

(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
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/173235 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 309/12 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C07C 303/22 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065389
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 15 日(15.06.2012)
- (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 2011-135672 2011 年 6 月 17 日(17.06.2011) JP
特願 2011-220101 2011 年 10 月 4 日(04.10.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 内海 義之
(UTSUMI Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川
崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株
式会社内 Kanagawa (JP). 太宰 尚宏(DAZAI
Takahiro) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原
区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内
Kanagawa (JP). 岩下 淳(IWASHITA Jun) [JP/JP]; 〒
2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番
地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 昆野
健理(KONNO Kenri) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川

崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株
式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

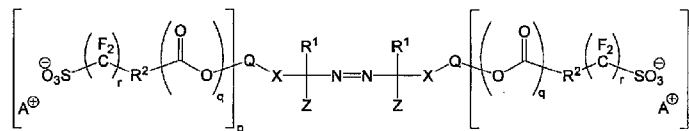
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOUND, RADICAL POLYMERIZATION INITIATOR, METHOD FOR PRODUCING COMPOUND, POLY-
MER, RESIST COMPOSITION, AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 化合物、ラジカル重合開始剤、化合物の製造方法、重合体、レジスト組成物、レジストパ
ターン形成方法

[1]



(57) Abstract: A compound represented by formula (I) [wherein R¹ represents a hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, and Z represents a hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms or a cyano group, wherein R¹ and Z may be bound to each other to form a ring; X represents a bivalent linking group and has any one group selected from -O-C(=O)-, -NH-C(=O)- and -NH-C(=NH)- at an end that is in contact with Q; p represents an integer of 1-3; Q represents a hydrocarbon group having a valency of (p+1) and may be a single bond only when p is 1; R² represents a single bond, an alkylene group which may have a substituent, or an arylene group which may have a substituent; q represents 0 or 1; r represents an integer of 0-8; and A⁺ represents a metal cation or an organic cation].

(57) 要約: 式 (I) で表される化合物 [式中 R¹ は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、Z は炭素数 1 ~ 10 の炭
化水素基又はシアノ基であり、R¹ と Z とは相互に結合して環を形成してもよい。X は 2 価の連結基であ
って、-O-C(=O)-、-NH-C(=O)- 及び -NH-C(=NH)- の何れかを Q と接する末端
に有する。p は 1 ~ 3 の整数、Q は (p + 1) 価の炭化水素基であり、p が 1 の場合のみ、Q は単結合で
あってもよい。R² は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいア
リール基、q は 0 又は 1、r は 0 ~ 8 の整数、A⁺ は金属カチオン又は有機カチオンである]。



WO 2012/173235 A1

明 細 書

発明の名称：

化合物、ラジカル重合開始剤、化合物の製造方法、重合体、レジスト組成物、レジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、ラジカル重合開始剤として有用な新規化合物、該化合物からなるラジカル重合開始剤、該化合物の製造方法、レジスト組成物用として有用な新規重合体、該重合体を含有するレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2011年6月17日に、日本に出願された特願2011-135672号、および2011年10月4日に、日本に出願された特願2011-220101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] リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

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。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマ

レーザーより短波長（高エネルギー）の電子線、EUV（極紫外線）やX線などについても検討が行われている。

[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、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。

たとえば上記現像液がアルカリ現像液（アルカリ現像プロセス）の場合、ポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（ベース樹脂）と、酸発生剤成分とを含有するものが一般的に用いられている。かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、露光部において、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸の作用により樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。そして、未露光部がパターンとして残るポジ型パターンが形成される。ここで、前記ベース樹脂は、酸の作用により樹脂の極性が高くなるものが用いられ、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する一方で、有機溶剤に対する溶解性は低下する。そのため、アルカリ現像プロセスでなく、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いたプロセス（以下、溶剤現像プロセス、またはネガ型現像プロセスということがある）を適用すると、露光部では、相対的に有機系現像液に対する溶解性が低下するため、該溶剤現像プロセスにおいては、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されて、露光部がパターンとして残るネガ型のレジストパターンが形成される。たとえば特許文献1には、ネガ型現像プロセスが提案されている。特許文献2には、ネガ型現像プロセスおよびそれに使用するレジスト組成物が提案されている。

[0004] 現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるレジスト組成物のベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れる

ことから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている（たとえば、特許文献3参照）。

また、近年では、酸発生剤機能を有する構成単位を含有するベース樹脂も用いられている（例えば特許文献4～5）。

[0005] ベース樹脂に用いられるポリマーは通常、様々な機能を有するモノマーをラジカル重合することにより製造される。ラジカル重合における重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）やジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）等のアゾ系重合開始剤が一般に用いられている。

アゾ系重合開始剤は、熱又は光によって分解して窒素ガスとラジカルとを生じ、該ラジカルがモノマーと付加重合することによってポリマーが合成される。そのため、合成されたポリマーの末端には、アゾ系重合開始剤の部分構造が導入されている。

近年では、ポリマー末端に導入される重合開始剤の部分構造に着目し、該部分構造として機能性基である塩基解離性基を用いた重合開始剤、及び該重合開始剤を用いて得られる重合体が開示されている（特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2008-292975号公報
特許文献2：特開2009-025723号公報
特許文献3：特開2003-241385号公報
特許文献4：特開2006-045311号公報
特許文献5：特開2011-158879号公報
特許文献6：特開2010-37528号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、応用分野の拡大等が予想されるなか、リソグラフィー用途に使用できる新規な材料に対する要求がある。たとえばパターンの微細化が進むにつれ、レジスト材料にも、感度や解像性は勿論のこと、その他、ラフネス（ラインパターンであればLWR（ラインワイズラフネス：ライン幅の不均一性）等、ホールパターンであれば真円性等）、MEF（マスク再現性）、ELマージン（露光余裕度）等の種々のリソグラフィー特性やパターン形状の一層の向上が求められる。しかしながら特許文献3～6記載のベース樹脂を用いた場合にも、リソグラフィー特性やパターン形状に関しては未だ改良の余地があった。

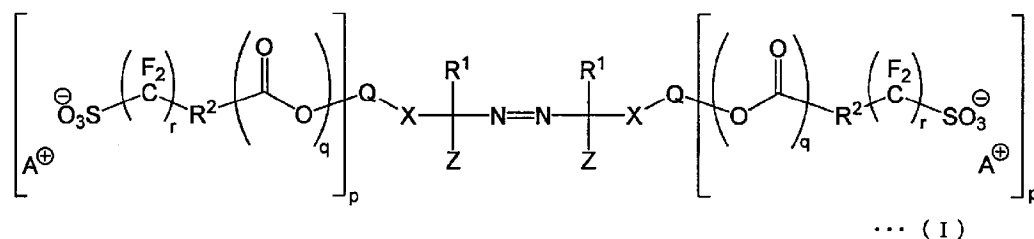
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、リソグラフィー特性及びパターン形状に優れたレジスト組成物、該レジスト組成物用として有用な新規重合体、該重合体の製造に用いるラジカル重合開始剤として有用な新規化合物、該化合物の製造方法、該化合物からなるラジカル重合開始剤、及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[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、本発明の第一の態様は、下記一般式（I）で表される化合物である。

[0009] [化1]



[式中、R¹は炭素数1～10の炭化水素基であり、Zは炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、R¹とZとは相互に結合して環を形成して

もよい。Xは2価の連結基であって、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかを、少なくとも式中のQと接する末端に有する。pは1～3の整数である。

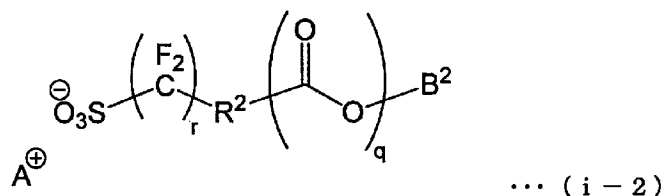
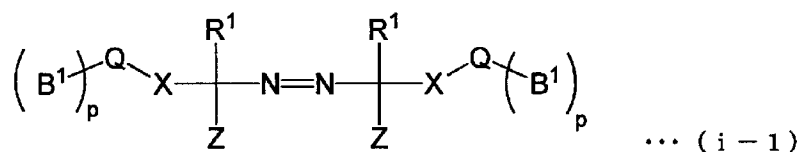
Qは(p+1)価の炭化水素基であり、pが1の場合のみ、Qは単結合であってもよい。

R²は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、qは0又は1であり、rは0～8の整数であり、A⁺は金属カチオン又は有機カチオンである。式中の複数のR¹、Z、X、p、Q、R²、q、r、A⁺はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[0010] 本発明の第二の態様は、前記第一の態様の化合物からなるラジカル重合開始剤である。

本発明の第三の態様は、前記第一の態様の化合物の製造方法であって、下記一般式(i-1)で表される化合物と、下記一般式(i-2)で表される化合物とを反応させる工程を含む製造方法である。

[0011] [化2]

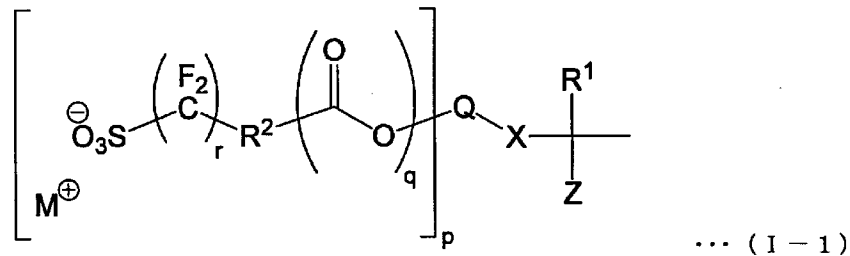


[式中、R¹、Z、X、Q、p、q、R²、r、A⁺はそれぞれ前記同様であり、B¹、B²はそれぞれ独立にH又はOHである。式中の複数のR¹、Z、X、p、Q、B¹はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[0012] 本発明の第四の態様は、主鎖の少なくとも一方の末端に下記一般式(i-

1) で表される基を有する重合体である。

[0013] [化3]



[式中、R¹は炭素数1～10の炭化水素基であり、Zは炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、R¹とZとは相互に結合して環を形成していてもよい。Xは2価の連結基であって、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、及び $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-$ のいずれかを、少なくとも式中のQと接する末端に有する。pは1～3の整数である。

Qは(p+1)価の炭化水素基であり、pが1の場合のみ、Qは単結合であってもよい。

R²は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、qは0又は1であり、rは0～8の整数であり、M⁺は有機カチオンである。]

[0014] 本発明の第五の態様は、第四の態様の重合体を含有するレジスト組成物である。

本発明の第六の態様は、前記第五の態様のレジスト組成物を用いて支持体上に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含むレジストパターン形成方法である。

[0015] 本発明の第七の態様は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化し、露光により酸を発生する基材成分(A)と、露光によりpK_aが0以上である酸を発生する酸発生剤成分(C)(但し、前記基材成分(A)を除く)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(但し、前記基材成分(A)及

び前記酸発生剤成分（C）を除く）と、を含み、前記基材成分（A）が、主鎖の少なくとも一方の末端に露光により酸を発生するアニオン部位を有する重合体（A1）を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

本発明の第八の態様は、支持体上に、前記第七の態様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含むレジストパターン形成方法である。

[0016] 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。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、「ハロゲン化アルキレン基」は、アルキレン基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「フッ素化アルキル基」又は「フッ素化アルキレン基」は、アルキル基又はアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基をいう。

「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。

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ）のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステ

ルの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。

「 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」における、置換基としてはハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

α 位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、該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。

α 位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、炭素数1～5のアルキル基として具体的には、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の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、該置換基における、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として具体的には、上記の「置換基における、炭素数1～5のアルキル基」の水素原子の一部又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、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

また、該置換基におけるヒドロキシアルキル基として具体的には、上記の「置換基における、炭素数1～5のアルキル基」の水素原子の一部又は全部がヒドロキシ基で置換された基が挙げられる。

本発明において、かかる α 位の炭素原子に結合しているのは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のフッ素化アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基であることが最も好ましい。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

発明の効果

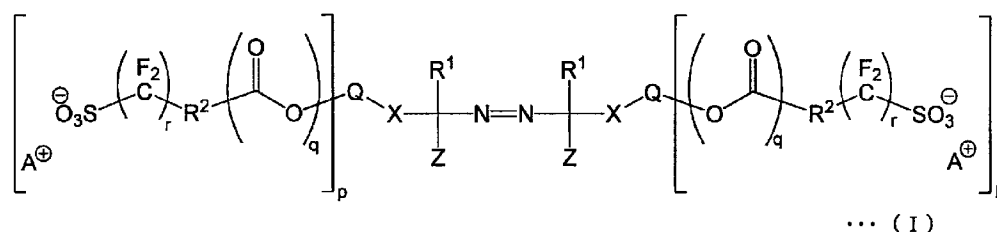
[0017] 本発明によれば、リソグラフィー特性及びパターン形状に優れたレジスト組成物、該レジスト組成物用として有用な新規重合体、該重合体の製造に用いるラジカル重合開始剤として有用な新規化合物、該化合物の製造方法、該化合物からなるラジカル重合開始剤、及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0018] 《化合物》

本発明の第一の態様の化合物は、下記一般式（I）で表される化合物（以下、「化合物（I）」ということがある。）である。

[0019] [化4]



[式中、R¹は炭素数1～10の炭化水素基であり、Zは炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、R¹とZとは相互に結合して環を形成していてもよい。Xは2価の連結基であって、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、及び $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-$ のいずれかを、少なくとも式中のQと接する末端に有する。pは1～3の整数である。

Qは(p+1)価の炭化水素基であり、pが1の場合のみ、Qは単結合であってもよい。

R²は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、qは0又は1であり、rは0～8の整数であり、A⁺は金属カチオン又は有機カチオンである。式中の複数のR¹、Z、X、p、Q、R²、q、r、A⁺はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

。]

[0020] 式 (I) 中、 R^1 は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基としては、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が、脂肪族炭化水素基であることが好ましく、1 価の脂肪族飽和炭化水素基（アルキル基）であることがより好ましい。

前記アルキル基として、より具体的には、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等が挙げられる。

直鎖状のアルキル基は、炭素数が 1 ～ 8 が好ましく、1 ～ 5 がより好ましく、1 ～ 2 が最も好ましい。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、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が 3 ～ 5 が好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基又は *tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、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 1 個除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は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。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 3 ～ 8 であることが好ましく、4 ～ 6 であることがより好ましい。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 つ以上の水素原子を除いた基が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

[0021] 式(1)中、Zは炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基(—CN)である。

Zの炭素数1～10の炭化水素基としては、上記R¹の炭素数1～10の炭化水素基と同様のものが挙げられる。

[0022] また、本発明においてR¹とZとがそれぞれ独立に直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であって、R¹の末端とZの末端とが相互に結合して環を形成していてもよい。形成する環としては、炭素数3～8の環が好ましく、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン又はシクロオクタンが好ましい。

なかでも、本発明におけるR¹、Zとしては、メチル基とメチル基との組み合わせ；エチル基とエチル基との組み合わせ；メチル基とシアノ基との組み合わせ；エチル基とシアノ基との組み合わせ；相互に結合して形成したシクロペンタンから2つの炭素原子を除いた基が好ましく、R¹がメチル基であり、Zがシアノ基であることが特に好ましい。

なお、式(1)中の複数のR¹、Zは同じであっても異なってもよいが、工業上同じであることが好ましい。

[0023] 式(1)中、Xは2価の連結基であって、—O—C(=O)—、—NH—C(=O)—、及び—NH—C(=NH)—のいずれかを、少なくとも式中のQと接する末端に有する。式中のQと接する末端とは、Qが単結合の場合は、式(1)中の—(C(=O)—O)_q—、R²、—CF₂—又はSO₃⁻と接する末端を意味する。Xの2価の連結基は、—O—C(=O)—、—NH—C(=O)—、及び—NH—C(=NH)—のいずれかのみからなるものであってもよい。また、Xは、式中のQと接する末端以外に—O—C(=O)—、—NH—C(=O)—、又は—NH—C(=NH)—を有していてもよい。

Xの2価の連結基としては、—O—C(=O)—、—NH—C(=O)—、又は—NH—C(=NH)—のみからなるもの；置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基と、—O—C(=O)—、—NH—C(=O)—、又は—NH—C(=NH)—との組み合

わせからなるもの等が挙げられる。

[0024] (置換基を有していてもよい2価の炭化水素基)

本発明において炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、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。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。

[0025] 2価の炭化水素基における、前記脂肪族炭化水素基として、より具体的には、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等が挙げられる。

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8がより好ましく、1～5がさらに好ましく、1～2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。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH$

(CH_3) CH_2CH_2 —等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

[0026] 構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、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)、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は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。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が3～20であることが好ましく、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。単環式基としては、炭素数3～6の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く、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。

多環式基としては、炭素数7～12の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具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

[0027] 2価の炭化水素基における、前記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、1価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子を

さらに1つ除いた2価の芳香族炭化水素基；当該2価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された芳香族炭化水素基；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等で、かつ、その芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに1つ除いた芳香族炭化水素基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

[0028] (ヘテロ原子を含む2価の連結基)

前記ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ (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。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、「 $-A-O$ (酸素原子) $-B-$ (ただし、AおよびBはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。)」、または、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基とヘテロ原子を含む2価の連結基との組み合わせ等が挙げられる。置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状、分岐鎖状、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0029] 上記 $-NH-$ の場合における置換基(アルキル基、アシル基等)の炭素数としては1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～5であることが特に好ましい。

上記「 $A-O-B$ 」である場合、AおよびBは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。

[0030] Aにおける炭化水素基は、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。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。

Aにおける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。

Aにおける脂肪族炭化水素基として、より具体的には、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等が挙げられる。これらは上記同様である。

なかでもAとしては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数2～5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、エチレン基が最も好ましい。

[0031] Bにおける炭化水素基としては、前記Aで挙げたものと同様の2価の炭化水素基が挙げられる。

B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、メチレン基またはアルキルメチレン基が特に好ましい。

アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

[0032] 本発明におけるXが —O—C(=O)— 、 —NH—C(=O)— 、及び —NH—C(=NH)— のいずれかのみからなる場合、Xとしては、 —O—C(=O)— 又は —NH—C(=O)— であることが好ましい。このとき、 —O—C(=O)— 中の炭素原子(C)、又は —NH—C(=O)— 中の炭素原子(C)が、 R^1 、Zと結合した炭素原子と直接結合することが好ましい。

また、Xが上述したような2価の基と、 —O—C(=O)— 、 —NH—C(=O)— 、及び —NH—C(=NH)— のいずれかとの組み合わせである場合、Xとしては炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基と、 —O—C(=O)— 、 —NH—C(=O)— 、及び —NH—C(=NH)— のいずれかとの組み合わせであることが好ましく；メチレン基、エチレン基、及び —NH— を含む2価の連結基

から選ばれる1つ以上の連結基と、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかとの組み合わせであることがより好ましく；エチレン基、 $-O-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=O)-$ から選ばれる2つ以上の基の組み合わせであることが特に好ましい。

なお、式(1)中の複数のXは同じであっても異なってもよいが、工業上同じであることが好ましい。

[0033] 式(1)中、pは1～3の整数である。pを2又は3とすることにより、1化合物あたりの SO_3^- の比率を高めることができる。そのため該化合物をラジカル重合開始剤として用いた場合に得られる重合体中の、酸として機能・発生し得るスルホン酸部位(SO_3^-)の割合が高まり、酸発生能が向上する。

本発明においてpとしては1であることが好ましい。

なお、式(1)中の複数のpは同じであっても異なってもよいが、工業上同じであることが好ましい。

[0034] 式(1)中、Qは(p+1)価の炭化水素基であって、pが1の場合のみ、Qは単結合であってもよい。

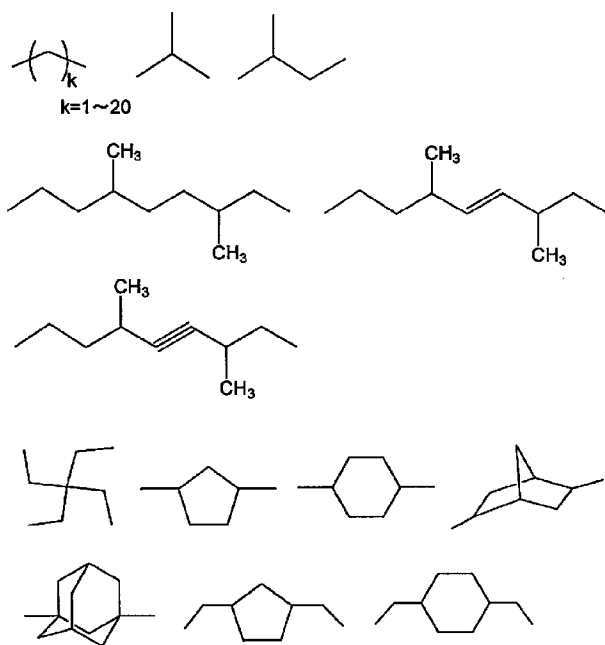
pが1の場合、Qは単結合又は2価の炭化水素基となる。2価の炭化水素基としては、上記Xで挙げた「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」のうち、置換基を有しないものと同様のものが挙げられる。なかでもpが1の場合のQとしては、単結合、又は2価の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、単結合、又は鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、単結合、又はメチレン基若しくはエチレン基がさらに好ましく、単結合又はエチレン基が特に好ましい。

[0035] また、pが2の場合、Qは3価の炭化水素基となり、pが3の場合、Qは4価の炭化水素基となる。3価又は4価の炭化水素基としては、上記Xで挙げた「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」のうち、置換基を有しない2価の炭化水素基からさらに水素原子を1つ又は2つ除いたものが挙げられ、なかでも3価又は4価の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

Qが(p+1)価の炭化水素基の場合の具体例を以下に示す。

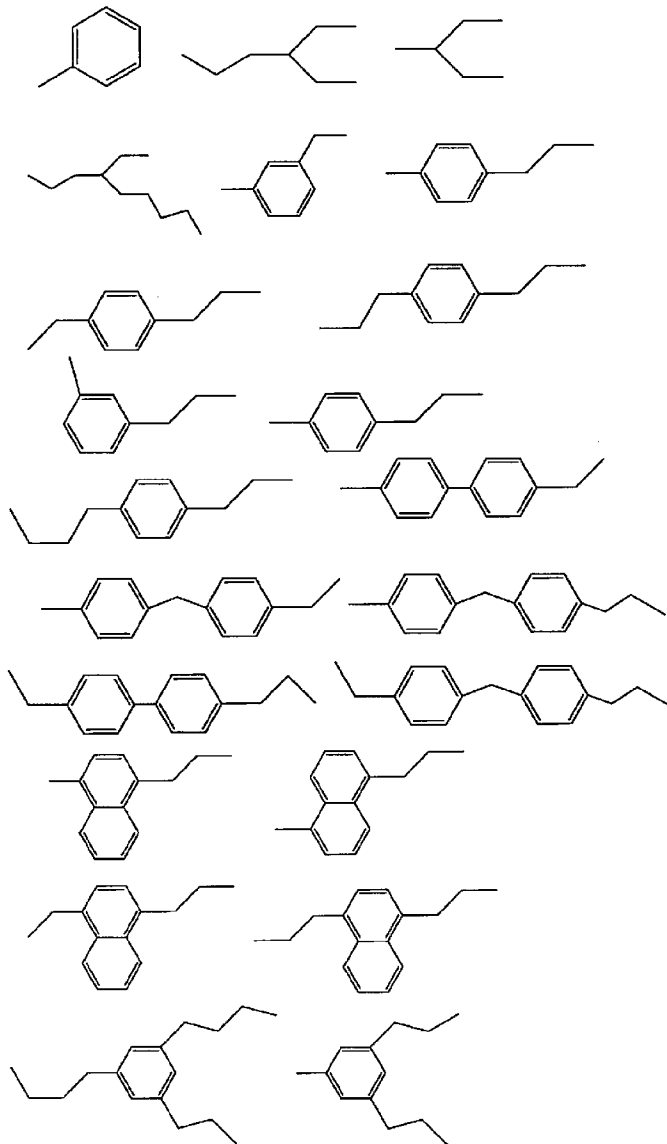
なお、式(1)中の複数のQは同じであっても異なってもよいが、工業上同じであることが好ましい。

[0036] [化5]



[0037]

[化6]



[0038] 式(1)中、 q は0又は1である。 q が0の場合とは、式中の $-(C(=O)-O)_q-$ が単結合であることを意味する。

本発明において q としては、上述したXの2価の連結基が $-O-C(=O)-$ を有しない場合には1であることが好ましく、上述したXの2価の連結基が $-O-C(=O)-$ を有する場合には0であることが好ましい。

なお、式(1)中の複数の q は同じであっても異なってもよいが、工

業上同じであることが好ましい。

[0039] 式(1)中、 R^2 は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基である。

R^2 のアルキレン基は、鎖状であっても環状であってもよい。このようなアルキレン基としては、 X の置換基を有していてもよい2価の炭化水素基において上述した「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」と同様のものが挙げられる。なかでも、 R^2 のアルキレン基としては、炭素数1～10の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基又はエチレン基が好ましい。

[0040] R^2 の置換基を有していてもよい芳香族基は、芳香族炭化水素基であってもよく、環構造に炭素原子以外の原子を含む芳香族基（複素環化合物）であってもよい。

芳香族炭化水素基としては、 X の置換基を有していてもよい2価の炭化水素基において上述した「芳香族炭化水素基」と同様のものが挙げられ、 R^2 の芳香族炭化水素基としては、フェニル基又はナフチル基からさらに水素原子を1つ以上除いた基が好ましい。 R^2 の芳香族炭化水素基は、その水素原子の一部又は全部が炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等で置換されていてもよく、フッ素原子で置換されていることが好ましい。

環構造に炭素原子以外の原子を含む芳香族基としては、キノリン、ピリジン、オキサール、イミダゾール等の複素環から水素原子を2つ以上除いた基が好ましい。

なかでも R^2 としては、単結合又は置換基を有していてもよい芳香族基であることが好ましい。

なお、式(1)中の複数の R^2 は同じであっても異なってもよいが、工業上同じであることが好ましい。

[0041] 式(1)中、 r は0～8の整数であり、0又は1であることが好ましい。

r が0の場合とは、式中の $-(CF_2)_r-$ が単結合であることを意味する。

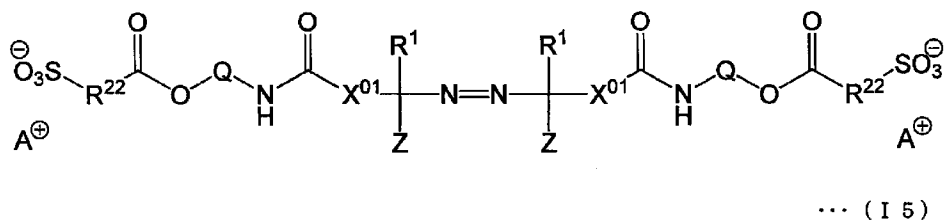
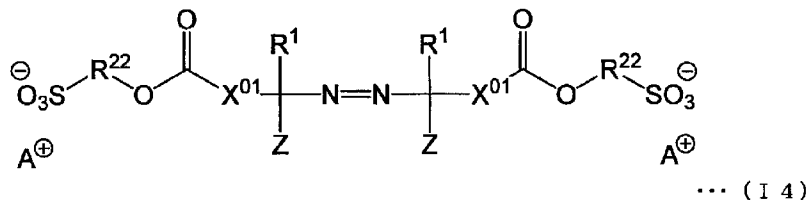
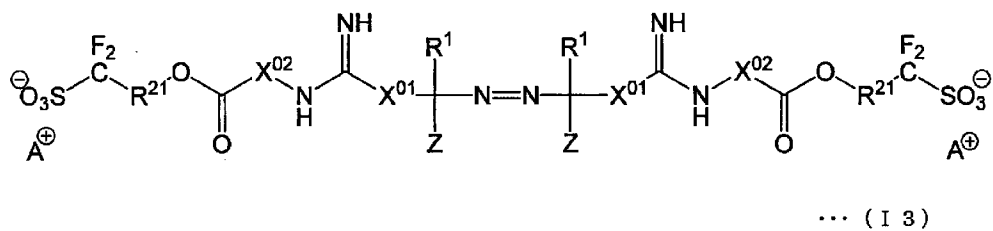
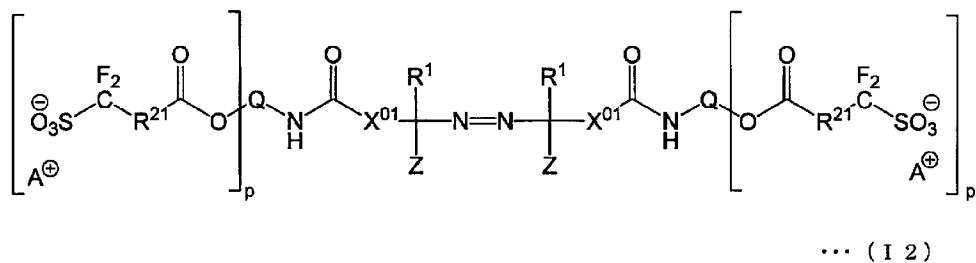
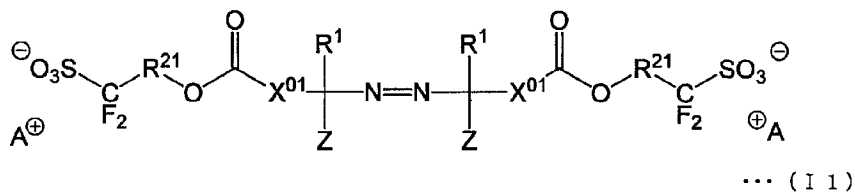
本発明において r としては、上述した R^2 が単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である場合には 1 ～ 8 の整数であることが好ましく、より好ましくは 1 ～ 4 の整数、さらに好ましくは 1 又は 2、特に好ましくは 1 であり、上述した R^2 が置換基を有していてもよい芳香族基である場合には 0 であることが好ましい。

なお、式 (I) 中の複数の r は同じであっても異なってもよいが、工業上同じであることが好ましい。

[0042] 化合物 (I) としては、下記一般式 (I 1) ～ (I 5) で表される化合物が好ましい。

[0043]

[化7]



[式中、 R^1 、 Z 、 Q 、 p 、 A^+ は前記同様である。 X^{01} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R^{21} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 X^{02} は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R^{22} は置換基を有していてもよい芳香族基である。式中の複数の R^1 、 Z 、 Q 、 p 、 A^+ 、 X^{01} 、 R^{21} 、 X^{02} 、 R^{22} はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[0044] 式 (11) ~ (15) 中、 R^1 、Z、Q、p、 A^+ は前記同様である。

式 (11) ~ (15) 中、 X^{01} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。置換基を有していてもよいアルキレン基としては、上記Xの置換基を有していてもよい2価の炭化水素基における、「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」と同様のものが挙げられる。

X^{01} としては、単結合又はエチレン基が特に好ましい。

[0045] 式 (11) ~ (13) 中、 R^{21} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。 R^{21} の置換基を有していてもよいアルキレン基は、 R^2 の置換基を有していてもよいアルキレン基と同様である。

R^{21} としては、単結合又はメチレン基が特に好ましい。

[0046] 式 (13) 中、 X^{02} は置換基を有していてもよいアルキレン基であって、上記Xの置換基を有していてもよい2価の炭化水素基における、「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」と同様のものが挙げられる。

X^{02} としては、エチレン基が特に好ましい。

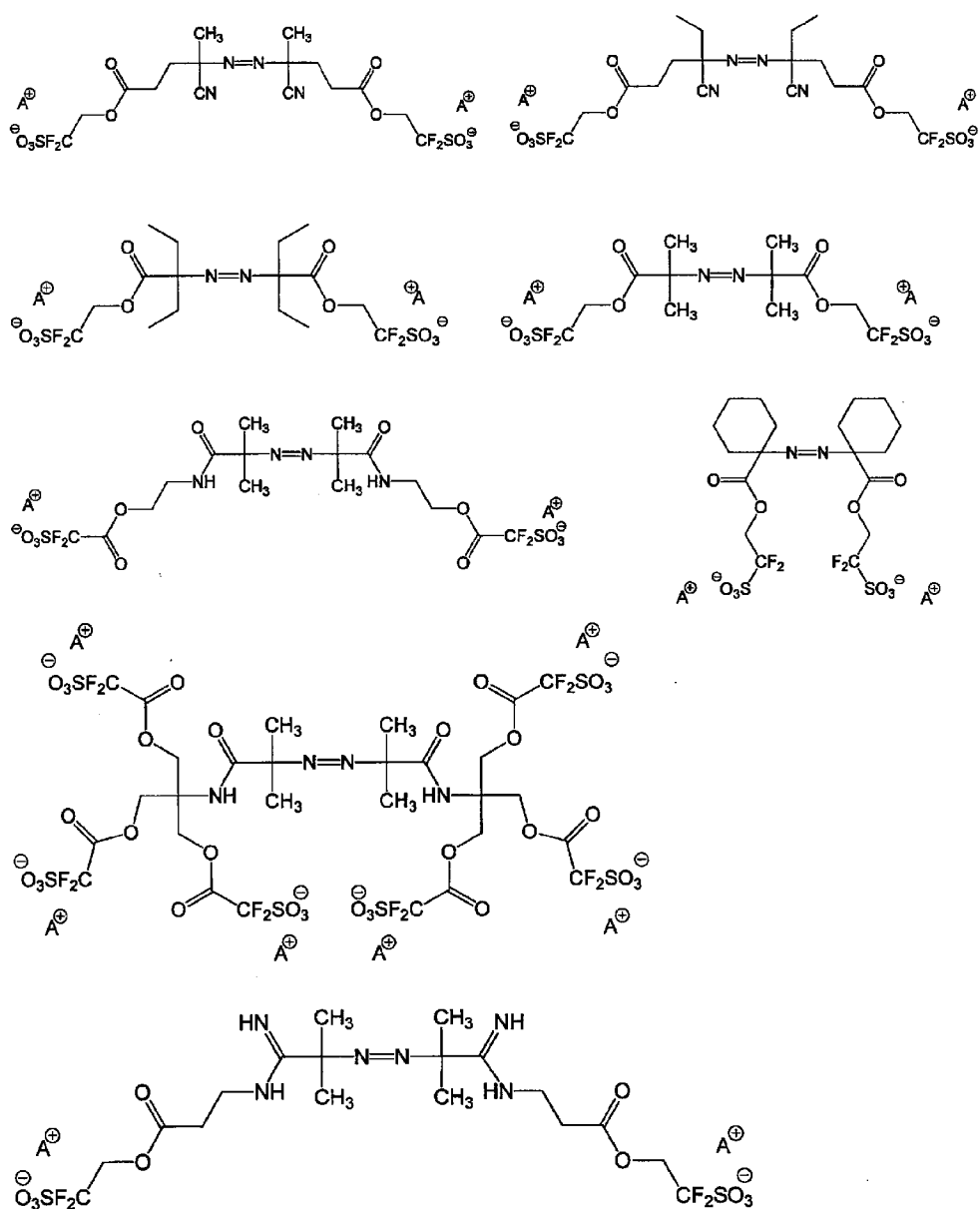
[0047] 式 (14) ~ (15) 中、 R^{22} は置換基を有していてもよい芳香族基である。 R^{22} の置換基を有していてもよい芳香族基は、 R^2 の置換基を有していてもよい芳香族基と同様である。

R^{22} としては、フェニル基若しくはナフチル基から水素原子を1つ以上除いた基、又は、キノリンから水素原子を2つ以上除いた基が特に好ましい。

[0048] 以下に、上記式 (11) ~ (15) で表される化合物の具体例を示す。下記式中、 A^+ は前記同様であって、詳細は後述する。

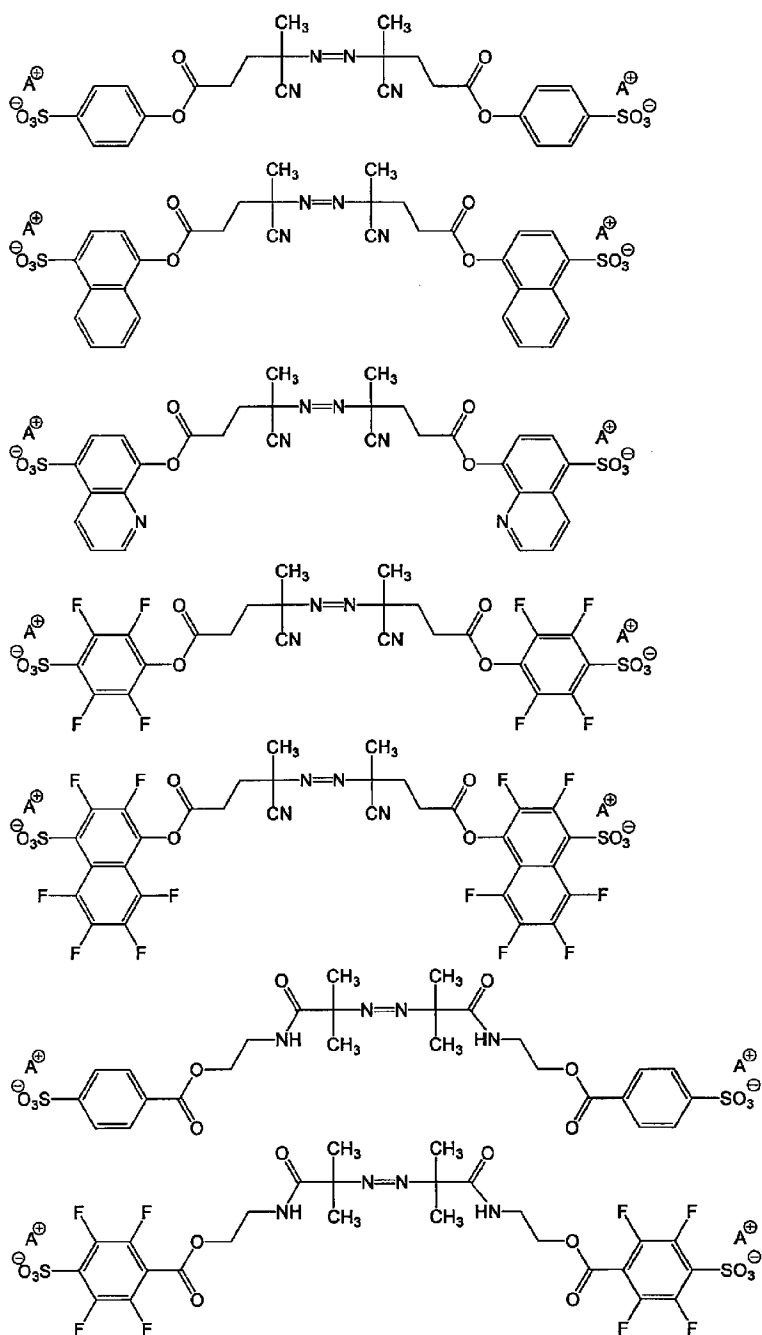
[0049]

[化8]



[0050]

[化9]



[0051] 式(1)中、A⁺は金属カチオン又は有機カチオンである。

A⁺が有機カチオンである場合、化合物(1)は、露光により酸を発生する酸発生能を有することができるため、該化合物をラジカル重合開始剤として用いた場合に得られる重合体に酸発生能を付与することができる。後述する

ようにこのような重合体はレジスト組成物に好適に用いることができる。

また、 A^+ が金属カチオンである場合、該化合物（I）は、重合体に酸発生能を付与することができるラジカル重合開始剤用化合物の、中間体化合物として用いることができる。

[0052] （金属カチオン）

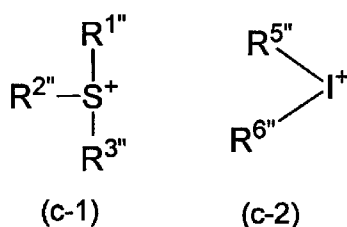
A^+ の金属カチオンとしては、特に限定されるものではないが、アルカリ金属イオンであることが好ましく、具体的にはナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン又はリチウムイオンであることがより好ましい。

[0053] （有機カチオン）

A^+ の有機カチオンは特に限定されるものではなく、例えば、従来、レジスト組成物のクエンチャーに用いられる光分解性塩基や、レジスト組成物のオニウム系酸発生剤等のカチオン部として知られている有機カチオンを用いることができる。

A^+ の有機カチオンとして例えば、下記一般式（c-1）や（c-2）で表されるカチオン部を用いることができる。

[0054] [化10]



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ ， $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式（c-1）における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか2つが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。]

[0055] 式（c-1）中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式（c-1）における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか2

つが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。

また、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表すことが好ましい。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることがより好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

[0056] $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0057] $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

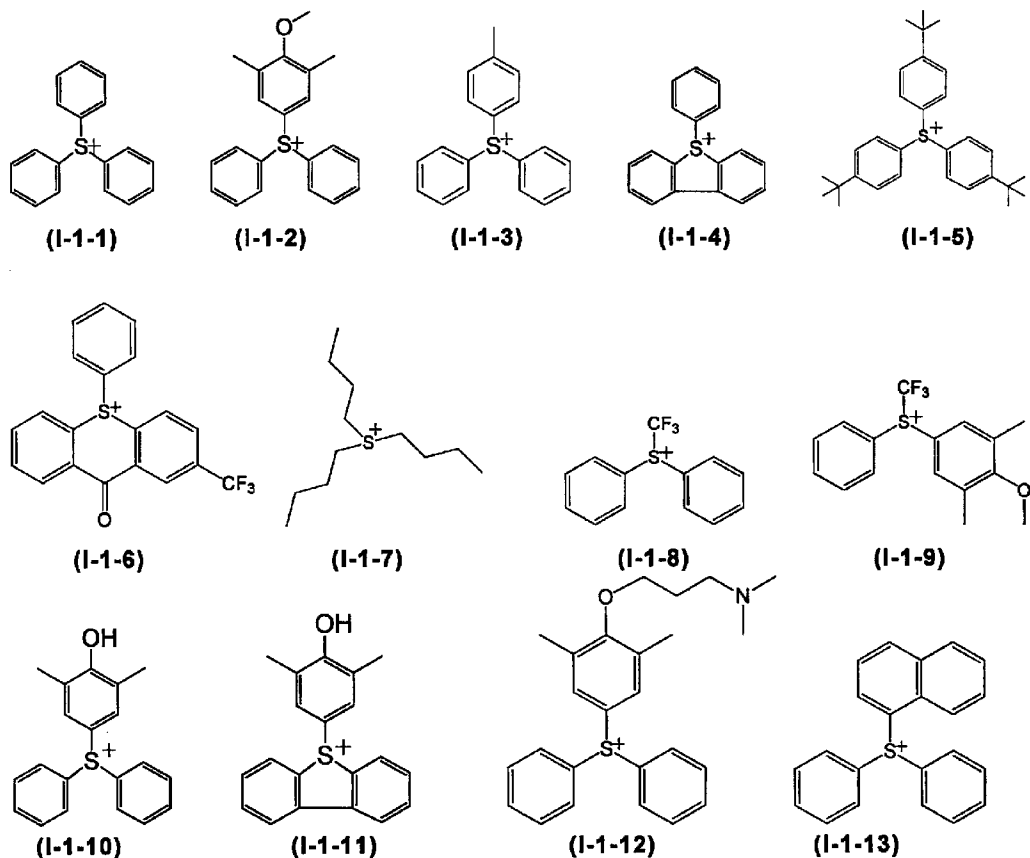
[0058] 式(c-1)における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合し

て式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて3～10員環を形成していることが好ましく、5～7員環を形成していることが特に好ましい。

式(c-1)における $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のうち、いずれか2つが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、残りの1つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

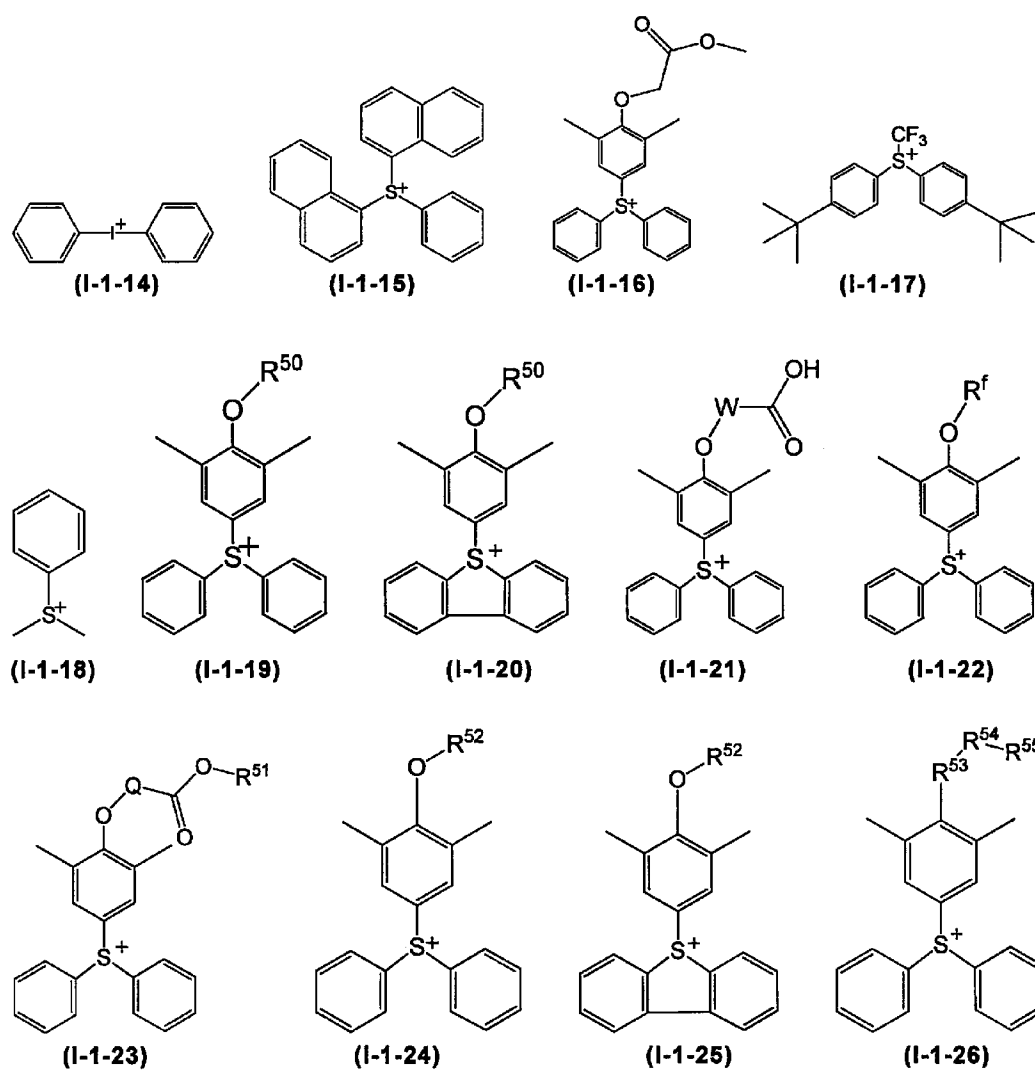
[0059] 式(c-1)で表されるカチオン部の好ましいものとしては、下記式(I-1-1)～(I-1-32)で表されるカチオン部が挙げられる。

[0060] [化11]



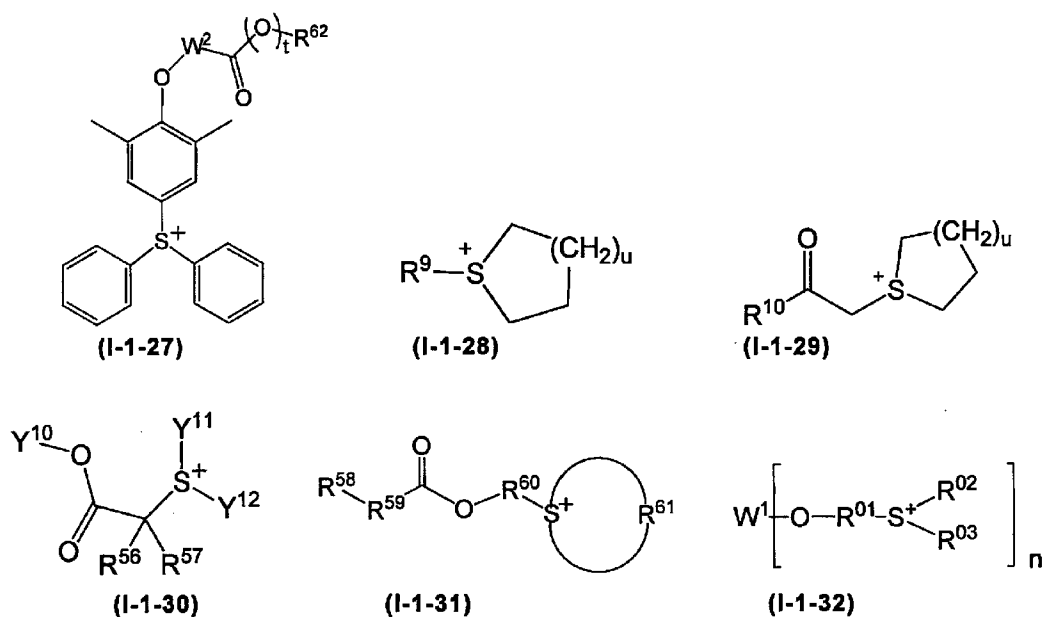
[0061]

[化12]



[0062]

[化13]



[0063] 式 (I-1-19)、(I-1-20) 中、 R^{50} は、酸解離性溶解抑制基を含む基であり、後述する式 (p1)、(p1-1) 若しくは (p2) で表される基、又は、 $-R^{91}-C(=O)-O-$ の酸素原子に、後述する式 (1-1) ~ (1-9) 若しくは (2-1) ~ (2-6) が結合した基であることが好ましい。ここで、 R^{91} は、単結合又は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基としては、炭素数 1 ~ 5 であることが好ましい。

[0064] 式 (I-1-21) 中、 W は、2 価の連結基であり、前記式 (I) 中の X の 2 価の連結基と同様のものが挙げられ、なかでも、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂肪族環式基、又はヘテロ原子を含む 2 価の連結基であることが好ましく、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、直鎖状のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0065] 式 (I-1-22) 中、 R^f はフッ素化アルキル基であり、無置換のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基である。該無置換のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直

鎖状のアルキル基がより好ましい。

[0066] 式 (1-1-23) 中、Qは2価の連結基であり、R⁵¹はカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基である。

Qの2価の連結基としては、前記式(1)中のXの2価の連結基と同様のものが挙げられ、アルキレン基、エステル結合を含む2価の連結基であることが好ましく、なかでも、アルキレン基、 $-R^{92}-C(=O)-O-R^{93}-$ [R⁹²、R⁹³はそれぞれ独立にアルキレン基である。] であることがより好ましい。

R⁵¹はカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基であって、有機基としては、芳香族炭化水素基であっても脂肪族炭化水素基であってもよい。芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基としては、後述するX³と同様のものが挙げられる。なかでも、R⁵¹のカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、その中でも嵩高い脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、環状の飽和炭化水素基であることがさらに好ましい。R⁵¹の好ましいものとしては、後述する(L1)～(L6)、(S1)～(S4)で表される基、後述するX³と同様の基、単環式基又は多環式基に結合した水素原子が酸素原子(=O)で置換された基等が挙げられる。

[0067] 式 (1-1-24)、(1-1-25) 中、R⁵²は、酸解離性基ではない炭素数4～10のアルキル基である。R⁵²としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。

[0068] 式 (1-1-26) 中、R⁵³は塩基解離性部位を有する2価の基であり、R⁵⁴は2価の連結基であり、R⁵⁵は酸解離性基を有する基である。

ここで、R⁵³の塩基解離性部位とは、アルカリ現像液(具体的には、23℃において、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)の作用により解離する部位のことを指す。該塩基解離性部位が解離することにより、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する。アルカリ現像液としては、一般的にリソグラフィー分野において用いられているものであって

よい。塩基解離性部位は、23℃で、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の作用により解離することが好ましい。

また、R⁵³は、塩基解離性部位だけで構成された基であってもよく、塩基解離性部位と、塩基で解離しない基または原子とが結合して構成された基であってもよい。

R⁵³が有する塩基解離性部位としては、エステル結合（-C(=O)-O-）が最も好ましい。

R⁵³が有する、塩基で解離しない基または原子としては、たとえば、前記式（1）中のXの2価の連結基と同様のものや、これら連結基の組み合わせ（ただし、塩基で解離するものを除く）が挙げられる。ここで「連結基の組み合わせ」とは、連結基同士が結合して構成された2価の基のことを指す。なかでも、アルキレン基と、ヘテロ原子を含む2価の連結基との組み合わせが好ましい。ただし、ヘテロ原子は、塩基解離性部位のうち塩基の作用で結合が切断される原子には隣接しないことが好ましい。

前記アルキレン基は、前記式（1）中のXの説明中の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基と同様である。

また、前記ヘテロ原子は、酸素原子であることが特に好ましい。

上記の中でも、R⁵³は、塩基解離性部位と、塩基で解離しない基または原子とが結合して構成された基であることが好ましい。

[0069] R⁵⁴は2価の連結基であり、前記式（1）中のXの2価の連結基と同様のものが挙げられる。なかでもアルキレン基または2価の脂肪族環式基が好ましく、アルキレン基が特に好ましい。

R⁵⁵は酸解離性基を有する基である。

ここで、酸解離性基とは、酸の作用により解離する有機基であり、このようなものであれば特に限定されないが、例えば、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものが挙げられる。具体的には、後述する構成単位（a1）において挙げる酸解離性溶解抑制基と同様であり、環状または鎖状の第3級アルキルエステル型酸解

離性基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性基などが挙げられ、これらの中でも、第3級アルキルエステル型酸解離性基が好ましい。

また、酸解離性基を有する基は、酸解離性基そのものであってもよく、酸解離性基と、酸で解離しない基または原子（酸解離性基が解離した後も酸発生剤に結合したままの基または原子）とが結合して構成された基であってもよい。ここで、酸で解離しない基または原子としては、前記式（1）中のXの2価の連結基と同様のものが挙げられる。

[0070] 式（1-1-27）中、 W^2 は単結合または2価の連結基であり、 t は0又は1であり、 R^{62} は酸によって解離しない基（以下、「酸非解離性基」という。）である。

W^2 の2価の連結基としては、前記式（1）中のXの2価の連結基と同様のものが挙げられる。なかでも W^2 としては、単結合であることが好ましい。

t は、0であることが好ましい。

R^{62} の酸非解離性基としては、酸の作用により解離しない基であれば特に限定されないが、酸によって解離しない、置換基を有していてもよい炭化水素基であることが好ましく、置換基を有していてもよい環式炭化水素基であることがより好ましく、アダマンタンから1個の水素原子を除いた基であることがさらに好ましい。

[0071] 式（1-1-28）、（1-1-29）中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、水酸基であり、 u は1～3の整数であり、1または2が最も好ましい。

[0072] 式（1-1-30）中、 Y^{10} は置換基を有していてもよい炭素数5以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基を表し； R^{56} および R^{57} はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{56} と R^{57} とは互いに結合して環を形成してもよく； Y^{11} および Y^{12} はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 Y^{11} と Y^{12} とは互いに結合して環を形成してもよい。

Y¹⁰は、置換基を有していてもよい炭素数5以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基を表す。Y¹⁰が炭素数5以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基であることにより、解像性、LWR、露光余裕度（ELマージン）、レジストパターン形状などのリソグラフィ特性が良好なものとなる。

Y¹⁰としては、 $-C(R^{56})(R^{57})-C(=O)-O-$ と環状の第3級アルキルエステルを形成する基が挙げられる。

ここでいう「第3級アルキルエステル」とは、 $-C(R^{56})(R^{57})-C(=O)-O-$ の末端の酸素原子に、炭素数5以上の環状の炭化水素基における第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、当該酸素原子と当該第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記環状の炭化水素基は置換基を有していてもよく、この置換基中の炭素原子は「炭素数5以上」の炭素数には含まない。

[0073] 「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基又は多環式基が挙げられ、多環式基であることが好ましい。

かかる「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子（=O）等が挙げられる。

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子又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；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等のポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。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や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

[0074] R^{56} および R^{57} は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

R^{56} および R^{57} のアルキル基又はアリール基は、それぞれ、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基又はアリール基と同様のものが挙げられる。また、 R^{56} と R^{57} とは、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ と同様に、互いに結合して環を形成してもよい。上記の中でも、 R^{56} および R^{57} は、いずれも水素原子であることが特に好ましい。

[0075] Y^{11} および Y^{12} は、それぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表す。

Y^{11} および Y^{12} におけるアルキル基又はアリール基は、それぞれ、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ におけるアルキル基又はアリール基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 Y^{11} および Y^{12} は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが特に好ましい。また、 Y^{11} と Y^{12} とは、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ と同様に、互いに結合して環を形成してもよい。

[0076] 式(1-1-31)中、 R^{58} は、脂肪族環式基であり； R^{59} は、単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基であり； R^{60} は、置換基を有していてもよいアリーレン基であり； R^{61} は、置換基を有していてもよい炭素数4または5のアルキレン基である。

R^{58} の脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよいが、多環式基であることが好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

R^{59} の置換基を有していてもよい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、なかでも、単結合、または炭素数1～3のアルキレン基が好ましい。

R^{60} のアリーレン基としては、炭素数6～20が好ましく、6～14がより好ましく、炭素数6～10がさらに好ましい。このようなアリーレン基としては、たとえば、フェニレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基が挙げられ、安価に合成

可能なことから、フェニレン基、ナフチレン基が好ましい。

[0077] 式 (I-1-32) 中、 R^{01} はアリーレン基またはアルキレン基であり、 R^{02} 、 R^{03} はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基であり、 R^{02} 、 R^{03} 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いてもよく、 $R^{01} \sim R^{03}$ のうち少なくとも 1 つは、アリーレン基またはアリール基であり、 W^1 は n 価の連結基であり、 n は 2 または 3 である。

R^{01} のアリーレン基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基であって、該アリーレン基は、その水素原子の一部または全部が、置換されていてもよいものが挙げられ、 R^{01} のアルキレン基としては、特に制限はなく、例えば炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基等が挙げられる。

R^{02} 、 R^{03} のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数 6 ～ 20 のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部が、置換されていてもよいものが挙げられ、 R^{02} 、 R^{03} のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。

W^1 の 2 価の連結基としては、前記式 (I) 中の X の 2 価の連結基と同様のものが挙げられ、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に 2 個のカルボニル基が組み合わさった基が好ましい。

W^1 の 3 価の連結基としては、アリーレン基に 3 個のカルボニル基が組み合わさった基が好ましい。

[0078] 式 (c-2) 中、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち、少なくとも 1 つはアリール基を表す。 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のすべてが、アリール基であることが好ましい。

$R^{5''} \sim R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

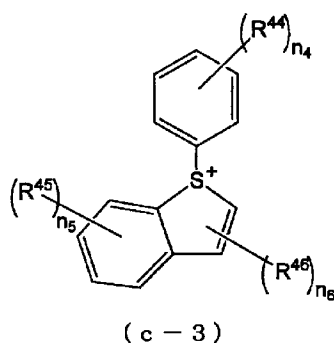
$R^{5''} \sim R^{6''}$ のアルキル基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基と同様の

ものが挙げられる。

これらの中で、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0079] また、 A^+ の有機カチオンとしては、下記一般式 (c-3) で表される有機カチオンも挙げられる。

[0080] [化14]



[式中、 $R^{44} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_4 \sim n_5$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、 n_6 は0～2の整数である。]

[0081] $R^{44} \sim R^{46}$ において、アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、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、又は*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

$R^{44} \sim R^{46}$ に付された符号 $n_1 \sim n_6$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{41} \sim R^{46}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n_4 は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。

n_5 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

n_6 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

[0082] 本発明において、化合物(1)としては前記式(11)～(15)で表される化合物が好ましく、(11)で表される化合物が特に好ましい。また、 A^+ の有機カチオンとしては、前記式(c-1)～(c-3)で表される有機カチオンが好ましく、前記式(c-1)で表される有機カチオンが特に好ましい。

本発明の化合物(1)の製造方法は特に限定されるものではないが、具体的には第三の態様として後述する。

[0083] 《ラジカル重合開始剤》

本発明の第二の態様のラジカル重合開始剤は、前記一般式(1)で表される第一の態様の化合物(化合物(1))からなるものである。

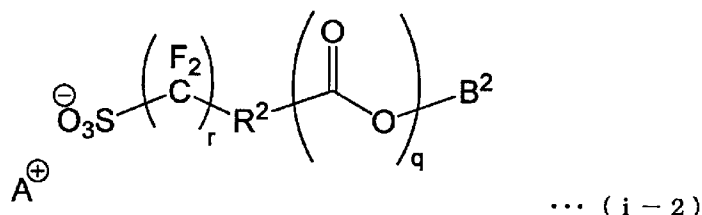
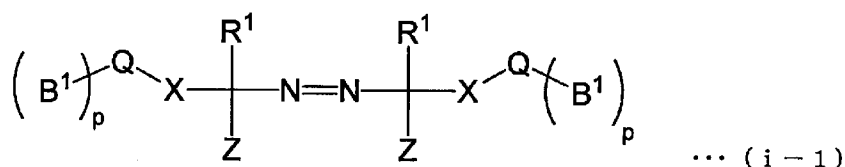
当該ラジカル重合開始剤は、高分子化合物を合成するラジカル重合反応において、単量体を重合させるための重合開始剤として用いることができる。また、本発明のラジカル重合開始剤は、前記一般式(1)中の A^+ として有機カチオンを有する場合に酸発生能を有し、該酸発生能を重合により得られる化合物に付与することができる。そのため、本発明のラジカル重合開始剤は、化学増幅型レジスト組成物に用いられる重合体のラジカル重合に好適に用いることができる。

該ラジカル重合開始剤によりラジカル重合させる単量体は、ラジカル重合可能なものであればよく、製造しようとする重合体に応じて適宜選択される。本発明のラジカル重合開始剤により重合させる単量体としては、アクリル酸エステル系単量体、ビニル系単量体、又はスチレン系単量体が好ましく、特に、アクリル酸エステル系単量体が好ましい。アクリル酸エステル系単量体としては、たとえば後述する構成単位(a1)～(a3)等を誘導する単量体が挙げられる。

[0084] 《化合物の製造方法》

本発明の第三の態様は、前記一般式（１）で表される第一の態様の化合物（化合物（１））の製造方法であって、下記一般式（ $i-1$ ）で表される化合物（以下、「化合物（ $i-1$ ）」ということがある。）と、下記一般式（ $i-2$ ）で表される化合物（以下、「化合物（ $i-2$ ）」ということがある。）とを反応させる工程を含む。

[0085] [化15]



[式中、 R^1 、 Z 、 X 、 Q 、 p 、 q 、 R^2 、 r 、 A^+ はそれぞれ前記同様であり、 B^1 、 B^2 はそれぞれ独立に H 又は OH である。式中の複数の R^1 、 Z 、 X 、 p 、 Q 、 B^1 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[0086] 本発明の化合物の製造方法は、化合物（ $i-1$ ）と（ $i-2$ ）とを反応させる工程を含むものであれば特に限定されるものではないが、例えば、化合物（ $i-1$ ）と化合物（ $i-2$ ）とを適切な条件下で反応させることにより、化合物（１）を製造することができる。

[0087] 式（ $i-1$ ）中、 R^1 、 Z 、 X 、 Q 、 p は前記同様であり、 B^1 は H 又は OH である。

Q が B^1 と結合した末端に酸素原子を有する場合や、 Q が単結合であり、且つ X が B^1 と結合した末端に酸素原子を有する場合、 B^1 は H であることが好ましい。

一方、 Q が B^1 と結合した末端に酸素原子を有しない場合や、 Q が単結合で

あり、且つXがB¹と結合した末端に酸素原子を有しない場合、B¹はOHであることが好ましい。

式(i-2)中、q、R²、r、A⁺は前記同様であり、B²はH又はOHである。qが1である場合、B²はHであることが好ましい。一方、qが0である場合、B²はOHであることが好ましい。

[0088] 化合物(i-1)、化合物(i-2)としては、それぞれ、市販のものをを用いてもよく、合成してもよい。

化合物(i-1)と化合物(i-2)とを反応させ、化合物(1)を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、縮合剤や塩基の存在下で、化合物(i-2)と化合物(i-1)とを有機溶媒中で反応させた後に、反応混合物を洗浄、回収することにより、実施できる。

[0089] 上記反応における縮合剤は、特に限定されるものではなく、例えばジイソプロピルカルボジイミド等のカルボジイミド基を含む化合物が挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。その使用量は化合物(i-2) 1モルに対して0.01~10モル程度が好ましい。

上記反応における塩基は、特に限定されるものではなく、炭酸カリウム、トリエチルアミン等の3級アミン、ピリジン等の芳香族系アミン等が挙げられ、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。塩基の使用量は、通常、化合物(i-2) 1モルに対して0.01~10モル程度が好ましい。

上記反応における有機溶媒としては、ジクロロメタン等の塩素化炭化水素溶媒が好ましく、使用量は、化合物(i-2)に対して、0.5~100質量部であることが好ましく、0.5~20質量部であることがより好ましい。溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。

上記反応における化合物(i-2)の使用量は、pが1である場合は通常、化合物(i-1) 1モルに対して0.5~5モル程度が好ましく、0.8~4モル程度がより好ましい。

[0090] 上記反応における反応時間は、化合物(i-1)と化合物(i-2)との

反応性や、反応温度等によっても異なるが、通常、1～80時間が好ましく、3～60時間がより好ましい。

上記反応における反応温度は、20℃～200℃が好ましく、20℃～150℃程度がより好ましい。

[0091] 反応終了後、反応液中の化合物(1)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、たとえば濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等をいずれか単独で、またはこれらの2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0092] 上記のようにして得られる化合物(1)の構造は、¹H-核磁気共鳴(NMR)スペクトル法、¹³C-NMRスペクトル法、¹⁹F-NMRスペクトル法、赤外線吸収(IR)スペクトル法、質量分析(MS)法、元素分析法、X線結晶回折法等の一般的な有機分析法により確認できる。

[0093] ≪重合体(A1)≫

本発明の第七の態様のレジスト組成物は、主鎖の少なくとも一方の末端に露光により酸を発生するアニオン部位を有する重合体(A1)を含有する。重合体(A1)は、一例として、製造しようとする重合体(A1)が有する構成単位を誘導するモノマーを、露光により酸を発生するアニオン部位を有する重合開始剤を用いたラジカル重合、アニオン重合等により重合することによって得ることができる。各モノマーは、市販のものを用いてもよく、公知の方法を利用して合成したものを用いてもよい。

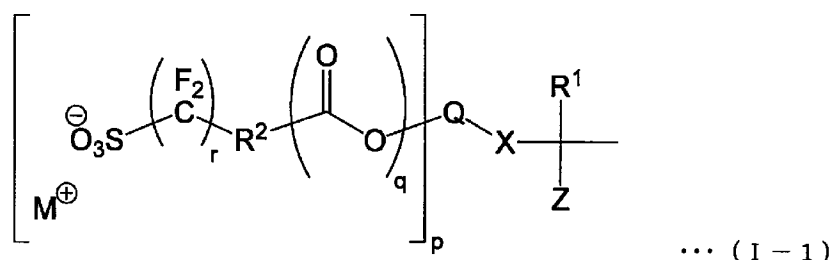
なかでも、重合体(A1)は、良好なリソグラフィー特性及びパターン形状がより得られやすいことから、上記一般式(1)で表される化合物からなるラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合により得られる、本発明の第四の態様のラジカル重合体(A1')であることが好ましい。

[0094] ≪重合体(A1')≫

本発明の第四の態様は、主鎖の少なくとも一方の末端に下記一般式(1-1)で表される基を有する重合体(A1')である。

[0095]

[化16]



[式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基であり、 Z は炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、 R^1 と Z とは相互に結合して環を形成していてもよい。 X は2価の連結基であって、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、及び $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-$ のいずれかを、少なくとも式中の Q と接する末端に有する。 p は1～3の整数である。

Q は $(p+1)$ 価の炭化水素基であり、 p が1の場合のみ、 Q は単結合であってもよい。

R^2 は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、 q は0又は1であり、 r は0～8の整数であり、 M^+ は有機カチオンである。]

[0096] 式(I-1)中、 R^1 、 Z 、 X 、 p 、 Q 、 R^2 、 q 、 r は、第一の態様の化合物において説明した式(I)中の R^1 、 Z 、 X 、 p 、 Q 、 R^2 、 q 、 r と同じである。

式(I-1)中、 M^+ は有機カチオンであって、第一の態様の化合物において説明した式(I)中の A^+ の有機カチオンと同じである。

[0097] 本発明の第四の態様における重合体($\text{A}1'$)は、末端基(I-1)を有することから、露光により酸を発生する酸発生能を有する。すなわち、末端基(I-1)においては、末端にスルホニウム塩部位を有することにより、露光によりスルホン酸が発生する。

[0098] 本発明の第四の態様における重合体($\text{A}1'$)は、主鎖の少なくとも一方の末端に末端基(I-1)を有するものであればよく、他の構成(たとえば

当該重合体を構成する構成単位) については当該重合体の用途に応じて、公知のものが利用できる。

本発明の第四の態様における重合体 (A 1') は、レジスト組成物用として有用である。当該本発明の重合体が配合されるレジスト組成物としては、特に限定されないが、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有する化学増幅型のレジスト組成物が好適である。

本発明の第四の態様における重合体 (A 1') は、特に、化学増幅型のレジスト組成物の基材成分として、又は、該レジスト組成物に任意に配合される添加剤成分として有用であって、基材成分として用いられることが特に好ましい。基材成分として用いられる重合体の構成について、詳しくは、後述する本発明の第五の態様のレジスト組成物の (A 1') 成分にて説明する。

[0099] 主鎖の少なくとも一方の末端に末端基 (I-1) を有する本発明の第四の態様における重合体 (A 1') の製造方法としては、上述した本発明の第二の態様のラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合により所望の単量体を重合させる方法が好ましい。すなわち、本発明の第四の態様の重合体は、本発明の第二の態様のラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合により得られるラジカル重合体であることが好ましい。

ラジカル重合させる単量体としては、ラジカル重合可能なものであればよく、製造しようとする重合体に応じて、該重合体を構成する構成単位を誘導する単量体が適宜選択される。

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤として本発明のラジカル重合開始剤を用いる以外は公知の方法を利用して実施できる。

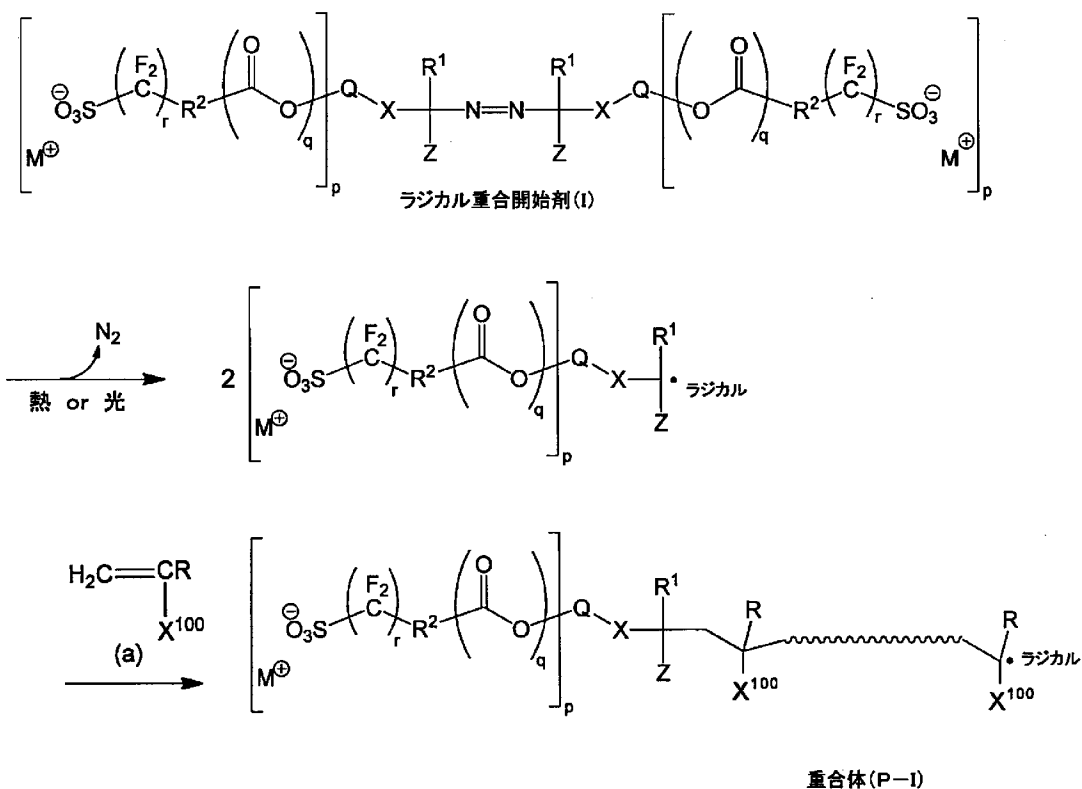
ラジカル重合の際、本発明のラジカル重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0100] なお、本発明の第二の態様のラジカル重合開始剤が、カチオン部である A⁺ として金属カチオンを有する場合は、予め該ラジカル重合開始剤と所望の有機カチオンを有するオニウム塩との間で塩交換することにより、有機カチオ

ンである M^+ を有するラジカル重合開始剤を得ることができる。塩交換は常法により行うことができる。

[0101] 以下に、重合体 (A 1') の製造例を示す。下記製造例においては、式 (I) で表される化合物からなるラジカル重合開始剤 (以下「ラジカル重合開始剤 (I)」という) を用いて、式 (a) で表されるモノマー (酸分解性基等の特性基を有するビニル化合物；以下「モノマー (a)」という。) がラジカル重合される合成経路が模式的に示されている。但し、該重合体の合成経路は、下記製造例に限定されない。

[0102] [化17]



[式中、 R^1 、 Z 、 X 、 p 、 Q 、 R^2 、 q 、 r 、 M^+ は、前記式 (I-1) における R^1 、 Z 、 X 、 p 、 Q 、 R^2 、 q 、 r 、 M^+ と同じである。 R は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、 X^{100} は特性基を含む有機基である。]

[0103] 前記合成経路においては、ラジカル重合開始剤 (I) が、熱又は光の作用により分解して、窒素ガス (N_2) と炭素ラジカルとを発生する。

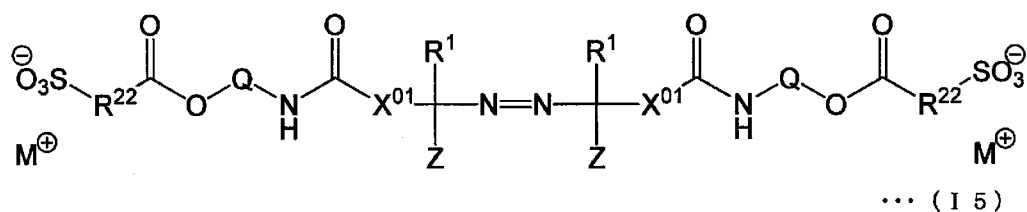
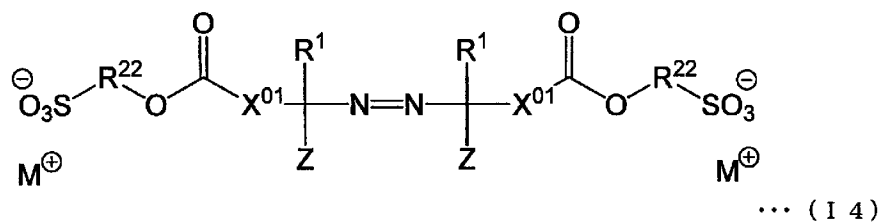
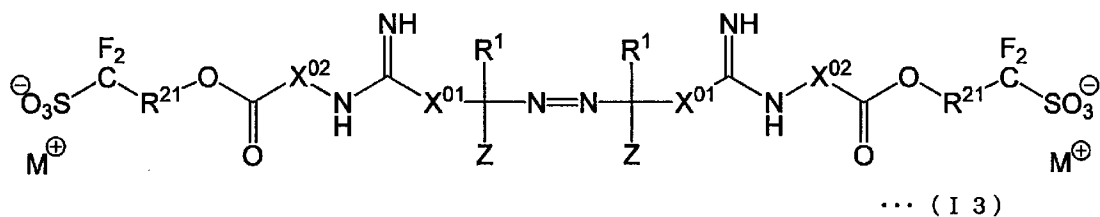
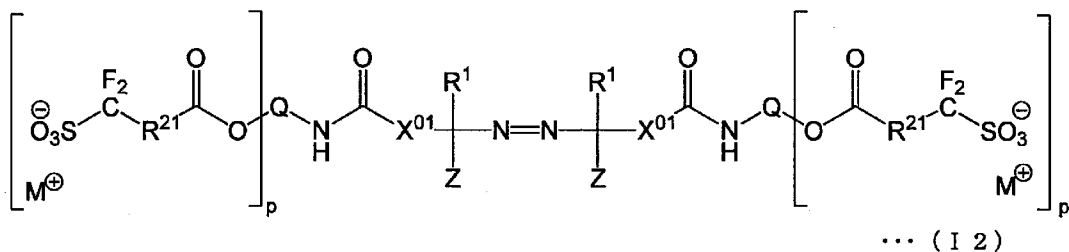
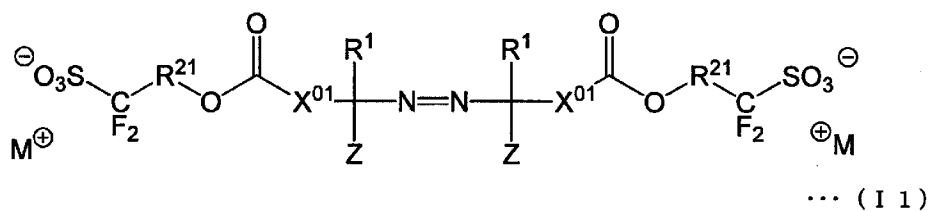
次いで、炭素ラジカルがモノマー (a) に作用し、モノマー (a) 同士の重合が進行することにより重合体 (P-I) を得る。

得られる重合体 (P-I) は、主鎖の一方の末端に、露光により酸を発生するアニオン部位を有している。この「露光により酸を発生するアニオン部位」は、ラジカル重合開始剤 (I) に由来する残基 (前述した末端基 (I-1)) である。

[0104] ラジカル重合開始剤 (I) としては、下記一般式 (I1) ~ (I5) のいずれかで表される化合物が好ましい。

[0105]

[化18]



[式中、 R^1 、 Z 、 Q 、 p 、 M^+ は前記同様である。 X^{01} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R^{21} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 X^{02} は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R^{22} は置換基を有していてもよい芳香族基である。式中の複数の R^1 、 Z 、 Q 、 p 、 M^+ 、 X^{01} 、 R^{21} 、 X^{02} 、 R^{22} はそれぞれ同じであって

も異なってもよい。]

[0106] 式(11)～(15)中、 R^1 、 Z 、 X^{01} 、 Q 、 p 、 M^+ は、前記式(1-1-1)～(1-1-5)における R^1 、 Z 、 X^{01} 、 Q 、 p 、 M^+ とそれぞれ同様である。

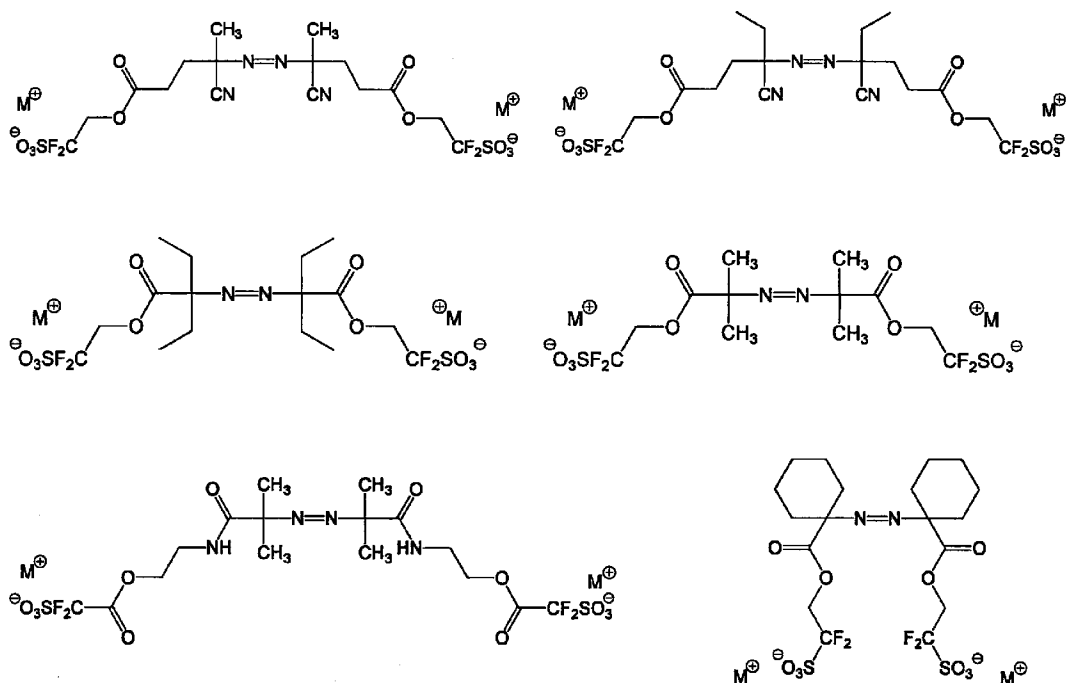
式(11)～(13)中、 R^{21} は、前記式(1-1-1)～(1-1-3)における R^{21} と同様である。

式(13)中、 X^{02} は、前記式(1-1-3)における X^{02} と同様である。

式(14)～(15)中、 R^{22} は、前記式(1-1-4)、(1-1-5)における R^{22} と同様である。

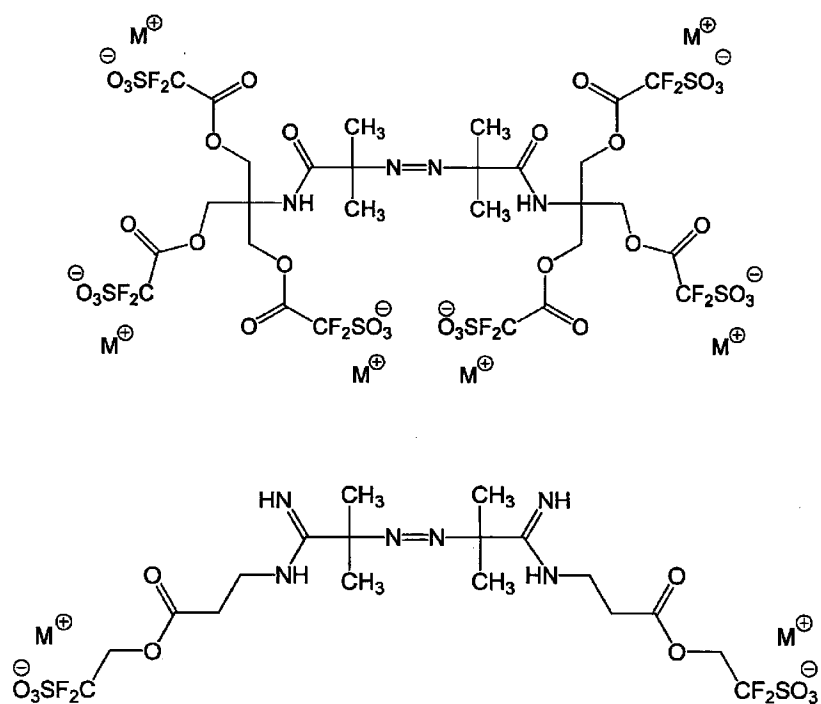
[0107] 以下に、上記式(11)～(15)のいずれかで表される化合物の具体例を示す。下記式中、 M^+ は前記同様である。

[0108] [化19]



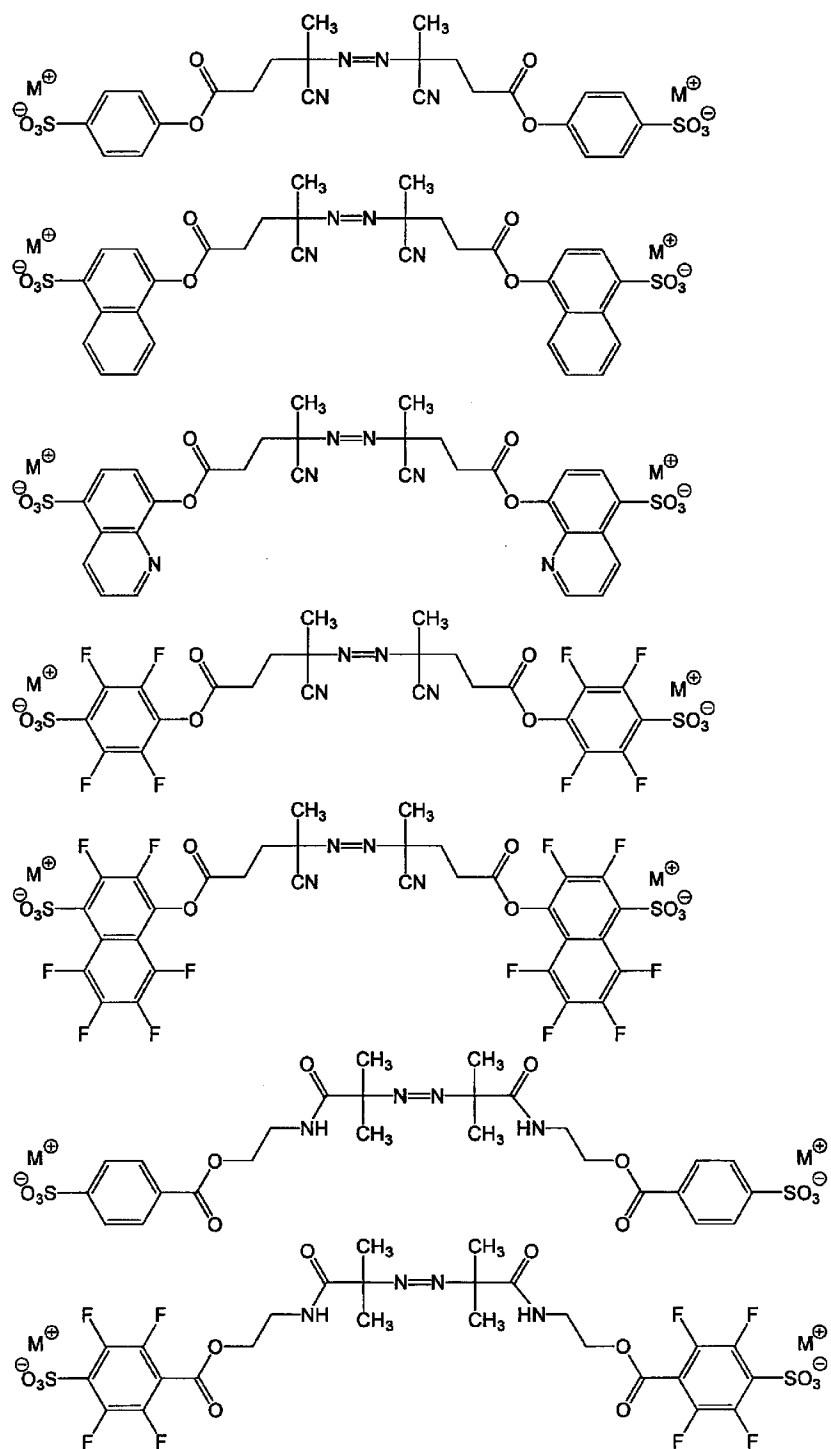
[0109]

[化20]



[0110]

[化21]



[0111] 上記のなかでも、ラジカル重合開始剤 (I) としては、前記式 (I 1) ~ (I 5) のいずれかで表される化合物が好ましく、式 (I 1) で表される化

化合物が特に好ましい。

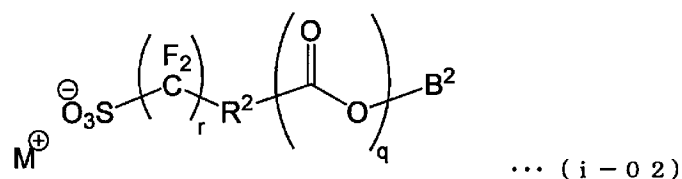
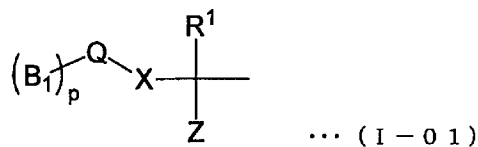
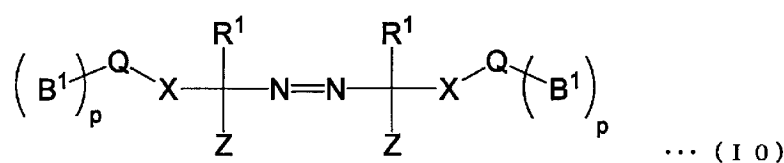
また、 M^+ の有機カチオンとしては、前記式(c-1)～(c-3)のいずれかで表される有機カチオンが好ましく、式(c-1)で表される有機カチオンが特に好ましい。

[0112] また、本発明の重合体の別の製造方法として、下記一般式(10)で表される化合物(10)をラジカル重合開始剤として用いることにより、主鎖の少なくとも一方の末端に下記一般式(1-01)で表される基を有する重合体(前駆体重合体)を得て、該前駆体重合体の主鎖の末端基に「 $-(OCO)_q-R^2-(CF_2)_r-SO_3^-A^+$ 」(q 、 R^2 、 r 、 A^+ は前記と同じである。)を導入する(主鎖末端の水素原子を置換する)方法が挙げられる。

化合物(10)としては公知のものが利用できる。

「 $-(OCO)_q-R^2-(CF_2)_r-SO_3^-A^+$ 」の導入は、従来公知の方法を利用して行うことができ、たとえば、前駆体重合体と、下記一般式(i-02)で表される化合物(i-02)とを反応させることにより実施できる。該反応は、第三の態様の化合物(1)の製造方法で説明した方法と同様にして実施できる。

[0113] [化22]



[式中、 R^1 、 Z 、 X 、 Q 、 p 、 q 、 R^2 、 r 、 M^+ 、 B^1 、 B^2 はそれぞれ前記同様である。]

[0114] 《レジスト組成物》

本発明の第五の態様のレジスト組成物は、前記第四の態様の重合体を含有するものである。かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、本発明の重合体を含有することにより、露光により酸を発生する機能を有する。

そのため、該レジスト膜は、本発明の重合体を含むことで、別途酸発生剤を含有しない場合にも、酸の作用により溶解性が変化する成分を用いてパターンを形成することが可能となる。また、本発明の重合体の他に酸発生剤を含有する場合にも、本発明の重合体を含有しない場合に比して感度を向上させることができる。

[0115] 本発明のレジスト組成物は、ネガ型レジスト組成物であってもよく、ポジ型レジスト組成物であってもよい。

本明細書においては、露光部が溶解除去されるポジ型パターンを形成するレジスト組成物をポジ型レジスト組成物といい、未露光部が溶解除去されるネガ型パターンを形成するレジスト組成物をネガ型レジスト組成物という。

[0116] また、本発明のレジスト組成物は、非化学増幅型であってもよく、化学増幅型であってもよい。本発明においては、特に、化学増幅型のレジスト組成物が、レジストパターンを高感度、高解像性で形成できることから好ましい。

通常、化学増幅型のレジスト組成物としては、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、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有するものが一般的である。かかるレジスト組成物に対して露光を行うと、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸の作用により基材成分の現像液に対する溶解性が変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜を選択的に露光すると、露光部の現像液に対する溶解性が変化する（ポジ型の場合は増大、ネガ型の場合は減

少)する一方で、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性は変化しないため、これを現像することによりレジストパターンが形成される。

[0117] 上述のように、化学増幅型のレジスト組成物においては、通常、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が用いられる。

ここで、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。前記基材成分として用いられる「分子量が500以上の有機化合物」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、分子量が500以上4000未満の非重合体を低分子化合物という。重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。以下、分子量が1000以上の重合体を高分子化合物という。高分子化合物の場合、「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質量平均分子量を用いるものとする。以下、高分子化合物を単に「樹脂」ということがある。

[0118] 本発明の第五の態様におけ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を構成する樹脂として、本発明の第四の態様の重合体を含有していてもよく；該基材成分を構成する樹脂の他に、本発明の第四の態様の重合体を含有していてもよい。すなわち、本発明のレジスト組成物に用いる重合体は、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ってもよく、それ以外のものであってもよい。

なかでも、本発明のレジスト組成物に用いる本発明の重合体は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化し、且つ、基材成分として用いられるものであることが好ましい。

上述の様に第四の態様の重合体は、その末端に酸の作用によりスルホン酸を発生する酸発生能を有する。それに加えて該重合体が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ことにより、露光により発生する酸

と、重合体中の酸による溶解性変化に寄与する部位（具体的には例えば、後述する構成単位（a 1）等）とがレジスト膜中で均一に分布し、露光部では該重合体から均一に酸が発生して該重合体自身の溶解性が好適に変化することで、良好なリソグラフィ特性を得ることができる。

[0119] すなわち、本発明の第五の態様のレジスト組成物としては、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化し、露光により酸を発生する基材成分（A）（以下、「（A）成分」という。）を含有し、前記（A）成分が第四の態様の重合体を含有することが好ましい。

[0120] 本発明の第七の態様のレジスト組成物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化し、露光により酸を発生する基材成分（A）（以下、「（A）成分」という。）と、露光により pK_a が 0 以上である酸を発生する酸発生剤成分（C）（但し、前記基材成分（A）を除く）（以下、「（C）成分」という。）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（但し、前記基材成分（A）及び前記酸発生剤成分（C）を除く）（以下、「（B）成分」という。）と、を含み、（A）成分は、主鎖の少なくとも一方の末端に露光により酸を発生するアニオン部位を有する重合体（A 1）を含有する。

[0121] かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、（A）成分の主鎖末端、（B）成分、（C）成分等から酸が発生し、該酸が（A）成分の現像液に対する溶解性を変化させる。

その結果、当該レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部は現像液に対する溶解性が変化しないため、現像することにより、ポジ型パターンの場合は露光部が、ネガ型パターンの場合は未露光部がそれぞれ溶解除去されてレジストパターンが形成される。

[0122] <（A）成分>

（A）成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化し、露光により酸を発生する基材成分である。

ここで、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好まし

くは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

前記基材成分として用いられる「分子量が500以上の有機化合物」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、分子量が500以上4000未満の非重合体を低分子化合物という。

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。以下、分子量が1000以上の重合体を高分子化合物という。高分子化合物の場合、「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質量平均分子量を用いるものとする。以下、高分子化合物を単に「樹脂」ということがある。

[0123] 本発明のレジスト組成物がアルカリ現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成する「アルカリ現像プロセス用ネガ型レジスト組成物」である場合、（A）成分としてはアルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに、架橋剤成分が配合される。

かかるアルカリ現像プロセス用ネガ型レジスト組成物は、露光により（A）成分が含有する本発明の重合体等から酸が発生すると、当該酸が作用して基材成分と架橋剤成分との間で架橋が起こり、アルカリ現像液に対して難溶性へ変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ネガ型レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

アルカリ現像プロセス用ネガ型レジスト組成物の（A）成分としては、通常、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂（以下「アルカリ可溶性樹脂」という。）が用いられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば特開 2000-206694 号公報に開示されている、 α -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸、または α -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸のアルキルエステル（好ましくは炭素数 1～5 のアルキルエステル）から選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂；米国特許 6949325 号公報に開示されている、スルホンアミド基を有する 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樹脂またはポリシクロオレフィン樹脂；米国特許 6949325 号公報、特開 2005-336452 号公報、特開 2006-317803 号公報に開示されている、フッ素化アルコールを含有し、 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樹脂；特開 2006-259582 号公報に開示されている、フッ素化アルコールを有するポリシクロオレフィン樹脂等が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。

なお、前記 α -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸は、 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のうち、カルボキシ基が結合する α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この α 位の炭素原子にヒドロキシアルキル基（好ましくは炭素数 1～5 のヒドロキシアルキル基）が結合している α -ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方または両方を示す。

架橋剤成分としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤、メラミン系架橋剤などを用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。架橋剤成分の配合量は、アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対し、1～50 質量部であることが好ましい。

[0124] 本発明のレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型パターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成するレジスト組成物である場合、(A) 成分としては、酸の作用により極性が増大する基材成分 (AO)（以下「(AO) 成分」という。）を用いることが好ましい

。(A O)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。

アルカリ現像プロセスを適用する場合、該(A O)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により(A)成分が含有する本発明の重合体等から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりポジ型パターンが形成できる。

また、溶剤現像プロセスを適用する場合は、該(A O)成分は、露光前は有機系現像液に対して溶解性が高く、露光により(A)成分が含有する本発明の重合体(A 1')等から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大して有機系現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は有機系現像液に対して可溶性から難溶性に変化する一方で、未露光部は可溶性のまま変化しないため、有機系現像液で現像することにより、露光部と未露光部との間でコントラストをつけることができ、ネガ型パターンが形成できる。

[0125] 本発明のレジスト組成物において、(A)成分は、酸の作用により極性が増大する基材成分((A O)成分)であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型となり、溶剤現像プロセスにおいてネガ型となる化学増幅型レジスト組成物であることが好ましい。

また、本発明の第五の態様におけるレジスト組成物において、(A)成分が含有する本発明の第四の態様における重合体が、酸の作用により極性が増大する樹脂成分であることが好ましい。すなわち、本発明の第五の態様のレ

ジスト組成物における（Ａ）成分は、酸の作用により極性が増大し、本発明の重合体（Ａ１'）（以下「（Ａ１'）成分」ということがある。）を有することが好ましい。

また、本発明の第七の態様のレジスト組成物における（Ａ）成分は、主鎖の少なくとも一方の末端に露光により酸を発生するアニオン部位を有する重合体（Ａ１）（以下「（Ａ１）成分」ということがある。）を含有する。重合体（Ａ１）は、本発明の第四の態様における重合体（Ａ１'）であることが好ましい。

[0126] 〔重合体（Ａ１）〕

本発明の第七の態様において（Ａ）成分は、主鎖の少なくとも一方の末端に露光により酸を発生するアニオン部位を有する重合体（Ａ１）を含有する。

重合体の主鎖の末端は、ラジカル重合、アニオン重合等の重合反応により成長する分子鎖の始点および終点である。重合体の主鎖の末端には、重合開始剤や連鎖移動剤、重合禁止剤などに由来する残基が結合しており、たとえばラジカル重合は、ラジカル重合開始剤の分解により生じたラジカルが起点となってモノマーの重合が開始するため、ラジカル重合開始剤に由来する残基（分解により生じたラジカル部分）が主鎖の末端に結合している。この点で、「主鎖の少なくとも一方の末端」は、主鎖から枝分かれした側鎖の末端（すなわち構成単位を形成する構造の末端）とは明確に異なる。

つまり本発明において重合体（Ａ１）の主鎖の少なくとも一方の末端に存在する「露光により酸を発生するアニオン部位」は、モノマーに由来する構造ではない。該アニオン部位は、好適には、重合開始剤に由来する残基であり、「重合開始剤に由来する残基」としては、詳しくは後で説明するが、前記アニオン部位を有する重合開始剤に由来する残基；前記アニオン部位を有さない重合開始剤に由来する残基に、前記アニオン部位を有する化合物を反応させることにより形成される基；などが挙げられる。

重合体（Ａ１）は、該アニオン部位を有することで、露光により酸を発生

する酸発生能を有する。

以下、重合体（A 1）についてより詳細に説明する。

[0127] [アニオン部位]

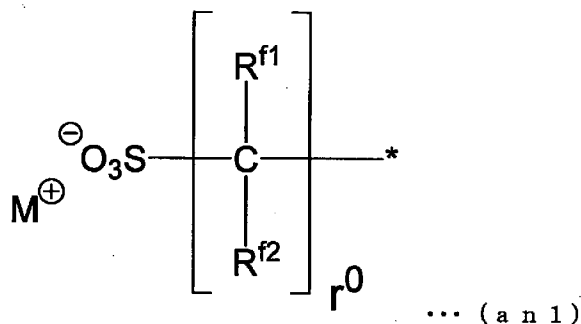
「露光により酸を発生するアニオン部位」としては、化学増幅型レジスト組成物において一般にベース樹脂と共に用いられる、露光により酸を発生する酸発生剤成分であるスルホニウム塩、ヨードニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤におけるイオン性の構造部位が好ましい。オニウム塩系酸発生剤は、酸アニオンと対カチオンであるオニウムイオンとの塩から構成され、露光により分解すると酸アニオンが生じて酸が形成される。酸アニオンとしては、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。これらの酸アニオンは、露光により重合体の主鎖末端から発生する。

酸アニオンとしては、スルホン酸アニオンが好ましく、アルキルスルホン酸アニオンまたはフッ素化アルキルスルホン酸アニオンがより好ましい。すなわち、「露光により酸を発生するアニオン部位」としては、スルホン酸を発生するものが好ましく、アルキルスルホン酸またはフッ素化アルキルスルホン酸を発生するものがより好ましい。

なかでも、該アニオン部位は、下記一般式（a n 1）で表される基を有することが好ましい。該基においては、末端にフッ素化されていてもよいアルキルスルホン酸塩部位を有しており、露光によりフッ素化されていてもよいアルキルスルホン酸が発生する。該アルキルスルホン酸は、構成単位（a 1）が有する酸分解性基を十分に分解させ得る。

[0128]

[化23]



[式中、 R^{f1} 及び R^{f2} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フッ素原子、又はフッ素化アルキル基である。 r^0 は0～8の整数である。 M^+ は有機カチオンである。(式中の*は結合手を示す。)]

[0129] 前記式(a n 1)中、 R^{f1} 、 R^{f2} のアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

R^{f1} 、 R^{f2} のフッ素化アルキル基としては、前記 R^{f1} 、 R^{f2} のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が好ましい。

R^{f1} 、 R^{f2} としては、フッ素原子又はフッ素化アルキル基であることが好ましい。

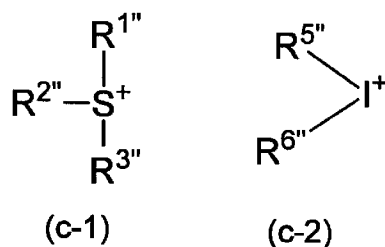
前記式(a n 1)中、 r^0 は1～4の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

[0130] 前記式(a n 1)中、 M^+ は有機カチオンである。

M^+ の有機カチオンは、特に限定されるものではなく、例えば、従来、レジスト組成物のクエンチャーに用いられる光分解性塩基や、レジスト組成物のオニウム系酸発生剤等のカチオン部として知られている有機カチオンを用いることができる。

M^+ の有機カチオンとしては、例えば、下記一般式(c-1)や(c-2)で表されるカチオンを用いることができる。

[0131] [化24]



[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ ， $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式（c-1）における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが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。]

[0132] 前記式（c-1）中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表す。式（c-1）における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表すことが好ましい。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることがより好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてが、アリール基であることが最も好ましい。

[0133] $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキ

シ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0134] $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数 1 ～ 5 であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

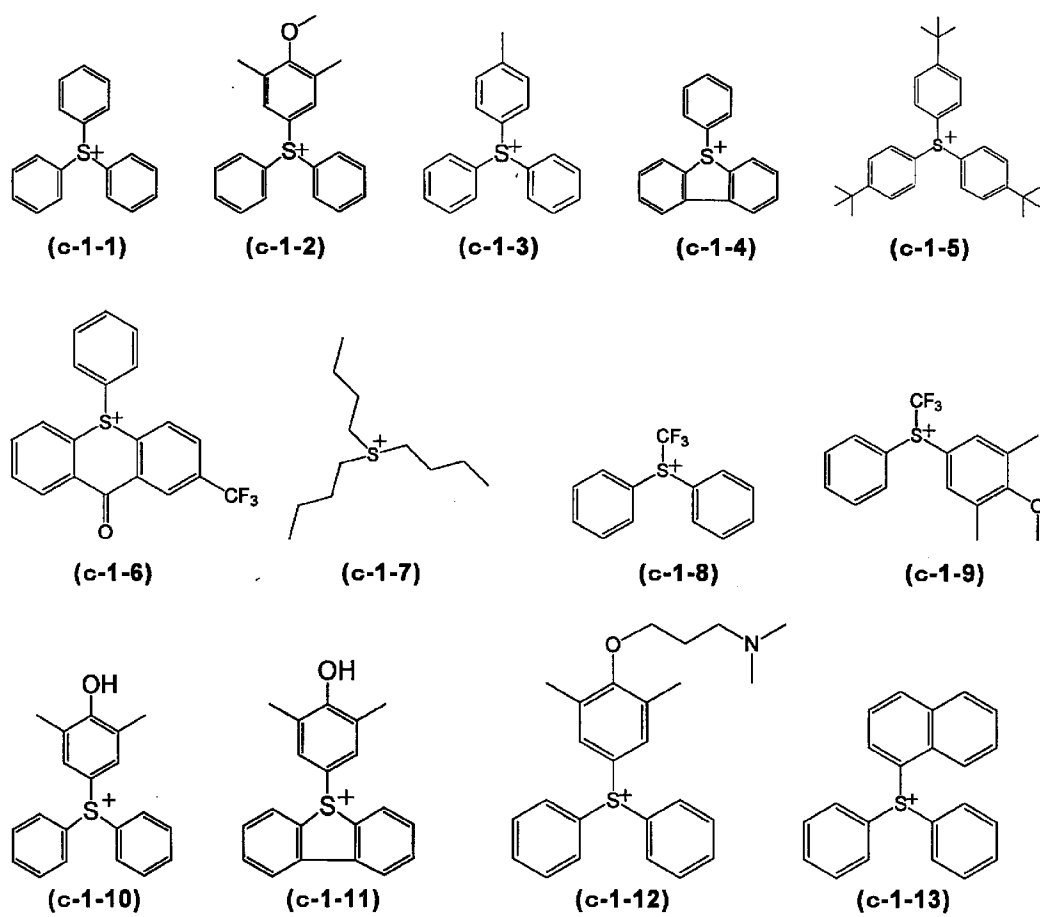
[0135] 式 (c-1) における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて 3 ～ 10 員環を形成していることが好ましく、5 ～ 7 員環を形成していることが特に好ましい。

式 (c-1) における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが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、残りの 1 つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

[0136] 式 (c-1) で表されるカチオン部の好ましいものとしては、下記式 (c-1-1) ～ (c-1-32) で表されるカチオンが挙げられる。

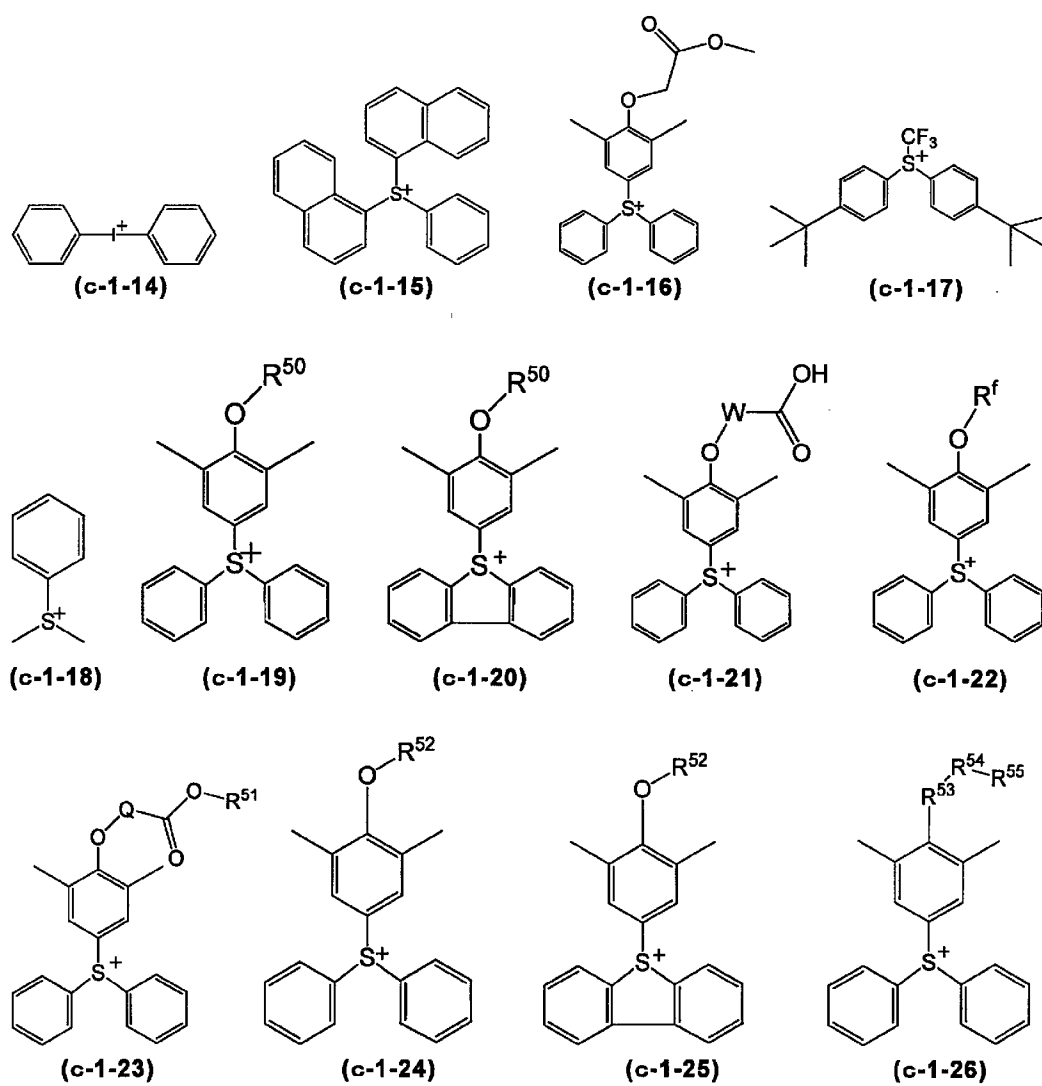
[0137]

[化25]



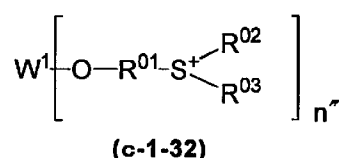
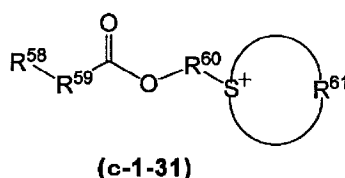
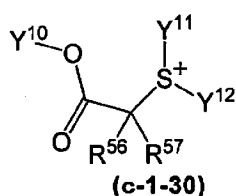
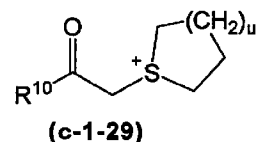
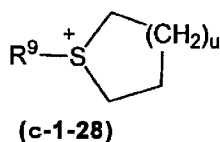
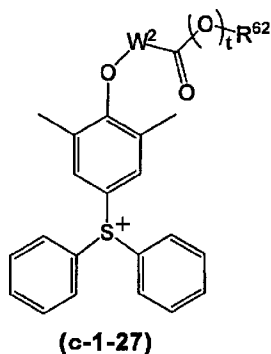
[0138]

[化26]



[0139]

[化27]



[0140] 前記式 (c-1-19)、(c-1-20) 中、 R^{50} は、酸解離性溶解抑制基を含む基であり、後述する構成単位 (a1) の説明で挙げる式 (p1)、(p1-1) 若しくは (p2) で表される基、又は、 $-R^{91}-C(=O)-O-$ の酸素原子に、後述する構成単位 (a1) の説明で挙げる式 (1-1) ~ (1-9) 若しくは (2-1) ~ (2-6) が結合した基であることが好ましい。ここで、 R^{91} は、単結合又は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基としては、炭素数 1 ~ 5 であることが好ましい。

[0141] 前記式 (c-1-21) 中、W は、2 価の連結基である。

該 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

[0142] (置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基)

炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が置換基 (水素原子以外の基または原子) で置換されていることを意味する。

該炭化水素基は、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。

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。

該脂肪族炭化水素基として、より具体的には、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等が挙げられる。

[0143] 前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8がより好ましく、1～5がさらに好ましい。

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

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

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

[0144] 前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、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）、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、環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が3～20であることが好ましく、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、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては炭素数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数7～12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、オキソ基(=O)等が挙げられる。

[0145] 芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

W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、炭素数が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、6～10が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香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）；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（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに1つ除いた基）；等が挙げられる。前記アリール基またはヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素数は、1～4であることが好ましく、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。

前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香族炭化水素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、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、オキシ基（=O）等が挙げられる。

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

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*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水

素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

[0146] (ヘテロ原子を含む2価の連結基)

ヘテロ原子を含む2価の連結基におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外の原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む2価の連結基として、具体的には、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 、 $=N-$ 等の非炭化水素系連結基、これらの非炭化水素系連結基の少なくとも1種と2価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。該2価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい2価の炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

上記のうち、 $-C(=O)-NH-$ 中の $-NH-$ 、 $-NH-$ 、または $-NH-C(=NH)-$ 中の $-NH-$ における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。該置換基の炭素数としては1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~5であることが特に好ましい。

また、非炭化水素系連結基と2価の炭化水素基との組み合わせである2価の連結基としては、たとえば、 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ （ただし、 Y^{21} および Y^{22} はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、Oは酸素原子であり、 m' は0~3の整数である。）等が挙げられる。

上記 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ において、 Y^{21} および Y^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。該2価の炭化水素基としては、前記「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

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

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

— $[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}$ — Y^{22} —において、 m' は0～3の整数であり、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が特に好ましい。つまり、— $[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}$ — Y^{22} —としては、— $Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}$ —が特に好ましい。なかでも、— $(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}$ —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。

[0147] Wにおける2価の連結基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂肪族環式基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基であることが好ましく、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、直鎖状のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0148] 前記式(c-1-22)中、 R^f はフッ素化アルキル基であり、無置換のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基である。該無置換のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。

[0149] 前記式(c-1-23)中、Qは2価の連結基であり、 R^{51} はカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基である。

Qの2価の連結基としては、前記式(c-1-21)中のWの2価の連結

基と同様のものが挙げられ、アルキレン基、エステル結合を含む2価の連結基であることが好ましく、なかでも、アルキレン基、 $-R^{92}-C(=O)-O-R^{93}-$ [R^{92} 、 R^{93} はそれぞれ独立にアルキレン基である。] であることがより好ましい。

R^{51} はカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基であって、有機基としては、芳香族炭化水素基であっても脂肪族炭化水素基であってもよい。芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基としては、後述する X^3 と同様のものが挙げられる。なかでも、 R^{51} のカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、その中でも嵩高い脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、環状の飽和炭化水素基であることがさらに好ましい。 R^{51} の好ましいものとしては、後述する(L1)～(L6)、(S1)～(S4)で表される基、後述する X^3 と同様の基、単環式基又は多環式基に結合した水素原子が酸素原子($=O$)で置換された基等が挙げられる。

[0150] 前記式(c-1-24)、(c-1-25)中、 R^{52} は、酸解離性基ではない炭素数4～10のアルキル基である。 R^{52} としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。

[0151] 前記式(c-1-26)中、 R^{53} は塩基解離性部位を有する2価の基であり、 R^{54} は2価の連結基であり、 R^{55} は酸解離性基を有する基である。

ここで、 R^{53} の塩基解離性部位とは、アルカリ現像液(具体的には、23℃において、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)の作用により解離する部位のことを指す。該塩基解離性部位が解離することにより、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する。アルカリ現像液としては、一般的にリソグラフィー分野において用いられているものであってよい。塩基解離性部位は、23℃で、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の作用により解離することが好ましい。

また、 R^{53} は、塩基解離性部位だけで構成された基であってもよく、塩基解離性部位と、塩基で解離しない基または原子とが結合して構成された基で

あってもよい。

R^{53} が有する塩基解離性部位としては、エステル結合 ($-C(=O)-O-$) が最も好ましい。

R^{53} が有する、塩基で解離しない基または原子としては、たとえば、前記式 (c-1-21) 中のWの2価の連結基と同様のものや、これら連結基の組み合わせ（ただし、塩基で解離するものを除く）が挙げられる。ここで「連結基の組み合わせ」とは、連結基同士が結合して構成された2価の基のことを指す。なかでも、アルキレン基と、ヘテロ原子を含む2価の連結基との組み合わせが好ましい。ただし、ヘテロ原子は、塩基解離性部位のうち塩基の作用で結合が切断される原子には隣接しないことが好ましい。

前記アルキレン基は、前記式 (c-1-21) 中のWの説明中の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基と同様である。

また、前記ヘテロ原子は、酸素原子であることが特に好ましい。

上記の中でも、 R^{53} は、塩基解離性部位と、塩基で解離しない基または原子とが結合して構成された基であることが好ましい。

[0152] R^{54} は2価の連結基であり、前記式 (c-1-21) 中のWの2価の連結基と同様のものが挙げられる。なかでもアルキレン基または2価の脂肪族環式基が好ましく、アルキレン基が特に好ましい。

R^{55} は酸解離性基を有する基である。

ここで、酸解離性基とは、酸の作用により解離しうる有機基であり、このようなものであれば特に限定されないが、例えば、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものが挙げられる。具体的には、後述する構成単位 (a1) において挙げる酸解離性溶解抑制基と同様であり、環状または鎖状の第3級アルキルエステル型酸解離性基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性基などが挙げられ、これらの中でも、第3級アルキルエステル型酸解離性基が好ましい。

また、酸解離性基を有する基は、酸解離性基そのものであってもよく、酸解離性基と、酸で解離しない基または原子（酸解離性基が解離した後も酸発

生剤に結合したままの基または原子）とが結合して構成された基であってもよい。ここで、酸で解離しない基または原子としては、前記式（c-1-21）中のWの2価の連結基と同様のものが挙げられる。

[0153] 前記式（c-1-27）中、 W^2 は単結合または2価の連結基であり、 t は0又は1であり、 R^{62} は酸によって解離しない基（以下「酸非解離性基」という。）である。

W^2 の2価の連結基としては、前記式（c-1-21）中のWの2価の連結基と同様のものが挙げられる。なかでも W^2 としては、単結合であることが好ましい。

t は、0であることが好ましい。

R^{62} の酸非解離性基としては、酸の作用により解離しない基であれば特に限定されないが、酸によって解離しない、置換基を有していてもよい炭化水素基であることが好ましく、置換基を有していてもよい環式炭化水素基であることがより好ましく、アダマンタンから1個の水素原子を除いた基であることがさらに好ましい。

[0154] 前記の式（c-1-28）、式（c-1-29）中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、水酸基であり、 u は1～3の整数であり、1または2が最も好ましい。

[0155] 前記式（c-1-30）中、 Y^{10} は、置換基を有していてもよい炭素数5以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基を表し； R^{56} および R^{57} はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{56} と R^{57} とは互いに結合して環を形成してもよく； Y^{11} および Y^{12} はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 Y^{11} と Y^{12} とは互いに結合して環を形成してもよい。

Y^{10} は、置換基を有していてもよい炭素数5以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基を表す。 Y^{10} が炭素数5以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基であることに

より、解像性、LWR、露光余裕度（ELマージン）、レジストパターン形状などのリソグラフィ特性が良好なものとなる。

Y^{10} としては、 $-C(R^{56})(R^{57})-C(=O)-O-$ と環状の第3級アルキルエステルを形成する基が挙げられる。

ここでいう「第3級アルキルエステル」とは、 $-C(R^{56})(R^{57})-C(=O)-O-$ の末端の酸素原子に、炭素数5以上の環状の炭化水素基における第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、当該酸素原子と当該第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記環状の炭化水素基は置換基を有していてもよく、この置換基中の炭素原子は「炭素数5以上」の炭素数には含まない。

[0156] 炭素数5以上の環状の炭化水素基としては、脂肪族環式基が好ましい。

「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基又は多環式基が挙げられ、多環式基であることが好ましい。

かかる「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子（ $=O$ ）等が挙げられる。

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子又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；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等のポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。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や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

[0157] R^{56} および R^{57} は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

R^{56} および R^{57} のアルキル基又はアリール基は、それぞれ、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基又はアリール基と同様のものが挙げられる。また、 R^{56} と R^{57} とは、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ と同様に、互いに結合して環を形成してもよい。上記の中でも、 R^{56} および R^{57} は、いずれも水素原子であることが特に好ましい。

[0158] Y^{11} および Y^{12} は、それぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表す。

Y^{11} および Y^{12} におけるアルキル基又はアリール基は、それぞれ、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ におけるアルキル基又はアリール基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 Y^{11} および Y^{12} は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが特に好ましい。また、 Y^{11} と Y^{12} とは、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ と同様に、互いに結合して環を形成してもよい。

[0159] 前記式(c-1-31)中、 R^{58} は、脂肪族環式基であり； R^{59} は、単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基であり； R^{60} は、置換基を有していてもよいアリーレン基であり； R^{61} は、置換基を有していてもよい炭素数4または5のアルキレン基である。

R^{58} の脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよいが、多環式基であることが好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

R^{59} の置換基を有していてもよい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、なかでも、単結合、または炭素数1～3のアルキレン基が好ましい。

R^{60} のアリーレン基としては、炭素数6～20が好ましく、6～14がより好ましく、炭素数6～10がさらに好ましい。このようなアリーレン基としては、たとえば、フェニレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基が挙げられ、安価に合成可能なことから、フェニレン基、ナフチレン基が好ましい。

[0160] 前記式(c-1-32)中、 R^{01} はアリーレン基またはアルキレン基であ

り、 R^{02} 、 R^{03} はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基であり、 R^{02} 、 R^{03} 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いてもよく、 $R^{01} \sim R^{03}$ のうち少なくとも1つは、アリーレン基またはアリール基であり、 W^1 は n'' 価の連結基であり、 n'' は2または3である。

R^{01} のアリーレン基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリーレン基であって、該アリーレン基は、その水素原子の一部または全部が、置換されていてもよいものが挙げられ、 R^{01} のアルキレン基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基等が挙げられる。

R^{02} 、 R^{03} のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部が、置換されていてもよいものが挙げられ、 R^{02} 、 R^{03} のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。

W^1 の2価の連結基としては、上記式(c-1-21)中のWの2価の連結基と同様のものが挙げられ、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に2個のカルボニル基が組み合わさった基が好ましい。

W^1 の3価の連結基としては、上記2価の連結基からさらに水素原子を1つ除いた基、上記2価の連結基の水素原子を2価の連結基で置換した基、等が挙げられ、アリーレン基に3個のカルボニル基が組み合わさった基が好ましい。

[0161] 前記式(c-2)中、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表すことが好ましく、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のすべてが、アリール基であることが特に好ましい。

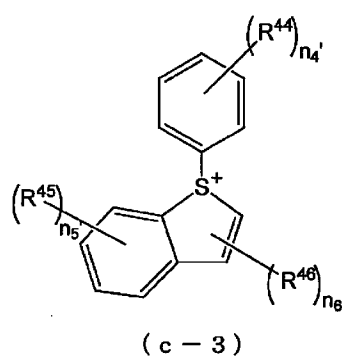
$R^{5''} \sim R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

$R^{5''} \sim R^{6''}$ のアルキル基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0162] また、 M^+ の有機カチオンとしては、下記一般式 (c-3) で表される有機カチオンも挙げられる。

[0163] [化28]



[式中、 $R^{44} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_{4'} \sim n_{5'}$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、 $n_{6'}$ は0～2の整数である。]

[0164] $R^{44} \sim R^{46}$ において、アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、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、又は*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

$R^{44} \sim R^{46}$ に付された符号 $n_4' \sim n_6'$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{44} \sim R^{46}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

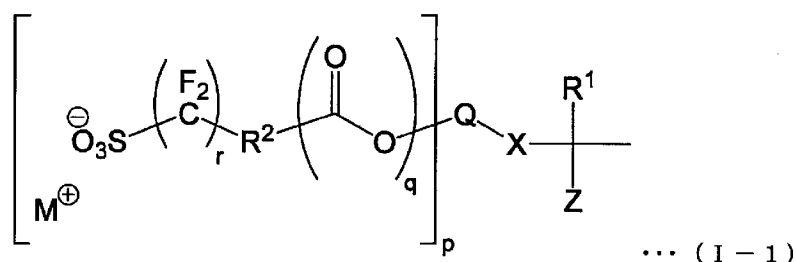
n_4' は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。

n_5' は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

n_6' は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

[0165] 重合体 (A1) としては、リソグラフィー特性の向上効果に優れることから、主鎖の少なくとも一方の末端に下記一般式 (I-1) で表される基 (以下、この基を「末端基 (I-1)」ともいう。) を有するものが好ましい。

[0166] [化29]



[式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基であり、 Z は炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、 R^1 と Z とは相互に結合して環を形成していてもよい。 X は2価の連結基であって、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、及び $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-$ のいずれかを、少なくとも式中の Q と接する末端に有する。 p は1～3の整数である。

Q は $(p+1)$ 価の炭化水素基であり、 p が1の場合のみ、 Q は単結合であってもよい。

R^2 は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、 q は0又は1であり、 r は0～8の整数である。 M^+ は有機カチオンである。]

[0167] 前記式 (I-1) 中、 M^+ は、前記一般式 (an1) 中と同様である。

前記式 (I-1) 中、 R^1 は、炭素数1～10の炭化水素基である。炭素数1～10の炭化水素基としては、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が、脂肪族炭化水素基であることが好ましく、1価の脂肪族飽和炭化水素基（アルキル基）であることがより好ましい。

前記アルキル基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

直鎖状のアルキル基は、炭素数が1～8が好ましく、1～5がより好ましく、1～2が最も好ましい。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、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が3～5が好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基又は*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、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1個除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか、又は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。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が3～8であることが好ましく、4～6であることがより好ましい。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つ以上の水素原子を除いた基が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子（=O）等が挙げられる。

[0168] 前記式（I-1）中、Zは、炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基（-CN）である。

Zの炭素数1～10の炭化水素基としては、上記R¹の炭素数1～10の炭化水素基と同様のものが挙げられる。

また、 R^1 と Z とは、相互に結合して環を形成していてもよい。具体的には、 R^1 と Z とが、それぞれ独立に直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であって、 R^1 の末端と Z の末端とが相互に結合して環を形成していてもよい。形成する環としては、炭素数3～8の環が好ましく、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン又はシクロオクタンが特に好ましい。

なかでも、本発明における R^1 、 Z としては、メチル基とメチル基との組み合わせ、エチル基とエチル基との組み合わせ、メチル基とシアノ基との組み合わせ、エチル基とシアノ基との組み合わせ、相互に結合して形成したシクロペンタンから2つの炭素原子を除いた基が好ましく、 R^1 がメチル基であり、 Z がシアノ基であることが特に好ましい。

[0169] 前記式(1-1)中、 X は2価の連結基であって、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかを、少なくとも式中の Q と接する末端に有する。

式中の Q と接する末端とは、 Q が単結合の場合は、式(1-1)中の $-C(=O)-O)_q-$ 、 R^2 、 $-CF_2-$ 又は SO_3^- と接する末端を意味する。 X の2価の連結基は、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかのみからなるものであってもよい。また、 X は、式中の Q と接する末端以外にも、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、又は $-NH-C(=NH)-$ を有していてもよい。

X の2価の連結基としては、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、又は $-NH-C(=NH)-$ のみからなるもの；置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基と、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、もしくは $-NH-C(=NH)-$ との組み合わせからなるものが好適に挙げられる。

該置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、それぞれ、前記式(c-1-21)中の W の2価の連結基の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0170] X が $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$

H) 一のいずれかのみからなる場合、Xとしては、 $-O-C(=O)-$ 又は $-NH-C(=O)-$ であることが好ましい。このとき、 $-O-C(=O)-$ 中の炭素原子(C)、又は $-NH-C(=O)-$ 中の炭素原子(C)が、 R^1 及びZと結合した炭素原子と直接結合することが好ましい。

また、Xが上述したような2価の基と、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかとの組み合わせである場合、Xとしては、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基と、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかとの組み合わせであることが好ましく；メチレン基、エチレン基、及び $-NH-$ を含む2価の連結基から選ばれる1つ以上の連結基と、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかとの組み合わせであることがより好ましく；エチレン基、 $-O-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=O)-$ から選ばれる2つ以上の基の組み合わせであることが特に好ましい。

[0171] 前記式(1-1)中、pは1～3の整数であり、1であることが好ましい。

pを2又は3とした場合は、1化合物あたりの SO_3^- の比率を高めることができる。

この場合、該化合物をラジカル重合開始剤として用いた際に得られる重合体中の、酸として機能・発生し得るスルホン酸部位(SO_3^-)の割合が高まり、酸発生能が向上する。

[0172] 前記式(1-1)中、Qは(p+1)価の炭化水素基であって、pが1の場合のみ、Qは単結合であってもよい。

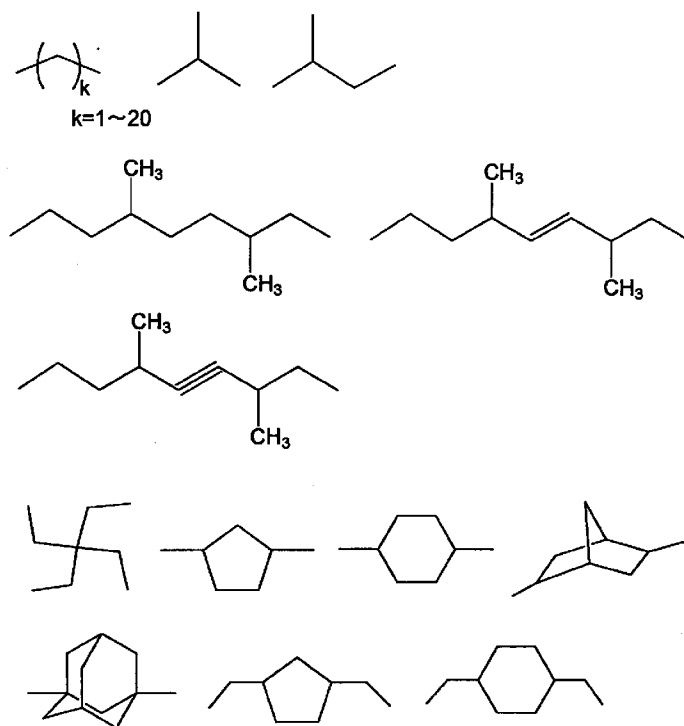
pが1の場合、Qは、単結合又は2価の炭化水素基となる。2価の炭化水素基としては、上記Xで挙げた「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」のうち、置換基を有しないものと同様のものが挙げられる。なかでもpが1の場合のQとしては、単結合、又は2価の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、単結合、又は鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基がより好ま

しく、単結合、又はメチレン基若しくはエチレン基がさらに好ましく、単結合又はエチレン基が特に好ましい。

また、 p が 2 の場合、 Q は 3 価の炭化水素基となり、 p が 3 の場合、 Q は 4 価の炭化水素基となる。3 価又は 4 価の炭化水素基としては、上記 X で挙げた「置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基」のうち、置換基を有しない 2 価の炭化水素基からさらに水素原子を 1 つ又は 2 つ除いたものが挙げられ、なかでも 3 価又は 4 価の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

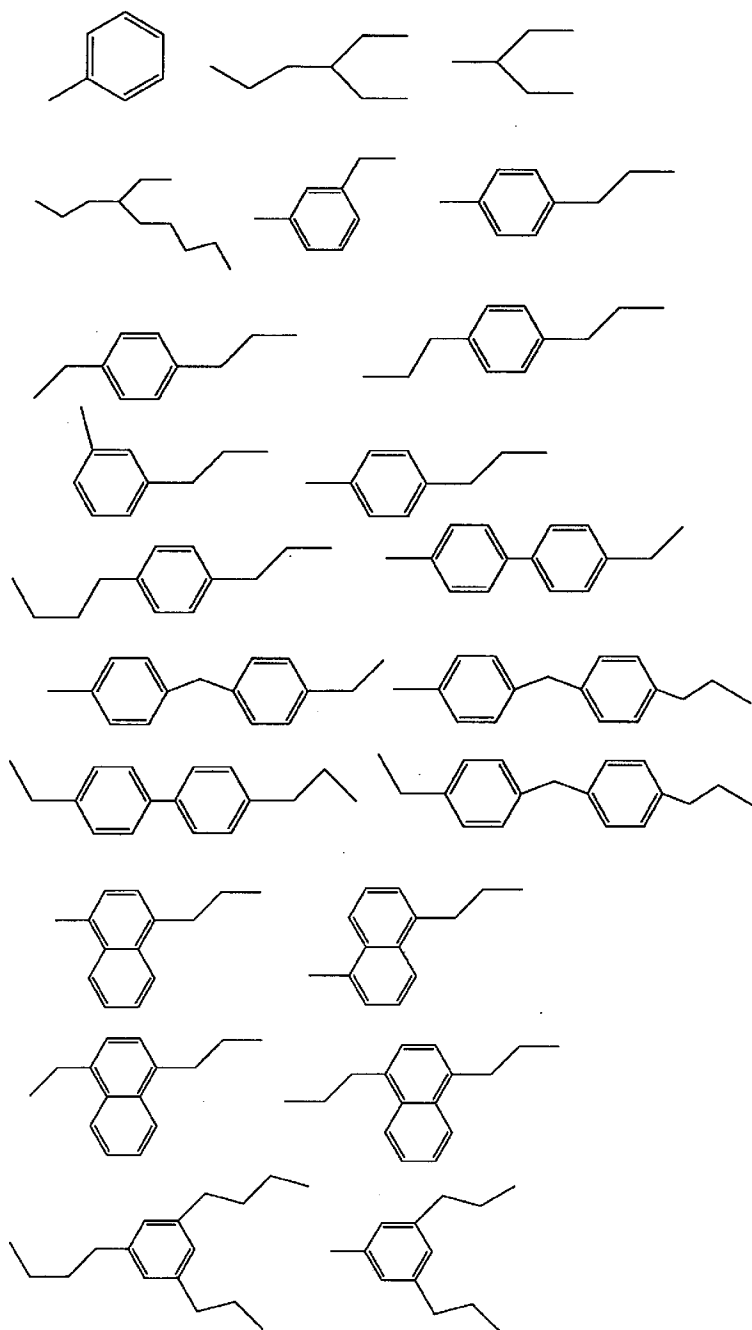
Q が ($p + 1$) 価の炭化水素基の場合の具体例を以下に示す。

[0173] [化30]



[0174]

[化31]



[0175] 前記式 (1-1) 中、 q は 0 又は 1 である。 q が 0 の場合とは、式中の $-(C(=O)-O)_q-$ が単結合であることを意味する。

q としては、上述したXの2価の連結基が $-O-C(=O)-$ を有しない
場合には1であることが好ましく、上述したXの2価の連結基が $-O-C(=O)-$

=O) - を有する場合にはOであることが好ましい。

[0176] 前記式 (I-1) 中、 R^2 は、単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基である。

R^2 のアルキレン基は、鎖状であっても環状であってもよい。このようなアルキレン基としては、上述したXの置換基を有していてもよい2価の炭化水素基における「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」と同様のものが挙げられる。なかでも、 R^2 のアルキレン基としては、炭素数1～10の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基又はエチレン基がより好ましい。

R^2 の置換基を有していてもよい芳香族基は、芳香族炭化水素基であってもよく、環構造に炭素原子以外の原子を含む芳香族基（複素環化合物）であってもよい。

芳香族炭化水素基としては、上述したXの置換基を有していてもよい2価の炭化水素基における「芳香族炭化水素基」と同様のものが挙げられる。 R^2 の芳香族炭化水素基としては、フェニル基又はナフチル基からさらに水素原子を1つ以上除いた基が好ましい。 R^2 の芳香族炭化水素基は、その水素原子の一部又は全部が炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等で置換されていてもよく、なかでも、フッ素原子で置換されていることが好ましい。

環構造に炭素原子以外の原子を含む芳香族基としては、キノリン、ピリジン、オキサール、イミダゾール等の複素環から水素原子を2つ以上除いた基が好ましい。

なかでも R^2 としては、単結合又は置換基を有していてもよい芳香族基であることが好ましい。

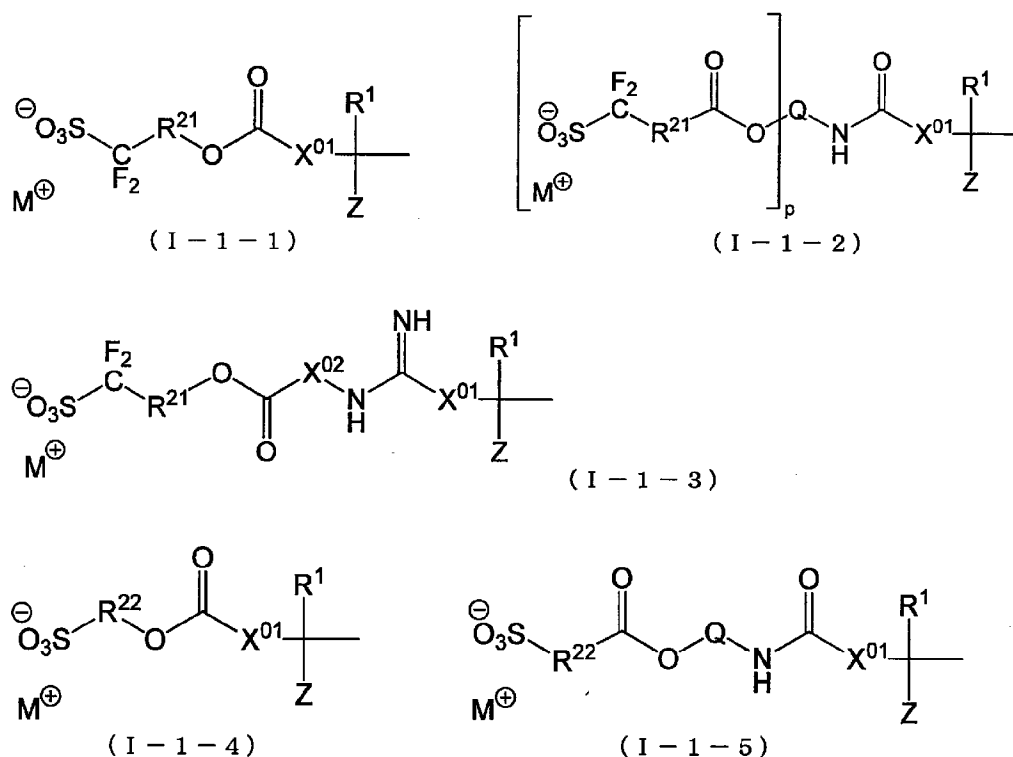
[0177] 前記式 (I-1) 中、 r は0～8の整数である。 r が0の場合とは、式中の $-(CF_2)_r-$ が単結合であることを意味する。

r としては、上述した R^2 が単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である場合には1～8の整数であることが好ましく、より好ましくは1

～4の整数、さらに好ましくは1又は2であり、上述した R^2 が置換基を有していてもよい芳香族基である場合には0であることが好ましい。

[0178] 以下に、一般式(I-1)で表される基の好適な具体例を示す。

[0179] [化32]



[式中、 R^1 、 Z 、 Q 、 p 、 M^+ は前記のものと同じ意味である。 X^{01} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R^{21} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 X^{02} は置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R^{22} は置換基を有していてもよい芳香族基である。]

[0180] 式(I-1-1)～(I-1-5)中、 R^1 、 Z 、 Q 、 p 、 M^+ は、前記式(I-1)における R^1 、 Z 、 Q 、 p 、 M^+ とそれぞれ同様である。

式(I-1-1)～(I-1-5)中、 X^{01} は、単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。置換基を有していてもよいアルキレン基としては、上述した X の置換基を有していてもよい2価の炭化水素基におけ

る「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」と同様のものが挙げられる。 X^{01} としては、単結合又はエチレン基が特に好ましい。

[0181] 式(1-1-1)～(1-1-3)中、 R^{21} は、単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。 R^{21} の置換基を有していてもよいアルキレン基は、前記式(1-1)における R^2 の置換基を有していてもよいアルキレン基と同様である。 R^{21} としては、単結合又はメチレン基が特に好ましい。

[0182] 式(1-1-3)中、 X^{02} は置換基を有していてもよいアルキレン基であって、前記式(1-1)における X の置換基を有していてもよい2価の炭化水素基における「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」と同様のものが挙げられる。 X^{02} としては、エチレン基が特に好ましい。

[0183] 式(1-1-4)、(1-1-5)中、 R^{22} は、置換基を有していてもよい芳香族基である。 R^{22} の置換基を有していてもよい芳香族基は、前記式(1-1)における R^2 の置換基を有していてもよい芳香族基と同様である。 R^{22} としては、フェニル基若しくはナフチル基から水素原子を1つ以上除いた基、又は、キノリンから水素原子を2つ以上除いた基が特に好ましい。

[0184] [重合体を構成する構成単位]

上記アニオン部位を少なくとも一方の末端に有する重合体(A1)の主鎖は、特に限定されないが、エチレン性二重結合($C=C$)の開裂により形成されたものであることが好ましい。すなわち、重合体(A1)は、エチレン性二重結合を有する化合物から誘導される構成単位から構成されるものであることが好ましい。

ここで、「エチレン性二重結合を有する化合物から誘導される構成単位」とは、エチレン性二重結合を有する化合物におけるエチレン性二重結合が開裂して単結合となった構造の構成単位を意味する。

エチレン性二重結合を有する化合物としては、たとえば、 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またはそのエステル、 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アミドまたはその誘導体、 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スチレンまたはその誘導体、 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ビニルナフタレンまたはその誘導体、シクロオレフィンまたはその誘導体、ビニルスルホン酸エステル等が挙げられる。

これらの中でも、 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またはそのエステル、 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アミドまたはその誘導体、 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スチレンまたはその誘導体、または 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ビニルナフタレンまたはその誘導体が好ましく、 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が好ましい。

[0185] ここで、「アクリル酸エステル」は、アクリル酸 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

本明細書において、 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。また、アクリル酸エステルと α 置換アクリル酸エステルとを包括して(α 置換)アクリル酸エステルということがある。

α 置換アクリル酸エステルの α 位の炭素原子に結合する置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位(α 位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

前記 α 位の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る。

前記 α 位の置換基としての炭素数1～5のアルキル基として具体的には、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の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

前記 α 位の置換基としての炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として具体的には、上記の炭素数1～5のアルキル基の水素原子の一部又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、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

前記 α 位の置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数1～5のヒドロキシアルキル基が好ましく、具体的には、上記の炭素数1～5のアルキル基の水素原子の一部または全部がヒドロキシ基で置換された基が挙げられる。

本発明において、(α 置換)アクリル酸エステルの α 位の炭素原子に結合しているのは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

(α 置換)アクリル酸エステルが有する有機基としては、特に限定されないが、たとえば前述した酸解離性基や、後述する構成単位(a2)～(a4)の説明で挙げるような-SO₂-含有環式基、ラクトン含有環式基、極性基含有炭化水素基、酸非解離性の脂肪族多環式基等の特性基、該特性基を構造中に含む特性基含有基等が挙げられる。該特性基含有基としては、たとえば、前記特性基に2価の連結基が結合した基等が挙げられる。2価の連結基としては、たとえば前記Wの2価の連結基と同様のものが挙げられる。

[0186] 「アクリルアミドまたはその誘導体」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アミド（以下、(α 置

換) アクリルアミドということがある。)、 (α 置換) アクリルアミドのアミノ基末端の水素原子の一方または両方が置換基で置換された化合物、等が挙げられる。

アクリルアミドまたはその誘導体の α 位の炭素原子に結合してもよい置換基としては、前記 α 置換アクリル酸エステルの α 位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

(α 置換) アクリルアミドのアミノ基末端の水素原子の一方または両方を置換する置換基としては、有機基が好ましい。該有機基としては、特に限定されないが、たとえば前記 (α 置換) アクリル酸エステルが有する有機基と同様のものが挙げられる。

(α 置換) アクリルアミドのアミノ基末端の水素原子の一方または両方が置換基で置換された化合物としては、たとえば前記 (α 置換) アクリル酸エステル中の α 位の炭素原子に結合した $-C(=O)-O-$ を、 $-C(=O)-N(R^b)-$ [式中、 R^b は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基である。] で置換した化合物が挙げられる。

式中、 R^b におけるアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。

[0187] 「スチレンまたはその誘導体」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く、ベンゼン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいスチレン (以下、(α 置換) スチレンということがある。)、 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く、ベンゼン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいヒドロキシスチレン (以下、(α 置換) ヒドロキシスチレンということがある。)、(α 置換) ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が有機基で置換された化合物、 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く、ベンゼン環に結合した水素原子が、水酸基およびカルボキシ基以外の置換基で置換されていてもよいビニル安息香酸 (以下、(α 置換) ビニル安息香酸ということがある。)、(α 置換

）ビニル安息香酸のカルボキシ基の水素原子が有機基で置換された化合物、等が挙げられる。

ヒドロキシスチレンは、ベンゼン環に、1つのビニル基と、少なくとも1つの水酸基とが結合した化合物である。ベンゼン環に結合する水酸基の数は、1～3が好ましく、1が特に好ましい。ベンゼン環における水酸基の結合位置は特に限定されない。水酸基の数が1つである場合は、ビニル基の結合位置のパラ4位が好ましい。水酸基の数が2以上の整数である場合は、任意の結合位置を組み合わせることができる。

ビニル安息香酸は、安息香酸のベンゼン環に1つのビニル基が結合した化合物である。

ベンゼン環におけるビニル基の結合位置は特に限定されない。

スチレンまたはその誘導体の α 位の炭素原子に結合してもよい置換基としては、前記 α 置換アクリル酸エステルの α 位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

スチレンまたはその誘導体のベンゼン環に結合してもよい、水酸基およびカルボキシ基以外の置換基としては、特に限定されず、たとえば、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。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、フッ素原子が特に好ましい。

（ α 置換）ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が有機基で置換された化合物における有機基としては、特に限定されないが、たとえば前記（ α 置換）アクリル酸エステルが有する有機基として挙げた有機基が挙げられる。

（ α 置換）ビニル安息香酸のカルボキシ基の水素原子が有機基で置換された化合物における有機基としては、特に限定されないが、たとえば前記（ α 置換）アクリル酸エステルが有する有機基として挙げた有機基が挙げられる。

[0188] 「ビニルナフタレンまたはその誘導体」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く、ナフタレン環に結合した水

素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいビニルナフタレン（以下、（ α 置換）ビニルナフタレンということがある。）、 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く、ナフタレン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいビニル（ヒドロキシナフタレン）（以下、（ α 置換）ビニル（ヒドロキシナフタレン）ということがある。）、（ α 置換）ビニル（ヒドロキシナフタレン）の水酸基の水素原子が置換基で置換された化合物、等が挙げられる。

ビニル（ヒドロキシナフタレン）は、ナフタレン環に、1つのビニル基と、少なくとも1つの水酸基とが結合した化合物である。ビニル基は、ナフタレン環の1位に結合していてもよく、2位に結合していてもよい。ナフタレン環に結合する水酸基の数は、1～3が好ましく、1が特に好ましい。ナフタレン環における水酸基の結合位置は特に限定されない。ナフタレン環の1位または2位にビニル基が結合している場合、ナフタレン環の5～8位のいずれかが好ましい。特に、水酸基の数が1つである場合は、ナフタレン環の5～7位のいずれかが好ましく、5または6位が好ましい。水酸基の数が2以上の整数である場合は、任意の結合位置を組み合わせることができる。

ビニルナフタレンまたはその誘導体の α 位の炭素原子に結合してもよい置換基としては、前記 α 置換アクリル酸エステルの α 位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

ビニルナフタレンまたはその誘導体のナフタレン環に結合してもよい置換基としては、前記（ α 置換）スチレンのベンゼン環に結合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。

（ α 置換）ビニル（ヒドロキシナフタレン）の水酸基の水素原子が有機基で置換された化合物における有機基としては、特に限定されないが、たとえば前記（ α 置換）アクリル酸エステルが有する有機基と同様のものが挙げられる。

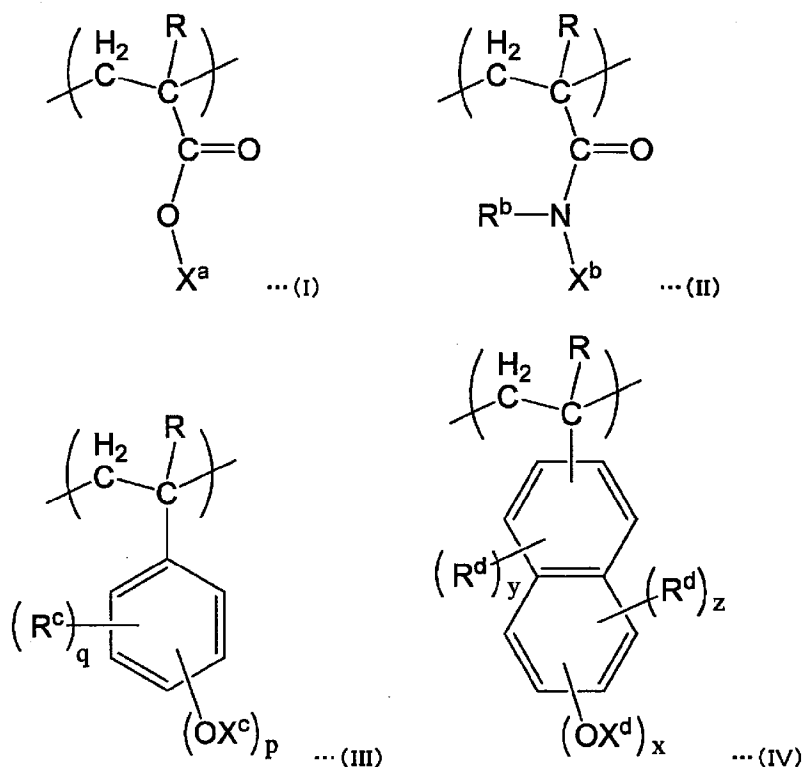
[0189] （ α 置換）アクリル酸またはそのエステルから誘導される構成単位として具体的には、下記一般式（1）で表される構成単位が挙げられる。

(α 置換) アクリルアミドまたはその誘導体から誘導される構成単位から誘導される構成単位として具体的には、下記一般式 (I I) で表される構成単位が挙げられる。

(α 置換) スチレンまたはその誘導体から誘導される構成単位から誘導される構成単位として具体的には、下記一般式 (I I I) で表される構成単位が挙げられる。

(α 置換) ビニルナフタレンまたはその誘導体から誘導される構成単位として具体的には、下記一般式 (I V) で表される構成単位が挙げられる。

[0190] [化33]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。X^a～X^dはそれぞれ独立に水素原子または有機基である。R^bは水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。R^cおよびR^dはそれぞれ独立にハロゲン原子、 $-\text{COOX}^e$ (X^eは水素原子または有機基である。)、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン

化アルキル基である。pは0～3の整数であり、qは0～5の整数であり、 $p + q$ は0～5である。qが2以上の整数である場合、複数の R^o はそれぞれ同じであっても異なってもよい。xは0～3の整数であり、yは0～3の整数であり、zは0～4の整数であり、 $x + y + z$ は0～7である。y + zが2以上の整数である場合、複数の R^d はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[0191] 上述したように、本発明のレジスト組成物において（A）成分は、酸の作用により極性が増大する基材成分（A 0）であることが好ましい。該基材成分（A 0）において、酸の作用により極性が増大する成分は、重合体（A 1）であってもよく、重合体（A 1）以外の基材成分（A 0）を構成する樹脂成分であってもよい。

なかでも、重合体（A 1）は、露光により酸を発生し、かつ酸の作用により極性が増大する基材成分として用いられるものであることが好ましい。重合体（A 1）は、上記のように、主鎖末端に露光により酸を発生するアニオン部位を有する。それに加えて、該重合体（A 1）が酸の作用により極性が増大し、現像液に対する溶解性が変化するものである場合、当該主鎖末端のアニオン部位と、該重合体中の酸による溶解性変化に寄与する部位（具体的には例えば、後述する構成単位（a 1）における酸分解性基等）とがレジスト膜中に均一に分布し、露光部で該重合体から均一に酸が発生して該重合体自身の溶解性が好適に変化することで、良好なリソグラフィ特性を得ることができる。

[0192] [(A 1) 成分]

酸の作用により極性が増大する重合体（A 1）を構成する構成単位としては、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用（好ましくはArFエキシマレーザー用）等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。かかる構成単位としては、たとえば、

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（a 1）；

—SO₂—含有環式基またはラクトン含有環式基を含む構成単位（a 2）；
極性基を含む構成単位（a 3）；
酸非解離性環式基を含む構成単位（a 4）；
等が挙げられる。なかでも、酸の作用により極性が増大する重合体（A 1）
は、構成単位（a 1）を有することが好ましい。

[0193] [(A 1') 成分]

（A 1'）成分としては、主鎖の少なくとも一方の末端に、前記末端基（I-1）を有するものであればよく、この末端基以外の構成については、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている樹脂成分（ベース樹脂）と同様の構成を採用することができる。

（A 1'）成分を構成する構成単位としては、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用（好ましくはArFエキシマレーザー用）等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。かかる構成単位としては、たとえば、
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（a 1）；
—SO₂—含有環式基またはラクトン含有環式基を含む構成単位（a 2）；
極性基を含む構成単位（a 3）；
酸非解離性環式基を含む構成単位（a 4）；
等が挙げられる。なかでも、（A 1'）成分は、構成単位（a 1）を有することが好ましい。

本発明において、（A 1'）成分としては、 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を有するものが好ましい。

本発明のレジスト組成物においては、特に、（A 1'）成分が、 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であって、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（a 1 1）を有することが好ましい。

また、（A 1'）成分は、構成単位（a 1 1）に加えて、さらに、 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であって、 $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位、及び 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であって、ラクトン含有環式基を含む構成単位からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位（ a_2' ）を有することが好ましい。

また、（ A_1' ）成分は、構成単位（ a_1' ）に加えて、又は構成単位（ a_1' ）及び（ a_2' ）に加えて、さらに、 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であって、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位（ $a_{3-12-21}$ ）を有することが好ましい。

[0194]（構成単位（ a_1 ））

構成単位（ a_1 ）は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む。

「酸分解性基」は、露光により主鎖末端の上記アニオン部位、後述の酸発生剤成分（B）又は（C）から発生する酸の作用により、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、たとえば、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、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に $-OH$ を含有する極性基（以下「 OH 含有極性基」ということがある。）が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

酸分解性基としてより具体的には、前記極性基を酸解離性基で保護した基（たとえば 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。

「酸解離性基」は、露光により主鎖末端の上記アニオン部位、後述の酸発生剤成分（B）又は（C）から発生する酸の作用により、少なくとも、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

を有する基である。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、重合体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、他方、現像液が有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）の場合には溶解性が減少する。

[0195] 酸解離性基としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト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を使用することができる。一般的には、（メタ）アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基、アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性基などが広く知られている。

ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状又は環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ）の末端の酸素原子に、前記鎖状又は環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基が形成される。

前記鎖状又は環状のアルキル基は、置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性基」という。

[0196] 第3級アルキルエステル型酸解離性基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性基、脂肪族環式基を含有する酸解離性基が挙げられる。

ここで、「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性基」の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれで

もよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性基としては、たとえば、 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基が挙げられる。式中、 $R^{71} \sim R^{73}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状のアルキル基である。 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基は、炭素数が 4 ～ 8 であることが好ましく、具体的には *tert*-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-メチル-2-ペンチル基、3-メチル-3-ペンチル基などが挙げられる。

特に *tert*-ブチル基が好ましい。

[0197] 「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基又は多環式基であることを示す。

「脂肪族環式基を含有する酸解離性基」における脂肪族環式基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

該脂肪族環式基の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、該炭化水素基は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

脂肪族環式基としては、炭素数が 3 ～ 30 であるものが好ましく、5 ～ 30 であるものがより好ましく、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。単環式の脂肪族環式基としては、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数 3 ～ 6 のものが好ましく、具体的にはシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂肪族環式基としては、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数 7 ～ 12 のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、

テトラシクロドデカン等が挙げられる。また、これらの脂肪族環式基の環を構成する炭素原子の一部がエーテル基（ $-O-$ ）で置換されたものであってもよい。

[0198] 脂肪族環式基を含有する酸解離性基としては、たとえば、

(i) 1価の脂肪族環式基の環骨格上の、当該酸解離性基に隣接する原子（たとえば $-C(=O)-O-$ における $-O-$ ）と結合する炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合して第3級炭素原子が形成されている基；

(ii) 1価の脂肪族環式基と、これに結合する第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレンとを有する基などが挙げられる。

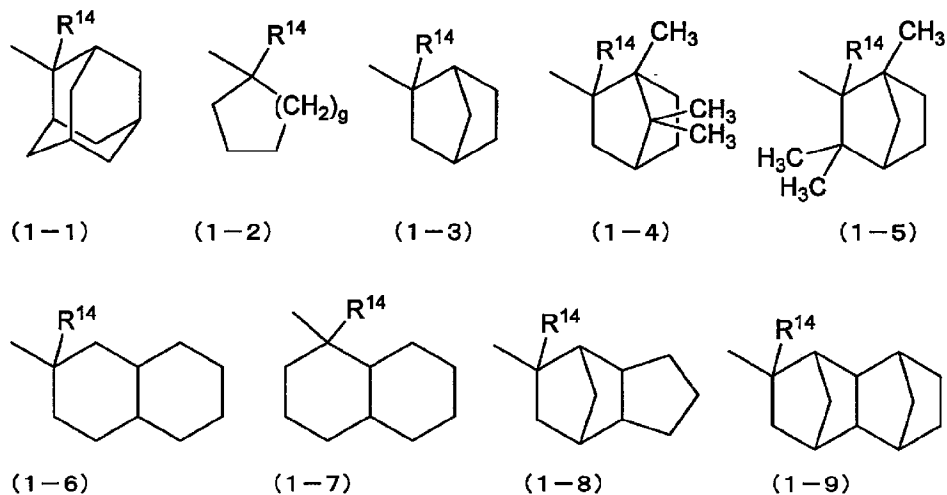
前記(i)の基において、脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子と結合する炭素原子に結合する置換基としては、たとえばアルキル基が挙げられる。該アルキル基としては、たとえば後述する式(1-1)～(1-9)中の R^{14} と同様のものが挙げられる。具体的には、2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。

前記(i)の基の具体例としては、たとえば下記一般式(1-1)～(1-9)で表される基等が挙げられる。具体的には、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

前記(ii)の基の具体例としては、たとえば下記一般式(2-1)～(2-6)で表される基等が挙げられる。

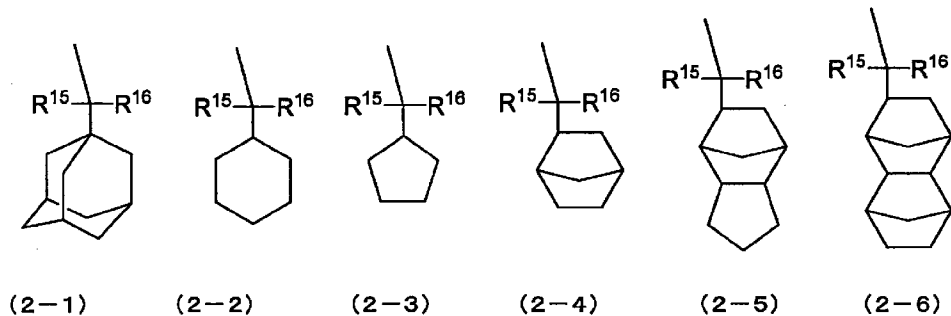
[0199]

[化34]



[式中、 R^{14} はアルキル基であり、 g は0～8の整数である。]

[0200] [化35]



[式中、 R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立してアルキル基である。]

[0201] 式(1-1)～(1-9)中、 R^{14} のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。

該直鎖状のアルキル基は、炭素数が1～5であることが好ましく、1～4がより好ましく、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。

該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が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、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが最も好ましい。

gは0～3の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましい。

式(2-1)～(2-6)中、R¹⁵～R¹⁶のアルキル基としては、前記R¹⁴のアルキル基と同様のものが挙げられる。

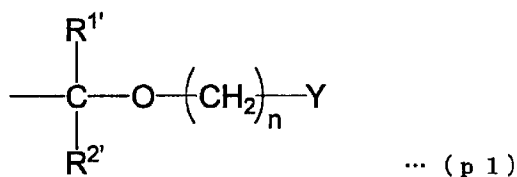
上記式(1-1)～(1-9)、(2-1)～(2-6)中、環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子(—O—)で置換されていてもよい。

また、式(1-1)～(1-9)、(2-1)～(2-6)中、環を構成する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。該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基が挙げられる。

[0202] 「アセタール型酸解離性基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性基と、当該アセタール型酸解離性基が結合した酸素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基が形成される。

アセタール型酸解離性基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

[0203] [化36]



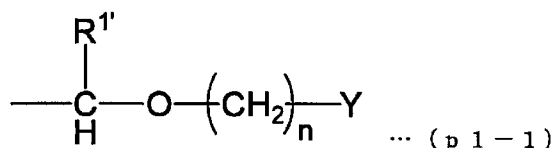
[式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 n は 0～3 の整数を表し、 Y は炭素数 1～5 のアルキル基または脂肪族環式基を表す。]

[0204] 式 (p 1) 中、 n は、0～2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ましく、0 が最も好ましい。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ の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、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ のうち少なくとも 1 つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性基 (p 1) が、下記一般式 (p 1-1) で表される基であることが好ましい。

[0205] [化37]



[式中、 $R^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同じである。]

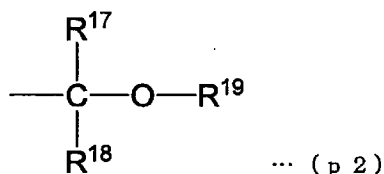
[0206] Y のアルキル基としては、上記 α 置換アクリル酸エステルについての説明で、 α 位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。

Y の脂肪族環式基としては、従来 ArF レジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基を含有する酸解離性基」で挙げた脂肪族環式基と同様のものが例示できる。

[0207] アセタール型酸解離性基としては、下記一般式 (p 2) で示される基も挙げられる。

[0208]

[化38]



[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり； R^{19} は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基である。または、 R^{17} および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} と R^{19} とが結合して環を形成していてもよい。]

[0209] R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は、好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、エチル基が最も好ましい。

R^{19} が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数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、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など、上記「脂肪族環式基」と同様のものを例示できる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式(p 2)においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状

または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～5のアルキレン基）であって、 R^{19} と R^{17} とが結合していてもよい。

この場合、 R^{17} と、 R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。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。

[0210] 構成単位（a 1）は、酸分解性基を有するものであれば他の部分の構造は特に限定されないが、エチレン性二重結合（ $C=C$ ）を有する化合物から誘導される構成単位であって、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が好ましく、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であって、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（a 1 1）、ヒドロキシスチレンまたはその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酸解離性基または酸解離性基を含む置換基により保護された構成単位（a 1 2）、ビニル安息香酸またはその誘導体から誘導される構成単位のカルボキシ基における水素原子の少なくとも一部が酸解離性基または酸解離性基を含む置換基により保護された構成単位（a 1 3）、等が好ましい。

構成単位（a 1 1）～（a 1 3）における酸分解性基、酸解離性基としては、それぞれ前記と同様のものが挙げられる。

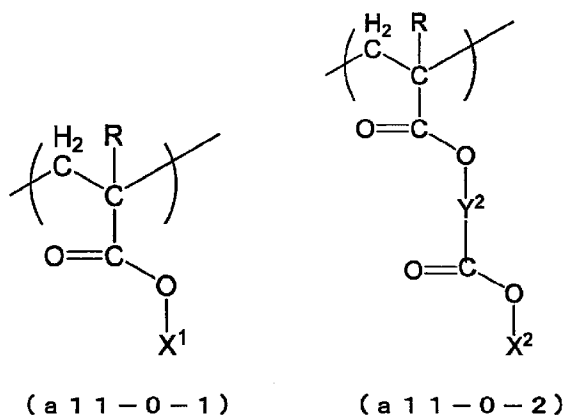
構成単位（a 1）としては、上記のなかでも、構成単位（a 1 1）が好ましい。

[0211] ・構成単位（a 1 1）

構成単位（a 1 1）として、具体的には、下記の一般式（a 1 1-0-1）で表される構成単位、下記一般式（a 1 1-0-2）で表される構成単位等が挙げられる。

[0212]

[化39]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり；X¹は酸解離性基であり；Y²は2価の連結基であり；X²は酸解離性基である。]

[0213] 一般式 (a 1 1 - 0 - 1) において、Rのアルキル基、ハロゲン化アルキル基は、それぞれ、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、ハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。Rとしては、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

X¹は、酸解離性基であれば特に限定されることはなく、たとえば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性基、アセタール型酸解離性基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性基が好ましい。

一般式 (a 1 1 - 0 - 2) において、Rは上記と同様である。

X²は、式 (a 1 1 - 0 - 1) 中のX¹と同様である。

[0214] Y²の2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の基または原子）で置換されている

ことを意味する。

該炭化水素基は、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。

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。

前記 Y^2 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等が挙げられる。

[0215] 前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、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、前記式(c-1-21)のWにおいて説明した直鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

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、前記式(c-1-21)のWにおいて説明した分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

[0216] 前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、前記式(c-1-21)のWにおいてについて説明した「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

中でも、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナンのそれぞれから2個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0217] 芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

前記 Y^2 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、前記式(c-1-21)のWにおいてについて説明した2価の芳香族炭化水素基と同

様のものが挙げられる。

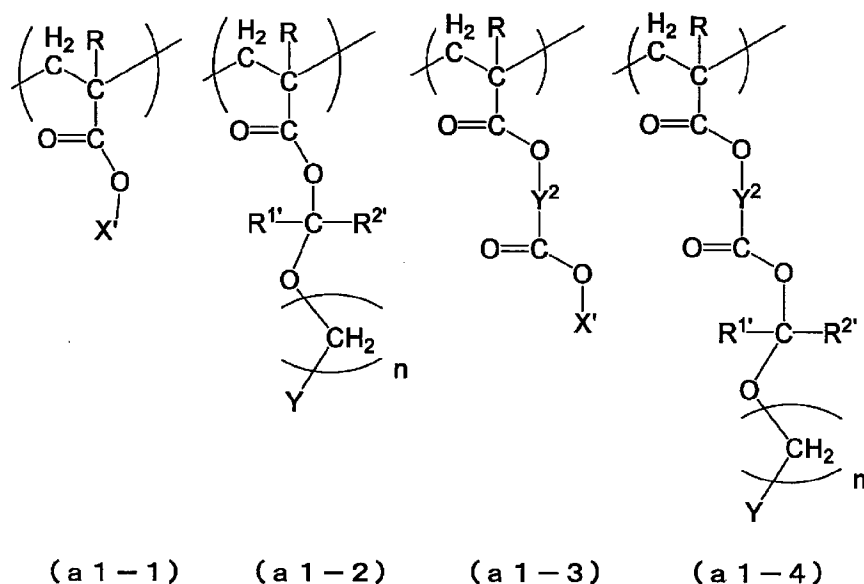
[0218] 前記 Y^2 の「ヘテロ原子を含む2価の連結基」におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外の原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、前記式(c-1-21)のWにおいてについて説明したヘテロ原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられ、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。

[0219] 上記のなかでも、 Y^2 の2価の連結基としては、特に、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。これらの中でも、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。

[0220] 構成単位(a11)として、より具体的には、下記一般式(a1-1)~(a1-4)で表される構成単位が挙げられる。

[0221] [化40]



[式中、 R 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y および Y^2 はそれぞれ前記と同じであり、 X' は第3級アルキルエステル型酸解離性基を表す。]

[0222] 式中、 X' は、前記第3級アルキルエステル型酸解離性基と同様のものが挙げられる。

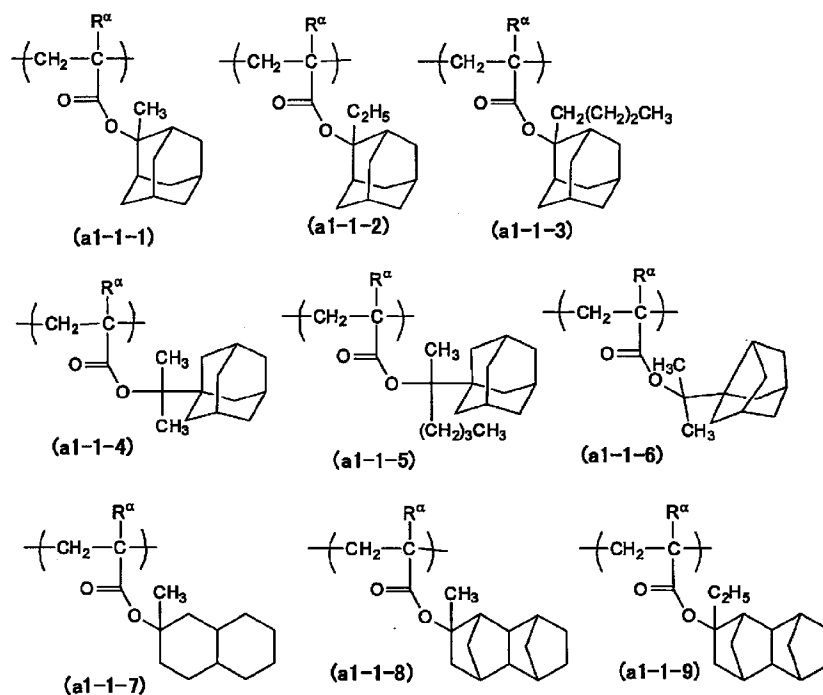
$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性基」の説明において挙げた一般式(p1)における $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y と同様のものが挙げられる。

Y^2 としては、上述の一般式(a11-0-2)における Y^2 と同様のものが挙げられる。

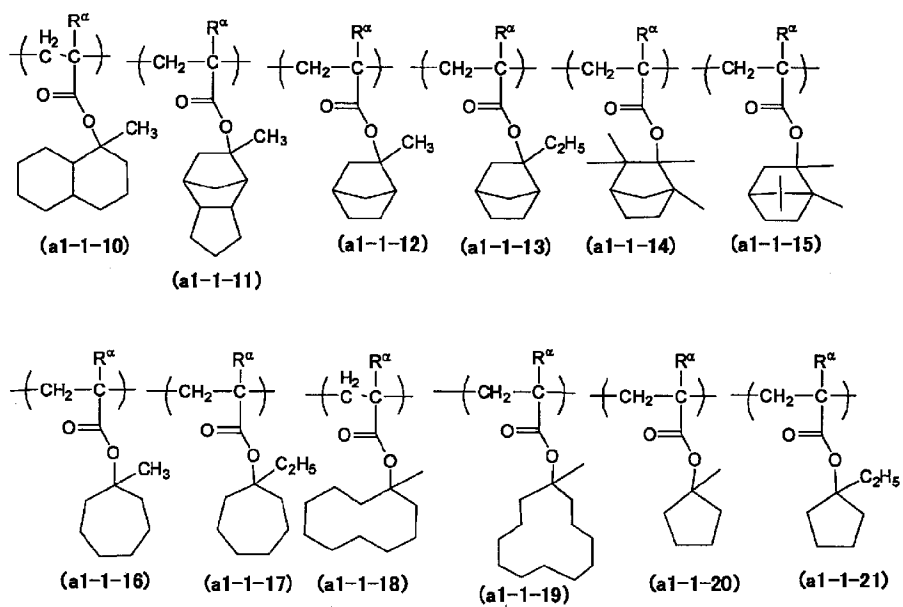
以下に、上記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位の具体例を示す。

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。

[0223] [化41]

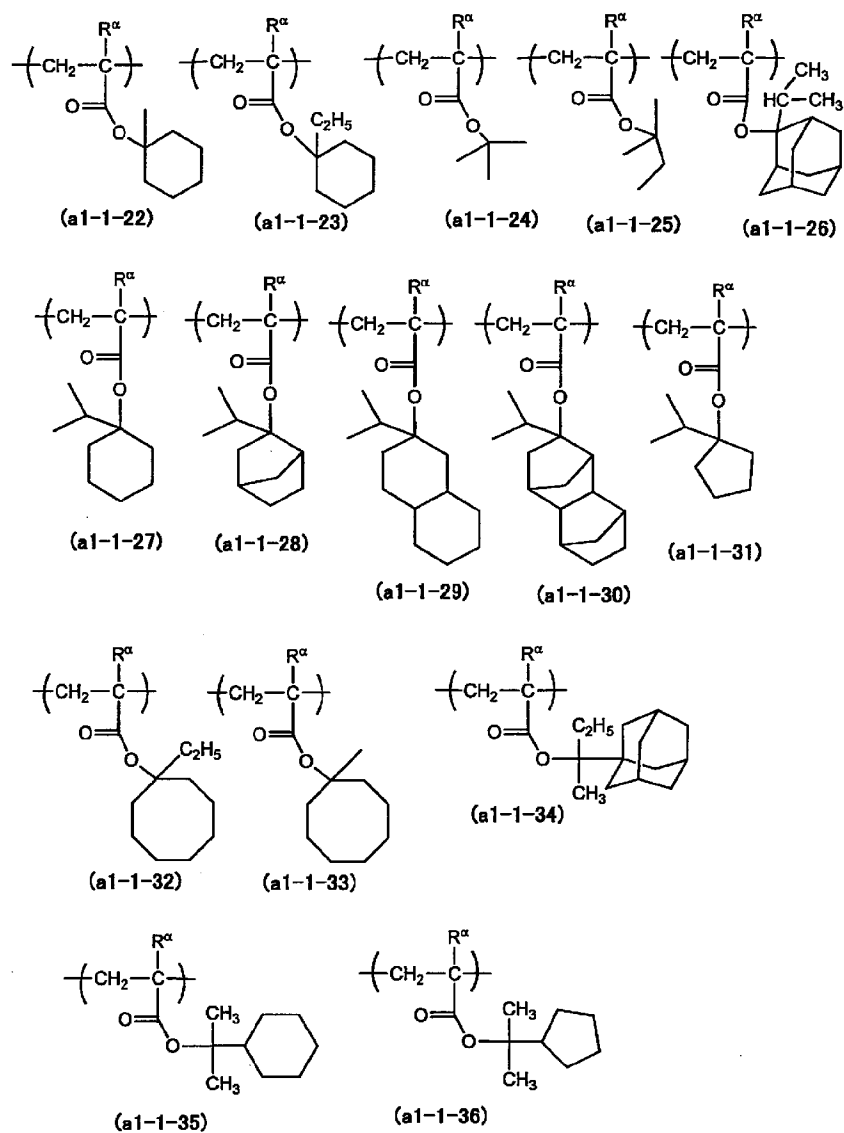


[0224] [化42]



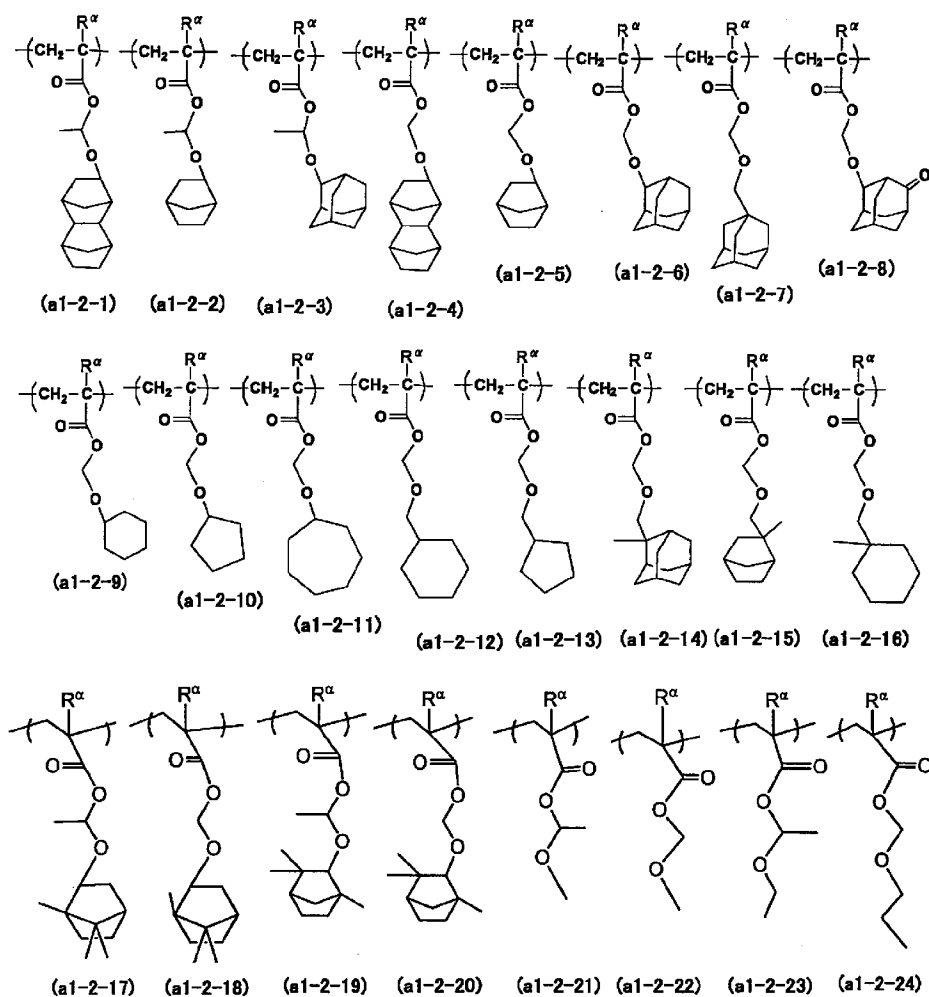
[0225]

[化43]



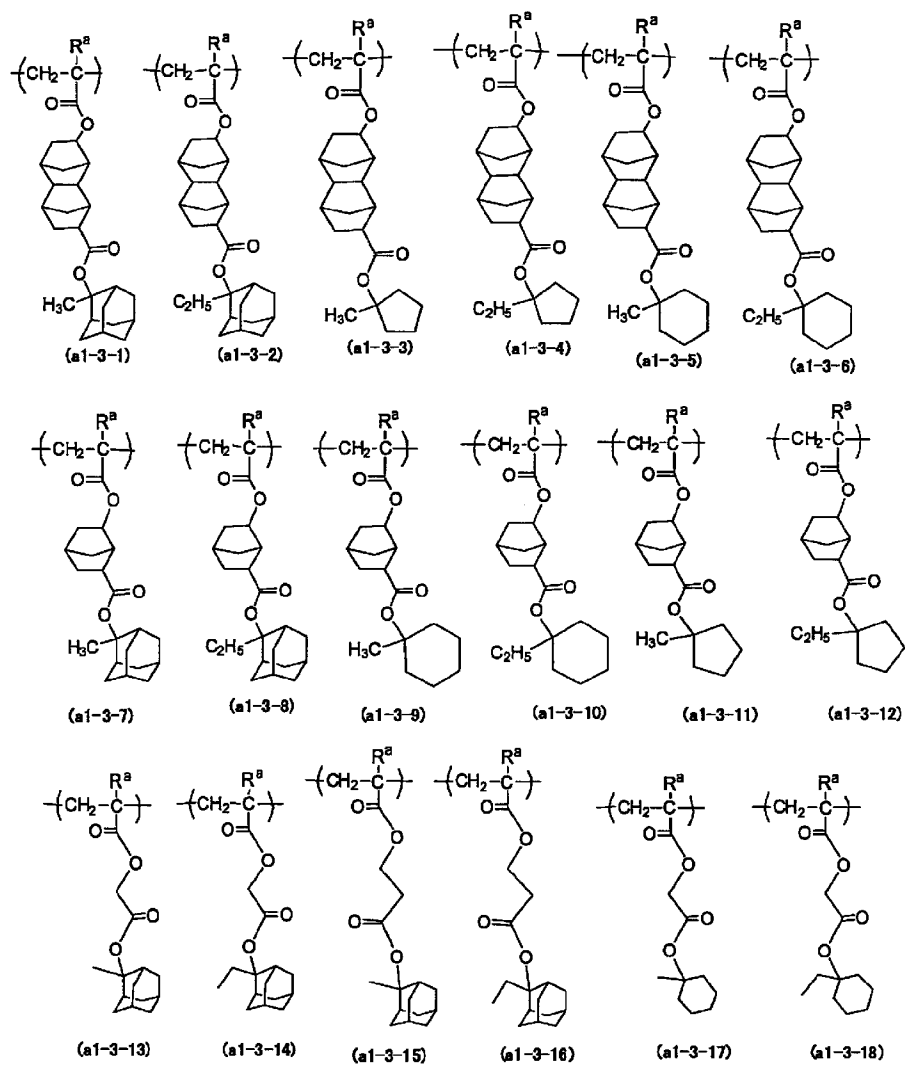
[0226]

[化44]

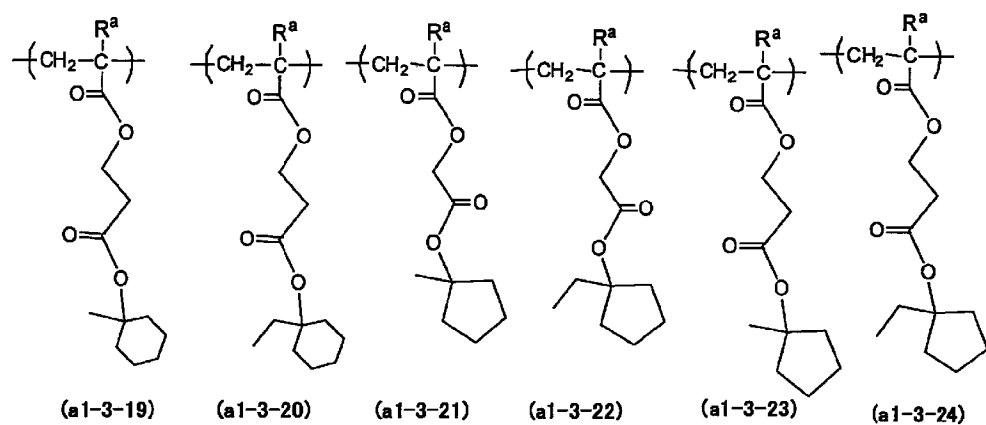


[0227]

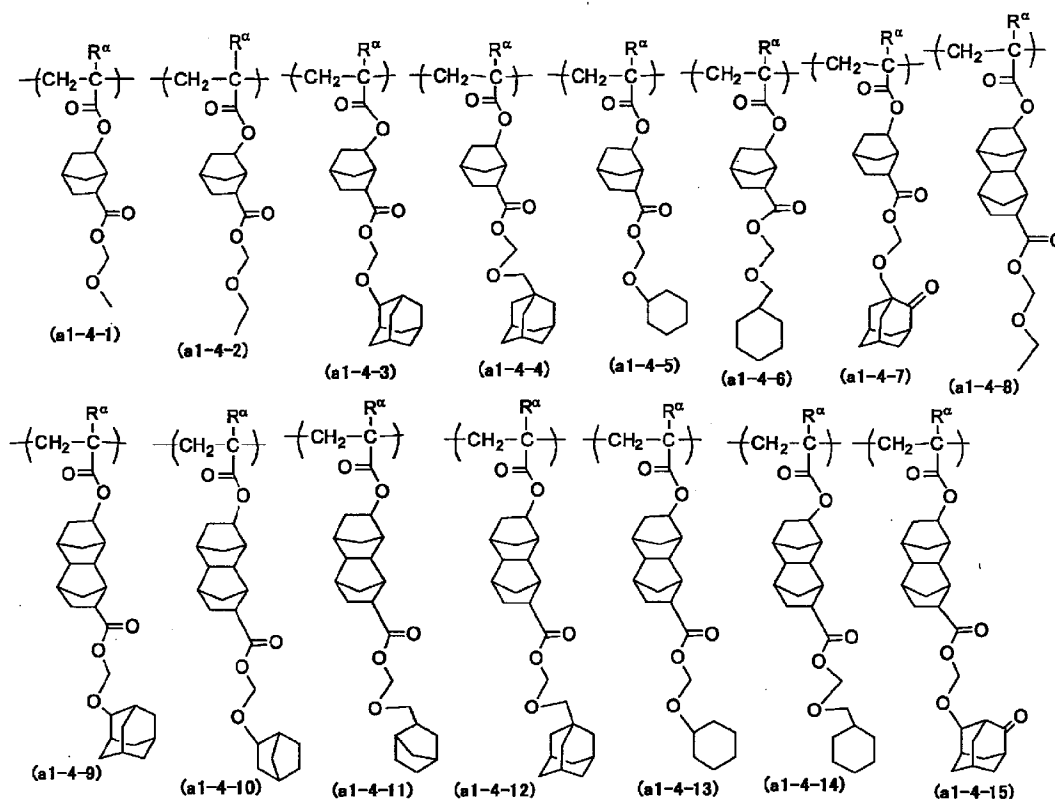
[化45]



[0228] [化46]



[化48]



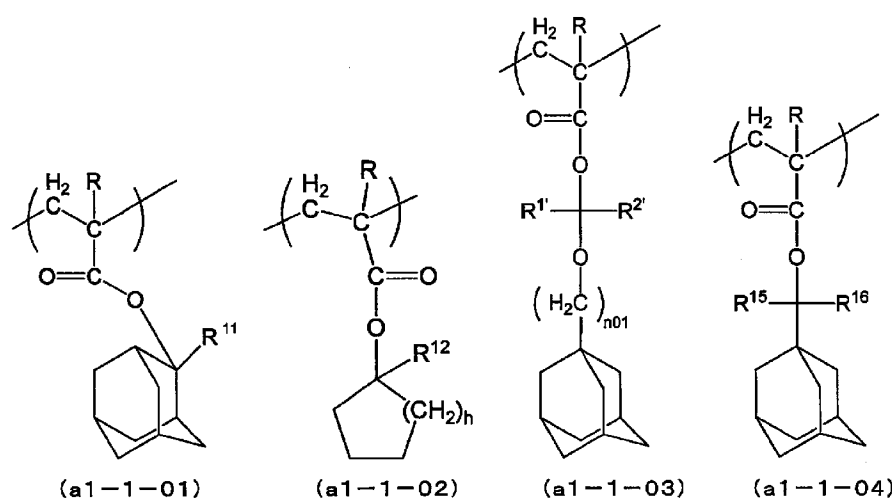
[0231] 構成単位 (a 1) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ
て用いてもよい。

その中でも、一般式 (a 1-1)、(a 1-2) または (a 1-3) で表
される構成単位が好ましく、具体的には (a 1-1-1) ~ (a 1-1-4
)、(a 1-1-20) ~ (a 1-1-23)、(a 1-2-1) ~ (a 1
-2-24) および (a 1-3-25) ~ (a 1-3-28) からなる群か
ら選択される少なくとも 1 種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位 (a 1) としては、特に式 (a 1-1-1) ~ 式 (a 1
-1-3) および (a 1-1-26) の構成単位を包括する下記一般式 (a
1-1-01) で表されるもの、式 (a 1-1-16) ~ (a 1-1-17
)、式 (a 1-1-20) ~ (a 1-1-23) 及び (a 1-1-32) の
構成単位を包括する下記一般式 (a 1-1-02) で表されるもの、式 (a

1-2-3)、(a 1-2-6)及び(a 1-2-7)の構成単位を包括する下記一般式(a 1-1-03)で表されるもの、式(a 1-2-3)、(a 1-2-6)及び(a 1-2-7)の構成単位を包括する下記一般式(a 1-1-04)で表されるもの、式(a 1-3-25)～(a 1-3-26)の構成単位を包括する下記一般式(a 1-3-01)で表されるもの、式(a 1-3-27)～(a 1-3-28)の構成単位を包括する下記一般式(a 1-3-02)、又は式(a 1-3-29)～(a 1-3-30)の構成単位を包括する下記一般式(a 1-3-03)で表されるものも好ましい。

[0232] [化49]



[式中、R¹¹は炭素数1～5のアルキル基を示す。R¹²は炭素数1～7のアルキル基を示す。hは1～6の整数を表す。R、R^{1'}、R^{2'}、n01、R¹⁵、R¹⁶は前記同様である。]

[0233] 一般式(a 1-1-01)において、Rについては上記と同様である。R¹の炭素数1～5のアルキル基はRにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。

[0234] 一般式(a 1-1-02)において、Rについては上記と同様である。R²の炭素数1～5のアルキル基はRにおける炭素数1～5のアルキル基と同様

であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。hは、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

一般式 (a 1 - 1 - 0 3) において、R、R^{1'}、R^{2'}、n 0 1 については上記と同様である。

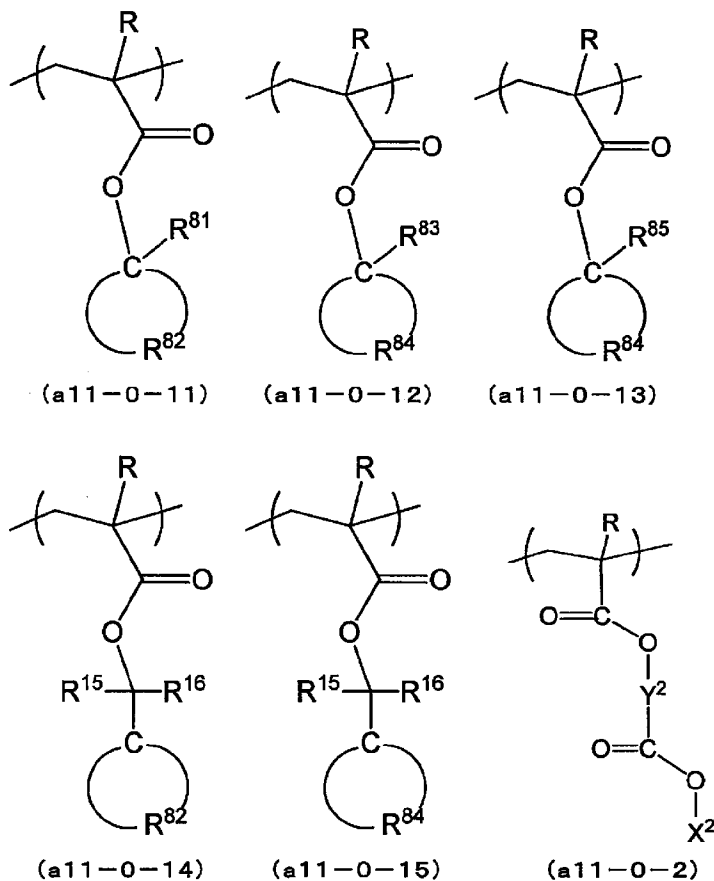
一般式 (a 1 - 1 - 0 4) において、R、R¹⁵、R¹⁶については上記と同様である。

[0235] 本発明においては、構成単位 (a 1 1) として、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 1) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 2) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 3) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 4) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 5) で表される構成単位、および下記一般式 (a 1 1 - 0 - 2) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を有することが好ましい。

なかでも、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 1) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 2) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 3) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 4) で表される構成単位、および下記一般式 (a 1 1 - 0 - 1 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を有することがより好ましい。

[0236]

[化50]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、 R^{81} はアルキル基であり； R^{82} は、当該 R^{82} が結合した炭素原子と共に脂肪族単環式基を形成する基であり； R^{83} は分岐鎖状のアルキル基であり； R^{84} は、当該 R^{84} が結合した炭素原子と共に脂肪族多環式基を形成する基であり； R^{85} は炭素数1～5の直鎖状のアルキル基である。 R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立してアルキル基である。 Y^2 は2価の連結基であり、 X^2 は酸解離性基である。]

[0237] 各式中、R、 Y^2 、 X^2 についての説明は前記と同じである。

式(a11-0-11)中、 R^{81} のアルキル基としては、前記式(1-1)～(1-9)中の R^{14} のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

R^{82} が、当該 R^{82} が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族単環式基としては、前記第3級アルキルエステル型酸解離性基において挙げた脂肪族環式基のうち、単環式基であるものと同様のものが挙げられる。具体的には、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などが挙げられる。該モノシクロアルカンは、3～11員環であることが好ましく、3～8員環であることがより好ましく、4～6員環がさらに好ましく、5または6員環が特に好ましい。

該モノシクロアルカンは、環を構成する炭素原子の一部がエーテル基（ $-O-$ ）で置換されていてもよいし、されていなくてもよい。

また、該モノシクロアルカンは、置換基として、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子または炭素数1～5のフッ素化アルキル基を有していてもよい。

かかる脂肪族単環式基を構成する R^{82} としては、たとえば、炭素原子間にエーテル基（ $-O-$ ）が介在してもよい直鎖状のアルキレン基が挙げられる。

[0238] 式（ $a11-O-11$ ）で表される構成単位的具体例としては、前記式（ $a1-1-16$ ）～（ $a1-1-23$ ）、（ $a1-1-27$ ）、（ $a1-1-31$ ）で表される構成単位が挙げられる。これらの中でも、式（ $a1-1-16$ ）～（ $a1-1-17$ ）、（ $a1-1-20$ ）～（ $a1-1-23$ ）、（ $a1-1-27$ ）、（ $a1-1-31$ ）、（ $a1-1-32$ ）、（ $a1-1-33$ ）で表される構成単位を包括する下記（ $a11-1-02$ ）で表される構成単位が好ましい。また、下記（ $a11-1-02'$ ）で表される構成単位も好ましい。

各式中、 h は、1～4の整数であり、1または2が好ましい。

[0239]

チル基またはエチル基が最も好ましい。

式 (a 1 1 - 0 - 1 3) で表される構成単位として具体的には、前記一般式 (a 1 - 1) の具体例として例示した、式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 2)、(a 1 - 1 - 7) ~ (a 1 - 1 - 1 5) で表される構成単位が挙げられる。

式 (a 1 1 - 0 - 1 3) で表される構成単位としては、R⁸⁴が、当該R⁸⁴が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基が2-アダマンチル基であるものが好ましく、特に、前記式 (a 1 - 1 - 1) または (a 1 - 1 - 2) で表される構成単位が好ましい。

また、R⁸⁴が、当該R⁸⁴が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基が「テトラシクロドデカンから1個以上の水素原子を除いた基」であるものも好ましく、前記式 (a 1 - 1 - 8)、(a 1 - 1 - 9) 又は (a 1 - 1 - 3 0) で表される構成単位も好ましい。

[0242] 式 (a 1 1 - 0 - 1 4) 中、RおよびR⁸²はそれぞれ前記と同様である。R¹⁵およびR¹⁶は、それぞれ前記一般式 (2 - 1) ~ (2 - 6) におけるR¹⁵およびR¹⁶と同様である。

式 (a 1 1 - 0 - 1 4) で表される構成単位として具体的には、前記一般式 (a 1 - 1) の具体例として例示した、式 (a 1 - 1 - 3 5)、(a 1 - 1 - 3 6) で表される構成単位が挙げられる。

[0243] 式 (a 1 1 - 0 - 1 5) 中、RおよびR⁸⁴はそれぞれ前記と同様である。R¹⁵およびR¹⁶は、それぞれ前記一般式 (2 - 1) ~ (2 - 6) におけるR¹⁵およびR¹⁶と同様である。

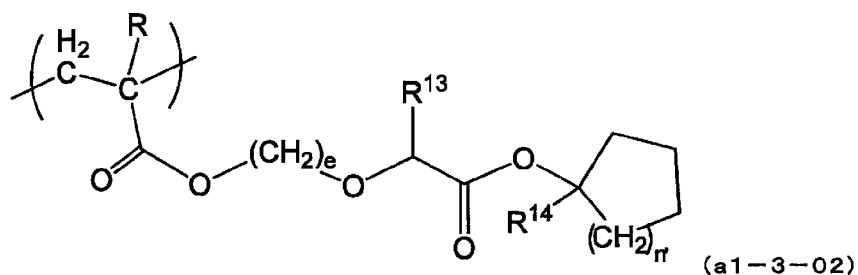
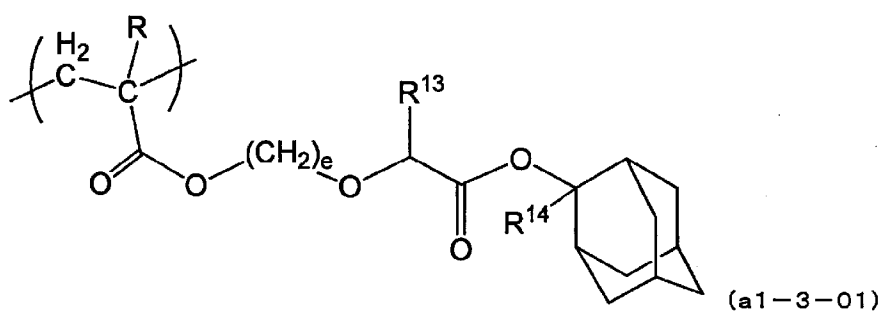
式 (a 1 1 - 0 - 1 5) で表される構成単位として具体的には、前記一般式 (a 1 - 1) の具体例として例示した、式 (a 1 - 1 - 4) ~ (a 1 - 1 - 6)、(a 1 - 1 - 3 4) で表される構成単位が挙げられる。

[0244] 式 (a 1 1 - 0 - 2) で表される構成単位としては、前記式 (a 1 - 3) または (a 1 - 4) で表される構成単位が挙げられ、特に式 (a 1 - 3) で表される構成単位が好ましい。

式 (a 1 1 - 0 - 2) で表される構成単位としては、特に、式中の Y^2 が前記 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ で表される基であるものが好ましい。

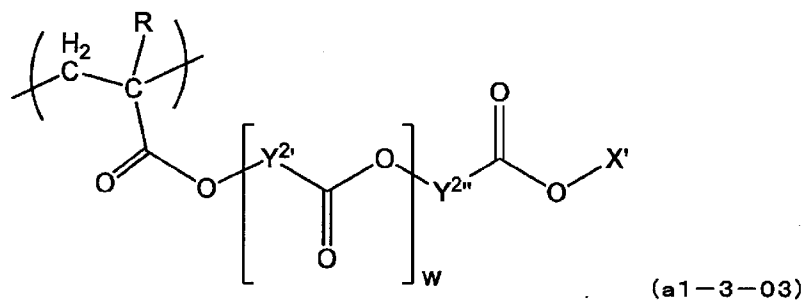
かかる構成単位として、好ましいものとしては、下記一般式 (a 1 - 3 - 0 1) で表される構成単位；下記一般式 (a 1 - 3 - 0 2) で表される構成単位；下記一般式 (a 1 - 3 - 0 3) で表される構成単位などが挙げられる。

[0245] [化52]



[式中、Rは前記と同じであり、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、 R^{14} はアルキル基であり、eは1～10の整数であり、 n' は0～6の整数である。]

[0246] [化53]



[式中、Rは前記と同じであり、 $Y^{2'}$ および $Y^{2''}$ はそれぞれ独立して2価の連結基であり、 X' は酸解離性基であり、wは0～3の整数である。]

[0247] 式 (a 1 - 3 - 0 1) ~ (a 1 - 3 - 0 2) 中、 R^{13} は、水素原子が好ましい。

R^{14} は、前記式 (1 - 1) ~ (1 - 9) 中の R^{14} と同様である。

eは、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、2～5の整数がさらに好ましく、1または2が特に好ましく、2が最も好ましい。

n' は、1～6の整数が好ましく、0～3の整数が好ましく、1または2がより好ましく、2が最も好ましい。

式 (a 1 - 3 - 0 1) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a 1 - 3 - 2 5) ~ (a 1 - 3 - 2 6) で表される構成単位等が挙げられる。

式 (a 1 - 3 - 0 2) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a 1 - 3 - 2 7) ~ (a 1 - 3 - 2 8) で表される構成単位等が挙げられる。

[0248] 式 (a 1 - 3 - 0 3) 中、 $Y^{2'}$ 、 $Y^{2''}$ における2価の連結基としては、前記一般式 (a 1 - 3) における Y^2 と同様のものが挙げられる。

$Y^{2'}$ としては、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

$Y^{2''}$ としては、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

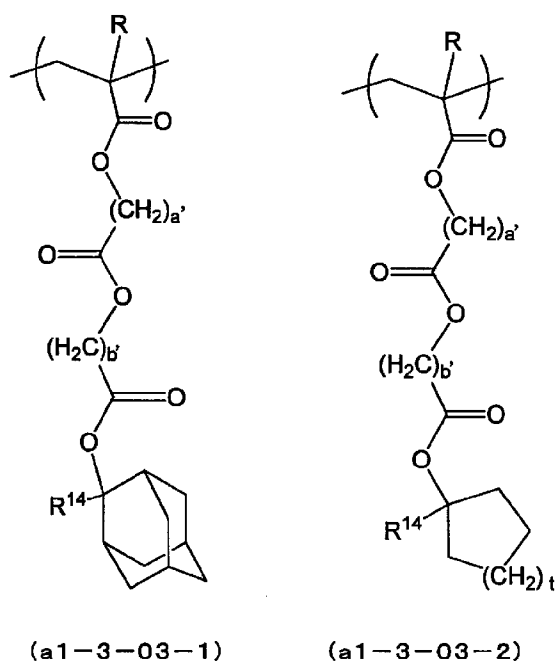
X' における酸解離性基は、前記と同様のものが挙げられ、第3級アルキルエステル型酸解離性基であることが好ましく、上述した (i) 1価の脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子と結合する炭素原子に置換基が結合して第3級炭素原子が形成されている基がより好ましく、中

も、前記一般式（１－１）で表される基が好ましい。

wは０～３の整数であり、wは、０～２の整数であることが好ましく、０または１がより好ましく、１が最も好ましい。

式（a 1－3－0 3）で表される構成単位としては、下記一般式（a 1－3－0 3－1）または（a 1－3－0 3－2）で表される構成単位が好ましく、中でも、式（a 1－3－0 3－1）で表される構成単位が好ましい。

[0249] [化54]



[式中、Rおよび R^{14} はそれぞれ前記と同じであり、 a' は１～１０の整数であり、 b' は１～１０の整数であり、 t は０～３の整数である。]

[0250] 式（a 1－3－0 3－1）～（a 1－3－0 3－2）中、 a' は前記と同じであり、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が特に好ましい。

b' は前記と同じであり、１～８の整数が好ましく、１～５の整数が好ましく、１または２が特に好ましい。

t は１～３の整数が好ましく、１または２が特に好ましい。

式（a 1－3－0 3－1）または（a 1－3－0 3－2）で表される構成

単位的具体例としては、前記式 (a 1 - 3 - 2 9) ~ (a 1 - 3 - 3 2) で表される構成単位が挙げられる。

[0251] ・構成単位 (a 1 2)、構成単位 (a 1 3)

本明細書において、構成単位 (a 1 2) は、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 of フェノール性水酸基における水素原子の少なくとも一部が酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位である。

また、構成単位 (a 1 3) は、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 of $-C(=O)-OH$ における水素原子の少なくとも一部が酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位である。

構成単位 (a 1 2)、構成単位 (a 1 3) において、酸分解性基を含む置換基としては、上記構成単位 (a 1 1) において説明した第 3 級アルキルエステル型酸解離性基、アセタール型酸解離性基が好ましいものとして挙げられる。

[0252] 本発明において、重合体 (A 1) および (A 1') が有する構成単位 (a 1) は、1 種であってもよく 2 種以上であってもよい。

上記のなかでも、構成単位 (a 1) 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 (a 1 1) であることが好ましい。

重合体 (A 1) および (A 1') 中、構成単位 (a 1) の割合は、当該重合体を構成する全構成単位に対して 5 ~ 80 モル% が好ましく、10 ~ 75 モル% がより好ましく、15 ~ 70 モル% がさらに好ましく、15 ~ 60 モル% が特に好ましく、20 ~ 55 モル% が最も好ましい。

構成単位 (a 1) の割合を下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、感度、解像性、LWR 等のリソグラフィー特性も向上する。また、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。

[0253] (構成単位 (a 2))

構成単位 (a 2) は、 $-SO_2-$ 含有環式基又はラクトン環式基を含むことにより、重合体 (A 1) および (A 1') を含有するレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の基板への密着性を高める、水を含有する現像液（特にアルカリ現像プロセスの場合）との親和性を高める等により、リソグラフィ特性の向上に寄与する。

構成単位 (a 2) 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であって、 $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位（以下、構成単位 (a 2^s) という。）、及び 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であって、ラクトン含有環式基を含む構成単位（以下、構成単位 (a 2^l) という。）からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位 (a 2') であることが好ましい。

ここで、「 $-SO_2-$ 含有環式基」とは、その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-SO_2-$ における硫黄原子 (S) が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、該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。 $-SO_2-$ 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

$-SO_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基、すなわち $-O-SO_2-$ 中の $-O-S-$ が環骨格の一部を形成するサルトン (sultone) 環を含有する環式基であることが好ましい。

$-SO_2-$ 含有環式基は、炭素数が3～30であることが好ましく、4～20であることがより好ましく、4～15であることがさらに好ましく、4～12であることが特に好ましい。ただし、該炭素数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

$-SO_2-$ 含有環式基は、 $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基であってもよく、 $-SO_2-$ 含有芳香族環式基であってもよい。好ましくは $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基である。

—S O₂—含有脂肪族環式基としては、その環骨格を構成する炭素原子の一部が—S O₂—または—O—S O₂—で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基が挙げられる。より具体的には、その環骨格を構成する—C H₂—が—S O₂—で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基、その環を構成する—C H₂—C H₂—が—O—S O₂—で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基等が挙げられる。

該脂環式炭化水素環は、炭素数が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。

該脂環式炭化水素環は、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、炭素数3～6の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く、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式の脂環式炭化水素環としては、炭素数7～12の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具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0254] —S O₂—含有環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、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、酸素原子(=O)、—C O O R''、—O C (=O) R''、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

該置換基としてのアルキル基としては、炭素数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。

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数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、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基に酸素原子（ $-O-$ ）に結合した基が挙げられる。

該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。

該置換基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。

該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げた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。

前記 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ における R'' は、いずれも、水素原子または炭素数1～15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

R'' が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数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。

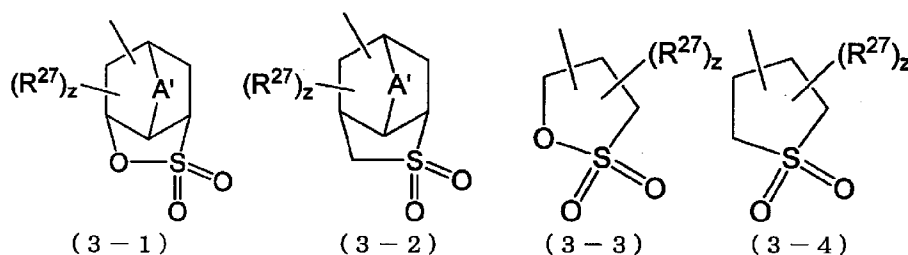
R'' が環状のアルキル基の場合は、炭素数3～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基な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

該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数が1～6である

ものが好ましく、具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げた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。

—SO₂—含有環式基として、より具体的には、下記一般式(3-1)～(3-4)で表される基が挙げられる。

[0255] [化55]



[式中、A' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、z は0～2の整数であり、R²⁷はアルキル基、アルコキシ基、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'' は水素原子またはアルキル基である。]

[0256] 前記一般式(3-1)～(3-4)中、A' は、酸素原子(—O—)もしくは硫黄原子(—S—)を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。

A' における炭素数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、たとえば—O—CH₂—、—CH₂—O—CH₂—、—S—CH₂—、—CH₂—S—CH₂—等が挙げられる。

A' としては、炭素数1～5のアルキレン基または—O—が好ましく、炭

素数 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。

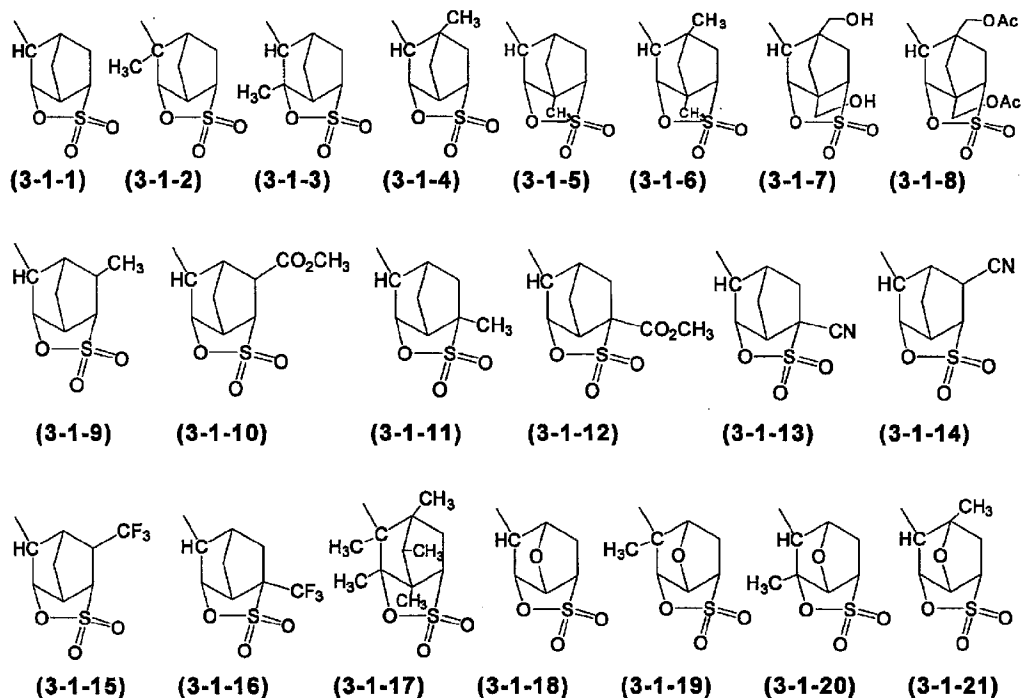
z は 0～2 のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。

z が 2 である場合、複数の R^{27} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

R^{27} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記で $-SO_2-$ 含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

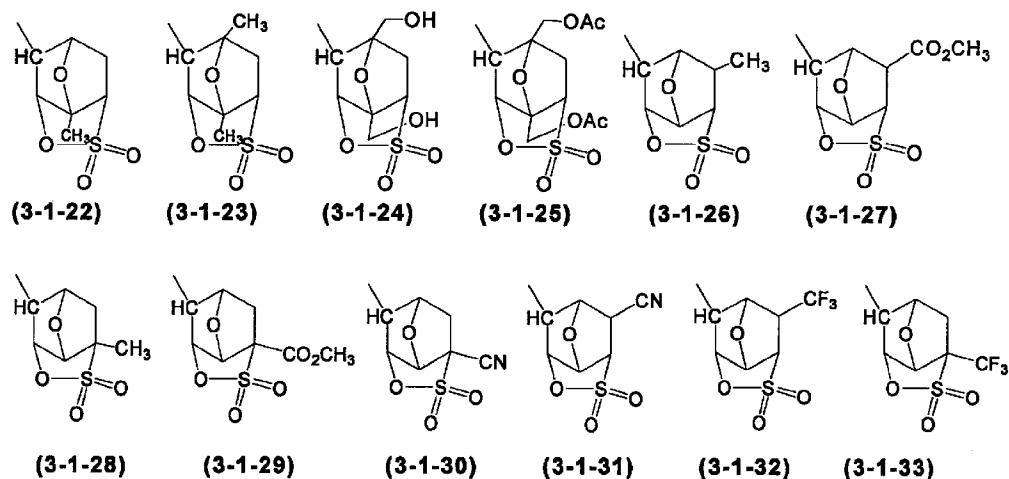
以下に、前記一般式 (3-1)～(3-4) で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

[0257] [化56]

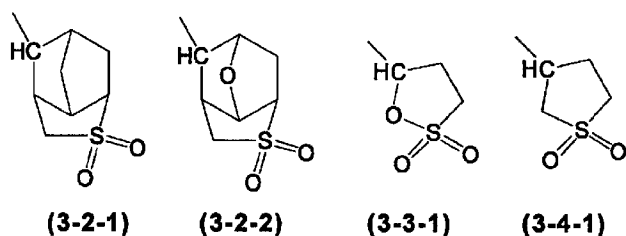


[0258]

[化57]



[0259] [化58]



[0260] $-\text{SO}_2-$ 含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(3-1)で表される基が好ましく、前記化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)および(3-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式(3-1-1)で表される基が最も好ましい。

[0261] 「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 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

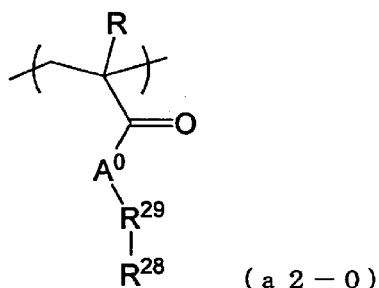
なく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4～6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえばβ-プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、γ-ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、δ-バレロラクトンから水素原子を1つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

[0262] 構成単位 (a 2) としては、 $-SO_2-$ 含有環式基またはラクトン含有環式基を有するものであれば他の部分の構造は特に限定されないが、 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であって $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位 (a 2^s)、及び 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であってラクトン含有環式基を含む構成単位 (a 2^t) からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位が好ましい。

[0263] ・構成単位 (a 2^s) :

構成単位 (a 2^s) の例として、より具体的には、下記一般式 (a 2-0) で表される構成単位が挙げられる。

[0264] [化59]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、 A^0 は $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 R^{28} は $-SO_2-$ 含有環式基であり、 R^{29} は単結合または2価の連結基である。]

[0265] 式 (a 2 - 0) 中、R は前記と同様である。

R^{28} は、前記で挙げた $-SO_2-$ 含有環式基と同様である。

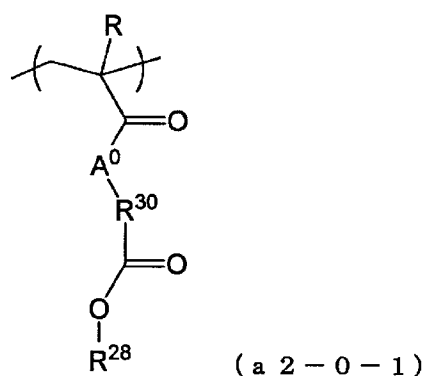
R^{29} は、単結合、2 価の連結基のいずれであってもよい。本発明の効果に優れることから、2 価の連結基であることが好ましい。

R^{29} における 2 価の連結基としては、特に限定されず、たとえば、前記式 (c - 1 - 21) 中の W における 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。それらの中でも、アルキレン基、またはエステル結合 ($-C(=O)-O-$) を含むものが好ましい。

該アルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。具体的には、前記 Y² における脂肪族炭化水素基として挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

エステル結合を含む 2 価の連結基としては、特に、一般式： $-R^{30}-C(=O)-O-$ [式中、 R^{30} は 2 価の連結基である。] で表される基が好ましい。すなわち、構成単位 (a 2^s) は、下記一般式 (a 2 - 0 - 1) で表される構成単位であることが好ましい。

[0266] [化60]



[式中、R、A⁰および R^{28} はそれぞれ前記と同様であり、 R^{30} は2 価の連結基である。]

[0267] R^{30} としては、特に限定されず、たとえば、前記式 (c - 1 - 21) 中の W においての 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

R^{30} の2価の連結基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、またはヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。

該直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、前記式(c-1-21)中のWにおいて好ましいものとして挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、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。

上記の中でも、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、またはヘテロ原子として酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。

直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基またはエチレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。

分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基またはアルキルエチレン基が好ましく、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CH_3)_2CH_2-$ が特に好ましい。

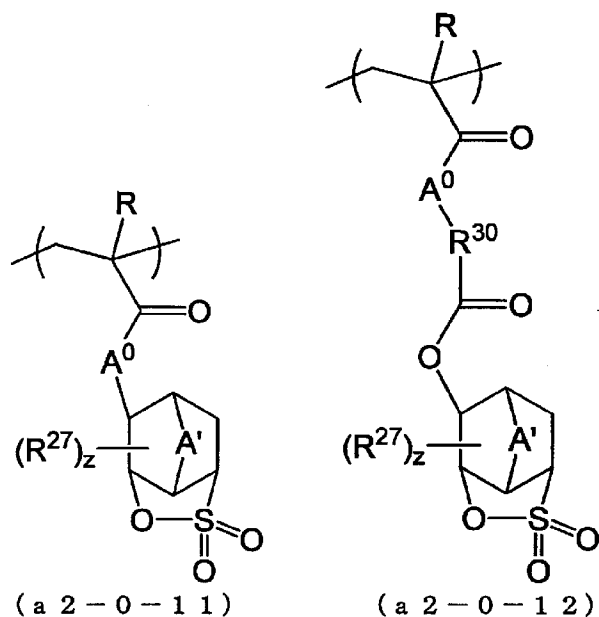
酸素原子を含む2価の連結基としては、エーテル結合またはエステル結合を含む2価の連結基が好ましく、前述した、 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ がより好ましい。 Y^{21} および Y^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、 m' は0～3の整数である。

なかでも、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ が好ましく、 $-(CH_2)_c-O-C(=O)-(CH_2)_d-$ で表される基が特に好ましい。 c は1～5の整数であり、1または2が好ましい。 d は1～5の整数であり、1または2が好ましい。

[0268] 構成単位(a^{2s})としては、特に、下記一般式(a^{2-0-11})または(a^{2-0-12})で表される構成単位が好ましく、式(a^{2-0-12})で表される構成単位がより好ましい。

[0269]

[化61]



[式中、 R 、 A^0 、 A' 、 R^{27} 、 z および R^{30} はそれぞれ前記と同じである。

]

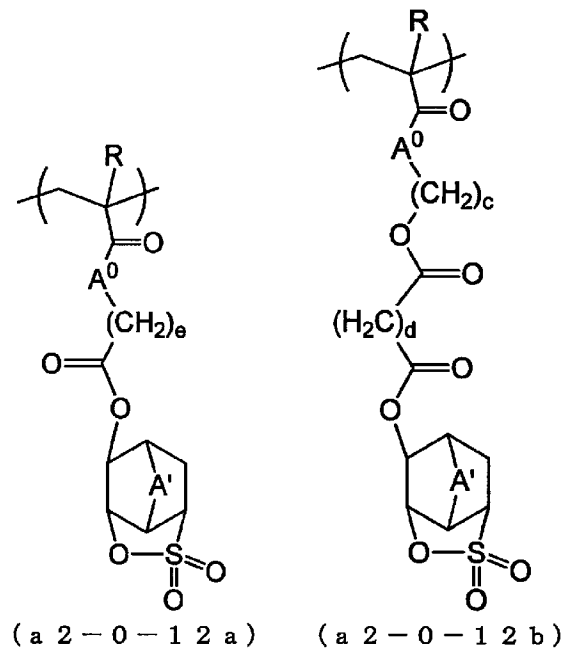
[0270] 式 (a 2-0-11) 中、A' はメチレン基、酸素原子 (—O—) または硫黄原子 (—S—) であることが好ましい。

R^{30} としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。 R^{30} における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基としては、それぞれ、前記で挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられる。

式 (a 2 - 0 - 1 2) で表される構成単位としては、特に、下記一般式 (a 2 - 0 - 1 2 a) または (a 2 - 0 - 1 2 b) で表される構成単位が好ましい。

[0271]

[化62]



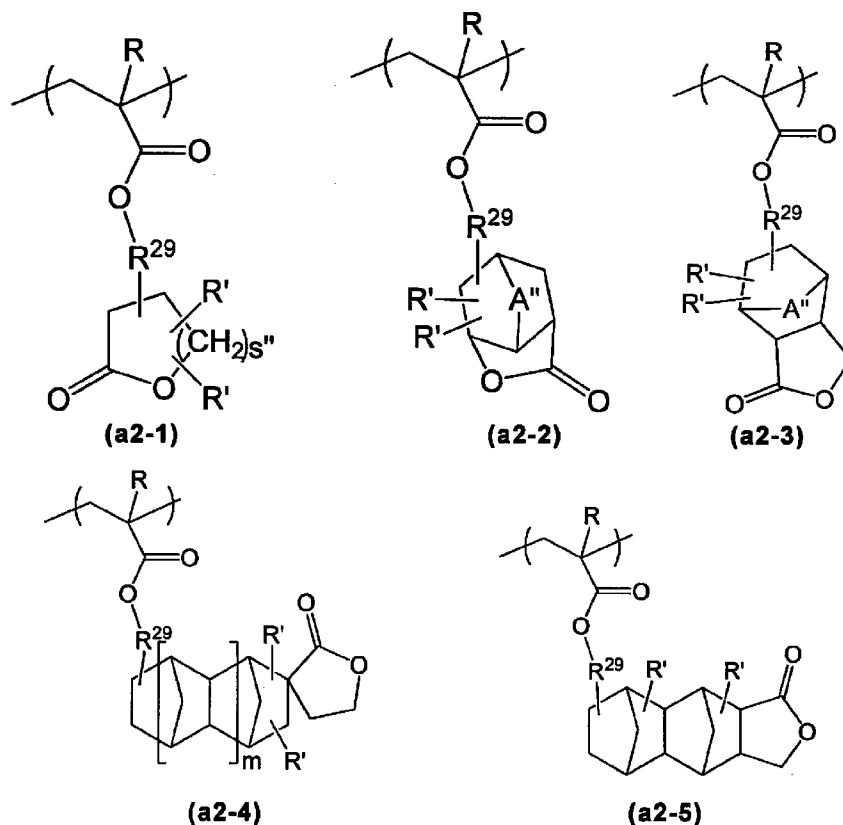
[式中、R、A⁰およびA' はそれぞれ前記と同じであり、c～eはそれぞれ独立に1～3の整数である。]

[0272] ・構成単位 (a 2^L) :

構成単位 (a 2^L) の例としては、たとえば前記一般式 (a 2-0) 中のR²⁸をラクトン含有環式基で置換したものが挙げられ、より具体的には、下記一般式 (a 2-1) ～ (a 2-5) で表される構成単位が挙げられる。

[0273]

[化63]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり；R'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、酸素原子（=O）、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、R''は水素原子またはアルキル基であり；R²⁹は単結合または2価の連結基であり、s''は0～2の整数であり；A''は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；mは0または1である。]

[0274] 一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは、前記同様である。

R'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、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキ

ル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ (R'' は前記同様) と同様のものが挙げられる。

R' のアルキル基としては、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。

R' のアルコキシ基としては、炭素数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、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。

R' は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

R'' におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

R'' が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数 1～10 であることが好ましく、炭素数 1～5 であることがさらに好ましい。

R'' が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3～15 であることが好ましく、炭素数 4～12 であることがさらに好ましく、炭素数 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、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。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や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

A'' としては、前記一般式 (3-1) 中の A' と同様のものが挙げられる。 A'' は、炭素数 1～5 のアルキレン基、酸素原子 ($-\text{O}-$) または硫黄原子 ($-\text{S}-$) であることが好ましく、炭素数 1～5 のアルキレン基または $-\text{O}-$ がより好ましい。炭素数 1～5 のアルキレン基としては、メチレン基ま

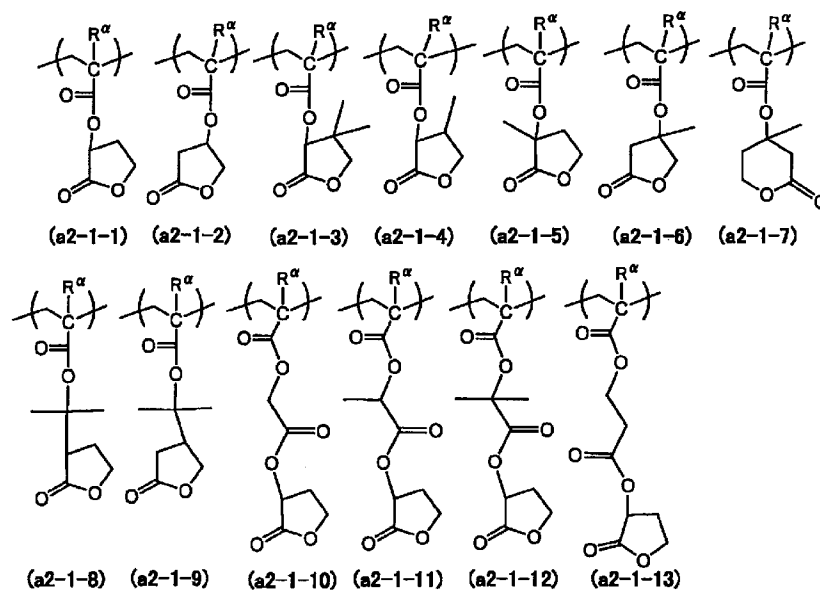
たはジメチルメチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

R^{29} は、前記一般式 (a 2-0) 中の R^{29} と同様である。

式 (a 2-1) 中、 s'' は 1~2 であることが好ましい。

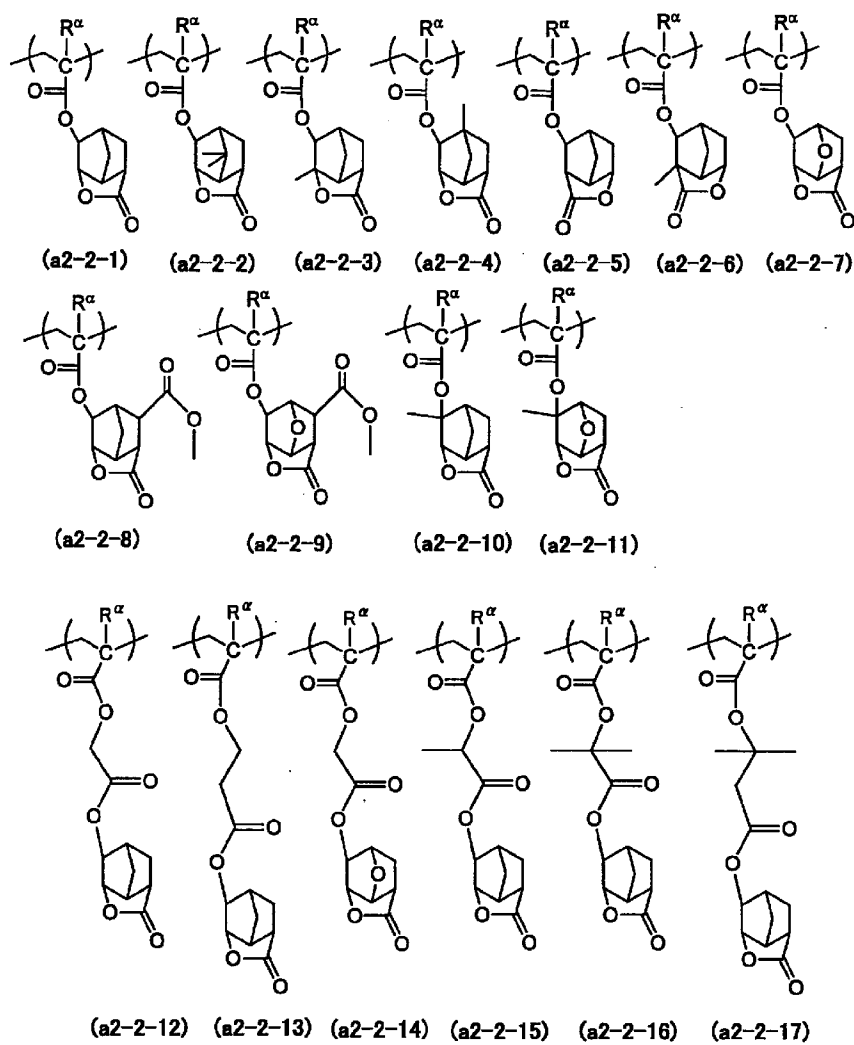
以下に、前記一般式 (a 2-1) ~ (a 2-5) で表される構成単位の詳細な具体例を例示する。以下の各式中、 R^α は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0275] [化64]

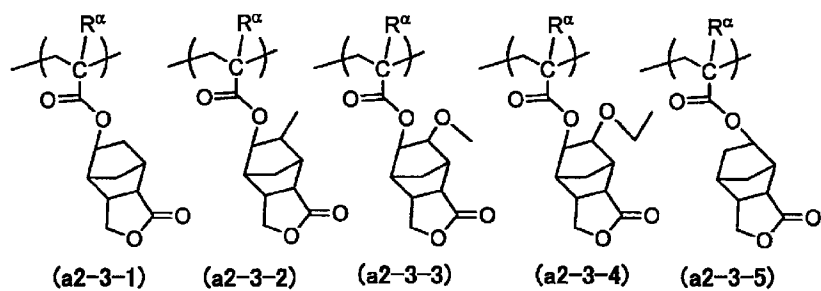


[0276]

[化65]

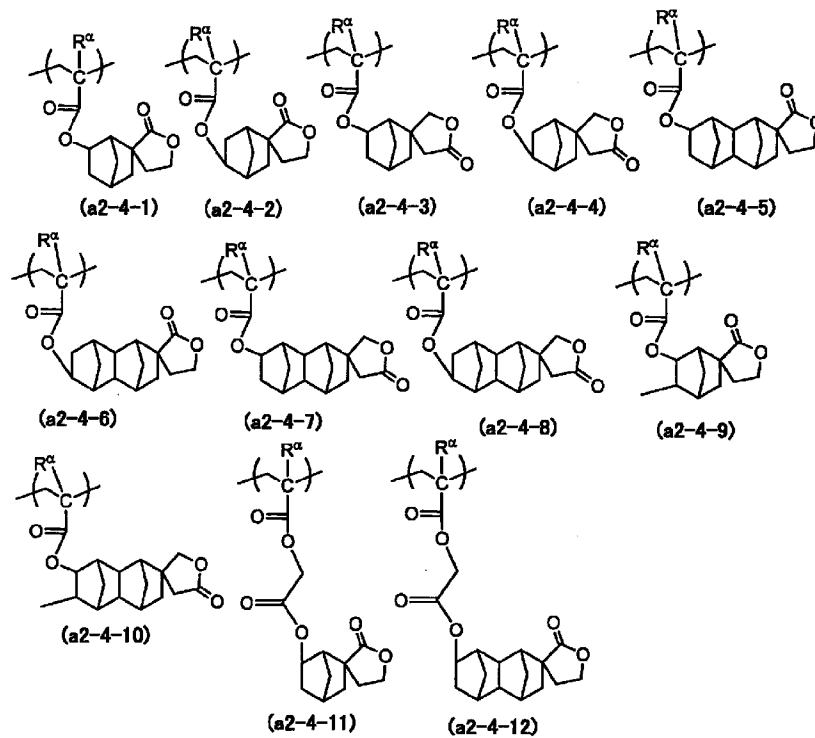


[0277] [化66]

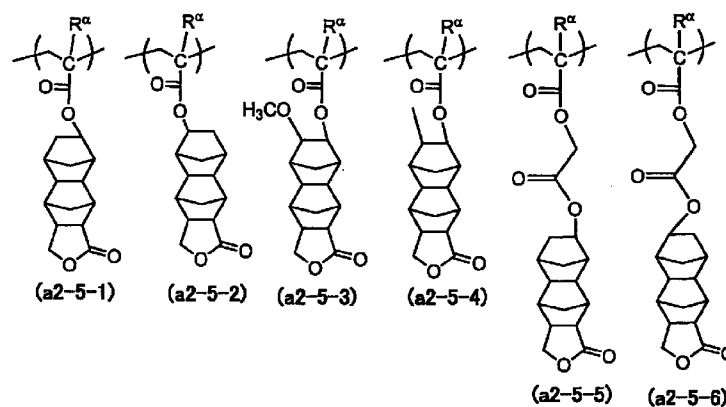


[0278]

[化67]



[0279] [化68]



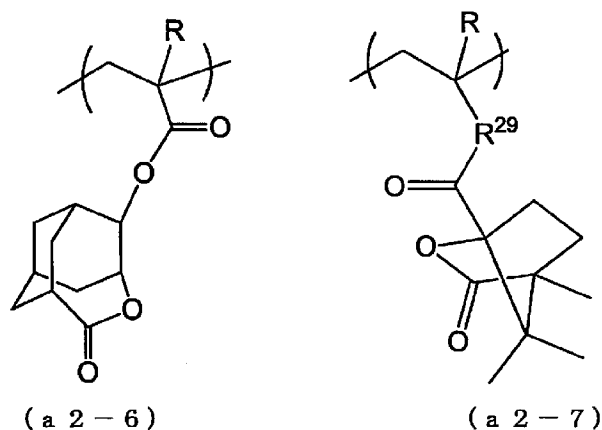
[0280] 構成単位 (a2¹) としては、前記一般式 (a2-1) ~ (a2-5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、一般式 (a2-1) ~ (a2-3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、前記一般式 (a2-1) または (a2-

3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が特に好ましい。

なかでも、前記式 (a 2-1-1)、(a 2-1-2)、(a 2-2-1)、(a 2-2-7)、(a 2-2-12)、(a 2-2-14)、(a 2-3-1)、(a 2-3-5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。

[0281] また、構成単位 (a 2^L) としては、下記式 (a 2-6) ~ (a 2-7) で表される構成単位も好ましい。

[0282] [化69]



[式中、R、R²⁹は前記同様である。]

[0283] 重合体 (A 1) および重合体 (A 1') において、構成単位 (a 2) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。たとえば構成単位 (a 2) として、構成単位 (a 2^S) のみを用いてもよく、構成単位 (a 2^L) のみを用いてもよく、それらを併用してもよい。

また、構成単位 (a 2^S) または構成単位 (a 2^L) として、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

重合体 (A 1) および重合体 (A 1') 中、構成単位 (a 2) の割合は、当該重合体を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 80 モル%であることが好ましく、10 ~ 70 モル%であることがより好ましく、10 ~ 65 モル

%であることがさらに好ましく、10～60モル%が特に好ましい。

下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、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ることができ、DOF、CDU等の種々のリソグラフィー特性及びパターン形状が良好となる。

[0284] (構成単位(a3))

構成単位(a3)は、極性基を含む構成単位である。重合体が構成単位(a3)を有することにより親水性が高まり、解像性等の向上に寄与する。

構成単位(a3)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であって、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(a3-12-21)であることが好ましい。

極性基としては、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、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等が挙げられる。なかでも、 $-\text{OH}$ 基が好ましい。

構成単位(a3)は、炭化水素基の水素原子の一部が極性基で置換された炭化水素基を含む構成単位であることが好ましい。当該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよい。なかでも、当該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基あることがより好ましい。

当該炭化水素基における脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、脂肪族環式基（単環式基、多環式基）が挙げられる。

該脂肪族環式基（単環式基、多環式基）としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該脂肪族環式基の炭素数は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、6～12が最も好ましい。具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基；

ビスクロアルカン、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2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。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2個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。該脂肪族環式基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化アルキル基等が挙げられる。

[0285] 当該炭化水素基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り、炭素数が5～30であることがより好ましく、6～20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。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。芳香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2個以上の水素原子を除いた基（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（たとえば、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。

前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香族炭化水素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、たとえば

、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

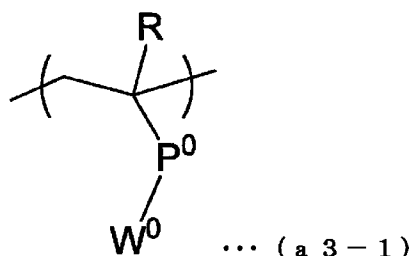
前記置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の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。

[0286] 構成単位 (a 3) としては、下記一般式 (a 3-1) で表される構成単位が好ましい。

[0287] [化70]



[式中、Rは水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、又は炭素数 1～5 のハロゲン化アルキル基である。P⁰は-C(=O)-O-、-C(=O)-NR⁰- (R⁰は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である) 又は単結合である。W⁰は置換基として-OH、-COOH、-CN、-SO₂NH₂及び-C(=O)NH₂からなる群より選択される少なくとも一種の基を有する炭化水素基であり、任意の位置に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。]

[0288] 前記式 (a 3-1) 中、Rのアルキル基は、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。

Rのハロゲン化アルキル基は、前記のRのアルキル基の水素原子の一部または全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該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、特にフッ素原子が好ましい。

Rとしては、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

前記式(a 3-1)中、 P° は、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR^{\circ}-$ (R° は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である)又は単結合である。 R° のアルキル基としては、Rのアルキル基と同様である。

[0289] 前記式(a 3-1)中、 W° は、置換基として $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2NH_2$ 及び $-CONH_2$ からなる群より選択される少なくとも一種の基を有する炭化水素基であり、任意の位置に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。

「置換基を有する炭化水素基」とは、炭化水素基に結合した水素原子の少なくとも一部が置換基で置換されていることを意味する。

W° における炭化水素基は、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。

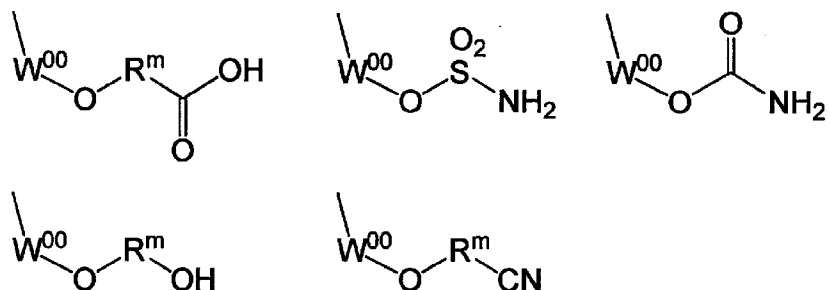
W° における脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、脂肪族環式基（単環式基、多環式基）が好適に挙げられ、これらの説明は上記と同様である。

W° 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り、この説明は上記と同様である。

[0290] ただし、 W° は、任意の位置に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。この「任意の位置に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい」とは、炭化水素基、又は置換基を有する炭化水素基をそれぞれ構成する炭素原子（置換基部分の炭素原子を含む。）の一部が、酸素原子又は硫黄原子で置換されていてもよいこと、又は炭化水素基に結合した水素原子が酸素原子又は硫黄原子で置換されていてもよいこと、を意味する。

以下に、一例として任意の位置に酸素原子（O）を有する W^0 について例示する。

[0291] [化71]



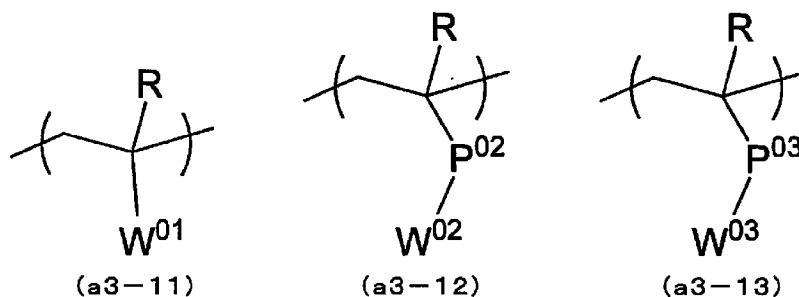
[式中、 W^0 は炭化水素基であり、 R^m は炭素数1～5のアルキレン基である。]

[0292] 前記式中、 W^0 は炭化水素基であり、前記式（a3-1）中の W^0 と同様のものが挙げられる。 W^0 は、好ましくは脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは脂肪族環式基（単環式基、多環式基）である。

R^m は、直鎖状、分岐鎖状であることが好ましく、炭素数1～3のアルキレン基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基であることがより好ましい。

[0293] 構成単位（a3）のなかで好適なものとして、より具体的には、下記一般式（a3-11）～（a3-13）のいずれかで表される構成単位が挙げられる。

[0294] [化72]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。W⁰¹は置換基として-OH、-COOH、-CN、-SO₂NH₂及び-CONH₂からなる群より選択される少なくとも一種の基を有する芳香族炭化水素基である。P⁰²及びP⁰³はそれぞれ-C(=O)-O-又は-C(=O)-NR⁰- (R⁰は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である) である。W⁰²は置換基として-OH、-COOH、-CN、-SO₂NH₂及び-CONH₂からなる群より選択される少なくとも一種の基を有する環状の炭化水素基であり、任意の位置に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。W⁰³は置換基として-OH、-COOH、-CN、-SO₂NH₂及び-CONH₂からなる群より選択される少なくとも一種の基を有する直鎖状の炭化水素基である。]

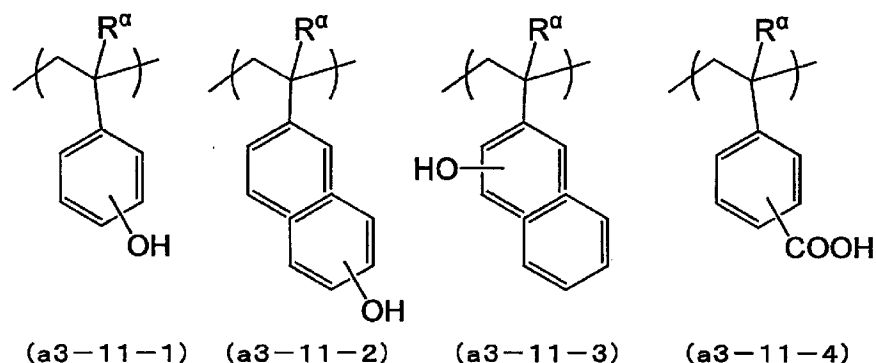
[0295] [一般式(a3-11)で表される構成単位]

前記式(a3-11)中、Rは、前記式(a3-1)中のRの説明と同様である。

W⁰¹における芳香族炭化水素基は、前記式(a3-1)中のW⁰における芳香族炭化水素基の説明と同様である。

以下に、一般式(a3-11)で表される構成単位の好適な具体例を示す。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。

[0296] [化73]



[0297] [一般式 (a 3 - 1 2) で表される構成単位]

前記式 (a 3 - 1 2) 中、R は、前記式 (a 3 - 1) 中の R の説明と同様である。

P^{02} は、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NR^0-$ (R^0 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である) であり、 $-C(=O)-O-$ であることが好ましい。 R^0 のアルキル基としては、R のアルキル基と同様である。

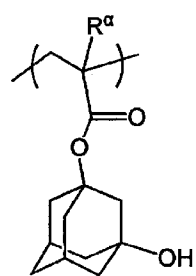
W^{02} における環状の炭化水素基は、前記式 (a 3 - 1) 中の W^0 についての説明の中で例示した脂肪族環式基 (単環式基、多環式基)、芳香族炭化水素基とそれぞれ同様のものが挙げられる。

W^{02} は、任意の位置に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよく、この説明は前記式 (a 3 - 1) 中の W^0 の説明と同様である。

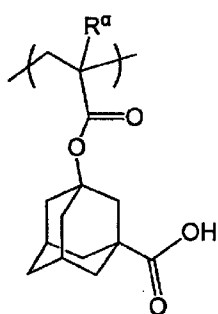
以下に、一般式 (a 3 - 1 2) で表される構成単位の好適な具体例を示す。以下の各式中、 R^α は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0298]

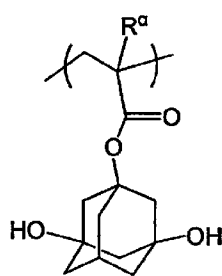
[化74]



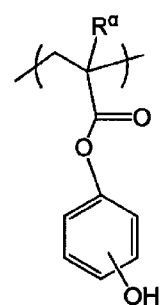
(a3-12-1)



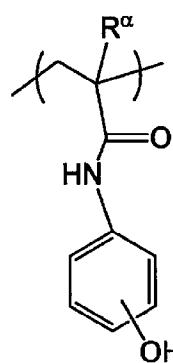
(a3-12-2)



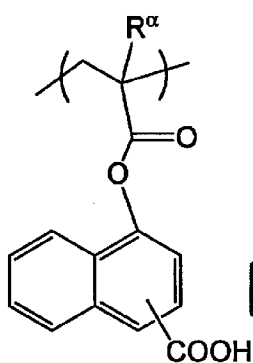
(a3-12-3)



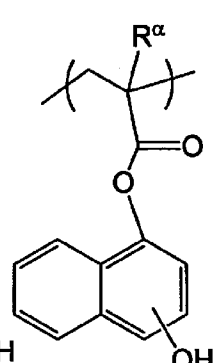
(a3-12-4)



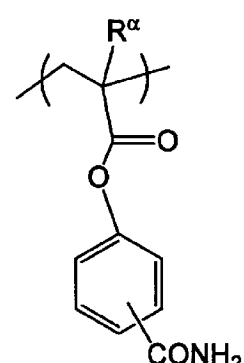
(a3-12-5)



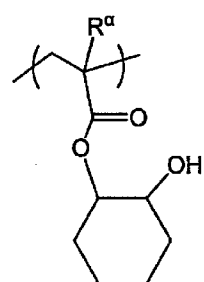
(a3-12-6)



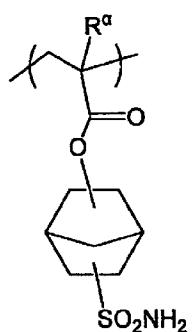
(a3-12-7)



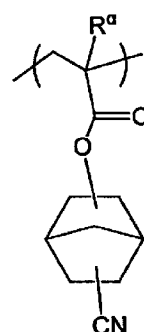
(a3-12-8)



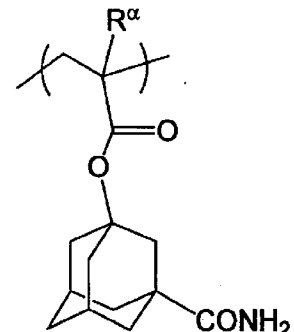
(a3-12-9)



(a3-12-10)



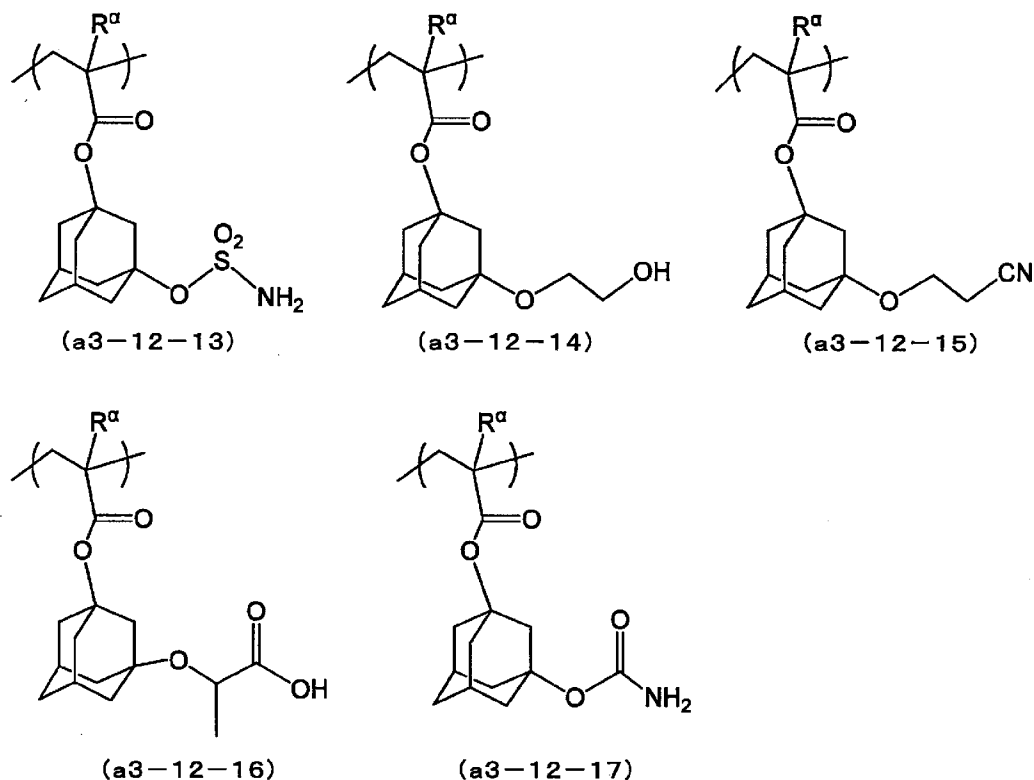
(a3-12-11)



(a3-12-12)

[0299]

[化75]



[0300] 一般式 (a 3 - 1 2) で表される構成単位は、 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であって、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位 (a 3 - 1 2 - 2 1) であることが好ましい。

(A 1) 成分が構成単位 (a 3 - 1 2 - 2 1) を有することにより、(A) 成分の親水性が高まり、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、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等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基 (好ましくはアルキレン基) や、多環式の脂肪族炭化水素基 (多環式基) が挙げられる。

該多環式基としては、例えば Ar F エキシマレーザー用レジスト組成物用

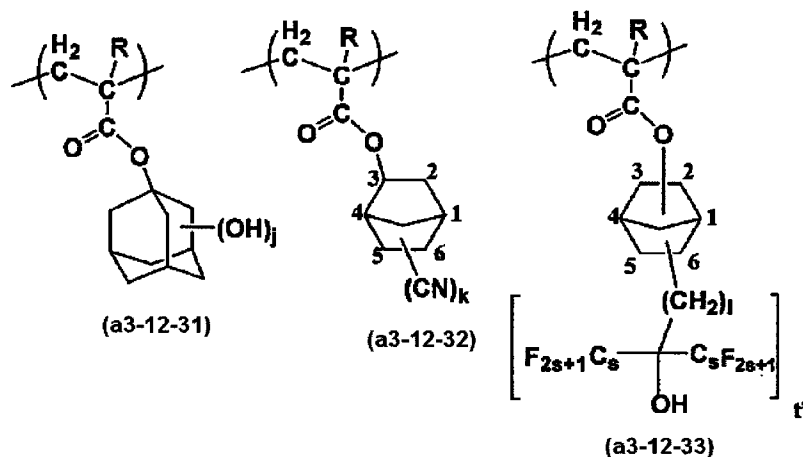
の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該多環式基の炭素数は7～30であることが好ましい。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、または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を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、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から2個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

[0301] 構成単位 (a 3 - 1 2 - 2 1) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式 (a 3 - 1 2 - 3 1) で表される構成単位、下記式 (a 3 - 1 2 - 3 2) で表される構成単位、下記式 (a 3 - 1 2 - 3 3) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

[0302]

[化76]



[式中、Rは前記と同じであり、jは1～3の整数であり、kは1～3の整数であり、t'は1～3の整数であり、lは1～5の整数であり、sは1～3の整数である。]

[0303] 式(a3-12-31)中、jは1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

jは1であることが好ましく、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが特に好ましい。

[0304] 式(a3-12-32)中、kは1であることが好ましい。シアノ基は、ノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

[0305] 式(a3-12-33)中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらは、アクリル酸のカルボキシ基の末端に、2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールは、ノルボルニル基の5または6位に結合していることが好ましい。

[0306] [一般式(a3-13)で表される構成単位]

前記式 (a 3 - 1 3) 中、R は、前記式 (a 3 - 1) 中の R の説明と同様である。

P⁰³は、-C(=O)-O-又は-C(=O)-NR⁰- (R⁰は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である)であり、-C(=O)-O-であることが好ましい。R⁰のアルキル基としては、Rのアルキル基と同様である。

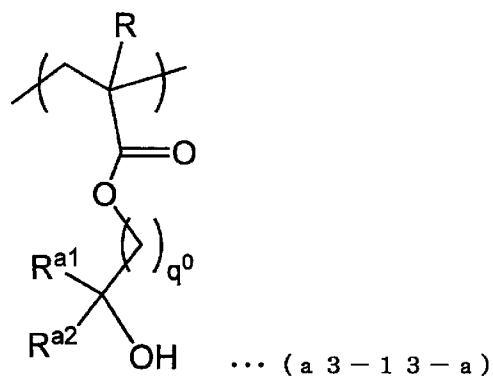
W⁰³における直鎖状の炭化水素基は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～5であることがより好ましく、炭素数1～3であることがさらに好ましい。

W⁰³における直鎖状の炭化水素基は、-OH、-COOH、-CN、-SO₂NH₂及び-CONH₂以外の置換基(a)をさらに有していてもよい。この置換基(a)としては、炭素数1～5のアルキル基、脂肪族環式基(単環式基、多環式基)、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素化アルキル基等が挙げられる。置換基(a)における脂肪族環式基(単環式基、多環式基)の炭素数は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、6～12が最も好ましい。具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから2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が挙げられる。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2個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

また、W⁰³における直鎖状の炭化水素基は、一例として下記一般式(a 3 - 1 3 - a)で表される構成単位のように、複数の置換基(a)を有してもよく、複数の置換基(a)同士が相互に結合して環が形成されてもよい。

[0307]

[化77]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。R^{a1}及びR^{a2}はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、脂肪族環式基（単環式基、多環式基）、フッ素原子、又は炭素数1～5のフッ素化アルキル基である。但し、R^{a1}とR^{a2}とが相互に結合して環を形成してもよい。q⁰は1～4の整数である。]

[0308] 前記式(a 3 - 1 3 - a)中、Rは、前記式(a 3 - 1)中のRの説明と同様である。

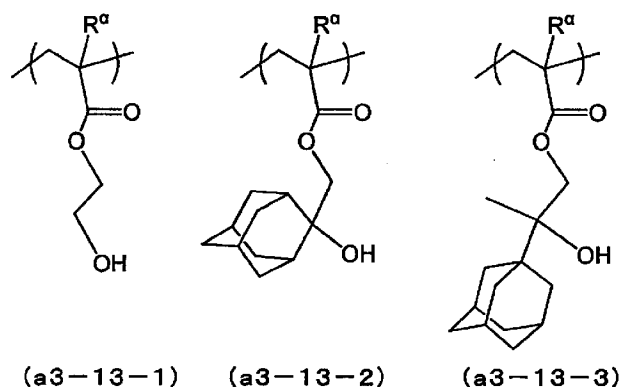
R^{a1}及びR^{a2}における脂肪族環式基（単環式基、多環式基）は、前記置換基(a)における脂肪族環式基（単環式基、多環式基）と同様である。

また、R^{a1}とR^{a2}とは、相互に結合して環を形成してもよい。この場合、R^{a1}と、R^{a2}と、R^{a1}とR^{a2}とが共に結合した炭素原子とにより環式基が形成される。該環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよく、具体的には、前記置換基(a)における脂肪族環式基（単環式基、多環式基）についての説明の中で例示したモノシクロアルカン又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挙げられる。

q⁰は1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0309] 以下に、一般式(a 3 - 1 3)で表される構成単位の好適な具体例を示す。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。

[0310] [化78]



[0311] 重合体 (A 1) および (A 1') が有する構成単位 (a 3) は、1 種であってもよく 2 種以上であってもよい。

重合体 (A 1) 中、構成単位 (a 3) の割合は、当該重合体を構成する全構成単位に対して 0～40 モル%であることが好ましく、0～35 モル%がより好ましく、0～30 モル%がさらに好ましく、0～25 モル%が特に好ましい。

構成単位 (a 3) の割合を下限値以上とすることにより、構成単位 (a 3) を含有させることによる効果（解像性、リソグラフィー特性、パターン形状の向上効果）が十分に得られ、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。

(A 1') 成分が構成単位 (a 3) を含有する場合、(A 1) 成分中の構成単位 (a 3) の割合は、当該 (A 1') 成分を構成する全構成単位に対し、1～50 モル%であることが好ましく、3～45 モル%がより好ましく、5～40 モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 3) を含有させることによる効果が十分に得られ、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ることができる。

[0312] (その他の構成単位)

(A 1) 成分および (A 1') 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 1) ～ (a 3) 以外の他の構成単位（以下、構成単位（

a 4) という。)を含んでいてもよい。

構成単位 (a 4) は、酸非解離性環式基を含む。構成単位 (a 4) を有することで、形成されるレジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。また、重合体の疎水性が高まる。疎水性の向上は、特に有機溶剤現像の場合に、解像性、レジストパターン形状等の向上に寄与する。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用（好ましくはArFエキシマレーザー用）等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含み、 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、スチレン単量体、ビニルナフタレン単量体から誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができる。

構成単位 (a 4) における「酸非解離性環式基」は、露光により主鎖末端の上記アニオン部位又は後述の酸発生剤成分 (B) から酸が発生した際に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る環式基である。該環式基は、脂肪族環式基であっても芳香族環式基であってもよく、脂肪族環式基であることが好ましい。また、該脂肪族環式基は、単環式でも多環式でもよく、上記効果に優れる点から、多環式基が好ましい。

酸非解離性環式基としてたとえば、酸非解離性の脂肪族多環式基、上記構成単位 (a 1) における式 (2-1) ~ (2-6) の R^{15} または R^{16} の少なくともひとつが水素原子となる基、等が挙げられる。

酸非解離性の脂肪族多環式基としては、たとえば、当該脂肪族多環式基に隣接する原子（たとえば-C(=O)-O-における-O-）と結合する炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合していない1価の脂

脂肪族多環式基が挙げられる。該脂肪族環式基としては、酸非解離性であれば特に限定されず、A r Fエキシマレーザー用、K r Fエキシマレーザー用（好ましくはA r Fエキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。該脂肪族環式基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、飽和であることが好ましい。

具体的には、前記構成単位（a 1）において脂肪族環式基の説明で挙げたモノシクロアルカン、ポリシクロアルカン等のシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

脂肪族環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよく、上記効果に優れることから多環式であることが好ましい。特に、2～4環式のもの好ましく、中でも、トリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基およびノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種が、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

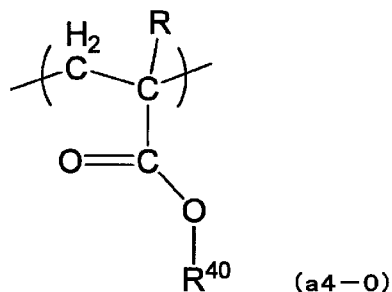
酸非解離性の脂肪族環式基の具体例としては、たとえば、当該脂肪族環式基に隣接する原子（たとえば—C(=O)—O—における—O—）と結合する炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合していない1個の脂肪族環式基が挙げられる。具体的には、前記構成単位（a 1）の説明で挙げた式（1-1）～（1-9）で表される基におけるR¹⁴を水素原子で置換した基；環骨格を構成する炭素原子のみによって形成された第3級炭素原子を有するシクロアルカンの前記第3級炭素原子から水素原子を除いた基；等が挙げられる。

該脂肪族環式基には、置換基が結合していてもよい。該置換基としては、たとえば、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基等が挙げられる。

[0313] 構成単位（a 4）としては、前記構成単位（a 1）における酸解離性基を酸非解離性環式基で置換した構成単位が挙げられる。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であって酸非解離性環式基を含む構成単位、すなわち下記一般式（a4-0）で表される構成単位が好ましく、特に、下記一般式（a4-1）～（a4-5）で表される構成単位が好ましい。

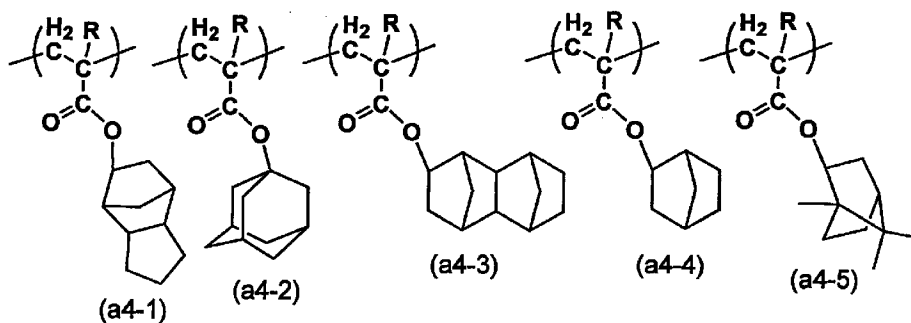
[0314] [化79]



[式中、Rは前記のものと同じ意味であり、R⁴⁰は酸非解離性環式基である]

構成単位（a4）として、具体的には、下記一般式（a4-1）～（a4-5）の構造のものを例示することができる。

[0315] [化80]



[式中、Rは前記と同じである。]

[0316] 構成単位（a4）としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位（a4）を（A1）成分および（A1'）成分に含有させる場合、構成単位（a4）の割合は、（A1）成分および（A1'）成分を構成する全構成単位の合計に対して、0～30モル%であることが好ましく、0～

20モル%がより好ましく、1～20モル%がさらに好ましく、1～15モル%が特に好ましく、1～10モル%が最も好ましい。

[0317] 本発明の第五の態様において、(A1')成分は、上記構成単位(a1)を含有する共重合体であることが好ましく、上記構成単位(a1)及び(a2)を含有する共重合体であることがより好ましい。

かかる共重合体としては、構成単位(a1)及び(a2)からなる共重合体；構成単位(a1)及び(a3)からなる共重合体；構成単位(a1)、(a2)及び(a3)からなる共重合体等が例示できる。

本発明の第七の態様において、重合体(A1)は、上記のうち、少なくとも構成単位(a1)を有する重合体であることが好ましい。

該重合体は、さらに、前記構成単位(a2)、(a3)、(a4)等を有していてもよく、特に、構成単位(a2)および(a3)から選ばれる少なくとも1種をさらに有することが好ましい。

重合体(A1)としては、

当該重合体を構成する構成単位として、構成単位(a1)と、構成単位(a2)とを有するもの、

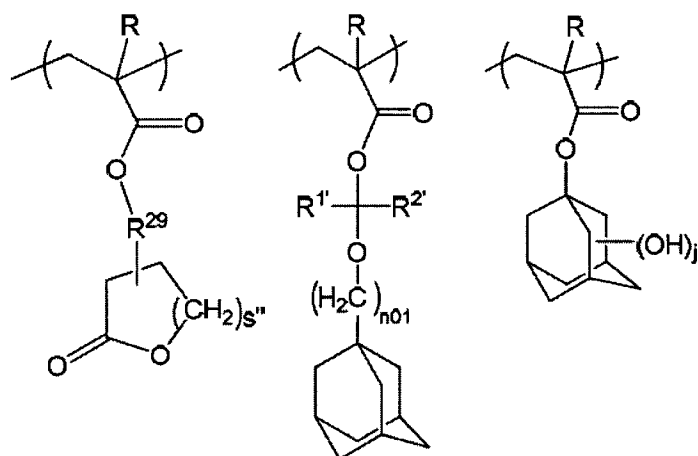
当該重合体を構成する構成単位として、構成単位(a1)と、構成単位(a3)とを有するもの、

当該重合体を構成する構成単位として、構成単位(a1)と、構成単位(a2)と、構成単位(a3)とを有するもの、
等が好適なものとして例示できる。

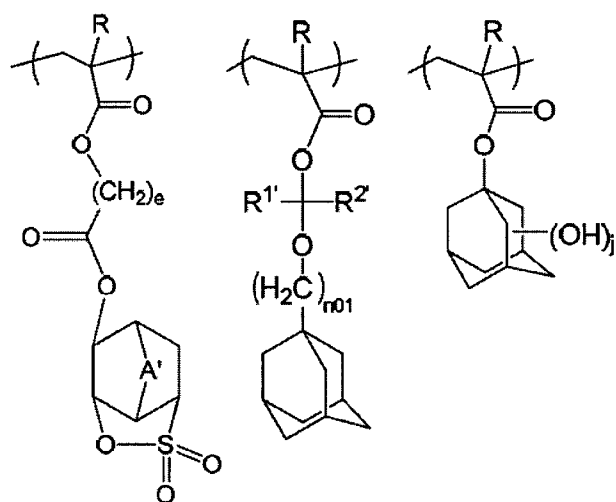
本発明の第五の態様において、(A1')成分としては、特に下記一般式(A1' - 11)～(A1' - 23)に示す構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。下記一般式中、R、R¹¹～R¹⁶、R²⁹、s''、R^{1'}、R^{2'}、n01、j、e、A'、a、hはそれぞれ前記と同じであり、式中に複数あるRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。

[0318]

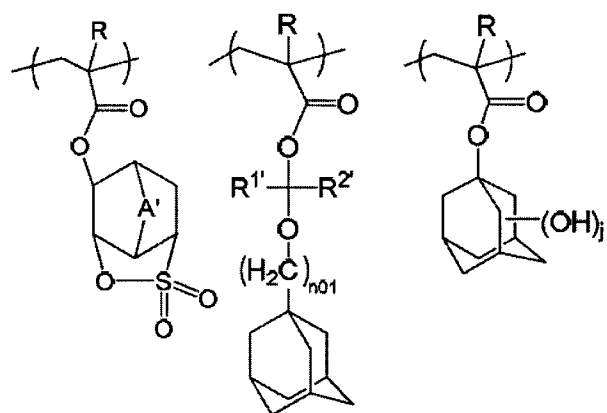
[化81]



... (A1' - 11)



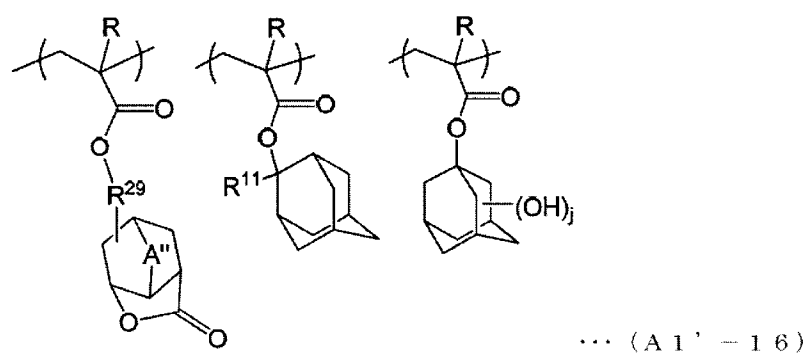
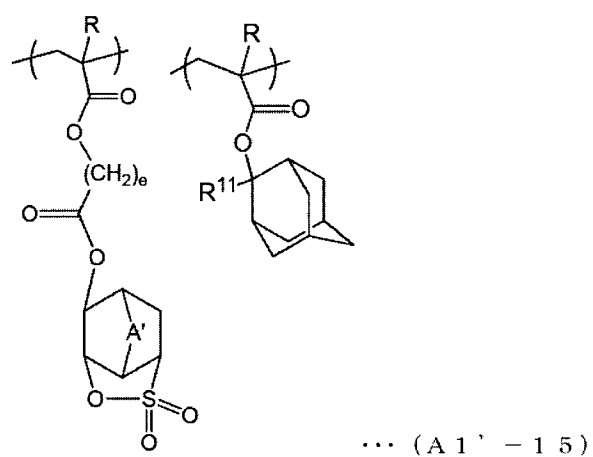
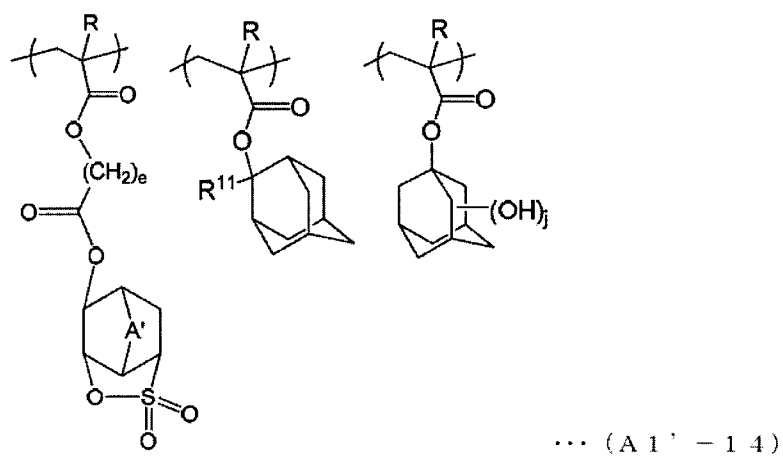
... (A1' - 12)



... (A1' - 13)

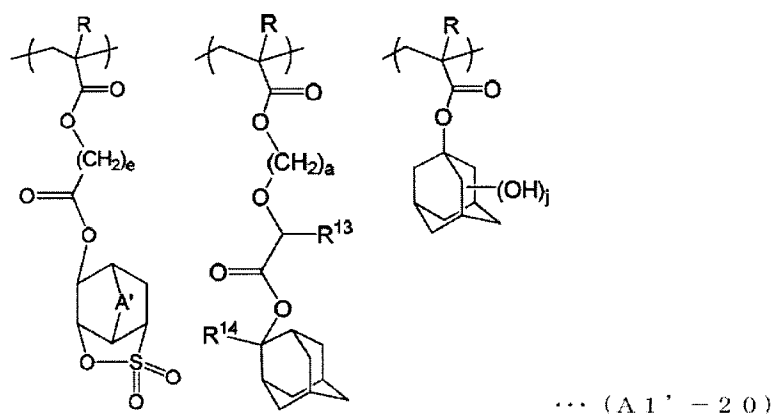
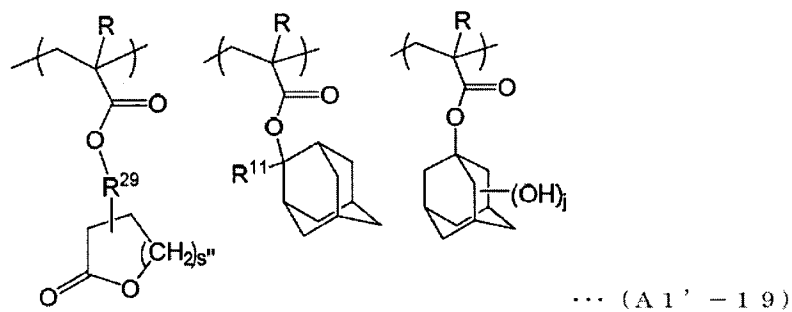
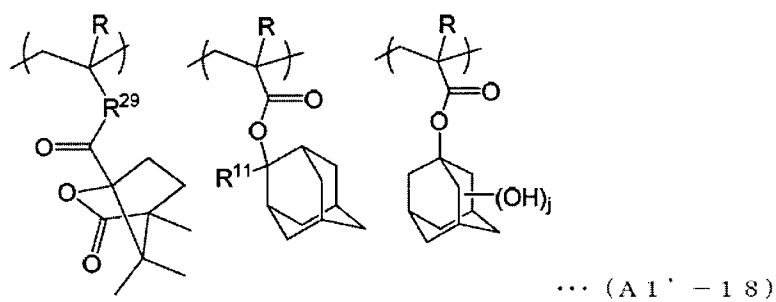
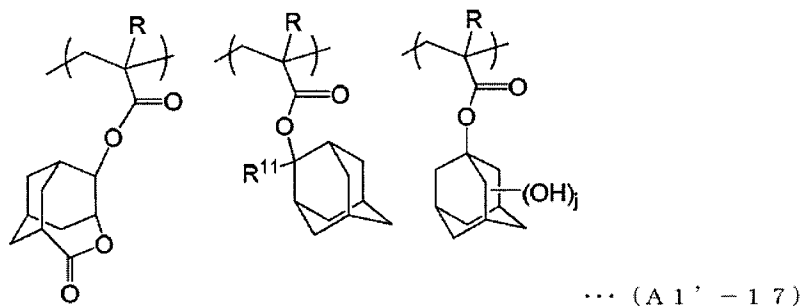
[0319]

[化82]



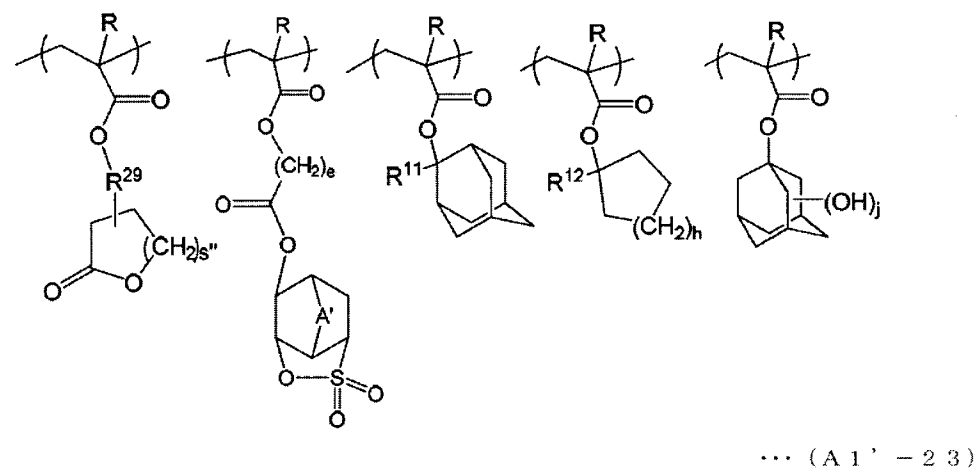
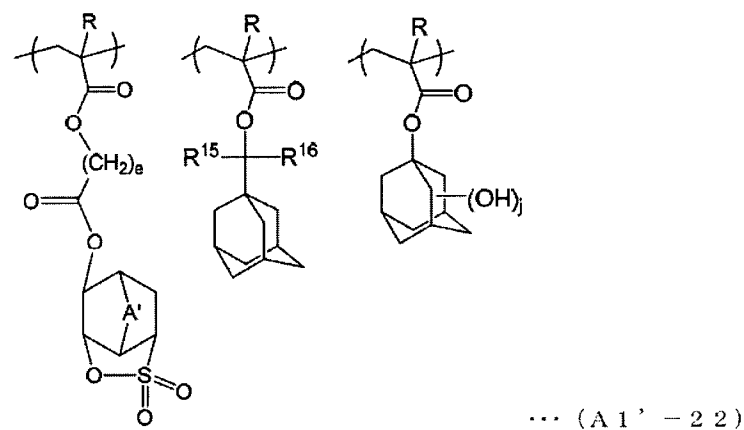
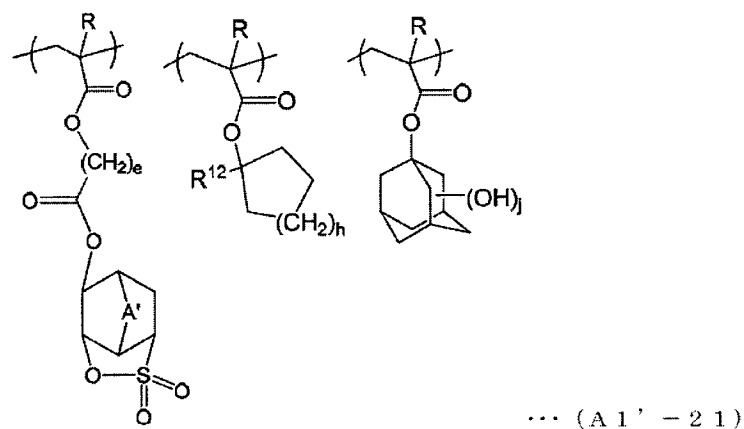
[0320]

[化83]



[0321]

[化84]



[0322] (A 1) 成分および (A 1') 成分に含有される高分子化合物の質量平均分子量 (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、特に限定されるものではなく、1000~50000が

好ましく、1500～40000がより好ましく、2500～30000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十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の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。

また、(A1)成分および(A1')成分に含有される高分子化合物の分散度(M_w/M_n)は、特に限定されるものではなく、1.0～5.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましく、1.0～2.5が特に好ましく、1.2～2.5が最も好ましい。なお、 M_n は数平均分子量を示す。

[0323] (A)成分において、(A1')成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

(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、リソグラフィー特性等の効果が向上する。

(A1)成分は、当該(A1')成分を構成する各構成単位を誘導する単量体を、上述したように本発明のラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合によって重合させることにより製造することができる。各構成単位を誘導する単量体(モノマー)は合成してもよく、市販のものを用いてもよい。

[0324] [(A2)成分]

本発明のレジスト組成物は、(A)成分として、前記(A1)成分および(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。)を含有してもよい。

(A2)成分としては、分子量が500以上2500未満であって、上述の(A1)成分の説明で例示したような酸解離性基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましい。

具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性基で置換されたものが挙げられる。

(A2)成分は、たとえば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける

増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

かかる低分子量フェノール化合物としては、たとえば、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン、２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）－２－（２’，３’，４’－トリヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（３－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－６－メチルフェニル）－４－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（３－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－６－メチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、１－〔１－（４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル〕－４－〔１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の２～６核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。特に、トリフェニルメタン骨格を２～６個有するフェノール化合物が、解像性、LWRに優れることから好ましい。

酸解離性基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

[0325] また、（Ａ２）成分としては、上記（Ａ１）成分に該当しない樹脂成分を用いることも好ましい。（Ａ１）成分に該当しない樹脂成分として具体的には、本発明の第四の態様の重合体に該当しないもの、例えば、本発明の第二の態様のラジカル重合開始剤を用いずに、他の公知のラジカル重合開始剤を

用いて製造された重合体が挙げられる。該重合体の構成は特に限定されるものではないが、例えば上記構成単位 (a 1) ~ (a 3) を有するものが好ましい。

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

[0326] 本発明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。

本発明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。

[0327] < (C) 成分 >

本発明の第五の態様のレジスト組成物が、(A) 成分に加えて (B) 成分を含有する場合、さらに (C) 成分を含有するレジスト組成物とすることが好ましい。これにより、レジストパターンを形成する際に、露光部と非露光部のコントラストを向上させることができる。

本発明の第七の態様のレジスト組成物は、(A) 成分、(B) 成分、および (C) 成分を含有する。

(C) 成分は、露光により pK_a が 0 以上である酸を発生する酸発生剤成分である。

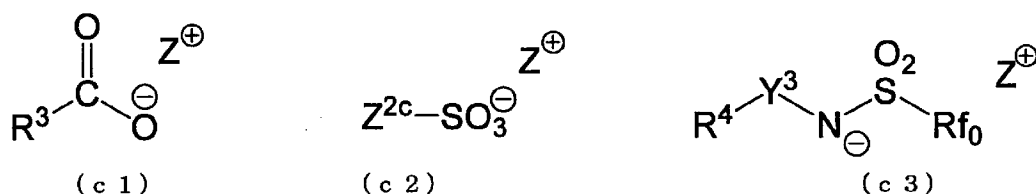
本発明における pK_a は、酸解離定数であって、対象物質の酸強度を示す指標として一般的に用いられているものである。(B 1) 成分から発生する酸の pK_a 値は常法により測定して求めることができる。また、「ACD/Labs」(商品名、Advanced Chemistry Development 社製) 等の公知のソフトウェアを用いた計算により推定することもできる。

本発明のレジスト組成物において、露光により (C) 成分から発生する酸の pK_a は 0 以上であって、0 ~ 15 であることが好ましく、0.2 ~ 10 であることがより好ましく、0.5 ~ 8 であることがさらに好ましい。 pK_a が上記範囲内である酸は、従来化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤とし

て用いられている酸発生剤（例えば、後述する（B）成分）等から発生する酸に比して相対的に弱酸となる。そのため、（C）成分は、（A）成分の主鎖末端や後述する（B）成分から発生する酸と塩交換してトラップするクエンチャーとして機能する。

[0328] （C）成分の構造は、発生する酸が上記 pK_a を満たすものであれば特に限定されないが、本発明の（C）成分として具体的には、下記一般式（c 1）で表される化合物（C 1）、下記一般式（c 2）で表される化合物（C 2）、及び下記一般式（c 3）で表される化合物（C 3）からなる群から選ばれる1つ以上を含むことが好ましい。

[0329] [化85]



[式中、 R^3 は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 $\text{Z}^{2\oplus}$ は置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^4 は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基またはアリーレン基であり、 Rf_0 は炭化水素基であり、 Z^+ はそれぞれ独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。]

[0330] （（C 1）成分）

・アニオン部

式（c 1）中、 R^3 は置換基を有していてもよい炭化水素基である。

R^3 の置換基を有していてもよい炭化水素基は、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。

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、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ビフェニル (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いたアリール基、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等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、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。

該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する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ていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する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。

前者の例としては、前記アリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、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、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ま

しく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の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。

前記芳香族炭化水素基の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。

[0331] R^3 における脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

R^3 において、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基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いてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

R^3 における「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ （Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい）、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえ

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、酸素原子(=O)、シアノ基等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*er*t*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記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。

前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数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、*t*er*t*-ブチル基等の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。

[0332] 脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基(脂肪族環式基)が好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基(アルキル基)としては、炭素数が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。具体的には、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、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

分岐鎖状の飽和炭化水素基(アルキル基)としては、炭素数が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。

[0333] 不飽和炭化水素基としては、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5が好ましく、2～4が好ましく、3が特に好ましい。直鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、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。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

[0334] 脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は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、6～12が最も好ましい。

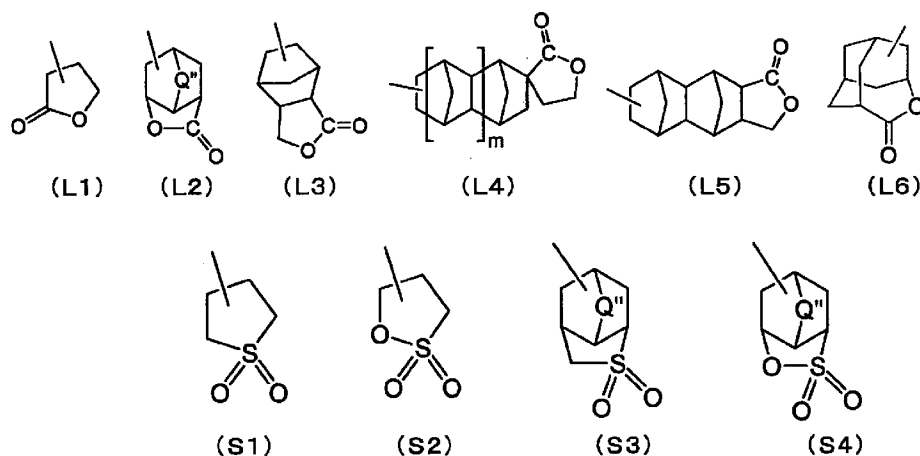
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、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。かかる脂肪

族環式基の具体例としては、たとえば下記式 (L1) ~ (L6)、(S1) ~ (S4) 等が挙げられる。

[0335] [化86]



[式中、Q'' は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、-O-、-S-、-O-R⁹⁴ -または-S-R⁹⁵-であり、R⁹⁴およびR⁹⁵はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、m は 0 または 1 の整数である。]

[0336] 式中、Q''、R⁹⁴およびR⁹⁵におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記R⁹¹~R⁹³におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、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、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記アルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0337] 本発明において、R³の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよ

い脂肪族環式基であることが好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基やナフチル基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

[0338] また、 R^3 の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、フッ素化アルキル基であることも好ましい。

R^3 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基は、上記同様のものが挙げられる。

R^3 のフッ素化アルキル基は、鎖状であっても環状であってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

フッ素化アルキル基の炭素数は、1～11が好ましく、1～8がより好ましく、1～4がさらに好ましい。具体的には例えば、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、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換された基や、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-メチルブチル基等の分岐鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換された基が挙げられる。

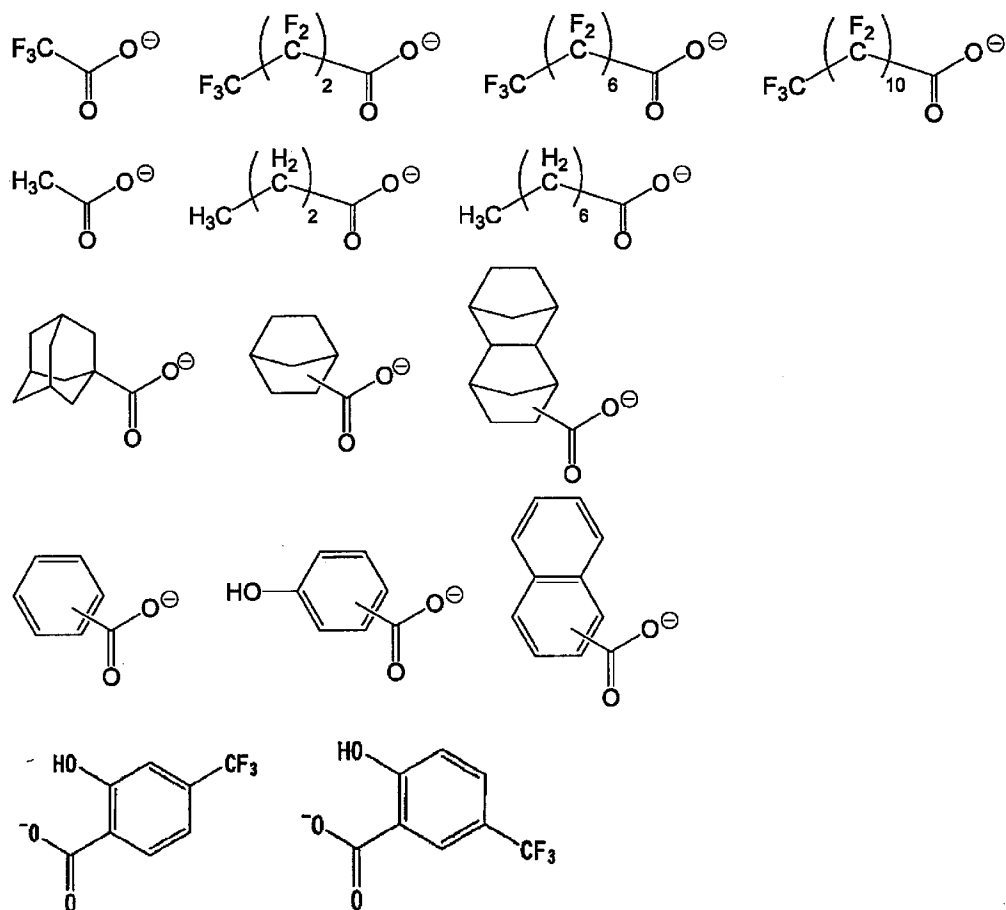
また、 R^3 のフッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、たとえば酸素原子、炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

なかでも、 R^3 のフッ素化アルキル基としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換された基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換された基（パーフルオロアルキル基）であることが好ましい。

[0339] 以下に（C1）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0340]

[化87]



[0341] ・カチオン部

式 (C 1) 中、 Z^+ はスルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

Z^+ はスルホニウム又はヨードニウムカチオンとしては特に限定されるものではないが、例えば、前記式 (c-1)、(c-2) 又は (c-3) で表されるカチオンと同様のものが挙げられる。

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

[0342] ((C 2) 成分)

・アニオン部

式 (c 2) 中、 Z^{2-} は置換基を有していてもよい炭素数 1～30 の炭化水

素基である。

$Z^{2\circ}$ の置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、上記 R^3 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

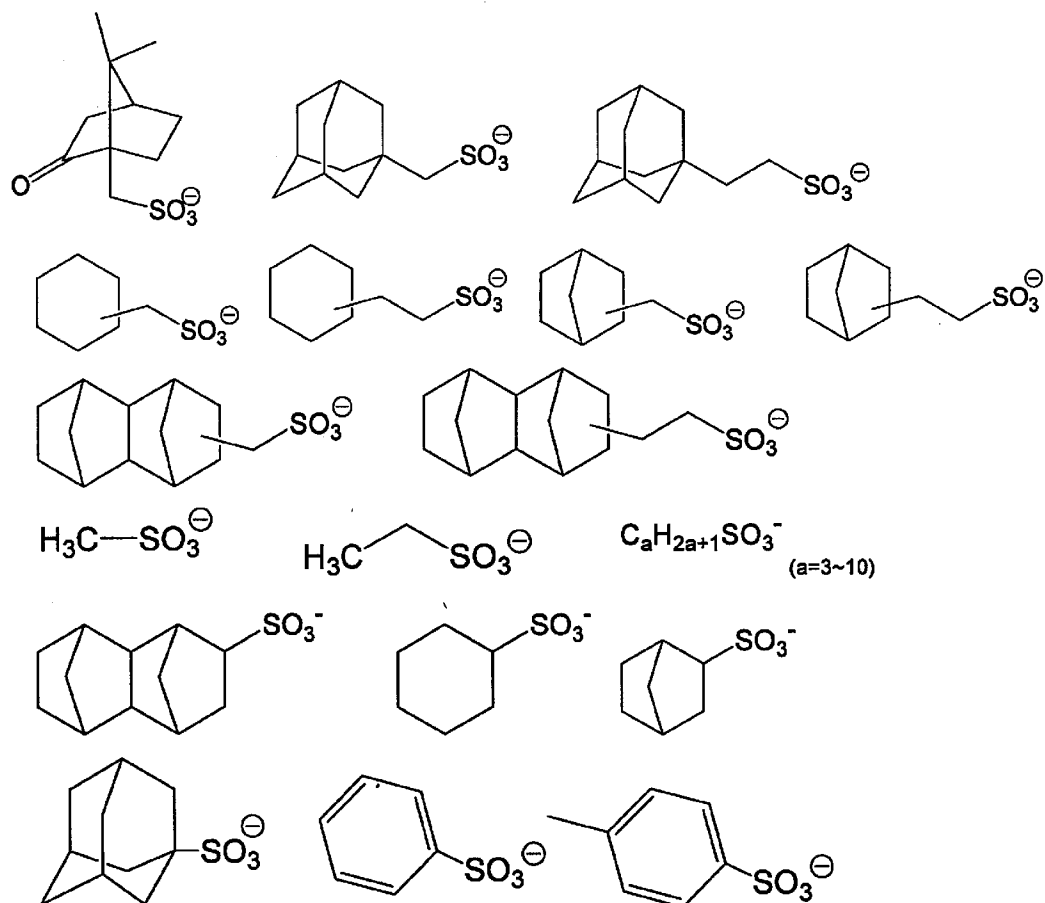
なかでも $Z^{2\circ}$ の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましく、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、カンファー等から1個以上の水素原子を除いた基（置換基を有していてもよい）であることがより好ましい。

$Z^{2\circ}$ の炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては、上記 R^3 で挙げた置換基と同様のものが挙げられる。ただし、 $Z^{2\circ}$ において、 SO_3^- におけるS原子に隣接する炭素は、フッ素置換されていないものとする。 SO_3^- とフッ素原子とが隣接しないことにより、当該(C2)成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、(C)成分のクエンチング能が向上する。

以下に(C2)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0343]

[化88]



[0344] ・カチオン部

式 (c 2) 中、 Z^+ は、前記式 (c 1) 中の Z^+ と同様である。

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

[0345] ((C 3) 成分)

・アニオン部

式 (c 3) 中、 R^4 は有機基である。

R^4 の有機基は特に限定されるものではないが、アルキル基、アルコキシ基、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}^{\text{C}2})=\text{CH}_2$ ($\text{R}^{\text{C}2}$ は水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である)、または $-\text{O}$

$-C(=O)-R^{C3}$ (R^{C3} は炭化水素基である)である。

R^4 のアルキル基は、炭素数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。また、 R^4 のアルキル基の水素原子の一部は、水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。

R^4 のアルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～5のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

[0346] R^4 が $-O-C(=O)-C(R^{C2})=CH_2$ である場合、 R^{C2} は水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。

R^{C2} における炭素数1～5のアルキル基は、炭素数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。

R^{C2} におけるハロゲン化アルキル基は、前記炭素数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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

R^{C2} としては、水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～3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。

[0347] R^4 が $-O-C(=O)-R^{C3}$ である場合、 R^{C3} は炭化水素基である。

R^{C3} の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であっても、脂肪族炭化水素基であってもよい。 R^{C3} の炭化水素基として具体的には、前記 R^3 の炭化水素基と同様のものが挙げられる。

なかでも、 R^{C3} の炭化水素基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。 R^{C3} が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することによりリソグラフィー特性が良好となる。また、 R^{C3} 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。

[0348] なかでも、 R^4 としては、 $-O-C(=O)-C(R^{C2'})=CH_2(R^{C2'})$ ($R^{C2'}$ は水素原子又はメチル基である。)、又は、 $-O-C(=O)-R^{C3'}$ ($R^{C3'}$ は脂肪族環式基である。)であることが好ましい。

[0349] 式(c3)中、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基である。

Y^3 の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基としては、上記式(c-1-21)のWの2価の連結基のうち、「直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基」、「環状の脂肪族炭化水素基」、「芳香族炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

なかでも、 Y^3 としては、アルキレン基であることが好ましく、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。

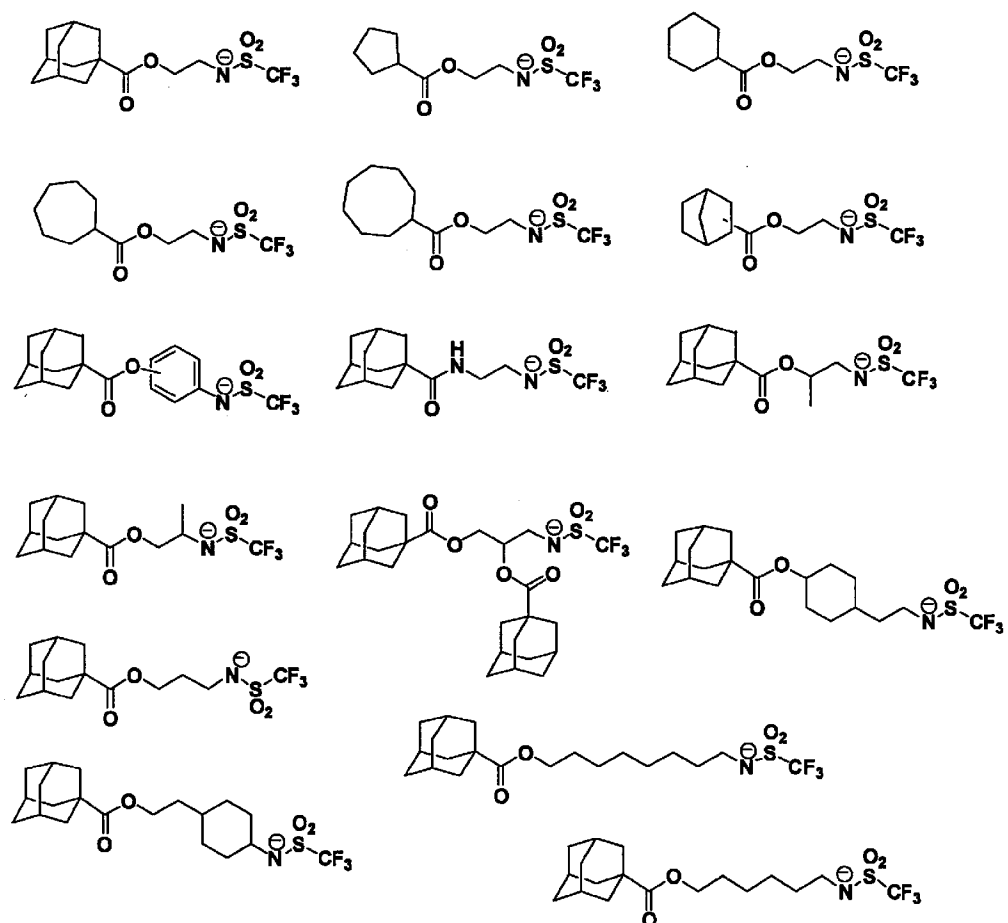
[0350] 式(c3)中、 R_{f0} は炭化水素基である。

R_{f0} の炭化水素基としては、上記 R^3 の炭化水素基と同様である。なかでも R_{f0} としてはフッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましく、フッ素化アルキル基であることが好ましく、上記 R^3 のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

以下に(C3)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

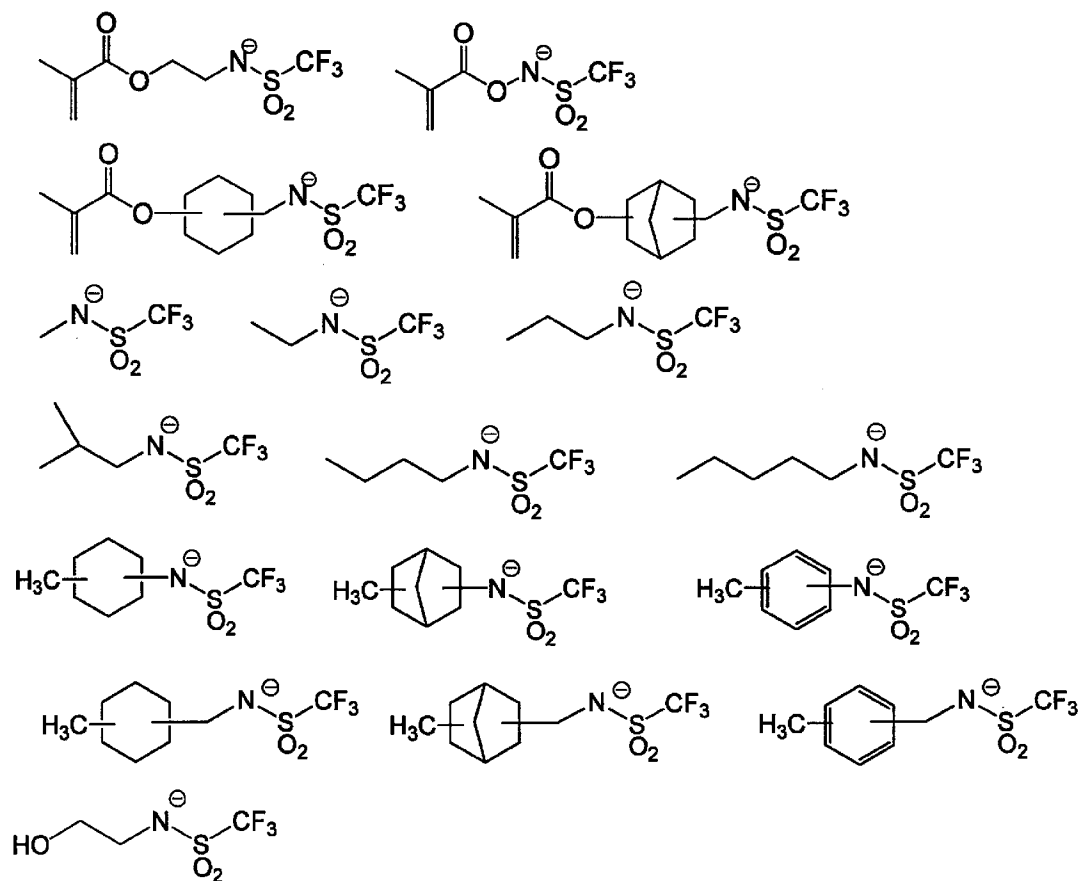
[0351]

[化89]



[0352]

[化90]



[0353] ・カチオン部

式(c3)中、 Z^+ は、前記式(c1)中の Z^+ と同様である。

(C3)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0354] (C)成分は、上記(C1)～(C3)成分のいずれか1種のみを含有していてもよく、2種以上を組み合わせ含有していてもよい。

(C1)～(C3)成分の合計の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.3～20.0質量部であることが好ましく、0.5～15質量部であることがより好ましく、1.0～13質量部であることがさらに好ましく、1.0～10質量部であることが特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及びレジストパターン形状が得ら

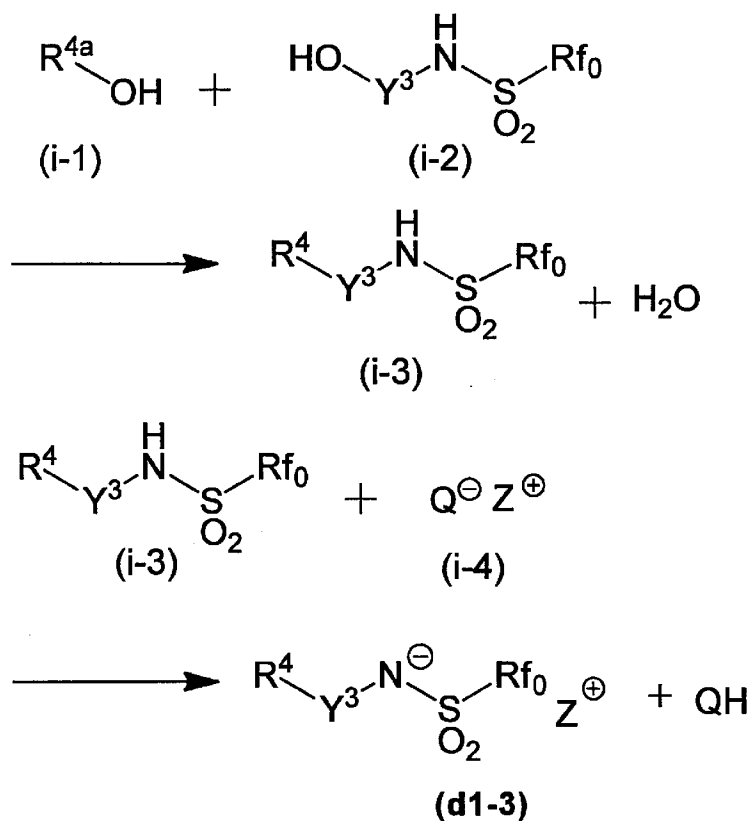
れる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

[0355] [(C1) ~ (C3) 成分の製造方法]

本発明における (C1) 成分、(C2) 成分の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法により製造することができる。

また、(C3) 成分の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、前記式 (c3) 中の R^4 が、 Y^3 と結合する末端に酸素原子を有する基である場合、下記一般式 (i-1) で表される化合物 (i-1) と、下記一般式 (i-2) で表される化合物 (i-2) とを反応させることにより、下記一般式 (i-3) で表される化合物 (i-3) を得、化合物 (i-3) と、所望のカチオン Z^+ を有する Q^-Z^+ (i-4) とを反応させることにより、一般式 (c3) で表される化合物 (C3) が製造される。

[0356] [化91]



[式中、 R^4 、 Y^3 、 Rf_0 、 Z^+ は、それぞれ、前記一般式 (c3) 中の R^4 、

Y^3 、 Rf_o 、 Z^+ と同じである。 R^{4a} は R^4 から末端の酸素原子を除いた基であり、 Q^- は対アニオンである。]

[0357] まず、化合物 (i-1) と化合物 (i-2) とを反応させ、化合物 (i-3) を得る。

式 (i-1) 中、 R^{4a} は前記 R^4 から末端の酸素原子を除いた基である。式 (i-2) 中、 Y^3 、 Rf_o は前記同様である。

化合物 (i-1)、化合物 (i-2) としては、それぞれ、市販のものをを用いてもよく、合成してもよい。

化合物 (i-1) と化合物 (i-2) とを反応させ、化合物 (i-3) を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、適当な酸触媒の存在下で、化合物 (i-2) と化合物 (i-1) とを有機溶媒中で反応させた後に、反応混合物を洗浄、回収することにより、実施できる。

[0358] 上記反応における酸触媒は、特に限定されるものではなく、例えばトルエンスルホン酸等が挙げられ、その使用量は化合物 (i-2) 1 モルに対して 0.05～5 モル程度が好ましい。

上記反応における有機溶媒としては、原料である化合物 (i-1) 及び化合物 (i-2) を溶解できるものであればよく、具体的には、トルエン等が挙げられ、その使用量は、化合物 (i-1) に対して、0.5～100 質量部であることが好ましく、0.5～20 質量部であることがより好ましい。溶媒は、1 種を単独で用いても良く、2 種以上を併用してもよい。

上記反応における化合物 (i-2) の使用量は、通常、化合物 (i-1) 1 モルに対して 0.5～5 モル程度が好ましく、0.8～4 モル程度がより好ましい。

[0359] 上記反応における反応時間は、化合物 (i-1) と化合物 (i-2) との反応性や、反応温度等によっても異なるが、通常、1～80 時間が好ましく、3～60 時間がより好ましい。

上記反応における反応温度は、20℃～200℃が好ましく、20℃～150℃程度がより好ましい。

[0360] 次いで、得られた化合物 (i-3) と、化合物 (i-4) とを反応させ、化合物 (d1-3) を得る。

式 (i-4) 中、 Z^+ は前記同様であり、 Q^- は対アニオンである。

化合物 (i-3) と化合物 (i-4) とを反応させ、化合物 (C3) を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、適当なアルカリ金属水酸化物の存在下で、化合物 (i-3) を適当な有機溶媒及び水に溶解し、化合物 (i-4) を添加して攪拌により反応させることにより実施できる。

[0361] 上記反応におけるアルカリ金属水酸化物は、特に限定されるものではなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、その使用量は化合物 (i-3) 1 モルに対して 0.3～3 モル程度が好ましい。

上記反応における有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等の溶媒が挙げられ、その使用量は、化合物 (i-3) に対して、0.5～100 質量部であることが好ましく、0.5～20 質量部であることがより好ましい。溶媒は、1 種を単独で用いても良く、2 種以上を併用してもよい。

上記反応における化合物 (i-4) の使用量は、通常、化合物 (i-3) 1 モルに対して 0.5～5 モル程度が好ましく、0.8～4 モル程度がより好ましい。

[0362] 上記反応における反応時間は、化合物 (i-3) と化合物 (i-4) との反応性や、反応温度等によっても異なるが、通常、1～80 時間が好ましく、3～60 時間がより好ましい。

上記反応における反応温度は、20℃～200℃が好ましく、20℃～150℃程度がより好ましい。

反応終了後、反応液中の化合物 (C3) 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、たとえば濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等をいずれか単独で、またはこれらの2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0363] 上記のようにして得られる化合物 (C3) の構造は、 ^1H -核磁気共鳴 (N

MR) スペクトル法、 ^{13}C -NMR スペクトル法、 ^{19}F -NMR スペクトル法、赤外線吸収 (IR) スペクトル法、質量分析 (MS) 法、元素分析法、X線結晶回折法等の一般的な有機分析法により確認できる。

[0364] < (B) 成分 >

本発明の第五の態様におけるレジスト組成物は、さらに、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分 (B) (以下、(B) 成分という。) を含有していてもよい。すなわち本発明の第五の態様における (B) 成分は、任意成分である。

本発明の第七の態様において、(B) 成分は、上記 (C) 成分に該当しない酸発生剤である。すなわち本発明の第七の態様における (B) 成分は、露光により pK_a が 0 未満である酸を発生する酸発生剤成分である。本発明の第五の態様におけるレジスト組成物が (B) 成分を含有する場合、(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用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

本発明の第五の態様および第七の態様におけるレジスト組成物において、(B) 成分から発生する酸の pK_a は 0 未満であって、 $-0.5 \sim -1.5$ であることが好ましく、 $-1.0 \sim -1.3$ であることがより好ましく、 $-1.5 \sim -1.1$ であることがさらに好ましい。

pK_a を上記範囲内とすることにより、(A) 成分の現像液に対する溶解性を変化させるに十分な酸強度とすることができる。

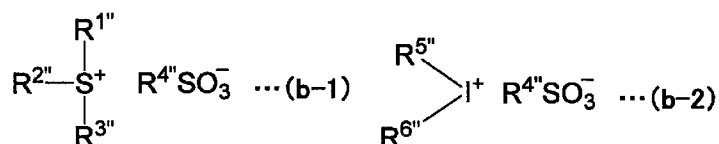
また、本発明の第七の態様における (B) 成分の構造は、発生する酸が上記 pK_a を満たすものであれば特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

このような酸発生剤としては、これまで、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、ビスアルキルまた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

ど多種のものが知られている。

オニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式（b-1）または（b-2）で表される化合物を用いることができる。

[0365] [化92]



[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ ， $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式（b-1）における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが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く； $\text{R}^{4''}$ は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

[0366] 本発明の第七の態様におけるレジスト組成物では、 $\text{R}^{4''}$ において、Sに隣接する炭素はフッ素原子で置換されているものとする。

[0367] 式（b-1）中の $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、式（b-2）中の $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ、前記式（c-1）中の $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、前記式（c-2）中の $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ と同じである。

[0368] 式（b-1）～（b-2）中、 $\text{R}^{4''}$ は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。

$\text{R}^{4''}$ におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであっても良い。

前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、炭素数4～15であることが好ましく、

炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

R^{4''}におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状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、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。

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合（ハロゲン化率（％））が、10～100％であることが好ましく、50～100％であることが好ましく、100％が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるので好ましい。

前記R^{4''}におけるアリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

前記R^{4''}におけるアルケニル基は、炭素数2～10のアルケニル基であることが好ましい。

前記R^{4''}において、「置換基を有していても良い」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていても良いことを意味する。

ただし、本発明の第七の態様におけるレジスト組成物では、R^{4''}において、SO₃⁻におけるS原子に隣接する炭素は、フッ素置換されているものとする。

SO₃⁻とフッ素原子とが隣接していることにより、当該（B）成分のアニオンが適度な強酸アニオンとなり、（A）成分の現像液に対する溶解性の変化が良好に進行する。

R^{4''}における置換基の数は1つであってもよく、2つ以上であってもよい。

[0369] 前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、

式： X^3-Q^1- [式中、 Q^1 は酸素原子を含む2価の連結基であり、 X^3 は置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基である。]、式： $X^c-Q^1-Y^1-$ [式中、 Q^1 は前記と同じであり、 X^c は置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基であり、 Y^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数1～4のフッ素化アルキレン基である。]で表される基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 $R^{4''}$ において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたものの同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0370] X^3-Q^1- で表される基において、 Q^1 は酸素原子を含む2価の連結基である。

$X^c-Q^1-Y^1-$ で表される基において、 Q^1 は酸素原子を含む2価の連結基である。

Q^1 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、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、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、たとえば、酸素原子（エーテル結合； $-O-$ ）、エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）、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。

該組み合わせとしては、たとえば、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ （式中、 $R^{91} \sim R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。）等が挙げられる。

$R^{91} \sim R^{93}$ における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、該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 $[-CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 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。

Q¹としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ が好ましい。

[0371] X³-Q¹-で表される基において、X³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。

X^o-Q¹-で表される基において、X^o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。

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、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ビフェニル（*biphenyl*）基、フルオレニル（*fluorenyl*）基、ナフチル基、アントリル（*anthryl*）基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環

から水素原子を1つ除いたアリール基、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等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、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。

該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する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ていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する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。

前者の例としては、前記アリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、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、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の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。

前記芳香族炭化水素基の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。

[0372] X^3 における脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

X^3 において、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基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いてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

X^3 における「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ （Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい）、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（ $=O$ ）、シアノ基等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*e*r*t-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記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。

前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数 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。

[0373] 脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の 1 価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）が好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が 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。具体的には、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、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

分岐鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が 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。

[0374] 不飽和炭化水素基としては、炭素数が 2～10 であることが好ましく、2～5 が好ましく、2～4 が好ましく、3 が特に好ましい。直鎖状の 1 価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の 1 価の不飽和炭化水素基としては

、例えば、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。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

[0375] 脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は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、6～12が最も好ましい。

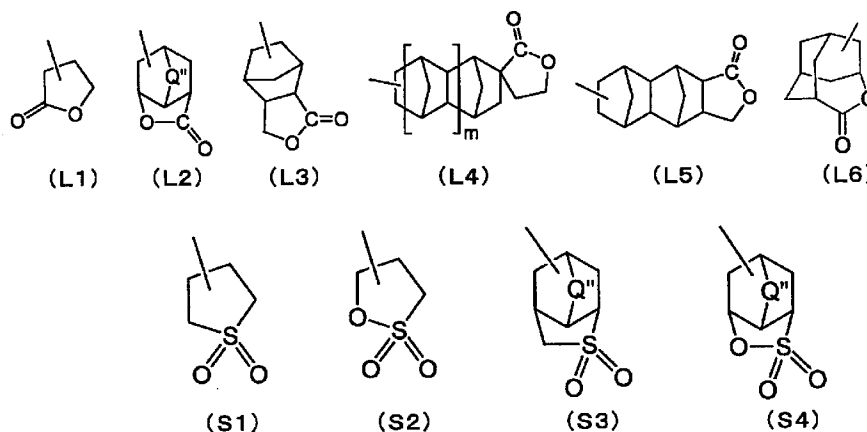
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、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。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式(L1)～(L6)、(S1)～(S4)等が挙げられる。

[0376]

[化93]



[式中、Q'' は炭素数 1～5 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}$ または $-S-R^{95}-$ であり、 R^{94} および R^{95} はそれぞれ独立に炭素数 1～5 のアルキレン基であり、 m は 0 または 1 の整数である。]

[0377] 式中、Q''、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記 R^{91} ～ R^{93} におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、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、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記アルキル基としては、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0378] 本発明において、 X^3 は、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

$\text{F}_3) \text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ ；
 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等が挙げられる。

[0380] Y^{10} としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等を挙げることができる。

これらの中でも、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましく、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ がより好ましく、 $-\text{CF}_2-$ が特に好ましい。

[0381] 前記アルキレン基またはフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該アルキレン基またはフッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

[0382] 本発明の第七の態様において、 $\text{R}^{4''}$ は、置換基として $\text{X}^c-\text{Q}^1-\text{Y}^{10}-$ を

有することが好ましい。

[0383] 式 (b-1)、(b-2) で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ (4-メチルフェニル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル (4-ヒドロキシナフチル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル) ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ (4-tert-ブチル) フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル (1-(4-メトキシ) ナフチル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ (1-ナフチル) フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-フェニ

ルテトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-フェニルテトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

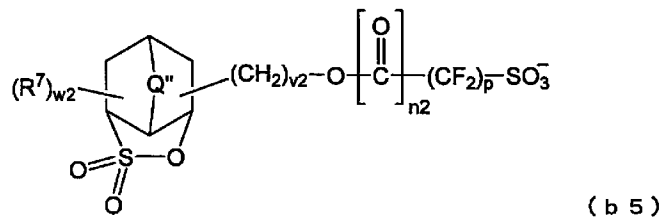
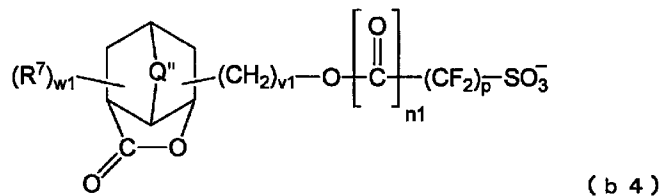
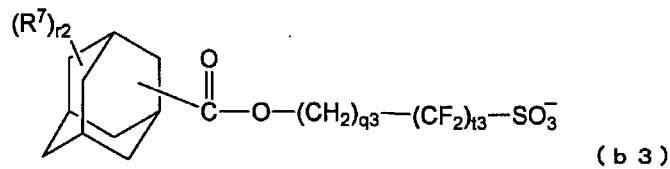
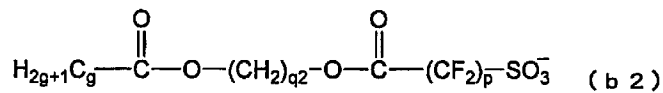
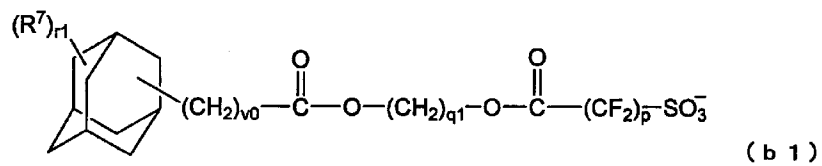
また、これらのオニウム塩のアニオン部をメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネート、

1-アダマンタンスルホネート、2-ノルボルナンスルホネート、d-カンファー-10-スルホネート等のアルキルスルホネート、ベンゼンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート等の芳香族スルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

[0384] また、これらのオニウム塩のアニオン部を下記式 (b 1) ~ (b 9) のいずれかで表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩も用いることができる。

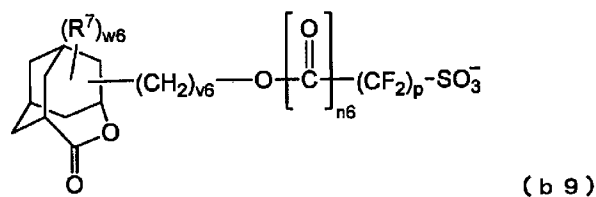
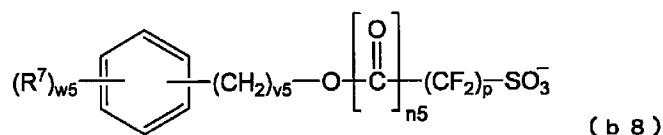
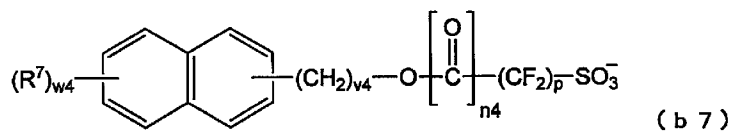
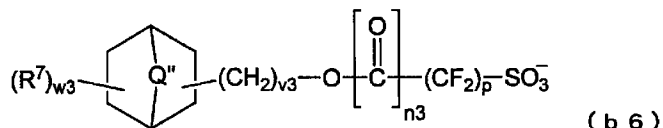
。

[0385] [化94]



[0386]

[化95]



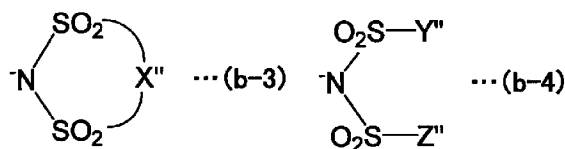
[式中、pは1～3の整数であり、q₁～q₂はそれぞれ独立に1～5の整数であり、q₃は1～12の整数であり、t₃は1～3の整数であり、r₁～r₂はそれぞれ独立に0～3の整数であり、gは1～20の整数であり、R⁷は置換基であり、n₁～n₆はそれぞれ独立に0または1であり、v₀～v₆はそれぞれ独立に0～3の整数であり、w₁～w₆はそれぞれ独立に0～3の整数であり、Q''は前記と同じである。]

[0387] R⁷の置換基としては、前記式(c1)のR³において、炭化水素基が有してい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。

R⁷に付された符号(r₁～r₂、w₁～w₆)が2以上の整数である場合、当該化合物中の複数のR⁷はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

[0388] また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を下記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

[0389] [化96]



[式中、X'' は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y''、Z'' は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表す。]

[0390] X'' は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

Y''、Z'' は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

X'' のアルキレン基の炭素数またはY''、Z'' のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒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、X'' のアルキレン基またはY''、Z'' のアルキル基において、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200nm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ので好ましい。

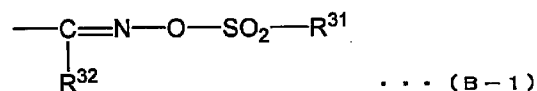
該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

[0391] また、前記式(c-3)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩を

オニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。式(c-3)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式(b-1)または(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部($R^{4''}SO_3^-$)等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部等が挙げられる。

[0392] 本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

[0393] [化97]



[式(B-1)中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に有機基を表す。]

[0394] R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子（たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等）を有していてもよい。

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数1～10がより

好ましく、炭素数 1～8 がさらに好ましく、炭素数 1～6 が特に好ましく、炭素数 1～4 が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基（以下、ハロゲン化アルキル基ということがある）が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。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、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリール基は、炭素数 4～20 が好ましく、炭素数 4～10 がより好ましく、炭素数 6～10 が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

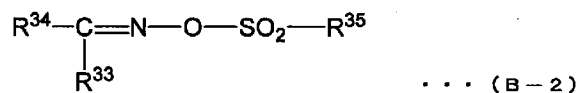
R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基が好ましい。

R^{32} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1～8 のアルキル基、または炭素数 1～8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

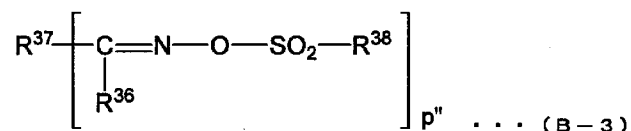
[0395] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式（B-2）または（B-3）で表される化合物が挙げられる。

[0396] [化98]



[式 (B-2) 中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

[0397] [化99]



[式 (B-3) 中、 R^{36} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{37} は2または3価の芳香族炭化水素基である。 R^{38} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 p'' は2または3である。]

[0398] 前記一般式 (B-2) において、 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{33} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

R^{34} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{34} のアリール基は、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル

基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～8であることが好ましく、炭素数1～4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{35} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{35} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

[0399] 前記一般式(B-3)において、 R^{36} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{37} の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p'' は、好ましくは2である。

[0400] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p -トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p -クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、

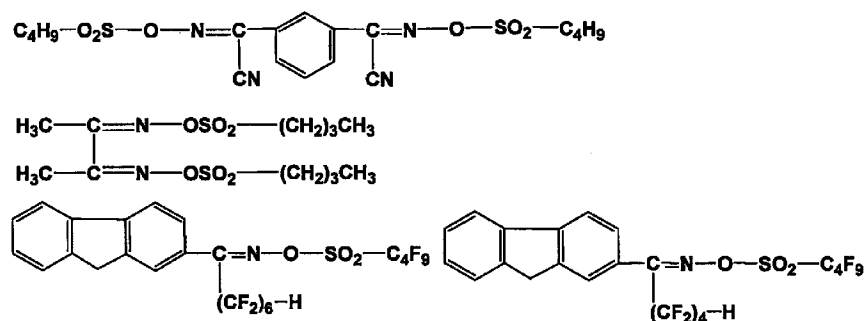
α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - クロロベンジルシアニド、
 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 4 - ジクロロベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6 - ジクロロベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 α - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - チエン - 2 - イルアセトニトリル、 α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - [(p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - (トシルオキシイミノ) - 4 - チエニルシアニド、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘプテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロオクテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - エチルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 -

シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平9-208554号公報（段落[0012]～[0014]の[化18]～[化19]）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第04/074242号パンフレット（65～86頁目のExample 1～40）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

[0401] [化100]



[0402] ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホ

ニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平 11-035551 号公報、特開平 11-035552 号公報、特開平 11-035573 号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、ポリ (ビススルホニル) ジアゾメタン類としては、例えば、特開平 11-322707 号公報に開示されている、1, 3-ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) プロパン、1, 4-ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) ブタン、1, 6-ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) ヘキサン、1, 10-ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) デカン、1, 2-ビス (シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) エタン、1, 3-ビス (シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) プロパン、1, 6-ビス (シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) ヘキサン、1, 10-ビス (シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) デカンなどを挙げることができる。

[0403] (B) 成分としては、これらの酸発生剤を 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明のレジスト組成物が (B) 成分を含有する場合、(B) 成分としては、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤を用いることが好ましい。

本発明のレジスト組成物が (B) 成分を含有する場合、本発明のレジスト組成物における (B) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対し、0.5~50 質量部が好ましく、1~40 質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

[0404] < (D) 成分 >

本発明のレジスト組成物においては、任意の成分として、さらに、上記 (

A) ~ (C) 成分に該当しない含窒素有機化合物成分 (D) (以下「(D) 成分」という。) を含有することが好ましい。

この (D) 成分は、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記 (A 1) 成分、(A 1') 成分、および (B) 成分等から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、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、特に第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂肪族アミンが好ましい。

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

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

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数 5 ~ 10 のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-*n*-ペンチルアミン又はトリ-*n*-オクチルアミンが特に好ましい。

[0405] 環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環

化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[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。

[0406] 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。

[0407] また、（D）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、アニリン、ピリジン、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、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、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等が挙げられる。

[0408] （D）成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

（D）成分は、（A）成分100質量部に対して、通常0.01～5.0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。

[0409] < (E) 成分 >

本発明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、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から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は、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

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

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

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

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

(E) 成分としては、サリチル酸が特に好ましい。

(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。

(E) 成分は、(A) 成分100質量部に対して、通常、0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。

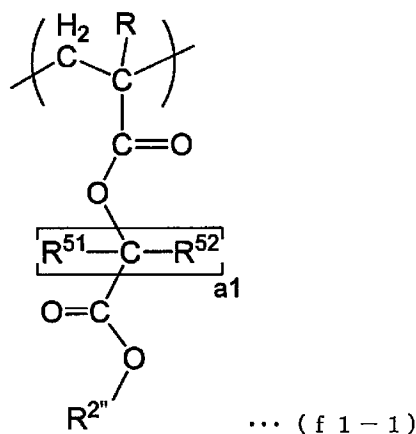
[0410] < (F) 成分 >

レジスト組成物には、レジスト膜に撥水性を付与するために、フッ素添加剤 (以下、「(F) 成分」という。) を含有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、下記式 (f 1-1) で表される構成単位 (f 1) を有する重合体が挙げられる。かかる重合体としては、構成単位 (f 1) のみからなる重合体 (ホモポリマー) ; 下記式 (f 1-1) で表される構成単位と、前記構成単位 (a 1) との共重合体 ; 下記式 (f 1-1) で表される構成単位と、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 (a 1) との共重合体、であることが好ましい。ここで、下記式 (f 1-1) で表される構成単位と共重合される前記構成単位 (a 1) としては、前記式 (a 1-1) で表される構成単位が好ましく、前記式 (a 1-1-32) で表される構成単位が特に好ましい。

[0411] [化101]



[式中、Rは前記同様であり、R⁵¹およびR⁵²はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を表し、複数のR⁵¹またはR⁵²は同じであっても異なってもよい。a1は1～5の整数であり、R^{2''}はフッ素原子を含む有機基である。]

[0412] 式 (f 1-1) 中、Rは前記同様である。Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式 (f 1 - 1) 中、 R^{51} 、 R^{52} 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、特にフッ素原子が好ましい。

R^{51} 、 R^{52} の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基としては、上記 R の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。

R^{51} 、 R^{52} の炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記炭素数 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、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。なかでも R^{51} 、 R^{52} としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素数 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、またはエチル基が好ましい。

式 (f 1 - 1) 中、 a_1 は 1 ～ 5 の整数であって、1 ～ 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。

[0413] 式 (f 1 - 1) 中、 $R^{2''}$ はフッ素原子を含む有機基であって、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、炭素数は 1 ～ 20 であることが好ましく、炭素数 1 ～ 15 であることがより好ましく、炭素数 1 ～ 10 が特に好ましい。

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

なかでも、 $R^{2''}$ としては、炭素数 1 ～ 5 のフッ素化炭化水素基が特に好ましく、メチル基、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が最も好ましい。

[0414] (F) 成分が含フッ素高分子化合物 (重合体) である場合の (F) 成分の質量平均分子量 (M_w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる

ポリスチレン換算基準)は、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、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十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の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。

また、(F)成分が含フッ素高分子化合物である場合の(F)成分の分散度(M_w/M_n)は、特に限定されるものではなく、1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。

なお、 M_n は数平均分子量を示す。

[0415] また、(F)成分が含フッ素高分子化合物である場合、例えば、各構成単位を誘導するモノマーを、ジメチル-2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(V-601)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって該(F)成分を得ることができる。また、該重合の際に、たとえば $HS-CH_2-CH_2-CH_2-C(CF_3)_2-OH$ 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、ディフェクトの低減や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。

各構成単位を誘導するモノマーは、それぞれ、市販のものを用いてもよく、公知の方法に製造したものを用いてもよい。

[0416] (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。

(F)成分は、(A)成分100質量部あたり0.5~10質量部の割合で用いられる。

[0417] 本発明のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止

剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0418] < (S) 成分 >

本発明のレジスト組成物は、材料を有機溶剤（以下、(S) 成分ということがある）に溶解させて製造することができる。

(S) 成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを 1 種または 2 種以上適宜選択して用いることができる。

たとえば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルー n -ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤、ジメチルスルホキ

シド（DMSO）などを挙げることができる。

[0419] これらの有機溶剤は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。

中でも、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）、シクロヘキサノン、ELが好ましい。

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

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

また、（S）成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγー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、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

さらに、（S）成分として、その他には、PGMEAとシクロヘキサノンとの混合溶剤、又はPGMEAとPGMEとシクロヘキサノンとの混合溶剤も好ましい。この場合、前者の混合割合としては、質量比が好ましくはPGMEA：シクロヘキサノン＝95～5：10～90とされ、後者の混合割合としては、質量比が好ましくはPGMEA：PGME：シクロヘキサノン＝35～55：20～40：15～35とされる。

[0420] （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1～20質量%、好ましくは2～15質量%の範囲内となるように用いられる

。

[0421] 本発明によれば、感度、E L マージン（露光余裕度）、M E F（マスク再現性）、L W R（ラフネス低減）等のリソグラフィー特性及びパターン形状に優れたレジスト組成物を得ることができる。

上記効果が得られる理由は明らかではないが、本発明の第五の態様におけるレジスト組成物が含有する重合体は、露光により酸を発生する末端基（I-1）を有する。そのため、露光部においては該重合体の末端から酸が発生することで、感度が向上すると考えられる。また、酸発生能を有する基を重合体が有することにより、（B）成分として挙げたような低分子化合物の酸発生剤のみを用いた場合と比べて、発生する酸の過度の拡散を抑制することができるため、上記の様な効果が得られると推察される。

本発明の第七の態様におけるレジスト組成物が含有する重合体（A 1）は、主鎖の少なくとも一方の末端に、露光により酸を発生するアニオン部位を有することから、露光により酸を発生する酸発生能を有する。

一例として、前記一般式（a n 1）で表される基や末端基（I-1）においては、末端にスルホニウム塩部位を有することにより、露光によりスルホン酸が発生する。

このため、露光部においては該重合体の末端から酸が発生することで、感度が向上すると考えられる。

また、酸発生能を有する基を重合体が有することにより、（B）成分として挙げたような低分子化合物の酸発生剤のみを用いた場合と比べて、発生する酸の過度の拡散が抑制される。

また、主鎖末端の露光により酸を発生するアニオン部位がレジスト膜内に均一に分布し、露光部では該アニオン部位から均一に酸が発生することで、露光部の重合体（A 1）中の酸分解性基が均一に分解しやすくなる。

[0422] また、本発明の第五の態様におけるレジスト組成物が含有する重合体が、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する（A 1'）成分である場合であれば、露光により酸を発生する末端基（I-1）が（A 1'）成分と共

にレジスト膜内で均一に分布し、露光部では該末端基（I-1）から均一に酸が発生することで、露光部の（A1'）成分中の酸分解性基が均一に開裂し、上記効果が特に良好に得られると考えられる。また、（A1'）成分が露光により酸を発生する基（I-1）を有することにより、酸分解性基と発生する酸とが比較的近くに存在することとなり、酸による分解反応が起こりやすくなるため、上記効果が特に顕著になると推察される。

[0423] また、本発明の第七の態様におけるレジスト組成物が含有する重合体が、酸の作用により極性が増大する重合体（A1）である場合であれば、該アニオン部位から発生する酸と酸分解性基とが比較的近くに存在することになり、酸による酸分解性基の分解反応が起こりやすくなる。

[0424] 加えて、本発明の第七の態様におけるレジスト組成物は、該重合体（A1）とともにクエンチャーとして機能する（C）成分を含有することで露光部では（C）成分はクエンチャーとしての機能を失うことにより、露光部と未露光部間での酸濃度コントラストが大きくなり、パターン形状やリソグラフィ特性に優れると推察される。

[0425] 《レジストパターン形成方法》

本発明の第六の態様および第八の態様であるレジストパターン形成方法は、支持体上に、前記本発明の第五の態様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、および前記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含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、前記レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベーク（ポストアプライベーク（PAB））を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置又は電子線描画機などにより、ArFエキシマレーザー又は電子線（EB）を所望の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、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いで、これを現像処理する。

アルカリ現像プロセスの場合は、アルカリ現像液、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）水溶液を用いてアルカリ現像処理を行う。

また、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を用いて現像処理を行う。この有機溶剤としては、（A）成分（露光前の（A）成分）を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤のなか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、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、なかでもエステル系溶剤が好ましい。エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。

現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。アルカリ現像プロセス後の場合は純水を用いた水リンスが好ましい。溶剤現像プロセス後の場合は、上記で挙げた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。

その後は乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

[0426] 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を例示することができる。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。

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射

防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）や多層レジスト法における下層有機膜等の有機膜が挙げられる。

ここで、多層レジスト法とは、基板上に、少なくとも一層の有機膜（下層有機膜）と、少なくとも一層のレジスト膜（上層レジスト膜）とを設け、上層レジスト膜に形成したレジストパターンをマスクとして下層有機膜のパターニングを行う方法であり、高アスペクト比のパターンを形成できるとされている。

すなわち、多層レジスト法によれば、下層有機膜により所要の厚みを確保できるため、レジスト膜を薄膜化でき、高アスペクト比の微細パターン形成が可能となる。

多層レジスト法には、基本的に、上層レジスト膜と、下層有機膜との二層構造とする方法（2層レジスト法）と、上層レジスト膜と下層有機膜との間に一層以上の中間層（金属薄膜等）を設けた三層以上の多層構造とする方法（3層レジスト法）とに分けられる。

[0427] 露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、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。

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EB又はEUVに対してより有効であり、ArFエキシマレーザーに対して特に有効である。

[0428] レジスト膜の露光は、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、液浸露光であってもよい。

液浸露光では、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、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）で満たした状態で露光を行う。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られたレジスト膜と露

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、所望のマスクパターンを介して露光（浸漬露光）することによって実施できる。

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ当該浸漬露光によって露光されるレジスト膜の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、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。

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180℃のものが好ましく、80～160℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（2-ブチル-テトラヒドロフラン）（沸点102℃）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点174℃）を挙げることができる。

液浸媒体としては、コスト、安全性、環境問題、汎用性等の観点から、水が好ましく用いられる。

[0429] 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、公知の有機溶剤のなか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、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

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。

該添加剤としてはたと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、たとえばイオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

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

現像処理は、公知の現像方法により実施でき、該方法としてはたと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つづける方法(ダイナミックディスペンス法)等が挙げられる。

[0430] 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、たとえば前記有機系現像液が含有する有機溶剤として挙げた有機溶剤のうち、レジストパターンを溶解しにくいものを適宜選択して使用できる。

通常、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤およびエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を使用する。

これらのなかでも、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アル

コール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも１種類が好ましく、アルコール系溶剤およびエステル系溶剤から選択される少なくとも１種類がより好ましく、アルコール系溶剤が特に好ましい。

リンス液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。

該方法としては、たと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。

実施例

[0431] 次に、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。

なお、NMRによる分析において、 ^1H -NMRの内部標準および ^{13}C -NMRの内部標準はテトラメチルシラン（TMS）である。 ^{19}F -NMRの内部標準はヘキサフルオロベンゼンである（但し、ヘキサフルオロベンゼンのピークを -160 ppm とした）。

[0432] [合成例１：化合物Anion-Aの合成]

窒素雰囲気下、ACVA（28.0 g）とAnion-a（36.8 g）とをジクロロメタン（280 g）へ添加し室温で攪拌した。そこへジイソプロピルカルボジイミド（27.8 g）を添加して10分間攪拌した。その後、触媒としてジメチルアミノピリジン（2.44 g）を添加し、30℃で24時間反応を行った。その懸濁した反応溶液へ t -ブチルメチルエーテル（1400 g）を添加し30分間攪拌した後、析出した目的物をろ別し、乾燥することによってAnion-Aを20.8 g得た。

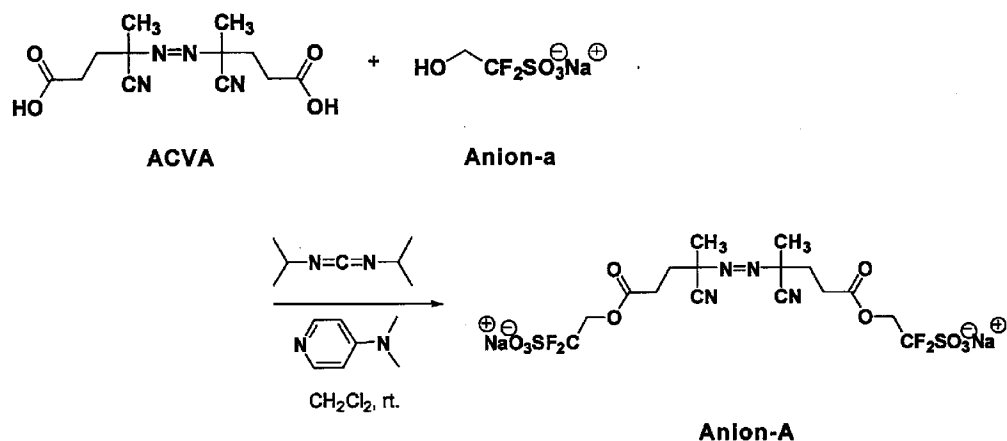
得られた化合物はNMR測定を行い、以下の結果より構造を同定した。

^1H -NMR（400 MHz，DMSO- d_6 ）： δ （ppm）=4.61（d t，4 H， CH_2CF_2 ），2.40–2.65（m，8 H， CH_2CH_2 ），1.72（s，6 H， CH_3 ），1.66（s，6 H， CH_3 ）。

^{19}F -NMR (376 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm) = -111.4.

上記の結果から、Anion-Aが下記構造を有することが確認できた。

[0433] [化102]



[0434] [合成例2：化合物(I-A)の合成]

ビーカーへTPS-Br (10.50 g), Anion-A (8.70 g), ジクロロメタン (155.0 g) 及び純水 (78.0 g) を添加し、室温で1時間攪拌した。その後分液した後、ジクロロメタン層を純水 (78.0 g) で水洗を繰り返し、有機層を減圧下で濃縮することにより化合物(I-A)を白色固体として13.80 g得た。

得られた化合物はNMR測定を行い、以下の結果より構造を同定した。

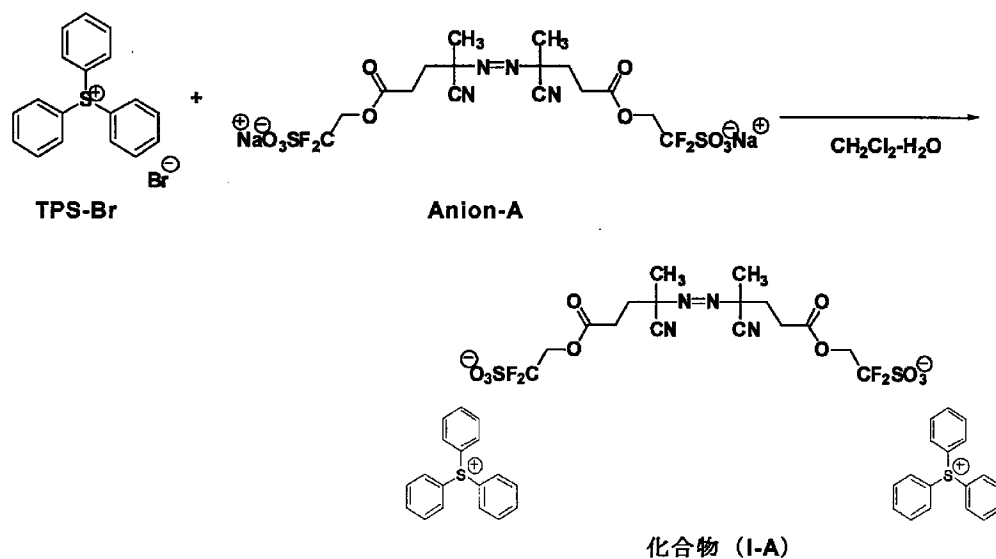
^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm) = 7.78-7.90 (m, 30H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH_2CF_2), 2.40-2.65 (m, 8H, CH_2CH_2), 1.72 (s, 6H, CH_3), 1.66 (s, 6H, CH_3).

^{19}F -NMR (376 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm) = -111.4.

上記の結果から、化合物(I-A)が下記構造を有することが確認できた。

[0435]

[化103]



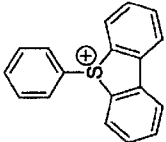
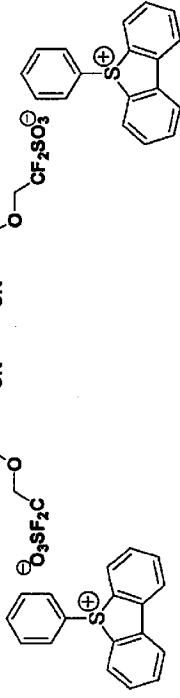
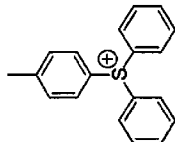
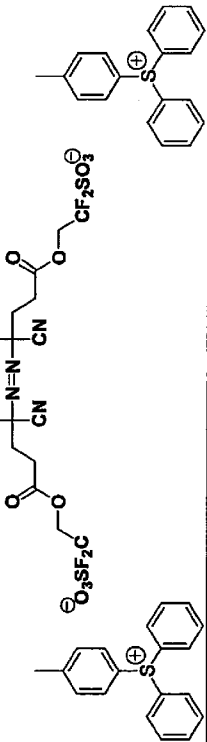
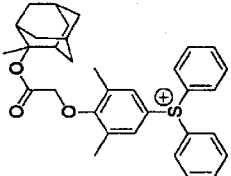
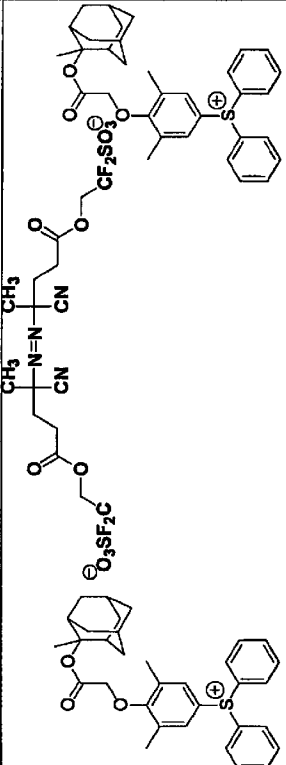
[0436] [合成例 3 ~ 5 5] 化合物 (I-B) ~ (I-BB) の合成

上記合成例 2 において、TPS-Br (カチオン) を、以下の表 1 ~ 18 に示すもの (等モル量) にそれぞれ変更して合成したこと以外は同様の操作を行った。これにより、表 1 ~ 18 に示す化合物 (I-B) ~ (I-BB) を得た。

各化合物について、NMR による分析を行い、その結果を表 1 ~ 18 に併記した。

[0437]

[表1]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-B	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 8.50(d, 4H, ArH), 8.37(d, 4H, ArH), 7.93(t, 4H, ArH), 7.55-7.75(m, 14H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 1.72 (s, 6H, CH ₃), 1.66 (s, 6H, CH ₃). ¹⁹ F-NMR (376MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-C	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 7.72-7.84(m, 24H, ArH), 7.56(d, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 3.35(s, 6H, ArCH ₃), 2.40-2.65 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 1.72 (s, 6H, CH ₃), 1.66 (s, 6H, CH ₃). ¹⁹ F-NMR (376MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-D	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 7.75-7.86 (m, 20H, ArH), 7.81 (s, 4H, ArH), 4.65 (s, 4H, CH ₂ O), 4.61 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 2.31 (s, 12H, ArCH ₃), 1.49-1.97 (m, 36H, Adamantane+CH ₃). ¹⁹ F-NMR (376MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[表2]

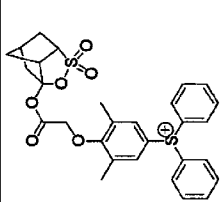
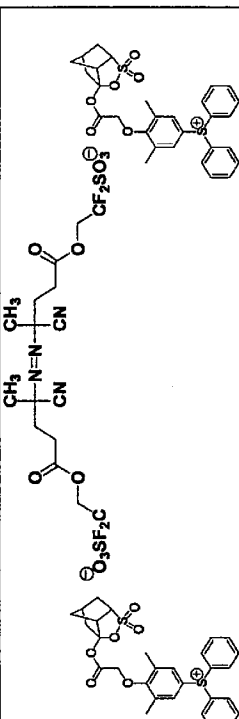
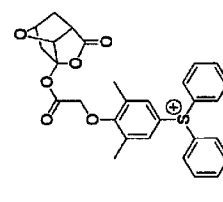
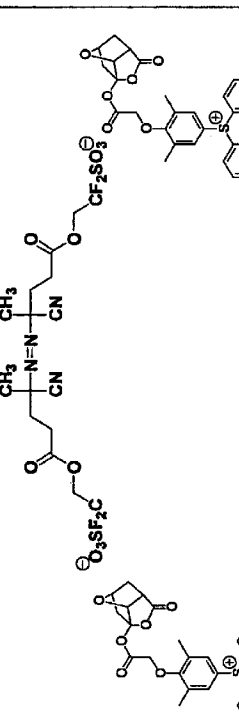
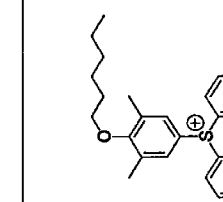
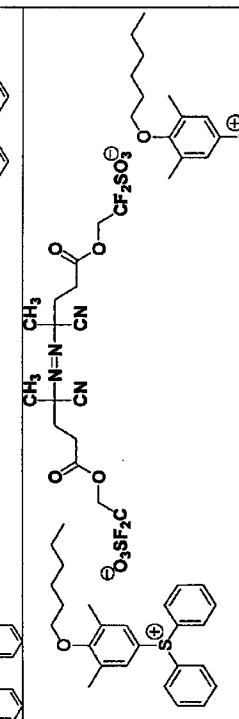
化合物	NMR	カチオン	生成物
I-E	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 7.76-7.82(m, 20H, ArH), 7.58(s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 4.55(s, 4H, OCH ₂), 2.40- 2.65 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 2.29(m, 12H, Ar-CH ₃), 1.90-1.93(m, 8H, CH ₂ CH ₃ , cyclopentyl), 1.48-1.75(m, 24H, CH ₃ +cyclopentyl), 0.77-0.81(t, 6H, CH ₂ CH ₃). ¹⁹ F-NMR (378MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm)=-111.4.		
I-F	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 7.76-7.82(m, 20H, ArH), 7.59(s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 4.55(s, 4H, OCH ₂), 2.40- 2.85 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 2.29(m, 12H, Ar-CH ₃), 1.90-2.08(m, 4H, cyclopentyl), 1.48-1.75(m, 30H, Gp- CH ₃ +cyclopentyl/+CH ₃). ¹⁹ F-NMR (378MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm)=-111.4.		
I-G	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 10.05 (s, 2H, OH), 7.84- 7.87 (m, 20H, ArH), 7.56 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 2.40- 2.65 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 2.22 (m, 12H, Ar-CH ₃), 1.72 (s, 6H, CH ₃), 1.86 (s, 6H, CH ₃). ¹⁹ F-NMR (378MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm)=-111.4.		

[表3]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-H	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.71-7.88 (m, 20H, ArH), 7.59 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 4.53 (s, 4H, OCH₂), 2.40- 2.85 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.30 (s, 12H, ArCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-I	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.75-7.88 (m, 20H, ArH), 7.63 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 4.55 (s, 4H, OCH₂), 2.40- 2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.30 (s, 12H, ArCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.43 (s, 18H, t-Butyl). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-J	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.75-7.87 (m, 20H, ArH), 7.63 (s, 4H, ArH), 4.94 (t, 4H, OCH₂CF₂), 4.84 (s, 4H, OCH₂), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.85 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.37 (s, 12H, ArCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -80.4, -111.4, -119.7.		

[0440]

[表4]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-K	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.72-7.83 (m, 20H, ArH), 7.59 (s, 4H, ArH), 4.90 (m, 2H, sultone), 4.63-4.68 (m, 6H, CH₂O-sultone), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.83-3.88 (m, 2H, sultone), 3.43 (m, 2H, sultone), 1.75- 2.85 (m, 30H, CH₂CH₂-sultone+ArCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-L	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.74-7.84 (m, 20H, ArH), 7.81 (s, 4H, ArH), 5.42 (t, 2H, oxo- norbornane), 4.97 (s, 2H, oxo- norbornane), 4.67-4.71 (m, 8H, CH₂+oxo-norbornane), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.69-2.73 (m, 2H, oxo- norbornane), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂OH₂), 2.32 (s, 12H, ArCH₃), 2.08- 2.16 (m, 4H, oxo-norbornane), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-M	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.73-7.85 (m, 20H, ArH), 7.59 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.83 (t, 4H, OCH₂), 2.40-2.85 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.33 (s, 12H, ArCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.45 (m, 8H, CH₂ in n-hexyl), 1.29 (m, 8H, CH₂ in n-hexyl), 0.87 (t, 6H, CH₃ in n-hexyl). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		

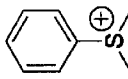
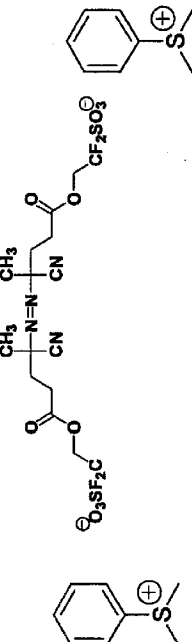
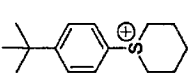
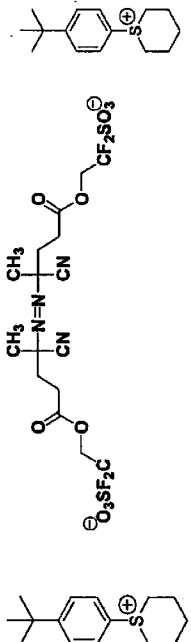
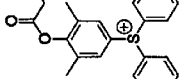
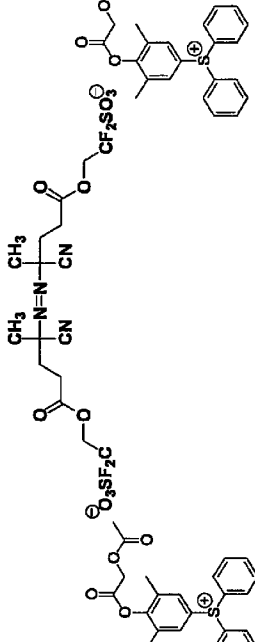
[0441]

[表5]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-N	1H-NMR (400MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = 8.53 (d, 4H, ArH), 8.27 (d, 4H, ArH), 7.95 (t, 4H, ArH), 7.74 (t, 4H, ArH), 7.20 (s, 2H, ArH), 6.38 (s, 2H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH2CF2), 4.05 (t, 4H, OCH2), 2.40~2.65 (m, 8H, CH2CH2), 1.84 (s, 12H, ArCH3), 1.72 (s, 6H, CH3), 1.69 (quin, 4H, CH2 in n-hexyl), 1.68 (s, 6H, CH3), 1.37 (quin, 4H, CH2 in n-hexyl), 1.24~1.28 (m, 8H, CH2 in n-hexyl), 0.82 (t, 6H, CH3 in n-hexyl). 19F-NMR (376MHz, DMSO-d6) : δ (ppm)= -111.4.		
I-O	1H-NMR (400MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = 7.99~8.01 (d, 4H, ArH), 7.73~7.76 (t, 2H, ArH), 7.58~7.61 (t, 4H, ArH), 5.31 (s, 4H, SCH2C=O), 4.81 (dt, 4H, CH2CF2), 3.49~3.62 (m, 8H, CH2 in tetramethylenesulfide), 2.18~2.65 (m, 16H, CH2S+CH2CH2), 1.72 (s, 6H, CH3), 1.66 (s, 6H, CH3). 19F-NMR (376MHz, DMSO-d6) : δ (ppm)= -111.4.		
I-P	1H-NMR (400MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = 8.02~8.05 (m, 4H, ArH), 7.81~7.73 (m, 6H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH2CF2), 3.76~3.86 (m, 8H, SCH2), 2.40~2.65 (m, 8H, CH2CH2), 2.09~2.12 (m, 4H, CH2 in pentamethylenesulfide), 1.84~1.93 (m, 4H, CH2 in pentamethylenesulfide), 1.81~1.72 (m, 16H, CH3+CH2 in pentamethylenesulfide). 19F-NMR (376MHz, DMSO-d6) : δ (ppm)= -111.4.		

[0442]

[表6]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-Q	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.04-8.09 (m, 4H, ArH), 7.69-7.78 (m, 6H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.29 (s, 12H, SCH₃), 2.40- 2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.86 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-R	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.07 (d, 4H, ArH), 7.81 (d, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 4.10 (t, 4H, CH₂ in pentamethylenesulfide), 3.59 (d, 4H, CH₂ in pentamethylenesulfide), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.20 (d, 4H, CH₂ in pentamethylenesulfide), 1.71-2.19 (m, 14H, CH₃+CH₂ in pentamethylenesulfide), 1.86 (s, 6H, CH₃), 1.23 (s, 18H, t-Bu). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-S	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.77-7.89 (m, 20H, ArH), 7.70 (s, 4H, ArH), 5.10 (s, 4H, CH₂O), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.07-2.19 (m, 16H, CH₃O+ArCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.86 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[0443]

[表7]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-T	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.84 (d, 12H, ArH), 7.78 (d, 12H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.33 (s, 54H, tBu). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-U	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.73-7.89 (m, 24H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.38 (s, 12H, ArCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -70.2, -111.4.		
I-V	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.89-7.95 (m, 20H, ArH), 7.66 (s, 4H, ArH), 4.75 (s, 8H, OCH₂), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.31 (s, 12H, ArCH₃), 2.19 (m, 4H, Adamantane), 1.47-1.98 (m, 42H, CH₃-Adamantane). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[0444]

[表8]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-W	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.72-7.84 (m, 20H, ArH), 7.59 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂OF₂), 4.56 (s, 4H, OCH₂), 2.40-2.65 (m, 12H, CH₂OH₂+Adamantane), 2.27-2.34 (m, 26H, Ar-CH₃+Adamantane), 1.94-1.97 (m, 4H, Adamantane), 1.74-1.78 (m, 4H, Adamantane), 1.72 (s, 6H, OH₃), 1.66 (s, 6H, OH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-111.4.		
I-X	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.72-7.84 (m, 20H, ArH), 7.59 (s, 4H, ArH), 4.64 (s, 4H, OCH₂), 4.61 (dt, 4H, CH₂OF₂), 3.70 (s, 6H, OCH₃), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂OH₂), 2.29 (s, 12H, Ar-CH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-111.4.		
I-Y	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.78-7.88 (m, 20H, ArH), 7.64 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂OF₂), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂OH₂), 2.32 (s, 12H, Ar-CH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-111.4.		

[0445]

[表9]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-Z	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.78-7.87 (m, 20H, ArH), 7.89 (s, 4H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.13 (s, 12H, Ar-CH₃), 1.68-2.03 (m, 42H, CH₃-Adamantane). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-111.4.		
I-AA	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.78-7.83 (m, 24H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.73 (t, 4H, GOCH₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.18 (s, 12H, Ar-CH₃), 1.65-1.72 (m, 16H, CH₃-CH₂ in decanyl), 1.25-1.38 (m, 28H, CH₂ in decanyl), 0.85 (t, 6H, CH₃ in decanyl). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-111.4.		
I-AB	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.78 (s, 2H, ArH), 8.59-8.84 (m, 2H, ArH), 8.42 (t, 4H, ArH), 8.03-8.19 (m, 10H, ArH), 7.81 (t, 2H, ArH), 7.69 (t, 4H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.68 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-62.1, -111.4.		

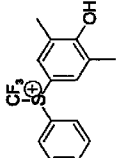
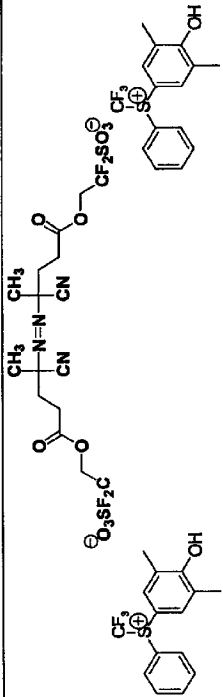
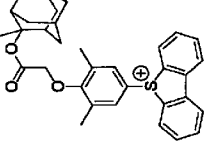
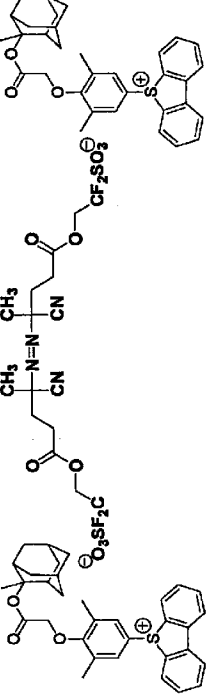
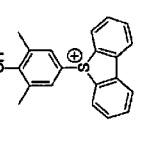
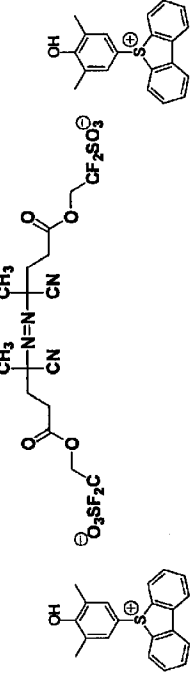
[0446]

[表10]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-AC	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.36 (t, 12H, CH₂ in n-butyl), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (quintet, 12H, CH₂ in n-butyl), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.35-1.44 (m, 12H, CH₂ in n-butyl), 0.81-0.93 (m, 18H, CH₃ in n-butyl). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-111.4.		
I-AD	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.28 (d, 8H, ArH), 7.83-8.09 (m, 12H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-47.9, -111.4.		
I-AE	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.90-8.24 (m, 14H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.85 (s, 6H, OCH₃), 2.42 (s, 12H, Ar-CH₃), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=-48.8, -111.4.		

[0447]

[表11]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-AF	1H-NMR (400MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = 10.12 (s, 2H, OH), 7.80-8.24 (m, 14H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH2CF2), 2.42 (s, 12H, Ar-CH3), 2.40-2.65 (m, 8H, CH2CH2), 1.72 (s, 6H, CH3), 1.66 (s, 6H, CH3). 19F-NMR (378MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = -48.2, -111.4.		
I-AG	1H-NMR (400MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = 8.49 (d, 4H, ArH), 8.30 (d, 4H, ArH), 7.93 (t, 4H, ArH), 7.73 (t, 4H, ArH), 7.30 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH2CF2), 4.52 (s, 4H, OCH2), 2.40-2.65 (m, 8H, CH2CH2), 2.16-2.24 (m, 16H, Ar-CH3+Adamantane), 1.44-1.92 (m, 42H, Adamantane-CH3). 19F-NMR (378MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AH	1H-NMR (400MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = 8.73 (br s, 2H, OH), 8.47 (d, 4H, ArH), 8.24 (d, 4H, ArH), 7.91 (t, 4H, ArH), 7.71 (t, 4H, ArH), 7.18 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH2CF2), 2.40-2.65 (m, 8H, CH2CH2), 2.10 (s, 12H, Ar-CH3), 1.72 (s, 6H, CH3), 1.66 (s, 6H, CH3). 19F-NMR (378MHz, DMSO-d6) : δ (ppm) = -111.4.		

[0448]

[表12]

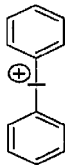
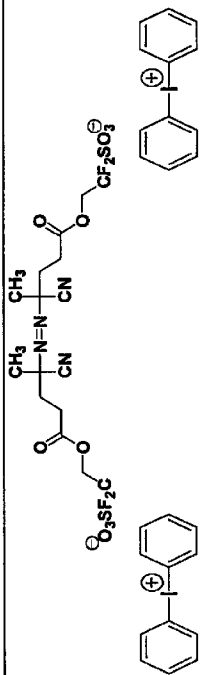
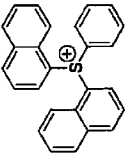
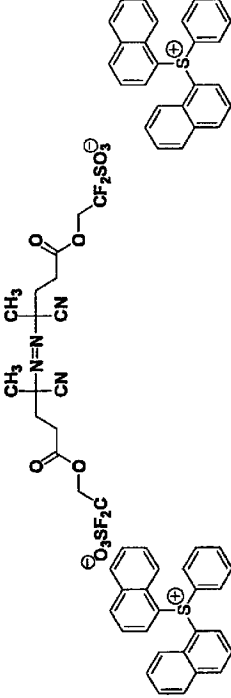
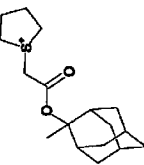
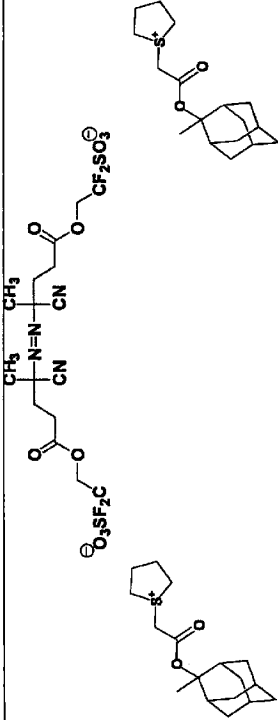
化合物	NMR	カチオン	生成物
I-AI	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.75-7.87 (m, 20H, ArH), 7.62 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.97 (t, 4H, OCH₂), 2.03- 2.65 (m, 28H, CH₂OH₂ +CH₂CH₂CF₂+ArCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -78.3, -111.4, -111.6, - 121.8, -123.5.		
I-AJ	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.75-7.86 (m, 20H, ArH), 7.60 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.87 (t, 4H, OCH₂), 2.40- 2.65 (m, 12H, CH₂CH₂+CH₂ in cation), 2.20 (s, 12H, ArCH₃), 2.12 (s, 12H, NCH₃), 1.86 (t, 4H, NCH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AK	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.77-7.89 (m, 20H, ArH), 7.71 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 12H, CH₂CH₂+CH₂-Ad), 2.20 (s, 12H, ArCH₃), 1.97 (s, 6H, Adamantane), 1.62-1.73 (m, 36H, CH₃-Adamantane). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[0449]

[表13]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-AL	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.74~7.84 (m, 20H, ArH), 7.61 (s, 4H, ArH), 4.49~4.66 (m, 12H, CH₂CF₂ norbornane+OCH₂), 3.24 (m, 2H, norbornane), 2.40~2.85 (m, 12H, CH₂CH₂+norbornane), 2.37 (s, 12H, Ar-CH₃), 1.91~2.08 (m, 4H, norbornane), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.57~1.87 (m, 10H, CH₃+norbornane). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AM	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.80~7.92 (m, 20H, ArH), 7.87 (s, 4H, ArH), 4.86 (s, 4H, OCH₂), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40~2.85 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.37 (s, 12H, Ar-CH₃), 2.13~2.18 (m, 4H, cyclohexyl), 1.93 (q, 4H, CH₂ in ethyl), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.86 (s, 6H, CH₃), 1.14~1.57 (m, 16H, cyclohexyl), 0.84 (t, 8H, CH₃ in ethyl). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AN	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.44 (d, 2H, ArH), 8.22 (m, 4H, ArH), 7.73~7.89 (m, 28H, ArH), 7.50 (d, 2H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40~2.85 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.86 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[表14]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-AO	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 8.24 (d, 8H, ArH), 7.59 (t, 4H, ArH), 7.47 (t, 8H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 2.40–2.65 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 1.72 (s, 6H, CH ₃), 1.66 (s, 6H, CH ₃). ¹⁹ F-NMR (376MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AP	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 8.55 (d, 4H, ArH), 8.38 (d, 4H, ArH), 8.32 (d, 4H, ArH), 8.03 (d, 4H, ArH), 7.93–7.97 (m, 2H, ArH), 7.82–7.88 (m, 16H, ArH), 7.55 (d, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 2.40–2.65 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 1.72 (s, 6H, CH ₃), 1.66 (s, 6H, CH ₃). ¹⁹ F-NMR (376MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AQ	¹ H-NMR (400MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = 4.81 (dt, 4H, CH ₂ CF ₂), 4.46 (s, 4H, CH ₂ (O=O)), 3.38–3.58 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 2.40–2.65 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 1.56–2.33 (m, 54H, CH ₃ +Adamantane+CH ₂ CH ₂ in toluene/ethylacetate). ¹⁹ F-NMR (376MHz, DMSO-d ₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[0451]

[表15]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-AR	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.75 (s, 4H, Ar), 4.81 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.91–3.98 (m, 4H, CH₂ in tetramethylenesulfide), 3.72–3.79 (m, 4H, CH₂ in tetramethylenesulfide), 2.40–2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.29–2.39 (m, 8H, CH₂ in tetramethylenesulfide), 1.75–2.19 (m, 42H, ArCH₃+Adamantane), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AS	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.82 (m, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 3.73–3.91 (m, 8H, CH₂ in pentamethylenesulfide), 2.41–2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.56–2.40 (m, 66H, CH₃+Ar-CH₃+CH₂ in pentamethylenesulfide+Adamantane). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AT	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.23 (d, 8H, ArH), 7.98 (d, 8H, ArH), 4.81 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40–2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.37 (s, 36H, t-Butyl). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -48.5, -111.4.		

[0452]

[表16]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-AU	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.77-7.98 (m, 20H, ArH), 7.64 (s, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 4.57 (s, 4H, CH₂O), 2.42 (s, 12H, Ar-CH₃), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.02-2.28 (m, 18H, Adamantane), 1.76 (br, 12H, Adamantane), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AV	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.77-7.98 (m, 20H, ArH), 7.64 (s, 4H, ArH), 5.70 (t, 2H, OH in GBL), 4.82 (s, 4H, OCH₂), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 4.46-4.30 (m, 4H, GBL), 2.71-2.84 (m, 2H, GBL), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 2.33-2.24 (m, 14H, Ar-CH₃+GBL), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AW	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.28 (d, 4H, ArH), 8.11 (d, 2H, ArH), 7.86 (t, 2H, ArH), 7.63-7.81 (m, 14H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[0453]

[表17]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-AX	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.05 (d, 4H, ArH), 7.74 (d, 4H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂OF₂), 3.85 (s, 6H, SCH₃), 2.40~2.65 (m, 8H, CH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.30 (s, 36H, t-Bu). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AY	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.41 (m, 4H, ArH), 8.12 (d, 2H, ArH), 7.78~7.83 (m, 4H, ArH), 7.19 (d, 2H, ArH), 5.23 (s, 4H, OCH₂), 4.85 (m, 2H, Adamantane), 4.61 (dt, 4H, CH₂OF₂), 4.03 (m, 4H, CH₂S), 3.75 (m, 4H, CH₂S), 2.27~2.65 (m, 16H, CH₂CH₂-SCH₂CH₂), 1.42~1.99 (m, 40H, CH₃+Adamantane). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-AZ	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.42 (m, 4H, ArH), 8.17 (d, 2H, ArH), 7.78~7.81 (m, 4H, ArH), 7.23 (d, 2H, ArH), 5.28 (s, 4H, CH₂), 4.61 (dt, 4H, CH₂OF₂), 3.75~4.19 (m, 14H, SCH₂-OCH₃), 2.29~2.65 (m, 16H, CH₂CH₂-SCH₂CH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃). ¹⁹F-NMR (378MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[0454]

[表18]

化合物	NMR	カチオン	生成物
I-BA	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8.28 (d, 4H, ArH), 8.12 (d, 2H, ArH), 7.88 (t, 2H, ArH), 7.80 (d, 2H, ArH), 7.82-7.74 (m, 10H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.65 (m, 8H, CH₂OH₂), 1.72 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.27 (s, 18H, t-Butyl). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		
I-BB	¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.76-7.90 (m, 24H, ArH), 4.61 (dt, 4H, CH₂CF₂), 2.40-2.69 (m, 10H, CH₂CH₂+camphane), 2.08-2.28 (m, 16H, ArCH₃+camphane), 1.65-1.72 (m, 14H, CH₃+camphane), 1.19 (s, 6H, CH₃ in camphane), 1.08 (s, 6H, CH₃ in camphane), 1.04 (s, 6H, CH₃ in camphane). ¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -111.4.		

[0455] [ポリマー合成例1] 高分子化合物1の合成

温度計、還流管、攪拌機、窒素導入管を繋いだフラスコに、窒素雰囲気下で、 γ -ブチロラクトンを11.2 g入れ、攪拌しながら内温を85℃に上げた。

3.0 g (17.6 mmol) のモノマー(1)、4.4 g (17.6 mmol) のモノマー(2)、2.1 g (8.8 mmol) のモノマー(3)を、50.0 g の γ -ブチロラクトンに溶解させた。この溶液に、ラジカル重合開始剤として上記化合物(I-A)を0.71 g添加し溶解させた。

この混合溶液を一定速度で4時間かけてフラスコ中に滴下し、その後1時間加熱攪拌し、反応液を室温まで冷却した。

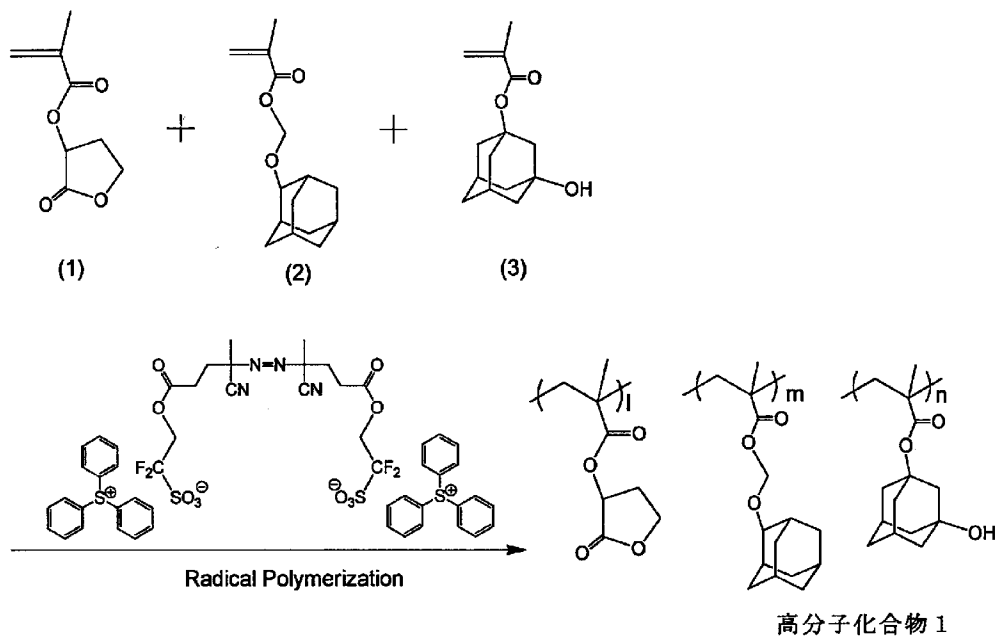
得られた反応重合液を大量のメタノール／水混合溶液に滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、メタノール／水混合溶液にて洗浄した後、減圧乾燥を経て目的物である高分子化合物1を6.5 g得た。

この高分子化合物についてGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)は10,150であり、分子量分散度(M_w/M_n)は1.78であった。

また、¹³C-NMRにより求められた共重合体の組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、l/m/n=36/40/24であった。

[0456]

[化104]



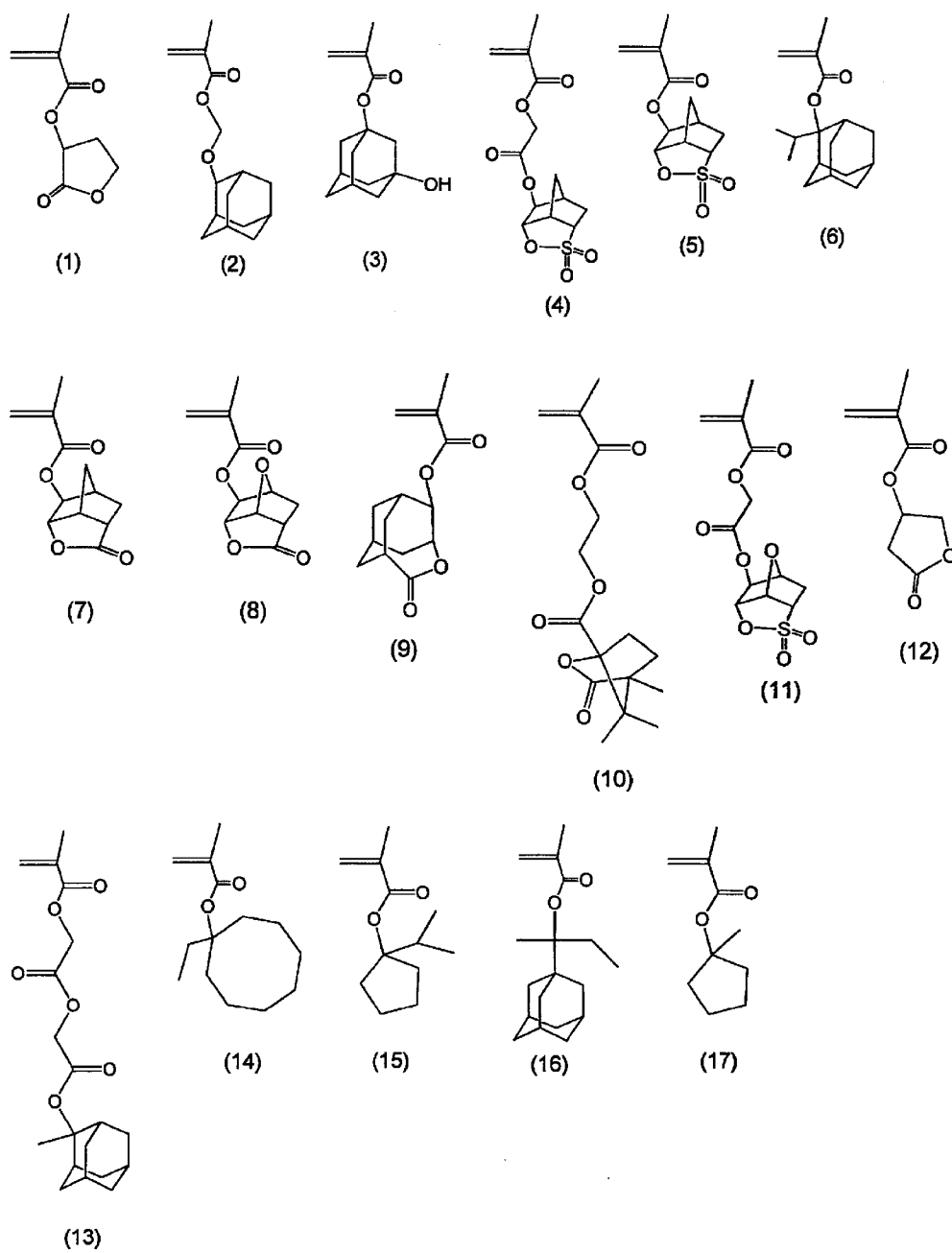
[0457] [ポリマー合成例 2 ～ 38] 高分子化合物 2 ～ 38 の合成

高分子化合物 2 ～ 38 は、各高分子化合物を構成する構成単位を誘導する下記モノマー (1) ～ (17) を表 19 ～ 22 に示すモル比で用い、且つ、ラジカル重合開始剤として表 19 ～ 22 に示すものをポリマー合成例 1 と等モルで用いた以外は、上記ポリマー合成例 1 と同様にして製造した。ラジカル重合開始剤 V-601、ACVA の構造は下記式に示す通りである。

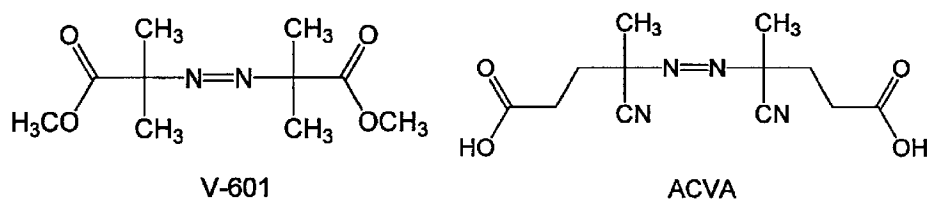
得られた高分子化合物 2 ～ 38 の質量平均分子量 (M_w) 及び分子量分散量 (M_w/M_n) を表 19 ～ 22 に併記する。

[0458]

[化105]



[0459] [化106]



[0460] [表19]

		高分子化合物									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノマー	(1)	36	35	34	37	34	35	38			
	(2)	40	41	42	41	41	40	39	40	42	
	(3)	24	24	24	22	25	25	23	20	19	
	(4)								40		53
	(5)									39	
	(6)										47
	(7)										
	(8)										
	(9)										
	(10)										
	(11)										
	(12)										
	(13)										
	(14)										
	(15)										
	(16)										
	(17)										
重合開始剤		I-A	I-C	I-D	I-Z	I-AQ	I-K	I-BA	I-A	I-A	I-A
Mw		10150	11000	11200	10100	9800	9900	10000	9400	9900	8100
Mw/Mn		1.78	1.90	1.77	1.78	1.77	1.75	1.87	1.91	1.67	1.7

[0461]

[表20]

		高分子化合物									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
モノマー	(1)						45				
	(2)										
	(3)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(4)	44								45	45
	(5)										
	(6)	36	35	35	35	35	35	35	35		
	(7)		45								
	(8)			45							
	(9)				45						
	(10)					45					
	(11)							45			
	(12)								45		
	(13)									35	
	(14)										35
	(15)										
	(16)										
	(17)										
重合開始剤		I-A	I-A	I-A	I-A	I-A	I-A	I-A	I-A	I-A	I-A
Mw		7600	7600	7600	7600	7600	7500	7200	7600	7500	7700
Mw/Mn		1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.75	1.74	1.80	1.77	1.91

[0462] [表21]

		高分子化合物									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
モノマー	(1)			35	36	38					
	(2)				40	39					
	(3)	20	20	12	24	23	20	20	20	20	20
	(4)	45	45	24			44				
	(5)										
	(6)			16			36	35	35	35	35
	(7)							45			
	(8)								45		
	(9)									45	
	(10)										45
	(11)										
	(12)										
	(13)										
	(14)										
	(15)	35									
	(16)		35								
	(17)			13							
重合開始剤		I-A	I-A	I-A	V601	ACVA	V601	V601	V601	V601	V601
Mw		7900	6900	7100	10200	10100	7600	7600	7600	7600	7600
Mw/Mn		1.89	1.61	1.94	1.71	1.69	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80

[0463] [表22]

		高分子化合物							
		31	32	33	34	35	36	37	38
モノマー	(1)	45							33
	(2)								
	(3)	20	20	20	20	20	20	20	12
	(4)				45	45	45	45	25
	(5)								
	(6)	35	35	35					17
	(7)								
	(8)								
	(9)								
	(10)								
	(11)		45						
	(12)			45					
	(13)				35				
	(14)					35			
	(15)						35		
	(16)							35	
	(17)								13
重合開始剤		V601	V601	V601	V601	V601	V601	V601	V601
Mw		7500	7200	7600	7600	7500	7500	8100	7000
Mw/Mn		1.75	1.74	1.80	1.85	1.77	1.83	1.89	1.77

[0464] [ポリマー合成例39] 高分子化合物(39)の合成

温度計、還流管、攪拌機、窒素導入管を繋いだフラスコに、窒素雰囲気下で、ガンマブチロラクトン(GBL)を13.2g入れ、攪拌しながら内温を85℃に上げた。

5.0g(15.8mmol)のモノマー(18)、4.6g(19.5mmol)のモノマー(19)、1.9g(8.2mmol)のモノマー(20)を、79.6gのガンマブチロラクトン(GBL)に溶解させた。この溶液に、ラジカル重合開始剤として上記化合物(1-A)を3.43g添加し溶解させた。

この混合溶液を一定速度で4時間かけてフラスコ中に滴下し、その後1時間加熱攪拌し、反応液を室温まで冷却した。

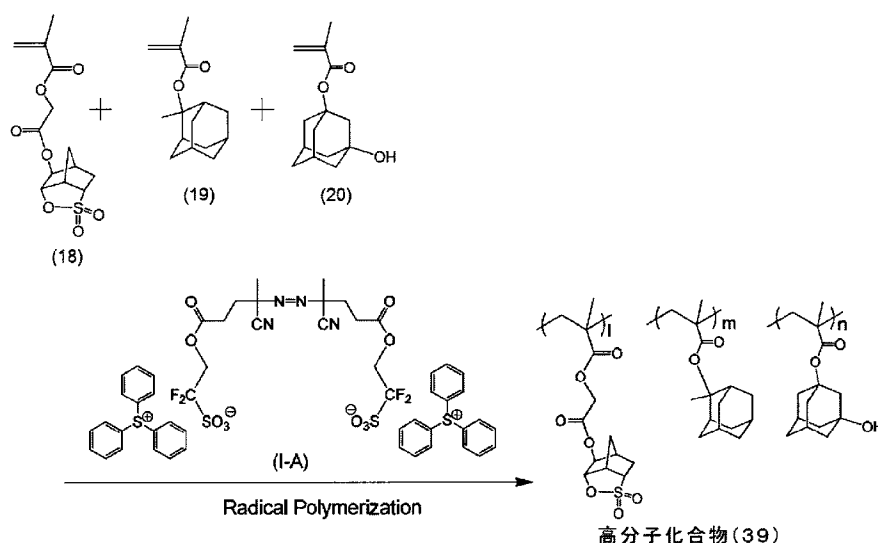
得られた反応重合液を大量のメタノール/水混合溶液に滴下して重合体を

析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、メタノール／水混合溶液にて洗浄した後、減圧乾燥を経て目的物である高分子化合物（39）を5.7 g 得た。

この高分子化合物についてGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は7,500であり、分子量分散度（Mw/Mn）は1.71であった。

また、 ^{13}C -NMRにより求められた共重合体の組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、 $l/m/n=40/40/20$ であった。

[0465] [化107]



[0466] [ポリマー合成例40～46] 高分子化合物（40）～（46）の合成

高分子化合物（40）～（46）は、各高分子化合物を構成する構成単位を誘導する下記モノマー（18）～（29）を表23に示すモル比で用いた以外は、上記ポリマー合成例39と同様にして製造した。

得られた高分子化合物（40）～（46）の質量平均分子量（Mw）及び分子量分散度（Mw/Mn）を表23に併記した。

[0467] [比較ポリマー合成例1] 高分子化合物（47）の合成

温度計、還流管、攪拌機、窒素導入管を繋いだフラスコに、窒素雰囲気下で、ガンマブチロラクトン（GBL）13.2 g 入れ、攪拌しながら内温を

85℃に上げた。

5.0 g (15.8 mmol) のモノマー (18)、4.6 g (19.5 mmol) のモノマー (19)、1.9 g (8.2 mmol) のモノマー (20) を、79.6 g のガンマブチロラクトン (GBL) に溶解させた。この溶液に、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601、和光純薬工業 (株) 製) を 0.72 g 添加し溶解させた。

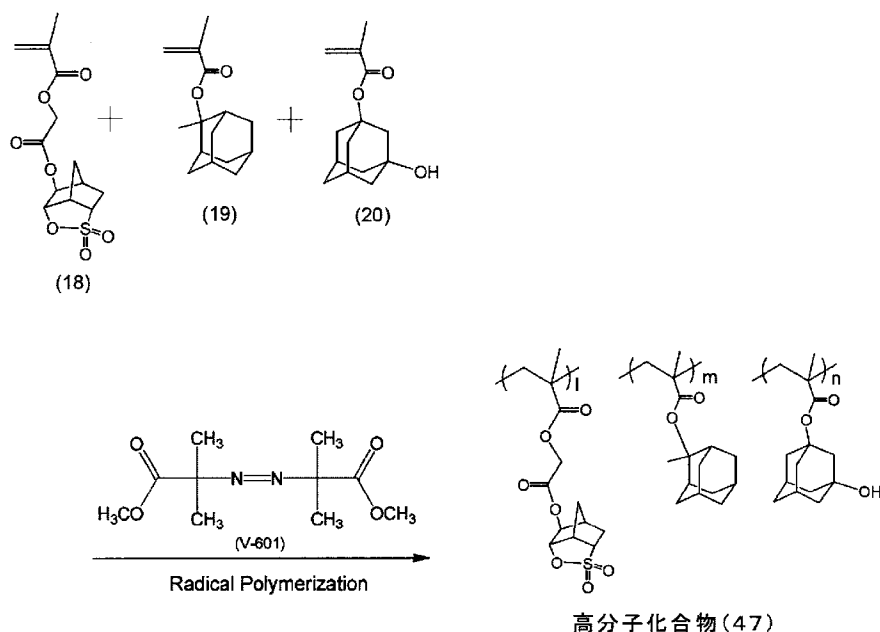
この混合溶液を一定速度で4時間かけてフラスコ中に滴下し、その後1時間加熱攪拌し、反応液を室温まで冷却した。

得られた反応重合液を大量のメタノール／水混合溶液に滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、メタノール／水混合溶液にて洗浄した後、減圧乾燥を経て目的物である高分子化合物 (47) を 8.1 g 得た。

この高分子化合物についてGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は 6,900 であり、分子量分散度 (M_w/M_n) は 1.73 であった。

また、 ^{13}C -NMRにより求められた共重合体の組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、 $l/m/n = 40/40/20$ であった。

[0468] [化108]

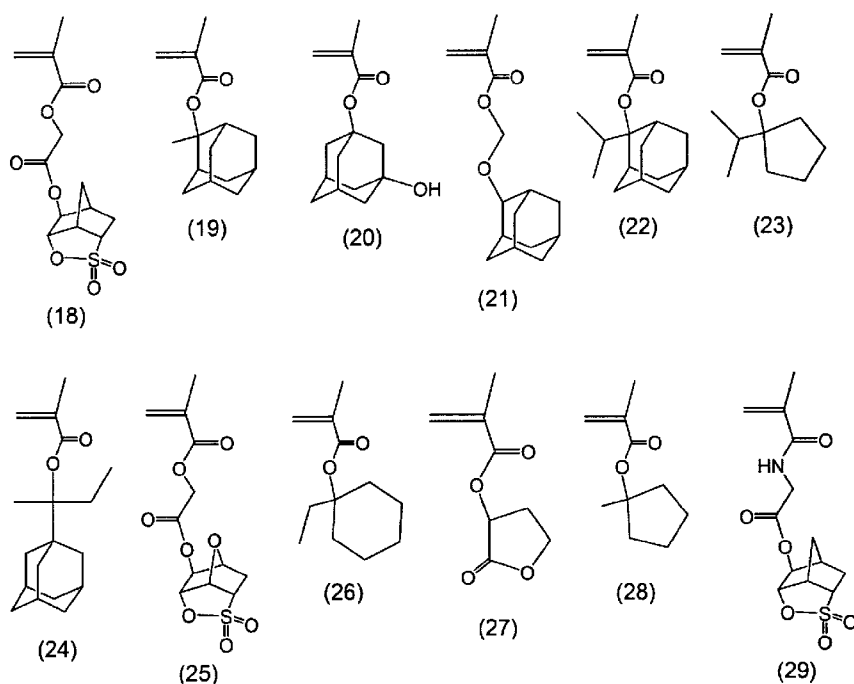


[0469] [比較ポリマー合成例 2～9] 高分子化合物 (48)～(54) の合成

高分子化合物 (48)～(54) は、各高分子化合物を構成する構成単位を誘導する下記モノマー (18)～(29) を表 24 に示すモル比で用いた以外は、上記比較ポリマー合成例 1 と同様にして製造した。

得られた高分子化合物 (48)～(54) の質量平均分子量 (M_w) 及び分子量分散度 (M_w/M_n) を表 24 に併記した。

[0470] [化109]



[0471]

[表23]

		高分子化合物							
		(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)	(46)
モノマー	(18)	40	40	40	40	40			
	(19)	40							
	(20)	20	20	20	20	20		12	12
	(21)		40						
	(22)			40				16	16
	(23)				40				
	(24)					40			
	(25)						52	24	
	(26)						48		
	(27)							35	35
	(28)							13	13
	(29)								24
重合開始剤		I-A	I-A	I-A	I-A	I-A	I-A	I-A	I-A
Mw		7500	7700	6900	7200	7300	7100	7300	7700
Mw/Mn		1.71	1.70	1.68	1.82	1.79	1.66	1.73	1.75

[0472] [表24]

		高分子化合物							
		(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)
モノマー	(18)	40	40	40	40	40			
	(19)	40							
	(20)	20	20	20	20	20		12	12
	(21)		40						
	(22)			40				16	16
	(23)				40				
	(24)					40			
	(25)						52	24	
	(26)						48		
	(27)							35	35
	(28)							13	13
	(29)								24
重合開始剤		V-601	V-601	V-601	V-601	V-601	V-601	V-601	V-601
Mw		6900	6600	7000	6800	7100	6900	6600	6800
Mw/Mn		1.73	1.66	1.82	1.79	1.70	1.68	1.73	1.68

[0473] [実施例 1 ～ 28、比較例 1 ～ 17]

表 25 ～ 27 に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

[0474] [表25]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	(S) 成分
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 2	(A)-2 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 3	(A)-3 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 4	(A)-4 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 5	(A)-5 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 6	(A)-6 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 7	(A)-7 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 8	(A)-8 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 9	(A)-9 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 10	(A)-10 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 11	(A)-11 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 12	(A)-12 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 13	(A)-13 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
実施例 14	(A)-14 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]

[0475]

[表26]

	(A) 成分		(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	(F) 成分	(S) 成分
実施例 15	(A)-15 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 16	(A)-16 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 17	(A)-17 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 18	(A)-18 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 19	(A)-19 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 20	(A)-20 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 21	(A)-21 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 22	(A)-22 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 23	(A)-23 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 24	(A)-1 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 24	(A)-1 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(F)-1 [1.5]	(S)-1 [3000]
実施例 25	(A)-1 [100]		(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(F)-2 [1.5]	(S)-1 [3000]
実施例 26	(A)-1 [100]			(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 27	(A)-1 [75.0]	(A)-24 [25.0]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]
実施例 28	(A)-1 [100]		(B)-2 [15.2]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]		(S)-1 [3000]

[0476]

[表27]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	(S) 成分
比較例 1	(A)-24 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 2	(A)-25 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 3	(A)-26 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 4	(A)-27 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 5	(A)-28 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 6	(A)-29 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 7	(A)-30 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 8	(A)-31 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 9	(A)-32 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 10	(A)-33 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 11	(A)-34 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 12	(A)-35 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 13	(A)-36 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 14	(A)-37 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 15	(A)-38 [100]	(B)-1 [14.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 16	(A)-24 [100]		(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]
比較例 17	(A)-24 [100]	(B)-2 [15.2]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [3000]

[0477] 表25～27中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量（質量部）である。

(A)－1～(A)－38：上記高分子化合物1～38。

(B)－1：下記化合物(B)－1。

(B)－2：下記化合物(B)－2。

(D)－1：トリ－*n*－オクチルアミン。

(E)－1：サリチル酸。

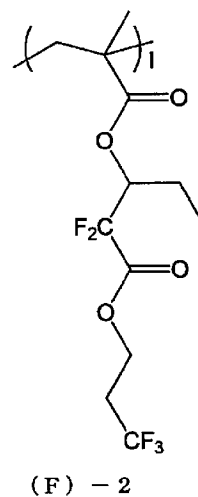
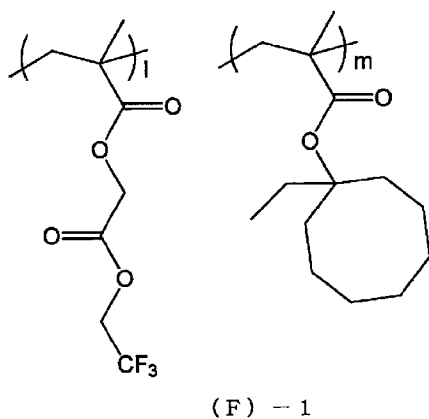
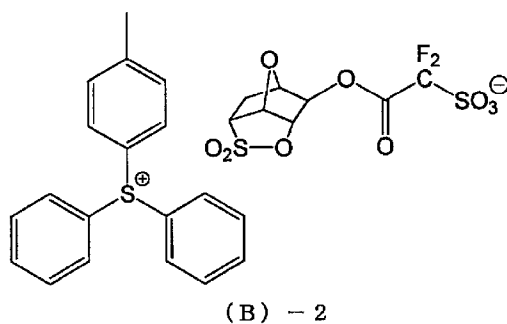
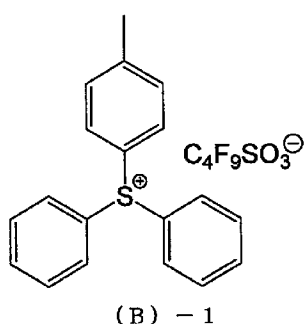
(F)－1：下記高分子化合物(F)－1 [l/m=77/23（モル比

)、 $M_w = 23000$ 、 $M_w/M_n = 1.61$ 、ラジカル重合開始剤 V-601 でラジカル重合して製造された重合体。】。

(F)-2 : 下記高分子化合物 (F)-2 [$I = 100$ (モル比)、 $M_w = 22000$ 、 $M_w/M_n = 1.58$ 、ラジカル重合開始剤 V-601 でラジカル重合して製造された重合体。】。

(S)-1 : PGMEA/PGME/シクロヘキサノン = 45/30/25 (質量比) の混合溶剤。

[0478] [化110]



[0479] [実施例 29～38、比較例 18～25] レジスト組成物の調製

表 28 に示す各成分を混合して溶解することによりレジスト組成物を調製した。

[0480]

[表28]

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(F) 成分	(E) 成分	(S) 成分
実施例 29	(A)-39 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 30	(A)-40 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 31	(A)-41 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 32	(A)-42 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 33	(A)-43 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 34	(A)-44 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 35	(A)-45 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 36	(A)-46 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 37	(A)-45 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-2 [1.36]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
実施例 38	(A)-45 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-3 [1.50]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
比較例 18	(A)-47 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
比較例 19	(A)-48 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
比較例 20	(A)-49 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
比較例 21	(A)-50 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
比較例 22	(A)-51 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
比較例 23	(A)-52 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
比較例 24	(A)-53 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]
比較例 25	(A)-54 [100]	(B)-2 [15.0]	(C)-1 [2.10]	(F)-1 [1.50]	(E)-1 [0.50]	(S)-1 [3000]

[0481] 表28中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量（質量部）である。

(A) - 39 ~ (A) - 54 : 上記高分子化合物 (39) ~ (54)。

(B) - 2 : 下記化合物 (B) - 2 [発生する酸の $pK_a = -3.4$]。

(C) - 1 : 下記化合物 (C) - 1 [発生する酸の $pK_a = 7.4$]。

(C) - 2 : 下記化合物 (C) - 2 [発生する酸の $pK_a = 3.0$]。

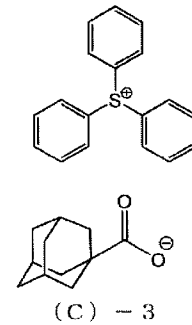
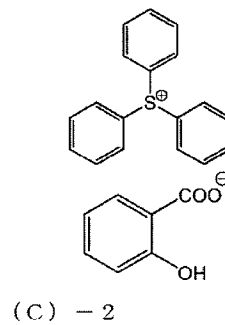
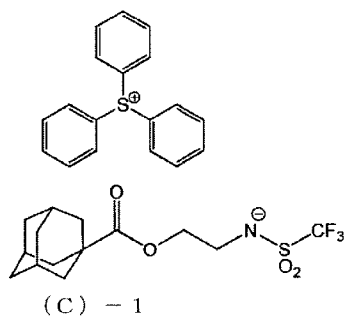
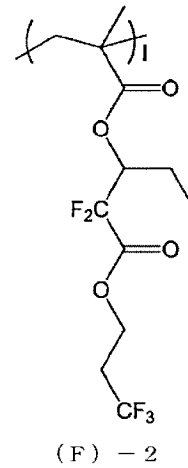
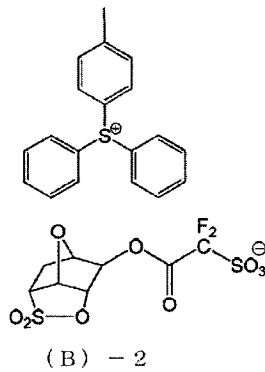
(C) - 3 : 下記化合物 (C) - 3 [発生する酸の $pK_a = 4.8$]。

(F) - 2 : 下記高分子化合物 (F) - 2 [$I = 100$ (モル比)、 $M_w = 22000$ 、 $M_w/M_n = 1.58$ 、ラジカル重合開始剤 V-601 でラジカル重合して製造された重合体]。

(E) - 1 : サリチル酸。

(S) - 1 : PGMEA / PGME / シクロヘキサノン = 45 / 30 / 25 (質量比) の混合溶剤。

[0482] [化111]



[0483] [レジストパターンの形成1]

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC95」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、90秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚90nmの有機系反射防止膜を形成した。

そして、該有機系反射防止膜上に、各例のポジ型レジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で表26～27に示す温度で60秒間の条件でプレベーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

次に、ArF液浸露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07, Dipole（in/out : 0.78/0.97）、w/POLANO）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、マスクパターンをを介して選択的に照射した。

そして、表29～31に示す温度で60秒間のPEB処理を行い、さらに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、東京応化工業社製）で10秒間アルカリ現像し、純水を用いて15秒間水リンスし、振り切り乾燥を行った。

続いて、ホットプレート上で100℃、45秒間のポストベークを行った。

その結果、比較例16を除くいずれの例においても、ライン幅50nm、ピッチ100nmの1:1ラインアンドスペース（LS）パターンが形成された（比較例16はパターンが形成されなかった）。

該LSパターンが形成される最適露光量 E_{op} （ mJ/cm^2 ；感度）を求めた。その結果を表29～31に併記する。

[0484] [露光余裕度（ELマージン）の評価]

前記 E_{op} でLSパターンのラインがターゲット寸法（ライン幅50nm）の $\pm 5\%$ （47.5nm～52.5nm）の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式によりELマージン（単位：%）を求めた。その結果を表29～31に示す。

$$EL \text{ マージン } (\%) = (|E1 - E2| / EOP) \times 100$$

E1 : ライン幅 47.5 nm の LS パターンが形成された際の露光量 (mJ / cm²)
 E2 : ライン幅 52.5 nm の LS パターンを形成された際の露光量 (mJ / cm²)

なお、EL マージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さいことを示す。

[0485] [マスクエラーファクタ (MEF) の評価]

上記レジストパターンの形成と同じ手順に従い、前記 Eop において、ライン幅 50 nm、ピッチ 100 nm の LS パターンをターゲットとするマスクパターンと、ライン幅 55 nm、ピッチ 100 nm の LS パターンをターゲットとするマスクパターンとを用いてそれぞれ LS パターンを形成し、以下の式から MEF の値を求めた。その結果を表 29～31 に示す。

$$MEF = |CD55 - CD50| / |MD55 - MD50|$$

上記式中、CD50、CD55 は、それぞれ、ライン幅 50 nm、55 nm をターゲットとするマスクパターンを用いて形成された LS パターンの実際のライン幅 (nm) である。MD50、MD55 は、それぞれ、当該マスクパターンがターゲットとするライン幅 (nm) であり、MD50 = 50 nm、MD55 = 55 nm である。

この MEF の値が 1 に近いほど、マスクパターンに忠実なレジストパターンが形成されたことを示す。

[0486] [LWR (ラインワイズラフネス) 評価]

前記 Eop で形成されたライン幅 50 nm、ピッチ 100 nm の LS パターンにおいて、測長 SEM (走査型電子顕微鏡、加速電圧 300 V、商品名 : S-9380、日立ハイテクノロジーズ社製) により、スペース幅を、スペースの長手方向に 400 箇所測定し、その結果から標準偏差 (s) の 3 倍値 (3s) を求め、400 箇所の 3s について平均化した値を、LWR を示す尺度として算出した。その結果を表 29～31 に示す。

この 3s の値が小さいほど、その線幅のラフネスが小さく、より均一幅の

L Sパターンが得られたことを意味する。

[0487] [パターン形状評価]

前記E o pにおいて形成されたパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡（商品名：S U－8 0 0 0、日立ハイテクノロジー社製）を用いて観察し、その形状を以下の基準で評価した。結果を表29～31に示す。

A：矩形性が高く、良好である。

B：ややT－t o p形状である。

C：v e r t i c a l形状であり、矩形性に劣る。

[0488] [表29]

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop (mJ/cm ²)	5%EL (%)	MEF	LWR (nm)	形状
実施例 1	100	90	24.2	7.93	2.82	5.44	A
実施例 2	100	90	24.7	7.88	2.84	5.51	A
実施例 3	100	90	25.2	8.01	2.73	5.36	A
実施例 4	100	90	24.9	7.90	2.77	5.26	A
実施例 5	100	90	27.5	8.33	2.62	5.15	A
実施例 6	100	90	25.3	8.11	2.69	5.31	A
実施例 7	100	90	25.6	8.10	2.79	5.48	A
実施例 8	100	90	25.7	8.57	2.45	5.11	A
実施例 9	100	95	26.1	8.44	2.51	5.17	A
実施例 10	90	80	23.2	8.12	2.64	4.82	A
実施例 11	90	85	26.9	9.01	2.41	4.88	A
実施例 12	100	90	27.1	8.24	2.58	5.18	A
実施例 13	100	90	26.8	8.33	2.53	5.15	A
実施例 14	100	95	25.5	8.11	2.49	5.48	A
実施例 15	90	85	24.1	7.85	2.61	5.30	A
実施例 16	90	85	25.8	7.89	2.55	5.27	A
実施例 17	90	85	27.3	9.08	2.35	4.96	A
実施例 18	90	85	25.1	7.76	2.49	5.16	A
実施例 19	90	85	28.5	8.42	2.61	5.32	A
実施例 20	90	80	23.1	7.99	2.71	4.82	A
実施例 21	90	80	23.3	8.04	2.64	4.74	A
実施例 22	90	80	24.0	7.75	2.81	5.01	A
実施例 23	90	80	28.1	9.25	2.31	4.72	A
実施例 24	100	90	24.4	7.84	2.84	5.31	A
実施例 25	100	90	24.7	7.90	2.88	5.29	A
実施例 26	130	120	21.5	7.18	2.91	5.48	B
実施例 27	100	90	24.9	7.79	2.86	5.61	A
実施例 28	100	90	26.8	8.83	2.42	4.88	A

[0489]

[表30]

	PAB (°C)	PEB (°C)	E _{op} (mJ/cm ²)	5%EL (%)	MEF	LWR (nm)	形状
比較例 1	100	90	28.2	7.58	2.85	6.02	B
比較例 2	100	90	28.0	7.49	2.91	6.10	B
比較例 3	100	90	30.9	8.72	2.58	5.47	B
比較例 4	100	90	31.2	7.98	2.76	5.80	B
比較例 5	100	90	30.8	8.06	2.71	5.77	B
比較例 6	100	95	29.3	7.85	2.66	6.14	B
比較例 7	90	85	27.7	7.60	2.79	5.94	B
比較例 8	90	85	29.7	7.64	2.73	5.90	B
比較例 9	90	85	31.4	8.79	2.51	5.56	B
比較例 10	90	85	28.9	7.51	2.66	5.78	B
比較例 11	90	85	32.8	8.15	2.79	5.96	B
比較例 12	90	80	26.6	7.73	2.90	5.40	B
比較例 13	90	80	26.8	7.78	2.82	5.31	B
比較例 14	90	80	27.6	7.50	3.01	5.61	B
比較例 15	90	80	32.3	8.95	2.47	5.29	B
比較例 16	130	120	-	-	-	-	-
比較例 17	100	90	30.82	8.54	2.57	5.42	B

[0490] [表31]

	PAB (°C)	PEB (°C)	E _{op} (mJ/cm ²)	5%EL (%)	MEF	LWR (nm)	形状
実施例 29	110	105	34.8	7.91	2.38	4.34	A
実施例 30	105	100	29.7	8.02	2.21	4.28	A
実施例 31	90	80	24.8	7.99	2.28	4.15	A
実施例 32	90	80	23.5	7.79	2.15	4.41	A
実施例 33	90	80	26.3	7.58	2.21	4.03	A
実施例 34	90	85	26.8	8.03	2.22	4.25	A
実施例 35	90	80	28.2	7.92	2.32	4.37	A
実施例 36	90	80	29.1	8.18	2.42	4.44	A
実施例 37	90	80	27.8	8.11	2.15	4.08	A
実施例 38	90	80	28.0	8.13	2.17	4.13	A
比較例 18	110	105	38.4	6.95	2.60	4.99	B
比較例 19	105	100	32.8	7.05	2.41	4.92	B
比較例 20	90	80	27.4	7.02	2.49	4.77	B
比較例 21	90	80	25.9	6.85	2.34	5.07	B
比較例 22	90	80	29.0	6.66	2.41	4.63	B
比較例 23	90	85	29.6	7.06	2.75	4.89	B
比較例 24	90	80	31.1	6.96	2.53	5.03	B
比較例 25	90	80	32.1	7.19	2.64	5.11	B

[0491] 表 29～30の結果から、本発明に係る実施例 1～28のレジスト組成物は、比較例 1～17のレジスト組成物に比べて、高感度であり、且つ、ELマージン、MEF、LWR等のリソグラフィー特性及びパターン形状に優れることが確認できた。

[0492] 表 31の結果から、本発明に係る実施例 29～38のレジスト組成物は、比較例 18～25のレジスト組成物に比べて、リソグラフィー特性（ELマージン、MEF、LWR）及びパターン形状に優れることが確認できた。

[0493] [実施例 39、比較例 26～27]

表 32に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

[0494] [表32]

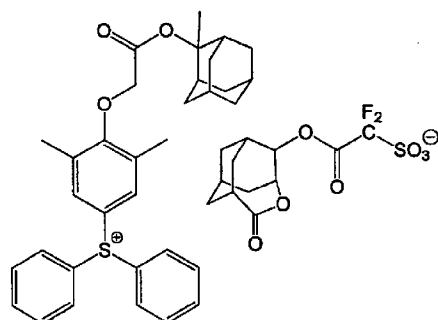
	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(E) 成分	(S) 成分
実施例 39	(A)-1 [100]	(B)-3 [35.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [4000]
比較例 26	(A)-24 [100]	(B)-3 [35.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [4000]
比較例 27	(A)-25 [100]	(B)-3 [35.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [0.5]	(S)-1 [4000]

[0495] 表 32中の各略号中、(A)－1、(A)－24、(A)－25、(D)－1、(E)－1及び(S)－1は前記同様であり、(B)－3は下記化合物(B)－3を意味する。

また、[]内の数値は配合量（質量部）である。

[0496]

[化112]



... (B) - 3

[0497] [レジストパターンの形成2]

各例のポジ型レジスト組成物を、90℃にて36秒間のヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した8インチのシリコンウェーハ上に、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で表29に示す温度で60秒間の条件でプレベーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚60nmのレジスト膜を形成した。

次いで、前記レジスト膜に対し、電子線描画機HL-800D（VSB）（Hitachi社製）を用い、加速電圧70kVにて露光を行い、表29に示す温度で60秒間のPEB処理を行い、さらに23℃にてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の2.38質量%水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業（株）製）を用いて60秒間アルカリ現像し、純水を用いて15秒間水リンスし、振り切り乾燥を行った。

続いて、ホットプレート上で100℃、60秒間のポストベークを行った。

その結果、いずれの例においても、ライン幅100nm、ピッチ200nmの1:1LSパターンが形成された。

該LSパターンが形成される最適露光量 E_{op} （ $\mu C/cm^2$ ；感度）を求め、該 E_{op} におけるELマージン（10%）、LWR、形状について上記と同様に評価を行った。

結果を表33に示す。

[0498] [表33]

	PAB (°C)	PEB (°C)	E _{op} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	10%EL (%)	LWR (nm)	形状
実施例 39	100	90	48.1	27.70	7.49	A
比較例 26	100	90	56.8	25.45	7.53	B
比較例 27	100	90	53.5	25.19	7.64	B

[0499] 表 3 3 の結果から、本発明に係る実施例 3 9 のレジスト組成物は、比較例 2 6 ～ 2 7 のレジスト組成物に比べて、高感度であり、且つ、E L マージン、L E R 等のリソグラフィー特性及びパターン形状に優れることが確認できた。

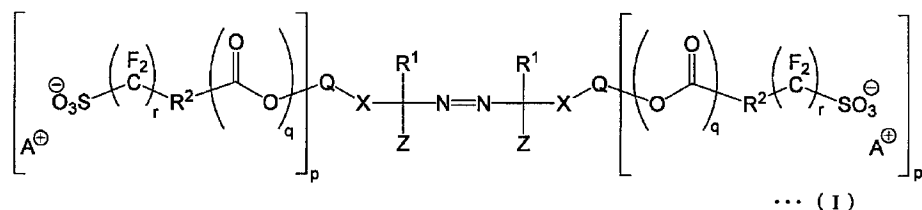
産業上の利用可能性

[0500] 本発明によれば、リソグラフィー特性及びパターン形状に優れたレジスト組成物、該レジスト組成物用として有用な新規重合体、該重合体の製造に用いるラジカル重合開始剤として有用な新規化合物、該化合物の製造方法、該化合物からなるラジカル重合開始剤、及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される化合物。

[化1]

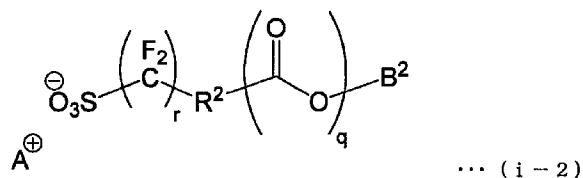
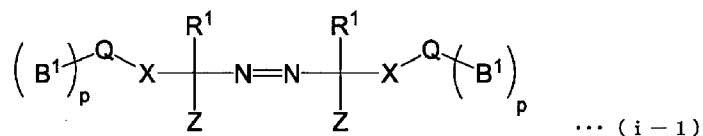


[式中、R¹は炭素数1～10の炭化水素基であり、Zは炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、R¹とZとは相互に結合して環を形成していてもよい。Xは2価の連結基であって、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、及び $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-$ のいずれかを、少なくとも式中のQと接する末端に有する。pは1～3の整数である。Qは(p+1)価の炭化水素基であり、pが1の場合のみ、Qは単結合であってもよい。R²は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、qは0又は1であり、rは0～8の整数であり、A⁺は金属カチオン又は有機カチオンである。式中の複数のR¹、Z、X、p、Q、R²、q、r、A⁺はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[請求項2] 請求項1に記載の化合物からなるラジカル重合開始剤。

[請求項3] 請求項1に記載の化合物の製造方法であって、
下記一般式（i-1）で表される化合物と、下記一般式（i-2）
で表される化合物とを反応させる工程を含む製造方法。

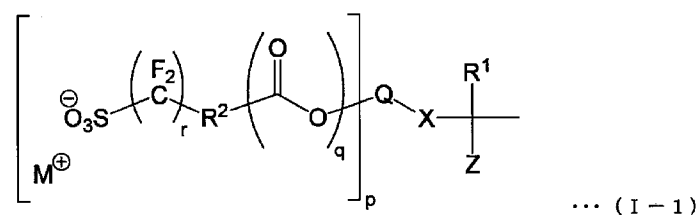
[化2]



[式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基であり、 Z は炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、 R^1 と Z とは相互に結合して環を形成していてもよい。 X は2価の連結基であって、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、及び $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-$ のいずれかを、少なくとも式中の Q と接する末端に有する。 p は1～3の整数である。 Q は $(p+1)$ 価の炭化水素基であり、 p が1の場合のみ、 Q は単結合であってもよい。 R^2 は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、 q は0又は1であり、 r は0～8の整数であり、 A^+ は金属カチオン又は有機カチオンである。 B^1 、 B^2 はそれぞれ独立に H 又は OH である。式中の複数の R^1 、 Z 、 X 、 p 、 Q 、 B^1 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[請求項4] 主鎖の少なくとも一方の末端に下記一般式(1-1)で表される基を有する重合体。

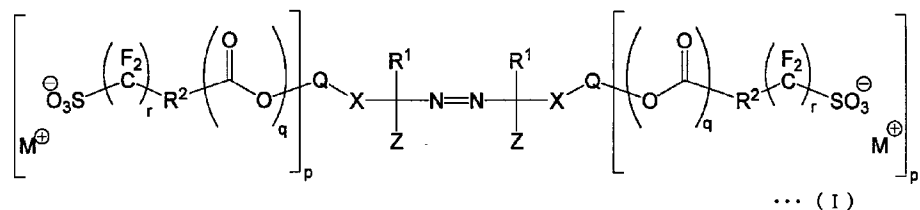
[化3]



[式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基であり、 Z は炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、 R^1 と Z とは相互に結合して環を形成していてもよい。 X は2価の連結基であって、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかを、少なくとも式中の Q と接する末端に有する。 p は1～3の整数である。 Q は $(p+1)$ 価の炭化水素基であり、 p が1の場合のみ、 Q は単結合であってもよい。 R^2 は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、 q は0又は1であり、 r は0～8の整数であり、 M^+ は有機カチオンである。]

[請求項5] 下記一般式(1)で表される化合物からなるラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合により得られるラジカル重合体である請求項4に記載の重合体。

[化4]



[式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基であり、 Z は炭素数1～10の炭化水素基又はシアノ基であり、 R^1 と Z とは相互に結合して環を形成していてもよい。 X は2価の連結基であって、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、及び $-NH-C(=NH)-$ のいずれかを、少なくとも式中の Q と接する末端に有する。 p は1～3の整数である。 Q は $(p+1)$ 価の炭化水素基であり、 p が1の場合のみ、 Q は単結合であってもよい。 R^2 は単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい芳香族基であり、

q は 0 又は 1 であり、r は 0 ～ 8 の整数であり、M⁺は有機カチオンである。式中の複数の R¹、Z、X、p、Q、R²、q、r、M⁺はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[請求項6] 請求項 4 又は 5 に記載の重合体を含むレジスト組成物。

[請求項7] 前記重合体が、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する請求項 6 に記載のレジスト組成物。

[請求項8] 酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する、露光により酸を発生する基材成分 (A)、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) (但し、前記基材成分 (A) を除く) を含むレジスト組成物であって、

前記基材成分 (A) が、請求項 4 又は 5 に記載の重合体を含むレジスト組成物。

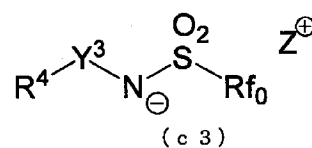
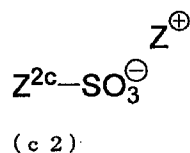
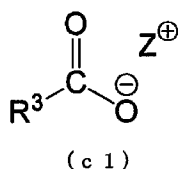
[請求項9] 前記重合体が、酸の作用により極性が増大する請求項 8 に記載のレジスト組成物。

[請求項10] 前記重合体が、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 (a 1) を有する請求項 9 に記載のレジスト組成物。

[請求項11] さらに、露光により pK_a が 0 以上である酸を発生する酸発生剤成分 (C) (但し、前記基材成分 (A) 及び酸発生剤成分 (B) を除く) を含む、請求項 8 ～ 10 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

[請求項12] 前記酸発生剤成分 (C) が、下記一般式 (c 1) で表される化合物 (C 1)、下記一般式 (c 2) で表される化合物 (C 2)、及び下記一般式 (c 3) で表される化合物 (C 3) からなる群から選ばれる 1 つ以上を含む請求項 11 に記載のレジスト組成物。

[化5]



[式中、 R^3 は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 Z^{2c} は置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^4 は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基またはアリーレン基であり、 R^f は炭化水素基であり、 Z^+ はそれぞれ独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。]

[請求項13] 請求項6～12のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いて支持体上に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含むレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C309/12(2006.01)i, C07C303/22(2006.01)i, C08F4/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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)

C07C309/12, C07C303/22, C08F4/04, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	SEDLAK, M. and TAUER, K., Synthesis and characterization of new surface active azo initiators for radical reactions, Molecules [Electronic Publication], 2000, Vol.5, No.5, p.730-736	1, 2, 4, 5 3 6-13
X A	IMROZ ALI, A.M. et al., Comparing emulsion polymerization of methacrylate-monomers with different hydrophilicity, Polymer, 2005, Vol.46, No.4, p.1017-1023	1, 2, 4, 5 3, 6-13
X A	ASLAMAZOVA, T.R. and TAUER, K., On the colloidal stability of poly(methyl methacrylate) and polystyrene particles prepared with surface-active initiators, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, Vol.300, No.3, p.260-267	1, 2, 4, 5 3, 6-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 August, 2012 (17.08.12)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2012 (04.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065389

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-95643 A (Central Glass Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; paragraphs [0083] to [0086], [0102] to [0171], [0333] to [0356] & WO 2010/044372 A1	4-10,13 1-3,11,12
X A	JP 2010-77404 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0026], [0027], [0191] to [0244] & US 2010/0055608 A1	4-10,13 1-3,11,12
Y A	US 2002/0055124 A1 (THE SCRIPPS RESEARCH INSTITUTE), 09 May 2002 (09.05.2002), paragraph [0088]; fig. 8 (Family: none)	3 1,2,4-13
Y A	JP 2010-37528 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraphs [0027] to [0029] (Family: none)	3 1,2,4-13
A	JP 6-65310 A (Sanshin Chemical Industry Co., Ltd.), 08 March 1994 (08.03.1994), (Family: none)	1-13
A	GB 916782 A (RHONE POULENC S.A.), 30 January 1963 (30.01.1963), & US 3161630 A	1-13

The invention described in claim 4 relates to a polymer having a group represented by general formula (I-1) at at least one end of the main chain, and the invention described in claim 5 relates to a radical polymer produced by the radical polymerization using a radical polymerization initiator comprising a compound represented by formula (I). It is considered that the polymers include polymers having various structures within their scopes.

(In the invention described in claim 5, it is specified to use a radical polymerization initiator comprising a compound represented by formula (I). However, the polymer, after all, means just a polymer having a group represented by general formula (I-1) at at least one end of the main chain, and it is impossible to distinguish the polymer from a polymer which has a group represented by general formula (I-1) at at least one end of the main chain but is produced without using a compound represented by formula (I) as a radical polymer. Consequently, it is considered that the invention described in claim 4 and the invention described in claim 5 relate to the same polymer.)

Meanwhile, in the section "Detailed description of the invention", only a polymer having a group represented by formula (I-1) wherein X-Q represents $(\text{CH}_2)_2\text{-C}(\text{O})\text{-O}$, R^2 represents C, q represents 0, and each of r and p represents 1 is described as a specific example and any polymer which has a group represented by formula (I-1) and having another structure at an end is not described specifically.

Thus, those polymers which are disclosed in the meaning within PCT Article 5 are only polymers each of which has a group represented by formula (I-1) having a specific structure as described in the description at an end. Therefore, these claims are not supported satisfactorily in the meaning within PCT Article 6.

Such being the case, the search was carried out on a part which is disclosed in and supported by the description, i.e., a polymer having a group represented by formula (I-1) wherein X-Q represents $(\text{CH}_2)_2\text{-C}(\text{O})\text{-O}$, R^2 represents C, q represents 0, and each of r and p represents 1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C309/12(2006.01)i, C07C303/22(2006.01)i, C08F4/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C07C309/12, C07C303/22, C08F4/04, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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(STN), 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
X Y A	SEDLAK, M. and TAUER, K., Synthesis and characterization of new surface active azo initiators for radical reactions, Molecules [Electronic Publication], 2000, Vol.5, No.5, p.730-736	1, 2, 4, 5 3 6-13
X A	IMROZ ALI, A. M. et al., Comparing emulsion polymerization of methacrylate-monomers with different hydrophilicity, Polymer, 2005, Vol.46, No.4, p.1017-1023	1, 2, 4, 5 3, 6-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

1 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上村 直子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

4 5 0 8

C (続き) . 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
X A	ASLAMAZOVA, T. R. and TAUER, K., On the colloidal stability of poly(methyl methacrylate) and polystyrene particles prepared with surface-active initiators, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, Vol. 300, No. 3, p. 260-267	1, 2, 4, 5 3, 6-13
X A	JP 2010-95643 A (セントラル硝子株式会社) 2010. 04. 30, 特許請求の範囲、【0083】～【0086】、【0102】～【0171】、【0333】～【0356】段落 & WO 2010/044372 A1	4-10, 13 1-3, 11, 12
X A	JP 2010-77404 A (信越化学工業株式会社) 2010. 04. 08, 特許請求の範囲、【0026】、【0027】、【0191】～【0244】段落 & US 2010/0055608 A1	4-10, 13 1-3, 11, 12
Y A	US 2002/0055124 A1 (THE SCRIPPS RESEARCH INSTITUTE) 2002. 05. 09, 【0088】段落、FIGURE 8 (ファミリーなし)	3 1, 2, 4-13
Y A	JP 2010-37528 A (東京応化工業株式会社) 2010. 02. 18, 【0027】～【0029】段落 (ファミリーなし)	3 1, 2, 4-13
A	JP 6-65310 A (三新化学工業株式会社) 1994. 03. 08, (ファミリーなし)	1-13
A	GB 916782 A (RHONE POULENC SA) 1963. 01. 30, & US 3161630 A	1-13

請求項4に係る発明は、主鎖の少なくとも一方の末端に一般式(I-1)で表される基を有する重合体に関するもの、請求項5に係る発明は、式(I)で表される化合物からなるラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合により得られるラジカル重合体に関するものであり、当該重合体には様々な構造を有する重合体が含まれていると認められる。

(なお、請求項5に係る発明は式(I)で表される化合物からなるラジカル重合開始剤を用いることを特定しているが、当該重合体は結局のところ主鎖の少なくとも一方の末端に一般式(I-1)で表される基を有する重合体自体を意味し、主鎖の少なくとも一方の末端に一般式(I-1)で表される基を有するが式(I)で表される化合物をラジカル重合体として使用していない重合体と区別できないから、請求項4に係る発明と請求項5に係る発明とは同じ重合体であると認められる。)

一方、発明の詳細な説明には、具体例として式(I-1)においてX-Qが $(CH_2)_2-C(O)-O$ 、 R^2 がC、qが0、r及びpが1である基を有する重合体が記載されているのみで、その他の構造の式(I-1)の基を末端に有する重合体については具体的に記載されていない。

してみると、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定の構造の式(I-1)の基を末端に有する重合体のみであり、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、式(I-1)においてX-Qが $(CH_2)_2-C(O)-O$ 、 R^2 がC、qが0、r及びpが1である基を有する重合体について行った。