

明 細 書

発明の名称：レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2021年12月16日に日本に出願された、特願2021-204596号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化（高エネルギー化）が行われている。

[0003] レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。

このような要求を満たすレジスト材料として、従来、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分と、を含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。

[0004] 半導体パッケージ、MEMS等の製造においては、被加工物表面に厚膜レジスト膜を成膜し、レジストパターンを形成してエッチング等を行う工程を有する。ここに化学増幅型レジスト組成物を用いる場合、レジスト膜の膜厚が厚くなるほど、露光時の感度を維持することが難しく、現像に対する解像性が低下して、所望のレジストパターン形状が得られにくいという問題がある。また、レジスト膜の膜厚が厚くなるほど、レジストパターンにクラックが発生しやすいという問題もある。

[0005] 特許文献1には、基材成分及び特定量のポリエーテル化合物を含有する、固形分濃度が25質量%以上のレジスト組成物が提案されている。該レジスト組成物によれば、厚膜レジスト膜を形成することができ、且つクラックが生じにくく、解像性が良好なレジストパターンを形成できる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-033158号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 厚膜用途のレジストには、厚膜パターンにおいてクラック発生を低減するのみならず、段差等を有する基板への被覆性も求められている。

また、厚膜用途のレジストでは、解像性や焦点深度（DOF）等のリソグラフィ特性にも改善の余地があった。

「DOF」とは、同一の露光量で、焦点を上下にずらして露光した際に、ターゲット寸法に対するずれが所定の範囲内となる寸法でレジストパターンを形成できる焦点深度の範囲、すなわちマスクパターンに忠実なレジストパターンが得られる範囲のことであり、この値は大きいほど好ましい。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、解像性、DOF等のリソグラフィ特性を維持しつつ、クラックが生じにくく、基板への被覆性が良好な厚膜レジストパターンを形成できるレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

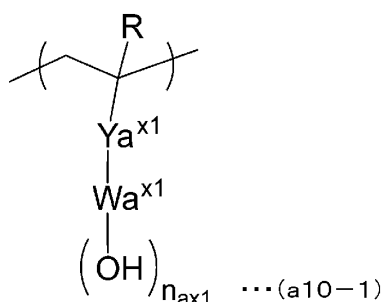
課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第1の態様は、下記一般式（a10-1）で表される構成単位（a10）を有する高分子化合物（A1）と、オニウム塩系酸発生剤（B1）と、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤、およびエポキシ系架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋剤（C）と、5個以下のフェニル基を有する多核フェノール低分子化合物（Z）とを含有する、固形分濃度が15質量%以上であるレジスト組成物である。

[0010]

[化1]



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Y a × 1は、単結合又は2価の連結基である。W a × 1は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。n a x 1は、1以上の整数である。]

[0011] 本発明の第2の態様は、支持体上に、前記第1の態様に係るレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を有するレジストパターン形成方法である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、解像性、DOF等のリソグラフィー特性を維持しつつ、クラックが生じにくく、基板への被覆性が良好な厚膜レジストパターンを形成できるレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]表面に模擬レジストパターンが形成された、段差を有する基板の断面模式図である。

[図2]表面に模擬レジストパターンが形成された、段差を有する基板の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書及び本特許請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するもの

と定義する。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「ハロゲン原子」は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

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

「置換基を有してもよい」と記載する場合、水素原子（ $-H$ ）を1価の基で置換する場合と、メチレン基（ $-CH_2-$ ）を2価の基で置換する場合との両方を含む。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

[0015] 「酸分解性基」は、酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

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

極性基としては、例えばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）等が挙げられる。

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

[0016] 「酸解離性基」とは、（i）酸の作用により、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基、又は、（ii）酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る基、の双方をいう。

酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。その結果、(A1)成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液がアルカリ現像液の場合には溶解性が増大し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。

[0017] 「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物である。基材成分として用いられる有機化合物は、非重合体と重合体とに大別される。非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下「低分子化合物」という場合は、分子量が500以上4000未満の非重合体を示す。重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。以下「樹脂」、「高分子化合物」又は「ポリマー」という場合は、分子量が1000以上の重合体を示す。重合体の分子量としては、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量を用いるものとする。

[0018] 「誘導される構成単位」とは、炭素原子間の多重結合、例えば、エチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 α 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基($R^{\alpha \times}$)は、水素原子以外の原子又は基である。また、置換基($R^{\alpha \times}$)がエステル結合を含む置換基で置換されたイタコン酸ジエステルや、置換基($R^{\alpha \times}$)がヒドロキシアルキル基やその水酸基を修飾した基で置換された α ヒドロシアクリルエステルも含むものとする。なお、アクリル酸エステルの α 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、アクリル酸のカルボニル基が結合している炭素原子のことである。

以下、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたアクリル酸エステルを、 α 置換アクリル酸エステルということがある。

[0019] 「誘導体」とは、対象化合物の α 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 α 位の水素原子が置換基に置換されていてもよい対象化合物の水酸基の水素原子を有機基で置換したもの； α 位の水素原子が置換基に置換されていてもよい対象化合物に、水酸基以外の置換基が結合したもの等が挙げられる。なお、 α 位とは、特に断りがない限り、官能基と隣接した1番目の炭素原子のことをいう。

ヒドロキシスチレンの α 位の水素原子を置換する置換基としては、 $R^{\alpha \times}$ と同様のものが挙げられる。

[0020] 本明細書及び本特許請求の範囲において、化学式で表される構造によっては、不斉炭素が存在し、エナンチオ異性体 (e n a n t i o m e r) やジアステレオ異性体 (d i a s t e r e o m e r) が存在し得るものがある。その場合は一つの化学式でそれら異性体を代表して表す。それらの異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

[0021] (レジスト組成物)

本発明の第1の態様に係るレジスト組成物は、一般式 (a 1 0 - 1) で表される構成単位 (a 1 0) を有する高分子化合物 (A 1) (以下「(A 1) 成分」ともいう) と、オニウム塩系酸発生剤 (B 1) (以下「(B 1) 成分」ともいう) と、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤、およびエポキシ系架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋剤 (C) (以下「(C) 成分」ともいう) と、5個以下のフェニル基を有する多核フェノール低分子化合物 (Z) (以下「(Z) 成分」ともいう) とを含有する。本実施形態のレジスト組成物の固形分濃度は、15質量%以上である。

かかるレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成すると、厚膜レジスト膜 (例えば、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$) を形成することができる。

[0022] かかるレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、該レジスト膜の露光部では酸が発生し、該酸の作用

により（Ａ）成分の現像液に対する溶解性が変化する一方で、該レジスト膜の未露光部では（Ａ）成分の現像液に対する溶解性が変化しないため、該レジスト膜の露光部と未露光部との間で現像液に対する溶解性の差が生じる。そのため、該レジスト膜を現像すると、該レジスト組成物がポジ型の場合はレジスト膜露光部が溶解除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、該レジスト組成物がネガ型の場合はレジスト膜未露光部が溶解除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

[0023] <（Ａ）成分>

（Ａ）成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分である。

本発明において「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が５００以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が５００以上であることにより、膜形成能が向上し、加えて、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすくなる。

基材成分として用いられる有機化合物は、非重合体と重合体とに大別される。

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

重合体としては、通常、分子量が１０００以上のものが用いられる。以下「樹脂」、「高分子化合物」又は「ポリマー」という場合は、分子量が１０００以上の重合体を示す。

重合体の分子量としては、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量を用いるものとする。

[0024] 本実施形態のレジスト組成物において、（Ａ）成分には、一般式（a 0－1）で表される構成単位（a 1 0）を有する高分子化合物（A 1）が少なくとも用いられ、さらに、該（A 1）成分以外的高分子化合物及び／又は低分子化合物が併用されてもよい。

(A 1) 成分を少なくとも含有するレジスト組成物を用いて、レジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的に露光を行うと、該レジスト膜の露光部では、(B 1) 成分から酸が発生し、該酸の作用により、架橋性を有する構成単位 (a 1 0) を介して (A 1) 成分間で架橋が起こり、この結果、該レジスト膜露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、本実施形態のレジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、レジスト膜露光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、レジスト膜未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像液で現像することにより、ネガ型レジストパターンが形成される。

[0025] ・ (A 1) 成分について

(A 1) 成分は、一般式 (a 1 0-1) で表される構成単位 (a 1 0) を有する高分子化合物である。

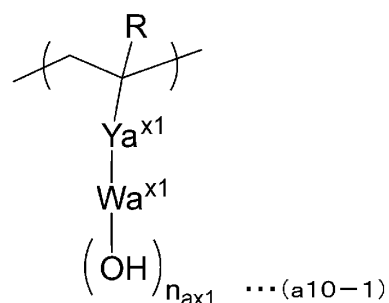
(A 1) 成分としては、構成単位 (a 1 0) に加えて、さらに、芳香環（ヒドロキシ基が結合した芳香環を除く）を側鎖に含む構成単位 (a 1 1) を有する共重合体が好ましい。

また、(A 1) 成分は、構成単位 (a 1 0)、構成単位 (a 1 1) 以外のその他構成単位を有するものでもよい。

[0026] 構成単位 (a 1 0) について：

構成単位 (a 1 0) は、下記一般式 (a 1 0-1) で表される構成単位である。

[0027] [化2]



[式中、Rは、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基である。Y a[×]1は、単結合又は2価の連結基である。W a[×]1は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。n_{a[×]1}は、1以上の整数である。]

[0028] 前記式(a 1 0 - 1)中、Rは、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基である。

Rとしては、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0029] 前記式(a 1 0 - 1)中、Y a[×]1は、単結合又は2価の連結基である。

前記の化学式中、Y a[×]1における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

[0030] Y a[×]1としては、単結合、エステル結合[-C(=O)-O-、-O-C(=O)-]、エーテル結合(-O-)、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せであることが好ましく、単結合、エステル結合[-C(=O)-O-、-O-C(=O)-]がより好ましい。

[0031] 前記式(a 1 0 - 1)中、W a[×]1は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。

W a[×]1における芳香族炭化水素基としては、置換基を有してもよい芳香環から(n_{a[×]1} + 1)個の水素原子を除いた基が挙げられる。ここでの芳香環は、4n + 2個のπ電子をもつ環状共役系であれば特に限定されない。芳香環の炭素原子数は5～30であることが好ましく、炭素原子数5～20がより好ましく、炭素原子数6～15がさらに好ましく、炭素原子数6～12が特に好ましい。該芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。

。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

また、 $W a \times 1$ における芳香族炭化水素基としては、2以上の置換基を有してもよい芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から $(n_{a \times 1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基も挙げられる。

上記の中でも、 $W a \times 1$ としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンまたはビフェニルから $(n_{a \times 1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基が好ましく、ベンゼン又はナフタレンから $(n_{a \times 1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基がより好ましく、ベンゼンから $(n_{a \times 1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基がさらに好ましい。

[0032] $W a \times 1$ における芳香族炭化水素基は、置換基を有してもよく、有していなくてもよい。前記置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。前記置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基としては、 $Y a \times 1$ における環状の脂肪族炭化水素基の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。前記置換基は、炭素原子数1～5の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～3の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、エチル基又はメチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。 $W a \times 1$ における芳香族炭化水素基は、置換基を有していないことが好ましい。

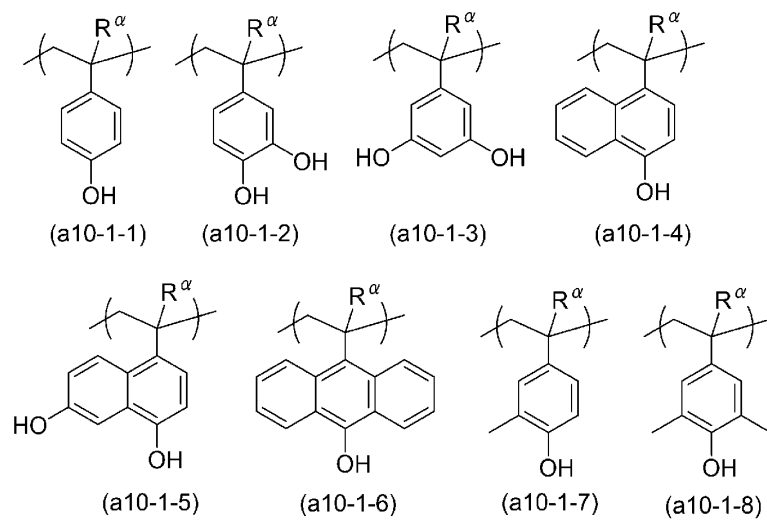
[0033] 前記式 $(a 1 0 - 1)$ 中、 $n_{a \times 1}$ は、1以上の整数であり、1～10の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1、2又は3がさらに好ましく、1又は2が特に好ましい。

[0034] 以下に、前記式 $(a 1 0 - 1)$ で表される構成単位 $(a 1 0)$ の具体例を示す。

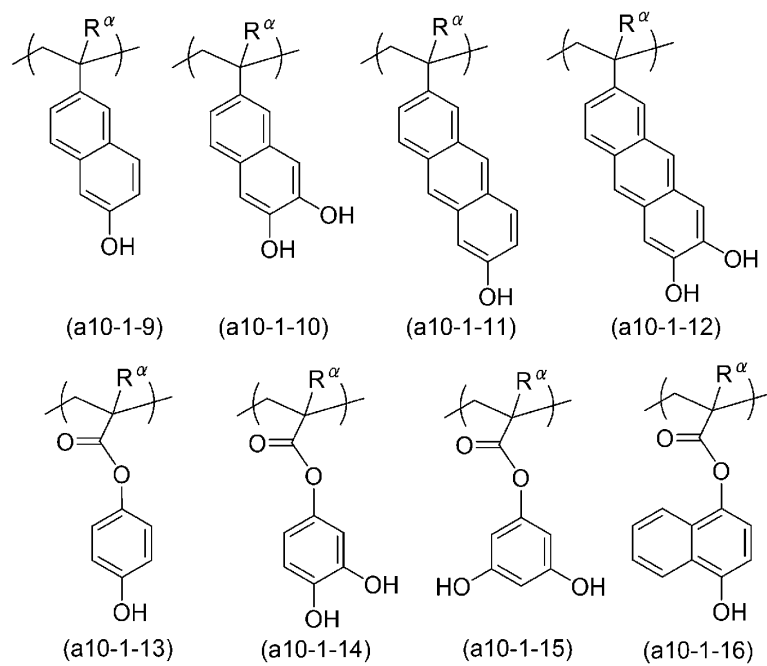
以下の各式中、 R^a は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

[0035]

[化3]

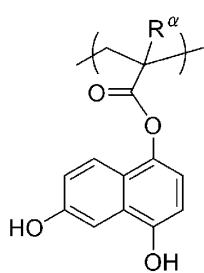


[0036] [化4]

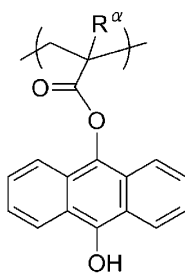


[0037]

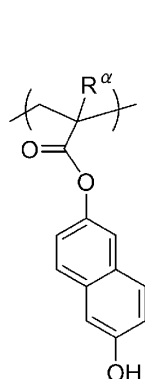
[化5]



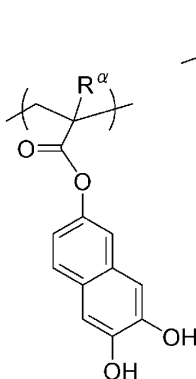
(a10-1-17)



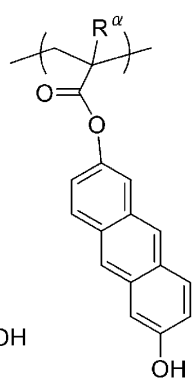
(a10-1-18)



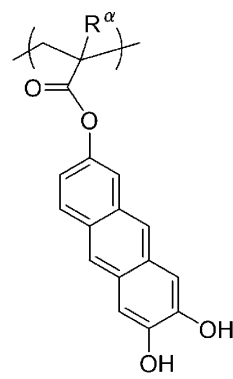
(a10-1-19)



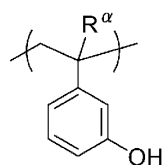
(a10-1-20)



(a10-1-21)



(a10-1-22)



(a10-1-23)

[0038] (A1) 成分が有する構成単位 (a10) は、1種でもよく2種以上でもよい。

(A1) 成分中の構成単位 (a10) の割合は、(A1) 成分を構成する全構成単位の合計 (100モル%) に対して、50～100モル%が好ましく、60～100モル%がより好ましく、65～100モル%がさらに好ましく、70～100モル%が特に好ましい。

構成単位 (a10) の割合を下限値以上とすることにより、現像特性やリソグラフィー特性がより向上する。一方、上限値以下とすることにより、他

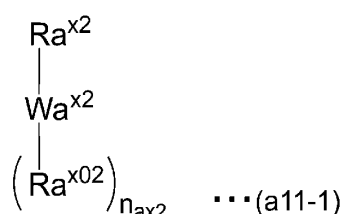
の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

[0039] 構成単位 (a 1 1) について：

(A 1) 成分は、上述した構成単位 (a 1 0) に加えて、さらに、芳香環（ヒドロキシ基が結合した芳香環を除く）を側鎖に含む化合物から誘導される構成単位 (a 1 1) を有する共重合体が好ましい。

芳香環（ヒドロキシ基が結合した芳香環を除く）を側鎖に含む化合物、としては、例えば、下記一般式 (a 1 1 - 1) で表される化合物が好適に挙げられる。

[0040] [化6]



[式 (a 1 1 - 1) 中、 Ra^{x2} は重合性基含有基である。 Wa^{x2} は、 $(n_{ax2} + 1)$ 価の芳香族炭化水素基である。但し、 Ra^{x2} と Wa^{x2} とで縮合環構造が形成されていてもよい。 Ra^{x02} は、 Wa^{x2} （芳香族炭化水素基）を構成する水素原子を置換する置換基である。 n_{ax2} は、0～3の整数である。 n_{ax2} が2以上の場合、複数の Ra^{x02} が相互に結合して環構造を形成してもよい。]

[0041] 前記式 (a 1 1 - 1) 中、 Ra^{x2} は、重合性基含有基である。

Ra^{x2} における「重合性基」とは、重合性基を有する化合物がラジカル重合等により重合することを可能とする基であり、例えばエチレン性二重結合などの炭素原子間の多重結合を含む基をいう。

重合性基としては、例えばビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フルオロビニル基、ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基、ジフルオロトリフルオロメチルビニル基、トリフルオロアリル基、パーフルオロアリル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ノニルフルオロブチルアクリロイル基、ビニルエーテル基、含フッ素ビニルエーテル基、アリ

ルエーテル基、含フッ素アリルエーテル基、スチリル基、ビニルナフチル基、含フッ素スチリル基、含フッ素ビニルナフチル基、ノルボルニル基、含フッ素ノルボルニル基、シリル基等が挙げられる。

重合性基含有基としては、重合性基のみから構成される基でもよいし、重合性基と該重合性基以外の他の基とから構成される基でもよい。該重合性基以外の他の基としては、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が挙げられる。

[0042] $R a^{\times 2}$ としては、例えば、化学式： $C H_2 = C (R) - Y a^{\times 0}$ で表される基、が好適に挙げられる。この化学式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、 $Y a^{\times 0}$ は、2価の連結基である。

[0043] 前記式 (a 1 1 - 1) 中、 $W a^{\times 2}$ は、 $(n_{a \times 2} + 1)$ 価の芳香族炭化水素基であり、前記 (a 1 0 - 1) 中の $W a^{\times 1}$ と同様のものが挙げられる。

[0044] 但し、 $R a^{\times 2}$ と $W a^{\times 2}$ とで縮合環構造が形成されていてもよい。

$R a^{\times 2}$ と $W a^{\times 2}$ とで縮合環構造を形成する場合、その縮合環構造には、 $W a^{\times 2}$ に由来する芳香環が含まれる。また、 $R a^{\times 2}$ に由来する重合性基の、炭素原子間の多重結合が開裂して、(A 1) 成分の主鎖を形成する。すなわち、該縮合環を構成する炭素原子の一部が (A 1) 成分の主鎖を構成する。

[0045] 前記式 (a 1 1 - 1) 中、 $R a^{\times 0 2}$ は、 $W a^{\times 2}$ (芳香族炭化水素基) を構成する水素原子を置換する置換基である。

$R a^{\times 0 2}$ における置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられる。

$R a^{\times 0 2}$ における置換基としてのアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基がより好ましい。

$R a^{\times 0 2}$ における置換基としてのアルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基がより好ましく、メトキ

シ基、エトキシ基が特に好ましい。

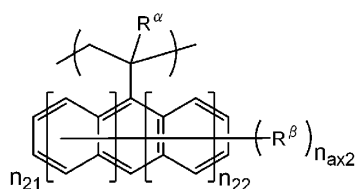
$R_{a \times 02}$ における置換基としてのアシルオキシ基は、その炭素数が2～6であることが好ましく、 $CH_3C(=O)-O-$ （アセトキシ基）、 $C_2H_5C(=O)-O-$ がより好ましく、 $CH_3C(=O)-O-$ （アセトキシ基）が特に好ましい。

[0046] 前記式（a 1 1－1）中、 n_{ax2} は、0～3の整数であり、0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましい。

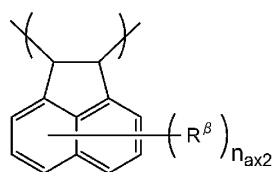
n_{ax2} が2以上の場合、複数の $R_{a \times 02}$ が相互に結合して、環構造を形成してもよい。ここで形成する環構造は、炭化水素環であってもよいし複素環であってもよい。例えば、 $W_{a \times 2}$ における同一の芳香環に結合する2つの $R_{a \times 02}$ と、この2つの $R_{a \times 02}$ が結合する芳香環（ $W_{a \times 2}$ ）の一辺（炭素原子間の結合）と、によって形成する環構造が挙げられる。

[0047] かかる構成単位（a 1 1）としては、例えば、下記の一般式（a 1 1－u 1－1）～（a 1 1－u 1－6）でそれぞれ表される構成単位が好適に挙げられる。

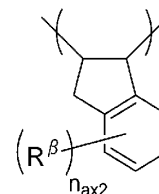
[0048] [化7]



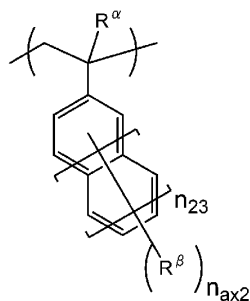
(a11-u1-1)



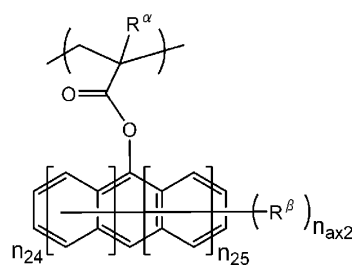
(a11-u1-2)



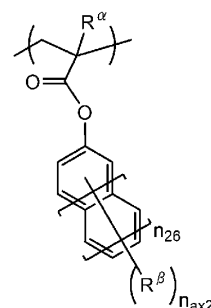
(a11-u1-3)



(a11-u1-4)



(a11-u1-5)



(a11-u1-6)

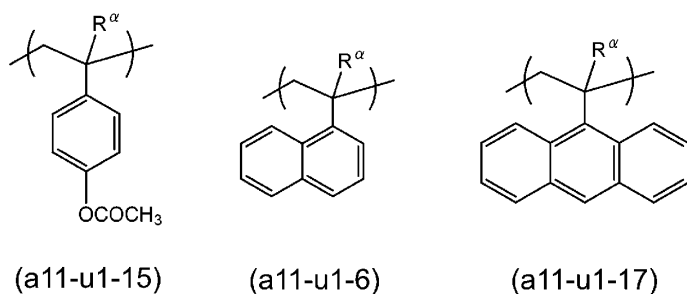
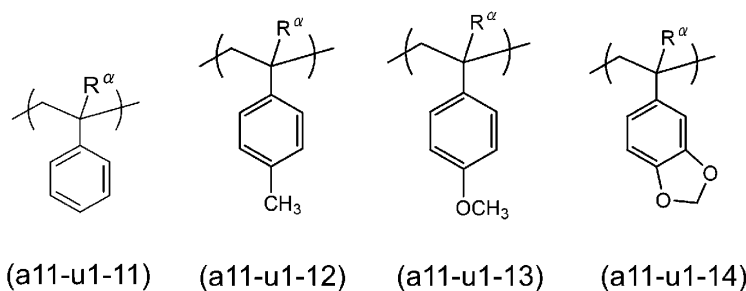
[式中、 R^α は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^β は、アルキル基、アルコキシ基又はアシルオキシ基である。 $n_{a \times 2}$ は、0～3の整数である。 $n_{a \times 2}$ が2以上の場合、複数の R^β が相互に結合して、環構造を形成してもよい。 n_{21} 、 n_{22} 、 n_{24} 及び n_{25} は、それぞれ独立に、0又は1である。 n_{23} 及び n_{26} は、それぞれ独立に、1又は2である。]

[0049] 前記の式 (a 1 1-u 1-1) ～ (a 1 1-u 1-6) 中、 R^β におけるアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基は、前記式 (a 1 1-1) 中の $R_{a \times 02}$ における置換基として例示したアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基と同様である。

[0050] 以下に、前記一般式 (a 1 1-1) で表される化合物から誘導される構成単位 (構成単位 (a 1 1)) の具体例を示す。

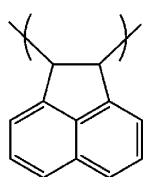
以下の各式中、 R^α は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

[0051] [化8]

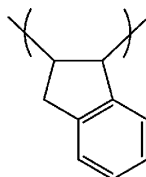


[0052]

[化9]

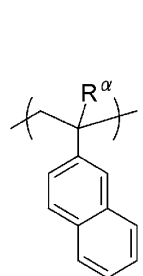


(a11-u1-21)

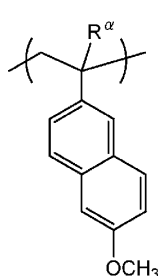


(a11-u1-31)

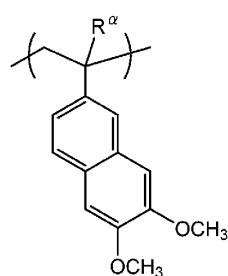
[0053] [化10]



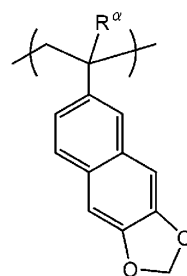
(a11-u1-41)



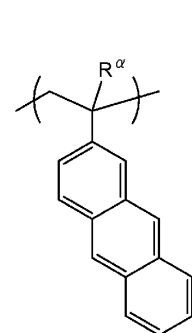
(a11-u1-42)



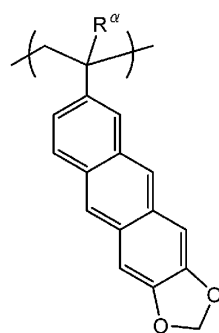
(a11-u1-43)



(a11-u1-44)



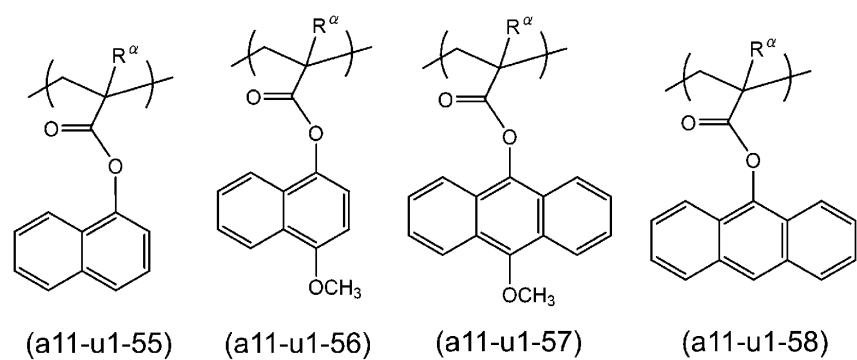
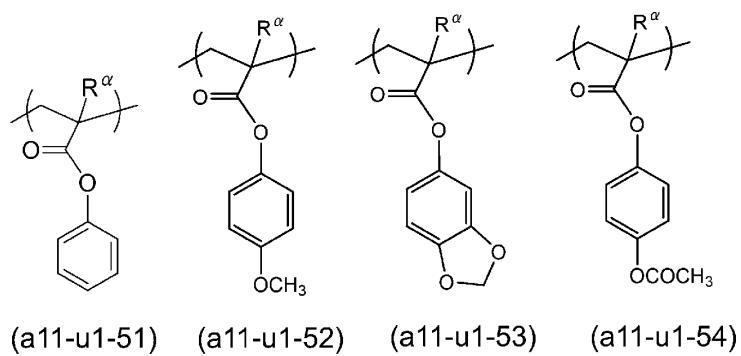
(a11-u1-45)



(a11-u1-46)

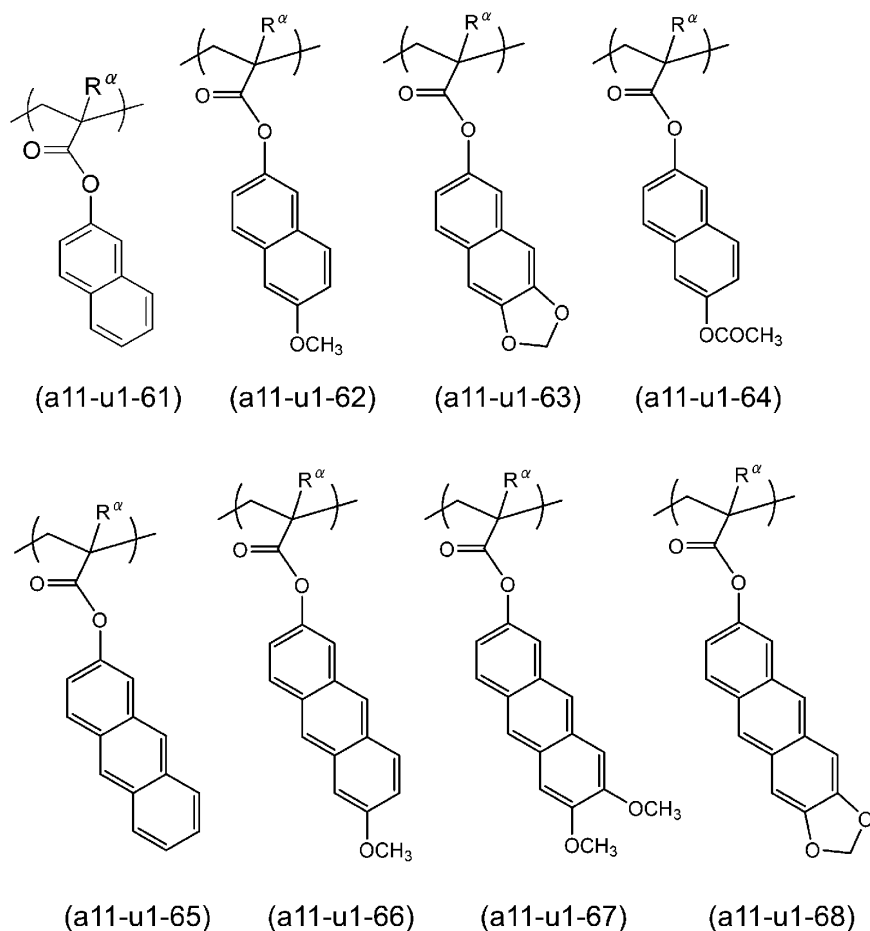
[0054]

[化11]



[0055]

[化12]



[0056] 上記例示の中でも、構成単位 (a 1 1) は、一般式 (a 1 1-u 1-1) ~ (a 1 1-u 1-3) でそれぞれ表される構成単位からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、一般式 (a 1 1-u 1-1) で表される構成単位がより好ましい。

これらの中でも、構成単位 (a 1 1) は、化学式 (a 1 1-u 1-1 1)、(a 1 1-u 1-2 1) 又は (a 1 1-u 1-3 1) のいずれかで表される構成単位が好ましい。

[0057] (A 1) 成分が有する構成単位 (a 1 1) は、1種でもよく2種以上でもよい。

(A 1) 成分が構成単位 (a 1 1) を有する場合、(A 1) 成分中の構成単

位 (a 1 1) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計 (1 0 0 モル%) に対して、1 ~ 5 0 モル%であることが好ましく、1 ~ 4 0 モル%がより好ましく、1 ~ 3 5 モル%が更に好ましく、1 ~ 3 0 モル%が特に好ましい。

構成単位 (a 1 1) の割合を下限値以上とすることにより、耐エッチング性やリソグラフィー特性がより向上する。一方、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

[0058] 《その他構成単位》

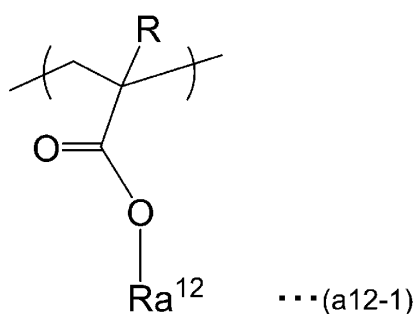
(A 1) 成分は、構成単位 (a 1 0)、構成単位 (a 1 1) 以外のその他の構成単位 (以下、「構成単位 (a 1 2)」ともいう) を有してもよい。

構成単位 (a 1 2) を誘導する化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデシル（メタ）アクリレート、テトラシクロドデシルテトラシクロドデシル（メタ）アクリレート、等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アリールエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のジカルボン酸ジエステル類；酢酸ビニル等のビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル

等のニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド結合含有重合性化合物類；エポキシ基含有重合性化合物類等が挙げられる。

[0059] なかでも、構成単位（a 1 2）としては、下記一般式（a 1 2－1）で表される構成単位がより好ましい。

[0060] [化13]



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。R a ¹²は、アルキル基である。]

[0061] 前記式（a 1 2－1）中、Rは、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基である。

Rとしては、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0062] 前記式（a 1 2－1）中、R a ¹²におけるアルキル基としては、直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、環状のアルキル基が挙げられる。

直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、炭素原子数1～5の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基又はブチル基がより好ましい。

環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基、テトラシクロドデシル基が好ましく、シクロヘキシル基又

はアダマンチル基がより好ましい。

[0063] (A 1) 成分が有する構成単位 (a 1 2) は、1 種でもよく 2 種以上でもよい。

(A 1) 成分が構成単位 (a 1 2) を有する場合、(A 1) 成分中の構成単位 (a 1 2) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計 (100 モル%) に対して、1～50 モル%であることが好ましく、1～40 モル%がより好ましく、1～35 モル%が更に好ましく、1～30 モル%が特に好ましい。

構成単位 (a 1 2) の割合を下限値以上とすることにより、耐エッチング性やリソグラフィ特性がより向上する。一方、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

[0064] 本実施形態のレジスト組成物において、(A) 成分は、構成単位 (a 1 0) を有する高分子化合物 (A 1) ((A 1) 成分) を含むものである。

好ましい (A 1) 成分としては、構成単位 (a 1 0) を少なくとも有する高分子化合物が挙げられる。具体的には、構成単位 (a 1 0) の繰り返し構造を有する高分子化合物 (構成単位 (a 1 0) からなるホモポリマー) ; 構成単位 (a 1 0) と構成単位 (a 1 1) との繰り返し構造を有する高分子化合物 ; 構成単位 (a 1 0) と構成単位 (a 1 2) との繰り返し構造を有する高分子化合物が好適に挙げられる。

[0065] 構成単位 (a 1 0) と構成単位 (a 1 1) との繰り返し構造を有する高分子化合物において、構成単位 (a 1 0) の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計 (100 モル%) に対して、50～99 モル%が好ましく、60～99 モル%がより好ましく、70～99 モル%がさらに好ましい。

また、該高分子化合物中の構成単位 (a 1 1) の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計 (100 モル%) に対して、1～50 モル%が好ましく、1～40 モル%がより好ましく、1～30 モル%がさらに好ましい。

[0066] 構成単位 (a 1 0) と構成単位 (a 1 2) との繰り返し構造を有する高分子化合物において、構成単位 (a 1 0) の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計 (100モル%) に対して、50～99モル%が好ましく、60～99モル%がより好ましく、70～99モル%がさらに好ましい。

また、該高分子化合物中の構成単位 (a 1 2) の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計 (100モル%) に対して、1～50モル%が好ましく、1～40モル%がより好ましく、1～30モル%がさらに好ましい。

[0067] (A 1) 成分の重量平均分子量 (M_w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、500～50000が好ましく、1000～30000がより好ましく、1000～20000がさらに好ましい。

(A 1) 成分の M_w がこの範囲の好ましい上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の好ましい下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状がより良好となる。

[0068] (A 1) 成分の分散度 (M_w/M_n) は、特に限定されず、1.0～4.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましく、1.0～2.5が特に好ましい。尚、 M_n は数平均分子量を示す。

[0069] かかる (A 1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを重合溶媒に溶解し、ここに、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスイソ酪酸ジメチル (例えば V-601 など) 等のラジカル重合開始剤を加えて重合することにより製造することができる。

あるいは、かかる (A 1) 成分は、構成単位 (a 1 0) を誘導するモノマーと、必要に応じて構成単位 (a 1 0) 以外の構成単位を誘導するモノマーと、を重合溶媒に溶解し、ここに、上記のようなラジカル重合開始剤を加えて重合し、その後、脱保護反応を行うことにより製造することができる。

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

また、（A1）成分は、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルリチウム、エチルナトリウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム等の有機アルカリ金属を重合開始剤として用いてアニオン重合法により製造することもできる。

[0070] ・（A2）成分について

本実施形態のレジスト組成物は、（A）成分として、前記（A1）成分に該当しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分（以下「（A2）成分」という。）を併用してもよい。

（A2）成分としては、特に限定されず、化学増幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のものから任意に選択して用いられればよい。

（A2）成分は、高分子化合物又は低分子化合物の1種を単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0071] （A）成分中の（A1）成分の割合は、（A）成分の総質量に対し、25質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、75質量%以上がさらに好ましく、100質量%であってもよい。該割合が25質量%以上であると、高感度化や解像性、ラフネス改善などの種々のリソグラフィ特性に優れたレジストパターンが形成されやすくなる。

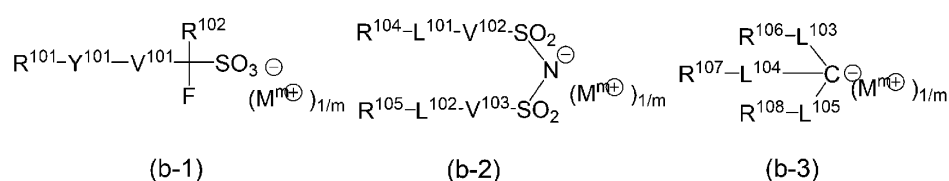
[0072] 本実施形態のレジスト組成物中、（A）成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

[0073] 《オニウム系酸発生剤（B1）》

(B1) 成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として提案されているものを用いることができる。

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式 (b-1) で表される化合物 (以下「(b-1) 成分」ともいう)、一般式 (b-2) で表される化合物 (以下「(b-2) 成分」ともいう) 又は一般式 (b-3) で表される化合物 (以下「(b-3) 成分」ともいう) が挙げられる。

[0074] [化14]



[式中、 R^{101} 及び $\text{R}^{104} \sim \text{R}^{108}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。 R^{104} と R^{105} とは相互に結合して環構造を形成していてもよい。 R^{102} は、炭素原子数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基又はフッ素原子である。 Y^{101} は、酸素原子を含む 2 価の連結基又は単結合である。 $\text{V}^{101} \sim \text{V}^{103}$ は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。 $\text{L}^{101} \sim \text{L}^{102}$ は、それぞれ独立に、単結合又は酸素原子である。 $\text{L}^{103} \sim \text{L}^{105}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ である。 m は 1 以上の整数であって、 M^{m+} は m 価のオニウムカチオンである。]

[0075] {アニオン部}

・ (b-1) 成分におけるアニオン

式 (b-1) 中、 R^{101} は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。

[0076] 置換基を有してもよい環式基：

該環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素

基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。また、脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

[0077] R^{101} における芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素原子数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～10が最も好ましい。但し、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

R^{101} における芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビフェニル、又はこれらの芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環などが挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

R^{101} における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香環から水素原子を1つ除いた基（アリール基：例えば、フェニル基、ナフチル基など）、前記芳香環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素原子数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

[0078] R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が挙げられる。

この構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を1個除いた基）、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げ

られる。

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

前記脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数7～30のものが好ましい。中でも、該ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンがより好ましい。

[0079] なかでも、R¹⁰¹における環状の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を1つ以上除いた基が好ましく、ポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基がより好ましく、アダマンチル基、ノルボルニル基がさらに好ましく、アダマンチル基が特に好ましい。

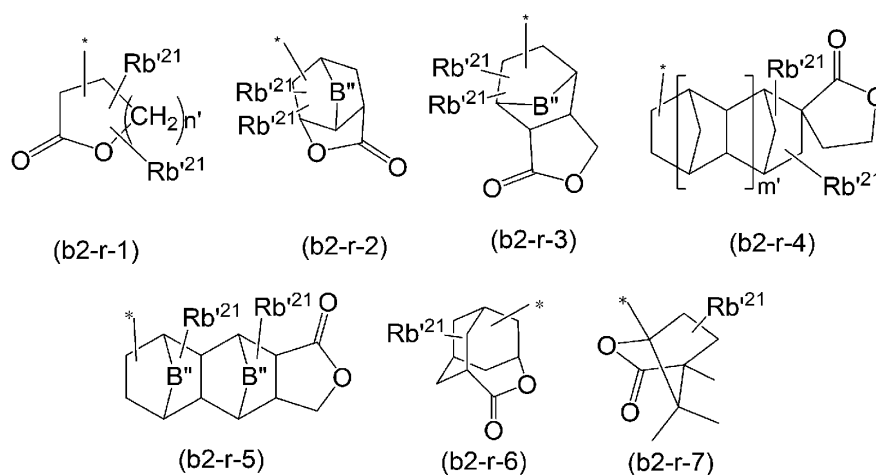
[0080] 脂環式炭化水素基に結合してもよい、直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が1～10であることが好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が最も好ましい。直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基[—CH₂—]、エチレン基[—(CH₂)₂—]、トリメチレン基[—(CH₂)₃—]、テトラメチレン基[—(CH₂)₄—]、ペンタメチレン基[—(CH₂)₅—]等が挙げられる。

脂環式炭化水素基に結合してもよい、分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が2～10であることが好ましく、3～6がより好ましく、3又は

4がさらに好ましく、3が最も好ましい。分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0081] また、 R^{101} における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよい。具体的には、下記一般式(b2-r-1)～(b2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、下記一般式(b5-r-1)～(b5-r-4)でそれぞれ表される $-\text{SO}_2-$ 含有環式基、その他下記化学式(r-hr-1)～(r-hr-16)でそれぞれ表される複素環式基が挙げられる。この場合、化学式(r-hr-1)～(r-hr-16)中、*は、式(b-1)中の Y^{101} に結合する結合手を表す。

[0082] [化15]



[式中、 $R^{b'21}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、又は、ラクトン含有環式基であり； B'' は酸素原子($-O-$)もしくは硫黄原子($-S-$)を含んでいてもよい炭素原子数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0～2の整数であり、 m' は0または1である。*は結合手を示す。]

[0083] 前記一般式 $(b2-r-1) \sim (b2-r-7)$ 中、 $R^{b'21}$ におけるアルキル基としては、炭素原子数1～6のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

$R^{b'21}$ におけるアルコキシ基としては、炭素原子数1～6のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記 $R^{b'21}$ におけるアルキル基として挙げたアルキル基と酸素原子($-O-$)とが連結した基が挙げられる。

$R^{b'21}$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

$R^{b'21}$ におけるハロゲン化アルキル基としては、前記 $R^{b'21}$ におけるアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としては、フッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

[0084] $R^{b'21}$ における $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ において、 R'' はいずれも水素原子、アルキル基、又は、ラクトン含有環式基である。

R'' におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、炭素原子数は1～15が好ましい。

R'' が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素原子数1～1

0であることが好ましく、炭素原子数1～5であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

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

R”におけるラクトン含有環式基としては、前記一般式 (b2-r-1) ～ (b2-r-7) でそれぞれ表される基と同様のものが挙げられる。

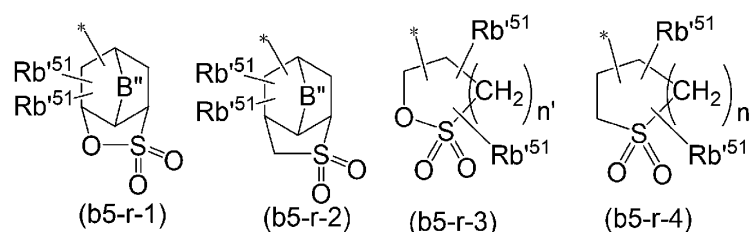
Rb’²¹におけるヒドロキシアルキル基としては、炭素原子数が1～6であるものが好ましく、具体的には、前記Rb’²¹におけるアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。

[0085] Rb’²¹としては、上記の中でも、それぞれ独立に水素原子又はシアノ基であることが好ましい。

[0086] 前記一般式 (b2-r-2)、(b2-r-3)、(b2-r-5) 中、B”における炭素原子数1～5のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に-O-または-S-が介在する基が挙げられ、例えば、-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-S-CH₂-、-CH₂-S-CH₂-等が挙げられる。B”としては、炭素原子数1～5のアルキレン基または-O-

が好ましく、炭素原子数 1～5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

[0087] [化16]



[式中、 Rb'^{51} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、又は、 $-SO_2-$ 含有環式基であり； B'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素原子数 1～5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は 0～2 の整数である。＊は結合手を示す。]

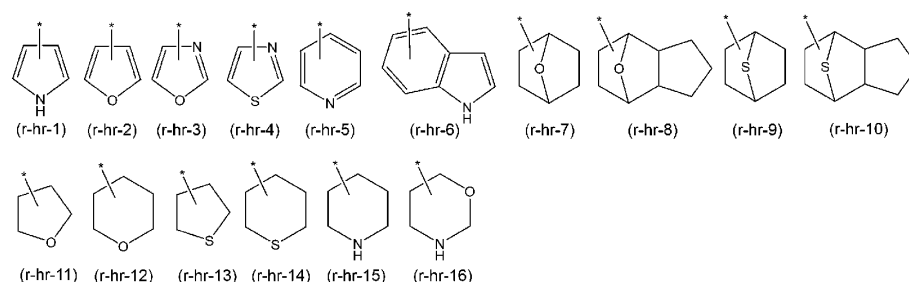
[0088] 前記一般式 (b5-r-1)～(b5-r-2) 中、 B'' は、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素原子数 1～5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。

B'' としては、炭素原子数 1～5 のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素原子数 1～5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

[0089] 前記一般式 (b5-r-1)～(b5-r-4) 中、 Rb'^{51} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、その中でも、それぞれ独立に水素原子又はシアノ基であることが好ましい。

[0090]

[化17]



[0091] R^{101} の環式基における置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基が最も好ましい。

置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

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

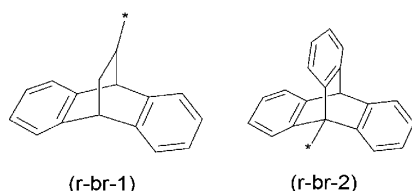
置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素原子数1～5のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

置換基としてのカルボニル基は、環状の炭化水素基を構成するメチレン基(−CH₂−)を置換する基である。

[0092] R^{101} における環状の炭化水素基は、脂肪族炭化水素環と芳香環とが縮合した縮合環を含む縮合環式基であってもよい。前記縮合環としては、例えば、架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンに、1個以上の芳香環が

縮合したもの等が挙げられる。前記架橋環系ポリシクロアルカンの具体例としては、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン（ノルボルナン）、ビスクロ〔2, 2, 2〕オクタン等のビスクロアルカンが挙げられる。前記縮合環式としては、ビスクロアルカンに2個又は3個の芳香環が縮合した縮合環を含む基が好ましく、ビスクロ〔2, 2, 2〕オクタンに2個又は3個の芳香環が縮合した縮合環を含む基がより好ましい。R¹⁰¹における縮合環式基の具体例としては、下記式（r-br-1）～（r-br-2）で表されるが挙げられる。式中*は、式（b-1）中のY¹⁰¹に結合する結合手を表す。

[0093] [化18]



[0094] R¹⁰¹における縮合環式基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基等が挙げられる。

前記縮合環式基の置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基は、上記R¹⁰¹における環式基の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記縮合環式基の置換基としての芳香族炭化水素基としては、芳香環から水素原子を1つ除いた基（アリール基：例えば、フェニル基、ナフチル基など）、前記芳香環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）、上記式（r-hr-1）～（r-hr-6）でそれぞれ表される複素環式基等が挙げられる。

前記縮合環式基の置換基としての脂環式炭化水素基としては、シクロペン

タン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；前記一般式 $(b_2 - r - 1) \sim (b_2 - r - 7)$ でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；前記一般式 $(b_5 - r - 1) \sim (b_5 - r - 4)$ でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基；前記式 $(r - h - r - 7) \sim (r - h - r - 16)$ でそれぞれ表される複素環式基等が挙げられる。

[0095] 置換基を有してもよい鎖状のアルキル基：

R^{101} の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状のアルキル基としては、炭素原子数が1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～10が最も好ましい。

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

[0096] 置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基：

R^{101} の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素原子数が2～10であることが好ましく、2～5がより好ましく、2～4がさらに好ましく、3が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、直鎖状のアルケニル基が好

ましく、ビニル基、プロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

[0097] R^{101} の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記 R^{101} における環式基等が挙げられる。

[0098] 上記の中でも、 R^{101} は、置換基を有してもよい環式基が好ましく、置換基を有してもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。環状の炭化水素基として、より具体的には、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；前記一般式 $(b2 - r - 1) \sim (b2 - r - 7)$ でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；前記一般式 $(b5 - r - 1) \sim (b5 - r - 4)$ でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基又は前記一般式 $(b5 - r - 1) \sim (b5 - r - 4)$ でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基がより好ましく、アダマンチル基又は前記一般式 $(b5 - r - 1)$ で表される $-SO_2-$ 含有環式基がさらに好ましい。

[0099] 該環状の炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基は、水酸基であることが好ましい。

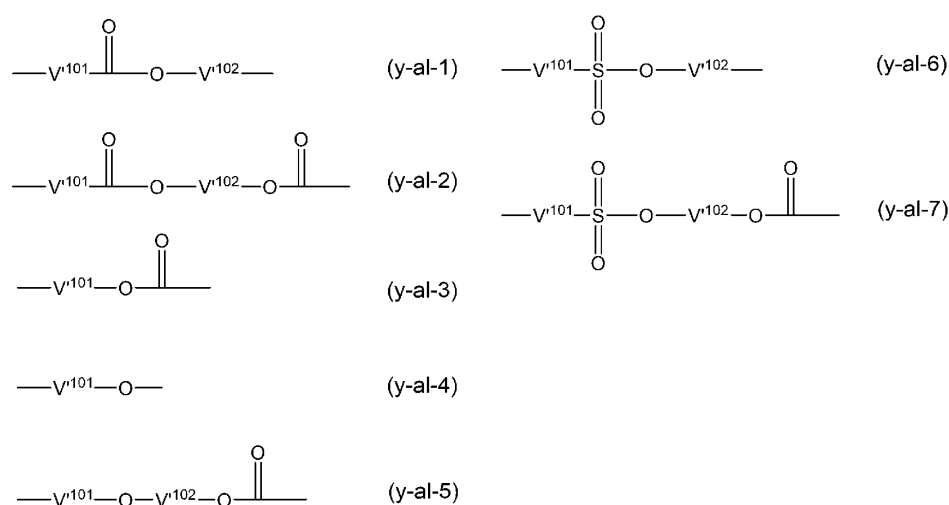
[0100] 式 $(b - 1)$ 中、 Y^{101} は、単結合または酸素原子を含む2価の連結基である。

Y^{101} が酸素原子を含む2価の連結基である場合、該 Y^{101} は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、例えば炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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

スルホン基 ($-\text{SO}_2-$) が連結されていてもよい。かかる酸素原子を含む 2 価の連結基としては、例えば下記一般式 (y-al-1) ~ (y-al-7) でそれぞれ表される連結基が挙げられる。なお、下記一般式 (y-al-1) ~ (y-al-7) において、上記式 (b-1) 中の R^{101} と結合するのが、下記一般式 (y-al-1) ~ (y-al-7) 中の V'^{101} である。

[0101] [化19]



[式中、 V'^{101} は単結合または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、 V'^{102} は炭素原子数 1 ~ 30 の 2 価の飽和炭化水素基である。]

[0102] V'^{102} における 2 価の飽和炭化水素基は、炭素原子数 1 ~ 30 のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0103] V'^{101} および V'^{102} におけるアルキレン基としては、直鎖状のアルキレン基でもよく分岐鎖状のアルキレン基でもよく、直鎖状のアルキレン基が好ましい。

V'^{101} および V'^{102} におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基 $[-\text{CH}_2-]$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{CH}_3)$ —、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（ n -プロピレン基） $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ 等が挙げられる。

また、 V'^{101} 又は V'^{102} における前記アルキレン基における一部のメチレン基が、炭素原子数5～10の2価の脂肪族環式基で置換されていてもよい。当該脂肪族環式基は、前記式（ $a1-r-1$ ）中の Ra'^3 の環状の脂肪族炭化水素基（単環式の脂肪族炭化水素基、多環式の脂肪族炭化水素基）から水素原子をさらに1つ除いた2価の基が好ましく、シクロヘキシレン基、1,5-アダマンチレン基または2,6-アダマンチレン基がより好ましい。

[0104] Y^{101} としては、エステル結合を含む2価の連結基、またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、上記式（ $y-a1-1$ ）～（ $y-a1-5$ ）でそれぞれ表される連結基がより好ましい。

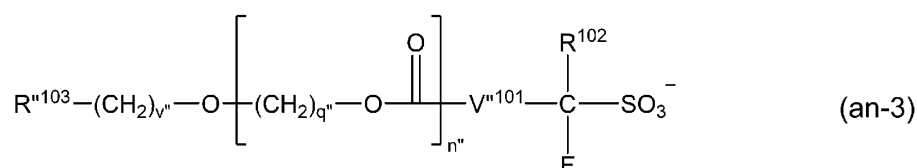
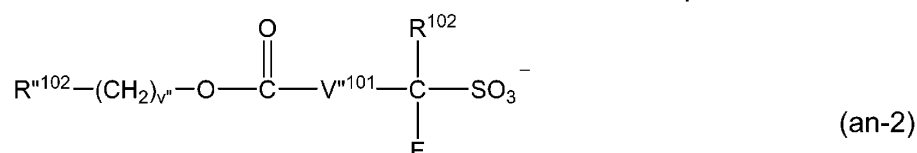
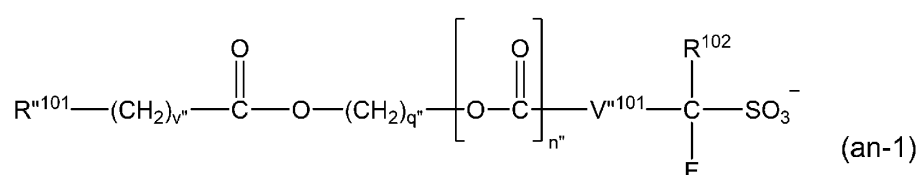
[0105] 式（ $b-1$ ）中、 V^{101} は、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。 V^{101} におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素原子数1～4であることが好ましい。 V^{101} におけるフッ素化アルキレン基としては、 V^{101} におけるアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、 V^{101} は、単結合、又は炭素原子数1～4のフッ素化アルキレン基であることが好ましい。

[0106] 式（ $b-1$ ）中、 R^{102} は、フッ素原子又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基である。 R^{102} は、フッ素原子または炭素原子数1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

。

[0107] 前記式 (b-1) で表されるアニオン部の具体例としては、例えば、 Y^{101} が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ； Y^{101} が酸素原子を含む2価の連結基である場合、下記式 (an-1) ~ (an-4) のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

[0108] [化20]



[式中、 R^{101} は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、上記の化学式 (r-hr-1) ~ (r-hr-6) でそれぞれ表される1価の複素環式基、前記式 (r-br-1) 又 (r-br-2) で表される縮合環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基である。 R^{102} は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、前記式 (r-br-1) 又 (r-br-2) で表される縮合環式基、前記一般式 (a2-r-1)、(a2-r-3) ~ (a2-r-7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は前記一般式 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基である。 R^{103} は、置換基を有してもよい芳香族環式基、置換基を有してもよい脂肪族

環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。 V^{101} は、単結合、炭素原子数1～4のアルキレン基、又は炭素原子数1～4のフッ素化アルキレン基である。 R^{102} は、フッ素原子又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基である。 v はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 q はそれぞれ独立に0～20の整数であり、 n は0または1である。 R^{104} は、フッ素化アルキル基である。]

[0109] R^{101} 、 R^{102} および R^{103} の置換基を有してもよい脂肪族環式基は、前記式(b-1)中の R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、前記式(b-1)中の R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0110] R^{103} における置換基を有してもよい芳香族環式基は、前記式(b-1)中の R^{101} における環状の炭化水素基における芳香族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、前記式(b-1)中の R^{101} における該芳香族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0111] R^{101} における置換基を有してもよい鎖状のアルキル基は、前記式(b-1)中の R^{101} における鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。

R^{103} における置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基は、前記式(b-1)中の R^{101} における鎖状のアルケニル基として例示した基であることが好ましい。

[0112] R^{104} におけるフッ素化アルキル基としては、炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖状のフッ素化アルキル基が好ましく、炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖状のパーフルオロアルキル基がより好ましく、ノナフルオロブチル基が更に好ましい。

[0113] ・ (b-2) 成分におけるアニオン

式(b-2)中、 R^{104} 、 R^{105} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよ

い環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる。ただし、 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。

R^{104} 、 R^{105} は、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

該鎖状のアルキル基の炭素原子数は、1～10であることが好ましく、より好ましくは炭素原子数1～7、さらに好ましくは炭素原子数1～3である。 R^{104} 、 R^{105} の鎖状のアルキル基の炭素原子数は、上記炭素原子数の範囲内において、レジスト用溶剤への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。また、 R^{104} 、 R^{105} の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また、250 nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するため好ましい。前記鎖状のアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。

式 (b-2) 中、 V^{102} 、 V^{103} は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、式 (b-1) 中の V^{101} と同様のものが挙げられる。

式 (b-2) 中、 L^{101} 、 L^{102} は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

[0114] ・ (b-3) 成分におけるアニオン

式 (b-3) 中、 $R^{106} \sim R^{108}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる。

式 (b-3) 中、 $L^{103} \sim L^{105}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ である。

[0115] 上記の中でも、(B) 成分のアニオン部としては、(b-1) 成分におけるアニオンが好ましい。この中でも、上記の一般式 (a n-1) ~ (a n-3) のいずれかで表されるアニオンがより好ましく、一般式 (a n-1) 又は (a n-2) のいずれかで表されるアニオンがさらに好ましく、一般式 (a n-2) で表されるアニオンが特に好ましい。

[0116] {カチオン部}

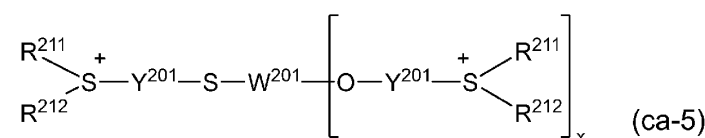
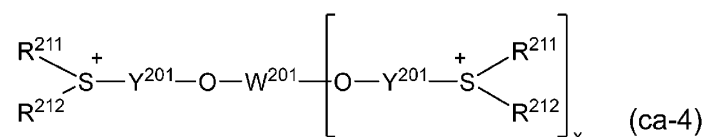
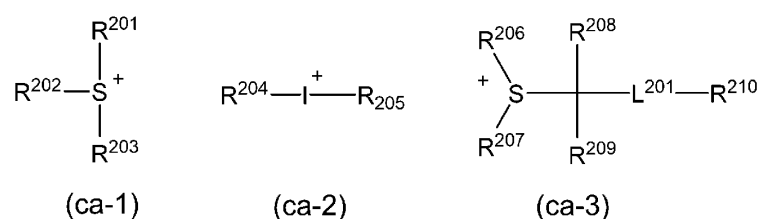
前記の式 (b-1)、式 (b-2)、式 (b-3) 中、 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンを表す。この中でも、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが好ましい。

m は、1 以上の整数である。

[0117] 好ましいカチオン部 ($(M^{m+})_{1/m}$) としては、下記の一般式 (c a-1) ~ (c a-5) でそれぞれ表される有機カチオンが挙げられる。

[0118] 上記の中でも、カチオン部 ($(M^{m+})_{1/m}$) は、一般式 (c a-1) で表されるカチオンが好ましい。

[0119] [化21]



[式中、 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ は、それぞれ独立に置換基を

有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルケニル基を表す。 $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 $R^{208} \sim R^{209}$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表す。 R^{210} は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよい SO_2 -含有環式基である。 L^{201} は、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-$ を表す。 Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基またはアルケニレン基を表す。 x は1または2である。 W^{201} は $(x+1)$ 価の連結基を表す。]

[0120] 上記の一般式 $(ca-1) \sim (ca-5)$ 中、 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアリール基としては、炭素原子数6～20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素原子数1～30のものが好ましい。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアルケニル基としては、炭素原子数が2～10であることが好ましい。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、上記一般式 $(ca-r-1) \sim (ca-r-7)$ でそれぞれ表される基が挙げられる。

[0121] 上記の一般式 $(ca-1) \sim (ca-5)$ 中、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ （該 R_N は炭素原子数1～5のアルキル基である。）等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む1つの環が、イオウ原子を含めて、3～10員環であることが好ましく

、5～7員環であることが特に好ましい。形成される環の具体例としては、例えばチオフエン環、チアゾール環、ベンゾチオフエン環、ベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、9H-チオキサンテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、テトラヒドロチオフエニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

[0122] $R^{208} \sim R^{209}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表し、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基が好ましく、アルキル基となる場合、相互に結合して環を形成してもよい。

[0123] R^{210} は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよい SO_2 -含有環式基である。

R^{210} におけるアリール基としては、炭素原子数6～20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

R^{210} におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素原子数1～30のものが好ましい。

R^{210} におけるアルケニル基としては、炭素原子数が2～10であることが好ましい。

R^{210} における、置換基を有してもよい SO_2 -含有環式基としては、「 $-SO_2$ -含有多環式基」が好ましく、上記一般式(b5-r-1)で表される基がより好ましい。

[0124] Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基又はアルケニレン基を表す。

Y^{201} におけるアリーレン基は、上述の式(b-1)中の R^{101} における芳香族炭化水素基として例示したアリール基から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

Y^{201} におけるアルキレン基、アルケニレン基は、上述の式(b-1)中の R^{101} における鎖状のアルキル基、鎖状のアルケニル基として例示した基から水素原子1つを除いた基が挙げられる。

[0125] 前記式 (c a - 4) 中、x は、1 または 2 である。

W^{201} は、(x + 1) 価、すなわち 2 価または 3 価の連結基である。

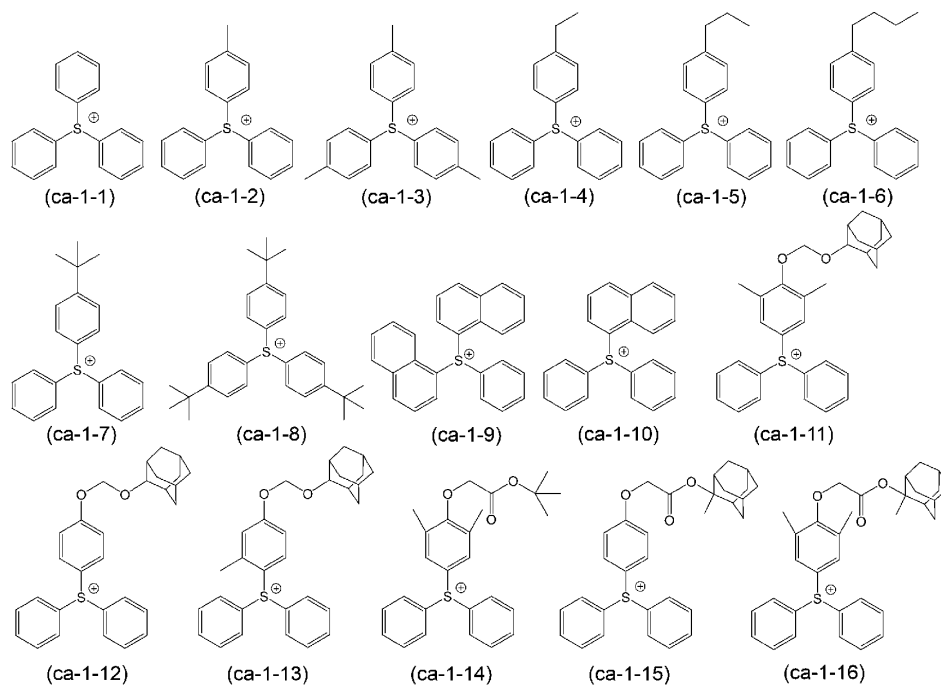
W^{201} における 2 価の連結基としては、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基が好ましく、後述の一般式 (z - 1) 中の Lz^1 と同様の、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基が例示できる。 W^{201} における 2 価の連結基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に 2 個のカルボニル基が組み合わされた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。

W^{201} における 3 価の連結基としては、前記 W^{201} における 2 価の連結基から水素原子を 1 個除いた基、前記 2 価の連結基にさらに前記 2 価の連結基が結合した基などが挙げられる。 W^{201} における 3 価の連結基としては、アリーレン基に 2 個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

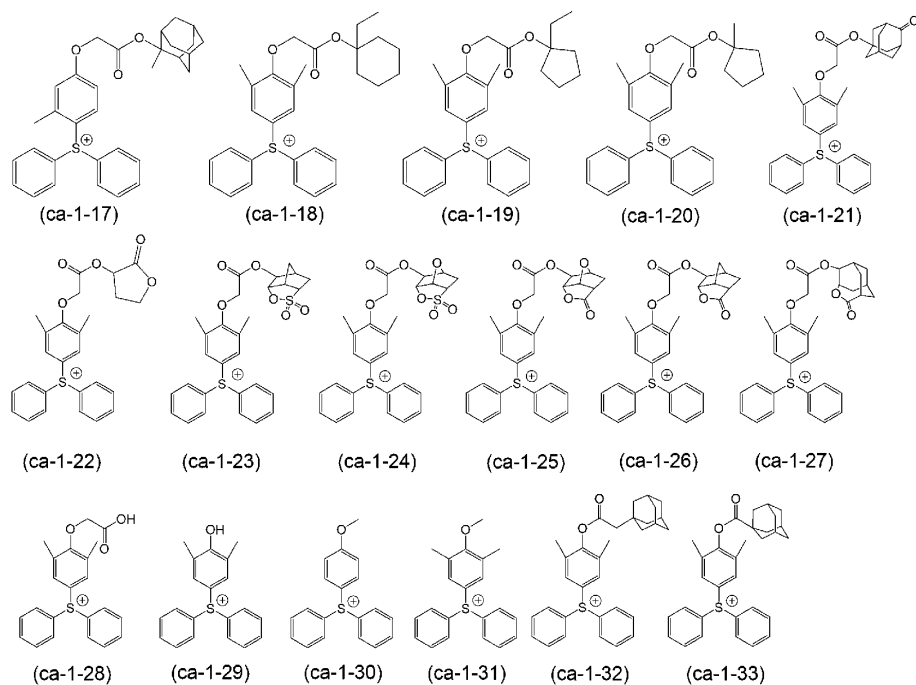
[0126] 前記式 (c a - 1) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記の化学式 (c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 70) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0127]

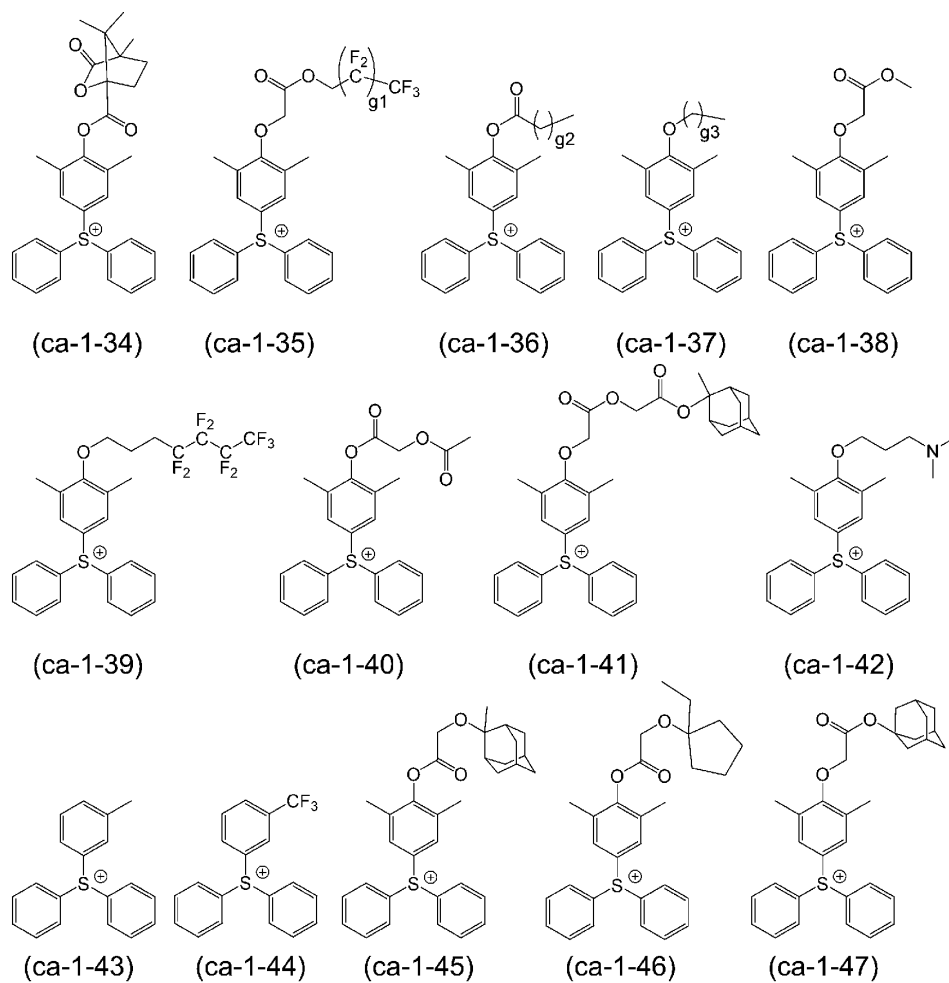
[化22]



[0128] [化23]



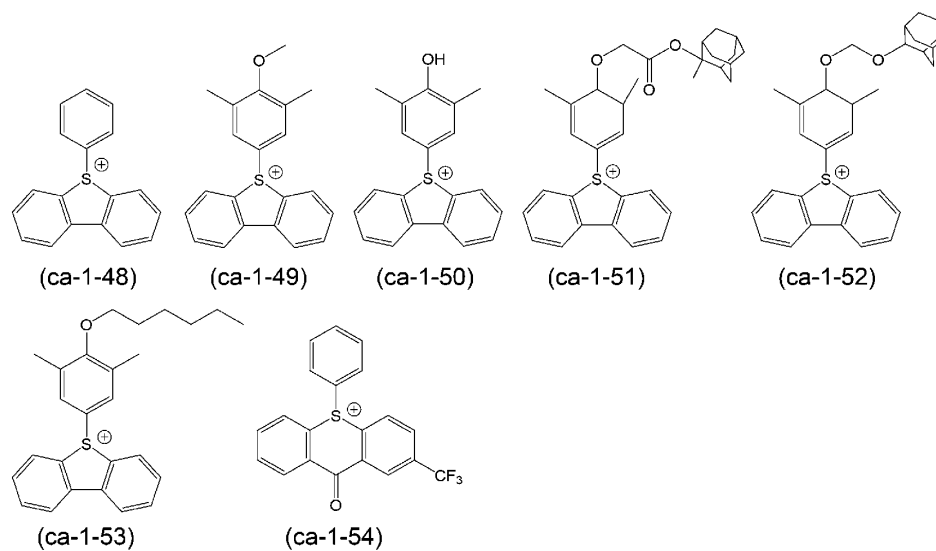
[0129] [化24]



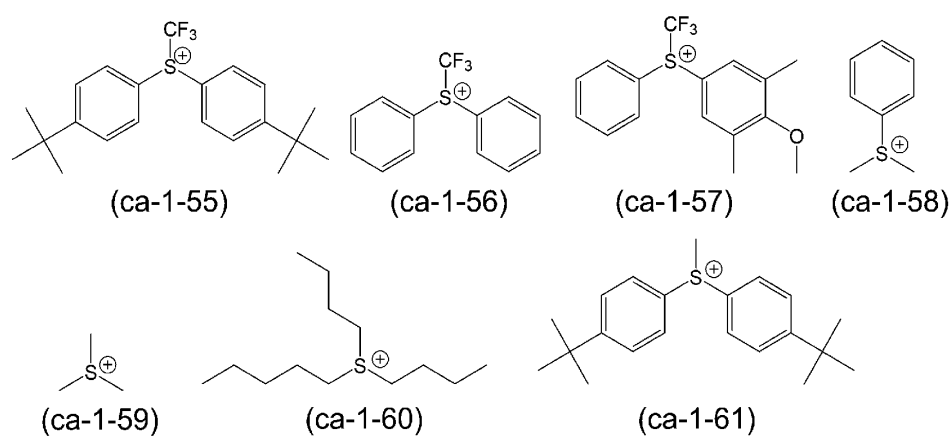
[式中、g 1、g 2、g 3は繰返し数を示し、g 1は1～5の整数であり、
g 2は0～20の整数であり、g 3は0～20の整数である。]

[0130]

[化25]

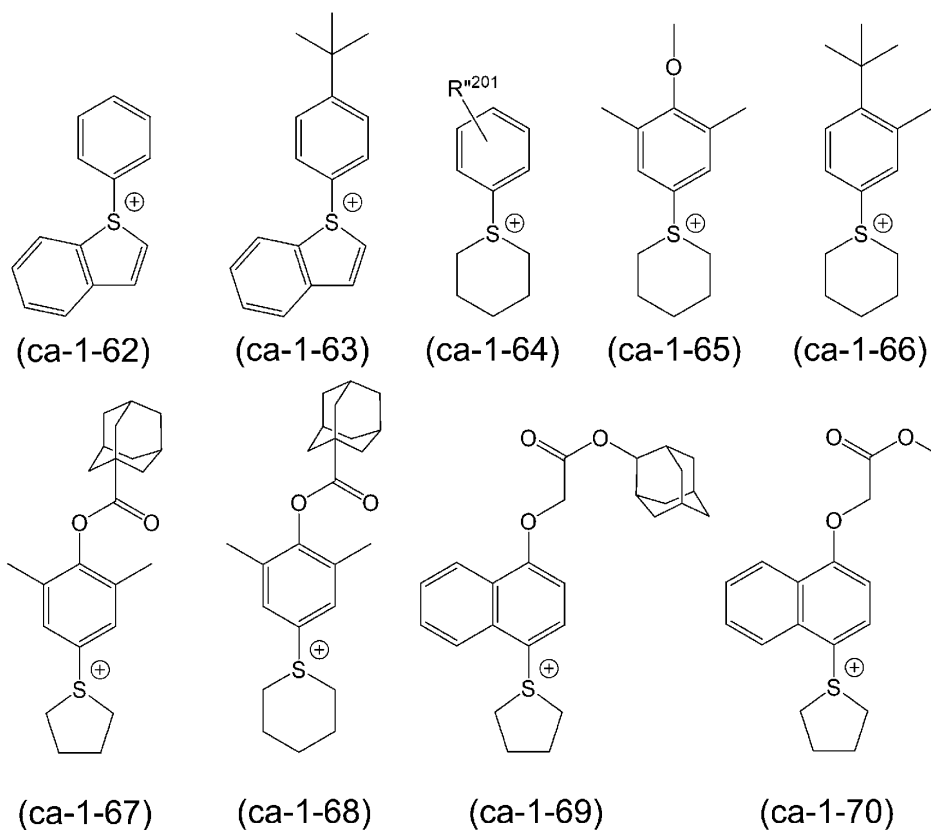


[0131] [化26]



[0132]

[化27]



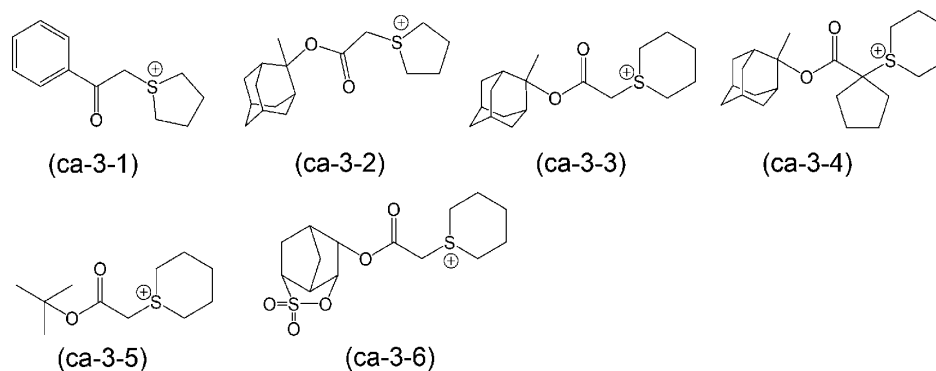
[式中、 R^{201} は水素原子又は置換基であって、該置換基としては前記 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。]

[0133] 前記式(c a - 2)で表される好適なカチオンとして具体的には、ジフェニルヨードニウムカチオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオン等が挙げられる。

[0134] 前記式(c a - 3)で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式(c a - 3 - 1) ~ (c a - 3 - 6)でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

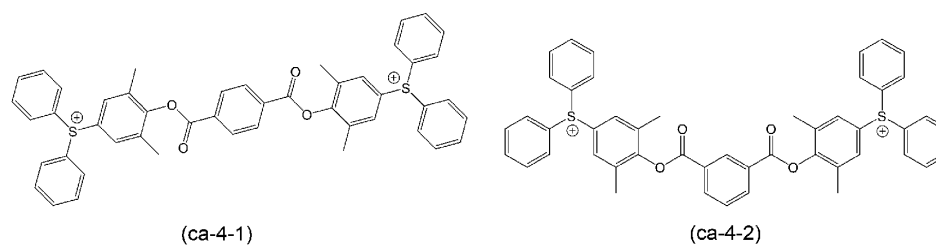
[0135]

[化28]



[0136] 前記式 (c a - 4) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (c a - 4 - 1) ~ (c a - 4 - 2) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

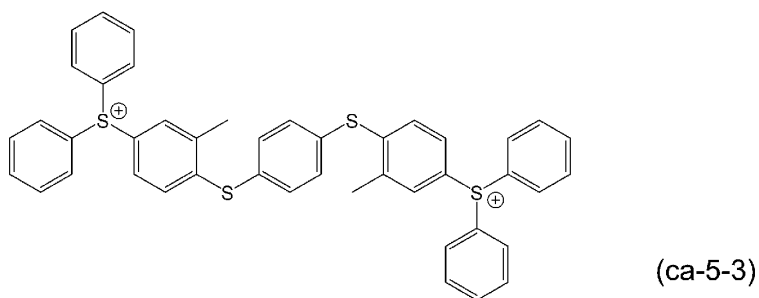
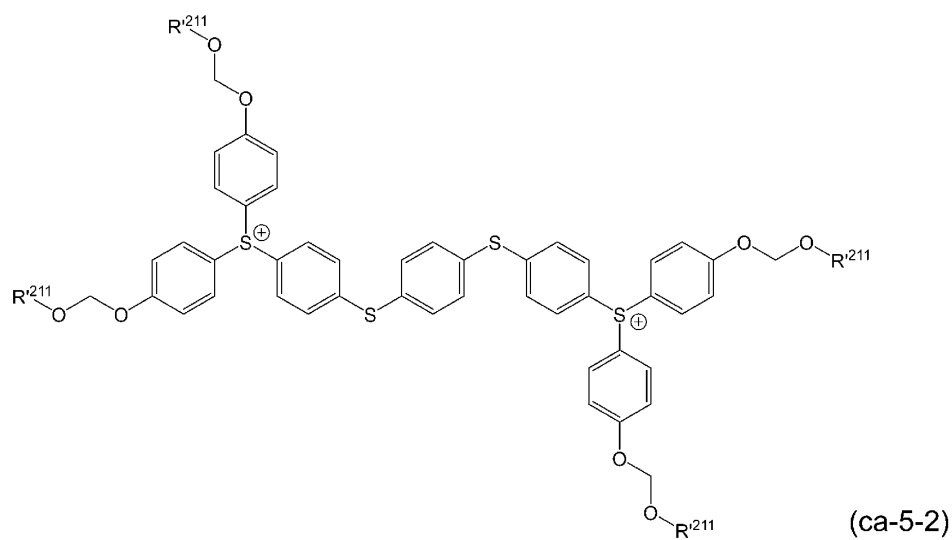
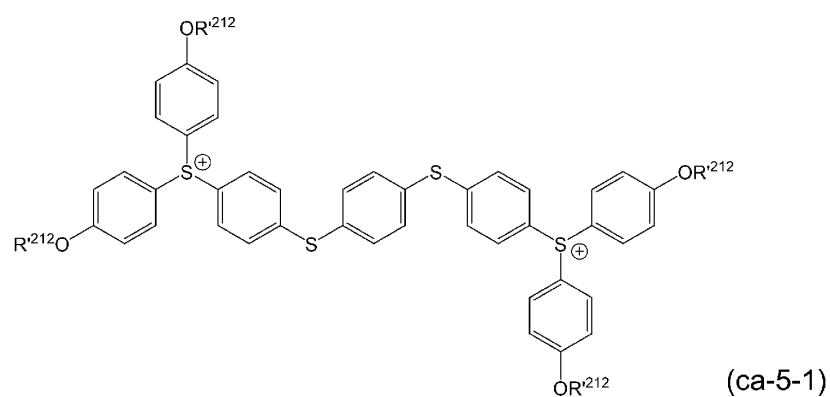
[0137] [化29]



[0138] 前記式 (c a - 5) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記一般式 (c a - 5 - 1) ~ (c a - 5 - 3) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0139]

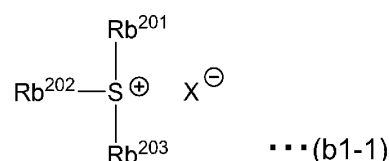
[化30]



[0140] 上記の中でも、カチオン部 ($(M^{m+})_{1/m}$) は、一般式 (ca-1) で表されるカチオンが好ましい。

[0141] 本実施形態において、(B1) 成分は、下記一般式 (b1-1) で表される酸発生剤 (B1-1) を含有することが好ましい。

[0142] [化31]



[式中、 $\text{Rb}^{201} \sim \text{Rb}^{203}$ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルケニル基を表す。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 X^- は、対アニオンである。]

[0143] 上記式 (b1-1) 中、 $\text{Rb}^{201} \sim \text{Rb}^{203}$ は、前記式 (ca-1) 中の $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ と同様である。なかでも、 $\text{Rb}^{201} \sim \text{Rb}^{203}$ が、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基であるか、 Rb^{201} が置換基を有してもよいアリール基であり、 Rb^{202} 及び Rb^{203} は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成することが好ましく、 Rb^{201} が置換基を有してもよいアリール基であり、 Rb^{202} 及び Rb^{203} は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成することがより好ましく、 Rb^{201} が置換基を有してもよいアリール基であり、 Rb^{202} 及び Rb^{203} は、相互に結合して式中のイオウ原子と共にテトラヒドロチオフェニウム環又はテトラヒドロチオピラニウム環を形成することが更に好ましい。

[0144] 上記式 (b1-1) 中、 X^- における対アニオンとしては、前記 (b-1) 成分のアニオン、前記 (b-2) 成分のアニオン、前記 (b-3) 成分のアニオンが好ましく、前記 (b-1) 成分のアニオンがより好ましく、前記式 (an-1) ~ (an-4) のいずれかで表されるアニオンが更に好ましく、前記式 (an-1) 又は (an-4) で表されるアニオンが更に好ましい。

[0145] 本実施形態のレジスト組成物において、(B1) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本実施形態のレジスト組成物において、(B1) 成分の含有量は、(A1) 成分100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、0.1~40質

量部がより好ましく、0.1～30質量部がさらに好ましく、0.1～20質量部が特に好ましい。

(B1) 成分の含有量を、前記の好ましい範囲とすることで、パターン形成が充分に行われる。また、レジスト組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際、均一な溶液が得られやすく、レジスト組成物としての保存安定性が良好となるため好ましい。

[0146] <(C) 成分>

(C) 成分は、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤、およびエポキシ系架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋剤である。

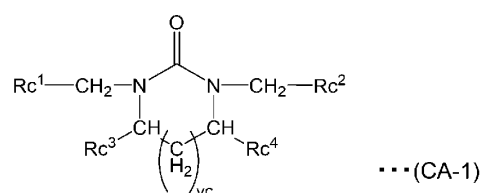
[0147] メラミン系架橋剤としては、メラミンとホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、メラミンとホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化合物等が挙げられる。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等が挙げられ、なかでもヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

[0148] 尿素系架橋剤としては、尿素とホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、尿素とホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化合物等が挙げられる。具体的には、ビスメトキシメチル尿素、ビスエトキシメチル尿素、ビスプロポキシメチル尿素、ビスブトキシメチル尿素等が挙げられ、なかでもビスメトキシメチル尿素が好ましい。

[0149] アルキレン尿素系架橋剤としては、下記一般式(CA-1)で表される化合物が挙げられる。

[0150]

[化32]



〔式(CA-1)中、 Rc^1 と Rc^2 はそれぞれ独立に水酸基又は低級アルコキシ基であり、 Rc^3 と Rc^4 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基又は低級アルコキシ基であり、 vc は0～2の整数である。〕

[0151] R c¹とR c²が低級アルコキシ基であるとき、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基であり、直鎖状でもよく分岐状でもよい。R c¹とR c²は同じであってもよく、互いに異なってもよい。同じであることがより好ましい。

Rc^3 と Rc^4 が低級アルコキシ基であるとき、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基であり、直鎖状でもよく分岐状でもよい。 Rc^3 と Rc^4 は同じであってもよく、互いに異なってもよい。同じであることがより好ましい。

v_c は、 $0 \sim 2$ の整数であり、好ましくは 0 又は 1 である。

アルキレン尿素系架橋剤としては、特に、 v_c が0である化合物（エチレン尿素系架橋剤）および／または v_c が1である化合物（プロピレン尿素系架橋剤）が好ましい。

[0152] 上記一般式 (C A - 1) で表される化合物は、アルキレン尿素とホルマリンを縮合反応させることにより、また、この生成物を低級アルコールと反応させることにより得ることができる。

[0153] アルキレン尿素系架橋剤の具体例としては、例えば、モノ及び／又はジヒドロキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化エチレン尿素等のエチレン尿素系架橋剤；モノ及び／又はジヒドロキシメチル

化プロピレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化プロピレン尿素等のプロピレン尿素系架橋剤；1，3-ジ（メトキシメチル）4，5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン、1，3-ジ（メトキシメチル）-4，5-ジメトキシ-2-イミダゾリジノンなどを挙げられる。

[0154] グリコールウリル系架橋剤としては、N位がヒドロキシアシル基および炭素数1～4のアルコキシアシル基の一方又は両方で置換されたグリコールウリル誘導体が挙げられる。かかるグリコールウリル誘導体は、グリコールウリルとホルマリンとを縮合反応させることにより、また、この生成物を低級アルコールと反応させることにより得ることができる。

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

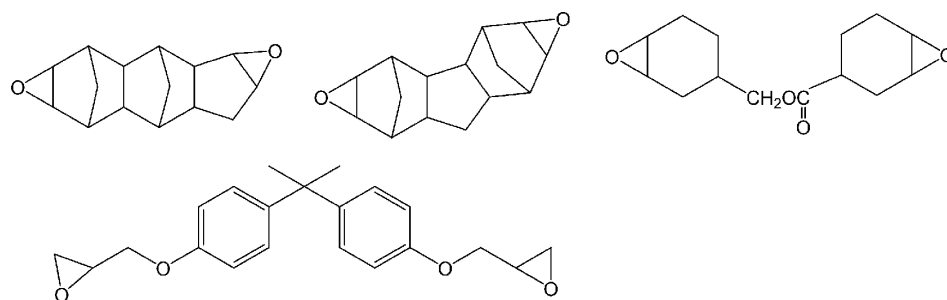
[0155] エポキシ系架橋剤としては、エポキシ基を有するものであれば特に限定されず、任意に選択して用いることができる。その中でも、エポキシ基を2つ以上有するものが好ましい。エポキシ基を2つ以上有することにより、架橋反応性が向上する。

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

エポキシ系架橋剤として好適なものを以下に示す。

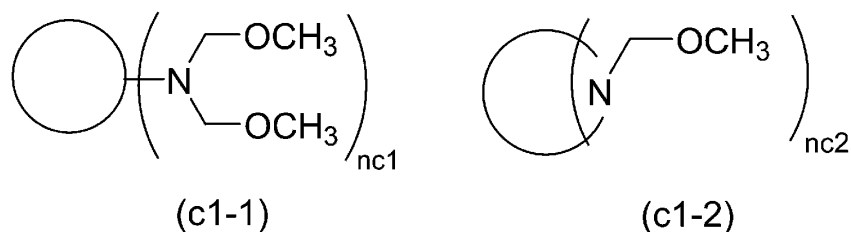
[0156]

[化33]



[0157] なかでも、(C)成分としては、 $\text{-NCH}_2\text{-OCH}_3$ 基を有する架橋剤が好ましく、下記式(c1-1)又は(c1-2)で表される化合物、 $\text{-NCH}_2\text{-OCH}_3$ 基を有し、メラミン骨格を有する化合物、並びにモノ、ジ、トリ及び／又はテトラメトキシメチル化グリコールウリルからなる群より選ばれる架橋剤がより好ましく、 $\text{-NCH}_2\text{-OCH}_3$ 基を有し、メラミン骨格を有する化合物、並びにモノ、ジ、トリ及び／又はテトラメトキシメチル化グリコールウリルからなる群より選ばれる架橋剤が更に好ましい。

[0158] [化34]



[式中、 $nc1$ 及び $nc2$ は、それぞれ独立に、1～3の整数である。]

[0159] (C)成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本実施形態のレジスト組成物中、(C)成分の含有量は、(A1)成分100質量部に対し、1～50質量部であることが好ましく、3～40質量部がより好ましく、3～30質量部がさらに好ましく、5～25質量部が最も好ましい。

(C)成分の含有量が下限値以上であると、架橋形成が十分に進行し、解

像性能、リソグラフィー特性がより向上する。また、膨潤の少ない良好なレジストパターンが得られる。また、この上限値以下であると、レジスト組成物の保存安定性が良好であり、感度の経時的劣化が抑制されやすくなる。

[0160] < (Z) 成分 >

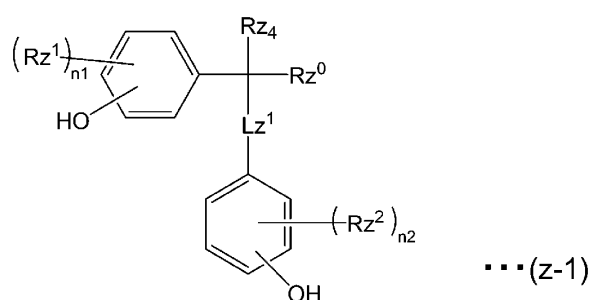
(Z) 成分は、5 個以下のフェニル基を有する多核フェノール低分子化合物であり、好ましくは 2 ～ 5 個のフェニル基を有する多核フェノール低分子化合物であり、より好ましくは 3 ～ 4 個のフェニル基を有する多核フェノール低分子化合物である。

(Z) 成分が 2 ～ 5 個のフェニル基を有すると、厚膜レジストパターンを形成する際にレジスト膜の露光光源に対する透過率が良好となりやすくなり、解像性が良好となりやすい。また、(Z) 成分が 2 ～ 5 個のフェニル基を有すると、厚膜レジストパターンにおけるクラックの発生をより低減しやすい。

[0161] (Z) 成分が有するフェノール性水酸基の数は特に限定されないが、解像性、DOF 等のリソグラフィー特性向上の観点から、2 ～ 5 個が好ましく、3 ～ 4 個がより好ましい。

[0162] 本実施形態において、(Z) 成分は、下記一般式 (z-1) で表される化合物を含有することが好ましい。

[0163] [化35]



[式中、Rz¹及びRz²は、それぞれ独立に、置換基である。n₁及びn₂は、それぞれ独立に、0～4の整数である。Lz¹は、単結合又は2価の連結基である。Rz⁰は、置換基を有してもよい炭化水素基である。Rz⁴は、水

素原子又はアルキル基である。]

[0164] 前記式 (z-1) 中、 R_{z^1} 及び R_{z^2} における置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基等が挙げられる。なかでも、 R_{z^1} 及び R_{z^2} における置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数 1~5 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0165] 前記式 (z-1) 中、 n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0~4 の整数であり、好ましくは 0~3 の整数である。なお、高感度化の観点からは、 n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、1~3 の整数であることが好ましい。

[0166] 前記式 (z-1) 中、 L_{z^1} における 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適に挙げられる。

[0167] ・置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基：

L_{z^1} が置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基である場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でもよいし、芳香族炭化水素基でもよい。

[0168] ・・ L_{z^1} における脂肪族炭化水素基

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

[0169] ・・・直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基

該直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1~10 であることが好ましく、炭素数 1~6 がより好ましく、炭素数 1~4 がさらに好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

該分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が2～10であることが好ましく、炭素数3～6がより好ましく、炭素数3又は4がさらに好ましく、炭素数3が最も好ましい。

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

[0170] 前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、カルボニル基等が挙げられる。

[0171] ・ ・ ・ 構造中に環を含む脂肪族炭化水素基

該構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基）、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

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

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

[0172] 環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

前記置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることがより好ましい。

前記置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基がさらに好ましい。

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

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

環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。

[0173] $\cdot \cdot L \geq 1$ における芳香族炭化水素基

該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する炭化水素基である

。

この芳香環は、 $4n + 2$ 個の π 電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でもよいし、多環式でもよい。芳香環の炭素数は 5 ～ 30 であることが好ましく、炭素数 5 ～ 20 がより好ましく、炭素数 6 ～ 15 がさらに好ましく、炭素数 6 ～ 12 が特に好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を 2 つ除いた基（アリーレン基またはヘテロアリーレン基）；2 以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を 2 つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を 1 つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに 1 つ除いた基）等が挙げられる。前記アリール基またはヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素数は、1 ～ 4 であることが好ましく、炭素数 1 ～ 2 であることがより好ましく、炭素数 1 であることが特に好ましい。

[0174] 前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。例えば当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸

基等が挙げられる。

前記置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることがより好ましい。

前記置換基としてのアルコキシ基、ハロゲン原子およびハロゲン化アルキル基としては、前記環状の脂肪族炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基として例示したものが挙げられる。

[0175] ・ヘテロ原子を含む 2 価の連結基：

L^{z1} がヘテロ原子を含む 2 価の連結基である場合、該連結基として好ましいものとしては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ (H はアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ で表される基 [式中、 Y^{21} および Y^{22} はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、 O は酸素原子であり、 m'' は 0 ～ 3 の整数である。] 等が挙げられる。

前記ヘテロ原子を含む 2 価の連結基が $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ の場合、その H はアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。該置換基 (アルキル基、アシル基等) は、炭素数が 1 ～ 10 であることが好ましく、1 ～ 8 であることがさらに好ましく、1 ～ 5 であることが特に好ましい。

一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 中、 Y^{21} および Y^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい 2 価の炭

化水素基である。該2価の炭化水素基としては、前記L z¹における2価の連結基としての説明で挙げた（置換基を有していてもよい2価の炭化水素基）と同様のものが挙げられる。

Y²¹としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

Y²²としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。

式—[Y²¹—C(=O)—O]_{m''}—Y²²—で表される基において、m''は0～3の整数であり、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が特に好ましい。つまり、式—[Y²¹—C(=O)—O]_{m''}—Y²²—で表される基としては、式—Y²¹—C(=O)—O—Y²²—で表される基が特に好ましい。なかでも、式—(CH₂)_{a'}—C(=O)—O—(CH₂)_{b'}—で表される基が好ましい。該式中、a'は、1～10の整数であり、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。b'は、1～10の整数であり、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

[0176] 上記のなかでも、L z¹としては、単結合、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、単結合、炭素数が1～10の直鎖状のアルキレン基又はアリール基の水素原子の1つが炭素数1～4のアルキレン基で置換された基がより好ましく、単結合、炭素数が1～4の直鎖状のアルキレン基又はベンジル基、フェネチル基、若しくはクミル基から水素原子をさらに1つ除いた基が更に好ましい。厚膜レジストパターンにおけるクラック発生低減の観点から、L z¹としては、炭素数が1～4の直鎖状

のアルキレン基が好ましい。

[0177] 前記式 ($z-1$) 中、 Rz^0 における炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は環状の炭化水素基が挙げられる。

[0178] Rz^0 における直鎖状のアルキル基は、炭素原子数が1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。

[0179] Rz^0 における分岐鎖状のアルキル基は、炭素原子数が3～10であることが好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルブチル基等が挙げられる。

[0180] Rz^0 が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

単環式基である脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

多環式基である脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数7～12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

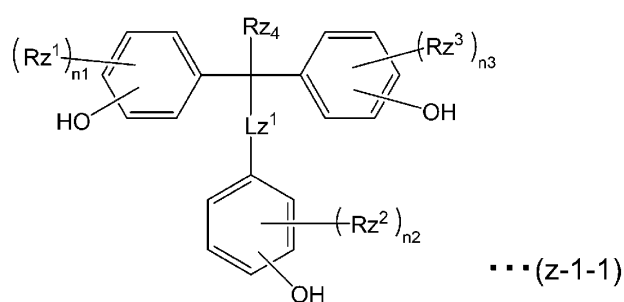
[0181] Rz^0 における芳香族炭化水素基としては、炭素原子数5～30の芳香族炭化水素環から水素原子1個以上を除いた基が挙げられる。中でも、 Rz^0 は、炭素原子数6～15の芳香族炭化水素環から水素原子1個以上を除いた基が好ましく、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン又はフェナントレンから水素原子1個以上を除いた基がより好ましく、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセンから水素原子1個以上を除いた基がさらに好ましく、ベンゼン又はナフタレンから水素原子1個以上を除いた基が特に好ましく、ベンゼンから水素原子1個以上を除いた基が最も好ましい。

[0182] Rz^0 における炭化水素基が有してもよい置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。なかでも、 Rz^0 における炭化水素基が有してもよい置換基としては、ヒドロキシ基が好ましい。

[0183] 前記式（ $z-1$ ）中、 Rz^4 におけるアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0184] 本実施形態において、（Z）成分は、下記一般式（ $z-1-1$ ）で表される化合物を含有することがより好ましい。

[0185] [化36]



[式中、 Rz^1 、 Rz^2 及び Rz^3 は、それぞれ独立に、置換基である。 $n1$ 、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。 Lz^1 は、単結合又は2価の連結基である。 Rz^4 は、水素原子又はアルキル基である。]

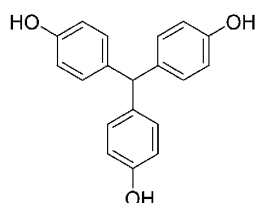
[0186] 前記式（ $z-1-1$ ）中、 Rz^1 、 Rz^2 及び Rz^3 における置換基は、前記式（ $z-1$ ）中の Rz^1 及び Rz^2 における置換基と同様である。

前記式（ $z-1-1$ ）中、 $n1$ 、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、好ましくは0～3の整数である。なお、高感度化の観点からは、 $n1$ 、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立に、1～3の整数であることが好ましい。

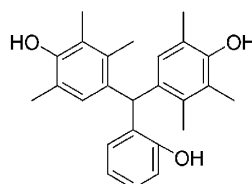
前記式（ $z-1$ ）中、 Lz^1 及び Rz^4 は、前記式（ $z-1$ ）中の Lz^1 及び Rz^4 と同様である。

[0187] 以下に、(Z)成分の好ましい具体例を挙げる。

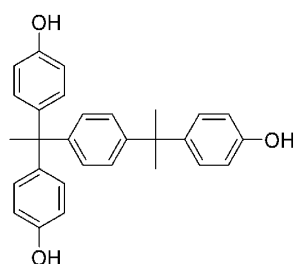
[0188] [化37]



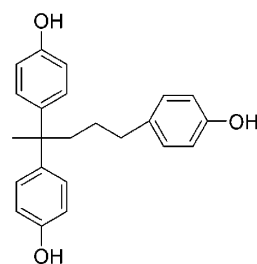
... (Z-1)



... (Z-2)



... (Z-3)



... (Z-4)

[0189] 本実施形態のレジスト組成物が含有する(Z)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0190] 本実施形態のレジスト組成物中、(Z)成分の含有量は、(A1)成分100質量部に対し、0.1～35質量部が好ましく、0.3～30質量部がより好ましく、0.5～25質量部がさらに好ましく、1～20質量部が特に好ましい。

(Z)成分の含有量が、上記の好ましい範囲の下限値以上であると、厚膜レジストパターンにおけるクラック発生をより低減しやすい。一方、(Z)成分の含有量が、上記の好ましい範囲の上限値以下であると、解像性、DOF等のリソグラフィ特性が向上しやすい。

[0191] <任意成分>

《(D)成分》

本実施形態におけるレジスト組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(Z)成分に加えて、さらに、酸拡散制御剤成分(以下「(D)成分」という。)を含有してもよい。(D)成分は、レジスト組成物において露光により発生する酸をトラップするクエンチャー(酸拡散制御剤)として

作用するものである。

(D) 成分としては、例えば、含窒素有機化合物 (D 1) (以下「(D 1) 成分」、該 (D 1) 成分に該当しない露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基 (D 2) (以下「(D 2) 成分」という。) という。) 等が挙げられる。

(D) 成分を含有するレジスト組成物とすることで、レジストパターンを形成する際に、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストをより向上させることができる。

(D) 成分としては、厚膜レジストパターンを形成する際にレジスト膜の露光光源に対する透過率向上の観点から、(D 1) 成分が好ましい。

[0192] ・ (D 1) 成分について

(D 1) 成分は、塩基成分であって、レジスト組成物中で酸拡散制御剤として作用する含窒素有機化合物成分である。

[0193] (D 1) 成分としては、酸拡散制御剤として作用するものであれば特に限定されず、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

[0194] 脂肪族アミンは、中でも、第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂肪族アミンが好ましい。

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

脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも 1 つを、炭素数 12 以下のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換したアミン (アルキルアミンもしくはアルキルアルコールアミン) 又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチ

ルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5～10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-*n*-ペンチルアミン又はトリ-*n*-オクチルアミンが特に好ましい。

[0195] 環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

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

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

[0196] その他脂肪族アミンとしては、トリス（2-メトキシメトキシエチル）アミン、トリス {2-（2-メトキシエトキシ）エチル} アミン、トリス {2-（2-メトキシエトキシメトキシ）エチル} アミン、トリス {2-（1-メトキシエトキシ）エチル} アミン、トリス {2-（1-エトキシエトキシ）エチル} アミン、トリス {2-（1-エトキシプロポキシ）エチル} アミン、トリス [2- {2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ} エチル] アミン、トリエタノールアミントリアセテート等が挙げられ、トリエタノールアミントリアセテートが好ましい。

[0197] 芳香族アミンとしては、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インド

ール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、トリベンジルアミン、アニリン化合物、N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン等が挙げられる。

[0198] (D1) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

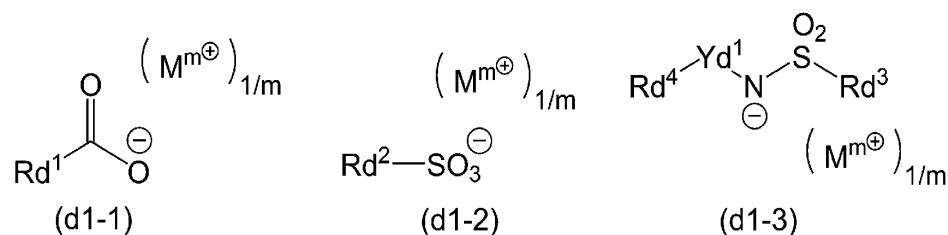
(D1) 成分は、上記の中でも、芳香族アミンが好ましく、アニリン化合物がより好ましい。アニリン化合物としては、例えば、2,6-ジイソプロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジブチルアニリン、N,N-ジヘキシルアニリン等が挙げられる。

[0199] (D2) 成分について

(D2) 成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式(d2-1)で表される化合物(以下「(d2-1)成分」という。)、下記一般式(d2-2)で表される化合物(以下「(d2-2)成分」という。)及び下記一般式(d2-3)で表される化合物(以下「(d2-3)成分」という。)からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

(d2-1)～(d2-3)成分は、レジスト膜の露光部において分解して酸拡散制御性(塩基性)を失うためクエンチャーとして作用せず、レジスト膜の未露光部においてクエンチャーとして作用する。

[0200] [化38]



[式中、Rd¹～Rd⁴は置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。但し、一般式(d2-2)中のRd²における、S原子に隣接する炭素原子

にはフッ素原子が結合していないものとする。 $Y_{d'}$ は単結合又は2価の連結基である。 m は1以上の整数であって、 M'^{m+} はそれぞれ独立に m 価のオニウムカチオンである。]

[0201] { (d 2 - 1) 成分 }

・ アニオン部

式 (d 2 - 1) 中、 $R_{d'}$ は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ前記式 (b - 1) 中の $R^{1'}$ 等と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、 $R_{d'}$ としては、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい脂肪族環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基が好ましい。これらの基が有してもよい置換基としては、水酸基、オキソ基、アルキル基、アリール基、フッ素原子、フッ素化アルキル基、上記一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、エーテル結合、エステル結合、またはこれらの組み合わせが挙げられる。エーテル結合やエステル結合を置換基として含む場合、アルキレン基を介していてもよく、この場合の置換基としては、上記式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 5) でそれぞれ表される連結基が好ましい。

前記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビシクロオクタン骨格を含む多環構造（例えば、ビシクロオクタン骨格の環構造とこれ以外の環構造とからなる多環構造など）が好適に挙げられる。

前記脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

前記鎖状のアルキル基としては、炭素数が1~10であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基；1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1

ーエチルブチル基、2ーエチルブチル基、1ーメチルペンチル基、2ーメチルペンチル基、3ーメチルペンチル基、4ーメチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

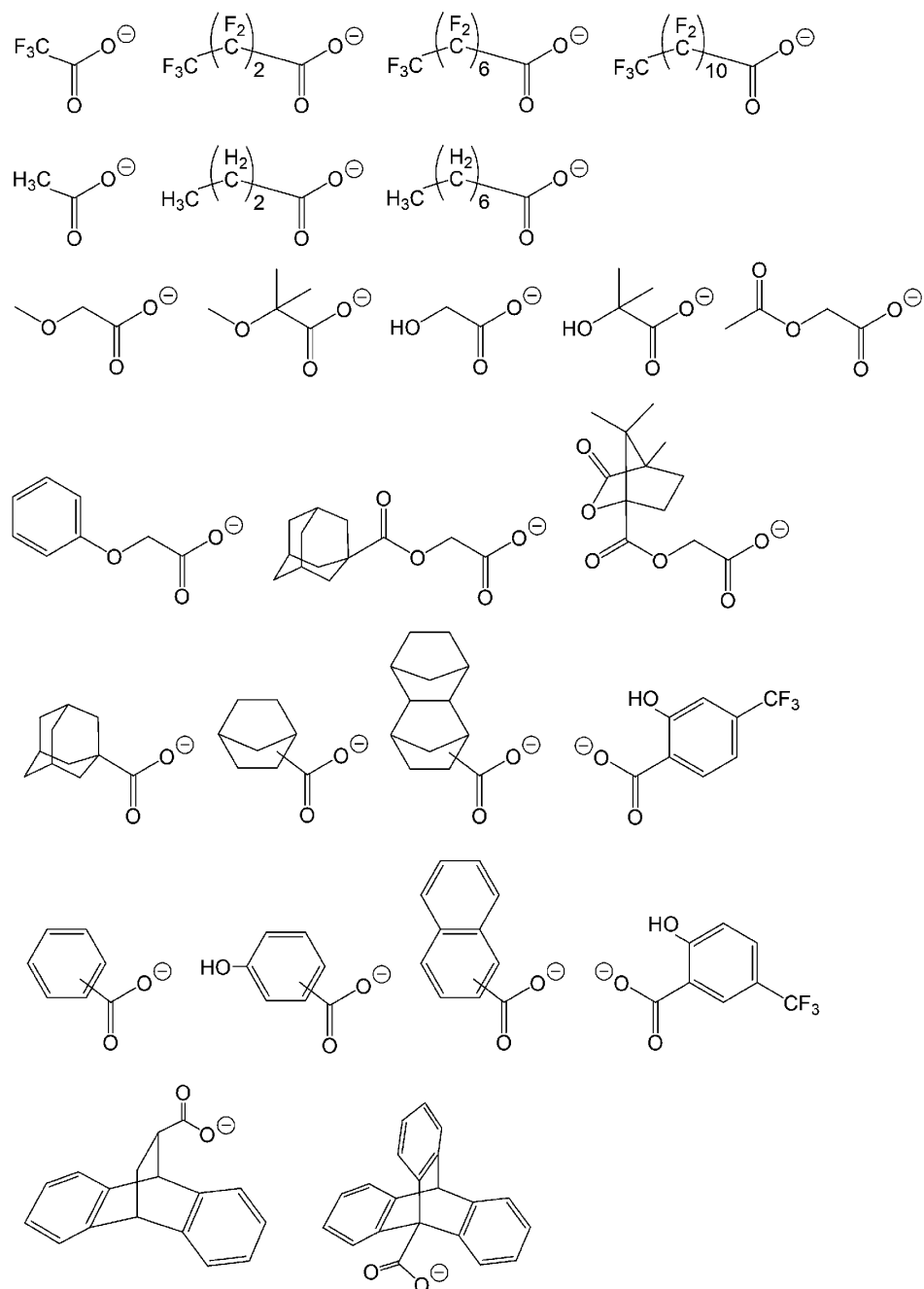
[0202] 前記鎖状のアルキル基が置換基としてフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキル基である場合、フッ素化アルキル基の炭素数は、1～11が好ましく、1～8がより好ましく、1～4がさらに好ましい。該フッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

R^{d1}としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換されたフッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基（直鎖状のパーフルオロアルキル基）であることが特に好ましい。

[0203] 以下に（d2-1）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0204]

[化39]



[0205] ・カチオン部

式 (d 2 - 1) 中、 M'^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。

M'^{m+} のオニウムカチオンとしては、前記一般式 (c a - 1) ~ (c a -

4) でそれぞれ表されるカチオンと同様のものが好適に挙げられ、前記一般式 (c a - 1) で表されるカチオンがより好ましく、前記式 (c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 78)、(c a - 1 - 101) ~ (c a - 1 - 149) でそれぞれ表されるカチオンがさらに好ましい。

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

[0206] { (d 2 - 2) 成分}

・ アニオン部

式 (d 2 - 2) 中、R d²は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式 (b - 1) 中の R¹⁰¹等と同様のものが挙げられる。

但し、R d²における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない (フッ素置換されていない) ものとする。これにより、(d 2 - 2) 成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、(D 2) 成分としてのクエンチング能が向上する。

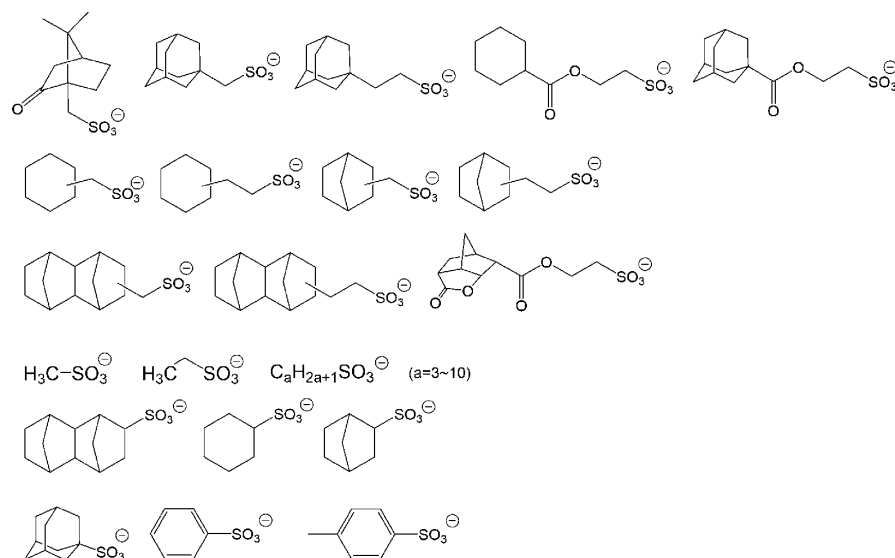
R d²としては、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい脂肪族環式基であることが好ましい。鎖状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、3 ~ 10 であることがより好ましい。脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等から 1 個以上の水素原子を除いた基 (置換基を有してもよい) ; カンファー等から 1 個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

R d²の炭化水素基は置換基を有してもよく、該置換基としては、前記式 (d 2 - 1) の R d¹における炭化水素基 (芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、鎖状のアルキル基) が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0207] 以下に (d 2 - 2) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0208]

[化40]



[0209] ・カチオン部

式(d 2-2)中、 M'^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンであり、前記式(d 2-1)中の M'^{m+} と同様である。

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

[0210] {(d 2-3)成分}

・アニオン部

式(d 2-3)中、 R^{d3} は置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式(b-1)中の R^{101} 等と同様のものが挙げられ、フッ素原子を含む環式基、鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基であることが好ましい。中でも、フッ素化アルキル基が好ましく、前記 R^{d1} のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

[0211] 式(d 2-3)中、 R^{d4} は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式(b-1)中の R^{101} 等と同様のものが挙げられる。

なかでも、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、環式基であることが好ましい。

R^{d4} におけるアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。 R^{d4} のアルキル基の水素原子の一部が水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。

R^{d4} におけるアルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～5のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

[0212] R^{d4} におけるアルケニル基は、前記式(b-1)中の R^{101} 等と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を有してもよい。

[0213] R^{d4} における環式基は、前記式(b-1)中の R^{101} 等と同様のものが挙げられ、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。 R^{d4} が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することにより、リソグラフィー特性が良好となる。

[0214] 式(d2-3)中、 Y^{d1} は、単結合または2価の連結基である。

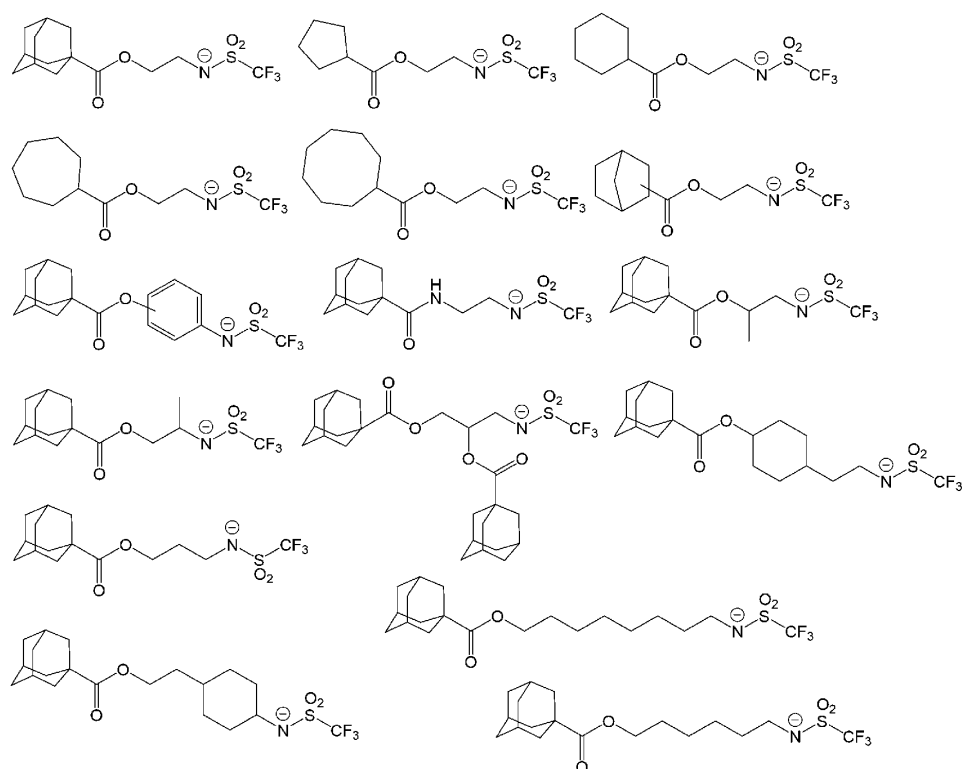
Y^{d1} における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい2価の炭化水素基(脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基)、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、上記式(a10-1)中の $Y^{a \times 1}$ における2価の連結基についての説明のなかで挙げた、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基

と同様のものが挙げられる。

Y d¹としては、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。

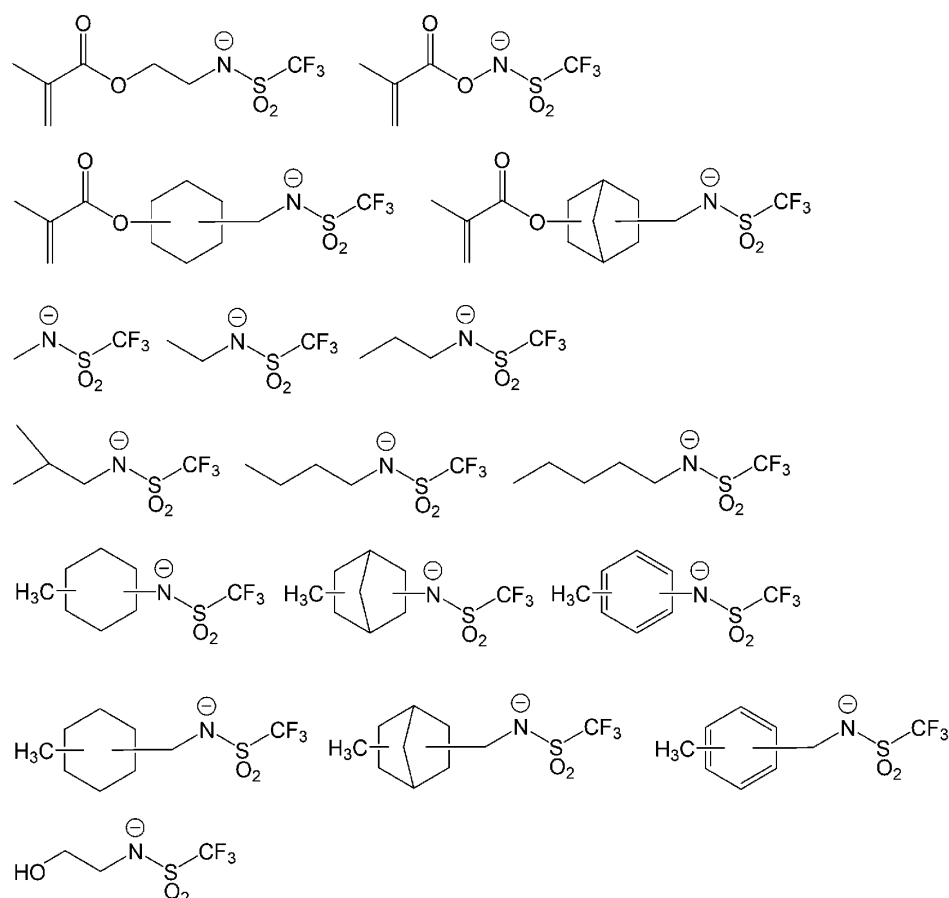
[0215] 以下に（d 2－3）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0216] [化41]



[0217]

[化42]



[0218] ・カチオン部

式(d 2-3)中、 M'^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンであり、前記式(d 2-1)中の M'^{m+} と同様である。

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

[0219] (D 2)成分は、上記(d 2-1)～(d 2-3)成分のいずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

レジスト組成物が(D 2)成分を含有する場合、レジスト組成物中、(D 2)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.5～35質量部が好ましく、1～25質量部がより好ましく、2～20質量部がさらに好

ましく、3～15質量部が特に好ましい。

(D2) 成分の含有量が好ましい下限値以上であると、特に良好なリソグラフィ特性及びレジストパターン形状が得られやすい。一方、上限値以下であると、他成分とのバランスをとることができ、種々のリソグラフィ特性が良好となる。

[0220] (D2) 成分の製造方法：

前記の(d2-1)成分、(d2-2)成分の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

また、(d2-3)成分の製造方法は、特に限定されず、例えば、US2012-0149916号公報に記載の方法と同様にして製造される。

[0221] 《有機カルボン酸、並びにリンのオキソ酸及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(E)》

本実施形態のレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、並びにリンのオキソ酸及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(E)（以下「(E)成分」という）を含有させることができる。

有機カルボン酸として、具体的には、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸等が挙げられ、その中でも、サリチル酸が好ましい。

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

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

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

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

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

[0222] 本実施形態のレジスト組成物において、(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が(E)成分を含有する場合、(E)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.05～3質量部がより好ましい。上記範囲とすることにより、リソグラフィー特性がより向上する。

[0223] 《フッ素添加剤成分(F)》

本実施形態におけるレジスト組成物は、疎水性樹脂として、フッ素添加剤成分(以下「(F)成分」という)を含有してもよい。

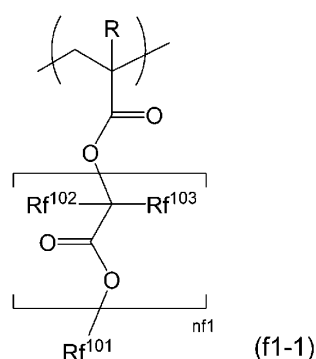
(F)成分は、レジスト膜に撥水性を付与するために使用され、(A)成分とは別の樹脂として用いられることでリソグラフィー特性を向上させる。

(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報、特開2010-032994号公報、特開2010-277043号公報、特開2011-13569号公報、特開2011-128226号公報に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

(F)成分としてより具体的には、下記一般式(f1-1)で表される構成単位(f1)を有する重合体が挙げられる。この重合体としては、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)のみからなる重合体(ホモポリマー)；該構成単位(f1)と前記構成単位(a1)との共重合体；該構成単位(f1)とアクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と前記構成単位(a1)との共重合体であることが好ましく、該構成単位(f1)と前記構成単位(a1)との共重合体であることがより好ましい。ここで、該

構成単位 (f 1) と共重合される前記構成単位 (a 1) としては、1-エチル-1-シクロオクチル (メタ) アクリレートから誘導される構成単位、1-メチル-1-アダマンチル (メタ) アクリレートから誘導される構成単位が好ましく、1-エチル-1-シクロオクチル (メタ) アクリレートから誘導される構成単位がより好ましい。

[0224] [化43]



[式中、Rは前記と同様であり、R f ¹⁰²およびR f ¹⁰³はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基を表し、R f ¹⁰²およびR f ¹⁰³は同じであっても異なってもよい。n f ¹は0～5の整数であり、R f ¹⁰¹はフッ素原子を含む有機基である。]

[0225] 式 (f 1-1) 中、 α 位の炭素原子に結合したRは、前記と同様である。

Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式 (f 1-1) 中、R f ¹⁰²およびR f ¹⁰³のハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。R f ¹⁰²およびR f ¹⁰³の炭素原子数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素原子数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。R f ¹⁰²およびR f ¹⁰³の炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基として、具体的には、炭素原子数1～5のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。なかでもR f ¹⁰²およびR f ¹⁰³としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子数1～5の

アルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

式 (f 1-1) 中、 n_{f1} は 0～5 の整数であり、0～3 の整数が好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。

[0226] 式 (f 1-1) 中、 R_{f101} は、フッ素原子を含む有機基であり、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

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

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

なかでも、 R_{f101} としては、炭素原子数 1～6 のフッ素化炭化水素基がより好ましく、トリフルオロメチル基、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が特に好ましい。

[0227] (F) 成分の重量平均分子量 (M_w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、1000～50000 が好ましく、5000～40000 がより好ましく、10000～30000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのにレジスト用溶剤への十分な溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、レジスト膜の撥水性が良好である。

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

[0228] 本実施形態のレジスト組成物において、(F) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が（F）成分を含有する場合、（F）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して、0.5～10質量部であることが好ましく、1～10質量部であることがより好ましい。

[0229] 《有機溶剤成分（S）》

本実施形態のレジスト組成物は、レジスト材料を有機溶剤成分（以下「（S）成分」という）に溶解させて製造することができる。

（S）成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジスト組成物の溶剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

（S）成分としては、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、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピル

ベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤、ジメチルスルホキシド（DMSO）等が挙げられる。

本実施形態のレジスト組成物において、（S）成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。なかでも、PGMEA、PGME、γ-ブチロラクトン、EL、シクロヘキサノンが好ましい。

[0230] また、（S）成分としては、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶剤も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてEL又はシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA：EL又はシクロヘキサノンの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。さらに、PGMEAとPGMEとシクロヘキサノンとの混合溶剤も好ましい。

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

[0231] （S）成分の使用量は、レジスト組成物の固形分濃度が15質量%以上となるように設定される。本明細書において、レジスト組成物中の固形分とは、（S）成分以外の成分をいう。レジスト組成物の固形分濃度は、下記式により算出される。

固形分濃度（質量%）＝（S）成分以外の成分の合計質量／レジスト組成物の総質量×100

[0232] 例えば、レジスト組成物が、（A）成分、（Z）成分、（B）成分、（D）成分及び（S）成分からなる場合、固形分濃度（質量%）＝〔（A）成

分 + (Z) 成分 + (B) 成分 + (D) 成分) / ((A) 成分 + (Z) 成分 + (B) 成分 + (D) 成分) + (S) 成分] × 100 となる。

[0233] レジスト組成物の固形分濃度を 15 質量%以上とすることにより、レジスト組成物を基板に塗布してレジスト膜を形成した場合に、厚膜レジスト膜（例えば、膜厚 2 μm ~ 20 μm）を形成することができる。レジスト組成物の固形分濃度は、15 質量%以上であれば特に限定されず、所望のレジスト膜の膜厚に応じて適宜決定することができる。一般的に、固形分濃度が高くなるほど、レジスト膜の膜厚が厚くなる。

レジスト組成物の固形分濃度の上限値は、固形分が溶解可能な濃度であれば特に限定されない。レジスト組成物の固形分濃度は、例えば、60 質量%以下であり、55 質量%以下であることが好ましく、50 質量%以下であることがより好ましい。

レジスト組成物の固形分濃度の範囲としては、例えば、15 ~ 60 質量%、15 ~ 55 質量%、又は 15 ~ 50 質量%等が挙げられる。

[0234] 本実施形態のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0235] 本実施形態のレジスト組成物は、上記レジスト材料を (S) 成分に溶解させた後、ポリイミド多孔質膜、ポリアミドイミド多孔質膜等を用いて、不純物等の除去を行ってもよい。例えば、ポリイミド多孔質膜からなるフィルター、ポリアミドイミド多孔質膜からなるフィルター、ポリイミド多孔質膜及びポリアミドイミド多孔質膜からなるフィルター等を用いて、レジスト組成物の濾過を行ってもよい。前記ポリイミド多孔質膜及び前記ポリアミドイミド多孔質膜としては、例えば、特開 2016-155121 号公報に記載のもの等が例示される。

[0236] 以上説明した本実施形態のレジスト組成物は、固形分濃度が 15 質量%以上であり、且つ、5 個以下のフェニル基を有する多核フェノール低分子化合

物（Z）（（Z）成分）を含有する。

本実施形態のレジスト組成物は、固形分濃度が15質量%以上であるため、基板に塗布してレジスト膜を形成すると、厚膜レジスト膜（例えば、膜厚 $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ ）が形成される。このような厚膜レジスト膜では、レジストパターンにクラックが生じやすい。また、底部まで光が届きにくいいため、露光時の感度を維持することが難しく、良好な形状のレジストパターンが形成されにくい。

本実施形態のレジスト組成物では、（Z）成分を含有させることで、解像性、DOF等のリソグラフィー特性を維持しつつ、クラックが生じにくく、基板への被覆性が良好な厚膜レジストパターンを形成できる。これは、前記レジスト組成物を用いて形成したレジスト膜中にフェノール性水酸基を有する（Z）成分が存在することにより、露光により（A1）成分中の構成単位（a10）を介して（A1）成分間で架橋が起こり、該レジスト膜露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が減少する際に、剛直性が高くなりやすいレジスト膜露光部に柔軟性を持たせることができるため、クラック発生を低減できると推測される。また、（Z）成分中のフェニル基は5個以下であるので、解像性、DOF等のリソグラフィー特性を維持しつつ、クラック発生を低減できると推測される。

[0237] （レジストパターン形成方法）

本発明の第2の態様に係るレジストパターン形成方法は、支持体上に、上述した本発明の第1の態様に係るレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を有する方法である。

かかるレジストパターン形成方法の一実施形態としては、例えば以下のように行うレジストパターン形成方法が挙げられる。

[0238] まず、上述した実施形態のレジスト組成物を、支持体上にスピナー等で塗布し、ベーク（ポストアプライベーク（PAB））処理を、例えば80～150℃の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し

てレジスト膜を形成する。

次に、該レジスト膜に対し、例えば電子線描画装置、A r F 露光装置等の露光装置を用いて、所定のパターンが形成されたマスク（マスクパターン）を介した露光またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等による選択的露光を行った後、ベーク（ポストエクスポージャーベーク（P E B））処理を、例えば80～150℃の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。

次に、前記レジスト膜を現像処理する。現像処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、アルカリ現像液を用い、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）を用いて行う。

[0239] 現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。リンス処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、純水を用いた水リンスが好ましく、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

溶剤現像プロセスの場合、前記現像処理またはリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を、超臨界流体により除去する処理を行ってもよい。

現像処理後またはリンス処理後、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。

このようにして、レジストパターンを形成することができる。

[0240] 支持体としては、特に限定されず、従来公知のものをを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等が挙げられる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

[0241] 実施形態のレジストパターン形成方法は、厚膜のレジスト膜を成膜して行う際に有用な方法である。レジスト組成物を基板に塗布して形成するレジスト膜の膜厚が、例えば2～20 μm でも、レジストパターンを良好な形状で

安定に形成できる。

[0242] 露光に用いる波長は、特に限定されず、A r Fエキシマレーザー、K r Fエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、E U V（極端紫外線）、V U V（真空紫外線）、E B（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー、E BまたはE U V用としての有用性が高く、g線、i線等の紫外線、K r Fエキシマレーザー光、A r Fエキシマレーザー光用としての有用性がより高く、g線、i線等の紫外線、K r Fエキシマレーザー光用としての有用性が特に高い。すなわち、本実施形態のレジストパターン形成方法は、レジスト膜を露光する工程が、前記レジスト膜に、g線、i線等の紫外線、K r Fエキシマレーザー光を照射する場合に特に有用な方法である。

[0243] レジスト膜の露光方法は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光（L i q u i d I m m e r s i o n L i t h o g r a p h y）であってもよい。

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

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ、露光されるレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましく、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

液浸媒体としては、水が好ましく用いられる。

[0244] アルカリ現像プロセスで現像処理に用いるアルカリ現像液としては、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液が挙げられる。

[0245] 現像処理は、公知の現像方法により実施することが可能であり、例えば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、支持体表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している支

持体上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出し続ける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0246] リンス液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としては、例えば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤は、前記と同様のものが挙げられ、非イオン性の界面活性剤が好ましく、非イオン性のフッ素系界面活性剤、又は非イオン性のシリコン系界面活性剤がより好ましい。

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

[0247] リンス液を用いたリンス処理（洗浄処理）は、公知のリンス方法により実施できる。該リンス処理の方法としては、例えば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出し続ける方法（回転塗布法）、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

[0248] 以上説明した本実施形態のレジストパターン形成方法によれば、上述したレジスト組成物が用いられているため、解像性、DOF等のリソグラフィー特性を維持しつつ、クラックが生じにくく、基板への被覆性が良好な厚膜レジストパターンを形成できる。

[0249] 上述した実施形態のレジスト組成物、及び、上述した実施形態のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属、ハロゲンを含む金属塩、酸、アルカリ、硫黄原子又はリン原子を含む成分等の不純物を含まないことが好ましい。ここで、金属原子を含む不純物としては、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mn、Mg、Al、Cr、Ni、Zn、Ag、Sn、Pb、Li、またはこれらの塩などを挙げることができる。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、200ppb以下が好ましく、1ppb以下がより好ましく、100ppt（parts per trillion）以下が更に好ましく、10ppt以下が特に好ましく、

実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が最も好ましい。

実施例

[0250] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0251] <レジスト組成物の調製>

（実施例1～26、比較例1～6）

表1～4に示す各成分を混合して溶解し、各例のレジスト組成物をそれぞれ調製した。

[0252] [表1]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(Z)成分	(S)成分	
実施例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-1 [5.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [5.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例3	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-3 [5.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例4	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [5.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例5	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-1 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例6	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例7	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-3 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例8	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例9	(A)-1 [100]	(B)-2 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例10	(A)-1 [100]	(B)-3 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]

[0253]

[表2]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(Z)成分	(S)成分	
実施例11	(A)-1 [100]	(B)-4 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例12	(A)-1 [100]	(B)-2 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-1 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例13	(A)-1 [100]	(B)-3 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例14	(A)-1 [100]	(B)-4 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-3 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例15	(A)-1 [100]	(B)-2 [5.0]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例16	(A)-1 [100]	(B)-2 [5.0]	(C)-1 [5]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例17	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [1.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例18	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [3.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例19	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [20.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例20	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-2 [10]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]

[0254] [表3]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(Z)成分	(S)成分	
実施例21	(A)-2 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例22	(A)-3 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例23	(A)-4 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例24	(A)-5 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-4 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
実施例25	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [10.0]	(S)-1 [60]	(S)-2 [240]
実施例26	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [10.0]	(S)-1 [100]	(S)-2 [400]

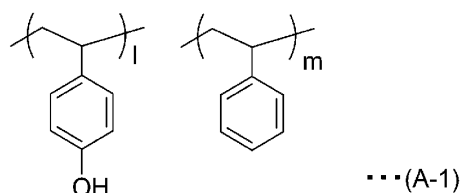
[0255] [表4]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(Z)成分	(S)成分	
比較例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	—	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
比較例2	(A)-1 [100]	(B)-3 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	—	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
比較例3	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-11 [10.0]	(S)-1 [75]	(S)-2 [300]
比較例4	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	—	(S)-1 [60]	(S)-2 [240]
比較例5	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	—	(S)-1 [240]	(S)-2 [960]
比較例6	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [15]	(D)-1 [0.5]	(Z)-2 [10.0]	(S)-1 [240]	(S)-2 [960]

[0256] 表 1～4 中、各略号はそれぞれ以下の意味を有する。[] 内の数値は配合量（質量部）である。

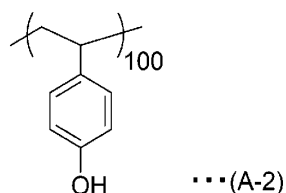
(A)－1：下記の化学式 (A－1) で表される高分子化合物。この高分子化合物 (A－1) は、該高分子化合物を構成する構成単位を誘導するモノマーを、所定のモル比で用いてアニオン重合させることによって得た。この高分子化合物 (A－1) について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は 2 5 0 0、分子量分散度 (M_w/M_n) は 1. 2 0。 ^{13}C －NMR により求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 85/15$ 。

[0257] [化44]



[0258] (A)－2：下記の化学式 (A－2) で表される高分子化合物（ホモポリマー）。この高分子化合物 (A－2) は、該高分子化合物を構成する構成単位を誘導するモノマー（ヒドロキシスチレン）をアニオン重合させることによって得た。この高分子化合物 (A－2) について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は 2 5 0 0、分子量分散度 (M_w/M_n) は 1. 2 0。

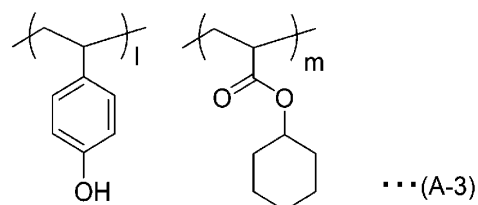
[0259] [化45]



(A)－3：下記の化学式 (A－3) で表される高分子化合物。この高分子化合物 (A－3) は、該高分子化合物を構成する構成単位を誘導するモノマーを、所定のモル比で用いてラジカル重合させることによって得た。この

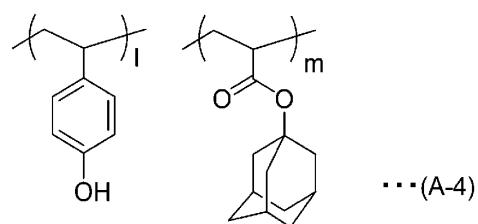
高分子化合物（A－3）について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は2500、分子量分散度（Mw/Mn）は1.50。¹³C-NMRにより求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））はl/m=85/15。

[0260] [化46]



[0261] (A)－4：下記の化学式（A－4）で表される高分子化合物。この高分子化合物（A－4）は、該高分子化合物を構成する構成単位を誘導するモノマーを、所定のモル比で用いてラジカル重合させることによって得た。この高分子化合物（A－4）について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は2500、分子量分散度（Mw/Mn）は1.50。¹³C-NMRにより求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））はl/m=85/15。

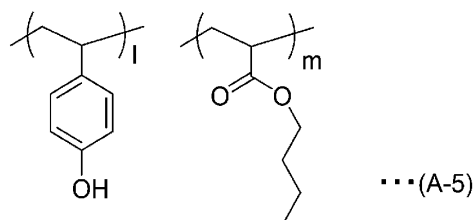
[0262] [化47]



[0263] (A)－5：下記の化学式（A－5）で表される高分子化合物。この高分子化合物（A－5）は、該高分子化合物を構成する構成単位を誘導するモノマーを、所定のモル比で用いてラジカル重合させることによって得た。この高分子化合物（A－5）について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は2500、分子量分散度（Mw/Mn）は1.50。¹³C-NMRにより求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））はl/m=85/15。

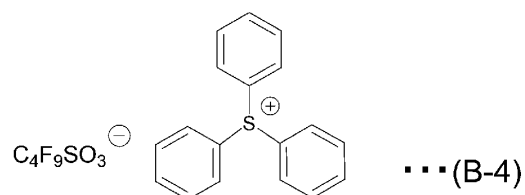
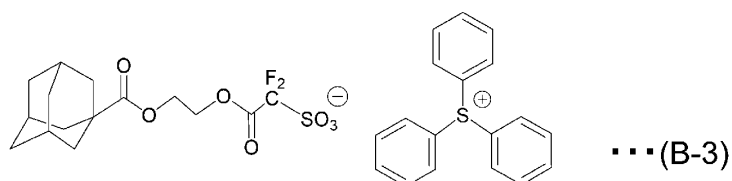
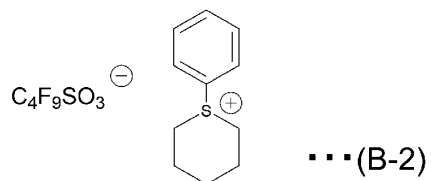
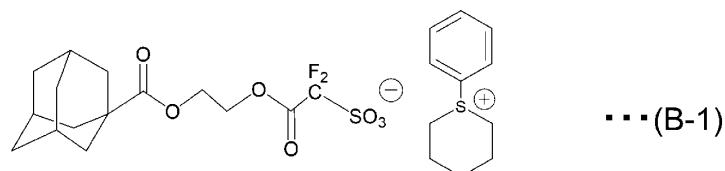
成単位の割合（モル比）は $1/m = 85/15$ 。

[0264] [化48]



[0265] (B) - 1 ~ (B) - 4 : 下記の化学式 (B - 1) ~ (B - 4) でそれぞれ表される化合物からなる酸発生剤。

[0266] [化49]

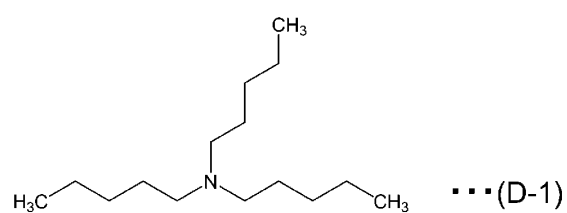
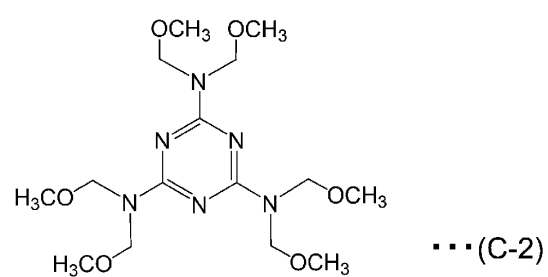
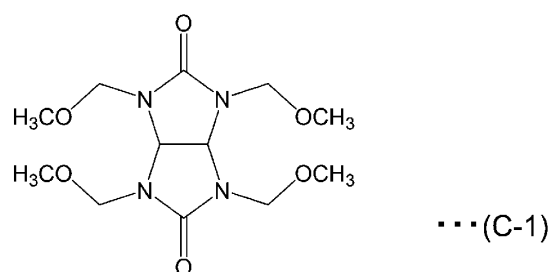


[0267] (C) - 1 ~ (C) - 2 : 下記化学式 (C - 1) ~ (C - 2) でそれぞれ表される化合物からなる架橋剤。

(D) - 1 : 下記化学式 (D - 1) で表される化合物からなる含窒素有機

化合物。

[0268] [化50]

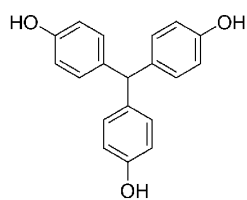


[0269] (Z) - 1 ~ (Z) - 4 : 下記化学式 (Z - 1) ~ (Z - 4) でそれぞれ表される化合物。

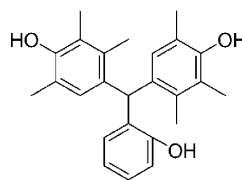
(Z) - 1 1 : 下記化学式 (Z - 1 1) で表される化合物。

[0270]

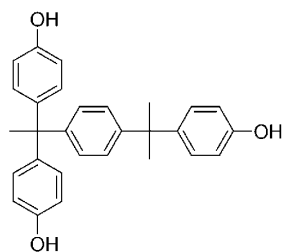
[化51]



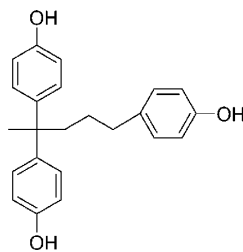
... (Z-1)



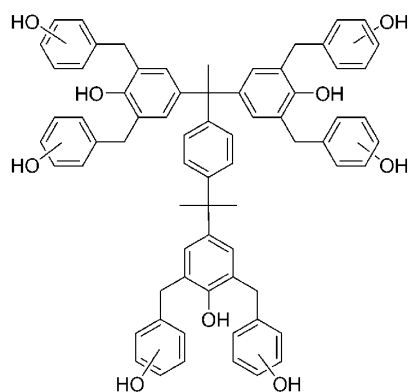
... (Z-2)



... (Z-3)



... (Z-4)



... (Z-11)

[0271] (S) - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート。

(S) - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0272] <レジストパターンの形成 (1)>

工程 (i) :

110℃で60秒間のヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施したシリコンウェーハ上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で、90℃で60秒間のポストアプライドベーク (PAB) 処理を行い、乾燥することにより、表5~8に示す膜厚を有するレジスト膜を形成した。

[0273] 工程 (ii) :

次いで、前記レジスト膜に対し、KrF露光装置NSR-S203B（ニコン社製；NA（開口数）＝0.60， σ ＝0.68）により、KrFエキシマレーザー（248nm）を、マスクパターン（バイナリーマスク）を介して選択的に照射した。

次いで、110℃で60秒間の露光後加熱（PEB）処理を行った。

[0274] 工程（iii）：

次いで、現像液として2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液「NMD-3」（商品名、東京応化工業株式会社製）を用い、23℃で60秒間の条件によりアルカリ現像を行った。

その後、100℃で60秒間のポストベークを行った。

その結果、スペース幅500nmの孤立スペースパターン（ISパターン）が形成された。

[0275] [感度の評価]

上記＜レジストパターンの形成（1）＞においてスペース幅500nmのISパターンが形成される最適露光量 E_{op} （ mJ/cm^2 ）を求めた。これを「感度（ mJ/cm^2 ）」として表5～8に示す。

[0276] [解像性の評価]

上記＜レジストパターンの形成（1）＞によってターゲットサイズのISパターンが形成される最適露光量 E_{op} から露光量を少しずつ増大させてISパターンを形成していく際に、倒れずに解像するパターンの最小寸法を、走査型電子顕微鏡S-9380（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて求めた。これを「解像性（nm）」として表5～8に示す。

[0277] [焦点深度（DOF）の評価]

上記＜レジストパターンの形成（1）＞においてISパターンが形成される最適露光量（ E_{op} （ mJ/cm^2 ））で、焦点を適宜上下にずらして、上記＜レジストパターンの形成（1）＞と同様の方法でISパターンを形成した。このとき、ISパターンがターゲット寸法 $\pm 10\%$ の寸法変化率の範囲内で形成できる焦点深度幅（DOF、単位：nm）を求めた。その結果を「

10%DOF (nm)」として、表5～8に示す。

[0278] <レジストパターンの形成(2)>

工程(i) :

110℃で60秒間のヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理を施した、深さ(図1又は図2におけるD)6μm、幅(図1又は図2におけるW)2.5μmの段差を有するSiO₂基板上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で、90℃で60秒間のポストアプライドベーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、表5～8に示す膜厚を有するレジスト膜を形成した。

[0279] 工程(ii) :

次いで、前記レジスト膜に対し、KrF露光装置NSR-S203B(ニコン社製;NA(開口数)=0.60,σ=0.68)により、KrFエキシマレーザー(248nm)を全面露光した。

次いで、110℃で60秒間の露光後加熱(PEB)処理を行った。

[0280] 工程(iii) :

次いで、現像液として2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液「NMD-3」(商品名、東京応化工業株式会社製)を用い、23℃で60秒間の条件によりアルカリ現像を行った。

その後、100℃で60秒間のポストベークを行った。

その結果、表面に模擬レジストパターンが形成された基板が得られた。

[0281] [クラックの評価]

上記<レジストパターンの形成(2)>で得られた基板を光学顕微鏡で観察し、クラック数をカウントした。前記クラック数を下記評価基準に基づき評価した。その結果を「クラック」として表5～8に示す。

評価基準

A : クラックが0個

B : クラックが1～9個

Z : クラックが10個以上

[0282] [被覆性の評価]

上記<レジストパターンの形成(2)>で得られた基板を走査電子顕微鏡SU5000(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて観察し、被覆性を下記評価基準に基づき評価した。その結果を「被覆性」として表5～8に示す。

。

評価基準

A: 図1に示すように、基板全面が模擬レジストパターンで覆われている。

。

Z: 図2に示すように、基板の段差部において模擬レジストパターンで覆われていない部分がある。

[0283] [表5]

	レジスト膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	解像性 (nm)	10%DOF (nm)	クラック	被覆性
実施例1	3	35	425	750	B	A
実施例2	3	30	400	800	B	A
実施例3	3	35	425	700	B	A
実施例4	3	25	400	800	A	A
実施例5	3	30	450	700	B	A
実施例6	3	25	425	750	A	A
実施例7	3	35	450	650	A	A
実施例8	3	25	425	800	A	A
実施例9	3	20	425	850	A	A
実施例10	3	35	475	700	A	A

[0284] [表6]

	レジスト膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	解像性 (nm)	10%DOF (nm)	クラック	被覆性
実施例11	3	30	475	750	A	A
実施例12	3	25	450	750	B	A
実施例13	3	35	475	800	A	A
実施例14	3	40	500	600	A	A
実施例15	3	20	425	800	A	A
実施例16	3	25	450	850	A	A
実施例17	3	30	400	800	B	A
実施例18	3	30	400	800	B	A
実施例19	3	20	450	750	A	A
実施例20	3	50	500	600	A	A

[0285]

[表7]

	レジスト膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	解像性 (nm)	10%DOF (nm)	クラック	被覆性
実施例21	3	25	450	800	A	A
実施例22	3	35	400	850	A	A
実施例23	3	30	400	800	A	A
実施例24	3	35	400	900	A	A
実施例25	5	30	500	600	A	A
実施例26	2	25	400	800	A	A

[0286] [表8]

	レジスト膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	解像性 (nm)	10%DOF (nm)	クラック	被覆性
比較例1	3	30	400	800	Z	A
比較例2	3	40	450	750	Z	A
比較例3	3	40	600	400	B	A
比較例4	5	35	500	600	Z	A
比較例5	1	25	375	800	A	Z
比較例6	1	25	375	800	A	Z

[0287] 表5～8に示す結果から、実施例1～26のレジスト組成物を用いて形成した厚膜レジストパターンは、解像性及び10%DOFが良好で、クラックの発生も低減され、被覆性も良好であることが確認された。

[0288] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

符号の説明

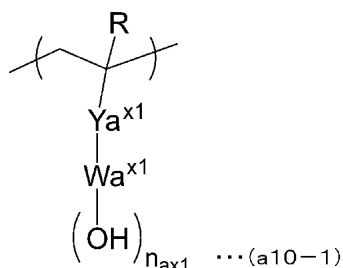
- [0289] 1 基板
2 段差
3 レジスト

請求の範囲

- [請求項1] 下記一般式（a 1 0－1）で表される構成単位（a 1 0）を有する高分子化合物（A 1）と、
 オニウム塩系酸発生剤（B 1）と、
 メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤、およびエポキシ系架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋剤（C）と、
 5個以下のフェニル基を有する多核フェノール低分子化合物（Z）と

を含有する、固形分濃度が15質量%以上であるレジスト組成物。

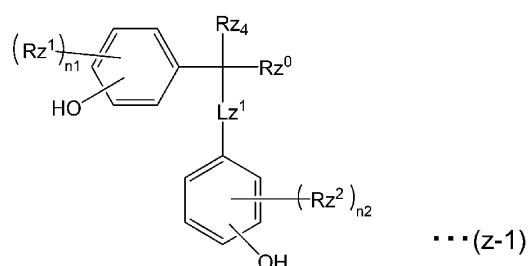
[化1]



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Y a × 1は、単結合又は2価の連結基である。W a × 1は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。n a × 1は、1以上の整数である。]

- [請求項2] 前記多核フェノール低分子化合物（Z）は、2～5個のフェニル基を有する、請求項1に記載のレジスト組成物。
- [請求項3] 前記多核フェノール低分子化合物（Z）が、下記一般式（z－1）で表される化合物を含有する、請求項1に記載のレジスト組成物。

[化2]

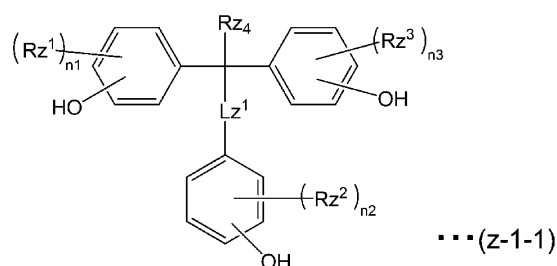


[式中、 Rz^1 及び Rz^2 は、それぞれ独立に、置換基である。 n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数である。 Lz^1 は、単結合又は2価の連結基である。 Rz^0 は、置換基を有してもよい炭化水素基である。 Rz^4 は、水素原子又はアルキル基である。]

[請求項4]

前記多核フェノール低分子化合物（Z）が、下記一般式（z-1-1）で表される化合物を含有する、請求項1に記載のレジスト組成物。

[化3]

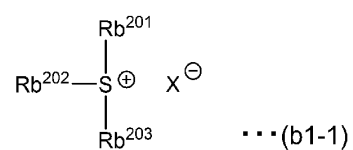


[式中、 Rz^1 、 Rz^2 及び Rz^3 は、それぞれ独立に、置換基である。 n_1 、 n_2 及び n_3 は、それぞれ独立に、0～4の整数である。 Lz^1 は、単結合又は2価の連結基である。 Rz^4 は、水素原子又はアルキル基である。]

[請求項5]

前記オニウム塩系酸発生剤（B1）は、下記一般式（b1-1）で表される酸発生剤（B1-1）を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

[化4]



[式中、 $\text{Rb}^{201} \sim \text{Rb}^{203}$ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルケニル基を表す。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 X^- は、対アニオンである。]

[請求項6]

支持体上に、請求項1に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を有する、レジストパターン形成方法。