(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
2023年11月30日(30.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/228691 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *C08F 220/22* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/017090

(22) 国際出願日： 2023年5月1日(01.05.2023)

(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 2022-087228 2022年5月27日(27.05.2022) JP
特願 2022-190754 2022年11月29日(29.11.2022) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 星野 学 (**HOSHINO Manabu**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

WO 2023/228691 A1

(54) **Title:** POSITIVE-TYPE RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称： ポジ型レジスト組成物

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a positive-type resist composition that can form a resist pattern having excellent clarity. The present invention is a positive-type resist composition comprising a copolymer A, a copolymer B, and a solvent, wherein the copolymer A has a surface free energy lower than that of the copolymer B, the difference in surface free energies between the copolymer B and the copolymer A is at least 3 mJ/m^2, and the EUV absorption coefficient of the copolymer A is at least 55,000 cm^{-1}.

(57) 要約：本発明は、明瞭性に優れるレジストパターンを形成可能なポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。本発明は、共重合体Ａと、共重合体Ｂと、溶剤と、を含み、前記共重合体Ａの表面自由エネルギーが、前記共重合体Ｂの表面自由エネルギーよりも小さく、前記共重合体Ｂの表面自由エネルギーと、前記共重合体Ａの表面自由エネルギーとの差が３ｍＪ／ｍ^{2}以上であり、前記共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数が、５５０００ｃｍ$^{-1}$以上である、ポジ型レジスト組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： ポジ型レジスト組成物

技術分野

[0001]　本発明はポジ型レジスト組成物に関する。

背景技術

[0002]　従来、半導体製造等の分野において、電子線等の電離放射線や紫外線等の短波長の光（以下、電離放射線と短波長の光とを合わせて「電離放射線等」と称することがある。）の照射により主鎖が切断されて現像液に対する溶解性が増大する重合体が、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用されている。

[0003]　そして、例えば特許文献１には、電離放射線等に対する感度及び耐熱性に優れる主鎖切断型のポジ型レジストとして、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル単位と、α－メチルスチレン単位とを含有する共重合体よりなるポジ型レジストを含むポジ型レジスト組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１８－１５４７５４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ここで、主鎖切断型のポジ型レジストにおいては、得られるレジストパターンが明瞭であること、即ち、レジスト膜が残って（残膜して）いる部分と、溶解している部分との境界が明瞭であることが求められる。具体的には、より明瞭性の高いレジストパターン形成を可能とする観点からは、レジストには、照射量が特定量に至らなければ現像液に溶解せず、特定量に至った時点で速やかに主鎖が切断され現像液に溶解される特性を有すること、即ち、電離放射線等の照射量の常用対数と、現像後のレジストの残膜厚との関係を

示す感度曲線の傾きの大きさを表すγ値を高めることが求められている。

[0006] そこで、本発明は、明瞭性に優れるレジストパターンを形成可能なポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、表面自由エネルギーの差が所定の数値以上となる２種の共重合体を含み、これらの共重合体のうち、表面自由エネルギーが小さい方の共重合体のＥＵＶ吸収係数が所定の数値以上であるポジ型レジスト組成物を用いれば、上記課題を解決できることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、［１］本発明は、共重合体Ａと、共重合体Ｂと、溶剤と、を含み、前記共重合体Ａの表面自由エネルギーが、前記共重合体Ｂの表面自由エネルギーよりも小さく、前記共重合体Ｂの表面自由エネルギーと、前記共重合体Ａの表面自由エネルギーとの差が３ｍＪ／ｍ^{2}以上であり、前記共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数が、５５０００ｃｍ$^{-1}$以上である、ポジ型レジスト組成物である。

上記ポジ型レジスト組成物であれば、明瞭性に優れるレジストパターンを形成できる。

なお、本明細書において、「表面自由エネルギー」及び「ＥＵＶ吸収係数」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定できる。

[0009] ［２］上記［１］のポジ型レジスト組成物において、前記共重合体ＢのＥＵＶ吸収係数は、５５０００ｃｍ$^{-1}$未満であることが好ましい。

共重合体ＢのＥＵＶ吸収係数が上記上限未満であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

[0010] ［３］上記［１］又は［２］のポジ型レジスト組成物は、重量平均分子量が１０００未満の成分を実質的に含まないことが好ましい。

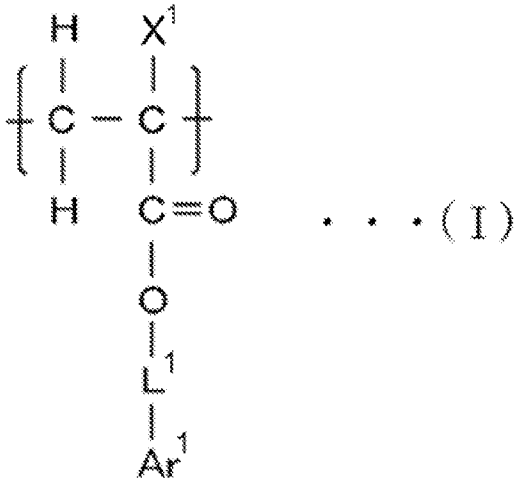
重量平均分子量が１０００未満の成分を実質的に含まなければ、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

なお、本明細書において、「重量平均分子量が１０００未満の成分」の割合（有無）は、実施例に記載の方法を用いて測定できる。

また、本明細書において、「実質的に含まない」とは、不可避的に混入する場合を除いて能動的に配合しないことをいう。具体的には、ポジ型レジスト組成物中の重量平均分子量が１０００未満の成分の含有割合が０．０５質量％未満であることを指す。

[0011] ［４］上記［１］～［３］の何れかのポジ型レジスト組成物において、前記共重合体Ａは、下記式（Ｉ）：

[化1]



・・・（Ｉ）

〔式（Ｉ）中、Ｌ^{1}は、フッ素原子を有する２価の連結基であり、Ａｒ^{1}は、置換基を有していてもよい芳香環基であり、Ｘ^{1}は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基又はハロゲン化アルキル基である。〕で表される単量体単位（Ｉ）を有することが好ましい。

共重合体Ａが単量体単位（Ｉ）を有すれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

なお、本明細書において、「置換基を有していてもよい」とは、「無置換の、又は、置換基を有する」を意味する。

[0012] ［５］上記［４］のポジ型レジスト組成物において、前記単量体単位（Ｉ）の割合は、前記共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合

に、０ｍｏｌ％超２０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

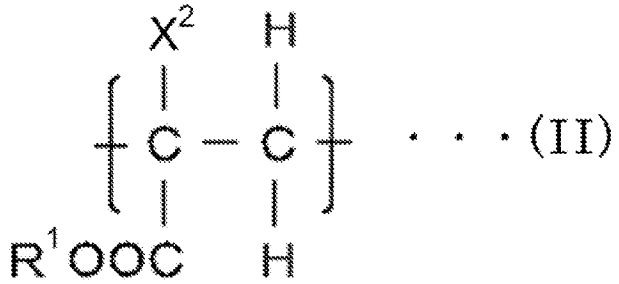
単量体単位（ｌ）の割合が、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、上記下限以上であれば、電離放射線等に対する感度を向上できる。

一方、単量体単位（ｌ）の割合が、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、上記上限以下であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。また、ポジ型レジスト組成物を用いて微細なレジストパターンを形成する際に、レジストパターントップが丸みを帯びる等のレジストパターントップの減りを抑制できる。更に、レジストパターンのスペース部分に意図せず残留する残渣（以下、「レジスト残渣」と称することがある。）の量を低減できる。

なお、本明細書において、共重合体中の単量体単位の割合は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ等の核磁気共鳴（ＮＭＲ）法を用いて測定できる。

[0013] ［６］上記［４］又は［５］のポジ型レジスト組成物において、前記共重合体Ａは、前記単量体単位（ｌ）とは異なる下記式（ｌｌ）：

[化2]



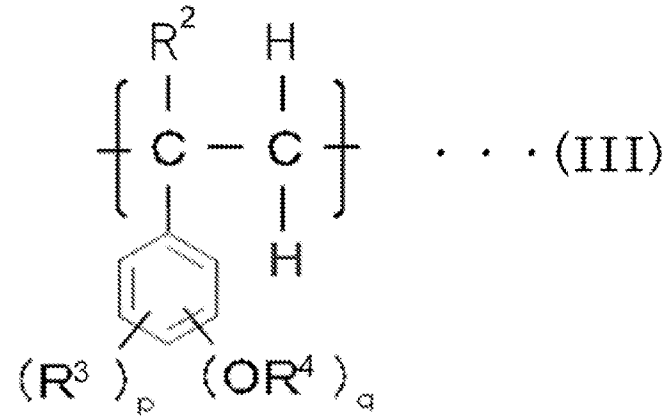
〔式（ｌｌ）中、Ｒ^{1}は、フッ素原子の数が３以上１０以下の有機基であり、Ｘ^{2}は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基、又はハロゲン化アルキル基である。〕で表される単量体単位（ｌｌ）を更に有することが好ましい。

共重合体Ａが単量体単位（ｌｌ）を更に有すれば、レジストパターンの明

瞭性をより向上できる。

[0014] ［７］上記［６］のポジ型レジスト組成物において、前記共重合体Ａは、下記式（ＩＩＩ）：

[化3]

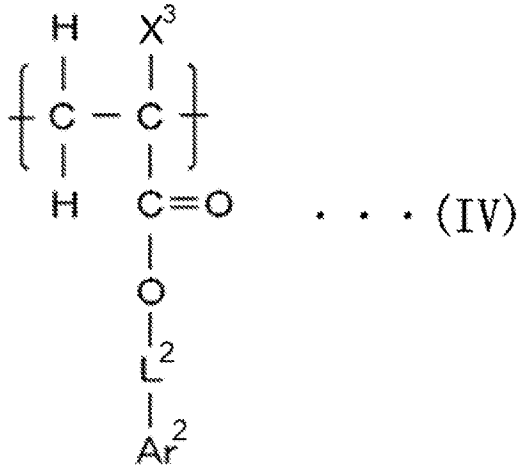


〔式（ＩＩＩ）中、R^2は、アルキル基であり、R^3は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、R^4は、水素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、ｐ及びｑは、０以上５以下の整数であり、ｐ＋ｑ＝５である。〕で表される単量体単位（ＩＩＩ）を更に有することが好ましい。

共重合体Ａが単量体単位（ＩＩＩ）を更に有すれば、レジストパターンの明瞭性を更に向上できる。また、レジスト残渣の量をより低減できる。

[0015] ［８］上記［１］～［７］の何れかのポジ型レジスト組成物において、前記共重合体Ｂは、下記式（ＩＶ）：

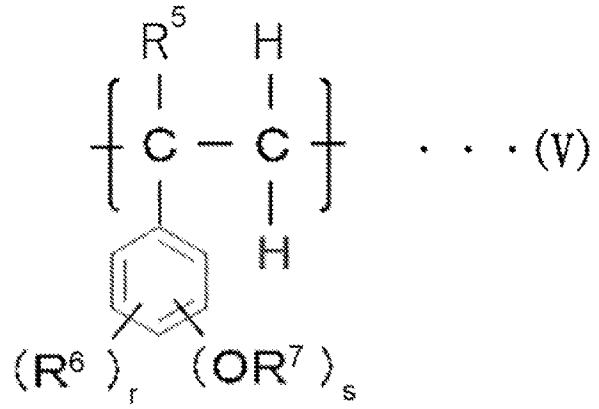
[化4]



・・・(IV)

〔式（ＩＶ）中、Ｌ[2]は、フッ素原子を有する２価の連結基であり、Ａｒ[2]は、置換基を有していてもよい芳香環基であり、Ｘ[3]は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基又はハロゲン化アルキル基である。〕で表される単量体単位（ＩＶ）と、下記式（Ｖ）：

[化5]



・・・(V)

〔式（Ｖ）中、Ｒ[5]は、アルキル基であり、Ｒ[6]は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、Ｒ[7]は、水素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、ｒ及びｓは、０以上５以下の整数であり、ｒ＋ｓ＝５である。〕で表される単量体単位（Ｖ）と、を有することが好ましい。

共重合体Ｂが単量体単位（ＩＶ）と単量体単位（Ｖ）とを有すれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、明瞭性に優れるレジストパターンを形成可能なポジ型レジスト組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明のポジ型レジスト組成物は、電離放射線等を用いて、例えば、ビルドアップ基板等のプリント基板の製造プロセスにおいてレジストパターンを形成する際に用いることができる。

[0018] （ポジ型レジスト組成物）

本発明のポジ型レジスト組成物は、以下に詳述する共重合体Ａと、共重合体Ｂと、溶剤とを含み、任意に、ポジ型レジスト組成物に配合され得る既知の添加剤を更に含有する。

そして、本発明のポジ型レジスト組成物は、共重合体Ａの表面自由エネルギーが、共重合体Ｂの表面自由エネルギーよりも小さく、共重合体Ｂの表面自由エネルギーと、共重合体Ａの表面自由エネルギーとの差が３ｍＪ／ｍ^{2}以上であり、共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数が、５５０００ｃｍ$^{-1}$以上である。

上記ポジ型レジスト組成物であれば、明瞭性に優れるレジストパターンを形成できる。その理由は定かではないが、以下の通りであると推察される。

[0019] 共重合体Ａの表面自由エネルギーが、共重合体Ｂの表面自由エネルギーよりも小さく、共重合体Ｂの表面自由エネルギーと、共重合体Ａの表面自由エネルギーとの差が３ｍＪ／ｍ^{2}以上であるポジ型レジスト組成物を用いると、表面自由エネルギーが小さい共重合体Ａが、レジスト膜の表面側に良好に偏在し得るところ、表面側に偏在している共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数が５５０００ｃｍ$^{-1}$以上であると、電離放射線等に対するレジスト膜の感度が著しく高くなり得る。その結果、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンは優れた明瞭性を発揮し得ると推察される。

また、上記ポジ型レジスト組成物であれば、レジストパターントップの減りを抑制できる。

更に、上記ポジ型レジスト組成物であれば、レジスト残渣の量を低減できる。

[0020] ここで、共重合体Ｂの表面自由エネルギーと、共重合体Ａの表面自由エネルギーとの差（即ち、「共重合体Ｂの表面自由エネルギー」－「共重合体Ａの表面自由エネルギー」）は、４ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、５．５ｍＪ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、６ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが更に好ましく、６．５ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが更により好ましく、８ｍＪ／ｍ^{2}以上であることがより一層好ましく、９ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが更に一層好ましく、１０ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが特に好ましい。

共重合体Ｂの表面自由エネルギーと、共重合体Ａの表面自由エネルギーとの差が上記下限以上であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。また、レジストパターントップの減りをより抑制できる。更に、レジスト残渣の量をより低減できる。

一方、共重合体Ｂの表面自由エネルギーと、共重合体Ａの表面自由エネルギーとの差は、例えば１４ｍＪ／ｍ^{2}以下であり、１３ｍＪ／ｍ^{2}以下でもよく、１２ｍＪ／ｍ^{2}以下でもよい。

[0021] 本発明のポジ型レジスト組成物は、重量平均分子量が１０００未満の成分を実質的に含まないことが好ましく、具体的には、ポジ型レジスト組成物中の重量平均分子量が１０００未満の成分の含有割合は０．０５質量％未満であり、０．０１質量％未満であることが好ましく、０．００１質量％未満であることがより好ましい。

重量平均分子量が１０００未満の成分を実質的に含まなければ、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

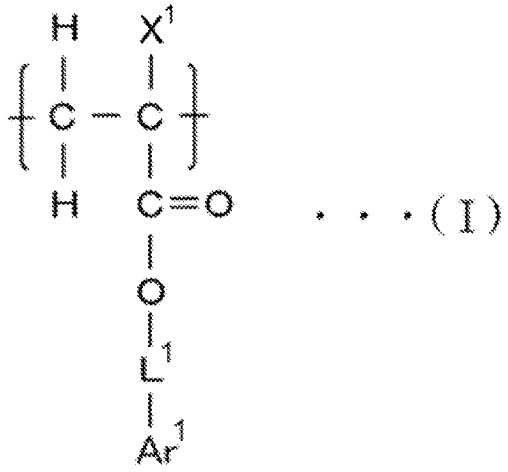
[0022] ＜共重合体Ａ＞

本発明のポジ型レジスト組成物に含まれる共重合体Ａは、表面自由エネルギーが共重合体Ｂの表面エネルギーよりも３ｍＪ／ｍ^{2}以上低く、且つ、ＥＵ

Ｖ吸収係数が５５０００ｃｍ$^{-1}$以上のものであれば、特に限定されない。そして、レジストパターントップの減りがより少なく、かつ、明瞭性により優れるレジストパターンを形成できることから、共重合体Ａは、好ましくは、ハロゲン原子を含む主鎖切断型の共重合体であり、より好ましくは、フッ素置換基を含み、上記ハロゲン原子の少なくとも一つがフッ素原子であり、当該フッ素原子が上記フッ素置換基に含まれる主鎖切断型の共重合体である。ここで、フッ素置換基は、フッ素原子を有する置換基であれば特に限定されるものではない。

[0023] ここで、共重合体Ａは、下記式（Ｉ）：

[化6]

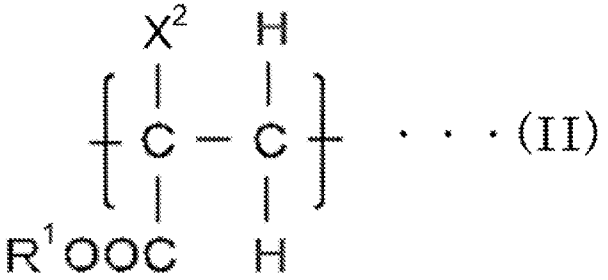


〔式（Ｉ）中、Ｌ^{1}は、フッ素原子を有する２価の連結基であり、Ａｒ^{1}は、置換基を有していてもよい芳香環基であり、Ｘ^{1}は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基又はハロゲン化アルキル基である。〕で表される単量体単位（Ｉ）を有することが好ましい。

共重合体Ａが単量体単位（Ｉ）を有すれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

[0024] また、共重合体Ａは、上記単量体単位（Ｉ）に加えて、単量体単位（Ｉ）とは異なる下記式（ＩＩ）：

[化7]

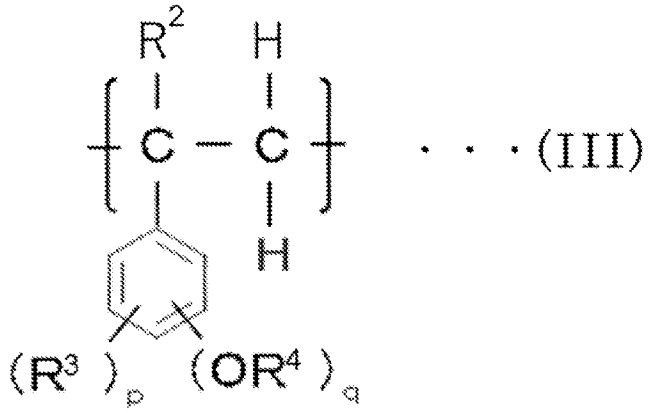


〔式（ＩＩ）中、Ｒ[1]は、フッ素原子の数が３以上１０以下の有機基であり、Ｘ[2]は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基、又はハロゲン化アルキル基である。〕で表される単量体単位（ＩＩ）を更に有することが好ましい。

共重合体Ａが単量体単位（ＩＩ）を更に有すれば、レジストパターンの明瞭性をより向上できる。

[0025] 更に、共重合体Ａは、上記単量体単位（Ｉ）及び単量体単位（ＩＩ）に加えて、下記式（ＩＩＩ）：

[化8]



〔式（ＩＩＩ）中、Ｒ[2]は、アルキル基であり、Ｒ[3]は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、Ｒ[4]は、水素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、ｐ及びｑは、０以上５以下の整数であり、ｐ＋ｑ＝５である。〕で表される単量体単位（ＩＩＩ）を更に有することが好ましい。

共重合体Ａが単量体単位（ＩＩＩ）を更に有すれば、レジストパターンの明瞭性を更に向上できる。また、レジスト残渣の量をより低減できる。

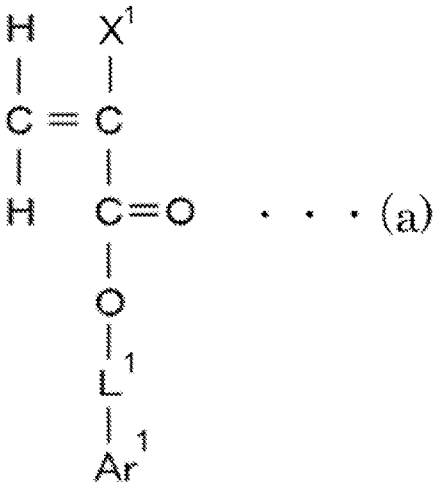
[0026] なお、共重合体Ａが、単量体単位（Ｉ）、単量体単位（ＩＩ）及び単量体単位（ＩＩＩ）を有する場合、共重合体Ａは、単量体単位（Ｉ）、単量体単位（ＩＩ）及び単量体単位（ＩＩＩ）以外の任意の単量体単位を含んでいてもよいが、共重合体Ａを構成する全単量体単位中で単量体単位（Ｉ）、単量体単位（ＩＩ）及び単量体単位（ＩＩＩ）が占める割合は、合計で９０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、１００ｍｏｌ％である（即ち、共重合体Ａは単量体単位（Ｉ）、単量体単位（ＩＩ）及び単量体単位（ＩＩＩ）のみを含む）ことがより好ましい。

ここで、本発明の共重合体は、単量体単位（Ｉ）、単量体単位（ＩＩ）及び単量体単位（ＩＩＩ）を有する限り、例えば、ランダム共重合体、ブロック共重合体、三元交互共重合体等のいずれであってもよいが、三元交互共重合体であることが好ましい。なお、本明細書において、三元交互共重合体とは、単量体単位（ＩＩＩ）の間に単量体単位（Ｉ）又は単量体単位（ＩＩ）が共重合されている交互共重合体である。即ち、模式的に示すと、各単量体単位は、「－（ＩＩＩ）－（Ｉ）－（ＩＩＩ）－（ＩＩ）－（ＩＩＩ）－」のように結合している。

[0027] ［単量体単位（Ｉ）］

ここで、単量体単位（Ｉ）は、下記式（ａ）：

[化9]



・・・(a)

〔式（ａ）中、Ｌ[1]、Ａｒ[1]及びＸ[1]は、式（Ｉ）と同様である。〕で表される単量体（ａ）に由来する構造単位である。

[0028] 式（Ｉ）及び式（ａ）中のＬ[1]を構成し得る、フッ素原子を有する２価の連結基としては、例えば、フッ素原子を有する炭素数１～５の２価の鎖状アルキル基等が挙げられる。具体的には、フッ素原子を有する２価の連結基としては、例えば、トリフルオロメチルメチレン基、ペンタフルオロエチルメチレン基、ビス（トリフルオロメチル）メチレン基等が挙げられる。これらの中でも、ペンタフルオロエチルメチレン基、ビス（トリフルオロメチル）メチレン基が好ましく、ビス（トリフルオロメチル）メチレン基がより好ましい。

[0029] Ｌ[1]（フッ素原子を有する２価の連結基）のフッ素原子の数は３以上であることが好ましく、４以上であることがより好ましく、５以上であることが更に好ましく、１０以下であることが好ましく、７以下であることがより好ましい。

Ｌ[1]のフッ素原子の数が上記下限以上であれば、電離放射線等に対する感度、及びレジストパターンの明瞭性を向上できる。

一方、Ｌ[1]のフッ素原子の数が上記上限以下であれば、共重合体Ａの製造効率を向上できる。

[0030] 式（Ｉ）及び式（ａ）中のＡｒ[1]を構成し得る、置換基を有していてもよい芳香環基としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、及び、置換基を有していてもよい芳香族複素環基が挙げられる。

[0031] 芳香族炭化水素環基としては、特に限定されることなく、例えば、ベンゼン環基、ビフェニル環基、ナフタレン環基、アズレン環基、アントラセン環基、フェナントレン環基、ピレン環基、クリセン環基、ナフタセン環基、トリフェニレン環基、ｏ－テルフェニル環基、ｍ－テルフェニル環基、ｐ－テルフェニル環基、アセナフテン環基、コロネン環基、フルオレン環基、フルオラントレン環基、ペンタセン環基、ペリレン環基、ペンタフェン環基、ピセン環基、ピラントレン環基等が挙げられる。

[0032] 芳香族複素環基としては、特に限定されることなく、例えば、フラン環基、チオフェン環基、ピリジン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、トリアジン環基、オキサジアゾール環基、トリアゾール環基、イミダゾール環基、ピラゾール環基、チアゾール環基、インドール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール環基、キノキサリン環基、キナゾリン環基、フタラジン環基、ベンゾフラン環基、ジベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ジベンゾチオフェン環基、カルバゾール環基等が挙げられる。

[0033] Ａｒ[1]が有し得る置換基としては、特に限定されることなく、例えば、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基等が挙げられる。そして、Ａｒ[1]が有し得る置換基としてのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基等の炭素数１～６の鎖状アルキル基が挙げられる。また、Ａｒ[1]が有し得る置換基としてのフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基等の炭素数１～５のフルオロアルキル基が挙げられる。

[0034] 中でも、共重合体Ａの製造容易性を高める観点からは、Ａｒ[1]としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基が好ましく、非置換の芳香族炭

化水素環基がより好ましく、ベンゼン環基（フェニル基）が更に好ましい。

[0035] 式（Ｉ）及び式（ａ）中のＸ^{1}を構成し得るハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アスタチン原子等が挙げられる。

[0036] 式（Ｉ）及び式（ａ）中のＸ^{1}を構成し得るアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等が挙げられる。

[0037] 式（Ｉ）及び式（ａ）中のＸ^{1}を構成し得るアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

[0038] 式（Ｉ）及び式（ａ）中のＸ^{1}を構成し得るアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

[0039] 式（Ｉ）及び式（ａ）中のＸ^{1}を構成し得るアルキルエステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基等が挙げられる。

[0040] 式（Ｉ）及び式（ａ）中のＸ^{1}を構成し得るハロゲン化アルキル基としては、例えば、ハロゲン原子の数が１以上３以下のハロゲン化メチル基等が挙げられる。

[0041] 上記した中でも、Ｘ^{1}は、ハロゲン原子であることが好ましく、塩素原子であることがより好ましい。

[0042] 電離放射線等に対する感度を十分に向上させる観点から、式（ａ）で表される単量体（ａ）としては、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＨＦＰｈ）、及びα－クロロアクリル酸－１－（４－メトキシフェニル）－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈＯＭｅ）からなる群より選択される少なくとも１種の単量体が好ましく、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチルがより好ましい。即ち、共重合体Ａは、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル単位、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－２，２，２－

トリフルオロエチル単位、及びα－クロロアクリル酸－１－（４－メトキシフェニル）－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル単位からなる群より選択される少なくとも１種の単量体単位を有することが好ましく、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル単位を有することがより好ましい。

[0043] 共重合体Ａ中の単量体単位（ｌ）の割合は、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、０ｍｏｌ％超であることが好ましく、１ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、３ｍｏｌ％以上であることが更に好ましく、５ｍｏｌ％以上であることが更により好ましく、８ｍｏｌ％以上であることがより一層好ましく、２０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、１５ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、１２ｍｏｌ％以下であることが更に好ましい。

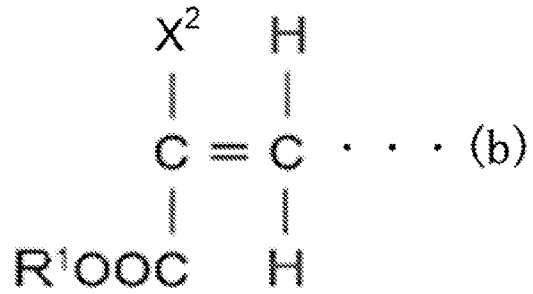
共重合体Ａ中の単量体単位（ｌ）の割合が、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、上記下限以上であれば、電離放射線等に対する感度を向上できる。

一方、共重合体Ａ中の単量体単位（ｌ）の割合が、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、上記上限以下であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。また、レジストパターントップの減りを抑制できる。更に、レジスト残渣の量を低減できる。

[0044] ［単量体単位（ｌｌ）］

ここで、単量体単位（ｌ）と異なる単量体単位（ｌｌ）は、単量体（ａ）とは異なる下記式（ｂ）：

[化10]



(b)

〔式（ｂ）中、Ｒ[1]及びＸ[2]は、式（ＩＩ）と同様である。〕で表される単量体（ｂ）に由来する構造単位である。

[0045] 式（ＩＩ）及び式（ｂ）中のＲ[1]は、フッ素原子の数が３以上１０以下の有機基である。そして、Ｒ[1]のフッ素原子の数は、５以上であることが好ましく、６以上であることがより好ましく、７以上であることが更に好ましく、８以上であることが更により好ましく、９以下であることが好ましい。

Ｒ[1]のフッ素原子の数が上記下限以上であれば、電離放射線等に対する感度、及びレジストパターンの明瞭性を向上できる。また、Ｒ[1]のフッ素原子の数が８以上であれば、共重合体Ａの製造効率を向上できる。

一方、Ｒ[1]のフッ素原子の数が上記上限以下であっても、共重合体Ａの製造効率を向上できる。また、理由は定かではないが、Ｒ[1]のフッ素原子の数が上記上限以下であれば、電離放射線等に対する感度を向上できる。

[0046] 式（ＩＩ）及び式（ｂ）中のＲ[1]の炭素数は、２以上１０以下であることが好ましく、５以下であることがより好ましい。

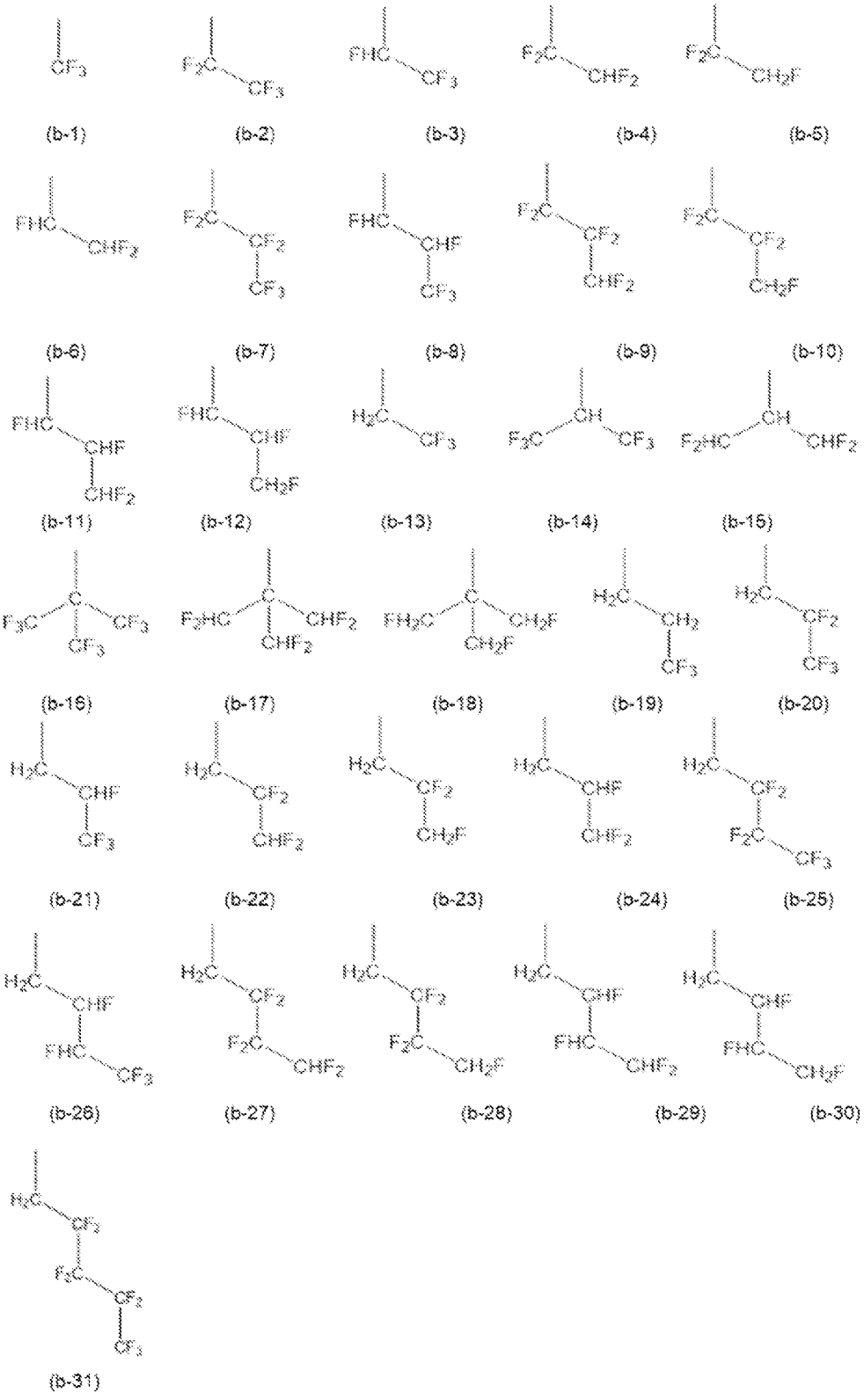
炭素数が上記下限以上であれば、現像液に対する溶解度を十分に向上させることができる。

一方、炭素数が上記上限以下であれば、レジストパターンの明瞭性を十分に担保することができる。

[0047] Ｒ[1]における有機基は、芳香環を有さないことが好ましく、鎖状であることがより好ましい。このような有機基としては、例えば、以下の（ｂ－１）～（ｂ－３１）等のフルオロアルキル基；以下の（ｂ－３２）～（ｂ－５５）等のフルオロアルコキシアルキル基；フルオロエトキシビニル基等のフルオロアルコキシアルケニル基；等が挙げられる。

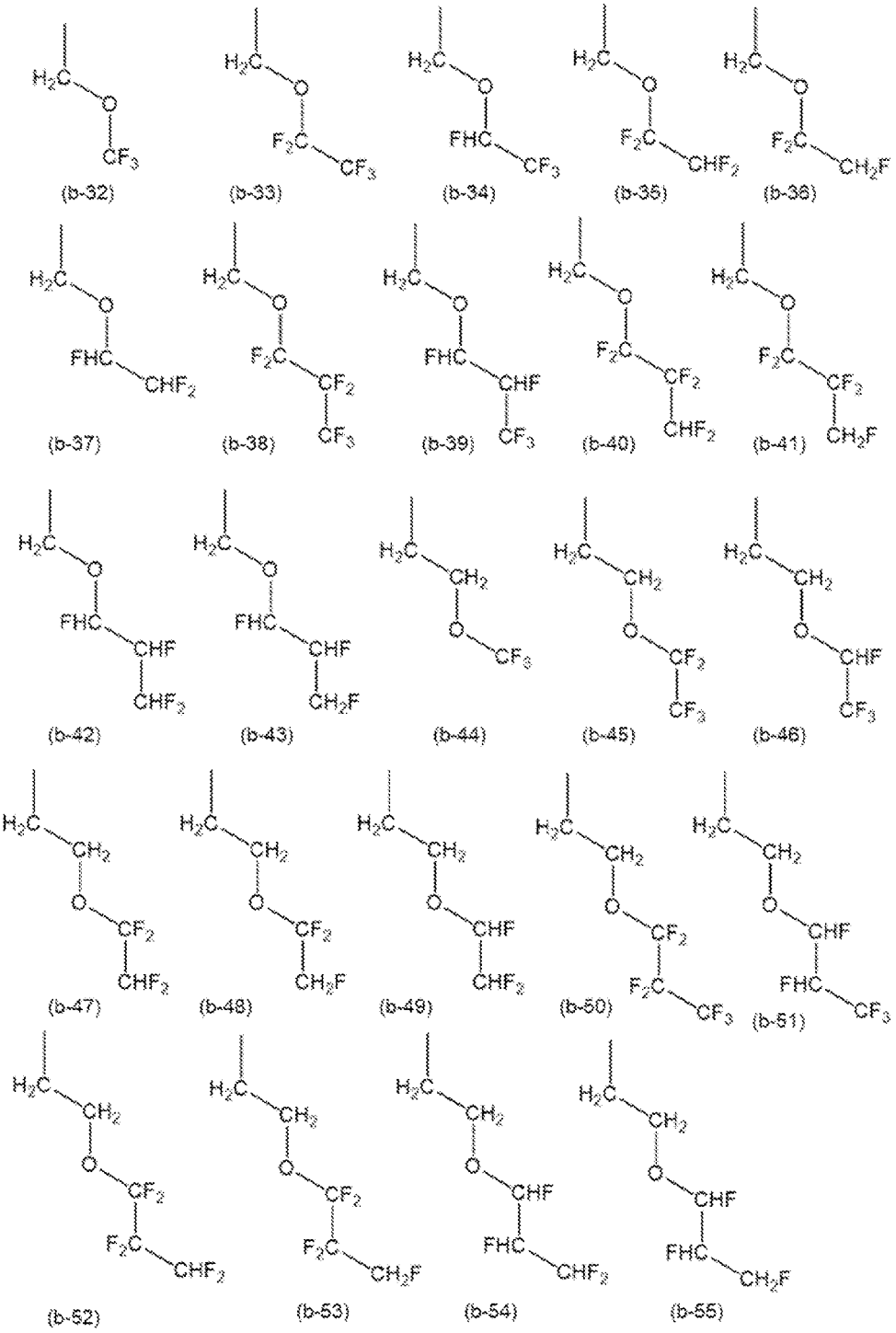
[0048]

[化11]


(b-1)
(b-2)
(b-3)
(b-4)
(b-5)
(b-6)
(b-7)
(b-8)
(b-9)
(b-10)
(b-11)
(b-12)
(b-13)
(b-14)
(b-15)
(b-16)
(b-17)
(b-18)
(b-19)
(b-20)
(b-21)
(b-22)
(b-23)
(b-24)
(b-25)
(b-26)
(b-27)
(b-28)
(b-29)
(b-30)
(b-31)

[0049]

[化12]



[0050] 上記した中でも、R^1における有機基は、フルオロアルキル基であることが好ましく、（ｂ－１３）のフルオロアルキル基（２，２，２－トリフルオロエチル基）、（ｂ－２０）のフルオロアルキル基（２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル基）、（ｂ－２５）のフルオロアルキル基（２，２，

３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル基）、又は（ｂ－３１）のフルオロアルキル基（２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル基）であることがより好ましく、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル基、２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル基、又は２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル基であることが更に好ましく、２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル基又は２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル基であることが更により好ましく、２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル基であることがより一層好ましい。

[0051] 式（ＩＩ）及び式（ｂ）中のX^2を構成し得るハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アスタチン原子等が挙げられる。

[0052] 式（ＩＩ）及び式（ｂ）中のX^2を構成し得るアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等が挙げられる。

[0053] 式（ＩＩ）及び式（ｂ）中のX^2を構成し得るアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

[0054] 式（ＩＩ）及び式（ｂ）中のX^2を構成し得るアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

[0055] 式（ＩＩ）及び式（ｂ）中のX^2を構成し得るアルキルエステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基等が挙げられる。

[0056] 式（ＩＩ）及び式（ｂ）中のX^2を構成し得るハロゲン化アルキル基としては、例えば、ハロゲン原子の数が１以上３以下のハロゲン化メチル基等が挙げられる。

[0057] 上記した中でも、X^2は、ハロゲン原子であることが好ましく、塩素原子であることがより好ましく、X^1と同じであることが更に好ましい。

[0058] より具体的に、式（ｂ）で表される単量体（ｂ）としては、例えば、α－クロロアクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＴＦＥ）、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（ＡＣＡＰ

ＦＰ）、α－クロロアクリル酸３，３，４，４，４－ペンタフルオロブチル、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル、α－クロロアクリル酸１Ｈ－１－（トリフルオロメチル）トリフルオロエチル、α－クロロアクリル酸１Ｈ，１Ｈ，３Ｈ－ヘキサフルオロブチル、α－クロロアクリル酸１，２，２，２－テトラフルオロ－１－（トリフルオロメチル）エチル、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル（ＡＣＡＨＦＢ）等のα－クロロアクリル酸フルオロアルキルエステル；α－クロロアクリル酸ペンタフルオロエトキシメチルエステル、α－クロロアクリル酸ペンタフルオロエトキシエチルエステル等のα－クロロアクリル酸フルオロアルコキシアルキルエステル；α－クロロアクリル酸ペンタフルオロエトキシビニルエステル等のα－クロロアクリル酸フルオロアルコキシアルケニルエステル；等が挙げられる。

これらの中でも、電離放射線等に対する感度を向上できることから、α－クロロアクリル酸フルオロアルキルエステルが好ましく、α－クロロアクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチルがより好ましく、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチルが更に好ましく、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチルが更により好ましく、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチルがより一層好ましい。即ち、共重合体Ａは、α－クロロアクリル酸フルオロアルキルエステル単位を有することが好ましく、α－クロロアクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル単位、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル単位、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブ

チル単位、及びα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル単位からなる群より選択される少なくとも１種の単量体単位を有することがより好ましく、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル単位、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル単位、及びα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル単位からなる群より選択される少なくとも１種の単量体単位を有することが更に好ましく、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル単位及びα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル単位の少なくとも何れか一方の単量体単位を有することが更により好ましく、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル単位を有することがより一層好ましい。

[0059] 共重合体Ａ中の単量体単位（ＩＩ）の割合は、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、２０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、３０ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、３５ｍｏｌ％以上であることが更に好ましく、３８ｍｏｌ％以上であることが更により好ましく、７０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、６０ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、５０ｍｏｌ％以下であることが更に好ましく、４５ｍｏｌ％以下であることが更により好ましく、４２ｍｏｌ％以下であることがより一層好ましい。

共重合体Ａ中の単量体単位（ＩＩ）の割合が、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、上記上限以下であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。また、レジストパターントップの減りを抑制できる。更に、レジスト残渣の量を低減できる。

一方、共重合体Ａ中の単量体単位（ＩＩ）の割合が、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、上記下限以上であれば、電離放射線等に対する感度を向上できる。

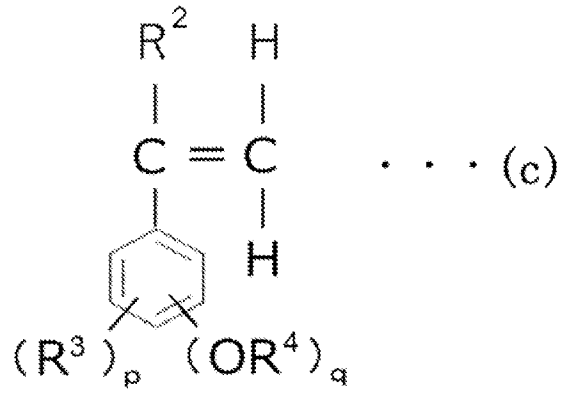
[0060] なお、共重合体Ａが単量体単位（Ｉ）と単量体単位（ＩＩ）とを有する場

合、共重合体Ａ中の単量体単位（Ｉ）と単量体単位（ＩＩ）との合計割合は、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、４５ｍｏｌ％以上であることが好ましく、４７ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、７０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、６０ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、５５ｍｏｌ％以下であることが更に好ましい。

[0061] ［単量体単位（ＩＩＩ）］

ここで、単量体単位（ＩＩＩ）は、下記式（ｃ）：

[化13]



〔式（ｃ）中、Ｒ^{2}～Ｒ^{4}、並びに、ｐ及びｑは、式（ＩＩＩ）と同様である。）で表される単量体（ｃ）に由来する構造単位である。

[0062] 式（ＩＩＩ）及び式（ｃ）中のＲ^{2}を構成し得るアルキル基としては、特に限定されることなく、炭素数１以上５以下のアルキル基が挙げられる。中でも、Ｒ^{2}を構成し得るアルキル基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0063] 式（ＩＩＩ）及び式（ｃ）中のＲ^{3}，Ｒ^{4}を構成し得る非置換のアルキル基としては、特に限定されることなく、非置換の炭素数１以上５以下のアルキル基が挙げられる。中でも、Ｒ^{3}，Ｒ^{4}を構成し得る非置換のアルキル基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0064] 式（ＩＩＩ）及び式（ｃ）中のＲ^{3}，Ｒ^{4}を構成し得るフッ素原子で置換されたアルキル基としては、特に限定されることなく、アルキル基中の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した構造を有する基が挙げられる。

[0065] 式（ＩＩＩ）及び式（ｃ）において、ｐが２以上である場合、各R^3は、互いに、同一であっても、異なっていてもよい。また、ｑが２以上である場合、各R^4は、互いに、同一であっても、異なっていてもよい。

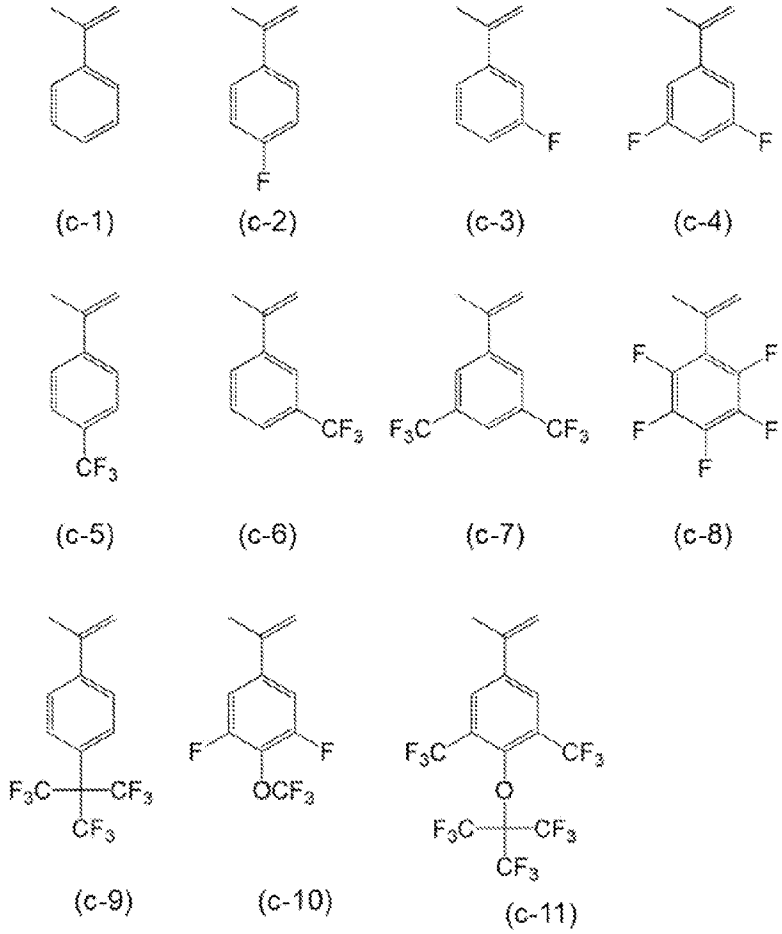
なお、式（ＩＩＩ）及び式（ｃ）は、ｐ＝５（即ち、ｑ＝０）であることが好ましい。

[0066] 共重合体Ａの調製の容易性を向上させる観点からは、式（ＩＩＩ）及び式（ｃ）中に複数存在するR^3及び／又はR^4は、すべて、水素原子又は非置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は非置換の炭素数１以上５以下のアルキル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0067] 式（ｃ）で表される単量体（ｃ）としては、特に限定されることなく、例えば、以下の単量体（ｃ－１）～（ｃ－１１）等のα－メチルスチレン（ＡＭＳ）及びその誘導体（例えば、４－フルオロ－α－メチルスチレン：４ＦＡＭＳ）が挙げられる。

[0068]

[化14]



[0069] なお、共重合体Ａの調製の容易性、及び、電子線等を照射した際の主鎖の切断性を向上させる観点から、式（ｃ）で表される単量体（ｃ）としては、α－メチルスチレン（ｃ－１）又は４－フルオロ－α－メチルスチレン（ｃ－２）が好ましく、α－メチルスチレンがより好ましい。即ち、共重合体Ａは、α－メチルスチレン単位又は４－フルオロ－α－メチルスチレン単位を有することが好ましく、α－メチルスチレン単位を有することが好ましい。

[0070] 共重合体Ａ中の単量体単位（ＩＩＩ）の割合は、特に限定されることなく、共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、例えば３０ｍｏｌ％以上とすることができ、４０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、４５ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、例えば７０ｍｏｌ％以下とすることができ、６０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、５５ｍｏｌ％以下

であることがより好ましく、５３ｍｏｌ％以下であることが更に好ましい。

[0071] ［共重合体Ａの性状］

－ＥＵＶ吸収係数－

本発明のポジ型レジスト組成物において、共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数は、５５０００ｃｍ$^{-1}$以上である。そして、共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数は、６００００ｃｍ$^{-1}$以上であることが好ましく、７００００ｃｍ$^{-1}$以上であることがより好ましい。

共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数が上記下限以上であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

他方、共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数は、例えば１５００００ｃｍ$^{-1}$以下であり、１０００００ｃｍ$^{-1}$以下でもよく、９００００ｃｍ$^{-1}$以下でもよく、８００００ｃｍ$^{-1}$以下でもよく、７５０００ｃｍ$^{-1}$以下でもよい。

なお、ＥＵＶ吸収係数は、共重合体を構成する単量体単位の種類や割合によって調整できる。

[0072] －表面自由エネルギー－

共重合体Ａの表面自由エネルギーは、１８ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、１９ｍＪ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、１９．５ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが更に好ましく、２７ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、２６ｍＪ／ｍ^{2}以下であることがより好ましく、２５ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが更に好ましく、２４ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが更により好ましく、２２ｍＪ／ｍ^{2}以下であることがより一層好ましい。

なお、表面自由エネルギーは、共重合体を構成する単量体単位の種類や割合によって調整できる。

[0073] －重量平均分子量（Ｍｗ）－

共重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）は、１００００以上であることが好ましく、１７０００以上であることがより好ましく、２５０００以上であることが更に好ましく、２５００００以下であることが好ましく、１８０００以下であることがより好ましく、８００００以下であることが更に好まし

く、５００００以下であることが更により好ましい。

共重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）が上記下限以上であれば、低い照射量でレジスト膜の現像液に対する溶解性が過剰に高まることを抑制することができる。

一方、共重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）が上記上限以下であれば、ポジ型レジスト組成物を容易に調製できる。

なお、本明細書において、「重量平均分子量」は、実施例に記載の方法を用いて測定できる。

[0074] －数平均分子量（Ｍｎ）－

共重合体Ａの数平均分子量（Ｍｎ）は、７０００以上であることが好ましく、１００００以上であることがより好ましく、２００００以上であることが更に好ましく、１５００００以下であることが好ましく、１００００００以下であることがより好ましく、７００００以下であることが更に好ましく、４００００以下であることが更により好ましい。

共重合体Ａの数平均分子量（Ｍｎ）が上記下限以上であれば、低い照射量でレジスト膜の現像液に対する溶解性が過剰に高まることを更に抑制することができ、明瞭性が更に向上したレジストパターンを形成できる。

一方、共重合体Ａの数平均分子量（Ｍｎ）が上記上限以下であれば、ポジ型レジスト組成物を更に容易に調製できる。

なお、本明細書において、「数平均分子量」は、ゲル浸透クロマトグラフィーを使用し、標準ポリスチレン換算値として測定できる。

[0075] －分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）－

共重合体Ａの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．１０以上であることが好ましく、１．２０以上であることがより好ましく、１．４５以上であることが更に好ましく、１．８０以下であることが好ましく、１．７０以下であることがより好ましく、１．６５以下であることが更に好ましい。

共重合体Ａの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記下限以上であれば、共重合体Ａの製造容易性を高めることができる。

一方、共重合体Ａの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記上限以下であれば、得られるレジストパターンの明瞭性を更に高めることができる。

なお、本明細書において、「分子量分布」は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比（重量平均分子量／数平均分子量）を算出して求めることができる。

[0076] ［共重合体Ａの割合］

ポジ型レジスト組成物中の共重合体Ａの含有割合は、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの合計を１００質量％とした場合に、１質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることがより好ましく、１０質量％以上であることが更に好ましく、１５質量％以上であることが更により好ましく、４０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましく、２５質量％以下であることが更に好ましい。

ポジ型レジスト組成物中の共重合体Ａの割合が、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの合計を１００質量％とした場合に、上記下限以上であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

一方、ポジ型レジスト組成物中の共重合体Ａの割合が、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの全成分の合計を１００質量％とした場合に、上記上限以下であれば、電離放射線等に対する感度を向上できる。また、レジストパターントップの減りを抑制できる。

[0077] ［共重合体Ａの調製方法］

ここで、共重合体Ａが単量体単位（Ｉ）と、単量体単位（ＩＩ）と、単量体単位（ＩＩＩ）とを有する場合を例示して共重合体Ａの調製方法を説明するが、共重合体Ａ及びその調製方法はこれに限定されるものではない。

[0078] 単量体単位（Ｉ）と、単量体単位（ＩＩ）と、単量体単位（ＩＩＩ）とを有する共重合体Ａは、例えば、単量体（ａ）と、単量体（ｂ）と、単量体（ｃ）と、これらの単量体と共重合可能な任意の単量体とを含む単量体組成物を重合させた後、得られた共重合体Ａを回収し、任意に精製することにより調製することができる。

なお、共重合体Ａの組成、分子量分布、数平均分子量及び重量平均分子量は、重合条件及び精製条件を変更することにより調整することができる。具体的には、例えば、数平均分子量及び重量平均分子量は、重合温度を低くすれば、大きくすることができる。また、数平均分子量及び重量平均分子量は、重合時間を短くすれば、大きくすることができる。さらに、精製を行えば、分子量分布を小さくすることができる。

[0079] －単量体組成物の重合－

共重合体Ａの調製に用いる単量体組成物としては、例えば、単量体（ａ）と、単量体（ｂ）と、単量体（ｃ）と、これらの単量体と共重合可能な任意の単量体とを含む単量体成分と、任意で使用可能な溶媒と、任意で使用可能な重合開始剤と、任意に添加される添加剤との混合物を用いることができる。そして、単量体組成物の重合は、既知の方法を用いて行うことができる。中でも、溶媒としては、シクロペンタノン、水等を用いることが好ましい。また、重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等を用いることが好ましい。

[0080] 単量体組成物を重合して得られた重合物は、特に限定されることなく、重合物を含む溶液にテトラヒドロフラン等の良溶媒を添加した後、良溶媒を添加した溶液をメタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、ヘキサン等の貧溶媒中に滴下して重合物を凝固させることにより回収することができる。

[0081] －重合物の精製－

得られた重合物を精製する場合に用いる精製方法としては、特に限定されることなく、再沈殿法やカラムクロマトグラフィー法等の既知の精製方法が挙げられる。中でも、精製方法としては、再沈殿法を用いることが好ましい。

なお、重合物の精製は、複数回繰り返して実施してもよい。

[0082] 再沈殿法による重合物の精製は、例えば、得られた重合物をテトラヒドロフラン等の良溶媒に溶解した後、得られた溶液を、テトラヒドロフラン等の

良溶媒とメタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、ヘキサン等の貧溶媒との混合溶媒に滴下し、重合物の一部を析出させることにより行うことが好ましい。このように、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中に重合物の溶液を滴下して精製を行えば、良溶媒及び貧溶媒の種類や混合比率を変更することにより、得られる共重合体Ａの分子量分布、数平均分子量及び重量平均分子量を容易に調整することができる。具体的には、例えば、混合溶媒中の良溶媒の割合を高めるほど、混合溶媒中で析出する共重合体Ａの分子量を大きくすることができる。

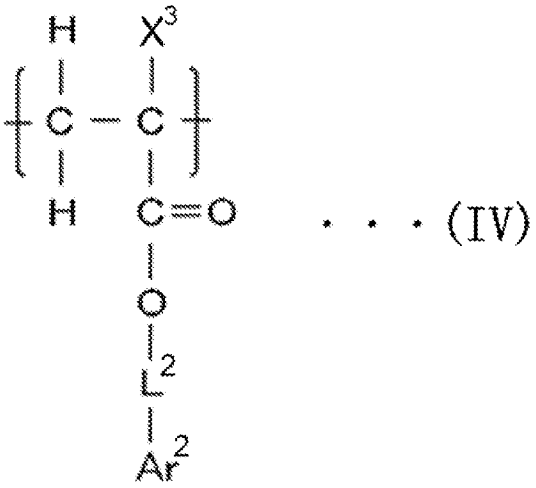
[0083] 再沈殿法により重合物を精製する場合、共重合体Ａとしては、所望の性状を満たせば、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中で析出した重合物を用いてもよいし、混合溶媒中で析出しなかった重合物（即ち、混合溶媒中に溶解している重合物）を用いてもよい。ここで、混合溶媒中で析出しなかった重合物は、濃縮乾固等の既知の手法を用いて混合溶媒中から回収することができる。

[0084] ＜共重合体Ｂ＞

本発明のポジ型レジスト組成物に含まれる共重合体Ｂは、表面自由エネルギーが共重合体Ａの表面エネルギーよりも３ｍＪ／ｍ^{2}以上高いものであれば、特に限定されない。そして、レジストパターントップの減りがより少なく、かつ、明瞭性により優れるレジストパターンを形成できることから、共重合体Ｂは、好ましくは、ハロゲン原子を含む主鎖切断型の共重合体であり、より好ましくは、フッ素置換基を含み、上記ハロゲン原子の少なくとも一つがフッ素原子であり、当該フッ素原子が上記フッ素置換基に含まれる主鎖切断型の共重合体である。ここで、フッ素置換基は、フッ素原子を有する置換基であれば特に限定されるものではない。

[0085] ここで、共重合体Ｂは、下記式（ＩＶ）：

[化15]

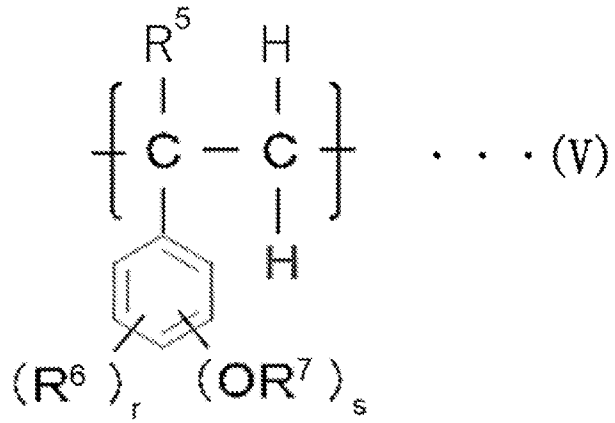


・・・(IV)

〔式（ＩＶ）中、Ｌ[2]は、フッ素原子を有する２価の連結基であり、Ａｒ[2]は、置換基を有していてもよい芳香環基であり、Ｘ[3]は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基又はハロゲン化アルキル基である。〕で表される単量体単位（ＩＶ）と、

下記式（Ｖ）：

[化16]



・・・(V)

〔式（Ｖ）中、Ｒ[5]は、アルキル基であり、Ｒ[6]は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボキシル基又はハロゲン化カルボキシル基であり、Ｒ[7]は、水素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、ｒ及びｓは、０以上５以下の整数で

あり、ｒ＋ｓ＝５である。〕で表される単量体単位（Ｖ）と、を有することが好ましい。

共重合体Ｂが単量体単位（ＩＶ）と単量体単位（Ｖ）とを有すれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

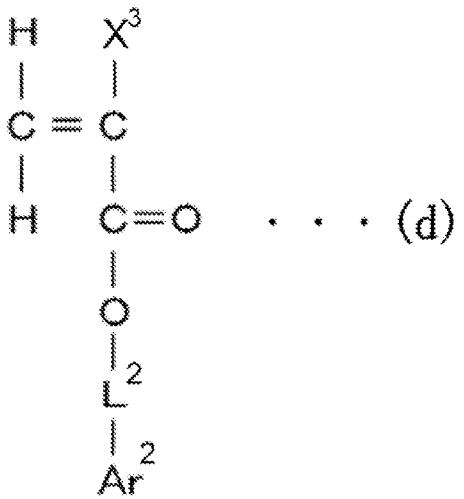
[0086] なお、共重合体Ｂは、単量体単位（ＩＶ）及び単量体単位（Ｖ）を有する場合、共重合体Ｂは、単量体単位（ＩＶ）及び単量体単位（Ｖ）以外の任意の単量体単位（但し、単量体単位（ＩＩ）を除く。）を含んでいてもよいが、共重合体Ｂを構成する全単量体単位中で単量体単位（ＩＶ）及び単量体単位（Ｖ）が占める割合は、合計で９０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、１００ｍｏｌ％である（即ち、共重合体Ｂは単量体単位（ＩＶ）及び単量体単位（Ｖ）のみを含む）ことがより好ましい。

ここで、共重合体Ｂは、例えば、ランダム共重合体、ブロック共重合体、三元交互共重合体等のいずれであってもよいが、三元交互共重合体であることが好ましい。

[0087] ［単量体単位（ＩＶ）］

ここで、単量体単位（ＩＶ）は、下記式（ｄ）：

[化17]



〔式（ｄ）中、Ｌ^{2}、Ａｒ^{2}及びＸ^{3}は、式（ＩＶ）と同様である。〕で表される単量体（ｄ）に由来する構造単位である。

[0088] 式（ＩＶ）及び式（ｄ）中のL^2を構成し得る、フッ素原子を有する２価の連結基としては、式（Ｉ）及び式（ａ）中のL^1を構成し得る、フッ素原子を有する２価の連結基と同様の基が挙げられる。

[0089] 式（ＩＶ）及び式（ｄ）中のAr^2を構成し得る、置換基を有していてもよい芳香環基としては、式（Ｉ）及び式（ａ）中のAr^1を構成し得る、置換基を有していてもよい芳香環基と同様の基が挙げられる。

[0090] 式（ＩＶ）及び式（ｄ）中のX^3を構成し得るハロゲン原子としては、式（Ｉ）及び式（ａ）中のX^1を構成し得るハロゲン原子と同様の基が挙げられる。

[0091] 式（ＩＶ）及び式（ｄ）中のX^3を構成し得るアルキルスルホニル基としては、式（Ｉ）及び式（ａ）中のX^1を構成し得るアルキルスルホニル基と同様の基が挙げられる。

[0092] 式（ＩＶ）及び式（ｄ）中のX^3を構成し得るアルコキシ基としては、式（Ｉ）及び式（ａ）中のX^1を構成し得るアルコキシ基と同様の基が挙げられる。

[0093] 式（ＩＶ）及び式（ｄ）中のX^3を構成し得るアシル基としては、式（Ｉ）及び式（ａ）中のX^1を構成し得るアシル基と同様の基が挙げられる。

[0094] 式（ＩＶ）及び式（ｄ）中のX^3を構成し得るアルキルエステル基としては、式（Ｉ）及び式（ａ）中のX^1を構成し得るアルキルエステル基と同様の基が挙げられる。

[0095] 式（ＩＶ）及び式（ｄ）中のX^3を構成し得るハロゲン化アルキル基としては、式（Ｉ）及び式（ａ）中のX^1を構成し得るハロゲン化アルキル基と同様の基が挙げられる。

[0096] 上記した中でも、X^3は、ハロゲン原子であることが好ましく、塩素原子であることがより好ましく、X^1と同じであることが更に好ましい。

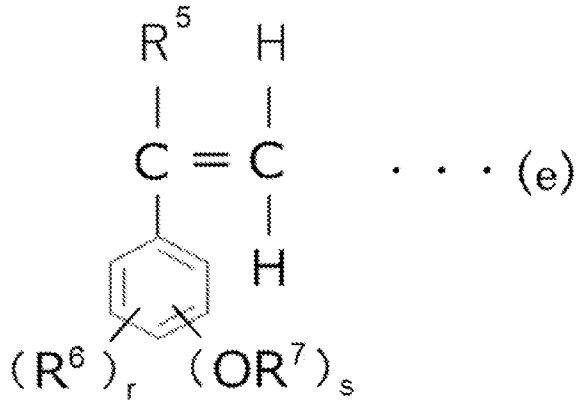
[0097] 共重合体Ｂ中の単量体単位（ＩＶ）の割合は、特に限定されることなく、共重合体Ｂ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、例えば３０ｍｏｌ％以上とすることができ、４０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、４

５ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、例えば７０ｍｏｌ％以下とすることができ、６０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、５５ｍｏｌ％以下であることがより好ましい。

[0098] ［単量体単位（Ｖ）］

ここで、単量体単位（Ｖ）は、下記式（ｅ）：

[化18]



〔式（ｅ）中、Ｒ[5]～Ｒ[7]、並びに、ｒ及びｓは、式（Ｖ）と同様である。〕で表される単量体（ｅ）に由来する構造単位である。

[0099] 式（Ｖ）及び式（ｅ）中のＲ[5]，Ｒ[6]を構成し得るアルキル基としては、特に限定されることなく、例えば非置換の炭素数１～５のアルキル基が挙げられる。中でも、Ｒ[5]，Ｒ[6]を構成し得るアルキル基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0100] 式（Ｖ）及び式（ｅ）中のＲ[6]を構成し得るハロゲン原子としては、特に限定されることなく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも、ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0101] 式（Ｖ）及び式（ｅ）中のＲ[6]を構成し得るハロゲン化アルキル基としては、特に限定されることなく、例えば炭素数１～５のフルオロアルキル基が挙げられる。中でも、ハロゲン化アルキル基としては、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

[0102] 式（Ｖ）及び式（ｅ）中のＲ[6]を構成し得るハロゲン化カルボキシル基としては、特に限定されることなく、例えば塩化カルボキシル基（－Ｃ（＝Ｏ）

－ＣＩ）、フッ化カルボキシル基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｆ）、臭化カルボキシル基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｂｒ）等が挙げられる。

[0103] 式（Ｖ）及び式（ｅ）中のＲ^{7}を構成し得る非置換のアルキル基としては、特に限定されることなく、非置換の炭素数１以上５以下のアルキル基が挙げられる。中でも、Ｒ^{7}を構成し得る非置換のアルキル基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0104] 式（Ｖ）及び式（ｅ）中のＲ^{7}を構成し得るフッ素原子で置換されたアルキル基としては、特に限定されることなく、アルキル基中の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した構造を有する基が挙げられる。

[0105] 式（Ｖ）及び式（ｅ）において、ｒが２以上である場合、各Ｒ^{6}は、互いに、同一であっても、異なっていてもよい。また、ｓが２以上である場合、各Ｒ^{7}は、互いに、同一であっても、異なっていてもよい。

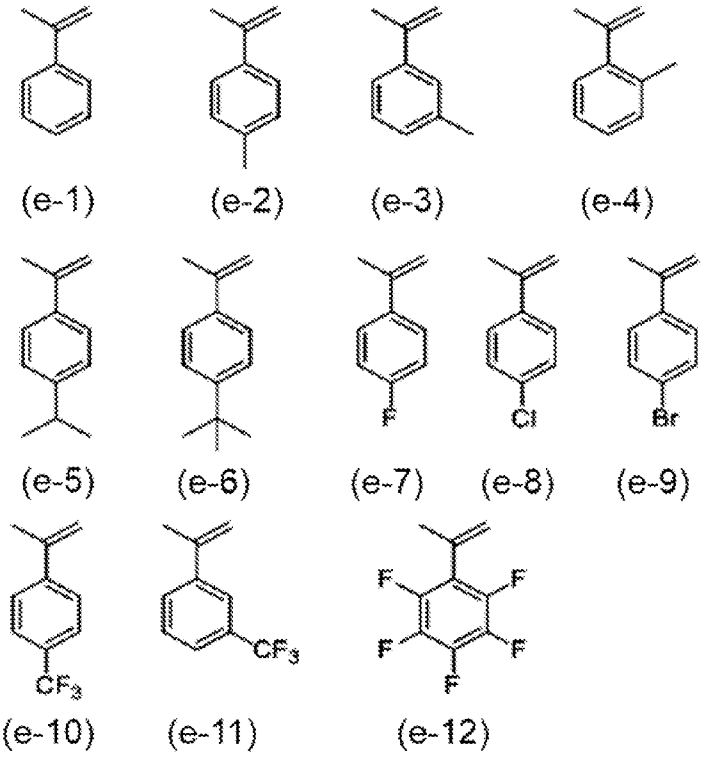
なお、式（Ｖ）及び式（ｅ）は、ｒ＝５（即ち、ｓ＝０）であることが好ましい。

[0106] 式（Ｖ）及び式（ｅ）中に複数存在するＲ^{6}及び／又はＲ^{7}は、すべて、水素原子であることが好ましい。

[0107] 式（ｅ）で表される単量体（ｅ）としては、特に限定されることなく、例えば、以下の単量体（ｅ－１）～（ｅ－１２）等のα－メチルスチレン（ＡＭＳ）及びその誘導体が挙げられる。

[0108]

[化19]



[0109] なお、共重合体Ｂの調製の容易性、及び、電子線等を照射した際の主鎖の切断性を向上させる観点からは、式（ｅ）で表される単量体（ｅ）としては、α－メチルスチレン（ｅ－１）が好ましい。即ち、共重合体Ｂは、α－メチルスチレン単位を有することが好ましい。

[0110] 共重合体Ｂ中の単量体単位（Ｖ）の割合は、特に限定されることなく、共重合体Ｂ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、例えば３０ｍｏｌ％以上とすることができ、４０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、４５ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、例えば７０ｍｏｌ％以下とすることができ、６０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、５５ｍｏｌ％以下であることがより好ましい。

[0111] ［共重合体Ｂの性状］

－ＥＵＶ吸収係数－

共重合体ＢのＥＵＶ吸収係数は、２５０００ｃｍ$^{-1}$以上であることが好ま

しく、３００００ｃｍ$^{-1}$以上であることがより好ましく、４００００ｃｍ$^{-1}$以上であることが更に好ましく、４５０００ｃｍ$^{-1}$以上であることが更により好ましく、５００００ｃｍ$^{-1}$以上であることがより一層好ましく、５５０００ｃｍ$^{-1}$未満であることが好ましく、５４０００ｃｍ$^{-1}$以下であることが更に好ましい。

共重合体ＢのＥＵＶ吸収係数が上記下限以上及び上記上限以下であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

[0112] －表面自由エネルギー－

共重合体Ｂの表面自由エネルギーは、２８ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、２９ｍＪ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、３０ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが更に好ましく、３５ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、３４ｍＪ／ｍ^{2}以下であることがより好ましく、３３ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが更に好ましい。

[0113] －重量平均分子量（Ｍｗ）－

共重合体Ｂの重量平均分子量（Ｍｗ）は、１００００以上であることが好ましく、１２５０００以上であることがより好ましく、１５００００以上であることが更に好ましく、６００００以下であることが好ましく、５０００００以下であることがより好ましく、３００００以下であることが更に好ましい。

[0114] －数平均分子量（Ｍｎ）－

共重合体Ｂの数平均分子量（Ｍｎ）は、１００００以上であることが好ましく、１１００００以上であることがより好ましく、３００００以下であることが好ましく、２００００以下であることがより好ましく、１５００００以下であることが更に好ましい。

[0115] －分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）－

共重合体Ｂの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．２０以上であることが好ましく、１．２５以上であることがより好ましく、１．３０以上であることが更に好ましく、２．００以下であることが好ましく、１．８０以下である

ことがより好ましく、１．６０以下であることが更に好ましい。

[0116] ［共重合体Ｂの割合］

ポジ型レジスト組成物中の共重合体Ｂの含有割合は、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの合計を１００質量％とした場合に、６０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、７５質量％以上であることが更に好ましく、９９質量％以下であることが好ましく、９５質量％以下であることがより好ましく、９０質量％以下であることが更に好ましく、８５質量％以下であることが更により好ましい。

ポジ型レジスト組成物中の共重合体Ｂの割合が、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの合計を１００質量％とした場合に、上記下限以上であれば、電離放射線等に対する感度を向上できる。また、レジストパターントップの減りを抑制できる。

一方、ポジ型レジスト組成物中の共重合体Ｂの割合が、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの合計を１００質量％とした場合に、上記上限以下であれば、レジストパターンの明瞭性を向上できる。

[0117] ［共重合体Ｂの調製方法］

共重合体Ｂの調製方法は、特に限定されない。例えば、上述した単量体単位（ＩＶ）と、単量体単位（Ｖ）とを有する共重合体Ｂは、単量体（ｄ）と、単量体（ｅ）と、これらの単量体と共重合可能な任意の単量体とを含む単量体組成物を重合させた後、得られた共重合体を回収し、任意に精製することにより調製することができる。ここで、重合方法及び精製方法は、特に限定されず、上述の「共重合体Ａの調製方法」の項で説明した方法と同様とすることができる。また、重合方法及び精製方法としては、懸濁重合、溶液重合等の従来公知の方法を用いることもできる。なお、共重合体Ｂの調製に際しては、重合開始剤を用いてもよい。

[0118] ［共重合体Ａ及び共重合体Ｂの合計割合］

ポジ型レジスト組成物中の共重合体Ａ及び共重合体Ｂの合計割合は、ポジ型レジスト組成物の全成分の合計を１００質量％とした場合に、０．５質量

％以上であることが好ましく、１質量％以上であることがより好ましく、１．５質量％以上であることが更に好ましく、１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。

[0119] ＜溶剤＞

溶剤としては、共重合体Ａ及び共重合体Ｂを溶解可能な溶剤であれば特に限定されることはなく、例えば特許第５９３８５３６号公報に記載の溶剤等の既知の溶剤を用いることができる。中でも、適度な粘度のポジ型レジスト組成物を得てポジ型レジスト組成物の塗工性を向上させる観点からは、溶剤としては、アニソール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン又は酢酸イソアミルを用いることが好ましい。

[0120] ＜ポジ型レジスト組成物の調製＞

ポジ型レジスト組成物は、共重合体Ａ、共重合体Ｂ、溶剤、及び任意に用い得る既知の添加剤を混合することにより調製することができる。混合方法は特に限定されず、公知の方法により混合すればよい。また、各成分を混合後、混合物をろ過して調製してもよい。

[0121] ［ろ過］

ここで、混合物のろ過方法としては、特に限定されず、例えばフィルターを用いてろ過することができる。フィルターとしては特に限定されず、例えば、フルオロカーボン系、セルロース系、ナイロン系、ポリエステル系、炭化水素系等のろ過膜が挙げられる。中でも、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの調製時に使用することのある金属配管等から金属等の不純物がポジ型レジスト組成物中に混入するのを効果的に防ぐ観点からは、フィルターを構成する材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、テフロン（登録商標）等のポリフルオロカーボン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、ナイロン及びポリエチレンとナイロンとの複合膜等が好ましい。フィルターとして、例え

ば、米国特許第６１０３１２２号に開示されているものを使用してもよい。また、フィルターとして、CUNO Incorporated製のZeta Plus（登録商標）４０Ｑ等として市販されているものを使用してもよい。さらに、フィルターは、強カチオン性もしくは弱カチオン性のイオン交換樹脂を含むものであってもよい。ここで、イオン交換樹脂の平均粒度は、特に限定されないが、好ましくは２μｍ以上１０μｍ以下である。カチオン交換樹脂としては、例えば、スルホン化されたフェノール－ホルムアルデヒド縮合物、スルホン化されたフェノール－ベンズアルデヒド縮合物、スルホン化されたスチレン－ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化されたメタクリル酸－ジビニルベンゼンコポリマー、及び他のタイプのスルホン酸もしくはカルボン酸基含有ポリマー等が挙げられる。カチオン交換樹脂には、H^+対イオン、NH_4^+対イオン又はアルカリ金属対イオン、例えばK^+及びNa^+対イオンが供される。そして、カチオン交換樹脂は、水素対イオンを有することが好ましい。このようなカチオン交換樹脂としては、H^+対イオンを有するスルホン化されたスチレン－ジビニルベンゼンコポリマーであって、Purolite社のMicrolite（登録商標）ＰｒＣＨが挙げられる。このようなカチオン交換樹脂は、Rohm and Haas社のAMBERLYST（登録商標）として市販されている。

[0122] フィルターの孔径は、０．００１μｍ以上１μｍ以下であることが好ましい。フィルターの孔径が上記範囲内であれば、ポジ型レジスト組成物中に金属等の不純物が混入するのを十分に防ぐことができる。

[0123] （レジストパターン形成方法）

ここで、上述した本発明のポジ型レジスト組成物は、レジストパターン形成に好適に用いることができる。そして、レジストパターン形成方法は、上述した本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程（レジスト膜形成工程）と、レジスト膜を露光する工程（露光工程）と、露光されたレジスト膜を現像する工程（現像工程）とを少なくとも含む。

なお、レジストパターン形成方法は、上述したレジスト膜形成工程、露光工程及び現像工程以外の工程をさらに含んでいてもよい。具体的には、レジ

ストパターン形成方法は、レジスト膜形成工程の前に、レジスト膜が形成される基板上に下層膜を形成する工程（下層膜形成工程）を含んでいてもよい。また、レジストパターン形成方法は、露光工程と現像工程との間に、露光されたレジスト膜を加熱する工程（ポスト露光ベーク（ＰＥＢ）工程）を含んでいてもよい。また、レジストパターン形成方法は、現像工程の後に、現像液を除去する工程（現像液除去工程）を更に含んでいてもよい。そして、レジストパターン形成方法によりレジストパターンを形成した後には、下層膜及び／又は基板をエッチングする工程（エッチング工程）を更に含んでいてもよい。

このようなレジストパターンの形成方法では、ポジ型レジスト組成物として、本発明のポジ型レジスト組成物を用いているので、明瞭性に優れるレジストパターンを形成できる。

[0124] ＜下層膜形成工程＞

レジスト膜形成工程の前に任意に実施し得る下層膜形成工程では基板上に下層膜を形成する。基板上に下層膜を設けることで基板の表面が疎水化される。これにより、基板とレジスト膜との親和性を高くして、基板とレジスト膜との密着性を高めることができる。下層膜は、無機系の下層膜であってもよく、有機系の下層膜であってもよい。

[0125] 無機系の下層膜は、基板上に無機系材料を塗布し、焼成等を行うことにより形成することができる。無機系材料としては、例えば、シリコン系材料等が挙げられる。

[0126] 有機系の下層膜は、基板上に有機系材料を塗布して塗膜を形成し、乾燥させることにより形成することができる。有機系材料としては、光や電子線に対する感受性を有するものに限定されず、例えば半導体分野及び液晶分野等で一般的に使用されるレジスト材料や樹脂材料を用いることができる。中でも、有機系材料としては、エッチング、特にドライエッチング可能な有機系の下層膜を形成可能な材料であることが好ましい。このような有機系材料であれば、レジスト膜を加工して形成されるパターンを用いて有機系の下層膜

をエッチングすることにより、パターンを下層膜へ転写して、下層膜のパターンを形成することができる。中でも、有機系材料としては、酸素プラズマエッチング等のエッチングが可能な有機系の下層膜を形成できる材料が好ましい。有機系の下層膜の形成に用いる有機系材料としては、例えば、Brewer Science社のAL412等が挙げられる。

[0127] 上述した有機系材料の塗布は、スピンコート又はスピンナー等を用いた従来公知の方法により行うことができる。また塗膜を乾燥させる方法としては、有機系材料に含まれる溶媒を揮発させることができるものであればよく、例えばベークする方法等が挙げられる。その際、ベーク条件は特に限定されないが、ベーク温度は８０℃以上３００℃以下であることが好ましく、２００℃以上３００℃以下であることがより好ましい。また、ベーク時間は３０秒以上であることが好ましく、６０秒以上であることがより好ましく、５００秒以下であることが好ましく、４００秒以下であることがより好ましく、３００秒以下であることが更に好ましく、１８０秒以下であることが特に好ましい。そして、塗膜の乾燥後における下層膜の厚さは特に限定されないが、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることが好ましい。

[0128] ［基板］

ここで、レジストパターン形成方法において下層膜又はレジスト膜を形成し得る基板としては、特に限定されることなく、プリント基板の製造等に用いられる、絶縁層と、絶縁層上に設けられた銅箔とを有する基板；及び、基板上に遮光層が形成されてなるマスクブランクス等を用いることができる。

[0129] 基板の材質としては、例えば、金属（シリコン、銅、クロム、鉄、アルミニウム等）、ガラス、酸化チタン、二酸化ケイ素（SiO_2）、シリカ、マイカ等の無機物；ＳｉＮ等の窒化物；ＳｉＯＮ等の酸化窒化物；アクリル、ポリスチレン、セルロース、セルロースアセテート、フェノール樹脂等の有機物等が挙げられる。中でも、基板の材質として金属が好ましい。基板として例えばシリコン基板、二酸化ケイ素基板又は銅基板、好ましくはシリコン基板又は二酸化ケイ素基板を用いることで、シリンダー構造の構造体を形成す

ることができる。

[0130] 基板の大きさ及び形状は特に限定されるものではない。なお、基板の表面は平滑であってもよく、曲面や凹凸形状を有していてもよく、薄片形状等の基板であってもよい。

[0131] 基板の表面には、必要に応じて表面処理が施されていてもよい。例えば基板の表層に水酸基を有する基板の場合、水酸基と反応可能なシラン系カップリング剤を用いて基板の表面処理を行うことができる。これにより、基板の表層を親水性から疎水性に変化させて、基板と下層膜、或いは基板とレジスト層との密着性を高めることができる。この際、シラン系カップリング剤としては特に限定されないが、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。

[0132] ＜レジスト膜形成工程＞

レジスト膜形成工程では、レジストパターンを利用して加工される基板等の被加工物の上（下層膜を形成した場合には下層膜の上）に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、塗布したポジ型レジスト組成物を乾燥させてレジスト膜を形成する。

[0133] ポジ型レジスト組成物の塗布方法及び乾燥方法としては、特に限定されることなく、レジスト膜の形成に一般的に用いられている方法を用いることができる。中でも、乾燥方法としては、加熱（プリベーク）が好ましい。また、プリベーク温度は、レジスト膜の膜密度を向上させる観点から、１００℃以上であることが好ましく、１２０℃以上であることがより好ましく、１４０℃以上であることが更に好ましい。そして、プリベーク前後のレジスト膜において、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの分子量及び分子量分布が変化するのを低減させる観点から、プリベーク温度は、２５０℃以下であることが好ましく、２２０℃以下であることがより好ましく、２００℃以下であることが更に好ましい。さらに、プリベーク時間は、プリベークを経て形成されたレジスト膜の膜密度を向上させる観点から、１０秒間以上であることが好ましく、２０秒間以上であることがより好ましく、３０秒間以上であることが更に好ましい。そして、プリベーク前後のレジスト膜において、共重合体Ａ及

び共重合体Ｂの分子量及び分子量分布が変化するのをより低減させる観点から、プリベーク時間は、１０分間以下であることが好ましく、５分間以下であることがより好ましく、３分間以下であることが更に好ましい。

[0134] ＜露光工程＞

露光工程では、レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜に対し、電離放射線等を照射して、所望のパターンを描画する。なお、電子線の照射には、電子線描画装置やＥＵＶ露光装置等の既知の描画装置を用いることができる。

[0135] ＜ポスト露光ベーク工程＞

任意に実施し得るポスト露光ベーク工程では、露光工程で露光されたレジスト膜を加熱する。ポスト露光ベーク工程を実施すれば、レジストパターンの表面粗さを低減することができる。

[0136] ここで、加熱温度は、７０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがより好ましく、９０℃以上であることが更に好ましく、２００℃以下であることが好ましく、１７０℃以下であることがより好ましく、１５０℃以下であることが更に好ましい。加熱温度が上記範囲内であれば、レジストパターンの明瞭性を高めつつ、レジストパターンの表面粗さを良好に低減することができる。

[0137] ポスト露光ベーク工程においてレジスト膜を加熱する時間（加熱時間）は、１０秒以上であることが好ましく、２０秒以上であることがより好ましく、３０秒以上であることが更に好ましい。加熱時間が１０秒以上であれば、レジストパターンの明瞭性を更に高めつつ、レジストパターンの表面粗さを十分に低減することができる。一方、生産効率の観点からは、加熱時間は、例えば、１０分以下であることが好ましく、５分以下であることがより好ましく、３分以下であることが更に好ましい。

[0138] ポスト露光ベーク工程においてレジスト膜を加熱する方法は、特に限定されず、例えば、レジスト膜をホットプレートで加熱する方法、レジスト膜をオーブン中で加熱する方法、レジスト膜に熱風を吹き付ける方法が挙げられ

る。

[0139] ＜現像工程＞

現像工程では、露光されたレジスト膜（ポスト露光ベーク工程を実施した場合には露光及び加熱されたレジスト膜）を現像し、被加工物上に現像膜を形成する。

ここで、レジスト膜の現像は、例えば、レジスト膜を現像液に接触させることで行うことができる。レジスト膜と現像液とを接触させる方法は、特に限定されることなく、現像液中へのレジスト膜の浸漬やレジスト膜への現像液の塗布等の既知の手法を用いることができる。

[0140] ［現像液］

現像液は、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの性状等に応じて適宜選定することができる。具体的に、現像液の選定に際しては、露光工程を実施する前のレジスト膜を溶解しない一方で、露光工程を経たレジスト膜の露光部を溶解しうる現像液を選択することが好ましい。また、現像液は１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の比率で混合して用いてもよい。

そして、現像液としては、例えば、１，１，１，２，３，４，４，５，５，５－デカフルオロペンタン（$CF_3CFHCFHCF_2CF_3$）、１，１，１，２，２，３，３，４，４，５，５，６，６－トリデカフルオロヘキサン、１，１，１，２，２，３，４，５，５，５－デカフルオロペンタン、１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン、１，１，１，２，２，３，３，４，４－ノナフルオロヘキサン等のハイドロフルオロカーボン、２，２－ジクロロ－１，１，１－トリフルオロエタン、１，１－ジクロロ－１－フルオロエタン、１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（$CF_3CF_2CHCl_2$）、１，３－ジクロロ－１，１，２，２，３－ペンタフルオロプロパン（$CClF_2CF_2CHClF$）等のハイドロクロロフルオロカーボン、メチルノナフルオロブチルエーテル（$CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$）、メチルノナフルオロイソブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル（$CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$）、エチルノナフルオロイソブチ

ルエーテル、パーフルオロヘキシルメチルエーテル（$CF_3CF_2CF(OCH_3)C_3F_7$）等のハイドロフルオロエーテル、及び、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、C_4F_8、C_4F_{10}、C_5F_{12}、C_6F_{12}、C_6F_{14}、C_7F_{14}、C_7F_{16}、C_8F_{18}、C_9F_{20}等のパーフルオロカーボン等のフッ素系溶剤；メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール（イソプロピルアルコール）、１－ブタノール、２－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール等のアルコール；酢酸アミル、酢酸ヘキシル等のアルキル基を有する酢酸エステル；フッ素系溶剤とアルコールとの混合物；フッ素系溶剤とアルキル基を有する酢酸エステルとの混合物；アルコールとアルキル基を有する酢酸エステルとの混合物；フッ素系溶剤とアルコールとアルキル基を有する酢酸エステルとの混合物；等を用いることができる。これらの中でも、レジストパターンの明瞭性を更に一層高める観点からは、２－ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールを用いて現像することが好ましい。

[0141] なお、現像時の現像液の温度は、特に限定されないが、例えば、５℃以上４０℃以下とすることができる。また、現像時間は、例えば、１０秒以上４分以下とすることができる。

[0142] ＜現像液除去工程＞

レジストパターン形成方法が任意に含む現像液除去工程では、現像されたレジスト膜から現像液を除去し、被加工物にレジストパターンを形成する。

現像液の除去は、窒素等の気体を用いたエアブロー、又はリンス液を用いたリンス処理によって行うことができる。

ここで、リンス処理において、現像されたレジスト膜とリンス液とを接触させる方法としては、特に限定されることなく、リンス液中へのレジスト膜の浸漬やレジスト膜へのリンス液の塗布等の既知の手法を用いることができる。リンス液の具体例としては、例えば、「現像工程」の項で例示した現像液と同様のものに加え、オクタン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒や、水が挙げられる。ここで、リンス液には、界面活性剤が含まれていてもよい。そし

て、リンス液の選定に際しては、現像工程で使用した現像液よりも露光工程を実施する前のレジスト膜を溶解させ難く、かつ、現像液と混ざり易いリンス液を選択することが好ましい。

[0143] なお、リンス時のリンス液の温度は、特に限定されないが、例えば、５℃以上４０℃以下とすることができる。また、リンス時間は、例えば、５秒以上３分以下とすることができる。

[0144] 上述した現像液及びリンス液は、それぞれ、使用の前にろ過してもよい。そして、ろ過方法としては、例えば上述した「ポジ型レジスト組成物の調製」の項で説明した、フィルターを用いたろ過方法が挙げられる。

[0145] ＜エッチング工程＞

任意に実施し得るエッチング工程では、上述したレジストパターンをマスクとして下層膜及び／又は基板をエッチングし、下層膜及び／又は基板にパターンを形成する。

その際、エッチング回数は特に限定されず、１回でも複数回であってもよい。また、エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが、ドライエッチングが好ましい。ドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。ドライエッチングに使用するエッチングガスは、エッチングされる下層膜や基板の元素組成等により適宜選択することができる。エッチングガスとして、例えばCHF_3、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、SF_6等のフッ素系ガス；Cl_2、BCl_3等の塩素系ガス；O_2、O_3、H_2O等の酸素系ガス；H_2、NH_3、CO、CO_2、CH_4、C_2H_2、C_2H_4、C_2H_6、C_3H_4、C_3H_6、C_3H_8、HF、HI、HBr、HCl、NO、BCl_3等の還元性ガス；He、N_2、Ar等の不活性ガス等が挙げられる。これらのガスは１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。なお、無機系の下層膜のドライエッチングには、通常、酸素系ガスが用いられる。また、基板のドライエッチングには、通常、フッ素系ガスが用いられ、フッ素系ガスと不活性ガスとを混合したものが好適に用いられる。

[0146] さらに、必要に応じて、基板をエッチングする前、又は、基板をエッチングした後に、基板上に残存する下層膜を除去してもよい。基板をエッチングする前に下層膜を除去する場合、下層膜はパターンが形成された下層膜であってもよく、パターンが形成されていない下層膜であってもよい。

[0147] ここで、下層膜を除去する方法としては、例えば上述したドライエッチング等が挙げられる。また、無機系の下層膜の場合には、塩基性液又は酸性液等の液体、好ましくは塩基性の液体を下層膜に接触させて下層膜を除去してもよい。ここで、塩基性液としては、特に限定されず、例えば、アルカリ性過酸化水素水等が挙げられる。アルカリ性過酸化水素水を用いてウェット剥離により下層膜を除去する方法としては、下層膜とアルカリ性過酸化水素水とが加熱条件下で一定時間接触できる方法であれば特に限定されず、例えば下層膜を加熱したアルカリ性過酸化水素水に浸漬する方法、加熱環境下で下層膜にアルカリ性過酸化水素水を吹き付ける方法、加熱したアルカリ性過酸化水素水を下層膜に塗工する方法等が挙げられる。これらのうちのいずれかの方法を行った後、基板を水洗し、乾燥させることで、下層膜が除去された基板を得ることができる。

[0148] 以下に、本発明のポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法及び形成されたレジストパターンを用いた下層膜及び基板のエッチング方法の一例について説明する。ただし、以下の例で用いる基板及び各工程における条件等は、上述した基板及び各工程における条件等と同様にし得るため、以下では説明を省略する。なお、レジストパターン形成方法は、以下の例に示す方法に限定されるものではない。

[0149] レジストパターン形成方法の一例は、電子線又はＥＵＶを用いたレジストパターン形成方法であって、上述した下層膜形成工程と、レジスト膜形成工程と、露光工程と、現像工程と、現像液除去工程とを含む。また、エッチング方法の一例は、レジストパターン形成方法により形成したレジストパターンをマスクとして用いるものであり、エッチング工程を含む。

[0150] 具体的には、下層膜形成工程において、基板上に無機系材料を塗布し、焼

成を行うことにより無機系の下層膜を形成する。

次に、レジスト膜形成工程において、下層膜形成工程で形成した無機系の下層膜の上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、乾燥させてレジスト膜を形成する。

それから、露光工程において、レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜に対してＥＵＶを照射して、所望のパターンを描画する。

さらに、現像工程において、露光工程で露光されたレジスト膜と現像液とを接触させてレジスト膜を現像し、下層膜上にレジストパターンを形成する。

そして、現像液除去工程において、現像工程で現像されたレジスト膜と、リンス液とを接触させて現像されたレジスト膜をリンスする。

それから、エッチング工程において、上記レジストパターンをマスクとして下層膜をエッチングし、下層膜にパターンを形成する。

次いで、パターンが形成された下層膜をマスクとして基板をエッチングして、基板にパターンを形成する。

[0151] ＜レジスト膜のエッチング耐性＞

上述したレジストパターン形成方法により得られるレジスト膜は、エッチング耐性に優れており、特に、ドライエッチング耐性に優れている。なお、ポジ型レジスト組成物中に含まれる、共重合体Ａ及び共重合体Ｂの単位体積当たりの炭素量の割合が多いほど、レジスト膜はドライエッチング耐性に優れる傾向にある。

[0152] ＜積層体＞

上述したレジストパターンの形成方法により得られる積層体は、基板と、この基板上に形成されたレジスト膜とを備える。ここで、上述したレジストパターンの形成方法では、本発明のポジ型レジスト組成物を用いているため、形成されたレジスト膜では、表面自由エネルギーが小さい共重合体Ａが、レジスト膜の表面側に良好に偏在し得る。場合によっては、レジスト膜は、基板上に設けられた下層と、この下層上に設けられた上層と備え、下層が、

上述した共重合体Ｂから構成されており、上層が、上述した共重合体Ａから構成されている。

そして、上記した積層体は、プリント基板として好適に用いることができる。

実施例

[0153] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、調製例において、共重合体中の単量体単位の割合、共重合体の数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布、表面自由エネルギー、及びＥＵＶ吸光係数は、下記の方法で測定した。

また、実施例及び比較例において、γ値、Ｅｔｈ、残膜率、レジスト残渣及び被覆率は、下記の方法で測定又は評価した。

[0154] ＜共重合体中の単量体単位の割合＞

調製例で得られた共重合体について、^{1}Ｈ－ＮＭＲ法を用いて共重合体中の単量体単位の割合を算出した。

具体的には、調製例で得られた共重合体をクロロホルム－ｄ，９９．８％（富士フィルム和光純薬社製）に１０質量％になるように溶解させ、この溶液を核磁気共鳴装置（日本電子社製　４００ｍＨｚ）を用いて測定し、測定結果から共重合体中の単量体単位の割合を算出した。

[0155] ＜数平均分子量、重量平均分子量及び分子量分布＞

調製例で得られた共重合体についてゲル浸透クロマトグラフィーを用いて数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を測定し、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を算出した。

具体的には、ゲル浸透クロマトグラフ（東ソー社製、ＨＬＣ－８２２０）を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、共重合体の数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を標準ポリスチレン換算値として求めた。そして、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を算出した。なお、共重合体において、重量平均分子量が１０００未満の成分が実質的に存在しないこと

（０．０５質量％未満であること）を確認した。

[0156] ＜表面自由エネルギー＞

調製例で得られた共重合体を用いて表面自由エネルギーを測定した。

具体的には、まず、共重合体を溶剤としての酢酸イソアミルに溶解させて、濃度２質量％のポジ型レジスト組成物を調製した。次いで、スピンコーター(ミカサ社製、ＭＳ－Ａ１５０)を使用し、ポジ型レジスト組成物を直径４インチのシリコンウェハ上に厚さ５０ｎｍになるように塗布した。次いで、塗布したポジ型レジスト組成物を温度１７０℃のホットプレートで１分間加熱して、シリコンウェハ上にフィルム（レジスト膜）を形成した。得られたフィルム（レジスト膜）について、接触角計（協和界面科学製、Ｄｒｏｐ Ｍａｓｔｅｒ７００）を使用して、表面張力、極性項（ｐ）及び分散力項（ｄ）が既知の２種類の溶媒（水とジヨードメタン）の接触角を以下の条件で測定し、Ｏｗｅｎｓ－Ｗｅｎｄｔ（拡張Ｆｏｗｋｅｓ式）の方法による表面自由エネルギーの評価を行い、フィルム（レジスト膜）の表面自由エネルギーを算出した。

＜＜接触角の測定条件＞＞

針：金属針２２Ｇ（水）、テフロン（登録商標）コーティング２２Ｇ（ジヨードメタン）

待機時間：１０００ｍｓ

液量：１．８μＬ

着液認識：水５０ｄａｔ、ジヨードメタン１００ｄａｔ

温度：２３℃

[0157] ＜ＥＵＶ吸収係数＞

調製例で得られた共重合体を用いてＥＵＶ吸収係数を測定した。

具体的には、まず、共重合体を溶剤としての酢酸イソアミルに溶解させて、濃度２質量％のポジ型レジスト組成物を調製した。次いで、スピンコーター(ミカサ社製、ＭＳ－Ａ１５０)を使用し、ポジ型レジスト組成物を直径４インチのシリコンウェハ上に厚さ５０ｎｍになるように塗布した。そして、

塗布したポジ型レジスト組成物を温度１８０℃のホットプレートで３分間加熱して、シリコンウェハ上に密度測定用のレジスト膜を形成した。

次いで、密度測定用のレジスト膜について、全自動多目的Ｘ線回折装置（Ｒｉｇａｋｕ社製、ＳｍａｒｔＬａｂ）を用い、Ｘ線反射率法（Ｘ－ｒａｙ Ｒｅｆｌｅｃｔｉｖｉｔｙ、ＸＲＲ法）で膜密度を算出した。

そして、Ｘ線反射率法（ＸＲＲ法）による膜密度の実測値と構成元素から、９２．５ｅＶにおけるＥＵＶ吸収係数を算出した。なお、本願実施例におけるＥＵＶ吸収係数は、Ｔｈｅ Ｎａｔｉｏｎａｌ Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ ｏｆ Ｓｔａｎｄａｒｄｓ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ （ＮＩＳＴ）のホームページの理論値（ｈｔｔｐｓ：／／ｐｈｙｓｉｃｓ．ｎｉｓｔ．ｇｏｖ／ＰｈｙｓＲｅｆＤａｔａ／ＦＦａｓｔ／ｈｔｍｌ／ｆｏｒｍ．ｈｔｍｌ）を用いて算出した。

ここで、Ｘ線反射率法（ＸＲＲ法）は、Ｘ線を試料表面に極浅い角度で入射させ、その入射角対鏡面方向に反射したＸ線強度プロファイルを測定し、この測定で得られた結果をシミュレーション結果と比較し、シミュレーションパラメータを最適化することにより、試料の膜厚や膜密度を決定する手法である。Ｘ線反射率法（ＸＲＲ法）を用いて膜厚と膜密度を測定することで、正確なＥＵＶ吸収係数の算出が可能である。

[0158] ＜γ値＞

実施例及び比較例で得られたポジ型レジスト組成物を用いてγ値を測定した。

具体的には、まず、スピンコーター(ミカサ社製、ＭＳ－Ａ１５０)を使用し、ポジ型レジスト組成物を直径４インチのシリコンウェハ上に厚さ５０ｎｍになるように塗布した。次いで、塗布したポジ型レジスト組成物を温度１７０℃のホットプレートで１分間加熱して、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した（レジスト膜形成工程）。そして、電子線描画装置（エリオニクス社製、ＥＬＳ－Ｓ５０）を用いて、電子線の照射量が互いに異なるパターン（寸法５００μｍ×５００μｍ）をレジスト膜上に複数描画し（露光工程

）、さらに、露光後のレジスト膜を、１００℃のホットプレートで１分間加熱した（ポスト露光ベーク工程）。加熱後のレジスト膜について、現像液としてイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）を用いて温度２３℃で１分間の現像処理を行った（現像工程）。その後、窒素ブローにより現像液を除去した（現像液除去工程）。

なお、電子線の照射量は、４μＣ／ｃｍ^{2}から２００μＣ／ｃｍ^{2}の範囲内で４μＣ／ｃｍ^{2}ずつ異ならせた。次に、描画した部分のレジスト膜の厚みを光学式膜厚計（ＳＣＲＥＥＮセミコンダクタソリューション社製、ラムダエース）で測定し、電子線の総照射量の常用対数と、現像後のレジスト膜の残膜率（＝現像後のレジスト膜の膜厚／シリコンウェハ上に形成したレジスト膜の膜厚）との関係を示す感度曲線を作成した。

下記の式を用いてγ値を求めた。結果を表２に示す。なお、下記の式中、E_0は、残膜率０．２０～０．８０の範囲において感度曲線を二次関数にフィッティングし、得られた二次関数（残膜率と総照射量の常用対数との関数）に対して残膜率０を代入した際に得られる総照射量の対数である。また、E_1は、得られた二次関数上の残膜率０の点と残膜率０．５０の点とを結ぶ直線（感度曲線の傾きの近似線）を作成し、得られた直線（残膜率と総照射量の常用対数との関数）に対して残膜率１．００を代入した際に得られる総照射量の対数である。そして、下記式は、残膜率０と残膜率１．００との間での上記直線の傾きを表している。なお、γ値の値が大きいほど、感度曲線の傾きが大きく、明瞭なパターンを良好に形成し得ることを示す。ここで、γ値の値が１０以上であれば、明瞭性に優れるレジストパターンであるといえる。

[数1]

$$\gamma = \left| \log_{10}\left(\frac{E_1}{E_0}\right) \right|^{-1}$$

[0159] ＜Ｅｔｈ＞

「γ値」の評価方法と同様にしてシリコンウェハ上にレジスト膜を形成し

た。得られたレジスト膜の初期厚みT_0を光学式膜厚計（ＳＣＲＥＥＮセミコンダクタソリューション社製、ラムダエース）で測定した。また、γ値の算出の際に得られた直線（感度曲線の傾きの近似線）の残膜率が０となる際の、電子線の総照射量Ｅｔｈ（μＣ／ｃｍ^2）を求めた。結果を表２に示す。Ｅｔｈの値が小さいほど、レジスト膜の感度が高く、レジストパターンの形成効率が高いことを意味する。

[0160] ＜残膜率＞

スピンコーター（ミカサ社製、ＭＳ－Ａ１５０）を使用し、実施例及び比較例で得たポジ型レジスト組成物を４インチのシリコンウェハ上に厚み５０ｎｍとなるように塗布した。そして、塗布したポジ型レジスト組成物を温度１７０℃のホットプレートで１分間加熱して、シリコンウェハ上にポジ型レジスト膜を形成した（レジスト膜形成工程）。そして、電子線描画装置（エリオニクス社製、ＥＬＳ－Ｓ５０）を用いて、線幅２５ｎｍのラインアンドスペース１：１（即ち、ハーフピッチ２５ｎｍ）のパターンを、最適露光量（E_{op}）で、それぞれ電子線描画し、電子線描画済ウエハを得た（露光工程）。なお、最適露光量は、それぞれE_{th}の約２倍の値を目安として、適宜設定した。

電子線描画済ウエハを、２３℃において、レジスト用現像液としてのイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）に１分間浸漬することで、現像処理を行った（現像工程）。その後、窒素ブローにより現像液を除去して、ラインアンドスペースパターン（ハーフピッチ：２５ｎｍ）を形成した（現像液除去工程）。その後、パターン部分を劈開し、走査型電子顕微鏡（日本電子社製、ＪＭＳ－７８００Ｆ　ＰＲＩＭＥ）にて倍率１０万倍で観察を行い、現像後のレジストパターンの最大高さ（T_{max}）及びレジスト膜の初期厚みT_0を測定した。そして、下記式により、「残膜率（ハーフピッチ（ｈｐ）：２５ｎｍ）」を求め、下記の基準に基づいて評価した。結果を表２に示す。この残膜率（ハーフピッチ（ｈｐ）：２５ｎｍ）が高いほど、レジストパターントップの減りが少ないことを意味する。

残膜率（％）＝（T_{max}／T_0）×１００

Ａ　　９８．５％超

Ｂ　　９６％超９８．５％以下

Ｃ　　９５％超９６％以下

Ｄ　　９５％以下

[0161] ＜レジスト残渣＞

実施例及び比較例で得られたポジ型レジスト組成物を用いてレジスト残渣を評価した。

具体的には、まず、スピンコーター(ミカサ社製、ＭＳ－Ａ１５０)を使用し、ポジ型レジスト組成物を、直径４インチのシリコンウェハ上に塗布した。次いで、塗布したポジ型レジスト組成物を温度１８０℃のホットプレートで３分間加熱して、シリコンウェハ上に厚さ４０ｎｍのレジスト膜を形成した（レジスト膜形成工程）。そして、電子線描画装置（エリオニクス社製、ＥＬＳ－Ｓ５０）を用いてレジスト膜を最適露光量（Ｅｏｐ）で露光して、パターンを描画した（露光工程）。その後、現像液としてイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）を用いて温度２３℃で１分間の現像処理を行った（現像工程）。その後、リンス液として表面張力が１３．６ｍＮ／ｍであるフッ素系溶剤（３Ｍ社製、Ｎｏｖｅｃ（登録商標）７１００、メチルノナフルオロブチルエーテル、凝固点：－１３５℃、沸点：６１℃）を用いて１０秒間リンスしてレジストパターンを形成した（現像液除去工程）。次いで、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：ＳＥＭ）を用いて倍率１００，０００倍で観察し、以下の基準に従って、レジストパターンに残渣がどの程度残留しているかを評価した。なお、レジストパターン内に残留した残渣は、ＳＥＭ像にて、残渣の付着の無いラインパターン領域と比較して高輝度の「ドット」等として確認することができる。結果を表２に示す。

Ａ：ｈｐ２５ｎｍのレジストパターン内に残渣が確認されない。

Ｂ：ｈｐ２５ｎｍのレジストパターン内に残渣がごくわずかにあるが、許容範囲内である。

Ｃ：ｈｐ２５ｎｍのレジストパターン内に残渣が多く確認され、許容範囲外である。

[0162] ＜被覆率＞

実施例及び比較例で得られたポジ型レジスト組成物を用いて被覆率を評価した。ここで、被覆率とは、レジスト膜の全表面に対して、共重合体Ａがレジスト膜の表面側に偏在している部分の割合である。

具体的には、まず、上記した各共重合体の表面自由エネルギーと同様にして、実施例及び比較例で得られたポジ型レジスト組成物の表面自由エネルギーを算出した。換言すると、共重合体Ａと共重合体Ｂとの混合系の表面自由エネルギーを算出した。次いで、下記の計算式（１）に基づいて、被覆率を算出した。なお、式（１）中、「ＳＦＥ（ＡＢ）」は、共重合体Ａと共重合体Ｂとの混合系の表面自由エネルギーを示す。結果を表２に示す。被覆率が９５％以上であれば、共重合体Ａがレジスト膜の表面側に良好に偏在しているといえる。

（｜「ＳＦＥ（Ｂ）」－「ＳＦＥ（ＡＢ）」｜／「ＳＦＥ（Ｂ）」－「ＳＦＥ（Ａ）」）×１００・・・（１）

[0163] （調製例１）

＜共重合体Ｘ１の調製＞

単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）０．３６０３ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル（ＡＣＡＨＦＢ）２．８１３０ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＨＦＢの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．５４４５ｇとを含む単量体組成物Ｘ１をガラス容器に入れ、ガラス容器を密閉及び窒素置換して、窒素雰囲気下、７８℃の恒温槽内で６時間撹拌した。

その後、室温に戻し、ガラス容器内を大気解放した後、得られた溶液にＴＨＦ１０ｇを加えた。そして、ＴＨＦを加えた溶液を、溶媒としてのＭｅＯＨ１００ｇ中に滴下し、重合物を析出させた。その後、析出した重合物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の凝固物（共重合体Ｘ１）を得た。得られた共重合体Ｘ１の単量体単位の割合を^{1}Ｈ－ＮＭＲ法を用いて算出したところ、共重合体Ｘ１は、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル単位を５ｍｏｌ％、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル単位を４５ｍｏｌ％、α－メチルスチレン単位を５０ｍｏｌ％含む共重合体であった。

その後、得られた共重合体Ｘ１について、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布、表面自由エネルギー及びＥＵＶ吸光係数を測定した。結果を表１に示す。

[0164]（調製例２）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）０．７２０７ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル（ＡＣＡＨＦＢ）２．５００４ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＨＦＢの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．５５６５ｇとを含む単量体組成物Ｘ２を用いて共重合体Ｘ２を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0165]（調製例３）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，

２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）１．０８１０ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル（ＡＣＡＨＦＢ）２．１８７９ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＨＦＢの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．５６８４ｇとを含む単量体組成物Ｘ３を用いて共重合体Ｘ３を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0166]（調製例４）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）１．４４１３ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル（ＡＣＡＨＦＢ）１．８７５３ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＨＦＢの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．５８０３ｇとを含む単量体組成物Ｘ４を用いて共重合体Ｘ４を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0167]（調製例５）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）２．８８２６ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチル（ＡＣＡＨＦＢ）０．６２５１ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＨＦＢの合計を

１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．６２８１ｇとを含む単量体組成物Ｘ５を用いて共重合体Ｘ５を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0168] （調製例６）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）０．３６０３ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（ＡＣＡＰＦＰ）２．３３００ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＰＦＰの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．４２３８ｇとを含む単量体組成物Ｘ６を用いて共重合体Ｘ６を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0169] （調製例７）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）０．７２０７ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（ＡＣＡＰＦＰ）２．０７１１ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＰＦＰの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．４４９１ｇとを含む単量体組成物Ｘ７を用いて共重合体Ｘ７を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0170] （調製例８）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）１．０８１０ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（ＡＣＡＰＦＰ）１．８１２２ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＰＦＰの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．４７４５ｇとを含む単量体組成物Ｘ８を用いて共重合体Ｘ８を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0171]（調製例９）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）１．４４１３ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（ＡＣＡＰＦＰ）１．５５３４ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＰＦＰの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．４９９９ｇとを含む単量体組成物Ｘ９を用いて共重合体Ｘ９を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0172]（調製例１０）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）２．８８２６ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（ＡＣＡＰＦＰ）０．５１７８ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＦＰｈ及びＡＣＡＰＦＰの合計を１当量

とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．６０１３ｇとを含む単量体組成物Ｘ１０を用いて共重合体Ｘ１０を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0173] （調製例１１）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）０．７５００ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（ＡＣＡＨＦＢ）２．６０２２ｇと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．１９８０ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン８．９８０１ｇとを含む単量体組成物Ｘ１１を用いて共重合体Ｘ１１を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0174] （調製例１２）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）０．７５００ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（ＡＣＡＰＦＰ）２．１５５５ｇと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．１９８０ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン８．９８０１ｇとを含む単量体組成物Ｘ１２を用いて共重合体Ｘ１２を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0175] （調製例１３）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－２，２，２－トリフルオロエチ

ル（ＡＣＡＨＦＰｈ）０．５７３１ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＨＦＢ）２．５００４ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＨＦＰｈ及びＡＣＡＨＦＢの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．５１９６ｇとを含む単量体組成物Ｘ１３を用いて共重合体Ｘ１３を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0176] （調製例１４）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＨＦＰｈ）０．５７３１ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＰＦＰ）２．０７１１ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇ（ＡＣＡＨＦＰｈ及びＡＣＡＰＦＰの合計を１当量とした場合に約２．３４当量に相当）と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００４８ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．４１２２ｇとを含む単量体組成物Ｘ１４を用いて共重合体Ｘ１４を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0177] （調製例１５）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）０．３７８６ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル（ＡＣＡＮＦＰ）３．４６６９ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００５７ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．７０５５ｇとを含む単量体組成物Ｘ１５を用いて共重合体Ｘ１５を調製した

こと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0178]（調製例１６）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）０．７２２１ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル（ＡＣＡＮＦＰ）２．９３９４ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００６７ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．６５８７ｇとを含む単量体組成物Ｘ１６を用いて共重合体Ｘ１６を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0179]（調製例１７）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１に替えて、単量体（ａ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）１．４４４２ｇと、単量体（ｂ）としてのα－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル（ＡＣＡＮＦＰ）２．３９９０ｇと、単量体（ｃ）としてのα－メチルスチレン３．０００００ｇと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル０．００６６ｇと、溶媒としてのシクロペンタノン１．６５５６ｇとを含む単量体組成物Ｘ１７を用いて共重合体Ｘ１７を調製したこと以外は、調製例１と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0180]（調製例１８）

＜共重合体Ｘ１８の調製＞

撹拌子を入れたガラス製のアンプルに、単量体（ｄ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフル

オロエチル（ＡＣＡＦＰｈ）３．０００００ｇと、単量体（ｅ）としてのα－メチルスチレン１．０６５９ｇと、溶媒としてのイオン交換水１．８０００ｇとを含む単量体組成物Ｘ１８を加えて密封し、窒素ガスで加圧、脱圧を１０回繰り返して系内の酸素を除去した。

次に、系内を６０℃に加温し、８間反応を行って、重合物が懸濁した反応溶液を得た。その後、反応溶液中の重合物をろ過で回収した。

次に、ろ過により回収した重合物を１０ｇのＴＨＦに溶解させ、得られた溶液をＴＨＦとＭｅＯＨとの混合溶媒１００ｇ（ＴＨＦ：ＭｅＯＨ（質量比）３３：６７）に滴下し、白色の凝固物を析出させた。この凝固物を再度ろ過により回収し、ろ過により回収した重合物を１０ｇのＴＨＦに溶解させ、得られた溶液をＴＨＦとＭｅＯＨとの混合溶媒１００ｇ（ＴＨＦ：ＭｅＯＨ（質量比）３３：６７）に滴下し、白色の凝固物（共重合体Ｘ１８）を析出させた。その後、析出した共重合体Ｘ１８を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の共重合体Ｘ１８を得た。得られた共重合体Ｘ１８の単量体単位の割合を^{1}Ｈ－ＮＭＲ法を用いて算出したところ、共重合体Ｘ１８は、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル単位を５５ｍｏｌ％、α－メチルスチレン単位を４５ｍｏｌ％含む共重合体であった。

その後、得られた共重合体Ｘ１８について、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布、表面自由エネルギー及びＥＵＶ吸光係数を測定した。結果を表１に示す。

[0181] （調製例１９）

共重合体の調製において、単量体組成物Ｘ１８に替えて、単量体（ｄ）としてのα－クロロアクリル酸－１－フェニル－２，２，２－トリフルオロエチル（ＡＣＡＨＦＰｈ）２．３８５５ｇと、単量体（ｅ）としてのα－メチルスチレン１．０６５９ｇと、溶媒としてのイオン交換水１．８０００ｇとを含む単量体組成物Ｘ１９を用いて共重合体Ｘ１９を調製したこと以外は、調製例１８と同様にして各種操作及び測定を行った。結果を表１に示す。

[0182] なお、表１中、

「溶液」とは、溶液重合を示し、

「懸濁」とは、懸濁重合を示し、

「ＡＣＡＦＰｈ」は、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチルを示し、

「ＡＣＡＨＦＰｈ」は、α－クロロアクリル酸－１－フェニル－２，２，２－トリフルオロエチルを示し、

「ＡＣＡＮＦＰ」は、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチルを示し、

「ＡＣＡＨＦＢ」は、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチルを示し、

「ＡＣＡＰＦＰ」は、α－クロロアクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルを示す。

[0183]

[表1]

			調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6	調製例7	調製例8	調製例9	調製例10	調製例11	調製例12	調製例13	調製例14	調製例15	調製例16	調製例17	調製例18	調製例19
共重合体の省略記号			X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13	X14	X15	X16	X17	X18	X19
重合方法			溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	懸濁	懸濁
単量体の使用量[g]	単量体(a)	ACAFPh	0.3603	0.7207	1.0810	1.4413	2.8826	0.3603	0.7207	1.0810	1.4413	2.8826	0.7500	0.7500	0.5731	0.5731	0.3785	0.7221	1.4442		
		ACAHFPh																			
	単量体(b)	ACANFP															3.4669	2.9394	2.3990		
		ACAHFB	2.8130	2.5604	2.1879	1.8753	0.6251						2.6022		2.5004						
		ACAPP						2.3300	2.0711	1.8122	1.5534	0.5178		2.1555		2.0711					
	単量体(c)	α－メチルスチレン	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000			3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000		
	単量体(d)	ACAFPh																		3.0000	
		ACAHFPh																			2.3855
	単量体(e)	α－メチルスチレン																		1.0659	1.0659
開始剤	アゾビスイソブチロニトリル[g]		0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.1980	0.1980	0.0048	0.0048	0.0057	0.0067	0.0066	—	—
溶媒	シクロペンタノン[g]		1.5445	1.5565	1.5684	1.5803	1.6281	1.4238	1.4491	1.4745	1.4999	1.6013	8.9801	8.9801	1.5196	1.4122	1.7055	1.6587	1.6556		
	イオン交換水[g]																			1.8000	1.8000
反応条件	時間[h]		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	8	8
	温度[℃]		78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	60	60
共重合体の組成[mol%]	単量体単位(I)	ACAFPh	5	10	15	20	40	5	10	15	20	40	20	20			5	10	20		
		ACAHFPh													10	10					
	単量体単位(II)	ACANFP															45	40	30		
		ACAHFB	45	40	35	30	10						80		40						
		ACAPP						45	40	35	30	10		80		40					
	単量体単位(III)	α－メチルスチレン	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50			50	50	50	50	50		
	単量体単位(IV)	ACAFPh																		55	
		ACAHFPh																			55
	単量体単位(V)	α－メチルスチレン																		45	45
共重合体の物性	数平均分子量(Mn)[-]		31023	30434	30192	26471	26298	29837	30129	30192	29118	28928	9453	9656	31032	31204	30099	28168	28158	123491	132095
	重量平均分子量(Mw)[-]		49583	49678	47931	45883	46111	50111	53546	53321	50471	50722	13012	13241	50123	50021	47571	44424	45004	184728	198274
	分子量分布(Mw/Mn)[-]		1.598	1.599	1.588	1.733	1.753	1.679	1.777	1.766	1.733	1.753	1.376	1.371	1.615	1.603	1.581	1.577	1.598	1.496	1.501
	表面自由エネルギー(SFE)[mJ/m^2]		22.1	22.9	23.8	24.9	29.1	25.1	26.1	26.8	27.8	31.5	17.8	20.1	25.4	26.7	19.8	20.4	21.7	31.0	34.1
	EUV吸光係数[－]		76824	74393	72965	71724	66872	58172	57216	55405	54343	51503	94302	82712	62034	55102	82038	79981	75986	53620	49851

[0184]（実施例１）

＜ポジ型レジスト組成物の調製＞

共重合体Ｘ１及び共重合体Ｘ１８を用いて、ポジ型レジスト組成物を調製した。ここで、共重合体Ｘ１は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

具体的には、共重合体Ｘ１と共重合体Ｘ１８の質量比が５：９５（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）となるようにしてこれらを溶剤としての酢酸イソアミルに溶解させて、濃度２質量％のポジ型レジスト組成物を調製した。

得られたポジ型レジスト組成物について、γ値、Ｅｔｈ、残膜率、レジスト残渣及び被覆率を測定又は評価した。結果を表２に示す。

[0185]（実施例２）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１と共重合体Ｘ１８の質量比を１０：９０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0186]（実施例３）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１と共重合体Ｘ１８の質量比を２０：８０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0187]（実施例４）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１と共重合体Ｘ１８の質量比を３０：７０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0188]（実施例５）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ２を用いたこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ２は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0189]（実施例６）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ２と共重合体Ｘ１８の質量比を１０：９０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例５と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0190]（実施例７）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ２と共重合体Ｘ１８の質量比を２０：８０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例５と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0191]（実施例８）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ２と共重合体Ｘ１８の質量比を３０：７０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例５と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0192]（実施例９）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ３を用いたこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ３は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0193]（実施例１０）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ３と共重合体Ｘ１８の質量比を１０：９０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例９と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0194]（実施例１１）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ３と共重合体Ｘ１８の質量比を２０：８０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例９と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0195]（実施例１２）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ３と共重合体Ｘ１８の質量比を３０：７０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例９と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0196]（実施例１３）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ６を用いたこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ６は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0197]（実施例１４）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ６と共重合体Ｘ１８の質量比を１０：９０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0198]（実施例１５）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ６と共重合体Ｘ１８の質量比を２０：８０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0199]（実施例１６）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ６と共重合体Ｘ１８の質量比を３０：７０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0200]（実施例１７）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ７を用いたこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ７は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0201]（実施例１８）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ７と共重合体Ｘ１８の質量比を１０：９０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１７と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0202]（実施例１９）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ７と共重合体Ｘ１８の

質量比を２０：８０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１７と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0203]（実施例２０）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ７と共重合体Ｘ１８の質量比を３０：７０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例１７と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0204]（実施例２１）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ８を用いたこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ８は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0205]（実施例２２）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ８と共重合体Ｘ１８の質量比を１０：９０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例２１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0206]（実施例２３）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ８と共重合体Ｘ１８の質量比を２０：８０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例２１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0207]（実施例２４）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ８と共重合体Ｘ１８の質量比を３０：７０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は実施例２１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0208]（実施例２５）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ１１を用いたこと以外は実施例３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ１１は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0209]（実施例２６）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ１２を用いたこと以外は実施例３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ１２は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0210]（実施例２７）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ４を用いたこと以外は実施例３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ４は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0211]（実施例２８）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ１３を用いたこと以外は実施例３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ１３は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0212]（実施例２９）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ１４を用いたこと以外は実施例３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ１４は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0213]（実施例３０）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ１５を用いたこと以外は実施例３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ１５は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0214]（実施例３１）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ１６を用いたこと以外は実施例３と同様にして各種操作、測定及び評価を行

った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ１６は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0215]（実施例３２）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ１７を用いたこと以外は実施例３と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ１７は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0216]（実施例３３）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１８に替えて共重合体Ｘ１９を用いたこと以外は実施例７と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ２は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１９は共重合体Ｂに相当する。

[0217]（比較例１）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ５を用いたこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ５は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0218]（比較例２）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ５と共重合体Ｘ１８の質量比を１０：９０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比較例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0219]（比較例３）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ５と共重合体Ｘ１８の質量比を２０：８０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比較例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0220]（比較例４）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ５と共重合体Ｘ１８の質量比を３０：７０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比較

例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0221]（比較例５）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ９を用いたこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ９は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１８は共重合体Ｂに相当する。

[0222]（比較例６）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ９と共重合体Ｘ１８の質量比を１０：９０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比較例５と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0223]（比較例７）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ９と共重合体Ｘ１８の質量比を２０：８０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比較例５と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0224]（比較例８）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ９と共重合体Ｘ１８の質量比を３０：７０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比較例５と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0225]（比較例９）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１に替えて共重合体Ｘ１０を用いたこと以外は実施例１と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。なお、共重合体Ｘ１８は共重合体Ａに相当し、共重合体Ｘ１０は共重合体Ｂに相当する。従って、共重合体Ｘ１８（共重合体Ａ）と共重合体Ｘ１０（共重合体Ｂ）の質量比は、９５：５（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）となる。

[0226]（比較例１０）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１８と共重合体Ｘ１０の質量比を９０：１０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比

較例９と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0227] （比較例１１）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１８と共重合体Ｘ１０の質量比を８０：２０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比較例９と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0228] （比較例１２）

ポジ型レジスト組成物の調製において、共重合体Ｘ１８と共重合体Ｘ１０の質量比を７０：３０（共重合体Ａ：共重合体Ｂ）に変更したこと以外は比較例９と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0229] （比較例１３）

＜ポジ型レジスト組成物の調製＞

共重合体Ｘ１８のみを溶剤としての酢酸イソアミルに溶解させて、濃度２質量％のポジ型レジスト組成物を調製した。

得られたポジ型レジスト組成物について、γ値、Ｅｔｈ、残膜率、レジスト残渣及び被覆率を測定又は評価した。結果を表２に示す。

[0230] なお、表２中、

「ＳＦＥ（Ａ）」は、共重合体Ａの表面自由エネルギーを示し、

「ＳＦＥ（Ｂ）」は、共重合体Ｂの表面自由エネルギーを示し、

「ＩＰＡ」は、イソプロピルアルコールを示す。

[0231]

[表2]

		ポジ型レジスト組成物				レジスト膜					
		共重合体A	共重合体B	共重合体A：共重合体B（質量比）	共重合体Bの表面自由エネルギーと共重合体Aの表面自由エネルギーとの差{「SFE(B)」－「SFE(A)」}[mJ/m^2]	現像液の種類	測定及び評価				
							Eth [μC/cm^2]	γ値 [－]	残膜率	レジスト残渣	被覆率 [%]
実施例	1	X1	X18	5:95	8.9	IPA	80.45	15.99	A	A	100
	2	X1	X18	10:90	8.9	IPA	81.21	17.01	A	A	100
	3	X1	X18	20:80	8.9	IPA	83.23	18.85	A	A	100
	4	X1	X18	30:70	8.9	IPA	89.12	19.89	A	A	100
	5	X2	X18	5:95	8.1	IPA	80.01	15.98	A	A	100
	6	X2	X18	10:90	8.1	IPA	80.12	16.56	A	A	100
	7	X2	X18	20:80	8.1	IPA	81.56	18.34	A	A	100
	8	X2	X18	30:70	8.1	IPA	87.54	19.21	A	A	100
	9	X3	X18	5:95	7.2	IPA	80.01	15.54	A	A	100
	10	X3	X18	10:90	7.2	IPA	79.76	16.10	A	A	100
	11	X3	X18	20:80	7.2	IPA	80.89	17.78	A	A	100
	12	X3	X18	30:70	7.2	IPA	85.65	18.31	A	A	100
	13	X6	X18	5:95	5.9	IPA	78.04	15.51	A	A	100
	14	X6	X18	10:90	5.9	IPA	78.77	16.50	A	A	100
	15	X6	X18	20:80	5.9	IPA	80.73	18.28	A	A	100
	16	X6	X18	30:70	5.9	IPA	86.45	19.29	A	A	100
	17	X7	X18	5:95	4.9	IPA	77.61	15.50	A	A	100
	18	X7	X18	10:90	4.9	IPA	77.72	16.06	A	A	100
	19	X7	X18	20:80	4.9	IPA	79.11	17.79	A	A	100
	20	X7	X18	30:70	4.9	IPA	84.91	18.63	A	A	100
	21	X8	X18	5:95	4.2	IPA	77.61	15.07	A	A	100
	22	X8	X18	10:90	4.2	IPA	77.37	15.62	A	A	100
	23	X8	X18	20:80	4.2	IPA	78.46	17.25	A	A	100
	24	X8	X18	30:70	4.2	IPA	83.08	17.76	A	A	100
	25	X11	X18	20:80	13.2	IPA	79.43	12.74	A	B	100
	26	X12	X18	20:80	10.9	IPA	79.21	13.20	A	B	100
	27	X4	X18	20:80	6.1	IPA	80.00	11.60	B	B	100
	28	X13	X18	20:80	5.6	IPA	81.98	16.98	A	A	100
	29	X14	X18	20:80	4.3	IPA	82.45	16.65	A	A	100
	30	X15	X18	20:80	11.2	IPA	83.55	18.77	A	A	100
	31	X16	X18	20:80	10.6	IPA	81.48	18.29	A	A	100
	32	X17	X18	20:80	9.3	IPA	80.02	11.44	A	A	100
	33	X2	X19	20:80	11.2	IPA	84.31	17.65	A	A	100
比較例	1	X5	X18	5:95	1.9	IPA	82.34	9.72	B	B	59
	2	X5	X18	10:90	1.9	IPA	86.92	9.20	B	B	65
	3	X5	X18	20:80	1.9	IPA	93.65	6.08	C	B	69
	4	X5	X18	30:70	1.9	IPA	110.21	4.32	C	B	75
	5	X9	X18	5:95	3.2	IPA	80.05	9.36	B	B	100
	6	X9	X18	10:90	3.2	IPA	85.48	8.84	B	B	100
	7	X9	X18	20:80	3.2	IPA	91.49	5.83	C	B	100
	8	X9	X18	30:70	3.2	IPA	106.90	4.00	C	B	100
	9	X18	X10	95:5	0.5	IPA	79.87	9.43	B	B	43
	10	X18	X10	90:10	0.5	IPA	84.31	8.92	B	B	49
	11	X18	X10	80:20	0.5	IPA	90.84	5.90	C	B	53
	12	X18	X10	70:30	0.5	IPA	106.90	4.19	C	B	59
	13	X18	－	－	－	IPA	81.31	9.32	C	B	-

[0232] 表２からも明らかなように、実施例１～３３は、明瞭性に優れる（γ値が１０以上）レジストパターンが形成可能であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0233] 本発明によれば、明瞭性に優れるレジストパターンを形成可能なポジ型レ

ジスト組成物を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 共重合体Ａと、

共重合体Ｂと、

溶剤と、を含み、

前記共重合体Ａの表面自由エネルギーが、前記共重合体Ｂの表面自由エネルギーよりも小さく、前記共重合体Ｂの表面自由エネルギーと、前記共重合体Ａの表面自由エネルギーとの差が３ｍＪ／ｍ^{2}以上であり、

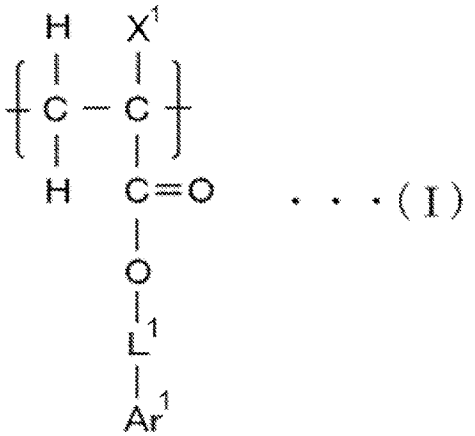
前記共重合体ＡのＥＵＶ吸収係数が、５５０００ｃｍ$^{-1}$以上である、ポジ型レジスト組成物。

[請求項2] 前記共重合体ＢのＥＵＶ吸収係数が、５５０００ｃｍ$^{-1}$未満である、請求項１に記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項3] 重量平均分子量が１０００未満の成分を実質的に含まない、請求項１又は２に記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項4] 前記共重合体Ａが、下記式（Ｉ）：

[化1]



〔式（Ｉ）中、Ｌ^{1}は、フッ素原子を有する２価の連結基であり、Ａｒ^{1}は、置換基を有していてもよい芳香環基であり、Ｘ^{1}は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基又はハロゲン化アルキル基である。

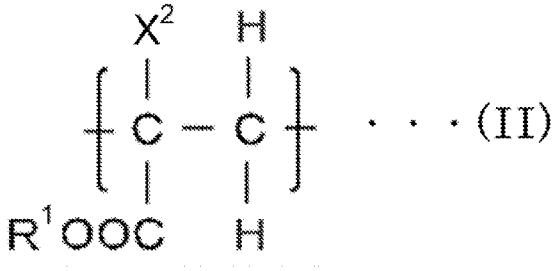
〕

で表される単量体単位（Ｉ）を有する、請求項１～３の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項5] 前記単量体単位（Ｉ）の割合が、前記共重合体Ａ中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、０ｍｏｌ％超２０ｍｏｌ％以下である、請求項４に記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項6] 前記共重合体Ａが、前記単量体単位（Ｉ）とは異なる下記式（ＩＩ）：

[化2]



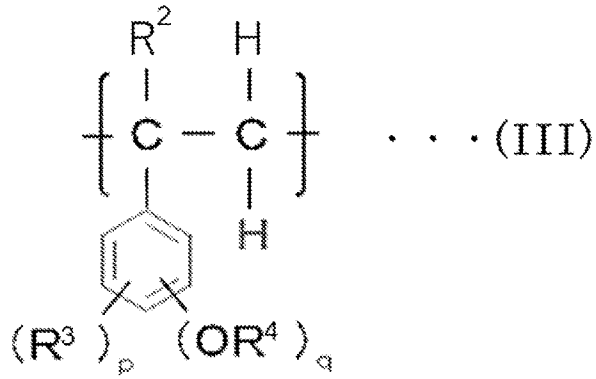
・・・(II)

〔式（ＩＩ）中、Ｒ[1]は、フッ素原子の数が３以上１０以下の有機基であり、Ｘ[2]は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基、又はハロゲン化アルキル基である。〕

で表される単量体単位（ＩＩ）を更に有する、請求項４又は５に記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項7] 前記共重合体Ａが、下記式（ＩＩＩ）：

[化3]



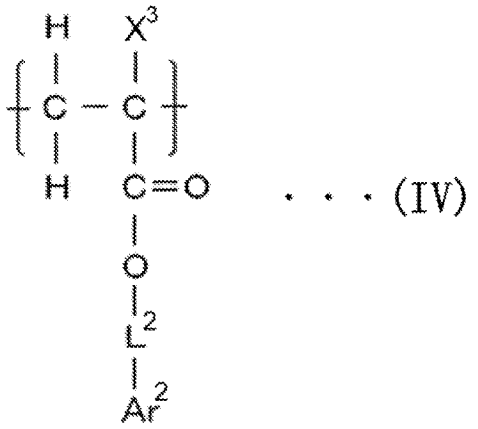
・・・(III)

〔式（ＩＩＩ）中、Ｒ^{2}は、アルキル基であり、Ｒ^{3}は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、Ｒ^{4}は、水素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、ｐ及びｑは、０以上５以下の整数であり、ｐ＋ｑ＝５である。〕

で表される単量体単位（ＩＩＩ）を有する、請求項６に記載のポジ型レジスト組成物。

[請求項8] 前記共重合体Ｂが、下記式（ＩＶ）：

[化4]

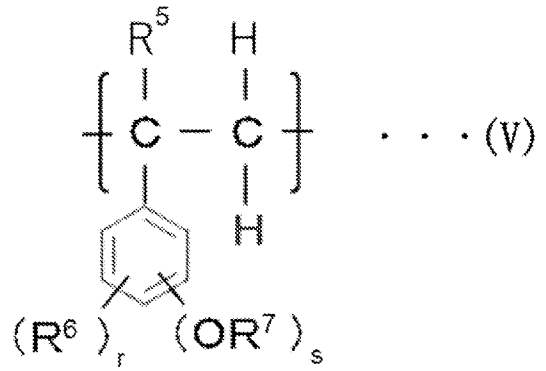


〔式（ＩＶ）中、Ｌ^{2}は、フッ素原子を有する２価の連結基であり、Ａｒ^{2}は、置換基を有していてもよい芳香環基であり、Ｘ^{3}は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシ基、ニトロ基、アシル基、アルキルエステル基又はハロゲン化アルキル基である。〕

で表される単量体単位（ＩＶ）と、

下記式（Ｖ）：

[化5]



〔式（Ｖ）中、Ｒ^{5}は、アルキル基であり、Ｒ^{6}は、水素原子、フッ素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、Ｒ^{7}は、水素原子、非置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基であり、ｒ及びｓは、０以上５以下の整数であり、ｒ＋ｓ＝５である。〕

で表される単量体単位（Ｖ）と、

を有する、請求項１～７の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/017090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/039(2006.01)i; ***C08F 20/10***(2006.01)i; ***C08F 220/22***(2006.01)i
FI: G03F7/039 501; C08F220/22; C08F20/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/039; C08F20/10; C08F220/22

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-64432 A (FUJITSU LTD) 13 April 1985 (1985-04-13) claims, examples	1-8
A	JP 60-29745 A (FUJITSU LTD) 15 February 1985 (1985-02-15) claims, examples	1-8
A	JP 2021-134283 A (NIPPON ZEON CO) 13 September 2021 (2021-09-13) claims, examples	1-8
A	JP 2020-52144 A (NIPPON ZEON CO) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, examples	1-8
A	WO 2018/123667 A1 (NIPPON ZEON CO) 05 July 2018 (2018-07-05) claims, examples	1-8
A	JP 1-217020 A (TOSOH CORP) 30 August 1989 (1989-08-30) claims, examples	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 May 2023	**13 June 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/017090

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 60-64432 A	13 April 1985	(Family: none)	
JP 60-29745 A	15 February 1985	(Family: none)	
JP 2021-134283 A	13 September 2021	(Family: none)	
JP 2020-52144 A	02 April 2020	(Family: none)	
WO 2018/123667 A1	05 July 2018	US 2020/0073240 A1 claims, examples EP 3564276 A1 CN 110050005 A KR 10-2019-0099406 A	
JP 1-217020 A	30 August 1989	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/017090

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/039(2006.01)i; C08F 20/10(2006.01)i; C08F 220/22(2006.01)i
FI: G03F7/039 501; C08F220/22; C08F20/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/039; C08F20/10; C08F220/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 60-64432 A (富士通株式会社) 13.04.1985 (1985-04-13) 特許請求の範囲，実施例	1-8
A	JP 60-29745 A (富士通株式会社) 15.02.1985 (1985-02-15) 特許請求の範囲，実施例	1-8
A	JP 2021-134283 A (日本ゼオン株式会社) 13.09.2021 (2021-09-13) 特許請求の範囲，実施例	1-8
A	JP 2020-52144 A (日本ゼオン株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 特許請求の範囲，実施例	1-8
A	WO 2018/123667 A1 (日本ゼオン株式会社) 05.07.2018 (2018-07-05) 請求の範囲，実施例	1-8
A	JP 1-217020 A (東ソー株式会社) 30.08.1989 (1989-08-30) 特許請求の範囲，実施例	1-8

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
31.05.2023	13.06.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
高草木　綾音 2C 4782

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/017090

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 60-64432 A	13.04.1985	（ファミリーなし）	
JP 60-29745 A	15.02.1985	（ファミリーなし）	
JP 2021-134283 A	13.09.2021	（ファミリーなし）	
JP 2020-52144 A	02.04.2020	（ファミリーなし）	
WO 2018/123667 A1	05.07.2018	US 2020/0073240 A1 特許請求の範囲，実施例 EP 3564276 A1 CN 110050005 A KR 10-2019-0099406 A	
JP 1-217020 A	30.08.1989	（ファミリーなし）	