(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年10月7日(07.10.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/199940 A1

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

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/009032

(22) 国際出願日：　2021年3月8日(08.03.2021)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

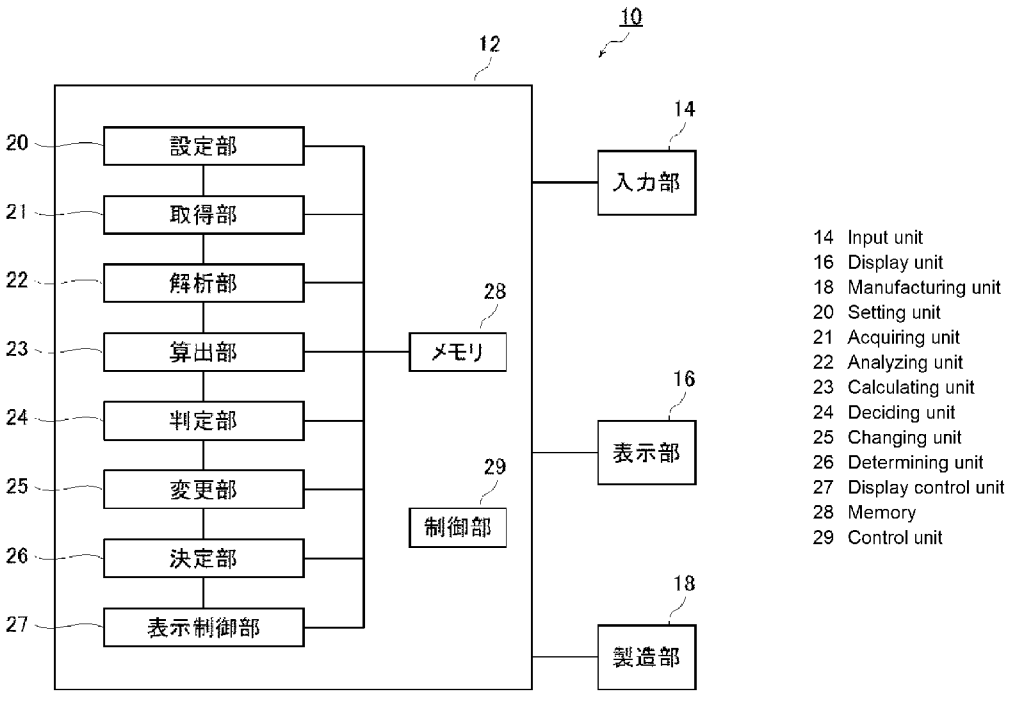
(30) 優先権データ：
特願 2020-062773　2020年3月31日(31.03.2020)　JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 丹呉 直紘(**TANGO Naohiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 白川 三千紘(**SHIRAKAWA Michihiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 崎田 享平(**SAKITA Kyohei**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由(**GOTO Akiyoshi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 八木 一成(**YAGI Kazunari**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 藤田 光宏(**FUJITA Mitsuhiro**); 〒4210396

(54) **Title:** MANUFACTURING METHOD FOR RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称： レジスト組成物の製造方法、パターン形成方法



(57) **Abstract:** Provided are: a method for manufacturing a resist composition simply and with good manufacturing reproducibility; and a pattern forming method. The manufacturing method for a resist composition comprises: a setting step in which a parameter is set; an acquiring step in which a pattern size for regression analysis is acquired; an analyzing step in which a regression analysis is performed; a calculating step in which a pattern size of a resist composition to be manufactured is calculated based on the regression analysis; a comparing step in which the pattern size of the resist composition to be manufactured and a target pattern size are compared; a determining step in which, if a difference

WO 2021/199940 A1

［続葉有］

静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人：中島 順子，外 (**NAKASHIMA Junko** et al.)；〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地 ＦＦＴＰＭ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

---

between the pattern size of the resist composition to be manufactured and the target pattern size is within an allowable range, blending quantities of the resist composition are determined; a manufacturing step in which the resist composition is manufactured based on the determined blending quantities; and a changing step in which, if the difference is outside the allowable range, the content of a component in the resist composition to be manufactured is at least changed. The blending quantities of the resist composition are determined based on the changed physical quantities, and the resist composition is thereby manufactured.

(57) 要約：簡便に、かつ、製造再現性よくレジスト組成物を製造できる製造方法、および、パターン形成方法を提供する。 レジスト組成物の製造方法は、パラメーターを設定する設定工程と、回帰分析用パターンサイズを取得する取得工程と、回帰分析を行う分析工程と、上記回帰分析に基づいて、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出する算出工程と、対象レジスト組成物のパターンサイズと目標パターンサイズとを比較する比較工程と、対象レジスト組成物のパターンサイズと目標パターンサイズとの差が許容範囲内である場合、レジスト組成物の配合量を決定する決定工程と、決定された配合量に基づきレジスト組成物を製造する製造工程とを有し、上記差が許容範囲外である場合、対象レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも変更する変更工程を有し、変更された物理量に基づきレジスト組成物の配合量を決定し、レジスト組成物を製造する。

明　細　書

発明の名称 ： レジスト組成物の製造方法、パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト組成物の製造方法、及び、パターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ（Integrated Circuit、集積回路）及びＬＳＩ（Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路）等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト組成物（以下、「感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物」ともいう。）を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線からｉ線に、更にＫｒＦエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線、ＥＵＶ（Extreme Ultra Violet、極紫外線）を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

[0003] 例えば、特許文献１では、所定の組成のＥＵＶリソグラフィー用ポジ型レジスト組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１９－２１１５３１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般的に、レジスト組成物を製造する際には、ロット間での性能差が少ないことが望ましい。一方で、例えば、酸分解性樹脂等のレジスト組成物の原料自体のロットが変わると、以前と同じ原料組成比にてレジスト組成物を製造しても、原料自体の微少な構造上の差異（例えば、酸分解性樹脂の繰り返

し単位の含有量の差異）、および、製造時の配合量の微少な差異等によって、以前のレジスト組成物とは異なる性能を示す場合があった。特に、酸分解性樹脂のロットが変わる場合、その傾向が顕著であった。

そのため、従来は、レジスト組成物を調製するたびに、レジスト組成物を用いて露光処理及び現像処理を実施して形成されるパターンのサイズを評価し、所望のサイズからのズレがある場合には、適宜レジスト組成物の組成を再調整して、再調整したレジスト組成物を用いて得られるパターンのサイズを再評価することを繰り返していた。

[0006] しかしながら、上記のようなレジスト組成物の組成の調整方法では、必ずしも性能の調整が容易ではなかった。特に、ＥＵＶ用のレジスト組成物に関しては、上記のような問題のみならず、ＥＵＶを用いたＥＵＶ露光装置を用いた露光処理は非常に高価であるため、コスト的な面から、従来のように組成を再調整したレジスト組成物の性能を繰り返して評価することが困難であった。

そのため、より簡便に、製造再現性よくレジスト組成物を製造できる製造方法が望まれていた。

[0007] 本発明は、上記実情に鑑みて、簡便に、かつ、製造再現性よくレジスト組成物を製造できる製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、パターン形成方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0009] （１） 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する酸分解性樹脂、及び、光酸発生剤を含むレジスト組成物における、

上記酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、

上記レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも含む物理量とのそれぞれを、パラメーターとして設定する設定工程と、

上記パラメーターの少なくとも１つを変数として、少なくとも上記酸分解性

樹脂及び上記光酸発生剤を含む回帰分析用レジスト組成物を複数作製し、作製した上記回帰分析用レジスト組成物の各々を用いて、目標パターンサイズが得られるような、露光処理及び現像処理を含むパターン形成処理を実施して、回帰分析用パターンサイズを取得する取得工程と、

上記取得工程により得られた、上記回帰分析用パターンサイズに対して、上記変数としたパラメーターを説明変数とし、上記目標パターンサイズを目的変数として、回帰分析を行う分析工程と、

上記回帰分析用レジスト組成物中の成分と同じ種類の成分を含む、対象レジスト組成物中の成分である上記酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、核磁気共鳴分光法により測定し、得られた上記酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、上記対象レジスト組成物の上記説明変数のうちの上記物理量を用いて、上記分析工程における上記回帰分析に基づいて、上記対象レジスト組成物のパターンサイズを算出する算出工程と、

上記算出工程により得られた、上記対象レジスト組成物の上記パターンサイズと、上記目標パターンサイズとを比較する比較工程と、

上記比較工程において、上記対象レジスト組成物の上記パターンサイズと上記目標パターンサイズとの差が許容範囲内である場合、上記分析工程の上記回帰分析に基づいて、上記対象レジスト組成物の配合量を決定する決定工程と、

上記決定工程において決定された上記配合量に基づきレジスト組成物を製造する製造工程とを有し、

上記比較工程において、上記対象レジスト組成物の上記パターンサイズと上記目標パターンサイズとの差が、許容範囲外である場合、上記対象レジスト組成物の上記パターンサイズと上記目標パターンサイズとの差が許容範囲内になるように、上記対象レジスト組成物の配合量を変更する変更工程を更に有する、

レジスト組成物の製造方法。

（２）　上記核磁気共鳴分光法における積算回数が、５０００回以上である、（１）に記載のレジスト組成物の製造方法。

（３）　上記核磁気共鳴分光法における積算回数が、１００００回以上である、（１）又は（２）に記載のレジスト組成物の製造方法。

（４）　上記核磁気共鳴分光法における積算回数が、２００００回以上である、（１）～（３）のいずれかに記載のレジスト組成物の製造方法。

（５）　上記物理量が、上記酸分解性樹脂の上記レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量である、（１）～（４）のいずれかに記載のレジスト組成物の製造方法。

（６）　上記物理量が、上記光酸発生剤の上記レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量である、（１）～（５）のいずれかに記載のレジスト組成物の製造方法。

（７）　上記物理量が、上記酸分解性樹脂の重量平均分子量である、（１）～（６）のいずれかに記載のレジスト組成物の製造方法。

（８）　回帰分析は、多変量解析である、（１）～（７）のいずれかに記載のレジスト組成物の製造方法。

（９）　製造工程において製造されたレジスト組成物は、極紫外線を用いた露光に利用される、（１）～（８）のいずれかに記載のレジスト組成物の製造方法。

（１０）　（１）～（９）のいずれかに記載の製造方法にて製造されたレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程と、

上記レジスト膜を露光する工程と、

現像液を用いて、露光された上記レジスト膜を現像し、パターンを形成する工程とを、有するパターン形成方法。

発明の効果

[0010]　本発明によれば、簡便に、かつ、製造再現性よくレジスト組成物を製造できる製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、パターン形成方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態のレジスト組成物の製造方法に用いられる処理装置の一例を示す模式図である。

[図2]本発明の実施形態のレジスト組成物の製造方法を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、添付の図面に示す好適実施形態に基づいて、本発明のレジスト組成物の製造方法、及び、パターン形成方法を詳細に説明する。

なお、以下に説明する図は、本発明を説明するための例示的なものであり、以下に示す図に本発明が限定されるものではない。

なお、以下において数値範囲を示す「～」とは両側に記載された数値を含む。例えば、εが数値α～数値βとは、εの範囲は数値αと数値βを含む範囲であり、数学記号で示せばα≦ε≦βである。

また、具体的な数値で表された各種の数値は、特に記載がなければ、該当する技術分野で一般的に許容される誤差範囲を含む。

[0013] 本明細書における基（原子団）の表記において、置換又は無置換を記していない表記は、置換基を有していない基と共に置換基を有する基をも含む。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも含む。

[0014] 本明細書において表記される二価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「Ｌ－Ｍ－Ｎ」なる一般式で表される化合物中の、Ｍが－ＯＣＯ－Ｃ（ＣＮ）＝ＣＨ－である場合、Ｌ側に結合している位置を＊１、Ｎ側に結合している位置を＊２とすると、Ｍは、＊１－ＯＣＯ－Ｃ（ＣＮ）＝ＣＨ－＊２であってもよく、＊１－ＣＨ＝Ｃ（ＣＮ）－ＣＯＯ－＊２であってもよい。

本明細書における、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを含む総称であり、「アクリル及びメタクリルの少なくとも１種」を意味す

る。同様に「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸を含む総称であり、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも１種」を意味する。

[0015] 本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、及び、ＥＵＶ等による露光のみならず、電子線、及び、イオンビーム等の粒子線による描画も含む。

[0016] 本明細書において酸解離定数（ｐＫａ）とは、水溶液中でのｐＫａを表し、具体的には、下記ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求められる値である。本明細書中に記載したｐＫａの値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示す。

[0017] ソフトウェアパッケージ１：Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ （ＡＣＤ／Ｌａｂｓ） Ｓｏｆｔｗａｒｅ Ｖ８．１４ ｆｏｒ Ｓｏｌａｒｉｓ （１９９４－２００７ ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）。

[0018] 一方で、ｐＫａは、分子軌道計算法によっても求められる。この具体的な方法としては、熱力学サイクルに基づいて、水溶液中におけるH^+解離自由エネルギーを計算することで算出する手法が挙げられる。H^+解離自由エネルギーの計算方法については、例えばＤＦＴ（密度汎関数法）により計算することができるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、ＤＦＴを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Ｇａｕｓｓｉａｎ１６が挙げられる。

[0019] 本明細書中のｐＫａとは、上述した通り、ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求められる値を指すが、この手法によりｐＫａが算出できない場合には、ＤＦＴ（密度汎関数法）に基づいてＧａｕｓｓｉａｎ１６により得られる値を採用するものとする。

また、本明細書中のｐＫａは、上述した通り「水溶液中でのｐＫａ」を指すが、水溶液中でのｐＫａが算出できない場合には、「ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）溶液中でのｐＫａ」を採用するものとする。

[0020] 上述したように、ＥＵＶ（極端紫外線）光に適用されるレジスト組成物の場合、ＥＵＶ露光装置は非常に高価であり、ＥＵＶを用いた露光を実施することがとても困難である。

これに対して、本発明のレジスト組成物の製造方法では、回帰分析に、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、後述する所定の物理量をパラメーターとして用いることにより、パラメーターのうち、パターン寸法に与える影響が大きいパラメーターを特定できる。それによって、ロットが異なる原材料を用いた際にも所定の配合量のレジスト組成物が所定の目標パターンサイズを達成できるかを確認でき、仮に、達成できない場合でも、回帰分析の結果を利用してレジスト組成物の配合量の再調整を適切に実施できる。特に、ＥＵＶ用のレジスト組成物に対しても、本発明の製造方法を適用できる。これにより、レジスト組成物を安定した品質で製造できる。

なお、後述するように、回帰分析の説明変数であるパラメーターの数が増えるほど、本発明の効果（簡便に、かつ、製造再現性よくレジスト組成物を製造できる）がより優れる。つまり、パラメーターの数が増えるほど、後述する決定工程で対象レジスト組成物のパターンサイズと目標パターンサイズとの差が許容範囲内であるとされた対象レジスト組成物が実際に目標パターンサイズを示す場合が多くなり、かつ、上記差が許容範囲外であるとされた対象レジスト組成物に関しても組成を再調整したレジスト組成物が実際に目標パターンサイズを示す場合が多くなる。つまり、パラメーター数が増えるほど、より再現性よくレジスト組成物を製造できる。

[0021] ［処理装置］

図１は本発明の実施形態のレジスト組成物の製造方法に用いられる処理装置の一例を示す模式図である。

レジスト組成物の配合量の決定、及び、配合量に基づくレジスト組成物の製造方法に用いられる処理装置１０は、コンピューター等のハードウェアを用いて構成される。しかしながら、レジスト組成物の製造方法をコンピューター等のハードウェア及びソフトウェアを用いて実行することができれば処理装置１０に限定されるものではなく、レジスト組成物の製造方法の各工程を手順としてコンピューター等に実行させるためのプログラムでもよい。

[0022] 処理装置１０は、上述のようにレジスト組成物の製造方法に用いられるものである。処理装置１０は、レジスト組成物の配合量を決定し、配合量に基づくレジスト組成物を製造するものである。レジスト組成物は、フォトグラフィー法に利用されるものである。例えば、シリコンウエハ上に、レジスト組成物からレジスト膜を作製する。レジスト膜に対して、露光処理及び現像処理を施すことにより、特定のパターン形状にレジスト膜を加工し、レジスト膜をマスクとしてシリコンウエハにエッチング等の加工を施す。

[0023] 処理装置１０は、処理部１２と、入力部１４と、表示部１６と、製造部１８とを有する。処理部１２は、設定部２０、取得部２１、解析部２２、算出部２３、判定部２４、変更部２５、決定部２６、表示制御部２７、メモリ２８、及び、制御部２９を有する。処理装置１０は、この他に図示はしないがＲＯＭ（Read Only Memory）等を有する。

処理部１２は、制御部２９により制御される。また、処理部１２において設定部２０、取得部２１、解析部２２、算出部２３、判定部２４、変更部２５、決定部２６、及び、表示制御部２７はメモリ２８に接続されており、設定部２０、取得部２１、解析部２２、算出部２３、判定部２４、変更部２５、決定部２６、及び、表示制御部２７のデータはメモリ２８に記憶することができる。

[0024] 処理装置１０は、ＲＯＭ等に記憶されたプログラムを、制御部２９で実行することにより、設定部２０、解析部２２、算出部２３、判定部２４、変更部２５、及び、決定部２６の各部を機能的に形成する。処理装置１０は、上述のように、プログラムが実行されることで各部位が機能するコンピュータ

ーによって構成されてもよいし、各部位が専用回路で構成された専用装置であってもよい。なお、プログラムは、例えば、コンピュータソフトウェアの形態で供給される。以下、処理装置１０の各部について説明する。

[0025] 入力部１４は、マウス及びキーボード等の各種情報をオペレータの指示により入力するための各種の入力デバイスである。表示部１６は、例えば、各種の結果を表示するものであり、公知の各種のディスプレイが用いられる。また、表示部１６には各種情報を出力媒体に表示するためのプリンタ等のデバイスも含まれる。

[0026] レジスト組成物は、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する酸分解性樹脂（以下、単に「酸分解性樹脂」ともいう。）と光酸発生剤とを含む。設定部２０は、レジスト組成物における、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも含む物理量とを、パラメーターとして設定するものである。

[0027] 取得部２１は、設定部で設定された、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、上記物理量のうち、少なくとも１つのパラメーターを変数として回帰分析用レジスト組成物を複数作製し、作製した各回帰分析用レジスト組成物を用いてレジスト膜を作製し、作製した各回帰分析用レジスト組成物を用いて、目標パターンサイズが得られるような、露光処理及び現像処理を含むパターン形成処理を実施して、回帰分析用パターンサイズを取得するものである。目標パターンサイズとは、レジスト組成物に要求される性能を示すものであり、パターンサイズの設定値である。パターンサイズの設定値としては、例えば、ライン状のパターンの線幅、及び、ホールを有するパターンのホールの直径が用いられる。

目標パターンサイズと回帰分析用パターンサイズとは同じ種類であり、例えば、パターンの線幅又はホールの直径が用いられる。

目標パターンサイズが得られるような、露光処理及び現像処理を含むパターン形成処理を施して得られた回帰分析用パターンサイズは、レジスト組成

物から作製したレジスト膜で得られたパターンの大きさの実測値である。

[0028] 解析部２２は、取得部２１により得られた、回帰分析用レジスト組成物の回帰分析用パターンサイズに対して、変数としたパラメーターを説明変数とし、目標パターンサイズを目的変数として、回帰分析を行うものである。

[0029] 算出部２３は、回帰分析用レジスト組成物中の成分と同じ種類の成分を含む、配合量の決定対象である対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物」ともいう。）に含まれる成分である酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を核磁気共鳴分光法により測定し、得られた酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、対象レジスト組成物の説明変数とした物理量を用いて、解析部２２における回帰分析に基づいて対象レジスト組成物のパターンサイズを算出するものである。

説明変数とした物理量は、回帰分析にパラメーターとして用いた物理量であり、レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも含む物理量である。

[0030] 判定部２４は、算出部２３により得られた対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズとを比較するものである。

[0031] 変更部２５は、判定部２４において、対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズとの差が許容範囲外である場合、対象レジスト組成物のパターンサイズと目標パターンサイズとの差が許容範囲内になるように、対象レジスト組成物において説明変数とした物理量のうちの対象レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも変更するものである。変更部２５により、対象レジスト組成物の配合量が調整される。

なお、上述の対象レジスト組成物のパターンサイズと上述の目標パターンサイズとの差が許容範囲外の場合、測定された酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、変更部２５で変更した物理量とを用いて、回帰分析に基づいて、変更後の対象レジスト組成物のパターンサイズを算出できる。

[0032] 決定部２６は、判定部２４において、上述の対象レジスト組成物のパター

ンサイズと上述の目標パターンサイズとの差が許容範囲内である場合、解析部２２の回帰分析に基づいて、レジスト組成物の配合量を決定するものである。

[0033] 表示制御部２７は、回帰分析に用いられる回帰分析用レジスト組成物に関するパラメーターを、表示部１６に表示させるものである。

また、表示制御部２７は、核磁気共鳴分光法により測定して得られた酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、回帰分析から得られた対象レジスト組成物のパターンサイズ、目標パターンサイズ、対象レジスト組成物のパターンサイズと目標パターンサイズとの比較結果、及び、レジスト組成物の配合量等を表示部１６に表示させるものである。

表示制御部２７において、表示部１６に表示させる場合、メモリ２８から各種の情報を読み出して表示してもよい。また、表示制御部２７は、入力部１４を介して入力される各種の情報等も表示部１６に表示させることもできる。

[0034] 製造部１８は、決定部２６において決定された配合量に基づきレジスト組成物を製造するものである。製造部１８としては、決定部２６において決定されたレジスト組成物の配合量に基づき、レジスト組成物を製造することができれば、その構成は、特に限定されるものではなく、公知のものを適宜利用可能である。

また、製造部１８は、処理装置１０とは別の構成でもよく、例えば、決定部２６において決定されたレジスト組成物の配合量に基づいて、他の製造装置でレジスト組成物を製造することもできる。

[0035] ［レジスト組成物の製造方法］

図２は本発明の実施形態のレジスト組成物の製造方法を示すフローチャートである。レジスト処方量の決定方法は、例えば、図１に示す処理装置１０が用いられる。

以下に説明するレジスト組成物の製造方法において、特に説明しないが処理装置１０の処理部１２の各部、及び、製造部１８で種々の処理がなされる

。また、以下の説明では制御部２９により処理部１２の各部で種々の処理がなされることの説明を省略しているが、各部の一連の処理は制御部２９により制御される。

[0036] まず、酸分解性樹脂及び光酸発生剤を含むレジスト組成物における、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも含む物理量とを、パラメーターとして設定する（ステップＳ１０）。

上記繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量は、全繰り返し単位に対する質量割合（質量％）であってもよいし、全繰り返し単位に対するモル割合（モル％）であってもよい。

酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の種類が複数ある場合、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位のうちの一部の種類の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量のみをパラメーターとして設定してもよいし、酸分解性樹脂に含まれる全ての種類の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量をパラメーターとして設定してもよい。つまり、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位のうちの少なくとも一部の種類の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、パラメーターとして設定すればよい。例えば、酸分解性樹脂が単位Ａ、単位Ｂ、及び、単位Ｃの３種の繰り返し単位を含む場合、単位Ａの全繰り返し単位に対する含有量のみをパラメーターとして設定してもよいし、単位Ａの全繰り返し単位に対する含有量、単位Ｂの全繰り返し単位に対する含有量、及び、単位Ｃの全繰り返し単位に対する含有量の３つをパラメーターとして設定してもよい。

なお、後述する算出工程にて使用される酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量は、酸分解性樹脂の製造の際に用いた単量体の仕込み比から算出してもよいし、核磁気共鳴分光法等の公知の方法により求めてもよい。

核磁気共鳴分光法の測定条件は特に制限されないが、後述する算出工程（ステップＳ１６）にて実施される核磁気共鳴分光法の測定条件が挙げられる

。

また、酸分解性樹脂が市販品である場合、カタログ値を用いてもよい。

[0037] 物理量は、レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも含む。

レジスト組成物中の成分とは、酸分解性樹脂及び光酸発生剤等のレジスト組成物中の成分を意図する。レジスト組成物中の成分としては、後述するように、酸分解性樹脂及び光酸発生剤以外にも、例えば、酸拡散制御剤、界面活性剤、及び、疎水性樹脂が挙げられる。

また、上記成分の含有量とは、その成分のレジスト組成物全質量に対する質量割合（質量％）であってもよいし、その成分のレジスト組成物中の全固形分に対する質量割合（質量％）であってもよい。例えば、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量％）、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量％）、及び、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量％）が挙げられる。

レジスト組成物に複数の成分が含まれる場合、物理量として選択されるレジスト組成物中の成分の含有量としては、レジスト組成物に含まれる複数の成分のうちの一部の成分の含有量のみを用いてもよいし、レジスト組成物に含まれる全て成分の各含有量を用いてもよい。つまり、レジスト組成物に含まれる複数の成分のうちの少なくとも一部の成分の含有量を用いればよい。例えば、酸分解性樹脂、光酸発生剤、及び、酸拡散制御剤を含むレジスト組成物において、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量のみを物理量として選択してもよいし、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量の３つを物理量として選択してもよい。

なお、上記全固形分とは、レジスト組成物中の溶媒を除いた成分を意味し、その性状が液状であっても固形分として取り扱う。

[0038] 上記物理量は、レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも含み、この

レジスト組成物中の成分の含有量以外の他の物理量を含んでいてもよい。

他の物理量としては、例えば、酸分解性樹脂の重量平均分子量、酸分解性樹脂の屈折率、および、酸分解性樹脂の分子量分布が挙げられる。

[0039] 酸分解性樹脂の重量平均分子量の測定方法は特に制限されず、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）分析法で測定できる。

ＧＰＣ分析法では、公知の装置が使用できる。

ＧＰＣ分析法で使用する装置の設置場所は特に制限されず、空調設備が備わった場所が好ましい。

ＧＰＣ分析法で使用する装置に含まれるポンプ部は、送液量安定の点から、送液精度の高いものが好ましく、温度調整機能が付属しているものも好ましい。

ＧＰＣ分析法で使用する装置に含まれるカラム部は、温度調整機能が付属しているものが好ましい。

ＧＰＣ分析法で使用する装置に含まれる検出器としては、示差屈折率計（ＲＩ）又は紫外可視吸光計が挙げられる。酸分解性樹脂が、芳香族環を有さないモノマーのみから成るポリマーの場合は、ＲＩで測定することが好ましい。

ＧＰＣ分析法で使用する装置に含まれるカラムは、市販のものを用いることが可能である。充填剤としては、シリカ系粒子、ポリメタクリレート系樹脂粒子、及び、架橋型ポリスチレン系樹脂粒子が挙げられる。また、必要な分離能を得るために、カラムを複数本連結して用いてもよい。更に、高い分離能を得るために、充填剤の粒径の小さなものを用いてもよい。

ＧＰＣ分析法で使用する溶離液は特に限定されず、例えば、各種有機溶媒、及び、水が挙げられる。溶離液の流速は特に限定はないが、０．５～２．０ｍＬ／ｍｉｎの範囲が好ましい。

ＧＰＣ分析法におけるサンプル濃度は特に限定はないが、０．１～１０質量％の範囲で調整することが好ましい。

ＧＰＣ分析法におけるサンプル注入量は特に限定はないが、１～１００μ

Ｌの範囲が好ましい。

校正曲線の作成用標準試料の測定は、日間差低減のため、サンプル測定の２４時間以内に実施することが好ましい。また、サンプルに内標試料を添加して、その保持時間を補正する内標法を用いてもよい。

ＧＰＣ分析法における測定回数は特に制限されないが、測定精度向上のため複数回の測定を行い、平均値を用いてもよい。

[0040] ステップＳ１０で設定されるパラメーターの数は特に制限されないが、少なくとも酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、上述したレジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも含む物理量とを含む複数が挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、上記物理量の数は２以上が好ましく、３以上がより好ましく、４以上がさらに好ましい。上限は特に制限されないが、１０以下が好ましい。

[0041] 次に、設定工程（ステップＳ１０）で設定された、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、上述した物理量のうち、少なくとも１つのパラメーターを変数として、少なくとも酸分解性樹脂及び光酸発生剤を含む回帰分析用レジスト組成物を複数作製する。作製した各回帰分析用レジスト組成物を用いて、目標パターンサイズが得られるような、露光処理及び現像処理を含むパターン形成処理を実施して、回帰分析用パターンサイズを取得する（ステップＳ１２）。

上記ステップＳ１２の取得工程では、まず、設定工程で設定したパラメーターのうちの少なくとも１つのパラメーターを変数として、少なくとも酸分解性樹脂及び光酸発生剤を含む回帰分析用レジスト組成物を複数作製する。一例としては、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、レジスト組成物中の成分の含有量とをパラメーターとして選択し、更に、レジスト組成物中の成分の含有量を変数として選択した際には、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量は固定し、レジスト組成物中の成分の含有量を変更した回帰分析用レジスト組

成物を複数作製する。つまり、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量が一定であり、レジスト組成物中の成分の含有量が異なる複数の回帰分析用レジスト組成物を作製する。

また、上記例においては、例えば、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を変数として選択した際には、レジスト組成物中の成分の含有量を固定し、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を変更した回帰分析用レジスト組成物を複数作製してもよい。

さらに、上記以外にも、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、および、レジスト組成物中の成分の含有量の両方を変数とした際に、両者を変更した回帰分析用レジスト組成物を複数作製してもよい。

なお、上記回帰分析用レジスト組成物を複数作製する際には、酸分解性樹脂中の繰り返し単位の種類は変更しない。

[0042] 次に、上述したように、作製した各回帰分析用レジスト組成物を用いて、目標パターンサイズが得られるような、露光処理及び現像処理を含むパターン形成処理を実施して、回帰分析用パターンサイズを取得する。つまり、各回帰分析用レジスト組成物を用いて、目標パターンサイズが得られるようなパターン形成処理を実施することにより、所定のパターンを形成して、そのパターンのサイズ（回帰分析用パターンサイズ）を取得する。

目標パターンサイズが得られるパターン形成処理とは、目標パターンサイズを得るために実施されるパターン形成処理であり、回帰分析用レジスト組成物を用いてレジスト膜を作製し、作製したレジスト膜に対して露光処理及び現像処理を施す一連の操作を含む処理である。つまり、上記パターン形成処理は、回帰分析用レジスト組成物を用いてレジスト膜を作製する膜形成処理、露光処理、及び、現像処理を少なくとも含む。各処理は、目標パターンサイズが得られるように適宜条件が設定される。

例えば、膜形成処理では、使用される基材の種類、及び、形成されるレジ

スト膜の膜厚等が適宜設定される。また、露光処理では、露光光の種類、マスクの種類、及び、露光量等が適宜設定される。現像処理では、使用される現像液の種類及び現像条件（例えば、現像液の温度、現像液との接触時間、乾燥処理の有無）が適宜設定される。

パターン形成処理は、膜形成処理、露光処理、及び、現像処理以外の他の処理（例えば、リンス処理）を含んでいてもよい。

つまり、複数のレジスト膜に対しては、目標とするパターンのサイズを得るための、同一のパターン形成処理が適用される。

例えば、目標パターンサイズをライン状のパターンの線幅２５ｎｍと設定し、レジスト膜の膜厚を４５ｎｍとする膜形成処理を設定し、ＥＵＶを用いてライン／スペース＝２５ｎｍ／２５ｎｍのマスクを用いて露光量３０（ｍＪ／ｃｍ^2）にて露光するという露光処理を設定し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）を現像液として３０秒間現像を行う現像処理を設定し、このような一連の設定された処理を目標パターンサイズが得られるようなパターン形成処理として、複数のレジスト膜に対して同一の露光処理及び現像処理を実施して、パターンを形成して、所定のパターンのサイズ（回帰分析用パターンサイズ）を取得する。

ステップＳ１２の取得工程において、レジスト膜を露光して得られた回帰分析用パターンサイズは、例えば、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて測定する。

[0043] 次に、取得工程（ステップＳ１２）により得られた回帰分析用パターンサイズに対して、変数としたパラメーターを説明変数とし、目標パターンサイズを目的変数として、回帰分析を行う（ステップＳ１４）。

ステップＳ１４の分析工程における回帰分析は特に限定されるものではなく、パラメーターの数等に応じて適宜決定されるものであり、多変量解析でもよく、重回帰分析が好ましい。

重回帰分析の方法は、周知である。例えば、「尾崎幸洋・宇田明史・赤井俊雄　著、化学者のための多変量解析（ケモメトリックス入門）　講談社サ

イエンティフィク」に記載されている方法が挙げられる。

[0044] 上記のような重回帰分析を行った際には、本工程を実施することにより、後述する算出工程（ステップＳ１６）にて使用される重回帰式を予め作成できる。例えば、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、レジスト組成物中の成分の含有量とをパラメーターとして選択した際には、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、レジスト組成物中の成分の含有量とを変数として含む重回帰式が挙げられる。

なお、下記の重回帰式は一例であって、本発明は、以下の重回帰式に限定されない。

Ｙ＝ｂ１Ｘ１＋ｂ２Ｘ２＋・・・＋ｂｍＸｍ＋ｂ０　　・・・（重回帰式）

上記重回帰式において、ｂ１～ｂｍ、及び、ｂ０は、重回帰分析によって得られる定数を示し、Ｘ１～Ｘｍは、ｍ種類のパラメーターを示し、Ｙは、パターンサイズ（例えば、ライン状のパターンの線幅、又は、ホールの直径）を表す。例えば、上述したように、酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量％）と、酸分解性樹脂の重量平均分子量とをパラメーターとして設定した際には、以下のような重回帰式が得られる。なお、以下の式では、酸分解性樹脂が、繰り返し単位Ａ、繰り返し単位Ｂ、及び、繰り返し単位Ｃの３種を含む場合を示す。

Ｙ＝ｂ１Ｘ１＋ｂ２Ｘ２＋ｂ３Ｘ３＋ｂ４Ｘ４＋ｂ５Ｘ５＋ｂ０

上記重回帰式において、ｂ１～ｂ５、及び、ｂ０は、重回帰分析によって得られる定数を示し、Ｘ１は酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位Ａの全繰り返し単位に対する含有量（質量％）、Ｘ２は酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位Ｂの全繰り返し単位に対する含有量（質量％）、Ｘ３は酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位Ｃの全繰り返し単位に対する含有量（質量％）、Ｘ４は光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量

％）、Ｘ５は酸分解性樹脂の重量平均分子量を示し、Ｙは、パターンサイズ（例えば、ライン状のパターンの線幅、又は、ホールの直径）を表す。

後述するように、上記重回帰式に、対象レジスト組成物の所定のパラメーターを代入すれば、対象レジスト組成物を用いて、上述した目標パターンサイズが得られるような露光処理及び現像処理を実施して得られるパターンサイズ、すなわち、予想値を求めることができる。

[0045] 次に、対象レジスト組成物中の成分である酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を核磁気共鳴分光法により測定し、得られた酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、配合量の決定対象である対象レジスト組成物の説明変数とした物理量を用いて分析工程における回帰分析に基づいて対象レジスト組成物のパターンサイズを算出する（ステップＳ１６）。

対象レジスト組成物とは、上述したように、回帰分析用レジスト組成物中の成分と同じ種類の成分を含み、後述する製造工程にてレジスト組成物を製造する際の各成分の配合量を決定するための組成物である。

また、対象レジスト組成物においては、目標パターンサイズを達成すると予想される各成分の配合量に基づいて、各成分が配合される。つまり、対象レジスト組成物における各成分の配合量は、所定の性能を示す予想された処方である。

対象レジスト組成物は、後述するパターンサイズを算出するために、使用される成分とその配合量が決められている組成物であればよく、本工程において対象レジスト組成物自体は必ずしも実際に製造する必要はない。

[0046] 上記のように、上記対象レジスト組成物は、回帰分析用レジスト組成物中の成分と同じ種類の成分を含む。例えば、回帰分析用レジスト組成物は、特定の繰り返し単位Ａ及び特定の繰り返し単位Ｂを含む酸分解性樹脂Ｘ、光酸発生剤Ｙ、及び、溶剤Ｘを成分として含む場合、上記対象レジスト組成物も、上記酸分解性樹脂Ｘ、光酸発生剤Ｙ、及び、溶剤Ｘを含む。

なお、対象レジスト組成物及び回帰分析用レジスト組成物に含まれる同じ

種類の成分においては、ロット番号が異なっていてもよい。例えば、対象レジスト組成に含まれる酸分解性樹脂と、回帰分析用レジスト組成物に含まれる酸分解性樹脂とは、製造時期が異なるロット番号違いであってもよい。

上述したように、酸分解性樹脂等のレジスト組成物の原料自体のロットが変わると、以前と同じ原料組成比にてレジスト組成物を製造しても以前のレジスト組成物とは異なる性能を示す場合がある。それに対して、例えば、対象レジスト組成物中の成分として、ロットが異なる成分を用いて、本発明の手順を実施することにより、新たなロットの成分を用いた場合にも再現性良くレジスト組成物を製造することが可能となる。

[0047] ステップＳ１６では、対象レジスト組成物を用いてパターンを形成した際のパターンサイズ（予想値）を算出する。ステップＳ１６においては、まず、対象レジスト組成物中の成分である酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、核磁気共鳴分光法により測定する。なお、核磁気共鳴分光法による測定は、通常、酸分解性樹脂を所定の測定溶媒に溶解させて、行う。

核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光法としては、例えば、^{1}Ｈ　ＮＭＲ法、及び、^{13}Ｃ　ＮＭＲ法が挙げられる。^{13}Ｃ　ＮＭＲ法を用いる場合には、^{1}Ｈ　ＮＭＲ法と比較して感度が大きく低いことから、下記に示すような測定条件を用いることが好ましい。

核磁気共鳴分光法において用いられる機器の周波数は特に制限されないが、感度向上の点から、４００ＭＨｚ以上が好ましく、５００ＭＨｚ以上がより好ましい。

核磁気共鳴分光法においてプローブは、感度向上の点から、プローブ径の太いもの、又は、極低温プローブが好ましい。また、コイルは、測定各種に対応したものが内側に設置されているものが好ましい。

核磁気共鳴分光法においてサンプル管としては、感度向上の点から、管厚が薄く、厚みの均一性が高いものが好ましい。

核磁気共鳴分光法において測定溶媒としては、各種重溶媒（アセトン、テ

トラヒドロフラン、メタノール、ジメチルスルホキシド等）を使用可能である。

核磁気共鳴分光法において積算回数は、本発明の効果がより優れる点から、５０００回以上が好ましく、１００００回以上がより好ましく、２００００回以上が更に好ましい。積算回数が多い程、測定値の精度が高くなるが測定時間がかかり、５００００回以下の場合が多い。

また、核磁気共鳴分光法において複数回測定を行い、算出した組成比の平均値を用いることも好ましい。

核磁気共鳴分光法において、緩和時間の短縮、及び、組成比の定量性向上のために、緩和剤を用いてもよい。緩和剤としては、各種金属塩（クロムアセチルアセトン錯体、鉄アセチルアセトン錯体等）が挙げられる。

核磁気共鳴分光法においてサンプル濃度は、感度向上の点から、２０質量％以上が好ましく、２５質量％以上がより好ましい。

核磁気共鳴分光法において測定温度は、緩和時間短縮の点から、サンプルの分解や溶媒の揮発が問題とならない範囲で高くすることが好ましい。

[0048] 本工程では、対象レジスト組成物の説明変数とした物理量を用いる。

具体的には、例えば、説明変数とした物理量として、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量％）、及び、酸分解性樹脂の重量平均分子量を用いた場合には、対象レジスト組成物に含まれる光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量％）、及び、対象レジスト組成物に含まれる酸分解性樹脂の重量平均分子量をそれぞれ求める。

核磁気共鳴分光法により得られた酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、配合量の決定対象であるレジスト組成物の説明変数とした物理量を用いて分析工程における回帰分析に基づいて対象レジスト組成物のパターンサイズを算出する。

例えば、上述したように、分析工程における回帰分析が重回帰分析である場合、分析工程で得られた重回帰式に、核磁気共鳴分光法により得られた酸

分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、配合量の決定対象であるレジスト組成物の説明変数とした物理量を代入することにより、対象レジスト組成物を用いて得られるパターンのパターンサイズを予測できる。つまり、対象レジスト組成物を用いて得られるパターンサイズの予測値を算出値として算出できる。

[0049] 次に、算出工程（ステップＳ１６）により得られた対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズとを比較する（ステップＳ１８）。

[0050] ステップＳ１８の比較工程において、上述の対象レジスト組成物のパターンサイズと上述の目標パターンサイズとの差が許容範囲内である場合、分析工程（ステップＳ１４）の回帰分析に基づいて、レジスト組成物の配合量を決定する（ステップＳ２０）。

上述のステップＳ２０の決定工程において、上述の目標パターンサイズに対して許容範囲内にある、レジスト組成物の配合量が決定される。

そして、決定工程（ステップＳ２０）において決定されたレジスト組成物の配合量に基づき、レジスト組成物を製造する（ステップＳ２２）。ステップＳ２２の製造工程により、目標パターンサイズが得られる、レジスト組成物を得る。

なお、上記レジスト組成物は、対象レジスト組成物中の成分と同一の成分を含む。つまり、対象レジスト組成物において使用が計画されている成分と同一の成分を用いて、レジスト組成物を製造する。より具体的には、レジスト組成物中の成分と、対象レジスト組成物中の成分とは、同じ時期に製造されたもの（同一のロット番号のもの）が使用される。その際、上述したように、各成分の配合量はステップＳ２０で決定された配合量に基づく。

また、上記比較工程における上記差の許容範囲は適宜設定できる。例えば、目標パターンサイズとの差が±０．５ｎｍ以内であることを許容範囲としてもよいし、目標パターンサイズとの差が±０．１ｎｍ以内であることを許容範囲としてもよいし、目標パターンサイズとの差が０であることを許容範囲としてもよい。

[0051] 一方、ステップＳ１８の比較工程において、上述の対象レジスト組成物のパターンサイズと上述の目標パターンサイズとの差が、許容範囲外である場合、対象レジスト組成物のパターンサイズと目標パターンサイズとの差が許容範囲内になるように、対象レジスト組成物において説明変数とした物理量のうちの上記対象レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも変更し、対象レジスト組成物の配合量を調整する（ステップＳ２４）。

例えば、説明変数とした物理量の一つとして、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量％）が選択されている場合、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量％）を変更して、対象レジスト組成物の配合量を調整できる。

なお、変更工程においては、対象レジスト組成物の配合量を変更するが、上記対象レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも変更すればよく、合わせて他の物理量を変更してもよい。

また、対象レジスト組成物において説明変数とした物理量を変更し、対象レジスト組成物の配合量を調整する際には、対象レジスト組成物のパターンサイズと目標パターンサイズとの差が許容範囲内になるように調整されるが、その際、上記差が０に近くなるように（好ましくは、０となるように）配合量を調整することが好ましい。

[0052] 変更工程において変更された物理量に基づき、決定工程（ステップＳ２０）において、対象レジスト組成物の配合量を決定する。次に、製造工程（ステップＳ２２）において、決定工程（ステップＳ２０）において決定された配合量に基づきレジスト組成物を、上述のように製造部１８（図１参照）にて製造する。

[0053] レジスト組成物の製造方法は特に制限されない。

レジスト組成物の製造においては、例えば、酸分解性樹脂及び光酸発生剤等の各種成分を溶剤に溶解させた後、素材が異なる複数のフィルターを用いて濾過（循環濾過でもよい）を行うことが好ましい。例えば、孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、孔径

３～５ｎｍのポリエチレン製フィルターを順列に接続し、濾過を行うことが好ましい。濾過は、２回以上の循環濾過を行う方法も好ましい。なお、上記濾過工程は、レジスト組成物中の金属原子の含有量を低減させる効果もある。フィルター間の圧力差は小さい程好ましく、０．１ＭＰａ以下が好ましく、０．０５ＭＰａ以下がより好ましく、０．０１ＭＰａ以下が更に好ましい。

また、レジスト組成物の製造においてフィルターを用いて循環濾過を行う方法としては、例えば、孔径５０ｎｍのポリテトラフルオロエチレン製フィルターを用いて２回以上循環濾過を行う方法も好ましい。

[0054] レジスト組成物中においては、金属原子の含有量が低減されていることが好ましい。

レジスト組成物中の金属原子の含有量を低減する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過による調整方法が挙げられる。フィルター孔径としては、ポアサイズ１００ｎｍ未満が好ましく、１０ｎｍ以下がより好ましく、５ｎｍ以下が更に好ましい。フィルターとしては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、上記フィルター素材とイオン交換メディアとを組み合わせた複合材料で構成されていてもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

[0055] また、レジスト組成物中の金属原子の含有量を低減する方法としては、レジスト組成物中の各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、レジスト組成物中の各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び、製造装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う

方法等が挙げられる。

[0056] また、レジスト組成物中の金属原子の含有量を低減する方法としては、上述したフィルター濾過のほか、吸着材による除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。

また、組成物中の金属原子の含有量を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認できる。

[0057] なお、上記により製造されたレジスト組成物は、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。つまり、レジスト組成物は、ネガ型のレジスト組成物でもよく、ポジ型のレジスト組成物でもよい。

[0058] ＜レジスト膜、パターン形成方法＞

上記本発明の製造方法にて製造されたレジスト組成物を用いて、パターンを形成できる。

上記本発明の製造方法にて製造されたレジスト組成物を用いたパターン形成方法の手順は特に制限されないが、以下の工程を有することが好ましい。工程１：レジスト組成物を用いて、レジスト膜を形成する工程工程２：レジスト膜を露光する工程工程３：現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0059] （工程１：レジスト膜形成工程）

工程１は、レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程である。

レジスト組成物には少なくとも酸分解性樹脂及び光酸発生剤が含まれるが

、レジスト組成物中の成分の詳細は、後段で詳述する。

[0060] レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する方法としては、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

[0061] レジスト組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法としては、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、１０００～３０００ｒｐｍが好ましい。

レジスト組成物の塗布後、基板を乾燥し、レジスト膜を形成してもよい。なお、必要により、レジスト膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

[0062] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は、現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。加熱温度は８０～１５０℃が好ましく、８０～１４０℃がより好ましく、８０～１３０℃が更に好ましい。加熱時間は３０～１０００秒が好ましく、６０～８００秒がより好ましく、６０～６００秒が更に好ましい。

[0063] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、１０～１５０ｎｍが好ましく、１５～１００ｎｍがより好ましい。

[0064] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

トップコート組成物は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

また、トップコートの形成前にレジスト膜を乾燥することが好ましい。

トップコートの膜厚は、１０～２００ｎｍが好ましく、２０～１００ｎｍがより好ましい。

[0065] （工程２：露光工程）

工程２は、レジスト膜を露光する工程である。

露光の方法としては、形成したレジスト膜に所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する方法が挙げられる。

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、Ｘ線、及び、電子線が挙げられ、好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２２０ｎｍ以下、特に好ましくは１～２００ｎｍの波長の遠紫外光、具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、ＥＵＶ（１３ｎｍ）、Ｘ線、及び、電子ビームが挙げられる。なかでも、ＥＵＶ（１３ｎｍ）、Ｘ線、又は、電子ビームが好ましく、ＥＵＶ（１３ｎｍ）又は電子ビームがより好ましく、ＥＵＶ（１３ｎｍ）が更に好ましい。

[0066] 露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

加熱温度は８０～１５０℃が好ましく、８０～１４０℃がより好ましく、８０～１３０℃が更に好ましい。

加熱時間は１０～１０００秒が好ましく、１０～１８０秒がより好ましく、３０～１２０秒が更に好ましい。

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

この工程は露光後ベークともいう。

[0067]（工程３：現像工程）

工程３は、現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程である。

[0068] 現像方法としては、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静置することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミ

ックディスペンス法）が挙げられる。

また、現像を行う工程の後に、他の溶剤に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

現像時間は未露光部の樹脂が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、１０～３００秒が好ましく、２０～１２０秒がより好ましい。

現像液の温度は０～５０℃が好ましく、１５～３５℃がより好ましい。

[0069] 現像液としては、アルカリ現像液、及び、有機溶剤現像液が挙げられる。

アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩、無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、又は、環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。なかでも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）に代表される４級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、０．１～２０質量％である。また、アルカリ現像液のｐＨは、通常、１０．０～１５．０である。

[0070] 有機溶剤現像液とは、有機溶剤を含む現像液である。

有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤の蒸気圧（混合溶剤である場合は全体としての蒸気圧）は、２０℃において、５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下がより好ましく、２ｋＰａ以下が更に好ましい。有機溶剤の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上又は現像カップ内での蒸発が抑制され、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0071] 有機溶剤現像液に用いられる有機溶剤としては、公知の有機溶剤が挙げられ、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び、炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0072] 有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてＥＵＶ及び

電子線を用いる場合において、レジスト膜の膨潤を抑制できるという点から、炭素原子数が７以上（７～１４が好ましく、７～１２がより好ましく、７～１０が更に好ましい）、かつ、ヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

[0073] 上記エステル系溶剤のヘテロ原子は、炭素原子及び水素原子以外の原子であって、例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。ヘテロ原子数は、２以下が好ましい。

[0074] 炭素原子数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸２－メチルブチル、酢酸１－メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、又は、ブタン酸ブチルが好ましく、酢酸イソアミルがより好ましい。

[0075] 有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてＥＵＶ及び電子線を用いる場合において、炭素原子数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤に代えて、上記エステル系溶剤及び上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は、上記ケトン系溶剤及び上記炭化水素系溶剤の混合溶剤を用いてもよい。この場合においても、レジスト膜の膨潤の抑制に効果的である。

[0076] エステル系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせて用いる場合には、エステル系溶剤として酢酸イソアミルを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、レジスト膜の溶解性を調整する点から、飽和炭化水素系溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、及び、ヘキサデカン）が好ましい。

[0077] ケトン系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせて用いる場合には、ケトン系溶剤として２－ヘプタノンを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、レジスト膜の溶解性を調整する点から、飽和炭化水素系溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、及び、ヘキサデカン）が好ましい。

[0078] 上記の混合溶剤を用いる場合において、炭化水素系溶剤の含有量は、レジスト膜の溶剤溶解性に依存するため、特に限定されず、適宜調製して必要量を決定すればよい。

[0079] 上記の有機溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が１０質量％未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、５０質量％以上が好ましく、５０～１００質量％がより好ましく、８５～１００質量％が更に好ましく、９０～１００質量％が特に好ましく、９５～１００質量％が最も好ましい。

[0080] （他の工程）

上記パターン形成方法は、工程３の後に、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、例えば、純水が挙げられる。なお、純水には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0081] リンス工程の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び、基板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。

また、本発明のパターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Ｐｏｓｔ　Ｂａｋｅ）を含んでいてもよい。本工程により、ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善される効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、通常４０～２５０℃（好ましくは９０～２００℃）で、通常１０秒間～３分間（好ましくは３０～１２０秒間）行う。

[0082] また、形成されたパターンをマスクとして、基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程３にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

基板（又は下層膜及び基板）の加工方法は特に限定されないが、工程３で形成されたパターンをマスクとして、基板（又は下層膜及び基板）に対してドライエッチングを行うことにより、基板にパターンを形成する方法が好ましい。

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

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

なかでも、ドライエッチングとしては、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0083] 本発明のパターン形成方法において使用されるレジスト組成物以外の各種材料（例えば現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、及び、トップコート形成用組成物）は、金属等の不純物（例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｓｎ、Ａｇ、Ａｓ、Ａｕ、Ｂａ、Ｃｄ、Ｃｏ、Ｐｂ、Ｔｉ、Ｖ、Ｗ、及び、Ｚｎ）が少ないほど好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、例えば、１質量ｐｐｍ以下が好ましい。

[0084] レジスト組成物以外の各種材料中の金属等の不純物の低減方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルター孔径としては、

ポアサイズ１００ｎｍ未満が好ましく、１０ｎｍ以下がより好ましく、５ｎｍ以下が更に好ましい。フィルターとしては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、上記フィルター素材とイオン交換メディアとを組み合わせた複合材料で構成されていてもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

[0085] また、レジスト組成物以外の各種材料中の金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び、装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0086] また、組成物以外の各種材料中の金属等の不純物を低減する方法としては、上述したフィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記組成物以外の各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認できる。

[0087] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、Ｏ－リング、チューブ等）の故障を防止するため、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に

制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する観点で、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

薬液配管としては、ＳＵＳ（ステンレス鋼）、又は、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、若しくは、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂等）で被膜された各種配管を用いることができる。フィルター及びＯ－リングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂等）を用いることができる。

[0088] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開第２０１４／００２８０８号に開示された水素を含有するガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開２００４－２３５４６８号公報、米国特許出願公開第２０１０／００２０２９７号明細書、特開２００８－０８３３８４号公報、及びＰｒｏｃ．ｏｆ ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．８３２８ ８３２８０Ｎ－１”ＥＵＶ Ｒｅｓｉｓｔ Ｃｕｒｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅ ｆｏｒ ＬＷＲ Ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ ａｎｄ Ｅｔｃｈ Ｓｅｌｅｃｔｉｖｉｔｙ Ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ”に記載されているような公知の方法が挙げられる。

[0089] 形成されるパターンがライン状である場合、パターン高さをライン幅で割った値で求められるアスペクト比が、２．５以下が好ましく、２．１以下がより好ましく、１．７以下が更に好ましい。

形成されるパターンがトレンチ（溝）パターン状又はコンタクトホールパターン状である場合、パターン高さをトレンチ幅又はホール径で割った値で求められるアスペクト比が、４．０以下が好ましく、３．５以下がより好ましく、３．０以下が更に好ましい。

[0090] 本発明のパターン形成方法は、ＤＳＡ（Ｄｉｒｅｃｔｅｄ Ｓｅｌｆ－Ａｓｓｅｍｂｌｙ）におけるガイドパターン形成（例えば、ＡＣＳ Ｎａｎｏ

Ｖｏｌ．４　Ｎｏ．８　Ｐａｇｅ４８１５－４８２３参照）にも用いることができる。

[0091] また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば、特開平３－２７０２２７号公報、及び特開２０１３－１６４５０９号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。

[0092] ＜電子デバイスの製造方法＞

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

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

[0093] ＜レジスト組成物＞

以下、製造工程にて製造されるレジスト組成物に含まれる各成分について詳述する。

レジスト組成物には、酸分解性樹脂（以下、「樹脂（Ａ）」ともいう。）、及び、光酸発生剤が含まれる。なお、後述するように、レジスト組成物には、上記成分以外の他の成分が含まれていてもよい。

上述した取得工程にて使用される回帰分析用レジスト組成物、及び、算出工程にて使用される対象レジスト組成物に含まれ得る各成分としては、後述する各成分が挙げられる。

[0094] レジスト組成物は、下記式（１）で求められるＡ値が０．１３０以上であることが好ましい。

上記Ａ値が高い場合は、レジスト組成物より形成されるレジスト膜のＥＵＶ及び電子線の吸収効率が高くなる。Ａ値は、レジスト膜の質量割合のＥＵＶ及び電子線の吸収効率を表す。

式（１）：Ａ＝（［Ｈ］×０．０４＋［Ｃ］×１．０＋［Ｎ］×２．１＋［Ｏ］×３．６＋［Ｆ］×５．６＋［Ｓ］×１．５＋［Ｉ］×３９．５）／（［Ｈ］×１＋［Ｃ］×１２＋［Ｎ］×１４＋［Ｏ］×１６＋［Ｆ］×１９＋

［Ｓ］×３２＋［Ｉ］×１２７）

上記のように、Ａ値は０．１３０以上であるが、レジスト膜の解像性がより一層優れる点、及び、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより一層優れる点、の少なくとも一方が得られる点で、０．１３５以上が好ましい。上限は特に制限されないが、Ａ値が大きすぎる場合、レジスト膜のＥＵＶ及び電子線透過率が低下し、レジスト膜中の光学像プロファイルが劣化し、結果として良好なパターン形状が得られにくくなるため、０．２４０以下が好ましく、０．２２０以下がより好ましい。

[0095] なお、式（１）中、［Ｈ］は、レジスト組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、［Ｃ］は、レジスト組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の炭素原子のモル比率を表し、［Ｎ］は、レジスト組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の窒素原子のモル比率を表し、［Ｏ］は、レジスト組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の酸素原子のモル比率を表し、［Ｆ］は、レジスト組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来のフッ素原子のモル比率を表し、［Ｓ］は、レジスト組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の硫黄原子のモル比率を表し、［Ｉ］は、レジスト組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来のヨウ素原子のモル比率を表す。

例えば、レジスト組成物が酸の作用により極性が増大する樹脂（酸分解性樹脂）、光酸発生剤、酸拡散制御剤、及び、溶剤を含む場合、上記樹脂、上記光酸発生剤、及び、上記酸拡散制御剤が固形分に該当する。つまり、全固形分の全原子とは、上記樹脂由来の全原子、上記光酸発生剤由来の全原子、及び、上記酸拡散制御剤由来の全原子の合計に該当する。例えば、［Ｈ］は、全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、上記例に基づいて説明すると、［Ｈ］は、上記樹脂由来の全原子、上記光酸発生剤由来の全原子、及び、上記酸拡散制御剤由来の全原子の合計に対する、上記樹脂由来の水素原子、上記光酸発生剤由来の水素原子、及び、上記酸

拡散制御剤由来の水素原子の合計のモル比率を表すことになる。

[0096] Ａ値の算出は、レジスト組成物中の全固形分の構成成分の構造、及び、含有量が既知の場合には、含有される原子数比を計算し、算出できる。また、構成成分が未知の場合であっても、レジスト組成物の溶剤成分を蒸発させて得られたレジスト膜に対して、元素分析等の解析的な手法によって構成原子数比を算出可能である。

[0097] なお、本明細書において「Ａ値」は、有効数字４桁目は四捨五入して、有効数字３桁で規定するものとする。

[0098] 樹脂（Ａ）は、通常、酸の作用により分解し極性が増大する基（以下、「酸分解性基」ともいう。）を含み、酸分解性基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0099] （酸分解性基を有する繰り返し単位）

酸分解性基とは、酸の作用により分解して極性基を生じる基をいう。酸分解性基は、酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有することが好ましい。つまり、樹脂（Ａ）は、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する。この繰り返し単位を有する樹脂は、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基、並びに、アルコール性水酸基等が挙げられる。

なかでも、極性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ

素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、又は、スルホン酸基が好ましい。

[0100] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式（Ｙ１）～（Ｙ４）で表される基が挙げられる。

式（Ｙ１）：－Ｃ（Ｒｘ$_1$）（Ｒｘ$_2$）（Ｒｘ$_3$）

式（Ｙ２）：－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣ（Ｒｘ$_1$）（Ｒｘ$_2$）（Ｒｘ$_3$）

式（Ｙ３）：－Ｃ（Ｒ$_{36}$）（Ｒ$_{37}$）（ＯＲ$_{38}$）

式（Ｙ４）：－Ｃ（Ｒｎ）（Ｈ）（Ａｒ）

[0101] 式（Ｙ１）及び式（Ｙ２）中、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又は、アリール基（単環若しくは多環）を表す。なお、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の全てがアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）である場合、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

なかでも、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表すことが好ましく、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、直鎖状アルキル基を表すことがより好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、及び、ｔ－ブチル基等の炭素数１～５のアルキル基が好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のアリール基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及び、アントリル基等が挙げられる。

Rx_1～Rx_3のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。　Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の１つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式（Ｙ１）又は式（Ｙ２）で表される基は、例えば、Rx_1がメチル基又はエチル基であり、Rx_2とRx_3とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0102] 式（Ｙ３）中、R_{36}～R_{38}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。R_{37}とR_{38}とは、互いに結合して環を形成してもよい。１価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。R_{36}は水素原子であることも好ましい。

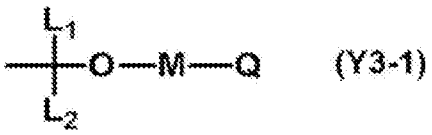
なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基には、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基が含まれていてもよい。例えば、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基は、例えば、メチレン基の１つ以上が、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

また、R_{38}は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。R_{38}と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが

互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0103] 式（Ｙ３）としては、下記式（Ｙ３－１）で表される基が好ましい。

[0104] [化1]



[0105] ここで、L_1及びL_2は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Ｍは、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｑは、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

アルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、メチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

なお、L_1及びL_2のうち一方は水素原子であり、他方はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、アルキレン基と、アリール基とを組み合わせた基であることが好ましい。

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

パターンの微細化の点では、L_2が２級又は３級アルキル基であることが好ましく、３級アルキル基であることがより好ましい。２級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基、又は、ノルボルニル基が挙げられ、３級アルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基又はアダマンタン基が挙げられる。これらの態様では、Ｔｇ（ガラス転移温度）及び活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

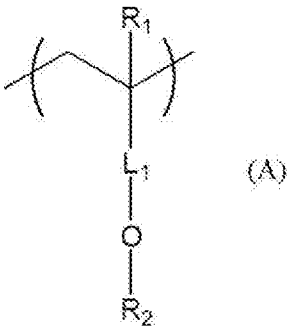
[0106] 式（Ｙ４）中、Ａｒは、芳香環基を表す。Ｒｎは、アルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基を表す。Ｒｎ及びＡｒは、互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Ａｒは、好ましくはアリール基である。

[0107] 繰り返し単位の酸分解性が優れる観点から、極性基を保護する脱離基において、極性基（又はその残基）に非芳香族環が直接結合している場合、上記非芳香族環中の、上記極性基（又はその残基）と直接結合している環員原子に隣接する環員原子は、置換基としてフッ素原子等のハロゲン原子を有さないのも好ましい。

[0108] 酸の作用により脱離する脱離基は、他にも、３－メチル－２－シクロペンテニル基のような置換基（アルキル基等）を有する２－シクロペンテニル基、及び、１，１，４，４－テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基（アルキル基等）を有するシクロヘキシル基でもよい。

[0109] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式（Ａ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0110] [化2]



(A)

[0111] L_1は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい２価の連結基を表し、R_1は水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、若しくは、ヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表し、R_2は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。ただし、L_1、R_1、及び、R_2のうち少なくとも１つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有する。

L_1は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい２価の連結基としては、－

ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、フッ素原子、又は、ヨウ素原子を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及び、アリーレン基等）、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。なかでも、L_1としては、－ＣＯ－、又は、－アリーレン基－フッ素原子若しくはヨウ素原子を有するアルキレン基－が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

アルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキレン基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、２以上が好ましく、２～１０がより好ましく、３～６が更に好ましい。

[0112] R_1は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、若しくは、ヨウ素原子が有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。

アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキル基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、１以上が好ましく、１～５がより好ましく、１～３が更に好ましい。

上記アルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0113] R_2は、酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。

なかでも、脱離基としては、式（Ｚ１）～（Ｚ４）で表される基が挙げられる。

式（Ｚ１）：－Ｃ（Ｒｘ$_{11}$）（Ｒｘ$_{12}$）（Ｒｘ$_{13}$）式（Ｚ２）：－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣ（Ｒｘ$_{11}$）（Ｒｘ$_{12}$）（Ｒｘ$_{13}$）式（Ｚ３）：－Ｃ（Ｒ$_{136}$）（Ｒ$_{137}$）（ＯＲ$_{138}$）式（Ｚ４）：－Ｃ（Ｒｎ$_{1}$）（Ｈ）（Ａｒ$_{1}$）

[0114] 式（Ｚ１）、（Ｚ２）中、Ｒｘ$_{11}$～Ｒｘ$_{13}$は、それぞれ独立に、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基（単環若しくは多環）、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基（単環若しくは多環）を表す。なお、Ｒｘ$_{11}$～Ｒｘ$_{13}$の全てがアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）である場合、Ｒｘ$_{11}$～Ｒｘ$_{13}$のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

Ｒｘ$_{11}$～Ｒｘ$_{13}$は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい点以外は、上述した（Ｙ１）、（Ｙ２）中のＲｘ$_{1}$～Ｒｘ$_{3}$と同じであり、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、及び、アリール基の定義及び好適範囲と同じである。

[0115] 式（Ｚ３）中、Ｒ$_{136}$～Ｒ$_{138}$は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基を表す。Ｒ$_{137}$及びＲ$_{138}$は、互いに結合して環を形成してもよい。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基としては、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアラルキル基、及び、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）が挙げられる。

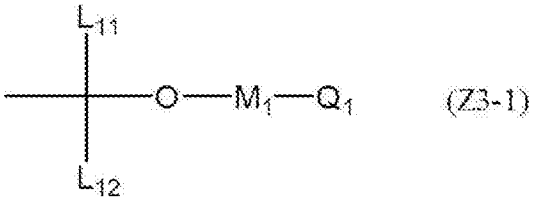
なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール

基、及び、アラルキル基は、例えば、メチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

また、R_{138}は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。この場合、R_{138}と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0116] 式（Ｚ３）としては、下記式（Ｚ３－１）で表される基が好ましい。

[0117] [化3]



[0118] ここで、L_{11}及びL_{12}は、それぞれ独立に、水素原子；フッ素原子、ヨウ素原子、及び、酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子、及び、酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子、及び、酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；又はこれらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子、及び、酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

M_1は、単結合又は２価の連結基を表す。

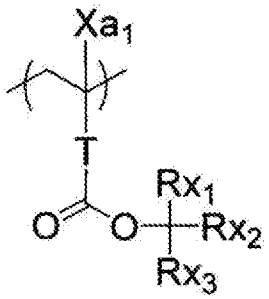
Q_1は、フッ素原子、ヨウ素原子、及び、酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子、及び、酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子、及び、酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；アミノ基；アンモニウム基；メルカプト基；シアノ基；アルデヒド基；又はこれらを組み合わせた

基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子、及び、酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

[0119] 式（Ｚ４）中、$Ａｒ_1$は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい芳香環基を表す。$Ｒｎ_1$は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。$Ｒｎ_1$及び$Ａｒ_1$は、互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

[0120] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0121] [化4]



（ＡＩ）

[0122] 一般式（ＡＩ）において、

$Ｘａ_1$は、水素原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

$Ｒｘ_1$～$Ｒｘ_3$は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又は、アリール（単環若しくは多環）基を表す。ただし、$Ｒｘ_1$～$Ｒｘ_3$の全てがアルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）である場合、$Ｒｘ_1$～$Ｒｘ_3$のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

$Ｒｘ_1$～$Ｒｘ_3$の２つが結合して、単環又は多環（単環又は多環のシクロア

ルキル基等）を形成してもよい。

[0123] Xa_1により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、又は、$-CH_2-R_{11}$で表される基が挙げられる。R_{11}は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基、又は、１価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数５以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数５以下のアシル基、及び、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数５以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数３以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。Xa_1としては、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0124] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、及び、－Ｏ－Ｒｔ－基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。

Ｔは、単結合、又は、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基が好ましい。Ｔが－ＣＯＯ－Ｒｔ－基を表す場合、Ｒｔは、炭素数１～５のアルキレン基が好ましく、$-CH_2-$基、$-(CH_2)_2-$基、又は、$-(CH_2)_3-$基がより好ましい。

[0125] Rx_1～Rx_3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、及び、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3のアリール基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及び、アントリル基等が挙げられる。

Rx_1～Rx_3のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シ

クロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の１つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位は、例えば、Rx_1がメチル基又はエチル基であり、Rx_2とRx_3とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

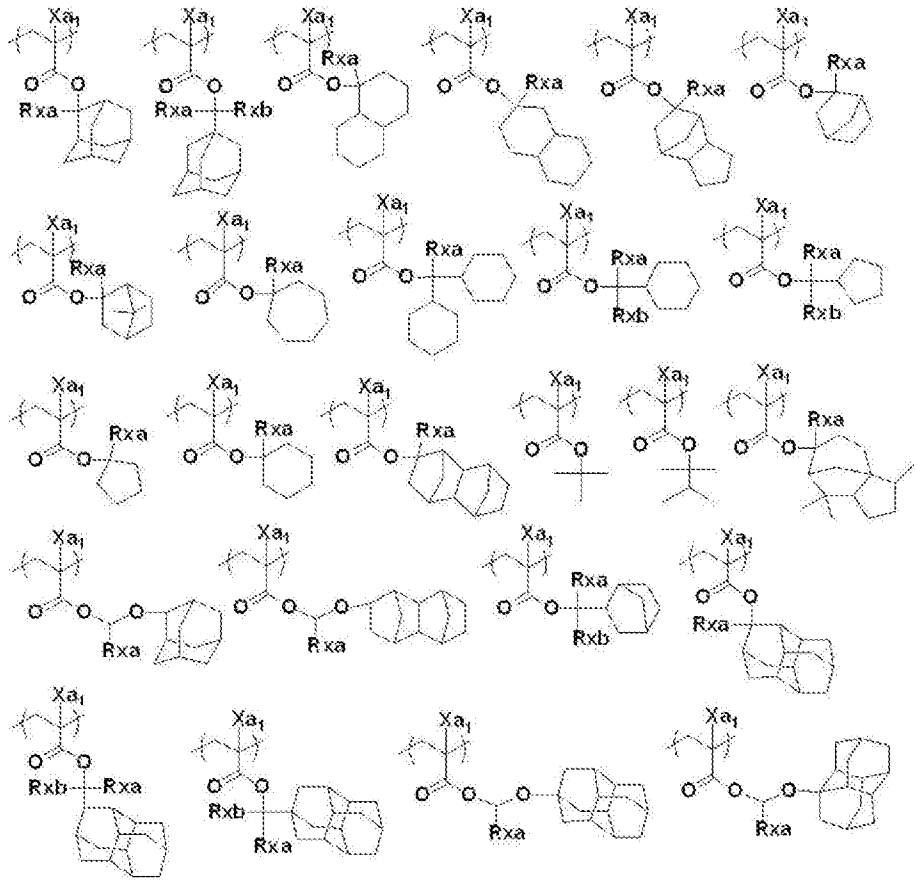
[0126] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、８以下が好ましい。

[0127] 一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル系繰り返し単位（Xa_1が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Ｔが単結合を表す繰り返し単位）である。

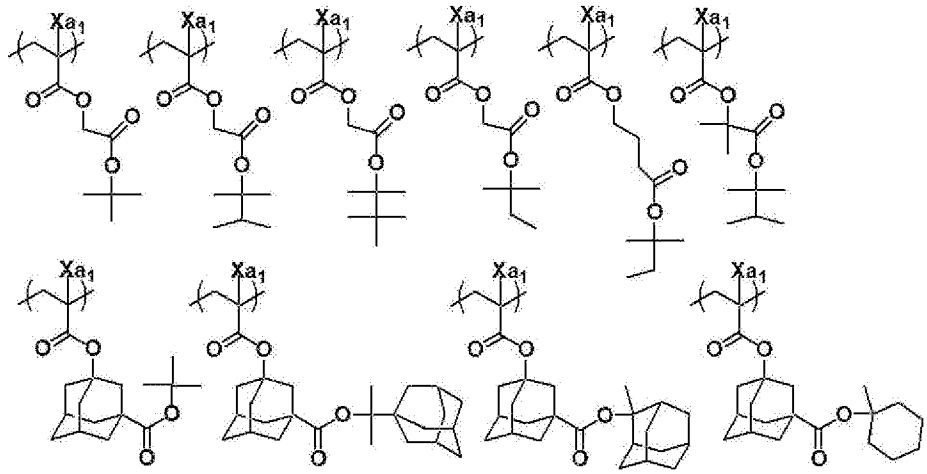
[0128] 酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１５モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましく、２５モル％以上が更に好ましく、３０モル％以上が特に好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、９０モル％以下好ましく、８０モル％以下がより好ましく、７０モル％が更により好ましい。

[0129] 酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、Xa_1はＨ、CH_3、CF_3、及び、CH_2OHのいずれかを表し、Ｒｘａ及びＲｘｂは、それぞれ炭素数１～５の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表す。

[0130] [化5]

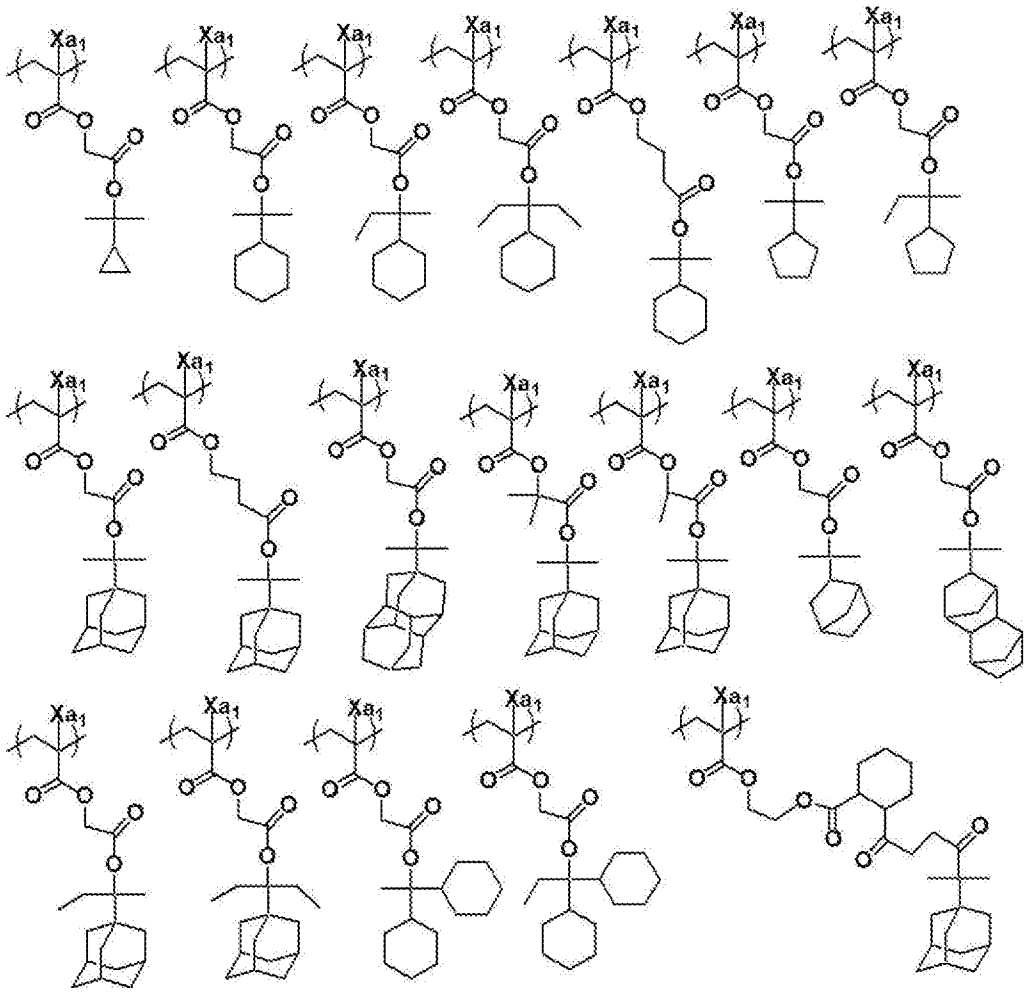


[0131] [化6]



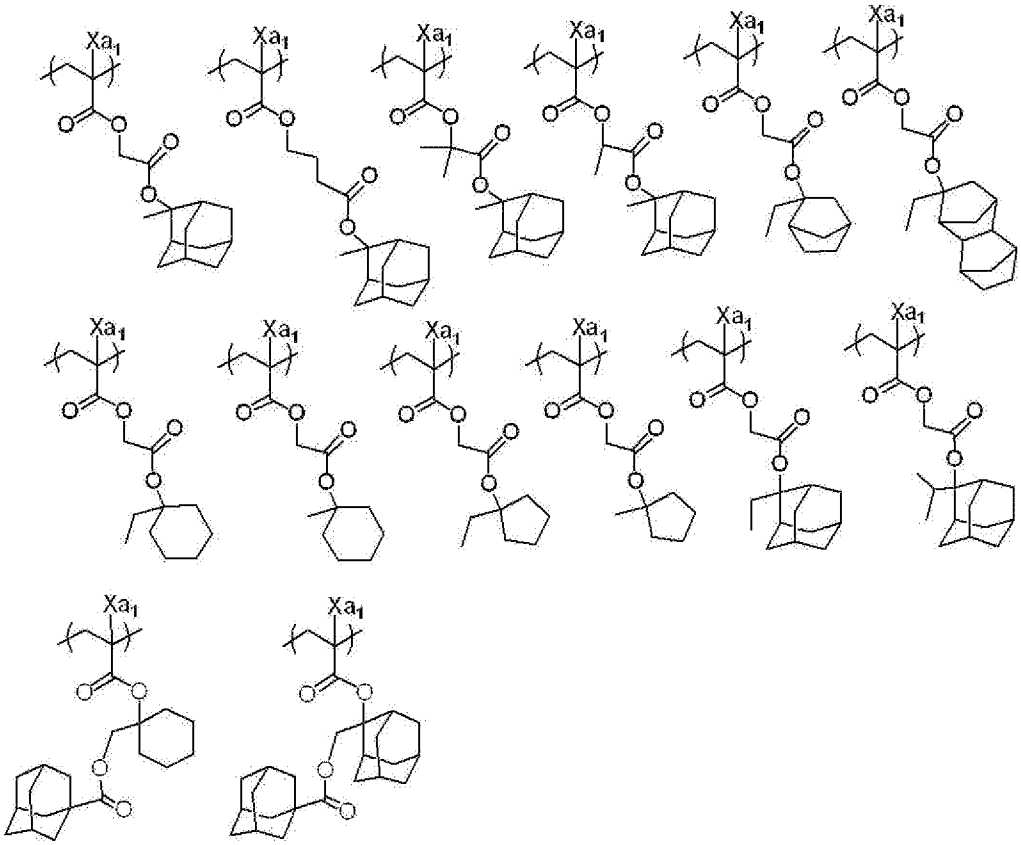
[0132]

[化7]



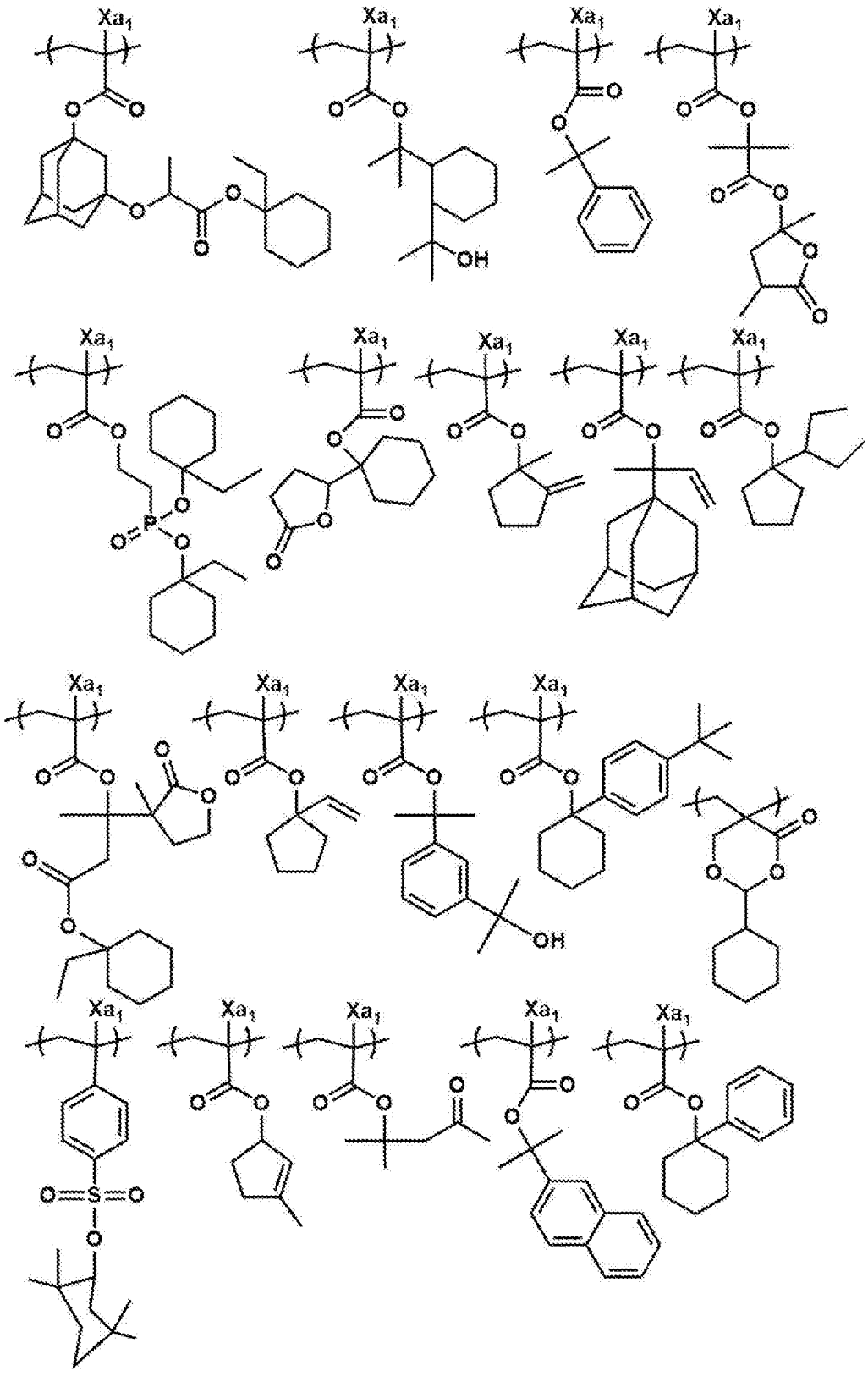
[0133]

[化8]



[0134]

[化9]



[0135] 樹脂（Ａ）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいても

よい。

例えば、樹脂（Ａ）は、以下のＡ群からなる群から選択される少なくとも１種の繰り返し単位、及び／又は、以下のＢ群からなる群から選択される少なくとも１種の繰り返し単位を含んでいてもよい。

Ａ群：以下の（２０）～（２９）の繰り返し単位からなる群。

（２０）後述する、酸基を有する繰り返し単位

（２１）後述する、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位

（２２）後述する、ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位

（２３）後述する、光酸発生基を有する繰り返し単位

（２４）後述する、一般式（Ｖ－１）、又は、下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位

（２５）後述する、式（Ａ）で表される繰り返し単位

（２６）後述する、式（Ｂ）で表される繰り返し単位

（２７）後述する、式（Ｃ）で表される繰り返し単位

（２８）後述する、式（Ｄ）で表される繰り返し単位

（２９）後述する、式（Ｅ）で表される繰り返し単位Ｂ群：以下の（３０）～（３２）の繰り返し単位からなる群。

（３０）後述する、ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及び、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位

（３１）後述する、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位

（３２）後述する、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位

[0136] レジスト組成物がＥＵＶ露光用途又は電子線露光用途で用いられる場合、樹脂（Ａ）は上記Ａ群からなる群から選択される少なくとも１種の繰り返し単位を有することが好ましい。

また、レジスト組成物がＥＵＶ露光用途又は電子線露光用途で用いられる場合、樹脂（Ａ）は、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含むことも好ましい。樹脂（Ａ）がフッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む場合、樹脂（Ａ）は、フッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む１つの繰り返し単位を有していてもよいし、樹脂（Ａ）は、フッ素原子を有する繰り返し単位とヨウ素原子を含む繰り返し単位との２種を含んでいてもよい。

また、レジスト組成物がＥＵＶ露光用途又は電子線露光用途で用いられる場合、樹脂（Ａ）が、芳香族基を有する繰り返し単位を有するのも好ましい。

レジスト組成物がＡｒＦ露光用途で用いられる場合、樹脂（Ａ）は上記Ｂ群からなる群から選択される少なくとも１種の繰り返し単位を有することが好ましい。

また、レジスト組成物がＡｒＦ露光用途で用いられる場合、樹脂（Ａ）は、フッ素原子及び珪素原子のいずれも含まないことが好ましい。

また、組成物がＡｒＦ用途で用いられる場合、樹脂（Ａ）は、芳香族基を有さないことが好ましい。

[0137]（酸基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

酸基としては、ｐＫａが１３以下の酸基が好ましい。

酸基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基、スルホンアミド基、又は、イソプロパノール基等が好ましい。

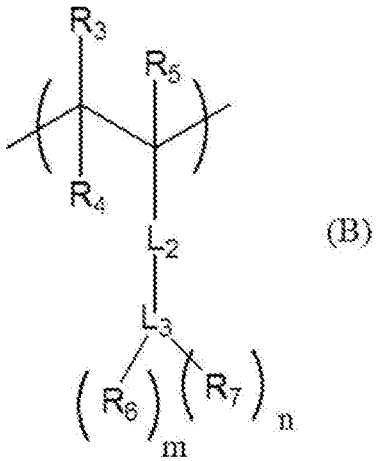
また、上記ヘキサフルオロイソプロパノール基は、フッ素原子の１つ以上（好ましくは１～２つ）が、フッ素原子以外の基（アルコキシカルボニル基等）で置換されてもよい。このように形成された－Ｃ（CF_3）（ＯＨ）－CF_2－も、酸基として好ましい。また、フッ素原子の１つ以上がフッ素原子以外の基に置換されて、－Ｃ（CF_3）（ＯＨ）－CF_2－を含む環を形成してもよい。

酸基を有する繰り返し単位は、上述の酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有する繰り返し単位、及び、後述するラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であるのが好ましい。

[0138] 酸基を有する繰り返し単位は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい。

[0139] 酸基を有する繰り返し単位としては、式（Ｂ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0140] [化10]



(B)

[0141] R_3は、水素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基を表す。

フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基としては、－L_4－R_8で表される基が好ましい。L_4は、単結合又はエステル基を表す。R_8は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。

[0142] R_4及びR_5は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0143] L_2は、単結合又はエステル基を表す。

L_3は、（ｎ＋ｍ＋１）価の芳香族炭化水素環基、又は、（ｎ＋ｍ＋１）価

の脂環式炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、及び、ナフタレン環基が挙げられる。脂環式炭化水素環基としては、単環であっても、多環であってもよく、例えば、シクロアルキル環基が挙げられる。

R_6は、水酸基、又は、フッ素化アルコール基（好ましくは、ヘキサフルオロイソプロパノール基）を表す。なお、R_6が水酸基の場合、L_3は（ｎ＋ｍ＋１）価の芳香族炭化水素環基であることが好ましい。

R_7は、ハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、ヨウ素原子が挙げられる。

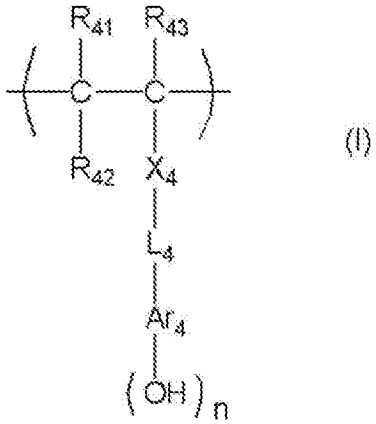
ｍは、１以上の整数を表す。ｍは、１～３の整数が好ましく、１～２の整数が好ましい。

ｎは、０又は１以上の整数を表す。ｎは、１～４の整数が好ましい。

なお、（ｎ＋ｍ＋１）は、１～５の整数が好ましい。

[0144] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0145] [化11]



(I)

[0146] 一般式（Ｉ）中、

R_{41}、R_{42}、及び、R_{43}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は単結合又はアルキレン基を表す。

X_4は、単結合、－ＣＯＯ－、又は、－ＣＯＮR_{64}－を表し、R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{42}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表す。

ｎは、１～５の整数を表す。

[0147] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のアルキル基としては、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、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数２０以下のアルキル基が好ましく、炭素数８以下のアルキル基がより好ましく、炭素数３以下のアルキル基が更に好ましい。

[0148] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。なかでも、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の炭素数３～８個で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記R_{41}、R_{42}、及び、R_{43}におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0149] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及び、ニトロ基が挙げられる。置換基の炭素数は８以下が好ましい。

[0150] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表す。ｎが１である場合における２価の芳香環基は、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及び、アントラセニレン基等の炭素数６～１８のアリーレン基、又は、チオフェン

環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及び、チアゾール環等のヘテロ環を含む２価の芳香環基が好ましい。なお、上記芳香環基は、置換基を有していてもよい。

[0151] ｎが２以上の整数である場合における（ｎ＋１）価の芳香環基の具体例としては、２価の芳香環基の上記した具体例から、（ｎ－１）個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

（ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0152] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、及び、（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、及び、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

X_4により表される－ＣＯＮR_{64}－（R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す）におけるR_{64}のアルキル基としては、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、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、炭素数８以下のアルキル基が好ましい。

X_4としては、単結合、－ＣＯＯ－、又は、－ＣＯＮＨ－が好ましく、単結合、又は－ＣＯＯ－がより好ましい。

[0153] L_4におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及び、オクチレン基等の炭素数１～８のアルキレン基が好ましい。

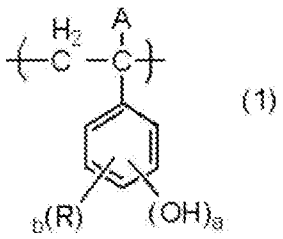
Ar_4としては、炭素数６～１８の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及び、ビフェニレン環基がより好ましい。

一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備え

ていることが好ましい。Ar_4は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0154] 一般式（１）で表される繰り返し単位としては、下記一般式（１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0155] [化12]



(1)

[0156] 一般式（１）中、

Ａは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基を表す。

Ｒは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、又は、アリールオキシカルボニル基を表し、複数個ある場合には同じであっても異なっていてもよい。複数のＲを有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。Ｒとしては水素原子が好ましい。

ａは１～３の整数を表す。

ｂは０～（５－ａ）の整数を表す。

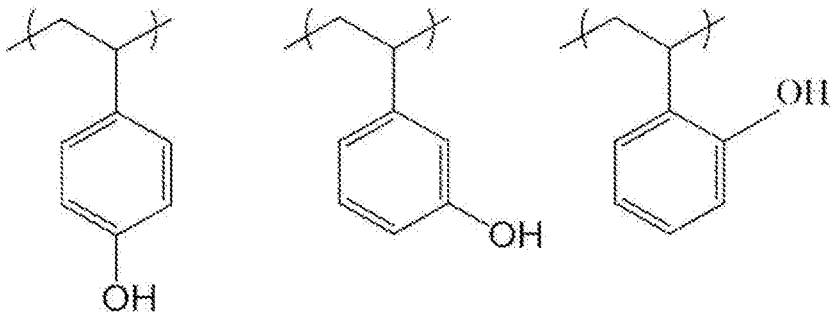
[0157] なかでも、レジスト組成物が含む樹脂は、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。

ヒドロキシスチレン系繰り返し単位としては、例えば、上記一般式（１）において、Ａが水素原子を表す繰り返し単位が挙げられる。

[0158] 以下、酸基を有する繰り返し単位を以下に例示する。式中、ａは１又は２を表す。

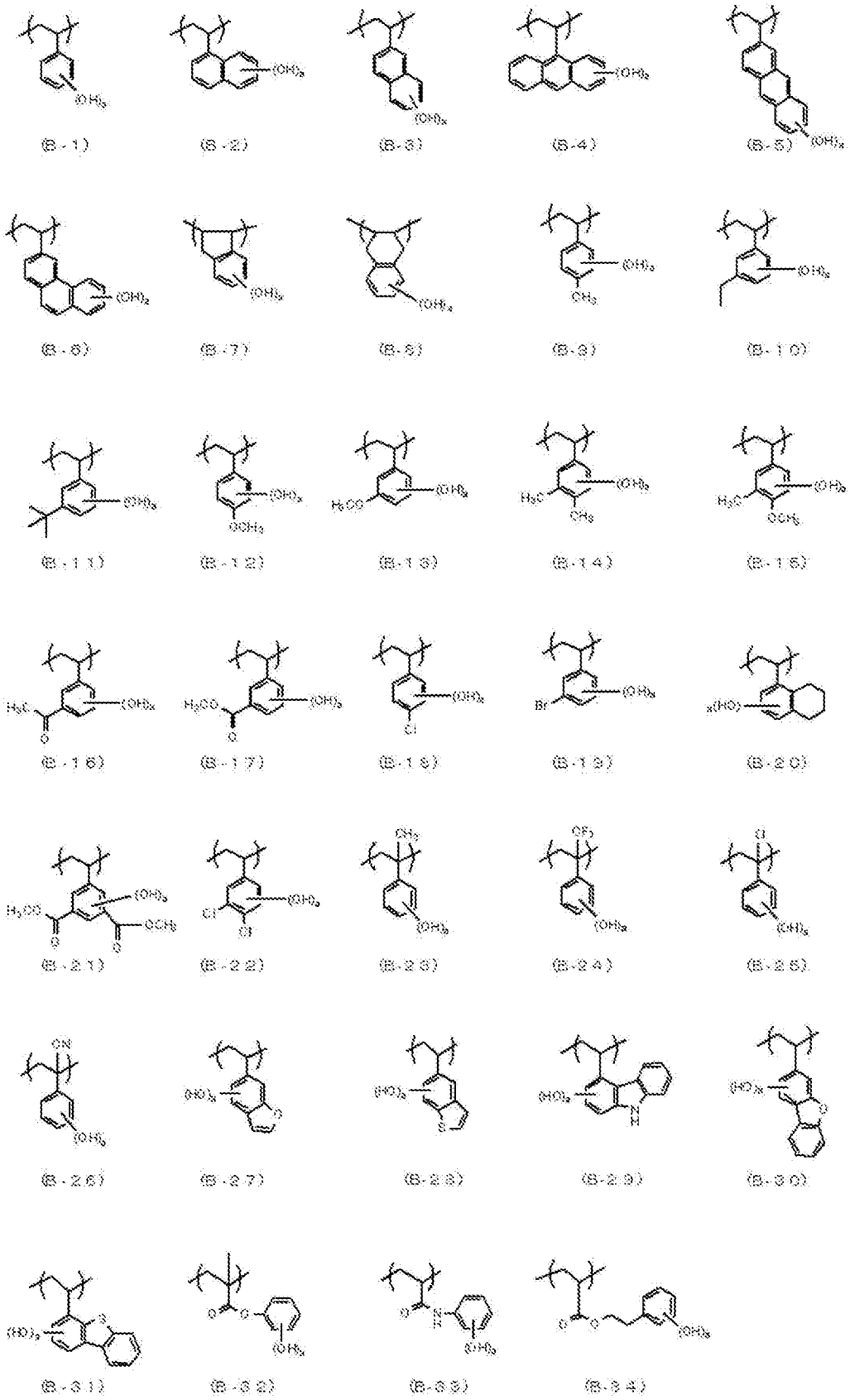
[0159]

[化13]

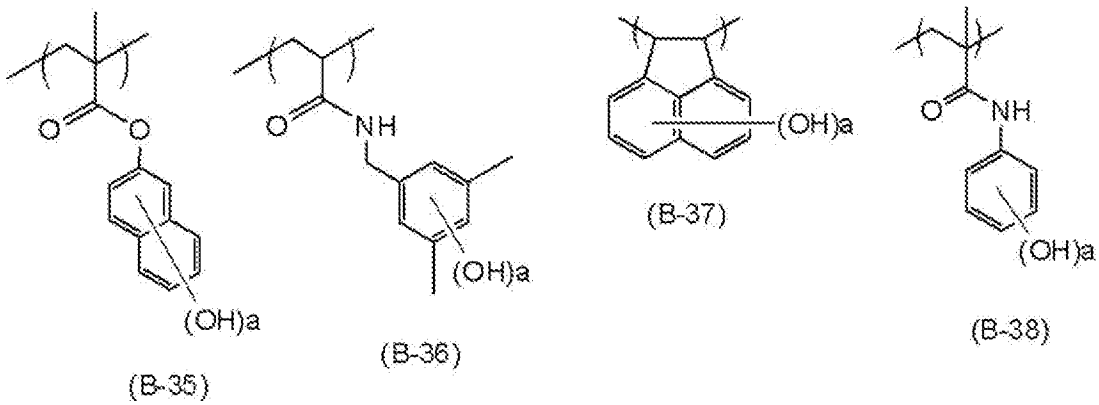


[0160]

[化14]


(B-1)
(B-2)
(B-3)
(B-4)
(B-5)
(B-6)
(B-7)
(B-8)
(B-9)
(B-10)
(B-11)
(B-12)
(B-13)
(B-14)
(B-15)
(B-16)
(B-17)
(B-18)
(B-19)
(B-20)
(B-21)
(B-22)
(B-23)
(B-24)
(B-25)
(B-26)
(B-27)
(B-28)
(B-29)
(B-30)
(B-31)
(B-32)
(B-33)
(B-34)

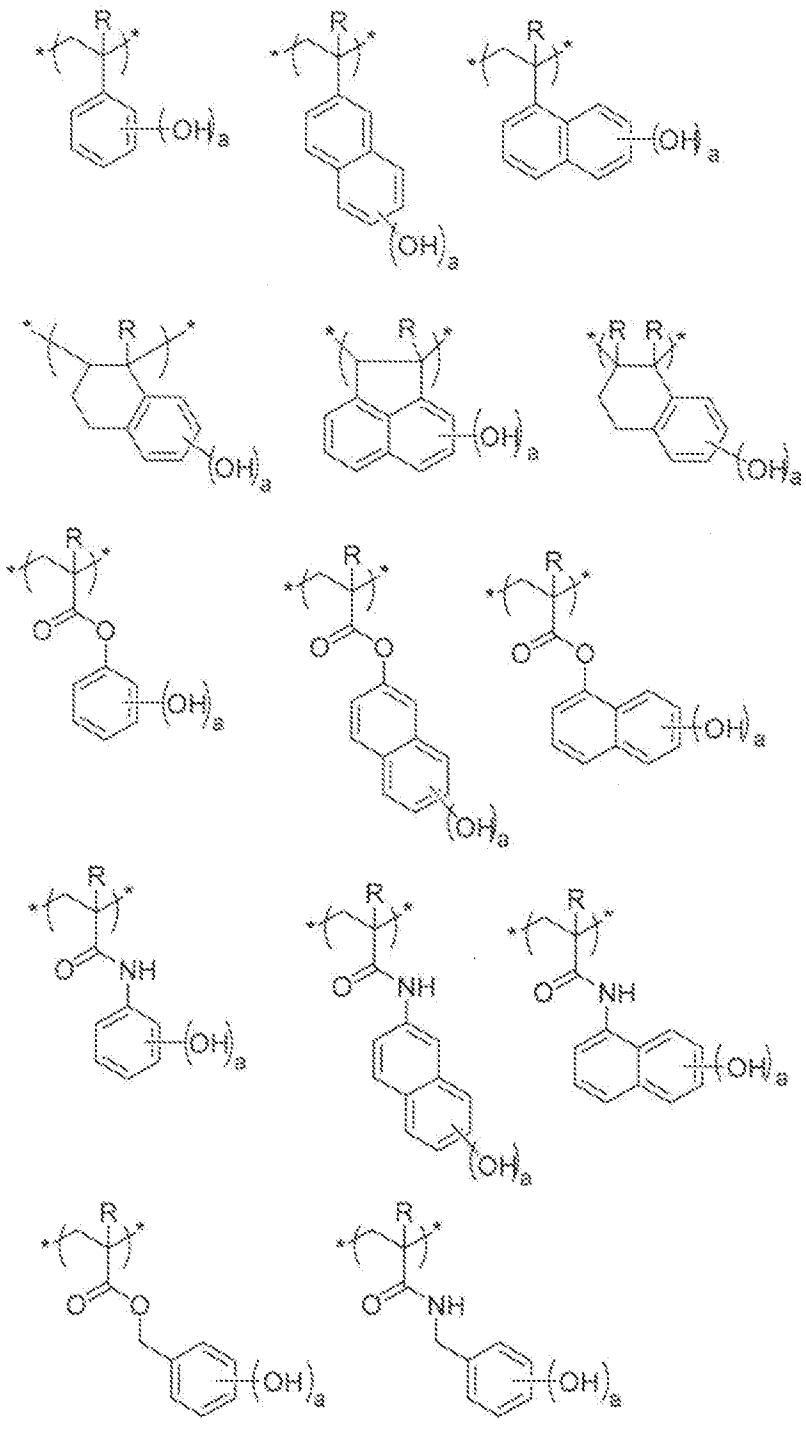
[0161] [化15]



[0162] なお、上記繰り返し単位のなかでも、以下に具体的に記載する繰り返し単位が好ましい。式中、Ｒは水素原子又はメチル基を表し、ａは２又は３を表す。

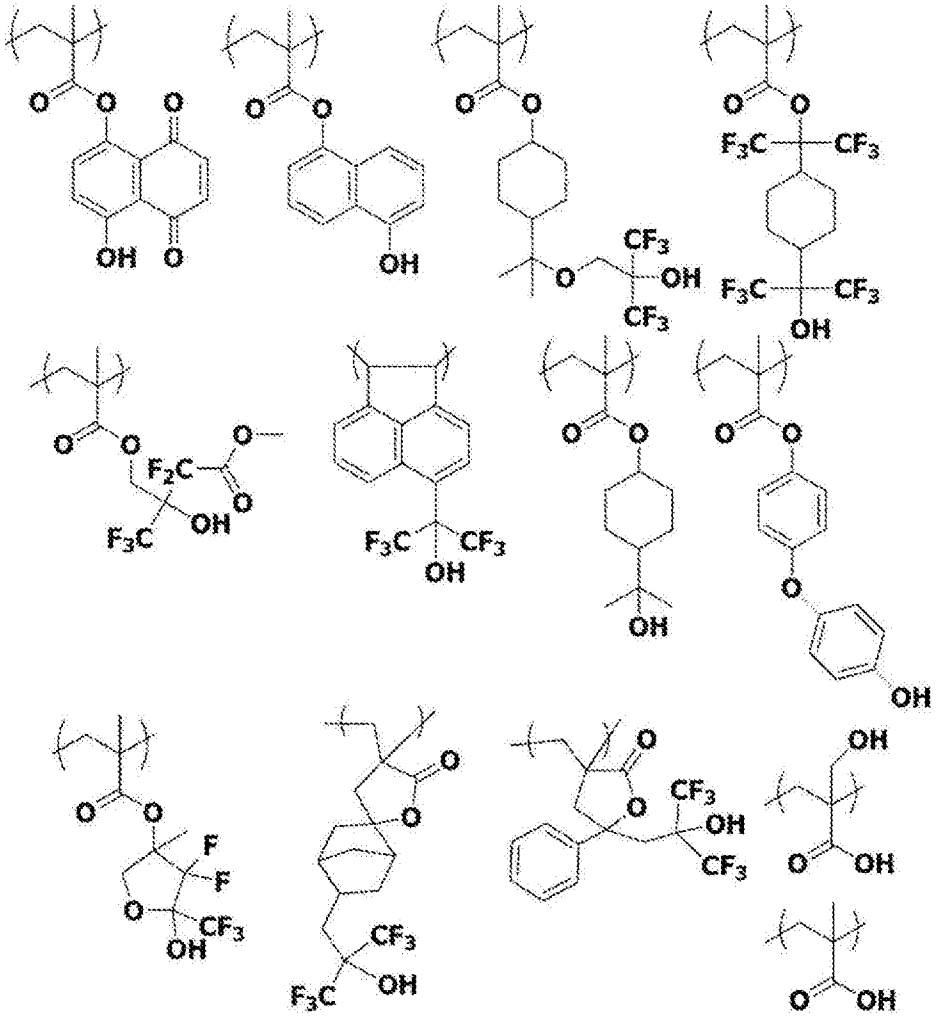
[0163]

[化16]



[0164]

[化17]



[0165] 酸基を有する繰り返し単位（好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位）の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、５モル％以上が好ましく、１０モル％以上が好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、５０モル％以下が好ましく、４５モル％以下がより好ましく、４０モル％以下が更に好ましい。

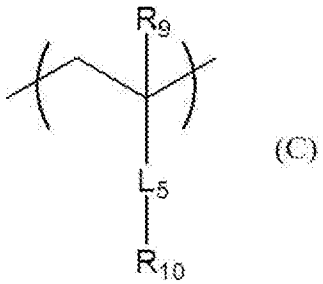
[0166] （フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、上述した（酸分解性基を有する繰り返し単位）、及び、（酸基を有する繰り返し単位）とは別に、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を有していてもよい。また、ここでいう（フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位）は、後述の（ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位）、及び、（光酸発生基を有する繰

り返し単位）等の、Ａ群に属する他の種類の繰り返し単位とは異なるのが好ましい。

[0167] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位としては、式（Ｃ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0168] [化18]



(C)

[0169] L_5は、単結合、又は、エステル基を表す。

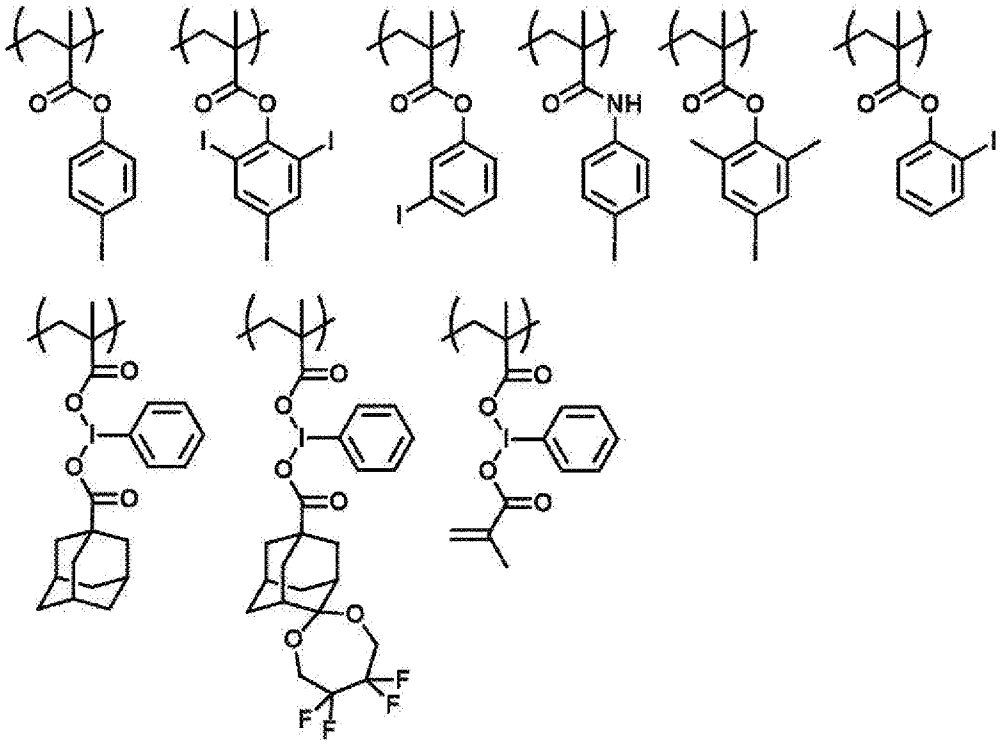
R_9は、水素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

R_{10}は、水素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は、これらを組み合わせた基を表す。

[0170] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0171]

[化19]



[0172] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、０モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましく、１０モル％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、５０モル％以下が好ましく、４５モル％以下がより好ましく、４０モル％以下が更に好ましい。

なお、上述したように、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位には（酸分解性基を有する繰り返し単位）、及び、（酸基を有する繰り返し単位）は含まれないことから、上記フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量も、（酸分解性基を有する繰り返し単位）、及び、（酸基を有する繰り返し単位）を除いたフッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量を意図する。

[0173] 樹脂（Ａ）の繰り返し単位のうち、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含む繰り返し単位の合計含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、２０モル％以上が好ましく、３０モル％以上がより好ましく、４０モル％以上が更に好ましい。上限値は特に制限されないが、例えば、１００

モル％以下である。

なお、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含む繰り返し単位としては、例えば、フッ素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸分解性基を有する繰り返し単位、フッ素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸基を有する繰り返し単位、及び、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位が挙げられる。

[0174]（ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、ラクトン基、スルトン基、及び、カーボネート基からなる群から選択される少なくとも１種を有する繰り返し単位（以下、総称して「ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位」ともいう。）を有していてもよい。

ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位は、ヘキサフルオロプロパノール基等の酸基を有さないのも好ましい。

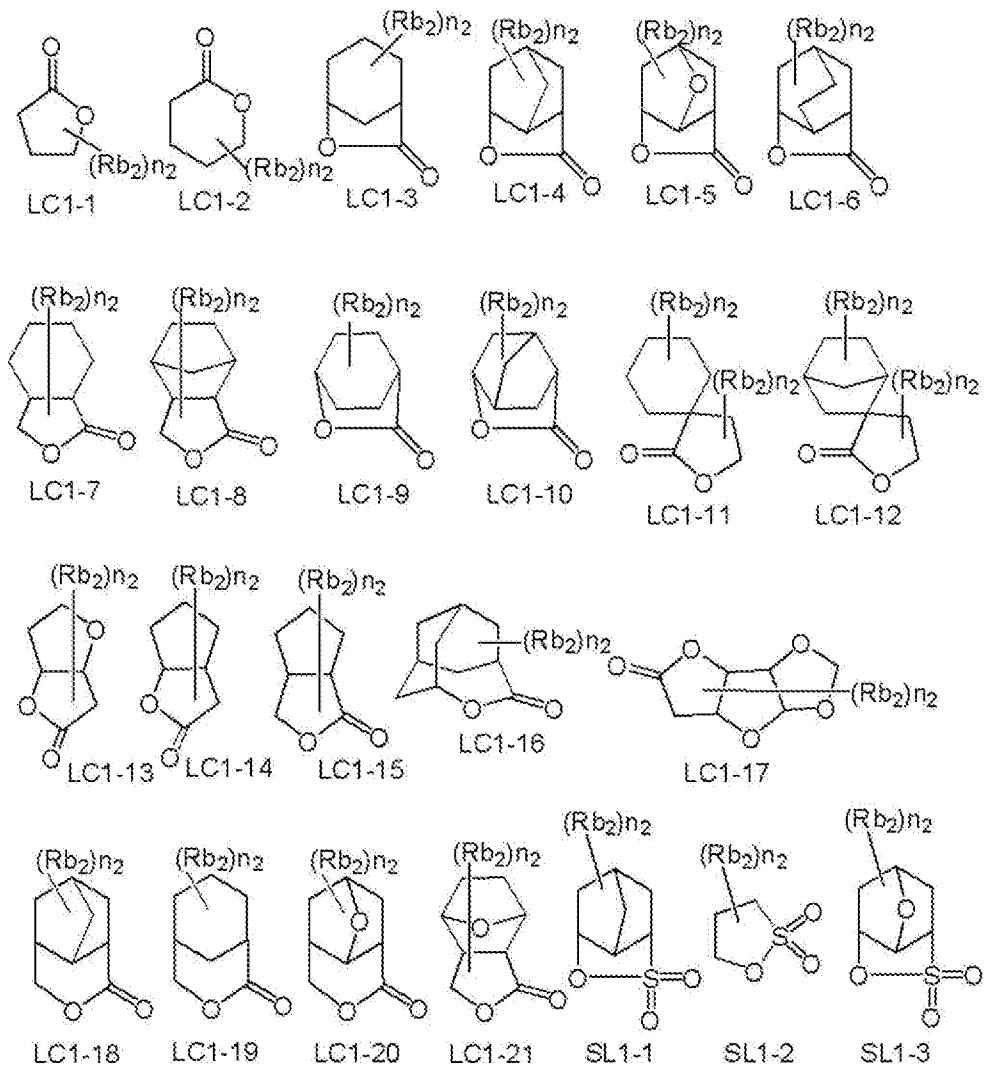
[0175] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又は、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。

樹脂（Ａ）は、下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造、又は、下記一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から、水素原子を１つ以上引き抜いてなるラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

また、ラクトン基又はスルトン基が主鎖に直接結合していてもよい。例えば、ラクトン基又はスルトン基の環員原子が、樹脂（Ａ）の主鎖を構成してもよい。

[0176]

[化20]

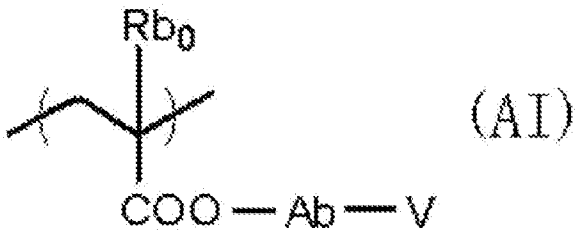


[0177] 上記ラクトン構造又はスルトン構造部分は、置換基（Rb_2）を有していてもよい。好ましい置換基（Rb_2）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び、酸分解性基等が挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するRb_2は、異なっていてもよく、また、複数存在するRb_2同士が結合して環を形成してもよい。

[0178] 一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造、又は、一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般

式（ＡＩ）で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0179] [化21]



(AI)

[0180] 一般式（ＡＩ）中、Ｒｂ$_0$は、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数１～４のアルキル基を表す。

Ｒｂ$_0$のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、及び、ハロゲン原子が挙げられる。

Ｒｂ$_0$のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられる。Ｒｂ$_0$は、水素原子又はメチル基が好ましい。

Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環若しくは多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又は、これらを組み合わせた２価の基を表す。なかでも、単結合、又は、－Ａｂ$_1$－ＣＯ$_2$－で表される連結基が好ましい。Ａｂ$_1$は、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキレン基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、又は、ノルボルニレン基が好ましい。

Ｖは、一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造の環員原子から水素原子を１つ引き抜いてなる基、又は、一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から水素原子を１つ引き抜いてなる基を表す。

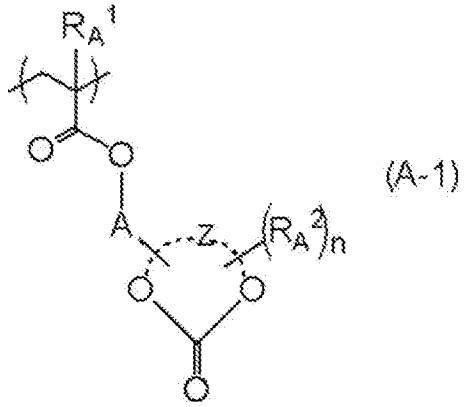
[0181] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位に、光学異性体が存在する場合、いずれの光学異性体を使用してもよい。また、１種の光学異性体を単独で使用しても、複数の光学異性体を混合して使用してもよい。１種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）は９０以上が好ましく、

９５以上がより好ましい。

[0182] カーボネート基としては、環状炭酸エステル基が好ましい。

環状炭酸エステル基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0183] [化22]



(A-1)

[0184] 一般式（Ａ－１）中、R_A^1は、水素原子、ハロゲン原子、又は、１価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

ｎは０以上の整数を表す。

R_A^2は、置換基を表す。ｎが２以上の場合、複数存在するR_A^2は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

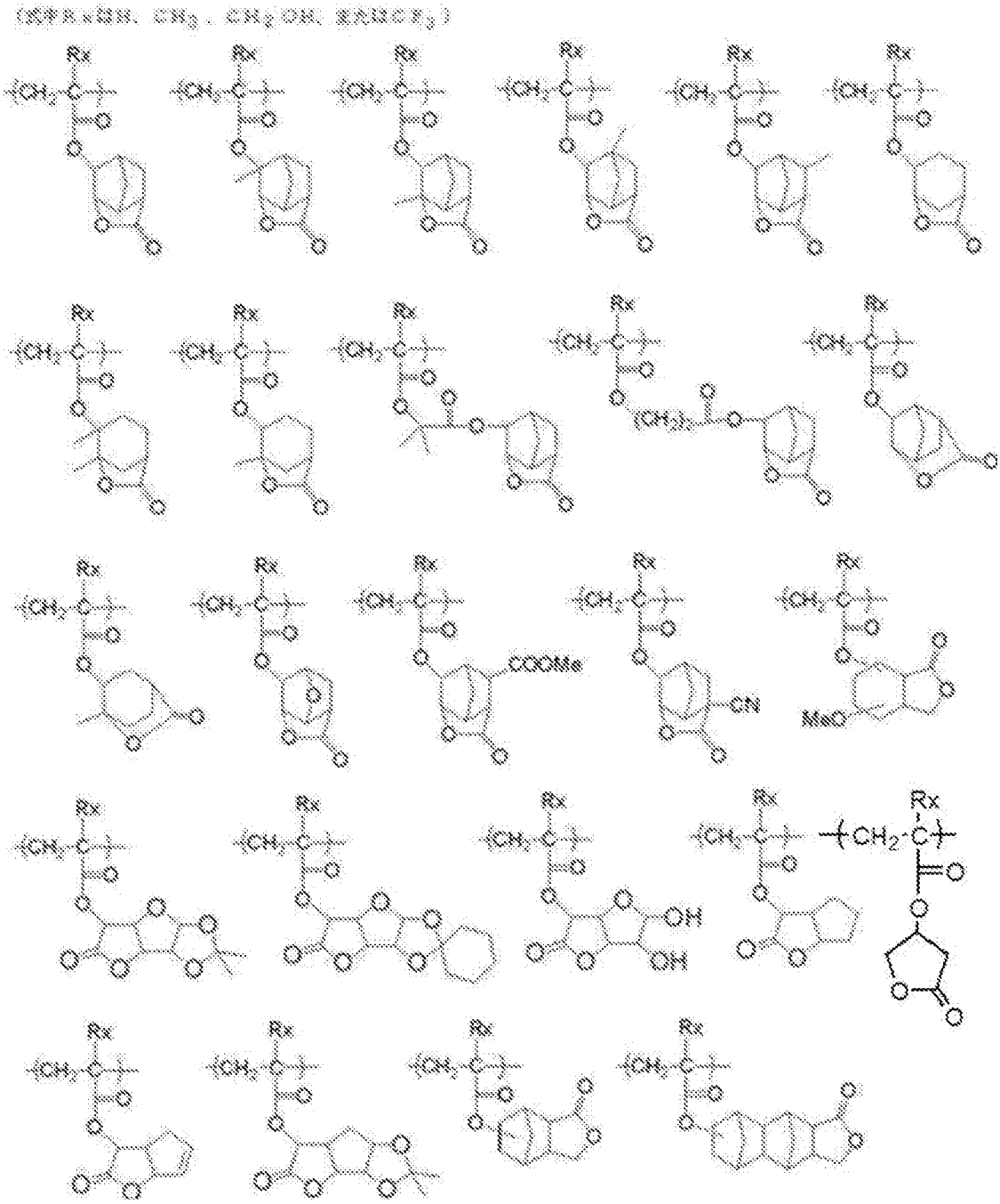
Ａは、単結合又は２価の連結基を表す。上記２価の連結基としては、アルキレン基、単環若しくは多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又は、これらを組み合わせた２価の基が好ましい。

Ｚは、式中の－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－で表される基と共に単環又は多環を形成する原子団を表す。

[0185] ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0186]

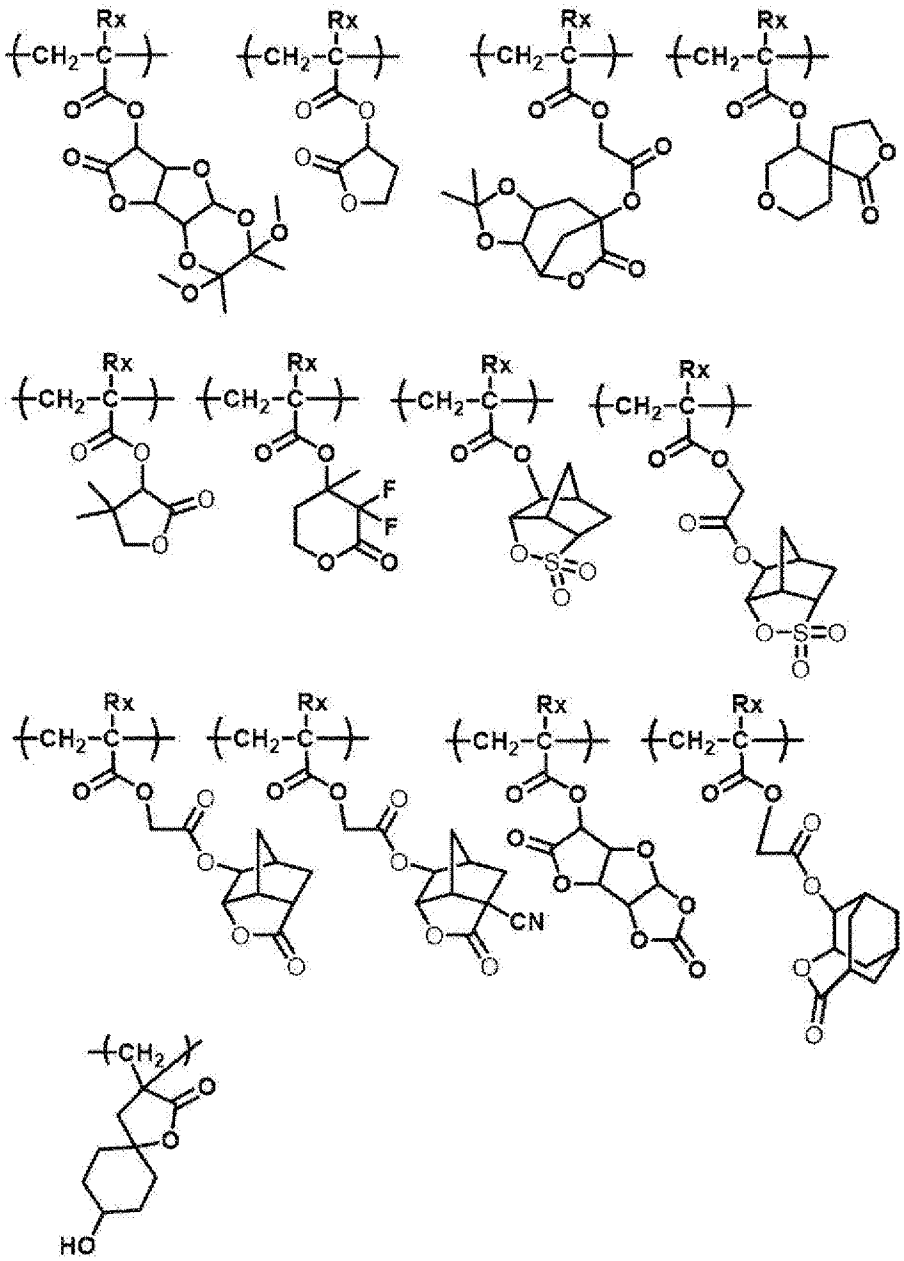
[化23]



[0187]

[化24]

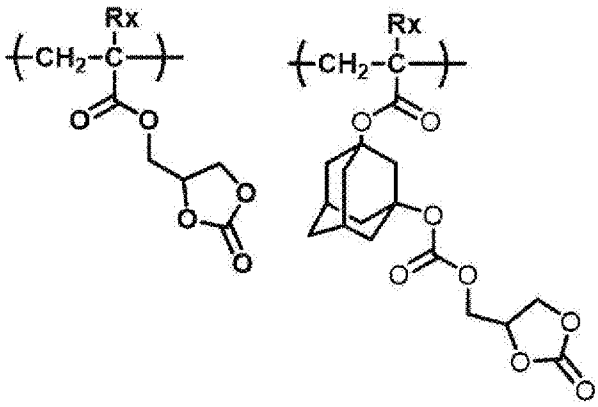
（式中Rxは、H、CH_3、CH_2OH、またはCF_3）



[0188]

[化25]

（式中Rxは、H、CH_3、CH_2OH、またはCF_3）



[0189] ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましい。また、その上限値は特に制限されないが、６５モル％以下が好ましく、３０モル％以下がより好ましく、２５モル％以下が更に好ましく、２０モル％以下が特により好ましい。

[0190] （光酸発生基を有する繰り返し単位）

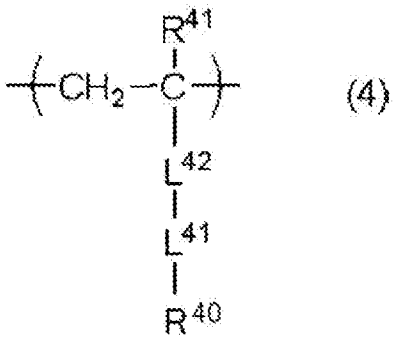
樹脂（Ａ）は、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（以下、「光酸発生基」ともいう。）を有する繰り返し単位を有していてもよい。

この場合、この光酸発生基を有する繰り返し単位が、後述する活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」ともいう。）にあたると考えることができる。

このような繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（４）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0191]

[化26]



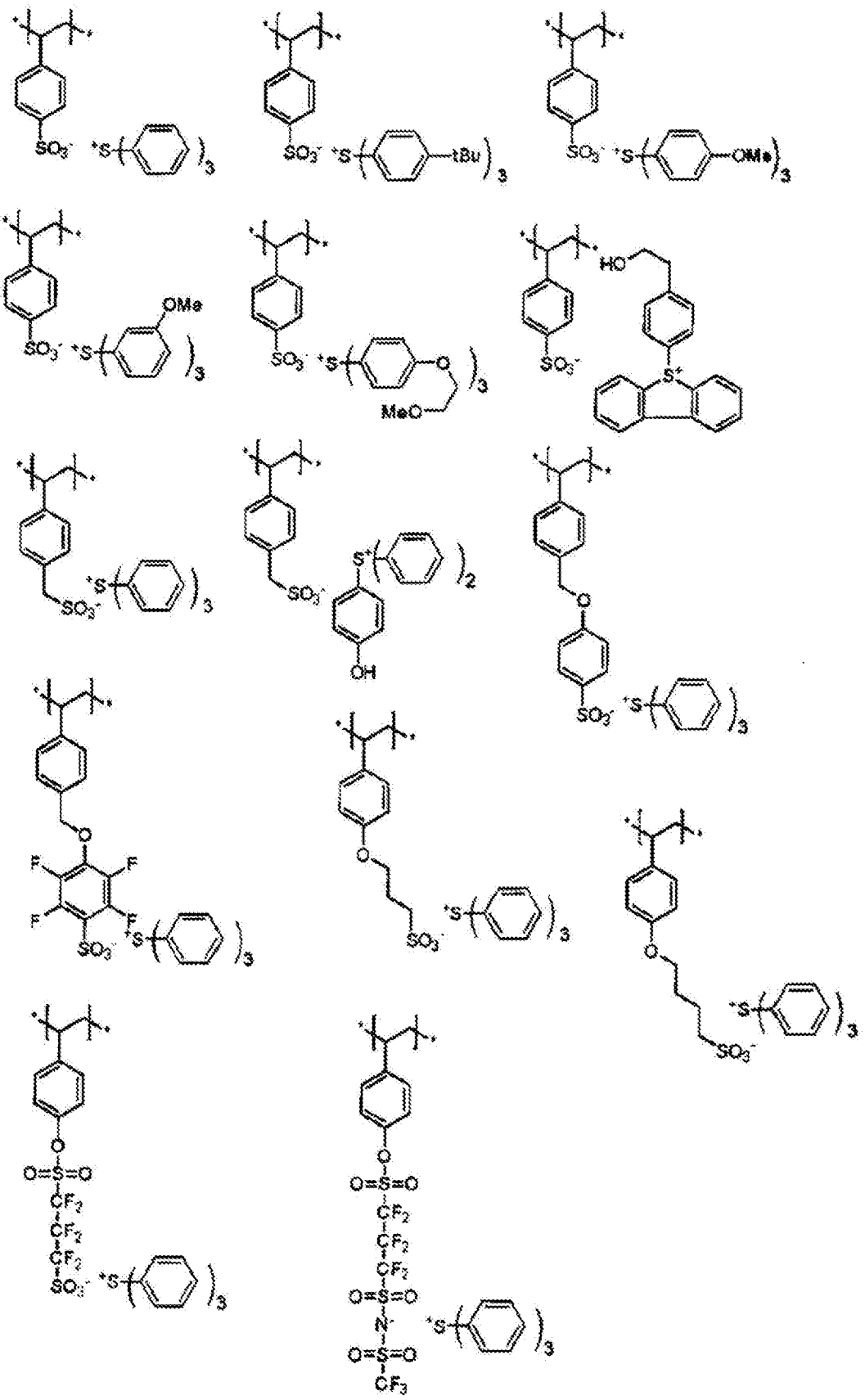
(4)

[0192] R^{41}は、水素原子又はメチル基を表す。L^{41}は、単結合、又は、２価の連結基を表す。L^{42}は、２価の連結基を表す。R^{40}は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

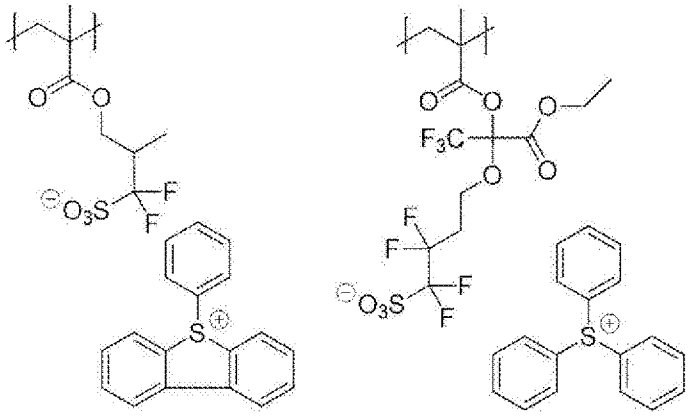
[0193] 光酸発生基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0194]

[化27]



[0195] [化28]



[0196] そのほか、一般式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０４１３２７号公報の段落［００９４］～［０１０５］に記載された繰り返し単位が挙げられる。

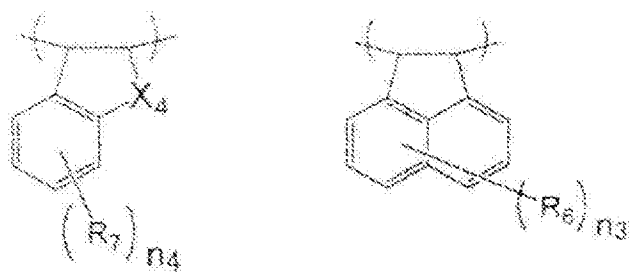
[0197] 光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下が更に好ましい。

[0198] （一般式（Ｖ－１）又は下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、下記一般式（Ｖ－１）、又は、下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

下記一般式（Ｖ－１）、及び、下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位は上述の繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であるのが好ましい。

[0199] [化29]



(V-1) (V-2)

[0200] 式中、

R_6及びR_7は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ又は－ＣＯＯＲ：Ｒは、炭素数１～６のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基を表す。アルキル基としては、炭素数１～１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が好ましい。

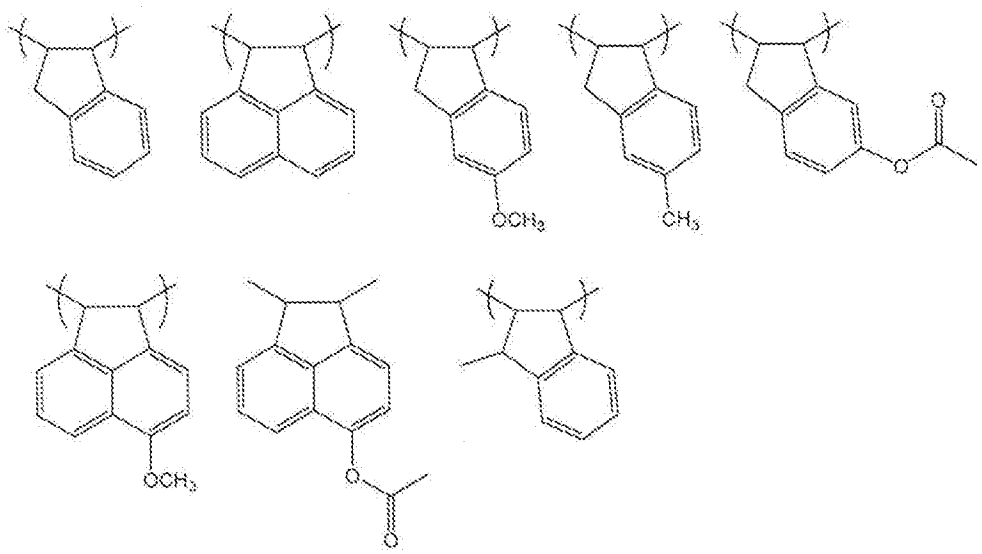
n_3は、０～６の整数を表す。

n_4は、０～４の整数を表す。

X^4は、メチレン基、酸素原子、又は、硫黄原子である。

一般式（Ｖ－１）又は（Ｖ－２）で表される繰り返し単位を以下に例示する。

[0201] [化30]



[0202] （主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、発生酸の過剰な拡散又は現像時のパターン崩壊を抑制できる観点から、ガラス転移温度（Ｔｇ）が高い方が好ましい。Ｔｇは、９０℃より大きいことが好ましく、１００℃より大きいことがより好ましく、１１０℃より大きいことが更に好ましく、１２５℃より大きいことが特に好ましい。なお、過度な高Ｔｇ化は現像液への溶解速度低下を招くため、Ｔｇは４００℃以下が好ましく、３５０℃以下がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂（Ａ）等のポリマーのガラス転移温度（Ｔ

ｇ）は、以下の方法で算出する。まず、ポリマー中に含まれる各繰り返し単位のみからなるホモポリマーのＴｇを、Ｂｉｃｅｒａｎｏ法によりそれぞれ算出する。以後、算出されたＴｇを、「繰り返し単位のＴｇ」という。次に、ポリマー中の全繰り返し単位に対する、各繰り返し単位の質量割合（％）を算出する。次に、Ｆｏｘの式（Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｌｅｔｔｅｒｓ ６２（２００８）３１５２等に記載）を使用して各質量割合におけるＴｇを算出して、それらを総和して、ポリマーのＴｇ（℃）とする。

Ｂｉｃｅｒａｎｏ法はＰｒｅｄｉｃｔｉｏｎ ｏｆ ｐｏｌｙｍｅｒ ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ， Ｍａｒｃｅｌ Ｄｅｋｋｅｒ Ｉｎｃ， Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ（１９９３）等に記載されている。またＢｉｃｅｒａｎｏ法によるＴｇの算出は、ポリマーの物性概算ソフトウェアＭＤＬ Ｐｏｌｙｍｅｒ（ＭＤＬ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ Ｓｙｓｔｅｍｓ， Ｉｎｃ．）を使用して行うことができる。

[0203] 樹脂（Ａ）のＴｇを大きくする（好ましくは、Ｔｇを９０℃超とする）には、樹脂（Ａ）の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。樹脂（Ａ）の主鎖の運動性を低下させる方法は、以下の（ａ）～（ｅ）の方法が挙げられる。

（ａ）主鎖への嵩高い置換基の導入

（ｂ）主鎖への複数の置換基の導入

（ｃ）主鎖近傍への樹脂（Ａ）間の相互作用を誘発する置換基の導入

（ｄ）環状構造での主鎖形成

（ｅ）主鎖への環状構造の連結

なお、樹脂（Ａ）は、ホモポリマーのＴｇが１３０℃以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

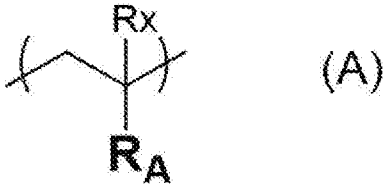
なお、ホモポリマーのＴｇが１３０℃以上を示す繰り返し単位の種類は特に制限されず、Ｂｉｃｅｒａｎｏ法により算出されるホモポリマーのＴｇが１３０℃以上である繰り返し単位であればよい。なお、後述する式（Ａ）～式（Ｅ）で表される繰り返し単位中の官能基の種類によっては、ホモポリマ

ーのＴｇが１３０℃以上を示す繰り返し単位に該当する。

[0204] （式（Ａ）で表される繰り返し単位）

上記（ａ）の具体的な達成手段の一例としては、樹脂（Ａ）に式（Ａ）で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0205] [化31]

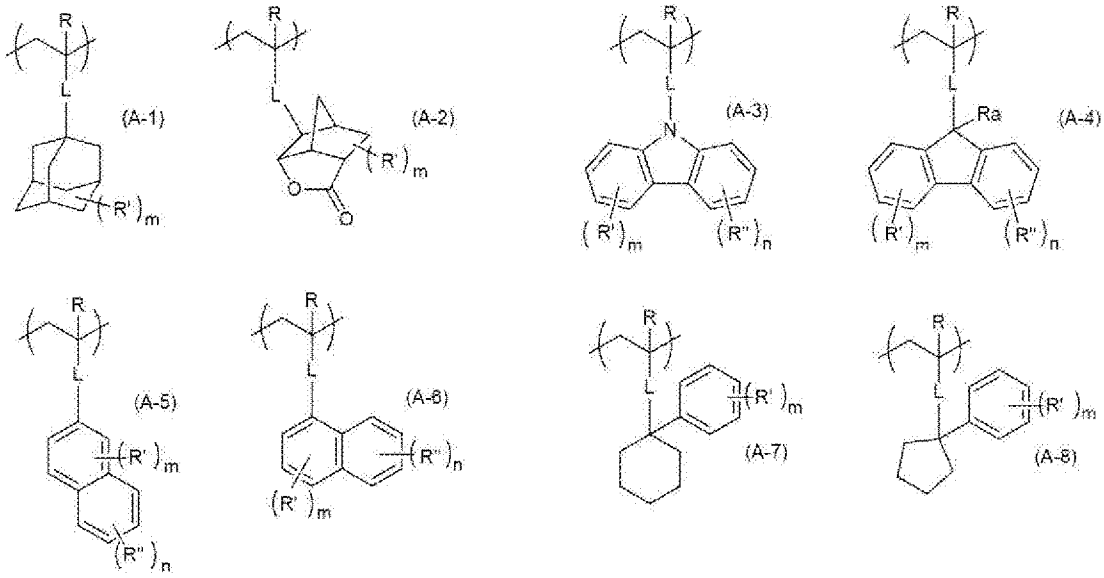


(A)

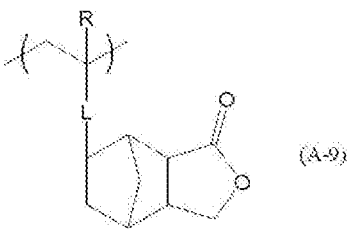
[0206] 式（Ａ）、R_Aは、多環構造を有する基を表す。R_xは、水素原子、メチル基、又は、エチル基を表す。多環構造を有する基とは、複数の環構造を有する基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

式（Ａ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

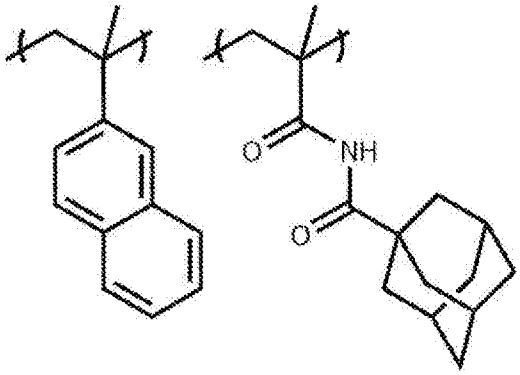
[0207] [化32]



[0208] [化33]



[0209] [化34]



[0210] 上記式中、Ｒは、水素原子、メチル基、又は、エチル基を表す。

Ｒａは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’’又は－ＣＯＯＲ’’’：Ｒ’’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒａで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

また、Ｒ’及びＲ’’は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’’又は－ＣＯＯＲ’’’：Ｒ’’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒ’及びＲ’’で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、例えば、－ＣＯＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－$ＳＯ_2$－、アルキレン

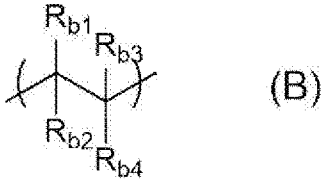
基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。

ｍ及びｎは、それぞれ独立に、０以上の整数を表す。ｍ及びｎの上限は特に制限されないが、２以下の場合が多く、１以下の場合がより多い。

[0211] （式（Ｂ）で表される繰り返し単位）

上記（ｂ）の具体的な達成手段の一例としては、樹脂（Ａ）に式（Ｂ）で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0212] [化35]



(B)

[0213] 式（Ｂ）中、R_{b1}～R_{b4}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、R_{b1}～R_{b4}のうち少なくとも２つ以上が有機基を表す。

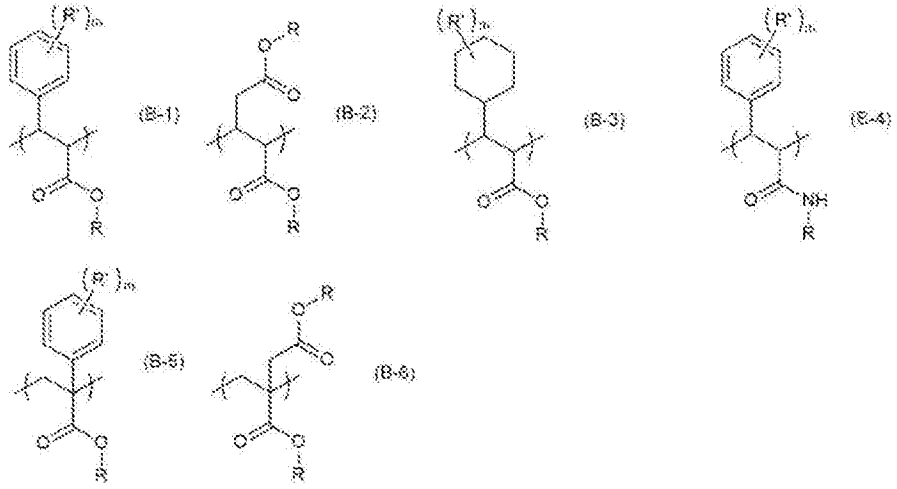
また、有機基の少なくとも１つが、繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基である場合、他の有機基の種類は特に制限されない。

また、有機基のいずれも繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基ではない場合、有機基の少なくとも２つ以上は、水素原子を除く構成原子数が３つ以上である置換基である。

[0214] 式（Ｂ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0215]

[化36]



[0216] 上記式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等の有機基が挙げられる。

Ｒ’は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’又は－ＣＯＯＲ’’：Ｒ’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒ’で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

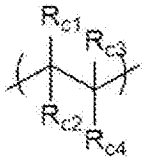
ｍは０以上の整数を表す。ｍの上限は特に制限されないが、２以下の場合が多く、１以下の場合がより多い。

[0217] （式（Ｃ）で表される繰り返し単位）

上記（ｃ）の具体的な達成手段の一例としては、樹脂（Ａ）に式（Ｃ）で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0218]

[化37]

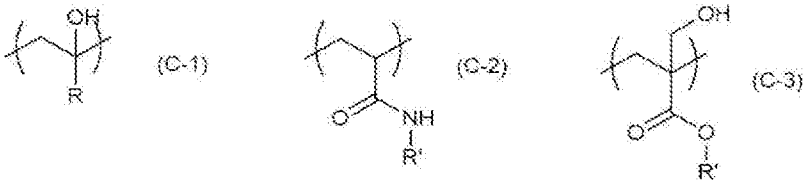


(C)

[0219] 式（C）中、R_{c1}～R_{c4}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、R_{c1}～R_{c4}のうち少なくとも１つが、主鎖炭素から原子数３以内に水素結合性の水素原子を有する基である。なかでも、樹脂（A）の主鎖間の相互作用を誘発する上で、原子数２以内（より主鎖近傍側）に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

[0220] 式（C）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0221] [化38]



(C-1) (C-2) (C-3)

[0222] 上記式中、Rは有機基を表す。有機基としては、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、及び、エステル基（－ＯＣＯＲ又は－ＣＯＯＲ：Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）等が挙げられる。

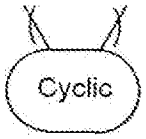
R’は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。なお、有機基中の水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

[0223] （式（D）で表される繰り返し単位）

上記（ｄ）の具体的な達成手段の一例としては、樹脂（A）に式（D）で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0224]

[化39]

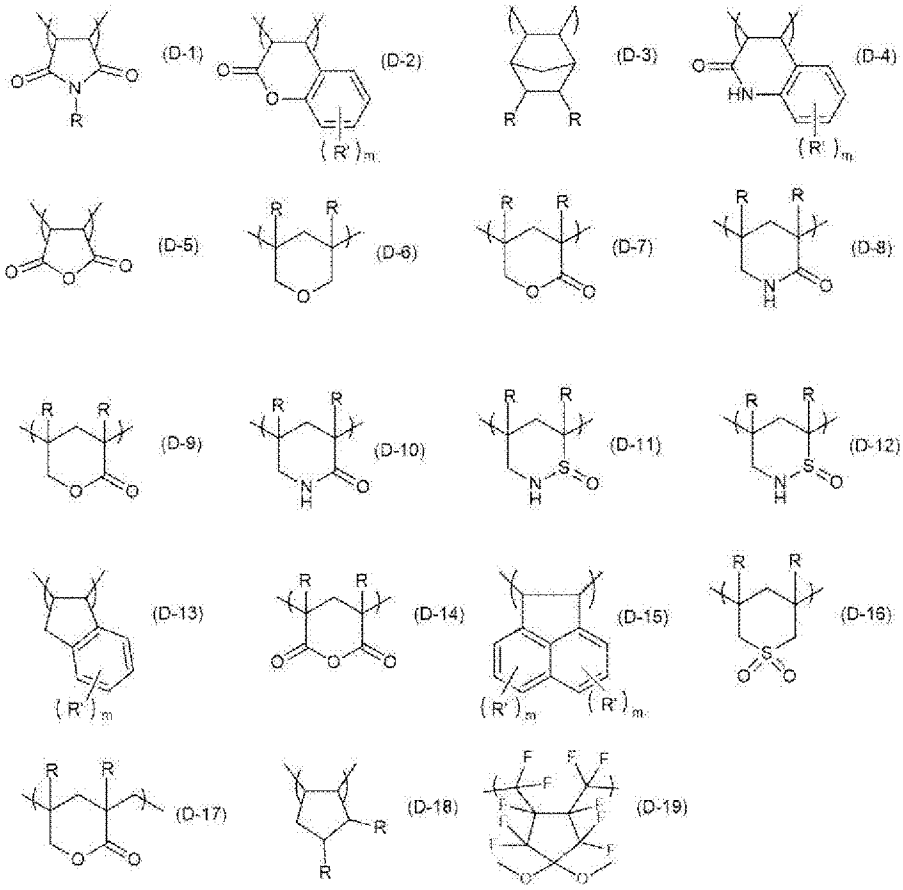


(D)

[0225] 式（Ｄ）中、「ｃｙｃｌｉｃ」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

[0226] 式（Ｄ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0227] [化40]



[0228] 上記式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’又は－ＣＯＯＲ’’：Ｒ’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基を表す。なお、上記ア

ルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

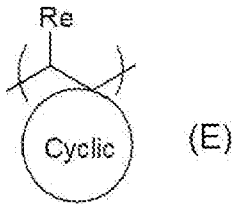
上記式中、Ｒ’は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’又は－ＣＯＯＲ’’：Ｒ’’は、炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒ’で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

ｍは０以上の整数を表す。ｍの上限は特に制限されないが、２以下の場合が多く、１以下の場合がより多い。

[0229] （式（Ｅ）で表される繰り返し単位）

上記（ｅ）の具体的な達成手段の一例としては、樹脂（Ａ）に式（Ｅ）で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0230] [化41]



(E)

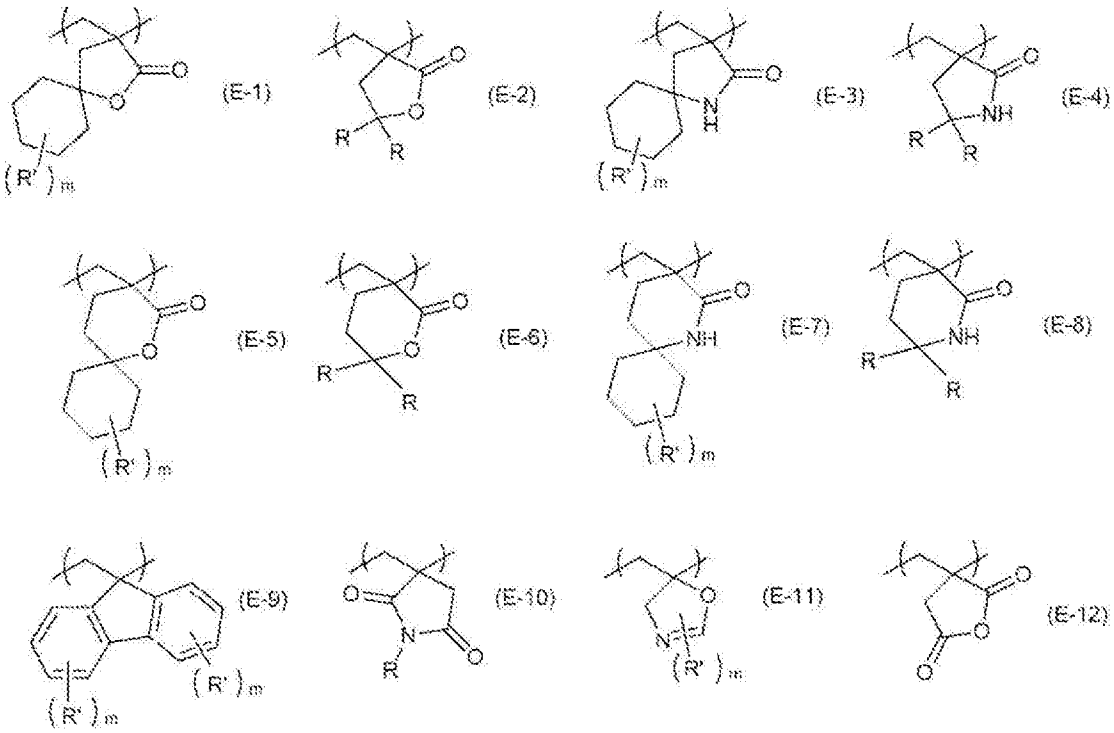
[0231] 式（Ｅ）中、Ｒｅは、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。

「ｃｙｃｌｉｃ」は、主鎖の炭素原子を含む環状基である。環状基に含まれる原子数は特に制限されない。

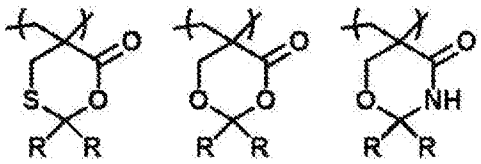
[0232] 式（Ｅ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が

挙げられる。

[0233] [化42]



[0234] [化43]



[0235] 上記式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’又は－ＣＯＯＲ’’：Ｒ’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

Ｒ’は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ア

リール基、アラルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’又は－ＣＯＯＲ’’：Ｒ’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒ’で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

ｍは０以上の整数を表す。ｍの上限は特に制限されないが、２以下の場合が多く、１以下の場合がより多い。

また、式（Ｅ－２）、式（Ｅ－４）、式（Ｅ－６）、及び、式（Ｅ－８）中、２つＲは互いに結合して環を形成していてもよい。

[0236] 式（Ｅ）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、５モル％以上が好ましく、１０モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、６０モル％以下が好ましく５５モル％以下がより好ましい。

[0237] （ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及び、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及び、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

樹脂（Ａ）が有するラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位としては、上述した≪ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位≫で説明した繰り返し単位が挙げられる。好ましい含有量も上述した≪ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位≫で説明した通りである。

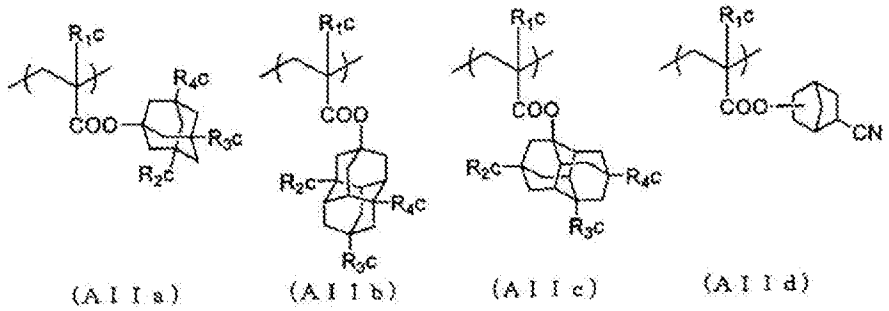
[0238] 樹脂（Ａ）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、酸分解性基を有さないことが好ましい。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0239] [化44]



[0240] 一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）において、

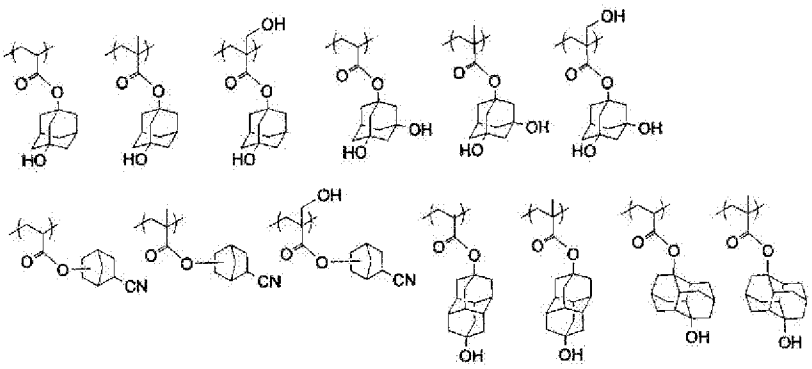
R_{1c}は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基を表す。

R_{2c}～R_{4c}は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、又は、シアノ基を表す。ただし、R_{2c}～R_{4c}のうちの少なくとも１つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、R_{2c}～R_{4c}のうち、１つ又は２つが水酸基で、残りが水素原子である。より好ましくは、R_{2c}～R_{4c}のうち、２つが水酸基で、残りが水素原子である。

[0241] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、５モル％以上が好ましく、１０モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下が更に好ましい。

[0242] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0243] [化45]



[0244] 樹脂（Ａ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、及び、α位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えば、ヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。樹脂（Ａ）がアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含むことにより、コンタクトホール用途での解像性が増す。

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸及びメタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、又は、連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位が挙げられる。なお、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。

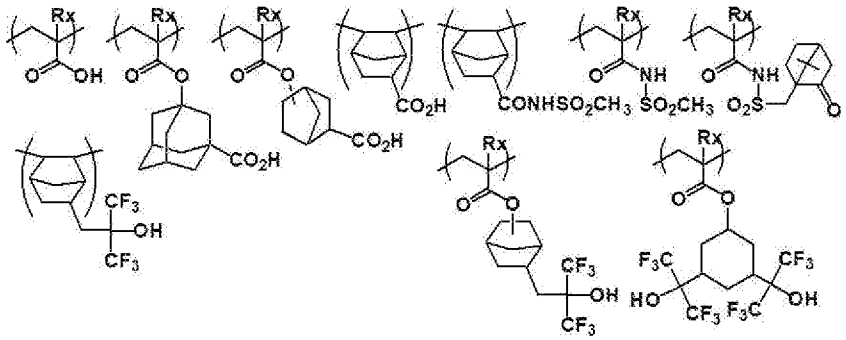
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸又はメタクリル酸による繰り返し単位が好ましい。

[0245] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、０モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましく、５モル％以上が更に好ましい。その上限値としては、２０モル％以下が好ましく、１５モル％以下がより好ましく、１０モル％以下が更に好ましい

。

[0246] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、ＲｘはＨ、CH_3、CH_2OH、又は、CF_3を表す。

[0247] [化46]



[0248] ラクトン基、水酸基、シアノ基、及び、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位として、ラクトン基、水酸基、シアノ基、及び、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも２つを有する繰り返し単位が好ましく、シアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位がより好ましく、一般式（ＬＣ１－４）で表されるラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位が更に好ましい。

[0249] （脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）

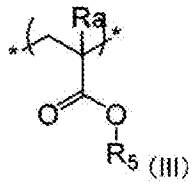
樹脂（Ａ）は、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば、１－アダマンチル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位、ジアマンチル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位、及び、シクロヘキシル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位等が挙げられる。

[0250] （水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（ＩＩＩ

）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0251] [化47]



[0252] 一般式（ＩＩＩ）中、Ｒ$_5$は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

Ｒａは水素原子、アルキル基、又は、－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒａ$_2$基を表す。式中、Ｒａ$_2$は、水素原子、アルキル基、又は、アシル基を表す。

[0253] Ｒ$_5$が有する環状構造には、単環式炭化水素基、及び、多環式炭化水素基が含まれる。

単環式炭化水素基としては、例えば、炭素数３～１２（より好ましくは炭素数３～７）のシクロアルキル基、又は、炭素数３～１２のシクロアルケニル基が挙げられる。

[0254] 多環式炭化水素基としては、環集合炭化水素基、及び、架橋環式炭化水素基が挙げられる。

架橋環式炭化水素環としては、２環式炭化水素環、３環式炭化水素環、及び、４環式炭化水素環等が挙げられる。また、架橋環式炭化水素環としては、５～８員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

架橋環式炭化水素基として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビシクロオクタニル基、又は、トリシクロ［５，２，１，０^{2,6}］デカニル基が好ましく、ノルボルニル基又はアダマンチル基がより好ましい。

[0255] 脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、及び、保護基で保護されたアミノ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、又は、フッ素原子が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、又は、ｔ－ブチル基が好ましい。上記アルキル基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、又は、保護基で保護されたアミノ基が挙げられる。

[0256] 保護基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、及び、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

置換メチル基としては、メトキシメチル基、メトキシチオメチル基、ベンジルオキシメチル基、ｔ－ブトキシメチル基、又は、２－メトキシエトキシメチル基が好ましい。

置換エチル基としては、１－エトキシエチル基、又は、１－メチル－１－メトキシエチル基が好ましい。

アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、及び、ピバロイル基等の炭素数１～６の脂肪族アシル基が好ましい。

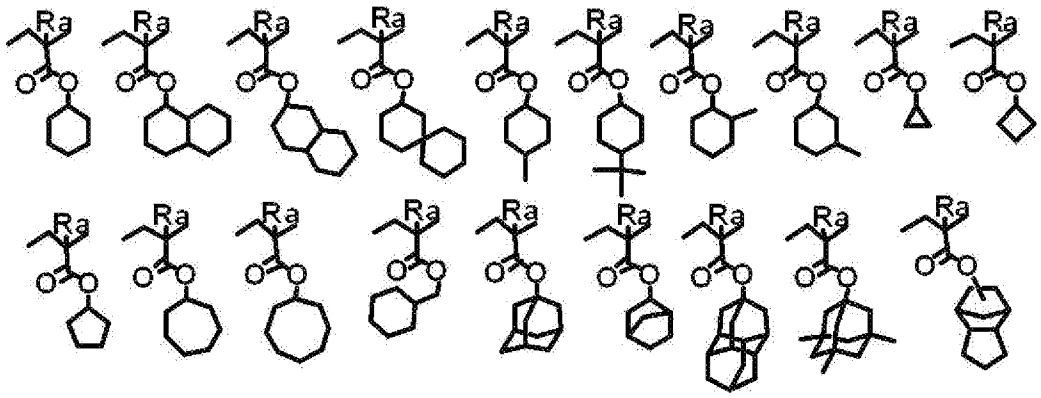
アルコキシカルボニル基としては、炭素数１～４のアルコキシカルボニル基が好ましい。

[0257] 水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、０～４０モル％が好ましく、０～２０モル％がより好ましい。

一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Ｒａは、Ｈ、CH_3、CH_2OH、又は、CF_3を表す。

[0258]

[化48]



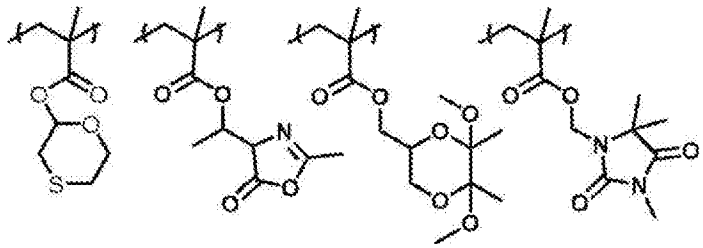
[0259] （その他の繰り返し単位）

更に、樹脂（Ａ）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を有してもよい。

例えば樹脂（Ａ）は、オキサチアン環基を有する繰り返し単位、オキサゾロン環基を有する繰り返し単位、ジオキサン環基を有する繰り返し単位、及び、ヒダントイン環基を有する繰り返し単位からなる群から選択される繰り返し単位を有していてもよい。

このような繰り返し単位を以下に例示する。

[0260] [化49]



[0261] 樹脂（Ａ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0262] 樹脂（Ａ）としては、（特に、組成物がＡｒＦ用途で用いられる場合）繰り返し単位の全てが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されるのも好ましい。この場合、繰り返し単位の全てがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位の全てがアクリレート系繰り返し単位であるもの

、繰り返し単位の全てがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも使用でき、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の５０モル％以下であることが好ましい。

[0263] 樹脂（Ａ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成できる。

ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、１０００～２０００００が好ましく、３０００～２００００がより好ましく、５０００～１５０００が更に好ましい。樹脂（Ａ）の重量平均分子量を、１０００～２０００００とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化をより一層抑制できる。また、現像性の劣化、及び、粘度が高くなって製膜性が劣化することもより一層抑制できる。

樹脂（Ａ）の分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、１～３が好ましく、１．２～３．０がより好ましく、１．２～２．０が更に好ましい。分散度が小さいものほど、解像度、及び、レジスト形状がより優れ、更に、レジストパターンの側壁がよりスムーズである。

[0264] レジスト組成物において、樹脂（Ａ）の含有量は、組成物の全固形分に対して、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ましい。

また、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0265] ＜光酸発生剤＞

光酸発生剤は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態あってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

また、光酸発生剤が低分子化合物の形態である場合、光酸発生剤の分子量は、３０００以下が好ましく、２０００以下がより好ましく、１０００以下が更に好ましい。

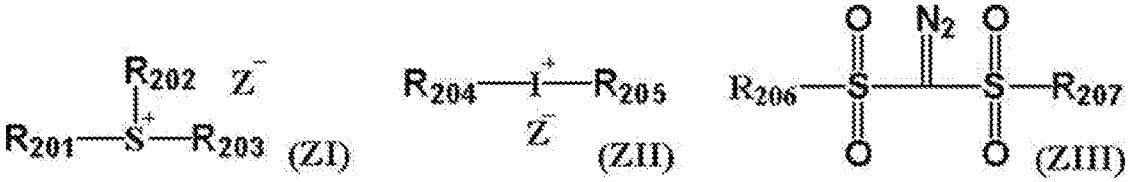
光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂（Ａ）の一部に組み込まれてもよく、樹脂（Ａ）とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

本発明において、光酸発生剤が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤としては、公知のものであれば特に制限されないが、活性光線又は放射線、好ましくは電子線又は極紫外線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

より好ましくは下記一般式（ＺＩ）で表される化合物、（ＺＩＩ）で表される化合物、及び、（ＺＩＩＩ）で表される化合物が挙げられる。

[0266] [化50]



[0267] 上記一般式（ＺＩ）において、R_{201}、R_{202}、及び、R_{203}は、それぞれ独立に、有機基を表す。

R_{201}、R_{202}、及び、R_{203}としての有機基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましい。

また、R_{201}～R_{203}のうち、２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又は、カルボニル基を含んでいてもよい。R_{201}～R_{203}のうち、２つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、及び、ペンチレン基）が挙げられる。

Z^-は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0268] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及び、カンファースルホン酸アニオン等）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、及び、アラルキルカルボン酸アニオン等）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及び、トリス

（アルキルスルホニル）メチドアニオン等が挙げられる。

[0269] 脂肪族スルホン酸アニオン、及び、脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数１～３０の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、及び、炭素数３～３０のシクロアルキル基が挙げられる。

[0270] 芳香族スルホン酸アニオン、及び、芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、炭素数６～１４のアリール基が好ましい。例えば、フェニル基、トリル基、及び、ナフチル基等が挙げられる。

[0271] 上記アルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基は、置換基を有していてもよい。具体例としては、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～７）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数６～２０）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数７～２０）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数１０～２０）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数５～２０）、及び、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数８～２０）等が挙げられる。

各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数１～１５）が挙げられる。

[0272] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、炭素数７～１２のアラルキル基が好ましい。例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及び、ナフチルブチル基等が挙げられる。

[0273] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンが挙げられる。

[0274] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、又は、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、及び、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等が挙げられ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0275] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、PF_6^-）、弗素化硼素（例えば、BF_4^-）、及び、弗素化アンチモン（例えば、SbF_6^-）等が挙げられる。

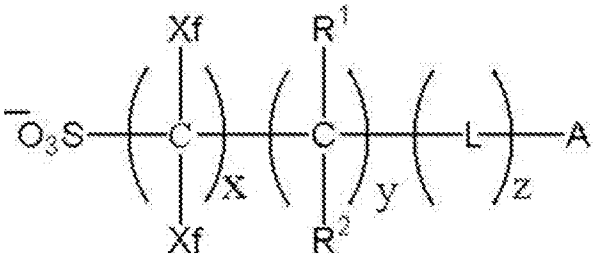
[0276] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及び、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、パーフルオロ脂肪族スルホン酸アニオン（好ましくは炭素数４～８）、又は、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオンがより好ましく、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、パーフルオロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、又は、３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンが更に好ましい。

[0277] 酸強度又は感度の観点から、発生酸のｐＫａは、－１以下が好ましい。

[0278] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（ＡＮ１）で表されるア

ニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0279] [化51]



(AN1)

[0280] 式中、Ｘｆは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のＲ[1]及びＲ[2]は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

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

Ａは、環状の有機基を表す。

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

[0281] 一般式（ＡＮ１）について、更に詳細に説明する。

Ｘｆのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基の炭素数としては、１～１０が好ましく、１～４がより好ましい。また、Ｘｆのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基が好ましい。

Ｘｆとしては、フッ素原子又は炭素数１～４のパーフルオロアルキル基が好ましい。Ｘｆの具体例としては、フッ素原子、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$、及び、$CH_2CH_2C_4F_9$が挙げられる。なかでも、フッ素原子又はCF_3が好ましい。

特に、双方のＸｆがフッ素原子であることが好ましい。

[0282] Ｒ[1]及びＲ[2]のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数１～４が好ましい。なかでも、Ｒ[1]及びＲ[2]のアルキル基は

、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基が好ましい。Ｒ[1]及びＲ[2]の置換基を有するアルキル基の具体例としては、ＣＦ$_3$、Ｃ$_2$Ｆ$_5$、Ｃ$_3$Ｆ$_7$、Ｃ$_4$Ｆ$_9$、Ｃ$_5$Ｆ$_{11}$、Ｃ$_6$Ｆ$_{13}$、Ｃ$_7$Ｆ$_{15}$、Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$、ＣＨ$_2$ＣＦ$_3$、ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＦ$_3$、ＣＨ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$、ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$、ＣＨ$_2$Ｃ$_3$Ｆ$_7$、ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_3$Ｆ$_7$、ＣＨ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$、及び、ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$が挙げられる。なかでも、ＣＦ$_3$が好ましい。

Ｒ[1]及びＲ[2]としては、フッ素原子又はＣＦ$_3$が好ましい。

[0283] ｘは１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

ｙは０～４が好ましく、０がより好ましい。

ｚは０～５が好ましく、０～３がより好ましい。

Ｌの２価の連結基としては特に制限されず、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。なかでも、総炭素数１２以下の連結基が好ましい。また、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、又は、－Ｏ－が好ましく、－ＣＯＯ－、又は、－ＯＣＯ－がより好ましい。

[0284] 上記一般式（ＡＮ１）において、Ａ以外の部分構造の組み合わせとして、ＳＯ$^{3-}$－ＣＦ$_2$－ＣＨ$_2$－ＯＣＯ－、ＳＯ$^{3-}$－ＣＦ$_2$－ＣＨＦ－ＣＨ$_2$－ＯＣＯ－、ＳＯ$^{3-}$－ＣＦ$_2$－ＣＯＯ－、ＳＯ$^{3-}$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＨ$_2$－、及び、ＳＯ$^{3-}$－ＣＦ$_2$－ＣＨ（ＣＦ$_3$）－ＯＣＯ－が好ましい。

[0285] Ａの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に制限されず、脂環基、アリール基、及び、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及び、シクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデ

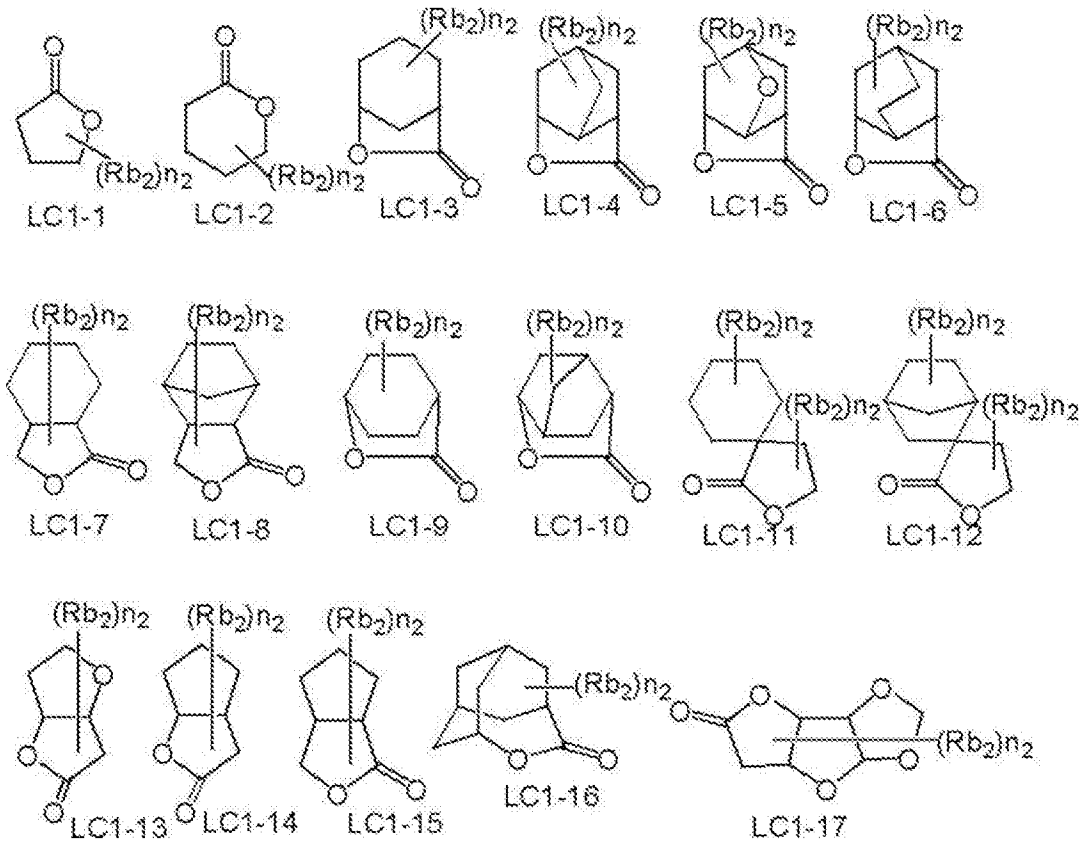
カニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の炭素数７以上の嵩高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、ＭＥＥＦ（ｍａｓｋ　ｅｒｒｏｒ　ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ　ｆａｃｔｏｒ）向上の観点から好ましい。

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

複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及び、ピリジン環由来のものが挙げられる。なかでも、フラン環、チオフェン環、又は、ピリジン環由来のものが好ましい。

[0286] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げられ、具体例としては、下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）で表されるラクトン構造が挙げられる。

[0287] [化52]



[0288] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、上記置換基としては、

アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよく、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及び、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及び、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

なお、上記置換基は、上記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）においてはRb_2に相当する。また、上記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）において、ｎ２は０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するRb_2は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在するRb_2同士が結合して環を形成してもよい。

[0289] 一般式（ＺＩ）において、R_{201}、R_{202}、及び、R_{203}の有機基としては、アリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基等が挙げられる。

R_{201}、R_{202}、及び、R_{203}のうち、少なくとも１つがアリール基であることが好ましく、３つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等の他に、インドール残基、及び、ピロール残基等のヘテロアリール基も可能である。R_{201}～R_{203}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、又は、炭素数３～１０のシクロアルキル基が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、又は、ｎ－ブチル基等が好ましい。シクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、又は、シクロヘプチル基等が好ましい。これらの基は、更に置換基を有していてもよい。更に有していてもよい置換基としては、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ま

しくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、及び、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～７）等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

[0290] 次に、一般式（ＺＩＩ）、及び、（ＺＩＩＩ）について説明する。

一般式（ＺＩＩ）、及び、（ＺＩＩＩ）中、R_{204}～R_{207}は、それぞれ独立に、アリール基、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。

R_{204}～R_{207}のアリール基としてはフェニル基、又は、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。R_{204}～R_{207}のアリール基は、酸素原子、窒素原子、及び、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、及び、ベンゾチオフェン等が挙げられる。

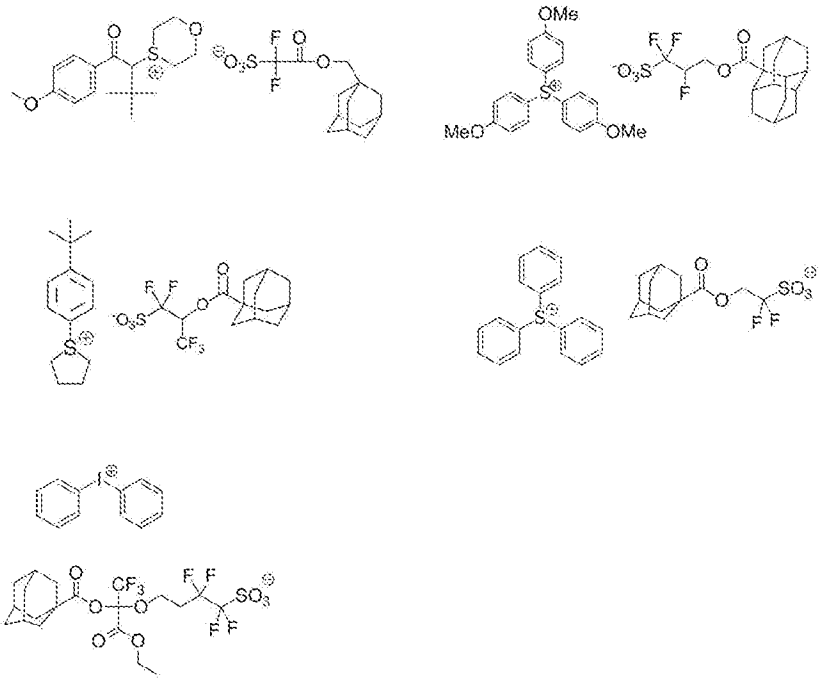
R_{204}～R_{207}におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及び、ペンチル基）、又は、炭素数３～１０のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）が好ましい。

[0291] R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、及び、フェニルチオ基等が挙げられる。

[0292] また、一般式（ＺＩＩ）において、Z^-は非求核性アニオンを表す。具体的には、一般式（ＺＩ）においてZ^-として説明したものと同じであり、好ましい形態も同じである。

[0293] 以下、一般式（ＺＩ）～（ＺＩＩＩ）の具体例を示すが、これに制限されない。

[0294] [化53]

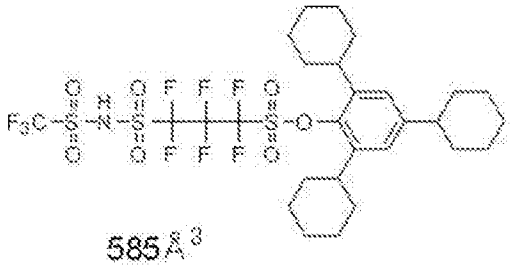


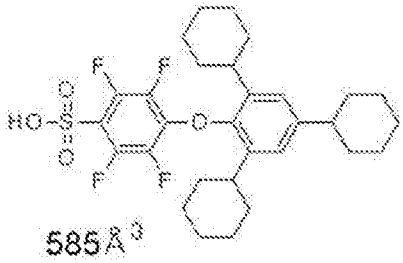
[0295] 本発明においては、上記光酸発生剤は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、電子線又は極紫外線の照射により、体積１３０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であって、体積１９０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがより好ましく、体積２７０Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが更に好ましく、体積４００Å^{3}以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、２０００Å^{3}以下であることが好ましく、１５００Å^{3}以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「ＷｉｎＭＯＰＡＣ」を使用して求めた。まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてＭＭ３法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてＰＭ３法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「ａｃｃｅｓｓｉｂｌｅ　ｖｏｌｕｍｅ」を計算することができる。なお、１Åは、０．１

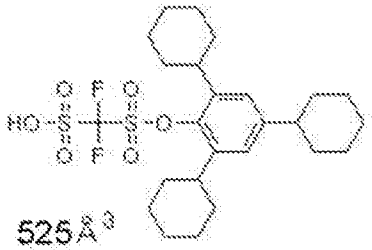
ｎｍを意味する。

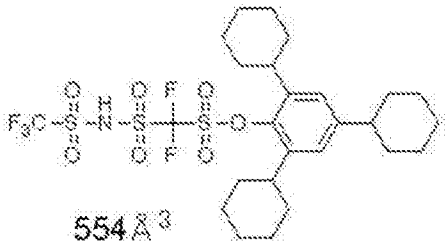
本発明においては、活性光線又は放射線の照射により以下に例示する酸を発生する光酸発生剤が好ましい。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位Å^3）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

[0296] [化54]


585Å^3

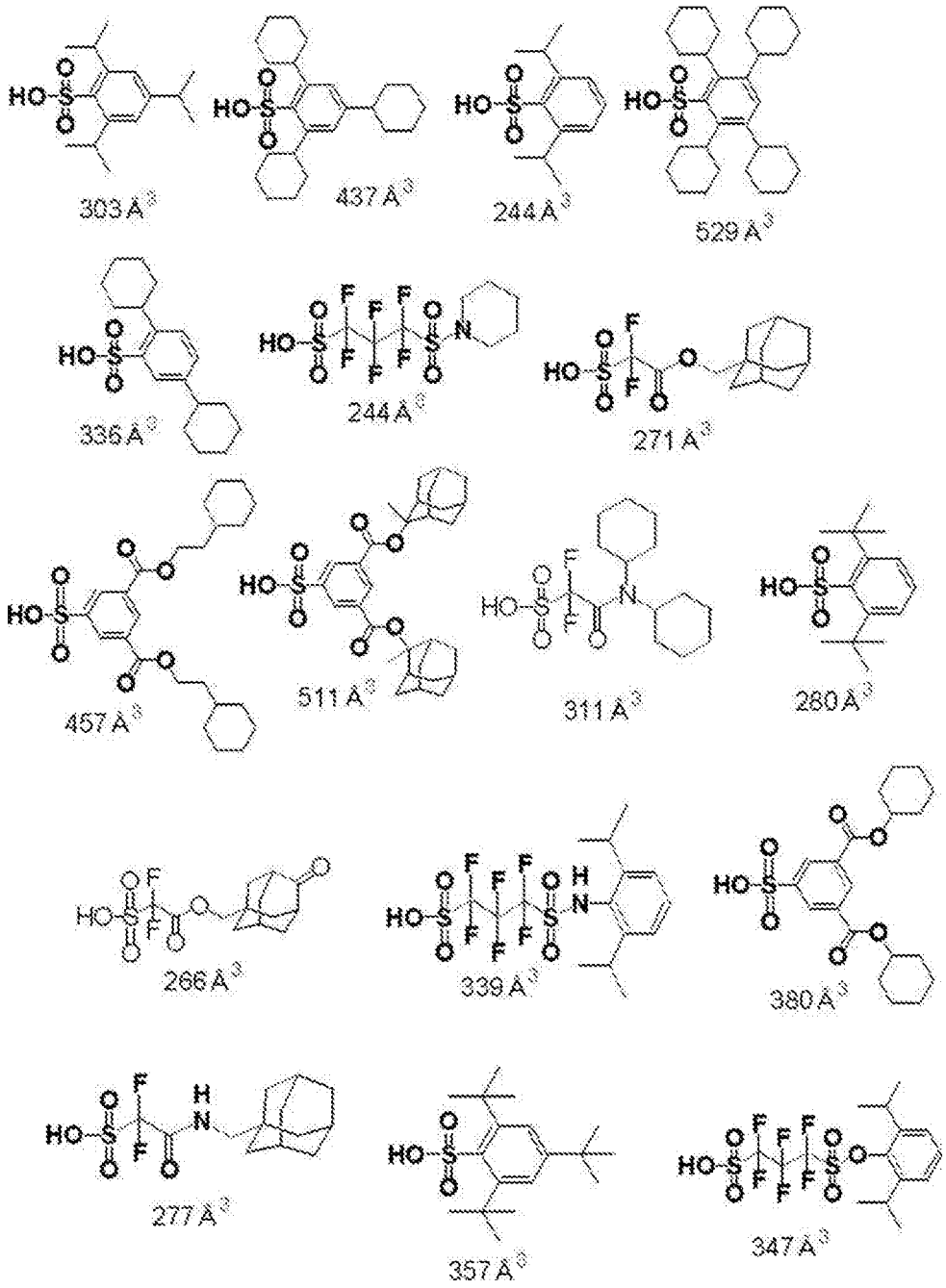

585Å^3


525Å^3


554Å^3

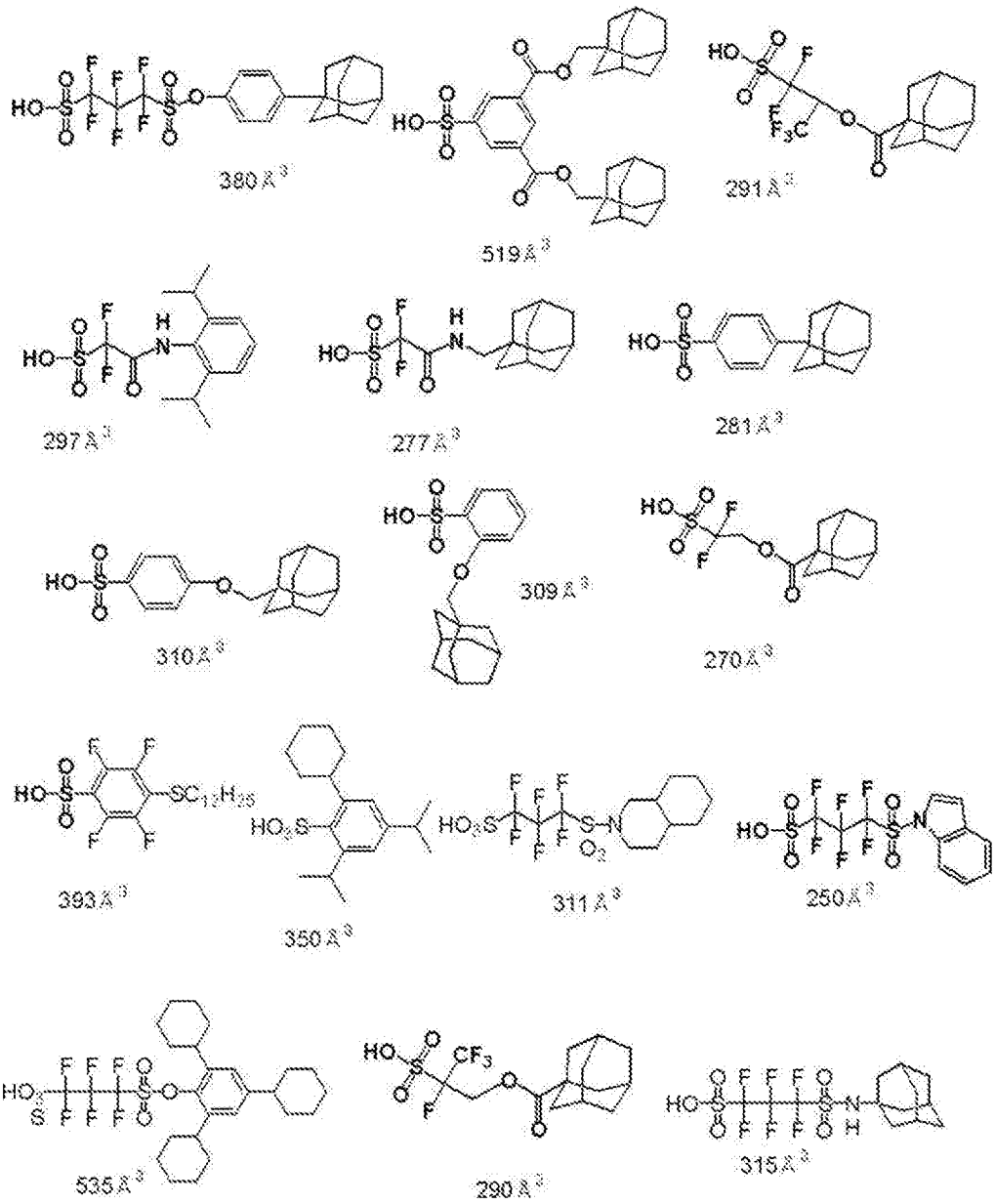
[0297]

[化55]


303Å3
437Å3
244Å3
529Å3
336Å3
244Å3
271Å3
457Å3
511Å3
311Å3
280Å3
266Å3
339Å3
380Å3
277Å3
357Å3
347Å3

[0298]

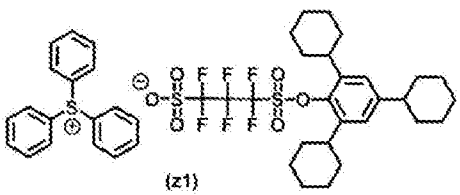
[化56]

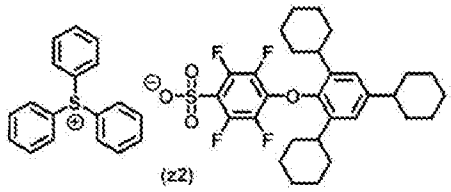


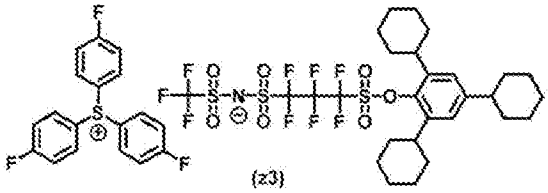
[0299] 光酸発生剤としては、特開２０１４－４１３２８号公報の段落［０３６８］～［０３７７］、特開２０１３－２２８６８１号公報の段落［０２４０］～［０２６２］（対応する米国特許出願公開第２０１５／００４５３３号公報の段落［０３３９］）が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、好ましい具体例として以下の化合物が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

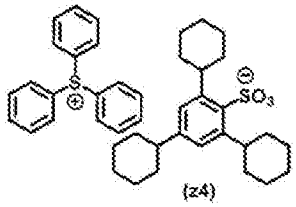
[0300]

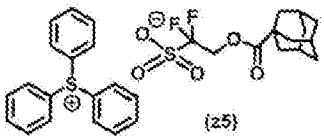
[化57]

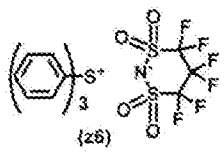

(z1)

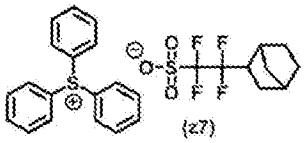

(z2)

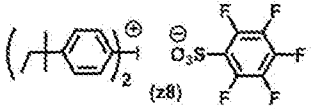

(z3)

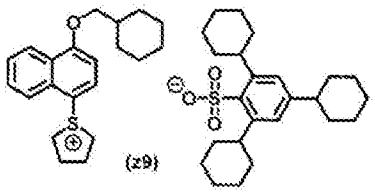

(z4)

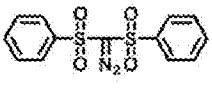

(z5)

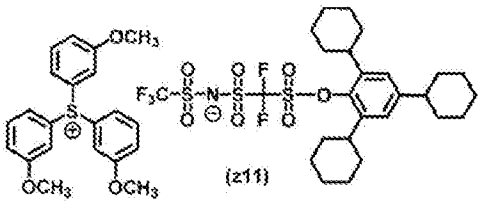

(z6)

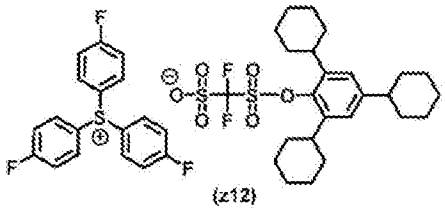

(z7)

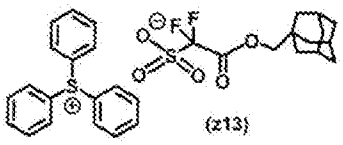

(z8)

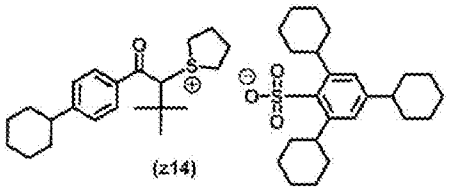

(z9)

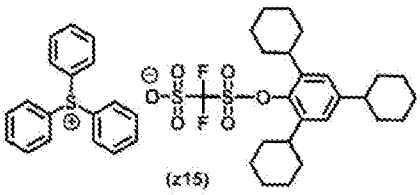

(z10)

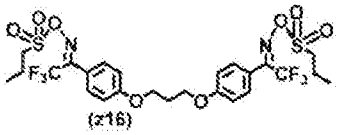

(z11)


(z12)


(z13)

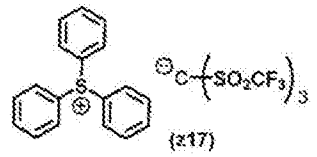

(z14)

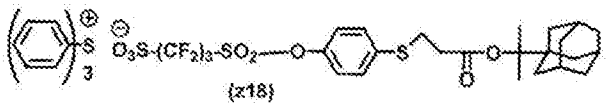

(z15)

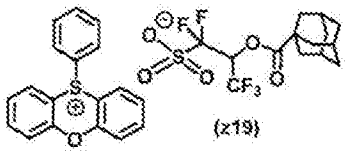

(z16)

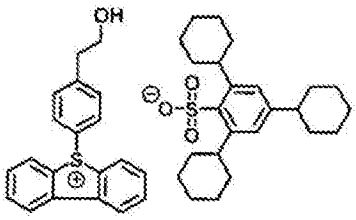
[0301]

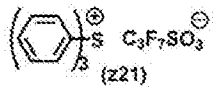
[化58]

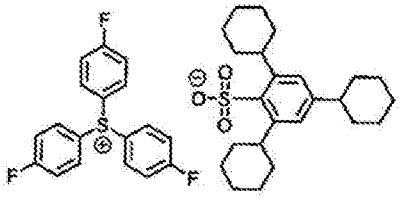

(z17)

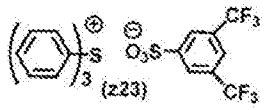

(z18)

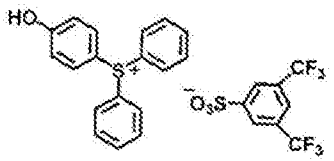

(z19)

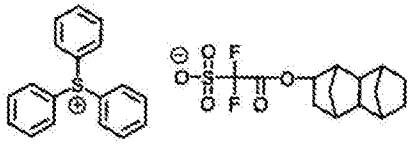

(z20)

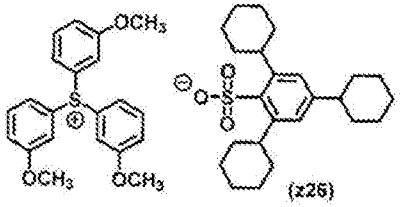

(z21)

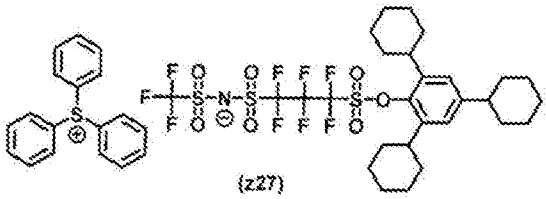

(z22)

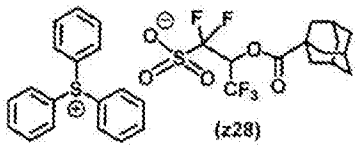

(z23)

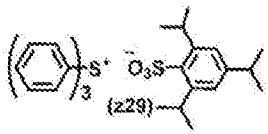

(z24)

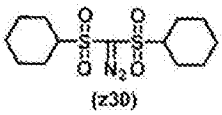

(z25)


(z26)


(z27)

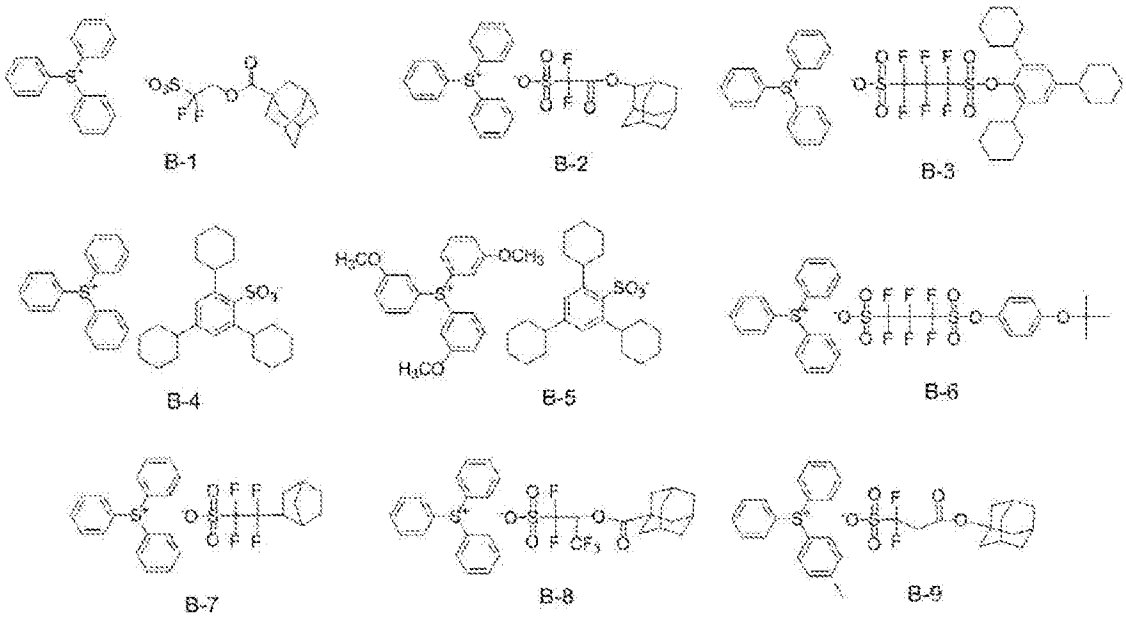

(z28)


(z29)

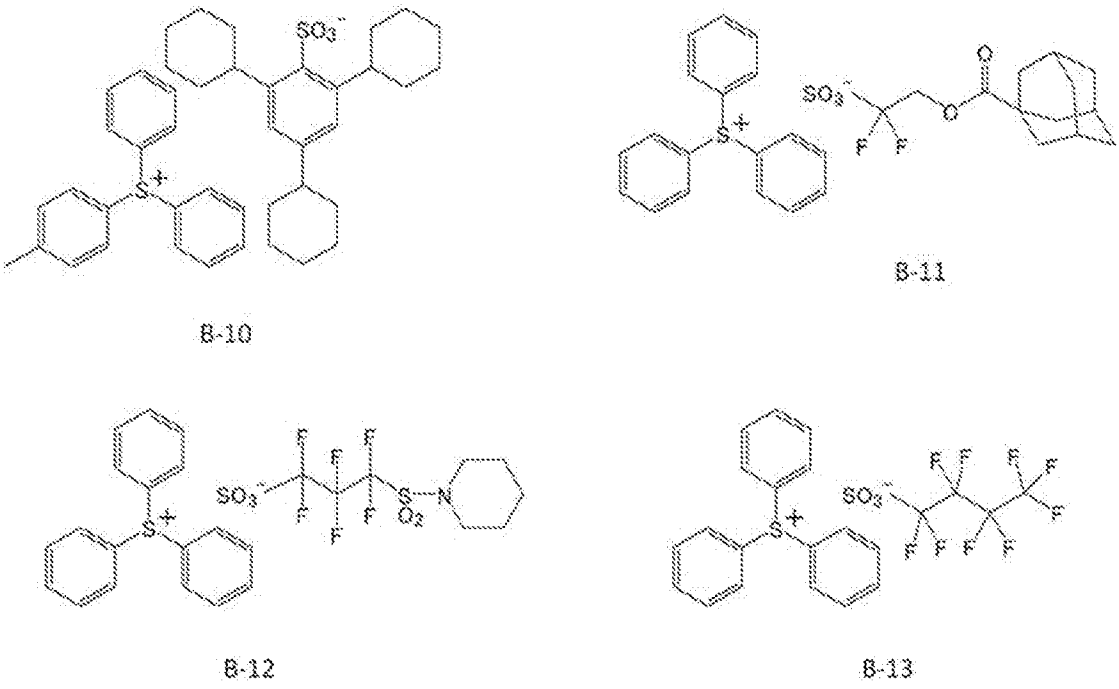

(z30)

[0302]

[化59]



[0303] [化60]



[0304] 光酸発生剤としては、後述する化合物（Ｉ）～下記化合物（ＩＩＩ）からなる群より選ばれる化合物が好ましい。

[0305] （化合物（Ｉ））

以下において、化合物（Ｉ）について説明する。

化合物（Ｉ）：下記構造部位Ｘと下記構造部位Ｙとを各々１つずつ有する

化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、下記構造部位Ｘに由来する下記第１の酸性部位と下記構造部位Ｙに由来する下記第２の酸性部位とを含む酸を発生する化合物

構造部位Ｘ：アニオン部位A_1^-とカチオン部位M_1^+とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によってHA_1で表される第１の酸性部位を形成する構造部位

構造部位Ｙ：アニオン部位A_2^-とカチオン部位M_2^+とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位Ｘにて形成される上記第１の酸性部位とは異なる構造のHA_2で表される第２の酸性部位を形成する構造部位

但し、化合物（Ｉ）は、下記条件Ｉを満たす。

条件Ｉ：上記化合物（Ｉ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+及び上記構造部位Ｙ中の上記カチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１と、上記構造部位Ｙ中の上記カチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなるHA_2で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２を有し、且つ、上記酸解離定数ａ１よりも上記の酸解離定数ａ２の方が大きい。

なお、酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２は、上述した方法により求められる。化合物ＰＩの酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２とは、より具体的に説明すると、化合物ＰＩの酸解離定数を求めた場合において、化合物ＰＩ（化合物ＰＩは、「HA_1とHA_2を有する化合物」に該当する。）が「A_1^-とHA_2を有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ１であり、上記「A_1^-とHA_2を有する化合物」が「A_1^-とA_2^-を有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ２である。

また、上記化合物ＰＩとは、化合物（Ｉ）に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸に該当する。

[0306] 形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、上記化合物ＰＩにお

いて、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差は、２．０以上が好ましく、３．０以上がより好ましい。なお、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差の上限値は特に制限されないが、例えば、１５．０以下である。

[0307] また、レジスト組成物内での化合物（Ｉ）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ２は、例えば６．５以下であり、レジスト組成物内での化合物（Ｉ）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、２．０以下が好ましく、１．０以下がより好ましい。なお、酸解離定数ａ２の下限値としては、例えば、－５．０以上であり、－３．５以上が好ましく、－２．０以上が好ましい。

[0308] また、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ１は、２．０以下が好ましく、０．５以下がより好ましく、－０．１以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－１５．０以上が好ましい。

[0309] 化合物（Ｉ）としては特に制限されないが、例えば、下記一般式（Ｉａ）で表される化合物が挙げられる。

M_{11}^{+} A_{11}^{-}－L_{1}－A_{12}^{-} M_{12}^{+} （Ｉａ）

[0310] 一般式（Ｉａ）中、「$M_{11}^{+}A_{11}^{-}$」及び「$A_{12}^{-}M_{12}^{+}$」は、各々、構造部位Ｘ及び構造部位Ｙに該当する。化合物（Ｉａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、HA_{11}－L_{1}－$A_{21}H$で表される酸を発生する。つまり、「$M_{11}^{+}A_{11}^{-}$」は、HA_{11}で表される第１の酸性部位を形成し、「$A_{12}^{-}M_{12}^{+}$」は、上記第１の酸性部位とは異なる構造のHA_{12}で表される第２の酸性部位を形成する。

[0311] 一般式（Ｉａ）中、M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

A_{11}^{-}及びA_{12}^{-}は、それぞれ独立に、アニオン性官能基を表す。但し、A_{12}^{-}は、A_{11}^{-}で表されるアニオン性官能基とは異なる構造を表す。

L_{1}は、２価の連結基を表す。

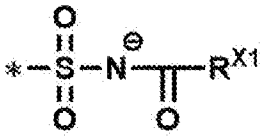
但し、上記一般式（Ｉａ）において、M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}で表される有機カチ

オンをH^+に置き換えてなる化合物ＰＩａ（$HA_{11}-L_1-A_{12}H$）において、$A_{12}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２は、HA_{11}で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１よりも大きい。なお、酸解離定数ａ１と酸解離定数ａ２の好適値については、上述した通りである。

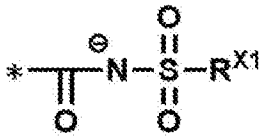
[0312] 一般式（Ｉ）中、M_1^+及びM_2^+で表される有機カチオンについては、後述のとおりである。

[0313] A_{11}^-及びA_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、例えば、下記一般式（Ｂ－１）～一般式（Ｂ－１３）で表される基が挙げられる。

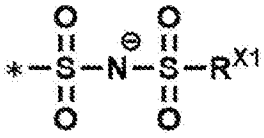
[0314] [化61]



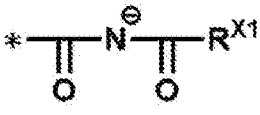
B-1



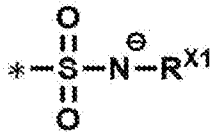
B-2



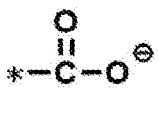
B-3



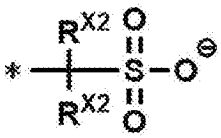
B-4



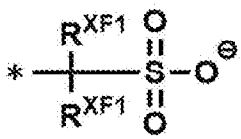
B-5



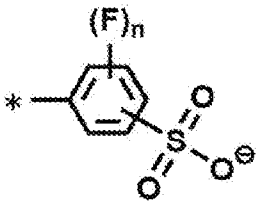
B-6



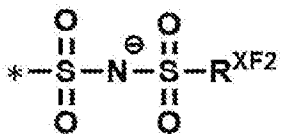
B-7



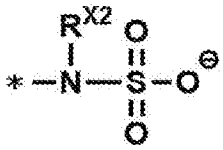
B-8



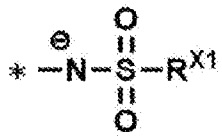
B-9



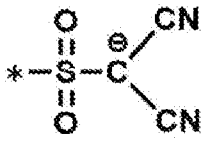
B-10



B-11



B-12



B-13

[0315] 一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－１３）中、＊は結合位置を表す。

なお、一般式（Ｂ－１２）における＊は、－ＣＯ－及び－ＳＯ$_2$－のいずれでもない基に対する結合位置であるのも好ましい。

[0316] 一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）、及び一般式（Ｂ－１２）中、Ｒ^{X1}は、有機基を表す。

Ｒ^{X1}としては、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又はアリール基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましい。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、又はシアノ基が好ましい。上記アルキル基が置換基としてフッ素原子を有する場合、パーフルオロアルキル基であってもよい。

また、上記アルキル基は、炭素原子がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0317] 上記アリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

上記アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、パーフルオロアルキル基（例えば、炭素数１～１０が好ましく、炭素数１～６がより好ましい。）、又はシアノ基が好ましい。

[0318] なお、一般式（Ｂ－５）においてＲ^{X1}中の、Ｎ$^-$と直接結合する原子は、－ＣＯ－における炭素原子、及び－ＳＯ$_2$－における硫黄原子のいずれでもないのも好ましい。

なお、一般式（Ｂ－３）におけるＲ^{X1}は、フッ素原子を含まないことが好ましい。

[0319] 一般式（Ｂ－７）及び（Ｂ－１１）中、Ｒ^{X2}は、水素原子、又は、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基を表す。

Ｒ^{X2}で表されるフッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基としては、パーフルオロアルキル基以外のアルキル基（直鎖状、分岐鎖状、又は環

状のいずれでもよい）が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましい。

上記アルキル基は、フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0320] 一般式（Ｂ－８）中、R^{XF1}は、水素原子、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。但し、複数のR^{XF1}のうち、少なくとも１つはフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

R^{XF1}で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６が更に好ましい。

[0321] 一般式（Ｂ－１０）中、R^{XF2}は、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。

R^{XF2}で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６が更に好ましい。

[0322] 一般式（Ｂ－９）中、ｎは、０～４の整数を表す。

[0323] A_{11}^-及びA_{12}^-で表されるアニオン性官能基の組み合わせとしては特に制限されないが、例えば、A_{11}^-が一般式（Ｂ－８）又は（Ｂ－１０）で表される基である場合、A_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－７）、（Ｂ－９）、又は（Ｂ－１１）～（Ｂ－１３）で表される基が挙げられ、A_{11}^-が一般式（Ｂ－７）で表される基である場合、A_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、一般式（Ｂ－６）で表される基が挙げられる。

[0324] 一般式（Ｉ）中、L_1で表される２価の連結基としては特に制限されず、－ＣＯ－、－ＮＲ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、２価の脂肪族複素環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族複素環基（少なくとも１つのＮ原

子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族炭化水素環基（６～１０員環が好ましく、６員環が更に好ましい。）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基等が挙げられる。上記Ｒは、水素原子又は１価の有機基が挙げられる。１価の有機基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数１～６）が好ましい。

これらの２価の連結基は、更に、－Ｓ－、－ＳＯ－、及び－SO_2－からなる群から選択される基を含んでいてもよい。

また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、上記アルケニレン基、及び上記２価の脂肪族複素環基は、置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

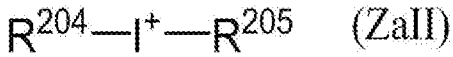
[0325] 一般式（Ｉ）中、M_{11}^+及びM_{12}^+で表される有機カチオンの好ましい形態について詳述する。

M_1^+及びM_2^+で表される有機カチオンは、それぞれ独立に、一般式（ＺａＩ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａＩ））又は一般式（ＺａＩＩ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａＩＩ））が好ましい。

[0326] [化62]



(ZaI)



(ZaII)

[0327] 上記一般式（ＺａＩ）において、

R^{201}、R^{202}、及びR^{203}は、それぞれ独立に、有機基を表す。

R^{201}、R^{202}、及びR^{203}としての有機基の炭素数は、通常１～３０であ

り、１～２０が好ましい。また、R^{201}～R^{203}のうち２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。R^{201}～R^{203}の内の２つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基（例えば、ブチレン基及びペンチレン基）、及び－CH_2－CH_2－O－CH_2－CH_2－が挙げられる。

[0328] 一般式（ＺａｌＩ）における有機カチオンの好適な態様としては、後述する、カチオン（ＺａｌＩ－１）、カチオン（ＺａｌＩ－２）、一般式（ＺａｌＩ－３ｂ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａｌＩ－３ｂ））、及び一般式（ＺａｌＩ－４ｂ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａｌＩ－４ｂ））が挙げられる。

[0329] まず、カチオン（ＺａｌＩ－１）について説明する。

カチオン（ＺａｌＩ－１）は、上記一般式（ＺａｌＩ）のR^{201}～R^{203}の少なくとも１つがアリール基である、アリールスルホニウムカチオンである。

アリールスルホニウムカチオンは、R_{201}～R_{203}の全てがアリール基でもよいし、R_{201}～R_{203}の一部がアリール基であり、残りがアルキル基又はシクロアルキル基であってもよい。

また、R_{201}～R_{203}のうちの１つがアリール基であり、R^{201}～R^{203}のうちの残りの２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。R^{201}～R^{203}のうちの２つが結合して形成する基としては、例えば、１つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、又は－CH_2－CH_2－O－CH_2－CH_2－）が挙げられる。

アリールスルホニウムカチオンとしては、例えば、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、アリールジアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオン、及びアリールジシクロアルキルスルホニウムカチオンが挙げられる。

[0330] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基としては、フェニル

基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環構造を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが２つ以上のアリール基を有する場合に、２つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

アリールスルホニウムカチオンが必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数１～１５の直鎖状アルキル基、炭素数３～１５の分岐鎖状アルキル基、又は炭素数３～１５のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0331] R^{201}～R^{203}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、それぞれ独立に、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１４）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基が挙げられる。

上記置換基は可能な場合更に置換基を有していてもよく、例えば、上記アルキル基が置換基としてハロゲン原子を有して、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基となっていてもよい。

[0332] 次に、カチオン（Ｚａｌ－２）について説明する。

カチオン（Ｚａｌ－２）は、一般式（Ｚａｌ）におけるR^{201}～R^{203}が、それぞれ独立に、芳香環を有さない有機基を表すカチオンである。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

R^{201}～R^{203}としての芳香環を有さない有機基は、一般的に炭素数１～３０であり、炭素数１～２０が好ましい。

R^{201}～R^{203}は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基が好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の２－オキソアルキル基、２－オキソシクロアルキル基、又はアルコキシカルボニルメチル基がより好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の２－オキソアルキル基が更に好ましい。

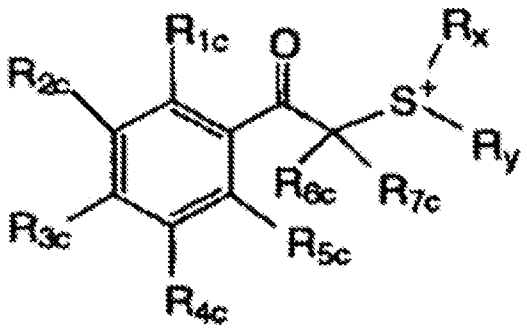
[0333] R^{201}～R^{203}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、並びに、炭素数３～１０のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が挙げられる。

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

[0334] 次に、カチオン（Ｚａｌ－３ｂ）について説明する。

カチオン（Ｚａｌ－３ｂ）は、下記一般式（Ｚａｌ－３ｂ）で表されるカチオンである。

[0335] [化63]



(ZaI-3b)

[0336] 一般式（Ｚａｌ－３ｂ）中、

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

R_{6c}及びR_{7c}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（ｔ－ブチル基

等）、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアリール基を表す。

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

[0337] R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{5c}とR_{6c}、R_{6c}とR_{7c}、R_{5c}とR_x、及びR_xとR_yは、それぞれ結合して環を形成してもよく、この環は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

上記環としては、芳香族又は非芳香族の炭化水素環、芳香族又は非芳香族のヘテロ環、及びこれらの環が２つ以上組み合わされてなる多環縮合環が挙げられる。環としては、３～１０員環が挙げられ、４～８員環が好ましく、５又は６員環がより好ましい。

[0338] R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及びR_xとR_yが結合して形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

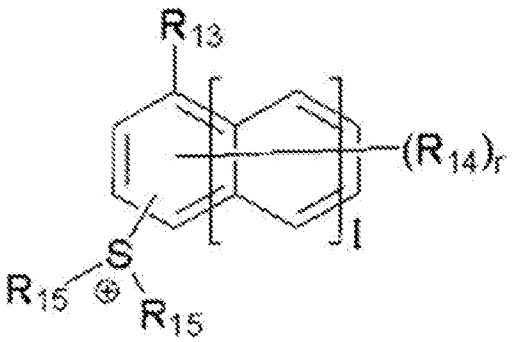
R_{5c}とR_{6c}、及びR_{5c}とR_xが結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基及びエチレン基等が挙げられる。

[0339] 次に、カチオン（Ｚａｌ－４ｂ）について説明する。

カチオン（Ｚａｌ－４ｂ）は、下記一般式（Ｚａｌ－４ｂ）で表されるカチオンである。

[0340]

[化64]



(Zaｌ-4b)

[0341] 一般式（Ｚａｌ－４ｂ）中、

ｌは０～２の整数を表す。

ｒは０～８の整数を表す。

R_{13}は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14}は、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。R_{14}は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水酸基等の上記基を表す。

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

[0342] 一般式（Ｚａｌ－４ｂ）において、R_{13}、R_{14}、及びR_{15}のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状である。アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましい

。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、又はｔ－ブチル基等がより好ましい。

[0343] 次に、一般式（ＺａＩＩ）について説明する。

一般式（ＺａＩＩ）中、R^{204}及びR^{205}は、それぞれ独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R^{204}及びR^{205}のアリール基としてはフェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。R^{204}及びR^{205}のアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、及びベンゾチオフェン等が挙げられる。

R^{204}及びR^{205}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基）、又は炭素数３～１０のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0344] R^{204}及びR^{205}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい。R^{204}及びR^{205}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等が挙げられる。

[0345]（化合物（ＩＩ））

次に、化合物（ＩＩ）について説明する。

化合物（ＩＩ）：上記構造部位Ｘを２つ以上と上記構造部位Ｙとを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つ以上と上記構造部位Ｙに由来する上記第２

の酸性部位とを含む酸を発生する化合物

但し、化合物（ＩＩ）は、下記条件ＩＩを満たす。

条件ＩＩ：上記化合物（ＩＩ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+及び上記構造部位Ｙ中のカチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１と、上記構造部位Ｙ中の上記カチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなるHA_2で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２を有し、且つ、上記酸解離定数ａ１よりも上記酸解離定数ａ２の方が大きい。

酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２は、上述した方法により求められる。

ここで、化合物ＰＩＩの酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２について、より具体的に説明する。化合物（ＩＩ）が、例えば、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つと、上記構造部位Ｙに由来する上記第２の酸性部位を１つ有する酸を発生する化合物である場合、化合物ＰＩＩは「２つのHA_1とHA_2を有する化合物」に該当する。この化合物ＰＩＩの酸解離定数を求めた場合、化合物ＰＩＩが「１つのA_1^-と１つのHA_1とHA_2とを有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ１であり、「２つのA_1^-とHA_2とを有する化合物」が「２つのA_1^-とA_2^-を有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ２である。つまり、化合物ＰＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

[0346] また、上記化合物ＰＩＩとは、化合物（ＩＩ）に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸に該当する。

なお、化合物（ＩＩ）は、上記構造部位Ｙを複数有していてもよい。

[0347] 形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、上記化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差は、２．０以上が好ましく、３．０以上がより好ましい。なお、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数

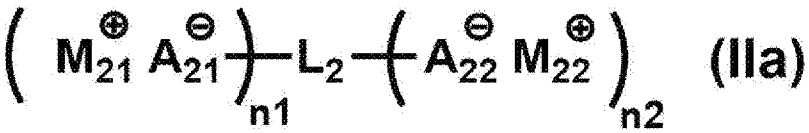
ａ２との差の上限値は特に制限されないが、例えば、１５．０以下である。

[0348] また、上記化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ２は、例えば、６．５以下であり、レジスト組成物内での化合物（ＩＩ）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、２．０以下が好ましく、１．０以下がより好ましい。なお、酸解離定数ａ２の下限値としては、－２．０以上が好ましい。

[0349] また、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、上記化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１は、２．０以下が好ましく、０．５以下がより好ましく、－０．１以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－１５．０以上が好ましい。

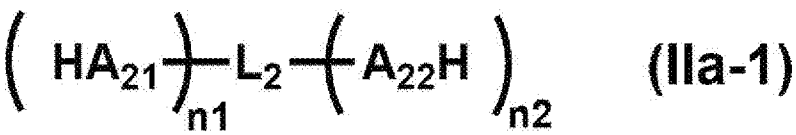
[0350] 化合物（ＩＩ）としては特に制限されず、例えば、下記一般式（ＩＩａ）で表される化合物が挙げられる。

[0351] [化65]



[0352] 一般式（Ｉａ）中、「$M_{21}^{+}A_{21}^{-}$」及び「$A_{22}^{-}M_{22}^{+}$」は、各々、構造部位Ｘ及び構造部位Ｙに該当する。化合物（ＩＩａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、下記一般式（ＩＩａ－１）で表される酸を発生する。つまり、「$M_{21}^{+}A_{21}^{-}$」は、HA_{21}で表される第１の酸性部位を形成し、「$A_{22}^{-}M_{22}^{+}$」は、上記第１の酸性部位とは異なる構造のHA_{22}で表される第２の酸性部位を形成する。

[0353] [化66]



[0354] 一般式（ＩＩａ）中、M_{21}^{+}及びM_{22}^{+}は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

A_{21}^{-}及びA_{22}^{-}は、それぞれ独立に、アニオン性官能基を表す。但し、A_{22}^{-}は、A_{21}^{-}で表されるアニオン性官能基とは異なる構造を表す。

L_2は、（ｎ１＋ｎ２）価の有機基を表す。

ｎ１は、２以上の整数を表す。

ｎ２は、１以上の整数を表す。

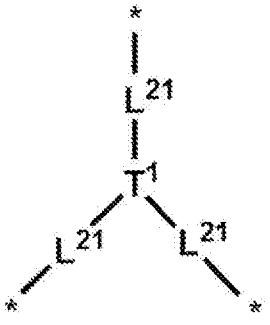
但し、上記一般式（ＩＩａ）において、M_{21}^+及びM_{22}^+で表される有機カチオンをH^+に置き換えてなる化合物ＰＩＩａ（上記一般式（ＩＩａ－１）で表される化合物に該当する。）において、$A_{22}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２は、HA_{21}で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１よりも大きい。なお、酸解離定数ａ１と酸解離定数ａ２の好適値については、上述した通りである。

[0355] 上記一般式（ＩＩａ）中、M_{21}^+、M_{22}^+、A_{21}^-、及びA_{22}^-は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のM_{11}^+、M_{12}^+、A_{11}^-、及びA_{12}^-と同義であり、好適態様も同じである。

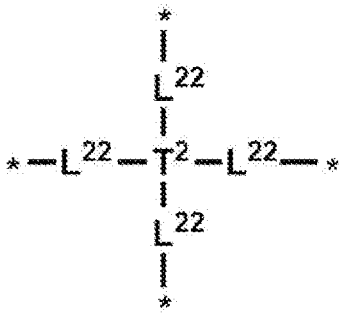
上記一般式（ＩＩａ）中、ｎ１個のM_{21}^+同士、ｎ１個のA_{21}^+同士は、各々互いに同一の基を表す。

[0356] 上記一般式（ＩＩａ）中、L_2で表される（ｎ１＋ｎ２）価の有機基としては特に制限され、例えば、下記（Ａ１）及び下記（Ａ２）で表される基等が挙げられる。なお、下記（Ａ１）及び（Ａ２）中、＊のうち少なくとも２個はA_{21}^-との結合位置を表し、＊のうち少なくとも１個はA_{22}^-との結合位置を表す。

[0357] [化67]



(A1)



(A2)

[0358] 上記（Ａ１）及び（Ａ２）中、T^1は、３価の炭化水素環基、又は３価の複

素環基を表し、T^2は、炭素原子、４価の炭化水素環基、又は４価の複素環基を表す。

[0359] 上記炭化水素環基は、芳香族炭化水素環基であっても、脂肪族炭化水素環基であってもよい。上記炭化水素環基に含まれる炭素数は、６～１８が好ましく、６～１４がより好ましい。

上記複素環基は、芳香族複素環基であっても、脂肪族複素環基であってもよい。上記複素環は、少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環であることが好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。

[0360] また、上記（Ａ１）及び（Ａ２）中、L^{21}及びL^{22}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表す。

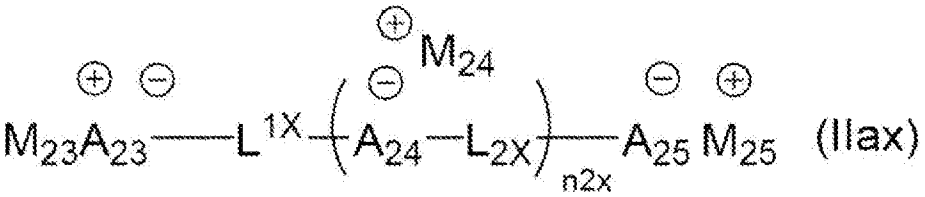
L^{21}及びL^{22}で表される２価の連結基としては、上記一般式（Ｉａ）中のL_1で表される２価の連結基と同義であり、好適態様も同じである。

ｎ１は、２以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、例えば、６以下であり、４以下が好ましく、３以下がより好ましい。

ｎ２は、１以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、例えば、３以下であり、２以下が好ましい。

[0361] また、化合物（ＩＩ）としては、例えば、下記一般式（ＩＩａｘ）で表される化合物が挙げられる。

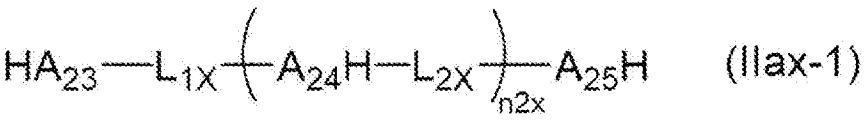
[0362] [化68]



[0363] 一般式（ＩＩａｘ）中、「$M_{23}^+A_{23}^-$」、「$A_{24}^-M_{24}^+$」、及び「$A_{25}^-M_{25}^+$」のうち、いずれか２種が構造部位Ｘに該当し、他の１種が構造部位Ｙに該当する。化合物（ＩＩａｘ）は、活性光線又は放射線の照射によって、下記一般式（ＩＩａｘ－１）で表される酸を発生する。つまり、「$M_{23}^+A_{23}^-$」は、HA_{23}で表される第１の酸性部位を形成し、「$A_{24}^-M_{24}^+$」は、上

記第１の酸性部位とは異なる構造のＨＡ$_{24}$で表される第２の酸性部位を形成し、「Ａ$_{25}^{-}$Ｍ$_{25}^{+}$」は、上記第１及び第２の酸性部位とは異なる構造のＨＡ$_{25}$で表される第３の酸性部位を形成する。

[0364] [化69]



[0365] 一般式（ＩＩａｘ）中、Ｍ$_{23}^{+}$、Ｍ$_{24}^{+}$、及びＭ$_{25}^{+}$は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

Ａ$_{23}^{-}$及びＡ$_{25}^{-}$は、１価のアニオン性官能基を表す。

Ａ$_{24}^{-}$は、２価のアニオン性官能基を表す。

Ｌ$_{1x}$及びＬ$_{2x}$は、２価の有機基を表す。

ｎ２ｘは、１以上の整数を表す。

但し、上記一般式（ＩＩａｘ）において、Ｍ$_{23}^{+}$、Ｍ$_{24}^{+}$、及びＭ$_{25}^{+}$で表される有機カチオンをＨ$^{+}$に置き換えてなる化合物ＰＩＩａｘ（上記一般式（ＩＩａｘ－１）で表される化合物に該当する。）において、ＨＡ$_{23}$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１^{ax}、Ａ$_{24}$Ｈで表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２^{ax}、及びＡ$_{25}$Ｈで表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ３^{ax}のうち、最も小さい酸解離定数が上記酸解離定数ａ１に該当し、最も大きい酸解離定数が上記酸解離定数ａ２に該当する。なお、酸解離定数ａ１と酸解離定数ａ２の好適値については、上述した通りである。酸解離定数ａ１にも酸解離定数ａ２にも該当しない酸性部位に由来する酸解離定数は、上記酸解離定数ａ１＋１．０以内であることが好ましく、上記酸解離定数ａ１＋０．７以内であることがより好ましく、上記酸解離定数ａ１＋０．３以内であることが更に好ましい。

[0366] 上記一般式（ＩＩａ）中、Ｍ$_{23}^{+}$、Ｍ$_{24}^{+}$、Ｍ$_{25}^{+}$、Ａ$_{23}^{-}$及びＡ$_{25}^{-}$は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のＭ$_{11}^{+}$、Ｍ$_{12}^{+}$、Ａ$_{11}^{-}$及びＡ$_{12}^{-}$と同義であり、好適態様も同じである。

Ａ$_{23}^{-}$又はＡ$_{25}^{-}$が、有機カチオンをＨ$^{+}$に置き換えた場合に上記酸解離定

数ａ１に該当する酸性部位を表す場合、A_{23}^-及びA_{25}^-としては、一般式（Ｂ－８）及び（Ｂ－１０）のいずれかで表される基であるのが好ましい。

[0367] A_{24}^-で表される２価のアニオン性官能基としては特に制限されないが、例えば、－Ｎ$^-$－を含む連結基が挙げられ、＊－SO_2－Ｎ$^-$－ＣＯ－＊、＊－SO_2－Ｎ$^-$－SO_2－＊、＊－ＣＯ－Ｎ$^-$－ＣＯ－＊、及び＊－SO_2－Ｎ$^-$－＊等が好ましい。なお、＊は、結合位置を表す。

ｎ２ｘとしては、１～３が好ましく、１又は２がより好ましく、１が更に好ましい。

[0368] 上記一般式（ＩＩａｘ－１）で表される化合物において、A_{24}Ｈで表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ2^{ax}が上記酸解離定数ａ２に該当する形態であることが好ましい。

[0369] 上記一般式（ＩＩａｘ）中、M_{23}^+とM_{25}^+は、各々互いに同一の基を表すことが好ましく、A_{23}^-とA_{25}^-は、各々互いに同一の基を表すことが好ましい。

上記一般式（ＩＩａｘ）中、M_{24}^+同士、A_{24}^+同士は、各々互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0370] L_{1x}及びL_{2x}で表される２価の有機基としては特に制限されず、－ＣＯ－、－ＮＲ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６、直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、２価の脂肪族複素環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する、５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい）、２価の芳香族複素環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族炭化水素環基（６～１０員環が好ましく、６員環が更に好ましい。）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の有機基等が挙げられる。上記Ｒは、水素原子又は１価の有機基が挙げられる。１価の

有機基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数１～６）が好ましい。

また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、上記アルケニレン基、及び上記２価の脂肪族複素環基は、置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

なお、L_{1x}においてA_{23}^-及びA_{24}^-との結合位置は炭素原子（カルボニル炭素を除く）であるのが好ましい。また、L_{2x}においてA_{24}^-及びA_{25}^-との結合位置は炭素原子（カルボニル炭素を除く）であるのが好ましい。

[0371]（化合物（ＩＩＩ））

次に、化合物（ＩＩＩ）について説明する。

化合物（ＩＩＩ）：上記構造部位Ｘを２つ以上と、下記構造部位Ｚとを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つ以上と上記構造部位Ｚとを含む酸を発生する化合物

構造部位Ｚ：酸を中和可能な非イオン性の部位

[0372] 構造部位Ｚ中の酸を中和可能な非イオン性の部位としては特に制限されず、例えば、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基を含む有機部位であることが好ましい。

プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基としては、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又はπ共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基等が挙げられる。π共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0373] [化70]



[0374] プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基の部分構造としては、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、１～３級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造等が挙げられ、なかでも、１～３級アミン構造が好ましい。

[0375] 上記化合物（ＩＩＩ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩＩＩにおいて、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１は、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、２．０以下が好ましく、０．５以下がより好ましく、－０．１以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－１５．０以上が好ましい。

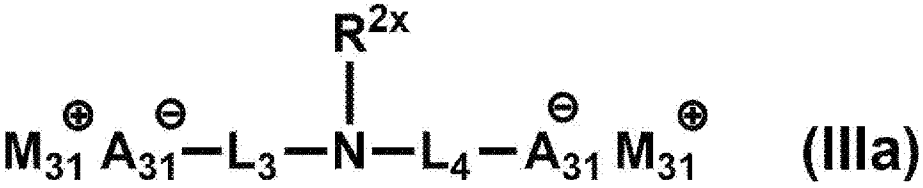
なお、化合物ＰＩＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

つまり、化合物（ＩＩＩ）が、例えば、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つと上記構造部位Ｚとを有する酸を発生する化合物である場合、化合物ＰＩＩＩは「２つのHA_1を有する化合物」に該当する。この化合物ＰＩＩＩの酸解離定数を求めた場合、化合物ＰＩＩＩが「１つのA_1^-と１つのHA_1とを有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ１である。つまり、化合物ＰＩＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

なお、上記化合物（ＩＩＩ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩＩＩとは、例えば、化合物（ＩＩＩ）が後述する化合物（ＩＩＩａ）で表される化合物である場合、$HA_{31}-L_3-N(R^{2X})-L_4-A_{31}H$が該当する。

[0376] 化合物（ＩＩＩ）としては特に制限されないが、例えば、下記一般式（ＩＩＩａ）で表される化合物が挙げられる。

[0377] [化71]



[0378] 一般式（ＩＩＩａ）中、「$M_{31}^{+}A_{31}^{-}$」は、構造部位Ｘに該当する。化合物（ＩＩＩａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、$HA_{31}-L_3-N(R^{2X})-L_4-A_{31}H$で表される酸を発生する。つまり、「$M_{31}^{+}A_{31}^{-}$」は、$HA_{31}$で表される第１の酸性部位を形成する。

[0379] 一般式（ＩＩＩａ）中、M_{31}^{+}は、有機カチオンを表す。

A_{31}^{-}は、アニオン性官能基を表す。

L_3及びL_4は、それぞれ独立に、２価の連結基を表す。

R^{2X}は、１価の有機基を表す。

[0380] 上記一般式（ＩＩＩａ）中、M_{31}^{+}、及びA_{31}^{-}は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のM_{11}^{+}、及びA_{11}^{-}と同義であり、好適態様も同じである。

上記一般式（ＩＩＩａ）中、L_3及びL_4は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のL_1と同義であり、好適態様も同じである。

上記一般式（ＩＩＩａ）中、２個のM_{31}^{+}同士、及び２個のA_{31}^{-}同士は、各々互いに同一の基を表す。

[0381] 一般式（ＩＩＩａ）中、R^{2X}で表される１価の有機基としては特に制限されず、例えば、$-CH_2-$が、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、及び$-SO_2-$よりなる群より選ばれる１種又は２種以上の組み合わせで置換されていてもよい、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、又はアルケニル基（好ましくは炭素数２～６）等が挙げられる。

また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、及び上記アルケニレン基は、置換基で置換されていてもよい。

[0382] 上記化合物（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物の分子量は３００～３０００が好ましく、５００～２０００がより好ましく、７００～１５００が更

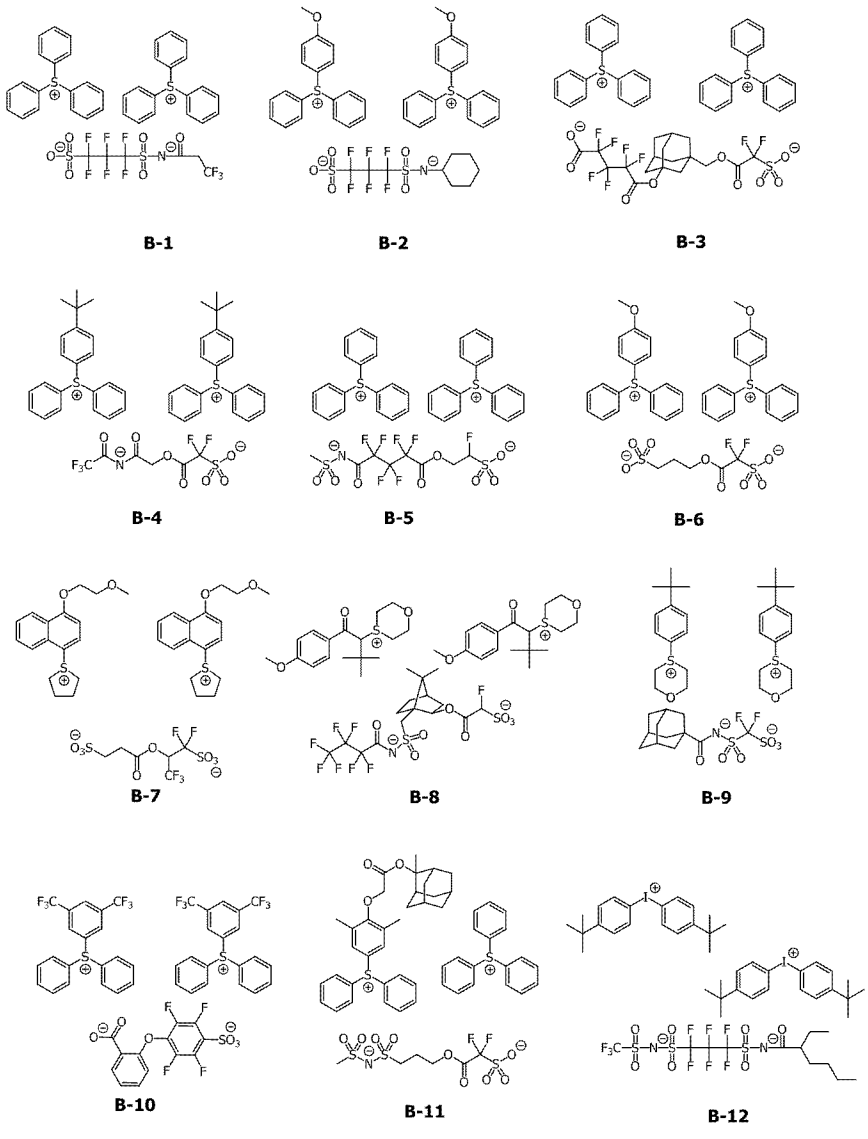
に好ましい。

[0383] 上記化合物（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～４０．０質量％が好ましく、１．０～３５．０質量％がより好ましく、５．０～３５．０質量％が更に好ましく、５．０～３０．０質量％が特に好ましい。

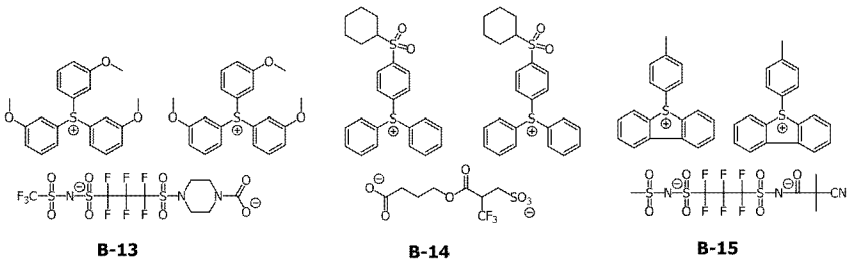
上記化合物（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物は１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であることが好ましい。

[0384] 以下に、上記化合物（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物の好ましい例を示す。

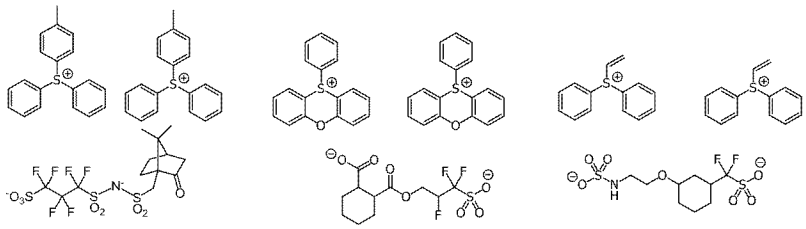
[0385] [化72]



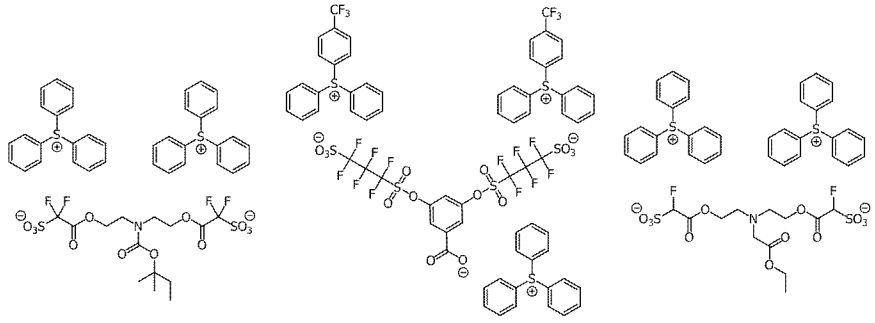
[0386] [化73]



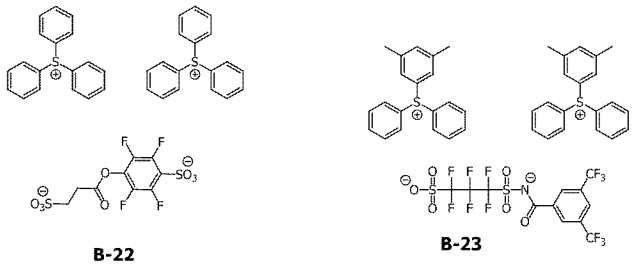
B-13 B-14 B-15



B-16 B-17 B-18

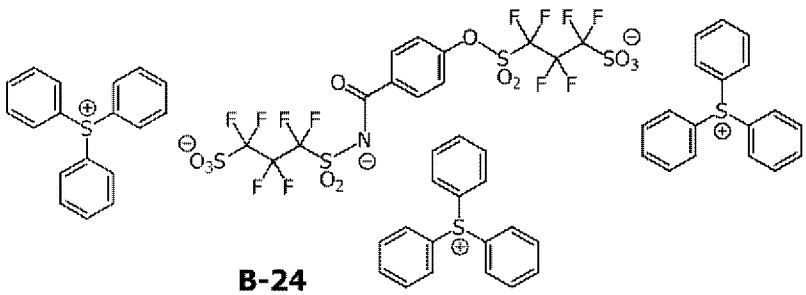


B-19 B-20 B-21



B-22 B-23

[0387] [化74]



B-24

[0388] 光酸発生剤は、１種類単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

光酸発生剤のレジスト組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．１～５０質量％が好ましく、５～５０質量％がより好ましく、８～４０質量％が更に好ましい。特に、電子線や極紫外線露光の際に高感度化及び高解像性を両立するには光酸発生剤の含有率は高い方が好ましい。上記観点からは、１０～４０質量％が好ましく、１０～３５質量％がより好ましい。

[0389] ＜溶剤＞

上述した各成分を溶解させてレジスト組成物を調製する際には、溶剤を使用できる。使用できる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、炭素数４～１０の環状ラクトン、炭素数４～１０の、環を含んでいてもよいモノケトン化合物、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及び、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤が挙げられる。

[0390] アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、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、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及び、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、及び、エチレングリコールモノエチルエーテルが挙げられる。

[0391] 乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸

プロピル、及び、乳酸ブチルが挙げられる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、及び、３－メトキシプロピオン酸エチルが挙げられる。

[0392] 炭素数４～１０の環状ラクトンとしては、例えば、β－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、γ－ブチロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン、β－メチル－γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、γ－オクタノイックラクトン、及び、α－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトンが挙げられる。

[0393] 炭素数４～１０の、環を含んでいてもよいモノケトン化合物としては、例えば、２－ブタノン、３－メチルブタノン、ピナコロン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、３－メチル－２－ペンタノン、４－メチル－２－ペンタノン、２－メチル－３－ペンタノン、４，４－ジメチル－２－ペンタノン、２，４－ジメチル－３－ペンタノン、２，２，４，４－テトラメチル－３－ペンタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、５－メチル－３－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－メチル－３－ヘプタノン、５－メチル－３－ヘプタノン、２，６－ジメチル－４－ヘプタノン、２－オクタノン、３－オクタノン、２－ノナノン、３－ノナノン、５－ノナノン、２－デカノン、３－デカノン、４－デカノン、５－ヘキセン－２－オン、３－ペンテン－２－オン、シクロペンタノン、２－メチルシクロペンタノン、３－メチルシクロペンタノン、２，２－ジメチルシクロペンタノン、２，４，４－トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、３－メチルシクロヘキサノン、４－メチルシクロヘキサノン、４－エチルシクロヘキサノン、２，２－ジメチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、２，２，６－トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、２－メチルシクロヘプタノン、及び、３－メチルシクロヘプタノンが挙げられる。

[0394] アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビ

ニレンカーボネート、エチレンカーボネート、及び、ブチレンカーボネートが挙げられる。

アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸－２－メトキシエチル、酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル、酢酸－３－メトキシ－３－メチルブチル、及び、酢酸－１－メトキシ－２－プロピルが挙げられる。

ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、及び、ピルビン酸プロピルが挙げられる。

なかでも、溶剤としては、常温常圧下で、沸点１３０℃以上の溶剤が好ましい。具体的には、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル、及び、プロピレンカーボネートが挙げられる。

[0395] 上記溶剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

[0396] 本発明においては、有機溶剤としては、構造中に水酸基を含む溶剤と、水酸基を含まない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含む溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、及び、乳酸エチル等が挙げられる。なかでも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、又は、乳酸エチルが好ましい。

水酸基を含まない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、及び、ジメチルスルホキシド等が挙げ

られる。なかでも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、又は、酢酸ブチルが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、又は、２－ヘプタノンがより好ましい。

水酸基を含まない溶剤に対する、水酸基を含む溶剤の含有量の質量比［水酸基を含む溶剤の含有質量／水酸基を含まない溶剤の含有質量］は、１／９９～９９／１が好ましく、１０／９０～９０／１０がより好ましく、２０／８０～６０／４０が更に好ましい。また、塗布均一性の点で、混合溶剤中の水酸基を含まない溶剤の質量は、５０質量％以上が好ましい。

[0397] 上記溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む２種類以上の混合溶剤であることが好ましく、γ－ブチルラクトンと酢酸ブチルの組み合わせがより好ましい。

[0398] 溶剤としては、例えば、特開２０１４－２１９６６４号公報の段落［００１３］～［００２９］に記載の溶剤も使用できる。

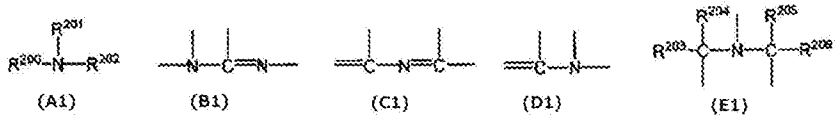
[0399] ＜酸拡散制御剤＞

レジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、酸拡散制御剤を含むことが好ましい。

[0400] 酸拡散制御剤としては、例えば、塩基性化合物が挙げられる。

塩基性化合物としては、例えば、下記式（Ａ１）～（Ｅ１）で示される構造を有する化合物が挙げられる。

[0401] [化75]



[0402] 一般式（Ａ１）及び（Ｅ１）中のＲ^{200}、Ｒ^{201}、及び、Ｒ^{202}は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）、又は、アリール基（好ま

しくは炭素数６～２０）を表す。なお、Ｒ^{201}及びＲ^{202}は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0403] 上記置換基を有するアルキル基としては、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基、又は、炭素数１～２０のシアノアルキル基が好ましい。

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

一般式（Ａ１）及び（Ｅ１）中のアルキル基は、無置換であることが好ましい。

[0404] 一般式（Ａ１）～（Ｅ１）で示される構造を有する化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジンの他、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、及び、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等が挙げられる。

[0405] イミダゾール構造を有する化合物としては、イミダゾール、２，４，５－トリフェニルイミダゾール、及び、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては、１，４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノナ－５－エン、及び、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、及び、２－オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシドが挙げられる。具体的には、トリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、及び、２－オ

キソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。

オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としては、オニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えば、アセテート、アダマンタン－１－カルボキシレート、及び、パーフルオロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（ｎ－ブチル）アミン、及び、トリ（ｎ－オクチル）アミン等が挙げられる。

アニリン化合物としては、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、及び、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン等が挙げられる。

水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、及び、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等が挙げられる。

水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等が挙げられる。

[0406] 塩基性化合物としては、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、及び、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物も挙げられる。

[0407] アミン化合物は、１級、２級、及び、３級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、３級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも１つのアルキル基（好ましくは炭素数１～２０）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）、又は、アリール基（好ましくは炭素数６～１２）が窒素原子に結合していてもよい。

また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上であり、３～９個が好ましく、４～６個がより好ましい。

なかでも、オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基（$-CH_2CH$

$_2$Ｏ－）、又は、オキシプロピレン基（－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$Ｏ－若しくは－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ－）が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

[0408] アンモニウム塩化合物は、１級、２級、３級、又は、４級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも１つのアルキル基（好ましくは炭素数１～２０）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）、又は、アリール基（好ましくは炭素数６～１２）が窒素原子に結合していてもよい。

アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上であり、３～９個が好ましく、４～６個がより好ましい。なかでも、オキシアルキレン基としては、基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ－）、又は、オキシプロピレン基（－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$Ｏ－若しくはＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ－）が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、及び、フォスフェート等が挙げられる。なかでも、ハロゲン原子又はスルホネートが好ましい。ハロゲン原子としては、クロライド、ブロマイド、及び、アイオダイドが好ましい。スルホネートとしては、炭素数１～２０の有機スルホネートが好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数１～２０のアルキルスルホネート、及び、アリールスルホネートが好ましい。アルキルスルホネートのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、及び、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、及び、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としては

、ベンゼン環、ナフタレン環、及び、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、及び、アントラセン環は、置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数１～６の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、又は、炭素数３～６のシクロアルキル基が好ましい。直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、及び、シクロアルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、及び、シクロヘキシル基等が挙げられる。他の置換基としては炭素数１～６のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、及び、アシルオキシ基等が挙げられる。

[0409] フェノキシ基を有するアミン化合物、又は、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、及び、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、２～６位のいずれであってもよい。置換基の数は、１～５の範囲でいずれであってもよい。

[0410] フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも１つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上であり、３～９個が好ましく、４～６個がより好ましい。なかでも、オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）、又は、オキシプロピレン基（－CH（CH_3）CH_2O－若しくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

[0411] フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する１級又は２級アミンと、ハロアルキルエーテルとを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出によ

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

[0412] （プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（ＰＡ））

本発明に係る組成物は、酸拡散制御剤として、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物〔以下、化合物（ＰＡ）ともいう。〕を更に含んでいてもよい。

[0413] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基、又は、電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、π共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。π共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0414] [化76]



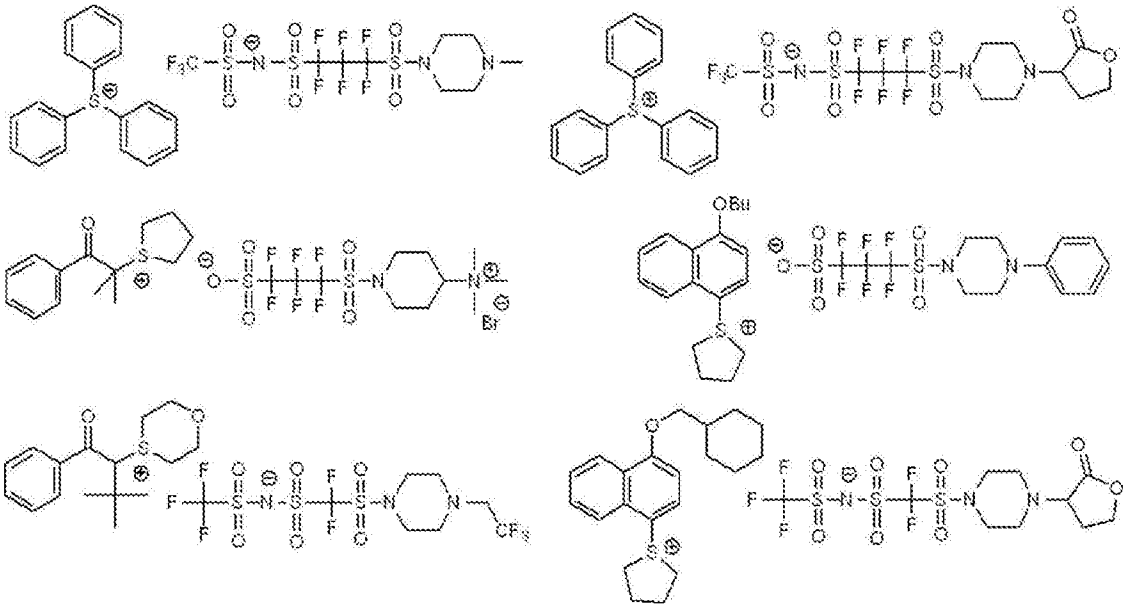
[0415] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、１～３級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及び、ピラジン構造等が挙げられる。

[0416] 化合物（ＰＡ）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンア

クセプター性が低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここで、プロトンアクセプター性の低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（ＰＡ）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡における平衡定数が減少することを意味する。

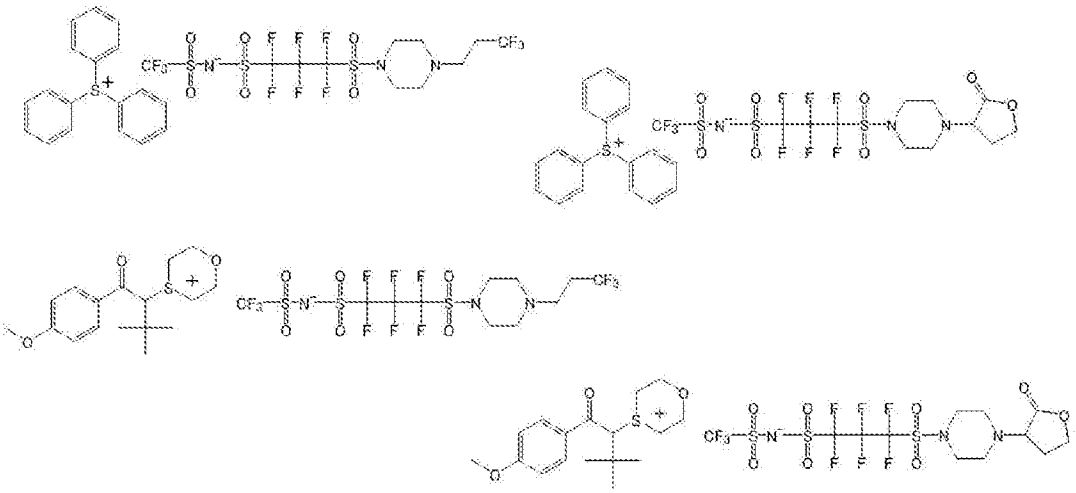
[0417] 化合物（ＰＡ）の具体例としては、例えば、下記化合物が挙げられる。更に、化合物（ＰＡ）の具体例としては、例えば、特開２０１４－０４１３２８号公報の段落［０４２１］～［０４２８］、及び、特開２０１４－１３４６８６号公報の段落［０１０８］～［０１１６］に記載されたものを援用することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0418] [化77]

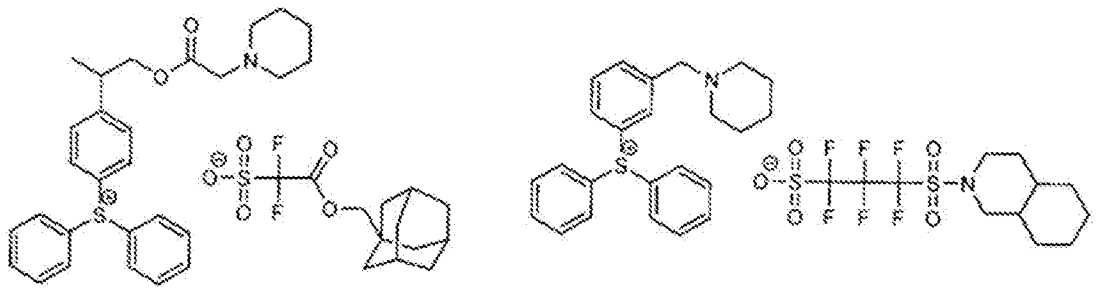


[0419]

[化78]



[0420] [化79]



[0421] 酸拡散制御剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

酸拡散制御剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、０．００１～１０質量％が好ましく、０．００５～５質量％がより好ましい。

[0422] レジスト組成物中での光酸発生剤及び酸拡散制御剤の使用割合は、光酸発生剤／酸拡散制御剤（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。本発明の効果がより優れる点で、モル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の観点から３００以下が好ましい。光酸発生剤／酸拡散制御剤（モル比）は、５．０～２００がより好ましく、７．０～１５０が更に好ましい。

[0423] 酸拡散制御剤としては、例えば、特開２０１３－０１１８３３号公報の段落［０１４０］～［０１４４］に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含

有化合物、ウレア化合物、及び、含窒素複素環化合物等）を使用できる。

[0424] ＜疎水性樹脂＞

レジスト組成物は、上記樹脂（Ａ）とは別に疎水性樹脂を含んでいてもよい。

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

疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角の制御、及び、アウトガスの抑制等が挙げられる。

[0425] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、フッ素原子、珪素原子、及び、樹脂の側鎖部分に含有されたCH_3部分構造のいずれか１種以上を有することが好ましく、２種以上を有することがより好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数５以上の炭化水素基を含むことが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0426] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂における上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0427] 疎水性樹脂がフッ素原子を含む場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

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

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、及び、ナフチル基

等のアリール基の少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、ＵＳ２０１２／０２５１９４８Ａ１の段落［０５１９］に例示されたものを挙げることができる。

[0428] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分にCH_3部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有するCH_3部分構造には、エチル基、及び、プロピル基等が有するCH_3部分構造を包含するものである。

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

[0429] 疎水性樹脂に関しては、特開２０１４－０１０２４５号公報の段落［０３４８］～［０４１５］の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0430] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開２０１１－２４８０１９号公報、特開２０１０－１７５８５９号公報、及び／又は、特開２０１２－０３２５４４号公報に記載の樹脂も好ましく使用できる。

[0431] ＜界面活性剤＞

レジスト組成物は、界面活性剤を更に含んでいてもよい。界面活性剤を含むことにより、波長が２５０ｎｍ以下、特には２２０ｎｍ以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

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

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号の段落［０２７６］に記載の界面活性

剤が挙げられる。また、エフトップＥＦ３０１若しくはＥＦ３０３（新秋田化成（株）製）；フロラードＦＣ４３０、４３１若しくは４４３０（住友スリーエム（株）製）；メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０若しくはＲ０８（ＤＩＣ（株）製）；サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５若しくは１０６（旭硝子（株）製）；トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）；ＧＦ－３００若しくはＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）；エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２若しくはＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）；ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０若しくはＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）；又は、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ若しくは２２２Ｄ（（株）ネオス製）を使用してもよい。なお、ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として使用できる。

[0432] また、界面活性剤は、上記に示す公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）、又は、オリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を使用して合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として使用してもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開２００２－０９０９９１号公報に記載された方法によって合成することができる。

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

[0433] 界面活性剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

[0434] レジスト組成物が界面活性剤を含む場合、その含有量は、組成物の全固形

分に対して、０～２質量％が好ましく、０．０００１～２質量％がより好ましく、０．０００５～１質量％が更に好ましい。

[0435] ＜その他の添加剤＞

レジスト組成物は、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び／又は、現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量１０００以下のフェノール化合物、又は、カルボキシル基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでいてもよい。

[0436] レジスト組成物は、溶解阻止化合物を更に含んでいてもよい。

ここで「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量３０００以下の化合物である。

[0437] 本発明は、基本的に以上のように構成されるものである。以上、本発明のレジスト組成物の製造方法について詳細に説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良又は変更をしてもよいのはもちろんである。

実施例

[0438] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「％」は質量基準を意図する。

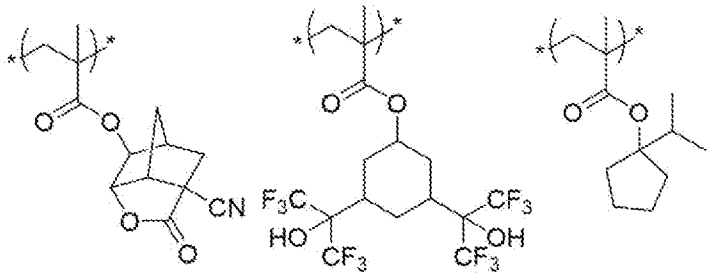
[0439] ［酸分解性樹脂］

下記表に、レジスト組成物に使用した酸分解性樹脂を示す。

表中、「繰り返し単位のモル比率」欄は、各酸分解性樹脂を構成する各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量（モル％）を示す。

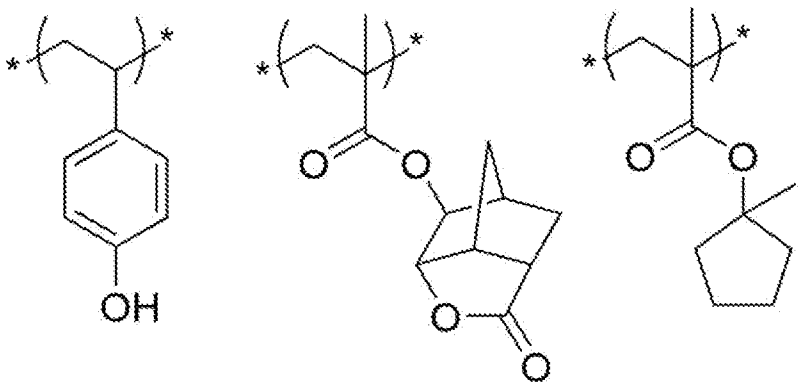
なお、表１－１中の樹脂Ａ－１～Ａ－１７は、いずれも以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、樹脂Ａ－１～Ａ－１７中の各繰り返し単位の含有量は、「繰り返し単位のモル比率」欄に示した値と、左から順に対応する。

[0440] [化80]



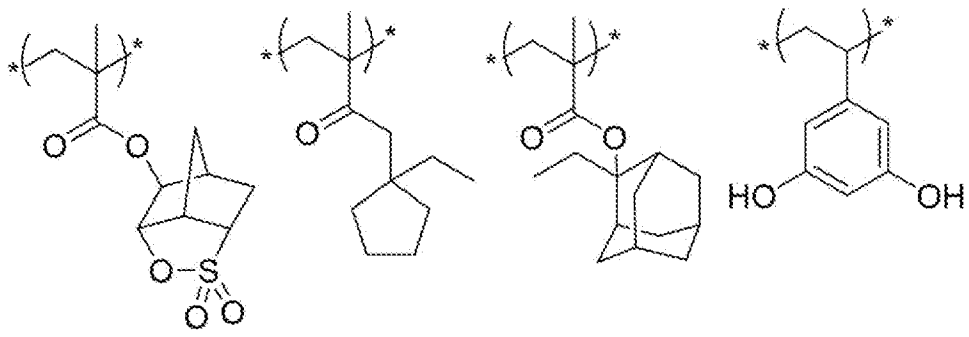
[0441] また、表１－２中の樹脂Ａ－１９～Ａ－３５は、いずれも以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、樹脂Ａ－１９～Ａ－３５中の各繰り返し単位の含有量は、「繰り返し単位のモル比率」欄に示した値と、左から順に対応する。

[0442] [化81]



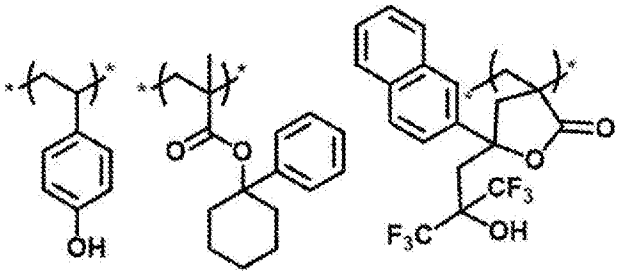
[0443] また、表１－３中の樹脂Ａ－３７～Ａ－５７は、いずれも以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、樹脂Ａ－３７～Ａ－５７中の各繰り返し単位の含有量は、「繰り返し単位のモル比率」欄に示した値と、左から順に対応する。

[0444] [化82]



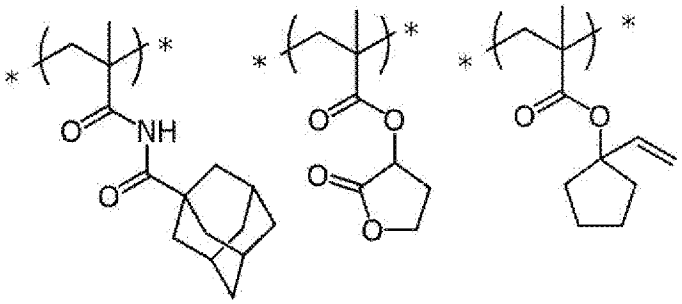
[0445] また、表１－４中の樹脂Ａ－５９～Ａ－７５は、いずれも以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、樹脂Ａ－５９～Ａ－７５中の各繰り返し単位の含有量は、「繰り返し単位のモル比率」欄に示した値と、左から順に対応する。

[0446] [化83]



[0447] また、表１－５中の樹脂Ａ－７７～Ａ－９３は、いずれも以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、樹脂Ａ－７７～Ａ－９３中の各繰り返し単位の含有量は、「繰り返し単位のモル比率」欄に示した値と、左から順に対応する。

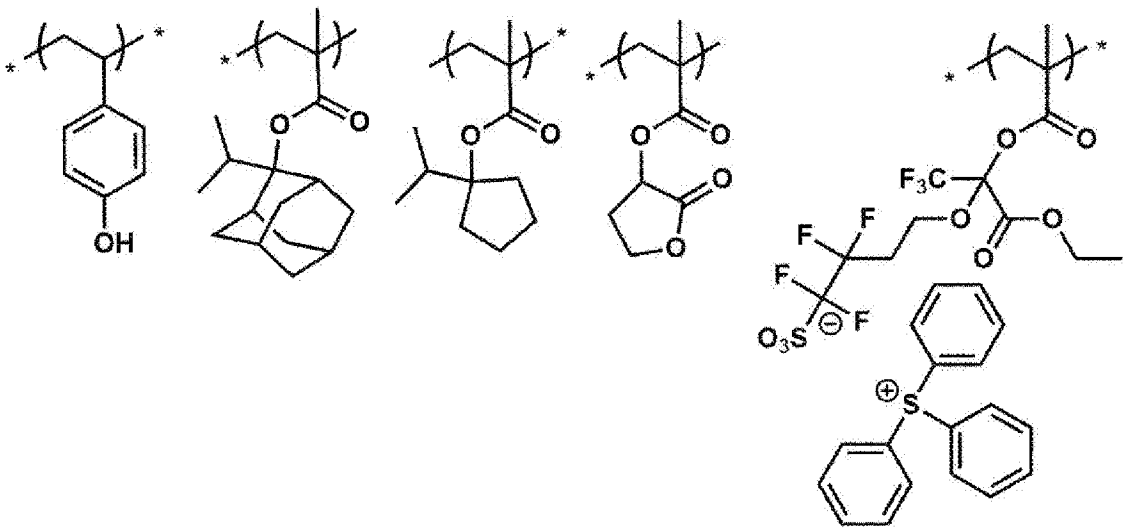
[0448] [化84]



[0449] また、表１－６中の樹脂Ａ－９５～Ａ－１１９は、いずれも以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、樹脂Ａ－９３～Ａ－１１９中の各繰り返し単位の含有量は、「繰り返し単位のモル比率」欄に示した値と、左から順に対応する。

[0450]

[化85]



[0451] また、酸分解性樹脂を構成する各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量は、後述する＜ＮＭＲ測定＞に記載の測定方法で、積算回数５０００回にて測定して得られた値から算出した。

なお、酸分解性樹脂の重量平均分子量および分子量分布は、後述する＜ＧＰＣ測定＞に記載の測定方法にて測定した値である。

[0452]

[表1]

表1-1	繰り返し単位のモル比率			Mw	Pd(Mw/Mn)
樹脂A-1	27.9	15.1	57.0	6143	1.58
樹脂A-2	28.2	14.5	57.3	6352	1.63
樹脂A-3	27.2	15.5	57.3	5845	1.57
樹脂A-4	28.8	14.0	57.2	6580	1.60
樹脂A-5	27.8	15.4	56.8	5507	1.60
樹脂A-6	27.3	15.5	57.2	6150	1.63
樹脂A-7	27.5	16.9	55.6	6122	1.61
樹脂A-8	29.4	13.5	57.1	6205	1.62
樹脂A-9	27.6	12.7	59.7	6161	1.63
樹脂A-10	27.8	14.1	58.1	6221	1.59
樹脂A-11	26.0	14.5	59.5	6198	1.61
樹脂A-12	27.5	15.4	57.1	6199	1.54
樹脂A-13	29.3	15.2	55.5	6129	1.59
樹脂A-14	28.8	14.7	56.5	6173	1.59
樹脂A-15	30.2	14.1	55.7	6210	1.62
樹脂A-16	27.5	15.0	57.5	6168	1.57
樹脂A-17	25.9	14.9	59.2	6253	1.57

[0453]

[表2]

表1-2	繰り返し単位のモル比率			Mw	Pd(Mw/Mn)
樹脂A-19	41.2	10.5	48.3	7058	1.59
樹脂A-20	40.8	10.2	49.0	7312	1.64
樹脂A-21	41.4	10.6	48.0	6825	1.58
樹脂A-22	40.6	10.0	49.4	7581	1.61
樹脂A-23	41.6	10.3	48.1	6514	1.61
樹脂A-24	42.2	9.9	47.9	7065	1.64
樹脂A-25	45.0	11.8	43.2	7037	1.62
樹脂A-26	40.1	11.2	48.7	7120	1.63
樹脂A-27	38.5	12.0	49.5	7076	1.64
樹脂A-28	40.5	11.7	47.8	7136	1.60
樹脂A-29	39.9	13.8	46.3	7113	1.62
樹脂A-30	41.8	9.3	48.9	7114	1.55
樹脂A-31	43.0	7.2	49.8	7044	1.60
樹脂A-32	40.0	11.0	49.0	7088	1.60
樹脂A-33	39.4	8.3	52.3	7125	1.63
樹脂A-34	42.0	10.9	47.1	7083	1.58
樹脂A-35	43.4	11.4	45.2	7168	1.58

[0454]

[表3]

表1-3	繰り返し単位のモル比率				Mw	Pd(Mw/Mn)
樹脂A-37	32.0	28.0	29.2	10.8	8123	1.64
樹脂A-38	31.2	28.2	28.9	11.7	8320	1.69
樹脂A-39	32.2	27.8	28.7	11.3	7954	1.63
樹脂A-40	31.5	28.5	29.3	10.7	8690	1.66
樹脂A-41	32.5	27.5	28.5	11.5	7495	1.66
樹脂A-42	33.4	27.7	28.5	10.4	8130	1.69
樹脂A-43	35.2	26.9	28.1	9.8	8102	1.67
樹脂A-44	31.2	28.3	29.4	11.1	8185	1.68
樹脂A-45	29.4	29.2	30.0	11.4	8141	1.69
樹脂A-46	31.8	28.5	29.0	10.7	8201	1.65
樹脂A-47	31.1	31.0	27.9	10.0	8178	1.67
樹脂A-48	32.3	26.8	29.5	11.4	8179	1.60
樹脂A-49	33.0	24.9	29.9	12.2	8109	1.65
樹脂A-50	31.8	27.7	30.0	10.5	8153	1.65
樹脂A-51	31.2	27.1	31.5	10.2	8190	1.68
樹脂A-52	32.3	28.4	27.9	11.4	8148	1.63
樹脂A-53	33.0	29.0	26.1	11.9	8233	1.63
樹脂A-54	31.8	27.7	28.9	11.6	8145	1.62
樹脂A-55	30.9	27.2	28.0	13.9	8206	1.64
樹脂A-56	32.4	28.4	29.4	9.8	8165	1.64
樹脂A-57	33.0	29.2	30.6	7.2	8230	1.61

[0455]

[表4]

表1-4	繰り返し単位のモル比率			Mw	Pd(Mw/Mn)
樹脂A-59	32.8	32.9	34.3	7150	1.65
樹脂A-60	33.1	32.3	34.6	7359	1.70
樹脂A-61	32.1	33.3	34.6	6852	1.64
樹脂A-62	33.7	31.8	34.5	7587	1.67
樹脂A-63	32.7	33.2	34.1	6514	1.67
樹脂A-64	32.2	33.3	34.5	7157	1.70
樹脂A-65	32.4	34.7	32.9	7129	1.68
樹脂A-66	34.3	31.3	34.4	7212	1.69
樹脂A-67	32.5	30.5	37.0	7168	1.70
樹脂A-68	32.7	31.9	35.4	7228	1.66
樹脂A-69	30.9	32.3	36.8	7205	1.68
樹脂A-70	32.4	33.2	34.4	7206	1.61
樹脂A-71	34.2	33.0	32.8	7136	1.66
樹脂A-72	33.7	32.5	33.8	7180	1.66
樹脂A-73	35.1	31.9	33.0	7217	1.69
樹脂A-74	32.4	32.8	34.8	7175	1.64
樹脂A-75	30.8	32.7	36.5	7260	1.64

[0456]

[表5]

表1-5	繰り返し単位のモル比率			Mw	Pd(Mw/Mn)
樹脂A-77	25.2	44.7	30.1	7520	1.78
樹脂A-78	25.5	44.1	30.4	7729	1.83
樹脂A-79	24.5	45.1	30.4	7222	1.77
樹脂A-80	26.1	43.6	30.3	7957	1.80
樹脂A-81	25.1	45.0	29.9	6884	1.80
樹脂A-82	24.6	45.1	30.3	7527	1.83
樹脂A-83	24.8	46.5	28.7	7499	1.81
樹脂A-84	26.7	43.1	30.2	7582	1.82
樹脂A-85	24.9	42.3	32.8	7538	1.83
樹脂A-86	25.1	43.7	31.2	7598	1.79
樹脂A-87	23.3	44.1	32.6	7575	1.81
樹脂A-88	24.8	45.0	30.2	7576	1.74
樹脂A-89	26.6	44.8	28.6	7506	1.79
樹脂A-90	26.1	44.3	29.6	7550	1.79
樹脂A-91	27.5	43.7	28.8	7587	1.82
樹脂A-92	24.8	44.6	30.6	7545	1.77
樹脂A-93	23.2	44.5	32.3	7630	1.77

[0457]

[表6]

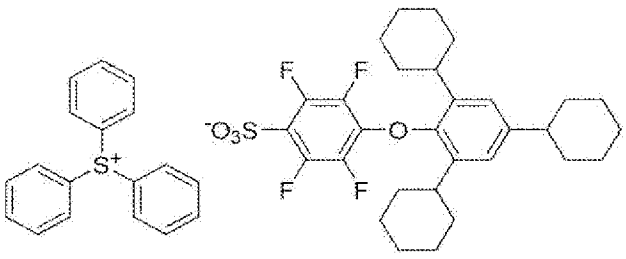
表1-6	繰り返し単位のモル比率					Mw	Pd(Mw/Mn)
樹脂A-95	35.4	24.4	34.2	2.9	3.1	4540	1.56
樹脂A-96	34.6	24.6	34.0	3.8	3.0	4737	1.61
樹脂A-97	35.6	24.2	33.6	3.4	3.2	4371	1.55
樹脂A-98	34.9	24.9	34.3	2.8	3.1	5107	1.58
樹脂A-99	35.9	23.9	33.5	3.6	3.1	3912	1.58
樹脂A-100	36.6	24.1	33.5	2.5	3.3	4547	1.61
樹脂A-101	38.4	23.3	33.1	1.9	3.3	4519	1.59
樹脂A-102	34.5	24.7	34.4	3.2	3.2	4602	1.60
樹脂A-103	32.7	25.6	35.0	3.5	3.2	4558	1.61
樹脂A-104	35.2	24.8	34.0	2.8	3.2	4618	1.57
樹脂A-105	34.5	27.3	32.9	2.1	3.2	4595	1.59
樹脂A-106	35.7	23.0	34.5	3.5	3.3	4596	1.52
樹脂A-107	36.4	21.1	34.9	4.3	3.3	4526	1.57
樹脂A-108	35.2	24.1	34.9	2.6	3.2	4570	1.57
樹脂A-109	34.6	23.5	36.4	2.3	3.2	4607	1.60
樹脂A-110	35.7	24.8	32.7	3.5	3.3	4565	1.55
樹脂A-111	36.4	25.4	30.9	4.0	3.3	4650	1.55
樹脂A-112	35.2	24.1	33.9	2.6	4.2	4562	1.54
樹脂A-113	34.3	23.6	33	5.9	3.2	4623	1.56
樹脂A-114	35.8	24.8	34.4	1.8	3.2	4582	1.56
樹脂A-115	36.4	25.6	35.6	0.9	1.5	4647	1.53
樹脂A-116	35.2	24	34	2.8	4.0	4624	1.61
樹脂A-117	33.9	23.8	33.9	2.4	6.0	4580	1.55
樹脂A-118	35.6	24.7	34.5	3.2	2.0	4601	1.57
樹脂A-119	36	24.9	34.7	3.4	1.0	4595	1.58

[0458] ＜光酸発生剤＞

光酸発生剤として、下記成分を使用した。

[0459]

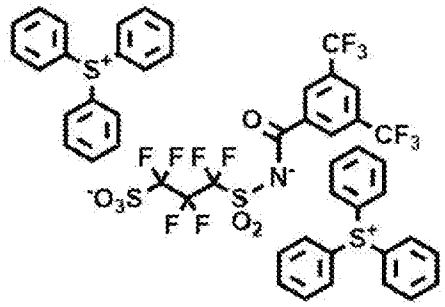
[化86]



B－1

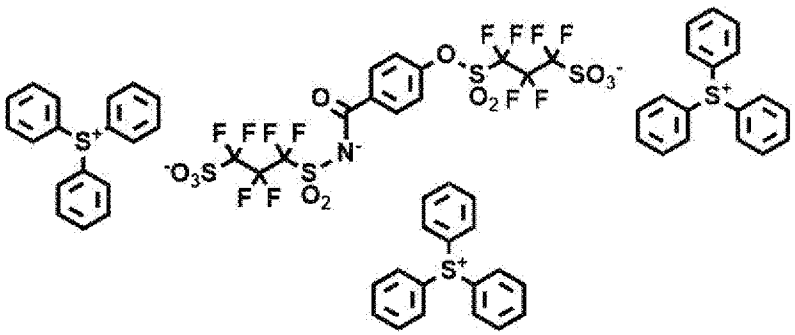
[0460] [化87]

B-2



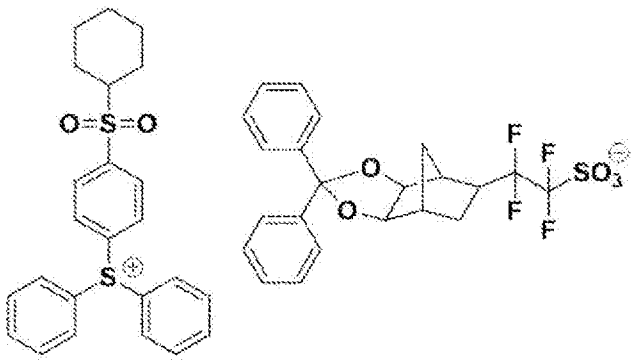
[0461] [化88]

B-3



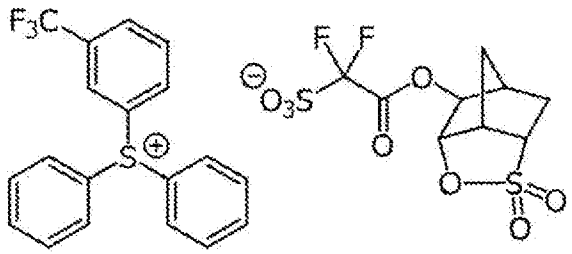
[0462]

[化89]



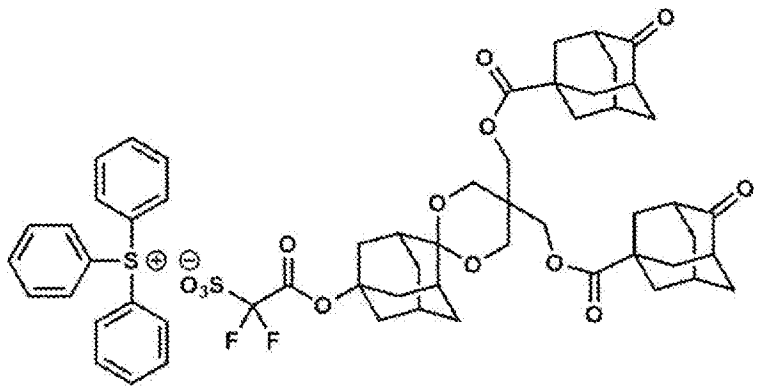
B-4

[0463] [化90]



B-5

[0464] [化91]



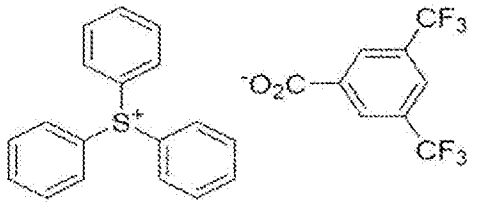
B-6

[0465] ＜酸拡散制御剤＞

酸拡散制御剤として、下記成分を使用した。

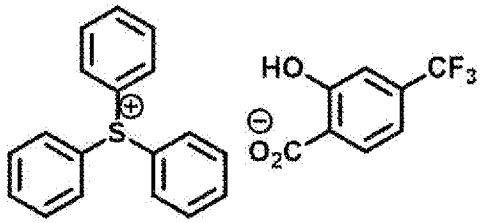
[0466]

[化92]



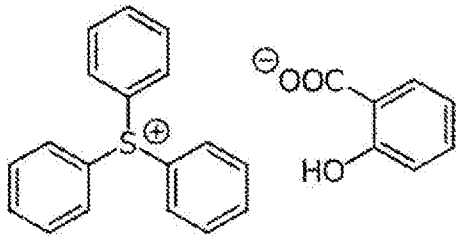
C－1

[0467] [化93]



C-2

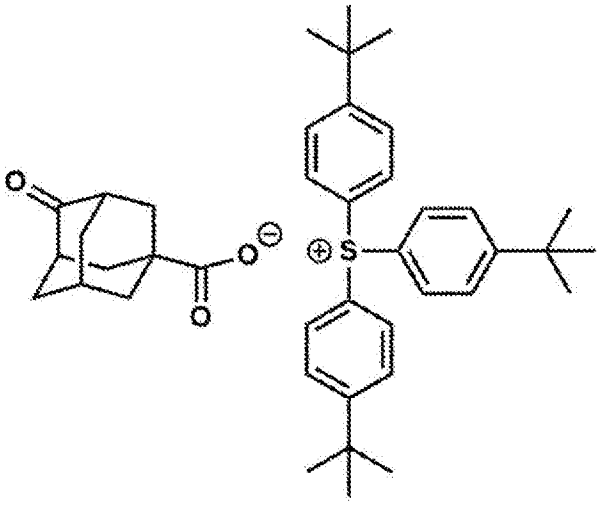
[0468] [化94]



C-3

[0469]

[化95]

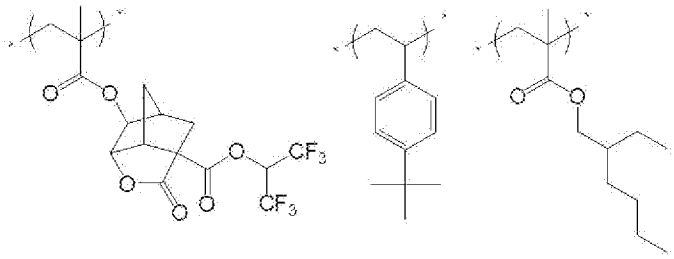


C-4

[0470] ＜疎水性樹脂＞

疎水性樹脂として、以下の化学式に示した各繰り返し単位を有する疎水性樹脂Ｅ－１を使用した。疎水性樹脂中の各繰り返し単位の含有量は、「繰り返し単位のモル比率」欄に示した値と、左から順に対応する。

[0471] [化96]



[0472] [表7]

表2	繰り返し単位のモル比率				Mw	Pd(Mw/Mn)
樹脂E-1	90	5	5	-	11000	1.55

[0473] ＜溶剤＞

溶剤として、下記成分を使用した。

Ｆ－１：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

Ｆ－２：プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

Ｆ－３：γ－ブチロラクトン

Ｆ－４：乳酸エチル

Ｆ－５：シクロヘキサノン

Ｆ－６：２－ヘプタノン

[0474] ＜レジスト組成物（回帰分析用レジスト組成物）の調製＞

表３－１～３－６に示した各成分を固形分濃度が２質量％となるように混合した。次に、得られた混合液を、最初に孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、次に、孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、最後に、孔径５ｎｍのポリエチレン製フィルターの順番で濾過することにより、レジスト組成物を調製した。

後述するように、レジスト組成物Ｒｅ－１～Ｒｅ－１７、Ｒｅ－１９～Ｒｅ－３５、Ｒｅ－３７～Ｒｅ－５７、Ｒｅ－５９～Ｒｅ－７７、Ｒｅ－７９～Ｒｅ－９３、Ｒｅ－９５～Ｒｅ－１１９は、回帰分析用レジスト組成物として用いた。

なお、表３－１～３－６において、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は、全固形分に対する含有量を意味する。また、「溶剤」欄の混合比は、各溶媒の質量比を表す。

[0475]

[表8]

表3-1	酸分解性樹脂		光酸発生剤		酸拡散制御剤		溶剤	
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	混合比
Re-1	A-1	85.5	B-1	11.0	C-1	3.5	F-1/F-2	80/20
Re-2	A-2	85.6	B-1	11.0	C-1	3.4	F-1/F-2	80/20
Re-3	A-3	85.4	B-1	11.0	C-1	3.6	F-1/F-2	80/20
Re-4	A-4	85.7	B-1	11.0	C-1	3.3	F-1/F-2	80/20
Re-5	A-5	85.5	B-1	11.0	C-1	3.5	F-1/F-2	80/20
Re-6	A-6	85.3	B-1	11.0	C-1	3.7	F-1/F-2	80/20
Re-7	A-7	85.2	B-1	11.0	C-1	3.8	F-1/F-2	80/20
Re-8	A-8	86.0	B-1	11.0	C-1	3.0	F-1/F-2	80/20
Re-9	A-9	85.0	B-1	11.0	C-1	4.0	F-1/F-2	80/20
Re-10	A-10	85.4	B-1	11.0	C-1	3.6	F-1/F-2	80/20
Re-11	A-11	84.9	B-1	11.0	C-1	4.1	F-1/F-2	80/20
Re-12	A-12	85.8	B-1	11.0	C-1	3.2	F-1/F-2	80/20
Re-13	A-13	85.3	B-1	11.0	C-1	3.7	F-1/F-2	80/20
Re-14	A-14	85.2	B-1	11.0	C-1	3.8	F-1/F-2	80/20
Re-15	A-15	85.4	B-1	11.0	C-1	3.6	F-1/F-2	80/20
Re-16	A-16	85.9	B-1	11.0	C-1	3.1	F-1/F-2	80/20
Re-17	A-17	85.4	B-1	11.0	C-1	3.6	F-1/F-2	80/20

[0476]

[表9]

表3-2	酸分解性樹脂		光酸発生剤		酸拡散制御剤		溶剤	
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	混合比
Re-19	A-19	78.5	B-2	21.5	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-20	A-20	78.2	B-2	21.8	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-21	A-21	79.1	B-2	20.9	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-22	A-22	78.6	B-2	21.4	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-23	A-23	78.5	B-2	21.5	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-24	A-24	79.8	B-2	20.2	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-25	A-25	78.0	B-2	22.0	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-26	A-26	77.8	B-2	22.2	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-27	A-27	80.1	B-2	19.9	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-28	A-28	78.2	B-2	21.8	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-29	A-29	77.1	B-2	22.9	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-30	A-30	79.0	B-2	21.0	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-31	A-31	78.3	B-2	21.7	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-32	A-32	79.3	B-2	20.7	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-33	A-33	78.6	B-2	21.4	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-34	A-34	77.7	B-2	22.3	-	-	F-1/F-2	40/60
Re-35	A-35	77.6	B-2	22.4	-	-	F-1/F-2	40/60

[0477]

[表10]

表3-3	酸分解性樹脂		光酸発生剤		塩基性制御剤		疎水性樹脂		溶剤	
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	混合比
Re-37	A-37	76.2	B-3	16.8	C-1	1.0	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-38	A-38	76.6	B-3	16.8	C-1	0.6	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-39	A-39	75.8	B-3	16.8	C-1	1.4	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-40	A-40	75.2	B-3	16.8	C-1	2.0	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-41	A-41	75.6	B-3	16.8	C-1	1.2	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-42	A-42	76.4	B-3	16.8	C-1	0.8	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-43	A-43	76.8	B-3	16.8	C-1	0.4	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-44	A-44	75.0	B-3	16.8	C-1	2.2	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-45	A-45	75.6	B-3	16.8	C-1	1.6	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-46	A-46	75.7	B-3	16.8	C-1	1.5	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-47	A-47	76.1	B-3	16.8	C-1	1.1	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-48	A-48	76.0	B-3	16.8	C-1	1.2	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-49	A-49	75.3	B-3	16.8	C-1	1.9	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-50	A-50	75.5	B-3	16.8	C-1	1.7	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-51	A-51	75.1	B-3	16.8	C-1	2.1	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-52	A-52	76.0	B-3	16.8	C-1	1.2	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-53	A-53	76.4	B-3	16.8	C-1	0.8	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-54	A-54	76.2	B-3	16.8	C-1	1.0	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-55	A-55	76.1	B-3	16.8	C-1	1.1	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-56	A-56	75.9	B-3	16.8	C-1	1.3	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10
Re-57	A-57	75.5	B-3	16.8	C-1	1.7	E-1	6.0	F-1/F-3/F-4	80/10/10

[0478]

[表11]

表3-4	酸分解性樹脂		光酸発生剤		酸拡散制御剤		溶剤	
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	混合比
Re-59	A-59	81.9	B-4	12.7	C-2	5.4	F-1/F-5	90/10
Re-60	A-60	81.7	B-4	12.7	C-2	5.6	F-1/F-5	90/10
Re-61	A-61	82.5	B-4	12.7	C-2	4.8	F-1/F-5	90/10
Re-62	A-62	82.9	B-4	12.7	C-2	4.4	F-1/F-5	90/10
Re-63	A-63	81.1	B-4	12.7	C-2	6.2	F-1/F-5	90/10
Re-64	A-64	81.8	B-4	12.7	C-2	5.5	F-1/F-5	90/10
Re-65	A-65	83.1	B-4	12.7	C-2	4.2	F-1/F-5	90/10
Re-66	A-66	80.9	B-4	12.7	C-2	6.4	F-1/F-5	90/10
Re-67	A-67	81.3	B-4	12.7	C-2	6	F-1/F-5	90/10
Re-68	A-68	82.0	B-4	12.7	C-2	5.3	F-1/F-5	90/10
Re-69	A-69	82.4	B-4	12.7	C-2	4.9	F-1/F-5	90/10
Re-70	A-70	82.3	B-4	12.7	C-2	5	F-1/F-5	90/10
Re-71	A-71	82.1	B-4	12.7	C-2	5.2	F-1/F-5	90/10
Re-72	A-72	83.3	B-4	12.7	C-2	4	F-1/F-5	90/10
Re-73	A-73	81.0	B-4	12.7	C-2	6.3	F-1/F-5	90/10
Re-74	A-74	83.0	B-4	12.7	C-2	4.3	F-1/F-5	90/10
Re-75	A-75	82.2	B-4	12.7	C-2	5.1	F-1/F-5	90/10

[0479]

[表12]

表3-5	酸分解性樹脂		光酸発生剤		酸拡散制御剤		溶剤	
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	混合比
Re-77	A-77	76.8	B-5	18.6	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-78	A-78	75.3	B-5	20.1	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-79	A-79	77.4	B-5	18.0	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-80	A-80	75.9	B-5	19.5	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-81	A-81	74.0	B-5	21.4	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-82	A-82	75.6	B-5	19.8	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-83	A-83	77.0	B-5	18.4	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-84	A-84	77.4	B-5	18.0	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-85	A-85	77.6	B-5	17.8	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-86	A-86	76.4	B-5	19.0	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-87	A-87	77.4	B-5	18.0	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-88	A-88	75.0	B-5	20.4	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-89	A-89	75.4	B-5	20.0	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-90	A-90	74.7	B-5	20.7	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-91	A-91	76.6	B-5	18.8	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-92	A-92	76.2	B-5	19.2	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80
Re-93	A-93	76.3	B-5	19.1	C-3	4.6	F-1/F-2	20/80

[0480]

[表13]

表3-6	酸分解性樹脂		光酸発生剤		酸拡散制御剤		溶剤	
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	混合比
Re-95	A-95	77.9	B-6	19.4	C-4	2.7	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-96	A-96	78.0	B-6	19.4	C-4	2.6	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-97	A-97	78.1	B-6	19.4	C-4	2.5	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-98	A-98	78.2	B-6	19.4	C-4	2.4	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-99	A-99	77.0	B-6	19.4	C-4	3.6	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-100	A-100	78.7	B-6	19.4	C-4	1.9	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-101	A-101	78.2	B-6	19.4	C-4	2.4	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-102	A-102	78.6	B-6	19.4	C-4	2	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-103	A-103	77.6	B-6	19.4	C-4	3	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-104	A-104	77.2	B-6	19.4	C-4	3.4	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-105	A-105	78.0	B-6	19.4	C-4	2.6	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-106	A-106	77.2	B-6	19.4	C-4	3.4	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-107	A-107	77.7	B-6	19.4	C-4	2.9	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-108	A-108	77.9	B-6	19.4	C-4	2.7	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-109	A-109	77.8	B-6	19.4	C-4	2.8	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-110	A-110	77.4	B-6	19.4	C-4	3.2	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-111	A-111	78.0	B-6	19.4	C-4	2.6	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-112	A-112	77.9	B-6	19.4	C-4	2.7	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-113	A-113	77.2	B-6	19.4	C-4	3.4	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-114	A-114	77.4	B-6	19.4	C-4	3.2	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-115	A-115	77.3	B-6	19.4	C-4	3.3	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-116	A-116	77.1	B-6	19.4	C-4	3.5	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-117	A-117	77.6	B-6	19.4	C-4	3	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-118	A-118	77.8	B-6	19.4	C-4	2.8	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1
Re-119	A-119	78.4	B-6	19.4	C-4	2.2	F-1/F-2/F-6/F-3	85/7/7/1

[0481] ＜回帰分析用パターンサイズ取得＞

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物ＡＬ４１２（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークして、膜厚２０ｎｍの下地膜を形成した。その上に、表３－１～３－６に記載の回帰分析用レジスト組成物であるレジスト組成物Ｒｅ－１～Ｒｅ－１７、Ｒｅ－１９～Ｒｅ－３５、Ｒｅ－３７～Ｒｅ－５７、Ｒｅ－５９～Ｒｅ－７７、Ｒｅ－７９～Ｒｅ－９３、Ｒｅ－９５～Ｒｅ－１１９をそれぞれ塗布し、１００℃で６０

秒間ベークして、膜厚４５ｎｍのレジスト膜を形成した。

ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製、Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ、ＮＡ０．３、Ｑｕａｄｒｕｐｌｅ、アウターシグマ０．８８５、インナーシグマ０．３８１）を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射（露光量３０（ｍＪ／ｃｍ^2））を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ＝２５ｎｍであり、且つ、ライン：スペース＝１：１であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を１２０℃で６０秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）で３０秒間現像し、次に、純水で３０秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥して回帰分析用パターンを得て、回帰分析用パターンサイズを取得した。

[0482] ＜実施例１＞

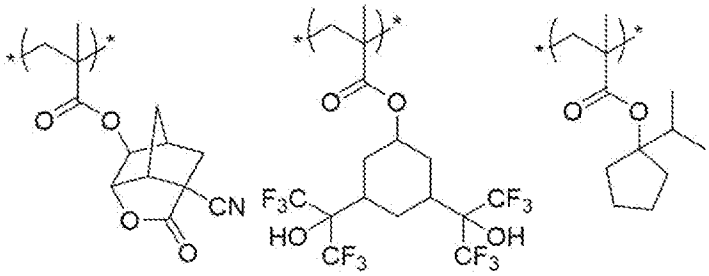
まず、回帰分析用レジスト組成物であるレジスト組成物Ｒｅ－１～Ｒｅ－１７を用いて＜回帰分析用パターンサイズ取得＞にて得られた回帰分析用パターンサイズに対して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを説明変数とし、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）を目的変数として、重回帰分析を行った。重回帰分析によって、以下式で表される重回帰式が得られた。

重回帰式：ＣＤ（パターンサイズ）＝０．３４８６×［ユニットＡ含有量（モル％）］－０．８７６７×［ユニットＢ含有量（モル％）］＋０．４８３４×［ユニットＣ含有量（モル％）］＋１．２３２０×［酸拡散制御剤含有量（質量％）］－２．２６２

上記式中、［ユニットＡ含有量（モル％）］は、以下の構造式の一番左側の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量（モル％）を表し、［ユニットＢ含有量（モル％）］は、以下の構造式の真ん中の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量（モル％）を表し、［ユニットＣ含有量（モル％）］は、以下の構造式の一番右側の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する

含有量（モル%）を表し、［酸拡散制御剤含有量（質量%）］はレジスト組成物中における酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量（質量%）を表す。

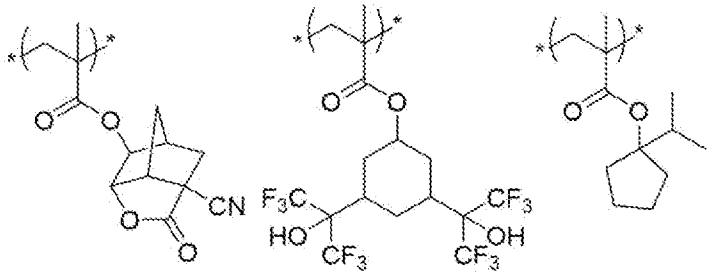
[0483] [化97]



[0484] 次に、以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、各繰り返し単位の含有量が左から順に２６．０モル%、１６．０モル%、５８．０モル%となり、重量平均分子量が６５００となり、分子量分布（Ｐｄ（Ｍｗ／Ｍｎ））が１．５８となるような酸分解性樹脂が製造されるように計画された製造条件において、酸分解性樹脂を複数回製造して、ロット番号が異なる樹脂Ａ－１８を複数用意した。

なお、得られたロット番号が異なる樹脂Ａ－１８においては、実際の製造条件の誤差により、各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等が上記目標値（各繰り返し単位に対する含有量：２６．０モル%、１６．０モル%、５８．０モル%、重量平均分子量：６５００、分子量分布：１．５８）に対して差があった。つまり、各ロット番号の樹脂Ａ－１８の各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等は、目標値に対してズレていた。

[0485] [化98]



[0486] 次に、ロット番号が異なる樹脂Ａ－１８のうちの一つを選択して、以下の

成分を所定量含む組成物（レジスト組成物Ｒｅ－１８）を、配合量を決定するための対象レジスト組成物とした。なお、対象レジスト組成物の固形分濃度は２質量％であり、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は全固形分に対する含有量を意味し、「溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－２」は溶剤Ｆ－１と溶剤Ｆ－２との混合比（質量比）を表す。

樹脂Ａ－１８：８５．６質量％

光酸発生剤Ｂ－１：１１．０質量％

酸拡散制御剤Ｃ－１：３．４質量％

溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－２：８０／２０

[0487] 次に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を後述する＜ＮＭＲ測定＞に記載の測定方法で、積算回数５０００回にて測定して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を算出した。

次に、上記＜ＮＭＲ測定＞にて算出された対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した。

得られた対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）とを比較して、その差の絶対値が０．５ｎｍ超であれば、組成調整用の対象レジスト組成物として選択した。

[0488] ロット番号が異なる樹脂Ａ－１８をそれぞれ用いて、上記手順を繰り返し実施して、組成調整用の対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｘ１」ともいう。）を１０種用意した。

また、上記手順を繰り返し実施した際に、対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以下である対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｙ１」ともいう。）も１０種用意した。

[0489] 用意された対象レジスト組成物Ｘ１（組成調整用の対象レジスト組成物）のパターンサイズが目標パターンサイズ（２５ｎｍ）になるように、酸拡散制御剤の対象レジスト組成物Ｘ１中の全固形分質量に対する含有量を変更して、配合量を決定した。

次に、この決定された配合量に基づいて、上記対象レジスト組成物Ｘ１に含まれるロット番号の樹脂Ａ－１８を用いて、レジスト組成物を調製した。回帰分析用レジスト組成物の代わりに上記調製されたレジスト組成物を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｘ１に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0490] また、回帰分析用レジスト組成物の代わりに対象レジスト組成物Ｙ１を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｙ１に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0491] ＜実施例２＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－１８の重量平均分子量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0492] ＜実施例３＞

樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から１００００回に変更した以外は、実施例２と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0493] ＜実施例４＞

樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例２と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0494] ＜実施例５＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト

組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－１８の重量平均分子量、及び、樹脂Ａ－１８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0495] ＜実施例６＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－１８の重量平均分子量、樹脂Ａ－１８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－１８の屈折率を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0496] ＜実施例７＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－１８の重量平均分子量、樹脂Ａ－１８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－１８の屈折率、及び、光酸発生剤Ｂ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レ

ジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0497] ＜実施例８＞

樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例７と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0498] ＜比較例１＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量のみを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出し、パターンサイズと目標パターンサイズとの比（パターンサイズ／目標パターンサイズ）（例えば、１．１）を求めて、対象レジスト組成物の酸拡散制御剤の含有量にその比を掛けた数値になるように、酸拡散制御剤Ｃ－１の量を調整した以外は、実施例１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0499] ＜ＮＭＲ分光法＞

酸分解性樹脂の核磁気共鳴（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）分光法は以下の条件にて行った。

機器：Ｂｒｕｋｅｒ社製ＮＭＲ装置ＡＶＡＮＣＥＩＩＩ　ＨＤ５００

プローブ：１０ｍｍＢＢＯ

測定メソッド：１３Ｃ　インバースドゲートモード

測定温度：２５℃

サンプル調製：酸分解性樹脂を後述する溶媒に溶解させ、Φ１０ｍｍＮＭＲサンプル管に移した。

酸分解性樹脂：１２００ｍｇ

溶媒：１０ｍＭの鉄（ＩＩＩ）アセチルアセトン錯体を添加したアセトン－ｄ６（２．４ｍＬ）

なお、積算回数に関しては、後述する表１に示すように各実施例で変更し

た。

[0500] ＜ＧＰＣ測定＞

樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、以下の条件にて測定した。

機器：東ソー社製　ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ

ポンプ部：４０℃

カラム部：４０℃

流量（カラムライン、参照ライン）：１．０ｍＬ／ｍｉｎ、０．３３ｍＬ／ｍｉｎ

検出：ＲＩ（示差屈折）検出器

カラム：東ソー社製ＴＳＫｇｅｌ　Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＸＬ－Ｍ　３本連結

溶離液：テトラヒドロフラン（安定剤含有）

注入量：１０μＬ

サンプル濃度：５質量％

校正標準サンプル：ポリスチレン

[0501] ＜酸分解性樹脂の屈折率測定＞

まず、酸分解性樹脂をＰＧＭＥＡに溶解させ、酸分解性樹脂の濃度が１０質量％のＰＧＭＥＡ溶液を調製した。得られたＰＧＭＥＡ溶液１ｍＬを用いて、自動屈折計（Abbemat 550（Anton Paar製））にて酸分解性樹脂の屈折率を求めた。なお、測定温度は、２０℃であった。

[0502] なお、上記実施例で述べた「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、及び、「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」は、各レジスト組成物中の仕込み量から求めた。

[0503] 上記実施例１～８、比較例１の結果を表４－１にまとめて示す。

表４－１中、「樹脂組成比」は「酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量」を意味し、「酸拡散制御剤量」は「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「

樹脂Ｍｗ」は「酸分解性樹脂の重量平均分子量」を意味し、「樹脂量」は「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂屈折率」は「酸分解性樹脂の屈折率」を意味し、「ＰＡＧ量」は「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味する。

各パラメーターのうち、重回帰分析に使用したものを「実施」と示す。

表４－１中、「評価Ｘ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｘ１を使用した場合の評価結果であり、「評価Ｙ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｙ１を使用した場合の評価結果である。

[0504] [表14]

表4-1	レジスト組成物	パラメーター						NMR測定積算回数	評価X	評価Y
		樹脂組成比	酸拡散制御剤量	樹脂Mw	樹脂量	樹脂屈折率	PAG量			
実施例1	Re-18	実施	実施	〃	〃	〃	〃	5000	E	E
実施例2	Re-18	実施	実施	実施	〃	〃	〃	5000	D	D
実施例3	Re-18	実施	実施	実施	〃	〃	〃	10000	C	C
実施例4	Re-18	実施	実施	実施	〃	〃	〃	20000	A	A
実施例5	Re-18	実施	実施	実施	実施	〃	〃	5000	C	C
実施例6	Re-18	実施	実施	実施	実施	実施	〃	5000	B	B
実施例7	Re-18	実施	実施	実施	実施	実施	実施	5000	B	B
実施例8	Re-18	実施	実施	実施	実施	実施	実施	20000	A	A
比較例1	Re-18	実施	〃	〃	〃	〃	〃	5000	F	F

[0505] 表４－１に示すように、本発明のレジスト組成物の製造方法によれば、所望の効果が得られることが確認された。

なかでも、実施例２～４の比較から、積算回数が１００００回以上（好ましくは、２００００回以上）の場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例１～８の比較から、パラメーターの数が、３以上（好ましくは４以上、より好ましくは５以上）の場合、より効果が優れることが確認された。

なお、上記では対象レジスト組成物のパターンサイズと目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以下かどうかを許容範囲として

判断したが、上記差の絶対値をより小さくした場合（例えば、０．１ｎｍ以下）でも、上記実施例１～８と同様に、パラメーターの数が増えるほどより優れた効果が得られた。

[0506] ＜実施例９＞

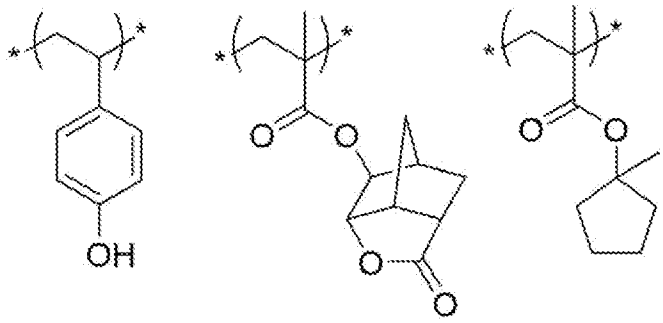
まず、回帰分析用レジスト組成物であるレジスト組成物Ｒｅ－１９～Ｒｅ－３５を用いて＜回帰分析用パターンサイズ取得＞にて得られた回帰分析用パターンサイズに対して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを説明変数とし、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）を目的変数として、重回帰分析を行った。

[0507] 次に、以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、各繰り返し単位の含有量が左から順に４１．５モル％、１１．５モル％、４７．０モル％となり、重量平均分子量が７２００となり、分子量分布（Ｐｄ（Ｍｗ／Ｍｎ））が１．６０となるような酸分解性樹脂が製造されるように計画された製造条件において、酸分解性樹脂を複数回製造して、ロット番号が異なる樹脂Ａ－３６を複数用意した。

なお、得られたロット番号が異なる樹脂Ａ－３６においては、実際の製造条件の誤差により、各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等が上記目標値（各繰り返し単位に対する含有量：４１．５モル％、１１．５モル％、４７．０モル％、重量平均分子量：７２００、分子量分布：１．６０）に対して差があった。つまり、各ロット番号の樹脂Ａ－３６の各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等は、目標値に対してズレていた。

[0508]

[化99]



[0509] 次に、ロット番号が異なる樹脂Ａ－３６のうちの一つを選択して、以下の成分を所定量含む組成物（レジスト組成物Ｒｅ－３６）を、配合量を決定するための対象レジスト組成物とした。なお、対象レジスト組成物の固形分濃度は２質量％であり、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は全固形分に対する含有量を意味し、「溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－２」は溶剤Ｆ－１と溶剤Ｆ－２との混合比（質量比）を表す。

樹脂Ａ－３６：７８．３質量％

光酸発生剤Ｂ－２：２１．７質量％

溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－２：４０／６０

[0510] 次に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－３６に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を後述する＜ＮＭＲ測定＞に記載の測定方法で、積算回数５０００回にて測定して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を算出した。

次に、上記＜ＮＭＲ測定＞にて算出された対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－３６に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、光酸発生剤Ｂ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した。

得られた対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）とを比較して、その差の絶対値が０．５ｎｍ超であれば、組成調整用の対象レジスト組成物として選択した。

[0511] ロット番号が異なる樹脂Ａ－３６をそれぞれ用いて、上記手順を繰り返し実施して、組成調整用の対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｘ２」ともいう。）を１０種用意した。

また、上記手順を繰り返し実施した際に、対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以下である対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｙ２」ともいう。）も１０種用意した。

[0512] 用意された対象レジスト組成物Ｘ２（組成調整用の対象レジスト組成物）のパターンサイズが目標パターンサイズ（２５ｎｍ）になるように、光酸発生剤の対象レジスト組成物Ｘ２中の全固形分質量に対する含有量を変更して、配合量を決定した。

次に、この決定された配合量に基づいて、上記対象レジスト組成物Ｘ２に含まれるロット番号の樹脂Ａ－３６を用いて、レジスト組成物を調製した。回帰分析用レジスト組成物の代わりに上記調製されたレジスト組成物を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｘ２に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0513] また、回帰分析用レジスト組成物の代わりに対象レジスト組成物Ｙ２を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パ

ターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｙ２に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0514] ＜実施例１０＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－３６に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、光酸発生剤Ｂ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－３６の重量平均分子量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0515] ＜実施例１１＞

樹脂Ａ－３６に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から１００００回に変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0516] ＜実施例１２＞

樹脂Ａ－３６に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例１０と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0517] ＜実施例１３＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－３６に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、光酸発生剤Ｂ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－３６の重量平均分子量、及び、樹脂Ａ－３６の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0518] ＜実施例１４＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－３６に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、光酸発生剤Ｂ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－３６の重量平均分子量、樹脂Ａ－３６の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－３６の屈折率を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0519] ＜比較例２＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量のみを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－３６に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターン

サイズを算出し、パターンサイズと目標パターンサイズとの比（パターンサイズ／目標パターンサイズ）（例えば、１．１）を求めて、対象レジスト組成物の光酸発生剤の含有量にその比を掛けた数値になるように、光酸発生剤Ｂ－２の量を調整した以外は、実施例９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0520] なお、酸分解性樹脂の屈折率の測定は、上述した＜酸分解性樹脂の屈折率測定＞にて実施した。

また、上記実施例で述べた「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、及び、「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」は、各レジスト組成物中の仕込み量から求めた。

[0521] 上記実施例９～１４、比較例２の結果を表４－２にまとめて示す。

表４－２中、「樹脂組成比」は「酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量」を意味し、「ＰＡＧ量」は「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂Ｍｗ」は「酸分解性樹脂の重量平均分子量」を意味し、「樹脂量」は「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂屈折率」は「酸分解性樹脂の屈折率」を意味する。

各パラメーターのうち、重回帰分析に使用したものを「実施」と示す。

表４－２中、「評価Ｘ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｘ２を使用した場合の評価結果であり、「評価Ｙ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｙ２を使用した場合の評価結果である。

[0522]

[表15]

表4-2	レジスト組成物	パラメーター					NMR測定積算回数	評価X	評価Y
		樹脂組成比	PAG量	樹脂Mw	樹脂量	樹脂屈折率			
実施例9	Re-36	実施	実施	〃	〃	〃	5000	E	E
実施例10	Re-36	実施	実施	実施	〃	〃	5000	D	D
実施例11	Re-36	実施	実施	実施	〃	〃	10000	C	C
実施例12	Re-36	実施	実施	実施	〃	〃	20000	A	A
実施例13	Re-36	実施	実施	実施	実施	〃	5000	C	C
実施例14	Re-36	実施	実施	実施	実施	実施	5000	B	B
比較例2	Re-36	実施	〃	〃	〃	〃	5000	F	F

[0523] 表４－２に示すように、本発明のレジスト組成物の製造方法によれば、所望の効果が得られることが確認された。

[0524] ＜実施例１５＞

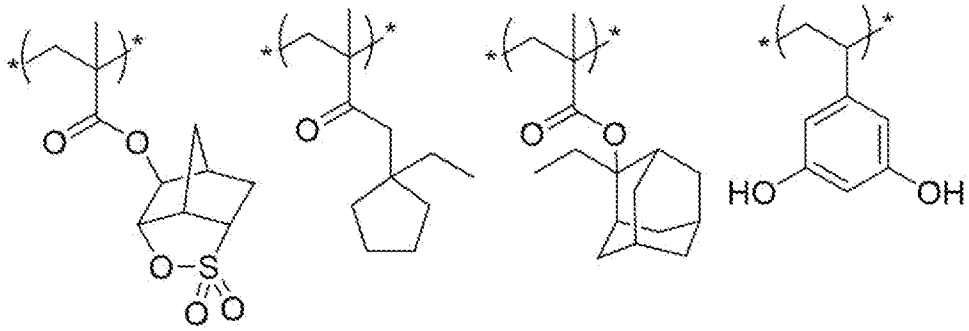
まず、回帰分析用レジスト組成物であるレジスト組成物Ｒｅ－３７～Ｒｅ－５７を用いて＜回帰分析用パターンサイズ取得＞にて得られた回帰分析用パターンサイズに対して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを説明変数とし、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）を目的変数として、重回帰分析を行った。

[0525] 次に、以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、各繰り返し単位の含有量が左から順に３１．２モル％、２８．９モル％、２９．６モル％、１０．３モル％となり、重量平均分子量が８２００となり、分子量分布（Ｐｄ（Ｍｗ／Ｍｎ））が１．６５となるような酸分解性樹脂が製造されるように計画された製造条件において、酸分解性樹脂を複数回製造して、ロット番号が異なる樹脂Ａ－５８を複数用意した。

なお、得られたロット番号が異なる樹脂Ａ－５８においては、実際の製造条件の誤差により、各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等が上記目標値（各繰り返し単位に対する含有量：３１．２モル％

、２８．９モル％、２９．６モル％、１０．３モル％、重量平均分子量：８２００、分子量分布：１．６５）に対して差があった。つまり、各ロット番号の樹脂Ａ－５８の各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等は、目標値に対してズレていた。

[0526] [化100]



[0527] 次に、ロット番号が異なる樹脂Ａ－５８のうちの一つを選択して、以下の成分を所定量含む組成物（レジスト組成物Ｒｅ－５８）を、配合量を決定するための対象レジスト組成物とした。なお、対象レジスト組成物の固形分濃度は２質量％であり、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は全固形分に対する含有量を意味し、「溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－３／溶剤Ｆ－４」は溶剤Ｆ－１と溶剤Ｆ－３と溶剤Ｆ－４との混合比（質量比）を表す。

樹脂Ａ－５８：７６．１質量％

光酸発生剤Ｂ－３：１６．８質量％

酸拡散制御剤Ｃ－１：１．１質量％

疎水性樹脂Ｅ－１：６．９質量％

溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－３／溶剤Ｆ－４：８０／１０／１０

[0528] 次に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を後述する＜ＮＭＲ測定＞に記載の測定方法で、積算回数５０００回にて測定して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を算出した。

次に、上記＜ＮＭＲ測定＞にて算出された対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対す

る含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した。

得られた対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）とを比較して、その差の絶対値が０．５ｎｍ超であれば、組成調整用の対象レジスト組成物として選択した。

[0529] ロット番号が異なる樹脂Ａ－５８をそれぞれ用いて、上記手順を繰り返し実施して、組成調整用の対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｘ３」ともいう。）を１０種用意した。

また、上記手順を繰り返し実施した際に、対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以下である対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｙ３」ともいう。）も１０種用意した。

[0530] 用意された対象レジスト組成物Ｘ３（組成調整用の対象レジスト組成物）のパターンサイズが目標パターンサイズ（２５ｎｍ）になるように、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物Ｘ３中の全固形分質量に対する含有量を変更して、配合量を決定した。

次に、この決定された配合量に基づいて、上記対象レジスト組成物Ｘ３に含まれるロット番号の樹脂Ａ－５８を用いて、レジスト組成物を調製した。回帰分析用レジスト組成物の代わりに上記調製されたレジスト組成物を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｘ３に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0531] また、回帰分析用レジスト組成物の代わりに対象レジスト組成物Ｙ３を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｙ３に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0532] ＜実施例１６＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－５８の重量平均分子量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例１５と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0533] ＜実施例１７＞

樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から１００００回に変更

した以外は、実施例１６と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0534] ＜実施例１８＞

樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例１６と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0535] ＜実施例１９＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－５８の重量平均分子量、及び、樹脂Ａ－５８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例１５と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0536] ＜実施例２０＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－５８の重量平均分子量、樹脂Ａ－５８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－５８の屈折率を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例１５と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0537] ＜実施例２１＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－１の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－５８の重量平均分子量、樹脂Ａ－５８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－５８の屈折率、及び、光酸発生剤Ｂ－３の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例１５と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0538] ＜実施例２２＞

樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例２１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0539] ＜比較例３＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量のみを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－５８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出し、パターンサイズと目標パターンサイズとの比（パターンサイズ／目標パターンサイズ）（例えば、１．１）を求めて、対象レジスト組成物の酸拡散制御剤の含有量にその比を掛けた数値になるように、酸拡散制御剤Ｃ－１の量を調整した以外は、実施例１５と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0540] なお、酸分解性樹脂の屈折率の測定は、上述した＜酸分解性樹脂の屈折率測定＞にて実施した。

上記実施例で述べた「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、及び、「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」は、各レジスト組成物中の仕込み量から求めた。

[0541] 上記実施例１５～２２、比較例３の結果を表４－３にまとめて示す。

表４－３中、「樹脂組成比」は「酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量」を意味し、「酸拡散制御剤量」は「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂Ｍｗ」は「酸分解性樹脂の重量平均分子量」を意味し、「樹脂量」は「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂屈折率」は「酸分解性樹脂の屈折率」を意味し、「ＰＡＧ量」は「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味する。

各パラメーターのうち、重回帰分析に使用したものを「実施」と示す。

表４－３中、「評価Ｘ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｘ３を使用した場合の評価結果であり、「評価Ｙ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｙ３を使用した場合の評価結果である。

[0542]

[表16]

表4-3	レジスト組成物	パラメーター						NMR測定積算回数	評価X	評価Y
		樹脂組成比	酸拡散制御剤量	樹脂Mw	樹脂量	樹脂屈折率	PAG量			
実施例15	Re-58	実施	実施	〃	〃	〃	〃	5000	E	E
実施例16	Re-58	実施	実施	実施	〃	〃	〃	5000	D	D
実施例17	Re-58	実施	実施	実施	〃	〃	〃	10000	C	C
実施例18	Re-58	実施	実施	実施	〃	〃	〃	20000	A	A
実施例19	Re-58	実施	実施	実施	実施	〃	〃	5000	C	C
実施例20	Re-58	実施	実施	実施	実施	実施	〃	5000	B	B
実施例21	Re-58	実施	実施	実施	実施	実施	実施	5000	B	B
実施例22	Re-58	実施	実施	実施	実施	実施	実施	20000	A	A
比較例3	Re-58	実施	－	－	－	－	－	5000	F	F

[0543] 表４－３に示すように、本発明のレジスト組成物の製造方法によれば、所望の効果が得られることが確認された。

[0544] ＜実施例２３＞

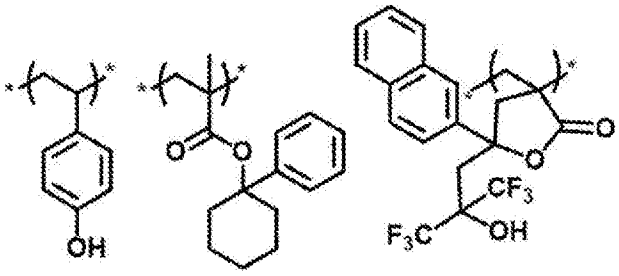
まず、回帰分析用レジスト組成物であるレジスト組成物Ｒｅ－５９～Ｒｅ－７７を用いて＜回帰分析用パターンサイズ取得＞にて得られた回帰分析用パターンサイズに対して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを説明変数とし、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）を目的変数として、重回帰分析を行った。

[0545] 次に、以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、各繰り返し単位の含有量が左から順に３３．０モル%、３３．０モル%、３４．０モル%となり、重量平均分子量が７１００となり、分子量分布（Ｐｄ（Ｍｗ／Ｍｎ））が１．６４となるような酸分解性樹脂が製造されるように計画された製造条件において、酸分解性樹脂を複数回製造して、ロット番号が異なる樹脂Ａ－７８を複数用意した。

なお、得られたロット番号が異なる樹脂Ａ－７８においては、実際の製造条件の誤差により、各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等が上記目標値（各繰り返し単位に対する含有量：３３．０モル%

、３３．０モル％、３４．０モル％、重量平均分子量：７１００、分子量分布：１．６４）に対して差があった。つまり、各ロット番号の樹脂Ａ－７８の各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等は、目標値に対してズレていた。

[0546] [化101]



[0547] 次に、ロット番号が異なる樹脂Ａ－７８のうちの一つを選択して、以下の成分を所定量含む組成物（レジスト組成物Ｒｅ－７６）を、配合量を決定するための対象レジスト組成物とした。なお、対象レジスト組成物の固形分濃度は２質量％であり、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は全固形分に対する含有量を意味し、「溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－５」は溶剤Ｆ－１と溶剤Ｆ－５との混合比（質量比）を表す。

樹脂Ａ－７８：８２．１質量％

光酸発生剤Ｂ－４：１２．７質量％

酸拡散制御剤Ｃ－２：５．２質量％

溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－５：９０／１０

[0548] 次に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を後述する＜ＮＭＲ測定＞に記載の測定方法で、積算回数５０００回にて測定して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を算出した。

次に、上記＜ＮＭＲ測定＞にて算出された対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、酸拡散制御剤Ｃ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを

算出した。

得られた対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）とを比較して、その差の絶対値が０．５ｎｍ超であれば、組成調整用の対象レジスト組成物として選択した。

[0549] ロット番号が異なる樹脂Ａ－７８をそれぞれ用いて、上記手順を繰り返し実施して、組成調整用の対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｘ４」ともいう。）を１０種用意した。

また、上記手順を繰り返し実施した際に、対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以下である対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｙ４」ともいう。）も１０種用意した。

[0550] 用意された対象レジスト組成物Ｘ４（組成調整用の対象レジスト組成物）のパターンサイズが目標パターンサイズ（２５ｎｍ）になるように、酸拡散制御剤Ｃ－２の対象レジスト組成物Ｘ４中の全固形分質量に対する含有量を変更して、配合量を決定した。

次に、この決定された配合量に基づいて、上記対象レジスト組成物Ｘ４に含まれるロット番号の樹脂Ａ－７８を用いて、レジスト組成物を調製した。回帰分析用レジスト組成物の代わりに上記調製されたレジスト組成物を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｘ４に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0551] また、回帰分析用レジスト組成物の代わりに対象レジスト組成物Ｙ４を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｙ４に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0552] ＜実施例２４＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－７８の重量平均分子量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例２３と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0553] ＜実施例２５＞

樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から１００００回に変更した以外は、実施例２４と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0554] ＜実施例２６＞

樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例２４と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0555] ＜実施例２７＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－７８の重量平均分子量、及び、樹脂Ａ－７８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例２３と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0556] ＜実施例２８＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－７８の重量平均分子量、樹脂Ａ－７８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－７８の屈折率を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例２３と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0557] ＜実施例２９＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－２の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－７８の重量平均分子量、樹脂Ａ－７８の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－７８の屈折率、及び、光酸発生剤Ｂ－４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例２３と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0558] ＜実施例３０＞

樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例２９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0559] ＜比較例４＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量のみを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－７８に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出し、パターンサイズと目標パターンサイズとの比（パターンサイズ／目標パターンサイズ）（例えば、１．１）を求めて、対象レジスト組成物の酸拡散制御剤の含有量にその比を掛けた数値になるように、酸拡散制御剤Ｃ－２の量を調整した以外は、実施例２３と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0560] なお、酸分解性樹脂の屈折率の測定は、上述した＜酸分解性樹脂の屈折率

測定＞にて実施した。

上記実施例で述べた「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、及び、「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」は、各レジスト組成物中の仕込み量から求めた。

[0561] 上記実施例２３～３０、比較例４の結果を表４－４にまとめて示す。

表４－４中、「樹脂組成比」は「酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量」を意味し、「酸拡散制御剤量」は「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂Ｍｗ」は「酸分解性樹脂の重量平均分子量」を意味し、「樹脂量」は「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂屈折率」は「酸分解性樹脂の屈折率」を意味し、「ＰＡＧ量」は「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味する。

各パラメーターのうち、重回帰分析に使用したものを「実施」と示す。

表４－４中、「評価Ｘ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｘ４を使用した場合の評価結果であり、「評価Ｙ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｙ４を使用した場合の評価結果である。

[0562] [表17]

表4-4	レジスト組成物	パラメーター						NMR測定積算回数	評価X	評価Y
		樹脂組成比	酸拡散制御剤量	樹脂Mw	樹脂量	樹脂屈折率	PAG量			
実施例23	Re-76	実施	実施	-	-	-	-	5000	E	E
実施例24	Re-76	実施	実施	実施	-	-	-	5000	D	D
実施例25	Re-76	実施	実施	実施	-	-	-	10000	C	C
実施例26	Re-76	実施	実施	実施	-	-	-	20000	A	A
実施例27	Re-76	実施	実施	実施	実施	-	-	5000	C	C
実施例28	Re-76	実施	実施	実施	実施	実施	-	5000	B	B
実施例29	Re-76	実施	実施	実施	実施	実施	実施	5000	B	B
実施例30	Re-76	実施	実施	実施	実施	実施	実施	20000	A	A
比較例4	Re-76	実施	-	-	-	-	-	5000	F	F

[0563] 表４－４に示すように、本発明のレジスト組成物の製造方法によれば、所望の効果が得られることが確認された。

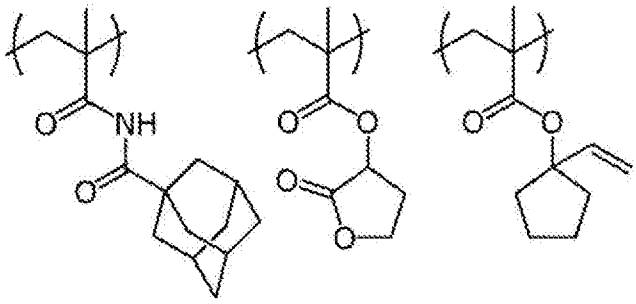
[0564] ＜実施例３１＞

まず、回帰分析用レジスト組成物であるレジスト組成物Ｒｅ－７９～Ｒｅ－９３を用いて＜回帰分析用パターンサイズ取得＞にて得られた回帰分析用パターンサイズに対して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを説明変数とし、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）を目的変数として、重回帰分析を行った。

[0565] 次に、以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、各繰り返し単位の含有量が左から順に２５モル％、４５モル％、３０モル％となり、重量平均分子量が７６００となり、分子量分布（Ｐｄ（Ｍｗ／Ｍｎ））が１．８となるような酸分解性樹脂が製造されるように計画された製造条件において、酸分解性樹脂を複数回製造して、ロット番号が異なる樹脂Ａ－９４を複数用意した。

なお、得られたロット番号が異なる樹脂Ａ－９４においては、実際の製造条件の誤差により、各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等が上記目標値（各繰り返し単位に対する含有量：２５モル％、４５モル％、３０モル％、重量平均分子量：７６００、分子量分布：１．８）に対して差があった。つまり、各ロット番号の樹脂Ａ－９４の各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等は、目標値に対してズレていた。

[0566] [化102]



[0567] 次に、ロット番号が異なる樹脂Ａ－９４のうちの一つを選択して、以下の成分を所定量含む組成物（レジスト組成物Ｒｅ－９４）を、配合量を決定するための対象レジスト組成物とした。なお、対象レジスト組成物の固形分濃度は２質量％であり、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は全固形分に対する含有量を意味し、「溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－２」は溶剤Ｆ－１と溶剤Ｆ－２との混合比（質量比）を表す。

樹脂Ａ－９４：７６．６質量％

光酸発生剤Ｂ－５：１８．８質量％

酸拡散制御剤Ｃ－３：４．６質量％

溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－２：２０／８０

[0568] 次に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を後述する＜ＮＭＲ測定＞に記載の測定方法で、積算回数５０００回にて測定して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を算出した。

次に、上記＜ＮＭＲ測定＞にて算出された対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、光酸発生剤Ｂ－５の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した。

得られた対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）とを比較して、その差の絶対値が０．５ｎｍ超であれば、組成調整用の対象レジスト組成物として選択した。

[0569] ロット番号が異なる樹脂Ａ－９４をそれぞれ用いて、上記手順を繰り返し実施して、組成調整用の対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｘ５」ともいう。）を１０種用意した。

また、上記手順を繰り返し実施した際に、対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以下である対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｙ５」とも

いう。）も１０種用意した。

[0570] 用意された対象レジスト組成物Ｘ５（組成調整用の対象レジスト組成物）のパターンサイズが目標パターンサイズ（２５ｎｍ）になるように、光酸発生剤Ｂ－５の対象レジスト組成物Ｘ５中の全固形分質量に対する含有量を変更して、配合量を決定した。

次に、この決定された配合量に基づいて、上記対象レジスト組成物Ｘ５に含まれるロット番号の樹脂Ａ－９４を用いて、レジスト組成物を調製した。回帰分析用レジスト組成物の代わりに上記調製されたレジスト組成物を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｘ５に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0571] また、回帰分析用レジスト組成物の代わりに対象レジスト組成物Ｙ５を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｙ５に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0572] ＜実施例３２＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、光酸発生剤Ｂ－５の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－９４の重量平均分子量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例３１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0573] ＜実施例３３＞

樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から１００００回に変更した以外は、実施例３２と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0574] ＜実施例３４＞

樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例３２と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0575] ＜実施例３５＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単

位の全繰り返し単位に対する含有量、光酸発生剤Ｂ－５の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－９４の重量平均分子量、及び、樹脂Ａ－９４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例３１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0576] ＜実施例３６＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、光酸発生剤Ｂ－５の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－９４の重量平均分子量、樹脂Ａ－９４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－９４の屈折率を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例３１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0577] ＜実施例３７＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、光酸発生剤Ｂ－５の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－９４の重量平均分子量、樹脂Ａ－９４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－９４の屈折率、及び、酸拡散制御剤Ｃ－３の対象レジス

ト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例３１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0578] ＜実施例３８＞

樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例３７と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0579] ＜比較例５＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量のみを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－９４に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出し、パターンサイズと目標パターンサイズとの比（パターンサイズ／目標パターンサイズ）（例えば、１．１）を求めて、対象レジスト組成物の光酸発生剤の含有量にその比を掛けた数値になるように、光酸発生剤Ｂ－５の量を調整した以外は、実施例３１と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0580] なお、酸分解性樹脂の屈折率の測定は、上述した＜酸分解性樹脂の屈折率測定＞にて実施した。

上記実施例で述べた「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、及び、「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」は、各レジスト組成物中の仕込み量から求めた。

[0581] 上記実施例３１～３８、比較例５の結果を表４－５にまとめて示す。

表４－５中、「樹脂組成比」は「酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量」を意味し、「ＰＡＧ量」は「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂Ｍｗ」は「酸分解性樹脂の重量平均分子量」を意味し、「樹脂量」は「酸分解性

樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂屈折率」は「酸分解性樹脂の屈折率」を意味し、「酸拡散制御剤量」は「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味する。

各パラメーターのうち、重回帰分析に使用したものを「実施」と示す。

表４－５中、「評価Ｘ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｘ５を使用した場合の評価結果であり、「評価Ｙ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｙ５を使用した場合の評価結果である。

[0582] [表18]

表4-5	レジスト組成物	パラメーター						NMR測定積算回数	評価X	評価Y
		樹脂組成比	PAG量	樹脂Mw	樹脂量	樹脂屈折率	酸拡散制御剤量			
実施例31	Re-94	実施	実施	-	-	-	-	5000	E	E
実施例32	Re-94	実施	実施	実施	-	-	-	5000	D	D
実施例33	Re-94	実施	実施	実施	-	-	-	10000	C	C
実施例34	Re-94	実施	実施	実施	-	-	-	20000	A	A
実施例35	Re-94	実施	実施	実施	実施	-	-	5000	C	C
実施例36	Re-94	実施	実施	実施	実施	実施	-	5000	B	B
実施例37	Re-94	実施	実施	実施	実施	実施	実施	5000	B	B
実施例38	Re-94	実施	実施	実施	実施	実施	実施	20000	A	A
比較例5	Re-94	実施	-	-	-	-	-	5000	F	F

[0583] 表４－５に示すように、本発明のレジスト組成物の製造方法によれば、所望の効果が得られることが確認された。

[0584] ＜実施例３９＞

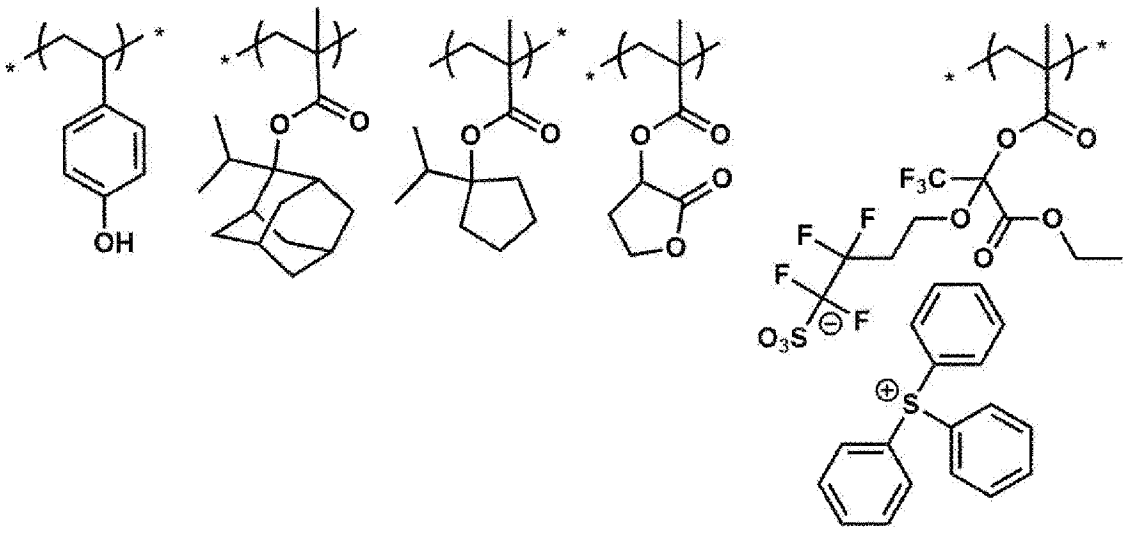
まず、回帰分析用レジスト組成物であるレジスト組成物Ｒｅ－９５～Ｒｅ－１１９を用いて＜回帰分析用パターンサイズ取得＞にて得られた回帰分析用パターンサイズに対して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを説明変数とし、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）を目的変数として、重回帰分析を行った。

[0585] 次に、以下の化学式に示した各繰り返し単位を有し、各繰り返し単位の含

有量が左から順に３５モル％、２４モル％、３５モル％、３モル％、３モル％となり、重量平均分子量が４６００となり、分子量分布（Ｐｄ（Ｍｗ／Ｍｎ））が１．５４となるような酸分解性樹脂が製造されるように計画された製造条件において、酸分解性樹脂を複数回製造して、ロット番号が異なる樹脂Ａ－１２０を複数用意した。

なお、得られたロット番号が異なる樹脂Ａ－１２０においては、実際の製造条件の誤差により、各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等が上記目標値（各繰り返し単位に対する含有量：３５モル％、２４モル％、３５モル％、３モル％、３モル％、重量平均分子量：４６００、分子量分布：１．５４）に対して差があった。つまり、各ロット番号の樹脂Ａ－１２０の各繰り返し単位の含有量、重量平均分子量、および、分子量分布等は、目標値に対してズレていた。

[0586] [化103]



[0587] 次に、ロット番号が異なる樹脂Ａ－１２０のうちの一つを選択して、以下の成分を所定量含む組成物（レジスト組成物Ｒｅ－１２０）を、配合量を決定するための対象レジスト組成物とした。なお、対象レジスト組成物の固形分濃度は２質量％であり、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は全固形分に対する含有量を意味し、「溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－２／溶剤Ｆ－６／溶剤Ｆ－３」は溶剤Ｆ－１と溶剤Ｆ－２と溶剤Ｆ－６と溶剤Ｆ－３の混合比（質量

比）を表す。

樹脂Ａ－１２０：７７．８質量％

光酸発生剤Ｂ－６：１９．４質量％

酸拡散制御剤Ｃ－４：２．８質量％

溶剤Ｆ－１／溶剤Ｆ－２／溶剤Ｆ－６／溶剤Ｆ－３：８５／７／７／１

[0588] 次に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を後述する＜ＮＭＲ測定＞に記載の測定方法で、積算回数５０００回にて測定して、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を算出した。

次に、上記＜ＮＭＲ測定＞にて算出された対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、酸拡散制御剤Ｃ－４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した。

得られた対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）とを比較して、その差の絶対値が０．５ｎｍ超であれば、組成調整用の対象レジスト組成物として選択した。

[0589] ロット番号が異なる樹脂Ａ－１２０をそれぞれ用いて、上記手順を繰り返し実施して、組成調整用の対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｘ６」ともいう。）を１０種用意した。

また、上記手順を繰り返し実施した際に、対象レジスト組成物のパターンサイズと、目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以下である対象レジスト組成物（以下、単に「対象レジスト組成物Ｙ６」ともいう。）も１０種用意した。

[0590] 用意された対象レジスト組成物Ｘ６（組成調整用の対象レジスト組成物）のパターンサイズが目標パターンサイズ（２５ｎｍ）になるように、酸拡散制御剤Ｃ－４の対象レジスト組成物Ｘ６中の全固形分質量に対する含有量を変更して、配合量を決定した。

次に、この決定された配合量に基づいて、上記対象レジスト組成物Ｘ６に含まれるロット番号の樹脂Ａ－１２０を用いて、レジスト組成物を調製した。回帰分析用レジスト組成物の代わりに上記調製されたレジスト組成物を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｘ６に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0591] また、回帰分析用レジスト組成物の代わりに対象レジスト組成物Ｙ６を用いて、上記＜回帰分析用パターンサイズ取得＞に記載の処理を実施して、パターンを形成し、そのパターンの線幅と目標パターンサイズ（２５ｎｍ）との差の絶対値が０．５ｎｍ以内であれば「合格」、０．５ｎｍ超であれば「不合格」とした。

１０種の対象レジスト組成物Ｙ６に対して、上記処理を実施して、以下の基準に従って評価した。

Ａ：合格が１０回

Ｂ：合格が８～９回

Ｃ：合格が６～７回

Ｄ：合格が４～５回

Ｅ：合格が２～３回

Ｆ：合格が１回以下

[0592] ＜実施例４０＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－１２０の重量平均分子量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例３９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0593] ＜実施例４１＞

樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から１００００回に変更した以外は、実施例４０と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0594] ＜実施例４２＞

樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例４０と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0595] ＜実施例４３＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－１２０の重量平均分子量、及び、樹脂Ａ－１２０の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算

出した以外は、実施例３９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0596] ＜実施例４４＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－

１２０の重量平均分子量、樹脂Ａ－１２０の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、及び、樹脂Ａ－１２０の屈折率を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例３９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0597] ＜実施例４５＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の重量平均分子量と、酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量と、酸分解性樹脂の屈折率と、光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量とを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、酸拡散制御剤Ｃ－４の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－１２０の重量平均分子量、樹脂Ａ－１２０の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量、樹脂Ａ－１２０の屈折率、及び、光酸発生剤Ｂ－６の対象レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出した以外は、実施例３９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0598] ＜実施例４６＞

樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を測定する際のＮＭＲ測定の積算回数を５０００回から２００００回に変更した以外は、実施例４５と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0599] ＜比較例６＞

重回帰分析を行う際の説明変数として、酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量のみを選択し、更に、対象レジスト組成物に使用される樹脂Ａ－１２０に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、重回帰式に代入して、対象レジスト組成物のパターンサイズを算出し、パターンサイズと目標パターンサイズとの比（パターンサイズ／目標パターンサイズ）（例えば、１．１）を求めて、対象レジスト組成物の酸拡散制御剤の含有量にその比を掛けた数値になるように、酸拡散制御剤Ｃ－４の量を調整した以外は、実施例３９と同様の手順に従って、評価を実施した。

[0600] なお、酸分解性樹脂の屈折率の測定は、上述した＜酸分解性樹脂の屈折率測定＞にて実施した。

上記実施例で述べた「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」、及び、「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」は、各レジスト組成物中の仕込み量から求めた。

[0601] 上記実施例３９～４６、比較例６の結果を表４－６にまとめて示す。

表４－６中、「樹脂組成比」は「酸分解性樹脂に含まれる各繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量」を意味し、「酸拡散制御剤量」は「酸拡散制御剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂Ｍｗ」は「酸分解性樹脂の重量平均分子量」を意味し、「樹脂量」は「酸分解性樹脂のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味し、「樹脂屈折率」は「酸分解性樹脂の屈折率」を意味し、「ＰＡＧ量」は「光酸発生剤のレジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量」を意味する

。

各パラメーターのうち、重回帰分析に使用したものを「実施」と示す。

表４－６中、「評価Ｘ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｘ６を使用した場合の評価結果であり、「評価Ｙ」とは１０種の対象レジスト組成物Ｙ６を使用した場合の評価結果である。

[0602] [表19]

表4-6	レジスト組成物	パラメーター						NMR測定積算回数	評価X	評価Y
		樹脂組成比	酸拡散制御剤量	樹脂Mw	樹脂量	樹脂屈折率	PAG量			
実施例39	Re-120	実施	実施	-	-	-	-	5000	E	E
実施例40	Re-120	実施	実施	実施	-	-	-	5000	D	D
実施例41	Re-120	実施	実施	実施	-	-	-	10000	C	C
実施例42	Re-120	実施	実施	実施	-	-	-	20000	A	A
実施例43	Re-120	実施	実施	実施	実施	-	-	5000	C	C
実施例44	Re-120	実施	実施	実施	実施	実施	-	5000	B	B
実施例45	Re-120	実施	実施	実施	実施	実施	実施	5000	B	B
実施例46	Re-120	実施	実施	実施	実施	実施	実施	20000	A	A
比較例6	Re-120	実施	-	-	-	-	-	5000	F	F

[0603] 表４－６に示すように、本発明のレジスト組成物の製造方法によれば、所望の効果が得られることが確認された。

符号の説明

[0604] １０ 処理装置

１２ 処理部

１４ 入力部

１６ 表示部

１８ 製造部

２０ 設定部

２１ 取得部

２２ 解析部

２３ 算出部

２４ 判定部

２５　変更部

２６　決定部

２７　表示制御部

２８　メモリ

２９　制御部

Ｓ１０、Ｓ１２、Ｓ１４、Ｓ１６、Ｓ１８、Ｓ２０、Ｓ２２、Ｓ２４　ステップ

請求の範囲

[請求項1] 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する酸分解性樹脂、及び、光酸発生剤を含むレジスト組成物における、

前記酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量と、

前記レジスト組成物中の成分の含有量を少なくとも含む物理量とのそれぞれを、パラメーターとして設定する設定工程と、

前記パラメーターの少なくとも１つを変数として、少なくとも前記酸分解性樹脂及び前記光酸発生剤を含む回帰分析用レジスト組成物を複数作製し、

作製した前記回帰分析用レジスト組成物の各々の、回帰分析用パターンサイズを取得する取得工程と、

前記取得工程により得られた、前記回帰分析用パターンサイズに対して、前記変数としたパラメーターを説明変数とし、前記目標パターンサイズを目的変数として、回帰分析を行う分析工程と、

前記回帰分析用レジスト組成物中の成分と同じ種類の成分を含む、対象レジスト組成物中の成分である前記酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量を、核磁気共鳴分光法により測定し、

得られた前記酸分解性樹脂に含まれる繰り返し単位の全繰り返し単位に対する含有量、及び、前記対象レジスト組成物の前記説明変数のうちの前記物理量を用いて、前記分析工程における前記回帰分析に基づいて、前記対象レジスト組成物のパターンサイズを算出する算出工程と、

前記算出工程により得られた、前記対象レジスト組成物の前記パターンサイズと、前記目標パターンサイズとを比較する比較工程と、

前記比較工程において、前記対象レジスト組成物の前記パターンサイズと前記目標パターンサイズとの差が許容範囲内である場合、前記

分析工程の前記回帰分析に基づいて、前記対象レジスト組成物の配合量を決定する決定工程と、

前記決定工程において決定された前記配合量に基づきレジスト組成物を製造する製造工程とを有し、

前記比較工程において、前記対象レジスト組成物の前記パターンサイズと前記目標パターンサイズとの差が、許容範囲外である場合、前記対象レジスト組成物の前記パターンサイズと前記目標パターンサイズとの差が許容範囲内になるように、前記対象レジスト組成物の配合量を変更する変更工程を更に有する、レジスト組成物の製造方法。

[請求項2] 前記核磁気共鳴分光法における積算回数が、５０００回以上である、請求項１に記載のレジスト組成物の製造方法。

[請求項3] 前記核磁気共鳴分光法における積算回数が、１００００回以上である、請求項１又は２に記載のレジスト組成物の製造方法。

[請求項4] 前記核磁気共鳴分光法における積算回数が、２００００回以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載のレジスト組成物の製造方法。

[請求項5] 前記物理量が、前記酸分解性樹脂の前記レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量である、請求項１～４のいずれか１項に記載のレジスト組成物の製造方法。

[請求項6] 前記物理量が、前記光酸発生剤の前記レジスト組成物中の全固形分質量に対する含有量である、請求項１～５のいずれか１項に記載のレジスト組成物の製造方法。

[請求項7] 前記物理量が、前記酸分解性樹脂の重量平均分子量である、請求項１～６のいずれか１項に記載のレジスト組成物の製造方法。

[請求項8] 前記回帰分析は、多変量解析である、請求項１～７のいずれか１項に記載のレジスト組成物の製造方法。

[請求項9] 前記製造工程において製造されたレジスト組成物は、極紫外線を用いた露光に利用される、請求項１～８のいずれか１項に記載のレジス

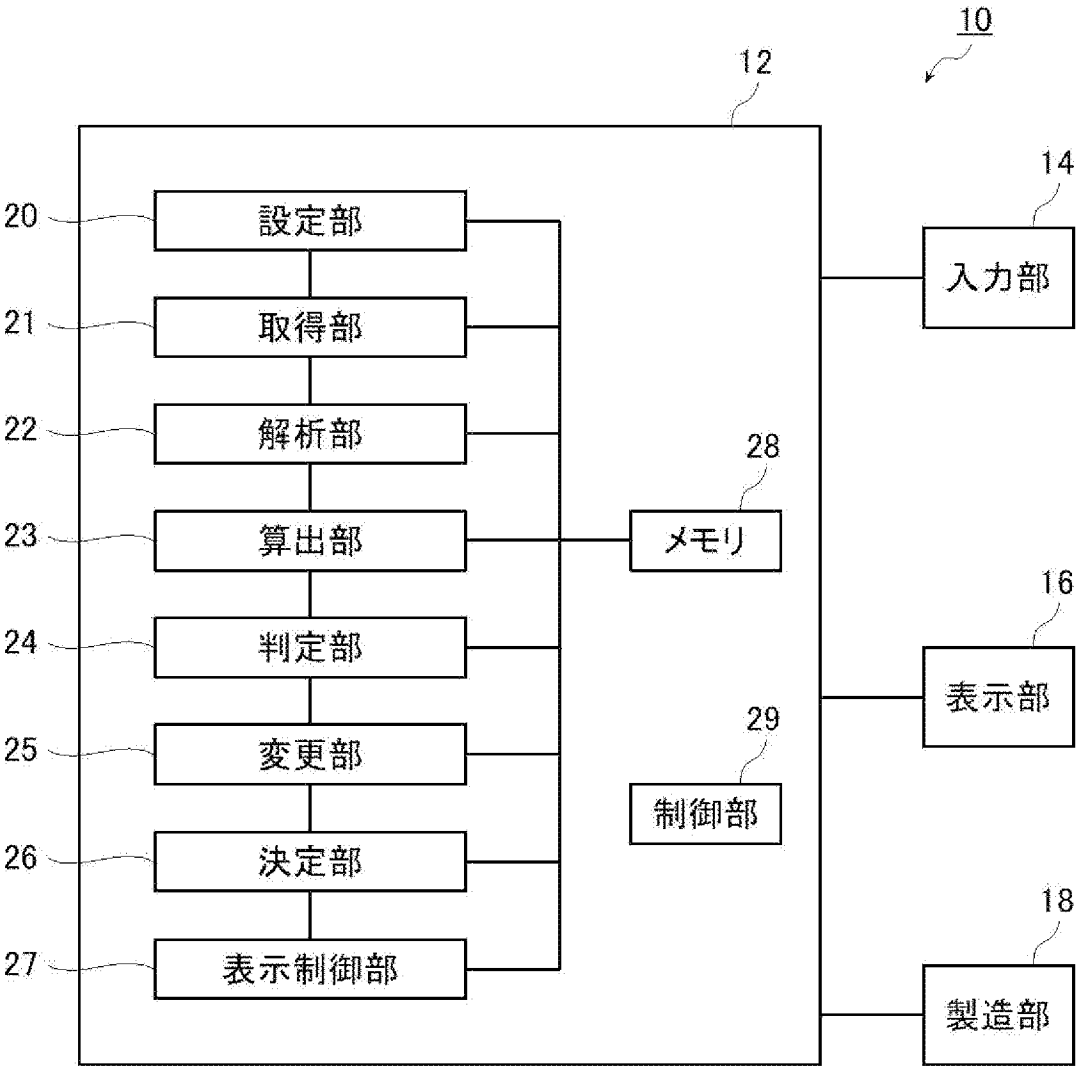
ト組成物の製造方法。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の製造方法にて製造されたレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程と、

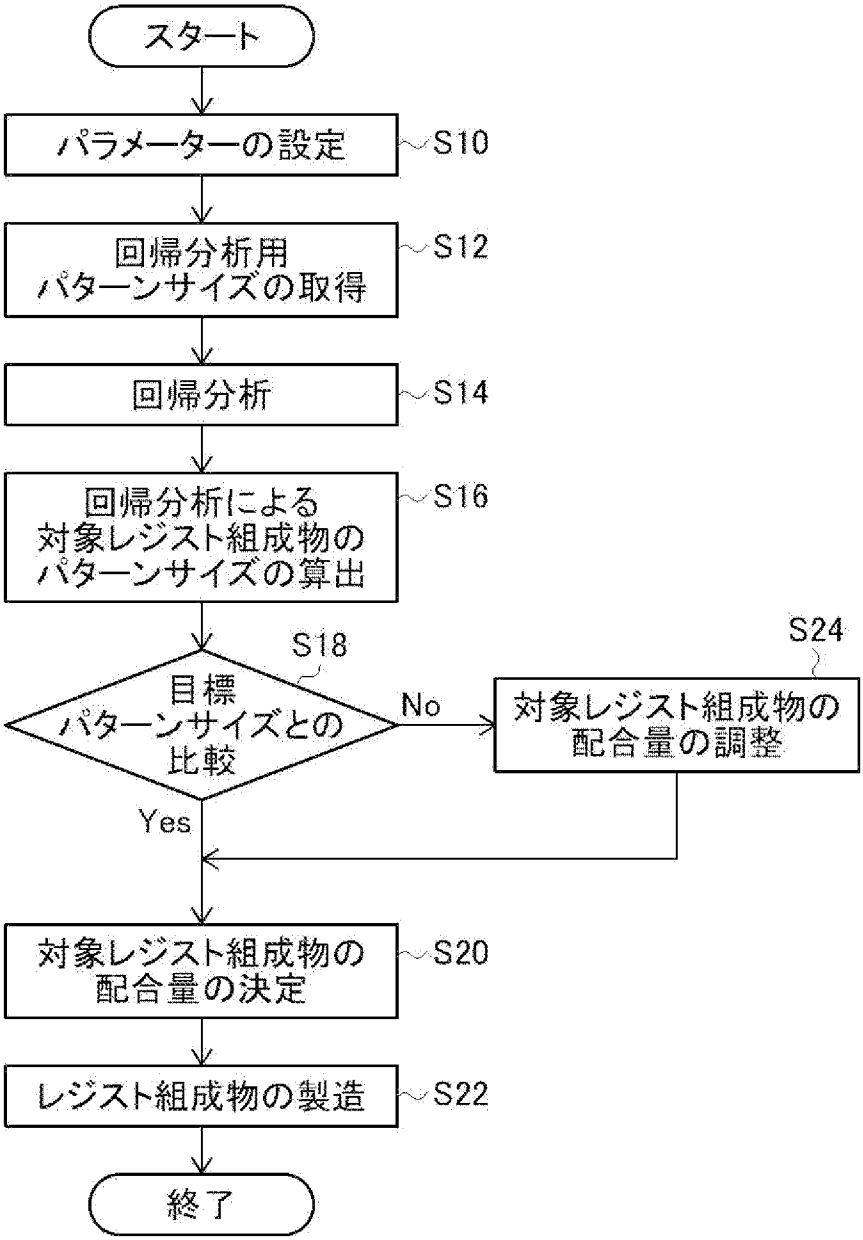
前記レジスト膜を露光する工程と、

現像液を用いて、露光された前記レジスト膜を現像し、パターンを形成する工程とを、有するパターン形成方法。

[図1]


10
12
14
入力部
20
設定部
21
取得部
22
解析部
23
算出部
28
メモリ
24
判定部
16
表示部
25
変更部
29
制御部
26
決定部
18
製造部
27
表示制御部

[図2]


スタート
パラメーターの設定
S10
回帰分析用
パターンサイズの取得
S12
回帰分析
S14
回帰分析による
対象レジスト組成物の
パターンサイズの算出
S16
S18
目標
パターンサイズとの
比較
No
S24
対象レジスト組成物の
配合量の調整
Yes
対象レジスト組成物の
配合量の決定
S20
レジスト組成物の製造
S22
終了

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/009032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i
FI: G03F7/039601, G03F7/20503, G03F7/20521

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G03F7/039, G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-227468 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 17 December 2015 (2015-12-17), claims	1-10
A	JP 9-219355 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 19 August 1997 (1997-08-19), claims	1-10
A	WO 2012/053434 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 26 April 2012 (2012-04-26), claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 May 2021	01 June 2021

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/009032

JP 2015-227468 A	17 December 2015	US 2012/0111099 A1 claims TW 201109865 A CN 102471387 A KR 10-2012-0027462 A
JP 9-219355 A	19 August 1997	US 5756262 A claims KR 10-1996-0035770 A
WO 2012/053434 A1	26 April 2012	US 2013/0224654 A1 claims CN 103154042 A KR 10-2013-0122942 A TW 201222146 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/009032

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; G03F7/20 503; G03F7/20 521

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/039; G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2015-227468 A (三菱レイヨン株式会社) 17.12.2015 (2015-12-17) 特許請求の範囲	1-10
A	JP 9-219355 A (松下電器産業株式会社) 19.08.1997 (1997-08-19) 特許請求の範囲	1-10
A	WO 2012/053434 A1 (三菱レイヨン株式会社) 26.04.2012 (2012-04-26) 請求の範囲	1-10

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.05.2021	01.06.2021

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

権限のある職員（特許庁審査官）
川口　真隆 2H 3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/009032

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-227468 A	17.12.2015	US 2012/0111099 A1 Claims TW 201109865 A CN 102471387 A KR 10-2012-0027462 A	
JP 9-219355 A	19.08.1997	US 5756262 A Claims KR 10-1996-0035770 A	
WO 2012/053434 A1	26.04.2012	US 2013/0224654 A1 Claims CN 103154042 A KR 10-2013-0122942 A TW 201222146 A	