

(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
2023年2月2日(02.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/008127 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 327/06 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) C07D 295/26 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026923

(22) 国際出願日: 2022年7月7日(07.07.2022)

(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 2021-124858 2021年7月29日(29.07.2021) 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: 川端 健志 (KAWABATA Takeshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 上村 稔 (UEMURA Minoru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 土村 智

孝 (TSUCHIMURA Tomotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 米倉 潤造, 外 (YONEKURA Junzo et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 M0棟6F Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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,

(54) Title: ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE 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、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: An actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition is provided which has excellent storage stability and which enables excellent pattern shapes to be obtained when forming fine patterns (specifically, with a line width or space width less than or equal to 50 nm). This actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film is an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition that contains a compound (I) that generates an acid when irradiated by actinic rays or radiation, wherein the aforementioned compound (I) has two or more acid anionic groups and the same number of cationic groups, wherein at least one among the aforementioned acid anionic groups and at least one among the aforementioned cationic groups are linked by a covalent bond, and two or more acid groups generated by the aforementioned compound (I) by irradiation of the actinic rays or radiation include at least two acid groups with different acid dissociation constants (pKa).

(57) 要約: 保存安定性に優れるとともに、微細(特に、線幅又はスペース幅が50nm以下)のパターン形成において、優れたパターン形状が得られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物等を提供する。感活性光線性又は感放射線性膜は、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(I)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、上記化合物(I)は、2個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、上記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と上記カチオン性基の内の少なくとも1個とが共有結合を介して連結され、活性光線又は放射線の照射によって上記化合物(I)が発生する2個以上の酸基は、酸解離定数(pKa)が異なる少なくとも2個の酸基を含む。

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

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、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及び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、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。より詳細には、本発明は、超LSI (Large Scale Integration) 及び高容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作成プロセス並びに高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロリソグラフィプロセス、並びにその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、IC (Integrated Circuit)、LSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、更にKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られ、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。また、更に解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法の開発が進んでいる。

[0003] また、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線 (EB)、X線及び極紫外線 (EUV) 等を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。これ

に伴い、各種の放射線に有効に感応し、感度及び解像度に優れた化学増幅型レジスト組成物が開発されている。

[0004] 例えば、特許文献1及び2には、特定の一般式（Z1）で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-167825号公報

特許文献2：国際公開第2013/121819号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、パターンの微細化が進められており、このようなパターンを形成するための感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の諸性能について、更なる向上が求められている。

特許文献1～2に記載されている従来技術によれば、感度等の性能に優れるが、特に、微細パターンにおけるパターン形状において、更なる改善の余地があった。

[0007] そこで、本発明の課題は、保存安定性に優れるとともに、微細（特に、線幅又はスペース幅が50nm以下）のパターン形成において、優れたパターン形状が得られる、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にある。また、本発明の別の課題は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いた感活性光線性又は感放射線性膜、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にある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0009] [1]

活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物（１）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記化合物（１）は、２個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、

上記酸アニオン性基の内の少なくとも１個と上記カチオン性基の内の少なくとも１個とが共有結合を介して連結され、

活性光線又は放射線の照射によって上記化合物（１）が発生する２個以上の酸基は、酸解離定数（ pK_a ）が異なる少なくとも２個の酸基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0010] [２]

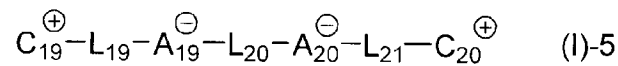
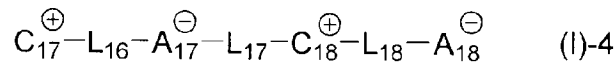
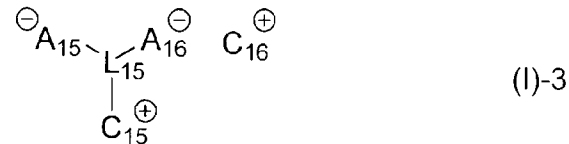
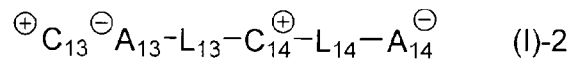
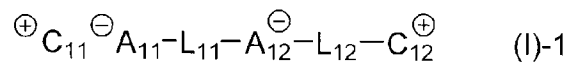
上記化合物（１）が、カチオン性基１個と酸アニオン性基２個が共有結合を介して連結された化合物である、[１]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0011] [３]

上記化合物（１）が、下記一般式（１）－１～（１）－５のいずれかで表される化合物である、[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。

[0012]

[化1]



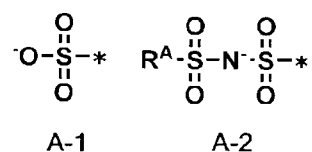
[0013] 一般式 (I) - 1 ~ (I) - 5 中、

 $\text{A}_{11}^{-} \sim \text{A}_{20}^{-}$ は、各々独立に、酸アニオン性基を表す。 $\text{C}_{11}^{+} \sim \text{C}_{20}^{+}$ は、各々独立に、カチオン性基を表す。 $\text{L}_{11} \sim \text{L}_{14}$ 、及び $\text{L}_{16} \sim \text{L}_{21}$ は、各々独立に、2価の有機基を表す。 L_{15} は、3価の有機基を表す。

[0014] [4]

上記一般式 (I) - 1 ~ (I) - 5 中の A_{11}^{-} 、 $\text{A}_{13}^{-} \sim \text{A}_{16}^{-}$ 、 A_{18}^{-} が、各々独立に、下記式 (A-1) 又は (A-2) で表される酸アニオン性基を表す、[3]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0015] [化2]



[0016] 上記式 (A-1) ~ (A-2) 中、

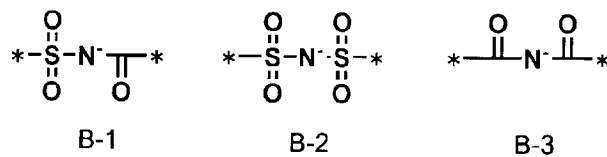
 R^{A} は、有機基を表す。

*は、結合位置を表す。

[0017] [5]

上記一般式 (1) - 1、(1) - 4 及び (1) - 5 中の A_{12}^- 、 A_{17}^- 、 A_{19}^- 、 A_{20}^- が、各々独立に、下記式 (B-1) ~ (B-3) のいずれかで表される酸アニオン性基を表す、[3] 又は [4] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0018] [化3]



[0019] 上記式 (B-1) ~ (B-3) 中、

*は、結合位置を表す。

[0020] [6]

活性光線又は放射線の照射によって上記化合物 (1) が発生する 2 個以上の酸基の pK_a において、 pK_a の最大値と最小値の差が 1.60 以上である、[1] ~ [5] のいずれか 1 項記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[7]

上記化合物 (1) が、上記酸アニオン性基の内の 1 個と上記カチオン性基の内の 1 個との一対がイオン結合を介して連結されたイオン性構造を有する化合物である、[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。

[8]

上記化合物 (1) が、上記酸アニオン性基の内の全てと上記カチオン性基の内の全てとが共有結合を介して連結された化合物である、[1]、[3] ~ [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。

[0021] [9]

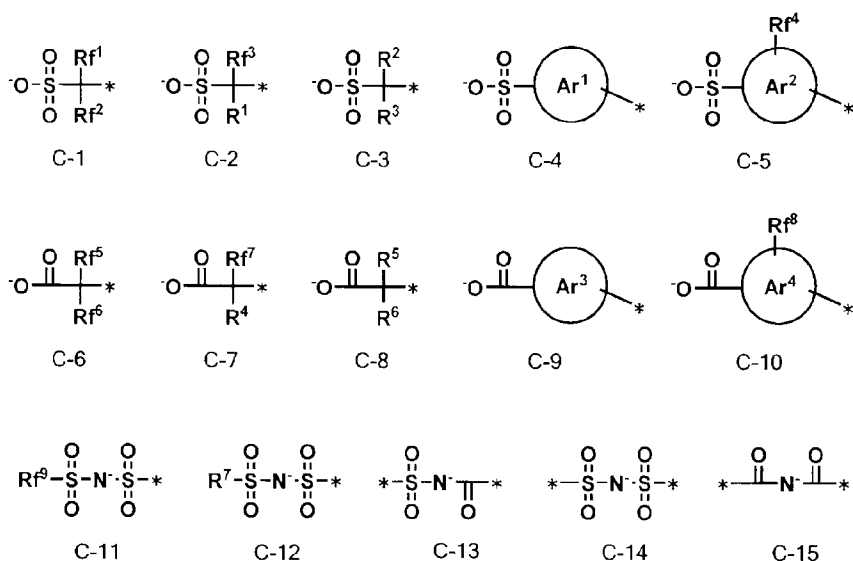
活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物（１）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって

上記化合物（１）は、２個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、

上記酸アニオン性基の内の少なくとも１個と上記カチオン性基の内の少なくとも１個とが共有結合を介して連結され、

上記化合物（１）の２個以上の酸アニオン性基が、下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－１５）からなる群から選択される２種以上のアニオン性基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0022] [化4]



[0023] 上記一般式（Ｃ－１）～（Ｃ－１５）中、

*は、結合位置を表す。

R f 1～R f 8は、それぞれ独立に、フッ素原子、または、１つ以上のフッ素原子を含む１価の置換基を表す。

R f 9は、パーフルオロアルキル基を表す。

R 1～R 7は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子を含まない１価の置換基を表す。

A r 1～A r 4は、それぞれ独立に、芳香環を表す。

[0024] [10]

[1]～[9]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により形成された、感活性光線性又は感放射線性膜。

[0025] [11]

[1]～[9]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により基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程と、

上記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程と、

上記露光された感活性光線性又は感放射線性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。

[0026] [12]

[11]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

[0027] 本発明により、保存安定性に優れるとともに、微細（特に、線幅又はスペース幅が50nm以下）のパターン形成において、優れたパターン形状が得られ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ができる。また、本発明の別の課題は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いた感活性光線性又は感放射線性膜、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ができる。

発明を実施するための形態

[0028] 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含む基をも包含する。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、本明細書中において、「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

置換基としては、特に断らない限り、1 価の置換基が好ましい。

[0029] 本明細書において、「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV 光： Extreme Ultraviolet）、X 線、及び、電子線（EB：Electron Beam）を意味する。

本明細書において、「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

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

本明細書において、「～」とは、その前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

[0030] 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、 $-CO-O-$ 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。

[0031] 本明細書において、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、（メタ）アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

本明細書において、重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、及び、分散度（以下「分子量分布」ともいう。）（ Mw/Mn ）は、GPC（Gel Permeation Chromatography）装置（東ソー社製 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 μ L、カラム：東ソー社製 TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度：40℃、流速：1.0 mL/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。

[0032] 本明細書において、酸解離定数（pKa）とは、水溶液中での pKa を表

し、具体的には、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求められる値である。

本明細書中に記載した 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。

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)。

[0033] また、 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 H^+ 解離自由エネルギーを計算することで算出する手法が挙げられる。 H^+ 解離自由エネルギーの計算方法については、例えばDFT（密度汎関数法）により計算することができるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、DFTを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Gaussian16が挙げられる。

[0034] 本明細書中において、 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 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、本明細書中において、 pK_a は、上述した通り「水溶液中での pK_a 」を指すが、水溶液中での 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 pK_a 」を採用するものとする。

[0035] 「固形分」とは、感活性光線性又は感放射線性膜を形成する成分を意味し、溶剤は含まれない。また、感活性光線性又は感放射線性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。

[0036] また、本明細書において、「置換基を有していてもよい」というときの置

置換基の種類、置換基の位置、及び置換基の数は特に制限されない。置換基の数は例えば、1つ、2つ、3つ、又はそれ以上であってもよい。置換基の例としては水素原子を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、例えば、以下の置換基Tから選択できる。

[0037] (置換基T)

置換基Tとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及びtert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及びp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキサリル基等のアシル基；メチルスルファニル基及びtert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及びp-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ヘテロアリール基；水酸基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

[0038] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物]

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう）は、

活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物（I）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記化合物（I）は、2個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、

上記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と上記カチオン性基の内の少な

くとも 1 個とが共有結合を介して連結され、

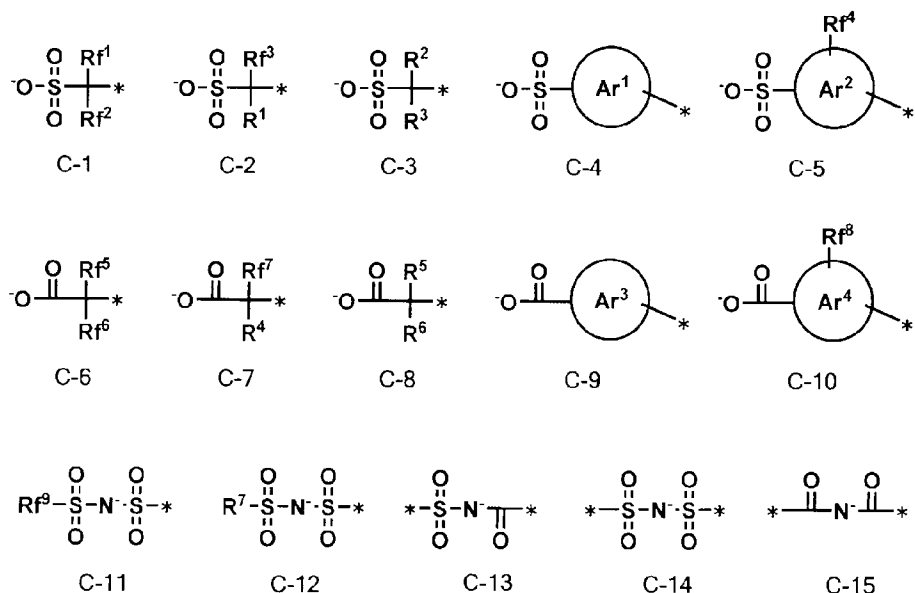
活性光線又は放射線の照射によって、上記化合物 (1) から生じる 2 個以上の酸基は、酸解離定数 (pKa) が異なる少なくとも 2 個の酸基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

[0039] また、本発明の組成物は、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 (1) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって
上記化合物 (1) は、2 個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、

上記酸アニオン性基の内の少なくとも 1 個と上記カチオン性基の内の少なくとも 1 個とが共有結合を介して連結され、

上記化合物 (1) の 2 個以上の酸アニオン性基が、下記式 (C-1) ~ (C-15) からなる群から選択される 2 種以上のアニオン性基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

[0040] [化5]



[0041] 上記一般式 (C-1) ~ (C-15) 中、

*は、結合位置を表す。

Rf¹ ~ Rf⁸は、それぞれ独立に、フッ素原子、または、1 つ以上のフッ素原子を含む 1 価の有機基を表す。

R^{f 9}は、パーフルオロアルキル基を表す。

R¹～R⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子を含まない1価の置換基を表す。

A^{r 1}～A^{r 4}は、それぞれ独立に、芳香環を表す。

[0042] 本発明は、上記構成をとるため、保存安定性に優れるとともに、微細（特に、線幅又はスペース幅が50nm以下）のパターン形成において、優れたパターン形状が得ることができる。

その理由は明らかではないが、以下の通りと推測される。

本発明の組成物に含まれる化合物（1）は、後述するように、露光部における樹脂の反応に必要な酸を発生する化合物や、露光部から発生した余分な酸をトラップする酸拡散制御剤として機能し得る。そして、化合物（1）は、上述の通り、2個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、上記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と上記カチオン性基の内の少なくとも1個とが共有結合を介して連結されている。

換言すれば、化合物（1）は、1対のカチオン性基及び酸アニオン性基が共有結合を介して連結された双性イオン性構造を有しており、求核攻撃を受けやすいカチオン性基が酸アニオン性基にて保護されやすくなり、化合物（1）において、求核攻撃を受けやすいカチオン性基などが安定的に存在できるものと考えられる。その結果、組成物の保存中において化合物（1）が分解されにくく、組成物の保存安定性が優れるものになったものと推測される。

[0043] また、本発明の第1の組成物においては、活性光線又は放射線の照射によって、上記化合物（1）から生じる2個以上の酸基は、酸解離定数（pKa）が異なる少なくとも2個の酸基を含む。

上記の少なくとも2個の酸基の酸解離定数は異なるため、典型的には、酸解離定数の低い酸基は、露光部における樹脂の反応に必要な酸となりやすく、酸解離定数の高い酸基に相当するアニオン性基は、露光部から発生した余分な酸をトラップしやすい。そして、化合物（1）は同一分子内にて、上記

の双方の機能を有しているため、露光部において所望の反応が高精度で行われることにより、微細（特に、線幅又はスペース幅が50nm以下）のパターン形成においても、優れたパターン形状が得られるものと考えられる。

また、本発明の第2の組成物においては、上述したように、化合物（1）を含有し、上記化合物（1）の2個以上の酸アニオン性基が、下記式（C-1）～（C-15）の内の2つ以上で表される2種以上のアニオン性官能基を含む。このような構成によれば、活性光線又は放射線の照射によって、上記化合物（1）から生じる2個以上の酸基は、酸解離定数（pKa）が異なる少なくとも2個の酸基を含むものとすることができるため、第1の組成物にて説明した理由と同様の理由により、微細（特に、線幅又はスペース幅が50nm以下）のパターン形成においても、優れたパターン形状が得られるものと考えられる。

[0044] 以上により、本発明によれば、組成物の保存安定性に優れるとともに、微細（特に、線幅又はスペース幅が50nm以下）のパターン形成において、優れたパターン形状が得ることができるものと考えられる。

[0045] 本発明の組成物は、レジスト組成物であることが好ましく、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。また、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。

また、本発明の組成物は、化学増幅型のレジスト組成物であることが好ましく、化学増幅ポジ型レジスト組成物であることがより好ましい。

レジスト組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

[0046] 本発明の第1の組成物は、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（1）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記化合物（1）は、2個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、

上記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と上記カチオン性基の内の少な

くとも1個とが共有結合を介して連結され、

活性光線又は放射線の照射によって、上記化合物(1)から生じる2個以上の酸基は、酸解離定数(pKa)が異なる少なくとも2個の酸基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

[0047] また、本発明の第2の組成物は、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(1)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって

上記化合物(1)は、2個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、

上記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と上記カチオン性基の内の少なくとも1個とが共有結合を介して連結され、

上記化合物(1)の2個以上の酸アニオン性基が、下記式(C-1)～(C-15)からなる群から選択される2種以上のアニオン性基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

本明細書において、本発明の組成物は、本発明の第1の組成物と本発明の第2の組成物の両方を包含するものとする。

以下において、まず、本発明の組成物の各種成分について詳述する。

[0048] <(1) 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>

上記したように、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、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(1)（「化合物(1)」ともいう）を含有する。

本発明の第1の組成物における化合物(1)は、2個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、上記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と上記カチオン性基の内の少なくとも1個とが共有結合を介して連結され、活性光線又は放射線の照射によって、上記化合物(1)から生じる2個以上の酸基は、酸解離定数(pKa)が異なる少なくとも2個の酸基を含む。

化合物(1)において、上記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と上記

カチオン性基の内の少なくとも１個とが共有結合を介して連結される。

すなわち、化合物（１）は、少なくとも１つの双性イオン性構造を有している。ここで、「双性イオン性構造」とは、１対の“正電荷を有する官能基（カチオン性基）”及び“負電荷を有する官能基（アニオン性基（具体的には酸アニオン性基））”が共有結合を介して連結された構造を示す。

なお、「共有結合を介して」とは、上記カチオン性基と上記アニオン性基が単結合にて結合される態様、及び、上記カチオン性基と上記アニオン性基が連結基にて結合される態様の両方を包含するものとする。

化合物（１）は、２個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有する。

化合物（１）において、２個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基の全てが、共有結合を介して連結されていても良く、連結されていなくてもよい。

[0049] また、２個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基の全てが、共有結合を介して連結されていない場合は、化合物（１）は、少なくとも１つの遊離イオン性構造を有することになる。ここで、遊離イオン性構造とは、本明細書において、１対の“正電荷を有する官能基（カチオン性基）”及び“負電荷を有する官能基（アニオン性基（具体的には酸アニオン性基））”が、イオン結合を介して（共有結合を介することなく）イオン対をなす構造を示す。

この場合、遊離イオン性構造におけるカチオン性基が、双性イオン構造と共有結合を介して連結してもよく、遊離イオン性構造における酸アニオン性基が、双性イオン構造と共有結合を介して連結しても良い。

[0050] 化合物（１）は、双性イオン性構造を１個有していても、複数個有していてもよく、複数個を有する場合、複数個の双性イオン性構造は、同一の種類であっても、異なる種類であってもよい。

化合物（１）は、遊離イオン性構造を１個有していても、複数個有していてもよく、複数個を有する場合、複数個の遊離イオン性構造は、同一の種類

であっても、異なる種類であってもよい。

[0051] 化合物（１）は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）である。

上述のように、化合物（１）は、活性光線又は放射線の照射によって、上記化合物（１）から生じる２個以上の酸基は、酸解離定数（ pK_a ）が異なる少なくとも２個の酸基を含む。

「化合物（１）から生じる２個以上の酸基」は、２個以上の酸アニオン性基に由来するものであり、酸解離定数が異なる少なくとも２個の酸基を含む。

ここで、「酸解離定数が異なる少なくとも２個の酸基を含む」とは、２個以上の酸基の酸解離定数が全て異なるものに限定されず、一部に酸解離定数が同一の酸基が存在する態様も含む。

具体的には、例えば、化合物（１）が２個の酸アニオン性基を有する場合、活性光線又は放射線の照射によって、化合物（１）から生じる２個の酸基は、酸解離定数（ pK_a ）が異なる２個の酸基を含み、２つの酸基の酸解離定数は異なる。

例えば、化合物（１）が３個の酸アニオン性基を有する場合、活性光線又は放射線の照射によって、化合物（１）から生じる３個の酸基は、全て酸解離定数（ pK_a ）が異なってもよく、３個の酸基の内、２つの酸解離定数が同じで、残りの１つの酸解離定数が異なってもよい。後者の場合、化合物（１）から生じる３個の酸基は、酸解離定数が異なる２個の酸基を含む。

[0052] ここで、上述のように化合物（１）は、活性光線又は放射線の照射によって、上記化合物（１）から生じる２個以上の酸基は、酸解離定数（ pK_a ）が異なる少なくとも２個の酸基を含み、活性光線又は放射線の照射によって、 pK_a が異なる２個以上の酸基を発生し、得られた化合物（Ｐ１）は、同一化合物内に、酸強度が相対的に強い酸基（酸基１）と酸強度が相対的に弱い酸基（酸基２）を有する。典型的には、酸基１は、後述の樹脂における酸

分解性基と反応しやすく、酸基 2 は、露光部にて発生した余分な酸を捕捉して、未露光部への拡散を防止しやすい。よって、このような化合物 (1) を用いることで、より優れたパターン形状とすることができるため、好ましい。

[0053] 活性光線又は放射線の照射によって、化合物 (1) から発生する少なくとも 2 個の酸基の pK_a の求め方は、下記の通りである。

(1) 化合物 (1) が含有する全ての酸アニオン性基を対応する酸基に置き換え、酸基含有化合物 (PIA) を生成させることを考える。その際、化合物 (1) の構造により、酸基含有化合物 (PIA) として、複数の酸基を有する化合物が単一化合物 (単一分子) として生成されるケース (ケース A) と、1 個以上の酸基を有する化合物が複数化合物 (複数分子) として形成されるケース (ケース B) とがある。

[0054] (2) ケース A の場合 (具体例として下記態様 1 が挙げられる)、酸基含有化合物 (PIA) が有する複数の酸基の内、酸解離定数が最も低い酸基を、対応する酸アニオン性基に戻した酸基含有化合物 (PIA-1) を考え、酸基含有化合物 (PIA) から酸基含有化合物 (PIA-1) に移行する際の pK_a を求め、これを、酸アニオン性基に戻した酸基の pK_a とする。次に、酸基含有化合物 (PIA-1) が有する 1 個又は複数の酸基の内、酸解離定数が最も低い酸基 (酸基が 1 個の場合は、その酸基) を、対応する酸アニオン性基に戻した化合物 (PIA-2) を考え、酸基含有化合物 (PIA-1) から酸基含有化合物 (PIA-2) に移行する際の pK_a を求め、これを、酸アニオン性基に戻した酸基の pK_a とする。この作業を、化合物から酸基が無くなるまで行うことで、酸基含有化合物 (PIA) が有する複数の酸基の pK_a を求める。

なお、上記手法において、複数の酸基の内、酸解離定数が最も低い酸基が複数個で存在する場合は、先ず、これらの内の 1 個の酸基を任意に選択して、対応する酸アニオン性基に戻した化合物 (PIA#) に移行する際の pK_a を求め、残りの (選択されなかった) 酸基の pK_a については、化合物 (

P I A #) から、“残りの酸基から更に選択した酸基を、対応する酸アニオン性基に戻した化合物 (P I A # #)” へ移行する際の pK_a を求めることにより得るものとする。

[0055] (3) ケース B の場合 (具体例として下記態様 2 が挙げられる)、1 個以上の酸基を有する化合物が複数化合物 (複数分子) の各化合物の酸基について pK_a を求める。酸基が化合物内に 1 個で存在する場合には、その化合物における酸基を、対応する酸アニオン性基に戻す際の pK_a を、この酸基の pK_a とする。1 個以上の酸基を有する化合物が、複数の酸基を有する化合物である場合の各酸基の pK_a は、上記 (2) の手法に準じて求める。

[0056] (4) 酸基含有化合物 (P I A) が、カチオン性基の構成要素として、ヨウ素カチオン (I^+) を含む場合、ヨウ素カチオン (I^+) に水素原子を付加した形 (I^+H) を酸基含有化合物 (P I A) として、上記 (2) 及び (3) を行う。

[0057] 後述する態様 1、態様 2、及び実施例において、化合物 (I) に関して求められる、複数の酸基の pK_a において、酸解離定数 (pK_a) が最も低いものを選択して、酸解離定数 a_1 ($pK_a 1$) と表記して、次に酸解離定数が最も低いものを選択して酸解離定数 a_2 ($pK_a 2$) と表記して、次に酸解離定数が低いものを選択して酸解離定数 a_3 ($pK 3$) と表記して、以下同様に酸解離定数を順次表記する。

なお、 pK_a が同じ複数の酸基については、その中の 1 つを選択して酸解離定数の番号を割り当てるものとする。

いずれにしても、活性光線又は放射線の照射によって、上記化合物 (I) から生じる少なくとも 2 個の酸基は、酸解離定数が異なる少なくとも 2 個の酸基を含む。

[0058] pK_a の測定方法について、以下に具体的に記載する。酸解離定数 a_1 (第 1 酸解離定数) は酸解離定数 a_2 (第 2 酸解離定数) より小さいものとする。

[0059] (態様 1)

上記化合物（I）として、カチオン性基1個と酸アニオン性基2個が共有結合を介して連結された化合物に由来する2個の酸基の pK_a の測定方法について以下に記載する。

上記遊離イオン性構造における酸アニオン性基を A_1^- 、上記双性イオン性構造における酸アニオン性基を A_2^- とする（但し、 A_1^- に由来する酸基（ A_1H ）の pK_a （酸解離定数 a_1 ） $< A_2^-$ に由来する酸基（ A_2H ）の pK_a （酸解離定数 a_2 ）とする）。

A_1^- で表される酸アニオン性基の対カチオンを H^+ に置き換え、 A_2^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加してなる、化合物（P I A）において、 A_1H で表される基の pK_a が、 A_2H で表される基の pK_a よりも低くなる。

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

なお、カチオン性基にヨウ素カチオン（ I^+ ）が存在する場合、水素原子を付加した形、 I^+H で、酸解離定数を求めるものとする。

化合物（P I A）の酸解離定数を求めた場合において、化合物（P I A）（化合物P I Aは、「 HA_1 と HA_2 を有する化合物」に該当する。）が「 A_1^- と HA_2 を有する化合物」となる際の 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。

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

A_1^- に由来する酸基（ A_1H ）の pK_a （酸解離定数 a_1 ） $< A_2^-$ に由来する酸基（ A_2H ）の pK_a （酸解離定数 a_2 ）として説明したが、 A_1^- に由来する酸基（ A_1H ）の pK_a （酸解離定数 X ） $> A_2^-$ に由来する酸基（ A_2H ）の pK_a （酸解離定数 Y ）の場合は、酸解離定数 X が上記酸解離定数 a_2 となり、酸解離定数 Y が上記酸解離定数 a_1 となる。

酸アニオン性基の構造が3個以上の場合は、上記と同様に順次、酸解離定数を求めることができる。

[0060]（態様2）

上記化合物（I）として、カチオン性基2個と酸アニオン性基1個が共有結合を介して連結され、酸アニオン性基1個が遊離アニオン（カチオン性基と共有結合を介して連結されていない）として存在する化合物に由来する2個の酸基の pK_a の測定方法について以下に記載する。

上記遊離イオン性構造における、遊離アニオンとしての酸アニオン性基を A_1^- 、上記双性イオン性構造における酸アニオン性基を A_2^- とする（但し、 A_1^- に由来する酸基（ A_1H ）の pK_a （酸解離定数 Y ）とし、 A_2^- に由来する酸基（ A_2H ）の pK_a （酸解離定数 X ）とする）。

酸解離定数 Y 及び酸解離定数 Y は、上述した方法により求められる。

なお、双性イオン構造において、カチオン性基にヨウ素カチオン（ I^+ ）が存在する場合、水素原子を付加した形、 I^+H で、酸解離定数を求めるものとする。

A_2^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加してなる、上記双性イオン性構造に由来する化合物（ $P \mid A$ ）の酸解離定数を求めた場合において、化合物（ $P \mid \mid A$ ）（化合物 $P \mid A$ は、「 HA_2 を有する化合物」に該当する。）が「 A_2^- を有する化合物」となる際の pK_a が酸解離定数 X である。

A_1^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加してなる、上記遊離アニオンとしての酸アニオン性基に由来する化合物（ $P \mid A$ ）の酸解離定数を求めた場合において、化合物（ $P \mid A$ ）（化合物 $P \mid A$ は、「 HA_1 を有する化合物」に該当する。）が「 A_1^- を有する化合物」となる際の pK_a が酸解離定数 Y である。

酸解離定数 X と酸解離定数 Y を比較して、酸解離定数 X が酸解離定数 Y より低い場合は、酸解離定数 X が酸解離定数 a_1 となり、酸解離定数 Y が酸解離定数 a_2 となる。

態様2において、遊離酸アニオン性基が存在する場合は、上記遊離酸アニオン性基に由来する酸（酸基）と双性イオン性構造に由来する酸基について、それぞれ酸解離定数を測定して、その大小関係を比較することにより、酸解離定数 a_1 、酸解離定数 a_2 を求める。

カチオン性基、酸アニオン性基の数が増大した化合物においても同様にし、酸解離定数を求めることができる。

[0061] 活性光線又は放射線の照射によって上記化合物（１）が発生する２個以上の酸基の pK_a において、 pK_a の最大値と最小値の差は 0.50 以上であることが好ましく、1.60 以上であることがより好ましい。

また、活性光線又は放射線の照射によって上記化合物（１）が発生する２個以上の酸基の pK_a において、 pK_a の最大値と最小値の差の上限値は特に限定されないが、通常 14.00 以下であり、13.00 以下であることがより好ましい。

上記「酸アニオン性基と同数のカチオン性基」におけるカチオン性基は、遊離イオン性構造におけるカチオン性基、又は双性イオン性構造におけるカチオン性基である。

上記「酸アニオン性基と同数のカチオン性基」におけるカチオン性基は、双性イオン性構造におけるカチオン性基を１個以上有する。

上記「２個以上の酸アニオン性基」における酸アニオン性基は、遊離イオン性構造における酸アニオン性基、又は双性イオン性構造における酸アニオン性基である。

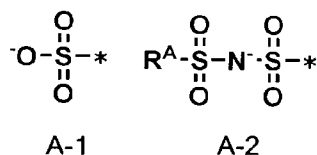
上記「２個以上の酸アニオン性基」における酸アニオン性基は、双性イオン性構造における酸アニオン性基を１個以上有する。

[0062] 酸アニオン性基は、特に限定されないが、具体的には、後述の式（A-1）又は（A-2）で表される酸アニオン性基を含む有機基、又は後述の式（B-1）～（B-3）のいずれかで表される酸アニオン性基を含む有機基が挙げられる。

なお、酸アニオン性基は、下記式（A-1）又は（A-2）で表される酸アニオン性基、又は下記式（B-1）～（B-3）のいずれかで表される酸アニオン性基であっても良い。

[0063]

[化6]

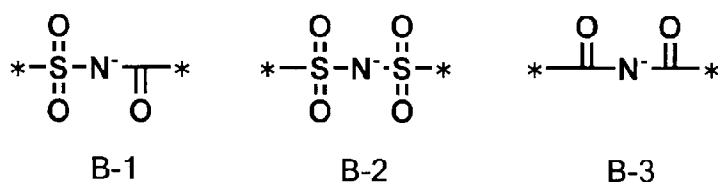


[0064] 上記式 (A-1) ~ (A-2) 中、

R^Aは、有機基を表す。

*は、結合位置を表す。

[0065] [化7]



[0066] 上記式 (B-1) ~ (B-3) 中、

*は、結合位置を表す。

[0067] R^Aで表される有機基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1~30の有機基を挙げることができる。有機基としては特に限定されないが、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が挙げられる。

上記アルキル基は、特に限定されないが、直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、炭素数1~15の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。

シクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよく、特に限定されないが、炭素数3~15のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3~10のシクロアルキル基がより好ましい。

アリール基は、特に限定されないが、炭素数6~20のアリール基が好ましく、炭素数6~10のアリール基がより好ましい。

上記アルキル基、シクロアルキル基、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、特に限定されないが、上記置換基 T が挙げられる。中でも、フッ素原子、シアノ基が好ましい。

[0068] カチオン性基は、特に限定されないが、典型的には有機カチオン性基であり、スルホニウムカチオン、又はヨードニウムカチオンを有する基であることが好ましい。

上記カチオン性基としては、例えば、後述の式 (Z a I) で表されるカチオン、後述の式 (Z a I I) で表されるカチオン、後述の式 (Z B I) で表される基、又は、後述の式 (Z B I I) で表される基、 $*-S^+(R^{401})-*$ 、又は $*-I^+-*$ が挙げられる。 $*$ は結合位置を表す。R⁴⁰¹ については、後述する。

[0069] 化合物 (I) は、酸アニオン性基の内の少なくとも 1 個と上記カチオン性基の内の少なくとも 1 個とが共有結合を介して連結される。化合物 (I) におけるカチオン性基の数は、特に限定されないが、5 個以下であることが好ましく、4 個以下であることがより好ましい。

化合物 (I) は、酸アニオン性基の内の少なくとも 1 個と上記カチオン性基の内の少なくとも 1 個とが共有結合を介して連結される。化合物 (I) における酸アニオン性基の数は、特に限定されないが、5 個以下であることが好ましく、4 個以下であることがより好ましい。

[0070] 化合物 (I) が、カチオン性基 1 個以上と酸アニオン性基 2 個以上が共有結合を介して連結された化合物である場合は、カチオン性基の数は、特に限定されないが、5 個以下であることが好ましく、4 個以下であることがより好ましい。

化合物 (I) が、カチオン性基 1 個以上と酸アニオン性基 2 個以上が共有結合で連結された化合物である場合は、酸アニオン性基の数は、特に限定されないが、5 個以下であることが好ましく、4 個以下であることがより好ましい。

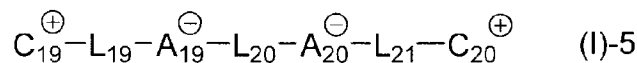
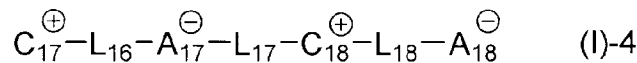
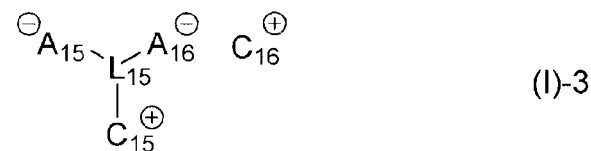
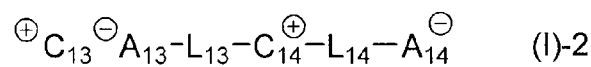
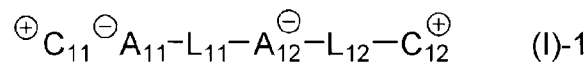
[0071] 化合物 (I) は、カチオン性基 1 個と酸アニオン性基 2 個が共有結合を介して連結された化合物であることが好ましい。

上記「カチオン性基 1 個」におけるカチオン性基は、双性イオン性構造におけるカチオン性基である。

上記「酸アニオン性基 2 個」における酸アニオン性基の一方は、遊離イオン性構造における酸アニオン性基であり、他方は、双性イオン性構造における酸アニオン性基である。

[0072] 上記化合物 (I) は、下記一般式 (I) - 1 ~ (I) - 5 のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0073] [化8]



[0074] 一般式 (I) - 1 ~ (I) - 5 中、

$\text{A}_{11}^{-} \sim \text{A}_{20}^{-}$ は、各々独立に、酸アニオン性基を表す。

$\text{C}_{11}^{+} \sim \text{C}_{20}^{+}$ は、各々独立に、カチオン性基を表す。

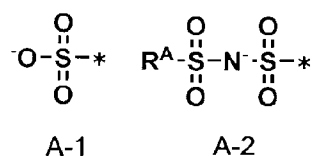
$\text{L}_{11} \sim \text{L}_{14}$ 、及び $\text{L}_{16} \sim \text{L}_{21}$ は、各々独立に、2 価の有機基を表す。

L_{15} は、3 価の有機基を表す。

[0075] A_{11}^{-} 、 $\text{A}_{13}^{-} \sim \text{A}_{16}^{-}$ 、 A_{18}^{-} の酸アニオン性基は、特に限定されないが、下記式 (A-1) 又は (A-2) で表される酸アニオン性基が挙げられる。

上記一般式 (I) - 1 ~ (I) - 5 中の A_{11}^- 、 $A_{13}^- \sim A_{16}^-$ 、 A_{18}^- は、各々独立に、下記式 (A-1) 又は (A-2) で表される酸アニオン性基を表すことが好ましい。

[0076] [化9]



上記一般式 (A-1) ~ (A-2) 中、
 R^A は、有機基を表す。

* は、結合位置を表す。

[0077] R^A で表される有機基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数 1 ~ 30 の有機基を挙げることができる。有機基としては特に限定されないが、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が挙げられる。

上記アルキル基は、特に限定されないが、直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、炭素数 1 ~ 15 の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。

シクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよく、特に限定されないが、炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基が好ましく、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基がより好ましい。

アリール基は、特に限定されないが、炭素数 6 ~ 20 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 10 のアリール基がより好ましい。

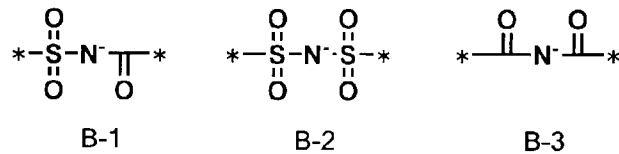
上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に限定されないが、上記置換基 T が挙げられる。中でも、フッ素原子、シアノ基が好ましい。

[0078] A_{12}^- 、 A_{17}^- 、 A_{19}^- 、及び A_{20}^- の酸アニオン性基は、特に限定されないが、下記式 (B-1) ~ (B-3) のいずれかで表される酸アニオン性基

が挙げられる。

上記一般式 (I) - 1、(I) - 4、及び (I) - 5 中の A_{12}^- 、 A_{17}^- 、 A_{19}^- 、及び A_{20}^- は、各々独立に、下記式 (B-1) ~ (B-3) のいずれかで表される酸アニオン性基を表すことが好ましい。

[0079] [化10]



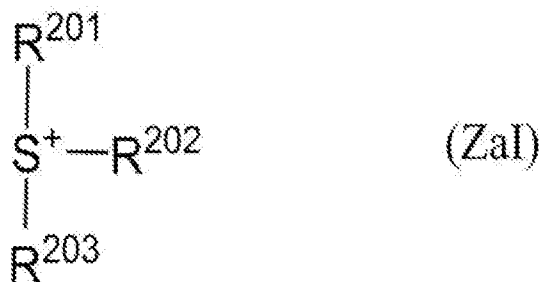
[0080] 上記一般式 (B-1) ~ (B-3) 中、

*は、結合位置を表す。

[0081] C_{11}^+ 、 C_{13}^+ 、 C_{16}^+ の、カチオン性基は、特に限定されないが、具体的には有機カチオンが挙げられる。

なかでも、上記有機カチオンとしては、式 (Za I) で表されるカチオン（以下「カチオン (Za I)」ともいう。）、又は、式 (Za II) で表されるカチオン（以下「カチオン (Za II)」ともいう。）が好ましい。

[0082] [化11]



[0083] 上記式 (Za I) において、

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

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

[0084] 式 (Z a l) 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 l-1)、カチオン (Z a l-2)、式 (Z a l-3 b) で表される有機カチオン (カチオン (Z a l-3 b))、及び式 (Z a l-4 b) で表される有機カチオン (カチオン (Z a l-4 b)) が挙げられる。

[0085] まず、カチオン (Z a l-1) について説明する。

カチオン (Z a l-1) は、上記式 (Z a l) 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、1つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、及び $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ）が挙げられる。

アリールスルホニウムカチオンとしては、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。

[0086] 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、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、又はシクロヘキシル基がより好ましい。

[0087] $R^{201} \sim R^{203}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、アルキル基（例えば、炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば、炭素数3～15）、アリール基（例えば、炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば、炭素数1～15）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば、炭素数1～15）、ハロゲン原子（例えば、フッ素及びヨウ素）、水酸基、カルボキシ基、エステル基、スルフィニル基、スルホニル基、アルキルチオ基、又はフェニルチオ基が好ましい。

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、上記アルキル基が置換基としてハロゲン原子を有して、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基となっていることも好ましい。

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脱離基で極性基が保護された構造であるのが好ましい。上記の極性基及び脱離基としては、上述の通りである。

[0088] 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、それ

ぞれ独立に、芳香環を有さない有機基を表すカチオンである。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の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。

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

[0089] $R^{201} \sim R^{203}$ 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。

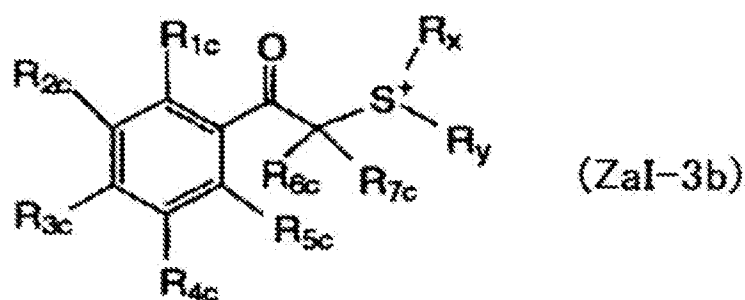
$R^{201} \sim R^{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

また、 $R^{201} \sim R^{203}$ の置換基は、それぞれ独立に、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。

[0090] 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。

[0091] [化12]



[0092] 式（Z a l - 3 b）中、

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

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

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

また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、並びに、 R_x 及び R_y の置換基は、それぞれ独立に、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。

[0093] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよく、この環は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

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

[0094] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

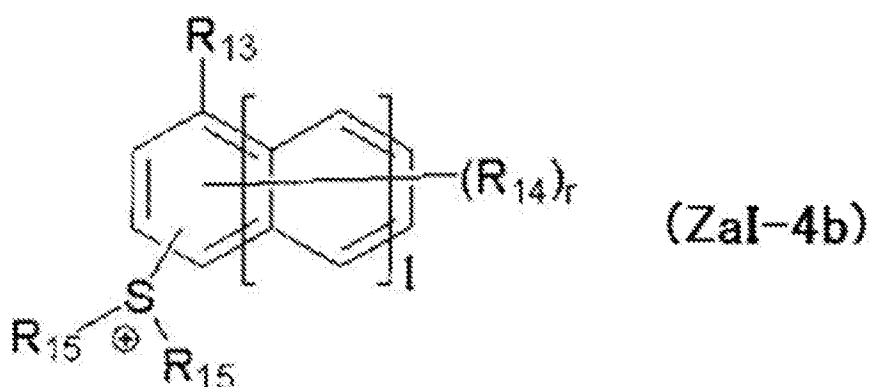
R_{5c} と R_{6c} 、及び R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基及びエチレン基が挙げられる。

[0095] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 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 がそれぞれ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。

[0096] 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。

[0097] [化13]



[0098] 式（Z a l - 4 b）中、

l は 0 ～ 2 の整数を表す。

r は 0 ～ 8 の整数を表す。

R_{13} は、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子及びヨウ素原子等）、水酸基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を含む基（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、フッ素原子及びヨウ素原子等）、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含む基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。 R_{14} は、複数存在する場合は、それぞれ独

立して、水酸基等の上記基を表す。

R_{15} は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、又はナフチル基を表す。2つの R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。2つの R_{15} が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、又は窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

一態様において、2つの R_{15} がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成するのが好ましい。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は置換基を有してもよい。

[0099] 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ってもよい。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*-ブチル基等が好ましい。

また、 R_{13} ～ R_{15} 、並びに、 R_x 及び R_y の各置換基は、それぞれ独立に、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。

[0100] 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、それぞれ独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

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

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

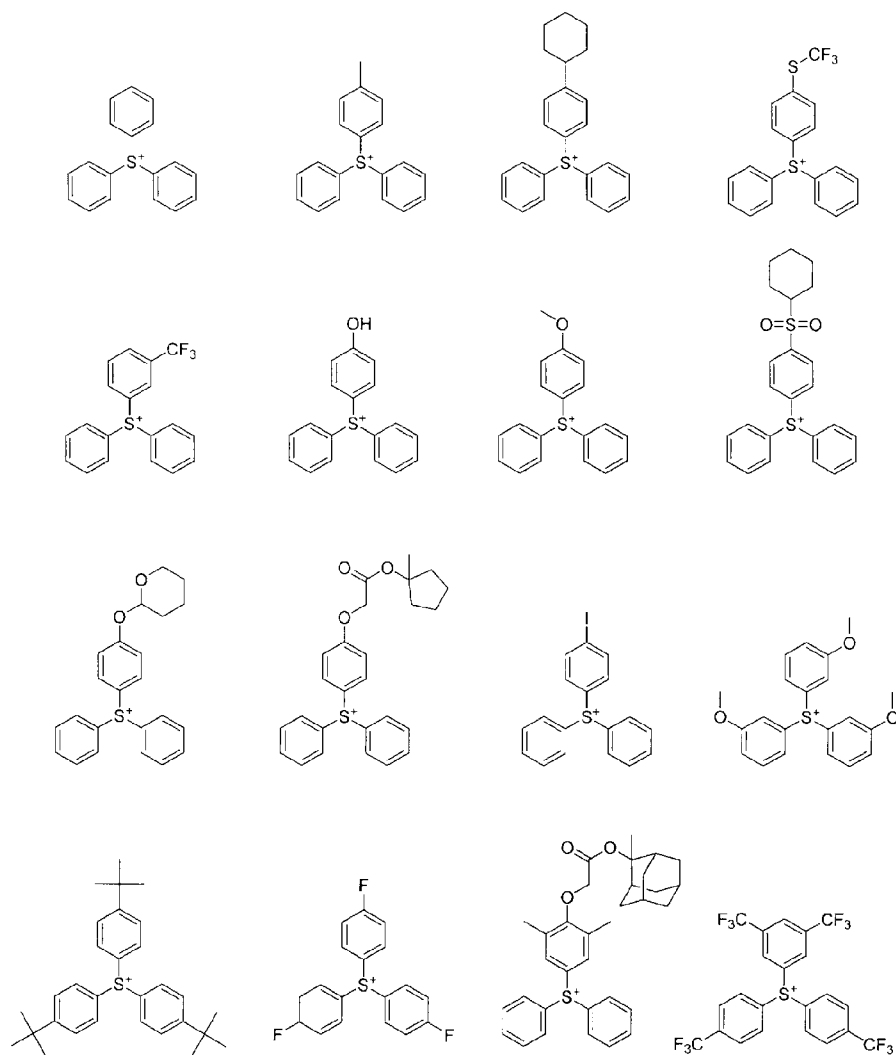
ル基、又はノルボルニル基)が好ましい。

[0101] R^{204} 及び R^{205} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい。 R^{204} 及び R^{205} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素数 1 ～ 15）、シクロアルキル基（例えば、炭素数 3 ～ 15）、アリール基（例えば、炭素数 6 ～ 15）、アルコキシ基（例えば、炭素数 1 ～ 15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基が挙げられる。また、 R^{204} 及び R^{205} の置換基は、それぞれ独立に、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。

[0102] 以下に有機カチオンの具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

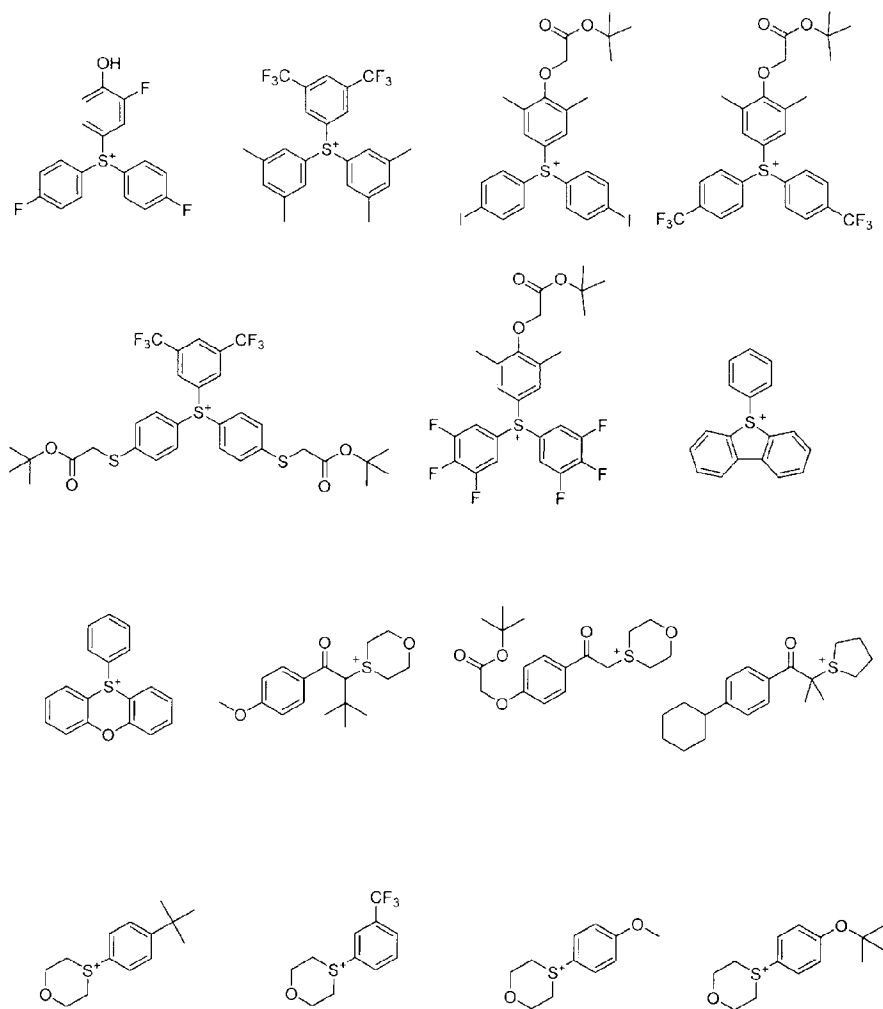
[0103]

[化14]



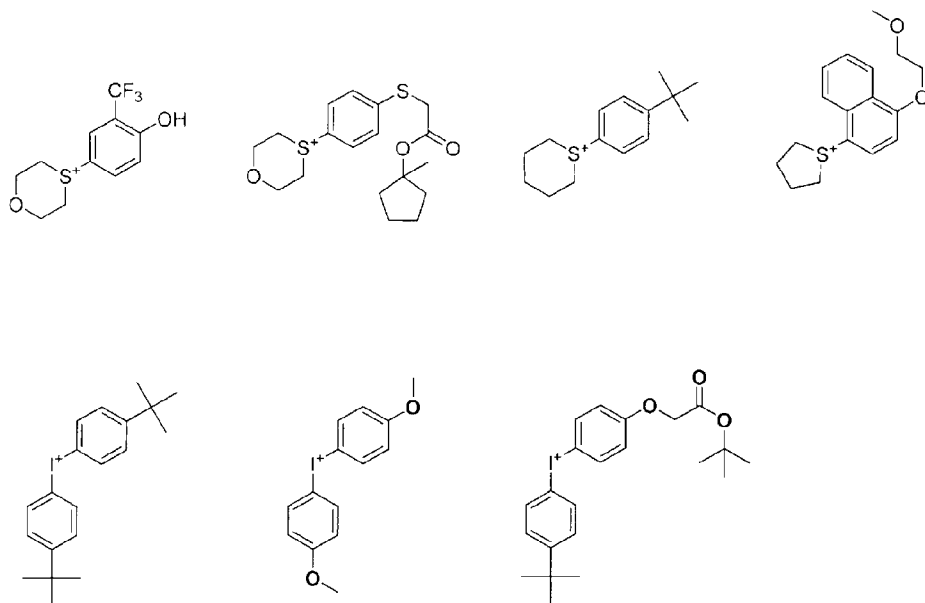
[0104]

[化15]



[0105]

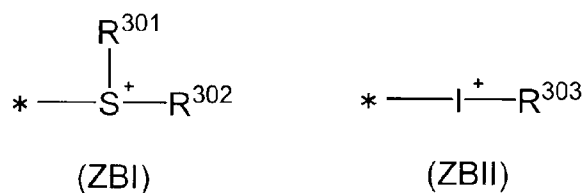
[化16]



[0106] C_{12}^+ 、 C_{15}^+ 、 C_{17}^+ 、 C_{19}^+ 、 C_{20}^+ の、カチオン性基としては、特に限定されないが、具体的には有機カチオンが挙げられる。

なかでも、上記有機カチオンとしては、式（ZBI）で表される基、又は、式（ZBII）で表される基が好ましい。

[0107] [化17]



[0108] 式（ZBI）、及び式（ZBII）中、

R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} は、それぞれ独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R^{301} \sim R^{302}$ 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。

*は結合位置を表す。

[0109] R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} のアリール基としては、フェニル基、又はナフチ

ル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。 R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} 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が挙げられる。

R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状アルキル基又は炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基）、又は炭素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0110] R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい。 R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} 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が挙げられる。また、 R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} の置換基は、それぞれ独立に、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。酸分解性基は後述の通りである。

[0111] R^{301} ～ R^{302} 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^{301} ～ R^{302} 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。

[0112] C_{14}^+ 、 C_{18}^+ の、カチオン性基としては、特に限定されないが、具体的には、 $*-S^+(R^{401})-*$ 、 $*-I^+-*$ が挙げられる。 $*$ は結合位置を表す。

R^{401} は、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R^{401} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記 R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基として挙げた具体例と同様のものを挙げることができ、また好ましい範囲も同様である。

R^{401} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい。 R^{401} 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が挙げられる。また、 R^{401} の置換基は、それぞれ独立に、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。酸分解性基は後述の通りである。

[0113] $L_{11} \sim L_{14}$ 及び $L_{16} \sim L_{21}$ の2価の有機基としては、特に限定されないが、アルキレン基、シクロアルキレン基、芳香環基、芳香族複素環基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S-$ 、及び、これらの複数を組み合わせてなる2価の連結基が挙げられる。

アルキレン基としては、特に限定されないが、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、炭素数が1～20のアルキレン基が好ましく、炭素数が1～10のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基がさらに好ましい。

シクロアルキレン基としては、特に限定されないが、炭素数が3～20のシクロアルキレン基が好ましく、炭素数が3～10のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～6のシクロアルキレン基がさらに好ましい。

[0114] 芳香環基としては、特に限定されないが、単環であっても、多環であってもよく、炭素数が6～20の芳香環基が好ましく、炭素数が6～14の芳香環基がより好ましく、炭素数6～10の芳香環基がさらに好ましい。

芳香族複素環基としては、特に限定されないが、単環であっても、多環であってもよい。芳香族複素環基を構成する芳香族複素環としては、特に限定

されないが、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等を挙げることができる。

アルキレン基、シクロアルキレン基、芳香環基、芳香族複素環基は、置換基を有していても良い。置換基としては、特に限定されないが、例えば、上述の置換基Tを挙げることができる。置換基としては、フッ素原子が好ましい。

[0115] 2価の有機基としては、アルキレン基、アルキレン基-O-、-O-アルキレン基、アルキレン基-C(=O)-O-、アルキレン基-O-C(=O)-、アルキレン基-O-アルキレン基、芳香環基が好ましい。

[0116] L_{15} の3価の有機基としては、特に限定されないが、2価の有機基から水素原子を1つ除去してなる基を挙げることができる。

2価の有機基としては、上記の $L_{11} \sim L_{14}$ 及び $L_{16} \sim L_{21}$ としての2価の有機基と同様であり、また好ましい範囲も同様である。

[0117] 上記一般式(1)-1で表される化合物の、 A_{11}^- で表される酸アニオン性基の対カチオンを H^+ に置き換え、 A_{12}^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加してなる、化合物P1-1において、 $A_{11}H$ で表される基の pK_a （上記の酸解離定数 a_1 に相当）が、 $A_{12}H$ で表される基の pK_a （上記の酸解離定数 a_2 に相当）よりも低いことが好ましい。

上記一般式(1)-2で表される化合物の、 A_{13}^- で表される酸アニオン性基の対カチオンを H^+ に置き換え、 A_{14}^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加してなる化合物P1-2において、 $A_{13}H$ で表される基の pK_a （上記の酸解離定数 a_1 に相当）が、 $A_{14}H$ で表される基の pK_a （上記の酸解離定数 a_2 に相当）よりも低いことが好ましい。

上記一般式(1)-3で表される化合物の、 A_{15}^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加し、 A_{16}^- で表される酸アニオン性基の対カチオンを H^+ に置き換えてなる化合物P1-3において、 $A_{15}H$ で表される基の pK_a （上記の

酸解離定数 a_1 に相当) が、 $A_{16}H$ で表される基 (上記の酸解離定数 a_2 に相当) の pK_a よりも低いことが好ましい。

[0118] 上記一般式 (I) - 4 で表される化合物の、 A_{17}^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加し、 A_{18}^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加してなる、化合物 P I - 4 において、 $A_{18}H$ で表される基の pK_a (上記の酸解離定数 a_1 に相当) が、 $A_{17}H$ で表される基の pK_a (上記の酸解離定数 a_2 に相当) よりも低いことが好ましい。

上記一般式 (I) - 5 で表される化合物の、 A_{19}^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加し、 A_{20}^- で表される酸アニオン性基に H^+ を付加してなる、化合物 P I - 5 において、 $A_{19}H$ で表される基の pK_a (上記の酸解離定数 a_1 に相当) が、 $A_{20}H$ で表される基の pK_a (上記の酸解離定数 a_2 に相当) よりも低いことが好ましい。

[0119] 化合物 (I) は、上記酸アニオン性基の内の 1 個と上記カチオン性基の内の 1 個との一対がイオン結合を介して連結されたイオン性構造を有する化合物であることが好ましい。イオン性構造は、上述される遊離イオン性構造である。

化合物 (I) は、上記酸アニオン性基の内の全てと上記カチオン性基の内の全てとが共有結合を介して連結された化合物であることが好ましい。この場合、化合物 (I) は、遊離イオン性構造を有さない。

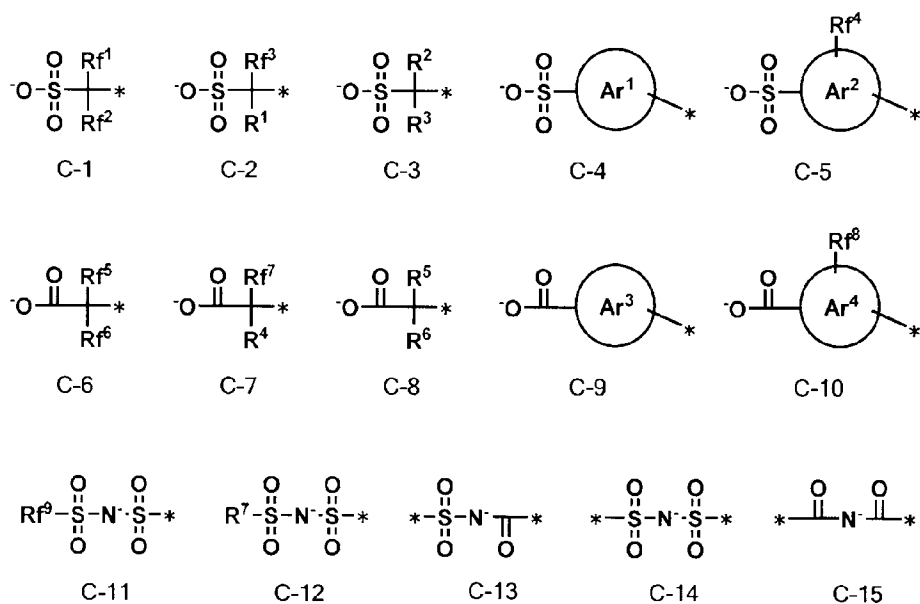
[0120] 本発明の第 2 の組成物における上記化合物 (I) は、2 個以上の酸アニオン性基と、上記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、

上記酸アニオン性基の内の少なくとも 1 個と上記カチオン性基の内の少なくとも 1 個とが共有結合を介して連結され、

上記化合物 (I) の 2 個以上の酸アニオン性基が、下記式 (C-1) ~ (C-15) からなる群から選択される 2 種以上のアニオン性基を含む。

[0121]

[化18]



[0122] 上記一般式（C-1）～（C-15）中、

*は、結合位置を表す。

Rf¹～Rf⁸は、それぞれ独立に、フッ素原子、または、1つ以上のフッ素原子を含む1価の置換基を表す。

Rf⁹は、パーフルオロアルキル基を表す。

R¹～R⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子を含まない1価の置換基を表す。

Ar¹～Ar⁴は、それぞれ独立に、芳香環を表す。

[0123] Rf¹～Rf⁸が表すフッ素原子を含む1価の置換基としては、特に限定されないが、フッ素原子を含む有機基を挙げることができる。

有機基としては、特に限定されないが、例えば、直鎖状でも分岐鎖状でもよい、炭素数1～10のアルキル基等を挙げることができる。有機基は、フッ素原子以外の置換基を有していても良い。

中でも、フッ素原子を有するアルキル基が好ましい。

Rf⁹が表すパーフルオロアルキル基としては、特に限定されないが、直鎖状でも分岐鎖状でもよい、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基が挙げ

られる。

パーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

[0124] $R^1 \sim R^7$ が表すフッ素原子を含まない1価の置換基としては、特に限定されないが、フッ素原子を含まない有機基を挙げることができる。

有機基としては、特に限定されないが、例えば、直鎖状でも分岐鎖状でもよい、炭素数1～10のアルキル基等を挙げることができる。有機基は、フッ素原子以外の置換基を有していても良い。

$A_{r^1} \sim A_{r^4}$ が表す芳香環としては、単環でも多環でもよく、例えば、炭素数6～30の芳香環を挙げることができる。芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環が好ましい。

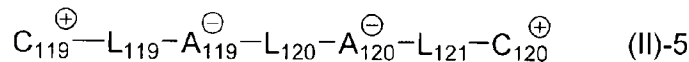
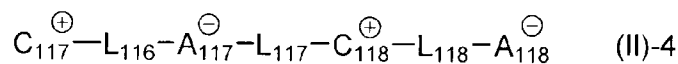
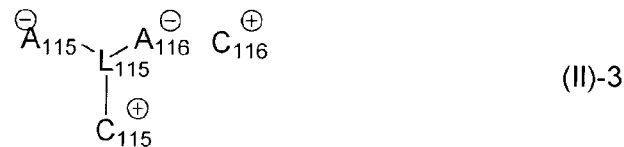
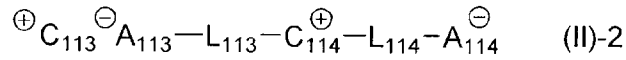
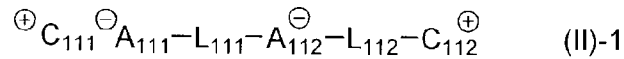
$A_{r^1} \sim A_{r^4}$ が表す芳香環は、置換基を有していても良い。 A_{r^2} が表す芳香環は、 R_{f^4} 以外の置換基を有していても良い。また、 A_{r^4} が表す芳香環は、 R_{f^8} 以外の置換基を有していても良い。

[0125] 「2種以上のアニオン性基」における「種」は、式(C-1)～(C-15)の各式に対応するものであり、例えば、式(C-1)で表される互いに異なる構造を有する複数のアニオン性基は1種アニオン性基を意味する。

[0126] 上記化合物(I)は、下記一般式(II)-1～(II)-5のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0127]

[化19]



[0128] 一般式 (I I) - 1 中、

$A_{111}^{\ominus}$ は、上記式 (C-1) ~ (C-12) のいずれかで表される基を表す。

$A_{112}^{\ominus}$ は、上記式 (C-13) ~ (C-15) のいずれかで表される基を表す。

$C_{111}^{\oplus} \sim C_{112}^{\oplus}$ は、各々独立に、カチオン性基を表す。

$L_{111} \sim L_{112}$ は、各々独立に、単結合又は2価の有機基を表す。

一般式 (I I) - 2 中、

$A_{113}^{\ominus}$ 及び $A_{114}^{\ominus}$ は、各々独立に、上記式 (C-1) ~ (C-12) のいずれかで表される基を表す。 $A_{13}^{\ominus}$ と $A_{14}^{\ominus}$ は同一ではない。

$C_{113}^{\oplus} \sim C_{114}^{\oplus}$ は、各々独立に、カチオン性基を表す。

$L_{113} \sim L_{114}$ は、各々独立に、単結合又は2価の有機基を表す。

一般式 (I I) - 3 中、

$A_{115}^{\ominus}$ 及び $A_{116}^{\ominus}$ は、各々独立に、上記式 (C-1) ~ (C-12) のいずれかで表される基を表す。 $A_{115}^{\ominus}$ と $A_{116}^{\ominus}$ は同一ではない。

$C_{115}^{\oplus} \sim C_{116}^{\oplus}$ は、各々独立に、カチオン性基を表す。

L_{115} は、3価の有機基を表す。

[0129] 一般式 (I) - 4 中、

A_{117}^- は、上記式 (C-13) ~ (C-15) のいずれかで表される基を表す。

A_{118}^- は、上記式 (C-1) ~ (C-12) のいずれかで表される基を表す。

$C_{117}^+ \sim C_{118}^+$ は、各々独立に、カチオン性基を表す。

$L_{116} \sim L_{118}$ は、各々独立に、単結合又は2価の有機基を表す。

[0130] 一般式 (I) - 5 中、

A_{119}^- 及び A_{120}^- は、各々独立に、上記式 (C-3) ~ (C-15) のいずれかで表される基を表す。 A_{119}^- と A_{120}^- は同一ではない。

$C_{119}^+ \sim C_{120}^+$ は、各々独立に、カチオン性基を表す。

$L_{119} \sim L_{121}$ は、各々独立に、単結合又は2価の有機基を表す。

[0131] 一般式 (I) - 1 中、 A_{111}^- は、上記式 (C-1) ~ (C-12) のいずれかで表される基を表す。

A_{112}^- は、上記式 (C-13) ~ (C-15) のいずれかで表される基を表す。

C_{111}^+ のカチオン性基としては、上記の C_{11}^+ 、 C_{13}^+ 、 C_{16}^+ としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

C_{112}^+ のカチオン性基としては、上記の C_{12}^+ 、 C_{15}^+ 、 C_{17}^+ 、 C_{19}^+ 、 C_{20}^+ としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

$L_{111} \sim L_{112}$ の2価の有機基としては、特に限定されないが、アルキレン基、シクロアルキレン基、芳香環基、芳香族複素環基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S-$ 、及び、これらの複数を組み合わせてなる2価の連結基が挙げられる。

アルキレン基としては、特に限定されないが、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、炭素数が1~20のアルキレン基が好ましく、炭素数が

1～10のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基がさらに好ましい。

シクロアルキレン基としては、特に限定されないが、炭素数が3～20のシクロアルキレン基が好ましく、炭素数が3～10のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～6のシクロアルキレン基がさらに好ましい。

[0132] 芳香環基としては、特に限定されないが、単環であっても、多環であってもよく、炭素数が6～20の芳香環基が好ましく、炭素数が6～14の芳香環基がより好ましく、炭素数6～10の芳香環基がさらに好ましい。

芳香族複素環基としては、特に限定されないが、単環であっても、多環であってもよい。芳香族複素環基を構成する芳香族複素環としては、特に限定されないが、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等を挙げることができる。

アルキレン基、シクロアルキレン基、芳香環基、芳香族複素環基は、置換基を有していても良い。置換基としては、特に限定されないが、例えば、上述の置換基Tを挙げることができる。置換基としては、フッ素原子が好ましい。

[0133] 2価の有機基としては、アルキレン基、アルキレン基-O-、-O-アルキレン基、アルキレン基-C(=O)-O-、アルキレン基-O-C(=O)-、アルキレン基-O-アルキレン基、芳香環基が好ましい。

[0134] 一般式(11)-2中、 A_{113}^- 及び A_{114}^- は、各々独立に、上記式(C-1)～(C-12)のいずれかで表される基を表す。 A_{13}^- と A_{14}^- は同一ではない。

C_{113}^+ のカチオン性基としては、上記の C_{11}^+ 、 C_{13}^+ 、 C_{16}^+ としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

C_{114}^+ のカチオン性基としては、上記の C_{14}^+ 、 C_{18}^+ としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

$L_{113} \sim L_{114}$ の2価の有機基としては、上記の $L_{111} \sim L_{112}$ としての2価の有機基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

[0135] 一般式(ⅠⅠ)－3中、 A_{115}^- 及び A_{116}^- は、各々独立に、上記式(C－1)～(C－12)のいずれかで表される基を表す。 A_{115}^- と A_{116}^- は同一ではない。

C_{115}^+ のカチオン性基としては、上記の C_{12}^+ 、 C_{15}^+ 、 C_{17}^+ 、 C_{19}^+ 、 C_{20}^+ としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

C_{116}^+ のカチオン性基としては、上記の C_{11}^+ 、 C_{13}^+ 、 C_{16}^+ としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

L_{115} の3価の有機基としては、特に限定されないが、2価の有機基から水素原子を1つ除去してなる基を挙げるができる。

2価の有機基としては、上記の $L_{111} \sim L_{112}$ としての2価の有機基と同様であり、また好ましい範囲も同様である。

[0136] 一般式(ⅠⅠ)－4中、 A_{117}^- は、上記式(C－13)～(C－15)のいずれかで表される基を表す。

A_{118}^- は、上記式(C－1)～(C－12)のいずれかで表される基を表す。

C_{117}^+ のカチオン性基としては、上記の C_{12}^+ 、 C_{15}^+ 、 C_{17}^+ 、 C_{19}^+ 、 C_{20}^+ としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

C_{118}^+ のカチオン性基としては、上記の C_{14}^+ 、 C_{18}^+ としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

$L_{116} \sim L_{118}$ の2価の有機基としては、上記の $L_{111} \sim L_{112}$ としての2価の有機基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

[0137] 一般式(ⅠⅠ)－5中、 A_{119}^- 及び A_{120}^- は、各々独立に、上記式(C－3)～(C－15)のいずれかで表される基を表す。 A_{119}^- と A_{120}^- は同一ではない。

C_{119}^{+} のカチオン性基としては、上記の C_{12}^{+} 、 C_{15}^{+} 、 C_{17}^{+} 、 C_{19}^{+} 、 C_{20}^{+} としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

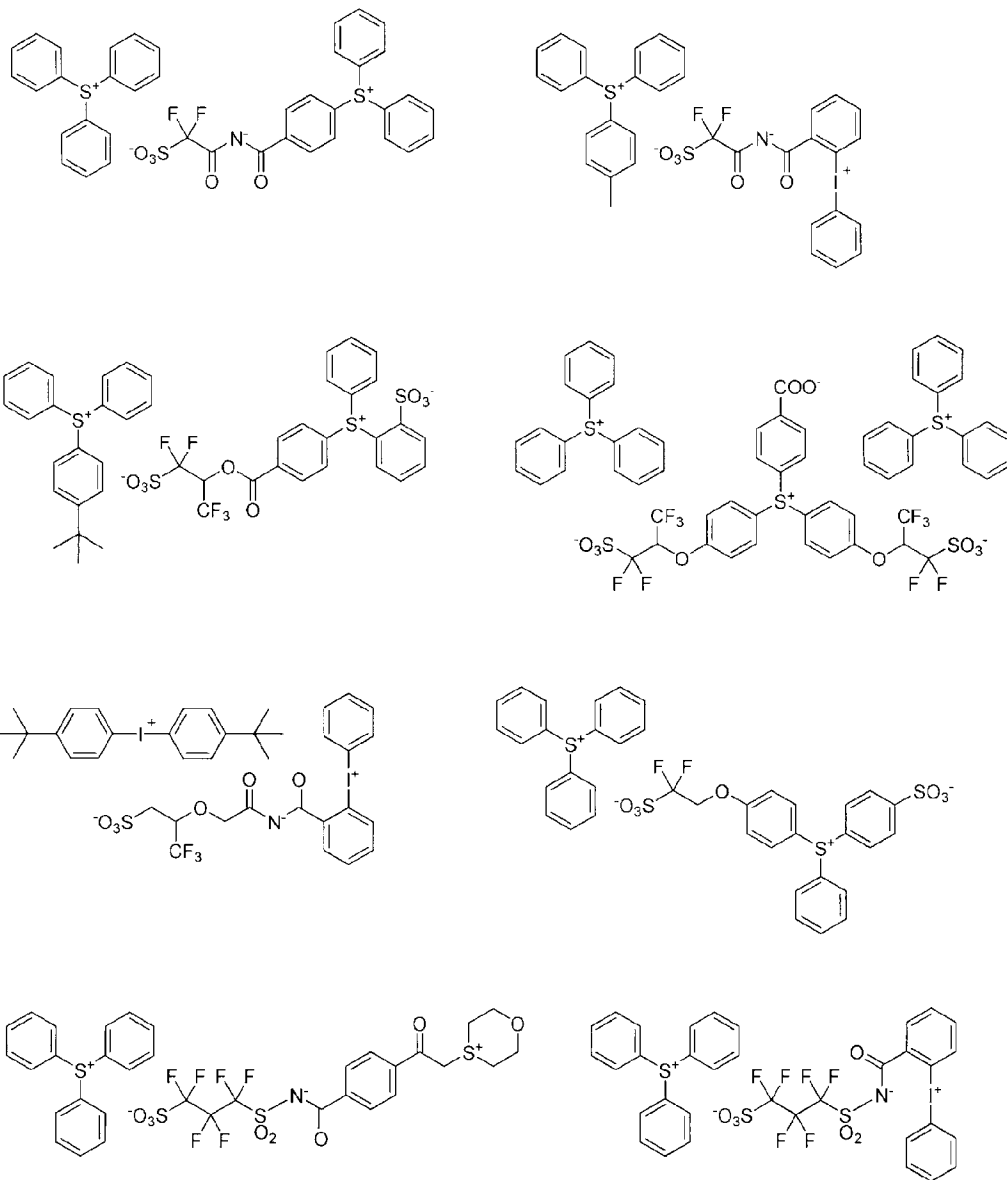
C_{120}^{+} のカチオン性基としては、上記の C_{12}^{+} 、 C_{15}^{+} 、 C_{17}^{+} 、 C_{19}^{+} 、 C_{20}^{+} としてのカチオン性基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

$L_{119} \sim L_{121}$ の2価の有機基としては、上記の $L_{111} \sim L_{112}$ としての2価の有機基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。

[0138] 化合物（I）の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

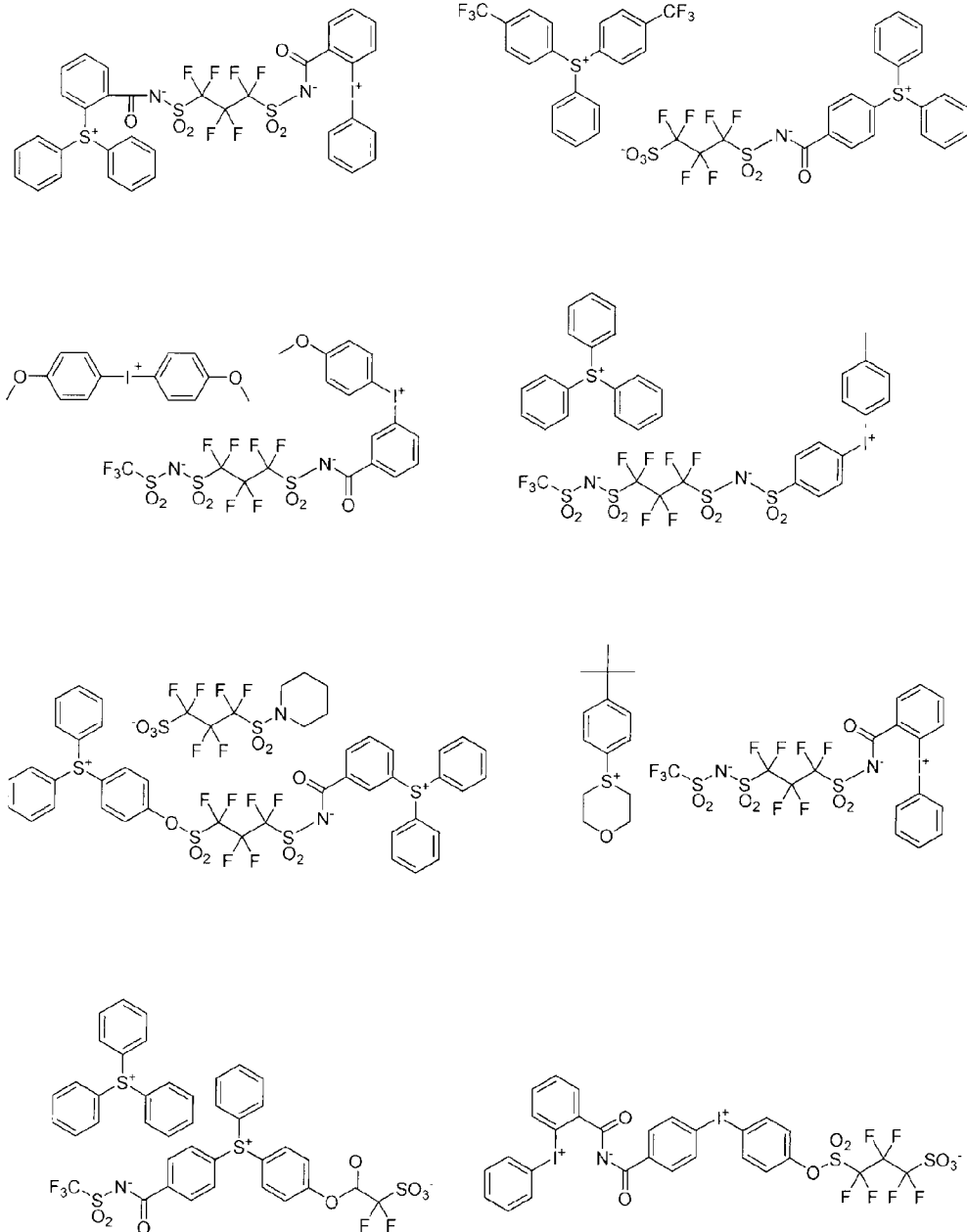
[0139]

[化20]



[0140]

[化21]



[0141] 上記化合物（１）は、上述の通り光酸発生剤であり、２つのアニオン性基（好ましくは酸アニオン性基）を有しており、露光部における樹脂の反応に必要な酸を発生する光酸発生剤としても、酸拡散制御剤としても用いることができる。

化合物（１）が、露光部における樹脂の反応に必要な酸を発生する光酸発生剤として使用される場合であって、後述する酸拡散制御剤として使用でき

る化合物（C D）と併用する場合、化合物（C D）から生じる酸に対して、化合物（I）より生じる酸が相対的に強酸となることが好ましい。

[0142] 化合物（I）が、酸拡散制御剤として使用される場合においては、化合物（I）から生じる酸に対して、露光部における樹脂の反応に必要な酸を発生する光酸発生剤より生じる酸が相対的に強酸となるような光酸発生剤を併用することが好ましい。

化合物（I）が複数のアニオン性基を有しており、活性光線又は放射線の照射により発生する複数の酸基の酸解離定数が異なる場合は、1つの化合物において、強酸となる基（光酸発生剤として機能する）と強酸となる基に対して想定的に弱酸となる基（酸拡散制御剤として機能する）を有することになる。このように、1つの化合物が光酸発生剤及び酸拡散制御剤として機能することができる。

[0143] 化合物（I）は、公知の方法を参照して合成することができる。化合物（I）で表される化合物の具体的な合成例は後述する実施例で示す。

[0144] 上記化合物（I）の分子量は、300～3000が好ましく、300～2000がより好ましく、300～1500が更に好ましい。

[0145] 化合物（I）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、化合物（I）の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、0.1～35質量%が好ましく、0.5～25質量%がより好ましく、1～20質量%が更に好ましく、5～20質量%が特に好ましい。

[0146] <（A）樹脂>

本発明の組成物、酸の作用により分解して極性が増大する樹脂（A）（以下、「樹脂（A）」ともいう）を含むことが好ましい。

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

従って、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。

酸分解性基を有する繰り返し単位としては、後述する（酸分解性基を有する繰り返し単位）以外に、（不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位）が好ましい。

[0147] （酸分解性基を有する繰り返し単位）

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

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

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

[0148] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式（Y 1）～（Y 4）で表される基が挙げられる。

式 (Y 1) : $-C(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$

式 (Y 2) : $-C(=O)OC(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$

式 (Y 3) : $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式 (Y 4) : $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0149] 式 (Y 1) 及び式 (Y 2) 中、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又は、アリール基（単環若しくは多環）を表す。なお、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の全てがアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）である場合、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のうち少なくとも 2 つはメチル基であることが好ましい。

なかでも、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の 2 つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、及び、*t*-ブチル基等の炭素数 1～5 のアルキル基が好ましい。

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

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

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

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の 2 つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロ

アルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、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含む基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

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

レジスト組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、及び、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成される環は、更に、置換基として、フッ素原子又はヨウ素原子を有しているのも好ましい。

[0150] 式(Y3)中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_{37} と R_{38} とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基が挙げられる。 R_{36} は水素原子であることも好ましい。

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

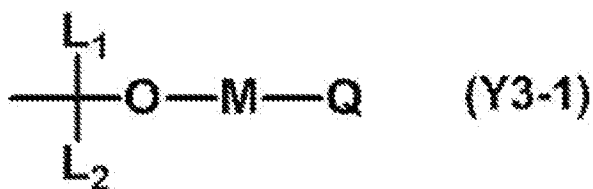
また、 R_{38} は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。 R_{38} と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが

互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

レジスト組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、 $R_{36} \sim R_{38}$ で表される1価の有機基、及び、 R_{37} と R_{38} とが互いに結合して形成される環は、更に、置換基として、フッ素原子又はヨウ素原子を有しているのも好ましい。

[0151] 式(Y3)としては、下記式(Y3-1)で表される基が好ましい。

[0152] [化22]



[0153] ここで、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、ヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、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含む基で置き換わっていてもよい。

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

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

パターンの微細化の点では、 L_2 が2級又は3級アルキル基であることが好

ましく、3級アルキル基であることがより好ましい。2級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基、及び、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、及び、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。

[0154] 本発明の組成物が、例えば、EUV露光用感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である場合、L₁及びL₂で表される、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、これらを組み合わせた基は、更に、置換基として、フッ素原子又はヨウ素原子を有しているのも好ましい。また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれている（つまり、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を含む基で置き換わっている）のも好ましい。

また、本発明の組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、Qで表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、及び、これらを組み合わせた基において、ヘテロ原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子であるのも好ましい。

[0155] 式(Y4)中、A_rは、芳香環基を表す。R_nは、アルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基を表す。R_nとA_rとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。A_rとしては、アリール基が好ましい。

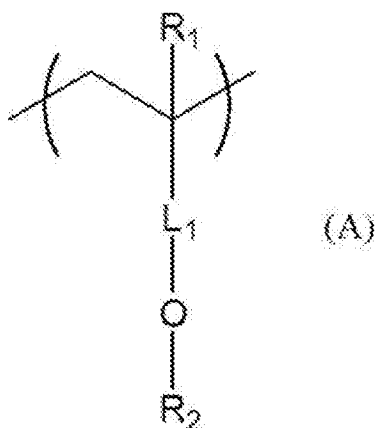
本発明の組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、A_rで表される芳香環基、並びに、R_nで表されるアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基は、置換基としてフッ素原子又はヨウ素原子を有しているのも好ましい。

[0156] 繰り返し単位の酸分解性が優れる点から、極性基を保護する脱離基において、極性基（又はその残基）に非芳香族環が直接結合している場合、上記非芳香族環中の、上記極性基（又はその残基）と直接結合している環員原子に隣接する環員原子は、置換基としてフッ素原子等のハロゲン原子を有さないのも好ましい。

[0157] 酸の作用により脱離する脱離基は、他にも、3-メチル-2-シクロペンテニル基のような置換基（アルキル基等）を有する2-シクロペンテニル基、及び、1, 1, 4, 4-テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基（アルキル基等）を有するシクロヘキシル基でもよい。

[0158] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式（A）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0159] [化23]



[0160] L_1 は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表し、 R_1 は水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表し、 R_2 は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。ただし、 L_1 、 R_1 、及び R_2 のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有する。

L_1 は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、フッ素原子又はヨウ素原子

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

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

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

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

[0161] R_1 は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子が有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。

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

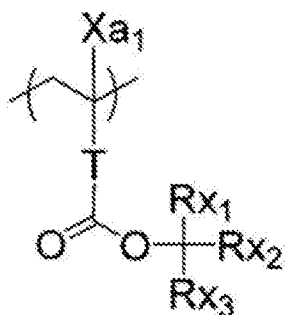
フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキル基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、 1 以上が好ましく、 $1 \sim 5$ がより好ましく、 $1 \sim 3$ が更に好ましい。

上記アルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

[0162] R_2 は、酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基としては、上述した式 $(Y1) \sim (Y4)$ で表され、かつ、フッ素原子又はヨウ素原子を有する脱離基が挙げられる。

[0163] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式 (A I) で表される繰り返し単位も好ましい。

[0164] [化24]



(A I)

[0165] 式 (A I) において、 Xa_1 は、水素原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。T は、単結合、又は、2 価の連結基を表す。 $Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状又は分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環又は多環）、アルケニル基（直鎖状又は分岐鎖状）、又は、アリール（単環又は多環）基を表す。ただし、 $Rx_1 \sim Rx_3$ の全てがアルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）である場合、 $Rx_1 \sim Rx_3$ のうち少なくとも 2 つはメチル基であることが好ましい。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の 2 つが結合して、単環又は多環（単環又は多環のシクロアルキル基等）を形成してもよい。

[0166] Xa_1 により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基、又は、1 価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数 5 以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数 5 以下のアシル基、及び、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数 5 以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数 3 以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 Xa_1 としては、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0167] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、 $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基、及び、 $-\text{O}-\text{R}_t-$ 基が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基が好ましい。Tが $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基を表す場合、 R_t としては、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、又は、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基がより好ましい。

[0168] $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、及び、*t*-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

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

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

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

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましい。また、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が好ましい。

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

式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 R_{x_1} がメチル基又はエチ

ル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

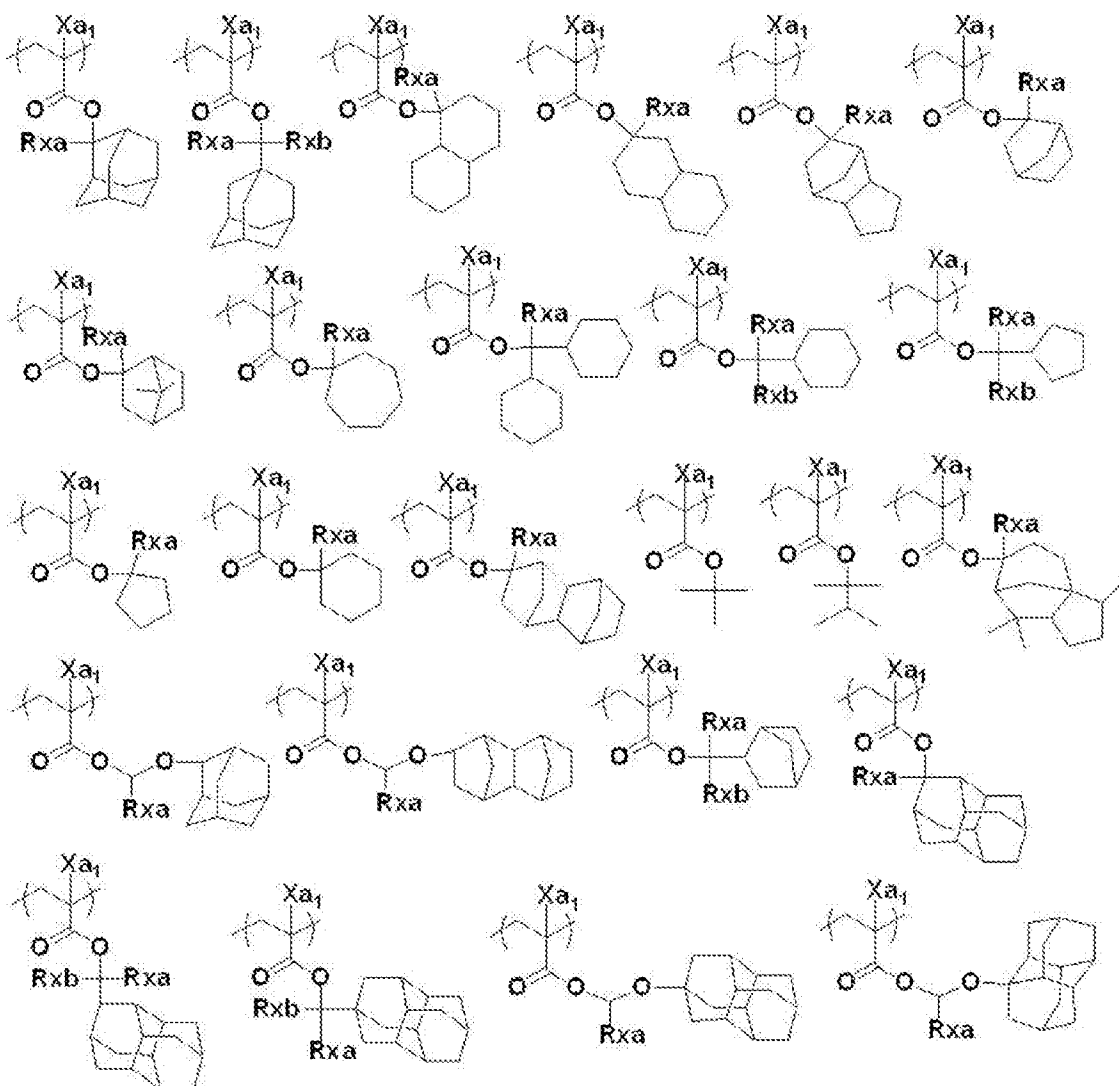
[0169] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）が挙げられる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

[0170] 式(A1)で表される繰り返し単位としては、酸分解性（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル系繰り返し単位（ $X a_1$ が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Tが単結合を表す繰り返し単位）が好ましい。

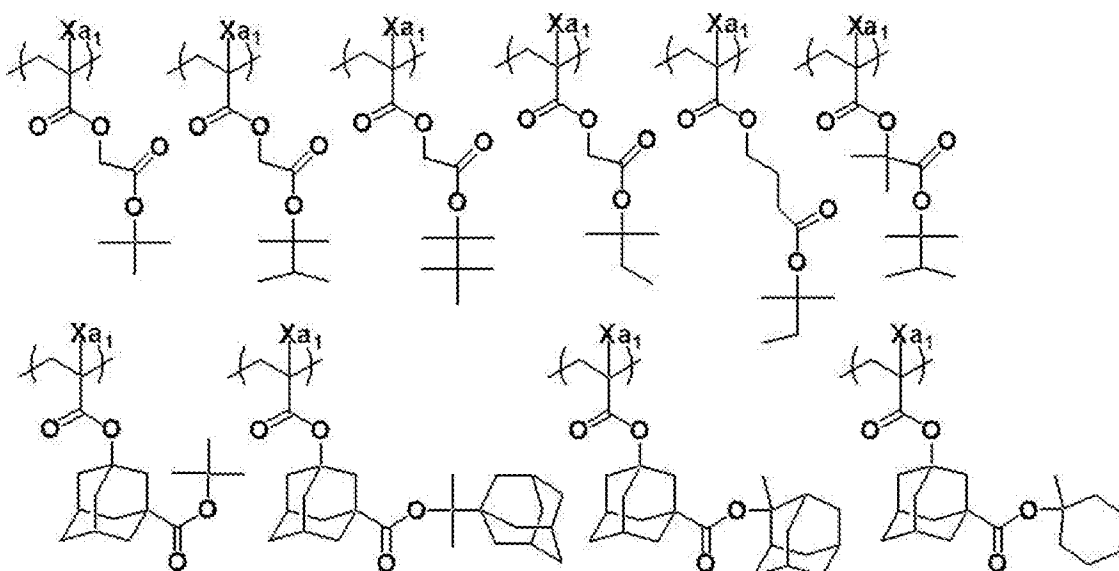
[0171] 酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、 $X a_1$ は、H、 CH_3 、 CF_3 、又は、 CH_2OH を表し、 $R \times a$ 及び $R \times b$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0172]

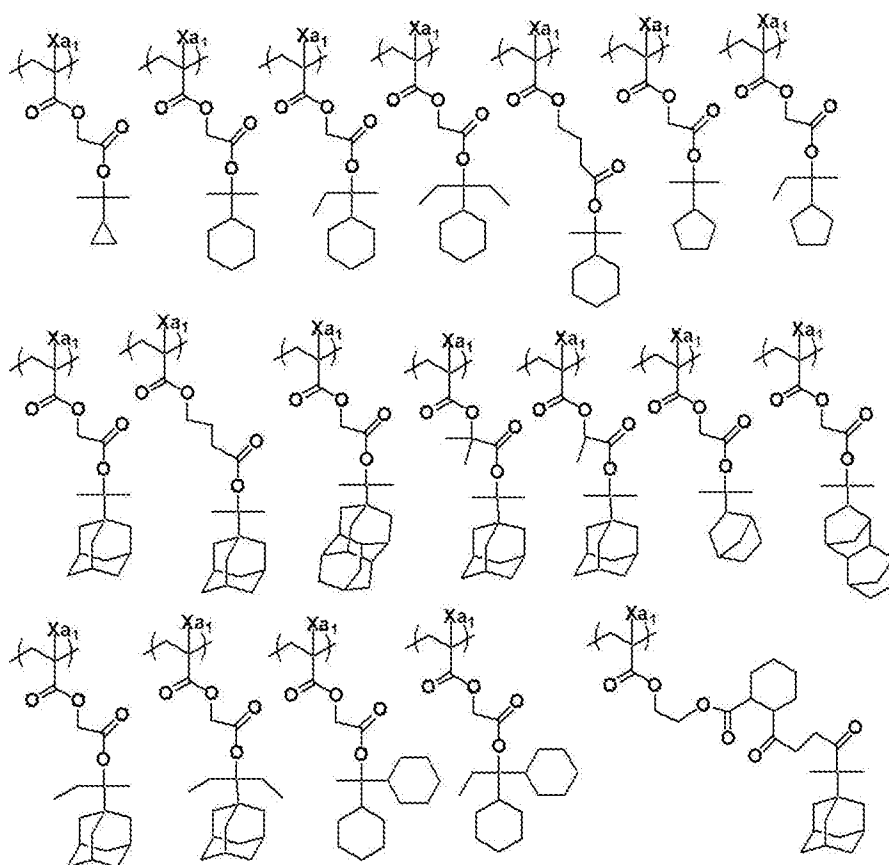
[化25]



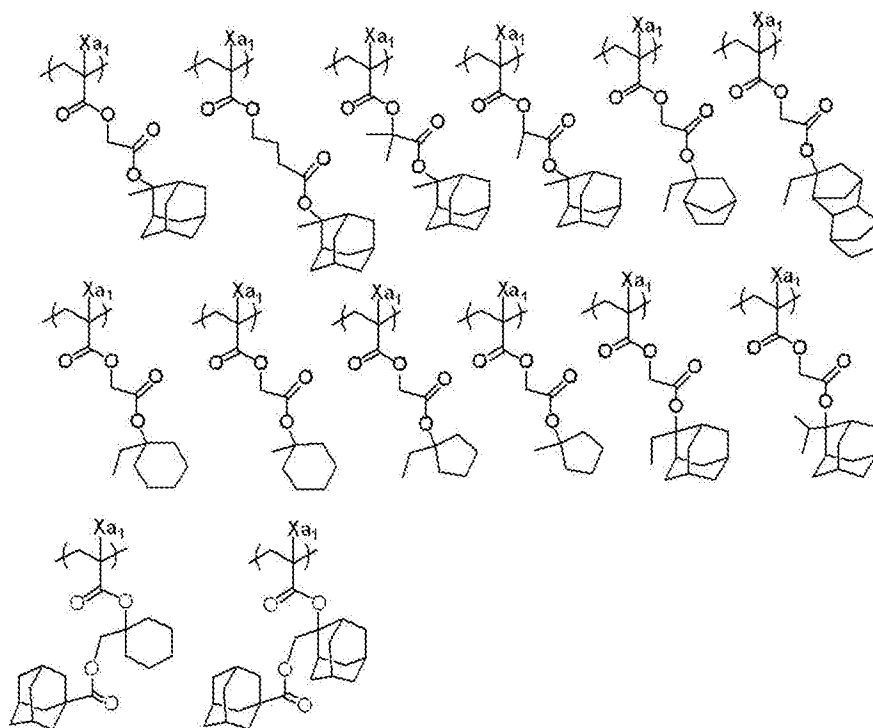
[0173] [化26]



[0174] [化27]

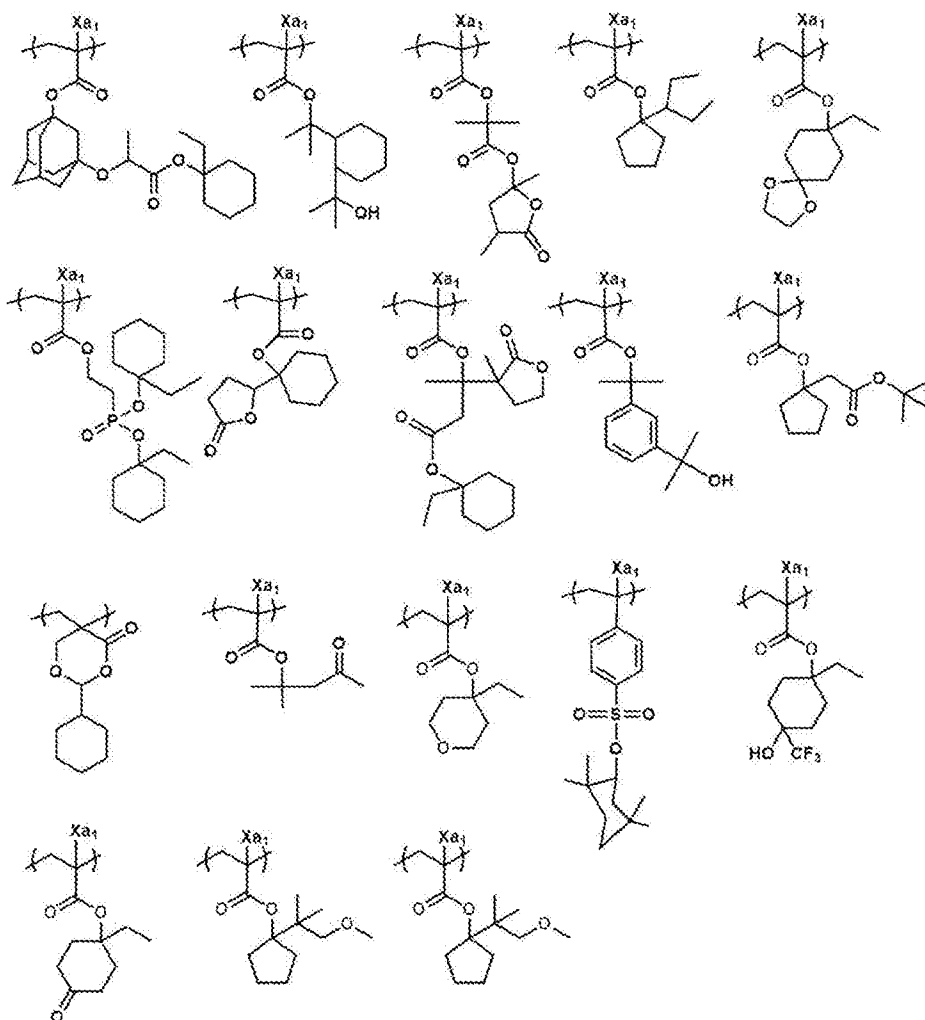


[0175] [化28]



[0176]

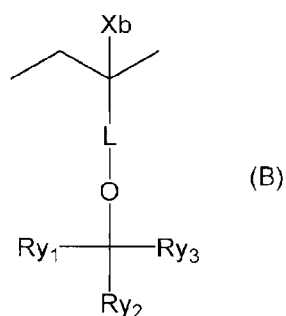
[化29]



[0177] 樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式（B）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0178] [化30]



[0179] 式 (B) において、 X_b は、水素原子、ハロゲン原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 L は、単結合、又は、置換基を有していてもよい2価の連結基を表す。 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、単環状若しくは多環状のシクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、単環若しくは多環のアリール基を表す。ただし、 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ のうち少なくとも1つはアルケニル基、アルキニル基、単環若しくは多環のシクロアルケニル基、又は、単環若しくは多環のアリール基を表す。

$R_{y_1} \sim R_{y_3}$ の2つが結合して、単環又は多環（単環又は多環のシクロアルキル基、シクロアルケニル基等）を形成してもよい。

[0180] X_b により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基、又は、1価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアシル基、及び、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数3以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 X_b としては、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0181] L の2価の連結基としては、 $-R_t-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-R_t-$ 基、 $-COO-R_t-CO-$ 基、 $-R_t-CO-$ 基、及び、 $-O-R_t-$ 基が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、芳香環基を表し、芳香環基が好ましい。

L としては、 $-R_t-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-R_t-CO-$ 基、又は、 $-R_t-CO-$ 基が好ましい。 R_t は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。芳香族基が好ましい。

[0182] $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、及び、 t -ブチル基等

の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましい。

$R_{y1} \sim R_{y3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{y1} \sim R_{y3}$ のアリール基としては、炭素数 6 ～ 10 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及び、アントリル基が挙げられる。

$R_{y1} \sim R_{y3}$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R_{y1} \sim R_{y3}$ のアルキニル基としては、エチニル基が好ましい。

$R_{y1} \sim R_{y3}$ のシクロアルケニル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基の一部に二重結合を含む構造が好ましい。

$R_{y1} \sim R_{y3}$ の 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数 5 ～ 6 の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

$R_{y1} \sim R_{y3}$ の 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基、又は、シクロアルケニル基は、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、 $-SO_2-$ 基及び $-SO_3-$ 基等のヘテロ原子を含む基、ビニリデン基、又は、それらの組み合わせで置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基又はシクロアルケニル基は、シクロアルカン環又はシクロアルケン環を構成するエチレン基の 1 つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式 (B) で表される繰り返し単位は、例えば、 R_{y1} がメチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、又は、アリール基であり、 R_{y2} と R_{x3} とが結合して上述のシクロアルキル基又はシクロアルケニル基を形成している態様が好

ましい。

[0183] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシル基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）が挙げられる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

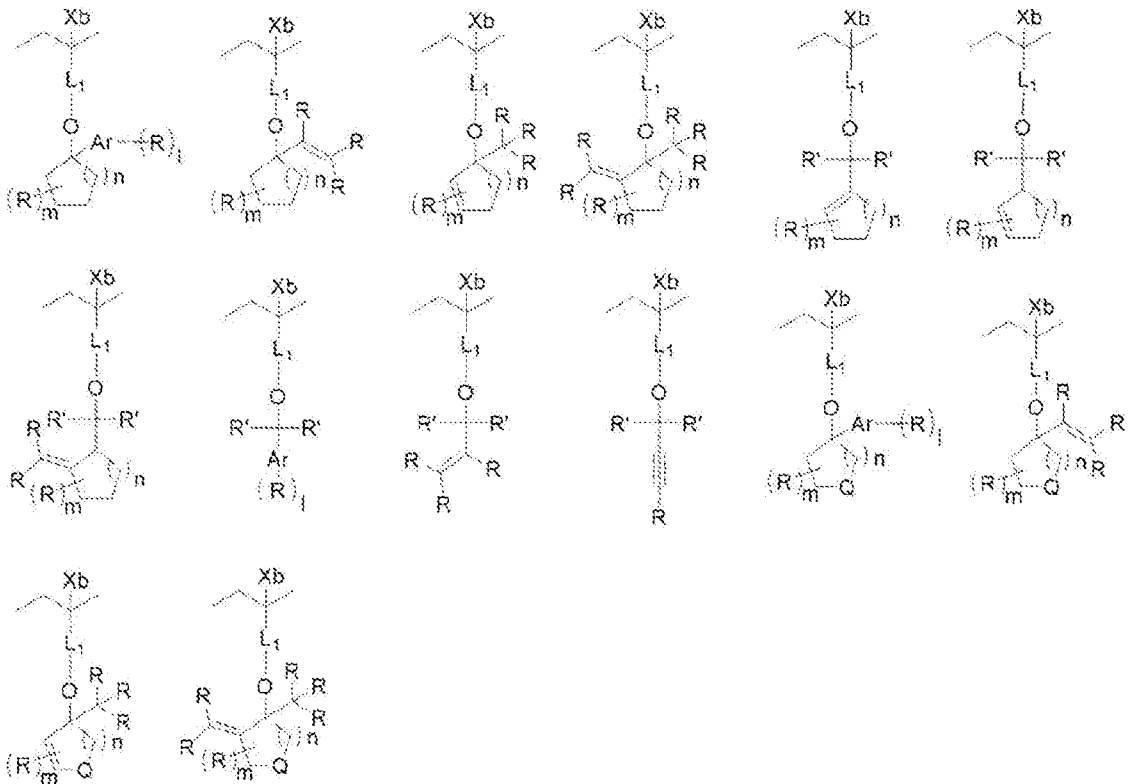
[0184] 式（B）で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸3級エステル系繰り返し単位（X bが水素原子又はメチル基を表し、かつ、Lが—CO—基を表す繰り返し単位）、酸分解性ヒドロキシスチレン3級アルキルエーテル系繰り返し単位（X bが水素原子又はメチル基を表し、かつ、Lがフェニル基を表す繰り返し単位）、酸分解性スチレンカルボン酸3級エステル系繰り返し単位（X bが水素原子又はメチル基を表し、かつ、Lが—R t—CO—基（R tは芳香族基）を表す繰り返し単位）である。

[0185] 不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、15モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、80モル%以下が好ましく、70モル%以下がより好ましく、60モル%以下が特に好ましい。

[0186] 不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、X b及びL 1は上記記載の置換基、連結基のいずれかを表し、A rは芳香族基を表し、Rは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（—OCOR' ' '又は—COOR' ' '；R' ' 'は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基等の置換基を表し、R'は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、単環状若しくは多環状のシクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、単環若しくは多環のアリール基を表し、Qは酸素原

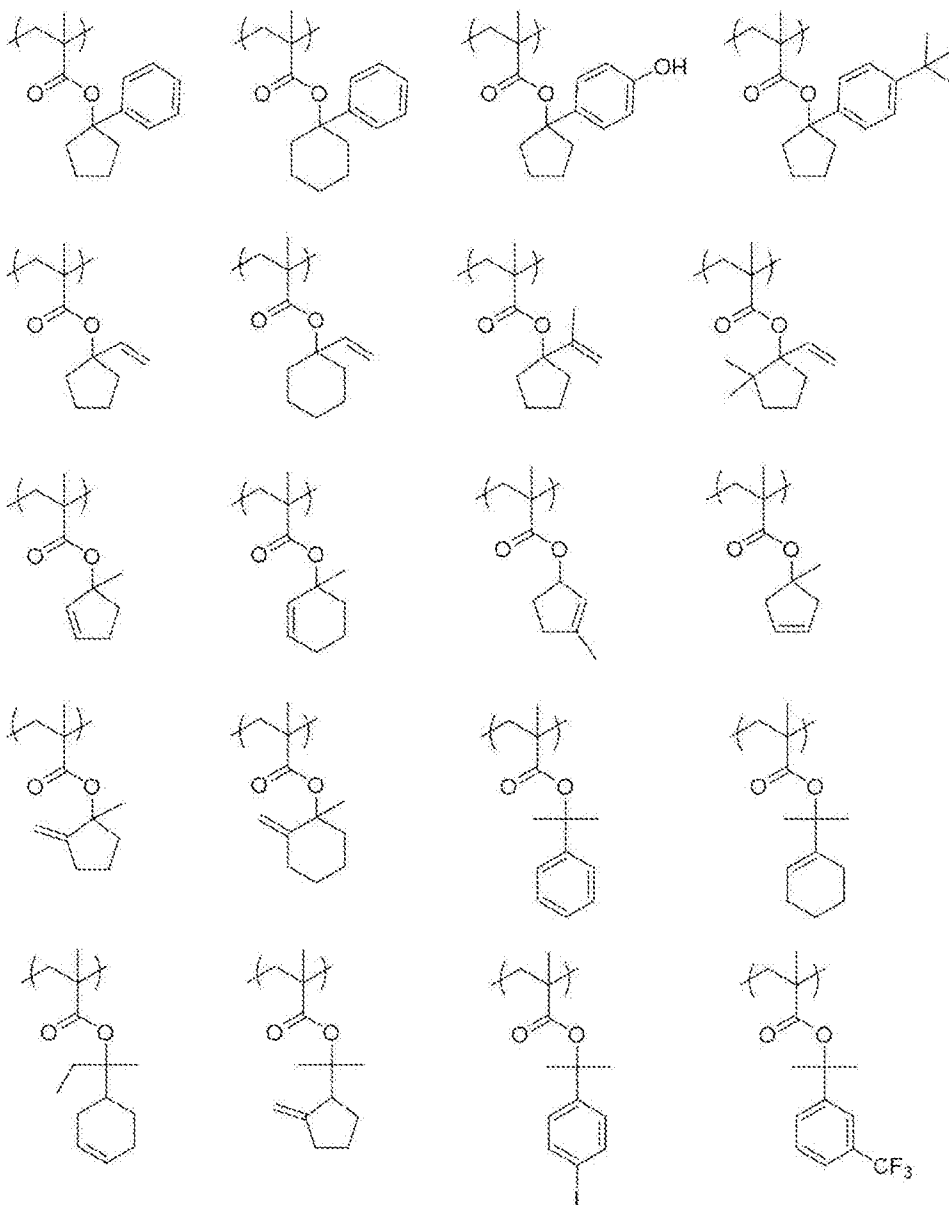
子等のヘテロ原子、カルボニル基、 $-SO_2-$ 基及び $-SO_3-$ 基等のヘテロ原子を含む基、ビニリデン基、又はそれらの組み合わせを表し、 n 及び m は0以上の整数を表す。

[0187] [化31]



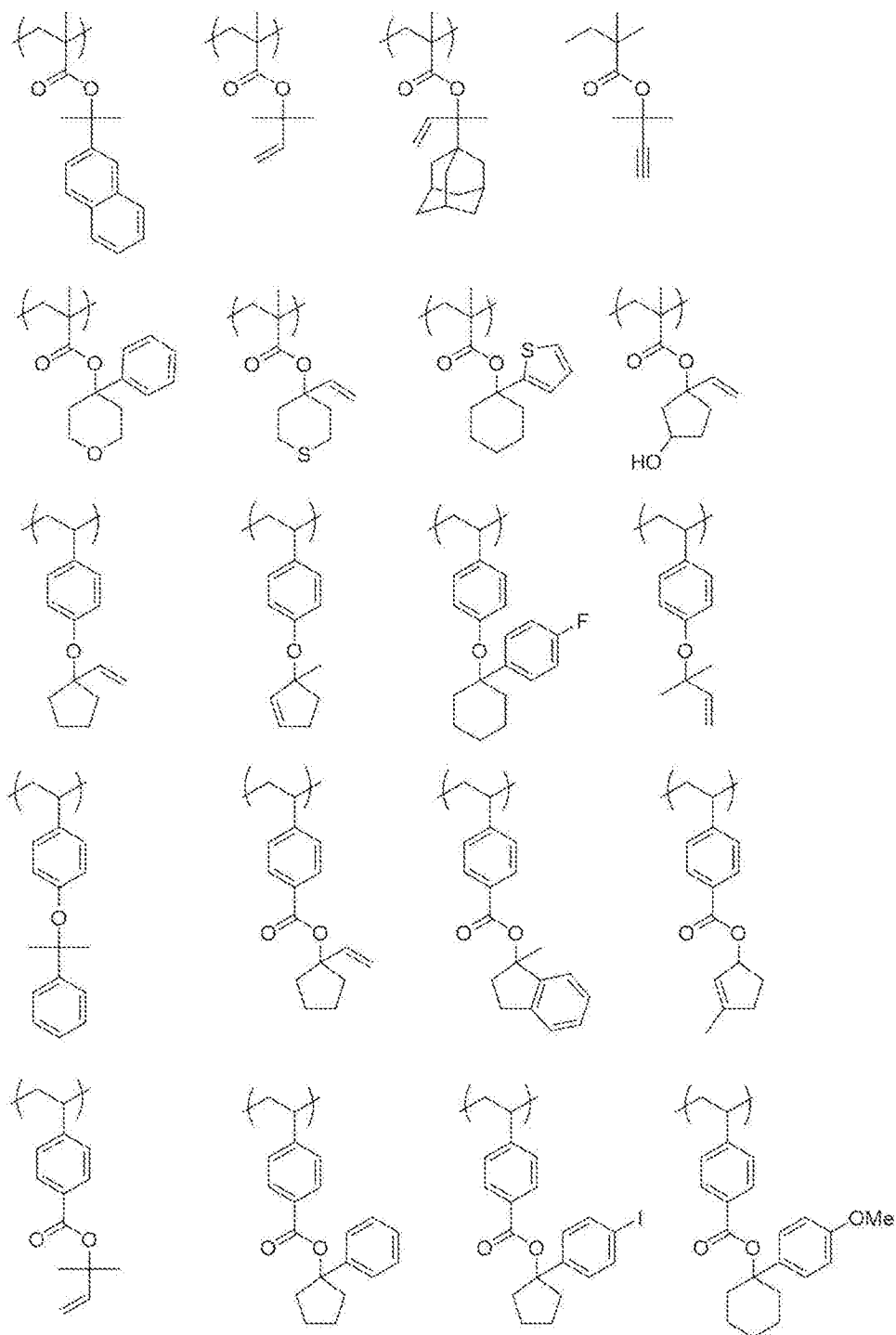
[0188]

[化32]



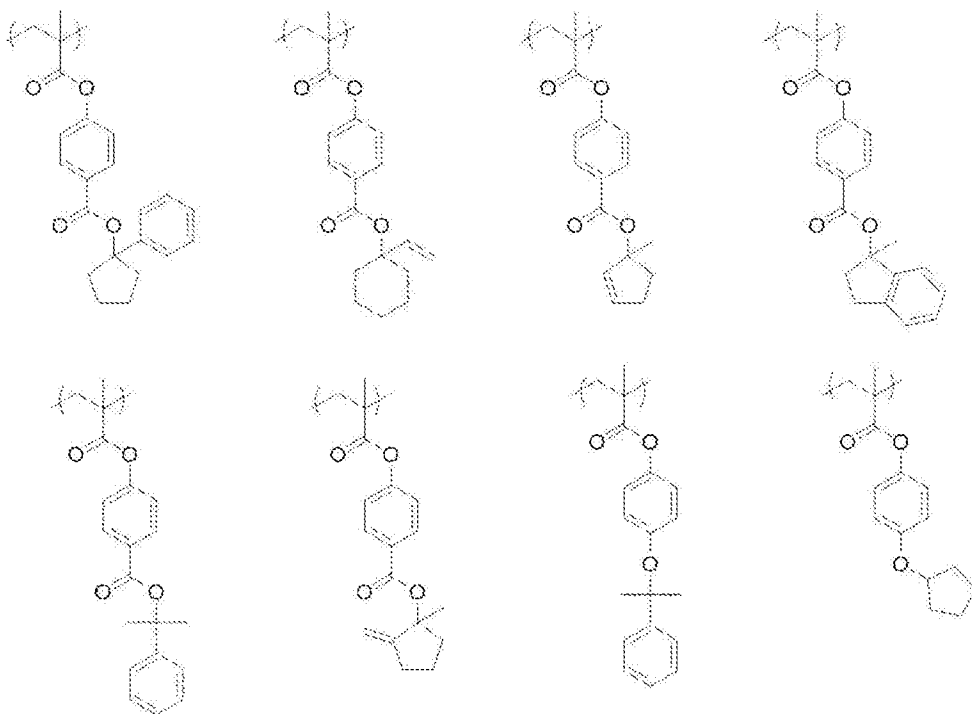
[0189]

[化33]



[0190]

[化34]



[0191] 樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を、1種単独で含んでもよく、2種以上を併用して含んでもよい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、15モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、90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。

[0192] 樹脂（A）は、以下のA群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位、及び／又は、以下のB群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を含んでいてもよい。

A群：以下の（20）～（29）の繰り返し単位からなる群。

（20）後述する、酸基を有する繰り返し単位

（21）後述する、酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位

（22）後述する、ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する

繰り返し単位

(23) 後述する、光酸発生基を有する繰り返し単位

(24) 後述する、式(V-1)又は下記式(V-2)で表される繰り返し単位

(25) 後述する、式(A)で表される繰り返し単位

(26) 後述する、式(B)で表される繰り返し単位

(27) 後述する、式(C)で表される繰り返し単位

(28) 後述する、式(D)で表される繰り返し単位

(29) 後述する、式(E)で表される繰り返し単位

B群: 以下の(30)～(32)の繰り返し単位からなる群。

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

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

(32) 後述する、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式(111)で表される繰り返し単位

[0193] 樹脂(A)は、酸基を有しているのが好ましく、後述するように、酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。なお、酸基の定義については、後段において酸基を有する繰り返し単位の好適態様と共に説明する。樹脂(A)が酸基を有する場合、樹脂(A)と光酸発生剤から発生する酸との相互作用性がより優れる。この結果として、酸の拡散がより一層抑制されて、形成されるパターンの断面形状がより矩形化し得る。

[0194] 本発明の組成物がEUV用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂(A)は上記A群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

また、本発明の組成物がEUV用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂(A)は、フッ素原子及びヨウ素原子の少な

くとも一方を含むことが好ましい。樹脂（A）がフッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む場合、樹脂（A）は、フッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む1つの繰り返し単位を有していてもよいし、樹脂（A）は、フッ素原子を有する繰り返し単位とヨウ素原子を含む繰り返し単位との2種を含んでいてもよい。

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

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

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

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

[0195]（酸基を有する繰り返し単位）

樹脂（A）は、酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

酸基としては、 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、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、フェノール性水酸基、フッ化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基、スルホンアミド基、又はイソプロパノール基が好ましい。

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。酸基としては、このように形成された $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ も好ましい。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。

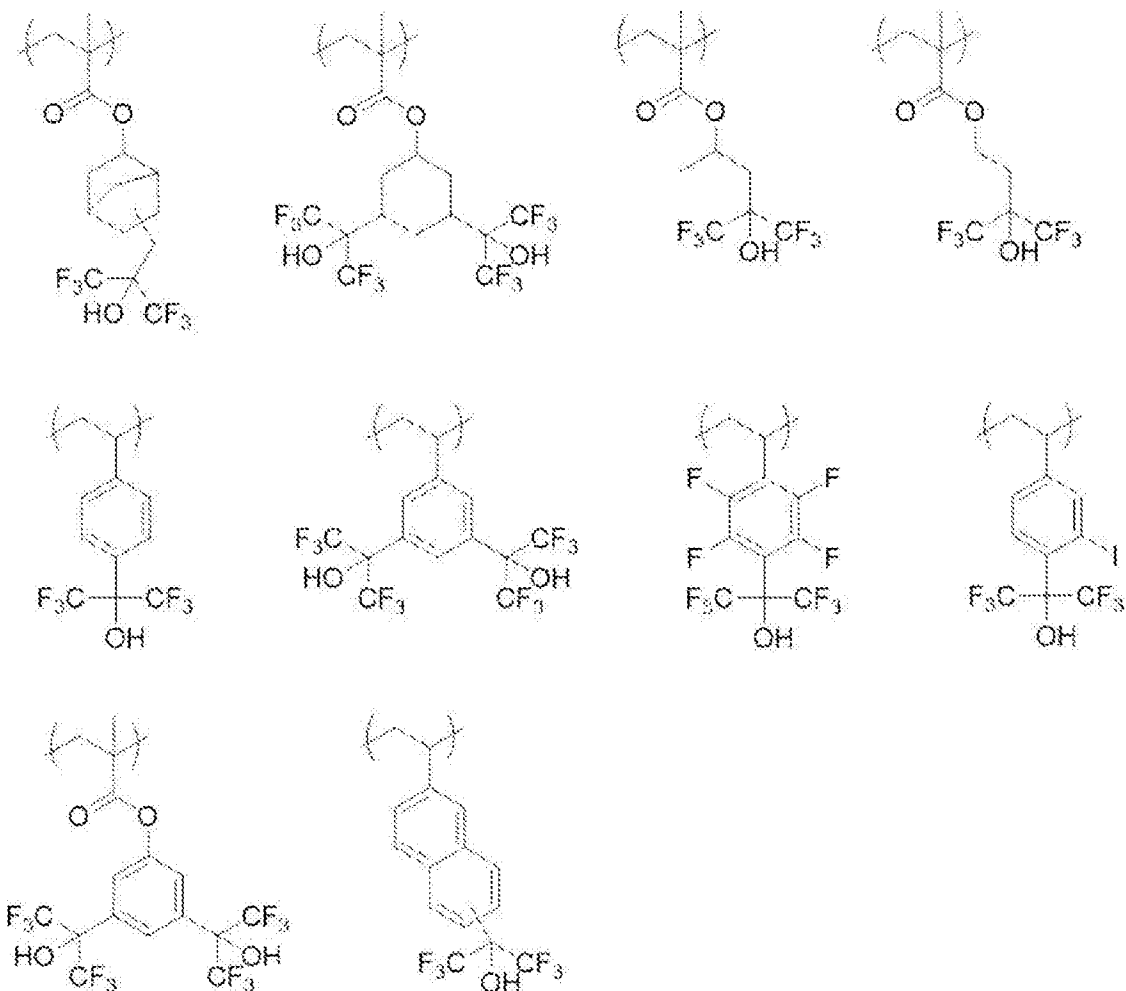
酸基を有する繰り返し単位は、上述の酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有する繰り返し単位、及び後述するラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であるのが好ましい。

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。

[0196] 酸基を有する繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

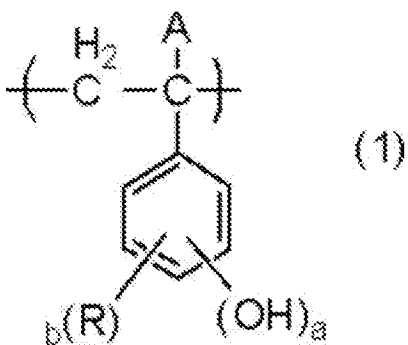
[0197]

[化35]



[0198] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記式（１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0199] [化36]

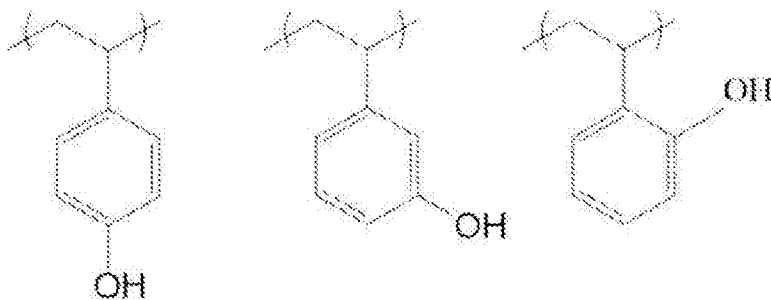


[0200] 式（１）中、Aは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。Rは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキル

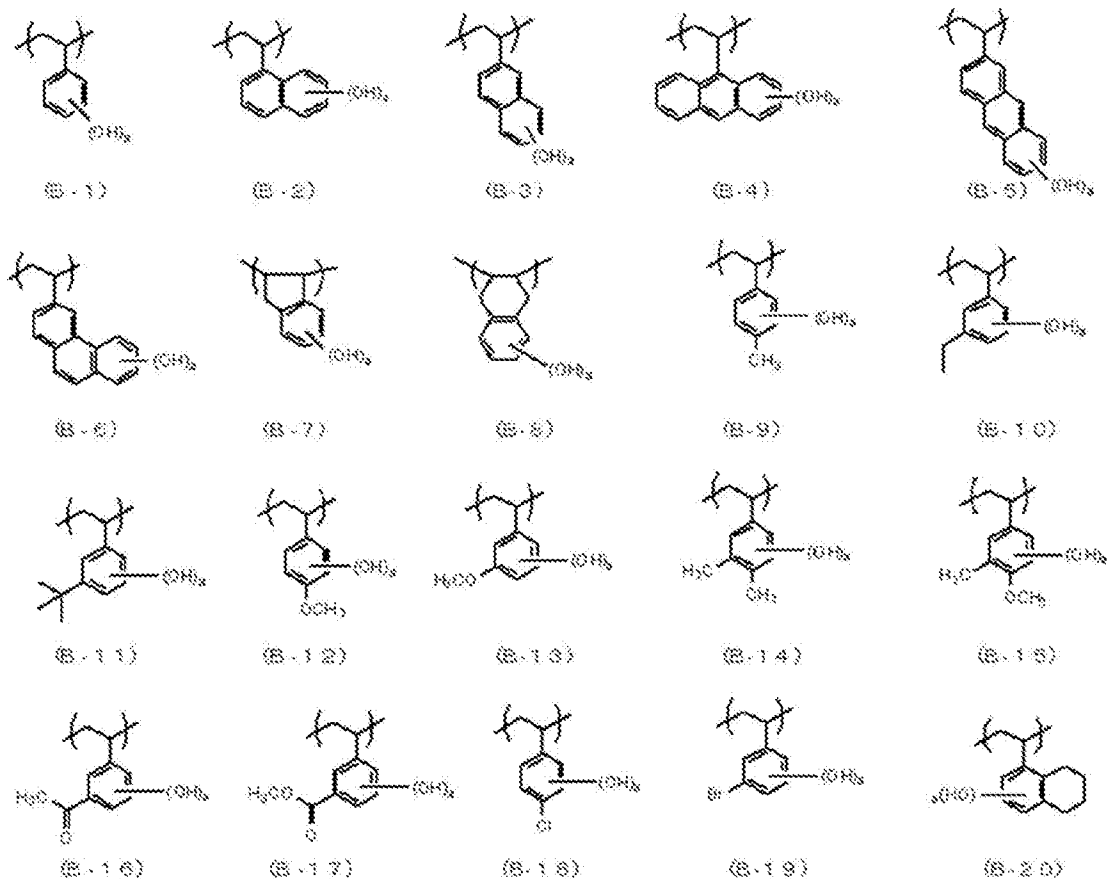
カルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基を表し、複数個ある場合には同じであっても異なってもよい。複数のRを有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。Rとしては水素原子が好ましい。aは1～3の整数を表す。bは0～(5-a)の整数を表す。

[0201] 以下、酸基を有する繰り返し単位を以下に例示する。式中、aは1又は2を表す。

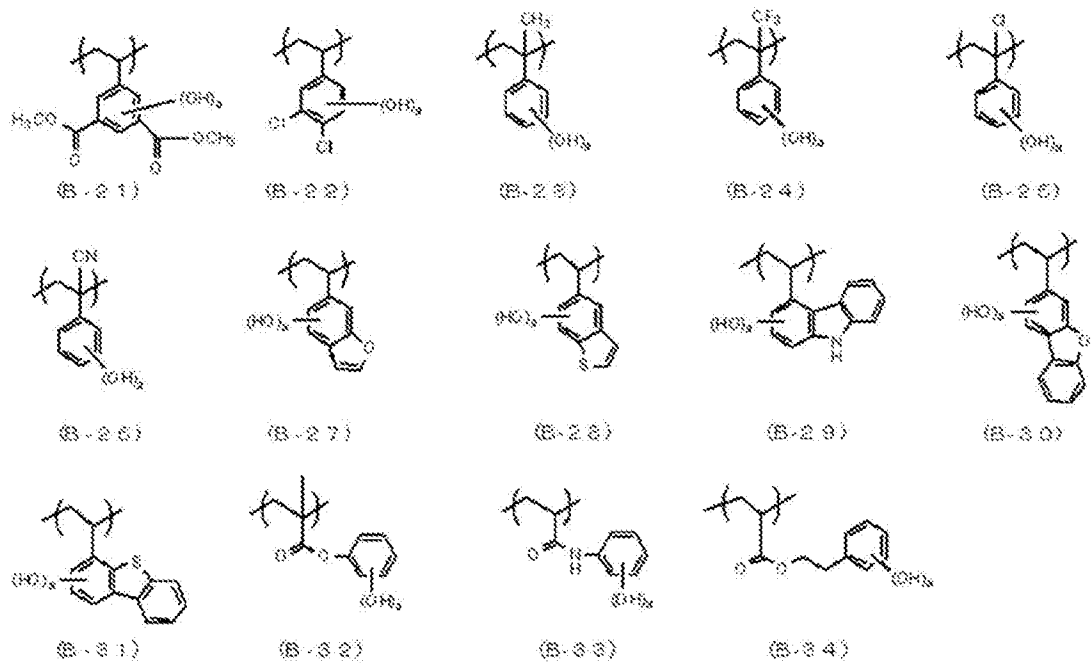
[0202] [化37]



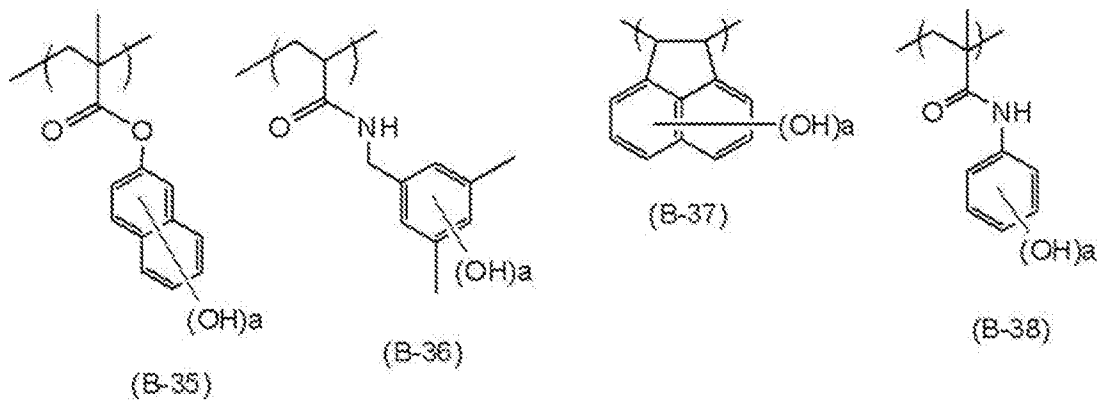
[0203] [化38]



[0204] [化39]



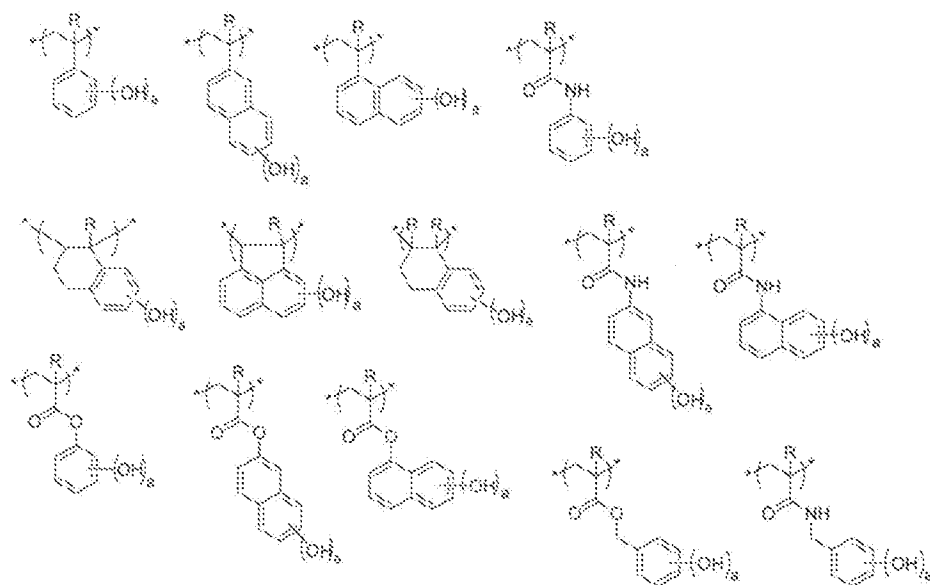
[0205] [化40]



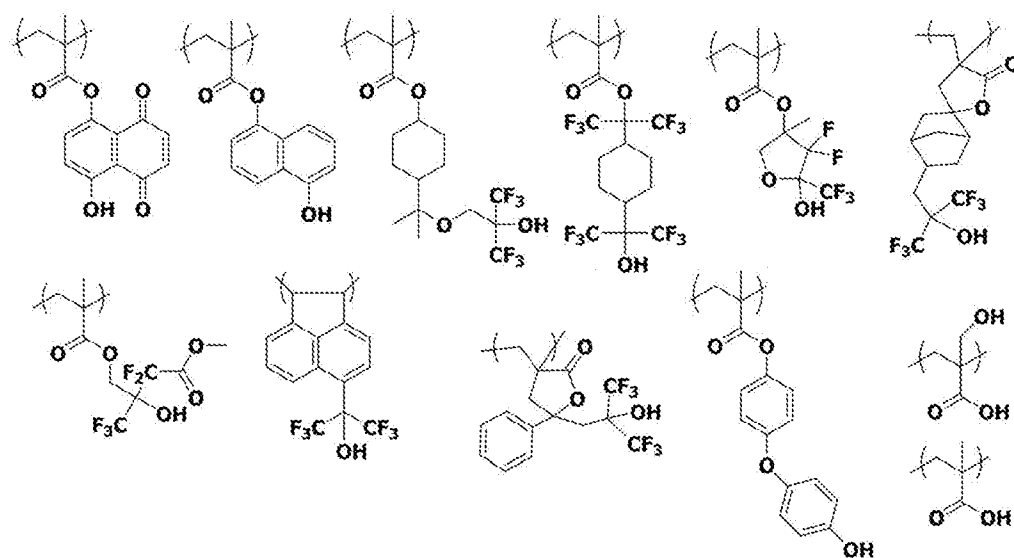
[0206] なお、上記繰り返し単位のなかでも、以下に具体的に記載する繰り返し単位が好ましい。式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、aは2又は3を表す。

[0207]

[化41]



[0208] [化42]



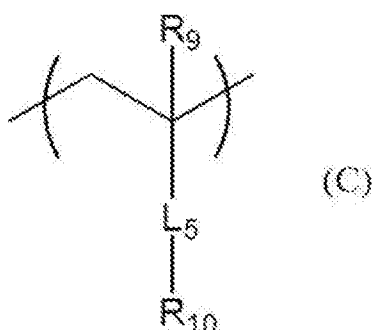
[0209] 酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１０モル％以上が好ましく、１５モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、７０モル％以下が好ましく、６５モル％以下がより好ましく、６０モル％以下が更に好ましい。

[0210] (酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位)

樹脂(A)は、上述した<酸分解性基を有する繰り返し単位>及び<酸基を有する繰り返し単位>とは別に、酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位(以下、単位Xともいう。)を有していてもよい。また、ここで言う<酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位>は、後述の<ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位>、及び<光酸発生基を有する繰り返し単位>等の、A群に属する他の種類の繰り返し単位とは異なるのが好ましい。

[0211] 単位Xとしては、式(C)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0212] [化43]

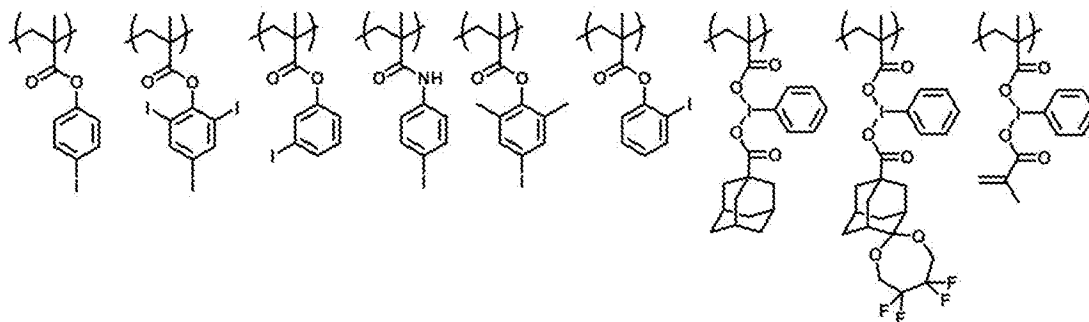


[0213] L_5 は、単結合、又はエステル基を表す。 R_9 は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{10} は、水素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又はこれらを組み合わせた基を表す。

[0214] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0215]

[化44]



[0216] 単位Xの含有量は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対して、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、樹脂（A）中の全繰返し単位に対して、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。

[0217] 樹脂（A）の繰返し単位のうち、フッ素原子、臭素原子及びヨウ素原子の少なくとも1つを含む繰返し単位の合計含有量は、樹脂（A）の全繰返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましく、40モル%以上が特に好ましい。上限値は特に制限されないが、例えば、樹脂（A）の全繰返し単位に対して、100モル%以下である。

なお、フッ素原子、臭素原子及びヨウ素原子の少なくとも1つを含む繰返し単位としては、例えば、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸分解性基を有する繰返し単位、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸基を有する繰返し単位、及びフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位が挙げられる。

[0218] （ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰返し単位）

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

単位Yは、水酸基、及びヘキサフルオロプロパノール基等の酸基を有さな

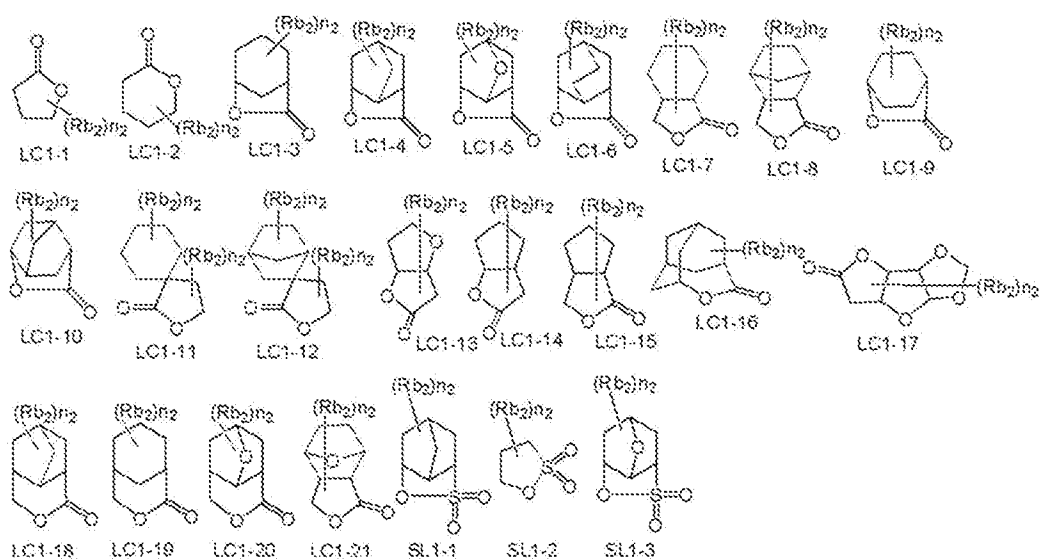
いのも好ましい。

[0219] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビ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、又は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。

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、又は下記式(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つ以上引き抜いてなるラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

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

[0220] [化45]

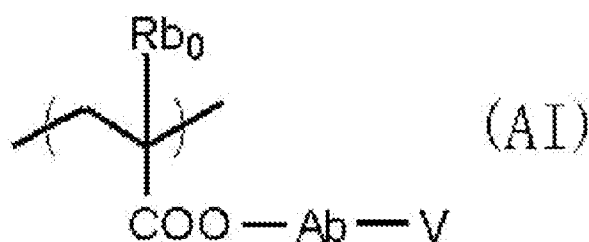


[0221] 上記ラクトン構造又はスルトン構造は、置換基(Rb_2)を有していてもよい。好ましい置換基(Rb_2)としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8の

アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、及び酸分解性基が挙げられる。 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。

[0222] 式(LC1-1)～(LC1-21)のいずれかで表されるラクトン構造、又は式(SL1-1)～(SL1-3)のいずれかで表されるスルトン構造を含む基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記式(AI)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0223] [化46]



[0224] 式(AI)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式炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。なかでも、 Ab としては、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、又は式(SL1-

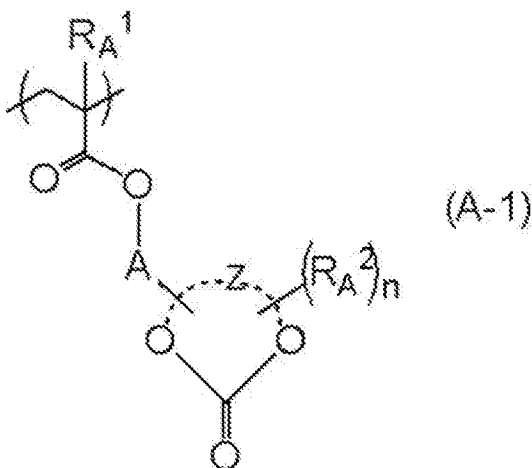
1) ~ (SL1-3) のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から水素原子を1つ引き抜いてなる基を表す。

[0225] ラクトン基又はスルトン基を有する繰返し単位に、光学異性体が存在する場合、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) は90以上が好ましく、95以上がより好ましい。

[0226] 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。

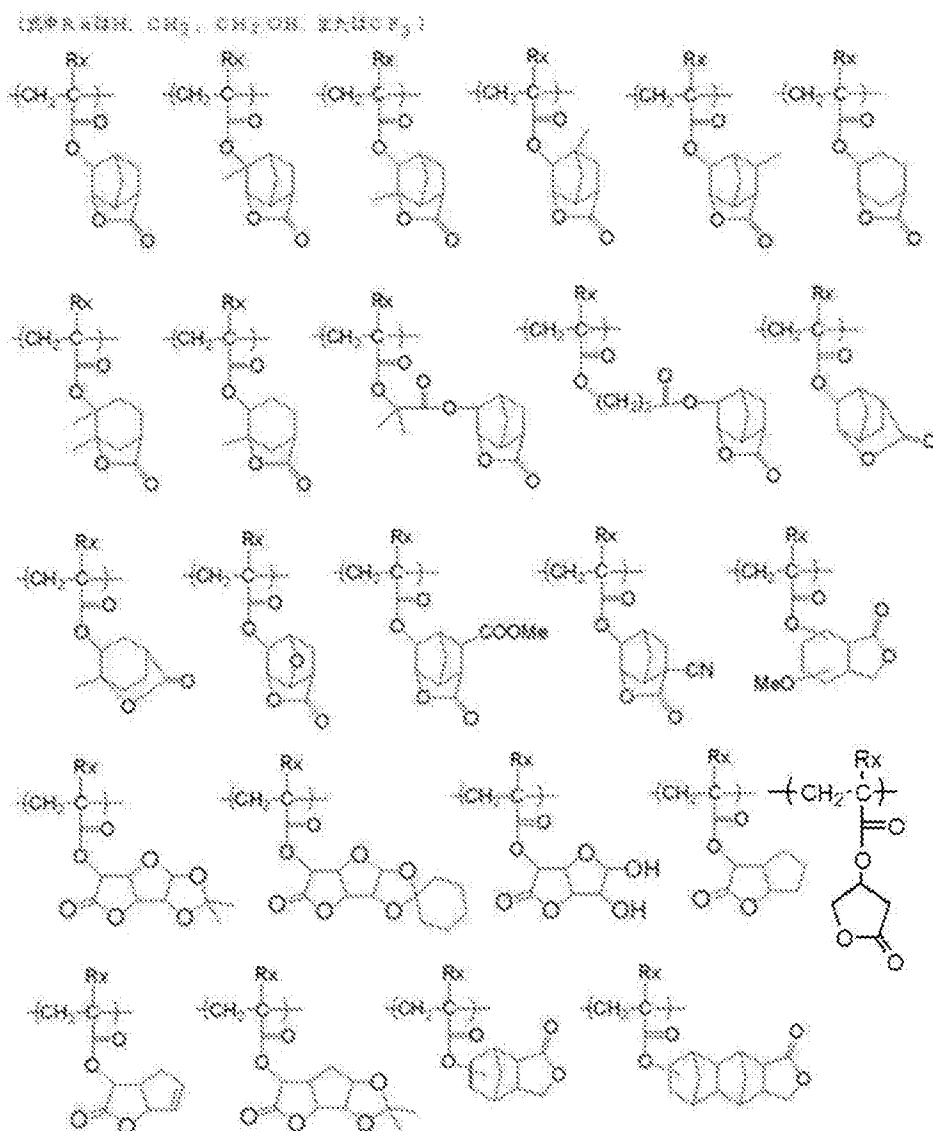
[0227] [化47]



[0228] 式 (A-1) 中、 R_A^1 は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基 (好ましくはメチル基) を表す。 n は0以上の整数を表す。 R_A^2 は、置換基を表す。 n が2以上の場合、複数存在する R_A^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。 A は、単結合又は2価の連結基を表す。上記2価の連結基としては、アルキレン基、単環又は多環の脂環式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 $-O-C(=O)-O-$ で表される基と共に単環又は多環を形成する原子団を表す。

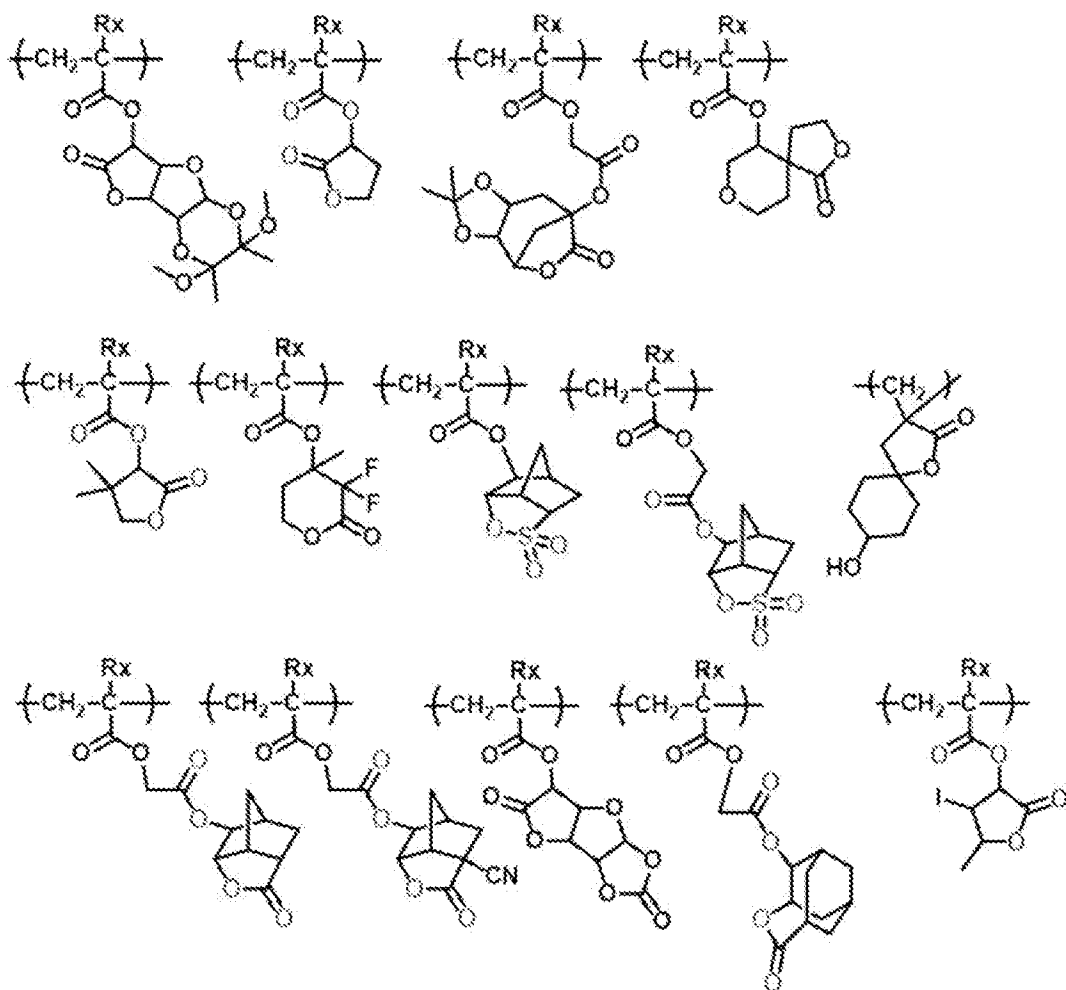
[0229] 単位Yを以下に例示する。

[0230] [化48]

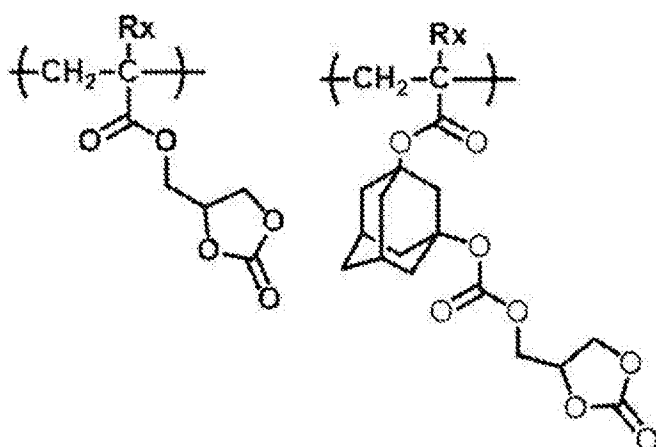


[0231]

[化49]

(式中Rxは、H、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0232] [化50]

(式中Rxは、H、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

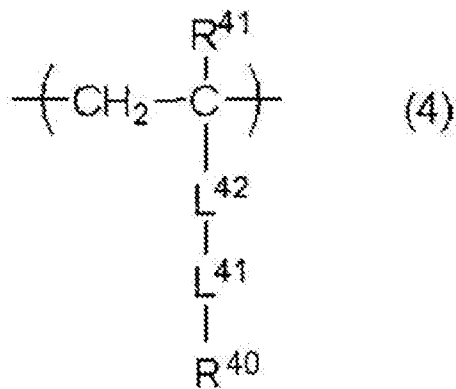
[0233] 単位 Y の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対して、1 モル%以上が好ましく、10 モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対して、85 モル%以下が好ましく、80 モル%以下がより好ましく、70 モル%以下が更に好ましく、60 モル%以下が特に好ましい。

[0234] (光酸発生基を有する繰返し単位)

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

光酸発生基を有する繰返し単位としては、式 (4) で表される繰返し単位が挙げられる。

[0235] [化51]

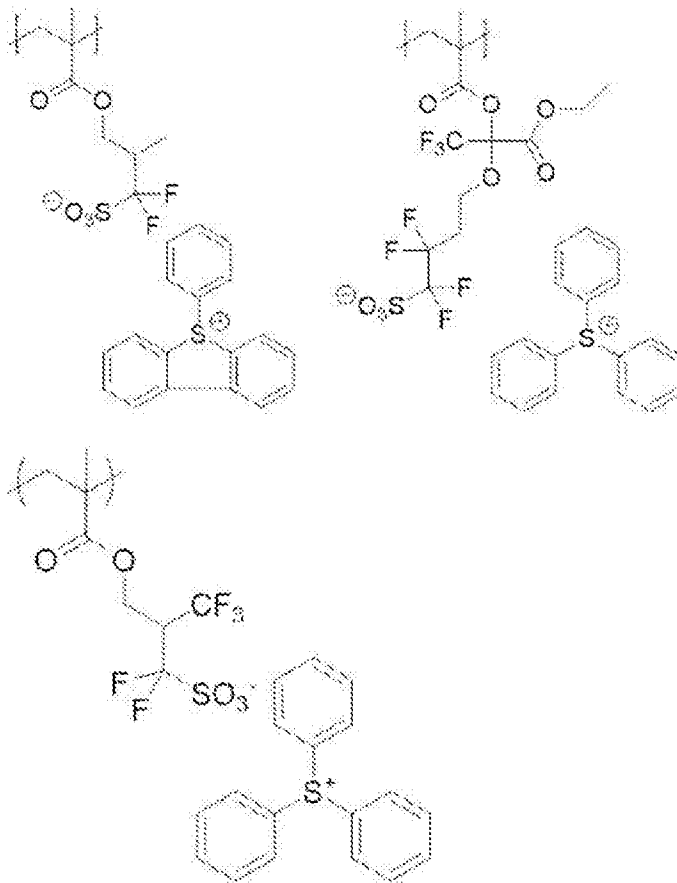


[0236] R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{41} は、単結合、又は2価の連結基を表す。 L^{42} は、2価の連結基を表す。 R^{40} は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

光酸発生基を有する繰返し単位を以下に例示する。

[0237]

[化52]



[0238] そのほか、式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０４１３２７号公報の段落〔００９４〕～〔０１０５〕に記載された繰り返し単位、及び国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落〔００９４〕に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0239] 光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下が更に好ましい。

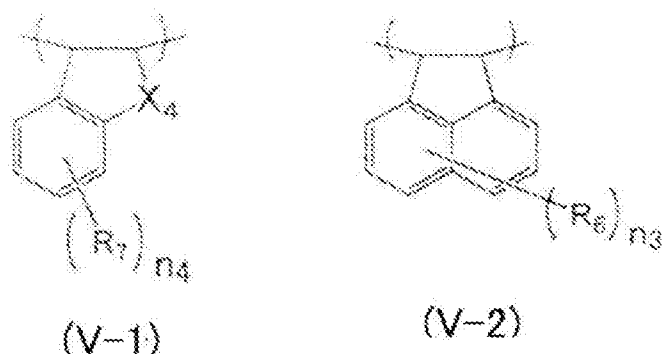
[0240] （式（Ｖ－１）又は下記式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位）

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

の繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であるのが好ましい。

[0241] [化53]



[0242] 式中、

R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R}$ 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 号の段落 [0100] に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0243] (主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位)

樹脂 (A) は、発生酸の過剰な拡散又は現像時のパターン崩壊を抑制できる点から、ガラス転移温度 (T_g) が高い方が好ましい。 T_g は、 90°C より大きいことが好ましく、 100°C より大きいことがより好ましく、 110°C より大きいことが更に好ましく、 125°C より大きいことが特に好ましい。なお、現像液への溶解速度が優れる点から、 T_g は 400°C 以下が好まし

く、350℃以下がより好ましい。

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

Bicerano法は、Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York（1993）に記載されている。また、Bicerano法による T_g 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。

[0244] 樹脂（A）の T_g を大きくする（好ましくは、 T_g 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

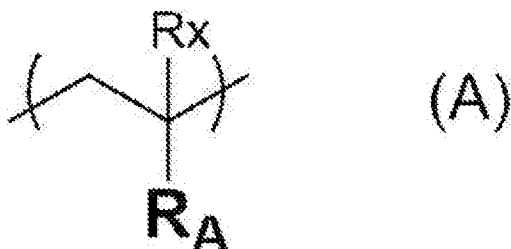
なお、樹脂（A）は、ホモポリマーの T_g が130℃以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

なお、ホモポリマーの T_g が130℃以上を示す繰り返し単位の種類は特に制限されず、Bicerano法により算出されるホモポリマーの T_g が

130℃以上である繰り返し単位であればよい。なお、後述する式(A)～式(E)で表される繰り返し単位中の官能基の種類によっては、ホモポリマーのT_gが130℃以上を示す繰り返し単位に該当する。

[0245] 上記(a)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(A)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0246] [化54]

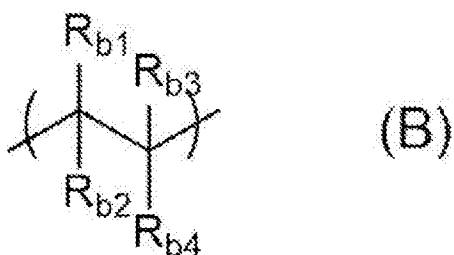


[0247] 式(A)、R_Aは、多環構造を含む基を表す。R_Xは、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。多環構造を含む基とは、複数の環構造を含む基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

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

[0248] 上記(b)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(B)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0249] [化55]



[0250] 式(B)中、R_{b1}～R_{b4}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、R_{b1}～R_{b4}のうち少なくとも2つ以上が有機基を表す。

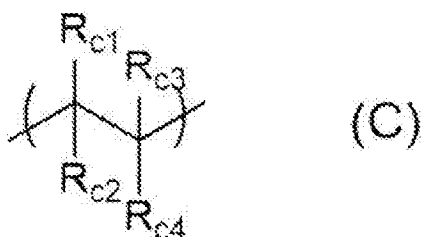
また、有機基の少なくとも1つが、繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基である場合、他の有機基の種類は特に制限されない。

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

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

[0251] 上記（c）の具体的な達成手段の一例としては、樹脂（A）に式（C）で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0252] [化56]

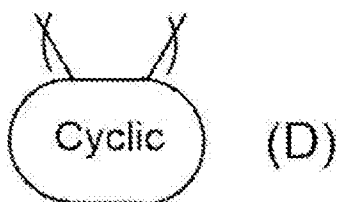


[0253] 式（C）中、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ のうち少なくとも1つが、主鎖炭素から原子数3以内に水素結合性の水素原子を含む基である。なかでも、樹脂（A）の主鎖間の相互作用を誘発するうえで、原子数2以内（より主鎖近傍側）に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

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

[0254] 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。

[0255] [化57]

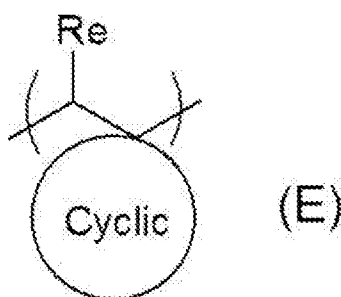


[0256] 式 (D) 中、「c y c l i c」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

式 (D) で表される繰り返し単位の実例としては、国際公開第 2 0 1 8 / 1 9 3 9 5 4 号の段落 [0 1 2 6] ~ [0 1 2 7] に記載のものが挙げられる。

[0257] 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。

[0258] [化58]



[0259] 式 (E) 中、R e は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基が挙げられる。

「c y c 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の実例としては、国際公開第 2 0 1 8 / 1 9 3 9 5 4 号の段落 [0 1 3 1] ~ [0 1 3 3] に記載のものが挙げられる。

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

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

樹脂 (A) が有するラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位としては、上述した<ラクトン基、スルトン基、又はカーボ

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

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

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

水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位としては、特開2014-098921号公報の段落[0081]～[0084]に記載のものが挙げられる。

[0262] 樹脂（A）は、アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルホンイルイミド基、ビススルホンイルイミド基、及び α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えば、ヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。樹脂（A）がアルカリ可溶性基を有する繰返し単位を含むことにより、コンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰返し単位としては、特開2014-098921号公報の段落[0085]及び[0086]に記載のものが挙げられる。

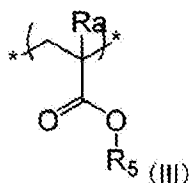
[0263] （脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位）

樹脂（A）は、脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰返し単位として、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返し単位が挙げられる。

[0264] (水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式 (I I I) で表される繰り返し単位)

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

[0265] [化59]



[0266] 式 (I I I) 中、 R_5 は少なくとも 1 つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

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

水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式 (I I I) で表される繰り返し単位としては、特開 2014-098921 号公報の段落 [0087] ~ [0094] に記載のものが挙げられる。

[0267] (その他の繰り返し単位)

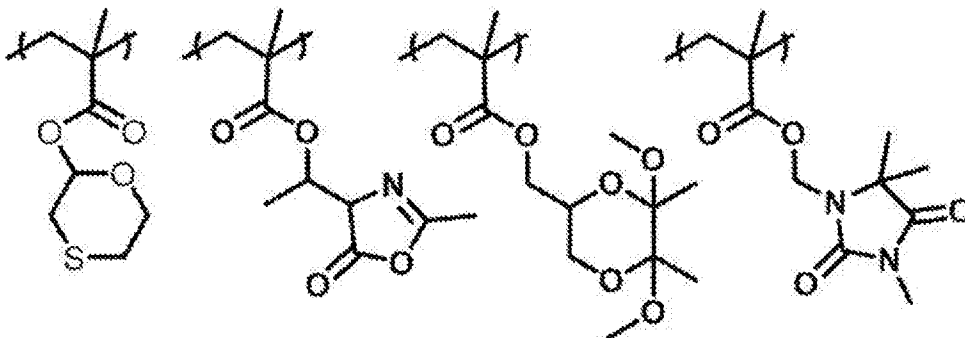
更に、樹脂 (A) は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を有してもよい。

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

このような繰り返し単位を以下に例示する。

[0268]

[化60]



[0269] 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、解像性、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。

[0270] 樹脂（Ａ）としては、（特に、組成物がＡｒＦ用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合）繰り返し単位の全てが、エチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する繰り返し単位で構成されることが好ましい。特に、繰り返し単位の全てが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されるのも好ましい。この場合、繰り返し単位の全てがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位の全てがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位の全てがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができ、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の５０モル％以下であることが好ましい。

[0271] 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、３０，０００以下が好ましく、１，０００～３０，０００がより好ましく、３，０００～３０，０００が更に好ましく、５，０００～１５，０００が特に好ましい。

樹脂（Ａ）の分散度（分子量分布）は、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１．２～３．０が更に好ましく、１．２～２．０が特に好ましい。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。

[0272] 本発明の組成物において、樹脂（A）の含有量は、組成物の全固形分に対して、40.0～99.9質量%が好ましく、60.0～90.0質量%がより好ましい。

樹脂（A）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0273] <光酸発生剤>

本発明の組成物は、上記化合物（I）に相当しない光酸発生剤（B）を含んでいてもよい。

光酸発生剤（B）は、露光部における樹脂の反応に必要な酸を発生する化合物である。

光酸発生剤（B）は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体（例えば、後述する樹脂（A））の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体（例えば、後述する樹脂（A））の一部に組み込まれた形態とを併用してもよい。

光酸発生剤（B）が、低分子化合物の形態である場合、光酸発生剤の分子量は3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、100以上が好ましい。

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

本発明において、光酸発生剤（B）は、低分子化合物の形態であるのが好ましい。

[0274] 光酸発生剤（B）としては、例えば、「 $M^+ X^-$ 」で表される化合物（オニウム塩）が挙げられ、露光により有機酸を発生する化合物であるのが好ましい。

上記有機酸として、例えば、スルホン酸（脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、及びカンファースルホン酸等）、カルボン酸（脂肪族カルボン酸、

芳香族カルボン酸、及びアラルキルカルボン酸等)、カルボニルスルホニルイミド酸、ビス(アルキルスルホニル)イミド酸、及びトリス(アルキルスルホニル)メチド酸が挙げられる。

[0275] 「 $M^+ X^-$ 」で表される化合物において、 M^+ は、有機カチオンを表す。有機カチオンとしては特に制限されない。また、有機カチオンの価数は、1又は2価以上であってもよい。

なかでも、上記有機カチオンとしては、特に限定されないが、上記式(Z a 1)で表されるカチオン(以下「カチオン(Z a 1)」ともいう。)、又は、上記式(Z a 1 1)で表されるカチオン(以下「カチオン(Z a 1 1)」ともいう。)が好ましい。

[0276] 「 $M^+ X^-$ 」で表される化合物において、 X^- は、有機アニオンを表す。有機アニオンとしては、特に制限されず、1又は2価以上の有機アニオンが挙げられる。

有機アニオンとしては、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンが好ましく、非求核性アニオンがより好ましい。

[0277] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン(脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及びカンファースルホン酸アニオン等)、カルボン酸アニオン(脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、及びアラルキルカルボン酸アニオン等)、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、及びトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが挙げられる。

[0278] 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、直鎖状又は分岐鎖状の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。パーフルオロアルキル基であってもよい)であってもよい。

[0279] 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。

[0280] 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、例えば、ニトロ基、フッ素原子及び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（炭素数1～15が好ましい）、アルキル基（炭素数1～10が好ましい）、シクロアルキル基（炭素数3～15が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、アルコキシカルボニル基（炭素数2～7が好ましい）、アシル基（炭素数2～12が好ましい）、アルコキシカルボニルオキシ基（炭素数2～7が好ましい）、アルキルチオ基（炭素数1～15が好ましい）、アルキルスルホニル基（炭素数1～15が好ましい）、アルキルイミノスルホニル基（炭素数1～15が好ましい）、及び、アリールオキシスルホニル基（炭素数6～20が好ましい）が挙げられる。

[0281] 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い。

炭素数7～14のアラルキル基としては、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。

[0282] 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。

[0283] 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。

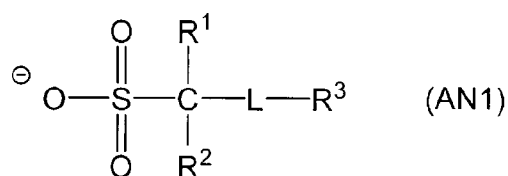
また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0284] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、 PF_6^- ）、フッ素化ホウ素（例えば、 BF_4^- ）、及び、フッ素化アンチモン（例えば、 SbF_6^- ）が挙げられる。

[0285] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子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）メチドアニオンが好ましい。なかでも、パーフルオロ脂肪族スルホン酸アニオン（炭素数 4 ～ 8 が好ましい）、又は、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオンがより好ましく、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、パーフルオロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、又は、3, 5-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンが更に好ましい。

[0286] 非求核性アニオンとしては、下記式（AN1）で表されるアニオンも好ましい。

[0287] [化61]



[0288] 式（AN1）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表す。

置換基は特に制限されないが、電子求引性基ではない基が好ましい。電子

求引性基ではない基としては、例えば、炭化水素基、水酸基、オキシ炭化水素基、オキシカルボニル炭化水素基、アミノ基、炭化水素置換アミノ基、及び、炭化水素置換アミド基が挙げられる。

また、電子求引性基ではない基としては、それぞれ独立に、 $-R'$ 、 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-OCOR'$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NHR'$ 、又は、 $-NHCOR'$ が好ましい。 R' は、1価の炭化水素基である。

[0289] 上記 R' で表される1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、及びブテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、及びブチニル基等のアルキニル基等の1価の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、及びアダマンチル基等のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、及びノルボルネニル基等のシクロアルケニル基等の1価の脂環炭化水素基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、及びメチルアントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、及びアントリルメチル基等のアラルキル基等の1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

なかでも、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭化水素基（シクロアルキル基が好ましい）又は水素原子が好ましい。

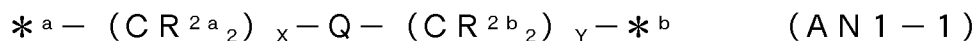
[0290] L は、2価の連結基を表す。

L が複数存在する場合、 L は、それぞれ同一でも異なってもよい。

2価の連結基としては、例えば、 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（炭素数1～6が好ましい）、シクロアルキレン基（炭素数3～15が好ましい）、アルケニレン基（炭素数2～6が好ましい）、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。なかでも、2価の連結基としては、 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$

O₂ー、ーOーCOーOーアルキレン基ー、ーCOOーアルキレン基ー、又は、ーCONHーアルキレン基ーが好ましく、ーOーCOーOー、ーOーCOーOーアルキレン基ー、ーCOOー、ーCONHー、ーSO₂ー、又は、ーCOOーアルキレン基ーがより好ましい。

[0291] Lとしては、例えば、下記式 (AN1-1) で表される基が好ましい。



[0292] 式 (AN1-1) 中、*^aは、式 (AN1) におけるR³との結合位置を表す。

*^bは、式 (AN1) におけるーC (R¹) (R²) ーとの結合位置を表す。

X及びYは、それぞれ独立に、0～10の整数を表し、0～3の整数が好ましい。

R^{2a}及びR^{2b}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

R^{2a}及びR^{2b}がそれぞれ複数存在する場合、複数存在するR^{2a}及びR^{2b}は、それぞれ同一でも異なってもよい。

ただし、Yが1以上の場合、式 (AN1) におけるーC (R¹) (R²) ーと直接結合するCR^{2b₂}におけるR^{2b}は、フッ素原子以外である。

Qは、*^AーOーCOーOー*^B、*^AーCOー*^B、*^AーCOーOー*^B、*^AーOーCOー*^B、*^AーOー*^B、*^AーSー*^B、又は、*^AーSO₂ー*^Bを表す。

ただし、式 (AN1-1) 中のX+Yが1以上、かつ、式 (AN1-1) 中のR^{2a}及びR^{2b}のいずれもが全て水素原子である場合、Qは、*^AーOーCOーOー*^B、*^AーCOー*^B、*^AーOーCOー*^B、*^AーOー*^B、*^AーSー*^B、又は、*^AーSO₂ー*^Bを表す。

^Aは、式 (AN1) におけるR³側の結合位置を表し、^Bは、式 (AN1) におけるーSO₃ー側の結合位置を表す。

[0293] 式 (AN1) 中、R³は、有機基を表す。

上記有機基は、炭素原子を1以上有していれば特に制限はなく、直鎖状の基（例えば、直鎖状のアルキル基）でも、分岐鎖状の基（例えば、t-ブチ

ル基等の分岐鎖状のアルキル基)でもよく、環状の基であってもよい。上記有機基は、置換基を有していても、有していなくてもよい。上記有機基は、ヘテロ原子(酸素原子、硫黄原子、及び／又は、窒素原子等)を有していても、有していなくてもよい。

[0294] なかでも、 R^3 は、環状構造を有する有機基であるのが好ましい。上記環状構造は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。環状構造を含む有機基における環は、式(A N 1)中のLと直接結合しているのが好ましい。

上記環状構造を有する有機基は、例えば、ヘテロ原子(酸素原子、硫黄原子、及び／又は、窒素原子等)を有していても、有していなくてもよい。ヘテロ原子は、環状構造を形成する炭素原子の1つ以上と置換していてもよい。

上記環状構造を有する有機基は、例えば、環状構造の炭化水素基、ラクトン環基、及び、スルトン環基が好ましい。なかでも、上記環状構造を有する有機基は、環状構造の炭化水素基が好ましい。

上記環状構造の炭化水素基は、単環又は多環のシクロアルキル基が好ましい。これらの基は、置換基を有していてもよい。

上記シクロアルキル基は、単環(シクロヘキシル基等)でも多環(アダマンチル基等)でもよく、炭素数は5～12が好ましい。

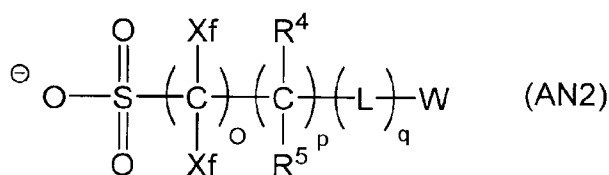
上記ラクトン基及びスルトン基としては、例えば、上述した式(L C 1-1)～(L C 1-21)で表される構造、及び、式(S L 1-1)～(S L 1-3)で表される構造のいずれかにおいて、ラクトン構造又はスルトン構造を構成する環員原子から、水素原子を1つ除いてなる基が好ましい。

[0295] 非求核性アニオンとしては、ベンゼンスルホン酸アニオンであってもよく、分岐鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基によって置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであることが好ましい。

[0296] 非求核性アニオンとしては、下記式(A N 2)で表されるアニオンも好ましい。

[0297]

[化62]



[0298] 式 (AN2) 中、 o は、1～3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。

[0299] Xf は、水素原子、フッ素原子、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基、又はフッ素原子を有さない有機基を表す。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く、双方の Xf がフッ素原子であることが更に好ましい。

[0300] R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R^4 及び R^5 が複数存在する場合、 R^4 及び R^5 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

R^4 及び R^5 で表されるアルキル基は、炭素数1～4が好ましい。上記アルキル基は置換基を有していてもよい。 R_4 及び R_5 としては、水素原子が好ましい。

[0301] L は、2価の連結基を表す。 L の定義は、式 (AN1) 中の L と同義である。

[0302] 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。

[0303] アリール基は、単環又は多環であってもよい。上記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。

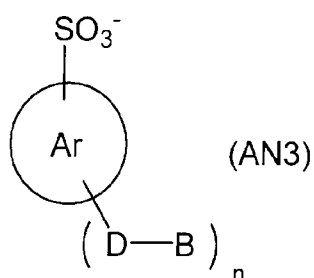
複素環基は、単環又は多環であってもよい。なかでも、多環の複素環基である場合、より酸の拡散を抑制できる。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよいし、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及び、ピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、スルトン環、及び、デカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又は、デカヒドロイソキノリン環が好ましい。

[0304] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、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。

[0305] 式 (AN2) で表されるアニオンとしては、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CHF} - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{COO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{L})_q - \text{W}$ 、又は、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}(\text{CF}_3) - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ が好ましい。ここで、L、q 及び W は、式 (AN2) と同様である。q' は、0～10 の整数を表す。

[0306] 非求核性アニオンとしては、下記式 (AN3) で表される芳香族スルホン酸アニオンも好ましい。

[0307] [化63]



[0308] 式 (AN3) 中、Ar は、アリール基（フェニル基等）を表し、スルホン酸アニオン、及び、 $-(\text{D}-\text{B})$ 基以外の置換基を更に有していてもよい。更に有してもよい置換基としては、例えば、フッ素原子及び水酸基が挙げられる。

n は、0 以上の整数を表す。n としては、1～4 が好ましく、2～3 がより好ましく、3 が更に好ましい。

[0309] D 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、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、スルホン酸エステル基、エステル基、及び、これらの 2 種以上の組み合わせからなる基が挙げられる。

[0310] B は、炭化水素基を表す。

B としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、イソプロピル基、シクロヘキシル基、又は更に置換基を有してもよいアリール基（トリシクロヘキシルフ

エニル基等) がより好ましい。

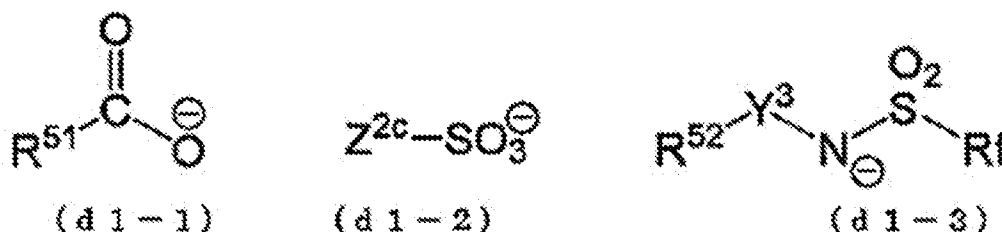
[0311] 非求核性アニオンとしては、ジスルホンアミドアニオンも好ましい。

ジスルホンアミドアニオンは、例えば、 $N^-(SO_2-R^q)_2$ で表されるアニオンである。

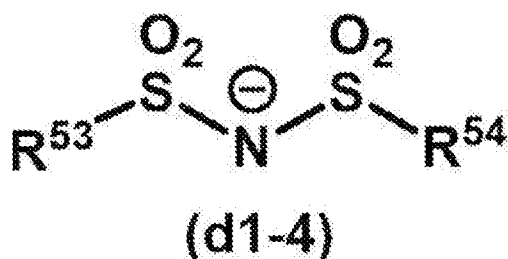
ここで、 R^q は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、フルオロアルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基がより好ましい。2 個の R^q は互いに結合して環を形成してもよい。2 個の R^q が互いに結合して形成される基は、置換基を有していてもよいアルキレン基が好ましく、フルオロアルキレン基が好ましく、パーフルオロアルキレン基が更に好ましい。上記アルキレン基の炭素数は 2 ～ 4 が好ましい。

[0312] また、非求核性アニオンとしては、下記式 (d 1 - 1) ～ (d 1 - 4) で表されるアニオンも挙げられる。

[0313] [化64]



[0314] [化65]



[0315] 式 (d 1 - 1) 中、 R^{51} は置換基 (例えば、水酸基) を有していてもよい炭化水素基 (例えば、フェニル基等のアリール基) を表す。

[0316] 式 (d 1 - 2) 中、 Z^{2c} は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基 (ただし、S に隣接する炭素原子にはフッ素原子が置換されない) を表す。

$Z^{2\circ}$ 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、環員原子である炭素原子）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。

また、式（d 1-2）中の「 $Z^{2\circ}-\text{SO}_3^-$ 」は、上述の式（AN 1）～（AN 3）で表されるアニオンとは異なるのが好ましい。例えば、 $Z^{2\circ}$ は、アリール基以外が好ましい。また、例えば、 $Z^{2\circ}$ における、 $-\text{SO}_3^-$ に対して α 位及び β 位の原子は、置換基としてフッ素原子を有する炭素原子以外の原子が好ましい。例えば、 $Z^{2\circ}$ は、 $-\text{SO}_3^-$ に対して α 位の原子及び／又は β 位の原子は環状基中の環員原子であるのが好ましい。

[0317] 式（d 1-3）中、 R^{52} は有機基（好ましくはフッ素原子を有する炭化水素基）を表し、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状、若しくは、環状のアルキレン基、アリーレン基、又は、カルボニル基を表し、 R^f は炭化水素基を表す。

[0318] 式（d 1-4）中、 R^{53} 及び R^{54} は、それぞれ独立に、有機基（好ましくはフッ素原子を有する炭化水素基）を表す。 R^{53} 及び R^{54} は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0319] 有機アニオンは、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

[0320] 光酸発生剤は、化合物（1）～（2）からなる群から選択される少なくとも1つであることも好ましい。

[0321] （化合物（1））

化合物（1）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

また、上記化合物 (1) は、下記条件 I を満たす。

[0322] 条件 I : 上記化合物 (1) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ 及び上記構造部位 Y 中の上記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる化合物 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 とを有し、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。

[0323] 以下において、条件 I をより具体的に説明する。

化合物 (1) 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 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 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 とを有する化合物」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 とを有する化合物」が「 A_1^- と A_2^- とを有する化合物」となる際の pK_a が酸解離定数 a_2 である。

[0324] また、化合物 (1) 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 つと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。

[0325] 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 (1) 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 (1) が 2 つ以上の構造部位 X を有する場合、構造部位 X は、それぞれ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、それぞれ同一であっても異なってもよい。

また、化合物 (1) 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、それぞれ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、それぞれ異なっているのが好ましい。

[0326] 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 (絶対値) 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（絶対値）の上限値は特に制限されないが、例えば、1.6 以下である。

[0327] 上記化合物 P I において、酸解離定数 a_2 は、2.0 以下が好ましく、1.5 以下がより好ましい。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。

[0328] また、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。

[0329] 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より好ましく、式 (AA-1) 及び (AA-3) のいずれかであるのが更に好ましい。

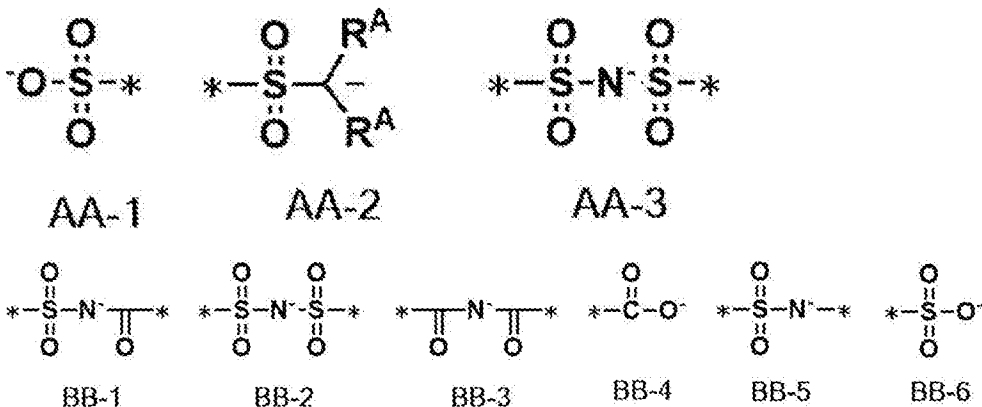
また、アニオン部位 A_2^- としては、アニオン部位 A_1^- よりも酸解離定数の大きい酸性部位を形成し得るものが好ましく、式 (BB-1) ~ (BB-6) のいずれかであるのがより好ましく、式 (BB-1) 及び (BB-4) のいずれかであるのが更に好ましい。

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 価の有機基は特に制限されないが、例えば、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が挙げられる。

[0330]

[化66]



[0331] 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、例えば、上述した M^+ で表される有機カチオンが挙げられる。

[0332] 化合物(1)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(1a-1)～式(1a-5)で表される化合物が挙げられる。

[0333] 式(1a-1)で表される化合物—

以下において、まず、式(1a-1)で表される化合物について述べる。

[0334] $M_{11}^+ \quad A_{11}^- - L_1 - A_{12}^- \quad M_{12}^+ \quad (1a-1)$

[0335] 式(1a-1)で表される化合物は、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。

[0336] 式(1a-1)中、 M_{11}^+ 及び M_{12}^+ は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

A_{11}^- 及び A_{12}^- は、それぞれ独立に、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、それぞれ同一であっても異なってもよい。

A_{11}^- 及び A_{12}^- は、それぞれ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(1a-1)において、 M_{11}^+ 及び M_{12}^+ で表されるカチオンを H^+ に置き換えてなる化合物P(1a) ($HA_{11} - L_1 - A_{12}H$)において、A

$_{12}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_2 は、 HA_{11} で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_1 よりも大きい。なお、酸解離定数 a_1 と酸解離定数 a_2 との好適値については、上述した通りである。また、化合物 P_{1a} と、活性光線又は放射線の照射によって式 $(Ia-1)$ で表される化合物と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。

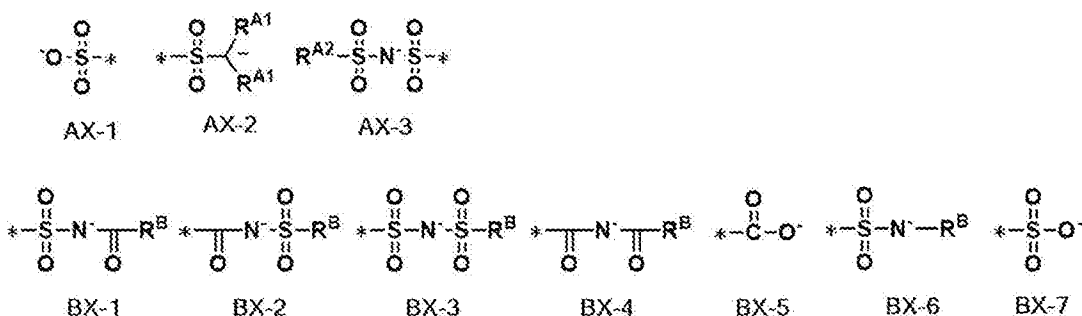
[0337] 式 $(Ia-1)$ 中、 M_{11}^+ 及び M_{12}^+ で表される有機カチオンとしては、それぞれ上述した M^+ で表される有機カチオンが挙げられる。

[0338] 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 $(AA-1) \sim (AA-3)$ 及び式 $(BB-1) \sim (BB-6)$ 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 $(AX-1) \sim (AX-3)$ 、及び式 $(BX-1) \sim (BX-7)$ 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 $(AX-1) \sim (AX-3)$ 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 $(BX-1) \sim (BX-7)$ 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 $(BX-1) \sim (BX-6)$ 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。

[0339]

[化67]



[0340] 式(A X-1)～(A X-3)中、 R^{A1} 及び R^{A2} は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。*は、結合位置を表す。

R^{A1} で表される1価の有機基は特に制限されないが、例えば、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が挙げられる。

[0341] R^{A2} 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。

[0342] 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。

[0343] 式(B X-1)～(B X-4)及び式(B X-6)中、 R^B は、1価の有機基を表す。*は、結合位置を表す。

R^B 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-CO-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-SO₂-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-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。

[0344] 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。

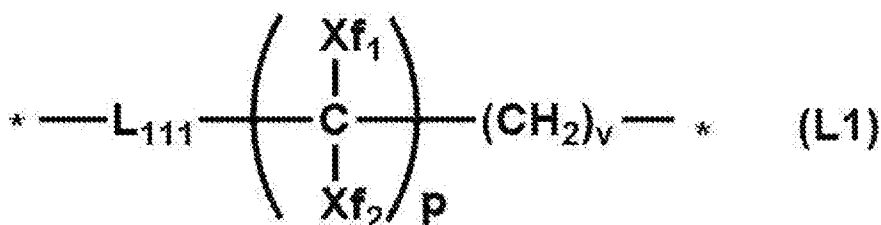
[0345] 式（I a-1）中、L₁で表される2価の連結基としては特に制限されず、-CO-、-NR-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、ア

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。

[0346] なかでも、 L_1 で表される2価の連結基としては、式(L1)で表される2価の連結基であるのが好ましい。

[0347] [化68]



[0348] 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基(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。

Xf₁は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。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。

Xf₂は、それぞれ独立に、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。Xf₂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、Xf₁及びXf₂としては、それぞれ独立に、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CF₃であることがより好ましい。特に、Xf₁及びXf₂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(Ia-1)中のL₁₁が式(L1)で表される2価の連結基を表す場合、式(L1)中のL₁₁₁側の結合手(*)が、式(Ia-1)中のA₁₂⁻と結合するのが好ましい。

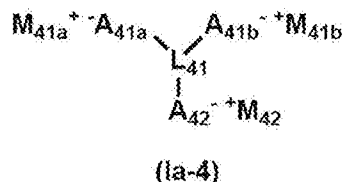
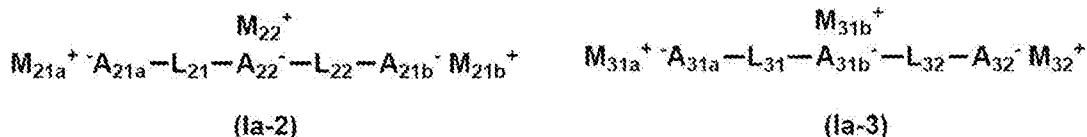
[0349] 一式(Ia-2)～(Ia-4)で表される化合物—

次に、式(Ia-2)～(Ia-4)で表される化合物について説明する

。

[0350]

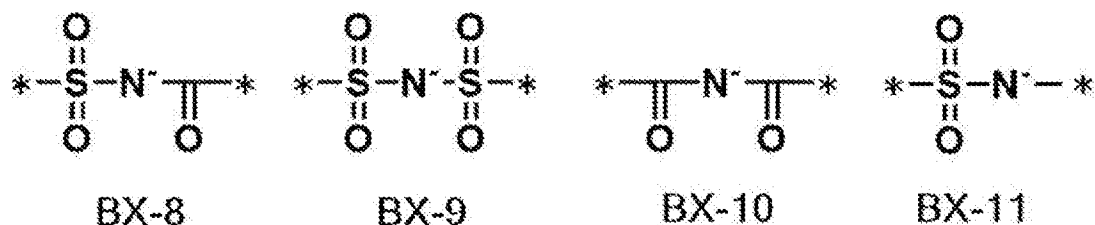
[化69]



[0351] 式(1a-2)中、 A_{21a}^{-} 及び A_{21b}^{-} は、それぞれ独立に、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が挙げられる。

[0352] [化70]



[0353] M_{21a}^{+} 、 M_{21b}^{+} 、及び M_{22}^{+} は、それぞれ独立に、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_{11}^{+} と同義であり、好適態様も同じである。

L_{21} 及び L_{22} は、それぞれ独立に、2価の有機基を表す。

[0354] また、上記式(1a-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} とは、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。

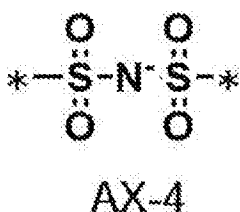
また、 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、 M_{22}^+ 、 A_{21a}^- 、 A_{21b}^- 、 L_{21} 、及び L_{22} の少なくとも1つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

[0355] 式(1a-3)中、 A_{31a}^- 及び A_{32}^- は、それぞれ独立に、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(1a-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(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(AX-4)で表される2価のアニオン性官能基が挙げられる。

[0356] [化71]



[0357] M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、及び M_{32}^+ は、それぞれ独立に、1価の有機カチオンを

表す。 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、及び M_{32}^+ で表される有機カチオンとしては、上述の M_{11}^+ と同義であり、好適態様も同じである。

L_{31} 及び L_{32} は、それぞれ独立に、2価の有機基を表す。

[0358] また、上記式 (I a-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 P I a-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} とは、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。

[0359] 式 (I a-4) 中、 A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 、及び A_{42}^- は、それぞれ独立に、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 (I a-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 (I a-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、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 、及び M_{42}^+ で表される有機カチオンとしては、上述の M_{11}^+ と同義であり、好適態様も同じである。

L_{41} は、3価の有機基を表す。

[0360] また、上記式 (I a-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 I 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} とは、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。

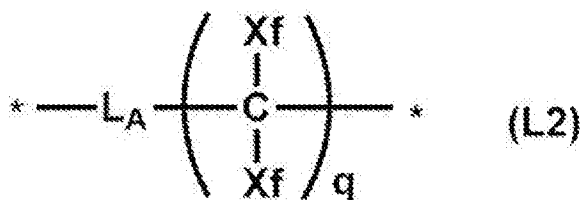
また、 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 、 M_{42}^+ 、 A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 、 A_{42}^- 、及び L_{41} の少なくとも1つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

[0361] 式 (I a-2) 中の L_{21} 及び L_{22} 、並びに、式 (I 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。

[0362] 式 (I a-2) 中の L_{21} 及び L_{22} 、並びに、式 (I 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、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。

[0363] [化72]



[0364] 式 (L 2) 中、q は、1 ～ 3 の整数を表す。＊は結合位置を表す。

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

X f 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 C F₃ であることがより好ましい。特に、双方の X f がフッ素原子であることが更に好ましい。

[0365] 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、—C O—、—O—、—S O—、—S O₂—、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。

[0366] 式 (L 2) で表される 2 価の有機基としては、例えば、＊—C F₂—＊、＊—C F₂—C F₂—＊、＊—C F₂—C F₂—C F₂—＊、＊—P h—O—S O₂—C F₂—＊、＊—P h—O—S O₂—C F₂—C F₂—＊、＊—P h—O—S O₂—C F₂—C F₂—C F₂—＊、及び、＊—P h—O C O—C F₂—＊が挙げられる。なお、P h 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。

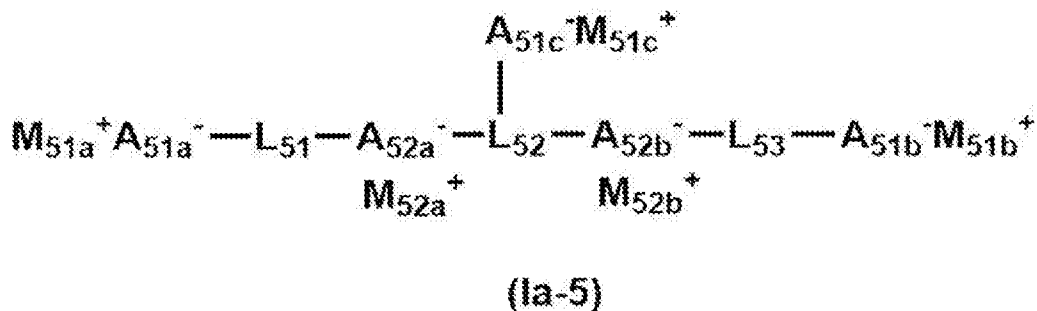
式 (I a-2) 中の L_{21} 及び L_{22} が式 (L 2) で表される 2 価の有機基を表す場合、式 (L 2) 中の L_A 側の結合手 (*) が、式 (I a-2) 中の A_{21a}^- 及び A_{21b}^- と結合するのが好ましい。

また、式 (I a-3) 中の L_{31} 及び L_{32} が式 (L 2) で表される 2 価の有機基を表す場合、式 (L 2) 中の L_A 側の結合手 (*) が、式 (I a-3) 中の A_{31a}^- 及び A_{32}^- と結合するのが好ましい。

[0367] ー式 (I a-5) で表される化合物ー

次に、式 (I a-5) について説明する。

[0368] [化73]



[0369] 式 (I a-5) 中、 A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、及び A_{51c}^- は、それぞれ独立に、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 (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、上述の式 (B X-8) ~ (B X-11) からなる群から選ばれる2価のアニオン性官能基が挙げられる。

[0370] M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、及び M_{52b}^+ は、それぞれ独立に、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_{11}^+ と同義であり、好適態様も同じである。

L_{51} 及び L_{53} は、それぞれ独立に、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 (I a-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 (I a-4) 中の L_{41} と同義であり、好適態様も同じである。

[0371] また、上記式 (I a-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P I a-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。

[0372] (化合物(2))

化合物（２）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

[0373] 化合物（２）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。

[0374] 上記化合物（２）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 I I 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 I における酸解離定数 a_1 と同じである。

なお、化合物（２）が、例えば、上記構造部位 X に由来する上記第 1 の酸性部位を２つと上記構造部位 Z とを有する酸を発生する化合物である場合、化合物 P I I は「２つの HA_1 を有する化合物」に該当する。この化合物 P I I の酸解離定数を求めた場合、化合物 P I I が「１つの A_1^- と１つの HA_1 とを有する化合物」となる際の酸解離定数、及び「１つの A_1^- と１つの HA_1 とを有する化合物」が「２つの 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。

[0375] 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 P I I とは、化合物（２）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、それぞれ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、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0376] 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、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基が挙げられる。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

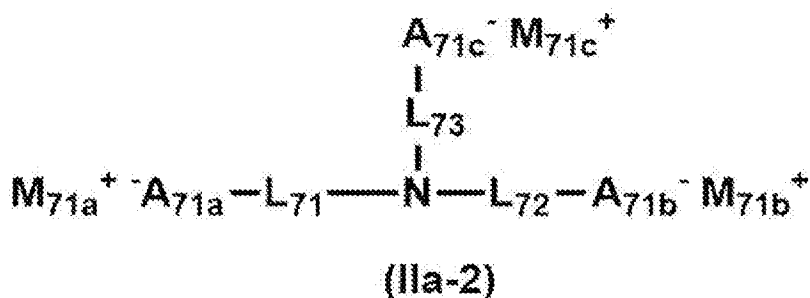
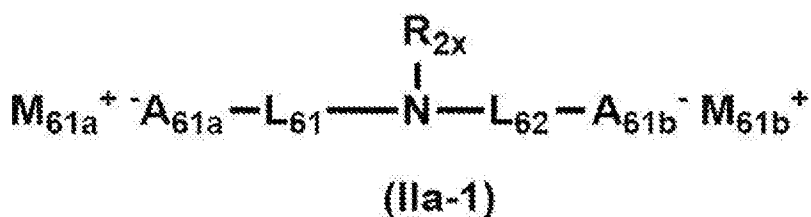
[0377] [化74]



[0378] 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、及びピラジン構造が挙げられ、なかでも、1～3級アミン構造が好ましい。

[0379] 化合物(2)としては特に制限されないが、例えば、下記式(IIa-1)及び下記式(IIa-2)で表される化合物が挙げられる。

[0380] [化75]



[0381] 上記式(IIa-1)中、 A_{61a}^{-} 及び A_{61b}^{-} は、それぞれ上述した式(IIa-1)中の A_{11}^{-} と同義であり、好適態様も同じである。また、 M_{61a}^{+} 及

び M_{61b}^+ は、それぞれ上述した式 (I a - 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 I a - 1) 中、 L_{61} 及び L_{62} は、それぞれ上述した式 (I a - 1) 中の L_1 と同義であり、好適態様も同じである。

[0382] 式 (I I a - 1) 中、 R_{2X} は、1価の有機基を表す。 R_{2X} で表される1価の有機基としては特に制限されず、例えば、 $-CH_2-$ が、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、及び $-SO_2-$ から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）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。

[0383] また、上記式 (I I a - 1) において、 M_{61a}^+ 及び M_{61b}^+ 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 I a - 1において、 $A_{61a}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a1-7$ 及び $A_{61b}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a1-8$ は、上述した酸解離定数 $a1$ に該当する。

なお、上記化合物 (I I a - 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 I a - 1は、 $H A_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$ が該当する。また、化合物P I I a - 1と、活性光線又は放射線の照射によって式 (I 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_{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。

[0384] 上記式 (I I a - 2) 中、 A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、及び A_{71c}^- は、それぞれ上述した式 (I a - 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、それぞれ上述した式 (I a - 1) 中

の M_{711}^{+} と同義であり、好適態様も同じである。

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

[0385] また、上記式 (I I a-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 I a-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。

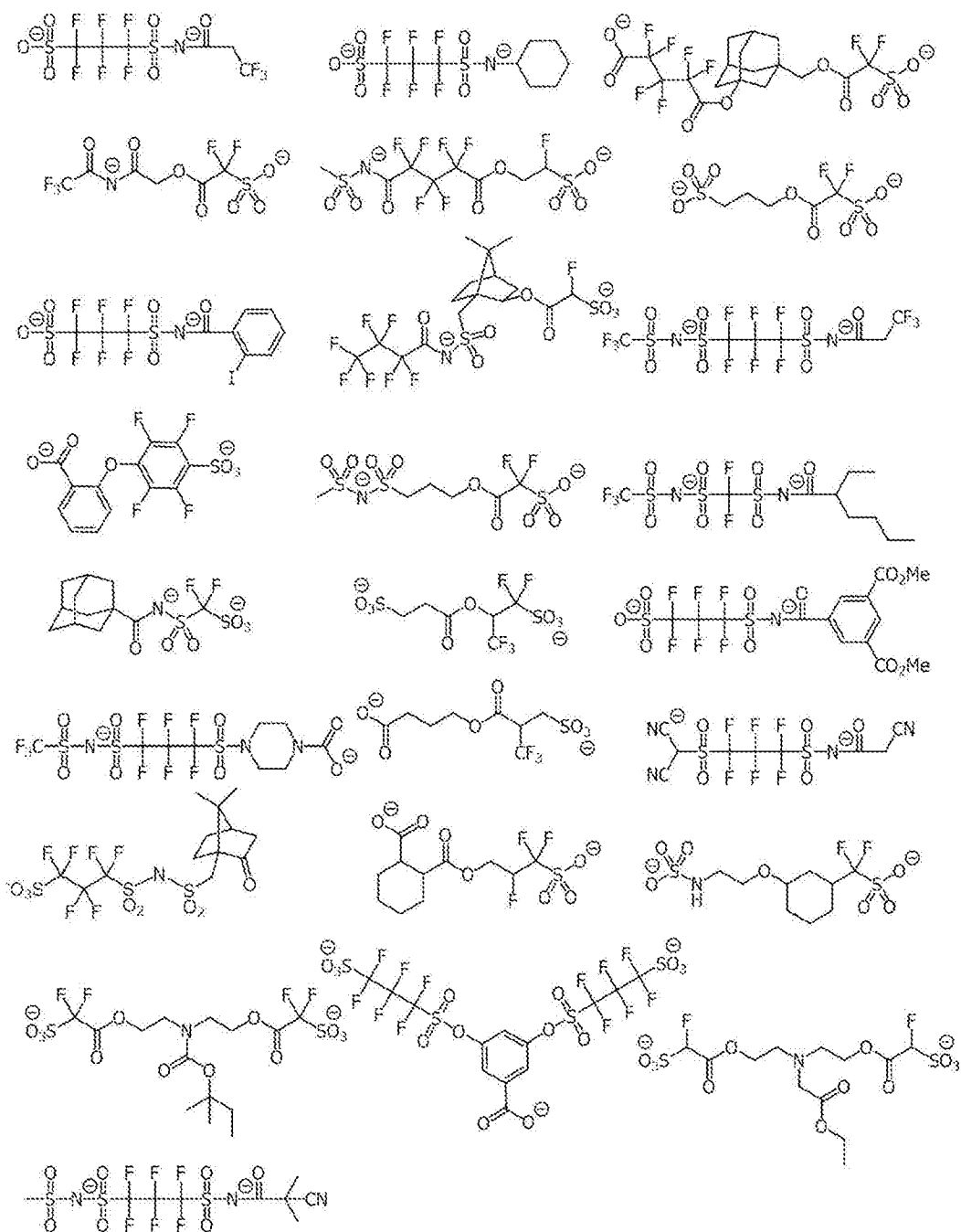
なお、上記化合物 (I I a-1) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_{71a}^{+} 、 M_{71b}^{+} 、及び、 M_{71c}^{+} を H^{+} に置き換えてなる化合物 P I I a-2は、 $HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-A_{71c}H)-L_{72}-A_{71b}H$ が該当する。また、化合物 P I I a-2と、活性光線又は放射線の照射によって式 (I I a-2) で表される化合物から発生する酸は同じである。

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。

[0386] 化合物 (1) ~ (2) が有し得る、カチオン以外の部位を例示する。

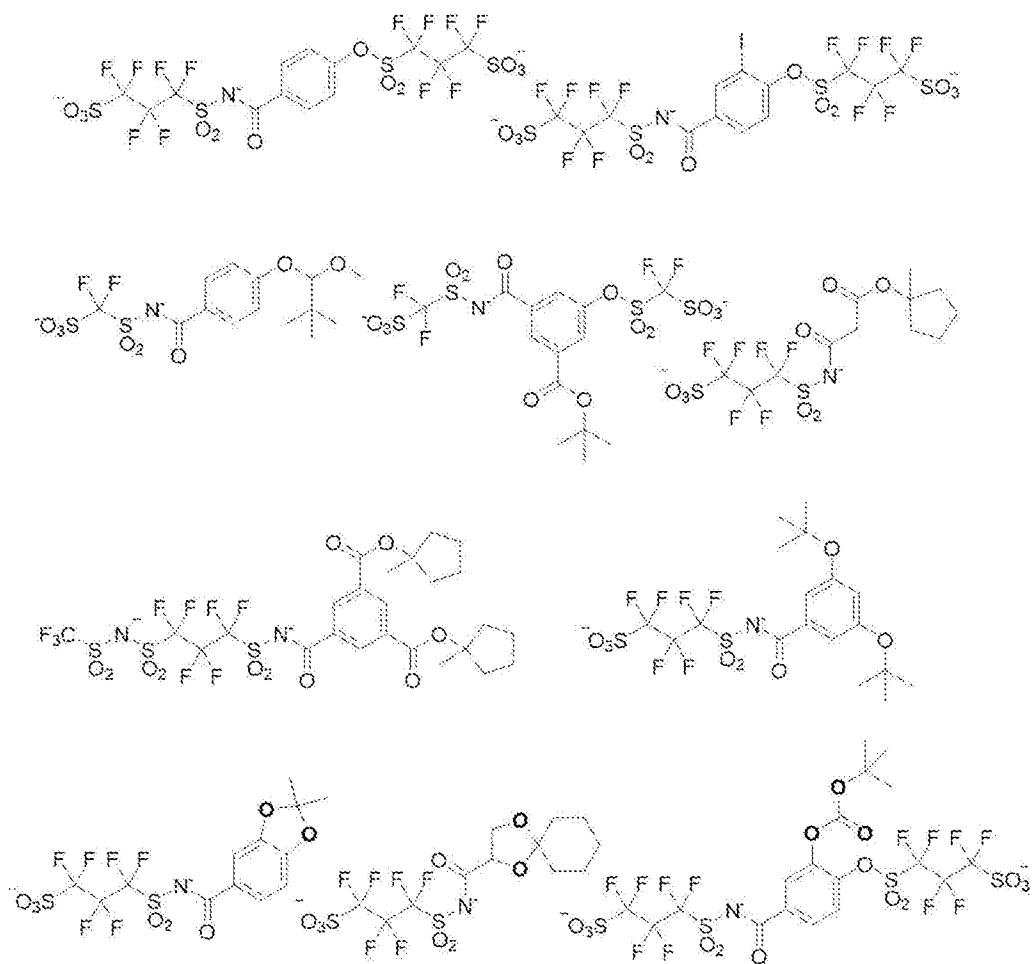
[0387]

[化76]



[0388]

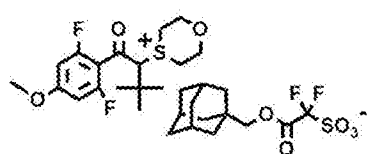
[化77]



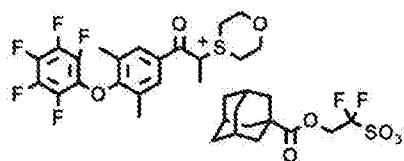
[0389] 以下に光酸発生剤の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

[0390]

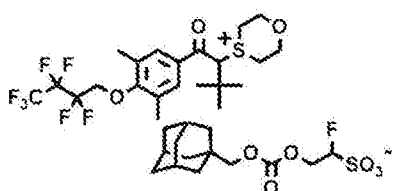
[化78]



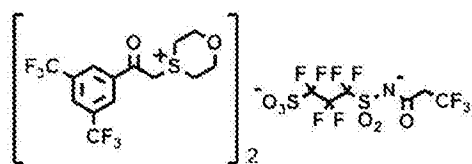
X-1



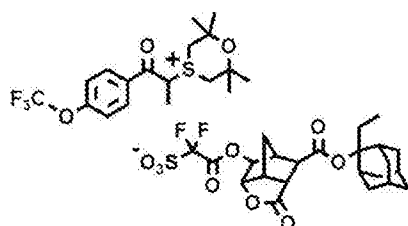
X-2



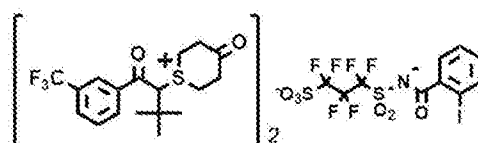
X-3



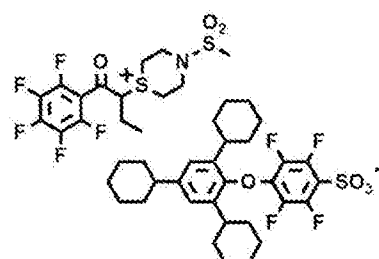
X-4



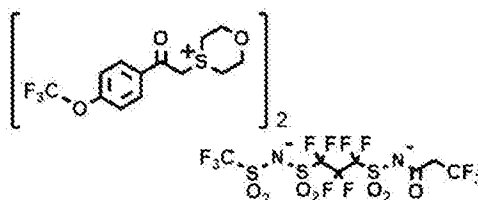
X-5



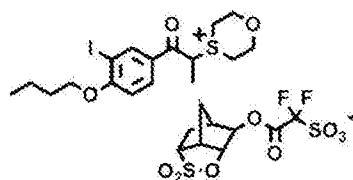
X-6



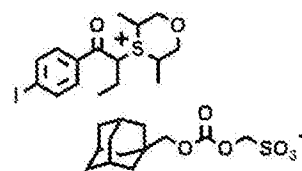
X-7



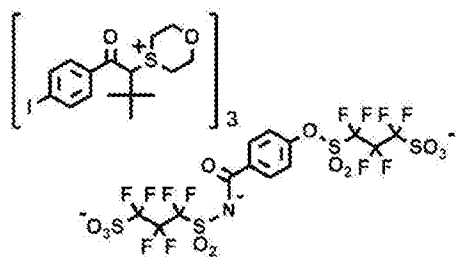
X-8



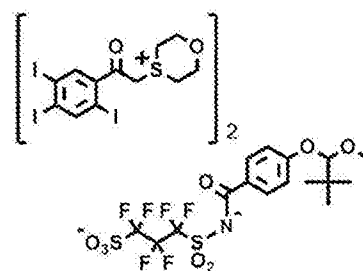
X-9



X-10



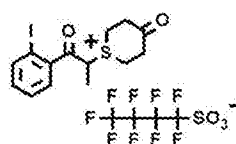
X-11



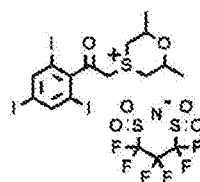
X-12

[0391]

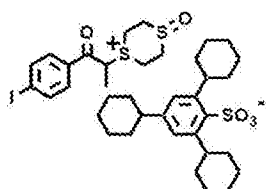
[化79]



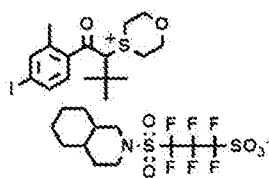
X-13



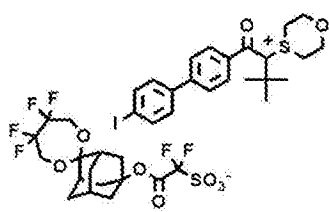
X-14



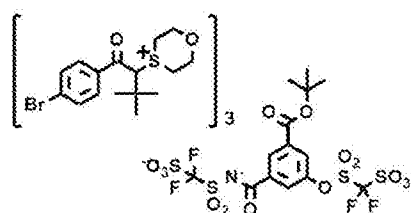
X-15



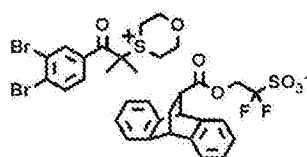
X-16



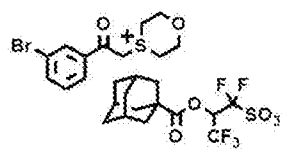
X-17



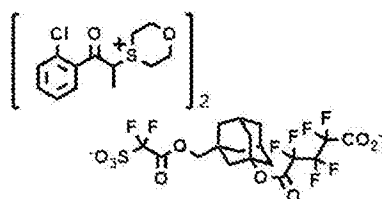
X-18



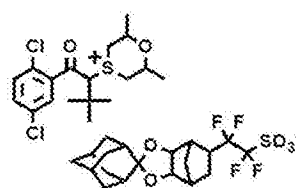
X-19



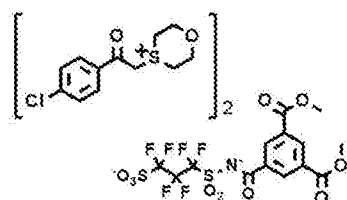
X-20



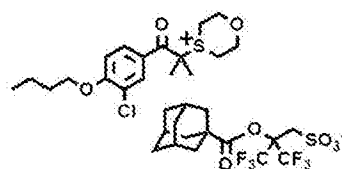
X-21



X-22



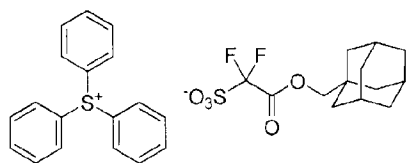
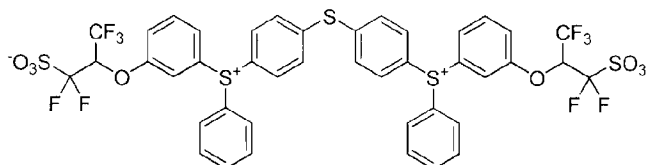
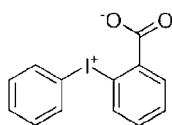
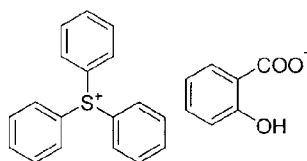
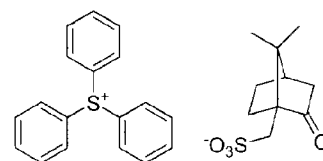
X-23



X-24

[0392]

[化80]

**B-1****B-2****B-3****B-4****B-5**

[0393] 本発明の組成物が光酸発生剤（B）を含む場合、その含有量は特に制限されないが、形成されるパターン断面形状がより矩形化する点で、組成物の全固形分に対して、0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましい。また、上記含有量は、組成物の全固形分に対して、50.0質量%以下が好ましく、30.0質量%以下がより好ましく、25.0質量%以下が更に好ましい。

光酸発生剤（B）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。

[0394] <酸拡散制御剤>

本発明の組成物は、上記化合物（I）に相当しない酸拡散制御剤（C）を含んでいてもよい。

酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。

酸拡散制御剤の種類は特に制限されず、例えば、塩基性化合物（CA）、

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（C B）、及び、活性光線又は放射線の照射により酸拡散制御能が低下又は消失する化合物（C C）が挙げられる。

化合物（C C）としては、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩化合物（C D）、及び、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（C E）が挙げられる。

また、例えば、塩基性化合物（C A）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0132]～[0136]に記載のものが挙げられ、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（C E）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0137]～[0155]に記載のものが挙げられ、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（C B）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0156]～[0163]に記載のものが挙げられ、カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（C E）の具体例としては、国際公開第2020/066824号公報の段落[0164]に記載のものが挙げられる。

また、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩化合物（C D）の具体例としては、国際公開第2020/158337号の段落[0305]～[0314]に記載のものが挙げられる。

[0395] 上記以外にも、例えば、米国特許出願公開2016/0070167A1号の段落[0627]～[0664]、米国特許出願公開2015/0004544A1号の段落[0095]～[0187]、米国特許出願公開2016/0237190A1号の段落[0403]～[0423]、及び米国特許出願公開2016/0274458A1号の段落[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。

[0396] 本発明の組成物に酸拡散制御剤が含まれる場合、酸拡散制御剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、0.1～15.0質量%が好ましく、1.0～15.0質量%がより好ましい。

本発明の組成物において、酸拡散制御剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0397] <疎水性樹脂>

本発明の組成物は、更に、樹脂（A）とは異なる疎水性樹脂（D）を含んでいてもよい。

疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されるのが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性物質及び非極性物質の均一な混合に寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂の添加による効果として、水に対するレジスト膜表面の静的及び動的な接触角の制御、並びに、アウトガスの抑制が挙げられる。

[0398] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の点から、フッ素原子、珪素原子、及び、樹脂の側鎖部分に含まれたC H₃部分構造のいずれか1種以上を有するのが好ましく、2種以上を有するのがより好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数5以上の炭化水素基を有するのが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

疎水性樹脂としては、国際公開第2020/004306号の段落[0275]～[0279]に記載される化合物が挙げられる。

[0399] 本発明の組成物が疎水性樹脂を含む場合、疎水性樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～20.0質量%が好ましく、0.1～15.0質量%がより好ましい。

[0400] <界面活性剤>

本発明の組成物は、界面活性剤（E）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、国際公開第2018/193954号の段落[0218]及び[0219]に開示された界面活性剤が挙げられる。

[0401] これら界面活性剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を使用しても

よい。

[0402] 本発明の組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.0001～2.0質量%が好ましく、0.0005～1.0質量%がより好ましく、0.1～1.0質量%が更に好ましい。

[0403] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤（F）を含むのが好ましい。

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、上記溶剤は、成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含んでいてもよい。

[0404] 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、レジスト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、レジスト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号の段落[0218]～[0226]に記載され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0405] 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。

[0406] 本発明の組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めるのが好ましく、1～20質量%となるように定めるのがよ

り好ましい。こうすると、本発明の組成物の塗布性を更に向上させられる。

なお、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味するものであり、上述の通り、感活性光線性又は感放射線性膜を形成する成分を意味する。

固形分濃度とは、本発明の組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量百分率である。

「全固形分」とは、本発明の組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。また、「固形分」とは、上述のように、溶剤を除いた成分であり、例えば、25℃において固体であっても、液体であってもよい。

[0407] <その他の添加剤>

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

[0408] 本発明の組成物は、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。

[0409] 本発明の組成物は、EUV光用感光性組成物として好適に用いられる。

EUV光は波長13.5nmであり、ArF（波長193nm）光等と比べて、より短波長であるため、同じ感度で露光された際の入射光子数が少ない。そのため、確率的に光子の数がばらつく“フォトンショットノイズ”の影響が大きく、LERの悪化及びブリッジ欠陥を招く。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光子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る。

[0410] [用途]

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明の組成物は、IC（Integrated Circuit）等の半導体製造工程、液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント

用モールド構造体の作製、その他のフォトファブリケーション工程、又は平版印刷版、若しくは酸硬化性組成物の製造に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。本発明において形成されるパターンは、エッチング工程、イオンインプランテーション工程、バンプ電極形成工程、再配線形成工程、及びMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 等において使用できる。

[0411] <感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法>

上記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：感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により、基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程

工程2：感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程

工程3：露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液を用いて現像する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0412] (工程1：感活性光線性又は感放射線性膜形成工程)

工程1は、本発明の組成物により、基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程である。

[0413] 感活性光線又は感放射線性樹脂組成物により基板上に感活性光線又は感放射線性膜を形成する方法としては、例えば、感活性光線又は感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

なお、塗布前に感活性光線又は感放射線性樹脂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。

[0414] 感活性光線又は感放射線性樹脂組成物は、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、 $1000 \sim 3000 \text{ rpm}$ が好ましい。

感活性光線又は感放射線性樹脂組成物の塗布後、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。

[0415] 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 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $80 \sim 140^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $80 \sim 130^\circ\text{C}$ が更に好ましい。加熱時間は $30 \sim 1000$ 秒が好ましく、 $60 \sim 800$ 秒がより好ましく、 $60 \sim 600$ 秒が更に好ましい。

[0416] 感活性光線又は感放射線性膜（典型的には、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、 $10 \sim 120 \text{ nm}$ が好ましい。

なかでも、EUV露光とする場合、感活性光線又は感放射線性膜の膜厚としては、 $10 \sim 65 \text{ nm}$ がより好ましく、 $15 \sim 50 \text{ nm}$ が更に好ましい。また、ArF液浸露光とする場合、感活性光線又は感放射線性膜の膜厚としては、 $10 \sim 120 \text{ nm}$ がより好ましく、 $15 \sim 90 \text{ nm}$ が更に好ましい。

[0417] なお、感活性光線又は感放射線性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、感活性光線又は感放射線性膜と混合せず、更に感活性光線又は感放射線性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、感活性光線又は感放射線性膜上に形成するのが好

ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、感活性光線又は感放射線性樹脂組成物が含んでいてもよい塩基性化合物が挙げられる。

また、トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、水酸基、チオール基、カルボニル結合、及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも1つ含む化合物を含むのも好ましい。

[0418] (工程2：露光工程)

工程2は、感活性光線又は感放射線性膜を露光する工程である。

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

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、及び電子線が挙げられ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、EUV(13nm)、X線、及び電子ビームが挙げられる。

[0419] 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ともいう。

[0420] (工程3：現像工程)

工程3は、現像液を用いて、露光された感活性光線又は感放射線性膜を現像し、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）であってもよい。

[0421] 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置して現像する方法（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。

[0422] 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。中でも、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。

[0423] 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。

[0424] 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質量%以上100質量%以下が好ましく、80質量%以上100質量%以下がより好ましく、90質量%以上100質量%以下が更に好ましく、95質量%以上100質量%以下が特に好ましい。

[0425] (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。

[0426] 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、界面活性剤を適量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適量添加してもよい。

[0427] 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。

[0428] 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）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～1

20秒間)行う。

[0429] 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。

[0430] 本発明の組成物、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、10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。下限は特に制限させず、0質量ppt以上が好ましい。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が挙げられる。

[0431] 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号の段落[0321]に記載される。

[0432] 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が挙げられる。

[0433] フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知

の吸着材を使用でき、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。下限は特に制限させず、0質量ppt 以上が好ましい。

[0434] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、Ｏーリング、及び、チューブ等）の故障を防止するため、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する点で、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。下限は特に制限させず、0.01質量%以上が好ましい。

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。

[0435] ＜電子デバイスの製造方法＞

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

本発明の電子デバイスの好適態様としては、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)に搭載される態様が挙げられる。

実施例

[0436] 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。

[0437] <樹脂(A)>

使用した樹脂(A)の繰返し単位の構造及びその組成比(モル%比)、重量平均分子量(M_w)、及び分散度(M_w/M_n)を以下に示す。

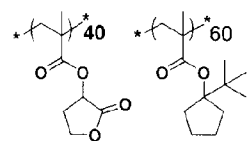
使用した樹脂(A)における各繰返し単位の組成比(モル%比;左から順に対応)、重量平均分子量(M_w)、及び分散度(M_w/M_n)も示す。

なお、樹脂(A)の重量平均分子量(M_w)及び分散度(M_w/M_n)はGPC(溶媒:テトラヒドロフラン(THF))により測定した。また、樹脂の組成比(モル%比)は、¹³C-NMR(nuclear magnetic resonance)により測定した。

[0438]

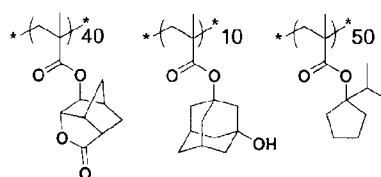
[化81]

A-1



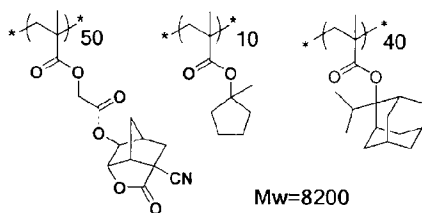
Mw=8200
Mw/ Mn=1.60

A-2



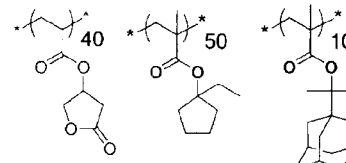
Mw=8900
Mw/ Mn=1.54

A-3



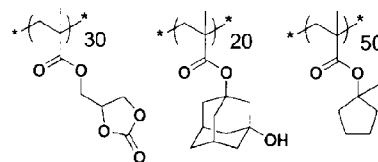
Mw=8200
Mw/ Mn=1.64

A-4



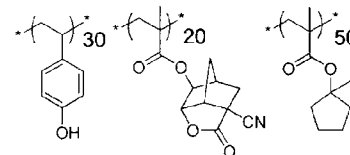
Mw=9300
Mw/ Mn=1.60

A-5



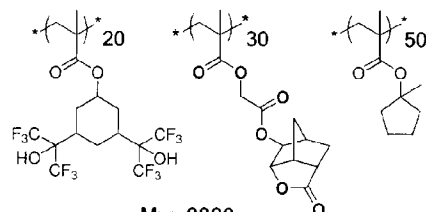
Mw=7600
Mw/ Mn=1.61

A-6



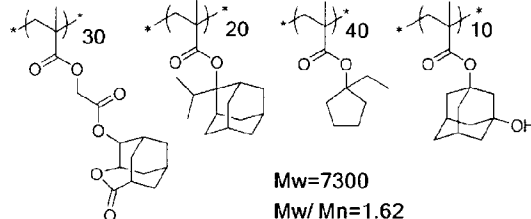
Mw=6500
Mw/ Mn=1.51

A-7



Mw=8300
Mw/ Mn=1.65

A-8



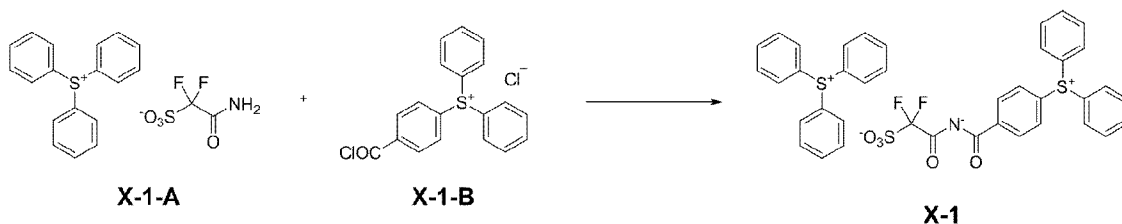
Mw=7300
Mw/ Mn=1.62

[0439] <化合物 (I)>

(合成例1) 化合物X-1の合成

[0440]

[化82]

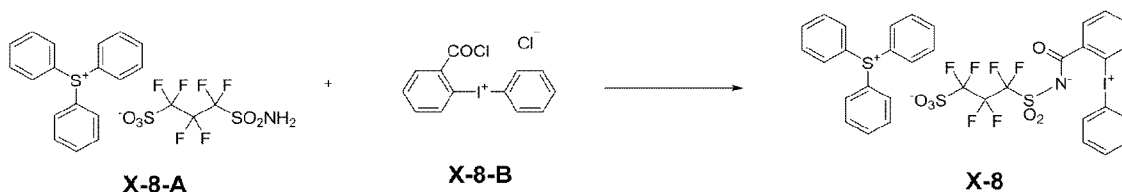


[0441] 300 mL三口フラスコに、化合物（X-1-A）10.0 g（22.9 mmol）とアセトニトリル100 mL、ジイソプロピルエチルアミン5.9 g（45.7 mmol）を加え0℃に冷却した後に、化合物（X-1-B）8.7 g（22.9 mmol）をゆっくりと添加し、2時間反応を行った。塩化メチレン200 mLと水100 mLを加えて水層を除去した後、有機相を水100 mLで2回洗浄し、減圧下で溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム／メタノール混合溶媒で溶出）で精製し、化合物（X-1）11.6 gを白色固体として得た（収率70%）。

$^1\text{H-NMR}$ （300 MHz，重DMSO）： δ （ppm） 7.81（m，2.9H） $^{19}\text{F-NMR}$ （300 MHz，重DMSO）： δ （ppm） -109.03（2F）

[0442]（合成例2） 化合物X-8の合成

[0443] [化83]



[0444] 300 mL三口フラスコに、化合物（X-8-A）10.0 g（17.4 mmol）とアセトニトリル100 mL、ジイソプロピルエチルアミン4.5 g（34.9 mmol）を加え0℃に冷却した後に、化合物（X-8-B）6.6 g（22.9 mmol）をゆっくりと添加し、2時間反応を行った。塩化メチレン200 mLと水100 mLを加えて水相を除去した後、有機相を水100 mLで2回洗浄し、減圧下で溶媒を留去した。粗生成物をシリ

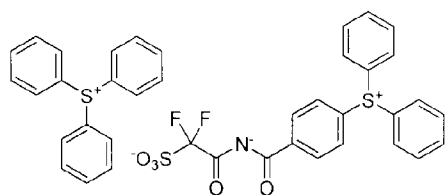
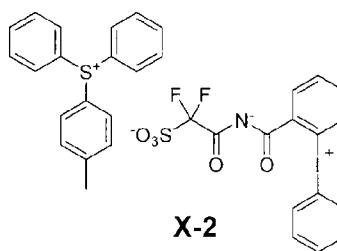
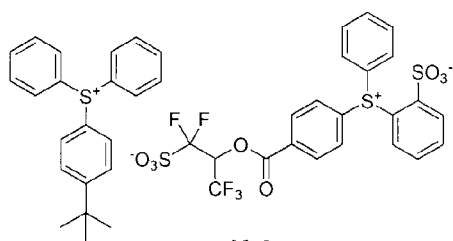
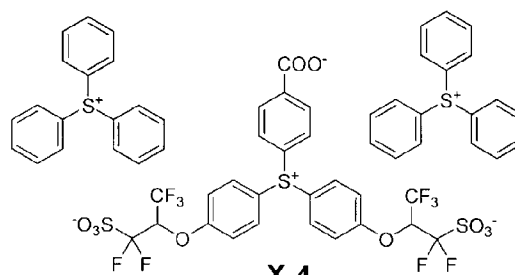
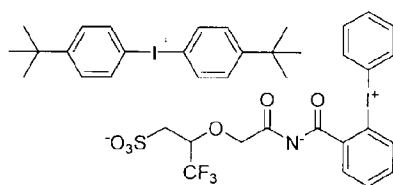
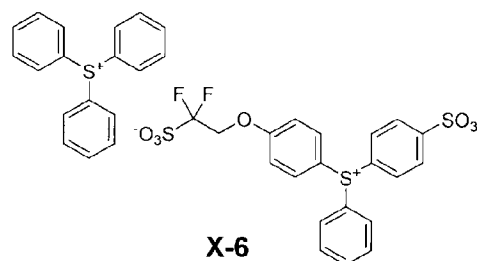
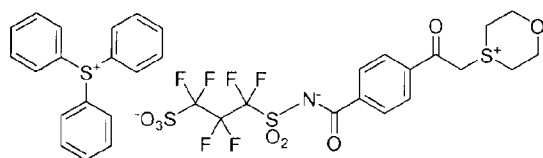
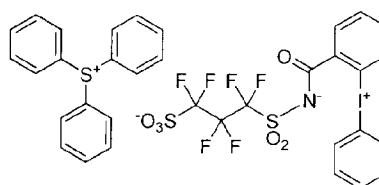
カゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム／メタノール混合溶媒で溶出）で精製し、化合物（X-8）10.4 gを白色固体として得た（収率68％）。

$^1\text{H-NMR}$ （300MHz，重DMSO）： δ （ppm） 6.81（d，1H），7.66（m，4H），7.83（m，16H），8.29（m，3H）
 $^{19}\text{F-NMR}$ （300MHz，重DMSO）： δ （ppm） -118.69（2F），-114.11（2F），-113.13（2F）

[0445] 上記合成例1、合成例2と同様にして、化合物（X-2）～（X-7）、化合物（X-9）～（X-16）を合成した。化合物（X-1）～（X-16）の構造を以下に示す。

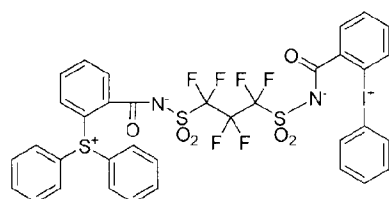
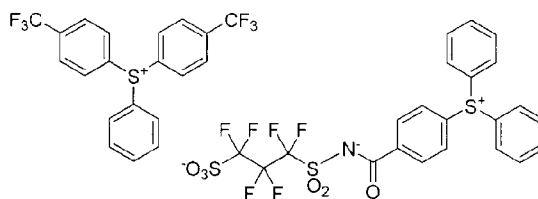
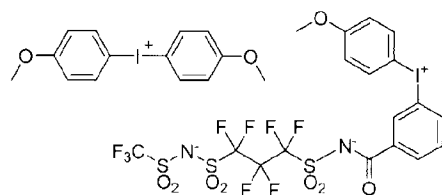
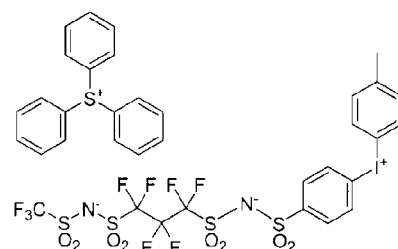
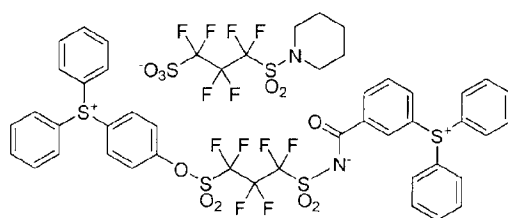
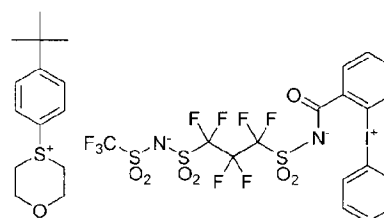
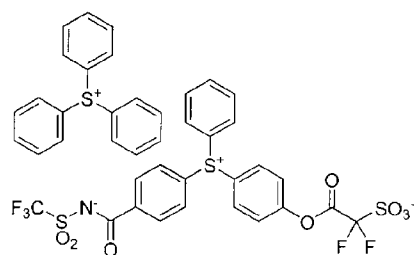
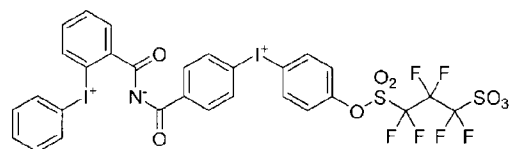
[0446]

[化84]

**X-1****X-2****X-3****X-4****X-5****X-6****X-7****X-8**

[0447]

[化85]

**X-9****X-10****X-11****X-12****X-13****X-14****X-15****X-16**[0448] (化合物(1)から発生する酸の酸解離定数 pK_a)表1に、化合物(1)から発生する酸の酸解離定数 pK_a を示す。

なお、化合物(1)から発生する酸の酸解離定数 pK_a の測定に当たっては、具体的には、化合物X-1～X-16における各酸アニオン性基を各酸基に置き換えてなる化合物を対象として、上述した通り、ACD/Labs

社のソフトウェアパッケージ 1 を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求めた。また、上記手法により pK_a が算出できない場合には、DFT（密度汎関数法）に基づいて Gaussian 16 により得られる値を採用した。

下記表中、「 $pK_a 1$ 」とは第一段階目の酸解離定数を示し、「 $pK_a 2$ 」とは第二段階目の酸解離定数を示し、「 $pK_a 3$ 」とは第三段階目の酸解離定数を示す。 pK_a の値が小さいほど、酸性度が高いことを意味する。

[0449] 上述したとおり、化合物 X-1 ~ X-3、X-5 ~ X-16 は、上述した化合物 (I) に該当する。ここで、 $pK_a 1$ が、上述した酸解離定数 a_1 に該当し、 $pK_a 2$ が、上述した酸解離定数 a_2 に該当する。

[0450] また、上述したとおり、化合物 X-4 も、上述した化合物 (I) に該当する。ここで、 $pK_a 1$ が、上述した酸解離定数 a_1 に該当し、 $pK_a 2$ が、上述した酸解離定数 a_2 に該当し、 $pK_a 3$ が、上述した酸解離定数 a_3 に該当する。

化合物 X-4 から発生する酸（化合物 X-4 の 2 つのスルホニウムカチオンを H^+ に置き換え、1 つの CO_2^- に H^+ を付加してなる化合物）は対称構造であるため、2 つの酸アニオン性基に由来する酸基の酸解離定数 pK_a は、理論上では同じ値となる。

2 つの同じ値の pK_a を便宜上、それぞれ、「 $pK_a 1$ 」、「 $pK_a 2$ 」と記載して、さらに高い値の pK_a を「 $pK_a 3$ 」と記載した。

[0451]

[表1]

表 1

化合物	連結イオン数		pKa1	pKa2	pKa3	pKa差
	カチオン性基	酸アニオン性基				
X-1	1	2	-3.57	6.39		9.96
X-2	1	2	-4.37	7.8		12.17
X-3	1	2	-3.19	-1.95		1.24
X-4	1	3	-2.79	-2.79	2.85	5.64
X-5	1	2	0.83	8.88		8.05
X-6	1	2	-2.7	-1.93		0.77
X-7	1	2	-3.42	-0.92		2.5
X-8	1	2	-3.42	-0.51		2.91
X-9	2	2	-1.45	-0.56		0.89
X-10	1	2	-3.43	-1.84		1.59
X-11	1	2	-10.89	-0.63		10.26
X-12	1	2	-10.74	-5.07		5.67
X-13	2	1	-3.27	-1.52		1.75
X-14	1	2	-10.89	-0.64		10.25
X-15	1	2	-4.9	-3.67		1.23
X-16	2	2	-3.42	8.69		12.11

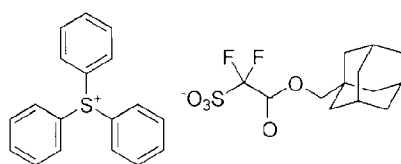
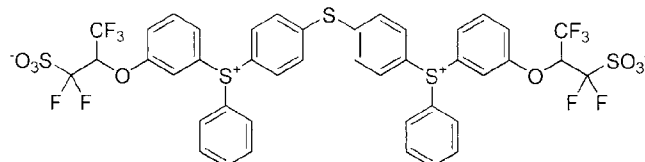
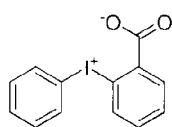
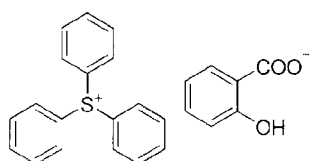
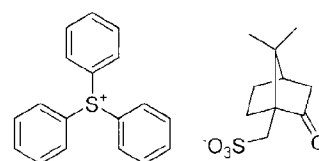
[0452] なお、表 1 において、連結イオン数は、化合物 (I) における酸アニオン性基の内の少なくとも 1 個と上記カチオン性基の内の少なくとも 1 個とが共有結合を介して連結される鎖におけるカチオン性基の数、アニオン性基の数を示す。

[0453] <光酸発生剤 (B)>

使用した化合物 (I) に相当しない光酸発生剤の構造を以下に示す。

[0454]

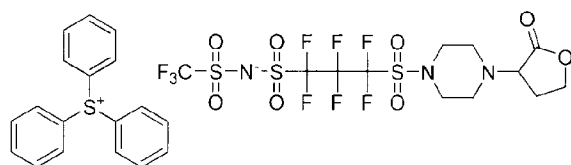
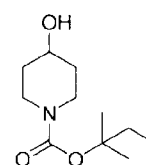
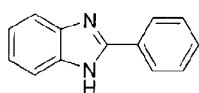
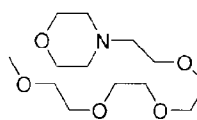
[化86]

**B-1****B-2****B-3****B-4****B-5**

[0455] <酸拡散制御剤>

使用した酸拡散制御剤の構造を以下に示す。

[0456] [化87]

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

[0457] <疎水性樹脂>

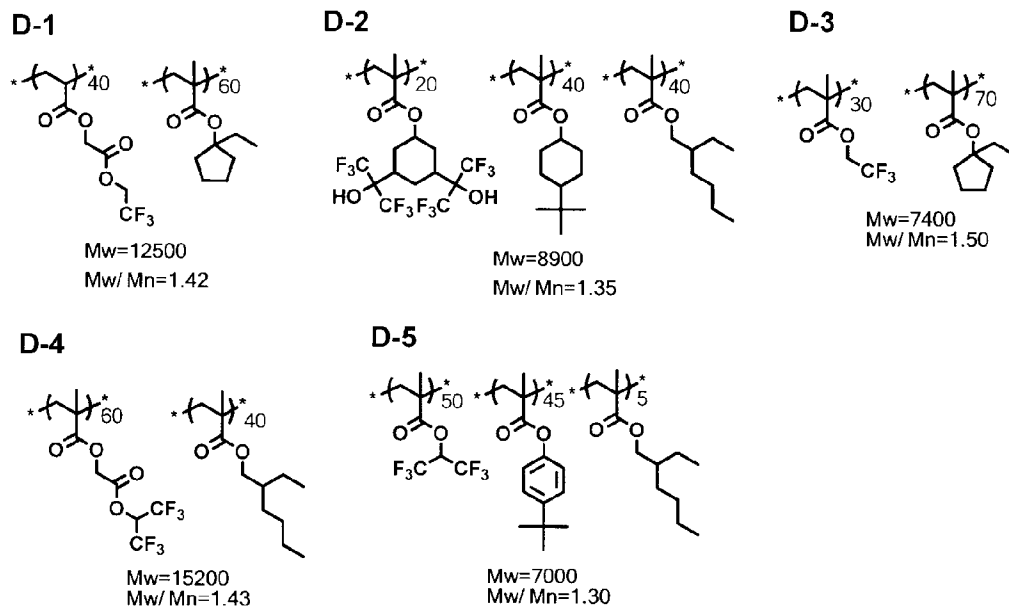
使用した疎水性樹脂の繰り返し単位の構造及びその組成比（モル％比）、重量平均分子量（Mw）、及び分散度（Mw/Mn）を以下に示す。

使用した疎水性樹脂における各繰り返し単位の組成比（モル％比；左から

順に対応)、重量平均分子量 (M_w)、及び分散度 (M_w/M_n) も示す。

なお、樹脂 (A) の重量平均分子量 (M_w) 及び分散度 (M_w/M_n) は GPC (溶媒: テトラヒドロフラン (THF)) により測定した。また、樹脂の組成比 (モル%比) は、 ^{13}C -NMR (nuclear magnetic resonance) により測定した。

[0458] [化88]



[0459] <界面活性剤>

界面活性剤としては、下記 E-1 を用いた。

E-1: PolyFox PF-6320 (OMNOVA Solutions Inc. 製; フッ素系)

[0460] <溶剤>

使用した溶剤を以下に示す。

F-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA: 1-メトキシ-2-アセトキシプロパン)

F-2: プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME: 1-メトキシ-2-プロパノール)

F-3: シクロヘキサノン

F-4 : γ -ブチロラクトン

F-5 : 乳酸エチル

[0461] (実施例1-1~1-21、2-1~2-21、3-1~3-14、4-1~4-14、比較例1-1~1-3、2-1~2-3、3-1~3-3、4-1~4-3)

<レジスト組成物の調製> (ArF露光)

(実施例1-1~1-21、2-1~2-21、比較例1-1~1-3、2-1~2-3)

表2に示す成分を表2に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度が4.0質量%の溶液を調製し、これを0.02 μ 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、レジスト組成物を調製した。

なお、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

また、表中、「質量%」欄は、各成分の、レジスト組成物中の全固形分に対する含有量(質量%)を示す。また、表には用いた溶剤の使用量(質量部)を記載した。

[0462] <パターン形成方法(1): ArF露光、アルカリ現像(ポジ)>

表2に示す製造直後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ウエハ上に東京エレクトロン製スピナーMark8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚90nmのレジスト膜を得た。ここで、1インチは、0.0254mである。

レジスト膜が形成されたウエハを、ArFエキシマレーザースキャナー(ASML製、PAS5500/1500、波長193nm、NA0.50)を用い、露光マスクを介して、パターン露光を行った。その後、115℃の温度で60秒間ベークした後、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水溶液(TMAH aq)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥した。これにより、線幅50nmの1:1ラインアン

ドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0463] <性能評価>

[保存安定性]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所製S-9380II）を用いて観察した。線幅50nmの1：1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度（Eop）とした。

レジスト組成物を室温（23℃）で1ヶ月保存した後、上記と同様の手順に沿って、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンを形成した。このレジストパターンを解像するときの露光量を感度（Eop）とした。製造直後の組成物を用いた場合と、製造後室温で1ヶ月保存した後の組成物を用いた場合とにおける、感度の差 $\{ |(\text{室温で1ヶ月保存した後の組成物を用いたパターンを解像するときの露光量} - \text{製造直後の組成物を用いたパターンを解像するときの露光量})| \}$ を下記判定基準に従って評価した。

A： 感度の差が $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 未満である。

B： 感度の差が $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上 $3 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 未満である。

C： 感度の差が $3 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上である。

[0464] [パターン形状]

線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所製S-9380II）を用いて観察し、レジストパターンの底部におけるパターン線幅Lbと、レジストパターンの上部でのパターン線幅Laを測定して、パターン形状についてA、B、C、Dの4段階評価を行った。

A： $(Lb / La) \leq 1.03$

B： $1.03 < (Lb / La) \leq 1.06$

C： $1.06 < (Lb / La) \leq 1.1$

D： $1.1 < (Lb / La)$

[0465] <パターン形成方法（2）：ArF露光、アルカリ現像（ネガ）>

表2に示す製造直後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ウェハ上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚90nmのレジスト膜を得た。ここで、1インチは、0.0254mである。

レジスト膜が形成されたウェハを、ArFエキシマレーザースキャナー（ASML製、PAS5500/1500、波長193nm、NA0.50）を用い、露光マスクを介して、パターン露光を行った。その後、115℃の温度で60秒間ベークした後、酢酸n-ブチルで30秒間現像し、スピンド乾燥した。これにより、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0466] <性能評価>

[保存安定性]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所製S-9380II）を用いて観察した。線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度（Eop）とした。

レジスト組成物を室温（23℃）で1ヶ月保存した後、上記と同様の手順に沿って、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを形成した。このレジストパターンを解像するときの露光量を感度（Eop）とした。製造直後の組成物を用いた場合と、製造後室温で1ヶ月保存した後の組成物を用いた場合とにおける、感度の差 $\{ |(室温で1ヶ月保存した後の組成物を用いたパターンを解像するときの露光量 - 製造直後の組成物を用いたパターンを解像するときの露光量)| \}$ を下記判定基準に従って評価した。

A： 感度の差が $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 未満である。

B： 感度の差が $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上 $3 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 未満である。

C： 感度の差が $3 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上である。

[0467] [パターン形状]

線幅 50 nm の 1 : 1 ラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所製 S-9380II）を用いて観察し、レジストパターンの底部におけるパターン線幅 L_b と、レジストパターンの上部でのパターン線幅 L_a を測定して、パターン形状について A、B、C、D の 4 段階評価を行った。

$$A : (L_b / L_a) \leq 1.03$$

$$B : 1.03 < (L_b / L_a) \leq 1.06$$

$$C : 1.06 < (L_b / L_a) \leq 1.1$$

$$D : 1.1 < (L_b / L_a)$$

[0468] <レジスト組成物の調製>（EUV 露光）

（実施例 3-1～3-14、4-1～4-14、比較例 3-1～3-3、4-1～4-4）

表 3 に示す成分を表 3 に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度が 2.0 質量% の溶液を調製し、これを 0.02 μ 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、レジスト組成物を調製した。

なお、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

また、表中、「質量%」欄は、各成分の、レジスト組成物中の全固形分に対する含有量（質量%）を示す。また、表には用いた溶剤の使用量（質量部）を記載した。

[0469] <パターン形成方法（3）：EUV 露光、アルカリ現像（ポジ）>

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物 AL412（Brewer Science 社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚 20 nm の下地膜を形成した。その上に、表 3 に示す製造直後のレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚 30 nm のレジスト膜を形成した。

EUV 露光装置（Exitech 社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ 0.68、

インナーシグマ0.36)を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ=50nmであり、且つ、ライン:スペース=1:1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥して線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0470] <性能評価>

[保存安定性]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡(SEM(株)日立製作所製S-9380II)を用いて観察した。線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度(Eop)とした。

レジスト組成物を室温(23℃)で1ヶ月保存した後、上記と同様の手順に沿って、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを形成した。このレジストパターンを解像するときの露光量を感度(Eop)とした。製造直後の組成物を用いた場合と、製造後室温で1ヶ月保存した後の組成物を用いた場合とにおける、感度の差{|(室温で1ヶ月保存した後の組成物を用いたパターンを解像するときの露光量-製造直後の組成物を用いたパターンを解像するときの露光量)|}を下記判定基準に従って評価した。

A: 感度の差が1mJ/cm²未満である。

B: 感度の差が1mJ/cm²以上3mJ/cm²未満である。

C: 感度の差が3mJ/cm²以上である。

[0471] [パターン形状]

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡(SEM(株)日立製作所製S-9380II)を用いて観察し、レジストパターンの底部におけるパターン線幅Lbと、レジストパターンの上

部でのパターン線幅 L_a を測定して、パターン形状についてA、B、C、Dの4段階評価を行った。

$$A : (L_b / L_a) \leq 1.03$$

$$B : 1.03 < (L_b / L_a) \leq 1.06$$

$$C : 1.06 < (L_b / L_a) \leq 1.1$$

$$D : 1.1 < (L_b / L_a)$$

[0472] <パターン形成方法(4) : EUV露光、有機溶剤現像(ネガ)>

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物AL412 (Brewer Science社製)を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚20nmの下地膜を形成した。その上に、表3に示す製造直後のレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

EUV露光装置 (Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36)を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ=50nmであり、且つ、ライン:スペース=1:1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、酢酸 γ -ブチルで30秒間現像し、これをスピン乾燥して線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0473] <性能評価>

[保存安定性]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 (SEM (株) 日立製作所製S-9380II)を用いて観察した。線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度 (Eop)とした。

レジスト組成物を室温 (23℃) で1ヶ月保存した後、上記と同様の手順

に沿って、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを形成した。このレジストパターンを解像するときの露光量を感度(E_{op})とした。製造直後の組成物を用いた場合と、製造後室温で1ヶ月保存した後の組成物を用いた場合とにおける、感度の差{|(室温で1ヶ月保存した後の組成物を用いたパターンを解像するときの露光量－製造直後の組成物を用いたパターンを解像するときの露光量)|}を下記判定基準に従って評価した。

A: 感度の差が1mJ/cm²未満である。

B: 感度の差が1mJ/cm²以上3mJ/cm²未満である。

C: 感度の差が3mJ/cm²以上である。

[0474] [パターン形状]

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡(SEM(株)日立製作所製S-9380II)を用いて観察し、レジストパターンの底部におけるパターン線幅L_bと、レジストパターンの上部でのパターン線幅L_aを測定して、パターン形状についてA、B、C、Dの4段階評価を行った。

A: $(L_b/L_a) \leq 1.03$

B: $1.03 < (L_b/L_a) \leq 1.06$

C: $1.06 < (L_b/L_a) \leq 1.1$

D: $1.1 < (L_b/L_a)$

[0475] 得られた評価結果を表2、表3に示す。

[0476]

[表2-1]

表2

	化合物(1)		樹脂A		光酸発生剤B		酸塩散制御剤C		疎水性樹脂D		界面活性剤E		溶剤F		性能	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量比	保存安定性	パターン形状
実施例1-1	X-1	20.0	A-1	75.8	-	-	-	-	D-1	4.2	-	-	F-1/F-2	80/20	B	A
実施例1-2	X-1	18.5	A-5	80.4	-	-	-	-	D-2	1.1	-	-	F-1/F-4	90/10	B	A
実施例1-3	X-2	15.5	A-2	82.4	-	-	-	-	D-2	2.1	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	B	A
実施例1-4	X-2	16.0	A-4	82.9	-	-	-	-	D-3	1.1	-	-	F-1/F-2	70/30	B	A
実施例1-5	X-3	14.5	A-3	82.7	-	-	-	-	D-5	2.8	-	-	F-1/F-2/F-5	70/25/5	C	B
実施例1-6	X-4	10.0	A-2	84.1	B-4	2.0	C-3	3.0	D-4	0.9	-	-	F-1/F-2/F-3	70/20/10	C	A
実施例1-7	X-5	25.0	A-1	74.1	-	-	-	-	D-1	0.9	-	-	F-1/F-2	80/20	B	A
実施例1-8	X-5	22.0	A-8	72.4	-	-	-	-	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1/F-2	40/60	B	A
実施例1-9	X-6	16.0	A-2	82.5	-	-	-	-	D-5	1.5	-	-	F-1/F-2	90/10	C	B
実施例1-10	X-7	17.0	A-4	79.2	-	-	-	-	D-2	3.8	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例1-11	X-8	16.0	A-1	81.1	-	-	-	-	D-5	2.9	-	-	F-1/F-3	90/10	A	A
実施例1-12	X-8	18.0	A-4	77.8	-	-	C-1	1.0	D-5	3.2	-	-	F-1/F-2	80/20	A	A
実施例1-13	X-9	8.0	A-1	76.9	B-1	10.0	C-2	2.0	D-3	3.1	-	-	F-1/F-2	50/50	A	C
実施例1-14	X-10	22.0	A-1	76.7	-	-	-	-	D-5	1.3	-	-	F-1/F-2	80/20	A	B
実施例1-15	X-10	20.0	A-4	75.7	B-1	3.0	-	-	D-5	1.3	-	-	F-1/F-4	50/50	A	B
実施例1-16	X-11	18.0	A-4	81.1	-	-	-	-	D-4	0.9	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例1-17	X-12	17.0	A-3	79.9	-	-	-	-	D-5	3.1	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例1-18	X-13	15.0	A-2	84.1	-	-	-	-	D-4	0.9	-	-	F-1/F-2	80/20	C	A
実施例1-19	X-14	18.0	A-5	81.1	-	-	-	-	D-1	0.9	-	-	F-1/F-4	85/15	A	A
実施例1-20	X-15	15.0	A-2	74.5	B-5	5.0	-	-	D-3	5.5	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	A	B
実施例1-21	X-16	5.0	A-8	76.5	B-1	15.0	C-4	0.5	D-1	2.9	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	A	A
比較例1-1	-	-	A-2	72.2	B-1	20.0	C-4	5.0	D-1	2.8	-	-	F-1/F-2	80/20	C	D
比較例1-2	-	-	A-4	84.9	B-2	10.0	C-4	4.0	D-2	1.1	-	-	F-1/F-4	50/50	C	D
比較例1-3	-	-	A-3	73.8	B-1	5.0	-	-	D-2	1.2	-	-	F-1/F-2	80/20	D	D

[0477] [表2-2]

表2 (続き)

	化合物(1)		樹脂A		光酸発生剤B		酸拡散制御剤C		疎水性樹脂D		界面活性剤E		溶剤F		性能	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量比	保存安定性	パターン形状
実施例2-1	X-1	20.0	A-1	75.8	-	-	-	-	D-1	4.2	-	-	F-1/F-2	80/20	B	A
実施例2-2	X-1	18.5	A-5	80.4	-	-	-	-	D-2	1.1	-	-	F-1/F-4	90/10	B	A
実施例2-3	X-2	15.5	A-2	82.4	-	-	-	-	D-2	2.1	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	B	A
実施例2-4	X-2	16.0	A-4	82.9	-	-	-	-	D-3	1.1	-	-	F-1/F-2	70/30	B	A
実施例2-5	X-3	14.5	A-3	82.7	-	-	-	-	D-5	2.8	-	-	F-1/F-2/F-5	70/25/5	C	B
実施例2-6	X-4	10.0	A-2	84.1	B-4	2.0	C-3	3.0	D-4	0.9	-	-	F-1/F-2/F-3	70/20/10	C	A
実施例2-7	X-5	25.0	A-1	74.1	-	-	-	-	D-1	0.9	-	-	F-1/F-2	80/20	B	A
実施例2-8	X-5	22.0	A-8	72.4	-	-	-	-	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1/F-2	40/60	B	A
実施例2-9	X-6	16.0	A-2	82.5	-	-	-	-	D-5	1.5	-	-	F-1/F-2	90/10	C	B
実施例2-10	X-7	17.0	A-4	79.2	-	-	-	-	D-2	3.8	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例2-11	X-8	16.0	A-1	81.1	-	-	-	-	D-5	2.9	-	-	F-1/F-3	90/10	A	A
実施例2-12	X-8	18.0	A-4	77.8	-	-	C-1	1.0	D-5	3.2	-	-	F-1/F-2	80/20	A	A
実施例2-13	X-9	8.0	A-1	76.9	B-1	10.0	C-2	2.0	D-3	3.1	-	-	F-1/F-2	50/50	A	C
実施例2-14	X-10	22.0	A-1	76.7	-	-	-	-	D-5	1.3	-	-	F-1/F-2	80/20	A	B
実施例2-15	X-10	20.0	A-4	75.7	B-1	3.0	-	-	D-5	1.3	-	-	F-1/F-4	50/50	A	B
実施例2-16	X-11	18.0	A-4	81.1	-	-	-	-	D-4	0.9	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例2-17	X-12	17.0	A-3	79.9	-	-	-	-	D-5	3.1	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例2-18	X-13	15.0	A-2	84.1	-	-	-	-	D-4	0.9	-	-	F-1/F-2	80/20	C	A
実施例2-19	X-14	18.0	A-5	81.1	-	-	-	-	D-1	0.9	-	-	F-1/F-4	85/15	A	A
実施例2-20	X-15	15.0	A-2	74.5	B-5	5.0	-	-	D-3	5.5	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	A	B
実施例2-21	X-16	5.0	A-8	76.5	B-1	15.0	C-4	0.5	D-1	2.9	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	A	A
比較例2-1	-	-	A-2	72.2	B-1	20.0	C-4	5.0	D-1	2.8	-	-	F-1/F-2	80/20	C	D
比較例2-2	-	-	A-4	84.9	B-2	10.0	C-4	4.0	D-2	1.1	-	-	F-1/F-4	50/50	C	D
比較例2-3	-	-	A-3	73.8	B-1	5.0	-	-	D-2	1.2	-	-	F-1/F-2	80/20	D	D

[0478] [表3-1]

表3

	化合物(I)		樹脂A		光酸発生剤B		酸拡散制御剤C		疎水性樹脂D		界面活性剤E		溶剤F		性能	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量比	保存安定性	パターン形状
実施例3-1	X-1	20.0	A-7	75.8	-	-	-	-	D-1	4.2	-	-	F-1/F-2	80/20	B	A
実施例3-2	X-2	16.0	A-6	84.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	B	A
実施例3-3	X-3	14.5	A-3	82.7	-	-	-	D-5	2.8	-	-	-	F-1/F-2/F-5	70/25/5	C	B
実施例3-4	X-4	10.0	A-2	87.1	B-4	2.0	-	D-4	0.9	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/20/10	C	A
実施例3-5	X-5	22.0	A-6	75.9	-	-	C-1	2.0	-	-	E-1	0.1	F-1/F-2	40/60	B	A
実施例3-6	X-6	16.0	A-2	84.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	90/10	C	B
実施例3-7	X-7	17.0	A-4	83.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例3-8	X-8	16.0	A-6	84.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10	A	A
実施例3-9	X-9	8.0	A-1	76.9	B-1	10.0	C-2	2.0	D-3	3.1	-	-	F-1/F-2	50/50	A	C
実施例3-10	X-10	22.0	A-7	78.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	A	B
実施例3-11	X-11	18.0	A-7	82.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例3-12	X-12	17.0	A-7	83.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例3-13	X-13	15.0	A-6	84.0	-	-	-	D-4	0.9	-	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	C	A
実施例3-14	X-16	5.0	A-8	76.5	B-1	15.0	C-4	0.5	D-1	2.9	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	A	A
比較例3-1	-	-	A-6	74.9	B-1	20.0	C-4	5.0	-	-	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	C	D
比較例3-2	-	-	A-4	84.9	B-2	10.0	C-4	4.0	D-2	1.1	-	-	F-1/F-4	50/50	C	D
比較例3-3	-	-	A-6	74.9	B-1 B-3	5.0 20.0	-	-	-	-	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	D	D

[0479] [表3-2]

表3 (続き)

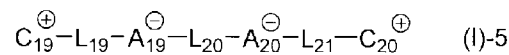
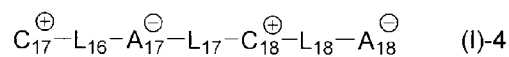
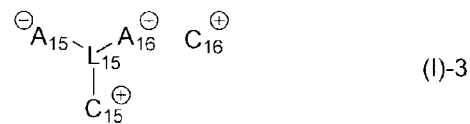
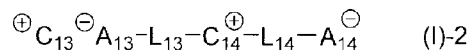
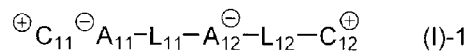
	化合物(I)		樹脂A		光酸発生剤B		酸拡散制御剤C		疎水性樹脂D		界面活性剤E		溶剤F		性能	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量比	保存安定性	パターン形状
実施例4-1	X-1	20.0	A-7	75.8	-	-	-	-	D-1	4.2	-	-	F-1/F-2	80/20	B	A
実施例4-2	X-2	16.0	A-6	84.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	B	A
実施例4-3	X-3	14.5	A-3	82.7	-	-	-	D-5	2.8	-	-	-	F-1/F-2/F-5	70/25/5	C	B
実施例4-4	X-4	10.0	A-2	87.1	B-4	2.0	-	D-4	0.9	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/20/10	C	A
実施例4-5	X-5	22.0	A-6	75.9	-	-	C-1	2.0	-	-	E-1	0.1	F-1/F-2	40/60	B	A
実施例4-6	X-6	16.0	A-2	84.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	90/10	C	B
実施例4-7	X-7	17.0	A-4	83.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例4-8	X-8	16.0	A-6	84.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10	A	A
実施例4-9	X-9	8.0	A-1	76.9	B-1	10.0	C-2	2.0	D-3	3.1	-	-	F-1/F-2	50/50	A	C
実施例4-10	X-10	22.0	A-7	78.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	A	B
実施例4-11	X-11	18.0	A-7	82.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例4-12	X-12	17.0	A-7	83.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	A	A
実施例4-13	X-13	15.0	A-6	84.0	-	-	-	D-4	0.9	E-1	0.1	0.1	F-1/F-2	80/20	C	A
実施例4-14	X-16	5.0	A-8	76.5	B-1	15.0	C-4	0.5	D-1	2.9	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	A	A
比較例4-1	-	-	A-6	74.9	B-1	20.0	C-4	5.0	-	-	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	C	D
比較例4-2	-	-	A-4	84.9	B-2	10.0	C-4	4.0	D-2	1.1	-	-	F-1/F-4	50/50	C	D
比較例4-3	-	-	A-6	74.9	B-1 B-3	5.0 20.0	-	-	-	-	E-1	0.1	F-1/F-2	80/20	D	D

[0480] 上記表 2 ～ 3 に示すように本発明のレジスト組成物は、保存安定性に優れるとともに、アルカリ現像又は有機溶剤現像で微細のパターンを形成した場合に、優れたパターン形状が得られることが確認された。一方で、比較例のレジスト組成物では、これら性能が不十分であった。

請求の範囲

- [請求項1] 活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物（I）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、
- 前記化合物（I）は、2個以上の酸アニオン性基と、前記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、
- 前記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と前記カチオン性基の内の少なくとも1個とが共有結合を介して連結され、
- 活性光線又は放射線の照射によって前記化合物（I）が発生する2個以上の酸基は、酸解離定数（ pK_a ）が異なる少なくとも2個の酸基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記化合物（I）が、カチオン性基1個と酸アニオン性基2個が共有結合を介して連結された化合物である、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] 前記化合物（I）が、前記酸アニオン性基の内の全てと前記カチオン性基の内の全てとが共有結合を介して連結された化合物である、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4] 前記化合物（I）が、下記一般式（I）-1～（I）-5のいずれかで表される化合物である、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。

[化1]



一般式 (I) - 1 ~ (I) - 5 中、

$\text{A}_{11}^{-} \sim \text{A}_{20}^{-}$ は、各々独立に、酸アニオン性基を表す。

$\text{C}_{11}^{+} \sim \text{C}_{20}^{+}$ は、各々独立に、カチオン性基を表す。

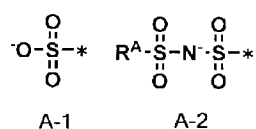
$\text{L}_{11} \sim \text{L}_{14}$ 、及び $\text{L}_{16} \sim \text{L}_{21}$ は、各々独立に、2 価の有機基を表す。

L_{15} は、3 価の有機基を表す。

[請求項5]

前記一般式 (I) - 1 ~ (I) - 5 中の A_{11}^{-} 、 $\text{A}_{13}^{-} \sim \text{A}_{16}^{-}$ 、 A_{18}^{-} が、各々独立に、下記式 (A - 1) 又は (A - 2) で表される酸アニオン性基を表す、請求項 4 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



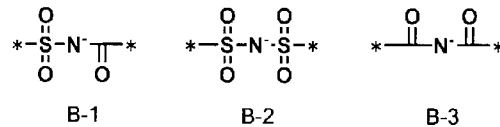
前記式 (A - 1) ~ (A - 2) 中、

R^{A} は、有機基を表す。

* は、結合位置を表す。

[請求項6] 前記一般式 (I) - 1、(I) - 4 及び (I) - 5 中の A_{12}^- 、 A_{17}^- 、 A_{19}^- 、 A_{20}^- が、各々独立に、下記式 (B-1) ~ (B-3) のいずれかで表される酸アニオン性基を表す、請求項4又は5に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



前記式 (B-1) ~ (B-3) 中、
*は、結合位置を表す。

[請求項7] 活性光線又は放射線の照射によって前記化合物 (I) が発生する2個以上の酸基の pK_a において、 pK_a の最大値と最小値の差が1.60以上である、請求項1~6のいずれか1項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] 前記化合物 (I) が、前記酸アニオン性基の内の1個と前記カチオン性基の内の1個との一対がイオン結合を介して連結されたイオン性構造を有する化合物である、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。

[請求項9] 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 (I) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって

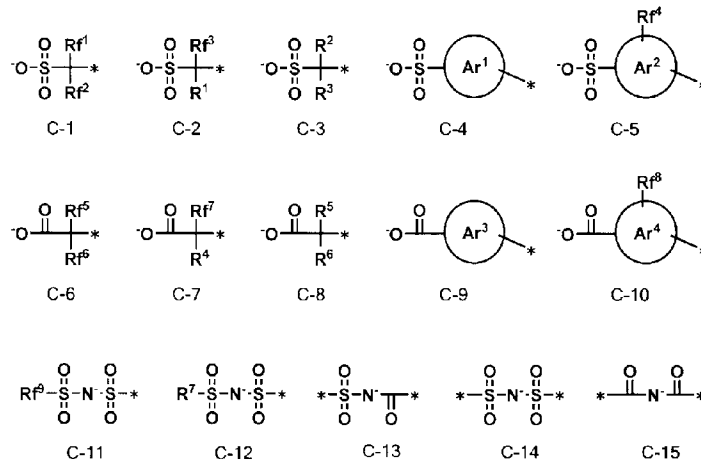
前記化合物 (I) は、2個以上の酸アニオン性基と、前記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、

前記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と前記カチオン性基の内の少なくとも1個とが共有結合を介して連結され、

前記化合物 (I) の2個以上の酸アニオン性基が、下記式 (C-1) ~ (C-15) からなる群から選択される2種以上のアニオン性基を含む、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化4]



前記一般式（C-1）～（C-15）中、

*は、結合位置を表す。

R^{f1}～R^{f8}は、それぞれ独立に、フッ素原子、または、1つ以上のフッ素原子を含む1価の置換基を表す。

R^{f9}は、パーフルオロアルキル基を表す。

R¹～R⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子を含まない1価の置換基を表す。

A^{r1}～A^{r4}は、それぞれ独立に、芳香環を表す。

[請求項10] 請求項1～9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により形成された、感活性光線性又は感放射線性膜。

[請求項11] 請求項1～9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により基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程と、

前記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程と、

露光された前記感活性光線性又は感放射線性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12] 請求項11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/JP2022/026923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07D 327/06</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/00</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/038</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/039</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i; <i>C07D 295/26</i> (2006.01)i FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/038 601; C09K3/00 K; C07D327/06; C07D295/26; G03F7/20 521; G03F7/20 501 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D327/06; C09K3/00; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20; C07D295/26 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-267968 A (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD) 25 September 2003 (2003-09-25) claims, paragraphs [0022]-[0065], tables 1-7</td> <td>1-2, 4, 7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 5-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-202991 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28 November 2019 (2019-11-28) claims, paragraphs [0233]-[0253], tables 1-2</td> <td>1, 8-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/130866 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-005355 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 08 January 2003 (2003-01-08) entire text</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-167825 A (FUJIFILM CORPORATION) 29 August 2013 (2013-08-29) entire text</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2003-267968 A (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD) 25 September 2003 (2003-09-25) claims, paragraphs [0022]-[0065], tables 1-7	1-2, 4, 7-12	A		3, 5-6	X	JP 2019-202991 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28 November 2019 (2019-11-28) claims, paragraphs [0233]-[0253], tables 1-2	1, 8-12	A		2-7	A	WO 2019/130866 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text	1-12	A	JP 2003-005355 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 08 January 2003 (2003-01-08) entire text	1-12	A	JP 2013-167825 A (FUJIFILM CORPORATION) 29 August 2013 (2013-08-29) entire text	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	JP 2003-267968 A (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD) 25 September 2003 (2003-09-25) claims, paragraphs [0022]-[0065], tables 1-7	1-2, 4, 7-12																								
A		3, 5-6																								
X	JP 2019-202991 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28 November 2019 (2019-11-28) claims, paragraphs [0233]-[0253], tables 1-2	1, 8-12																								
A		2-7																								
A	WO 2019/130866 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text	1-12																								
A	JP 2003-005355 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 08 January 2003 (2003-01-08) entire text	1-12																								
A	JP 2013-167825 A (FUJIFILM CORPORATION) 29 August 2013 (2013-08-29) entire text	1-12																								
☐ 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 29 August 2022		Date of mailing of the international search report 06 September 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.																								

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-3, 7-8, and 10-12

Document 1 discloses an “actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition containing a compound (I) that generates an acid upon irradiation with actinic rays or radiation, wherein the compound (I) has at least two acid anionic groups and the same number of cationic groups as the acid anionic groups, at least one among the acid anionic groups and at least one among the cationic groups are linked through a covalent bond, and at least two acid groups generated by the compound (I) upon irradiation with actinic rays or radiation include at least two acid groups having different acid dissociation constants (pKa)”, and claims 1-2 lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. However, claim 3, which is dependent on claim 1, has the special technical feature in which “the compound (I) is a compound in which all of the acid anionic groups and all of the cationic groups are linked through covalent bonds”, and claims 7-8 and 10-12 referring to claim 3 also have the same technical feature as claim 3. Accordingly, claims 1-3, 7-8, and 10-12 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 4-6

Claims 4-6 cannot be said to share a same or corresponding technical feature with claim 3 classified as invention 1.

Moreover, claims 4-6 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Accordingly, claims 4-6 cannot be classified as invention 1, and are thus classified as invention 2.

(Invention 3) Claim 9

Claim 9 cannot be said to share a same or corresponding technical feature with claim 3 classified as invention 1 or claims 4-6 classified as invention 2.

Moreover, claim 9 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as either invention 1 or invention 2.

Accordingly, claim 9 cannot be classified as either invention 1 or invention 2, and is thus classified as invention 3.

Document 1: JP 2003-267968 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 25 September 2003 (2003-09-25) claims, paragraphs [0022]-[0065], tables 1-7 (Family: none)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/026923

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-267968	A	25 September 2003	(Family: none)	
JP	2019-202991	A	28 November 2019	(Family: none)	
WO	2019/130866	A1	04 July 2019	TW 201928518 A entire text	
JP	2003-005355	A	08 January 2003	(Family: none)	
JP	2013-167825	A	29 August 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 327/06(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; C07D 295/26(2006.01)i FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/038 601; C09K3/00 K; C07D327/06; C07D295/26; G03F7/20 521; G03F7/20 501																										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D327/06; C09K3/00; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20; C07D295/26 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																									
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-267968 A（保土谷化学工業株式会社）25.09.2003（2003-09-25） 特許請求の範囲、[0022] - [0065]、表1-7</td> <td>1-2, 4, 7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 5-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-202991 A（住友化学株式会社）28.11.2019（2019-11-28） 特許請求の範囲、[0233] - [0253]、表1-2</td> <td>1, 8-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/130866 A1（富士フイルム株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-005355 A（富士写真フイルム株式会社）08.01.2003（2003-01-08） 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-167825 A（富士フイルム株式会社）29.08.2013（2013-08-29） 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2003-267968 A（保土谷化学工業株式会社）25.09.2003（2003-09-25） 特許請求の範囲、[0022] - [0065]、表1-7	1-2, 4, 7-12	A		3, 5-6	X	JP 2019-202991 A（住友化学株式会社）28.11.2019（2019-11-28） 特許請求の範囲、[0233] - [0253]、表1-2	1, 8-12	A		2-7	A	WO 2019/130866 A1（富士フイルム株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文	1-12	A	JP 2003-005355 A（富士写真フイルム株式会社）08.01.2003（2003-01-08） 全文	1-12	A	JP 2013-167825 A（富士フイルム株式会社）29.08.2013（2013-08-29） 全文	1-12
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	JP 2003-267968 A（保土谷化学工業株式会社）25.09.2003（2003-09-25） 特許請求の範囲、[0022] - [0065]、表1-7	1-2, 4, 7-12																								
A		3, 5-6																								
X	JP 2019-202991 A（住友化学株式会社）28.11.2019（2019-11-28） 特許請求の範囲、[0233] - [0253]、表1-2	1, 8-12																								
A		2-7																								
A	WO 2019/130866 A1（富士フイルム株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文	1-12																								
A	JP 2003-005355 A（富士写真フイルム株式会社）08.01.2003（2003-01-08） 全文	1-12																								
A	JP 2013-167825 A（富士フイルム株式会社）29.08.2013（2013-08-29） 全文	1-12																								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																										
国際調査を完了した日 29.08.2022		国際調査報告の発送日 06.09.2022																								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 倉本 勝利 2C 4463 電話番号 03-3581-1101 内線 3221																								

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1～3、7～8、10～12

文献1には「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（I）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、前記化合物（I）は、2個以上の酸アニオン性基と、前記酸アニオン性基と同数のカチオン性基とを有し、前記酸アニオン性基の内の少なくとも1個と前記カチオン性基の内の少なくとも1個とが共有結合を介して連結され、活性光線又は放射線の照射によって前記化合物（I）が発生する2個以上の酸基は、酸解離定数（ pK_a ）が異なる少なくとも2個の酸基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物」が記載されており、請求項1～2は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項3は、「前記化合物（I）が、前記酸アニオン性基の内の全てと前記カチオン性基の内の全てとが共有結合を介して連結された化合物である」という特別な技術的特徴を有しており、請求項3を引用する請求項7～8、10～12も、請求項3と同一の技術的特徴を有している。したがって、請求項1～3、7～8、10～12を発明1に区分する。

（発明2）請求項4～6

請求項4～6は、発明1に区分された請求項3と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項4～6は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項4～6は発明1に区分できないので、発明2に区分する。

（発明3）請求項9

請求項3は、発明1に区分された請求項3又は発明2に区分された請求項4～6と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

さらに、請求項9は、発明1又は発明2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項9は発明1及び発明2のいずれにも区分できないので、発明3に区分する。

文献1：JP 2003-267968 A（保土谷化学工業株式会社）25.09.2003(2003-09-25)

特許請求の範囲、[0022]－[0065]、表1－7（ファミリーなし）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/026923

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-267968	A	25.09.2003	(ファミリーなし)	
JP	2019-202991	A	28.11.2019	(ファミリーなし)	
WO	2019/130866	A1	04.07.2019	TW 201928518 A	
				全文	
JP	2003-005355	A	08.01.2003	(ファミリーなし)	
JP	2013-167825	A	29.08.2013	(ファミリーなし)	