

(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12月13日(13.12.2012)

WIPO | PCT



(10) 国際公開番号

WO 2012/169620 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)  
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2012/064811

(22) 国際出願日:

2012年6月8日(08.06.2012)

(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 2011-130689 2011年6月10日(10.06.2011) JP  
特願 2011-285196 2011年12月27日(27.12.2011) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 Kanagawa (JP). 独立行政法人理化学研究所(RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). 小泉 真里(KOIZUMI Mari) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). 早川 晴美(HAYAKAWA Harumi) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 先崎 賢博(SENZAKI Takahiro) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 宮城 賢(MIYAGI Ken) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 藤川 茂紀(FUJIKAWA Shigenori) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). 小泉 真里(KOIZUMI Mari) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). 早川 晴美(HAYAKAWA Harumi) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

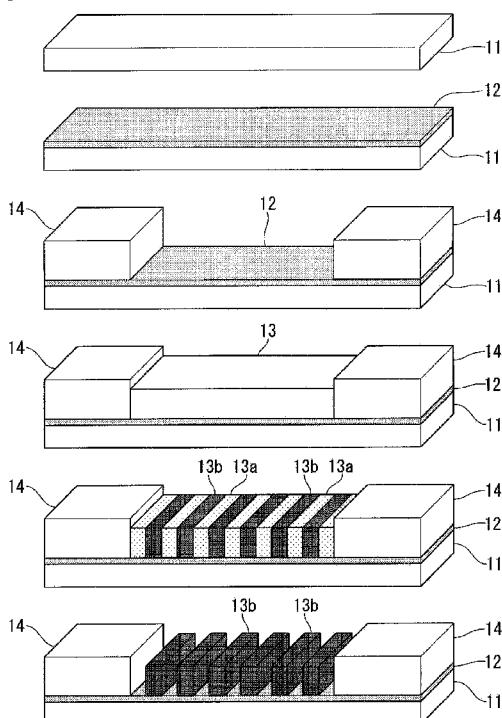
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,

[続葉有]

(54) Title: SOLVENT-DEVELOPABLE NEGATIVE RESIST COMPOSITION, RESIST PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR FORMING PATTERN OF LAYER INCLUDING BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 溶剤現像ネガ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法、ブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法

[図1]



(57) Abstract: A solvent-developable negative resist composition containing a base material component (A) and an acid generator component (B), the polarity of the base material component increasing and the solubility of the base material with respect to a developing solution containing an organic solvent decreasing due to the action of an acid, the acid generator component generating an acid under exposure to light; the base material component (A) containing a resin material (A1) having a constituent unit (a2) and a constituent unit (a1), the constituent unit (a2) being derived from an acrylic acid ester including a 4- to 12-membered lactone-containing cyclic group, a 3- to 7-membered ether-containing cyclic group, or a 5- to 7-membered carbonate-containing cyclic group, and the constituent unit (a1) being derived from an acrylic acid ester including an acid-degradable group, the polarity of which increases due to an action of an acid; the acid generator component (B) including an acid generator (B1) comprising a component that generates sulfonic acid under exposure to light.

(57) 要約:

[続葉有]



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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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)）

---

酸の作用により極性が増大し、有機溶剤を含有する現像液に対する溶解性が減少する基材成分(A)及び露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有し、基材成分(A)が、4～12員環のラクトン含有環式基、3～7員環のエーテル含有環式基及び5～7員環のカーボネート含有環式基のいずれかを含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)とを有する樹脂成分(A1)を含有し、酸発生剤成分(B)が、露光によりスルホン酸を発生する化合物からなる酸発生剤(B1)を含む溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

## 明 細 書

### 発明の名称 :

溶剤現像ネガ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法、ブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、溶剤現像ネガ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法、及びブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法に関する。

本願は、2011年6月10日に、日本に出願された特願2011-130689号、および2011年12月27日に、日本に出願された特願2011-285196号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 基板の上に微細なパターンを形成し、これをマスクとしてエッチングを行うことによって該パターンの下層を加工する技術（パターン形成技術）は、半導体素子や液晶表示素子の製造において広く採用されている。微細パターンは、通常、有機材料からなり、例えばリソグラフィー法やナノインプリント法等の技術によって形成される。たとえばリソグラフィー法においては、基板等の支持体の上に、樹脂等の基材成分を含むレジスト材料を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。そして、上記レジストパターンをマスクとして、基板をエッチングにより加工する工程を経て半導体素子等が製造される。

前記レジスト材料はポジ型とネガ型とに分けられ、露光した部分の現像液に対する溶解性が増大するレジスト材料をポジ型、露光した部分の現像液に対する溶解性が低下するレジスト材料をネガ型という。

前記現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（T

M A H) 水溶液等のアルカリ水溶液（アルカリ現像液）が用いられている（以下、アルカリ現像液を用いるプロセスを「アルカリ現像プロセス」ということがある）。

[0003] 近年、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化（高エネルギー化）が行われている。具体的には、従来は、 $\text{g}$ 線、 $\text{i}$ 線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、 $\text{K}\alpha\text{F}$ エキシマレーザーや、 $\text{Ar}\text{F}$ エキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長（高エネルギー）のEB（電子線）、EUV（極紫外線）やX線などについても検討が行われている。

露光光源の短波長化に伴い、レジスト材料には、露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性の向上が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として化学增幅型レジストが知られている。

化学增幅型レジストとしては、一般的に、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する組成物が用いられている。たとえば現像液がアルカリ現像液（アルカリ現像プロセス）の場合、基材成分として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大するものが用いられている。

従来、化学增幅型レジスト組成物の基材成分としては主に樹脂（ベース樹脂）が用いられている。現在、 $\text{Ar}\text{F}$ エキシマレーザーリソグラフィー等において使用される化学增幅型レジスト組成物のベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）が主流である。

ここで、「（メタ）アクリル酸」とは、 $\alpha$ 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 $\alpha$ 位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味

する。「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 $\alpha$ 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 $\alpha$ 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とは、 $\alpha$ 位に水素原子が結合したアクリレートと、 $\alpha$ 位にメチル基が結合したメタクリレートの一方あるいは両方を意味する。

該ベース樹脂は、一般的に、リソグラフィー特性等の向上のために、複数の構成単位を含有している。たとえば、酸発生剤から発生した酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる酸分解性基を有する構成単位とともに、ラクトン構造を有する構成単位、水酸基等の極性基を有する構成単位等が用いられている（たとえば特許文献1参照）。ベース樹脂がアクリル系樹脂である場合、前記酸分解性基としては、一般的に、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基を第三級アルキル基、アセタール基等の酸解離性基で保護したものが用いられている。

[0004] また、化学增幅型レジスト組成物において使用される酸発生剤としては、これまで多種多様なものが提案されており、たとえばオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。これらのうち、オニウム塩系酸発生剤としては、従来、カチオンとしてヨードニウムイオンを有するヨードニウム塩や、カチオンとしてスルホニウムイオンを有するスルホニウム塩が用いられている。

[0005] ポジ型の化学增幅型レジスト組成物、つまり露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化学增幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたポジ型現像プロセスでは、上記のように、レジスト膜の露光部がアルカリ現像液により溶解、除去されてレジストパターンが形成される。該ポジ型現像プロセスは、ネガ型の化学增幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたネガ型現像プロセスに比べて、フォトマスクの構造を単純にできる、像形成のために充分なコントラストが得やすい、形成されるパ

ターンの特性が優れる等の利点がある。そのため、現在、微細なレジストパターンの形成にはポジ型現像プロセスが用いられる傾向がある。

しかし、該ポジ型現像プロセスによりトレンチパターン（孤立スペースパターン）やホールパターンを形成する場合、ラインパターンやドットパターンを形成する場合に比べて、弱い光入射強度下でのパターン形成を強いられ、露光部および未露光部にそれぞれ入射する光の強度のコントラストも小さい。そのため、解像力等のパターン形成能に制限が生じやすく、高解像のレジストパターンを形成することが難しい傾向がある。

逆に、ネガ型の化学增幅型レジスト組成物、つまり露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化学增幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたネガ型現像プロセスは、前記ポジ型現像プロセスとは逆に、トレンチパターンやホールパターンの形成に有利と考えられる。

[0006] 近年ではネガ型現像プロセスとして、前記ポジ型の化学增幅型レジスト組成物と、有機溶剤を含有する現像液（以下「有機系現像液」ということがある。）とを組み合わせたプロセス（以下、有機系現像液を用いるプロセスを「溶剤現像プロセス」、「溶剤現像ネガ型プロセス」ということがある）も提案されている。ポジ型の化学增幅型レジスト組成物は、露光によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大するが、このとき相対的に有機溶剤に対する溶解性が減少する。そのため、該溶剤現像ネガ型プロセスにおいては、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されてレジストパターンが形成される（例えば、特許文献2参照）。

[0007] 近年、大規模集積回路（LSI）のさらなる微細化に伴い、より繊細な構造体を加工する技術が求められている。このような要望に対して、互いに非相溶性のポリマー同士を結合させたブロックコポリマーの自己組織化により形成される相分離構造を利用して、より微細なパターンを形成する試みが始まっている。

ブロックコポリマーの相分離を利用するためには、ミクロ相分離により形成された自己組織化ナノ構造を特定の領域のみに形成し、かつ所望の方向へ

配列させることが必須となる。これらの位置制御及び配向制御を実現するため、ガイドパターンによって、相分離パターンを制御するグラフォエピタキシーと、基板の化学状態の違いによって相分離パターンを制御するケミカルエピタキシーといった方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。

これらに好適に用いられる方法として、基板の上に2つのブロック鎖の表面自由エネルギーの中間の値の表面自由エネルギーとされた中性層を形成し、前記基板の上に側面の表面自由エネルギーが前記2つのブロック鎖の一方の表面自由エネルギーに近い表面エネルギーとされた複数のガイドパターンを形成する方法が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2003-241385号公報

特許文献2：特開2009-025723号公報

特許文献3：特開2008-36491号公報

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：Proceedings of SPIE, 第7637卷, 第76370G-1 (2010年)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、レジストパターンの微細化がますます進むなか、レジスト材料には、LWR等の種々のリソグラフィー特性及びレジストパターン形状のさらなる向上が望まれる。

上述した理由により、トレンチパターンやホールパターンにおいて高いコントラストを有するパターンが得られることから、溶剤現像プロセスにおいては露光時に放射線の透過部位の多いマスク（Bright mask）が

多用されている。しかしながら、Bright maskを用いた場合、露光部において光酸発生剤から大量の酸が発生するため、該酸の一部が未露光部に影響を与えることによるリソグラフィー特性やパターン形状の劣化が問題となっている。

また、上述したようなグラフォエピタキシーにおけるガイドパターン形成用としてレジスト組成物を用いる場合等であれば、レジストパターンには耐溶剤性や耐熱性が要求される。そして、耐溶剤性の観点から、レジストパターンが形成された時点での、パターン部の現像液による膜減りが少ないとレジスト組成物が望まれている。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、有機溶剤を含有する現像液を用いた溶剤現像ネガ型プロセスにおいて、リソグラフィー特性及びパターン形状に優れ、且つ、膜減りの少ないレジストパターンを形成できるレジストパターン形成方法、及び該レジストパターン形成方法に用いられる溶剤現像ネガ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の一態様は、酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分（A）、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有するレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターニングしてレジストパターンを形成する工程、を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、酸の作用により極性が増大し、有機溶剤を含有する現像液に対する溶解性が減少する基材成分（A）、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有し、前記基材成分（A）が、4～12員環のラクトン含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、3～7員環のエーテル含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置

換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、及び5～7員環のカーボネート含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位(a2)と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)とを有する樹脂成分(A1)を含有し、前記酸発生剤成分(B)が、露光によりスルホン酸を発生する化合物からなる酸発生剤(B1)を含むことを特徴とする溶剤現像ネガ型レジスト組成物である。

- [0012] 本発明の第二の態様は、前記第一の態様の溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いて現像してレジストパターンを形成する工程、を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法である。
- [0013] 本発明の第三の態様は、基板上に下地剤を塗布し、該下地剤からなる層を形成する工程、前記第一の態様の溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いて前記下地剤からなる層表面にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を前記有機溶剤を含有する現像液を用いて現像してレジストパターンを形成する工程、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を前記レジストパターンが形成された前記下地剤からなる層表面に形成した後、前記ブロックコポリマーを含む層を相分離する工程、前記ブロックコポリマーを含む層のうち、前記ブロックコポリマーを構成する複数種類のポリマーのうちの少なくとも一種類のポリマーからなる相を選択的に除去する工程、を含むことを特徴とするブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法である。
- [0014] 本明細書及び本特許請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「フッ素化アルキル基」又は「フッ素化アルキレン基」は、アルキル基又はアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基をいう。

「構成単位」とは、高分子化合物（樹脂、重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（单量体単位）を意味する。

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステル」における、置換基としてはハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の $\alpha$ 位（ $\alpha$ 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

$\alpha$ 位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、該ハロゲン原子としては、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。

$\alpha$ 位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、炭素数1～5のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t e r t -ブチル基、ペンチル基、イ

ソペンチル基、ネオペンチル基などの直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、該置換基における、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として具体的には、上記の「置換基における、炭素数1～5のアルキル基」の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

また、該置換基におけるヒドロキシアルキル基として具体的には、上記の「置換基における、炭素数1～5のアルキル基」の水素原子の一部又は全部がヒドロキシ基で置換された基が挙げられる。

本発明において、かかる $\alpha$ 位の炭素原子に結合しているのは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のフッ素化アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基であることが最も好ましい。

「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 $\alpha$ 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 $\alpha$ 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの $\alpha$ 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。

「スチレンから誘導される構成単位」、「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

## 発明の効果

[0015] 本発明によれば、リソグラフィー特性及びパターン形状に優れ、且つ、膜減りの少ない溶剤現像ネガ型レジスト組成物、該溶剤現像ネガ型レジスト組

成物を用いるレジストパターン形成方法、及び該溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いるブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法を提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第三の態様におけるブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法の各工程図である。

## 発明を実施するための形態

[0017] 《レジスト組成物》

本発明の第一の態様の溶剤現像ネガ型レジスト組成物（以下、単に「レジスト組成物」ということがある。）は、酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分（A）（以下、「（A）成分」という。）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下、「（B）成分」という。）とを含有するものであって、該レジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターニングしてレジストパターンを形成する工程、を含むレジストパターン形成方法において用いられる。

かかるレジスト組成物においては、放射線が照射（露光）されると、露光部では、（B）成分から酸が発生し、該酸の作用により（A）成分の有機溶剤に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、当該レジスト膜における露光部の、前記有機溶剤を含有する有機系現像液に対する溶解性が減少する一方で、未露光部の該有機系現像液に対する溶解性は変化しないため、該有機系現像液を用いたネガ型現像を行うことにより未露光部が除去されてレジストパターンが形成される。

[0018] <（A）成分>

本発明において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物を意味する。

基材成分としては、通常、分子量が500以上の有機化合物が用いられる。分子量が500以上であることにより、充分な膜形成能を備えるとともに、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下、「低分子化合物」という場合は、分子量が500以上4000未満の非重合体を示す。

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。本明細書および特許請求の範囲において「高分子化合物」は分子量が1000以上の重合体を示す。

高分子化合物の場合、「分子量」はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。

#### [0019] [樹脂成分（A1）]

本発明において、(A)成分は、少なくとも、4～12員環のラクトン含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、3～7員環のエーテル含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、及び5～7員環のカーボネート含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位(a2)と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)とを有する樹脂成分(A1)（以下、「(A1)成分」という。）を含有する。

#### [0020] 本発明の(A1)成分は、露光により(B)成分から酸が発生すると、後

述するように構成単位（a 1）中の酸分解性基の一部の結合が解裂して、露光部における（A 1）成分の極性が増大する。このことにより、露光部では有機溶剤を含有する有機系現像液への溶解性が減少する一方、未露光部では有機系現像液への溶解性が変化せず高い溶解性を維持するため、未露光部と露光部との溶解コントラストによりパターンを形成することができる。

さらに、本発明の（A 1）成分は、露光により（B）成分から酸が発生すると、上記極性増大と併せて、構成単位（a 2）中のラクトン含有環式基、エーテル含有環式基、又はカーボネート含有環式基が開裂して互いに重合し、結果として露光部における（A 1）成分の分子量が増大しうる。このことにより、エポキシ樹脂と重合開始剤とを含む従来の溶剤現像ネガ型レジスト組成物と同様に、露光部では分子量の増大により有機系現像液への溶解性が減少する一方、未露光部では有機系現像液への溶解性が変化せず高い溶解性を維持するため、未露光部と露光部との溶解コントラストがさらに向上し、より解像性に優れたパターンを形成することが可能となる。また、重合した（A 1）成分は、重合していない（A 1）成分に比して耐熱性及び耐溶剤性に優れるパターン部となる。

[0021] なお、本発明のレジスト組成物は溶剤現像ネガ型レジスト組成物であるが、仮に該レジスト組成物をアルカリ現像に用いた場合であれば、酸の作用による構成単位（a 1）の極性増大によって、露光部におけるアルカリ現像液への溶解性が増大する一方、未露光部におけるアルカリ現像液への溶解性は変化せず低い溶解性を維持する。また同時に、構成単位（a 2）による分子量増大によって、露光部におけるアルカリ現像液への溶解性が減少する一方、未露光部におけるアルカリ現像液への溶解性は変化せず、低い溶解性を維持したままとなる。ここで、露光部の溶解性の変化は、構成単位（a 1）による溶解性増大と構成単位（a 2）による溶解性減少との作用の程度によるため、それぞれの構成単位の樹脂中の含有割合等によって変わりうる。しかしながら、一般に溶解性の主要な支配要因は分子量であるため、露光部においても、溶解性が低下する場合が多いと考えられる。そのため、本発明のレ

ジスト組成物をアルカリ現像に用いた場合であれば、溶解コントラストが得られず、パターンが形成できないと考えられる。

[0022] (A 1) 成分は、構成単位 (a 1) 及び (a 2) に加えて、さらに、 $-S-O_2-$  含有環式基を含み、 $\alpha$  位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 0) を有していてもよい。

(A 1) 成分は、構成単位 (a 1) 及び (a 2) に加えて、又は構成単位 (a 1) 、(a 2) 及び (a 0) に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含み、 $\alpha$  位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有してもよい。

[0023] (構成単位 (a 1))

構成単位 (a 1) は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含み、 $\alpha$  位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

「酸分解性基」は、露光により (B) 成分から発生する酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

酸の作用により極性が増大する酸分解性基としては、たとえば、酸の作用により分解して極性基を生じる基が挙げられる。

極性基としては、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基 ( $-SO_3H$ ) 等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に  $-OH$  を含有する極性基 (以下、 $OH$  含有極性基ということがある。) が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

酸分解性基としてより具体的には、前記極性基を酸解離性基で保護した基 (たとえば  $OH$  含有極性基の水素原子を酸解離性基で保護した基) が挙げられる。

「酸解離性基」は、酸 (露光により (B) 成分から発生する酸) の作用に

より、少なくとも、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基である。酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。結果、(A 1) 成分全体の極性が増大する。そして、極性が増大することにより、有機溶剤を含有する有機系現像液に対する溶解性が減少する。

[0024] 構成単位 (a 1) における酸解離性基としては、これまで、化学增幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものを使用することができます。一般的には、(メタ) アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性基などが広く知られている。

[0025] ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基 ( $-C(=O)-O-$ ) の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基が形成されることによって、(A 1) 成分の極性が増大する。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性基」という。

第3級アルキルエステル型酸解離性基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性基、脂肪族環式基を含有する酸解離性基が挙げられる。

[0026] ここで、本特許請求の範囲及び明細書における「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。

「脂肪族分岐鎖状酸解離性基」の構造は、炭素および水素からなる基（炭

化水素基) であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。

また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性基としては、炭素数4～8の第3級アルキル基が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。

[0027] 「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位(a1)における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していないてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。「脂肪族環式基」は、多環式基であることが好ましい。

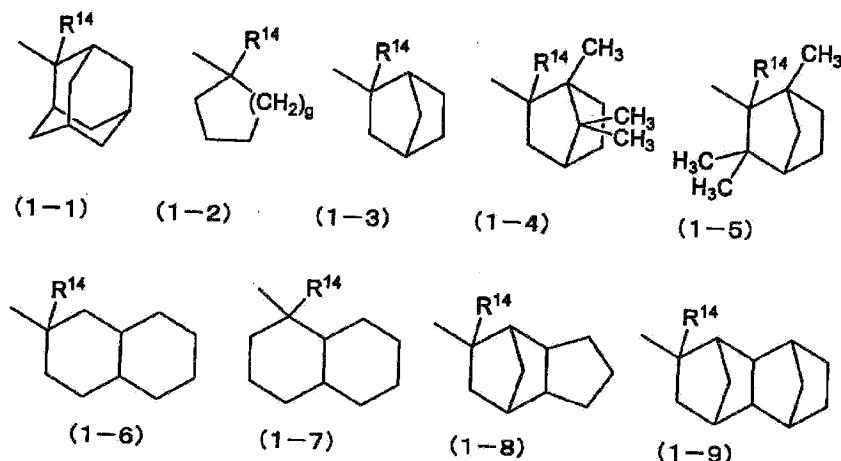
脂肪族環式基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

[0028] 脂肪族環式基を含有する酸解離性基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には、下

記一般式（1-1）～（1-9）で示す基の様な、2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。

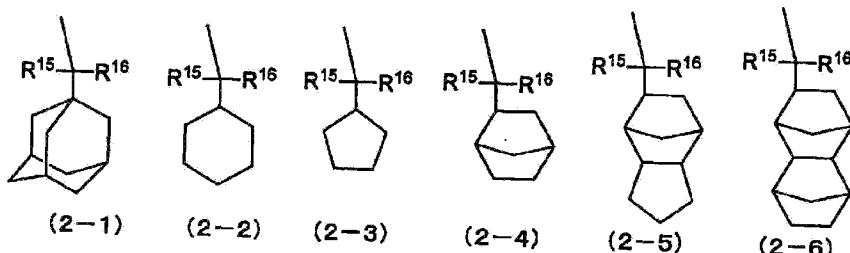
また、脂肪族分岐鎖状酸解離性基としては、下記一般式（2-1）～（2-6）で示す基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

[0029] [化1]



[式中、R<sup>14</sup>はアルキル基であり、gは0～8の整数である。]

[0030] [化2]



[式中、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>はそれぞれ独立してアルキル基（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1～5である）を示す。]

[0031] 上記R<sup>14</sup>のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

該直鎖状のアルキル基は、炭素数が1～5であることが好ましく、1～4

がより好ましく、1または2がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基またはn-ブチル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が3～10であることが好ましく、3～5がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが最も好ましい。

$g$ は0～3の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましい。

$R^{15} \sim R^{16}$ のアルキル基としては、 $R^{14}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

上記式(1-1)～(1-9)、(2-1)～(2-6)中、環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子(=O=)で置換されていてもよい。

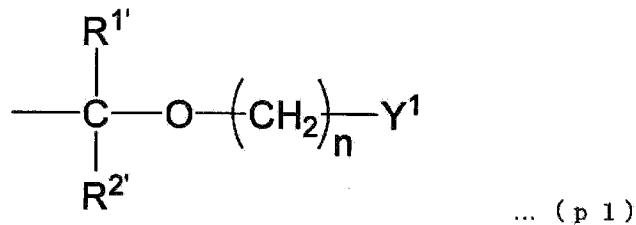
また、式(1-1)～(1-9)、(2-1)～(2-6)中、環を構成する炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基が挙げられる。

[0032] 「アセタール型酸解離性基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性基と、当該アセタール型酸解離性基が結合した酸素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基が形成されることによって(A1)成分の極性が増大する。

アセタール型酸解離性基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

[0033]

[化3]



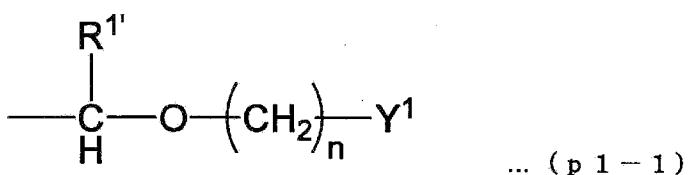
[式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、 $n$ は0～3の整数を表し、 $Y^1$ は炭素数1～5のアルキル基または脂肪族環式基を表す。]

[0034] 上記式中、 $n$ は、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ の炭素数1～5のアルキル基としては、上記 $\alpha$ 位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性基(p 1)が、下記一般式(p 1-1)で表される基であることが好ましい。

[0035] [化4]



[式中、 $R^{1'}$ 、 $n$ 、 $Y^1$ は上記と同様である。]

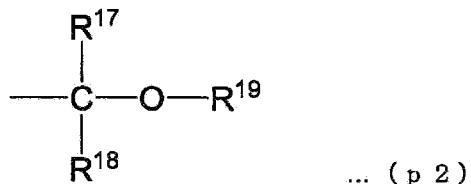
[0036]  $Y^1$ の炭素数1～5のアルキル基としては、上記 $\alpha$ 位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられる。

$Y^1$ の脂肪族環式基としては、従来A r Fレジスト等において多数提案されている単環または多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることが

でき、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

[0037] また、アセタール型酸解離性基としては、下記一般式（p 2）で示される基も挙げられる。

[0038] [化5]



[式中、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 $R^{19}$ は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、 $R^{17}$ および $R^{19}$ がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 $R^{17}$ の末端と $R^{19}$ の末端とが結合して環を形成してもよい。]

[0039]  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ において、アルキル基の炭素数は、好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

$R^{19}$ は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は、好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよい。

$R^{19}$ が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

$R^{19}$ が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されなくともよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナ

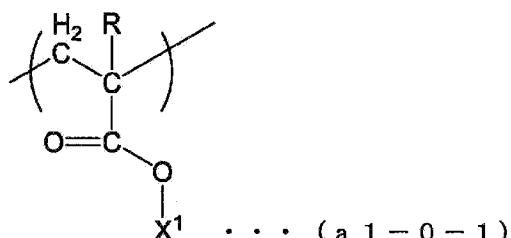
ン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式においては、 $R^{17}$ 及び $R^{19}$ が、それぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～5のアルキレン基）であって $R^{19}$ の末端と $R^{17}$ の末端とが結合していてもよい。

この場合、 $R^{17}$ と $R^{19}$ と、 $R^{19}$ が結合した酸素原子と、該酸素原子および $R^{17}$ が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

[0040] 構成単位（a 1）としては、下記一般式（a 1 - 0 - 1）で表される構成単位および下記一般式（a 1 - 0 - 2）で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

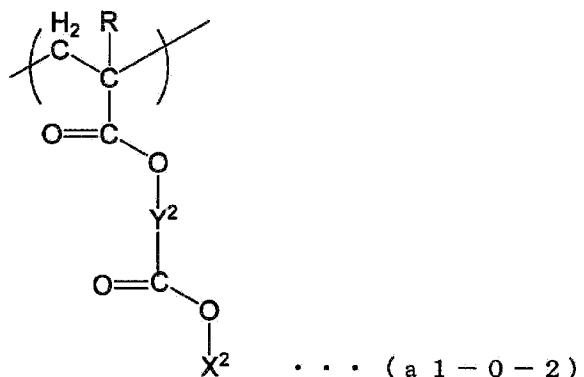
[0041] [化6]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し、X<sup>1</sup>は酸解離性基を示す。]

[0042]

[化7]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し、X<sup>2</sup>は酸解離性基を示し、Y<sup>2</sup>は2価の連結基を示す。]

[0043] 一般式(a 1 - 0 - 1)において、Rの炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基は、上記α位の炭素原子に結合してもよい置換基の炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基と同様である。

X<sup>1</sup>は、酸解離性基であれば特に限定されることはなく、例えば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性基、アセタール型酸解離性基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性基が好ましい。

[0044] 一般式(a 1 - 0 - 2)において、Rは上記と同様である。

X<sup>2</sup>は、式(a 1 - 0 - 1)中のX<sup>1</sup>と同様である。

[0045] Y<sup>2</sup>の2価の連結基としては、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

該炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

[0046]  $\text{Y}^2$  の炭化水素基における、前記脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 5 がさらに好ましく、1 ~ 2 が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基  $[-\text{CH}_2-]$  、エチレン基  $[-(\text{CH}_2)_2-]$  、トリメチレン基  $[-(\text{CH}_2)_3-]$  、テトラメチレン基  $[-(\text{CH}_2)_4-]$  、ペンタメチレン基  $[-(\text{CH}_2)_5-]$  等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$  等のアルキルメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$  、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  等のアルキルエチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$  、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  等のアルキルトリメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$  等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していないてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

[0047] 構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素

基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が3～20であることが好ましく、3～12であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数3～6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペニタン、シクロヘキサン等が例示できる。

多環式基としては、炭素数7～12のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していないくともよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

[0048]  $Y^2$  の炭化水素基における、前記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、1価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに1つ除いた2価の芳香族炭化水素基；当該2価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等で、かつ、その芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに1つ除いた芳香族炭化水素基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していないくともよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子

で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

[0049]  $Y^2$ がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、「 $-A-O$ (酸素原子) $-B-$ (ただし、AおよびBはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。)」、または、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基とヘテロ原子を含む2価の連結基との組み合わせ等が挙げられる。置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状、分岐鎖状、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0050]  $Y^2$ が $-NH-$ の場合における置換基(アルキル基、アシル基等)の炭素数としては1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～5であることが特に好ましい。

$Y^2$ が「 $A-O-B$ 」である場合、AおよびBは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。

[0051] Aにおける炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

Aにおける脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

Aにおける脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。これらは上記同様である。

なかでもAとしては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数2～5の直鎖状のアルキレン基がさらに

好ましく、エチレン基が最も好ましい。

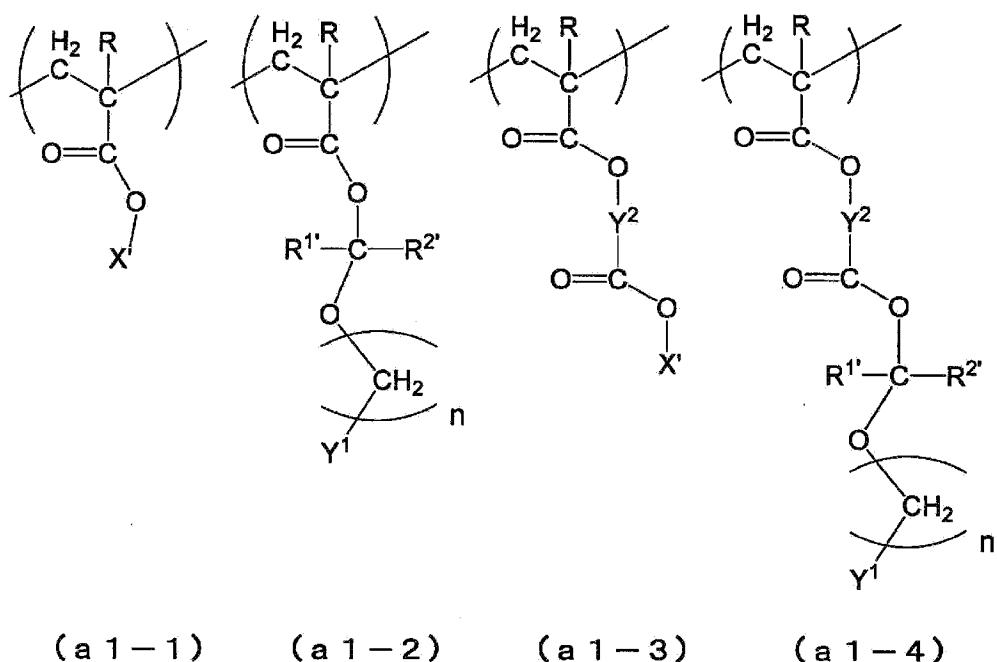
[0052] Bにおける炭化水素基としては、前記Aで挙げたものと同様の2価の炭化水素基が挙げられる。

Bとしては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基またはアルキルメチレン基が特に好ましい。

アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

[0053] 構成単位(a1)として、より具体的には、下記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位が挙げられる。

[0054] [化8]



[式中、X'は第3級アルキルエステル型酸解離性基を表し、Y<sup>1</sup>は炭素数1～5のアルキル基、または脂肪族環式基を表し；nは0～3の整数を表し；Y<sup>2</sup>は2価の連結基を表し；Rは前記と同じであり、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。]

[0055] 前記式中、X'は、前記X<sup>1</sup>において例示した第3級アルキルエステル型酸解離性基と同様のものが挙げられる。

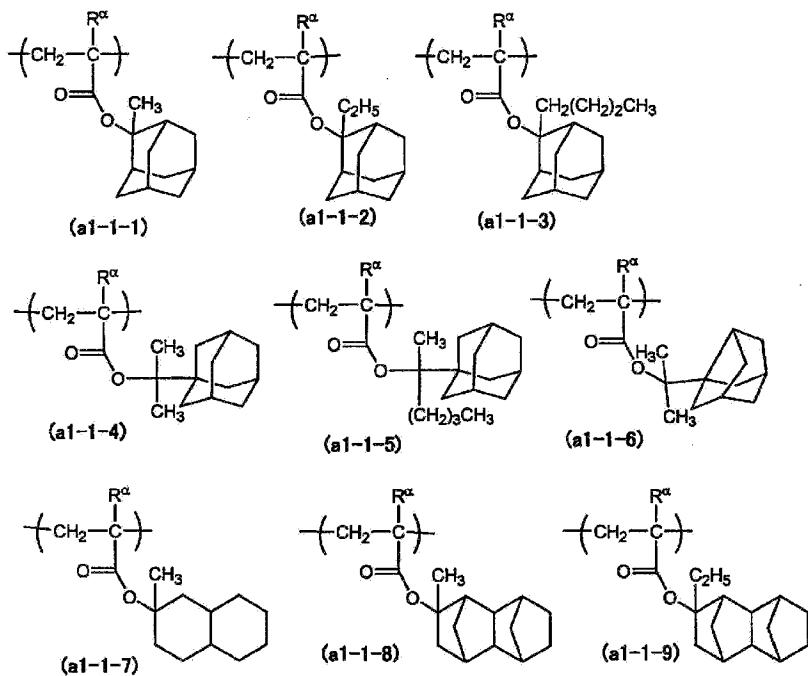
$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $n$ 、 $Y^1$ としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性基」の説明において挙げた一般式（p 1）における $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $n$ 、 $Y^1$ と同様のものが挙げられる。

$Y^2$ としては、上述の一般式（a 1 – 0 – 2）における $Y^2$ と同様のものが挙げられる。

[0056] 以下に、上記一般式（a 1 – 1）～（a 1 – 4）で表される構成単位の具体例を示す。

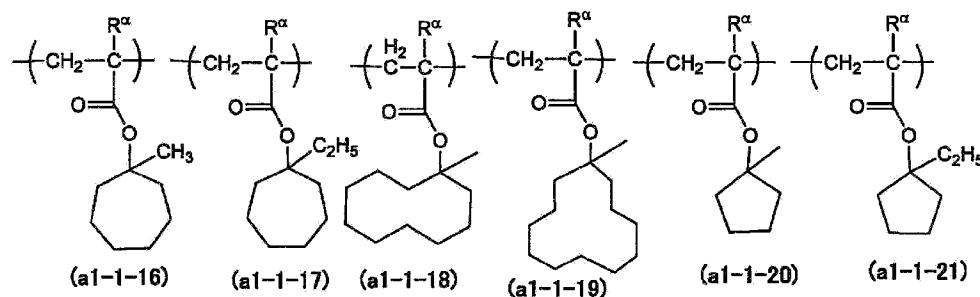
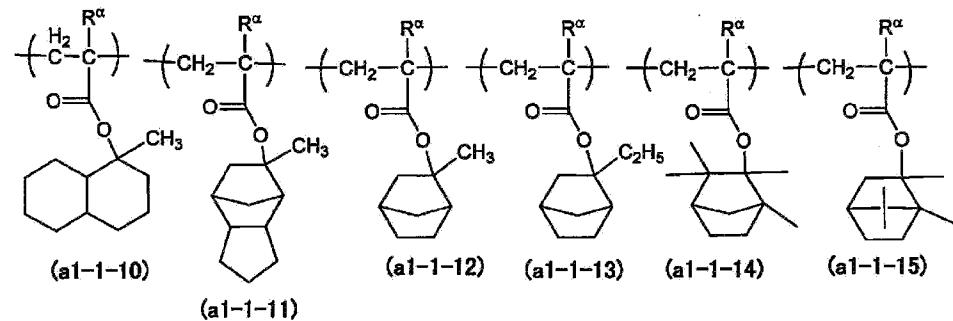
以下の各式中、 $R^\alpha$ は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0057] [化9]

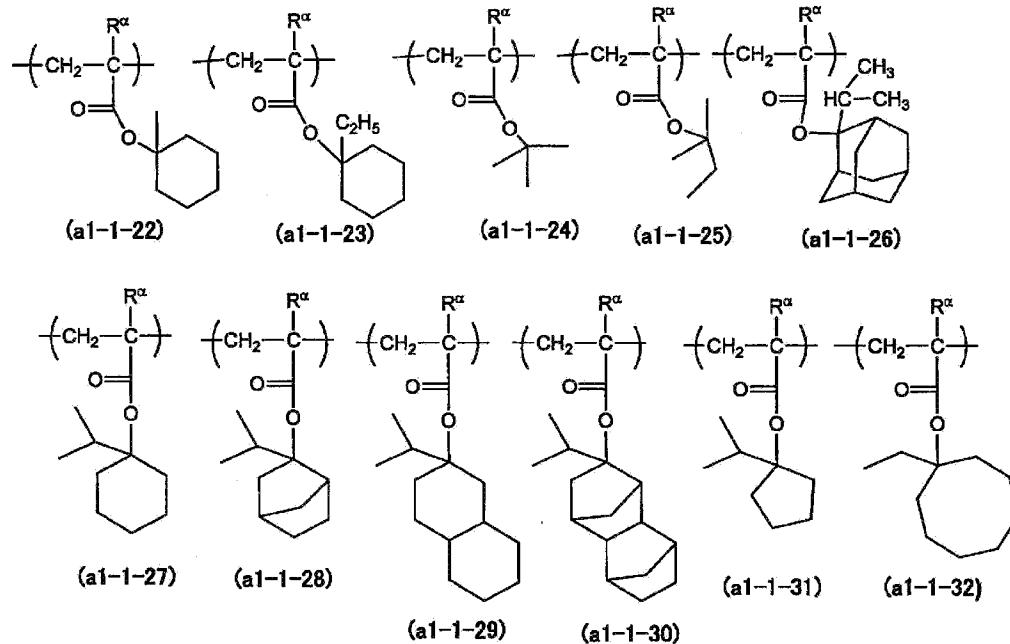


[0058]

[化10]

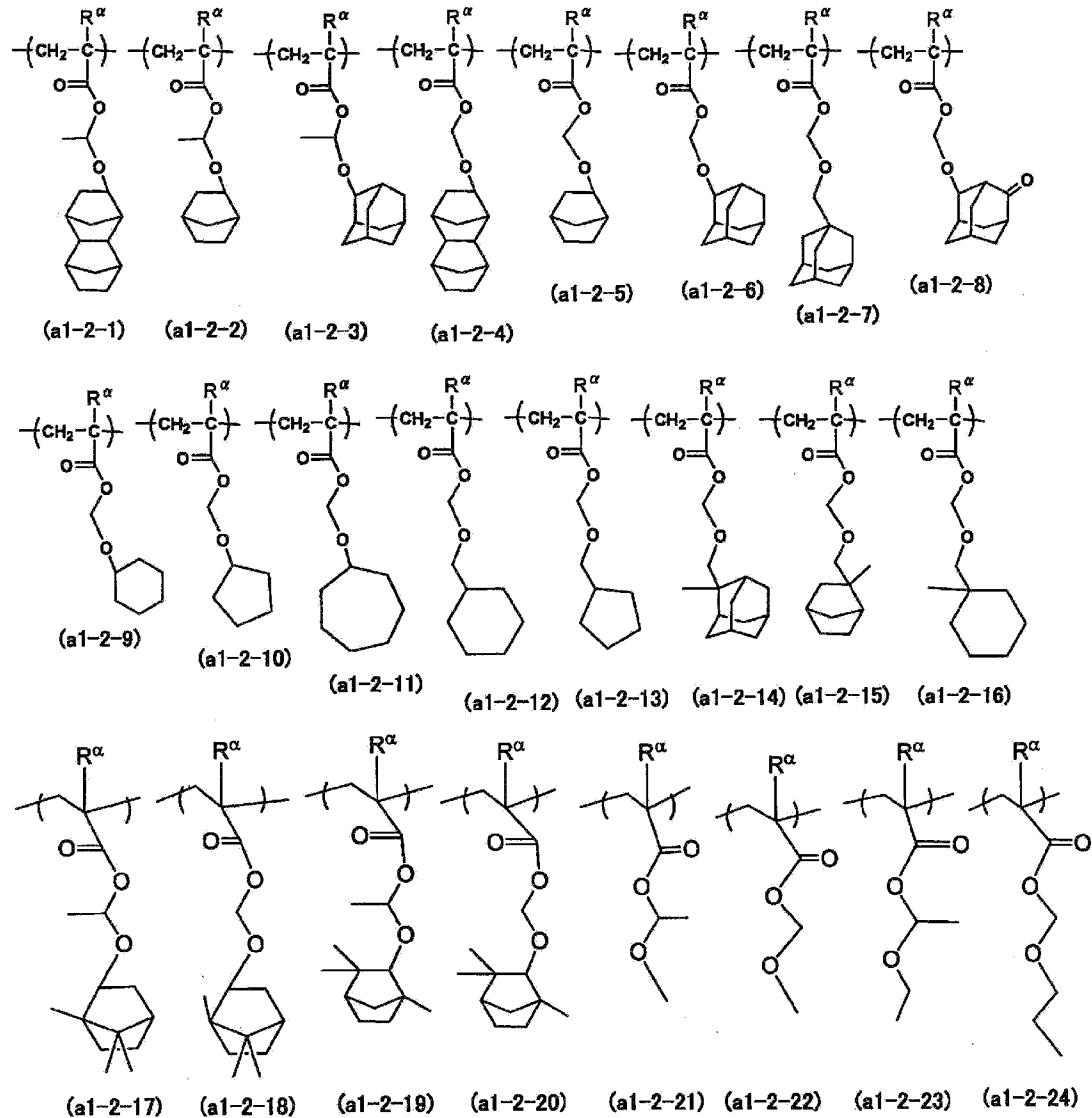


[0059] [化11]



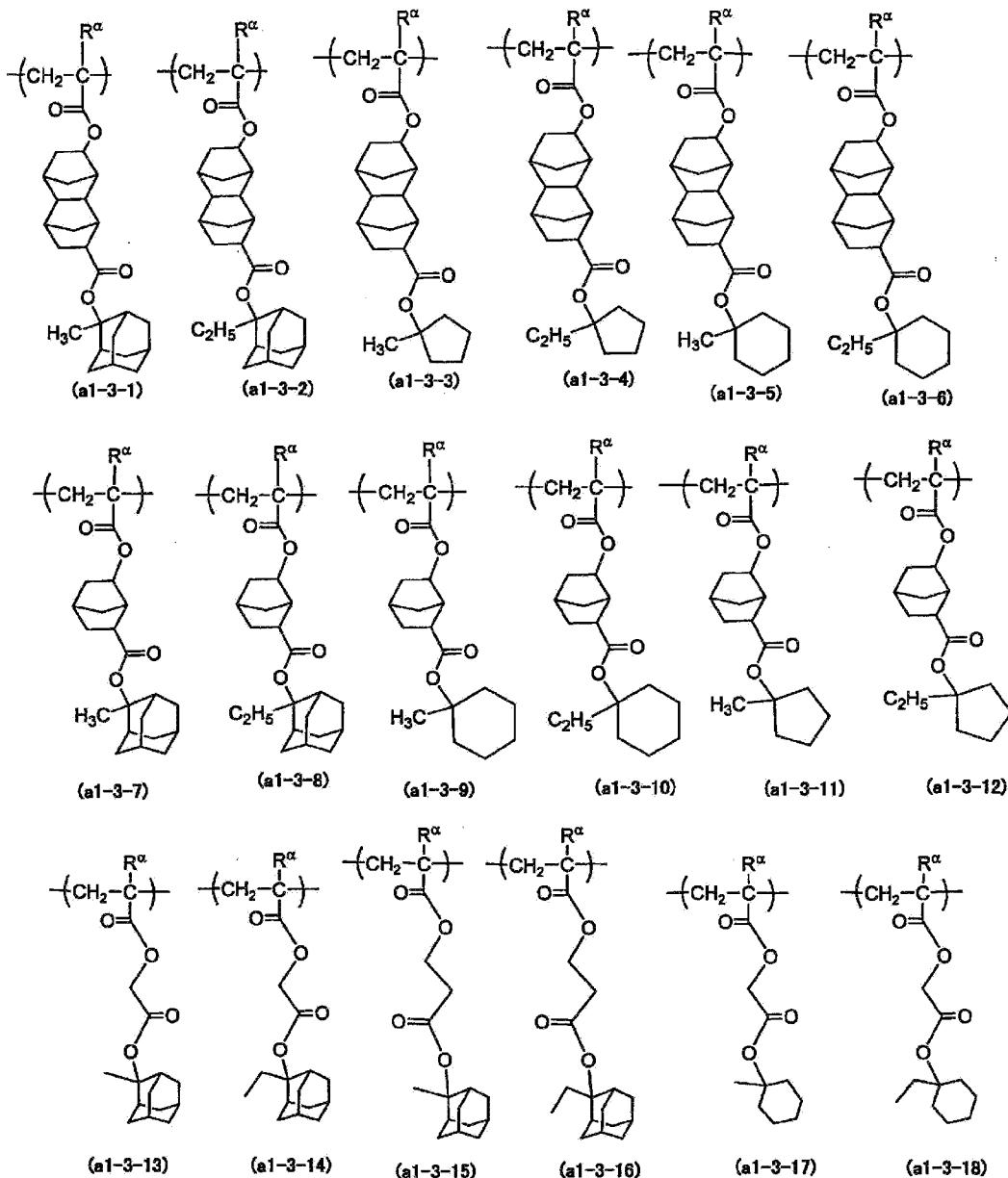
[0060]

[化12]



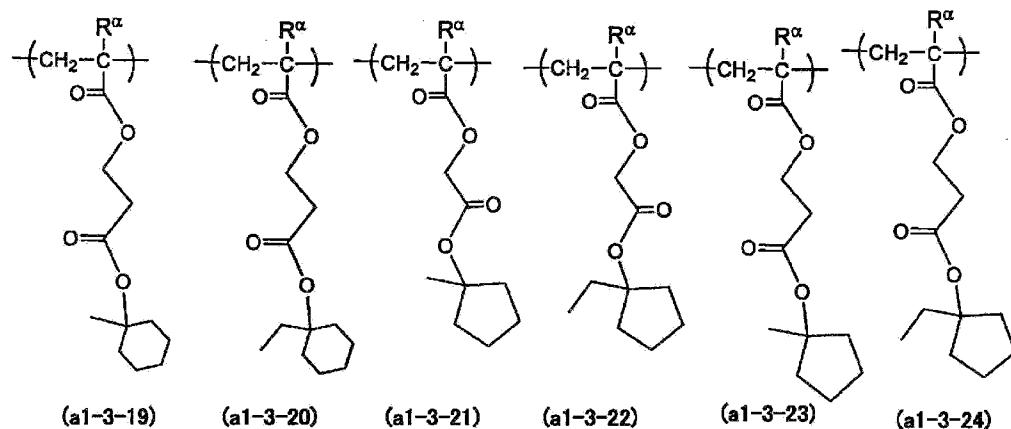
[0061]

[化13]

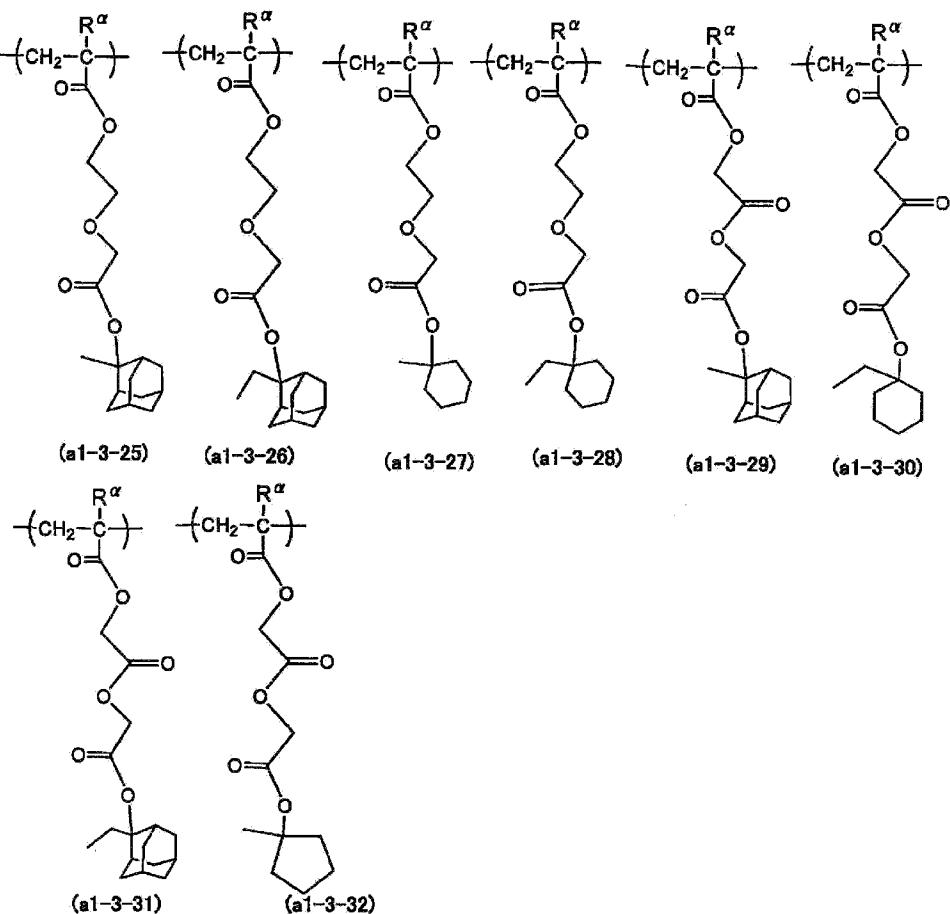


[0062]

[化14]

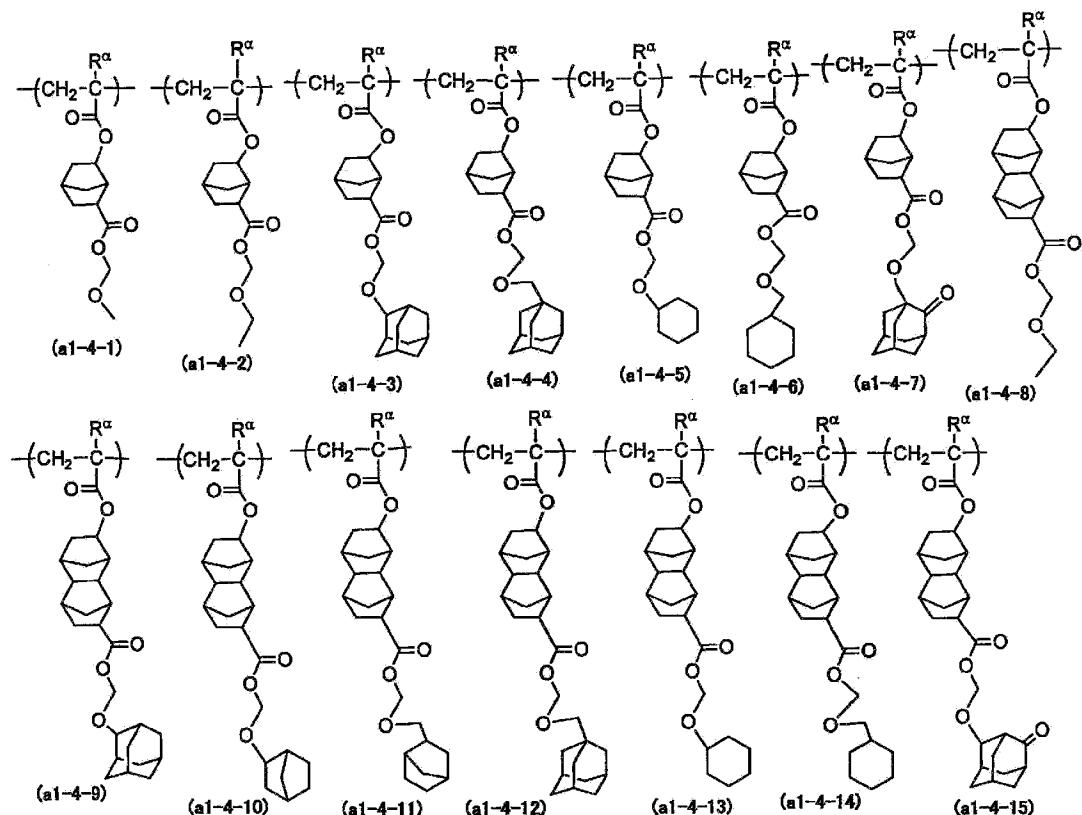


[0063] [化15]



[0064]

[化16]



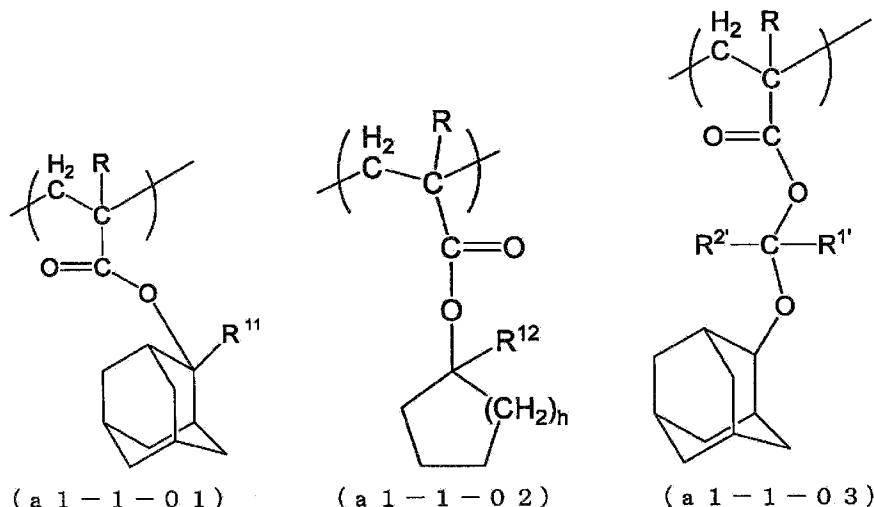
[0065] 構成単位 (a 1) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

その中でも、一般式 (a 1-1)、(a 1-2) または (a 1-3) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a 1-1-1) ~ (a 1-1-4)、(a 1-1-20) ~ (a 1-1-23)、(a 1-2-1) ~ (a 1-2-24) および (a 1-3-25) ~ (a 1-3-28) からなる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位 (a 1) としては、特に式 (a 1-1-1) ~ 式 (a 1-1-3) および (a 1-1-26) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1-1-01) で表されるもの、式 (a 1-1-16) ~ (a 1-1-17)、式 (a 1-1-20) ~ (a 1-1-23) 及び (a 1-1-32) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1-1-02) で表されるもの、式 (a 1-2-3) 及び (a 1-2-6) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1-

－1－03)で表されるもの、式(a1－3－25)～(a1－3－26)の構成単位を包括する下記一般式(a1－3－01)で表されるもの、式(a1－3－27)～(a1－3－28)の構成単位を包括する下記一般式(a1－3－02)、又は式(a1－3－29)～(a1－3－30)の構成単位を包括する下記一般式(a1－3－03)で表されるものも好ましい。

[0066] [化17]



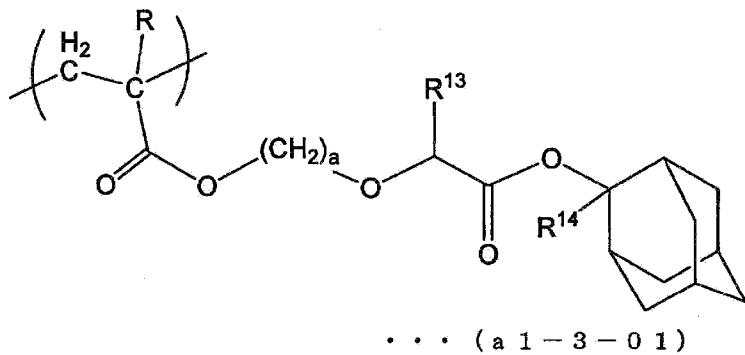
[式中、Rはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し、R<sup>11</sup>は炭素数1～5のアルキル基を示す。R<sup>12</sup>は炭素数1～7のアルキル基を示す。hは1～6の整数を表す。R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>は前記同様である。]

[0067] 一般式(a1－1－01)において、Rについては上記と同様である。R<sup>1</sup>の炭素数1～5のアルキル基はRにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。

[0068] 一般式(a1－1－02)において、Rについては上記と同様である。R<sup>1</sup>の炭素数1～5のアルキル基はRにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。hは、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

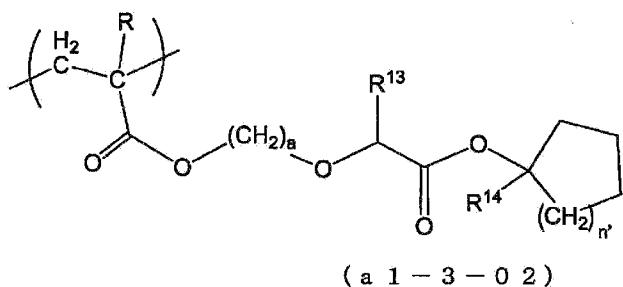
一般式(a1－1－03)において、R、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>については上記と同様である。

[0069] [化18]



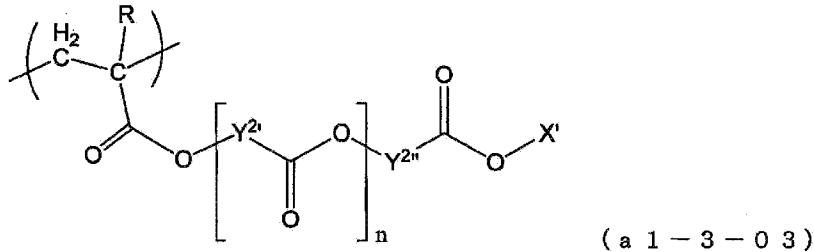
[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し；R<sup>14</sup>は前記同様であり、R<sup>13</sup>は水素原子またはメチル基であり、aは1～10の整数である。]

[0070] [化19]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し；R<sup>14</sup>は前記同様であり、R<sup>13</sup>は水素原子またはメチル基であり、aは1～10の整数であり、n'は1～6の整数である。]

[0071] [化20]



[式中、Rは前記と同じであり、Y<sup>2'</sup>およびY<sup>2''</sup>はそれぞれ独立して2価

の連結基であり、 $X'$  は酸解離性基であり、 $n$  は 0～3 の整数である。]

[0072] 前記一般式 ( $a\ 1 - 3 - 0\ 1$ ) ~ ( $a\ 1 - 3 - 0\ 3$ ) において、 $R$  については上記と同様である。

$R^{13}$  は、水素原子が好ましい。

$n'$  は、1 または 2 が好ましく、2 が最も好ましい。

$a$  は、1～8 の整数が好ましく、2～5 の整数が特に好ましく、2 が最も好ましい。

$Y^{2'}$ 、 $Y^{2''}$  における 2 値の連結基としては、前記一般式 ( $a\ 1 - 0 - 2$ ) における  $Y^2$  と同様のものが挙げられる。

$Y^{2'}$  としては、置換基を有していてもよい 2 値の炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

$Y^{2''}$  としては、置換基を有していてもよい 2 値の炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

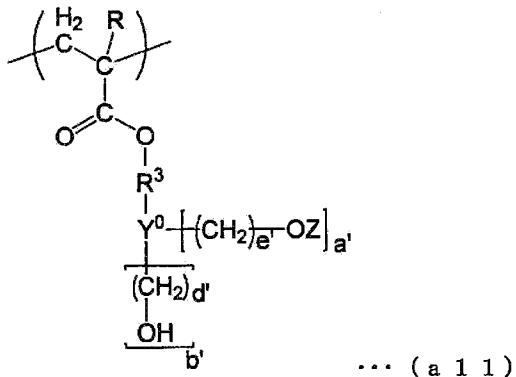
$X'$  における酸解離性基は、前記と同様のものが挙げられ、第 3 級アルキルエステル型酸解離性基であることが好ましく、上述した環状のアルキル基の環骨格上に第 3 級炭素原子を有する基がより好ましく、中でも、前記一般式 ( $1 - 1$ ) で表される基が好ましい。

$n$  は 0～3 の整数であり、 $n$  は、0～2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ましく、1 が最も好ましい。

[0073] また、構成単位 ( $a\ 1$ ) としては、下記一般式 ( $a\ 1\ 1$ ) で表される構成単位 ( $a\ 1\ 1$ ) も好ましい。

[0074]

[化21]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、R<sup>3</sup>は単結合又は2価の連結基であり、Y<sup>0</sup>は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、OZは酸分解性基であり、a'は1～3の整数であり、b'は0～2の整数であり、且つa'+b'=1～3であり、d'、e'はそれぞれ独立して0～3の整数である。]

[0075] 式(a 1 1)中、Rは、前記同様である。Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(a 1 1)中、R<sup>3</sup>は単結合又は2価の連結基である。R<sup>3</sup>の2価の連結基としては、前記式(a 1-0-2)中のY<sup>2</sup>の2価の連結基と同様である。

式(a 1 1)中、Y<sup>0</sup>は脂肪族環式基である。「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない单環式基または多環式基であることを示す。

構成単位(a 1 1)における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していないなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環(脂肪族環)の構造は、炭素および水素からなる環(炭化水素環)であることに限定はされず、その環(脂肪族環)の構造中に酸素原子を含んでいてもよい。また、「炭化水素環」は飽和、不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族環式基は、多環式基、单環式基のいずれでもよい。脂肪族環式基と

しては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。より具体的には、シクロpentan、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。

また、当該脂肪族環式基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいテトラヒドロフラン、テトラヒドロピランから2個以上の水素原子を除いた基等も挙げられる。

構成単位（a 1 1）における脂肪族環式基は、多環式基であることが好ましく、中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

[0076] 前記一般式（a 1 1）中、O Zは酸分解性基である。

O Zの酸分解性基としては、分解して水酸基（-OH）となる酸分解性基が好ましく、当該分解性基としては（1）水酸基をZのアセタール型酸解離性基で保護してなる基、（2）Zがその構造内に第3級アルキルエステル型酸解離性基を有し、酸解離後さらに脱炭酸反応により分解する基等が挙げられる。

[0077] （1）「水酸基をZのアセタール型酸解離性基で保護してなる基」におけるZのアセタール型酸解離性基としては、前記同様である。（1）のZとしては、 $1-n$ -ブトキシエチル基（-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>）、n-ブトキシメチル基（-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>）、であることが特に好ましい。

ここでO Zの酸素原子は、アセタール型酸解離性基により保護された水酸基由来の酸素原子であって、酸が作用することにより該酸素原子とアセタール型酸解離性基との間で結合が切断され、極性基である水酸基（-OH）が

構成単位の末端に生じる。

[0078] (2) 「Zがその構造内に第3級アルキルエステル型酸解離性基を有し、酸解離後さらに脱炭酸反応により分解する基」において、第3級アルキルエステル型酸解離性基は上述の通りであって、第3級アルキルエステル型酸解離性基が脱離し、さらに二酸化炭素を発生して、極性基である水酸基(—OH)が構成単位の末端に生じる。

[0079] OZのZにおける第3級アルキルエステル型酸解離性基におけるアルキル基は、環状構造を有さないもの(鎖状)であってもよく、環状構造を有するものであってもよい。

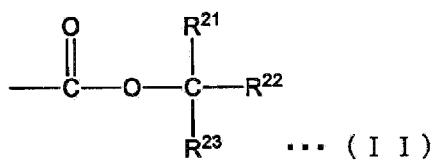
鎖状の場合、OZにおけるZとしては、たとえば下記一般式(I I)で表される第3級アルキルオキシカルボニル基が挙げられる。

式(I I)中、R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>は、それぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。該アルキル基の炭素数は1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

また、一般式(I I)中の—C(R<sup>21</sup>)(R<sup>22</sup>)(R<sup>23</sup>)で表される基の合計の炭素数は、4～7であることが好ましく、4～6であることがより好ましく、4～5であることが最も好ましい。

一般式(I I)中の—C(R<sup>21</sup>)(R<sup>22</sup>)(R<sup>23</sup>)で表される基としては、tert-ブチル基、tert-ペンチル基等が好ましく挙げられ、tert-ブチル基がより好ましい。つまり、この場合のZとしては、tert-ブチルオキシカルボニル基(t-boc)、tert-ペンチルオキシカルボニル基が好ましい。

[0080] [化22]



[0081] また、OZの酸分解性基として、(3) 分解して水酸基(—OH)を生じ

ない（例えば、カルボキシ基を生じる）場合、OZにおけるZとしては、たとえば下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基も好ましい。

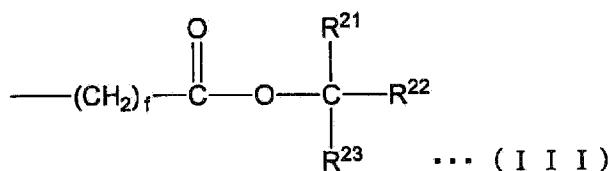
式（ⅠⅠⅠ）中のR<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>は、前記式（ⅠⅠ）中のR<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>と同様である。

fは1～3の整数であり、1または2が好ましい。

鎖状の第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基が好ましい。

これらの中で、環状構造を有さない第3級アルキル基含有基としては、第3級アルキルオキシカルボニル基または第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基が好ましく、第3級アルキルオキシカルボニル基がより好ましく、tert-ブチルオキシカルボニル基（t-boc）が最も好ましい。

[0082] [化23]



[0083] Zが環状構造を有する第3級アルキルエステル型酸解離性基をその構造内に有する基である場合、OZにおけるZとしては、-C(=O)-O-、又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>-C(=O)-O-（fは式（ⅠⅠⅠ）中のfと同じである。）の末端の酸素原子に、前記式（1-1）～（1-9）、（2-1）～（2-6）で表される基が結合した基が挙げられる。

[0084] 上記のなかでも、OZとしては、分解して水酸基（-OH）を生じる（1）（2）の場合が好ましく、Zが前記一般式（ⅠⅠ）で表される基であることがさらに好ましく、Zがtert-ブチルオキシカルボニル基（t-boc）、1、1-ジメチルプロポキシカルボニル基が最も好ましい。

[0085] 前記一般式（a11）中、a'は1～3の整数であり、b'は0～2の整

数であり、かつ、 $a' + b' = 1 \sim 3$ である。

$a'$  は 1 または 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

$b'$  は 0 であることが好ましい。

$a' + b'$  は 1 または 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

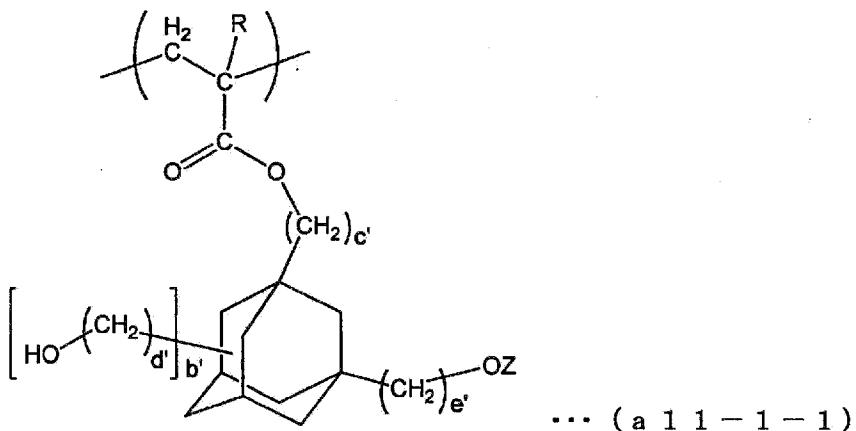
$d'$  は 0 ~ 3 の整数であり、0 または 1 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

$e'$  は 0 ~ 3 の整数であり、0 または 1 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

なお、 $b'$  が 1 以上の場合、構成単位 (a 1 1) は後述する構成単位 (a 3) の定義にも含まれるが、式 (a 1 1) で表される構成単位は構成単位 (a 1 1) に該当し、構成単位 (a 3) には該当しないもととする。

[0086] 構成単位 (a 1 1) としては、特に、下記一般式 (a 1 1 - 1 - 1)、(a 1 1 - 1 - 2) 又は (a 1 1 - 2) で表される構成単位が好ましく、式 (a 1 1 - 1 - 1) で表される構成単位がより好ましい。

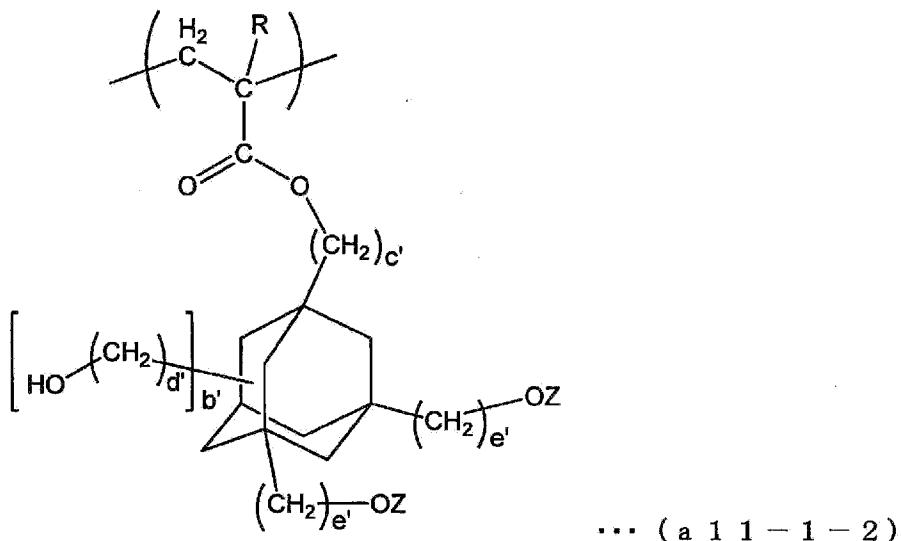
[0087] [化24]



[式中、R, OZ, b', c', d', e' はそれぞれ前記と同じである。]

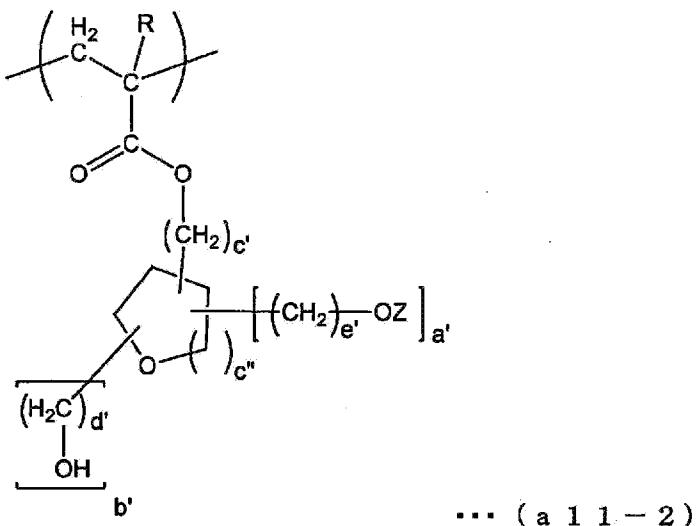
[0088]

[化25]



[式中、R, OZ, b', c', d', e' はそれぞれ前記と同じである。  
式中の複数のe' およびOZはそれぞれ互いに異なっていてもよい。]

[0089] [化26]



[式中、R, OZ, a', b', c', d', e' はそれぞれ前記と同じで  
あり、c'' は1～3の整数である。]

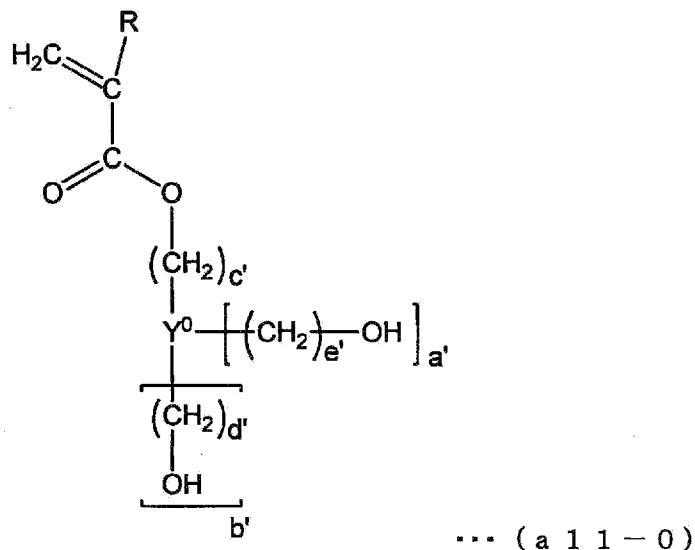
[0090] 前記式 (a 1 1 - 2) 中、c'' は1～3の整数であり、1または2である  
ことが好ましく、1であることがより好ましい。

前記式 (a 1 1 - 2) におけるc' が0の場合、アクリル酸エステルの力

ルボニルオキシ基（－C（＝O）－O－）の末端の酸素原子は、環式基中の酸素原子に結合する炭素原子には結合していないことが好ましい。すなわち、c' がOの場合、当該末端の酸素原子と当該環式基中の酸素原子との間に炭素原子が2つ以上存在する（この炭素原子の数が1である（すなわちアセタール結合となる）場合を除く）ことが好ましい。

[0091] 構成単位（a 1 1）を誘導するモノマーは、例えば下記一般式（a 1 1－0）で表される化合物（1～3個のアルコール性水酸基を有する脂肪族環式基を含有するアクリル酸エステル）の水酸基の一部または全部を、公知の手法を用いて、アルコキシアルキル基や上記Zで保護することにより合成することができる。

[0092] [化27]



[式中、R, Y°, a', b', c', d', e' はそれぞれ前記と同じである。]

[0093] (A 1) 成分中の構成単位（a 1）の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、20～80モル%が好ましく、20～75モル%がより好ましく、25～70モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、溶剤現像ネガ型レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができる。（このとき、アルカリ現像液に対する溶解性は低下する。）また、

上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0094] (構成単位 (a 2))

構成単位 (a 2) は、4～12員環のラクトン含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、「構成単位 (a 2 1)」という。）、3～7員環のエーテル含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、「構成単位 (a 2 2)」という。）、及び5～7員環のカーボネート含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、「構成単位 (a 2 3)」という。）からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位である。

これらの環状化合物は、後述する特定の光酸発生剤を用いることで開環重合する。かかる開環重合により、架橋剤の添加の有無に関わらず、リソグラフィー特性に優れたレジストパターンを形成することができる。

また、後述する第三の態様の様に該レジスト組成物を用いて、基板上に形成した複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を相分離させるためのレジストパターン（以下、「ガイドパターン」ということがある。）を形成する場合であれば、開環重合する上記環状化合物を含有することにより、耐熱性、耐溶剤性に優れたガイドパターンを形成することができる。

[0095] ・構成単位 (a 2 1) :

構成単位 (a 2 1) は、4～12員環のラクトン含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。ここでラクトン含有環式基とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環（ラクトン環）を含有する環式基を意味する。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は

単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

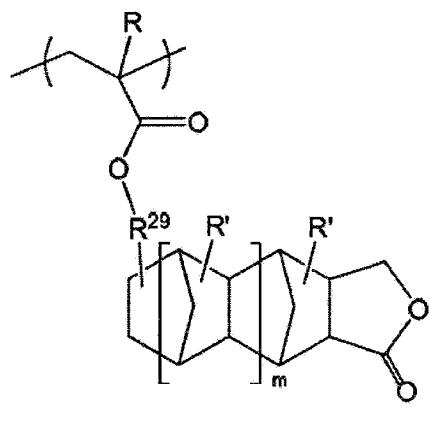
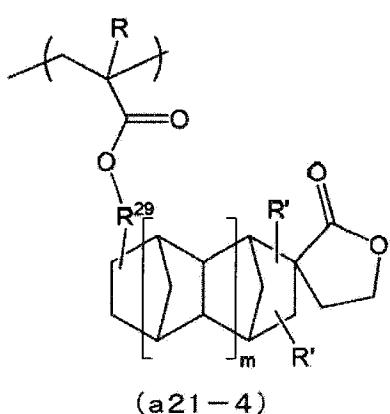
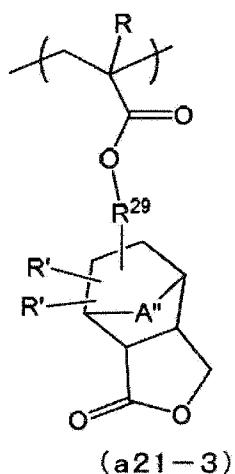
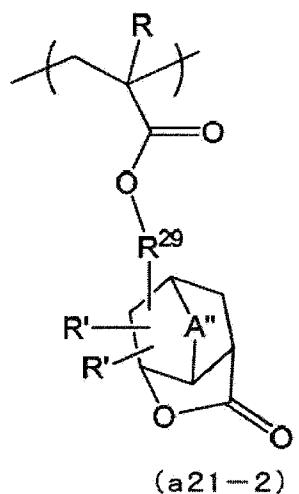
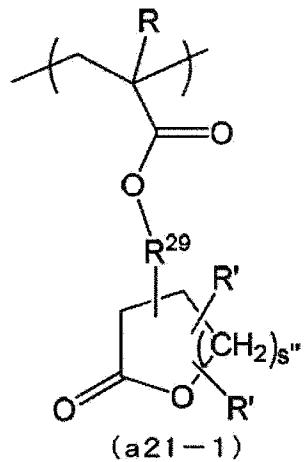
[0096] 構成単位（a 2 1）としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4～6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえば $\beta$ -プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、 $\delta$ -バレロラクトンから水素原子を1つ除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、炭素数7～12の、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

[0097] 構成単位（a 2 1）の例として、より具体的には、下記一般式（a 2 1-1）～（a 2 1-5）で表される構成単位が挙げられる。

[0098]

[化28]



[式中、Rは前記同様であり；R'はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、シアノ基、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基または-COO R"であり；R<sup>29</sup>は単結合ま

たは2価の連結基であり、 $s''$  は0または1～2の整数であり； $A''$  は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり； $m$  は0または1の整数である。]

[0099] 一般式 (a 2 1 - 1) ~ (a 2 1 - 5) におけるRは、前記構成単位 (a 1) におけるRと同様である。

R' の炭素数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、n-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。

R' の炭素数1～5の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、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。

R' の炭素数1～5のハロゲン化アルキル基としては、上記炭素数1～5のアルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

前記-COOR" におけるR" は、いずれも、水素原子または炭素数1～5の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

R" が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～5であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

R" が環状のアルキル基の場合は、炭素数3～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる

。

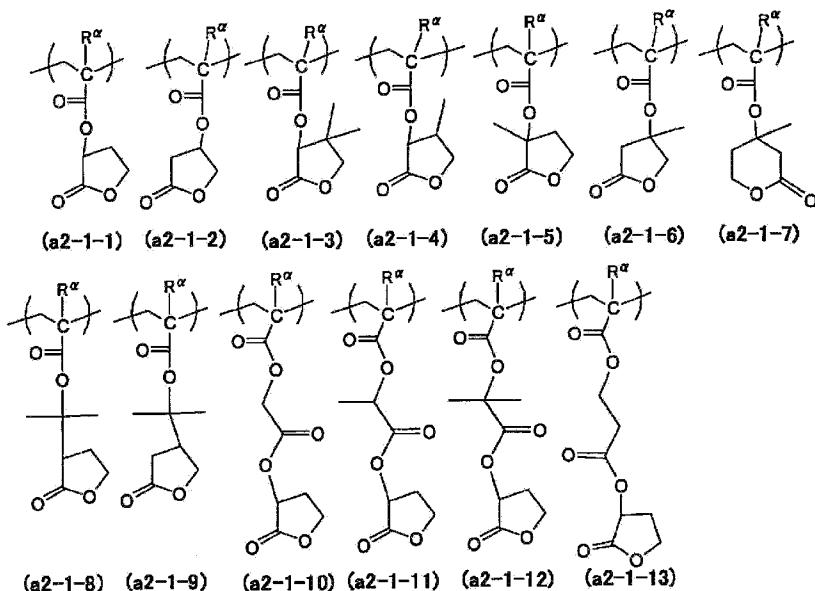
A”としては、炭素数1～5のアルキレン基または-O-が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

$R^{29}$ は単結合または2価の連結基である。2価の連結基としては、前記一般式(a 1-0-2)中の $Y^2$ で説明した2価の連結基と同様であり、それの中でも、アルキレン基、エステル結合(-C(=O)-O-)、もしくはそれらの組み合わせであることが好ましい。 $R^{29}$ における2価の連結基としてのアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。具体的には、前記 $Y^2$ のうちAにおける脂肪族炭化水素基で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

s”は1～2の整数が好ましい。

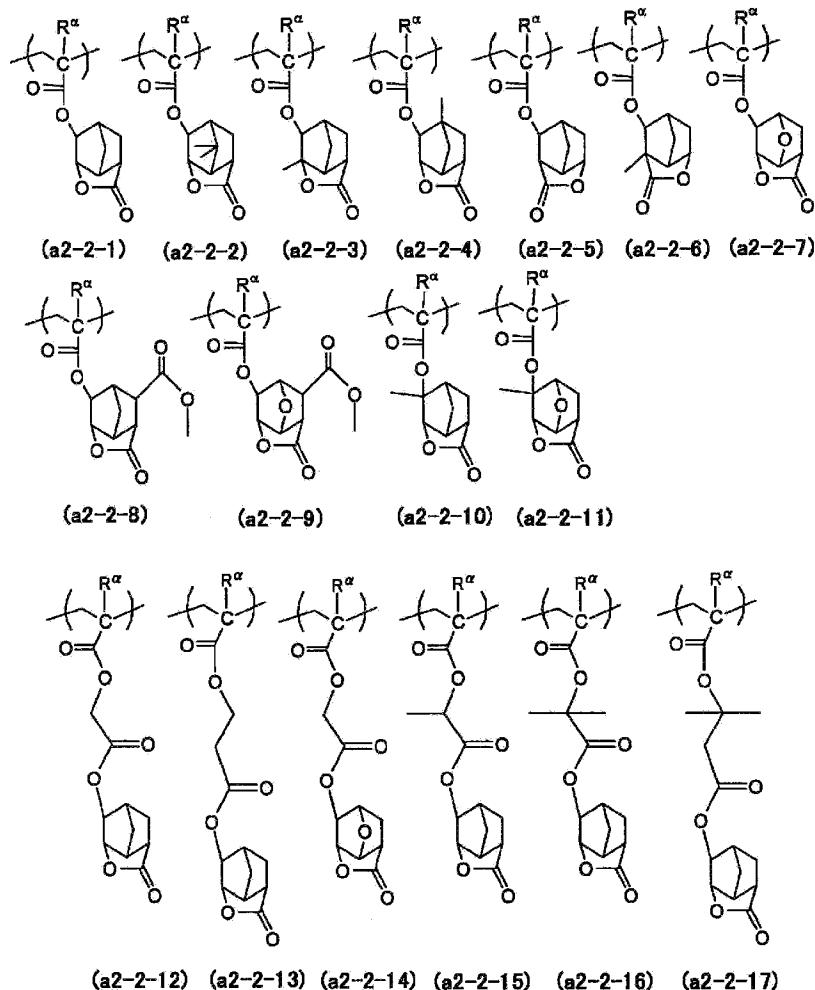
以下に、前記一般式(a 2 1-1)～(a 2 1-5)で表される構成単位の具体例を例示する。以下の各式中、 $R^\alpha$ は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

#### [0100] [化29]

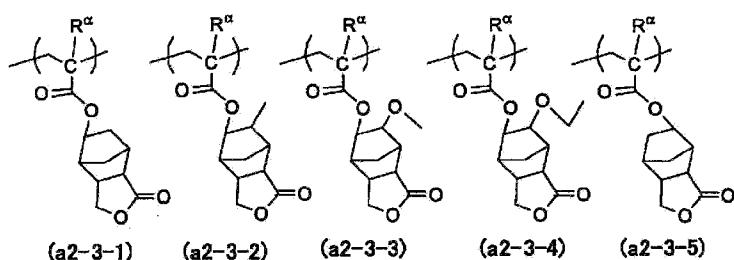


#### [0101]

[化30]

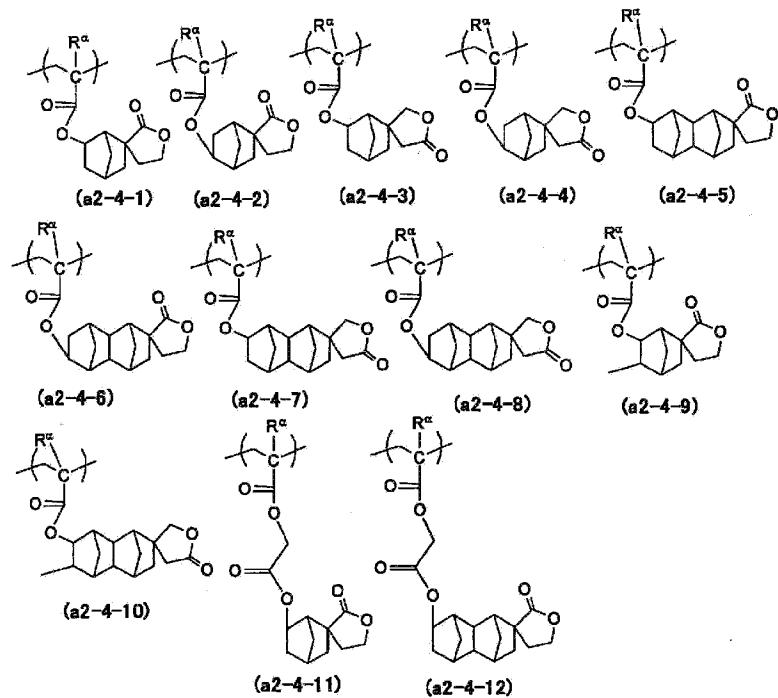


[0102] [化31]

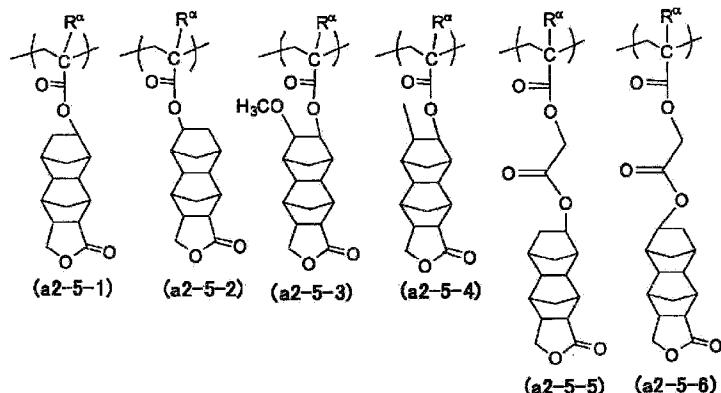


[0103]

[化32]

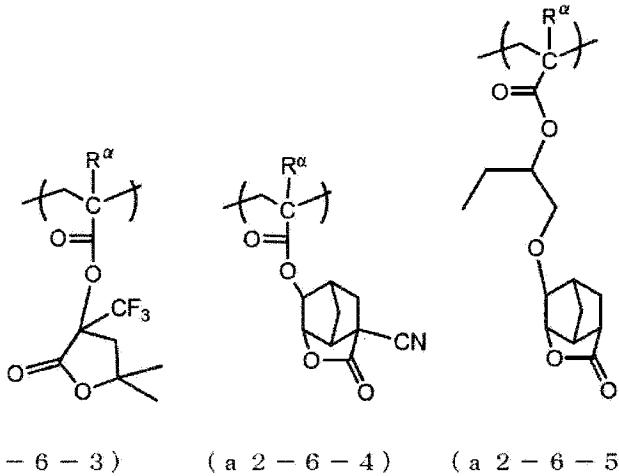


[0104] [化33]



[0105]

[化34]



[0106] ・構成単位 (a 2 2) :

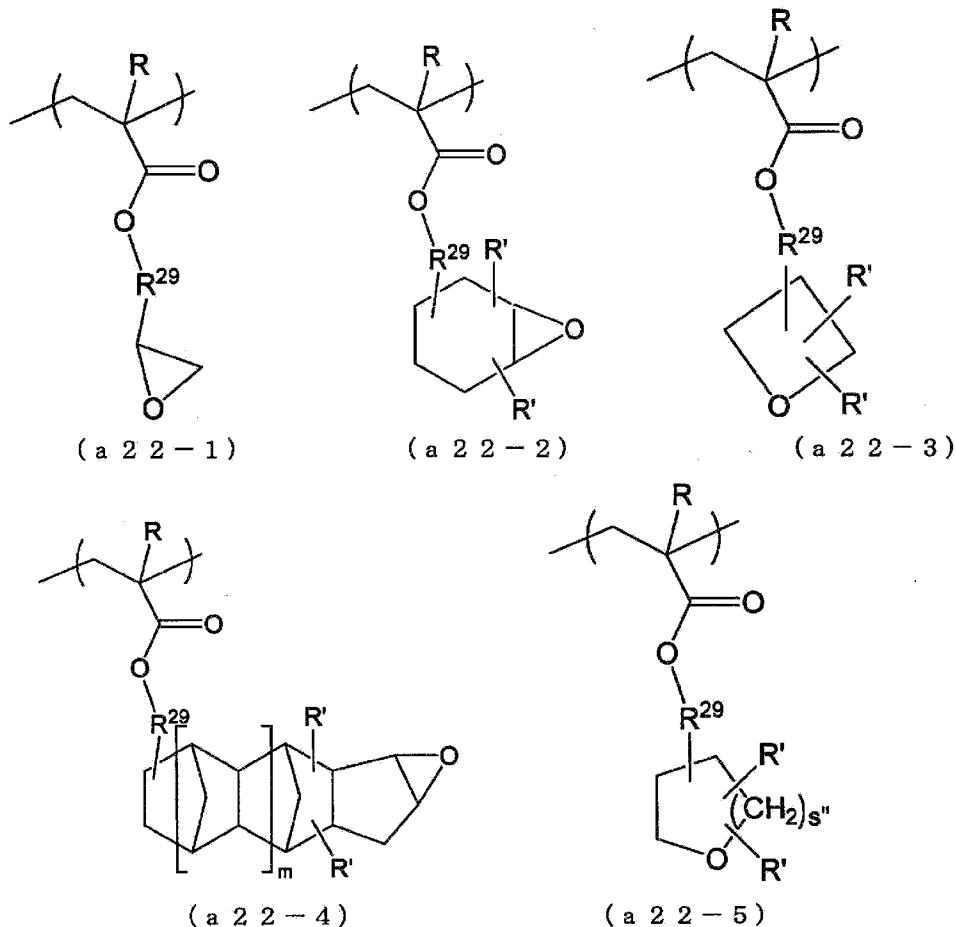
構成単位 (a 2 2) は、3～7員環のエーテル含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。ここで、エーテル含有環式基とは、環状の炭化水素の炭素が酸素で置換された構造（環状エーテル）を含有する環式基を意味する。環状エーテルをひとつ目の環として数え、環状エーテルのみの場合は单環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

[0107] 構成単位 (a 2 2) としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、エーテル含有環式基としては、3～7員環の環状エーテルから水素原子を1つ除いた基、たとえばエポキシエタンから水素原子を1つ除いた基、オキセタンから水素原子を1つ除いた基、テトラヒドロフランから水素原子1つを除いた基、テトラヒドロピランから水素原子を1つ除いた基が挙げられる。また、エーテル含有多環式基としては、環状エーテルを有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

[0108] 構成単位 (a 2 2) の例として、より具体的には、下記一般式 (a 2 2 - 1)～(a 2 2 - 5) で表される構成単位が挙げられる。

[0109] [化35]

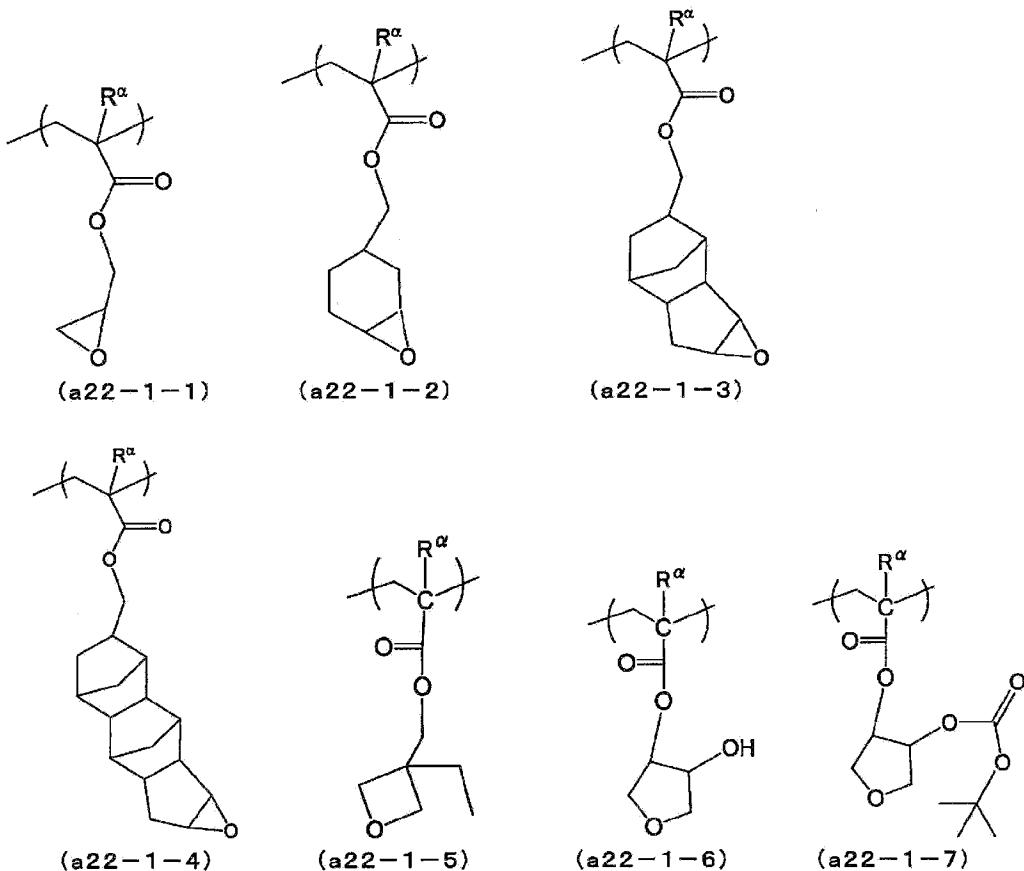
[式中、R、R'、R<sup>29</sup>、s''、mはそれぞれ前記同様である。]

[0110] 一般式 (a 22-1) ~ (a 22-5) におけるR、R'、R<sup>29</sup>、s''、mは、前記一般式 (a 21-1) ~ (a 21-5) におけるものと同様である。

以下に、前記一般式 (a 22-1) ~ (a 22-5) で表される構成単位の具体例を例示する。以下の各式中、R<sup>a</sup>は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0111]

[化36]



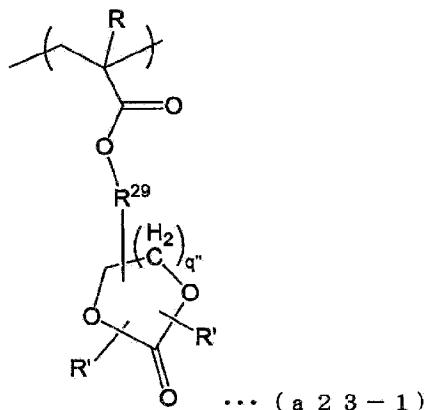
[0112] ・構成単位 (a 2 3) :

構成単位 (a 2 3) としては、5～7員環のカーボネート含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。ここで、カーボネート含有環式基とは、-O-C(=O)-O-構造を含むひとつの環（環状カーボネート）を含有する環式基を意味する。

[0113] 構成単位 (a 2 3) としては、下記一般式 (a 2 3-1) で表される構成単位が挙げられる。

[0114]

[化37]



[式中、R、R'、R<sup>29</sup>はそれぞれ前記同様であり、q''は1～3の整数である。]

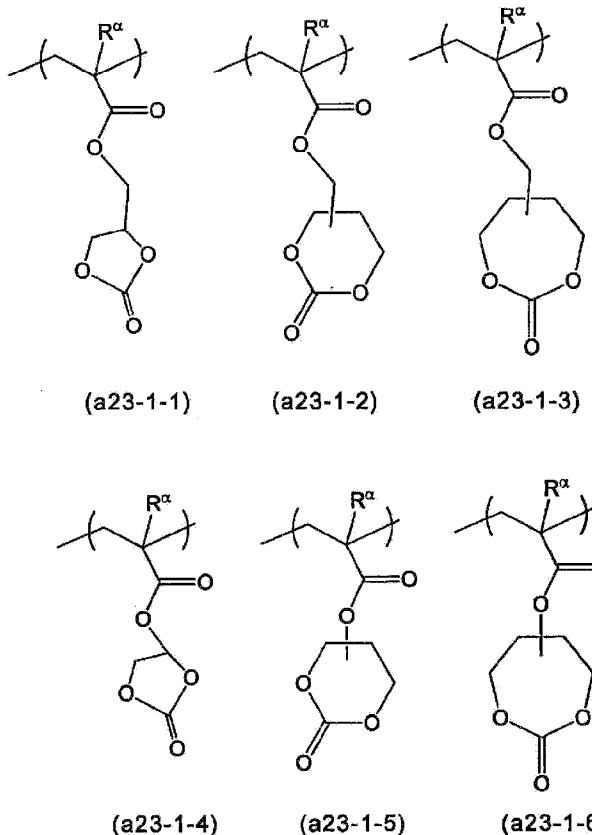
[0115] 式(a 2 3 - 1)におけるR、R'、R<sup>29</sup>は、前記一般式(a 2 1 - 1)～(a 2 1 - 5)におけるものと同様である。

q''は1～3の整数であり、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

以下に、前記一般式(a 2 3 - 1)で表される構成単位の具体例を例示する。以下の各式中、R<sup>α</sup>は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0116]

[化38]



[0117] 本発明において、構成単位（a 2）としては前記式（a 2 1 – 1）～（a 2 1 – 3）、（a 2 2 – 1）～（a 2 2 – 3）、又は（a 2 3 – 1）で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。なかでも、前記式（a 2 – 1 – 1）、（a 2 – 2 – 1）、（a 2 – 3 – 1）、（a 2 2 – 1 – 1）、（a 2 2 – 1 – 2）、（a 2 2 – 1 – 5）、又は（a 2 3 – 1 – 1）で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が特に好ましい。

[0118] (A 1) 成分において、構成単位（a 2）としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてよい。2種以上を組み合わせて用いる場合、上記構成単位（a 2 1）と（a 2 2）との組み合わせ；構成単位（a 2 2）と（a 2 3）との組み合わせが好ましい。

(A 1) 成分中の構成単位（a 2）の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、5～80モル%が好ましく、5～70モル%がよ

り好ましく、10～60モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスを取ることができる。

また、本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物を後述する第三の態様のパターン形成方法に用いる場合であれば、(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、20～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～60モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、該レジストパターン上から有機溶剤に溶解したブロックコポリマーを塗布した際、又は、ブロックコポリマーを相分離させるために高温のアニール処理を行う際に十分な耐溶剤性及び耐熱性を付与することができる。

#### [0119] (構成単位(a0))

構成単位(a0)は、 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

ここで、 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基とは、その環骨格中に $-\text{SO}_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-\text{SO}_2-$ における硫黄原子(S)が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-\text{SO}_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、該環のみの場合は单環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、单環式であってもよく、多環式であってもよい。

$-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-\text{O}-\text{SO}_2-$ を含む環式基、すなわち $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 中の $-\text{O}-\text{S}-$ が環骨格の一部を形成するサルトン(sulfone)環を含有する環式基であることが好ましい。

$-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、炭素数が3～30であることが好ましく、4～20であることが好ましく、4～15であることがより好ましく、4～12であることが特に好ましい。ただし、該炭素数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

—SO<sub>2</sub>—含有環式基は、—SO<sub>2</sub>—含有脂肪族環式基であってもよく、—SO<sub>2</sub>—含有芳香族環式基であってもよい。好ましくは—SO<sub>2</sub>—含有脂肪族環式基である。

—SO<sub>2</sub>—含有脂肪族環式基としては、その環骨格を構成する炭素原子の一部が—SO<sub>2</sub>—または—O—SO<sub>2</sub>—で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基が挙げられる。より具体的には、その環骨格を構成する—CH<sub>2</sub>—が—SO<sub>2</sub>—で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基、その環を構成する—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—が—O—SO<sub>2</sub>—で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基等が挙げられる。

該脂環式炭化水素基は、炭素数が3～20であることが好ましく、3～12であることがより好ましい。

該脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。单環式の脂環式炭化水素基としては、炭素数3～6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式の脂環式炭化水素基としては、炭素数7～12のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0120] —SO<sub>2</sub>—含有環式基は、置換基を有していてよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、—COOR”、—OC(=O)R”、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

該置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオ

ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基に酸素原子（—O—）に結合した基が挙げられる。

該置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

該置換基のハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としてはフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

前記—COOR”、—OC(=O)R”におけるR”は、いずれも、水素原子または炭素数1～15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

R”が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～5であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

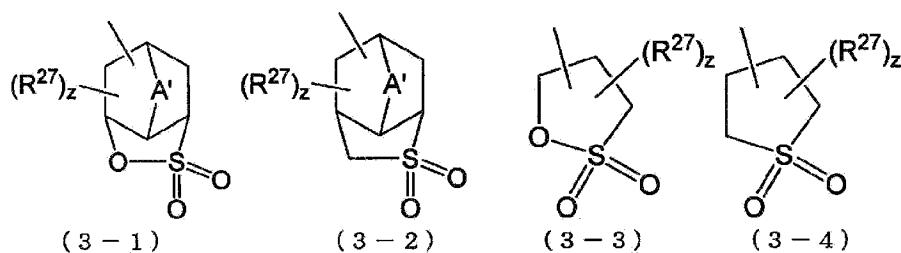
R”が環状のアルキル基の場合は、炭素数3～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなど

のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 6 であるものが好ましく、具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも 1 つが水酸基で置換された基が挙げられる。

—SO<sub>2</sub>—含有環式基として、より具体的には、下記一般式 (3-1) ~ (3-4) で表される基が挙げられる。

[0121] [化39]



[式中、A' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、z は 0 ~ 2 の整数であり、R<sup>27</sup> はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、—C O O R''、—O C (=O) R''、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、R'' は水素原子またはアルキル基である。]

[0122] 前記一般式 (3-1) ~ (3-4) 中、A' は、酸素原子 (—O—) もしくは硫黄原子 (—S—) を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。

A' における炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に—O—または—S—が介在する基が挙げられ、たとえば—O—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—、—S—

$\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

$A'$ としては、炭素数1～5のアルキレン基または $-\text{O}-$ が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

$z$ は0～2のいずれであってもよく、0が最も好ましい。

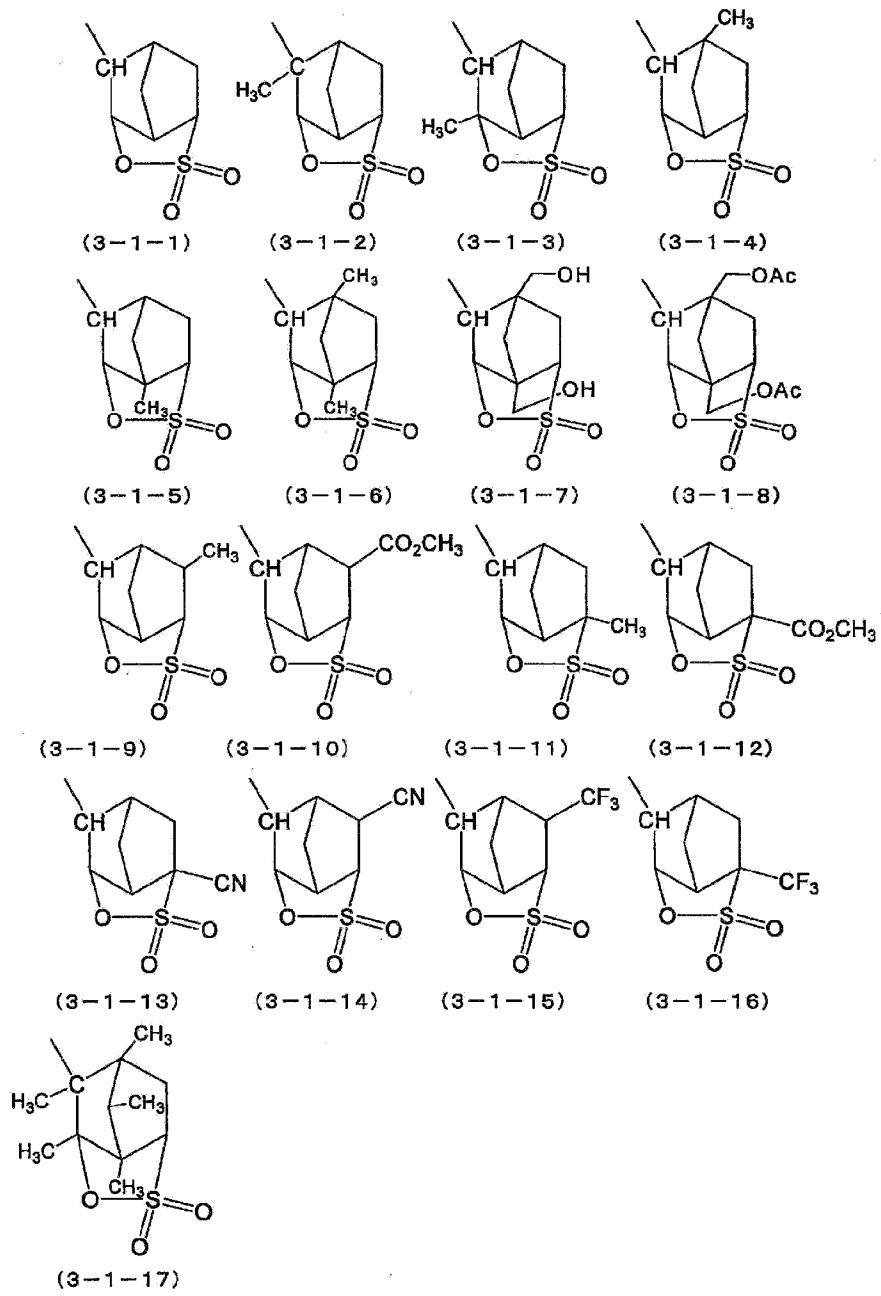
$z$ が2である場合、複数の $R^{27}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なっていてもよい。

$R^{27}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-\text{COOR''}$ 、 $-\text{OC}(\text{=O})\text{R''}$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記で $-\text{SO}_2-$ 含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-\text{COOR''}$ 、 $-\text{OC}(\text{=O})\text{R''}$ 、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

以下に、前記一般式(3-1)～(3-4)で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「 $A_c$ 」はアセチル基を示す。

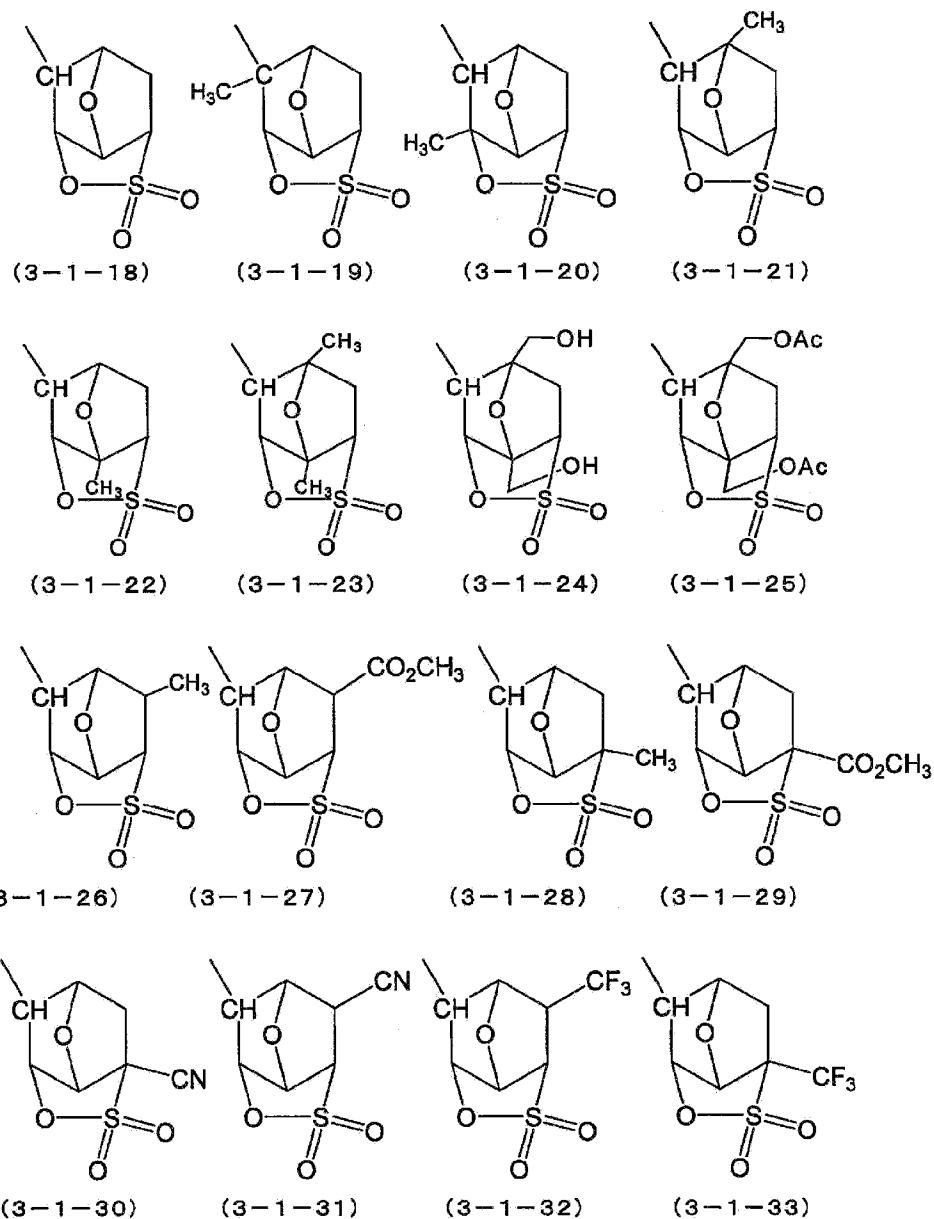
[0123]

[化40]

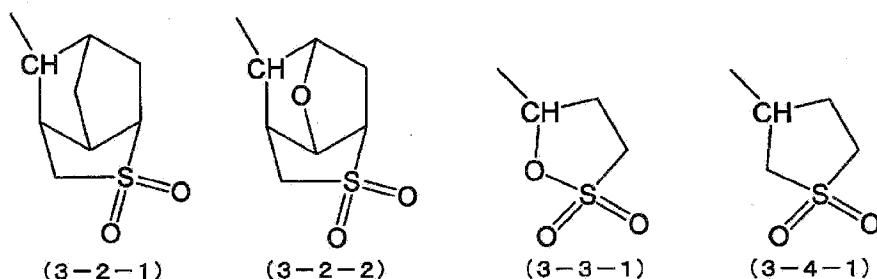


[0124]

[化41]



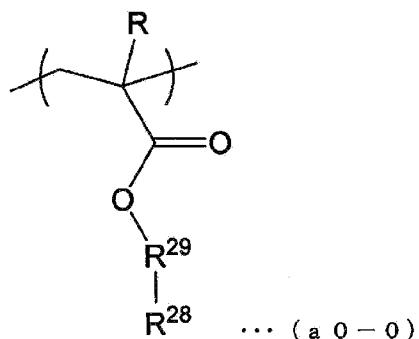
[0125] [化42]

[0126] -SO<sub>2</sub>-含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式（3-1）で表

される基が好ましく、前記化学式（3-1-1）、（3-1-18）、（3-3-1）および（3-4-1）のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式（3-1-1）で表される基が最も好ましい。

[0127] 構成単位（a0）の例として、より具体的には、下記一般式（a0-O）で表される構成単位が挙げられる。

[0128] [化43]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、R<sup>28</sup>は-SO<sub>2</sub>-含有環式基であり、R<sup>29</sup>は前記同様である。]

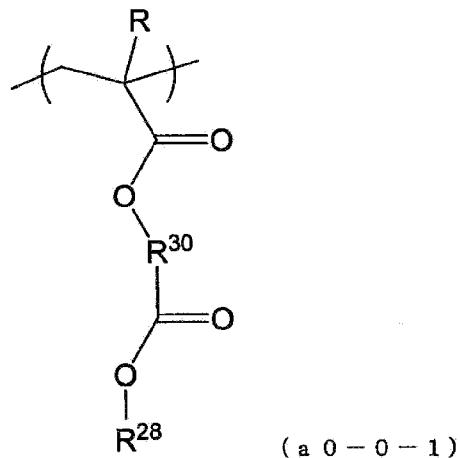
[0129] 式（a0-O）中、Rは前記と同様である。

R<sup>28</sup>は、前記で挙げた-SO<sub>2</sub>-含有環式基と同様である。

構成単位（a0）は、下記一般式（a0-O-1）で表される構成単位であることが好ましい。

[0130]

[化44]



[式中、R及びR<sup>28</sup>はそれぞれ前記と同様であり、R<sup>30</sup>は2価の連結基である。]

[0131] R<sup>30</sup>としては、特に限定されず、たとえば、前記構成単位(a 1)の説明中で挙げた一般式(a 1 - 0 - 2)中のY<sup>2</sup>における2価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R<sup>30</sup>の2価の連結基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基、またはヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。

該直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、それぞれ、前記Y<sup>2</sup>で好ましいものとして挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられる。

上記の中でも、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、またはヘテロ原子として酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。

直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基またはエチレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。

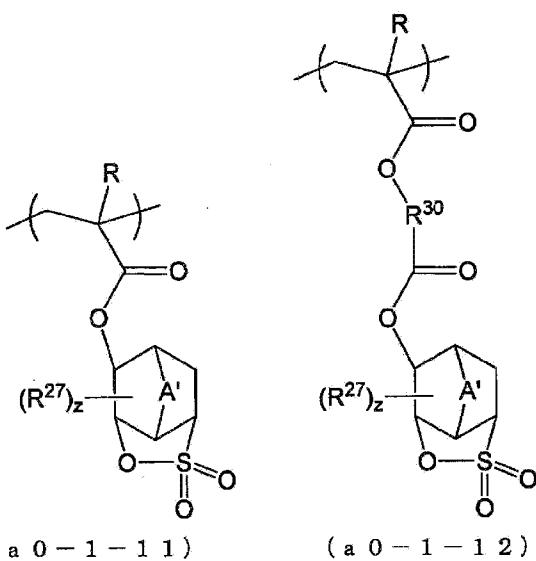
分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基またはアルキルエチレン基が好ましく、-CH(C<sub>H</sub><sub>3</sub>)-、-C(C<sub>H</sub><sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-C(C<sub>H</sub><sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-が特に好ましい。

酸素原子を含む2価の連結基としては、エーテル結合またはエステル結合を含む2価の連結基が好ましく、前記式 $-A-O-B-$ 、 $-[A-C(=O)-O]_m-B-$ または $-A-O-C(=O)-B-$ で表される基がより好ましい。 $m$ は1～3の整数である。

なかでも、式  $-A-O-C(=O)-B-$  で表される基が好ましく、 $-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_d-$  で表される基が特に好ましい。c は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましい。d は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましい。

[0132] 構成単位（a 0）としては、特に、下記一般式（a 0-1-11）または（a 0-1-12）で表される構成単位が好ましく、式（a 0-1-12）で表される構成単位がより好ましい。

[0133] [化45]



[式中、 $R$ 、 $A'$ 、 $R^{27}$ 、 $z$ および $R^{30}$ はそれぞれ前記と同じである。]

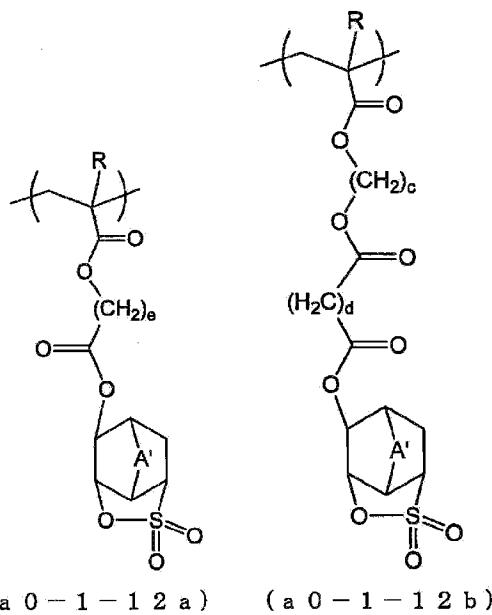
[0134] 式 (a 0 - 1 - 1 1) 中、A' はメチレン基、酸素原子 (-O-) または硫黄原子 (-S-) であることが好ましい。

$R^{30}$ としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。 $R^{30}$ における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基としては、それぞれ、前記で挙げ

た直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられる。

式 (a 0 - 1 - 1 2) で表される構成単位としては、特に、下記一般式 (a 0 - 1 - 1 2 a) または (a 0 - 1 - 1 2 b) で表される構成単位が好ましい。

[0135] [化46]



[式中、RおよびA'はそれぞれ前記と同じであり、c～eはそれぞれ独立に1～3の整数である。]

[0136] (A 1) 成分中、構成単位 (a 0) の割合は、当該 (A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～80モル%であることが好ましく、10～70モル%であることがより好ましく、10～65モル%であることがさらに好ましく、10～60モル%が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 0) を含有させることによる効果が充分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、D OF、CDU等の種々のリソグラフィー特性及びパターン形状が良好となる。

[0137] (構成単位 (a 3))

構成単位 (a 3) は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステル

から誘導される構成単位である。

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A) 成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、オキソ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

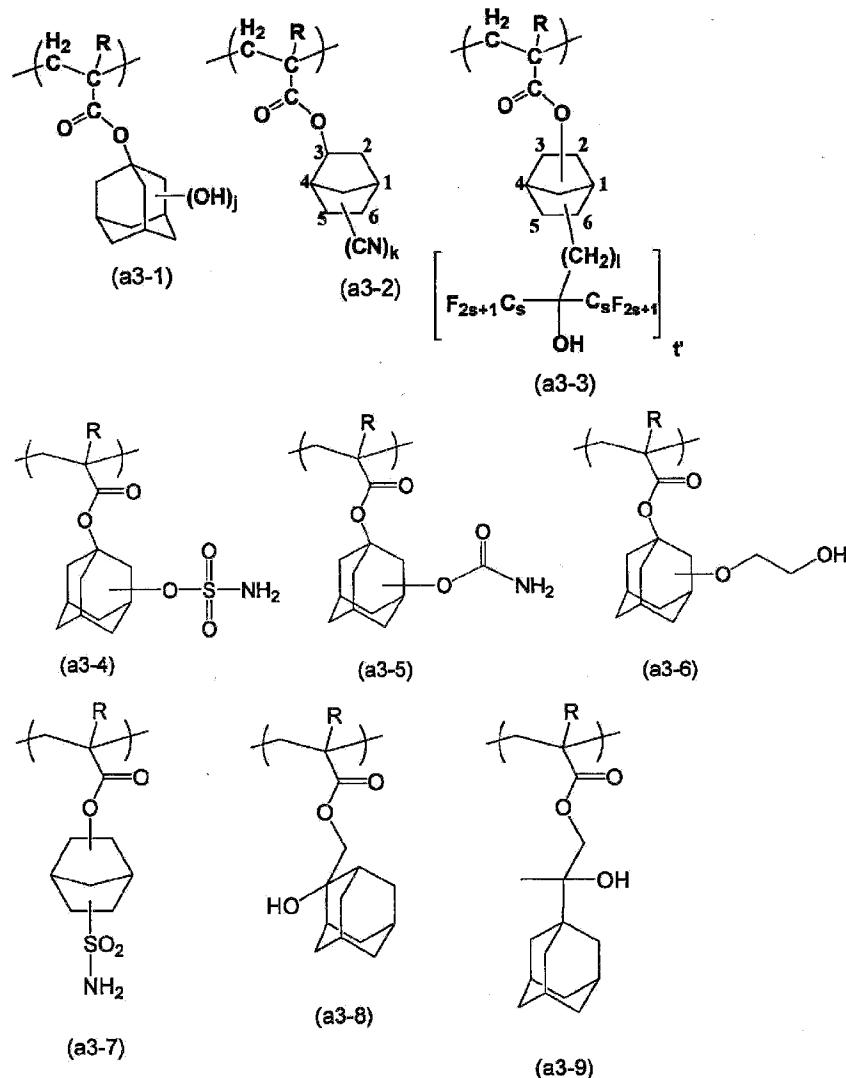
脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、多環式の脂肪族炭化水素基（多環式基）が挙げられる。該多環式基としては、例えば A r F エキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該多環式基の炭素数は 7 ~ 30 であることが好ましい。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、オキソ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから 2 個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから 2 個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

[0138] 構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式 (a 3 - 1) ~ (a 3 - 9) で表さ

れる構成単位が好ましいものとして挙げられる。

[0139] [化47]



[式中、Rは前記に同じであり、jは1～3の整数であり、kは1～3の整数であり、t'は1～3の整数であり、lは1～5の整数であり、sは1～3の整数である。]

[0140] 式(a3-1)中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

[0141] 式(a3-2)中、kは1であることが好ましい。シアノ基はノルボルニ

ル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

[0142] 式 (a 3-3) 中、 $t'$  は1であることが好ましい。 $I$  は1であることが好ましい。 $s$  は1であることが好ましい。これらはアクリル酸のカルボキシ基の末端に2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の5又は6位に結合していることが好ましい。

[0143] (A 1) 成分において、構成単位 (a 3) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 3) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%がより好ましく、5～25モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 3) を含有させることによる効果が充分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0144] (構成単位 (a 4))

(A 1) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 0)～(a 3) 以外の他の構成単位 (a 4) を含んでいてもよい。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 0)～(a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用 (好ましくはArFエキシマレーザー用) 等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用 (好ましくはArFエキシマレーザー用) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

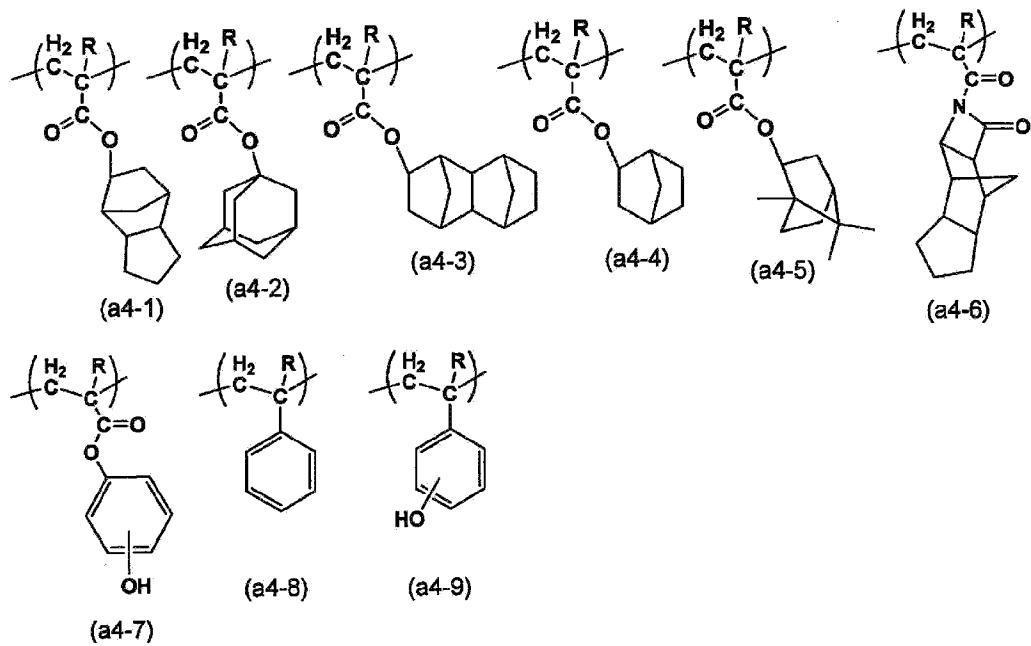
特にトリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イ

ソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

また、構成単位(a4)としては、酸非解離性の芳香族基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位、スチレンから誘導される構成単位、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位等も好ましい。

構成単位(a4)として、具体的には、下記一般式(a4-1)～(a4-9)の構造のもの、ビニル(ヒドロキシ)ナフタレン、(ヒドロキシ)ナフチル(メタ)アクリレート(ヒドロキシ)ベンジル(メタ)アクリレート等を例示することができる。

[0145] [化48]



[式中、Rは前記と同じである。(a4-7)及び(a4-9)における水酸基の結合位置はベンゼン環の任意の位置に結合する。]

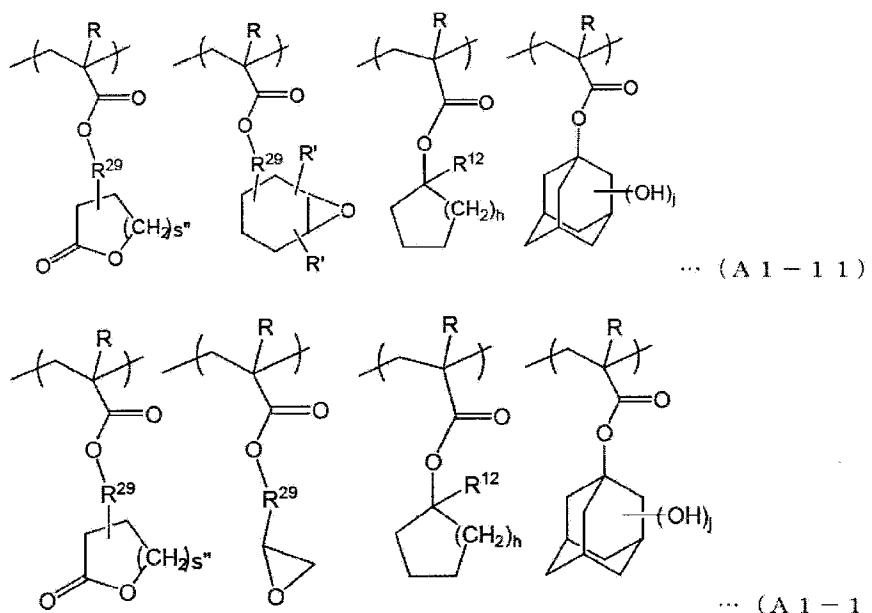
[0146]かかる構成単位(a4)を(A1)成分に含有させる際、構成単位(a4)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～30モル%であることが好ましく、10～20モル%であることがより好ましい。

[0147]本発明のレジスト組成物において、(A1)成分は、構成単位(a1)及

び（a 2）を有する共重合体である。かかる共重合体としては、例えば、構成単位（a 1）、（a 2）及び（a 0）を有する共重合体；構成単位（a 1）、（a 2）及び（a 3）を有する居住剛体；構成単位（a 1）、（a 2）及び（a 4）を有する共重合体；構成単位（a 1）、（a 2）、（a 0）及び（a 3）を有する共重合体；構成単位（a 1）、（a 2）、（a 0）及び（a 4）を有する共重合体等が例示できる。

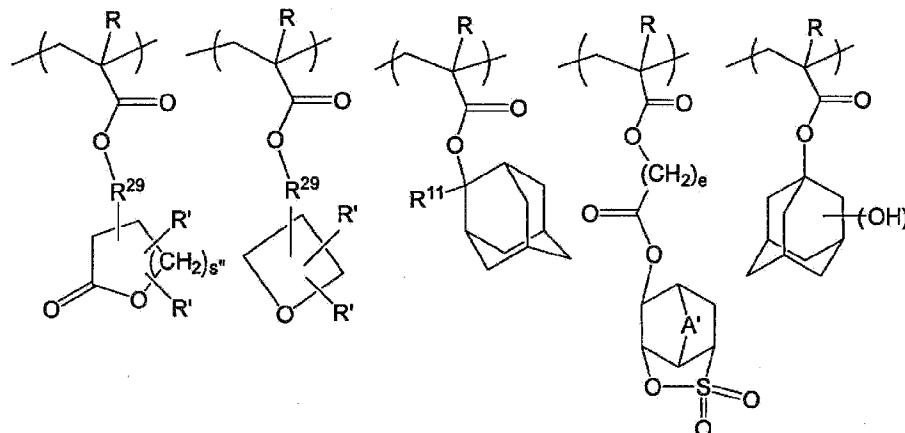
本発明において、（A 1）成分としては、特に下記一般式（A 1 – 1 1）～（A 1 – 2 6）に示す構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。下記一般式中、R、R<sup>29</sup>、s''、R'、R<sup>12</sup>、h、j、R<sup>11</sup>、e、A'、A''、q''、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>はそれぞれ前記と同じであり、式中に複数あるR、R<sup>29</sup>、R'はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。

[0148] [化49]

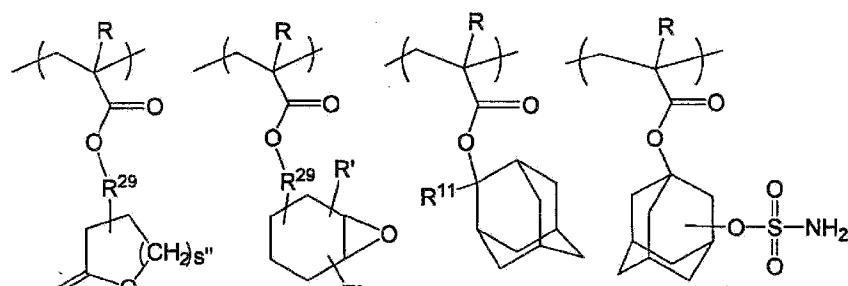


[0149]

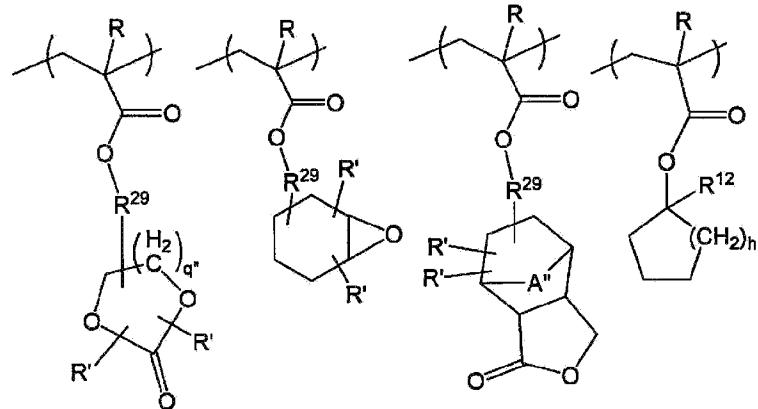
[化50]



… (A1-14)



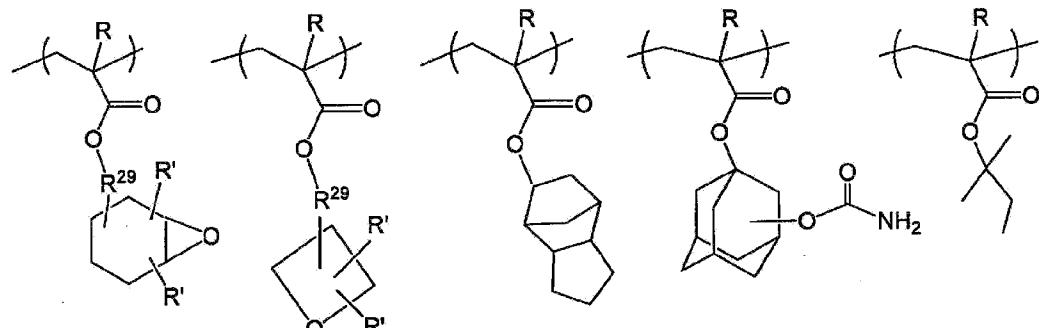
… (A1-15)



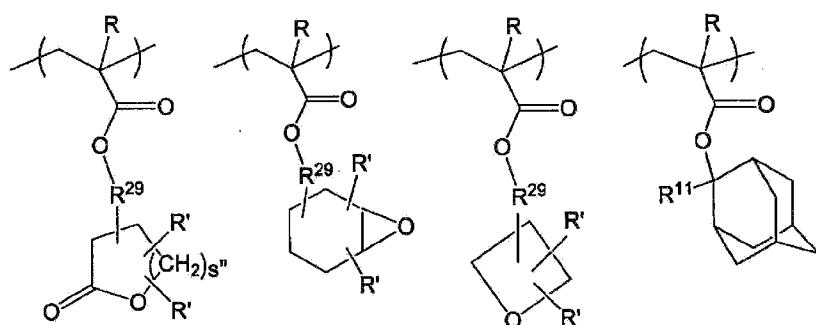
… (A1-16)

[0150]

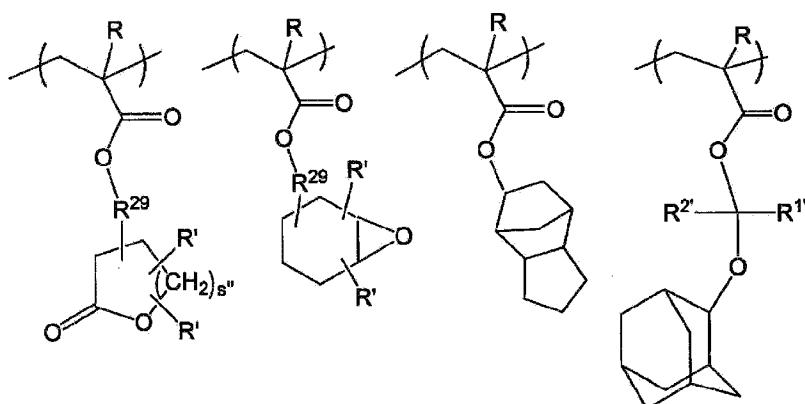
[化51]



… (A 1 - 1 7)



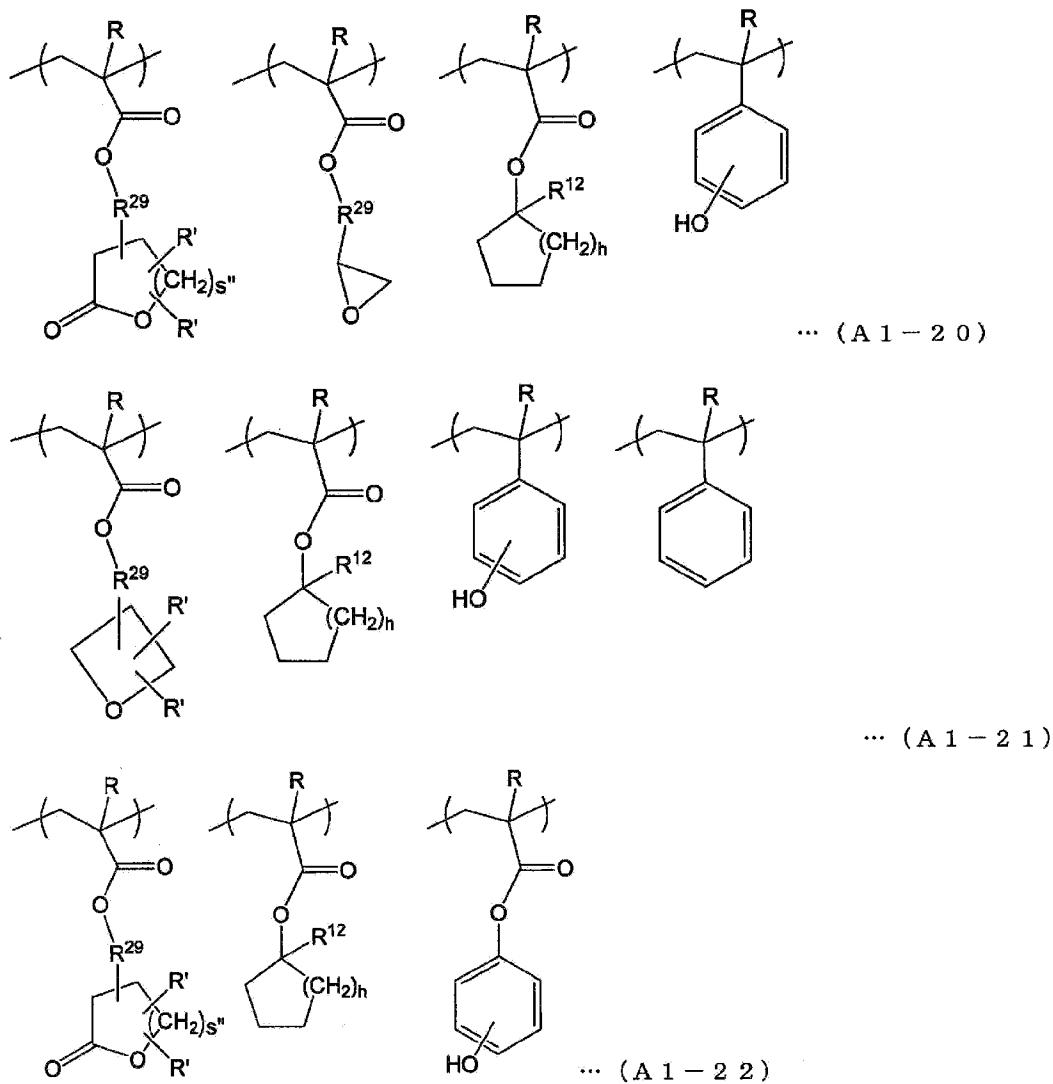
… (A 1 - 1 8)



… (A 1 - 1 9)

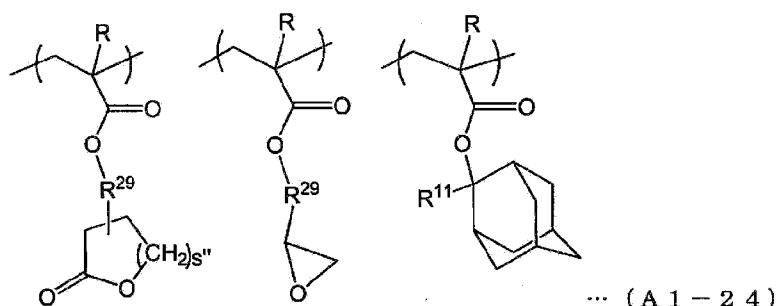
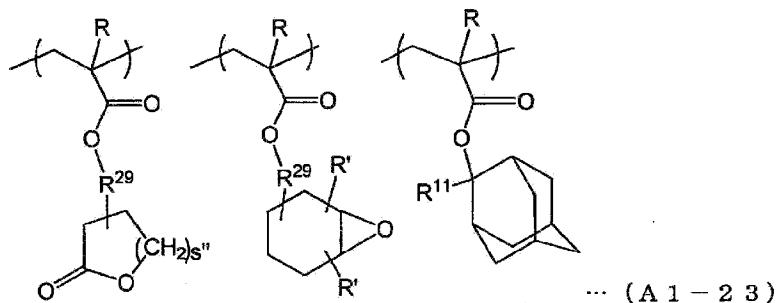
[0151]

[化52]

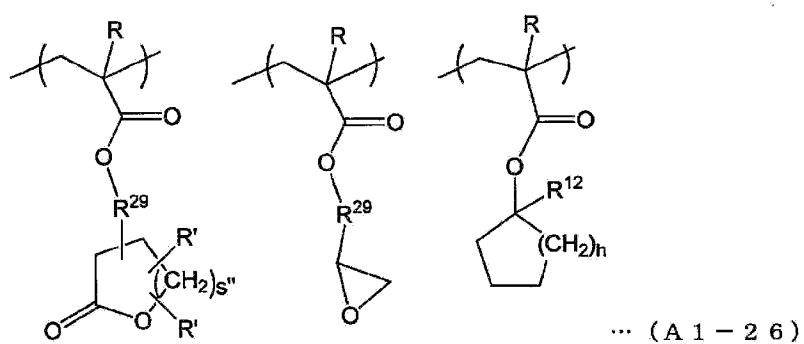
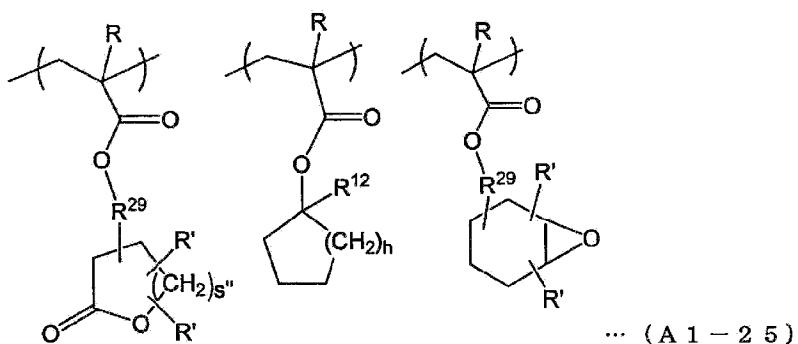


[0152]

[化53]



[0153] [化54]



[0154] (A1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (A1BN)、アゾビスイソ酪酸ジメチルのようなラジカル

重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等により重合させることによって得  
ることができる。

また、(A 1) 成分には、上記重合の際に、たとえば  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$  のような連鎖移動剤を併用して用いることによ  
り、末端に  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$  基を導入してもよい。このように、アルキ  
ル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導  
入された共重合体は、現像欠陥の低減や L E R (ラインエッジラフネス：ラ  
イン側壁の不均一な凹凸) の低減に有効である。

[0155] (A 1) 成分の質量平均分子量 ( $M_w$ ) (ゲルパーミエーションクロマト  
グラフィーによるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく  
、1 000～5 000 0 が好ましく、1 500～3 000 0 がより好ましく  
、2 500～2 000 0 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、  
レジストとして用いるのに充分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲  
の下限値以上であると、耐ドライエッティング性やレジストパターン断面形状  
が良好である。

また、(A 1) 成分の分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、特に限定されるものでは  
なく、1. 0～5. 0 が好ましく、1. 0～3. 0 がより好ましく、1. 2  
～2. 5 が最も好ましい。

なお、 $M_n$  は数平均分子量を示す。

[0156] (A) 成分において、(A 1) 成分としては、1 種を単独で用いてもよく  
、2 種以上を併用しても良い。

(A) 成分中の (A 1) 成分の割合は、(A) 成分の総質量に対し、25  
質量%以上が好ましく、50 質量%がより好ましく、75 質量%がさらに好  
ましく、100 質量%であってもよい。該割合が 25 質量%以上であると、  
リソグラフィー特性等の効果が向上する。

[0157] [(A 2) 成分]

本発明のレジスト組成物は、(A) 成分として、前記 (A 1) 成分に該当  
しない、酸の作用により極性が増大し、有機溶剤を含有する現像液に対する

溶解性が減少する基材成分（以下、（A 2）成分という。）を含有してもよい。

（A 2）成分としては、特に限定されず、化学增幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの（たとえばArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用（好ましくはArFエキシマレーザー用）等のベース樹脂）から任意に選択して用いればよい。たとえばArFエキシマレーザー用のベース樹脂としては、前記構成単位（a 1）を必須の構成単位として有し、任意に前記構成単位（a 0）、（a 2）～（a 4）をさらに有する樹脂が挙げられる。

（A 2）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0158] 本発明のレジスト組成物において、（A）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明のレジスト組成物中、（A）成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

[0159] <（B）成分>

[（B 1）成分]

本発明のレジスト組成物において、（B）成分は、露光によりスルホン酸を発生する化合物からなる酸発生剤（B 1）（以下、「（B 1）成分」という。）を含む。

（B 1）成分としては、露光によりスルホン酸を発生する化合物であれば特に限定されず、これまで化学增幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

（B 1）成分として具体的には、スルホネートアニオンを有するオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、スルホニルジアゾメタン系酸発生剤、イミドスルホネート系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤が挙げられる。

[0160] （スルホネートアニオンを有するオニウム塩系酸発生剤）

スルホネートアニオンを有するオニウム塩系酸発生剤としては、下記一般式（b O）で表される化合物が挙げられる。

[0161] [化55]



[式中、 $R^{4''}$  は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表し、 $Z^+$ は有機カチオンである。]  
]

[0162] 式（b O）中、 $R^{4''}$  は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。

$R^{4''}$  におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであっても良い。

前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

[0163] 前記環状のアルキル基としては、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

$R^{4''}$  におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合（ハロゲン化率（%））が、10～100%であることが好ましく、50～100%であることが好ましく、100%が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるので好ましい。

$R^{4''}$  がフッ素化アルキル基であるアニオンとしては、例えば、トリフルオ

ロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネート等が挙げられる。

[0164] 前記  $R^4''$  におけるアリール基は、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましい。

前記  $R^4''$  におけるアルケニル基は、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基であることが好ましい。

[0165] 前記  $R^4''$  において、「置換基を有していても良い」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていても良いことを意味する。

$R^4''$  における置換基の数は 1 つであってもよく、2 つ以上であってもよい。

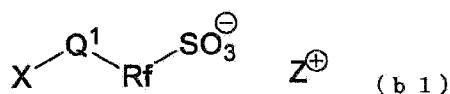
[0166] 前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式 :  $X - Q^1 -$  [式中、X は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 30 の炭化水素基であり、Q<sup>1</sup> は酸素原子を含む 2 価の連結基である。] で表される基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 $R^4''$  において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたもの同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

なかでも、 $R^4''$  としては、置換基として  $X - Q^1 -$  を有するフッ素化アルキル基であることが好ましく、特に好ましい (B 1) 成分としては、下記一般式 (b 1) で表される化合物が挙げられる。なお、式 (b 0) 中の  $Z^+$  については後述する。

[0167] [化56]



[式中、X、Q<sup>1</sup>、Z<sup>+</sup>は前記同様であり、R<sub>f</sub>は置換基を有していてもよい炭素数1～4のフッ素化アルキレン基である。]

[0168] 式(b1)中、Xは炭素数3～30の炭化水素基である。

Xの炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いたアリール基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記アリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素

原子（＝O）等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブロキシ基、tert-ブロキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

[0169] Xにおける脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

Xにおいて、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

Xにおける「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば-O-、

$-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ （Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されてもよい）、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子( $=O$ )、シアノ基等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

[0170] 脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）が好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～10が最も好ましい。具体的には、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、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ド

コシル基等が挙げられる。

分岐鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が3～20であることが好ましく、3～15であることがより好ましく、3～10が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

[0171] 不飽和炭化水素基としては、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5が好ましく、2～4が好ましく、3が特に好ましい。直鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

[0172] 脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。

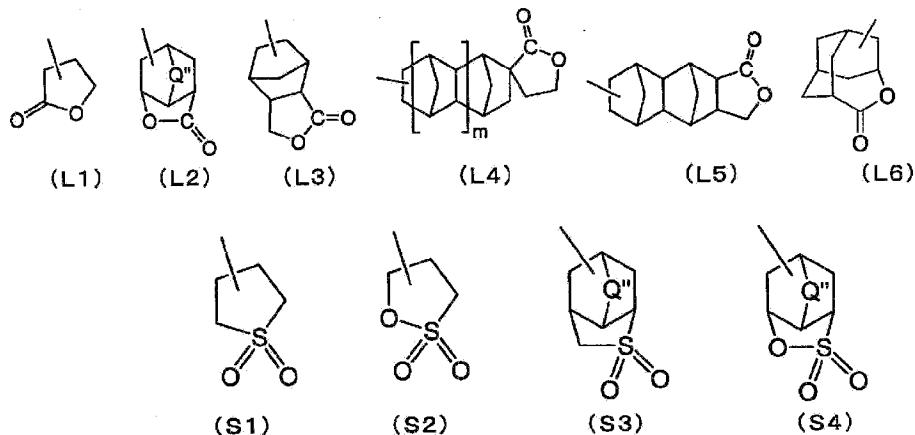
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合

は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式(L1)～(L6)、(S1)～(S4)等が挙げられる。

[0173] [化57]



[式中、Q''は炭素数1～5のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}$ または $-S-R^{95}-$ であり、 $R^{94}$ および $R^{95}$ はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であり、mは0または1の整数である。]

[0174] 式中、Q''、 $R^{94}$ および $R^{95}$ におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記 $R^{91} \sim R^{93}$ におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子( $=O$ )等が挙げられる。

前記アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t e r t -ブチル基であること

が特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記Xが脂肪族炭化水素基であるときの当該脂肪族炭化水素基の水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0175] 本発明において、Xは、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

前記芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよいナフチル基、または置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

置換基を有していてもよい脂肪族環式基としては、置換基を有していてもよい多環式の脂肪族環式基が好ましい。該多環式の脂肪族環式基としては、前記ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、前記(L2)～(L6)、(S3)～(S4)等が好ましい。

[0176] 式(b1)中、Q<sup>1</sup>は酸素原子を含む2価の連結基である。

Q<sup>1</sup>は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、酸素原子(エーテル結合；-O-)、エステル結合(-C(=O)-O-)、アミド結合(-C(=O)-NH-)、カルボニル基(-C(=O)-)、カーボネート結合(-O-C(=O)-O-)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。

該組み合わせとしては、たとえば、-R<sup>91</sup>-O-、-R<sup>92</sup>-O-C(=O)-、-C(=O)-O-R<sup>93</sup>-O-C(=O)-（式中、R<sup>91</sup>～R<sup>93</sup>はそれぞれ独立にアルキレン基である。）等が挙げられる。

R<sup>91</sup>～R<sup>93</sup>におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアル

キレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 $[-\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基(*n*-プロピレン基) $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ 等が挙げられる。

$\text{Q}^1$ としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、 $-\text{R}^{91}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{92}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{93}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ が好ましい。

[0177] 式(b1)中、 $\text{Rf}$ は置換基を有していてもよい炭素数1～4のフッ素化アルキレン基である。

$\text{Rf}$ のフッ素化アルキレン基としては、炭素数1～4のアルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

$\text{Rf}$ として、具体的には、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ ； $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}$

$\text{H}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

[0178]  $R_f$ としては、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましく、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ （末端の $\text{CF}_2$ が $\text{SO}_3^-$ と結合し、 $\text{CH}_2$ が $Q^1$ と結合する）がより好ましく、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ がさらに好ましく、 $-\text{CF}_2-$ が特に好ましい。

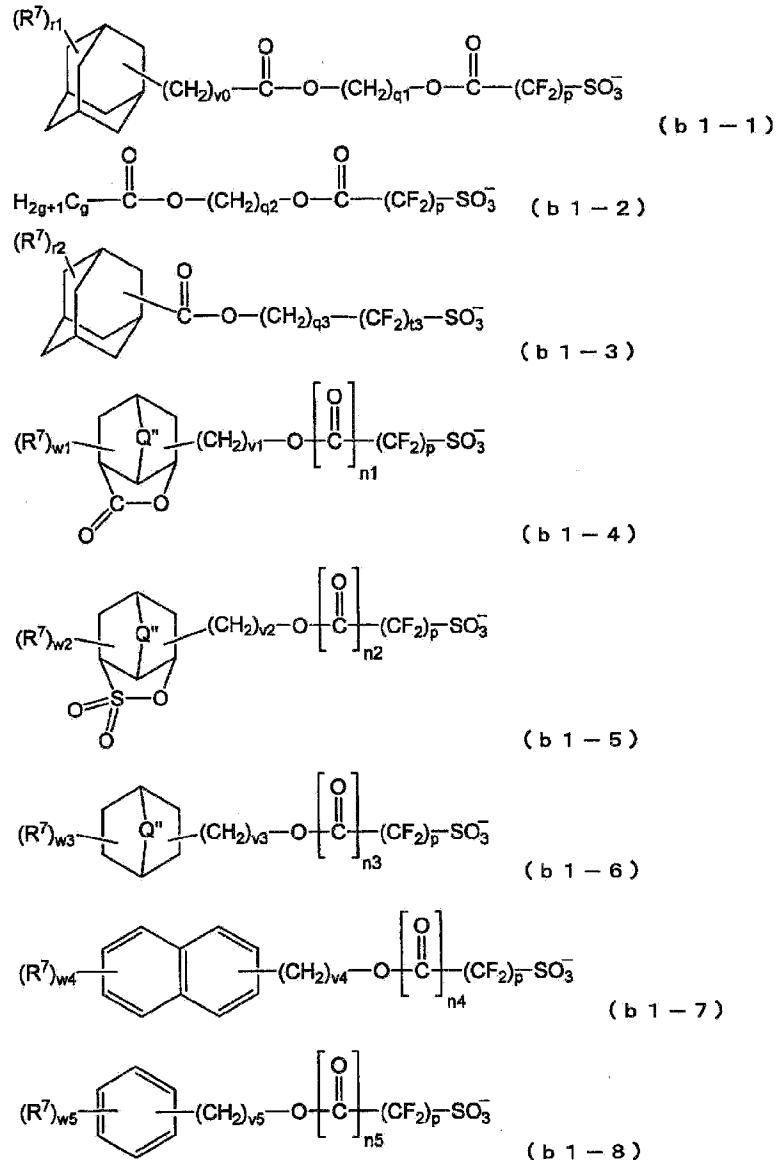
[0179] 前記フッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。フッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該フッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

フッ素化アルキレン基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

[0180] 以下に式（b 1）中のアニオン部の具体例を挙げる。

[0181]

[化58]



[式中、 $p$ は1～3の整数であり、 $q_1$ ～ $q_2$ はそれぞれ独立に1～5の整数であり、 $q_3$ は1～12の整数であり、 $t_3$ は1～3の整数であり、 $r_1$ ～ $r_2$ はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 $g$ は1～20の整数であり、 $R^7$ は置換基であり、 $n_1$ ～ $n_5$ はそれぞれ独立に0または1であり、 $v_0$ ～ $v_5$ はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 $w_1$ ～ $w_5$ はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 $Q''$ は前記と同じである。]

[0182]  $R^7$ の置換基としては、前記Xにおいて、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたもの

と同様のものが挙げられる。

$R^7$ に付された符号（ $r_1 \sim r_2$ 、 $w_1 \sim w_5$ ）が2以上の整数である場合、当該化合物中の複数の $R^7$ はそれぞれ同じであってもよく、異なっていてよい。

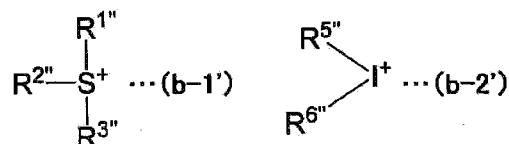
また、上記式（b 1-7）及び（b 1-8）において、芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子に置換されていても良い。ヘテロ原子としては窒素原子（N）が好ましい。

[0183] 式（b 0）～（b 1）中、 $Z^+$ は有機カチオンである。

$Z^+$ の有機カチオンは、特に制限されず、これまで化学增幅型レジスト用の酸発生剤のオニウム塩系酸発生剤の有機カチオンとして提案されているものを使用することができる。

$Z^+$ の有機カチオンとして、例えば下記一般式（b-1'）または（b-2'）で表されるスルホニウム又はヨードニウムカチオンを用いることができる。

[0184] [化59]



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式（b-1'）における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく； $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

[0185] 式（b-1'）中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式（b-1'）における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

また、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表すことが好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることがより好まし

く、R<sup>1”</sup>～R<sup>3”</sup>のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

[0186] R<sup>1”</sup>～R<sup>3”</sup>のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されてもよく、されていなくてもよい。

アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0187] R<sup>1”</sup>～R<sup>3”</sup>のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、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、n-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

[0188] 式(b-1')におけるR<sup>1”</sup>～R<sup>3”</sup>のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて3～10員環を形成していることが好ましく、5～7員環を形成していることが特に好ましい。

式 (b-1') における  $R^{1''} \sim R^{3''}$  のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの 1 つは、アリール基であることが好ましい。

前記アリール基は、前記  $R^{1''} \sim R^{3''}$  のアリール基と同様のものが挙げられる。

[0189] 式 (b-1') で表されるカチオンの好ましいものとしては、下記式 (I-1-1) ~ (I-1-11) で表されるカチオンが挙げられる。これらの中でも、式 (I-1-1) ~ (I-1-8)、(I-1-11) で表されるカチオン等の、トリフェニルメタン骨格を有するものが好ましい。

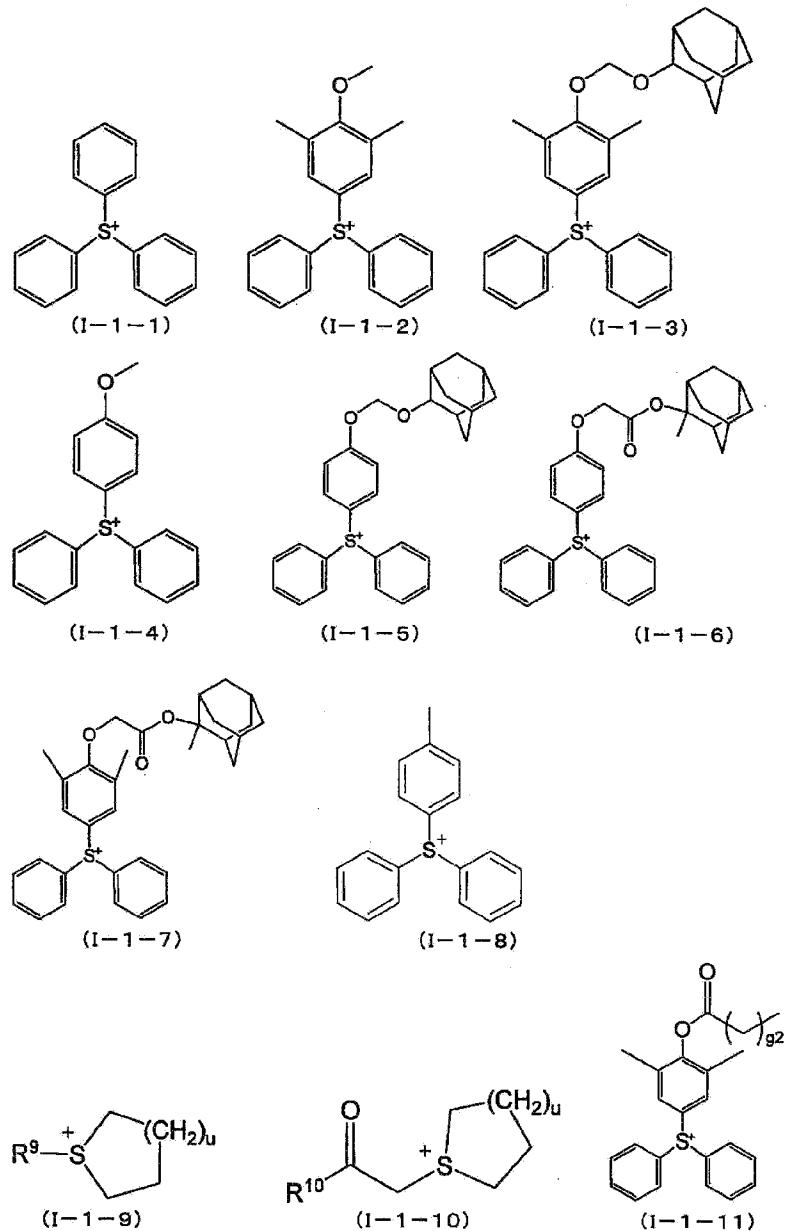
下記式 (I-1-9) ~ (I-1-10) 中、 $R^9$ 、 $R^{10}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、水酸基である。

$u$  は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が最も好ましい。

下記式 (I-1-11) 中、 $g_2$  は繰り返し数であって、0 ~ 20 の整数を示す。

[0190]

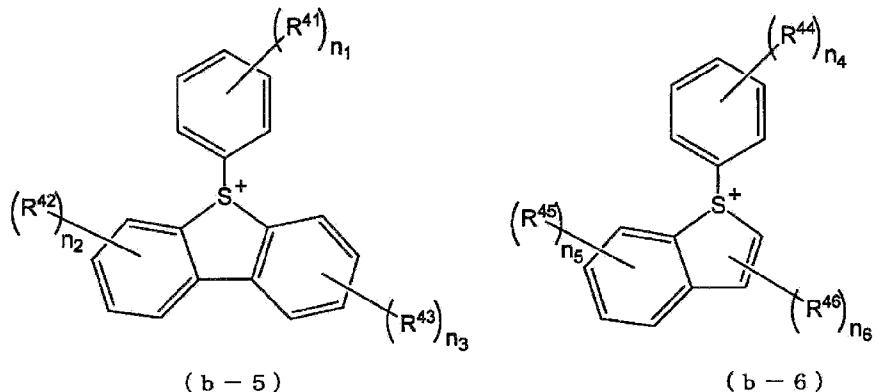
[化60]



[0191] また、式 (b-1') で表されるカチオンの好ましいものとして、下記一般式 (b-5) または (b-6) で表されるカチオン部も挙げられる。

[0192]

[化61]



[式中、 $R^{41} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、 $n_6$ は0～2の整数である。]

[0193]  $R^{4,1} \sim R^{4,6}$ において、アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、又はt-e-r-t-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ハロゲン原子は、フッ素原子が好ましい。

ハロゲン化アルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子が、ハロゲン原子で置換された基が好ましく、ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基で置換された基が好ましく、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等が挙げられる。

$R^{4,1} \sim R^{4,6}$ に付された符号  $n_1 \sim n_6$  が 2 以上の整数である場合、複数の  $R^{4,1} \sim R^{4,6}$  はそれぞれ同じであってもよく、異なっていてもよい。

$n_1$ は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1であり、さらに好ましくは0である。

$n_2$ および $n_3$ は、好ましくはそれぞれ独立して0又は1であり、より好ましくは0である。

$n_4$ は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。

$n_5$ は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

$n_6$ は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

[0194] 式(b-2')中、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のすべてが、アリール基であることが好ましい。

$R^{5''} \sim R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

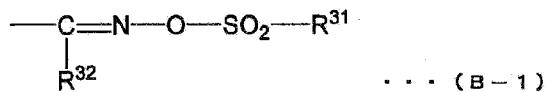
$R^{5''} \sim R^{6''}$ のアルキル基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0195] (オキシムスルホネート系酸発生剤)

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によってスルホン酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学增幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

[0196] [化62]



[式(B-1)中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ はそれぞれ独立に有機基を表す。]

[0197]  $R^{31}$ 、 $R^{32}$ の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子(たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素

原子、塩素原子等)等)を有していてもよい。

R<sup>31</sup>の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数1～10がより好ましく、炭素数1～8がさらに好ましく、炭素数1～6が特に好ましく、炭素数1～4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基（以下、ハロゲン化アルキル基ということがある）が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリール基は、炭素数4～20が好ましく、炭素数4～10がより好ましく、炭素数6～10が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

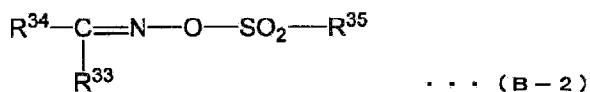
R<sup>31</sup>としては、特に、置換基を有さない炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のフッ素化アルキル基が好ましい。

R<sup>32</sup>の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。R<sup>32</sup>のアルキル基、アリール基としては、前記R<sup>31</sup>で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

$R^{32}$ としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

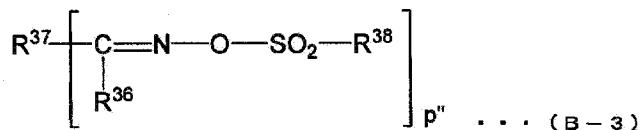
[0198] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

[0199] [化63]



[式(B-2)中、 $R^{33}$ は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 $R^{34}$ はアリール基である。 $R^{35}$ は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

[0200] [化64]



[式(B-3)中、 $R^{36}$ はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 $R^{37}$ は2または3価の芳香族炭化水素基である。 $R^{38}$ は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 $p''$ は2または3である。]

[0201] 前記一般式(B-2)において、 $R^{33}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

$R^{33}$ としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

$R^{33}$ におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

$R^{34}$ のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)

) 基、フルオレニル (fluorenyl) 基、ナフチル基、アントリル (anthryl) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

$R^{34}$ のアリール基は、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～8であることが好ましく、炭素数1～4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

$R^{35}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

$R^{35}$ としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

$R^{35}$ におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

[0202] 前記一般式 (B-3)において、 $R^{36}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 $R^{33}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

$R^{37}$ の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記 $R^{34}$ のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

$R^{38}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 $R^{35}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p”は好ましくは2である。

- [0203] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 $\alpha$ -（p-トルエンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -（p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -（4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -（4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-クロロベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-2, 4-ジクロロベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-2, 6-ジクロロベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$ -（2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$ -（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）-チエン-2-イルアセトニトリル、 $\alpha$ -（4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ）-ベンジルシアニド、 $\alpha$ -〔（p-トルエンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリル、 $\alpha$ -〔（ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリル、 $\alpha$ -（トシリオキシイミノ）-4-チエニルシアニド、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペニテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）-シクロヘキシルアセトニトリル、 $\alpha$ -（エチルスルホニルオキシイミノ）-エチルアセトニトリル、 $\alpha$ -（プロピルスルホニルオキシイミノ）-プロピルアセトニトリル、 $\alpha$ -（シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ）-シクロヘキシルアセトニトリル、 $\alpha$ -（シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ）-シクロヘキシルアセトニトリル、 $\alpha$ -（シクロヘキシルスルホニ

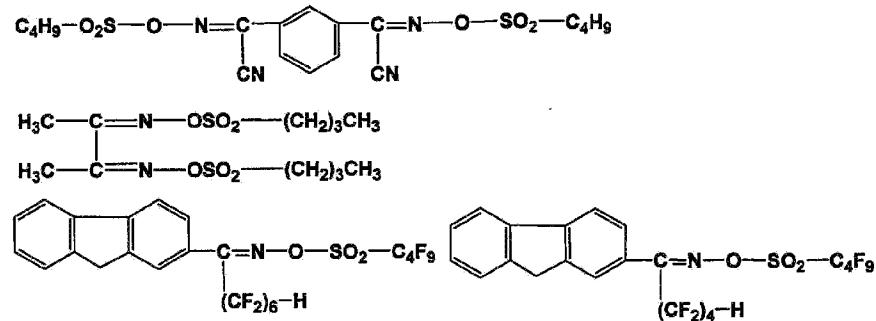
ルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (n-ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (n-ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p-メチルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平9-208554号公報（段落〔0012〕～〔0014〕の〔化18〕～〔化19〕）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第04/074242号パンフレット（65～86頁目のExample 1～40）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

[0204]

[化65]



[0205] (スルホニルジアゾメタン系酸発生剤)

スルホニルジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）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（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平11-035551号公報、特開平11-035552号公報、特開平11-035573号公報に開示されているスルホニルジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類としては、例えば、特開平11-322707号公報に開示されている、1, 3-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパン、1, 4-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ブタン、1, 6-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン、1, 10-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカン、1, 2-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）エタン、1, 3-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパン、1, 6-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン、1, 10-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカンなどを挙げることができる。

## [0206] (イミドスルホネート系酸発生剤)

イミドスルホネート系酸発生剤としては特に限定されるものではなく、ノルボルネンジカルボキシイミドパーフルオロアルカンスルホネート等が挙げられる。

## [0207] (ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤)

ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤としては特に限定されるものではなく、例えば、2, 4-ジニトロベンジルスルホネート、2-ニトロベンジルスルホネート、2, 6-ジニトロベンジルスルホネート等が挙げられる。

## [0208] なかでも、本発明における（B 1）成分としては、上記式（b 0）で表される、スルホネートアニオンを有するオニウム塩系酸発生剤であることが好ましく、上記式（b 1）で表される酸発生剤であることがより好ましく、上記式（b 1-1）～（b 1-8）で表される酸発生剤であることが特に好ましい。

## [0209] （B 1）成分としては、1種を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。

また、本発明のレジスト組成物において、（B）成分中の（B 1）成分の含有割合は、40質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、100質量%でもよい。（B 1）成分の含有割合が前記範囲の下限値以上であることにより、リソグラフィー特性、及びレジストパターン形状に優れる。

## [0210] [（B 2）成分]

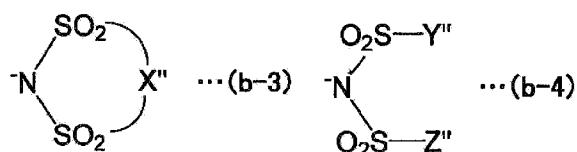
本発明のレジスト組成物は、（B）成分として、上記（B 1）成分に加えて、必要に応じて上記（B 1）成分に該当しない酸発生剤成分（以下「（B 2）成分」という。）を含有してもよい。

（B 2）成分としては、上記（B 1）成分に該当しないものであれば特に限定されず、これまで化学增幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

（B 2）成分としては、例えば、下記一般式（b-3）又は（b-4）で

表されるアニオン部を有するオニウム塩系酸発生剤が挙げられる。該オニウム塩系酸発生剤において、カチオン部は上記（B 1）成分の $Z^+$ と同様のものを用いることができる。

[0211] [化66]



[式中、 $X''$  は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 2～6 のアルキレン基を表し； $Y''$ 、 $Z''$  は、それぞれ独立に、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1～10 のアルキル基を表す。]

[0212]  $X''$  は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は 2～6 あり、好ましくは炭素数 3～5、最も好ましくは炭素数 3 である。

$Y''$ 、 $Z''$  は、それぞれ独立に、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は 1～10 あり、好ましくは炭素数 1～7、より好ましくは炭素数 1～3 である。

$X''$  のアルキレン基の炭素数または $Y''$ 、 $Z''$  のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、 $X''$  のアルキレン基または $Y''$ 、 $Z''$  のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また 200 nm 以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは 70～100%、さらに好ましくは 90～100% であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

[0213] (B 2) 成分は、上記酸発生剤を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。

本発明のレジスト組成物において、(B) 成分が(B 2) 成分を含有する場合、(B) 成分中の(B 2) 成分の含有割合は、0.5～40質量%であることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましく、0.5～8質量%であることがさらに好ましい。

[0214] 本発明のレジスト組成物における(B) 成分全体の総含有量は、(A) 成分100質量部に対し、1～70質量部が好ましく、3～60質量部がより好ましく、5～50質量部がより好ましく、10～30質量部が最も好ましい。上記範囲とすることでパターン形成時の解像性が良好となる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

[0215] <任意成分・(D) 成分>

本発明のレジスト組成物は、任意の成分として、塩基性化合物成分(D)(以下、「(D) 成分」という。)を含有していてもよい。本発明において、(D) 成分は、酸拡散抑制剤、すなわち露光により前記(B) 成分等から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものである。なお、本発明において「塩基性化合物」とは、(B) 成分に対して相対的に塩基性となる化合物をいう。

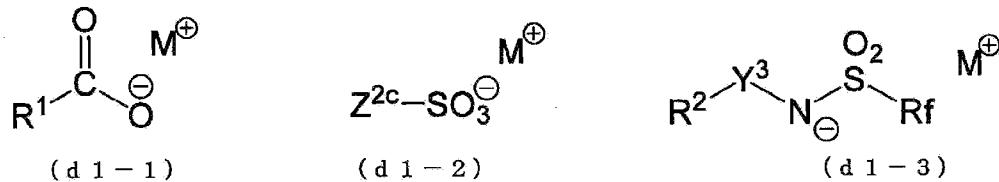
本発明における(D) 成分は、カチオン部と、アニオン部とからなる塩基性化合物(D 1)(以下、「(D 1) 成分」という。)であってもよく、該(D 1) 成分に該当しない塩基性化合物(D 2)(以下「(D 2) 成分」という。)であってもよい。

[0216] [(D 1) 成分]

本発明において、(D 1) 成分は、下記一般式(d 1-1)で表される化合物(d 1-1)(以下、「(d 1-1) 成分」という。)、下記一般式(d 1-2)で表される化合物(d 1-2)(以下、「(d 1-2) 成分」という。)、及び下記一般式(d 1-3)で表される化合物(d 1-3)(以下、「(d 1-3) 成分」という。)からなる群から選ばれる1つ以上を

含有することが好ましい。

[0217] [化67]



[式中、R<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、Z<sup>2c</sup>は置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、R<sup>2</sup>は有機基であり、Y<sup>3</sup>は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基またはアリーレン基であり、Rfはフッ素原子を含む炭化水素基であり、M<sup>+</sup>はそれぞれ独立に有機カチオンである。]

[0218] [(d 1 - 1) 成分]

- ・アニオン部

式 (d 1 - 1) 中、R<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい炭化水素基である。

R<sup>1</sup>の置換基を有していてもよい炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、(B)成分中のXの脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

なかでもR<sup>1</sup>の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基やナフチル基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

[0219] また、R<sup>1</sup>の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状、あるいは脂環式アルキル基、又は、フッ素化アルキル基であることも好ましい。

R<sup>1</sup>の直鎖状、分岐鎖状あるいは脂環式アルキル基の炭素数は、1～10で

あることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の脂環式アルキル基が挙げられる。

[0220] R<sup>1</sup>のフッ素化アルキル基は、鎖状であっても環状であってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

フッ素化アルキル基の炭素数は、1～11が好ましく、1～8がより好ましく、1～4がさらに好ましい。具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換された基や、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基等の分岐鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換された基が挙げられる。

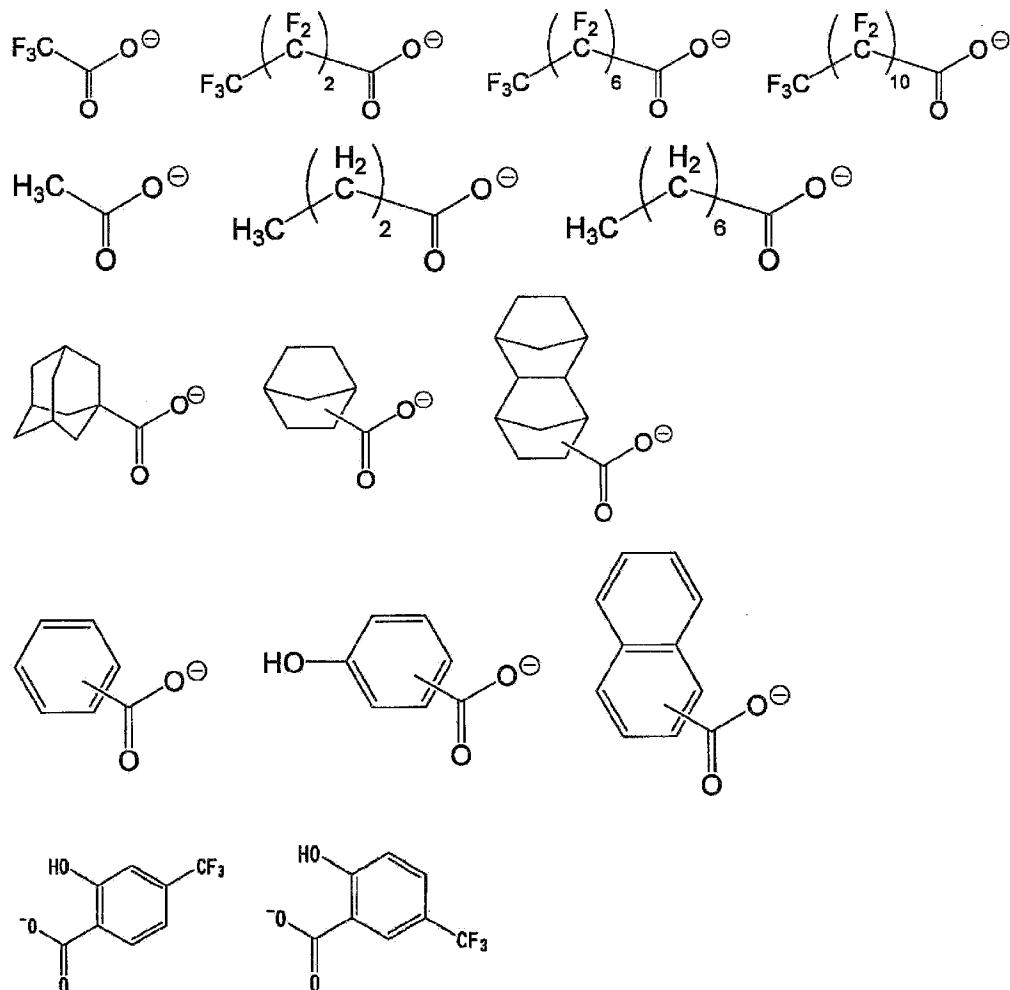
また、R<sup>1</sup>のフッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、たとえば酸素原子、炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

なかでも、R<sup>1</sup>のフッ素化アルキル基としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換された基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換された基（パーフルオロアルキル基）であることが好ましい。

[0221] 以下に(d 1-1)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0222]

[化68]



[0223] ・カチオン部

式 (d 1 - 1) 中、 $M^+$ は、有機カチオンである。

$M^+$ の有機カチオンとしては特に限定されるものではないが、例えば、前記式 (b - 1') 及び (b - 2') で表されるカチオン部が挙げられる。

(d 1 - 1) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0224] [(d 1 - 2) 成分]

・アニオン部

式 (d 1 - 2) 中、 $Z^{2\circ}$ は置換基を有していてよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基である。

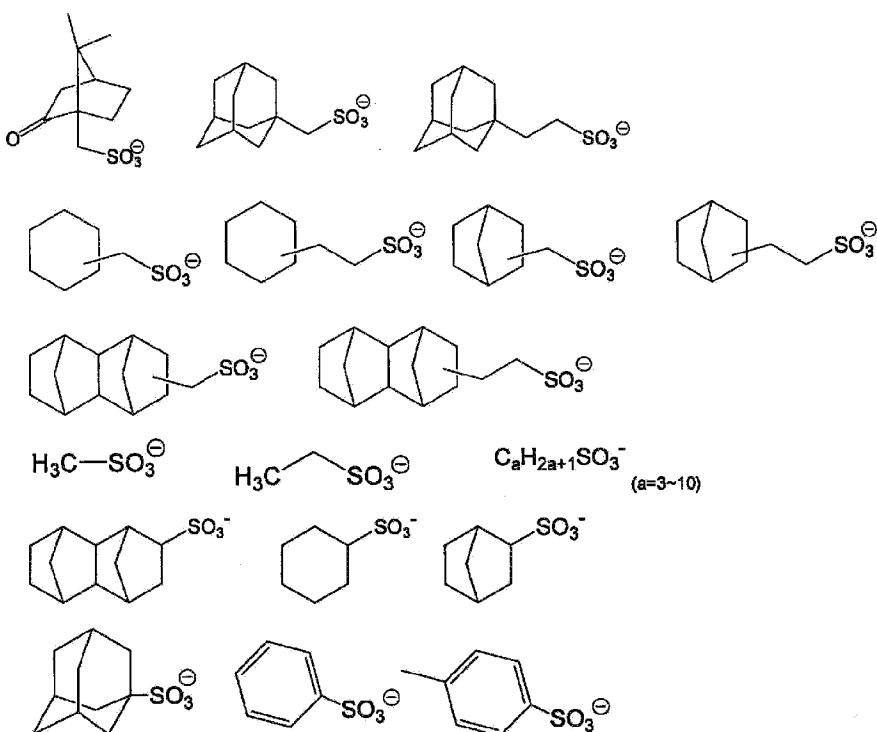
$Z^{2\circ}$ の置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、前記式（b1）中のXの脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

なかでも $Z^{2\circ}$ の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましく、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、カンファー等から1個以上の水素原子を除いた基（置換基を有していてもよい）であることがより好ましい。

$Z^{2\circ}$ の炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては、（B）成分中のXと同様のものが挙げられる。ただし、 $Z^{2\circ}$ において、 $\text{SO}_3^-$ におけるS原子に隣接する炭素は、フッ素置換されていないものとする。 $\text{SO}_3^-$ とフッ素原子とが隣接しないことにより、当該（d1-2）成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、（D）成分のクエンチング能が向上する。

以下に（d1-2）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0225] [化69]



[0226] ・カチオン部

式（d 1－2）中、M<sup>+</sup>は、前記式（d 1－1）中のM<sup>+</sup>と同様である。

（d 1－2）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0227] [（d 1－3）成分]

・アニオン部

式（d 1－3）中、R<sup>2</sup>は有機基である。

R<sup>2</sup>の有機基は特に限定されるものではないが、アルキル基、アルコキシ基、-O-C(=O)-C(R<sup>C2</sup>)=CH<sub>2</sub>（R<sup>C2</sup>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である）、または-O-C(=O)-R<sup>C3</sup>（R<sup>C3</sup>は炭化水素基である）である。

R<sup>2</sup>のアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。R<sup>2</sup>のアルキル基の水素原子の一部が水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。

R<sup>2</sup>のアルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～5のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

[0228] R<sup>2</sup>が-O-C(=O)-C(R<sup>C2</sup>)=CH<sub>2</sub>である場合、R<sup>C2</sup>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。

R<sup>C2</sup>における炭素数1～5のアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

R<sup>C2</sup>におけるハロゲン化アルキル基は、前記炭素数1～5のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲ

ン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

$R^{C_2}$ としては、水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～3のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が最も好ましい。

[0229]  $R^2$ が $-O-C(=O)-R^{C_3}$ である場合、 $R^{C_3}$ は炭化水素基である。

$R^{C_3}$ の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であっても、脂肪族炭化水素基であってもよい。 $R^{C_3}$ の炭化水素基として具体的には、(B)成分中のXの炭化水素基と同様のものが挙げられる。

なかでも、 $R^{C_3}$ の炭化水素基としては、シクロpentan、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。 $R^{C_3}$ が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することによりリソグラフィー特性が良好となる。また、 $R^{C_3}$ が芳香族基である場合、EUV等を露光光源とするリソグラフィーにおいて、該レジスト組成物が光吸収効率に優れ、感度やリソグラフィー特性が良好となる。

[0230] なかでも、 $R^2$ としては、 $-O-C(=O)-C(R^{C_2'})=CH_2$ ( $R^{C_2'}$ は水素原子又はメチル基である。)、又は、 $-O-C(=O)-R^{C_3'}$ ( $R^{C_3'}$ は脂肪族環式基である。)であることが好ましい。

[0231] 式(d 1-3)中、Y<sup>3</sup>は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基である。

Y<sup>3</sup>の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基としては、上記式(a 1-0-2)中のY<sup>2</sup>の2価の連結基のうち、「直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基」、「環状の脂肪族炭化水素基」、「芳香族炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

なかでも、Y<sup>3</sup>としては、アルキレン基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレ

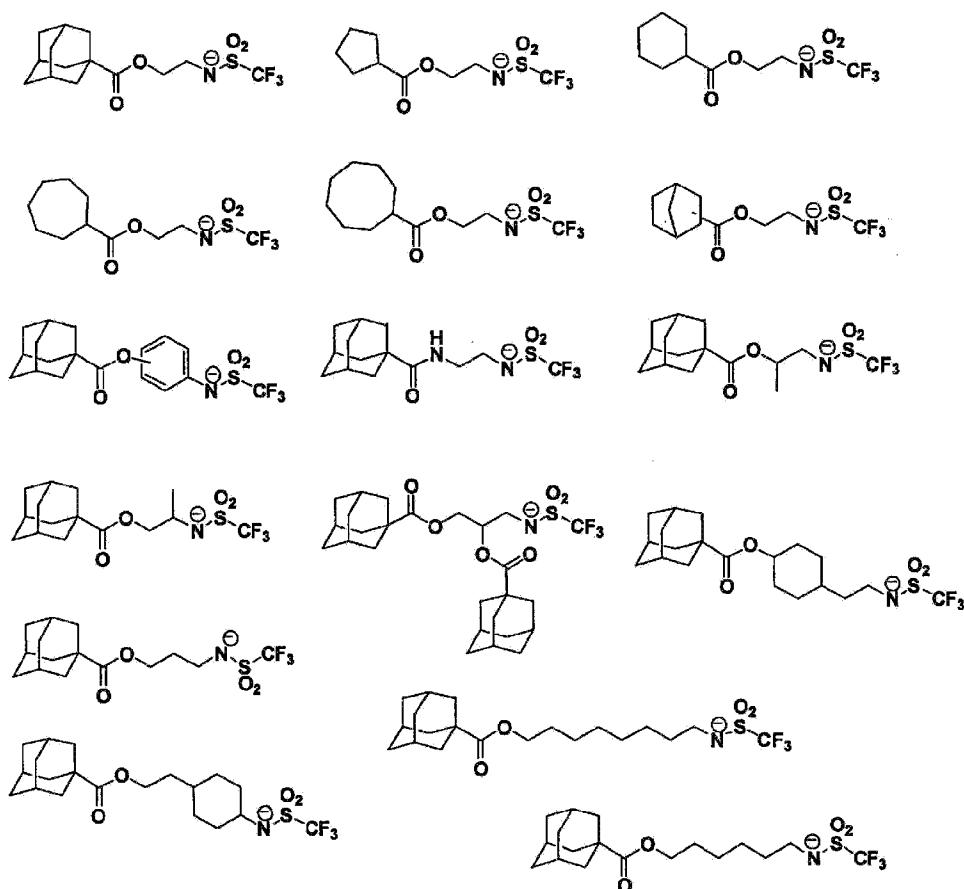
ン基であることがさらに好ましい。

[0232] 式 (d 1 – 3) 中、R<sup>f</sup>はフッ素原子を含む炭化水素基である。

R<sup>f</sup>のフッ素原子を含む炭化水素基は、フッ素化アルキル基であることが  
好ましく、R<sup>1</sup>のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

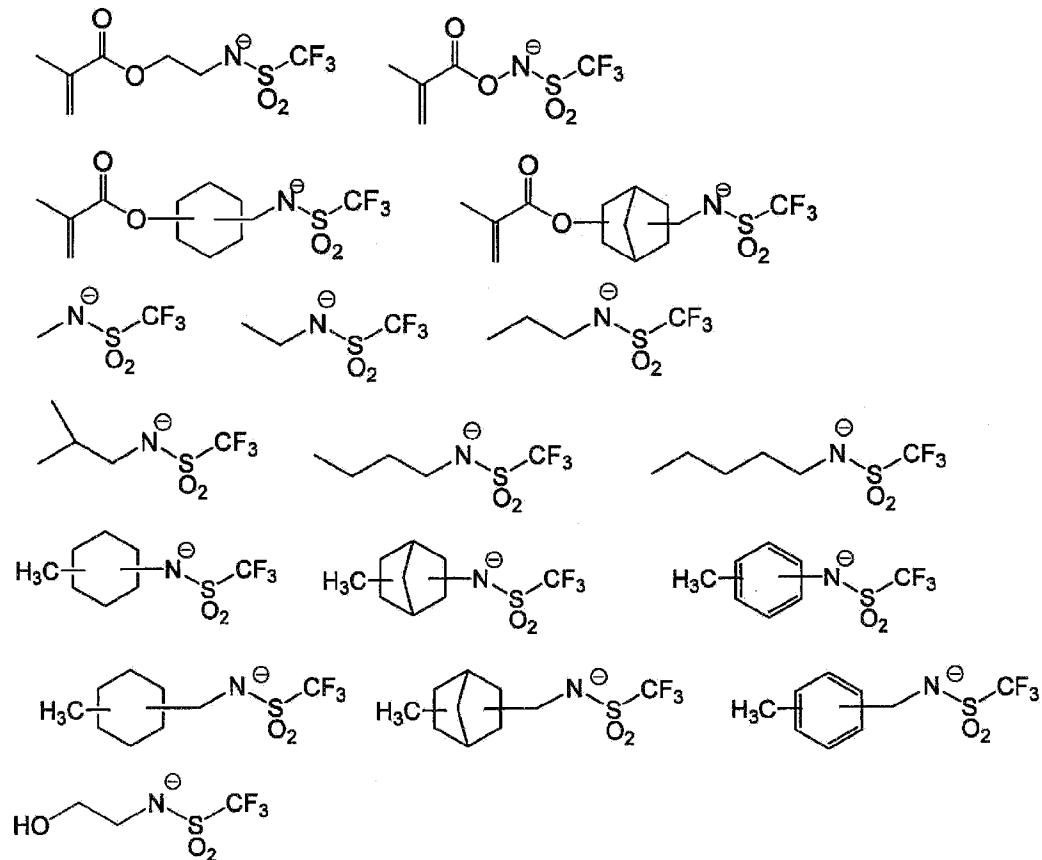
以下に (d 1 – 3) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0233] [化70]



[0234]

[化71]



[0235] ・カチオン部

式 (d 1 – 3) 中、M<sup>+</sup>は、前記式 (d 1 – 1) 中のM<sup>+</sup>と同様である。

(d 1 – 3) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0236] (D 1) 成分は、上記 (d 1 – 1) ~ (d 1 – 3) 成分のいずれか1種のみを含有していてもよく、2種以上を組み合わせて含有していてもよい。

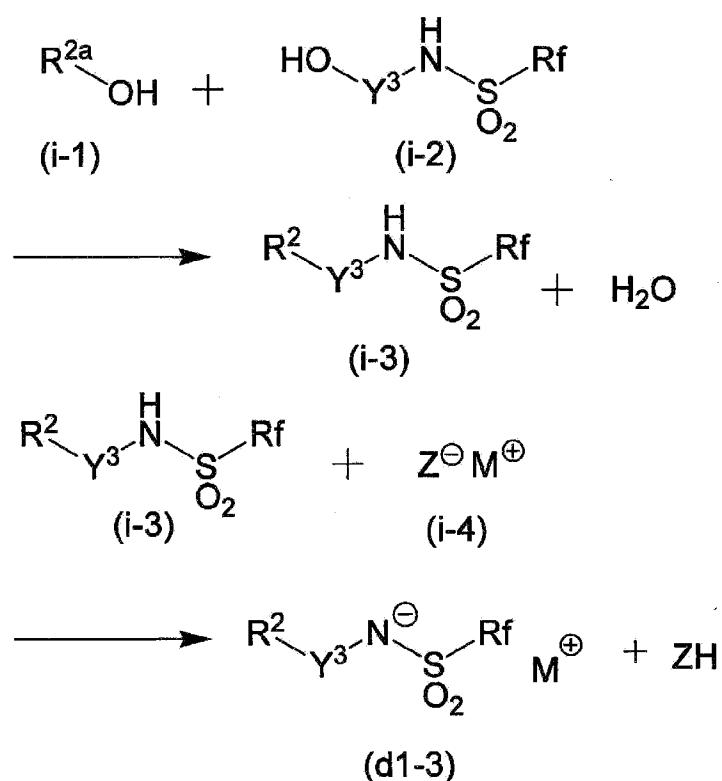
(d 1 – 1) ~ (d 1 – 3) 成分の合計の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して、0.5~10.0 質量部であることが好ましく、0.5~8.0 質量部であることがより好ましく、1.0~8.0 質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及びレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

## [0237] ((D 1) 成分の製造方法)

本発明における (d 1 - 1) 成分、(d 1 - 2) 成分の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法により製造することができる。

また、(d 1 - 3) 成分の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、前記式 (d 1 - 3) 中の R<sup>2</sup> が、Y<sup>3</sup> と結合する末端に酸素原子を有する基である場合、下記一般式 (i - 1) で表される化合物 (i - 1) と、下記一般式 (i - 2) で表される化合物 (i - 2) とを反応させることにより、下記一般式 (i - 3) で表される化合物 (i - 3) を得、化合物 (i - 3) と、所望のカチオン M<sup>+</sup> を有する Z<sup>-</sup>M<sup>+</sup> (i - 4) とを反応させることにより、一般式 (d 1 - 3) で表される化合物 (d 1 - 3) が製造される。

## [0238] [化72]



[式中、R<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Rf、M<sup>+</sup>は、それぞれ、前記一般式 (d 1 - 3) 中の R<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Rf、M<sup>+</sup>と同じである。R<sup>2a</sup>はR<sup>2</sup>から末端の酸素原子を除いた基であり、Z<sup>-</sup>は対アニオンである。]

## [0239] まず、化合物 (i - 1) と化合物 (i - 2) とを反応させ、化合物 (i -

3)を得る。

式(i-1)中、R<sup>2</sup>は前記同様であり、R<sup>2a</sup>は前記R<sup>2</sup>から末端の酸素原子を除いた基である。式(i-2)中、Y<sup>3</sup>、R<sup>f</sup>は前記同様である。

化合物(i-1)、化合物(i-2)としては、それぞれ、市販のものを用いてもよく、合成してもよい。

化合物(i-1)と化合物(i-2)とを反応させ、化合物(i-3)を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、適当な酸触媒の存在下で、化合物(i-2)と化合物(i-1)とを有機溶媒中で反応させた後に、反応混合物を洗浄、回収することにより、実施できる。

[0240] 上記反応における酸触媒は、特に限定されるものではなく、例えばトルエンスルホン酸等が挙げられ、その使用量は化合物(i-2)1モルに対して0.05～5モル程度が好ましい。

上記反応における有機溶媒としては、原料である化合物(i-1)及び化合物(i-2)を溶解できるものであればよく、具体的には、トルエン等が挙げられ、その使用量は、化合物(i-1)に対して、0.5～100質量部であることが好ましく、0.5～20質量部であることがより好ましい。溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。

上記反応における化合物(i-2)の使用量は、通常、化合物(i-1)1モルに対して0.5～5モル程度が好ましく、0.8～4モル程度がより好ましい。

[0241] 上記反応における反応時間は、化合物(i-1)と化合物(i-2)との反応性や、反応温度等によっても異なるが、通常、1～80時間が好ましく、3～60時間がより好ましい。

上記反応における反応温度は、20℃～200℃が好ましく、20℃～150℃程度がより好ましい。

[0242] 次いで、得られた化合物(i-3)と、化合物(i-4)とを反応させ、化合物(d1-3)を得る。

式(i-4)中、M<sup>+</sup>は前記同様であり、Z<sup>-</sup>は対アニオンである。

化合物（i-3）と化合物（i-4）とを反応させ、化合物（d1-3）を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、適当なアルカリ金属水酸化物の存在下で、化合物（i-3）を適当な有機溶媒及び水に溶解し、化合物（i-4）を添加して攪拌により反応させることにより実施できる。

- [0243] 上記反応におけるアルカリ金属水酸化物は、特に限定されるものではなく、例えは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、その使用量は化合物（i-3）1モルに対して0.3～3モル程度が好ましい。

上記反応における有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等の溶媒が挙げられ、その使用量は、化合物（i-3）に対して、0.5～100質量部であることが好ましく、0.5～20質量部であることがより好ましい。溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。

上記反応における化合物（i-4）の使用量は、通常、化合物（i-3）1モルに対して0.5～5モル程度が好ましく、0.8～4モル程度がより好ましい。

- [0244] 上記反応における反応時間は、化合物（i-3）と化合物（i-4）との反応性や、反応温度等によっても異なるが、通常、1～80時間が好ましく、3～60時間がより好ましい。

上記反応における反応温度は、20℃～200℃が好ましく、20℃～150℃程度がより好ましい。

反応終了後、反応液中の化合物（d1-3）を単離、精製してもよい。単離、精製には、従来公知の方法が利用でき、たとえば濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等をいずれか単独で、またはこれらの2種以上を組み合わせて用いることができる。

- [0245] 上記のようにして得られる化合物（d1-3）の構造は、<sup>1</sup>H-核磁気共鳴（NMR）スペクトル法、<sup>13</sup>C-NMRスペクトル法、<sup>19</sup>F-NMRスペクトル法、赤外線吸収（IR）スペクトル法、質量分析（MS）法、元素分析法、X線結晶回折法等の一般的な有機分析法により確認できる。

## [0246] [ (D 2) 成分]

(D 2) 成分としては、(B) 成分に対して相対的に塩基性となる化合物であり、酸拡散制御剤として作用するものであり、且つ(D 1) 成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニアNH<sub>3</sub>の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシリルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシリルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、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-ヘキシリルアミン、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、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5～10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-n-ペンチルアミン又はトリ-n-オクチルアミンが特に好ましい。

## [0247] 環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族单環

式アミン) であっても多環式のもの(脂肪族多環式アミン) であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

[0248] その他の脂肪族アミンとしては、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、トリエタノールアミントリアセテート等が挙げられ、トリエタノールアミントリアセテートが好ましい。

[0249] また、(D2)成分としては、芳香族アミンを用いてよい。

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン等が挙げられる。

[0250] (D2)成分は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

(D2)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

[0251] (D)成分は、1種を単独で用いてよく、2種以上を組み合わせて用い

てもよい。

本発明のレジスト組成物が（D）成分を含有する場合、（D）成分は、（A）成分100質量部に対して、0.1～15質量部であることが好ましく、0.3～12質量部であることがより好ましく、0.5～12質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、レジスト組成物とした際、ラフネス等のリソグラフィー特性がより向上する。また、より良好なレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

[0252] 本発明のレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物（E）（以下、（E）成分という。）を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-*n*-ブチルエステル、ホスホン酸フェニルエステル、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、ホスフィン酸エステルやフェニルホスフィン酸などが挙げられる。

(E) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

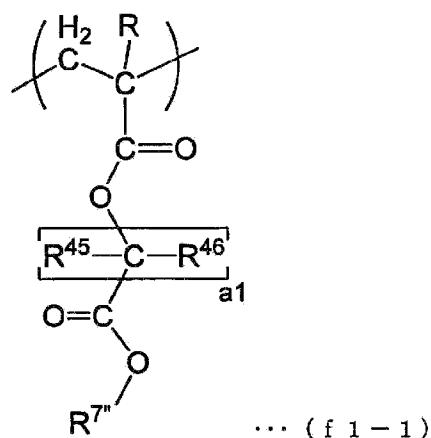
(E) 成分は、(A) 成分100質量部に対して、通常、0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。

[0253] 本発明のレジスト組成物は、レジスト膜に撥水性を付与するため、フッ素添加剤（以下「(F) 成分」という。）を含有していてもよい。

(F) 成分としては、例えば、特開2010-002870号公報に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

(F) 成分としてより具体的には、下記式(f 1-1)で表される構成単位(f 1)を有する重合体が挙げられる。かかる重合体としては、構成単位(f 1)のみからなる重合体（ホモポリマー）；下記式(f 1-1)で表される構成単位と、前記構成単位(a 1)との共重合体；下記式(f 1-1)で表される構成単位と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位(a 1)との共重合体、であることが好ましい。ここで、下記式(f 1-1)で表される構成単位と共重合される前記構成単位(a 1)としては、前記式(a 1-0-1)で表される構成単位が好ましく、前記式(a 1-1-32)で表される構成単位が特に好ましい。

[0254] [化73]



[式中、Rは前記同様であり、R<sup>45</sup>およびR<sup>46</sup>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のハロゲン化アルキル基を表し、複数のR<sup>45</sup>またはR<sup>46</sup>は同じであっても異なっていて

もよい。a<sub>1</sub>は1～5の整数であり、R<sup>7”</sup>はフッ素原子を含む有機基である。]

[0255] 式(f1-1)中、Rは前記同様である。Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(f1-1)中、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>の炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。

R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>の炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記炭素数1～5のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。なかでもR<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～5のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基が好ましい。

式(f1-1)中、a<sub>1</sub>は1～5の整数であって、1～3の整数が好ましく、1又は2であることがより好ましい。

[0256] 式(f1-1)中、R<sup>7”</sup>はフッ素原子を含む有機基であって、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、炭素数は1～20であることが好ましく、炭素数1～15であることがより好ましく、炭素数1～10が特に好ましい。

また、フッ素原子を含む炭化水素基は、当該炭化水素基における水素原子の25%以上がフッ素化されていることが好ましく、50%以上がフッ素化されていることがより好ましく、60%以上がフッ素化されていることが、浸漬露光時のレジスト膜の疎水性が高まることから、特に好ましい。

なかでも、R<sup>7”</sup>としては、炭素数1～5のフッ素化炭化水素基が特に好ましく、メチル基、-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>、-CH(CF<sub>3</sub>)

)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>が最も好ましい。

[0257] (F) 成分の質量平均分子量 ( $M_w$ ) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、1000~50000が好ましく、5000~40000がより好ましく、10000~30000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに充分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッティング性やレジストパターン断面形状が良好である。

(F) 成分の分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。

[0258] (F) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。  
(F) 成分は、(A) 成分100質量部に対して、0.5~10質量部の割合で用いられる。

[0259] 本発明のレジスト組成物には、架橋剤(以下、「(G) 成分」ということがある。)を用いることができる。(G) 成分を用いることにより、得られるレジストパターンの耐熱性及び耐薬剤性をより向上させることができる。

(G) 成分としては、特に限定されず、従来公知のもの、たとえばこれまでに知られている化学增幅型のネガ型レジスト組成物に用いられている架橋剤の中から任意に選択して用いることができる。

[0260] (G) 成分として具体的には、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物、エポキシ基を有する化合物が挙げられる。

これらのうち、メラミンを用いたものをメラミン系架橋剤、尿素を用いたものを尿素系架橋剤、エチレン尿素、プロピレン尿素等のアルキレン尿素を用いたものをアルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリルを用いたものをグリコールウリル系架橋剤、エポキシ基を有する化合物を用いたものをエポキ

シ系架橋剤という。

架橋剤としては、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤、およびエポキシ系架橋剤やオキセタン系架橋剤等、開環重合型架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、特にエポキシ系架橋剤が好ましい。

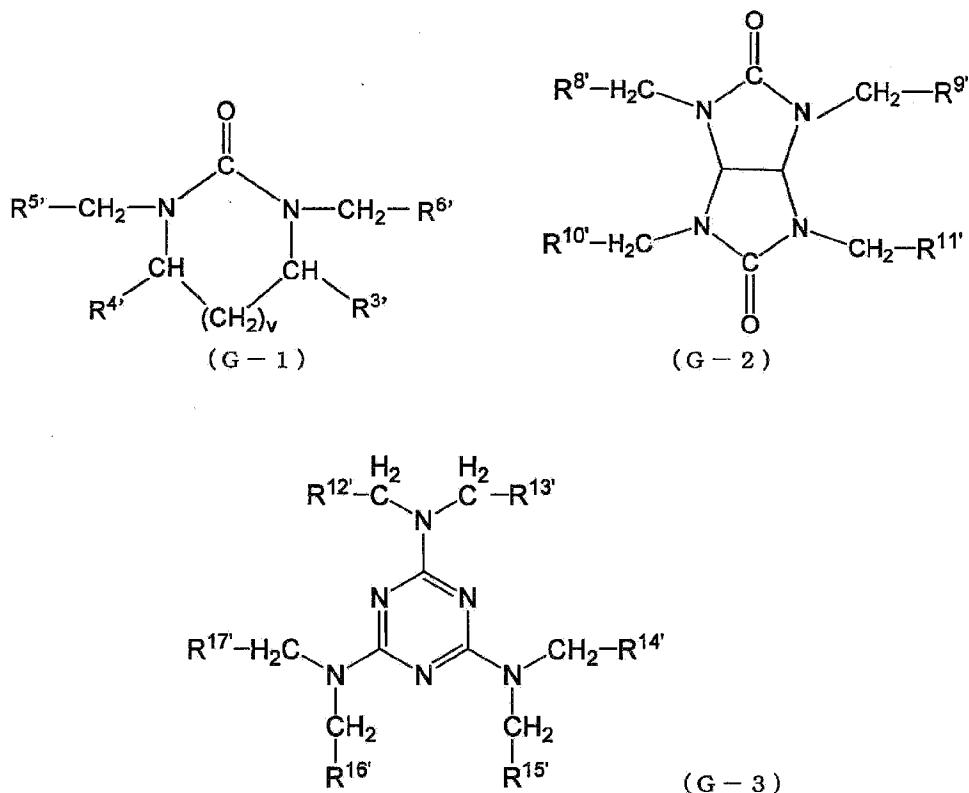
[0261] メラミン系架橋剤としては、メラミンとホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、メラミンとホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化合物等が挙げられる。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシブチルメラミン等が挙げられ、なかでもヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

[0262] 尿素系架橋剤としては、尿素とホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、尿素とホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化合物等が挙げられる。具体的には、ビスマトキシメチル尿素、ビスエトキシメチル尿素、ビスプロポキシメチル尿素、ビスブトキシメチル尿素等が挙げられ、なかでもビスマトキシメチル尿素が好ましい。

尿素系架橋剤としては、下記一般式 (G-1) ~ (G-3) で表される化合物が挙げられる。

[0263]

[化74]



[式中、R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>、R<sup>8'</sup>～R<sup>17'</sup>はそれぞれ独立に水酸基又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R<sup>3'</sup>とR<sup>4'</sup>はそれぞれ独立に水素原子、水酸基又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、vは0又は1～2の整数である。]

[0264] R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>、R<sup>8'</sup>～R<sup>11'</sup>、R<sup>12'</sup>～R<sup>17'</sup>が炭素数1～5のアルコキシ基であるとき、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基であり、直鎖状でもよく分岐状でもよい。R<sup>5'</sup>とR<sup>6'</sup>、R<sup>8'</sup>～R<sup>11'</sup>又はR<sup>12'</sup>～R<sup>17'</sup>は同じであってもよく、互いに異なっていてもよい。同じであることがより好ましい。

R<sup>3'</sup>とR<sup>4'</sup>が炭素数1～5のアルコキシ基であるとき、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基であり、直鎖状でもよく分岐状でもよい。R<sup>3'</sup>とR<sup>4'</sup>は同じであってもよく、互いに異なっていてもよい。同じであることがより好ましい。

vは、0又は1～2の整数であり、好ましくは0又は1である。

[0265] 上記一般式 (G-1) で表されるアルキレン尿素系架橋剤としては、特に、 $\nu$  が 0 である化合物 (エチレン尿素系架橋剤) および／または  $\nu$  が 1 である化合物 (プロピレン尿素系架橋剤) が好ましい。

上記一般式 (G-1) で表されるアルキレン尿素系架橋剤は、アルキレン尿素とホルマリンを縮合反応させることにより、また、この生成物を低級アルコールと反応させることにより得ることができる。

アルキレン尿素系架橋剤の具体例としては、例えば、モノ及び／又はジヒドロキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化エチレン尿素等のエチレン尿素系架橋剤；モノ及び／又はジヒドロキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化プロピレン尿素等のプロピレン尿素系架橋剤；1, 3-ジ (メトキシメチル) 4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ (メトキシメチル) -4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリジノンなどを挙げられる。

[0266] グリコールウリル系架橋剤としては、N 位がヒドロキシアルキル基および炭素数 1 ~ 4 のアルコキシアルキル基の一方又は両方で置換されたグリコールウリル誘導体が挙げられる。かかるグリコールウリル誘導体は、グリコールウリルとホルマリンとを縮合反応させることにより、また、この生成物を低級アルコールと反応させることにより得ることができる。

グリコールウリル系架橋剤の具体例としては、例えばモノ、ジ、トリ及び／又はテトラヒドロキシメチル化グリコールウリル；モノ、ジ、トリ及び／又はテトラメトキシメチル化グリコールウリル；モノ、ジ、トリ及び／又はテトラエトキシメチル化グリコールウリル；モノ、ジ、トリ及び／又はテトラプロポキシメチル化グリコールウリル；モノ、ジ、トリ及び／又はテトラブトキシメチル化グリコールウリルなどが挙げられる。

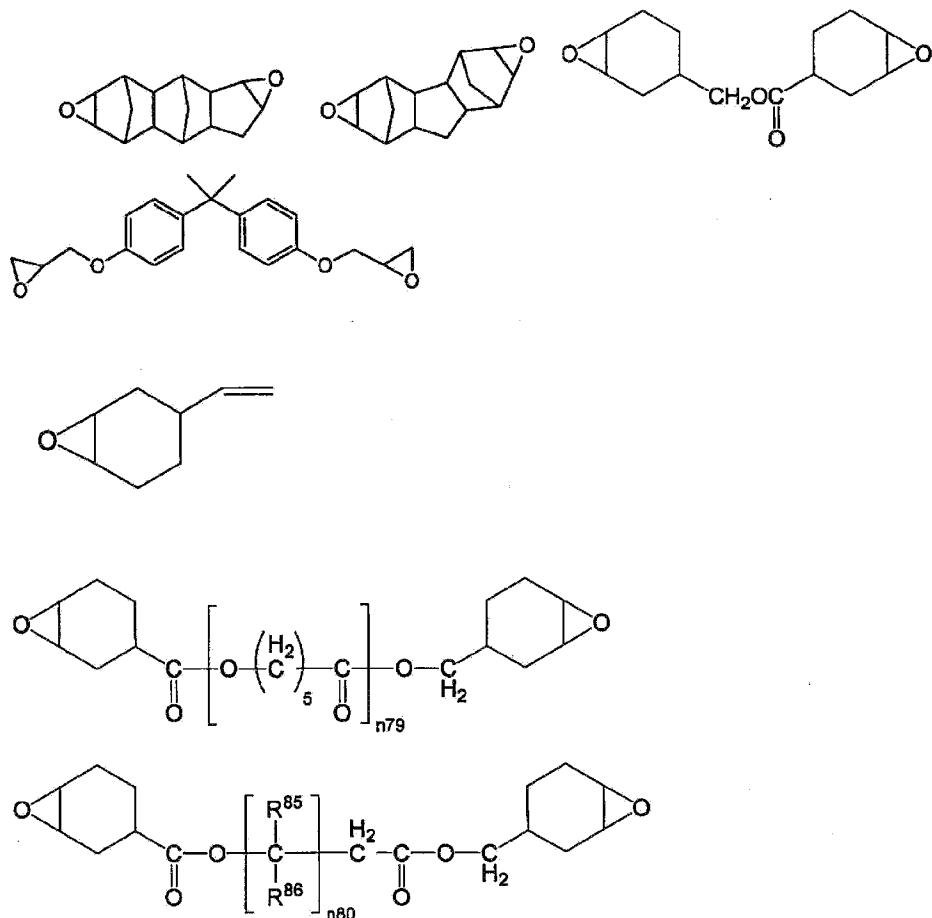
[0267] エポキシ系架橋剤としては、エポキシ基を有するものであれば特に限定されず、任意に選択して用いることができる。その中でも、エポキシ基を2つ以上有するものが好ましい。エポキシ基を2つ以上有することにより、架橋反応性が向上する。

エポキシ基の数は、2つ以上であることが好ましく、より好ましくは2～6つであり、最も好ましくは4つである。

エポキシ系架橋剤として好適なものを以下に示す。

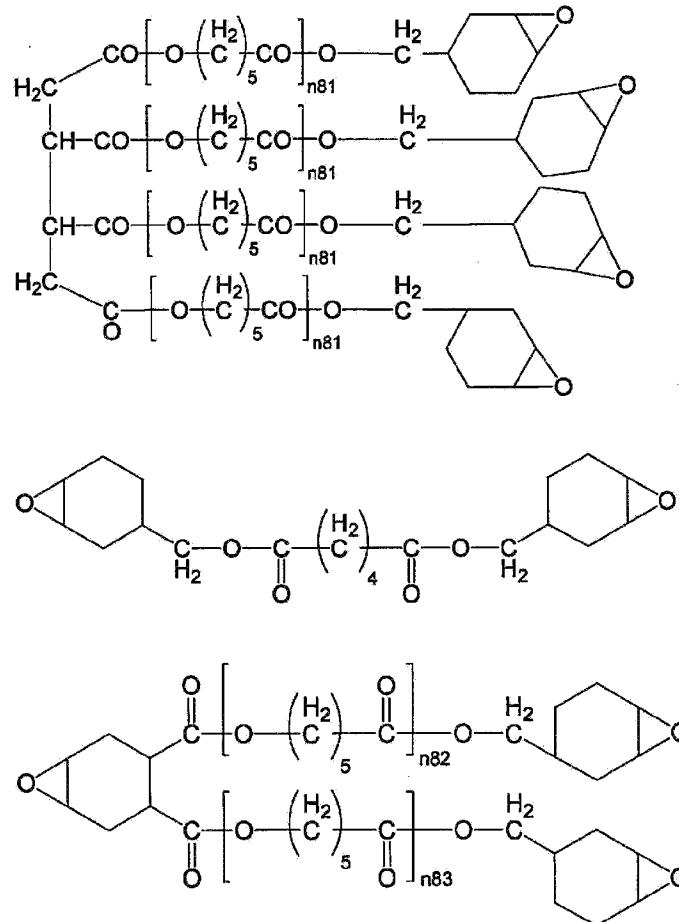
下記式中、n<sub>79</sub>は0又は1であり、n<sub>80</sub>は3又は4であり、R<sup>85</sup>、R<sup>86</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、複数のR<sup>85</sup>、R<sup>86</sup>はそれぞれ同じであっても異なっていてもよく、n<sub>81</sub>はそれぞれ独立に0又は1であり、n<sub>82</sub>、n<sub>83</sub>は0又は1である。

[0268] [化75]



[0269]

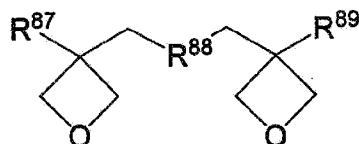
[化76]



[0270] オキセタン系架橋剤としては、オキセタン環構造を有するものであれば特に限定されず、任意に選択して用いることができる。その中でも、オキセタン環を2～4つ有するものが好ましい。

オキセタン系架橋剤として好適なものを以下に示す。

[0271] [化77]



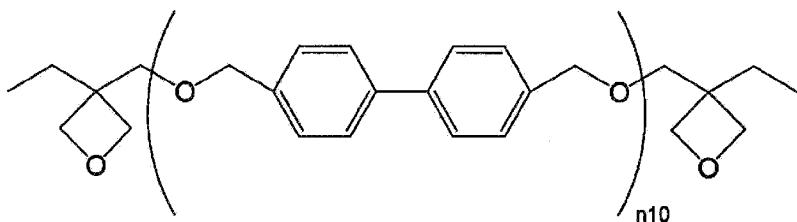
[0272] 上記式中、 $\text{R}^{87}$ 、 $\text{R}^{89}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基、アリル基又は芳香族炭化水素基である。アルキル基、芳香族炭化水素基としては、上記(B)成分中のXで挙げたものと同様であ

る。

上記式中、 $R^{88}$ は2価の連結基であって、上記式（a 1 - 0 - 2）中の2価の連結基と同様のものが挙げられる。

なかでも、オキセタン系架橋剤としては、下記式で表される化合物が特に好ましい。下記式中、 $n_{10}$ は1～3の整数である。

[0273] [化78]



[0274] これらの架橋剤は、1種を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。

レジスト被覆膜形成用材料に架橋剤を配合する場合、該架橋剤の配合量は、(A) 成分100質量部に対し、0.5～30質量部であることが好ましく、1～25質量部がより好ましく5～20質量部がさらに好ましい。架橋剤の含有量が上記範囲の下限値以上であると、架橋剤を配合することによる効果が充分に得られ、上限値以下であると、レジスト組成物の保存安定性等が良好となる。

[0275] 本発明のレジスト組成物には、光増感剤（以下、「(H)成分」ということがある。）を用いることができる。(H)成分としては、露光によるエネルギーを吸収して、そのエネルギーを他の物質に伝達しうるものであれば特に限定されるものではない。

(H)成分として具体的には、ベンゾフェノン、 $p$ ,  $p'$ -テトラメチルジアミノベンゾフェノン等のベンゾベンゾフェノン系光増感剤、カルバゾール系光増感剤、アセトフェン系光増感剤、1, 5-ジヒドロキシナフタレン等のナフタレン系光増感剤、フェノール系光増感剤、9-エトキシアントラセン等のアントラセン系光増感剤、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン、フェノチアジン、アントロン等の公知の光増感剤を用いることが

できる。

なかでも本発明における（H）成分としては、極性基を有する光増感剤又は炭素数6～18の光増感剤であることが好ましく、ベンゾフェノン、ピレン、又は1,5-ジヒドロキシナフタレンであることが特に好ましい。

（H）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

（H）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して、0.5～20質量部であることが好ましく、2～12質量部であることがより好ましく、4～8質量部であることがさらに好ましい。上記範囲とすることにより、感度、ELマージン、MEFのバランスをとることができる。

[0276] 本発明のレジスト組成物には、界面活性剤（以下、「（J）成分」ということがある。

）を用いることができる。（J）成分としては特に限定されるものではなく、通常レジスト組成物に用いられるものを使用することができるが、なかでも、フッ素系界面活性剤（J1）（以下、「（J1）成分」という。）又はシリコン（シロキサン）系界面活性剤（J2）（以下、「（J2）成分」という。）が好ましい。

[0277] [（J1）成分]

（J1）成分としては、例えば、下記一般式（j1-0）で表される基を含むアルキレンオキサイド鎖を有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。

[0278] [化79]



[式中、R<sup>f</sup>は炭素数1～6のフッ素化アルキル基であり、R<sup>4</sup>は炭素数1～5のアルキレン基または単結合である。]

[0279] 前記式（j1-0）中、R<sup>f</sup>は、炭素原子数1～6のフッ素化アルキル基である。炭素原子数が6以下であるため、いわゆるPFOA類やPFOS類には該当しない。

該フッ素化アルキル基としては、炭素数1～3であることが好ましく、炭

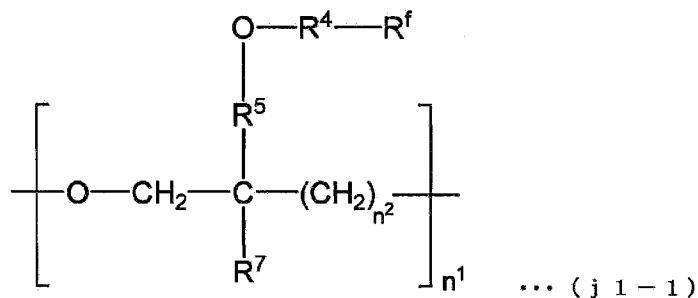
素数1または2であることが特に好ましい。

また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、水素原子をすべてフッ素原子で置換したフッ素化アルキル基（パーフルオロアルキル基）が最も好ましい。

$R^4$ は、炭素原子数1～5のアルキレン基または単結合であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましく、メチレン基が最も好ましい。

このような（J1）成分としては、下記一般式（j1-1）で表される化合物が挙げられる。

[0280] [化80]



[式中、 $R^f$ は炭素数1～6のフッ素化アルキル基であり、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基または単結合であり、 $R^7$ は水素または炭素数1～5のアルキル基であり、 $n^1$ は1～50であり、 $n^2$ は0または1である。]

[0281] 前記式（j1-1）中、 $R^f$ および $R^4$ は、前記式（j1-0）における $R^f$ および $R^4$ とそれぞれ同じである。

$R^5$ は、炭素原子数1～5のアルキレン基または単結合であり、メチレン基、エチレン基が好ましく、メチレン基が最も好ましい。

$R^7$ は、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基であり、水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

$n^1$ は、1～50であり、本発明の効果がより向上することから、1～40が好ましく、3～35がより好ましい。

$n^2$ は、0または1であり、1が好ましい。

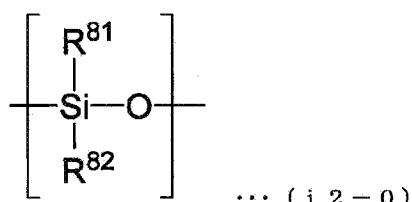
[0282] (J 1) 成分の好適な具体例としては、たとえば、ポリフォックスシリーズのPF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520（いずれも商品名、オムノバ社製）等が挙げられる。これらの中でも、特にPF-656、PF-6320は、支持体上にレジスト組成物を塗布した際の塗布性が良好であって、塗布液量を少なくすることができると共に、レジスト膜の膜厚の均一性を向上させることができるために、好ましい。

[0283] [(J 2) 成分]

(J 2) 成分としては、例えば、下記一般式 (j 2-0) で表される繰り返し単位と、下記一般式 (j 2-1) で表される繰り返し単位とを含有するポリエステル変性ポリジアルキルシロキサン系界面活性剤 (J 2-1)（以下、「(J 2-1) 成分」という。）が挙げられる。当該 (J 2-1) 成分をレジスト組成物に含有させると、塗布時におけるスジ状痕の発生を有効に防止することができる。また膜厚均一性が向上する。

また (J 2-1) 成分を含有させると、透明ガラス基板上にゲート電極になる金属膜が形成されている場合など、高反射性の金属膜上に当該レジスト組成物を塗布したときに、塗布後、基板上に形成されたレジスト被膜を上方から観察すると、モヤモヤとした模様（モヤムラ）が生じる不都合を効果的に抑制することもできる。

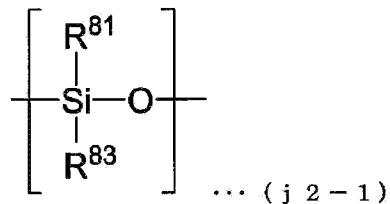
[0284] [化81]



[式中、R<sup>81</sup>は炭素原子数1～3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、R<sup>82</sup>は炭素原子数1～15の直鎖あるいは分岐のアルキル基を表す。]

[0285]

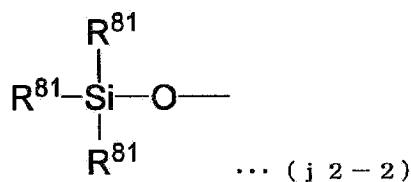
[化82]



[式中、R<sup>81</sup>は炭素原子数1～3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、R<sup>83</sup>はポリエステル変性基を表す。]

[0286] (J<sub>2</sub>-1) 成分は上記一般式で表される繰返し単位を含有するシロキサン系界面活性剤であれば、特に限定されるものではなく、当該繰返し以外の単位を含むものであってもよい。ただし本発明の目的を達成するためには、上記式(j<sub>2</sub>-0)～(j<sub>2</sub>-1)で表される繰返し単位を主成分とすることが好ましく、更にはポリマー末端のケイ素原子が、下記一般式(j<sub>2</sub>-2)で表されるものであることが好ましい。

[0287] [化83]



(式中、R<sup>81</sup>は前記同様である。)

[0288] (J<sub>2</sub>-1) 成分中を構成する繰り返し単位のうち、上記式(j<sub>2</sub>-0)～(j<sub>2</sub>-1)で表される繰返し単位の含有率は、10モル%以上であることが好ましく、100モル%でもよい。

(J<sub>2</sub>-1) 成分の好適な具体例としては、商品名B Y K-310、B Y K-315（いずれもビックケミー社製）などが挙げられる。これらの中でも、特にB Y K-310は、モヤムラ、及びスジムラ（スジ状痕）の発生を効果的に抑制できるのでより好ましい。

[0289] また、(J<sub>2</sub>-1) 成分以外の(J<sub>2</sub>) 成分として具体的には、パーフルオロアルキルエステル基とアルキルシロキサン基とエチレンオキシ基とプロ

ピレンオキシ基が結合した非イオン性フッ素-ケイ素系界面活性剤であるメガファックR-08、R-60（製品名、大日本インキ化学工業（株）製）；パーフルオロアルキル基とアルキルシロキサン基とアルキレンオキシ基が結合した非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤であるX-70-090、X-70-091、X-70-092、X-70-093（いずれも信越化学工業社製）等が挙げられる。

[0290] (J) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物における(J)成分の含有割合は、全固形分に対して、0.001～7質量部であることが好ましく、0.01～3質量部であることがより好ましく、0.01～1質量部であることさらに好ましい。

(J)成分の含有割合が下限値以上であると、支持体上にレジスト組成物を塗布した際の塗布性が向上する。また、(J)成分の含有割合が上限値以下であると、他の成分との相溶性が向上する。

[0291] 本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0292] 本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤（以下、(S)成分ということがある）に溶解させて製造することができる。

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学增幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

たとえば、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン（M E K）、シクロヘキサン、メチル-*n*-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコ

ルなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤、ジメチルスルホキシド（DMSO）などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてよい。

なかでも、PGMEA、PGME、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ELが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：P

GMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とアーブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

(S)成分の使用量は特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が1～20質量%、好ましくは2～15質量%の範囲内となるように用いられる。

[0293] 本発明のレジスト組成物によれば、LWR等のリソグラフィー特性及びパターン形状に優れ、且つ、パターン形成時の膜減りの少ないレジストパターンを形成することができる。

上記効果が得られる理由は明らかではないが、本発明のレジスト組成物は、構成単位(a2)を含有し、該構成単位(a2)がレジスト組成物中で開環重合する架橋剤として機能することで現像液によるパターン部の膜減りが低減されると考えられる。

また、本発明では、架橋能を有する基が構成単位(a2)として基材成分中に含有されることで、基材成分とは別途に低分子化合物の架橋剤成分を添加した場合と比べて、架橋能を有する基のレジスト膜中の拡散を適度に制御することができ、LWR等のリソグラフィー特性やパターン形状が良好となると推察される。

[0294] 《レジストパターン形成方法》

本発明の第二の態様のレジストパターン形成方法は、より具体的には、たとえば以下の様にして行うことができる。

まず支持体上に、前記溶剤現像ネガ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、ベーク(ポストアプライベーク(PAB))処理を、たとえば80～150℃の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施

してレジスト膜を形成する。次に、該レジスト膜に対し、例えばA r F露光装置、電子線描画装置、E U V露光装置等の露光装置を用いて、所定のパターンが形成されたマスク（マスクパターン）を介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等による選択的露光を行った後、ベーク（ポストエクスポージャーベーク（P E B））処理を、たとえば80～150°Cの温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。該レジスト膜を、有機系現像液を用いて現像処理した後、好ましくは有機溶剤を含有する rins 液を用いて rins 処理し、乾燥を行う。

前記現像処理または rins 処理の後に、パターン上に付着している現像液または rins 液を超臨界流体により除去する処理を行ってもよい。

また、場合によっては、現像処理、 rins 処理または超臨界流体による処理の後、残存する有機溶剤を除去するために、ベーク（ポストベーク）処理を行ってもよい。

[0295] 支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機B A R C）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機B A R C）や多層レジスト法における下層有機膜等の有機膜が挙げられる。

ここで、多層レジスト法とは、基板上に、少なくとも一層の有機膜（下層有機膜）と、少なくとも一層のレジスト膜（上層レジスト膜）とを設け、上層レジスト膜に形成したレジストパターンをマスクとして下層有機膜のパターニングを行う方法であり、高アスペクト比のパターンを形成できるとされ

ている。すなわち、多層レジスト法によれば、下層有機膜により所要の厚みを確保できるため、レジスト膜を薄膜化でき、高アスペクト比の微細パターン形成が可能となる。

多層レジスト法には、基本的に、上層レジスト膜と、下層有機膜との二層構造とする方法（2層レジスト法）と、上層レジスト膜と下層有機膜との間に一層以上の中间層（金属薄膜等）を設けた三層以上の多層構造とする方法（3層レジスト法）とに分けられる。

[0296] 露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV用としての有用性が高く、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV用として特に有用である。

[0297] レジスト膜の露光方法は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光（Liquid Immersion on Lithography）であってもよい。

液浸露光は、予めレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で露光（浸漬露光）を行う露光方法である。

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ露光されるレジスト膜の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつ前記レジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

フッ素系不活性液体の具体例としては、C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180℃のものが好ましく、80～160℃のものが

より好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフロオロアルキル化合物が好ましい。パーフロオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）（沸点102°C）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点174°C）を挙げることができる。

液浸媒体としては、コスト、安全性、環境問題、汎用性等の観点から、水が好ましく用いられる。

[0298] 現像に用いる有機系溶剤が含有する有機溶剤としては、基材成分（A）（露光前の基材成分（A））を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤のなかから適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられ、なかでもエステル系溶剤とケトン系溶剤が好ましい。エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。ケトン系溶剤としてはメチルアミルケトン（2-ヘプタノン）が好ましい。

[0299] ケトン系溶剤は、構造中にC—C（=O）—Cを含む有機溶剤である。エステル系溶剤は、構造中にC—C（=O）—O—Cを含む有機溶剤である。アルコール系溶剤は、構造中にアルコール性水酸基を含む有機溶剤であり、「アルコール性水酸基」は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合した水酸基を意味する。アミド系溶剤は構造中にアミド基を含む有機溶剤である。エーテル系溶剤は構造中にC—O—Cを含む有機溶剤である。有機溶剤の中には、構造中に上記各溶剤を特徴づける官能基を複数種含む有機溶剤も存在するが、その場合は、当該有機溶剤が有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該

当するものとする。たとえば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも該当するものとする。また、炭化水素系溶剤は、炭化水素からなり、置換基（水素原子および炭化水素基以外の基または原子）を有さない炭化水素溶剤である。

- [0300] 各溶剤の具体例として、ケトン系溶剤としては、たとえば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサン、2-ヘキサン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）等が挙げられる。
- [0301] エステル系溶剤としては、たとえば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニ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プロピ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ブ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、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、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ブチルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート

ート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシベンチルアセテート、3-メトキシベンチルアセテート、4-メトキシベンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシベンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシベンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシベンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシベンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられる。

エステル系溶剤としては、後述する一般式（1）で表される溶剤、又は後述する一般式（2）で表される溶剤を用いることが好ましく、一般式（1）で表される溶剤を用いることがより好ましく、酢酸アルキルを用いることさらにより好ましく、酢酸ブチルを用いることが最も好ましい。

- [0302] アルコール系溶剤としては、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシリアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール、3-メトキシ-1-ブタノール等の1価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤；エチ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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール、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

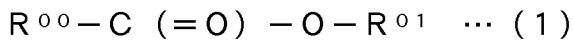
ールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等の、水酸基を含むグリコールエーテル系溶剤等が挙げられる。これらの中でもグリコールエーテル系溶剤が好ましい。

- [0303] アミド系溶剤としては、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。
- [0304] エーテル系溶剤としては、たとえば、上記水酸基を含むグリコールエーテル系溶剤；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の、水酸基を含まないグリコールエーテル系溶剤；ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、パーカルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーカルオロテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。これらのなかでも、水酸基を含むグリコールエーテル系溶剤、水酸基を含まないグリコールエーテル系溶剤等のグリコールエーテル系溶剤が好ましい。
- [0305] 炭化水素系溶剤としては、たとえば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、パーカルオロヘキサン、パーカルオロヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、2-メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、ジプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素系溶剤が好ましい。

これらの有機溶剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてよい。また、上記以外の有機溶剤や水と混合して用いてもよ

い。

[0306] 有機系現像液に用いる有機溶剤としては、下記一般式（1）または（2）で表される溶剤が好ましい。



$R^{02}-C(=O)-O-R^{03}-O-R^{04} \dots (2)$  [式（1）中、 $R^{00}$ および $R^{01}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基またはハロゲン原子であり、 $R^{00}$ および $R^{01}$ は互いに結合して環を形成してもよい。式（2）中、 $R^{02}$ 及び $R^{04}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基またはハロゲン原子であり、 $R^{02}$ および $R^{04}$ は互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{03}$ は、アルキレン基である。]

[0307] 式（1）中、 $R^{00}$ および $R^{01}$ におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましく、その炭素数は1～5が好ましい。該アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基としてはたとえば水酸基、カルボキシ基、シアノ基等が挙げられる。

アルコキシ基、アルコキシカルボニル基におけるアルキル基として前記アルキル基と同様のものが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

$R^{00}$ および $R^{01}$ は、それぞれ、水素原子またはアルキル基が好ましい。

式（1）で表される溶剤の具体例としては、たとえば酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロ

ロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等を挙げることができる。

式(1)で表される溶剤としては、上記の中でも、R<sup>00</sup>およびR<sup>01</sup>が無置換のアルキル基であるものが好ましく、酢酸アルキルがより好ましく、酢酸ブチルが特に好ましい。

[0308] 式(2)中、R<sup>02</sup>およびR<sup>04</sup>は、それぞれ前記R<sup>00</sup>およびR<sup>01</sup>と同様である。

R<sup>03</sup>におけるアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましく、その炭素数は1～5が好ましい。該アルキレン基は置換基を有していてもよい。置換基としてはたとえば水酸基、カルボキシ基、シアノ基等が挙げられる。また、該アルキレン基の炭素数が2以上である場合、該アルキレン基の炭素原子間に酸素原子(－O－)が介在してもよい。

式(2)で表される溶剤の具体例としては、たとえばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニ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プロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブ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、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、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エト

キシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート等が挙げられる。

[0309] 前記式(1)または(2)で表される溶剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、他の溶剤と混合して用いてもよい。

該他の溶剤としては、使用する式(1)または(2)で表される溶剤に分離することなく混合できるものであれば特に限定されず、たとえば上述したエステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤等のなかから適宜選択できる。

有機系現像液に用いる有機溶剤としては、現像に用いる溶剤のコスト削減の観点から、ハロゲン原子を含まない有機溶剤を用いることが好ましい。有機系現像液の総重量に占めるハロゲン原子を含まない有機溶剤の含有量は、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%であってもよい。

有機系現像液に用いる有機溶剤の沸点は、50°C以上250°C未満が望ましい。

有機系現像液に用いる有機溶剤の発火点は、200°C以上が望ましい。

[0310] 有機系現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としてはたとえば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されないが、たと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。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F18

9、R08（D I C（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0311] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から誘導されたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

[0312] フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

[0313] 例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（D I C（株）製）を挙

げることができる。さらに、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げができる。

[0314] 界面活性剤としては、非イオン性の界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤がより好ましい。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、有機系現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、0.005～2質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

[0315] 有機系現像液を用いた現像処理は、公知の現像方法によって実施でき、該方法としてはたとえば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体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方法（パドル法）、支持体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支持体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。

[0316] 上記現像処理の後、乾燥を行う前に、有機溶剤を含有する rins 液を用いて rins 処理することができる。 rins を行うことにより、良好なパターン形成ができる。

rins 液に用いる有機溶剤としては、たとえば前記有機系現像液に用いる有機溶剤として挙げた有機溶剤のうち、レジストパターンを溶解しにくいも

のを適宜選択して使用できる。通常、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤およびエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を使用する。これらのなかでも、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも1種類が好ましく、アルコール系溶剤およびエステル系溶剤から選択される少なくとも1種類がより好ましく、アルコール系溶剤が特に好ましい。

リンス液に用いるアルコール系溶剤は、炭素数6～8の1価アルコールが好ましく、該1価アルコールは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、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。これらのなかでも、1-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノールが好ましく、1-ヘキサノールまたは2-ヘキサノールがより好ましい。

これらの有機溶剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記以外の有機溶剤や水と混合して用いてもよい。ただし現像特性を考慮すると、リンス液中の水の配合量は、リンス液の全量に対し、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下さらに好ましく、3質量%以下が特に好ましい。

有機系現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としてはたとえば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、前記と同様のものが挙げられ、非イオン性の界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤がより好ましい。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、リンス液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、0.005～2質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

リンス液を用いたリンス処理（洗浄処理）は、公知のリンス方法により実

施でき、該方法としてはたとえば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体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。

[0317] 《ブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法》

本発明の第三の態様のブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法について、図1を用いて説明する。

図1に示されるように、本発明のブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法は、基板11上に下地剤を塗布し、該下地剤からなる層12を形成する工程、前記溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いて、前記下地剤からなる層12表面にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を前記有機溶剤を含有する現像液を用いて現像してレジストパターン14を形成する工程、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層13を前記レジストパターンが形成された前記下地剤からなる層12表面に形成した後、前記ブロックコポリマーを含む層13を相分離する工程、前記ブロックコポリマーを含む層13のうち、前記ブロックコポリマーを構成する複数種類のポリマーのうちの少なくとも一種類のポリマーからなる相13aを選択的に除去する工程、を含むことを特徴とする。

[0318] 基板11表面上の構造体の位置及び配向性は、ブロックコポリマーを含む層13の相分離構造のうち、選択的に除去される相の位置及び配向性により規定される。つまり、基板11表面に形成させる相分離構造の位置及び配向性を適宜調整することにより、所望の位置及び配向性のナノ構造体を基板表面に形成させることができる。特に、従来のレジストパターンよりも微細なパターンを形成することが可能な相分離構造を鋳型として用いることにより、非常に微細な形状のナノ構造体を備える基板を形成することができる。

以下、各工程とそこで用いられる材料について、より詳細に説明する。

[0319] <ブロックコポリマー>

ブロックコポリマーは、複数種類のポリマーが結合した高分子である。ブ

ロックコポリマーを構成するポリマーの種類は、2種類であってもよく、3種類以上であってもよい。

本発明においては、ロックコポリマーを構成する複数種類のポリマーは、相分離が起こる組み合わせであれば特に限定されるものではないが、互いに非相溶であるポリマー同士の組み合わせであることが好ましい。また、ロックコポリマーを構成する複数種類のポリマー中の少なくとも1種類のポリマーからなる相が、他の種類のポリマーからなる相よりも、容易に選択的に除去可能な組み合わせであることが好ましい。

[0320] ブロックコポリマーとしては、例えば、スチレン又はその誘導体から誘導される構成単位を含むポリマーと、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含むポリマーとを結合させたブロックコポリマー；スチレン又はその誘導体から誘導される構成単位を含むポリマーと、シロキサン又はその誘導体から誘導される構成単位を含むポリマーとを結合させたブロックコポリマー；及びアルキレンオキシドから誘導される構成単位を含むポリマーと(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含むポリマーとを結合させたブロックコポリマー等が挙げられる。

[0321] (メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸の炭素原子に、アルキル基やヒドロキシアルキル基等の置換基が結合しているものが挙げられる。置換基として用いられるアルキル基としては、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシリル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸アントラセン、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシリルメタン、(メタ)アクリル酸プロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0322] スチレン誘導体としては、例えば、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-n-オクチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-ニトロスチレン、3-ニトロスチレン、4-クロロスチレン、4-フルオロスチレン、4-アセトキシビニルスチレン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニルベンジルクロリド、1-ビニルナフタレン、4-ビニルビフェニル、1-ビニル-2-ピロリドン、9-ビニルアントラセン、ビニルピリジン等が挙げられる。

[0323] シロキサンの誘導体としては、例えば、ジメチルシロキサン、ジエチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、メチルフェニルシロキサン等が挙げられる。

アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソプロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。

[0324] 本発明においては、スチレン又はその誘導体から誘導される構成単位を含むポリマーと（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含むポリマーとを結合させたブロックコポリマーを用いることが好ましい。具体的には、スチレン-ポリメチルメタクリレート（P S-P MMA）ブロックコポリマー、スチレン-ポリエチルメタクリレートブロックコポリマー、スチレン-（ポリ-t-ブチルメタクリレート）ブロックコポリマー、スチレン-ポリメタクリル酸ブロックコポリマー、スチレン-ポリメチルアクリレートブロックコポリマー、スチレン-（ポリ-t-ブチルアクリレート）ブロックコポリマー、スチレン-ポリアクリル酸ブロックコポリマー等が挙げられる。本発明においては、特に、P S-P MMAブロックコポリマーを用いることが好ましい。

[0325] ブロックコポリマーを構成する各ポリマーの質量平均分子量（M<sub>w</sub>）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準）は、相分離を起こすことが可能な大きさであれば特に限定されるものではないが

、5000～500000が好ましく、10000～400000がより好ましく、20000～300000がさらに好ましい。

またブロックコポリマーの分散度 ( $M_w/M_n$ ) は1.0～3.0が好ましく、1.0～1.5がより好ましく、1.0～1.2がさらに好ましい。なお、 $M_n$  は数平均分子量を示す。

[0326] なお、以下において、ブロックコポリマーを構成するポリマーのうち、後の工程で選択的に除去されないポリマーを $P_A$ ポリマー、選択的に除去されるポリマーを $P_B$ ポリマーという。例えば、PS-PMMAブロックコポリマーを含む層を相分離した後、当該層に対して酸素プラズマ処理や水素プラズマ処理等を行うことにより、PMMAからなる相が選択的に除去される。この場合、PSが $P_A$ ポリマーであり、PMMAが $P_B$ ポリマーである。

[0327] 本発明において、選択的に除去される相（すなわち、 $P_B$ ポリマーからなる相13a）の形状や大きさは、ブロックコポリマーを構成する各ポリマーの成分比や、ブロックコポリマーの分子量により規定される。例えば、ブロックコポリマー中に占める $P_B$ ポリマーの体積当たりの成分比を比較的小さくすることにより、 $P_A$ ポリマーからなる相13b中に $P_B$ ポリマーからなる相13aがシリンダー状に存在するシリンダー構造を形成させることができる。一方で、ブロックコポリマー中に占める $P_B$ ポリマーと $P_A$ ポリマーの体積当たりの成分比を同程度にすることにより、 $P_A$ ポリマーからなる相13bと $P_B$ ポリマーからなる相13aとが交互に積層されたラメラ構造を形成させることができる。また、ブロックコポリマーの分子量を大きくすることにより、各相の大きさを大きくすることができる。

[0328] <下地剤からなる層の形成>

本発明において用いられる基板11としては、下地剤およびブロックコポリマーを塗布する際に溶解あるいは混和するものでなければ特に限定されず、例えば、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板、ガラス基板などの金属酸化物からなる基板、ポリマーフィルム（ポリエチレン、ポリエチレンテレフタート、ポリイミド、ベンゾシクロブテン

等) 等が挙げられる。また、基板 11 の大きさや形状は、特に限定されるものではなく、平板状であること以外は、適宜選択することができる。

[0329] 基板 11 は、下地剤からなる層 12 を形成する前に、予め表面が洗浄されてもよいし、反射防止膜を備えていても良い。基板 11 表面を洗浄することにより、下地剤からなる層 12 の形成が良好に行える場合がある。

洗浄処理としては、従来公知の方法を利用でき、例えば酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、酸アルカリ処理、化学修飾処理等が挙げられる。例えば、基板 11 を硫酸／過酸化水素水溶液等の酸溶液に浸漬させた後、水洗し、乾燥させることにより、行うことができる。

[0330] 基板 11 表面に、下地剤からなる層 12 を形成することにより、後の工程に有利なように基板表面を改質することができる。なかでも、下地剤からなる層 12 としては、該下地剤からなる層 12 を基板 11 表面に形成することによって、基板 11 表面を上述したブロックコポリマーを構成するいずれのポリマーとも親和性を有するように改変しうるものであることが好ましい。基板 11 表面に、ブロックコポリマーを構成するいずれのポリマーとも親和性を有する下地剤を含む薄膜(中性化膜)を形成することにより、相分離によって特定のポリマーからなる相のみが基板 11 表面に接することを抑制することができ、相分離によって基板 11 表面に対して自在に配向されたシリカ構造、ドット構造、ジャイロイド構造等を形成させることができる。

[0331] このような下地剤としては、樹脂組成物からなるものを用いることができる。下地剤として用いられる樹脂組成物は、ブロックコポリマーを構成するポリマーの種類に応じて、薄膜形成に用いられる従来公知の樹脂組成物の中から適宜選択することができる。該樹脂組成物は、熱重合性樹脂組成物であってもよく、ポジ型レジスト組成物やネガ型レジスト組成物等の感光性樹脂組成物であってもよい。

その他、中性化膜は非重合性膜であってもよい。例えば、フェネチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシロキサン系有機单分子膜も、中性化膜として好適に用いることができる

。

これらの下地剤からなる中性化膜は、常法により形成することができる。

[0332] なかでも、このような下地剤としては、例えば、ブロックコポリマーを構成する各ポリマーの構成単位をいずれも含む樹脂組成物や、ブロックコポリマーを構成する各ポリマーと親和性の高い構成単位をいずれも含む樹脂組成物等からなるものが好ましい。

例えば、PS-PMMAブロックコポリマーを用いる場合には、下地剤として、PSとPMMAの両方を構成単位として含む樹脂組成物や、芳香環等のPSと親和性が高い部位と、極性の高い官能基等のPMMAと親和性の高い部位との両方を含む化合物又は組成物を用いることが好ましい。

PSとPMMAの両方を構成単位として含む樹脂組成物としては、例えば、PSとPMMAのランダムコポリマー、PSとPMMAの交互ポリマー（各モノマーが交互に共重合しているもの）等が挙げられる。

[0333] また、PSと親和性が高い部位とPMMAと親和性の高い部位との両方を含む組成物としては、例えば、モノマーとして、少なくとも、芳香環を有するモノマーと極性の高い官能基を有するモノマーとを重合させて得られる樹脂組成物が挙げられる。芳香環を有するモノマーとしては、フェニル基、ビフェニル（biphenyl）基、フルオレン基（fluorenyl）基、ナフチル基、アントリル（anthryl）基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、及びこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等を有するモノマーが挙げられる。また、極性の高い官能基を有するモノマーとしては、トリメトキシシリル基、トリクロロシリル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等を有するモノマーが挙げられる。

その他、PSと親和性が高い部位とPMMAと親和性の高い部位の両方を含む化合物としては、フェネチルトリクロロシラン等のアリール基と極性の

高い官能基との両方を含む化合物等が挙げられる。

[0334] <レジストパターンの形成（グラフォエピタキシー）>

本発明においては、図1に示されるように、基板11上に下地剤を塗布し、該下地剤からなる層12を形成する工程（中性化処理）を行った後に、下地剤からなる層12（中性化膜）の表面にレジストパターン14を形成する。これにより、ブロックコポリマーを含む層13を形成後、レジストパターン14の形状・表面特性に応じた相分離構造の配列構造制御が可能となる。このようなレジストパターン14は、ガイドパターンとして機能する。

更に、本発明のブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法に用いる前記第一の態様のレジスト組成物は、溶剤現像ネガ型レジスト組成物であるため、パターン部14が該レジストパターン形成時の露光部となる。そして、該パターン部14は、後述するようにレジストパターン14形成時に露光されることにより極性基を生じている。該極性基が、ブロックコポリマーを構成するPMMA(13a)と親和性を備えることにより、基板11の表面に対して垂直方向に配向されたラメラ構造からなる相分離構造を形成しやすくなる。

[0335] レジストパターン14の形成は、下地剤からなる層12の表面に、前記第一の態様の溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を前記有機溶剤を含有する現像液を用いて現像してレジストパターンを形成する工程によって行うことができる。

上記レジストパターン14の形成は、上述した第二の態様のレジストパターン形成方法と同様である。

[0336] <ブロックコポリマーを含む層の相分離構造の形成>

まず、基板表面にブロックコポリマーを含む層13を形成する。具体的には、適用な有機溶剤に溶解させたブロックコポリマーを、スピナー等を用いて下地剤からなる層12が形成された基板11表面に塗布する。

ブロックコポリマーを溶解させる有機溶剤としては、用いるブロックコポ

リマーを溶解し、均一な溶液とすることができまするものであればよく、ブロックコポリマーを構成する各ポリマーのいずれとも相溶性の高いものを用いることができる。有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

- [0337] ブロックコポリマーを溶解させる有機溶剤としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；  
アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチル-*n*-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；  
エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；  
エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、又はジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類又は前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテル又はモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；  
ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；  
アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

例えば、ブロックコポリマーとしてPS-PMMMAブロックコポリマーを用いる場合には、トルエン等の芳香族系有機溶剤に溶解させることが好ましい。

[0338] また、基板表面に形成されるブロックコポリマーを含む層13の厚みは、ブロックコポリマーの分子量（ポリマー周期）に依存し、一般にポリマー周期の0.5～4.0倍の範囲で塗布する。

本発明においてブロックコポリマーを含む層13の厚さは、相分離が起こるために十分な厚みであればよく、該厚さの下限値としては、特に限定されないが、ナノ構造体の強度、ナノ構造体が形成された基板の均一性等を考慮すると、3nm以上であることが好ましく、5nm以上であることがさらに好ましい。

[0339] 上記のようにしてブロックコポリマーを含む層13が形成された基板を熱処理し、後工程におけるブロックコポリマーの選択除去によって基板表面の少なくとも一部が露出するような相分離構造を形成させる。熱処理の温度は、用いるブロックコポリマーのガラス転移温度以上であり、かつ熱分解温度未満で行うことが好ましい。また、熱処理は、窒素等の反応性の低いガス中で行われることが好ましい。

[0340] <相分離構造中のP<sub>B</sub>ポリマーからなる相の選択除去>

次いで、相分離構造を形成させた後の基板上のブロックコポリマーを含む層13のうち、露出しているP<sub>B</sub>ポリマーからなる相（図1の13a）を選択的に除去する。これにより、P<sub>A</sub>ポリマーからなる相（図1の13b）のみが、基板の露出面に残る。これにより、P<sub>B</sub>ポリマーからなる相のうち、基板表面からブロックコポリマーを含む層の表面まで連続して形成されていた相が除去され、基板表面が露出する。

[0341] このような選択的除去処理は、P<sub>A</sub>ポリマーに対して影響を及ぼさず、P<sub>B</sub>ポリマーを分解除去し得る処理であれば特に限定されるものではなく、樹脂膜の除去に用いられる手法の中から、P<sub>A</sub>ポリマーとP<sub>B</sub>ポリマーの種類に応じて、適宜選択して行うことができる。また、基板表面に予め中性化膜が形

成されている場合には、当該中性化膜も  $P_B$  ポリマーからなる相と同様に除去されることが好ましい。また、基板表面に予めガイドパターンが形成されている場合には、当該ガイドパターンは、 $P_A$  ポリマーと同様に除去されないことが好ましい。このような除去処理としては、例えば、酸素プラズマ処理、オゾン処理、UV 照射処理、熱分解処理、及び化学分解処理等が挙げられる。

[0342] 本発明の第三の態様のブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法によれば、ブロックコポリマーの相分離を利用して、基板表面に、位置及び配向性がより自在にデザインされたナノ構造体を備える基板を製造することができる。該効果が得られる理由は明らかではないが、以下のような理由が考えられる。

本発明の第三の態様のブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法においては、ガイドパターンを形成する溶剤現像ネガ型レジスト組成物が、構成単位 (a 2) を含有する。そして、構成単位 (a 2) は開環重合する環式基を有するため、得られるガイドパターンの耐溶剤性及び耐熱性が向上する。このようなガイドパターンを用いることで、該ガイドパターン上にブロックコポリマーを含む層を形成する際の、該ブロックコポリマーを溶解した有機溶剤によるガイドパターンの溶解や、ブロックコポリマーを相分離させるための高温のアニール処理時における、ガイドパターンの熱フローを抑制することができ、上記効果が得られると推察される。

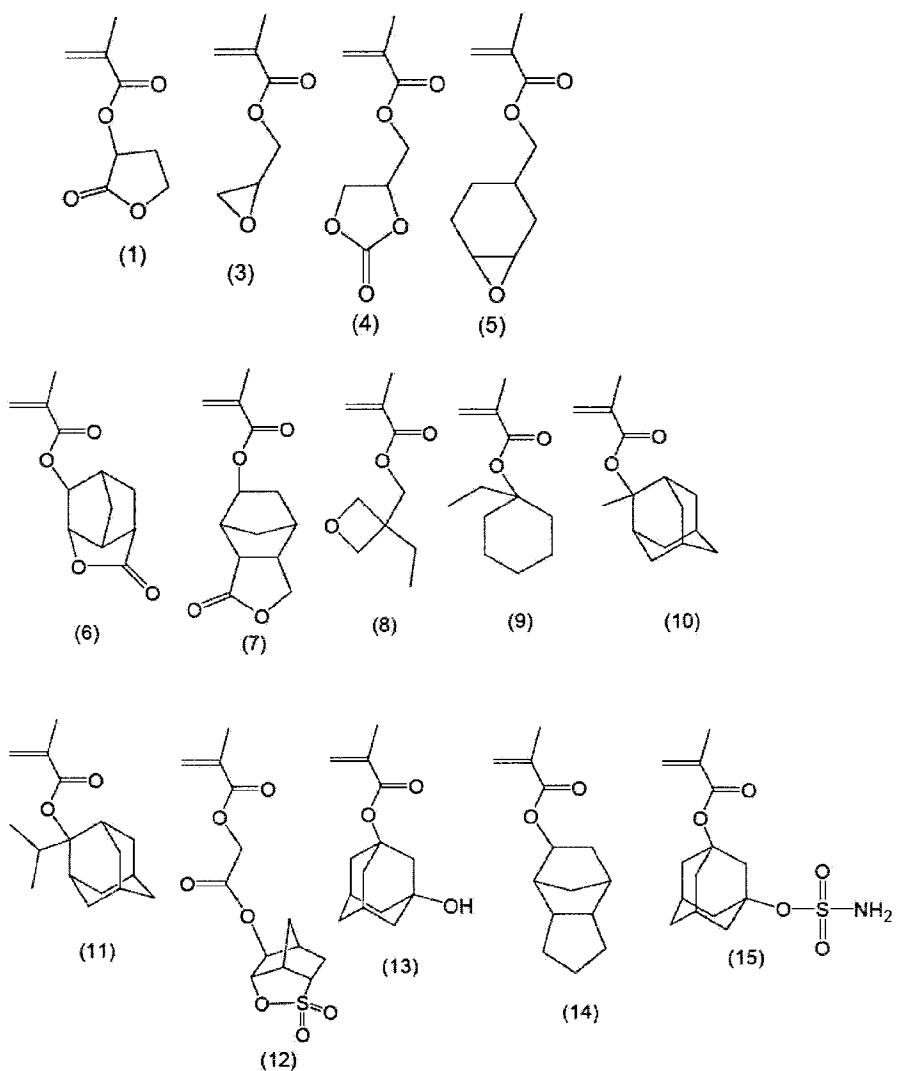
## 実施例

[0343] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0344] [高分子化合物 1 ~ 6 の製造]

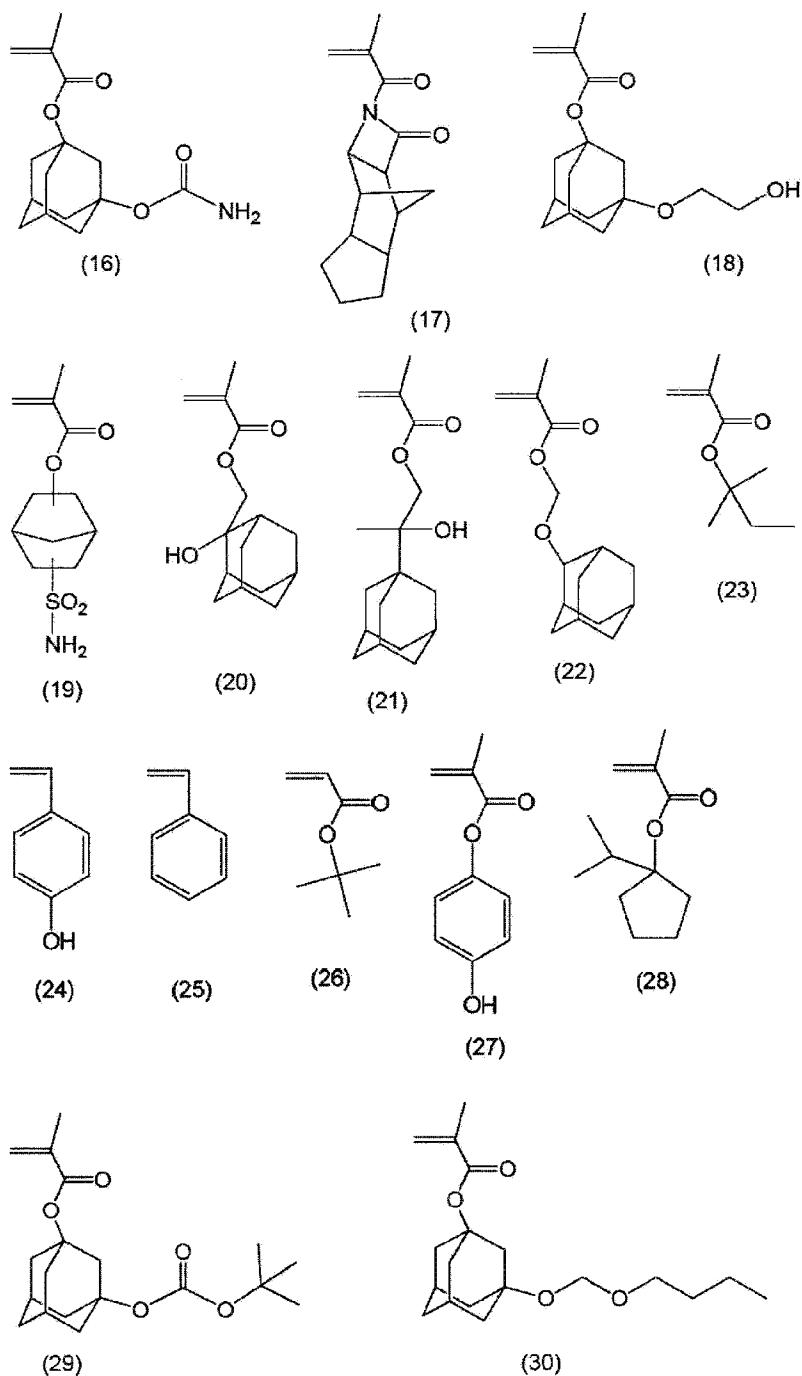
高分子化合物 1 ~ 6 は、各高分子化合物を構成する構成単位を誘導する下記モノマー (1) ~ (30) を表 1 ~ 6 に示すモル比で用い、常法により合成した。得られた高分子化合物の分子量 ( $M_w (k)$ ) 及び分子量分散量 ( $M_w / M_n$ ) を表 1 ~ 6 に併記する。

[0345] [化84]



[0346]

[化85]



[0347]

[表1]

		高分子化合物											
		1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
モノマー	(1)	20		20			20						
	(3)		30	20		20			80				
	(4)				20								
	(5)	20			30			50			50		
	(6)												
	(7)					30							
	(8)						20						
	(9)	50		40	50						50		
	(10)		50			40	40	50		100			
	(11)												
	(12)		10				10		10		30	30	
	(13)	10		20			10		10		20	10	100
	(14)		10			10						10	
Mw(k)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Mw/Mn		1.75	1.80	1.78	1.80	1.80	1.75	1.80	1.78	1.82	1.75	1.78	1.80

[0348] [表2]

		高分子化合物								
		14	15	16	17	18	19	20	21	22
モノマー	(1)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(3)									
	(4)									
	(5)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(6)									
	(7)									
	(8)									
	(9)					20			20	
	(10)	40	40	40	40	20	20	40	20	40
	(11)						20			
	(12)									10
	(13)									
	(14)								10	
	(15)	20								
	(16)		20							
	(17)			20						
	(18)				20					
	(19)					20			10	10
	(20)						20			
	(21)							20		
Mw(k)		10	10	10	10	10	10	10	10	10
Mw/Mn		1.78	1.80	1.78	1.80	1.80	1.82	1.80	1.80	1.82

[0349]

[表3]

		高分子化合物											
		23	24	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
モノマー	(1)	20		20			20		20	20	20		
	(3)		30	20								15	15
	(4)				20								
	(5)	20			20	10		50					
	(6)												
	(7)				10								
	(8)						20		20	20	20	25	25
	(9)	40		40	50								
	(10)		50			50	40	50	40	40	40	40	40
	(11)												
	(12)		10				10						
	(13)				20				10	10	10		
	(14)				20				10	10	10		
	(15)			20			10						
	(16)												
	(17)												
	(18)												
	(19)												
	(20)	20									20		
	(21)		10										20
	(22)												
	(23)												
Mw(k)		10	10	10	10	10	10	10	6.2	14.5	20	6.2	6.2
Mw/Mn		1.78	1.80	1.67	1.78	1.78	1.83	1.72	1.68	1.75	1.80	1.77	1.75

[0350]

[表4]

		高分子化合物												
		36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	
モノマー	(1)	20					20	20	20	20				
	(3)			20	15									
	(4)													
	(5)		20	20			20	20	20	20				
	(6)													
	(7)													
	(8)	20	20			10	20							
	(9)	30		20	40	40		40			50			
	(10)						40					50	50	
	(11)													
	(12)				30						10		10	
	(13)										20			
	(14)	10	15		15			20	20	20	20	25	20	
	(15)	20										25		
	(16)		20											
	(17)			20										
	(18)				20									
	(19)					20								
	(20)													
	(21)				10								20	
	(22)								40					
	(23)		25	20						40				
Mw(k)		15	15	10	10	10	4	4	8.5	8.5	10	10	10	
Mw/Mn		1.77	1.82	1.82	1.80	1.85	1.76	1.80	1.77	1.82	1.84	1.82	1.80	

[0351]

[表5]

		高分子化合物							
		48	49	50	51	52	53	54	55
モノマー	(1)	30	20			30			
	(3)	30	20						
	(4)								
	(5)			30					
	(6)								
	(7)								
	(8)				20				
	(9)	30	40		40	40			
	(10)			50					
	(11)								
	(12)								
	(13)								
	(14)								
	(15)	10							
	(16)								
	(17)								
	(18)								
	(19)								
	(20)								
	(21)								
	(22)								
	(23)								
	(24)		20		20		70	85	85
	(25)				20		15	15	15
	(26)			20			15		
	(27)					30			
Mw(k)		10	6.5	10	20	15	5	2.5	6.5
Mw/Mn		1.74	1.76	1.84	1.75	1.75	1.84	1.80	1.76

[0352]

[表6]

		高分子化合物										
		56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
モノマー	(1)	20										
	(3)	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
	(5)										20	
	(8)											20
	(11)	30	30	30		30	30	30	30	30	30	30
	(12)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(13)	20	20	20	20							
	(14)											
	(15)					20						
	(16)						20					
	(19)							20				
	(20)								20			
	(21)									20		
	(28)				30							
	(29)			10	10							
	(30)	10	10			10	10	10	10	10	10	10
Mw(k)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Mw/Mn		1.75	1.78	1.72	1.72	1.75	1.80	1.75	1.74	1.82	1.75	1.72

[0353] [実施例 1～19、比較例 1～7]

表 7～8 に示す各成分を混合して溶解し、溶剤現像ネガ型レジスト組成物を調製した。

[0354]

[表7]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	(S) 成分	溶剤 耐性	限界 解像力 (nm)	耐熱性	垂直 ラメラ
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 2	(A)-1 [100]	(B)-2 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 3	(A)-1 [100]	(B)-4 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	140	A	A
実施例 4	(A)-2 [100]	(B)-3 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 6	(A)-4 [100]	(B)-1 [5]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	150	A	A
実施例 7	(A)-5 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 8	(A)-6 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 9	(A)-7 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 10	(A)-8 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 11	(A)-14 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 12	(A)-15 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 13	(A)-16 [100]	(B)-2 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 14	(A)-17 [100]	(B)-2 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 15	(A)-18 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 16	(A)-19 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 17	(A)-20 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 18	(A)-21 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A
実施例 19	(A)-22 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	130	A	A

[0355]

[表8]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	(S) 成分	溶剤 耐性	限界 解像力 (nm)	耐熱性	垂直 ラメラ
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-6 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	180	A	A
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-7 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	190	A	A
比較例 3	(A)-9 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	-	-	-	-
比較例 4	(A)-10 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	-	-	-	-
比較例 5	(A)-11 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	B	150	B	B
比較例 6	(A)-12 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	A	200	A	B
比較例 7	(A)-13 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	-	-	-	-

[0356] 表7～8中の各略号は以下の意味を有する。また、〔 〕内の数値は配合量（質量部）である。

(A) - 1～(A) - 2 2：上記高分子化合物1～2 2。

(B) - 1：下記化合物(B) - 1。

(B) - 2：下記化合物(B) - 2。

(B) - 3：下記化合物(B) - 3。

(B) - 4：下記化合物(B) - 4。

(B) - 5：下記化合物(B) - 5。

(B) - 6：4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート。

(B) - 7：トリフェニルスルホニウムトリス[(トリフルオロメチル)スルフォニル]メタン。

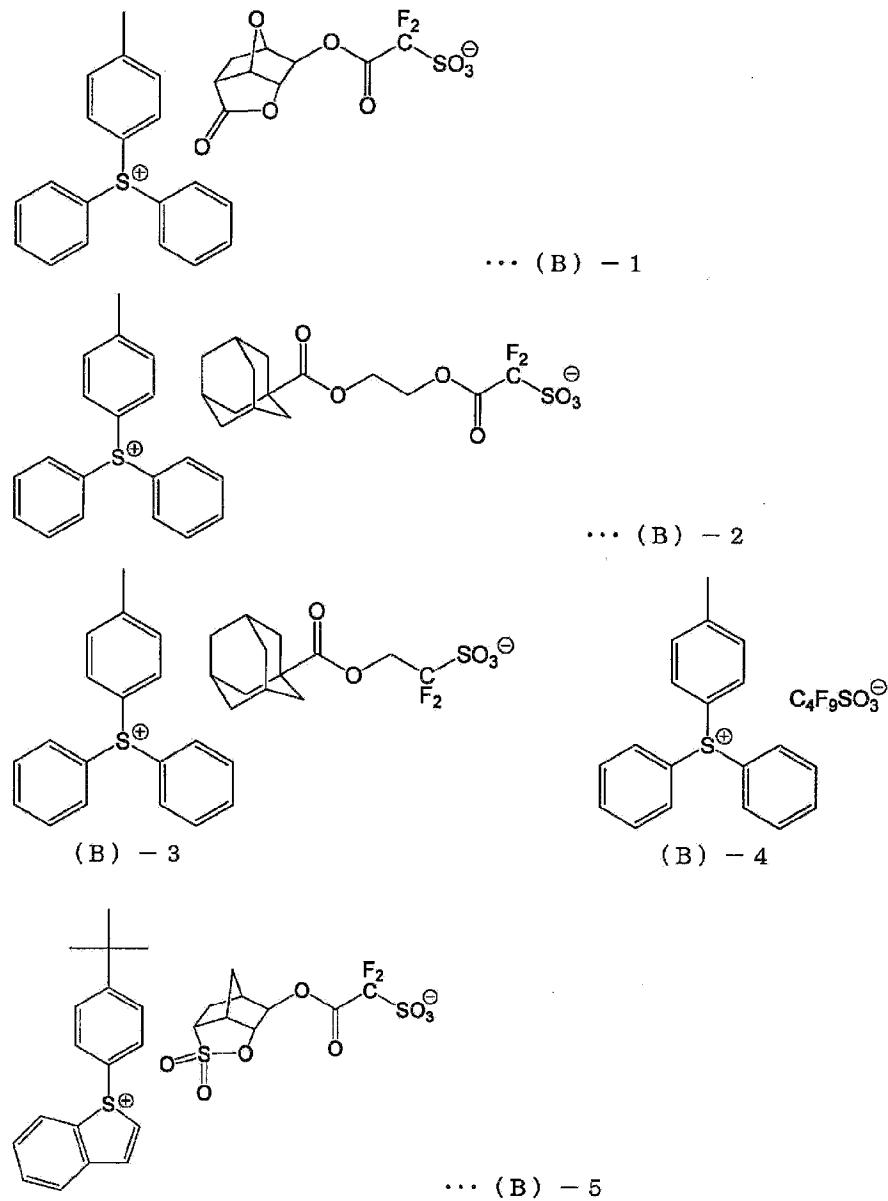
(D) - 1：トリ-n-ペンチルアミン。

(E) - 1：サリチル酸。

(S) - 1：PGMEA/PGME = 6/4（質量比）の混合溶剤。

[0357]

[化86]



[0358] [ガイドパターンの形成]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。次に、当該有機反射防止膜上に、下地剤として、PGMEAを用いて0.5~1.0質量%の濃度に調整した樹脂組成物（スチレン/メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシル

メタン／メタクリル酸プロピルトリメトキシシラン=35／60／5からなる分子量4万の共重合体)を、スピナーを用いて塗布し、250°C、10分間焼成して乾燥させることにより、膜厚20nmの下地剤からなる層を基板上に形成した。

そして、該下地剤からなる層上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で85°C、60秒間の条件でプレーベーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

次に、ArF液浸露光装置NSR-S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60、2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザーを、マスクパターンを介して選択的に照射した。そして、125°C、60秒間のPEB処理を行い、さらに23°Cにて酢酸ブチルで16秒間パドル現像処理を行い、振り切り乾燥を行った。

続いて、ホットプレート上で200°C、5分間のポストベークを行った。

その結果、実施例1～19、比較例1～2、及び比較例5～6では、前記レジスト膜に、ライン幅200nm、ピッチ400nmの1:1ラインアンドスペース(LS)パターンが形成された。200nmの1:1LSパターンが解像した例について、以下の評価を行った。評価を行っていない項目は表7～8中に「-」と記載する。

#### [0359] [溶剤耐性評価]

上記ライン幅200nmの1:1LSパターンに対して、PGMEA溶液を用いて60秒間パドル処理をし、パターンの溶解が認められないものをA、パターンの溶解が認められるものをBとして、溶剤耐性の評価を行った。結果を表7～8に併記する。

#### [0360] [解像性評価]

上記ライン幅200nmの1:1LSパターンが形成される最適露光量EoPにおける限界解像度(nm)を、走査型電子顕微鏡S-9220(日立製作所社製)を用いて求めた。その結果を「限界解像力(nm)」として表

7～8に併記する。

[0361] [耐熱性評価]

上記ライン幅200nmの1：1LSパターンを200℃のホットプレート上に5分間静置し、パターンのフローが認められないものをA、パターンのフローが認められるものをBとして、耐熱性の評価を行った。結果を表7～8に併記する。

[0362] [垂直ラメラ形成能の評価]

上記ライン幅200nmの1：1LSパターンが形成された基板上に、PS-PMMAブロックコポリマー1（Polymer Source社製；PSの分子量：18000、PMMAの分子量：18000、分散度（Polydispersity index：PDI）：1.07）の1.9質量%PGMEA溶液を、スピナー（回転数：1000rpm、60秒間）を用いて塗布し、ホットプレート上で110℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、ブロックコポリマーを含む層を形成した。

次いで、前記ブロックコポリマーを含む層が形成された基板を、窒素気流下、240℃で1時間加熱し、相分離構造を形成させた。

その後、TCA-3822（商品名、東京応化工業社製）を用いて、該基板に対して酸素プラズマ処理（200sccm、40Pa、200W、30秒間）を施し、PMMAからなる相を選択的に除去した。

得られた基板の表面を、走査型電子顕微鏡SU8000（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて観察し、垂直ラメラが観察されたものをA、垂直ラメラが観察されなかったものをBとして、垂直ラメラ形成能の評価を行った。結果を表7～8に併記する。

[0363] 上記の結果から、本発明に係る実施例1～19のレジスト組成物は、比較例1～7のレジスト組成物に比べて、耐溶剤性、解像性、耐熱性に優れることが確認できた。また、実施例1～19のレジスト組成物を用いることで、ブロックコポリマーを含む層を良好に相分離させることができ、該レジスト組成物は、優れたガイドパターン形成用溶剤現像ネガ型レジスト組成物であ

ることが確認できた。

[0364] [実施例 20～53、比較例 8～10]

表9～10に示す各成分を混合して溶解し、溶剤現像ネガ型レジスト組成物を調製した。

[0365] [表9]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分		(E) 成分	(G) 成分	(S) 成分	現像液	リンス 液
実施例 20	(A)-23 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-1	
実施例 21	(A)-23 [100]	(B)-2 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-1	(II)-8
実施例 22	(A)-23 [100]	(B)-2 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-2	
実施例 23	(A)-23 [100]	(B)-4 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-2	(II)-9
実施例 24	(A)-24 [100]	(B)-3 [10]	(D)-1 [1.2]	(D)-2 [3]	(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-3	
実施例 25	(A)-24 [100]	(B)-3 [10]	(D)-1 [1.2]	(D)-3 [3]	(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-3	
実施例 28	(A)-26 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-1	(II)-10
実施例 29	(A)-26 [100]	(B)-2 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(G)-1 [15]	(S)-1 [2500]	(I)-1	
実施例 30	(A)-26 [100]	(B)-2 [10]				(G)-2 [15]	(S)-1 [2500]	(I)-1	
実施例 31	(A)-26 [100]	(B)-2 [10]				(G)-3 [15]	(S)-1 [2500]	(I)-1	
実施例 32	(A)-27 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(D)-4 [3]	(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-1	
実施例 33	(A)-27 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(D)-4 [3]	(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-5	
実施例 34	(A)-27 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]	(D)-4 [3]	(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-5	
実施例 35	(A)-28 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-6	
実施例 36	(A)-29 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-7	(II)-11
実施例 37	(A)-30 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-1	
実施例 38	(A)-31 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]		(S)-1 [2500]	(I)-1	

[0366]

[表10]

	(A) 成分	(B) 成分		(D) 成分	(E) 成分	(S) 成分	現像 液	リンス 液
実施例 39	(A)-32 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 40	(A)-33 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1 (II)-8
実施例 41	(A)-34 [100]	(B)-1 [5]	(B)-2 [5]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 42	(A)-35 [100]	(B)-2 [10]		(D)-1 [1.2]	(D)-4 [3]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1 (II)-9
実施例 43	(A)-35 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1 (III)-10
実施例 44	(A)-36 [100]	(B)-3 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 45	(A)-37 [100]	(B)-3 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 46	(A)-37 [100]	(B)-2 [10]		(D)-1 [1.2]	(D)-3 [3]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 47	(A)-38 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 48	(A)-39 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 49	(A)-40 [100]	(B)-2 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 50	(A)-41 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 51	(A)-42 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 52	(A)-43 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]	(D)-3 [3]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
実施例 53	(A)-44 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]	(D)-3 [3]	(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
比較例 8	(A)-45 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
比較例 9	(A)-46 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1
比較例 10	(A)-47 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(S)-1 [2500]	(I)-1

[0367] 表9～10中の各略号中、(B)－1～5、(D)－1、(E)－1、(S)－1は前記同様であり、それ以外はそれぞれ以下の意味を有する。また、〔 〕内の数値は配合量（質量部）である。

(A)－23～(A)－47：上記高分子化合物23～47。

(D)－2：下記化合物(D)－2。

(D)－3：下記化合物(D)－3。

(D)－4：下記化合物(D)－4。

(G)－1：下記化合物(G)－1。

(G)－2：下記化合物(G)－2（式中、n10=1～3）。

(G) - 3 : 下記化合物 (G) - 3。

(I) - 1 : 酢酸ブチル

(I) - 2 : PGMEA

(I) - 3 : PGME

(I) - 4 : 乳酸エチル

(I) - 5 : 2-ヘプタノン

(I) - 6 : シクロヘキサン

(I) - 7 : メチルイソブチルケトン

(II) - 8 : イソプロピルアルコール

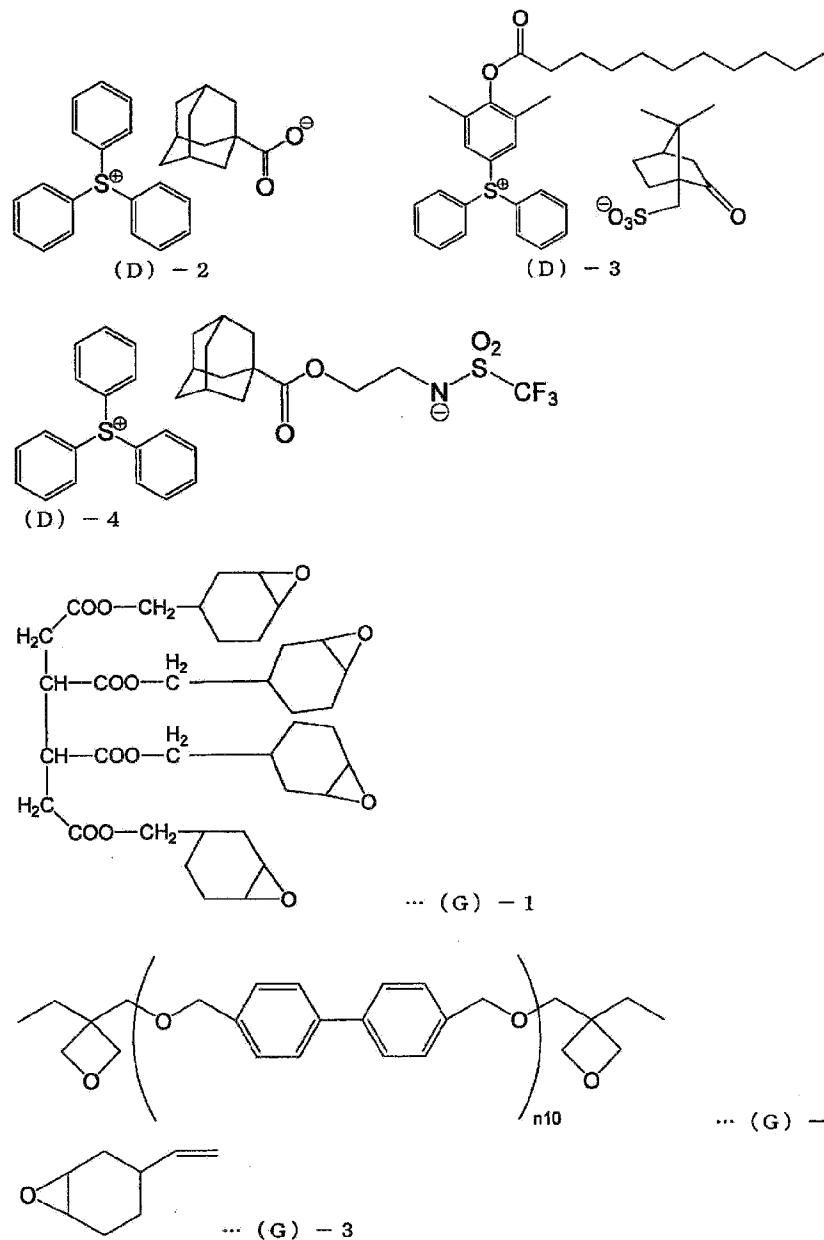
(II) - 9 : 1-ヘキサノール

(II) - 10 : デカン

(II) - 11 : ドデカン

[0368]

[化87]



[0369] [レジストパターンの形成1]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。

そして、該有機系反射防止膜上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で85°C、60秒間の条件でブ

レバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

次に、ArF液浸露光装置NSR-S308F（ニコン社製；NA（開口数）=0.92, Cross pole (in/out=0.76/0.95) with Polano）により、ArFエキシマレーザーを、マスクパターンを介して選択的に照射した。そして、125°C、60秒間のPEB処理を行い、さらに23°Cにて表9～10に示す現像液で13秒間パドル現像処理を行い、実施例21、23、28、36、40、42及び43では表9～10に示すリソルブ液で20秒間リソルブ処理を行った後、振り切り乾燥を行った。

続いて、ホットプレート上で100°C、40秒間のポストベークを行った。

その結果、全ての例のにおいて前記レジスト膜に、スペース幅65nm、ピッチ130nmの1：1スペースアンドライン（SL）パターンが形成された。

#### [0370] [残膜率評価]

上記のようにして形成されたスペース幅65nm、ピッチ130nmの1：1SLパターンのパターン部において、現像後の残膜率（単位：%）、現像後のレジスト膜厚／成膜時（露光前）のレジスト膜厚×100）を求めた。結果を表11に示す。

#### [0371] [パターン倒れの耐性（倒れマージン）の評価]

上記スペース幅65nmの1：1SLパターンが形成される最適露光量Eopで形成されたスペース幅65nm、ピッチ130nmのSLパターンにおいて、各パターンのEopよりも高露光量側へ露光量を変動させていった際のLSパターンの倒れの耐性を走査型電子顕微鏡（商品名：SU-8000、日立ハイテクノロジー社製）を用いて観測し、以下の基準で評価した。結果を表11に示す。

A：パターン倒れがある。

B : ややパターン倒れがある。

C : パターン倒れがある。

[0372] [LWR (ラインワイズラフネス) 評価]

上記スペース幅 65 nm の 1 : 1 SL パターンが形成される最適露光量 E<sub>o</sub> p で形成されたスペース幅 65 nm、ピッチ 130 nm の SL パターンにおいて、測長 SEM (走査型電子顕微鏡、加速電圧 300 V、商品名：S-9380、日立ハイテクノロジーズ社製) により、スペース幅を、スペースの長手方向に 400箇所測定し、その結果から標準偏差 (s) の 3 倍値 (3s) を求め、400箇所の 3s について平均化した値を、LWR を示す尺度として算出した。その結果を表 11 に示す。

この 3s の値が小さいほど、その線幅のラフネスが小さく、より均一幅の LS パターンが得られたことを意味する。

[0373]

[表11]

	残膜率(%)	倒れマージン	LWR
実施例 20	86.7	A	5.72
実施例 21	85.7	A	5.86
実施例 22	85.7	A	6.02
実施例 23	83.5	A	5.96
実施例 24	84.8	A	6.05
実施例 25	84.8	A	5.78
実施例 28	84.6	A	6.20
実施例 29	87.5	A	6.25
実施例 30	87.8	A	6.22
実施例 31	87.8	A	6.31
実施例 32	85.1	A	5.96
実施例 33	85.1	A	5.96
実施例 34	85.1	A	5.96
実施例 35	85.6	A	6.03
実施例 36	84.2	A	5.88
実施例 37	84.5	A	5.75
実施例 38	85.6	A	6.02
実施例 39	84.0	A	5.88
実施例 40	85.8	A	5.92
実施例 41	86.6	A	5.91
実施例 42	84.7	A	6.10
実施例 43	86.1	A	5.78
実施例 44	84.2	A	6.02
実施例 45	85.5	A	5.78
実施例 46	86.1	A	5.89
実施例 47	84.6	A	5.98
実施例 48	86.7	A	5.77
実施例 49	85.1	A	5.86
実施例 50	82.4	A	6.35
実施例 51	83.6	A	6.39
実施例 52	85.4	A	5.71
実施例 53	87.5	A	5.53
比較例 8	76.2	C	7.65
比較例 9	75.0	C	8.08
比較例 10	75.5	C	7.26

[0374] 上記の結果から、本発明に係る実施例20～53のレジスト組成物は、比較例8～10のレジスト組成物に比べて、残膜率、倒れマージン、及びLWR耐熱性に優れることが確認できた。

[0375] [実施例54～71、比較例11～14]

表12に示す各成分を混合して溶解し、溶剤現像ネガ型レジスト組成物を調製した。

[0376] [表12]

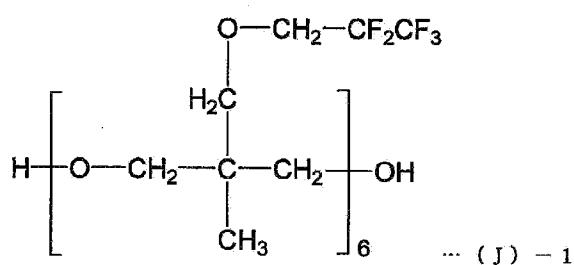
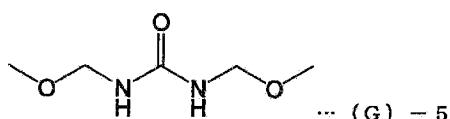
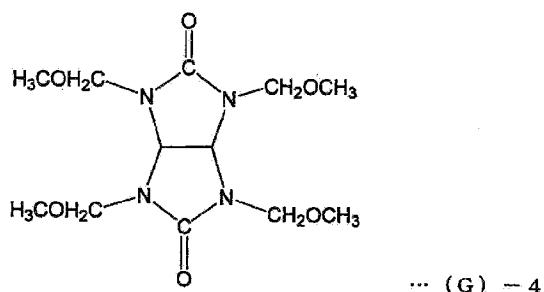
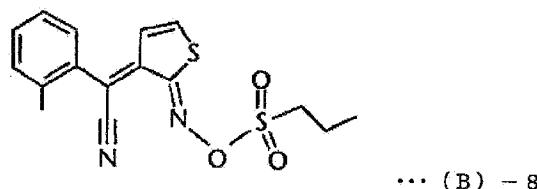
	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	(G) 成分	(H) 成分	(J) 成分	(S) 成分	現像 液	リソス 液
実施例 54	(A)-24 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 55	(A)-24 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-1 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 56	(A)-24 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-2 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 57	(A)-24 [100] [2]	(B)-8 [0.35]	(D)-1 [0.26]	(E)-1 [0.26]		(H)-1 [2]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-2	
実施例 58	(A)-24 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]		(H)-1 [3]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-5	
実施例 59	(A)-26 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 60	(A)-27 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.22]	(E)-2 [0.22]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 61	(A)-27 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-2 [0.1]	(S)-1 [1800]	(I)-1	(II)-8
実施例 62	(A)-36 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 63	(A)-36 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-2 [0.1]	(S)-1 [1800]	(I)-2	
実施例 64	(A)-48 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 65	(A)-49 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-1 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 66	(A)-49 [100] [3]	(B)-1 [0.35]	(D)-1 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-4 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 67	(A)-49 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-5 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 68	(A)-50 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-5	(II)-10
実施例 69	(A)-51 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
実施例 70	(A)-51 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-4 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-4	(II)-11
実施例 71	(A)-52 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
比較例 11	(A)-45 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
比較例 12	(A)-53 [100] [3]	(B)-8 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-1 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-3	
比較例 13	(A)-54 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-4 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	
比較例 14	(A)-55 [100] [3]	(B)-1 [0.33]	(D)-5 [0.26]	(E)-1 [0.26]	(G)-5 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1800]	(I)-1	

[0377] 表12中の各略号中、(A)-24、26、27、36、45；(B)-1；(D)-1；(E)-1；(G)-1、2；(S)-1；(I)-1～7；(II)-8～11は前記同様であり、それ以外はそれぞれ以下の意味

を有する。また、〔 〕内の数値は配合量（質量部）である。

- (A) - 4.8 ~ (A) - 5.6 : 上記高分子化合物 4.8 ~ 5.6。
- (B) - 8 : 下記化合物 (B) - 8。
- (D) - 5 : トリ-*n*-エタノールアミン。
- (E) - 2 : マロン酸。
- (G) - 4 : 下記化合物 (G) - 4。
- (G) - 5 : 下記化合物 (G) - 5。
- (H) - 1 : ベンゾフェノン。
- (J) - 1 : 下記化合物 (J) - 1。
- (J) - 2 : ポリエステル変性ジメチルシロキサン「BYK-310」（商品名、ビックケミー社製）。

[0378] [化88]



## [0379] [レジストパターンの形成2]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「T B L C-100」（商品名、東京応化工業株式会社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で230°C、90秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚455nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、該反射防止膜上に、各例のレジスト組成物を、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で85°C、60秒間の条件でプレベーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

次いで、前記レジスト膜に対し、Krf露光装置NSR-S203B（ニコン社製；NA（開口数）=0.68, σ=0.60）により、Krfエキシマレーザー（248nm）を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、125°C、60秒間のPEB処理を行い、さらに23°Cにて表12に示す現像液で13秒間パドル現像処理を行い、実施例61、68及び70では表12に示すリヌス液で20秒間リヌス処理を行った後、振り切り乾燥を行った。

続いて、ホットプレート上で100°C、60秒間のポストベークを行った。

その結果、全ての例において前記レジスト膜に、スペース幅150nm、ピッチ300nmの1:1SLパターンが形成された。

得られたレジストパターンにおいて、残膜率、倒れマージン、及びLWRの評価を上記同様に行った。結果を表13に示す。なお、比較例12～14のLWRは、パターンのコントラストが低いため測定不能であったため、表13中には「×」と示す。

## [0380]

[表13]

	残膜率(%)	倒れマージン	LWR
実施例 54	86.1	A	6.81
実施例 55	87.4	A	7.12
実施例 56	87.0	A	7.15
実施例 57	84.5	A	6.72
実施例 58	86.1	A	6.88
実施例 59	85.2	A	6.76
実施例 60	85.4	A	6.84
実施例 61	85.4	A	6.91
実施例 62	85.5	A	6.58
実施例 63	84.3	A	6.70
実施例 64	84.7	A	7.21
実施例 65	86.3	A	7.45
実施例 66	86.6	A	7.31
実施例 67	86.7	A	7.41
実施例 68	85.5	A	6.51
実施例 69	86.1	A	6.85
実施例 70	86.4	A	7.24
実施例 71	85.2	A	6.68
比較例 11	72.4	C	8.75
比較例 12	47.0	B	×
比較例 13	15.1	C	×
比較例 14	12.8	C	×

[0381] 上記の結果から、本発明に係る実施例 54～71 のレジスト組成物は、比較例 11～14 のレジスト組成物に比べて、残膜率、倒れマージン、及び LWR 耐熱性に優れることが確認できた。

[0382] [実施例 72～89、比較例 15～18]

表 14～15 に示す各成分を混合して溶解し、溶剤現像ネガ型レジスト組成物を調製した。

[0383]

[表14]

	(A) 成分	(B) 成分		(D) 成分	(E) 成分	(G) 成分		(H) 成分	(J) 成分	(S) 成分	
実施例 72	(A)-24 [100]	(B)-9 [10]						(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 73	(A)-24 [100]	(B)-9 [10]				(G)-1 [15]		(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 74	(A)-24 [100]	(B)-9 [10]				(G)-1 [50]		(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 75	(A)-24 [100]	(B)-9 [10]				(G)-1 [100]		(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 76	(A)-24 [100]	(B)-1 [1.5]							(J)-2 [0.1]	(S)-1 [1300]	
実施例 77	(A)-26 [100]	(B)-10 [10]				(G)-2 [15]		(H)-3 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 78	(A)-27 [100]	(B)-9 [10]						(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 79	(A)-27 [100]	(B)-10 [1]	(B)-11 [10]						(H)-3 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]
実施例 80	(A)-36 [100]	(B)-8 [1]	(B)-11 [10]						(H)-3 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]
実施例 81	(A)-36 [100]	(B)-8 [1]	(B)-11 [10]			(G)-1 [10]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 82	(A)-48 [100]	(B)-9 [10]						(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 83	(A)-49 [100]	(B)-9 [10]				(G)-1 [25]		(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 84	(A)-49 [100]	(B)-8 [1.5]	(B)-9 [5]	(D)-5 [0.33]	(E)-1 [0.26]	(G)-1 [10]	(G)-4 [15]	(H)-2 [5]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 85	(A)-49 [100]	(B)-8 [1.5]		(D)-1 [0.33]	(E)-1 [0.26]	(G)-5 [25]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 86	(A)-50 [100]	(B)-8 [1]	(B)-10 [10]					(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 87	(A)-51 [100]	(B)-9 [10]						(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 88	(A)-51 [100]	(B)-8 [1.5]		(D)-5 [0.33]	(E)-1 [0.26]	(G)-4 [15]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	
実施例 89	(A)-52 [100]	(B)-9 [1.5]	(B)-10 [5]	(D)-5 [0.33]	(E)-1 [0.26]	(G)-6 [15]			(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]	

[0384] [表15]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	(G) 成分	(H) 成分	(J) 成分	(S) 成分
比較例 15	(A)-45 [100]	(B)-1 [10]				(H)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]
比較例 16	(A)-53 [100]	(B)-9 [1.5]			(G)-1 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]
比較例 17	(A)-54 [100]	(B)-10 [10]			(G)-4 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]
比較例 18	(A)-55 [100]	(B)-9 [1.5]	(D)-5 [0.33]	(E)-1 [0.26]	(G)-6 [15]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1300]

[0385] 表14～15中の各略号中、(A)－24、26、27、36、48～5

5 ; (B) - 1、8 ; (D) - 1、5 ; (E) - 1 ; (G) - 1、2、4、5 ; (J) - 1、2 ; (S) - 1 は前記同様であり、それ以外はそれぞれ以下の意味を有する。 [ ] 内の数値は配合量（質量部）である。

また、表15中の (I) - 1~7 ; (II) - 8~11 はそれぞれ前記同様である。

(B) - 9 : 下記化合物 (B) - 9。

(B) - 10 : 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。

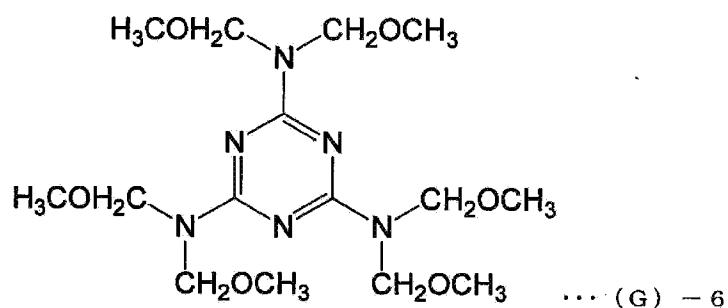
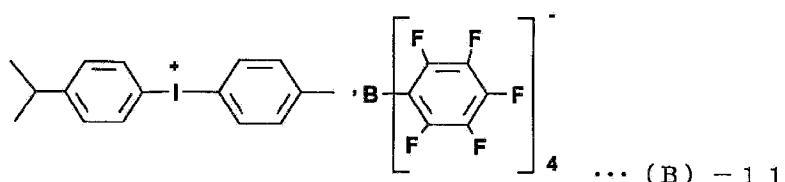
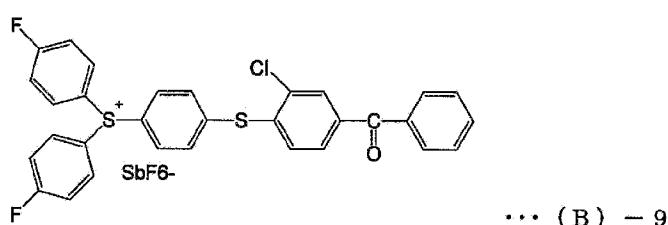
(B) - 11 : 下記化合物 (B) - 11。

(G) - 6 : 下記化合物 (G) - 6。

(H) - 2 : ピレン。

(H) - 3 : 1, 5-ジヒドロキシナフタレン。

[0386] [化89]



[0387] [レジストパターンの形成3]

8インチのシリコンウェーハ上に、各例のレジスト組成物を、スピナーユニットを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で85°C、60秒間の条件でプレベーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚350nmのレジスト膜を形成した。

次いで、前記レジスト膜に対し、i線露光装置NSR-2205i14E（ニコン社製；NA（開口数）=0.57, σ=0.56）により、i線（365nm）を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、125°C、60秒間のPEB処理を行い、さらに23°Cにて表16に示す現像液で13秒間パドル現像処理を行い、実施例79、86及び88では表16に示すリヌス液で20秒間リヌス処理を行った後、振り切り乾燥を行った。

続いて、ホットプレート上で100°C、40秒間のポストベークを行った。

その結果、全ての例において前記レジスト膜に、スペース幅500nm、ピッチ1000nmの1:1SLパターンが形成された。

得られたレジストパターンにおいて、残膜率、及び倒れマージンの評価を上記同様に行った。結果を表16に示す。

#### [0388] [形状評価]

上記スペース幅500nmの1:1SLパターンが形成される最適露光量Eopで形成されたスペース幅500nm、ピッチ1000nmのSLパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡（商品名：SU8000、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて観察し、その形状を以下の基準で評価した。結果を表16に示す。

A：矩形性が高い。

B：矩形性を維持していない。

#### [0389]

[表16]

	現像液	リソス液	残膜率(%)	倒れマージン	パターン形状
実施例 72	(I)-1		85.5	A	A
実施例 73	(I)-1		85.2	A	A
実施例 74	(I)-1		88.3	A	A
実施例 75	(I)-2		90.2	A	A
実施例 76	(I)-1		82.1	A	A
実施例 77	(I)-1		85.2	A	A
実施例 78	(I)-1		85.4	A	A
実施例 79	(I)-1	(II)-8	85.4	A	A
実施例 80	(I)-1		85.5	A	A
実施例 81	(I)-2		84.3	A	A
実施例 82	(I)-1		84.7	A	A
実施例 83	(I)-1		86.3	A	A
実施例 84	(I)-1		86.6	A	A
実施例 85	(I)-1		86.7	A	A
実施例 86	(I)-5	(II)-10	85.5	A	A
実施例 87	(I)-1		86.1	A	A
実施例 88	(I)-4	(II)-11	86.4	A	A
実施例 89	(I)-1		85.2	A	A
比較例 15	(I)-1		75.6	C	B
比較例 16	(I)-3		48.5	B	B
比較例 17	(I)-3		40.5	C	B
比較例 18	(I)-1		10.6	C	B

[0390] 上記の結果から、本発明に係る実施例 72～89 のレジスト組成物は、比較例 15～18 のレジスト組成物に比べて、残膜率、倒れマージン、及びパターン形状に優れることが確認できた。

[0391] [実施例 90～103、比較例 19～22]

表 17 に示す各成分を混合して溶解し、溶剤現像ネガ型レジスト組成物を調製した。

[0392]

[表17]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分		(E) 成分	(G) 成分	(J) 成分	(S) 成分	現像液	リンス 液
実施例 90	(A)-23 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]		(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
実施例 91	(A)-23 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-2 [3]	(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-5	
実施例 92	(A)-26 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-3 [3]	(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
実施例 93	(A)-26 [100]	(B)-8 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-3 [3]	(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	(II)-8
実施例 94	(A)-26 [100]	(B)-8 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-2 [3]	(E)-1 [0.3]	(G)-1 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
実施例 95	(A)-26 [100]	(B)-8 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-4 [3]	(E)-1 [0.3]	(G)-2 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-2	
実施例 96	(A)-27 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]		(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
実施例 97	(A)-36 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]		(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
実施例 98	(A)-52 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]		(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-5	
実施例 99	(A)-52 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-3 [3]	(E)-1 [0.3]	(G)-1 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
実施例 100	(A)-52 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]		(E)-1 [0.3]	(G)-4 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	(II)-10
実施例 101	(A)-52 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-2 [3]	(E)-1 [0.3]	(G)-5 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-3	(II)-11
実施例 102	(A)-43 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-2 [3]	(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
実施例 103	(A)-44 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-2 [3]	(E)-1 [0.3]		(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
比較例 19	(A)-45 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]		(E)-1 [0.3]	(G)-5 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
比較例 20	(A)-45 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-2 [3]	(E)-1 [0.3]	(G)-5 [20]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
比較例 21	(A)-53 [100]	(B)-8 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-3 [3]	(E)-1 [0.3]	(G)-5 [10]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	
比較例 22	(A)-53 [100]	(B)-8 [10]	(D)-6 [0.7]	(D)-4 [3]	(E)-1 [0.3]	(G)-5 [20]	(J)-1 [0.05]	(S)-1 [1560]	(I)-1	

[0393] 表17中の各略号中、(A)-23、26、27、36、43、44、52、53；(B)-1、8；(D)-2～4；(E)-1；(G)-1、2、4、5；(J)-1；(S)-1；(I)-1～7；(II)-8～11は前記同様であり、(D)-6はトリ-n-オクチルアミンである。また、[ ]内の数値は配合量(質量部)である。

[0394] [レジストパターンの形成4]

8インチのシリコンウェーハ上に、各例のレジスト組成物を、スピナーナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で85°C、60秒間の条件でプレベーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚300nmのレ

ジスト膜を形成した。

次いで、前記レジスト膜に対し、電子線描画機 H L – 8 0 0 D (V S B) (Hitachi 社製) を用い、加速電圧 7 0 k V にて露光を行い、125 °C、60 秒間の P E B 処理を行い、さらに 23 °C にて表 17 に示す現像液で 13 秒間パドル現像処理を行い、実施例 93、100 及び 101 では表 17 に示すリソルブ液で 20 秒間リソルブ処理を行った後、振り切り乾燥を行った。

続いて、ホットプレート上で 100 °C、40 秒間のポストベークを行った。

その結果、全ての例において前記レジスト膜に、ライン幅 130 nm、ピッチ 260 nm の 1 : 1 LS パターンが形成された。

得られたレジストパターンにおいて、残膜率、倒れマージン、及び LWR の評価を上記同様に行った。結果を表 18 に示す。なお、比較例 21 ~ 22 の LWR は、パターンのコントラストが低いため測定不能であったため、表 18 中には「×」と示す。

#### [0395] [表18]

	残膜率(%)	倒れマージン	LWR
実施例 90	86.5	A	7.14
実施例 91	86.9	A	6.57
実施例 92	84.5	A	6.73
実施例 93	84.9	A	6.75
実施例 94	87.2	A	6.68
実施例 95	87.2	A	7.31
実施例 96	83.5	A	6.47
実施例 97	83.4	A	6.66
実施例 98	85.1	A	6.87
実施例 99	86.2	A	6.91
実施例 100	87.1	A	7.25
実施例 101	86.7	A	7.12
実施例 102	87.1	A	6.50
実施例 103	88.2	A	6.41
比較例 19	69.4	C	10.50
比較例 20	71.2	C	11.20
比較例 21	14.1	C	×
比較例 22	10.8	C	×

[0396] 上記の結果から、本発明に係る実施例 90 ~ 103 のレジスト組成物は、比較例 19 ~ 22 のレジスト組成物に比べて、残膜率、倒れマージン、及び LWR に優れることが確認できた。

[0397] [実施例 111～137、比較例 24～26]

表 19～20 に示す各成分を混合して溶解し、溶剤現像ネガ型レジスト組成物を調製した。

[0398] [表19]

	(A) 成分	(B) 成分		(D) 成分		(E) 成分	(F) 成分	(S) 成分
実施例 111	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 112	(A)-2 [100]	(B)-3 [10]		(D)-1 [1.2]	(D)-2 [3]	(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 114	(A)-4 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 115	(A)-5 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]	(D)-4 [3]	(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 116	(A)-6 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 117	(A)-7 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 118	(A)-8 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [1]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 119	(A)-56 [100]	(B)-5 [15]			(D)-5 [5]	(E)-1 [0.1]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 120	(A)-56 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-1 [2]	(S)-1 [2500]
実施例 121	(A)-56 [100]	(B)-5 [15]			(D)-4 [5]		(F)-3 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 122	(A)-57 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-1 [2]	(S)-1 [2500]
実施例 123	(A)-57 [100]	(B)-5 [15]			(D)-5 [5]	(E)-1 [0.1]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 124	(A)-57 [100]	(B)-1 [10]			(D)-5 [5]	(E)-1 [0.1]	(F)-4 [2]	(S)-1 [2500]
実施例 125	(A)-57 [100]	(B)-5 [5]		(D)-1 [1.0]		(E)-1 [1]	(F)-5 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 126	(A)-58 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 127	(A)-59 [100]	(B)-1 [5]	(B)-2 [5]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 128	(A)-60 [100]	(B)-2 [10]		(D)-1 [1.2]	(D)-4 [3]	(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]

[0399]

[表20]

	(A) 成分	(B) 成分		(D) 成分		(E) 成分	(F) 成分	(S) 成分
実施例 129	(A)-61 [100]	(B)-3 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 130	(A)-62 [100]	(B)-3 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 131	(A)-63 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 132	(A)-64 [100]	(B)-1 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 133	(A)-65 [100]	(B)-5 [15]			(D)-4 [5]	(E)-1 [0.5]	(F)-1 [2]	(S)-1 [2500]
実施例 134	(A)-65 [100]	(B)-5 [15]			(D)-5 [5]	(E)-1 [0.5]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 135	(A)-65 [100]	(B)-4 [5]	(B)-5 [10]	(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-5 [4]	(S)-1 [2500]
実施例 136	(A)-57 [100]	(B)-5 [15]			(D)-5 [5]	(E)-1 [1]		(S)-1 [2500]
実施例 137	(A)-66 [100]	(B)-1 [10]			(D)-1 [1.2]	(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
比較例 24	(A)-45 [100]	(B)-4 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
比較例 25	(A)-46 [100]	(B)-4 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]
比較例 26	(A)-47 [100]	(B)-4 [10]		(D)-1 [1.2]		(E)-1 [2]	(F)-2 [4]	(S)-1 [2500]

[0400] 表19～20中の各略号中、(A)－1～8、(A)－45～47、(B)－1～5、(D)－1～4、(E)－1、(S)－1は前記同様であり、それ以外はそれぞれ以下の意味を有する。また、[ ]内の数値は配合量(質量部)である。

(A)－56～(A)－66：上記高分子化合物56～66。

(D)－5：下記化合物(D)－5。

(F)－1：下記高分子化合物(F)－1 [ $M_w = 25000$ 、 $M_w/M_n = 1.5$ 、 $I/m = 80/20$ (モル比)]。

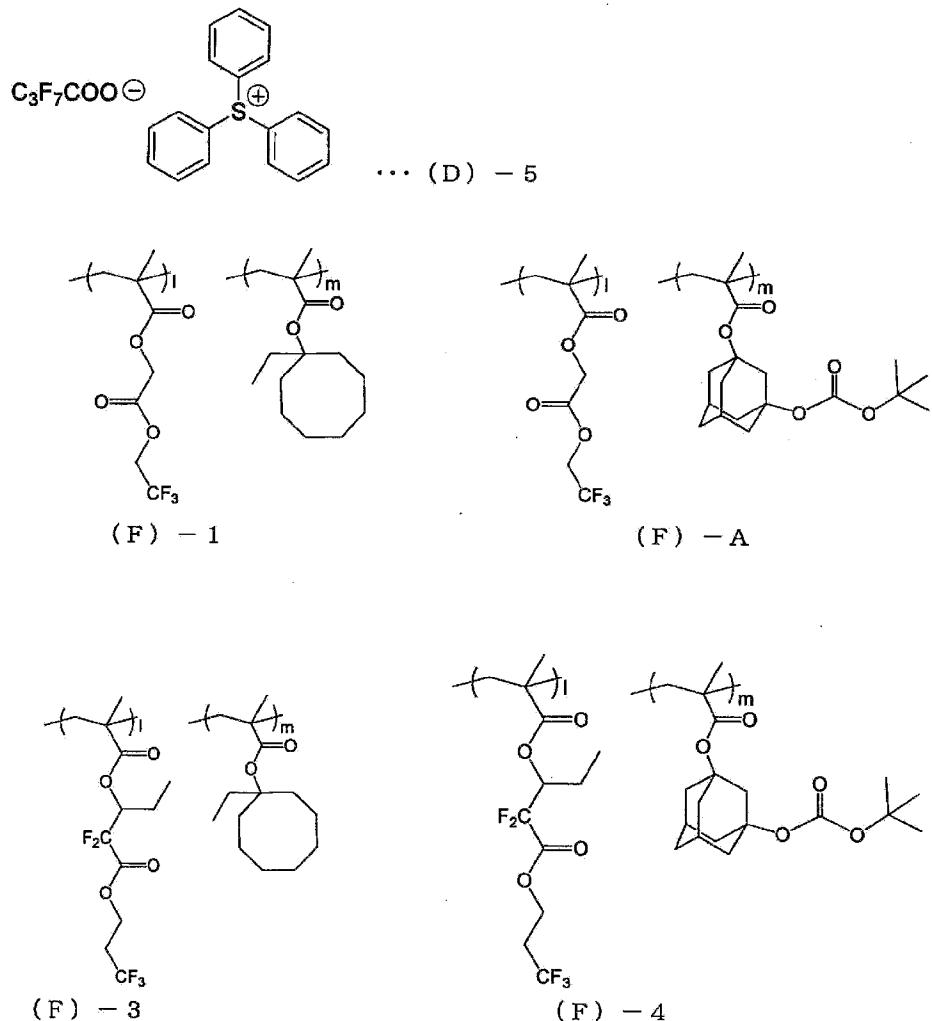
(F)－2：下記高分子化合物(F)－A [ $M_w = 28000$ 、 $M_w/M_n = 2.0$ 、 $I/m = 30/70$ (モル比)]。

(F)－3：下記高分子化合物(F)－A [ $M_w = 50000$ 、 $M_w/M_n = 2.0$ 、 $I/m = 50/50$ (モル比)]。

(F)－4：下記高分子化合物(F)－3 [ $M_w = 25000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ 、 $I/m = 80/20$ (モル比)]。

(F) - 5 : 下記高分子化合物 (F) - 4 [ $M_w = 30000$ 、 $M_w/M_n = 2.0$ 、 $1/m = 30/70$  (モル比)]。

[0401] [化90]



[0402] [レジストパターンの形成 6]

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC 29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。

そして、該有機系反射防止膜上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で90°C、60秒間の条件でプレベーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレ

ジスト膜を形成した。その後、実施例136では、形成されたレジスト膜上に、保護膜形成用塗布液「TLC-323」（商品名、東京応化工業株式会社製）を、スピナーを用いて塗布し、90°Cで60秒間加熱することにより、膜厚35nmのトップコートを形成した。

次に、ArF液浸露光装置NSR-S609（ニコン社製；NA（開口数）=1.07, Cross pole (in/out=0.78/0.97) with Polano）により、ArFエキシマレーザーを、マスクパターンを介して選択的に照射した。そして、120°C、60秒間のPEB処理を行い、さらに23°Cにて表21に示す現像液で13秒間パドル現像処理を行い、実施例120～121、124及び135では表21に示すリンス液で20秒間リンス処理を行った後、振り切り乾燥を行った。なお、表21に示す現像液及びリンス液の略号は前記同様である。

続いて、ホットプレート上で100°C、40秒間のポストベークを行った。

その結果、全ての例において前記レジスト膜に、スペース幅65nm、ピッチ130nmの1:1スペースアンドライン（SL）パターンが形成された。

得られたレジストパターンにおいて、残膜率、倒れマージン、及びLWRの評価を上記同様に行った。結果を表21に示す。

[0403]

[表21]

	現像液	リソルブ液	残膜率 (%)	倒れマージン	LWR
実施例 111	(I)-1		86.2	A	6.26
実施例 112	(I)-3		85.2	A	6.38
実施例 114	(I)-1		84.3	A	6.40
実施例 115	(I)-1		85.4	A	6.52
実施例 116	(I)-6		83.2	A	6.48
実施例 117	(I)-7		82.5	A	6.50
実施例 118	(I)-1		84.1	A	6.28
実施例 119	(I)-1		82.1	A	6.20
実施例 120	(I)-1	(II)-8	85.1	A	6.42
実施例 121	(I)-1	(II)-9	81.9	A	6.32
実施例 122	(I)-1		84.6	A	6.47
実施例 123	(I)-1		82.0	A	6.15
実施例 124	(I)-1	(II)-9	83.6	A	6.22
実施例 125	(I)-1		84.0	A	6.38
実施例 126	(I)-1		85.0	A	6.43
実施例 127	(I)-1		84.0	A	6.34
実施例 128	(I)-1		86.2	A	6.35
実施例 129	(I)-1		83.2	A	6.42
実施例 130	(I)-1		84.2	A	6.42
実施例 131	(I)-1		82.5	A	6.29
実施例 132	(I)-1		86.4	A	6.51
実施例 133	(I)-1		81.2	A	6.20
実施例 134	(I)-1		81.5	A	6.10
実施例 135	(I)-1	(II)-9	82.5	A	6.42
実施例 136	(I)-1		81.8	A	6.51
実施例 137	(I)-1		81.5	A	6.68
比較例 24	(I)-1		76.2	C	7.82
比較例 25	(I)-1		75.0	C	7.35
比較例 26	(I)-1		75.5	C	7.38

[0404] 上記の結果から、本発明に係る実施例 111～137 のレジスト組成物は、比較例 24～26 のレジスト組成物に比べて、残膜率、倒れマージン、及び LWR 耐熱性に優れることが確認できた。

### 産業上の利用可能性

[0405] 本発明によれば、リソグラフィー特性及びパターン形状に優れ、且つ、膜減りの少ない溶剤現像ネガ型レジスト組成物、該溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法、及び該溶剤現像ネガ型レジスト組成

物を用いるブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法を提供できる。

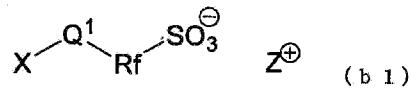
### 符号の説明

[0406] 1 1 … 基板、1 2 … 下地剤からなる層、1 4 … ガイドパターン、1 3 … ブロックコポリマーを含む層、1 3 a …  $P_B$  ポリマーからなる相、1 3 b …  $P_A$  ポリマーからなる相

## 請求の範囲

- [請求項1] 酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分（A）及び露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有するレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターニングしてレジストパターンを形成する工程、を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、  
前記基材成分（A）が、4～12員環のラクトン含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、3～7員環のエーテル含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、及び5～7員環のカーボネート含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位（a2）と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）とを有する樹脂成分（A1）を含有し、  
前記酸発生剤成分（B）が、露光によりスルホン酸を発生する化合物からなる酸発生剤（B1）を含むことを特徴とする溶剤現像ネガ型レジスト組成物。
- [請求項2] 基板上に形成した複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を相分離するために用いられるガイドパターン形成用である請求項1に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。
- [請求項3] 前記酸発生剤（B1）が、下記一般式（b1）で表される化合物である請求項1又は2に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

## [化1]



[式中、Xは置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基であり、Q<sup>1</sup>は酸素原子を含む2価の連結基であり、Rfは置換基を有していてもよい炭素数1～4のフッ素化アルキレン基であり、Z<sup>+</sup>は有機カチオンである。]

## [請求項4]

前記基材成分(A)を構成する全構成単位の合計に対し、前記構成単位(a1)の割合が20～80モル%である請求項1～3のいずれか一項に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

## [請求項5]

前記基材成分(A)を構成する全構成単位の合計に対し、前記構成単位(a2)の割合が20～80モル%である請求項1～4のいずれか一項に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

## [請求項6]

前記樹脂成分(A1)が、さらに、-SO<sub>2</sub>-含有環式基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a0)を有する請求項1～5のいずれか一項に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

## [請求項7]

前記樹脂成分(A1)が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含み、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

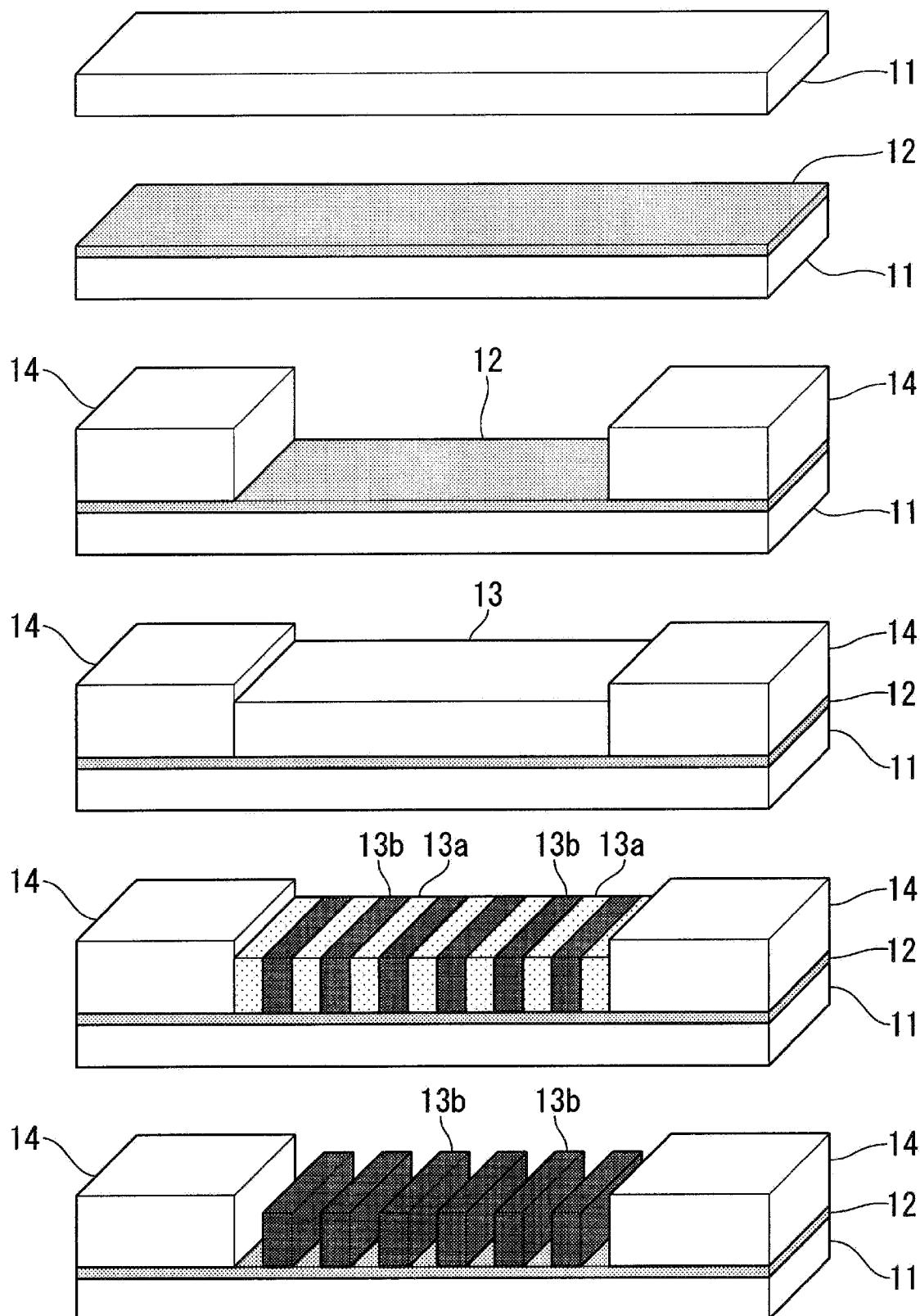
## [請求項8]

請求項1～7のいずれか一項に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、  
前記レジスト膜を露光する工程、及び、  
前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いて現像してレジストパターンを形成する工程、を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

## [請求項9]

基板上に下地剤を塗布し、該下地剤からなる層を形成する工程、  
請求項1～7のいずれか一項に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いて前記下地剤からなる層表面にレジスト膜を形成する工程、  
前記レジスト膜を露光する工程、  
前記レジスト膜を前記有機溶剤を含有する現像液を用いて現像してレジストパターンを形成する工程、  
複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を前記レジストパターンが形成された前記下地剤からなる層表面に形成した後、前記ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程、及び、  
前記ブロックコポリマーを含む層のうち、前記ブロックコポリマーを構成する複数種類のポリマーのうちの少なくとも一種類のポリマーからなる相を選択的に除去する工程、を含むことを特徴とするブロックコポリマーを含む層のパターン形成方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064811

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*G03F7/038(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/40(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, G03F7/004, G03F7/039, G03F7/40*

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2012
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2012	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	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 A	JP 2010-164958 A (Fujifilm Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; paragraphs [0423] to [0450]; tables 5, 6 (Family: none)	1-5, 7, 8 6, 9
X A	JP 2010-113334 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims; paragraphs [0262] to [0265], [0276], [0285] & US 2010/0086873 A1 & KR 10-2010-0039229 A & TW 201030463 A	1-7 8, 9

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  
20 June, 2012 (20.06.12)

Date of mailing of the international search report  
03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/064811

## 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	JP 2011-013479 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraphs [0181], [0185], [0189], [0196], [0200], [0208] to [0211]; table 6 & US 2011/0003247 A1 & KR 10-2011-0002804 A & TW 201127795 A	1-5, 7 6, 8, 9
P, X	JP 2011-221513 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraphs [0168], [0175], [0191]; tables 2, 3 & KR 10-2011-0107299 A	1-8
P, X	JP 2012-032780 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0121], [0128], [0135]; tables 3, 4 (Family: none)	1-8
P, X	WO 2012/043415 A1 (JSR Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0167], [0191] to [0192], [0198], [0199] (Family: none)	1-5, 8
P, X	JP 2011-191727 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; paragraphs [0228] to [0229], [0231], [0233] to [0234] (Family: none)	1-8
P, A	WO 2012/046770 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
P, A	JP 2012-108369 A (Toshiba Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text; all drawings (Family: none)	2, 9
A	Daniel P. Sanders et al., Integration of Directed Self-Assembly with 193 nm Lithography, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2010.07.16, Vol.23, No.1, pp.11-18	2, 9
A	Joy Y. Cheng et al., Simple and Versatile Method To Integrate Directed Self-Assembly with Optical Lithography Using a Pol, ACS NANO, 2010.07.15, Vol.4, No.8, pp.4815-4823	2, 9

## 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, G03F7/004 (2006.01)i, G03F7/039 (2006.01)i, G03F7/40 (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, G03F7/004, G03F7/039, G03F7/40

## 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 A	JP 2010-164958 A (富士フイルム株式会社) 2010.07.29, 【特許請求の範囲】，【0423】-【0450】，【表5】，【表6】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8 6, 9
X A	JP 2010-113334 A (東京応化工業株式会社) 2010.05.20, 【特許請求の範囲】，【0262】-【0265】， 【0276】，【0285】 & US 2010/0086873 A1 & KR 10-2010-0039229 A & TW 201030463 A	1-7 8, 9

 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 20.06.2012	国際調査報告の発送日 03.07.2012
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	特許序審査官(権限のある職員) 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 A	JP 2011-013479 A (信越化学工業株式会社) 2011.01.20, 【特許請求の範囲】 , 【0181】 , 【0185】 , 【0189】 【0196】 , 【0200】 , 【0208】 – 【0211】 , 【表6】 & US 2011/0003247 A1 & KR 10-2011-0002804 A & TW 201127795 A	1-5, 7 6, 8, 9
P, X	JP 2011-221513 A (信越化学工業株式会社) 2011.11.04, 【特許請求の範囲】 , 【0168】 , 【0175】 , 【0191】 , 【表2】 , 【表3】 & KR 10-2011-0107299 A	1-8
P, X	JP 2012-032780 A (信越化学工業株式会社) 2012.02.16, 【特許請求の範囲】 , 【0121】 , 【0128】 , 【0135】 , 【表3】 , 【表4】 (ファミリーなし)	1-8
P, X	WO 2012/043415 A1 (J S R 株式会社) 2012.04.05, 請求の範囲, [0167] , [0191] – [0192] , [0198] , [0199] (ファミリーなし)	1-5, 8
P, X	JP 2011-191727 A (東京応化工業株式会社) 2011.09.29, 【特許請求の範囲】 , 【0228】 – 【0229】 , 【0231】 , 【0233】 – 【0234】 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2012/046770 A1 (東京応化工業株式会社) 2012.04.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2012-108369 A (株式会社東芝) 2012.06.07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	2, 9
A	Daniel P. Sanders et al., Integration of Directed Self-Assembly with 193 nm Lithography, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2010.07.16, Vol.23, No.1, pp.11-18	2, 9
A	Joy Y. Cheng et al., Simple and Versatile Method To Integrate Directed Self-Assembly with Optical Lithography Using a Pol, ACS NANO, 2010.07.15, Vol.4, No.8, pp.4815–4823	2, 9