(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
2025年1月2日(02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/004967 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C08F 12/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/022453

(22) 国際出願日： 2024年6月20日(20.06.2024)

(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 2023-106178 2023年6月28日(28.06.2023) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (**TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 Kanagawa (JP).

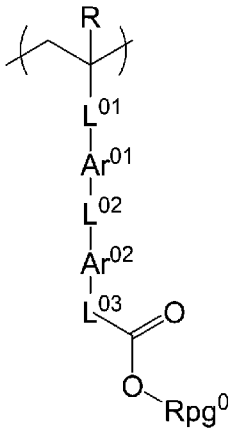
(72) 発明者: 蝦名 昌徳(**EBINA Masanori**); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 加藤 広樹(**KATO Hiroki**); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (**TAZAKI Akira** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) **Title:** RESIST COMPOSITION, RESIST PATTERN FORMATION METHOD, COMPOUND, AND POLYMER COMPOUND

(54) 発明の名称： レジスト組成物、レジストパターン形成方法、化合物及び高分子化合物



(a0)

(57) **Abstract:** This resist composition generates an acid via exposure to light, and the solubility thereof with respect to a developer is changed by the action of the acid. The resist composition contains a resin component (A1) whose solubility with respect to the developer is changed by the action of the acid. The resin component (A1) includes a structural unit (a0) represented by general formula (a0). R represents a hydrogen atom, a 1-5C alkyl group, or a 1-5C halogenated alkyl group; L^{01} and L^{03} each independently represent a single bond or a divalent linking group; L^{02} represents -COO- or -CONH-; Ar^{01} and Ar^{02} each independently represent an arylene group which may have a substituent; and Rpg^{0} represents an acid-dissociable group.

(57) 要約：露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分（Ａ１）を含有し、前記樹脂成分（Ａ１）は、下記一般式（ａ０）で表される構成単位（ａ０）を含む、レジスト組成物。Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；$Ｌ^{01}$及び$Ｌ^{03}$は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；$Ｌ^{02}$は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；$Ａｒ^{01}$及び$Ａｒ^{02}$は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基を表し；$Ｒｐｇ^{0}$は、酸解離性基を表す。

［続葉有］

WO 2025/004967 A1

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

レジスト組成物、レジストパターン形成方法、化合物及び高分子化合物

技術分野

[0001]　本発明は、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、化合物及び高分子化合物に関する。

本願は、２０２３年６月２８日に、日本に出願された特願２０２３－１０６１７８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

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

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

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

[0004]　化学増幅型レジスト組成物においては、一般的に、リソグラフィー特性等の向上のために、前記基材成分として、複数の構成単位を有する樹脂が用いられている。

例えば、特許文献１には、芳香族炭化水素基に環状の酸分解性基が結合した構成単位を有する樹脂成分を含有する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

[0005] 特許文献1：日本国特開２０１９－２１９４６９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] リソグラフィー技術のさらなる進歩、レジストパターンの微細化がますます進むなか、例えば、ＥＵＶやＥＢによるリソグラフィーでは、数十ｎｍの微細なパターン形成が目標とされる。このようにレジストパターン寸法が小さくなるほど、感度及び解像性等のリソグラフィー特性を各々トレードオフすることなく、改善することが求められる。

しかしながら、これらのリソグラフィー特性はトレードオフの関係にあり、これらの特性をいずれも満足させることは困難である。

さらに、微細パターンに伴うレジスト膜の薄膜化に伴い、エッチング耐性の高いレジスト膜を形成可能なレジスト組成物が求められている。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、感度、解像性、及びエッチング耐性のいずれも良好なレジスト組成物、当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、当該レジスト組成物の製造に利用可能な高分子化合物、並びに当該高分子化合物の合成に利用可能な化合物を提供することを課題とする。

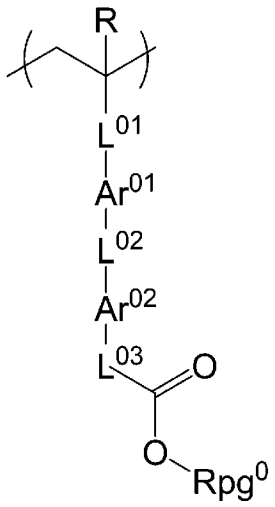
課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第１の態様は、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分（Ａ１）を含有し、前記樹脂成分（Ａ１）は、下記一般式（ａ０）で表される構成単位（ａ０）を含む、レジスト組成物である。

[0009]

[化1]



(a0)

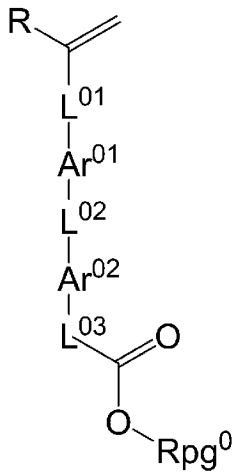
［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；Ｌ^{01}及びＬ^{03}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；Ｌａ^{02}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ａｒ^{01}及びＡｒ^{02}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基を表し；Ｒｐｇ^{0}は、酸解離性基を表す。］

[0010] 本発明の第２の態様は、支持体上に、前記第１の態様に係るレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を有することを特徴とする、レジストパターン形成方法である。

[0011] 本発明の第３の態様は、下記一般式（ｍ０）で表される、化合物である。

[0012]

[化2]



(m0)

[式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；L^{01}及びL^{03}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；L^{02}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ar^{01}及びAr^{02}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基を表し；Rpg^{0}は、酸解離性基を表す。]

[0013] 本発明の第４の態様は、前記第３の態様に係る化合物から誘導される構成単位（ａ０）を有する、高分子化合物である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、感度、解像性、及びエッチング耐性のいずれも良好なレジスト組成物、当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、当該レジスト組成物の製造に利用可能な高分子化合物、並びに当該高分子化合物の合成に利用可能な化合物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書及び本特許請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

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

同様である。

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

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

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

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

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

[0016] 「酸分解性基」は、酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

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

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

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

[0017] 「酸解離性基」とは、（ｉ）酸の作用により、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基、又は、（ｉｉ）酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る基、の双方をいう。

酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が

生じて極性が増大する。その結果、（Ａ１）成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液がアルカリ現像液の場合には溶解性が増大し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。

[0018] 「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物である。基材成分として用いられる有機化合物は、非重合体と重合体とに大別される。非重合体としては、通常、分子量が５００以上４０００未満のものが用いられる（以下「低分子化合物」という）。以下「樹脂」、「高分子化合物」又は「ポリマー」という場合は、分子量が１０００以上の重合体を示す。重合体の分子量としては、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量を用いるものとする。

[0019] 「誘導される構成単位」とは、炭素原子間の多重結合、例えば、エチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

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

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

[0020] 「誘導体」とは、対象化合物のα位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、α位の水素原子が置換基に置換されていてもよい対象化合物の水酸基の水素原子を有機基で置換したもの；α位の水素原子が置換基に置換されていてもよい対象化合物に、水酸基以外の置

換基が結合したもの等が挙げられる。なお、α位とは、特に断りがない限り、官能基と隣接した1番目の炭素原子のことをいう。

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

[0021] 本明細書及び本特許請求の範囲において、化学式で表される構造によっては、不斉炭素が存在し、エナンチオ異性体（ｅｎａｎｔｉｏｍｅｒ）やジアステレオ異性体（ｄｉａｓｔｅｒｅｏｍｅｒ）が存在し得るものがある。その場合は一つの化学式でそれら異性体を代表して表す。それらの異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

[0022]（レジスト組成物）

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

かかるレジスト組成物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分（Ａ）（以下「（Ａ）成分」ともいう）を含有する。

[0023] 本実施形態のレジスト組成物においては、（Ａ）成分が露光により酸を発生してもよいし、（Ａ）成分とは別に配合された添加剤成分が露光により酸を発生してもよい。

本実施形態のレジスト組成物は、具体的には、（１）露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）（以下「（Ｂ）成分」という）をさらに含有するものであってもよく；（２）（Ａ）成分が露光により酸を発生する成分であってもよく；（３）（Ａ）成分が露光により酸を発生する成分であり、かつ、さらに（Ｂ）成分を含有するものであってもよい。

すなわち、上記（２）及び（３）の場合、（Ａ）成分は、「露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分」となる。（Ａ）成分が露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分である場合、後述する（Ａ１）成分が、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂であることが好ましい。このような樹脂としては、露光により酸

を発生する構成単位を有する高分子化合物を用いることができる。露光により酸を発生する構成単位としては、後述する構成単位（ａ５）を用いてもよい。

[0024] 本実施形態のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、該レジスト膜の露光部では、例えば、（Ｂ）成分から酸が発生し、該酸の作用により（Ａ）成分の現像液に対する溶解性が変化する一方で、該レジスト膜の未露光部では（Ａ）成分の現像液に対する溶解性が変化しないため、露光部と未露光部との間で現像液に対する溶解性の差が生じる。そのため、該レジスト膜を現像すると、該レジスト組成物がポジ型の場合はレジスト膜露光部が溶解除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、該レジスト組成物がネガ型の場合はレジスト膜未露光部が溶解除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

[0025] 本実施形態のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であってもよく、ネガ型レジスト組成物であってもよい。また、本実施形態のレジスト組成物は、レジストパターン形成時の現像処理にアルカリ現像液を用いるアルカリ現像プロセス用であってもよく、該現像処理に、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いる溶剤現像プロセス用であってもよい。

[0026] ＜基材成分（Ａ）＞

本実施形態のレジスト組成物において、（Ａ）成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分（Ａ１）（以下「（Ａ１）成分」ともいう）を含むものを用いることが好ましい。（Ａ１）成分を用いることにより、露光前後で基材成分の極性が変化するため、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても、良好な現像コントラストを得ることができる。

（Ａ）成分としては、該（Ａ１）成分とともに他の高分子化合物及び／又は低分子化合物を併用してもよい。

[0027] 本実施形態のレジスト組成物において、（Ａ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0028] ・（Ａ１）成分について

（Ａ１）成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分である。

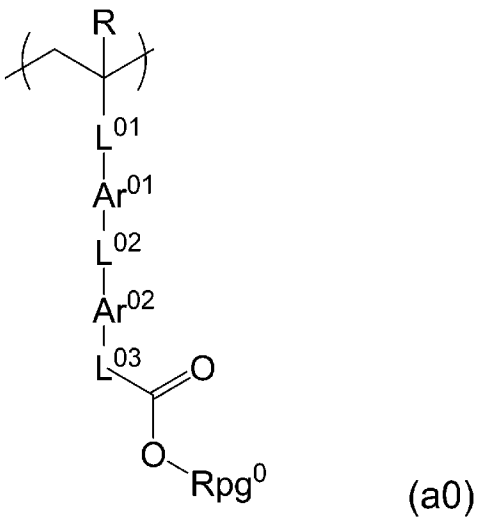
（Ａ１）成分は、後述の一般式（ａ０）で表される構成単位（ａ０）を有する。

（Ａ１）成分は、構成単位（ａ０）に加え、必要に応じてその他構成単位を有するものでもよい。

[0029] ≪構成単位（ａ０）≫

構成単位（ａ０）は、下記一般式（ａ０）で表される構成単位である。

[0030] [化3]



(a0)

［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；Ｌ^{01}及びＬ^{03}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；Ｌ^{02}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ａｒ^{01}及びＡｒ^{02}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基を表し；Ｒｐｇ^{0}は、酸解離性基を表す。］

[0031] 前記式（ａ０）中、Ｒにおける炭素原子数１～５のアルキル基は、炭素原子数１～５の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。Ｒにおける炭素原子数１～５のアルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル

基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。Ｒにおける炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基は、前記炭素原子数１～５のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、特にフッ素原子が好ましい。

Ｒとしては、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が最も好ましい。

[0032] 前記式（ａ０）中、L^{01}及びL^{03}における２価の連結基としては、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が挙げられる。

[0033] ・置換基を有してもよい２価の炭化水素基：

置換基を有してもよい２価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

[0034] ・・脂肪族炭化水素基

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

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

[0035] ・・・直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基

該直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数１～１０が好ましく、炭素原子数１～６がより好ましく、炭素原子数１～４がさらに好ましく、炭素原子数１～３が最も好ましい。

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

該分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数２～１０が好ましく、炭素

原子数３～６がより好ましく、炭素原子数３又は４がさらに好ましく、炭素原子数３が最も好ましい。

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

[0036] 前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基、カルボニル基等が挙げられる。

[0037] ・・・構造中に環を含む脂肪族炭化水素基

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

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数３～２０が好ましく、炭素原子数３～１２がより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であって

もよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数３～６のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数７～１２のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$O^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0038] 環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

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

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

前記置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

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

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

[0039] ・・芳香族炭化水素基

該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも１つ有する炭化水素基である。

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

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

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

[0040] 前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。例えば当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基等が挙げられる。

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

前記置換基としてのアルコキシ基、ハロゲン原子およびハロゲン化アルキル基としては、前記環状の脂肪族炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基として例示したものが挙げられる。置換基としてのハロゲン原子は、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、ヨウ素原子がより好ましい。

[0041] ・ヘテロ原子を含む２価の連結基：

ヘテロ原子を含む２価の連結基としては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｃ（＝ＮＨ）－（Ｈはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。）、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－、一般式－Ｙ^{21}－Ｏ－Ｙ^{22}－、－Ｙ^{21}－Ｏ－、－Ｙ^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｙ^{21}－、－［Ｙ^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_{m''}$－Ｙ^{22}－、－Ｙ^{21}－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｙ^{22}－または－Ｙ^{21}－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－Ｙ^{22}－で表される基［式中、Ｙ^{21}およびＹ^{22}はそれぞれ独立して置換基を有してもよい２価の炭化水素基であり、Ｏは酸素原子であり、ｍ”は１～３の整数である。］等が挙げられる。

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

一般式－Ｙ^{21}－Ｏ－Ｙ^{22}－、－Ｙ^{21}－Ｏ－、－Ｙ^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｙ^{21}－、－［Ｙ^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_{m''}$－Ｙ^{22}－、－Ｙ^{21}－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｙ^{22}－または－Ｙ^{21}－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－Ｙ^{22}－中、Ｙ^{21}およびＹ^{22}は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい２価の炭化水素基である。該２価の炭化水素基としては、前記と同様のものが挙げられる

。

Y^{21}としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数１～５の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

Y^{22}としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素原子数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～３の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。

式－［Y^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_{m''}$－Y^{22}－で表される基において、ｍ”は１～３の整数であり、１又は２の整数であることが好ましく、１がより好ましい。つまり、式－［Y^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_{m''}$－Y^{22}－で表される基としては、式－Y^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Y^{22}－で表される基が特に好ましい。なかでも、式－（CH_2）$_{a'}$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（CH_2）$_{b'}$－で表される基が好ましい。該式中、ａ’は、１～１０の整数であり、１～８の整数が好ましく、１～５の整数がより好ましく、１または２がさらに好ましく、１が最も好ましい。ｂ’は、１～１０の整数であり、１～８の整数が好ましく、１～５の整数がより好ましく、１または２がさらに好ましく、１が最も好ましい。

[0042] L^{01}及びL^{03}における２価の連結基としては、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］、エーテル結合（－Ｏ－）、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの２種以上の組合せが好ましい。前記アルキレン基の炭素原子数は、１～１０であることが好ましく、炭素原子数１～６がより好ましく、炭素原子数１～４がさらに好ましく、炭素原子数１～３が特に好ましい。

[0043] L^{01}としては、単結合、又は－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－が好ましく、単結合がより好ましい。なお、前記において、－Ｃ（＝Ｏ）－が、前記式（ａ０）中のＲが結合する炭素原子に結合する基である。

L^{03}としては、単結合、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基と－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－との組合せが好ましく、単結合がより好ましい。

[0044] 前記式（ａ０）中、L^{02}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表す。前記－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－において、－Ｃ（＝Ｏ）－が、前記式（ａ０）中のAr^{01}に結合する基である。

[0045] 前記式（ａ０）中、Ar^{01}及びAr^{02}における置換基を有してもよいアリーレン基は、単環式でもよく、多環式でもよい。アリーレン基が含む芳香環の炭素原子数は、５～３０が好ましく、５～２０がより好ましく、６～１５がさらに好ましく、６～１０が特に好ましい。

[0046] アリーレン基が含む芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。前記芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

アリーレン基としては、具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンまたはフェナントレンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、ベンゼン又はナフタレンから２個の水素原子を除いた基（すなわち、フェニレン基又はナフチレン基）がより好ましく、ベンゼンから２個の水素原子を除いた基（すなわち、フェニレン基）がさらに好ましい。

[0047] Ar^{01}及びAr^{02}におけるアリーレン基は、置換基を有してもよい。前記置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基等が挙げられる。

前記アルキル基、ハロゲン化アルキル基、及びアルコキシ基は、直鎖状若しくは分岐鎖状であることが好ましい。

直鎖状アルキル基、直鎖状ハロゲン化アルキル基、及び直鎖状アルコキシ基は、炭素原子数１～５が好ましく、炭素原子数１～４がより好ましく、炭

素原子数１～３がさらに好ましく、炭素原子数１又は２が特に好ましい。

分岐鎖状アルキル基、分岐鎖状ハロゲン化アルキル基、及び分岐鎖状アルコキシ基は、炭素原子数３～５が好ましく、炭素原子数３又は４がより好ましい。

ハロゲン原子は、フッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子が好ましく、ヨウ素原子又は臭素原子がより好ましく、ヨウ素原子がさらに好ましい。

ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基が好ましい。

[0048] Ar^{01}及びAr^{02}におけるアリーレン基は、置換基としてヨウ素を有するアリーレン基が好ましい。アリーレン基が有するヨウ素の数としては、１～３個が挙げられ、１個又は２個が好ましい。

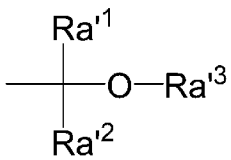
[0049] 前記式（ａ０）中、Rpg^{0}における酸解離性基としては、これまで、化学増幅型レジスト組成物用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものが挙げられる。

化学増幅型レジスト組成物用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものとして具体的には、以下に説明する「アセタール型酸解離性基」、「第３級アルキルエステル型酸解離性基」、「第３級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」、「第２級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」が挙げられる。

[0050] アセタール型酸解離性基：

前記極性基のうちカルボキシ基または水酸基を保護する酸解離性基としては、例えば、下記一般式（ａ１－ｒ－１）で表される酸解離性基（以下「アセタール型酸解離性基」ということがある。）が挙げられる。

[0051] [化4]



(a1-r-1)

［式中、Ra'^{1}、Ra'^{2}は水素原子またはアルキル基である。Ra'^{3}は炭化水素基であって、Ra'^{3}は、Ra'^{1}、Ra'^{2}のいずれかと結合して環を

形成してもよい。]

[0052] 式（ａ１－ｒ－１）中、Ｒａ’[1]及びＲａ’[2]のうち、少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であることがより好ましい。

Ｒａ’[1]又はＲａ’[2]がアルキル基である場合、該アルキル基としては、上記α置換アクリル酸エステルについての説明で、α位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、炭素原子数１～５のアルキル基が好ましい。具体的には、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく挙げられる。より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられ、メチル基またはエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0053] 式（ａ１－ｒ－１）中、Ｒａ’[3]の炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は環状の炭化水素基が挙げられる。

該直鎖状のアルキル基は、炭素原子数が１～５であることが好ましく、炭素原子数が１～４がより好ましく、炭素原子数１または２がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基またはｎ－ブチル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

[0054] 該分岐鎖状のアルキル基は、炭素原子数が３～１０であることが好ましく、炭素原子数３～５がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、１，１－ジエチルプロピル基、２，２－ジメチルブチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが好ましい。

[0055] Ｒａ’[3]が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

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

等が挙げられる。

多環式基である脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数７～１２のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0056] Ｒａ’^{3}の環状の炭化水素基が芳香族炭化水素基となる場合、該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも１つ有する炭化水素基である。

この芳香環は、４ｎ＋２個のπ電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素原子数は５～３０であることが好ましく、炭素原子数５～２０がより好ましく、炭素原子数６～１５がさらに好ましく、炭素原子数６～１２が特に好ましい。

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

Ｒａ’^{3}における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を１つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）；２以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を１つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環の水素原子の１つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）等が挙げられる。前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環に結合するアルキレン基の炭素原子数は、１～４であることが好ましく、炭素原子数１～２であることがより好ましく、炭素原子数１であることが特に好ましい。

[0057] Ｒａ’^{3}における環状の炭化水素基は、置換基を有してもよい。この置換基としては、例えば、－Ｒ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－Ｏ－Ｒ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－ＣＯ－Ｒ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－ＣＯ－ＯＲ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－Ｏ－ＣＯ－Ｒ^{Ｐ1}、－Ｒ^{Ｐ2}－ＯＨ、－Ｒ^{Ｐ2}－ＣＮ又は－Ｒ^{Ｐ2}－ＣＯＯＨ（以下これらの置換基をまとめて「Ｒａ$^{×5}$」ともいう。）等が挙げられる。

ここで、Ｒ^{Ｐ1}は、炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基、炭素原子数３～２０の１価の脂肪族環状飽和炭化水素基又は炭素原子数６～３０の１価の芳香族炭化水素基である。また、Ｒ^{Ｐ2}は、単結合、炭素原子数１～１０の２価の鎖状飽和炭化水素基、炭素原子数３～２０の２価の脂肪族環状飽和炭化水素基又は炭素原子数６～３０の２価の芳香族炭化水素基である。

但し、Ｒ^{Ｐ1}及びＲ^{Ｐ2}の鎖状飽和炭化水素基、脂肪族環状飽和炭化水素基及び芳香族炭化水素基の有する水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。上記脂肪族環状炭化水素基は、上記置換基を１種単独で１つ以上有してもよいし、上記置換基のうち複数種を各１つ以上有してもよい。

炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

炭素原子数３～２０の１価の脂肪族環状飽和炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環式脂肪族飽和炭化水素基；ビシクロ［２．２．２］オクタニル基、トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカニル基、トリシクロ［３．３．１．１^{3,7}］デカニル基、テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカニル基、アダマンチル基等の多環式脂肪族飽和炭化水素基が挙げられる。

炭素原子数６～３０の１価の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン、ビフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環から水素原子１個を除いた基が挙げられる。

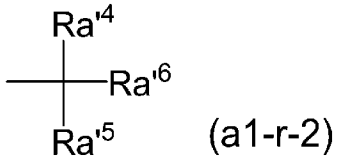
[0058] Ｒａ’^{3}が、Ｒａ’^{1}、Ｒａ’^{2}のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基としては、４～７員環が好ましく、４～６員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

[0059] 第３級アルキルエステル型酸解離性基：

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、例えば、下記一般式（ａ１－ｒ－２）で表される酸解離性基が挙げられる。

なお、下記式（ａ１－ｒ－２）で表される酸解離性基のうち、アルキル基により構成されるものを、以下、便宜上「第３級アルキルエステル型酸解離性基」ということがある。

[0060] [化5]



(a1-r-2)

［式中、Ｒａ’^{4}～Ｒａ’^{6}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭化水素基であって、Ｒａ’^{5}、Ｒａ’^{6}は互いに結合して環を形成してもよい。］

[0061] Ｒａ’^{4}の炭化水素基としては、置換基を有してもよい直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有してもよい鎖状もしくは環状のアルケニル基、又は、置換基を有してもよい環状の炭化水素基が挙げられる。

Ｒａ’^{4}における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、環状の炭化水素基（単環式基である脂肪族炭化水素基、多環式基である脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基）は、前記Ｒａ’^{3}と同様のものが挙げられる。

Ｒａ’^{4}における鎖状もしくは環状のアルケニル基は、炭素原子数２～１０のアルケニル基が好ましい。

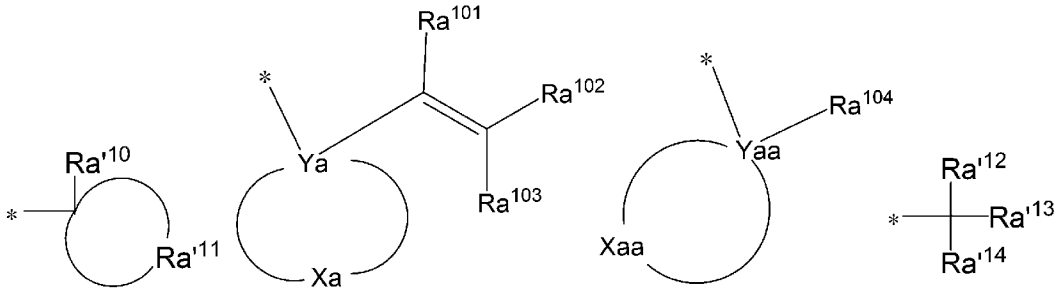
Ｒａ’^{5}、Ｒａ’^{6}の炭化水素基としては、前記Ｒａ’^{3}と同様のものが挙げられる。

[0062] Ｒａ’^{5}とＲａ’^{6}とが互いに結合して環を形成する場合、下記一般式（ａ

１－ｒ２－１）で表される基、下記一般式（ａ１－ｒ２－２）で表される基、下記一般式（ａ１－ｒ２－３）で表される基が好適に挙げられる。

一方、Ｒａ’^{4}～Ｒａ’^{6}が互いに結合せず、独立した炭化水素基である場合、下記一般式（ａ１－ｒ２－４）で表される基が好適に挙げられる。

[0063] [化6]



(a1-r2-1) (a1-r2-2) (a1-r2-3) (a1-r2-4)

［式（ａ１－ｒ２－１）中、Ｒａ’^{10}は、一部がハロゲン原子又はヘテロ原子含有基で置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数１～１２のアルキル基を示す。Ｒａ’^{11}はＲａ’^{10}が結合した炭素原子と共に脂肪族環式基を形成する基を示す。式（ａ１－ｒ２－２）中、Ｙａは炭素原子である。Ｘａは、Ｙａと共に環状の炭化水素基を形成する基である。この環状の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。この環状の炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。Ｒａ^{101}～Ｒａ^{103}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基又は炭素原子数３～２０の１価の脂肪族環状飽和炭化水素基である。この鎖状飽和炭化水素基及び脂肪族環状飽和炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。Ｒａ^{101}～Ｒａ^{103}の２つ以上が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式（ａ１－ｒ２－３）中、Ｙａａは炭素原子である。Ｘａａは、Ｙａａと共に脂肪族環式基を形成する基である。Ｒａ^{104}は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環式基である。式（ａ１－ｒ２－４）中、Ｒａ’^{12}及びＲａ’^{13}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基である。この鎖状飽和炭化水素基が有する水素原子の

一部又は全部は置換されていてもよい。Ｒａ’^{14}は、置換基を有してもよい炭化水素基である。＊は結合手を示す（以下、同様）。］

[0064] 上記の式（ａ１－ｒ２－１）中、Ｒａ’^{10}は、一部がハロゲン原子もしくはヘテロ原子含有基で置換されていてもよい直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素原子数１～１２のアルキル基である。

[0065] Ｒａ’^{10}における、直鎖状のアルキル基としては、炭素原子数１～１２であり、炭素原子数１～１０が好ましく、炭素原子数１～５が特に好ましい。

Ｒａ’^{10}における、分岐鎖状のアルキル基としては、前記Ｒａ’^{3}と同様のものが挙げられる。

[0066] Ｒａ’^{10}におけるアルキル基は、一部がハロゲン原子もしくはヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。例えば、アルキル基を構成する水素原子の一部が、ハロゲン原子又はヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。また、アルキル基を構成する炭素原子（メチレン基など）の一部が、ヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

ここでいうヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子が挙げられる。ヘテロ原子含有基としては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＨ－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－等が挙げられる。

[0067] 式（ａ１－ｒ２－１）中、Ｒａ’^{11}（Ｒａ’^{10}が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族環式基）は、式（ａ１－ｒ－１）におけるＲａ’^{3}の単環式基又は多環式基である脂肪族炭化水素基（脂環式炭化水素基）として挙げた基が好ましい。その中でも、単環式の脂環式炭化水素基が好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、テトラヒドロフラニル基がより好ましい。Ｒａ’^{11}は、環を構成する炭素原子の一部が、ヘテロ原子含有基で置換されてもよい。ヘテロ原子含有基としては、上記と同様のものが挙げられる。

[0068] 式（ａ１－ｒ２－２）中、ＸａがＹａと共に形成する環状の炭化水素基と

しては、前記式（ａ１－ｒ－１）中のＲａ’^{3}における環状の１価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基）から水素原子１個以上をさらに除いた基が挙げられる。その中でも、単環式の脂環式炭化水素基が好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

ＸａがＹａと共に形成する環状の炭化水素基は、置換基を有してもよい。この置換基としては、上記Ｒａ’^{3}における環状の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

式（ａ１－ｒ２－２）中、Ｒａ^{101}～Ｒａ^{103}における、炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

Ｒａ^{101}～Ｒａ^{103}における、炭素原子数３～２０の１価の脂肪族環状飽和炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環式脂肪族飽和炭化水素基；ビシクロ［２．２．２］オクタニル基、トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカニル基、トリシクロ［３．３．１．１^{3,7}］デカニル基、テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカニル基、アダマンチル基等の多環式脂肪族飽和炭化水素基等が挙げられる。

Ｒａ^{101}～Ｒａ^{103}は、中でも、合成容易性の観点から、水素原子、炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基が好ましく、その中でも、水素原子、メチル基、エチル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0069] 上記Ｒａ^{101}～Ｒａ^{103}で表される鎖状飽和炭化水素基、又は脂肪族環状飽和炭化水素基が有する置換基としては、例えば、上述のＲａ^{x5}と同様の基が挙げられる。

[0070] Ｒａ^{101}～Ｒａ^{103}の２つ以上が互いに結合して環状構造を形成することにより生じる炭素－炭素二重結合を含む基としては、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、メチルシクロペンテニル基、メチルシクロヘキ

セニル基、シクロペンチリデンエテニル基、シクロヘキシリデンエテニル基等が挙げられる。これらの中でも、合成容易性の観点から、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンチリデンエテニル基が好ましい。

[0071] 式（ａ１－ｒ２－３）中、ＸａａがＹａａと共に形成する脂肪族環式基は、式（ａ１－ｒ－１）におけるＲａ’[3]の単環式基又は多環式基である脂肪族炭化水素基として挙げた基が好ましい。前記脂肪族環式基は、環を構成する炭素原子の一部が、ヘテロ原子含有基で置換されてもよい。ヘテロ原子含有基としては、上記と同様のものが挙げられる。ＸａａがＹａａと共に形成する脂肪族環式基は、単環式基が好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、テトラヒドロフラニル基がより好ましい。

式（ａ１－ｒ２－３）中、Ｒａ[104]における芳香族炭化水素基としては、炭素原子数５～３０の芳香族炭化水素環から水素原子１個以上を除いた基が挙げられる。中でも、Ｒａ[104]は、炭素原子数６～１５の芳香族炭化水素環から水素原子１個以上を除いた基が好ましく、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン又はフェナントレンから水素原子１個以上を除いた基がより好ましく、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセンから水素原子１個以上を除いた基がさらに好ましく、ベンゼン又はナフタレンから水素原子１個以上を除いた基が特に好ましく、ベンゼンから水素原子１個以上を除いた基が最も好ましい。

Ｒａ[104]における芳香族複素環式基としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含むものが挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

[0072] 式（ａ１－ｒ２－３）中のＲａ[104]が有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0073] 式（ａ１－ｒ２－４）中、Ｒａ’[12]及びＲａ’[13]は、それぞれ独立に、炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基である。Ｒａ’[12]及びＲａ’[1

[3]における、炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基としては、上記のＲａ[101]～Ｒａ[103]における、炭素原子数１～１０の１価の鎖状飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。この鎖状飽和炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

Ｒａ’[12]及びＲａ’[13]は、中でも、炭素原子数１～５のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～５のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

上記Ｒａ’[12]及びＲａ’[13]で表される鎖状飽和炭化水素基が置換されている場合、その置換基としては、例えば、上述のＲａ[x5]と同様の基が挙げられる。

[0074] 式（ａ１－ｒ２－４）中、Ｒａ’[14]は、置換基を有してもよい炭化水素基である。Ｒａ’[14]における炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は環状の炭化水素基が挙げられる。

[0075] Ｒａ’[14]における直鎖状のアルキル基は、炭素原子数が１～５であることが好ましく、１～４がより好ましく、１又は２がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基又はｎ－ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

[0076] Ｒａ’[14]における分岐鎖状のアルキル基は、炭素原子数が３～１０であることが好ましく、３～５がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、１，１－ジエチルプロピル基、２，２－ジメチルブチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが好ましい。

[0077] Ｒａ’[14]が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

単環式基である脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原

子数３～６のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

多環式基である脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数７～１２のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$O^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0078] Ｒａ’^{14}における芳香族炭化水素基としては、Ｒａ^{104}における芳香族炭化水素基と同様のものが挙げられる。中でも、Ｒａ’^{14}は、炭素原子数６～１５の芳香族炭化水素環から水素原子１個以上を除いた基が好ましく、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン又はフェナントレンから水素原子１個以上を除いた基がより好ましく、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセンから水素原子１個以上を除いた基がさらに好ましく、ナフタレン又はアントラセンから水素原子１個以上を除いた基が特に好ましく、ナフタレンから水素原子１個以上を除いた基が最も好ましい。

Ｒａ’^{14}が有していてもよい置換基としては、Ｒａ^{104}が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

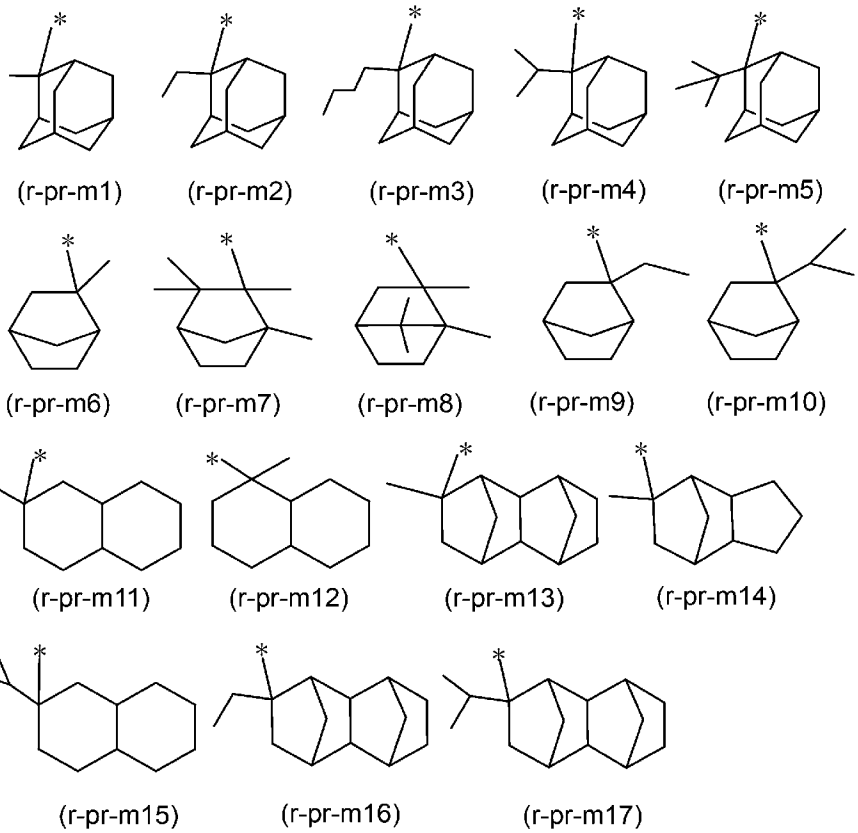
[0079] 式（ａ１－ｒ２－４）中のＲａ’^{14}がナフチル基である場合、前記式（ａ１－ｒ２－４）における第３級炭素原子と結合する位置は、ナフチル基の１位又は２位のいずれであってもよい。

式（ａ１－ｒ２－４）中のＲａ’^{14}がアントリル基である場合、前記式（ａ１－ｒ２－４）における第３級炭素原子と結合する位置は、アントリル基の１位、２位又は９位のいずれであってもよい。

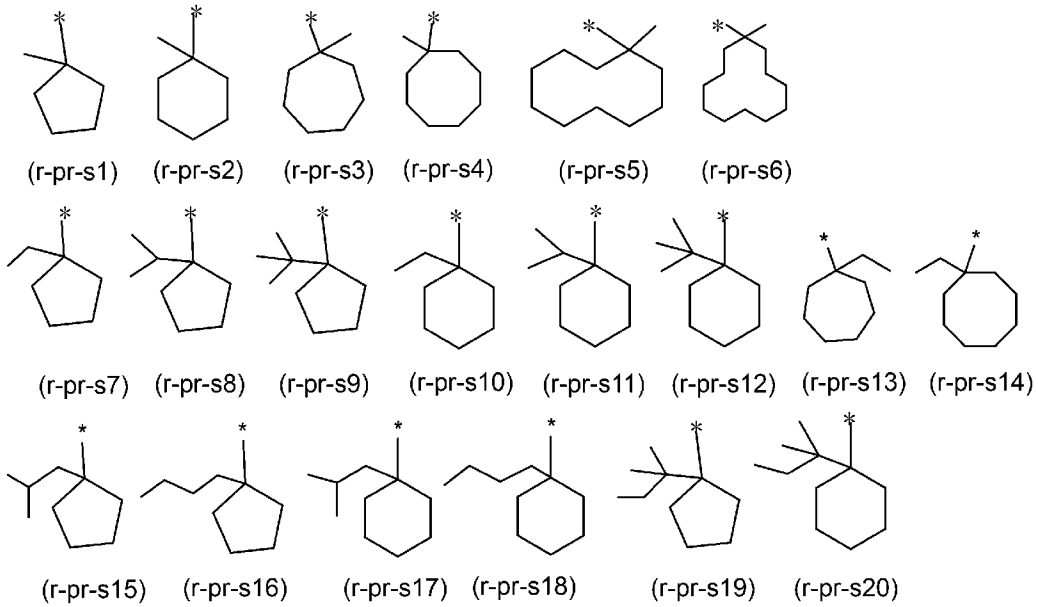
[0080] 前記式（ａ１－ｒ２－１）で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0081]

[化7]

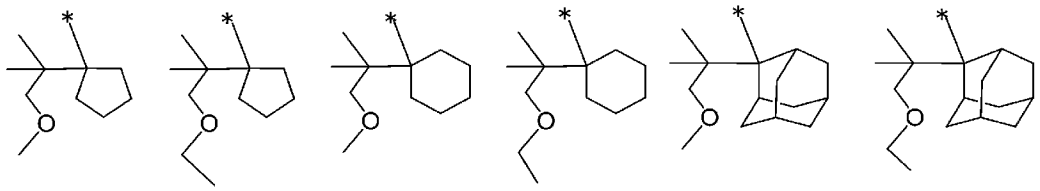


[0082] [化8]



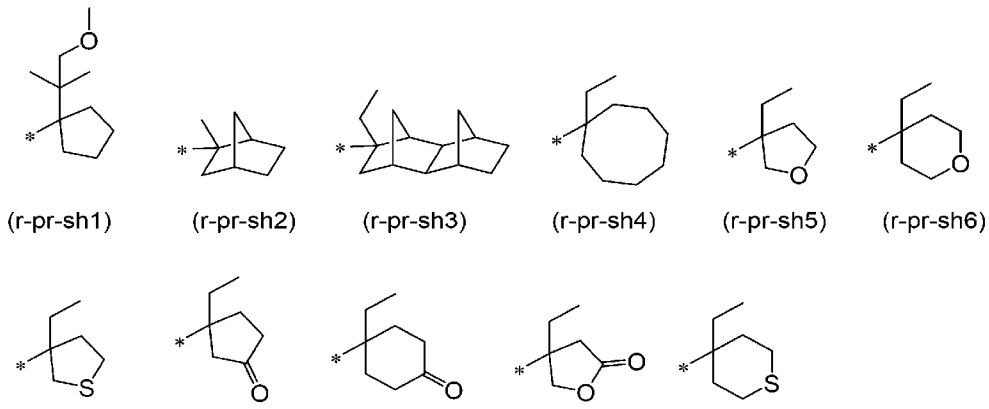
[0083]

[化9]



(r-pr-sp1) (r-pr-sp2) (r-pr-sp3) (r-pr-sp4) (r-pr-sp5) (r-pr-sp6)

[0084] [化10]

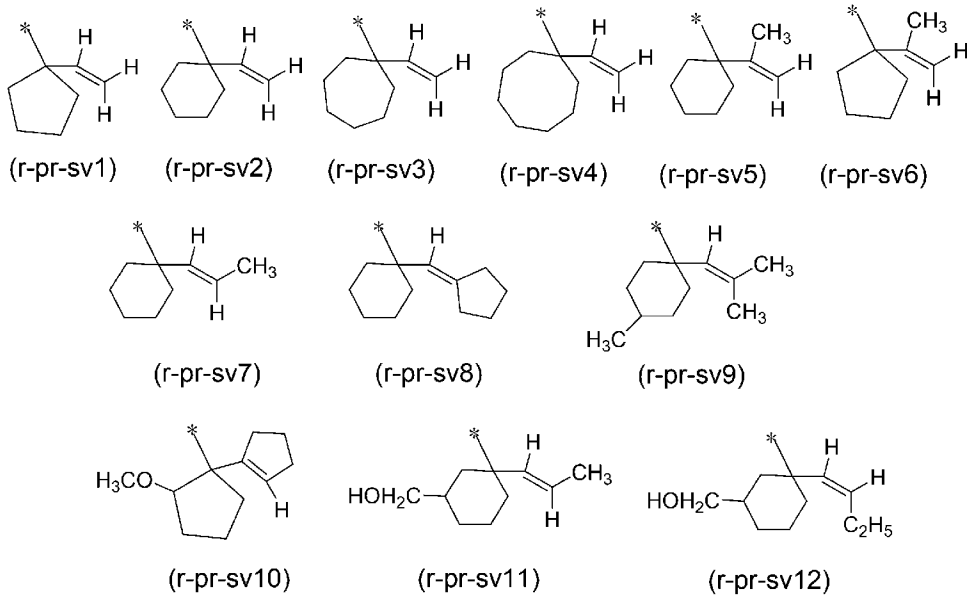


(r-pr-sh1) (r-pr-sh2) (r-pr-sh3) (r-pr-sh4) (r-pr-sh5) (r-pr-sh6)

(r-pr-sh7) (r-pr-sh8) (r-pr-sh9) (r-pr-sh10) (r-pr-sh11)

[0085] 前記式（ａ１－ｒ２－２）で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0086] [化11]



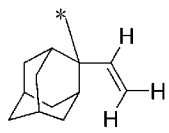
(r-pr-sv1) (r-pr-sv2) (r-pr-sv3) (r-pr-sv4) (r-pr-sv5) (r-pr-sv6)

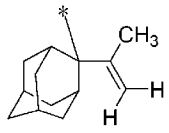
(r-pr-sv7) (r-pr-sv8) (r-pr-sv9)

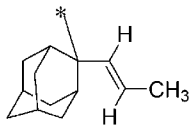
(r-pr-sv10) (r-pr-sv11) (r-pr-sv12)

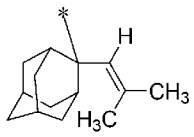
[0087]

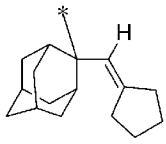
[化12]

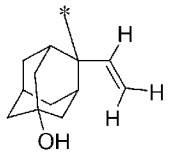

(r-pr-mv1)

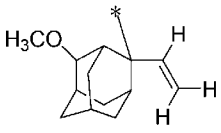

(r-pr-mv2)

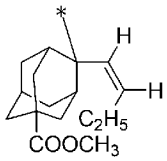

(r-pr-mv3)

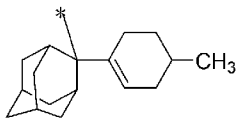

(r-pr-mv4)


(r-pr-mv5)

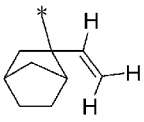

(r-pr-mv6)

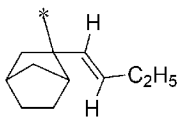

(r-pr-mv7)

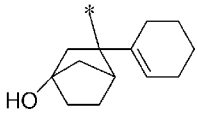

(r-pr-mv8)

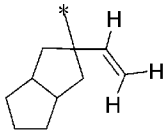

(r-pr-mv9)

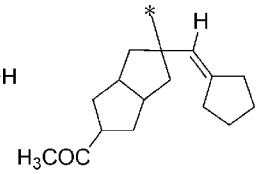
[0088] [化13]

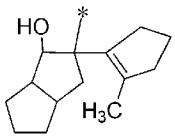

(r-pr-mv10)

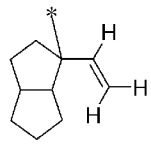

(r-pr-mv11)

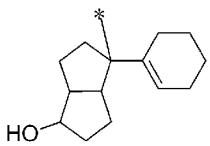

(r-pr-mv12)

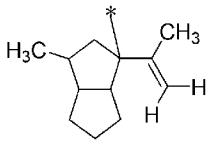

(r-pr-mv13)

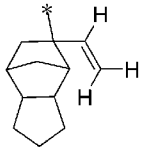

(r-pr-mv14)

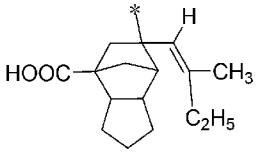

(r-pr-mv15)

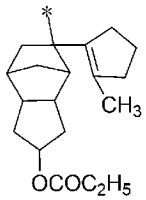

(r-pr-mv16)


(r-pr-mv17)


(r-pr-mv18)


(r-pr-mv19)

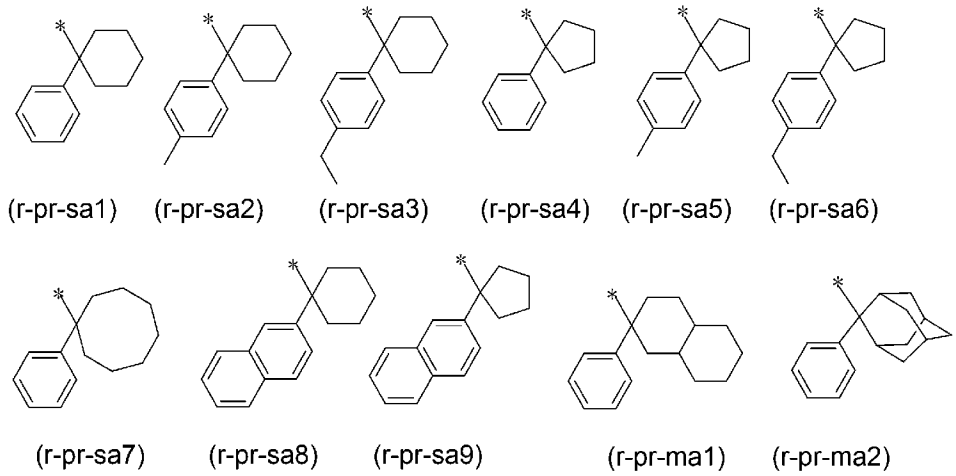

(r-pr-mv20)


(r-pr-mv21)

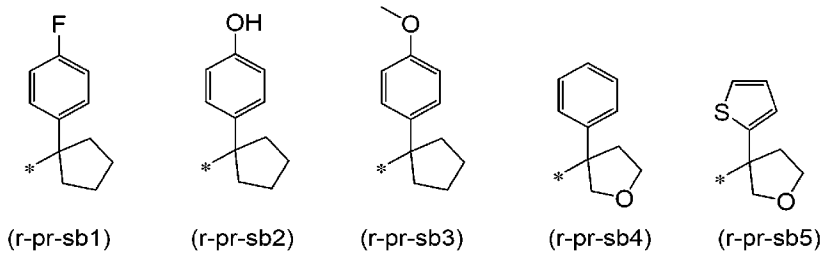
[0089] 前記式（ａ１－ｒ２－３）で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0090]

[化14]

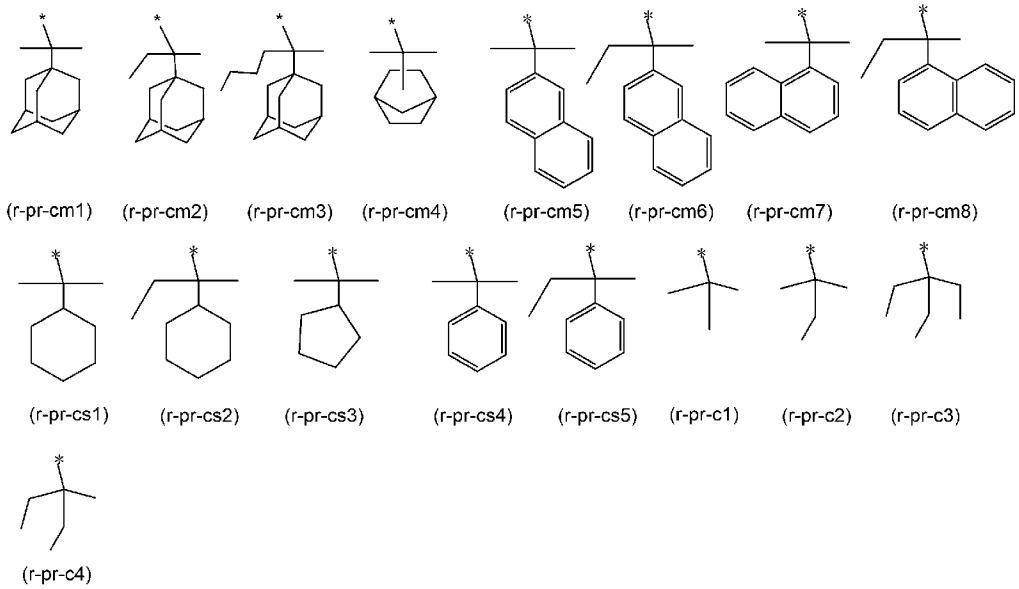


[0091] [化15]



[0092] 前記式（ａ１－ｒ２－４）で表される基の具体例を以下に挙げる。

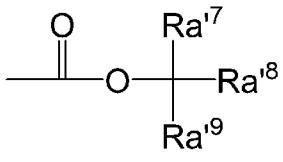
[0093] [化16]



[0094] 第３級アルキルオキシカルボニル酸解離性基：

前記極性基のうち水酸基を保護する酸解離性基としては、例えば、下記一般式（ａ１－ｒ－３）で表される酸解離性基（以下便宜上「第３級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」ということがある）が挙げられる。

[0095] [化17]



(a1-r-3)

［式中、Ｒａ’^{7}～Ｒａ’^{9}はそれぞれアルキル基である。］

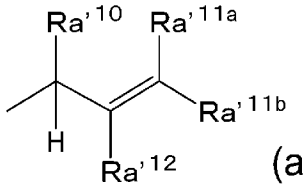
[0096] 式（ａ１－ｒ－３）中、Ｒａ’^{7}～Ｒａ’^{9}は、それぞれ炭素原子数１～５のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～３のアルキル基がより好ましい。

また、各アルキル基の合計の炭素原子数は、３～７であることが好ましく、炭素原子数３～５であることがより好ましく、炭素原子数３～４であることが最も好ましい。

[0097] 第２級アルキルエステル型酸解離性基：

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、例えば、下記一般式（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基が挙げられる。

[0098] [化18]



(a1-r-4)

［式中、Ｒａ’^{10}は、置換基を有してもよい炭化水素基である。Ｒａ’^{11a}及びＲａ’^{11b}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基である。Ｒａ’^{12}は、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基である。Ｒａ’^{10}とＲａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}とは、互いに結合して環を形成してもよい。Ｒａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}と、Ｒａ’^{12}とは、互いに結合して環を形成してもよい。］

[0099] 式中、Ｒａ’^{10}及びＲａ’^{12}における炭化水素基としては、前記Ｒａ’^{3}と

同様のものが挙げられる。

式中、Ｒａ’^{11a}及びＲａ’^{11b}におけるアルキル基としては、前記Ｒａ’^{1}と同様のものが挙げられる。

式中、Ｒａ’^{10}及びＲａ’^{12}における炭化水素基、並びに、Ｒａ’^{11a}及びＲａ’^{11b}における炭化水素基は置換基を有してもよい。この置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、上述したＲａ$^{×5}$等が挙げられる。

[0100] Ｒａ’^{10}とＲａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}とは、互いに結合して環を形成してもよい。該環は、多環であっても、単環であってもよく、脂環であっても、芳香環であってもよい。

該脂環及び芳香環は、ヘテロ原子を含むものでもよい。該ヘテロ原子は、脂環又は芳香環の水素原子を置換する基に含まれるものでもよく、脂環又は芳香環の炭素原子を置換する基に含まれるものでもよい。

[0101] Ｒａ’^{10}とＲａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}とが、互いに結合して形成する環としては、上記の中でも、モノシクロアルケン、モノシクロアルケンの炭素原子の一部がヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子等）で置換された環、モノシクロアルカジエンが好ましく、炭素原子数３～６のシクロアルケンが好ましく、シクロペンテン又はシクロヘキセンが好ましい。

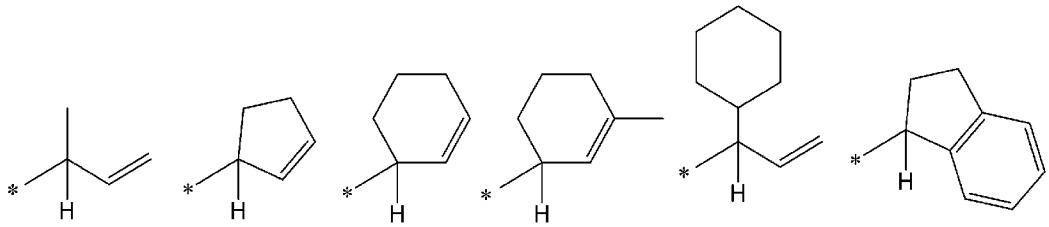
[0102] Ｒａ’^{10}とＲａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}とが、互いに結合して形成する環は、縮合環であってもよい。該縮合環として、脂肪族環と芳香族環の縮合環が好ましく、具体的には、インダン、テトラリン、クロマン等が挙げられる。

[0103] Ｒａ’^{10}とＲａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}とが、互いに結合して形成する環は、置換基を有してもよい。この置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、上述したＲａ$^{×5}$等が挙げられる。

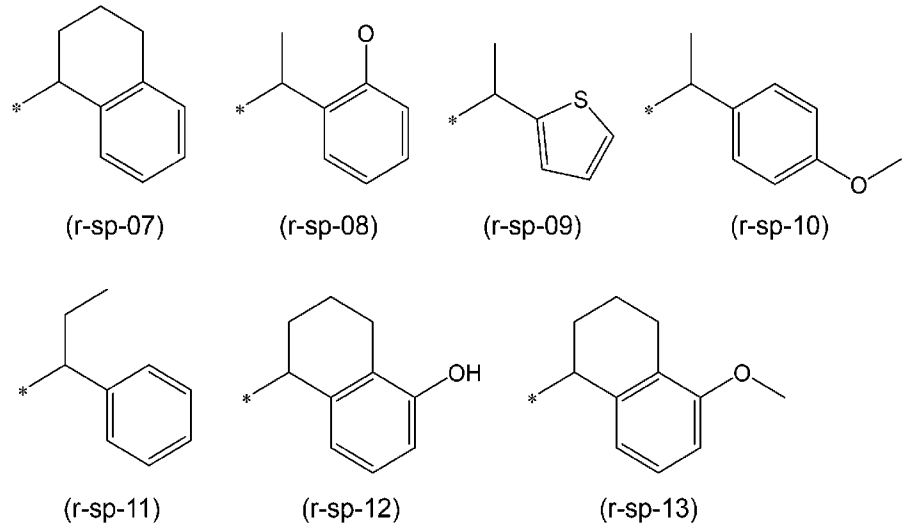
[0104] Ｒａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}と、Ｒａ’^{12}とは、互いに結合して環を形成してもよく、該環としては、Ｒａ’^{10}とＲａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}とが、互いに結合して形成する環と同様のものが挙げられる。

[0105] 前記式（ａ１－ｒ－４）で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0106] [化19]



[0107] [化20]



[0108] Ｒｐｇとしては、第３級アルキルオキシカルボニル酸解離性基又は第２級アルキルオキシカルボニル酸解離性基が好ましく、上記式（ａ１－ｒ－２）又は（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基がより好ましく、上記式（ａ１－ｒ２－１）、（ａ１－ｒ２－２）、（ａ１－ｒ２－３）、（ａ１－ｒ２－４）、又は（ａ１－ｒ－４）で表される基がさらに好ましい。

[0109] Ｒｐｇとしては、解像性の観点から、環式基を含む酸解離性基が好ましい。環式基を含む酸解離性基の具体例としては、上記式（ａ１－ｒ２－１）で表される酸解離性基；上記式（ａ１－ｒ２－２）で表される酸解離性基；上記式（ａ１－ｒ２－３）で表される酸解離性基；上記式（ａ１－ｒ２－４）中のＲａ’^{14}が環状の炭化水素基である酸解離性基；上記式（ａ１－ｒ－４）中のＲａ’^{10}とＲａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}とが互いに結合して環を形成する酸解離性基；上記式（ａ１－ｒ－４）中のＲａ’^{11a}又はＲａ’^{11b}とＲａ’

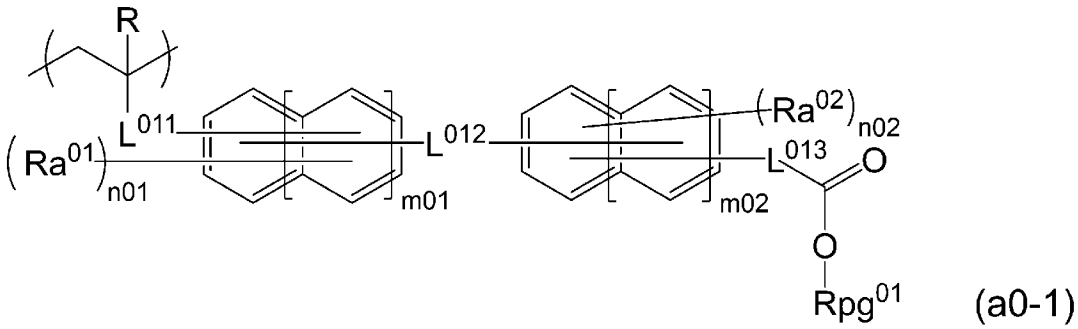
^{12}とが互いに結合して環を形成する酸解離性基が挙げられる。Ｒｐｇにおける酸解離性基としては、５員環を含むものが好ましい。

[0110] Ｒｐｇとしては、解像性及びエッチング耐性向上の観点から、不飽和結合を含む酸解離性基が好ましい。不飽和結合を含む酸解離性基の具体例としては、上記式（ａ１－ｒ２－２）で表される酸解離性基；上記式（ａ１－ｒ２－３）で表される酸解離性基；上記式（ａ１－ｒ２－４）中のＲａ’^{14}が芳香族炭化水素基である酸解離性基；上記式（ａ１－ｒ－４）で表される環式基が挙げられる。

[0111] Ｒｐｇとしては、解像性及びエッチング耐性向上の観点から、ヨウ素原子を含む酸解離性基が好ましい。Ｒｐｇにおける酸解離性基が含むヨウ素原子の数としては、１～３個が挙げられ、１又は２個が好ましく、１個がさらに好ましい。Ｒｐｇにおけるヨウ素原子を含む酸解離性基は、置換基としてヨウ素原子を有する環式基を含む酸解離性基が好ましい。

[0112] 構成単位（ａ０）としては、下記一般式（ａ０－１）で表される構成単位が好ましい。

[0113] [化21]



(a0-1)

[式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；Ｌ^{011}及びＬ^{013}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；Ｌ^{012}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ｒａ^{01}及びＲａ^{02}は、それぞれ独立に、置換基を表し；ｍ０１及びｍ０２は、それぞれ独立に、０又は１を表し；ｎ０１及びｎ０２は、それぞれ独立に、原子価が許容する限り０以上の整数を表し；Ｒｐｇ^{01}は、酸解離性基

を表す。ｎ０１が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{01}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。ｎ０２が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{02}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。］

[0114] 前記式（ａ０－１）中、Ｒ、Ｌ^{011}、Ｌ^{012}、Ｌ^{013}、及びＲｐｇ^{01}は、上記式（ａ０）中のＲ、Ｌ^{01}、Ｌ^{02}、Ｌ^{03}、及びＲｐｇ^{0}とそれぞれ同じである。

[0115] 前記式（ａ０－１）中のＲａ^{01}及びＲａ^{02}における置換基としては、前記式（ａ０）中のＡｒ^{01}及びＡｒ^{02}が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。Ｒａ^{01}及びＲａ^{02}における置換基の具体例としては、例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基等が挙げられる。これらの置換基の具体例としては、Ａｒ^{01}及びＡｒ^{02}が有してもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

Ｒａ^{01}としては、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基が好ましく、少なくとも１個がヨウ素原子であることがより好ましい。

Ｒａ^{02}としては、ヨウ素原子が好ましく、少なくとも１個がヨウ素原子であることが好ましく、少なくとも２個がヨウ素原子であることがより好ましい。

[0116] 前記式（ａ０－１）中のｍ０１及びｍ０２は、０が好ましい。

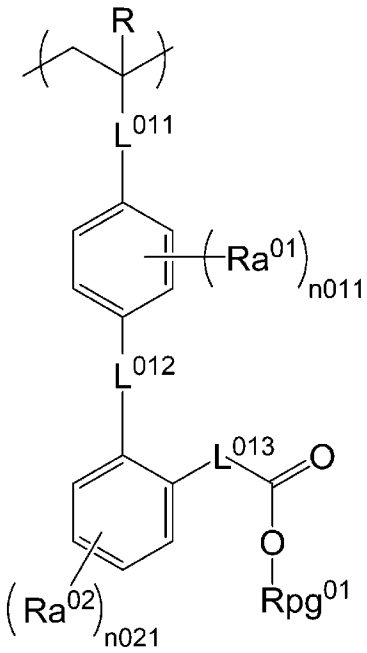
[0117] 前記式（ａ０－１）中のｎ０１は、０～４が好ましく、０～３がより好ましく、０～２がさらに好ましい。

前記式（ａ０－１）中のｎ０２は、０～４が好ましく、０～３がより好ましく、０～２がさらに好ましい。

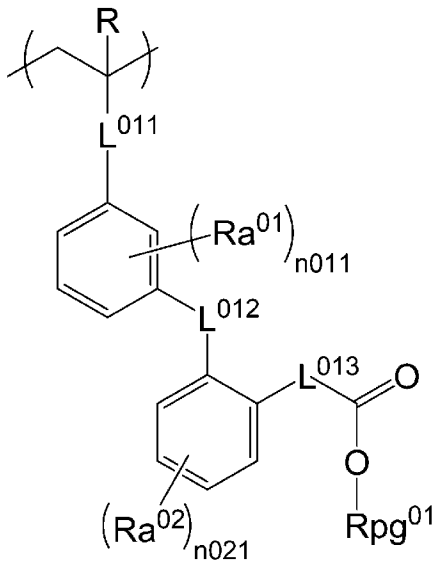
[0118] 構成単位（ａ０）としては、下記一般式（ａ０－１－１）又は（ａ０－１－２）で表される構成単位が好ましい。

[0119]

[化22]



(a0-1-1)



(a0-1-2)

[式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；Ｌ^{011}及びＬ^{013}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；Ｌ^{012}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ｒａ^{01}及びＲａ^{02}は、それぞれ独立に、置換基を表し；ｎ０１１及びｎ０２１は、それぞれ独立に、０～４の整数を表し；Ｒｐｇ^{01}は、酸解離性基を表す。ｎ０１１が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{01}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。ｎ０２１が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{02}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。]

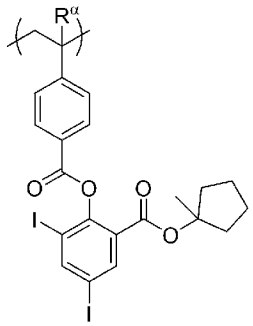
[0120] 前記一般式（ａ０－１－１）又は（ａ０－１－２）中のＲ、Ｌ^{011}、Ｌ^{012}、Ｌ^{013}、Ｒａ^{01}、Ｒａ^{02}、及びＲｐｇ^{01}は、前記式（ａ０－１）中のＬ^{011}、Ｌ^{012}、Ｌ^{013}、Ｒａ^{01}、Ｒａ^{02}、及びＲｐｇ^{01}と同じである。

前記一般式（ａ０－１－１）又は（ａ０－１－２）中のｎ１１は、０～３がより好ましく、０～２がさらに好ましい。

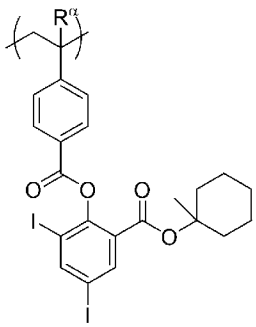
前記式（ａ０－１－１）又は（ａ０－１－２）中のｎ０２１は、０～３がより好ましく、０～２がさらに好ましい。

[0121] 構成単位（ａＯ）の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。以下の各式中、Ｒ$^{\alpha}$は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

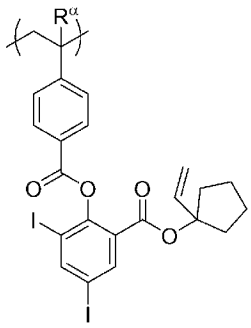
[0122] [化23]



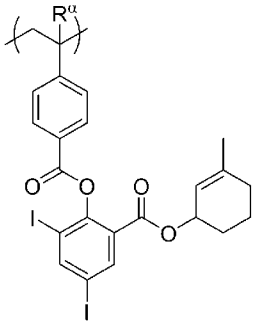
(a0-1)



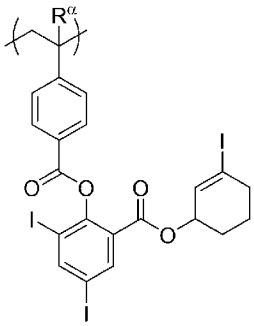
(a0-2)



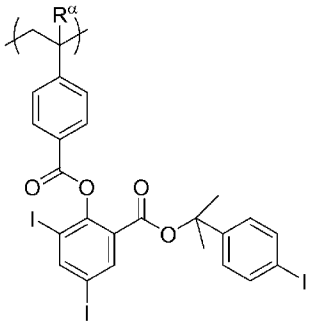
(a0-3)



(a0-4)

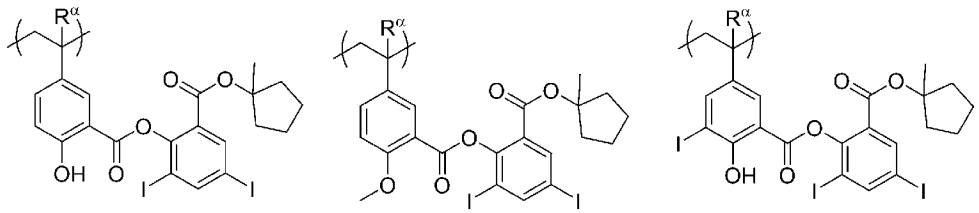


(a0-5)

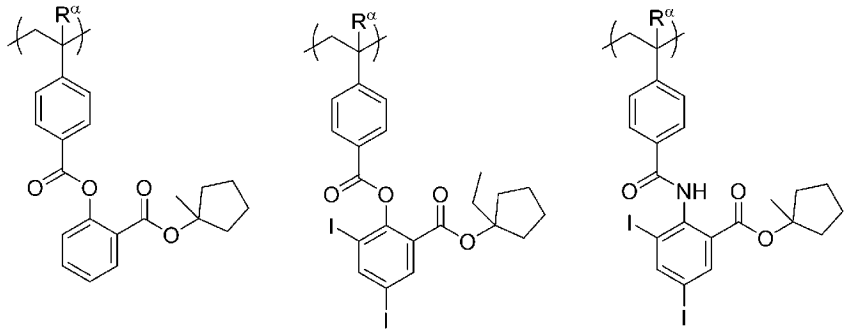


(a0-6)

[化24]



(a0-7) (a0-8) (a0-9)



(a0-10) (a0-11) (a0-12)

[0123] （Ａ１）成分が有する構成単位（ａ０）は、１種でもよく２種以上でもよい。

（Ａ１）成分中の構成単位（ａ０）の割合は、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、５～８０モル％が好ましく、１０～７５モル％がより好ましく、２０～７０モル％がさらに好ましく、３０～７０モル％が特に好ましい。

構成単位（ａ０）の割合を、前記の好ましい範囲の下限値以上とすることによって、感度、解像性及びエッチング耐性がいずれも良好となりやすい。一方、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィー特性が良好となる。

[0124] ≪その他構成単位≫

（Ａ１）成分は、上述した構成単位（ａ０）に加えて、他の構成単位を有してもよい。

他の構成単位としては、例えば、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位（ａ１）；後述の一般式（ａ１０－１）で表される構成単

位（ａ１０）；ラクトン含有環式基を含む構成単位（ａ２）；露光により酸を発生する構成単位（ａ５）；後述の一般式（ａ８－１）で表される化合物から誘導される構成単位（ａ８）などが挙げられる。

[0125] 構成単位（ａ１）：

構成単位（ａ１）は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位（構成単位（ａ０）に該当するものを除く）である。（Ａ１）成分は、上記構成単位（ａ０）に加えて、酸解離性基を含む構成単位である構成単位（ａ１）をさらに有してもよく、有していなくてもよい。

酸解離性基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

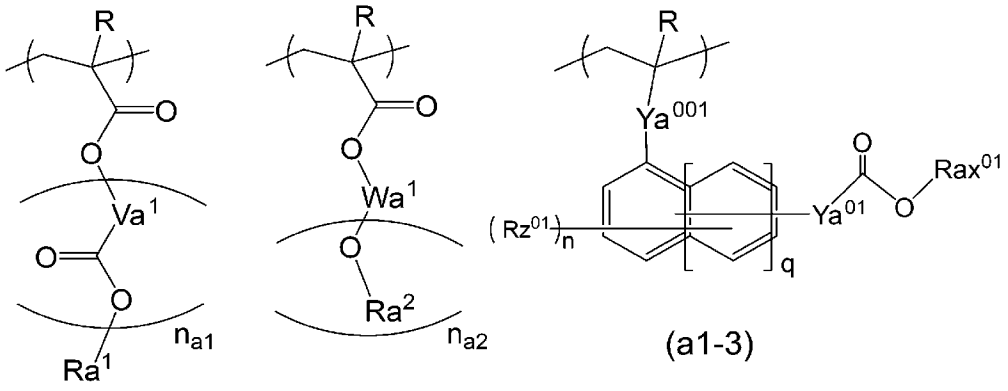
[0126] 構成単位（ａ１）としては、α位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、アクリルアミドから誘導される構成単位、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位の－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＨにおける水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

[0127] 構成単位（ａ１）としては、上記のなかでも、α位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

かかる構成単位（ａ１）の好ましい具体例としては、下記一般式（ａ１－１）、（ａ１－２）又は（ａ１－３）で表される構成単位が挙げられる。

[0128]

[化25]



［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基である。Ｖａ^{1}は、エーテル結合を有していてもよい２価の炭化水素基である。ｎ$_{a1}$は、０～２の整数である。Ｒａ^{1}は、上記の一般式（ａ１－ｒ－１）、（ａ１－ｒ－２）又は（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基である。Ｗａ^{1}はｎ$_{a2}$＋１価の炭化水素基である。ｎ$_{a2}$は１～３の整数である。Ｒａ^{2}は、上記の一般式（ａ１－ｒ－１）又は（ａ１－ｒ－３）で表される酸解離性基である。Ｙａ^{001}は、単結合又は２価の連結基である。Ｙａ^{01}は、単結合又は２価の連結基である。Ｒａｘ^{01}は、上記の一般式（ａ１－ｒ－１）、（ａ１－ｒ－２）又は（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基である。Ｒｚ^{01}は、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基である。ｑは、０～３の整数である。ｎは、０以上の整数である。ただし、ｎ≦ｑ×２＋４である。］

[0129] 前記式（ａ１－１）～（ａ１－３）中、Ｒの炭素原子数１～５のアルキル基は、炭素原子数１～５の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基は、前記炭素原子数１～５のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、特にフッ素原子

が好ましい。

Ｒとしては、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が最も好ましい。

[0130] 前記式（ａ１－１）中、Ｖａ^{1}における２価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

[0131] Ｖａ^{1}における２価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

該脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

[0132] 前記直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が１～１０であることが好ましく、炭素原子数１～６がより好ましく、炭素原子数１～４がさらに好ましく、炭素原子数１～３が最も好ましい。

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

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

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$－等のアルキルメチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－等のアルキルエチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－等の

アルキルトリメチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0133] 前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を２個除いた基）、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、前記直鎖状の脂肪族炭化水素基または前記分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

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

前記脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては炭素原子数３～６のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素原子数７～１２のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0134] Ｖａ^{1}における２価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

かかる芳香族炭化水素基は、炭素原子数が３～３０であることが好ましく、５～３０であることがより好ましく、５～２０がさらに好ましく、６～１５が特に好ましく、６～１２が最も好ましい。ただし、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

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

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

[0135] 前記式（ａ１－１）中、Ｒａ^{1}は、上記の一般式（ａ１－ｒ－２）又は（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基が好ましく、これらの中でも、一般式（ａ１－ｒ２－１）で表される基、又は一般式（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基がより好ましい。

[0136] 前記式（ａ１－２）中、Ｗａ^{1}におけるn_{a2}＋１価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味し、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられる。

前記n_{a2}＋１価は、２～４価が好ましく、２又は３価がより好ましい。

前記式（ａ１－２）中、Ｒａ^{2}は、上記の一般式（ａ１－ｒ－１）で表される酸解離性基が好ましい。

[0137] 前記式（ａ１－３）中、Ｙａ^{001}における２価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、及びヘテロ原子を含む２価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

Ｙａ^{001}としては、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］、エーテル結合（－Ｏ－）、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、芳香族炭化水素基又はこれらの組合せ、あるいは単結合であることが好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、１～１０であることが好ましく、炭素原子数１～６がより好ましく、炭素原子数１～４がさらに好ましく、炭素原子数１～３が特に好ましい。

これらの中でも、Ｙａ^{001}としては、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］と直鎖状のアルキレン基との組み合わせ、又は単結合であることがより好ましく、単結合であることがさらに好ましい。

[0138] 前記式（ａ１－３）中、Ｙａ^{01}における２価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

Ｙａ^{01}は、上記の中でも、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］、エーテル結合（－Ｏ－）、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、芳香族炭化水素基又はこれらの組合せ、あるいは単結合であることが好ましい。これらの中でも、Ｙａ^{01}としては、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］と直鎖状のアルキレン基との組み合わせ、又は単結合であることがより好ましく、単結合であることがさらに好ましい。

[0139] 前記式（ａ１－３）中、Ｒｚ^{01}におけるアルキル基、ハロゲン化アルキル基、及びアルコキシ基は、炭素原子数１～１０が好ましく、炭素原子数１～５がより好ましく、炭素原子数１～３がさらに好ましく、炭素原子数１又は２が特に好ましい。前記アルキル基、ハロゲン化アルキル基、及びアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐鎖状でもよい。

Ｒｚ^{01}におけるハロゲン原子としては、ヨウ素原子が好ましい。Ｒｚ^{01}に

おけるハロゲン化アルキル基のハロゲン原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子、又は臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

Rz^{01}としては、アルコキシ基又はヒドロキシ基が好ましく、ヒドロキシ基がより好ましい。

[0140] 前記式（ａ１－３）中、Rax^{01}は、上記の一般式（ａ１－ｒ－２）又は（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基が好ましく、これらの中でも、一般式（ａ１－ｒ－２）で表される酸解離性基がより好ましく、一般式（ａ１－ｒ２－１）で表される基がさらに好ましい。

[0141] 前記式（ａ１－３）中、ｑは、０～３の整数である。ｑが０の場合はベンゼン構造、ｑが１の場合はナフタレン構造、ｑが２の場合はアントラセン構造、ｑが３の場合はテトラセン構造となる。

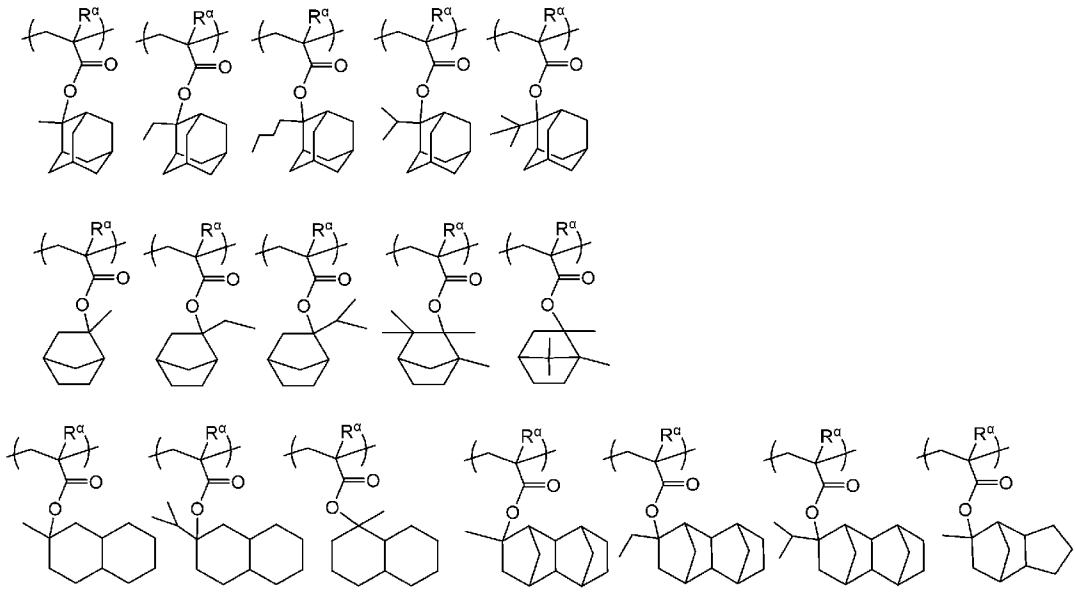
前記式（ａ１－３）中、ｎは、０以上の整数であり、好ましくは０～５であり、より好ましくは０～３であり、さらに好ましくは１又は２である。ｎが２以上の整数のとき、２以上のRz^{01}は相互に同じでもよく、異なってもよい。

前記式（ａ１－３）中、ｎ≦ｑ×２＋４である。例えば、ｑが１でナフタレン構造である場合、該ナフタレンは、６個全部の水素原子がヒドロキシ基で置換されていてもよい。また、該ナフタレンにおいて、Ya^{001}、$-Ya^{01}-C(=O)-O-Ra^{01}$基、及びヒドロキシ基の置換位置は特に限定されない。

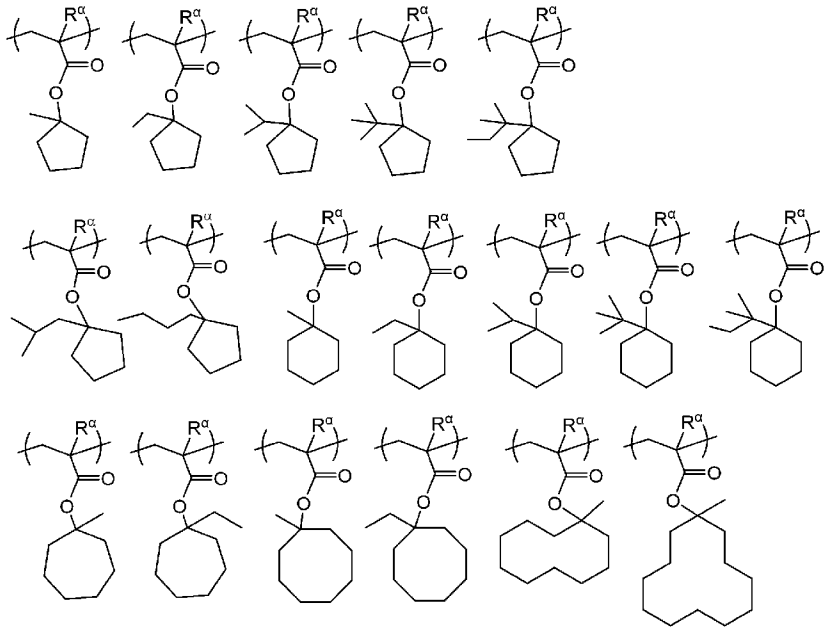
[0142] 以下に構成単位（ａ１）の具体例を示す。以下の各式中、R^{α}は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0143]

[化26]

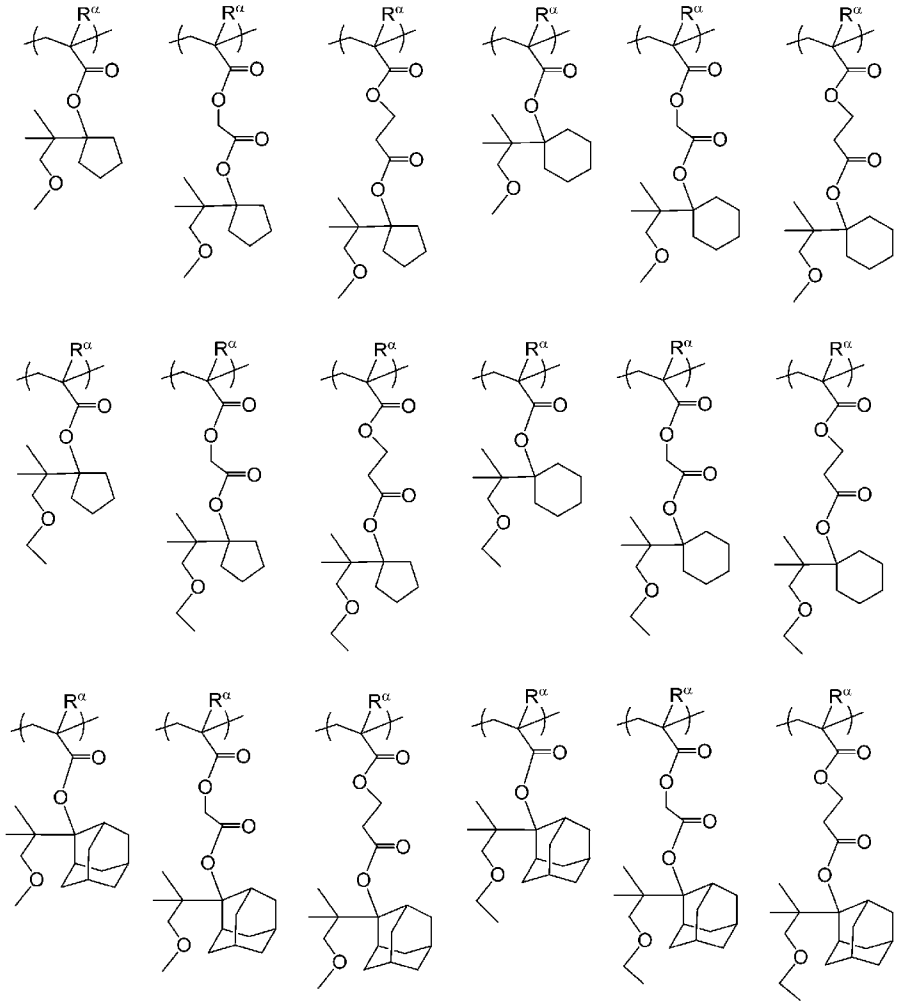


[0144] [化27]

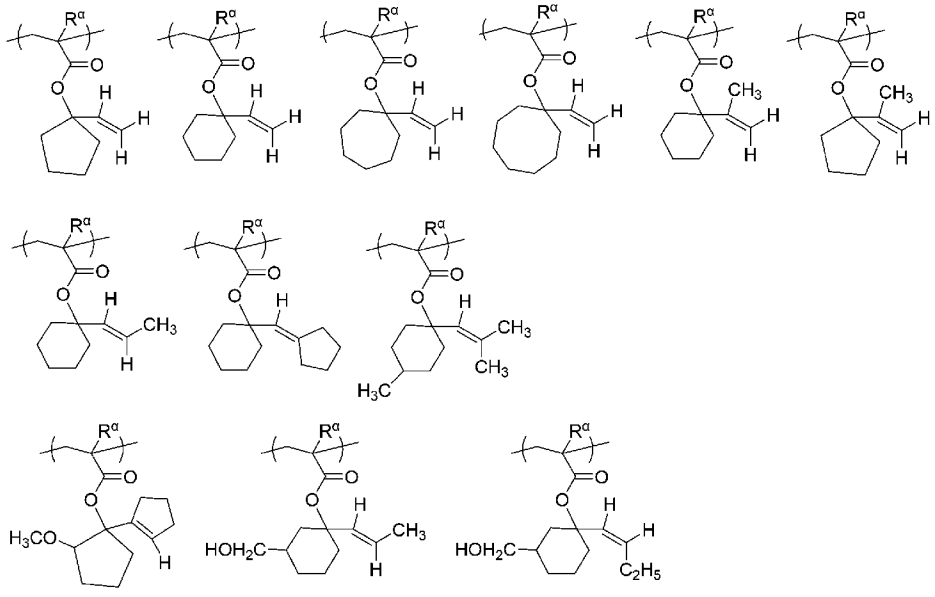


[0145]

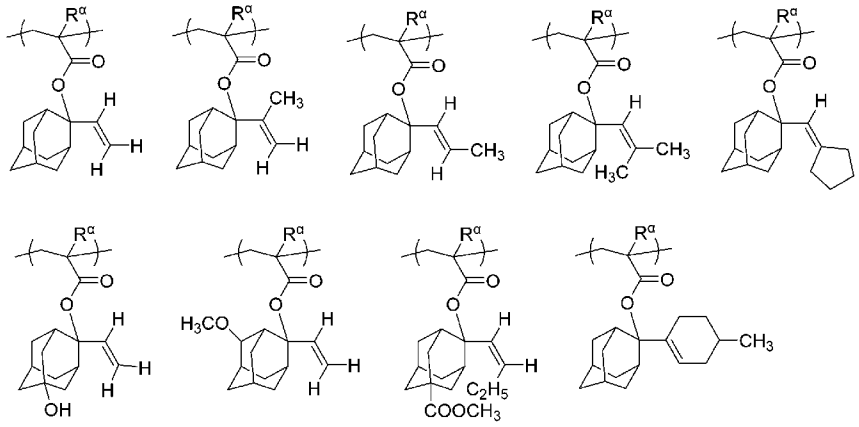
[化28]



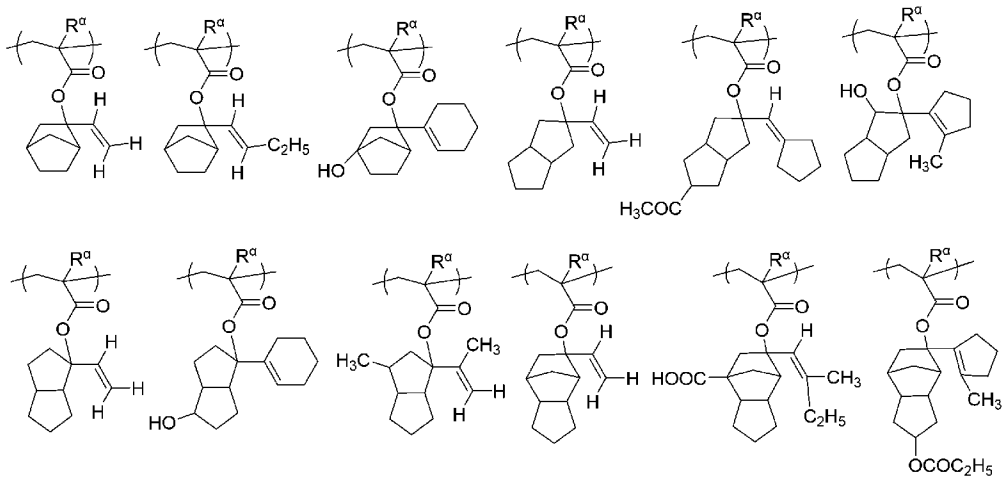
[0146] [化29]



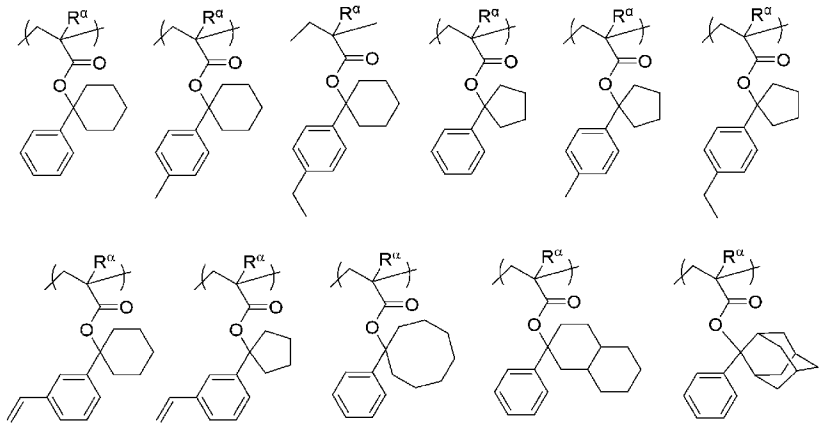
[0147] [化30]



[0148] [化31]

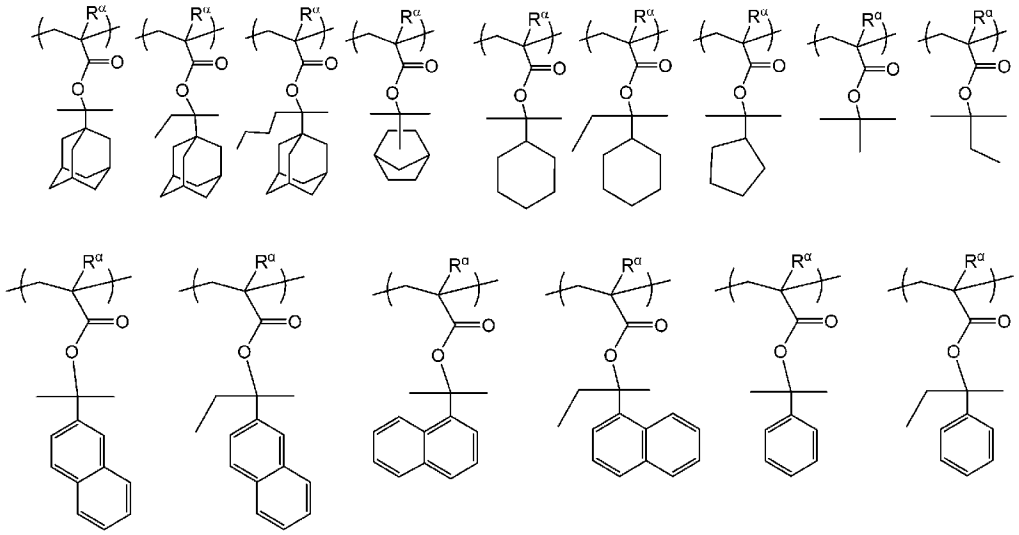


[0149] [化32]

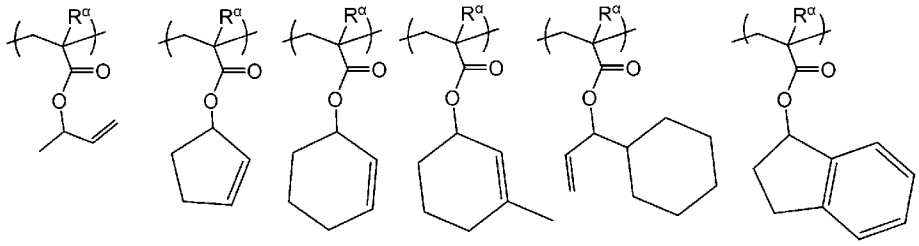


[0150]

[化33]



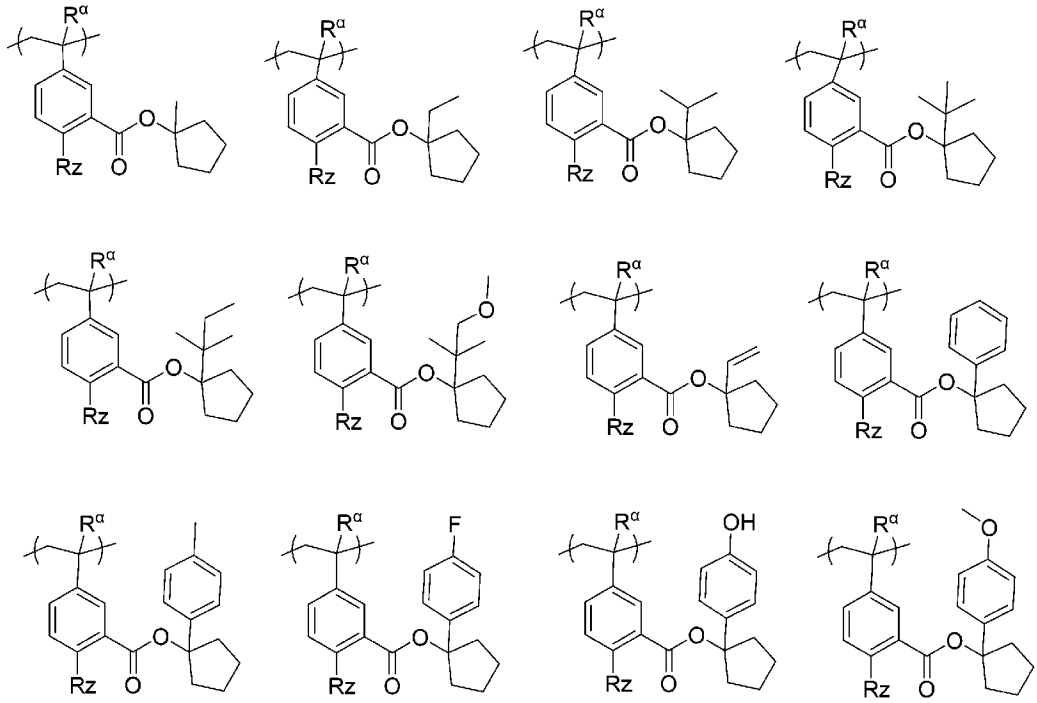
[0151] [化34]



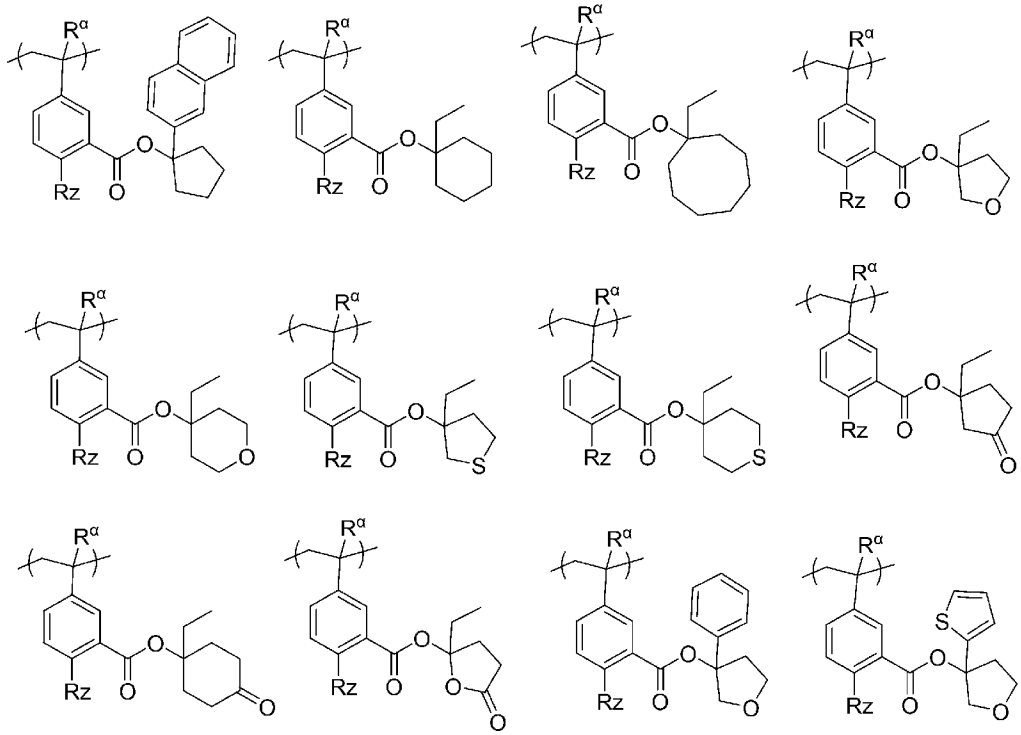
[0152] 以下の各式中、Ｒ$^{\alpha}$は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。Ｒｚは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を示す。

[0153]

[化35]

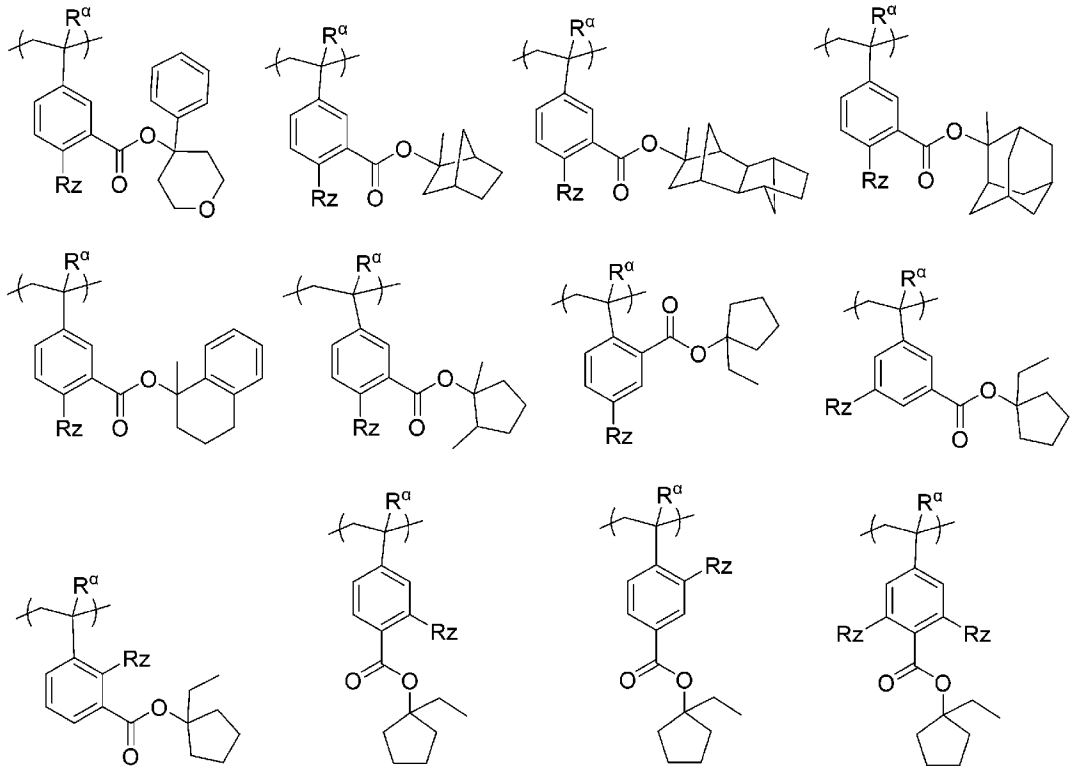


[0154] [化36]

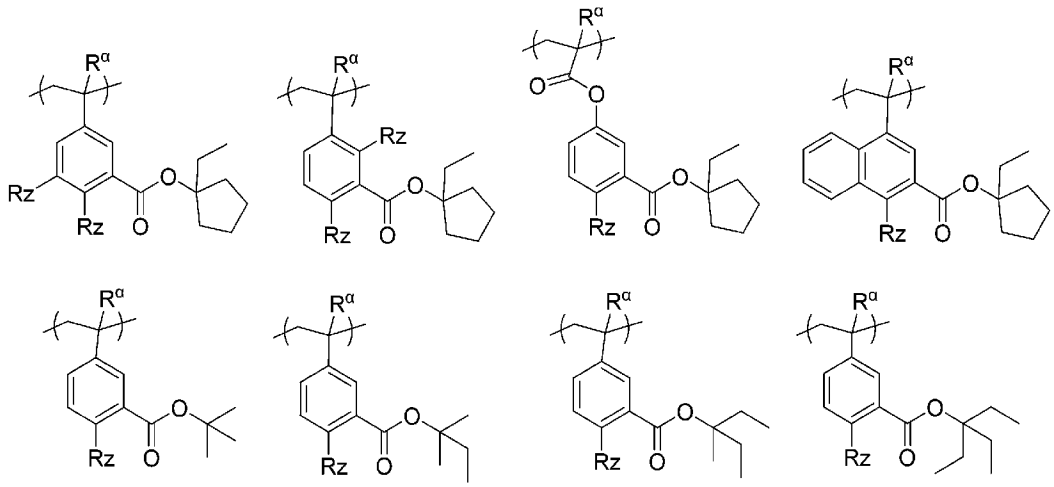


[0155]

[化37]

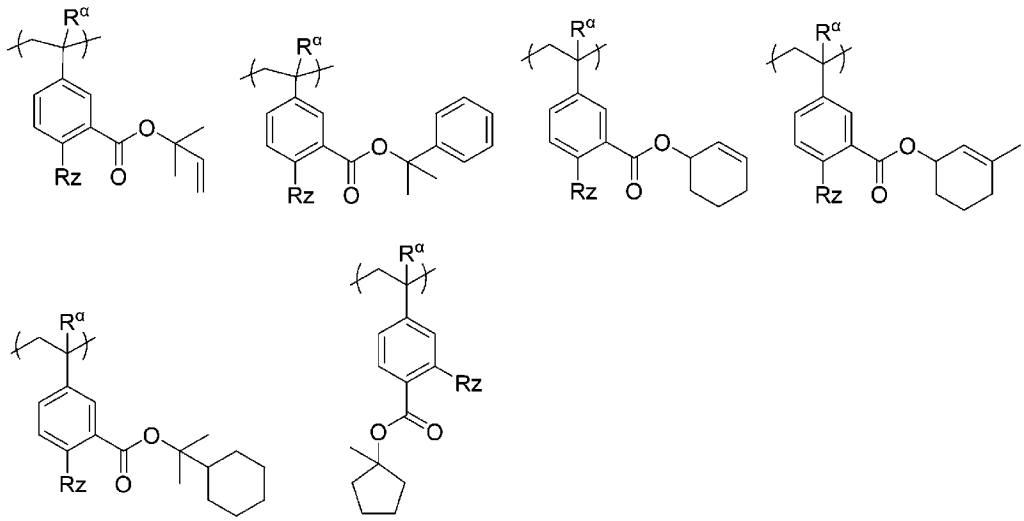


[0156] [化38]



[0157]

[化39]



[0158] （Ａ１）成分が有する構成単位（ａ１）は、１種でもよく２種以上でもよい。

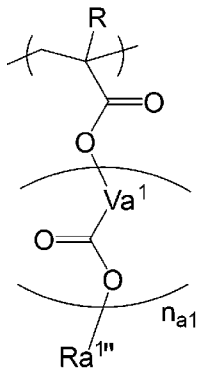
構成単位（ａ１）としては、電子線やＥＵＶによるリソグラフィーでの特性（感度、形状等）をより高められやすいことから、前記式（ａ１－１）で表される構成単位、又は前記式（ａ１－３）で表される構成単位がより好ましい。

中でも、ＥＢ用又はＥＵＶ用において反応性を高められて好適なことから、酸解離性基（Ra^{1}、Rax^{01}）が、それぞれ、上記の一般式（ａ１－ｒ２－１）、（ａ１－ｒ２－３）、（ａ１－ｒ２－４）又は（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基であることが好ましく、その中でも環式基であるものを選択することが特に好ましい。

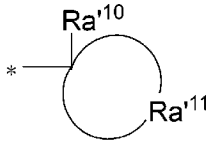
[0159] あるいは、構成単位（ａ１）としては、下記一般式（ａ１－１－１）で表される構成単位を含むものでもよい。

[0160]

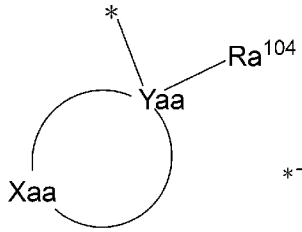
[化40]



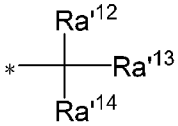
(a1-1-1)



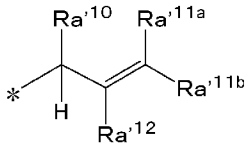
(a1-r2-1)



(a1-r2-3)



(a1-r2-4)



(a1-r-4)

[式中、Ｒａ１”は、一般式（ａ１－ｒ２－１）、（ａ１－ｒ２－３）、（ａ１－ｒ２－４）又は（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基である。＊は結合手を示す。]

[0161] 前記式（ａ１－１－１）中、Ｒ、Ｖａ１及びｎａ１は、前記式（ａ１－１）中のＲ、Ｖａ１及びｎａ１と同様である。

[0162] 一般式（ａ１－ｒ２－１）、（ａ１－ｒ２－３）、（ａ１－ｒ２－４）又は（ａ１－ｒ－４）で表される酸解離性基についての説明は、上述の通りである。中でも、ＥＢ用又はＥＵＶ用において反応性を高められて好適なことから、酸解離性基が環式基であるものを選択することが好ましい。

[0163] （Ａ１）成分中の構成単位（ａ１）の割合は、該（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、０～４０モル％が好ましく、０～３０モル％がより好ましく、０～２０モル％がさらに好ましく、０～１０モル％が特に好ましい。（Ａ１）成分は、構成単位（ａ１）を有さないことが好ましい。

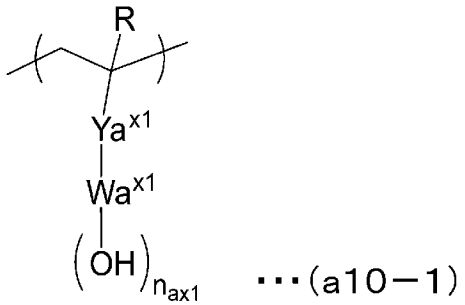
構成単位（ａ１）の割合を、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、

他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィー特性が良好となる。

[0164] 構成単位（ａ１０）：

構成単位（ａ１０）は、下記一般式（ａ１０－１）で表される構成単位である。

[0165] [化41]



・・・(a10－1)

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

[0166] 前記式（ａ１０－１）中、Ｒは、前記一般式（ａ１－１）中のＲと同じである。Ｒとしては、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

[0167] 前記式（ａ１０－１）中、Ｙａ^{x1}は、単結合又は２価の連結基である。

前記の化学式中、Ｙａ^{x1}における２価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

[0168] ・置換基を有してもよい２価の炭化水素基：

置換基を有してもよい２価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

[0169] ・・脂肪族炭化水素基

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。該脂肪

族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

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

[0170] ・・・直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基

該直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数１～１０が好ましく、炭素原子数１～６がより好ましく、炭素原子数１～４がさらに好ましく、炭素原子数１～３が最も好ましい。

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

該分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数２～１０が好ましく、炭素原子数３～６がより好ましく、炭素原子数３又は４がさらに好ましく、炭素原子数３が最も好ましい。

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

[0171] 前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置

換された炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基、カルボニル基等が挙げられる。

[0172] ・・・構造中に環を含む脂肪族炭化水素基

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

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数３～２０が好ましく、炭素原子数３～１２がより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数３～６のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数７～１２のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0173] 環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

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

前記置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数１～５のアルコキ

シ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基がさらに好ましい。

前記置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

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

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

[0174] ・・芳香族炭化水素基

該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも１つ有する炭化水素基である。

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

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

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を２つ除いた基（アリーレン基またはヘテロアリーレン基）；２以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を２つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素

環から水素原子を１つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）の水素原子の１つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに１つ除いた基）等が挙げられる。前記アリール基またはヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素原子数は、１～４であることが好ましく、炭素原子数１～２であることがより好ましく、炭素原子数１であることが特に好ましい。

[0175] 前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。例えば当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基等が挙げられる。

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

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

[0176] ・ヘテロ原子を含む２価の連結基：

ヘテロ原子を含む２価の連結基としては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｃ（＝ＮＨ）－（Ｈはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。）、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－、一般式－Ｙ^{21}－Ｏ－Ｙ^{22}－、－Ｙ^{21}－Ｏ－、－Ｙ^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｙ^{21}－、－［Ｙ^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_{m''}$－Ｙ^{22}－、－Ｙ^{21}－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｙ^{22}－または－Ｙ^{21}－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－Ｙ^{22}－で表される基［式中、Ｙ^{21}およびＹ^{22}はそれぞれ独立して置

換基を有してもよい２価の炭化水素基であり、Ｏは酸素原子であり、ｍ”は１～３の整数である。］等が挙げられる。

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

一般式－Y^{21}－Ｏ－Y^{22}－、－Y^{21}－Ｏ－、－Y^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Y^{21}－、－［Y^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_{m''}$－Y^{22}－、－Y^{21}－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Y^{22}－または－Y^{21}－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－Y^{22}－中、Y^{21}およびY^{22}は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい２価の炭化水素基である。該２価の炭化水素基としては、前記と同様のものが挙げられる。

Y^{21}としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数１～５の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

Y^{22}としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素原子数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～３の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。

式－［Y^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_{m''}$－Y^{22}－で表される基において、ｍ”は１～３の整数であり、１又は２の整数であることが好ましく、１がより好ましい。つまり、式－［Y^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_{m''}$－Y^{22}－で表される基としては、式－Y^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Y^{22}－で表される基が特に好ましい。なかでも、式－（CH_2）$_{a'}$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（CH_2）$_{b'}$－で表される基が好ましい。該式中、ａ’は、１～１０の整数であり、１～８の整数が好ましく、１～５の整数がより好ましく、１または２がさらに好ましく、１が最も

好ましい。b’は、１～１０の整数であり、１～８の整数が好ましく、１～５の整数がより好ましく、１または２がさらに好ましく、１が最も好ましい。

[0177] Ｙａ^{x1}としては、単結合、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］、エーテル結合（－Ｏ－）、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せが好ましく、単結合、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］がより好ましい。

[0178] 前記式（ａ１０－１）中、Ｗａ^{x1}は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。

Ｗａ^{x1}における芳香族炭化水素基としては、置換基を有してもよい芳香環から（n_{ax1}＋１）個の水素原子を除いた基が挙げられる。ここでの芳香環は、４ｎ＋２個のπ電子をもつ環状共役系であれば特に限定されない。芳香環の炭素原子数は５～３０であることが好ましく、炭素原子数５～２０がより好ましく、炭素原子数６～１５がさらに好ましく、炭素原子数６～１２が特に好ましい。該芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

また、Ｗａ^{x1}における芳香族炭化水素基としては、２以上の置換基を有してもよい芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から（n_{ax1}＋１）個の水素原子を除いた基も挙げられる。

上記の中でも、Ｗａ^{x1}としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンまたはビフェニルから（n_{ax1}＋１）個の水素原子を除いた基が好ましく、ベンゼン又はナフタレンから（n_{ax1}＋１）個の水素原子を除いた基がより好ましく、ベンゼンから（n_{ax1}＋１）個の水素原子を除いた基がさらに好ましい。

[0179] Ｗａ^{x1}における芳香族炭化水素基は、置換基を有してもよく、有していな

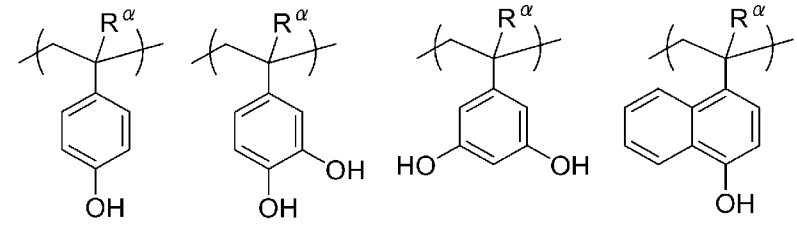
くてもよい。前記置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。前記置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基としては、Ｙａ^{x1}における環状の脂肪族炭化水素基の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。前記置換基は、炭素原子数１～５の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～３の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、エチル基又はメチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。Ｗａ^{x1}における芳香族炭化水素基は、置換基を有していないことが好ましい。

[0180] 前記式（ａ１０－１）中、n_{ax1}は、１以上の整数であり、１～１０の整数が好ましく、１～５の整数がより好ましく、１、２又は３がさらに好ましく、１又は２が特に好ましい。

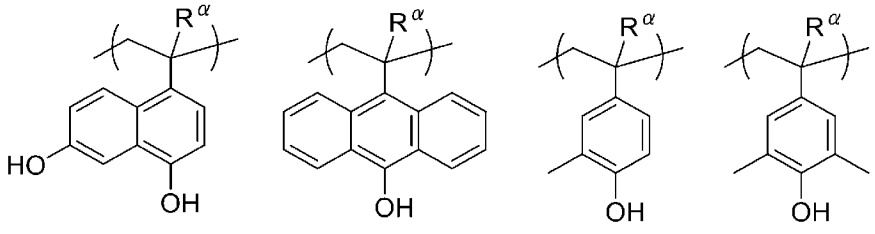
[0181] 以下に、前記式（ａ１０－１）で表される構成単位（ａ１０）の具体例を示す。

以下の各式中、Ｒ$^{\alpha}$は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

[0182] [化42]



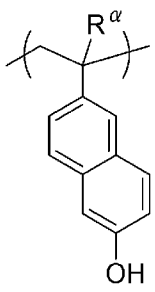
(a10-1-1) (a10-1-2) (a10-1-3) (a10-1-4)

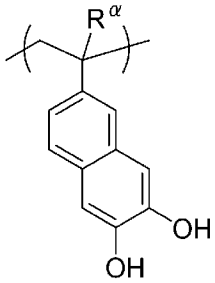


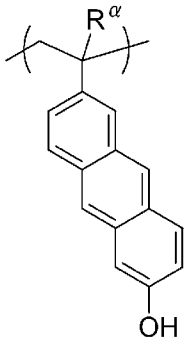
(a10-1-5) (a10-1-6) (a10-1-7) (a10-1-8)

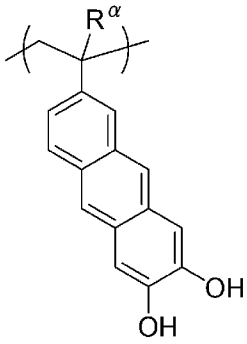
[0183]

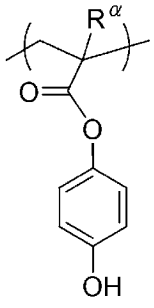
[化43]

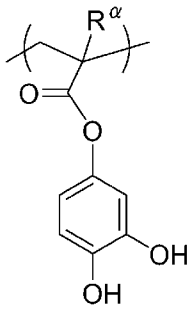

(a10-1-9)

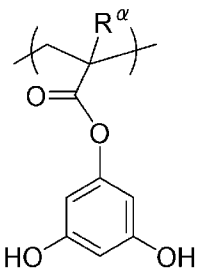

(a10-1-10)

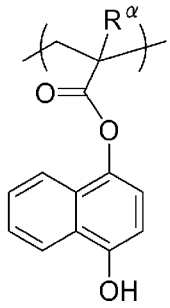

(a10-1-11)


(a10-1-12)

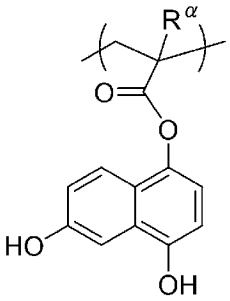

(a10-1-13)

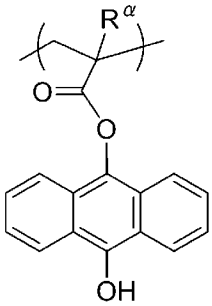

(a10-1-14)

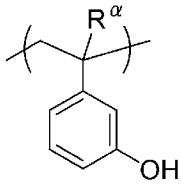

(a10-1-15)

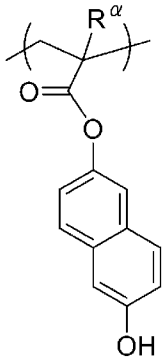

(a10-1-16)

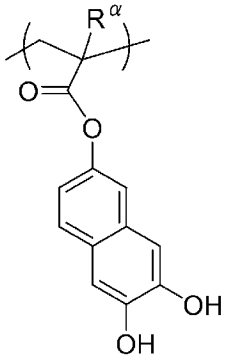
[0184] [化44]

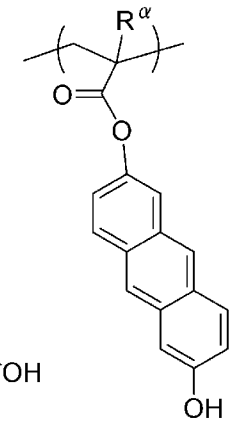

(a10-1-17)

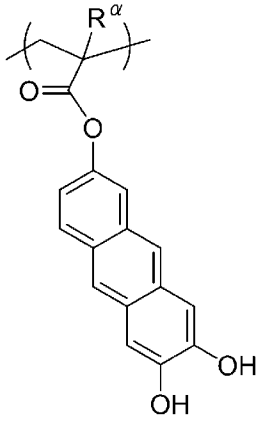

(a10-1-18)


(a10-1-19)


(a10-1-20)


(a10-1-21)


(a10-1-22)


(a10-1-23)

[0185] （Ａ１）成分が有する構成単位（ａ１０）は、１種でもよく２種以上でもよい。（Ａ１）成分は、構成単位（ａ１０）を有してもよく、有しなくてもよいが、構成単位（ａ１０）を有することが好ましい。

（Ａ１）成分が構成単位（ａ１０）を有する場合、（Ａ１）成分中の構成単位（ａ１０）の割合は、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、２０～８０モル％が好ましく、２５～７０モル％がより好ましく、３０～６０モル％がさらに好ましく、３０～５０モル％が特に好ましい。

構成単位（ａ１０）の割合を下限値以上とすることにより、感度がより高められやすくなる。一方、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

[0186] 構成単位（ａ２）：

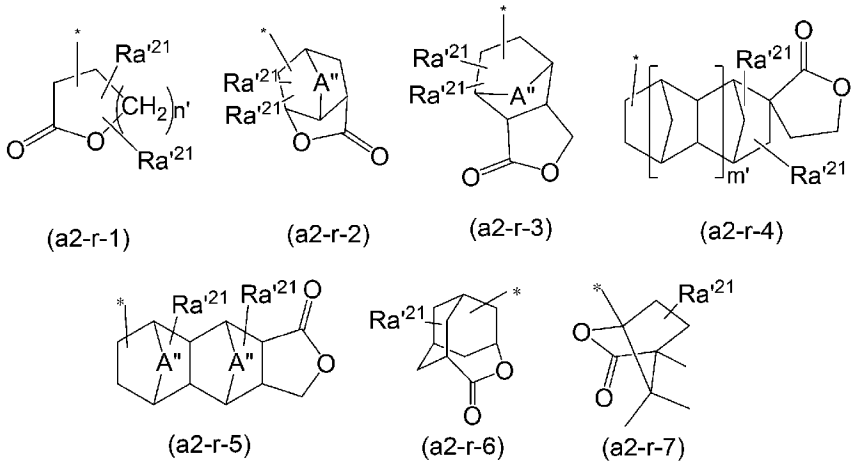
（Ａ１）成分は、ラクトン含有環式基を含む構成単位（ａ２）（但し、構成単位（ａ１）に該当するものを除く）を有してもよく、有しなくてもよい。

構成単位（ａ２）のラクトン含有環式基は、（Ａ１）成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高める上で有効である。また、構成単位（ａ２）を有することで、例えば酸拡散長を適切に調整する、レジスト膜の基板への密着性を高める、現像時の溶解性を適切に調整する等の効果により、リソグラフィー特性等が良好となる。

[0187] 「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－を含む環（ラクトン環）を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

構成単位（ａ２）におけるラクトン含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表される基が挙げられる。

[0188] [化45]



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

[0189] 前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）中、Ｒａ’^{21}におけるアルキル基としては、炭素原子数１～６のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

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

Ｒａ’^{21}におけるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

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

[0190] Ｒａ’^{21}における－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”において、Ｒ”はいずれも水素原子、アルキル基、又は、ラクトン含有環式基である。

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

Ｒ”が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素原子数１～１０であることが好ましく、炭素原子数１～５であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

Ｒ”が環状のアルキル基の場合は、炭素原子数３～１５であることが好ましく、炭素原子数４～１２であることがさらに好ましく、炭素原子数５～１０が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

Ｒ”におけるラクトン含有環式基としては、前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表される基と同様のものが挙げられる。

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

[0191] Ｒａ’^{21}としては、上記の中でも、それぞれ独立に水素原子又はシアノ基

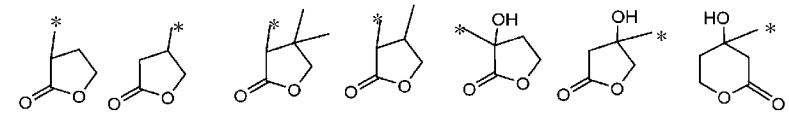
であることが好ましい。

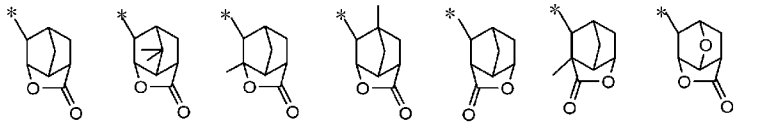
[0192] 前記一般式（ａ２－ｒ－２）、（ａ２－ｒ－３）、（ａ２－ｒ－５）中、Ａ”における炭素原子数１～５のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に－Ｏ－または－Ｓ－が介在する基が挙げられ、例えば、－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－Ｓ－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｓ－ＣＨ$_2$－等が挙げられる。Ａ”としては、炭素原子数１～５のアルキレン基または－Ｏ－が好ましく、炭素原子数１～５のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

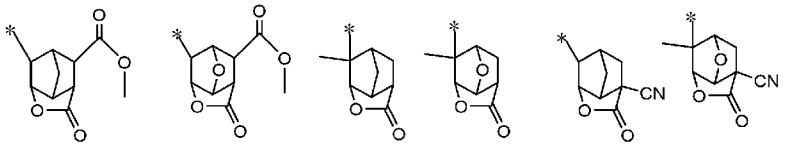
[0193] 以下に、一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。

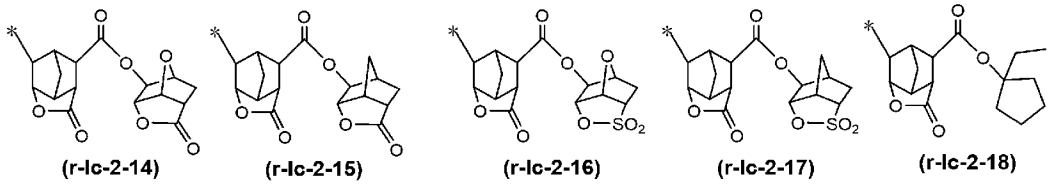
[0194]

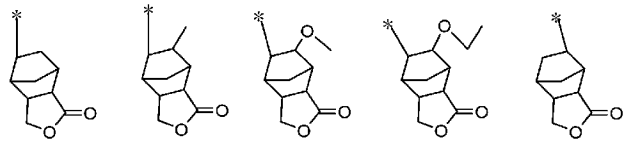
[化46]


(r-lc-1-1) (r-lc-1-2) (r-lc-1-3) (r-lc-1-4) (r-lc-1-5) (r-lc-1-6) (r-lc-1-7)

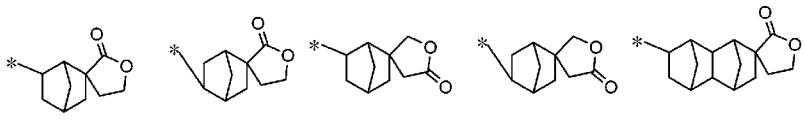

(r-lc-2-1) (r-lc-2-2) (r-lc-2-3) (r-lc-2-4) (r-lc-2-5) (r-lc-2-6) (r-lc-2-7)

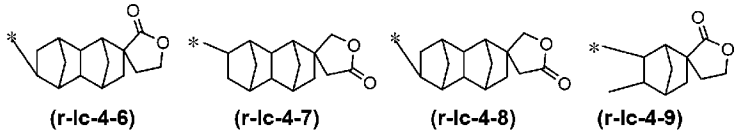

(r-lc-2-8) (r-lc-2-9) (r-lc-2-10) (r-lc-2-11) (r-lc-2-12) (r-lc-2-13)

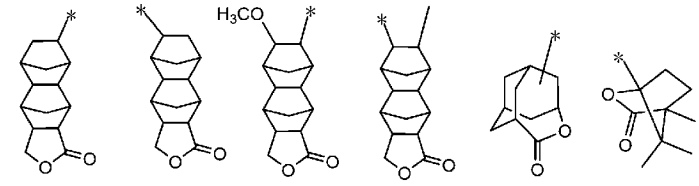

(r-lc-2-14) (r-lc-2-15) (r-lc-2-16) (r-lc-2-17) (r-lc-2-18)


(r-lc-3-1) (r-lc-3-2) (r-lc-3-3) (r-lc-3-4) (r-lc-3-5)

[0195] [化47]


(r-lc-4-1) (r-lc-4-2) (r-lc-4-3) (r-lc-4-4) (r-lc-4-5)


(r-lc-4-6) (r-lc-4-7) (r-lc-4-8) (r-lc-4-9)

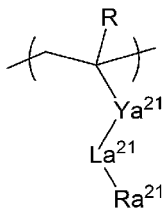

(r-lc-5-1) (r-lc-5-2) (r-lc-5-3) (r-lc-5-4) (r-lc-6-1) (r-lc-7-1)

[0196] 構成単位（ａ２）としては、なかでも、α位の炭素原子に結合した水素原

子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

かかる構成単位（ａ２）は、下記一般式（ａ２－１）で表される構成単位であることが好ましい。

[0197] [化48]



(a2-1)

［式中、Ｒは水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基である。Ｙａ^{21}は単結合または２価の連結基である。Ｌａ^{21}は－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮ（Ｒ’）－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯ－又は－ＣＯＮＨＣＳ－であり、Ｒ’は水素原子またはメチル基を示す。ただしＬａ^{21}が－Ｏ－の場合、Ｙａ^{21}は－ＣＯ－にはならない。Ｒａ^{21}はラクトン含有環式基である。］

[0198] 前記式（ａ２－１）中、Ｒは前記と同じである。Ｒとしては、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

[0199] 前記式（ａ２－１）中、Ｙａ^{21}における２価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が好適に挙げられる。Ｙａ^{21}における２価の連結基としては、上記一般式（ａ１０－１）中のＹａ^{x1}における２価の連結基と同様のものが挙げられる。

[0200] Ｙａ^{21}としては、単結合、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－］、エーテル結合（－Ｏ－）、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せであることが好ましい。

[0201] 前記式（ａ２－１）中、Ｙａ^{21}は、単結合であり、Ｌａ^{21}は、－ＣＯＯ－

、又は、－ＯＣＯ－、であることが好ましい。

[0202] 前記式（ａ２－１）中、Ｒａ^{21}はラクトン含有環式基である。

Ｒａ^{21}におけるラクトン含有環式基としてはそれぞれ、前述した一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表される基が好適に挙げられる。

[0203] （Ａ１）成分が有する構成単位（ａ２）は、１種でもよく２種以上でもよい。（Ａ１）成分は、構成単位（ａ２）を有してもよく、有しなくてもよい。

（Ａ１）成分が構成単位（ａ２）を有する場合、構成単位（ａ２）の割合は、当該（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、１～２０モル％であることが好ましく、１～１５モル％であることがより好ましく、１～１０モル％であることがさらに好ましい。

構成単位（ａ２）の割合を好ましい下限値以上とすると、前述した効果によって、構成単位（ａ２）を含有させることによる効果が充分に得られ、上限値以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィー特性が良好となる。

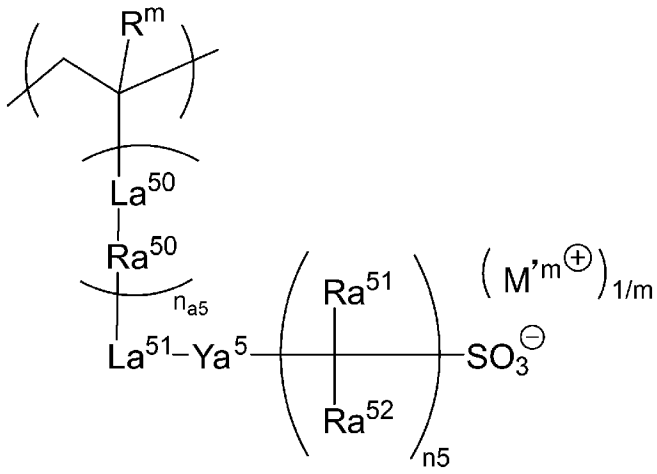
[0204] 構成単位（ａ５）：

（Ａ１）成分は、露光により酸を発生する構成単位（ａ５）を有してもよく、有しなくてもよい。構成単位（ａ５）は、公知のものを用いることができる。構成単位（ａ５）を有することにより、露光によって発生する酸が、レジスト膜内で、均一に分布しやすくなる。構成単位（ａ５）としては、後述の（Ｂ）成分に記載の構造を含む構成単位が挙げられる。例えば、後述の一般式（ｂ－１）～（ｂ－３）のいずれかで表される構造を含む構成単位が挙げられる。

構成単位（ａ５）としては、例えば、下記一般式（ａ５－１）で表される構成単位が好適に挙げられる。

[0205]

[化49]



・・・(a5－1)

[式中、Ｒ^{m}は、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子又は水素原子である。Ｌａ^{50}は、２価の連結基又は単結合である。Ｒａ^{50}は、置換基を有してもよい２価の炭化水素基である。ｎ$_{a5}$は、０～２の整数である。Ｌａ^{51}は、２価の連結基である。Ｙａ^{5}は、ヘテロ原子を有してもよい２価の連結基、又は単結合である。Ｒａ^{51}及びＲａ^{52}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はフッ素化アルキル基である。ｎ５は、１～４の整数である。ｍは１以上の整数であって、Ｍ’$^{m+}$は、ｍ価のオニウムカチオンである。]

[0206] {アニオン部}

前記式（ａ５－１）中、Ｒ^{m}は、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子又は水素原子である。

Ｒ^{m}の炭素原子数１～５のアルキル基は、炭素原子数１～５の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基は、前記炭素原子数１～５のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等

が挙げられる。ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、特にフッ素原子が好ましい。

R^mとしては、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が最も好ましい。

[0207] 前記式（ａ５－１）中、La^{50}は、２価の連結基又は単結合である。

La^{50}における２価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、及びヘテロ原子を含む２価の連結基が好適なものとして挙げられ、それぞれ、上記Ya^{x1}における２価の連結基として例示した、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基と同様である。

上記の中でも、La^{50}としては、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］、エーテル結合（－Ｏ－）、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、芳香族炭化水素基又はこれらの組合せ、あるいは単結合であることが好ましい。これらの中でも、La^{5}としては、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］、単結合であることがより好ましく、エステル結合［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］であることがさらに好ましい。

[0208] 前記式（ａ５－１）中、Ra^{50}は、置換基を有してもよい２価の炭化水素基である。

Ra^{50}における２価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

[0209] ・・Ra^{50}における脂肪族炭化水素基

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

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

[0210] ・・・直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基

該直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が１～１０であることが好ましく、炭素原子数１～６がより好ましく、炭素原子数１～４がさらに好ましく、炭素原子数１～３が最も好ましい。

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

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

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

[0211] 前記の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基、カルボニル基等が挙げられる。

[0212] ・・・構造中に環を含む脂肪族炭化水素基

該構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を

含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子２個を除いた基）、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

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

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数３～６のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数７～１２のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0213] 環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

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

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

前記置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素

原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

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

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

[0214] ・・Ｒａ^{50}における芳香族炭化水素基

該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも１つ有する炭化水素基である。

この芳香環は、４ｎ＋２個のπ電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素原子数は５～３０であることが好ましく、炭素原子数５～２０がより好ましく、炭素原子数６～１５がさらに好ましく、炭素原子数６～１２が特に好ましい。ただし、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から水素原子２つを除いた基（アリーレン基又はヘテロアリーレン基）；２以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から水素原子２つを除いた基；前記芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から水素原子１つを除いた基（アリール基又はヘテロアリール基）の水素原子の１つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原

子をさらに１つ除いた基）等が挙げられる。前記のアリール基又はヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素原子数は、１～４であることが好ましく、炭素原子数１～２であることがより好ましく、炭素原子数１であることが特に好ましい。

[0215] 前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。例えば、当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基等が挙げられる。

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

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

[0216] 前記式（ａ５－１）中、n_{a5}は、０～２の整数である。

上記の中でも、Ra^{50}は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が好ましく、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、多環式基又は単環式基である、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基がさらに好ましい。

あるいは、上記の中でも、Ra^{50}は、芳香族炭化水素基が好ましい。

[0217] n_{a5}が２である場合、２個のRa^{50}は、いずれも置換基を有してもよい脂環式炭化水素基であってもよいし、いずれも芳香族炭化水素基であってもよいし、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の組み合わせであってもよい。

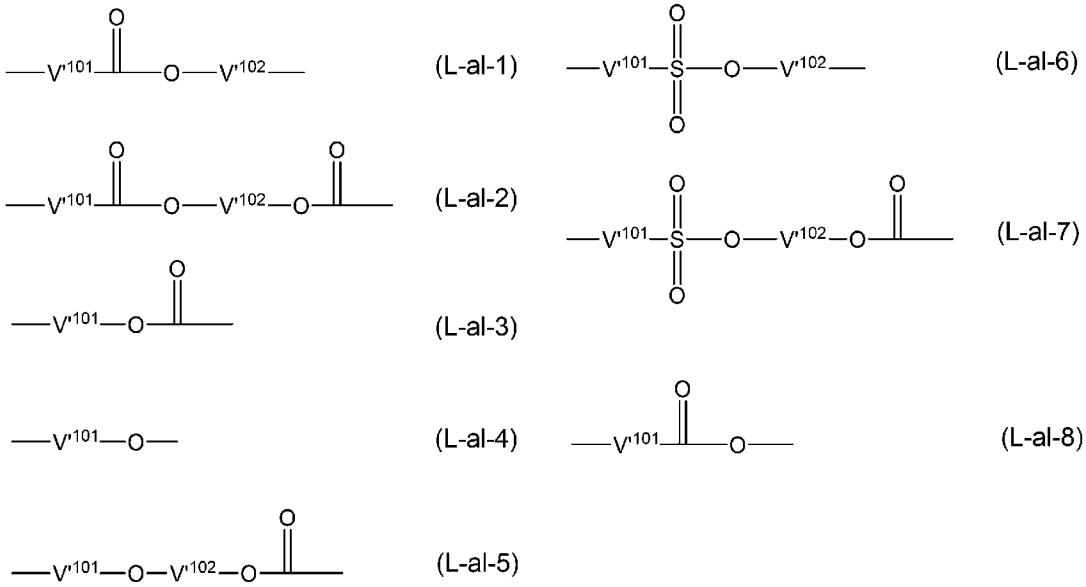
[0218] 前記式（ａ５－１）中、La^{51}は、２価の連結基である。

La^{51}における２価の連結基としては、酸素原子（エーテル結合：－Ｏ－）、エステル結合（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、オキシカルボニル基（－Ｏ－Ｃ

（＝Ｏ）－）、アミド結合（－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、カーボネート結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。この組み合わせに、さらにスルホニル基（－SO_2－）が連結されていてもよい。

かかる２価の連結基としては、例えば下記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）でそれぞれ表される連結基が挙げられる。なお、下記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）において、上記式（ａ５－１）中のRa^{50}と結合するのが、下記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）中のＶ’^{101}である。

[0219] [化50]



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

[0220] Ｖ’^{102}における２価の飽和炭化水素基は、炭素原子数１～３０のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数１～１０のアルキレン基であることがより好ましく、炭素原子数１～５のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0221] Ｖ’^{101}およびＶ’^{102}におけるアルキレン基としては、直鎖状のアルキレ

ン基でもよく分岐鎖状のアルキレン基でもよく、直鎖状のアルキレン基が好ましい。

V’^{101}およびV’^{102}におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基［－CH_2－］；－CH（CH_3）－、－CH（CH_2CH_3）－、－C（CH_3）$_2$－、－C（CH_3）（CH_2CH_3）－、－C（CH_3）（$CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_2CH_3）$_2$－等のアルキルメチレン基；エチレン基［－CH_2CH_2－］；－CH（CH_3）CH_2－、－CH（CH_3）CH（CH_3）－、－C（CH_3）$_2CH_2$－、－CH（CH_2CH_3）CH_2－等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（ｎ－プロピレン基）［－$CH_2CH_2CH_2$－］；－CH（CH_3）CH_2CH_2－、－CH_2CH（CH_3）CH_2－等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基［－$CH_2CH_2CH_2CH_2$－］；－CH（CH_3）$CH_2CH_2CH_2$－、－CH_2CH（CH_3）CH_2CH_2－等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基［－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$－］等が挙げられる。

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

[0222] Ｌａ^{51}としては、エステル結合を含む２価の連結基、またはエーテル結合を含む２価の連結基が好ましく、上記式（Ｌ－ａＩ－１）～（Ｌ－ａＩ－５）、（Ｌ－ａＩ－８）でそれぞれ表される連結基がより好ましく、（Ｌ－ａＩ－３）又は（Ｌ－ａＩ－８）で表される連結基が更に好ましい。

[0223] 前記式（ａ５－１）中、Ｙａ^{5}は、ヘテロ原子を有してもよい２価の連結基、又は単結合である。

Ｙａ^{5}における２価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有し

てもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が好適に挙げられる。

Ｙａ^{5}における、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基については、上記Ｙａ^{x1}における２価の連結基として例示した、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基と同様である。

上記の中でも、Ｙａ^{5}としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は単結合が好ましく、単結合がより好ましい。

[0224] 前記式（ａ５－１）中、Ｒａ^{51}及びＲａ^{52}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はフッ素化アルキル基である。

Ｒａ^{51}及びＲａ^{52}におけるフッ素化アルキル基としては、それぞれ、炭素原子数１～５の直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

前記式（ａ５－１）中、SO_3^-に隣接する炭素原子に結合するＲａ^{51}及びＲａ^{52}のうち、少なくとも一方はフッ素原子であることが、酸強度の観点から好ましい。

[0225] 前記式（ａ５－１）中、ｎ５は、１～４の整数であり、１、２又は３が好ましい。

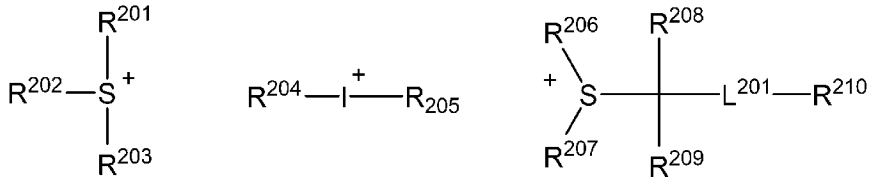
[0226] {カチオン部}

前記式（ａ５－１）中、Ｍ’$^{m+}$は、ｍ価のオニウムカチオンを表す。この中でも、Ｍ’$^{m+}$は、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが好ましい。ｍは、１以上の整数である。

[0227] 好ましいカチオン部（（Ｍ’$^{m+}$）$_{1/m}$）としては、下記の一般式（ｃａ－１）～（ｃａ－３）でそれぞれ表される有機カチオンが挙げられる。

[0228]

[化51]



(ca-1) (ca-2) (ca-3)

［式中、Ｒ^{201}～Ｒ^{207}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルケニル基を表す。Ｒ^{201}～Ｒ^{203}、Ｒ^{206}～Ｒ^{207}は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。Ｒ^{208}～Ｒ^{209}は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数１～５のアルキル基を表す。Ｒ^{210}は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよい－ＳＯ$_2$－含有環式基である。Ｌ^{201}は、－Ｃ（＝Ｏ）－または－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を表す。］

[0229] 上記の一般式（ｃａ－１）～（ｃａ－３）中、Ｒ^{201}～Ｒ^{207}におけるアリール基としては、炭素原子数６～２０の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

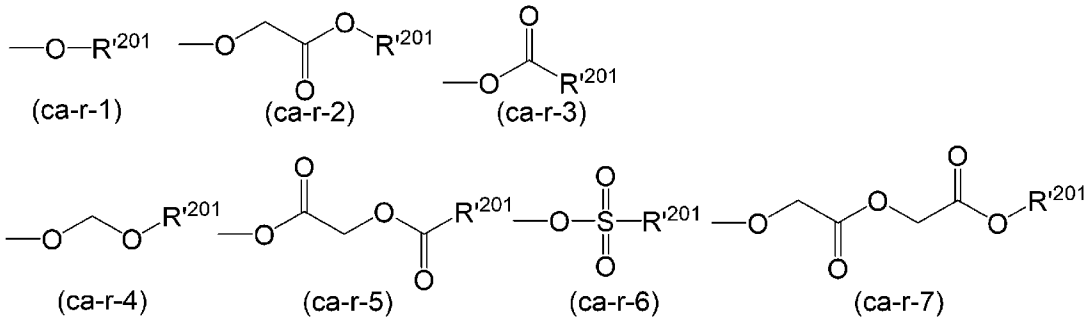
Ｒ^{201}～Ｒ^{207}におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素原子数１～３０のものが好ましい。

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

Ｒ^{201}～Ｒ^{207}、およびＲ^{210}が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、下記の一般式（ｃａ－ｒ－１）～（ｃａ－ｒ－７）でそれぞれ表される基等が挙げられる。

[0230]

[化52]



[式中、R’^{201}は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。]

[0231] 置換基を有してもよい環式基：

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

[0232] R’^{201}における芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素原子数は３～３０であることが好ましく、炭素原子数５～３０がより好ましく、炭素原子数５～２０がさらに好ましく、炭素原子数６～１５が特に好ましく、炭素原子数６～１０が最も好ましい。ただし、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

R’^{201}における芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビフェニル、又はこれらの芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環などが挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

R’^{201}における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香環から水素原子を１つ除いた基（アリール基：例えばフェニル基、ナフチル基など）、

前記芳香環の水素原子の１つがアルキレン基で置換された基（例えばベンジル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素原子数は、１～４であることが好ましく、炭素原子数１～２がより好ましく、炭素原子数１が特に好ましい。

[0233] R’^{201}における環状の脂肪族炭化水素基は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が挙げられる。

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

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

前記脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数３～６のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数７～３０のものが好ましい。中でも、該ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンがより好ましい。

[0234] なかでも、R’^{201}における環状の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を１つ以上除いた基が好ま

しく、ポリシクロアルカンから水素原子を１つ除いた基がより好ましく、アダマンチル基、ノルボルニル基が特に好ましく、アダマンチル基が最も好ましい。

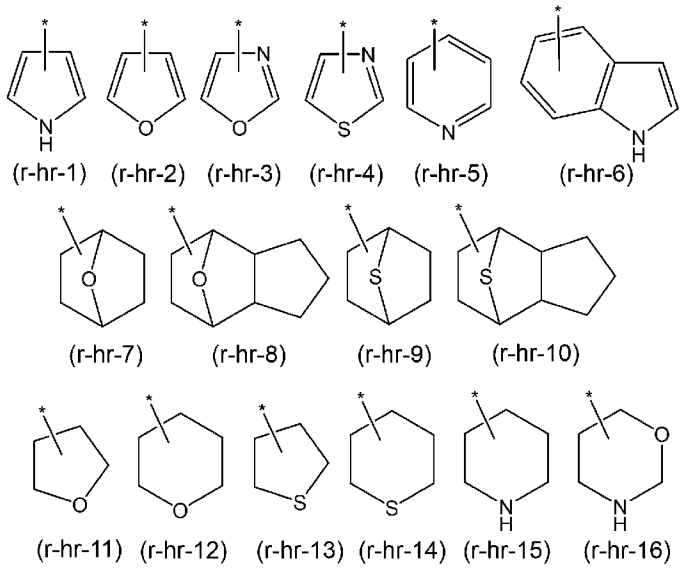
[0235] 脂環式炭化水素基に結合してもよい、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が１～１０であることが好ましく、炭素原子数１～６がより好ましく、炭素原子数１～４がさらに好ましく、炭素原子数１～３が特に好ましい。

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

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、－$CH(CH_3)$－、－$CH(CH_2CH_3)$－、－$C(CH_3)_2$－、－$C(CH_3)(CH_2CH_3)$－、－$C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$－、－$C(CH_2CH_3)_2$－等のアルキルメチレン基；－$CH(CH_3)CH_2$－、－$CH(CH_3)CH(CH_3)$－、－$C(CH_3)_2CH_2$－、－$CH(CH_2CH_3)CH_2$－、－$C(CH_2CH_3)_2$－CH_2－等のアルキルエチレン基；－$CH(CH_3)CH_2CH_2$－、－$CH_2CH(CH_3)CH_2$－等のアルキルトリメチレン基；－$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$－等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0236] また、R’^{201}における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよい。具体的には、前述の一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、後述の一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－４）でそれぞれ表される－SO_2－含有環式基、その他下記の化学式（ｒ－ｈｒ－１）～（ｒ－ｈｒ－１６）でそれぞれ表される複素環式基が挙げられる。

[0237] [化53]



[0238] R’^{201}の環式基における置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

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

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

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

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

置換基としてのカルボニル基は、環状の炭化水素基を構成するメチレン基（－CH_2－）を置換する基である。

[0239] 置換基を有してもよい鎖状のアルキル基：

R’^{201}の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

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

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

[0240] 置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基：

R’^{201}の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素原子数が２～１０であることが好ましく、炭素原子数２～５がより好ましく、炭素原子数２～４がさらに好ましく、炭素原子数３が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブテニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、１－メチルビニル基、２－メチルビニル基、１－メチルプロペニル基、２－メチルプロペニル基などが挙げられる。

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、プロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

[0241] R’^{201}の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記R’^{201}における環式基等が挙げられる。

[0242] R’^{201}の置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基は、上述したものの他、置換基を有してもよい環式基又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基として、上述の式（ａ１－ｒ－２）で表される酸解離性基と同様のものも挙げられる。

[0243] なかでも、R’^{201}は、置換基を有してもよい環式基が好ましく、置換基を有してもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。より具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基；前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；後述の一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－４）でそれぞれ表される－ＳＯ$_2$－含有環式基などが好ましい。

[0244] 上記の一般式（ｃａ－１）～（ｃａ－３）中、Ｒ^{201}～Ｒ^{203}、Ｒ^{206}～Ｒ^{207}は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ$_3$－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－または－Ｎ（Ｒ$_N$）－（該Ｒ$_N$は炭素原子数１～５のアルキル基である。）等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む１つの環が、イオウ原子を含めて、３～１０員環であることが好ましく、５～７員環であることが特に好ましい。形成される環の具体例としては、例えばチオフェン環、チアゾール環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、９Ｈ－チオキサンテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、テトラヒドロチオフェニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

[0245] Ｒ^{208}～Ｒ^{209}は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数１～５のアルキル基を表し、水素原子又は炭素原子数１～３のアルキル基が好ましく、アルキル基となる場合、相互に結合して環を形成してもよい。

[0246] Ｒ^{210}は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよい－Ｓ

O_2－含有環式基である。

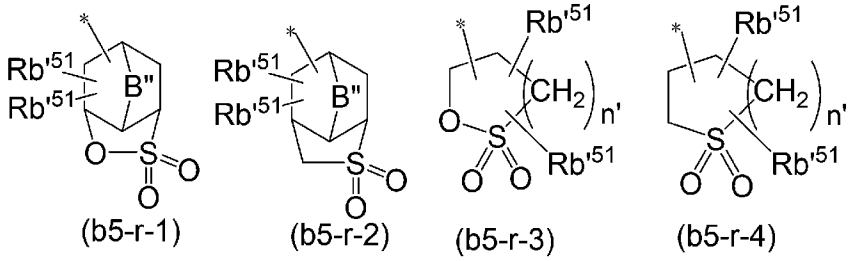
R^{210}におけるアリール基としては、炭素原子数６～２０の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

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

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

R^{210}における、－SO_2－含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－４）でそれぞれ表される基が挙げられ、「－SO_2－含有多環式基」が好ましく、一般式（ｂ５－ｒ－１）で表される基がより好ましい。

[0247] [化54]



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

[0248] 前記一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－２）中、Ｂ”は、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素原子数１～５のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。

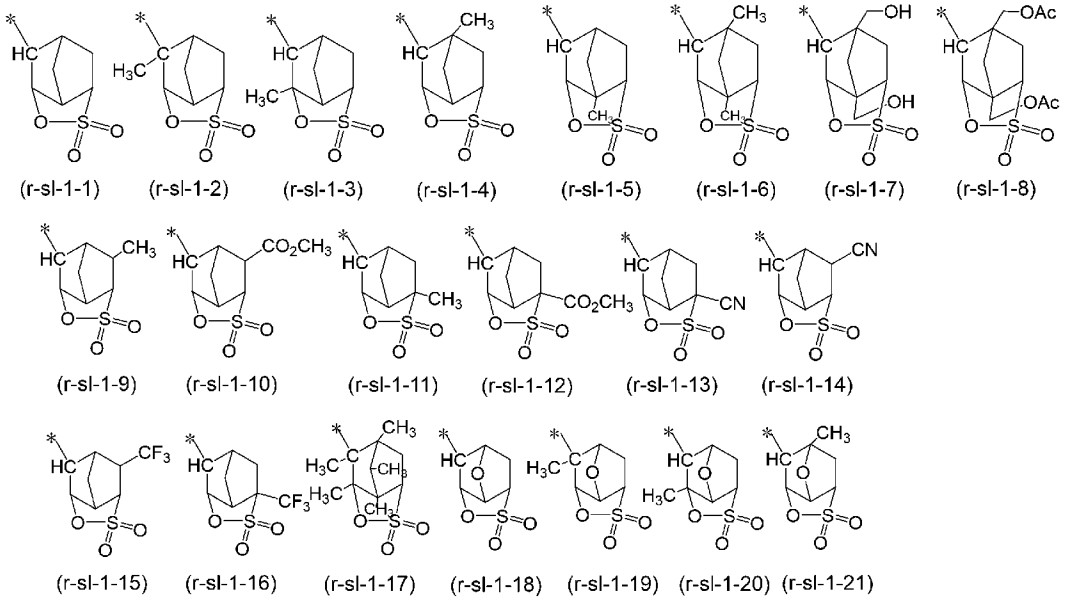
Ｂ”としては、炭素原子数１～５のアルキレン基または－Ｏ－が好ましく、

炭素原子数１～５のアルキレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

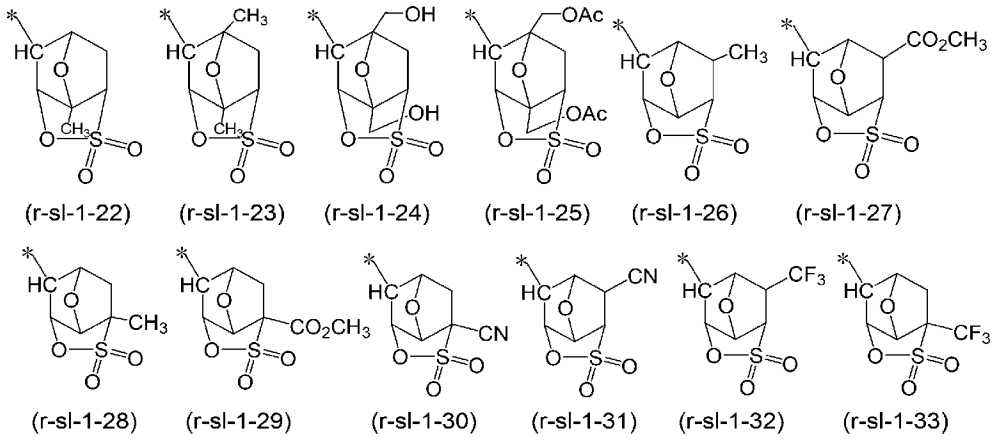
[0249] 前記一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－４）中、Ｒｂ’^{51}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、その中でも、それぞれ独立に水素原子又はシアノ基であることが好ましい。

[0250] 下記に一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－４）でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。式中の「Ａｃ」は、アセチル基を示す。

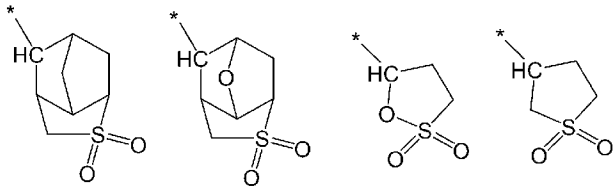
[0251] [化55]



[0252] [化56]



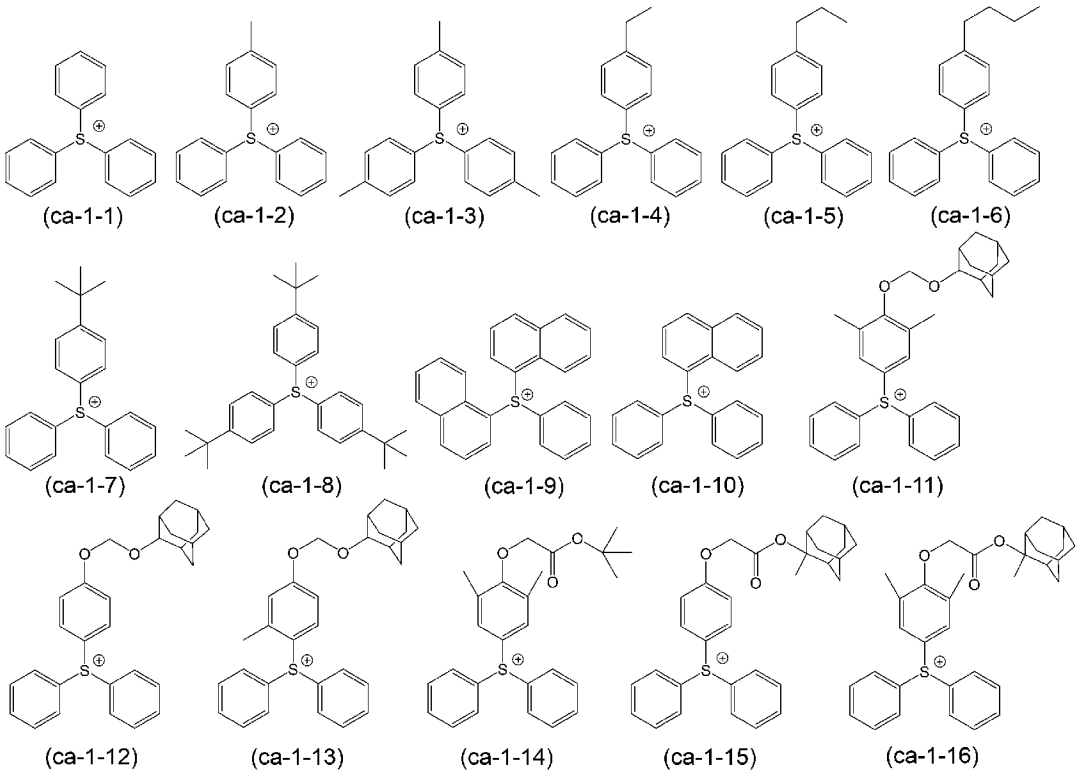
[0253] [化57]



(r-sl-2-1) (r-sl-2-2) (r-sl-2-3) (r-sl-2-4)

[0254] 前記式（ｃａ－１）で表される好適なカチオンとして具体的には、下記の化学式でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0255] [化58]



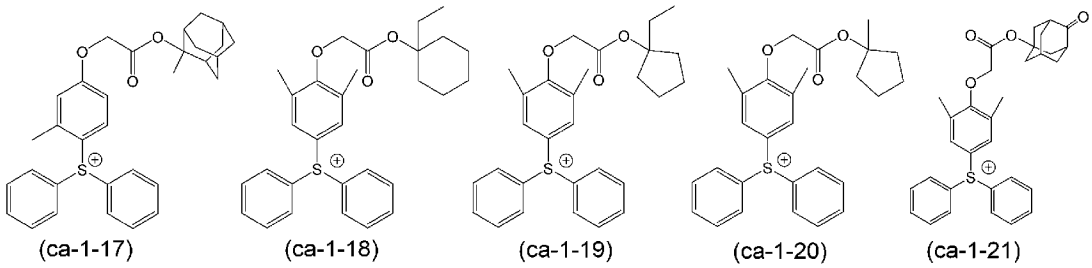
(ca-1-1) (ca-1-2) (ca-1-3) (ca-1-4) (ca-1-5) (ca-1-6)

(ca-1-7) (ca-1-8) (ca-1-9) (ca-1-10) (ca-1-11)

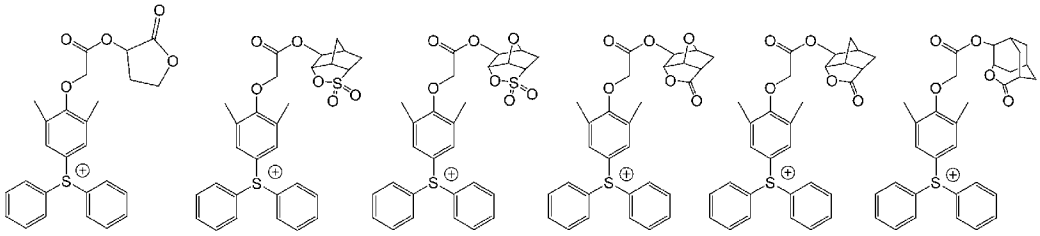
(ca-1-12) (ca-1-13) (ca-1-14) (ca-1-15) (ca-1-16)

[0256]

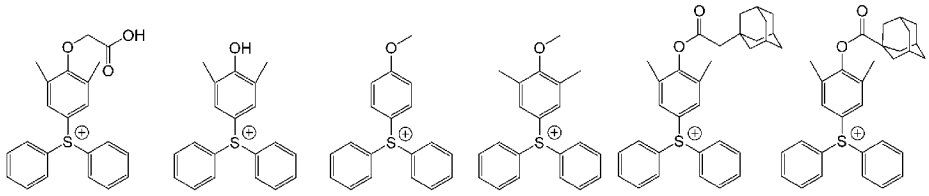
[化59]



(ca-1-17) (ca-1-18) (ca-1-19) (ca-1-20) (ca-1-21)



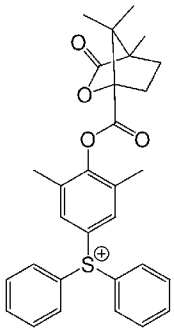
(ca-1-22) (ca-1-23) (ca-1-24) (ca-1-25) (ca-1-26) (ca-1-27)



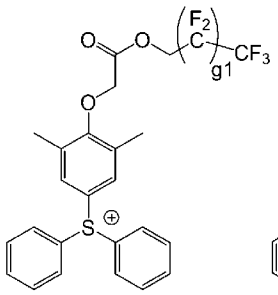
(ca-1-28) (ca-1-29) (ca-1-30) (ca-1-31) (ca-1-32) (ca-1-33)

[0257]

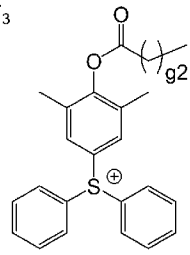
[化60]



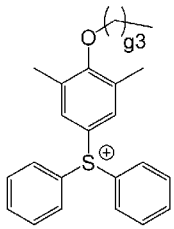
(ca-1-34)



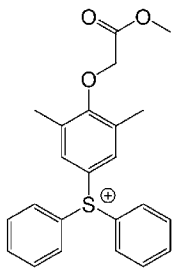
(ca-1-35)



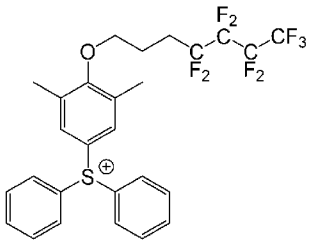
(ca-1-36)



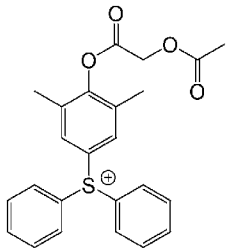
(ca-1-37)



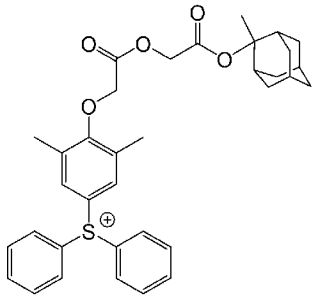
(ca-1-38)



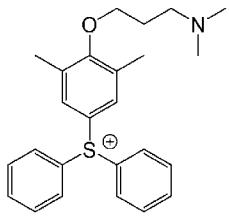
(ca-1-39)



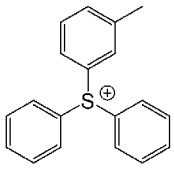
(ca-1-40)



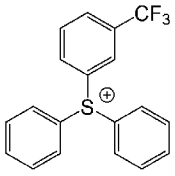
(ca-1-41)



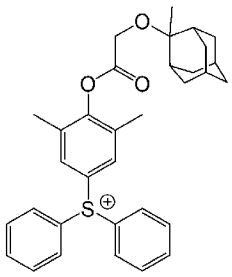
(ca-1-42)



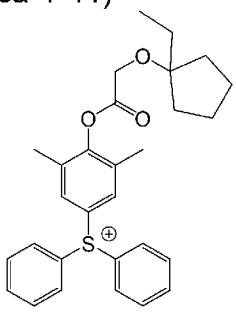
(ca-1-43)



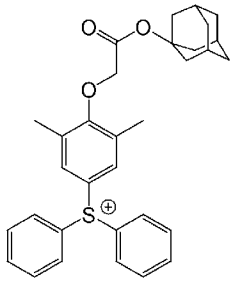
(ca-1-44)



(ca-1-45)



(ca-1-46)

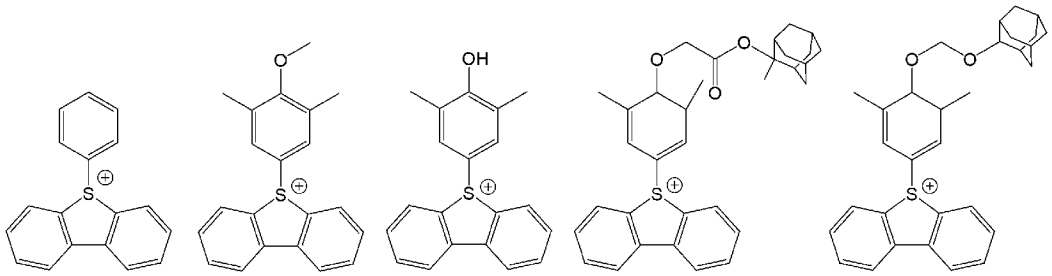


(ca-1-47)

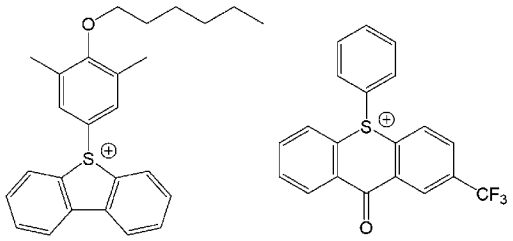
［式中、ｇ１、ｇ２、ｇ３は繰返し数を示し、ｇ１は１～５の整数であり、ｇ２は０～２０の整数であり、ｇ３は０～２０の整数である。］

[0258]

[化61]

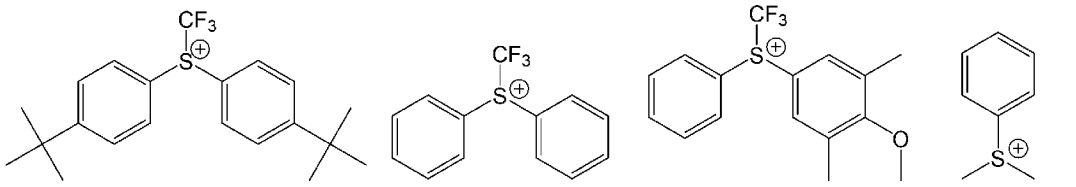


(ca-1-48) (ca-1-49) (ca-1-50) (ca-1-51) (ca-1-52)

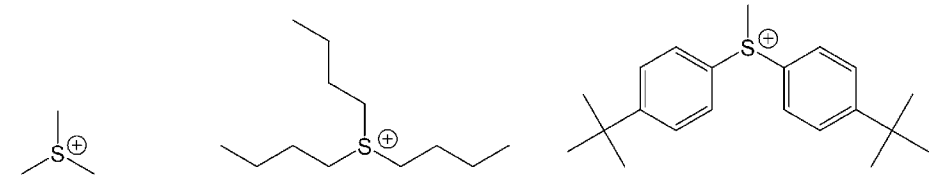


(ca-1-53) (ca-1-54)

[0259] [化62]



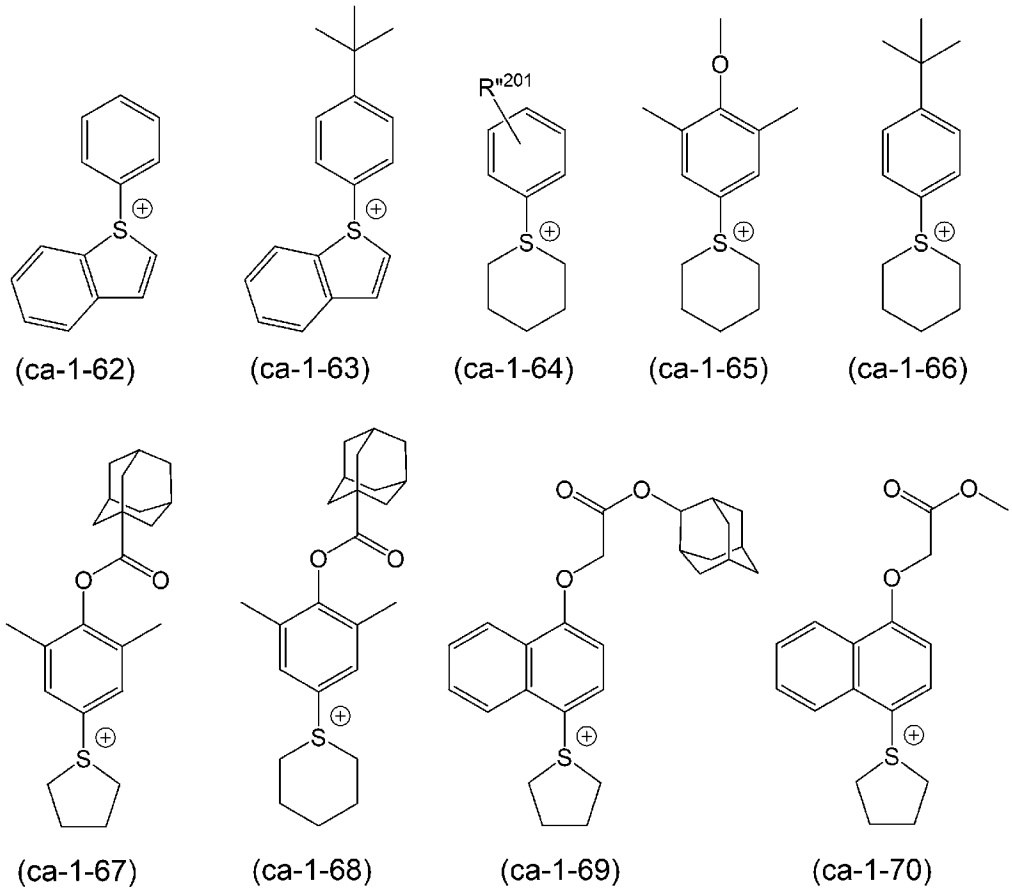
(ca-1-55) (ca-1-56) (ca-1-57) (ca-1-58)



(ca-1-59) (ca-1-60) (ca-1-61)

[0260]

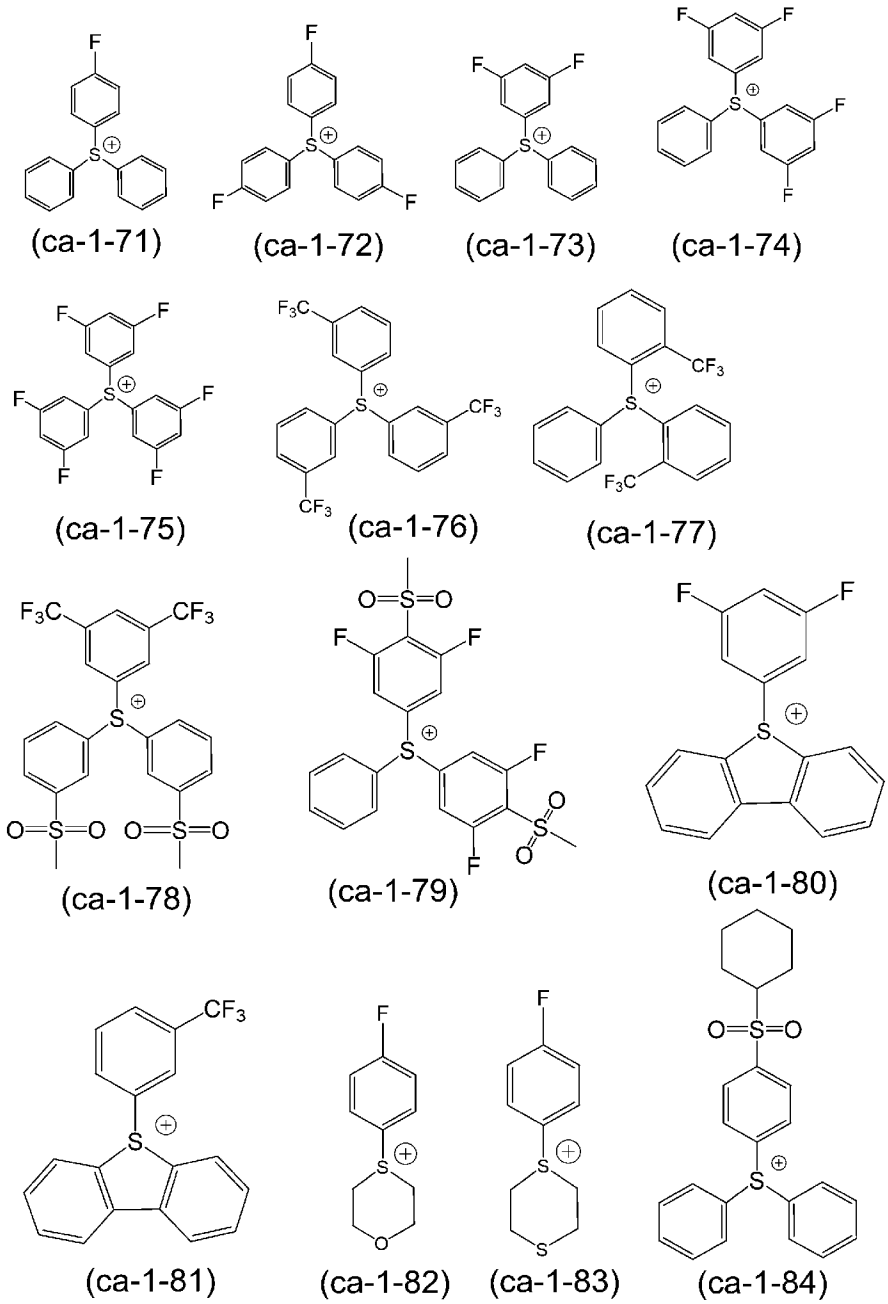
[化63]



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

[0261]

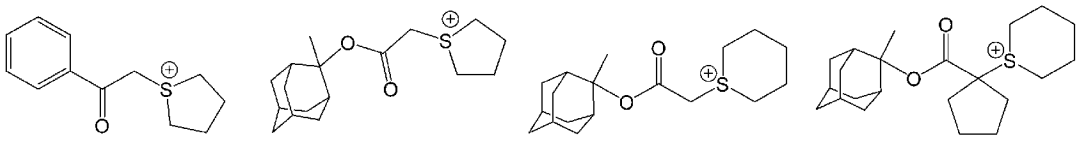
[化64]



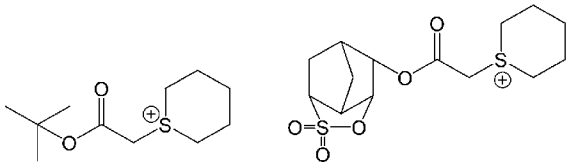
[0262] 前記式（ｃａ－２）で表される好適なカチオンとして具体的には、ジフェニルヨードニウムカチオン、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムカチオン等が挙げられる。

[0263] 前記式（ｃａ－３）で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式（ｃａ－３－１）～（ｃａ－３－６）でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0264] [化65]



(ca-3-1) (ca-3-2) (ca-3-3) (ca-3-4)



(ca-3-5) (ca-3-6)

[0265] 前記式（ａ５－１）におけるカチオン部（（M’$^{m+}$）$_{1/m}$）としては、スルホニウムカチオンが好ましく、前記式（ｃａ－１）～（ｃａ－３）でそれぞれ表されるカチオンがより好ましく、前記式（ｃａ－１）で表されるカチオンが更に好ましく、前記式（ｃａ－１－１）～（ｃａ－１－８４）でそれぞれ表されるカチオンが特に好ましい。

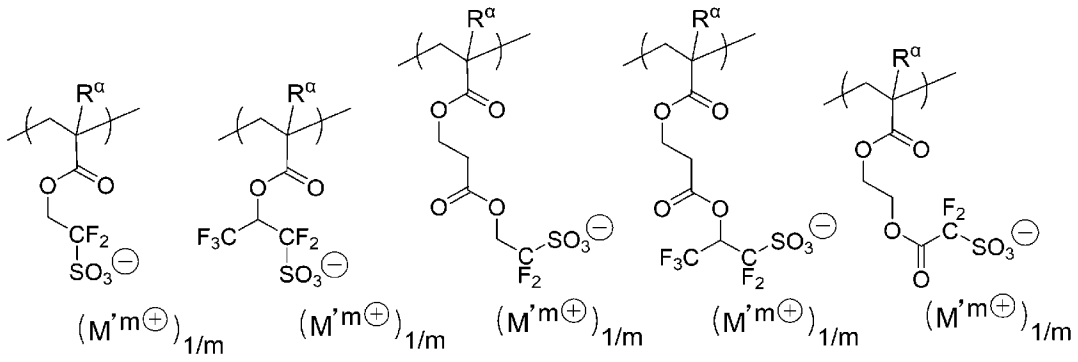
特に高感度化の点から、前記式（ｃａ－１）で表される好適なカチオンとしては、置換基としてフッ素原子、フッ素化アルキル基、スルホニル基等の電子求引性基を有するものが好ましく、例えば、上記の化学式（ｃａ－１－４４）、（ｃａ－１－７１）～（ｃａ－１－８４）でそれぞれ表されるカチオンからなる群より選択されるカチオンが特に好ましい。

[0266] 以下に、構成単位（ａ５）の好ましい具体例を示す。

以下の式中、Ｒ$^{\alpha}$は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。ｍ及びM’$^{m+}$は、上記一般式（ａ５－１）中のｍ及びM’$^{m+}$と同様である。

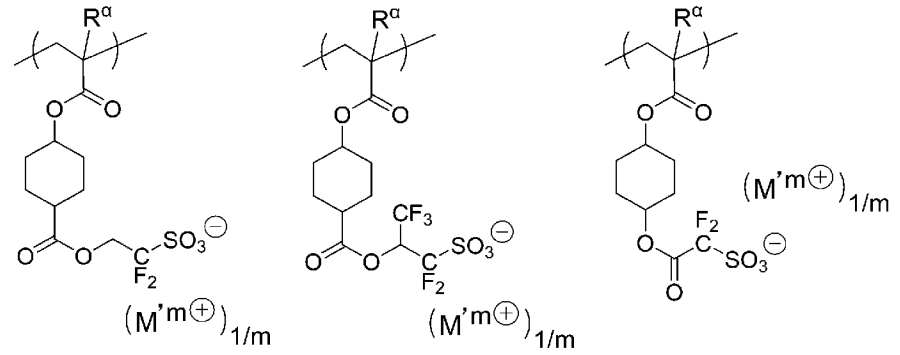
[0267]

[化66]

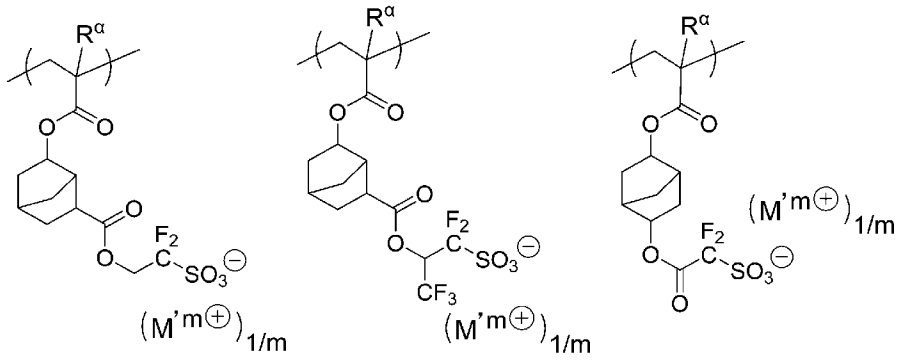


(a5-1-1) (a5-1-2) (a5-1-3) (a5-1-4) (a5-1-5)

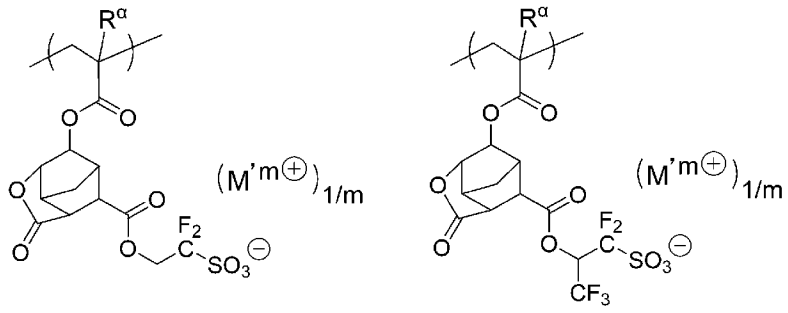
[0268] [化67]



(a5-1-6) (a5-1-7) (a5-1-8)

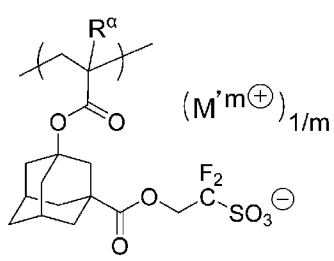


(a5-1-9) (a5-1-10) (a5-1-11)

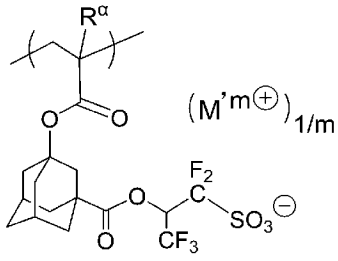


(a5-1-12) (a5-1-13)

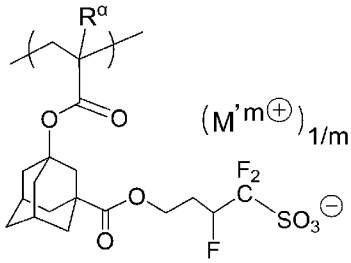
[0269] [化68]



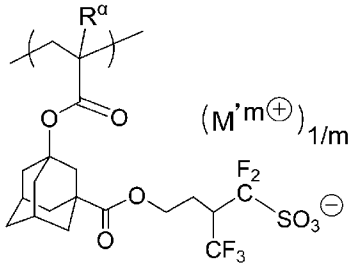
(a5-1-14)



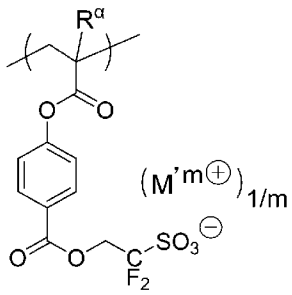
(a5-1-15)



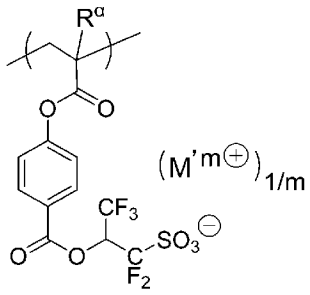
(a5-1-16)



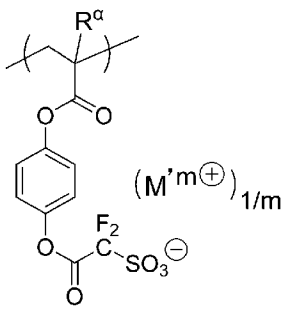
(a5-1-17)



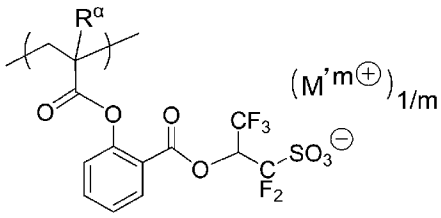
(a5-1-18)



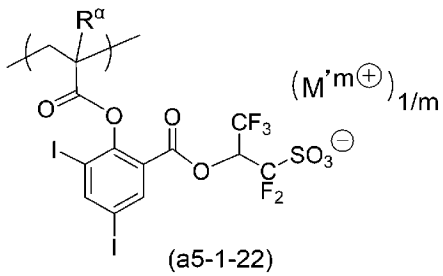
(a5-1-19)



(a5-1-20)



(a5-1-21)



(a5-1-22)

[0270] （Ａ１）成分が有する構成単位（ａ５）は、１種でもよく２種以上でもよい。

（Ａ１）成分が構成単位（ａ５）を有する場合、（Ａ１）成分中の構成単位（ａ５）の割合は、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、５～２５モル％が好ましく、１０～２０モル％がより好ま

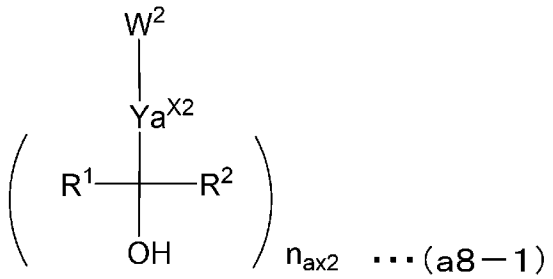
しく、１５～２０モル％がさらに好ましい。

構成単位（ａ５）の割合が、前記の好ましい範囲の下限値以上であることにより、更なる高感度化、解像性の向上を実現しやすくなる。一方、前記の好ましい範囲の上限値以下であることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

[0271] 構成単位（ａ８）：

構成単位（ａ８）は、下記一般式（ａ８－１）で表される化合物から誘導される構成単位である。（Ａ１）成分は、構成単位（ａ８）を有してもよく、有しなくてもよい。

[0272] [化69]



n_{ax2} ・・・(a8－1)

[式中、W^2は、重合性基含有基である。Ya^{x2}は、単結合又は（n_{ax2}＋１）価の連結基である。Ya^{x2}とW^2とは縮合環を形成していてもよい。R^1は炭素原子数１～１２のフッ素化アルキル基である。R^2はフッ素原子を有してもよい炭素原子数１～１２の有機基又は水素原子である。R^2及びYa^{x2}は、相互に結合して環構造を形成していてもよい。n_{ax2}は、１～３の整数である。]

[0273] W^2の重合性基含有基における「重合性基」とは、重合性基を有する化合物がラジカル重合等により重合することを可能とする基であり、例えばエチレン性二重結合などの炭素原子間の多重結合を含む基をいう。

[0274] 重合性基含有基としては、重合性基のみから構成される基でもよいし、重合性基と該重合性基以外の他の基とから構成される基でもよい。該重合性基以外の他の基としては、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が挙げられる。

重合性基含有基としては、例えば、化学式：Ｃ（Ｒ^{X11}）（Ｒ^{X12}）＝Ｃ（Ｒ^{X13}）－Ｙａ^{x0}－で表される基が好適に挙げられる。

この化学式中、Ｒ^{X11}、Ｒ^{X12}及びＲ^{X13}は、それぞれ、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Ｙａ^{x0}は、単結合または２価の連結基である。

[0275] Ｙａ^{x2}とＷ^{2}とが形成する縮合環としては、Ｗ^{2}部位の重合性基とＹａ^{x2}とが形成する縮合環、Ｗ^{2}部位の重合性基以外の他の基とＹａ^{x2}とが形成する縮合環が挙げられる。

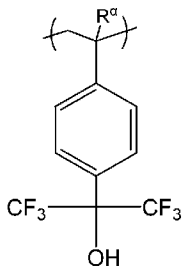
Ｙａ^{x2}とＷ^{2}とが形成する縮合環は、置換基を有してもよい。

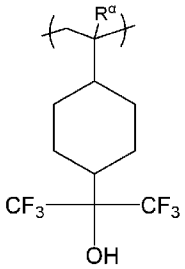
[0276] 以下に、構成単位（ａ８）の具体例を示す。

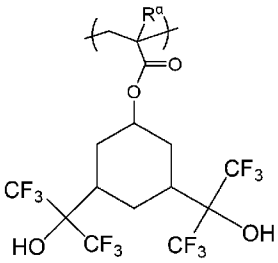
下記の式中、Ｒ$^{\alpha}$は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

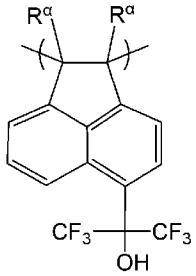
[0277]

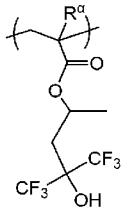
[化70]

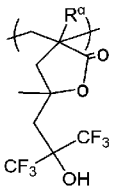

(a8-1-01)

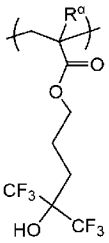

(a8-1-02)

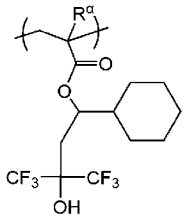

(a8-1-03)

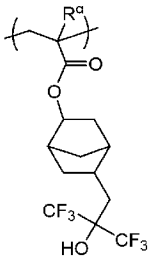

(a8-1-04)

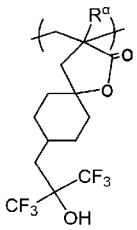

(a8-1-05)

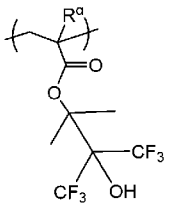

(a8-1-06)

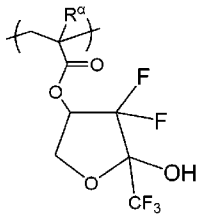

(a8-1-07)


(a8-1-08)


(a8-1-09)


(a8-1-10)


(a8-1-11)


(a8-1-12)

[0278] 上記例示の中でも、構成単位（ａ８）は、化学式（ａ８－１－０１）～（ａ８－１－０４）、（ａ８－１－０６）、（ａ８－１－０８）、（ａ８－１－０９）、及び、（ａ８－１－１０）でそれぞれ表される構成単位からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、化学式（ａ８－１－０１）～（ａ８－１－０４）、（ａ８－１－０９）でそれぞれ表される構成単位からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。

[0279] （Ａ１）成分が有する構成単位（ａ８）は、１種でもよく２種以上でもよい。（Ａ１）成分は、構成単位（ａ８）を有してもよく、有しなくてもよい。

（Ａ１）成分における構成単位（ａ８）の割合は、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、０～５０モル％であること

が好ましく、０～３０モル％であることがより好ましい。

[0280] レジスト組成物が含有する（Ａ１）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0281] （Ａ１）成分としては、例えば、構成単位（ａ０）と構成単位（ａ１０）との繰り返し構造を含む高分子化合物；構成単位（ａ０）と構成単位（ａ１０）と構成単位（ａ５）との繰り返し構造を含む高分子化合物等が挙げられる。

[0282] 構成単位（ａ０）と構成単位（ａ１０）との繰り返し構造を有する高分子化合物において、構成単位（ａ０）の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、２５～８０モル％が好ましく、１０～７５モル％がより好ましく、３０～７０モル％がさらに好ましく、４０～７０モル％がさらに好ましい。

該高分子化合物中の構成単位（ａ１０）の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、２５～９０モル％が好ましく、３０～７０モル％がより好ましく、３０～６０モル％がさらに好ましく、２０～５０モル％が特に好ましい。

[0283] 構成単位（ａ０）と構成単位（ａ１０）と構成単位（ａ５）との繰り返し構造を有する高分子化合物において、構成単位（ａ０）の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、２５～８０モル％が好ましく、１０～７０モル％がより好ましく、２０～６０モル％がさらに好ましく、３０～５０モル％がさらに好ましい。

該高分子化合物中の構成単位（ａ１０）の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、１０～７０モル％が好ましく、１５～６０モル％がより好ましく、１５～５０モル％がさらに好ましく、１５～４０モル％が特に好ましい。

該高分子化合物中の構成単位（ａ５）の割合は、該高分子化合物を構成する全構成単位の合計（１００モル％）に対して、２５～８０モル％が好ましく、３０～７０モル％がより好ましく、３０～６０モル％がさらに好ましく

、３０～５０モル％が特に好ましい。

[0284] かかる（Ａ１）成分は、各構成単位を誘導するモノマーを重合溶媒に溶解し、ここに、例えばアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、アゾビスイソ酪酸ジメチル（例えばＶ－６０１など）等のラジカル重合開始剤を加えて重合することにより製造することができる。

あるいは、かかる（Ａ１）成分は、構成単位（ａ０）を誘導するモノマーと、任意の構成単位（例えば、構成単位（ａ１０）、構成単位（ａ５）等を誘導するモノマー）と、を重合溶媒に溶解し、ここに、上記のようなラジカル重合開始剤を加えて重合し、その後、脱保護反応を行うことにより製造することができる。

なお、重合の際に、例えば、ＨＳ－CH_2－CH_2－CH_2－Ｃ（CF_3）$_2$－ＯＨのような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に－Ｃ（CF_3）$_2$－ＯＨ基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やＬＥＲ（ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸）の低減に有効である。

[0285] （Ａ１）成分の重量平均分子量（Ｍｗ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算基準）は、特に限定されるものではなく、１０００～５００００が好ましく、５０００～４００００がより好ましく、５０００～３００００がさらに好ましい。

（Ａ１）成分のＭｗがこの範囲の好ましい上限値以下であると、レジストとして用いるのに充分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の好ましい下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

（Ａ１）成分の分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、特に限定されず、１．０～４．０が好ましく、１．０～３．０がより好ましく、１．０～２．０が特に好ましい。なお、Ｍｎは数平均分子量を示す。

[0286] ・（Ａ２）成分について

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

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

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

[0287] （Ａ）成分中の（Ａ１）成分の割合は、（Ａ）成分の総質量に対し、２５質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましく、７５質量％以上がさらに好ましく、１００質量％であってもよい。該割合が２５質量％以上であると、高感度化や解像性、ラフネス改善などの種々のリソグラフィー特性に優れたレジストパターンが形成されやすくなる。

[0288] 本実施形態のレジスト組成物中、（Ａ）成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

[0289] ＜その他成分＞

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

[0290] ≪酸発生剤成分（Ｂ）≫

本実施形態のレジスト組成物は、さらに、露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）を含有してもよい。

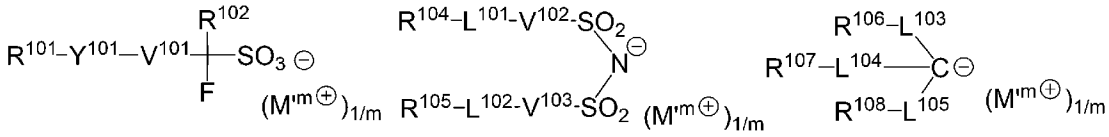
（Ｂ）成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として提案されているものを用いることができる。

このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤；ビスアルキル又はビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤；ニトロベンジルスルホネート系酸発

生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。（Ｂ）成分の含有形態としては、化合物の形態でもよく、上述の構成単位（ａ５）として（Ａ１）成分に組み込まれた形態でもよく、これらの両方の形態でもよい。

[0291] オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式（ｂ－１）で表される化合物（以下「（ｂ－１）成分」ともいう）、一般式（ｂ－２）で表される化合物（以下「（ｂ－２）成分」ともいう）又は一般式（ｂ－３）で表される化合物（以下「（ｂ－３）成分」ともいう）が挙げられる。

[0292] [化71]



(b-1) (b-2) (b-3)

［式中、R^{101}及びR^{104}～R^{108}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。R^{104}とR^{105}とは相互に結合して環構造を形成していてもよい。R^{102}は、炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基又はフッ素原子である。Y^{101}は、酸素原子を含む２価の連結基又は単結合である。V^{101}～V^{103}は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。ただし、Y^{101}及びV^{101}は、同時に単結合になることはない。L^{101}～L^{102}は、それぞれ独立に、単結合又は酸素原子である。L^{103}～L^{105}は、それぞれ独立に、単結合、－ＣＯ－又は－SO_2－である。ｍは１以上の整数であって、M'^{m+}はｍ価のオニウムカチオンである。］

[0293] ｛アニオン部｝

・（ｂ－１）成分におけるアニオン

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

ある。

[0294] 置換基を有してもよい環式基：

該環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。また、脂肪族炭化水素基は、飽和であることが好ましい。

[0295] R^{101}における芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素原子数は３～３０であることが好ましく、５～３０であることがより好ましく、５～２０がさらに好ましく、６～１５が特に好ましく、６～１０が最も好ましい。但し、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

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

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

[0296] R^{101}における環状の脂肪族炭化水素基は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が挙げられる。

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

が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

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

前記脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数３～６のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数７～３０のものが好ましい。中でも、該ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンがより好ましい。

[0297] なかでも、R^{101}における環状の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を１つ以上除いた基が好ましく、ポリシクロアルカンから水素原子を１つ除いた基がより好ましく、アダマンチル基、ノルボルニル基がさらに好ましく、アダマンチル基が特に好ましい。

[0298] 脂環式炭化水素基に結合してもよい、直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が１～１０であることが好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましく、１～３が最も好ましい。直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基［－CH_2－］、エチレン基［－（CH_2）$_2$－］、トリメチレン基［－（CH_2）$_3$－］、テトラメチレン基［－（CH_2）$_4$－］、ペンタメチレン基［－（CH_2）$_5$－］等が挙げられる。

脂環式炭化水素基に結合してもよい、分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭

素原子数が２～１０であることが好ましく、３～６がより好ましく、３又は４がさらに好ましく、３が最も好ましい。分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$－等のアルキルメチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－等のアルキルエチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－等のアルキルトリメチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0299] また、Ｒ^{101}における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよい。具体的には、前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、前記一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－４）でそれぞれ表される－ＳＯ$_2$－含有環式基、その他前記化学式（ｒ－ｈｒ－１）～（ｒ－ｈｒ－１６）でそれぞれ表される複素環式基が挙げられる。

[0300] Ｒ^{101}の環式基における置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数１～５のアルキル基が好ましい。

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

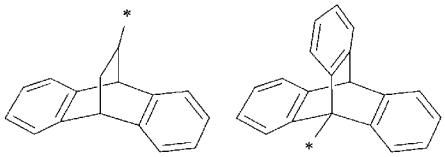
置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

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

置換基としてのカルボニル基は、環状の炭化水素基を構成するメチレン基（－CH_2－）を置換する基である。

[0301] Ｒ^{101}における環状の炭化水素基は、脂肪族炭化水素環と芳香環とが縮合した縮合環を含む縮合環式基であってもよい。前記縮合環としては、例えば、架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンに、１個以上の芳香環が縮合したもの等が挙げられる。前記架橋環系ポリシクロアルカンの具体例としては、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン（ノルボルナン）、ビシクロ［２．２．２］オクタン等のビシクロアルカンが挙げられる。前記縮合環式としては、ビシクロアルカンに２個又は３個の芳香環が縮合した縮合環を含む基が好ましく、ビシクロ［２．２．２］オクタンに２個又は３個の芳香環が縮合した縮合環を含む基がより好ましい。Ｒ^{101}における縮合環式基の具体例としては、下記式（ｒ－ｂｒ－１）～（ｒ－ｂｒ－２）で表される基が挙げられる。式中＊は、式（ｂ－１）中のＹ^{101}に結合する結合手を表す。

[0302] [化72]



(r-br-1) (r-br-2)

[0303] Ｒ^{101}における縮合環式基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基等が挙げられる。

前記縮合環式基の置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基は、上記R^{101}における環式基の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

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

前記縮合環式基の置換基としての脂環式炭化水素基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基；前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；前記一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－４）でそれぞれ表される－SO_2－含有環式基；前記式（ｒ－ｈｒ－７）～（ｒ－ｈｒ－１６）でそれぞれ表される複素環式基等が挙げられる。

[0304] 置換基を有してもよい鎖状のアルキル基：

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

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

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

－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、４－メチルペンチル基などが挙げられる。

[0305] 置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基：

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

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、プロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

[0306] Ｒ^{101}の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記Ｒ^{101}における環式基等が挙げられる。

[0307] 式（ｂ－１）中、Ｙ^{101}は、単結合または酸素原子を含む２価の連結基である。

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

酸素原子を含む２価の連結基としては、例えば上記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）でそれぞれ表される連結基が挙げられる。なお、下記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）において、上記式（ｂ－１）中のＲ^{101}と結合するのが、下記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）中のＶ’^{101}である。

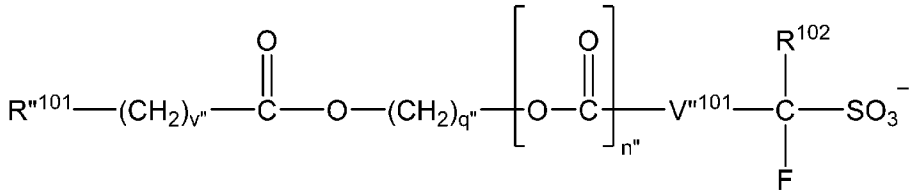
[0308] 式（ｂ－１）中、Ｖ^{101}は、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。なかでも、Ｖ^{101}は、単結合、又は炭素原子数１～４の直鎖状のフ

ッ素化アルキレン基であることが好ましい。

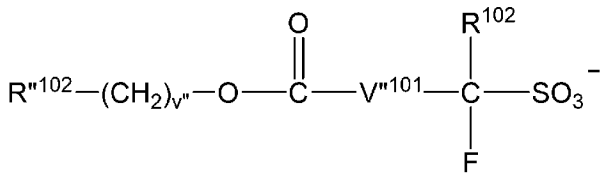
[0309] 式（ｂ－１）中、Ｒ^{102}は、フッ素原子又は炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基である。Ｒ^{102}は、フッ素原子または炭素原子数１～５のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

[0310] 前記式（ｂ－１）で表されるアニオン部の具体例としては、例えば、Ｙ^{101}が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ；Ｙ^{101}が酸素原子を含む２価の連結基である場合、下記式（ａｎ－１）～（ａｎ－３）のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

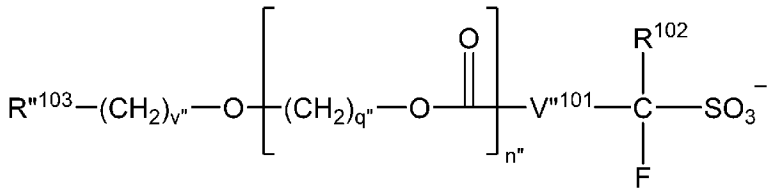
[0311] [化73]



(an-1)



(an-2)



(an-3)

［式中、Ｒ”^{101}は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、上記の化学式（ｒ－ｈｒ－１）～（ｒ－ｈｒ－１６）でそれぞれ表される１価の複素環式基、前記式（ｒ－ｂｒ－１）又（ｒ－ｂｒ－２）で表される縮合環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい芳香族環式基である。Ｒ”^{102}は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、前記式（ｒ－ｂｒ－１）又（ｒ－ｂｒ－２）で表される縮合環式基、前記一般式（ａ２－ｒ－１）、（ａ２－ｒ－３）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有

環式基、又は前記一般式（ｂ５－ｒ－１）～（ｂ５－ｒ－４）でそれぞれ表される－ＳＯ$_2$－含有環式基である。Ｒ”^{103}は、置換基を有してもよい芳香族環式基、置換基を有してもよい脂肪族環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。Ｖ”^{101}は、単結合、炭素原子数１～４のアルキレン基、又は炭素原子数１～４のフッ素化アルキレン基である。Ｒ^{102}は、フッ素原子又は炭素原子数１～５のフッ素化アルキル基である。ｖ”はそれぞれ独立に０～３の整数であり、ｑ”はそれぞれ独立に０～２０の整数であり、ｎ”は０または１である。］

[0312] Ｒ”^{101}、Ｒ”^{102}およびＲ”^{103}の置換基を有してもよい脂肪族環式基は、前記式（ｂ－１）中のＲ^{101}における環状の脂肪族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、前記式（ｂ－１）中のＲ^{101}における環状の脂肪族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0313] Ｒ”^{101}およびＲ”^{103}における置換基を有してもよい芳香族環式基は、前記式（ｂ－１）中のＲ^{101}における環状の炭化水素基における芳香族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、前記式（ｂ－１）中のＲ^{101}における該芳香族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0314] Ｒ”^{101}における置換基を有してもよい鎖状のアルキル基は、前記式（ｂ－１）中のＲ^{101}における鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。

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

[0315] ・（ｂ－２）成分におけるアニオン

式（ｂ－２）中、Ｒ^{104}、Ｒ^{105}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式（ｂ－１）中のＲ^{101}と同様

のものが挙げられる。ただし、R^{104}、R^{105}は、相互に結合して環を形成していてもよい。

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

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

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

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

[0316] ・（ｂ－３）成分におけるアニオン

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

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

[0317] 上記の中でも、（Ｂ）成分のアニオン部としては、（ｂ－１）成分におけるアニオンが好ましく、前記式（ａｎ－１）で表されるアニオンがより好ましい。

[0318] {カチオン部}

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

[0319] （Ｂ）成分のカチオン部としては、スルホニウムカチオンが好ましく、前記式（ｃａ－１）～（ｃａ－３）でそれぞれ表されるカチオンがより好ましく、前記式（ｃａ－１）で表されるカチオンが更に好ましく、前記式（ｃａ－１－１）～（ｃａ－１－８４）でそれぞれ表されるカチオンが特に好ましい。

[0320] 本実施形態のレジスト組成物において、（Ｂ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が（Ｂ）成分を含有する場合、レジスト組成物中、（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、５０質量部未満が好ましく、５～４０質量部がより好ましく、１０～４０質量部がさらに好ましい。

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

[0321] ≪塩基成分（Ｄ）≫

本実施形態のレジスト組成物は、（Ａ）成分に加えて、露光により発生する酸をトラップ（すなわち、酸の拡散を制御）する塩基成分（（Ｄ）成分）を含有してもよい。（Ｄ）成分は、レジスト組成物において露光により発生する酸をトラップするクエンチャー（酸拡散制御剤）として作用するものである。

（Ｄ）成分としては、例えば、露光により分解して酸拡散制御性を失う光

崩壊性塩基（Ｄ１）（以下「（Ｄ１）成分」という。）、該（Ｄ１）成分に該当しない含窒素有機化合物（Ｄ２）（以下「（Ｄ２）成分」という。）等が挙げられる。これらの中でも、高感度化、ラフネス低減、塗布欠陥の発生の抑制の特性をいずれも高められやすいことから、光崩壊性塩基（（Ｄ１）成分）が好ましい。

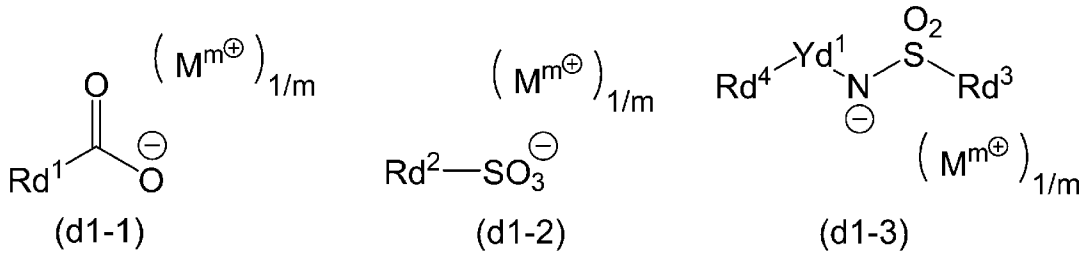
（Ｄ１）成分及び（Ｄ２）成分の含有形態としては、化合物の形態でもよく、（Ａ１）成分に組み込まれた形態でもよく、これらの両方の形態でもよい。後述の（Ｄ１）成分として例示される化合物は、他の化合物との組み合わせによっては、上述の酸発生剤成分（（Ｂ）成分）として用いられる場合がある。

[0322] ・（Ｄ１）成分について

（Ｄ１）成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式（ｄ１－１）で表される化合物（以下「（ｄ１－１）成分」という。）、下記一般式（ｄ１－２）で表される化合物（以下「（ｄ１－２）成分」という。）及び下記一般式（ｄ１－３）で表される化合物（以下「（ｄ１－３）成分」という。）からなる群より選ばれる１種以上の化合物が好ましい。

（ｄ１－１）～（ｄ１－３）成分は、レジスト膜の露光部においては分解して酸拡散制御性（塩基性）を失うためクエンチャーとして作用せず、レジスト膜の未露光部においてクエンチャーとして作用する。

[0323] [化74]



［式中、Ｒｄ^{1}～Ｒｄ^{4}は置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である

。但し、式（ｄ１－２）中のＲｄ^{2}における、Ｓ原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。Ｙｄ^{1}は単結合又は２価の連結基である。ｍは１以上の整数であって、Ｍ$^{m+}$はそれぞれ独立にｍ価の有機カチオンである。］

[0324] ｛（ｄ１－１）成分｝

・・アニオン部

式（ｄ１－１）中、Ｒｄ^{1}は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ前記Ｒ’^{201}と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、Ｒｄ^{1}としては、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい脂肪族環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基が好ましい。これらの基が有していてもよい置換基としては、水酸基、オキソ基、アルキル基、アリール基、フッ素原子、フッ素化アルキル基、上記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、エーテル結合、エステル結合、またはこれらの組み合わせが挙げられる。エーテル結合やエステル結合を置換基として含む場合、アルキレン基を介していてもよく、この場合の置換基としては、上記式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－５）でそれぞれ表される連結基が好ましい。なお、Ｒｄ^{1}における芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、又は鎖状のアルキル基が、置換基として、上記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）でそれぞれ表される連結基を有する場合、上記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）において、式（ｄ１－１）中のＲｄ^{1}における芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、又は鎖状のアルキル基を構成する炭素原子に結合するのが、上記一般式（Ｌ－ａｌ－１）～（Ｌ－ａｌ－８）中のＶ’^{101}である。

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

前記脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン

、トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

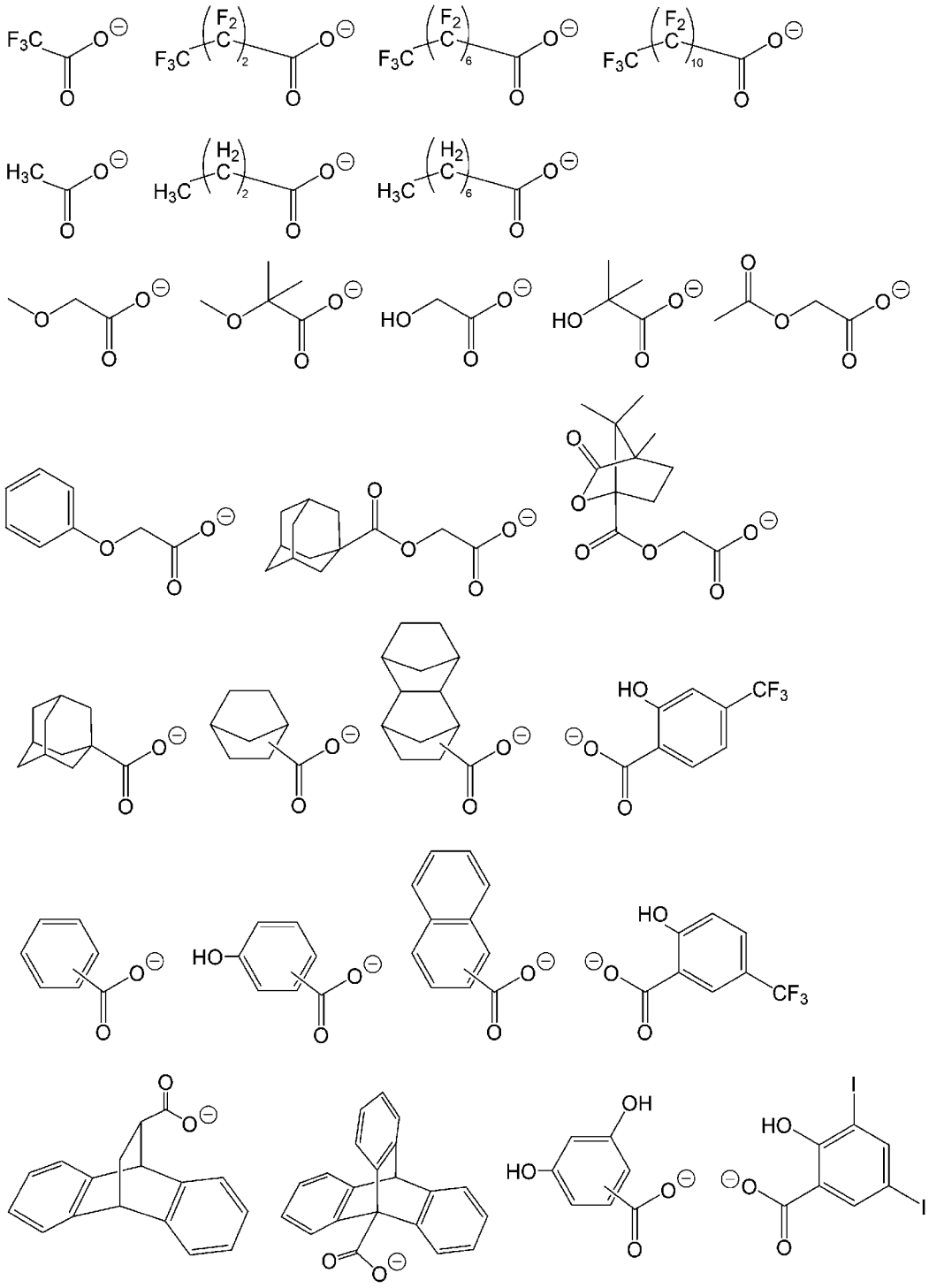
前記鎖状のアルキル基としては、炭素原子数が１～１０であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基；１－メチルエチル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、１－エチルブチル基、２－エチルブチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、４－メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0325] 前記鎖状のアルキル基が置換基としてフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキル基である場合、フッ素化アルキル基の炭素原子数は、１～１１が好ましく、１～８がより好ましく、１～４がさらに好ましい。該フッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

[0326] 以下に（ｄ１－１）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0327]

[化75]



[0328] ・・カチオン部

式（ｄ１－１）中、M^{m+}は、ｍ価の有機カチオンである。

M^{m+}の有機カチオンとしては、前記一般式（ｃａ－１）～（ｃａ－３）でそれぞれ表されるカチオンと同様のものが好適に挙げられ、前記一般式（ｃ

ａ－１）で表されるカチオンがより好ましく、前記式（ｃａ－１－１）～（ｃａ－１－８４）でそれぞれ表されるカチオンがさらに好ましい。

（ｄ１－１）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0329] {（ｄ１－２）成分}

・・アニオン部

式（ｄ１－２）中、Ｒｄ^{2}は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記Ｒ’^{201}と同様のものが挙げられる。

但し、Ｒｄ^{2}における、Ｓ原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない（フッ素置換されていない）ものとする。これにより、（ｄ１－２）成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、（Ｄ）成分としてのクエンチング能が向上する。

Ｒｄ^{2}としては、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい脂肪族環式基であることが好ましく、置換基を有してもよい脂肪族環式基であることがより好ましい。

[0330] 該鎖状のアルキル基としては、炭素原子数１～１０であることが好ましく、３～１０であることがより好ましい。

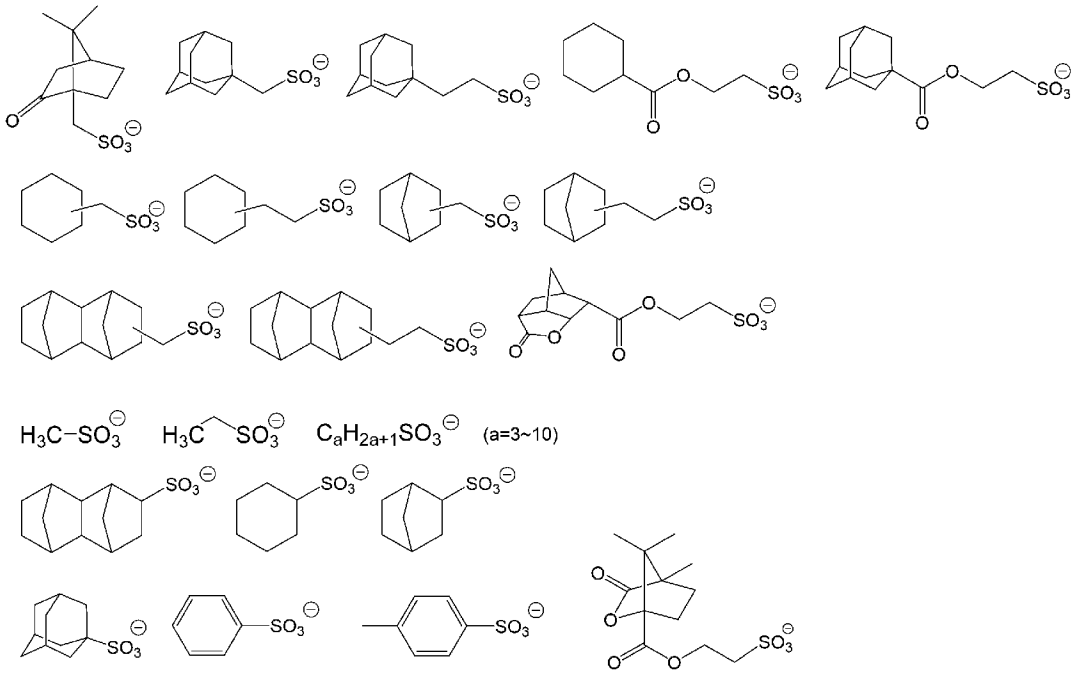
該脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカン、テトラシクロドデカン等から１個以上の水素原子を除いた基（置換基を有してもよい）；カンファーから１個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

[0331] Ｒｄ^{2}の炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式（ｄ１－１）のＲｄ^{1}における炭化水素基（芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、鎖状のアルキル基）が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0332] 以下に（ｄ１－２）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0333]

[化76]



[0334] ・・カチオン部

式（ｄ１－２）中、M^{m+}は、ｍ価の有機カチオンであり、前記式（ｄ１－１）中のM^{m+}と同様である。

（ｄ１－２）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0335] {（ｄ１－３）成分}

・・アニオン部

式（ｄ１－３）中、Rd^3は置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記R'^{201}と同様のものが挙げられ、フッ素原子を含む環式基、鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基であることが好ましい。中でも、フッ素化アルキル基が好ましく、前記Rd^1のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

[0336] 式（ｄ１－３）中、Rd^4は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記R'^{201}と同様のものが挙げられる。

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

Rd^4におけるアルキル基は、炭素原子数１～５の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。Rd^4のアルキル基の水素原子の一部が水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。

Rd^4におけるアルコキシ基は、炭素原子数１～５のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数１～５のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

[0337] Rd^4におけるアルケニル基は、前記R'^{201}におけるアルケニル基と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、１－メチルプロペニル基、２－メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を有していてもよい。

[0338] Rd^4における環式基は、前記R'^{201}における環式基と同様のものが挙げられ、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。Rd^4が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することにより、リソグラフィー特性が良好となる。また、Rd^4が芳香族基である場合、ＥＵＶ等を露光光源とするリソグラフィーにおいて、該レジスト組成物が光吸収効率に優れ、感度やリソグラフィー特性が良好となる。

[0339] 式（ｄ１－３）中、Yd^1は、単結合または２価の連結基である。

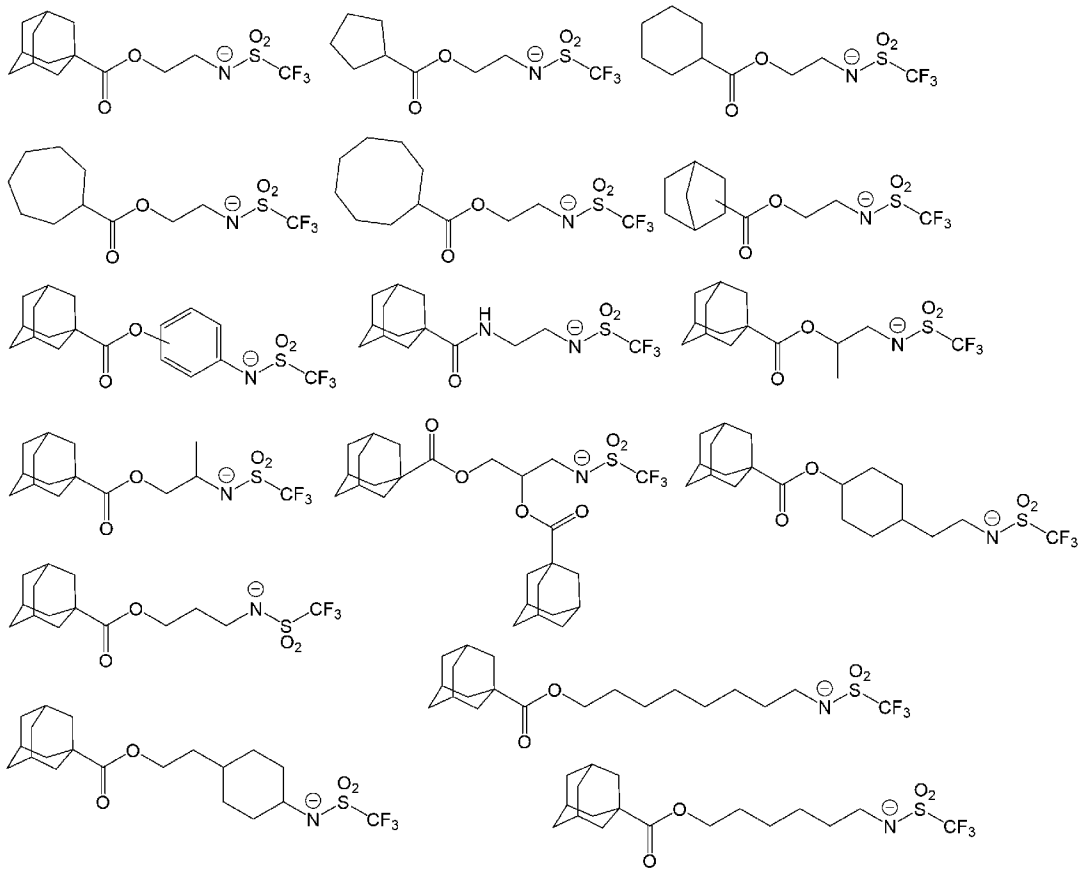
Yd^1における２価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有し

てもよい２価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基）、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、上記式（ａ２－１）中のＹａ^{21}における２価の連結基についての説明のなかで挙げた、置換基を有してもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基と同様のものが挙げられる。

Ｙｄ^{1}としては、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。

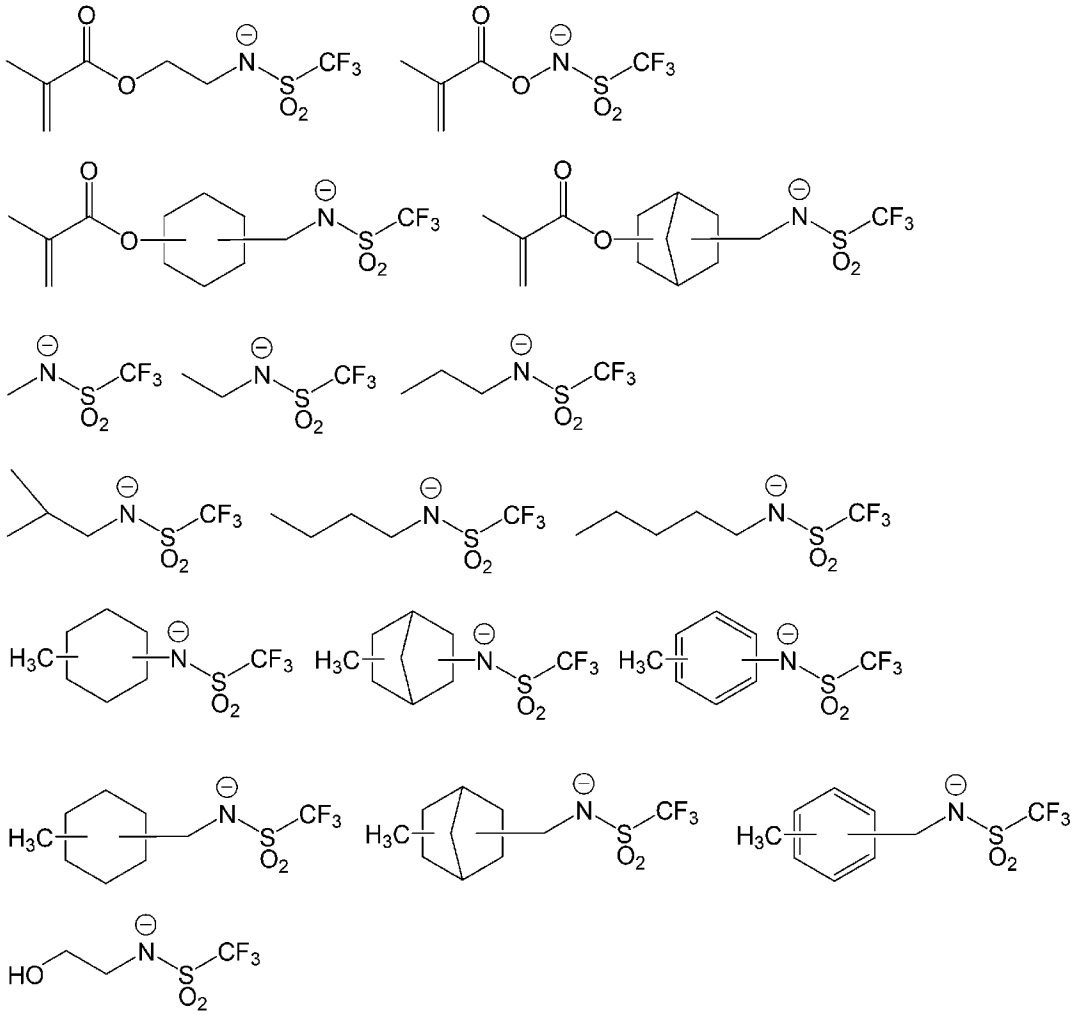
[0340] 以下に（ｄ１－３）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0341] [化77]



[0342]

[化78]



[0343] ・・カチオン部

式（ｄ１－３）中、M^{m+}は、ｍ価の有機カチオンであり、前記式（ｄ１－１）中のM^{m+}と同様である。

（ｄ１－３）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0344] （Ｄ１）成分は、上記（ｄ１－１）～（ｄ１－３）成分のいずれか１種のみを用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

レジスト組成物が（Ｄ１）成分を含有する場合、レジスト組成物中の（Ｄ１）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．５～１５質量部が好ましく、１～１２質量部がより好ましく、２～１０質量部がさらに好

ましい。

[0345] （Ｄ１）成分は、上記（ｄ１－１）成分を含むことが好ましい。

（Ｄ１）成分全体のうち、（ｄ１－１）成分の含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましく、（Ｄ１）成分は化合物（ｄ１－１）成分のみからなるものであってもよい。

[0346] （Ｄ１）成分の製造方法：

前記の（ｄ１－１）成分、（ｄ１－２）成分の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

また、（ｄ１－３）成分の製造方法は、特に限定されず、例えば、ＵＳ２０１２－０１４９９１６号公報に記載の方法と同様にして製造される。

露光により発生する酸をトラップする塩基成分（（Ｄ）成分）の一例として、（Ｄ１）成分の化合物を示したが、（Ｄ１）成分の化合物を（Ｂ）成分として用いてもよい。

例えば、本実施形態のレジスト組成物において、（Ｂ）成分として（Ｄ１）成分の化合物を用い、（Ｄ）成分として、当該（Ｄ１）成分の化合物が露光により発生する酸より酸性度の低い酸を発生する化合物を用いてもよい。また、本実施形態のレジスト組成物において、（Ｂ）成分として（Ｄ１）成分の化合物を用い、（Ｄ）成分として、後述する（Ｄ２）成分を用いてもよい。

[0347] ・（Ｄ２）成分について

（Ｄ）成分としては、上記（Ｄ１）成分に該当しない含窒素有機化合物成分（以下「（Ｄ２）成分」という。）を含有してもよい。

（Ｄ２）成分としては、酸拡散制御剤として作用するもので、かつ、（Ｄ１）成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミンが好ましく、この中でも特に第２級脂肪族アミンや第３級脂肪族アミンがより好ましい。

脂肪族アミンとは、１つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族

基は炭素原子数が１～１２であることが好ましい。

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

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デシルアミン、トリ－ｎ－ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ－ｎ－オクタノールアミン、トリ－ｎ－オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素原子数６～３０のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ－ｎ－ペンチルアミン又はトリ－ｎ－オクチルアミンが特に好ましい。

[0348] 環式アミンとしては、例えば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

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

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

[0349] その他の脂肪族アミンとしては、トリス（２－メトキシメトキシエチル）アミン、トリス｛２－（２－メトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（２－メトキシエトキシメトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－メトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－エトキシエトキシ）エチル｝アミン、トリス｛２－（１－エトキシプロポキシ）エチル｝アミン、トリス［２－｛２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ｝エチル］アミン、トリエタノールアミントリアセテート等が挙げられ、トリエタノールアミントリアセテートが好ましい。

[0350] また、（Ｄ２）成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

芳香族アミンとしては、４－ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、トリベンジルアミン、２，６－ジイソプロピルアニリン、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルピロリジン、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン等が挙げられる。

[0351] （Ｄ２）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

レジスト組成物が（Ｄ２）成分を含有する場合、レジスト組成物中、（Ｄ２）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、通常、０．０１～５質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

[0352] ≪有機カルボン酸、並びにリンのオキソ酸及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも１種の化合物（Ｅ）≫

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

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

酸が好ましい。

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

[0353] 本実施形態のレジスト組成物において、（Ｅ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が（Ｅ）成分を含有する場合、（Ｅ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．０１～５質量部が好ましく、０．０５～３質量部がより好ましい。上記範囲とすることにより、リソグラフィー特性がより向上する。

[0354] ≪フッ素添加剤成分（Ｆ）≫

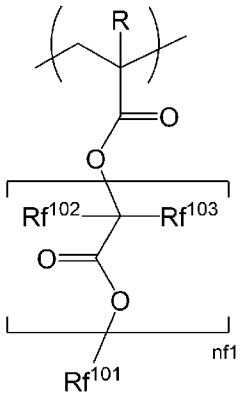
本実施形態のレジスト組成物は、疎水性樹脂としてフッ素添加剤成分（以下「（Ｆ）成分」という）を含有してもよい。（Ｆ）成分は、レジスト膜に撥水性を付与するために使用され、(Ａ)成分とは別の樹脂として用いられることでリソグラフィー特性を向上させることができる。

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

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

が好ましく、１－エチル－１－シクロオクチル（メタ）アクリレートから誘導される構成単位がより好ましい。

[0355] [化79]



(f1-1)

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

[0356] 式（ｆ１－１）中、α位の炭素原子に結合したＲは、前記と同様である。Ｒとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式（ｆ１－１）中、Ｒｆ^{102}およびＲｆ^{103}のハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。Ｒｆ^{102}およびＲｆ^{103}の炭素原子数１～５のアルキル基としては、上記Ｒの炭素原子数１～５のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。Ｒｆ^{102}およびＲｆ^{103}の炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基として、具体的には、炭素原子数１～５のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。なかでもＲｆ^{102}およびＲｆ^{103}としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子数１～５のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

式（ｆ１－１）中、ｎｆ^{1}は０～５の整数であり、０～３の整数が好ましく

、１又は２であることがより好ましい。

[0357] 式（ｆ１－１）中、Ｒｆ^{101}は、フッ素原子を含む有機基であり、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

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

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

なかでも、Ｒｆ^{101}としては、炭素原子数１～６のフッ素化炭化水素基がより好ましく、トリフルオロメチル基、－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_3$、－ＣＨ（ＣＦ$_3$）$_2$、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_3$が特に好ましい。

[0358] （Ｆ）成分の重量平均分子量（Ｍｗ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準）は、１０００～５００００が好ましく、５０００～４００００がより好ましく、１００００～３００００が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのにレジスト用溶剤への充分な溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、レジスト膜の撥水性が良好である。

（Ｆ）成分の分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．０～５．０が好ましく、１．０～３．０がより好ましく、１．０～２．５が最も好ましい。

[0359] 本実施形態のレジスト組成物において、（Ｆ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が（Ｆ）成分を含有する場合、（Ｆ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．５～１０質量部であることが好ましく、１～１０質量部であることがより好ましい。

[0360] ≪有機溶剤成分（Ｓ）≫

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

本実施形態のレジスト組成物において、（Ｓ）成分は、１種単独で用いてもよく、２種以上の混合溶剤として用いてもよい。なかでも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、γ－ブチロラクトン、乳酸エチル（ＥＬ）、シクロヘキサノンが好ましい。

[0361] また、（Ｓ）成分としては、ＰＧＭＥＡと極性溶剤とを混合した混合溶剤も好ましい。その配合比（質量比）は、ＰＧＭＥＡと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよい。

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

（Ｓ）成分の使用量は、特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が０．１～２０質量％、好ましくは０．２～１５質量％の範囲内となるように（Ｓ）成分は用いられる。

[0362] 本実施形態のレジスト組成物は、上記レジスト材料を（Ｓ）成分に溶解させた後、ポリイミド多孔質膜、ポリアミドイミド多孔質膜等を用いて、不純物等の除去を行ってもよい。例えば、ポリイミド多孔質膜からなるフィルター、ポリアミドイミド多孔質膜からなるフィルター、ポリイミド多孔質膜及びポリアミドイミド多孔質膜からなるフィルター等を用いて、レジスト組成物の濾過を行ってもよい。前記ポリイミド多孔質膜及び前記ポリアミドイミド多孔質膜としては、例えば、特開２０１６－１５５１２１号公報に記載のもの等が例示される。

[0363] 以上説明した本実施形態のレジスト組成物は、一般式（ａ０）で表される

構成単位（ａ０）を有する樹脂成分（Ａ１）を含有する。構成単位（ａ０）を樹脂成分に導入することにより、感度及び解像性のいずれも良好な、レジスト組成物が実現される。さらに、エッチング耐性の高いレジスト膜を形成可能なレジスト組成物が実現される。そのような効果を奏する理由としては、以下のように推測される。

構成単位（ａ０）は、スチレンカルボン酸構造と、酸解離性基との間のリンカー部分に、芳香環を含む。これにより、酸解離性基の自由度が低下し、プロトン付加エネルギーが低下すると考えられる。その結果、酸解離性基が脱保護されやすくなり、感度が向上すると考えられる。

さらに、構成単位（ａ０）は、リンカー部分に芳香環を含むことにより、未露光部において、現像液に対する溶解性が低下すると考えられる、これにより、露光部と未露光部との間の現像液に対する溶解コントラストが上昇し、解像性が向上すると考えられる。

さらに、構成単位（ａ０）は、スチレンカルボン酸構造と、リンカー部分の芳香環とを有することにより、エッチング耐性が向上すると考えられる。

上述の各作用が相乗的に働くことで、感度及び解像性がトレードオフの関係から脱却し、高感度及び高解像性の両立が図られると推測される。また、レジスト膜の未露光部におけるエッチング耐性の向上が図られると推測される。

[0364] （レジストパターン形成方法）

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

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

[0365] まず、上述した実施形態のレジスト組成物を、支持体上にスピンナー等で塗布し、ベーク（ポストアプライベーク（ＰＡＢ））処理を、例えば８０～

１５０℃の温度条件にて４０～１２０秒間、好ましくは６０～９０秒間施してレジスト膜を形成する。

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

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

[0366] 現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。リンス処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、純水を用いた水リンスが好ましく、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

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

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

[0367] 支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等が挙げられる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

[0368] 露光に用いる波長は、特に限定されず、ＡｒＦエキシマレーザー、ＫｒＦエキシマレーザー、F_2エキシマレーザー、ＥＵＶ（極端紫外線）、ＶＵＶ（真空紫外線）、ＥＢ（電子線）、Ｘ線、軟Ｘ線等の放射線を用いて行うこと

ができる。

本実施形態のレジストパターン形成方法は、前記のレジスト膜を露光する工程において、前記レジスト膜に、ＥＵＶ（極端紫外線）又はＥＢ（電子線）を露光する方法に特に有用である。

[0369] レジスト膜の露光方法は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光（Ｌｉｑｕｉｄ　Ｉｍｍｅｒｓｉｏｎ　Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ）であってもよい。

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

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

液浸媒体としては、水が好ましく用いられる。

[0370] アルカリ現像プロセスで現像処理に用いるアルカリ現像液としては、例えば０．１～１０質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液が挙げられる。

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

[0371] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－

３－メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、ブタン酸ブチル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、酢酸イソアミル、イソ酪酸イソブチル、及び、プロピオン酸ブチルが挙げられる。

[0372] ニトリル系溶剤としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。

[0373] 有機系現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としては、例えば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されないが、例えばイオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

[0374] 現像処理は、公知の現像方法により実施することが可能であり、例えば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、支持体表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している支持体上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出し続ける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0375] 溶剤現像プロセスで現像処理後のリンス処理に用いるリンス液が含有する有機溶剤としては、例えば前記有機系現像液に用いる有機溶剤として挙げた有機溶剤のうち、レジストパターンを溶解しにくいものを適宜選択して使用できる。通常、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤およびエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の溶剤を使用する。

これらの有機溶剤は、いずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、上記以外の有機溶剤や水と混合して用いてもよい。

[0376] リンス液を用いたリンス処理（洗浄処理）は、公知のリンス方法により実施できる。該リンス処理の方法としては、例えば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出し続ける方法（回転塗布法）、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面にリンス液を噴霧する

方法（スプレー法）等が挙げられる。

[0377] 以上説明した本実施形態のレジストパターン形成方法によれば、上述したレジスト組成物が用いられているため、レジストパターンを形成する際に感度が良好に維持され、かつ、レジストパターンの解像性等のリソグラフィー特性が更に高められた、高解像度のレジストパターンを形成することができる。また、本実施形態のレジストパターン形成方法によれば、上述したレジスト組成物が用いられているため、エッチング耐性の高いレジストパターンを形成することができる。

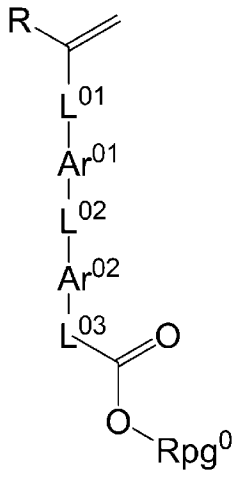
[0378] 上述した実施形態のレジスト組成物、及び、上述した実施形態のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属、ハロゲンを含む金属塩、酸、アルカリ、硫黄原子又はリン原子を含む成分等の不純物を含まないことが好ましい。ここで、金属原子を含む不純物としては、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｌｉ、またはこれらの塩などを挙げることができる。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、２００ｐｐｂ以下が好ましく、１ｐｐｂ以下がより好ましく、１００ｐｐｔ（ｐａｒｔｓ ｐｅｒ ｔｒｉｌｌｉｏｎ）以下が更に好ましく、１０ｐｐｔ以下が特に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が最も好ましい。

[0379] （化合物）

本発明の第３の態様に係る化合物は、下記一般式（ｍ０）で表される化合物（以下、「化合物（Ｍ０）」ともいう）である。

[0380]

[化80]



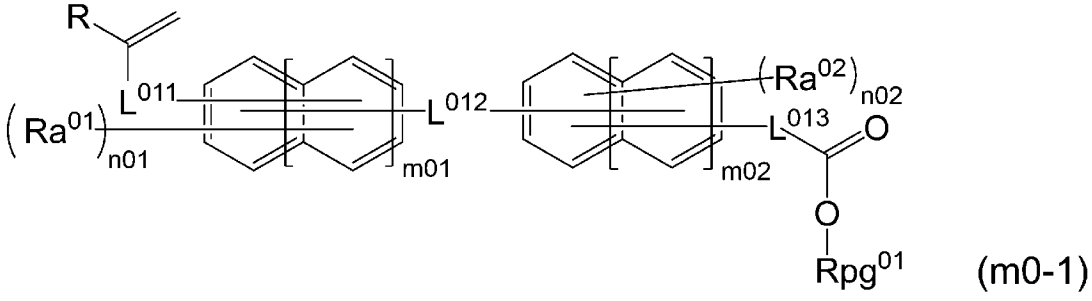
(m0)

［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；Ｌ^{01}及びＬ^{03}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；Ｌ^{02}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ａｒ^{01}及びＡｒ^{02}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基を表し；Ｒｐｇ^{0}は、酸解離性基を表す。］

[0381] 前記式（ｍ０）中、Ｒ、Ｌ^{01}、Ｌ^{02}、Ｌ^{03}、Ａｒ^{01}、Ａｒ^{02}、及びＲｐｇ^{0}は、前記式（ａ０）におけるものとそれぞれ同じである。

[0382] 化合物（Ｍ０）としては、下記一般式（ｍ０－１）で表される化合物が好ましい。

[0383] [化81]



(m0-1)

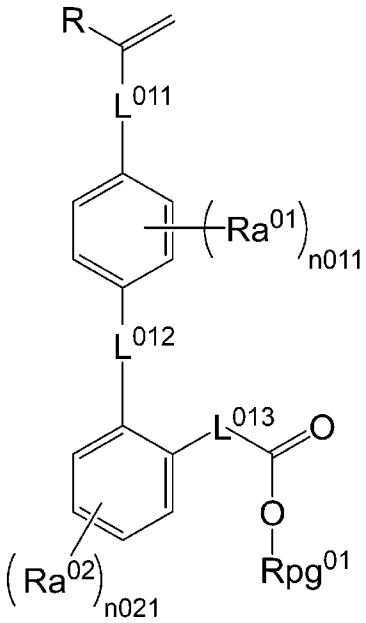
［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；Ｌ^{011}及びＬ^{013}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；Ｌ^{012}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表

し；Ｒａ^{01}及びＲａ^{02}は、それぞれ独立に、置換基を表し；ｍ０１及びｍ０２は、それぞれ独立に、０又は１を表し；ｎ０１及びｎ０２は、それぞれ独立に、原子価が許容する限り０以上の整数を表し；Ｒｐｇ^{01}は、酸解離性基を表す。ｎ０１が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{01}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。ｎ０２が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{02}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。］

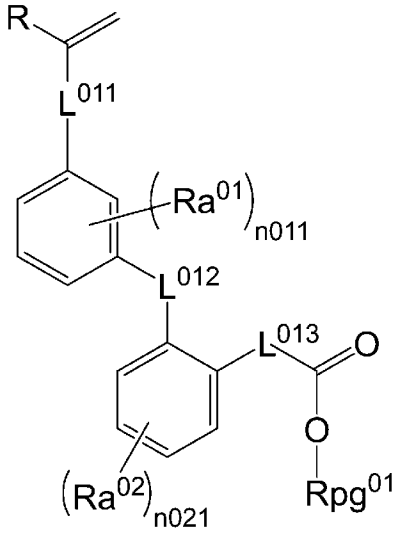
[0384] 前記式（ｍ０－１）中のＲ、Ｌ^{011}、Ｌ^{012}、Ｌ^{013}、Ｒａ^{01}、Ｒａ^{02}、ｍ０１、ｍ０２、ｎ０１、ｎ０２、及びＲｐｇ^{01}は、前記式（ａ０－１）におけるものとそれぞれ同じである。

[0385] 化合物（Ｍ０）としては、下記一般式（ｍ０－１－１）又は（ｍ０－１－２）で表される化合物が好ましい。

[0386] [化82]



(m0-1-1)



(m0-1-2)

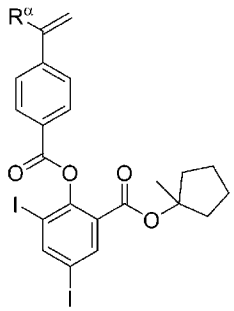
［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；Ｌ^{011}及びＬ^{013}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；Ｌ^{012}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ｒａ^{01}及びＲａ^{02}は、それぞれ独立に、置換基を表し；ｎ０１１及びｎ

０２１は、それぞれ独立に、１～４の整数を表し；Ｒｐｇ^{01}は、酸解離性基を表す。ｎ０１１が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{01}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。ｎ０２１が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{02}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。]

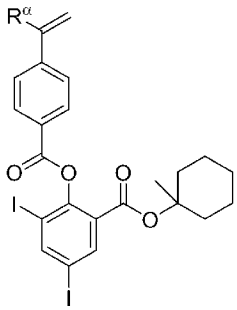
[0387] 前記式（ｍ０－１－１）又は（ｍ０－１－２）中のＲ、Ｌ^{011}、Ｌ^{012}、Ｌ^{013}、Ｒａ^{01}、Ｒａ^{02}、ｎ０１１、ｎ０２１、及びＲｐｇ^{01}は、前記式（ａ０－１－１）又は（ａ０－１－２）におけるものとそれぞれ同じである。

[0388] 化合物（Ｍ０）の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。以下の各式中、Ｒ$^{\alpha}$は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

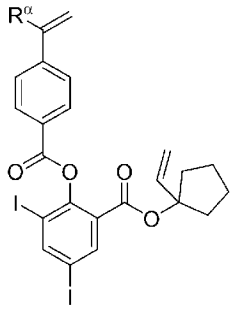
[0389] [化83]



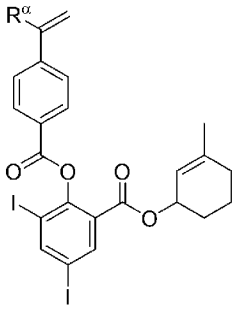
(M0-1)



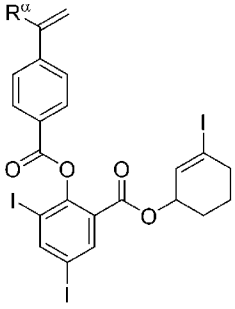
(M0-2)



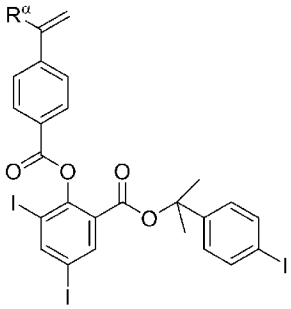
(M0-3)



(M0-4)

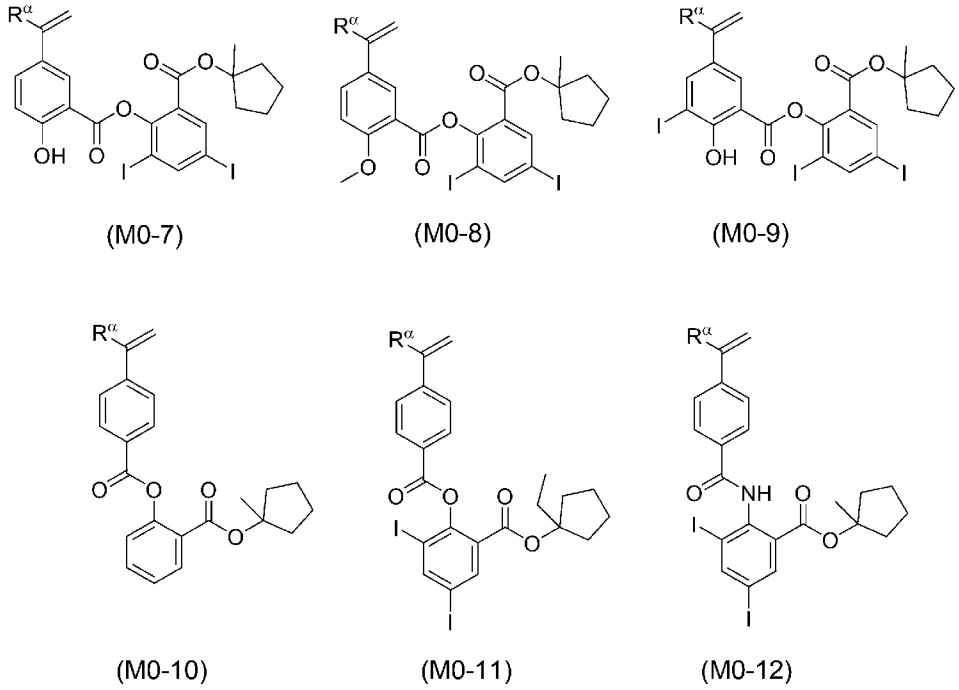


(M0-5)



(M0-6)

[化84]



[0390] ＜化合物（ＭＯ）の製造方法＞

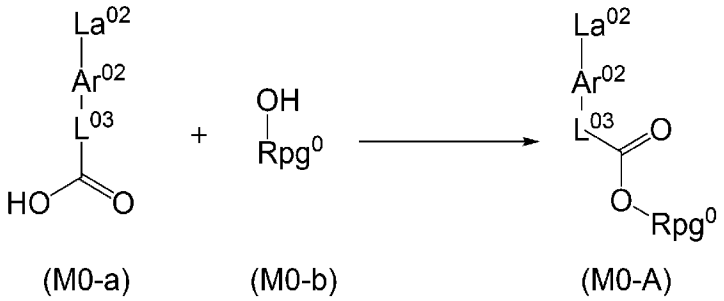
化合物（ＭＯ）は、後述の［実施例］で示した＜化合物の合成例＞のように、公知の方法を適宜組み合わせることにより製造することができる。

[0391] 化合物（ＭＯ）は、例えば、以下の反応（Ｉ）及び反応（ＩＩ）により製造することができる。

[0392] ≪反応（Ｉ）≫

化合物（ＭＯ－ａ）と、化合物（ＭＯ－ｂ）と、の反応を行うことにより、化合物（ＭＯ－Ａ）を得る。

[0393] [化85]



［式中、Ｌ^{03}、Ａｒ^{02}、及びＲｐｇ^{0}は、前記式（ｍ０）におけるものとそれ

ぞれ同じである。La^{02}は、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。］

[0394] 反応（Ｉ）の温度条件は、特に限定されず、例えば－１０～１２０℃程度であり、０～１００℃が好ましく、１０～７０℃がより好ましい。

反応（Ｉ）の反応時間は、特に限定されず、例えば１～７２時間程度であり、１～２４時間が好ましい。

[0395] 反応（Ｉ）の反応溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、Ｎ，Ｎ’－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0396] 反応（Ｉ）における縮合反応は、縮合剤の存在下で行ってもよい。

縮合剤として、具体的には、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルカルボジイミド（ＤＩＣ）、１－エチル－３－（３－ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩、カルボニルジイミダゾール（ＣＤＩ）等が挙げられる。

[0397] 反応（Ｉ）には、塩基性触媒を用いてもよい。

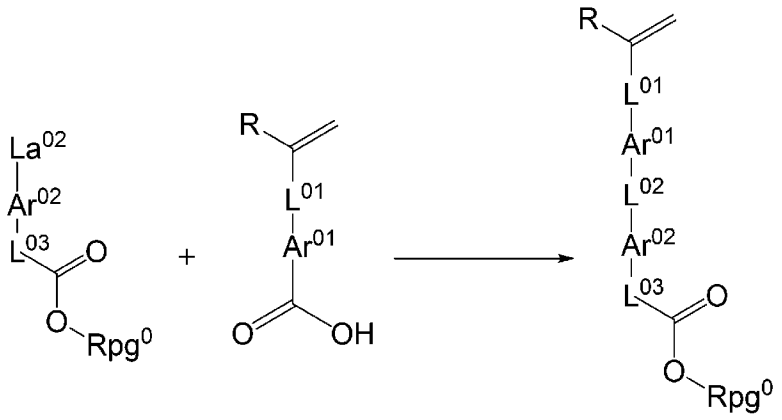
塩基性触媒としては、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの三級アミン類、ピリジン、ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）、ピロリジノピリジンなどの芳香族アミン類、ジアザビシクロノネン（ＤＢＮ）、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）等が挙げられる。

[0398] ≪反応（ＩＩ）≫

化合物（Ｍ０－Ａ）と化合物（Ｍ０－ｃ）との反応により、一般式（ｍ０）で表される化合物（Ｍ０）を得る。

[0399]

[化86]



(M0-A) (M0-c) (m0)

［式中、Ｒ、Ｌ^{01}、Ｌ^{02}、Ｌ^{03}、Ａｒ^{01}、Ａｒ^{02}、及びＲｐｇ^{0}は、前記式（ｍ０）におけるものとそれぞれ同じである。Ｌａ^{02}は、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。］

[0400] 反応（ＩＩ）の温度条件は、特に限定されず、例えば－１０～１２０℃程度であり、０～１００℃が好ましく、１０～７０℃がより好ましい。

反応（ＩＩ）の反応時間は、特に限定されず、例えば１～７２時間程度であり、１～２４時間が好ましい。

[0401] 上記反応（ＩＩ）で用いる反応溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、Ｎ，Ｎ’－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0402] 反応（ＩＩ）における縮合反応は、縮合剤の存在下で行ってもよい。

縮合剤として、具体的には、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルカルボジイミド（ＤＩＣ）、１－エチル－３－（３－ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩、カルボニルジイミダゾール（ＣＤＩ）等が挙げられる。

[0403] 反応（ＩＩ）には、塩基性触媒を用いてもよい。

塩基性触媒としては、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの三級アミン類、ピリジン、ジメチルアミノピリジ

ン（ＤＭＡＰ）、ピロリジノピリジンなどの芳香族アミン類、ジアザビシクロノネン（ＤＢＮ）、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）等が挙げられる。

[0404] 上述した化合物（ＭＯ）の製造方法においては、各反応が終了した後、反応液中の化合物を単離、精製してもよい。単離、精製には、従来公知の方法が利用でき、例えば、濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等を適宜組み合わせて用いることができる。

上記のようにして得られる化合物の構造は、^{1}Ｈ－核磁気共鳴（ＮＭＲ）スペクトル法、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル法等の一般的な有機分析法により同定できる。

各工程で用いられる原料は、市販のものを用いてもよく、合成したものを用いてもよい。

[0405] 以上説明した本実施形態の化合物は、上記第１の態様に係るレジスト組成物の製造に用いることができる。また、本実施形態の化合物は、後述する第４の態様に係る高分子化合物の製造に用いることができる。

[0406]（高分子化合物）

本発明の第４の態様に係る高分子化合物は、上記第３の態様に係る化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物である。

[0407] 上記第３の態様に係る化合物から誘導される構成単位は、上記一般式（ａ０）で表される構成単位（ａ０）と同じものである。

第４の態様にかかる高分子化合物は、上記（Ａ１）成分と同じものである。

第４の態様にかかる高分子化合物は、第１の態様にかかるレジスト組成物の製造に用いることができる。

実施例

[0408] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

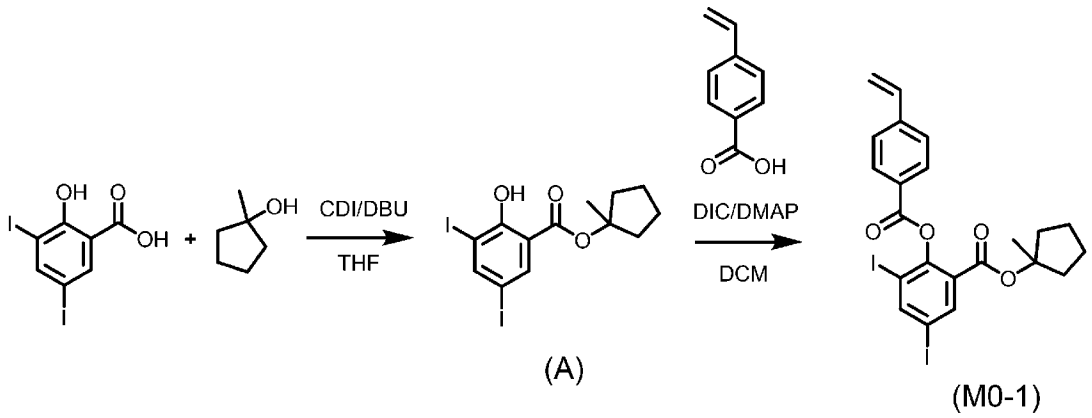
[0409]＜化合物の合成例＞

（化合物（Ｍ０－１）の合成例）

３，５－ジヨードサリチル酸４０．０ｇとカルボニルイミダゾール（ＣＤＩ）２３．３ｇとをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１９３．７ｇに溶解し、その溶液にジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）１９．５ｇ、１－メチルシクロペンタノール１３．４ｇ、及びテトラヒドロフラン１９３．７ｇの混合溶液を滴下した。６５℃で４時間撹拌後、溶媒を留去し、残渣にヘプタン１９３．７ｇを加え、不純物を濾過により取り除いた。その後、カラムクロマトグラフィーで精製を行うことで、中間体Ａを得た。

[0410] 続いて、４－ビニル安息香酸１２．１ｇ、中間体Ａ　３５．０ｇ、４－ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）４．５ｇ、及びジクロロメタン（ＤＣＭ）１７８．６ｇを混合して０℃で撹拌し、ここに１，３－ジイソプロピルカルボジイミド（ＤＩＣ）１１．２ｇを添加した。室温で３時間撹拌後、溶媒を留去し、残渣にヘプタン１７８．６ｇを加え、不純物を濾過により取り除いた。その後、カラムクロマトグラフィーで精製を行うことで、化合物（Ｍ０－１）を得た。

[0411] [化87]



[0412] 得られた化合物（Ｍ０－１）について、ＮＭＲ測定を行い、以下の分析結果よりその構造を同定した。

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：

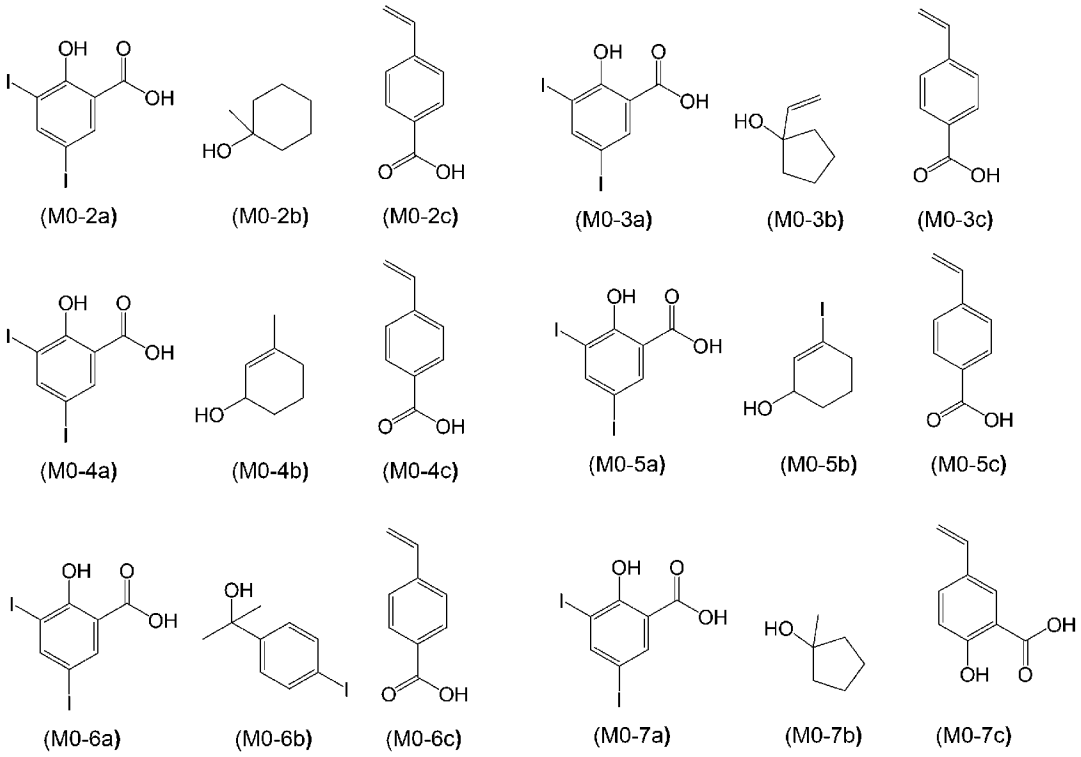
１．３９（３Ｈ，ｓ）、１．６１－１．７７（６Ｈ，ｍ）、２．００（２Ｈ，ｔ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７

５（１Ｈ，ｍ）、７．４９（２Ｈ，ｄ）、７．８４（２Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４３（１Ｈ，ｓ）

[0413] （化合物（Ｍ０－２）～（Ｍ０－１１）の合成）

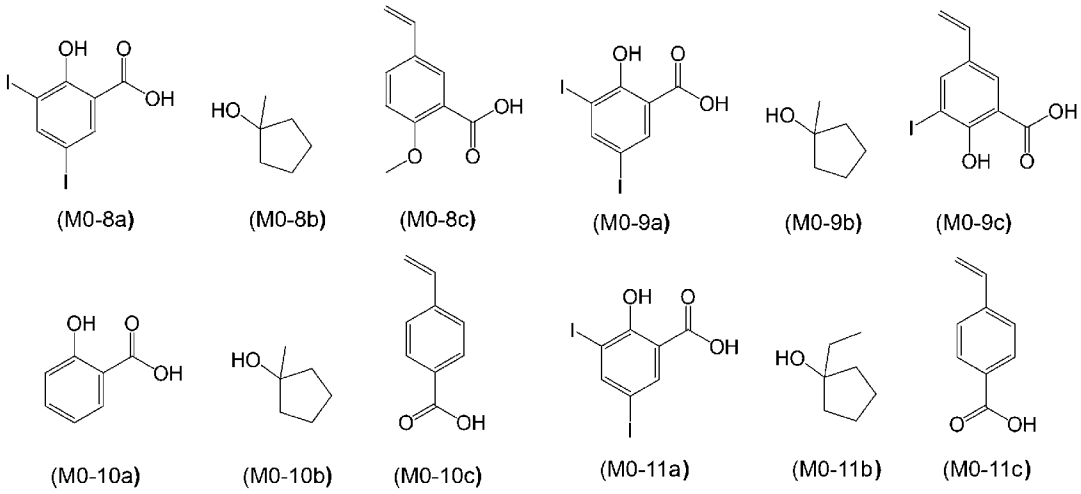
３，５－ジヨードサリチル酸、及びテトラヒドロフラン、及び４－ビニル安息香酸に替えて、以下の化合物（ｍ０－２ａ）～（ｍ０－１１ａ）、（ｍ０－２ｂ）～（ｍ０－１１ｂ）及び（ｍ０－２ｃ）～（ｍ０－１１ｃ）をそれぞれ用いたこと以外は、化合物（Ｍ０－１）と同様の方法で、化合物（Ｍ０－２）～（Ｍ０－１１）をそれぞれ合成した。

[0414] [化88]



[0415]

[化89]



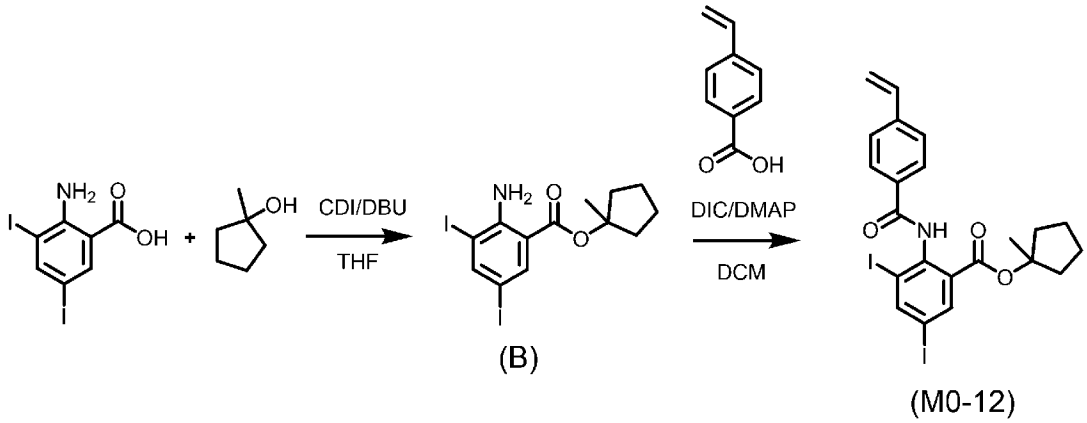
[0416] （化合物（Ｍ０－１２）の合成）

２－アミノ－３，５－ジヨード安息香酸４０．０ｇとカルボニルイミダゾール（ＣＤＩ）２３．３ｇをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１９３．８ｇに溶解し、その溶液にジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）１９．６ｇ、１－メチルシクロペンタノール１３．４ｇ、テトラヒドロフラン１９３．８ｇの混合溶液を滴下した。６５℃で４時間撹拌後、溶媒を留去し、残渣にヘプタン１９３．８ｇを加え、不純物を濾過により取り除いた。その後、カラムクロマトグラフィーで精製を行うことで、中間体Ｂを得た。

続いて、４－ビニル安息香酸１２．１ｇ、中間体Ｂ　３５．０ｇ、４－ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）４．５ｇ、ジクロロメタン（ＤＣＭ）１７８．７ｇを０℃で攪拌し、ここに１，３－ジイソプロピルカルボジイミド（ＤＩＣ）１１．３ｇを添加した。室温で３時間攪拌後、溶媒を留去し、残渣にヘプタン１７８．７ｇを加え、不純物を濾過により取り除いた。その後、カラムクロマトグラフィーで精製を行うことで、化合物（Ｍ０－１２）を得た。

[0417]

[化90]



[0418] 得られた化合物（Ｍ０－２）～（Ｍ０－１２）について、ＮＭＲ測定を行い、以下の分析結果よりその構造を同定した。

化合物（Ｍ０－２）：

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：

１．３７－１．５５（９Ｈ，ｍ）、１．７５（ｔ，２Ｈ）、２．００（ｔ，２Ｈ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．４９（２Ｈ，ｄ）、７．８４（２Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４３（１Ｈ，ｓ）

[0419] 化合物（Ｍ０－３）：

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：

１．６１－１．８２（６Ｈ，ｍ）、２．０５（ｔ，２Ｈ）、５．２３－５．３１（３Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、５．８９（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．４９（２Ｈ，ｄ）、７．８４（２Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４３（１Ｈ，ｓ）

[0420] 化合物（Ｍ０－４）：

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：

１．５８－１．７２（５Ｈ，ｍ）、１．９１－１．９７（３Ｈ，ｍ）、２．１９（１Ｈ，ｑ）、５．１３（１Ｈ，ｑ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．３７（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．４９（２Ｈ，ｄ）、７．８４（２Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、

８．４３（１Ｈ，ｓ）

[0421] 化合物（ＭＯ－５）：

１Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：

１．５８－１．７２（２Ｈ，ｍ）、１．９２－１．９９（３Ｈ，ｍ）、２．１９（１Ｈ，ｑ）、５．１３（１Ｈ，ｑ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．４９（２Ｈ，ｄ）、７．８４（２Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４３（１Ｈ，ｓ）

[0422] 化合物（ＭＯ－６）：

１Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：

１．５４（６Ｈ，ｓ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．０５（２Ｈ，ｄ）、７．４７－７．６２（４Ｈ，ｍ）、７．８４（２Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４３（１Ｈ，ｓ）

[0423] 化合物（ＭＯ－７）：

１Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：

１．３９（３Ｈ，ｓ）、１．６１－１．７７（６Ｈ，ｍ）、２．００（２Ｈ，ｔ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、６．９１（１Ｈ，ｄ）、７．３４（１Ｈ，ｓ）、７．７０（１Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４５（１Ｈ，ｓ）、１５．２（１Ｈ，ｓ）

[0424] 化合物（ＭＯ－８）：

１Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：

１．３９（３Ｈ，ｓ）、１．６１－１．７７（６Ｈ，ｍ）、２．００（２Ｈ，ｔ）、３．９０（３Ｈ，ｓ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．０６（１Ｈ，ｄ）、７．５１（１Ｈ，ｓ）、７．８７（１Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４５（１Ｈ，ｓ）

[0425] 化合物（ＭＯ－９）：

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：
１．３９（３Ｈ，ｓ）、１．６１－１．７７（６Ｈ，ｍ）、２．００（２Ｈ，ｔ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．３３（１Ｈ，ｓ）、７．７６（１Ｈ，ｓ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４５（１Ｈ，ｓ）

[0426] 化合物（ＭＯ－１０）：
１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：
１．３９（３Ｈ，ｓ）、１．６１－１．７７（６Ｈ，ｍ）、２．００（２Ｈ，ｔ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．４９（２Ｈ，ｄ）、７．８４（２Ｈ，ｄ）、７．８７－７．９４（３Ｈ，ｍ）、８．１７（１Ｈ，ｄ）

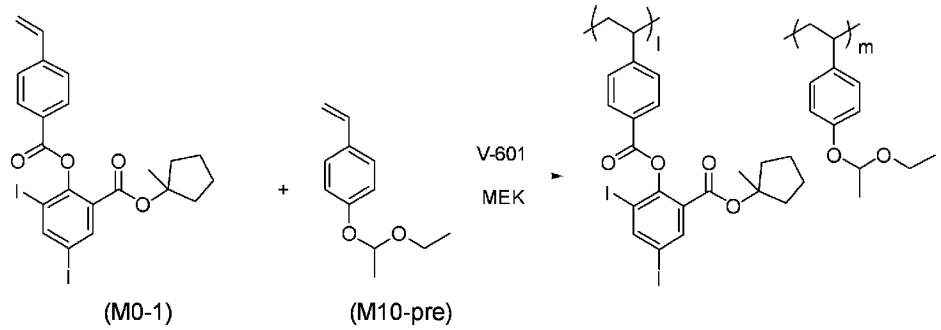
[0427] 化合物（ＭＯ－１１）：
１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：
０．９０（３Ｈ，ｔ）、１．６１－１．７７（８Ｈ，ｍ）、２．００（２Ｈ，ｔ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．４９（２Ｈ，ｄ）、７．８４（２Ｈ，ｄ）、８．２９（１Ｈ，ｓ）、８．４３（１Ｈ，ｓ）

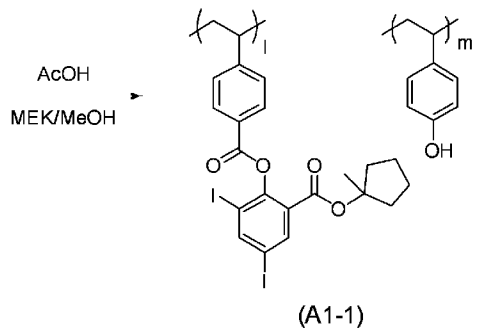
[0428] 化合物（ＭＯ－１２）：
１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：
１．３９（３Ｈ，ｓ）、１．６１－１．７７（６Ｈ，ｍ）、２．００（２Ｈ，ｔ）、５．２５（１Ｈ，ｄ）、５．７６（１Ｈ，ｄ）、６．６９－６．７５（１Ｈ，ｍ）、７．５２（２Ｈ，ｄ）、７．９５（２Ｈ，ｄ）、８．３２（１Ｈ，ｓ）、８．４６（１Ｈ，ｓ）

[0429] ＜高分子化合物の合成例＞
（高分子化合物（Ａ１－１）の合成）
化合物（ＭＯ－１）（２２０ｇ）、化合物（Ｍ１０－ｐｒｅ）（４６．８ｇ）、及び重合開始剤としてアゾビス（イソ酪酸）ジメチル（Ｖ－６０１、７．０ｇ）を、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）（５３．４ｇ）に溶解させた

滴下溶液を調製した。温度計、還流管及び窒素導入管を繋いだ三口フラスコに、ＭＥＫ（５６９．２ｇ）を加え、窒素雰囲気下で８５℃に加熱し、前記の滴下溶液を４時間かけて滴下した。滴下終了後、８５℃にて反応液を１時間撹拌した。その後、反応液を室温まで冷却した。反応終了後、得られた反応液をヘプタン（１２４５．２ｇ）で沈殿させて、沈殿を洗浄した。この沈殿物をＭＥＫ（５３１．７ｇ）、ＭｅＯＨ（４９．９ｇ）に溶解したのち、酢酸（１０９．７ｇ）を加え、窒素雰囲気下で８５℃に加熱しながら８時間撹拌した。反応終了後、得られた反応液をヘプタン（１１６３．２ｇ）で沈殿させて、沈殿を洗浄した。得られた白色固形物をろ過し、一晩減圧乾燥して、高分子化合物（Ａ１－１）を得た。

[0430] [化91]



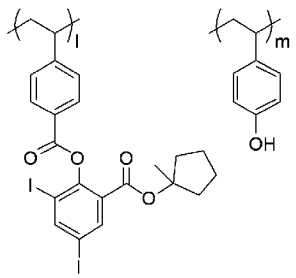


[0431] （高分子化合物（Ａ１－２）～（Ａ１－１３）の合成）

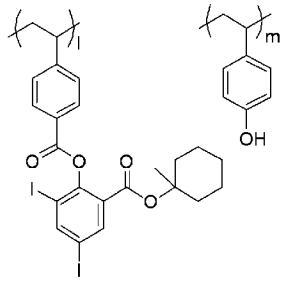
重合反応に用いる化合物を変更した以外は、高分子化合物（Ａ１－１）の合成と同様の方法で、高分子化合物（Ａ１－２）～（Ａ１－１３）をそれぞれ合成した。

[0432] 高分子化合物（Ａ１－１）～（Ａ１－１３）を以下に示す。下記式中、ｌ、ｍ及びｎは、各構成単位の組成比（モル比）を示す。

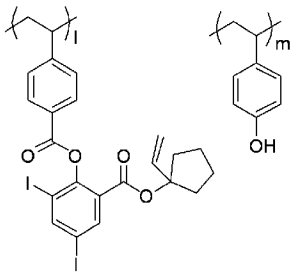
[0433] [化92]



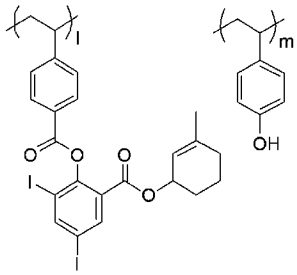
(A1-1)



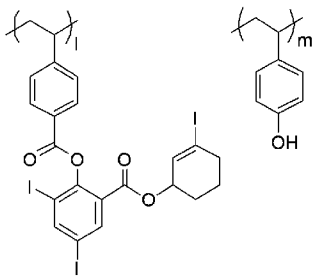
(A1-2)



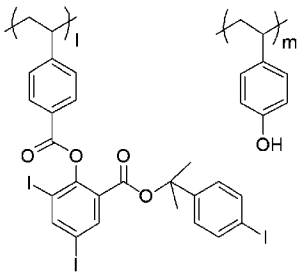
(A1-3)



(A1-4)



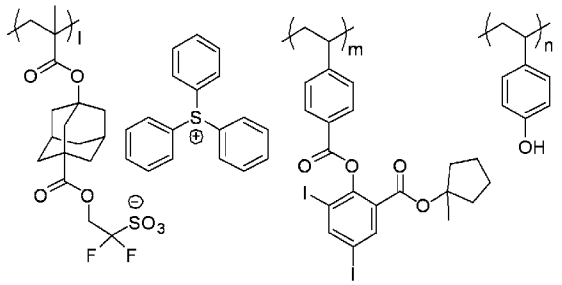
(A1-5)



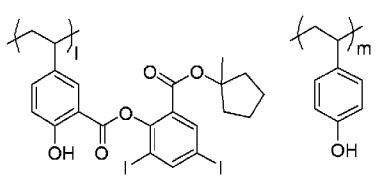
(A1-6)

[0434]

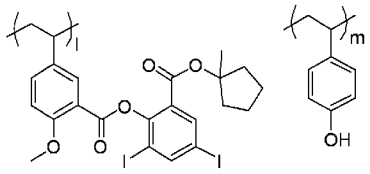
[化93]



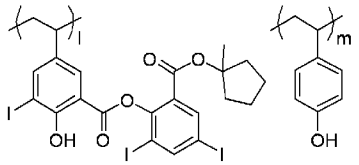
(A1-7)



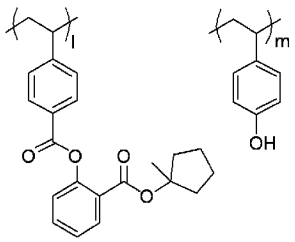
(A1-8)



(A1-9)

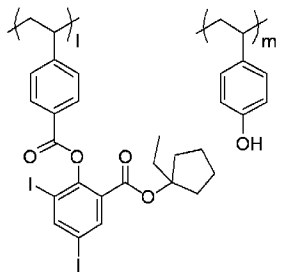


(A1-10)

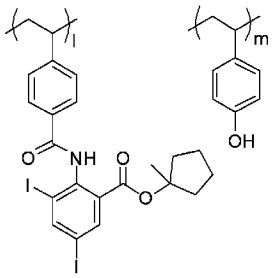


(A1-11)

[0435] [化94]



(A1-12)

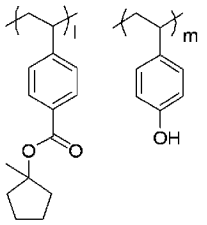


(A1-13)

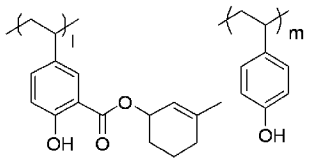
[0436] （比較例の高分子化合物の合成）

重合反応に用いる化合物を変更した以外は、高分子化合物（Ａ１－１）の合成と同様の方法で、高分子化合物（Ａ２－１）～（Ａ２－３）をそれぞれ得た。得られた高分子化合物（Ａ２－１）～（Ａ２－３）を以下に示す。下記式中、ｌ及びｍは、各構成単位の組成比（モル比）を示す。

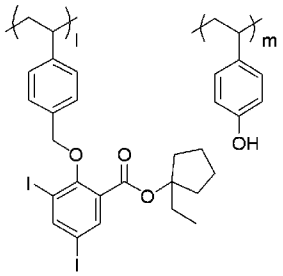
[0437] [化95]



(A2-1)



(A2-2)



(A2-3)

[0438] 得られた高分子化合物（Ａ１－１）～（Ａ１－１３）及び高分子化合物（Ａ２－１）～（Ａ２－３）について、それぞれ、重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を、ＧＰＣ測定（標準ポリスチレン換算）により求めた。また、高分子化合物（Ａ１－１）～（Ａ１－１３）及び高分子化合物（Ａ２－１）～（Ａ２－３）について、共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））を、カーボン１３核磁気共鳴スペクトル（６００ＭＨｚ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ）により求めた。結果を表１に示す。

[0439]

[表1]

高分子化合物	モル比	Mw	Mw/Mn
A1-1	l/m=60/40	6,900	1.73
A1-2	l/m=60/40	7,200	1.68
A1-3	l/m=60/40	7,000	1.73
A1-4	l/m=60/40	7,200	1.68
A1-5	l/m=60/40	6,900	1.73
A1-6	l/m=60/40	7,300	1.74
A1-7	l/m/n=50/35/15	19,900	1.69
A1-8	l/m=60/40	6,900	1.71
A1-9	l/m=60/40	7,100	1.76
A1-10	l/m=60/40	7,400	1.71
A1-11	l/m=60/40	7,100	1.72
A1-12	l/m=60/40	7,000	1.73
A1-13	l/m=60/40	7,100	1.76
A2-1	l/m=60/40	6,900	1.73
A2-2	l/m=60/40	7,200	1.68
A2-3	l/m=60/40	7,000	1.73

[0440] ＜レジスト組成物の調製＞

（実施例１～１６、比較例１～３）

表２に示す各成分を混合して溶解し、各例のレジスト組成物をそれぞれ調製した。

[0441]

[表2]

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分
実施例1	(A1)-1 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例2	(A1)-2 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例3	(A1)-3 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例4	(A1)-4 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5]	(S)-1 [8000]
実施例5	(A1)-5 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例6	(A1)-6 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例7	(A1)-7 [100]	-	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例8	(A1)-1 [100]	(B1)-2 [20.0]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例9	(A1)-1 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-2 [8.2]	(S)-1 [8000]
実施例10	(A1)-7 [100]	-	(D1)-2 [8.2]	(S)-1 [8000]
実施例11	(A1)-8 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例12	(A1)-9 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例13	(A1)-10 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例14	(A1)-11 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例15	(A1)-12 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
実施例16	(A1)-13 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
比較例1	(A2)-1 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
比較例2	(A2)-2 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]
比較例3	(A2)-3 [100]	(B1)-1 [16.2]	(D1)-1 [5.0]	(S)-1 [8000]

[0442] 表２中、各略号はそれぞれ以下の意味を有する。［ ］内の数値は配合量（質量部）である。

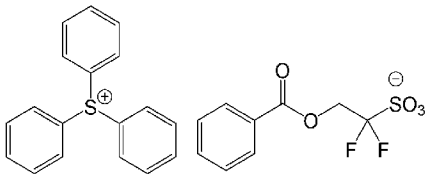
（Ａ１）－１～（Ａ１）－１３：上記高分子化合物（Ａ１－１）～（Ａ１－１３）。

（Ａ２）－１～（Ａ２）－３：上記高分子化合物（Ａ２－１）～（Ａ２－３）。

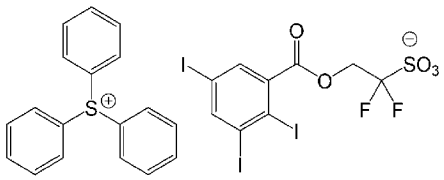
[0443] （Ｂ１）－１：下記化合物（Ｂ１－１）からなる酸発生剤。

（Ｂ１）－２：下記化合物（Ｂ１－２）からなる酸発生剤。

[0444] [化96]



(B1-1)

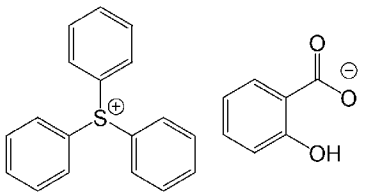


(B1-2)

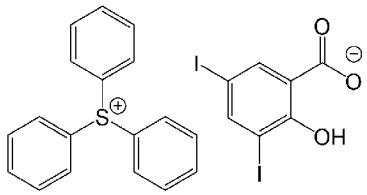
[0445] （Ｄ１）－１：下記の化合物（Ｄ１－１）からなる酸拡散制御剤。

（Ｄ１）－２：下記の化合物（Ｄ１－２）からなる酸拡散制御剤。

[0446] [化97]



(D1-1)



(D1-2)

[0447] （Ｓ）－１：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝６０／４０（質量比）の混合溶剤。

[0448] ＜レジストパターンの形成＞

ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）処理を施した８インチシリコン基板上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、温度１１０℃で６０秒間のプレベーク（ＰＡＢ）処理を行い、乾燥することにより、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、電子線描画装置ＪＥＯＬ　ＪＢＸ－９３００ＦＳ（日本電子株式会社製）を用い、加速電圧１００ｋＶにて、ターゲッ

トサイズをライン幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターン（以下「ＬＳパターン」）とする描画（露光）を行った。

その後、１００℃で６０秒間の露光後加熱（ＰＥＢ）処理を行った。

次いで、２３℃にて、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液「ＮＭＤ－３」（商品名、東京応化工業株式会社製）を用いて、６０秒間のアルカリ現像を行った。

その後、純水を用いて１５秒間水リンスを行った。

その結果、ライン幅５０ｎｍの１：１のＬＳパターンが形成された。

[0449] ［感度の評価］

上記＜レジストパターンの形成＞によってターゲットサイズのＬＳパターンが形成される最適露光量Ｅｏｐ（μＣ／ｃｍ^2）を求めた。その結果を「Ｅｏｐ（μＣ／ｃｍ^2）」として表３に示した。

[0450] ［解像性の評価］

上記Ｅｏｐにおける限界解像度、具体的には、最適露光量Ｅｏｐから露光量を少しずつ減少させてＬＳパターンを形成していく際に、解像するパターンの最小スペース幅を、走査型電子顕微鏡Ｓ－９３８０（日立ハイテクノロジー社製）を用いて求めた。その結果を「解像性」として表３に示した。

[0451] ［エッチング耐性の評価］

ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）処理を施した８インチシリコン基板上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、温度１１０℃で６０秒間のプレベーク（ＰＡＢ）処理を行い、乾燥することにより、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。

次いで、各レジスト膜に対し、ドライエッチング装置ＴＣＡ－３８２２（商品名、東京応化工業株式会社製）を用い、CF_4ガスで６０秒間のドライエッチング処理を行った。ドライエッチング処理前後のレジスト膜の膜厚の差から、残膜量を求めた。

そして、各例のレジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜の残膜量を、比較例１のレジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜の残膜量を１．

００とした時の相対値として算出した。その結果を「エッチング耐性」として表３に示した。

この「エッチング耐性」の値が高いほど、レジスト膜のエッチング耐性が高いことを意味する。

[0452] [表3]

	Eop ($\mu C/cm^2$)	解像性 (nm)	エッチング耐性
実施例1	79	28	1.11
実施例2	80	32	1.12
実施例3	77	24	1.15
実施例4	78	25	1.12
実施例5	74	22	1.15
実施例6	74	23	1.16
実施例7	74	21	1.12
実施例8	72	20	1.18
実施例9	73	21	1.17
実施例10	71	20	1.17
実施例11	78	26	1.18
実施例12	75	25	1.17
実施例13	73	21	1.21
実施例14	78	32	1.09
実施例15	78	27	1.11
実施例16	80	29	1.11
比較例1	86	41	1.00
比較例2	81	46	1.04
比較例3	80	34	0.93

[0453] 表３に示す結果から、実施例１～１６のレジスト組成物は、感度、解像性、及びエッチング耐性のいずれも良好であることが確認された。一方、比較例１～３のレジスト組成物は、実施例１～１６のレジスト組成物と比較して、解像性及びエッチング耐性が低下した。

[0454] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限

定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

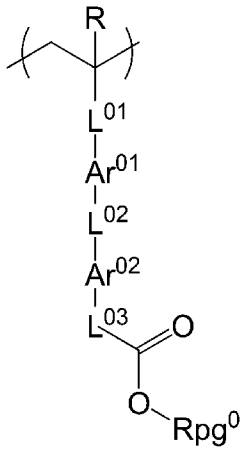
請求の範囲

[請求項1] 露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分（Ａ１）を含有し、

前記樹脂成分（Ａ１）は、下記一般式（ａ０）で表される構成単位（ａ０）を含む、レジスト組成物。

[化1]

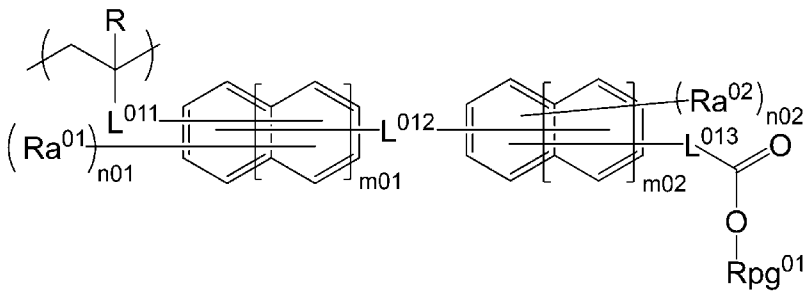


(a0)

［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；L^{01}及びL^{03}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；L^{02}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ar^{01}及びAr^{02}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基を表し；Rpg^{0}は、酸解離性基を表す。］

[請求項2] 前記構成単位（ａ０）が、下記一般式（ａ０－１）で表される構成単位である、請求項１に記載のレジスト組成物。

[化2]



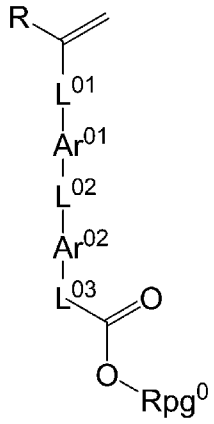
(a0-1)

［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；Ｌ^{011}及びＬ^{013}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；Ｌ^{012}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ｒａ^{01}及びＲａ^{02}は、それぞれ独立に、置換基を表し；ｍ０１及びｍ０２は、それぞれ独立に、０又は１を表し；ｎ０１及びｎ０２は、それぞれ独立に、原子価が許容する限り０以上の整数を表し；Ｒｐｇ^{01}は、酸解離性基を表す。ｎ０１が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{01}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。ｎ０２が２以上の整数のとき、２以上のＲａ^{02}は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。］

［請求項3］　支持体上に、請求項１に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を有する、レジストパターン形成方法。

［請求項4］　下記一般式（ｍ０）で表される、化合物。

[化3]



(m0)

［式中、Ｒは、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し；L^{01}及びL^{03}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し；L^{02}は、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し；Ar^{01}及びAr^{02}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基を表し；Rpg^{0}は、酸解離性基を表す。］

［請求項5］　請求項４に記載の化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/022453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/039(2006.01)i; ***C08F 12/02***(2006.01)i; ***G03F 7/20***(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; C08F12/02; G03F7/20 521; G03F7/20 501

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/039; C08F12/02; 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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/208884 A1 (JSR CORPORATION) 15 October 2020 (2020-10-15) compound (a-2), etc.	1-3

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
02 September 2024	**10 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/022453

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Invention 1: Claims 1-3
The abovementioned inventions (group) are classified as invention 1.

Invention 2: Claims 4-5
The shared or corresponding technical feature between claim 4 and claim 1 classified as invention 1 does not make a contribution over the prior art in light of the content disclosed in document 1, and thus cannot be regarded as a special technical feature.
Furthermore, claims 4-5 do not depend from claim 1.
Claims 4-5 are also not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.
Accordingly, claims 4-5 cannot be classified as invention 1.
Thus, claims 4-5 are classified as invention 2.

Document 1: WO 2020/208884 A1 (JSR CORPORATION) 15 October 2020 (2020-10-15), compound (a-2), etc. & CN113544184 A & KR 10-2021-0123354 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☑ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **Claims 1-3**

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/022453

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/208884 A1	15 October 2020	CN 113544184 A	
		KR 10-2021-0123354 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/022453

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/039(2006.01)i; C08F 12/02(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; C08F12/02; G03F7/20 521; G03F7/20 501

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; C08F12/02; 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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2020/208884 A1 (ＪＳＲ株式会社) 15.10.2020 (2020-10-15) 化合物(a-2)等	1-3

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
02.09.2024	10.09.2024

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 2C 3809
電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/022453

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明１）請求項１－３
上記発明（群）を発明１に区分する。

（発明２）請求項４－５
請求項４と、発明１に区分された請求項１との共通の、又は対応する技術的特徴は、文献１の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。
さらに、請求項４－５は、請求項１の従属請求項ではない。
また、請求項４－５は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
したがって、請求項４－５は発明１に区分できない。
そして、請求項４－５は、発明２に区分する。

文献１　WO 2020/208884 A1（ＪＳＲ株式会社）15.10.2020(2020-10-15) 化合物(a-2)等
& CN113544184 A
& KR 10-2021-0123354 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。 請求項１－３

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2024/022453

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/208884 A1	15.10.2020	CN 113544184 A	
		KR 10-2021-0123354 A	