

(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  
2020年12月24日(24.12.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/255585 A1**

(51) 国際特許分類:

*C07C 381/12* (2006.01) *C07C 311/51* (2006.01)  
*C07C 303/44* (2006.01) *C07D 275/06* (2006.01)  
*C07C 309/10* (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)  
*C07C 309/12* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)  
*C07C 309/17* (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)  
*C07C 309/19* (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)  
*C07C 309/65* (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/018893

(22) 国際出願日: 2020年5月12日(12.05.2020)

(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 2019-113768 2019年6月19日(19.06.2019) JP

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

(72) 発明者: 上村 稔 (UEMURA Minoru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士

フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小島 雅史 (KOJIMA Masafumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由 (GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山本 慶 (YAMAMOTO Kei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 王 惠瑜 (OU Keiyu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** METHOD FOR PURIFYING COMPOUND THAT GENERATES ACID WHEN IRRADIATED WITH ACTIVE LIGHT OR RADIATION, METHOD FOR PRODUCING ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN FORMING METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a method for purifying a compound that generates an acid when irradiated with active light or radiation, said method being capable of reducing the content of metal impurities, while having excellent recoverability and low LWR change rate (%) that is calculated by the formula below. LWR change rate (%) = ((LWR of pattern that uses active light sensitive or radiation sensitive resin composition containing unpurified acid diffusion control agent) - (LWR of pattern that uses active light sensitive or radiation sensitive resin composition containing acid diffusion control agent purified by means of acidic aqueous solution)) / (LWR of pattern that uses active light sensitive or radiation sensitive resin composition containing unpurified acid diffusion control agent) × 100 The present invention also provides: a method for producing an active light sensitive or radiation sensitive resin composition, said method comprising the above-described purification method; a pattern forming method; and a method for producing an electronic device. A method for purifying a compound that generates an acid when irradiated with active light or radiation, said method comprising a purification step wherein a compound that generates an acid when irradiated with active light or radiation, while having a conjugate acid that has an acid dissociation constant of -2.0 or more but less than 5.0 is cleaned by means of an acidic aqueous solution, with the value obtained by subtracting the above-described acid dissociation constant from the pH of the acidic aqueous solution being -1.0 or more. Meanwhile, in cases where the conjugate acid of the compound has two or more acid dissociation constants, one or more of the two or more acid dissociation constants is -2.0 or more but less than 5.0.

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：回収性に優れつつ、金属不純物の含有量を低減でき、且つ、下記式より算出されるLWR変動率（％）が小さい、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法を提供する。LWR変動率（％）＝ $\left\{ \left| \left( \text{未精製の酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR} \right) - \left( \text{酸性水溶液で精製を実施した酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR} \right) \right| / \text{未精製の酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR} \right\} \times 100$ 。また、上記精製方法を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供する。活性光線又は放射線の照射によって酸を発生し、且つ、共役酸の酸解離定数が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である化合物を酸性水溶液で洗浄する精製工程を含み、上記酸性水溶液のpHから上記酸解離定数を差引いた値が、 $-1.0$ 以上である、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。但し、上記化合物の共役酸が2つ以上の酸解離定数を有する場合、2つ以上の酸解離定数のうちの1つ以上が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である。

## 明 細 書

### 発明の名称：

活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] K r F エキシマレーザー（248nm）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うべく、化学増幅を利用したパターン形成方法が用いられている。例えば、ポジ型の化学増幅法では、まず、露光部に含まれる光酸発生剤が、光照射により分解して酸を発生する。そして、露光後のベーク（P E B : P o s t E x p o s u r e B a k e）過程等において、発生した酸の触媒作用により、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下「レジスト組成物」ともいう。）に含まれる樹脂が有するアルカリ不溶性の基をアルカリ可溶性の基に変化させる等して現像液に対する溶解性を変化させる。その後、例えば塩基性水溶液を用いて、現像を行う。これにより、露光部を除去して、所望のパターンを得る。

また、一般的に、レジスト組成物には、樹脂と光酸発生剤に加えて、露光により光酸発生剤から発生する酸の拡散を制御するために、クエンチャー成分（酸拡散制御剤）が含まれている場合が多い。例えば、特許文献1では、この酸拡散制御剤として、露光によってクエンチャーとしての作用を発現し得る光塩基失活成分を使用している。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-102260号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、昨今においては、レジスト組成物に配合される各種成分に含まれる金属不純物の含有量を低減する試みがなされている。

今般、本発明者らは、特許文献1を参照して、露光によってクエンチャーとしての作用を発現し得る酸拡散制御剤中に含まれる金属不純物の除去方法を検討したところ、特許文献1で使用されるような水による分液処理では、金属不純物の含有量を昨今要求される水準まで低減するのが困難であることを知見している。

しかし、更に検討を進めた所、酸性水溶液による分液処理によれば金属不純物の含有量をより低減し得るとの知見を得たが、一方で、酸性水溶液による分液処理により精製した酸拡散制御剤が配合されたレジスト組成物は、上記精製を実施していない酸拡散制御剤を使用した場合と比較して、形成されるレジストパターンのパターン線幅の揺らぎ（LWR（line width roughness））が悪化する（より詳細には、精製によって酸拡散制御剤の機能が損なわれ、結果として、レジストパターンのLWRが悪化する）ことを明らかとした。すなわち、下記式より算出されるLWR変動率（％）を低減するための改善も併せて必要であることを知見した。

$$\text{LWR 変動率 (\%)} = \{ | (\text{未精製の酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR}) - (\text{酸性水溶液で精製を実施した酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR}) | / \text{未精製の酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR} \} \times 100$$

[0005] また、酸拡散制御剤によっては、酸性水溶液による分液処理による回収性が低い（言い換えると、 $\{ (\text{精製前の質量} - \text{精製後の質量}) / \text{精製前の質量} \} \times 100$ で表される回収率（％）が小さい）場合があることを知見している。

[0006] そこで、本発明は、露光によってクエンチャーとしての作用を発現し得る酸拡散制御剤の精製方法を提供することを課題とする。具体的には、回収性に優れつつ、金属不純物の含有量を低減でき、且つ、下記式より算出されるLWR変動率(%)が小さい、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法を提供することを課題とする。LWR変動率(%) = 
$$\{ |( \text{未精製の酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR} ) - ( \text{酸性水溶液で精製を実施した酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR} ) | / \text{未精製の酸拡散制御剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターンのLWR} \} \times 100$$

[0007] また、本発明は、上記精製方法を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することも課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成させた。すなわち、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0009] 〔1〕 活性光線又は放射線の照射によって酸を発生し、且つ、共役酸の酸解離定数が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である化合物を酸性水溶液で洗浄する精製工程を含み、

上記酸性水溶液のpHから上記酸解離定数を差引いた値が、 $-1.0$ 以上である、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。

但し、上記化合物の共役酸が2つ以上の酸解離定数を有する場合、2つ以上の酸解離定数のうちの1つ以上が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である。

〔2〕 上記酸性水溶液は、酸性物質を含み、

上記酸性物質の酸解離定数が $5.0$ 以下である、〔1〕に記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。但し、上記酸性物質が2つ以上の酸解離定数を有する場合、2つ以上の酸解離定数のうちの

1つ以上が、5. 0以下の数値範囲を満たす。

〔3〕 上記化合物が、アニオン部位 $A^-$ とカチオン部位 $M^+$ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によってHAで表される酸性部位を形成する構造部位を2つ以上含む化合物である、〔1〕又は〔2〕に記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。

〔4〕 上記化合物が、後述する化合物（1-1）及び後述する化合物（1-2）のうちの1種以上である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。

〔5〕 上記酸性水溶液が、酸性物質として塩酸を含む塩酸水である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。

〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法によって活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物を精製する精製工程と、

上記精製工程を経た上記化合物と、酸の作用により分解して極性が増大する基を有する樹脂とを含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する組成物調製工程と、を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔7〕 〔6〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法により得られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、

上記レジスト膜を露光する工程と、

上記露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程と、を有する、パターン形成方法。

〔8〕 〔7〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、回収性に優れつつ、金属不純物の含有量を低減でき、且

つ、上記式より算出されるLWR変動率(%)が小さい、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法を提供できる。

また、本発明によれば、上記精製方法を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供できる。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施態様に限定されない。

本明細書中における基(原子団)の表記について、本発明の趣旨に反しない限り、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

置換基は、特に断らない限り、1価の置換基が好ましい。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線(EUV光: Extreme Ultraviolet)、X線、及び電子線(EB: Electron Beam)等を意味する。本明細書中における「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

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

本明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上

限值として含む意味で使用される。

本明細書において表記される二価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「X-Y-Z」なる一般式で表される化合物中の、Yが-COO-である場合、Yは、-CO-O-であってもよく、-O-CO-O-であってもよい。また、上記化合物は「X-CO-O-Z」であってもよく「X-O-CO-Z」であってもよい。

[0012] 本明細書において、(メタ)アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、(メタ)アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

本明細書において、樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、数平均分子量(M<sub>n</sub>)、及び分散度(分子量分布ともいう)(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は、GPC(Gel Permeation Chromatography)装置(東ソー製HLC-8120GPC)によるGPC測定(溶媒:テトラヒドロフラン、流量(サンプル注入量):10μL、カラム:東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度:40℃、流速:1.0mL/分、検出器:示差屈折率検出器(Refractive Index Detector))によるポリスチレン換算値として定義される。

[0013] 本明細書において酸解離定数(pK<sub>a</sub>)とは、水溶液中での酸解離定数(pK<sub>a</sub>)を表し、具体的には、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求められる値である。本明細書中に記載した酸解離定数(pK<sub>a</sub>)の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示す。

[0014] ソフトウェアパッケージ1: Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)。

[0015] 一方で、酸解離定数(pK<sub>a</sub>)は、分子軌道計算法によっても求められる。この具体的な方法としては、熱力学サイクルに基づいて、水溶液中におけ

る $H^+$ 解離自由エネルギーを計算することで算出する手法が挙げられる。 $H^+$ 解離自由エネルギーの計算方法については、例えばDFT（密度汎関数法）により計算することができるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、DFTを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Gaussian 16が挙げられる。

[0016] 本明細書中の酸解離定数（ $pK_a$ ）とは、上述した通り、ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求められる値を指すが、この手法により酸解離定数（ $pK_a$ ）が算出できない場合には、DFT（密度汎関数法）に基づいてGaussian 16により得られる値を採用するものとする。

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

[0017] 本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0018] [活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法]

本発明の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物（以下「光酸発生剤」ともいう。）の精製方法（以下「本発明の精製方法」ともいう。）は、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生し、且つ、共役酸の酸解離定数が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である化合物（以下「化合物（1）」ともいう。）を酸性水溶液で洗浄する精製工程を含み、上記酸性水溶液の $pH$ から上記酸解離定数を差引いた値が、 $-1.0$ 以上である。

但し、上記化合物（1）の共役酸が2つ以上の酸解離定数を有する場合、2つ以上の酸解離定数のうちの1つ以上が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である。

[0019] 本発明の精製方法の第一の特徴点としては、共役酸の酸解離定数が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満であって、いわゆる酸拡散制御剤として使用し得る化合物（1）を酸性水溶液で行う点が挙げられる。化合物（1）を酸性水溶液で洗

浄することで、化合物（１）の回収性に優れつつ、化合物（１）中に含まれる金属不純物の含有量を低減できる。また、本発明の精製方法の第二の特徴点としては、上記洗浄に際して、酸性水溶液のpHから化合物（１）の共役酸の酸解離定数を差引いた値を $-1.0$ 以上（つまり、酸性水溶液のpH $-$ 化合物（１）の共役酸の酸解離定数 $\geq -1.0$ ）とする点が挙げられる。この構成により、精製によって化合物（１）の酸拡散制御剤としての機能が損なわれることがなく、すなわちLWR変動率（％）が小さい。

なお、化合物（１）の共役酸の酸解離定数が $5.0$ 以上と大きくなるほど、酸性水溶液のpHを高くする必要性が生じ、結果として、洗浄工程での金属不純物の除去効率が低下する傾向がある。

[0020] 本発明の精製方法は、化合物（１）が、化合物（１－１）及び化合物（１－２）である場合、LWR変動率（％）が顕著に小さい効果を有する。

[0021] 以下において、まず、化合物（１）及び酸性水溶液について説明し、次いで、精製工程の手順について説明する。

[0022] [化合物（１）]

化合物（１）は、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生し、且つ、共役酸の酸解離定数が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である化合物である。

上記酸解離定数の下限値としては、なかでも、 $-1.0$ 以上が好ましく、 $-0.5$ 以上がより好ましい。また、上記酸解離定数の上限値としては、なかでも、 $4.0$ 以下が好ましい。

化合物（１）の酸解離定数の測定方法としては、既述のとおりである。

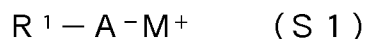
化合物（１）の共役酸が２つ以上の酸解離定数を有する場合、２つ以上の酸解離定数のうちの１つ以上が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である。例えば、後述する化合物（１－１）の場合、化合物P1（（化合物１－１）の共役酸に該当する。）の酸解離定数 $a_1$ 及び酸解離定数 $a_2$ のうち、いずれか１つ以上が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満であればよい。

[0023] 化合物（１）としては特に制限されないが、アニオン部位 $A^-$ とカチオン部位 $M^+$ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によってHAで表される酸

性部位を形成する構造部位を1つ以上含む化合物であることが好ましく、アニオン部位 $A^-$ とカチオン部位 $M^+$ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって $HA$ で表される酸性部位を形成する構造部位を2つ以上含む化合物であることがより好ましい。

[0024] なお、本明細書中、化合物(1)の共役酸とは、以下の形態を意図する。

例えば、化合物(1)が、アニオン部位 $A^-$ とカチオン部位 $M^+$ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって $HA$ で表される酸性部位を形成する構造部位を含む化合物である場合、化合物(1)の共役酸とは、上記構造部位中のカチオン部位をプロトンに置き換えてなる化合物を意図する。例えば、化合物(1)が、下記式(S1)で表される化合物である場合、共役酸は、 $R^1-AH$ である。



( $R^1$ は、有機基を表す。 $A^-$ は、アニオン部位を表す。 $M^+$ は、カチオン部位を表す。)

[0025] 化合物(1)としては、具体的には、以下に示す化合物(1-1)～化合物(1-5)等が挙げられ、なかでも、化合物(1-1)又は化合物(1-2)が好ましい。

以下においては、まず、化合物(1-1)及び化合物(1-2)について説明する。化合物(1-1)及び化合物(1-2)は、アニオン部位 $A^-$ とカチオン部位 $M^+$ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって $HA$ で表される酸性部位を形成する構造部位を2つ以上含む化合物に該当する。

[0026] <化合物(1-1)>

以下において、化合物(1-1)について説明する。

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

構造部位X：アニオン部位 $A_1^-$ とカチオン部位 $M_1^+$ とからなり、且つ活

性光線又は放射線の照射によって $HA_1$ で表される第1の酸性部位を形成する構造部位

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

但し、化合物(1-1)は、下記条件1を満たす。

条件1：上記化合物(1-1)において上記構造部位X中の上記カチオン部位 $M_1^+$ 及び上記構造部位Y中の上記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる化合物P1（化合物1-1）の共役酸に該当する。）が、上記構造部位X中の上記カチオン部位 $M_1^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_1$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_1$ と、上記構造部位Y中の上記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_2$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_2$ を有し、且つ、上記酸解離定数 $a_1$ よりも上記の酸解離定数 $a_2$ の方が大きい。

なお、酸解離定数 $a_1$ 及び酸解離定数 $a_2$ は、上述した方法により求められる。化合物P1の酸解離定数 $a_1$ 及び酸解離定数 $a_2$ とは、より具体的に説明すると、化合物P1の酸解離定数を求めた場合において、化合物P1（化合物P1は、「 $HA_1$ と $HA_2$ を有する化合物」に該当する。）が「 $A_1^-$ と $HA_2$ を有する化合物」となる際の酸解離定数（ $pK_a$ ）が酸解離定数 $a_1$ であり、上記「 $A_1^-$ と $HA_2$ を有する化合物」が「 $A_1^-$ と $A_2^-$ を有する化合物」となる際の酸解離定数（ $pK_a$ ）が酸解離定数 $a_2$ である。

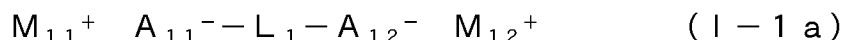
また、上記化合物P1とは、化合物(1-1)に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸に該当する。

[0027] 得られるパターンのLWR性能がより優れる点で、上記化合物P1において、酸解離定数 $a_1$ と上記酸解離定数 $a_2$ との差は、2.0以上が好ましく、3.0以上がより好ましい。なお、酸解離定数 $a_1$ と上記酸解離定数 $a_2$ との差の上限値は特に制限されないが、例えば、15.0以下である。

上記化合物 P 1 において、酸解離定数  $a_2$  は、 $-2.0$  以上  $5.0$  未満を満たすことが好ましい。上記酸解離定数  $a_2$  の下限値としては、なかでも、 $-1.0$  以上が好ましく、 $-0.5$  以上がより好ましい。また、上記酸解離定数の上限値としては、なかでも、 $4.0$  以下が好ましい。

[0028] また、得られるパターンの LWR 性能がより優れる点で、上記化合物 P 1 において、酸解離定数  $a_1$  は、 $1.0$  以下が好ましく、 $0.5$  以下がより好ましく、 $0.3$  以下が更に好ましく、 $0.1$  以下が特に好ましい。なお、酸解離定数  $a_1$  の下限値としては、 $-15.0$  以上が好ましい。

[0029] 化合物 (I-1) としては特に制限されないが、例えば、下記一般式 (I-1a) で表される化合物が挙げられる。



[0030] 一般式 (I-1a) 中、「 $M_{11}^{+}A_{11}^{-}$ 」及び「 $A_{12}^{-}M_{12}^{+}$ 」は、各々、構造部位 X 及び構造部位 Y に該当する。化合物 (I-1a) は、活性光線又は放射線の照射によって、 $HA_{11}-L_1-A_{12}H$  で表される酸を発生する。つまり、「 $M_{11}^{+}A_{11}^{-}$ 」は、 $HA_{11}$  で表される第 1 の酸性部位を形成し、「 $A_{12}^{-}M_{12}^{+}$ 」は、上記第 1 の酸性部位とは異なる構造の  $HA_{12}$  で表される第 2 の酸性部位を形成する。

[0031] 一般式 (I-1a) 中、 $M_{11}^{+}$  及び  $M_{12}^{+}$  は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

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

$L_1$  は、2 価の連結基を表す。

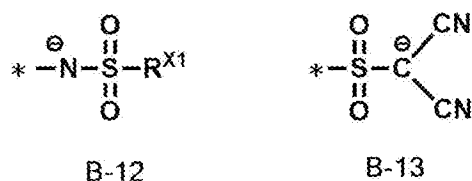
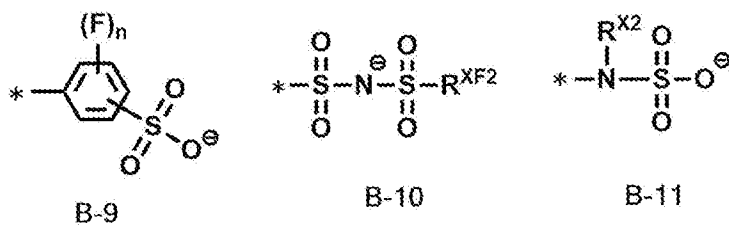
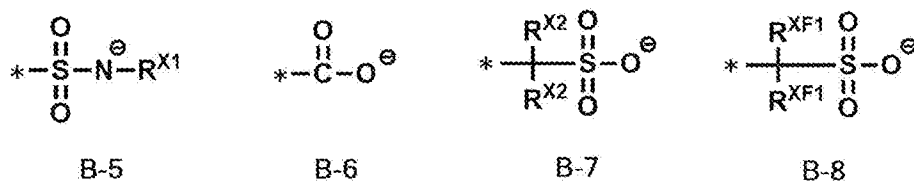
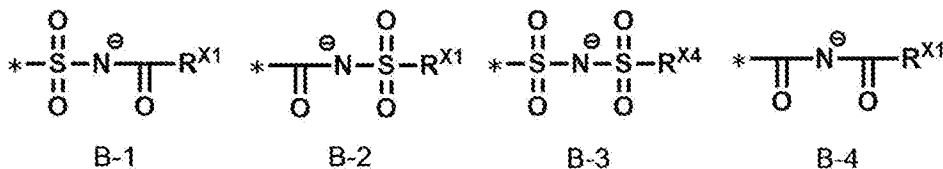
但し、上記一般式 (I-1a) において、 $M_{11}^{+}$  及び  $M_{12}^{+}$  で表される有機カチオンを  $H^{+}$  に置き換えてなる化合物 P 1a ( $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ ) において、 $A_{12}H$  で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_2$  は、 $HA_{11}$  で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_1$  よりも大きい。なお、酸解離定数  $a_1$  と酸解離定数  $a_2$  の好適値については、上述した通りである。

[0032] 一般式 (I-1a) 中、 $M_{11}^{+}$  及び  $M_{12}^{+}$  で表される有機カチオンについて

は、後述のとおりである。

[0033]  $A_{11}$ -及び $A_{12}$ -で表されるアニオン性官能基としては、例えば、下記一般式（B-1）～一般式（B-13）で表される基が挙げられる。

[0034] [化1]



[0035] 一般式（B-1）、（B-2）、（B-4）、（B-5）、及び（B-12）中、 $R^{\text{X}1}$ は、置換基を表す。

$R^{\text{X}1}$ としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は1～15が好ましく、1～10がより好ましい。

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

また、上記アルキル基は、炭素原子がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0036] 一般式 (B-3) 中、 $R^{x4}$  は、置換基を表す。

$R^{x4}$  としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましい。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、又はシアノ基が好ましい。なお、 $R^{x4}$  が置換基としてフッ素原子を有するアルキル基である場合、パーフルオロアルキル基でないことが好ましい。

また、上記アルキル基は、炭素原子がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0037] 一般式 (B-7) 及び (B-11) 中、 $R^{x2}$  は、水素原子、又は、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基を表す。

$R^{x2}$  で表されるフッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましい。

上記アルキル基は、フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0038] 一般式 (B-8) 中、 $R^{xF1}$  は、水素原子、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。但し、複数の  $R^{xF1}$  のうち、少なくとも 1 つはフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

$R^{xF1}$  で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましく、1 ~ 6 が更に好ましい。

[0039] 一般式 (B-10) 中、 $R^{xF2}$  は、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。

$R^{xF2}$  で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましく、1 ~ 6 が更に好ましい。

[0040] 一般式 (B-9) 中、 $n$  は、0～4 の整数を表す。

[0041]  $A_{11}^-$  及び  $A_{12}^-$  で表されるアニオン性官能基の組み合わせとしては特に制限されないが、例えば、 $A_{11}^-$  が一般式 (B-8) 又は (B-10) で表される基である場合、 $A_{12}^-$  で表されるアニオン性官能基としては、一般式 (B-1) ～ (B-7)、(B-9)、又は (B-11) ～ (B-13) で表される基が挙げられ、 $A_{11}^-$  が一般式 (B-7) で表される基である場合、 $A_{12}^-$  で表されるアニオン性官能基としては、一般式 (B-6) で表される基が挙げられる。

[0042] 一般式 (I-1a) 中、 $L_1$  で表される 2 価の連結基としては特に制限されず、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数 1～6。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数 3～15）、アルケニレン基（好ましくは炭素数 2～6）、2 価の脂肪族複素環基（少なくとも 1 つの N 原子、O 原子、S 原子、又は Se 原子を環構造内に有する 5～10 員環が好ましく、5～7 員環がより好ましく、5～6 員環が更に好ましい。）、及びこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基等が挙げられる。上記 R は、水素原子又は 1 価の置換基が挙げられる。1 価の置換基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数 1～6）が好ましい。

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

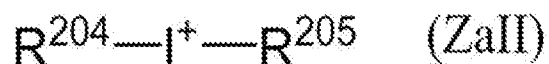
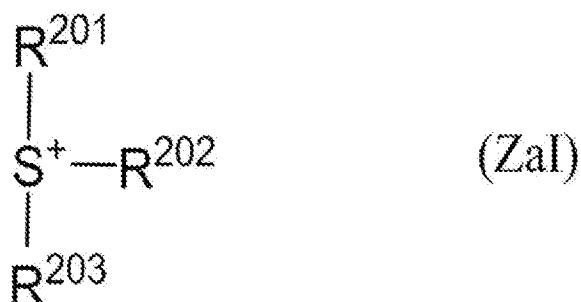
また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、上記アルケニレン基、及び上記 2 価の脂肪族複素環基は、置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

[0043] 一般式 (I-1a) 中の  $M_{11}^+$  及び  $M_{12}^+$  で表される有機カチオンの好ましい形態について詳述する。

$M_{11}^+$  及び  $M_{12}^+$  で表される有機カチオンは、それぞれ独立に、一般式 (Za1) で表される有機カチオン（カチオン (Za1)）又は一般式 (Za1

Ⅰ) で表される有機カチオン (カチオン (Z a Ⅰ Ⅰ)) が好ましい。

[0044] [化2]



[0045] 上記一般式 (Z a Ⅰ) において、

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

$\text{R}^{201}$ 、 $\text{R}^{202}$ 、及び $\text{R}^{203}$ としての有機基の炭素数は、通常1～30であり、1～20が好ましい。また、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基 (例えば、ブチレン基及びペンチレン基)、及び $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ が挙げられる。

[0046] 一般式 (Z a Ⅰ) における有機カチオンの好適な態様としては、後述する、カチオン (Z a Ⅰ - 1)、カチオン (Z a Ⅰ - 2)、一般式 (Z a Ⅰ - 3 b) で表される有機カチオン (カチオン (Z a Ⅰ - 3 b))、及び一般式 (Z a Ⅰ - 4 b) で表される有機カチオン (カチオン (Z a Ⅰ - 4 b)) が挙げられる。

[0047] まず、カチオン (Z a Ⅰ - 1) について説明する。

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

アリールスルホニウムカチオンは、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の一部がアリール基であり、残りがアルキル基又はシ

クロアルキル基であってもよい。

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうちの1つがアリール基であり、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうちの残りの2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ のうちの2つが結合して形成する基としては、例えば、1つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、又は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）が挙げられる。

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

[0048] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環構造を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

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

[0049]  $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、それぞれ独立に、アルキル基（例えば炭素数1

～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～14)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキルアルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基が挙げられる。

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

[0050] 次に、カチオン(Za1-2)について説明する。

カチオン(Za1-2)は、式(Za1)における $R^{201} \sim R^{203}$ が、それぞれ独立に、芳香環を有さない有機基を表すカチオンである。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

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

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

[0051]  $R^{201} \sim R^{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、炭素数1～10の直鎖状アルキル基又は炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基)、並びに、炭素数3～10のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基)が挙げられる。

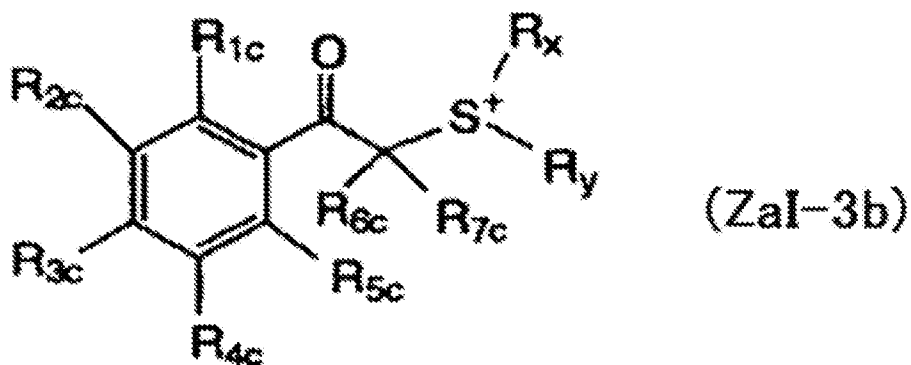
$R^{201} \sim R^{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0052] 次に、カチオン(Za1-3b)について説明する。

カチオン(Za1-3b)は、下記一般式(Za1-3b)で表されるカチオンである。

[0053]

[化3]



[0054] 一般式 (ZaI-3b) 中、

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

$R_{6c}$  及び  $R_{7c}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（*tert*-ブチル基等）、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアリール基を表す。

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

[0055]  $R_{1c} \sim R_{5c}$  中のいずれか2つ以上、 $R_{5c}$  と  $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$  と  $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$  と  $R_x$ 、及び  $R_x$  と  $R_y$  は、それぞれ結合して環を形成してもよく、この環は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

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

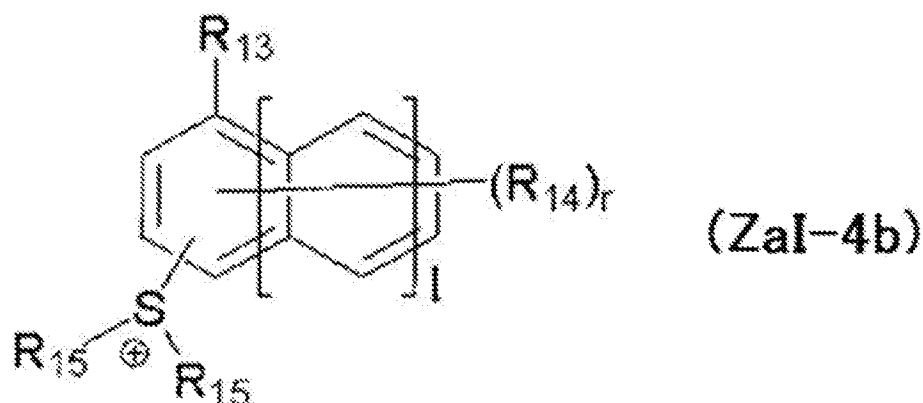
[0056]  $R_{1c} \sim R_{5c}$  中のいずれか2つ以上、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ 、及び $R_x$ と $R_y$ が結合して形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

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

[0057] 次に、カチオン（Z a l - 4 b）について説明する。

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

[0058] [化4]



[0059] 一般式（Z a l - 4 b）中、

$l$  は0～2の整数を表す。

$r$  は0～8の整数を表す。

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

$R_{14}$ は、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであつて

もよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい)を表す。これらの基は置換基を有してもよい。 $R_{14}$ は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水酸基等の上記基を表す。

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

[0060] 一般式(Z a l - 4 b)において、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、及び $R_{15}$ のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状である。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、又は*t*-ブチル基等がより好ましい。

[0061] 次に、一般式(Z a l l)について説明する。

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

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

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

[0062]  $R^{204}$ 及び $R^{205}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、そ

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

[0063] <化合物(1-2)>

次に、化合物(1-2)について説明する。

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

但し、化合物(1-2)は、下記条件2を満たす。

条件2：上記化合物(1-2)において上記構造部位X中の上記カチオン部位 $M_1^+$ 及び上記構造部位Y中のカチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる化合物P2（化合物1-2）の共役酸に該当する。）が、上記構造部位X中の上記カチオン部位 $M_1^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_1$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_1$ と、上記構造部位Y中の上記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_2$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_2$ を有し、且つ、上記酸解離定数 $a_1$ よりも上記酸解離定数 $a_2$ の方が大きい。

酸解離定数 $a_1$ 及び酸解離定数 $a_2$ は、上述した方法により求められる。

ここで、化合物P2の酸解離定数 $a_1$ 及び酸解離定数 $a_2$ について、より具体的に説明する。化合物(1-2)が、例えば、上記構造部位Xに由来する上記第1の酸性部位を2つと、上記構造部位Yに由来する上記第2の酸性部位を1つ有する酸を発生する化合物である場合、化合物P2は「2つの $HA_1$ と $HA_2$ とを有する化合物」に該当する。この化合物P2の酸解離定数を求めた場合、化合物P2が「1つの $A_1^-$ と1つの $HA_1$ と $HA_2$ とを有する化合物」となる際の酸解離定数（ $pK_a$ ）が酸解離定数 $a_1$ であり、「2つの

$A_1^-$ と $HA_2$ とを有する化合物」が「2つの $A_1^-$ と $A_2^-$ とを有する化合物」となる際の酸解離定数 ( $pK_a$ ) が酸解離定数  $a_2$  である。つまり、化合物 P 2 が、上記構造部位 X 中の上記カチオン部位  $M_1^+$  を  $H^+$  に置き換えてなる  $HA_1$  で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数  $a_1$  とみなす。

[0064] また、上記化合物 P 2 とは、化合物 (1-2) に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸に該当する。

なお、化合物 (1-2) は、上記構造部位 Y を複数有していてもよい。

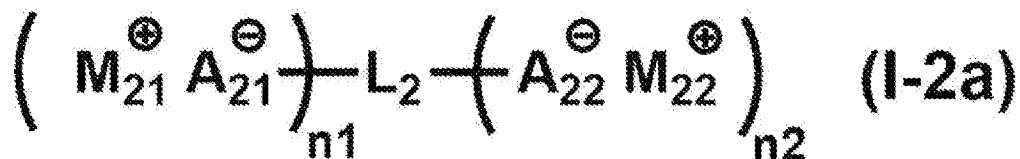
[0065] 得られるパターンの LWR 性能がより優れる点で、上記化合物 P 2 において、酸解離定数  $a_1$  と上記酸解離定数  $a_2$  との差は、2.0 以上が好ましく、3.0 以上がより好ましい。なお、酸解離定数  $a_1$  と上記酸解離定数  $a_2$  との差の上限値は特に制限されないが、例えば、15.0 以下である。

上記化合物 P 2 において、酸解離定数  $a_2$  は、-2.0 以上 5.0 未満を満たすことが好ましい。上記酸解離定数  $a_2$  の下限値としては、なかでも、-1.0 以上が好ましく、-0.5 以上がより好ましい。また、上記酸解離定数の上限値としては、なかでも、4.0 以下が好ましい。

[0066] また、得られるパターンの LWR 性能がより優れる点で、上記化合物 P 2 において、酸解離定数  $a_1$  は、1.0 以下が好ましく、0.5 以下がより好ましく、0.3 以下が更に好ましく、0.1 以下が特に好ましい。なお、酸解離定数  $a_1$  の下限値としては、-15.0 以上が好ましい。

[0067] 化合物 (1-2) としては特に制限されず、例えば、下記一般式 (1-2a) で表される化合物が挙げられる。

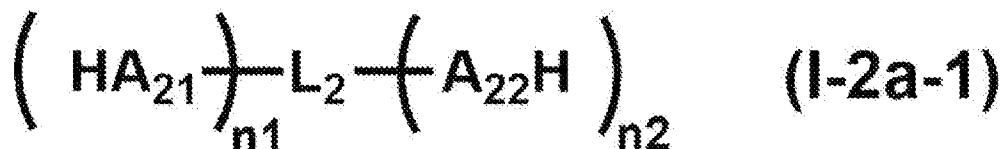
[0068] [化5]



[0069] 一般式 (1-2a) 中、「 $M_{21}^+A_{21}^-$ 」及び「 $A_{22}^-M_{22}^+$ 」は、各々、構造部位 X 及び構造部位 Y に該当する。化合物 (1-2a) は、活性光線又

は放射線の照射によって、下記一般式（ $1-2a-1$ ）で表される酸を発生する。つまり、「 $M_{21}^+A_{21}^-$ 」は、 $HA_{21}$ で表される第1の酸性部位を形成し、「 $A_{22}^-M_{22}^+$ 」は、上記第1の酸性部位とは異なる構造の $HA_{22}$ で表される第2の酸性部位を形成する。

[0070] [化6]



[0071] 一般式（ $1-2a$ ）中、 $M_{21}^+$ 及び $M_{22}^+$ は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

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

$L_2$ は、 $(n1 + n2)$ 価の有機基を表す。

$n1$ は、2以上の整数を表す

$n2$ は、1以上の整数を表す。

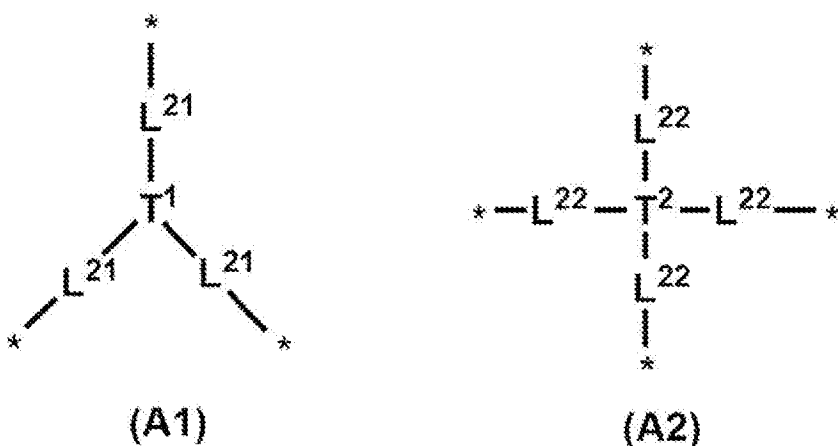
但し、上記一般式（ $1-2a$ ）において、 $M_{21}^+$ 及び $M_{22}^+$ で表される有機カチオンを $H^+$ に置き換えてなる化合物 $P2a$ （化合物 $P2a$ は、上記一般式（ $1-2a-1$ ）で表される化合物に該当する。一般式（ $1-2a-1$ ）で表される化合物は、一般式（ $1-2a$ ）で表される化合物の共役酸に該当する。）において、 $A_{22}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a2$ は、 $HA_{21}$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a1$ よりも大きい。なお、酸解離定数 $a1$ と酸解離定数 $a2$ の好適値については、上述した通りである。

[0072] 上記一般式（ $1-2a$ ）中、 $M_{21}^+$ 、 $M_{22}^+$ 、 $A_{21}^-$ 、及び $A_{22}^-$ は、各々上述した一般式（ $1-1a$ ）中の $M_{11}^+$ 、 $M_{12}^+$ 、 $A_{11}^-$ 、及び $A_{12}^-$ と同義であり、好適態様も同じである。

上記一般式（ $1-2a$ ）中、 $n1$ 個の $M_{21}^+$ 同士、 $n1$ 個の $A_{21}^-$ 同士は、各々互いに同一の基を表す。

[0073] 上記一般式 (1-2a) 中、 $L_2$  で表される ( $n_1 + n_2$ ) 価の有機基としては特に制限されず、例えば、下記 (A1) 及び下記 (A2) で表される基等が挙げられる。なお、下記 (A1) 及び (A2) 中、\* のうち少なくとも 2 個は  $A_{21}$ -との結合位置を表し、\* のうち少なくとも 1 個は  $A_{22}$ -との結合位置を表す。

[0074] [化7]



[0075] 上記 (A1) 及び (A2) 中、 $T^1$  は、3 価の炭化水素環基、又は 3 価の複素環基を表し、 $T^2$  は、炭素原子、4 価の炭化水素環基、又は 4 価の複素環基を表す。

[0076] 上記炭化水素環基は、芳香族炭化水素環基であっても、脂肪族炭化水素環基であってもよい。上記炭化水素環基に含まれる炭素数は、6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましい。

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

[0077] また、上記 (A1) 及び (A2) 中、 $L^{21}$  及び  $L^{22}$  は、それぞれ独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$L^{21}$  及び  $L^{22}$  で表される 2 価の連結基としては、上記一般式 (1-1a) 中の  $L_1$  で表される 2 価の連結基と同義であり、好適態様も同じである。

$n_1$  は、2 以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、例えば、6 以

下であり、4以下が好ましく、3以下がより好ましい。

$n_2$  は、1以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、例えば、3以下であり、2以下が好ましい。

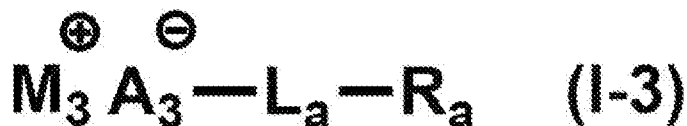
[0078] 上記化合物(1-1)及び化合物(1-2)で表される化合物の分子量は300～3000が好ましく、500～2000がより好ましく、700～1500が更に好ましい。

[0079] 次に、化合物(1-3)～化合物(1-5)について説明する。化合物(1-3)～化合物(1-5)は、アニオン部位 $A^-$ とカチオン部位 $M^+$ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によってHAで表される酸性部位を形成する構造部位を1つ含む化合物に該当する。

<化合物(1-3)>

以下において、まず、化合物(1-3)について説明する。

[0080] [化8]



[0081] 化合物(1-3)中、 $M_3^+$ は、有機カチオンを表す。 $A_3^-$ は、アニオン性官能基を表す。 $R_a$ は、水素原子、又は1価の有機基を表す。 $L_a$ は、単結合、又は2価の連結基を表す。但し、化合物(1-3)中の $M_3^+$ を $H^+$ に置き換えた $HA_3 - L_a - R_a$ で表される化合物Q(つまり、上記化合物(1-3)の共役酸に該当する。)において、 $HA_3$ で表される酸性部位の酸解離定数( $pK_a$ )は、-2.0以上5.0未満を満たす。

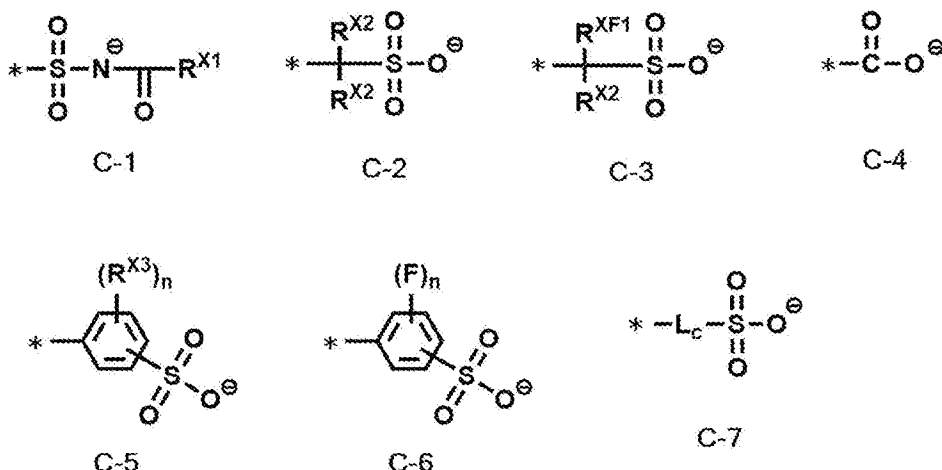
得られるパターンのLWR性能がより優れる点で、上記酸解離定数( $pK_a$ )の下限值としては、なかでも、-1.0以上が好ましく、-0.5以上がより好ましい。また、上記酸解離定数( $pK_a$ )の上限値としては、なかでも、4.0以下が好ましい。

[0082]  $M_3^+$ で表される有機カチオンとしては、化合物(1-1a)中の $M_{11}^+$ と同義であり、好適態様も同じである。

$A_3^-$ で表されるアニオン性官能基としては特に制限されないが、例えば、

下記一般式（C-1）～（C-7）で表される基を表す。

[0083] [化9]



[0084] 一般式（C-1）中、 $R^{X1}$ は、置換基を表す。

$R^{X1}$ としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は1～15が好ましく、1～10がより好ましい。

。

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

[0085] 一般式（C-2）及び（C-3）中、 $R^{X2}$ は、水素原子、又は、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基を表す。

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

上記アルキル基の炭素数は1～15が好ましく、1～10がより好ましい。

。

上記アルキル基は、フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0086] 一般式（C-3）中、 $R^{XF1}$ は、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。

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

[0087] 一般式 (C-5) 中、 $R^{x3}$  は、フッ素原子以外の置換基を表す。

$R^{x3}$  で表されるフッ素原子以外の置換基としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましい。

上記アルキレン基は、置換基（例えば、フッ素原子等）で置換されていてもよい。

[0088] 一般式 (C-5) 及 (C-6) 中、 $n$  は、0 ~ 4 の整数を表す。 $n$  としては、1 ~ 4 の整数がより好ましい。

[0089] 一般式 (C-7) 中、 $L$  は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキレン基を表す。上記アルキレン基の炭素数は、1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましい。

上記アルキレン基は、置換基（例えば、フッ素原子等）で置換されていてもよい。

[0090]  $L_a$  で表される 2 価の連結基としては特に制限されず、例えば、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及びアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 10。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）からなる群より選ばれる 1 種以上又は 2 種以上を組み合わせた基が挙げられる。

また、上記アルキレン基は、置換基（例えば、フッ素原子等）で置換されていてもよい。

[0091]  $R_a$  で表される 1 価の有機基としては特に制限されず、例えば、フルオロアルキル基（炭素数 1 ~ 10 が好ましく、炭素数 1 ~ 6 がより好ましい）、及び環状構造を含む有機基が挙げられ、なかでも環状の有機基が好ましい。

環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基として

は、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。なかでも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の炭素数7以上の嵩高い構造を有する脂環基が好ましい。

なお、上記脂環基は、炭素原子がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0092] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、及びアントリル基が挙げられる。

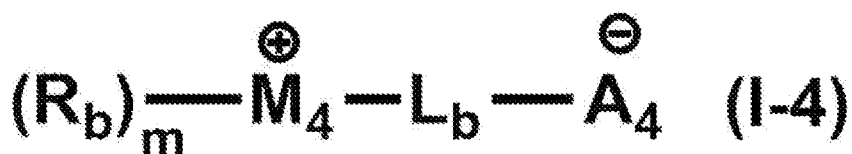
複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよいし、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、スルトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。ラクトン環及びスルトン環の例としては、後述する樹脂において例示したラクトン構造及びスルトン構造が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。

[0093] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及び、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0094] <化合物 (1-4)>

次に、化合物 (1-4) で表される化合物について説明する。

[0095] [化10]



[0096] 上記化合物 (1-4) 中、 $M_4^+$ は、硫黄イオン又はヨウ素イオンを表す。

$m$ は、1又は2を表し、 $M_4^+$ が硫黄イオンである場合には2であり、ヨウ素原子である場合には1である。

$R_b$ は、各々独立に、ヘテロ原子を含んでもよいアルキル基若しくはアルケニル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。なお、 $m$ が2の場合には、2つの $R_b$ は互いに結合して、環を形成していてもよい。

$L_b$ は、2価の連結基を表す。

$A_4^-$ は、アニオン性官能基を表す。

但し、化合物 (1-4) 中の $A_4^-$ を $HA_4$ に置き換えた $HA_4 - L_b - M_4^+ - (R_b)_m$ で表される化合物 $R$ において、 $HA_4$ で表される酸性部位の酸解離定数 ( $pK_a$ ) は、 $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満を満たす。

得られるパターンのLWR性能がより優れる点で、上記酸解離定数 ( $pK_a$ ) の下限値としては、なかでも、 $-1.0$ 以上が好ましく、 $-0.5$ 以上がより好ましい。また、上記酸解離定数 ( $pK_a$ ) の上限値としては、なかでも、 $4.0$ 以下が好ましい。

[0097]  $R_b$ で表されるヘテロ原子を含んでもよいアルキル基又はアルケニル基としては、特に制限されないが、例えば、 $-CH_2-$ がヘテロ原子で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基（好ましくは炭素数1~10）、及び $-CH_2-$ がヘテロ原子で置換されていてもよい炭素数1~20のアルケニル基（好ましくは炭素数2~10）等が挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。

なお、 $R_b$ で表されるヘテロ原子を含んでもよいアルキル基又はアルケ

ニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

また、 $R_b$ で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基又はアルケニル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。

[0098]  $R_b$ で表されるアリール基としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、及びアントリル基が挙げられる。

$R_b$ で表されるヘテロアリール基としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。このヘテロアリール基を構成する芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。

[0099]  $R_b$ で表されるアリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及び、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。

[0100]  $L_b$ で表される2価の連結基としては特に制限されず、例えば、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～10。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、及びアリーレン基（好ましくは炭素数6～10）からなる群より選ばれる1種以上又は2種以上を組み合わせた基が挙げられる。

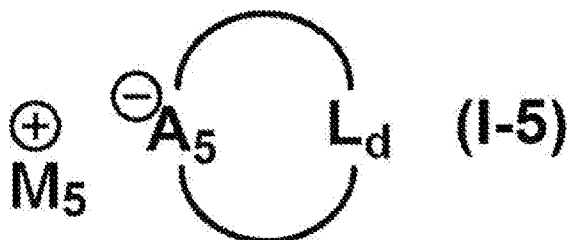
また、上記アルキレン基及びアリーレン基は、置換基（例えば、フッ素原子等）で置換されていてもよい。

[0101]  $A_4^-$ で表されるアニオン性官能基としては、上述した  $A_3^-$ で表されるアニオン性官能基と同義であり、好適態様も同じである。

[0102] <化合物 (I-5)>

[0103] 次に、化合物 (I-5) で表される化合物について説明する。

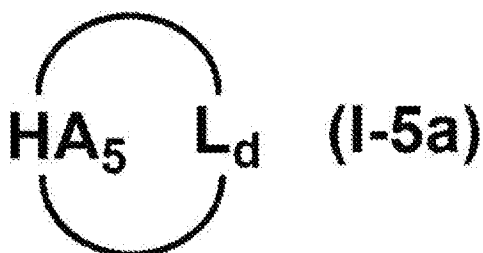
[化11]



[0104] 化合物 (I-5) 中、 $M_5^+$ は、有機カチオンを表す。 $A_5^-$ は、 $-CO-N^-$ 、 $-SO_2^-$ で表されるアニオン性官能基を表す。 $L_d$ は、ヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基、アリーレン基、又はヘテロアリーレン基を表す。但し、化合物 (I-5) 中の  $M_5^+$ を  $H^+$ に置き換えた下記式 (I-5a) で表される化合物 S (つまり、上記化合物 (I-5) の共役酸に該当する。) において、 $HA_5$ で表される酸性部位の酸解離定数 ( $pK_a$ ) は、 $-2.0$  以上  $5.0$  未満を満たす。

得られるパターンの LWR 性能がより優れる点で、上記酸解離定数 ( $pK_a$ ) の下限値としては、なかでも、 $-1.0$  以上が好ましく、 $-0.5$  以上がより好ましい。また、上記酸解離定数 ( $pK_a$ ) の上限値としては、なかでも、 $4.0$  以下が好ましい。

[0105] [化12]



[0106]  $M_5^+$ で表される有機カチオンとしては、化合物 (I-1a) 中の  $M_{11}^+$ と同義であり、好適態様も同じである。

[0107]  $L_d$ で表されるヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基としては特に制

限されず、例えば、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、及び $-\text{SO}_2-$ から選ばれる１種以上を含んでもよいアルキレン基（好ましくは炭素数１～１０。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）が挙げられる。上記アルキレン基は、鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。また、上記アルキレン基は、置換基（例えば、ハロゲン原子等）で置換されていてもよい。

$\text{L}_d$ で表されるアリーレン基としては特に制限されず、単環式であっても、多環式であってもよい。上記アリーレン基としては、炭素数６～１４が好ましく、フェニレン基がより好ましい。

$\text{L}_d$ で表されるヘテロアリーレン基としては、単環式であっても、多環式であってもよい。上記ヘテロアリーレン基を構成する芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。

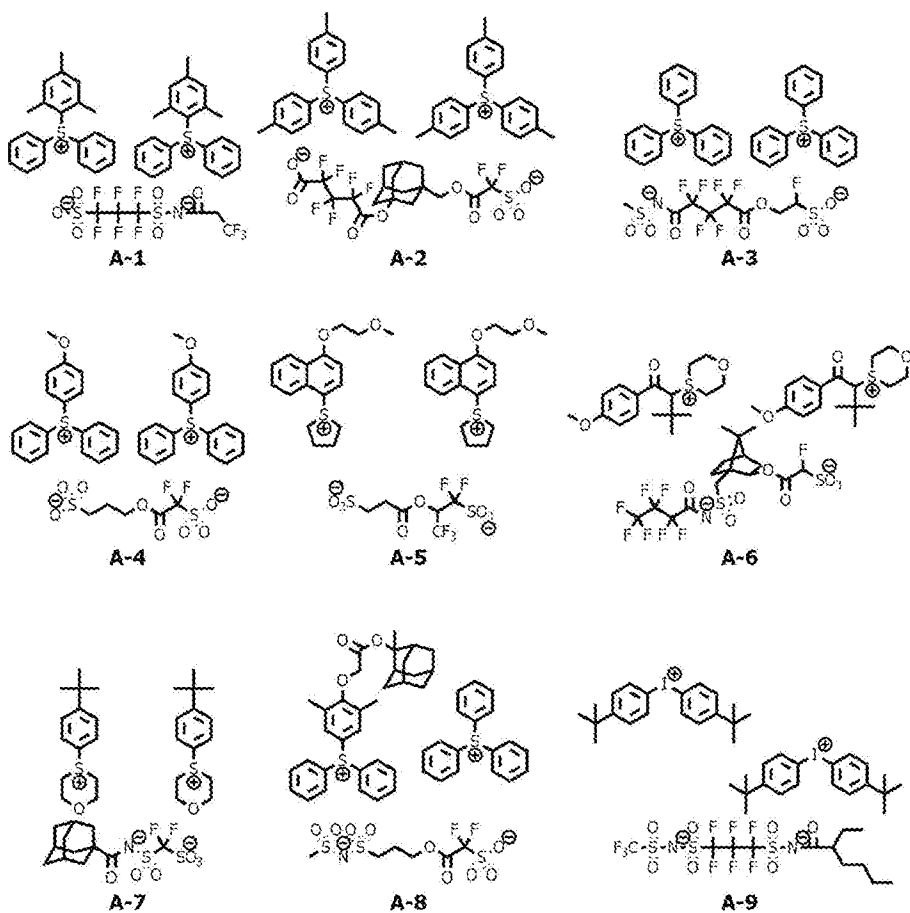
なお、 $\text{L}_d$ で表されるアリーレン基及びヘテロアリーレン基は、置換基を有していてもよい。

[0108] 上記化合物（１－３）～化合物（１－５）の分子量は３００～３０００が好ましく、５００～２０００がより好ましく、７００～１５００が更に好ましい。

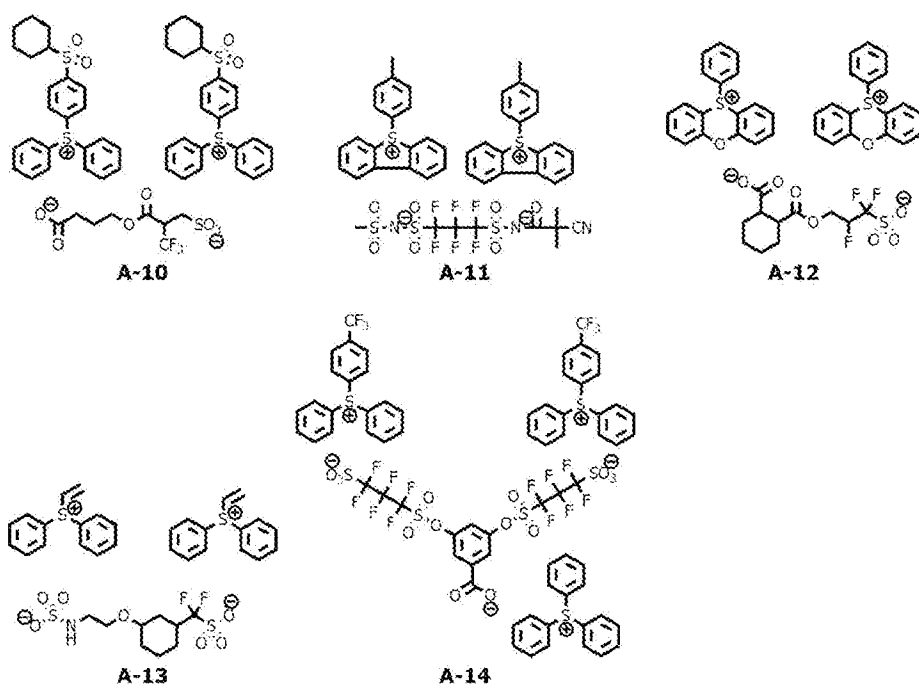
[0109] 以下に、上記化合物（１－１）～（１－５）の好ましい例を示す。

[0110]

## [化13]

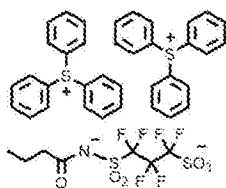


## [0111] [化14]

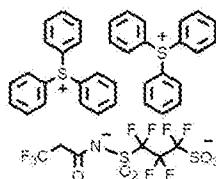


## [0112]

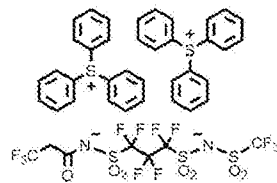
## [化15]



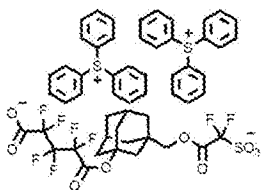
A-15



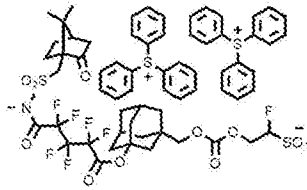
A-16



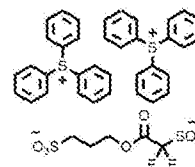
A-17



A-18

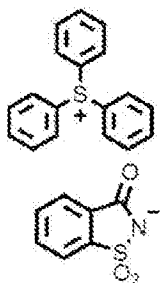


A-19

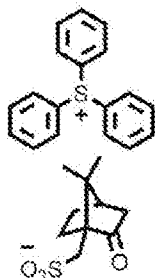


A-20

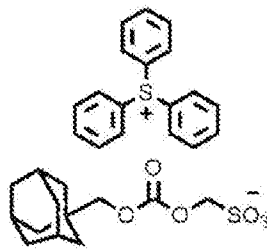
## [0113] [化16]



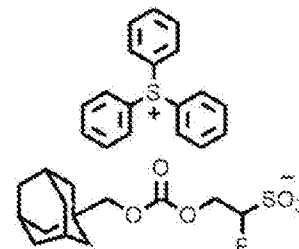
A-21



A-22



A-23



A-24

## [0114] [化合物(1)の精製工程]

本発明の精製方法は、上述した化合物(1)を酸性水溶液で洗浄する精製工程を含む。上記精製工程としては、具体的に、化合物(1)を溶解させた有機溶剤と、後述する酸性物質を含む酸性水溶液とを混合して、分液処理により化合物(1)を精製する工程であることが好ましい。以下において、具体的な手順について説明する。

## [0115] &lt;酸性物質&gt;

上記酸性物質としては、有機酸及び無機酸のいずれであってもよく、例えば、塩酸(−8.0)、シュウ酸(1.27、4.27)、酢酸(4.76)、硝酸(−1.4)、リン酸(2.12、7.21、12.67)、硫酸(−3.0、1.99)、及び亜硫酸(1.86、7.17)等

が挙げられる。なお、括弧内は、各酸性物質の酸解離定数（ $pK_a$ ）を表す。

上記酸性物質の酸解離定数（ $pK_a$ ）としては、金属不純物の含有量をより低減できる点で、5.0以下が好ましい。但し、上記酸性物質が2つ以上の酸解離定数（ $pK_a$ ）を有する場合、2つ以上の酸解離定数（ $pK_a$ ）のうちの1つ以上が、5.0以下の数値範囲を満たす。上記酸性物質の酸解離定数（ $pK_a$ ）としては、なかでも、-1.0以下がより好ましい。なお、下限値としては特に制限されないが、例えば、-10以上である。

上記酸性物質としては、金属不純物の含有量をより低減できる点で、なかでも、塩酸が好ましい。

[0116] <酸性水溶液>

酸性水溶液は、酸性物質と水とを少なくとも含む。

酸性水溶液における酸性物質の含有量としては特に制限されず、使用する酸性物質の酸強度、及び目的とする酸性水溶液のpHに応じて適宜調製できる。上記酸性物質の含有量としては、例えば、酸性水溶液の全質量に対して0.1～5質量%である。

[0117] 酸性水溶液のpHは特に制限されないが、金属不純物の含有量をより低減できる点で、5.0以下が好ましく、4.5以下がより好ましく、4.0以下が更に好ましい。なお、下限値は特に制限されないが、例えば、-3.0以上である。

酸性水溶液のpHから化合物（I）の共役酸の酸解離定数を差引いた値は-1.0以上（つまり、酸性水溶液のpH-化合物（I）の共役酸の酸解離定数 $\geq$ -1.0）である。

なお、ここでいう「化合物（I）の共役酸の酸解離定数」とは、-2.0以上5.0未満の範囲にある酸解離定数を意図する。

この構成により、精製によって化合物（I）の酸拡散制御剤としての機能が損なわれることがなく、すなわちLWR変動率（%）が小さい。

酸性水溶液のpHから化合物（I）の共役酸の酸解離定数を差引いた値と

しては、 $-0.9$ 以上が好ましく、 $-0.5$ 以上がより好ましく、 $0$ 以上が更に好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、例えば、 $8.0$ 以下であり、 $5.0$ 以下であってもよい。

酸性水溶液のpHは、市販のpHを用いて測定できる。なお、本明細書において、酸性水溶液のpHは、 $25^{\circ}\text{C}$ での値を意図する。

[0118] 上記有機溶剤としては特に制限されないが、例えば、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジイソプロピルエーテル、及びシクロペンチルメチルエーテル等が挙げられる。

[0119] 酸性水溶液による分液回数は特に制限されず、例えば、 $1\sim 5$ 回である。

上記精製工程は、酸性水溶液による分液処理後、更に純水で分液洗浄を実施する後工程を有していることが好ましい。

純水で分液洗浄を行う場合、分液回数は特に制限されず、例えば、 $1\sim 10$ 回である。

[0120] <精製工程後における化合物(1)の金属不純物の含有量>

精製後の化合物(1)中に含まれる金属不純物の含有量としては、特に制限されないが、各金属原子種毎に、化合物(1)の全質量に対して、 $10$ 質量ppb未満であることが好ましく、 $5$ 質量ppb未満であることがより好ましい。

金属不純物の含有量は、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）により、化合物(1)中に含まれる金属原子の含有量として測定される。

なかでも、精製後の化合物(1)中に含まれるNa、K、Mg、Ca、Fe、Cu、Mn、Zn、Cr、Ni、Al、Pb、Li、Ag、Ti、Sn、Co、V、Ba、Cd、及びWの含有量が、各金属原子毎に、化合物(1)の全質量に対して、 $10$ 質量ppb未満であることが好ましく、 $5$ 質量ppb未満であることがより好ましい。

[0121] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法]

次に、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法について説明する。

以下においては、まず、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下「レジスト組成物」ともいう。）について説明する。

上記レジスト組成物は、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。また、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。

上記レジスト組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

以下において、まず、上記レジスト組成物の各種成分について詳述する。

#### [0122] 「酸分解性樹脂（樹脂（A）」）

上記レジスト組成物は、酸の作用により分解して極性が増大する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（A）」ともいう）を含む。

つまり、後述する本発明のパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

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

#### [0123] <酸分解性基を有する繰り返し単位>

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

極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキ

ルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス(アルキルカルボニル) メチレン基、ビス(アルキルカルボニル) イミド基、ビス(アルキルスルホニル) メチレン基、ビス(アルキルスルホニル) イミド基、トリス(アルキルカルボニル) メチレン基、及びトリス(アルキルスルホニル) メチレン基等の酸性基、並びにアルコール性水酸基等が挙げられる。

なかでも、極性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、又はスルホン酸基が好ましい。

[0124] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式(Y 1) ~ (Y 4) で表される基が挙げられる。

式(Y 1) :  $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$  式(Y 2) :  $-C(=O)OC(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$  式(Y 3) :  $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$  式(Y 4) :  $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0125] 式(Y 1) 及び式(Y 2) 中、 $R_{x1} \sim R_{x3}$  は、それぞれ独立に、アルキル基(直鎖状若しくは分岐鎖状)又はシクロアルキル基(単環若しくは多環)、アルケニル基(直鎖状若しくは分岐鎖状)、又はアリール基(単環若しくは多環)を表す。なお、 $R_{x1} \sim R_{x3}$  の全てがアルキル基(直鎖状若しくは分岐鎖状)である場合、 $R_{x1} \sim R_{x3}$  のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

なかでも、 $R_{x1} \sim R_{x3}$  は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、 $R_{x1} \sim R_{x3}$  は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$  の2つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、及び*t*-ブチル基等の炭素数1~5のアルキル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$  のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシク

ロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式(Y1)又は式(Y2)で表される基は、例えば、 $R_{x_1}$ がメチル基又はエチル基であり、 $R_{x_2}$ と $R_{x_3}$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0126] 式(Y3)中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 $R_{37}$ と $R_{38}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。 $R_{36}$ は水素原子であることも好ましい。

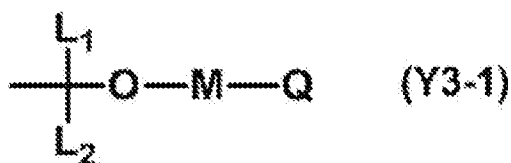
なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基には、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を

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

また、 $R_{38}$ は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。 $R_{38}$ と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0127] 式(Y3)としては、下記式(Y3-1)で表される基が好ましい。

[0128] [化17]



[0129] ここで、 $L_1$ 及び $L_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

$M$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

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

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

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

$Q$ 、 $M$ 、及び $L_1$ の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは

は6員環)を形成してもよい。

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

[0130] 式(Y4)中、Arは、芳香環基を表す。Rnは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。RnとArとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Arはより好ましくはアリール基である。

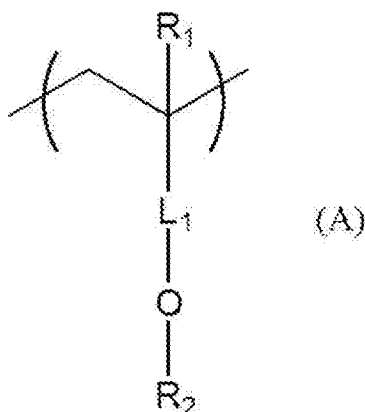
[0131] 繰り返し単位の酸分解性が優れる点から、極性基を保護する脱離基において、極性基(又はその残基)に非芳香族環が直接結合している場合、上記非芳香族環中の、上記極性基

(又はその残基)と直接結合している環員原子に隣接する環員原子は、置換基としてフッ素原子等のハロゲン原子を有さないのも好ましい。

[0132] 酸の作用により脱離する脱離基は、他にも、3-メチルー2-シクロペンテニル基のような置換基(アルキル基等)を有する2-シクロペンテニル基、及び、1, 1, 4, 4-テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基(アルキル基等)を有するシクロヘキシル基でもよい。

[0133] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式(A)で表される繰り返し単位も好ましい。

[0134] [化18]



[0135]  $L_1$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表し、 $R_1$ は水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表し、 $R_2$ は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。但し、 $L_1$ 、 $R_1$ 、及び $R_2$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有する。

$L_1$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。なかでも、 $L_1$ としては、 $-CO-$ 、又は $-アリーレン基-フッ素原子若しくはヨウ素原子を有するアルキレン基-$ が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

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

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

[0136]  $R_1$ は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子が有していてもよいアルキル基、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。

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

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

り好ましく、1～3が更に好ましい。

上記アルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

[0137]  $R_2$ は、酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。

なかでも、脱離基としては、式(Z1)～(Z4)で表される基が挙げられる。

式(Z1) :  $-C(R_{x11})(R_{x12})(R_{x13})$  式(Z2) :  $-C(=O)OC(R_{x11})(R_{x12})(R_{x13})$  式(Z3) :  $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$  式(Z4) :  $-C(R_{n1})(H)(Ar_1)$

[0138] 式(Z1)、(Z2)中、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基(直鎖状若しくは分岐鎖状)、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基(単環若しくは多環)、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルケニル基(直鎖状若しくは分岐鎖状)、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基(単環若しくは多環)を表す。なお、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ の全てがアルキル基(直鎖状若しくは分岐鎖状)である場合、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

$R_{x11} \sim R_{x13}$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい点以外は、上述した(Y1)、(Y2)中の $R_{x1} \sim R_{x3}$ と同じであり、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、及びアリール基の定義及び好適範囲と同じである。

[0139] 式(Z3)中、 $R_{136} \sim R_{138}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基を表す。 $R_{137}$ と $R_{138}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基としては、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアリール基

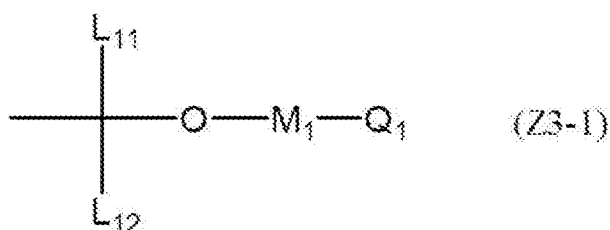
、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びこれらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）が挙げられる。

なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

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

[0140] 式（Z3）としては、下記式（Z3-1）で表される基が好ましい。

[0141] [化19]



[0142] ここで、 $L_{11}$ 及び $L_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；又はこれらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

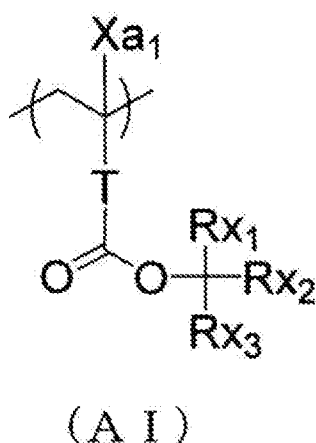
$M_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

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

[0143] 式（Y4）中、 $A_{r1}$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい芳香環基を表す。 $R_{n1}$ は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。 $R_{n1}$ と $A_{r1}$ とは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

[0144] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、一般式（A1）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0145] [化20]



[0146] 一般式（A1）において、

$X_{a1}$ は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Tは、単結合、又は2価の連結基を表す。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又はアリール（単環若しくは多環）基を表す。但し、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の全てがアルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）である場合、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して、単環又は多環（単環又は多環のシクロアルキル基等）を形成してもよい。

[0147]  $X_{a_1}$ により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 $R_{11}$ は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基又は1価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアシル基、及びハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数3以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 $X_{a_1}$ としては、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基が好ましい。

[0148]  $T$ の2価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、 $-COO-R_t-$ 基、及び $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 $R_t$ は、アルキレン基、又はシクロアルキレン基を表す。

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

[0149]  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、及び $t$ -ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

一般式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 $R \times_1$ がメチル基又はエチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0150] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基（炭素数2～6）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

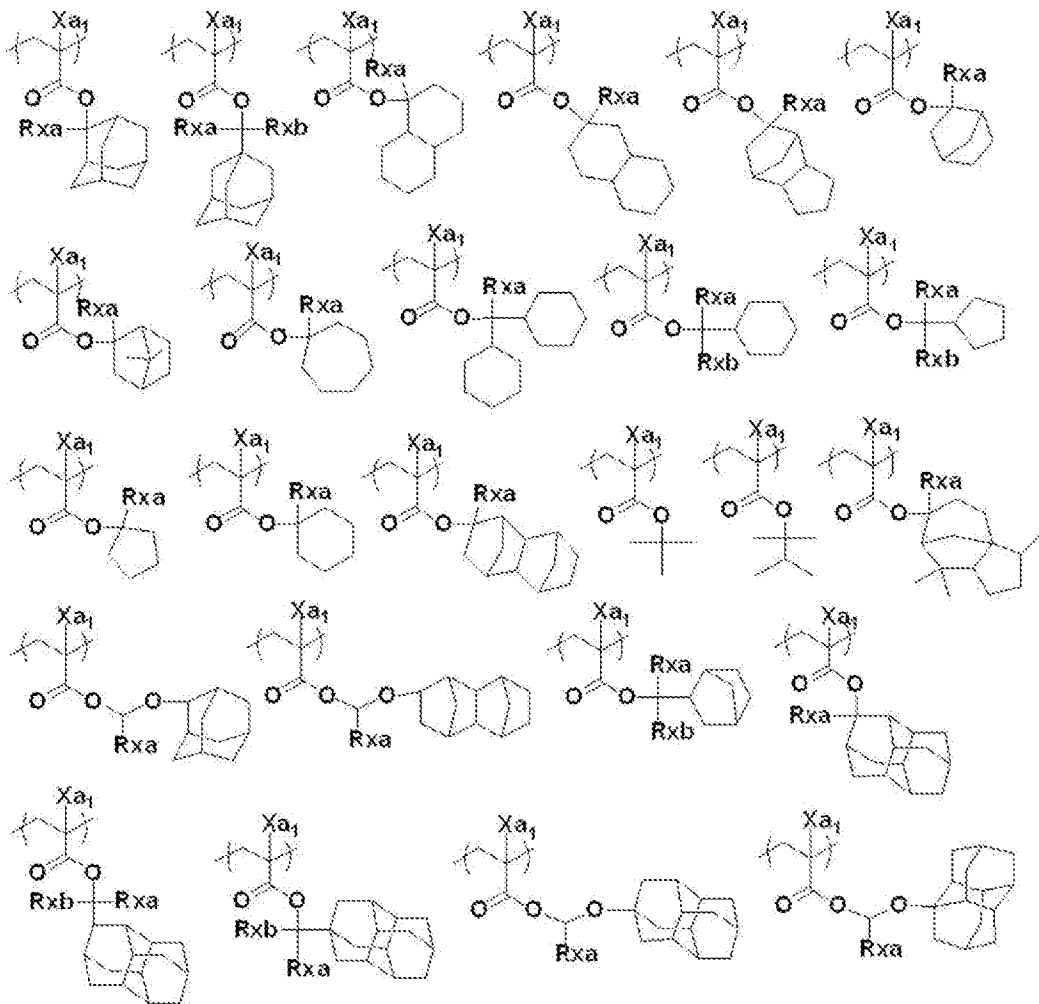
[0151] 一般式(A1)で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル系繰り返し単位（ $X a_1$ が水素原子又はメチル基を表し、且つ、Tが単結合を表す繰り返し単位）である。

[0152] 酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、15モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、80モル%以下が好ましく、70モル%以下がより好ましく、60モル%以下が特に好ま

しい。

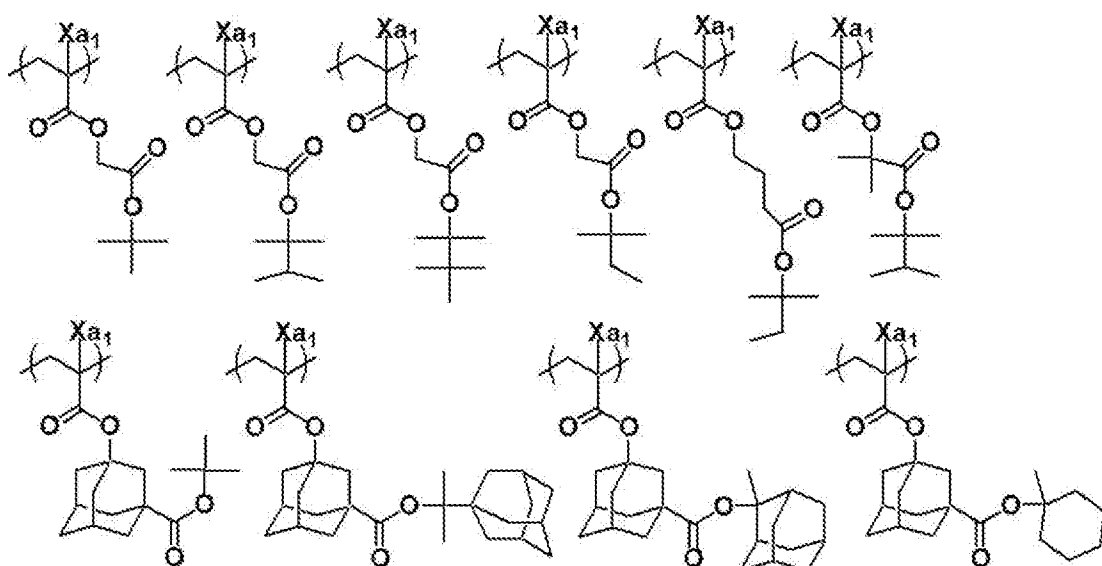
[0153] 酸分解性基を有する繰り返し単位の詳細例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、 $Xa_1$ はH、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、及び $CH_2OH$ のいずれか、 $Rxa$ 及び $Rxb$ はそれぞれ炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0154] [化21]

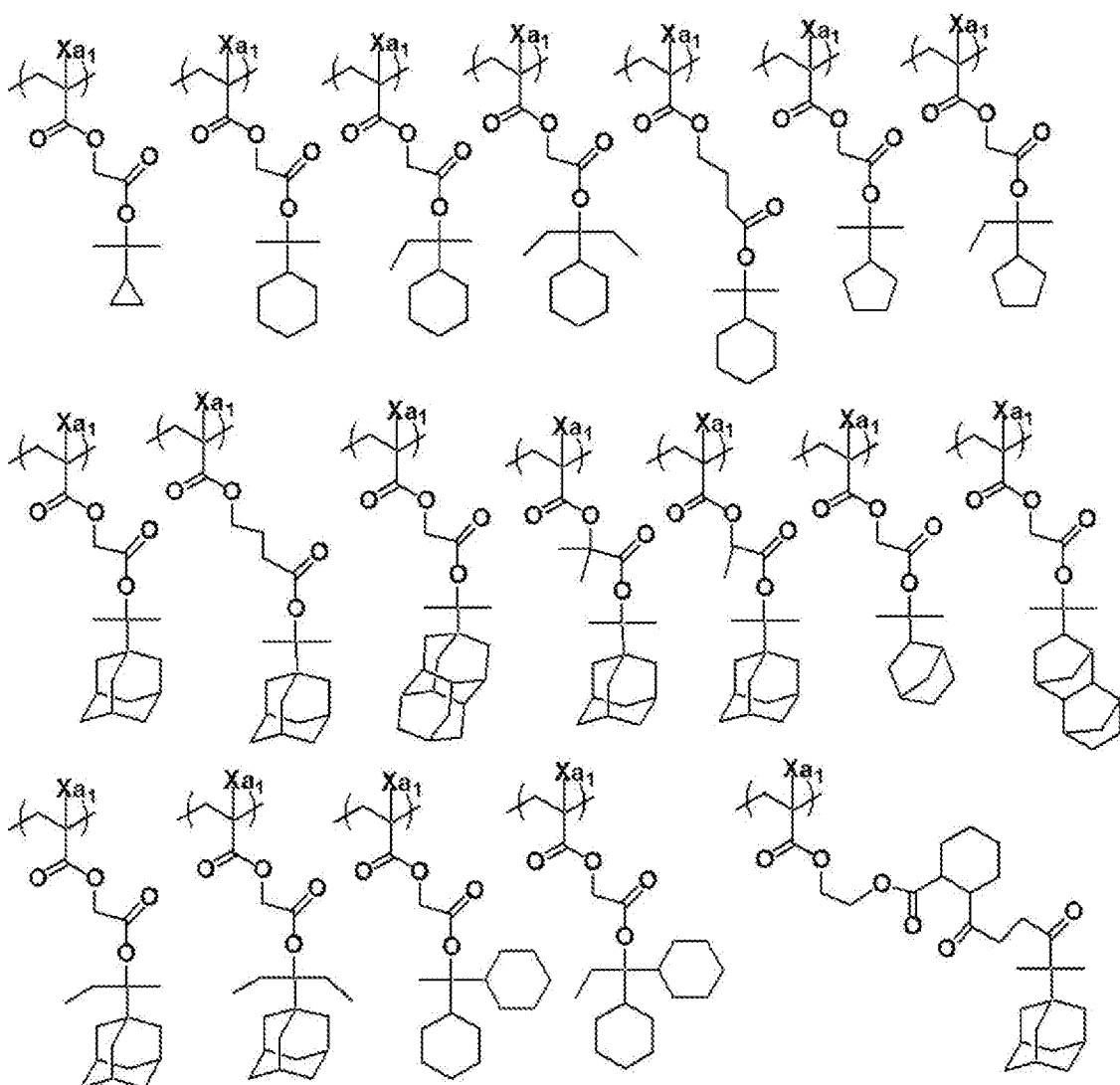


[0155]

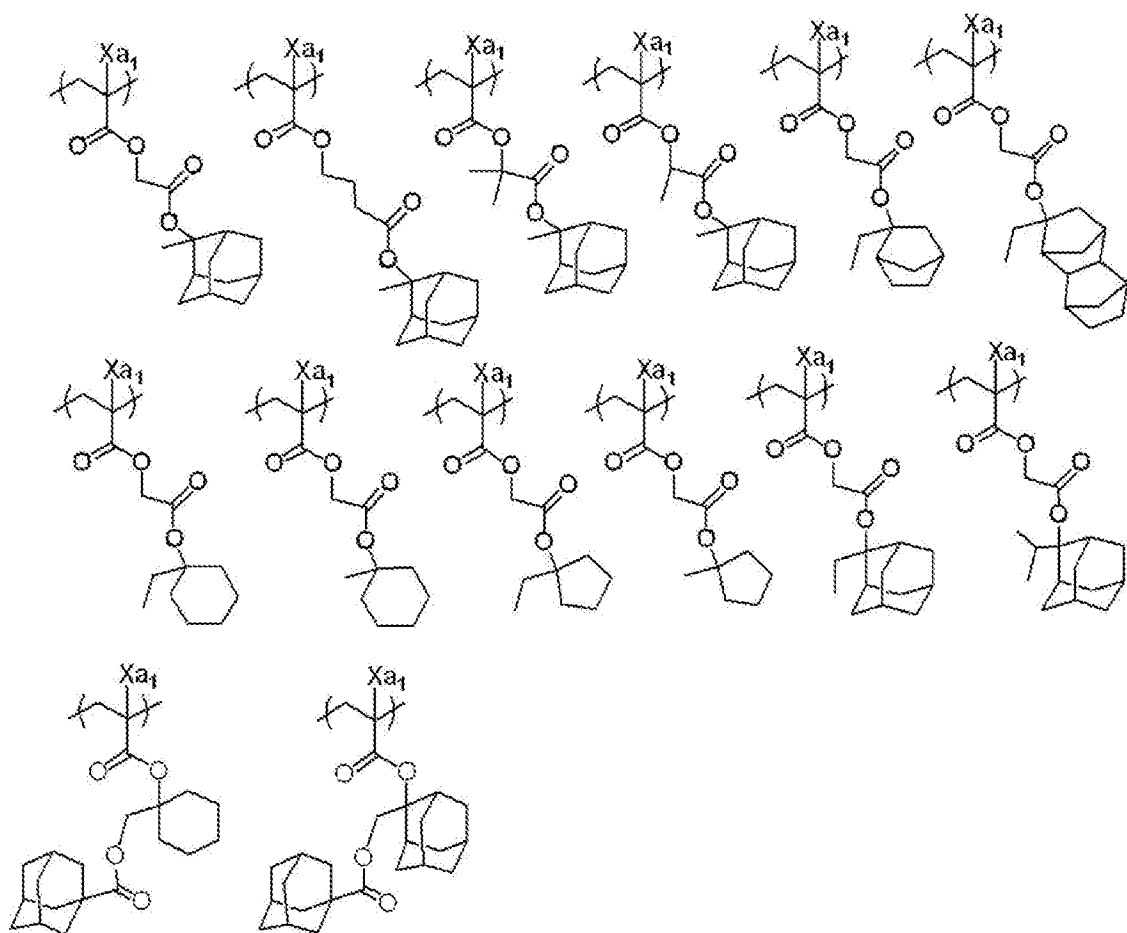
[化22]



[0156] [化23]

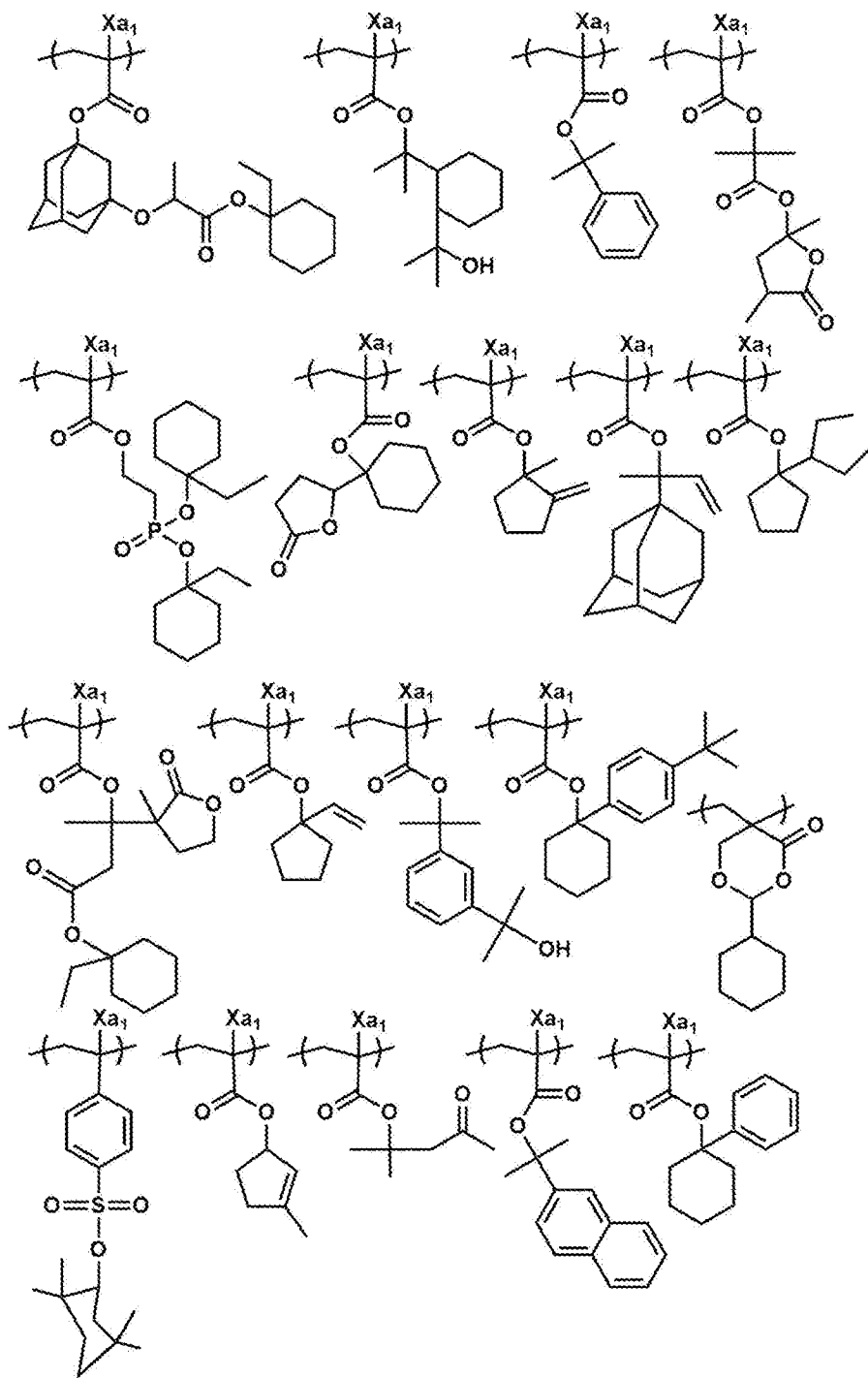


[0157] [化24]



[0158]

[化25]



[0159] 樹脂（A）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでもよい。

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

A群：以下の（20）～（29）の繰り返し単位からなる群。

（20）後述する、酸基を有する繰り返し単位

（21）後述する、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位

（22）後述する、ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する  
繰り返し単位（23）後述する、光酸発生基を有する繰り返し単位

（24）後述する、一般式（V-1）又は下記一般式（V-2）で表される  
繰り返し単位（25）後述する、式（A）で表される繰り返し単位

（26）後述する、式（B）で表される繰り返し単位

（27）後述する、式（C）で表される繰り返し単位

（28）後述する、式（D）で表される繰り返し単位

（29）後述する、式（E）で表される繰り返し単位

B群：以下の（30）～（32）の繰り返し単位からなる群。

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

（31）後述する、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し  
単位

（32）後述する、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（I-1）  
I）で表される繰り返し単位

[0160] 上記レジスト組成物がEUV用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（A）は上記A群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

また、上記レジスト組成物がEUV用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（A）は、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含むことが好ましい。樹脂（A）がフッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む場合、樹脂（A）は、フッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む1つの繰り返し単位を有していてもよいし、樹脂（A）は、フッ素原子を有する繰り返し単位とヨウ素原子を含む繰り返し単位との2種を含んでい

てもよい。

また、上記レジスト組成物がEUV用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂(A)が、芳香族基を有する繰り返し単位を有するのも好ましい。

上記レジスト組成物がArF用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂(A)は上記B群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

なお、上記レジスト組成物がArF用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂(A)は、フッ素原子及び珪素原子のいずれも含まないことが好ましい。

また、上記レジスト組成物がArF用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂(A)は、芳香族基を有さないことが好ましい。

#### [0161] <酸基を有する繰り返し単位>

樹脂(A)は、酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

酸基としては、pKaが13以下の酸基が好ましい。

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

また、上記ヘキサフルオロイソプロパノール基は、フッ素原子の1つ以上（好ましくは1〜2つ）が、フッ素原子以外の基（アルコキシカルボニル基等）で置換されてもよい。

このように形成された $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ も、酸基として好ましい。また、フッ素原子の1つ以上がフッ素原子以外の基に置換されて、 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ を含む環を形成してもよい。

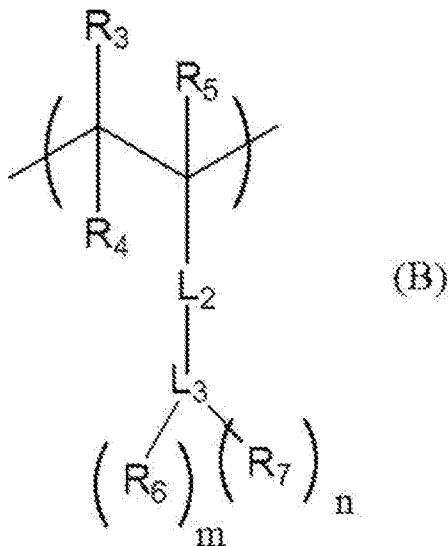
酸基を有する繰り返し単位は、上述の酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有する繰り返し単位、及び後述するラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位とは異なる繰り返し単

位であるのが好ましい。

[0162] 酸基を有する繰り返し単位は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい。

[0163] 酸基を有する繰り返し単位としては、式（B）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0164] [化26]



[0165] R<sub>3</sub>は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基を表す。

フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基としては、 $-L_4-R_8$ で表される基が好ましい。L<sub>4</sub>は、単結合、又はエステル基を表す。R<sub>8</sub>は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又はこれらを組み合わせた基が挙げられる。

[0166] R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0167] L<sub>2</sub>は、単結合、又はエステル基を表す。

L<sub>3</sub>は、 $(n+m+1)$ 価の芳香族炭化水素環基、又は $(n+m+1)$ 価の脂環式炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、

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

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

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

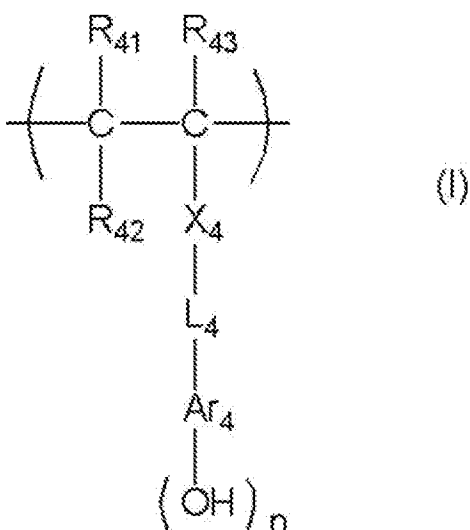
$m$ は、1以上の整数を表す。 $m$ は、1～3の整数が好ましく、1～2の整数が好ましい。

$n$ は、0又は1以上の整数を表す。 $n$ は、1～4の整数が好ましい。

なお、 $(n + m + 1)$ は、1～5の整数が好ましい。

[0168] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（I）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0169] [化27]



[0170] 一般式（I）中、

$R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及び $R_{43}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

但し、 $R_{42}$ は $Ar_4$ と結合して環を形成していてもよく、その場合の $R_{42}$ は単結合又はアルキレン基を表す。

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

$L_4$ は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

$n$ は、1～5の整数を表す。

[0171] 一般式(1)における $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及びドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

[0172] 一般式(1)における $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。なかでも、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8個で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

一般式(1)における $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

一般式(1)における $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{43}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0173] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及びニトロ基が挙げられる。置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0174]  $Ar_4$ は、 $(n+1)$  価の芳香環基を表す。 $n$ が1である場合における2価の芳香環基は、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及びア

ントラセニレン基等の炭素数6～18のアリーレン基、又はチオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及びチアゾール環等のヘテロ環を含む2価の芳香環基が好ましい。なお、上記芳香環基は、置換基を有していてもよい。

[0175]  $n$  が2以上の整数である場合における  $(n+1)$  価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$  個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

$(n+1)$  価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0176] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、及び  $(n+1)$  価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式(1)における  $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び  $R_{43}$  で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、及びブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

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

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

[0177]  $L_4$  におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及びオクチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基が好ましい。

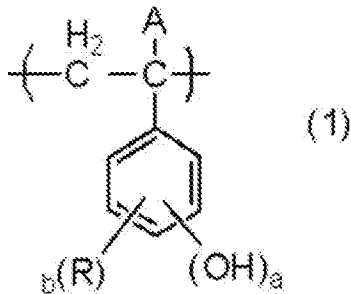
$Ar_4$  としては、炭素数6～18の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及びビフェニレン環基がより好ましい。

一般式(1)で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備え

ていることが好ましい。即ち、 $Ar_4$ は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0178] 一般式(1)で表される繰り返し単位としては、下記一般式(1)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0179] [化28]



[0180] 一般式(1)中、

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

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

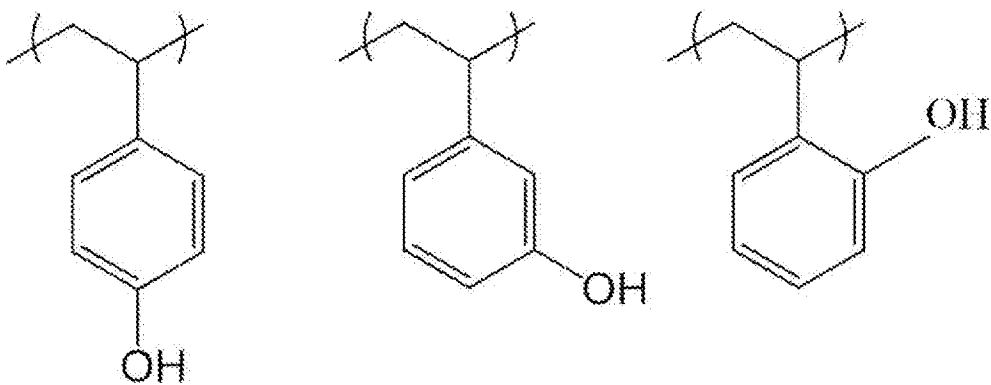
aは1～3の整数を表す。

bは0～(5-a)の整数を表す。

[0181] 以下、酸基を有する繰り返し単位を以下に例示する。式中、aは1又は2を表す。

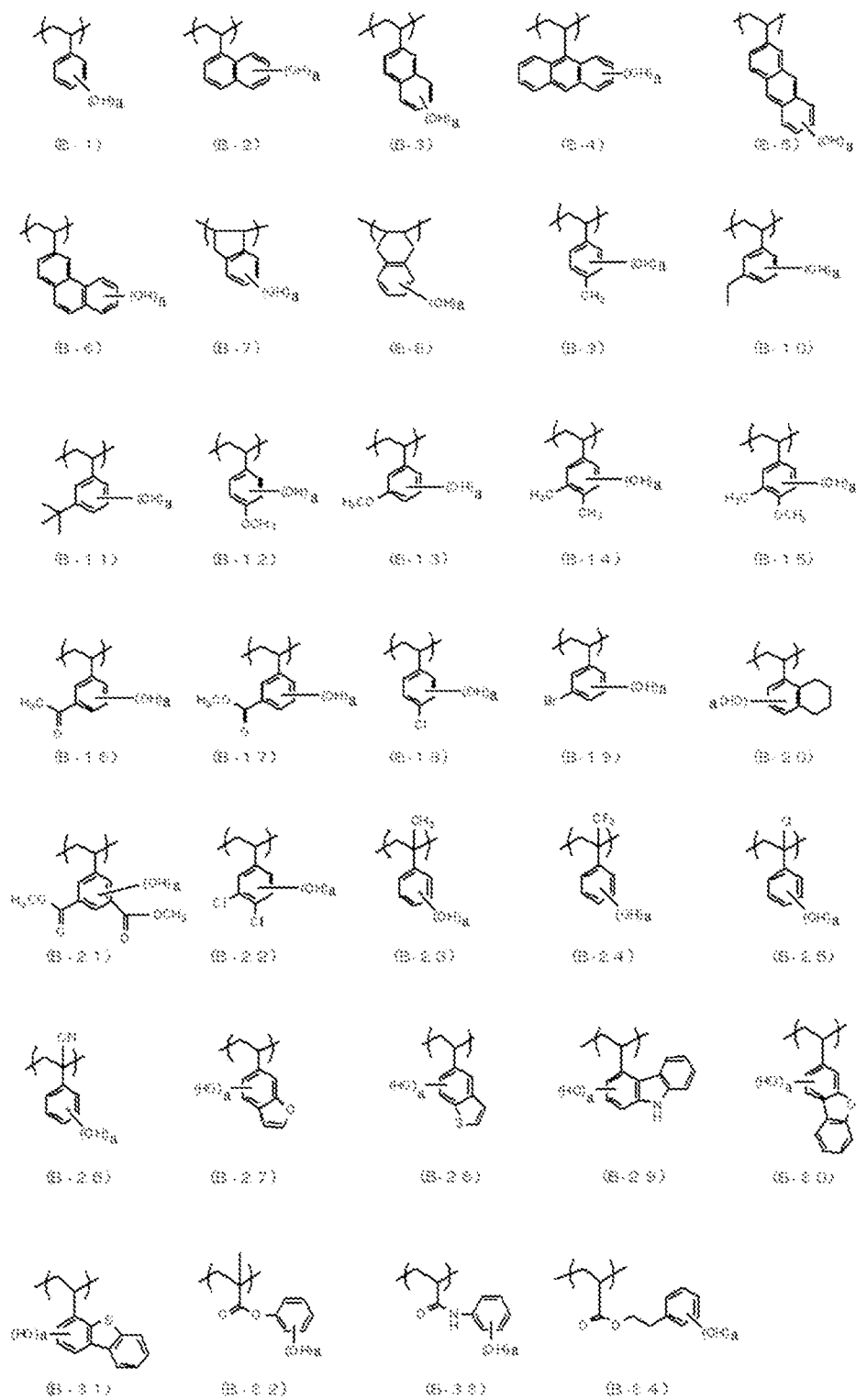
[0182]

[化29]



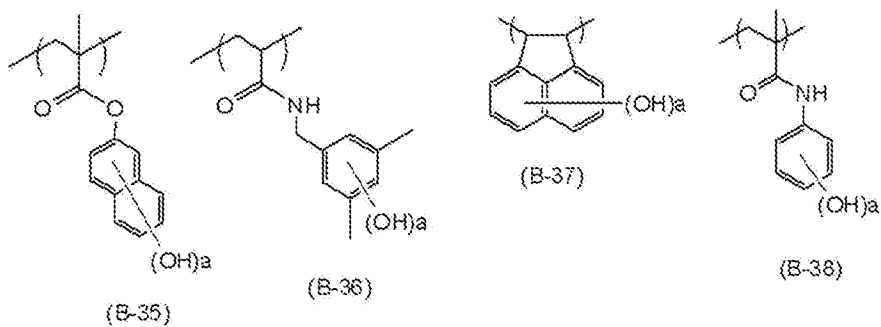
[0183]

## [化30]



[0184]

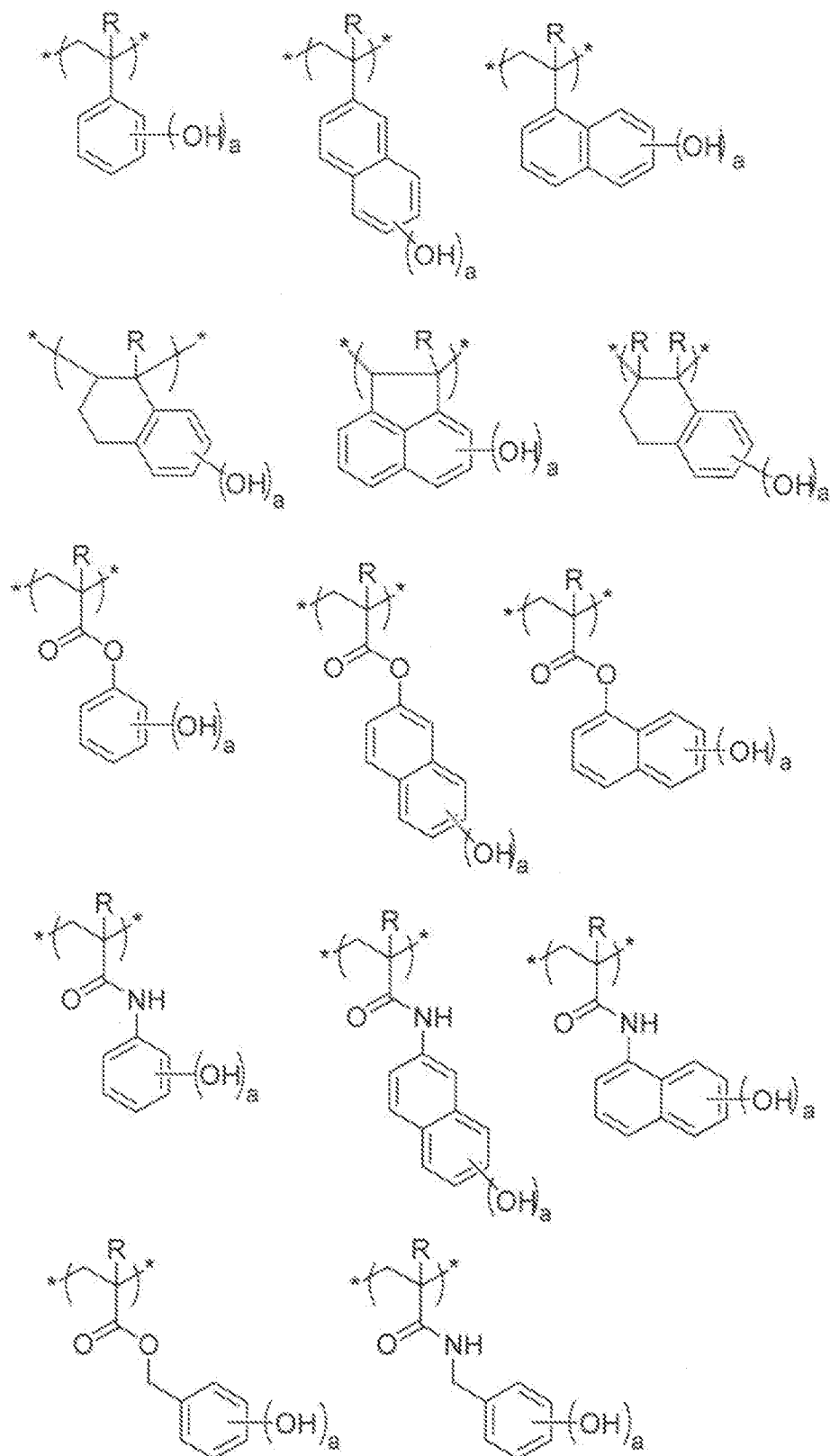
[化31]



[0185] なお、上記繰り返し単位のなかでも、以下に具体的に記載する繰り返し単位が好ましい。式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、aは2又は3を表す。

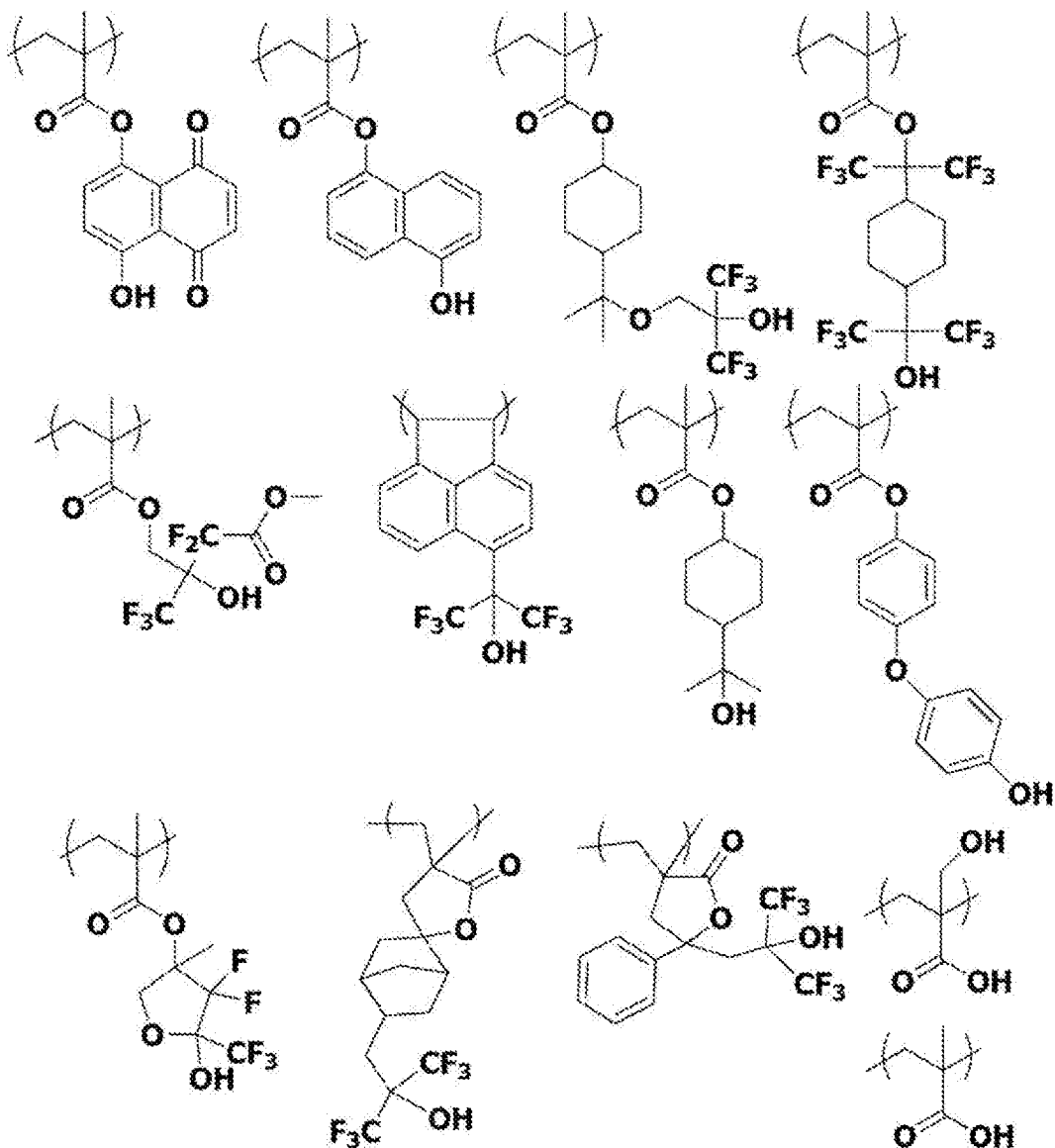
[0186]

[化32]



[0187]

[化33]



[0188] 酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、10モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、70モル%以下が好ましく、65モル%以下がより好ましく、60モル%以下が更に好ましい。

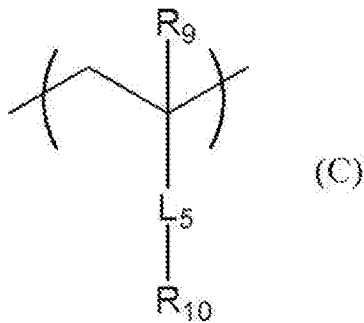
[0189] <フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位>

樹脂（A）は、上述した<酸分解性基を有する繰り返し単位>及び<酸基を有する繰り返し単位>とは別に、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を有していてもよい。また、ここで言う<フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位>は、後述の<ラクトン基、スルトン基、又はカー

ボネート基を有する繰り返し単位>、及び<光酸発生基を有する繰り返し単位>等の、A群に属する他の種類の繰り返し単位とは異なるのが好ましい。

[0190] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位としては、式(C)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0191] [化34]



[0192]  $L_5$ は、単結合、又はエステル基を表す。

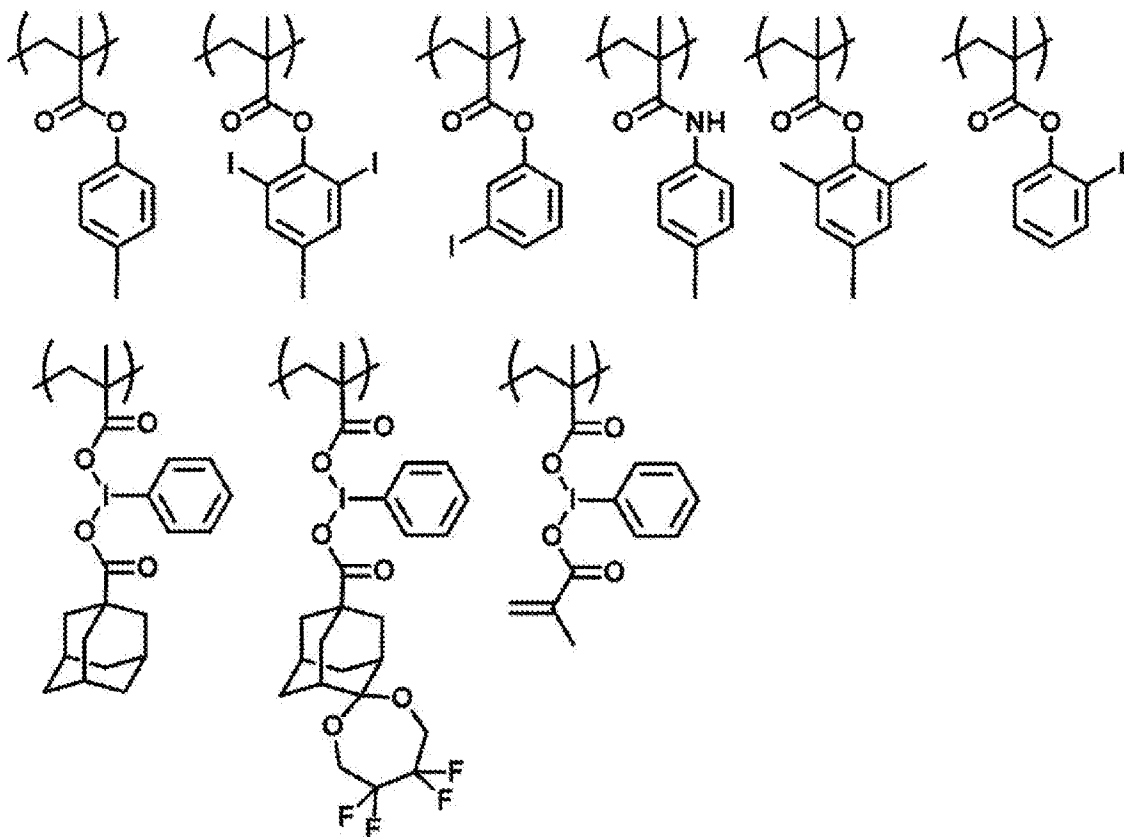
$R_9$ は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

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

[0193] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0194]

[化35]



[0195] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対し、０モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましく、１０モル％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、５０モル％以下が好ましく、４５モル％以下がより好ましく、４０モル％以下が更に好ましい。

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

[0196] 樹脂（Ａ）の繰返し単位のうち、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含む繰返し単位の合計含有量は、樹脂（Ａ）の全繰返し単位に対して、２０モル％以上が好ましく、３０モル％以上がより好ましく、４０

モル%以上が更に好ましい。上限値は特に制限されないが、例えば、100モル%以下である。

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

[0197] <ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位>

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

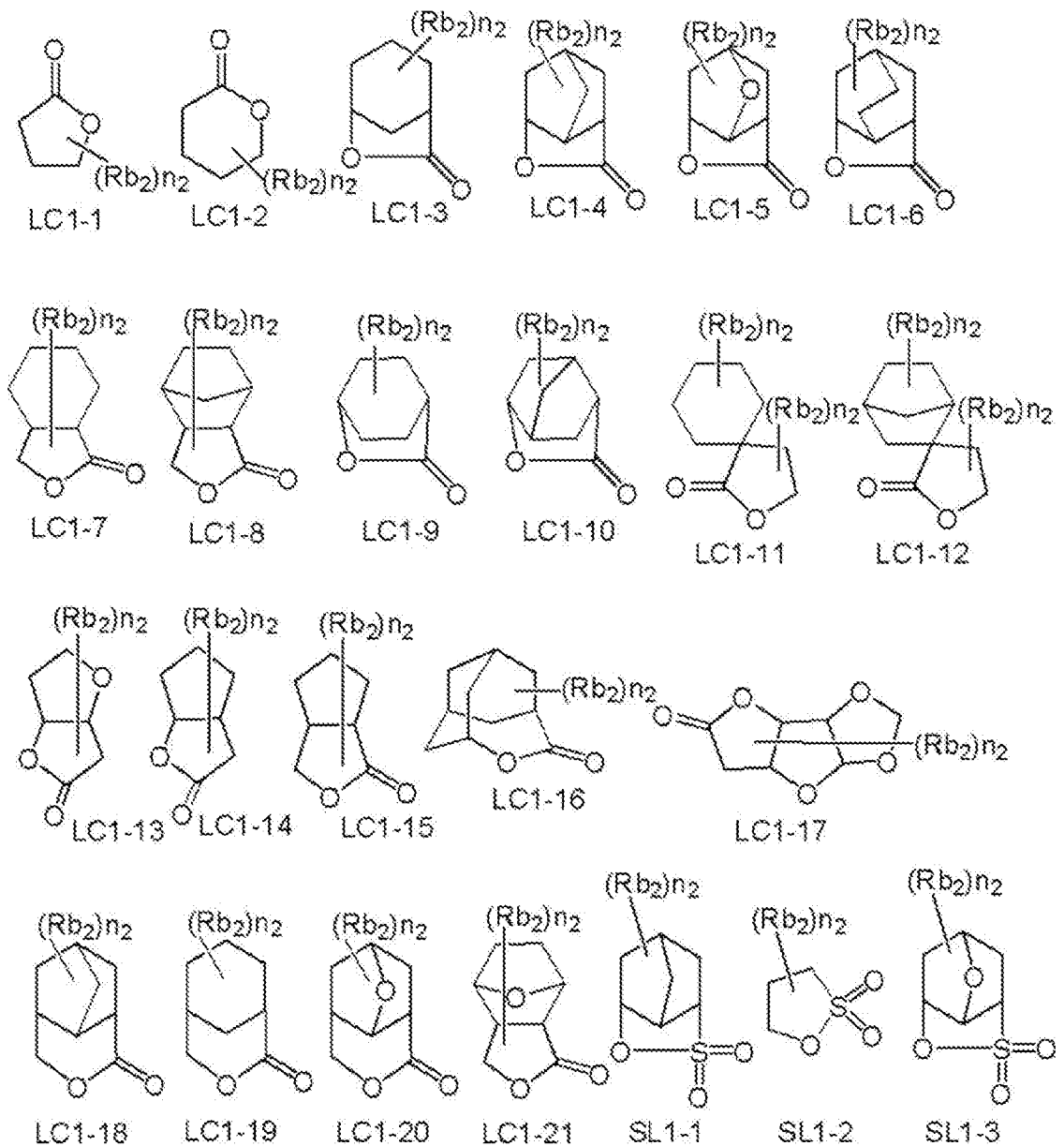
ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位は、ヘキサフルオロプロパノール基等の酸基を有さないのも好ましい。

[0198] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又はビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。

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

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

[0199] [化36]

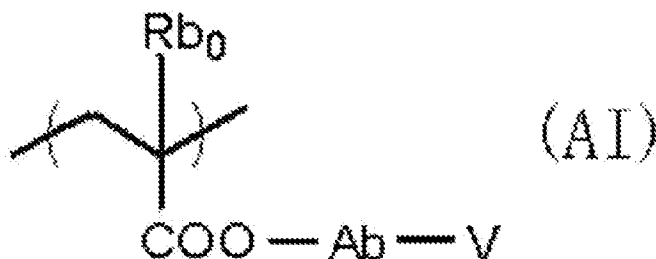


[0200] 上記ラクトン構造又はスルトン構造部分は、置換基 ( $Rb_2$ ) を有していてもよい。好ましい置換基 ( $Rb_2$ ) としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び酸分解性基等が挙げられる。 $n_2$ は、0～4の整数を表す。 $n_2$ が2以上の時、複数存在する  $Rb_2$  は、異なってもよく、また、複数存在する  $Rb_2$  同士が結合して環を形成してもよい。

[0201] 一般式 (LC1-1) ～ (LC1-21) のいずれかで表されるラクトン

構造又は一般式 (S L 1 - 1) ~ (S L 1 - 3) のいずれかで表されるスルトン構造を有する基を有する繰返し単位としては、例えば、下記一般式 (A I) で表される繰返し単位等が挙げられる。

[0202] [化37]



[0203] 一般式 (A I) 中、R b<sub>0</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

R b<sub>0</sub>のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、及びハロゲン原子が挙げられる。

R b<sub>0</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。R b<sub>0</sub>は、水素原子又はメチル基が好ましい。

A bは、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。なかでも、単結合、又は -A b<sub>1</sub>-C O<sub>2</sub>- で表される連結基が好ましい。A b<sub>1</sub>は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は単環若しくは多環のシクロアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、又はノルボルニレン基が好ましい。

Vは、一般式 (L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 2 1) のいずれかで表されるラクトン構造の環員原子から水素原子を 1 つ引き抜いてなる基、又は一般式 (S L 1 - 1) ~ (S L 1 - 3) のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から水素原子を 1 つ引き抜いてなる基を表す。

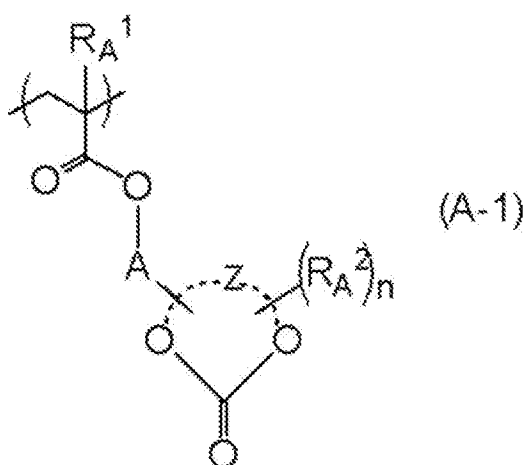
[0204] ラクトン基又はスルトン基を有する繰返し単位に、光学異性体が存在す

る場合、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ $ee$ ）は90以上が好ましく、95以上がより好ましい。

[0205] カーボネート基としては、環状炭酸エステル基が好ましい。

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

[0206] [化38]



[0207] 一般式（A-1）中、 $R_{A^1}$ は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

$n$ は0以上の整数を表す。

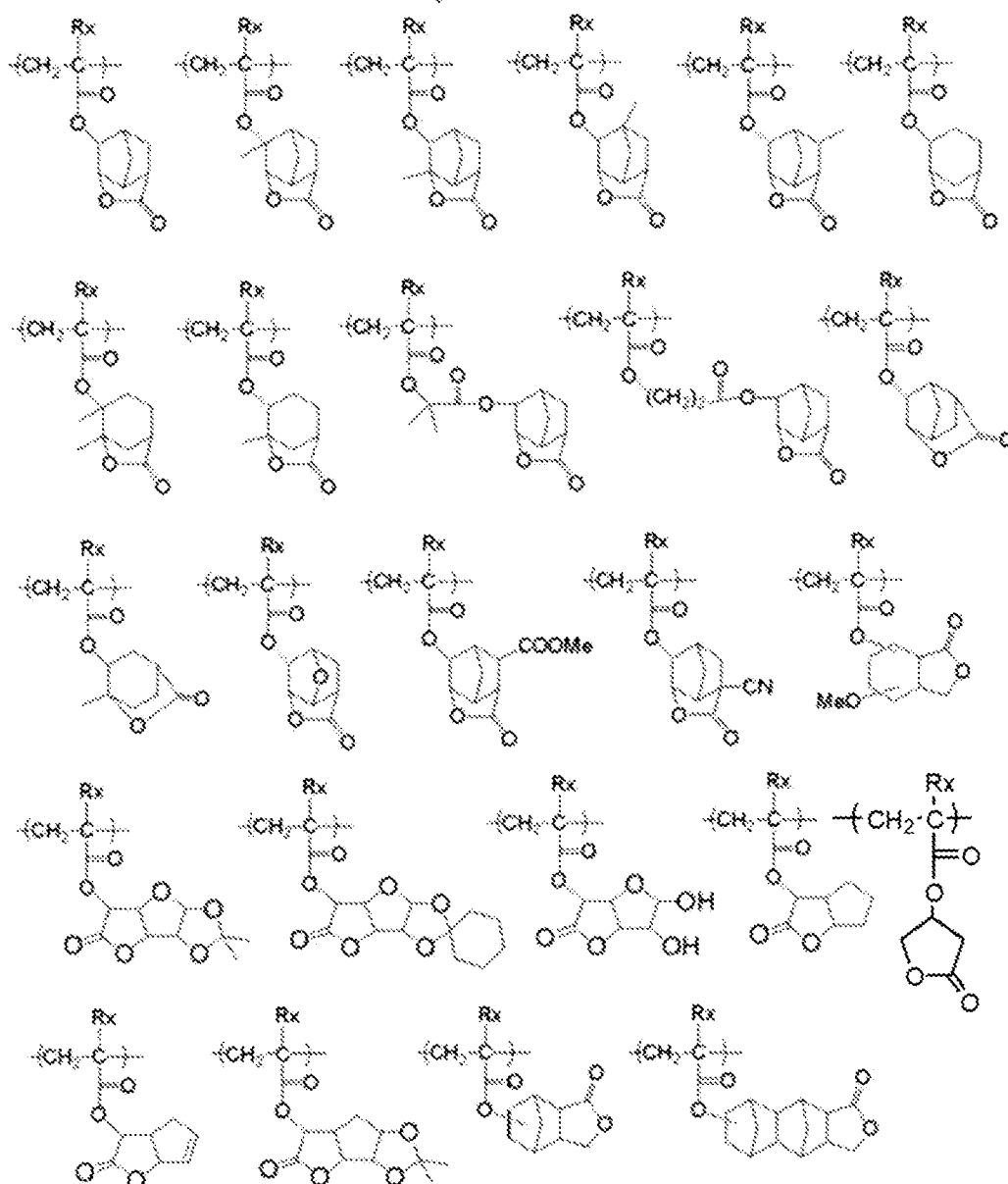
$R_{A^2}$ は、置換基を表す。 $n$ が2以上の場合、複数存在する $R_{A^2}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

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

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

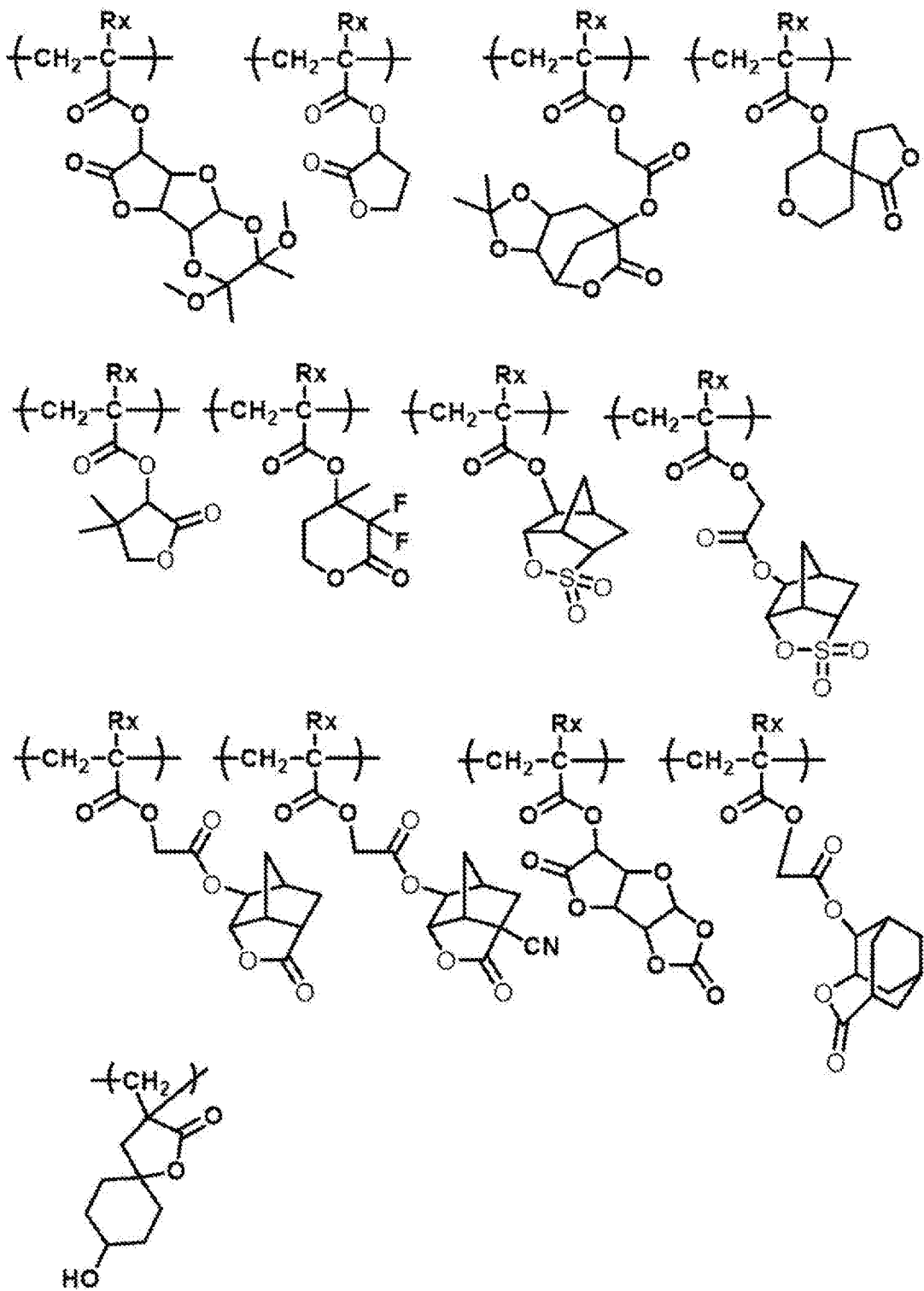
[0208] ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0209] [化39]

(式中RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)

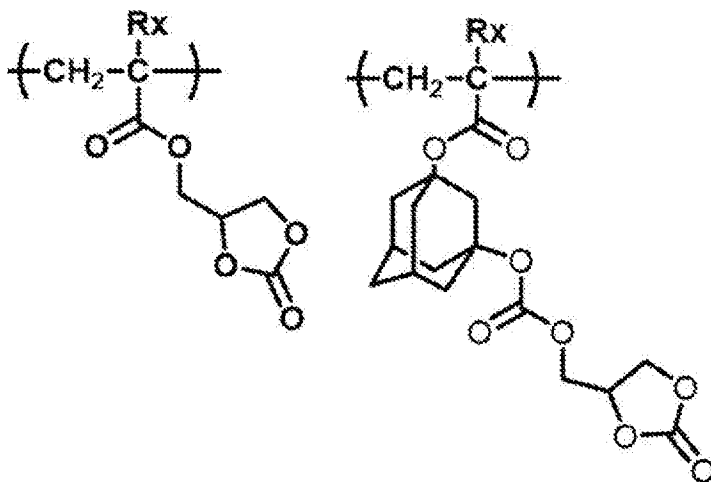
[0210]

[化40]

(式中Rxは、H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)

[0211]

[化41]

(式中Rxは、H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)

[0212] ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、1モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、85モル%以下が好ましく、80モル%以下がより好ましく、70モル%以下が更に好ましく、60モル%以下が特に好ましい。

[0213] <光酸発生基を有する繰り返し単位>

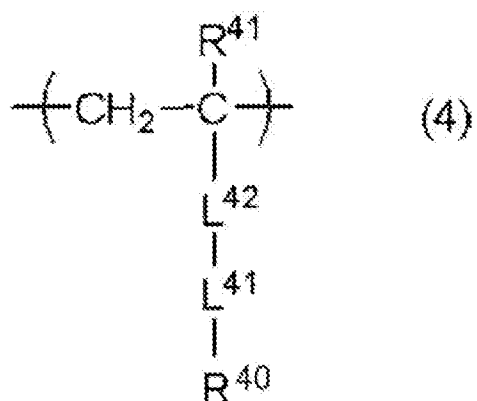
樹脂（A）は、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（以下「光酸発生基」ともいう）を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

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

[0214]

[化42]

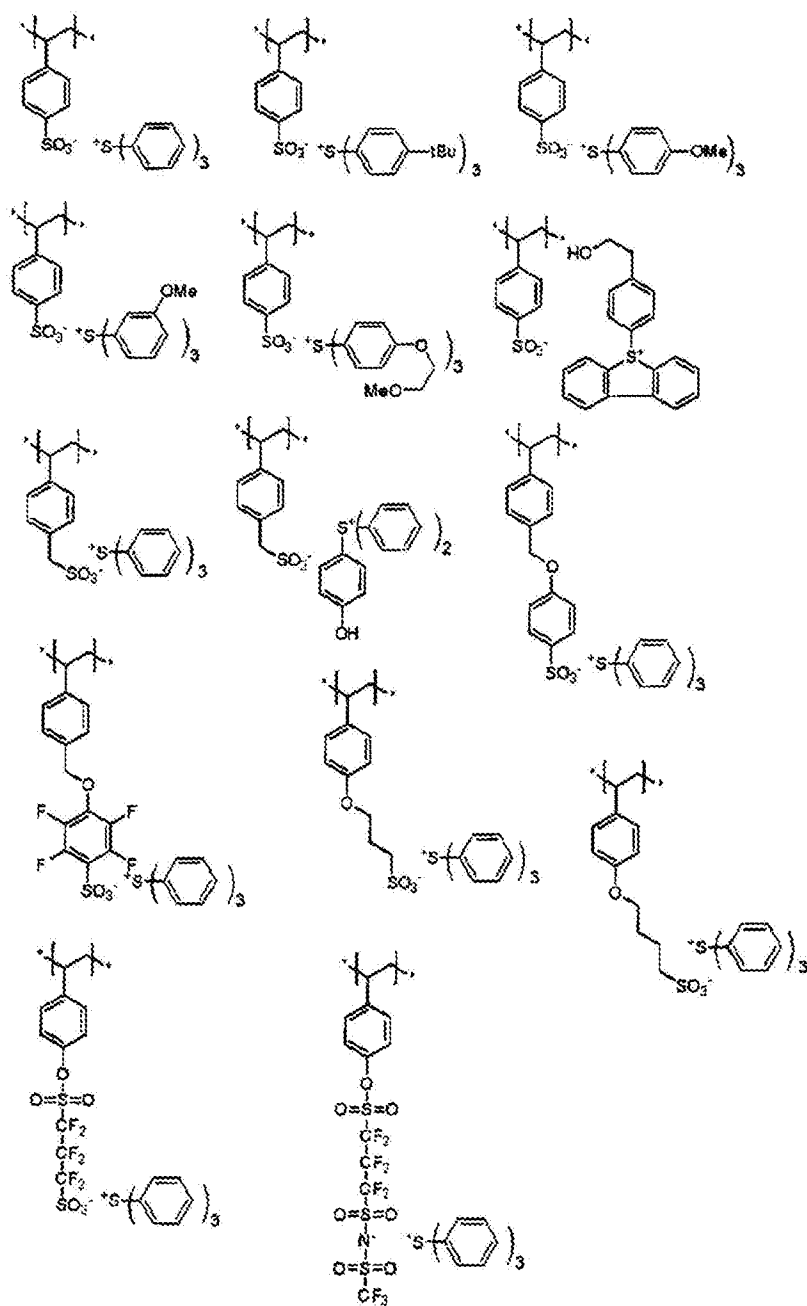


[0215]  $\text{R}^{41}$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{L}^{41}$ は、単結合、又は2価の連結基を表す。 $\text{L}^{42}$ は、2価の連結基を表す。 $\text{R}^{40}$ は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0216] 光酸発生基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

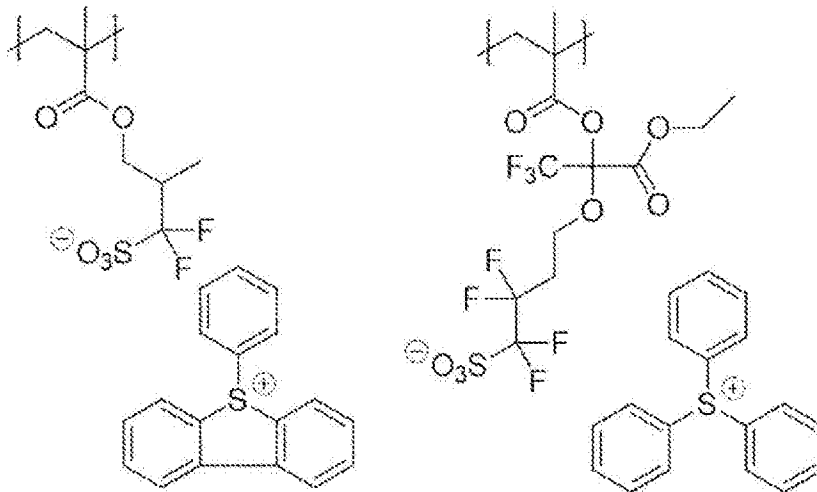
[0217]

[化43]



[0218]

[化44]



[0219] そのほか、一般式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開 2014-041327号公報の段落〔0094〕～〔0105〕に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0220] 光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下が更に好ましい。

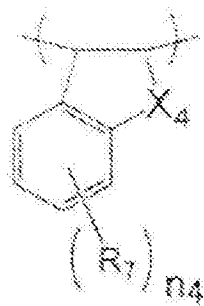
[0221] ＜一般式（Ｖ－１）又は下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位＞

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

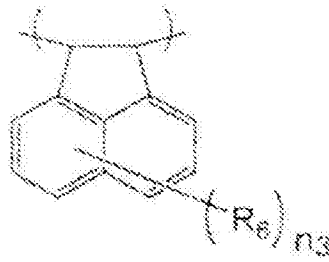
下記一般式（Ｖ－１）、及び下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位は上述の繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であるのが好ましい。

[0222]

[化45]



(V-1)



(V-2)

[0223] 式中、

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

$n_3$  は、0 ~ 6 の整数を表す。

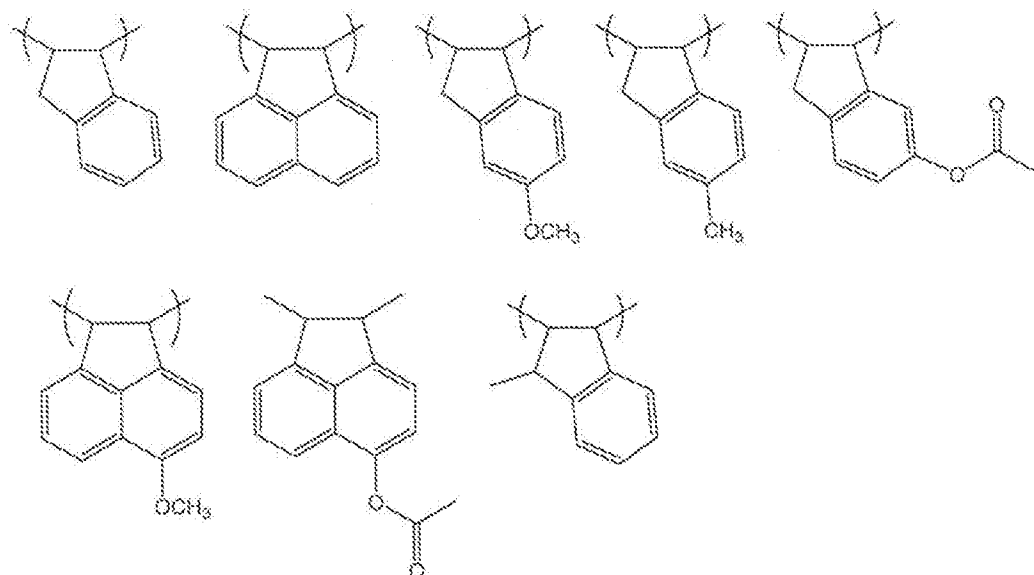
$n_4$  は、0 ~ 4 の整数を表す。

$X^4$  は、メチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。

一般式 (V-1) 又は (V-2) で表される繰り返し単位を以下に例示する。

[0224]

## [化46]



## [0225] &lt;主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位&gt;

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

なお、本明細書において、樹脂（Ａ）等のポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）は、以下の方法で算出する。まず、ポリマー中に含まれる各繰り返し単位のみからなるホモポリマーの $T_g$ を、Bicerano法によりそれぞれ算出する。以後、算出された $T_g$ を、「繰り返し単位の $T_g$ 」という。次に、ポリマー中の全繰り返し単位に対する、各繰り返し単位の質量割合（％）を算出する。次に、Foxの式（Materials Letters 62（2008）3152等に記載）を用いて各質量割合における $T_g$ を算出して、それらを総和して、ポリマーの $T_g$ （ $^\circ\text{C}$ ）とする。

Bicerano法はPrediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New

York (1993) 等に記載されている。またBicerano法によるT<sub>g</sub>の算出は、ポリマーの物性概算ソフトウェアMDL Polymer (MDL Information Systems, Inc.) を用いて行うことができる。

[0226] 樹脂(A)のT<sub>g</sub>を大きくする(好ましくは、T<sub>g</sub>を90℃超とする)には、樹脂(A)の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。樹脂(A)の主鎖の運動性を低下させる方法は、以下の(a)～(e)の方法が挙げられる。

- (a) 主鎖への嵩高い置換基の導入
- (b) 主鎖への複数の置換基の導入
- (c) 主鎖近傍への樹脂(A)間の相互作用を誘発する置換基の導入
- (d) 環状構造での主鎖形成
- (e) 主鎖への環状構造の連結

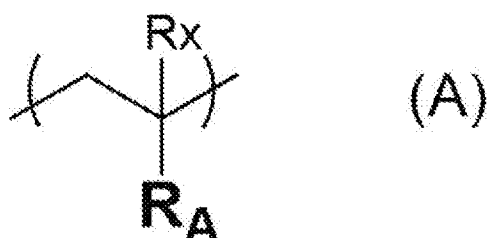
なお、樹脂(A)は、ホモポリマーのT<sub>g</sub>が130℃以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

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

[0227] (式(A)で表される繰り返し単位)

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

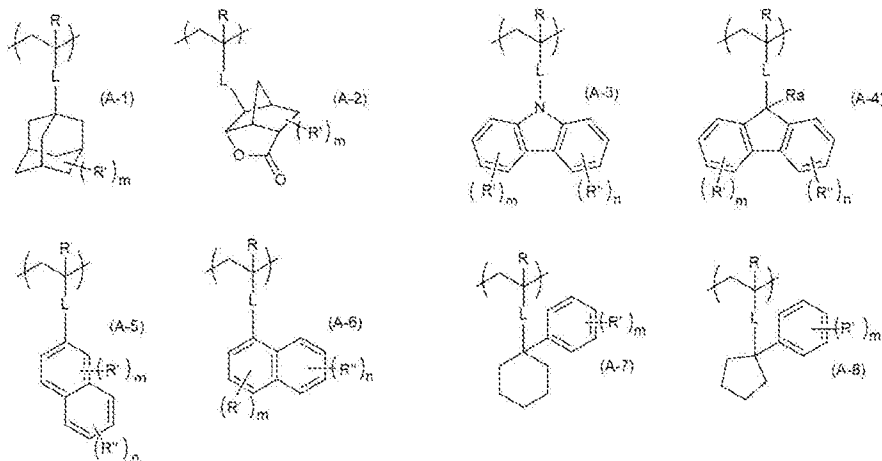
[0228] [化47]



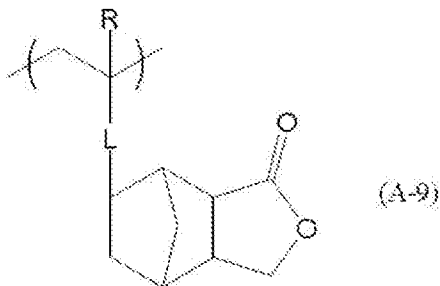
[0229] 式(A)、 $R_A$ は、多環構造を有する基を表す。 $R_x$ は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。多環構造を有する基とは、複数の環構造を有する基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

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

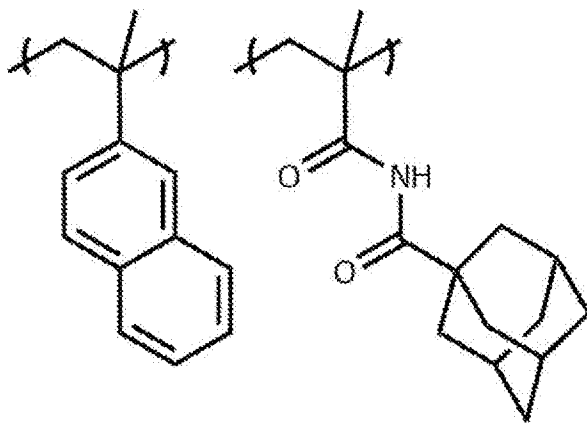
[0230] [化48]



[0231] [化49]



[0232] [化50]



[0233] 上記式中、Rは、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。

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

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

L は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、例えば、 $-\text{C-O-O}-$ 、 $-\text{C-O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S-O}-$ 、 $-\text{S-O}_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。

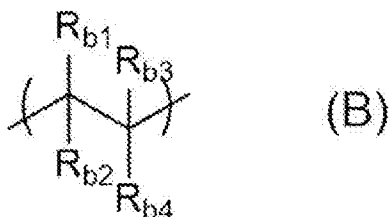
m 及び n は、それぞれ独立に、0 以上の整数を表す。m 及び n の上限は特に制限されないが、2 以下の場合が多く、1 以下の場合が多い。

[0234] (式 (B) で表される繰り返し単位)

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

[0235]

[化51]



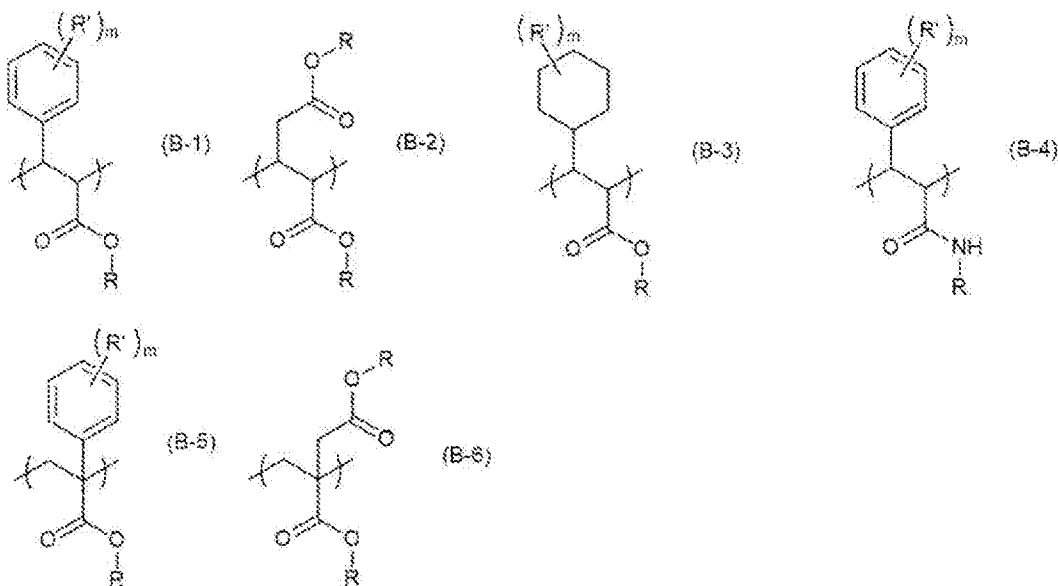
[0236] 式 (B) 中、 $R_{b1} \sim R_{b4}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{b1} \sim R_{b4}$  のうち少なくとも2つ以上が有機基を表す。

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

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

[0237] 式 (B) で表される繰り返し単位の実例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0238] [化52]



[0239] 上記式中、 $R$  は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、等の有機基が挙げられる。

$R'$  は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、

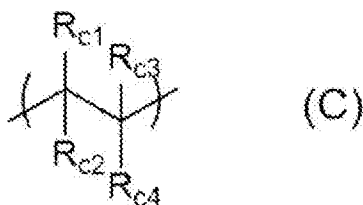
アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基 ( $-O-C(=O)-R''$  又は  $-C(=O)-OR''$ ) :  $R''$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はフッ素化アルキル基)、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、 $R'$  で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

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

[0240] (式 (C) で表される繰り返し単位)

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

[0241] [化53]

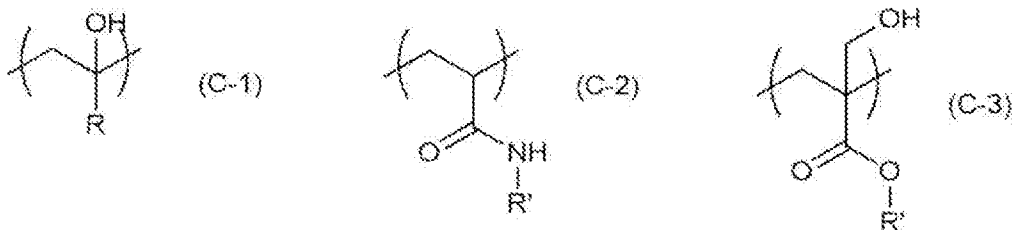


[0242] 式 (C) 中、 $R_{c1} \sim R_{c4}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{c1} \sim R_{c4}$  のうち少なくとも 1 つが、主鎖炭素から原子数 3 以内に水素結合性の水素原子を有する基である。なかでも、樹脂 (A) の主鎖間の相互作用を誘発するうえで、原子数 2 以内 (より主鎖近傍側) に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

[0243] 式 (C) で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0244]

[化54]



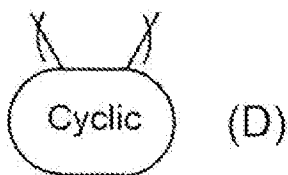
[0245] 上記式中、Rは有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、及びエステル基（ $-\text{O-C-O-R}$ 又は $-\text{C-O-O-R}$ ：Rは炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）等が挙げられる。

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

[0246] (式(D)で表される繰り返し単位)

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

[0247] [化55]

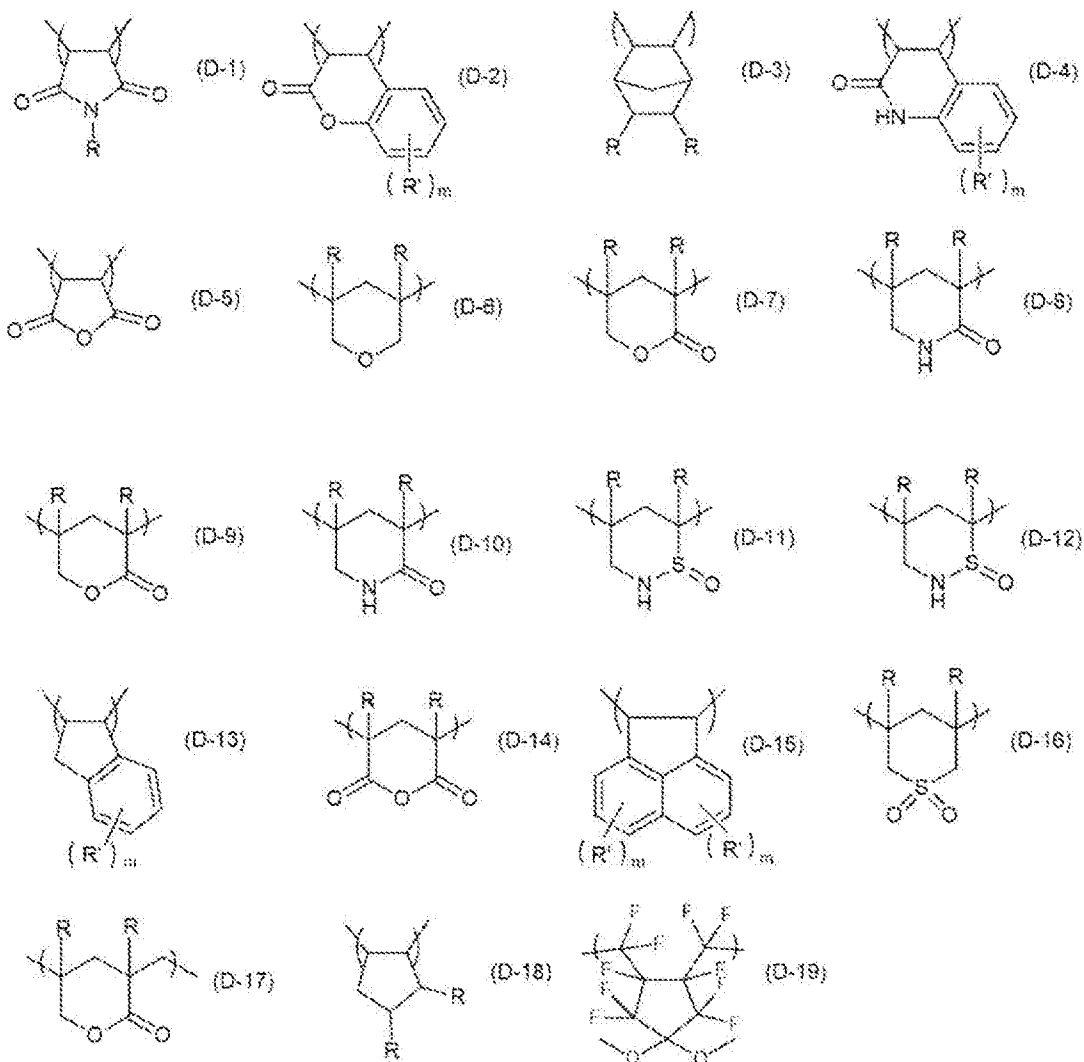


[0248] 式(D)中、「cyclic」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

[0249] 式(D)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0250]

## [化56]



[0251] 上記式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O-C-O-R}'$  又は  $-\text{C-O-O-R}'$  :  $\text{R}'$  は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、Rで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

上記式中、 $\text{R}'$  は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、ア

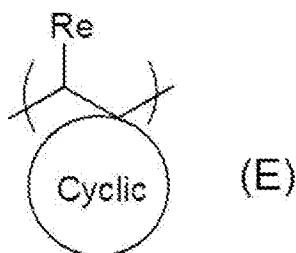
リール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基 ( $-O-C-O-R'$ 、又は  $-C-O-R'$ 、 $R'$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はフッ素化アルキル基)、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、 $R'$  で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

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

[0252] (式 (E) で表される繰り返し単位)

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

[0253] [化57]



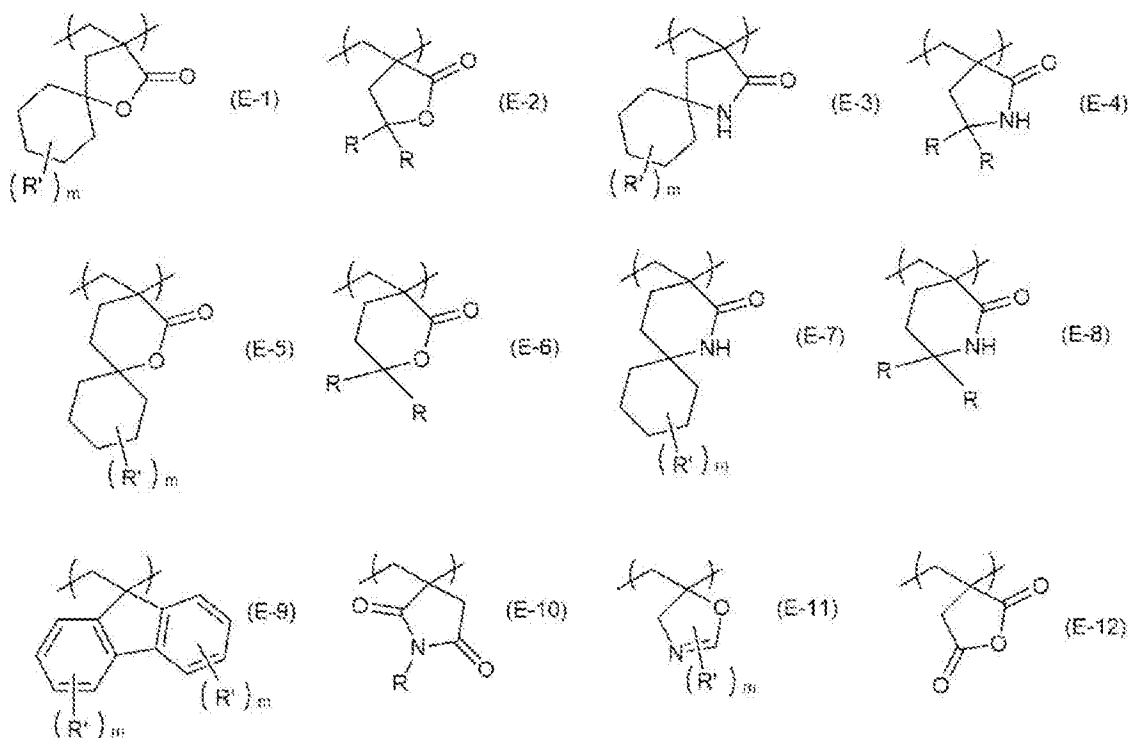
[0254] 式 (E) 中、 $Re$  は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。

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

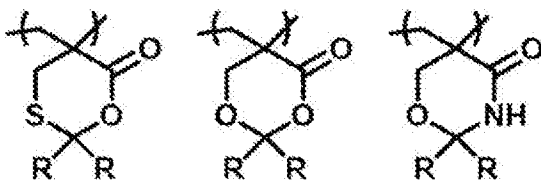
[0255] 式 (E) で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0256]

## [化58]



## [0257] [化59]



[0258] 上記式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$  または  $-\text{COOR}'$ ）：R'は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、Rで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

R'は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシ

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

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

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

[0259] 式（E）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、60モル%以下が好ましく55モル%以下がより好ましい。

[0260] <ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位>

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

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

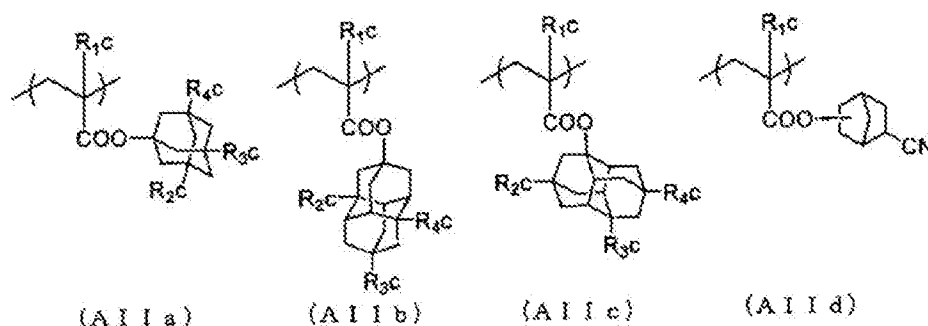
[0261] 樹脂（A）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換

された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位であることが好ましい。

水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位としては、下記一般式 (A11a) ~ (A11d) で表される繰返し単位が挙げられる。

[0262] [化60]



[0263] 一般式 (A11a) ~ (A11d) において、

R<sub>1c</sub>は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

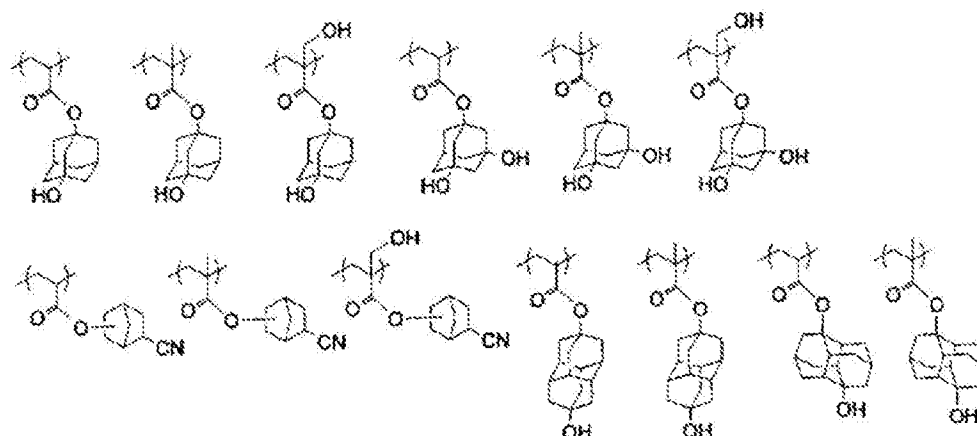
R<sub>2c</sub> ~ R<sub>4c</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。但し、R<sub>2c</sub> ~ R<sub>4c</sub>のうちの少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、R<sub>2c</sub> ~ R<sub>4c</sub>の内の1つ又は2つが水酸基で、残りが水素原子である。より好ましくは、R<sub>2c</sub> ~ R<sub>4c</sub>の内の2つが水酸基で、残りが水素原子である。

[0264] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対して、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、40モル%以下が好ましく、35モル%以下がより好ましく、30モル%以下が更に好ましい。

[0265] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0266]

[化61]



[0267] 樹脂（A）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

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

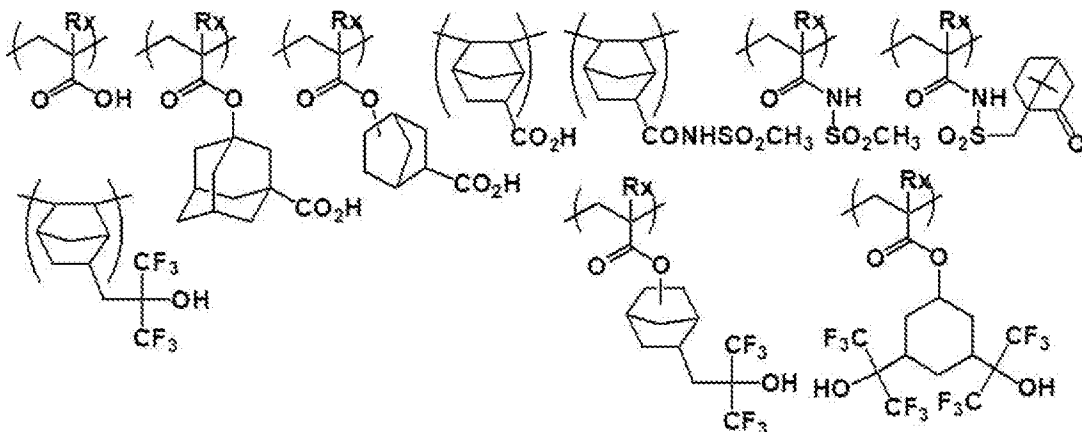
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸又はメタクリル酸による繰り返し単位が好ましい。

[0268] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、0モル%以上が好ましく、3モル%以上がより好ましく、5モル%以上が更に好ましい。その上限値としては、20モル%以下が好ましく、15モル%以下がより好ましく、10モル%以下が更に好ましい。

○

[0269] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、 $R_x$ はH、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 又は $CF_3$ を表す。

[0270] [化62]



[0271] ラクトン基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰返し単位として、ラクトン基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも2つを有する繰返し単位が好ましく、シアノ基とラクトン基を有する繰返し単位がより好ましく、一般式(LC1-4)で表されるラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰返し単位が更に好ましい。

[0272] <脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位>

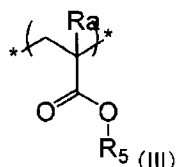
樹脂（Ａ）は、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば、１－アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、又はシクロヘキシル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位等が挙げられる。

[0273] <水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位>

樹脂 (A) は、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式 (I I I)

) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0274] [化63]



[0275] 一般式 ( I I I ) 中、 $R_5$ は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

$R_a$ は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 $R_{a2}$ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

[0276]  $R_5$ が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、例えば、炭素数3～12（より好ましくは炭素数3～7）のシクロアルキル基、又は炭素数3～12のシクロアルケニル基が挙げられる。

[0277] 多環式炭化水素基としては、環集合炭化水素基及び架橋環式炭化水素基が挙げられる。

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

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

[0278] 脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、及び保護基で保護されたアミノ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、又はフッ素原子が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、又はt-ブチル基が好ましい。上記アルキル基は更に置換基を有していてもよく、置換基とし

ては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、又は保護基で保護されたアミノ基が挙げられる。

[0279] 保護基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、及びアラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましい。

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

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

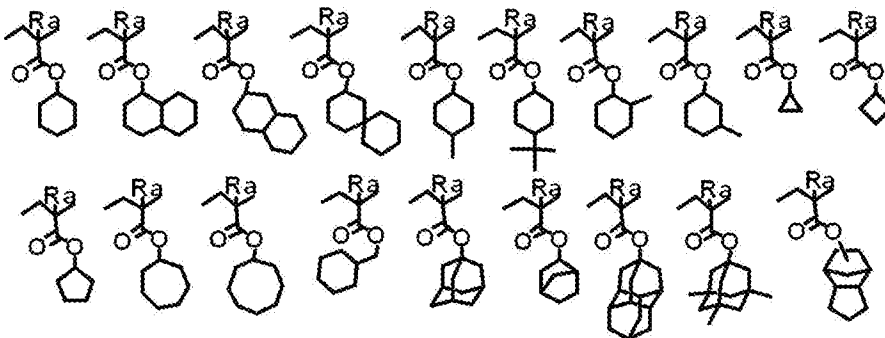
アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、及びピバロイル基等の炭素数 1～6 の脂肪族アシル基が好ましい。

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

[0280] 水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、0～40 モル%が好ましく、0～20 モル%がより好ましい。

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

[0281] [化64]



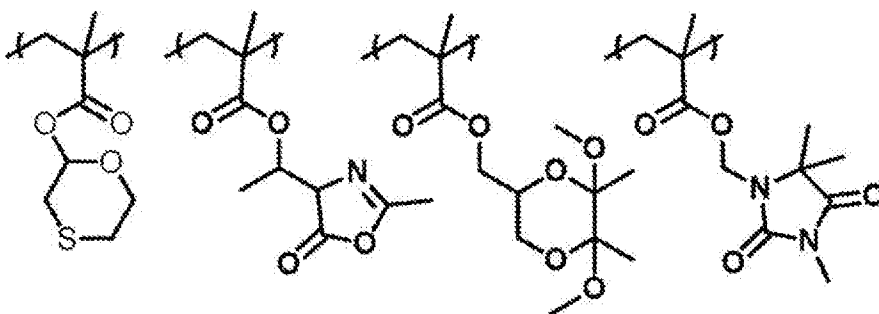
## [0282] &lt;その他の繰り返し単位&gt;

更に、樹脂（A）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を有してもよい。

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

このような繰り返し単位を以下に例示する。

## [0283] [化65]



[0284] 樹脂（A）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0285] 樹脂（A）としては、（特に、上記レジスト組成物がArF用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合）繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されるのも好ましい。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができ、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50モル%以下であることが好ましい。

[0286] 樹脂（A）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成できる。

GPC法によりポリスチレン換算値として、樹脂（A）の重量平均分子量は、1,000～200,000が好ましく、3,000～20,000が

より好ましく、5,000～15,000が更に好ましい。樹脂(A)の重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化をより一層抑制できる。また、現像性の劣化、及び粘度が高くなって製膜性が劣化することもより一層抑制できる。

樹脂(A)の分散度(分子量分布)は、通常1～5であり、1～3が好ましく、1.2～3.0がより好ましく、1.2～2.0が更に好ましい。分散度が小さいものほど、解像度、及びレジスト形状がより優れ、更に、レジストパターンの側壁がよりスムーズであり、ラフネス性にもより優れる。

[0287] 上記レジスト組成物において、樹脂(A)の含有量は、組成物の全固形分に対して、50～99.9質量%が好ましく、60～99.0質量%がより好ましい。

なお、固形分とは、組成物中の溶剤を除いた成分を意図し、溶剤以外の成分であれば液状成分であっても固形分とみなす。

また、樹脂(A)は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0288] [化合物(1)]

上記レジスト組成物は、上述した本発明の精製方法による精製処理を経た化合物(1)(以下、本発明の精製方法による精製処理を経た化合物(1)を「光酸発生剤A」ということもある。)を含む。

化合物(1)としては、なかでも、上述した化合物(1-1)または化合物(1-2)が好ましい。化合物(1-1)または化合物(1-2)は、樹脂(A)の脱保護反応に寄与し得る(即ち、通常的光酸発生剤に相当する機能を有する)構造部位Xと、酸の拡散の抑制に寄与し得る(即ち、通常酸拡散制御剤に相当する機能を有する)構造部位(構造部位Y又は構造部位Z)との両方を一分子中に含むため、レジスト膜中で、上記構造部位のそれぞれの存在比率を一定にできる利点を有する。つまり、化合物(1-1)または化合物(1-2)を使用した場合、レジスト膜が露光された際にも、レジスト膜中で生じる酸の量及び拡散が均一になりやすく、現像後に得られるパターンの幅が安定しやすい。

[0289] 光酸発生剤Aの含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～20.0質量%が好ましく、1.0～20.0質量%がより好ましく、1.0～15.0質量%が更に好ましい。

上記光酸発生剤Aで表される化合物は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0290] [光酸発生剤B]

上記レジスト組成物は、上述した光酸発生剤A以外に、光酸発生剤Aとは別の、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤B」ともいう。）を含んでいてもよい。

[0291] 光酸発生剤Bとしては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物を、単独又はそれらの混合物として適宜選択して使用できる。例えば、米国特許出願公開2016/0070167A1号明細書の段落[0125]～[0319]、米国特許出願公開2015/0004544A1号明細書の段落[0086]～[0094]、米国特許出願公開2016/0237190A1号明細書の段落[0323]～[0402]、並びに、特開2018-155788号明細書の段落[0074]～[0122]及び[0137]～[0146]に開示された公知の化合物を光酸発生剤Bとして好適に使用できる。

[0292] 上記レジスト組成物が光酸発生剤Bを含む場合、光酸発生剤Bの含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～10.0質量%が好ましい。

上記光酸発生剤Bで表される化合物は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0293] [酸拡散制御剤]

上記レジスト組成物は、更に、酸拡散制御剤を含んでいてもよい。

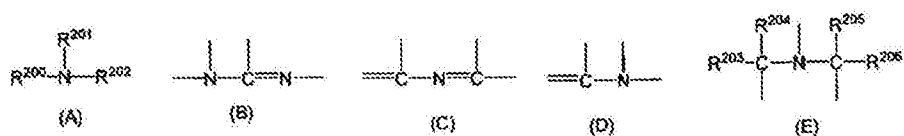
酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエン

チャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、例えば、塩基性化合物（DA）、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（DB）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD）、及びカチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（DE）等を酸拡散制御剤として使用できる。上記レジスト組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開2016/0070167A1号明細書の段落[0627]～[0664]、米国特許出願公開2015/0004544A1号明細書の段落[0095]～[0187]、米国特許出願公開2016/0237190A1号明細書の段落[0403]～[0423]、及び米国特許出願公開2016/0274458A1号明細書の段落[0259]～[0328]に開示された公知の化合物を酸拡散制御剤として好適に使用できる。

[0294] <塩基性化合物（DA）>

塩基性化合物（DA）としては、下記式（A）～（E）で示される構造を有する化合物が好ましい。

[0295] [化66]



[0296] 一般式（A）及び（E）中、

$R^{200}$ 、 $R^{201}$ 及び $R^{202}$ は、同一でも異なってもよく、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（炭素数6～20）を表す。 $R^{201}$ と $R^{202}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

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

[0297] 一般式（A）及び（E）中のアルキル基は、置換基を有していても無置換であってもよい。

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

一般式 (A) 及び (E) 中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0298] 塩基性化合物 (DA) としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、又はピペリジンが好ましく、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造若しくはピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、又は水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアニリン誘導体がより好ましい。

[0299] <活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物 (DB) >

活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物 (DB) (以下、「化合物 (DB)」ともいう) は、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0300] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は  $\pi$  共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 $\pi$  共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0301] [化67]



[0302] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、1～3級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造が挙げられる。

[0303] 化合物（DB）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下若しくは消失し、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下若しくは消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（DB）とプロトンとからプロトン付加体が生成するとき、その化学平衡における平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認できる。

[0304] 活性光線又は放射線の照射により化合物（DB）が分解して発生する化合物の酸解離定数（pKa）は、 $pKa < -1$ を満たすことが好ましく、 $-1.3 < pKa < -1$ を満たすことがより好ましく、 $-1.3 < pKa < -3$ を満たすことが更に好ましい。

[0305] なお、酸解離定数（pKa）とは、上述した方法により求めることができる。

[0306] <窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD）>

窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD）（以下、「化合物（DD）」ともいう）は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

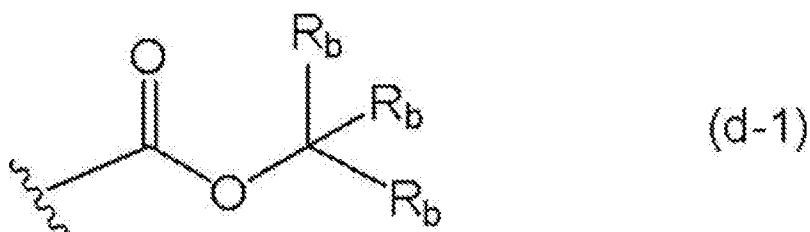
酸の作用により脱離する基としては、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、又はヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、又はヘミアミナルエーテル基がより好ましい。

化合物（DD）の分子量は、100～1000が好ましく、100～70

0 がより好ましく、100～500 が更に好ましい。

化合物 (DD) は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有してもよい。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式 (d-1) で表される。

[0307] [化68]



[0308] 一般式 (d-1) において、

$R_b$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1～10）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～30）、アリール基（好ましくは炭素数 3～30）、アラルキル基（好ましくは炭素数 1～10）、又はアルコキシアルキル基（好ましくは炭素数 1～10）を表す。 $R_b$  は相互に連結して環を形成していてもよい。

$R_b$  が示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、各々独立に、水酸基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R_b$  が示すアルコキシアルキル基についても同様である。

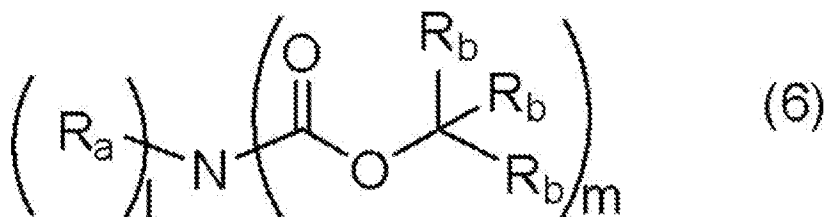
[0309]  $R_b$  としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又はシクロアルキル基がより好ましい。

2つの  $R_b$  が相互に連結して形成する環としては、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環式炭化水素、及びその誘導体等が挙げられる。

一般式 (d-1) で表される基の具体的な構造としては、米国特許公報 US 2012/0135348 A1 号明細書の段落 [0466] に開示された構造が挙げられるが、これに制限されない。

[0310] 化合物（DD）は、下記一般式（6）で表される化合物であることが好ましい。

[0311] [化69]



[0312] 一般式（6）において、

l は 0 ～ 2 の整数を表し、m は 1 ～ 3 の整数を表し、 $l + m = 3$  を満たす

。

$R_a$  は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。l が 2 のとき、2 つの  $R_a$  は同じでも異なってもよく、2 つの  $R_a$  は相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。この複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

$R_b$  は、上記一般式（d-1）における  $R_b$  と同義であり、好ましい例も同様である。

一般式（6）において、 $R_a$  としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、各々独立に、 $R_b$  としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基が置換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。

[0313] 上記  $R_a$  のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基（これらの基は、上記基で置換されていてもよい）の具体例としては、 $R_b$  について前述した具体例と同様な基が挙げられる。

本発明における特に好ましい化合物（DD）の具体例としては、米国特許出願公開 2012/0135348 A1 号明細書の段落 [0475] に開示された化合物が挙げられるが、これに制限されない。

[0314] <カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（DE）>

カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（DE）（以下、「化合

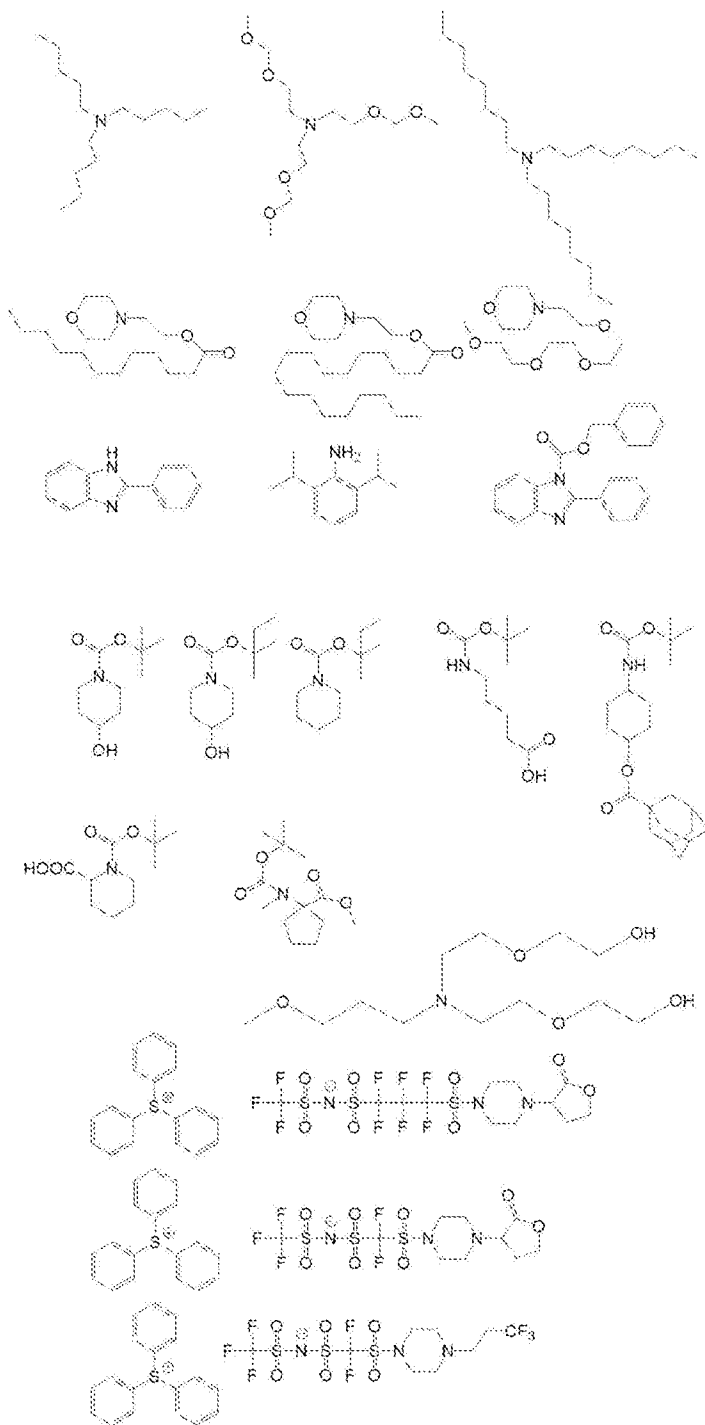
物（DE）」ともいう）は、カチオン部に窒素原子を含む塩基性部位を有する化合物であることが好ましい。塩基性部位は、アミノ基であることが好ましく、脂肪族アミノ基であることがより好ましい。塩基性部位中の窒素原子に隣接する原子の全てが、水素原子又は炭素原子であることが更に好ましい。また、塩基性向上の観点から、窒素原子に対して、電子求引性の官能基（カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、及びハロゲン原子等）が直結していないことが好ましい。

化合物（DE）の好ましい具体例としては、米国特許出願公開2015／0309408A1号明細書の段落[0203]に開示された化合物が挙げられるが、これに制限されない。

[0315] 酸拡散制御剤の好ましい例を以下に示す。

[0316]

## [化70]



[0317] 上記レジスト組成物に酸拡散制御剤が含まれる場合、酸拡散制御剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、0.1～11.0質量％が好ましく、0.1～10.0質量％がより好ましく、0.1～8.0質量％が更に好ましく、0.1～5.0質量％が特に好まし

い。

上記レジスト組成物において、酸拡散制御剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0318] 〔疎水性樹脂〕

上記レジスト組成物は、上記樹脂（A）とは別に樹脂（A）とは異なる疎水性樹脂を含んでいてもよい。

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

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

[0319] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び“樹脂の側鎖部分に含まれたC H<sub>3</sub>部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数5以上の炭化水素基を有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0320] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂における上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0321] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又はフッ素原子を有するアリール基が好ましい。

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

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素

原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、及びナフチル基等のアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰返し単位の例としては、US 2012/0251948 A1の段落[0519]に例示されたものが挙げられる。

[0322] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分に $\text{CH}_3$ 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する $\text{CH}_3$ 部分構造は、エチル基、及びプロピル基等有する $\text{CH}_3$ 部分構造を含むものである。

一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰返し単位の $\alpha$ -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における $\text{CH}_3$ 部分構造に含まれないものとする。

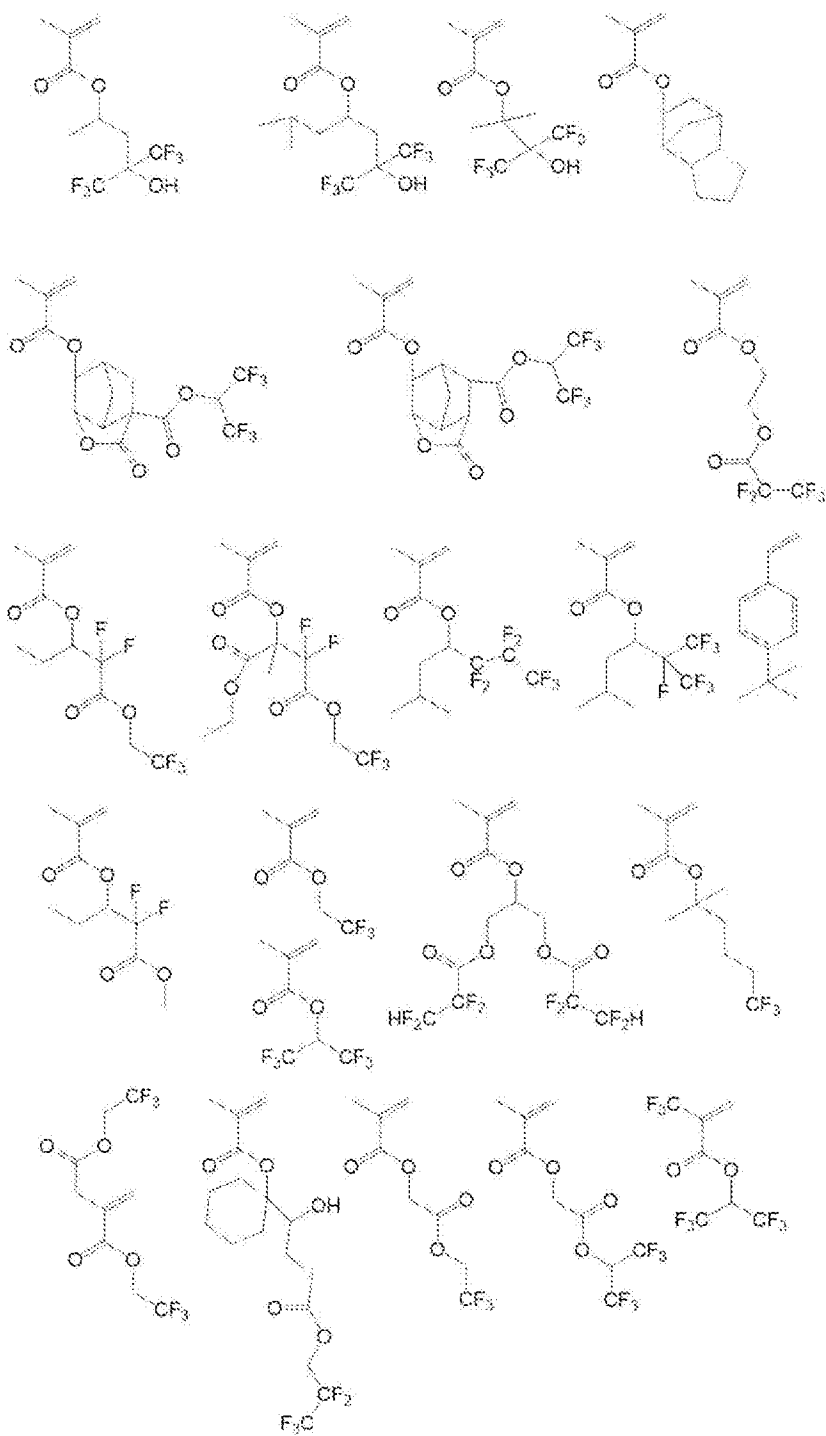
[0323] 疎水性樹脂に関しては、特開2014-010245号公報の段落[0348]～[0415]の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0324] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載の樹脂も好ましく用いることができる。

[0325] 疎水性樹脂を構成する繰返し単位に相当するモノマーの好ましい例を以下に示す。

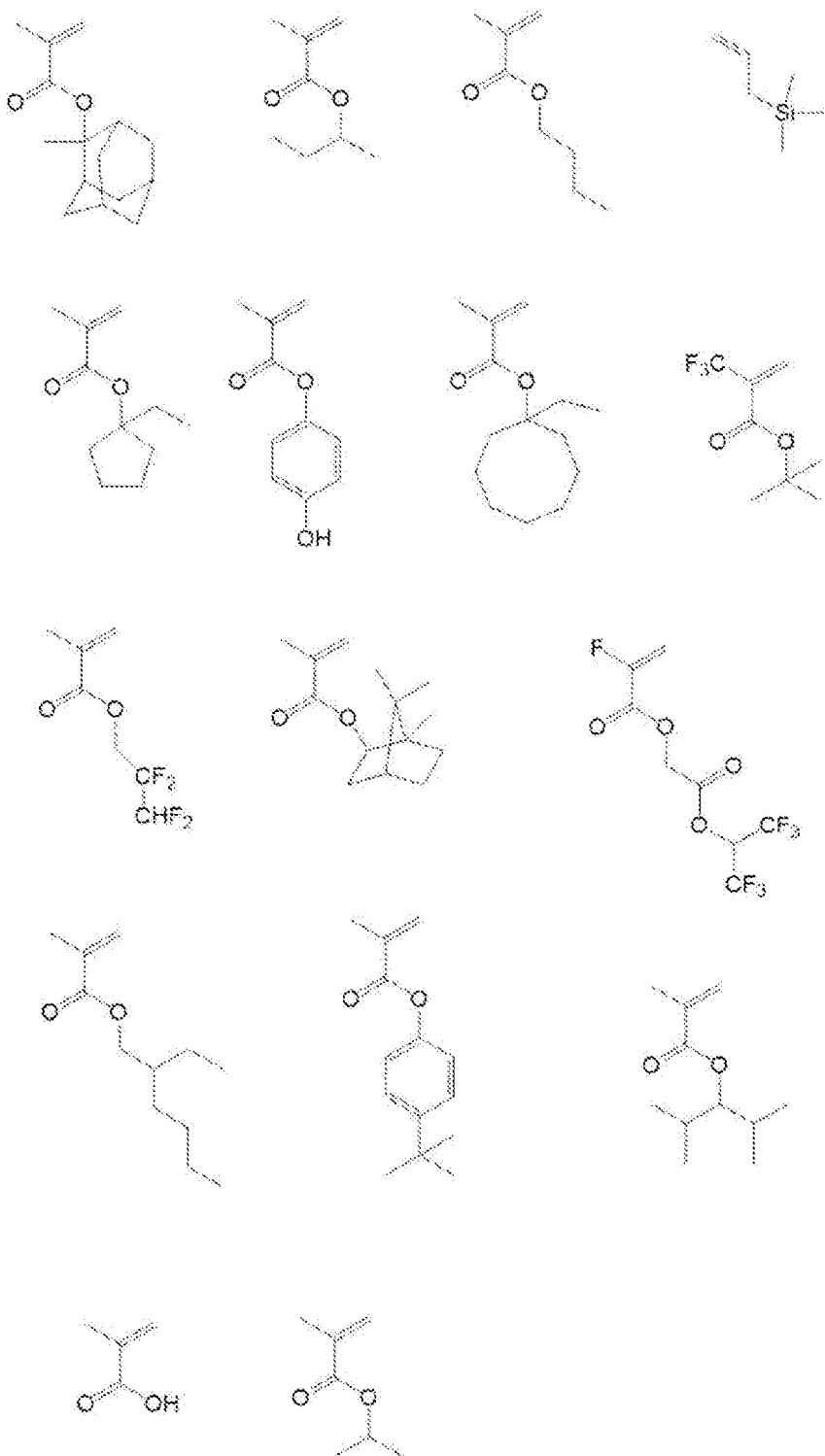
[0326]

[化71]



[0327]

[化72]



[0328] 上記レジスト組成物が疎水性樹脂を含む場合、疎水性樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～20.0質量%が好ましく、0.1～15.0質量%がより好ましく、0.1～10.0質量%が更に好ましく、

0. 1～6. 0質量%が特に好ましい。

[0329] 〔界面活性剤〕

上記レジスト組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含むことにより、密着性により優れ、現像欠陥のより少ないパターンを形成できる。

界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301又はEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、431又は4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120又はR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105又は106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）；GF-300又はGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802又はEF601（（株）ジェムコ製）；PF636、PF656、PF6320又はPF6520（OMNOVA社製）；KH-20（旭化成（株）製）；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D又は222D（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0330] また、界面活性剤は、上記に示すような公知の界面活性剤の他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用い

て合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成できる。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、及びポリ（オキシブチレン）基が挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）等同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。更に、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマー、及び異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）等を同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤としては、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（DIC（株）製）、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_3F_7$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体が挙げられる。

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

[0331] これら界面活性剤は、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

界面活性剤の含有量は、上記レジスト組成物の全固形分に対して、0.0001～2.0質量%が好ましく、0.0005～1.0質量%がより好ましい。

[0332] [溶剤]

上記レジスト組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤は、(M1) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、並びに(M2) プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及びアルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。なお、この溶剤は、成分(M1) 及び(M2) 以外の成分を更に含んでいてもよい。

[0333] 本発明者らは、このような溶剤と上述した樹脂(A) とを組み合わせると、組成物の塗布性が向上すると共に、現像欠陥数の少ないパターンが形成可能となることを見出している。その理由は必ずしも明らかではないが、これら溶剤は、上述した樹脂(A) の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、組成物膜の膜厚のムラ及びスピンコート中の析出物の発生等を抑制できることに起因していると本発明者らは考えている。

[0334] 成分(M1) としては、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: propylene glycol monomethyl ether acetate)、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) がより好ましい。

[0335] 成分(M2) としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME: propylene glycol

monomethyl ether) 又はプロピレングリコールモノエチルエーテル (P G E E) が好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、又は酢酸 3-メトキシブチルが好ましい。

また、酪酸ブチルも好ましい。

アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル (MMP : methyl 3-Methoxypropionate) 、又は3-エトキシプロピオン酸エチル (EEP : ethyl 3-ethoxypropionate) が好ましい。

鎖状ケトンとしては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、又はメチルアミルケトンが好ましい。

環状ケトンとしては、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、又はシクロヘキサノンが好ましい。

ラクトンとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0336] 成分 (M2) としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E) 、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

[0337] 上記成分の他、炭素数が7以上 (7~14が好ましく、7~12がより好ましく、7~10が更に好ましい) 、かつ、ヘテロ原子数が2以下のエステ

ル系溶剤を用いることが好ましい。

[0338] 炭素数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘブチル、又はブタン酸ブチルが好ましく、酢酸イソアミルがより好ましい。

[0339] 成分(M2)としては、引火点(以下、 $f_p$ ともいう)が $37^{\circ}\text{C}$ 以上であるものが好ましい。このような成分(M2)としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル( $f_p: 47^{\circ}\text{C}$ )、乳酸エチル( $f_p: 53^{\circ}\text{C}$ )、3-エトキシプロピオン酸エチル( $f_p: 49^{\circ}\text{C}$ )、メチルアミルケトン( $f_p: 42^{\circ}\text{C}$ )、シクロヘキサノン( $f_p: 44^{\circ}\text{C}$ )、酢酸ペンチル( $f_p: 45^{\circ}\text{C}$ )、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル( $f_p: 45^{\circ}\text{C}$ )、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $f_p: 101^{\circ}\text{C}$ )、又はプロピレンカーボネート( $f_p: 132^{\circ}\text{C}$ )が好ましい。これらのうち、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチル、又はシクロヘキサノンがより好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル、又は乳酸エチルが更に好ましい。

なお、ここで「引火点」とは、東京化成工業株式会社又はシグマアルドリッチ社の試薬カタログに記載されている値を意味している。

[0340] 成分(M1)と成分(M2)との混合溶剤における混合の質量比(M1/M2)は、「100/0」～「15/85」の範囲内にあることが好ましく、「100/0」～「40/60」の範囲内にあることがより好ましい。このような構成を採用すると、現像欠陥数を更に減少させることが可能となる。

[0341] 上述した通り、溶剤は、成分(M1)及び(M2)以外の成分を更に含んでいてもよい。この場合、成分(M1)及び(M2)以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、30質量%以下の範囲内が好ましく、5～30質量%の範囲内がより好ましい。

[0342] 上記レジスト組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が0.5～30質量

%となるように定めることが好ましく、1～20質量%となるように定めることがより好ましい。こうすると、上記レジスト組成物の塗布性がより優れる。

[0343] [その他の添加剤]

上記レジスト組成物は、更に、上述した以外の樹脂、架橋剤、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤、又は溶解促進剤等を含んでいてもよい。

[0344] [レジスト組成物の製造方法]

本発明のレジスト組成物の製造方法は、下記工程1及び工程2を含む。

工程1：上述した本発明の精製方法によって化合物(1)を精製する精製工程

工程2：精製工程を経た上記化合物(1)と、酸の作用により分解して極性が増大する基を有する樹脂(樹脂(A))とを含むレジスト組成物を調製する組成物調製工程

[0345] 工程2におけるレジスト組成物としては、既述のとおりである。

以下、組成物調製工程の具体的な一例を示す。

レジスト組成物の製造においては、例えば、精製工程を経た化合物(1)及び樹脂(A)等の各種成分を溶剤に溶解させた後、素材が異なる複数のフィルターを用いて濾過(循環濾過でもよい)を行うことが好ましい。例えば、孔径50nmのポリエチレン製フィルター、孔径10nmのナイロン製フィルター、孔径3～5nmのポリエチレン製フィルターを順列に接続し、濾過を行うのが好ましい。濾過は、2回以上の循環濾過を行う方法も好ましい。なお、上記濾過工程は、組成物中の金属不純物の含有量を低減させる効果もある。フィルター間の圧力差は小さい程好ましく、一般的には0.1MPa以下であり、0.05MPa以下であることが好ましく、0.01MPa以下であることがより好ましい。フィルターと充填ノズルの間の圧力差も小さい程好ましく、一般的には0.5MPa以下であり、0.2MPa以下であることが好ましく、0.1MPa以下であることがより好ましい。

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

[0346] レジスト組成物の製造装置の内部は、窒素等の不活性ガスによってガス置換を行うことが好ましい。これにより、酸素等の活性ガスがレジスト組成物中に溶解することを抑制できる。

レジスト組成物はフィルターによって濾過された後、清浄な容器に充填される。容器に充填されたレジスト組成物は、冷蔵保存されることが好ましい。これにより、経時による性能劣化が抑制される。レジスト組成物の容器への充填が完了してから、冷蔵保存を開始するまでの時間は短い程好ましく、一般的には24時間以内であり、16時間以内が好ましく、12時間以内がより好ましく、10時間以内が更に好ましい。保存温度は0～15℃が好ましく、0～10℃がより好ましく、0～5℃が更に好ましい。

[0347] また、本発明のレジスト組成物の製造方法により製造されるレジスト組成物は、金属原子の含有量が低減されているのが好ましい。

以下において、レジスト組成物中の金属原子の含有量を低減する方法の具体的な一例を説明する。

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

過工程であってもよい。

[0348] また、レジスト組成物中の金属原子の含有量を低減する方法としては、レジスト組成物中の各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、レジスト組成物中の各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0349] また、レジスト組成物中の金属原子の含有量を低減する方法としては、上述したフィルター濾過のほか、吸着材による除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに活性炭等の有機系吸着材を使用できる。

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

[0350] [パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、下記工程 3～5 を有していることが好ましい。

工程 3：上述した本発明のレジスト組成物の製造方法により得られたレジスト組成物を用いて、支持体（基板上）にレジスト膜を形成する工程

工程 4：レジスト膜を露光する工程

工程 5：露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0351] [工程 3：レジスト膜形成工程]

工程 3 は、レジスト組成物を用いて、支持体（基板上）にレジスト膜を形成する工程である。

レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法としては、レ

ジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

- [0352] レジスト組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法としては、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、1000～3000 rpmが好ましい。

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

- [0353] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。加熱温度は80～150℃が好ましく、80～140℃がより好ましく、80～130℃が更に好ましい。加熱時間は30～1000秒が好ましく、60～800秒がより好ましく、60～600秒が更に好ましい。

- [0354] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、10～150 nmが好ましく、15～100 nmがより好ましい。

- [0355] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

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

また、トップコートの形成前にレジスト膜を乾燥することが好ましい。次いで、得られたレジスト膜上に、上記レジスト膜の形成方法と同様の手段によりトップコート組成物を塗布し、更に乾燥することで、トップコートを形成できる。

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

トップコート組成物は、例えば、樹脂と添加剤と溶剤とを含む。

上記樹脂としては、上述の疎水性樹脂と同様の樹脂を使用できる。樹脂の含有量は、トップコート組成物の全固形分に対して、50～99.9質量%が好ましく、60～99.7質量%がより好ましい。

上記添加剤としては、上述の酸拡散制御剤を使用できる。また、N-オキシルフリーラジカル基を有する化合物のようなラジカルトラップ基を有する化合物も使用できる。このような化合物としては、例えば、[4-(ベンゾイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ]ラジカルが挙げられる。添加剤の含有量は、トップコート組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましい。

上記溶剤は、レジスト膜を溶解しないのが好ましく、例えば、アルコール系溶剤(4-メチル-2-ペンタノール等)、エーテル系溶剤(ジイソアミルエーテル等)、エステル系溶剤、フッ素系溶剤、及び炭化水素系溶剤(n-デカン等)が挙げられる。

トップコート組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めることが好ましく、1～20質量%となるように定めることがより好ましい。

また、トップコート組成物は、上述の添加剤以外に界面活性剤を含んでもよく、上記界面活性剤としては、レジスト組成物が含んでもよい界面活性剤と同様のものを使用できる。界面活性剤の含有量は、トップコート組成物の全固形分に対して、0.0001～2質量%が好ましく、0.0005～1質量%がより好ましい。

その他にも、トップコートは、特に限定されず、従来公知のトップコートを、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開2014-059543号公報の段落[0072]～[0082]の記載に基づいてトップコートを形成できる。

例えば、特開2013-61648号公報に記載されたような塩基性化合物を含むトップコートを、レジスト膜上に形成することが好ましい。トップ

コートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、上述したレジスト組成物が含んでいてもよい塩基性化合物が挙げられる。

また、トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、水酸基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むことが好ましい。

[0356] [工程4：露光工程]

工程4は、レジスト膜を露光する工程である。

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

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、及び電子線が挙げられ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、EUV（13nm）、X線、及び電子ビームが挙げられる。

[0357] 露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

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

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

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

この工程は露光後ベークともいう。

[0358] [工程5：現像工程]

工程5は、現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程である。

[0359] 現像方法としては、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方

法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

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

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

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0360] 現像液としては、アルカリ現像液、及び有機溶剤現像液が挙げられる。

アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩、無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、又は環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。なかでも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）に代表される4級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、0.1～20質量%である。また、アルカリ現像液のpHは、通常、10.0～15.0である。

[0361] 有機溶剤現像液とは、有機溶剤を含む現像液である。

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

[0362] 有機溶剤現像液に用いられる有機溶剤としては、公知の有機溶剤が挙げられ、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0363] 有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてEUV及び電子線を用いる場合において、レジスト膜の膨潤を抑制できるという点から、炭素原子数が7以上（7～14が好ましく、7～12がより好ましく、7～10が更に好ましい）、かつ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

[0364] 上記エステル系溶剤のヘテロ原子は、炭素原子及び水素原子以外の原子であって、例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。ヘテロ原子数は、2以下が好ましい。

[0365] 炭素原子数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、又はブタン酸ブチル等が好ましく、酢酸イソアミルがより好ましい。

[0366] 有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてEUV及び電子線を用いる場合において、炭素原子数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤に代えて、上記エステル系溶剤及び上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は上記ケトン系溶剤及び上記炭化水素溶剤の混合溶剤を用いてもよい。この場合においても、レジスト膜の膨潤の抑制に効果的である。

[0367] エステル系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせる場合には、エステル系溶剤として酢酸イソアミルを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、レジスト膜の溶解性を調製するという点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカン等）が好ましい。

[0368] ケトン系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせる場合には、ケトン系溶剤として2-ヘプタノンを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶

剤としては、レジスト膜の溶解性を調製するという点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカン等）が好ましい。

[0369] 上記の混合溶剤を用いる場合において、炭化水素系溶剤の含有量は、レジスト膜の溶剤溶解性に依存するため、特に限定されず、適宜調製して必要量を決定すればよい。

[0370] 上記の有機溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、50質量%以上が好ましく、50～100質量%がより好ましく、85～100質量%が更に好ましく、90～100質量%が特に好ましく、95～100質量%が最も好ましい。

[0371] [他の工程]

上記パターン形成方法は、工程5の後に、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

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

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0372] リンス工程の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

また、本発明のパターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含んでいてもよい。本工程により、ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善され

る効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～250℃（好ましくは90～200℃）で、通常10秒間～3分間（好ましくは30～120秒間）行う。

[0373] また、形成されたパターンをマスクとして、基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程5にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

基板（又は下層膜及び基板）の加工方法は特に限定されないが、工程5で形成されたパターンをマスクとして、基板（又は下層膜及び基板）に対してドライエッチングを行うことにより、基板にパターンを形成する方法が好ましい。

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

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

なかでも、ドライエッチングとしては、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0374] 本発明のパターン形成方法において使用されるレジスト組成物以外の各種材料（例えば現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物（例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及びZn等）が少ないほど好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、例えば、1質量ppm以下が好まし

い。

[0375] レジスト組成物以外の各種材料中の金属等の不純物の低減方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルター孔径としては、ポアサイズ100nm未満が好ましく、10nm以下がより好ましく、5nm以下が更に好ましい。フィルターとしては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、上記フィルター素材とイオン交換メディアとを組み合わせた複合材料で構成されていてもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

[0376] また、レジスト組成物以外の各種材料中の金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0377] また、レジスト組成物以外の各種材料中の金属等の不純物を低減する方法としては、上述したフィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記レジスト組成物以外の各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認できる。

[0378] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、Ｏーリング、チューブ等）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する観点で、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

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

[0379] 本発明のパターン形成方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開第２０１４／００２８０８号に開示された水素を含有するガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開２００４－２３５４６８号公報、米国特許出願公開第２０１０／００２０２９７号明細書、特開２００８－８３３８４号公報、及びProc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1” EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement”に記載されているような公知の方法が挙げられる。

[0380] 形成されるパターンがライン状である場合、パターン高さをライン幅で割った値で求められるアスペクト比が、２．５以下が好ましく、２．１以下がより好ましく、１．７以下が更に好ましい。

形成されるパターンがトレンチ（溝）パターン状又はコンタクトホールパターン状である場合、パターン高さをトレンチ幅又はホール径で割った値で

求められるアスペクト比が、4.0以下が好ましく、3.5以下がより好ましく、3.0以下が更に好ましい。

[0381] 本発明のパターン形成方法は、DSA (Directed Self-Assembly) におけるガイドパターン形成（例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823 参照）にも用いることができる。

[0382] また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば、特開平3-270227号公報、及び特開2013-164509号公報に開示されたスパーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。

[0383] [電子デバイスの製造方法]

また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。上記電子デバイスとしては、例えば、電気電子機器（家電、OA (Office Automation)、メディア関連機器、光学用機器、及び通信機器等）に搭載可能なものが挙げられる。

## 実施例

[0384] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0385] [化合物 (I) の精製及び各種評価]

[化合物 (I)]

まず、表1に示される化合物 (I)（化合物 (I) - 1 ~ (I) - 12）、及び比較用化合物（化合物 (I) - 101 ~ (I) - 104）の構造を以下に示す。

[0386]



酸の酸解離定数 ( $pK_a$ ) の測定 :

化合物 (I) - 1 ~ (I) - 8、及び化合物 (I) - 101 については、化合物 (I) - 1 ~ (I) - 8、及び化合物 (I) - 101 における各カチオン部位を  $H^+$  に置き換えて形成される化合物 (例えば、化合物 (I) - 1 の場合、2 個のトリフェニルスルホニウムカチオンを各々  $H^+$  に置き換えて形成される化合物) を対象として、上述した通り、ACD/Labs 社のソフトウェアパッケージ 1 を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求める。また、上記手法により酸解離定数 ( $pK_a$ ) が算出できない場合には、DFT (密度汎関数法) に基づいて Gaussian 16 により得られる値を採用する。

[0389] 化合物 (I) - 1 ~ (I) - 8、及び化合物 (I) - 101 における各カチオン部位を  $H^+$  に置き換えて形成される化合物は、二段階の酸解離定数 ( $pK_a$ ) を有する。表 1 中、「 $pK_{a1}$ 」とは第一段階目の酸解離定数を示し、「 $pK_{a2}$ 」とは第二段階目の酸解離定数を示す。酸解離定数 ( $pK_a$ ) の値が小さいほど、酸性度が高いことを意味する。なお、「 $pK_{a1}$ 」は上述した酸解離定数  $a_1$  に該当し、「 $pK_{a2}$ 」は上述した酸解離定数  $a_2$  に該当する。

[0390] (2) 化合物 (I) - 9 ~ (I) - 12、及び比較用化合物 (I) - 102 ~ (I) - 104 の共役酸の酸解離定数 ( $pK_a$ ) の測定 :

化合物 (I) - 9 ~ (I) - 12、及び比較用化合物 (I) - 102 ~ (I) - 104 における各カチオン部位を  $H^+$  に置き換えて形成される化合物 (例えば、化合物 (I) - 9 の場合、トリフェニルスルホニウムカチオンを  $H^+$  に置き換えて形成される化合物) を対象として、上述した通り、ACD/Labs 社のソフトウェアパッケージ 1 を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求める。また、上記手法により酸解離定数 ( $pK_a$ ) が算出できない場合には、DFT (密度汎関数法) に基づいて Gaussian 16 により得られる値を採用する。

[0391] 以下に表 1 を示す。

表 1 中、化合物 (I) - 1 ~ (I) - 8、及び化合物 (I) - 101 は、二段階の酸解離定数 (pKa) を有する。

表 1 中、「化合物 (I) に該当するか否か」欄において、「A」は、化合物 (I) に該当する場合を表し、「B」は、化合物 (I) に該当しない (即ち、比較用化合物に該当する) 場合を表す。

[0392] [表1]

(表1)

| 化合物(I)又は比較用化合物 | pKa1  | pKa2 | 化合物(I)に該当するか否か | 化合物(I-1)~(I-5)の何れに該当するか |
|----------------|-------|------|----------------|-------------------------|
| 化合物(I)-1       | -3.4  | 1.0  | A              | 化合物(I-1)に該当             |
| 化合物(I)-2       | -3.4  | -0.2 | A              | 化合物(I-1)に該当             |
| 化合物(I)-3       | -10.7 | -0.4 | A              | 化合物(I-1)に該当             |
| 化合物(I)-4       | -3.3  | 0.4  | A              | 化合物(I-1)に該当             |
| 化合物(I)-5       | -0.8  | 1.4  | A              | 化合物(I-1)に該当             |
| 化合物(I)-6       | -3.3  | 1.5  | A              | 化合物(I-1)に該当             |
| 化合物(I)-7       | -3.1  | 3.1  | A              | 化合物(I-2)に該当             |
| 化合物(I)-8       | -2.0  | 1.2  | A              | 化合物(I-1)に該当             |
| 化合物(I)-9       | 1.6   | -    | A              | 化合物(I-5)に該当             |
| 化合物(I)-10      | 1.2   | -    | A              | 化合物(I-3)に該当             |
| 化合物(I)-11      | 0.1   | -    | A              | 化合物(I-3)に該当             |
| 化合物(I)-12      | -0.8  | -    | A              | 化合物(I-3)に該当             |
| 化合物(I)-101     | -3.3  | 6.3  | B              | -                       |
| 化合物(I)-102     | 5.6   | -    | B              | -                       |
| 化合物(I)-103     | -11.5 | -    | B              | -                       |
| 化合物(I)-104     | -3.1  | -    | B              | -                       |

[0393] [実施例 1 - 1 - 1]

<酸性水溶液での精製処理>

化合物 (I) - 1 (3 g) を塩化メチレン 32 mL に溶解させたのち、pH = 2.5 の塩酸水溶液 16 mL を加え、室温で 5 分攪拌し、分液ろうとで水層を除去した。ミリ Q 水 16 mL を加え、室温で 1 分攪拌し、分液ろうとで水層を除去した。ミリ Q 水での有機層の洗浄を合計 5 回繰り返したのち、エバポレーターで有機溶媒を除去し、真空ポンプで残溶媒を除去した。

[0394] [実施例 1 - 1 - 2 ~ 実施例 1 - 12 - 2]

表 2 に示すように化合物 (I) の種類及び／又は酸性水溶液の pH を変更した以外は実施例 1 - 1 - 1 の精製方法と同様の方法で、実施例 1 - 1 - 2

～実施例 1-1-2-2 の精製処理を実施した。

[0395] [比較例 1-1-1～比較例 1-4-3]

表 2 に示すように化合物 (I) の種類及び酸性水溶液の pH を変更した以外は実施例 1-1-1 の精製方法と同様の方法で、比較例 1-1-1～比較例 1-4-3 の精製処理を実施した。

[0396] [比較例 1-5-1、比較例 1-6-1]

表 2 に示すように化合物 (I) の種類及び酸性水溶液の pH を変更した以外は実施例 1-1-1 の精製方法と同様の方法で、比較例 1-5-1、及び比較例 1-6-1 の精製処理を実施した。

[0397] [各種測定]

＜酸性水溶液の pH の測定＞

pH 計（製品名「pH・水質分析計 LAQUA F-72S」、(株)堀場製作所製）、及び pH 電極（製品名「6377-10D」、(株)堀場製作所製）を用い、pH 標準液にて pH を校正後に測定を行った。サンプル液である酸性水溶液を液温 25℃ に調製後、電極をサンプル液に浸漬し、1～2 分程度放置し、数値が安定化したときの pH の値を読み取った。表 2 に、酸性水溶液の pH (25℃) を各々示す。

[0398] ＜金属不純物の含有量の測定＞

酸性水溶液での洗浄前後の化合物 (I) 及び比較化合物をそれぞれ 0.1 g 採取し、NMP (N-methylpyrrolidone) で 100 倍に希釈し、HR-ICP-MS (サーモフィッシャー製 ELEMENT XR) で、金属原子 (Na、K、Mg、Ca、Fe、Cu、Mn、Zn、Cr、Ni、Al、Pb、Li、Ag、Ti、Sn、Co、V、Ba、Cd、及び W) の含有量を各々測定した。なお、酸性水溶液での洗浄前の化合物 (I) 及び比較化合物中の金属含有量は、10 質量 ppb 以上～1000 質量 ppb 程度であった。

表 2 に、酸性水溶液での洗浄後の化合物 (I) 及び比較化合物中の金属原子 (Na、K、Mg、Ca、Fe、Cu、Mn、Zn、Cr、Ni、Al、Pb、Li、Ag、Ti、Sn、Co、V、Ba、Cd、及び W) の含有量

を各々示す。なお、酸性水溶液での洗浄後における化合物（１）及び比較化合物中の金属原子（Na、K、Mg、Ca、Fe、Cu、Mn、Zn、Cr、Ni、Al、Pb、Li、Ag、Ti、Sn、Co、V、Ba、Cd、及びW）の含有量（残存金属原子量）については、下記基準により分類して示す。

「A」：残存金属原子量が５質量ppb未満

「B」：残存金属原子量が５質量ppb以上１０質量ppb未満

「C」：残存金属原子量が１０質量ppb以上

[0399] <酸によるクエンチの評価>

NMR解析によるピーク変化に基づいて、化合物（１）及び比較化合物中のアニオン部位が酸によってクエンチされているか否かの判断を実施した。結果を表２に示す。

「A」：酸によるアニオン部のクエンチが生じていない。

「B」：酸によるアニオン部のクエンチが生じている。

[0400] <酸性水溶液での精製処理後の回収率>

化合物（１）及び比較化合物の精製処理前後の質量を測定し、回収率を求めた。

回収率（％）＝{（精製処理前の化合物（１）又は比較化合物の質量－精製処理後の化合物（１）又は比較化合物の質量）／精製処理前の化合物（１）又は比較化合物の質量}×１００

結果を表２に示す。

「A」：回収率が９５％以上

「B」：回収率が９５％未満

[0401] 以下に、表２を示す。

表２中、「pKa１」とは第一段階目の酸解離定数を示し、「pKa２」とは第二段階目の酸解離定数を示す。

表２中、「ΔpH（〔B〕－〔A〕）」とは、酸性水溶液のpH（表２中の「pH〔B〕」に該当する。）から化合物（１）又は比較用化合物の共役

酸の酸解離定数（表2中の

「共役酸の $pK_a$ 〔A〕」欄に該当する。）を差引いた値を意図する。但し、化合物（I）-1～（I）-8、及び化合物（I）-101の場合、共役酸の $pK_a$ 〔A〕は、「 $pK_a2$ 」欄の値を採用する。

[0402] [表2]

| 表2        | 化合物(I)又は比較用化合物 |                |      | 酸性水溶液    |           | $\Delta pH$<br>〔B〕-〔A〕 | 酸性水溶液による洗浄後の金属原子の含有量 | 勝によるウエッジ | 回収率 |
|-----------|----------------|----------------|------|----------|-----------|------------------------|----------------------|----------|-----|
|           | 種類             | 共役酸のpKa<br>〔A〕 |      | 酸の種類     | pH<br>〔B〕 |                        |                      |          |     |
|           |                | pKa1           | pKa2 |          |           |                        |                      |          |     |
| 実施例1-1-1  | 化合物(I)-1       | -3.4           | 1.0  | 塩酸       | 2.0       | 1.0                    | A                    | A        | A   |
| 実施例1-1-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-2-1  | 化合物(I)-2       | -3.4           | -0.2 | 塩酸       | 0.1       | 0.3                    | A                    | A        | A   |
| 実施例1-3-1  | 化合物(I)-3       | -10.7          | -0.4 | 塩酸       | 0.5       | 1.0                    | A                    | A        | A   |
| 実施例1-3-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-4-1  | 化合物(I)-4       | -3.3           | 0.4  | 塩酸       | 4.0       | 3.6                    | A                    | A        | A   |
| 実施例1-4-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-4-3  |                |                |      | 酢酸       |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-5-1  | 化合物(I)-5       | -0.8           | 1.4  | 塩酸       | 1.0       | -0.4                   | A                    | A        | A   |
| 実施例1-5-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-6-1  | 化合物(I)-6       | -3.3           | 1.5  | 塩酸       | 0.5       | -0.8                   | A                    | A        | A   |
| 実施例1-6-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-7-1  |                |                |      | 化合物(I)-7 |           |                        | -3.1                 | 3.1      | 塩酸  |
| 実施例1-7-2  | シュウ酸           | B              | A    |          | A         |                        |                      |          |     |
| 実施例1-7-3  | 酢酸             | B              | A    |          | A         |                        |                      |          |     |
| 実施例1-8-1  | 化合物(I)-8       | -2.0           | 1.2  | 塩酸       | 4.5       | 3.3                    | A                    | A        | A   |
| 実施例1-8-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-8-3  |                |                |      | 酢酸       |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-9-1  | 化合物(I)-9       | 1.8            | -    | 塩酸       | 1.5       | -0.1                   | A                    | A        | A   |
| 実施例1-9-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-10-1 | 化合物(I)-10      | 1.2            | -    | 塩酸       | 2.0       | 0.8                    | A                    | A        | A   |
| 実施例1-10-2 |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-11-1 | 化合物(I)-11      | 0.1            | -    | 塩酸       | 2.0       | 1.9                    | A                    | A        | A   |
| 実施例1-11-2 |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 実施例1-12-1 | 化合物(I)-12      | -0.8           | -    | 塩酸       | 2.0       | 2.8                    | A                    | A        | A   |
| 実施例1-12-2 |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | B                    | A        | A   |
| 比較例1-1-1  | 化合物(I)-101     | -3.3           | 6.3  | 塩酸       | 5.5       | -0.8                   | C                    | A        | A   |
| 比較例1-1-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | C                    | A        | A   |
| 比較例1-1-3  |                |                |      | 酢酸       |           |                        | C                    | A        | A   |
| 比較例1-2-1  | 化合物(I)-102     | 5.6            | -    | 塩酸       | 5.5       | -0.1                   | C                    | A        | A   |
| 比較例1-2-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | C                    | A        | A   |
| 比較例1-2-3  |                |                |      | 酢酸       |           |                        | C                    | A        | A   |
| 比較例1-3-1  | 化合物(I)-103     | -11.5          | -    | 塩酸       | 0.6       | 12.1                   | A                    | A        | B   |
| 比較例1-3-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | A                    | A        | B   |
| 比較例1-4-1  | 化合物(I)-104     | -3.1           | -    | 塩酸       | 2.5       | 5.6                    | A                    | A        | B   |
| 比較例1-4-2  |                |                |      | シュウ酸     |           |                        | A                    | A        | B   |
| 比較例1-4-3  |                |                |      | 酢酸       |           |                        | A                    | A        | B   |
| 比較例1-5-1  | 化合物(I)-5       | -0.8           | 1.4  | 塩酸       | 0.3       | -1.1                   | A                    | B        | A   |
| 比較例1-6-1  | 化合物(I)-10      | 1.2            | -    | 塩酸       | 0.1       | -1.1                   | A                    | B        | A   |

[0403] 表2に示す結果から、実施例の精製方法によれば、アニオン部位のクエンチが生じることなく、金属不純物の含有量を低減できることが明らかである

。

また、実施例の精製方法によれば、回収性にも優れることが明らかである。なお、化合物(1)-103と化合物(1)-104の回収率が低いことが分かった。詳細は明らかになっていないが、共役酸の $pK_a$ の低さによって、水溶性が高まったことが原因であると推測している。

[0404] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の各種成分]

[酸分解性樹脂(樹脂(A))]

表5に示される樹脂(A)(樹脂A-1~A-20)を以下に示す。

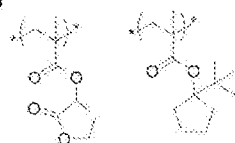
表3に、樹脂(A)中の各繰返し単位の組成比(モル比;左から順に対応)、重量平均分子量( $M_w$ )、及び分散度( $M_w/M_n$ )を示す。

なお、樹脂A-1~A-20の重量平均分子量( $M_w$ )及び分散度( $M_w/M_n$ )はGPC(キャリア:テトラヒドロフラン(THF))により測定した(ポリスチレン換算量である)。また、樹脂の組成比(モル%比)は、 $^{13}C$ -NMR(nuclear magnetic resonance)により測定した。

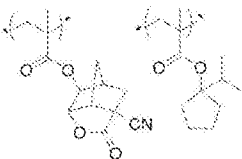
[0405]

## [化74]

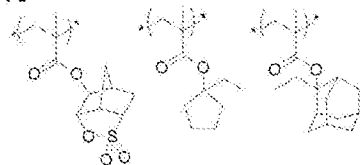
A-1



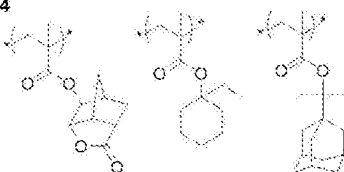
A-2



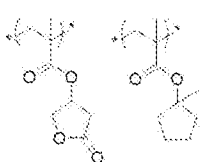
A-3



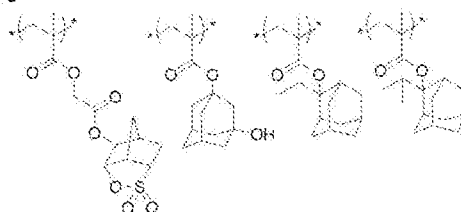
A-4



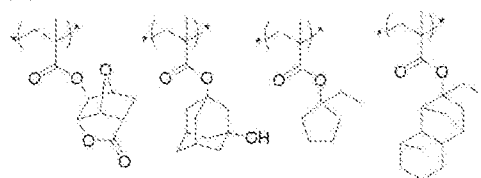
A-5



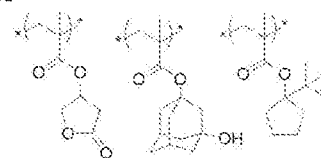
A-6



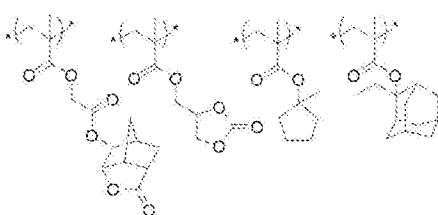
A-7



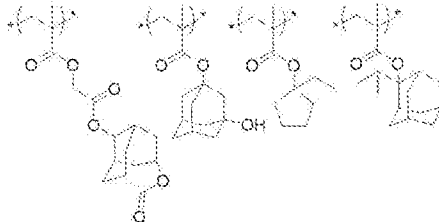
A-8



A-9



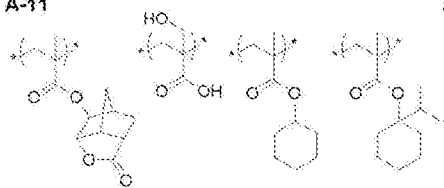
A-10



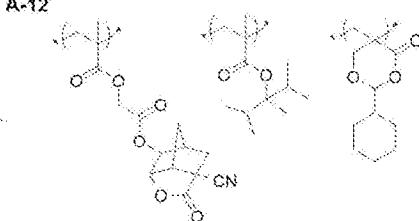
[0406]

## [化75]

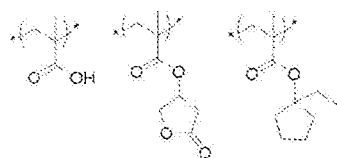
A-11



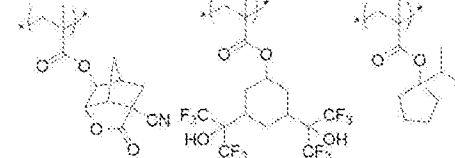
A-12



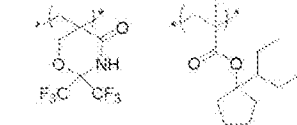
A-13



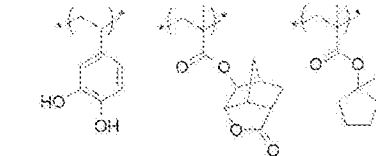
A-14



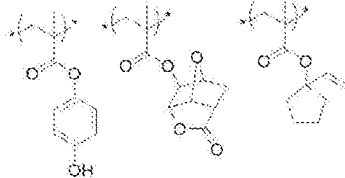
A-15



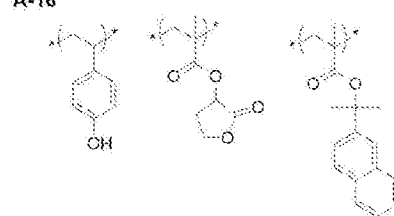
A-16



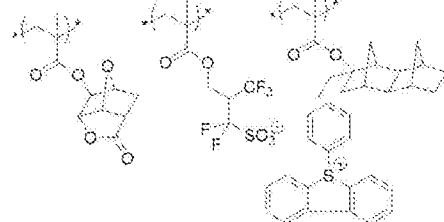
A-17



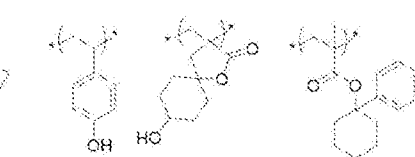
A-18



A-19



A-20



[0407]

[表3]

| 表3     | 繰り返しのモル比率 |    |    |    | Mw    | Mw/Mn |
|--------|-----------|----|----|----|-------|-------|
| 樹脂A-1  | 50        | 50 | -  | -  | 6500  | 1.52  |
| 樹脂A-2  | 45        | 55 | -  | -  | 8300  | 1.65  |
| 樹脂A-3  | 40        | 30 | 30 | -  | 7800  | 1.55  |
| 樹脂A-4  | 40        | 50 | 10 | -  | 12000 | 1.68  |
| 樹脂A-5  | 50        | 50 | -  | -  | 5500  | 1.49  |
| 樹脂A-6  | 25        | 30 | 30 | 15 | 8600  | 1.63  |
| 樹脂A-7  | 40        | 10 | 30 | 20 | 9600  | 1.72  |
| 樹脂A-8  | 40        | 5  | 55 | -  | 10200 | 1.64  |
| 樹脂A-9  | 30        | 20 | 40 | 10 | 7500  | 1.54  |
| 樹脂A-10 | 40        | 10 | 40 | 10 | 7000  | 1.61  |
| 樹脂A-11 | 40        | 10 | 10 | 40 | 6500  | 1.63  |
| 樹脂A-12 | 40        | 30 | 30 | -  | 5900  | 1.59  |
| 樹脂A-13 | 10        | 30 | 60 | -  | 5200  | 1.53  |
| 樹脂A-14 | 25        | 15 | 60 | -  | 6200  | 1.48  |
| 樹脂A-15 | 50        | 50 | -  | -  | 7000  | 1.73  |
| 樹脂A-16 | 30        | 10 | 60 | -  | 11500 | 1.56  |
| 樹脂A-17 | 35        | 10 | 55 | -  | 8400  | 1.58  |
| 樹脂A-18 | 40        | 10 | 50 | -  | 9200  | 1.66  |
| 樹脂A-19 | 25        | 25 | 50 | -  | 5700  | 1.75  |
| 樹脂A-20 | 30        | 20 | 50 | -  | 7600  | 1.56  |

[0408] [光酸発生剤]

&lt;化合物(Ⅰ)&gt;

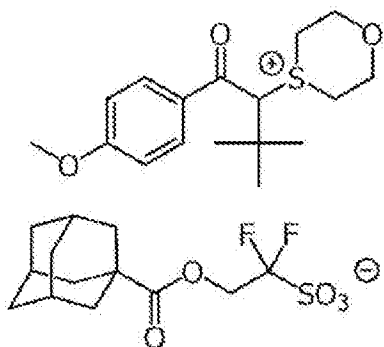
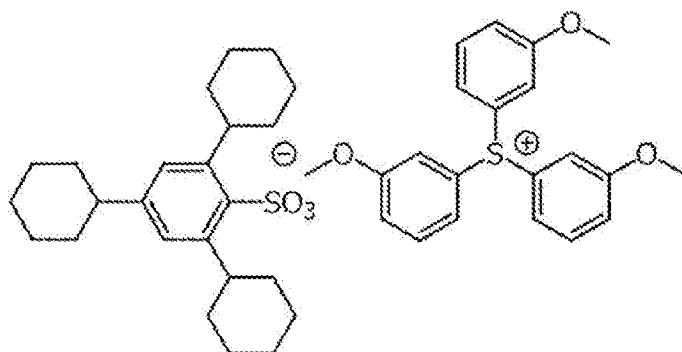
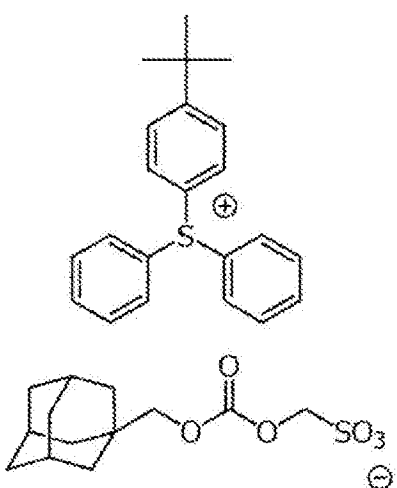
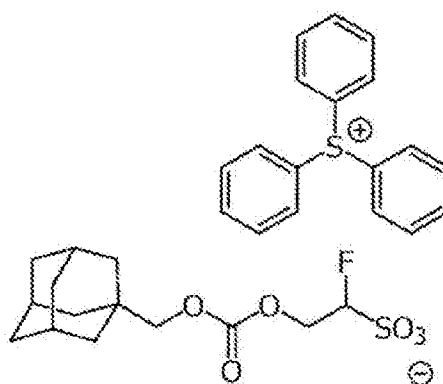
表2中の実施例1-1-1～1-12-1にて精製を実施した化合物(Ⅰ)-1～(Ⅰ)-12、及び、表2中の比較例1-5-1と比較例1-6-1にて精製を実施した化合物(Ⅰ)-5、及び化合物(Ⅰ)-10を各々使用した。

[0409] &lt;光酸発生剤B&gt;

表5に示される、化合物(Ⅰ)とは異なる光酸発生剤である光酸発生剤B(光酸発生剤B-1～B-4)を以下に示す。

[0410]

[化76]

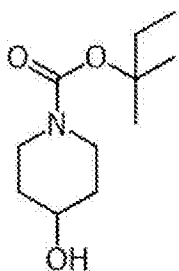
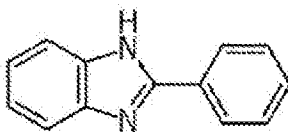
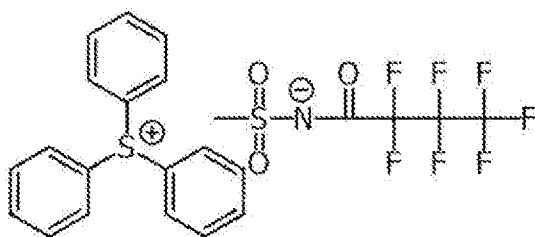
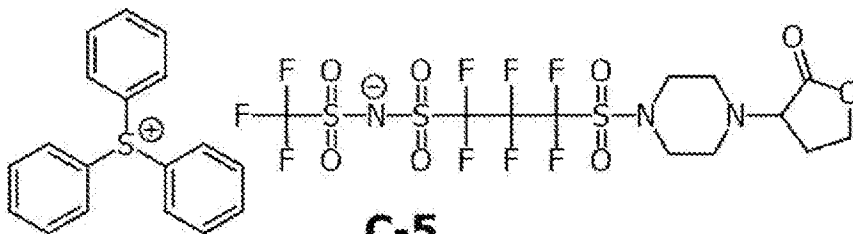
**B-1****B-2****B-3****B-4**

[0411] 〔酸拡散制御剤〕

表5に示される酸拡散制御剤C（酸拡散制御剤C-1～C-5）を以下に示す。

[0412]

[化77]

**C-1****C-2****C-3****C-4****C-5**

[0413] [疎水性樹脂及びトップコート用樹脂]

表5に示される疎水性樹脂D（D-1～D-11）及び表6に示されるトップコート用樹脂（PT-1～PT-3）は合成したものを用いた。

表4に、表5に示される疎水性樹脂D（D-1～D-11）及び表6に示されるトップコート用樹脂（PT-1～PT-3）における繰り返し単位のもル比率、重量平均分子量（Mw）、及び分散度（Mw/Mn）を示す。

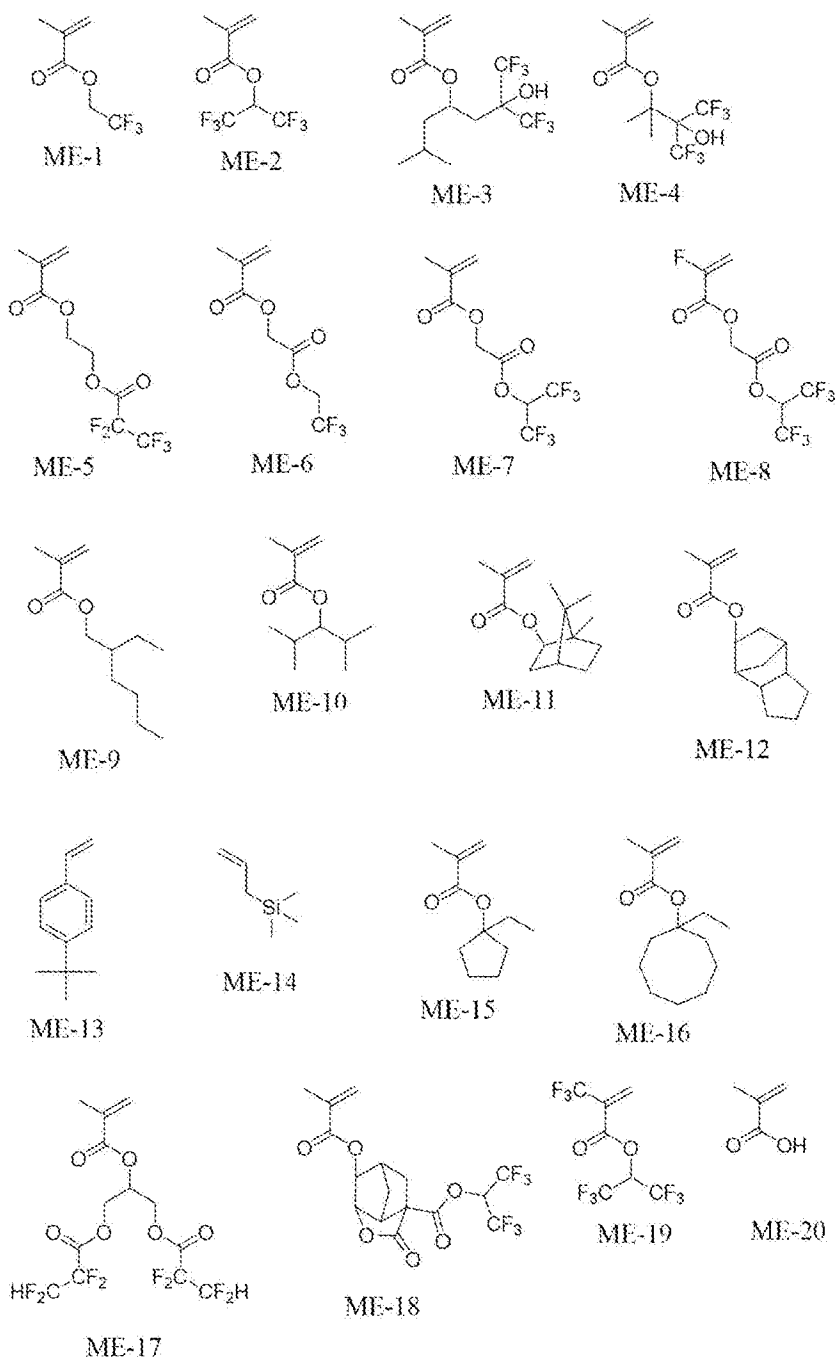
なお、疎水性樹脂D-1～D-11及びトップコート用樹脂PT-1～PT-3の重量平均分子量（Mw）及び分散度（Mw/Mn）はGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の組成比（モル％比）は、 $^{13}\text{C}$ -NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した。

## [0414] [表4]

| 表4     | 繰り返し単位 1<br>のモル比率 |     | 繰り返し単位 2<br>のモル比率 |    | 繰り返し単位 3<br>のモル比率 |    | 繰り返し単位 4<br>のモル比率 |   | Mw    | Mw/Mn |
|--------|-------------------|-----|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|---|-------|-------|
| 樹脂D-1  | ME-3              | 60  | ME-4              | 40 | -                 | -  | -                 | - | 10000 | 1.4   |
| 樹脂D-2  | ME-15             | 50  | ME-1              | 50 | -                 | -  | -                 | - | 12000 | 1.5   |
| 樹脂D-3  | ME-2              | 40  | ME-13             | 50 | ME-9              | 5  | ME-20             | 5 | 6000  | 1.3   |
| 樹脂D-4  | ME-19             | 50  | ME-14             | 50 | -                 | -  | -                 | - | 9000  | 1.5   |
| 樹脂D-5  | ME-10             | 50  | ME-2              | 50 | -                 | -  | -                 | - | 15000 | 1.5   |
| 樹脂D-6  | ME-17             | 50  | ME-15             | 50 | -                 | -  | -                 | - | 10000 | 1.5   |
| 樹脂D-7  | ME-7              | 100 | -                 | -  | -                 | -  | -                 | - | 23000 | 1.7   |
| 樹脂D-8  | ME-5              | 100 | -                 | -  | -                 | -  | -                 | - | 13000 | 1.5   |
| 樹脂D-9  | ME-6              | 50  | ME-16             | 50 | -                 | -  | -                 | - | 10000 | 1.7   |
| 樹脂D-10 | ME-13             | 10  | ME-18             | 85 | ME-9              | 5  | -                 | - | 11000 | 1.4   |
| 樹脂D-11 | ME-8              | 80  | ME-11             | 20 | -                 | -  | -                 | - | 13000 | 1.4   |
| 樹脂PT-1 | ME-2              | 40  | ME-11             | 50 | ME-9              | 10 | -                 | - | 8000  | 1.6   |
| 樹脂PT-2 | ME-2              | 50  | ME-8              | 40 | ME-3              | 10 | -                 | - | 5000  | 1.5   |
| 樹脂PT-3 | ME-3              | 45  | ME-4              | 50 | ME-12             | 5  | -                 | - | 8500  | 1.7   |

[0415] 表5に示される疎水性樹脂D-1～D-11及び表6に示されるトップコート用樹脂PT-1～PT-3の合成に用いたモノマー構造を以下に示す。

[0416]



[0417] [界面活性剤]

表5に示される界面活性剤Eを以下に示す。

E-1: メガファックF176 (DIC (株) 製、フッ素系界面活性剤)

E-2: メガファックR08 (DIC (株) 製、フッ素及びシリコン系界面活性剤)

E-3: PF656 (OMNOVA社製、フッ素系界面活性剤)

[0418] [溶剤]

表5に示される溶剤Fを以下に示す。

F-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

F-2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）

F-3：プロピレングリコールモノエチルエーテル（PGE）

F-4：シクロヘキサノン

F-5：シクロペンタノン

F-6：2-ヘプタノン

F-7：乳酸エチル

F-8： $\gamma$ -ブチロラクトン

F-9：プロピレンカーボネート

[0419] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製]

以下の手順により、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下「樹脂組成物」ともいう。）を調製した。なお、樹脂組成物は、ArF液浸露光用樹脂組成物（Re-1～Re-24、Re-35、Re-36）と、EUV露光用樹脂組成物（Re-25～Re-34、Re-37、Re-38）をそれぞれ調製した。

[0420] [ArF液浸露光用樹脂組成物（Re-1～Re-24、Re-35、Re-36）の調製]

下記表5に示した各成分を固形分濃度が4質量%となるように混合した。次いで、得られた混合液を、最初に孔径50nmのポリエチレン製フィルター、次に孔径10nmのナイロン製フィルター、最後に孔径5nmのポリエチレン製フィルターの順番で濾過して、ArF露光用樹脂組成物を調製した。なお、ArF液浸露光用樹脂組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。また、下記表5において、各成分の含有量（質量%）は、全固形分に対する含有量を意味する。得られたArF液浸露光用樹脂組成物を、実施例及び比較例で使用した。

[0421] [EUV露光用樹脂組成物（Re-25～Re-34、Re-37、Re-

## 38) の調製]

下記表5に示した各成分を固形分濃度が2質量%となるように混合した。次いで、得られた混合液を、最初に孔径50nmのポリエチレン製フィルター、次に孔径10nmのナイロン製フィルター、最後に孔径5nmのポリエチレン製フィルターの順番で濾過することにより、EUV露光用樹脂組成物を調製した。なお、EUV露光用樹脂組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたEUV露光用樹脂組成物を、実施例及び比較例で使用した。また、下記表5において、各成分の含有量(質量%)は、全固形分に対する含有量を意味する。得られたEUV露光用樹脂組成物を、実施例及び比較例で使用した。

[0422] 表5において、樹脂組成物Re-1~Re-34(なお、樹脂組成物Re-1~Re-24、Re-35、及びRe-36がArF液浸露光用樹脂組成物に該当し、樹脂組成物Re-25~Re-34、Re-37、及びRe-38がEUV露光用樹脂組成物に該当する。)の調製においては、表2中の実施例1-1-1~1-12-1にて精製を実施した化合物(1)-1~(1)-12を使用した。

また、後述する「パターンのLWR変動率」の評価のため、参照用樹脂組成物として、表2中の実施例1-1-1~1-12-1にて精製を実施した化合物(1)-1~(1)-12を使用するかわりに、未精製の化合物(1)-1~(1)-12(即ち、酸性溶液で精製を実施していない化合物(1)-1~(1)-12)を用いた以外は樹脂組成物Re-1~Re-34と同様に調製した樹脂組成物Re-1'~Re-34'を各々調製した。例えば、参照用樹脂組成物Re-1'は、実施例1-1-1にて精製を実施した化合物(1)-1を使用するかわりに、未精製の化合物(1)-1を用いた以外は樹脂組成物Re-1と同様に調製される。また、例えば、参照用樹脂組成物Re-2'は、実施例1-1-2にて精製を実施した化合物(1)-2を使用するかわりに、未精製の化合物(1)-2を用いた以外は樹脂組成物Re-2と同様に調製される。

[0423] 一方、樹脂組成物 R e - 3 5 ~ R e - 3 8 (なお、樹脂組成物 R e - 3 5 及び R e - 3 6 が A r F 液浸露光用樹脂組成物に該当し、樹脂組成物 R e - 3 7 及び R e - 3 8 が E U V 露光用樹脂組成物に該当する。)の調製においては、表 2 中の比較例 1 - 5 - 1 と比較例 1 - 6 - 1 にて精製を実施した化合物 ( I ) - 5、及び化合物 ( I ) - 1 0 を各々使用した。

また、後述する「パターンの L W R 変動率」の評価のため、参照用樹脂組成物として、表 2 中の比較例 1 - 5 - 1 と比較例 1 - 6 - 1 にて精製を実施した化合物 ( I ) - 5 及び ( I ) - 1 0 を使用するかわりに、未精製の化合物 ( I ) - 5 及び ( I ) - 1 0 (即ち、酸性溶液で精製を実施していない化合物 ( I ) - 5 及び ( I ) - 1 0) を用いた以外は樹脂組成物 R e - 3 5 ~ R e - 3 8 と同様に調製した樹脂組成物 R e - 3 5 ' ~ R e - 3 8 ' を各々調製した。例えば、参照用樹脂組成物 R e - 3 5 ' は、比較例 1 - 5 - 1 にて精製を実施した化合物 ( I ) - 5 を使用するかわりに、未精製の化合物 ( I ) - 5 を用いた以外は樹脂組成物 R e - 3 5 と同様に調製される。また、例えば、参照用樹脂組成物 R e - 3 6 ' は、比較例 1 - 6 - 1 にて精製を実施した化合物 ( I ) - 1 0 を使用するかわりに、未精製の化合物 ( I ) - 1 0 を用いた以外は樹脂組成物 R e - 3 6 と同様に調製される。

[0424]



[表6]

| 要素    | 樹脂組成物の組成 |              |           |           |              |      |              |     |              |     |              |     |              |              |
|-------|----------|--------------|-----------|-----------|--------------|------|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|--------------|
|       | 樹脂A      |              | 化合物(I)    |           | 光線硬化剤B       |      | 硬化剤組成物C      |     | 水性樹脂D        |     | 界面活性剤E       |     | 溶剤F          |              |
|       | 種類       | 含有量<br>(質量%) | 種類        | 備考        | 含有量<br>(質量%) | 種類   | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 含有量<br>(質量比) |
| Re-25 | EUV      | A-17         | 91.2      | 化合物(I)-1  | 実施例1-1-1     | 8.8  | -            | -   | -            | -   | -            | -   | F-1/F-2      | 70/30        |
| Re-26 | EUV      | A-15/A-20    | 45.4/45.4 | 化合物(I)-2  | 実施例1-2-1     | 9.1  | -            | -   | -            | -   | E-1          | 0.1 | F-1/F-3      | 90/10        |
| Re-27 | EUV      | A-19         | 90.1      | 化合物(I)-3  | 実施例1-3-1     | 7.9  | -            | -   | 0-1          | 2.0 | -            | -   | F-1          | 100          |
| Re-28 | EUV      | A-14         | 91.2      | 化合物(I)-4  | 実施例1-4-1     | 8.8  | -            | -   | -            | -   | -            | -   | F-1/F-6      | 40/60        |
| Re-29 | EUV      | A-20         | 90.2      | 化合物(I)-5  | 実施例1-5-1     | 9.8  | -            | -   | -            | -   | -            | -   | F-1/F-2      | 70/30        |
| Re-30 | EUV      | A-15         | 91.4      | 化合物(I)-7  | 実施例1-7-1     | 8.6  | -            | -   | -            | -   | -            | -   | F-4          | 100          |
| Re-31 | EUV      | A-18         | 89.5      | 化合物(I)-9  | 実施例1-9-1     | 10.5 | -            | -   | -            | -   | -            | -   | F-1/F-5      | 50/50        |
| Re-32 | EUV      | A-17         | 89.8      | 化合物(I)-10 | 実施例1-10-1    | 3.4  | B-2          | 6.8 | -            | -   | -            | -   | F-1/F-2      | 70/30        |
| Re-33 | EUV      | A-14         | 90.8      | 化合物(I)-11 | 実施例1-11-1    | 6.1  | -            | -   | -            | -   | -            | -   | F-1/F-6      | 40/60        |
| Re-34 | EUV      | A-20         | 89.1      | 化合物(I)-12 | 実施例1-12-1    | 9.9  | B-1          | 0.7 | C-4          | 0.3 | -            | -   | F-1/F-2      | 70/30        |
| Re-35 | ArF      | A-12         | 89.0      | 化合物(I)-5  | 比較例1-5-1     | 8.4  | -            | -   | -            | -   | -            | -   | F-7          | 100          |
| Re-36 | ArF      | A-3          | 87.3      | 化合物(I)-10 | 比較例1-6-1     | 3.1  | B-3          | 6.3 | -            | -   | -            | -   | F-1/F-8      | 85/15        |
| Re-37 | EUV      | A-20         | 90.2      | 化合物(I)-5  | 比較例1-5-1     | 9.8  | -            | -   | -            | -   | -            | -   | F-1/F-2      | 70/30        |
| Re-38 | EUV      | A-17         | 99.8      | 化合物(I)-10 | 比較例1-6-1     | 3.4  | B-2          | 6.8 | -            | -   | -            | -   | F-1/F-2      | 70/30        |

## [0426] [トップコート組成物の調製]

以下に、表6に示すトップコート組成物に含まれる各種成分を示す。

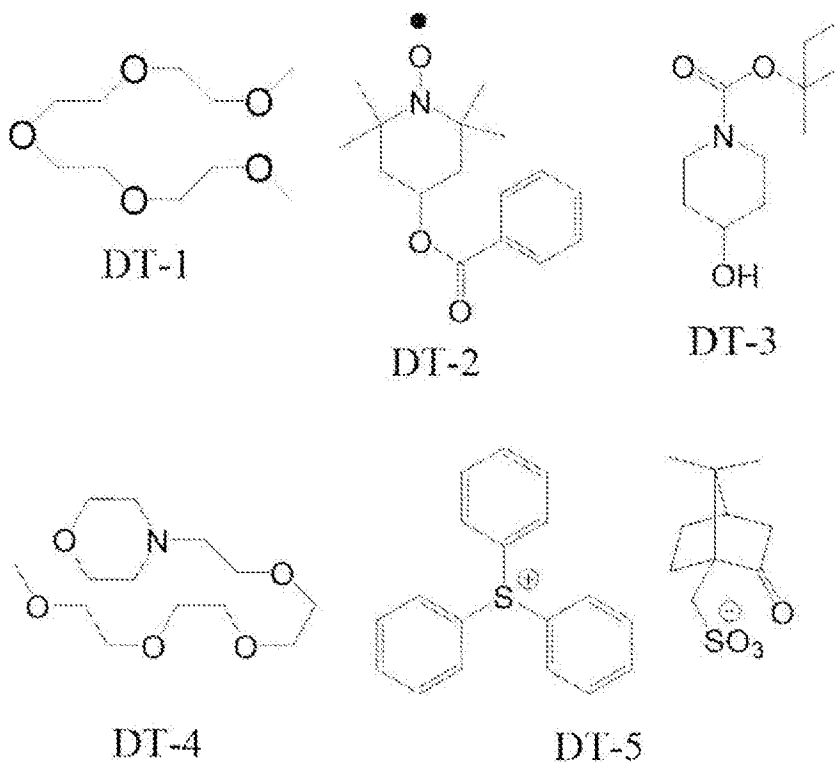
## ＜樹脂＞

表6に示される樹脂としては、表4に示した樹脂PT-1～PT-3を用いた。

<添加剤>

表 6 に示される添加剤の構造を以下に示す。

[0427] [化78]



[0428] <界面活性剤>

E-3 : PF656 (OMNOVA社製、フッ素系界面活性剤)

[0429] <溶剤>

表 6 に示される溶剤を以下に示す。

FT-1 : 4-メチル-2-ペンタノール (MIBC)

FT-2 : n-デカン

FT-3 : ジイソアミルエーテル

[0430] <トップコート組成物の調製>

下記表 6 に記載の各成分を固形分濃度 3.8 質量%となるように混合し、溶液を調製した。次いで、得られた溶液を 0.1  $\mu\text{m}$  のポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過して、トップコート組成物を調製した。

[0431]

[表7]

| 表6   | 樹脂   |       | 添加剤       |           | 界面活性剤 |       | 溶剤        |         |
|------|------|-------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|---------|
|      | 種類   | 質量(g) | 種類        | 質量(g)     | 種類    | 質量(g) | 種類        | 混合比(質量) |
| TC-1 | FT-1 | 10.0  | DT-1/DT-2 | 1.3/0.06  | -     | -     | FT-1/FT-2 | 70/30   |
| TC-2 | FT-2 | 10.0  | DT-3/DT-4 | 0.04/0.06 | E-3   | 0.005 | FT-1/FT-3 | 75/25   |
| TC-3 | FT-3 | 10.0  | DT-5      | 0.05      | -     | -     | FT-1/FT-3 | 10/90   |

## [0432] [パターン形成及び評価]

上述の通り調製した樹脂組成物を用いて、以下に示す条件でパターン形成を行い、形成されたパターンのLWR変動率(%)を評価した。

## [0433] [パターン形成(1): ArF液浸露光、有機溶剤現像]

## &lt;パターン形成&gt;

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR(Brewer Science社製)を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に、表7に示す樹脂組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚90nmのレジスト膜(感活性光線性又は感放射線性膜)を形成した。

なお、実施例2-22、実施例2-23及び実施例2-24については、レジスト膜の上層にトップコート膜を形成した(使用したトップコート組成物の種類については、表7に示す)。トップコート膜の膜厚は、いずれにおいても100nmとした。

レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製; XT1700i、NA1.20、Dipole、アウターシグマ0.950、インナーシグマ0.850、Y偏向)を用いて、線幅45nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを介して露光した。液浸液は、超純水を使用した。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、酢酸n-ブチルで30秒間現像し、次いで4-メチルー2-ペンタノールで30秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥してネガ型のパターンを得た。

## [0434] &lt;LWR変動率(%)の評価&gt;

ライン幅が平均45nmのラインパターンを解像する時の最適露光量にて

解像した45 nm (1 : 1) のラインアンドスペースのパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡 (SEM ( (株) 日立製作所 S-9380II )) を使用してパターン上部から観察した。パターンの線幅を任意のポイント (100箇所) で観測し、その測定ばらつきを3σで評価し、LWR (nm) とした。

[0435] 次いで、上述した参照用樹脂組成物 Re-1' ~ Re-24'、Re-35'、及び Re-36' を使用して、上述した樹脂組成物 Re-1 ~ Re-24、Re-35、及び Re-36 と同様の方法によりパターン形成を実施し、更に、LWR (nm) を求めた。そして、下記式 (IA) により酸性水溶液での洗浄前後での LWR 変動率 (%) を求め、下記評価基準に基づいて評価を実施した。

式 (IA) : 酸性水溶液での洗浄前後での LWR 変動率 (%) =  $\left\{ \left| \left( \text{参照用樹脂組成物を用いたパターンの LWR (nm)} - \text{実施例又は比較例の樹脂組成物を用いたパターンの LWR (nm)} \right) \right| / \text{参照用樹脂組成物を用いたパターンの LWR (nm)} \right\} \times 100$

(評価基準)

S : 酸性水溶液での洗浄前後での LWR 変動率が 1 % 未満

A : 酸性水溶液での洗浄前後での LWR 変動率が 1 % 以上 2 % 未満

B : 酸性水溶液での洗浄前後での LWR 変動率が 2 % 以上 4 % 未満

C : 酸性水溶液での洗浄前後での LWR 変動率が 4 % 以上

[0436] 結果を表 7 に示す。

[0437]

[表8]

| 表7      | 樹脂組成物 | トップコート組成物 | LWR変動率 |
|---------|-------|-----------|--------|
| 実施例2-1  | Re-1  | ～         | S      |
| 実施例2-2  | Re-2  | ～         | S      |
| 実施例2-3  | Re-3  | ～         | S      |
| 実施例2-4  | Re-4  | ～         | S      |
| 実施例2-5  | Re-5  | ～         | S      |
| 実施例2-6  | Re-6  | ～         | S      |
| 実施例2-7  | Re-7  | ～         | S      |
| 実施例2-8  | Re-8  | ～         | S      |
| 実施例2-9  | Re-9  | ～         | S      |
| 実施例2-10 | Re-10 | ～         | S      |
| 実施例2-11 | Re-11 | ～         | S      |
| 実施例2-12 | Re-12 | ～         | S      |
| 実施例2-13 | Re-13 | ～         | S      |
| 実施例2-14 | Re-14 | ～         | A      |
| 実施例2-15 | Re-15 | ～         | A      |
| 実施例2-16 | Re-16 | ～         | A      |
| 実施例2-17 | Re-17 | ～         | A      |
| 実施例2-18 | Re-18 | ～         | A      |
| 実施例2-19 | Re-19 | ～         | A      |
| 実施例2-20 | Re-20 | ～         | A      |
| 実施例2-21 | Re-21 | ～         | S      |
| 実施例2-22 | Re-22 | TC-1      | S      |
| 実施例2-23 | Re-23 | TC-2      | S      |
| 実施例2-24 | Re-24 | TC-3      | S      |
| 比較例2-1  | Re-35 | ～         | B      |
| 比較例2-2  | Re-36 | ～         | C      |

[0438] 表7に示す結果から、実施例のパターンは、いずれもLWR変動率(%)が小さいことが明らかである。

また、表7に示す結果から、化合物(1)が化合物(1-1)又は化合物(1-2)に該当する場合、LWR変動率(%)がより小さいことが明らかである。

一方、比較例のパターンは、LWR変動率(%)が大きく、所望の要求を満足していないことが明らかである。

[0439] [パターン形成(2): ArF液浸露光、アルカリ現像]

<パターン形成>

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR(Bre

wer Science社製)を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に、表8に示す組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚90nmのレジスト膜を形成した。実施例3-22、実施例3-23及び実施例3-24については、レジスト膜の上層にトップコート膜を形成した(使用したトップコート組成物の種類については、表8に示す)。トップコート膜の膜厚は、いずれにおいても100nmとした。

レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製;XT1700i、NA1.20、Dipole、アウターシグマ0.950、インナーシグマ0.890、Y偏向)を用いて、線幅45nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを介して露光した。液浸液は、超純水を使用した。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥してポジ型のパターンを得た。

[0440] <LWR変動率(%)の評価>

得られたパターンについて、上述した〔パターン形成(1):ArF液浸露光、有機溶剤現像〕の<LWR変動率(%)の評価>に記載の方法にて、LWR変動率(%)を評価した。

結果を下記表8に示す。

[0441]

[表9]

| 表8      | 樹脂組成物 | トップコート組成物 | LWR変動率 |
|---------|-------|-----------|--------|
| 実施例3-1  | Re-1  | -         | S      |
| 実施例3-2  | Re-2  | -         | S      |
| 実施例3-3  | Re-3  | -         | S      |
| 実施例3-4  | Re-4  | -         | S      |
| 実施例3-5  | Re-5  | -         | S      |
| 実施例3-6  | Re-6  | -         | S      |
| 実施例3-7  | Re-7  | -         | S      |
| 実施例3-8  | Re-8  | -         | S      |
| 実施例3-9  | Re-9  | -         | S      |
| 実施例3-10 | Re-10 | -         | S      |
| 実施例3-11 | Re-11 | -         | S      |
| 実施例3-12 | Re-12 | -         | S      |
| 実施例3-13 | Re-13 | -         | S      |
| 実施例3-14 | Re-14 | -         | A      |
| 実施例3-15 | Re-15 | -         | A      |
| 実施例3-16 | Re-16 | -         | A      |
| 実施例3-17 | Re-17 | -         | A      |
| 実施例3-18 | Re-18 | -         | A      |
| 実施例3-19 | Re-19 | -         | A      |
| 実施例3-20 | Re-20 | -         | A      |
| 実施例3-21 | Re-21 | -         | S      |
| 実施例3-22 | Re-22 | TC-1      | S      |
| 実施例3-23 | Re-23 | TC-2      | S      |
| 実施例3-24 | Re-24 | TC-3      | S      |
| 比較例3-1  | Re-35 | -         | B      |
| 比較例3-2  | Re-36 | -         | C      |

[0442] 表8に示す結果から、実施例のパターンは、いずれもLWR変動率(%)が小さいことが明らかである。

また、表8に示す結果から、化合物(1)が化合物(1-1)又は化合物(1-2)に該当する場合、LWR変動率(%)がより小さいことが明らかである。

一方、比較例のパターンは、LWR変動率(%)が大きく、所望の要求を満足していないことが明らかである。

[0443] [パターン形成(1): EUV露光、有機溶剤現像]

### ＜パターン形成＞

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物AL412（Brewer Science社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚20nmの下地膜を形成した。その上に、表9に示す組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

EUV露光装置（Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ＝20nmであり、かつ、ライン：スペース＝1：1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、酢酸n-ブチルで30秒間現像し、これをスピンドライしてネガ型のパターンを得た。

### [0444] ＜LWR変動率（％）の評価＞

ライン幅が平均20nmのラインパターンを解像する時の最適露光量にて解像した20nm（1：1）のラインアンドスペースのパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡（SEM（（株）日立製作所S-9380II））を使用してパターン上部から観察した。パターンの線幅を任意のポイント（100箇所）で観測し、その測定ばらつきを3σで評価し、LWR（nm）とした。

[0445] 次いで、上述した参照用樹脂組成物Re-25'～Re-34'、Re-37'、及びRe-38'を使用して、上述した樹脂組成物Re-25～Re-34、Re-37、及びRe-38と同様の方法によりパターン形成を実施し、更に、LWR（nm）を求めた。そして、上述した式（1A）により酸性水溶液での洗浄前後でのLWR変動率（％）を求め、下記評価基準に基づいて評価を実施した。

（評価基準）

S：酸性水溶液での洗浄前後でのLWR変動率が1％未満

A：酸性水溶液での洗浄前後でのLWR変動率が1%以上2%未満

B：酸性水溶液での洗浄前後でのLWR変動率が2%以上4%未満

C：酸性水溶液での洗浄前後でのLWR変動率が4%以上

[0446] [表10]

| 表9      | 樹脂組成物 | LWR変動率 |
|---------|-------|--------|
| 実施例4-1  | Re-25 | S      |
| 実施例4-2  | Re-26 | S      |
| 実施例4-3  | Re-27 | S      |
| 実施例4-4  | Re-28 | S      |
| 実施例4-5  | Re-29 | S      |
| 実施例4-6  | Re-30 | S      |
| 実施例4-7  | Re-31 | A      |
| 実施例4-8  | Re-32 | A      |
| 実施例4-9  | Re-33 | A      |
| 実施例4-10 | Re-34 | A      |
| 比較例4-1  | Re-37 | B      |
| 比較例4-2  | Re-38 | C      |

[0447] 表9に示す結果から、実施例のパターンは、いずれもLWR変動率(%)が小さいことが明らかである。

また、表9に示す結果から、化合物(1)が化合物(1-1)又は化合物(1-2)に該当する場合、LWR変動率(%)がより小さいことが明らかである。

一方、比較例のパターンは、LWR変動率(%)が大きく、所望の要求を満足していないことが明らかである。

[0448] [パターン形成(4)：EUV露光、アルカリ現像]

<パターン形成>

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物AL412 (Brewer Science社製) を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚20nmの下地膜を形成した。その上に、表10に示す樹脂組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

EUV露光装置 (Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36) を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ=20nmであり、且つ、ライン：スペース=1：1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 (2.38質量%) で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥してポジ型のパターンを得た。

[0449] <LWR変動率 (%) の評価>

得られたパターンについて、上述した〔パターン形成 (1) : EUV露光、有機溶剤現像〕の<LWR変動率 (%) の評価>に記載の方法にて、LWR変動率 (%) を評価した。

結果を下記表10に示す。

[0450]

[表11]

| 表10     | 樹脂組成物 | LWR変動率 |
|---------|-------|--------|
| 実施例5-1  | Re-25 | S      |
| 実施例5-2  | Re-26 | S      |
| 実施例5-3  | Re-27 | S      |
| 実施例5-4  | Re-28 | S      |
| 実施例5-5  | Re-29 | S      |
| 実施例5-6  | Re-30 | S      |
| 実施例5-7  | Re-31 | A      |
| 実施例5-8  | Re-32 | A      |
| 実施例5-9  | Re-33 | A      |
| 実施例5-10 | Re-34 | A      |
| 比較例5-1  | Re-37 | B      |
| 比較例5-2  | Re-38 | C      |

[0451] 表10に示す結果から、実施例のパターンは、いずれもLWR変動率（％）が小さいことが明らかである。

また、表10に示す結果から、化合物（I）が化合物（I-1）又は化合物（I-2）に該当する場合、LWR変動率（％）がより小さいことが明らかである。

一方、比較例のパターンは、LWR変動率（％）が大きく、所望の要求を満足していないことが明らかである。

《PCT用クレーム》

## 請求の範囲

[請求項1] 活性光線又は放射線の照射によって酸を発生し、且つ、共役酸の酸解離定数が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である化合物を酸性水溶液で洗浄する精製工程を含み、

前記酸性水溶液の $pH$ から前記酸解離定数を差引いた値が、 $-1.0$ 以上である、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。

但し、前記化合物の共役酸が2つ以上の酸解離定数を有する場合、2つ以上の酸解離定数のうちの1つ以上が $-2.0$ 以上 $5.0$ 未満である。

[請求項2] 前記酸性水溶液は、酸性物質を含み、

前記酸性物質の酸解離定数が $5.0$ 以下である、請求項1に記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。

但し、上記酸性物質が2つ以上の酸解離定数を有する場合、2つ以上の酸解離定数のうちの1つ以上が、 $5.0$ 以下の数値範囲を満たす。

[請求項3] 前記化合物が、アニオン部位 $A^-$ とカチオン部位 $M^+$ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって $HA$ で表される酸性部位を形成する構造部位を2つ以上含む化合物である、請求項1又は2に記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。

[請求項4] 前記化合物が、下記化合物(1-1)及び下記化合物(1-2)のうちの1種以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。

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

構造部位 $X$ ：アニオン部位 $A_1^-$ とカチオン部位 $M_1^+$ とからなり

、且つ活性光線又は放射線の照射によって $HA_1$ で表される第1の酸性部位を形成する構造部位

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

但し、化合物(1-1)は、下記条件1を満たす。

条件1：前記化合物(1-1)において前記構造部位X中の前記カチオン部位 $M_1^+$ 及び前記構造部位Y中の前記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる化合物P1が、前記構造部位X中の前記カチオン部位 $M_1^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_1$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_1$ と、前記構造部位Y中の前記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_2$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_2$ を有し、且つ、前記酸解離定数 $a_1$ よりも前記酸解離定数 $a_2$ の方が大きい。

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

但し、化合物(1-2)は、下記条件2を満たす。

条件2：前記化合物(1-2)において前記構造部位X中の前記カチオン部位 $M_1^+$ 及び前記構造部位Y中の前記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる化合物P2が、前記構造部位X中の前記カチオン部位 $M_1^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_1$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_1$ と、前記構造部位Y中の前記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_2$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_2$ を有し、且つ、前記酸解離定数 $a_1$ よりも前記酸解離定数 $a_2$ の方が大きい。

- [請求項5] 前記酸性水溶液が、酸性物質として塩酸を含む塩酸水である、請求項1～4のいずれか1項に記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物の精製方法によって活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物を精製する精製工程と、  
前記精製工程を経た前記化合物と、酸の作用により分解して極性が増大する基を有する樹脂とを含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する組成物調製工程と、を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法。
- [請求項7] 前記精製工程を経た前記化合物は、化合物中に含まれる金属不純物の含有量が各金属原子種毎に化合物の全質量に対して10質量ppb未満である、請求項6に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法。
- [請求項8] 請求項6又は7に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法により得られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、  
前記露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程と、を有する、パターン形成方法。
- [請求項9] 請求項8に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/018893

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 381/12(2006.01)i; C07C 303/44(2006.01)i; C07C 309/10(2006.01)i; C07C 309/12(2006.01)i; C07C 309/17(2006.01)i; C07C 309/19(2006.01)i; C07C 309/65(2006.01)i; C07C 311/51(2006.01)i; C07D 275/06(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i

FI: C07C381/12; C07C303/44; C07C309/10; C07C309/12; C07C309/17;  
C07C309/19; C07C309/65; C07C311/51; C07D275/06; C09K3/00 K;  
G03F7/004 503A; G03F7/038 601; G03F7/039 601; G03F7/20 521

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)

C07C381/00-381/14; C07C303/00-311/65; C07D275/00-275/06; C09K3/00-3/32;  
G03F7/00-7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2009/037981 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.)<br>26.03.2009 (2009-03-26) claims, examples    | 1-9                   |
| A         | JP 2010-222327 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.)<br>07.10.2010 (2010-10-07) claims, examples | 1-9                   |
| A         | JP 2010-275296 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.)<br>09.12.2010 (2010-12-09) claims, examples  | 1-9                   |

☐ 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  
05 August 2020 (05.08.2020)

Date of mailing of the international search report  
18 August 2020 (18.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/018893

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication<br>Date | Patent Family                                                                                                                                                                                                                                                                   | Publication<br>Date |
|-----------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| WO 2009/037981 A1                             | 26 Mar. 2009        | US 2011/0034721 A1<br>claims, examples<br>CN 101687740 A<br>CN 101687741 A<br>JP 2009-91350 A<br>JP 2009-91351 A<br>KR 10-2010-0054868 A<br>KR 10-2010-0054870 A<br>KR 10-2013-0003042 A<br>US 2011/0015431 A1<br>US 2011/0319652 A1<br>US 2013/0317250 A1<br>WO 2009/037980 A1 |                     |
| JP 2010-222327 A                              | 07 Oct. 2010        | (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                  |                     |
| JP 2010-275296 A                              | 09 Dec. 2010        | US 2010/0273105 A1<br>claims, examples                                                                                                                                                                                                                                          |                     |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C 381/12(2006.01)i; C07C 303/44(2006.01)i; C07C 309/10(2006.01)i; C07C 309/12(2006.01)i;<br/> C07C 309/17(2006.01)i; C07C 309/19(2006.01)i; C07C 309/65(2006.01)i; C07C 311/51(2006.01)i;<br/> C07D 275/06(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i;<br/> G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i<br/> FI: C07C381/12; C07C303/44; C07C309/10; C07C309/12; C07C309/17; C07C309/19; C07C309/65; C07C311/51;<br/> C07D275/06; C09K3/00 K; G03F7/004 503A; G03F7/038 601; G03F7/039 601; G03F7/20 521</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                   |                                                                              |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|------------|-------------------------------------------------------------------|------------|-------------|-----------------------------------------------------------------|-----|---|-------------------------------------------------------------------|-----|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C381/00-381/14; C07C303/00-311/65; C07D275/00-275/06; C09K3/00-3/32; G03F7/00-7/42</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                   |                                                                              | 日本国実用新案公報      | 1922-1996年                        | 日本国公開実用新案公報    | 1971-2020年 | 日本国実用新案登録公報                                                       | 1996-2020年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2020年                                                      |     |   |                                                                   |     |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 1922-1996年                                                        |                                                                              |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1971-2020年                                                        |                                                                              |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1996-2020年                                                        |                                                                              |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1994-2020年                                                        |                                                                              |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリ*</th> <th>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</th> <th>関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2009/037981 A1（セントラル硝子株式会社）26.03.2009（2009-03-26）<br/>請求の範囲，実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-222327 A（住友化学株式会社）07.10.2010（2010-10-07）<br/>特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-275296 A（東京応化工業株式会社）09.12.2010（2010-12-09）<br/>特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリ</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p> |                                                                   |                                                                              | 引用文献の<br>カテゴリ* | 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<br>請求項の番号 | A          | WO 2009/037981 A1（セントラル硝子株式会社）26.03.2009（2009-03-26）<br>請求の範囲，実施例 | 1-9        | A           | JP 2010-222327 A（住友化学株式会社）07.10.2010（2010-10-07）<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-9 | A | JP 2010-275296 A（東京応化工業株式会社）09.12.2010（2010-12-09）<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-9 |
| 引用文献の<br>カテゴリ*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 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<br>請求項の番号                                                               |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2009/037981 A1（セントラル硝子株式会社）26.03.2009（2009-03-26）<br>請求の範囲，実施例 | 1-9                                                                          |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 2010-222327 A（住友化学株式会社）07.10.2010（2010-10-07）<br>特許請求の範囲，実施例   | 1-9                                                                          |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 2010-275296 A（東京応化工業株式会社）09.12.2010（2010-12-09）<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-9                                                                          |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>05.08.2020</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                   | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.08.2020</p>                                          |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)<br/>〒100-8915<br/>日本国<br/>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                   | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>山本 昌広 4H 9280</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p> |                |                                   |                |            |                                                                   |            |             |                                                                 |     |   |                                                                   |     |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/018893

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                                                                                                                                                                                                                                                                     | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| WO   | 2009/037981 | A1 | 26.03.2009 | US 2011/0034721 A1<br>Claims, Examples<br>CN 101687740 A<br>CN 101687741 A<br>JP 2009-91350 A<br>JP 2009-91351 A<br>KR 10-2010-0054868 A<br>KR 10-2010-0054870 A<br>KR 10-2013-0003042 A<br>US 2011/0015431 A1<br>US 2011/0319652 A1<br>US 2013/0317250 A1<br>WO 2009/037980 A1 |     |
| JP   | 2010-222327 | A  | 07.10.2010 | (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
| JP   | 2010-275296 | A  | 09.12.2010 | US 2010/0273105 A1<br>Claims, Examples                                                                                                                                                                                                                                          |     |