

(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
2015年6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/083504 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) C08J 3/28 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08F 297/02 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079877
- (22) 国際出願日: 2014年11月11日(11.11.2014)
- (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 2013-253598 2013年12月6日(06.12.2013) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田 隼人(YOSHIDA Hayato); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 滝沢 裕雄(TAKIZAWA Hiroo); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田

町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 木村 桂三(KIMURA Keizo); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 齊藤 翔一(SAITOH Shoichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 三谷 恵理子(MITANI Eriko); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000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13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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

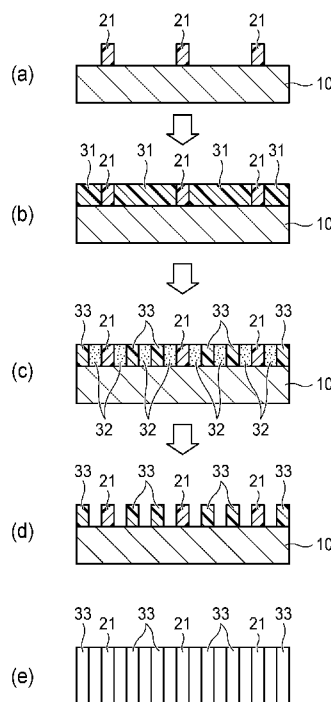
[続葉有]

(54) Title: PATTERN FORMING METHOD, ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING METHOD, ELECTRONIC DEVICE, BLOCK COPOLYMER AND BLOCK COPOLYMER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、電子デバイス、ブロック共重合体、及び、ブロック共重合体の製造方法

[図1]

FIG. 1



(57) Abstract: Based on self-organizing lithography using graphoepitaxy, in order to achieve patterns with increased fineness and high quality and efficiency, this pattern forming method involves: a step for forming a block copolymer layer on a substrate on which a guide pattern has been formed, said block copolymer layer containing either a first block copolymer that has a repeating unit block represented by a prescribed general formula (I) and a repeating unit block represented by a prescribed general formula (II), or a second block copolymer that has a repeating unit block represented by a prescribed general formula (III) and a repeating unit block represented by a prescribed general formula (IV); a step for phase separation of the block copolymer layer; and a step for selectively removing at least one of multiple phases in the block copolymer layer.

(57) 要約: グラフォエピタキシー法を用いた自己組織化リソグラフィにおいて、パターンの高微細化を高品位かつ高効率に達成し得るための、ガイドパターンが形成された基板上に、所定の一般式(I)で表される繰り返し単位のブロックと所定の一般式(II)で表される繰り返し単位のブロックとを有する第1ブロック共重合体、又は、所定の一般式(III)で表される繰り返し単位のブロックと所定の一般式(IV)で表される繰り返し単位のブロックとを有する第2ブロック共重合体を含有するブロック共重合体層を形成する工程と、前記ブロック共重合体層を相分離させる工程、前記ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも1つの相を選択的に除去する工程を含むパターン形成方法。



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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、電子デバイス、ブロック共重合体、及び、ブロック共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、電子デバイス、ブロック共重合体、及び、ブロック共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、集積回路の高集積化に伴いパターンの超微細化が進み、ＡｒＦエキシマレーザー光からＥＵＶ光や電子線やＸ線といった放射線を用いたリソグラフィによる微細加工の技術開発が進んでいるが、更なる高集積化の要求に伴い、ナノインプリントやブロック共重合体のミクロ相分離を利用した自己組織化リソグラフィの開発などのフォトリソグラフィを用いないパターンニング技術の開発も進められている。

また、ハードディスクドライブの記録密度の高密度化が進む中、磁性膜をビット毎のサイズに加工するビットパターンドメディアの技術開発が進んでいる。例えば５Ｔビット／インチの記録密度を得るためには、約１２ｎｍの超微細ドットパターンの形成が要求され、ここでもブロック共重合体のミクロ相分離を利用した自己組織化リソグラフィの開発が進められている。

自己組織化リソグラフィには種々のプロセスが提案されており、例えば、ミクロ相分離により形成される自己組織化ナノ構造の配置及び配列を制御するため、ブロック共重合体を塗布する下地基板に設けられるガイドパターンによりミクロ相分離パターンを制御するグラフォエピタキシー法と、基板表面の化学的特性の違いによってミクロ相分離パターンを制御するケミカルレジストレーション法とが提案されている。

自己組織化リソグラフィーでは、上記のようなガイドパターンを設けた基板上にブロック共重合体を含む自己組織化レジスト膜を形成した後、溶剤雰囲気若しくは加熱によるアニーリング処理によりマイクロ相分離構造を形成した後、酸素プラズマ処理、オゾン処理、UV照射処理、熱分解処理、又は化学分解処理により、ブロック共重合体の特定のブロックを選択的に除去することでパターンを形成することができる。

自己組織化によるパターン形成方法に用いるブロック共重合体としては、互いにマイクロ相分離を起こすことができる2つ以上のセグメントを有する共重合体を用いることができる。ブロック共重合体には、例えばフローリー・ハギンスの相互作用パラメーターの数値が互いに離れたブロックを用いることがマイクロ相分離を形成する上で有利である。このようなブロック共重合体としては、ポリスチレン又はその誘導体とポリメタクリル酸アクリレート又はその誘導体とのブロック共重合体が報告されている（例えば、特許文献1及び非特許文献1及び2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開2007/132901パンフレット

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Proc. of SPIE Vol. 8323 83230E

非特許文献2：Langmuir, 2008, 24, 5527-5533

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、近年、パターンの更なる微細化の要求に伴い、上記先行技術に記載の技術に比して、よりパターンの微細化を達成し得る技術の開発が求められている。

[0006] 本発明は、上記を鑑みてなされたものであり、その目的は、グラフォエピタキシー法を用いた自己組織化リソグラフィーにおいて、パターンの高微細

化を高品位かつ高効率に達成し得る（例えば、ピッチが60 nm以下のラインアンドスペースパターンやホール径が30 nm以下のホールパターンを高品位かつ高効率に形成し得る）パターン形成方法、該パターン形成方法を用いた電子デバイスの製造方法及び電子デバイス、並びに、該パターン形成方法に用いられるブロック共重合体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち本発明は以下の通りである。

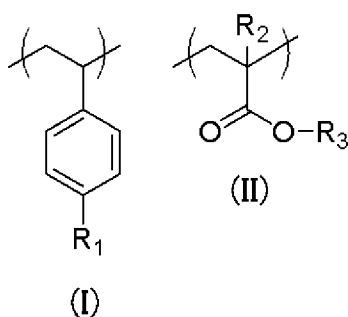
[0008] [1]

(i) ガイドパターンが形成された基板上に、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位のブロックと下記一般式 (II) で表される繰り返し単位のブロックとを有する第1ブロック共重合体、又は、下記一般式 (III) で表される繰り返し単位のブロックと下記一般式 (IV) で表される繰り返し単位のブロックとを有する第2ブロック共重合体を含有するブロック共重合体層を形成する工程、

(ii) 前記ブロック共重合体層を相分離させる工程、及び、

(iii) 前記ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも1つの相を選択的に除去する工程を含むパターン形成方法。

[化1]

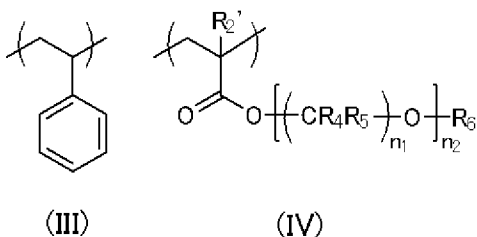


一般式 (I) 中、 R_1 は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R_1 が結合する炭素原子に隣接する炭素原子と結合して、ベンゼン環と縮環しても良い。

一般式 (II) 中、 R_2 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 R_3 は、ハロゲン原子又は酸素原子若しくは硫黄原子を含む基で置換さ

れてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[化2]



一般式 (I V) 中、 R_2' は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_4 及び R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4 及び複数の R_5 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

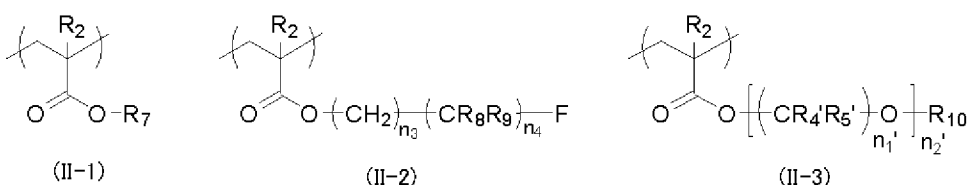
R_6 は、炭素数が 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

n_1 は、2 ～ 4 を表し、 n_2 は、1 ～ 6 を表す。

[2]

前記第 1 ブロック共重合体における前記一般式 (I I) で表される繰り返し単位のブロックが、下記一般式 (I I-1) ～ (I I-3) のいずれかで表される繰り返し単位のブロックである、上記 [1] に記載のパターン形成方法。

[化3]



一般式 (I I-1) ～ (I I-3) 中、 R_2 は、上記一般式 (I I) における R_2 と同義である。

R_4' 及び R_5' は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4' 及び複数の R_5' は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_7 は、炭素数が 1 ～ 12 の無置換アルキル基、又は、炭素数が 3 ～ 12 の無置換シクロアルキル基を表す。

R_8 及び R_9 は、各々独立して、水素原子又はフッ素原子を表す。ただし、 R_8 及び R_9 の少なくとも一方はフッ素原子を表す。 R_8 及び R_9 がそれぞれ複数存在する場合、複数の R_8 及び複数の R_9 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_{10} は、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。

n_1' は、2～4を表し、 n_2' は1～6を表し、 n_3 は1～2を表し、 n_4 は1～8を表す。

[3]

前記第1ブロック共重合体における前記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(S P値)と前記一般式(Ⅱ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(S P値)との差の絶対値が0.5～4.0(MPa^{1/2})であり、前記第2ブロック共重合体における前記一般式(Ⅲ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(S P値)と前記一般式(Ⅳ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(S P値)との差の絶対値が0.5～4.0(MPa^{1/2})である、上記[1]又は[2]に記載のパターン形成方法。

[4]

前記第1ブロック共重合体及び前記第2ブロック共重合体の数平均分子量が、25000未満である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[5]

前記第1ブロック共重合体及び前記第2ブロック共重合体の数平均分子量が、20000未満である、上記[4]に記載のパターン形成方法。

[6]

前記ガイドパターンが、感活性光線性又は感放射線性膜を、ArFエキシマレーザー、極紫外線、又は電子線により露光し、露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液を用いて現像することにより形成されたガイドパ

ターンである、上記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔７〕

前記基板上に、下地剤を含有する下地層を形成し、前記下地層上に、前記ブロック共重合体層を形成する、上記〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔８〕

前記工程（ｉ）と前記工程（ｉｉ）との間に、前記ブロック共重合体層の上にトップコート層を形成する、上記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔９〕

上記〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

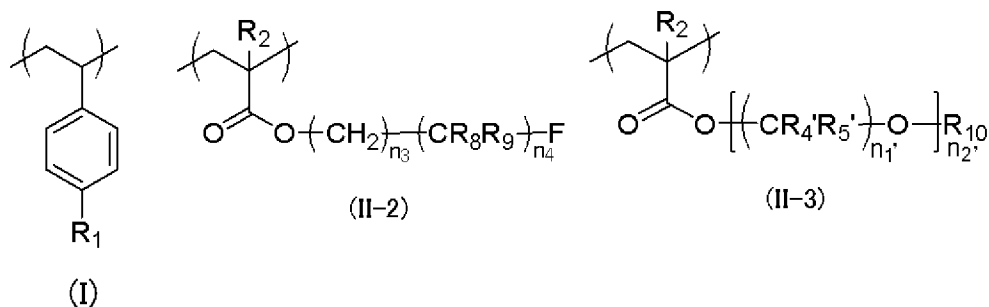
〔１０〕

上記〔９〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

〔１１〕

下記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位のブロックと、下記一般式（ⅠⅠ－２）又は（ⅠⅠ－３）で表される繰り返し単位のブロックとを有するブロック共重合体。

[化4]



一般式（Ⅰ）中、 R_1 は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シク

ロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R_1 が結合する炭素原子に隣接する炭素原子と結合して、ベンゼン環と縮環しても良い。

一般式(11-2)及び(11-3)中、 R_2 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_4' 及び R_5' は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4' 及び複数の R_5' は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_8 及び R_9 は、各々独立して、水素原子又はフッ素原子を表す。ただし、 R_8 及び R_9 の少なくとも一方はフッ素原子を表す。 R_8 及び R_9 がそれぞれ複数存在する場合、複数の R_8 及び複数の R_9 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_{10} は、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。

n_1' は、2～4を表し、 n_2' は1～6を表し、 n_3 は1～2を表し、 n_4 は1～8を表す。

[12]

前記ブロック共重合体の数平均分子量が25000未満である、上記[1]に記載のブロック共重合体。

[13]

前記ブロック共重合体の数平均分子量が20000未満である、上記[12]に記載のブロック共重合体。

[14]

上記[11]～[13]のいずれか1項に記載のブロック共重合体をリビング重合により合成する、ブロック共重合体の製造方法。

[15]

前記リビング重合が、リビングアニオン重合である、上記[14]に記載のブロック共重合体の製造方法。

[16]

マイクロリアクター装置を用いる、上記〔15〕に記載のブロック共重合体の製造方法。

〔17〕

(i) ガイドパターンが形成された基板上に、ブロック共重合体を含有するブロック共重合体層を形成する工程、

(ii) 前記ブロック共重合体層を相分離させる工程、及び、

(iii) 前記ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも1つの相を選択的に除去する工程を含むパターン形成方法であって、

前記ブロック共重合体が、第1の繰り返し単位のブロックと第2の繰り返し単位のブロックとを有するブロック共重合体であって、前記第1の繰り返し単位の溶解パラメータ(S P値)と前記第2の繰り返し単位の溶解パラメータ(S P値)との差の絶対値が0.5～4.0(MPa^{1/2})である、パターン形成方法。

〔18〕

第1の繰り返し単位のブロックと第2の繰り返し単位のブロックとを有する半導体製造用ブロック共重合体であって、前記第1の繰り返し単位の溶解パラメータ(S P値)と前記第2の繰り返し単位の溶解パラメータ(S P値)との差の絶対値が0.5～4.0(MPa^{1/2})である半導体製造用ブロック共重合体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、グラフォエピタキシー法を用いた自己組織化リソグラフィーにおいて、パターンの高微細化を高品位かつ高効率に達成し得る(例えば、ピッチが60nm以下のラインアンドスペースパターンやホール径が30nm以下のホールパターンを高品位かつ高効率に形成し得る)パターン形成方法、該パターン形成方法を用いた電子デバイスの製造方法及び電子デバイス、並びに、該パターン形成方法に用いられるブロック共重合体及びその製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1 (a) ~ (d) は、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法により、高微細化されたラインアンドスペースパターンを形成する形態を説明する概略断面図であり、図1 (e) は、同概略上面図である。

[図2]図2 (a) ~ (d) は、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法により、高微細化されたラインアンドスペースパターンを形成する別の形態を説明する概略断面図であり、図2 (e) は、同概略上面図である。

[図3]図3 (a) ~ (d) は、ホールパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法により、高微細化されたホールパターンを形成する形態を説明する概略断面図であり、図3 (e) は、同概略上面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、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）をも包含するものである。

本明細書中における「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（EB）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、極紫外線、X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露光に含める。

[0012] 本発明のパターン形成方法は、

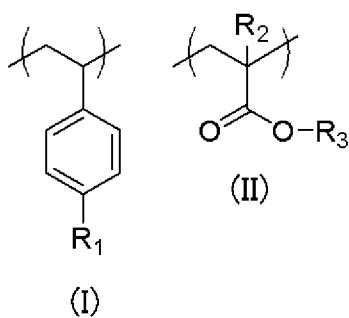
(i) ガイドパターンが形成された基板上に、下記一般式 (I) で表され

る繰り返し単位のブロックと下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位のブロックとを有する第1ブロック共重合体、又は、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位のブロックと下記一般式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位のブロックとを有する第2ブロック共重合体を含有するブロック共重合体層を形成する工程、

（ⅰⅰ）前記ブロック共重合体層を相分離させる工程、及び、

（ⅰⅰⅰ）前記ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも1つの相を選択的に除去する工程を含む。

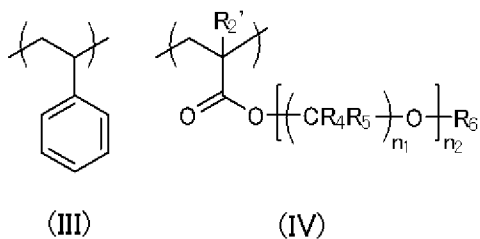
[0013] [化5]



[0014] 一般式（Ⅰ）中、 R_1 は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R_1 が結合する炭素原子に隣接する炭素原子と結合して、ベンゼン環と縮環しても良い。

一般式（ⅠⅠ）中、 R_2 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 R_3 は、ハロゲン原子又は酸素原子若しくは硫黄原子を含む基で置換されてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[0015] [化6]



[0016] 一般式（ⅠⅤ）中、 R_2' は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_4 及び R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4 及

び複数の R_5 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_6 は、炭素数が 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

n_1 は、2 ～ 4 を表し、 n_2 は、1 ～ 6 を表す。

[0017] 本発明のパターン形成方法により、グラフォエピタキシー法を用いた自己組織化リソグラフィーにおいて、パターンの高微細化を高品位かつ高効率に達成し得る（例えば、ピッチが 60 nm 以下のラインアンドスペースパターンやホール径 30 nm 以下のホールパターンを高品位かつ高効率に形成し得る）理由は定かではないが、例えば、以下のように推定される。

[0018] 上記のように、本発明のパターン形成方法においては、相分離に供されるブロック共重合体層が、上記一般式 (I) で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式 (II) で表される繰り返し単位のブロックとを有する第 1 ブロック共重合体、又は、上記一般式 (III) で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式 (IV) で表される繰り返し単位のブロックとを有する第 2 ブロック共重合体を含む。

ここで、第 1 ブロック共重合体においては、上記一般式 (I) で表される繰り返し単位は、4 位置換スチレンに由来の構造を有していることにより、その疎水度が、上記一般式 (II) で表される繰り返し単位と比較して非常に大きい。これにより、上記一般式 (I) で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式 (II) で表される繰り返し単位のブロックとの相分離性は非常に高い。

また、第 2 ブロック共重合体においては、上記一般式 (IV) で表される繰り返し単位は、側鎖にアルキレンオキシ構造を有していることにより、その疎水度が、上記一般式 (III) で表される繰り返し単位と比較して非常に小さい。これにより、上記一般式 (III) で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式 (IV) で表される繰り返し単位のブロックとの相分離性は非常に高い。

以上のように、第 1 ブロック共重合体及び第 2 ブロック共重合体は、各ブロックの相分離性が非常に高いことから、これらの共重合体を含むブロ

ック共重合体層（特に、パターンの高微細化を図るべく、特に数平均分子量が低いブロック共重合体を含有するブロック共重合体層）を、ガイドパターンが形成された基板上に形成する場合においても、ブロック共重合体層の相分離を確実に引き起こすことができる。その結果、本発明によれば、パターンの高微細化を高品位かつ高効率に達成し得る（例えば、ピッチが60 nm以下のラインアンドスペースパターンやホール径が30 nm以下のホールパターンを高品位かつ高効率に形成し得る）ものと考えられる。

[0019] ＜パターン形成方法＞

図1（a）～（d）は、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法により、高微細化されたラインアンドスペースパターンを形成する形態を説明する概略断面図であり、図1（e）は、同概略上面図である。

図2（a）～（d）は、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法により、高微細化されたラインアンドスペースパターンを形成する別の形態を説明する概略断面図であり、図2（e）は、同概略上面図である。

図3（a）～（d）は、ホールパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法により、高微細化されたホールパターンを形成する形態を説明する概略断面図であり、図3（e）は、同概略上面図である。

[0020] 以下、これらの図面を適宜参照しながら、本発明のパターン形成方法について詳細に説明する。なお、以下に説明する実施の形態において、既に参照した図面において説明した部材等については、図中に同一符号あるいは相当符号を付すことにより説明を簡略化あるいは省略化する。

[0021] 〔（i）ガイドパターンが形成された基板上に、一般式（I）で表される繰り返し単位のブロックと一般式（II）で表される繰り返し単位のブロックとを有する第1ブロック共重合体、又は、一般式（III）で表される繰り返し単位のブロックと一般式（IV）で表される繰り返し単位のブロックとを有する第2ブロック共重合体を含有するブロック共重合体層を形成する工

程]

工程（i）において使用される「ガイドパターンが形成された基板」における基板は特に限定されるものではなく、シリコン、 SiO_2 や SiN 等の無機基板、 SOG 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。更に、必要に応じて反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

[0022] 反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製の DUV30 シリーズや、 DUV-40 シリーズ、シプレー社製の AR-2 、 AR-3 、 AR-5 等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0023] また、基板上に、下地剤を含有する下地層が設けられていてもよい。

このような下地層が設けられていることにより、後に詳述する工程（ii）において、ブロック共重合体層の相分離をより確実に起こすことができる場合がある。例えば、ブロック共重合体を構成するいずれのブロックに対しても親和性を有する材料を下地剤として含有する下地層が設けられていることにより、特定の相のみが基板に接することを抑制することが可能となる場合がある。具体的には例えば、自己組織化（ DSA ）に供されるブロック共重合体の各成分を有するランダム共重合体や、それに加えて更にエポキシ基やビニル基のような架橋／重合性基を有するモノマー成分を共重合させたポリマーなどが下地層として好ましく用いられている。

このような下地剤は、上述のような機能が発現されれば、特に限定されるものではなく、国際公開2012/169620号パンフレットの段落〔0331〕～〔0333〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

下地剤を含有する下地層は、下地剤を溶剤で溶解することにより得られる

液を、スピナー及びコーター等を用いて塗布し、乾燥させることにより好適に形成される。

下地層の厚さは、厚さ3～100nmであることが好ましく、厚さ5～50nmであることがより好ましく、厚さ10～30nmであることが更に好ましい。

[0024] 基板に設けられるガイドパターンは、特に限定されないが、例えば、ラインアンドスペースパターンを為すガイドパターン21（図1（a）の概略断面図を参照）、及び、ホールパターンを為すガイドパターン22（図3（a）の概略断面図を参照）などが挙げられる。

ガイドパターンの厚さは、厚さ10～250nmであることが好ましく、厚さ20～200nmで使用されることがより好ましく、厚さ30～100nmであることが更に好ましい。

[0025] ガイドパターンは、感活性光線性又は感放射線性膜を露光し、露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液を用いて現像することにより形成されたガイドパターンであることが好ましい。

[0026] 感活性光線性又は感放射線性膜は、後に詳述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、基板（例えば、精密集積回路素子やインプリント用モールドなどの製造等に使用される基板（例：上記に挙げた基板や、シリコン／二酸化シリコン被覆、窒化シリコン及びクロム蒸着された石英基板など））上に、スピナー及びコーター等を用いて塗布し、その後、これを乾燥させて、得られることが好ましい。

露光に用いられる活性光線又は放射線としては、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、及び電子線が挙げられる。これら活性光線又は放射線としては、例えば250nm以下、特に220nm以下の波長を有したものがより好ましい。このような活性光線又は放射線としては、例えば、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、及び電子線が挙げられる。好ましい活性光線又は放射線としては、例えば、KrFエキシマレー

ザー、A r Fエキシマレーザー、電子線、X線及び極紫外線（E U V光）が挙げられる。より好ましくは、A r Fエキシマレーザー、電子線及び極紫外線である。

[0027] また、露光工程においては、特にA r Fエキシマレーザーによる露光を行う場合、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。

液浸露光を行う場合には、（１）基板上に膜を形成した後、露光する工程の前に、及び／又は（２）液浸液を介して膜に露光する工程の後、膜を加熱する工程の前に、膜の表面を水系の薬液で洗浄する工程を実施してもよい。

[0028] 液浸露光する際に使用する液浸液については、特開２０１３－７６９９１号公報の段落〔００５９〕及び〔００６０〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0029] 感活性光線性又は感放射線性膜の後退接触角は温度 $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $45 \pm 5\%$ において 70° 以上であり、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、 75° 以上であることが好ましく、 $75 \sim 85^{\circ}$ であることがより好ましい。

[0030] 前記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、後述の疎水性樹脂（H R）を後述の感活性光線性又は放射線性樹脂組成物に含ませることが好ましい。あるいは、感活性光線性又は感放射線性膜の上に、疎水性の樹脂組成物によるコーティング層（いわゆる「トップコート」）を形成することにより後退接触角を向上させてもよい。

[0031] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウェ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隨して、液浸液がウェハ上を動く必要があるので、動的な状態に於ける感活性光線性又は感放射線性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隨する性能がレジストには求められる。

[0032] 電子線や極紫外線による露光の際、アウトガス抑止の目的、ブロップ欠陥抑止の目的、逆テーパー形状改良による倒れ悪化、表面荒れによるLWR悪化等を防止する目的で、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成される膜の上層にトップコートを形成しても良い。また、前記感活性光線性又は放射線性組成物が電子線又は極紫外線露光用である場合、後述する疎水性樹脂（HR）を添加してもよい。疎水性樹脂（HR）を添加することにより、トップコートを形成した場合と同様にアウトガス抑制などの効果が得られる。

以下、トップコートの形成に用いられるトップコート組成物について説明する。

[0033] トップコート組成物は溶媒が水又は有機溶剤であることが好ましい。より好ましくは水又はアルコール系溶剤である。

溶媒が有機溶剤である場合、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成される膜を溶解しない溶剤であることが好ましい。使用しうる溶剤としては、アルコール系溶剤、フッ素系溶剤、炭化水素系溶剤を用いることが好ましく、非フッ素系のアルコール系溶剤を用いることが更に好ましい。アルコール系溶剤としては、塗布性の観点からは1級のアルコールが好ましく、更に好ましくは炭素数4～8の1級アルコールである。炭素数4～8の1級アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状のアルコールを用いることができるが、直鎖状、分岐状のアルコールが好ましい。具体的には、例えば1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-ペンタノール及び3-メチル-1-ブタノールなどが挙げられる。

トップコート組成物の溶媒は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0034] トップコート組成物の溶媒が水、アルコール系溶剤等である場合、水溶性樹脂を含有することが好ましい。水溶性樹脂を含有することにより、現像液への溶解性の均一性をより高めることができると考えられる。好ましい水溶性樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリヒドロキシスチ

レン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルアセタール、ポリアクリルイミド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオール、多糖類、等が挙げられる。特に好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールである。なお、水溶性樹脂としてはホモポリマーのみに限定されず、共重合体であっても構わない。例えば、上記で挙げたホモポリマーの繰り返し単位に相当するモノマーと、それ以外のモノマー単位を有する共重合体であってもよい。具体的には、アクリル酸－メタクリル酸共重合体、アクリル酸－ヒドロキシスチレン共重合体なども本発明に用いることができる。

また、トップコート組成物用の樹脂としては、特開 2009-134177、特開 2009-91798 記載の酸性基を有する樹脂も、好ましく用いることができる。

水溶性樹脂の重量平均分子量は、特に制限はないが、2000 から 100 万が好ましく、更に好ましくは 5000 から 50 万、特に好ましくは 1 万から 10 万である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THF あるいは N-メチル-2-ピロリドン（NMP））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。トップコート組成物用の樹脂は、1 種類であってもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0035] トップコート組成物の pH は、特に制限はないが、好ましくは 0～10、更に好ましくは 0～8、特に好ましくは 1～7 である。

[0036] トップコート組成物の溶剤が有機溶媒である場合、トップコート組成物は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の項において後述する疎水性樹脂（HR）のような疎水性の樹脂を含有していてもよい。疎水性樹脂としては、特開 2008-209889 号公報に記載の疎水性樹脂を用いることも好ましい。

[0037] トップコート組成物中の樹脂の濃度は、好ましくは 0.1 から 10 質量%

、更に好ましくは0.2から5質量%、特に好ましくは0.3から3質量%である。

トップコート材料には樹脂以外の成分を含んでもよいが、トップコート組成物の固形分に占める樹脂の割合は、好ましくは80から100質量%であり、更に好ましくは90から100質量%、特に好ましくは95から100質量%である。

トップコート組成物の固形分濃度は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～6質量%であることがより好ましく、0.3～5質量%であることが更に好ましい。固形分濃度を前記範囲とすることで、トップコート組成物をレジスト膜上に均一に塗布することができる。

[0038] トップコート材料に添加し得る樹脂以外の成分としては、界面活性剤、酸発生剤、塩基性化合物などが挙げられる。酸発生剤及び塩基性化合物の具体例としては、後述す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及び塩基性化合物と同様の化合物が挙げられる。

[0039] 界面活性剤を使用する場合、界面活性剤の使用量は、トップコート組成物の全量に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

トップコート組成物に界面活性剤を添加することによって、トップコート組成物を塗布する場合の塗布性が向上し得る。界面活性剤としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性及び両性界面活性剤が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、BASF社製のPlufaceシリーズ、青木油脂工業社製のELEBASEシリーズ、ファインサーフシリーズ、ブラウノンシリーズ、旭電化工業社製のアデカプルロニック P-103、花王ケミカル社製のエマルゲンシリーズ、アミートシリーズ、アミノン PK-02S、エマノーン CH-25、レオドールシリーズ、AGCセイミケミカル社製のサーフロン S-141、第一工業製薬社製のノイゲンシリーズ、竹本油脂社製のニューカルゲンシリーズ、日信化学工業社製のDYNOL 604、エンバイロジェムADO1、オルフィンEXPシリーズ、

サーフィノールシリーズ、菱江化学社製のフタージェント 300、等を用いることができる。

アニオン性界面活性剤として、花王ケミカル社製のエマール20T、ポイズ 532A、TOHO社製のフォスファノール ML-200、クラリアントジャパン社製のEMULSOGENシリーズ、AGCセイミケミカル社製のサーフロンS-111N、サーフロンS-211、第一工業製薬社製のプライサーフシリーズ、竹本油脂社製のパイオニンシリーズ、日信化学工業社製のオルフィンPD-201、オルフィンPD-202、日本サーファクタント工業社製のAKYPO RLM45、ECT-3、ライオン社製のライポン、等を用いる事ができる。

カチオン性界面活性剤として、花王ケミカル社製のアセタミン24、アセタミン86等を用いる事ができる。

両性界面活性剤として、サーフロンS-131（AGCセイミケミカル社製）、エナジコールC-40H、リポミン LA（以上 花王ケミカル社製）等を用いる事ができる。

またこれらの界面活性剤を混合して用いることもできる。

[0040] トップコートは、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成される感活性光線性又は感放射線性膜の形成方法と同様の手段によりトップコート組成物を塗布、乾燥することにより形成することができ、トップコートの膜厚は、好ましくは10～200nm、更に好ましくは20～100nm、特に好ましくは40～80nmである。

トップコートを上層に有する膜に、通常はマスクを通して、電子線（EB）、X線又はEUV光を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

なお、トップコートに求められる性能及びその使用法などについては、シーエムシー出版「液浸リソグラフィのプロセスと材料」の第7章に解説されている。

[0041] 露光後にトップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途

剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像処理工程と同時にできるという点では、現像液により剥離できることが好ましい。

[0042] ガイドパターンの形成においては、感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程を複数回実施してもよい。

[0043] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（PB ; Prebake）を実施してもよい。ここでは、複数回の前加熱工程を実施してもよい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（PEB ; Post Exposure Bake）を実施することも好ましい。ここでは、複数回の露光後加熱工程を実施してもよい。

加熱温度はPB、PEB共に70～130℃で行うことが好ましく、80～120℃で行うことがより好ましい。

加熱時間は30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましく、30～90秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光・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。

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

[0044] ガイドパターンの形成に用いられる現像液は、有機溶剤を含有する現像液であっても、アルカリ現像液であってもよい。

有機溶剤を含有する現像液を用いる場合、ネガ型のガイドパターンを形成できる。

アルカリ現像液を用いる場合、ポジ型のガイドパターンを形成できる。

[0045] 現像液が有機溶剤を含む現像液である場合には、アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に実施してもよく、一方、現像液がアルカリ現像液である場合には、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を更に実施してもよい。

この場合、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）。

この場合、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。

[0046] ガイドパターンの形成においてアルカリ現像液を用いて現像する工程を実施する場合、アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。

アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの２．３８質量％の水溶液が望ましい。

[0047] アルカリ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実施してもよいが、スループット（生産性）、リンス液使用量等の

観点から、リンス液を用いて洗浄する工程を実施しなくてもよい。

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。

また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

[0048] ガイドパターンの形成において有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を実施する場合、該工程における当該現像液（以下、有機系現像液とも言う）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。

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-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-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、4-メチル-2-ペンタノール、*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。

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、アニソール、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。

特に、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ことが好ましい。

[0049] 有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5 kPa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、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

5 kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、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、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、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-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-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、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系溶剤、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、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N-メチルー

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のアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、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。

特に好ましい範囲である2 kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、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、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、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-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-3-メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、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系溶剤、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、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のアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、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。

[0050] 有機系現像液は、特開2013-11833号公報の特に[0032]～[0063]に記載されているように、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる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、後述の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含みうる塩基性化合物におけるものと同様である。

[0051] 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。

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、好ましくは0～2質量%、更に好ましくは0.0001～2質量%、特に好ましくは0.0005～1質量%である。界面活性剤は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0052] 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。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に

向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、感活性光線性又は感放射線性膜・ガイドパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

なお、現像液の吐出圧（ $\text{mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ ）は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

[0053] 現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

[0054] また、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0055] 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んでもよいが、スループット（生産性）、リンス液使用量等の観点から、リンス液を用いて洗浄する工程を実施しなくてもよい。

[0056] 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、ガイド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。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤（好ましくはデカン）、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。

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。

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。

[0057] 前記各成分は、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。

[0058] 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。

[0059] 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

a以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05 kPa以上、5 kPa以下にすることにより、ウェ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、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0060] 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。

[0061] 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ェハを前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2000 rpm～4000 rpm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。

[0062] アルカリ現像液を用いて現像する工程、及び、有機系現像液を用いて現像する工程のそれぞれの後に実施され得るリンス工程の後には、更に、加熱工程（Post Bake）を実施することも好ましい。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。

[0063] 特に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、後に詳述する酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂（A）を含有する場合、ガイドパターンは、現像液として有機系現像液を用いて形成されるネガ型のガイドパターンであることが好ましい。このネガ型のガイドパターンは、パターン中の樹脂が、酸の作用により分解して生じた極性基を有するため、後に詳述するブロック共重合体を含有する組成物における有機溶剤に溶解されにくいためである。

[0064] 一方、特に、現像液としてアルカリ現像液を用いて、ポジ型のガイドパターンを形成する場合は、必要に応じて、ポジ型のガイドパターンに対して、フリージング処理を行うことも好ましい。

フリージング処理に関しては、「フォトレジスト材料開発の新展開、シーエムシー出版」のP 1 3 8 - 1 7 5（特にP 1 6 5 - 1 7 5）や、特開 2 0 0 9 - 2 9 4 6 3 0 号公報、特開 2 0 0 9 - 2 7 1 2 5 9 号公報、特開 2 0 0 9 - 2 9 4 2 6 4 号公報、特開 2 0 1 0 - 0 3 9 0 3 4 号公報、特開 2 0 1 0 - 0 3 9 0 3 5 号公報等に記載の公知の方法を好ましく用いることができる。

[0065] 例えば以上のようにして得られるガイドパターンが形成された基板上に、第 1 ブロック共重合体又は第 2 ブロック共重合体（後に詳述する）を含有するブロック共重合体層を形成する工程（i）を実施する。

例えば、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法である場合、図 1（b）の概略断面図に示すように、ガイドパターン 2 1 が形成された基板 1 0 上に、ブロック共重合体層 3 1 を形成する。

また、例えば、ホールパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法である場合、図 3（b）の概略断面図に示すように、ガイドパターン 2 2 が形成された基板 1 0 上に、ブロック共重合体層 3 5 を形成する。

[0066] 典型的には、第 1 ブロック共重合体又は第 2 ブロック共重合体を含有する組成物が、基板 1 0 上に、スピナー及びコーター等を用いて塗布される。その後、これを乾燥させて、ブロック共重合体層 3 1, 3 5 を形成することができる。

[0067] ブロック共重合体層 3 1, 3 5 の厚さは、工程（i i）において相分離が起こる厚さであれば特に限定されないが、厚さ 1 0 ~ 2 5 0 n m であることが好ましく、厚さ 2 0 ~ 2 0 0 n m で使用されることがより好ましく、厚さ 3 0 ~ 1 0 0 n m であることが更に好ましい。

[0068] [(i i) ブロック共重合体層を相分離させる工程]

次いで、ブロック共重合体層を相分離させる工程（i i）を実施する。

工程（i i）は、典型的には、ブロック共重合体層を加熱し、後に詳述す

る工程（i i i）において相の選択的除去によって基板の少なくとも一部が露出するような相分離構造を発現させる工程である。

加熱温度は、第1ブロック共重合体又は第2ブロック共重合体のガラス転移温度以上であり、かつ第1ブロック共重合体又は第2ブロック共重合体の熱分解温度以下を満たすことが好ましい。加熱温度として好ましくは50～300℃であり、より好ましくは100～270℃であり、更に好ましくは150～250℃である。

加熱時間は1秒～10時間であることが好ましい。

[0069] 相分離されたブロック共重合体層を構成する複数の相の内、工程（i i）において選択的に除去されない相を非除去相とし、選択的に除去される相を除去相とした場合、例えば、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法においては、図1（c）の概略断面図に示すように、除去相32と非除去相33とがガイドパターン21，21に沿って交互に配列してなるラメラ構造が、ガイドパターン21，21間に形成され得る。ここで、ブロック共重合体が第1ブロック共重合体である場合、典型的には、一般式（I I）で表される繰り返し単位のブロックを含有する相が除去相32を構成し、一般式（I）で表される繰り返し単位のブロックを含有する相が非除去相33を構成する。ブロック共重合体が第2ブロック共重合体である場合、典型的には、一般式（I V）で表される繰り返し単位のブロックを含有する相が除去相32を構成し、一般式（I I I）で表される繰り返し単位のブロックを含有する相が非除去相33を構成する。

また例えば、ホールパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法である場合、図3（c）の概略断面図に示すように、ホールパターンであるガイドパターン22の内壁側に非除去相36が、ガイドパターン22の中心側に除去相37がそれぞれ配置されてなるシリンダー構造が形成され得る。ここで、ブロック共重合体が第1ブロック共重合体である場合、典型的には、一般式（I）で表される繰り返し単位のブロックを含有する相が非除去相36を構成し、一般式（I I）で表される繰り返し単位のブロ

ックを含有する相が除去相 37 を構成する。ブロック共重合体が第 2 ブロック共重合体である場合、典型的には、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のブロックを含有する相が非除去相 36 を構成し、一般式 (I V) で表される繰り返し単位のブロックを含有する相が除去相 37 を構成する。

[0070] 除去相及び非除去相の形状や大きさは、ブロック共重合体を構成する各ブロックの成分比や、ブロック共重合体の分子量などにより規定される。

[0071] [(i i i) ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも 1 つの相を選択的に除去する工程]

次いで、ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも 1 つの相を選択的に除去する工程 (i i i) を実施する。

工程 (i i i) は、典型的には、相（すなわち上記の除去相）の選択的除去によって基板の少なくとも一部を露出させる工程である。

[0072] 除去相を除去する方法としては、例えば、酸素プラズマ処理、オゾン処理、紫外線照射処理、熱分解処理、及び、化学分解処理等を挙げることができる。化学分解処理としては、フッ素によるドライエッチング等のフッ素処理を好適に挙げることができる。

[0073] 例えば、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法においては、図 1 (d) の概略断面図及び図 1 (e) の概略上面図に示すように、上記ラメラ構造における除去相 32 を選択的に除去して、非除去相 33 を残存させることにより、パターンの高微細化（例えば、ピッチが 60 nm 以下のラインアンドスペースパターン）を実現する。

また例えば、ホールパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法においては、図 3 (d) の概略断面図及び図 3 (e) の概略上面図に示すように、上記シリンダ構造における除去相 37 を選択的に除去して、非除去相 36 を残存させることにより、パターンの高微細化（例えば、ホール径が 30 nm 以下のホールパターン）を実現する。なお、このパターンの高微細化は、ガイドパターンに対して、いわゆるシュリンク工程を実施

することに対応するとも言える。

[0074] 本発明のパターン形成方法は、工程（i）と工程（i i）との間に、ブロック共重合体層の上にトップコート層を形成してもよい。

このようなトップコート層を設けることにより、上述した工程（i i）において、ブロック共重合体層の相分離をより確実に起こすことができる場合がある。例えば、ブロック共重合体を構成するいずれのブロックに対しても親和性を有する材料を含有するトップコート層を設けることにより、特定の相のみが、ブロック共重合体層の表層に偏在することを抑制することが可能となる場合がある。

このようなトップコート層の材料、形成方法、及び、好ましい厚みは、上記した下地層で記載したものと同様である。

[0075] 図1（a）～（e）を参照して説明した、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法により、ラインアンドスペースパターンを形成する形態の好ましい例としては、例えば、EUV露光及び現像により、ライン幅20nm、スペース幅100nmの1：5ラインアンドスペースパターンのガイドパターンを形成し、このガイドパターンのスペース内に、上記工程（i i）及び上記工程（i i i）を実施することによって、線幅が各々20nmとされた2本の非除去相をピッチ40nmで形成する形態が挙げられる。

[0076] また、ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用するグラフォエピタキシー法により、ラインアンドスペースパターンを形成する形態の別の好ましい例としては、例えば、図1（a）～（e）を参照して説明した工程にそれぞれ対応する図2（a）～（e）に示すように、ArFエキシマレーザーによる露光（好ましくはArFエキシマレーザーによる液浸露光）及び現像により、ライン幅50nm、スペース幅100nmの1：2ラインアンドスペースパターンのガイドパターンを形成し、このガイドパターンのスペース内に、上記工程（i i）及び上記工程（i i i）を実施することによって、線幅が各々20nmとされた2本の非除去相をピッチ40nm

で形成する形態が挙げられる。

[0077] [用途]

本発明のパターン形成方法は、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造などの半導体微細回路作成に好適に用いられる。なお、半導体微細回路作成時には、パターンを形成されたレジスト膜は回路形成やエッチングに供された後、残ったレジスト膜部は、最終的には溶剤等で除去されるため、プリント基板等に用いられるいわゆる永久レジストとは異なり、マイクロチップ等の最終製品には、本発明に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に由来するレジスト膜は残存しない。

[0078] また、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・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。

[0079] また、本発明のパターン形成方法によりインプリント用モールドを作製してもよく、その詳細については、例えば、特許第４１０９０８５号公報、特開２００８－１６２１０１号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開－ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開－編集：平井義彦（フロンティア出版）」を参照されたい。

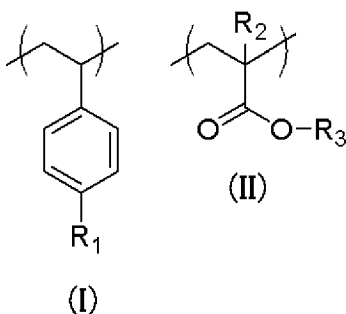
[0080] [第１ブロック共重合体、第２ブロック共重合体、及び、第１ブロック共重合体又は第２ブロック共重合体を含有する組成物]

以下、ブロック共重合体層が含有する第１ブロック共重合体及び第２ブロック共重合体、並びに、ブロック共重合体層を形成するための第１ブロック共重合体又は第２ブロック共重合体を含有する組成物について詳述する。

[0081] 第１ブロック共重合体は、下記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位のブロックと下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位のブロックとを有している。

[0082]

[化7]



[0083] 一般式 (I) 中、 R_1 は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R_1 が結合する炭素原子に隣接する炭素原子と結合して、ベンゼン環と縮環しても良い。

一般式 (II) 中、 R_2 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 R_3 は、ハロゲン原子又は酸素原子若しくは硫黄原子を含む基で置換されてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[0084] R_1 におけるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基は更に置換基を有していても良い。

この更なる置換基としては、例えば、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子など）、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフエンカルボニルオキシ基、チオフエンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。

置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は、好ましくは 1～12 であり、より好ましくは 2～9 であり、更に好ましくは 4～6 である。

置換基を有していてもよい、アルケニル基及びアルキニル基の炭素数は、好ましくは 2～12 であり、より好ましくは 2～9 であり、更に好ましくは 4～6 である。

置換基を有していてもよいシクロアルキル基の炭素数は、好ましくは 3～12 であり、より好ましくは 3～9 であり、更に好ましくは 3～6 である。

置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は、好ましくは 6～12 で

あり、より好ましくは6～9である。

置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は、好ましくは7～12であり、より好ましくは7～9である。

R₁における炭素数が上記の好ましい範囲内であることは、工程(iii)における非除去性（典型的にはエッチング耐性）の更なる向上、及び、一般式(I)で表される繰り返し単位の疎水性がより向上することに伴う、一般式(I)で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式(II)で表される繰り返し単位のブロックとの相分離性の更なる向上の観点から好ましい。

[0085] R₁が、R₁が結合する炭素原子に隣接する炭素原子（すなわち、R₁を基準とした場合の、ベンゼン環を構成するオルト位の炭素原子）と結合して、ベンゼン環と縮環する場合において追加的に形成される環は、ベンゼン環であることが好ましい（すなわち、縮環構造全体としてはナフタレン環が形成されることが好ましい）。

[0086] R₂におけるアルキル基及びシクロアルキル基は更に置換基を有していてもよい。

この更なる置換基の具体例としては、R₁における各基が有していてもよい更なる置換基において述べたものと同様の基を挙げることができる。

[0087] R₂は、工程(iii)における非除去性（典型的にはエッチング耐性）を更に低下（すなわち、除去性を更に向上）できるとともに、第1ブロック共重合体のガラス点移転(T_g)を更に向上させることにより、ブロック共重合体層の相分離構造が劣化することを抑制できるという観点から、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基であることが好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

[0088] R₃におけるアルキル基及びシクロアルキル基は、上記したように、置換基として、ハロゲン原子又は酸素原子若しくは硫黄原子を含む基を有していてもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子及び塩素原子などを好適に挙げること

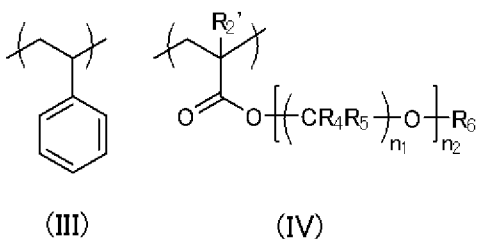
ができる。

酸素原子若しくは硫黄原子を含む基としては、アルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及び、酸素原子若しくは硫黄原子をヘテロ原子として有するヘテロ環残基等が挙げられる。

[0089] 一般式 (I I) で表される繰り返し単位の親水性がより向上することに伴う、一般式 (I) で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式 (I I) で表される繰り返し単位のブロックとの相分離性の更なる向上の観点から、 R_3 としての、ハロゲン原子又は酸素原子若しくは硫黄原子を含む基で置換されてもよいアルキル基の炭素数は、好ましくは 1～12 であり、より好ましくは 1～8 であり、更に好ましくは 1～4 である。同様の理由により、 R_3 としての、ハロゲン原子又は酸素原子若しくは硫黄原子を含む基で置換されてもよいシクロアルキル基の炭素数は、好ましくは 3～12 であり、より好ましくは 3～8 である。

[0090] 第 2 ブロック共重合体は、下記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のブロックと下記一般式 (I V) で表される繰り返し単位のブロックとを有している。

[0091] [化 8]



[0092] 一般式 (I V) 中、 R_2' は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_4 及び R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4 及び複数の R_5 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_6 は、炭素数が 1～4 のアルキル基を表す。

n_1 は、2～4を表し、 n_2 は、1～6を表す。

[0093] R_2' のアルキル基及びシクロアルキル基は更に置換基を有していてもよい。

R_2' としての、置換基を有していてもよい、アルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数範囲、及び、該置換基の具体例は、上記一般式 (I I) における R_2 について説明したものと同様である。

[0094] 一般式 (I V) で表される繰り返し単位の親水性がより向上することに伴う、上記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式 (I V) で表される繰り返し単位のブロックとの相分離性の更なる向上の観点から、 R_4 及び R_5 は水素原子であることがより好ましい。

[0095] R_6 としての炭素数が 1～4 のアルキル基は、水酸基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子など）、ニトロ基などの置換基を更に有していてもよい。

R_4 及び R_5 について述べた観点と同様の観点から、 R_6 の炭素数は好ましくは 1～4 であり、より好ましくは 1 又は 2 であり、更に好ましくは 1 である。

一方、 R_6 としてのアルキル基の炭素数が 5 以上となると、一般式 (I V) で表される繰り返し単位の親水性の低下に伴い、上記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式 (I V) で表される繰り返し単位のブロックとの相分離を高品位かつ高効率に行うことが難しくなる傾向となる。

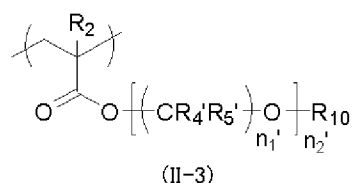
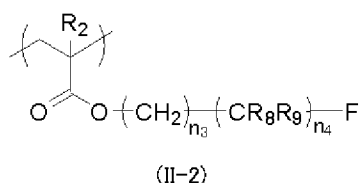
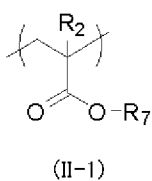
[0096] R_4 及び R_5 について述べた観点と同様の観点から、 n_1 は、好ましくは 2～3 であり、より好ましくは 2 である。

n_2 は、好ましくは 1～4 であり、より好ましくは 1～2 である。これにより、第 2 ブロック共重合体の拡散速度が遅くなりすぎることを抑制でき、ブロック共重合体層の相分離を高品位かつ高効率に行うことができる。

[0097] 第 1 ブロック共重合体における一般式 (I I) で表される繰り返し単位のブロックは、下記一般式 (I I - 1) ～ (I I - 3) のいずれかで表される繰り返し単位のブロックであることが好ましく、下記一般式 (I I - 2) 又

は (11-3) で表される繰り返し単位のブロックであることがより好ましい。

[0098] [化9]



[0099] 一般式 (11-1) ~ (11-3) 中、 R_2 は、上記一般式 (11) における R_2 と同義である。

R_4' 及び R_5' は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4' 及び複数の R_5' は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_7 は、炭素数が 1 ~ 12 の無置換アルキル基、又は、炭素数が 3 ~ 12 の無置換シクロアルキル基を表す。

R_8 及び R_9 は、各々独立して、水素原子又はフッ素原子を表す。ただし、 R_8 及び R_9 の少なくとも一方はフッ素原子を表す。 R_8 及び R_9 がそれぞれ複数存在する場合、複数の R_8 及び複数の R_9 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_{10} は、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。

n_1' は、2 ~ 4 を表し、 n_2' は 1 ~ 6 を表し、 n_3 は 1 ~ 2 を表し、 n_4 は 1 ~ 8 を表す。

[0100] R_2 のアルキル基及びシクロアルキル基は更に置換基を有していてもよい。

R_2 の、置換基を有していてもよい、アルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数範囲、及び、該置換基の具体例は、上記一般式 (11) における R_2 について説明したものと同様である。

[0101] 一般式 (11-3) で表される繰り返し単位の親水性がより向上することに伴う、一般式 (1) で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式 (11-3) で表される繰り返し単位のブロックとの相分離性の更なる向上の観

点から、 R_4' 及び R_5' は水素原子であることがより好ましい。

[0102] R_4' 及び R_5' について述べた観点と同様の観点から、 R_7 の炭素数は、好ましくは 1～8 であり、より好ましくは 1～4 である。

[0103] R_4' 及び R_5' について述べた観点と同様の観点から、 R_8 及び R_9 は、水素原子であることがより好ましい。

[0104] R_{10} のアルキル基及びシクロアルキル基は更に置換基を有していてもよい。

この更なる置換基の具体例としては、 R_2 が有していてもよい更なる置換基におけるものと同様の基を挙げることができる。

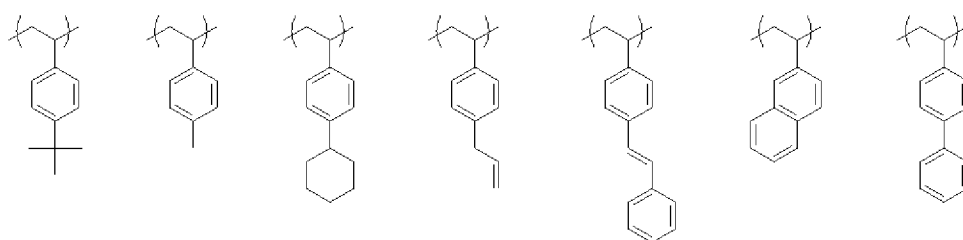
R_4' 及び R_5' について述べた観点と同様の観点から、 R_{10} としての置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は、好ましくは 1～12 であり、より好ましくは 1～8 であり、更に好ましくは 1～4 である。 R_{10} としての置換基を有していてもよいシクロアルキル基の炭素数は、好ましくは 3～12 であり、より好ましくは 3～8 である。

[0105] R_4' 及び R_5' について述べた観点と同様の観点から、 n_3 は好ましくは 1 である。

パターンが基板に対して、より垂直方向に形成されやすいという観点から、 n_4 は、好ましくは 1～6 であり、より好ましくは 1～4 であり、更に好ましくは 1～2 である。

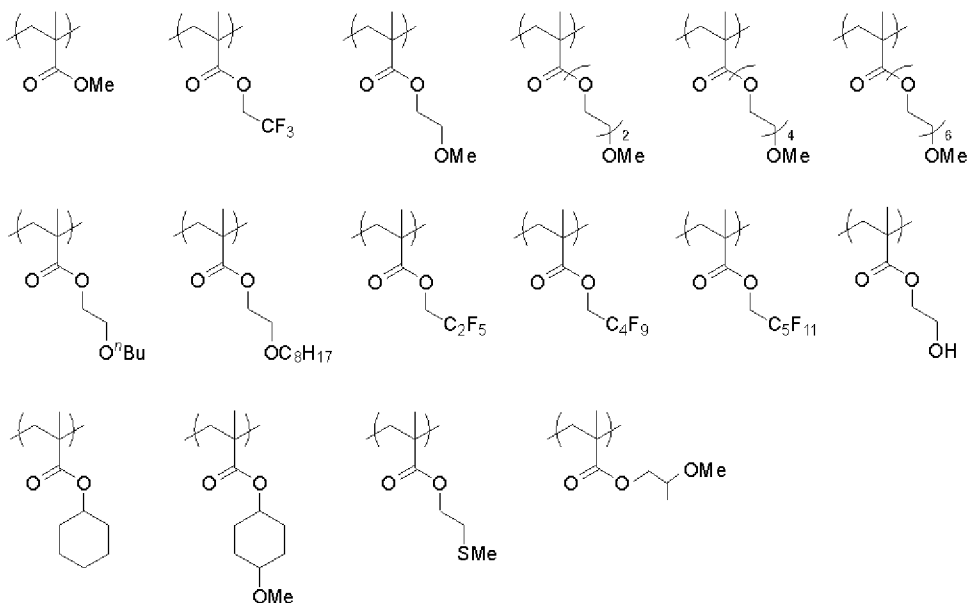
[0106] 以下、第 1 ブロック共重合体における一般式 (I) で表される繰り返し単位の具体例を示す。

[0107] [化10]



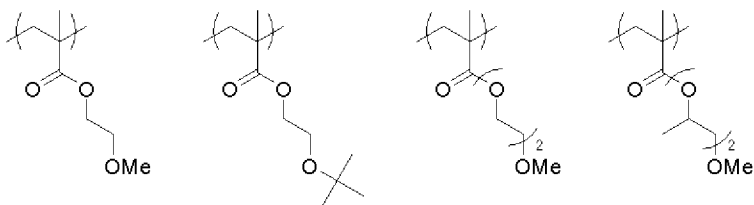
[0108] 以下、第 1 ブロック共重合体における一般式 (I) で表される繰り返し単位の具体例を示す。以下、Me はメチル基、 n Bu は n -ブチル基を表す。

[0109] [化11]



[0110] 以下、第2ブロック共重合体における一般式(ⅠⅤ)で表される繰り返し単位の具体例を示す。以下、Meはメチル基を表す。

[0111] [化12]



[0112] 第1ブロック共重合体における一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(SP値)と一般式(ⅠⅠ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(SP値)との差の絶対値は0.5~4.0(MPa^{1/2})であることが好ましい。

第2ブロック共重合体における一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(SP値)と一般式(ⅠⅤ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(SP値)との差の絶対値は0.5~4.0(MPa^{1/2})であることが好ましい。

[0113] ここで、溶解性パラメータ(SP値)は、ハンセンの方法によって求めることができる。なお、ハンセンの方法は当業界で周知のSP値を算出する方

法の一つであり、分散項、極性項、水素結合項からなる多次元ベクトルで S P 値を表記する。

ハンセンの S P 値は、*Int. J. Thermophys.*, 2008, 29, 568–585 頁に記載の方法で予測でき、本明細書中に記載の S P 値は該文献の方法により予測した値である。

ブロック共重合体の特定ブロックを構成する繰り返し単位の溶解性パラメータ (S P 値) は、当該特定ブロック (換言すれば上記繰り返し単位のみからなるホモポリマー) の溶解性パラメータ (S P 値) に相当する。例えば、ホモポリマーとしてのポリスチレンを構成するスチレンユニットの S P 値は 20.8 ($\text{MP a}^{1/2}$) であり、ホモポリマーとしてのポリメタクリル酸メチルを構成するメタクリル酸メチルユニットの S P 値は 20.5 ($\text{MP a}^{1/2}$) であることから、ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルからなるブロック共重合体のブロック間の S P 値の差は 0.3 ($\text{MP a}^{1/2}$) となる。

[0114] よって、第 1 ブロック共重合体における一般式 (I) で表される繰り返し単位の溶解パラメータ (S P 値) と一般式 (II) で表される繰り返し単位の溶解パラメータ (S P 値) との差の絶対値が 0.5～4.0 ($\text{MP a}^{1/2}$) であるとは、一般式 (I) で表される繰り返し単位のブロックの溶解パラメータ (S P 値) と、一般式 (II) で表される繰り返し単位のブロックの溶解パラメータ (S P 値) との差の絶対値が 0.5～4.0 ($\text{MP a}^{1/2}$) であることを意味する。

同様に、第 2 ブロック共重合体における一般式 (III) で表される繰り返し単位の溶解パラメータ (S P 値) と一般式 (IV) で表される繰り返し単位の溶解パラメータ (S P 値) との差の絶対値が 0.5～4.0 ($\text{MP a}^{1/2}$) であるとは、一般式 (III) で表される繰り返し単位のブロックの溶解パラメータ (S P 値) と一般式 (IV) で表される繰り返し単位のブロックの溶解パラメータ (S P 値) との差の絶対値が 0.5～4.0 ($\text{MP a}^{1/2}$) であることを意味する。

このように、各繰り返し単位の溶解パラメータ (S P 値) の差が上記範囲

内であることは、各ブロックの溶解パラメータ（SP値）の差が上記範囲内であることになるため、ブロック共重合体層の相分離を高品位かつ高効率に行うことができるものと考えられる。

第1ブロック共重合体における一般式（I）で表される繰り返し単位の溶解パラメータ（SP値）と一般式（II）で表される繰り返し単位の溶解パラメータ（SP値）との差の絶対値は、 $0.5 \sim 3.5$ （ $MPa^{1/2}$ ）であることが好ましく、 $0.5 \sim 3.0$ （ $MPa^{1/2}$ ）であることがより好ましい。

同様に、第2ブロック共重合体における一般式（III）で表される繰り返し単位の溶解パラメータ（SP値）と一般式（IV）で表される繰り返し単位の溶解パラメータ（SP値）との差の絶対値は、 $0.5 \sim 3.5$ （ $MPa^{1/2}$ ）であることが好ましく、 $0.5 \sim 3.0$ （ $MPa^{1/2}$ ）であることがより好ましい。

上記差の絶対値が 0.5 （ $MPa^{1/2}$ ）未満の場合、パターンの高微細化（例えば、ピッチが 60 nm 以下のラインアンドスペースパターンやホール径が 30 nm 以下のホールパターンの形成）において有利な、数平均分子量が低い（例えば、数平均分子量が 25000 未満）ブロック重合体の使用において、ブロック重合体層が相分離し難くなる傾向となる。

一方、上記差の絶対値が 4.0 （ $MPa^{1/2}$ ）超過の場合、第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体の拡散速度が遅くなり過ぎ、ブロック共重合体層の相分離を高品位かつ高効率に行うことができない傾向となる。

[0115] 第1ブロック共重合体は、一般式（I）で表される繰り返し単位のブロックと一般式（II）で表される繰り返し単位のブロックの相分離が起こる範囲で、一般式（I）で表される繰り返し単位及び一般式（II）で表される繰り返し単位とは異なる繰り返し単位を更に有していてもよい。

同様に、第2ブロック共重合体は、一般式（III）で表される繰り返し単位のブロックと一般式（IV）で表される繰り返し単位のブロックの相分離が起こる範囲で、一般式（III）で表される繰り返し単位及び一般式（IV）で表される繰り返し単位とは異なる繰り返し単位を更に有していても

よい。

[0116] 第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体を構成する各ブロックの質量比は、上述の工程(i i)において発現させる相分離構造の種類等に応じて、適宜、決定されるが、第1ブロック共重合体における一般式(I)で表される繰り返し単位のブロックと一般式(II)で表される繰り返し単位のブロックとの質量比は、40:60~90:10であることが好ましく、45:55~80:20であることがより好ましい。また、第2ブロック共重合体における一般式(III)で表される繰り返し単位のブロックと一般式(IV)で表される繰り返し単位のブロックとの質量比は、40:60~90:10であることが好ましく、45:55~80:20であることがより好ましい。

[0117] 第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体の数平均分子量(M_n)は、GPC法によるポリスチレン換算値として、100000以下であることが好ましく、50000以下であることがより好ましく、25000未満であることが更に好ましく、20000未満であることが更に好ましい。

第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体の数平均分子量(M_n)は、GPC法によるポリスチレン換算値として、3000以上であることが好ましく、5000以上であることがより好ましく、6000以上であることが更に好ましい。

[0118] 第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体の分散度(M_w/M_n)は、1.0~1.5であることが好ましく、1.0~1.2であることがより好ましく、1.0~1.1であることが更に好ましい。

[0119] なお、本明細書において、第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体を含めた樹脂の数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)及び分散度は、例えば、HLC-8120(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M(東ソー(株)製、7.8mmHD×30.0cm)を、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)又はNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を用いることによって求める

ことができる。

[0120] 第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体は、ラジカル重合やアニオン重合による公知の方法で合成できる。ブロック共重合体の分散度を低くする（すなわち、単分散化する）ためには、公知のリビングアニオン重合やリビングラジカル重合等のリビング重合を用いることが好ましい。この場合、第1ブロック共重合体の製造においては、上記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位のブロック、及び、上記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位のブロック（好ましくは上記一般式（ⅠⅠ－1）～（ⅠⅠ－3）のいずれかで表される繰り返し単位のブロックであり、より好ましくは上記一般式（ⅠⅠ－2）又は（ⅠⅠ－3）で表される繰り返し単位のブロック）をリビング重合により形成することがより好ましく、第2ブロック共重合体の製造においては、上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位のブロック、及び、上記一般式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位のブロックをリビング重合により形成することがより好ましい。

リビング重合としては、特にリビングアニオン重合を用いることが単分散化の際に有利でありより好ましい。

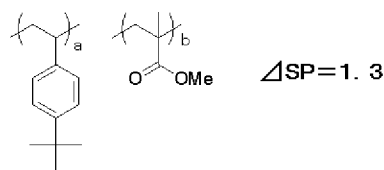
また、特開2009-67999記載のように、マイクロリアクター装置（フロー反応系）を用いてリビングアニオン重合を行うことも好ましい。

[0121] 以下、第1ブロック共重合体の具体例（繰り返し単位の組成比は質量比である）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、Meはメチル基を表し、ⁿBuはn-ブチル基を表し、Phはフェニル基を表す。ΔSPは、上述のSP値の差の絶対値を表す。

[0122]

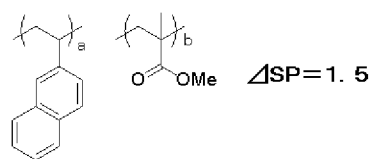
[化13]

BP-1



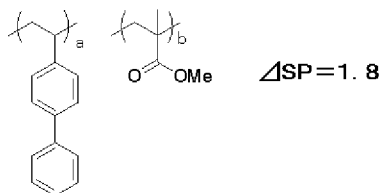
(BP-1A): a=47wt%, b=53wt%, Mn=19700, Mw/Mn=1.05
 (BP-1B): a=66wt%, b=34wt%, Mn=15400, Mw/Mn=1.06

BP-2



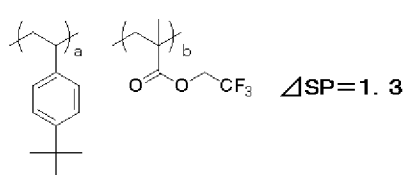
(BP-2A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=17200, Mw/Mn=1.15
 (BP-2B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=17900, Mw/Mn=1.17

BP-3



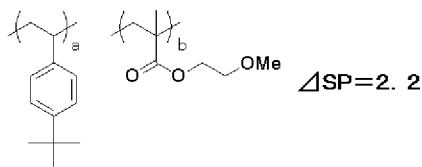
(BP-3A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=17900, Mw/Mn=1.08
 (BP-3B): a=69wt%, b=31wt%, Mn=18500, Mw/Mn=1.09

BP-5



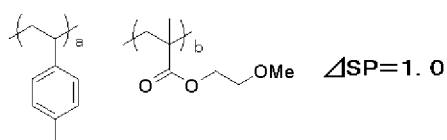
(BP-5A): a=51wt%, b=49wt%, Mn=17600, Mw/Mn=1.11
 (BP-5A'): a=50wt%, b=50wt%, Mn=16300, Mw/Mn=1.07
 (BP-5B): a=68wt%, b=32wt%, Mn=15600, Mw/Mn=1.12
 (BP-5B'): a=69wt%, b=31wt%, Mn=17200, Mw/Mn=1.09
 (BP-5C): a=51wt%, b=49wt%, Mn=30200, Mw/Mn=1.06
 (BP-5D): a=53wt%, b=47wt%, Mn=22200, Mw/Mn=1.08
 (BP-5E): a=72wt%, b=28wt%, Mn=28800, Mw/Mn=1.05
 (BP-5F): a=70wt%, b=30wt%, Mn=24400, Mw/Mn=1.06

BP-6



(BP-6A): a=48wt%, b=52wt%, Mn=18000, Mw/Mn=1.08
 (BP-6B): a=75wt%, b=25wt%, Mn=18300, Mw/Mn=1.08
 (BP-6C): a=49wt%, b=51wt%, Mn=28900, Mw/Mn=1.05
 (BP-6D): a=51wt%, b=49wt%, Mn=23700, Mw/Mn=1.07
 (BP-6E): a=73wt%, b=27wt%, Mn=25100, Mw/Mn=1.05
 (BP-6F): a=70wt%, b=30wt%, Mn=22600, Mw/Mn=1.06

BP-7

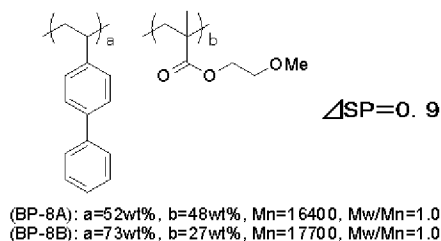


(BP-7A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=18500, Mw/Mn=1.08
 (BP-7B): a=72wt%, b=28wt%, Mn=16800, Mw/Mn=1.10

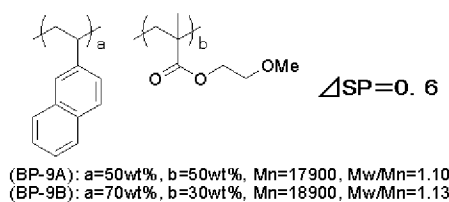
[0123]

[化14]

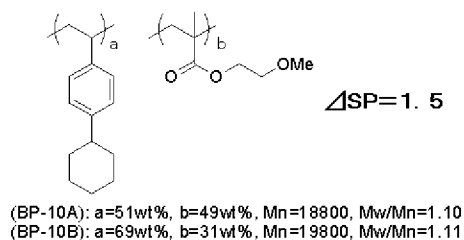
BP-8



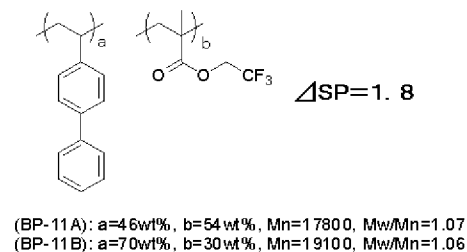
BP-9



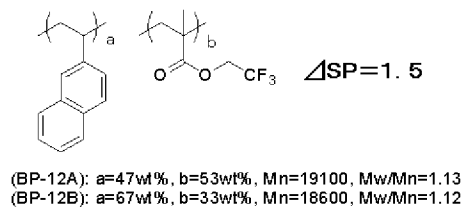
BP-10



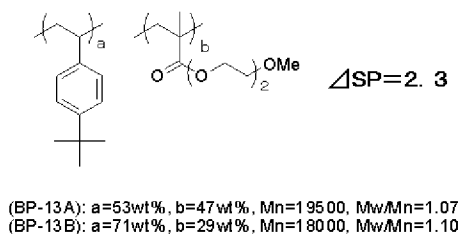
BP-11



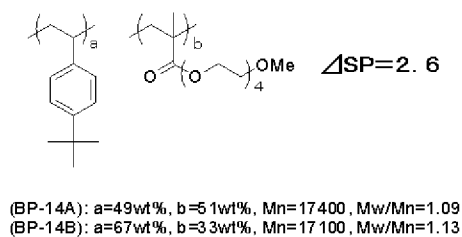
BP-12



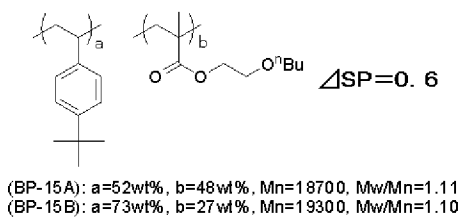
BP-13



BP-14



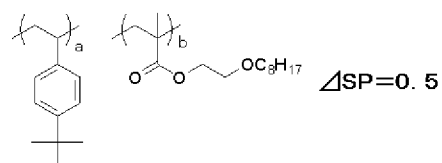
BP-15



[0124]

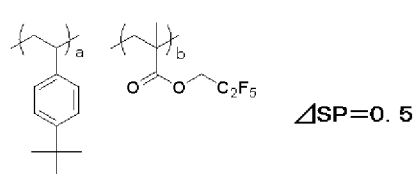
[化15]

BP-16



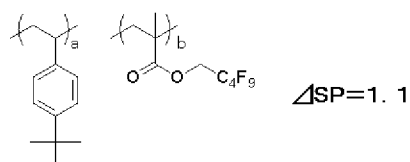
(BP-16A): a=47wt%, b=53wt%, Mn=19300, Mw/Mn=1.10
 (BP-16B): a=66wt%, b=34wt%, Mn=18900, Mw/Mn=1.09

BP-17



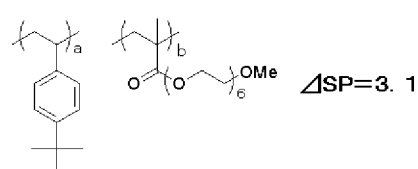
(BP-17A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=17200, Mw/Mn=1.08
 (BP-17B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=16500, Mw/Mn=1.07

BP-18



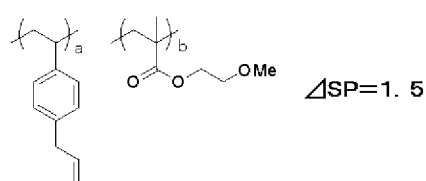
(BP-18A): a=48wt%, b=52wt%, Mn=19000, Mw/Mn=1.10
 (BP-18B): a=71wt%, b=29wt%, Mn=17000, Mw/Mn=1.08

BP-19



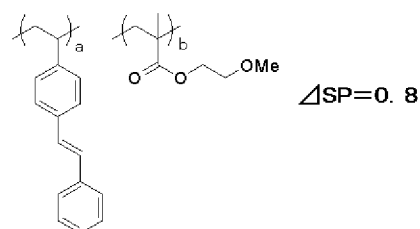
(BP-19A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=17700, Mw/Mn=1.09
 (BP-19B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=17900, Mw/Mn=1.08

BP-20



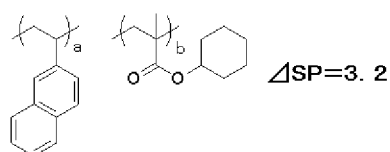
(BP-20A): a=48wt%, b=52wt%, Mn=16900, Mw/Mn=1.14
 (BP-20B): a=71wt%, b=29wt%, Mn=17500, Mw/Mn=1.12

BP-21



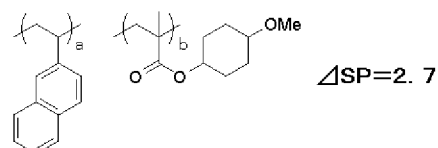
(BP-21A): a=51wt%, b=49wt%, Mn=18800, Mw/Mn=1.07
 (BP-21B): a=67wt%, b=33wt%, Mn=17400, Mw/Mn=1.08

BP-22



(BP-22A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=19200, Mw/Mn=1.14
 (BP-22B): a=73wt%, b=27wt%, Mn=18000, Mw/Mn=1.16

BP-23

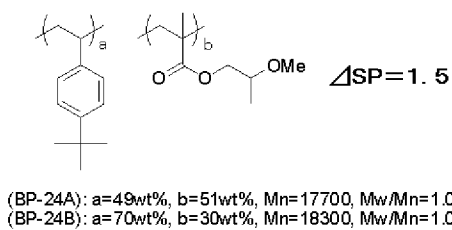


(BP-23A): a=46wt%, b=54wt%, Mn=17000, Mw/Mn=1.14
 (BP-23B): a=72wt%, b=28wt%, Mn=18300, Mw/Mn=1.13

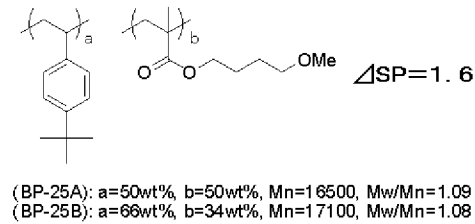
[0125]

[化16]

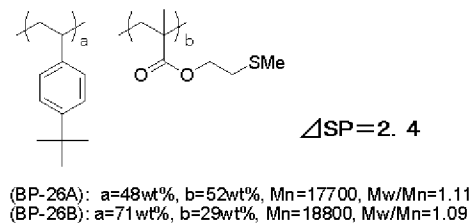
BP-24



BP-25



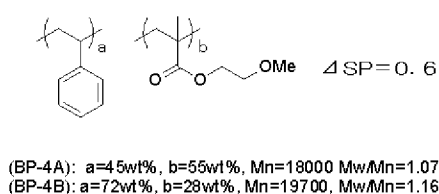
BP-26



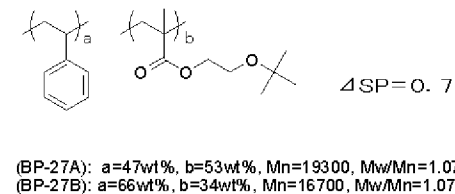
[0126] 以下、第2ブロック共重合体の具体例（繰り返し単位の組成比は質量比である）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

[0127] [化17]

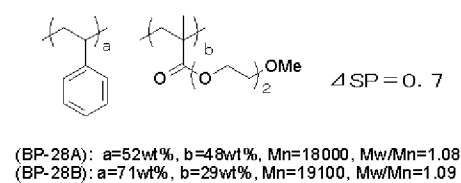
BP-4



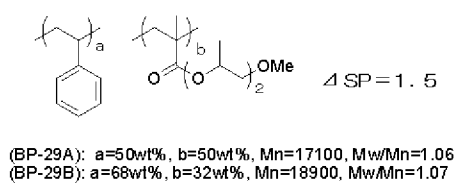
BP-27



BP-28



BP-29



[0128] 第1ブロック共重合体又は第2ブロック共重合体を含む組成物の全固形分に対する第1ブロック共重合体又は第2ブロック共重合体の含有量は、90質量%~100質量%であることが好ましく、95質量%~100質量%であることがより好ましく、97質量%~100質量%であることが更に好ましい。

[0129] 第1ブロック共重合体又は第2ブロック共重合体を含有する組成物は、有機溶剤を含有することが好ましい。ブロック共重合体を含有する組成物は、有機溶剤を1種で含有しても、2種以上で含有してもよい。

第1ブロック共重合体又は第2ブロック共重合体を含有する組成物が好ましく含有する有機溶剤としては、例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-*n*-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、又はジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類又は前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテル又はモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

[0130] 第1ブロック共重合体又は第2ブロック共重合体を含有する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、1.5～6.0質量%、更に好ましくは1.5～5.5質量%である。

[0131] 本発明は、上記一般式（１）で表される繰返し単位のブロックと、上記一般式（１１－２）又は（１１－３）で表される繰返し単位のブロックとを有するブロック共重合体（以下、「特定ブロック共重合体１」ともいう）にも関する。特定ブロック共重合体１は、上記第１のブロック共重合体に相当するものであり、その数平均分子量及び分散度の好ましい範囲、並びに合成方法等は、上記第１のブロック共重合体における説明と同様である。

特定ブロック共重合体１においては、上記第１ブロック共重合体における説明と同様、上記一般式（１）で表される繰返し単位が、４位置換スチレンに由来の構造を有していることにより、その疎水度が、上記一般式（１１－２）又は（１１－３）で表される繰返し単位と比較して非常に大きい。これにより、上記一般式（１）で表される繰返し単位のブロックと上記一般式（１１－２）又は（１１－３）で表される繰返し単位のブロックとの相分離性は非常に高く、ブロック共重合体のミクロ相分離を利用した種々の用途に好適に使用できる。

[0132] また、本発明は、（ｉ）ガイドパターンが形成された基板上に、ブロック共重合体を含有するブロック共重合体層を形成する工程、（ｉｉ）前記ブロック共重合体層を相分離させる工程、及び、（ｉｉｉ）前記ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも１つの相を選択的に除去する工程を含むパターン形成方法であって、前記ブロック共重合体が、第１の繰返し単位のブロックと第２の繰返し単位のブロックとを有するブロック共重合体であって、前記第１の繰返し単位の溶解パラメータ（ＳＰ値）と前記第２の繰返し単位の溶解パラメータ（ＳＰ値）との差の絶対値が $0.5 \sim 4.0$ （ $\text{MPa}^{1/2}$ ）である（以下、このブロック共重合体を「特定ブロック共重合体２」とも言う）、パターン形成方法（以下、「本発明の別のパターン形成方法」とも言う）にも関する。

更に、本発明は、第１の繰返し単位のブロックと第２の繰返し単位のブロックとを有する半導体製造用ブロック共重合体であって、前記第１の繰返し単位の溶解パラメータ（ＳＰ値）と前記第２の繰返し単位の溶解パ

ラメータ（SP値）との差の絶対値が0.5～4.0（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）である半導体製造用ブロック共重合体（すなわち、半導体製造用の上記特定ブロック共重合体2）にも関する。

溶解パラメータ（SP値）の算出方法、上記溶解パラメータ（SP値）の差の絶対値の範囲の上限値及び下限値の技術的意義、当該絶対値の範囲の内の好ましい範囲、並びに、特定ブロック共重合体2の数平均分子量（ M_n ）及び分散度（ M_w/M_n ）の好ましい範囲等は、第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体において説明したものと同様である。

特定ブロック共重合体2は上記溶解パラメータ（SP値）の差が上記範囲を満たしていれば特に限定されないが、上記した第1ブロック共重合体及び第2ブロック共重合体を好適に挙げることができる。

本発明の別のパターン形成方法及び半導体製造用ブロック共重合体によれば、特にグラフォエピタキシー法を用いた自己組織化リソグラフィーにおいて、パターンの高微細化を高品位かつ高効率に達成し得る（例えば、ピッチが60nm以下のラインアンドスペースパターンやホール径が30nm以下のホールパターンを高品位かつ高効率に形成し得る）。

[0133] 〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物〕

次に、上記ガイドパターンの形成において好適に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物について説明する。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、現像液としてアルカリ現像液を用いる場合には、ポジ型の現像（露光されると現像液に対して溶解性が増大し、未露光部がパターンとして残り、露光部が除去される現像）に用いられる。即ち、この場合、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、アルカリ現像液を用いた現像に用いられるアルカリ現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とすることができる。ここで、アルカリ現像用とは、少なくとも、アルカリ現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

一方、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、現像液として有機系現

像液を用いる場合には、ネガ型の現像（露光されると現像液に対して溶解性が減少し、露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像）に用いられる。即ち、この場合、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を用いた現像に用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とすることができる。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ネガ型のレジスト組成物（即ち、有機溶剤現像用のレジスト組成物）であっても、ポジ型のレジスト組成物（即ち、アルカリ現像用のレジスト組成物）であってもよい。

また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

[0134] [1] (A) 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により分解して極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂（A）（以下、「樹脂（A）」ともいう）を含有することが好ましい。

樹脂（A）は、例えば、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸分解性基を有する樹脂である。

極性基の定義は後述する繰返し単位（c）の項で説明する定義と同義であるが、酸分解性基が分解して生じる極性基の例としては、アルコール性水酸基、アミノ基、酸性基などが挙げられる。

[0135] 酸分解性基が分解して生じる極性基は、酸性基であることが好ましい。

酸性基としては、有機溶剤を含む現像液中で不溶化する基であれば特に限定されないが、好ましくは、フェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基、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
基であり、より好ましくは、カルボン酸基、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)、フェノール性ヒドロキシル基、ス
ルホン酸基等の酸性基 (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)
が挙げられる。

[0136] 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、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基、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、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基、又はアルケ
ニル基を表す。

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級のアルキルエステル基等である。

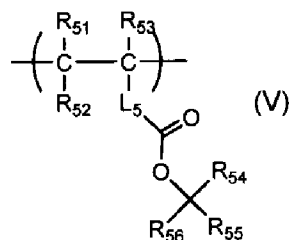
[0137] (a) 酸分解性基を有する繰り返し単位

樹脂(A)は、酸分解性基を有する繰り返し単位(a)を有することが好
ましい。

[0138] 繰り返し単位(a)は、下記一般式(V)で表される繰り返し単位である
ことが好ましい。

[0139]

[化18]



[0140] 一般式 (V) 中、

R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} 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、又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{52} は L_5 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{52} はアルキレン基を表す。

L_5 は、単結合又は2価の連結基を表し、 R_{52} と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R_{54} はアルキル基を表し、 R_{55} 及び R_{56} 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、又はアラルキル基を表す。 R_{55} 及び R_{56} は互いに結合して環を形成してもよい。但し、 R_{55} と R_{56} とが同時に水素原子であることはない。

[0141] 一般式 (V) について、更に詳細に説明する。

一般式 (V) における $R_{51} \sim R_{53}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数3以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{51} \sim R_{53}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～10個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

[0142] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0143] また R_{52} がアルキレン基であり L_5 と環を形成する場合、アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基が挙げられる。炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～2のアルキレン基が特に好ましい。 R_{52} と L_5 とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

[0144] 式(V)における R_{51} 及び R_{53} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ($-CF_3$)、ヒドロキシメチル基 ($-CH_2-OH$)、クロロメチル基 ($-CH_2-Cl$)、フッ素原子 ($-F$) が特に好ましい。 R_{52} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルキレン基 (L_5 と環を形成) がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ($-CF_3$)、ヒドロキシメチル基 ($-CH_2-OH$)、クロロメチル基 ($-CH_2-Cl$)、フッ素原子 ($-F$)、メチレン基 (L_5 と環を形成)、エチレン基 (L_5 と環を形成) が特に好ましい。

[0145] L_5 で表される2価の連結基としては、アルキレン基、2価の芳香環基、 $-COO-L_1-$ 、 $-O-L_1-$ 、これらの2つ以上を組み合わせ形成される基等が挙げられる。ここで、 L_1 はアルキレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、アルキレン基と2価の芳香環基を組み合わせた基を表す。

L_5 は、単結合、 $-COO-L_1-$ で表される基又は2価の芳香環基が好ま

しい。 L_1 は炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、メチレン、プロピレン基がより好ましい。2価の芳香環基としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、1,4-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

L_5 が R_{52} と結合して環を形成する場合における、 L_5 で表される3価の連結基としては、 L_5 で表される2価の連結基の上記した具体例から1個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

$R_{54} \sim R_{56}$ のアルキル基としては炭素数1～20のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、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*-ブチル基などの炭素数1～4のものが特に好ましい。

R_{55} 及び R_{56} で表されるシクロアルキル基としては、炭素数3～20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。

[0146] また、 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して形成される環としては、炭素数3～20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して環を形成する場合、 R_{54} は炭素数1～3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い。

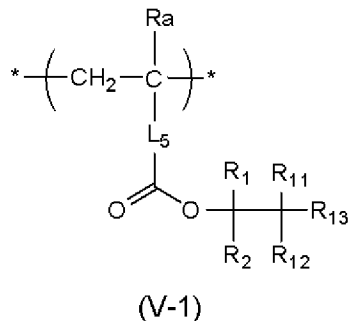
R_{55} 及び R_{56} で表されるアリール基としては、炭素数6～20のものが好ましく、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基等が挙げられる。 R_{55} 及び R_{56} のどちらか一方が水素原子の場合、他方はアリール基であることが好ましい。

R_{55} 及び R_{56} で表されるアラルキル基としては、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。好ましくは炭素数7～21であり、ベンジル基、1

ーナフチルメチル基等が挙げられる。

[0147] また、本発明の効果がより優れるという理由から、樹脂（A）は、一般式（V）で表される繰り返し単位として、下記一般式（V-1）で表される繰り返し単位を有する樹脂であることも好ましい。

[0148] [化19]



[0149] 上記一般式（V-1）中、

R_1 及び R_2 はそれぞれ独立にアルキル基を表し、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立にアルキル基を表し、 R_{13} は水素原子又はアルキル基を表す。 R_{11} 及び R_{12} は連結して環を形成してもよく、 R_{11} 及び R_{13} は連結して環を形成しても良い。

Ra 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、 L_5 は単結合又は2価の連結基を表す。

[0150] 上記一般式（V-1）において、 R_1 、 R_2 、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ としてのアルキル基は、炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基及びドデシル基などが挙げられる。

R_1 及び R_2 についてのアルキル基としては、本発明の効果をより確実に達成する観点から、炭素数2～10のアルキル基であることがより好ましい。

R_1 及び R_2 の少なくとも一方が炭素数2～10のアルキル基であることが好ましく、 R_1 及び R_2 のいずれもが炭素数2～10のアルキル基であることがより好ましく、 R_1 及び R_2 のいずれもがエチル基であることが更に好ましい。

R_{11} 及び R_{12} についてのアルキル基としては、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

R_{13} としては水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

R_{11} 及び R_{12} が連結して環を形成していることが特に好ましく、 R_{11} 及び R_{13} が連結して環を形成しても良い。

R_{11} 及び R_{12} が連結して形成する環としては、3 ～ 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。

R_{11} 及び R_{13} が連結して形成する環としては、3 ～ 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。

R_{11} 及び R_{13} が連結して環を形成するときは、 R_{11} 及び R_{12} が連結して環を形成するときであることが好ましい。

R_{11} 及び R_{12} (ないし R_{11} 及び R_{13}) が連結して形成する環としては、一般式 (V-2) の X として後述する脂環式基であることが更に好ましい。

[0151] R_1 、 R_2 、 $R_{11} \sim R_{13}$ としてのアルキル基、 R_{11} 及び R_{12} (ないし R_{11} 及び R_{13}) が連結して形成する環は、置換基を更に有していてもよい。

R_1 、 R_2 、 $R_{11} \sim R_{13}$ としてのアルキル基、 R_{11} 及び R_{12} (ないし R_{11} 及び R_{13}) が連結して形成する環が更に有し得る置換基としては、例えば、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基などが挙げられる。上記置換基同士が互いに結合して環を形成してもよく、上記置換基同士が互いに結合して環を形成するときの環は、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基又はフェニル基が挙げられる。

[0152] R_a につい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 のアルキル基であることが好ましい。

R_a のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

R_aのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

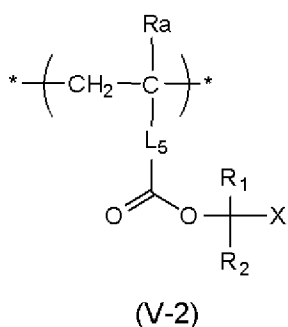
R_aとして、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基）であることが好ましく、樹脂（A）のガラス転移点（T_g）を向上させ、解像力、スペースウィズスラフネスを向上させる観点からメチル基であることが特に好ましい。

ただし、L₅がフェニレン基の場合、R_aは水素原子であることも好ましい。

[0153] L₅の具体例及び好ましい例は、一般式（V）のL₅において説明したものと同様である。

[0154] より高いコントラスト（γ値が高い）を達成することにより本発明の効果をより確実に発現できるという観点から、前記一般式（V-1）におけるR₁₁及びR₁₂が連結して環を形成することが好ましく、前記一般式（V-1）で表される繰り返し単位が、下記一般式（V-2）で表される繰り返し単位であることがより好ましい。

[0155] [化20]



[0156] 上記一般式（V-2）中、
Xは脂環式基を表す。

R₁、R₂、R_a及びL₅は、それぞれ、一般式（V-1）におけるR₁、R₂、R_a及びL₅と同義であり、具体例、好ましい例についても一般式（V-1）におけるR₁、R₂、R_a及びL₅と同様である。

[0157] Xとしての脂環式基は、単環、多環、有橋式であってもよく、好ましくは

炭素数 3 ～ 25 の脂環式基を表す。

また、脂環式基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、 R_1 、 R_2 、 $R_{11} \sim R_{13}$ としてのアルキル基、 R_{11} 及び R_{12} (ないし R_{11} 及び R_{13}) が連結して形成する環が有し得る置換基として前述した置換基と同様のもの、及びアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、パーフルオロアルキル基 (例えば、トリフルオロメチル基) 等) 等を挙げることができる。

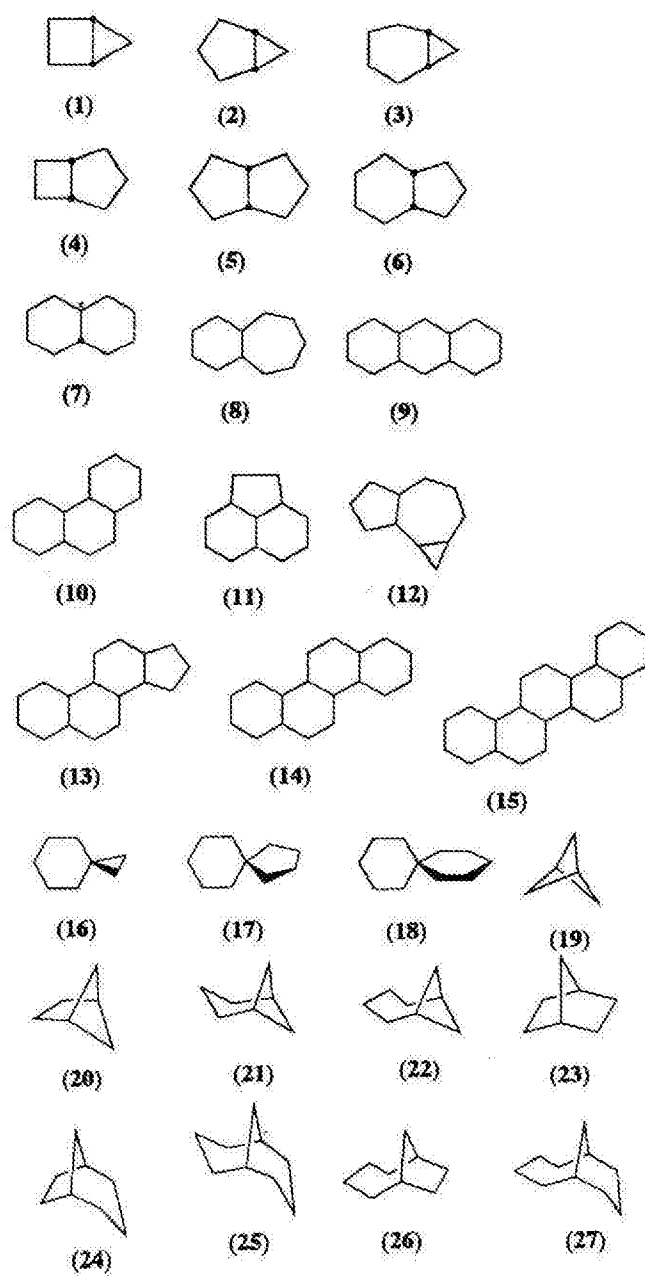
X は、好ましくは炭素数 3 ～ 25 の脂環式基を表し、より好ましくは炭素数 5 ～ 20 の脂環式基を表し、特に好ましくは炭素数 5 ～ 15 のシクロアルキル基である。

また、X は 3 ～ 8 員環の脂環式基又はその縮合環基であることが好ましく、5 又は 6 員環又はその縮合環基であることが更に好ましい。

以下に、X としての脂環基の構造例を示す。

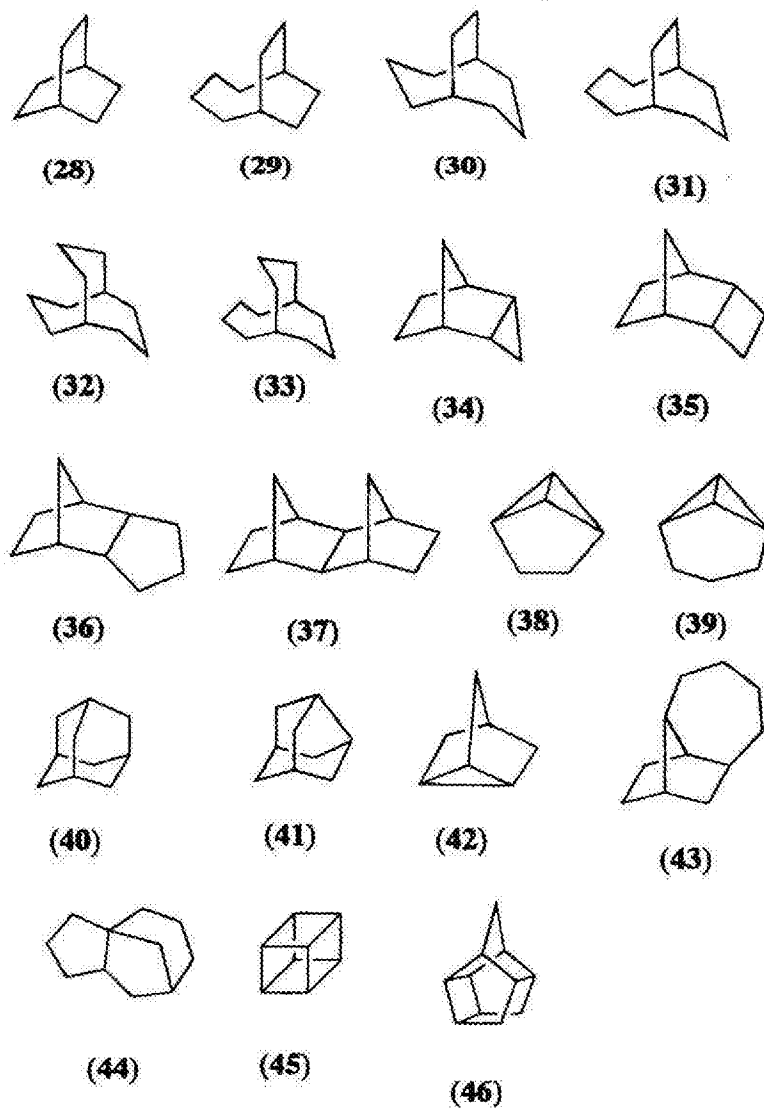
[0158]

[化21]

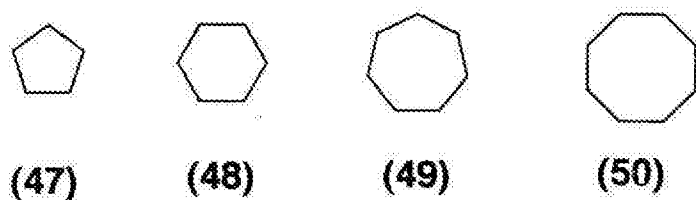


[0159]

[化22]



[0160] [化23]



[0161] 上記脂環式基の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル

基を挙げることができる。シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基であることがより好ましく、シクロヘキシル基、シクロペンチル基であることが更に好ましく、シクロヘキシル基であることが特に好ましい。

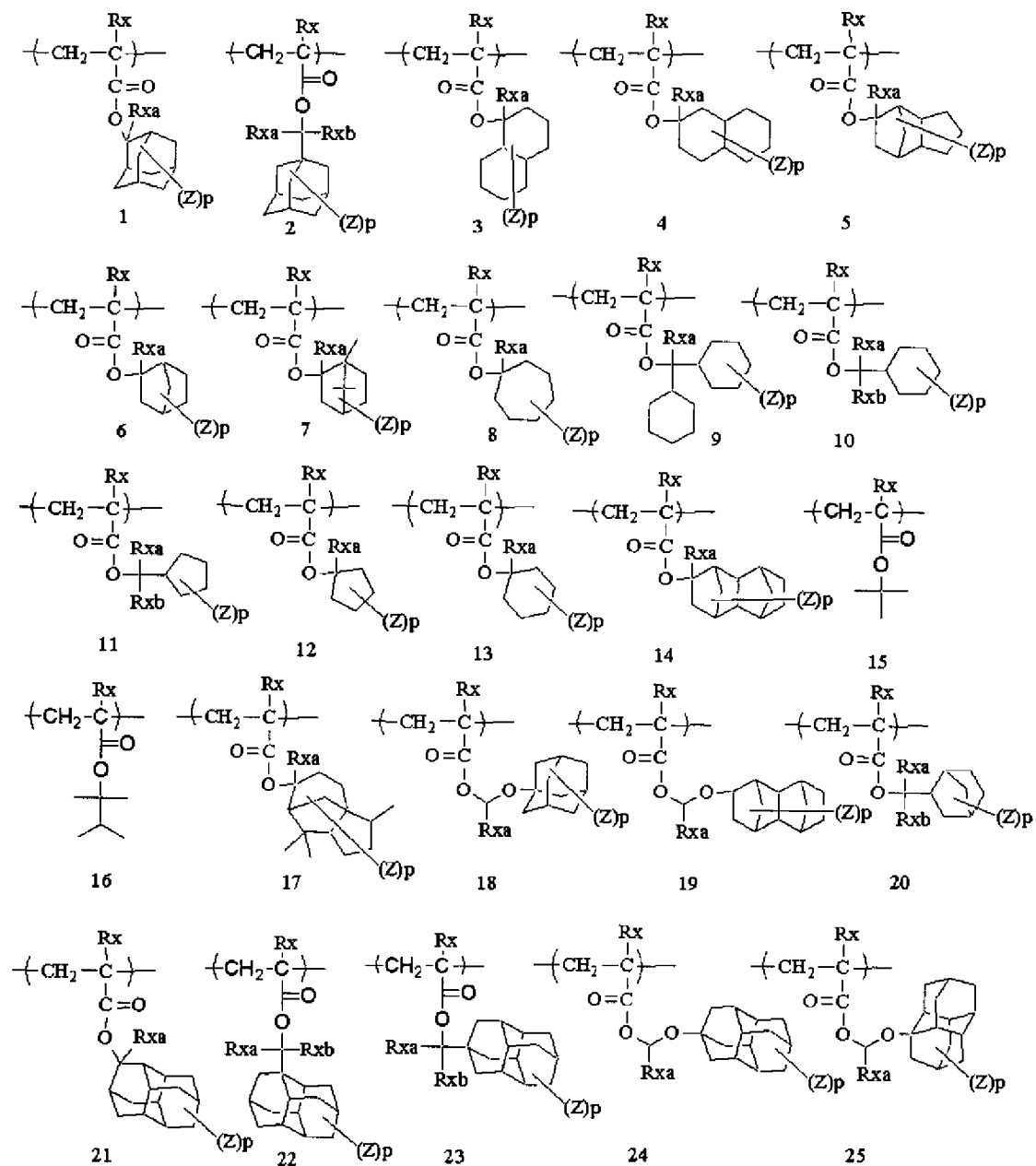
[0162] 一般式 (V) で表される繰り返し単位に相当するモノマーの合成方法としては、一般的な重合性基含有エステルの合成法を適用することが可能であり、特に限定されることはない。

以下に、一般式 (V) で表され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。

具体例中、 R_x 、 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は、炭素数7～19のアラルキル基を表す。 Z は、置換基を表す。 p は0又は正の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。 Z が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 Z としては、酸分解前後での現像液に対する溶解コントラストを増大させる観点から、水素原子及び炭素原子のみからなる基が好適に挙げられ、例えば、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好ましい。

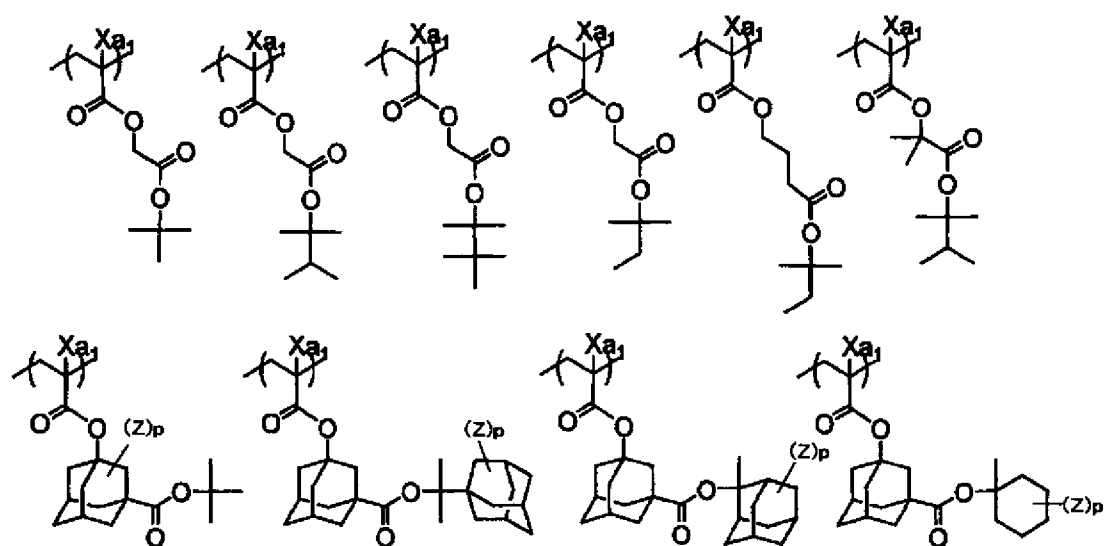
[0163]

[化24]



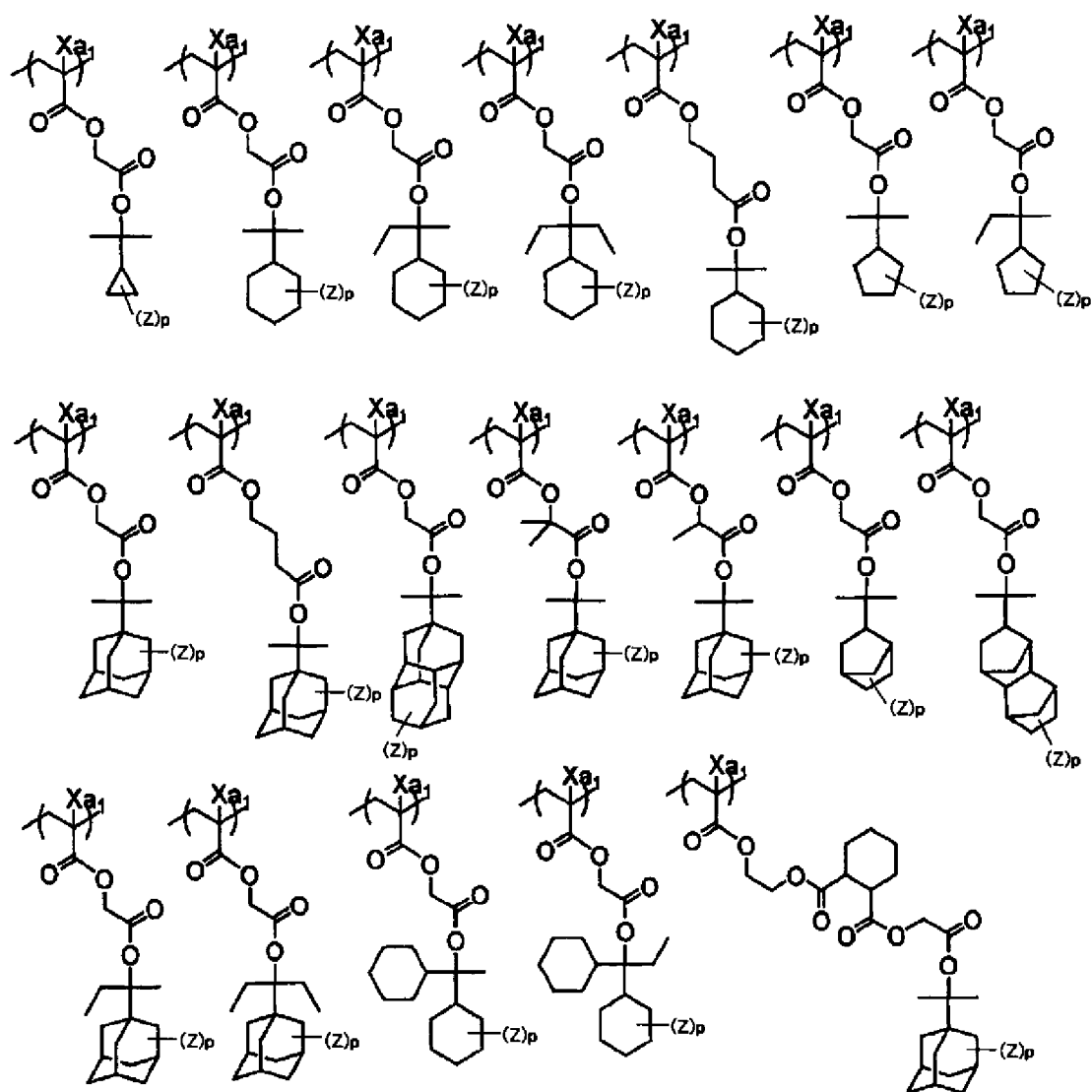
[0164]

[化25]



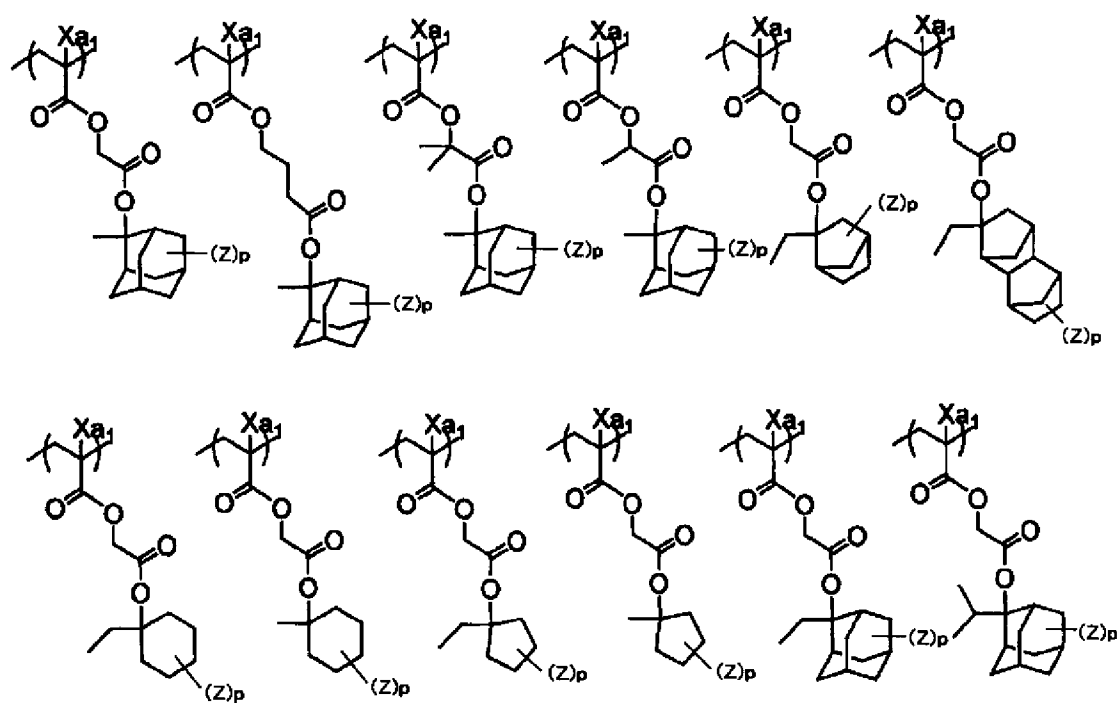
[0165]

[化26]



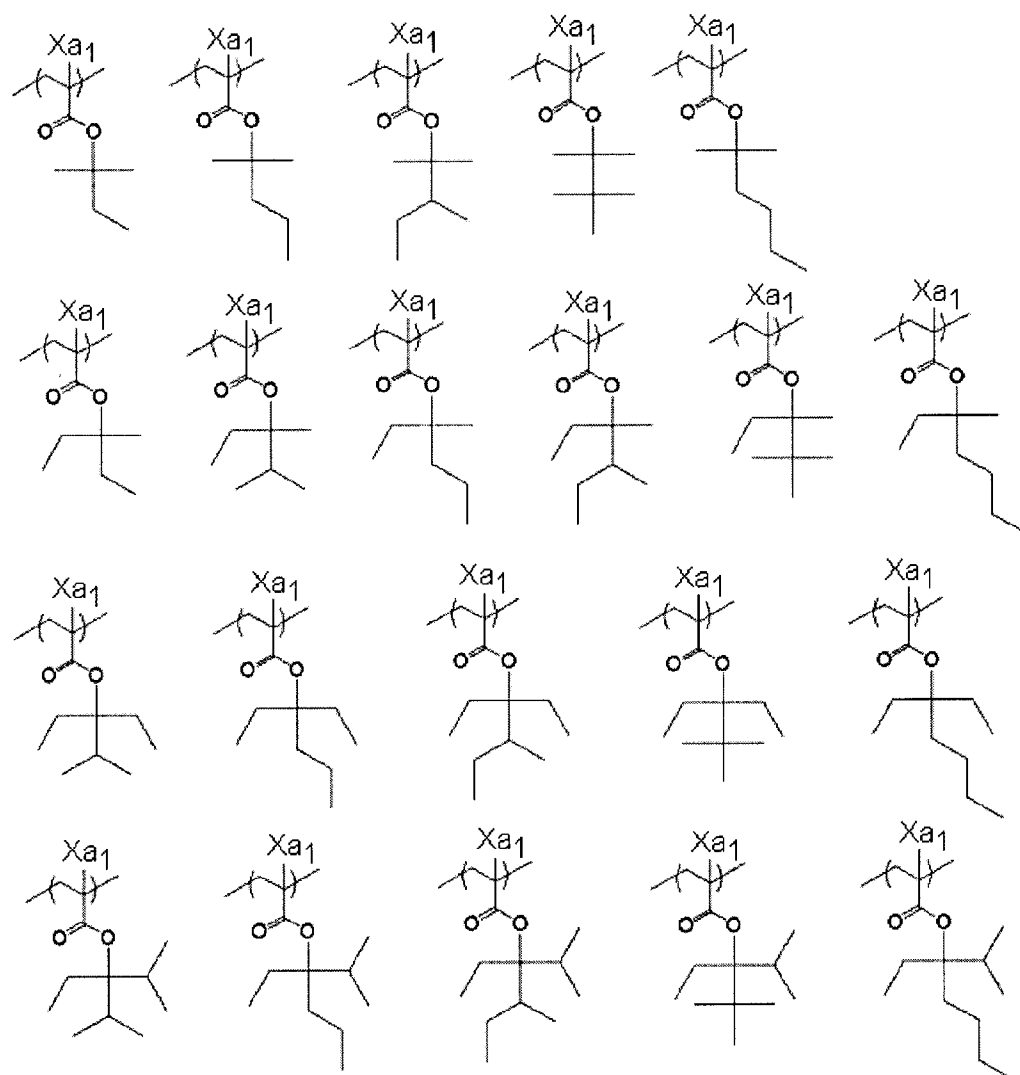
[0166]

[化27]

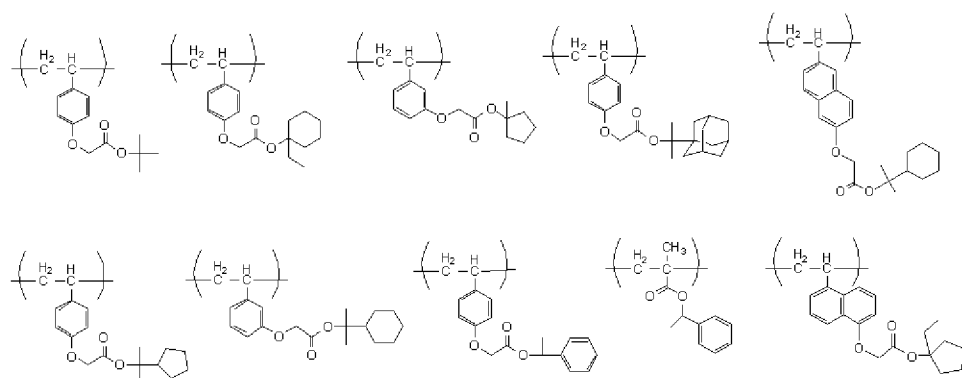


[0167]

[化28]

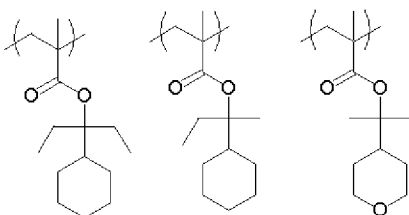


[0168] [化29]



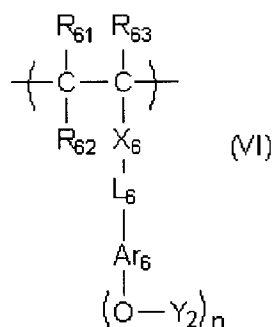
[0169]

[化30]



[0170] また、繰り返し単位 (a) は、下記一般式 (V I) で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0171] [化31]



[0172] 一般式 (V I) 中、

R_{61} 、 R_{62} 及び R_{63} 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、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{62} は Ar_6 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{62} は単結合又はアルキレン基を表す。

X_6 は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{64}-$ を表す。 R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_6 は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_6 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{62} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

Y_2 は、 $n \geq 2$ の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y_2 の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1～4の整数を表す。

[0173] 一般式 (V I) について更に詳細に説明する。

一般式 (V I) における $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{61} \sim R_{63}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも多環型でもよく、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～10個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子がより好ましい。

[0174] R_{62} がアルキレン基を表す場合、アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

X_6 により表わされる $-\text{CONR}_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す) における R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

X_6 としては、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ が好ましく、単結合、 $-\text{COO}-$ がより好ましい。

L_6 におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。 R_{62} と L_6 とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

Ar_6 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していても良く、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基などの炭素数6～18のアリーレン基、あるいは、例え

ば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基を好ましい例として挙げることができる。

[0175] n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げるができる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。 Ar_6 は、複数個の置換基を有していてもよく、この場合、複数個の置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

[0176] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、上述した一般式 (V) における $R_{51} \sim R_{53}$ により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

n は1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

n 個の Y_2 は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 n 個中の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

酸の作用により脱離する基 Y_2 としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-CH(R_{36})(Ar)$ 等を挙げるができる。

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、アルキレン基とアリール基を組み合わせた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、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。

[0177] Ar は、アリール基を表す。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、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3～10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、イソボルニル基、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炭素原子の一部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。

[0178] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 及び A_r 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、アントリル基等のアリール基、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基としては、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。

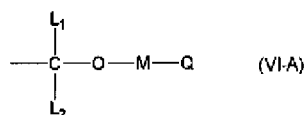
[0179] R_{36} と R_{37} とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～10のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シ

クロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等を挙げることができる。なお、シクロアルキル構造中の炭素原子の一部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} 、 R_{02} 、及び A_r としての上記各基は、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、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。置換基の炭素数は8以下が好ましい。

酸の作用により脱離する基 Y_2 としては、下記一般式(VI-A)で表される構造がより好ましい。

[0180] [化32]



[0181] ここで、 L_1 及び L_2 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、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q 、 M 、 L_1 の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは6員環）を形成してもよい。

L_1 及び L_2 としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 s

sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

L₁及びL₂としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数3～15個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を好ましい例として挙げることができる。

[0182] L₁及びL₂としてのアリール基は、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

L₁及びL₂としてのアルキレン基とアリール基を組み合わせた基は、例えば、炭素数6～20であって、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基が挙げられる。

Mとしての2価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基など）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、2価の芳香環基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、-S-、-O-、-CO-、-SO₂-、-N(R₀)-、及びこれらの複数を組み合わせた2価の連結基である。R₀は、水素原子又はアルキル基（例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、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、オクチル基など）である。

[0183] Qとしてのアルキル基は、上述のL₁及びL₂としての各基と同様である。

Qとしてのヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基及びヘテロ原子を含んでもよいアリール基に於ける、ヘテロ原子を含まない脂肪族炭化水素環基及びヘテロ原子を含まないアリール基としては、上述のL₁及びL₂としてのシクロアルキル基、及びアリール基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～15である。

ヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリール基とし

ては、例えば、チラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

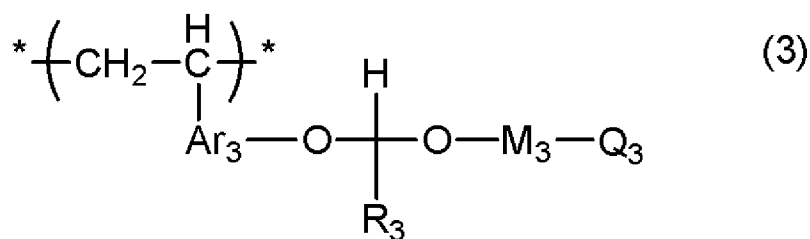
[0184] Q、M、L₁の少なくとも2つが結合して形成してもよい環としては、Q、M、L₁の少なくとも2つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する5員又は6員環を形成する場合が挙げられる。

一般式（V I - A）におけるL₁、L₂、M、Qで表される各基は、置換基を有していてもよく、例えば、前述のR₃₆～R₃₉、R₀₁、R₀₂、及びArが有してもよい置換基として説明したものが挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

—M—Qで表される基として、炭素数1～30個で構成される基が好ましく、炭素数5～20個で構成される基がより好ましい。

[0185] 樹脂（A）は、上記一般式（V I）で表される繰り返し単位として、下記一般式（3）で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0186] [化33]



[0187] 一般式（3）において、

Ar₃は、芳香環基を表す。

R₃は、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、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M₃は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q₃は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

Q₃、M₃及びR₃の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0188] A_{r3}が表す芳香環基は、上記一般式(VI)におけるnが1である場合の、上記一般式(VI)におけるA_{r6}と同様であり、より好ましくはフェニレン基、ナフチレン基、更に好ましくはフェニレン基である。

A_{r3}は置換基を有していてもよく、有し得る置換基としては、上述の一般式(VI)におけるA_{r6}が有し得る置換基と同様のものが挙げられる。

[0189] R₃が表すアルキル基又はシクロアルキル基は、前述のR₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂が表すアルキル基又はシクロアルキル基と同義である。

R₃が表すアリール基は、前述のR₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂が表すアリール基と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

R₃が表すアラルキル基は、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。

R₃が表すアルコキシ基のアルキル基部分としては、前述のR₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂が表すアルキル基と同様であり、また好ましい範囲も同様である。

R₃が表すアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基などの炭素数1～10の脂肪族アシル基が挙げられ、アセチル基又はベンゾイル基であることが好ましい。

R₃が表すヘテロ環基としては、前述のヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリール基が挙げられ、ピリジン環基又はピラン環基であることが好ましい。

[0190] R₃は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基であることが好ましく、炭素数1～8個の直鎖又は分岐のアルキル基（具体的には、メチル基、エチル基、プロピル

基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基)、炭素数3~15個のシクロアルキル基(具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等)である事がより好ましい。 R_3 は、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、シクロヘキシルメチル基又はアダマンタンメチル基であることが更に好ましく、メチル基、*sec*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシルメチル基又はアダマンタンメチル基である事が特に好ましい。

[0191] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基は、置換基を更に有していてもよく、有し得る置換基としては、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、及び A_r が有してもよい置換基として説明したものが挙げられる。

[0192] M_3 が表す2価の連結基は、前述の一般式(VI-A)で表される構造におけるMと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 M_3 は置換基を有していてもよく、 M_3 が有し得る置換基としては、上述の一般式(VI-A)で表される基におけるMが有し得る置換基と同様の基が挙げられる。

[0193] Q_3 が表すアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、前述の一般式(VI-A)で表される構造におけるQにおけるものと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

Q_3 が表すヘテロ環基としては、前述の一般式(VI-A)で表される構造におけるQとしてのヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリール基が挙げられ、また好ましい範囲も同様である。

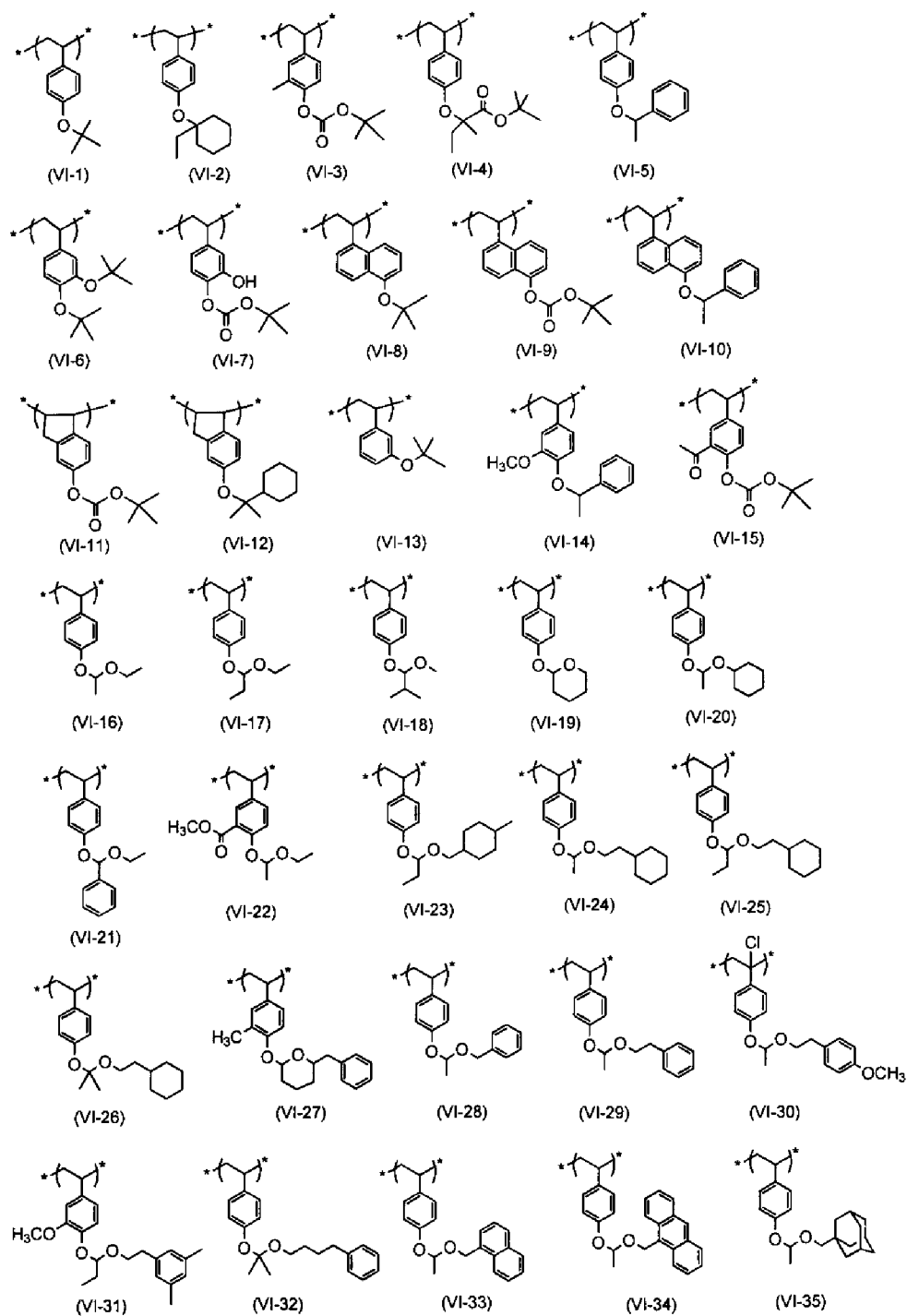
Q_3 は置換基を有していてもよく、 Q_3 が有し得る置換基としては、上述の一般式(VI-A)で表される基におけるQが有し得る置換基と同様の基が挙げられる。

[0194] Q_3 、 M_3 及び R_3 の少なくとも二つが結合して形成する環は、前述の一般式(VI-A)におけるQ、M、 L_1 の少なくとも2つが結合して形成してもよ

い環と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

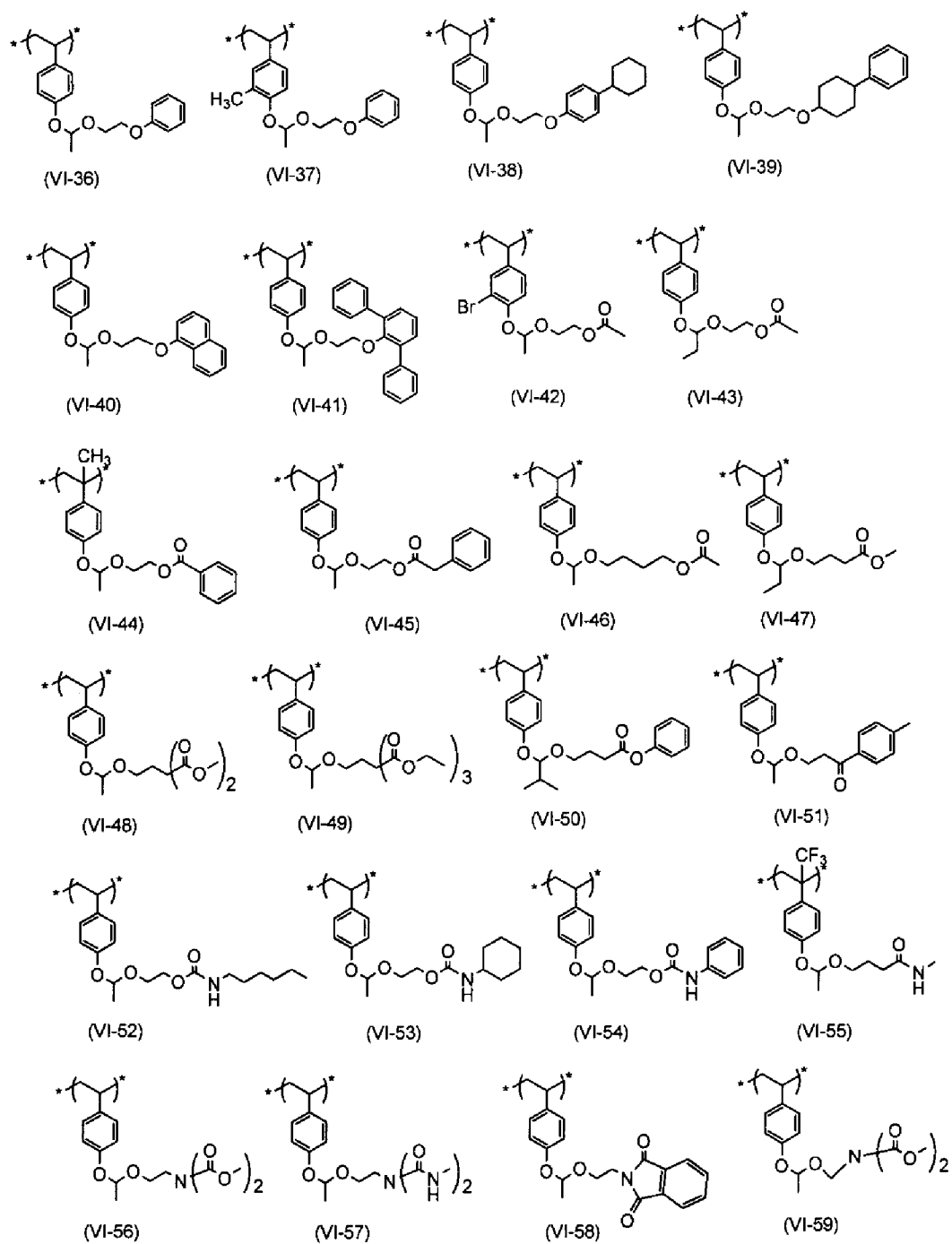
[0195] 以下に一般式（V 1）で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0196] [化34]



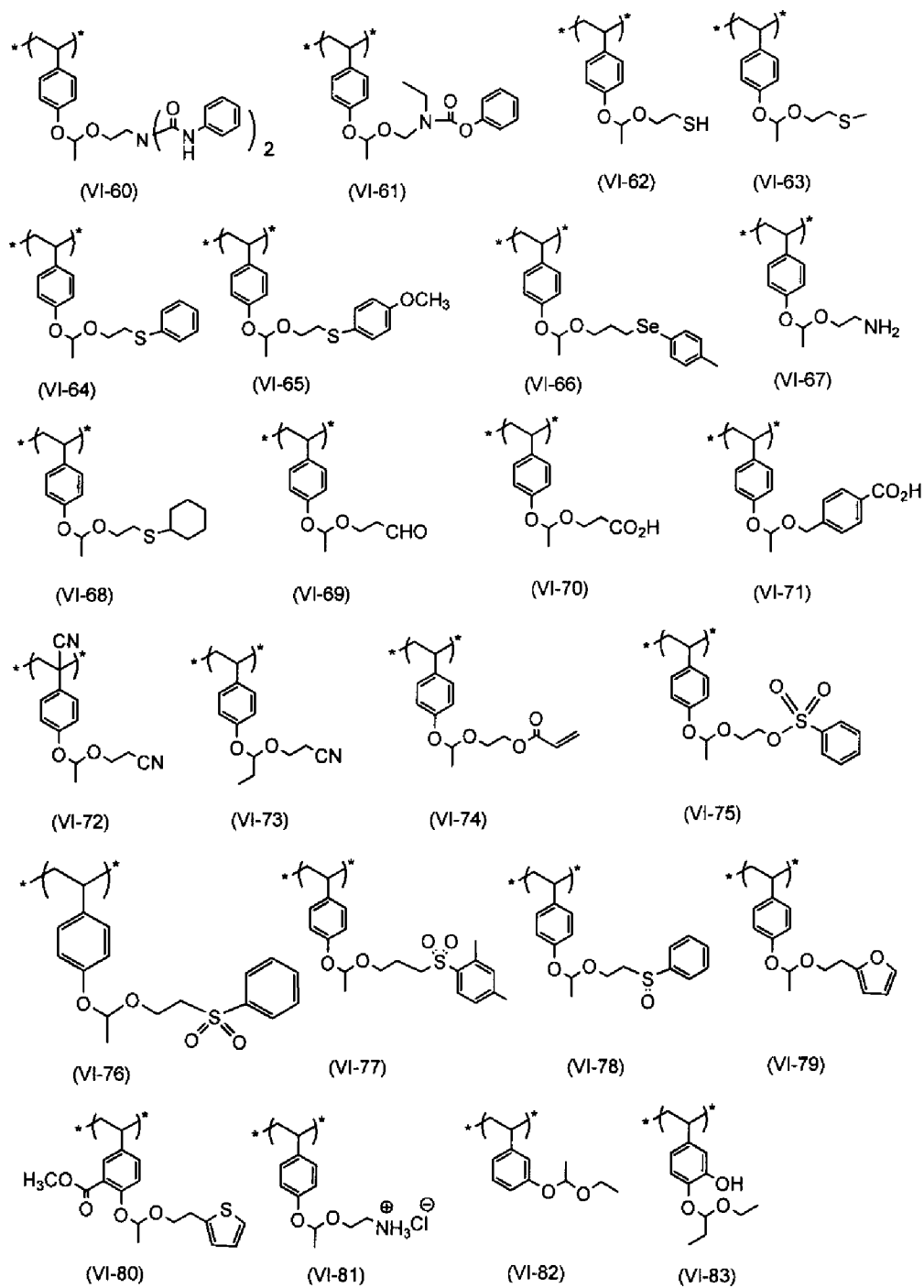
[0197]

[化35]



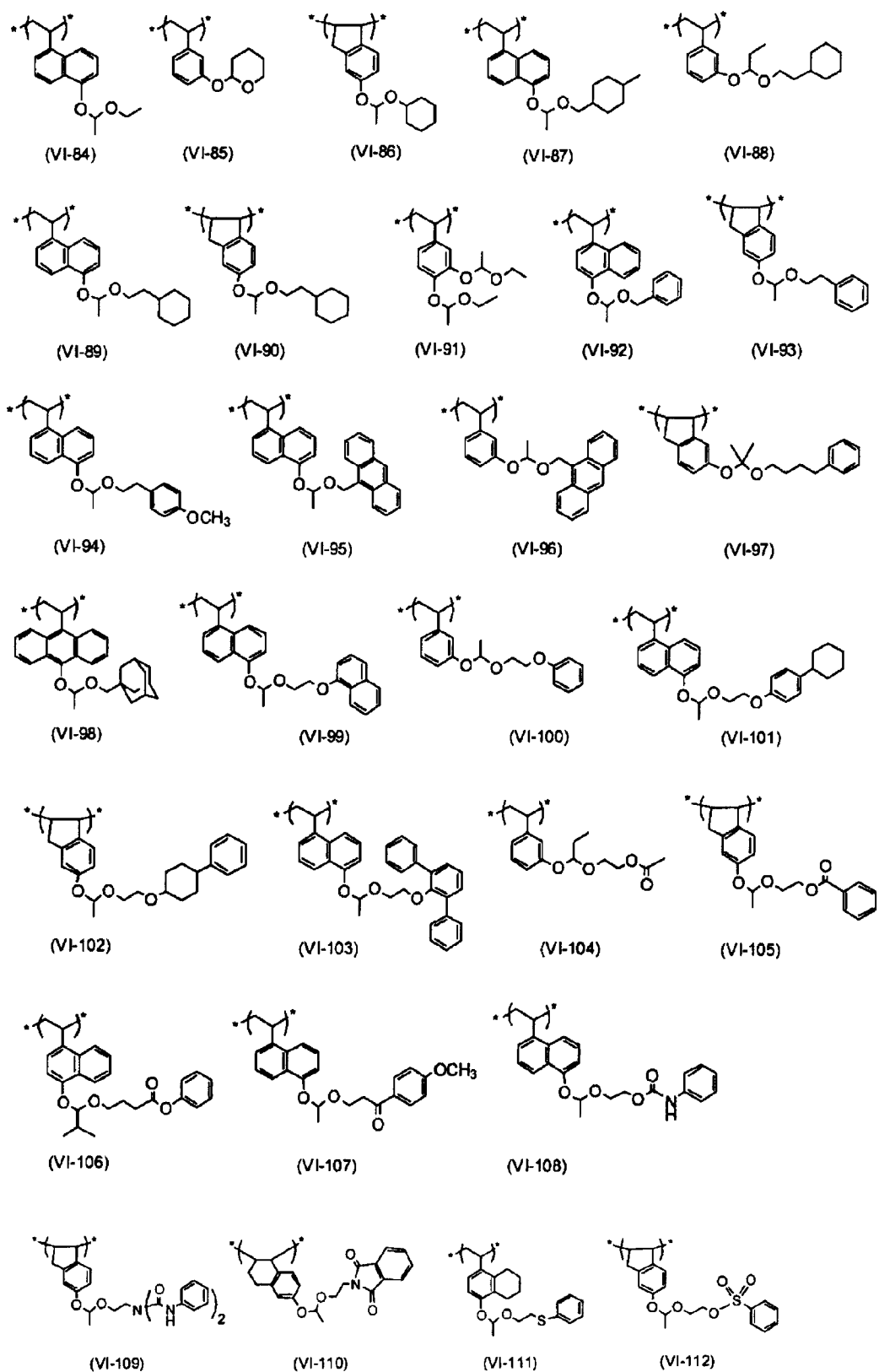
[0198]

[化36]

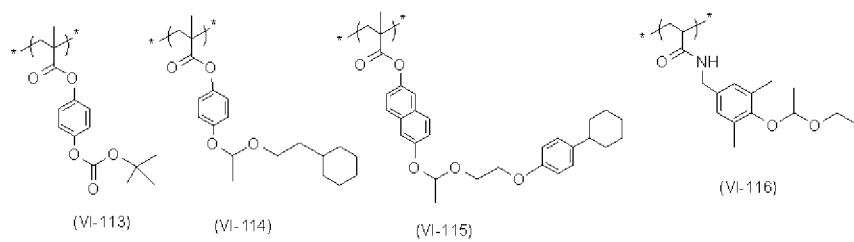


[0199]

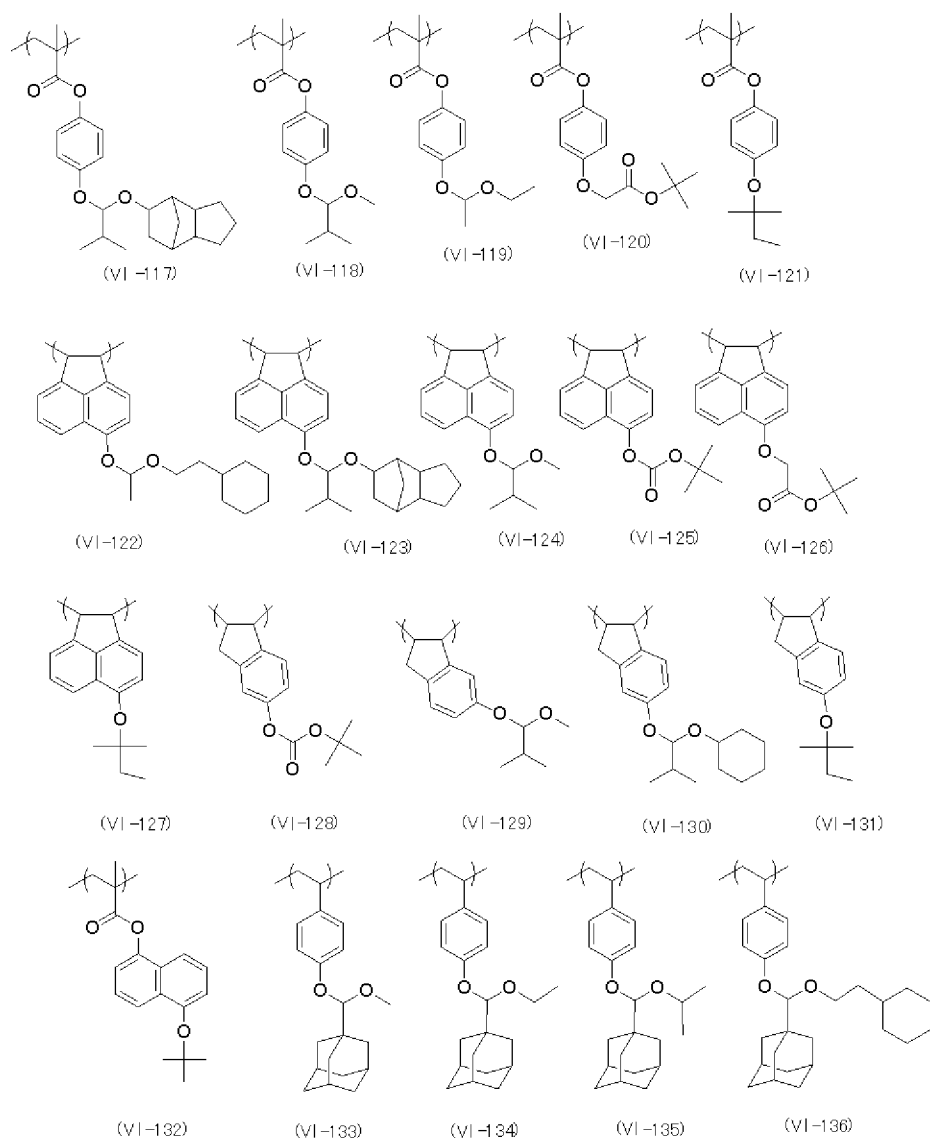
[化37]



[0200] [化38]

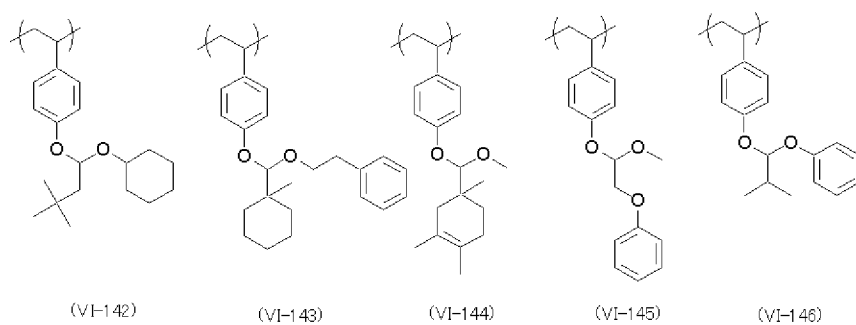
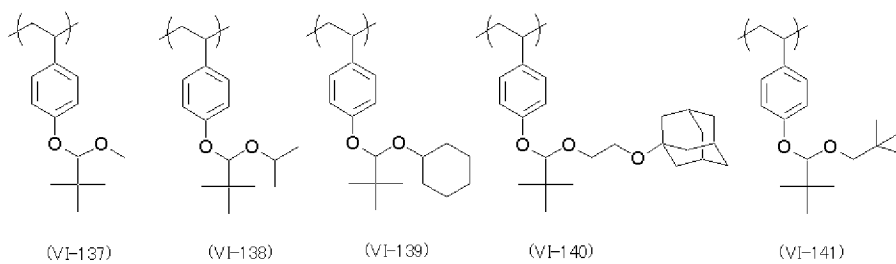


[0201] [化39]

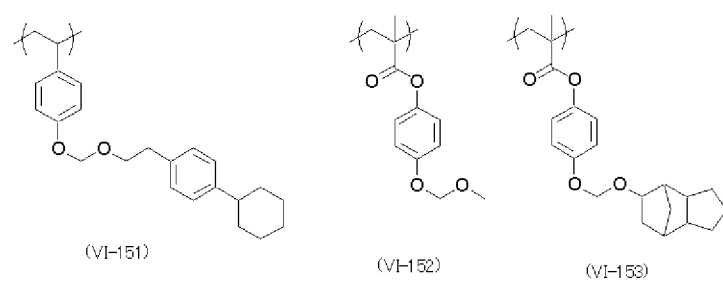
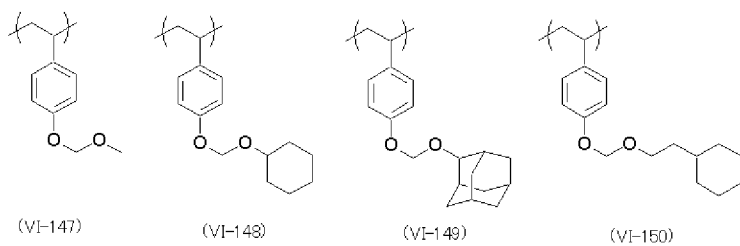


[0202]

[化40]



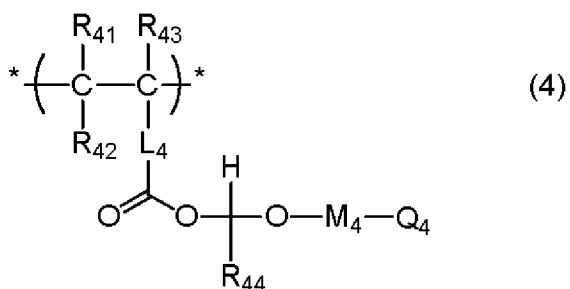
[0203] [化41]



[0204] 繰り返し単位（a）は、下記一般式（4）で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0205]

[化42]



[0206] 一般式(4)中、

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} 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、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{42} は L_4 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{42} はアルキレン基を表す。

L_4 は、単結合又は2価の連結基を表し、 R_{42} と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R_{44} は、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、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M_4 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q_4 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

Q_4 、 M_4 及び R_{44} の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0207] R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、前述の一般式(V)中の R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0208] L_4 は、前述の一般式(V)中の L_5 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0209] R_{44} は、前述の一般式(3)中の R_3 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

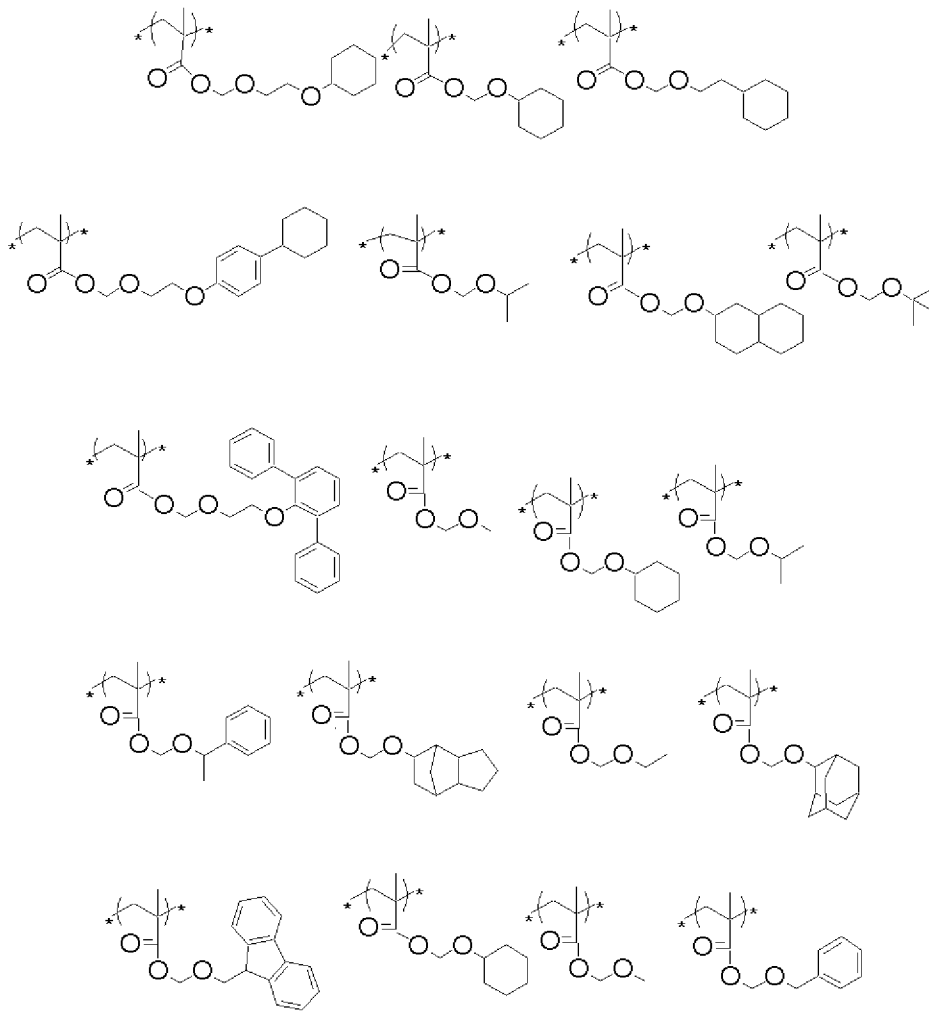
[0210] M_4 は、前述の一般式(3)中の M_3 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0211] Q_4 は、前述の一般式(3)中の Q_3 と同義であり、また好ましい範囲も同

様である。Q₄、M₄及びR₄₄の少なくとも二つが結合して形成される環としては、Q₃、M₃及びR₃の少なくとも二つが結合して形成される環があげられ、また好ましい範囲も同様である。

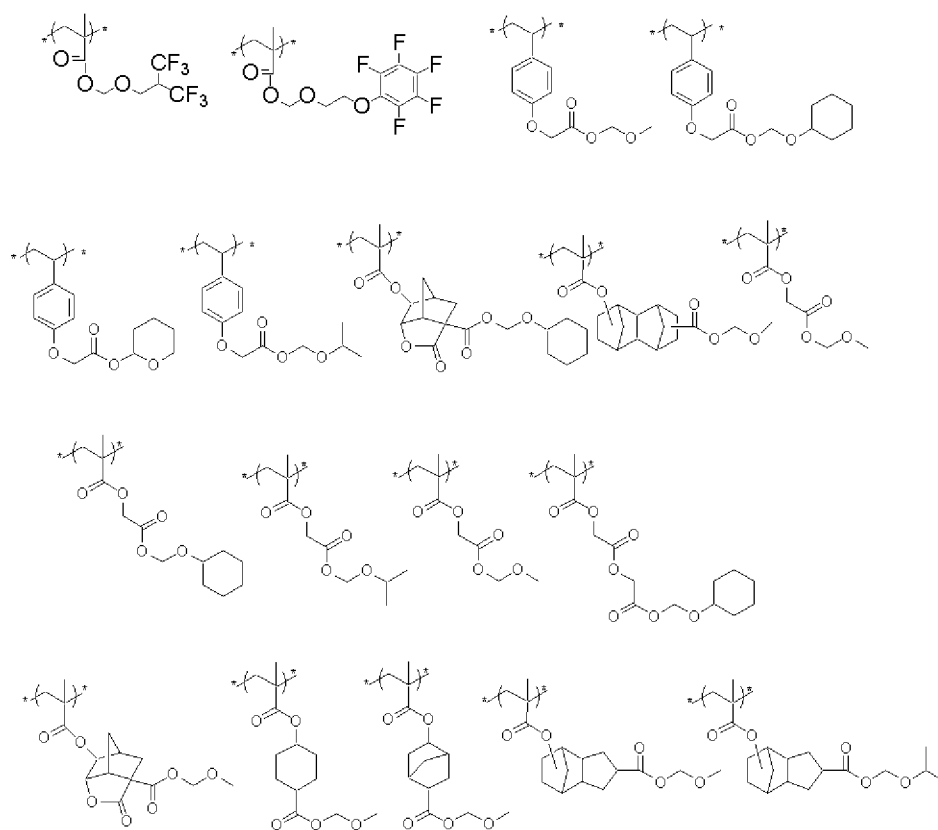
[0212] 以下に一般式（４）で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0213] [化43]

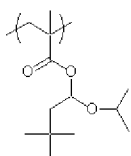


[0214]

[化44]

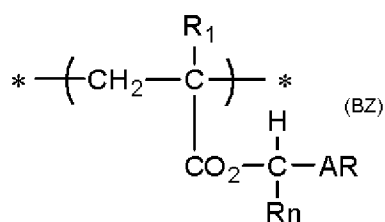


[0215] [化45]



[0216] また、繰り返し単位（a）は、下記一般式（B Z）で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0217] [化46]



[0218] 一般式（B Z）中、A Rは、アリール基を表す。R nは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R nとA Rとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

R₁は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

[0219] ARのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、又は、フルオレン基等の炭素数6～20のものが好ましく、炭素数6～15のものがより好ましい。

ARがナフチル基、アントリル基又はフルオレン基である場合、R_nが結合している炭素原子とARとの結合位置には、特に制限はない。例えば、ARがナフチル基である場合、この炭素原子は、ナフチル基の α 位に結合していてもよく、 β 位に結合していてもよい。或いは、ARがアントリル基である場合、この炭素原子は、アントリル基の1位に結合していてもよく、2位に結合していてもよく、9位に結合していてもよい。

ARとしてのアリール基は、それぞれ、1以上の置換基を有していてもよい。このような置換基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が1～20の直鎖又は分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基、これらシクロアルキル基部分を含んだシクロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。この置換基としては、炭素数1～5の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基が好ましく、パラメチル基又はパラメトキシ基がより好ましい。

[0220] ARとしてのアリール基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。環は、5～8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。また

、この環は、環員に酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

更に、この環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、 R_n が有していてもよい更なる置換基について後述するものと同様のものが挙げられる。

また、一般式 (B Z) により表される繰り返し単位 (a) は、ラフネス性能の観点から、2 個以上の芳香環を含有することが好ましい。この繰り返し単位が有する芳香環の個数は、通常、5 個以下であることが好ましく、3 個以下であることがより好ましい。

また、一般式 (B Z) により表される繰り返し単位 (a) において、ラフネス性能の観点から、AR は 2 個以上の芳香環を含有することがより好ましく、AR がナフチル基又はビフェニル基であることが更に好ましい。AR が有する芳香環の個数は、通常、5 個以下であることが好ましく、3 個以下であることがより好ましい。

[0221] R_n は、上述したように、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_n のアルキル基は、直鎖アルキル基であってもよく、分岐鎖アルキル基であってもよい。このアルキル基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が 1 ~ 20 のものが挙げられる。 R_n のアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のものが好ましく、炭素数 1 ~ 3 のものがより好ましい。

R_n のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数が 3 ~ 15 のものが挙げられる。

R_n のアリール基としては、例えば、フェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基及びアントリル基等の炭素数が 6 ~ 14 のものが好ましい。

[0222] R_n としてのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の各々は、置

換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。中でも、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基及びスルホニルアミノ基が特に好ましい。

R_1 は、上述したように、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

R_1 のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、先に R_n について説明したのと同様のものが挙げられる。これらアルキル基及びシクロアルキル基の各々は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、先に R_n について説明したのと同様のものが挙げられる。

[0223] R_1 が置換基を有するアルキル基又はシクロアルキル基である場合、特に好ましい R_1 としては、例えば、トリフルオロメチル基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、及びアルコキシメチル基が挙げられる。

R_1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。中でも、フッ素原子が特に好ましい。

R_1 のアルキルオキシカルボニル基に含まれるアルキル基部分としては、例えば、先に R_1 のアルキル基として挙げた構成を採用することができる。

R_n とARとが互いに結合して非芳香族環を形成することが好ましく、これにより、特に、ラフネス性能をより向上させることができる。

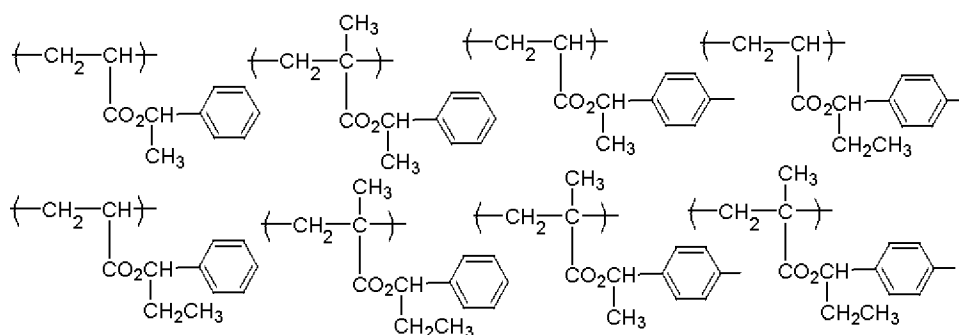
[0224] R_n とARとは互いに結合して形成しても良い非芳香族環としては、5～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

非芳香族環は、脂肪族環であっても、環員として酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

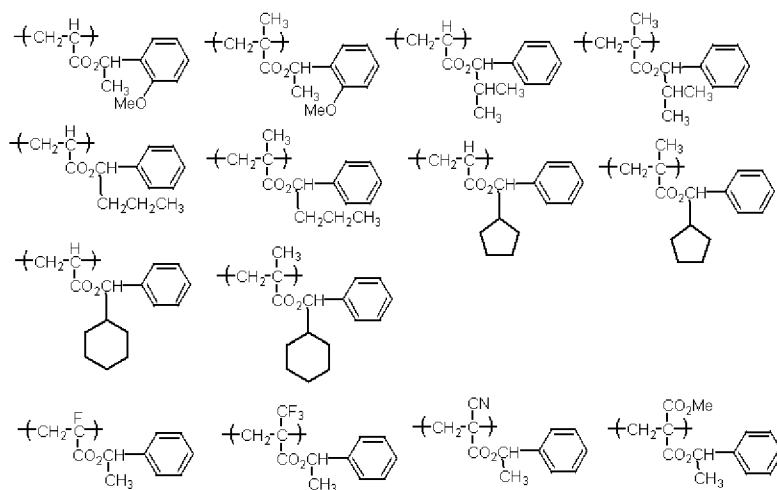
非芳香族環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、 R_n が有していてもよい更なる置換基について先に説明したのと同様のものが挙げられる。

[0225] 以下に、一般式（B Z）により表される繰り返し単位の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0226] [化47]

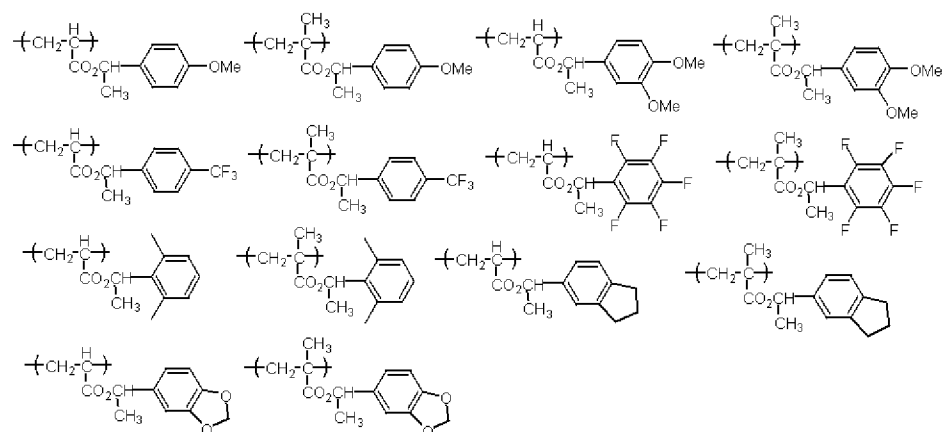


[0227] [化48]

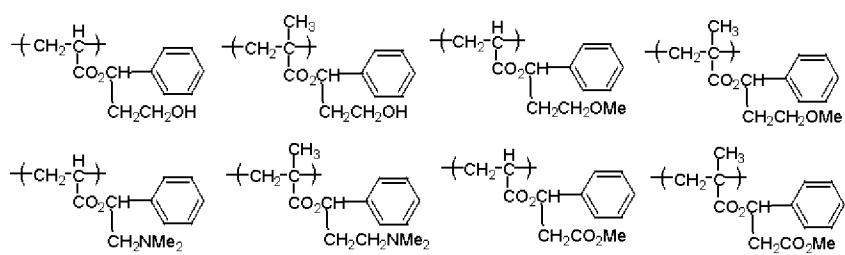


[0228]

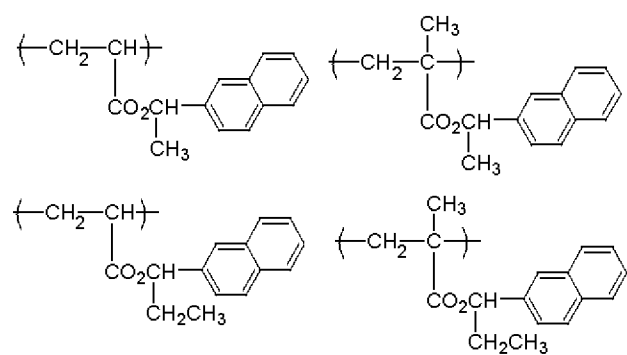
[化49]



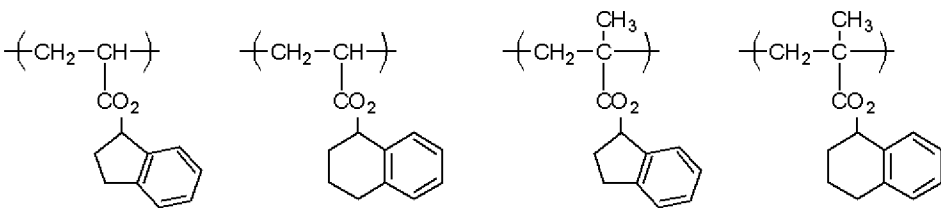
[0229] [化50]



[0230] [化51]

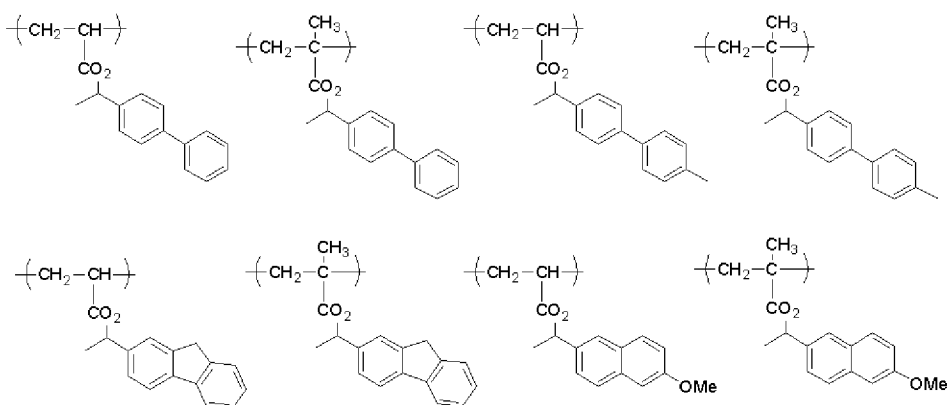


[0231] [化52]

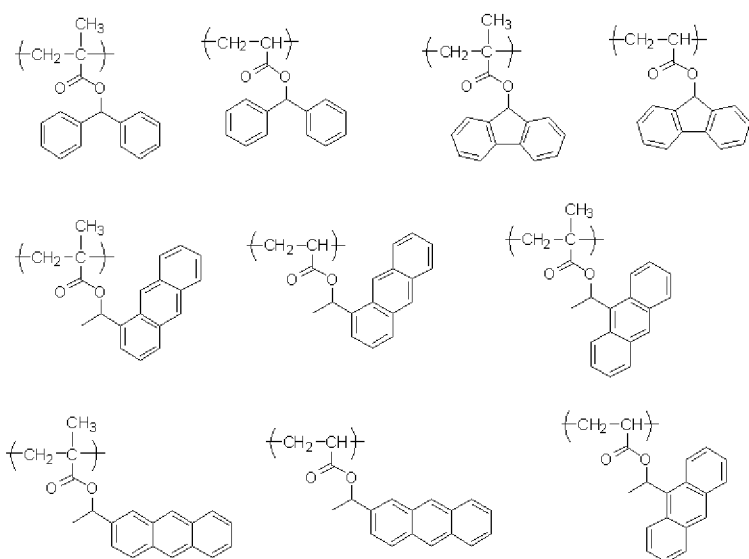


[0232]

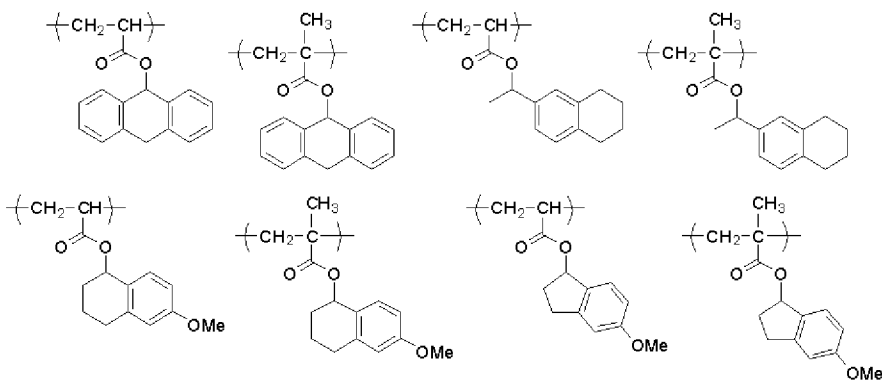
[化53]



[0233] [化54]



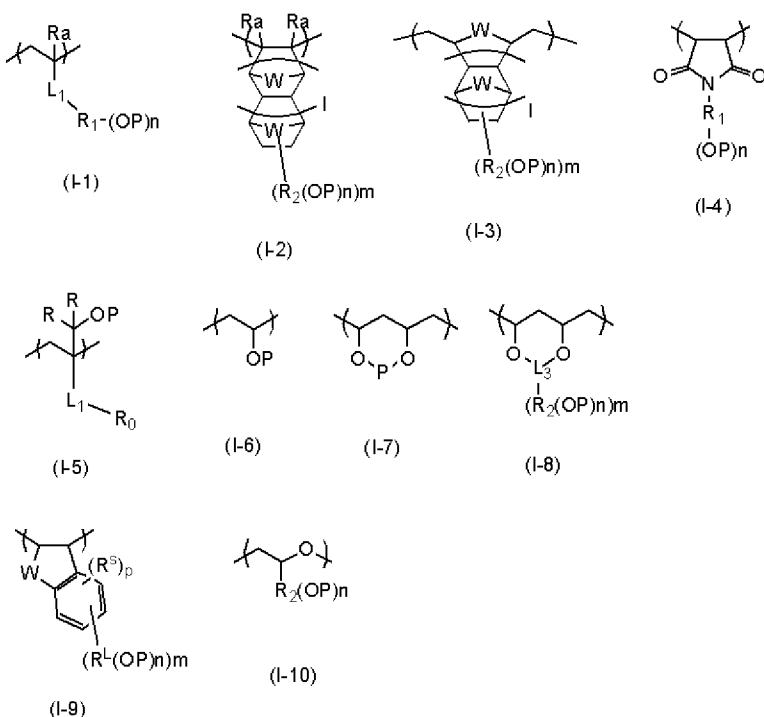
[0234] [化55]



[0235] また、上記で例示された繰り返し単位とは異なる酸分解性基を有する繰り返し単位の態様として、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位の態様であってもよい。この場合、下記一般式（I-1）～（I-10）からなる群

より選択される少なくとも1つにより表されることが好ましい。この繰り返し単位は、下記一般式(1-1)～(1-3)からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることがより好ましく、下記一般式(1-1)により表されることが更に好ましい。

[0236] [化56]



[0237] 式中、

Ra は、各々独立に、水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ により表される基を表す。ここで、 Ra_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。

R_2 は、 $m \geq 2$ の場合は各々独立に、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。

OP は、各々独立に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる前記基を表す。 $n \geq 2$ 及び／又は $m \geq 2$ の場合、2以上の OP が互いに結合して、環を形成していてもよい。

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

n 及び m は、1以上の整数を表す。なお、一般式(1-2)、(1-3)

又は (1-8) において R_2 が単結合を表す場合、 n は 1 である。

l は、0 以上の整数を表す。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2 価の芳香環基を表す。

R は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R_0 は、水素原子又は有機基を表す。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。

R^L は、 $m \geq 2$ の場合は各々独立に、 $(n+1)$ 価の連結基を表す。

R^S は、 $p \geq 2$ の場合は各々独立に、置換基を表す。 $p \geq 2$ の場合、複数の R^S は、互いに結合して環を形成していてもよい。

p は、0-3 の整数を表す。

[0238] R_a は、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ により表される基を表す。 R_a は、水素原子又は炭素数が 1-10 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。 W は、メチレン基又は酸素原子であることが好ましい。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_1 は、好ましくは、非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_1 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。 R_1 は、より好ましくは、脂環状炭化水素基である。

R_2 は、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_2 は、好ましくは、単結合又は非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_2 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。

R_1 及び／又は R_2 が鎖状炭化水素基である場合、この鎖状炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。また、この鎖状炭化水素基の炭素数は、1-8 であることが好ましい。例えば、 R_1 及び／又は R_2 がアルキレン基である場合、 R_1 及び／又は R_2 は、メチレン基、エチレン基、

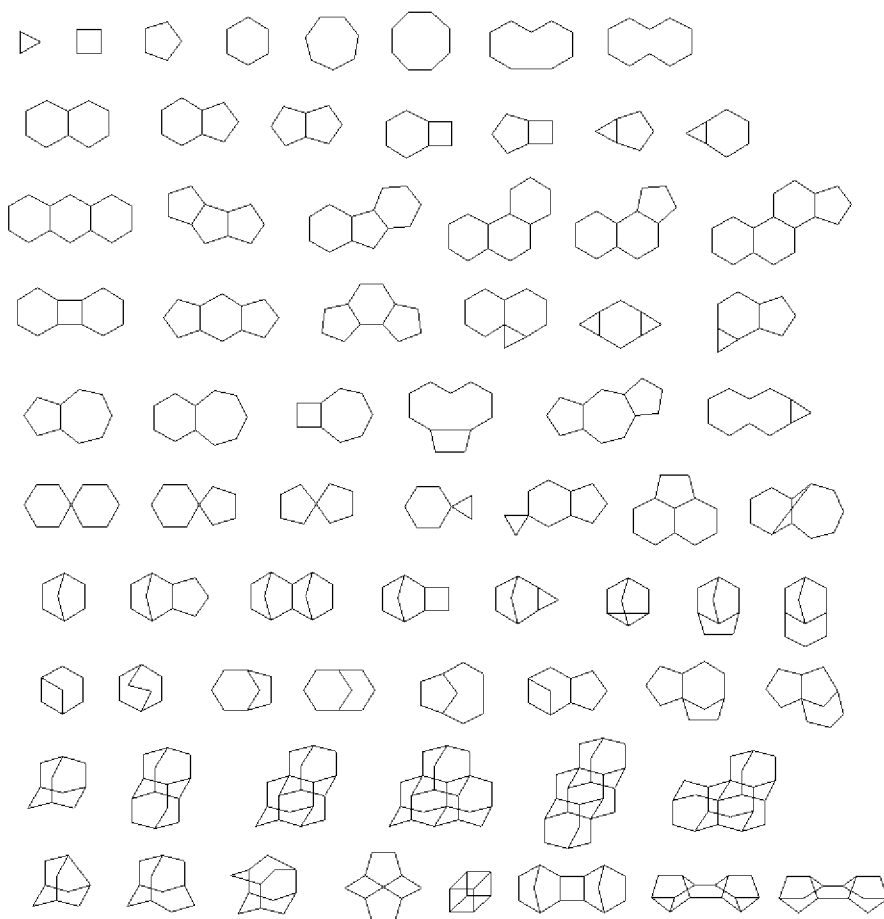
n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基又はsec-ブチレン基であることが好ましい。

R₁及び／又はR₂が脂環状炭化水素基である場合、この脂環状炭化水素基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂環状炭化水素基は、例えば、モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ又はテトラシクロ構造を備えている。この脂環状炭化水素基の炭素数は、通常は5以上であり、6～30であることが好ましく、7～25であることがより好ましい。

[0239] この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えたものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基(—CH₂—)は、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、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)—]、又はイミノ基[—N(R)—](Rは水素原子若しくはアルキル基)によって置換されていてもよい。

[0240]

[化57]



[0241] 例えば、 R_1 及び／又は R_2 がシクロアルキレン基である場合、 R_1 及び／又は R_2 は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロドデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロドデカニレン基であることが好ましく、アダマンチレン基、ノルボルニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、テトラシクロドデカニレン基又はトリシクロデカニレン基であることがより好ましい。

R_1 及び／又は R_2 の非芳香族性の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数2～6のアルコシカルボニル基が挙げられる。上記のアルキル基、アル

コキシ基及びアルコシカルボニル基は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、及びアルコキシ基が挙げられる。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2価の芳香環基を表す。 L_1 は、好ましくは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-Ar-$ により表される連結基であり、より好ましくは $-COO-$ 又は $-CONH-$ により表される連結基である。

R は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、好ましくは1～6であり、より好ましくは1～3である。 R は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0242] R_0 は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキニル基、及びアルケニル基が挙げられる。 R_0 は、好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは、水素原子又はメチル基である。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。即ち、 L_3 は、3 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、後掲の具体例における対応した基が挙げられる。

R^L は、 $(n+1)$ 価の連結基を表す。即ち、 R^L は、2 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基及び後掲の具体例における対応した基が挙げられる。 R^L は、互いに結合して又は下記 R^S と結合して、環構造を形成していてもよい。

R^S は、置換基を表す。この置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基、及びハロゲン原子が挙げられる。

n は、1 以上の整数である。 n は、1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。また、 n を2以上とすると、有機溶剤

を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることが可能となる。従って、こうすると、限界解像力及びラフネス特性を更に向上させることができる。

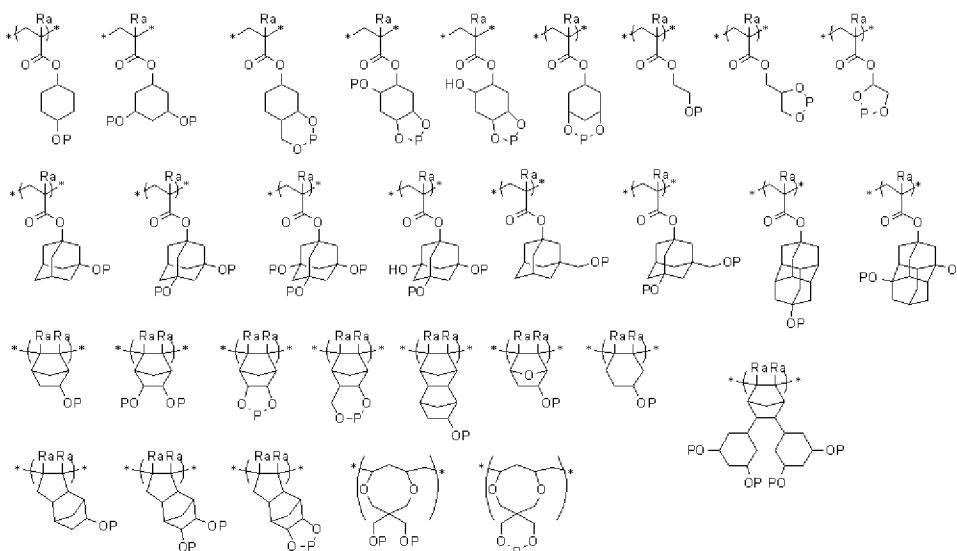
mは、1以上の整数である。mは、1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

lは、0以上の整数である。lは、0又は1であることが好ましい。

pは、0～3の整数である。

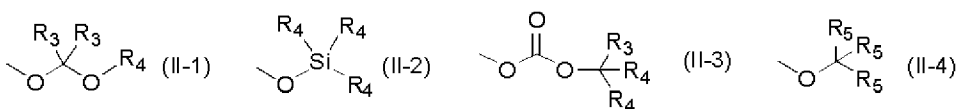
以下に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位の具体例を示す。なお、具体例中、R_a及びOPは、一般式(Ⅰ-1)～(Ⅰ-3)における各々と同義である。また、複数のOPが互いに結合して環を形成している場合、対応する環構造は、便宜上「O-P-O」と表記している。

[0243] [化58]



[0244] 酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、下記一般式(Ⅱ-1)～(Ⅱ-4)からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることが好ましい。

[0245] [化59]



[0246] 式中、

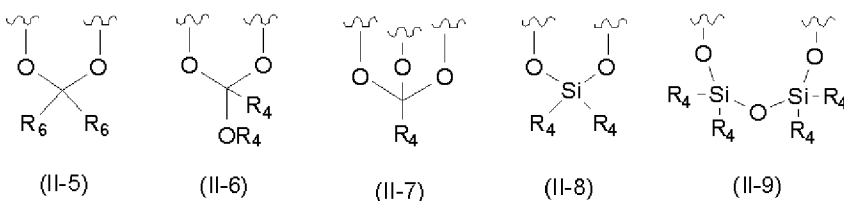
R_3 は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_3 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_4 は、各々独立に、1価の有機基を表す。 R_4 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。 R_3 と R_4 とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_5 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、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。少なくとも2つの R_5 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。但し、3つの前記 R_5 のうち1つ又は2つが水素原子である場合は、残りの前記 R_5 のうち少なくとも1つは、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、下記一般式(II-5)～(II-9)からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることも好ましい。

[0247] [化60]



[0248] 式中、

R_4 は、一般式(II-1)～(II-3)におけるものと同義である。

R_6 は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_6 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、一般式(II-1)～(II-3)から選択される少なくとも1つにより表されることがより好ましく、一般式(II-1)又は(II-3)により表されることが更に好ましく、一般式(II-1)により表されることが特に好ましい。

[0249] R_3 は、上述した通り、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_3 は、水素原

子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

R_3 のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 R_3 のアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。 R_3 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基が挙げられる。

R_3 のシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。 R_3 のシクロアルキル基の炭素数は、3～10であることが好ましく、4～8であることがより好ましい。 R_3 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、及びアダマンチル基が挙げられる。

[0250] また、一般式(11-1)において、 R_3 の少なくとも一方は、1価の有機基であることが好ましい。このような構成を採用すると、特に高い感度を達成することができる。

R_4 は、1価の有機基を表す。 R_4 は、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。これら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。

R_4 のアルキル基は、置換基を有していないか、又は、1つ以上のアリール基及び／又は1つ以上のシリル基を置換基として有していることが好ましい。無置換アルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましい。1つ以上のアリール基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1～25であることが好ましい。1つ以上のシリル基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1～30であることが好ましい。また、 R_4 のシクロアルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、3～20であることが好ましい。

R_5 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。但し、3つの R_5 のうち1つ又は2つが水素原子である場合は、残りの R_5 のうち少なくとも1つは、アリール基、アルケ

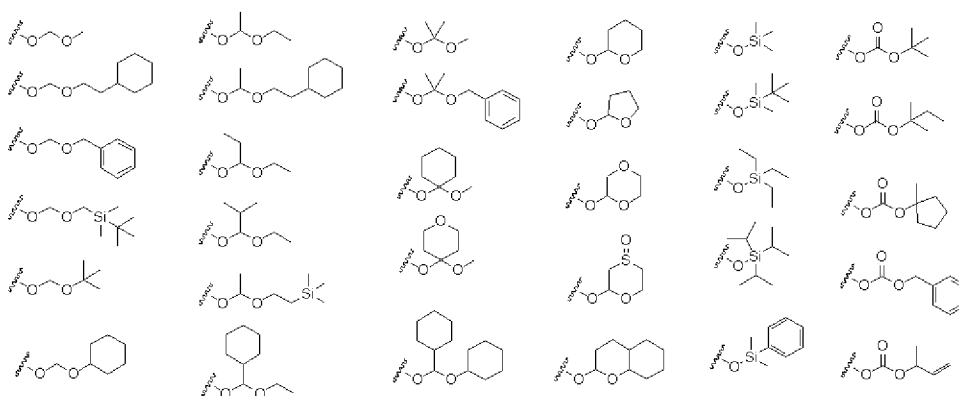
ニル基、又はアルキニル基を表す。R₅は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基を有していなくてもよい。アルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、1～6であることが好ましく、1～3であることが好ましい。

R₆は、上述した通り、水素原子又は1価の有機基を表す。R₆は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又は置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。R₆は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～10でありかつ置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。

なお、R₄、R₅及びR₆のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、先にR₃について説明したのと同様のものが挙げられる。

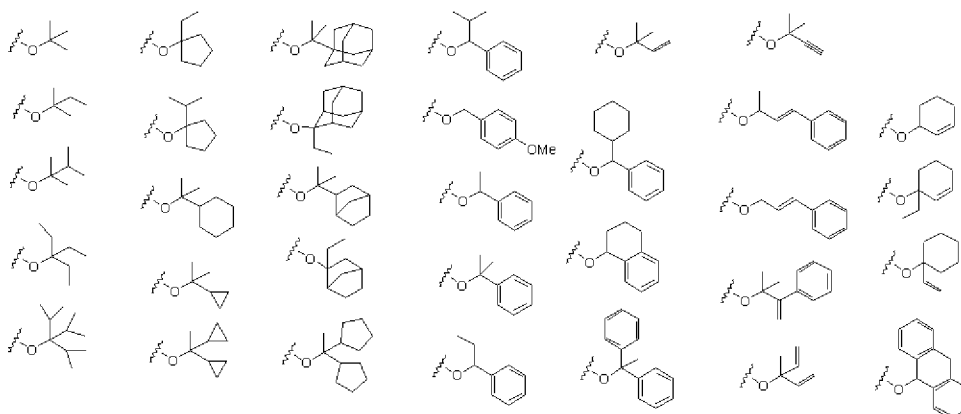
以下に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基の具体例を示す。

[0251] [化61]

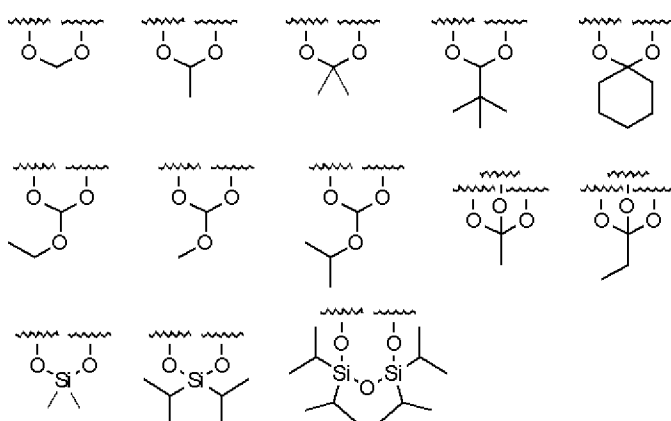


[0252]

[化62]



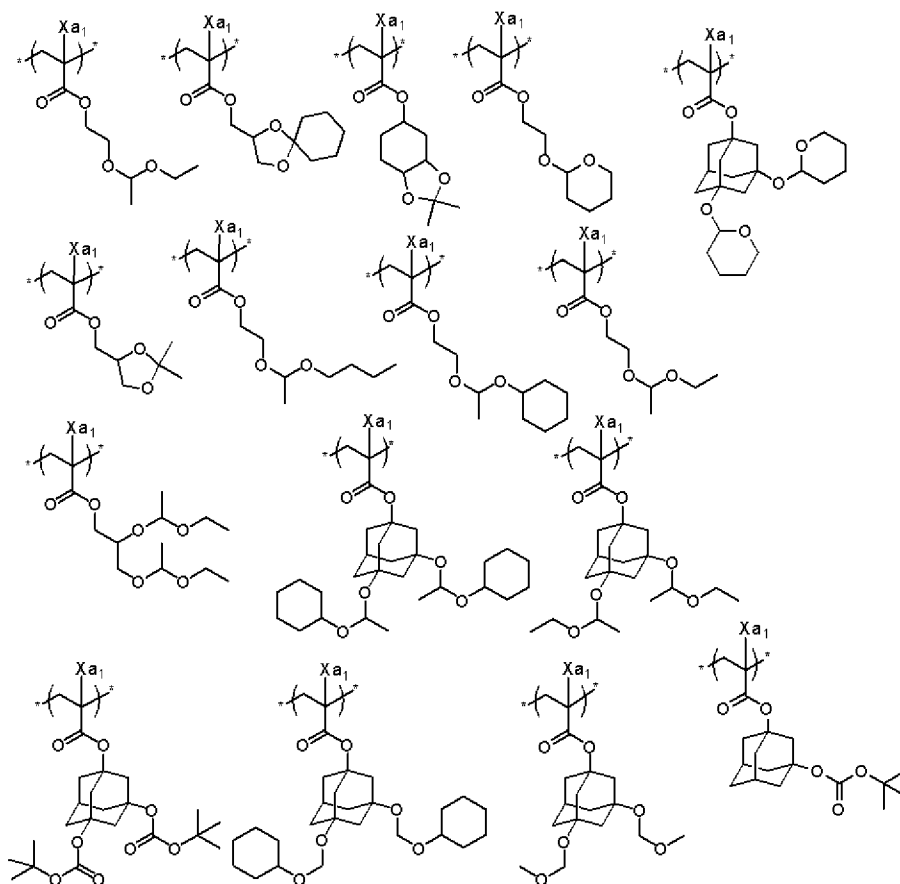
[0253] [化63]



[0254] 以下に酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰返し単位の具体例を示す。下記具体例中、 X_{a1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。

[0255]

[化64]



[0256] 樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰返し単位（ａ）として、上記一般式（Ｖ）、上記一般式（ＶＩ）又は上記一般式（４）で表される繰返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0257] 本発明の好ましい形態としては、樹脂（Ａ）が、繰返し単位（ａ）として上記一般式（ＶＩ）で表される繰返し単位を有する樹脂であり、かつ、現像液としてアルカリ現像液を用いて、ポジ型のガイドパターンを形成する形態が挙げられる。

また、本発明の別の好ましい形態としては、樹脂（Ａ）が、繰返し単位（ａ）として上記一般式（Ｖ）又は上記一般式（４）で表される繰返し単位を有する樹脂であり、かつ、現像液として有機溶剤を含有する現像液を用いて、ネガ型のガイドパターンを形成する形態が挙げられる。

[0258] 酸分解性基を有する繰返し単位（ａ）は、１種類であってもよいし、２種以上を併用してもよい。

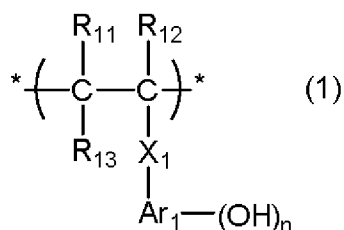
[0259] 樹脂（Ａ）における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して１５モル％～９５モル％であることが、好ましく２０モル％～９５モル％であることがより好ましい。

特に有機溶剤現像を行う際は、樹脂（Ａ）における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して２０モル％以上であることが好ましく、４５モル％以上であることがより好ましい。また、前記酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して８０モル％以下であることが好ましく、７５モル％以下であることがより好ましい。

[0260] （ｂ）一般式（１）で表される繰り返し単位

特にＫｒＦエキシマレーザー、電子線、Ｘ線、波長５０ｎｍ以下の高エネルギー光線（ＥＵＶ光など）を照射する場合、樹脂（Ａ）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。

[0261] [化65]



[0262] 一般式（１）において、

R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} 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、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{13} は Ar_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

X_1 は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ar_1 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{13} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、１～４の整数を表す。

[0263] 式(1)における R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、及びこれらの基が有し得る置換基の具体例としては、上記一般式(V)における R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} により表される各基について説明した具体例と同様である。

[0264] A_{r1} は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数6~18のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げるができる。

[0265] n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げるができる。

($n+1$)価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0266] 上述したアルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、一般式(V)における R_{51} ~ R_{53} で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

[0267] X_1 の2価の連結基としては、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONR-$ (式中、 R は、水素原子又はアルキル基を表す)、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。

X_1 としては、単結合、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ が好ましく、単結合、 $-COO-$ がより好ましい。

[0268] $A r_1$ としては、置換基を有していても良い炭素数6～18の芳香環基がより好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ビフェニレン環基が特に好ましい。

繰り返し単位 (b) は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、

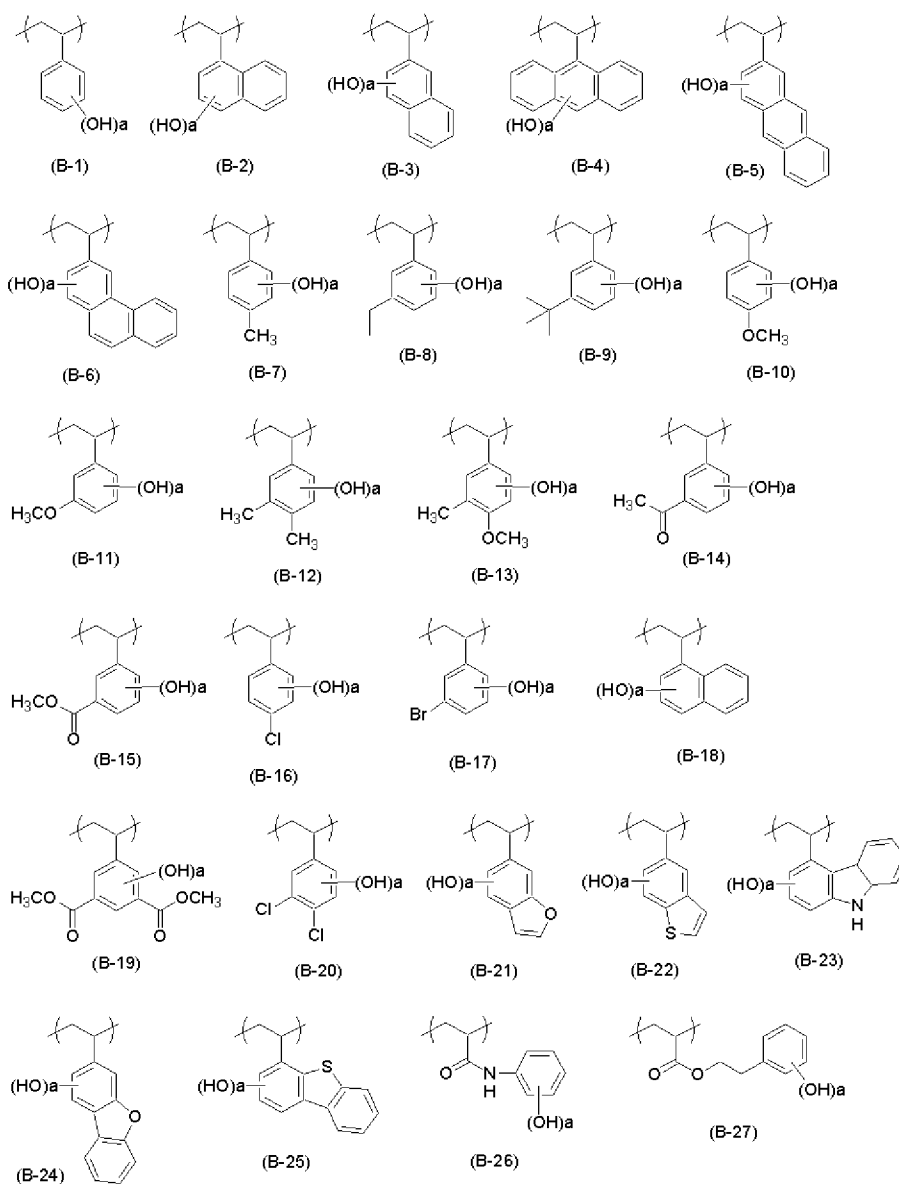
$A r_1$ は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0269] n は1～4の整数を表し、1又は2を表すことが好ましく、1を表すことがより好ましい。

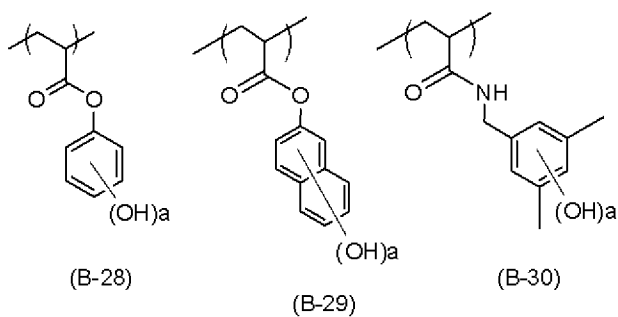
[0270] 以下に、一般式 (1) で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 a は1又は2を表す。

[0271]

[化66]



[0272] [化67]



[0273] 樹脂（Ａ）は、一般式（１）で表される繰り返し単位を２種類以上含んでいてもよい。

[0274] 一般式(1)で表される繰返し単位の含有量(複数種含有する際はその合計)は、樹脂(A)中の全繰返し単位に対して、3~98モル%の範囲内であることが好ましく、10~80モル%の範囲内であることがより好ましく、25~70モル%の範囲内であることが更に好ましい。

[0275] (c) 一般式(1)で表される繰返し単位以外の極性基を有する繰返し単位

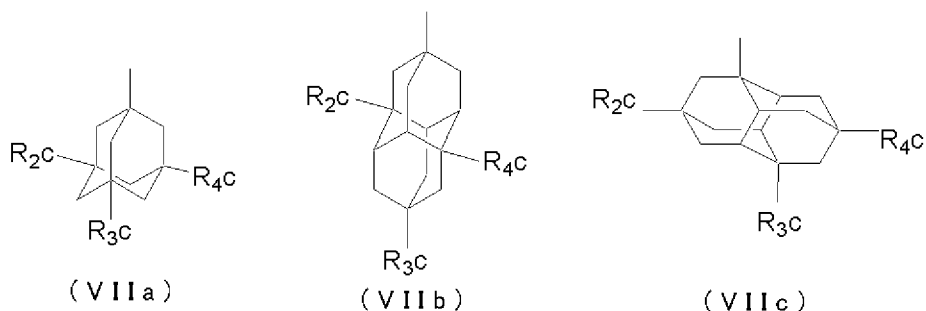
樹脂(A)は極性基を有する繰返し単位(c)を含むことが好ましい。繰返し単位(c)を含むことにより、例えば、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の感度を向上させることができる。繰返し単位(c)は、非酸分解性の繰返し単位であること(すなわち、酸分解性基を有さないこと)が好ましい。

繰返し単位(c)が含み得る「極性基」、及び、極性基を有する繰返し単位としては、特開2013-76991号公報の段落[0149]~[0157]の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0276] 繰返し単位(c)が極性基としてアルコール性ヒドロキシ基又はシアノ基を有する場合、好ましい繰返し単位の一つの態様として、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位であることが挙げられる。このとき、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VIIa)~(VIIc)で表される部分構造が好ましい。これにより基板密着性、及び現像液親和性が向上する。

[0277]

[化68]

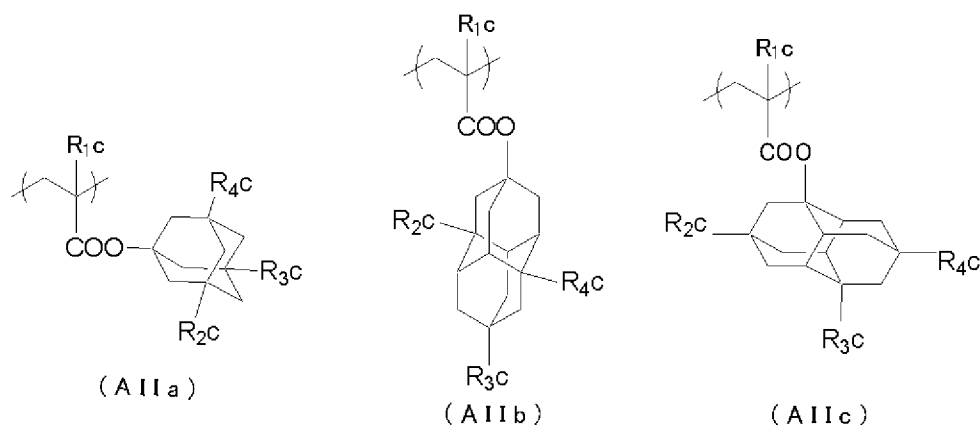


[0278] 一般式 (VIIa) ~ (VIIc) に於いて、

$R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式 (VIIa) に於いて、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

[0279] 一般式 (VIIa) ~ (VIIc) で表される部分構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AIIa) ~ (AIIc) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0280] [化69]



[0281] 一般式 (AIIa) ~ (AIIc) に於いて、

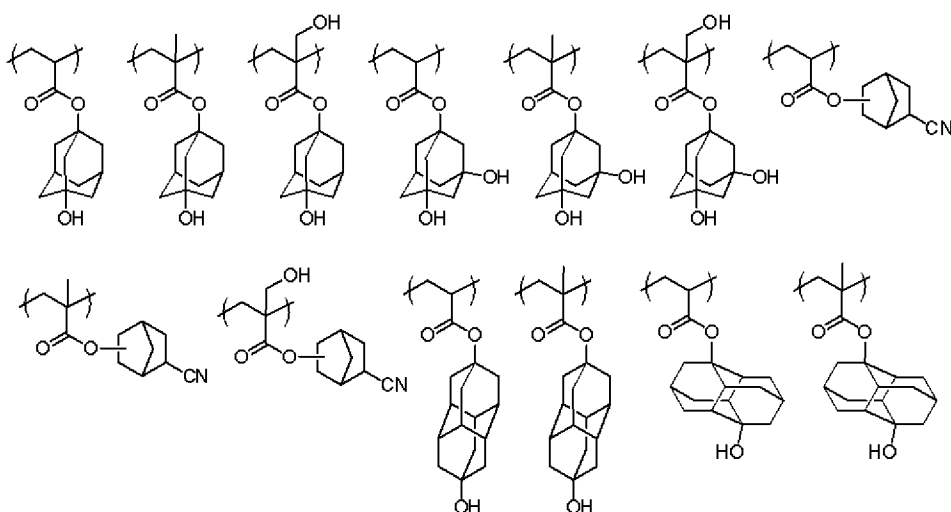
R_1c は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

[0282] $R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (VIIa) ~ (VIIc) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

[0283] 樹脂（Ａ）は水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～６０モル％が好ましく、より好ましくは３～５０モル％、更に好ましくは５～４０モル％である。

[0284] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

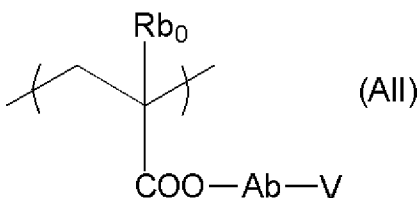
[0285] [化,70]



[0286] 繰り返し単位 (c) は、極性基としてラクトン構造を有する繰り返し単位であってもよい。

ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A 11) で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0287] [化,71]



[0288] 一般式 (A 1 1) 中、

R b₀は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～4）を表す。

Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 Rb_0 として、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0289] Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキル構造を有する2価の連結基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。 Ab は、好ましくは、単結合、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される2価の連結基である。

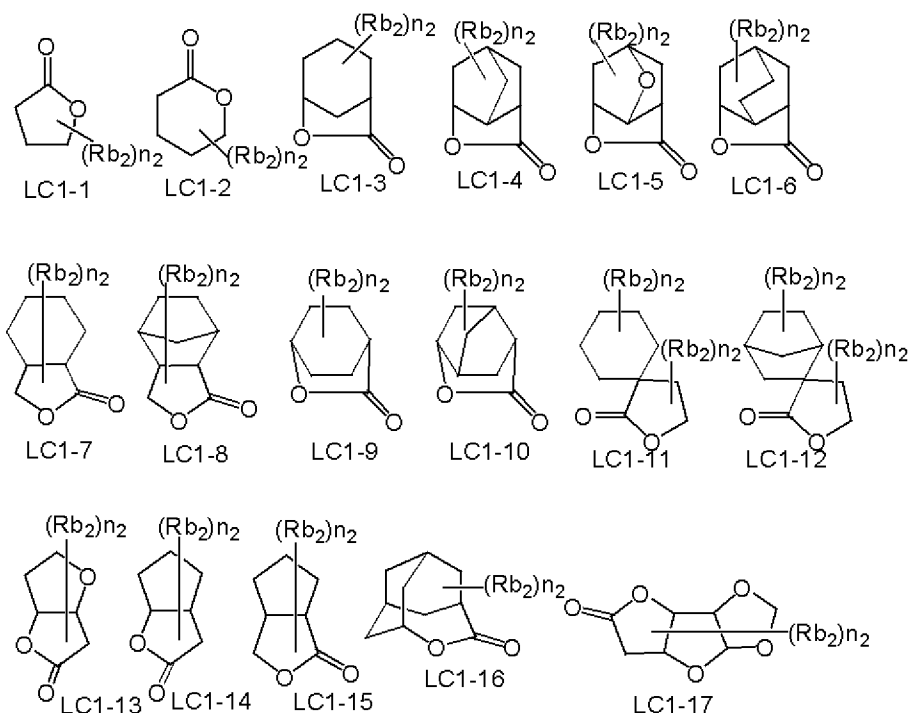
Ab_1 は、直鎖又は分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

V は、ラクトン構造を有する基を表す。

[0290] ラクトン構造を有する基としては、ラク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員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビスクロ構造、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好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラク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)、(LC1-8)、(LC1-13)、(LC1-14)である。

[0291]

[化72]



[0292] ラクトン構造部分は、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 1 価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く、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。

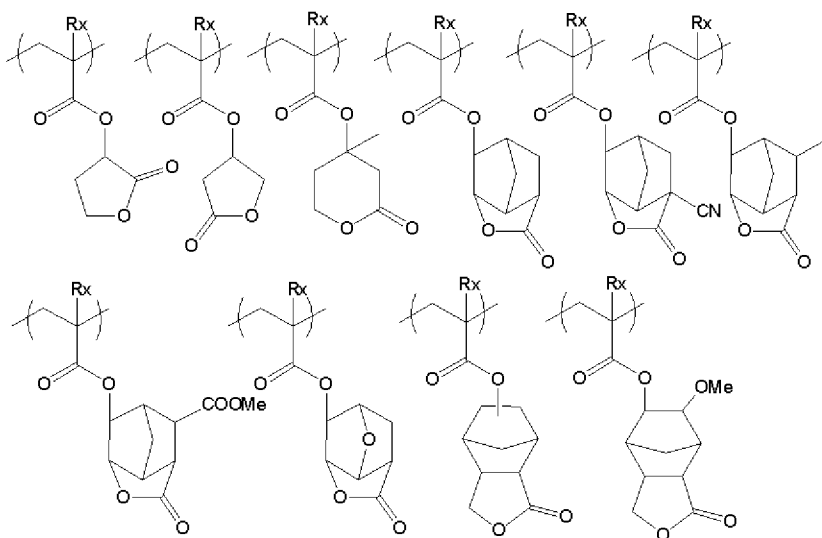
[0293] ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が 90% 以上のものが好ましく、より好ましくは 95% 以上である。

[0294] 樹脂 (A) はラクトン構造を有する繰り返し単位を含有しても含有しなくてもよいが、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂 (A

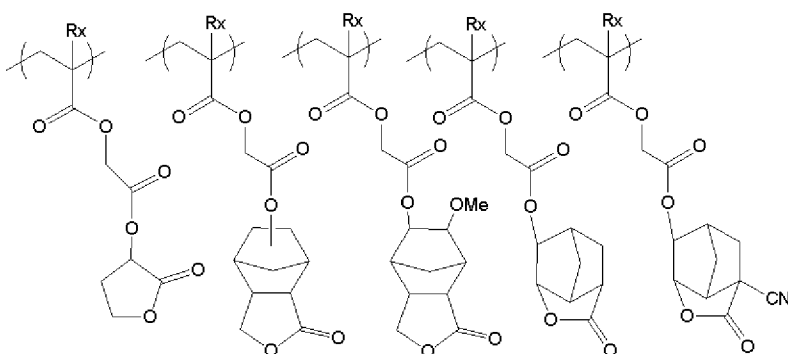
）中の前記繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、1～70モル％の範囲が好ましく、より好ましくは3～65モル％の範囲であり、更に好ましくは5～60モル％の範囲である。

以下に、樹脂（A）中のラクトン構造を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 R_x は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

[0295] [化73]



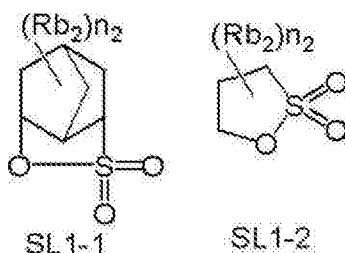
[0296] [化74]



[0297] また、繰り返し単位（c）は、極性基としてスルホン構造を有する繰り返し単位であってもよい。

上記スルホン構造としては、下記一般式（SL1-1）又は（SL1-2）で表される構造であることが好ましい。式中の R_{b2} 、 n_2 は、上述した一般式（LC1-1）～（LC1-17）と同義である。

[0298] [化75]

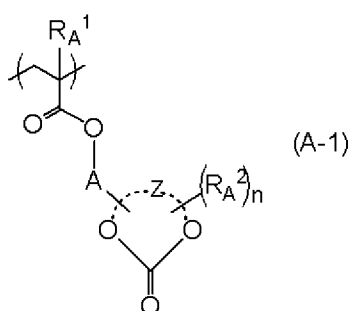


[0299] 樹脂（Ａ）が有するスルトン基を含む繰り返し単位としては、前述したラクトン基を有する繰り返し単位におけるラクトン基を、スルトン基に置換したものが好ましい。

[0300] 繰り返し単位（ｃ）は、極性基として、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位であってもよい。

[0301] 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。

[0302] [化76]



[0303] 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。

[0304] 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、炭素数1～5の直鎖状アルキル基；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。

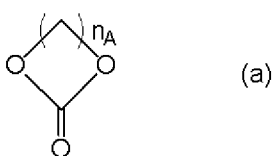
[0305] Aにより表される2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基がより好ましい。

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。

[0306] 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。

[0307] [化77]



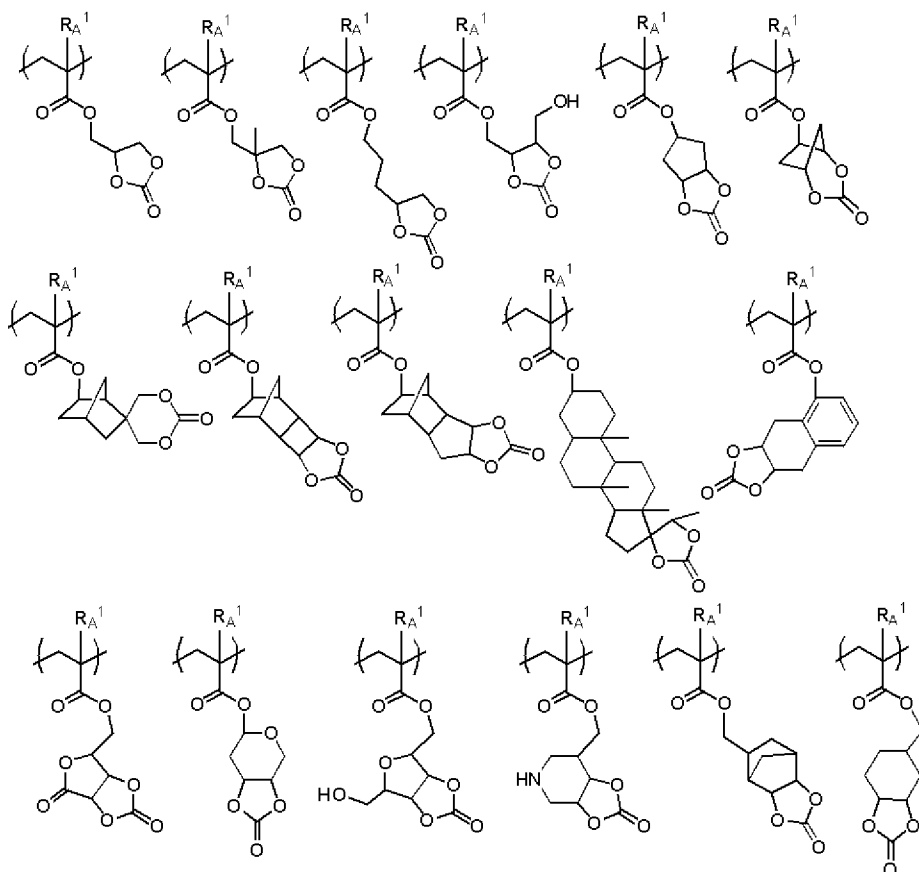
[0308] 樹脂（Ａ）には、環状炭酸エステル構造を有する繰返し単位のうちの１種が単独に含まれていてもよいし、２種以上が含まれていてもよい。

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、ガイドパターンの形成において現像性、低欠陥性、低ＬＷＲ、低ＰＥＢ温度依存性、プロファイル等を向上させることができる。

[0309] 以下に、一般式（Ａ－１）で表される繰返し単位の具体例を挙げるが、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。

[0310] [化78]



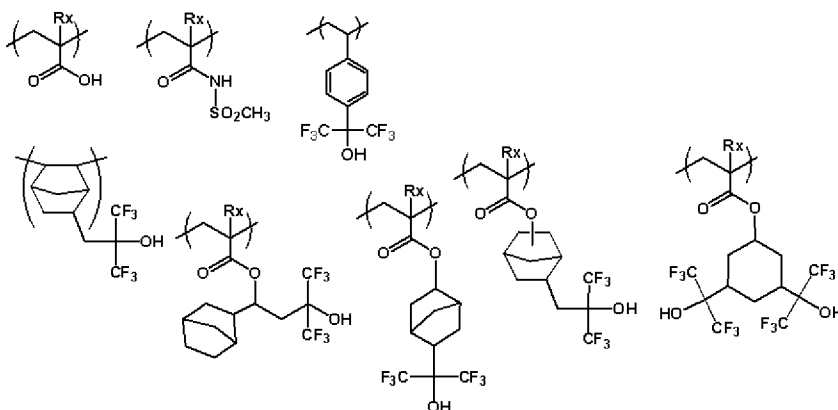
[0311] また、繰り返し単位（c）が有しうる極性基が酸性基であることも特に好ましい態様の一つである。好ましい酸性基としてはフェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基が挙げられる。なかでも繰り返し単位（c）はカルボキシル基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。酸性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸性基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性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸性基が結合している繰り返し単位、更には酸性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のいずれも好ましい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

[0312] 繰り返し単位（c）が有しうる酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよいが、芳香環を有する場合はフェノール性水酸基以外の酸性基から選ばれることが好ましい。繰り返し単位（c）が酸性基を有する場合、酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましい。樹脂（A）が酸性基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（A）における酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。

酸性基を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 R_x はH、 CH_3 、 CH_2OH 又は CF_3 を表す。

[0313] [化,79]



[0314] (d) 複数の芳香環を有する繰り返し単位

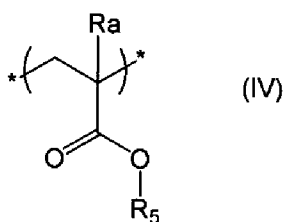
樹脂（A）は、複数の芳香環を有する繰返し単位（d）を有していても良い。

複数の芳香環を有する繰り返し単位（d）としては、特開2013-76991号公報の段落〔0194〕～〔0207〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0315] 樹脂（Ａ）は、繰り返し単位（ｄ）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、繰り返し単位（ｄ）の含有率は、樹脂（Ａ）全繰り返し単位に対して、１～３０モル％の範囲であることが好ましく、より好ましくは１～２０モル％の範囲であり、更に好ましくは１～１５モル％の範囲である。樹脂（Ａ）に含まれる繰り返し単位（ｄ）は２種類以上を組み合わせ含んでもよい。

[0316] 本発明における樹脂（Ａ）は、前記繰り返し単位（a）～（d）以外の繰り返し単位を適宜有していてもよい。そのような繰り返し単位の一例として、更に極性基（例えば、前記酸基、水酸基、シアノ基）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。これにより、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0317] [化80]



[0318] 一般式 (I V) 中、 R_5 は少なくとも 1 つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

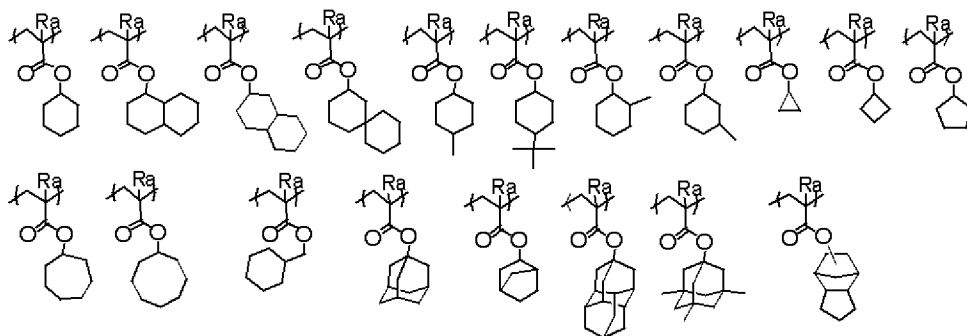
R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_a は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0319] 一般式 (I V) における各基の説明は、特開 2013-76991 号公報の段落 [0212] ~ [0216] の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0320] 樹脂 (A) は、極性基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含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 20 モル% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 15 モル% である。

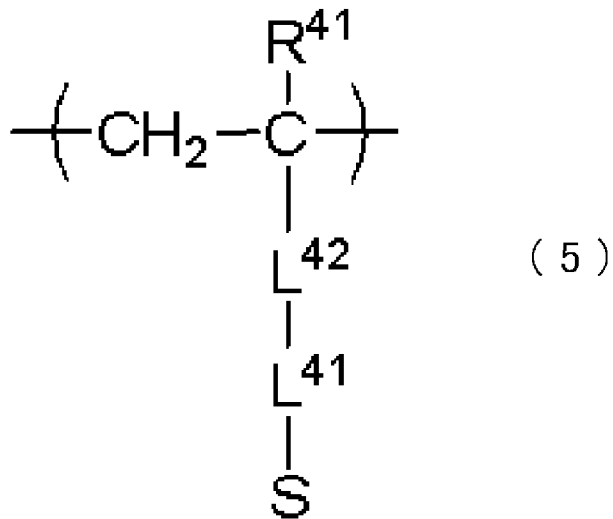
極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

[0321] [化81]



[0322] また、樹脂（A）は、下記一般式（5）により表される繰り返し単位を更に含んでも良い。

[0323] [化82]

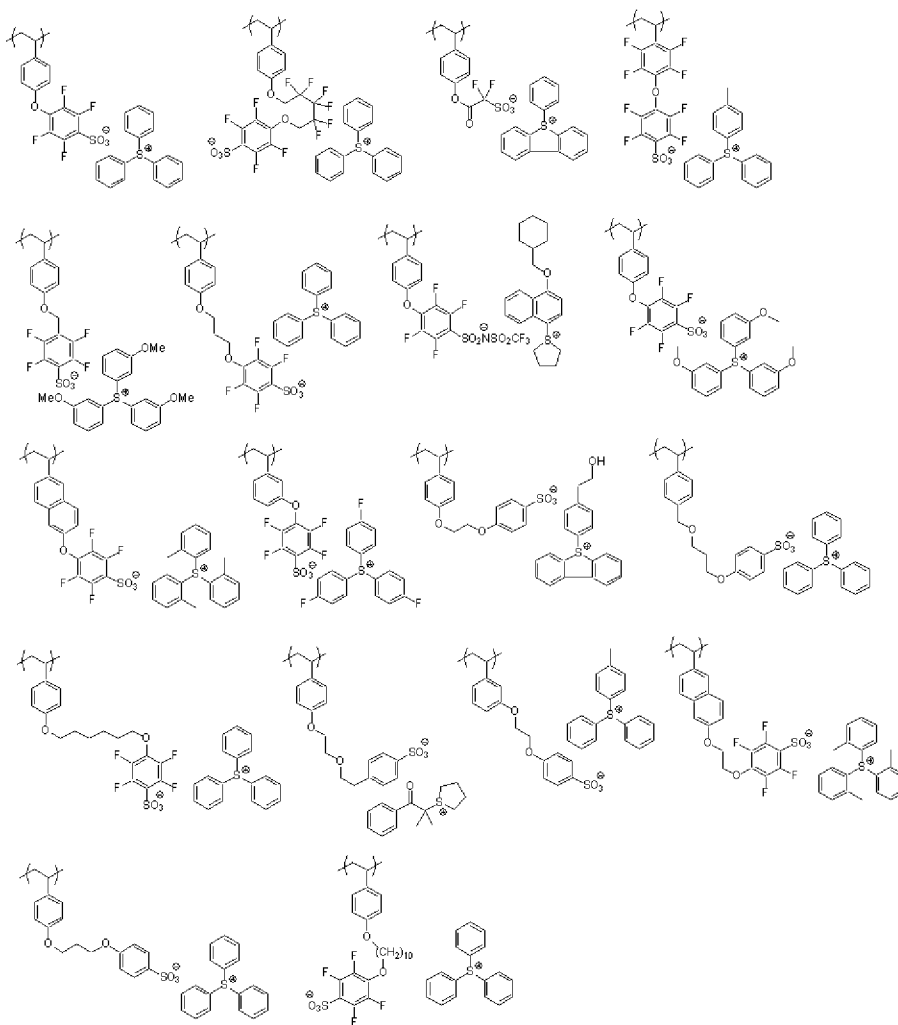


[0324] R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{41} は、単結合又は2価の連結基を表す。 L^{42} は、2価の連結基を表す。 S は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

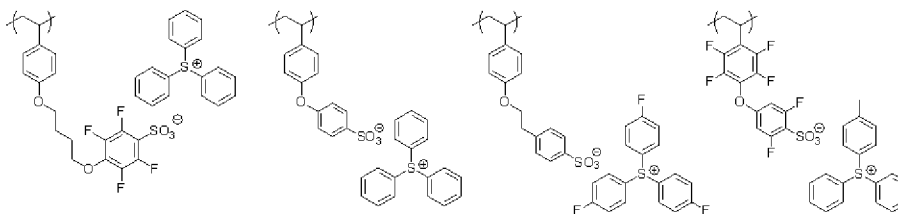
[0325] 以下に、一般式（5）で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。また、一般式（5）で表される繰り返し単位的具体例としては、特開2013-80002号公報の段落〔0168〕～〔0210〕及び特開2013-137537号公報の段落〔0191〕～〔0203〕の記載も参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0326]

[化83]

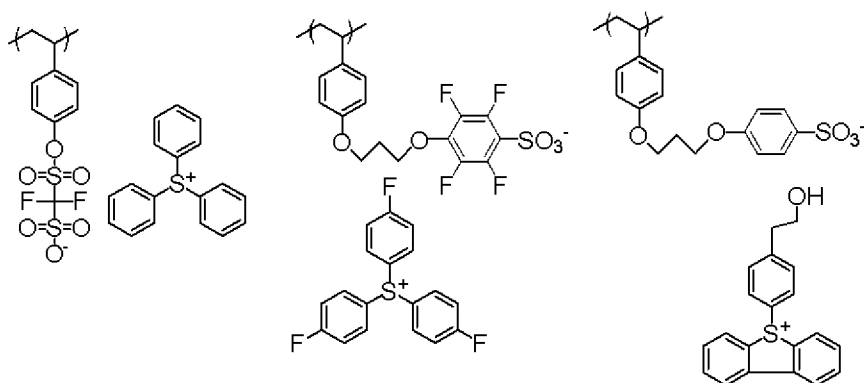


[0327] [化84]



[0328]

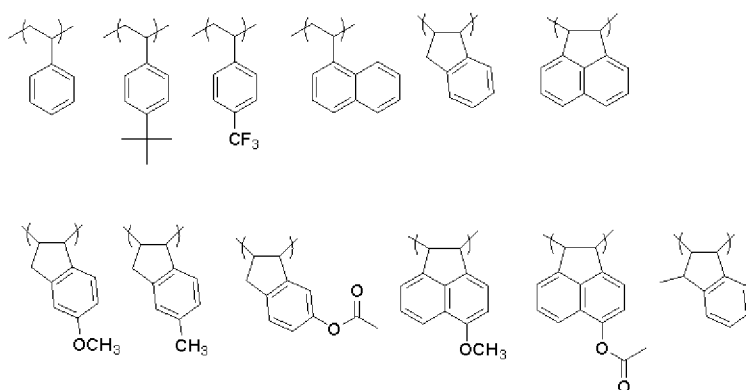
[化85]



[0329] 樹脂（Ａ）における一般式（５）で表され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て、１～４０モル％の範囲が好ましく、２～３０モル％の範囲がより好ましく、５～２５モル％の範囲が特に好ましい。

[0330] また、樹脂（Ａ）は、Ｔｇの向上やドライエッチング耐性の向上、先述のアウトオブバンド光の内部フィルター等の効果を鑑み、下記のモノマー成分を含んでも良い。

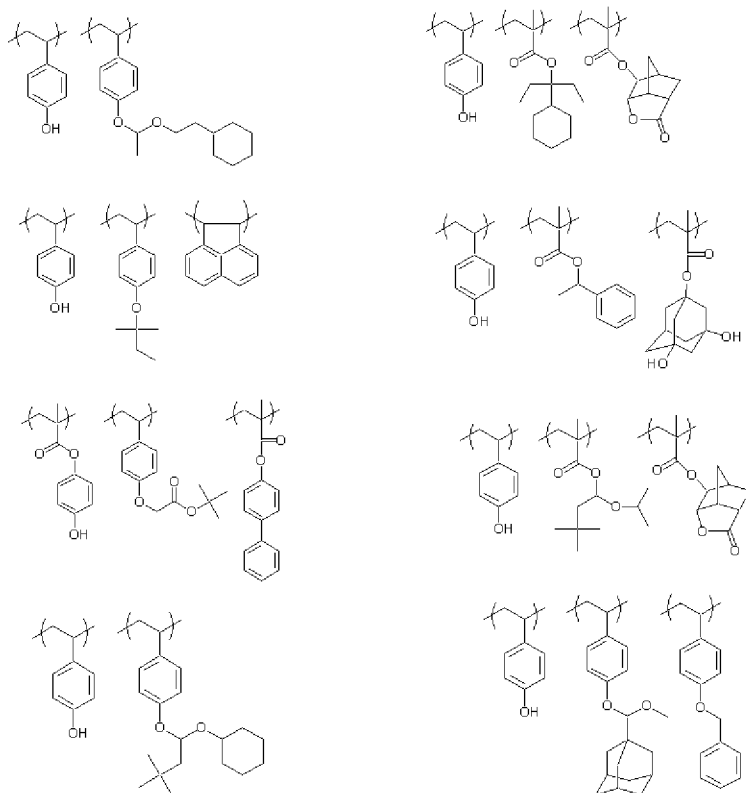
[0331] [化86]



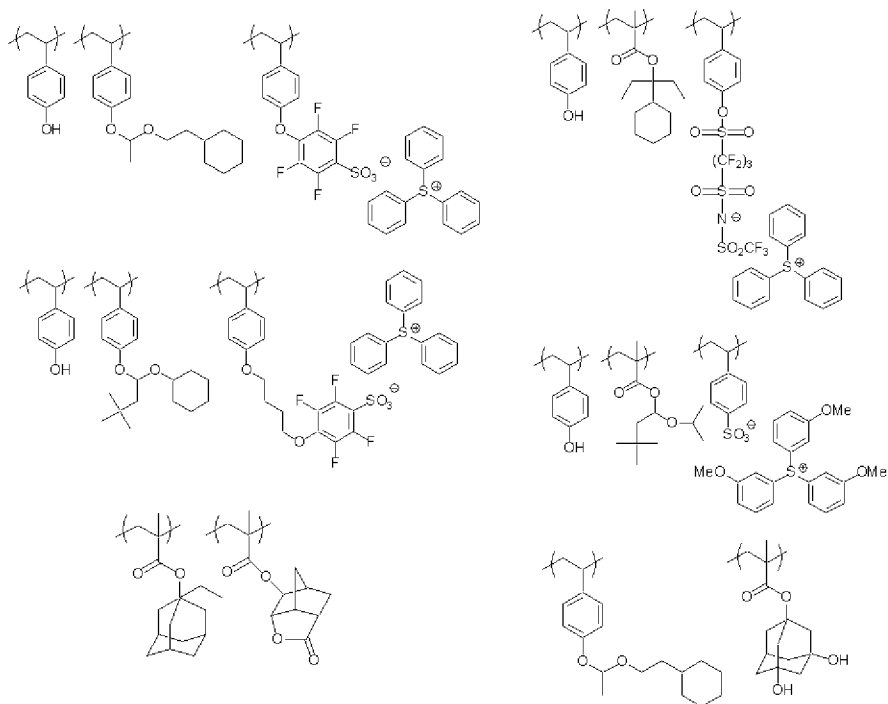
[0332] 樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比は、レジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0333] 樹脂（Ａ）の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0334] [化87]



[0335] [化88]



[0336] 樹脂（A）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

樹脂（Ａ）は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

例えば、一般的合成方法としては、不飽和モノマー及び重合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、加熱溶剤に不飽和モノマーと重合開始剤の溶液を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。

[0337] 重合に使用される溶媒としては、例えば、後述の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤等を挙げることができ、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。必要に応じて連鎖移動剤（例えば、アルキルメルカプタンなど）の存在下で重合を行ってもよい。

[0338] 反応の濃度は５～７０質量％であり、好ましくは１０～５０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４０～１００℃である。

反応時間は、通常１～４８時間であり、好ましくは１～２４時間、更に好ましくは１～１２時間である。

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせるにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、

特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。例えば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒（貧溶媒）を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

[0339] ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒（沈殿又は再沈殿溶媒）としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）又は水を含む溶媒が好ましい。

沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは200～2000質量部、更に好ましくは300～1000質量部である。

沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50℃程度、好ましくは室温付近（例えば20～35℃程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100℃程度、好ましくは30～50℃程度の温度で行われる。

[0340] なお、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重

合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程 a）、樹脂を溶液から分離し（工程 b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液 A を調製（工程 c）、その後、該樹脂溶液 A に、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液 A の 10 倍未満の体積量（好ましくは 5 倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程 d）、析出した樹脂を分離する（工程 e）ことを含む方法でもよい。

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。反応の濃度は 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。

[0341] 特に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から得られる感活性光線性又は感放射線性膜に ArF エキシマレーザー光を照射する場合、ArF 光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（A）は実質的には芳香環を有さない（具体的には、樹脂の全繰返し単位に対して、芳香族基を有する繰返し単位の含有量が好ましくは 5 モル%以下、より好ましくは 3 モル%以下、理想的には 0 モル%、すなわち、芳香族基を有さない）ことが好ましく、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。

本発明の組成物が、後述する疎水性樹脂（HR）を含んでいる場合、樹脂（A）は、疎水性樹脂（HR）との相溶性の観点から、フッ素原子及びケイ素原子を含有しないことが好ましい。

また、この場合、樹脂（A）として好ましくは、繰返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰返し単位で構成されたものである。この場合、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがアクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位とアクリレート系繰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、アクリレート系繰返し単位が全繰返し単位の50モル%以下であることが好ましい。

[0342] また、特に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から得られる感活性光線性又は感放射線性膜に、KrFエキシマレーザー、電子線、X線、波長50nm以下の高エネルギー光線（EUV光など）を照射する場合、樹脂（A）は、芳香環を有する繰返し単位を有してもよく、上記したように、一般式（1）で表される繰返し単位を有することが好ましい。芳香環を有する繰返し単位としては、特に限定されず、また、前述の各繰返し単位に関する説明でも例示しているが、スチレン単位、ヒドロキシスチレン単位、フェニル（メタ）アクリレート単位、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート単位などが挙げられる。この場合における樹脂（A）としては、より具体的には、ヒドロキシスチレン系繰返し単位と、酸分解性基によって保護されたヒドロキシスチレン系繰返し単位とを有する樹脂、上記芳香環を有する繰返し単位と、（メタ）アクリル酸のカルボン酸部位が酸分解性基によって保護された繰返し単位を有する樹脂、などが挙げられる。

[0343] 樹脂（A）の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が1000～100000の範囲であることが好ましく、1500～60000の範囲であることがより好ましく、2000～30000の範囲であることが特に好ましい。重量平均分子量を1000～100000の範囲とすることにより、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。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THFあるいはN-メチル-2-ピロリドン（NMP））によって測定したポリスチレン換算分

子量を示す。

[0344] また分散度 (M_w/M_n) は、好ましくは 1.00～5.00、より好ましくは 1.00～3.50 であり、更に好ましくは、1.00～2.50 である。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、かつガイドパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0345] 本発明の樹脂 (A) は、1 種類単独で、又は 2 種類以上を組み合わせで使用することができる。樹脂 (A) の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、20～99 質量%が好ましく、30～99 質量%がより好ましく、40～99 質量%が更に好ましい。

[0346] [2] (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

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、通常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、「酸発生剤」又は「化合物 (B)」ともいう）を含有することが好ましい。

酸発生剤としては、公知のものであれば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、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、又はトリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) 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。

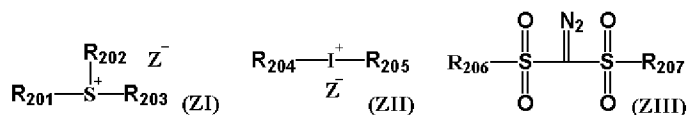
活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) が、低分子化合物の形態である場合、分子量が 3000 以下であることが好ましく、2000 以下であることがより好ましく、1000 以下であることが更に好ましい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) 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 (A) の一部に組み込まれ、前記樹脂 (A) を構成しても良く、あるいは、樹脂 (A) とは異なる樹

脂に組み込まれても良い。

より好ましくは下記一般式 (Z I)、(Z I I) 又は (Z I I I) で表される化合物を挙げることができる。

[0347] [化89]



[0348] 上記一般式 (Z I) 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、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 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いてもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 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、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0349] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなど）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなど）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等を挙げられる。

[0350] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位、及び、芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、特開 2013-76991 号公報の段落 [0234] 及び [0235] の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0351] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を

有していてもよい。この具体例としては、特開 2013-76991 号公報の段落〔0236〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0352] アラルキルカルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンとしては、特開 2013-76991 号公報の段落〔0237〕～〔0239〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0353] その他の非求核性アニオンとしては、特開 2013-76991 号公報の段落〔0240〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

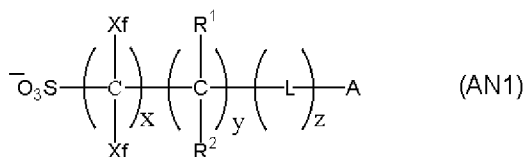
[0354] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン（更に好ましくは炭素数 4～8）、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0355] 酸強度の観点からは、発生酸の pK_a が -1 以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0356] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（AN1）で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0357]

[化90]



[0358] 式中、

X f は、それぞれ独立に、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。

R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のR¹、R²は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。

xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

[0359] 一般式 (AN1) について、更に詳細に説明する。

X f のフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～4である。また、X f 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 として好ましくは、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 の具体的としては、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉が挙げられ、中でもフッ素原子、CF₃が好ましい。特に、双方のX f がフッ素原子であることが好ましい。

[0360] R¹、R²のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパ

フルオロアルキル基である。R¹、R²の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉が挙げられ、中でもCF₃が好ましい。

R¹、R²としては、好ましくはフッ素原子又はCF₃である。

[0361] xは1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

yは0～4が好ましく、0がより好ましい。

zは0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

Lの2価の連結基としては特に限定されず、—COO—、—OCO—、—CO—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。このなかでも—COO—、—OCO—、—CO—、—O—が好ましく、—COO—、—OCO—がより好ましい。

[0362] Aの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、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。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、アダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF向上の観点から好ましい。

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。

複素環基としては、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、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環由来のものが好ましい。

[0363] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、前述の樹脂（A）が有していてもよい一般式（LC1-1）～（LC1-17）で表されるラクトン構造を挙げることができる。

[0364] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、特開2013-76991号公報の段落〔0251〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0365] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基、アルキル基と、及び、シクロアルキル基としては、特開2013-76991号公報の段落〔0252〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0366] また、 R_{201} ～ R_{203} のうち2つが結合して環構造を形成する場合における、一般式（A1）で表される構造としては、特開2013-76991号公報の段落〔0253〕～〔0257〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0367] なお、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基でない場合の好ましい構造としては、特開2004-233661号公報の段落0046～0048、特開2003-35948号公報の段落0040～0046、米国特許出願公開第2003/0224288A1号明細書に式（I-1）～（I-70）として例示されている化合物、米国特許出願公開第2003/0077540A1号明細書に式（IA-1）～（IA-54）、式（IB-1）～（IB-24）として例示されている化合物等のカチオ

ン構造を挙げることができる。

[0368] 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。

[0369] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物 (Z I) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。この置換基としても、前述の化合物 (Z I) における $R_{201} \sim R_{203}$ 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ものが挙げられる。

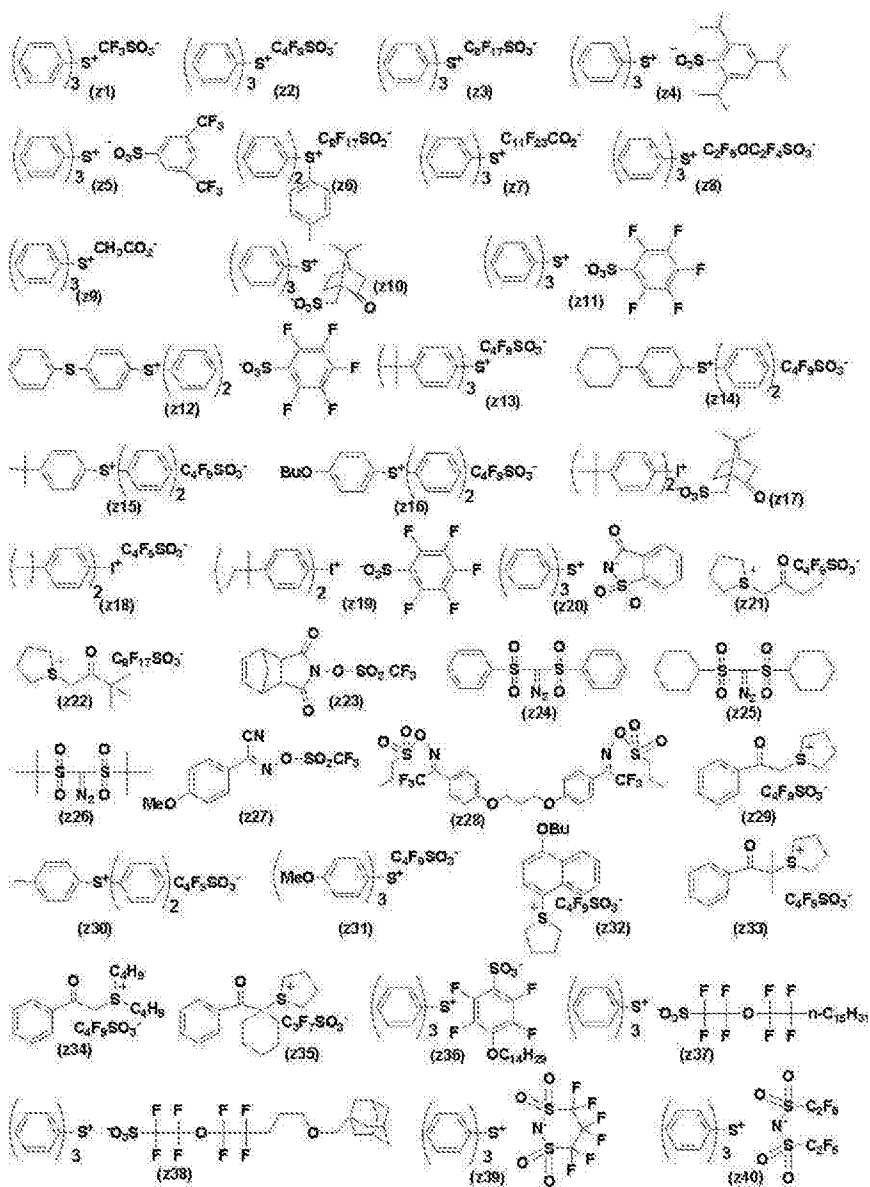
[0370] Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

[0371] 酸発生剤として、更に、特開 2013-76991 号公報の段落 [0262] ~ [0264] に記載の一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物も挙げられる。

[0372] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

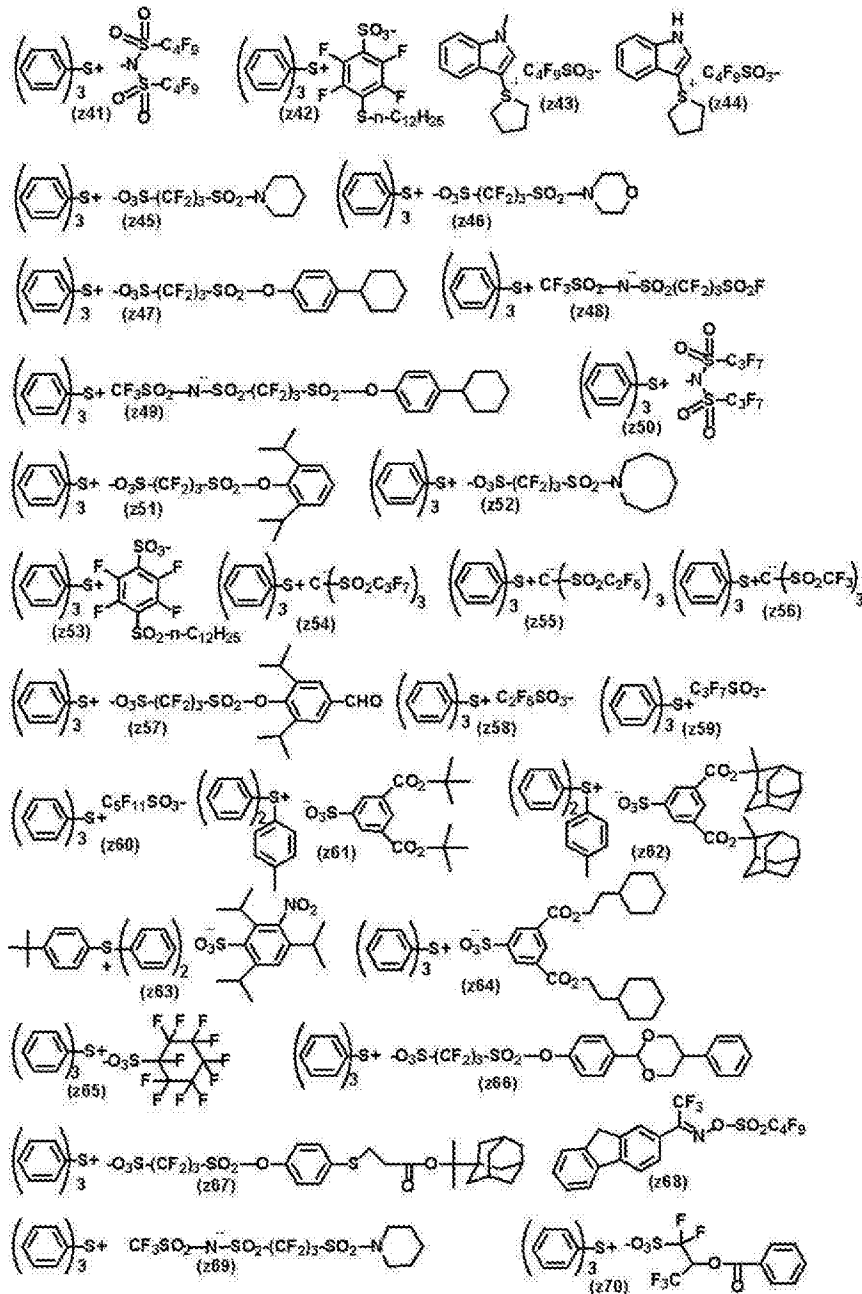
[0373]

[化91]



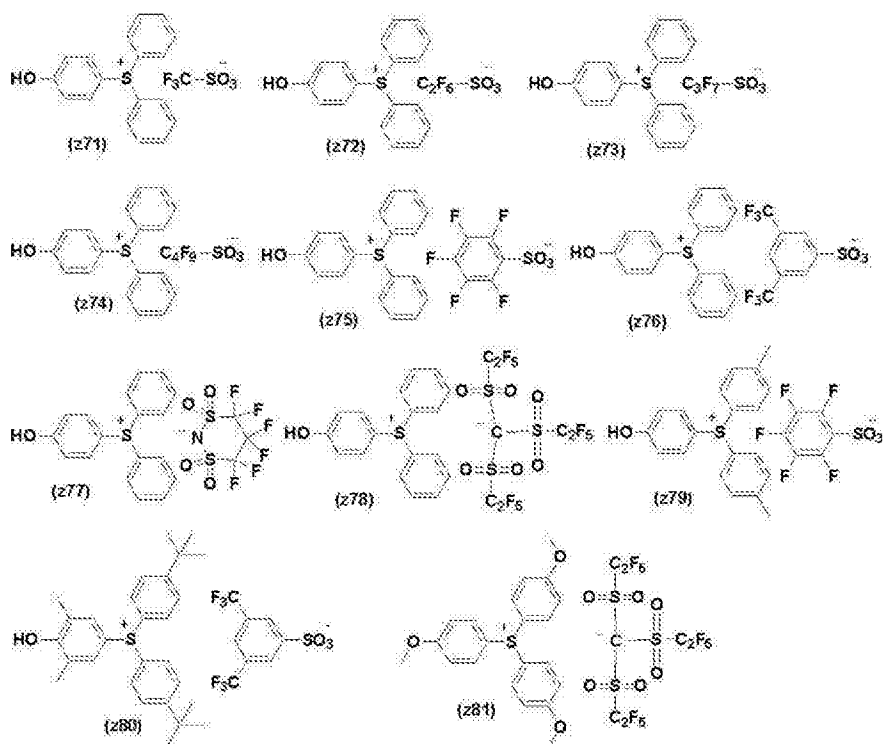
[0374]

[化92]



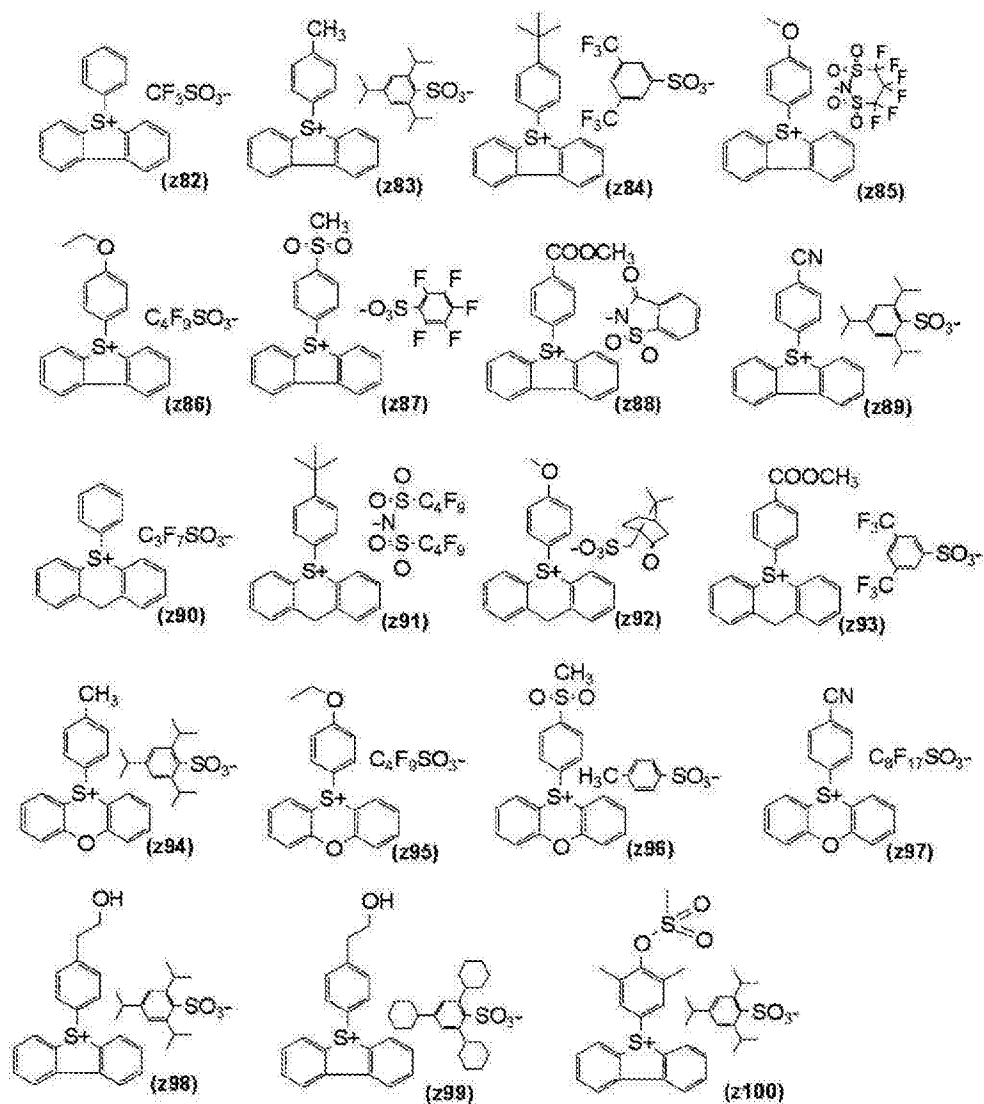
[0375]

[化93]

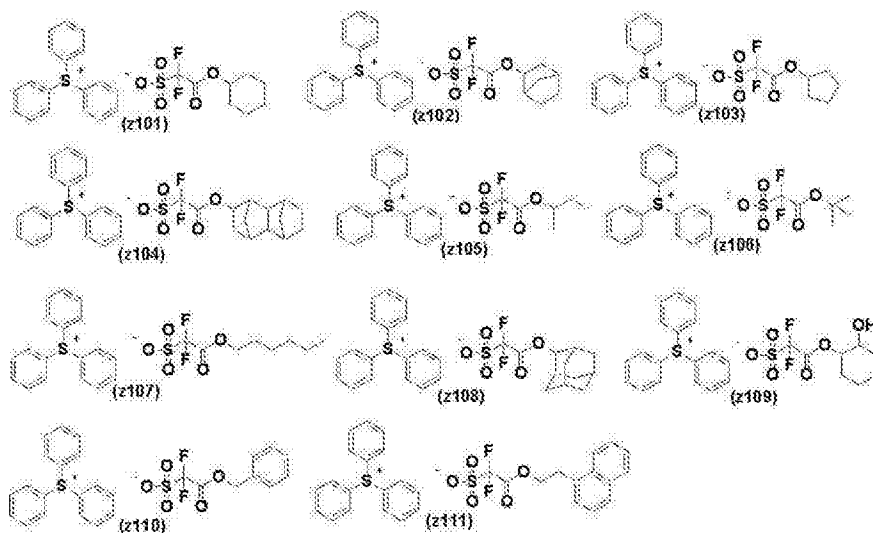


[0376]

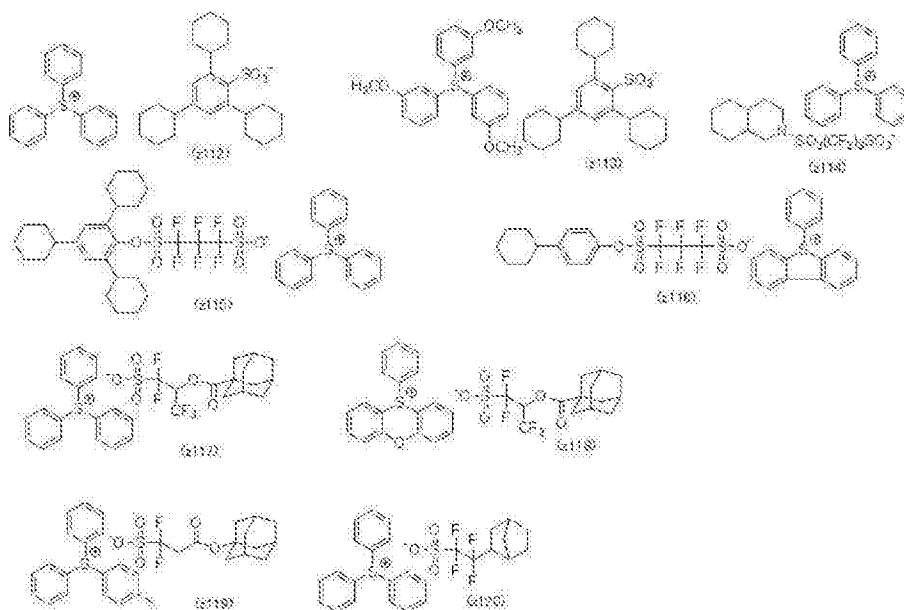
[化94]



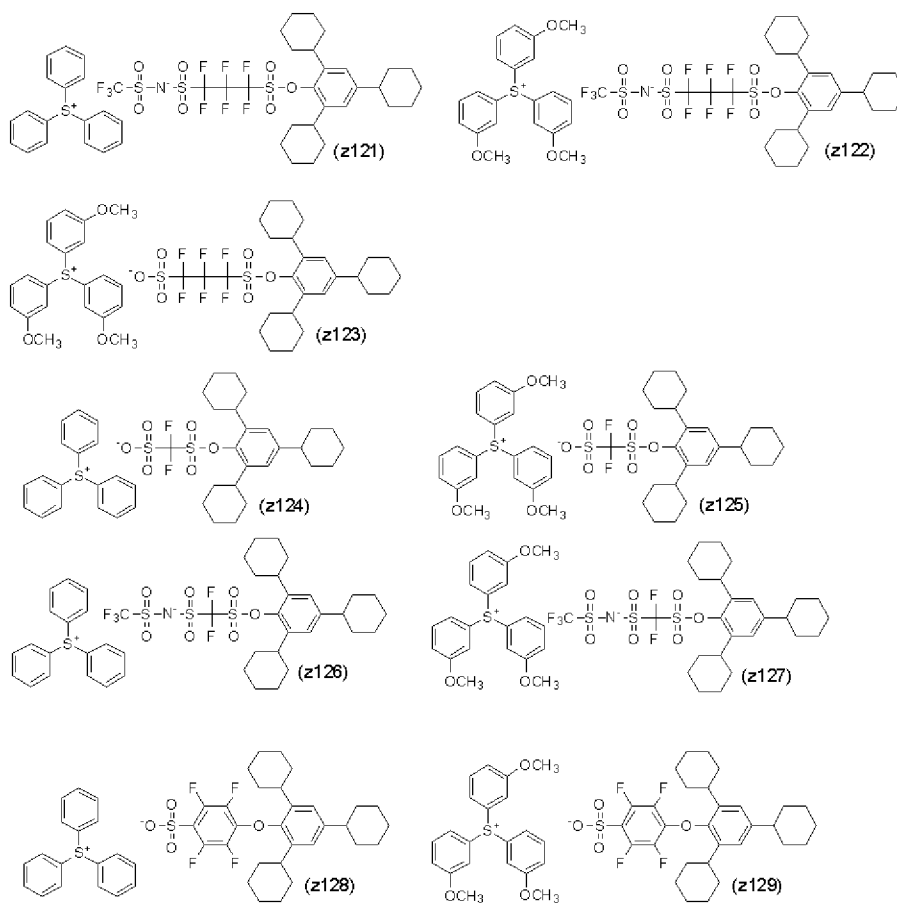
[0377] [化95]



[0378] [化96]

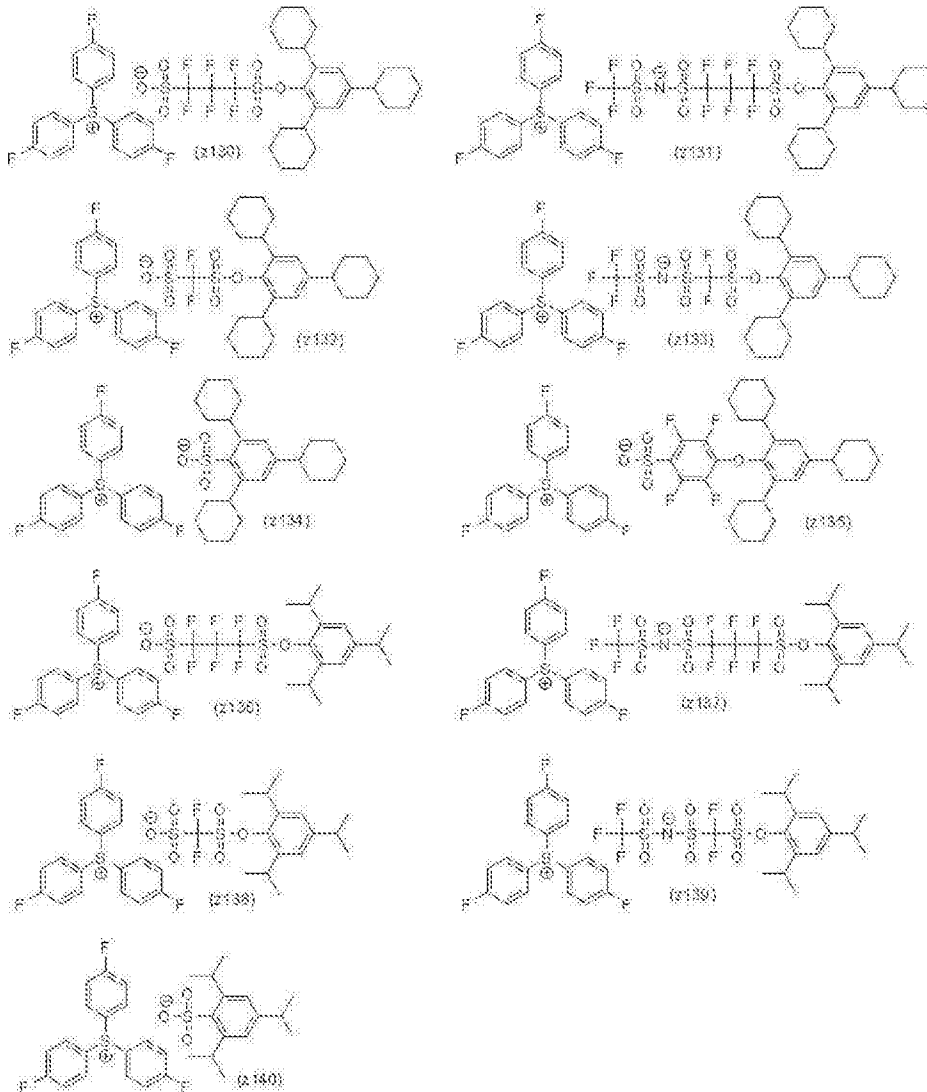


[0379] [化97]

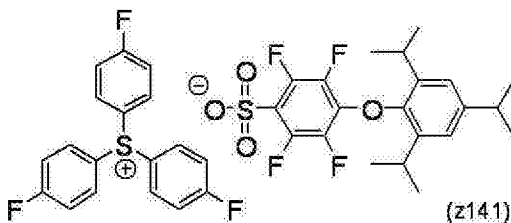


[0380]

[化98]



[0381] [化99]



[0382] 本発明においては、前記化合物（B）は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、活性光線又は放射線の照射により、体積 $240\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが好ましく、体積 $300\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることがより好ましく、体積 $350\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが更に好

ましく、体積 $400 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、 $2000 \text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましく、 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求めた。すなわち、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算することができる。

[0383] 酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

酸発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の含有率は、組成物の全固形分を基準として、0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～40質量%、更に好ましくは1～30質量%である。

[0384] [3] (C) 溶剤（塗布溶媒）

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、各成分を溶解するものである限り特に限定されないが、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（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）など）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；1-メトキシ-2-プロパノール）など）、乳酸アルキルエステル（乳酸エチル、乳酸メチルなど）、環状ラクトン（γ-ブチロラクトンなど、好ましくは炭素数4～10）、鎖状又は環状のケトン（2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど、好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、カルボン酸アルキル（酢酸ブチルなどの酢酸アルキルが好ましい）、アルコキシ酢酸アルキル（エトキシプロピオン酸エチル）などが挙げられる。その他使用可能な溶媒として、例えば

、米国特許出願公開第2008/0248425A1号明細書の[0244]
]以降に記載されている溶剤などが挙げられる。

[0385] 上記のうち、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及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

[0386] これら溶媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、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が好ましく、水酸基を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カルボキシレートが好ましい。

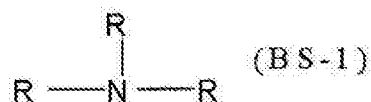
[0387] [4] (D) 塩基性化合物

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物(D)を更に含むことが好ましい。塩基性化合物(D)は、好ましくは、フェノールと比較して塩基性がより強い化合物である。また、この塩基性化合物は、有機塩基性化合物であることが好ましく、含窒素塩基性化合物であることが更に好ましい。

[0388] 使用可能な含窒素塩基性化合物は特に限定されないが、例えば、以下の(1)～(7)に分類される化合物を用いることができる。

[0389] (1) 一般式(BS-1)により表される化合物

[0390] [化100]



[0391] 一般式(BS-1)中、

Rは、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。但し、3つのRのうち少なくとも1つは有機基である。この有機基は、直鎖若しくは分岐鎖のアルキ

ル基、単環若しくは多環のシクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

[0392] Rとしてのアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、通常1～20であり、好ましくは1～12である。

Rとしてのシクロアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、通常3～20であり、好ましくは5～15である。

[0393] Rとしてのアリール基の炭素数は、特に限定されないが、通常6～20であり、好ましくは6～10である。具体的には、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

Rとしてのアラルキル基の炭素数は、特に限定されないが、通常7～20であり、好ましくは7～11である。具体的には、ベンジル基等が挙げられる。

[0394] Rとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基及びアルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0395] なお、一般式(BS-1)により表される化合物では、Rのうち少なくとも2つが有機基であることが好ましい。

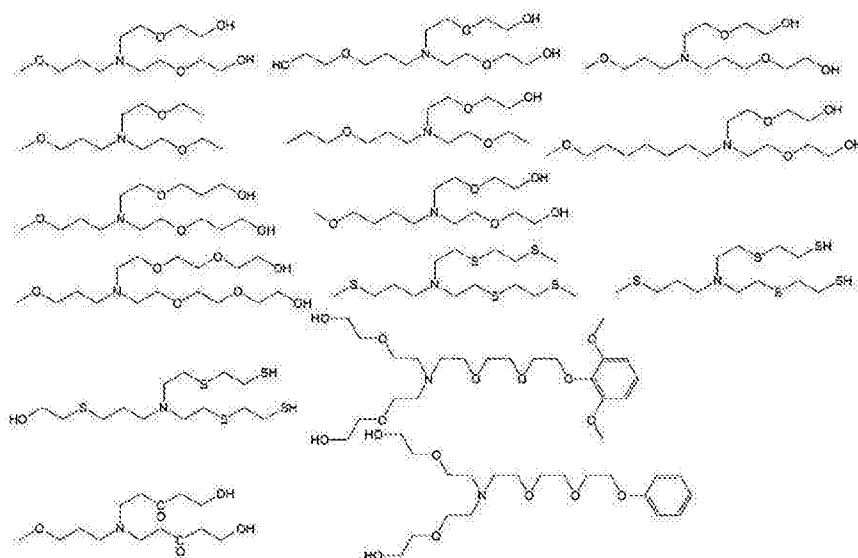
[0396] 一般式(BS-1)により表される化合物の具体例としては、トリーn-ブチルアミン、トリーn-ペンチルアミン、トリーn-オクチルアミン、トリーn-デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N, N-ジブチルアニリン、N, N-ジヘキシルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、及び2, 4, 6-トリ(t-ブチル)アニリンが挙げられる。

[0397] また、一般式（BS-1）により表される好ましい塩基性化合物として、少なくとも1つのRがヒドロキシ基で置換されたアルキル基であるものが挙げられる。具体的には、例えば、トリエタノールアミン及びN，N-ジヒドロキシエチルアニリンが挙げられる。

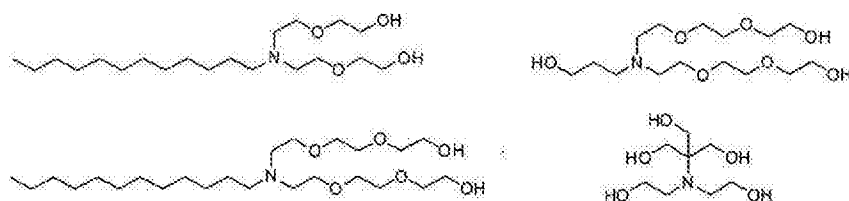
[0398] なお、Rとしてのアルキル基は、アルキル鎖中に酸素原子を有していてもよい。即ち、オキシアルキレン鎖が形成されていてもよい。オキシアルキレン鎖としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましい。具体的には、例えば、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン、及び、US 6 0 4 0 1 1 2号明細書のカラム3の60行目以降に例示されている化合物が挙げられる。

[0399] 一般式（BS-1）で表される塩基性化合物のうち、そのようなヒドロキシル基や酸素原子等を有するものの例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0400] [化101]



[0401] [化102]



[0402] (2) 含窒素複素環構造を有する化合物

この含窒素複素環は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していてもよい。また、窒素原子を複数有していてもよい。更に、窒素以外のヘテロ原子を含有していてもよい。具体的には、例えば、イミダゾール構造を有する化合物（2-フェニルベンゾイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾールなど）、ピペリジン構造を有する化合物〔N-ヒドロキシエチルピペリジン及びビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケートなど〕、ピリジン構造を有する化合物（4-ジメチルアミノピリジンなど）、並びにアンチピリン構造を有する化合物（アンチピリン及びヒドロキシアンチピリンなど）が挙げられる。

[0403] 好ましい含窒素複素環構造を有する化合物の例としては、例えば、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン及びアミノアルキルモルフォリンが挙げられる。これらは、置換基を更に有していてもよい。

[0404] 好ましい置換基としては、例えば、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基及びシアノ基が挙げられる。

[0405] 特に好ましい塩基性化合物としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-（アミノメチル）ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピ

リジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン及びN-(2-アミノエチル)モルフォリンが挙げられる。

[0406] また、環構造を2つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には、例えば、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン及び1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エンが挙げられる。

[0407] (3) 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ミン化合物とは、アミン化合物が含んでいるアルキル基のN原子と反対側の末端にフェノキシ基を備えた化合物である。フェノキシ基は、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシロキシ基及びアリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0408] この化合物は、より好ましくは、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン鎖を有している。1分子中のオキシアルキレン鎖の数は、好ましくは3~9個、更に好ましくは4~6個である。オキシアルキレン鎖の中でも $-CH_2CH_2O-$ が特に好ましい。

[0409] 具体例としては、2-[2-{2-(2,2-ジメトキシ-フェノキシエトキシ)エチル}-ビス-(2-メトキシエチル)]-アミン、及び、US 2007/0224539 A1号明細書の段落[0066]に例示されている化合物(C1-1)~(C3-3)が挙げられる。

[0410] フェノキシ基を有するアミン化合物は、例えば、フェノキシ基を有する1

級又は2級アミンとハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得られる。また、フェノキシ基を有するアミン化合物は、1級又は2級アミンと、末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出することによって得ることもできる。

[0411] (4) アンモニウム塩

塩基性化合物として、アンモニウム塩も適宜用いることができる。

アンモニウム塩のカチオンとしては、炭素数1～18のアルキル基が置換したテトラアルキルアンモニウムカチオンが好ましく、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、テトラ(n-ヘプチル)アンモニウムカチオン、テトラ(n-オクチル)アンモニウムカチオン、ジメチルヘキサデシルアンモニウムカチオン、ベンジルトリメチルカチオン等がより好ましく、テトラ(n-ブチル)アンモニウムカチオンがもっとも好ましい。

アンモニウム塩のアニオンとしては、例えば、ヒドロキシド、カルボキシレート、ハライド、スルホネート、ボレート及びフォスフェートが挙げられる。これらのうち、ヒドロキシド又はカルボキシレートが特に好ましい。

[0412] ハライドとしては、クロライド、ブロマイド及びアイオダイドが特に好ましい。

スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、例えば、炭素数1～20のアルキルスルホネート及びアリールスルホネートが挙げられる。

[0413] アルキルスルホネートに含まれるアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基、アシル基及びアリール基が挙げられる。アルキルスルホネートと

して、具体的には、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート及びノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。

[0414] アリールスルホネートに含まれるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基及び炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。具体的には、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル及びシクロヘキシル基が好ましい。他の置換基としては、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基及びアシロキシ基が挙げられる。

[0415] カルボキシレートとしては、脂肪族カルボキシレートでも芳香族カルボキシレートでも良く、アセテート、ラクテート、ビルベート、トリフルオロアセテート、アダマンタンカルボキシレート、ヒドロキシアダマンタンカルボキシレート、ベンゾエート、ナフトエート、サリチレート、フタレート、フェノレート等が挙げられ、特にベンゾエート、ナフトエート、フェノレート等が好ましく、ベンゾエートが最も好ましい。

この場合、アンモニウム塩としては、テトラ(*n*-ブチル)アンモニウムベンゾエート、テトラ(*n*-ブチル)アンモニウムフェノレート等が好ましい。

ヒドロキシドの場合、このアンモニウム塩は、炭素数1～8のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-(*n*-ブチル)アンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドであることが特に好ましい。

[0416] (5) 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した化合物を発生する化合物（P A）

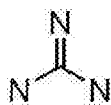
感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物として、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物〔以下、化合物（P A）ともいう〕を更に含んでもよい。

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した化合物を発生する化合物（P A）としては、特開2012-32762号公報の段落〔0379〕～〔0425〕（対応する米国特許出願公開第2012/0003590号明細書の〔0386〕～〔0435〕）の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0417] （6）グアニジン化合物

本発明の組成物は、下式で表される構造を有するグアニジン化合物を更に含有していてもよい。

[0418] [化103]



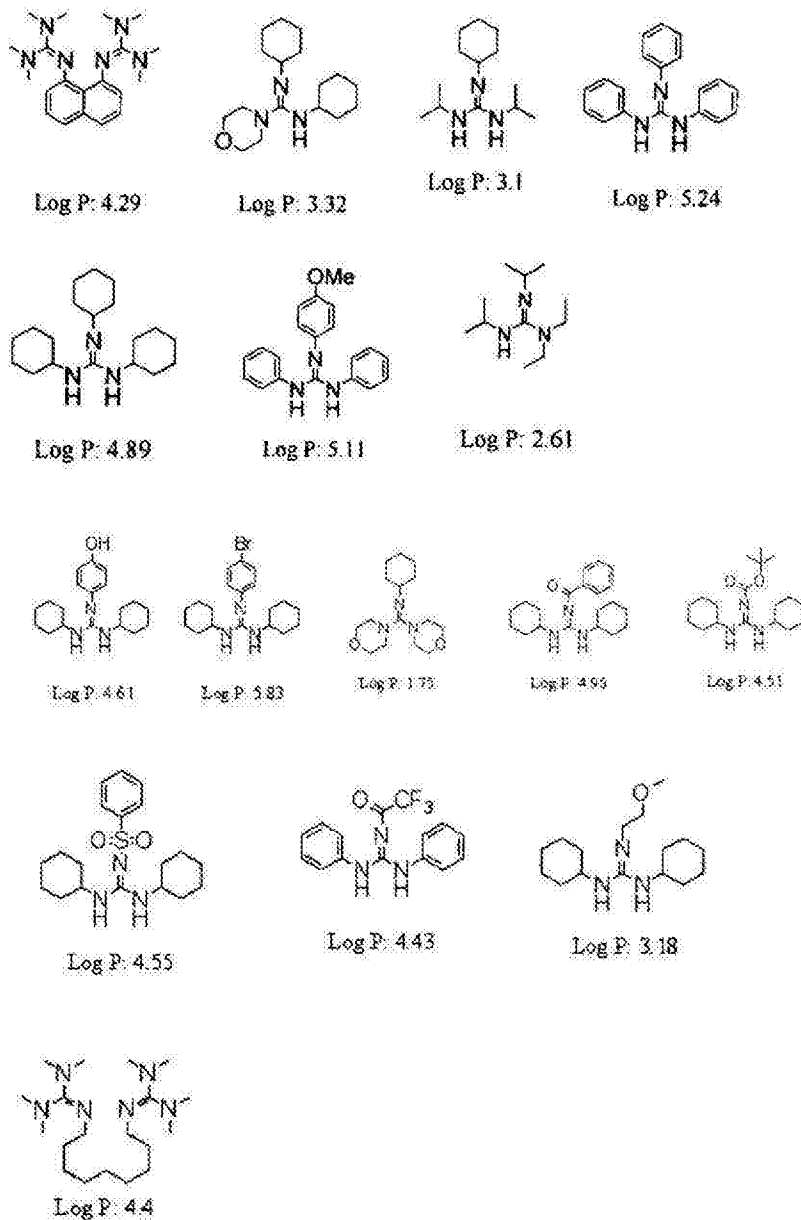
[0419] グアニジン化合物は3つの窒素によって共役酸のプラスの電荷が分散安定化されるため、強い塩基性を示す。

本発明のグアニジン化合物（A）の塩基性としては、共役酸のpK_aが6.0以上であることが好ましく、7.0～20.0であることが酸との中和反応性が高く、ラフネス特性に優れるため好ましく、8.0～16.0であることがより好ましい。

[0420] このような強い塩基性のため、酸の拡散性を抑制し、優れたパターン形状の形成に寄与することができる。

- [0421] なお、ここで「 pK_a 」とは、水溶液中での pK_a のことを表し、例えば、化学便覧（I I）（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 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。
- [0422] 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/Labs)。
- [0423] 本発明において、 $\log P$ とは、 n -オクタノール／水分配係数（ P ）の対数値であり、広範囲の化合物に対し、その親水性／疎水性を特徴づけることのできる有効なパラメータである。一般的には実験によらず計算によって分配係数は求められ、本発明においては、CSCHEMDRAW Ultra Ver. 8.0 software package (Crippen's fragmentation method) により計算された値を示す。
- [0424] また、グアニジン化合物（A）の $\log P$ が10以下であることが好ましい。上記値以下であることによりレジスト膜中に均一に含有させることができる。
- [0425] 本発明におけるグアニジン化合物（A）の $\log P$ は2～10の範囲であることが好ましく、3～8の範囲であることがより好ましく、4～8の範囲であることが更に好ましい。
- [0426] また、本発明におけるグアニジン化合物（A）はグアニジン構造以外に窒素原子を有さないことが好ましい。
- [0427] 以下、グアニジン化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0428] [化104]



[0324]～[0337]の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明において、低分子化合物（D）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。

[0430] その他、本発明に係る組成物に使用可能なものとして、特開2002-363146号公報の実施例で合成されている化合物、及び特開2007-298569号公報の段落0108に記載の化合物等が挙げられる。

[0431] 塩基性化合物として、感光性の塩基性化合物を用いてもよい。感光性の塩基性化合物としては、例えば、特表2003-524799号公報、及び、J. Photopolym. Sci & Tech. Vol. 8, P. 543-553（1995）等に記載の化合物を用いることができる。

[0432] 塩基性化合物の分子量は、通常は100～1500であり、好ましくは150～1300であり、より好ましくは200～1000である。

[0433] これらの塩基性化合物（D）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用いてもよい。

[0434] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含む塩基性化合物（D）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.01～8.0質量%であることが好ましく、0.1～5.0質量%であることがより好ましく、0.2～4.0質量%であることが特に好ましい。

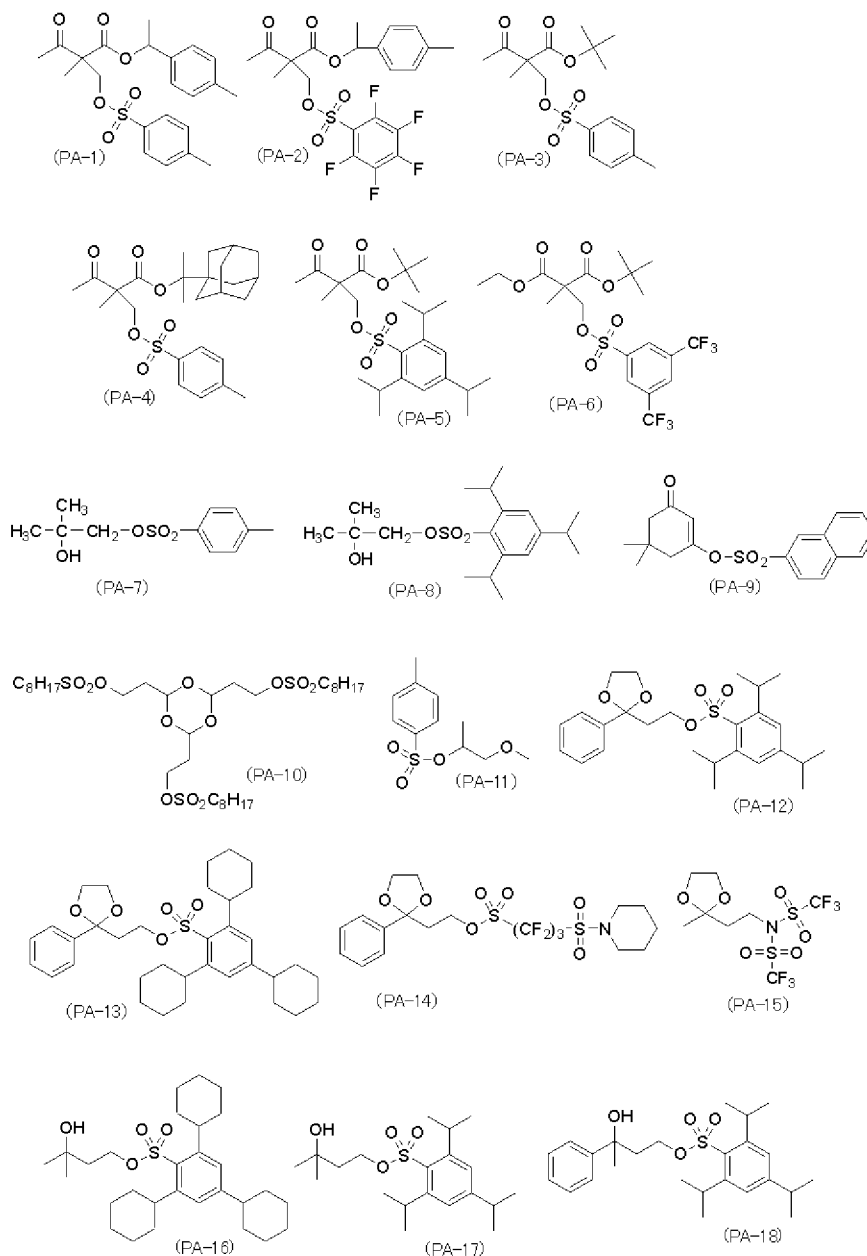
[0435] 塩基性化合物（D）の酸発生剤に対するモル比は、好ましくは0.01～10とし、より好ましくは0.05～5とし、更に好ましくは0.1～3とする。このモル比を過度に大きくすると、感度及び／又は解像度が低下する場合がある。このモル比を過度に小さくすると、露光と加熱（ポストバーク）との間において、パターンの細りを生ずる可能性がある。より好ましくは0.05～5、更に好ましくは0.1～3である。なお、上記モル比における酸発生剤とは、上記樹脂（A）の上記一般式（5）で表される繰り返し単位と上記樹脂（A）が更に含んでもよい酸発生剤との合計の量を基準とするものである。

[0436] [5] 酸の作用により分解して酸を発生する化合物

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に、酸の作用により分解して酸を発生する化合物を1種又は2種以上含んでもよい。上記酸の作用により分解して酸を発生する化合物が発生する酸は、スルホン酸、メチド酸又はイミド酸であることが好ましい。

[0437] 以下に本発明に用いることができる酸の作用により分解して酸を発生する化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0438] [化105]



[0439] 前記酸の作用により分解して酸を発生する化合物は、1種単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

なお、酸の作用により分解して酸を発生する化合物の含有量は、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1～40質量%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、1.0～20質量%であることが更に好ましい。

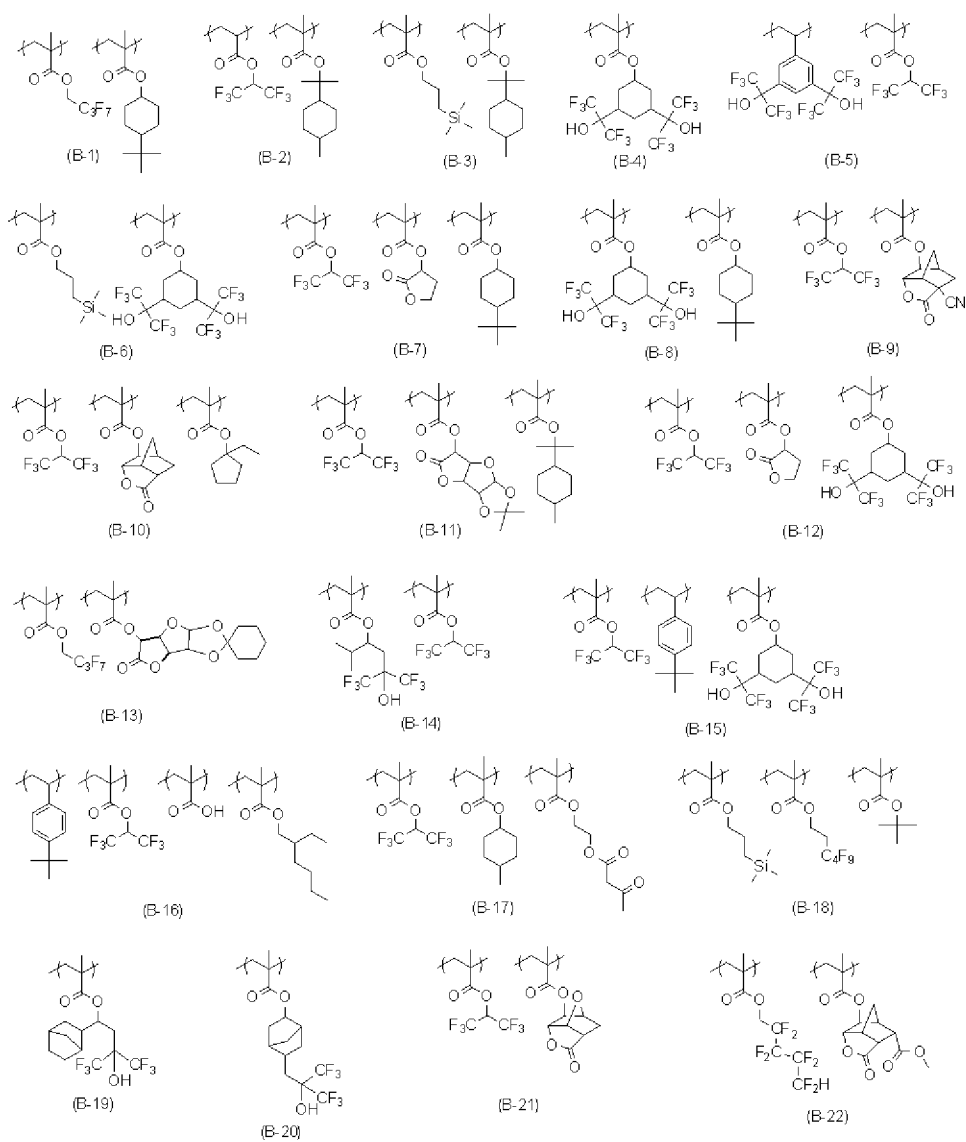
[0440] [6] 疎水性樹脂（HR）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂（A）とは別に疎水性樹脂（HR）を有していてもよい。

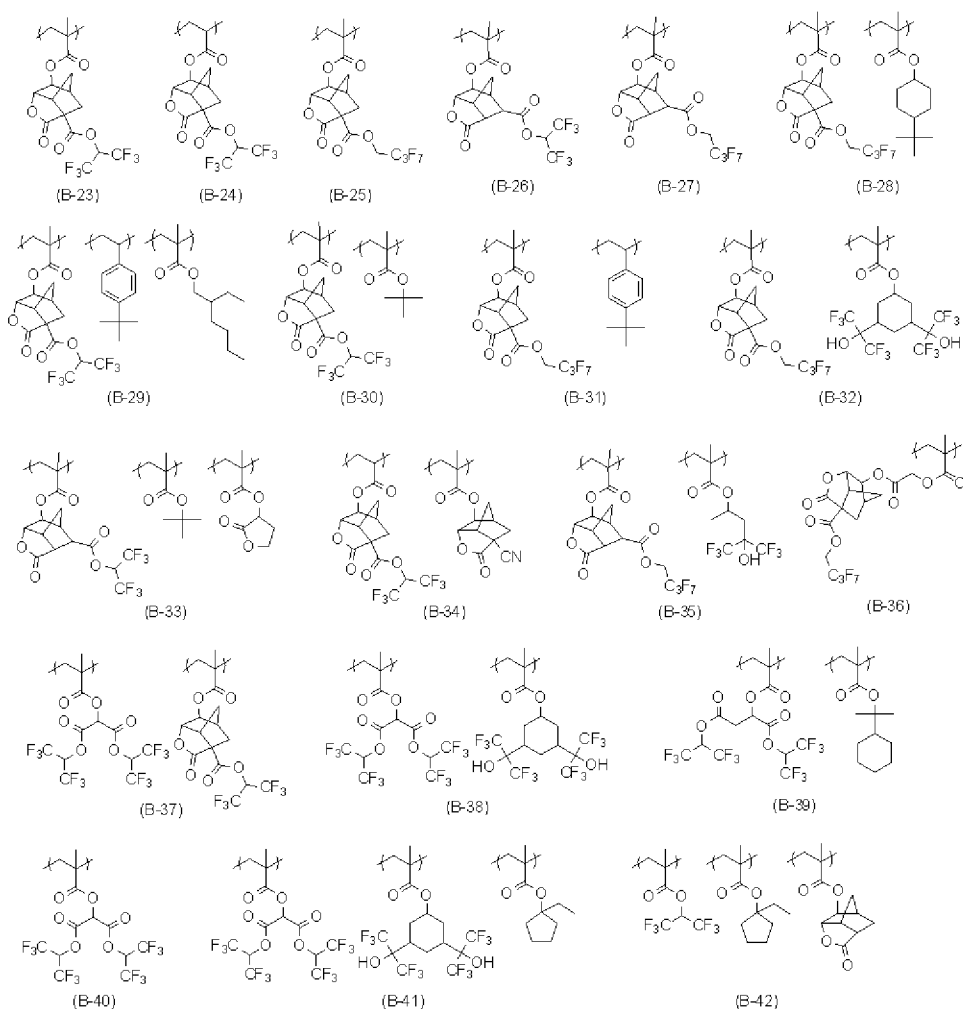
上記疎水性樹脂（HR）は、膜表面に偏在するために、フッ素原子を有する基、珪素原子を有する基、又は炭素数5以上の炭化水素基を含有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。以下に疎水性樹脂（HR）の具体例を示す。

[0441]

[化106]

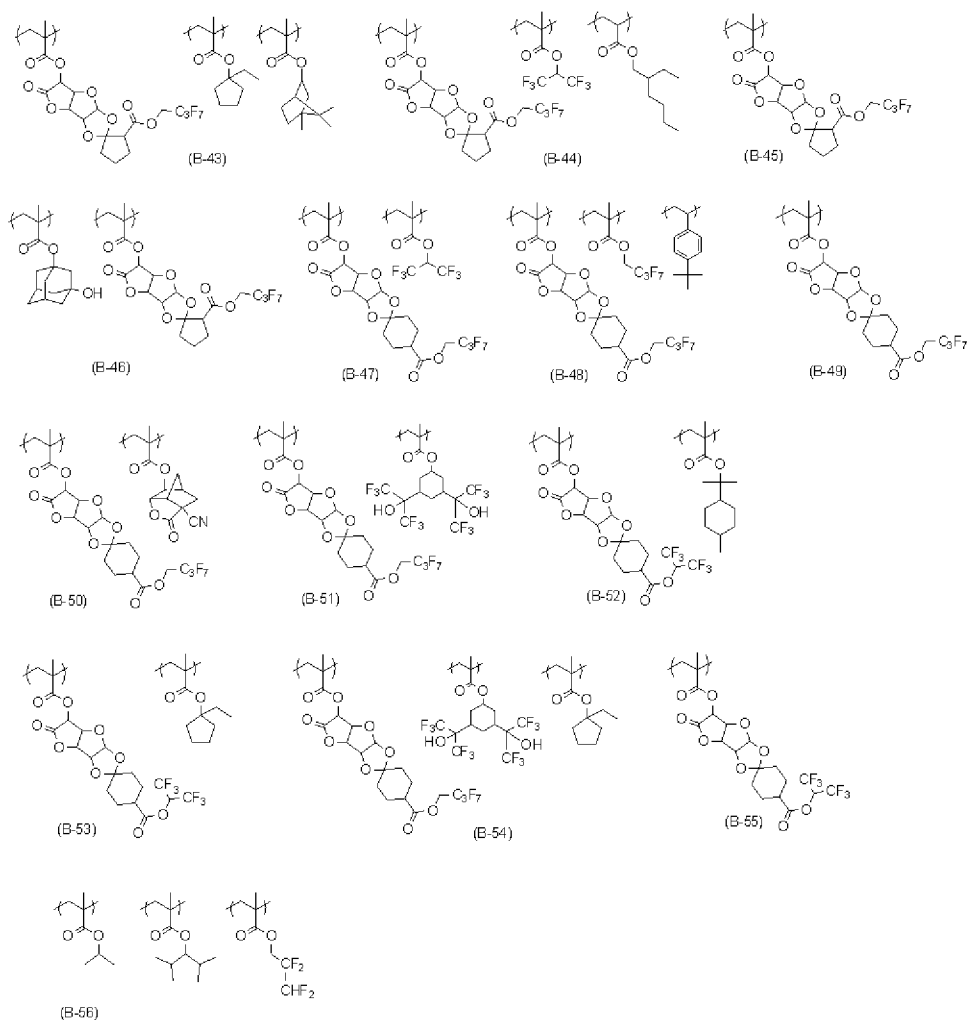


[化107]



[0443]

[化108]



[0444]

[表1]

表1

ポリマー	組成比(mol%)	Mw	Mw/Mn
B-1	50/50	8000	1.5
B-2	30/70	8500	1.4
B-3	45/55	8000	1.4
B-4	100	15000	1.7
B-5	60/40	8000	1.4
B-6	40/60	8000	1.4
B-7	30/40/30	8000	1.4
B-8	60/40	8000	1.3
B-9	50/50	8000	1.4
B-10	40/40/20	7000	1.4
B-11	40/30/30	9000	1.6
B-12	30/30/40	8000	1.4
B-13	60/40	9500	1.4
B-14	60/40	8000	1.4
B-15	35/35/30	7000	1.4
B-16	50/40/5/5	8800	1.3
B-17	20/30/50	8000	1.4
B-18	25/25/50	8000	1.4
B-19	100	9500	1.5
B-20	100	7000	1.5
B-21	50/50	8000	1.6
B-22	40/60	9600	1.3
B-23	100	20000	1.7
B-24	100	25000	1.4
B-25	100	15000	1.7
B-26	100	12000	1.8
B-27	100	18000	1.3
B-28	70/30	15000	2.0

ポリマー	組成比(mol%)	Mw	Mw/Mn
B-29	80/15/5	18000	1.8
B-30	60/40	25000	1.8
B-31	80/10	19000	1.6
B-32	60/40	20000	1.8
B-33	50/30/20	11000	1.6
B-34	60/40	12000	1.8
B-35	60/40	15000	1.6
B-36	100	22000	1.8
B-37	20/80	35000	1.6
B-38	30/70	12000	1.7
B-39	30/70	9000	1.5
B-40	100	9000	1.5
B-41	40/15/45	12000	1.9
B-42	30/30/40	13000	2.0
B-43	40/40/20	23000	2.1
B-44	85/30/5	25000	1.6
B-45	100	15000	1.7
B-46	20/80	8000	1.7
B-47	70/30	18000	1.5
B-48	60/20/20	18000	1.8
B-49	100	12000	1.4
B-50	60/40	20000	1.6
B-51	70/30	33000	2.0
B-52	60/40	19000	1.8
B-53	50/50	15000	1.5
B-54	40/20/40	35000	1.9
B-55	100	18000	1.4
B-56	30/65/5	28000	1.7

[0445] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載のものも好ましく用いることができる。

[0446] [7] 界面活性剤

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、界面活性剤を更に含んでいてもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が250nm以下、特に220nm以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を用いることが特に好ましい。

[0447] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301若しくはEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、431若しくは4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F1

89、F113、F110、F177、F120若しくはR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105若しくは106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）；GF-300若しくはGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802若しくはEF601（（株）ジェムコ製）；PF636、PF656、PF6320若しくはPF6520（OMNOVA社製）；又は、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D若しくは222D（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0448] また、界面活性剤は、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することができる。

[0449] フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布していても、ブロック共重合していてもよい。

ポリ（オキシアルキレン）基としては、例えば、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基及びポリ（オキシブチレン）基が挙げられる。また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）及びポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロッ

ク連結体)等の、同じ鎖内に異なる鎖長のアルキレンを有するユニットであってもよい。

[0450] 更に、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体は、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマー及び異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレート等を同時に共重合してなる3元系以上の共重合体であってもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476及びF-472(DIC(株)製)が挙げられる。更に、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシエチレン))アクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、及び、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシエチレン))アクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。

[0451] また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

これら界面活性剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0～2質量%、より好ましくは0.0001～2質量%、更に好ましくは0.0005～1質量%である。

[0452] [8] その他の添加剤

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸、カルボン酸オニウム塩、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)等に記載の分子量3000以下の溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、酸化防止剤などを適宜含有することができる。

特にカルボン酸は、性能向上のために好適に用いられる。カルボン酸としては、安息香酸、ナフトエ酸などの、芳香族カルボン酸が好ましい。

カルボン酸の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分濃度中、0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.01～5質量%、更に好ましくは0.01～3質量%である。

[0453] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記したように、解像力向上の観点から、膜厚10～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20～200nmで使用されることが好ましく、更に好ましくは30～100nmで使用されることが好ましい。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。

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂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。固形分濃度を前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ガイド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、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一な感活性光線性又は感放射線性膜が形成できたものと考えられる。

固形分濃度とは、感活性光線性又は感放射線性樹脂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。

[0454] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 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。

実施例

[0455] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0456] <樹脂>

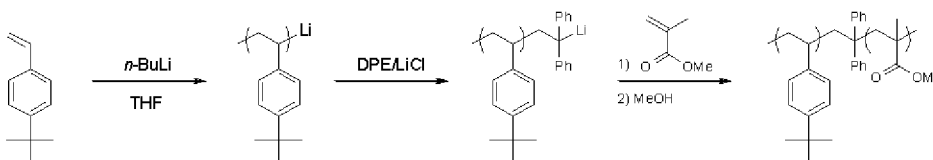
〔合成例1：樹脂（BP-1A）の合成〕

窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（THF）50 mL中にs-ブチルリチウムを加え、室温で1時間攪拌し、系中の水分等を除去した。 -78°C に冷却した後、n-ブチルリチウム（n-BuLi）0.31 mL（0.50 mmol）とt-ブチルスチレン（TBSt）5.75 mL（31.3 mmol）を加え重合を開始した。15分間熟成後、1,1-ジフェニルエチレン（DPE）0.13 mL（0.75 mmol）と塩化リチウム（LiCl）65.7 mg（1.55 mmol）のTHF溶液を加え、更に10分間攪拌した。次にこの反応溶液にメタクリル酸メチル（MMA）3.33 mL（31.3 mmol）を添加し、更に1.5時間攪拌した。この反応溶液にメタノール（MeOH）を添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行い、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、樹脂（BP-1A）を得た（ $M_n=19,700$ 、 $M_w/M_n=1.05$ 、TBStブロック/MMAブロック=47/53 wt%、 $T_g=134^{\circ}\text{C}$ 、 145°C

、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) δ (ppm) 7.2–6.8 (m、2H)、6.7–6.2 (m、2H)、3.6 (s、1H)、2.2–1.7 (m、1.7H)、1.7–1.5 (m、2H)、1.5–1.1 (brs、9H)、1.1–0.7 (m、0.7H)。

樹脂 (BP-1A) の合成スキームを以下に示す。以下、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0457] [化109]

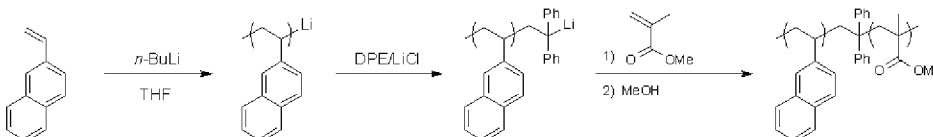


[0458] [合成例2：樹脂 (BP-2A) の合成]

合成例1と同様の手法で下記樹脂 (BP-2A) を得た ($M_n = 17,200$ 、 $M_w/M_n = 1.15$ 、2-ビニルナフタレン (2VN) ブロック/MMAブロック = 52/48wt%、 $T_g = 103^\circ\text{C}$ 、 136°C 、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) δ (ppm) 7.8–6.3 (m、7H)、3.6 (s、1.3H)、2.0–1.1 (m、3.9H)、1.1–0.8 (m、1.3H))。

樹脂 (BP-2A) の合成スキームを以下に示す。以下、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0459] [化110]



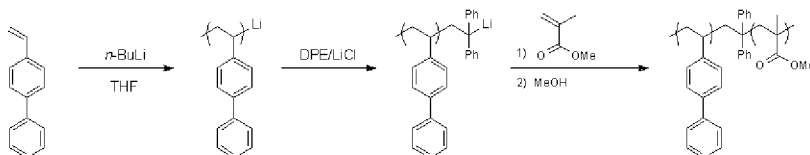
[0460] [合成例3：樹脂 (BP-3A) の合成]

合成例1と同様の手法で下記樹脂 (BP-3A) を得た ($M_n = 17,900$ 、 $M_w/M_n = 1.08$ 、4-ビニルビフェニル (VBPh) ブロック/MMAブロック = 52/48wt%、 $T_g = 107^\circ\text{C}$ 、 151°C 、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) δ (ppm) 7.4–7.0 (m、5H)、6.8–6.4 (m、4H)、3.6 (s、1.3H)、2.2–1.2

(m、3.9H)、1.1–0.7 (m、1.3H))。

樹脂 (BP-3A) の合成スキームを以下に示す。以下、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0461] [化111]

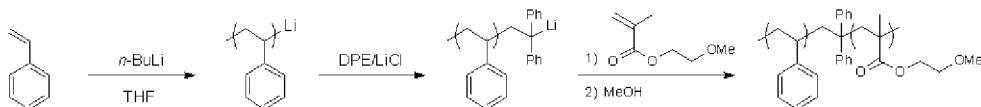


[0462] [合成例4：樹脂 (BP-4A) の合成]

合成例1と同様の手法で下記樹脂 (BP-4A) を得た ($M_n = 18,000$ 、 $M_w/M_n = 1.07$ 、スチレン (St) ブロック/メタクリル酸2-メトキシエチル (MEMA) ブロック = 45/55 wt %、 $T_g = 37^\circ\text{C}$ 、 87°C 、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) δ (ppm) 7.2–6.9 (m、3H)、6.7–6.3 (m、2H)、4.1 (s、0.8H)、3.6 (s、0.8H)、3.4 (s、1.2H) 2.1–1.7 (m、2.2H)、1.6–1.2 (brs、2H)、1.2–0.8 (m、2.4H))。

樹脂 (BP-4A) の合成スキームを以下に示す。以下、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0463] [化112]



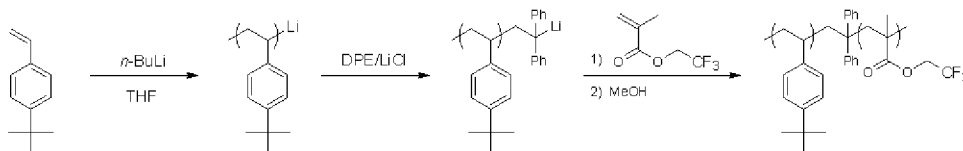
[0464] [合成例5：樹脂 (BP-5A) の合成]

合成例1と同様の手法で下記樹脂 (BP-5A) を得た ($M_n = 17,600$ 、 $M_w/M_n = 1.11$ 、4-tert-ブチルスチレン (TBSt) ブロック/メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル (TFEMA) ブロック = 51/49 wt %、 $T_g = 76^\circ\text{C}$ 、 134°C 、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) δ (ppm) 7.2–6.9 (m、2H)、6.8–6.2 (m、2H)、4.4 (s、0.8H)、2.2–1.8 (m、1.8H)、

1. 7-0.9 (m, 12, 2H))。

樹脂 (BP-5A) の合成スキームを以下に示す。以下、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0465] [化113]

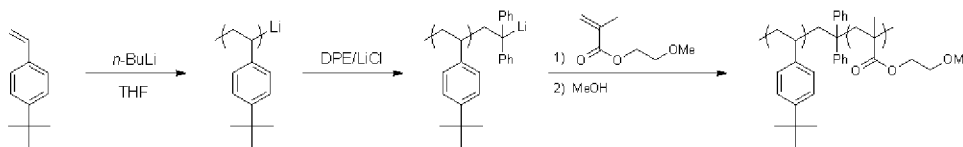


[0466] [合成例 6 : 樹脂 (BP-6A) の合成]

合成例 1 と同様の手法で樹脂 (BP-6A) を得た ($M_n = 18,000$ 、 $M_w/M_n = 1.08$ 、TBS t ブロック/MEMA ブロック = 48/52 wt %、 $T_g = 49^\circ\text{C}$ 、 128°C 、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) δ (ppm) 7.2-6.8 (m, 2H)、6.7-6.1 (m, 2H)、4.1 (s, 0.9H)、3.6 (m, 0.9H)、3.4 (m, 1.4H)、2.2-1.7 (m, 1.9H)、1.6-0.8 (m, 12.4H))。

樹脂 (BP-6A) の合成スキームを以下に示す。以下、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0467] [化114]



[0468] [合成例 7 : 樹脂 (CBP-2A) の合成]

窒素雰囲気下、ジクロロメタン (CH_2Cl_2) 100 mL 中に 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10.0 mL (82.5 mmol)、トリエチルアミン (Et_3N) 14.9 mL (107 mmol) を加え 5 分間攪拌した後、 t -ブチルジメチルシリルクロリド 14.9 g (98.9 mmol) を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応溶液に 3 wt % 塩酸を添加して反応を停止させた後、3 wt % 塩酸で 2 回、蒸留水で 3 回洗浄し、 CH_2Cl_2 で抽出操作を行った。 MgSO_4 により乾燥を行い、ろ別、濃縮により、メタ

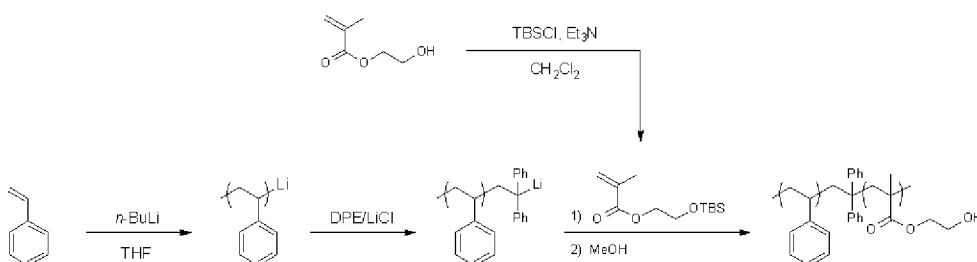
クリル酸2-(*n*-ブチルジメチルシリルオキシ)エチル (HEMA-TBS)を得た。

窒素雰囲気下、THF 50 mL中に*s*-ブチルリチウムを加え、室温で1時間攪拌し、系中の水分等を除去した。−78℃に冷却した後、*n*-ブチルリチウム0.31 mL (0.50 mmol)とスチレン4.88 mL (42.5 mmol)を加え重合を開始した。15分間熟成後、1,1-ジフェニルエチレン (DPE) 0.13 mL (0.75 mmol)と塩化リチウム65.7 mg (1.55 mmol)のTHF溶液を加え、更に10分間攪拌した。次にこの反応溶液にHEMA-TBS 10.4 g (42.5 mmol)を添加し、更に1.5時間攪拌した。この反応溶液にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行い、ろ取し、得られたろ過物を風乾することによりCBP-2A保護体を得た。

CBP-2A保護体5.0 gをCH₂Cl₂ 100 mLに溶解した後、テトラブチルアンモニウムフルオリド10.0 mLを添加し、室温で2日間攪拌した。この反応溶液に3 wt %塩酸を添加して反応を停止させた後、蒸留水で3回洗浄し、CH₂Cl₂で抽出操作を行った。MgSO₄により乾燥、ろ別後、濃縮した溶液を0℃に冷却したヘキサン溶媒に滴下することで再沈殿操作を行った。ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより樹脂CBP-2Aを得た (M_n=18,200、M_w/M_n=1.11、Stブロック/メタクリル酸2-ヒドロキシエチル (HEMA) ブロック=47/53 wt %)。

樹脂 (CBP-2A) の合成スキームを以下に示す。以下、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

[0469] [化115]



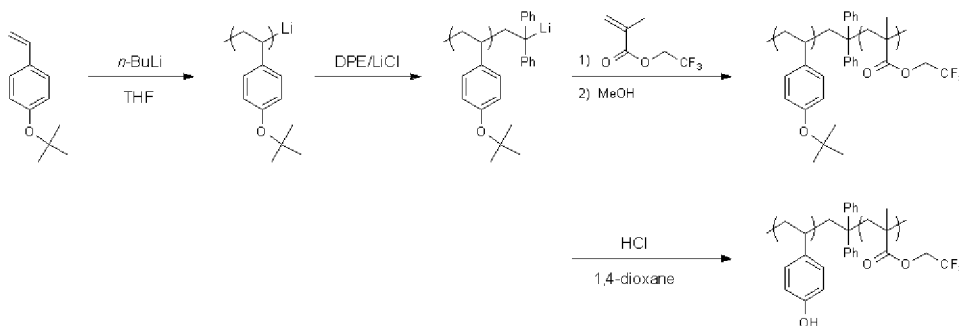
[0470] [合成例8：樹脂(CBP-4A)の合成]

窒素雰囲気下、THF 50 mL中に*s*-ブチルリチウムを加え、室温で1時間攪拌し、系中の水分等を除去した。−78℃に冷却した後、*n*-ブチルリチウム0.31 mL (0.50 mmol)と*t*-ブトキシスチレン8.00 mL (42.5 mmol)を加え重合を開始した。15分間熟成後、1,1-ジフェニルエチレン0.13 mL (0.75 mmol)と塩化リチウム65.7 mg (1.55 mmol)のTHF溶液を加え、更に10分間攪拌した。次にこの反応溶液に2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート6.05 mL (42.5 mmol)を添加し、更に1.5時間攪拌した。この反応溶液にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール/水(体積比1:1)混合溶液で再沈殿操作を行い、ろ取し、得られたろ過物を風乾することによりCBP-4A保護体を得た。

CBP-4A保護体5.0 gを1,4-ジオキサン100 mLに溶解した後、37 wt %塩酸20.0 mLを添加し、80℃で12時間攪拌した。この反応溶液に対しpH 6~7になるまで5 wt % NaOH水溶液を添加して反応を停止させた後、ろ別、濃縮した。析出した固体をTHFに溶解し、メタノール/水(1:1)混合溶液により再沈殿操作を行い、ろ取し、得られたろ過物を風乾することによりCBP-4Aを得た($M_n = 18,500$ 、 $M_w/M_n = 1.14$ 、4-ヒドロキシスチレン(HOST)ブロック/TFEMAブロック=52/48 wt %)。

樹脂(CBP-4A)の合成スキームを以下に示す。以下、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

[0471] [化116]



[0472] 上記合成例1と同様の方法（バッチ法）で、樹脂（BP-7A）～（BP-26A）、樹脂（BP-1B）～（BP-26B）、樹脂（BP-5C）～（BP-5F）、樹脂（BP-6C）～（BP-6F）、樹脂（CBP-1A）、樹脂（CBP-3A）、及び、樹脂（CBP-1B）～（CBP-4B）を合成した。

[0473] [合成例9：樹脂（BP-5A'）のマイクロリアクター装置を用いた合成]

特開2010-180353の実施例10に記載の方法と同様にして、マイクロリアクター装置を用いることにより、上記樹脂（BP-5A）と同様の化学構造を有する樹脂（BP-5A'）を得た（ $M_n = 16,300$ 、 $M_w/M_n = 1.07$ 、TBS tブロック/TFEMAブロック = 50/50 wt %）。

[0474] 上記合成例9と同様の方法（マイクロリアクター装置を用いる方法）で、樹脂（BP-5B'）を合成した。

[0475] 以上に記載の合成例は、いずれも、第1ブロック共重合体の製造においては、上記一般式（I）で表される繰り返し単位のブロック、及び、上記一般式（II）で表される繰り返し単位のブロックをリビング重合により形成し、第2ブロック共重合体の製造においては、上記一般式（III）で表される繰り返し単位のブロック、及び、上記一般式（IV）で表される繰り返し単位のブロックをリビング重合により形成する合成例である。

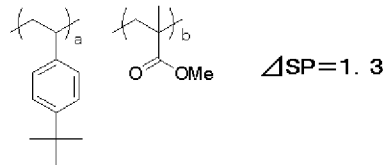
これらブロック共重合体は1～1000 ppmの金属イオンを含有していたが、公知の濾過方法を用いることで1～50 ppb以下の金属イオン量に低減した。メタルの定量は、試料をMEKで10倍希釈し、絶対検量線法にてICP-OES装置（パーキンエルマー製Optima 7300DV、有機溶剤モード）により行った。

[0476] 以下、上記合成例にて合成した樹脂も含めて、樹脂（BP-1）～（BP-26）、及び、樹脂（CBP-1）～（CBP-4）の化学構造（繰り返し単位の組成比は質量比である）、数平均分子量（ M_n ）及び分散度（ M_w

／Mn)を示す。以下、Meはメチル基を表す。 ΔSP は、上述のSP値の差の絶対値を表す。

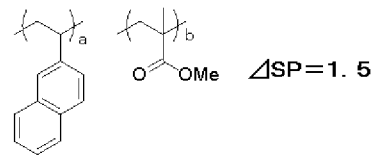
[0477] [化117]

BP-1



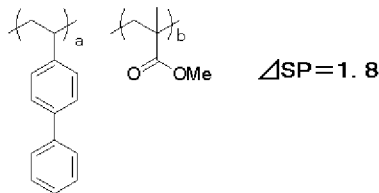
(BP-1A): a=47wt%, b=53wt%, Mn=19700, Mw/Mn=1.05
(BP-1B): a=66wt%, b=34wt%, Mn=15400, Mw/Mn=1.06

BP-2



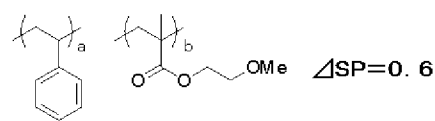
(BP-2A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=17200, Mw/Mn=1.15
(BP-2B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=17900, Mw/Mn=1.17

BP-3



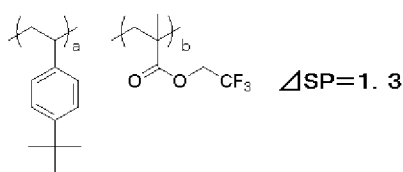
(BP-3A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=17900, Mw/Mn=1.08
(BP-3B): a=69wt%, b=31wt%, Mn=18500, Mw/Mn=1.09

BP-4



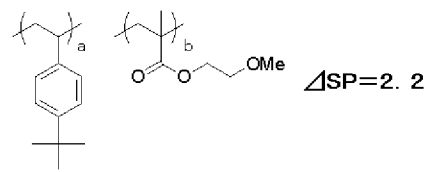
(BP-4A): a=45wt%, b=55wt%, Mn=18000, Mw/Mn=1.07
(BP-4B): a=72wt%, b=28wt%, Mn=19700, Mw/Mn=1.16

BP-5



(BP-5A): a=51wt%, b=49wt%, Mn=17600, Mw/Mn=1.11
(BP-5A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=16300, Mw/Mn=1.07
(BP-5B): a=68wt%, b=32wt%, Mn=15600, Mw/Mn=1.12
(BP-5B): a=69wt%, b=31wt%, Mn=17200, Mw/Mn=1.09
(BP-5C): a=51wt%, b=49wt%, Mn=30200, Mw/Mn=1.06
(BP-5D): a=53wt%, b=47wt%, Mn=22200, Mw/Mn=1.08
(BP-5E): a=72wt%, b=28wt%, Mn=28800, Mw/Mn=1.05
(BP-5F): a=70wt%, b=30wt%, Mn=24400, Mw/Mn=1.06

BP-6

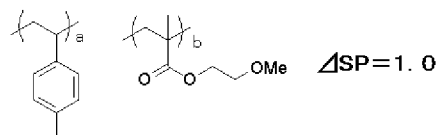


(BP-6A): a=48wt%, b=52wt%, Mn=18000, Mw/Mn=1.08
(BP-6B): a=75wt%, b=25wt%, Mn=18300, Mw/Mn=1.08
(BP-6C): a=49wt%, b=51wt%, Mn=28900, Mw/Mn=1.05
(BP-6D): a=51wt%, b=49wt%, Mn=23700, Mw/Mn=1.07
(BP-6E): a=73wt%, b=27wt%, Mn=25100, Mw/Mn=1.05
(BP-6F): a=70wt%, b=30wt%, Mn=22600, Mw/Mn=1.06

[0478]

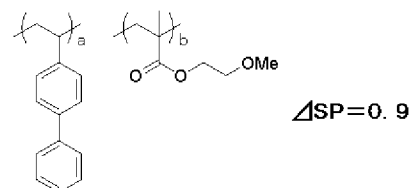
[化118]

BP-7



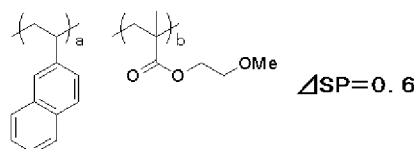
(BP-7A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=18500, Mw/Mn=1.08
 (BP-7B): a=72wt%, b=28wt%, Mn=16800, Mw/Mn=1.10

BP-8



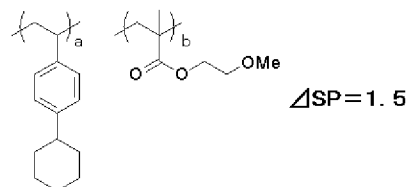
(BP-8A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=16400, Mw/Mn=1.06
 (BP-8B): a=73wt%, b=27wt%, Mn=17700, Mw/Mn=1.09

BP-9



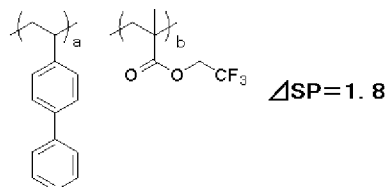
(BP-9A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=17900, Mw/Mn=1.10
 (BP-9B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=18900, Mw/Mn=1.13

BP-10



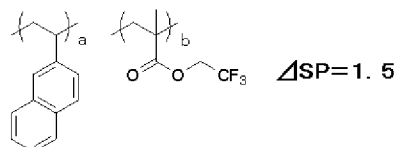
(BP-10A): a=51wt%, b=49wt%, Mn=18800, Mw/Mn=1.10
 (BP-10B): a=69wt%, b=31wt%, Mn=19800, Mw/Mn=1.11

BP-11



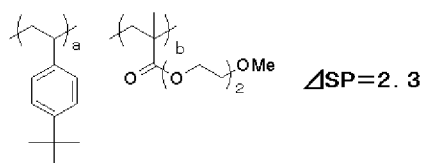
(BP-11A): a=46wt%, b=54wt%, Mn=17800, Mw/Mn=1.07
 (BP-11B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=19100, Mw/Mn=1.06

BP-12



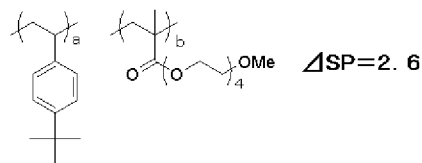
(BP-12A): a=47wt%, b=53wt%, Mn=19100, Mw/Mn=1.13
 (BP-12B): a=67wt%, b=33wt%, Mn=18600, Mw/Mn=1.12

BP-13



(BP-13A): a=53wt%, b=47wt%, Mn=19500, Mw/Mn=1.07
 (BP-13B): a=71wt%, b=29wt%, Mn=18000, Mw/Mn=1.10

BP-14

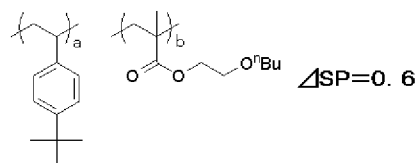


(BP-14A): a=49wt%, b=51wt%, Mn=17400, Mw/Mn=1.09
 (BP-14B): a=67wt%, b=33wt%, Mn=17100, Mw/Mn=1.13

[0479]

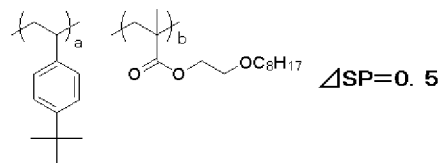
[化119]

BP-15



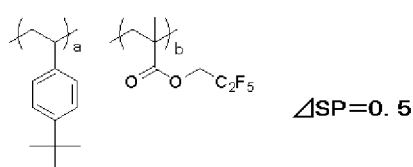
(BP-15A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=18700, Mw/Mn=1.11
 (BP-15B): a=73wt%, b=27wt%, Mn=19300, Mw/Mn=1.10

BP-16



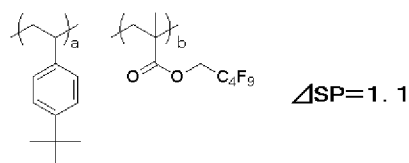
(BP-16A): a=47wt%, b=53wt%, Mn=19300, Mw/Mn=1.10
 (BP-16B): a=66wt%, b=34wt%, Mn=18900, Mw/Mn=1.09

BP-17



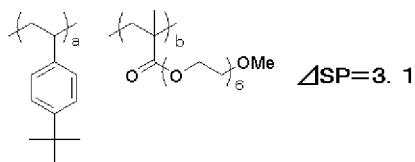
(BP-17A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=17200, Mw/Mn=1.08
 (BP-17B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=16500, Mw/Mn=1.07

BP-18



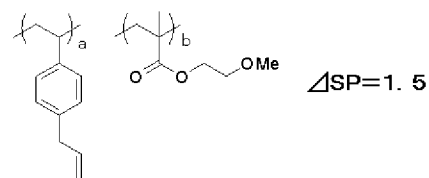
(BP-18A): a=48wt%, b=52wt%, Mn=19000, Mw/Mn=1.10
 (BP-18B): a=71wt%, b=29wt%, Mn=17000, Mw/Mn=1.08

BP-19



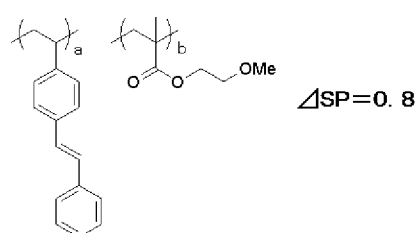
(BP-19A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=17700, Mw/Mn=1.09
 (BP-19B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=17900, Mw/Mn=1.08

BP-20



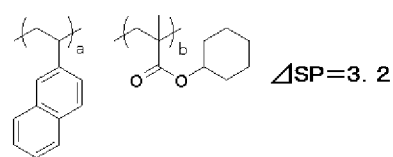
(BP-20A): a=48wt%, b=52wt%, Mn=16900, Mw/Mn=1.14
 (BP-20B): a=71wt%, b=29wt%, Mn=17500, Mw/Mn=1.12

BP-21



(BP-21A): a=51wt%, b=49wt%, Mn=18600, Mw/Mn=1.07
 (BP-21B): a=67wt%, b=33wt%, Mn=17400, Mw/Mn=1.08

BP-22

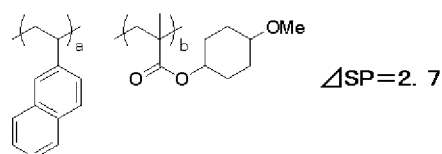


(BP-22A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=19200, Mw/Mn=1.14
 (BP-22B): a=73wt%, b=27wt%, Mn=18000, Mw/Mn=1.16

[0480]

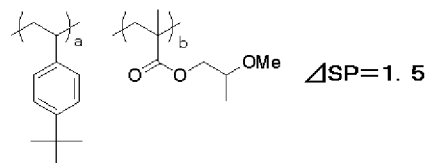
[化120]

BP-23



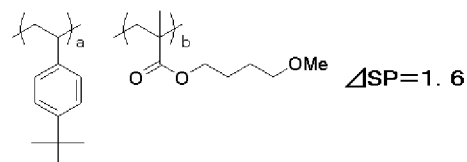
(BP-23A): a=46wt%, b=54wt%, Mn=17000, Mw/Mn=1.14
 (BP-23B): a=72wt%, b=28wt%, Mn=18300, Mw/Mn=1.13

BP-24



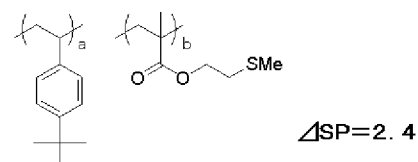
(BP-24A): a=49wt%, b=51wt%, Mn=17700, Mw/Mn=1.08
 (BP-24B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=18300, Mw/Mn=1.06

BP-25



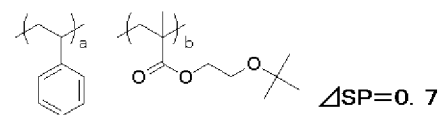
(BP-25A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=16500, Mw/Mn=1.09
 (BP-25B): a=66wt%, b=34wt%, Mn=17100, Mw/Mn=1.08

BP-26



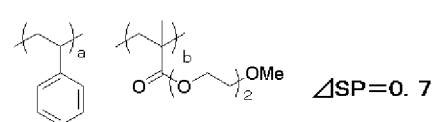
(BP-26A): a=48wt%, b=52wt%, Mn=17700, Mw/Mn=1.11
 (BP-26B): a=71wt%, b=29wt%, Mn=18800, Mw/Mn=1.09

BP-27



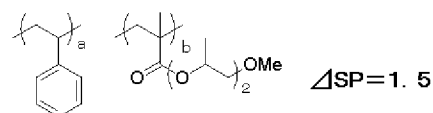
(BP-27A): a=47wt%, b=53wt%, Mn=19300, Mw/Mn=1.07
 (BP-27B): a=66wt%, b=34wt%, Mn=16700, Mw/Mn=1.07

BP-28



(BP-28A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=18000, Mw/Mn=1.08
 (BP-28B): a=71wt%, b=29wt%, Mn=19100, Mw/Mn=1.09

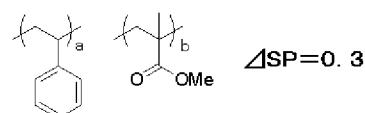
BP-29



(BP-29A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=17100, Mw/Mn=1.06
 (BP-29B): a=68wt%, b=32wt%, Mn=18900, Mw/Mn=1.07

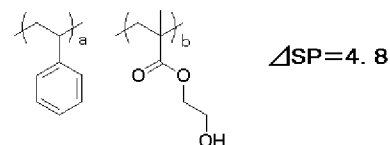
[0481] [化121]

CBP-1



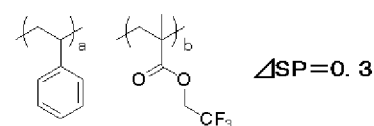
(CBP-1A): a=50wt%, b=50wt%, Mn=20000, Mw/Mn=1.05
 (CBP-1B): a=73wt%, b=27wt%, Mn=24800, Mw/Mn=1.10

CBP-2



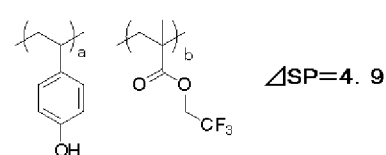
(CBP-2A): a=47wt%, b=53wt%, Mn=18200, Mw/Mn=1.11
 (CBP-2B): a=69wt%, b=31wt%, Mn=16600, Mw/Mn=1.13

CBP-3



(CBP-3A): a=47wt%, b=53wt%, Mn=19100, Mw/Mn=1.12
 (CBP-3B): a=67wt%, b=33wt%, Mn=18700, Mw/Mn=1.12

CBP-4

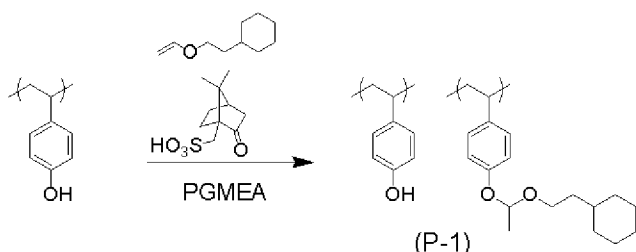


(CBP-4A): a=52wt%, b=48wt%, Mn=18500, Mw/Mn=1.14
 (CBP-4B): a=70wt%, b=30wt%, Mn=18100, Mw/Mn=1.15

[0482] [合成例 10 : 樹脂 (P-1) の合成]

ポリ (p-ヒドロキシスチレン) (VP-2500、日本曹達株式会社製) 20.0 g を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) 80.0 g に溶解した。この溶液に、2-シクロヘキシルエチルビニルエーテル 10.3 g 及びカンファースルホン酸 10 mg を加え、室温 (25℃) で 3 時間攪拌した。84 mg のトリエチルアミンを加え、しばらく攪拌した後、反応液を酢酸エチル 100 mL の入った分液ロートに移した。この有機層を蒸留水 50 mL で 3 回洗浄後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られたポリマーをアセトン 300 mL に溶解した後、ヘキサン 3000 g に滴下再沈して、沈殿をろ過することで、樹脂 (P-1) を 17.5 g 得た。

[0483] [化122]

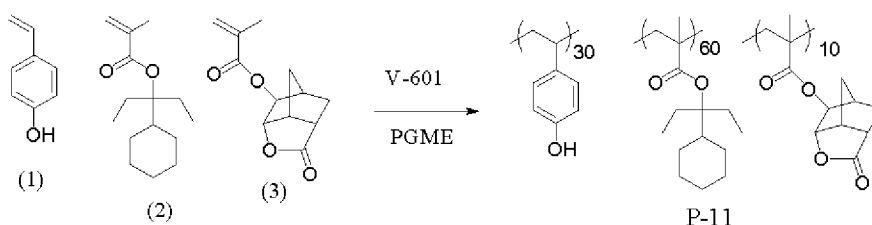


[0484] [合成例 11 : 樹脂 (P-11) の合成]

p-アセトキシスチレン 10.00 g を酢酸エチル 40 g に溶解させ、0℃に冷却し、ナトリウムメトキシド (28 質量%メタノール溶液) 4.76 g を 30 分かけて滴下して加え、室温で 5 時間攪拌した。酢酸エチルを加えて、有機相を蒸留水で 3 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去して、p-ヒドロキシスチレン (下記式 (1) で表される化合物、54 質量%酢酸エチル溶液) 13.17 g を得た。得られた p-ヒドロキシスチレン (1) の 54 質量%酢酸エチル溶液 6.66 g (p-ヒドロキシスチレン (1) を 3.6 g 含有)、下記式 (2) で表される化合物 (神戸天然物化学 (株) 製) 14.3 g、下記式 (3) で表される化合物 (ダイセル (株) 製) 2.2 g 及び重合開始剤 V-601 (和光純薬工業 (株) 製) 2.3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 14.2 g に溶

解させた。反応容器中にPGME 3.6 gを入れ、窒素ガス雰囲気下、85℃で先程調整した溶液を4時間かけて滴下した。反応溶液を2時間加熱撹拌した後、室温まで放冷した。得られた反応溶液を、ヘキサン／酢酸エチル（8／2（質量比））の混合溶液889 gに滴下再沈して、沈殿をろ過することで、樹脂（P-11）を14.9 g得た。

[0485] [化123]

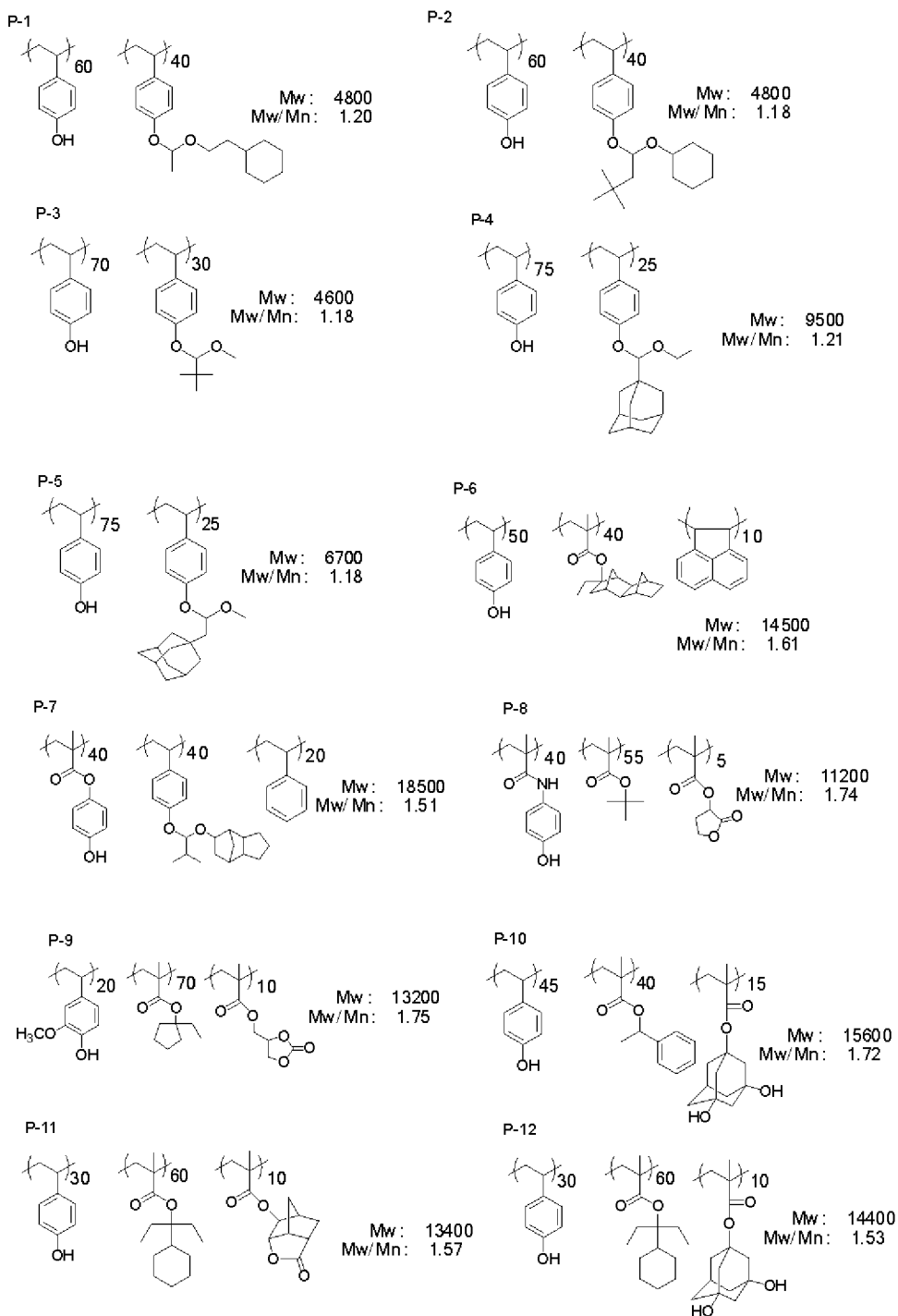


[0486] 以下、合成例10及び11と同様の方法を用いて、樹脂（P-2）～（P-10）及び樹脂（P-12）～（P-42）を合成した。

以下、樹脂（P-1）～（P-42）のポリマー構造、重量平均分子量（Mw）、分散度（Mw／Mn）を示す。また、下記ポリマー構造の各繰り返し単位の組成比をモル比で示した。

[0487]

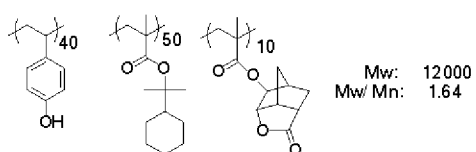
[化124]



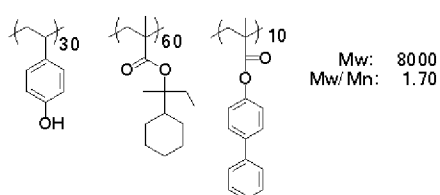
[0488]

[化125]

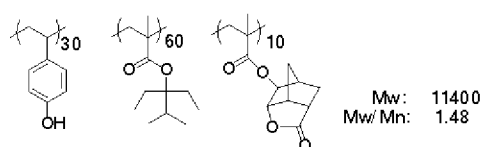
P-13



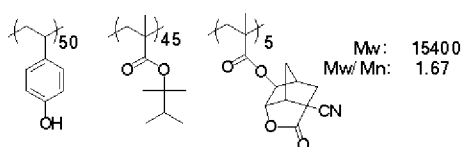
P-14



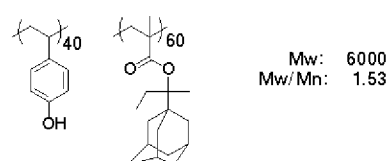
P-15



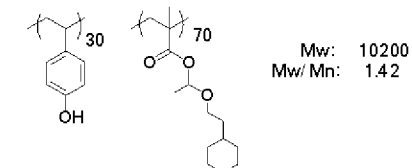
P-16



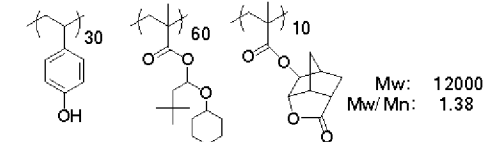
P-17



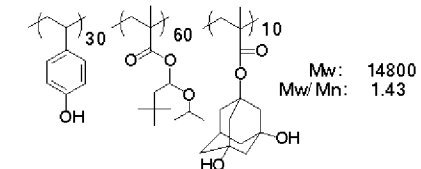
P-18



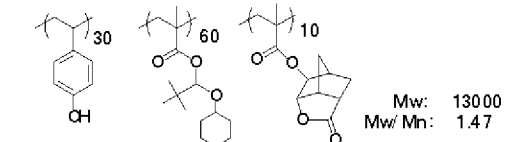
P-19



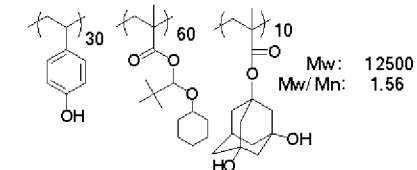
P-20



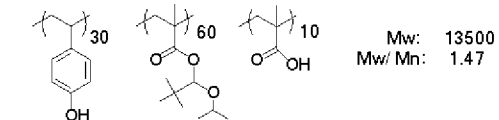
P-21



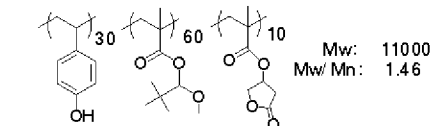
P-22



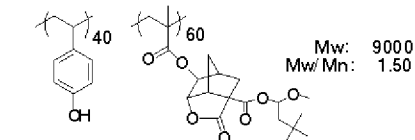
P-23



P-24

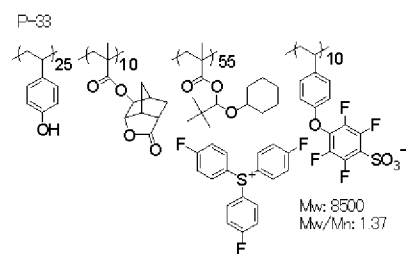
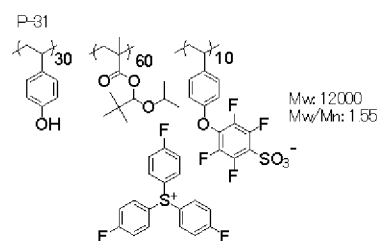
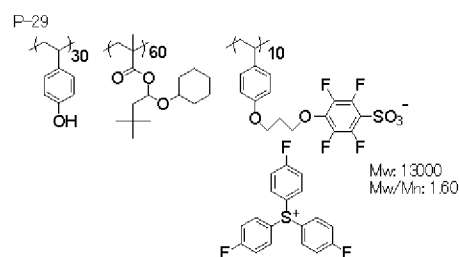
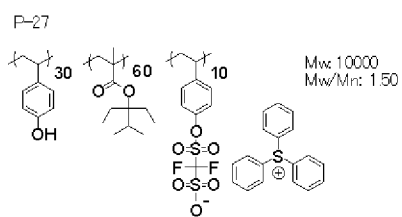
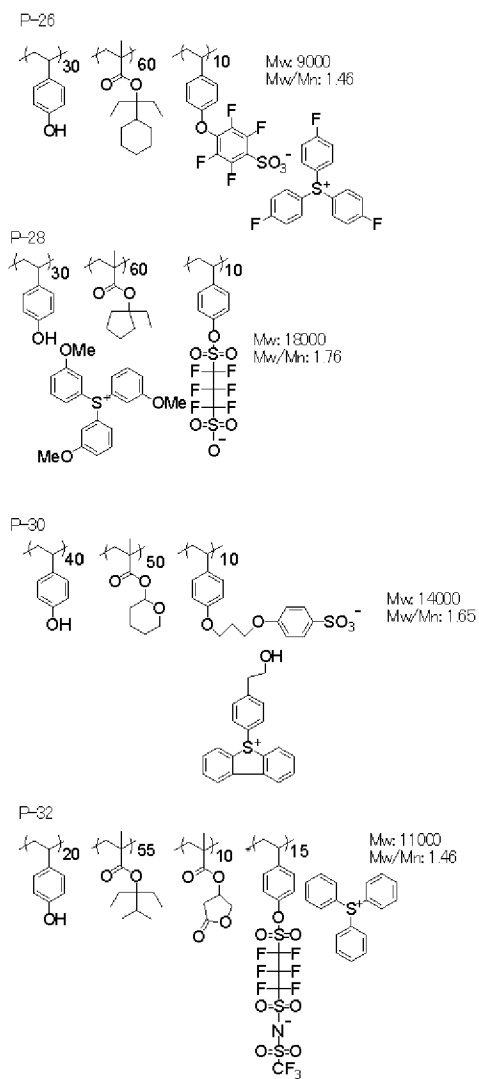


P-25

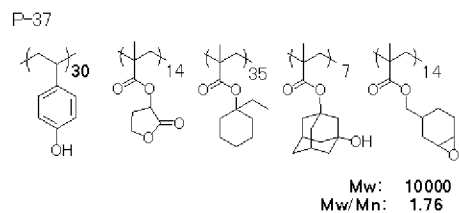
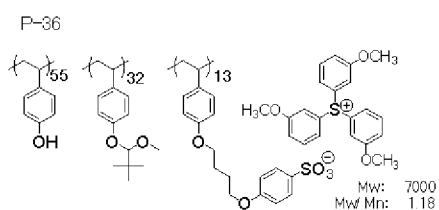
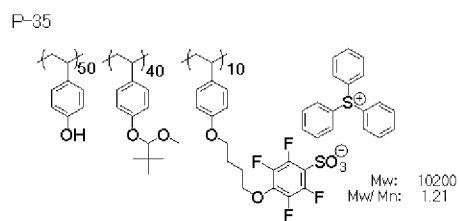
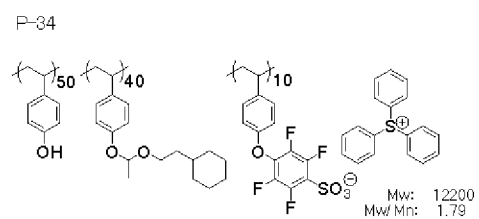


[0489]

[化126]



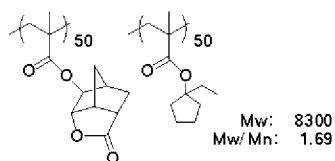
[0490] [化127]



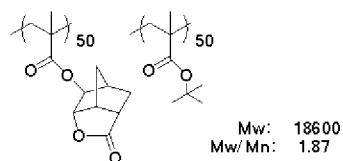
[0491]

[化128]

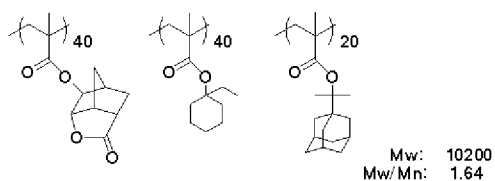
P-38



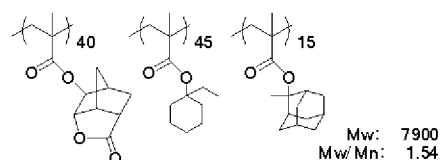
P-39



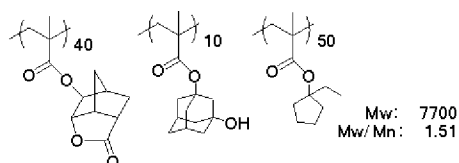
P-40



P-41



P-42



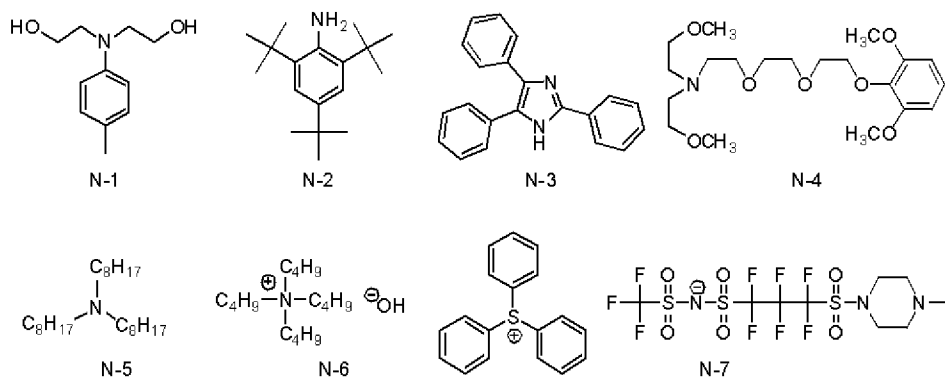
[0492] <酸発生剤>

酸発生剤としては先に挙げた酸発生剤 z 1 ~ z 141 から適宜選択して用いた。

[0493] <塩基性化合物>

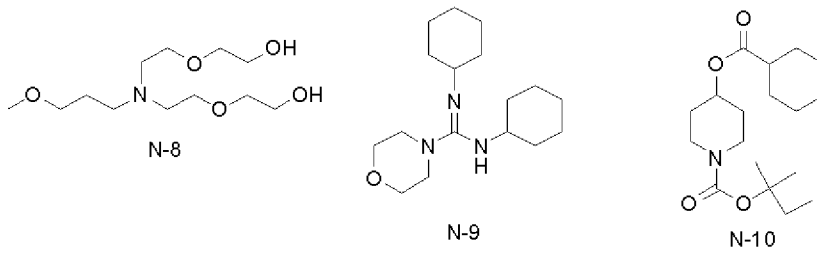
塩基性化合物としては、下記化合物 (N-1) ~ (N-11) の何れかを用了。

[0494] [化129]

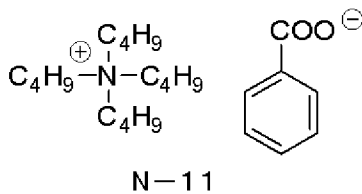


[0495]

[化130]



[0496] [化131]



[0497] <界面活性剤>

界面活性剤としては、下記W-1～W-4を用いた。

W-1：メガファックR08（DIC（株）製；フッ素及びシリコン系）

W-2：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製；シリコン系）

W-3：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製；フッ素系）

W-4：PF6320（OMNOVA社製；フッ素系）

[0498] <塗布溶剤>

塗布溶剤としては、以下のものを用いた。

S1：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）

S2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）

S3：乳酸エチル

S4：シクロヘキサノン

[0499] <現像液>

現像液としては、以下のものを用いた。

SG-1：アニソール

SG-2：メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）

SG-3：酢酸ブチル

[0500] <リンス液>

リンス液を用いる場合は、以下のものを用いた。

SR-1 : 2-ペンタノール

SR-2 : 1-ヘキサノール

SR-3 : メチルイソブチルカルビノール

[0501] [ラインアンドスペースパターンをガイドパターンとして使用する、ブロック共重合体層の相分離]

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下記表2に示した実施例1-3の組成を有する塗液組成物を $0.05\mu\text{m}$ 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、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)溶液(固形分濃度: 1.5質量%)を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液を、予めヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理を施した6インチSiウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターMark8を用いて塗布し、 100°C 、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 50nm の感活性光線性又は感放射線性膜を得た。

[0502] (2) EUV露光及び現像

上記(1)で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、EUV露光装置(Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36)を用い、露光マスク(ライン幅/スペース幅=1/5)を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、 110°C で60秒間加熱した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥し、ライン幅 20nm 、スペース幅 100nm の1:5ラインアンドスペースパターンのガイドパターンを得た。

[0503] (3) ブロック共重合体層の形成及び相分離の実施

上記ライン幅 20nm 、スペース幅 100nm の1:5ラインアンドス

ースパターンが形成された基板上に、下記表 3 に記載の各 D S A 用樹脂の 1 . 9 質量%トルエン溶液を、スピナー（回転数：1 0 0 0 r p m、6 0 秒間）を用いて塗布し、ホットプレート上で 1 1 0 °C、6 0 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 2 5 n m のブロック共重合体層を形成した。

次いで、ブロック共重合体層が形成された基板を、窒素気流下、2 4 0 °C で、相分離構造が形成されるまで加熱を実施した。

その後、T C A - 3 8 2 2（商品名、東京応化工業社製）を用いて、該基板に対して酸素プラズマ処理（2 0 0 s c c m、4 0 P a、2 0 0 W、3 0 秒間）を施し、一般式（I I）又は（I V）で表される繰り返し単位のブロックからなる相を選択的に除去した。

[0504] （4）パターンの評価

得られた基板の表面を、走査型電子顕微鏡 S U 8 0 0 0（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて観察し、ラメラ形成に関して、垂直ラメラが綺麗に観察されたものを A、垂直ラメラが比較例に綺麗に観察されたものを B、垂直ラメラが問題の無い品位で観察されたものを C、垂直ラメラが汚く観察されたものを D、垂直ラメラが観察されなかったものを E とし、ラメラ形状に関して、垂直ラメラの界面状況が綺麗なものを A、垂直ラメラの界面状況が比較的綺麗なものを B、垂直ラメラの界面状況が汚いものを C とし、相分離構造の形成時間に関して、3 0 分未満であるものを A、3 0 分～1 時間であるものを B、1 時間超過であるものを C として、評価を行った。また、垂直ラメラのピッチ {1 本の除去相（図 1（c）における 1 本の除去相 3 2 に相当）と 1 本の非除去相（図 1（c）における 1 本の非除去相 3 3 に相当）とからなる集合相における線幅} についても測定した。

評価結果を下記表 3 に示す。表 3 中、「 $\Delta S P$ 値」は、上記第 1 ブロック共重合体に相当する樹脂については、上記一般式（I）で表される繰り返し単位の溶解パラメータ（S P 値）と上記一般式（I I）で表される繰り返し単位の溶解パラメータ（S P 値）との差の絶対値を表し、上記第 2 ブロック共重合体に相当する樹脂については、上記一般式（I I I）で表される繰り返し

返し単位の溶解パラメータ（S P 値）と上記一般式（I V）で表される繰り返し単位の溶解パラメータ（S P 値）との差の絶対値を表す。「S t 比」は、上記第 1 ブロック共重合体に相当する樹脂については、上記一般式（I）で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式（I I）で表される繰り返し単位のブロックとの総量に対する上記一般式（I）で表される繰り返し単位のブロックの含有量（質量％）を表し、上記第 2 ブロック共重合体に相当する樹脂については、上記一般式（I I I）で表される繰り返し単位のブロックと上記一般式（I V）で表される繰り返し単位のブロックとの総量に対する上記一般式（I I I）で表される繰り返し単位のブロックの含有量（質量％）を表す。以上の注釈は、「 Δ S P 値」及び「S t 比」の欄を有する後掲の表についても同様である。

[0505]

[表2]

表2

	樹脂	濃度	酸発生剤	濃度	塩基性化合物	濃度	溶剤 (質量比)	界面 活性剤 (質量比)	濃度
実施例1-1	P-1	67.95	z113	30	N-6	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-2	P-2	72.95	z112	25	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-3	P-3	67.95	z113	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-4	P-4	62.95	z113	35	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-5	P-5	57.95	z128	40	N-6	2	S1/S2 (40/60)	W-2	0.05
実施例1-6	P-6	78.95	z118	20	N-8	1	S1/S2 (40/60)	W-4	0.05
実施例1-7	P-7	87.95	z29	10	N-1	2	S1/S3 (40/60)	W-4	0.05
実施例1-8	P-10	77.95	z117	20	N-4	2	S1/S2 (20/80)	W-3	0.05
実施例1-9	P-11	67.95	z124	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-10	P-15	72.95	z115	25	N-11	2	S1/S4 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-11	P-19	66.95	z113	30	N-6	3	S1/S2 (40/60)	W-2	0.05
実施例1-12	P-21	62.95	z135	35	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-13	P-26	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-14	P-31	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-15	P-34	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-16	P-35	97.95			N-6	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-17	P-36	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-18	P-37	72.95	z124	25	N-5	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-19	P-41	67.95	z113	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05
実施例1-20	P-42	67.95	z113	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

[0506]

[表3]

表3	DSA用樹脂						ラメラ形成	ラメラピッチ (nm)	ラメラ形状	相分離構造 の形成時間
	樹脂	ΔSP 値 (MPa ^{1/2})	重合 方法	Mn	分散度	St比 (wt%)				
実施例2-1	BP-1A	1.3	ハッチ	19,700	1.05	47	B	40	A	A
実施例2-2	BP-2A	1.5	ハッチ	17,200	1.15	52	B	40	B	A
実施例2-3	BP-3A	1.8	ハッチ	17,900	1.08	52	B	40	A	A
実施例2-4	BP-4A	0.6	ハッチ	18,000	1.07	45	B	40	A	A
実施例2-5	BP-5A	1.3	ハッチ	17,600	1.11	51	A	40	B	A
実施例2-6	BP-6A	2.2	ハッチ	18,000	1.08	48	A	40	A	A
実施例2-7	BP-7A	1.0	ハッチ	18,500	1.08	52	A	40	A	A
実施例2-8	BP-8A	0.9	ハッチ	16,400	1.06	52	A	40	A	A
実施例2-9	BP-9A	0.6	ハッチ	17,900	1.10	50	A	40	A	A
実施例2-10	BP-10A	1.5	ハッチ	18,800	1.10	51	A	40	A	A
実施例2-11	BP-11A	1.8	ハッチ	17,800	1.07	46	A	40	A	A
実施例2-12	BP-12A	1.5	ハッチ	19,100	1.13	47	A	40	B	A
実施例2-13	BP-13A	2.3	ハッチ	19,500	1.07	53	A	40	A	A
実施例2-14	BP-14A	2.6	ハッチ	17,400	1.09	49	B	40	A	B
実施例2-15	BP-15A	0.6	ハッチ	18,700	1.11	52	A	40	B	B
実施例2-16	BP-16A	0.5	ハッチ	19,300	1.10	47	B	40	B	B
実施例2-17	BP-17A	0.5	ハッチ	17,200	1.08	50	A	40	A	A
実施例2-18	BP-18A	1.1	ハッチ	19,000	1.10	48	B	40	A	A
実施例2-19	BP-19A	3.1	ハッチ	17,700	1.09	50	C	40	A	B
実施例2-20	BP-5A'	1.3	マイクロアクター 装置	16,300	1.07	50	A	40	A	A
実施例2-21	BP-20A	1.5	ハッチ	16,900	1.14	48	A	40	B	A
実施例2-22	BP-21A	0.8	ハッチ	18,800	1.07	51	B	40	A	A
実施例2-23	BP-22A	3.2	ハッチ	19,200	1.14	50	A	40	B	A
実施例2-24	BP-23A	2.7	ハッチ	17,000	1.14	46	A	40	B	A
実施例2-25	BP-24A	1.5	ハッチ	17,700	1.08	49	B	40	A	A
実施例2-26	BP-25A	1.6	ハッチ	16,500	1.09	50	A	40	A	B
実施例2-27	BP-26A	2.4	ハッチ	17,700	1.11	48	A	40	B	B
実施例2-28	BP-27A	0.7	ハッチ	19,300	1.07	47	A	40	A	B
実施例2-29	BP-28A	0.7	ハッチ	18,000	1.08	52	A	40	A	B
実施例2-30	BP-29A	1.5	ハッチ	17,100	1.06	50	A	40	A	B
比較例2-1	CBP-1A	0.3	ハッチ	20,000	1.05	50	E	-	-	-
比較例2-2	CBP-2A	4.8	ハッチ	18,200	1.11	47	C	40	B	C
比較例2-3	CBP-3A	0.3	ハッチ	19,100	1.12	47	D	40	B	A
比較例2-4	CBP-4A	4.9	ハッチ	18,500	1.14	52	C	40	B	C

[0507] 上記表2から、第1のブロック共重合体又は第2ブロック共重合体に該当するブロック共重合体を用いた実施例2-1～2-30は、パターンの高微細化（表中のラメラピッチの値を参照）を高品位かつ高効率（表中のラメラ形成、ラメラ形状及び相分離構造の形成時間の評価結果を参照）に達成し得ることが分かった。

一方、第1のブロック共重合体又は第2ブロック共重合体には該当せず、 ΔSP 値が0.5 (MPa^{1/2}) 未満のブロック共重合体を使用した比較例2-1及び2-3は、ブロックの相分離性が低く、ラメラ形成において良好な結果を得ることはできなかった。

また、第1のブロック共重合体又は第2ブロック共重合体には該当せず、

ΔSP 値が 4.0 ($MPa^{1/2}$) を超えるブロック共重合体を使用した比較例 2-2 及び 2-4 は、ブロック共重合体の拡散速度が遅く、ラメラ形成及び相分離構造の形成時間において、良好な結果を得ることはできなかった。

[0508] 実施例 2-1～2-30 におけるガイドパターンの形成に用いた実施例 1-3 の組成を有する塗液組成物（固形分濃度：1.5 質量%）を、上記表 2 に示す実施例 1-1、1-2 及び 1-4～1-20 の組成を有する各塗液組成物に置き換えた以外は、実施例 2-1～2-30 と同様の操作を行ったところ、実施例 2-1～2-30 と同様の評価結果を得ることができた。

ただし、実施例 1-19 及び 1-20 の組成を有する塗液組成物に使用した例においては、図 2 (a)～(e) を参照して説明した上述の形態のように、ライン幅 50 nm、スペース幅 100 nm の 1:2 ラインアンドスペースパターンの 6% ハーフトーンマスクを通して、ArF エキシマレーザ液浸スキャナー（ASML 社製 XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ 0.960、インナーシグマ 0.709、XY 偏向）により液浸露光（液浸液：超純水）を行い、ライン幅 50 nm、スペース幅 100 nm の 1:2 ラインアンドスペースパターンのガイドパターンを得た。次いで、上記「(3) ブロック共重合体層の形成及び相分離の実施」を経ることにより、ピッチ {1 本の除去相（図 2 (c) における 1 本の除去相 32 に相当）と 1 本の非除去相（図 2 (c) における 1 本の非除去相 33 に相当）とからなる集合相における線幅} が 40 nm の垂直ラメラが高品位かつ高効率で形成された。

[0509] 実施例 2-1～2-30 におけるガイドパターンの形成に用いた実施例 1-3 の組成を有する塗液組成物を表 4 に示す実施例 3-1～3-36 の組成を有する各塗液組成物（固形分濃度：1.5 質量%）を使用し、露光マスク（ライン幅/スペース幅 = 1/5）に代えて、露光マスク（ライン幅/スペース幅 = 5/1）を使用し、アルカリ水溶液（TMAH；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）に代えて、表 4 に記載の現像液（有機系現像液）により現像を行い、水に代えて、表 4 に記載のリンス液

を用いてリンスし、表 3 に記載の各 D S A 用樹脂の 1 . 9 質量%トルエン溶液を表 3 に記載の各 D S A 用樹脂の 1 . 9 質量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 溶液に代えた以外は、実施例 2 - 1 ~ 2 - 3 0 と同様にして感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製、ガイドパターンの形成、及び、ブロック共重合体層の形成及び相分離を実施した。なお、表 4 において、リンス液の欄に記載の無い実施例においては、リンスを行っていない。以上の結果、実施例 2 - 1 ~ 2 - 3 0 と同様の評価結果を得ることができた。

[0510]

[表4]

表4

	樹脂	濃度	酸発生剤 (質量比)	濃度	塩基性 化合物	濃度	溶剤 (質量比)	界面 活性剤 (質量比)	濃度	現像液	リンス液
実施例3-1	P-1	67.95	z113	30	N-6	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-2	P-3	67.95	z134	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-3	P-7	87.95	z29	10	N-1	2	S1/S3 (40/60)	W-4	0.05	SG-3	SR-2
実施例3-4	P-8	82.95	z2	15	N-2	2	S1/S2 (40/60)	W-1/W-2 (1/1)	0.05	SG-2	
実施例3-5	P-9	73.00	z108	25	N-5	2	S1/S2/S3 (30/60/10)	無し		SG-1	SR-3
実施例3-6	P-10	77.95	z117	20	N-4	2	S1/S2 (20/80)	W-3	0.05	SG-3	SR-1
実施例3-7	P-11	67.95	z124	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-8	P-11	67.95	z126	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-9	P-12	62.95	z135	35	N-8	2	S1/S2 (40/60)	W-3	0.05	SG-3	
実施例3-10	P-13	67.95	z132	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-11	P-14	77.00	z4/z112 (1/1)	20	N-4	3	S1/S2/S3 (30/60/10)	無し		SG-3	
実施例3-12	P-15	72.95	z115	25	N-11	2	S1/S4 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-13	P-16	82.95	z99	15	N-10	2	S1/S4 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-14	P-17	58.95	z130	40	N-9	1	S1/S4 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-15	P-18	71.95	z124	25	N-6	3	S1/S4 (40/60)	W-2	0.05	SG-3	
実施例3-16	P-19	66.95	z113	30	N-6	3	S1/S2 (40/60)	W-2	0.05	SG-3	
実施例3-17	P-19	67.95	z137	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-18	P-20	62.95	z128	35	N-9	2	S1/S3 (40/60)	W-3	0.05	SG-3	
実施例3-19	P-21	67.95	z124	30	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-20	P-21	62.95	z135	35	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-21	P-22	62.95	z134	35	N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-22	P-23	66.95	z133	30	N-7	3	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-23	P-24	67.95	z125	30	N-3	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-24	P-25	72.95	z108	25	N-10	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-25	P-26	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-26	P-27	97.95			N-11	2	S1/S3 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-27	P-28	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-2	0.05	SG-2	
実施例3-28	P-29	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-29	P-30	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-4	0.05	SG-3	
実施例3-30	P-31	97.95			N-11	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-31	P-32	97.95			N-4	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-1	
実施例3-32	P-33	97.95			N-6	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-33	P-37	72.95	z132	25	N-5	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-34	P-38	67.95	z124	30	N-5	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-35	P-39	67.95	z124	30	N-5	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	
実施例3-36	P-40	67.95	z124	30	N-5	2	S1/S2 (40/60)	W-1	0.05	SG-3	

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

[0511] [ホールパターンをガイドパターンとして使用する、ブロック共重合体層の相分離]

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

上記表2に示した実施例1-3の組成を有する固形分濃度2.5質量%の塗液組成物を0.05 μm 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、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）溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、予めヘキサメチルジシラン（HMDS）処理を施した6インチSiウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50 nmの感活性光線性又は感放射線性膜を得た。

[0512] (2) EUV露光及び現像

上記(1)で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、ホール部分の直径が28 nmでありかつホール間のピッチが56 nmである正方配列のハーフトーンマスク（ここではポジ画像形成のため、ホールに対応する部分以外が遮光されている）を介して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、110℃で60秒間加熱した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液をパドルして30秒間現像し、水を用いてリンスした後、4000 rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、90℃で60秒間ベークを行なうことにより、ホール径28 nmのコンタクトホールパターンのガイドパターンを得た。

[0513] (3) ブロック共重合体層の形成及び相分離の実施

上記ホール径28 nmのコンタクトホールパターンが形成された基板上に、下記表5に記載の各DSA用樹脂の1.9質量%トルエン溶液を、スピナー（回転数：1000 rpm、60秒間）を用いて塗布し、ホットプレート上で110℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚25 nmの

ブロック共重合体層を形成した。

次いで、ブロック共重合体層が形成された基板を、窒素気流下、240℃で、相分離構造が形成されるまで加熱を実施した。

その後、TCA-3822（商品名、東京応化工業社製）を用いて、該基板に対して酸素プラズマ処理（200 s c c m、40 P a、200 W、30秒間）を施し、一般式（ⅠⅠ）又は（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位のブロックからなる相を選択的に除去した。

[0514] （４）パターンの評価

得られた基板の表面を、走査型電子顕微鏡SU8000（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて観察し、シリンドー形成に関して、シリンドーが綺麗に観察されたものをA、シリンドーが比較例に綺麗に観察されたものをB、シリンドーが問題の無い品位で観察されたものをC、垂直ラメラが汚く観察されたものをD、シリンドーが観察されなかったものをEとし、シリンドー形状に関して、シリンドーの界面状況が綺麗なものをA、シリンドーの界面状況が比較的綺麗なものをB、シリンドーの界面状況が汚いものをCとし、相分離構造の形成時間に関して、30分未満であるものをA、30分～1時間であるものをB、1時間超過であるものをCとして、評価を行った。また、シリンドーのピッチ {除去相（図3（c）における1個の除去相37に相当）の径}についても測定した。

評価結果を下記表5に示す。

[0515]

[表5]

表5	DSA用樹脂									
	樹脂	Δ SP値 (MPa ^{1/2})	重合 方法	Mn	分散度	St比 (wt%)	シリンダー 形成	シリンダー ピッチ (nm)	シリンダー 形状	相分離構造 の形成時間
実施例4-1	BP-1B	1.3	ハッチ	15,400	1.06	66	B	20	A	A
実施例4-2	BP-2B	1.5	ハッチ	17,900	1.17	70	B	20	B	A
実施例4-3	BP-3B	1.8	ハッチ	18,500	1.09	69	B	20	A	A
実施例4-4	BP-4B	0.6	ハッチ	19,700	1.16	72	B	20	B	A
実施例4-5	BP-5B	1.3	ハッチ	15,600	1.12	68	A	20	B	A
実施例4-6	BP-6B	2.2	ハッチ	18,300	1.08	75	A	20	A	A
実施例4-7	BP-7B	1.0	ハッチ	16,800	1.10	72	A	20	A	A
実施例4-8	BP-8B	0.9	ハッチ	17,700	1.09	73	A	20	A	A
実施例4-9	BP-9B	0.6	ハッチ	18,900	1.13	70	A	20	B	A
実施例4-10	BP-10B	1.5	ハッチ	19,800	1.11	69	A	20	B	A
実施例4-11	BP-11B	1.8	ハッチ	19,100	1.06	70	A	20	A	A
実施例4-12	BP-12B	1.5	ハッチ	18,600	1.12	67	A	20	B	A
実施例4-13	BP-13B	2.3	ハッチ	18,000	1.10	71	A	20	A	A
実施例4-14	BP-14B	2.6	ハッチ	17,100	1.13	67	B	20	B	B
実施例4-15	BP-15B	0.6	ハッチ	19,300	1.10	73	A	20	A	B
実施例4-16	BP-16B	0.5	ハッチ	18,900	1.09	66	B	20	B	B
実施例4-17	BP-17B	0.5	ハッチ	16,500	1.07	70	A	20	A	A
実施例4-18	BP-18B	1.1	ハッチ	17,000	1.08	71	B	20	A	A
実施例4-19	BP-19B	3.1	ハッチ	17,900	1.08	70	C	20	A	B
実施例4-20	BP-5B'	1.3	マイクロリター 装置	17,200	1.09	69	A	20	A	A
実施例4-21	BP-20B	1.5	ハッチ	17,500	1.12	71	A	20	B	A
実施例4-22	BP-21B	0.8	ハッチ	17,400	1.08	67	B	20	A	A
実施例4-23	BP-22B	3.2	ハッチ	18,000	1.16	73	A	20	B	A
実施例4-24	BP-23B	2.7	ハッチ	18,300	1.13	72	A	20	B	A
実施例4-25	BP-24B	1.5	ハッチ	18,300	1.06	70	B	20	A	A
実施例4-26	BP-25B	1.6	ハッチ	17,100	1.08	66	A	20	A	B
実施例4-27	BP-26B	2.4	ハッチ	18,800	1.09	71	A	20	A	B
実施例4-28	BP-27B	0.7	ハッチ	16,700	1.07	66	A	20	A	B
実施例4-29	BP-28B	0.7	ハッチ	19,100	1.09	71	A	20	A	B
実施例4-30	BP-29B	1.5	ハッチ	18,900	1.07	68	A	20	A	B
比較例4-1	CBP-1B	0.3	ハッチ	24,800	1.10	73	E	-	-	-
比較例4-2	CBP-2B	4.8	ハッチ	16,600	1.13	69	C	20	B	C
比較例4-3	CBP-3B	0.3	ハッチ	18,700	1.12	67	D	20	B	A
比較例4-4	CBP-4B	4.9	ハッチ	18,100	1.15	70	C	20	B	C

[0516] 上記表5から、第1のブロック共重合体又は第2ブロック共重合体に該当するブロック共重合体を用いた実施例4-1～4-30は、パターンの高微細化（表中のシリンダーピッチの値を参照）を高品位かつ高効率（表中のシリンダー形成、シリンダー形状及び相分離構造の形成時間の評価結果を参照）に達成し得ることが分かった。

一方、第1のブロック共重合体又は第2ブロック共重合体には該当せず、 Δ SP値が0.5 (MPa^{1/2}) 未満のブロック共重合体を使用した比較例4-1及び4-3は、ブロックの相分離性が低く、シリンダー形成において良好な結果を得ることはできなかった。

また、第1のブロック共重合体又は第2ブロック共重合体には該当せず、 Δ SP値が4.0 (MPa^{1/2}) を超えるブロック共重合体を使用した比較例

4-2 及び 4-4 は、ブロック共重合体の拡散速度が遅く、シリンダー形成及び相分離構造の形成時間において、良好な結果を得ることはできなかった。

[0517] 実施例 4-1 ~ 4-30 におけるガイドパターンの形成に用いた実施例 1-3 の組成を有する塗液組成物（固形分濃度：2.5 質量%）を、上記表 2 に示す実施例 1-1、1-2 及び 1-4 ~ 1-18 の組成を有する各塗液組成物に置き換えた以外は、実施例 4-1 ~ 4-30 と同様の操作を行ったところ、実施例 4-1 ~ 4-30 と同様の評価結果を得ることができた。

[0518] 実施例 4-1 ~ 4-30 におけるガイドパターンの形成に用いた実施例 1-3 の組成を有する塗液組成物を表 4 に示す実施例 3-1 ~ 3-35 の組成を有する各塗液組成物（固形分濃度：2.5 質量%）を使用し、ホール部分が 28 nm でありかつホール間のピッチが 56 nm である正方配列のハーフトーンマスク（ここではネガ画像形成のため、ホールに対応する部分が遮光されている）を使用し、アルカリ水溶液（TMAH；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）に代えて、表 4 に記載の現像液（有機系現像液）により現像を行い、水に代えて、表 4 に記載のリンス液を用いてリンスし、表 5 に記載の各 DSA 用樹脂の 1.9 質量%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）溶液に代えた以外は、実施例 4-1 ~ 4-30 と同様にして感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製、ガイドパターンの形成、及び、ブロック共重合体層の形成及び相分離を実施した。なお、表 4 において、リンス液の欄に記載の無い実施例においては、リンスを行っていない。以上の結果、実施例 4-1 ~ 4-30 と同様の評価結果を得ることができた。

[0519] [ガイドパターンを使用しない、ブロック共重合体層の相分離（ラメラ形成）]

実施例 2-1 において使用したガイドパターンが形成された基板を、ガイドパターン形成されていない基板（すなわち、予めヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した 6 インチ Si ウェハ）に代え、実施例 2-1 にお

いて使用したD S A用樹脂の1.9質量%トルエン溶液を下記表6に記載の各D S A用樹脂の1.9質量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(P G M E A)溶液に代えた以外は、実施例2-1と同様にして、ブロック共重合体層の形成及び相分離を実施し、評価を行った。

評価結果を下記表6に示す。

[0520] [表6]

表6

	樹脂	重合方法	Mn	分散度	St比 (wt%)	ラメラ形成	ラメラピッチ (nm)	ラメラ形状	相分離構造の形成時間
実施例5-1	BP-5C	バッチ	30,200	1.06	51	A	50	A	B
実施例5-2	BP-5D	バッチ	22,200	1.08	53	A	45	A	A
実施例5-3	BP-5A	バッチ	17,600	1.11	51	A	40	B	A
実施例5-4	BP-6C	バッチ	28,900	1.05	49	A	50	A	B
実施例5-5	BP-6D	バッチ	23,700	1.07	51	A	45	A	A
実施例5-6	BP-6A	バッチ	18,000	1.08	48	A	40	A	A
実施例5-7	BP-5A'	マイクロリアクター装置	16,300	1.07	50	A	40	A	A
比較例5-1	CBP-1A	バッチ	20,000	1.05	50	E	-	-	-
比較例5-2	CBP-2A	バッチ	18,200	1.11	47	C	40	B	C
比較例5-3	CBP-3A	バッチ	19,100	1.12	47	D	40	A	A
比較例5-4	CBP-4A	バッチ	18,500	1.14	52	C	40	B	C

[0521] 上記表6から、比較例5-1～5-4と比較して、上記特定ブロック共重合体1に相当するブロック共重合体を用いた実施例5-1～5-7は、パターンの高微細化（表中のラメラピッチの値を参照）を高品位かつ高効率（表中のラメラ形成、ラメラ形状及び相分離構造の形成時間の評価結果を参照）に達成し得ることが分かった。

[0522] [ガイドパターンを使用しない、ブロック共重合体層の相分離（シリンダー形成）]

実施例4-1において使用したガイドパターンが形成された基板を、ガイドパターン形成されていない基板（すなわち、予めヘキサメチルジシラザン(HMD S)処理を施した6インチS i ウェハ)に代え、実施例4-1において使用したD S A用樹脂の1.9質量%トルエン溶液を下記表7に記載の各D S A用樹脂の1.9質量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(P G M E A)溶液に代えた以外は、実施例4-1と同様にして、

ブロック共重合体層の形成及び相分離を実施し、評価を行った。

評価結果を下記表 7 に示す。

[0523] [表7]

表7

	樹脂	重合 方法	Mn	分散度	St比 (wt%)	シリンダー 形成	シリンダー ピッチ (nm)	シリンダー 形状	相分離構造 の形成時間
実施例6-1	BP-5E	ハッチ	28,800	1.05	72	A	24	A	B
実施例6-2	BP-5F	ハッチ	24,400	1.06	70	A	22	A	A
実施例6-3	BP-5B	ハッチ	15,600	1.12	68	A	20	B	A
実施例6-4	BP-6E	ハッチ	25,100	1.05	73	A	24	A	B
実施例6-5	BP-6F	ハッチ	22,600	1.06	70	A	22	A	A
実施例6-6	BP-6B	ハッチ	18,300	1.08	75	A	20	A	A
実施例6-7	BP-5B'	マイクロアクター 装置	17,200	1.09	69	A	20	A	A
比較例6-1	CBP-1B	ハッチ	24,800	1.10	73	E	-	-	-
比較例6-2	CBP-2B	ハッチ	16,600	1.13	69	C	20	B	C
比較例6-3	CBP-3B	ハッチ	18,700	1.12	67	D	20	B	A
比較例6-4	CBP-4B	ハッチ	18,100	1.15	70	C	20	B	C

[0524] 上記表 7 から、比較例 6-1～6-4 と比較して、上記特定ブロック共重合体 1 に相当するブロック共重合体を用いた実施例 6-1～6-7 は、パターンの高微細化（表中のシリンダーピッチの値を参照）を高品位かつ高効率（表中のシリンダー形成、シリンダー形状及び相分離構造の形成時間の評価結果を参照）に達成し得ることが分かった。

[0525] 以上のように、上記特定ブロック共重合体 1 に相当するブロック共重合体は、ガイドパターンが形成されていない基板上においても、優れた相分離性を示したことから、ブロック共重合体のミクロ相分離を利用した種々の用途に好適に使用できる。

産業上の利用可能性

[0526] 本発明によれば、グラフォエピタキシー法を用いた自己組織化リソグラフィにおいて、パターンの高微細化を高品位かつ高効率に達成し得る（例えば、ピッチが 60 nm 以下のラインアンドスペースパターンやホール径が 30 nm 以下のホールパターンを高品位かつ高効率に形成し得る）パターン形成方法、該パターン形成方法を用いた電子デバイスの製造方法及び電子デバイス、並びに、該パターン形成方法に用いられるブロック共重合体及びその製造方法を提供できる。

[0527] 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、2013年12月6日出願の日本特許出願（特願2013-253598）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。

符号の説明

- [0528] 10 基板
21, 22 ガイドパターン
31, 35 ブロック共重合体層
32, 37 除去相
33, 36 非除去相

請求の範囲

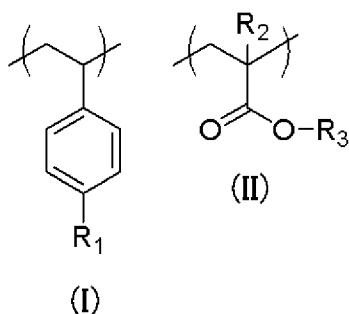
[請求項1]

(i) ガイドパターンが形成された基板上に、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位のブロックと下記一般式 (II) で表される繰り返し単位のブロックとを有する第1ブロック共重合体、又は、下記一般式 (III) で表される繰り返し単位のブロックと下記一般式 (IV) で表される繰り返し単位のブロックとを有する第2ブロック共重合体を含有するブロック共重合体層を形成する工程、

(ii) 前記ブロック共重合体層を相分離させる工程、及び、

(iii) 前記ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも1つの相を選択的に除去する工程を含むパターン形成方法。

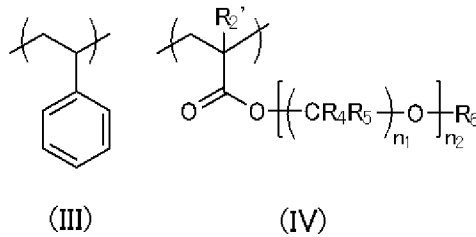
[化1]



一般式 (I) 中、 R_1 は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R_1 が結合する炭素原子に隣接する炭素原子と結合して、ベンゼン環と縮環しても良い。

一般式 (II) 中、 R_2 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 R_3 は、ハロゲン原子又は酸素原子若しくは硫黄原子を含む基で置換されてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[化2]



一般式 (I V) 中、 R_2' は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_4 及び R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4 及び複数の R_5 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

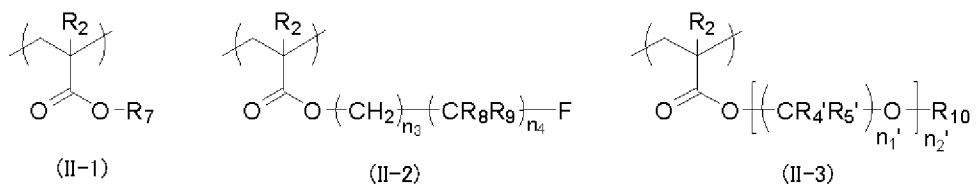
R_6 は、炭素数が 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

n_1 は、2 ～ 4 を表し、 n_2 は、1 ～ 6 を表す。

[請求項2]

前記第 1 ブロック共重合体における前記一般式 (I I) で表される繰り返し単位のブロックが、下記一般式 (I I-1) ～ (I I-3) のいずれかで表される繰り返し単位のブロックである、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

[化3]



一般式 (I I-1) ～ (I I-3) 中、 R_2 は、上記一般式 (I I) における R_2 と同義である。

R_4' 及び R_5' は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4' 及び複数の R_5' は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_7 は、炭素数が 1 ～ 12 の無置換アルキル基、又は、炭素数が 3 ～ 12 の無置換シクロアルキル基を表す。

R_8 及び R_9 は、各々独立して、水素原子又はフッ素原子を表す。
 ただし、 R_8 及び R_9 の少なくとも一方はフッ素原子を表す。 R_8 及び R_9 がそれぞれ複数存在する場合、複数の R_8 及び複数の R_9 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_{10} は、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。

n_1' は、2～4を表し、 n_2' は1～6を表し、 n_3 は1～2を表し、 n_4 は1～8を表す。

[請求項3] 前記第1ブロック共重合体における前記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(S P 値)と前記一般式(Ⅱ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(S P 値)との差の絶対値が0.5～4.0(MPa^{1/2})であり、前記第2ブロック共重合体における前記一般式(Ⅲ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(S P 値)と前記一般式(Ⅳ)で表される繰り返し単位の溶解パラメータ(S P 値)との差の絶対値が0.5～4.0(MPa^{1/2})である、請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

[請求項4] 前記第1ブロック共重合体及び前記第2ブロック共重合体の数平均分子量が、25000未満である、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] 前記第1ブロック共重合体及び前記第2ブロック共重合体の数平均分子量が、20000未満である、請求項4に記載のパターン形成方法。

[請求項6] 前記ガイドパターンが、感活性光線性又は感放射線性膜を、ArFエキシマレーザー、極紫外線、又は電子線により露光し、露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液を用いて現像することにより形成されたガイドパターンである、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] 前記基板上に、下地剤を含有する下地層を形成し、前記下地層上に

、前記ブロック共重合体層を形成する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

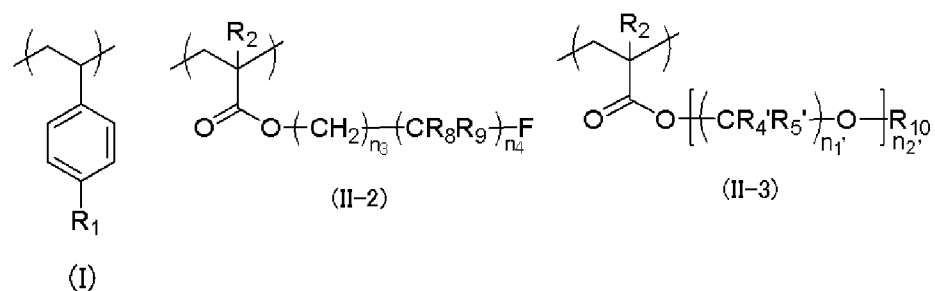
[請求項 8] 前記工程 (i) と前記工程 (ii) との間に、前記ブロック共重合体層の上にトップコート層を形成する、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項 9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項 10] 請求項 9 に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

[請求項 11] 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位のブロックと、下記一般式 (II-2) 又は (II-3) で表される繰り返し単位のブロックとを有するブロック共重合体。

[化 4]



一般式 (I) 中、 R_1 は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R_1 が結合する炭素原子に隣接する炭素原子と結合して、ベンゼン環と縮環しても良い。

一般式 (II-2) 及び (II-3) 中、 R_2 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_4' 及び R_5' は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。複数の R_4' 及び複数の R_5' は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_8 及び R_9 は、各々独立して、水素原子又はフッ素原子を表す。
 ただし、 R_8 及び R_9 の少なくとも一方はフッ素原子を表す。 R_8 及び R_9 がそれぞれ複数存在する場合、複数の R_8 及び複数の R_9 は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

R_{10} は、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。

n_1' は、2～4を表し、 n_2' は1～6を表し、 n_3 は1～2を表し、 n_4 は1～8を表す。

[請求項12] 前記ブロック共重合体の数平均分子量が25000未満である、請求項11に記載のブロック共重合体。

[請求項13] 前記ブロック共重合体の数平均分子量が20000未満である、請求項12に記載のブロック共重合体。

[請求項14] 請求項11～13のいずれか1項に記載のブロック共重合体をリビング重合により合成する、ブロック共重合体の製造方法。

[請求項15] 前記リビング重合が、リビングアニオン重合である、請求項14に記載のブロック共重合体の製造方法。

[請求項16] マイクロリアクター装置を用いる、請求項15に記載のブロック共重合体の製造方法。

[請求項17] (i) ガイドパターンが形成された基板上に、ブロック共重合体を含有するブロック共重合体層を形成する工程、

(ii) 前記ブロック共重合体層を相分離させる工程、及び、

(iii) 前記ブロック共重合体層における複数の相の内の少なくとも1つの相を選択的に除去する工程を含むパターン形成方法であって、

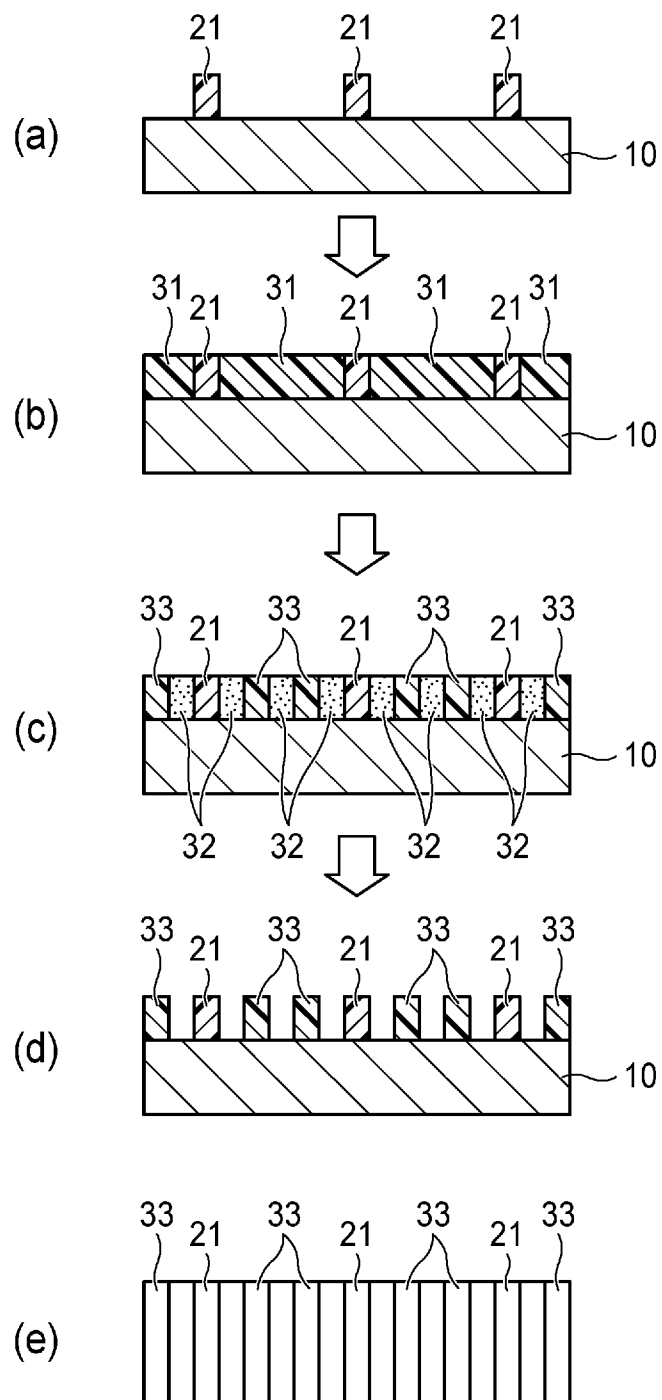
前記ブロック共重合体が、第1の繰り返し単位のブロックと第2の繰り返し単位のブロックとを有するブロック共重合体であって、前記第1の繰り返し単位の溶解パラメータ (SP値) と前記第2の繰り返し単位の溶解パラメータ (SP値) との差の絶対値が0.5～4.0

($MPa^{1/2}$) である、パターン形成方法。

[請求項18] 第1の繰返し単位のブロックと第2の繰返し単位のブロックとを有する半導体製造用ブロック共重合体であって、前記第1の繰返し単位の溶解パラメータ (SP値) と前記第2の繰返し単位の溶解パラメータ (SP値) との差の絶対値が $0.5 \sim 4.0$ ($MPa^{1/2}$) である半導体製造用ブロック共重合体。

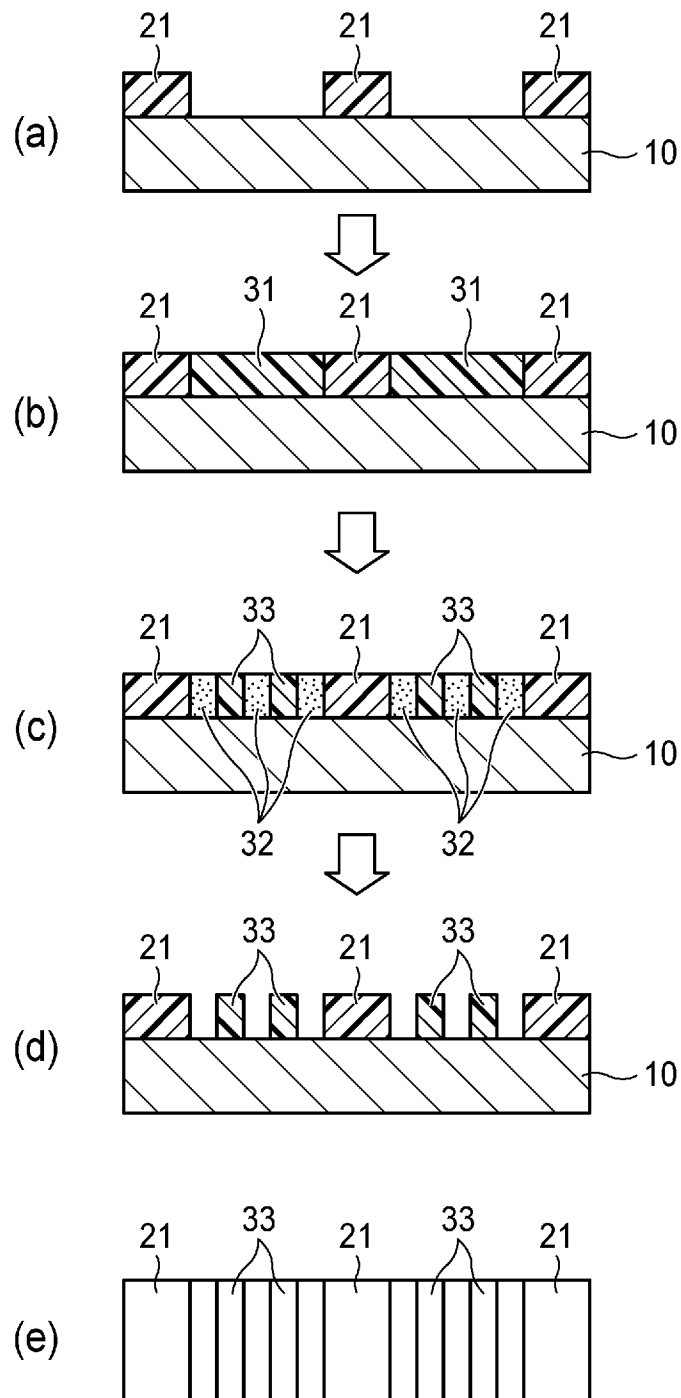
[図1]

FIG. 1



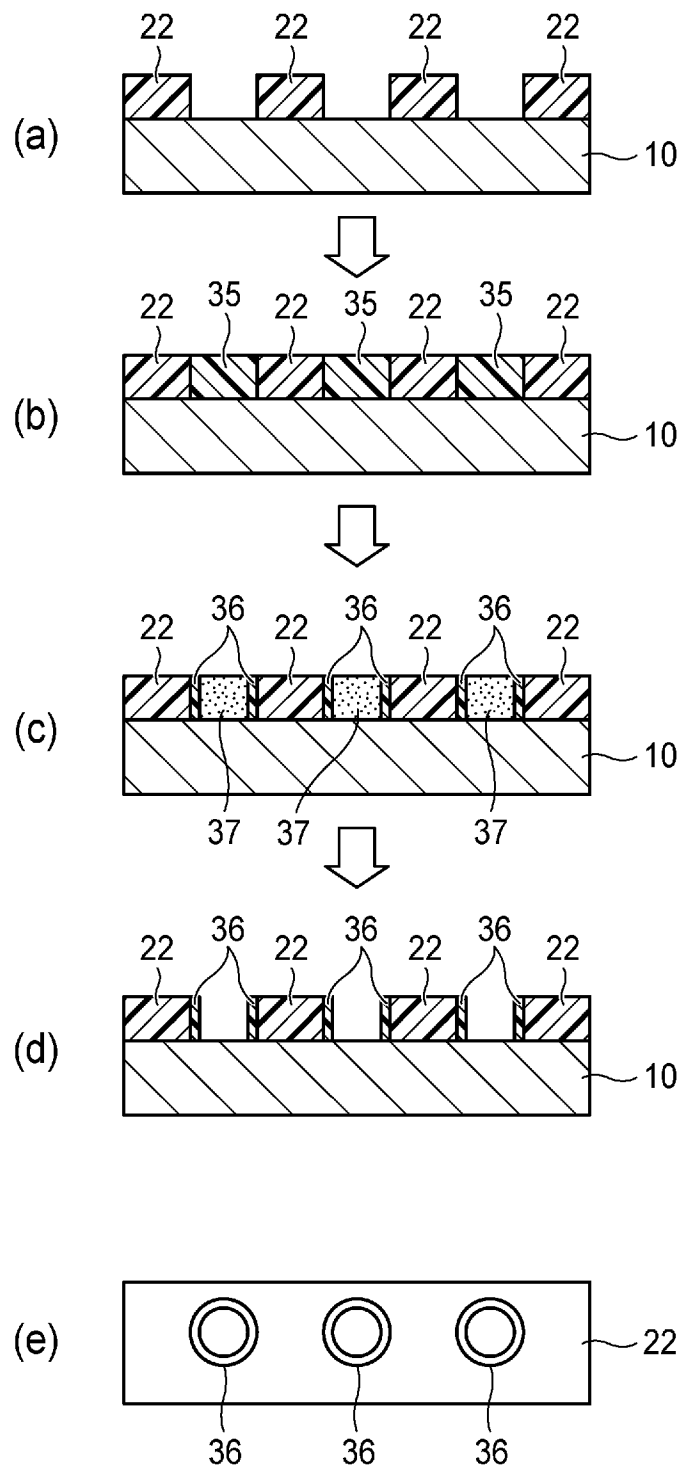
[図2]

FIG. 2



[図3]

FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08F297/02(2006.01)i, C08J3/28(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/027, B82Y40/00, C08F297/02, C08J3/28, G03F7/039, G03F7/40

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-225024 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraphs [0002], [0020] to [0023], [0039] to [0041], [0253] to [0256]; fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4-7, 9, 10
X	WO 2013/005614 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), paragraphs [0002], [0012] & TW 201305237 A	18
A	JP 2011-045838 A (Fujifilm Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), entire text; all drawings & US 2011/0052821 A1	1-18

☒ 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
06 February 2015 (06.02.15)

Date of mailing of the international search report
24 February 2015 (24.02.15)

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/JP2014/079877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-058314 A (Fujifilm Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraphs [0032] to [0034], [0036], [0050] to [0051]; fig. 2 & US 2010/0055390 A1	1-18
A	JP 2007-163519 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08F297/02(2006.01)i, C08J3/28(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/027, B82Y40/00, C08F297/02, C08J3/28, G03F7/039, G03F7/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-225024 A（東京応化工業株式会社）2013.10.31, 段落0002, 0020-0023, 0039-0041, 0253-0256, 図1（ファミリーなし）	1, 2, 4-7, 9, 10
X	WO 2013/005614 A1（株式会社クラレ）2013.01.10, 段落0002, 0012 & TW 201305237 A	18
A	JP 2011-045838 A（富士フイルム株式会社）2011.03.10, 全文全図 & US 2011/0052821 A1	1-18

☒ 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 6 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 2 . 2 0 1 5

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100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

新井 重雄

2 M

8 6 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4

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
A	JP 2010-058314 A (富士フイルム株式会社) 2010.03.18, 段落 0 0 3 2 - 0 0 3 4, 0 0 3 6, 0 0 5 0 - 0 0 5 1, 図 2 & US 2010/0055390 A1	1-18
A	JP 2007-163519 A (日本ゼオン株式会社) 2007.06.28, 全文全図 (ファミリーなし)	1-18