

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/208300 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
C08F 212/04 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064746

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 18 日(18.05.2016)

(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 2015-126789 2015 年 6 月 24 日(24.06.2015) JP
特願 2016-030911 2016 年 2 月 22 日(22.02.2016) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 白川 三千紘(SHIRAKAWA Michihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 王 惠瑜(OU Keiyu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 畠山 直也(HATAKEYAMA Naoya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由(GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 加藤 啓太(KATO Keita); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 薬師寺 隆

(YAKUSHIJI Takashi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 大松 禎(OMATSU Tadashi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PATTERN FORMING METHOD, LAMINATE, AND RESIST COMPOSITION FOR ORGANIC SOLVENT DEVELOPMENT

(54) 発明の名称: パターン形成方法、積層体、及び、有機溶剤現像用レジスト組成物

(57) Abstract: Provided is a pattern forming method, comprising (1) a step of forming a resist underlayer film on a workpiece substrate, (2) a step of forming a resist film, on the resist underlayer film, using a resist composition containing a resin (A) that has a repeating unit including Si atoms and a compound (B) that creates acid when irradiated with active rays or radioactive rays, (3) a step of exposing the resist film, (4) a step of forming a negative resist pattern by developing the exposed resist film with a developer containing an organic solvent, and (5) a step of forming a pattern by processing the resist underlayer film and the workpiece substrate with the resist pattern as a mask, wherein the content of the resin (A) is 20 mass% or more with respect to the total solid of the resist composition. Thus, the pattern forming method can achieve high resolution, high depth of focus (DOF) performance, high development defect performance, and high etching resistance, particularly when forming the resist pattern for a trench pattern and a contact hole pattern with a small dissolution region for a resist film while minimizing the formation cost for the resist pattern. Also provided are a laminate and a resist composition for organic solvent development, which are applicable to the pattern forming method.

(57) 要約: (1) 被加工基板上に、レジスト下層膜を形成する工程と、(2) レジスト下層膜上に、(A) Si 原子を含む繰り返し単位を有する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有するレジスト組成物により、レジスト膜を形成する工程と、(3) レジスト膜を露光する工程と、(4) 露光されたレジスト膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のレジストパターンを形成する工程と、(5) レジストパターンをマスクとして、レジスト下層膜及び被加工基板を加工してパターンを形成する工程、とを含むパターン形成方法であって、樹脂(A)の含有量が、レジスト組成物の全固形分中を基準として20質量%以上である、パターン形成方法により、レジストパターンの形成コストを抑制しながらも、特に、レジスト膜の溶解領域が小さい、トレンチ(溝)パターンやコンタクトホールパターンのレジストパターンの形成において、解像性、DOF性能、現像欠陥性能、及び、耐エッチング性能を高次元で兼ね備えることのできるパターン形成方法、並びに、このパターン形成方法に適用される積層体及び有機溶剤現像用レジスト組成物を提供する。

WO 2016/208300 A1

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、積層体、及び、有機溶剤現像用レジスト組成物

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法、積層体及び有機溶剤現像用レジスト組成物に関する。より詳細には、本発明は、ＩＣ（Integrated Circuit）等の半導体製造工程、液晶及びサーマルヘッド等の回路基板の製造、並びにその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程に好適なパターン形成方法、積層体及び有機溶剤現像用レジスト組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。

[0003] しかしながら、樹脂を主成分とする感活性光線性又は感放射線性膜から露光及び現像を経て形成されたレジストパターンは、パターニング寸法の微細化に伴い、レジストパターンの断面のアスペクト比が増大し、パターンが倒れやすい。

このような不具合を低減するべく、多層間のエッチング選択比の相違を利用したエッチングにより、多層からなるレジスト膜を形成する、多層レジストシステムが開発されている。

一般に、多層レジストシステムとしては、３層レジストシステムと、２層レジストシステムとが知られている。

３層レジストシステムとしては、代表的には、 SiO_2 膜等の被加工基板上に、有機中間層（SOC（Spin-on-Carbon）層など）、無機中間層（SOG（Spin-on-Glass）層など）、及び、炭化水素系樹脂を主成分とする感活性光線性又は感放射線性膜を、この順で有する積層体を使用するシステムが知られている。

また、2層レジストシステムとしては、 SiO_2 膜等の被加工基板上に、有機中間層（SOC層など）、及び、珪素系樹脂を主成分とする感活性光線性又は感放射線性膜を、この順で有する積層体を使用するシステムが知られている（特許文献1及び2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2000-219743号公報

特許文献2：日本国特開2002-256033号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記した2層及び3層レジストシステムは、レジスト層を多層化することにより、レジストパターンとした場合に倒れやすい感活性光線性又は感放射線性膜の厚みを抑えることができることから、レジスト層として、1層の感活性光線性又は感放射線性膜を使用する場合と比較して、レジストパターンの倒れは起こり難くなる傾向となる。

しかしながら、特許文献1及び2に記載の2層レジストシステムでは、パターン形成における解像力が充分ではなく、特に、コンタクトホールを高解像に形成することは難しかった。また、DOF（Depth of Focus）性能や現像欠陥性能においても、更なる向上が求められるものであった。

また、3層レジストシステムでは、層形成の工程数が多く、レジストパターンの形成コストが高いという問題があった。

[0006] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、レジストパターンの形成コストを抑制しながらも、特に、レジスト膜の溶解領域が小さい、トレンチ（溝）パターンやコンタクトホールパターンの形成において、解像性、DOF性能、現像欠陥性能、及び、耐エッチング性能を高次元で兼ね備えることのできるパターン形成方法、並びに、このパターン形成方法

に適用される積層体及び有機溶剤現像用レジスト組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記構成であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

[0008] [1]

- (1) 被加工基板上に、レジスト下層膜を形成する工程と、
- (2) 上記レジスト下層膜上に、(A) Si原子を含む繰り返し単位を有する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有するレジスト組成物を塗布して、レジスト膜を形成する工程と、
- (3) 上記レジスト膜を露光する工程と、
- (4) 上記露光されたレジスト膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のレジストパターンを形成する工程と、
- (5) 上記レジストパターンをマスクとして、上記レジスト下層膜及び上記被加工基板を加工してパターンを形成する工程、とを含むパターン形成方法であって、

上記樹脂(A)の含有量が、上記レジスト組成物の全固形分中を基準として20質量%以上である、パターン形成方法。

[2]

上記樹脂(A)が、酸分解性基を有する繰り返し単位を有する、[1]に記載のパターン形成方法。

[3]

上記酸分解性基が、極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有し、上記脱離基がSi原子を含まない、[2]に記載のパターン形成方法。

[4]

上記樹脂(A)におけるSi原子の含有量が、上記樹脂(A)の全量を基準として、1.0~30質量%である、[1]~[3]のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

〔５〕

上記レジスト組成物が、更に、架橋剤を含む、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔６〕

上記樹脂（Ａ）が、ラクトン構造、スルトン構造、及び、カーボネート構造からなる群から選択される少なくとも１種を有する、〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔７〕

上記有機溶剤を含む現像液が、酢酸ブチル及び酢酸イソアミルの少なくとも１種を含む、〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔８〕

上記工程（３）において、上記レジスト膜を、ＡｒＦ液浸露光、ＡｒＦ露光、及びＫｒＦ露光のいずれかにより露光する、〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔９〕

上記工程（３）において、上記レジスト膜を、ＡｒＦ液浸露光、又はＡｒＦ露光により露光する、〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔１０〕

上記工程（５）が、上記レジストパターンをマスクとして、上記レジスト下層膜及び上記被加工基板に対してドライエッチングを行うことによりパターンを形成する工程である、〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔１１〕

上記レジスト下層膜に対するドライエッチングが、酸素プラズマエッチングである、〔１０〕に記載のパターン形成方法。

〔１２〕

〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法に適用される

、被加工基板上に、レジスト下層膜と、（Ａ）Ｓｉ原子を含む繰り返し単位を有する樹脂及び（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するレジスト組成物より形成されたレジスト膜とがこの順番で積層された積層体。

〔１３〕

〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法に適用される、有機溶剤現像用レジスト組成物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、レジストパターンの形成コストを抑制しながらも、特に、レジスト膜の溶解領域が小さい、トレンチ（溝）パターンやコンタクトホールパターンのレジストパターンの形成において、解像性、ＤＯＦ性能、現像欠陥性能、及び、耐エッチング性能を高次元で兼ね備えることのできるパターン形成方法、並びに、このパターン形成方法に適用される積層体及び有機溶剤現像用レジスト組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の好適態様について詳細に説明する。

本明細書における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示していない場合は、置換基を有さないものと置換基を有するものの双方が含まれるものとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」は、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含することとする。

本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線、イオンビーム等の粒子線等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、極紫外線（ＥＵＶ光）などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も含まれ

るものとする。

本明細書では、「(メタ) アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」を意味する。また、「(メタ) アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0011] [パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法（以下、本発明の方法とも言う）は、以下の5つの工程を備える。

- (1) 被加工基板上に、レジスト下層膜を形成する工程
- (2) 上記レジスト下層膜上に、(A) Si原子を含む繰り返し単位を有する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有するレジスト組成物により、レジスト膜を形成する工程
- (3) 上記レジスト膜を露光する工程
- (4) 上記露光されたレジスト膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程
- (5) 上記パターンをマスクとして、上記レジスト下層膜及び上記被加工基板を加工してパターンを形成する工程

ここで、上記レジスト組成物は、Si原子を有する繰り返し単位を有する樹脂と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有し、上記レジスト組成物の全固形分中の上記樹脂の含有量は、20質量%以上である。

本発明の方法はこのような構成をとるため、本発明の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

[0012] 先ず、本発明のパターン形成方法によれば、レジスト下層膜を1層目、レジスト膜を2層目とする、2層レジストシステムを構成できる。これにより、上記した3層レジストシステムと比較して、層形成の工程数を抑えること

ができ、レジストパターンの形成コストを抑制することができる（ひいては、被加工基板の加工コストを抑制することができる）。

また、上述の通り、本発明のパターン形成方法においては、S i 原子を含む繰り返し単位を有する樹脂を含有するレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、レジスト膜を露光した後、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型パターンを形成するものである。ここで、S i 原子を含む繰り返し単位を有する樹脂は、アルカリ現像液に対する親和性は低い、有機溶剤を含む現像液に対しては親和性が高い。よって、特に、微小領域をアルカリ現像液によって溶解させて、トレンチ（溝）パターンやコンタクトホールパターンを形成しようとする場合においては、微小領域がアルカリ現像されにくく、解像度が低い。一方、本発明において、微小領域を有機溶剤を含有する現像液によって溶解させて、レジスト膜の溶解領域が小さい、トレンチ（溝）パターンやコンタクトホールパターンを形成する場合は、S i 原子を含む繰り返し単位を有する樹脂が有機溶剤を含む現像液によって確実に溶解されるため、これにより、解像性が向上したものと考えられる。また、メカニズムは明らかではないが、本発明によれば、解像性のみならず、D O F 性能、及び、現像欠陥性能についても、高次元で兼ね備えることができたものである。

また、S i 原子を含む繰り返し単位を有する樹脂の含有量が、レジスト組成物の全固形分中を基準として20質量%以上であるため、得られるパターンの耐エッチング性能は高い。これにより、被加工基板の加工において、パターンの形状を被加工基板に高精度に転写することができる（すなわち、レジスト下層膜のエッチング性が良好である）。

[0013] 以下、各工程について説明する。

[工程（1）：被加工基板上に、レジスト下層膜を形成する工程]

工程（1）における被加工基板は、典型的には、下地層の上に設けられている。

下地層、被加工基板、及び、レジスト下層膜の材料は特に限定されるもの

ではないが、それぞれ、例えば、シリコン、 SiN 、 SiO_2 や SiN 等の無機基板、 SOG (Spin on Glass) 等の塗布系無機基板等、 IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。

特に、被加工基板としては、 SiO_2 層などの酸化膜層を好適に挙げることができ、レジスト下層膜としては、レジスト層のパターン解像性を向上させる機能、及びレジストパターンを前記被加工基板上へパターン形状を良好に維持した状態で転写する機能が求められ、例えば SOC (Spin on Carbon) 層を好適に挙げることができる。

また、レジスト下層膜としては、樹脂、架橋剤、熱酸発生剤、及び、必要に応じて添加される添加剤を含有する組成物から得られる塗布膜を熱架橋してなる膜も好適に挙げることができる。これらの樹脂、架橋剤、熱酸発生剤、添加剤等の各成分は、例えば従来公知の材料を、適宜、採用できる。

被加工基板及びレジスト下層膜の形成は、使用する材料の種類に応じて、適宜、周知の方法を採用することにより行うことができる。

被加工基板を形成する方法としては、下地層の上に、被加工基板を構成する材料を含有する液を従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などにに基づき塗布して乾燥する方法や、被加工基板を構成する材料を CVD 法を用いて堆積する方法などが挙げられる。

同様に、レジスト下層膜を形成する方法としては、被加工基板の上に、レジスト下層膜を構成する材料を含有する液を従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などにに基づき塗布して乾燥する方法や、レジスト下層膜を構成する材料を CVD 法を用いて堆積する方法などが挙げられる。

被加工基板の膜厚は、 $10 \sim 5000 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $15 \sim 2000 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 500 \text{ nm}$ であることが更に好ましい。

レジスト下層膜の膜厚は、30～500nmであることが好ましく、50～300nmであることがより好ましく、60～200nmであることが更に好ましい。

[0014] 本発明で用いるレジスト下層膜には、好適には、レジスト膜のパターン解像性を向上させる機能、及び上層に形成したレジストパターンを被加工基板上へパターン形状を良好に維持した状態で転写する機能が求められる。レジスト膜のパターン解像性を補助する機能の一つとしては、露光波長におけるレジスト下層膜の屈折率と減衰係数を制御してリソグラフィプロセスにおける露光時の基板側からの反射を適切に制御し、露光時に形成される光学像を良好な形状に維持する光学的な機能が挙げられる。また、その他の機能として、樹脂の主鎖及び側鎖の構造、及び併用する架橋剤やその他の添加剤の官能基によりレジストとの相互作用を向上させ、現像後のパターン断面の矩形性の維持、及びパターン倒れやブリッジ、パターン欠損等の現像欠陥を抑制する作用により、露光後の現像プロセスにおける解像性を補助する機能も挙げられる。更に、被加工基板へパターン形状を転写する際に、上層に形成したレジスト膜、及びレジスト下層膜、被加工基板のそれぞれの厚みとエッチング速度に対応して適宜選択された条件でエッチングする際のエッチングマスクとして、良好なマスク性能を維持する機能も挙げられる。

[0015] 露光時の反射特性を良好にする方法としては、例えばマスク露光プロセスにおいては、マスクのパターン形状や透過率、及び露光強度、投影光源の偏向や形状等を含む露光情報をもとに、例えば商品名PROLITH（KLATencor社製）で知られるシミュレーションソフトにより、露光波長にて反射特性が良好となり、結果的に露光時の光学像が矩形性を維持するための下層膜の屈折率 n 値や消衰係数 k 値、下層膜の膜厚などの目標となる設計情報を求め、得られた目標に対して適切な樹脂構造及び架橋剤などの添加剤を用いることで、良好な反射率特性と解像性を得ることができる。本発明のレジスト下層膜は、上記の求められる性質に鑑みて設計されることが好ましい。下層膜の屈折率 n 値の好ましい範囲としては、1.2以上、3.0以

下であることが好ましい。また加速膜の消衰係数 k 値の好ましい範囲としては、0.05以上、1.0以下であることが好ましい。

[0016] また、パターン断面の矩形性の維持、及びパターン倒れやブリッジ、パターン欠損等の現像欠陥を抑制することによる解像性を良好にする方法としては、メカニズムは不明だが、レジスト下層膜とレジスト層との化学的な相互作用（分子間相互作用）、レジスト層とレジスト下層との層間の僅かな界面混合によるフetting、下層とレジスト層との間での成分の相関移動により現像時に進行する酸による保護基の脱保護反応、反応後のポリマーの現像液への溶解の反応活性を変化させることで、結果的に解像性を向上させることができる。レジスト下層膜に用いることのできる樹脂としては、リソグラフィ性能及び被加工基板の加工性の観点を鑑みて、より適切な樹脂を選択することで、良好な解像性と加工適性を得ることができる。

また、その他の機能として、加工済み基板上へのリソグラフィプロセスにおいては、パターン形状に沿った凹凸構造を有する基板上に平坦なレジスト下層膜を形成する必要がある、ギャップフィル性や塗布後の平坦性を満たす機能も挙げられる。

[0017] <レジスト下層膜用樹脂>

本発明のレジスト下層膜に使用することができる樹脂（以下、「レジスト下層膜用樹脂」とも言う）としては、上記したように、例えば従来公知の材料を、適宜、採用できるが、リソグラフィプロセスにおける解像性、欠陥、及び被加工基板の加工性を両立する観点から、後述するポリマー又は樹脂を用いた組成物を任意に設計して用いることが好ましい。

すなわち、本発明のレジスト下層膜の樹脂としては、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、セルロース樹脂、及びフェノール樹脂（ノボラック樹脂）等を用いることができる。また、その他の樹脂として、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、アセナフチレン系樹脂、イソシアヌル酸系樹脂等を用いることができる。

[0018] 特に、芳香族ポリアミド樹脂、芳香族ポリイミド樹脂としては、例えば、特許第4120584号に記載の樹脂化合物、特許第4466877号〔0021〕～〔0053〕に記載の樹脂化合物、特許第4525940号〔0025〕～〔0050〕に記載の樹脂化合物を使用することができる。また、ノボラック樹脂としては、特許第5215825号〔0015〕～〔0058〕、特許第5257009号〔0023〕～〔0041〕に記載の樹脂化合物を使用することができる。

また、アセナフチレン系樹脂としては、例えば特許第4666166〔0032〕～〔0052〕に記載の樹脂化合物、特許第04388429〔0037〕～〔0043〕に記載の樹脂化合物、特許第5040839号〔0026〕～〔0065〕記載の重合体、特許第4892670号〔0015〕～〔0032〕記載の樹脂化合物等を用いることができる。

[0019] レジスト下層膜用樹脂は、架橋反応基であるヒドロキシル基を含有する繰り返し単位を含有する樹脂であることも好ましい。

また、レジスト下層膜用樹脂は、樹脂（A）において後述する、ラクトン構造を有する含有する繰り返し単位を含有することも好ましい。

レジスト下層膜用樹脂には、非架橋性のモノマーを共重合してなることも可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整が行える。このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

[0020] アクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素原子数が1～10のアルキルアクリレートが挙げられる。

[0021] メタクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素原子数が1～10のアルキルメタクリレートが挙げられる。

[0022] アクリルアミド類としては、アクリルアミドや、N-アルキルアクリルア

ミド、N-アリールアクリルアミド、N, N-ジアルキルアクリルアミド、N, N-アリールアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなどが挙げられる。

[0023] メタクリルアミド類としては、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N-アリールメタクリルアミド、N, N-ジアルキルメタクリルアミド、N, N-ジアリールメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

[0024] ビニルエーテル類としては、例えばアルキルビニルエーテル、ビニルアリールエーテル等が挙げられる。

[0025] ビニルエステル類としては、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート等が挙げられる。

[0026] スチレン類としては、例えばスチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲンスチレン等が挙げられる。

[0027] クロトン酸エステル類としては、例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等のクロトン酸アルキルが挙げられる。

[0028] また、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。その他、一般的には、架橋反応基であるヒドロキシル基を少なくとも繰り返し単位当たり1つ以上含有するポリマーと共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば用いる事が出来る。

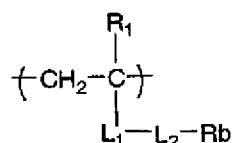
[0029] レジスト下層膜用樹脂は、ランダム重合体、ブロック重合体あるいはグラフト重合体のいずれであってもよい。本発明の反射防止膜を形成するポリマーは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合など

種々の方法が可能である。

[0030] また、レジスト下層膜用樹脂は、フェノール構造部分を有する種々のフェノール系ポリマーを用いることができる。好ましくは、ノボラック樹脂、*p*-ヒドロキシスチレンホモポリマー、*m*-ヒドロキシスチレンホモポリマー、*p*-ヒドロキシスチレン構造を有する共重合ポリマー、*m*-ヒドロキシスチレン構造を有する共重合ポリマーを挙げることができる。これら共重合ポリマーにおいては、共重合部分としては下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0031] [化1]

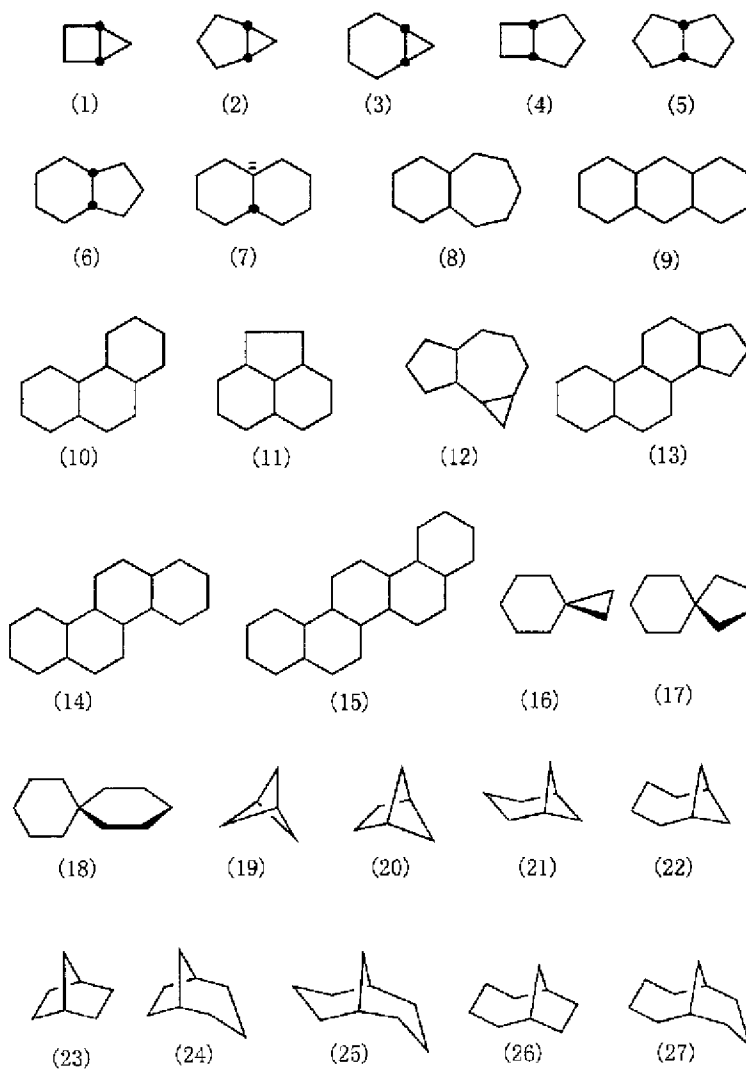
一般式（１）



[0032] 式中、 R_1 は水素原子、炭素数１～３のアルキル基、シアノ基、ハロゲン原子を表し、好ましくは水素原子又はメチル基である。 L_1 は単結合、 -COO- 、 $\text{-CON(R}_3\text{)-}$ 、アリーレン基を表し、 R_3 は水素原子、炭素数１～３のアルキル基を表す。 L_1 として好ましくは、単結合、 -COO- 、フェニレン基である。 L_2 は単結合、炭素数１～１０のアルキレン基、炭素数６～１８のアリーレン基、 -COO- 、 -O- を表し、好ましくは単結合、炭素数１～４のアルキレン基、フェニレン基である。 Rb は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数４～３０のシクロアルキル基、炭素数５～２５の有橋脂環式炭化水素基、炭素数６～１８のアリール基を表し、好ましくは炭素数１～８のアルキル基（メチル基、エチル基、ブチル基、*t*-ブチル基等）、炭素数５～８のシクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロオクチル基等）、炭素数５～２０の有橋脂環式炭化水素基、炭素数６～１２のアリール基（フェニル基、ナフチル基等）を表す。これらの基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ハロゲン原子（ Cl 、 Br 等）、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数１～４のアシル基、炭素数６～１２のアリール基を挙げることができる。上記

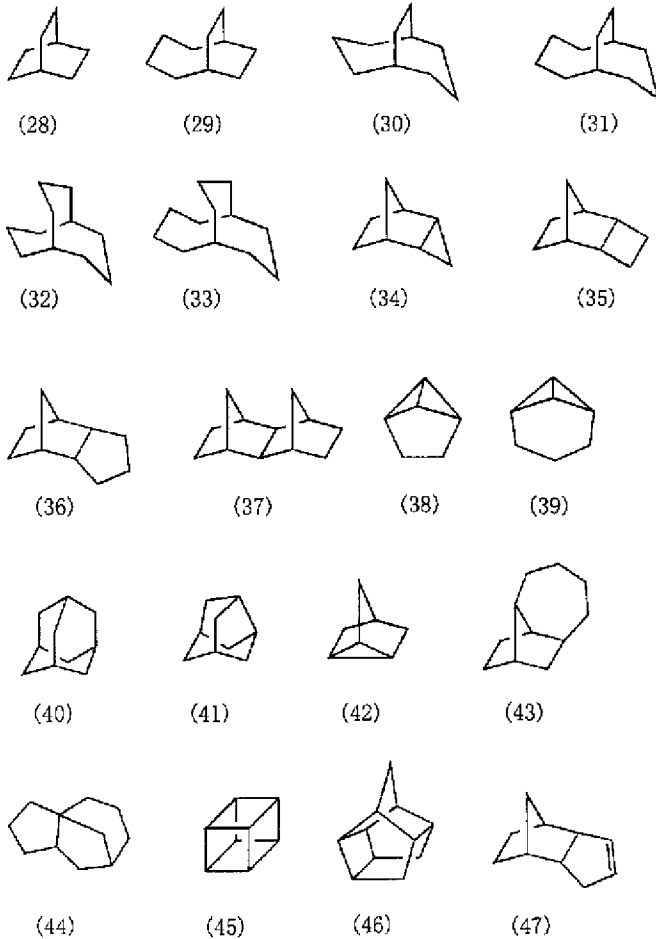
炭素数 5 ～ 20 の有橋脂環式炭化水素基の好ましい骨格を以下に挙げる。

[0033] [化2]



[0034]

[化3]



[0035] これらの基の中で特に好ましい例としては、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(40)、(42)、(47)が挙げられる。

[0036] 本発明で用いられるレジスト下層膜用樹脂が上記共重合ポリマーの場合、一般式(1)で表される繰返し単位の含有量は、共重合ポリマーの全繰返し単位に対して、0～80モル%が好ましく、より好ましくは0～60モル%である。またこの共重合ポリマーは、上記の繰返し単位の他にも、製膜性、密着性、現像性等を向上させる目的で更に他の繰返し単位を有する共重合体であってもよい。

[0037] 本発明に用いられるレジスト下層膜用樹脂は、一般式(1)で表される繰返し単位の他にも、製膜性、密着性、現像性等を向上させる目的で更に他の繰返し単位を含有する共重合体であってもよい。このような他の繰返し

単位に相当する単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物が挙げられる。

[0038] 具体的にはたとえば、アクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等）；

[0039] メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等）；

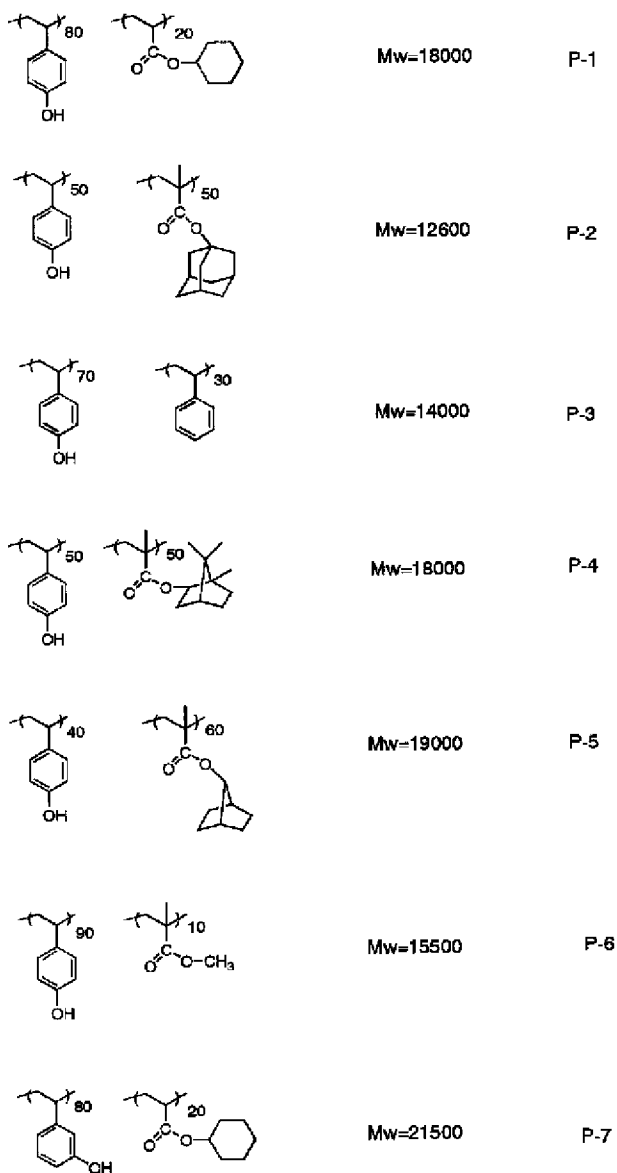
[0040] アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N,N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；

- [0041] メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；
- [0042] アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等；
- [0043] ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等）；
- [0044] ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；
- [0045] イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；フマル酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレート等）又はモノアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル

ル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

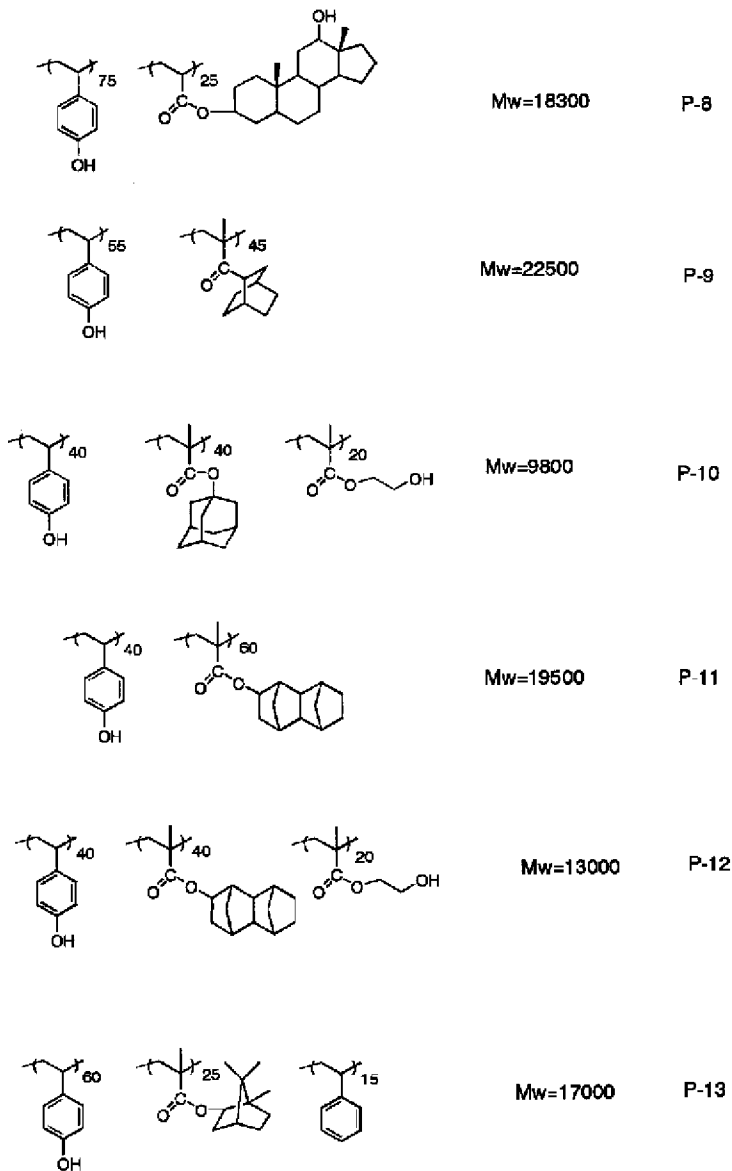
[0046] フェノール系ポリマーの好適な例としては、以下のようなものを挙げることができる。

[0047] [化4]



[0048]

[化5]



[0049] レジスト下層膜用形成用組成物は、好適な一実施形態において、樹脂の他、溶剤、酸発生剤、架橋剤、界面活性剤等を含む。

[0050] <酸発生剤>

レジスト下層膜用形成用組成物は、必要に応じて、酸発生剤を含有していてもよい。この酸発生剤とは、露光又は加熱により酸を発生する成分である。酸発生剤を含有させることにより、レジスト下層膜における架橋反応阻害（基板（特に、低誘電体膜）から発生する物質（例えば、OH⁻、CH₃⁻、NH₂⁻等の塩基）のレジスト下層膜への拡散により、レジスト下層膜中の酸

を失活させ、架橋反応を阻害する問題）を解消することが可能となる。つまり、形成されるレジスト下層膜中の酸発生剤が阻害物質と反応することにより、阻害物質のレジスト下層膜への拡散を防ぐことが可能となる。

酸発生剤のうち、露光により酸を発生する酸発生剤（以下、「光酸発生剤」ともいう）としては、例えば、国際公開第07/105776号パンフレット[0076]～[0081]段落に記載の化合物等が挙げられる。

[0051] これらの光酸発生剤の中でも、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムナフタレンスルホネートが好ましく、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネートがより好ましい。なお、これらの光酸発生剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

光酸発生剤としては、レジスト組成物において後述する光酸発生剤も好ましく用いることができる。

[0052] また、加熱により酸を発生する酸発生剤（以下、「熱酸発生剤」ともいう）としては、例えば、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、アルキルスルホネート類等が挙げられる。これらの熱酸発生剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。なお、酸発生剤として、光酸発生剤と熱酸発生剤とを併用することもできる。

[0053] 酸発生剤の含有率としては、レジスト下層膜用樹脂 100 質量部に対して、100 質量部以下が好ましく、0.1 質量部～30 質量部が更に好ましく、0.1 質量部～10 質量部が特に好ましい。

[0054] <架橋剤>

レジスト下層膜用形成用組成物が架橋剤を含有することにより、レジスト下層膜は、より低温で硬化して、被加工基板に対する保護膜を形成することが可能となる。

このような架橋剤としては、多核フェノール類の他、種々の硬化剤を使用することができる。上記多核フェノール類としては、例えば、4, 4'-ビフェニルジオール、4, 4'-メチレンビスフェノール、4, 4'-エチリデンビスフェノール、ビスフェノール A 等の 2 核フェノール類；4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール等の 3 核フェノール類；ノボラック等のポリフェノール類等が挙げられる。これらの中でも、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、ノボラックが好ましい。なお、これらの多核フェノール類は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

また、上記硬化剤としては、例えば、ジイソシアナート類や、エポキシ化合物、メラミン系硬化剤、ベンゾグアナミン系硬化剤、グリコールウリル系硬化剤等が挙げられる。これらの中でも、メラミン系硬化剤、グリコールウリル系硬化剤が好ましく、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリルがより好ましい。なお、これらの硬化剤は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。また、架橋剤として、多核フェノール類と硬化剤とを併用することもできる。

[0055] 架橋剤の含有率としては、レジスト下層膜用樹脂 100 質量部に対して 100 質量部以下が好ましく、1 質量部～20 質量部が更に好ましく、1 質量部～10 質量部が特に好ましい。

架橋剤としては、レジスト組成物において後述する架橋剤も好ましく用いることができる。

[0056] <その他の任意成分>

レジスト下層膜用形成用組成物は、上記成分以外にも、必要に応じて、熱硬化性重合体、放射線吸収剤、保存安定剤、消泡剤、接着助剤等のその他の任意成分を含有していてもよい。

[0057] [工程（２）：レジスト膜形成工程]

工程（２）では、レジスト下層膜上に、レジスト組成物によってレジスト膜を形成する。

まず、工程（２）で使用される部材、材料について説明し、その後、工程（２）の手順について説明する。

[0058] [レジスト組成物]

本発明のレジスト組成物は、（Ａ）Ｓｉ原子を含む繰り返し単位を有する樹脂と、（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有し、樹脂（Ａ）の含有量が、レジスト組成物の全固形分中を基準として２０質量％以上である。

なお、本発明のレジスト組成物は、典型的には、ネガ型のレジスト組成物であり、化学増幅型のレジスト組成物である。

[0059] 以下、本発明のレジスト組成物に含有され得る各成分について説明する。

[0060] [１]（Ａ）樹脂

本発明の組成物は、Ｓｉ原子を含む繰り返し単位を有する樹脂（以下、樹脂（Ａ）とも言う）を含有する。

ここで、Ｓｉ原子の含有量は、樹脂（Ａ）の全量を基準として、１．０～３０質量％であることが好ましく、３～２５質量％であることがより好ましく、５～２０質量％であることが特に好ましい。

ここで、樹脂（Ａ）の全量を基準としたＳｉ原子の含有量とは、樹脂（Ａ）を構成する全原子の原子量の和に対する、樹脂（Ａ）中の全Ｓｉ原子の原子量の和に対応するものであり、樹脂（Ａ）を構成する全原子の原子量の和

は、樹脂（A）を構成する各繰り返し単位に対応する各モノマーの分子量と、樹脂（A）における各繰り返し単位のモル比とに基づき算出されるものであり、樹脂（A）中の全Si原子の原子量の和は、上記各モノマーに含まれる全Si原子の原子量の和と、樹脂（A）における各繰り返し単位のモル比とに基づき算出されるものである。

また、Si原子を有する繰り返し単位は、酸分解性基（詳細は後述する）を有さないことが好ましい。

Si原子を有する繰り返し単位は疎水的であるため、有機溶剤を含む現像液に対して高い溶解性を示す。これにより、現像欠陥が低減される。

[0061] [1-1] Si原子を有する繰り返し単位

Si原子を有する繰り返し単位は、Si原子を有すれば特に制限されない。例えば、シラン系繰り返し単位（ $-SiR_2-:R_2$ は有機基）、シロキサン系繰り返し単位（ $-SiR_2-O-:R_2$ は有機基）、Si原子を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、Si原子を有するビニル系繰り返し単位などが挙げられる。

[0062] Si原子を有する繰り返し単位は、シルセスキオキサン構造を有するのが好ましい。なお、シルセスキオキサン構造を主鎖に有しても、側鎖に有してもよいが、側鎖に有するのが好ましい。シルセスキオキサン構造を側鎖に有することにより、樹脂の保存安定性が向上する。

シルセスキオキサン構造としては、例えば、カゴ型シルセスキオキサン構造、はしご型シルセスキオキサン構造（ラダー型シルセスキオキサン構造）、ランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。なかでも、カゴ型シルセスキオキサン構造が好ましい。

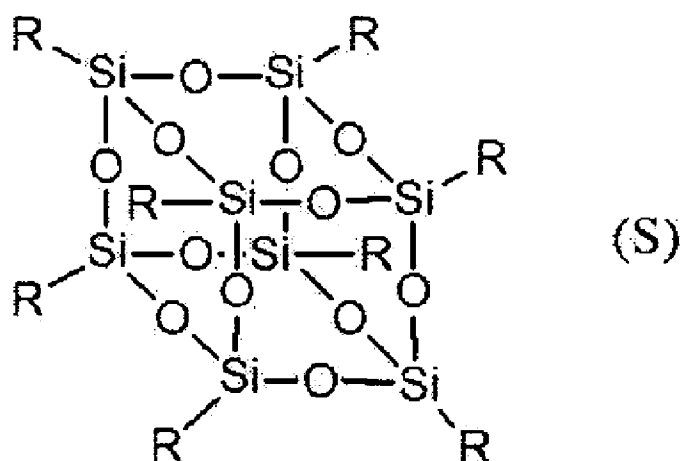
ここで、カゴ型シルセスキオキサン構造とは、カゴ状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。カゴ型シルセスキオキサン構造は、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であっても、不完全カゴ型シルセスキオキサン構造であってもよいが、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であることが好ましい。

また、はしご型シルセスキオキサン構造とは、はしご状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。

また、ランダム型シルセスキオキサン構造とは、骨格がランダムなシルセスキオキサン構造である。

[0063] 上記カゴ型シルセスキオキサン構造は、下記式 (S) で表されるシロキサン構造であることが好ましい。

[0064] [化6]



[0065] 上記式 (S) 中、Rは、1価の有機基を表す。複数あるRは、同一であっても、異なってもよい。

上記有機基は特に制限されないが、具体例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、ブロック化メルカプト基（例えば、アシル基でブロック（保護）されたメルカプト基）、アシル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、シリル基、ビニル基、ヘテロ原子を有してもよい炭化水素基、（メタ）アクリル基含有基及びエポキシ基含有基などが挙げられる。

上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有してもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。

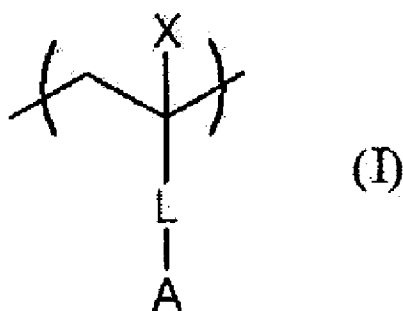
上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

上記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。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状又は分岐状のアルキル基（特に、炭素数1～30）、直鎖状又は分岐状のアルケニル基（特に、炭素数2～30）、直鎖状又は分岐状のアルキニル基（特に、炭素数2～30）などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数6～18の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0066] Si原子を有する繰り返し単位は、下記式(1)で表されるのが好ましい。

[0067] [化7]



[0068] 上記式(1)中、Lは、単結合又は2価の連結基を表す。

2価の連結基としては、アルキレン基、 —COO—Rt— 基、 —O—Rt— 基等が挙げられる。式中、Rtは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

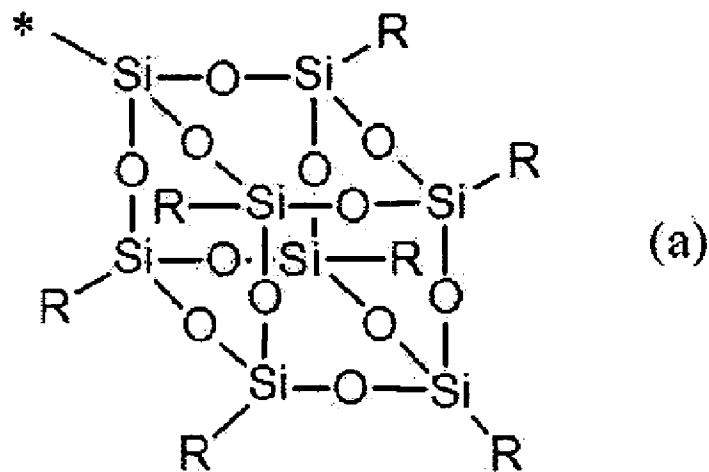
Lは、単結合又は —COO—Rt— 基が好ましい。Rtは、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 基、 $\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—}$ 基、 $\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—}$ 基がより好ましい。

上記式（１）中、Xは、水素原子又は有機基を表す。

有機基としては、例えば、フッ素原子、水酸基などの置換基を有していてもよいアルキル基が挙げられ、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

上記式（１）中、Aは、Si含有基を表す。なかでも、下記式（a）又は（b）で表される基が好ましい。

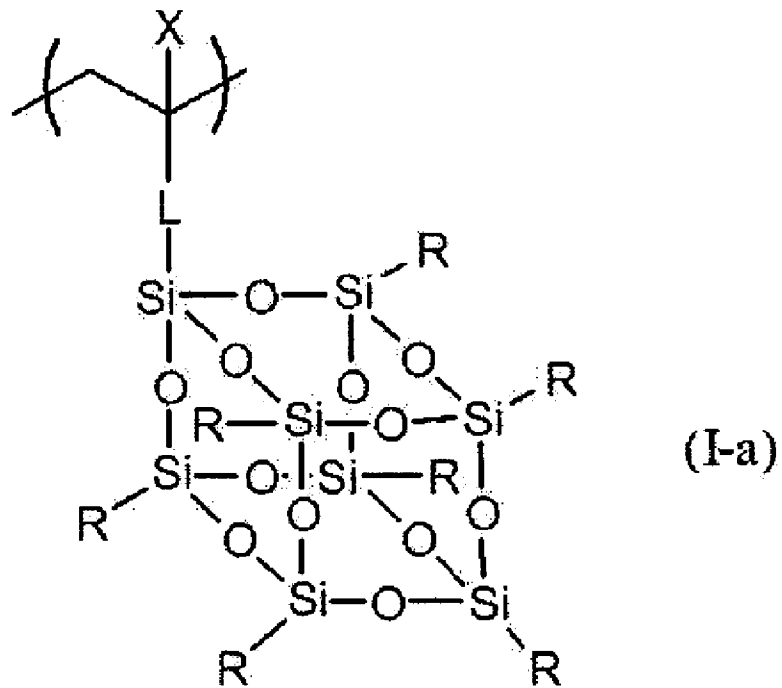
[0069] [化8]



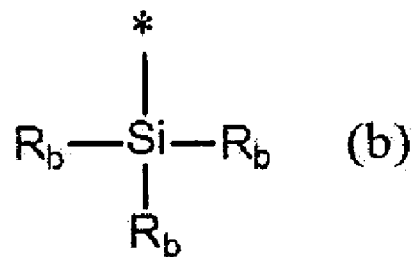
[0070] 上記式（a）中、Rは、1価の有機基を表す。複数あるRは、同一であっても、異なってもよい。Rの具体例及び好適な態様は上述した式（S）と同じである。なお、上記式（１）中のAが上記式（a）で表される基である場合、上記式（１）は下記式（１-a）で表される。

[0071]

[化9]



[0072] [化10]



[0073] 上記式 (b) 中、 R_b は、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の具体例及び好適な態様は、上述した式 (S) 中の R と同じである。

[0074] 樹脂 (A) が含む Si 原子を有する繰り返し単位は、1 種であってもよいし 2 種以上を併用していてもよい。

[0075] 樹脂 (A) の全繰り返し単位に対する、Si 原子を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、1 ~ 100 モル%であることが好ましく、3

～50モル%であることがより好ましい。

[0076] シリコンを含有するレジスト組成物においては、シリコン含有物が、露光時にアウトガスとして発生したり、液浸露光時に液浸水へ溶出したりすることにより、投影レンズ表面にシリコン含有物が付着して透過率を低下させる恐れがある。このようなアウトガスや溶出を低減させるための一態様としては、Si原子を有する繰り返し単位が露光波長に対して安定であることや、分子量が大きいことが好ましい。この観点から、高分子量であるSi原子を有する繰り返し単位としては、ポリマー主鎖にシリコン原子を有する、主鎖シルセスキオキサン構造を有するものや、主鎖シリコーン構造を有するものがより好ましい。

樹脂に含まれるSi原子を有する繰り返し単位は、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したJIS K0101:1998に基づく濁度が1ppm以下のモノマーから得られた繰り返し単位であることが好ましい。濁度が1ppm以下のモノマーを使用することにより、スカム欠陥が改善される。

[0077] 上記濁度は、0.8ppm以下であることが好ましく、0.1ppm以下であることがより好ましい。上記濁度は、通常、0.01ppm以上である。

[0078] 上記濁度のSi原子を有するモノマーの入手方法としては、例えば、合成後又は市販の珪素原子を有するモノマーを、濁度が1ppm以下となるように精製する方法が好ましい。精製方法としては、公知の精製方法を採用することができ、具体的には、例えば、濾過、遠心分離、吸着、分液、蒸留、昇華、晶析、及び、これらの2種以上の組み合わせなどを挙げることができる。

[0079] 樹脂に含まれるSi原子を有する繰り返し単位は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 面積で規定される純度 (GPC純度) が95%以上のモノマーから得られた繰り返し単位であることが好ましい。GPC純度が95%以上のモノマーを使用することにより、

パターン形成後のスカム欠陥が改善される。

G P C 純度は、97%以上であることがより好ましく、99%以上であることが更に好ましい。上記G P C 純度は、通常99.9%以下である。

G P C 純度は以下に記載の試験法において測定を行うことができる。

G P C 純度の測定法：G P C（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）にて測定を行う。カラムはT S K g e l S u p e r H Z 2000（4.6 m m l. D×15 c m、東ソー（株）製）とT S K g e l S u p e r H Z 1000（4.6 m m l. D×15 c m、東ソー（株）製）を接続したものを使用し、溶離液はテトラヒドロフラン、流速1.0 m L / 分、カラム温度40℃、検出器に示差屈折計を用い、試料は0.1重量%濃度のテトラヒドロフラン溶液とし、注入量は100 μ L とする。得られたクロマトグラムにおいて、ピークが分離している場合はピーク間の極小値から垂直分割し、ピークが重なっている場合はピーク間の変曲点から垂直分割して、得られた各ピークの面積値からメインピークの面積百分率を算出する。

[0080] S i 原子を有するモノマーを合成する場合、その合成方法は、公知のものをいずれも採用できるが、例えば、特表2008-523220号公報、及び、国際公開第01/10871号パンフレット等に記載の方法を挙げることができる。

[0081] 本発明におけるレジストシステムにおいては、レジスト膜（すなわち、珪素系樹脂を主成分とする層）と、レジスト下層膜（典型的には、S O C 層）のエッチング選択性の違いを利用することにより、レジスト膜を十分に薄膜化できるため、これに伴って、解像力の向上が十分に可能なシステムとなっている。エッチング選択性が生まれるメカニズムは下記の通りである。珪素系樹脂を主成分とする層を酸素プラズマエッチング（O₂ R I E）した場合、S i 原子の酸化反応により酸化ケイ素が生成し、これが膜中に残存し濃縮されることで、非常にエッチング速度の遅い膜となり、S O C 層とのエッチング選択性が向上する。言い換えると、本発明のレジスト膜はプラズマエッチングにより、S O G（S p i n O n C a r b o n）と同様のエッチング

耐性を獲得する。

この機能を十分に発現するためには、定かではないが、酸化ケイ素の生成と膜への残存が効率的に起こることが好ましいと推定される。前者の意味においては、 $\text{Si}-\text{C}$ 結合からなる有機シラン化合物よりも、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有するシルセスキオキサン化合物が好ましい。また、後者の意味においては、定かではないが、 Si 含有骨格の揮発性が低い方が良くと推定される。この観点からも、樹脂(A)における Si 原子を有する繰り返し単位は、例えば高分子量なユニットであることが好ましく、ポリマー主鎖にシリコン原子を有する、主鎖シルセスキオキサン構造を有するものや、主鎖シリコーン構造を有するものであることがより好ましい。

[0082] [1-2] 酸分解性基を有する繰り返し単位

樹脂(A)は、好適な一実施形態において、酸分解性基を有する繰り返し単位を有する。

[0083] 酸分解性基を有する繰り返し単位は、 Si 原子を有しても有さなくともよいが、 Si 原子を有さないのが好ましい。

なお、本願明細書において、 Si 原子及び酸分解性基の両方を有する繰り返し単位は、 Si 原子を有する繰り返し単位にも、酸分解性基を有する繰り返し単位にも該当するものとする。例えば、 Si 原子及び酸分解性基の両方を有する繰り返し単位のみからなる樹脂は、 Si 原子を有する繰り返し単位及び酸分解性基を有する繰り返し単位を含む樹脂に該当する。

[0084] 酸分解性基は、酸の作用により分解し、極性基を生じる基をいう。

酸分解性基は、極性基が酸の作用により分解し脱離する基(脱離基)で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカル

ボニル) イミド基、ビス (アルキルカルボニル) メチレン基、ビス (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルスルホニル) メチレン基、ビス (アルキルスルホニル) イミド基、トリス (アルキルカルボニル) メチレン基、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基等の酸性基 (従来レジストの現像液として用いられている、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基)、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

[0085] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基 (フェノール性水酸基) 以外の水酸基をいい、水酸基として α 位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール (例えば、フッ素化アルコール基 (ヘキサフルオロイソプロパノール基など)) は除くものとする。アルコール性水酸基としては、 pK_a (酸解離定数) が12以上かつ20以下の水酸基であることが好ましい。

[0086] 好ましい極性基としては、カルボキシ基、フッ素化アルコール基 (好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、スルホン酸基が挙げられる。

[0087] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基 (脱離基) としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0088] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアリール基は、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

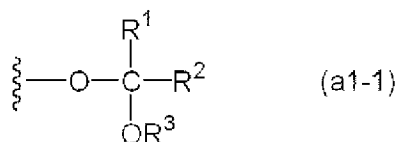
$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

R_{36} と R_{37} とが結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環若しくは多環）であることが好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

[0089] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、カルボキシ基がアセタールで保護された基、又は、カルボキシ基がケタールで保護された基を有する繰り返し単位であることも好ましい。更に、酸分解性基は、カルボキシ基が下記

一般式 (a 1 - 1) で表されるアセタール又はケタールで保護された基であることも好ましい。なお、カルボキシ基が下記一般式 (a 1 - 1) で表されるアセタール又はケタールで保護された基である場合、酸分解性基の全体としては、 $-(C=O)-O-CR^1R^2(OR^3)$ の構造となっている。

[0090] [化11]



[0091] (上記一般式 (a 1 - 1) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、但し、 R^1 と R^2 とが共に水素原子の場合を除く。 R^3 は、アルキル基を表す。 R^1 又は R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよい。)

[0092] 式 (a 1 - 1) 中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、該アルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。ここで、 R^1 及び R^2 の双方が水素原子を表すことはなく、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方はアルキル基を表す。

[0093] 式 (a 1 - 1) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 がアルキル基を表す場合、該アルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよい。直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが更に好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、テキシル基 (2, 3-ジメチル-2-ブチル基)、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができる。

[0094] 環状アルキル基としては、炭素数 3 ~ 12 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 8 であることがより好ましく、炭素数 4 ~ 6 であることが更に好ましい。環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シ

クロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等を挙げることができる。

[0095] 前記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基が例示できる。置換基としてハロゲン原子を有する場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 はハロアルキル基となり、置換基としてアリール基を有する場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 はアラルキル基となる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、これらの中でもフッ素原子又は塩素原子が好ましい。

また、前記アリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、より好ましくは炭素数6～12であり、具体的には、フェニル基、 α -メチルフェニル基、ナフチル基等が例示でき、アリール基で置換されたアルキル基全体、すなわち、アラルキル基としては、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が例示できる。

前記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く、より好ましくは炭素数1～4であり、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましい。

また、アルキル基がシクロアルキル基である場合、該シクロアルキル基は置換基として炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有していてもよく、アルキル基が直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である場合には、置換基として炭素数3～12のシクロアルキル基を有していてもよい。

これらの置換基は、上記置換基で更に置換されていてもよい。

[0096] 上記一般式(a1-1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 がアリール基を表す場合、該アリール基は炭素数6～12であることが好ましく、炭素数6～10であることがより好ましい。該アリール基は置換基を有していてもよく、該置換基としては炭素数1～6のアルキル基が好ましく例示できる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、シリル基、クメニル基、1-ナフチル基等が例示できる。

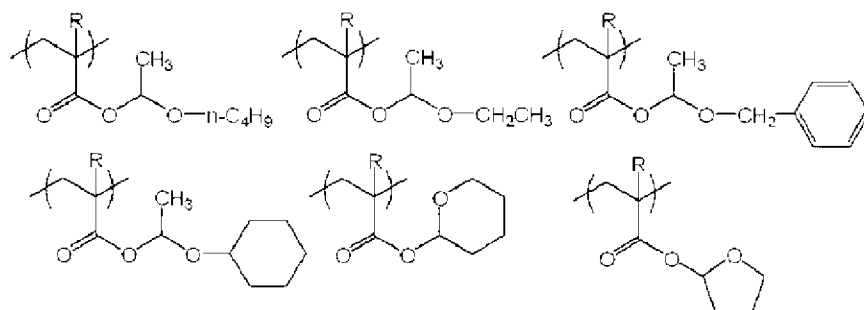
[0097] また、 R^1 、 R^2 及び R^3 は互いに結合して、それらが結合している炭素原子

と一緒に環を形成することができる。R¹とR²、R¹とR³又はR²とR³が結合した場合の環構造としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、テトラヒドロフラニル基、アダマンチル基及びテトラヒドロピラニル基等を挙げることができる。

[0098] なお、式(a 1-1)において、R¹及びR²のいずれか一方が、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0099] カルボキシ基が酸分解性基で保護された残基を有するモノマー単位(a 1-1)の好ましい具体例としては、下記のモノマー単位が例示できる。なお、Rは水素原子又はメチル基を表す。

[0100] [化12]



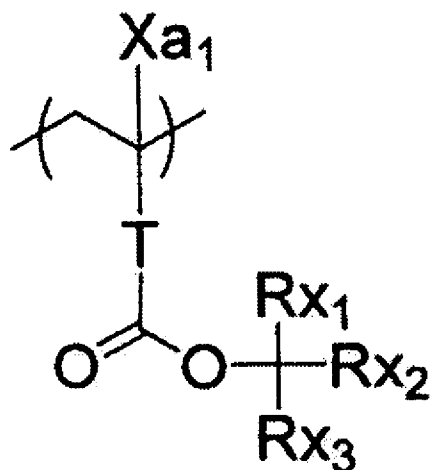
[0101] 極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位が、S i 原子を有する場合、すなわち、S i 原子を有する繰り返し単位が、極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する場合、脱離基はS i 原子を含まないことが好ましい。

[0102] 酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級アルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

[0103] 樹脂(A)は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式(A 1)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。一般式(A 1)で表される繰り返し単位は、酸の作用により極性基としてカルボキシ基を発生するものであり、複数のカルボキシ基において、水素結合による高い相互作用を示すため、形成されるネガ型パターンを、上述した本発明の組成物中

の溶剤に対して、より確実に、不溶化又は難溶化することができる。

[0104] [化13]



(A I)

[0105] 一般式 (A I) に於いて、

Xa_1 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

T は、単結合又は2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の2つが結合して環構造を形成してもよい。

[0106] T の2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-Rt-$ 基、 $-O-Rt-$ 基、フェニレン基等が挙げられる。式中、 Rt は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

T は、単結合又は $-COO-Rt-$ 基が好ましい。 Rt は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。 T は、単結合であることがより好ましい。

[0107] Xa_1 のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

Xa_1 のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル

基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{a1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0108] $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ のアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、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、 t -ブチル基などが好ましく挙げられる。アルキル基の炭素数としては、1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

$R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0109] $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ の2つが結合して形成する環構造としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環などの単環のシクロアルカン環、ノルボルナン環、テトラシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、アダマンタン環などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5又は6の単環のシクロアルカン環が特に好ましい。

[0110] $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。

[0111] 上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、シクロアルキル基（炭素数3～8）、ハロゲン原子、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。なかでも、酸分解前後での有機溶剤を含む現像液に対する溶解コントラストをより向上させる観点から、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有さない置換基であることがより好ましく（例えば、水酸基で置換されたアルキル基などではないことがより好ましく）、水素原子及び炭素原子のみからなる基であることが更に好ましく、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキ

ル基であることが特に好ましい。

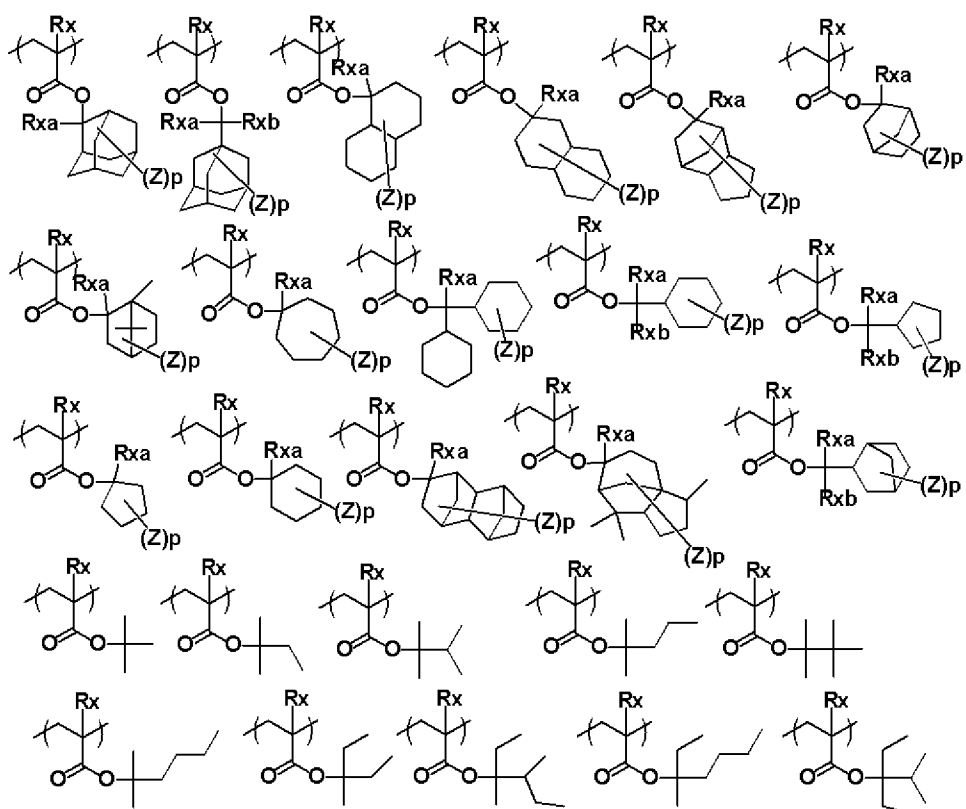
[0112] 一般式 (A I) において、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基であり、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の 2 つが結合して環構造を形成しないことが好ましい。これにより、酸の作用により分解し脱離する基としての $-C(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$ で表される基の体積の増大を抑制でき、露光工程、及び、露光工程後に実施しても良い露光後加熱工程において、露光部の体積収縮を抑制できる傾向となる。

[0113] 以下に一般式 (A I) で表される繰り返し単位の実例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

具体例中、 R_x は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{x_a} 、 R_{x_b} はそれぞれ独立にアルキル基（好ましくは炭素数 1～10、より好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基）を表す。 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 Z は、置換基を表し、複数存在する場合、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。 p は 0 又は正の整数を表す。 Z の具体例及び好ましい例は、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ などの各基が有し得る置換基の具体例及び好ましい例と同様である。

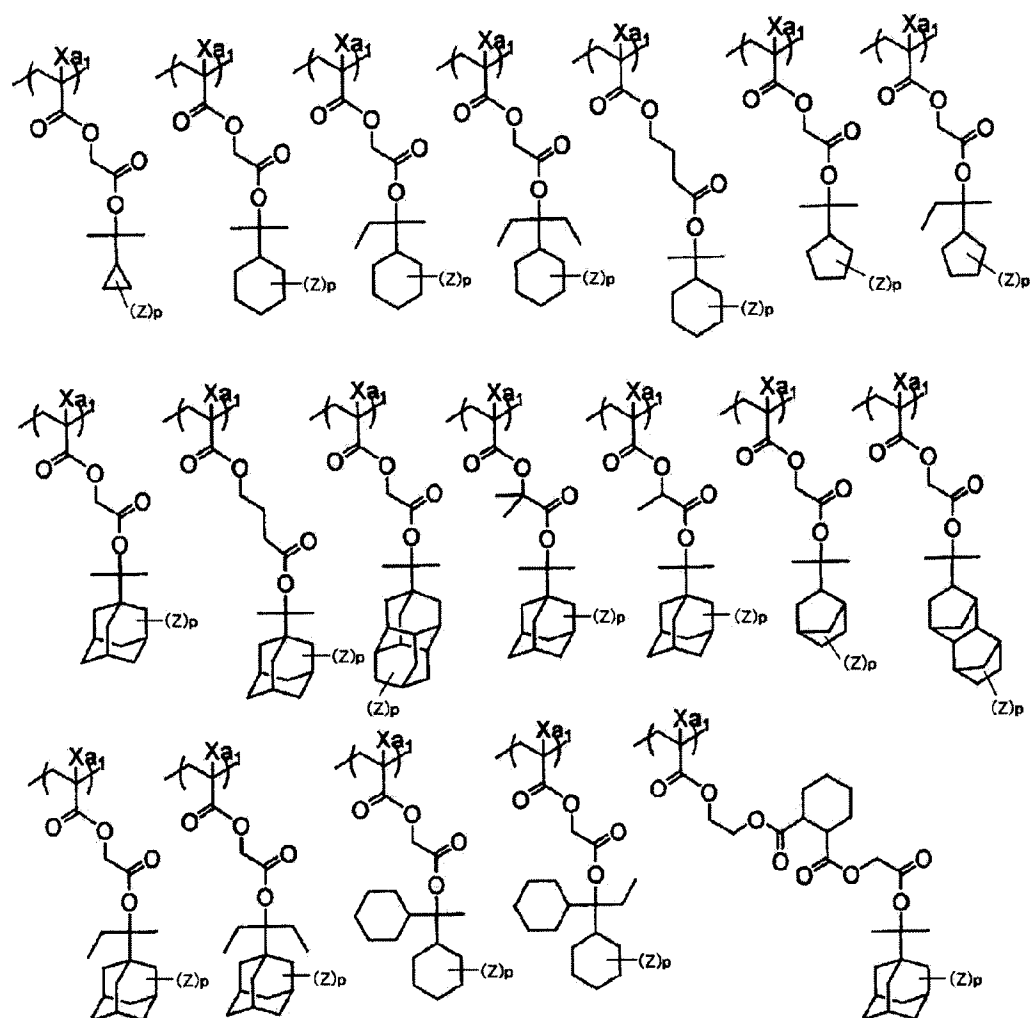
[0114]

[化14]



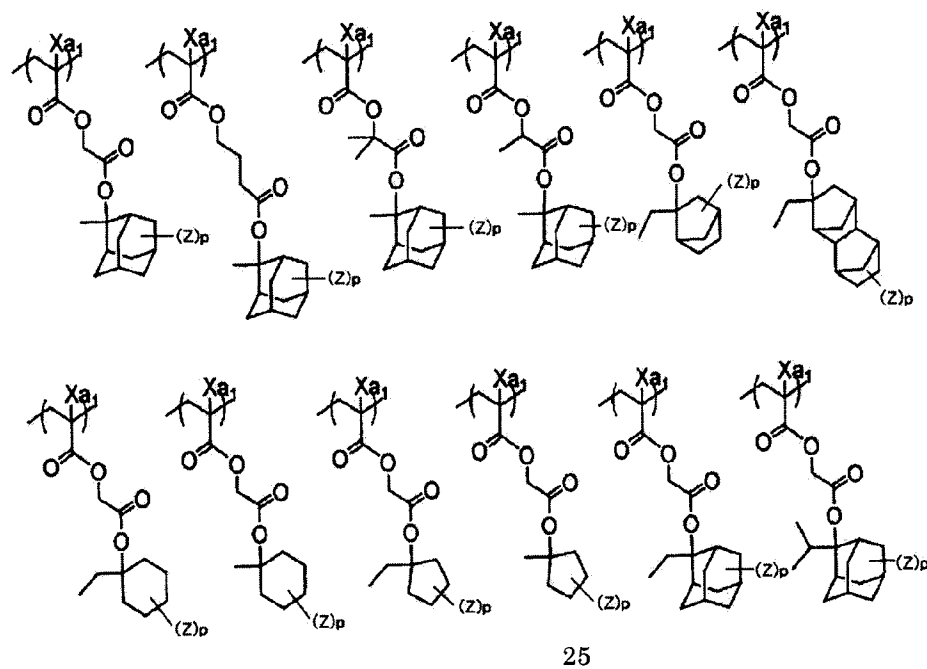
[0115]

[化15]



[0116]

[化16]



25

[0117] また、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰返し単位として、特開２０１４－２０２９６９号公報の段落〔００５７〕～〔００７１〕に記載の繰返し単位を有することも好ましい。

[0118] また、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰返し単位として、特開２０１４－２０２９６９号公報の段落〔００７２〕～〔００７３〕に記載のアルコール性水酸基を生じる繰返し単位を有していてもよい。

[0119] 酸分解性基を有する繰返し単位は、１種類であってもよいし、２種以上を併用してもよい。

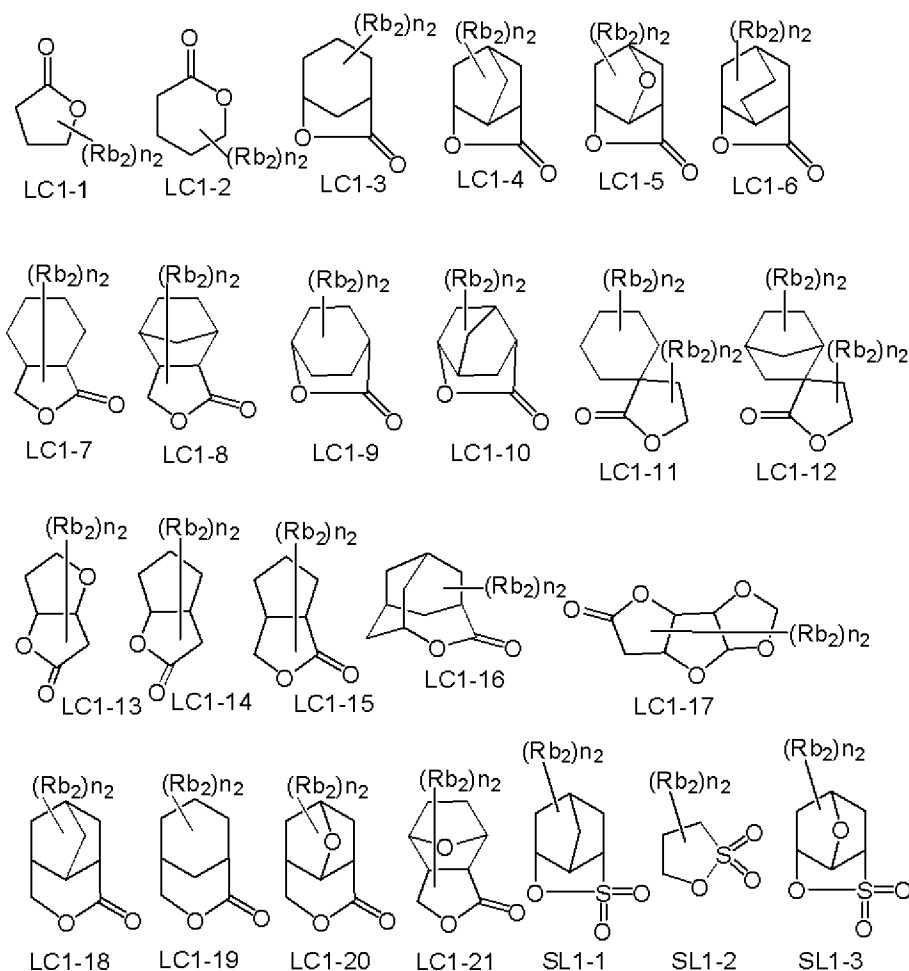
[0120] 樹脂（Ａ）に含まれる酸分解性基を有する繰返し単位の含有量（酸分解性基を有する繰返し単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（Ａ）の全繰返し単位に対して、２０～９０モル％であることが好ましく、４０～８０モル％であることがより好ましい。中でも、樹脂（Ａ）が上記一般式（Ａ１）で表される繰返し単位を有するとともに、上記一般式（Ａ１）で表される繰返し単位の樹脂（Ａ）の全繰返し単位に対する含有量が４０モル％以上であることが好ましい。

[0121] 露光部における、有機溶剤を含有する現像液に対する溶解性を確実に低減させ、本発明の効果をより向上できるという観点から、樹脂（A）は、ラクトン構造、スルトン構造、及び、カーボネート構造からなる群から選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

[0122] ラクトン構造又はスルトン構造としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は、5～7員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-21）のいずれかで表されるラクトン構造、又は、下記一般式（SL1-1）～（SL1-3）のいずれかで表されるスルトン構造、を有する繰り返し単位を有することが更に好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-6）、（LC1-13）、（LC1-14）、（LC1-17）であり、特に好ましいラクトン構造は（LC1-4）である。このような特定のラクトン構造を用いることでLER、現像欠陥が良好になる。

[0123]

[化17]



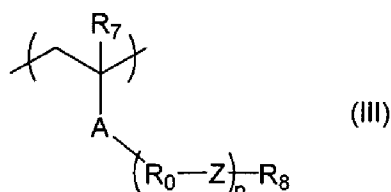
[0124] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

[0125] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の

光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ $e\ e$ ）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

[0126] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0127] [化18]



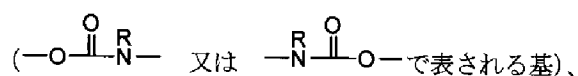
[0128] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）中、

Aは、エステル結合（ ---COO--- で表される基）又はアミド結合（ ---CONH--- で表される基）を表す。

R_0 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

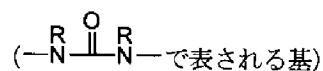
Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0129] [化19]



[0130] 又はウレア結合

[0131] [化20]



[0132] を表す。ここで、Rは、各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

R_8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ で表される構造の繰り返し数であり、0～5の整数を表し、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。nが0である場合、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ は存在せず、単結合となる。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

[0133] R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

Zは好ましくは、エーテル結合、エステル結合であり、特に好ましくはエステル結合である。

[0134] R_7 のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基、 R_7 におけるアルキル基は、各々置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基が挙げられる。

R_7 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0135] R_0 における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

[0136] R_8 で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式(LC1-1)～(LC1-21)及び、(SL1-1)～(SL1-3)の内のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-21)における n_2 は2以下のものがより好ましい。

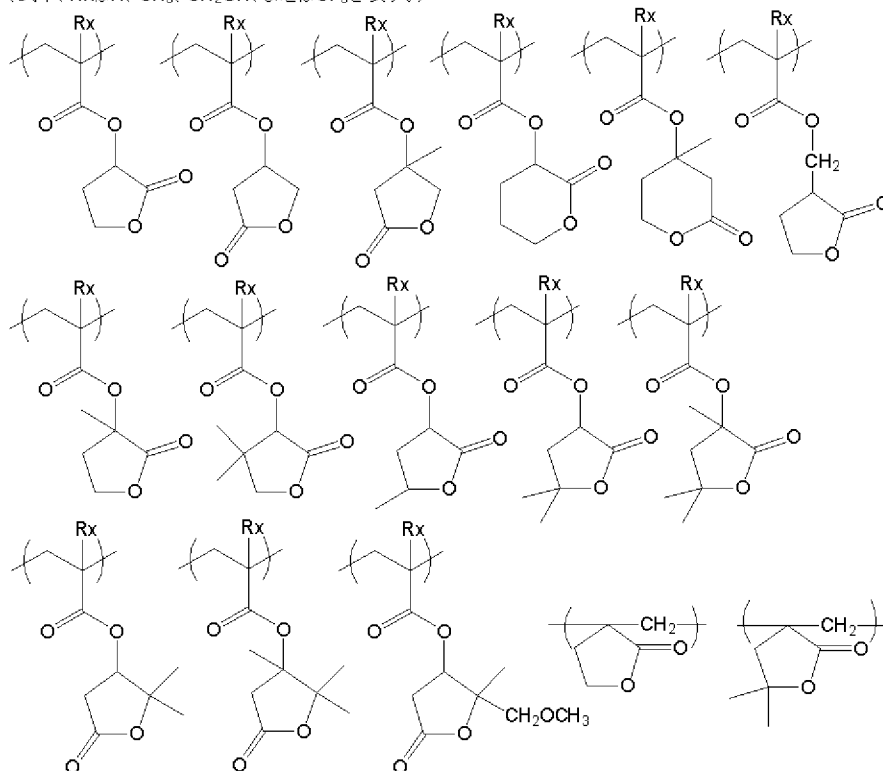
また、 R_8 は無置換のラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造（シアノラクトン）を有する1価の有機基がより好ましい。

ラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、親水的な繰り返し単位が好ましい。これにより、現像時の膨潤が抑制される。

[0137] 以下にラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0138] [化21]

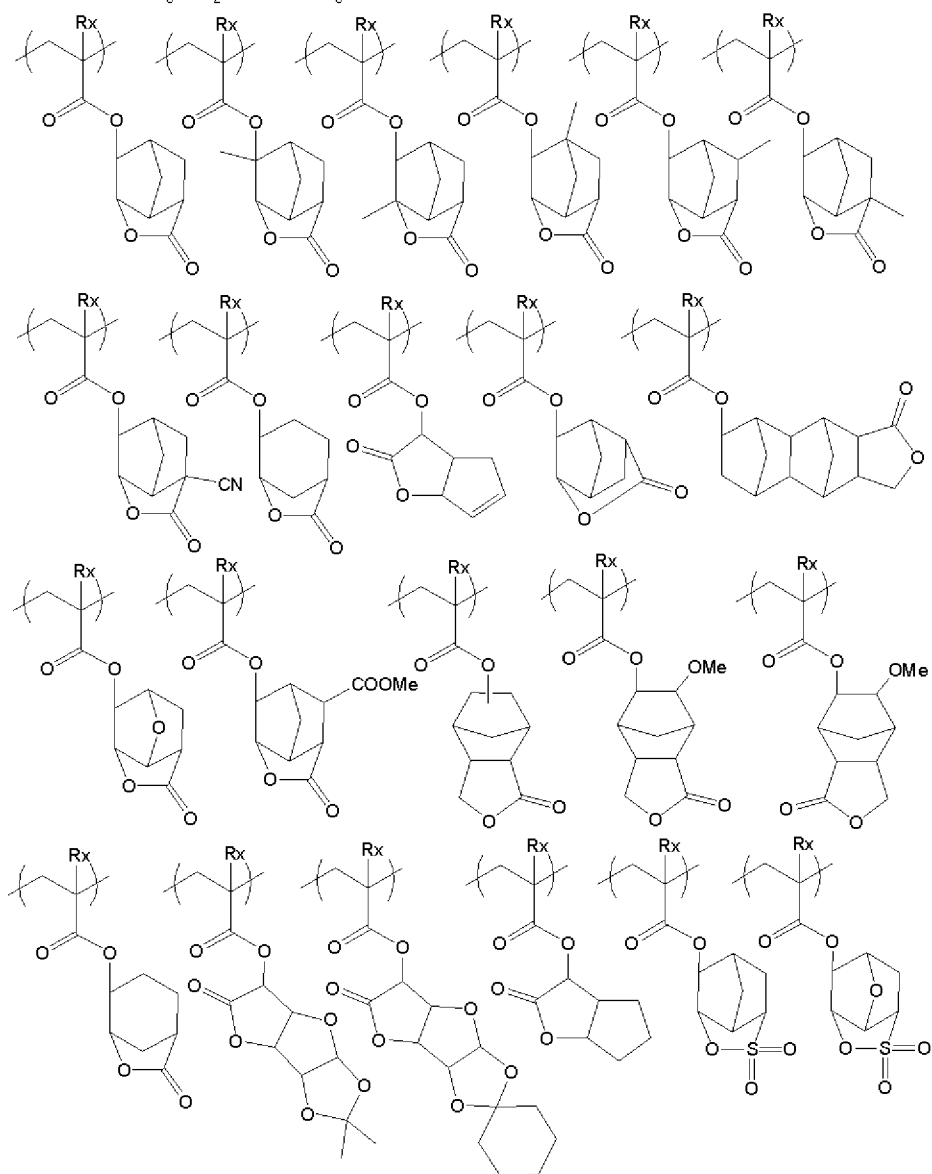
（式中、 R_x はH、 CH_3 、 CH_2OH 、または CF_3 を表す。）



[0139]

[化22]

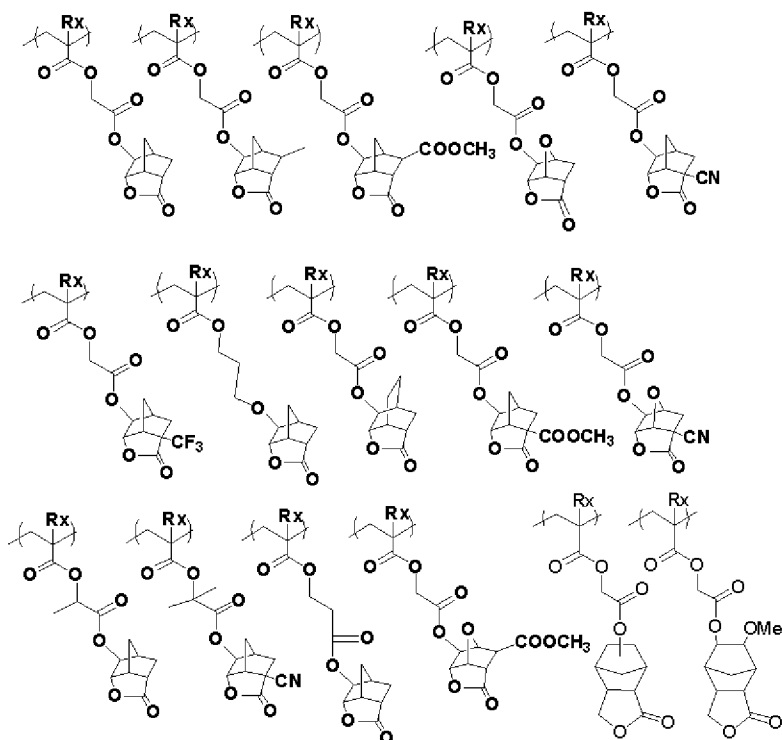
(式中、R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0140]

[化23]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0141] 本発明の効果を高めるために、2種以上のラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を併用することも可能である。

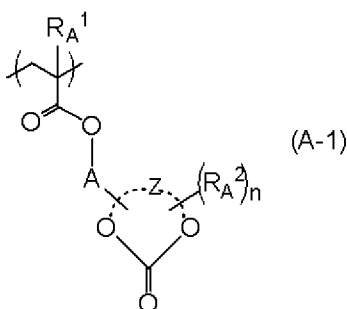
[0142] 樹脂(A)がラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)の全繰り返し単位に対し、5～60モル%が好ましく、より好ましくは5～55モル%、更に好ましくは10～50モル%である。

[0143] また、樹脂(A)は、カーボネート構造を有する繰り返し単位を有していてもよい。この場合、カーボネート構造は、環状炭酸エステル構造であることが好ましい。環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位としては、親水的な繰り返し単位が好ましい。これにより、現像時の膨潤が抑制される。

環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位は、下記一般式(A-1)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0144]

[化24]



[0145] 一般式 (A-1) 中、 R_A^1 は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_A^2 は、 n が 2 以上の場合は各々独立して、置換基を表す。

A は、単結合、又は 2 価の連結基を表す。

Z は、式中の $-O-C(=O)-O-$ で表される基と共に単環又は多環構造を形成する原子団を表す。

n は 0 以上の整数を表す。

[0146] 一般式 (A-1) について詳細に説明する。

R_A^1 で表されるアルキル基は、フッ素原子等の置換基を有していてもよい。 R_A^1 は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表すことが好ましく、メチル基を表すことがより好ましい。

R_A^2 で表される置換基は、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基である。好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1～5 の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 3～5 の分岐状アルキル基等を挙げることができる。アルキル基はヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい。

n は置換基数を表す 0 以上の整数である。 n は、例えば、好ましくは 0～4 であり、より好ましくは 0 である。

[0147] A により表される 2 価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、

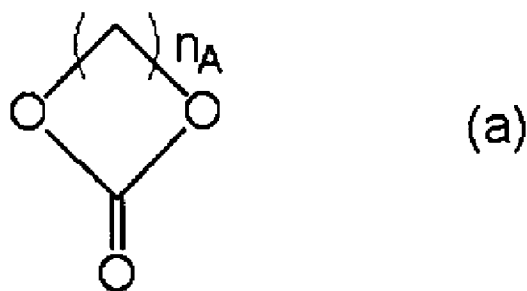
炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基がより好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

本発明の一形態において、A は、単結合、アルキレン基であることが好ましい。

[0148] Z により表される、 $-O-C(=O)-O-$ を含む単環としては、例えば、下記一般式 (a) で表される環状炭酸エステルにおいて、 $n_A = 2 \sim 4$ である 5 ～ 7 員環が挙げられ、5 員環又は 6 員環 ($n_A = 2$ 又は 3) であることが好ましく、5 員環 ($n_A = 2$) であることがより好ましい。

Z により表される、 $-O-C(=O)-O-$ を含む多環としては、例えば、下記一般式 (a) で表される環状炭酸エステルが 1 又は 2 以上の他の環構造と共に縮合環を形成している構造や、スピロ環を形成している構造が挙げられる。縮合環又はスピロ環を形成し得る「他の環構造」としては、脂環式炭化水素基であってもよいし、芳香族炭化水素基であってもよいし、複素環であってもよい。

[0149] [化25]



[0150] 上記一般式 (A-1) で表される繰り返し単位に対応する単量体は、例えば、Tetrahedron Letters, Vol. 27, No. 32 p. 3741 (1986)、Organic Letters, Vol. 4, No. 15 p. 2561 (2002) 等に記載された、従来公知の方法により、合成することができる。

[0151] 樹脂（A）には、一般式（A-1）で表される繰返し単位のうちの1種が単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

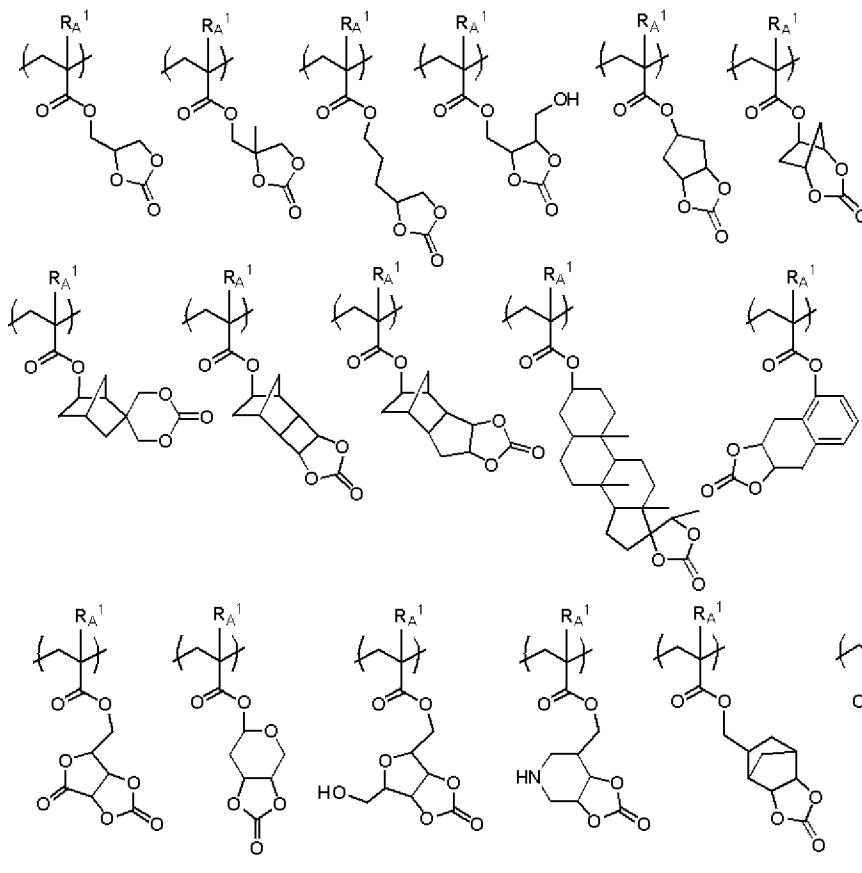
樹脂（A）において、環状炭酸エステル構造を有する繰返し単位（好ましくは、一般式（A-1）で表される繰返し単位）の含有率は、樹脂（A）を構成する全繰返し単位に対して、3～80モル%であることが好ましく、3～60モル%であることが更に好ましく、3～30モル%であることが特に好ましく、10～15モル%であることが最も好ましい。このような含有率とすることによって、レジストとしての現像性、低欠陥性、低LWR（Line Width Roughness）、低PEB（Post Exposure Bake）温度依存性、プロファイル等を向上させることができる。

[0152] 以下に、一般式（A-1）で表される繰返し単位の具体例（繰返し単位（A-1a）～（A-1w））を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

なお、以下の具体例中の R_A^1 は、一般式（A-1）における R_A^1 と同義である。

[0153]

[化26]



[0154] 樹脂（Ａ）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。このような繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０９８９２１号公報の段落〔００８１〕～〔００８４〕に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0155] また、樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰り返し単位を有してもよい。酸基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えばヘキサフルオロイソプロパノール基）が挙げられる。酸基を有する繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０９８９２１号公報の段落〔００８５〕～〔００８６〕に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0156] また、樹脂（Ａ）は、更に極性基（例えば、酸基、水酸基、シアノ基等）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、例えば、特開２０１

4-106299号公報の段落[0114]～[0123]に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0157] 特に、樹脂(A)が酸分解性基を有する繰り返し単位を有さない場合、レジスト組成物は、後述の架橋剤を含有することが好ましく、この場合、樹脂(A)は、極性基(例えば、酸基、水酸基等)を有する繰り返し単位を有することが好ましく、酸基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)を構成する全繰り返し単位に対して、5～50モル%であることが好ましく、10～40モル%であることが更に好ましく、15～30モル%であることが特に好ましい。

[0158] また、樹脂(A)は、例えば、特開2009-258586号公報の段落[0045]～[0065]に記載された繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0159] 本発明の方法に用いられる樹脂(A)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、本発明の方法に用いられる樹脂(A)に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0160] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能

である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0161] 本発明の組成物が、ＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から樹脂（Ａ）は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位中、芳香族基を有する繰り返し単位が全体の５モル％以下であることが好ましく、３モル％以下であることがより好ましく、理想的には０モル％、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂（Ａ）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

[0162] 樹脂（Ａ）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の５０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

本発明の組成物が、ＫｒＦ露光用、ＥＢ露光用又はＥＵＶ露光用であるとき、樹脂（Ａ）は芳香族基を有することが好ましい。樹脂（Ａ）がフェノール性水酸基を含む繰り返し単位を含むことがより好ましく、フェノール性水酸基を含む繰り返し単位としては、ヒドロキシスチレン繰り返し単位やヒドロキシスチレン（メタ）アクリレート繰り返し単位を挙げることができる。

[0163] 樹脂（Ａ）は、ランダム重合体、ブロック重合体あるいはグラフト重合体のいずれであってもよい。

樹脂（Ａ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解

させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。滴下重合法においては、モノマー種の一部を予め重合容器内に仕込んでおいても良い。こうすることにより、重合開始から重合完了まで均一な組成比を有する共重合体を得ることができ、現像液への溶解性が均一化される。例えば、本発明においては、Si原子を有するモノマー及び酸分解性基を有するモノマーの少なくとも一方を予め重合容器に仕込んだ状態で滴下重合を行なうことが好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応溶液中の固形分濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、更に好ましくは60～100℃である。

[0164] 樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～２００，０００であり、より好ましくは２，０００～２０，０００、更により好ましくは３，０００～１５，０００、特に好ましくは３，０００～１１，０００である。重量平均分子量を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

分散度（分子量分布）は、通常１．０～３．０であり、好ましくは１．０～２．６、更に好ましくは１．０～２．０、特に好ましくは１．１～２．０の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

なお、本願明細書において、重量平均分子量は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）から求められる標準ポリスチレン換算値である。

- ・カラムの種類：ＴＳＫ　ｇｅｌ　Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＸＬ－Ｍ（東ソー（株）製、７．８ｍｍＩＤ×３０．０ｃｍ
- ・展開溶媒：ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）
- ・カラム温度：４０℃
- ・流量：１ｍｌ／ｍｉｎ
- ・サンプル注入量：１０μｌ
- ・装置名：ＨＬＣ－８１２０（東ソー（株）製）

[0165] 本発明の組成物の全固形分中の樹脂（Ａ）の含有量は、２０質量％以上である。なかでも、４０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることより好ましく、８０質量％以上であることが更に好ましい。上限は特に制限されないが、９９質量％以下であることが好ましく、９７質量％以下であることがより好ましく、９５質量％以下であることが更に好ましい。

本発明において、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0166] [2] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

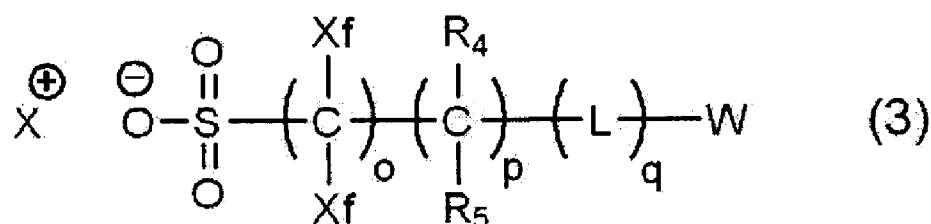
本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」とも言う）を含有する。光酸発生剤としては、特に限定されないが、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。なお、光酸発生剤は、上述した樹脂（A）及び／又は樹脂（A）とは異なる樹脂に含まれていてもよい。より具体的には、光酸発生剤は、樹脂（A）及び／又は樹脂（A）とは異なる樹脂に化学結合を介して連結されていてもよい。

光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができ、例えば、特開2010-61043号公報の段落[0039]～[0103]に記載されている化合物、特開2013-4820号公報の段落[0284]～[0389]に記載されている化合物などが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0167] 本発明の組成物が含有する光酸発生剤としては、例えば、下記一般式（3）で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（特定酸発生剤）を好適に挙げることができる。

[0168] [化27]



[0169] (アニオン)

一般式 (3) 中、

X f は、各々独立に、フッ素原子、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₄ 及び R₅ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、複数存在する場合の R₄、R₅ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

W は、環状構造を含む有機基を表す。

o は、1 ~ 3 の整数を表す。p は、0 ~ 10 の整数を表す。q は、0 ~ 10 の整数を表す。

[0170] X f は、フッ素原子、又は、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがより好ましい。また、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

X f は、好ましくは、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基である。X f は、フッ素原子又は C F₃ であることがより好ましい。特に、双方の X f がフッ素原子であることが好ましい。

[0171] R₄ 及び R₅ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、複数存在する場合の R₄、R₅ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

R₄ 及び R₅ としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。R₄ 及び R₅ は、好ましくは水素原子である。

少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例及び好適な態様は一般式 (3) 中の X f の具体例及び好適な態様と同じである。

[0172] L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってい

てもよい。

2価の連結基としては、例えば、 $-\text{COO}-$ ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基などが挙げられる。これらの中でも、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ アルキレン基、 $-\text{OCO}-$ アルキレン基、 $-\text{CONH}-$ アルキレン基又は $-\text{NHCO}-$ アルキレン基が好ましく、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ アルキレン基又は $-\text{OCO}-$ アルキレン基がより好ましい。

[0173] Wは、環状構造を含む有機基を表す。なかでも環状の有機基であることが好ましい。

環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）の向上の観点から好ましい。

[0174] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193nmにおける光吸光度が比較的

低いナフチル基が好ましい。

複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、スルトン環及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環及びスルトン環の例としては、前述の樹脂において例示したラクトン構造及びスルトン構造が挙げられる。

[0175] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0176] 上記一般式（3）のアニオンにおいて、W以外の部分構造の組み合わせとして、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO}-$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CHF} - \text{CH}_2 - \text{OCO}-$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{COO}-$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 -$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}(\text{CF}_3) - \text{OCO}-$ が好ましいものとして挙げられる。

[0177] $\circ$ は、1～3の整数を表す。 p は、0～10の整数を表す。 q は、0～10の整数を表す。

一態様において、一般式（3）中の $\circ$ が1～3の整数であり、 p が1～10の整数であり、 q が0であることが好ましい。 Xf は、フッ素原子である

ことが好ましく、 R_4 及び R_5 は共に水素原子であることが好ましく、 W は多環式の炭化水素基であることが好ましい。 o は1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。 p が1～3の整数であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましく、1が特に好ましい。 W は多環のシクロアルキル基であることがより好ましく、アダマンチル基又はジアママンチル基であることが更に好ましい。

[0178] (カチオン)

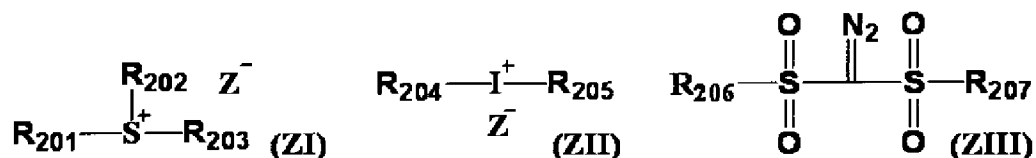
一般式(3)中、 X^+ は、カチオンを表す。

X^+ は、カチオンであれば特に制限されないが、好適な態様としては、例えば、後述する一般式(ZI)、(ZII)又は(ZIII)中のカチオン(Z^- 以外の部分)が挙げられる。

[0179] (好適な態様)

特定酸発生剤の好適な態様としては、例えば、下記一般式(ZI)、(ZII)又は(ZIII)で表される化合物が挙げられる。

[0180] [化28]



[0181] 上記一般式(ZI)において、

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に、有機基を表す。

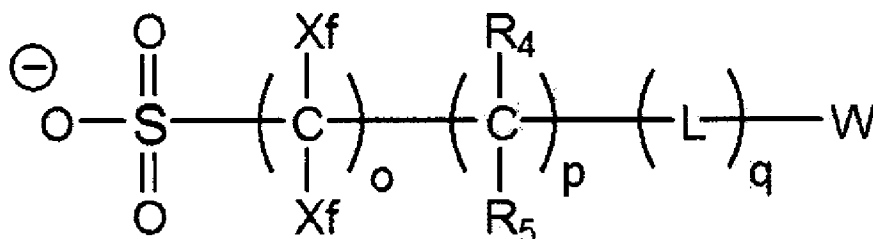
R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

Z^- は、一般式(3)中のアニオンを表し、具体的には、下記のアニオンを

表す。

[0182] [化29]



[0183] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（Z1-1）、（Z1-2）、（Z1-3）及び（Z1-4）における対応する基を挙げることができる。

なお、一般式（Z1）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z1）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式（Z1）で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0184] 更に好ましい（Z1）成分として、以下に説明する化合物（Z1-1）、（Z1-2）、及び（Z1-3）及び（Z1-4）を挙げることができる。

[0185] 先ず、化合物（Z1-1）について説明する。

化合物（Z1-1）は、上記一般式（Z1）の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリー

ルジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

- [0186] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

- [0187] $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。

- [0188] 次に、化合物（Z1-2）について説明する。

化合物（Z1-2）は、式（Z1）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

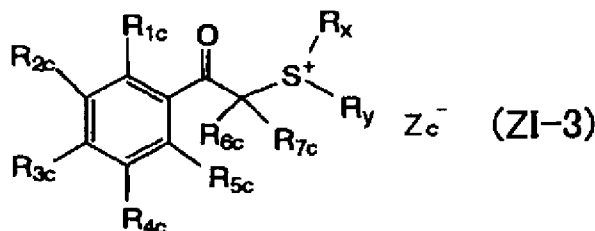
[0189] $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0190] 次に、化合物（Z I-3）について説明する。

化合物（Z I-3）とは、以下の一般式（Z I-3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

[0191] [化30]



[0192] 一般式（Z I-3）中、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

[0193] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、

酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

上記環構造としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又は、これらの環が2つ以上組み合わされてなる多環縮合環を挙げることができる。環構造としては、3～10員環を挙げることができ、4～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

[0194] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

R_{5c} と R_{6c} 、及び、 R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等を挙げることができる。

Zc^- は、一般式(3)中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりである。

[0195] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の具体例と同様である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

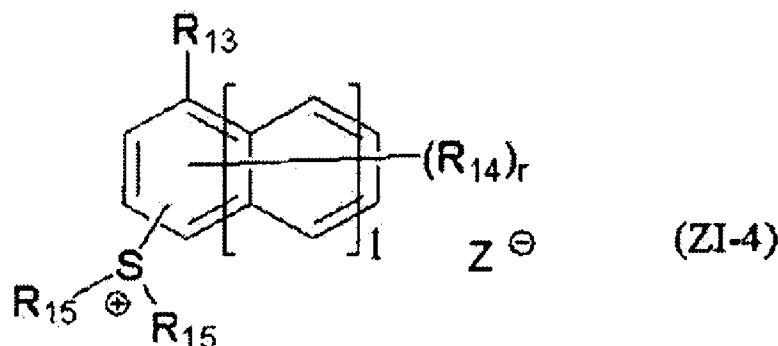
$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

[0196] 本発明における化合物($Z1-2$)又は($Z1-3$)におけるカチオンとしては、米国特許出願公開第2012/0076996号明細書の段落[0036]以降に記載のカチオンを挙げることができる。

[0197] 次に、化合物（Z I - 4）について説明する。

化合物（Z I - 4）は、下記一般式（Z I - 4）で表される。

[0198] [化31]



[0199] 一般式（Z I - 4）中、

R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14} は、複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、2個の R_{15} がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成することが好ましい。

l は0～2の整数を表す。

r は0～8の整数を表す。

Z^- は、一般式（3）中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりである。

[0200] 一般式 (Z I-4) において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1～10 のものが好ましく、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等が好ましい。

本発明における一般式 (Z I-4) で表される化合物のカチオンとしては、特開 2010-256842 号公報の段落 [0121]、[0123]、[0124]、及び、特開 2011-76056 号公報の段落 [0127]、[0129]、[0130] 等に記載のカチオンを挙げることができる。

[0201] 次に、一般式 (Z I I)、(Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐アルキル基（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）、炭素数 3～10 のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

[0202] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数 1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数 3～15）、アリール基（例えば炭素数 6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数 1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

Z⁻ は、一般式 (3) 中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりであ

る。

[0203] 光酸発生剤（特定酸発生剤を含む。以下同様。）は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量は580以上であることが好ましく、600以上であることがより好ましく、620以上であることが更に好ましく、640以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されないが、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。

光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂の一部に組み込まれてもよく、樹脂とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

光酸発生剤は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

光酸発生剤は、1種類単独又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

光酸発生剤の組成物中の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましくは3～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。

光酸発生剤として、上記一般式（Z1-3）又は（Z1-4）により表される化合物を含む場合、組成物中に含まれる光酸発生剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、5～35質量%が好ましく、8～30質量%がより好ましく、9～30質量%が更に好ましく、9～25質量%が特に好ましい。

[0204] [3] 架橋剤

本発明におけるレジスト組成物は、好適な一実施形態において、架橋剤を含有する。ここでは公知の架橋剤を有効に使用することができる。

架橋剤は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

架橋剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。

架橋剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、上記のように樹脂(A)の一部に組み込まれても良いし、樹脂(A)とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

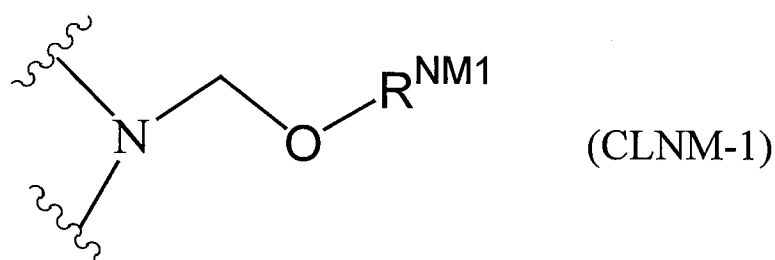
架橋剤は、典型的には、樹脂(A)を架橋しうる架橋性基を有している化合物であり、架橋性基としては、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、ビニルエーテル基又はエポキシ基等を挙げることができる。架橋剤はこのような架橋性基を2個以上有することが好ましい。

架橋剤としては、好ましくは、メラミン系化合物、尿素系化合物、アルキレン尿素系化合物、又はグリコールウリル系化合物の架橋剤である。

[0205] 好ましい架橋剤の例として、N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物を挙げることができる。

N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記一般式(CLNM-1)で表される部分構造を2個以上(より好ましくは2~8個)有する化合物が好ましい。

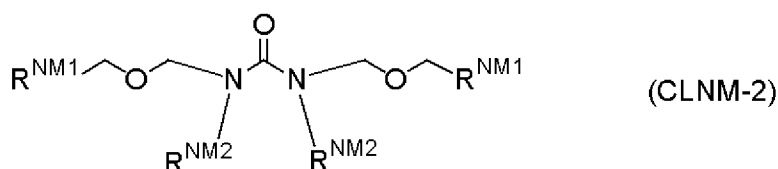
[0206] [化32]



[0207] 一般式 (CLNM-1) に於いて、 R^{NM1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はオキソアルキル基を表す。一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐のアルキル基が好ましい。 R^{NM1} のシクロアルキル基は、炭素数 5 又は 6 のシクロアルキル基が好ましい。 R^{NM1} のオキソアルキル基は、炭素数 3 ~ 6 のオキソアルキル基が好ましく、例えば、 β -オキソプロピル基、 β -オキソブチル基、 β -オキソペンチル基、 β -オキソヘキシル基等を挙げることができる。

[0208] 一般式 (CLNM-1) で表される部分構造を 2 個以上有する化合物のより好ましい態様として、下記一般式 (CLNM-2) で表されるウレア系架橋剤、下記一般式 (CLNM-3) で表されるアルキレンウレア系架橋剤、下記一般式 (CLNM-4) で表されるグリコールウリル系架橋剤、下記一般式 (CLNM-5) で表されるメラミン系架橋剤が挙げられる。

[0209] [化33]



[0210] 一般式 (CLNM-2) に於いて、

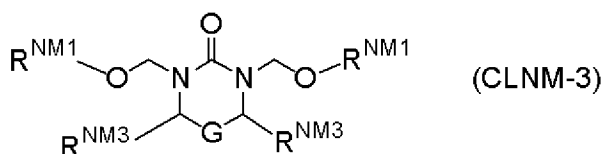
R^{NM1} は、各々独立に、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

R^{NM2} は、各々独立に、水素原子、アルキル基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい)、又はシクロアルキル基 (炭素数 5 ~ 6 が好ましい) を表す。

[0211] 一般式 (CLNM-2) で表されるウレア系架橋剤の具体例としては、例えば、N, N-ジ (メトキシメチル) ウレア、N, N-ジ (エトキシメチル) ウレア、N, N-ジ (プロポキシメチル) ウレア、N, N-ジ (イソプロポキシメチル) ウレア、N, N-ジ (ブトキシメチル) ウレア、N, N-ジ (t-ブトキシメチル) ウレア、N, N-ジ (シクロヘキシルオキシメチル) ウレア、N, N-ジ (シクロペンチルオキシメチル) ウレア、N, N-ジ (アダマンチルオキシメチル) ウレア、N, N-ジ (ノルボルニルオキシメ

チル) ウレア等が挙げられる。

[0212] [化34]



[0213] 一般式 (CLNM-3) に於いて、

R^{NM1} は、各々独立に、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

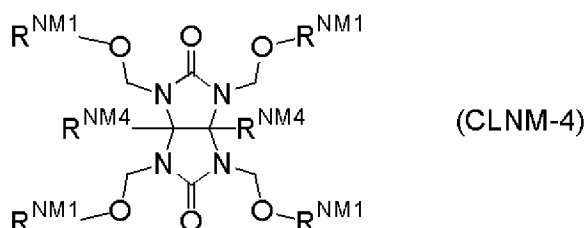
R^{NM3} は、各々独立に、水素原子、水酸基、直鎖又は分岐のアルキル基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい)、シクロアルキル基 (炭素数 5 ~ 6 が好ましい)、オキソアルキル基 (炭素数 3 ~ 6 が好ましい)、アルコキシ基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい) 又はオキソアルコキシ基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい) を表す。

G は、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基 (炭素数 1 ~ 3 が好ましい) 又はカルボニル基を表す。より具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、1-メチルエチレン基、ヒドロキシメチレン基、シアノメチレン基等が挙げられる。

[0214] 一般式 (CLNM-3) で表されるアルキレンウレア系架橋剤の具体例としては、例えば、N, N-ジ (メトキシメチル) -4, 5-ジ (メトキシメチル) エチレンウレア、N, N-ジ (エトキシメチル) -4, 5-ジ (エトキシメチル) エチレンウレア、N, N-ジ (プロポキシメチル) -4, 5-ジ (プロポキシメチル) エチレンウレア、N, N-ジ (イソプロポキシメチル) -4, 5-ジ (イソプロポキシメチル) エチレンウレア、N, N-ジ (ブトキシメチル) -4, 5-ジ (ブトキシメチル) エチレンウレア、N, N-ジ (t-ブトキシメチル) -4, 5-ジ (t-ブトキシメチル) エチレンウレア、N, N-ジ (シクロヘキシルオキシメチル) -4, 5-ジ (シクロヘキシルオキシメチル) エチレンウレア、N, N-ジ (シクロペンチルオキシメチル) -4, 5-ジ (シクロペンチルオキシメチル) エチレンウレア、

N, N-ジ（アダマンチルオキシメチル）-4, 5-ジ（アダマンチルオキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（ノルボルニルオキシメチル）-4, 5-ジ（ノルボルニルオキシメチル）エチレンウレア等が挙げられる。

[0215] [化35]



[0216] 一般式（CLNM-4）に於いて、

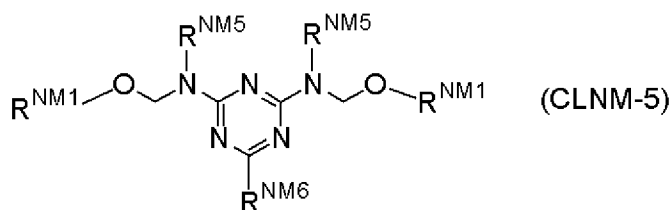
R^{NM1} は、各々独立に、一般式（CLNM-1）に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

R^{NM4} は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表す。

[0217] R^{NM4} のアルキル基（炭素数1～6が好ましい）、シクロアルキル基（炭素数5又は6が好ましい）、アルコキシ基（炭素数1～6が好ましい）として、より具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

[0218] 一般式（CLNM-4）で表されるグリコールウリル系架橋剤の具体例としては、例えば、N, N, N, N-テトラ（メトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（エトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（プロポキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（イソプロポキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（ブトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（t-ブトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（シクロヘキシルオキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（シクロペンチルオキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（アダマンチルオキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（ノルボルニルオキシメチル）グリコールウリル等が挙げられる。

[0219] [化36]



[0220] 一般式 (CLNM-5) に於いて、

R^{NM1} は、各々独立に、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

R^{NM5} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は下記一般式 (CLNM-5') で表される原子団を表す。

R^{NM6} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は下記一般式 (CLNM-5'') で表される原子団を表す。

[0221] [化37]



[0222] 一般式 (CLNM-5') において、

R^{NM1} は、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

一般式 (CLNM-5'') において、

R^{NM1} は、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものであり、

R^{NM5} は、一般式 (CLNM-5) に於ける R^{NM5} と同様のものである。

[0223] R^{NM5} 及び R^{NM6} のアルキル基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい)、シクロアルキル基 (炭素数 5 又は 6 が好ましい)、アリール基 (炭素数 6 ~ 10 が好ましい) として、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、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、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0224] 一般式 (CLNM-5) で表されるメラミン系架橋剤としては、例えば、N, N, N, N, N, N-ヘキサ (メトキシメチル) メラミン、N, N, N

、N、N、N-ヘキサ（エトキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（プロポキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（イソプロポキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（ブトキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（t-ブトキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（シクロヘキシルオキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（シクロペンチルオキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（アダマンチルオキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（ノルボルニルオキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（メトキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（エトキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（プロポキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（イソプロポキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（ブトキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（t-ブトキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（メトキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（エトキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（プロポキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（イソプロポキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（ブトキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（t-ブトキシメチル）ベンゾグアナミン、等が挙げられる。

[0225] 一般式（CLNM-1）～（CLNM-5）に於ける、 $R^{NM1} \sim R^{NM6}$ で表される基は、更に置換基を有してもよい。 $R^{NM1} \sim R^{NM6}$ が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルコキシ基（好ましくは炭素数4～20）、アシル基（好ましくは炭素数2～20）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20）等を挙

げることができる。

[0226] 架橋剤は、分子内にベンゼン環を有するフェノール化合物であってもよい。

フェノール化合物としては、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、更にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体が好ましい。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、*i*-プロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*i*-ブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基が好ましい。更に、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

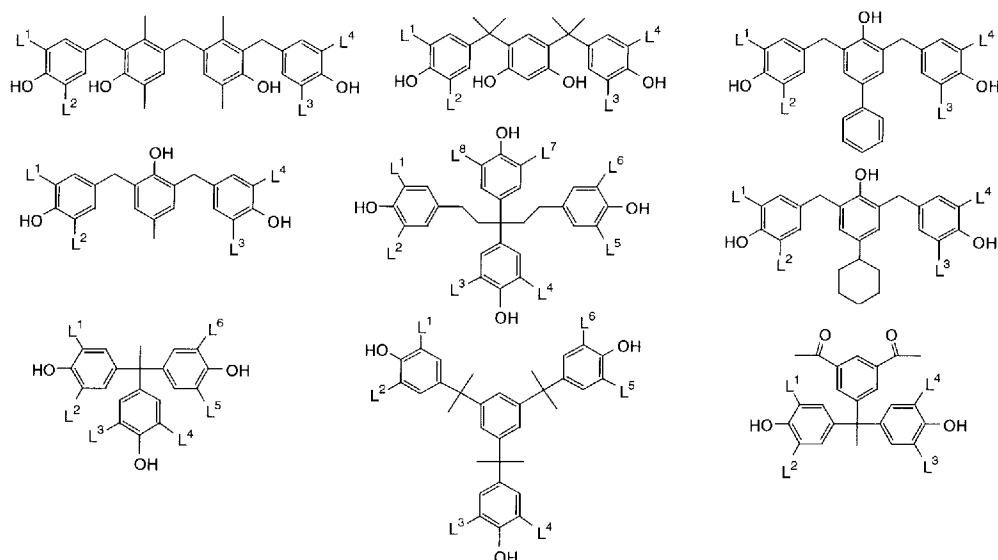
[0227] フェノール化合物としては分子内にベンゼン環を2個以上有するフェノール化合物であることがより好ましく、また、窒素原子を含まないフェノール化合物であることが好ましい。

具体的には、樹脂(A)を架橋しうる架橋性基を1分子あたり2～8個有するフェノール化合物であることが好ましく、架橋性基を3～6個有することがより好ましい。

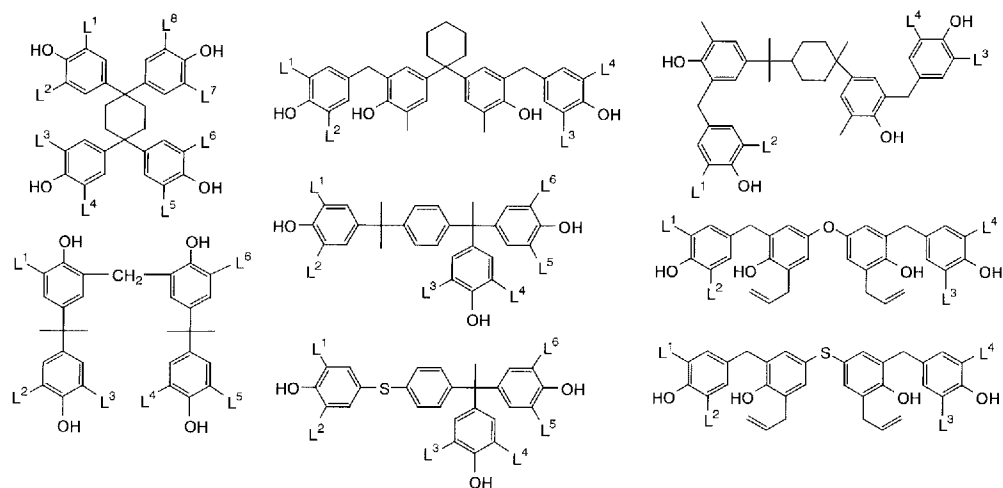
[0228] これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。式中、 $L^1 \sim L^8$ は架橋性基を示し、同じであっても異なってもよく、架橋性基としては好ましくはヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。

[0229]

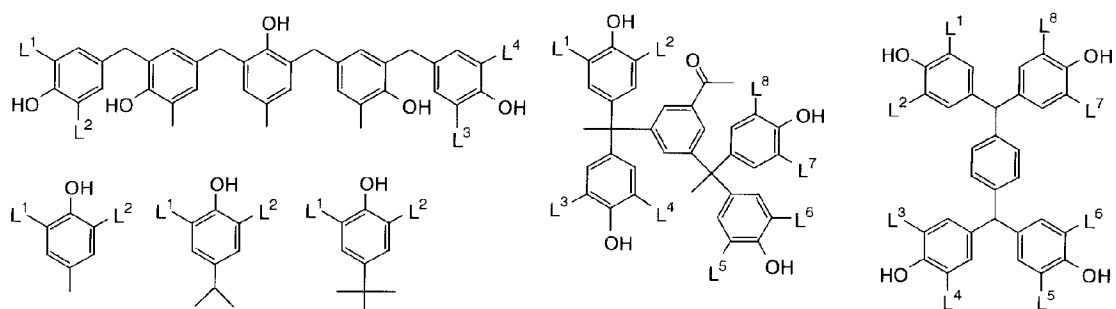
[化38]



[0230] [化39]



[0231] [化40]



[0232] フェノール化合物は、市販されているものを用いることもでき、また公知の方法で合成することもできる。例えば、ヒドロキシメチル基を有するフェ

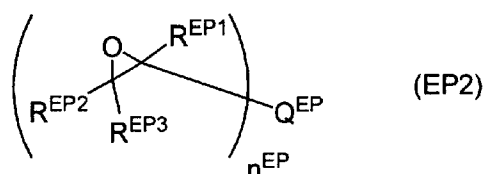
ノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

[0233] アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0234] 架橋剤は、分子内にエポキシ基を有するエポキシ化合物であってもよい。

エポキシ化合物としては、下記一般式（EP2）で表される化合物が挙げられる。

[0235] [化41]



[0236] 式（EP2）中、

$R^{\text{EP}1} \sim R^{\text{EP}3}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、該アルキル基及びシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。また $R^{\text{EP}1}$ と $R^{\text{EP}2}$ 、 $R^{\text{EP}2}$ と $R^{\text{EP}3}$ は、互いに結合して環構

造を形成していてもよい。

アルキル基及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては例えば、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホン基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基、アルキルアミド基、などが挙げられる。

Q^{EP} は単結合若しくは n^{EP} 価の有機基を表す。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、これら同士だけでなく Q^{EP} とも結合して環構造を形成していても良い。

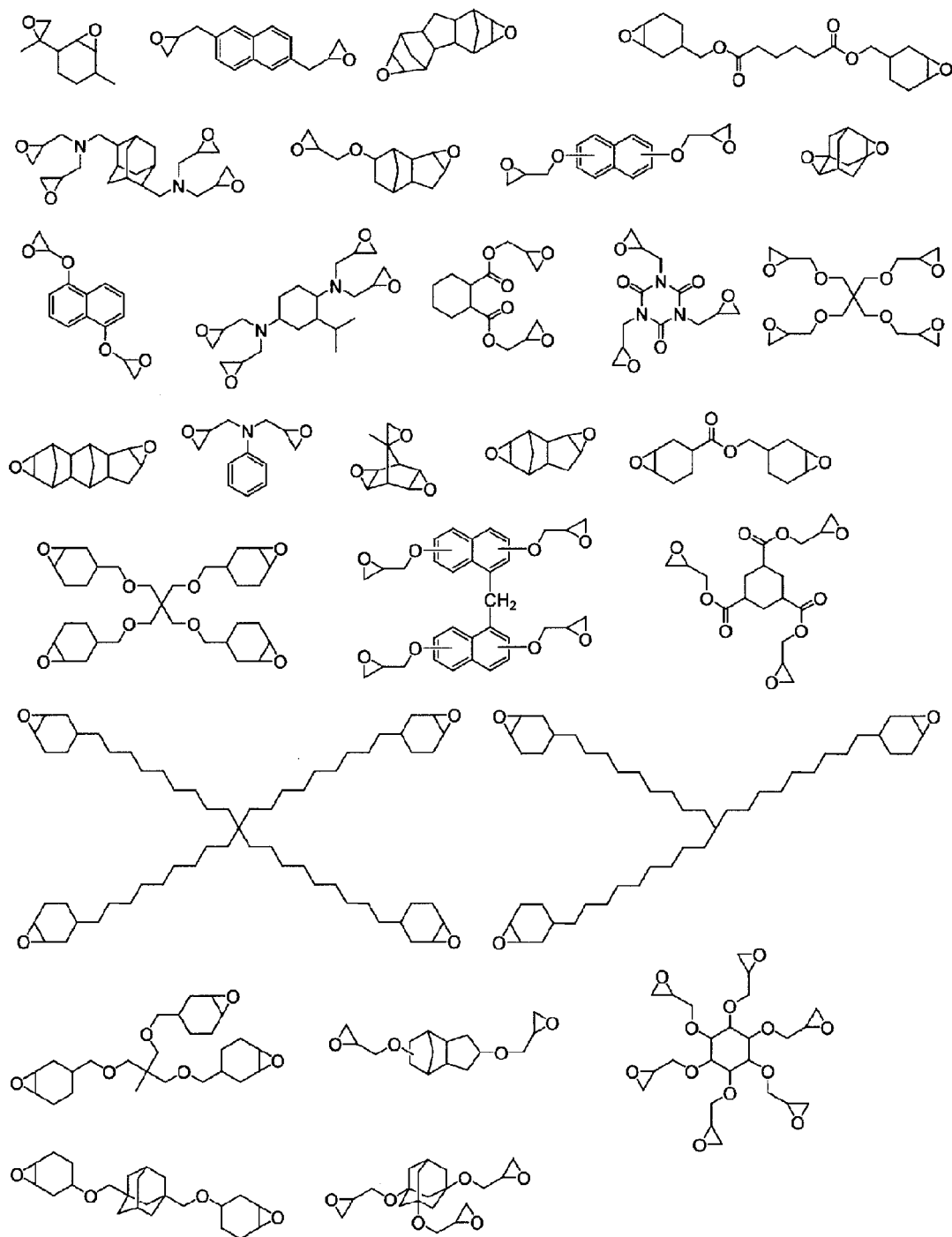
n^{EP} は2以上の整数を表し、好ましくは2～10、更に好ましくは2～6である。但し Q^{EP} が単結合の場合、 n^{EP} は2である。

[0237] Q^{EP} が n^{EP} 価の有機基の場合、鎖状若しくは環状の飽和炭化水素構造（炭素数2～20が好ましい）若しくは芳香環構造（炭素数6～30が好ましい）、又はこれらがエーテル、エステル、アミド、スルホンアミド等の構造で連結された構造などが好ましい。

[0238] 以下にエポキシ構造を有する化合物の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0239]

[化42]



[0240] 本発明において、架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

架橋剤のレジスト組成物中の含有率は、レジスト組成物の全固形分を基準として、3～20質量%が好ましく、より好ましくは4～15質量%、更に

好ましくは5～10質量%である。

[0241] [4] 疎水性樹脂

本発明におけるレジスト組成物は、疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（D）」又は単に「樹脂（D）」ともいう）を含有してもよい。なお、疎水性樹脂（D）は樹脂（A）とは異なることが好ましい。

疎水性樹脂（D）は、界面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角の制御、液浸液追従性の向上、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0242] 疎水性樹脂（D）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたC H₃部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することが更に好ましい。

疎水性樹脂（D）が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂（D）に於ける上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0243] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

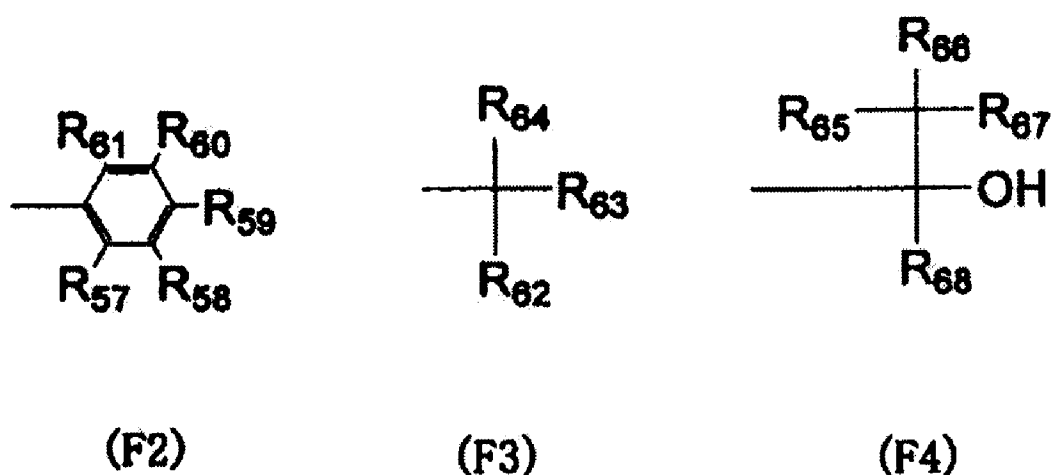
フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4）は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基及びフッ素原子を有するアリール基は、それぞれ、1つの水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基

及びフッ素原子を有するアリール基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0244] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式 (F 2) ~ (F 4) で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0245] [化43]



[0246] 一般式 (F 2) ~ (F 4) 中、

R₅₇ ~ R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖若しくは分岐）を表す。但し、R₅₇ ~ R₆₁の少なくとも1つ、R₆₂ ~ R₆₄の少なくとも1つ、及びR₆₅ ~ R₆₈の少なくとも1つは、各々独立に、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1 ~ 4）を表す。

R₅₇ ~ R₆₁及びR₆₅ ~ R₆₇は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃及びR₆₈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アルキル基（好ましくは炭素数1 ~ 4）が好ましく、炭素数1 ~ 4のパーフルオロアルキル基であることが更に好ましい。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0247] 疎水性樹脂（D）は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、US 2012/0251948 A1 [0519] に例示されたものを挙げることが出来る。

[0248] また、上記したように、疎水性樹脂（D）は、側鎖部分に CH_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂（D）中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造（以下、単に「側鎖 CH_3 部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有する CH_3 部分構造を包含するものである。

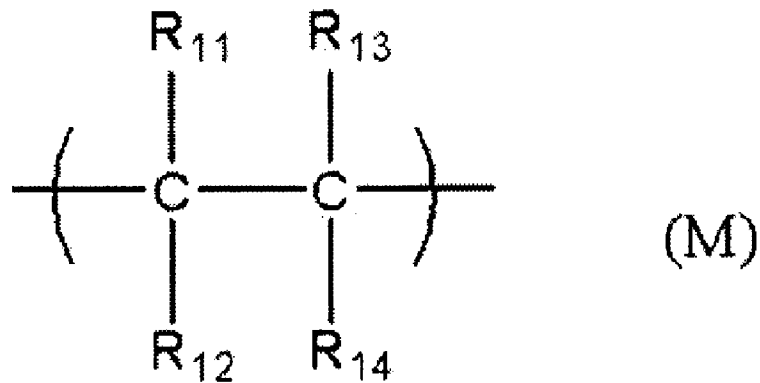
一方、疎水性樹脂（D）の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂（D）の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における CH_3 部分構造に包含されないものとする。

[0249] より具体的には、疎水性樹脂（D）が、例えば、下記一般式（M）で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ が CH_3 「そのもの」である場合、その CH_3 は、本発明における側鎖部分が有する CH_3 部分構造には包含されない。

一方、 $\text{C}-\text{C}$ 主鎖から何らかの原子を介して存在する CH_3 部分構造は、本発明における CH_3 部分構造に該当するものとする。例えば、 R_{11} がエチル基（ CH_2CH_3 ）である場合、本発明における CH_3 部分構造を「1つ」有するものとする。

[0250]

[化44]



[0251] 上記一般式 (M) 中、

$R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、側鎖部分を表す。

側鎖部分の $R_{11} \sim R_{14}$ としては、水素原子、1 価の有機基などが挙げられる。

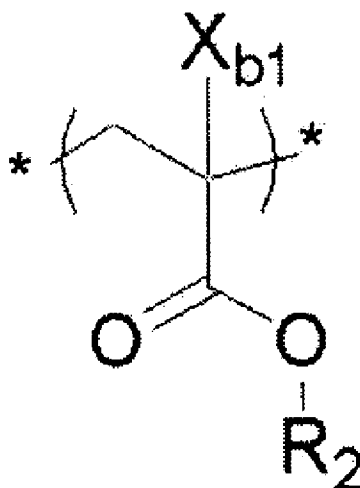
$R_{11} \sim R_{14}$ についての 1 価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられ、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

[0252] 疎水性樹脂 (D) は、側鎖部分に CH_3 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、下記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を有していることがより好ましい。

[0253] 以下、一般式 (I I) で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0254]

[化45]



(II)

[0255] 上記一般式 (I) 中、 X_{b1} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_2 は 1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、樹脂 P において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0256] X_{b1} のアルキル基は、炭素数 1 ～ 4 のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{b1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

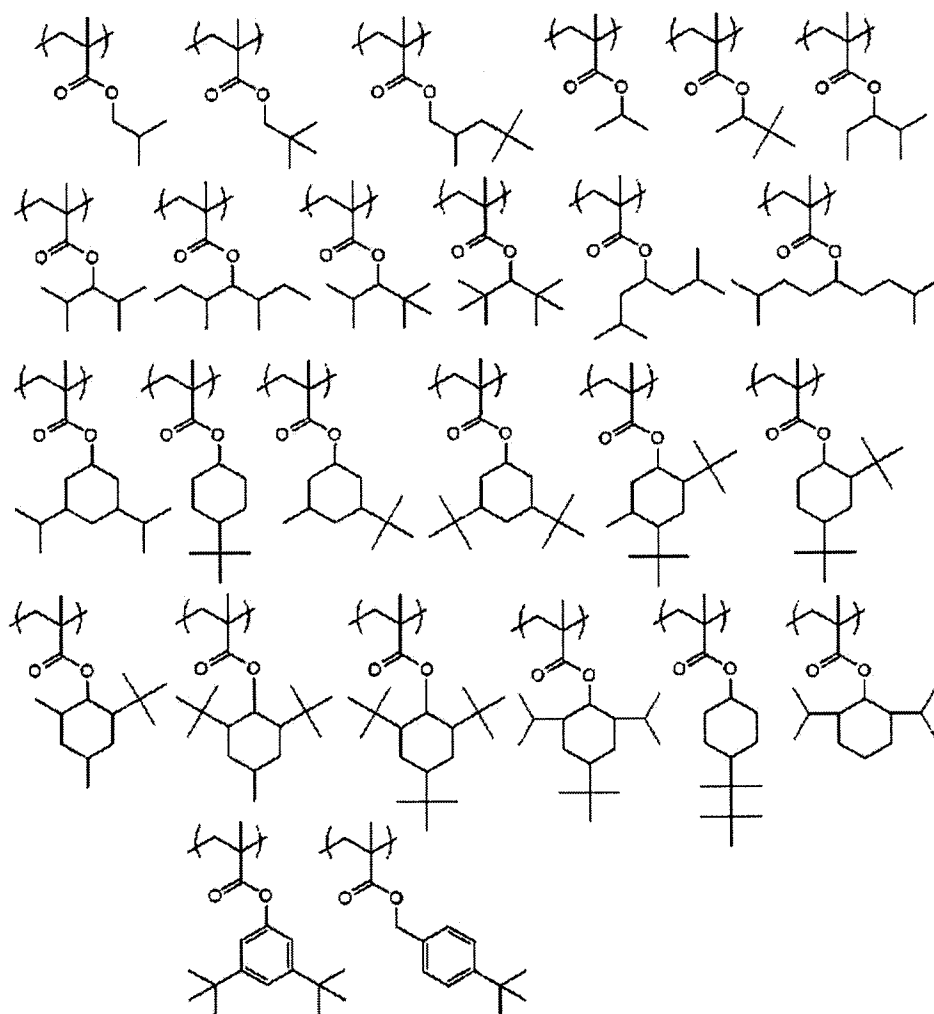
R_2 としては、1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していてもよい。

R_2 は、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

R_2 としての1つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 CH_3 部分構造を2個以上10個以下有することが好ましく、2個以上8個以下有することがより好ましい。

一般式(11)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

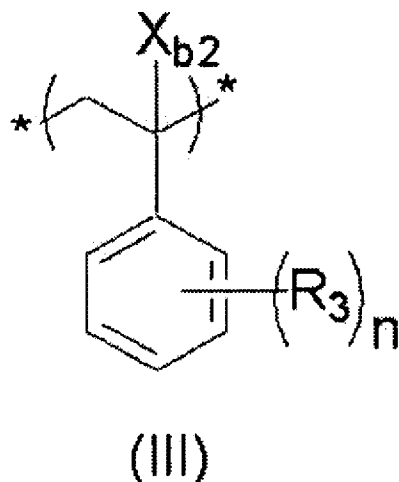
[0257] [化46]



[0258] 一般式(11)で表される繰り返し単位は、酸に安定な(非酸分解性の)繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

以下、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0259] [化47]



[0260] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）中、 X_{b2} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_3 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 n は1から5の整数を表す。

X_{b2} のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、水素原子である事が好ましい。

X_{b2} は、水素原子であることが好ましい。

R_3 は、酸に対して安定な有機基であるため、より具体的には、上記樹脂（A）において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

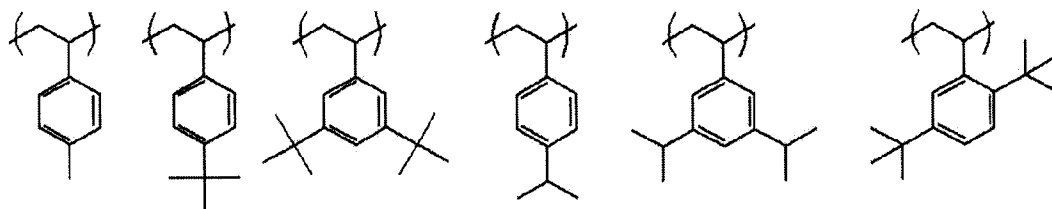
[0261] R_3 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

R_3 としての1つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 CH_3 部分構造を1個以上10個以下有することが好ましく、1個以上8個以下有することがより好ましく、1個以上4個以下有することが更に好ましい。

nは1から5の整数を表し、1～3の整数を表すことがより好ましく、1又は2を表すことが更に好ましい。

[0262] 一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0263] [化48]



[0264] 一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0265] 疎水性樹脂(D)が、側鎖部分にC₆H₅部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式(ⅠⅠ)で表される繰り返し単位、及び、一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位(x)の含有量は、疎水性樹脂(D)の全繰り返し単位に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。含有量は、疎水性樹脂(D)の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

[0266] 疎水性樹脂(D)が、一般式(ⅠⅠ)で表される繰り返し単位、及び、一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位(x)を、疎水性樹脂(D)の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、疎水性樹脂(D)の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、疎水性樹脂(D)がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追随性を向上させることができる。

[0267] また、疎水性樹脂(D)は、(i)フッ素原子及び／又は珪素原子を含む

場合においても、(i i) 側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においても、下記(x)～(z)の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

(x) 酸基、

(y) ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

(z) 酸の作用により分解する基

[0268] 酸基(x)としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

好ましい酸基としては、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール)、スルホンイミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基が挙げられる。

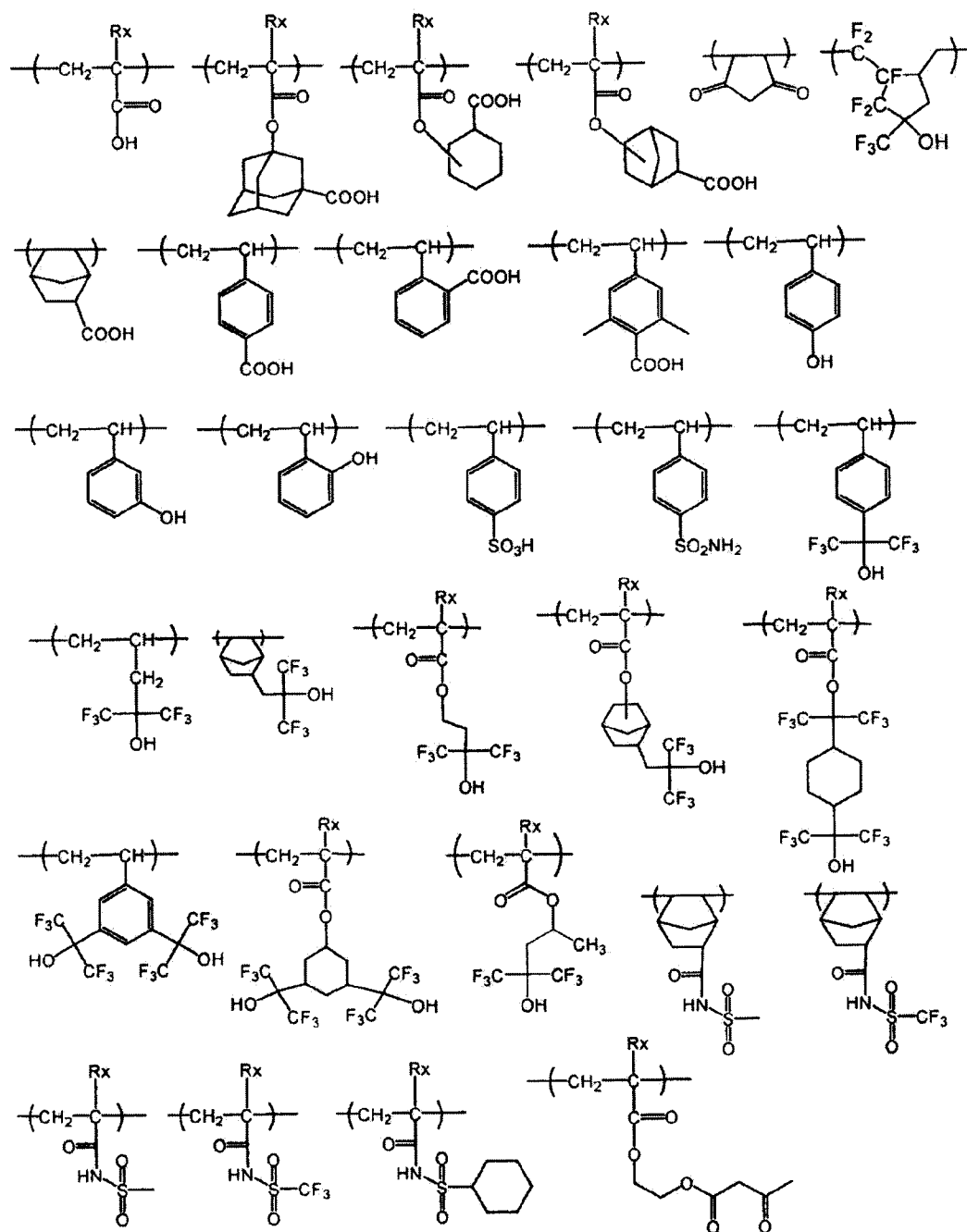
[0269] 酸基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基(x)を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

酸基(x)を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂(D)中の全繰り返し単位に対し、1～50モル%が好ましく、より好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～20モル%である。

酸基(x)を有する繰り返し単位の詳細例を以下に示すが、本発明は、こ

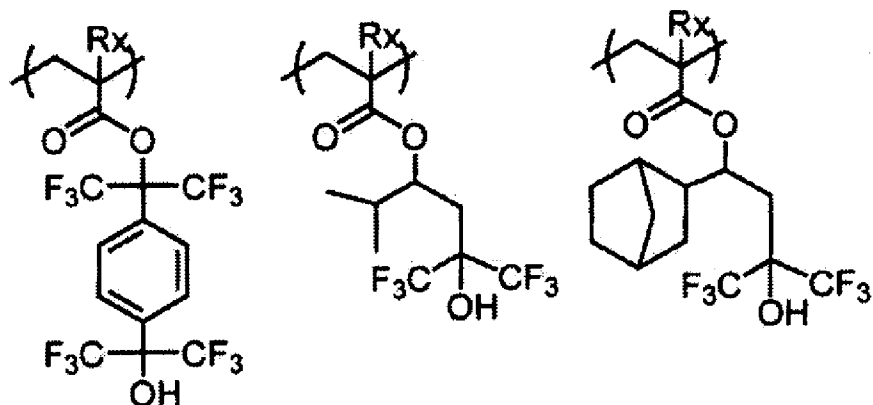
れに限定されるものではない。式中、 R_x は水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は、 CH_2OH を表す。

[0270] [化49]



[0271]

[化50]



[0272] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ γ ）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

これらの基を含んだ繰り返し単位は、例えば、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルによる繰り返し単位等の、樹脂の主鎖に直接この基が結合している繰り返し単位である。或いは、この繰り返し単位は、この基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合している繰り返し単位であってもよい。或いは、この繰り返し単位は、この基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を重合時に用いて、樹脂の末端に導入されていてもよい。

ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に樹脂（A）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

[0273] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、3～98モル%であることがより好ましく、5～95モル%であることが更に好ましい。

[0274] 疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、樹脂（A）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（z）を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（D）中の全繰り返し単位に対し、1～80モル％が好ましく、より好ましくは10～80モル％、更に好ましくは20～60モル％である。

疎水性樹脂（D）は、更に、上述した繰り返し単位とは別の繰り返し単位を有していてもよい。

[0275] フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中10～100モル％が好ましく、30～100モル％がより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中、10～100モル％が好ましく、20～100モル％がより好ましい。

[0276] 一方、特に疎水性樹脂（D）が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂（D）が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましい。また、疎水性樹脂（D）は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。

[0277] 疎水性樹脂（D）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000である。

また、疎水性樹脂（D）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

疎水性樹脂（D）の組成物中の含有量は、本発明の組成物中の全固形分に対し、0.01～10質量％が好ましく、0.05～8質量％がより好ましい。

[0278] 疎水性樹脂（D）は、残留単量体やオリゴマー成分が0.01～5質量％であることが好ましく、より好ましくは0.01～3質量％である。また、分子量分布（ M_w/M_n 、分散度ともいう）は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3の範囲である。

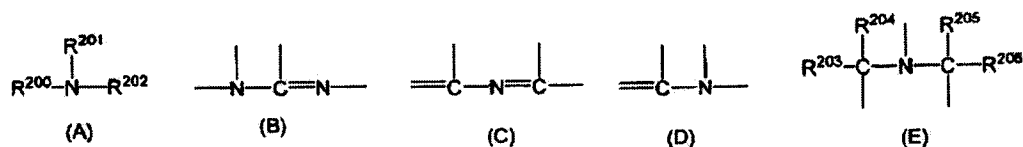
[0279] 疎水性樹脂（D）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。

[0280] [5] 酸拡散制御剤

本発明におけるレジスト組成物は、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、塩基性化合物、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物、又は、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を使用することができる。

[0281] 塩基性化合物としては、好ましくは、下記式（A）～（E）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0282] [化51]



[0283] 一般式（A）及び（E）中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（炭素数6～20）を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

[0284] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、又は

炭素数 1 ～ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

これら一般式 (A) 及び (E) 中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0285] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

好ましい化合物の具体例としては、US 2012/0219913 A1 [0379] に例示された化合物を挙げることができる。

好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

これらの塩基性化合物は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0286] 本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の含有率は、組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10 質量%、好ましくは0.01～5 質量%である。

光酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、光酸発生剤／塩基性化合物 (モル比) = 2.5～300 が好ましく、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150 である。

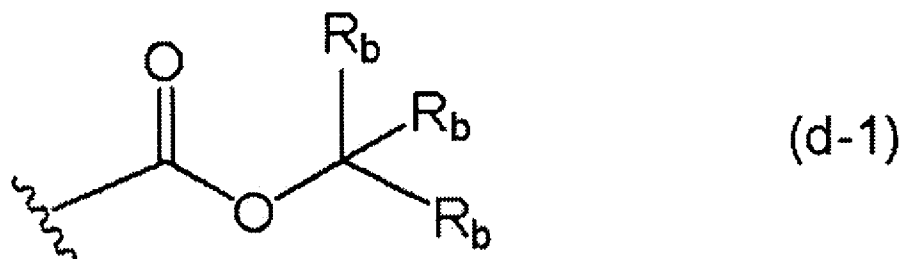
[0287] 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物 (以下、「化合物 (C)」ともいう。) は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

酸の作用により脱離する基として、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

化合物(C)の分子量は、100～1000が好ましく、100～700がより好ましく、100～500が特に好ましい。

化合物(C)は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有してもよい。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式(d-1)で表すことができる。

[0288] [化52]



[0289] 一般式(d-1)において、

R_bは、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～10）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～30）、アリール基（好ましくは炭素数3～30）、アラルキル基（好ましくは炭素数1～10）、又はアルコキシアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を表す。R_bは相互に連結して環を形成していてもよい。

R_bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R_bが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

[0290] R_bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキ

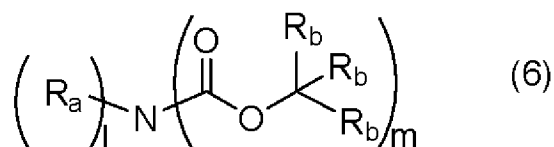
ル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

2つのR_bが相互に連結して形成する環としては、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体等が挙げられる。

一般式（d-1）で表される基の具体的な構造としては、US 2012/0135348 A1 [0466]に開示された構造を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0291] 化合物（C）は、下記一般式（6）で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

[0292] [化53]



[0293] 一般式（6）において、R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR_aは同じでも異なってもよく、2つのR_aは相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。該複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

R_bは、上記一般式（d-1）におけるR_bと同義であり、好ましい例も同様である。

lは0～2の整数を表し、mは1～3の整数を表し、l+m=3を満たす。

一般式（6）において、R_aとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、R_bとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が置換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。

[0294] 上記R_aのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基（これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル

基は、上記基で置換されていてもよい) の具体例としては、R b について前述した具体例と同様な基が挙げられる。

本発明における特に好ましい化合物 (C) の具体的としては、US 2012/0135348 A1 [0475] に開示された化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0295] 一般式 (6) で表される化合物は、特開 2007-298569 号公報、特開 2009-199021 号公報などにに基づき合成することができる。

本発明において、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有する低分子化合物 (C) は、一種単独でも又は 2 種以上を混合しても使用することができる。

本発明の組成物における化合物 (C) の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.001~20 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0.001~10 質量%、更に好ましくは 0.01~5 質量%である。

[0296] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物 (以下、「化合物 (PA)」ともいう。) は、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0297] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0298] [化54]



[0299] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラ

ウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0300] 化合物(PA)は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物(PA)とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

[0301] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により化合物(PA)が分解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a が、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $-1.3 < pK_a < -1$ であり、更に好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0302] 本発明に於いて、酸解離定数 pK_a とは、水溶液中での酸解離定数 pK_a のことを表し、例えば、化学便覧(II)(改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社)に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 pK_a は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した pK_a の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

[0303] ソフトウェアパッケージ1: Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Lab

s)。

[0304] 化合物 (PA) は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上記プロトン付加体として、例えば、下記一般式 (PA-1) で表される化合物を発生する。一般式 (PA-1) で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物 (PA) に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0305] [化55]



[0306] 一般式 (PA-1) 中、

Qは、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、又は $-W_1NHW_2R_f$ を表す。ここで、 R_f は、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～30）を表し、 W_1 及び W_2 は、各々独立に、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

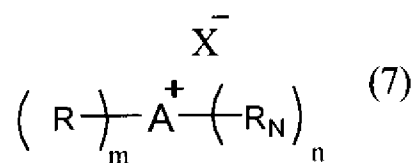
Bは、単結合、酸素原子、又は $-N(R_x)R_y-$ を表す。ここで、 R_x は水素原子又は1価の有機基を表し、 R_y は単結合又は2価の有機基を表す。 R_x は、 R_y と結合して環を形成していてもよく、Rと結合して環を形成していてもよい。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

[0307] 化合物 (PA) は、イオン性化合物であることが好ましい。プロトンアクセプター性官能基はアニオン部、カチオン部のいずれに含まれていてもよいが、アニオン部位に含まれていることが好ましい。

[0308] また、本発明においては、一般式（P A－1）で表される化合物を発生する化合物以外の化合物（P A）も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式（7）で表される化合物などが挙げられる。

[0309] [化56]



[0310] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

mは1又は2を表し、nは1又は2を表す。但し、Aが硫黄原子の時、m + n = 3、Aがヨウ素原子の時、m + n = 2である。

Rは、アリール基を表す。

R_Nは、プロトンアクセプター性官能基で置換されたアリール基を表す。X⁻は、対アニオンを表す。

X⁻の具体例としては、前述した光酸発生剤のアニオンと同様のものを挙げることができる。

R及びR_Nのアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられる。

[0311] R_Nが有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（P A－1）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

以下に、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有するイオン性化合物の具体例としては、US2011/0269072A1 [0291] に例示された化合物を挙げることが出来る。

なお、このような化合物は、例えば、特開2007-230913号公報及び特開2009-122623号公報などに記載の方法を参考にして合成できる。

[0312] 化合物（P A）は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ

せて用いてもよい。

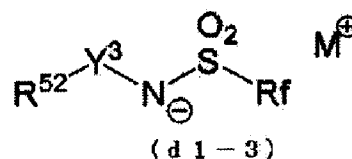
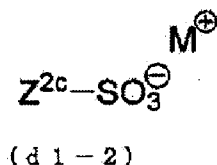
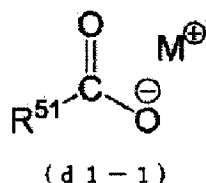
化合物（PA）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～10質量％が好ましく、1～8質量％がより好ましい。

[0313] 本発明の組成物では、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を酸拡散制御剤として使用することができる。

光酸発生剤と、光酸発生剤から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩を混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により光酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0314] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式（d1-1）～（d1-3）で表される化合物であることが好ましい。

[0315] [化57]



[0316] 式中、 R^{51} は置換基を有してもよい炭化水素基であり、 Z^{2c} は置換基を有してもよい炭素数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^{52} は有機基であり、 Y^3 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り、 R^f はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ は各々独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

[0317] M^+ として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、一般式（Z1）で例示したスルホニウムカチオン及び一般式（Z11）で例示したヨードニウムカチオンを挙げることができる。

[0318] 一般式 (d 1 - 1) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 1 9 8] に例示された構造を挙げることが出来る。

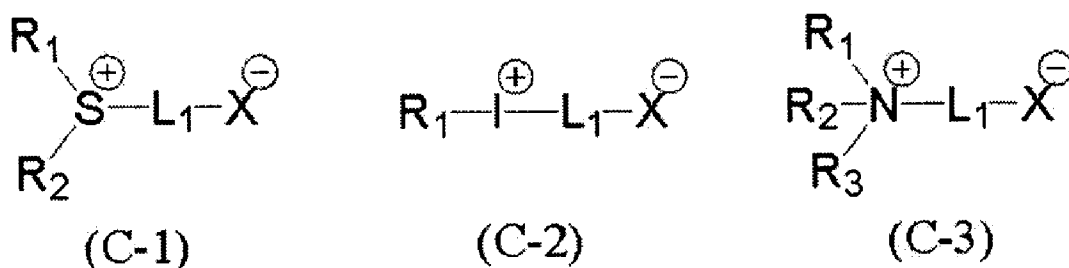
一般式 (d 1 - 2) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 2 0 1] に例示された構造を挙げることが出来る。

一般式 (d 1 - 3) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 2 0 9] 及び [0 2 1 0] に例示された構造を挙げることが出来る。

[0319] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、(C) カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、該カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物 (C A)」ともいう。）であってもよい。

化合物 (C A) としては、下記一般式 (C - 1) ~ (C - 3) のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0320] [化58]



[0321] 一般式 (C - 1) ~ (C - 3) 中、

R_1 、 R_2 、 R_3 は、炭素数 1 以上の置換基を表す。

L_1 は、カチオン部位とアニオン部位を連結する 2 価の連結基又は単結合を表す。

$-X^-$ は、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-N^- - R_4$ から選択されるアニオン部位を表す。 R_4 は、隣接する N 原子との連結部位に、カルボニル基：

—C(=O)—、スルホニル基：—S(=O)₂—、スルフィニル基：—S(=O)—を有する1価の置換基を表す。

R₁、R₂、R₃、R₄、L₁は互いに結合して環構造を形成してもよい。また、(C-3)において、R₁～R₃のうち2つを合わせて、N原子と2重結合を形成してもよい。

[0322] R₁～R₃における炭素数1以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。

[0323] 2価の連結基としてのL₁は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基等が挙げられる。L₁は、より好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基である。

一般式(C-1)で表される化合物の好ましい例としては、特開2013-6827号公報の段落[0037]～[0039]及び特開2013-8020号公報の段落[0027]～[0029]に例示された化合物を挙げることが出来る。

一般式(C-2)で表される化合物の好ましい例としては、特開2012-189977号公報の段落[0012]～[0013]に例示された化合物を挙げることが出来る。

一般式(C-3)で表される化合物の好ましい例としては、特開2012-252124号公報の段落[0029]～[0031]に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0324] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩の含有量は、組成物の

固形分基準で、0.5～10.0質量%であることが好ましく、0.5～8.0質量%であることがより好ましく、1.0～8.0質量%であることが更に好ましい。

酸拡散制御剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせで用いてもよい。

[0325] [6] 溶剤

本発明におけるレジスト組成物は、通常、溶剤を含有する。

組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書[0441]～[0455]に記載のものを挙げることができる。溶剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせで用いてもよい。

[0326] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名1-メトキシ-2-プロパノール）、乳酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有してもよいモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これら

の内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含むことが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶剤、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

[0327] [7] 界面活性剤

本発明の組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくてもよく、含有する場合、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とケイ素原子との両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

[0328] 本発明の組成物が界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0276]に記載の界面活性剤が挙げることができる。

また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0280]に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

[0329] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合

わせで使用してもよい。

本発明の組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、組成物の全固形分に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.0005～1質量%である。

一方、界面活性剤の添加量を、組成物の全量（溶剤を除く）に対して、10ppm以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性があがり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることができる。

[0330] [8] その他の添加剤

本発明におけるレジスト組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもしなくてもよい。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書[0605]～[0606]に記載のものを挙げることができる。

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

[0331] 本発明の組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

本発明の組成物には、必要に応じて更に、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）、親水性化合物（例えば、グリセリン、ポリエチレングリコール）等を含有させることができる。

[0332] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0333] 本発明におけるレジスト組成物の固形分濃度は、通常 1.0～10 質量%であり、好ましくは、2.0～5.7 質量%、更に好ましくは 2.0～5.3 質量%である。固形分濃度を上記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を 10 質量%以下、好ましくは 5.7 質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

固形分濃度とは、組成物の総重量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の重量の重量百分率である。

[0334] 本発明の組成物の調製方法は特に制限されないが、上述した各成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過するのが好ましい。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは 0.1 μm 以下、より好ましくは 0.05 μm 以下、更に好ましくは 0.03 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開 2002-62667 号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0335] [工程 (2) の手順]

工程 (2) の手順は特に制限されないが、レジスト組成物をレジスト下層膜上に塗布して、必要に応じて、硬化処理を施す方法 (塗布法) や、仮支持

体上でレジスト膜を形成して、基板上にレジスト膜を転写する方法などが挙げられる。なかでも、生産性に優れる点で、塗布法が好ましい。

[0336] [レジスト膜]

レジスト膜の厚みは特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成することができる理由から、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることがより好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

[0337] レジストパターンの剥がれや倒れを低減する狙いで、レジスト下層膜とレジスト膜との間に密着補助層を設けても良い。

[0338] 密着補助層の形成方法としては、基板上に、重合性基を有する密着補助層を形成する方法が好適に挙げられる。本方法により形成される密着補助層中の重合性基は、基板及びレジスト膜との間に化学的又は物理的な結合を形成するため、結果として、レジスト膜と基板との間に優れた密着性が発現するものと考えられる。

[0339] 密着補助層は、重合性基を有することが好ましい。より具体的には、密着補助層を形成する材料（特に、樹脂が好ましい）が重合性基を有することが好ましい。

重合性基の種類は特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、マレイミド基、イタコン酸エステル基、クロトン酸エステル基、イソクロトン酸エステル基、マレイン酸エステル基、スチリル基、ビニル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基などが挙げられる。なかでも、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、マレイミド基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

[0340] 密着補助層の厚みは特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成することができる理由から、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ であることが更に好ましく、 $1 \sim 5 \text{ nm}$ であることがとりわけ好ましい。

[0341] 上記密着補助層の形成方法は特に制限されないが、密着補助層形成用組成物を基板上に塗布して、必要に応じて、硬化処理を施して、上記密着補助層を形成する方法（塗布法）や、仮支持体上で密着補助層を形成して、基板上に密着補助層を転写する方法などが挙げられる。なかでも、生産性に優れる点で、塗布法が好ましい。

基板上に密着補助層形成用組成物を塗布する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができるが、半導体製造分野においてはスピコートが好ましく用いられる。

[0342] 基板上に密着補助層形成用組成物を塗布した後、必要に応じて、硬化処理を行ってもよい。硬化処理は特に制限されないが、例えば、露光処理や加熱処理などが挙げられる。

[0343] 露光処理には、UVランプ、可視光線などによる光照射等が用いられる。光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などもある。具体的な態様としては、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や、赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。

露光時間としては、ポリマーの反応性及び光源により異なるが、通常、10秒～5時間の間である。露光エネルギーとしては、 $10 \sim 10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度であればよく、好ましくは $100 \sim 8000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲である。

また、加熱処理を用いる場合、送風乾燥機、オーブン、赤外線乾燥機、加熱ドラムなどを用いることができる。

露光処理と加熱処理を組み合わせてもよい。

[0344] [工程（3）：露光工程]

工程（3）は、工程（1）で形成された膜（レジスト膜）に活性光線又は放射線を照射（露光）する工程である。

[0345] 露光に使用される光は特に制限されないが、例えば、赤外光、可視光、紫

外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができる。好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、更に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光が挙げられる。

より具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、電子線等が挙げられ、なかでも、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線であることが好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0346] 露光工程においては液浸露光方法を適用することができる。液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。液浸露光は、例えば、特開2013-242397号公報の段落[0594]～[0601]に記載された方法に従って、行うことができる。

[0347] 工程（3）においては、レジスト膜を、ArF液浸露光、ArF露光、及びKrF露光のいずれかにより露光することが好ましく、ArF液浸露光、又はArF露光により露光することがより好ましい。

[0348] なお、本発明の組成物を用いて形成されたレジスト膜の後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ水残り（ウォーターマーク）欠陥低減の効果を十分に発揮することができない。好ましい後退接触角を実現する為には、上記の疎水性樹脂（D）を組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上層に、上記の疎水性樹脂（D）により形成される液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。疎水性樹脂（D）を含むレジスト上にトップコートを設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト膜上層部への塗布適正、液浸液難溶性である。トップコートは、組成物膜と混合せず、更に組成物膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートについては、特に限定されず、従来公知のトップコートを、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開2014-059543号公報の段落[0072]～[0082]の記載に基づいてトップコートを形

成できる。

特開 2013-61648 号公報に記載された塩基性化合物を含有するトップコートレジスト膜上に形成することが好ましい。

また、液浸露光方法以外によって露光を行う場合であっても、レジスト膜上にトップコートを形成してもよい。

[0349] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウエハ上を動く必要があるため、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

[0350] 工程（３）の後、後述する工程（４）の前に、工程（３）で活性光線又は放射線が照射された膜に加熱処理（PEB: Post Exposure Bake）を施してもよい。本工程により露光部の反応が促進される。加熱処理（PEB）は複数回行ってもよい。

加熱処理の温度は、70～130℃であることが好ましく、80～120℃であることがより好ましい。

加熱処理の時間は、30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましく、30～90秒であることが更に好ましい。

加熱処理は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0351] [工程（４）：現像工程]

工程（４）は、工程（３）で活性光線又は放射線が照射された膜、すなわち、露光された膜を、有機溶剤を含む現像液（以下、有機系現像液とも言う）を用いて現像してネガ型のレジストパターンを形成する工程である。

[0352] 有機系現像液としては、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及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

ケトン系溶剤としては、例えば、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、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、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等を挙げることができる。

[0353] エステル系溶剤としては、例えば、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、酢酸アミル、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、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、エチルー3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、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、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸ブチル及び酢酸イソアミル等を挙げることができる。

アルコール系溶剤としては、例えば、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*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコールや、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や、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、エチ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エチルエーテル、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等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0354] エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、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使用できる。

炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

すなわち、有機系現像液に対する有機溶剤の使用量は、現像液の全量に対して、90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることが好ましい。

[0355] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましく、酢酸ブチル及び酢酸イソアミルの少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0356] 有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5kPa以下が好ましく、3kPa以下が更に好ましく、2kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0357] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性

のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

[0358] 界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0359] 有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる有機系現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、酸拡散制御剤として前述した、組成物が含む塩基性化合物におけるものと同様である。

[0360] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。なお、吐出される現像液の吐出圧の好適範囲、及び、現像液の吐出圧を調整する方法等については、特に限定されないが、例えば、特開2013-242397号公報の段落[0631]～[0636]に記載された範囲及び方法を用いることが

できる。

[0361] 本発明のパターン形成方法においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）、及び、アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）を組み合わせ使用してもよい。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

アルカリ現像液としては、特に限定されないが、例えば、特開 2014-048500 号公報の段落 [0460] に記載されたアルカリ現像液が挙げられる。

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去されるが、更にアルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパターンを形成できる（特開 2008-292975 号公報 [0077] と同様のメカニズム）。

本発明のパターン形成方法においては、アルカリ現像工程及び有機溶剤現像工程の順序は特に限定されないが、アルカリ現像を、有機溶剤現像工程の前に行うことがより好ましい。

[0362] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。リンス液としては、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、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

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

ミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものを挙げることができる。

[0363] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、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、炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

炭化水素系溶剤を含有するリンス液としては、炭素数6～30の炭化水素化合物が好ましく、炭素数8～30の炭化水素化合物がより好ましく、炭素数10～30の炭化水素化合物が特に好ましい。中でも、デカン及び／又はウンデカンを含むリンス液を用いることにより、パターン倒れが抑制される。

有機溶剤としてエステル系溶剤を用いる場合には、エステル系溶剤（1種又は2種以上）に加えて、グリコールエーテル系溶剤を用いてもよい。この場合の具体例としては、エステル系溶剤（好ましくは、酢酸ブチル）を主成分として、グリコールエーテル系溶剤（好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME））を副成分として用いることが挙げられる。これにより、残渣欠陥がより抑制される。

[0364] ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、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-オクタノールなどを用

いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

[0365] 各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

[0366] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウエハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0367] リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウエハを上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

[0368] 本発明の組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各

種材料（例えば、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる金属成分の含有量としては、1 p p m以下が好ましく、1 0 p p b以下がより好ましく、1 0 0 p p t以下が更に好ましく、1 0 p p t以下が特に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が最も好ましい。

上記各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過を挙げることができる。フィルター孔径としては、ポアサイズ5 0 n m以下が好ましく、1 0 n m以下がより好ましく、5 n m以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、これらの材質とイオン交換メディアを組み合わせた複合材料であってもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び/又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

また、上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、などの方法を挙げることができる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材を組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

[0369] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用しても良い。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、WO 2 0 1 4 / 0 0 2 8 0 8 A 1 に開示された水素を含有するガ

スのプラズマによってレジストパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開2004-235468号公報、US2010/0020297A、特開2008-83384号公報、Proc. of SPIE Vol. 8328 8328ON-1” EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement”に記載されているような公知の方法を適用してもよい。

本発明のパターン形成方法は、DSA (Directed Self-Assembly) におけるガイドパターン形成（例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823参照）にも用いることができる。

また、上記の方法によって形成されたレジストパターンは、例えば特開平3-270227号公報及び特開2013-164509号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。その際、エッチング時のガス流量比を適切に選択することにより、エッチングと同時に所望の寸法にトリミングされた芯材（コア）を形成することも可能である。

[0370] また、本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターン微細化プロセスを適用しても良い。パターン微細化プロセスとしては、例えば特開2013-145290号公報や特開2014-071424号公報に示されているように、微細化用組成物をパターン上に塗布、加熱することでレジストパターン幅を太らせる手法が挙げられる。なお微細化プロセス後のレジストパターンのエッチング耐性を維持するために、微細化用組成物はケイ素原子を含有していることが好ましい。

[0371] [工程（５）：パターン形成工程]

工程（５）は、工程（４）にて形成されたレジストパターンをマスクとして、レジスト下層膜及び被加工基板を加工してパターンを形成する工程である。

[0372] レジスト下層膜及び被加工基板の加工方法は特に限定されないが、工程（

5) は、レジストパターンをマスクとして、レジスト下層膜及び被加工基板に対してドライエッチングを行うことによりパターンを形成する工程であることが好ましい。

ドライエッチングは、1 段のエッチングであっても、複数段からなるエッチングであってもよい。エッチングが複数段からなるエッチングである場合、各段のエッチングは同一の処理であっても異なる処理であってもよい。

ドライエッチング装置の方式は特に限定されるものではないが、特に ICP (Inductive Coupled Plasma、誘導結合) 型、二周波 CCP (Conductive Coupled Plasma 容量結合) 型、ECR (electron cyclotron resonance; 電子サイクロトロン共鳴) 型等のようなプラズマ密度とバイアス電圧を独立制御可能な方式がより好ましい。

エッチングは、公知の方法をいずれも用いることができ、各種条件等は、基板の種類や用途等に応じて、適宜、決定される。例えば、国際光工学会紀要 (Proc. of SPIE) Vol. 6924, 692420 (2008)、特開 2009-267112 号公報等に準じて、エッチングを実施することができる。また、「半導体プロセス教本 第四版 2007 年刊行 発行人: SEMI ジャパン」の「第 4 章 エッチング」に記載の方法に準ずることもできる。

[0373] 中でも、レジスト下層膜に対するドライエッチングは、酸素プラズマエッチングであることが好ましい。

ここでいう酸素プラズマエッチングとは、酸素原子を含有するガスを使用したプラズマエッチングであることを意味し、具体的には O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO 、 SO_2 、 COS 等からなる群から少なくとも一つが選択される。また、上記酸素含有ガスに加えて、希釈ガスとして Ar 、 He 、 Xe 、 Kr 、 N_2 等からなる群から少なくとも一つを、更に添加ガスとして Cl_2 、 HBr 、 BCl_3 、 CH_4 、 NH_4 等からなる群から少なくとも一つを加えてもよい。

酸素原子含有ガスを使用すると、プラズマ中で発生する酸素ラジカル及び酸素イオンの照射効果により、レジスト下層膜のエッチングが促進される一方、シリコン含有レジスト膜に関しては、レジスト膜中のケイ素成分の酸化・凝集によりエッチング耐性が高まり、シリコン含有レジスト膜とレジスト下層膜の選択比を高めることが可能となる。

エッチング前後のパターン寸法変動を抑える場合、酸素原子及びC、N、S等の少なくとも1種を含む酸素含有ガス（例えば、CO、CO₂、NO、NO₂、N₂O、SO、SO₂、COS）の比率を高めることで、プラズマ中で生成された堆積性成分がエッチング加工パターン側壁に付着し、酸素ラジカルによるサイドエッチング効果を抑制し、エッチング前後の線幅細りを低減することが可能となる。上記効果は酸素含有ガス（例えばO₂、O₃、CO、CO₂、NO、NO₂、N₂O、SO、SO₂、COS）に添加ガスとしてCH₄やNH₄を加えることでも同様に発揮される。

また、Cl₂やHBr等のフッ素以外のハロゲン元素を含むガスを使用すると、下層膜のエッチング生成物として高沸点な炭素塩化物や炭素臭化物が形成され、加工パターン側壁への付着性が高まる。この場合においても酸素ラジカルによるサイドエッチングの抑制効果が期待できる。

一方でO₂あるいはO₃ガスと希釈ガスの混合比率を適切に選択することで、シリコン含有レジスト膜及びレジスト下層膜のサイドエッチング量を制御し、エッチングと同時に所望寸法量のトリミング処理を施すことも可能である。

スペーサー法によるダブルパターニングを実施する場合、目的とするパターン寸法に応じて芯材（コア）のトリミング量を5～30nmの範囲で制御することが求められる。O₂ガスと希釈ガスの混合ガスの場合、酸素ガス比率を10～40%とすることで上記範囲内のトリミング量の制御可能である

[0374] 半導体デバイス製造においては、基板にレジスト下層膜やレジスト膜を塗布し、その後、露光、現像処理等を実施することによりパターン形成を行うが、通常の場合、このパターン形成後に目的のパターン寸法が実際に形成さ

れているかを検査する工程がある。そして寸法の許容範囲を外れたものは、下層膜やレジスト層を剥離・除去し、再度上記レジスト下層膜やレジスト膜の塗布からパターン形成をやり直す手法が一般に行われている（リワーク工程）。

この場合、基板上のレジスト下層膜やレジスト膜を完全に剥離・除去することが、露光や現像処理において欠陥の発生を防止する上で重要である。通常のレジスト膜剥離方法においては、酸素ガスを用いた乾式処理（アッシング）により、基板上の有機化合物を大部分除去し、更に必要に応じリンス処理を行うことによりほぼ完全にレジスト膜を剥離することが可能であり、広く行われている。

しかしながら、シリコン含有レジスト膜を用いた2層レジストシステムにおいては、上記のアッシング処理を行うとシリコン含有レジスト膜が酸化ケイ素の形で残存し、完全に除去することが困難となる恐れがある。

このため、乾式処理にてリワークを行う場合は、シリコン含有レジスト膜のエッチング速度が遅くなりすぎないためのエッチングガスの選択が必要となる。例えば CF_4 などのフッ素系ガスがこの用途に適用可能である。

上記乾式処理の場合、用いられるレジスト下層膜や基板の種類が限定される恐れがあることから、シリコン含有レジスト膜のリワーク方法としては、湿式処理が好ましい。この場合に適用される処理液（剥離液）としては、硫酸と過酸化水素水との混合液、希フッ素水溶液、アルカリ水溶液、有機溶剤などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

上記の湿式処理は、処理液に界面活性剤を添加することが湿式剥離を有効に行う上でより好ましい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等が挙げられる。

湿式剥離工程の前に、レジスト膜が形成されたシリコンウエハに対して、全面露光、加熱等のプロセスを適用することもできる。レジスト膜の極性変換反応を促進させることで、湿式処理液に対する溶解性向上効果が期待できる。

[0375] 本発明は、上記の本発明のパターン形成方法に適用される、被加工基板上に、レジスト下層膜と、(A) Si 原子を含む繰り返し単位を有する樹脂及び(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するレジスト組成物より形成されたレジスト膜とがこの順番で積層された積層体にも関する。

[0376] また、本発明は、上記本発明のパターン形成方法に適用される、有機溶剤現像用レジスト組成物にも関する。

[0377] 更に、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA (Office Automation) ・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

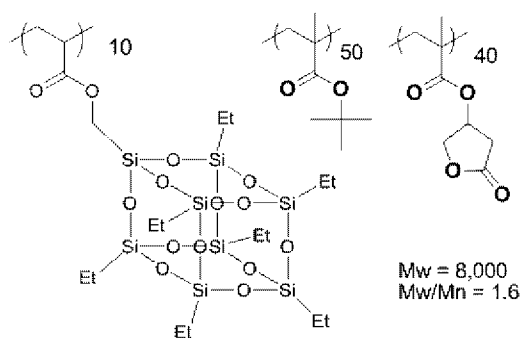
実施例

[0378] 以下、実施例により、本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0379] <合成例 1 : 樹脂 PRP-1 の合成>

窒素気流下シクロヘキサノン 194.3 g を 3 つ口フラスコに入れ、これを 80℃ に加熱した。これに後掲の樹脂 PRP-1 の各繰り返し単位に相当するモノマーを左から順に 18.0 g、17.8 g、17.0 g、重合開始剤 V-601（和光純薬製、3.17 g）をシクロヘキサノン 105 g に溶解させた溶液を 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 80℃ で 2 時間反応させた。反応液を放冷後メタノール：水の混合液に 20 分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、酸分解性樹脂である下記樹脂 PRP-1（31.6 g）が得られた。NMR（核磁気共鳴）法から求めた繰り返し単位の組成比（モル比）は 10／50／40 であった。得られた樹脂 PRP-1 の重量平均分子量は GPC から求められる標準ポリスチレン換算で 8000、分散度（Mw／Mn）は 1.6 であった。

[0380] [化59]

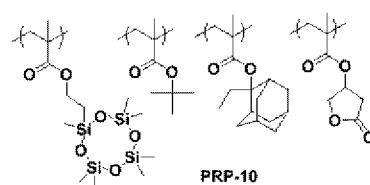
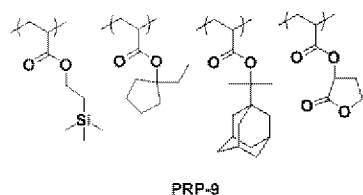
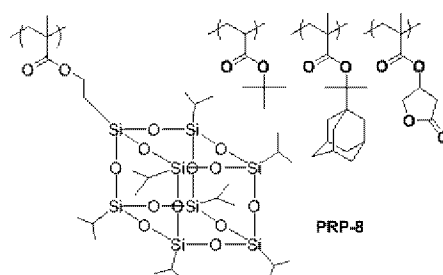
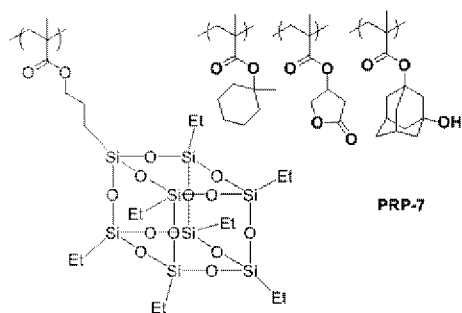
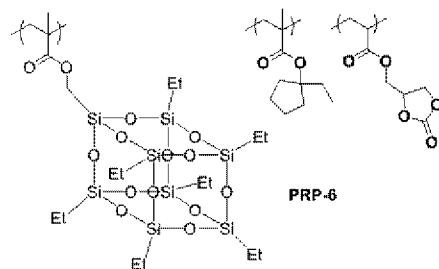
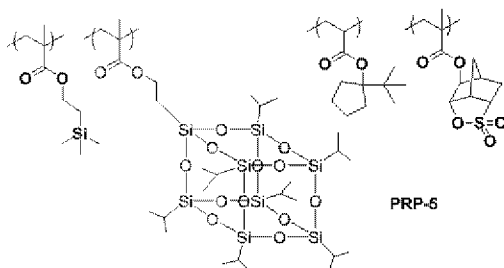
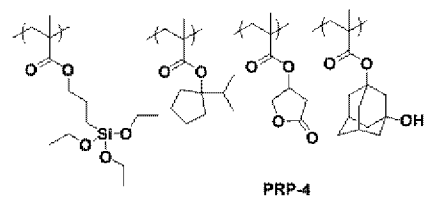
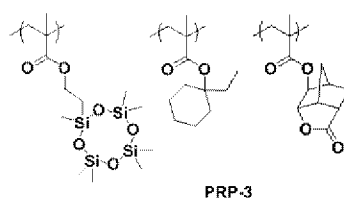
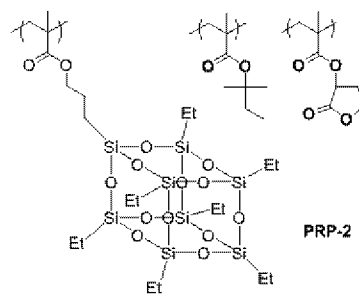
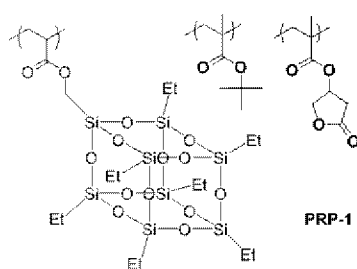
**PRP-1**

[0381] その他ポリマーも同様の手順、あるいは既知の手順で合成した。

樹脂PRP-1～61の構造を下記に示す。また、下記表1に、各樹脂の組成比（モル比）、重量平均分子量（Mw）、分散度を示す。組成比は、各繰り返し単位の左から順に対応する。

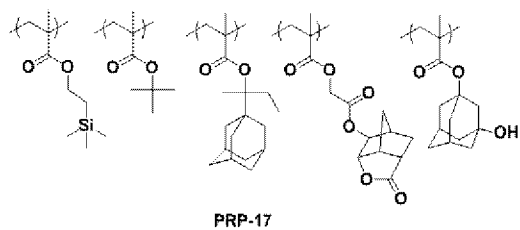
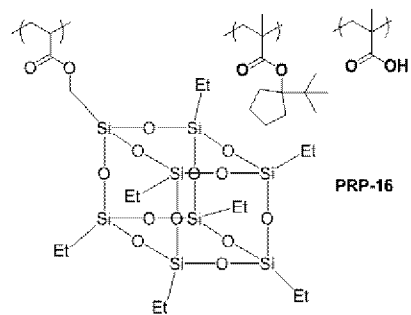
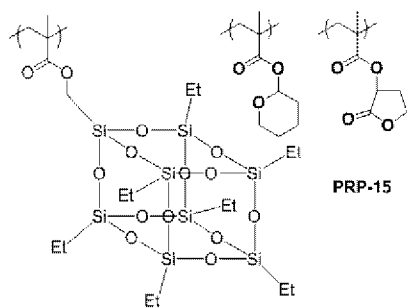
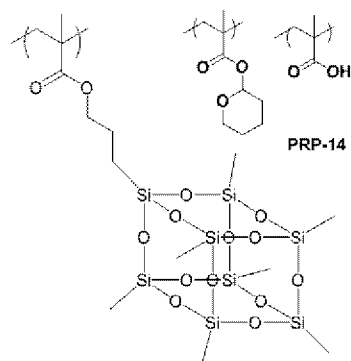
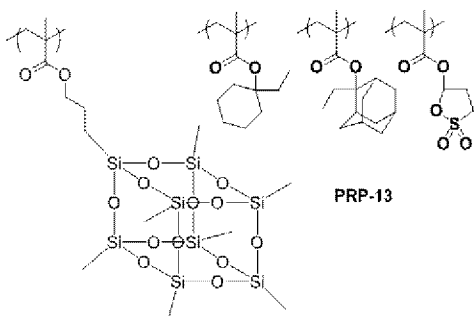
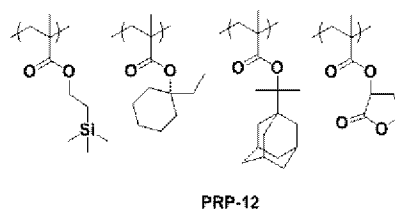
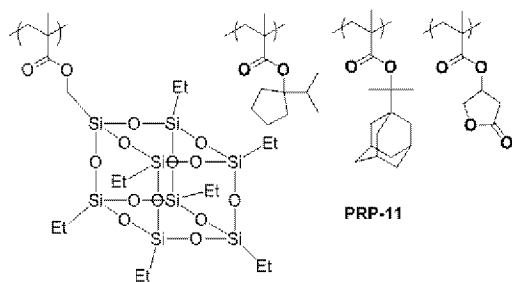
[0382]

[化60]



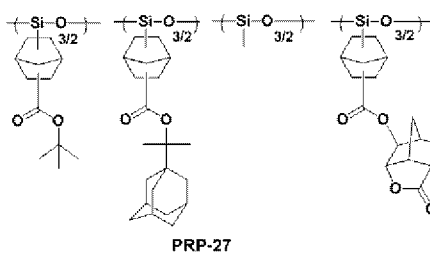
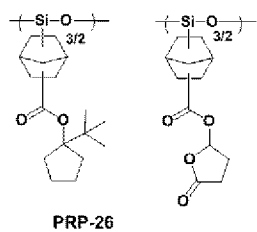
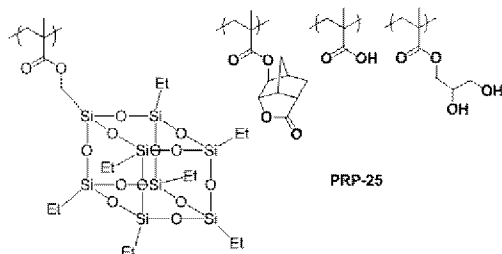
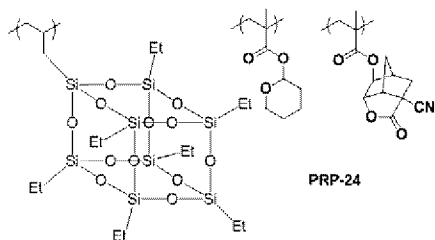
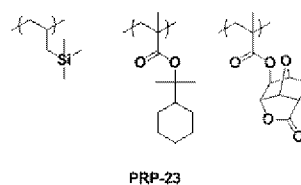
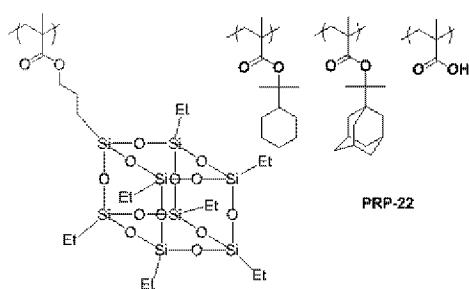
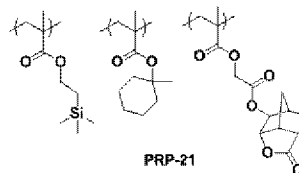
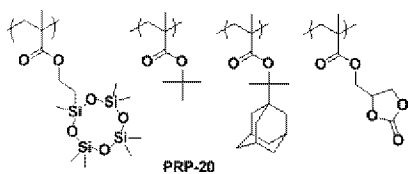
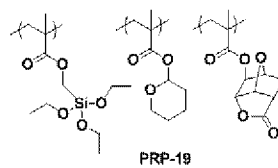
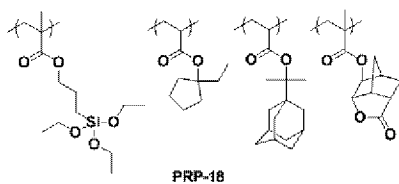
[0383]

[化61]



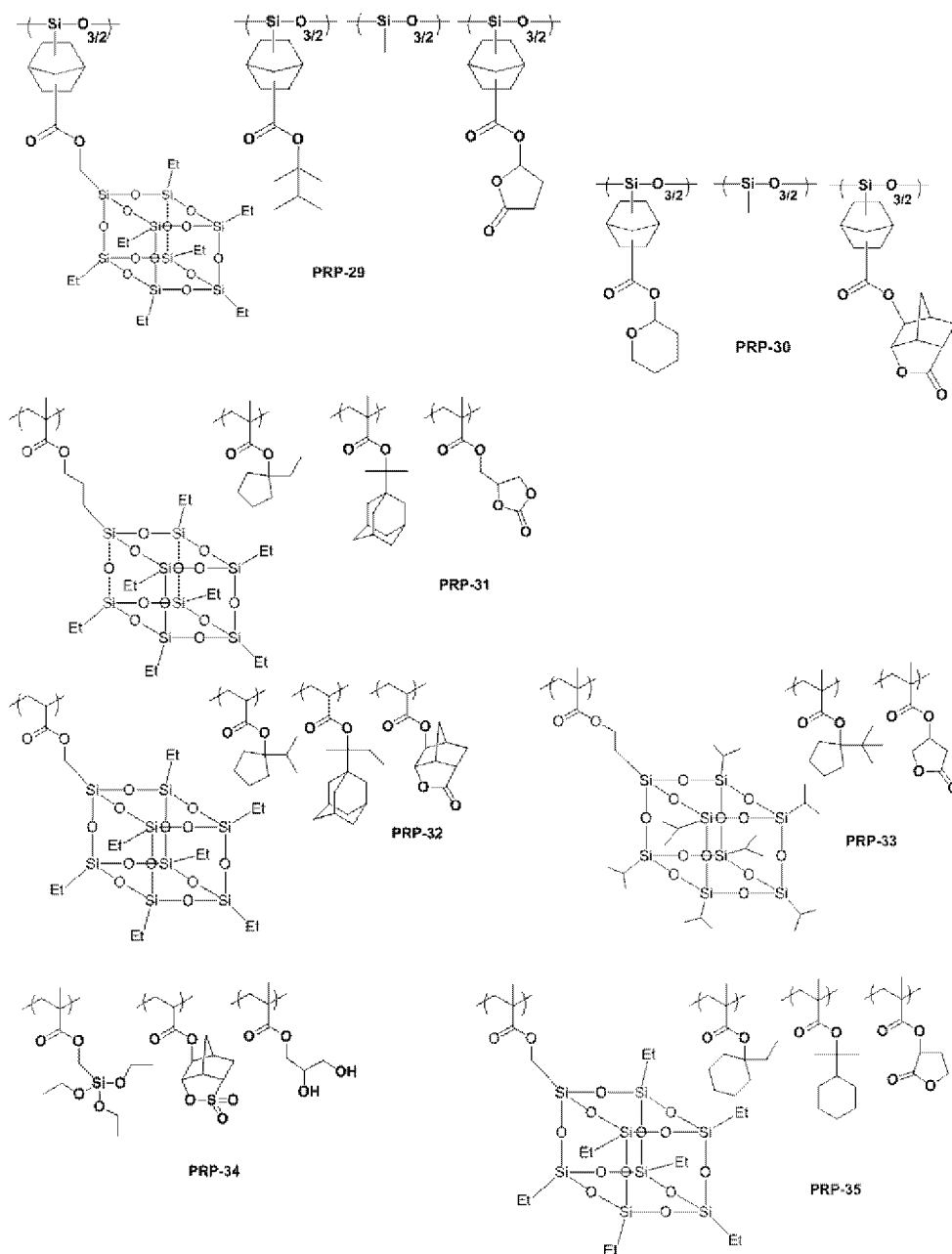
[0384]

[化62]



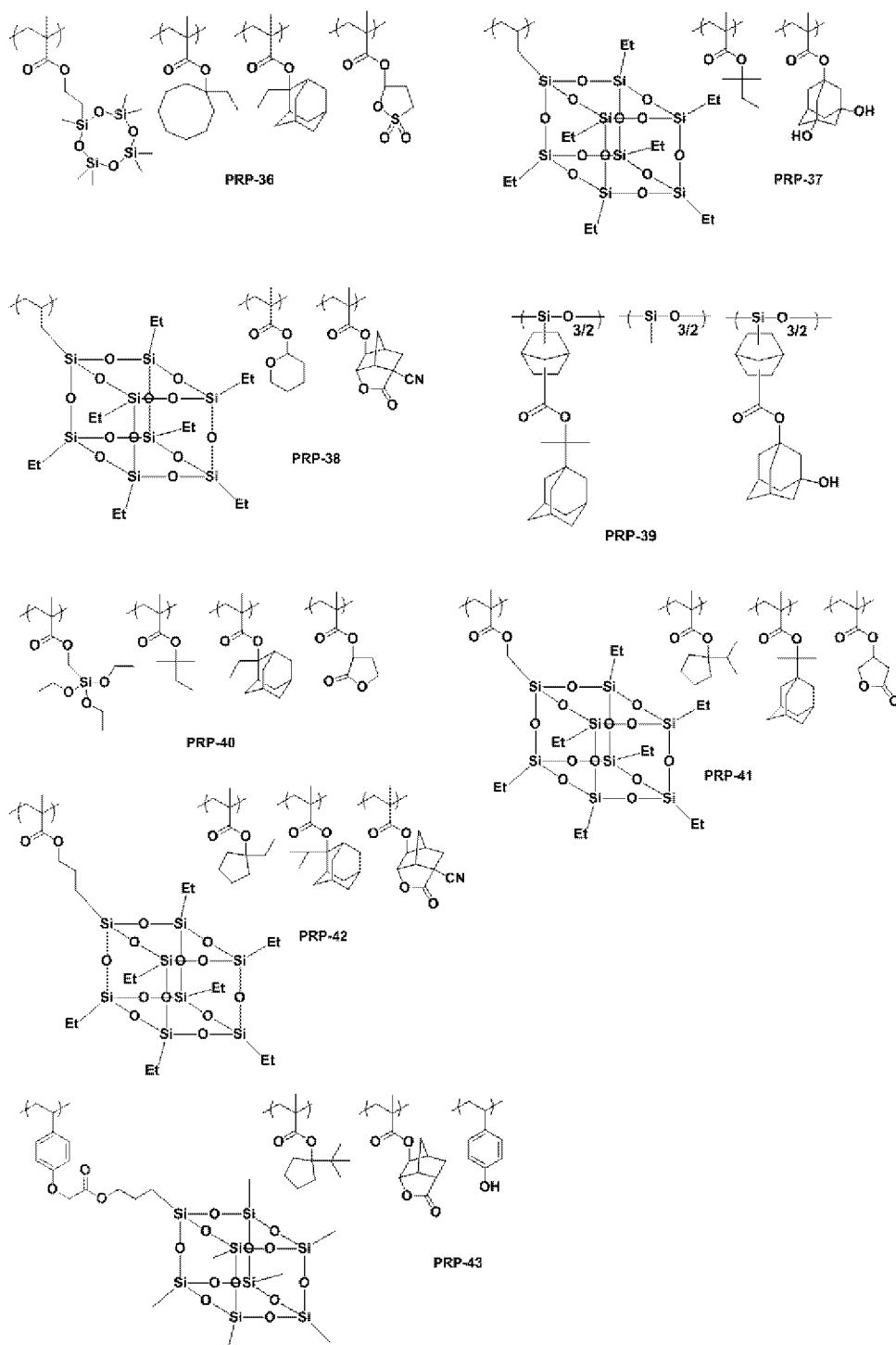
[0385]

[化63]



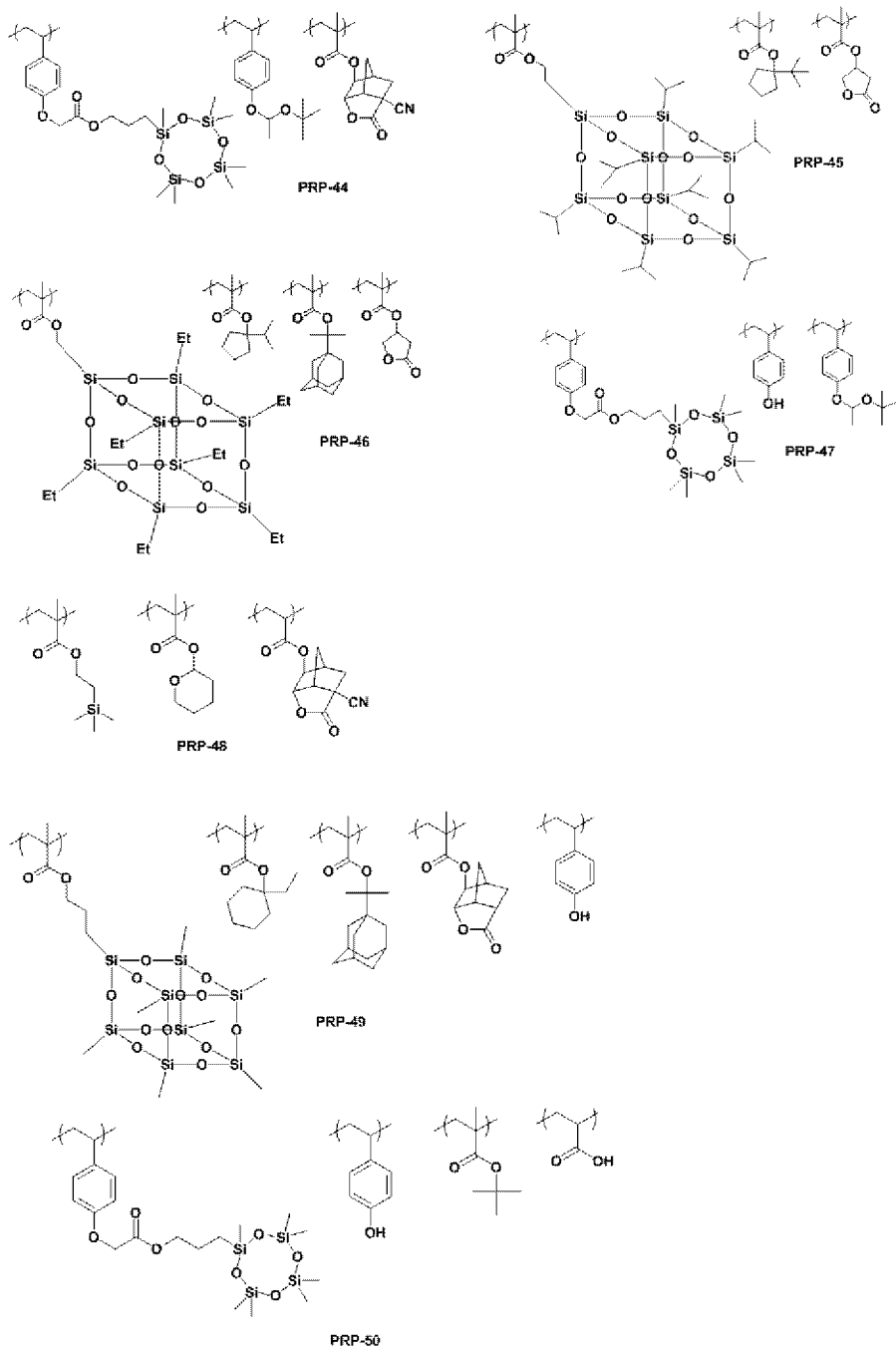
[0386]

[化64]



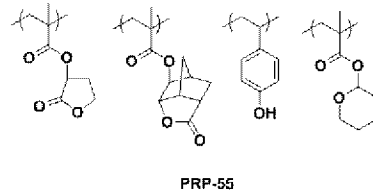
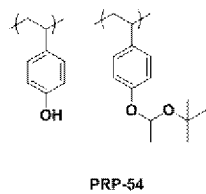
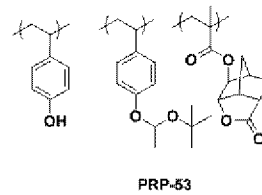
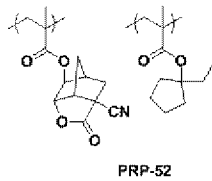
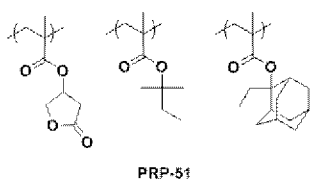
[0387]

[化65]

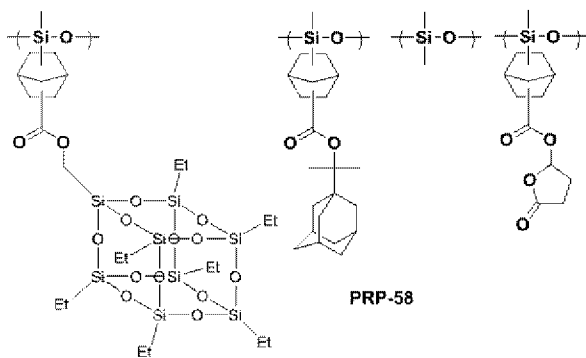
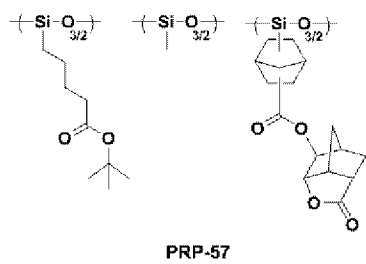
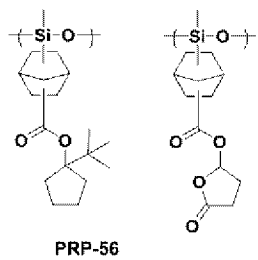


[0388]

[化66]

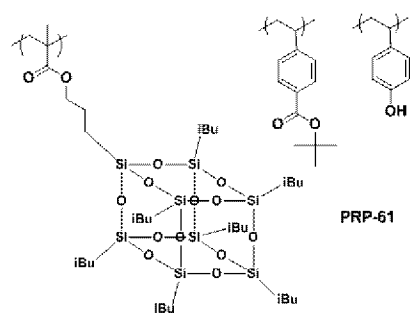
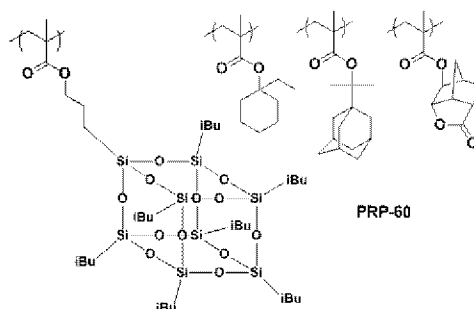
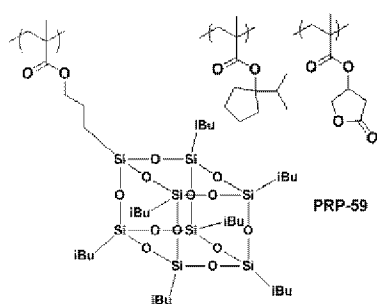


[0389] [化67]



[0390]

[化68]



[0391]

[表1]

樹脂	組成比 (モル比)	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	樹脂中のSi原子の 含有量 (質量%)
PRP-1	10/50/40	8,000	1.6	10.7
PRP-2	5/70/25	12,000	1.6	5.9
PRP-3	20/40/40	7,000	1.6	9.1
PRP-4	30/40/10/20	20,000	1.9	3.7
PRP-5	10/5/50/35	16,000	1.8	5.6
PRP-6	10/40/50	10,000	1.6	9.7
PRP-7	8/52/30/10	14,000	1.7	7.8
PRP-8	5/30/30/35	9,000	1.6	5.1
PRP-9	40/20/20/20	8,000	1.6	6.1
PRP-10	20/40/20/20	7,000	1.6	10.2
PRP-11	8/40/12/40	14,000	1.7	7.6
PRP-12	35/10/35/20	8,000	1.6	4.8
PRP-13	15/20/20/45	8,000	1.6	12.1
PRP-14	10/60/30	10,000	1.6	11.7
PRP-15	12/58/30	8,000	1.6	11.4
PRP-16	20/50/30	20,000	1.9	16.5
PRP-17	40/20/20/10/10	8,000	1.6	5.4
PRP-18	30/20/25/25	14,000	1.7	3.5
PRP-19	15/50/35	8,000	1.6	2.1
PRP-20	15/20/20/45	10,000	1.6	7.5
PRP-21	50/30/20	8,000	1.6	6.9
PRP-22	4/30/30/36	14,000	1.7	4.4
PRP-23	50/30/20	7,000	1.6	8.5
PRP-24	15/50/35	10,000	1.6	12.4
PRP-25	20/30/20/30	16,000	1.8	16.3
PRP-26	50/50	6,000	1.5	8.6
PRP-27	20/20/30/30	10,000	1.5	10.6
PRP-29	3/47/10/40	3,000	1.4	11.6
PRP-30	40/10/50	20,000	1.8	9.2
PRP-31	4/26/40/30	10,000	1.6	3.8
PRP-32	15/35/15/35	20,000	1.9	12.0
PRP-33	4/46/50	10,000	1.6	4.2
PRP-34	50/30/20	8,000	1.6	5.9
PRP-35	10/30/20/40	14,000	1.7	9.3
PRP-36	25/15/25/35	10,000	1.6	10.2
PRP-37	10/70/20	10,000	1.6	9.9
PRP-38	5/65/30	7,000	1.6	5.2
PRP-39	50/25/25	10,000	1.6	10.0
PRP-40	40/20/20/20	20,000	1.9	5.1
PRP-41	10/40/10/40	10,000	1.6	9.2
PRP-42	5/20/15/60	14,000	1.7	4.3
PRP-43	8/42/30/20	20,000	1.9	7.5
PRP-44	25/35/40	10,000	1.6	9.3
PRP-45	5/50/45	10,000	1.6	5.0
PRP-46	5/35/35/25	10,000	1.6	4.7
PRP-47	20/30/50	7,000	1.6	9.1
PRP-48	50/40/10	14,000	1.7	7.6
PRP-49	15/20/20/20/25	10,000	1.6	12.8
PRP-50	30/20/40/10	8,000	1.6	14.1
PRP-51	40/40/20	10,000	1.6	0.0
PRP-52	30/70	10,000	1.6	0.0
PRP-53	30/40/30	14,000	1.7	0.0
PRP-54	70/30	8,000	1.6	0.0
PRP-55	20/30/10/40	10,000	1.6	0.0
PRP-56	70/30	8,000	1.6	8.2
PRP-57	40/10/50	20,000	1.8	10.4
PRP-58	5/55/10/30	10,000	1.6	10.3
PRP-59	4/46/50	10,000	1.6	5.5
PRP-60	7.2/28.5/14.3/50	16,000	1.9	7.5
PRP-61	10/45/45	8,000	1.5	10.4

[0392] <樹脂組成物の調製>

下記表 2、3、及び 4 に示す組成で素材を混合し、下層膜材料、レジスト材料、トップコート材料を調製し、これを $0.03\ \mu\text{m}$ のポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過して樹脂組成物を調製した。下記表中、(wt%) は組成物の樹脂固形分に対しての値である。各樹脂組成物の固形分濃度は、下記表 5～10 に示す膜厚で塗布できるように、2.0～8.0 質量% の範囲に適宜調整した。

[0393] [表2]

下層膜材料	樹脂	架橋剤	熱酸発生剤	添加剤	溶剤
UL-1	ULP-1	CR-1(15wt%)	TAG-1(3wt%)	-	SL-1=100
UL-2	ULP-2	CR-3(10wt%)	TAG-3(3wt%)	PBG-1(1.5wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-3	ULP-3	CR-1(15wt%)	TAG-4(1wt%)	PAG-3(2wt%)	SL-1=100
UL-4	ULP-1	CR-2(7wt%)	TAG-2(3wt%)	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-5	ULP-4	CR-3(20wt%)	TAG-1(1wt%)	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-6	ULP-3	CR-2(10wt%)	TAG-2(0.5wt%)	PAG-1(1wt%)	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
UL-7	ULP-5	CR-1(20wt%)	TAG-4(1wt%)	PBG-1(1wt%)	SL-1/SL-5=70/30(質量比)
UL-8	ULP-6	CR-1(15wt%)	TAG-1(3wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-9	ULP-7	CR-3(10wt%)	TAG-3(3wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-10	ULP-8	CR-1(10wt%)	TAG-4(1wt%)	W-2 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-11	ULP-9	CR-2(15wt%)	TAG-2(3wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-12	ULP-10	CR-3(10wt%)	TAG-1(1wt%)	W-3 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-13	ULP-11	CR-4(10wt%)	TAG-2(0.5wt%)	W-3 (0.01wt%)	SL-1/SL-2/SL-4=80/10/10(質量比)
UL-14	ULP-12	CR-5(10wt%)	TAG-4(1wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-15	ULP-13	CR-6(11wt%)	TAG-1(3wt%)	W-2 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-16	ULP-14	CR-5(10wt%)	TAG-4(1wt%)	W-2 (0.01wt%)	SL-1/SL-3/SL-4=80/10/10(質量比)
UL-17	ULP-15	CR-6(11wt%)	TAG-1(3wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-18	ULP-16	CR-3(10wt%)	TAG-3(3wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
UL-19	ULP-17	CR-1(15wt%)	TAG-4(1wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
UL-20	IN-01	CR-2(7wt%)	TAG-2(3wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-21	PBO-01	CR-4(10wt%)	TAG-1(1wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
UL-22	PI-01	CR-2(10wt%)	TAG-2(0.5wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
UL-23	AN-01	CR-1(20wt%)	TAG-4(1wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
UL-24	AN-02	CR-4(10wt%)	TAG-4(1wt%)	W-1 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
ULR-01	ULP-18	CR-1(20wt%)	TAG-4(1wt%)	W-3 (0.01wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)

[0394]

[表3]

レジスト組成物	樹脂	光酸発生剤	触媒酸調整剤	添加剤	酸水性樹脂	架橋剤	界面活性剤	溶剤
PR-1	PRP-1	PAG-1(6wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
PR-2	PRP-2	PAG-1(8wt%)/PAG-7(4wt%)	PDB-1(2wt%)	-	ADP-1(1wt%)	-	-	SL-1=100
PR-3	PRP-3	PAG-4(12wt%)	Q-1(0.5wt%)	AD-1(2wt%)	-	-	-	SL-1=100
PR-4	PRP-4	PAG-2(10wt%)	PDB-1(1wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-5	PRP-5	PAG-1(1.5wt%)	PDB-1(1.5wt%)	-	ADP-2(0.4wt%)	-	-	SL-1=100
PR-6	PRP-6	PAG-13(12wt%)	PDB-2(2wt%)	-	-	CR-1(10wt%)	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
PR-7	PRP-7	PAG-5(16wt%)	Q-3(1wt%)	AD-2(2wt%)	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
PR-8	PRP-8	PAG-1(8wt%)/PAG-6(4wt%)	Q-2(0.8wt%)	-	TCP-2(2wt%)	-	-	SL-1=100
PR-9	PRP-9	PAG-7(20wt%)	Q-2(1.5wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-3=80/20(質量比)
PR-10	PRP-10	PAG-2(6wt%)/PAG-6(2wt%)	PDB-1(1wt%)/Q-1(0.3wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-3=80/20(質量比)
PR-11	PRP-11	PAG-1(12wt%)/PAG-3(4wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-12	PRP-12	PAG-1(16wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-13	PRP-13	PAG-13(8wt%)/PAG-8(4wt%)	Q-1(0.5wt%)	-	ADP-1(0.5wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-14	PRP-14	PAG-5(8wt%)/PAG-6(4wt%)	PDB-1(3wt%)	-	ADP-1(2wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-15	PRP-15	PAG-4(4wt%)/PAG-3(12wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	W-2(0.5wt%)	SL-1/SL-2=70/30(質量比)
PR-16	PRP-16	PAG-2(4wt%)/PAG-10(8wt%)	PDB-1(3wt%)	-	TCP-1(4wt%)	-	-	SL-1/SL-2=80/20(質量比)
PR-17	PRP-17	PAG-4(4wt%)/PAG-10(12wt%)	Q-2(0.8wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-4=90/10(質量比)
PR-18	PRP-18	PAG-2(4wt%)/PAG-3(4wt%)	PDB-1(3wt%)	-	ADP-2(2wt%)	-	-	SL-1/SL-5=70/30(質量比)
PR-19	PRP-19	PAG-2(4wt%)/PAG-4(4wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-5=80/20(質量比)
PR-20	PRP-20	PAG-1(4wt%)/PAG-7(12wt%)	PDB-1(3wt%)	-	ADP-2(0.5wt%)	-	-	SL-1=100
PR-21	PRP-21	PAG-4(6wt%)	PDB-1(1wt%)	-	-	-	-	SL-1=100
PR-22	PRP-22	PAG-10(10wt%)	Q-2(1wt%)/Q-1(0.3wt%)	-	-	-	-	SL-1=100
PR-23	PRP-23	PAG-5(6wt%)	PDB-1(1wt%)	-	ADP-1(0.5wt%)/TCP-2(4wt%)	-	W-2(0.5wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-24	PRP-24	PAG-3(2.5wt%)	Q-1(1.5wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-25	PRP-25	PAG-1(16wt%)	PDB-1(3wt%)	-	ADP-1(0.5wt%)	-	-	SL-1=100
PR-26	PRP-26	PAG-2(13wt%)/PAG-7(3wt%)	PDB-1(3wt%)	AD-1(2wt%)	-	CR-2(20wt%)	-	SL-1=100
PR-27	PRP-27	PAG-4(16wt%)	PDB-2(0.4wt%)	-	ADP-1(0.5wt%)	-	-	SL-1=100
PR-28	PRP-28	PAG-7(16wt%)	PDB-2(0.4wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-29	PRP-29	PAG-10(1wt%)/PAG-3(7wt%)	Q-3(1wt%)	-	Q-3(1wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-30	PRP-30	PAG-10(1wt%)/PAG-3(7wt%)	PDB-1(1wt%)	-	ADP-1(0.3wt%)	-	-	SL-1=100
PR-31	PRP-31	PAG-10(8wt%)	Q-1(1wt%)	-	-	-	-	SL-1=100
PR-32	PRP-32	PAG-2(8wt%)/PAG-3(8wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	-	SL-1=100
PR-33	PRP-33	PAG-12(10wt%)	PDB-1(1wt%)	AD-1(1wt%)	TCP-2(4wt%)	-	-	SL-1=100
PR-34	PRP-34	PAG-4(2wt%)/PAG-6(10wt%)	Q-2(0.4wt%)	-	-	CR-1(20wt%)	-	SL-1=100
PR-35	PRP-35	PAG-4(4wt%)	PDB-1(0.5wt%)	-	ADP-2(1wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-36	PRP-36	PAG-10(6wt%)/PAG-7(10wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-37	PRP-37	PAG-1(2wt%)	PDB-2(0.2wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-38	PRP-38	PAG-2(8wt%)/PAG-6(8wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	-	SL-1=100
PR-39	PRP-39	PAG-4(2wt%)	Q-1(0.5wt%)	AD-2(4wt%)	TCP-2(2wt%)	-	-	SL-1=100
PR-40	PRP-40	PAG-11(0.5wt%)/PAG-4(1.5wt%)	PDB-2(0.2wt%)	-	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
PR-41	PRP-41	PAG-12(4wt%)	PDB-2(0.2wt%)	-	-	CR-1(20wt%)	-	SL-1=100
PR-42	PRP-42	PAG-5(4wt%)/PAG-3(4wt%)	PDB-1(0.5wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-43	PRP-43	PAG-5(4wt%)	Q-2(0.4wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-3=80/20(質量比)
PR-44	PRP-44	PAG-1(10wt%)/PAG-7(6wt%)	PDB-1(3wt%)	AD-1(1wt%)	ADP-1(0.3wt%)	-	W-3(0.3wt%)	SL-1=100
PR-45	PRP-45	PAG-1(2wt%)	PDB-1(0.4wt%)	-	-	CR-1(15wt%)	-	SL-1=100
PR-46	PRP-46	PAG-2(8wt%)/PAG-4(8wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
PR-47	PRP-47	PAG-2(16wt%)	PDB-1(3wt%)	AD-2(4wt%)	-	-	-	SL-1=100
PR-48	PRP-48	PAG-11(1.5wt%)/PAG-7(5wt%)	PDB-1(5wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-49	PRP-49	PAG-4(16wt%)	PDB-2(2wt%)	-	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
PR-50	PRP-50	PAG-12(12wt%)	Q-3(1wt%)	-	-	-	-	SL-1=100
PR-51	PRP-51	PAG-2(13wt%)/PAG-7(3wt%)	PDB-1(3wt%)	-	ADP-1(0.3wt%)	-	W-2(0.5wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-52	PRP-52	PAG-4(4wt%)	PDB-1(0.5wt%)	-	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-53	PRP-53	PAG-12(3wt%)	Q-3(0.2wt%)	-	-	-	W-1(0.1wt%)	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-54	PRP-54	PAG-2(8wt%)/PAG-4(8wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
PR-55	PRP-55	PAG-11(15wt%)/PAG-7(5wt%)	PDB-1(5wt%)	-	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-56	PRP-56	PAG-1(8wt%)	Q-1(0.5wt%)	AD-1(2wt%)	ADP-1(0.5wt%)	-	-	SL-1=100
PR-57	PRP-57	PAG-2(13wt%)/PAG-7(3wt%)	PDB-1(3wt%)	-	-	-	-	SL-1=100
PR-58	PRP-58	PAG-4(16wt%)	PDB-1(3wt%)	-	ADP-1(0.5wt%)	-	-	SL-1=100
PR-59	PRP-59	PAG-3(3wt%)/PAG-13(1wt%)	PDB-1(3wt%)	AD-3(5wt%)	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-3=70/30(質量比)
PR-60	PRP-60	PAG-1(2wt%)/PAG-7(1wt%)	PDB-1(1wt%)/Q-1(1wt%)	-	ADP-1(1wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10(質量比)
PR-61	PRP-61	PAG-4(16wt%)	PDB-2(2wt%)	-	-	-	-	SL-1=100

[0395]

[表4]

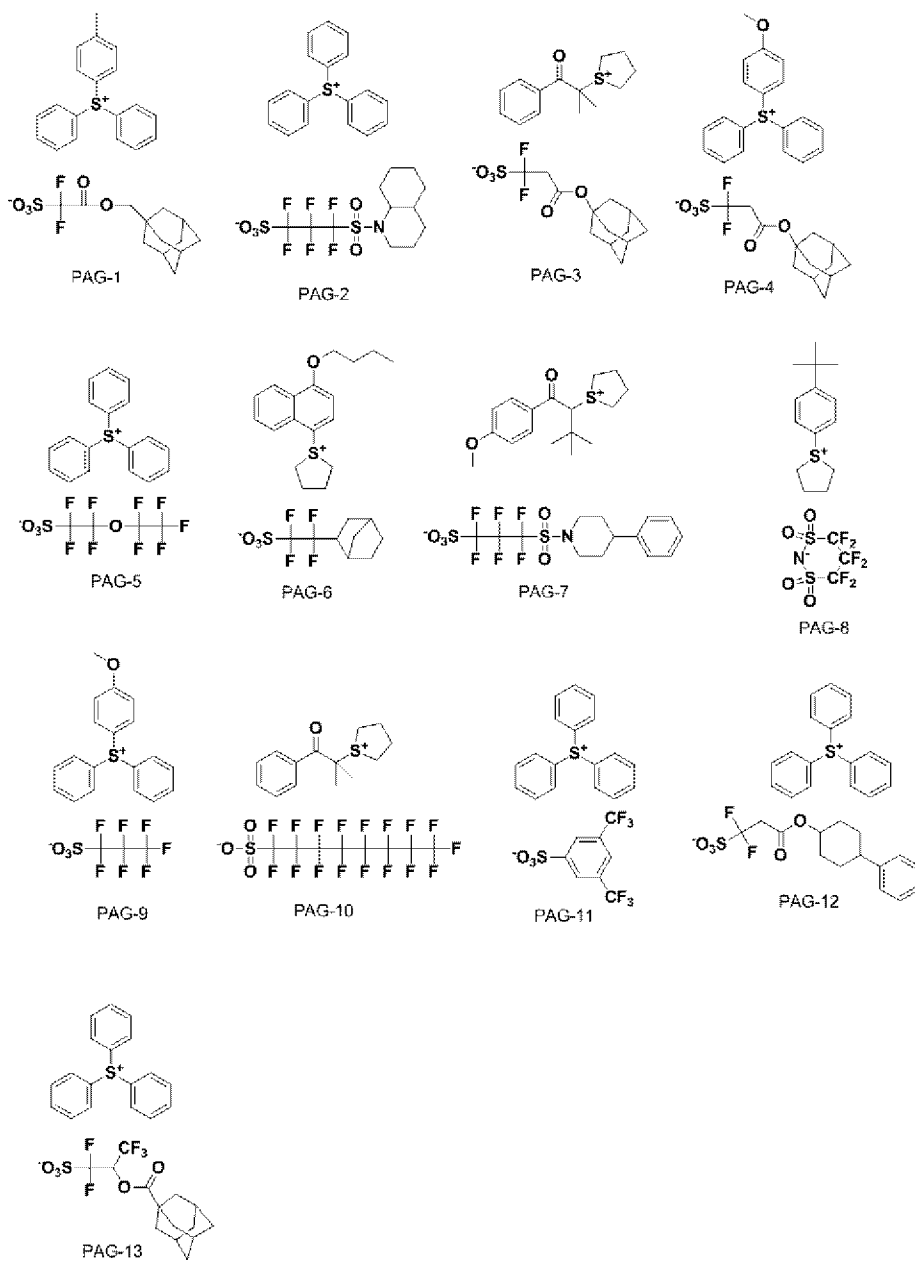
トップコート組成物	樹脂	添加剤	溶剤
TC-1	TCP-2	AD-3(2wt%)/AD-2(1wt%)	SL-6/SL-8=80/20(質量比)
TC-2	TCP-1	AD-3(5wt%)	SL-7/SL-9=50/50(質量比)
TC-3	TCP-1	AD-3(2wt%)/Q-2(1wt%)	SL-6/SL-8=80/20(質量比)
TC-4	TCP-2	AD-3(3wt%)/PAG-2(2wt%)	SL-7/SL-9=50/50(質量比)
TC-5	TCP-2	AD-1(5wt%)/Q-3(1wt%)	SL-6/SL-8=50/50(質量比)
TC-6	TCP-1	AD-3(5wt%)	SL-6/SL-8=50/50(質量比)
TC-7	TCP-1	AD-1(5wt%)	SL-6/SL-8=90/10(質量比)
TC-8	TCP-1	AD-3(5wt%)	SL-6/SL-8=20/80(質量比)
TC-9	TCP-3	AD-3(5wt%)	SL-7/SL-9=30/70(質量比)
TC-10	TCP-3	Q-2(0.5wt%)	SL-6/SL-8=80/20(質量比)
TC-11	TCP-3	AD-2(2wt%)	SL-6/SL-8=50/50(質量比)
TC-12	TCP-3	AD-3(15wt%)	SL-8=100
TC-13	TCP-1	AD-4(1wt%)	SL-6/SL-8=50/50(質量比)
TC-14	TCP-2	AD-1(8wt%)	SL-8=100

[0396] 上表中の各略号は、以下の通りである。なお、樹脂の各繰り返し単位の組成比はモル比で示した。

[0397] <光酸発生剤>

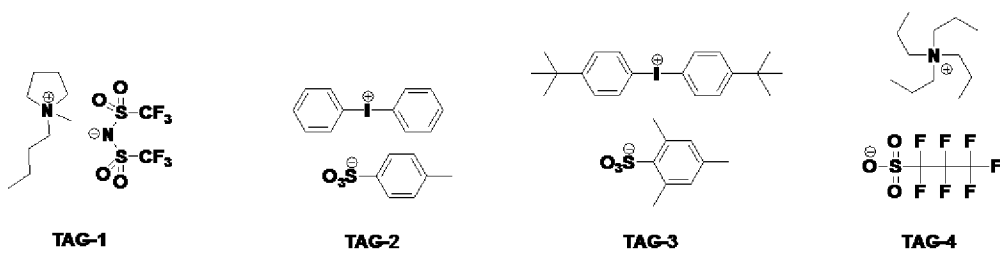
[0398]

[化69]



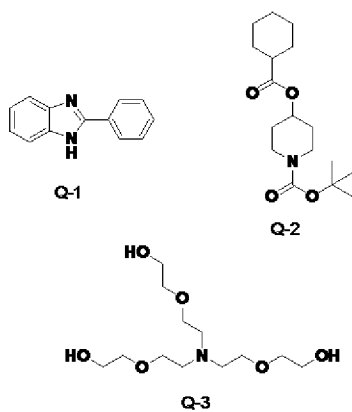
[0399] <熱酸発生剤>

[0400] [化70]

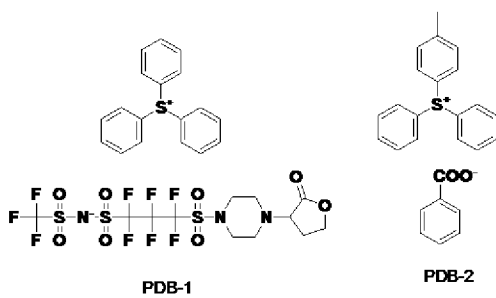


[0401] <酸拡散制御剤>

[0402] [化71]

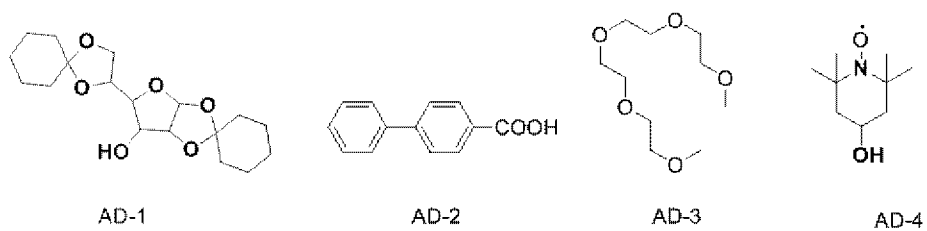


[0403] [化72]

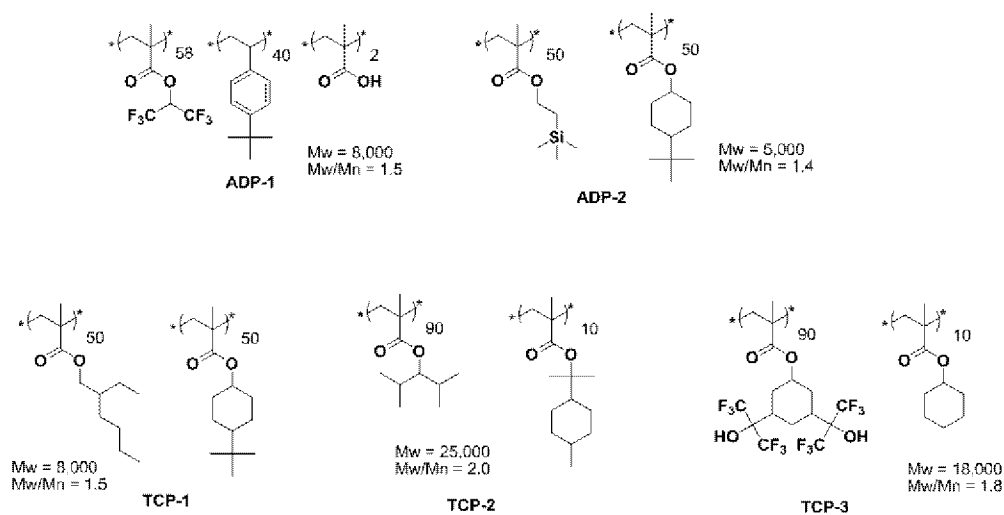


[0404] <添加剤>

[0405] [化73]

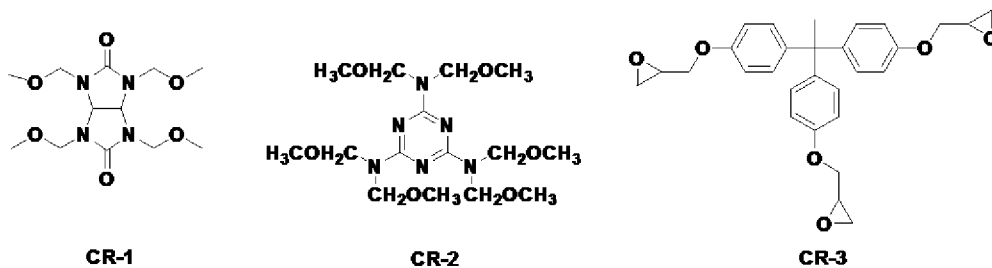


[化74]

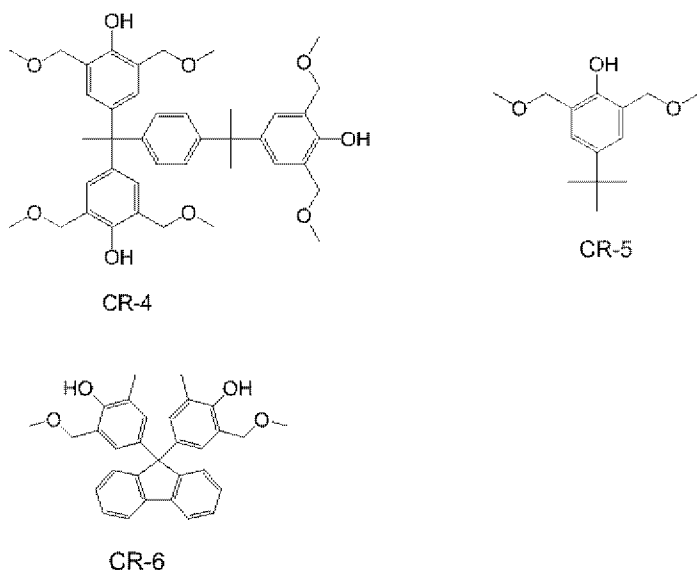


[0408] <架橋剤>

[0409] [化75]



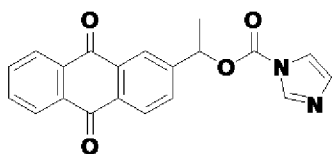
[0410] [化76]



[0411] <熱塩基発生剤>

[0412]

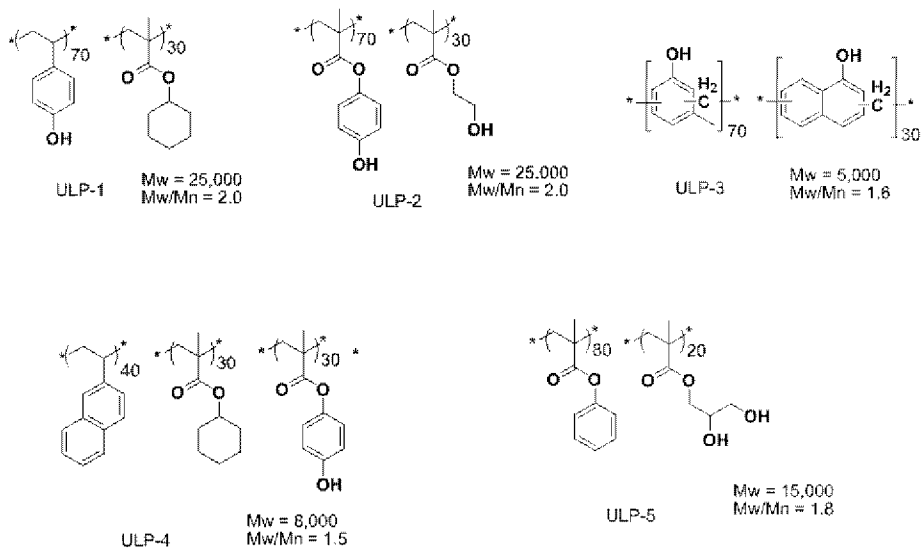
[化77]



PBG-1

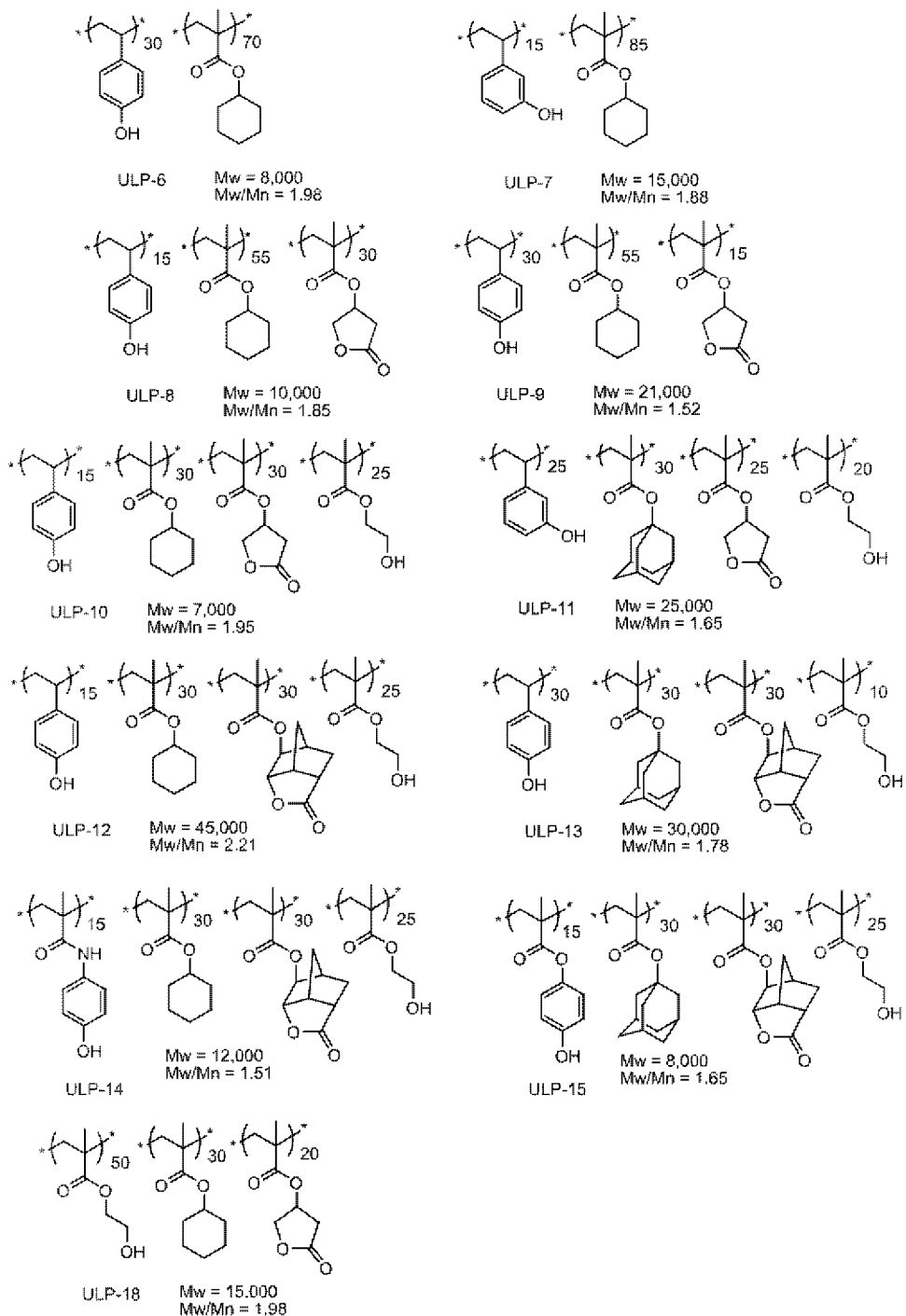
[0413] <下層膜用樹脂>

[0414] [化78]



[0415]

[化79]



[0416] (樹脂ULP-16の合成)

温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、2,7-ジヒドロキシナフタレン40部、m-クレゾール20部、1-ナフトール10部、ホルマリン30部、メチルイソブチルケトン300部、及びp-トルエンスルホン酸1部を仕込み、攪拌しつつ80℃で7時間重合した。その後、反応

溶液を多量の水で洗浄し、溶媒を留去して、 M_w が1,500、 M_w/M_n が1.82のノボラック樹脂である樹脂ULP-16を合成した。

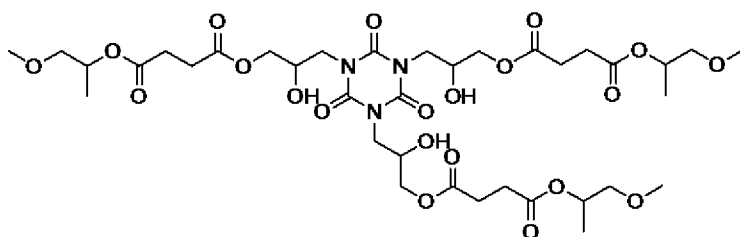
[0417] (樹脂ULP-17の合成)

温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、1,6-ジヒドロキシピレン50部、2,7-ジヒドロキシナフタレン35部、ホルマリン25部、p-トルエンスルホン酸1部、及び、プロピレングリコールモノメチルエーテル150部を仕込み、攪拌しつつ80℃で6時間重合させて反応溶液を得た。その後、反応溶液を酢酸n-ブチル100部で希釈し、多量の水/メタノール(質量比:1/2)混合溶媒で有機層を洗浄した。その後、溶媒を留去して、 M_w が1200、 M_w/M_n が1.53のノボラック樹脂である樹脂ULP-17を合成した。

[0418] (樹脂IN-01の合成)

トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(日産化学工業(株)製、商品名:TEPIC〔登録商標〕)5.00g、コハク酸無水物(東京化成工業(株))5.01g、及び触媒として第4級ホスホニウム塩であるトリフェニルモノエチルホスホニウムブロミド0.47gをプロピレングリコールモノメチルエーテル24.45gに溶解させた後、120℃に加温し、窒素雰囲気下で4時間攪拌した。プロピレングリコールモノメチルエーテル17.46gにて希釈したワニス溶液のGPC分析を行ったところ、 M_w が1280、 M_w/M_n が1.61であった。この反応生成物は、下記部分構造を有する。

[0419] [化80]



(IN-01)

[0420] (樹脂PBO-01の合成)

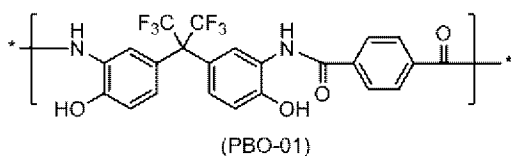
温度計、攪拌機及び乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中で、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン32.96g(0.09モル)とピリジン14.24g(0.18モル)とを、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)132gに溶解させた。

次いで、セパラブルフラスコを冷却して反応系の温度を -10°C に保ち、窒素流入下で攪拌を行ないながら、テレフタロイルクロリド(東京化成社製)5.38g(0.0265モル)、12.91g(0.0617モル)、アセチルクロリド0.64g(0.0081モル)をNMP87.01gに溶解させたものを滴下し、反応系の温度を -10°C に保ちながら5時間攪拌を続けた。

次いで、反応系の温度を室温に戻し、反応溶液を反応溶液の20倍量のイオン交換水中に滴下し、樹脂分を沈殿させた。

樹脂分を濾過した後、 50°C の真空乾燥機中で24時間乾燥させて、下記式で表される繰り返し単位を有する樹脂PBO-01(ポリヒドロキシアミド、重量平均分子量(Mw):15000、分散度:重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)=1.95)を得た。

[0421] [化81]

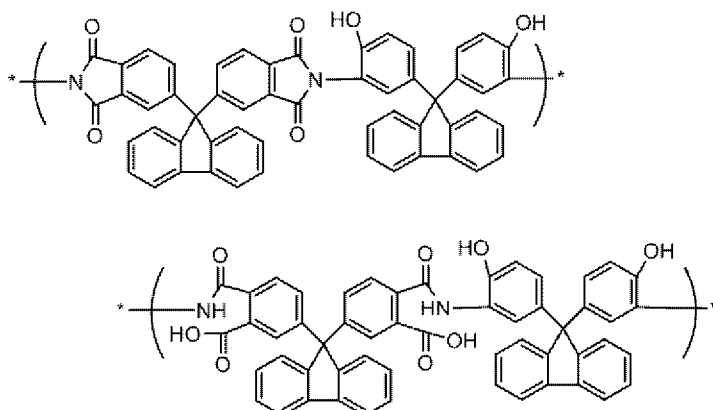


[0422] (樹脂PI-01の合成)

特開2013-137334号公報の段落[0067]～[0068]に記載の合成例2に従い、下式の樹脂PI-01を合成した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは、11,000、多分散度Mw/Mnは1.45であった。

[0423]

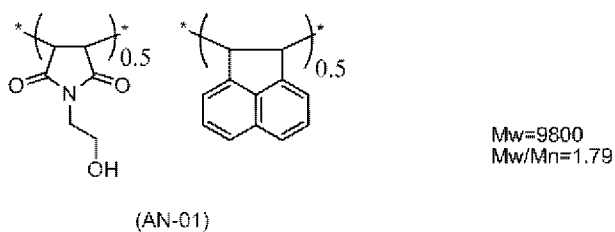
[化82]



[0424] (樹脂AN-01の合成)

日本国特許4388429号の段落〔0099〕～〔0100〕に記載の合成例1に従い、樹脂AN-01を合成した。

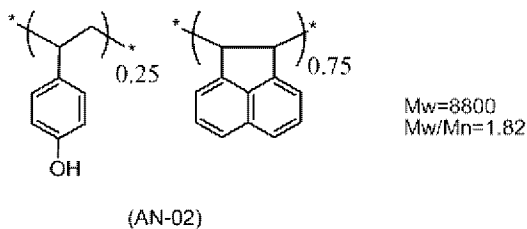
[0425] [化83]



[0426] (樹脂AN-02の合成)

日本国特許4388429号の段落〔0108〕～〔0109〕に記載の合成例4に従い、樹脂AN-02を合成した。

[0427] [化84]



[0428] <界面活性剤>

W-1: メガファックF176 (DIC (株) 製; フッ素系)

W-2: メガファックR08 (DIC (株) 製; フッ素及びシリコン系)

W-3 : ポリシロキサンポリマーK P-341 (信越化学工業(株)製 ; シリコン系)

[0429] <溶剤>

SL-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

SL-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL-3 : シクロヘキサノン

SL-4 : γ -ブチロラクトン

SL-5 : 乳酸エチル

SL-6 : ジイソアミルエーテル

SL-7 : n-デカン

SL-8 : 4-メチル-2-ペンタノール

SL-9 : イソ酪酸イソブチル

[0430] 調製した樹脂組成物を用いて、下記の方法で評価した。

下表における現像液及びリンス液の略号は、次の通りである。

[0431] <現像液・リンス液>

D-1 : 酢酸ブチル

D-2 : 酢酸イソアミル

D-3 : 2-ヘプタノン

D-4 : イソ酪酸イソブチル

D-5 : 2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

D-6 : 4-メチル-2-ペンタノール

D-7 : n-ウンデカン

D-8 : ジイソアミルエーテル

D-9 : 純水

D-10 : ジイソブチルケトン

D-11 : n-デカン

D-12 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PG

MEA)

D-13: プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

[0432] また、UL-25及びML-1については、下記を用いた。

UL-25: FHi-028DDレジスト (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製のi線用レジスト)

ML-1: SHB-A940 (信越化学工業社製の珪素含有スピノンハードマスク)

[0433] [ArF液浸露光実施例] (実施例1-1~1-53、比較例1-1~1-2、参考例1-1)

シリコンウエハにHMDS (ヘキサメチルジシラザン) 処理 (110℃35秒間) を施し、その上に表5及び表6記載の条件で下層膜、中間層膜、レジスト膜、トップコート膜をこの順に形成し、複数の層からなる積層膜を有するウエハを形成した。なお、表中に層の記載が無い場合は、概層の形成は行わず、次の層を形成した。

得られたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー (ASML社製XT1700i、NA1.20、Dipole、アウターシグマ0.900、インナーシグマ0.700、Y偏向) を用いて、パターン露光を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ=50nmでありかつライン:スペース=1:1である6%ハーフトーンマスクを用いた。また、液浸液としては、超純水を用いた。その後、下記表5及び表6に示した条件でベーク (Post Exposure Bake; PEB) した後、下記表5及び表6に示した現像液で30秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り下記表5及び表6に示したリンス液でパドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ100nm、スペース幅35nm (後述の「目的のスペース幅寸法」に相当)、ライン幅65nmのラインアンドスペースパターンを得た。結果を表5及び表6にまとめる。なお、比較例1-1では、目的のスペース幅を解像できなかったため、DOF、現像欠陥、及び、レジスト下層膜エッチング性については、測定し

なかった。

[0434] [表5]

実施例	下層膜塗布条件			中間膜塗布条件			レジスト塗布条件			トップコート塗布条件			PEB・現像条件			評価結果			
	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	解像力	DOF	現像欠陥	エッチング
1-1	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-1	100℃/60秒	80nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	28nm	200nm	A	A
1-2	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-2	130℃/60秒	80nm	-	-	-	70℃/60秒	D-1	-	25nm	220nm	A	A
1-3	UL-3	220℃/60秒	200nm	-	-	-	PR-3	120℃/60秒	100nm	-	-	-	90℃/60秒	D-2	D-6	28nm	250nm	A	A
1-4	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-4	100℃/60秒	100nm	TC-1	120℃/60秒	90nm	90℃/60秒	D-1	-	30nm	220nm	B	A
1-5	UL-1	180℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-5	100℃/60秒	100nm	TC-2	80℃/60秒	30nm	100℃/60秒	D-3	D-7	28nm	220nm	A	A
1-6	UL-3	200℃/60秒	200nm	-	-	-	PR-6	80℃/60秒	80nm	TC-3	100℃/60秒	60nm	95℃/60秒	D-1	D-7	28nm	220nm	A	A
1-7	UL-1	150℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-7	100℃/60秒	80nm	TC-4	120℃/60秒	60nm	120℃/60秒	D-2	D-8	28nm	220nm	A	A
1-8	UL-3	200℃/60秒	200nm	-	-	-	PR-8	100℃/60秒	80nm	TC-5	80℃/60秒	90nm	100℃/60秒	D-1	-	25nm	250nm	A	A
1-9	UL-4	200℃/60秒	300nm	-	-	-	PR-9	100℃/90秒	150nm	TC-6	100℃/60秒	90nm	120℃/60秒	D-1	-	28nm	200nm	A	A
1-10	UL-1	200℃/90秒	120nm	-	-	-	PR-10	100℃/90秒	60nm	TC-6	80℃/90秒	90nm	100℃/90秒	D-1	-	25nm	220nm	A	A
1-11	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-11	100℃/60秒	80nm	TC-6	120℃/60秒	90nm	95℃/60秒	D-1	-	25nm	250nm	A	A
1-12	UL-1	200℃/50秒	120nm	-	-	-	PR-12	100℃/60秒	60nm	-	-	-	90℃/60秒	D-1	-	28nm	220nm	A	A
1-13	UL-4	200℃/60秒	300nm	-	-	-	PR-13	100℃/60秒	120nm	-	-	-	85℃/60秒	D-1	D-6	25nm	250nm	A	A
1-14	UL-4	150℃/60秒	300nm	-	-	-	PR-14	100℃/60秒	140nm	-	-	-	100℃/60秒	D-2	-	28nm	220nm	A	A
1-15	UL-5	200℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-15	100℃/60秒	100nm	TC-7	120℃/60秒	30nm	95℃/60秒	D-1	-	28nm	250nm	A	A
1-16	UL-2	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-16	100℃/60秒	100nm	TC-8	100℃/60秒	60nm	130℃/60秒	D-1	-	28nm	220nm	A	A
1-17	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-17	120℃/60秒	100nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	D-7	28nm	220nm	A	A
1-18	UL-1	180℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-18	100℃/60秒	60nm	-	-	-	80℃/60秒	D-2	D-7	28nm	220nm	A	A
1-19	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-19	80℃/60秒	60nm	TC-9	80℃/60秒	90nm	120℃/60秒	D-4	-	30nm	220nm	A	A
1-20	UL-4	150℃/60秒	80nm	-	-	-	PR-20	100℃/60秒	60nm	-	-	-	110℃/60秒	D-1	-	25nm	250nm	B	A
1-21	UL-6	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-21	100℃/60秒	80nm	TC-10	120℃/60秒	120nm	85℃/60秒	D-1	-	30nm	220nm	A	A
1-22	UL-1	220℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-22	100℃/60秒	80nm	TC-11	80℃/60秒	60nm	90℃/60秒	D-3	-	28nm	200nm	A	B
1-23	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-23	100℃/60秒	80nm	-	-	-	75℃/60秒	D-1	D-8	30nm	220nm	A	A
1-24	UL-1	220℃/45秒	120nm	-	-	-	PR-24	100℃/45秒	60nm	-	-	-	80℃/45秒	D-1	-	28nm	200nm	A	A
1-25	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-25	100℃/45秒	60nm	TC-12	130℃/45秒	30nm	70℃/60秒	D-1	D-6	30nm	220nm	A	A
1-26	UL-25	200℃/60秒	300nm	-	-	-	PR-26	120℃/60秒	120nm	-	-	-	90℃/60秒	D-1	-	25nm	220nm	A	A
1-27	UL-1	180℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-27	100℃/60秒	100nm	-	-	-	90℃/60秒	D-1	-	28nm	220nm	A	A
1-28	UL-1	200℃/60秒	150nm	-	-	-	PR-28	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/60秒	D-2	-	28nm	200nm	A	A
1-29	UL-1	200℃/90秒	120nm	-	-	-	PR-29	80℃/60秒	100nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	D-7	30nm	220nm	A	B
1-30	UL-1	200℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-30	70℃/60秒	100nm	-	-	-	120℃/60秒	D-3	-	28nm	200nm	A	A

[0436] [A r F 露光実施例] (実施例 2-1 ~ 2-26、比較例 2-1 ~ 2-2、参考例 2-1)

シリコンウエハに HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 処理 (110℃ 35 秒間) を施し、その上に表 7 記載の条件で下層膜、中間層膜、レジスト膜、トップコート膜をこの順に形成し、複数の層からなる積層膜を有するウエハを形成した。なお、表中に層の記載が無い場合は、概層の形成は行わず、次の層を形成した。

得られたウエハを A r F エキシマレーザースキャナー (ASML 社製 PAS 5500/1100、NA0.75、Dipole、アウターシグマ 0.890、インナーシグマ 0.650) を用いて、パターン露光を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ = 75 nm でありかつライン : スペース = 1 : 1 である 6% ハーフトーンマスクを用いた。その後、下記表 7 に示した条件でベーク (Post Exposure Bake ; PEB) した後、下記表 7 に示した現像液で 30 秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り下記表 7 に示したリンス液でパドルしてリンスした後、4000 rpm の回転数で 30 秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ 150 nm、スペース幅 50 nm (後述の「目的のスペース幅寸法」に相当)、ライン幅 100 nm のラインアンドスペースパターンを得た。結果を表 7 にまとめる。

[0437]

[表7]

実施例	下層膜塗布条件			中間膜塗布条件			レジスト塗布条件			トップコート塗布条件			PEB-現像条件			評価結果		
	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	解像力	DOF	現像方略
2-1	UL-1	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-31	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/45秒	D-2	-	40nm	360nm	A
2-2	UL-6	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-32	100℃/60秒	120nm	-	-	-	120℃/60秒	D-1	D-8	30nm	400nm	A
2-3	UL-1	200℃/60秒	140nm	-	-	-	PR-33	100℃/60秒	60nm	-	-	-	100℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-4	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-34	100℃/60秒	80nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-5	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-35	100℃/60秒	100nm	TC-1	120℃/60秒	90nm	90℃/60秒	D-3	-	35nm	360nm	B
2-6	UL-1	200℃/60秒	140nm	-	-	-	PR-36	100℃/60秒	120nm	TC-3	80℃/60秒	60nm	85℃/60秒	D-1	-	30nm	400nm	A
2-7	UL-1	180℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-37	100℃/60秒	80nm	-	-	-	100℃/60秒	D-1	-	35nm	320nm	A
2-8	UL-1	150℃/60秒	140nm	-	-	-	PR-38	100℃/60秒	120nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-9	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-39	100℃/60秒	100nm	-	-	-	130℃/60秒	D-2	D-6	40nm	360nm	A
2-10	UL-8	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-31	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/45秒	D-2	-	40nm	360nm	A
2-11	UL-9	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-32	100℃/60秒	120nm	-	-	-	120℃/60秒	D-1	D-8	30nm	400nm	A
2-12	UL-10	200℃/60秒	140nm	-	-	-	PR-33	100℃/60秒	60nm	-	-	-	100℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-13	UL-11	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-34	100℃/60秒	80nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-14	UL-12	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-31	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/45秒	D-2	-	40nm	360nm	A
2-15	UL-13	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-32	100℃/60秒	120nm	-	-	-	120℃/60秒	D-1	D-8	30nm	400nm	A
2-16	UL-14	200℃/60秒	140nm	-	-	-	PR-33	100℃/60秒	60nm	-	-	-	100℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-17	UL-15	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-34	100℃/60秒	80nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-18	UL-16	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-31	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/45秒	D-2	-	40nm	360nm	A
2-19	UL-17	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-32	100℃/60秒	120nm	-	-	-	120℃/60秒	D-1	D-8	30nm	400nm	A
2-20	UL-18	200℃/60秒	140nm	-	-	-	PR-33	100℃/60秒	60nm	-	-	-	100℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-21	UL-19	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-34	100℃/60秒	80nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-22	UL-20	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-31	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/45秒	D-2	-	40nm	360nm	A
2-23	UL-21	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-32	100℃/60秒	120nm	-	-	-	120℃/60秒	D-1	D-8	30nm	400nm	A
2-24	UL-22	200℃/60秒	140nm	-	-	-	PR-33	100℃/60秒	60nm	-	-	-	100℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-25	UL-23	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-34	100℃/60秒	80nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
2-26	UL-24	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-31	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/60秒	D-1	-	35nm	360nm	A
比較例2-1	UL-1	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-31	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/45秒	D-5	D-9	50nm	150nm	D
比較例2-2	UL-1	200℃/60秒	250nm	-	-	-	PR-52	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/45秒	D-2	-	40nm	360nm	B
参考例2-1	UL-1	200℃/60秒	250nm	ML-1	220℃/60秒	35nm	PR-52	100℃/60秒	100nm	-	-	-	100℃/45秒	D-5	D-9	35nm	320nm	A

[0438] [K r F 露光実施例] (実施例 3-1 ~ 3-22、比較例 3-1 ~ 3-2、参考例 3-1)

シリコンウエハに HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 処理 (110℃ 35 秒間) を施し、その上に下記表 8 記載の条件で下層膜、中間層膜、レジスト膜、トップコート膜をこの順に形成し、複数の層からなる積層膜を有するウエハを形成した。なお、表中に層の記載が無い場合は、概層の形成は行わず、次の層を形成した。

得られたウエハを K r F エキシマレーザースキャナー (ASML 社製、PAS 5500/850) (NA0.80) を用いて、パターン露光を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ = 175 nm、スペースサイズ = 263 nm であるラインアンドスペースパターンのバイナリマスクを用いた。その後、下記表 8 に示した条件でベーク (Post Exposure Bake; PEB) した後、下記表 8 に示した現像液で 30 秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り下記表 8 に示したリンス液でパドルしてリンスした後、4000 rpm の回転数で 30 秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ 438 nm、スペース幅 130 nm (後述の「目的のスペース幅寸法」に相当)、ライン幅 308 nm のラインアンドスペースパターンを得た。結果を表 8 にまとめる。

[0439]

[表8]

実施例	下層膜塗布条件			中間膜塗布条件			レジスト塗布条件			トップコート塗布条件			PEB・現像条件			評価結果		
	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	解像力	DOF	現像欠陥
3-1	UL-1	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-2	UL-1	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-3	UL-1	200℃/90秒	120nm	-	-	-	PR-42	100℃/60秒	180nm	TC-6	100℃/60秒	90nm	120℃/60秒	D-1	-	80nm	160nm	A
3-4	UL-1	180℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-43	100℃/60秒	180nm	-	-	-	110℃/60秒	D-1	-	90nm	100nm	B
3-5	UL-7	180℃/60秒	300nm	-	-	-	PR-44	100℃/60秒	200nm	-	-	-	85℃/90秒	D-1	-	80nm	130nm	B
3-6	UL-8	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-7	UL-9	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-8	UL-10	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-9	UL-11	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-10	UL-12	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-11	UL-13	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-12	UL-14	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-13	UL-15	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-14	UL-16	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-15	UL-17	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-16	UL-18	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-17	UL-19	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-18	UL-20	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-19	UL-21	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-20	UL-22	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
3-21	UL-23	200℃/60秒	120nm	-	-	-	PR-41	100℃/60秒	200nm	-	-	-	80℃/60秒	D-1	-	90nm	130nm	A
3-22	UL-24	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-40	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	100nm	130nm	A
比較例3-1	UL-1	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-43	100℃/60秒	180nm	-	-	-	95℃/60秒	D-5	D-9	130nm	60nm	C
比較例3-2	UL-1	220℃/60秒	100nm	-	-	-	PR-53	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-1	-	120nm	130nm	B
参考例3-1	UL-1	220℃/60秒	100nm	ML-1	220℃/60秒	35nm	PR-53	80℃/60秒	150nm	-	-	-	95℃/60秒	D-5	D-9	90nm	100nm	A

[0440] [E B露光実施例] (実施例4-1~4-3、比較例4-1~4-2)

シリコンウエハにHMDS（ヘキサメチルジシラザン）処理（110℃35秒間）を施し、その上に下記表9記載の条件で下層膜、レジスト膜をこの順に形成し、2つの層からなる積層膜を有するウエハを形成した。なお、表中に層の記載が無い場合は、概層の形成は行わず、次の層を形成した。

得られたウエハを電子線描画装置（（株）日立製作所製、HL750、加速電圧50keV）を用いて、パターン照射を行った。この際、1:1のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。その後、下記表9に示した条件でベーク（Post Exposure Bake; PEB）した後、下記表9に示した現像液で30秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り下記表9に示したリンス液でパドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ100nm、スペース幅50nm（後述の「目的のスペース幅寸法」に相当）、ライン幅50nmのラインアンドスペースパターンを得た。結果を表9にまとめる。

[0441] [表9]

実施例	下層膜塗布条件			レジスト塗布条件			PEB・現像条件			評価結果			
	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	解像力	DOF	現像欠陥	エッチング
4-1	UL-1	150℃/60秒	120nm	PR-45	100℃/60秒	100nm	90℃/60秒	D-1	D-8	34nm	100nm	A	A
4-2	UL-1	200℃/60秒	120nm	PR-46	100℃/60秒	80nm	75℃/60秒	D-1	-	32nm	130nm	B	A
4-3	UL-1	200℃/60秒	100nm	PR-47	100℃/60秒	60nm	90℃/60秒	D-1	-	36nm	100nm	A	B
比較例4-1	UL-1	150℃/60秒	120nm	PR-45	100℃/60秒	100nm	90℃/60秒	D-5	D-9	39nm	60nm	D	A
比較例4-2	UL-1	150℃/60秒	120nm	PR-54	110℃/60秒	100nm	90℃/60秒	D-1	D-8	36nm	100nm	A	C

[0442] [EUV露光実施例] (実施例5-1~5-21、比較例5-1~5-2)

シリコンウエハにHMDS（ヘキサメチルジシラザン）処理（110℃35秒間）を施し、その上に下記表10記載の条件で下層膜、レジスト膜、トップコート膜をこの順に形成し、複数の層からなる積層膜を有するウエハを形成した。なお、表中に層の記載が無い場合は、概層の形成は行わず、次の層を形成した。

得られたウエハをEUV露光装置（Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用いて、パターン照射を行った。

。なお、レクチルとしては、ライン：スペース＝１：１であるマスクを用いた。その後、下記表１０に示した条件でベーク（Post Exposure Bake；PEB）した後、下記表１０に示した現像液で３０秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り下記表１０に示したリンス液でパドルしてリンスした後、４０００rpmの回転数で３０秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ１００nm、スペース幅５０nm（後述の「目的のスペース幅寸法」に相当）、ライン幅５０nmのラインアンドスペースパターンを得た。結果を表１０にまとめる。

[0443]

[表10]

実施例	下層膜塗布条件			レジスト塗布条件			トップコート塗布条件			PEB・現像条件			評価結果		
	組成物	膜厚	bake	組成物	bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	解像力	DOF	現像欠陥
5-1	UL-1	200nm	200℃/60秒	PR-48	100℃/60秒	50nm	TC-2	100℃/60秒	30nm	110℃/60秒	D-1	-	24nm	130nm	B
5-2	UL-4	200nm	200℃/60秒	PR-49	80℃/60秒	40nm	-	-	-	90℃/60秒	D-2	D-7	22nm	130nm	A
5-3	UL-4	180nm	180℃/60秒	PR-50	100℃/60秒	30nm	-	-	-	75℃/60秒	D-2	D-7	26nm	100nm	A
5-4	UL-8	200nm	200℃/60秒	PR-48	100℃/60秒	50nm	-	-	-	110℃/60秒	D-1	-	24nm	130nm	B
5-5	UL-9	200nm	200℃/60秒	PR-49	80℃/60秒	40nm	-	-	-	90℃/60秒	D-2	D-7	22nm	130nm	A
5-6	UL-10	200nm	200℃/60秒	PR-50	100℃/60秒	30nm	-	-	-	75℃/60秒	D-2	D-7	26nm	100nm	A
5-7	UL-11	200nm	200℃/60秒	PR-48	100℃/60秒	50nm	-	-	-	110℃/60秒	D-1	-	24nm	130nm	B
5-8	UL-12	200nm	200℃/60秒	PR-49	80℃/60秒	40nm	-	-	-	90℃/60秒	D-2	D-7	22nm	130nm	A
5-9	UL-13	200nm	200℃/60秒	PR-50	100℃/60秒	30nm	-	-	-	75℃/60秒	D-2	D-7	26nm	100nm	A
5-10	UL-14	200nm	200℃/60秒	PR-48	100℃/60秒	50nm	-	-	-	110℃/60秒	D-1	-	24nm	130nm	B
5-11	UL-15	200nm	200℃/60秒	PR-49	80℃/60秒	40nm	-	-	-	90℃/60秒	D-2	D-7	22nm	130nm	A
5-12	UL-16	200nm	200℃/60秒	PR-50	100℃/60秒	30nm	-	-	-	75℃/60秒	D-2	D-7	26nm	100nm	A
5-13	UL-17	200nm	200℃/60秒	PR-48	100℃/60秒	50nm	-	-	-	110℃/60秒	D-1	-	24nm	130nm	B
5-14	UL-18	200nm	200℃/60秒	PR-49	80℃/60秒	40nm	-	-	-	90℃/60秒	D-2	D-7	22nm	130nm	A
5-15	UL-19	200nm	200℃/60秒	PR-50	100℃/60秒	30nm	-	-	-	75℃/60秒	D-2	D-7	26nm	100nm	A
5-16	UL-20	200nm	200℃/60秒	PR-48	100℃/60秒	50nm	-	-	-	110℃/60秒	D-1	-	24nm	130nm	B
5-17	UL-21	200nm	200℃/60秒	PR-49	80℃/60秒	40nm	-	-	-	90℃/60秒	D-2	D-7	22nm	130nm	A
5-18	UL-22	200nm	200℃/60秒	PR-48	100℃/60秒	50nm	-	-	-	110℃/60秒	D-1	-	24nm	130nm	B
5-19	UL-23	200nm	200℃/60秒	PR-49	80℃/60秒	40nm	-	-	-	90℃/60秒	D-2	D-7	22nm	130nm	A
5-20	UL-24	200nm	200℃/60秒	PR-50	100℃/60秒	30nm	-	-	-	75℃/60秒	D-2	D-7	26nm	100nm	A
5-21	UL-1	200nm	200℃/60秒	PR-61	100℃/60秒	40nm	-	-	-	100℃/60秒	D-10	D-11	26nm	110nm	A
比較例5-1	UL-1	200nm	200℃/60秒	PR-49	80℃/60秒	40nm	-	-	-	110℃/60秒	D-5	D-9	29nm	100nm	C
比較例5-2	UL-4	200nm	200℃/60秒	PR-55	100℃/60秒	50nm	TC-7	100℃/60秒	90nm	110℃/60秒	D-2	-	26nm	100nm	A

[0444] 上表の評価は、下記の評価法に基づいて行った。

[0445] 〔解像力評価法（A r F 液浸、A r F、K r F 露光の場合）〕

露光量を変動させながら、形成されたラインアンドスペースパターンを測長走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所 S-9380II）を使用して観察し、パターンがブリッジすることなく解像できた最小のスペース寸法を解像力と定義した。値が小さいほど微細なパターンが形成でき、良好な性能であることを示す。

[0446] 〔解像力評価法（E B、E U V 露光の場合）〕

形成されたラインアンドスペースパターンを測長走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所 S-9380II）を使用して観察し、線幅 50 nm の 1 : 1 ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーを感度とした。この感度において、分離している（1 : 1）のラインアンドスペースパターンの最小線幅を解像力とした。この値が小さいほど微細なパターンが形成でき、良好な性能であることを示す。

[0447] 〔フォーカス余裕度（D O F）〕

焦点深度を変化させた場合の線幅変動を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S-9380II）を用いて測定し、目的のスペース幅寸法の $\pm 10\%$ のスペース幅を再現する焦点深度幅を D O F（nm）として測定した。この値が大きい方が、焦点ズレの許容度が大きく望ましい。

[0448] 〔現像欠陥評価〕

目的のスペース幅寸法のパターンを形成したシリコンウエハに対して、欠陥検査装置 K L A 2360 機（K L A テンコール（株）製）により現像欠陥数を測定し、単位面積 [1 cm^2] あたりの現像欠陥数を計算した。値が少ないほど良好であることを意味する。

[0449] A : 1 個 / cm^2 未満

B : 1 個 / cm^2 以上、5 個 / cm^2 未満

C : 5 個 / cm^2 以上、10 個 / cm^2 未満

D : 10 個 / cm^2 以上

[0450] [レジスト下層膜エッチング性評価法]

目的のスペース幅寸法のパターンを形成したシリコンウエハについて、プラズマシステム製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置DES-245Rを用い、下記エッチング条件にてレジスト下層膜をエッチングした。レジスト上層膜が消失した時点、あるいはレジスト下層膜が最底部まで加工された時点でエッチングを止め、その状態でのレジスト下層膜の形状を、断面SEM（日立社製S4800）によって観察した。なお、参考例の実験においては、まず、エッチング条件2にて、レジスト上層膜をマスクに中間層を加工し、次いで中間層をマスクにエッチング条件1にてレジスト下層膜を加工した。

[0451] A：レジスト下層膜が、最底部まで矩形性良く加工されている。

B：レジスト下層膜が、最底部まで加工されているが、テーパ形状となっている。

C：レジスト下層膜のエッチングが、最底部まで到達していない。

[0452] (エッチング条件1)

エッチングガス： O_2

圧力：20mTorr

印加パワー：100mW/cm²

[0453] (エッチング条件2)

エッチングガス： CF_4

圧力：20mTorr

印加パワー：100mW/cm²

[0454] いずれの露光及び照射条件における実施例の評価結果から明らかなように、Siを含有するレジストを上層レジストとして用い、有機溶剤現像を行った場合、解像力、DOF性能、及び現像欠陥性能というパターンニング性能が良好であり、かつレジスト下層膜のエッチング性も良好である。

[0455] 一方、レジスト膜の現像工程においてアルカリ現像液を使用した比較例1-1、2-1、3-1、4-1及び5-1は、パターンニングに関する各種性

能が不十分であり、本発明における樹脂（A）を含有しないレジスト組成物を使用した比較例 1-2、2-2、3-2、4-2 及び 5-2 は、エッチング性が不十分であることが分かる。

[0456] また、レジスト下層膜とレジスト膜との間に、中間層としてのハードマスクを設けた上で、レジスト膜の現像工程においてアルカリ現像液を用いた参考例 1-1、2-1、3-1 は、各評価においては良好な結果を示したが、ハードマスクの形成及びそのエッチングのための工程を必要とするものであり、レジストパターンの形成コストを十分に抑制できるものではない。

[0457] [A r F 液浸露光実施例]（実施例 6-1～6-8、比較例 6-1～6-2）

下記表 1 1 記載の条件で、基板上に、下層膜、及び、レジスト膜をこの順に形成し、複数の層からなる積層膜を有するウエハを形成した。

次いで、レクチルを変更した以外は、実施例 1-1 に記載の方法に準じて露光を行い、表 1 1 に示した条件でベーク（Post Exposure Bake ; P E B）した後、実施例 1-1 に記載の方法に準じて現像を行う（ただし、現像液は表 1 1 に示したものを使用）ことにより、線幅 75 nm、スペース幅 75 nm のラインアンドスペース（L A S）のレジストパターン（すなわち、ハーフピッチ（H P）75 nm の L A S のレジストパターン）を形成した。

次いで、表 1 1 に示した条件で、レジストパターンをマスクとして、レジスト下層膜に対して酸素ガスによるプラズマエッチングを行い、更に、形成されたレジスト下層膜のパターンをマスクとして、シリコン基板上の S i O₂ 膜に対して、フルオロカーボンガスによるエッチングを行った。

[0458]

[表11]

[illegible]

[0459] 上表において、基板Aは、下記の通りである。

基板A： シリコン基板上に、膜厚100nmのSiO₂膜（酸化膜）を形成してなる基板

[0460] レジスト下層膜に対するエッチングに用いた装置は、下記の通りである。

エッチング装置：株式会社日立ハイテクノロジーズ製 UHF波ECRプラズマエッチング装置U-621

[0461] レジスト下層膜に対する、酸素ガスによるエッチング条件を、下表12に示す。

[0462] [表12]

条件項目	単位	条件A	条件B	条件C
O ₂ 流量	ml/min	30	100	300
Ar流量	ml/min	970	900	700
圧力	Pa	4	4	4
ソースパワー	W	400	400	400
バイアスパワー	W	100	100	100
アンテナパワー	W	200	200	200
電極高さ	mm	70	70	70
電極温度	℃	50	50	50

[0463] 株式会社日立ハイテクノロジーズ製 電界放出形走査電子顕微鏡 S4800にて断面形状を観察することにより、上記エッチング後におけるレジストパターンの厚み（表11中、「レジスト残膜」と記載）及びトリミング量を測定するとともに、レジスト下層膜のパターンの形状（表11中、「下層膜形状」と記載）を観察した。ここで、トリミング量とは、エッチング前のレジストパターンの線幅と、エッチング加工された下層膜の線幅との差分を言う。

[0464] SiO₂膜に対するエッチングに用いた装置は下記の通りである。

エッチング装置：株式会社日立ハイテクノロジーズ製 UHF波ECRプラズマエッチング装置U-621

[0465] SiO₂膜に対する、フルオロカーボンガスによるエッチング条件は、下表13に示す。

[0466]

[表13]

条件項目	単位	条件D
C ₄ F ₆ 流量	ml/min	10
O ₂ 流量	ml/min	20
Ar流量	ml/min	500
圧力	Pa	1
ソースパワー	W	500
バイアスパワー	W	700
アンテナパワー	W	600
電極高さ	mm	128
電極温度	°C	50

[0467] 株式会社日立ハイテクノロジーズ製 電界放出形走査電子顕微鏡 S 4 8 0 0 にて断面形状を観察することにより、上記エッチング後におけるレジスト下層膜のパターンの厚み（表 1 1 中、「下層膜残膜」と記載）を測定するとともに、加工後の S i O₂ 膜の形状、及び、加工後の S i O₂ 膜における W i g g l i n g（蛇行）の有無を観察した。

[0468] 表 1 1 に示すように、シリコン系レジスト膜を用いた実施例 6 - 1 ~ 6 - 8 においては、形成されたレジスト下層膜のパターンの矩形性は優れたものであり、加工された S i O₂ 膜の矩形性も優れたものであった。特に、トリミング処理が施された実施例 6 - 2 及び 6 - 3 においても、形成されたレジスト下層膜のパターンの矩形性は優れたものであり、加工された S i O₂ 膜の矩形性も優れたものであった。

一方、炭化水素系レジスト膜を用いた比較例 6 - 1 及び 6 - 2 においては、レジスト下層膜のパターンの厚みが十分に確保できず、矩形性に優れた S i O₂ 膜を加工することはできなかった。また、比較例 6 - 2 では S i O₂ 膜に W i g g l i n g も発生した。

[0469] 以上により、本発明は、トレンチ（溝）パターンやコンタクトホールパターンの形成のみならず、スペーサープロセスを用いた微細パターンの形成における、芯材（コア）の形成にも適していることが分かった。

産業上の利用可能性

[0470] 本発明によれば、レジストパターンの形成コストを抑制しながらも、特に、レジスト膜の溶解領域が小さい、トレンチ（溝）パターンやコンタクトホールパターンのレジストパターンの形成において、解像性、DOF性能、現像欠陥性能、及び、耐エッチング性能を高次元で兼ね備えることのできるパターン形成方法、並びに、このパターン形成方法に適用される積層体及び有機溶剤現像用レジスト組成物を提供することができる。

[0471] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2015年6月24日出願の日本特許出願（特願2015-126789）、及び2016年2月22日出願の日本特許出願（特願2016-030911）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] (1) 被加工基板上に、レジスト下層膜を形成する工程と、
 (2) 前記レジスト下層膜上に、(A) Si 原子を含む繰り返し単位を有する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有するレジスト組成物により、レジスト膜を形成する工程と、
 (3) 前記レジスト膜を露光する工程と、
 (4) 前記露光されたレジスト膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のレジストパターンを形成する工程と、
 (5) 前記レジストパターンをマスクとして、前記レジスト下層膜及び前記被加工基板を加工してパターンを形成する工程、とを含むパターン形成方法であって、
 前記樹脂(A)の含有量が、前記レジスト組成物の全固形分中を基準として20質量%以上である、パターン形成方法。
- [請求項2] 前記樹脂(A)が、酸分解性基を有する繰り返し単位を有する、請求項1に記載のパターン形成方法。
- [請求項3] 前記酸分解性基が、極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有し、前記脱離基がSi原子を含まない、請求項2に記載のパターン形成方法。
- [請求項4] 前記樹脂(A)におけるSi原子の含有量が、前記樹脂(A)の全量を基準として、1.0～30質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン形成方法。
- [請求項5] 前記レジスト組成物が、更に、架橋剤を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。
- [請求項6] 前記樹脂(A)が、ラクトン構造、スルホン構造、及び、カーボネート構造からなる群から選択される少なくとも1種を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。
- [請求項7] 前記有機溶剤を含む現像液が、酢酸ブチル及び酢酸イソアミルの少

なくとも１種を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項８] 前記工程（３）において、前記レジスト膜を、ＡｒＦ液浸露光、ＡｒＦ露光、及びＫｒＦ露光のいずれかにより露光する、請求項１～７のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項９] 前記工程（３）において、前記レジスト膜を、ＡｒＦ液浸露光、又はＡｒＦ露光により露光する、請求項１～８のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項１０] 前記工程（５）が、前記レジストパターンをマスクとして、前記レジスト下層膜及び前記被加工基板に対してドライエッチングを行うことによりパターンを形成する工程である、請求項１～９のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項１１] 前記レジスト下層膜に対するドライエッチングが、酸素プラズマエッチングである、請求項１０に記載のパターン形成方法。

[請求項１２] 請求項１～１１のいずれか１項に記載のパターン形成方法に適用される、被加工基板上に、レジスト下層膜と、（Ａ）Ｓｉ原子を含む繰り返し単位を有する樹脂及び（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するレジスト組成物より形成されたレジスト膜とがこの順番で積層された積層体。

[請求項１３] 請求項１～１１のいずれか１項に記載のパターン形成方法に適用される、有機溶剤現像用レジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/038(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C08F212/04(2006.01)i,
C08F220/06(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G03F7/039(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, G03F7/11(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)

G03F7/004-7/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 2015-25879 A (JSR Corp.), 05 February 2015 (05.02.2015), claims; example 88 (Family: none)	1-4, 6-13 5
X A	US 2010/0248134 A1 (KIM Kyoung-Mi, KIM Jin-Baek, PARK Ji-Young, KIM Young-Ho), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraphs [0071], [0143] to [0145] & KR 10-2010-0109111 A	1-4, 6, 10-13 5, 7-9
X Y A	JP 5-323611 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 07 December 1993 (07.12.1993), claims; examples (Family: none)	1-4, 10-13 5 6-9

☒ 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
02 August 2016 (02.08.16)Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064746

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 5-333553 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 17 December 1993 (17.12.1993), claims; examples (Family: none)	1-4, 10-13 5-9
X A	JP 6-35199 A (Fujitsu Ltd.), 10 February 1994 (10.02.1994), claims; examples (Family: none)	1-2, 4, 10-13 3, 5-9
Y	WO 2015/015974 A1 (Fujifilm Corp.), 05 February 2015 (05.02.2015), claims; examples & JP 2015-31795 A & US 2016/0147154 A1 claims; examples & TW 201510048 A & KR 10-2016-0027156 A	5
Y	JP 2012-252080 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; examples (Family: none)	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064746

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

G03F7/20(2006.01)i, *G03F7/32*(2006.01)i, *G03F7/40*(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C08F212/04(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/32(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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 Y	JP 2015-25879 A (J S R株式会社) 2015.02.05, [特許請求の範囲], 実施例 8 8 (ファミリーなし)	1-4, 6-13 5
X A	US 2010/0248134 A1 (KIM Kyoung-Mi, KIM Jin-Baek, PARK Ji-Young, KIM Young-Ho) 2010.09.30, Claims, [0071], [0143]-[0145] & KR 10-2010-0109111 A	1-4, 6, 10-13 5, 7-9

☑ 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

0 2 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

清水 裕勝

2 H

5 2 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 5-323611 A (沖電気工業株式会社) 1993. 12. 07, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-4, 10-13 5 6-9
X A	JP 5-333553 A (沖電気工業株式会社) 1993. 12. 17, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-4, 10-13 5-9
X A	JP 6-35199 A (富士通株式会社) 1994. 02. 10, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-2, 4, 10-13 3, 5-9
Y	WO 2015/015974 A1 (富士フイルム株式会社) 2015. 02. 05, 請求の範囲, 実施例 & JP 2015-31795 A & US 2016/0147154 A1 Claims, Examples & TW 201510048 A & KR 10-2016-0027156 A	5
Y	JP 2012-252080 A (信越化学工業株式会社) 2012. 12. 20, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	5