

(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  
2022年8月18日(18.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/172689 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 212/08 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)  
C08F 220/18 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001257
- (22) 国際出願日: 2022年1月17日(17.01.2022)
- (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 2021-020698 2021年2月12日(12.02.2021) JP  
特願 2021-023223 2021年2月17日(17.02.2021) 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: 山口 修平 (YAMAGUCHI Shuhei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 三好 太郎 (MIYOSHI Taro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 吉岡 知昭 (YOSHIOKA Tomoaki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 福▲崎▼ 英治 (FUKUZAKI Eiji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 伊 東 秀 明, 外 (ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMING METHOD, AND ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: Provided are an active ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition, a resist film, a method for forming a pattern, and a method for manufacturing an electronic device that are capable of reducing the LWR of a pattern to be formed. The active-ray sensitive or radiation-sensitive resin composition of the present invention comprises a resin (A) having a repeating unit (a). The repeating unit (a) has an ionic group in which a leaving group detaches when irradiated with active rays or radiation and thereby generates an acid, and the molecular weight of the repeating unit when the leaving group is replaced by a hydrogen atom is 300 or less. The amount of the repeating unit (a) to the total solid content of the active-ray sensitive or radiation-sensitive resin composition is a predetermined amount or greater.

(57) 要約: 形成されるパターンのLWRを小さくできる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、繰り返し単位(a)を有する樹脂(A)、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、上記繰り返し単位(a)は、活性光線又は放射線の照射により脱離基が脱離して酸を発生するイオン性の基を有し、かつ、上記脱離基を水素原子に置き代えてなる繰り返し単位の分子量が300以下となる繰り返し単位であり、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰り返し単位(a)が、所定量以上である。

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)）

## 明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法化合物に関する。

### 背景技術

[0002] パターン形成方法としては種々の方法が検討されており、例えば以下の方法が挙げられる。

すなわち、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性樹脂膜（以下「レジスト膜」ともいう）に露光をし、露光されたパターンを反映した領域でレジスト膜に現像液に対する溶解性の変化を生じさせる。その後、現像液（アルカリ現像液又は有機溶剤系現像液等）を用いて、現像を行い、レジスト膜における露光部又は非露光部を除去して、所望のパターンを得る。

[0003] 例えば、特許文献1では、芳香族基を有する繰り返し単位を全繰り返し単位の10モル%以上100モル%以下の範囲で含有すると共に、スルホニウム塩の酸発生剤基を有する繰り返し単位を1モル%以上30モル%以下の範囲で有し、酸の作用でアルカリ現像液に溶解可能となる高分子化合物をベース樹脂として含む材料等を用いて、所定の手順でパターンを形成するパターン形成方法が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-140268号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らが、特許文献1に記載された材料（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト組成物）について検討したところ、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてパターンを形成する際のLWR（line width roughness）を低減することが困難であることを知見した。

[0006] そこで、本発明は、形成されるパターンのLWRを小さくできる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、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を課題とする。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] [1]

繰り返し単位（a）を有する樹脂（A）を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記繰り返し単位（a）は、活性光線又は放射線の照射により脱離基が脱離して酸を発生するイオン性の基を有し、かつ、上記脱離基を水素原子に置き代えてなる繰り返し単位の分子量が300以下となり、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含まない場合、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰り返し単位（a）のモル量が、 $0.50\text{ mmol/g}$ 以上であり、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む場合、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰り返し単位（a）と上記化合物との合計モル量が、 $0.50\text{ mmol/g}$ 以上である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[2] 上記繰り返し単位（a）中の上記脱離基を水素原子に置き代えて

なる繰り返し単位の分子量が200以下となる、〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

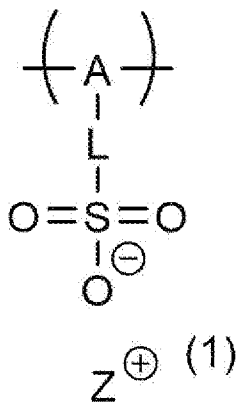
〔3〕 低分子化合物である上記化合物を含む、〔1〕又は〔2〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔4〕 上記化合物が、イオン性の化合物である、〔3〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔5〕

上記繰り返し単位（a）が、一般式（1）で表される繰り返し単位である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



一般式（1）中、Aは、樹脂の主鎖を構成する基を表す。

Lは、単結合又は2価の連結基を表す。

Z<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。

〔6〕

Aが、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基であり、

Lが、単結合、又は、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基である、〔5〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

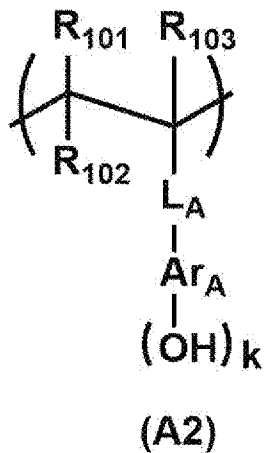
〔7〕

上記樹脂（A）が、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が向上する樹脂である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔8〕

上記樹脂（A）が、一般式（A2）で表される繰り返し単位を有する、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



一般式（A2）中、 $R_{101}$ 、 $R_{102}$ 、及び、 $R_{103}$ は、各々独立に、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、アルキルオキシカルボニル基を表す。

$L_A$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$Ar_A$ は、芳香環基を表す。

$k$ は、1～5の整数を表す。

ただし、 $R_{102}$ は $Ar_A$ と結合してもよく、その場合の $R_{102}$ は単結合又はアルキレン基を表す。

〔9〕

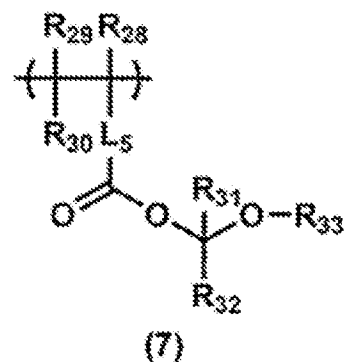
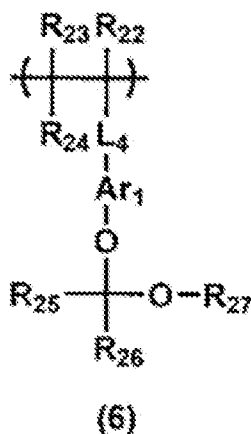
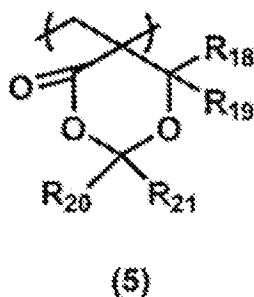
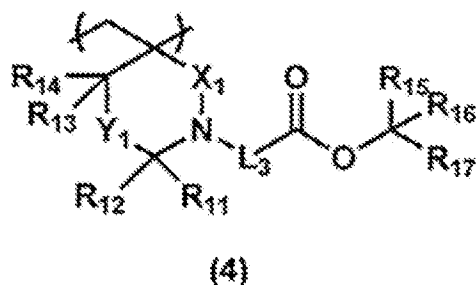
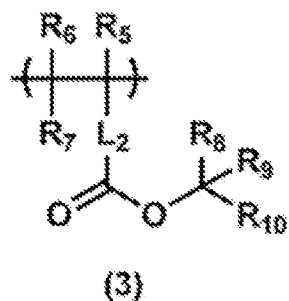
上記樹脂（A）が、酸分解性基を有する繰り返し単位を有し、

上記酸分解性基を有する繰り返し単位は、酸の作用により分解して、カルボキシル基、及び、芳香族性水酸基からなる群から選択される1以上の基を生じる、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔10〕

上記酸分解性基を有する繰り返し単位が、一般式（3）～（7）のいずれかで表される繰り返し単位である、〔9〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔化3〕



一般式（3）中、 $R_5 \sim R_7$ は、各々独立に、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。

$L_2$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_8 \sim R_{10}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。なお、 $R_8 \sim R_{10}$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

一般式（4）中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。ただし、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ のうち少なくとも一方は有機基を表す。

$X_1$ は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は、 $-\text{SO}_2-$ を表す。

$Y_1$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は、 $-NR_{34}-$ を表す。  
 $R_{34}$ は水素原子又は有機基を表す。

$L_3$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{15} \sim R_{17}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。なお、 $R_{15} \sim R_{17}$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(5)中、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

$R_{20}$ 及び $R_{21}$ は、各々独立に、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、又は、アルケニル基を表す。なお、 $R_{20}$ と $R_{21}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(6)中、 $R_{22} \sim R_{24}$ は、各々独立に、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。

$L_4$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$Ar_1$ は、芳香環基を表す。

$R_{25} \sim R_{27}$ は、各々独立に、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、又は、アルケニル基を表す。

なお、 $R_{26}$ と $R_{27}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

また、 $R_{24}$ 又は $R_{25}$ は $Ar_1$ と結合してもよい。

一般式(7)中、 $R_{28} \sim R_{30}$ は、各々独立に、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。

$L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{31}$ 及び $R_{32}$ は、各々独立に、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、又は、アルケニル基を表す。

$R_{33}$ 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、又は、アルケニル基を表す。なお、 $R_{32}$ と $R_{33}$ とは互いに結合して環を形成し

てもよい。

〔11〕

上記酸分解性基を有する繰り返し単位が、上記一般式(6)～(7)のいずれかで表される繰り返し単位である、〔10〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔12〕

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含まない場合、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰り返し単位(a)のモル量が、 $0.70\text{ mmol/g}$ 以上であり、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む場合、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰り返し単位(a)と上記化合物との合計モル量が、 $0.70\text{ mmol/g}$ 以上である、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔13〕

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含まない場合、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰り返し単位(a)のモル量が、 $1.00\text{ mmol/g}$ 以上であり、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む場合、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰り返し単位(a)と上記化合物との合計モル量が、 $1.00\text{ mmol/g}$ 以上である、〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔14〕

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、上記化合物を含み、

上記化合物が光崩壊性塩基化合物を含む、〔1〕～〔13〕のいずれかに

記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔15〕

〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

〔16〕

〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板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。

〔17〕

〔16〕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

[0009] 本発明によれば、形成されるパターンのLWRを小さくできる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、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

[0010] 以下、本発明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 価の置換基である。

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（E U V : E x t r e m e U l t r a v i o l e t）、X線、及び、電子線（E B : E l e c t r o n B e a m）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、E U V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值及び上限値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2 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」なる式で表される化合物中の、Yが-COO-である場合、Yは、-COO-であってもよく、-O-CO-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。

[0011] 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。

[0012] 本明細書において、樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )、及び、分散度 (分子量分布ともいう) ( $M_w/M_n$ ) 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):  $10 \mu\text{L}$ 、カラム: 東ソー社製 TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度:  $40^\circ\text{C}$ 、流速:  $1.0 \text{ mL}/\text{分}$ 、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、樹脂の組成比（モル比又は質量比等）は、 $^{13}\text{C}$ -NMR (nuclear magnetic resonance) により測定される。
- [0014] 本明細書において酸解離定数 ( $\text{pK}_a$ ) とは、水溶液中での  $\text{pK}_a$  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  $\text{pK}_a$  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。
- [0015] 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)。
- [0016] 一方で、 $\text{pK}_a$  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  $\text{H}^+$  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。 $\text{H}^+$  解離自由エネルギーの計算方法については、例えばDFT（密度汎関数法）により計算することができるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、DFTを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Gaussian16が挙げられる。
- [0017] 本明細書中の  $\text{pK}_a$  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  $\text{pK}_a$  が算出できない場合には、DFT（密度汎関数法）に基づいてGaussian16により得られる値を採用するものとする。
- また、本明細書中の  $\text{pK}_a$  は、上述した通り「水溶液中での  $\text{pK}_a$ 」を指すが、水溶液中での  $\text{pK}_a$  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  $\text{pK}_a$ 」を採用するものとする。
- [0018] 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。

[0019] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）]

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、繰返し単位（a）を有する樹脂（A）を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記繰返し単位（a）は、活性光線又は放射線の照射により脱離基が脱離して酸を発生するイオン性の基を有し、かつ、上記脱離基を水素原子に置き代えてなる繰返し単位の分子量が300以下となり、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含まない場合、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰返し単位（a）のモル量が、0.50 mmol/g以上であり、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む場合、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、上記繰返し単位（a）と上記化合物との合計モル量が、0.50 mmol/g以上である。

以下、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、「レジスト組成物」ともいう。

以下、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を、単に「光酸発生剤」ともいう。

[0020] このような構成を採用することで本発明の課題が解決される作用機序は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射によって分解し酸を発生する機能を有する部位（酸発生部位）を全固形分に対して0.50 mmol/g以上含む。このことが、レジスト膜を用いて形成されたレジスト膜を露光する際の酸発生コントラストを増大させる。

また、本発明のレジスト組成物ではこの酸発生部位の一部又は全部が樹脂上に、脱離基が脱離して酸を発生するイオン性の基として存在する。上記イ

オン性の基を有する繰り返し単位は、脱離基を水素原子に置き代えてなる繰り返し単位の分子量が300以下となる繰り返し単位であり、イオン性の構造は樹脂の主鎖の近傍に存在している。そのため、イオン性の構造が立体的に遮蔽されており、イオン性の構造同士がレジスト膜の中で凝集しにくい。更に、酸発生部位の一部又は全部が樹脂上に担持されていることで、レジスト膜の可塑化が抑制され、良好なEL（露光ラチチュード）を維持することができる。

これらの特性が相乗的に作用することにより、レジスト組成物を用いて形成されるパターンのLWRが改善されたと考えられている。

また、本発明のレジスト組成物は、上述の通り形成されるレジスト膜のEL（露光ラチチュード）にも優れ、更に、形成されるパターンのパターン倒れ抑制性にも優れている。

本発明のレジスト組成物が、形成されるパターンのLWRをより小さくできること、形成されるレジスト膜のELがより優れること、及び、形成されるパターンのパターン倒れ抑制性がより優れること、の少なくともいずれかを満たすことを、本発明の効果がより優れるともいう。

[0021] 以下、本発明のレジスト組成物について詳細に説明する。

本発明のレジスト組成物は、ポジ型のレジスト組成物（ポジ型パターン形成用のレジスト組成物）であっても、ネガ型のレジスト組成物（ネガ型パターン形成用のレジスト組成物）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。

中でも、本発明のレジスト組成物は、ポジ型のレジスト組成物であることが好ましい。また、本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像用のレジスト組成物であることが好ましい。

本発明のレジスト組成物は、典型的には化学増幅型レジスト組成物である。

以下において、まず、レジスト組成物の各種成分について詳述する。

[0022] [樹脂 (A)]

レジスト組成物は、樹脂 (A) を含む。

樹脂 (A) は、活性光線又は放射線の照射により脱離基が脱離して酸を発生するイオン性の基をする繰返し単位 (a) を有する。

繰返し単位 (a) において、上記酸は、通常、樹脂の主鎖側に酸性基が形成されることにより発生する。また、脱離した脱離基が酸となることで発生してもよい。

つまり、樹脂 (A) は、通常、露光により分解し、酸性基を生じる基を有する繰返し単位を有することとなる。そのため樹脂 (A) は、通常、露光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。

つまり、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。

[0023] また、樹脂 (A) は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が向上する樹脂であることも好ましい。例えば、樹脂 (A) が酸分解性基を有する繰返し単位を有することで、樹脂 (A) は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が向上する特性を有することができる。

酸分解性基を有する繰返し単位については後述する。

[0024] <繰返し単位 (a)>

樹脂 (A) は、繰返し単位 (a) を有する。

繰返し単位 (a) は、活性光線又は放射線の照射により脱離基が脱離して酸を発生するイオン性の基（以下「特定官能基」ともいう）を有する繰返し単位である。

特定官能基が発生する酸は、例えば、スルホン酸、スルホンイミド、カルボン酸、及び、ホスホン酸が挙げられ、スルホン酸が好ましい。

特定官能基において、上記酸は、通常、樹脂の主鎖側に酸性基が形成され

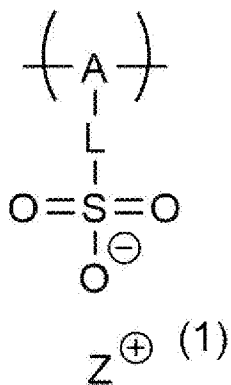
ることにより発生する。

つまり、特定官能基は、通常、活性光線又は放射線の照射によって分解して、樹脂（A）の主鎖側に酸性基（スルホン酸基、スルホンイミド基、カルボン酸基、及び、ホスホン酸基等）を発生させる基であり、樹脂（A）の主鎖側にスルホン酸基を発生させる基であることが好ましい。

特定官能基は、オニウム塩構造を有する基でもよく、ベタイン構造を有する基でもよく、オニウム塩構造を有する基であることが好ましい。

[0025] 繰り返し単位（a）は、一般式（1）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0026] [化4]



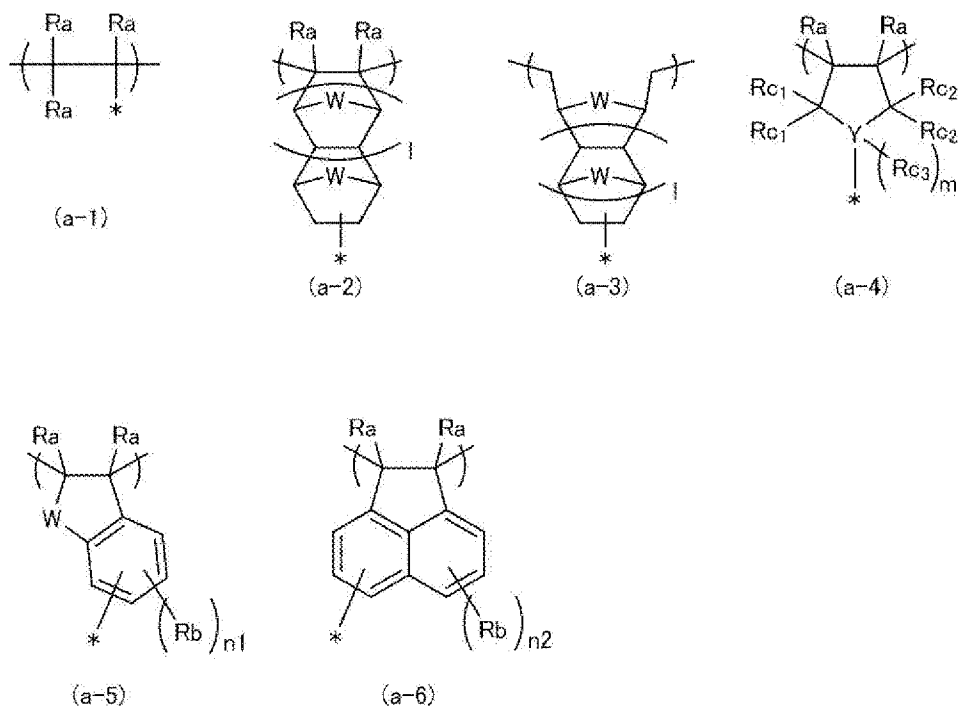
[0027] 一般式（1）中、Aは、樹脂の主鎖を構成する基を表す。

Aは、下記一般式（a-1）～（a-6）のいずれかで表される基が好ましい。

また、一般式（a-1）～（a-6）のいずれかで表される基は、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基であることも好ましい。

[0028]

[化5]



[0029] 一般式 (a-1) ~ (a-6) 中、 $Ra$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又は、 $-CH_2-O-Ra_2$  を表す。 $Ra_2$  は、水素原子、アルキル基、又は、アシル基を表す。同一の一般式中に  $Ra$  が複数存在する場合、2つの  $Ra$  同士が互いに結合して環を形成していてもよい。上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数は 1 ~ 6 が好ましい。

$W$  は、各々独立に、メチレン基、酸素原子、又は、硫黄原子を表す。

$Rc_1$  及び  $Rc_2$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基を表す。また、同一の炭素原子に結合する 2 つの  $Rc_1$ 、又は、 $Rc_2$  が、共同して 1 つの酸素原子となってもよい。つまり、 $-C(Rc_1)_2-$  及び  $-C(Rc_2)_2-$  は、各々、 $-CO-$  であってもよい。

$Y$  は、窒素原子又は炭素原子を表す。 $Y$  が窒素原子の場合、 $m$  は 0 であり、 $Y$  が炭素原子の場合、 $m$  は 1 である。

$Rc_3$  は、水素原子又は置換基を表す。

$Rb$  は、各々独立に、有機基を表す。

$n_1$  は、0 ~ 3 の整数を表す。

$n_2$  は、0 ~ 5 の整数を表す。

l は、0 又は 1 を表す。

\* は、L に対する結合位置を表す。

[0030] また、一般式 (1) 中の A は、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基であることも好ましい。

また、A は、少なくとも 1 つの炭素原子を含み、かつ、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基であることも好ましい。

[0031] 一般式 (1) 中、L は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

上記 2 価の連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_d-$ 、及び、これらの組み合わせからなる基が好ましい。R<sub>d</sub> は水素原子又はアルキル基（例えば炭素数 1～6）を表す。

上記アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数は例えば 1～6 である。上記アルキレン基及び上記フェニレン基が有してもよい置換基は、ハロゲン原子（フッ素原子等）が好ましい。

上記「これらの組み合わせからなる基」としては、例えば、 $-CO-O-$ 、 $-CO-O-$ アルキレン基、 $-CO-O-$ フェニレン基、 $-CO-NR_d-$ 、 $-CO-NR_d-$ アルキレン基、及び、 $-CO-NR_d-$ フェニレン基が挙げられる。

[0032] また、一般式 (1) 中の L は、単結合、又は、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基であることも好ましい。

更に、L は、少なくとも 1 つの炭素原子を含み、かつ、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基であることも好ましい。

[0033] 一般式 (1) 中、Z<sup>+</sup> は、有機カチオンを表す。

Z<sup>+</sup> は、通常、活性光線又は放射線の照射により脱離基が脱離して酸を発生するイオン性の基における、脱離基に該当する。

有機カチオンは、各々独立に、式 (Z a l) で表される有機カチオン（カチオン (Z a l)）又は式 (Z a l l) で表される有機カチオン（カチオン (Z a l l)）が好ましい。

[0034]

[化6]



[0035] 上記式 (Z a I) において、

$R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、及び、 $R^{203}$ は、各々独立に、有機基を表す。

$R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、及び、 $R^{203}$ としての有機基の炭素数は、通常1～30であり、1～20が好ましい。また、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又は、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{201} \sim R^{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基（例えば、ブチレン基及びペンチレン基）、及び、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ が挙げられる。

[0036] 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)、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、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。

[0037] 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、上記式 (Z a I) の  $R^{201} \sim R^{203}$  の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウムカチオンである。

アリールスルホニウムカチオンは、 $R_{201} \sim R_{203}$  の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$  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、アルキレン基AL、 $\text{—芳香環基—アルキレン基AL—芳香環基—}$ 、 $\text{—芳香環基—芳香環基—}$ 、及び、 $\text{—芳香環基—O—芳香環基—}$ が挙げられる。上記アルキレン基ALは直鎖状でも分岐鎖状でもよいアルキレン基である。アルキレン基ALの炭素数は1～6が好ましい。また、アルキレン基ALを構成するメチレン基の1以上が酸素原子、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ALとしては、例えば、ブチレン基、ペンチレン基、及び、 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 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。

上記トリアリールスルホニウムカチオン、上記ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、及び、上記ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオンにおけるアリール基の2個は、 $S^+$ を介した結合のほかに、更に、単結合又は二価の連結基（ $\text{—O—}$ 、 $\text{—S—}$ 、アルキレン基、若しくは、これらの組み合わせからなる基等）を介して結合を有していてもよい。

[0038] 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より好ましい。

[0039]  $R^{201} \sim R^{203}$ 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は、各々独立に、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）、シクロアルキルスルホニル基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、ヨウ素原子）、水酸基、カルボキシ基、エステル基を有する基、スルフィニル基を有する基、スルホニル基を有する基、アルキルチオ基、及び、フェニルチオ基等が好ましい。

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

また、上記置換基は任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

なお、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意図し、酸の作用により脱離する酸脱離基で極性基が保護された構造であるのが好ましい。酸分解性基、酸脱離基、及び、極性基については後述の通りである。

[0040] 次に、カチオン（Z a 1-2）について説明する。

カチオン（Z a 1-2）は、式（Z a 1）における $R^{201} \sim R^{203}$ が、各々独立に、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、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又は、ビニル基が好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、又は、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基が更に好ましい。

[0041]  $R^{201} \sim R^{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基は、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。

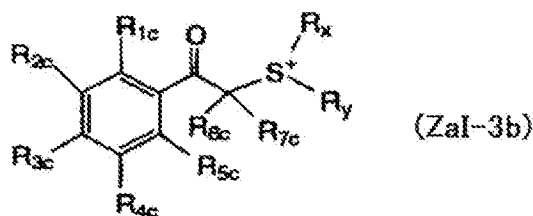
$R^{201} \sim R^{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、又は、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

また、 $R^{201} \sim R^{203}$ の置換基は、各々独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。酸分解性基については後述の通りである。

[0042] 次に、カチオン（Z a l - 3 b）について説明する。

カチオン（Z a l - 3 b）は、下記式（Z a l - 3 b）で表されるカチオンである。

[0043] [化7]



[0044] 式（Z a l - 3 b）中、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、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、各々独立に、水素原子、アルキル基（*t*-ブチル基等）、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アリール基を表す。

$R_x$ 及び $R_y$ は、各々独立に、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、アリール基、又は、ビニル基を表す。

また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、並びに、 $R_x$ 及び $R_y$ の置換基は、各々独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。酸分解性基については後述の通りである。

[0045]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、各々互いに結合して環を形成してもよく、この環は、各々独立に、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。

[0046]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

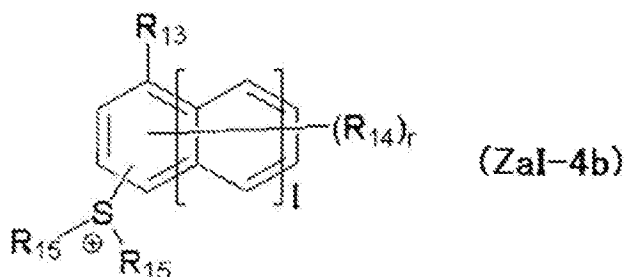
[0047]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 $R_{6c}$ 、 $R_{7c}$ 、 $R_x$ 、 $R_y$ 、並びに、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 $R_{5c}$ と $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$ と $R_x$ 、及び、 $R_x$ と $R_y$ が各々互いに結合して形成する環は、置換基を有していてもよい。

[0048] 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、下記式（Z a l - 4 b）で表されるカチオ

ンである。

[0049] [化8]



[0050] 式 (Z a I - 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、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、ヨウ素原子等)、水酸基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、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、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、ヨウ素原子等)、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又は、シクロアルキル基を有する基 (シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい) を表す。これらの基は置換基を有してもよい。 $R_{14}$  は、複数存在する場合は各々独立して、水酸基等の上記基を表す。

$R_{15}$  は、各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、又は、ナフチル基を表す。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  $R_{15}$  が互いに結合して環構造を形成する場合、2つの  $R_{15}$  が互いに結合してアルキレン基を形成するのが好ましい。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、及び

、上記ナフチル基、並びに、2つの $R_{15}$ が互いに結合して形成する環（2つの $R_{15}$ が互いに結合して形成するアルキレン基等）は置換基を有してもよい。

[0051] 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。

また、 $R_{13} \sim R_{15}$ 、並びに、 $R_x$ 及び $R_y$ の各置換基は、各々独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成するのも好ましい。酸分解性基については後述の通りである。

[0052] 次に、式（Z a l l）について説明する。

式（Z a l l）中、 $R^{204}$ 及び $R^{205}$ は、各々独立に、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。

[0053]  $R^{204}$ 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、各々独立に、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。また、 $R^{204}$ 及び $R^{205}$ の置換基は、各々独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。酸分解性基については後述の通りである。

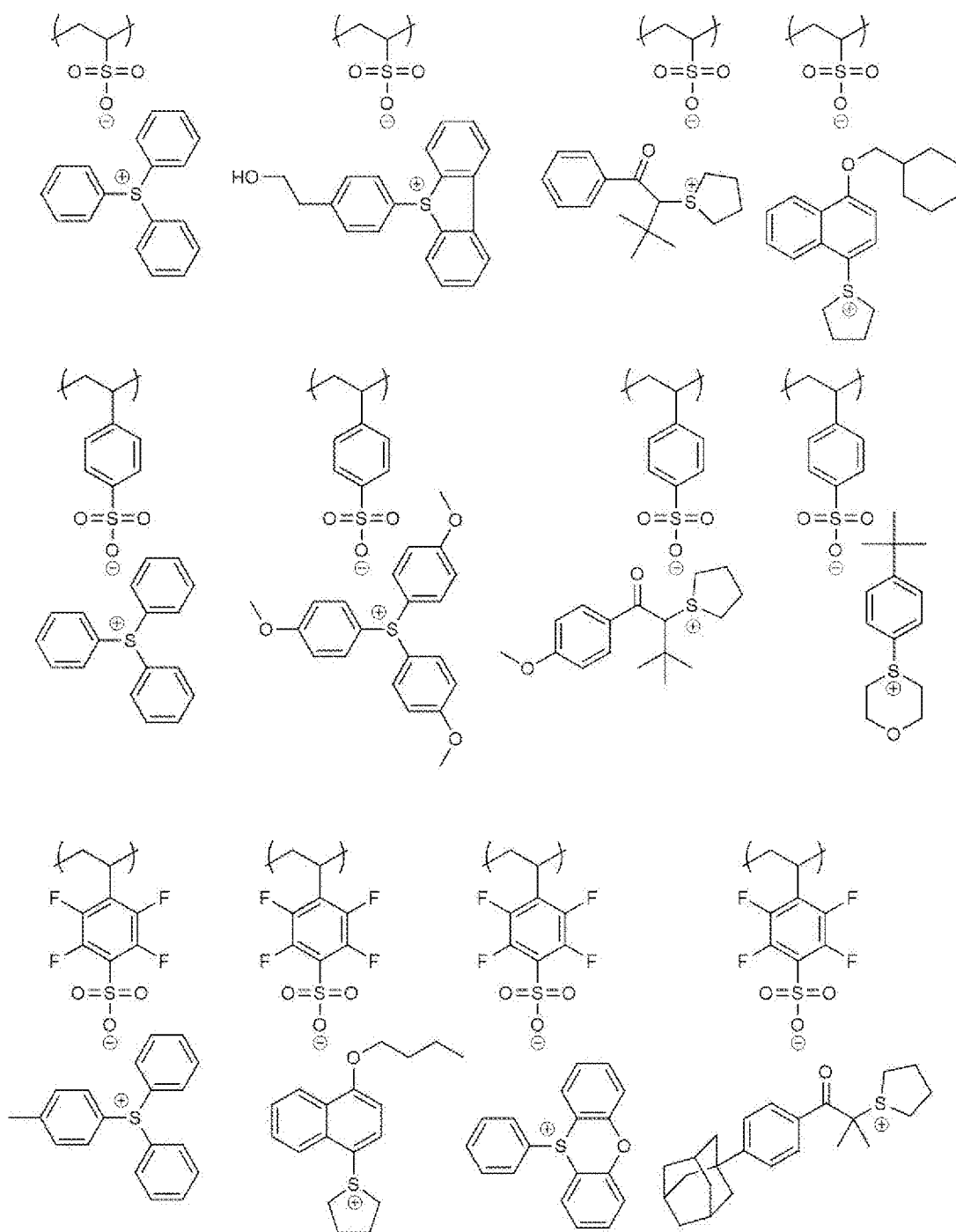
[0054] 上記繰り返し単位(a)において、脱離基(例えば一般式(1)における $Z^+$ )を水素原子に置き代えてなる繰り返し単位の分子量は、300以下となり、200以下となることが好ましい。上記分子量の下限は、72以上が好ましく、100以上がより好ましい。

[0055] 以下に、繰り返し単位(a)を例示する。

以下の例示において、カチオン部分(一般式(1)における $Z^+$ に相当する部分)とそれ以外の部分との組み合わせは、適宜入れ替えてもよい。

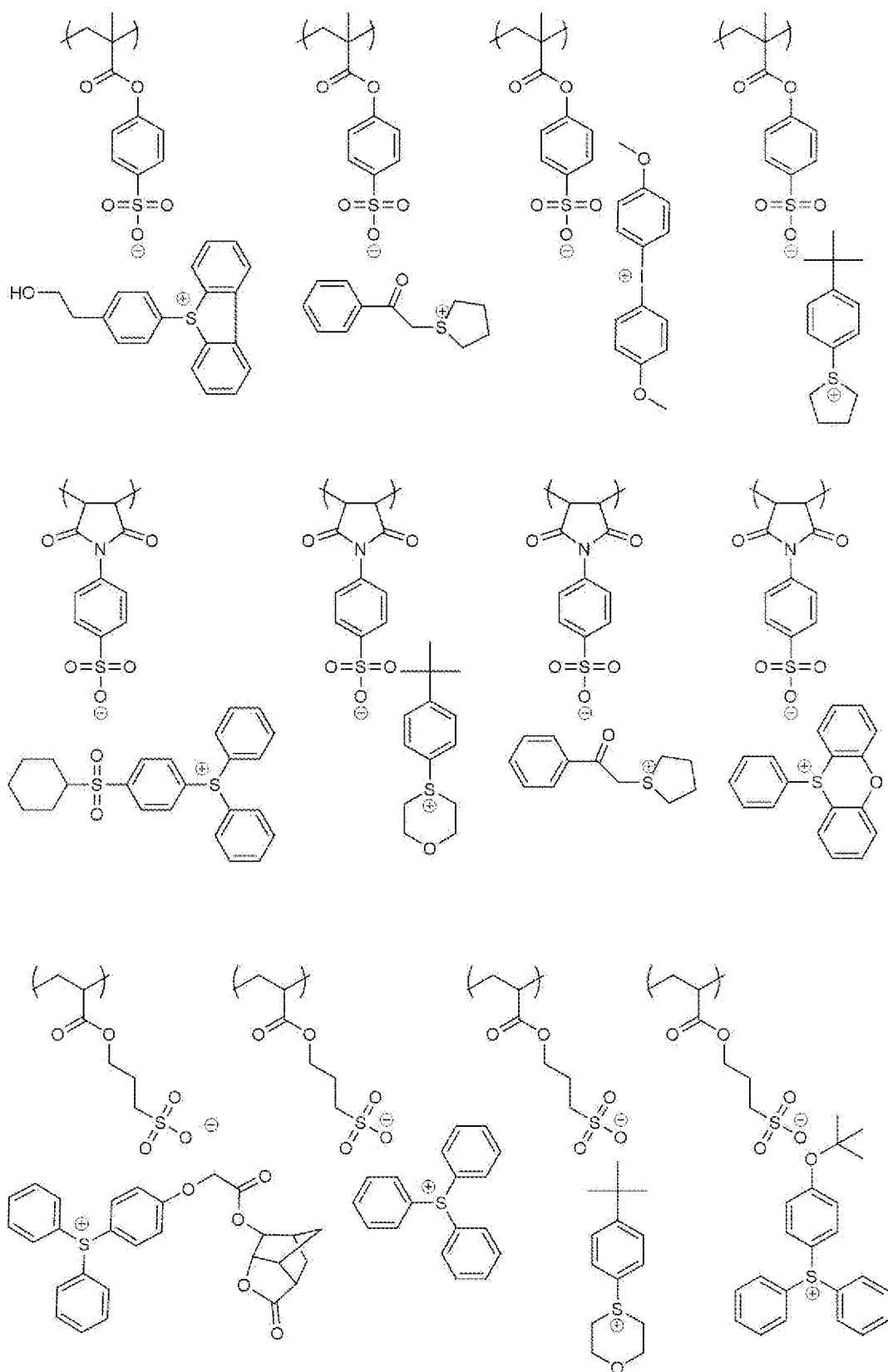
[0056]

[化9]



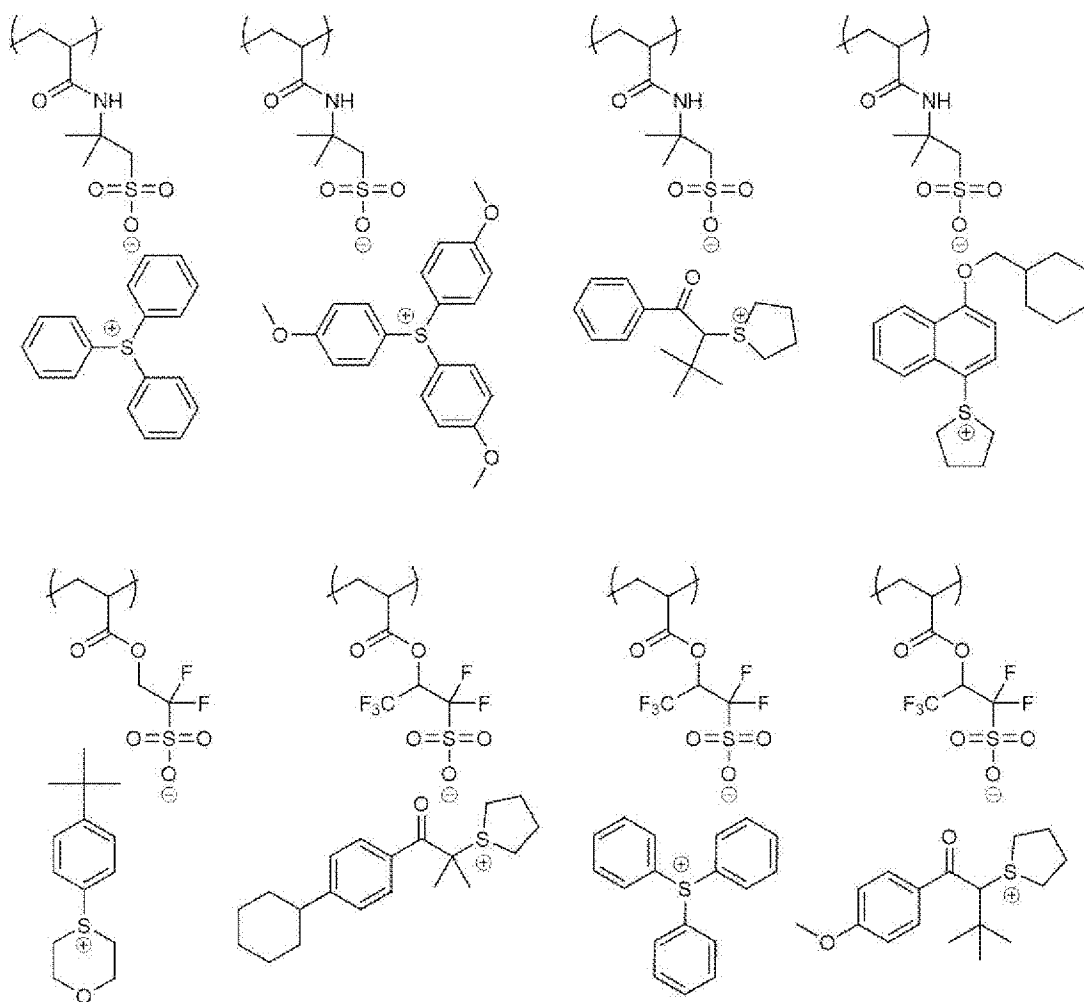
[0057]

[化10]



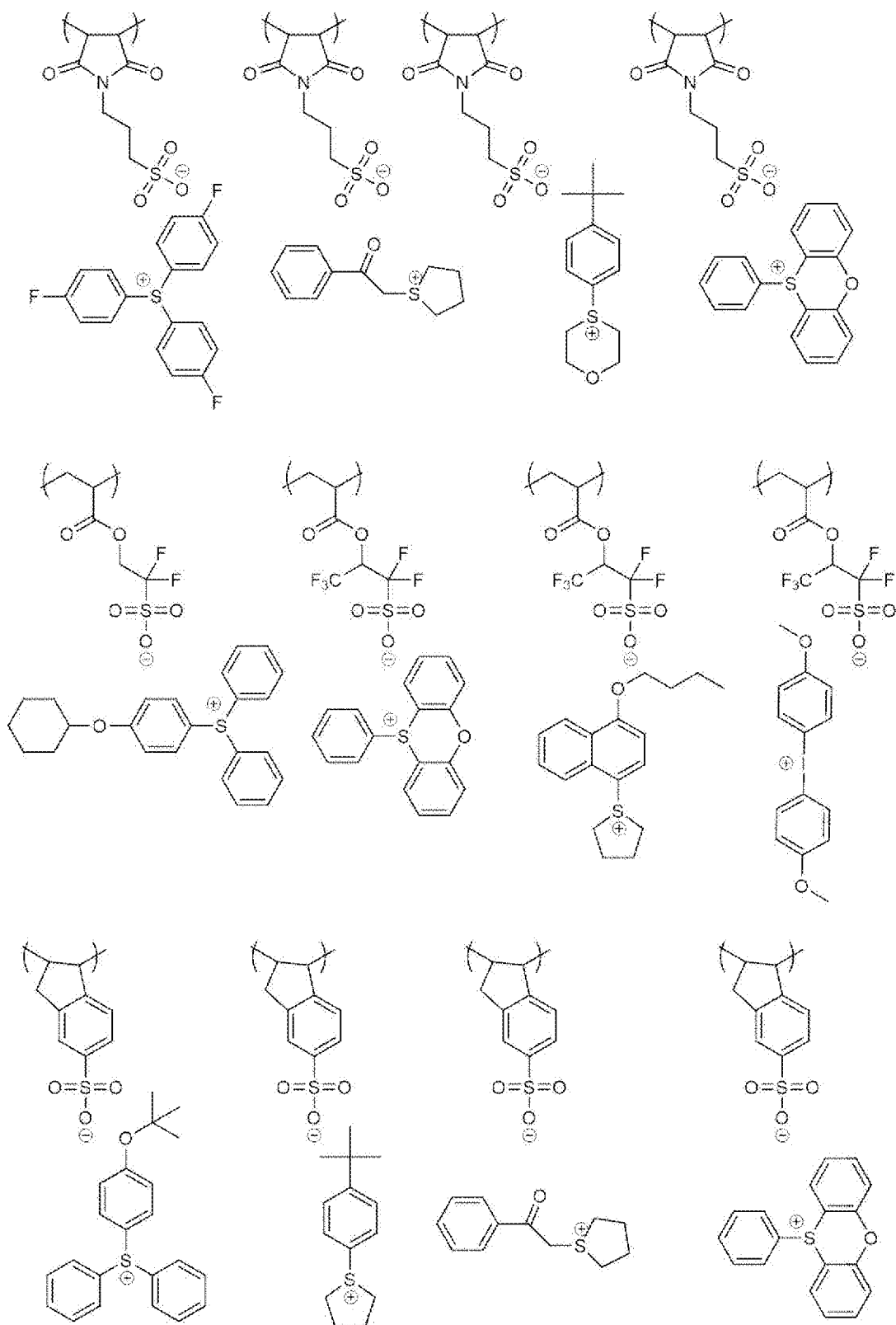
[0058]

[化11]



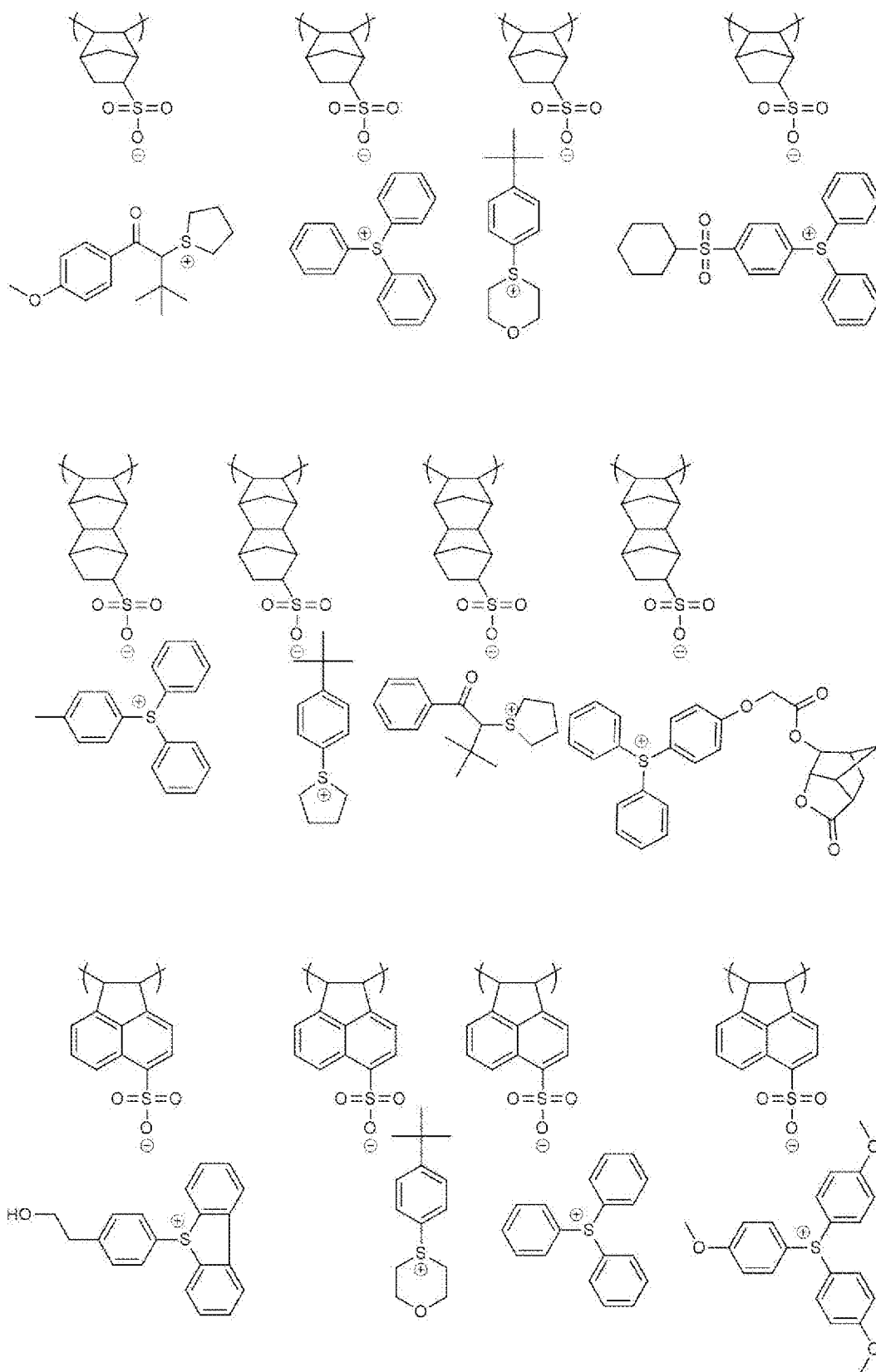
[0059]

[化12]



[0060]

[化13]



[0061] 繰り返し単位 (a) 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。

繰り返し単位（a）の含有量は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して、1～80モル％が好ましく、5～70モル％がより好ましく、7～60モル％が更に好ましい。

[0062] <酸分解性基を有する繰り返し単位>

樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有することも好ましい。

酸分解性基を有する繰り返し単位は、上述した繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

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酸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、酸分解性基を有する繰り返し単位を有する樹脂（A）は、酸の作用により分解し、極性基を生じる。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、芳香族性水酸基（フェノール性水酸基等）、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。

中でも、極性基としては、カルボキシル基、芳香族性水酸基（フェノール性水酸基等）、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く、カルボキシル基又は芳香族性水酸基（フェノール性水酸基等）がより好ましい。

[0063] つまり、酸分解性基を有する繰り返し単位は、酸の作用により分解して、カルボキシル基、芳香族性水酸基（フェノール性水酸基等）、フッ素化アルコール基、及び、スルホン酸基からなる群から選択される1以上の基を生じることが好ましく、カルボキシル基、及び、芳香族性水酸基（フェノール性水酸基等）からなる群から選択される1以上の基を生じることがより好ましい。

[0064] 酸の作用により脱離する酸脱離基としては、例えば、式（Y1）～（Y4）のいずれかで表される基が挙げられる。

式（Y1）： $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式（Y2）： $-C(=O)OC(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式（Y3）： $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）： $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0065] 式（Y1）及び式（Y2）中、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、各々独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アリール基（単環若しくは多環）、アラルキル基、又は、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）を表す。これらの基は可能な場合、置換基としてフッ素原子又はフッ素原子を有する基を有するものも好ましい。

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。

中でも、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、各々独立に、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、各々独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のうちの2つが互いに結合して環（単環又は多環）を形成してもよい。

[0066]  $R_{x1} \sim R_{x3}$ のアルキル基は、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、又は、*t*-ブチル基等の炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のシクロアルキル基は、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い。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアリール基は、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。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアラルキル基は、炭素数7～20のアラルキル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアルケニル基は、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環は、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、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。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが互いに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、このような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（例えば1～2つ）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、 $R \times_1$ 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も好ましい。

また、式(Y1)又は式(Y2)において、 $R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合してシクロアルケニル基を形成しており、上記シクロアルケニル基中において、式(Y1)又は式(Y2)中の「 $C(R \times_1)(R \times_2)(R \times_3)$ 」中に明示されるC(炭素原子)に隣接する位置にビニレン基が存在する場合、 $R \times$

～ $R_{x3}$ の残る一つは水素原子でもよい。

[0067] 式 (Y3) 中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

$R_{37}$ と $R_{38}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。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。

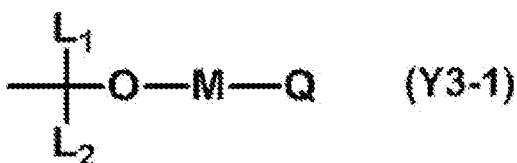
式 (Y3) 中の $R_{36} \sim R_{38}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基としては、式 (Y1) 及び式 (Y2) の $R_{x1} \sim R_{x3}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基として説明した基が同様に挙げられる。

$R_{37}$ と $R_{38}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

また、 $R_{38}$ は、繰り返し単位の主鎖に結合してもよい。この場合の $R_{38}$ は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0068] 式 (Y3) としては、下記式 (Y3-1) で表される基が好ましい。

[0069] [化14]



[0070] ここで、 $L_1$ 及び $L_2$ は、各々独立に、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もよいアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

アルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素

原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

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

Q、M、及び、 $L_1$ の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは6員環）を形成してもよい。Qが、式（Y3-1）で表される基によって保護される酸基の一部と結合して環を形成していてもよい。Qが、繰り返し単位の主鎖と結合して環を形成していてもよい。

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。

[0071] 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環を形成してもよい。Arはアリール基が好ましい。

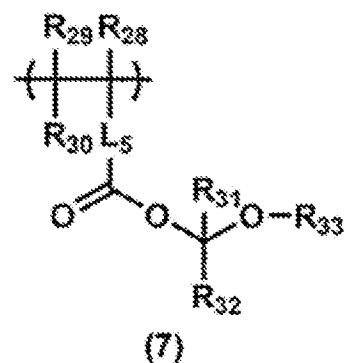
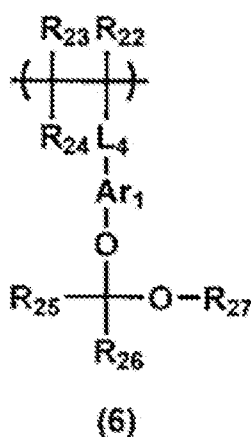
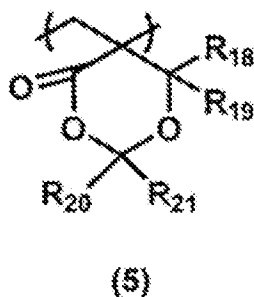
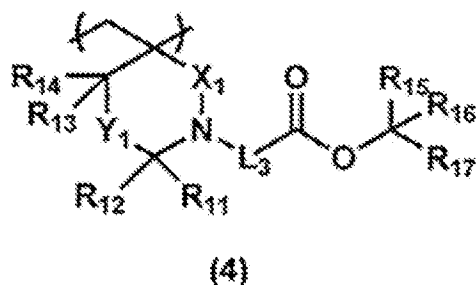
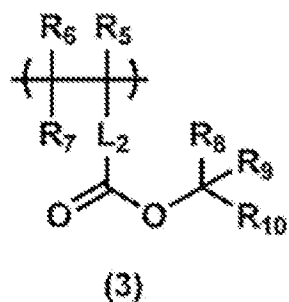
[0072] 繰り返し単位の酸分解性が優れる点から、極性基を保護する酸脱離基において、極性基（又はその残基）に非芳香族環が直接結合している場合、上記非芳香族環中の、上記極性基（又はその残基）と直接結合している環員原子に隣接する環員原子は、置換基としてフッ素原子等のハロゲン原子を有さないのも好ましい。

[0073] 酸の作用により脱離する酸脱離基は、他にも、3-メチル-2-シクロペンテニル基のような置換基（アルキル基等）を有する2-シクロペンテニル基、及び、1, 1, 4, 4-テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基（アルキル基等）を有するシクロヘキシル基でもよい。

[0074] 酸分解性基を有する繰り返し単位は、一般式（3）～（7）のいずれかで

表される繰り返し単位が好ましく、一般式（６）～（７）のいずれかで表される繰り返し単位がより好ましい。

[0075] [化15]



[0076] 一般式（３）中、 $R_5 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基（直鎖状でも分岐鎖状でもよい。例えば炭素数１～６）、シクロアルキル基（単環又は多環。例えば環員原子数３～１５）、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基（例えば炭素数２～７。アルキル基部分は直鎖状でも分岐鎖状でもよい）を表す。

中でも、 $R_5$ は、水素原子又はアルキル基が好ましい。

$R_6 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子が好ましい。

一般式（３）中、 $L_2$ 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、例えば、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、２価の脂肪族

複素環基（好ましくは少なくとも1つの窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又は、セレン原子を環員原子として有する環員原子数5～10の環）、2価の芳香族複素環基（好ましくは少なくとも1つの窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又は、セレン原子を環員原子として有する環員原子数5～10の環）、2価の芳香族炭化水素環基（好ましくは環員原子数6～10の環）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が挙げられる。上記－NR－におけるRは、水素原子又は有機基を表す。上記有機基は、アルキル基（例えば炭素数1～6）が好ましい。

一般式（3）中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。

一般式（3）中の $R_8 \sim R_{10}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基としては、上述の式（Y1）及び式（Y2）の $R_{x1} \sim R_{x3}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基として説明した基が同様に挙げられる。

なお、 $R_8 \sim R_{10}$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

一般式（3）中の $R_8 \sim R_{10}$ のうち2つが互いに結合して形成される環は、上述の式（Y1）及び式（Y2）の $R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して形成される環として説明した環が同様に挙げられる。

[0077] 一般式（4）中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、水素原子又は有機基（好ましくは炭素数1～6）を表す。ただし、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ のうち少なくとも一方は有機基を表す。

一般式（4）中、 $X_1$ は、－CO－、－SO－、又は、－SO<sub>2</sub>－を表す。

一般式（4）中、 $Y_1$ は、－O－、－S－、－SO－、－SO<sub>2</sub>－、又は、－NR<sub>34</sub>－を表す。 $R_{34}$ は水素原子又は有機基を表す。上記有機基は、アルキル基（例えば炭素数1～6）が好ましい。

一般式（4）中、 $L_3$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

一般式（4）中の $L_3$ で表される2価の連結基としては、上述の一般式（3）

) 中の $L_2$ で表される2価の連結基として説明した基が同様に挙げられる。

一般式(4)中、 $R_{15} \sim R_{17}$ は、各々独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。

一般式(4)中の $R_{15} \sim R_{17}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基としては、上述の式(Y1)及び式(Y2)の $R_{x1} \sim R_{x3}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基として説明した基が同様に挙げられる。

なお、 $R_{15} \sim R_{17}$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(4)中の $R_{15} \sim R_{17}$ のうち2つが互いに結合して形成される環は、上述の式(Y1)及び式(Y2)の $R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して形成される環として説明した環が同様に挙げられる。

[0078] 一般式(5)中、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ は、各々独立に、水素原子又は有機基（好ましくは炭素数1～6）を表す。

一般式(5)中、 $R_{20}$ 及び $R_{21}$ は、各々独立に、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、又は、アルケニル基を表す。

一般式(5)中の $R_{20}$ 及び $R_{21}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基としては、上述の式(Y1)及び式(Y2)の $R_{x1} \sim R_{x3}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基として説明した基が同様に挙げられる。

なお、 $R_{20}$ と $R_{21}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(5)中の $R_{20}$ と $R_{21}$ とが互いに結合して形成される環は、上述の式(Y1)及び式(Y2)の $R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して形成される環として説明した環が同様に挙げられる。

[0079] 一般式(6)中、 $R_{22} \sim R_{24}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基（直鎖状でも分岐鎖状でもよい。例えば炭素数1～6）、シクロアルキル基（単

環又は多環。例えば環員原子数 3～15)、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基(例えば炭素数 2～7。アルキル基部分は直鎖状でも分岐鎖状でもよい)を表す。

一般式(6)中、 $L_4$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

一般式(6)中の $L_4$ で表される2価の連結基としては、上述の一般式(3)中の $L_2$ で表される2価の連結基として説明した基が同様に挙げられる。

一般式(6)中、 $Ar_1$ は、芳香環基を表す。上記芳香環基は単環でも多環でもよく、環員原子として1以上(例えば1～3)のヘテロ原子を有していても有していなくてもよい。上記芳香環基の環員原子数は、5～15が好ましい。

$Ar_1$ は、ベンゼン環基が好ましい。

一般式(6)中、 $R_{25} \sim R_{27}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。

一般式(6)中の $R_{25} \sim R_{27}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基としては、上述の式(Y1)及び式(Y2)の $R_{x1} \sim R_{x3}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基として説明した基が同様に挙げられる。

なお、 $R_{26}$ と $R_{27}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(6)中の $R_{26}$ と $R_{27}$ とが互いに結合して環を形成する場合、 $R_{26}$ と $R_{27}$ とが共同して1つの2価の連結基を形成するのが好ましい。このような2価の連結基としては、上述の一般式(3)中の $L_2$ で表される2価の連結基として説明した基が同様に挙げられ、アルキレン基が好ましい。

また、 $R_{24}$ 又は $R_{25}$ は $Ar_1$ と結合してもよい。

$R_{24}$ が $Ar_1$ と結合しする場合、 $R_{24}$ が単結合又は2価の連結基となって、 $Ar_1$ で表される芳香環基の環員原子に結合するのが好ましい。このような2価の連結基としては、上述の一般式(3)中の $L_2$ で表される2価の連結基として説明した基が同様に挙げられ、アルキレン基が好ましい。

また、 $R_{25}$ が $A r_1$ と結合する場合、 $R_{25}$ が2価の連結基となって $A r_1$ で表される芳香環基の環員原子に結合するのが好ましい。このような2価の連結基としては、上述の一般式(3)中の $L_2$ で表される2価の連結基として説明した基が同様に挙げられ、アルキレン基が好ましい。

[0080] 一般式(7)中、 $R_{28} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基(直鎖状でも分岐鎖状でもよい。例えば炭素数1~6)、シクロアルキル基(単環又は多環。例えば環員原子数3~15)、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基(例えば炭素数2~7。アルキル基部分は直鎖状でも分岐鎖状でもよい)を表す。

一般式(7)中、 $L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

一般式(7)中の $L_5$ で表される2価の連結基としては、上述の一般式(3)中の $L_2$ で表される2価の連結基として説明した基が同様に挙げられる。

$R_{31}$ 及び $R_{32}$ は、各々独立に、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、又は、アルケニル基を表す。

$R_{33}$ 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、又は、アルケニル基を表す。

一般式(7)中の $R_{31} \sim R_{33}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基としては、上述の式(Y1)及び式(Y2)の $R_{x1} \sim R_{x3}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基として説明した基が同様に挙げられる。

なお、 $R_{32}$ と $R_{33}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(7)中の $R_{32}$ と $R_{33}$ とが互いに結合して環を形成する場合、 $R_{32}$ と $R_{33}$ とが共同して1つの2価の連結基を形成するのが好ましい。このような2価の連結基としては、上述の一般式(3)中の $L_2$ で表される2価の連結基として説明した基が同様に挙げられ、アルキレン基が好ましい。

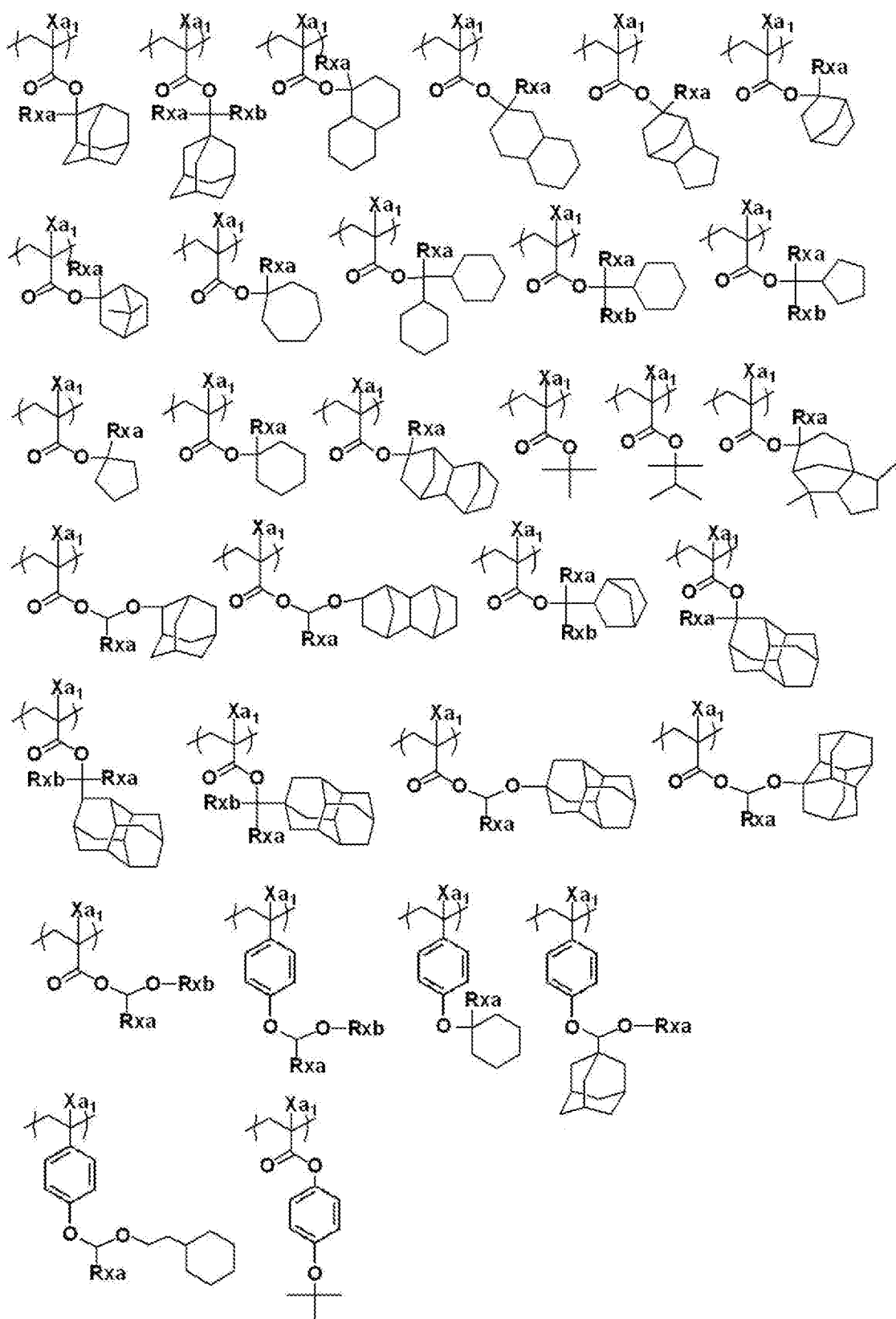
[0081] 酸分解性基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

なお、以下の式中、 $X_{a1}$ は、H、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、及び、 $CH_2OH$ のいずれ

れかを表し、 $R \times a$  及び  $R \times b$  は各々独立に炭素数 1 ～ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基（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、又は、 $t$ －ブチル基等）を表す。

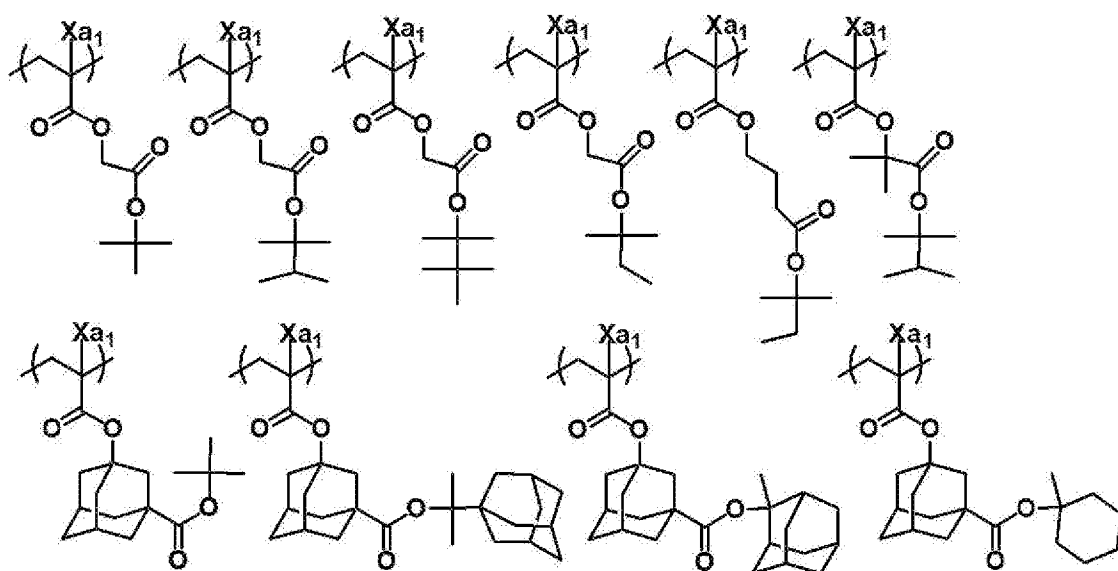
[0082]

[化16]

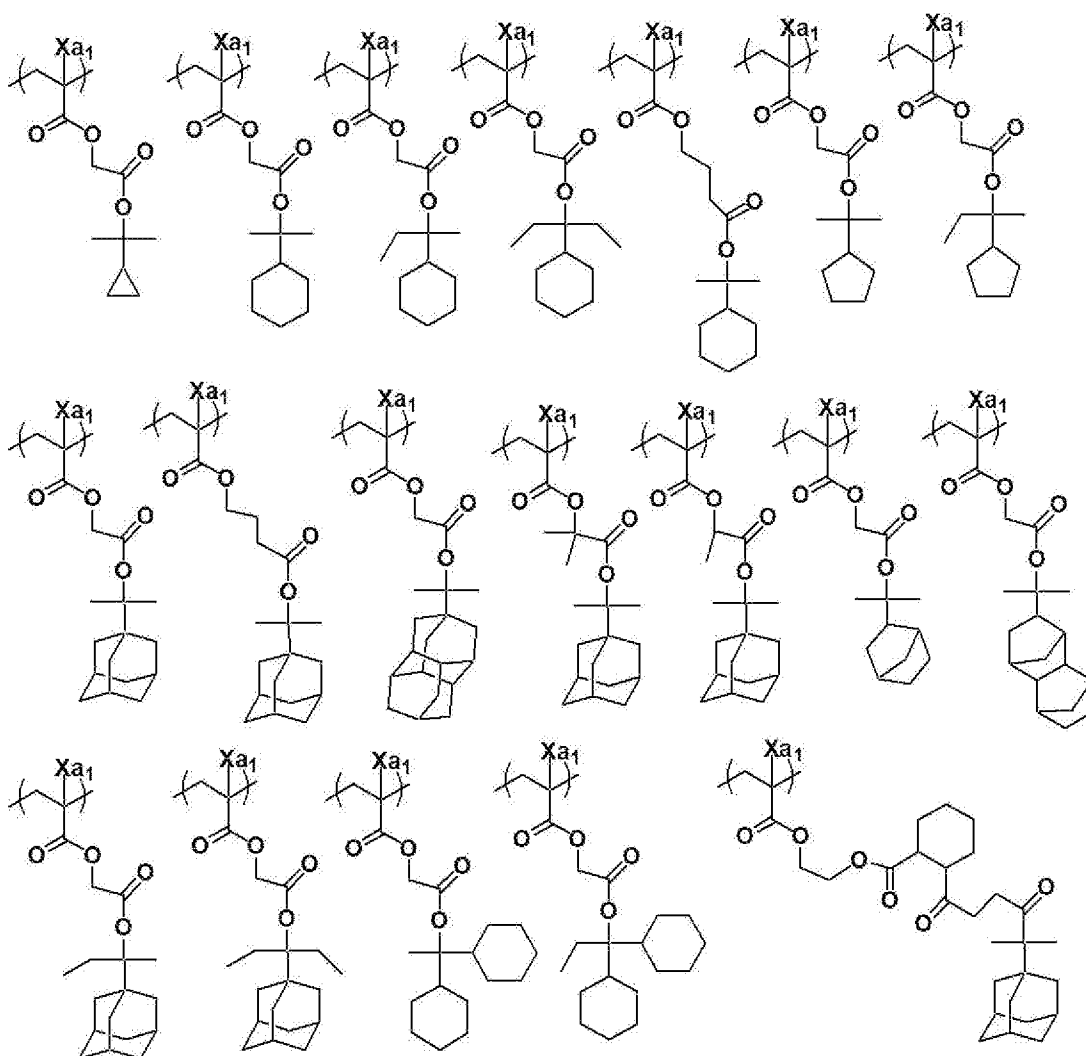


[0083]

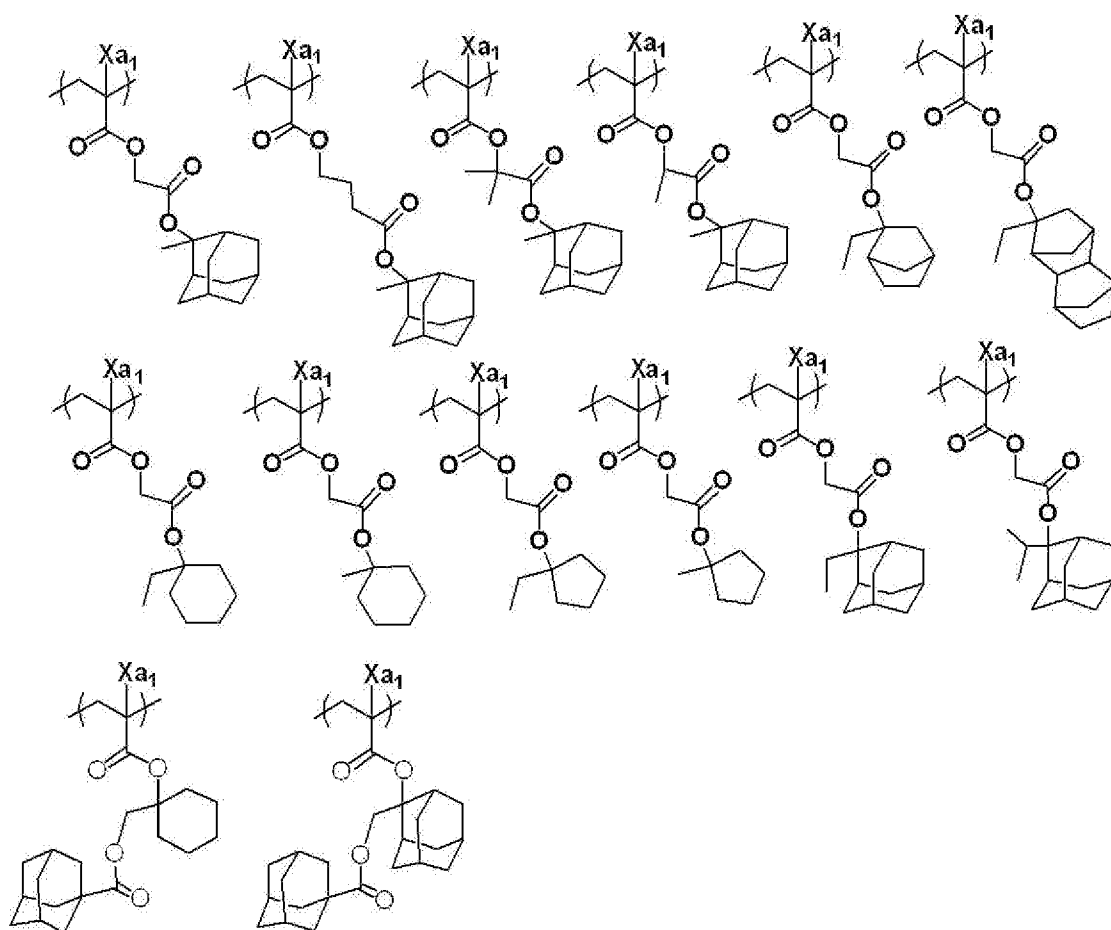
[化17]



[0084] [化18]

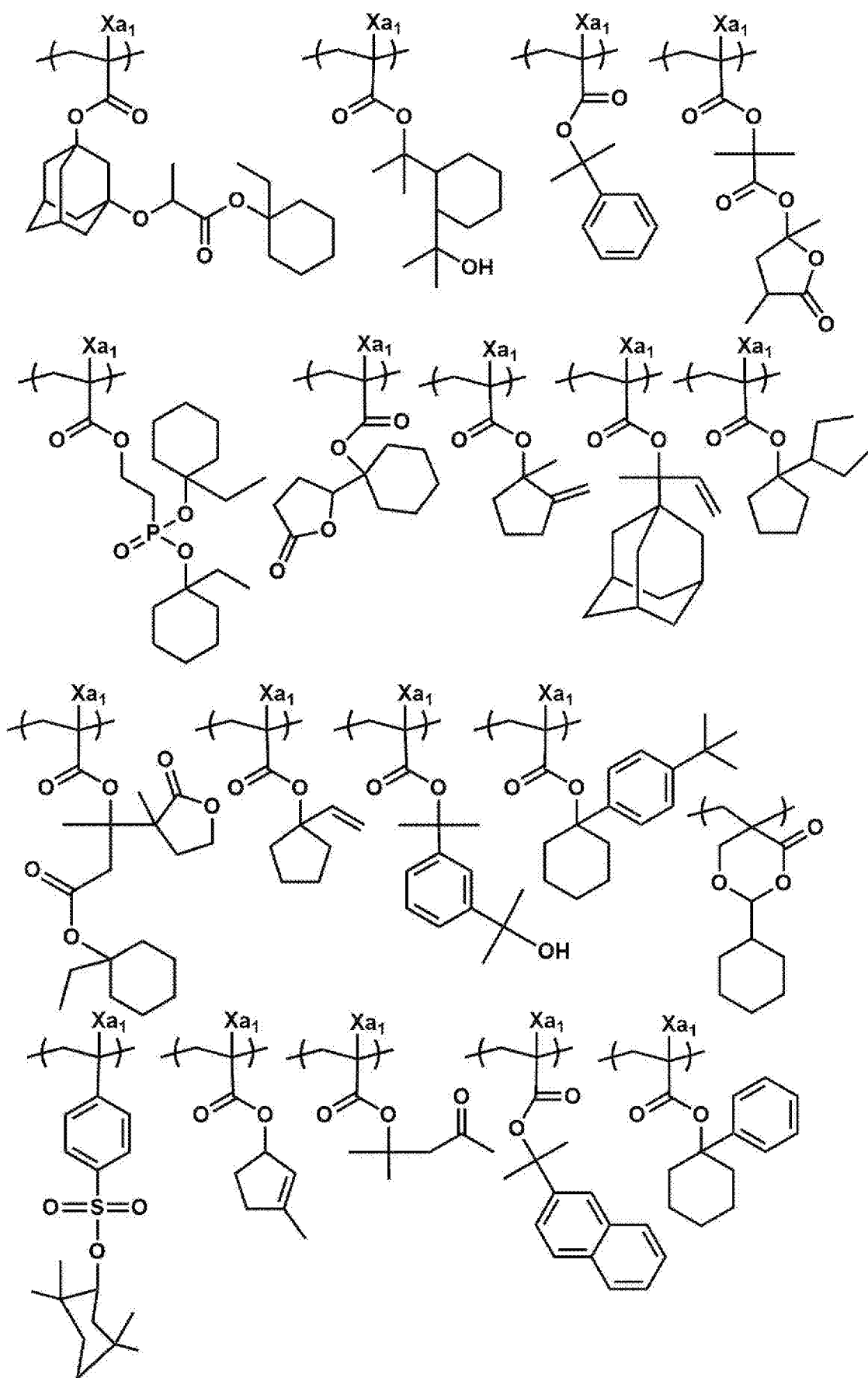


[0085] [化19]

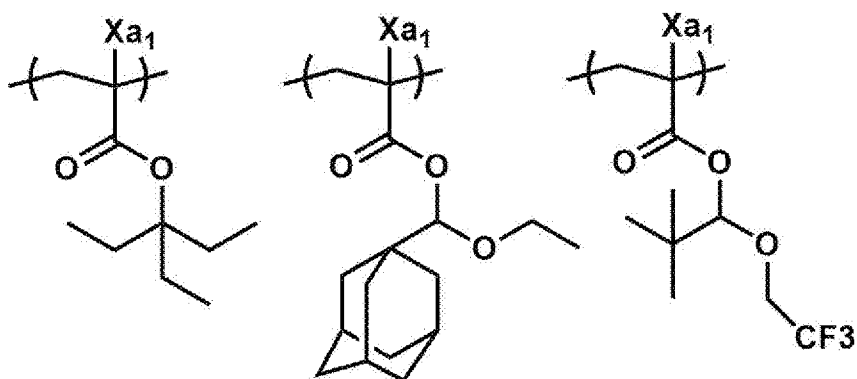


[0086]

[化20]



[0087] [化21]



[0088] 酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して、5～80モル％が好ましく、10～70モル％がより好ましく、15～60モル％が更に好ましい。

[0089] <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。

酸基を有する繰り返し単位は、上述した繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

酸基としては、 $pK_a$ が13以下の酸基が好ましい。上記酸基の酸解離定数は、上記のように、13以下が好ましく、3～13がより好ましく、5～10が更に好ましい。

樹脂Aが、 $pK_a$ が13以下の酸基を有する場合、樹脂A中における酸基の含有量は特に制限されないが、0.2～6.0mmol/gの場合が多い。なかでも、0.8～6.0mmol/gが好ましく、1.2～5.0mmol/gがより好ましく、1.6～4.0mmol/gが更に好ましい。酸基の含有量が上記範囲内であれば、現像が良好に進行し、形成されるパターン形状に優れ、解像性にも優れる。

酸基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、芳香族性水酸基（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

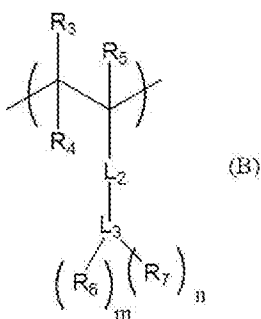
ール基等が好ましい。

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 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 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、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 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、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい。

[0090] 酸基を有する繰り返し単位は、一般式（B）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0091] [化22]



[0092]  $\text{R}_3$ は、水素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい有機基を表す。

フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい有機基は、 $-\text{L}_4-\text{R}_8$ で表される基が好ましい。 $\text{L}_4$ としては、単結合、又は、エステル基を表す。 $\text{R}_8$ は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。

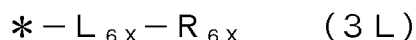
[0093]  $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0094]  $\text{L}_2$ は、単結合、エステル基、又は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、及び、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。また、 $-\text{CH}_2-$  がハロゲン原子で置換されていてもよい。）を組み合わせる 2 価の基を表す。

$\text{L}_3$  は、 $(n + m + 1)$  価の芳香族炭化水素環基、又は、 $(n + m + 1)$  価の脂環式炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、及び、ナフタレン環基が挙げられる。脂環式炭化水素環基としては、単環でも、多環でもよく、例えば、シクロアルキル環基、ノルボルネン環基、及び、アダマンタン環基等が挙げられる。

[0095]  $\text{R}_6$  は、水酸基、又は、フッ素化アルコール基を表す。フッ素化アルコール基は、下記式 (3 L) で表される基が好ましい。



$\text{L}_{6x}$  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特に制限されないが、例えば、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^{\text{A}}-$ 、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）、及び、これらの複数を組み合わせた 2 価の連結基が挙げられる。 $\text{R}^{\text{A}}$  としては、水素原子又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が挙げられる。また、上記アルキレン基は、置換基を有していてもよい。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）及び水酸基等が挙げられる。 $\text{R}_{6x}$  としては、ヘキサフルオロイソプロパノール基を表す。

なお、 $\text{R}_6$  が水酸基の場合、 $\text{L}_3$  は  $(n + m + 1)$  価の芳香族炭化水素環基であるのも好ましい。

[0096]  $\text{R}_7$  は、ハロゲン原子を表す。

$m$  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。

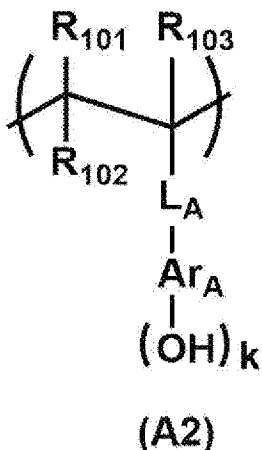
なお、 $(n + m + 1)$  は、1 ～ 5 の整数が好ましい。

[0097] 酸基を有する繰り返し単位は、一般式 (A 2) で表される繰り返し単位も好ましく、樹脂 (A) は、一般式 (A 2) で表される繰り返し単位を有する

ことも好ましい。

一般式 (A2) で表される繰り返し単位は、酸基として、芳香族性水酸基を有する繰り返し単位である。

[0098] [化23]



[0099] 一般式 (A2) 中、 $R_{101}$ 、 $R_{102}$ 、及び、 $R_{103}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基（直鎖状でも分岐鎖状でもよい。例えば炭素数1～6）、シクロアルキル基（単環又は多環。例えば環員原子数3～15）、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基（例えば炭素数2～7。アルキル基部分は直鎖状でも分岐鎖状でもよい）を表す。

[0100] 一般式 (A2) 中、 $L_A$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

一般式 (A2) 中の $L_A$ で表される2価の連結基としては、上述の一般式 (3) 中の $L_2$ で表される2価の連結基として説明した基が同様に挙げられる。

[0101]  $Ar_A$ は、芳香環基（ベンゼン環基等）を表す。

上記芳香環基は単環でも多環でもよく、環員原子として1以上（例えば1～3）のヘテロ原子を有していても有していなくてもよい。上記芳香環基の環員原子数は、5～15が好ましい。

[0102] 一般式 (A2) 中、 $k$ は、1～5の整数を表す。

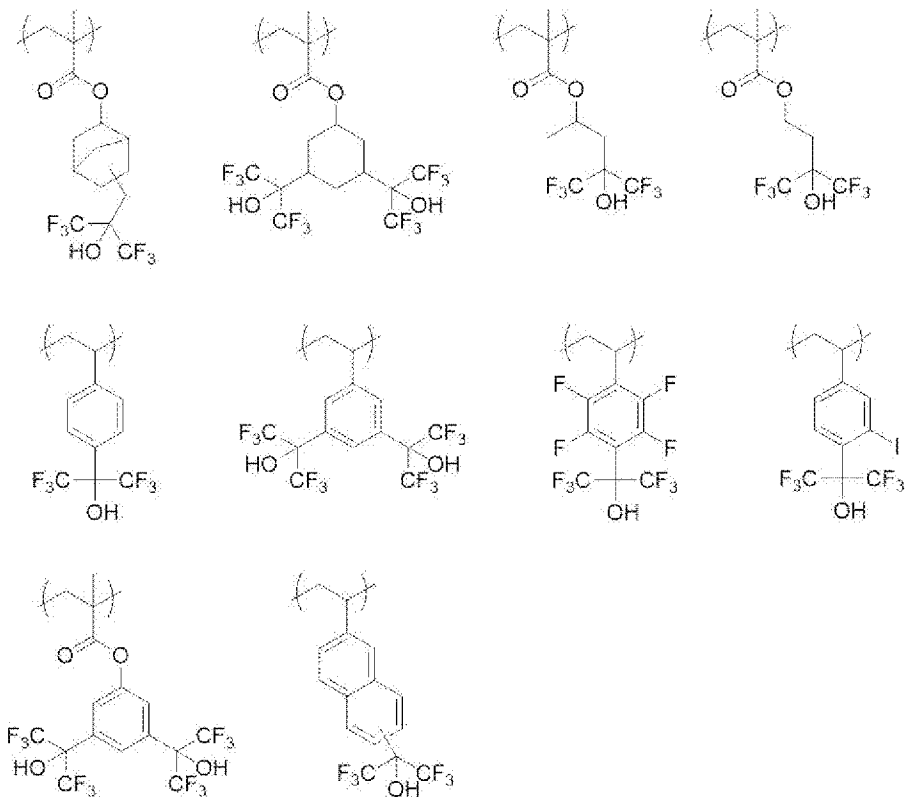
[0103] ただし、 $R_{102}$ は $Ar_A$ と結合してもよく、その場合の $R_{102}$ は単結合又はアルキレン基（直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数は例えば1～6）を表す。

この場合、 $Ar_A$ で表される芳香環基は、上記単結合又は上記アルキレン基

を介して、主鎖を構成する炭素原子（ $R_{101}$ が結合する炭素原子）と結合する。

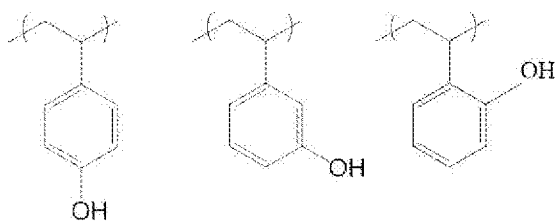
[0104] 以下に、酸基を有する繰り返し単位を例示する。

[0105] [化24]



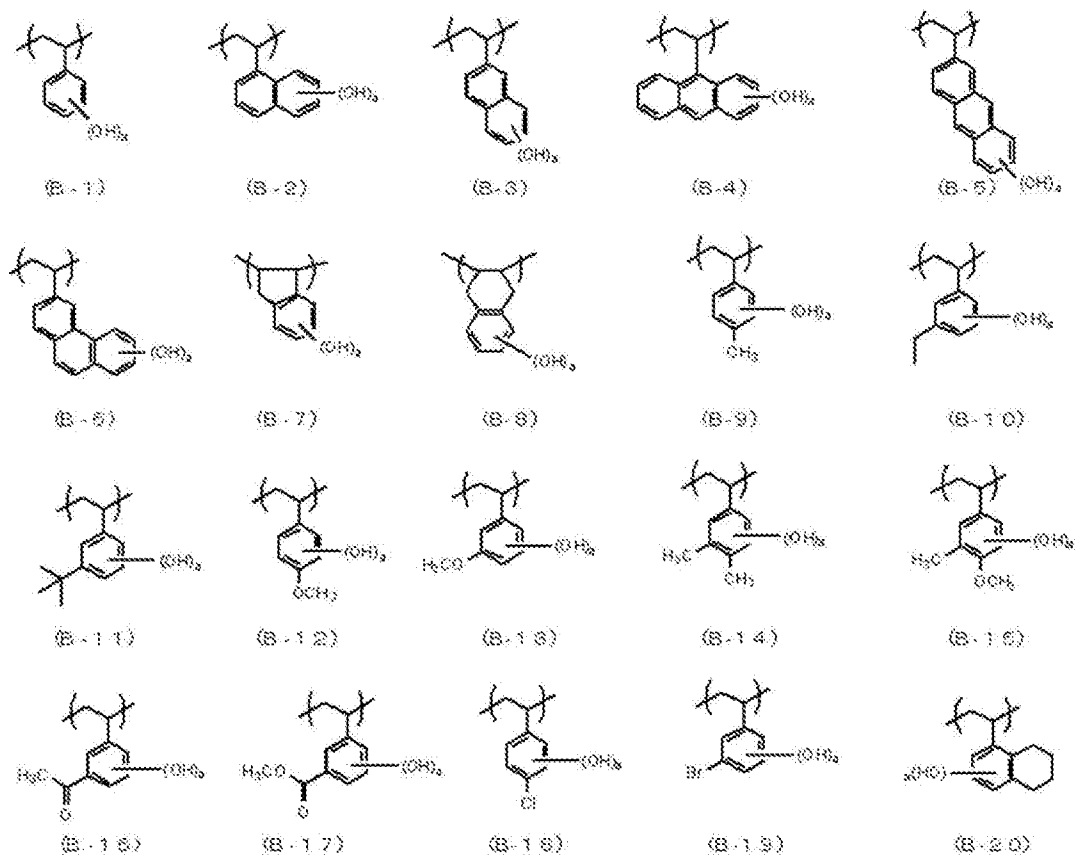
[0106] 以下の例示において、式中、 $a$  は 1 又は 2 を表す。

[0107] [化25]

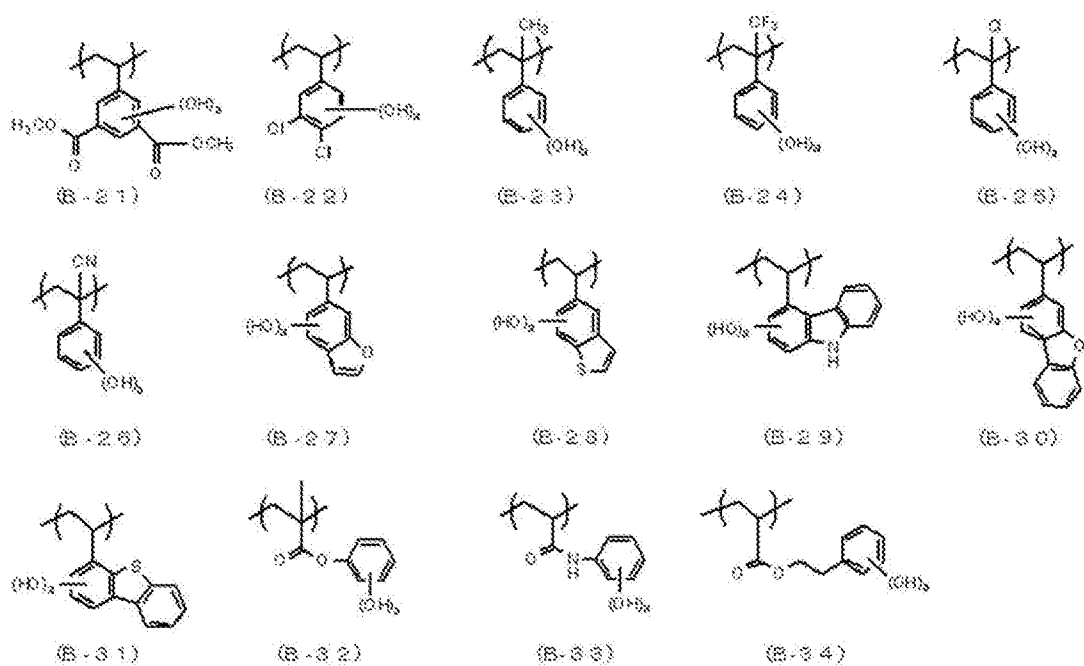


[0108]

## [化26]

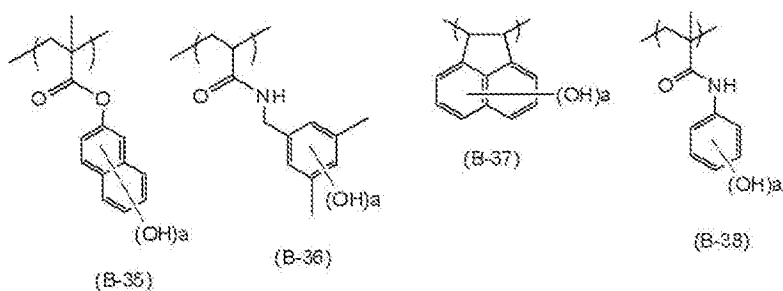


## [0109] [化27]



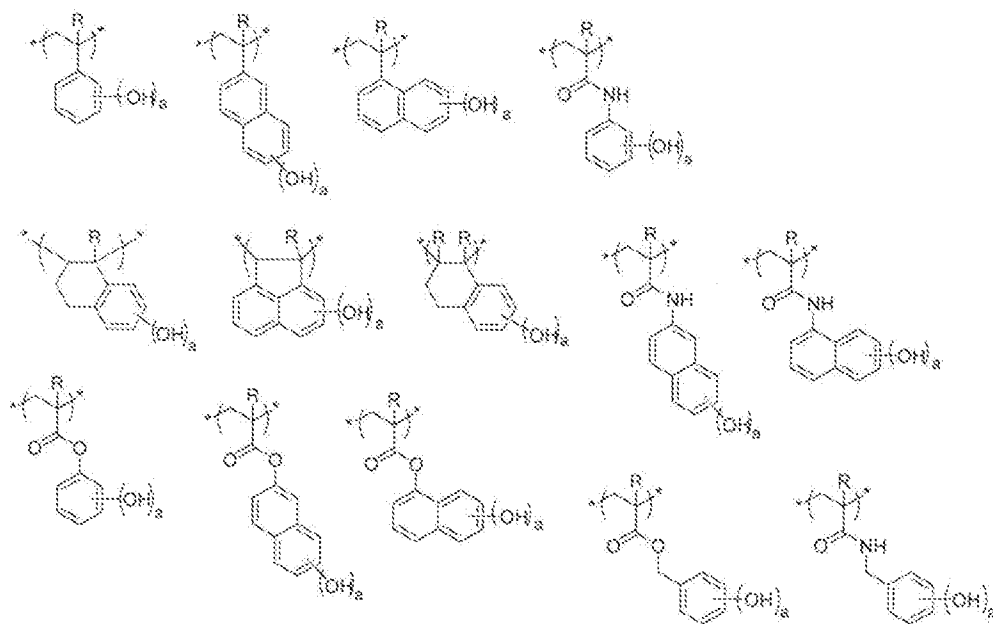
## [0110]

## [化28]



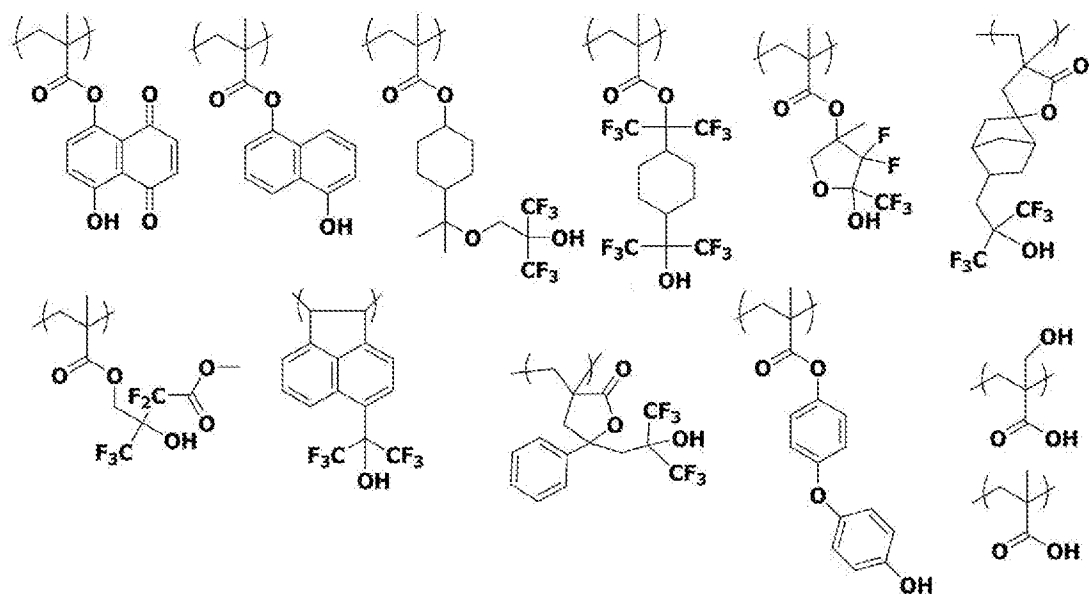
[0111] なお、上記繰り返し単位のなかでも、以下に具体的に記載する繰り返し単位が好ましい。式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、aは2又は3を表す。

## [0112] [化29]

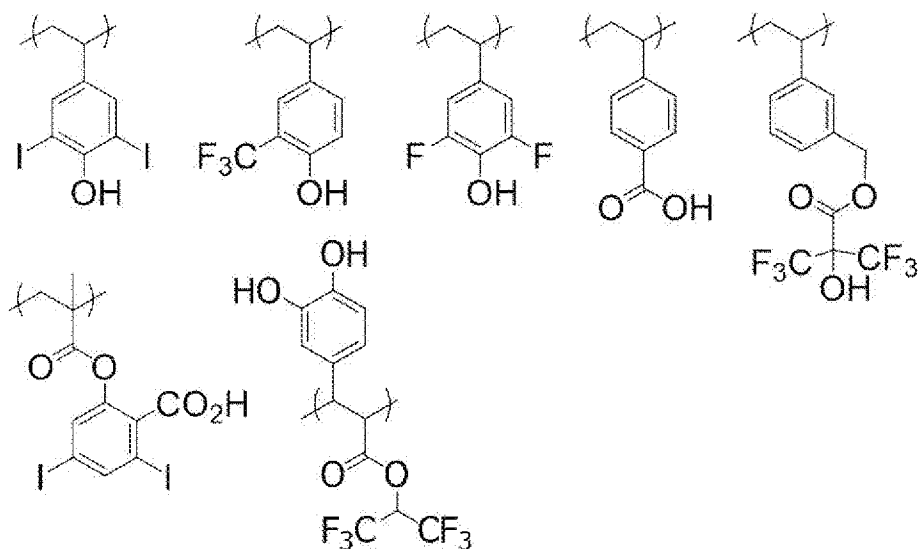


## [0113]

[化30]



[0114] [化31]



[0115] 酸基を有する繰り返し単位は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１～８０モル％が好ましく、５～６０モル％がより好ましく、１０～５０モル％が更に好ましい。

## [0116] &lt;ラクトン基を有する繰り返し単位&gt;

樹脂（Ａ）は、ラクトン基を有する繰り返し単位を有することも好ましい。

ラクトン基を有する繰り返し単位は、上述した繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

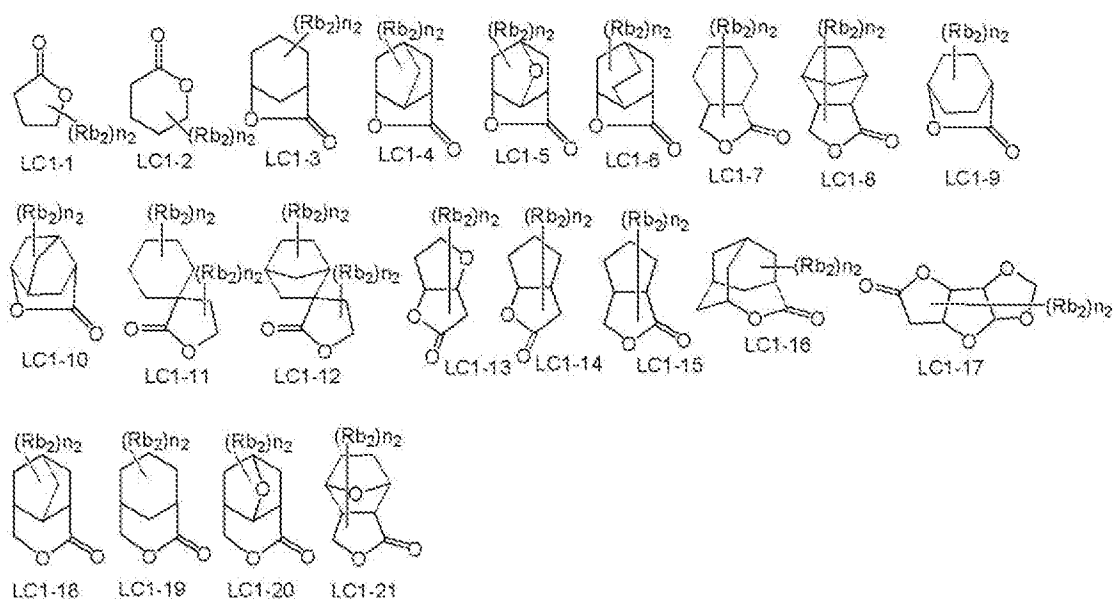
また、ラクトン基を有する繰り返し単位が、上述した繰り返し単位（例えば酸分解性基を有する繰り返し単位）を兼ねていてもよい。

[0117] ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればよい。ラクトン構造は、５～７員環ラクトン構造が好ましい。なかでも、ビス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、がより好ましい。

樹脂（Ａ）は、下記式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造の水素原子を１つ以上（例えば１～２つ）引き抜いてなるラク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、ラクトン基が主鎖に直接結合していてもよい。例えば、ラクトン基の環員原子が、樹脂（Ａ）の主鎖を構成してもよい。

## [0118] [化32]



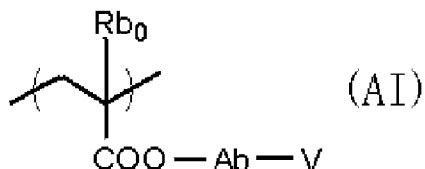
[0119] 上記ラクトン構造は、置換基（ $Rb_2$ ）を有していてもよい。置換基（ $Rb$

2) としては、例えば、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、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基を含む基（酸分解性基そのものであってもよい）、特定官能基を含む基（特定官能基そのものであってもよい）、及び、これらの組み合わせからなる基等が挙げられる。 $n_2$  は、0～4 の整数を表す。 $n_2$  が 2 以上の時、複数存在する  $R_{b_2}$  は、異なってもよく、また、複数存在する  $R_{b_2}$  同士が結合して環を形成してもよい。

上記ラクトン構造の環員原子のうちの  $-COO-$  又は  $-O-$  には隣接しないメチレン基の 1 以上（例えば 1～2）が、 $-O-$  又は  $-S-$  などのヘテロ原子で置き換わっていてもよい。

[0120] ラクトン基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0121] [化33]



[0122] 一般式 (A I) 中、 $R_{b_0}$  は、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数 1～4 のアルキル基を表す。

$R_{b_0}$  のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、及び、ハロゲン原子が挙げられる。

$R_{b_0}$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられる。 $R_{b_0}$  は、水素原子又はメチル基が好ましい。

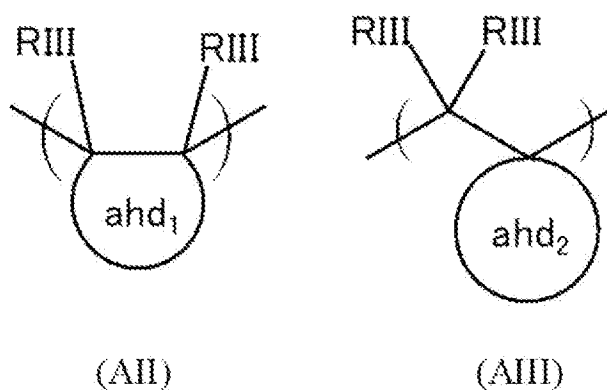
$Ab$  は、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又は、これらを組み合わせた 2 価の基を表す。なかでも、単結合、又は、 $-Ab_1-CO_2-$  で表される連結基が好ましい。 $Ab_1$  は、直鎖状若しくは分

岐鎖状のアルキレン基、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、式(LC1-1)～(LC1-21)のいずれかで表されるラクトン構造の環員原子から水素原子を1つ引き抜いてなる基を表す。

[0123] ラクトン基を有する繰り返し単位としては、例えば、一般式(AII)又は(AIII)で表される繰り返し単位でもよい。

[0124] [化34]



[0125] 一般式(AII)及び(AIII)中、RIIIは各々独立に水素原子又は置換基を表す。

RIIIは、水素原子が好ましい。

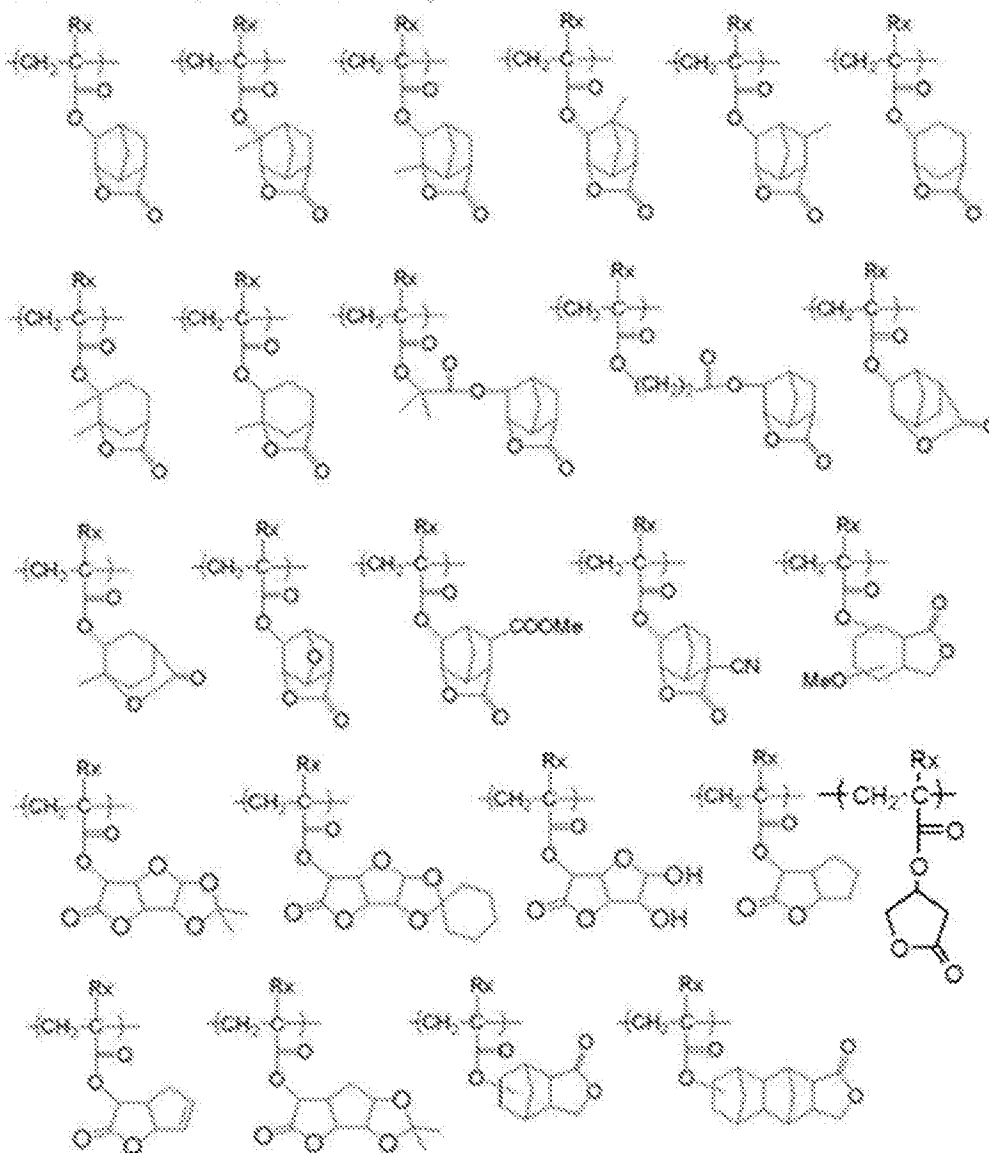
一般式(AII)中、ahd<sub>1</sub>は、式(LC1-1)～(LC1-21)のいずれかで表されるラクトン構造の互いに隣り合う環員原子から水素原子を1つずつ引き抜いてなる基を表す。

一般式(AIII)中、ahd<sub>2</sub>は、式(LC1-1)～(LC1-21)のいずれかで表されるラクトン構造の環員原子の1つから水素原子を2つ引き抜いてなる基を表す。

[0126] ラクトン基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0127]

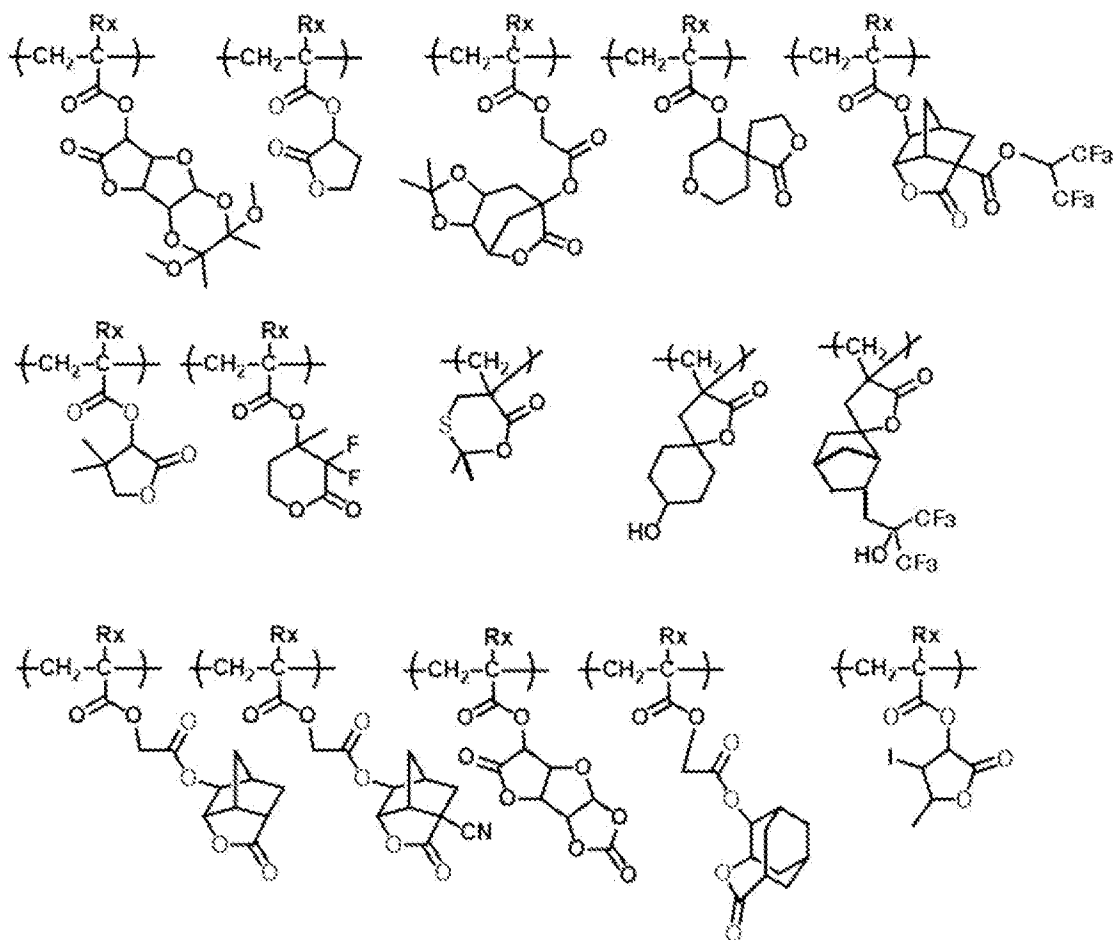
[化35]

$$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \quad (\text{X}=\text{F}_3)$$


[0128]

## [化36]

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



[0129] ラクトン基を有する繰り返し単位に、光学異性体が存在する場合、いずれの光学異性体を用いてもよい。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（e e）は90以上が好ましく、95以上がより好ましい。

[0130] ラクトン基を有する繰り返し単位は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

ラクトン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、1～70モル%が好ましく、3～60モル%がより好ましく、5～50モル%が更に好ましい。

[0131] <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、スルトン基又はカーボネート基を有する繰返し単位を有することも好ましい。

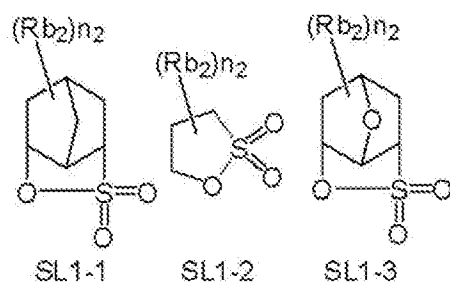
スルトン基又はカーボネート基を有する繰返し単位は、上述した繰返し単位とは異なる繰返し単位であることが好ましい。

[0132] スルトン基としては、スルトン構造を有していればよい。スルトン構造は、５～７員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビス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。

また、スルトン基が主鎖に直接結合していてもよい。例えば、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。

樹脂（Ａ）は、下記式（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（例えば１～２）引き抜いてなるスルトン基を有する繰返し単位を有することが好ましい。

[0133] [化37]



[0134] 上記スルトン構造は、置換基（ $Rb_2$ ）を有していてもよい。式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）における置換基（ $Rb_2$ ）については、上述の式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）で表されるラクトン構造における置換基（ $Rb_2$ ）と同様の説明ができる。

上記スルトン構造の環員原子のうちの－ＣＯＯ－又は－Ｏ－には隣接しないメチレン基の１以上（例えば１～２）が、－Ｏ－又は－Ｓ－などのヘテロ原子で置き換わっていてもよい。

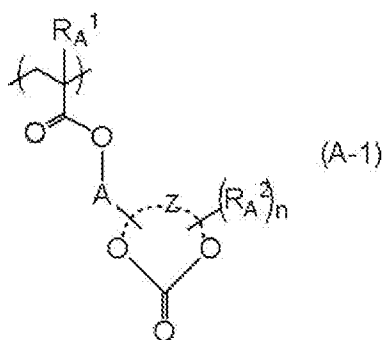
[0135] スルトン基を有する繰返し単位としては、例えば、上述の一般式（Ａ１）で表される繰返し単位においてＶが式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）

のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から水素原子を1つ引き抜いてなる基に置き換わった繰返し単位、上述の一般式(A-1)で表される繰返し単位において $a h d_1$ が式(SL1-1)～(SL1-3)のいずれかで表されるスルトン構造の互いに隣り合う環員原子から水素原子を1つずつ引き抜いてなる基に置き換わった繰返し単位、及び、上述の一般式(A-1)で表される繰返し単位において $a h d_2$ が式(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の1つから水素原子を2つ引き抜いてなる基に置き換わった繰返し単位が挙げられる。

[0136] 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返し単位としては、下記式(A-1)で表される繰返し単位が好ましい。

[0137] [化38]



[0138] 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、各々同一でも異なってもよい。

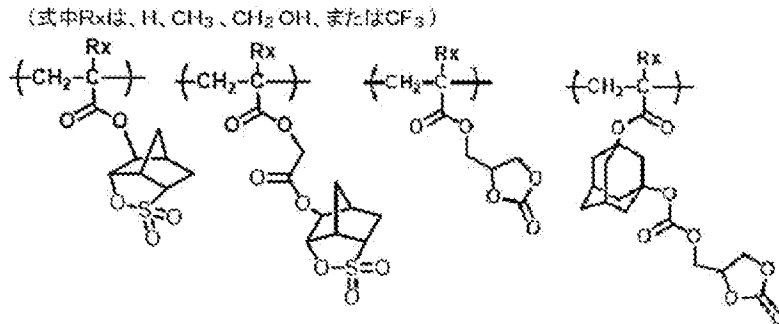
Aは、単結合又は2価の連結基を表す。上記2価の連結基としては、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又は、これらを組み合わせた2価の基が好ましい。

Zは、式中の $-O-CO-O-$ で表される基と共に単環又は多環を形成す

る原子団を表す。

[0139] 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。

[0140] [化39]



[0141] 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。

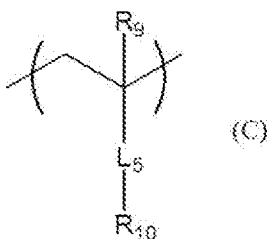
[0142] <フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位>

樹脂（A）は、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。

フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位は、上述した繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

[0143] 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。

[0144] [化40]



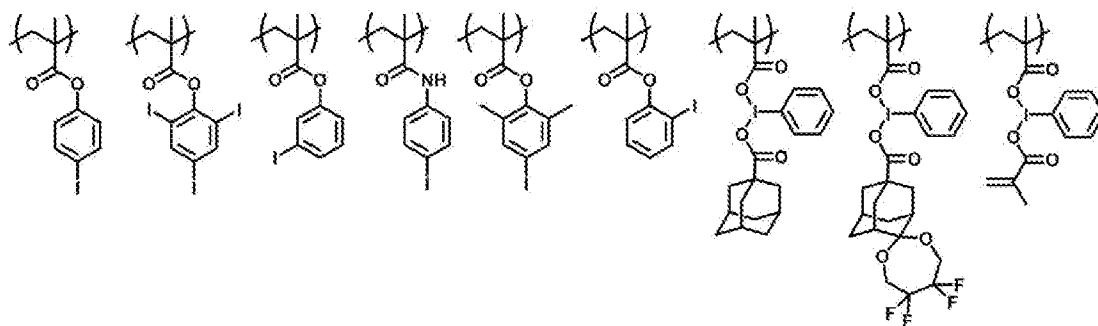
[0145] L<sub>5</sub>は、単結合、又は、エステル基を表す。

R<sub>9</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アルキル基を表す。

R<sub>10</sub>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。

[0146] 以下に、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を例示する。

[0147] [化41]



[0148] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、0モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、50モル%以下が好ましく、45モル%以下がより好ましく、40モル%以下が更に好ましい。

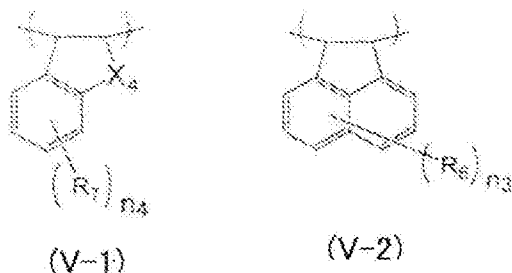
[0149] <式（V-1）又は下記式（V-2）で表される繰り返し単位>

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

下記式（V-1）、及び、下記式（V-2）で表される繰り返し単位は、上述した繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

[0150]

[化42]



[0151] 式中、

$R_6$  及び  $R_7$  は、各々独立に、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（ $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R}$  又は  $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$  :  $R$  は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基を表す。アルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が好ましい。

$n_3$  は、0 ～ 6 の整数を表す。

$n_4$  は、0 ～ 4 の整数を表す。

$X^4$  は、メチレン基、酸素原子、又は、硫黄原子である。

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。

式 (V-1) 又は (V-2) で表される繰り返し単位としては、例えば、国際公開第 2018/193954 号公報の段落 [0100] に記載された繰り返し単位が挙げられる。

式 (V-1) 又は下記式 (V-2) 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、1 ～ 65 モル% が好ましく、5 ～ 45 モル% がより好ましい。

[0152] &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、繰り返し単位 a 1 とは異なる繰り返し単位として、主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位を有してもよい。

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℃ より大きいことが好ましく、100℃ より大きいことがより好ましく、11

0℃より大きいことが更に好ましく、125℃より大きいことが特に好ましい。なお、過度な高T<sub>g</sub>化は現像液への溶解速度低下を招くため、T<sub>g</sub>は400℃以下が好ましく、350℃以下がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂（A）等のポリマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）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<sub>g</sub>を、Bicerano法により各々算出する。以後、算出されたT<sub>g</sub>を、「繰り返し単位のT<sub>g</sub>」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<sub>g</sub>を算出して、それらを総和して、ポリマーのT<sub>g</sub>（℃）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。

[0153] 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

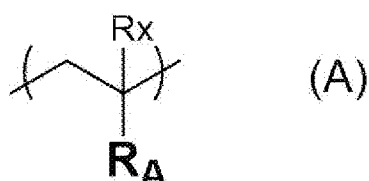
なお、樹脂（A）は、ホモポリマーのT<sub>g</sub>が130℃以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

なお、ホモポリマーの $T_g$ が $130^{\circ}\text{C}$ 以上を示す繰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 $T_g$ が $130^{\circ}\text{C}$ 以上である繰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 $T_g$ が $130^{\circ}\text{C}$ 以上を示す繰返し単位に該当する。

[0154] (式(A)で表される繰返し単位)

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)で表される繰返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0155] [化43]



[0156] 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。

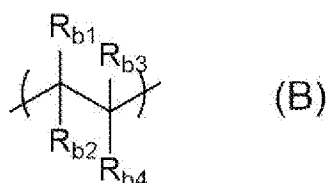
式(A)で表される繰返し単位的具体例としては、国際公開第2018/193954号公報の段落[0107]～[0119]に記載のものが挙げられる。

式(A)で表され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、1～65モル%が好ましく、5～45モル%がより好ましい。

[0157] (式(B)で表される繰返し単位)

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)で表される繰返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0158] [化44]



[0159] 式(B)中、 $R_{b1} \sim R_{b4}$ は、各々独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_b$

$_1 \sim R_{b4}$ 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。

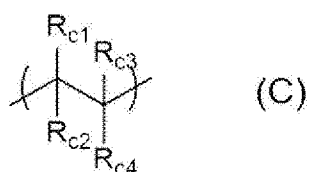
式(B)で表される繰返し単位の実例としては、国際公開第2018/193954号公報の段落[0113]～[0115]に記載のものが挙げられる。

式(B)で表され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、1～65モル%が好ましく、5～45モル%がより好ましい。

[0160] (式(C)で表される繰返し単位)

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)で表される繰返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0161] [化45]



[0162] 式(C)中、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は、各々独立に、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。

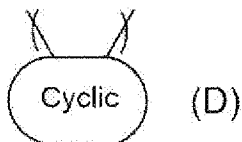
式(C)で表される繰返し単位の実例としては、国際公開第2018/193954号公報の段落[0119]～[0121]に記載のものが挙げられる。

式(C)で表され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、1～65モル%が好ましく、5～45モル%がより好ましい。

[0163] (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。

[0164] [化46]



[0165] 式 (D) 中、「c y l i c」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。

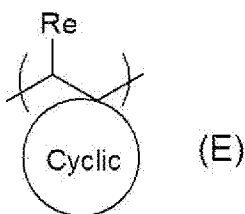
式 (D) で表される繰り返し単位的具体例としては、国際公開第 2018/193954 号公報の段落 [0126] ~ [0127] に記載のものが挙げられる。

式 (D) 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、1 ~ 65 モル% が好ましく、5 ~ 45 モル% がより好ましい。

[0166] (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。

[0167] [化47]



[0168] 式 (E) 中、R e は、各々独立に、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。

「c y l i c」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。

式 (E) で表される繰り返し単位的具体例としては、国際公開第 2018/193954 号公報の段落 [0131] ~ [0133] に記載のものが挙げられる。

げられる。

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、1～65モル％が好ましく、5～45モルがより好ましい。

[0169] <水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位>

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、及び、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、上述した繰り返し単位（特に酸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ことが好ましい。

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

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位としては、国際公開第2020/004306号公報の段落[0153]～[0158]に記載のものが挙げられる。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、1～65モル％が好ましく、5～45モルがより好ましい。

[0170] <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。

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は、上述した繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

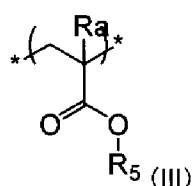
これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、又は、シクロヘキシル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位等が挙げられる。

脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない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、１～６５モル％が好ましく、５～４５モルがより好ましい。

[0171] ＜水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式（ⅠⅠⅠ）で表される繰返し単位＞

樹脂（Ａ）は、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式（ⅠⅠⅠ）で表される繰返し単位を有していてもよい。

[0172] [化48]



[0173] 式（ⅠⅠⅠ）中、 $\text{R}_5$ 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。

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

[0174]  $\text{R}_5$ 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。

式（ⅠⅠⅠ）中の各基の詳細な定義、及び、繰返し単位の具体例としては、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落〔０１６９〕～〔０１７３〕に記載のものが挙げられる。

水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式（ⅠⅠⅠ）で表され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、１～６５モル％が好ましく、５～４５モルがより好ましい。

[0175] ＜その他の繰返し単位＞

更に、樹脂（Ａ）は、上述した繰返し単位以外の繰返し単位を有して

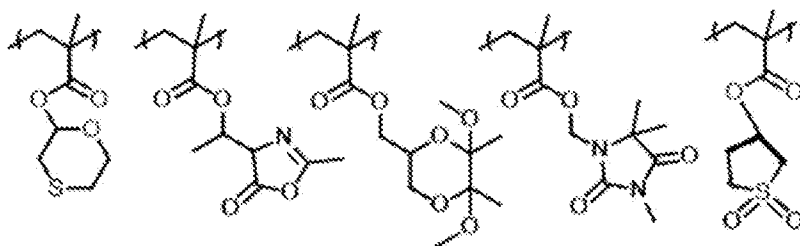
もよい。

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、ヒダントイン環基を有する繰り返し単位、及び、スルホラ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。

その他の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、１～６５モル％が好ましく、５～４５モルがより好ましい。

このような繰り返し単位を以下に例示する。

[0176] [化49]



[0177] 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。

[0178] 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、上記範囲内とすることにより、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１．０～５．０であり、１．０～３．０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。

[0179] 樹脂（A）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。

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、10～99.9質量%が好ましく、40～99.5質量%がより好ましく、65～99質量%が更に好ましい。

レジスト組成物において、繰り返し単位（a）のモル量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.05～5.00mmol/gが好ましく、0.15～4.00mmol/gがより好ましく、0.50～2.50mmol/gが更に好ましく、0.70～1.50mmol/gが特に好ましい。

上記繰り返し単位（a）のモル量は、レジスト組成物の全固形分に対する樹脂（A）の含有量、及び、樹脂（A）の全繰り返し単位に対する繰り返し単位（a）の含有量を適切に設定することで、適宜調整できる。

なお、固形分とは、レジスト膜を形成する成分を意図し、溶剤は含まれない。また、レジスト膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

[0180] レジスト組成物が光酸発生剤を含まない場合、レジスト組成物の全固形分に対する、繰り返し単位（a）のモル量は、0.50mmol/g以上であり、0.70mmol/g以上が好ましく、1.00mmol/g以上がより好ましい。上記モル量の上限は、例えば、5.00mmol/g以下であり、3.00mmol/g以下が好ましく、2.50mmol/g以下がより好ましい。

レジスト組成物が光酸発生剤を含む場合、レジスト組成物の全固形分に対する、繰り返し単位（a）と光酸発生剤との合計モル量は、0.50mmol/g以上であり、0.70mmol/g以上が好ましく、1.00mmol/g以上がより好ましい。上記合計モル量の上限は、例えば、5.00mmol/g以下であり、3.00mmol/g以下が好ましく、2.50mmol/g以下がより好ましい。

レジスト組成物中、繰り返し単位（a）と光酸発生剤との合計モル量に対する、繰り返し単位（a）のモル量は、5～100モル%が好ましく、15

～99モル%がより好ましく、25～90モル%が更に好ましい。

光酸発生剤については後述する。

[0181] 〔光酸発生剤（活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物）〕

本発明のレジスト組成物は、上述の成分とは異なる成分として、光酸発生剤（活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物）を含んでもよい。

光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する成分である。

なお、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が発生する酸は、上述の樹脂（A）中の繰り返し単位（a）が発生する酸とは別に発生する酸である。

また、レジスト組成物に含まれる樹脂（樹脂（A）であってもよい）中における、繰り返し単位（a）以外の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する繰り返し単位も、光酸発生剤として使用してもよい。

[0182] 光酸発生剤は、低分子化合物であることが好ましく、レジスト組物は、低分子化合物である光酸発生剤を含むことが好ましい。

低分子化合物である光酸発生剤の分子量は、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。上記分子量の下限は例えば、100以上である。

低分子化合物である光酸発生剤の含有量は、全光酸発生剤に対して、10～100質量%が好ましく、60～100質量%がより好ましく、90～100質量%が更に好ましい。

後述の通り、光酸発生剤（好ましくは低分子化合物である光酸発生剤）の一部又は全部は、後述する光崩壊性塩基化合物であってもよい。

[0183] 光酸発生剤としては、特に制限されないが、活性光線又は放射線（好ましくは、電子線又は極紫外線）の照射により、有機酸を発生する化合物が好ましい。

上記有機酸としては、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）

イミド、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかが好ましい。

[0184] 光酸発生剤は、イオン性の化合物でもよく、非イオン性の化合物でもよく、イオン性の化合物であることが好ましい。

イオン性の化合物である光酸発生剤は、オニウム塩である光酸発生剤でもよく、分子内塩（ベタイン化合物）である光酸発生剤でもよい。

[0185] （オニウム塩である光酸発生剤）

オニウム塩である光酸発生剤は、通常、カチオン部位とアニオン部位を有する。

オニウム塩である光酸発生剤は、例えば「 $M^{p+}_m X^{q-}_n$ 」で表される化合物が挙げられる。

「 $M^{p+}_m X^{q-}_n$ 」において、 $p$ 、 $q$ 、 $m$ 、及び、 $n$ は、各々独立に、1以上（好ましくは1～8の整数）の整数を表す。

$M^{p+}$ は、電荷が $p$ 価の有機カチオンを表す。有機カチオンは、カチオン部位を一部分として含んでいてもよく、カチオン部位そのものであってもよい。有機カチオンは、カチオン部位そのものであることが好ましい。

$X^{q-}$ は、電荷が $q$ 価の有機アニオンを表す。有機アニオンは、アニオン部位を一部分として含んでいてもよく、アニオン部位そのものであってもよい。有機アニオンは、アニオン部位を一部分として含んでいることが好ましい。

複数存在する場合の $M^{p+}$ 及び $X^{q-}$ は、各々同一でも異なってもよい。

複数存在し得る $M^{p+}$ における $p$ の平均値に $m$ を乗じた値と、複数存在し得る $X^{q-}$ における $q$ の平均値に $n$ を乗じた値とは、同値である。

なかでも、 $p$ が1であることが好ましい。

例えば、 $p$ 、 $q$ 、 $m$ 、及び、 $n$ がいずれも1であることが好ましい。

他にも、 $p$ が1で、 $q$ が2～8で、 $m$ が $q$ と同値で、 $n$ が1であることも好ましい。

[0186] ・有機カチオン

・有機カチオンとしては、繰り返し単位（a）の説明の中で述べた有機カチオンを同様に使用できる。

[0187] ・有機アニオン

有機アニオンとしては、例えば、フェノール性ヒドロキシルアニオン、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及び、カンファースルホン酸アニオン等）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオン、ギ酸アニオン、及び、炭酸水素アニオン等）、カルボニルスルホニルイミド酸アニオン、ビス（スルホニル）イミドアニオン（ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン等）、ビス（カルボニル）イミドアニオン、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが挙げられる。

[0188] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、炭素数1～30の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3～30のシクロアルキル基が好ましい。

上記アルキル基は、例えば、フルオロアルキル基（フッ素原子以外の置換基を有していてもよいし有していなくてもよい。パーフルオロアルキル基でもよい）でもよい。

上記シクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、環構造を構成する—C—H<sub>2</sub>—の1つ以上（好ましくは1～2つ）はヘテロ原子（—O—又は—S—等）、—SO<sub>2</sub>—、—SO<sub>3</sub>—、エステル基、又は、カルボニル基に置き換わっていてもよい。

[0189] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、炭素数6～14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、及び、ナフチル基が挙げられる。

[0190] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、具体的には、ニトロ基、フッ素原子又は塩素原子等のハロゲン原子、カルボキシ基、水酸

基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、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3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、及び、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）等が挙げられる。

[0191] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、炭素数7～14のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及び、ナフチルブチル基が挙げられる。

[0192] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンが挙げられる。

[0193] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、及び、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基が挙げられ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

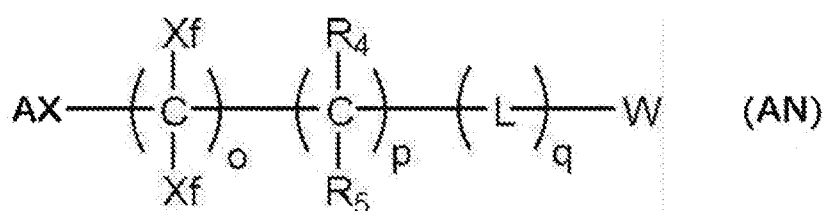
また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

[0194] 有機アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも $\alpha$ 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン（ $\alpha$ 位に1又は2のフッ素原子が置換した脂肪族スルホン酸アニオン等）、スルホン酸の $\alpha$ 位がフッ素原子で置換されていない脂肪族スルホン酸アニオン（ $\alpha$ 位にフッ素原子が置換しておらず、

$\beta$  位に 0～3 個のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基が置換した脂肪族スルホン酸アニオン等)、フッ素原子若しくはフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、又は、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンも好ましい。

[0195] また、有機アニオンとしては、下記式 (AN) で表されるアニオンも好ましい。

[0196] [化50]



[0197] 式 (AN) 中、 $o$  は、0～5 の整数を表す。 $p$  は、0～10 の整数を表す。 $q$  は、0～10 の整数を表す。

[0198] 式 (AN) 中、AX は、 $-\text{SO}_3^-$  又は  $-\text{COO}^-$  を表す。

[0199] 式 (AN) 中、Xf は、フッ素原子、又は、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10 が好ましく、1～4 がより好ましい。また、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

Xf は、フッ素原子又は炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又は  $\text{CF}_3$  であることがより好ましい。特に、双方の Xf がフッ素原子であることが更に好ましい。

[0200] 式 (AN) 中、 $\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 $\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  が複数存在する場合、 $\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  は、各々同一でも異なってもよい。

$\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  で表されるアルキル基は、フッ素原子以外の置換基を有していてもよく、炭素数 1～4 が好ましい。

少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例及び好適な

態様はX f の具体例及び好適な態様と同じである。

R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子が好ましい。

また、同一の炭素原子に結合するR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の一方が、水素原子で、他の一方が、フッ素原子又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基であることも好ましい。なかでも、AXに一番目及び／又は二番目に近い位置の-C(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>)-が、同一の炭素原子に結合するR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の一方が、水素原子で、他の一方が、フッ素原子又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基であることも好ましい。また、AXに一番目及び／又は二番目に近い位置の-C(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>)-において、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、各々独立に、水素原子又はアルキル基（フッ素原子以外の置換基を有していてもよい）であることも好ましい。

[0201] 式(AN)中、Lは、2価の連結基を表す。Lが複数存在する場合、Lは、各々同一でも異なってもよい。

2価の連結基としては、例えば、-O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6）、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）、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。なかでも、-O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-O-アルキレン基-、-アルキレン基-O-CO-O-、-COO-アルキレン基-、-OCO-アルキレン基-、-CONH-アルキレン基-、又は、-NHCO-アルキレン基-が好ましく、-O-CO-O-、-O-CO-O-アルキレン基-、-アルキレン基-O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-アルキレン基-、又は、-OCO-アルキレン基-がより好ましい。

[0202] 式(AN)中、Wは、環状構造を含む有機基を表す。なかでも、環状の有機基であることが好ましい。

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、単環であってもよく、多環であってもよい。単環の脂環基としては、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。

[0203] アリール基は、単環であってもよく、多環であってもよい。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、単環であってもよく、多環であってもよい。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。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。

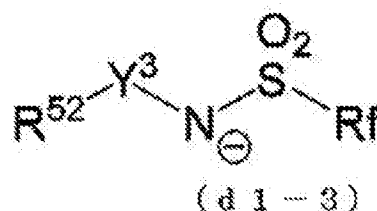
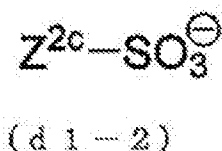
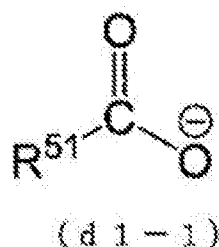
[0204] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及び、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及び、スルホ

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。

[0205] 式 (AN) で表されるアニオンとしては、 $AX-CF_2-CH_2-OCO-(L)^{q'}-W$ 、 $AX-CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)^{q'}-W$ 、 $AX-CF_2-COO-(L)^{q'}-W$ 、 $AX-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)^q-W$ 、又は、 $AX-CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)^{q'}-W$  が好ましい。ここで、 $AX$ 、 $L$ 、 $q$  及び  $W$  は、式 (AN) と同様である。 $q'$  は、0～10の整数を表す。

[0206] アニオンとしては、一般式 (d1-1)～(d1-3) のいずれかで表されるアニオンも好ましい。

[0207] [化51]



[0208] 式 (d1-1) 中、 $R^{51}$  は置換基（例えば、水酸基及び／又はフッ素原子）を有していてもよい炭化水素基を表す。上記炭化水素基としては、例えば、アルキル基（直鎖状でも分岐鎖状でもよい。好ましくは炭素数6～15）、及び、アリール基（単環でも多環でもよい。好ましくは炭素数6～15）が挙げられる。

[0209] 式 (d1-2) 中、 $Z^{20}$  は置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基を表す。ただし、上記炭化水素基においては、 $-\text{SO}_3^-$  中の硫黄原子に対する $\alpha$ 炭素及び／又は $\beta$ 炭素がフッ素原子と結合していないことが好ましい。

$Z^{20}$  における上記炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。また、上記炭化水素基における炭素原子（好ましくは、上記炭化水素基が環状構造を有する場合における、環状構造を形成する炭

素原子)は、カルボニル炭素( $-\text{C}=\text{O}-$ )であってもよい。上記炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよいノルボルニル基を有する基が挙げられる。上記ノルボルニル基を形成する炭素原子は、カルボニル炭素で置き換わっていてもよい。

$\text{Z}^{2\circ}$ における上記炭化水素基は、アリール基であることも好ましい。上記アリール基は、単環でも多環でもよく、炭素数は6~15が好ましい。上記アリール基は、置換基として、窒素原子を有する基を有していることも好ましい。

また、一般式(d1-2)中の「 $\text{Z}^{2\circ}-\text{SO}_3^-$ 」は、上述の一般式(AN)で表されるアニオンとは異なるのが好ましい。

[0210] 式(d1-3)中、 $\text{R}^{52}$ は有機基を表す。上記有機基は、アルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。上記アルキル基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子が好ましい。上記アルキル基はパーフルオロアルキル基になっていてもよい。

$\text{Y}^3$ は、単結合、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、アルキレン基、又は、アリーレン基を表す。上記アルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。上記アルキレン基の炭素数は1~7が好ましい。上記アリーレン基の炭素数は6~15が好ましい。

$\text{R}^f$ は、炭化水素基を表す。上記炭化水素基の炭素数は1~30が好ましい。直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。また、上記炭化水素基における炭素原子(好ましくは、上記炭化水素基が環状構造を有する場合における、環状構造を形成する炭素原子)は、カルボニル炭素( $-\text{C}=\text{O}-$ )であってもよい。上記炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよいノルボルニル基を有する基が挙げられる。上記ノルボルニル基を形成する炭素原子は、カルボニル炭素であってもよい。上記炭化水素基としてはメチル基等のアルキル基も好ましい。

上記炭化水素基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子が挙げられる

。

[0211] 他にも、後述する式 (I a-1) ~ 式 (I a-5) のいずれかで表される化合物、並びに、式 (I I a-1) 及び下記式 (I I a-2) のいずれかで表される化合物における、有機カチオン以外の部分を、有機アニオンとして使用してもよい。

[0212] ・化合物 (I) 及び (I I)

オニウム塩である光酸発生剤は、以下に説明する化合物 (I) 及び (I I) からなる群から選ばれる 1 種以上であってもよい。

化合物 (I) 及び (I I) 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 (光酸発生剤) でもある。

[0213] ・・化合物 (I)

化合物 (I) は、1 つ以上の下記構造部位 X 及び 1 つ以上の下記構造部位 Y 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、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である。

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、 $HA_2$  で表される第 2 の酸性部位を形成する構造部位

但し、化合物 (I) は、下記条件 I を満たす。

[0214] 条件 I : 上記化合物 (I) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位  $M_1^+$  及び上記構造部位 Y 中の上記カチオン部位  $M_2^+$  を  $H^+$  に置き換えてなる化合物 P I 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。

[0215] 以下において、条件 I をより具体的に説明する。

化合物 (I) 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 1 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 P I は「 $HA_1$  と  $HA_2$  を有する化合物」に該当する。

このような化合物 P I 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 P I の酸解離定数を求めた場合において、化合物 P I が「 $A_1^-$  と  $HA_2$  を有する化合物」となる際の  $pK_a$  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  $pK_a$  が酸解離定数  $a_2$  である。

[0216] また、化合物 (I) 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 P I は「2 つの  $HA_1$  と 1 つの  $HA_2$  とを有する化合物」に該当する。

このような化合物 P I の酸解離定数を求めた場合、化合物 P I が「1 つの  $A_1^-$  と 1 つの  $HA_1$  と 1 つの  $HA_2$  とを有する化合物」となる際の酸解離定数、及び、「1 つの  $A_1^-$  と 1 つの  $HA_1$  と 1 つの  $HA_2$  とを有する化合物」が「2 つの  $A_1^-$  と 1 つの  $HA_2$  とを有する化合物」となる際の酸解離定数が、上述の酸解離定数  $a_1$  に該当する。また、「2 つの  $A_1^-$  と 1 つの  $HA_2$  とを有する化合物」が「2 つの  $A_1^-$  と  $A_2^-$  を有する化合物」となる際の酸解離定数が酸解離定数  $a_2$  に該当する。つまり、このような化合物 P I の場合、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、複数の酸解離定数  $a_1$  のうち最も大きい値よりも、酸解離定数  $a_2$  の値の方が大きい。なお、化合物 P I が「1 つの  $A_1^-$  と 1 つの  $HA_1$  と 1 つの  $HA_2$  とを有する化合物」となる際の酸解離定数を  $a_a$  とし、「1 つの  $A_1^-$  と 1 つの  $HA_1$  と 1 つの  $HA_2$  とを有する化合物」が「2 つの  $A_1^-$  と 1 つの  $HA_2$  とを有する化合物」となる際の酸

解離定数を  $a_b$  としたとき、 $a_a$  及び  $a_b$  の関係は、 $a_a < a_b$  を満たす。

[0217] 酸解離定数  $a_1$  及び酸解離定数  $a_2$  は、上述した酸解離定数の測定方法により求められる。

上記化合物 P I とは、化合物 (I) に活性光線又は放射線を照射した場合に、発生する酸に該当する。

化合物 (I) が 2 つ以上の構造部位 X を有する場合、構造部位 X は、各々同一であっても異なってもよい。また、2 つ以上の上記  $A_1^-$ 、及び、2 つ以上の上記  $M_1^+$  は、各々同一であっても異なってもよい。

また、化合物 (I) 中、上記  $A_1^-$  及び上記  $A_2^-$ 、並びに、上記  $M_1^+$  及び上記  $M_2^+$  は、各々同一であっても異なってもよいが、上記  $A_1^-$  及び上記  $A_2^-$  は、各々異なっているのが好ましい。

[0218] 形成されるパターンの LWR をより小さくできる点で、上記化合物 P I において、酸解離定数  $a_1$  (酸解離定数  $a_1$  が複数存在する場合はその最大値) と酸解離定数  $a_2$  との差は、0.1 以上が好ましく、0.5 以上がより好ましく、1.0 以上が更に好ましい。なお、酸解離定数  $a_1$  (酸解離定数  $a_1$  が複数存在する場合はその最大値) と酸解離定数  $a_2$  との差の上限値は特に制限されないが、例えば、1.6 以下である。

[0219] また、形成されるパターンの LWR をより小さくできる点で、上記化合物 P I において、酸解離定数  $a_2$  は、例えば、2.0 以下であり、1.5 以下が好ましい。なお、酸解離定数  $a_2$  の下限値としては、-4.0 以上が好ましい。

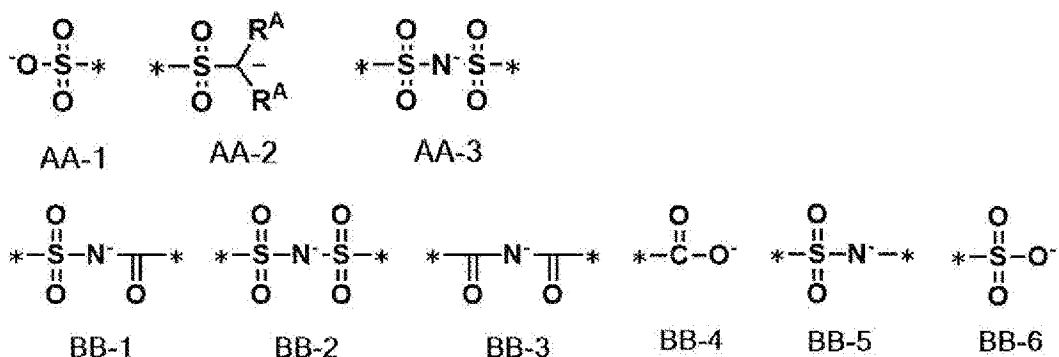
[0220] また、形成されるパターンの LWR をより小さくできる点で、上記化合物 P I において、酸解離定数  $a_1$  は、2.0 以下が好ましく、0 以下がより好ましい。なお、酸解離定数  $a_1$  の下限値としては、-20.0 以上が好ましい。

[0221] アニオン部位  $A_1^-$  及びアニオン部位  $A_2^-$  は、負電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位であり、例えば、以下に示す式 (AA-1) ~ (AA-3) 及び式 (BB-1) ~ (BB-6) からなる群から選ばれる構造部位が挙

げられる。アニオン部位  $A_1^-$  としては、酸解離定数の小さい酸性部位を形成し得るものが好ましく、なかでも、式 (AA-1) ~ (AA-3) のいずれかであるのが好ましい。また、アニオン部位  $A_2^-$  としては、アニオン部位  $A_1^-$  よりも酸解離定数の大きい酸性部位を形成し得るものが好ましく、式 (BB-1) ~ (BB-6) のいずれかから選ばれるのが好ましい。なお、以下の式 (AA-1) ~ (AA-3) 及び式 (BB-1) ~ (BB-6) 中、\* は、結合位置を表す。

式 (AA-2) 中、 $R^A$  は、1 価の有機基を表す。 $R^A$  で表される 1 価の有機基としては、シアノ基、トリフルオロメチル基、及び、メタンスルホニル基等が挙げられる。

[0222] [化52]



[0223] また、カチオン部位  $M_1^+$  及びカチオン部位  $M_2^+$  は、正電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位であり、例えば、電荷が 1 価の有機カチオンが挙げられる。なお、有機カチオンとしては特に制限されないが、上述の有機カチオンが挙げられ、なかでも式 (ZaI) で表される有機カチオン (カチオン (ZaI)) 又は式 (ZaII) で表される有機カチオン (カチオン (ZaII)) が好ましい。

[0224] 化合物 (I) の具体的な構造としては特に制限されないが、例えば、後述する式 (Ia-1) ~ 式 (Ia-5) で表される化合物が挙げられる。

以下において、まず、式 (Ia-1) で表される化合物について述べる。

式 (Ia-1) で表される化合物は以下のとおりである。

[0225]  $M_{11}^+ \quad A_{11}^- - L_1 - A_{12}^- \quad M_{12}^+ \quad (Ia-1)$

[0226] 化合物 (I a-1) 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。

[0227] 式 (I a-1) 中、 $M_{11}^+$  及び  $M_{12}^+$  は、各々独立に、有機カチオンを表す。

$A_{11}^-$  及び  $A_{12}^-$  は、各々独立に、1価のアニオン性官能基を表す。

$L_1$  は、2価の連結基を表す。

$M_{11}^+$  及び  $M_{12}^+$  は、各々同一であっても異なってもよい。

$A_{11}^-$  及び  $A_{12}^-$  は、各々同一であっても異なってもよいが、互いに異なっているのが好ましい。

但し、上記式 (I a-1) 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 I a ( $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ ) 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。また、化合物 P I a と、活性光線又は放射線の照射によって式 (I a-1) で表される化合物から発生する酸は同じである。

また、 $M_{11}^+$ 、 $M_{12}^+$ 、 $A_{11}^-$ 、 $A_{12}^-$ 、及び、 $L_1$  の少なくとも1つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

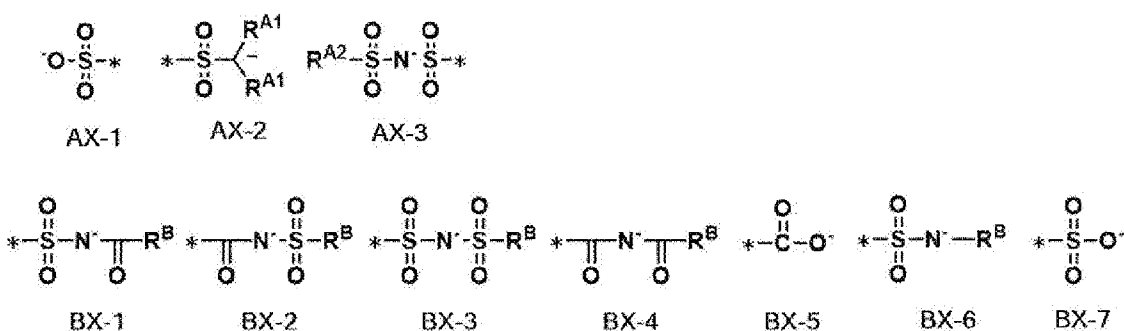
[0228] 式 (I a-1) 中、 $M_1^+$  及び  $M_2^+$  で表される有機カチオンは、上述の有機カチオンが挙げられ、なかでも式 (Z a I) で表される有機カチオン (カチオン (Z a I)) 又は式 (Z a I I) で表される有機カチオン (カチオン (Z a I I)) が好ましい。

[0229]  $A_{11}^-$  で表される1価のアニオン性官能基とは、上述したアニオン部位  $A_1^-$  を含む1価の基を意図する。また、 $A_{12}^-$  で表される1価のアニオン性官能基とは、上述したアニオン部位  $A_2^-$  を含む1価の基を意図する。

$A_{11}^-$  及び  $A_{12}^-$  で表される1価のアニオン性官能基としては、上述した式 (A A-1) ~ (A A-3) 及び式 (B B-1) ~ (B B-6) のいずれかのアニオン部位を含む1価のアニオン性官能基であるのが好ましく、式 (A

X-1) ~ (AX-3)、及び、式(BX-1) ~ (BX-7)からなる群から選ばれる1価のアニオン性官能基であるのがより好ましい。 $A_{11}^-$ で表される1価のアニオン性官能基としては、なかでも、式(AX-1) ~ (AX-3)のいずれかで表される1価のアニオン性官能基であるのが好ましい。また、 $A_{12}^-$ で表される1価のアニオン性官能基としては、なかでも、式(BX-1) ~ (BX-7)のいずれかで表される1価のアニオン性官能基が好ましく、式(BX-1) ~ (BX-6)のいずれかで表される1価のアニオン性官能基がより好ましい。

[0230] [化53]



[0231] 式(AX-1) ~ (AX-3)中、 $R^{\text{A}1}$ 及び $R^{\text{A}2}$ は、各々独立に、1価の有機基を表す。\*は、結合位置を表す。

[0232]  $R^{\text{A}1}$ で表される1価の有機基としては、シアノ基、トリフルオロメチル基、及び、メタンスルホニル基等が挙げられる。

[0233]  $R^{\text{A}2}$ で表される1価の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は、アリール基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は1 ~ 15が好ましく、1 ~ 10がより好ましく、1 ~ 6が更に好ましい。

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く、フッ素原子がより好ましい。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。

[0234] 上記アリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

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

[0235] 式 (B X-1) ～ (B X-4) 及び式 (B X-6) 中、R<sup>B</sup>は、1 価の有機基を表す。＊は、結合位置を表す。

R<sup>B</sup>で表される 1 価の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は、アリール基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は 1～15 が好ましく、1～10 がより好ましく、1～6 が更に好ましい。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基として特に制限されないが、置換基としては、フッ素原子又はシアノ基が好ましく、フッ素原子がより好ましい。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。

なお、アルキル基において結合位置となる炭素原子（例えば、式 (B X-1) 及び (B X-4) の場合、アルキル基中の式中に明示される -C O- と直接結合する炭素原子が該当し、式 (B X-2) 及び (B X-3) の場合、アルキル基中の式中に明示される -S O<sub>2</sub>- と直接結合する炭素原子が該当し、式 (B X-6) の場合、アルキル基中の式中に明示される N<sup>-</sup> と直接結合する炭素原子が該当する。）が置換基を有する場合、フッ素原子又はシアノ基以外の置換基であるのも好ましい。

また、上記アルキル基は、炭素原子がカルボニル炭素で置換されていてもよい。

[0236] 上記アリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

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

、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましい。）、アルコキシ基（例えば、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましい。）、又は、アルコキシカルボニル基（例えば、炭素数2～10が好ましく、炭素数2～6がより好ましい。）が好ましく、フッ素原子、ヨウ素原子、パーフルオロアルキル基、アルキル基、アルコキシ基、又は、アルコキシカルボニル基がより好ましい。

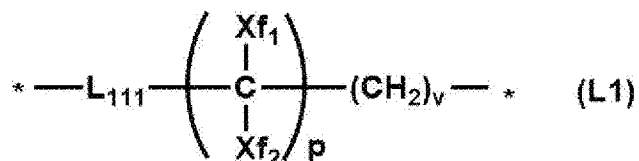
[0237] 式(1a-1)中、 $L_1$ で表される2価の連結基としては特に制限されず、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～15）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）、2価の脂肪族複素環基（少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、又は、Se原子を環構造内に有する5～10員環が好ましく、5～7員環がより好ましく、5～6員環が更に好ましい。）、2価の芳香族複素環基（少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、又は、Se原子を環構造内に有する5～10員環が好ましく、5～7員環がより好ましく、5～6員環が更に好ましい。）、2価の芳香族炭化水素環基（6～10員環が好ましく、6員環が更に好ましい。）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が挙げられる。上記Rは、水素原子又は1価の有機基が挙げられる。1価の有機基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）が好ましい。

また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、上記アルケニレン基、上記2価の脂肪族複素環基、2価の芳香族複素環基、及び、2価の芳香族炭化水素環基は、置換基を有していてもよい。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。

[0238]  $L_1$ で表される2価の連結基としては、なかでも式(L1)で表される2価の連結基であるのが好ましい。

[0239]

[化54]



[0240] 式 (L1) 中、 $L_{111}$  は、単結合又は2価の連結基を表す。

$L_{111}$  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、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基（好ましくは炭素数1～6がより好ましい。直鎖状及び分岐鎖状のいずれでもよい）、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～15）、置換基を有していてもよいアリール（好ましくは炭素数6～10）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が挙げられる。置換基としては特に制限されず、例えば、ハロゲン原子等が挙げられる。

$p$  は、0～3の整数を表し、1～3の整数を表すのが好ましい。

$v$  は、0又は1の整数を表す。

$Xf_1$  は、各々独立に、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

$Xf_2$  は、各々独立に、水素原子、置換基としてフッ素原子を有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。 $Xf_2$  としては、なかでも、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表すのが好ましく、フッ素原子、又は、パーフルオロアルキル基がより好ましい。

なかでも、 $Xf_1$  及び  $Xf_2$  としては、各々独立に、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又は  $CF_3$  であることがより好ましい。特に、 $Xf_1$  及び  $Xf_2$  が、いずれもフッ素原

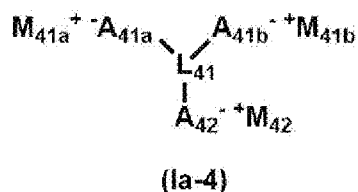
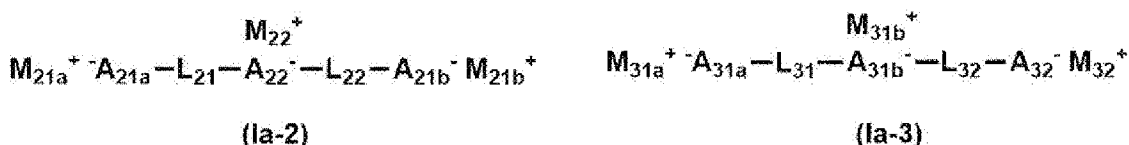
子であることが更に好ましい。

\*は結合位置を表す。

式 (I a-1) 中の  $L_{11}$  が式 (L 1) で表される 2 価の連結基を表す場合、式 (L 1) 中の  $L_{111}$  側の結合手 (\*) が、式 (I a-1) 中の  $A_{12}^-$  と結合するのが好ましい。

[0241] 次に、式 (I a-2) ~ (I a-4) について説明する。

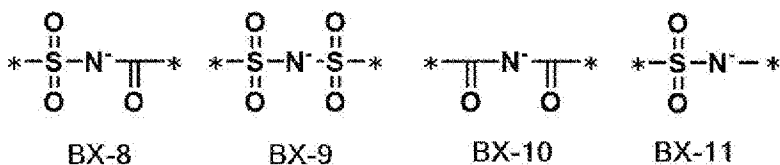
[0242] [化55]



[0243] 式 (I a-2) 中、 $A_{21a}^-$  及び  $A_{21b}^-$  は、各々独立に、1 価のアニオン性官能基を表す。ここで、 $A_{21a}^-$  及び  $A_{21b}^-$  で表される 1 価のアニオン性官能基とは、上述したアニオン部位  $A_1^-$  を含む 1 価の基を意図する。 $A_{21a}^-$  及び  $A_{21b}^-$  で表される 1 価のアニオン性官能基としては特に制限されないが、例えば、上述の式 (A X-1) ~ (A X-3) からなる群から選ばれる 1 価のアニオン性官能基等が挙げられる。

$A_{22}^-$  は、2 価のアニオン性官能基を表す。ここで、 $A_{22}^-$  で表される 2 価のアニオン性官能基とは、上述したアニオン部位  $A_2^-$  を含む 2 価の基を意図する。 $A_{22}^-$  で表される 2 価のアニオン性官能基としては、例えば、以下に示す式 (B X-8) ~ (B X-11) で表される 2 価のアニオン性官能基等が挙げられる。

[0244] [化56]



[0245]  $M_{21a}^+$ 、 $M_{21b}^+$ 、及び、 $M_{22}^+$ は、各々独立に、有機カチオンを表す。 $M_{21a}^+$ 、 $M_{21b}^+$ 、及び、 $M_{22}^+$ で表される有機カチオンとしては、上述の $M_1^+$ と同義であり、好適態様も同じである。

$L_{21}$ 及び $L_{22}$ は、各々独立に、2価の有機基を表す。

[0246] また、上記式 (I a-2) において、 $M_{21a}^+$ 、 $M_{21b}^+$ 、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 P I a-2 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  $a_2$  は、 $A_{21a}H$ に由来する酸解離定数  $a_{1-1}$  及び $A_{21b}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{1-2}$  よりも大きい。なお、酸解離定数  $a_{1-1}$  と酸解離定数  $a_{1-2}$  は、上述した酸解離定数  $a_1$  に該当する。

なお、 $A_{21a}^-$ 及び $A_{21b}^-$ は、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $M_{21a}^+$ 、 $M_{21b}^+$ 、及び、 $M_{22}^+$ は、互いに同一であっても異なってもよい。

また、 $M_{21a}^+$ 、 $M_{21b}^+$ 、 $M_{22}^+$ 、 $A_{21a}^-$ 、 $A_{21b}^-$ 、 $L_{21}$ 、及び、 $L_{22}$ の少なくとも1つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

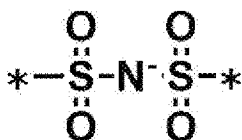
[0247] 式 (I a-3) 中、 $A_{31a}^-$ 及び $A_{32}^-$ は、各々独立に、1価のアニオン性官能基を表す。なお、 $A_{31a}^-$ で表される1価のアニオン性官能基の定義は、上述した式 (I a-2) 中の $A_{21a}^-$ 及び $A_{21b}^-$ と同義であり、好適態様も同じである。

$A_{32}^-$ で表される1価のアニオン性官能基は、上述したアニオン部位 $A_2^-$ を含む1価の基を意図する。 $A_{32}^-$ で表される1価のアニオン性官能基としては特に制限されないが、例えば、上述の式 (B X-1) ~ (B X-7) からなる群から選ばれる1価のアニオン性官能基等が挙げられる。

$A_{31b}^-$ は、2価のアニオン性官能基を表す。ここで、 $A_{31b}^-$ で表される2価のアニオン性官能基とは、上述したアニオン部位 $A_1^-$ を含む2価の基を意図する。 $A_{31b}^-$ で表される2価のアニオン性官能基としては、例えば、以下に示す式 (A X-4) で表される2価のアニオン性官能基等が挙げられる。

[0248]

[化57]



AX-4

[0249]  $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 、及び、 $M_{32}^+$ は、各々独立に、1価の有機カチオンを表す。 $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 、及び、 $M_{32}^+$ 有機カチオンとしては、上述の $M_1^+$ と同義であり、好適態様も同じである。

$L_{31}$ 及び $L_{32}$ は、各々独立に、2価の有機基を表す。

[0250] また、上記式(1a-3)において、 $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 、及び、 $M_{32}^+$ で表される有機カチオンを $H^+$ に置き換えてなる化合物P1a-3において、 $A_{32}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_2$ は、 $A_{31a}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_1-3$ 及び $A_{31b}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_1-4$ よりも大きい。なお、酸解離定数 $a_1-3$ と酸解離定数 $a_1-4$ は、上述した酸解離定数 $a_1$ に該当する。

なお、 $A_{31a}^-$ 及び $A_{32}^-$ は、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 、及び、 $M_{32}^+$ は、互いに同一であっても異なってもよい。

また、 $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 、 $M_{32}^+$ 、 $A_{31a}^-$ 、 $A_{32}^-$ 、 $L_{31}$ 、及び、 $L_{32}$ の少なくとも1つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

[0251] 式(1a-4)中、 $A_{41a}^-$ 、 $A_{41b}^-$ 、及び、 $A_{42}^-$ は、各々独立に、1価のアニオン性官能基を表す。なお、 $A_{41a}^-$ 及び $A_{41b}^-$ で表される1価のアニオン性官能基の定義は、上述した式(1a-2)中の $A_{21a}^-$ 及び $A_{21b}^-$ と同義である。また、 $A_{42}^-$ で表される1価のアニオン性官能基の定義は、上述した式(1a-3)中の $A_{32}^-$ と同義であり、好適態様も同じである。

$M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 、及び、 $M_{42}^+$ は、各々独立に、有機カチオンを表す。

$L_{41}$ は、3価の有機基を表す。

[0252] また、上記式(1a-4)において、 $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 、及び、 $M_{42}^+$ 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 1 a-4において、 $A_{42}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_2$ は、 $A_{41a}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_{1-5}$ 及び $A_{41b}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_{1-6}$ よりも大きい。なお、酸解離定数 $a_{1-5}$ と酸解離定数 $a_{1-6}$ は、上述した酸解離定数 $a_1$ に該当する。

なお、 $A_{41a}^-$ 、 $A_{41b}^-$ 、及び、 $A_{42}^-$ は、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 、及び、 $M_{42}^+$ は、互いに同一であっても異なってもよい。

また、 $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 、 $M_{42}^+$ 、 $A_{41a}^-$ 、 $A_{41b}^-$ 、 $A_{42}^-$ 、及び、 $L_{41}$ の少なくとも1つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

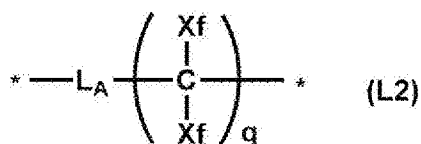
[0253] 式(1 a-2)中の $L_{21}$ 及び $L_{22}$ 、並びに、式(1 a-3)中の $L_{31}$ 及び $L_{32}$ で表される2価の有機基としては特に制限されず、例えば、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～15）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）、2価の脂肪族複素環基（少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、又は、Se原子を環構造内に有する5～10員環が好ましく、5～7員環がより好ましく、5～6員環が更に好ましい。）、2価の芳香族複素環基（少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、又は、Se原子を環構造内に有する5～10員環が好ましく、5～7員環がより好ましく、5～6員環が更に好ましい。）、2価の芳香族炭化水素環基（6～10員環が好ましく、6員環が更に好ましい。）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の有機基が挙げられる。上記Rは、水素原子又は1価の有機基が挙げられる。1価の有機基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）が好ましい。

また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、上記アルケニレン基、上記2価の脂肪族複素環基、2価の芳香族複素環基、及び、2価の芳香族炭化水素環基は、置換基を有していてもよい。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。

[0254] 式（1a-2）中の $L_{21}$ 及び $L_{22}$ 、並びに、式（1a-3）中の $L_{31}$ 及び $L_{32}$ で表される2価の有機基としては、例えば、下記式（L2）で表される2価の有機基であるのも好ましい。

[0255] [化58]



[0256] 式（L2）中、 $q$ は、1～3の整数を表す。 $*$ は結合位置を表す。

$Xf$ は、各々独立に、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

$Xf$ は、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又は $CF_3$ であることがより好ましい。特に、双方の $Xf$ がフッ素原子であることが更に好ましい。

[0257]  $L_A$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$L_A$ 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、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～15）、2価の芳香族炭化水素環基（6～10員環が好ましく、6員環が更に好ましい。）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が挙げられる。

また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、及び、2価の芳香族炭化水素環基は、置換基を有していてもよい。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。

[0258] 式（L2）で表される2価の有機基としては、例えば、 $*-CF_2-*$ 、 $*-CF_2-CF_2-*$ 、 $*-CF_2-CF_2-CF_2-*$ 、 $*-Ph-O-SO_2$

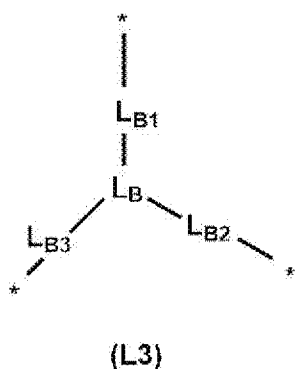
$-\text{CF}_2-*$ 、 $*-\text{Ph}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-*$ 、及び、 $*-\text{Ph}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-*$ 、 $*-\text{Ph}-\text{OCO}-\text{CF}_2-*$ 等が挙げられる。なお、Phとは、置換基を有していてもよいフェニレン基であり、1,4-フェニレン基であるのが好ましい。置換基としては特に制限されないが、アルキル基（例えば、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましい。）、アルコキシ基（例えば、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましい。）、又は、アルコシカルボニル基（例えば、炭素数2～10が好ましく、炭素数2～6がより好ましい。）が好ましい。

式(1a-2)中の $\text{L}_{21}$ 及び $\text{L}_{22}$ が式(L2)で表される2価の有機基を表す場合、式(L2)中の $\text{L}_A$ 側の結合手(\*)が、式(1a-2)中の $\text{A}_{21a}$ -及び $\text{A}_{21b}$ -と結合するのが好ましい。

また、式(1a-3)中の $\text{L}_{31}$ 及び $\text{L}_{32}$ が式(L2)で表される2価の有機基を表す場合、式(L2)中の $\text{L}_A$ 側の結合手(\*)が、式(1a-3)中の $\text{A}_{31a}$ -及び $\text{A}_{32}$ -と結合するのが好ましい。

[0259] 式(1a-4)中の $\text{L}_{41}$ で表される3価の有機基としては特に制限されず、例えば、下記式(L3)で表される3価の有機基が挙げられる。

[0260] [化59]



[0261] 式(L3)中、 $\text{L}_B$ は、3価の炭化水素環基又は3価の複素環基を表す。\*は結合位置を表す。

[0262] 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。

$L_B$ としては、なかでも、3価の炭化水素環基が好ましく、ベンゼン環基又はアダマンタン環基がより好ましい。ベンゼン環基又はアダマンタン環基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、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。

[0263] また、式(L3)中、 $L_{B1} \sim L_{B3}$ は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 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、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～15）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）、2価の脂肪族複素環基（少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、又は、Se原子を環構造内に有する5～10員環が好ましく、5～7員環がより好ましく、5～6員環が更に好ましい。）、2価の芳香族複素環基（少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、又は、Se原子を環構造内に有する5～10員環が好ましく、5～7員環がより好ましく、5～6員環が更に好ましい。）、2価の芳香族炭化水素環基（6～10員環が好ましく、6員環が更に好ましい。）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が挙げられる。上記Rは、水素原子又は1価の有機基が挙げられる。1価の有機基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）が好ましい。

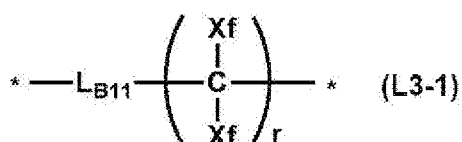
また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、上記アルケニレン基、上記2価の脂肪族複素環基、2価の芳香族複素環基、及び、2価の芳香族炭化水素環基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

$L_{B1} \sim L_{B3}$ で表される2価の連結基としては、上記のなかでも、 $-CO-$

、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が好ましい。

[0264]  $L_{B1} \sim L_{B3}$ で表される2価の連結基としては、なかでも式(L3-1)で表される2価の連結基であるのがより好ましい。

[0265] [化60]



[0266] 式(L3-1)中、 $L_{B11}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$L_{B11}$ 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、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基（好ましくは炭素数1～6。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が挙げられる。置換基としては特に制限されず、例えば、ハロゲン原子等が挙げられる。

$r$ は、1～3の整数を表す。

$Xf$ は、上述した式(L2)中の $Xf$ と同義であり、好適態様も同じである。

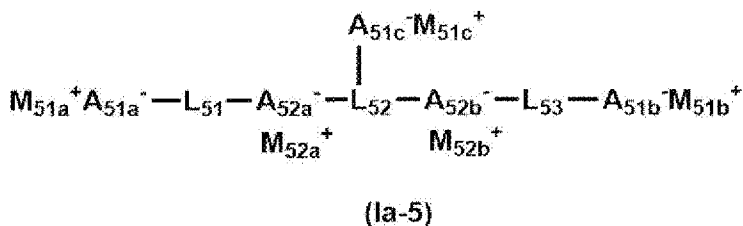
\*は結合位置を表す。

[0267]  $L_{B1} \sim L_{B3}$ で表される2価の連結基としては、例えば、 $*-O-*$ 、 $*-O-SO_2-CF_2-*$ 、 $*-O-SO_2-CF_2-CF_2-*$ 、 $*-O-SO_2-CF_2-CF_2-CF_2-*$ 、及び、 $*-COO-CH_2-CH_2-*$ 等が挙げられる。

式(1a-4)中の $L_{41}$ が式(L3-1)で表される2価の有機基を含み、且つ、式(L3-1)で表される2価の有機基と $A_{42}^-$ とが結合する場合、式(L3-1)中に明示される炭素原子側の結合手(\*)が、式(1a-4)中の $A_{42}^-$ と結合するのが好ましい。

[0268] 次に、式(1a-5)で表される化合物について説明する。

[0269] [化61]



[0270] 式(Ia-5)中、 $A_{51a}^-$ 、 $A_{51b}^-$ 、及び、 $A_{51c}^-$ は、各々独立に、1価のアニオン性官能基を表す。ここで、 $A_{51a}^-$ 、 $A_{51b}^-$ 、及び、 $A_{51c}^-$ で表される1価のアニオン性官能基とは、上述したアニオン部位 $A_1^-$ を含む1価の基を意図する。 $A_{51a}^-$ 、 $A_{51b}^-$ 、及び、 $A_{51c}^-$ で表される1価のアニオン性官能基としては特に制限されないが、例えば、上述の式(Ax-1)～(Ax-3)からなる群から選ばれる1価のアニオン性官能基等が挙げられる。

$A_{52a}^-$ 及び $A_{52b}^-$ は、2価のアニオン性官能基を表す。ここで、 $A_{52a}^-$ 及び $A_{52b}^-$ で表される2価のアニオン性官能基とは、上述したアニオン部位 $A_2^-$ を含む2価の基を意図する。 $A_{22}^-$ で表される2価のアニオン性官能基としては、例えば、例えば、上述の式(Bx-8)～(Bx-11)からなる群から選ばれる2価のアニオン性官能基等が挙げられる。

[0271]  $M_{51a}^+$ 、 $M_{51b}^+$ 、 $M_{51c}^+$ 、 $M_{52a}^+$ 、及び、 $M_{52b}^+$ は、各々独立に、有機カチオンを表す。 $M_{51a}^+$ 、 $M_{51b}^+$ 、 $M_{51c}^+$ 、 $M_{52a}^+$ 、及び、 $M_{52b}^+$ で表される有機カチオンとしては、上述の $M_1^+$ と同義であり、好適態様も同じである。

$L_{51}$ 及び $L_{53}$ は、各々独立に、2価の有機基を表す。 $L_{51}$ 及び $L_{53}$ で表される2価の有機基としては、上述した式(Ia-2)中の $L_{21}$ 及び $L_{22}$ と同義であり、好適態様も同じである。

$L_{52}$ は、3価の有機基を表す。 $L_{52}$ で表される3価の有機基としては、上述した式(Ia-4)中の $L_{41}$ と同義であり、好適態様も同じである。

[0272] また、上記式(Ia-5)において、 $M_{51a}^+$ 、 $M_{51b}^+$ 、 $M_{51c}^+$ 、 $M_{52a}^+$ 、及び、 $M_{52b}^+$ で表される有機カチオンを $H^+$ に置き換えてなる化合物PIa

－5において、 $A_{52a}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{2-1}$  及び  $A_{52b}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{2-2}$  は、 $A_{51a}H$ に由来する酸解離定数  $a_{1-1}$ 、 $A_{51b}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{1-2}$ 、及び、 $A_{51c}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{1-3}$  よりも大きい。なお、酸解離定数  $a_{1-1} \sim a_{1-3}$  は、上述した酸解離定数  $a_1$  に該当し、酸解離定数  $a_{2-1}$  及び  $a_{2-2}$  は、上述した酸解離定数  $a_2$  に該当する。

なお、 $A_{51a}^-$ 、 $A_{51b}^-$ 、及び、 $A_{51c}^-$ は、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $A_{52a}^-$ 及び $A_{52b}^-$ は、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $M_{51a}^+$ 、 $M_{51b}^+$ 、 $M_{51c}^+$ 、 $M_{52a}^+$ 、及び、 $M_{52b}^+$ は、互いに同一であっても異なってもよい。

また、 $M_{51b}^+$ 、 $M_{51c}^+$ 、 $M_{52a}^+$ 、 $M_{52b}^+$ 、 $A_{51a}^-$ 、 $A_{51b}^-$ 、 $A_{51c}^-$ 、 $L_{51}$ 、 $L_{52}$ 、及び、 $L_{53}$ の少なくとも1つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

[0273] ・ ・ 化合物 (11)

化合物 (11) は、2つ以上の上記構造部位 X 及び1つ以上の下記構造部位 Z を有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位 X に由来する上記第1の酸性部位を2つ以上と上記構造部位 Z とを含む酸を発生する化合物である。

構造部位 Z : 酸を中和可能な非イオン性の部位

[0274] 化合物 (11) 中、構造部位 X の定義、並びに、 $A_1^-$  及び  $M_1^+$  の定義は、上述した化合物 (1) 中の構造部位 X の定義、並びに、 $A_1^-$  及び  $M_1^+$  の定義と同義であり、好適態様も同じである。

[0275] 上記化合物 (11) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位  $M_1^+$  を  $H^+$  に置き換えてなる化合物 P 11 において、上記構造部位 X 中の上記カチオン部位  $M_1^+$  を  $H^+$  に置き換えてなる  $HA_1$  で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_1$  の好適範囲については、上記化合物 P 11 における酸解離定数  $a_1$  と同じである。

なお、化合物（ⅠⅠ）が、例えば、上記構造部位Xに由来する上記第1の酸性部位を2つと上記構造部位Zとを有する酸を発生する化合物である場合、化合物PⅠⅠは「2つの $\text{HA}_1$ を有する化合物」に該当する。この化合物PⅠⅠの酸解離定数を求めた場合、化合物PⅠⅠが「1つの $\text{A}_1^-$ と1つの $\text{HA}_1$ とを有する化合物」となる際の酸解離定数、及び、「1つの $\text{A}_1^-$ と1つの $\text{HA}_1$ とを有する化合物」が「2つの $\text{A}_1^-$ を有する化合物」となる際の酸解離定数が、酸解離定数 $a_1$ に該当する。

[0276] 酸解離定数 $a_1$ は、上述した酸解離定数の測定方法により求められる。

上記化合物PⅠⅠとは、化合物（ⅠⅠ）に活性光線又は放射線を照射した場合に、発生する酸に該当する。

なお、上記2つ以上の構造部位Xは、各々同一であっても異なってもよい。また、2つ以上の上記 $\text{A}_1^-$ 、及び、2つ以上の上記 $\text{M}_1^+$ は、各々同一であっても異なってもよい。

[0277] 構造部位Z中の酸を中和可能な非イオン性の部位としては特に制限されず、例えば、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基を含む部位であることが好ましい。

プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基としては、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は、 $\pi$ 共役に参加しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基等が挙げられる。 $\pi$ 共役に参加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。

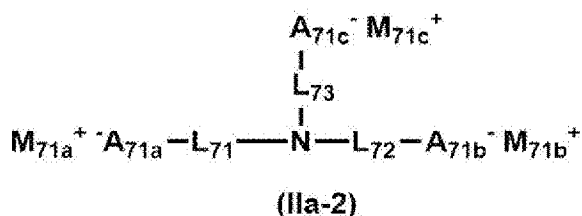
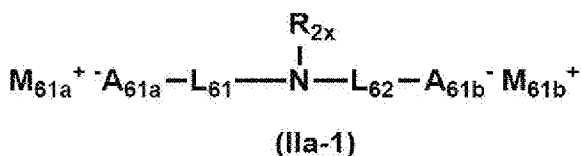
[0278] [化62]



[0279] プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基の部分構造としては、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、1～3級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及び、ピラジン構造等が挙げられ、なかでも、1～3級アミン構造が好ましい。

[0280] 化合物 (I I) としては特に制限されないが、例えば、下記式 (I I a - 1) 及び下記式 (I I a - 2) で表される化合物が挙げられる。

[0281] [化63]



[0282] 上記式 (I I a - 1) 中、 $\text{A}_{61a}^{-}$  及び  $\text{A}_{61b}^{-}$  は、各々上述した式 (I a - 1) 中の  $\text{A}_{11}^{-}$  と同義であり、好適態様も同じである。また、 $\text{M}_{61a}^{+}$  及び  $\text{M}_{61b}^{+}$  は、各々上述した式 (I a - 1) 中の  $\text{M}_{11}^{+}$  と同義であり、好適態様も同じである。

上記式 (I I a - 1) 中、 $\text{L}_{61}$  及び  $\text{L}_{62}$  は、各々上述した式 (I a - 1) 中の  $\text{L}_1$  と同義であり、好適態様も同じである。

[0283] 式 (I I a - 1) 中、 $\text{R}_{2x}$  は、1 価の有機基を表す。 $\text{R}_{2x}$  で表される 1 価の有機基としては特に制限されず、例えば、 $-\text{CH}_2-$  が、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、及び、 $-\text{SO}_2-$  よりなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせで置換されていてもよい、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 15）、又は、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 6）等が挙げられる。

また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、及び、上記アルケニレン基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、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。

[0284] また、上記式 (I I a - 1) において、 $\text{M}_{61a}^{+}$  及び  $\text{M}_{61b}^{+}$  で表される有機カチオンを  $\text{H}^{+}$  に置き換えてなる化合物 P I I a - 1 において、 $\text{A}_{61a}\text{H}$  で表

される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{1-7}$  及び  $A_{61b}H$  で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{1-8}$  は、上述した酸解離定数  $a_1$  に該当する。

なお、上記化合物 (I Ia-1) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位  $M_{61a}^+$  及び  $M_{61b}^+$  を  $H^+$  に置き換えてなる化合物 P I Ia-1 は、 $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$  が該当する。また、化合物 P I Ia-1 と、活性光線又は放射線の照射によって式 (I Ia-1) で表される化合物から発生する酸は同じである。

また、 $M_{61a}^+$ 、 $M_{61b}^+$ 、 $A_{61a}^-$ 、 $A_{61b}^-$ 、 $L_{61}$ 、 $L_{62}$ 、及び、 $R_{2X}$  の少なくとも 1 つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

[0285] 上記式 (I Ia-2) 中、 $A_{71a}^-$ 、 $A_{71b}^-$ 、及び、 $A_{71c}^-$  は、各々上述した式 (I Ia-1) 中の  $A_{11}^-$  と同義であり、好適態様も同じである。また、 $M_{71a}^+$ 、 $M_{71b}^+$ 、及び、 $M_{71c}^+$  は、各々上述した式 (I Ia-1) 中の  $M_{11}^+$  と同義であり、好適態様も同じである。

上記式 (I Ia-2) 中、 $L_{71}$ 、 $L_{72}$ 、及び、 $L_{73}$  は、各々上述した式 (I Ia-1) 中の  $L_1$  と同義であり、好適態様も同じである。

[0286] また、上記式 (I Ia-2) において、 $M_{71a}^+$ 、 $M_{71b}^+$ 、及び、 $M_{71c}^+$  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 I Ia-2 において、 $A_{71a}H$  で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{1-9}$ 、 $A_{71b}H$  で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{1-10}$ 、及び、 $A_{71c}H$  で表される酸性部位に由来する酸解離定数  $a_{1-11}$  は、上述した酸解離定数  $a_1$  に該当する。

なお、上記化合物 (I Ia-1) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位  $M_{71a}^+$ 、 $M_{71b}^+$ 、及び、 $M_{71c}^+$  を  $H^+$  に置き換えてなる化合物 P I Ia-2 は、 $HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-A_{71c}H)-L_{72}-A_{71b}H$  が該当する。また、化合物 P I Ia-2 と、活性光線又は放射線の照射によって式 (I Ia-2) で表される化合物から発生する酸は同じである。

また、 $M_{71a}^+$ 、 $M_{71b}^+$ 、 $M_{71c}^+$ 、 $A_{71a}^-$ 、 $A_{71b}^-$ 、 $A_{71c}^-$ 、 $L_{71}$ 、 $L_{72}$ 、及び、 $L_{73}$  の少なくとも 1 つが、置換基として、酸分解性基を有していて

もよい。

[0287] また、オニウム塩である光酸発生剤は、2つ以上の下記構造部位X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、下記構造部位Xに由来する2つの酸性部位を発生する化合物であってもよい。

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 $HA_1$ で表される酸性部位を形成する構造部位

上記2つ以上の構造部位Xは、各々同一であっても異なってもよい。  
また、2つ以上の上記 $A_1^-$ 、及び、2つ以上の上記 $M_1^+$ は、各々同一であっても異なってもよい。

構造部位Xの定義、並びに、 $A_1^-$ 及び $M_1^+$ の定義は、上述した化合物（I）中の構造部位Xの定義、並びに、 $A_1^-$ 及び $M_1^+$ の定義と同義であり、好適態様も同じである。

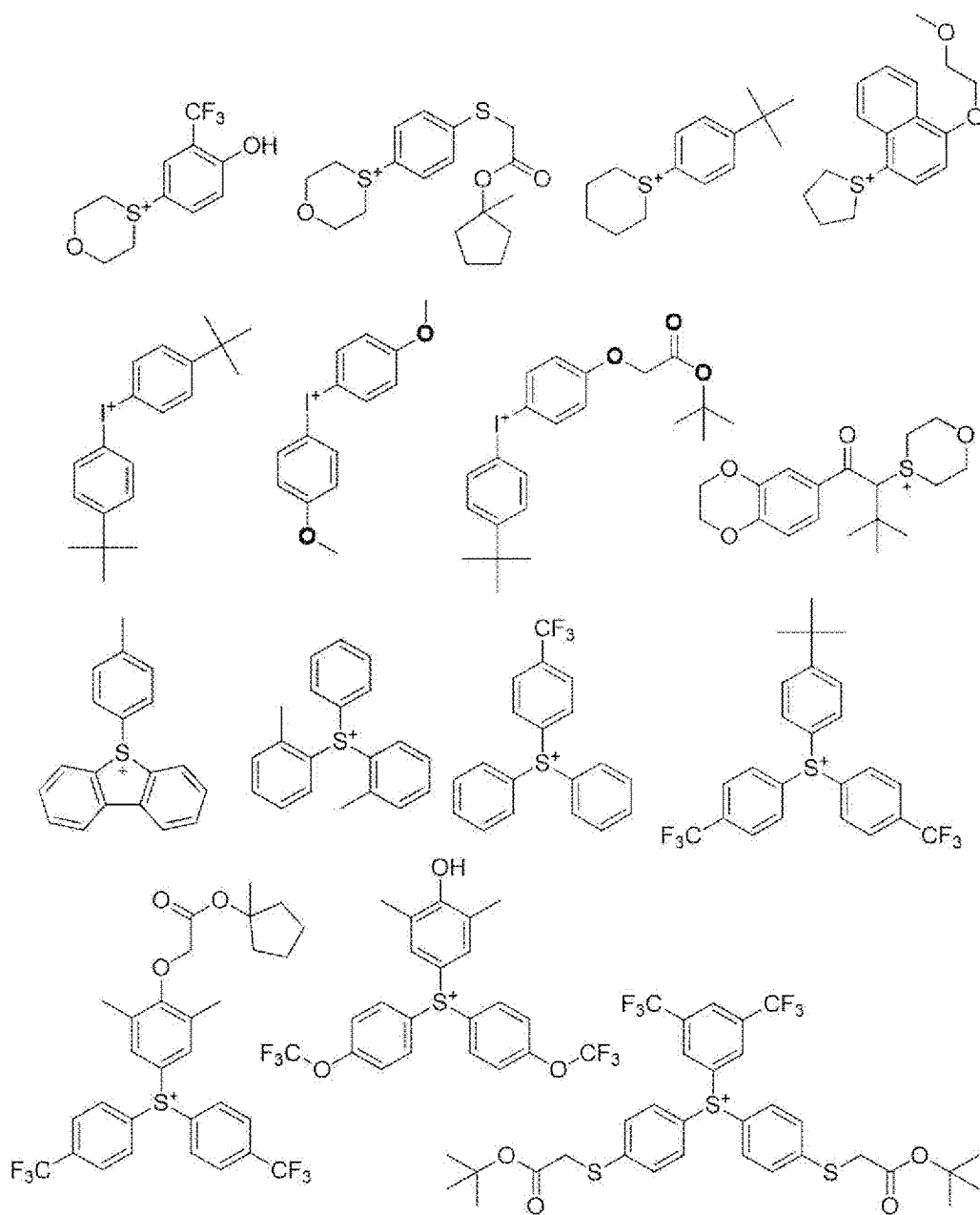
[0288] 以下に示す有機カチオン及びそれ以外の部位を適宜組み合わせて、オニウム塩である光酸発生剤として使用できる。

[0289] まず、有機カチオンを例示する。

なお、有機カチオンとしては、繰り返し単位（a）について例示した繰り返し単位の、カチオン部分も使用できる。

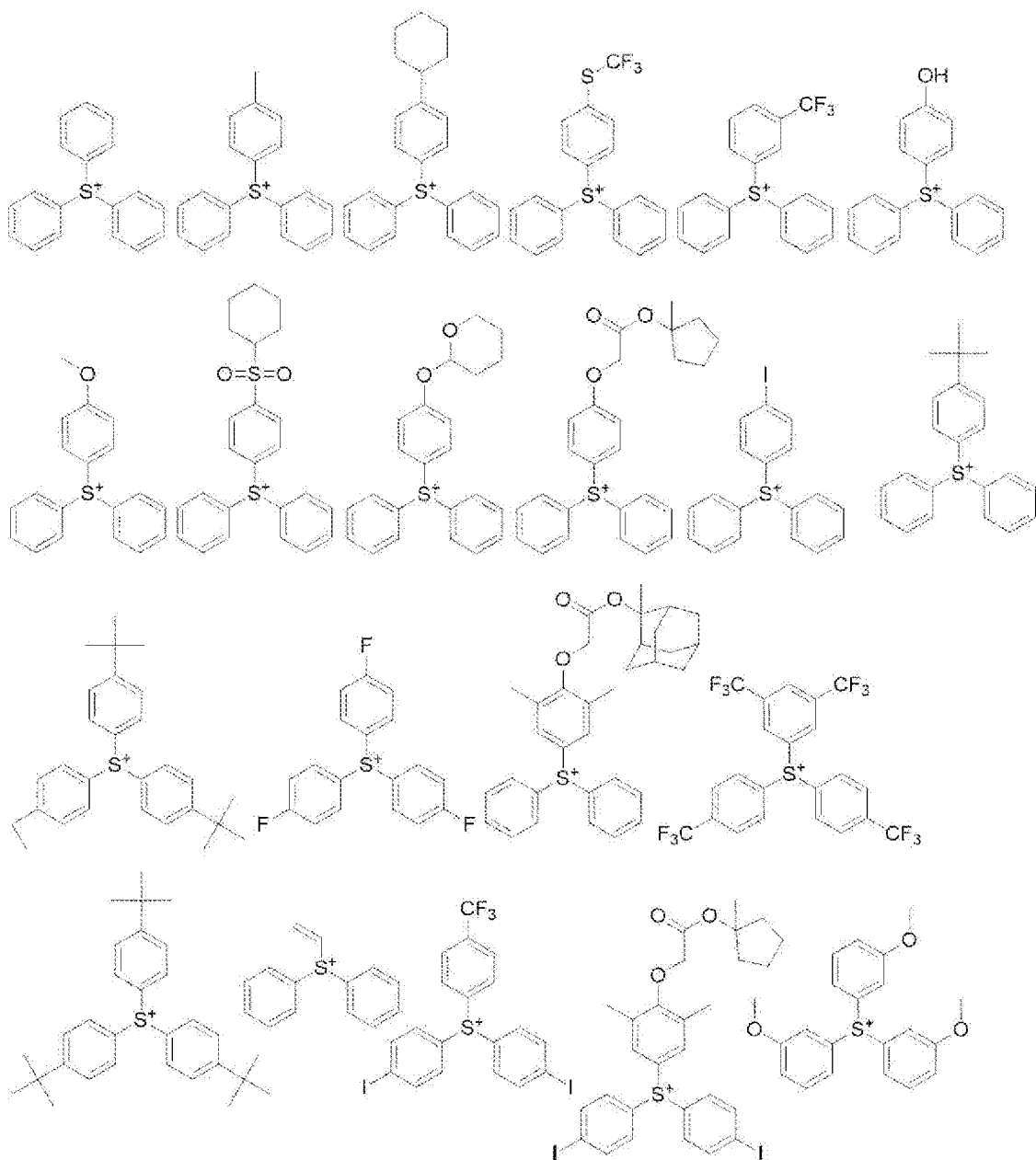
[0290]

[化64]



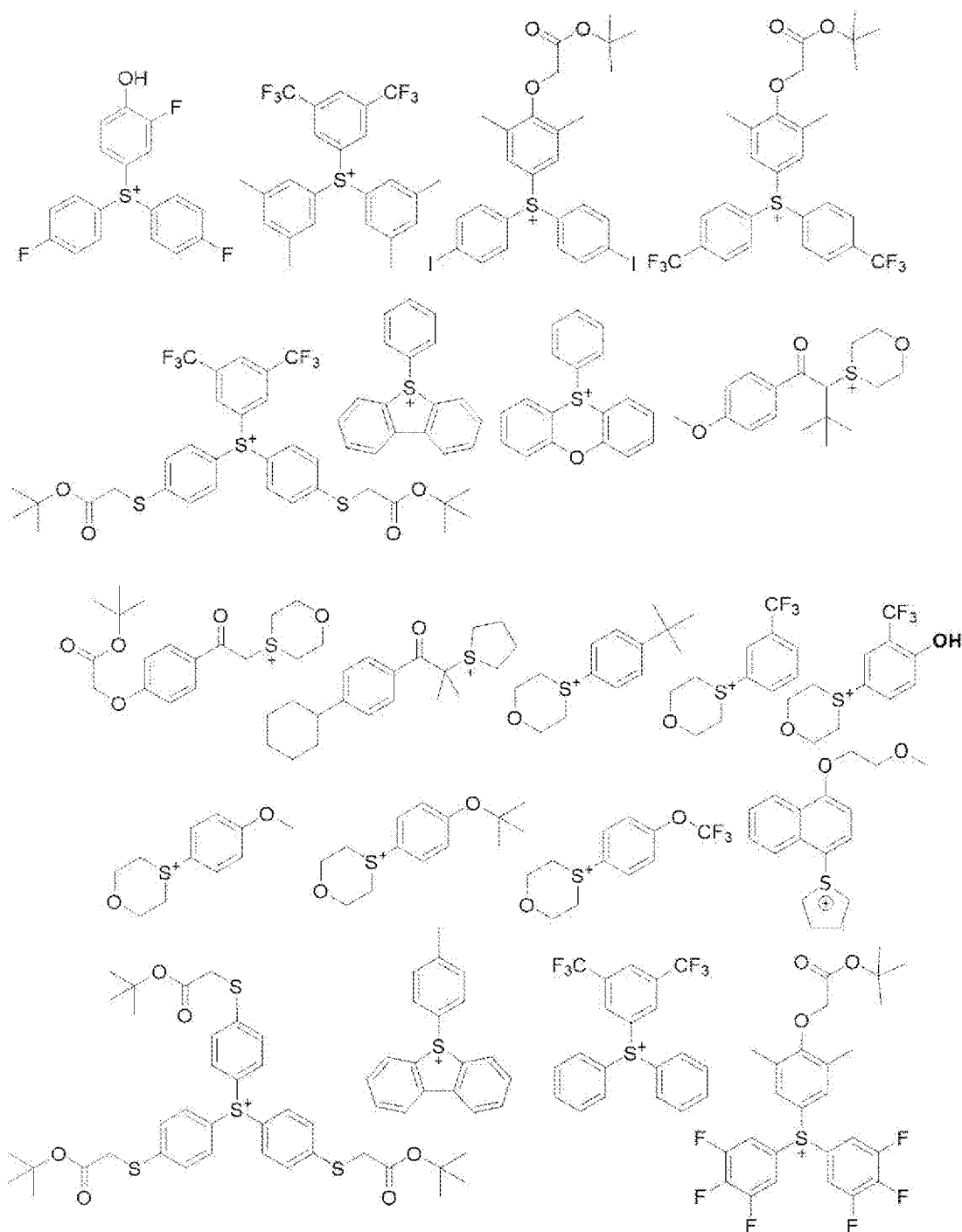
[0291]

[化65]



[0292]

[化66]

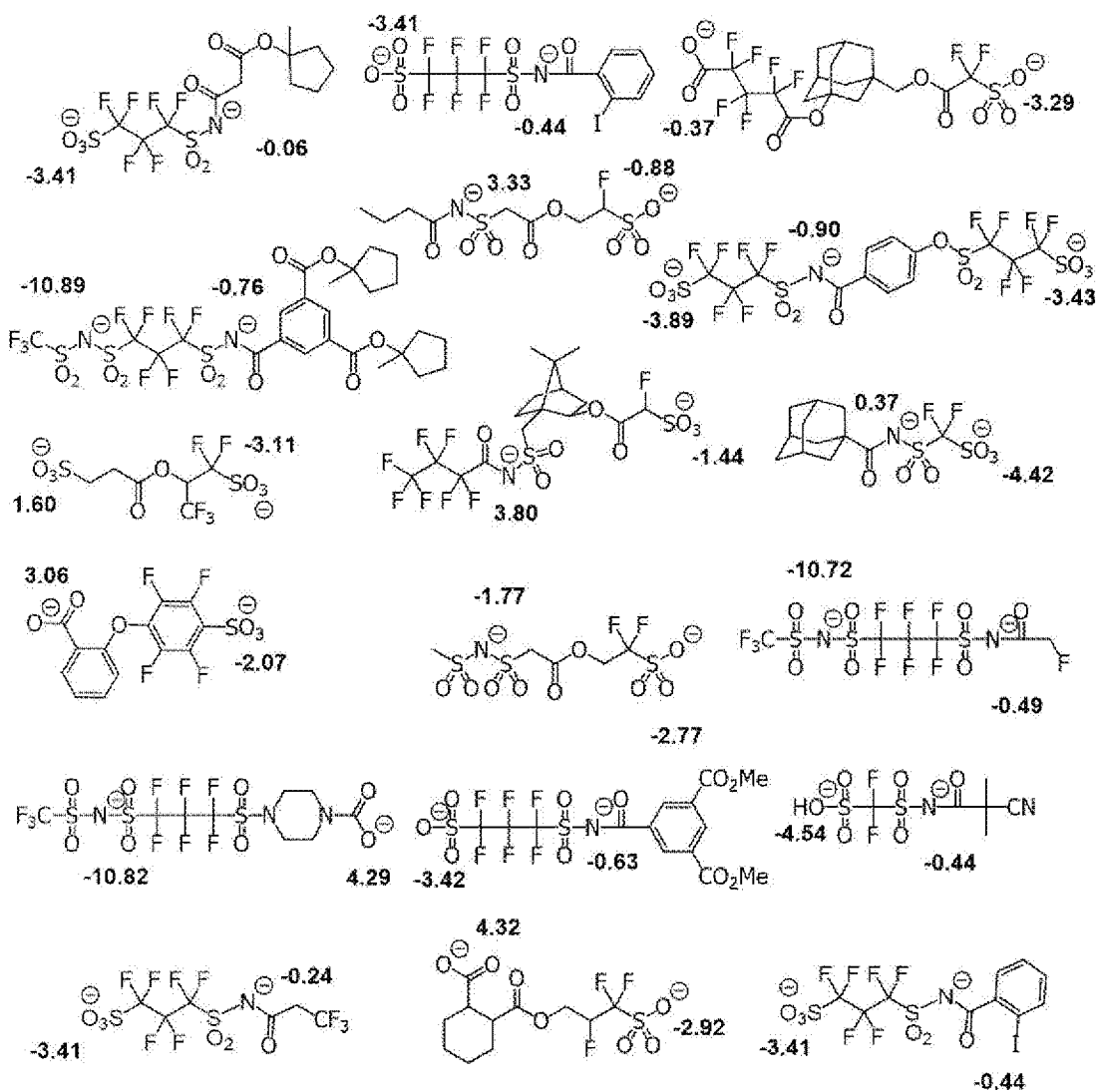


[0293] 次に、有機カチオン以外の部位（有機アニオン）を例示する。

以下の有機アニオンにおける、アニオン性官能基の付近に示された数値は、各アニオン性官能基に水素が結合してなる酸基の  $pK_a$  である。

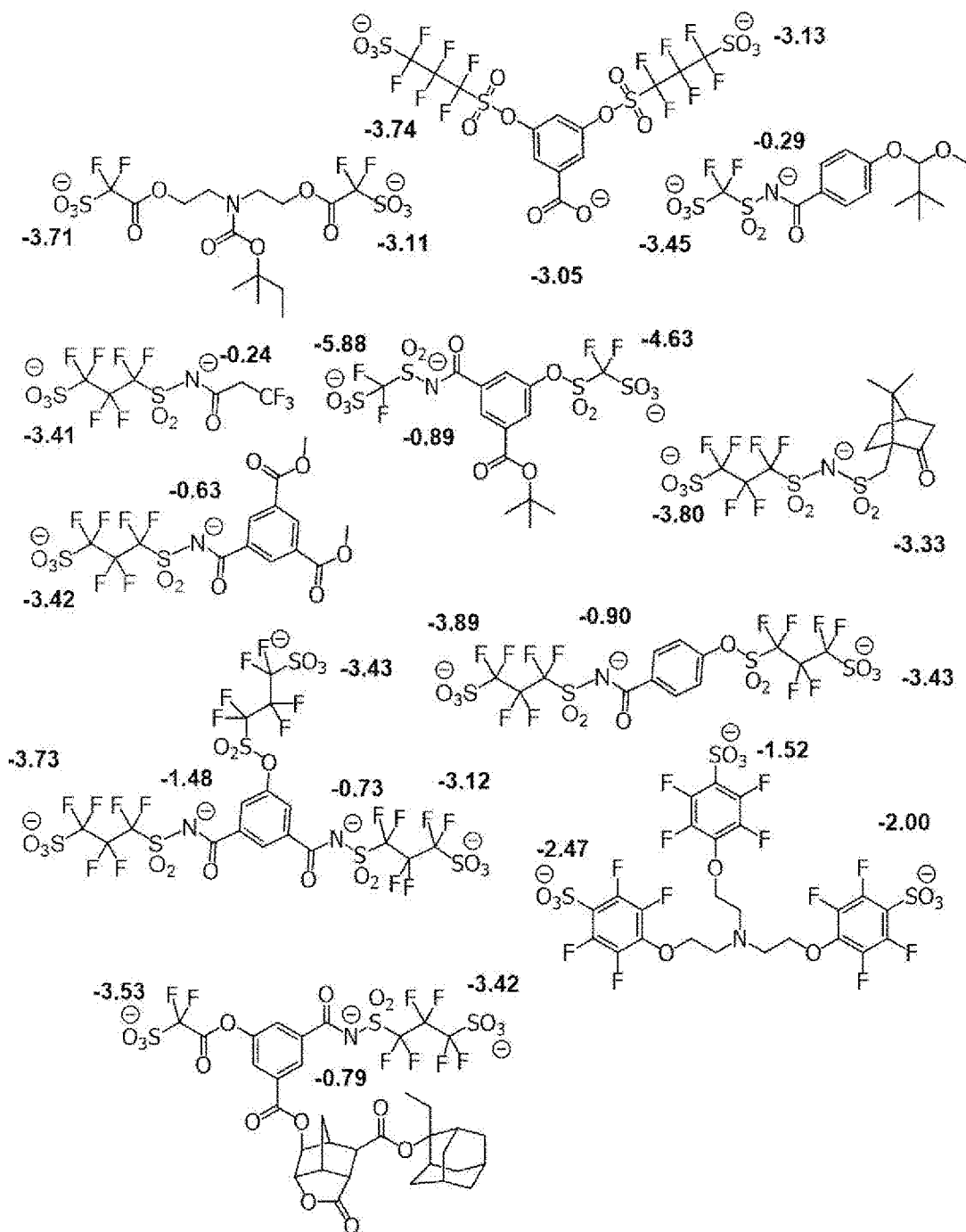
[0294]

[化67]



[0295]

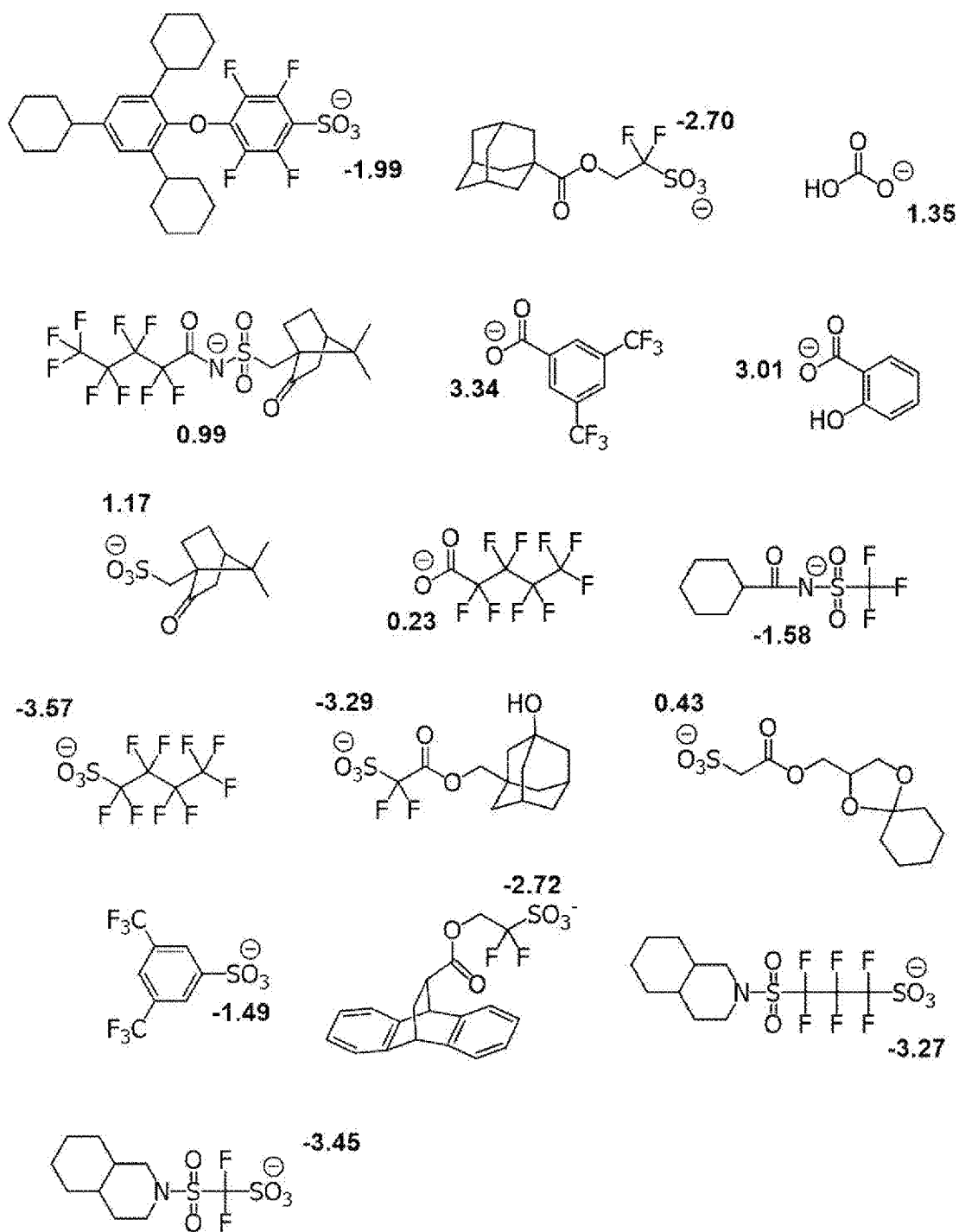
[化68]



[0296]

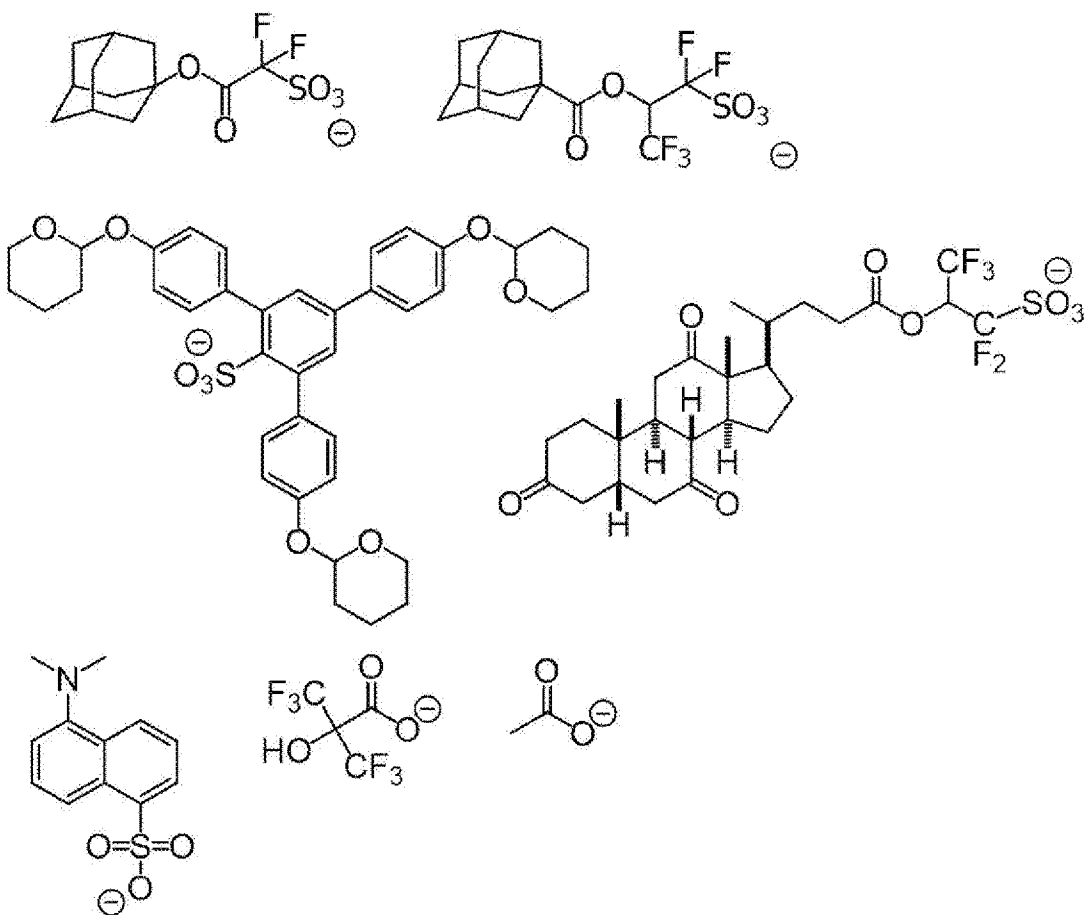


[化70]



[0298]

[化71]



[0299] (分子内塩である光酸発生剤)

分子内塩である光酸発生剤は、スルホン酸アニオン又はカルボン酸アニオン（好ましくは芳香族スルホン酸又は芳香族カルボン酸アニオン）を有していることが好ましく、更に、スルホニウムカチオン又はヨウ素カチオンを有していることも好ましい。

分子内塩である光酸発生剤としては、例えば、化合物（Z b 1）及び化合物（Z b 1 1）が挙げられる。

上記化合物（Z b 1）は、上述の一般式（Z a 1）において、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうちの1つが、 $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ を含む基を置換基として有するアリール基であることを、新たに規定した一般式によって表される化合物である。

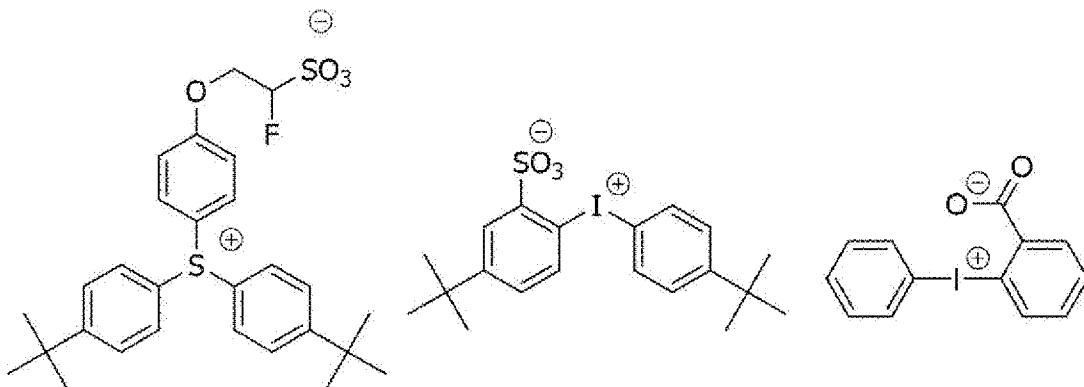
上記化合物（Z b 1 1）は、上述の一般式（Z a 1 1）において、 $R^{204}$ 及

び $R^{205}$ のうちの1つが、 $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ を含む基を置換基として有するアリール基であることを、新たに規定した一般式によって表される化合物である。

上記化合物（Z b l）及び上記化合物（Z b l l）における、 $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ を含む基とは、例えば、有機アニオンの説明中に示した式（A N）で表される有機アニオンからWを除いてなる基（「 $AX-[C(Xf)(Xf)]_p-[C(R_4)(R_5)]_q-(L)_q-$ 」で表される基）が挙げられる。

[0300] 分子内塩である光酸発生剤を例示する。

[0301] [化72]



[0302] また、光酸発生剤としては、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制して解像性をより良好にする点においては、電子線又は極紫外線の照射により、体積 $130\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物が好ましく、体積 $150\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物がより好ましい。また、感度又は塗布溶剤溶解性の観点においては、上記体積は $2000\text{ \AA}^3$ 以下が好ましく、 $1500\text{ \AA}^3$ 以下がより好ましい。

$1\text{ \AA}$ は $1 \times 10^{-10}\text{ m}$ である。

本明細書において、光酸発生剤から発生する酸の体積値は以下の手法で算出される値である。

Winmostar（X-Ability社製ソフトウェア）同梱のMOPAC7を用いてPM3（Parameterized Model number 3）法で発生酸の構造最適化を行う。得られた最適化構造に対し

て、Winmostar (X-Ability社製ソフトウェア) を用いて、非特許文献1に記載の方法でVan der Waals体積を算出する。

非特許文献1：分子表面積および体積計算プログラムの改良，長尾輝夫著，111～120頁，27号，1993年，函館高等専門学校紀要

[0303] 光酸発生剤としては、特開2014-41328号公報の段落[0368]～[0377]、及び、特開2013-228681号公報の段落[0240]～[0262]（対応する米国特許出願公開第2015/004533号明細書の[0339]）が援用でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0304] 光酸発生剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

本発明のレジスト組成物が光酸発生剤を含む場合、その含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0質量%超70質量%以下が好ましく、0.1～45質量%がより好ましく、0.5～35質量%が更に好ましく、0.6～10質量%が特に好ましい。

光酸発生剤が後述する光崩壊性塩基化合物以外の光酸発生剤を含む場合、その含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0質量%超70質量%以下が好ましく、0.5～45質量%がより好ましく、0.5～35質量%が更に好ましく、0.6～10質量%が特に好ましい。

[0305] [酸拡散制御剤]

本発明のレジスト組成物は、酸拡散制御剤を含んでもよい。

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、未露光部における樹脂(A)の反応を抑制するクエンチャーとして作用する。

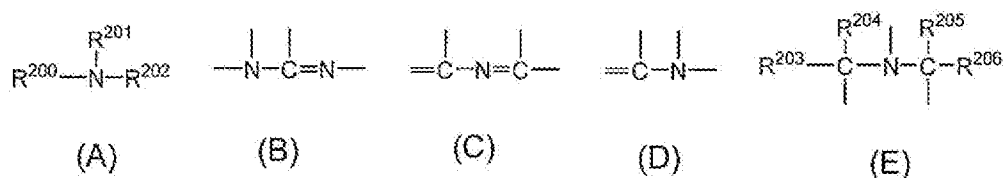
酸拡散制御剤としては、例えば、塩基性化合物(DA)、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(DD)、及び、カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物(DE)が挙げられる。

。本発明の組成物においては、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。

[0306] 塩基性化合物(DA)としては、下記一般式(A)～(E)のいずれかで示される構造を有する化合物が好ましい。

[0307] [化73]



[0308] 一般式(A)中、 $\text{R}^{200}$ 、 $\text{R}^{201}$ 、及び、 $\text{R}^{202}$ は、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。 $\text{R}^{201}$ と $\text{R}^{202}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(E)中、 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ 、及び、 $\text{R}^{206}$ は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基を表す。

[0309] 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。

[0310] 塩基性化合物は、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾ

イミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、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、モルホリン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン、アニリン、又は、これらの構造を有する化合物が好ましく、チアゾール構造、ベンゾチアゾール構造、イミダゾール構造、ベンゾイミダゾール構造、オキサゾール構造、ベンゾオキサゾール構造、ジアザビシクロ構造、モルホリン構造、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等がより好ましい。

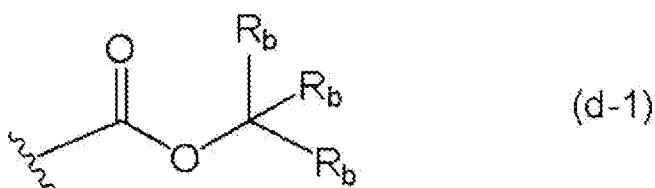
[0311] 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD）（以下、「化合物（DD）」ともいう。）は、酸の作用により脱離する基を有するアミン誘導体であることが好ましい。

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、ヘミアミナールエーテル基が好ましく、カルバメート基、又は、ヘミアミナー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、１００～７００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、例えば、下記一般式（d-1）で表される基が挙げられる。

[0312] [化74]



[0313] 一般式（d-1）において、

R<sub>b</sub>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。2つのR<sub>b</sub>が互いに結合して環を形成していてもよい。

R<sub>b</sub>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、各々独立にヒドロキシル基、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<sub>b</sub>が示すアルコキシアルキル基についても同様である。

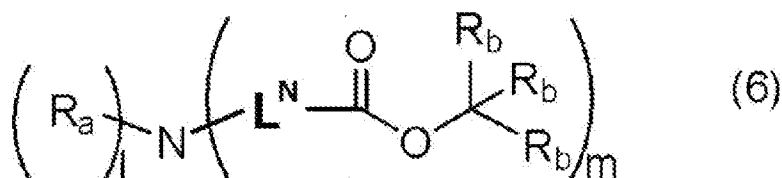
[0314] R<sub>b</sub>は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、シクロアルキル基がより好ましい。

2つのR<sub>b</sub>が互いに結合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、これに限定されない。

[0315] 化合物（DD）は、下記一般式（6）で表される構造を有することが好ましい。

[0316] [化75]



[0317] 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<sub>a</sub>は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR<sub>a</sub>は同じでも異なってもよく

、2つのR<sup>a</sup>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。

L<sup>N</sup>は、単結合又は2価の連結基を表す。上記2価の連結基は、アルキレン基（直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数は例えば1～6）が好ましい。

R<sup>b</sup>は、上記一般式（d-1）におけるR<sup>b</sup>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<sup>a</sup>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<sup>b</sup>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。

[0318] 上記R<sup>a</sup>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<sup>b</sup>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（D D）の具体例としては、米国特許出願公開2012/0135348A1号明細書の段落[0475]に開示された化合物が挙げられるが、これに限定されない。

[0319] カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（D E）（以下、「化合物（D E）」ともいう。）は、光酸発生剤には該当しない成分であることが好ましい。

化合物（D E）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、含窒素芳香環基（ピリジン環基等）、又は、脂肪族アミノ基であることがより好ましい。

上記含窒素芳香環基は、環員原子として1以上（例えば1～3）の窒素原子を有する芳香環基であり、単環でも多環でもよく、環員原子数は例えば5～15であり、窒素原子以外のヘテロ原子を有していても有していなくてもよい。上記含窒素芳香環基としては、例えば、ピリジン環基が挙げられる。

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）のカチオン部は、4級アンモニウムカチオンが好ましい。

4級アンモニウムカチオンとしては、下記式（Z a l l l）で表されるカチオンが挙げられる。



式中、 $R^{CA}$ は、アルキル基を表す。上記アルキル基が有し得る置換基は、水酸基又はフェニル基が好ましい。4つの $R^{CA}$ は、互いに同一であっても異なってもよい。

$R^{CA}$ で表されるアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

$R^{CA}$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-ヒドロキシエチル基、又はベンジル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は2-ヒドロキシエチル基がより好ましく、メチル基、エチル基、又は2-ヒドロキシエチル基が更に好ましい。

中でも、化合物（DE）は、カチオン部として上記4級アンモニウムカチオンを有し、アニオン部として $OH^-$ 有する水酸化アンモニウムが好ましい。

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、これに限定されない。

[0320] 酸拡散制御剤としては、本発明のレジスト組成物における酸拡散制御剤に該当する限りで、国際公開第2018/193954号の段落[0204]～[0206]の記載の化合物も使用できる。

[0321] また、上述の光酸発生剤としての使用される化合物が、酸拡散制御剤を兼ねていてもよい。

酸拡散制御剤を兼ねる光酸発生剤を、光崩壊性塩基化合物ともいう。

光崩壊性塩基化合物としては、例えば、オニウム塩である光酸発生剤であって、アニオンが、上述の一般式 (d 1 - 1) ~ (d 1 - 3) で表されるアニオンである光酸発生剤が挙げられる。

光崩壊性塩基化合物としては、例えば、分子内塩である光酸発生剤であって、カルボン酸アニオンを有する光酸発生剤（例えば、上述の、上記化合物 (Z b 1 1) は、上述の一般式 (Z a 1 1) において、R<sup>204</sup>及びR<sup>205</sup>のうちの1つが、-COO<sup>-</sup>を含む基を置換基として有するアリール基であることを、新たに規定した一般式によって表される化合物）も挙げられる。

レジスト組成物は、光崩壊性塩基化合物を含むことが好ましい。すなわち光酸発生剤及び／又は酸拡散制御剤は、その少なくとも一部が、光崩壊性塩基化合物であることも好ましい。

光崩壊性塩基化合物の含有量は、酸拡散制御剤の全質量に対して、10～100質量%が好ましく、60～100質量%がより好ましく、90～100質量%が更に好ましい。

光崩壊性塩基化合物の含有量は、光酸発生剤の全質量に対して、5～100質量%が好ましく、20～100質量%がより好ましく、40～100質量%が更に好ましい。

[0322] 酸拡散制御剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

酸拡散制御剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.5～15質量%が更に好ましい。

酸拡散制御剤が光崩壊性塩基化合物以外の酸拡散制御剤を含む場合、その含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.05～20質量%がより好ましく、0.1～15質量%が更に好ましく、0.2～5質量%が特に好ましい。

レジスト組成物が光崩壊性塩基化合物を含む場合、その含有量は、レジス

ト組成物の全固形分に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.5～15質量%が更に好ましく、0.6～10質量%が特に好ましい。

[0323] 〔界面活性剤〕

レジスト組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含むと、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、国際公開第2018/19395号公報の段落[0218]及び[0219]に開示された界面活性剤を使用できる。

レジスト組成物が界面活性剤を含む場合、その含有量は、組成物の全固形分に対して、0.0001～2質量%が好ましく、0.0005～1質量%がより好ましい。

界面活性剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。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。

[0324] 〔溶剤〕

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のが好ましい。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。

[0325] 本発明者らは、このような溶剤と上述した樹脂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。

成分（M1）及び成分（M2）の詳細は、国際公開第2020/004306号公報の段落[0218]～[0226]に記載される。

[0326] 溶剤が成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含む場合、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、5～30質量％が好ましい。

[0327] 溶剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

レジスト組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が30質量％以下となるように定めるのが好ましく、10質量％以下となるように定めるのがより好ましく、2質量％以下となるように定めるのが更に好ましい。その下限値としては、0.05質量％以上となるように定めるのが好ましく、0.1質量％以上となるように定めるのがより好ましく、0.5質量％以上となるように定めるのが更に好ましい。

こうすると、レジスト組成物の塗布性を更に向上させられる。

言い換えると、レジスト組成物中の溶剤の含有量は、レジスト組成物の全質量に対して、70～99.95質量％が好ましく、90～99.9質量％がより好ましい。98～99.5質量％がより好ましい。

[0328] [その他の添加剤]

レジスト組成物は、樹脂（A）に該当しないその他の樹脂（疎水性樹脂等）、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び、／又は、現像液に対する溶解性を促進させる化合物（カルボン酸基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでいてもよい。

[0329] レジスト組成物は、溶解阻止化合物を更に含んでいてもよい。ここで「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量3000以下の化合物である。

[0330] 本発明のレジスト組成物は、EUV露光用感光性組成物又は電子線露光用

感光性組成物としても好適に用いられる。

[0331] E U V 光及び電子線は、確率的にフォトン数がばらつく“フォトンショットノイズ”の影響が大きく、L E R の悪化及びブリッジ欠陥を招きやすい。フォトンショットノイズを減らすには、露光量を大きくして入射フォトン数を増やす方法があるが、高感度化の要求とトレードオフとなりがちである。

下記式（１）で求められる A 値が高い場合は、レジスト組成物より形成されるレジスト膜の E U V 及び電子線の吸収効率が高くなり、フォトンショットノイズの低減に有効である。A 値は、レジスト膜の質量割合の E U V 及び電子線の吸収効率を表す。

式（１）：
$$A = ([H] \times 0.04 + [C] \times 1.0 + [N] \times 2.1 + [O] \times 3.6 + [F] \times 5.6 + [S] \times 1.5 + [I] \times 39.5) / ([H] \times 1 + [C] \times 12 + [N] \times 14 + [O] \times 16 + [F] \times 19 + [S] \times 32 + [I] \times 127)$$

A 値は 0.120 以上が好ましい。上限は特に制限されないが、A 値が大きすぎる場合、レジスト膜の E U V 及び電子線透過率が低下し、レジスト膜中の光学像プロファイルが劣化し、結果として良好なパターン形状が得られにくくなるため、0.240 以下が好ましく、0.220 以下がより好ましい。

[0332] なお、式（１）中、[H] は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、[C] は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の炭素原子のモル比率を表し、[N] は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の窒素原子のモル比率を表し、[O] は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の酸素原子のモル比率を表し、[F] は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来のフッ素原子のモル比率を表し、[S] は、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の硫黄原子のモル比率を表し、[I]は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来のヨウ素原子のモル比率を表す。

例えば、レジスト組成物が樹脂(A)、塩基性化合物、及び、溶剤を含む場合、上記樹脂(A)及び上記塩基性化合物が固形分に該当する。つまり、全固形分の全原子とは、上記樹脂(A)由来の全原子、及び、上記塩基性化合物由来の全原子の合計に該当する。例えば、[H]は、全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、上記例に基づいて説明すると、[H]は、上記樹脂(A)由来の全原子、及び、上記塩基性化合物由来の全原子の合計に対する、上記樹脂(A)由来の水素原子、及び、上記塩基性化合物由来の水素原子の合計のモル比率を表すことになる。

[0333] A値の算出は、レジスト組成物中の全固形分の構成成分の構造、及び、含有量が既知の場合には、含有される原子数比を計算し、算出できる。また、構成成分が未知の場合であっても、レジスト組成物の溶剤成分を蒸発させて得られたレジスト膜に対して、元素分析等の解析的な手法によって構成原子数比を算出可能である。

[0334] [レジスト膜、パターン形成方法]

上記レジスト組成物を用いたパターン形成方法の手順は特に制限されないが、以下の工程を有するのが好ましい。

工程1：レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程2：レジスト膜を露光する工程

工程3：露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程

なお、上記工程3で現像液としてアルカリ現像液を使用し、上記パターン形成方法をポジ型パターン形成方法として実施することがより好ましい。

以下、上記各々の工程の手順について詳述する。

[0335] <工程1：レジスト膜形成工程>

工程1は、レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

である。

レジスト組成物の定義は、上述の通りである。

[0336] 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、例えば、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

なお、塗布前にレジスト組成物を必要に応じてフィルター濾過するのが好ましい。フィルターのポアサイズは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。また、フィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又は、ナイロン製が好ましい。

[0337] 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、 $1000\sim3000\ \text{rpm}$ 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。

[0338] 乾燥方法としては、例えば、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実施でき、ホットプレート等を用いて実施してもよい。加熱温度は $80\sim150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80\sim140^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $80\sim130^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。加熱時間は $30\sim1000$ 秒が好ましく、 $60\sim800$ 秒がより好ましく、 $60\sim600$ 秒が更に好ましい。

[0339] 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、 $10\sim120\ \text{nm}$ が好ましい。なかでも、EUV露光又は電子線露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、 $10\sim65\ \text{nm}$ がより好ましく、 $15\sim50\ \text{nm}$ が更に好ましい。

[0340] 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のが好ましい。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のが好ましい。トップコートが含む得る塩基性化合物の具体的な例は、レジスト組成物が含んで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のも好ましい。

#### [0341] <工程2：露光工程>

工程2は、レジスト膜を露光する工程である。

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

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

中でも、露光に用いられる活性光線又は放射線は、EUV又は電子線が好ましい。

[0342] 露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うのが好ましい。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実施でき、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（PEB：Post Exposure Bake）ともいう。

#### [0343] ＜工程3：現像工程＞

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

現像液は、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液ともいう）であってもよく、アルカリ現像液が好ましい。

現像液としてアルカリ現像液を使用する場合、通常、ポジ型パターンを形成できる。現像液として有機系現像液を使用する場合、通常、ネガ型パターンを形成できる。

[0344] 現像方法としては、例えば、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して現像する方法（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。

[0345] 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のが好ましい。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のが好ましい。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。アルカリ現像液の水の含有量は51～99.95質量%が好ましい。

[0346] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び、炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

[0347] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含有しないのが特に好ましい。

有機系現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、50～100質量%が好ましく、80～100質量%がより好ましく、90質量～100質量%以下が更に好ましく、95質量～100質量%以下が特に好ましい。

[0348] <他の工程>

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

[0349] アルカリ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。

[0350] 有機系現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パ

ターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用できる。リンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及び、エーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有するリンス液を用いるのが好ましい。

[0351] リンス工程の方法は特に限定されず、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秒間～120秒間）行う。

[0352] また、形成されたパターンをマスクとして、基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程3にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

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

[0353] レジスト組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物を含まないのが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、1質量ppm以下が好ましく、10質量ppb以下がより好ましく、100質量ppt以下が更に好ましく、1

0質量ppt以下が特に好ましく、1質量ppt以下が最も好ましい。ここで、金属不純物としては、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等が挙げられる。

[0354] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルターを用いた濾過の詳細は、国際公開第2020/004306号公報の段落[0321]に記載される。

[0355] また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例えば、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。

[0356] 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、公知の吸着材を使用でき、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必要がある。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して確認できる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100質量ppt (parts per trillion) 以下が好ましく、10質量ppt以下がより好ましく、1質量ppt以下が更に好ましい。

[0357] 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、オーリング、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、例えば、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、又は、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使用できる。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、又は、パーフロオロアルコキシ樹脂等）を使用できる。

[0358] [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（好ましくはポジ型パターンの形成方法）を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

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

## 実施例

[0359] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。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。

[0360] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）の各種成分]

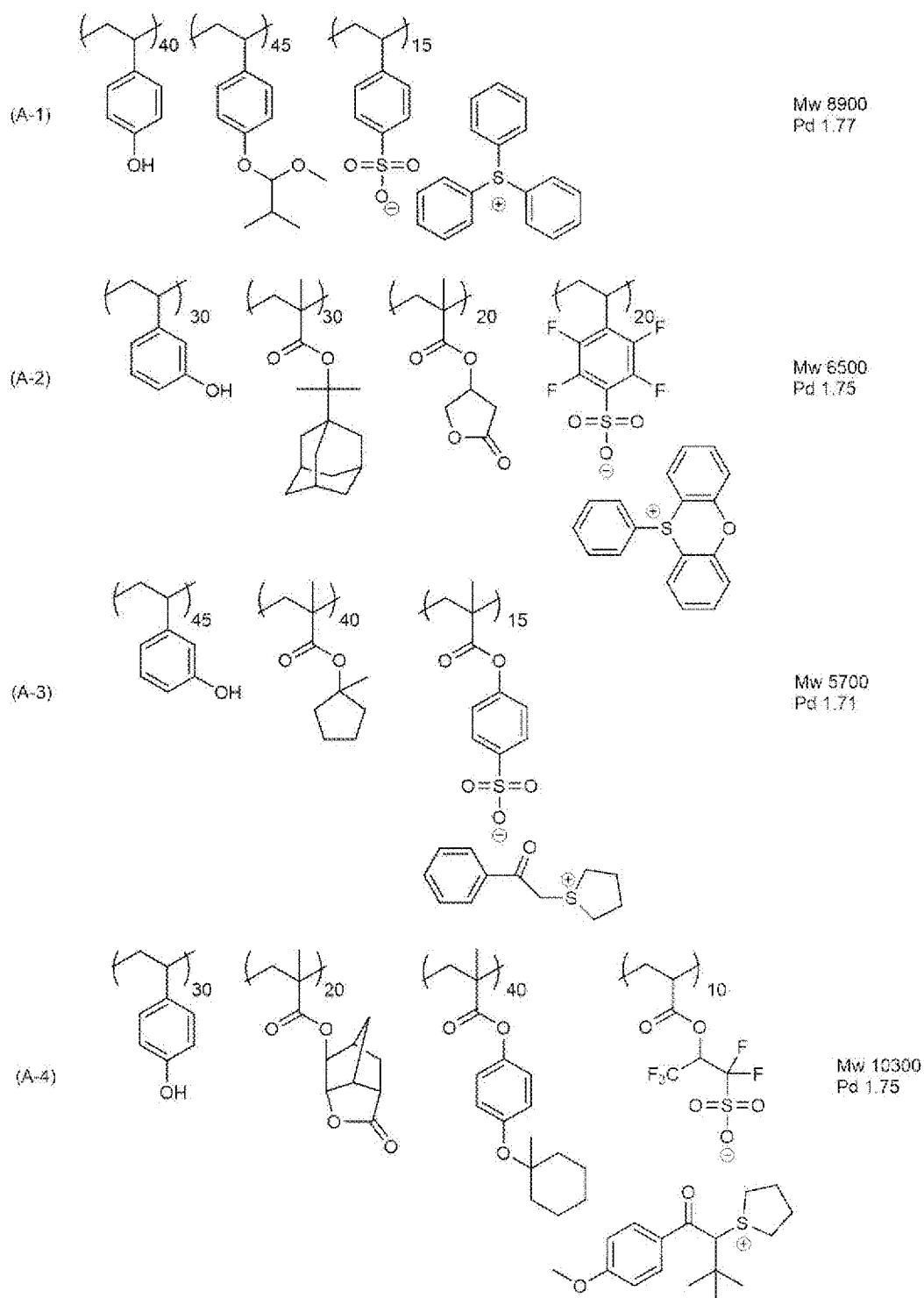
実施例での試験に供したレジスト組成物に含まれる成分を以下に説明する。

[0361] [樹脂]

レジスト組成物の調製に使用した樹脂について、樹脂が有する繰り返し単位の種類及びそのモル比率、樹脂の重量平均分子量（ $M_w$ ）、及び、樹脂の分散度（ $P_d(M_w/M_n)$ ）を下記に示す。

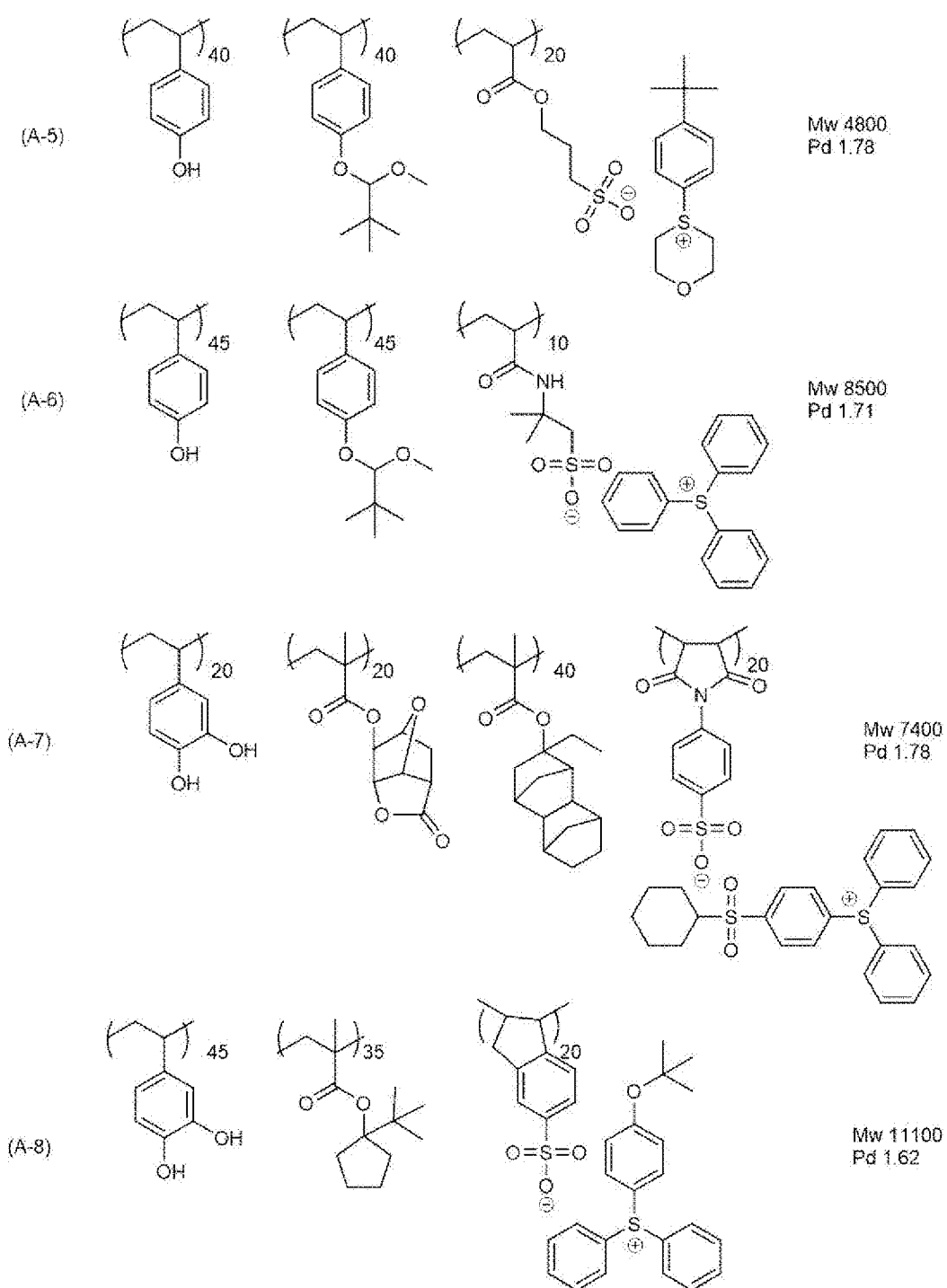
なお、下記表に示される各樹脂は、後述する樹脂A-1の合成方法（合成例1）に準じて合成した。

[0362] [化76]



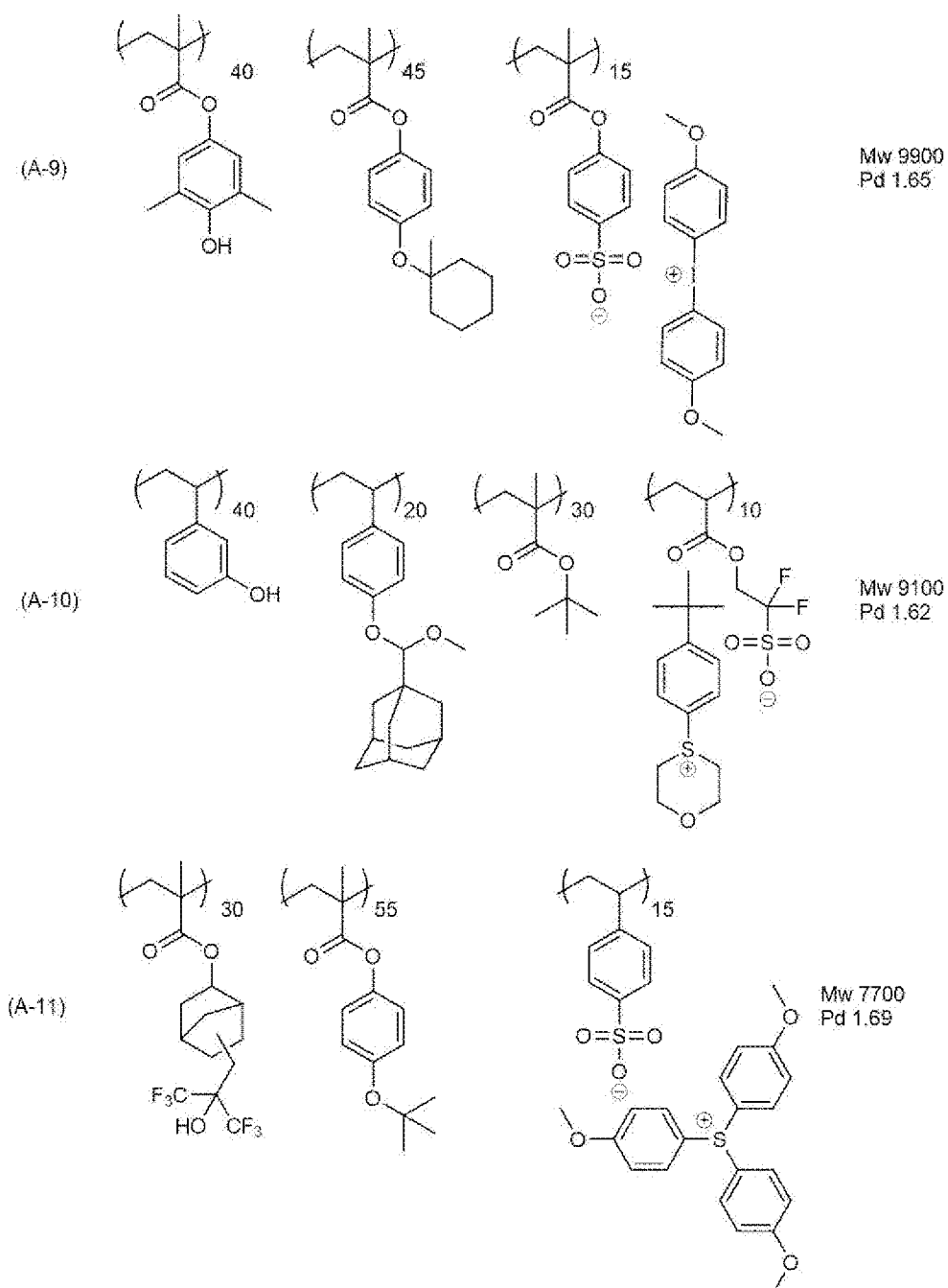
[0363]

[化77]



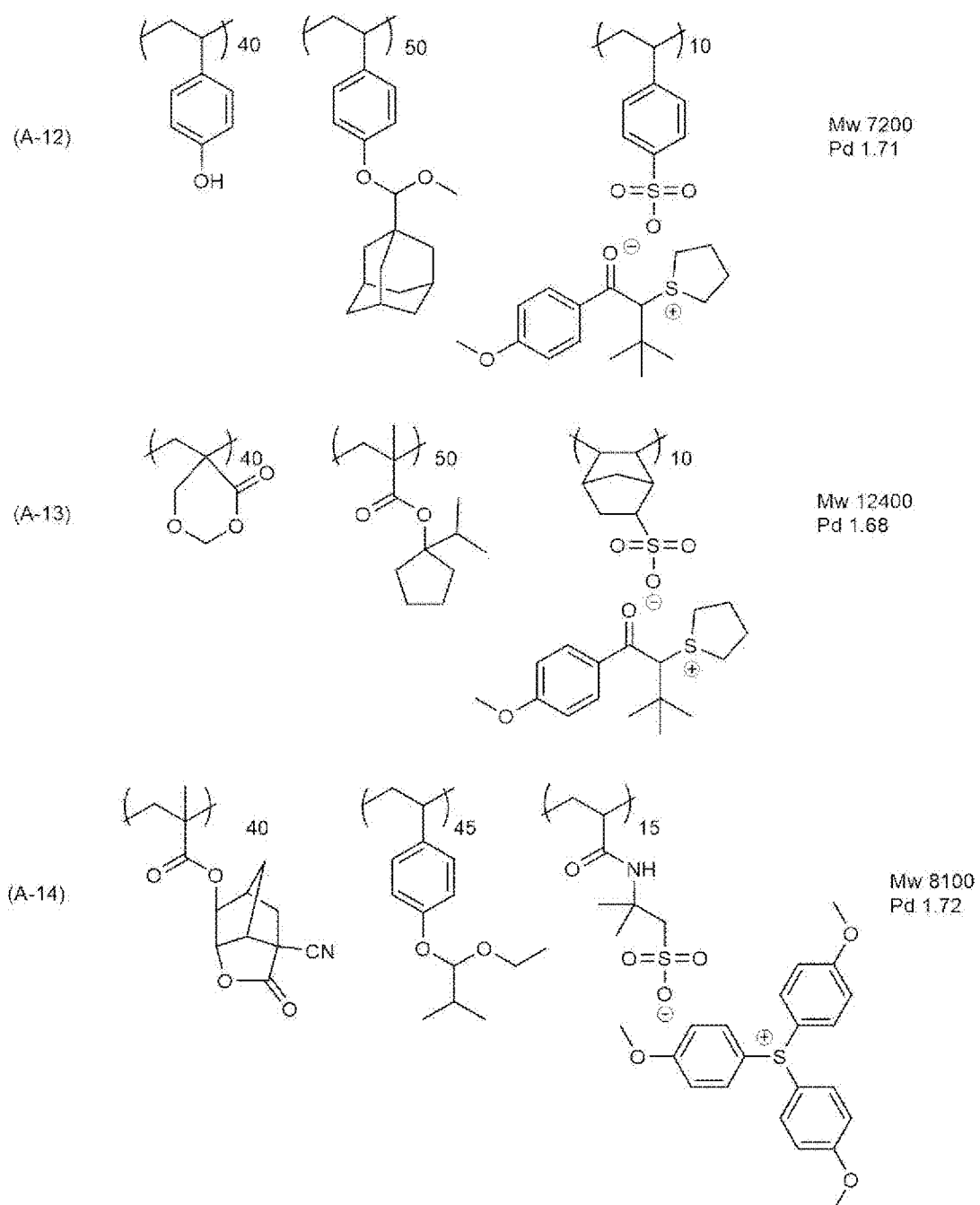
[0364]

[化78]



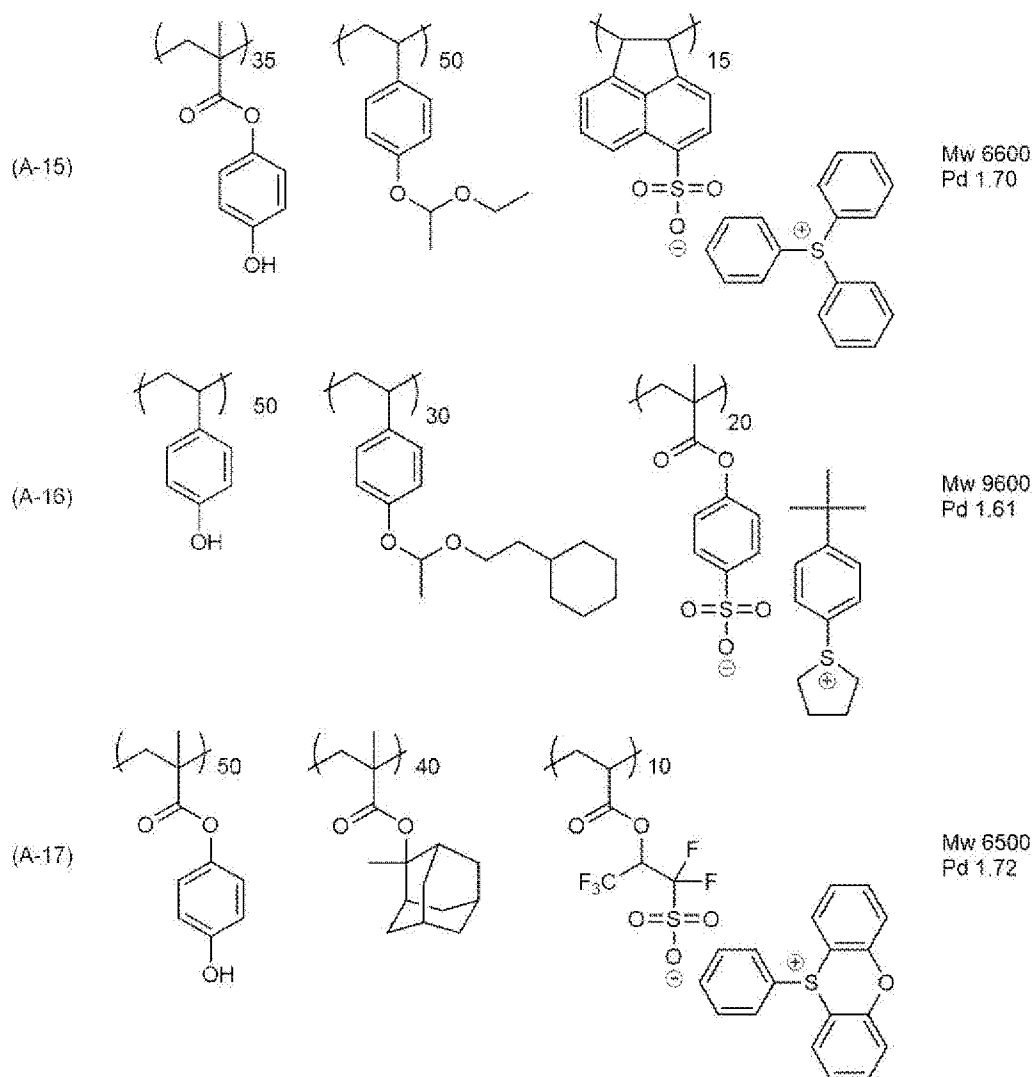
[0365]

[化79]



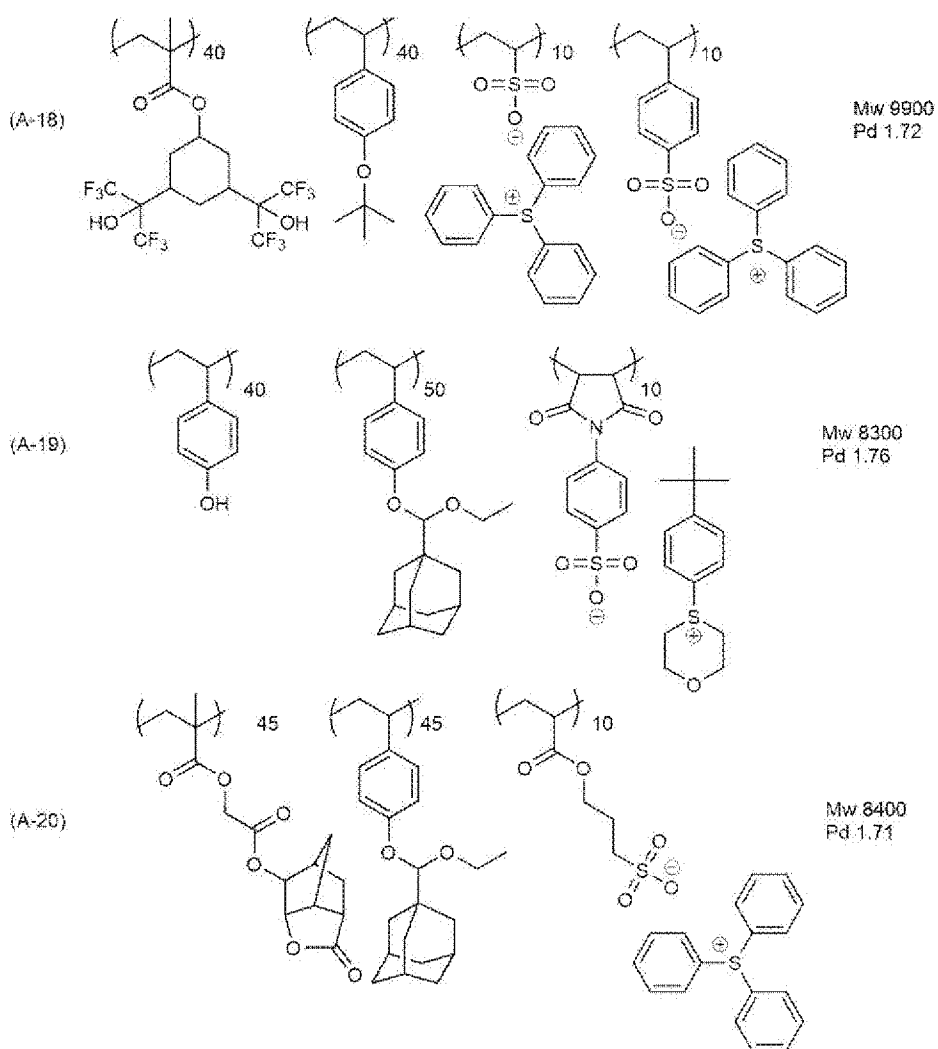
[0366]

[化80]



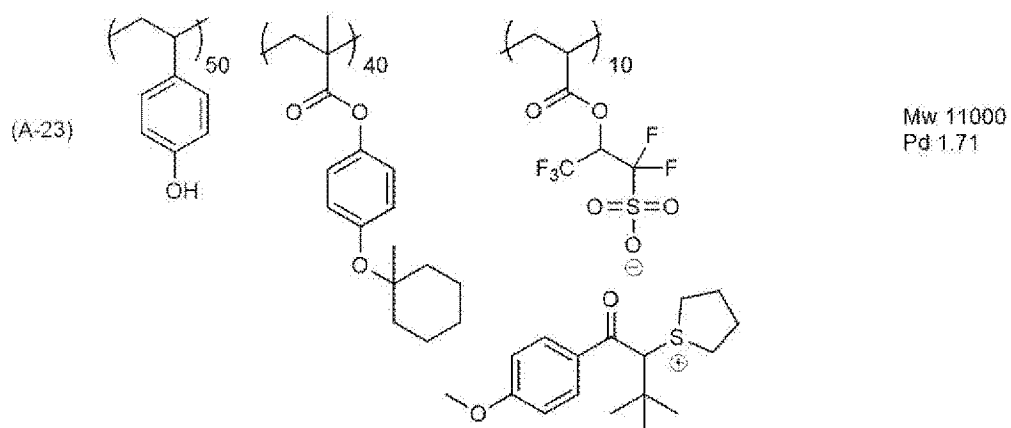
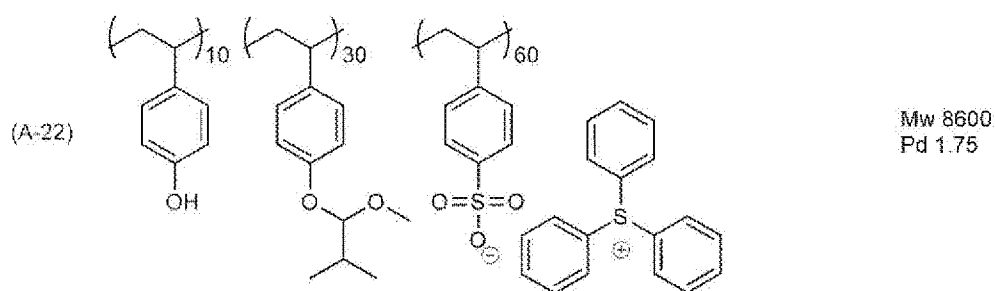
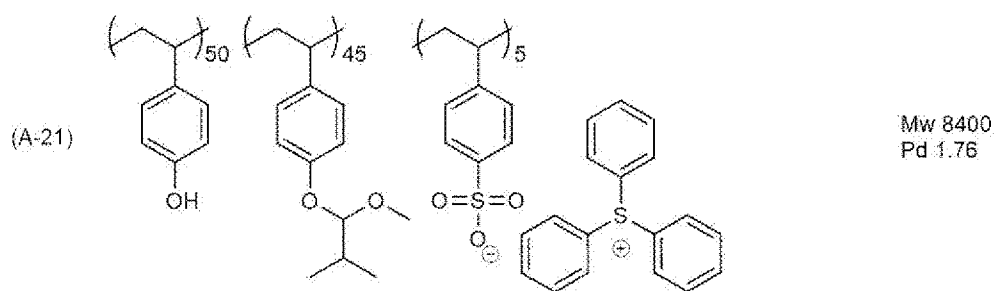
[0367]

[化81]

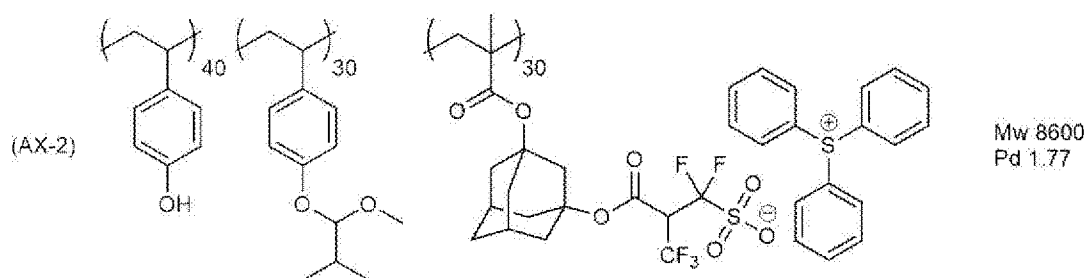


[0368]

## [化82]



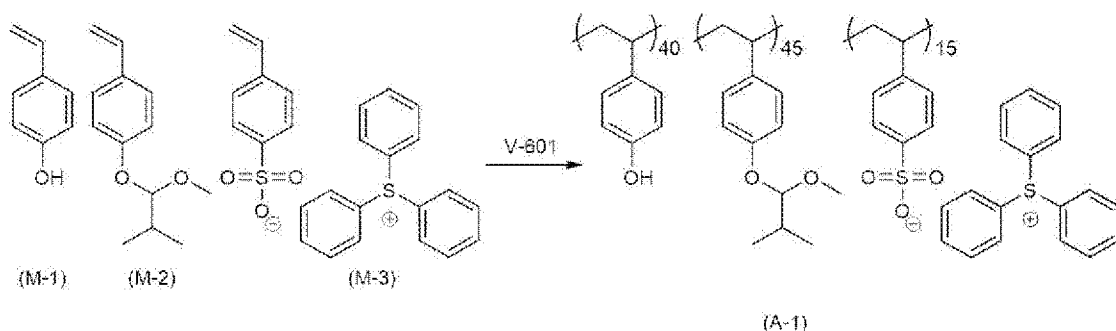
## [0369] [化83]



## [0370] &lt;合成例 1 : 樹脂 A-1 の合成&gt;

シクロヘキサノン (70 g) を窒素気流下にて 85℃ に加熱した。この液に攪拌しながら、下記式 M-1 で表されるモノマー (28.8 g)、下記式 M-2 で表されるモノマー (55.7 g)、下記式 M-3 で表されるモノマー (23.7 g)、シクロヘキサノン (130 g)、及び、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、富士フイルム和光純薬社製〕 (6.0 g) の混合溶液を 3 時間かけて滴下し、反応液を得た。滴下終了後、反応液を 85℃ にて更に 3 時間攪拌した。得られた反応液を放冷後、5000 g の酢酸エチル／ヘプタン (質量比 1 : 9) で再沈殿した後、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、樹脂 A-1 (86 g) を得た。ただし、上記作業は全て黄色灯下で行った。

## [0371] [化84]



## [0372] [添加剤]

レジスト組成物の調製に使用した添加剤 (光酸発生剤又は酸拡散制御剤) の構造を以下に示す。

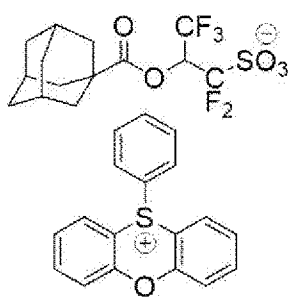
以下において、B-1～B-6 は光酸発生剤に該当する。なお、B-1～B-6 は酸拡散制御剤には該当しない。

D-1、D-4、及び、D-6～D-8 は光酸発生剤を兼ねる酸拡散制御剤 (光崩壊性塩基化合物) に該当する。

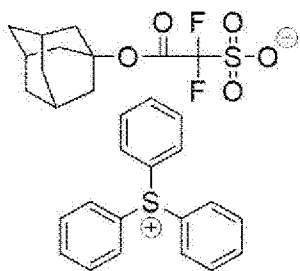
D-2、D-3、及び、D-5 は、光崩壊性塩基化合物以外の酸拡散制御剤に該当する。

## [0373]

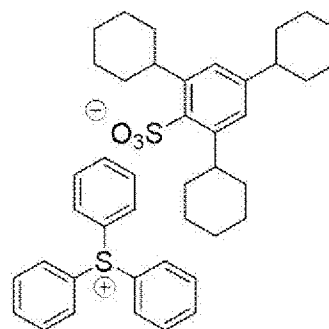
[化85]



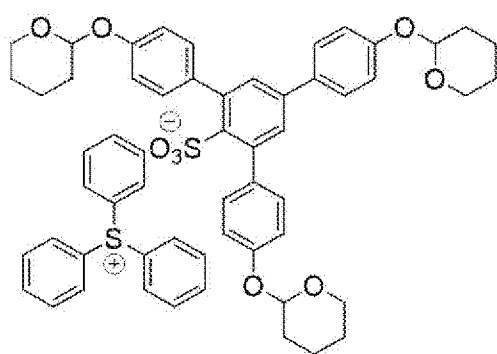
(B-1)



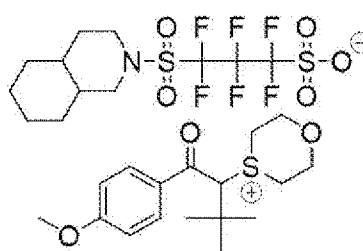
(B-2)



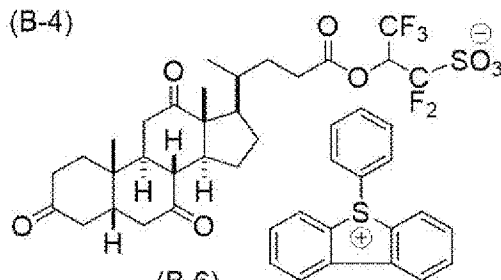
(B-3)



(B-4)



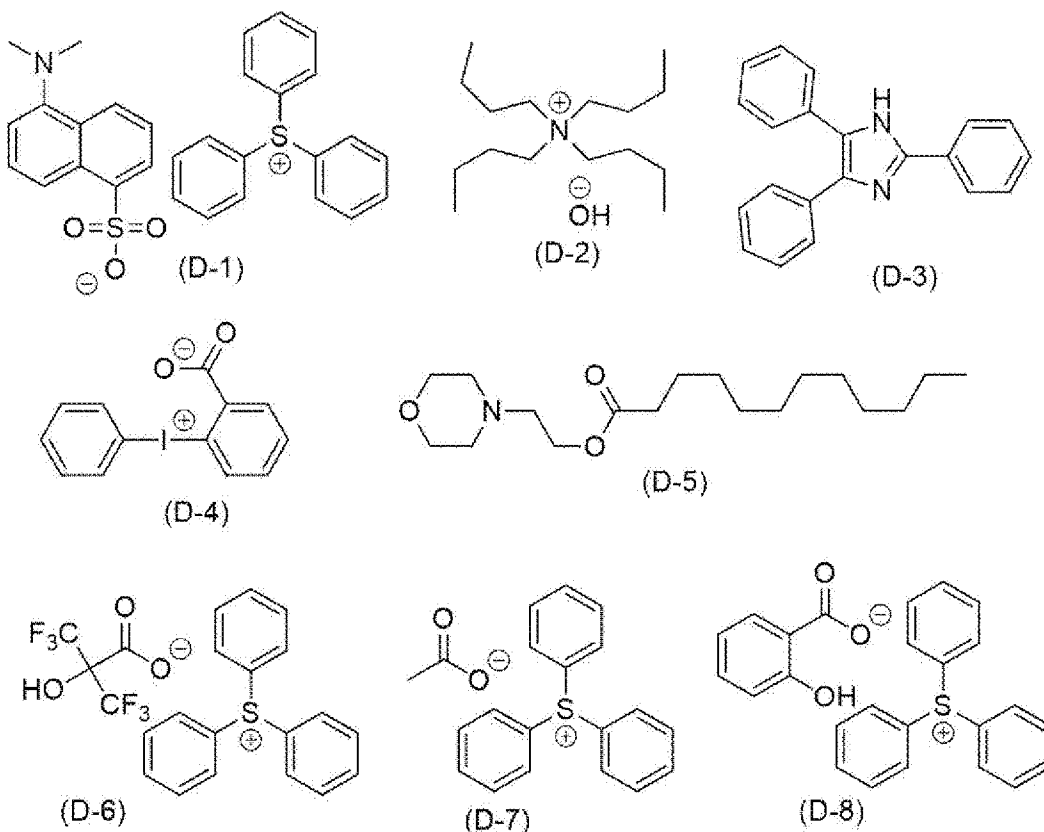
(B-5)



(B-6)

[0374]

## [化86]



## [0375] [界面活性剤]

レジスト組成物の調製に使用した界面活性剤を以下に示す。

W-1: メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業社製; フッ素系)

W-2: メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業社製; フッ素及びシリコン系)

W-3: ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業社製; シリコン系)

W-4: トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル社製)

W-5: K H - 2 0 (A G C セイミケミカル社製)

W-6: P o l y F o x P F - 6 3 2 0 (O M N O V A S o l u t i o n s 社製; フッ素系)

## [0376] [溶剤]

レジスト組成物の調製に使用した溶剤を以下に示す。

SL-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)

SL-2 : 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

SL-3 : 2-ヘプタノン

SL-4 : 乳酸エチル

SL-5 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL-6 : シクロヘキサノン

SL-7 :  $\gamma$ -ブチロラクトン

SL-8 : プロピレンカーボネート

#### [0377] [レジスト組成物の調製]

後段に示す表1に示す種類及び量の各成分（樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、界面活性剤）を、表1に示す溶剤に溶解させ、得られた溶解液を0.02  $\mu$ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、各実施例又は比較例のレジスト組成物を得た。

なお、各成分を溶解させる溶剤の量は、最終的に得られるレジスト組成物の固形分濃度が3.0質量%になるように調整した。

なお、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。

#### [0378] [試験]

##### [レジスト膜の作製]

各実施例又は比較例のレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した6インチSi (シリコン) ウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用いて塗布し、130℃、300秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚100nmのレジスト膜を得た。

ここで、1インチは、0.0254mである。

#### [0379] [EB (電子線) 露光試験]

上述の方法で得られたレジスト膜が配置されたウェハに、電子線描画装置 (アドバンテスト社製; F7000S、加速電圧50KeV) を用いて、パターン照射を行った。この際、ライン/スペース=1/1のラインアンドス

ペースが形成されるように描画を行った。電子線描画（パターン照射）後、上記ウェハを、 $100^{\circ}\text{C}$ 、60秒間ホットプレート上で加熱し、更に、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液に60秒間浸漬した。次に、上記ウェハを30秒間、水でリンスした。その後、 $4000\text{rpm}$ の回転数で30秒間上記ウェハを回転させた後、 $95^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベークを行い乾燥した。

[0380] <LWRの評価>

上述の〔EB（電子線）露光試験〕に示した方法で解像した線幅が $50\text{nm}$ のラインアンドスペースパターン（ライン／スペース＝1／1）を、測長走査型電子顕微鏡（SEM（日立製作所社製S-9380I））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（160点）で観測し、その測定ばらつきの $3\sigma\text{ (nm)}$ をLWRの値として評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

また、パターンを形成するための電子線の露光量は、照射したパターンを再現する最適照射量とした。

[0381] <EL（露光ラチチュード）の評価>

上述の〔EB（電子線）露光試験〕に示した方法で解像したラインアンドスペースパターンを測長走査型電子顕微鏡（日立製作所社製S-9380I）により観測し、照射したパターン（線幅が $50\text{nm}$ のラインアンドスペースパターン（ライン／スペース＝1／1））を再現する時の露光量を確認し、この露光量を最適露光量（ $E_{opt}$ ）（ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）とした。求めた最適露光量（ $E_{opt}$ ）を基準とし、次いで目的の値である $50\text{nm}$ の $\pm 10\%$ （即ち、 $45\text{nm}$ および $55\text{nm}$ ）となるときの露光量を求めた。そして、次式で定義される露光ラチチュード（EL、単位：%）を算出した。ELの値が大きいほど、露光量変化による性能変化が小さく、良好である。

露光ラチチュード（%）：「 $|E_{opt} - \text{パターンの線幅が} 45\text{nm} \text{となる際の露光量}| \div E_{opt} \times 100$ 」、及び、「 $|E_{opt} - \text{パターンの線幅が} 55\text{nm} \text{となる際の露光量}| \div E_{opt} \times 100$ 」のうちの小さいほうの値

[0382] <倒れマージン（パターン倒れ抑制性）の評価>

上述の〔E B（電子線）露光試験〕に示した方法で解像したラインアンドスペースパターンについて、ピッチが150nmで、ライン／スペース＝1／1のパターンを解像する露光量をE0とした。露光量E0から露光量を大きくしたときに、ラインパターンが倒れ始めたときのスペース幅（単位：nm）を「倒れマージン（パターン倒れ抑制性）」の指標とした。上記の値が大きいほど性能が良好であることを示す。

[0383] 〔EUV（極紫外線）露光試験〕

上述の方法で得られたレジスト膜が配置されたウェハに対して、EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA（開口数）0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝1／1）を使用して、パターン露光を行った。

露光後、上記ウェハを、ホットプレート上で、100℃で90秒間加熱し、更に、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液に60秒間浸漬した。次に、上記ウェハを、30秒間、水でリンスした。その後、4000rpmの回転数で30秒間上記ウェハを回転させた後、95℃で60秒間ベークを行い乾燥した。

[0384] <LWRの評価>

上述の方法で解像した線幅が50nmのラインアンドスペースパターン（ライン／スペース＝1／1）を、測長走査型電子顕微鏡（SEM（日立製作所社製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（160点）で観測し、その測定ばらつきの3σ（nm）をLWRの値として評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0385] 〔結果〕

各実施例又は比較例のレジスト組成物の配合及びその特徴と、評価結果を下記表に示す。

表中、「量（g）」欄は、各固形分成分（樹脂、添加剤、界面活性剤）の添加量（g）を示す。

溶剤についての「質量比」欄は、各溶剤の混合比（質量比）を示す。

「繰り返し単位（a）の脱離後分子量」欄は、各樹脂中の繰り返し単位（a）の脱離基を水素原子に置き代えてなる繰り返し単位の分子量を示す。

「酸発生量（mmol/g）」欄は、各レジスト組成物の全固形分に対する、繰り返し単位（a）と光酸発生剤との合計モル量を示す。

[0386] [表1]

| 表1    | 樹脂   |          |                      | 添加剤 |          |     |          | 界面活性剤 |          | 溶剤        |       | 酸発生量<br>(mmol/g) | EB露光 |      |               |     | EUV露光 |
|-------|------|----------|----------------------|-----|----------|-----|----------|-------|----------|-----------|-------|------------------|------|------|---------------|-----|-------|
|       | 種類   | 量<br>(g) | 繰り返し単位(a)の<br>脱離後分子量 | 種類  | 量<br>(g) | 種類  | 量<br>(g) | 種類    | 量<br>(g) | 種類        | 質量比   |                  | LWR  | EL   | パターン<br>倒れ抑制性 | LWR |       |
| 実施例1  | A-1  | 10       | 184                  |     |          | D-3 | 0.2      | W-5   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.71             | 4.2  | 17.8 | 131           | 4.2 |       |
| 実施例2  | A-2  | 8        | 256                  |     |          | D-6 | 2        | W-3   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 1.05             | 4.0  | 18.1 | 134           | 4.1 |       |
| 実施例3  | A-3  | 10       | 242                  |     |          | D-2 | 0.2      | W-4   | 0.003    | SL-4/SL-2 | 80/20 | 0.78             | 4.4  | 17.6 | 130           | 4.4 |       |
| 実施例4  | A-4  | 9        | 284                  |     |          | D-1 | 1        | W-1   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.56             | 4.4  | 17.7 | 130           | 4.5 |       |
| 実施例5  | A-5  | 9        | 194                  |     |          | D-1 | 1        | W-1   | 0.003    | SL-3/SL-5 | 60/40 | 1.00             | 3.8  | 18.3 | 135           | 3.9 |       |
| 実施例6  | A-6  | 8        | 207                  | B-5 | 1        | D-4 | 1        | W-1   | 0.003    | SL-1/SL-7 | 60/40 | 0.84             | 4.2  | 17.9 | 131           | 4.3 |       |
| 実施例7  | A-7  | 9        | 253                  |     |          | D-7 | 1        | W-2   | 0.003    | SL-1/SL-6 | 60/40 | 0.88             | 4.3  | 17.8 | 132           | 4.2 |       |
| 実施例8  | A-8  | 9        | 196                  | B-3 | 1        | D-5 | 0.2      | W-6   | 0.003    | SL-4/SL-5 | 50/50 | 0.88             | 4.2  | 17.8 | 131           | 4.3 |       |
| 実施例9  | A-9  | 9        | 242                  |     |          | D-7 | 1        | W-3   | 0.003    | SL-1/SL-7 | 60/40 | 0.77             | 4.3  | 17.9 | 132           | 4.2 |       |
| 実施例10 | A-10 | 9        | 216                  | B-2 | 1        | D-8 | 1        | W-4   | 0.003    | SL-3/SL-5 | 60/40 | 0.80             | 4.2  | 17.8 | 132           | 4.3 |       |
| 実施例11 | A-11 | 9        | 184                  |     |          | D-4 | 1        | W-5   | 0.003    | SL-4/SL-5 | 60/40 | 0.73             | 4.1  | 18.0 | 127           | 4.1 |       |
| 実施例12 | A-12 | 9        | 184                  |     |          | D-6 | 1        | W-1   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.62             | 4.2  | 17.9 | 132           | 4.3 |       |
| 実施例13 | A-13 | 9        | 174                  |     |          | D-8 | 1        | W-6   | 0.003    | SL-1/SL-8 | 70/30 | 0.72             | 4.0  | 18.1 | 126           | 4.1 |       |
| 実施例14 | A-14 | 10       | 207                  |     |          | D-3 | 0.2      | W-2   | 0.003    | SL-6      | 100   | 0.52             | 4.6  | 17.4 | 123           | 4.6 |       |
| 実施例15 | A-15 | 9        | 232                  | B-4 | 1        | D-5 | 0.2      | W-2   | 0.003    | SL-1/SL-8 | 90/10 | 0.67             | 4.7  | 17.5 | 130           | 4.6 |       |
| 実施例16 | A-16 | 10       | 242                  |     |          | D-2 | 0.2      | W-4   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.83             | 4.4  | 17.7 | 130           | 4.4 |       |
| 実施例17 | A-17 | 8        | 284                  | B-6 | 2        | D-3 | 0.2      | W-6   | 0.003    | SL-1/SL-2 | 60/40 | 0.55             | 4.6  | 17.4 | 130           | 4.5 |       |
| 実施例18 | A-18 | 10       | 108/184              |     |          | D-3 | 0.2      | W-3   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 90/10 | 0.56             | 4.5  | 17.6 | 124           | 4.4 |       |
| 実施例19 | A-19 | 9        | 253                  |     |          | D-6 | 1        | W-2   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 70/30 | 0.57             | 4.4  | 17.7 | 130           | 4.5 |       |
| 実施例20 | A-20 | 8        | 184                  | B-1 | 2        | D-5 | 0.2      | W-5   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 80/20 | 0.52             | 4.4  | 17.7 | 126           | 4.4 |       |
| 実施例21 | A-21 | 6.6      | 184                  | B-3 | 3        | D-3 | 0.2      | W-5   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.65             | 4.4  | 17.7 | 132           | 4.5 |       |
| 実施例22 | A-21 | 7.7      | 184                  | -   | -        | D-8 | 3.5      | W-5   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.98             | 4.1  | 18.1 | 133           | 4   |       |
| 実施例23 | A-22 | 10       | 184                  | -   | -        | D-3 | 0.2      | W-1   | 0.003    | SL-1/SL-2 | 60/40 | 1.72             | 4.0  | 18.1 | 133           | 4.1 |       |
| 実施例24 | A-23 | 9        | 284                  |     |          | D-1 | 1        | W-1   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.59             | 4.5  | 17.6 | 130           | 4.6 |       |
| 比較例1  | AX-1 | 6        | -                    | B-3 | 4        | D-2 | 0.2      | W-1   | 0.003    | SL-1/SL-2 | 60/40 | 0.59             | 7.1  | 10.5 | 84            | 7.1 |       |
| 比較例2  | AX-2 | 10       | 476                  | -   | -        | D-3 | 0.2      | W-5   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.89             | 6.1  | 13.3 | 103           | 6.1 |       |
| 比較例3  | A-21 | 10       | 284                  | -   | -        | D-3 | 0.2      | W-5   | 0.003    | SL-1/SL-5 | 60/40 | 0.28             | 5.8  | 13.4 | 115           | 5.9 |       |

[0387] 表に示す結果より、本発明のレジスト組成物は、形成されるパターンのLWRを小さくでき、また、露光ラチチュード、及び、形成されるパターンのパターン倒れ抑制性にも優れることが確認された。

なお、レジスト膜を形成する基材を、Siウェハからクロム基板に変更しても、同様の結果が得られた。

[0388] 「レジスト組成物の全固形分に対する、繰り返し単位（a）と光酸発生剤との合計モル量が0.70mmol/g以上であること」、「レジスト組成

物の全固形分に対する、繰返し単位（a）と光酸発生剤との合計モル量が 1.00 mmol/g 以上であること」、「樹脂中の繰返し単位（a）の脱離基を水素原子に置き代えてなる繰返し単位の分子量が 200 以下であること」、及び、「光酸発生剤が光崩壊性塩基化合物を含むこと」、の各要件を満たす数が多いほど、形成されるパターンの LWR をより小さくでき、露光ラチチュードもより優れることが確認された。

[0389] また、樹脂（A）が、芳香族性水酸基を有する繰返し単位（好ましくは式（A2）で表される繰返し単位）を有する場合、パターン形成時のパターン倒れもより抑制できることが確認された。

[0390] また、実施例 6 について、レジスト組成物に使用される樹脂 A-6 を、A-6 及び A-10 の当重量の混合物に変えた他は同様にしてレジスト組成物を作成した。このようなレジスト組成物を用いて実施例 6 と同様に試験したところ、実施例 6 と同様の評価を行ったところ、実施例 6 と同様の結果が得られた。

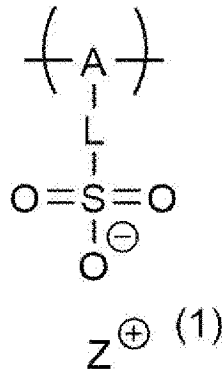
[0391] 実施例 6 について、レジスト組成物に使用される B-5 を、B-5 及び B-2 の当重量の混合物に変えた他は同様にしてレジスト組成物を作成した。実施例 6 と同様の評価を行ったところ、実施例 6 と同様の結果が得られた。

[0392] 実施例 6 について、レジスト組成物に使用される D-4 を、D-4 及び D-8 の当重量の混合物に変えた他は同様にしてレジスト組成物を作成した。このようなレジスト組成物を用いて実施例 6 と同様に試験したところ、実施例 6 と同様の評価を行ったところ、実施例 6 と同様の結果が得られた。

## 請求の範囲

- [請求項1] 繰り返し単位（a）を有する樹脂（A）を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、
- 前記繰り返し単位（a）は、活性光線又は放射線の照射により脱離基が脱離して酸を発生するイオン性の基を有し、かつ、前記脱離基を水素原子に置き代えてなる繰り返し単位の分子量が300以下となり、
- 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含まない場合、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、前記繰り返し単位（a）のモル量が、0.50 mmol/g以上であり、
- 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む場合、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、前記繰り返し単位（a）と前記化合物との合計モル量が、0.50 mmol/g以上である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記繰り返し単位（a）中の前記脱離基を水素原子に置き代えてなる繰り返し単位の分子量が200以下となる、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項3] 低分子化合物である前記化合物を含む、請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記化合物が、イオン性の化合物である、請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記繰り返し単位（a）が、一般式（1）で表される繰り返し単位である、請求項1～4のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



一般式（１）中、Ａは、樹脂の主鎖を構成する基を表す。

Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。

$\text{Z}^+$ は、有機カチオンを表す。

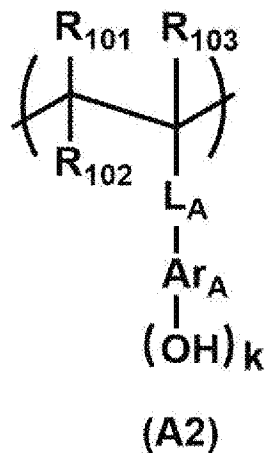
[請求項6]      Ａが、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基であり、

Ｌが、単結合、又は、水素原子及び炭素原子からなる群から選択される原子のみからなる基である、請求項５に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項7]      前記樹脂（Ａ）が、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が向上する樹脂である、請求項１～６のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項8]      前記樹脂（Ａ）が、一般式（Ａ２）で表される繰り返し単位を有する、請求項１～７のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



一般式 (A2) 中、 $R_{101}$ 、 $R_{102}$ 、及び、 $R_{103}$ は、各々独立に、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、アルキルオキシカルボニル基を表す。

$L_A$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$Ar_A$ は、芳香環基を表す。

$k$ は、1～5の整数を表す。

ただし、 $R_{102}$ は $Ar_A$ と結合してもよく、その場合の $R_{102}$ は単結合又はアルキレン基を表す。

[請求項9]

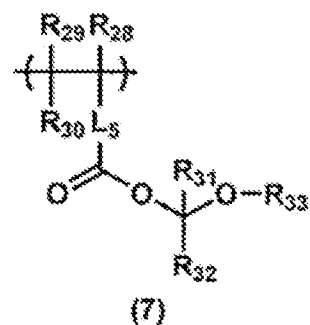
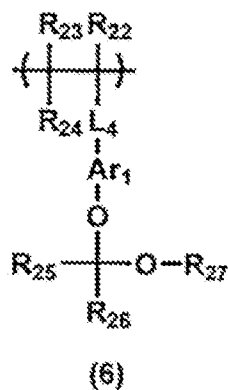
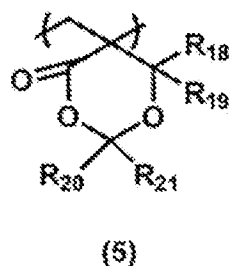
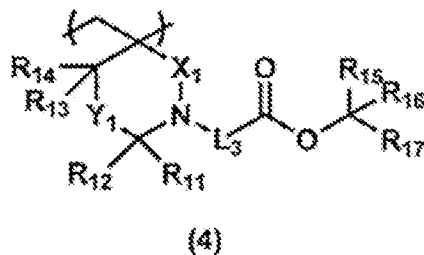
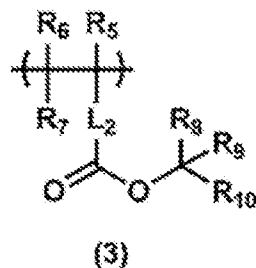
前記樹脂 (A) が、酸分解性基を有する繰り返し単位を有し、

前記酸分解性基を有する繰り返し単位は、酸の作用により分解して、カルボキシル基、及び、芳香族性水酸基からなる群から選択される1以上の基を生じる、請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項10]

前記酸分解性基を有する繰り返し単位が、一般式 (3)～(7)のいずれかで表される繰り返し単位である、請求項9に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



一般式(3)中、 $R_5 \sim R_7$ は、各々独立に、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。

$L_2$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_8 \sim R_{10}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。なお、 $R_8 \sim R_{10}$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(4)中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。ただし、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ のうち少なくとも一方は有機基を表す。

$X_1$ は、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、又は、 $-SO_2-$ を表す。

$Y_1$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は、 $-NR_{34}$ を表す。 $R_{34}$ は水素原子又は有機基を表す。

$L_3$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{15} \sim R_{17}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、ア

リール基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。なお、 $R_{15}$ ～ $R_{17}$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(5)中、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

$R_{20}$ 及び $R_{21}$ は、各々独立に、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、又は、アルケニル基を表す。なお、 $R_{20}$ と $R_{21}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(6)中、 $R_{22}$ ～ $R_{24}$ は、各々独立に、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。

$L_4$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$A_{r1}$ は、芳香環基を表す。

$R_{25}$ ～ $R_{27}$ は、各々独立に、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、又は、アルケニル基を表す。

なお、 $R_{26}$ と $R_{27}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

また、 $R_{24}$ 又は $R_{25}$ は $A_{r1}$ と結合してもよい。

一般式(7)中、 $R_{28}$ ～ $R_{30}$ は、各々独立に、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。

$L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{31}$ 及び $R_{32}$ は、各々独立に、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、又は、アルケニル基を表す。

$R_{33}$ 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、又は、アルケニル基を表す。なお、 $R_{32}$ と $R_{33}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項11]

前記酸分解性基を有する繰り返し単位が、前記一般式(6)～(7)のいずれかで表される繰り返し単位である、請求項10に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項12] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含まない場合、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、前記繰り返し単位 (a) のモル量が、 $0.70 \text{ mmol/g}$  以上であり、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む場合、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、前記繰り返し単位 (a) と前記化合物との合計モル量が、 $0.70 \text{ mmol/g}$  以上である、請求項1～11のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項13] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含まない場合、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、前記繰り返し単位 (a) のモル量が、 $1.00 \text{ mmol/g}$  以上であり、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む場合、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対する、前記繰り返し単位 (a) と前記化合物との合計モル量が、 $1.00 \text{ mmol/g}$  以上である、請求項1～12のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項14] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記化合物を含み、

前記化合物が、光崩壊性塩基化合物を含む、請求項1～13のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

[請求項16] 請求項1～14のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板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17]      請求項16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/JP2022/001257

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08F 212/08**(2006.01)i; **C08F 220/18**(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i  
 FI: G03F7/039 601; C08F212/08; C08F220/18; G03F7/20 521; G03F7/004 503A; G03F7/004 501

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004; G03F7/039

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 1971-2022  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2015-138232 A (FUJIFILM CORP.) 30 July 2015 (2015-07-30)<br>paragraphs [0153], [0168], [0237], [0324]-[0360], examples 1-15, 1-20 | 1-17                  |
| Y         |                                                                                                                                      | 14                    |
| X         | JP 2011-195812 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 06 October 2011 (2011-10-06)<br>paragraphs [0153], [0174]-[0206], examples 1-50      | 1, 3-5, 7-13, 15-17   |
| Y         |                                                                                                                                      | 14                    |
| A         |                                                                                                                                      | 2, 6                  |
| X         | JP 2007-192907 A (FUJIFILM CORP.) 02 August 2007 (2007-08-02)<br>paragraphs [0066], [0098]-[0106], example 9                         | 1-2, 8, 12-13, 15-17  |
| A         |                                                                                                                                      | 3-7, 9-11, 14         |

☐ 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

15 March 2022

Date of mailing of the international search report

22 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)  
 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/JP2022/001257**

| Patent document<br>cited in search report |             |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                                                                                                                | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2015-138232 | A | 30 July 2015                         | (Family: none)                                                                                                                                         |                                      |
| JP                                        | 2011-195812 | A | 06 October 2011                      | US 2011/0212391 A1<br>paragraphs [0150], [0171]-<br>[0192], examples 1-50<br>EP 2362268 A1<br>KR 10-2011-0098664 A<br>CN 102321212 A<br>TW 201202851 A |                                      |
| JP                                        | 2007-192907 | A | 02 August 2007                       | (Family: none)                                                                                                                                         |                                      |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08F 212/08(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i;<br>G03F 7/20(2006.01)i<br>FI: G03F7/039 601; C08F212/08; C08F220/18; G03F7/20 521; G03F7/004 503A; G03F7/004 501                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                  |                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>G03F7/004; G03F7/039<br>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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2022年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2022年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2022年<br>国際調査で利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）<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                  |                                                               |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                  |                                                               |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                | 関連する<br>請求項の番号                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2015-138232 A（富士フイルム株式会社）30.07.2015（2015-07-30）<br>[0153], [0168], [0237], [0324] - [0360], 実<br>施例1-15, 1-20 | 1-17                                                          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                  | 14                                                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2011-195812 A（信越化学工業株式会社）06.10.2011（2011-10-06）<br>[0153], [0174] - [0206], 実施例1-50                           | 1, 3-5, 7-13, 15-17                                           |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                  | 14                                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                  | 2, 6                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2007-192907 A（富士フイルム株式会社）02.08.2007（2007-08-02）<br>[0066], [0098] - [0106], 実施例9                              | 1-2, 8, 12-13, 15-17                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                  | 3-7, 9-11, 14                                                 |
| <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。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                  |                                                               |
| * 引用文献のカテゴリー<br>“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<br>“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<br>公表されたもの<br>“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<br>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<br>付す）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>後に公表された文献<br>“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<br>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<br>用するもの<br>“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<br>又は進歩性がないと考えられるもの<br>“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<br>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<br>いと考えられるもの<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                  |                                                               |
| 国際調査を完了した日<br>15.03.2022                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                  | 国際調査報告の発送日<br>22.03.2022                                      |
| 名称及びあて先<br>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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                  | 権限のある職員（特許庁審査官）<br>塚田 剛士 2H 8359<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3231 |

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/001257

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献                                                                                                                               | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| JP   | 2015-138232 | A | 30.07.2015 | (ファミリーなし)                                                                                                                                 |     |
| JP   | 2011-195812 | A | 06.10.2011 | US 2011/0212391 A1<br>[0150], [0171]-[0192],<br>Examples1-50<br>EP 2362268 A1<br>KR 10-2011-0098664 A<br>CN 102321212 A<br>TW 201202851 A |     |
| JP   | 2007-192907 | A | 02.08.2007 | (ファミリーなし)                                                                                                                                 |     |