

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28日に日本に出願された、特願2021-214046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、を含有するレジスト組成物が用いられている。

[0004] ところで、現在、LSIの高集積化と通信の高速度化に伴い、メモリ容量の増大化が求められ、パターンの更なる微細化が急速に進んでいる。しかしながら、電子線やEUVによるリソグラフィーでは、数十nmの微細なパターン形成を目標とするが、未だ生産性が低い等の課題が多く、微細加工による技術では限界がある。

これに対し、微細化に加えて、セルを積み上げていく積層化によってメモリの大容量化を図る、3次元構造デバイスの開発が進められている。

[0005] 前記の3次元構造デバイスの製造においては、被加工物表面に、従来よりも高膜厚の、例えば、膜厚を1 μ m以上とするような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。

[0006] 例えば、特許文献1には、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、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（A）と、重量平均分子量が400以上であるポリエーテル化合物と、を含有し、前記ポリエーテル化合物の含有量が、前記基材成分（A）100質量部に対して、0.8～32質量部であり、固形分濃度が、25質量%以上である、レジスト組成物が開示されている。このレジスト組成物よれば、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ができると開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 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

[0008] 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、照射される光の透過率の低下により、基板界面部分が難溶化しきれずに形状劣化（アンダーカット形状）が発生する場合がある。

[0009] さらに、レジストパターン形成の際のプロセスマージン等を向上させるため、焦点深度幅（DOF）特性の改善も要求される。

「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。

[0010] 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、及び、パターン形状がいずれも良好なレジストパターンを形成することができるレジスト組成物及び当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方

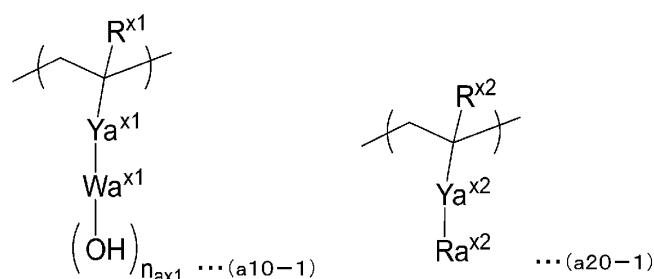
法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第1の態様は、樹脂(A)と、酸発生剤(B)と、架橋剤(C)とを含有し、前記樹脂(A)は、 Log P が2.8以下であるアルカリ可溶性樹脂であり、前記アルカリ可溶性樹脂は、下記一般式(a10-1)で表される構成単位(a10)、及び、下記一般式(a20-1)で表される構成単位(a20)を有し、前記酸発生剤(B)は、波長248nmのモル吸光係数が $10000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下である化合物(B0)を含み、前記架橋剤(C)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種の架橋剤であり、固形分濃度が15質量%以上である、レジスト組成物である。

[0012] [化1]



[式中、 R^{x1} 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。 $\text{Y}^{a^{x1}}$ は、単結合又は2価の連結基である。 $\text{W}^{a^{x1}}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。 n_{ax1} は、1以上の整数である。 R^{x2} 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。 $\text{Y}^{a^{x2}}$ は、単結合又は2価の連結基である。 $\text{R}^{a^{x2}}$ は炭化水素基である。]

[0013] 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

- [0014] 本発明によれば、解像性、DOF、及び、パターン形状がいずれも良好なレジストパターンを形成することができるレジスト組成物及び当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ができる。

発明を実施するための形態

- [0015] 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（ $\text{—CH}_2\text{—}$ ）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。

- [0016] 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。

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。

[0017] 「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。

[0018] 「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。

[0019] 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(enantiomer)やジアステレオ異性体(diastereomer)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。

[0020] (レジスト組成物)

本実施形態のレジスト組成物は、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するものである。

かかるレジスト組成物は、樹脂(A)（以下「(A)成分」ともいう）と、酸発生剤(B)（以下「(B)成分」ともいう）と、架橋剤(C)（以下「(C)成分」ともいう）とを含有する。

[0021] 本実施形態の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)成分から酸が発生し、該酸の作用により、(C)成分を介して(A)成分同士が連結し、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。

[0022] < (A) 成分 >

本実施形態のレジスト組成物における (A) 成分は、 Log P 値が 2.8 以下であるアルカリ可溶性樹脂である。ここで、「樹脂 (A) は、 Log P 値が 2.8 以下であるアルカリ可溶性樹脂である」とは、本実施形態のレジスト組成物が含有する全てのアルカリ可溶性樹脂をまとめて Log P 値を算出した際に、 Log P 値が 2.8 以下となればよい。その中でも、本実施形態のレジスト組成物が含有する全ての樹脂をまとめて Log P 値を算出した際に、 Log P 値が 2.8 以下となることが好ましく、本実施形態のレジスト組成物が含有する全ての樹脂が、 Log P 値が 2.8 以下であるアルカリ可溶性樹脂であることがより好ましい。

[0023] << アルカリ可溶性樹脂 >>

本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂は、 Log P 値が 2.8 以下であり、2.0 以上 2.8 以下であることが好ましく、2.2 以上 2.8 以下であることがより好ましく、2.5 以上 2.8 以下であることがさらに好ましい。

本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の Log P 値が 2.8 以下であることにより、該アルカリ可溶性樹脂の親水性が適度となり、アルカリ現像液によるレジスト膜の未露光部の除去性が向上することで、良好なパターン形状を維持しつつ、DOF が向上する。

また、本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の Log P 値が上記の好ましい値以上であることにより、該アルカリ可溶性樹脂の疎水性が適度となり、該アルカリ可溶性樹脂の現像液による膨潤をより抑制することができる。

[0024] 「 Log P 値」とは、オクタノール／水分配係数 (P_{ow}) の対数値をいう

。「Log P 値」は、広範囲の化合物に対し、その親水性／疎水性を特徴づけることのできる有効なパラメータである。一般的には、実験によらず計算によって分配係数は求められる。

本明細書において「Log P 値」は、Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) 社製、Software V11.02 により計算された値を意味する。

Log P 値が0をはさんでプラス側に大きくなると疎水性が増し、マイナス側で絶対値が大きくなると水溶性が増す（高極性である）ことを意味する。Log P 値は、有機化合物の水溶性と負の相関があり、有機化合物の親疎水性を見積もるパラメータとして広く利用されている。

[0025] [アルカリ可溶性樹脂のLog P 値の算出方法]

本明細書におけるアルカリ可溶性樹脂のLog P 値の算出方法を以下に示す。

[0026] (i) アルカリ可溶性樹脂がコポリマーである場合

本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂が、コポリマーである場合、アルカリ可溶性樹脂のLog P 値は、該アルカリ可溶性樹脂を構成する複数のモノマーのLog P 値を上述したソフトによりそれぞれ算出し、それらの値に該アルカリ可溶性樹脂中の各モノマーに由来する構成単位の比率を乗じ、足し合わせることで求めることができる。

例えば、本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂が、ヒドロキシスチレンとスチレンとのコポリマーあり、該コポリマーの組成比（モル比）が、ヒドロキシスチレン：スチレン＝95：5である場合、上述したソフトにより算出したヒドロキシスチレンのLog P 値が2.62であり、スチレンのLog P 値が2.82であるため、該アルカリ可溶性樹脂（ヒドロキシスチレンとスチレンとのコポリマー）のLog P 値は、 $2.62 \times 0.95 + 2.82 \times 0.05$ で、2.63となる。

[0027] (ii) アルカリ可溶性樹脂がホモポリマーのブレンドポリマーである場

合

本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂が、ホモポリマーのブレンドポリマーである場合、アルカリ可溶性樹脂の Log P 値は、各ホモポリマーを構成するモノマーの Log P 値を上述したソフトによりそれぞれ算出し、それらの値に該ブレンドポリマー中の各ホモポリマーの比率を乗じ、足し合わせることで求めることができる。

例えば、本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂がヒドロキシスチレンのホモポリマーと、スチレンのホモポリマーとのブレンドポリマーであり、該ブレンドポリマーの混合比（質量比）が、ヒドロキシスチレンのホモポリマー：スチレンのホモポリマー＝95：5である場合、上述したソフトにより算出したヒドロキシスチレンの Log P 値が2.62であり、スチレンの Log P 値が2.82であるため、該アルカリ可溶性樹脂（ヒドロキシスチレンのホモポリマーと、スチレンのホモポリマーとのブレンドポリマー）の Log P 値は、 $2.62 \times 0.95 + 2.82 \times 0.05$ で、2.63となる。

[0028] (iii) アルカリ可溶性樹脂がコポリマーのブレンドポリマーである場合

本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂が、コポリマーのブレンドポリマーである場合、まず上述した(i)と同様の方法で、各コポリマーの Log P 値をそれぞれ算出する。次いで、(iii)と同様の方法で、各コポリマーの Log P 値に、各コポリマーの比率を乗じ、足し合わせる。これにより、該アルカリ可溶性樹脂（コポリマーのブレンドポリマー）の Log P 値を算出することができる。

例えば、本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂が、コポリマーの組成比（モル比）ヒドロキシスチレン：スチレン＝95：5であるヒドロキシスチレンとスチレンとのコポリマー（以下、「コポリマーA」という）、及び、コポリマーの組成比（モル比）ヒドロキシスチレン：スチレン＝90：10であるヒドロキシスチレンとスチレンとのコポリマー（以

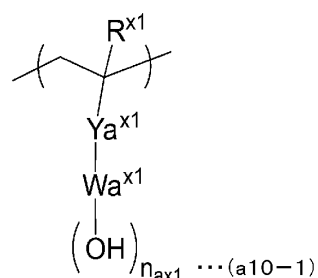
下、「コポリマーB」という)のブレンドポリマーであり、該ブレンドポリマーの混合比(質量比)が、コポリマーA:コポリマーB=90:10である場合、上述したソフトにより算出したヒドロキシスチレンのLog P値が2.62であり、スチレンのLog P値が2.82であるため、コポリマーAのLog P値は、 $2.62 \times 0.95 + 2.82 \times 0.05$ で、2.63となる。また、コポリマーBのLog P値は、 $2.62 \times 0.9 + 2.82 \times 0.1$ で、2.64となる。したがって、該アルカリ可溶性樹脂(コポリマーAと、コポリマーBとのブレンドポリマー)のLog P値は、 $2.63 \times 0.9 + 2.64 \times 0.1$ で、2.63となる。

[0029] 本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂は、下記一般式(a10-1)で表される構成単位(a10)、及び、下記一般式(a20-1)で表される構成単位(a20)を有する。

[0030] ≪構成単位(a10)≫

構成単位(a10)は、下記一般式(a10-1)で表される構成単位である。

[0031] [化2]



[式中、 $\text{R}^{\text{x}1}$ 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。 $\text{Y}^{\text{a}^{\text{x}1}}$ は、単結合又は2価の連結基である。 $\text{W}^{\text{a}^{\text{x}1}}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。 $n_{\text{ax}1}$ は、1以上の整数である。]

[0032] 前記式(a10-1)中、 $\text{R}^{\text{x}1}$ 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^{*1} 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。

[0033] 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。

[0034] ・置換基を有してもよい2価の炭化水素基：

$Y a^{*1}$ 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。

[0035] ・ ・ $Y a^{*1}$ 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。

[0036] ・ ・ ・ 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がさらに好ましく、炭素数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 $[-CH_2-]$ 、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。

[0037] 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。

[0038] ・ ・ ・ 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。

[0039] 環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよいし、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。

[0040] $\cdot \cdot Y a \times 1$ 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、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。

[0041] 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。

[0042] ・ヘテロ原子を含む2価の連結基：

$Y^{a \times 1}$ 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 $Y^{a \times 1}$ における2価の連結基としての説明で挙げた（置換基を有してもよい2価の炭化水素基）と同様のものが挙げられる。

Y^{21} 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。

Y^{22} 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 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 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 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ で表される基としては、式 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ で表される基が特に好ましい。なかでも、式 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 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。

[0043] 上記の中でも、 $Y^{a \times 1}$ 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 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ がより好ましく、単結合がさらに好ましい。

[0044] 前記式 $(a \ 1 \ 0 - 1)$ 中、 $W^{a \times 1}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。

$W^{a \times 1}$ 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 $(n_{a \times 1} + 1)$ 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。

[0045] $W a \times 1$ 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。

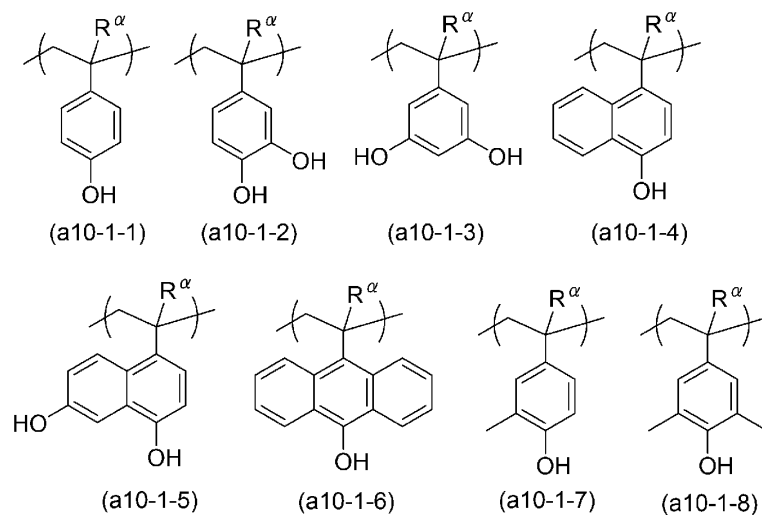
$W a \times 1$ における芳香族炭化水素基は、置換基を有していないことが好ましい。

[0046] 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。

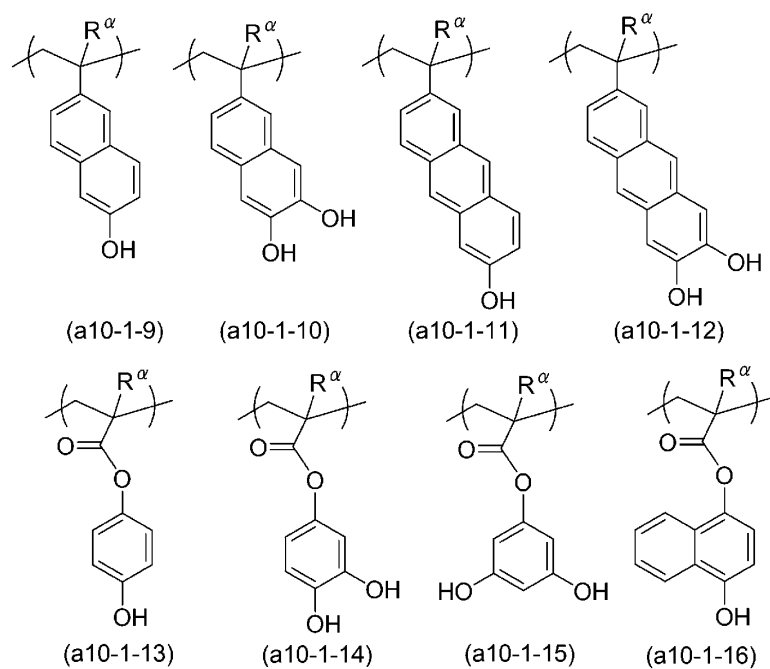
[0047] 以下に、前記式（a10-1）で表される構成単位（a10）の具体例を示す。

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。

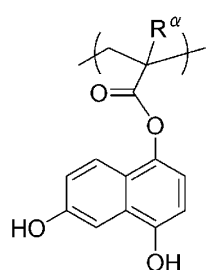
[0048] [化3]



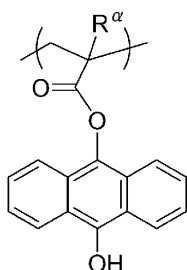
[0049] [化4]



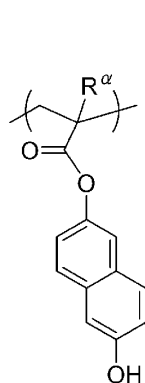
[0050] [化5]



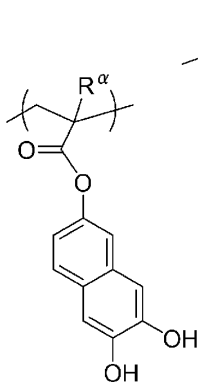
(a10-1-17)



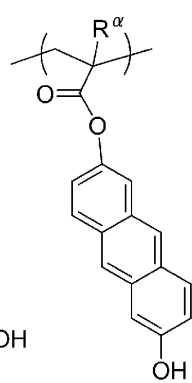
(a10-1-18)



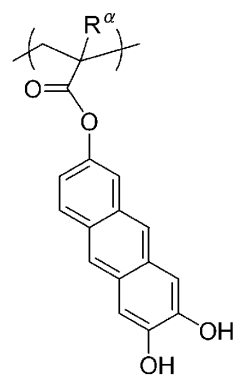
(a10-1-19)



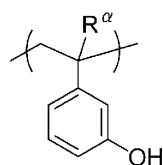
(a10-1-20)



(a10-1-21)



(a10-1-22)



(a10-1-23)

[0051] 本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂が有する構成単位（a 1 0）は、1種でもよく2種以上でもよい。

アルカリ可溶性樹脂中の構成単位（a 1 0）の割合は、アルカリ可溶性樹脂を構成する全構成単位の合計（1 0 0モル%）に対して、5 0～9 9モル%が好ましく、5 0～9 8モル%がより好ましく、6 0～9 8モル%がさらに好ましく、7 0～9 8モル%が特に好ましい。

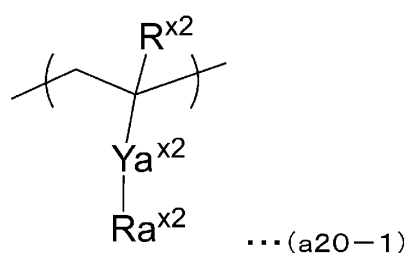
構成単位（a 1 0）の割合を上記の好ましい下限値以上とすることにより、解像性をより向上させることができる。

一方で、構成単位 (a 1 0) の割合を上記の好ましい上限値以下とすることにより、D O F 及びパターン形状をより向上させることができる。

[0052] 《構成単位 (a 2 0)》

構成単位 (a 2 0) は、下記一般式 (a 2 0 - 1) で表される構成単位である。

[0053] [化6]



[式中、 R^{x2} 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^{x2} は、単結合又は 2 価の連結基である。 R a^{x2} は炭化水素基である。]

[0054] 前記式 (a 2 0 - 1) 中、 R^{x2} 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^{x2} 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。

[0055] 前記式 (a 2 0 - 1) 中、 Y a^{x2} は、単結合又は 2 価の連結基である。

前記式 (a 2 0 - 1) 中、 Y a^{x2} 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。

該置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基、及び、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、上述した Y a^{x1} における 2 価の炭化水素基、及び、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。

[0056] 前記式 (a 2 0 - 1) 中、 Y a^{x2} としては、上記の中でも、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 $[-C(=O)-O-]$ 、 $[-O-C(=O)-]$ がより好ましく、エステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、 $[-O-C(=O)-]$ がさらに好ましい。

[0057] 前記式 (a 2 0 - 1) 中、 $R_{a \times 2}$ は炭化水素基である。 $R_{a \times 2}$ の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。

該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く、炭素原子数が 2～5 がより好ましく、炭素原子数 3～5 がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。

[0058] 該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く、炭素原子数 3～5 がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、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、イソプロピル基であることが好ましい。

[0059] $R_{a \times 2}$ 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。

[0060] $R_{a \times 2}$ の環状の炭化水素基が芳香族炭化水素基となる場合、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、単環式でも多環式でもよい。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。

$R_{a \times 2}$ における芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0061] また、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。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。該複素環として、具体的には、ピリジン環、チオフェン環等の芳香族複素環；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオフェン等の脂肪族複素環等が挙げられる。

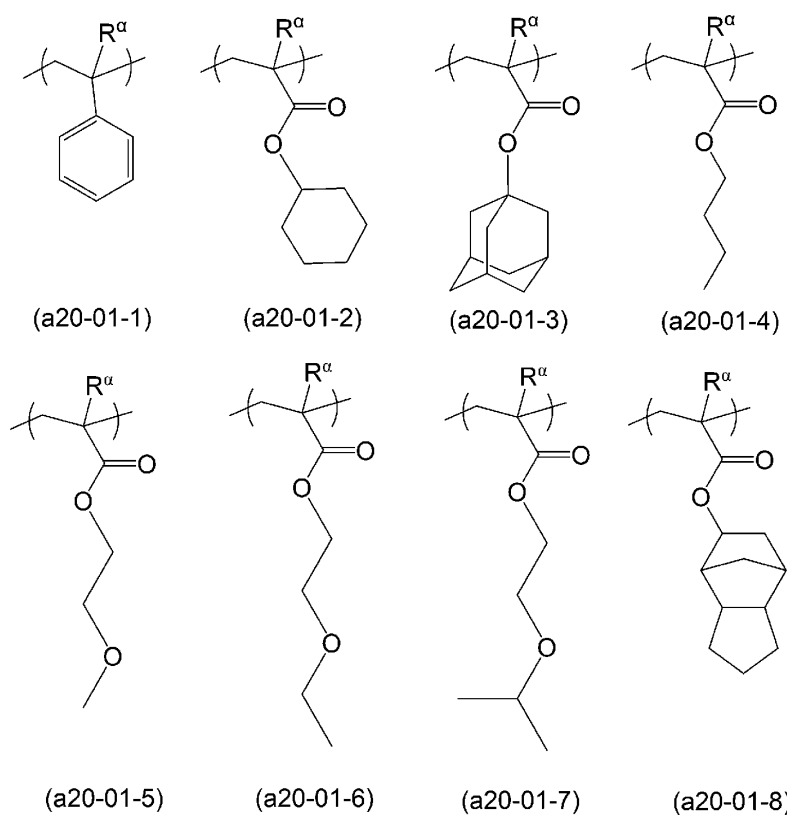
なお、 $R_{a \times 2}$ における炭化水素基は、無置換の炭化水素基であり、 $R_{a \times 2}$ における炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部がヘテロ原子を有する基で置換されている炭化水素基は除かれる。

[0062] 前記式 (a 2 0 - 1) 中、 $R_{a \times 2}$ は、上記の中でも、炭素原子数が1～5の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基、ポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基、フェニル基、又は、ナフチル基であることが好ましく、炭素原子数が1～5の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基、又は、ポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基であることがより好ましく、炭素原子数が1～5の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、又は、アダマンチル基であることがさらに好ましい。

[0063] 以下に、前記式 (a 2 0 - 1) で表される構成単位 (a 2 0) 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。

[0064] [化7]



[0065] 構成単位 (a 2 0) としては、上記の中でも、上記一般式 (a 2 0-0 1-1) ~ (a 2 0-0 1-4) のいずれかで表される構成単位であることが好ましく、上記一般式 (a 2 0-0 1-2) ~ (a 2 0-0 1-4) のいずれかで表される構成単位であることがより好ましい。

[0066] 本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂が有する構成単位 (a 2 0) は、1 種でもよく 2 種以上でもよい。

アルカリ可溶性樹脂中の構成単位 (a 2 0) の割合は、アルカリ可溶性樹脂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% が好ましく、2 ~ 5 0 モル% がより好ましく、2 ~ 4 0 モル% がさらに好ましく、2 ~ 3 0 モル% が特に好ましい。

構成単位 (a 2 0) の割合を上記の好ましい下限値以上とすることにより、D O F 及びパターン形状をより向上させることができる。

一方で、構成単位（a 2 0）の割合を上記の好ましい上限値以下とすることにより、解像性をより向上させることができる。

[0067] 《その他構成単位》

本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂は、構成単位（a 1 0）、構成単位（a 2 0）以外のその他構成単位を有してもよい。

かかるその他構成単位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；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；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。

[0068] 本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂は、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けるアルカリ可溶性樹脂としては、構成単位（a 1 0）と構成単位（a 2 0）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）を有する高分子化合物と、構成単位（a 2 0）を有する高分子化合物との混合物等が挙げられる。該混合物の場合は、Log P値が2.8以下の高分子化合物同士の混合物であっても、Log P値が2.8以下の高分子化合物とLog P値が2.8超の高分子化合物との混合物であってもよい。

[0069] 本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂としては、上記の中でも、構成単位（a 1 0）と構成単位（a 2 0）との繰り返し構造のみからなる高分子化合物が好適に挙げられる。

[0070] 構成単位 (a 1 0) と構成単位 (a 2 0) 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 (1 0 0 モル%) に対して、5 0 ~ 9 9 モル% が好ましく、5 0 ~ 9 8 モル% がより好ましく、6 0 ~ 9 8 モル% がさらに好ましく、7 0 ~ 9 8 モル% が特に好ましい。

また、該高分子化合物中の構成単位 (a 2 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 (1 0 0 モル%) に対して、1 ~ 5 0 モル% が好ましく、2 ~ 5 0 モル% がより好ましく、2 ~ 4 0 モル% がさらに好ましく、2 ~ 3 0 モル% が特に好ましい。

[0071] 該高分子化合物における構成単位 (a 1 0) と構成単位 (a 2 0) とのモル比 (構成単位 (a 1 0) : 構成単位 (a 2 0)) は、9 9 : 1 ~ 5 0 : 5 0 であることが好ましく、9 8 : 2 ~ 5 0 : 5 0 であることがより好ましく、9 8 : 2 ~ 6 0 : 4 0 であることがさらに好ましく、9 8 : 2 ~ 7 0 : 3 0 であることが特に好ましい。

[0072] 本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂は、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 (A I B N)、アゾビスイソ酪酸ジメチル (例えば、V - 6 0 1 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、かかるアルカリ可溶性樹脂は、構成単位 (a 1 0) を誘導するモノマーと、構成単位 (a 2 0) を誘導するモノマーと、必要に応じて構成単位 (a 1 0) 及び (a 2 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、かかるアルカリ可溶性樹脂は、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により製造することもできる。

[0073] 本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量（Mw）（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、1000以上4000未満が好ましく、1500以上3500以下がより好ましく、2000以上3000以下がさらに好ましい。

本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂のMwが4000未満であると、解像性、DOF、及び、パターン形状がいずれもより良好になる。また、該アルカリ可溶性樹脂のMwが上記の好ましい範囲内であると、現像液への溶解性が適度となり、解像性、DOF、及び、パターン形状がいずれもさらに良好になる。

[0074] 本実施形態のレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の分散度（Mw/Mn）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。なお、Mnは数平均分子量を示す。

[0075] 本実施形態のレジスト組成物は、上述したアルカリ可溶性樹脂以外の樹脂を含有してもよいが、本実施形態のレジスト組成物が含有する樹脂全体における上述したアルカリ可溶性樹脂の割合は、本実施形態のレジスト組成物が含有する樹脂の総質量に対し、95質量%以上が好ましく、98質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましく、100質量%であってもよい。

すなわち、一実施形態のレジスト組成物は、該レジスト組成物が含有する

樹脂全体における上述したアルカリ可溶性樹脂の割合が95質量%以下であるレジスト組成物を除くものである。また、一実施形態のレジスト組成物は、該レジスト組成物が含有する樹脂全体における上述したアルカリ可溶性樹脂の割合が98質量%以下であるレジスト組成物を除くものである。また、一実施形態のレジスト組成物は、該レジスト組成物が含有する樹脂全体における上述したアルカリ可溶性樹脂の割合が99質量%以下であるレジスト組成物を除くものである。

また、一実施形態のレジスト組成物は、 $\log P$ が2.8超であるアルカリ可溶性樹脂を含有するレジスト組成物を除くものである。

また、一実施形態のレジスト組成物は、アルカリ不溶性樹脂を含有するレジスト組成物は除くものである。

[0076] 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。

[0077] <酸発生剤(B)>

本実施形態のレジスト組成物における(B)成分は、波長248nmのモル吸光係数が $10000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下である化合物(B0)（以下「(B0)成分」ともいう）を含む。

[0078] (B0)成分の波長248nmのモル吸光係数は、 $10000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であり、 $1000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $10000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $1500\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $9000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることがより好ましく、 $1500\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $5000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることがさらに好ましく、 $2000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上 $3000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることが特に好ましい。

[0079] (B0)成分の波長248nmのモル吸光係数が、 $10000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることにより、該(B0)成分を含有するレジスト組成物によって形成されるレジスト膜の光（典型的には、KrFエキシマレーザー）の透過率が向上し、該レジスト膜中で該(B0)成分から酸が発生する

反応が均一に行われやすくなるため、レジストパターンの形状及びD O Fが向上する。また、解像性が向上する。

(B O) 成分の波長248 nmのモル吸光係数が上記の好ましい上限値以下であれば、レジスト膜中で該(B O) 成分から酸が発生する反応がより均一に行われるため、レジストパターンの形状及びD O Fがより向上する。

(B O) 成分の波長248 nmのモル吸光係数が上記の好ましい下限値以上であれば、レジストパターン形成における感度がより向上する。

[0080] [(B O) 成分のモル吸光係数の測定方法]

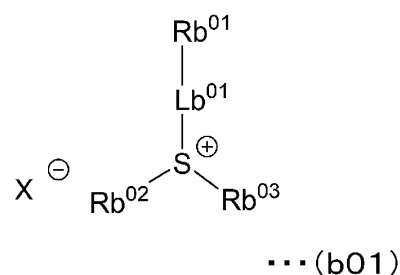
本明細書において、(B O) 成分のモル吸光係数は、分光光度計によって、(B O) 成分の波長248 nmの吸光度を測定し、ランベルト・ベールの法則を用いて算出した値を意味する。

具体的には、(B O) 成分をアセトニトリルに溶解し、この溶液を光路長10 mmのセルに入れ、分光光度計(UV-3600、島津製作所製)によってUVスペクトルを測定し、波長248 nmの吸光度を取得する。次いで、得られた吸光度と溶液濃度からランベルト・ベールの法則を用いて、モル吸光係数 ε ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) を算出することができる。

[0081] (B O) 成分のモル吸光係数は、典型的には、(B O) 成分のカチオン部の構造を適宜変更することで制御することができる。

[0082] (B O) 成分は、下記一般式(b O 1)で表される化合物(B O 1) (以下、「(B O 1) 成分」ともいう)であることが好ましい。

[0083] [化8]



[式中、X⁻は、対アニオンである。R b⁰¹～R b⁰³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、又は、

置換基を有してもよいアルケニル基である。R b⁰²及びR b⁰³は、式中のイ
 オウ原子と共に環を形成してもよい。L b⁰¹は、単結合又は2価の連結基で
 ある。]

[0084] {カチオン部}

前記一般式 (b 0 1) 中、R b⁰¹～R b⁰³は、それぞれ独立に、アリール
 基、アルキル基、又は、アルケニル基である。

[0085] R b⁰¹～R b⁰³におけるアリール基としては、炭素原子数6～20のアリ
 ール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

R b⁰¹～R b⁰³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
 が挙げられ、炭素原子数1～30のアルキル基が好ましい。

R b⁰¹～R b⁰³におけるアルケニル基としては、炭素原子数2～10のア
 ルケニル基が好ましい。

[0086] R b⁰¹～R b⁰³におけるアリール基、アルキル基、及び、アルケニル基が
 有し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、一般式
 $[-YcaO-RcaO]$ で表される基 (YcaOは単結合又は2価の連結
 基である。RcaOは炭化水素基である。) 等が挙げられる。

[0087] 上記一般式 $[-YcaO-RcaO]$ で表される基のYcaOにおける2
 価の連結基としては、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、エーテル結合 ($-O-$) と直
 鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基との組み合わせからなる基であることがよ
 り好ましい。

[0088] 上記一般式 $[-YcaO-RcaO]$ 中、YcaOは、上記の中でも、単
 結合又はエーテル結合 ($-O-$) と直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基との
 組み合わせからなる基であることが好ましい。

[0089] 上記一般式 $[-YcaO-RcaO]$ 中、RcaOにおける炭化水素基は
 、環状の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、モノシクロアルカンから

1個の水素原子を除いた基であることがより好ましく、シクロペンチル基、又は、シクロヘキシル基であることがさらに好ましい。

[0090] R^{b02} 及び R^{b03} 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、テトラヒドロチオフェン環、チアン環、チオフェン環、チアゾール環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、9H-チオキサンテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチン環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

[0091] 前記一般式（b01）中、 R^{b01} は、上記の中でも、無置換のアリール基、又は、置換基として上記 $-Yc a O-R c a O$ を有するアリール基がより好ましい。

[0092] 前記一般式（b01）中、 R^{b02} 及び R^{b03} は、上記の中でも、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、 R^{b02} 及び R^{b03} は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に脂肪族環を形成することがより好ましく、テトラヒドロチオフェン環、又は、チアン環を形成することがさらに好ましい。

[0093] 前記一般式（b01）中、 L^{b01} は、単結合又は2価の連結基である。

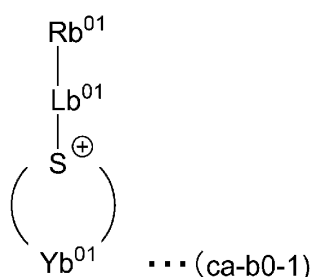
L^{b01} における2価の連結基としては、エステル結合 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せであることが好ましく、エステル結合 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ と直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基との組み合わせからなる基であることがより好ましい。

エステル結合 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ と直鎖状又は

分岐鎖状のアルキレン基との組み合わせからなる基として、具体的には、一般式 $[* - Yc a 1 - Yc a 2 - **]$ で表される基 ($Yc a 1$ は直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基である。 $Yc a 2$ はエステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、 $[-O-C(=O)-]$ である。 $*$ は、前記一般式 (b 0 1) 中の硫黄原子との結合手を示す。 $**$ は、前記一般式 (b 0 1) 中の $R b^{01}$ との結合手を示す。) が挙げられる。

[0094] (B 0) 成分のカチオン部は、上記の中でも、下記一般式 (c a - b 0 - 1) で表されるカチオンであることが好ましい。

[0095] [化9]



[式中、 $R b^{01}$ 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、又は、置換基を有してもよいアルケニル基である。 $L b^{01}$ は、単結合又は2価の連結基である。 $Y b^{01}$ は、式中のイオウ原子と共に脂肪族環を形成する基である。式中のイオウ原子と $Y b^{01}$ とが形成する脂肪族環は置換基を有してもよい。]

[0096] 前記一般式 (c a - b 0 - 1) 中の $R b^{01}$ は、前記一般式 (b 0 1) 中の $R b^{01}$ と同一である。

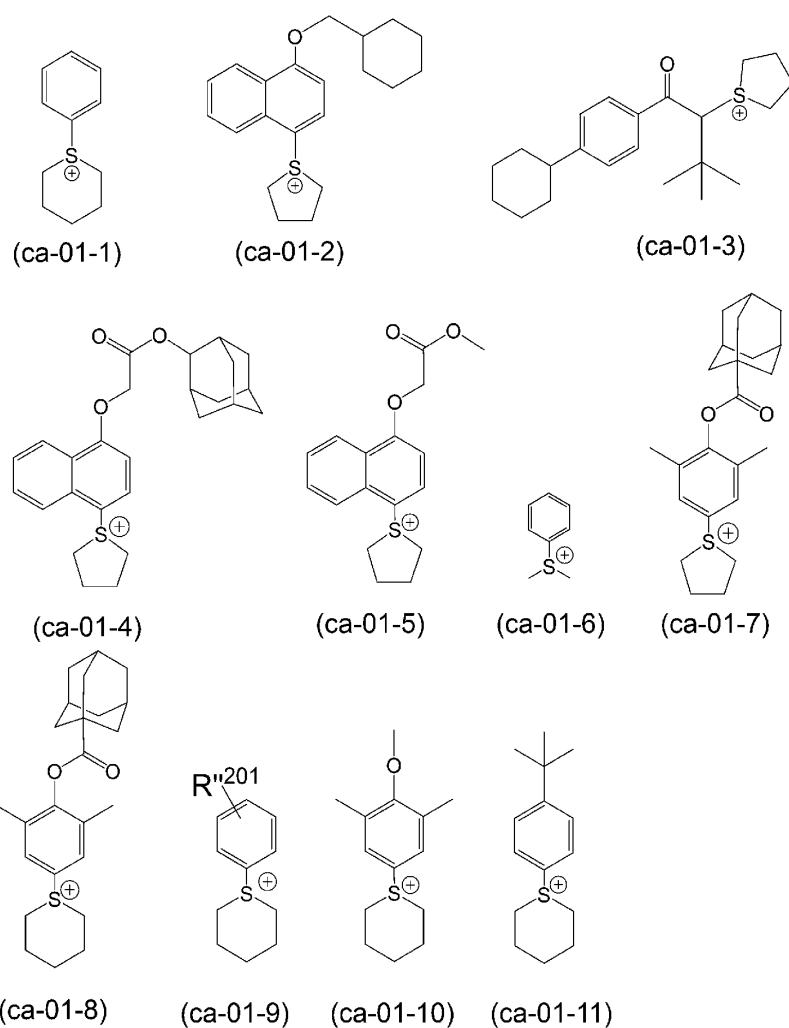
前記一般式 (c a - b 0 - 1) 中の $L b^{01}$ は、前記一般式 (b 0 1) 中の $L b^{01}$ と同一である。

[0097] 前記一般式 (c a - b 0 - 1) 中の $Y b^{01}$ は、式中のイオウ原子と共に脂肪族環を形成する基である。該脂肪族環は置換基を有してもよく、該置換基としては、前記一般式 (b 0 1) 中の $R b^{01}$ が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0098] 前記一般式 (ca-1) 中の Y²⁰¹ は、式中のイオウ原子と共にテトラヒドロチオフェン環、又は、チアン環を形成する基であることが好ましい。

[0099] (BO) 成分のカチオン部の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

[0100] [化10]



[式中、R''²⁰¹ は水素原子又は置換基であって、該置換基は、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、上記の一般式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) でそれぞ

れ表される基である。]

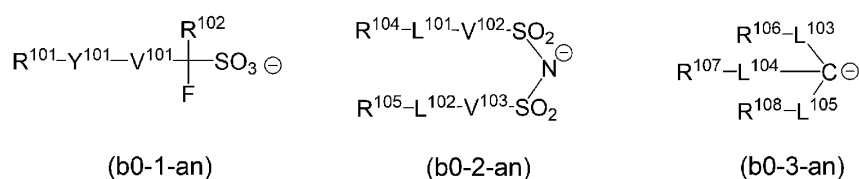
[0101] (B0) 成分のカチオン部としては、上記の中でも、化学式 (c a - 0 1 - 1) ~ (c a - 0 1 - 3) のいずれかで表されるカチオンが好ましく、化学式 (c a - 0 1 - 1) で表されるカチオンがより好ましい。

[0102] {アニオン部}

前記一般式 (b 0 1) 中、X⁻は、対アニオンである。X⁻は、特に制限されず、レジスト組成物用の酸発生剤のアニオン部として提案されているものを用いることができる。

[0103] X⁻としては、例えば、下記一般式 (b 0 - 1 - a n)、一般式 (b 0 - 2 - a n)、又は一般式 (b 0 - 3 - a n) で表されるアニオンが挙げられる。

[0104] [化11]



[式中、R¹⁰¹及びR¹⁰⁴~R¹⁰⁸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。R¹⁰⁴とR¹⁰⁵とは相互に結合して環構造を形成していてもよい。R¹⁰²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。Y¹⁰¹は、酸素原子を含む2価の連結基又は単結合である。V¹⁰¹~V¹⁰³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。L¹⁰¹~L¹⁰²は、それぞれ独立に、単結合又は酸素原子である。L¹⁰³~L¹⁰⁵は、それぞれ独立に、単結合、-CO-又は-SO₂-である。]

[0105] ・式 (b 0 - 1 - a n) で表されるアニオン

式 (b 0 - 1 - a n) 中、R¹⁰¹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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数3～50が好ましく、炭素原子数4～45が好ましく、炭素原子数5～40が

より好ましい。

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。

[0109] なかでも、 R^{101} 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。

[0110] 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 $[-CH_2-]$

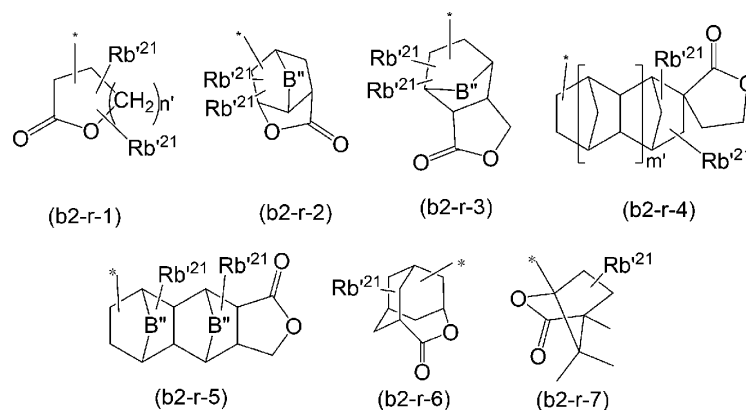
〕、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

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、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 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。

[0111] 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 $-SO_2-$ 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。式中*は、式 (b0-1-an) 中の Y^{101} に結合する結合手を表す。

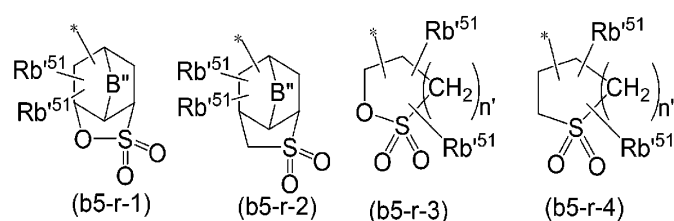
[0112]

[化12]



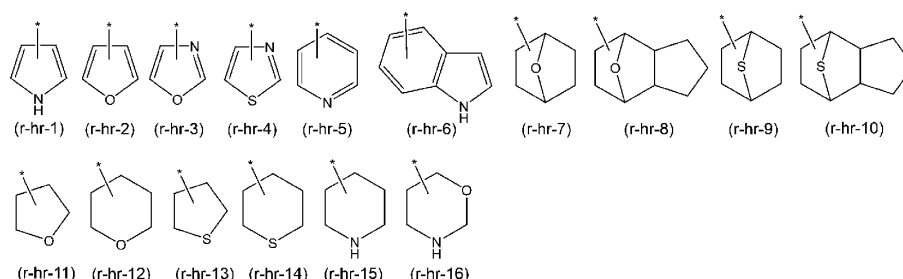
[式中、 Rb'^{21} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、又は、ラクトン含有環式基であり； B'' は酸素原子（ $-O-$ ）もしくは硫黄原子（ $-S-$ ）を含んでいてもよい炭素原子数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0～2の整数であり、 m' は0または1である。*は結合手を示す。]

[0113] [化13]



[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、カーボネート含有環式基、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の整数である。*は結合手を示す。]

[0114] [化14]



[0115] 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、ヒドロキシ基、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。

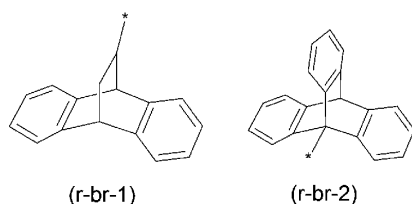
置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素原子数1～5のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

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。

[0116] 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。前記縮合環式基としては、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 (b0-1-an) 中のY¹⁰¹に結合する結合手を表す。

[0117] [化15]



[0118] R¹⁰¹における縮合環式基が有し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 $(a_2 - r - 1) \sim (a_2 - r - 7)$ でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；前記一般式 $(a_5 - r - 1) \sim (a_5 - r - 4)$ 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。

[0119] R^{101} における環状の炭化水素基は、2個以上の脂肪族環及び／又は芳香族環が置換基を有してもよい直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基で連結された基であってもよい。脂環式炭化水素基を連結する直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、脂肪族炭化水素鎖を構成するメチレン基 $(-CH_2-)$ がヘテロ原子を含む2価の基で置換されていてもよい。ヘテロ原子を含む2価の基としては、 $(-O-)$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等が挙げられる。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 上記の中でも、 R^{101} 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環式炭化水素基であることが好ましく、ハロゲン原子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より好ましい。

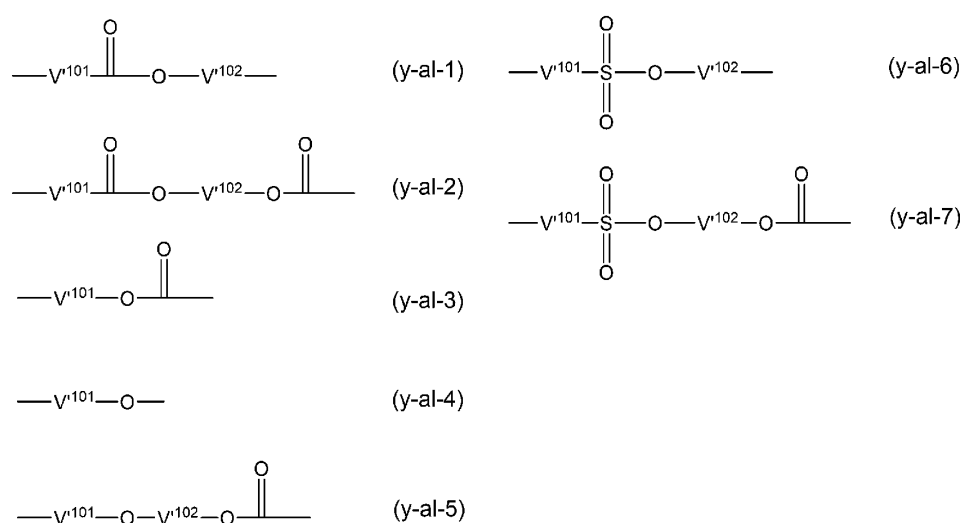
[0124] 式(b0-1-a n)中、 Y^{101} は、単結合または酸素原子を含む2価の連結基である。

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

スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）が連結されていてよい。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（ $y-a1-1$ ）～（ $y-a1-7$ ）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（ $y-a1-1$ ）～（ $y-a1-7$ ）において、上記式（ $b0-1-a_n$ ）中の R^{101} と結合するのが、下記一般式（ $y-a1-1$ ）～（ $y-a1-7$ ）中の V'^{101} である。

[0125] [化,16]



[式中、V¹⁰¹は単結合または炭素原子数1～5のアルキレン基であり、V¹⁰²は炭素原子数1～30の2価の飽和炭化水素基である。]

[0126] 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。

[0127] 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 [—CH₂—] ; —CH(CH₃)—、—CH(CH₂CH₃)—、—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。

[0128] Y^{101} としては、単結合、エステル結合を含む2価の連結基、又は、エーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、単結合、又は、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く、単結合、又は、上記式（y-a1-2）で表される連結基がさらに好ましい。

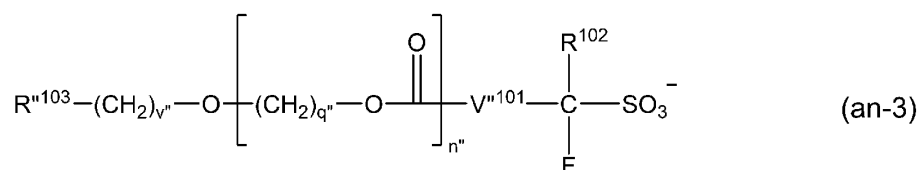
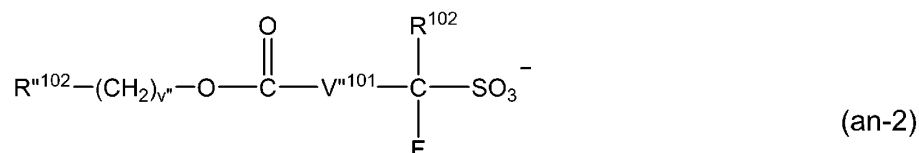
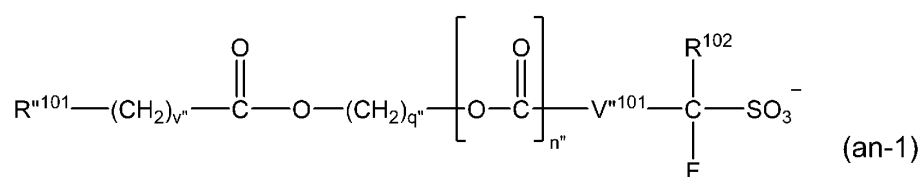
[0129] 式（b0-1-a_n）中、 V^{101} は、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。 V^{101} におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素原子数1～4であることが好ましい。 V^{101} におけるフッ素化アルキレン基としては、 V^{101} におけるアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、 V^{101} は、単結合、又は炭素原子数1～4のフッ素化アルキレン基であることが好ましく、単結合、又は炭素原子数1～4の直鎖状のフッ素化アルキレン基であることがより好ましい。

。

[0130] 式 (b 0 - 1 - a n) 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。

[0131] 前記式 (b 0 - 1 - a n) 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 (a n - 1) ～ (a n - 3) のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

[0132] [化17]



[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 - h r - 1) ～ (r - h r - 6) でそれぞれ表される 1 価の複素環式基、前記式 (r - b r - 1) 又 (r - b r - 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 - b r - 1) 又 (r - b r - 2) で表される縮合環式基、前記一般式 (a 2 - r - 1)、(a 2 - r - 3) ～ (a 2 - 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 (a 5 - r - 1) ~ (a 5 - r - 4) でそれぞれ表される -SO₂- 含有環式基である。R¹⁰³ 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。V¹⁰¹ 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。R¹⁰² 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。v¹⁰¹ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、q¹⁰¹ はそれぞれ独立に 0 ~ 20 の整数であり、n¹⁰¹ は 0 または 1 である。]

[0133] R¹⁰¹、R¹⁰² および R¹⁰³ の置換基を有してもよい脂肪族環式基は、前記式 (b 0 - 1 - a n) 中の R¹⁰¹ 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 0 - 1 - a n) 中の R¹⁰¹ 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。

[0134] R¹⁰³ 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 0 - 1 - a n) 中の R¹⁰¹ 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 0 - 1 - a n) 中の R¹⁰¹ 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。

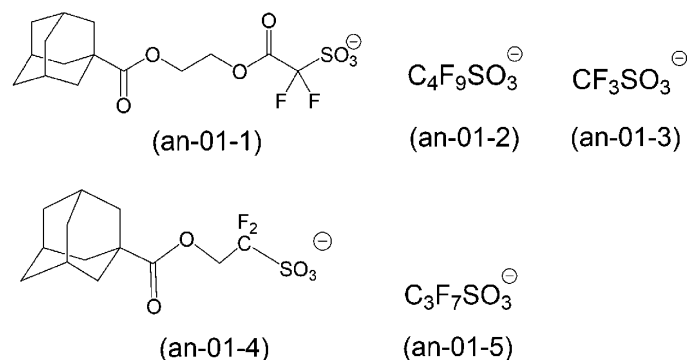
[0135] R¹⁰¹ における置換基を有してもよい鎖状のアルキル基は、前記式 (b 0 - 1 - a n) 中の R¹⁰¹ における鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。

R¹⁰³ 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 0 - 1 - a n) 中の R¹⁰¹ 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。

[0136] 式 (b 0 - 1 - a n) で表されるアニオンの具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

[0137]

[化18]



[0138] ・式 (b0-2-an) で表されるアニオン

式 (b0-2-an) 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 (b0-1-an) 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、250nm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 0 - 2 - a n) 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 0 - 1 - a n) 中の V^{101} と同様のものが挙げられる。

式 (b 0 - 2 - a n) 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。

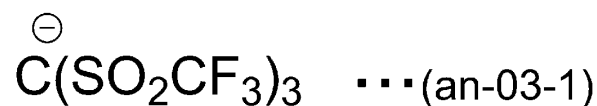
[0139] ・式 (b 0 - 3 - a n) で表されるアニオン

式 (b 0 - 3 - a n) 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 0 - 1 - a n) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる。

式 (b 0 - 3 - a n) 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。

[0140] 式 (b 0 - 3 - a n) で表されるアニオンの具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

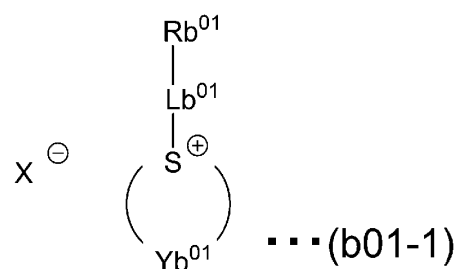
[0141] [化19]



[0142] 上記の中でも、前記一般式 (b 0 1) 中、 X^- としては、式 (b 0 - 1 - a n) 又は (b 0 - 3 - a n) で表されるアニオンが好ましい。

[0143] (B 0) 成分は、上記の中でも、下記一般式 (b 0 1 - 1) で表される化合物 (B 0 1 1) (以下、「(B 0 1 1) 成分」ともいう) であることがより好ましい。

[0144] [化20]



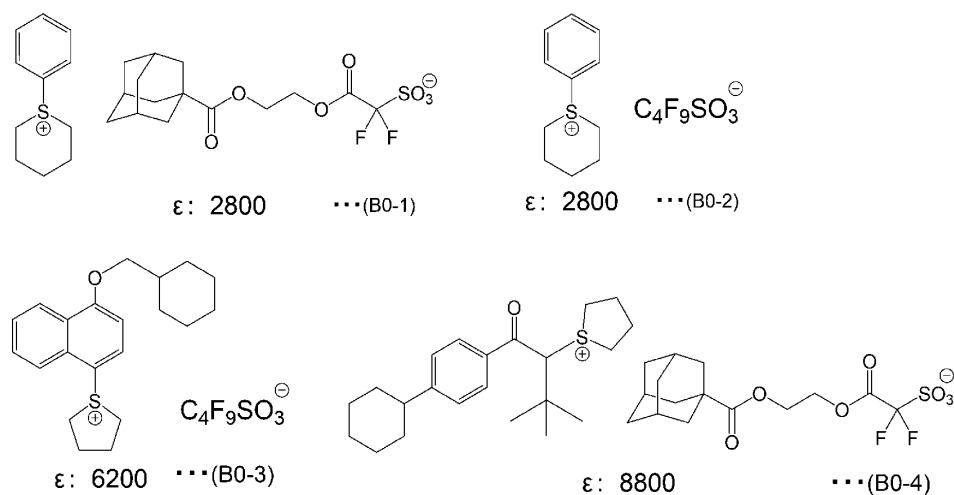
[式中、 X^- は、対アニオンである。 R^{b01} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、又は、置換基を有してもよいアルケニル基である。 L^{b01} は、単結合又は2価の連結基である。 Y^{b01} は、式中のイオウ原子と共に脂肪族環を形成する基である。式中のイオウ原子と Y^{b01} とが形成する脂肪族環は置換基を有してもよい。]

[0145] (B011)成分のアニオン部は、上述した(B01)成分のアニオン部と同じである。

(B011)成分のカチオン部は、上記一般式(c a - b 0 - 1)で表されるカチオンと同じである。

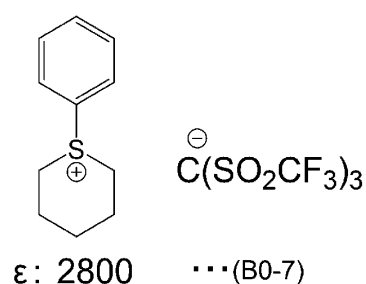
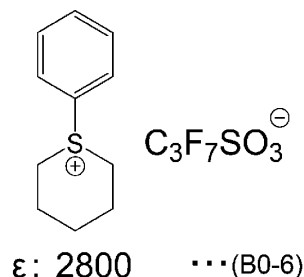
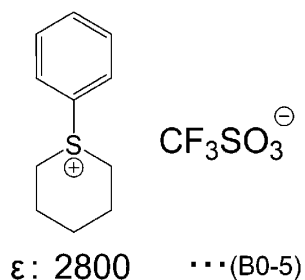
[0146] (B0)成分の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。また、上述した方法により算出したモル吸光係数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)も併記する。

[0147] [化21]



[0148]

[化22]



[0149] 本実施形態のレジスト組成物において、(B0)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

本実施形態のレジスト組成物中、(B0)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、1～25質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましく、1～15質量部であることがさらに好ましい。

(B0)成分の含有量が、前記の好ましい範囲の下限値以上であると、レジストパターン形成において、解像性、DOF、及び、パターン形状等のリソグラフィ特性がより向上する。一方、好ましい範囲の上限値以下であると、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より高まる。

[0150] 本実施形態のレジスト組成物における、(B)成分全体のうち、(B0)成分の割合は、例えば、50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上である。(B)成分全体のうちの(B0)成分の割合は、100質量%であってもよい。

[0151] 本実施形態のレジスト組成物における（Ｂ）成分としては、上述した（Ｂ０）成分以外の酸発生剤成分（Ｂ１）（以下、「（Ｂ１）成分」ともいう）を含有してもよい。

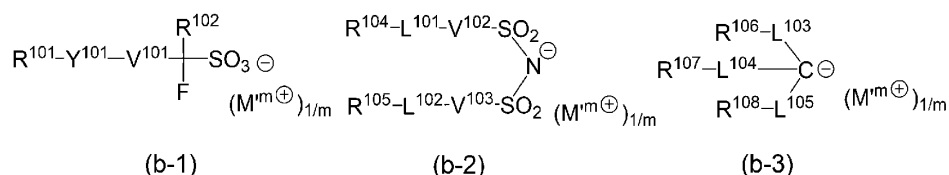
[0152] ≪（Ｂ１）成分≫

（Ｂ１）成分は、波長２４８ｎｍのモル吸光係数が、 $10000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下超である酸発生剤であり、典型的には、カチオン部が上述した（Ｂ０）成分のカチオン部とは異なる酸発生剤である。

（Ｂ１）成分としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤（但し、（Ｂ０）成分該当するものは除く）；オキシムスルホネート系酸発生剤；ビスアルキル又はビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤；ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。

[0153] 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。

[0154] [化23]



[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。 $L^{101} \sim L^{102}$ は、それぞれ独立に、単結合又は酸素原子である。 $L^{103} \sim L^{105}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ 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。]

[0155] {アニオン部}

・ (b-1) 成分におけるアニオン

(b-1) 成分におけるアニオン部は、前記式 (b0-1-a n) で表されるアニオンである。

[0156] ・ (b-2) 成分におけるアニオン

(b-2) 成分におけるアニオン部は、前記式 (b0-2-a n) で表されるアニオンである。

[0157] ・ (b-3) 成分におけるアニオン

(b-3) 成分におけるアニオン部は、前記式 (b0-3-a n) で表されるアニオンである。

[0158] {カチオン部}

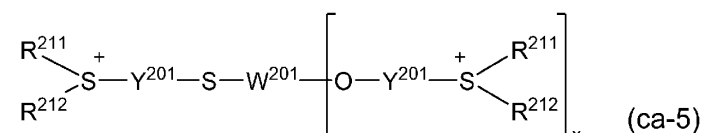
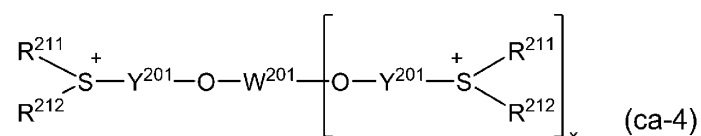
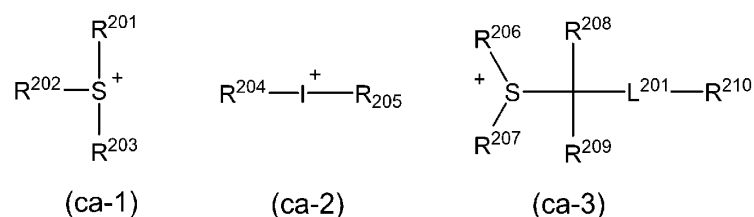
前記式 (b-1)、式 (b-2)、式 (b-3) 中、 M'^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンを表す。この中でも、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが好ましい。

m は、1以上の整数である。

[0159] 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。

[0160]

[化24]



[式中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基、アルキル基またはアルケニル基を表す。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{206} \sim \text{R}^{207}$ 、 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 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。 $\text{R}^{208} \sim \text{R}^{209}$ 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 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基である。 L^{201} は、 $-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 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。]

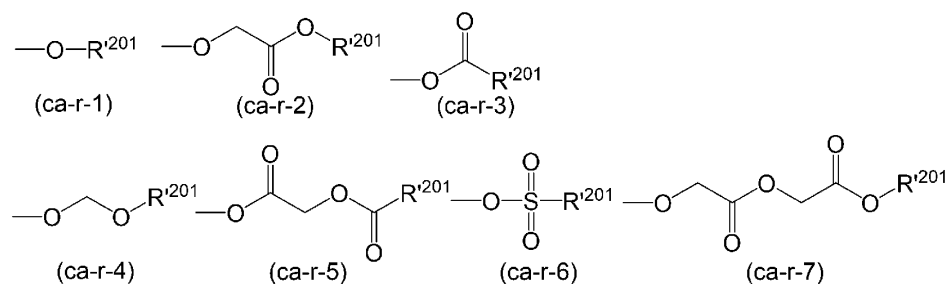
[0161] 上記の一般式(c a - 1)～(c a - 5)中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ におけるアリール基としては、炭素原子数6～20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 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。

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 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、下記の一般式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

[0162] [化25]



[式中、 R^{201} は、それぞれ独立に、水素原子、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。]

[0163] 上記の一般式 (ca-1) ~ (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、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。

[0164] $R^{208} \sim R^{209}$ 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。

[0165] 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(a5-r-1)で表される基がより好ましい。

[0166] 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(b0-1-an)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(b0-1-an)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。

[0167] 前記式(c a-4)及び(c a-5)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い。 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

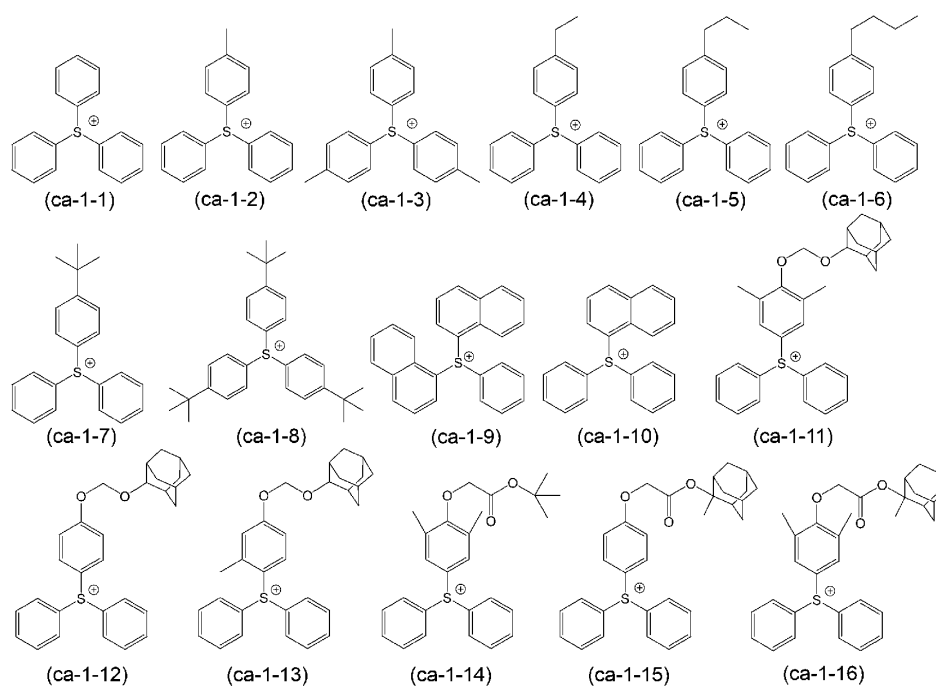
に好ましい。

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。

[0168] 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。

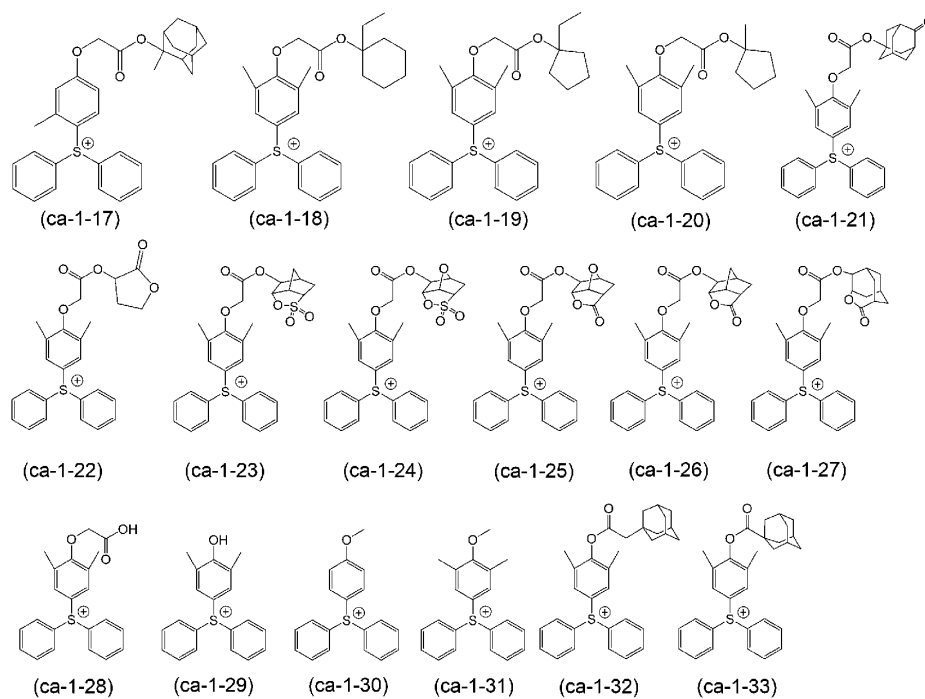
[0169] 前記式 (ca-1) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記の化学式 (ca-1-1) ~ (ca-1-47) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0170] [化26]



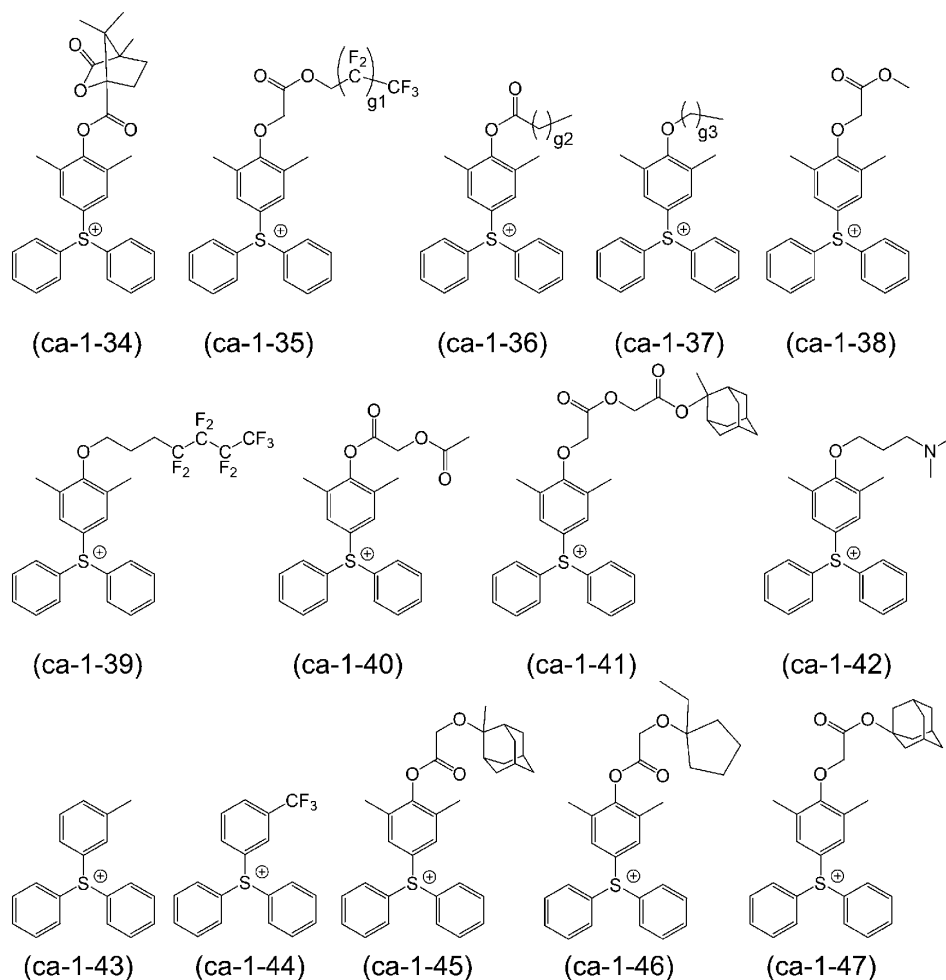
[0171]

[化27]



[0172]

[化28]



[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。]

[0173] 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。

(B1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、40質量部未満が好ましく、0～20質量部がより好ましく、0～5質量部がさらに好ましい。

(B1)成分の含有量を、前記の好ましい範囲内とすることで、レジストパターン形成において、感度、LWR（ラインワイズラフネス）低減、パタ

ーン形状等のリソグラフィー特性がより向上する。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。

本実施形態のレジスト組成物は、(B 1)成分を含有しないことが好ましい。

[0174] <架橋剤 (C)>

本実施形態のレジスト組成物における (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。

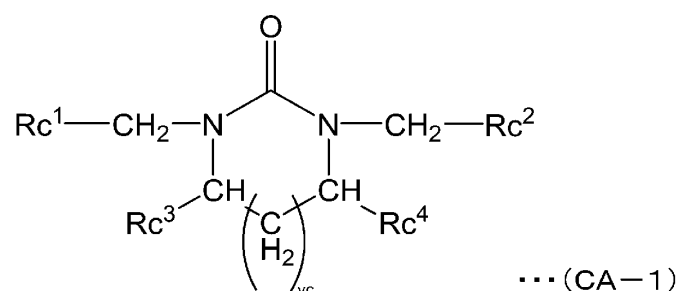
[0175] メラミン系架橋剤としては、メラミンとホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、メラミンとホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化合物等が挙げられる。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等が挙げられ、なかでもヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178]

[化29]



[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。]

[0179] Rc^1 と Rc^2 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鎖状でもよい。 Rc^1 と Rc^2 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。

vc は、0～2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、 vc が0である化合物（エチレン尿素系架橋剤）および／または vc が1である化合物（プロピレン尿素系架橋剤）が好ましい。

[0180] 上記一般式 (CA-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。

[0181] 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。

[0182] 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。

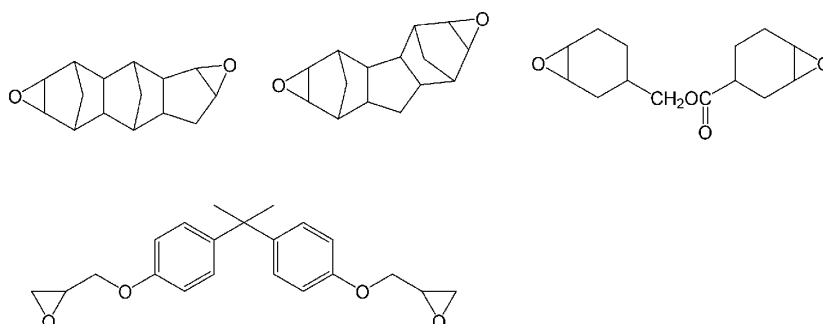
[0183] エポキシ系架橋剤としては、エポキシ基を有するものであれば特に限定されず、任意に選択して用いることができる。その中でも、エポキシ基を2つ以上有するものが好ましい。エポキシ基を2つ以上有することにより、架橋反応性が向上する。

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。

[0184]

[化30]



[0185] (C) 成分としては、上記の中でも、グリコールウリル系架橋剤が好ましい。

[0186] (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、(A) 成分 1 0 0 質量部に対し、1 ～ 5 0 質量部であることが好ましく、3 ～ 4 0 質量部がより好ましく、3 ～ 3 0 質量部がさらに好ましく、3 ～ 2 5 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。

[0187] <その他成分>

本実施形態のレジスト組成物は、上述した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分に加え、その他成分をさらに含有してもよい。その他成分としては、例えば、以下に示す (D) 成分、(E) 成分、(F) 成分、(S) 成分などが挙げられる。

[0188] ≪塩基成分 (D) ≫

本実施形態のレジスト組成物は、さらに、露光により発生する酸をトラップ（すなわち、酸の拡散を制御）する塩基成分（以下「(D) 成分」ともいう）を含有することが好ましい。(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、露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基（Ｄ１）（以下「（Ｄ１）成分」という。）、該（Ｄ１）成分に該当しない含窒素有機化合物（Ｄ２）（以下「（Ｄ２）成分」という。）等が挙げられる。

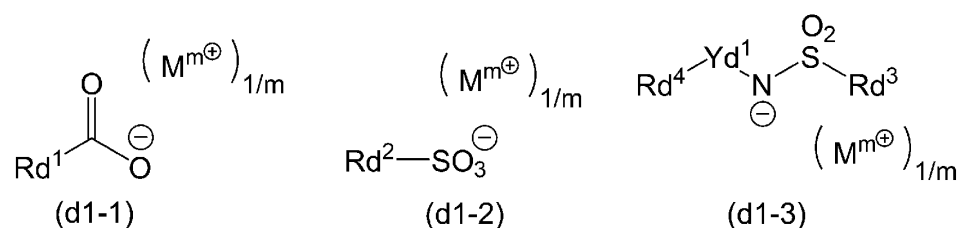
[0189] ・（Ｄ１）成分について

（Ｄ１）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。

（Ｄ１）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（ｄ１－１）で表される化合物（以下「（ｄ１－１）成分」という。）、下記一般式（ｄ１－２）で表される化合物（以下「（ｄ１－２）成分」という。）及び下記一般式（ｄ１－３）で表される化合物（以下「（ｄ１－３）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。

（ｄ１－１）～（ｄ１－３）成分は、レジスト膜の露光部においては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。

[0190] [化31]



[式中、R d¹～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る。但し、式（ｄ１－２）中の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ものとする。 $Y d^1$ 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 価の有機カチオンである。]

[0191] { (d 1 - 1) 成分}

・ ・ アニオン部

式 (d 1 - 1) 中、 $R d^1$ 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 R'^{201} と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、 $R d^1$ 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。なお、 $R d^1$ における芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、又は鎖状のアルキル基が、置換基として、上記一般式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 7) でそれぞれ表される連結基を有する場合、上記一般式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 7) において、式 (d 3 - 1) 中の $R d^1$ における芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、又は鎖状のアルキル基を構成する炭素原子に結合するのが、上記一般式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 7) 中の V'^{101} である。

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（ビシクロオクタン骨格とこれ以外の環構造とからなる多環構造）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。

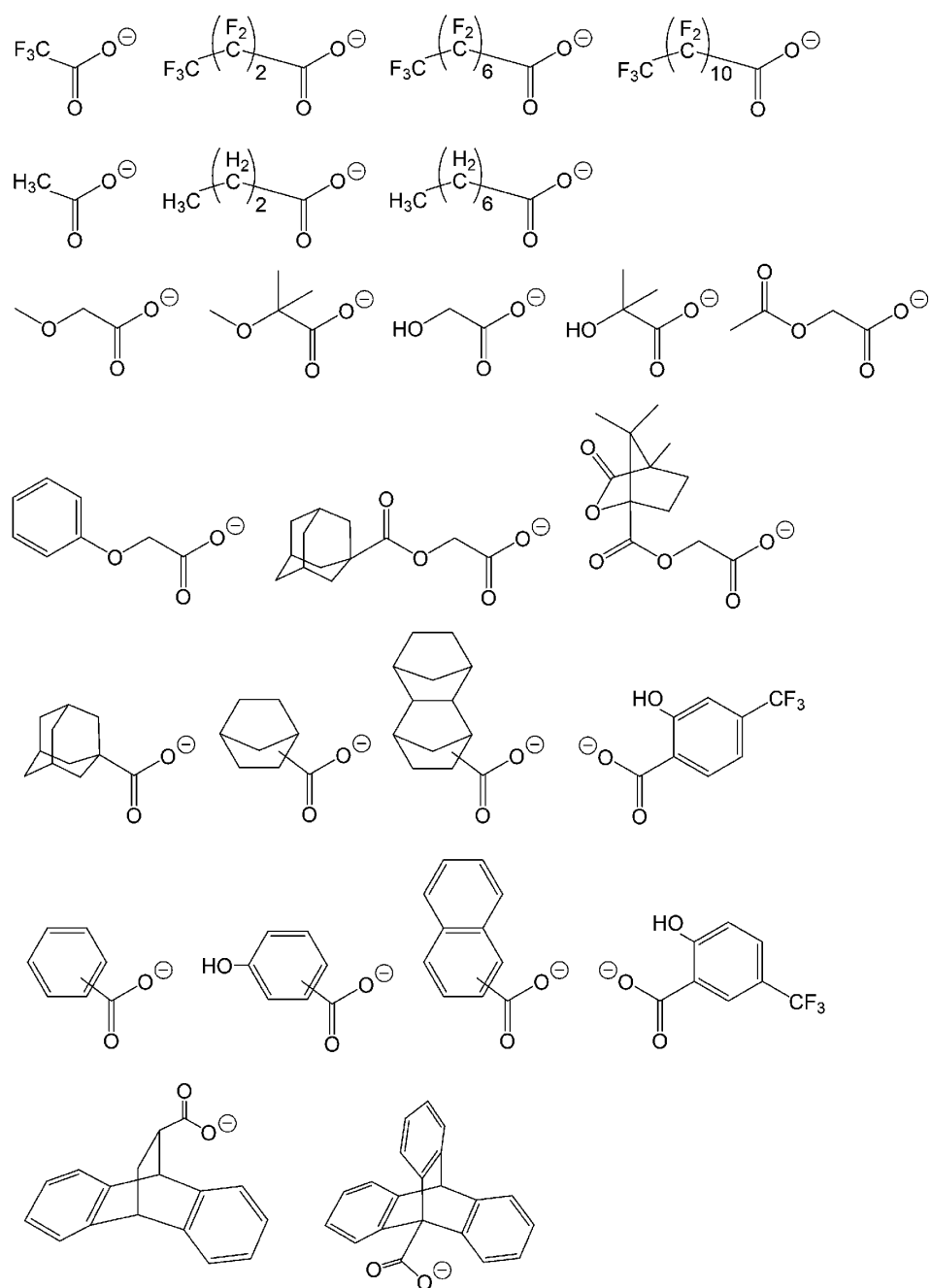
前記鎖状のアルキル基としては、炭素原子数が1～10であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基；1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0192] 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原子数は、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、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

[0193] 以下に（d 1-1）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0194]

[化32]



[0195] ・ ・ カチオン部

式 (d 1 - 1) 中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンである。

M^{m+}の有機カチオンとしては、前記一般式 (c a - 1) ~ (c a - 5) 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い。

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

[0196] { (d 1 - 2) 成分}

・ ・ アニオン部

式 (d 1 - 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 R'²⁰¹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 1 - 2) 成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、(D) 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く、置換基を有してもよい脂肪族環式基であることがより好ましい。

[0197] 該鎖状のアルキル基としては、炭素原子数 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。

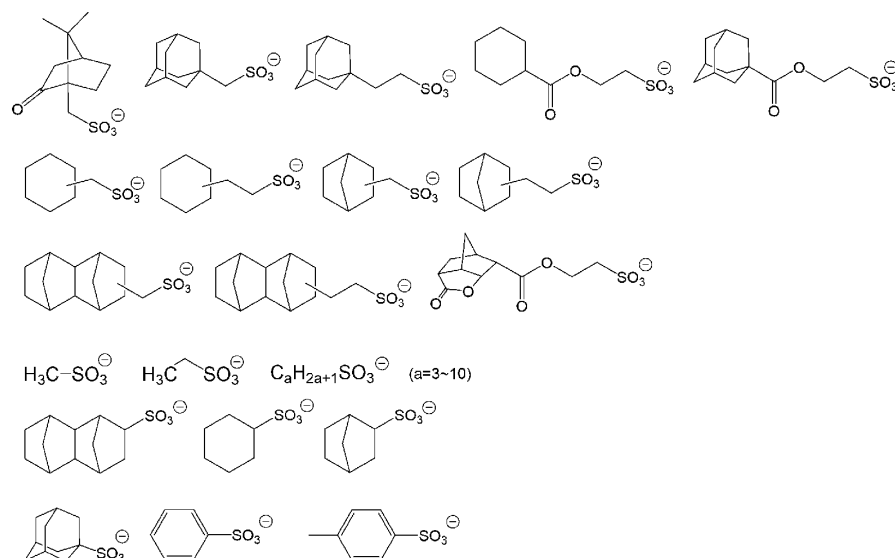
該脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等から 1 個以上の水素原子を除いた基 (置換基を有してもよい) ; カンファーから 1 個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

[0198] R d²の炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式 (d 1 - 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。

[0199] 以下に (d 1 - 2) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0200]

[化33]



[0201] ・ ・ カチオン部

式 (d 1 - 2) 中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式 (d 1 - 1) 中の M^{m+} と同様である。

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

[0202] { (d 1 - 3) 成分}

・ ・ アニオン部

式 (d 1 - 3) 中、 $\text{R}^{\text{d}3}$ 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 R'^{201} 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 $\text{R}^{\text{d}1}$ のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

[0203] 式 (d 1 - 3) 中、 $\text{R}^{\text{d}4}$ 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 R'^{201} 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、炭素原子数 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、炭素原子数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数 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。

[0204] R d⁴におけるアルケニル基は、前記 R'²⁰¹におけるアルケニル基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有してもよい。

[0205] R d⁴における環式基は、前記 R'²⁰¹における環式基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。また、R d⁴が芳香族基である場合、EUV等を露光光源とするリソグラフィーにおいて、該レジスト組成物が光吸収効率に優れ、感度やリソグラフィー特性が良好となる。

[0206] 式 (d 1-3) 中、Y d¹は、単結合または 2 価の連結基である。

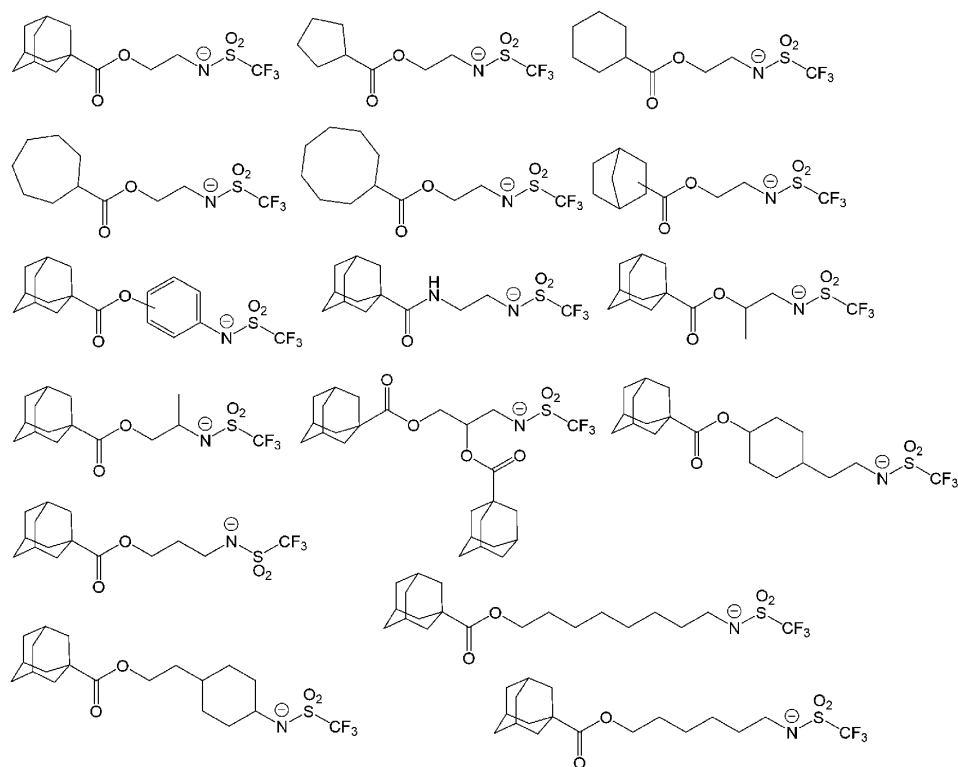
Y d¹における 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有し

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（a 2-1）中の $Y a^{21}$ 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。

$Y d^1$ 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。

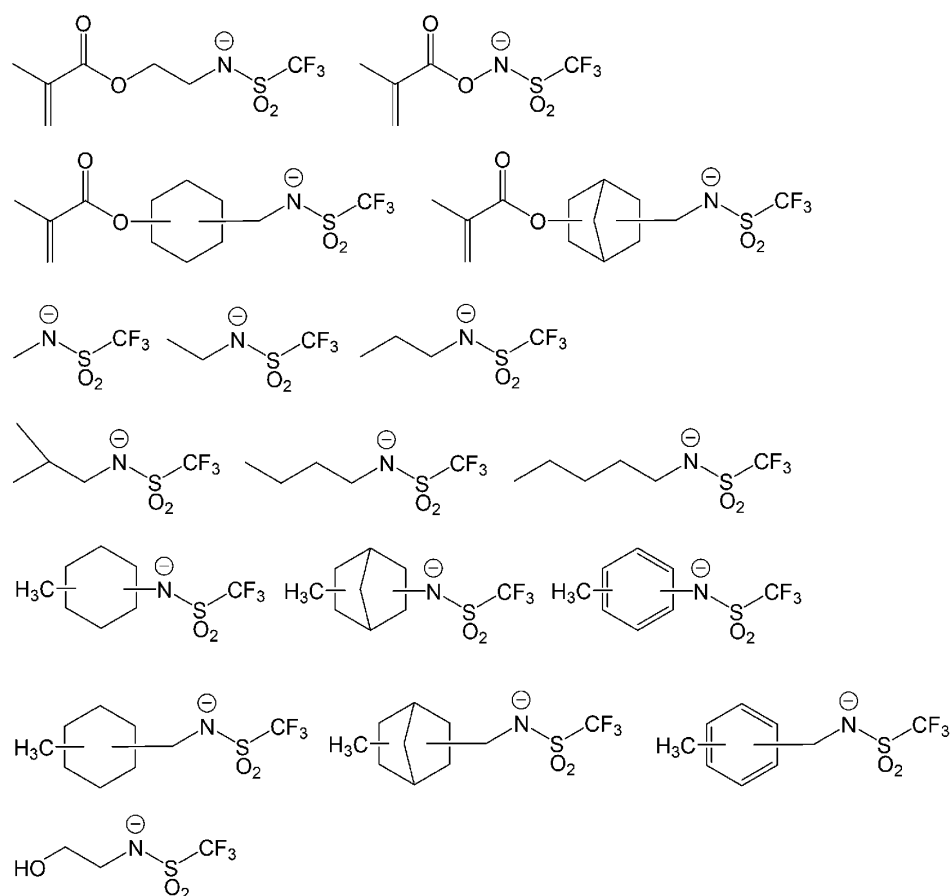
[0207] 以下に（d 1-3）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0208] [化34]



[0209]

[化35]



[0210] ・ ・ カチオン部

式 (d 1 - 3) 中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式 (d 1 - 1) 中の M^{m+} と同様である。

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

[0211] (D 1) 成分は、上記 (d 1 - 1) ~ (d 1 - 3) 成分のいずれか 1 種のみを用いてもよく、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 1) 成分を含有する場合、レジスト組成物中、(D 1) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して、0.5 ~ 20 質量部が好ましく、1 ~ 15 質量部がより好ましく、3 ~ 10 質量部がさらに好

ましい。

(D 1) 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、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

[0212] (D 1) 成分の製造方法：

前記の (d 1-1) 成分、(d 1-2) 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、(d 1-3) 成分の製造方法は、特に限定されず、例えば、US 2012-0149916号公報に記載の方法と同様にして製造される。

[0213] ・ (D 2) 成分について

(D) 成分としては、上記の (D 1) 成分に該当しない含窒素有機化合物成分（以下「(D 2) 成分」という。）を含有してもよい。

(D 2) 成分としては、酸拡散制御剤として作用するもので、かつ、(D 1) 成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いられよう。なかでも、脂肪族アミンが好ましく、この中でも特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンがより好ましい。

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、該脂肪族基は炭素原子数が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NH₃の水素原子の少なくとも1つを、炭素原子数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

ーペンチルアミン、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、炭素原子数6～30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。

[0214] 環式アミンとしては、例えば、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、炭素原子数が6～10のものが好ましく、具体的には、1，5－ジアザビシクロ[4.3.0]－5－ノネン、1，8－ジアザビシクロ[5.4.0]－7－ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1，4－ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

[0215] その他の脂肪族アミンとしては、トリス（2－メトキシメトキシエチル）アミン、トリス{2－（2－メトキシエトキシ）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。

[0216] また、（D2）成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

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、2,6-ジイソプロピルアニリン、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン等が挙げられる。

[0217] 上記の中でも、(D2)成分は、アルキルアミンであることが好ましく、炭素原子数6〜30のトリアルキルアミンがより好ましい。

[0218] (D2)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。

レジスト組成物が(D2)成分を含有する場合、レジスト組成物中、(D2)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、0.1〜5質量部がより好ましく、0.1〜1質量部がさらに好ましい。

(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、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

[0219] 本実施形態のレジスト組成物において、(D)成分は、(D2)成分を含むことが好ましい。

本実施形態のレジスト組成物が含有する(D)成分全体のうち、(D2)成分の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、(D)成分は(D2)成分のみからなるものであってもよい。

[0220] ≪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、ホスホン酸ジ-*n*-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。

[0221] 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。

[0222] 《フッ素添加剤成分(F)》

本実施形態のレジスト組成物は、フッ素添加剤成分(以下「(F)成分」という)を含有してもよい。

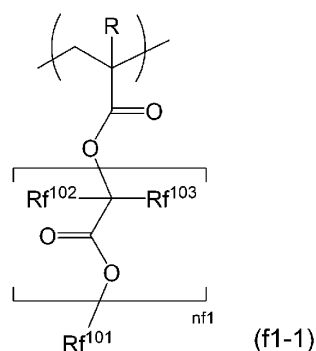
(F)成分は、レジスト膜に撥水性を付与するために使用され、(A)成分とは別の樹脂として用いられることでリソグラフィー特性を向上させる。

(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 (f1) と共重合される前記構成単位 (a1) 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。

[0223] [化36]



[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。]

[0224] 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、 $n f^1$ 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。

[0225] 式 (f 1-1) 中、 $R f^{101}$ 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、 $R f^{101}$ 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、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が特に好ましい。

[0226] (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、この範囲の下限值以上であると、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。

[0227] 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。

[0228] ≪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、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。

[0229] 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。

[0230] 本実施形態のレジスト組成物中、(S)成分の含有量は、レジスト組成物の固形分濃度が15質量%以上となるように適宜調整される。その中でも、十分な厚みの厚膜レジスト膜を形成することができる観点から、レジスト組成物の固形分濃度が18質量%以上となるように(S)成分を含有することが好ましい。

[0231] 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。

[0232] 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。

[0233] 以上説明した本実施形態のレジスト組成物は、樹脂(A)と、酸発生剤(B)と、架橋剤(C)とを含有し、樹脂(A)は、 $\text{Log } P$ が2.8以下であるアルカリ可溶性樹脂であり、酸発生剤(B)は、波長248nmのモル吸光係数が $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下である化合物(B0)を含む。

化合物(B0)は、波長248nmのモル吸光係数が $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であるため、該化合物(B0)を含有するレジスト組成物によって形成されるレジスト膜の光(典型的には、KrFエキシマレーザー)の透過率が向上し、該化合物(B0)から酸が発生する反応が均一に行わ

れやすくなる。

そのため、固形分濃度が15質量%以上であり厚膜形成用に好適である本実施形態のレジスト組成物においても、該レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の支持体界面付近でも、酸による反応が十分に行われる。

加えて、アルカリ可溶性樹脂は、LogPが2.8以下であり、かつ、構成単位(a10)に加えて、構成単位(a20)を有するため、現像液への溶解性が適度である。

したがって、(B0)成分及び該アルカリ可溶性樹脂を含有する本実施形態のレジスト組成物は、解像性、DOF、及び、パターン形状がいずれも良好なレジストパターンを形成できると推測される。

[0234] (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。

[0235] 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60～100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KrF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（PEB））処理を、例えば80～150℃の温度条件にて40～120秒間、好ましくは40～90秒間施す。

[0236] 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。

有機系現像液中の有機溶剤の含有量は、95質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることがより好ましく、99.9質量%超であることがさらに好ましく、100質量%、すなわち、有機系現像液は有機溶剤のみからなるものであってもよい。

[0237] 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。

[0238] 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。

[0239] 露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極端紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV用としての有用性が高く、前記レジスト組成物は、波長248nmのモル吸光係数が10000mol⁻¹・L・cm⁻¹以下である化合物（B0）を含有するため、KrFエキシマレーザーとしての

有用性がより高い。

- [0240] レジスト膜の露光方法は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光（Liquid Immersion Lithography）であってもよい。

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

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ、露光されるレジスト膜の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。

- [0241] 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。

溶剤現像プロセスで現像処理に用いる有機系現像液が含有する有機溶剤としては、（A）成分（露光前の（A）成分）を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤の中から適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、ニトリル系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

ケトン系溶剤は、構造中に $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$ を含む有機溶剤である。エステル系溶剤は、構造中に $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}$ を含む有機溶剤である。アルコール系溶剤は、構造中にアルコール性水酸基を含む有機溶剤である。

「アルコール性水酸基」は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合した水酸基を意味する。ニトリル系溶剤は、構造中にニトリル基を含む有機溶剤である。アミド系溶剤は、構造中にアミド基を含む有機溶剤である。エーテル系溶剤は、構造中に $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ を含む有機溶剤である。

有機溶剤の中には、構造中に上記各溶剤を特徴づける官能基を複数種含む有機溶剤も存在するが、その場合は、当該有機溶剤が有する官能基を含むい

ずれの溶剤種にも該当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中のアルコール系溶剤、エーテル系溶剤のいずれにも該当するものとする。

炭化水素系溶剤は、ハロゲン化されていてもよい炭化水素からなり、ハロゲン原子以外の置換基を有さない炭化水素溶剤である。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

有機系現像液が含有する有機溶剤としては、上記の中でも、極性溶剤が好ましく、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、ニトリル系溶剤等が好ましい。

[0242] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）等が挙げられる。これらの中でも、ケトン系溶剤としては、メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）が好ましい。

[0243] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル

ー3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられる。これらの中でも、エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。

[0244] ニトリル系溶剤としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。

[0245] 有機系現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としては、例えば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されないが、例えばイオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。界面活性剤としては、非イオン性の界面活性剤が好ましく、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、有機系現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、0.005～2質量%が好ましく、0

． 0.1 ～ 0.5 質量％がより好ましい。

[0246] 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。

[0247] 溶剤現像プロセスで現像処理後のリンス処理に用いるリンス液が含有する有機溶剤としては、例えば前記有機系現像液に用いる有機溶剤として挙げた有機溶剤のうち、レジストパターンを溶解しにくいものを適宜選択して使用できる。通常、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤およびエーテル系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の溶剤を使用する。これらのなかでも、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも 1 種類が好ましく、アルコール系溶剤およびエステル系溶剤から選択される少なくとも 1 種類がより好ましく、アルコール系溶剤が特に好ましい。

リンス液に用いるアルコール系溶剤は、炭素原子数 6 ～ 8 の 1 価アルコールが好ましく、該 1 価アルコールは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。具体的には、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。これらのなかでも、1-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノールが好ましく、1-ヘキサノール、2-ヘキサノールがより好ましい。

これらの有機溶剤は、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、上記以外の有機溶剤や水と混合して用いてもよい。但し、現像特性を考慮すると、リンス液中の水の配合量は、リンス液の全量に

対し、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、3質量%以下が特に好ましい。

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。

[0248] 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。

[0249] 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、及び、パターン形状がいずれも良好なレジストパターンを形成することができる。

また、例えば、膜厚が1～10 μ mのレジストパターンを良好な解像性、DOF、及び、パターン形状で作製することができる。

[0250] 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

t r i l l i o n) 以下が更に好ましく、10 p p t 以下が特に好ましく、
実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が最も好まし
い。

実施例

[0251] 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。

[0252] <レジスト組成物の調製>

(実施例1～17、比較例1～4)

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。

[0253] [表1]

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	(S) 成分		固形分 濃度 (質量%)
実施例 1	(A)-1 [100]	(B0)-1 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 2	(A)-1 [100]	(B0)-2 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 3	(A)-1 [100]	(B0)-3 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 4	(A)-1 [100]	(B0)-4 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 5	(A)-2 [100]	(B0)-1 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 6	(A)-3 [100]	(B0)-1 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 7	(A)-4 [100]	(B0)-1 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 8	(A)-5 [100]	(B0)-1 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%

[0254]

[表2]

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	(S) 成分		固形分 濃度 (質量%)
実施例 9	(A)-2 [100]	(B0)-2 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 10	(A)-2 [100]	(B0)-3 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 11	(A)-2 [100]	(B0)-4 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 12	(A)-3 [100]	(B0)-2 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 13	(A)-4 [100]	(B0)-2 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 14	(A)-5 [100]	(B0)-2 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%

[0255] [表3]

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	(S) 成分		固形分 濃度 (質量%)
比較例 1	(A)-11 [100]	(B0)-1 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
比較例 2	(A)-12 [100]	(B0)-1 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
比較例 3	(A)-1 [100]	(B1)-1 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
比較例 4	(A)-1 [100]	(B1)-2 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%

[0256] [表4]

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	(S) 成分		固形分 濃度 (質量%)
実施例 15	(A)-1 [100]	(B0)-5 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 16	(A)-1 [100]	(B0)-6 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%
実施例 17	(A)-1 [100]	(B0)-7 [5]	(C)-1 [10]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [225]	(S)-2 [225]	20.4%

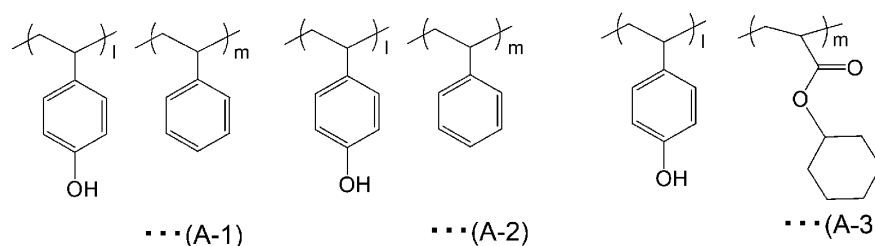
[0257] 表 1～4 中、各略号はそれぞれ以下の意味を有する。[] 内の数値は配合量（質量部）である。固形分濃度は、固形分濃度（質量％）＝ $\left[\left(\text{(A) 成分} + \text{(B) 成分} + \text{(C) 成分} + \text{(D) 成分} \right) / \left(\text{(A) 成分} + \text{(B) 成分} + \text{(C) 成分} + \text{(D) 成分} + \text{(S) 成分} \right) \right] \times 100$ により算出した。

[0258] (A)－1：下記化学式 (A－1) で表される高分子化合物。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、分散度 (Mw/Mn) は 1.2。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 95/5$ 。上述した方法により算出した該高分子化合物の Log P 値は、2.63。

(A)－2：下記化学式 (A－2) で表される高分子化合物。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、分散度 (Mw/Mn) は 1.2。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 85/15$ 。上述した方法により算出した該高分子化合物の Log P 値は、2.65。

(A)－3：下記化学式 (A－3) で表される高分子化合物。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、分散度 (Mw/Mn) は 1.5。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 85/15$ 。上述した方法により算出した該高分子化合物の Log P 値は、2.64。

[0259] [化37]

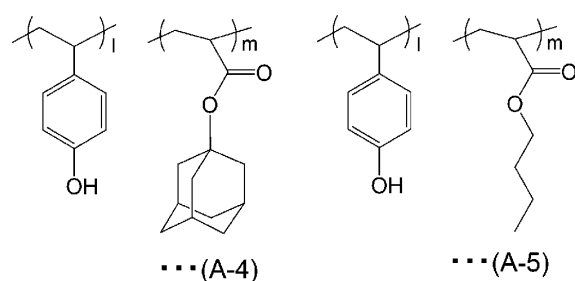


[0260] (A)－4：下記化学式 (A－4) で表される高分子化合物。GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) は 2500、分散度 (Mw/Mn) は 1.5。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（

構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 85/15$ 。上述した方法により算出した該高分子化合物の Log P 値は、2.78。

(A) - 5 : 下記化学式 (A - 5) で表される高分子化合物。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2500、分散度 (M_w/M_n) は1.5。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 85/15$ 。上述した方法により算出した該高分子化合物の Log P 値は、2.57。

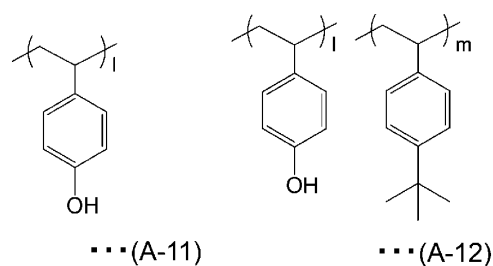
[0261] [化38]



[0262] (A) - 11 : 下記化学式 (A - 11) で表される高分子化合物。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2500、分散度 (M_w/M_n) は1.2。上述した方法により算出した該高分子化合物の Log P 値は、2.62。

(A) - 12 : 下記化学式 (A - 12) で表される高分子化合物。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2500、分散度 (M_w/M_n) は1.2。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 85/15$ 。上述した方法により算出した該高分子化合物の Log P 値は、2.92。

[0263] [化39]



[0264] [(B)成分のモル吸光係数の測定]

(B)成分のモル吸光係数は、分光光度計によって、(B)成分の波長248nmの吸光度を測定し、ランベルト・ベールの法則を用いて算出した。

具体的には、(B)成分をアセトニトリルに溶解し、この溶液を光路長10mmのセルに入れ、分光光度計(UV-3600、島津製作所製)によってUVスペクトルを測定し、波長248nmの吸光度を取得した。次いで、得られた吸光度と溶液濃度からランベルト・ベールの法則を用いて、モル吸光係数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)を算出した。

上記方法により算出したモル吸光係数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)を下記化学式の下に併記した。

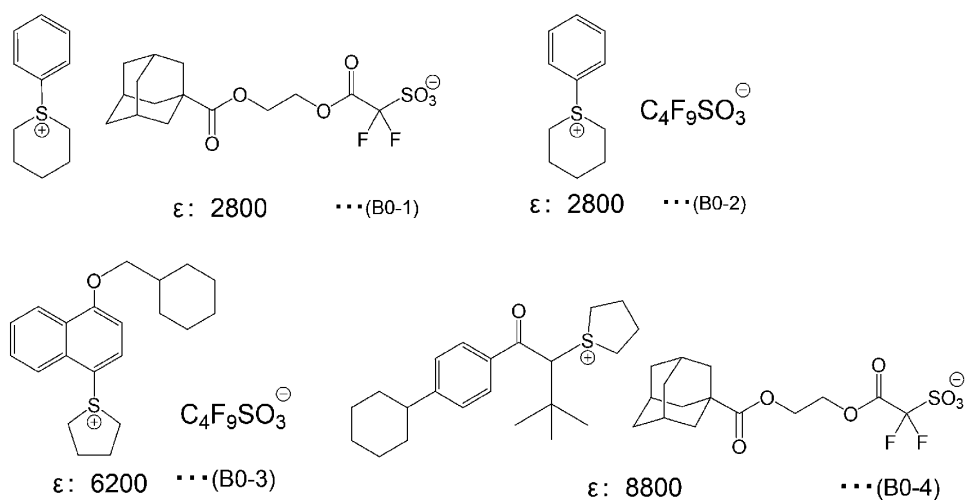
[0265] (B0)-1: 下記化学式(B0-1)で表される化合物からなる酸発生剤。

(B0)-2: 下記化学式(B0-2)で表される化合物からなる酸発生剤。

(B0)-3: 下記化学式(B0-3)で表される化合物からなる酸発生剤。

(B0)-4: 下記化学式(B0-4)で表される化合物からなる酸発生剤。

[0266] [化40]

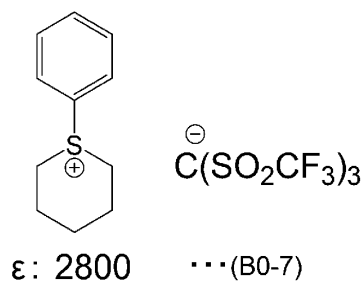
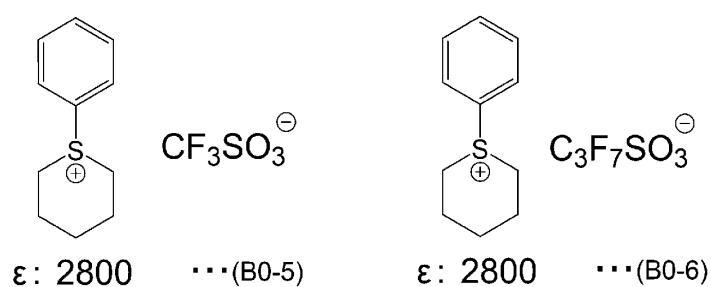


[0267] (B 0) - 5 : 下記化学式 (B 0 - 5) で表される化合物からなる酸発生剤。

(B 0) - 6 : 下記化学式 (B 0 - 6) で表される化合物からなる酸発生剤。

(B 0) - 7 : 下記化学式 (B 0 - 7) で表される化合物からなる酸発生剤。

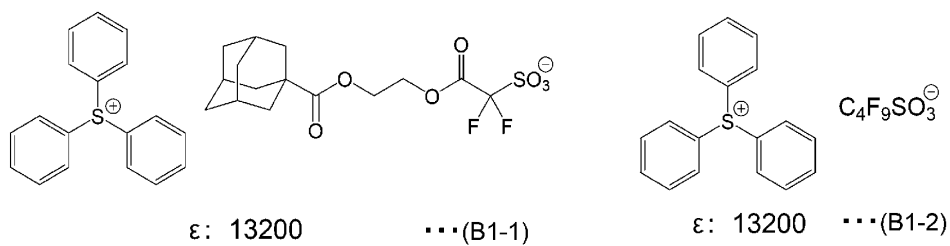
[0268] [化41]



[0269] (B 1) - 1 : 下記化学式 (B 1 - 1) で表される化合物からなる酸発生剤。

(B 1) - 2 : 下記化学式 (B 1 - 2) で表される化合物からなる酸発生剤。

[0270] [化42]



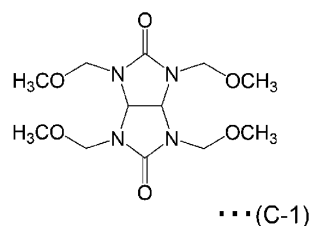
[0271] (C) - 1 : 下記化学式 (C - 1) で表される化合物からなる架橋剤。

(D) - 1 : トリ - n - ペンチルアミン。

(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] [化43]



[0273] <レジストパターンの形成>

110℃で60秒間のヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した8インチのシリコンウェーハ上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で、90℃で60秒間のプレベーク (PAB) 処理を行い、乾燥することにより、膜厚2μmのレジスト膜を形成した。

次いで、前記レジスト膜に対し、KrF露光装置NSR-S203B (ニコン社製; NA (開口数) = 0.60, 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。

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、幅500nmの孤立スペースパターンが形成された。

[0274] [解像性評価]

上記<レジストパターンの形成>において、幅500nmの孤立スペース

パターンが形成される最適露光量 E_{op} (mJ/cm^2) を求めた。そして、該最適露光量から露光量を少しずつ減少させて該孤立スペースパターンを形成していく際に、解像したパターンのスペース幅 (nm) を、走査型電子顕微鏡 S-9380 (日立ハイテクノロジー社製) を用いて求めた。これを「解像性 (nm)」として、表5に示した。

[0275] [焦点深度幅 (DOF) の評価]

上記<レジストパターンの形成>において、幅 500 nm の孤立スペース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>と同様の方法で孤立スペースパターンを形成した。このとき、孤立スペースパターンがターゲット寸法 $\pm 10\%$ (すなわち 450 ~ 550 nm) 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。これを「DOF (nm)」として、表5に示した。

[0276] [パターン形状の評価]

上記<レジストパターンの形成>によって形成された幅 500 nm の孤立スペースパターンを X-SEM (加速電圧 15 kV、商品名: SU5000、日立ハイテク社製) により、該孤立スペースパターンの断面を観察し、以下の評価基準で、該孤立スペースパターンをそれぞれ評価した。これを「パターン形状」として、表5に示した。

《評価基準》

A: パターンの矩形性が高い。

B: パターンの基板に接する周縁部に切れ込み (アンダーカット) は発生していないが、パターンの矩形性が A に比べてやや劣る。

C: アンダーカットが発生していた。

[0277]

[表5]

	PAB (°C)	PEB (°C)	解像性 [nm]	10% DOF [nm]	パターン 形状
実施例1	90	110	400	1000	A
実施例2	90	110	400	1100	A
実施例3	90	110	450	900	B
実施例4	90	110	425	950	B
実施例5	90	110	375	1100	A
実施例6	90	110	350	1150	A
実施例7	90	110	350	1100	A
実施例8	90	110	350	1200	A
実施例9	90	110	375	1200	A
実施例10	90	110	425	1000	B
実施例11	90	110	400	1050	B
実施例12	90	110	350	1200	A
実施例13	90	110	350	1200	A
実施例14	90	110	350	1250	A
実施例15	90	110	400	1150	A
実施例16	90	110	400	1100	A
実施例17	90	110	375	1100	A
比較例1	90	110	450	800	C
比較例2	90	110	525	600	B
比較例3	90	110	525	750	C
比較例4	90	110	525	800	C

[0278] 表5に示す通り、実施例のレジスト組成物は、比較例のレジスト組成物に比べ、解像性、DOF、及び、パターン形状がいずれも良好であることが確認できた。

[0279] 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なく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

請求の範囲

[請求項1]

樹脂（A）と、酸発生剤（B）と、架橋剤（C）とを含有し、

前記樹脂（A）は、 Log P が2.8以下であるアルカリ可溶性樹脂であり、

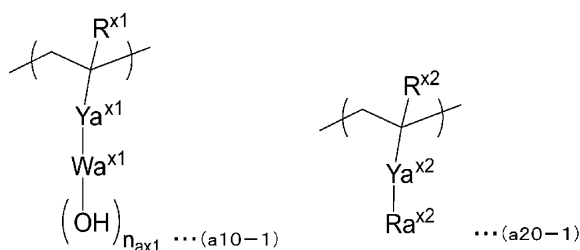
前記アルカリ可溶性樹脂は、下記一般式（a10-1）で表される構成単位（a10）、及び、下記一般式（a20-1）で表される構成単位（a20）を有し、

前記酸発生剤（B）は、波長248nmのモル吸光係数が1000 $\text{Omol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下である化合物（B0）を含み、

前記架橋剤（C）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種の架橋剤であり、

固形分濃度が15質量%以上である、レジスト組成物。

[化1]

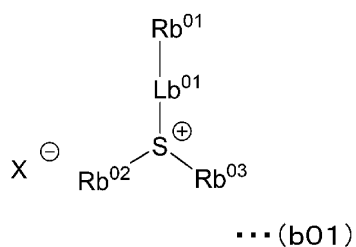


[式中、 R^{x1} は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。 $Y a^{x1}$ は、単結合又は2価の連結基である。 $W a^{x1}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。 n_{ax1} は、1以上の整数である。 R^{x2} は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。 $Y a^{x2}$ は、単結合又は2価の連結基である。 $R a^{x2}$ は炭化水素基である。]

[請求項2]

前記化合物（B0）は、下記一般式（b01）で表される化合物（B01）である、請求項1に記載のレジスト組成物。

[化2]



[式中、 X^- は、対アニオンである。 $\text{Rb}^{01} \sim \text{Rb}^{03}$ 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、又は、置換基を有してもよいアルケニル基である。 Rb^{02} 及び Rb^{03} は、式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 Lb^{01} は、単結合又は2価の連結基である。]

[請求項3] 前記アルカリ可溶性樹脂における前記構成単位 (a 1 0) と前記構成単位 (a 2 0) とのモル比 (構成単位 (a 1 0) : 構成単位 (a 2 0)) は、9 8 : 2 ~ 5 0 : 5 0 である、請求項 1 又は 2 に記載のレジスト組成物。

[請求項4] 前記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、4 0 0 0 未満である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

[請求項5] 支持体上に、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項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。