(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月7日(07.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/070997 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/034387

(22) 国際出願日： 2021年9月17日(17.09.2021)

(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 2020-163058 2020年9月29日(29.09.2020) 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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 奥秋 佑太(**OKUAKI Yuta**); 〒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). 金子 明弘(**KANEKO Akihiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小島 雅史(**KOJIMA Masafumi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由(**GOTO Akiyoshi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 加藤 啓太(**KATO Keita**); 〒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: 伊東 秀明, 外 (**ITOH Hideaki** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

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

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

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing an active ray sensitive or radiation sensitive resin composition that has excellent resolution. The present invention also addresses the problem of providing a resist film, a pattern forming method, and a method for producing an electronic device, each of which is related to the above-described active ray sensitive or radiation sensitive resin composition. An active ray sensitive or radiation sensitive resin composition according to the present invention contains: a resin that decomposes due to the action of an acid and thereby increases in polarity; and a compound that generates an acid when irradiated with active rays or radiation, wherein the resin includes a resin that includes a repeating unit X1 having two or more groups which decompose due to the action of an acid and thereby increase in polarity, and a repeating unit X2 having a phenolic hydroxyl group.

(57) 要約：本発明の課題は、解像性に優れた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である。また、本発明の他の課題は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することである。 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、 酸の作用により分解して極性が増大する樹脂と、 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と、を含み、 上記樹脂が、酸の作用により分解して極性が増大する基を２個以上有する繰り返し単位Ｘ１及びフェノール性水酸基を有する繰り返し単位Ｘ２を含む樹脂を含む。

WO 2022/070997 A1

［続葉有］

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、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

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

半導体素子の微細化のために、露光光源の短波長化及び投影レンズの高開口数（高ＮＡ）化が進み、現在では、１９３ｎｍの波長を有する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、昨今では、極紫外線（ＥＵＶ光：　Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ）及び電子線（ＥＢ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｂｅａｍ）を光源としたパターン形成方法も検討されつつある。

このような現状のもと、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として、種々の構成が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献１では、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位及び酸分解性基を有する繰り返し単位を含む樹脂を含む感活性光線性又は感放射線性樹

脂組成物を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１５－５７７６６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献１に記載されたレジスト組成物について検討したところ、解像性を更に改善する余地があることを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、解像性に優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

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

[0008] 〔１〕 酸の作用により分解して極性が増大する樹脂と、

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と、を含み、

上記樹脂が、酸の作用により分解して極性が増大する基を２個以上有する繰り返し単位Ｘ１及びフェノール性水酸基を有する繰り返し単位Ｘ２を含む樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔２〕 上記繰り返し単位Ｘ１が、後述する式（Ａ）で表される繰り返し単位である、〔１〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔３〕 上記M^{11}の炭素数が７以下である、〔２〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔４〕 上記繰り返し単位Ｘ１の含有量が、上記樹脂中の全繰り返し単位に対して、３０質量％以上である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔５〕　上記繰り返し単位Ｘ２が、後述する式（Ｉ）で表される繰り返し単位である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔６〕　上記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が、後述する化合物（Ｉ）及び（ＩＩ）のいずれか１種以上を含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔７〕　〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

〔８〕　〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

上記レジスト膜を露光する工程と、

現像液を用いて上記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを形成する工程と、を有するパターン形成方法。

〔９〕　上記現像液が有機溶剤を含む、〔８〕に記載のパターン形成方法。

〔１０〕　〔８〕又は〔９〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0009]　本発明によれば、解像性に優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本発明について詳細に説明する。

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

本明細書中における基（原子団）の表記について、本発明の趣旨に反しな

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

置換基は、特に断らない限り、１価の置換基が好ましい。

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

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

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

本明細書において表記される二価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「Ｘ－Ｙ－Ｚ」なる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。

[0011] 本明細書において、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、（メタ）アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

本明細書において、樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、及び分散度（分子量分布ともいう）（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ＧＰＣ（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）装置（東ソー製ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ）によるＧＰＣ測定（溶媒：テトラヒドロフラン、

流量（サンプル注入量）：１０μＬ、カラム：東ソー社製ＴＳＫ　ｇｅｌ　Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＸＬ－Ｍ、カラム温度：４０℃、流速：１．０ｍＬ／分、検出器：示差屈折率検出器（Ｒｅｆｒａｃｔｉｖｅ　Ｉｎｄｅｘ　Ｄｅｔｅｃｔｏｒ））によるポリスチレン換算値として定義される。

[0012] 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ｐＫａ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。

[0013] 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）。

[0014] 一方で、ｐＫａ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。

[0015] 本明細書中のｐＫａ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ｐＫａが算出できない場合には、ＤＦＴ（密度汎関数法）に基づいてＧａｕｓｓｉａｎ１６により得られる値を採用するものとする。

また、本明細書中のｐＫａは、上述した通り「水溶液中でのｐＫａ」を指すが、水溶液中でのｐＫａ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ｐＫａ」を採用するものとする。

[0016] 本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0017] 本明細書において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。なお、固形分の性状が液状であっても、固形分として計算する。

[0018] ［感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物］

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下「レジスト組成物」ともいう。）は、

酸の作用により分解して極性が増大する樹脂（以下「酸分解性樹脂」又は「樹脂（Ａ）」ともいう。）と、

活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物（以下「光酸発生剤」ともいう。）と、を含み、

上記樹脂が、酸の作用により分解して極性が増大する基（以下「酸分解性基」ともいう。）を２個以上有する繰り返し単位Ｘ１及びフェノール性水酸基を有する繰り返し単位Ｘ２を含む樹脂（以下「特定酸分解性樹脂」ともいう。）を含む。

[0019] 上記構成の本発明のレジスト組成物は、優れた解像性を示す。

本発明のレジスト組成物の作用機序は明らかではないが、本発明の発明者らは以下のように推測している。

特定酸分解性樹脂中に含まれる繰り返し単位Ｘ１は、酸分解性基を２個以上有する。このため、特定酸分解性樹脂は、露光により脱保護されるとその極性を著しく向上させ得る。つまり、上記レジスト組成物から形成されるレジスト膜は、露光部と未露光部との溶解コントラストが優れ、この結果として、アルカリ現像液での現像及び有機溶剤系現像液での現像のいずれの現像処理に対しても高い解像性を示すと推測している。

また、本発明者らは、特定酸分解性樹脂が、後述する式（Ａ）で表される繰り返し単位及び後述する式（Ｃ）で表される繰り返し単位を含む構造である場合、形成されるレジスト膜の露光部と未露光部との溶解コントラストがより優れ、結果として、解像性が更に一層優れることを明らかとしている。

なお、以下において、レジスト組成物の解像性がより優れることを「本発明の効果により優れる」ともいう。

[0020] 以下、本発明のレジスト組成物について詳細に説明する。

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

レジスト組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

以下において、まず、レジスト組成物の各種成分について詳述する。

[0021] 〔酸分解性樹脂（樹脂（Ａ））〕

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

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

樹脂（Ａ）は、通常、酸の作用により分解して極性が増大する基（既述のとおり、「酸分解性基」ともいう。）を含み、酸分解性基は、通常、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。言い換えると、樹脂（Ａ）は、通常、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する。樹脂（Ａ）は、なかでも、酸分解性基を有する繰り返し単位を含んでいるのが好ましい。

樹脂（Ａ）は、通常、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。

[0022] レジスト組成物は、樹脂（Ａ）として、酸分解性基を２個以上有する繰り返し単位Ｘ１及びフェノール性水酸基を有する繰り返し単位Ｘ２を含む樹脂（特定酸分解性樹脂）を含む。

[0023] レジスト組成物において、特定酸分解性樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、２０．０質量％以上であるのが好ましく、３０．０質量％以上

であるのがより好ましく、４０．０質量％以上であるのが更に好ましく、５０．０質量％以上であるのが特に好ましく、６０．０質量％以上であるのが最も好ましい。なお、その上限値としては特に制限されないが、９０．０質量％以下が好ましく、８５．０質量％以下であるのがより好ましく、８０．０質量％以下であるのが更に好ましい。

また、特定酸分解性樹脂は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0024] また、レジスト組成物は、上記特定酸分解性樹脂以外の他の酸分解性樹脂（以下「他の酸分解性樹脂」ともいう）を含んでいてもよい。他の酸分解性樹脂としては、例えば、酸分解性基を２個以上有する繰り返し単位を含まず、酸分解性基を１個のみ有する繰り返し単位を含む酸分解性樹脂、及び、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含まない酸分解性樹脂等が挙げられる。

レジスト組成物において、樹脂（Ａ）の含有量（特定酸分解性樹脂及び他の酸分解性樹脂の合計含有量）は、組成物の全固形分に対して、４０．０～９０．０質量％が好ましく、５０．０～９０．０質量％がより好ましく、６０．０～９０．０質量％が更に好ましい。

また、レジスト組成物において、特定酸分解性樹脂の含有量は、樹脂（Ａ）の含有量（特定酸分解性樹脂及び他の酸分解性樹脂の合計含有量）に対して、１０～１００質量％であるのが好ましく、２５～１００質量％であるのがより好ましく、４５～１００質量％であるのが更に好ましく、５５～１００質量％であるのが特に好ましい。

[0025] 以下において、まず、特定酸分解性樹脂について説明する。

[0026] ＜＜＜特定酸分解性樹脂＞＞＞

特定酸分解性樹脂は、酸分解性基を２個以上有する繰り返し単位Ｘ１（以下「繰り返し単位Ｘ１」ともいう。）及びフェノール性水酸基を有する繰り返し単位Ｘ２（以下「繰り返し単位Ｘ２」ともいう。）を含む。

[0027] ＜＜繰り返し単位Ｘ１＞＞

繰り返し単位Ｘ１は、酸分解性基を２個以上有する繰り返し単位である。繰り返し単位Ｘ１中の酸分解性基の個数としては特に制限されないが、例えば、２～４個であり、２～３個が好ましく、２個がより好ましい。

[0028] ＜酸分解性基＞

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てなる構造を有するのが好ましい。酸分解性基は、酸の作用により分解して極性基を生じ得る。

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

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

[0029] 酸の作用により脱離する脱離基の一態様としては、例えば、式（Ｙ１）～（Ｙ４）で表される基が挙げられる。

式（Ｙ１）：－Ｃ（Ｒｘ$_1$）（Ｒｘ$_2$）（Ｒｘ$_3$）

式（Ｙ２）：－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣ（Ｒｘ$_1$）（Ｒｘ$_2$）（Ｒｘ$_3$）

式（Ｙ３）：－Ｃ（Ｒ$_{36}$）（Ｒ$_{37}$）（ＯＲ$_{38}$）

式（Ｙ４）：－Ｃ（Ｒｎ）（Ｈ）（Ａｒ）

[0030] 式（Ｙ１）及び式（Ｙ２）中、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、各々独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、ア

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、Rx_1～Rx_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、Rx_1～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。

なかでも、Rx_1～Rx_3は、各々独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、Rx_1～Rx_3は、各々独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

Rx_1～Rx_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。

Rx_1～Rx_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挙げられる。

Rx_1～Rx_3のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3のアリール基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

Rx_1～Rx_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。Rx_1～Rx_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。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基で置き換わっていてもよい。

また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の１つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式（Ｙ１）又は式（Ｙ２）で表される基の好適な一態様としては、例えば、Rx_1がメチル基又はエチル基であり、Rx_2とRx_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挙げられる。

レジスト組成物が、例えば、ＥＵＶ露光用又はＥＢ露光用レジスト組成物である場合、Rx_1～Rx_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、Rx_1～Rx_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。

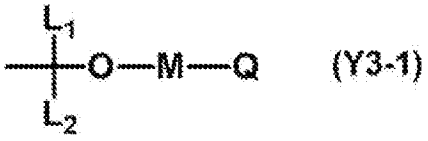
[0031] 式（Ｙ３）中、R_{36}～R_{38}は、各々独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。R_{37}とR_{38}とは、互いに結合して環を形成してもよい。１価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。R_{36}は水素原子であることも好ましい。

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

レジスト組成物が、例えば、ＥＵＶ露光用又はＥＢ露光用レジスト組成物である場合、R_{36}～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。

[0032] 式（Ｙ３）としては、下記式（Ｙ３－１）で表される基が好ましい。

[0033] [化1]



(Y3-1)

[0034] ここで、L_1及びL_2は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Mは、単結合又は２価の連結基を表す。

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

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

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

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

パターンの微細化の点では、L_2が２級又は３級アルキル基であることが好ましく、３級アルキル基であることがより好ましい。２級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基又はノルボルニル基が挙げられ、３級アルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基又はアダマンタン基が挙げられる。これらの態様とした場合、樹脂（Ａ）のＴｇ（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。

[0035] レジスト組成物が、例えば、ＥＵＶ露光用又はＥＢ露光用レジスト組成物である場合、L_1及びL_2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有する基で置き換わっている）のも好ましい。

また、レジスト組成物が、例えば、ＥＵＶ露光用又はＥＢ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。

[0036] 式（Ｙ４）中、Ａｒは、芳香環基を表す。Ｒｎは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。ＲｎとＡｒとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Ａｒはより好ましくはアリール基である。

レジスト組成物が、例えば、ＥＵＶ露光用又はＥＢ露光用レジスト組成物である場合、Ａｒで表される芳香環基、並びに、Ｒｎ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及びヨウ素原子を有しているのも好ましい。

[0037] 酸分解性がより向上する点で、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。

[0038] また、酸の作用により脱離する脱離基の一態様としては、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も挙げられる。

[0039] また、酸の作用により脱離する脱離基の一態様としては、例えば、式（Ｙ５）で表される基も挙げられる。

（Ｙ５）：－Ｃ（Ｒｙ$_1$）（Ｒｙ$_2$）（Ｒｙ$_3$）

Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、単環若しくは多環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。また、Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のうちのいずれか２つが結合して、単環又は多環（例えば、単環又は多環のシクロアルキル基及びシクロアルケニル基等）を形成してもよい。

但し、Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$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か、或いは、Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のうちのいずれか２つが結合して単環又は多環の脂環（例えば、単環又は多環のシクロアルキル基及びシクロアルケニル基等）を形成する。また、Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$の２以上が水素原子となる場合はなく、Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のうちのいずれか１つが水素原子を表す場合、Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のうちの他の２つは互いに結合して、環構造中に１つ以上のビニレン基を有する環を形成し、且つ、このビニレン基の少なくとも１つは、Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のうちのいずれか１つが表す水素原子が結合する炭素原子に隣接して存在する。

[0040] Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$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。

Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$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挙げられる。

Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のアルキニル基としては、エチニル基が好ましい。

Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のアリール基としては、炭素数６～１５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く、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

Ry_1～Ry_3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。

Ry_1～Ry_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が好ましい。

Ry_1～Ry_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基及び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有する基、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及びシクロアルケニル基は、シクロアルカン環及び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。

上記式（Ｙ５）で表される基の好適な一態様としては、例えば、Ry_1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、Ry_2とRx_3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、及び、Ry_1が水素原子であり、Ry_2及びRy_3が互いに結合して環構造中に１つ以上のビニレン基を有する環を形成し、且つ、このビニレン基の少なくとも１つがRy_1で表される水素原子が結合する炭素原子に隣接して存在する態様が挙げられる。

[0041] 上記式（Ｙ５）で表される基において、上述の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）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、８以

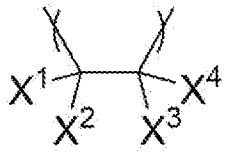
下が好ましい。

[0042] 本発明の効果がより優れる点で、酸分解性基中の酸の作用により脱離する脱離基の炭素数は、７以下であるのも好ましい。なかでも、酸分解性基中の酸の作用により脱離する脱離基が、上述した式（Ｙ１）～（Ｙ５）のいずれかで表される基であり、且つ、その炭素数が７以下であるのがより好ましい。

[0043] ＜繰り返し単位Ｘ１＞

繰り返し単位Ｘ１としては、上述した酸分解性基を２個以上有している繰り返し単位であれば特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、下記式（Ａ）で表される繰り返し単位であるのが好ましい。

[0044] [化2]



(A)

[0045] 式中、X^1～X^4は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又は、下記式（ＡＰ）で表される基を表す。但し、X^1～X^4のうちの２個以上が、下記式（ＡＰ）で表される基を表す。＊は、結合位置を表す。

式（ＡＰ）：　＊－L^1－M^1

式中、L^1は、単結合又は２価の有機基を表す。M^1は、酸分解性基を表す。

なお、式（ＡＰ）で表される基は、M^1で表される酸分解性基が酸の作用により分解して、極性基を生じ得る。

[0046] 以下、式（Ａ）について説明する。

式（Ａ）中、X^1～X^4で表されるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数としては、１～１２が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６が更に好ましい。

[0047] 式（ＡＰ）において、L^1で表される２価の有機基としては特に制限されな

いが、例えば、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－$ＳＯ_2$－、及び炭化水素基（例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）からなる群から選択される１種以上又は２種以上が連結した２価の有機基が挙げられる。なお、アルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。また、上記炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、１～１２が好ましく、１～８がより好ましく、１～６が更に好ましく、１～３が特に好ましい。

$Ｌ^1$で表される２価の有機基としては、なかでも、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－$ＳＯ_2$－、アルキレン基、及びアルケニレン基からなる群から選択される１種以上又は２種以上が連結した２価の有機基が好ましく、炭素数１～６のアルキレン基がより好ましく、炭素数１～３のアルキレン基が更に好ましい。

$Ｌ^1$としては、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、単結合又は炭素数１～３のアルキレン基が好ましい。

式（ＡＰ）において、$Ｍ^1$で表される酸分解性基の具体例としては、上述した酸分解性基が挙げられる。

[0048] $Ｍ^1$で表される酸分解性基中の酸の作用により脱離する脱離基としては、本発明の効果がより優れる点で、炭素数が７以下であるのが好ましい。また、上記の酸の作用により脱離する脱離基は、なかでも、上述した式（Ｙ１）～（Ｙ５）のいずれかで表される基であって、且つ、その炭素数が７以下であるのがより好ましい。

[0049] 式（ＡＰ）で表される基としては、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、下記式（ＡＰ’）で表される基であるのが好ましい。

式（ＡＰ’）：　＊－$Ｌ^1$－ＣＯＯ$Ｍ^{11}$

式中、$Ｌ^1$及び＊は、上述の式（ＡＰ）中の$Ｌ^1$及び＊と同義であり、好適態様も同じである。

$Ｍ^{11}$は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。$Ｍ^{11}$で表される酸の作用により脱離する脱離基の具体例としては、上述した酸分解性基が有する脱離

基が挙げられる。M^{11}で表される酸の作用により脱離する脱離基としては、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、炭素数が７以下であるのが好ましく、酸の作用により脱離する脱離基が上述した式（Ｙ１）～（Ｙ５）のいずれかで表される基であって、且つ、その炭素数が７以下であるのがより好ましい。

なお、式（ＡＰ’）で表される基は、酸の作用により分解して（言い換えると、M^{11}が脱離して）、カルボキシル基を生成する。

[0050] 式（Ａ）で表される繰り返し単位の一態様としては、なかでも、X^1～X^4のうちいずれか２個が水素原子を表し、且つ、X^1～X^4のうちの他の２個が式（ＡＰ）で表される基を表す繰り返し単位であるのが好ましい。

式（Ａ）で表される繰り返し単位としては、例えば、イタコン酸誘導体及びメチレンマロネート誘導体等を原料モノマーとして合成できる。

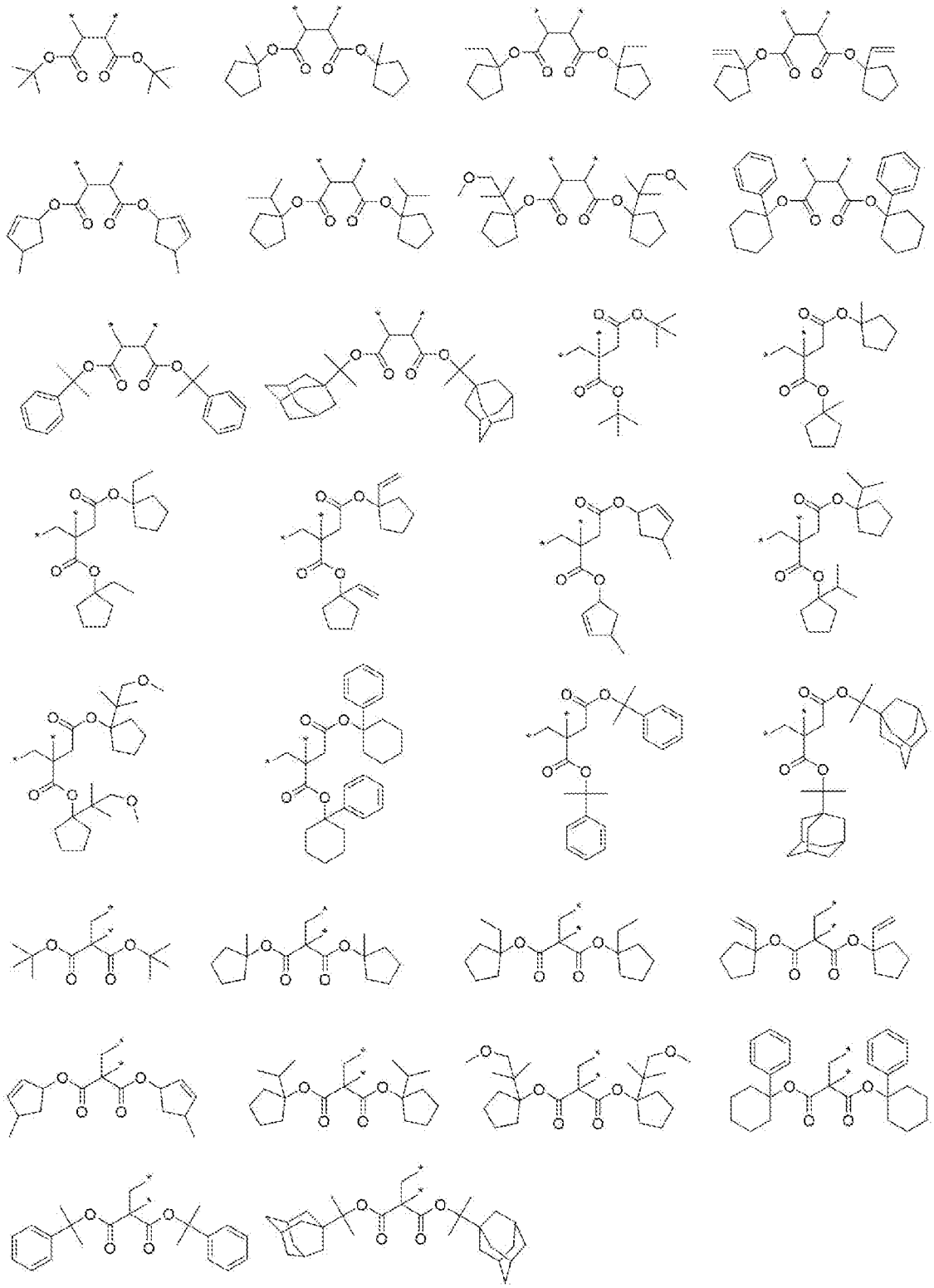
[0051] 繰り返し単位Ｘ１の含有量としては、特定酸分解性樹脂中の全繰り返し単位に対し、１５質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましく、３０質量％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、８５質量％以下が好ましく、７０質量％以下がより好ましく、６５質量％以下が特に好ましい。

特定酸分解性樹脂中、繰り返し単位Ｘ１は、１種単独で含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。

[0052] 以下、繰り返し単位Ｘ１の具体例を以下に示すが、繰り返し単位Ｘ１はこれに制限されない。

[0053]

[化3]



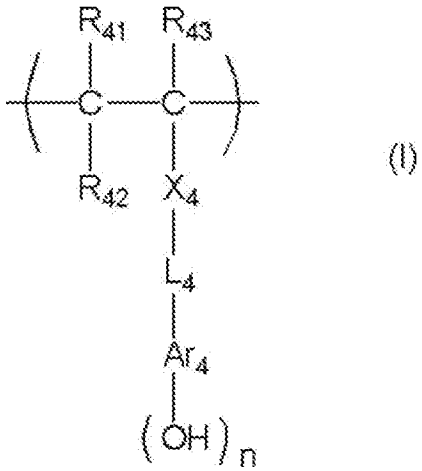
[0054] ＜＜繰り返し単位Ｘ２＞＞

繰り返し単位Ｘ２は、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位である。

繰り返し単位Ｘ２中のフェノール性水酸基の個数としては特に制限されないが、例えば、１～５個であり、１～３個が好ましい。なお、フェノール性水酸基とは、芳香環に直接結合した水酸基を意図する。ここでいう芳香環には、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環のいずれもが含まれる。

[0055] 繰り返し単位Ｘ２の一態様としては、式（Ｉ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0056] [化4]



(I)

[0057] 式（Ｉ）中、

R_{41}、R_{42}、及びR_{43}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は、単結合又はアルキレン基を表す。

X_4は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮR_{64}－を表す。

R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

ｎは、１～５の整数を表す。

[0058] R_{41}、R_{42}、及びR_{43}で表される置換基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表すのが好ましい。

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

[0059] 式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及びR_{43}のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。なかでも、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素数３～８個で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

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

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

[0060] L_4におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及びオクチレン基等の炭素数１～８のアルキレン基が好ましい。

[0061] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表す。ｎが１である場合における２価の芳香環基は、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及びアントラセニレン基等の炭素数６～１８のアリーレン基、又はチオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及びチアゾール環等のヘテロ環を含む２価の芳香環基が好ましい。なお、上記芳香環基は、置換基を有していてもよい。

[0062] ｎが２以上の整数である場合における（ｎ＋１）価の芳香環基の具体例としては、２価の芳香環基の上記した具体例から、（ｎ－１）個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

（ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0063] $Ａｒ_4$としては、炭素数６～１８の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及びビフェニレン環基がより好ましい。

式（Ｉ）で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、$Ａｒ_4$は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0064] $Ｘ_4$により表される－ＣＯＮＲ$_{64}$－（$Ｒ_{64}$は、水素原子又はアルキル基を表す）における$Ｒ_{64}$のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、及びドデシル基等の炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、炭素数８以下のアルキル基が好ましい。

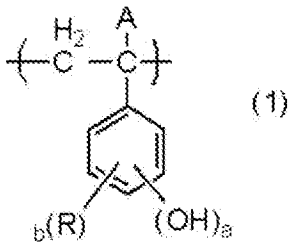
$Ｘ_4$としては、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮＨ－が好ましく、単結合、又は－ＣＯＯ－がより好ましい。

[0065] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、及び（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニル基、アラルキル基、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、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、及びニトロ基が挙げられる。置換基の炭素数は８以下が好ましい。

[0066] 式（Ｉ）で表され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であるのが好ましく、下記式（Ｃ）で表される繰り返し単位であるのがより好ましい。

[0067]

[化5]



(1)

[0068] 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いてもよい。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。

ａは、１～５の整数を表し、１～３の整数を表すのが好ましい。

ｂは、０～（５－ａ）の整数を表す。

[0069] Ａで表されるアルキル基、シクロアルキル基、及びハロゲン原子としては、式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及びR_{43}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、及びハロゲン原子の好適態様と同じである。

[0070] Ｒで表されるアルキル基、シクロアルキル基、及びハロゲン原子としては、式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及びR_{43}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、及びハロゲン原子の好適態様と同じである。

Ｒで表されるアリール基としては、炭素数６～１５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く、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

Ｒで表されるアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

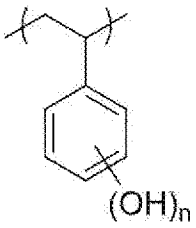
Ｒで表されるアラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、及びアルキルオキシカルボニル基中のアル

キル基部分の炭素数としては特に制限されないが、１～１２が好ましく、１～６がより好ましい。

Ｒで表されるアリールオキシカルボニル基及びアラルキル中のアリール基部分としては、Ｒで表されるアリール基と同様のものが挙げられる。

Ｒとしては、なかでも、水素原子が好ましい。

[0071] [化6]



(C)

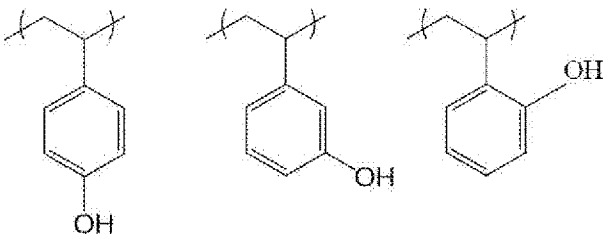
式中、ｎは、１～５の整数を表す。

[0072] 繰り返し単位Ｘ２の含有量は、特定酸分解性樹脂中の全繰り返し単位に対し、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。また、その上限値としては、６０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましく、４５質量％以下が更に好ましく、４０質量％以下が特に好ましい。

特定酸分解性樹脂中、繰り返し単位Ｘ２は、１種単独で含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。

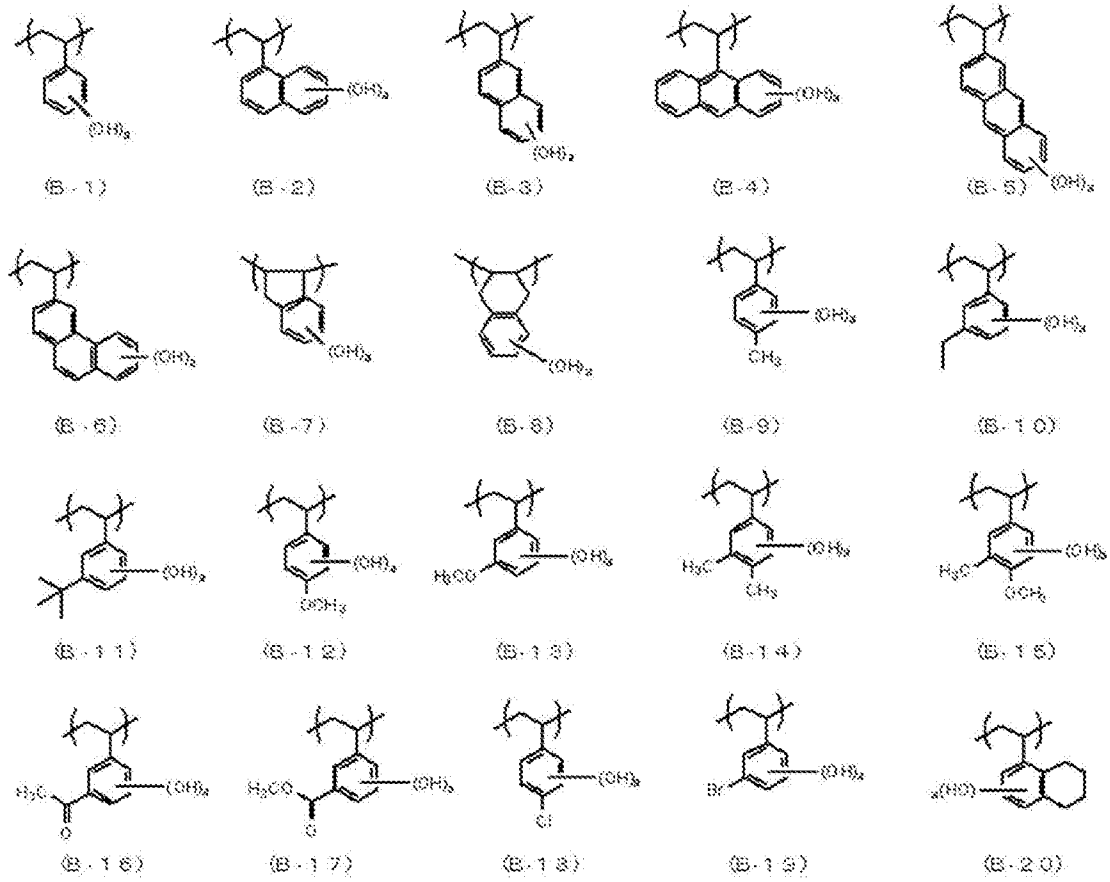
[0073] 以下、繰り返し単位Ｘ２を以下に例示する。式中、ａは１又は２を表す。

[0074] [化7]

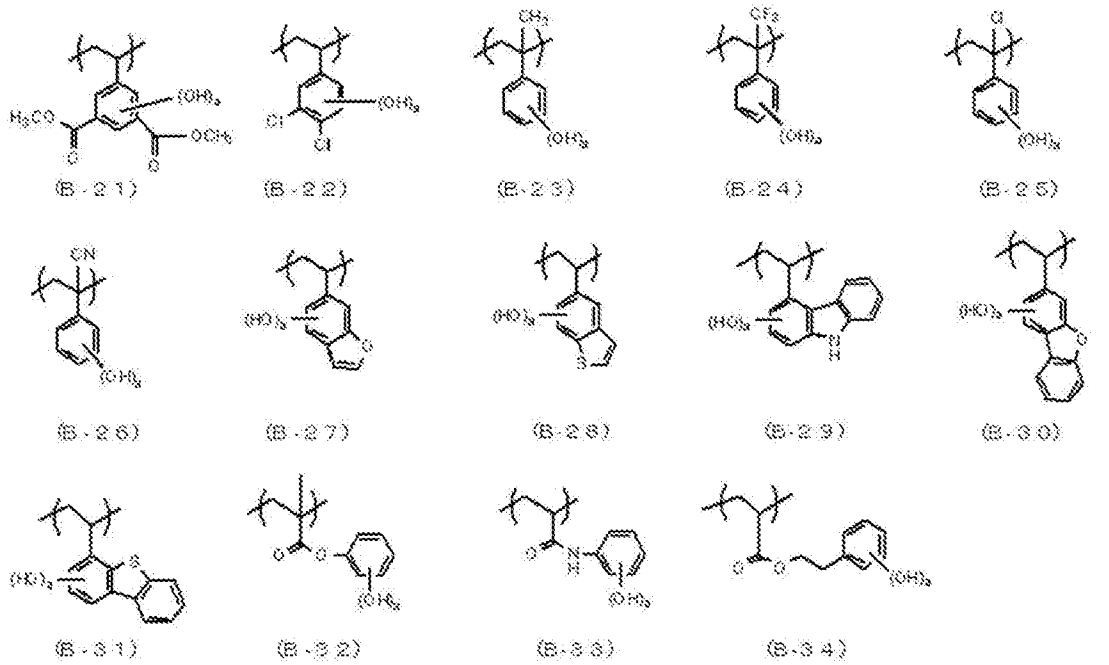


[0075]

[化8]

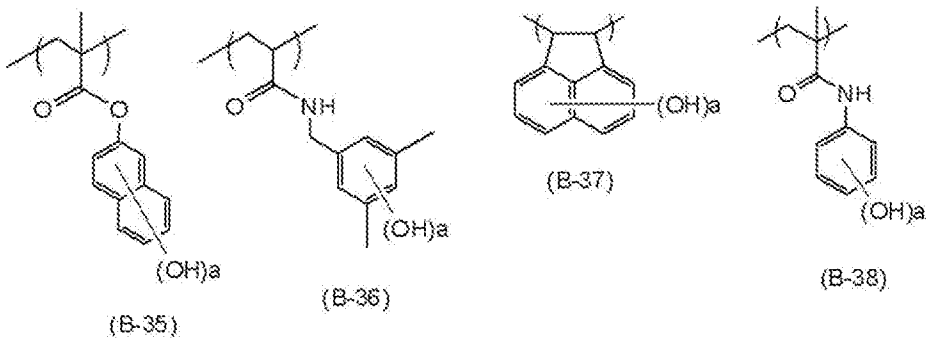


[0076] [化9]



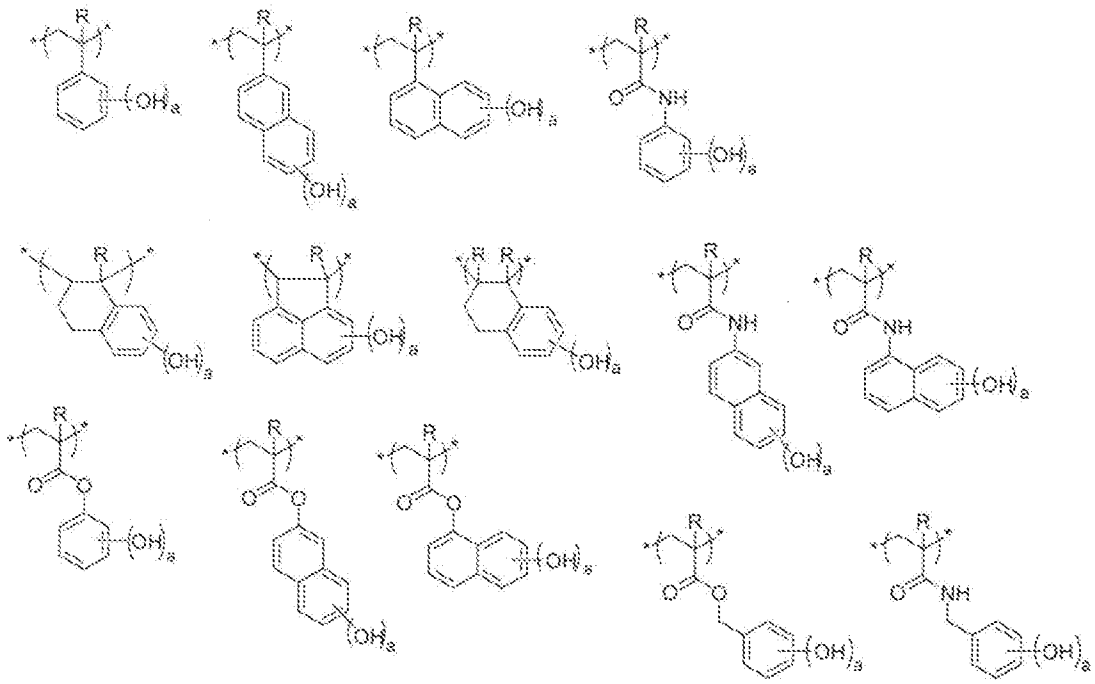
[0077]

[化10]



[0078] 以下、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。

[0079] [化11]



[0080] ＜＜他の繰り返し単位＞＞

特定酸分解性樹脂は、上述した繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

他の繰り返し単位としては、例えば、上述した繰り返し単位Ｘ１以外の他の酸分解性基を有する繰り返し単位が挙げられる。

[0081] ＜繰り返し単位Ｘ１以外の他の酸分解性基を有する繰り返し単位＞

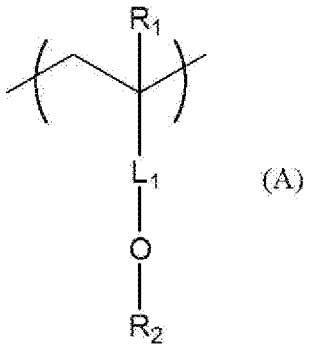
特定酸分解性基は、上述した繰り返し単位Ｘ１以外の他の酸分解性基を有する繰り返し単位（以下「他の酸分解性基を有する繰り返し単位」ともいう

。）を含んでいてもよい。

他の酸分解性基を有する繰り返し単位とは、上述した繰り返し単位Ｘ１には該当しない繰り返し単位（言い換えると、酸分解性基を１個のみ有する繰り返し単位）を意図する。

他の酸分解性基を有する繰り返し単位の一態様としては、下記式（Ａ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0082] [化12]



(A)

[0083] 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。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のが好ましい。

L_1は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい２価の連結基としては、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。なかでも、L_1としては、－ＣＯ－、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、酸の作用によりR_2が脱離することで生成し得る酸基のｐＫａをより低くできる点で、－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、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

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

[0084] R_1は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子が有していてもよいアルキル基、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。

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

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

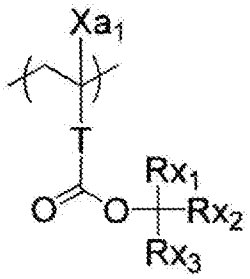
上記アルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0085] 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、上述した繰り返し単位Ｘ１が有していてもよい式（Ｙ１）～（Ｙ４）で表される脱離基が挙げられ、好適態様も同じである。

[0086] また、他の酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式（ＡＩ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0087]

[化13]



（ＡＩ）

[0088] 式（ＡＩ）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～Rx_3は、各々独立に、アルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又はアリール（単環若しくは多環）基を表す。但し、Rx_1～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～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～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。

[0089] 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。

[0090] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、及び－Ｏ－Ｒｔ－基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基、又はシクロアルキレン基を表す。

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

[0091] Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$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。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のアリール基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の１つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式（ＡＩ）で表される繰り返し単位は、例えば、Ｒｘ$_1$がメチル基又はエチル基であり、Ｒｘ$_2$とＲｘ$_3$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。

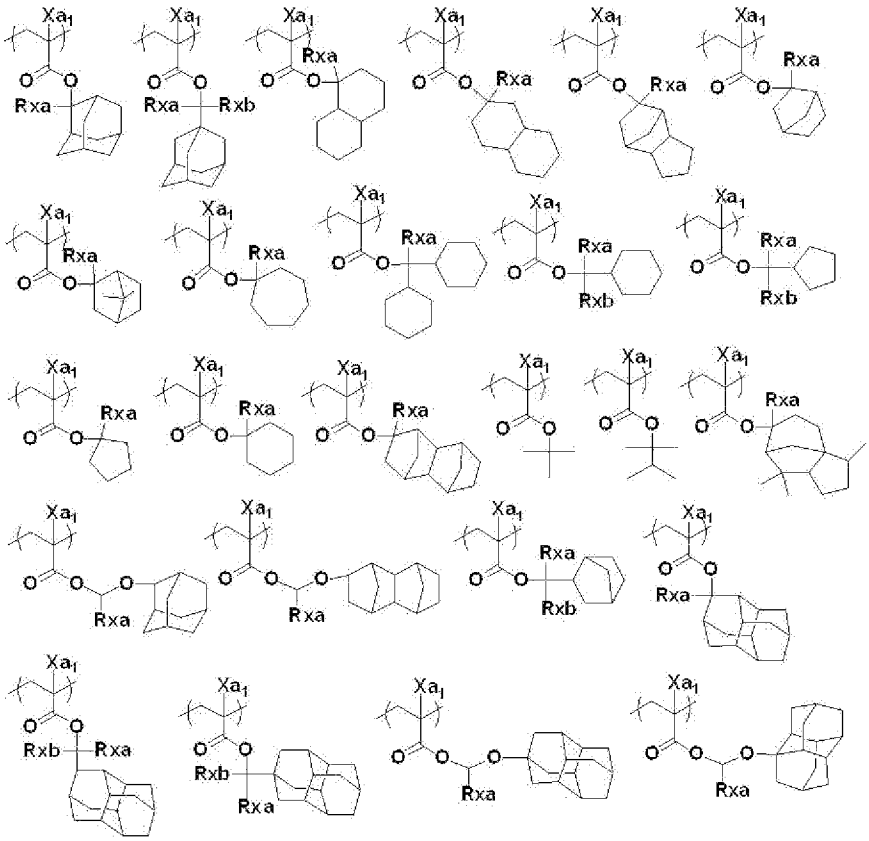
[0092] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（

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）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、８以下が好ましい。

[0093] 式（ＡＩ）で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル系繰り返し単位（Xa_1が水素原子又はメチル基を表し、且つ、Ｔが単結合を表す繰り返し単位）である。

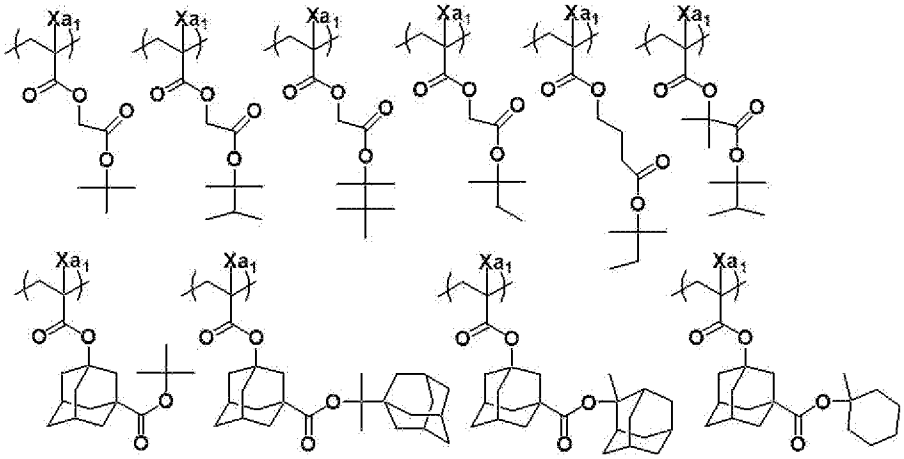
[0094] 他の酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、Xa_1はＨ、CH_3、CF_3、及びCH_2OHのいずれか、Ｒｘａ及びＲｘｂはそれぞれ炭素数１～５の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0095] [化14]

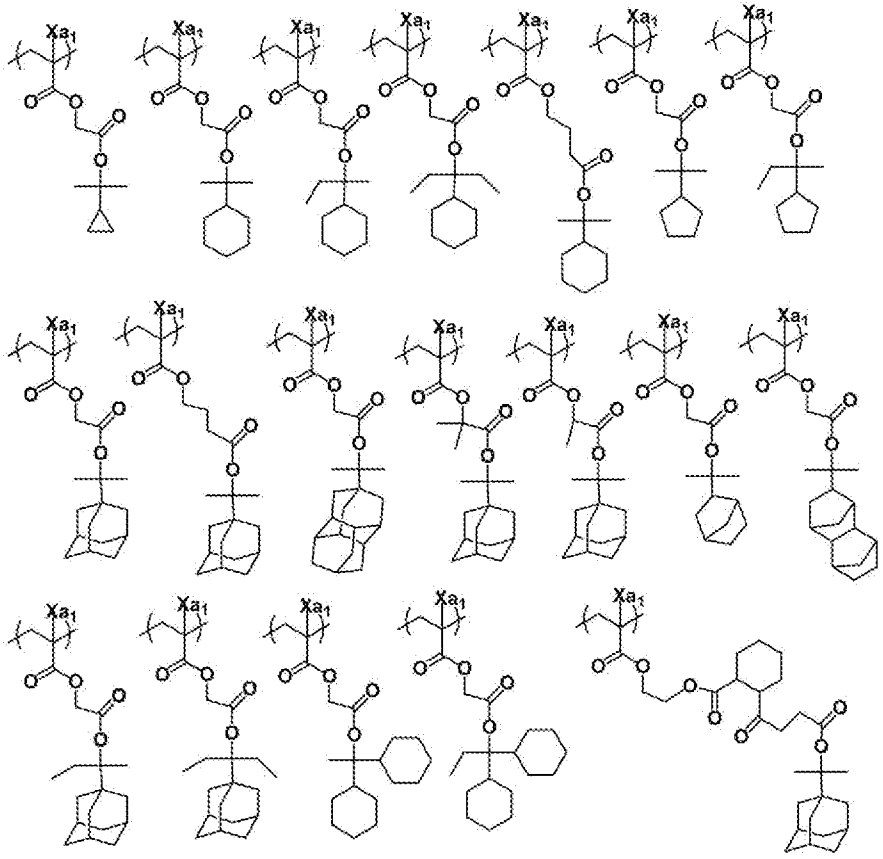


[0096]

[化15]

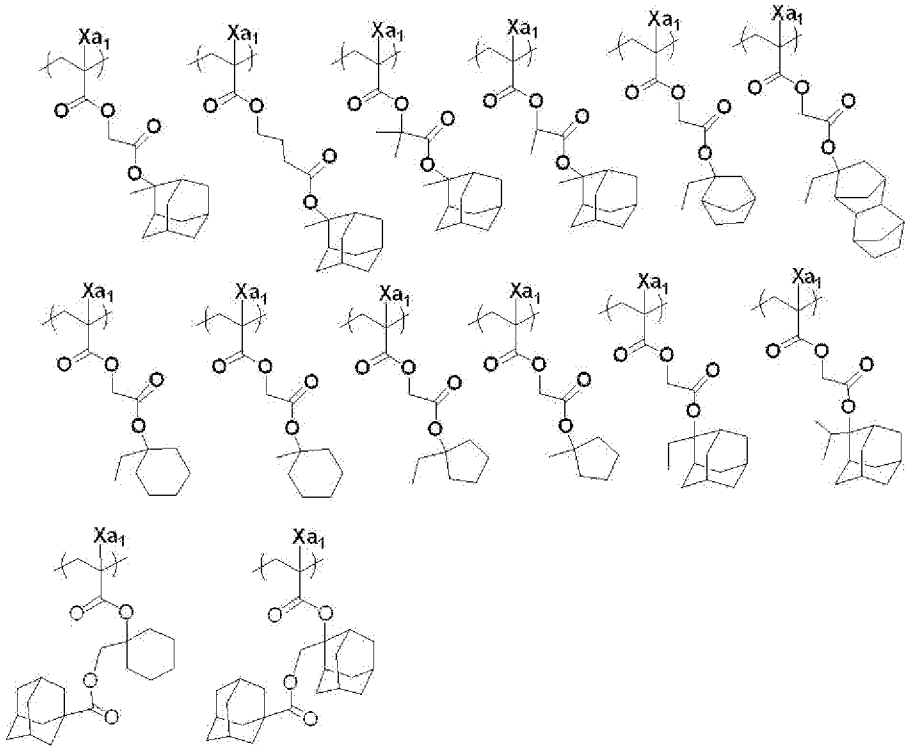


[0097] [化16]

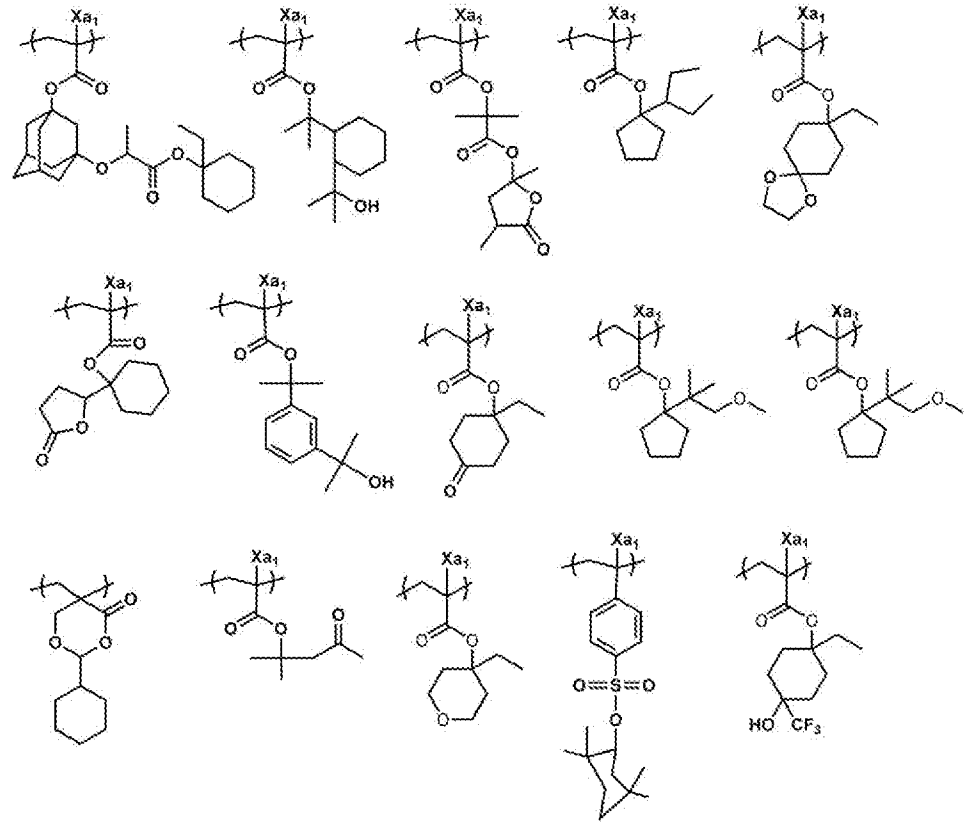


[0098]

[化17]

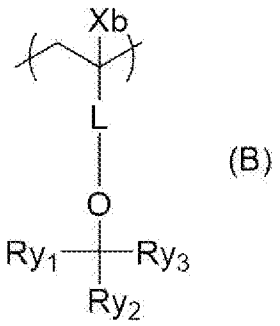


[0099] [化18]



[0100] また、他の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であるのも好ましい。

[0101] [化19]



(B)

[0102] 式（Ｂ）において、

Ｘｂ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もよい２価の連結基を表す。

Ry_1、Ry_2、及びRy_3は、各々、上述した繰り返し単位Ｘ１が有していてもよい式（Ｙ５）で表される脱離基中のRy_1、Ry_2、及びRy_3と同義であり、好適態様も同じである。

[0103] Ｘｂ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。Ｘｂ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。

[0104] Ｌの２価の連結基としては、－Ｒｔ－基、－ＣＯ－基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－ＣＯ－基、－Ｒｔ－ＣＯ－基、及び－Ｏ－Ｒｔ－基が挙げられる。式中、Ｒｔ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、－Ｒｔ－基、－ＣＯ－基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－ＣＯ－基、又は、－Ｒｔ－ＣＯ－基が好ましい。Ｒｔは、例えば、ハロゲン原子、水酸基、及びアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0105] なお、式（Ｂ）中の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）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、８以下が好ましい。

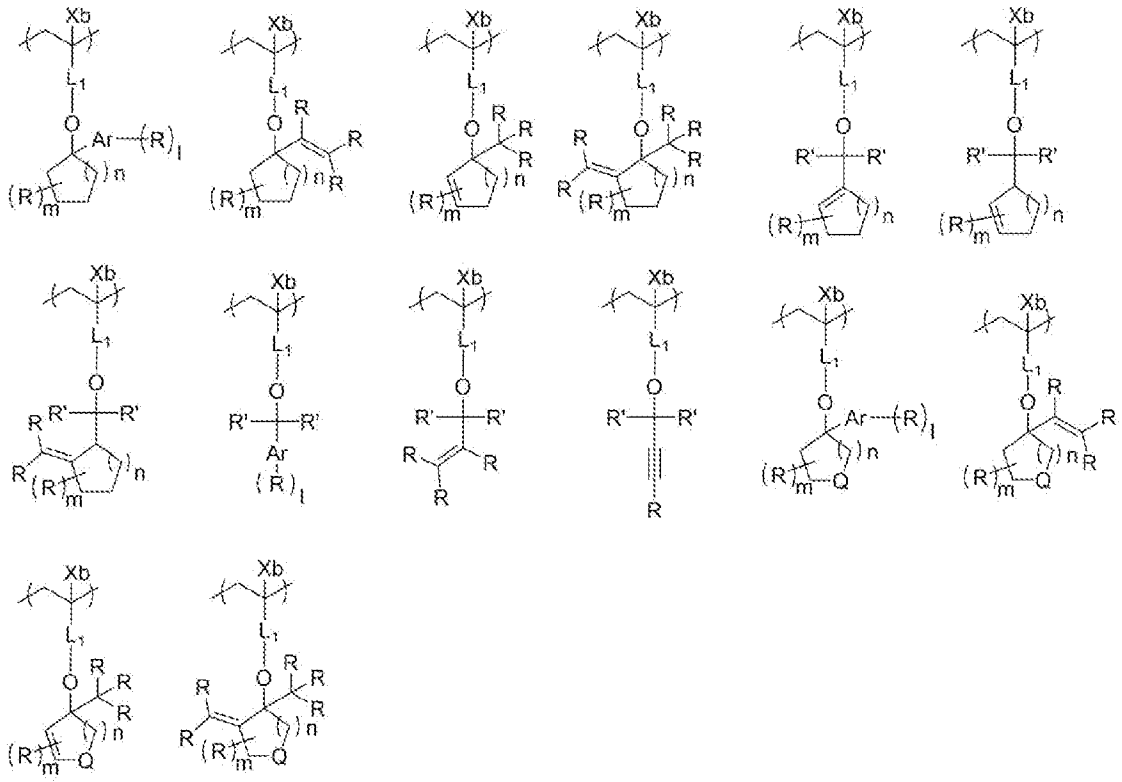
[0106] 式（Ｂ）で表される繰り返し単位としては、酸分解性（メタ）アクリル酸３級エステル系繰り返し単位（Ｘｂが水素原子又はメチル基を表し、且つ、Ｌが－ＣＯ－基を表す繰り返し単位）、酸分解性ヒドロキシスチレン３級アルキルエーテル系繰り返し単位（Ｘｂが水素原子又はメチル基を表し、且つ、Ｌがフェニル基を表す繰り返し単位）、又は、酸分解性スチレンカルボン酸３級エステル系繰り返し単位（Ｘｂが水素原子又はメチル基を表し、且つ、Ｌが－Ｒｔ－ＣＯ－基（Ｒｔは芳香環基）を表す繰り返し単位）であるのが好ましい。

[0107] 式（Ｂ）で表される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。

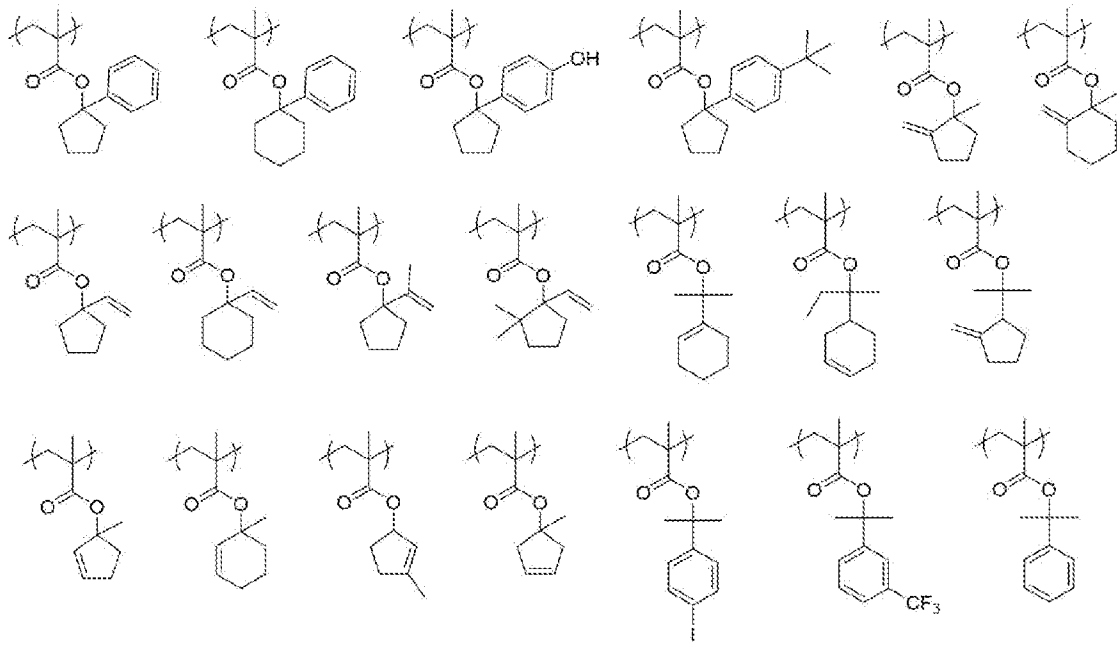
なお、式中、Ｘｂ及びL_1は上記式（Ｂ）中のＸｂ及びＬと同義である。また、Ａｒは芳香環基を表す。Ｒは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’’又は－ＣＯＯＲ’’’：Ｒ’’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基等の置換基を表す。Ｒ’は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、単環若しくは多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、単環若しくは多環のアリール基を表す。Ｑは、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基、$-SO_2-$基、及び$-SO_3-$基等のヘテロ原子を有する基、ビニリデン基、又はそれら

の組み合わせを表す。ｌ、ｎ、及びｍは、０以上の整数を表す。上限値としては制限されず、例えば、６以下であり、４以下が好ましい。

[0108] [化20]

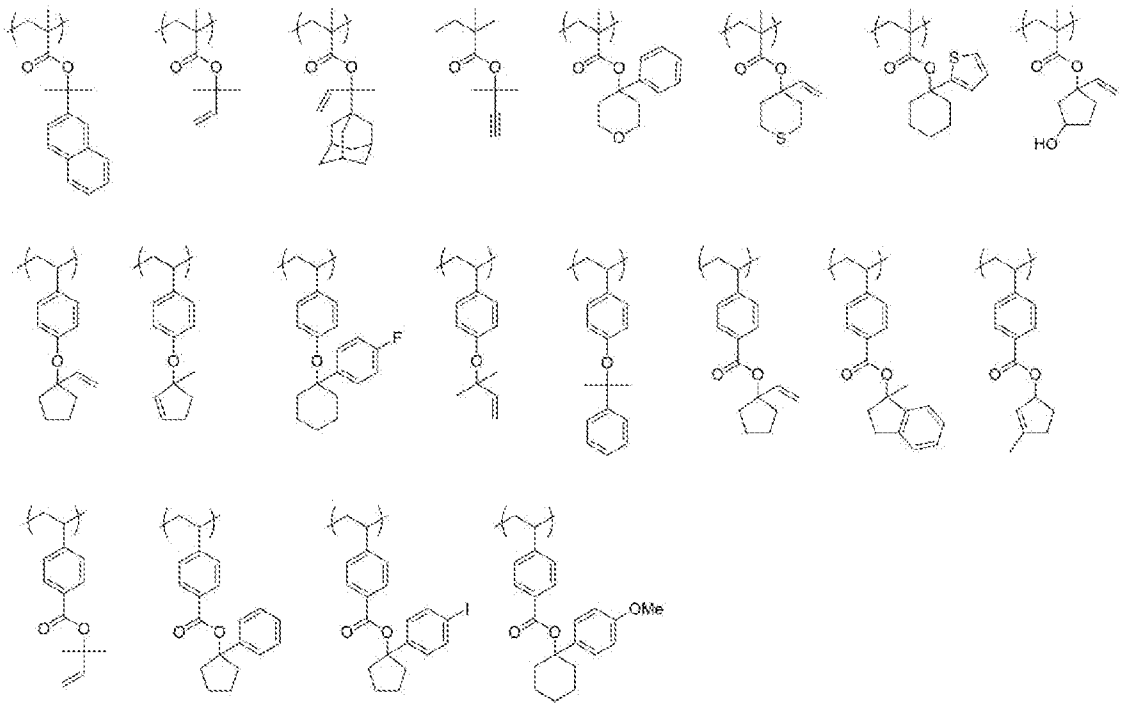


[0109] [化21]

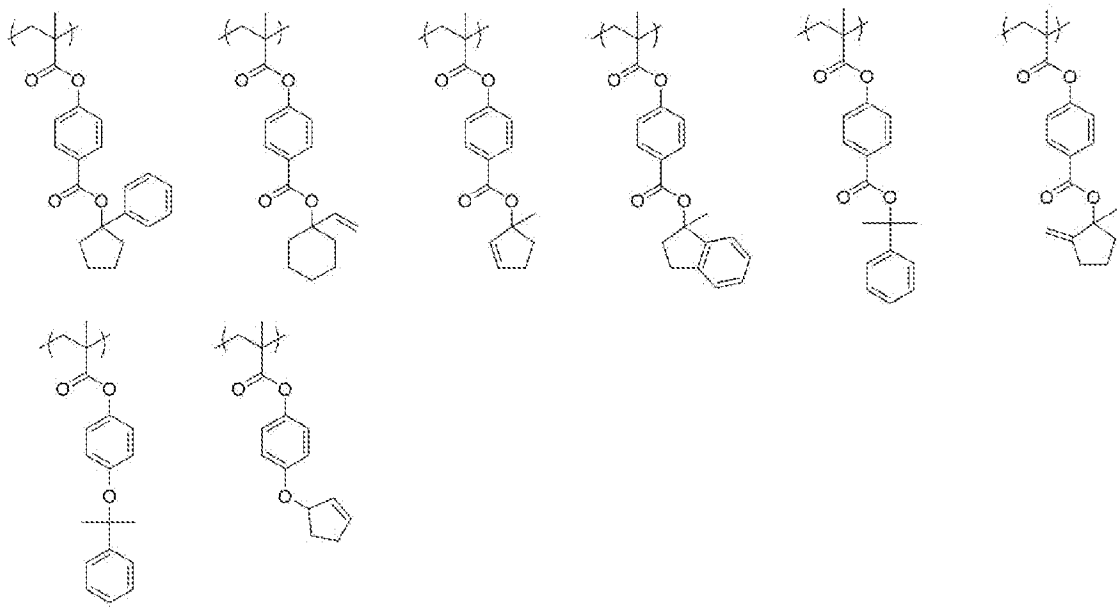


[0110]

[化22]



[0111] [化23]



[0112] 特定酸分解性樹脂が他の酸分解性基を有する繰り返し単位を含む場合、その含有量は、特定酸分解性樹脂中の全繰り返し単位に対して、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、１５質量％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、４０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

[0113] また、特定酸分解性樹脂としては、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、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位

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

（２３）後述する、光酸発生基を有する繰り返し単位

（２４）後述する、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（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位

[0114] レジスト組成物がＥＵＶ露光用又はＥＢ露光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、特定酸分解性樹脂は上記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、レジスト組成物がＥＵＶ露光用又はＥＢ露光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、特定酸分解性樹脂は、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。特定酸分解性樹脂がフッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む場合、特定酸分解性樹脂は、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、特定酸分解性樹脂は、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、レジスト組成物がＥＵＶ露光用又はＥＢ露光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、特定酸分解性樹脂が、芳香族基を有する繰り返し単位を有するのも好ましい。

レジスト組成物がＡｒＦ用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、特定酸分解性樹脂は上記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。

[0115] ＜酸基を有する繰り返し単位＞

特定酸分解性樹脂は、酸基を有する繰り返し単位を有しているのが好ましい。

酸基としては、ｐＫａが１３以下の酸基が好ましい。上記酸基の酸解離定数としては、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。

特定酸分解性樹脂が、ｐＫａが１３以下の酸基を有する場合、特定酸分解性樹脂中における酸基の含有量は特に制限されないが、０．２～６．０ｍｍｏｌ／ｇの場合が多い。なかでも、０．８～６．０ｍｍｏｌ／ｇが好ましく、１．２～５．０ｍｍｏｌ／ｇがより好ましく、１．６～４．０ｍｍｏｌ／ｇが更に好ましい。酸基の含有量が上記範囲内であれば、現像が良好に進行し、形成されるパターン形状に優れ、解像性にも優れる。

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

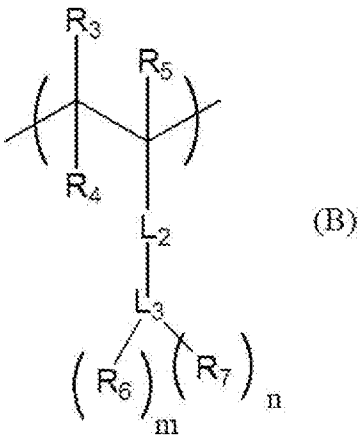
また、上記ヘキサフルオロイソプロパノール基において、フッ素原子の１つ以上（好ましくは１～２つ）がフッ素原子以外の基で置換されてなる基も酸基として好ましい。このような基としては、例えば、－Ｃ（ＣＦ$_3$）（ＯＨ）－ＣＦ$_2$－を含む基が挙げられる。なお、上記－Ｃ（ＣＦ$_3$）（ＯＨ）－ＣＦ$_2$－を含む基は、－Ｃ（ＣＦ$_3$）（ＯＨ）－ＣＦ$_2$－を含む環基であってもよい。

酸基を有する繰り返し単位は、上述の繰り返し単位Ｘ１、上述の繰り返し単位Ｘ２、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。

[0116] 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。

[0117] 酸基を有する繰り返し単位としては、式（Ｂ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0118] [化24]



(B)

[0119] Ｒ$_3$は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基を表す。

フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基としては、－Ｌ$_4$－Ｒ$_8$で表される基が好ましい。Ｌ$_4$は、単結合又はエステル基を表す。Ｒ$_8$は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又はこれらを組み合わ

せた基が挙げられる。

[0120] R_4及びR_5は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0121] L_2は、単結合、エステル基、又は、－ＣＯ－、－Ｏ－、及びアルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい。また、$-CH_2-$がハロゲン原子で置換されていてもよい。）を組み合わせてなる２価の基を表す。

L_3は、（ｎ＋ｍ＋１）価の芳香族炭化水素環基、又は（ｎ＋ｍ＋１）価の脂環式炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、及びナフタレン環基が挙げられる。脂環式炭化水素環基としては、単環であっても、多環であってもよく、例えば、シクロアルキル環基、ノルボルネン環基、及びアダマンタン環基等が挙げられる。

[0122] R_6は、水酸基、カルボキシル基、又はフッ素化アルコール基を表す。

なお、R_6が水酸基の場合、L_3は、（ｎ＋ｍ＋１）価の脂環式炭化水素環基を表すのが好ましい。また、R_6がカルボキシル基を表す場合、L_3は、（ｎ＋ｍ＋１）価の芳香族炭化水素環基を表すのが好ましい。

フッ素化アルコール基としては、下記式（３Ｌ）で表される１価の基であるのが好ましい。

＊－L_{6X}－R_{6X}　　（３Ｌ）

L_{6X}は、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては特に制限されないが、例えば、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＳＯ－、$-SO_2-$、$-NR^A-$、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基が挙げられる。R^Aとしては、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基が挙げられる。また、上記アルキレン基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）及び水酸基等が挙げられる。R_{6X}としては、ヘキサフルオロイソプロパノール基を表す。

[0123] R_7は、ハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原

子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

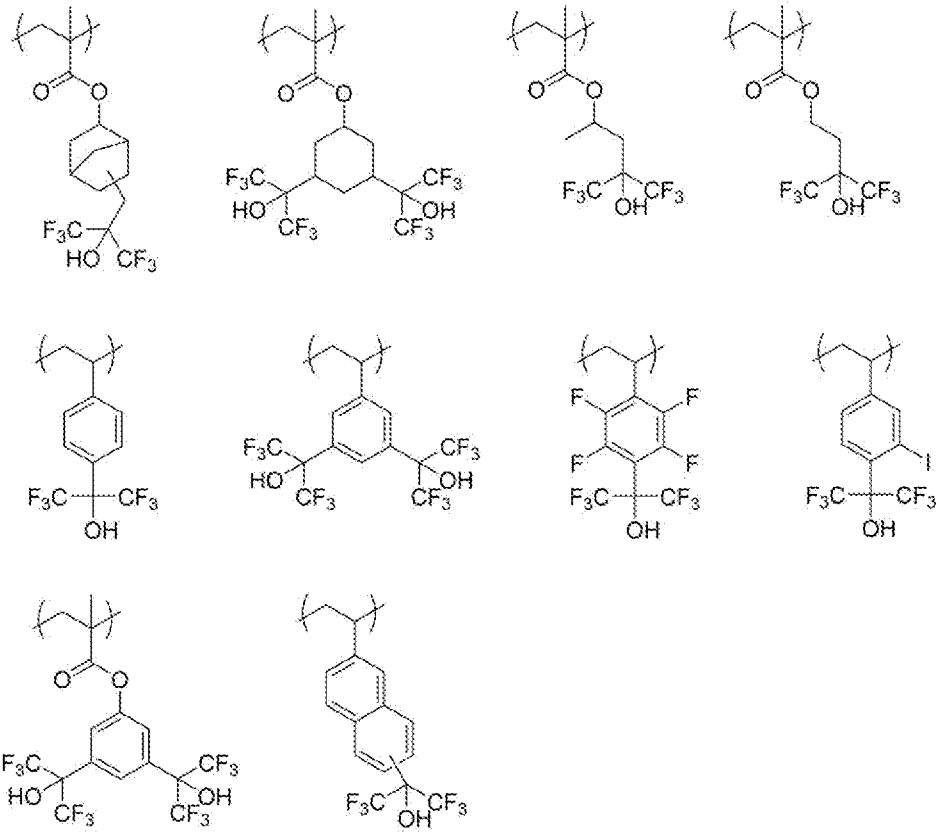
ｍは、１以上の整数を表す。ｍは、１～３の整数が好ましく、１～２の整数が好ましい。

ｎは、０又は１以上の整数を表す。ｎは、１～４の整数が好ましい。

なお、（ｎ＋ｍ＋１）は、１～５の整数が好ましい。

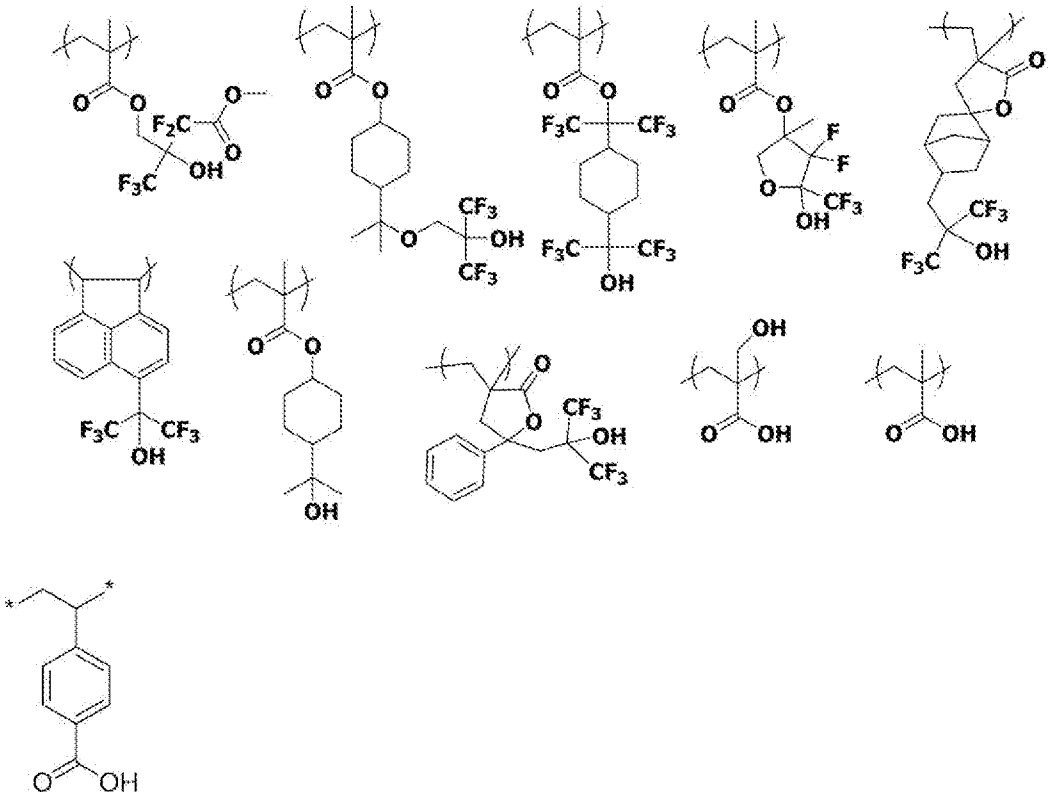
[0124] 酸基を有する繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

[0125] [化25]



[0126]

[化26]



[0127] 特定酸分解性樹脂が酸基を有する繰り返し単位を含む場合、その含有量は、特定酸分解性樹脂中の全繰り返し単位に対し、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。また、その上限値としては、５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましく、３０質量％以下が更に好ましい。

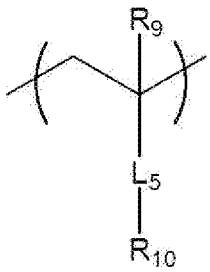
[0128] ＜フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位＞

特定酸分解性樹脂は、上述した＜繰り返し単位Ｘ１＞、＜繰り返し単位Ｘ２＞、＜繰り返し単位Ｘ１以外の他の酸分解性基を有する繰り返し単位＞、及び＜酸基を有する繰り返し単位＞とは別に、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を有していてもよい。また、ここでいう＜フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位＞は、後述の＜ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位＞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。

[0129] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位としては、式（Ｃ）で表

される繰り返し単位が好ましい。

[0130] [化27]



(C)

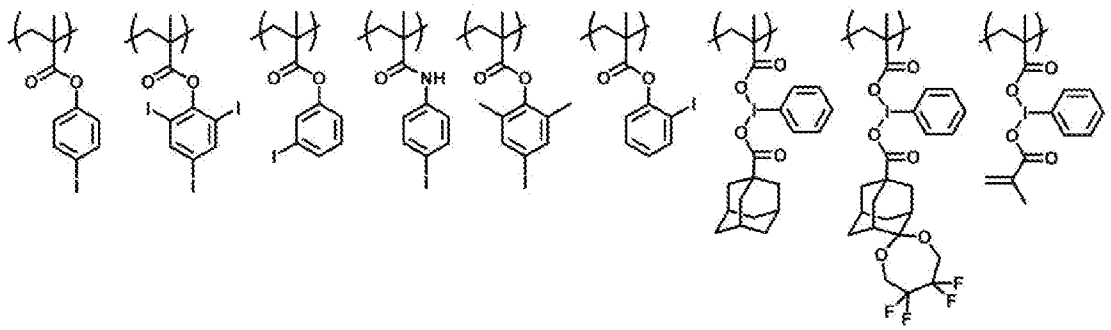
[0131] L_5は、単結合、又はエステル基を表す。

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。

[0132] 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。

[0133] [化28]



[0134] 特定酸分解性樹脂がフッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を含む場合、その含有量は、特定酸分解性樹脂中の全繰り返し単位に対し、１質量％以上が好ましく、５質量％以上がより好ましく、１０質量％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、５０質量％以下が好ましく、４５質量％以下がより好ましく、４０質量％以下が更に好ましい。

なお、上述したように、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位には、＜繰り返し単位Ｘ１＞、＜繰り返し単位Ｘ２＞、＜繰り返し単位Ｘ１

以外の他の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＞は含まれないことから、上記フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量も、＜繰り返し単位Ｘ１＞、＜繰り返し単位Ｘ２＞、＜繰り返し単位Ｘ１以外の他の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＞を除いたフッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量を意図する。

[0135] ＜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＞

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

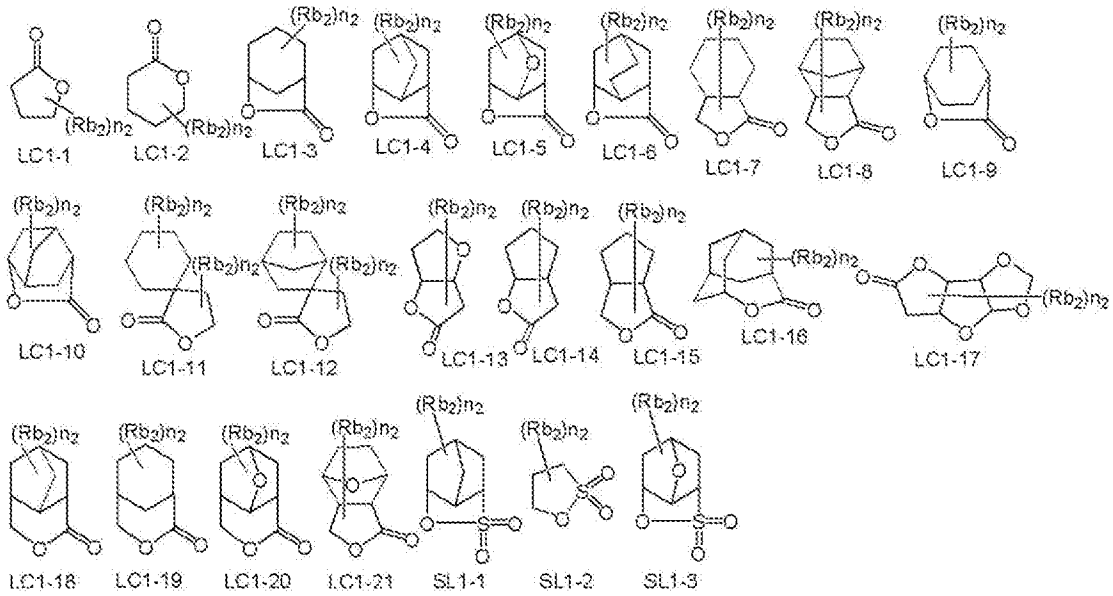
ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位は、水酸基、及びヘキサフルオロプロパノール基等の酸基を有さないのも好ましい。

[0136] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又はビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。

特定酸分解性樹脂は、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、特定酸分解性樹脂の主鎖を構成してもよい。

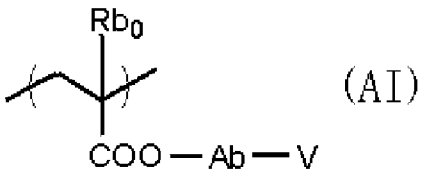
[0137] [化29]



[0138] 上記ラクトン構造又はスルトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、及び酸分解性基等が挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するＲｂ$_2$は、異なっていてもよく、また、複数存在するＲｂ$_2$同士が結合して環を形成してもよい。

[0139] 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有する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等が挙げられる。

[0140] [化30]



(AI)

[0141] 式（ＡＩ）中、Ｒｂ$_0$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。

Rb_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。

Rb_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。Rb_0は、水素原子又はメチル基が好ましい。

Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。なかでも、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。

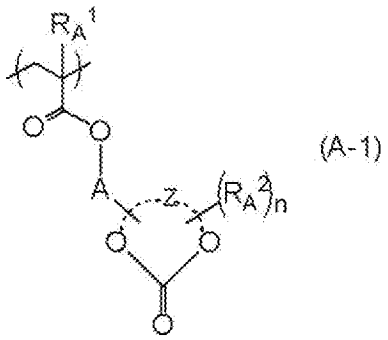
[0142] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位に、光学異性体が存在する場合、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。１種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）は９０以上が好ましく、９５以上がより好ましい。

[0143] カーボネート基としては、環状炭酸エステル基が好ましい。

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

[0144]

[化31]



(A-1)

[0145] 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いてもよい。

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

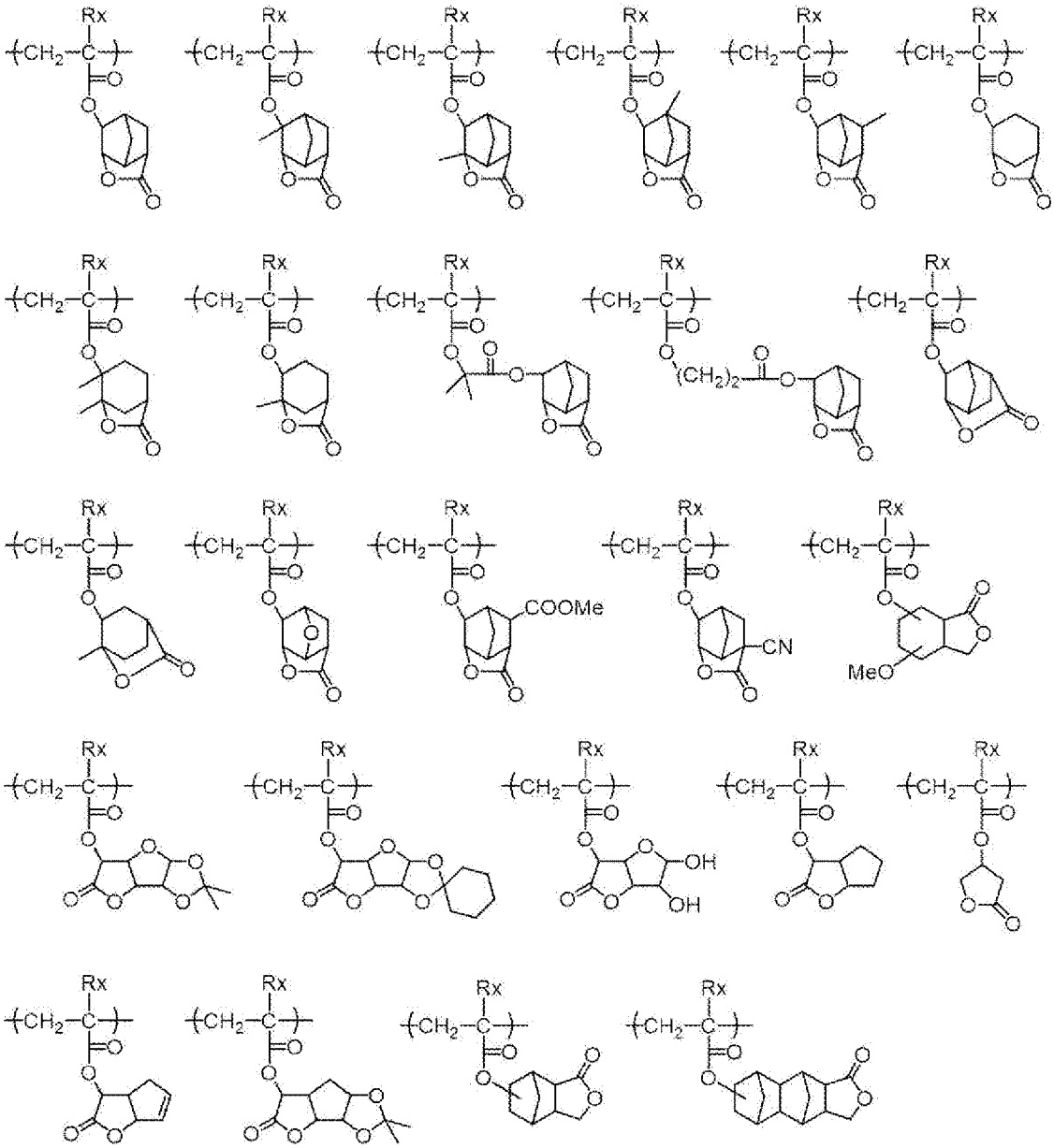
Ｚは、式中の－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－で表される基と共に単環又は多環を形成する原子団を表す。

[0146] ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0147]

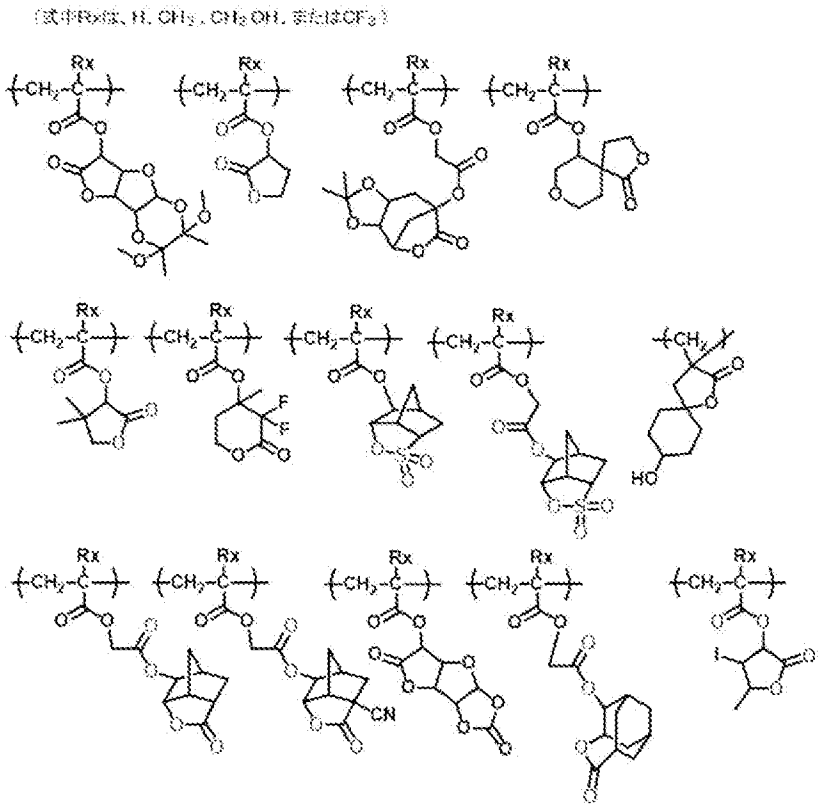
[化32]

（式中RxはH、CH_3、CH_2OH、または CF_3）

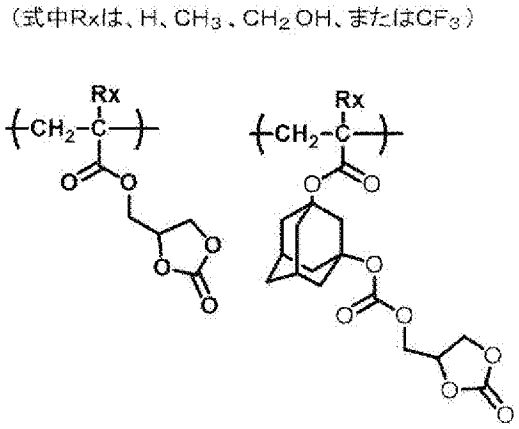


[0148]

[化33]



[0149] [化34]



[0150] 特定酸分解性樹脂が、ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位を含む場合、その含有量は、特定酸分解性樹脂中の全繰り返し単位に対し、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。また、その上限値としては、５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましく、３０質量％以下が更に好ましい。

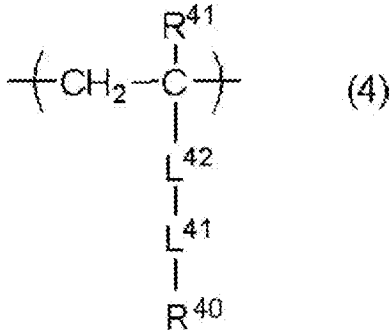
[0151] ＜光酸発生基を有する繰り返し単位＞

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

この場合、この光酸発生基を有する繰り返し単位が、上述した光酸発生剤に当たると考えることができる。

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

[0152] [化35]

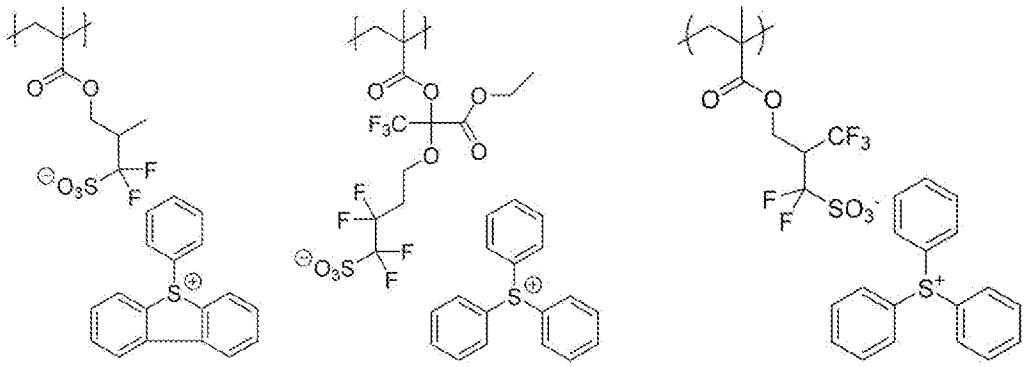


(4)

[0153] 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り返し単位を以下に例示する。

[0154] [化36]



[0155] 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［００

９４］に記載された繰り返し単位が挙げられる。

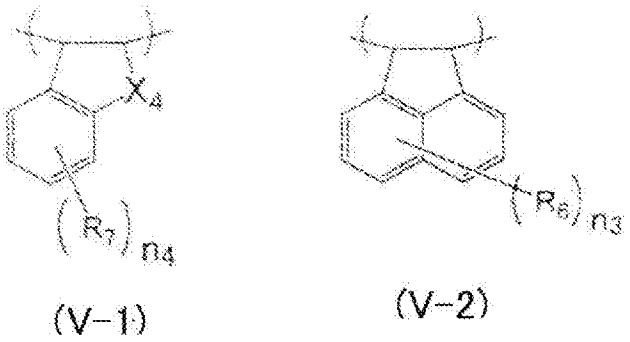
[0156] 特定酸分解性樹脂が光酸発生基を有する繰り返し単位を含む場合、その含有量は、特定酸分解性樹脂中の全繰り返し単位に対して、１質量％以上が好ましく、２質量％以上がより好ましい。また、その上限値としては、２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下が更に好ましい。

[0157] ＜式（Ｖ－１）又は下記式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位＞

特定酸分解性樹脂は、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。

[0158] [化37]



[0159] 式中、

R_6及びR_7は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ又は－ＣＯＯＲ：Ｒは炭素数１～６のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。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としては、例えば、

国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落［０１００］に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0160] ＜主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位＞

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

なお、本明細書において、特定酸分解性樹脂等のポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）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Ｔｇを、Ｂｉｃｅｒａｎｏ法によりそれぞれ算出する。以後、算出されたＴｇを、「繰り返し単位のＴｇ」という。次に、ポリマー中の全繰り返し単位に対する、各繰り返し単位の質量割合（％）を算出する。次に、Ｆｏｘの式（Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｌｅｔｔｅｒｓ ６２（２００８）３１５２等に記載）を用いて各質量割合におけるＴｇを算出して、それらを総和して、ポリマーのＴｇ（℃）とする。

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

[0161] 特定酸分解性樹脂のＴｇを大きくする（好ましくは、Ｔｇを９０℃超とする）には、特定酸分解性樹脂の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。特定酸分解性樹脂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）主鎖近傍への特定酸分解性樹脂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

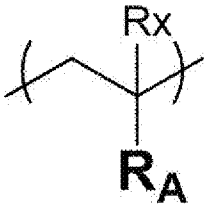
なお、特定酸分解性樹脂は、ホモポリマーのＴｇが１３０℃以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

なお、ホモポリマーのＴｇ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Ｔｇ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Ｔｇが１３０℃以上を示す繰り返し単位に該当する。

[0162] （式（Ａ）で表される繰り返し単位）

上記（ａ）の具体的な達成手段の一例としては、特定酸分解性樹脂に式（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。

[0163] [化38]



(A)

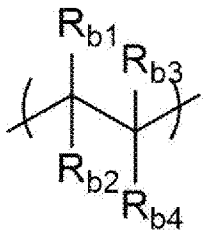
[0164] 式（Ａ）、R_Aは、多環構造を有する基を表す。R_xは、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。多環構造を有する基とは、複数の環構造を有する基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

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

[0165] （式（Ｂ）で表される繰り返し単位）

上記（ｂ）の具体的な達成手段の一例としては、特定酸分解性樹脂に式（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。

[0166] [化39]



(B)

[0167] 式（Ｂ）中、R_{b1}～R_{b4}は、各々独立に、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。

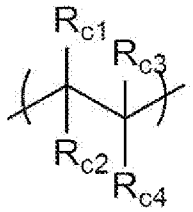
また、有機基のいずれも繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基ではない場合、有機基の少なくとも２つ以上は、水素原子を除く構成原子の数が３つ以上である置換基である。

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

[0168] （式（Ｃ）で表される繰り返し単位）

上記（ｃ）の具体的な達成手段の一例としては、特定酸分解性樹脂に式（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。

[0169] [化40]



(C)

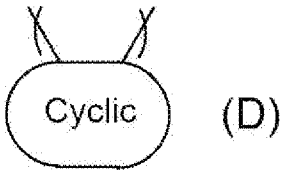
[0170] 式（Ｃ）中、R_{c1}～R_{c4}は、各々独立に、水素原子又は有機基を表し、R_{c1}～R_{c4}のうち少なくとも１つが、主鎖炭素から原子数３以内に水素結合性の水素原子を有する基である。なかでも、特定酸分解性樹脂の主鎖間の相互作用を誘発するうえで、原子数２以内（より主鎖近傍側）に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

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

[0171] （式（Ｄ）で表される繰り返し単位）

上記（ｄ）の具体的な達成手段の一例としては、特定酸分解性樹脂に式（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。

[0172] [化41]



(D)

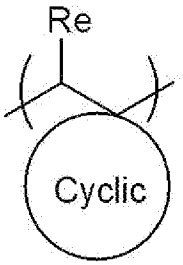
[0173] 式（Ｄ）中、「ｃｙｌｉｃ」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

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

[0174] （式（Ｅ）で表される繰り返し単位）

上記（ｅ）の具体的な達成手段の一例としては、特定酸分解性樹脂に式（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。

[0175] [化42]



(E)

[0176] 式（Ｅ）中、Ｒｅは、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。

「ｃｙｌｉｃ」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具体例としては、国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落［０１３１］～［０１３３］に記載のものが挙げられる。

[0177] ＜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＞

特定酸分解性樹脂は、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。

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

[0178] 特定酸分解性樹脂は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

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

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

[0179] 特定酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、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。

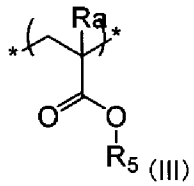
[0180] ＜脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位＞

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

[0181] ＜水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位＞

特定酸分解性樹脂は、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0182] [化43]



[0183] 式（ＩＩＩ）中、R_5は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

Ｒａは水素原子、アルキル基又は$-CH_2-O-Ra_2$基を表す。式中、Ra_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

[0184] R_5が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、例えば、炭素数３～１２（より好ましくは炭素数３～７）のシクロアルキル基、又は炭素数３～１２のシクロアルケニル基が挙げられる。

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

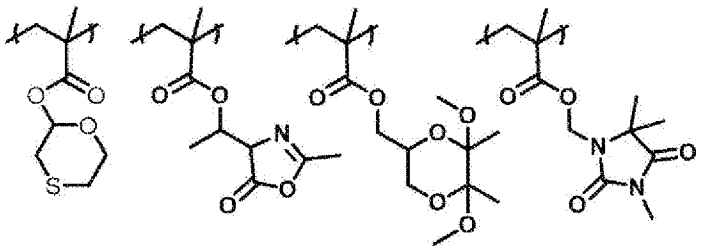
[0185] ＜他の繰り返し単位＞

更に、特定酸分解性樹脂は、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。

例えば特定酸分解性樹脂は、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。

[0186] [化44]



[0187] 特定酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0188] 特定酸分解性樹脂としては、（特に、組成物がＡｒＦ露光用のレジスト組成物として用いられる場合）繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されるのも好ましい。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができ、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の５０質量％以下であることが好ましい。

[0189] 特定酸分解性樹脂は、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、特定酸分解性樹脂の重量平均分子量は、１，０００～２００，０００が好ましく、３，０００～２０，０００がより好ましく、５，０００～１５，０００が更に好ましい。特定酸分解性樹脂の重量平均分子量を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化をより一層抑制できる。また、現像性の劣化、及び粘度が高くなって製膜性が劣化することもより一層抑制できる。

特定酸分解性樹脂の分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、１～３が好ましく、１．２～３．０がより好ましく、１．２～２．０が更に好ましい。分散度が小さいものほど、解像度、及びレジスト形状がより優れ、更に、レジストパターンの側壁がよりスムーズであり、ラフネス性にもより優れる。

[0190] ＜＜＜特定酸分解性樹脂以外の他の酸分解性樹脂＞＞＞

レジスト組成物は、特定酸分解性樹脂以外の他の酸分解性樹脂を含んでいてもよい。他の酸分解性樹脂としては、例えば、酸分解性基を２個以上有する繰り返し単位を含まず、酸分解性基を１個のみ有する繰り返し単位を含む酸分解性樹脂、及び、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含まない酸分解性樹脂等が挙げられる。

[0191] 〔光酸発生剤〕

レジスト組成物は、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（光酸発生剤）を含んでいてもよい。

光酸発生剤としては特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、化合物（Ｉ）及び（ＩＩ）からなる群から選ばれる１種以上（特定光酸発生剤）を含むのが好ましい。

なお、レジスト組成物は、特定光酸発生剤以外の他の光酸発生剤（以下「他の光酸発生剤」ともいう）を含んでいてもよい。

以下において、まず、特定光酸発生剤（化合物（Ｉ）及び（ＩＩ））につ

いて説明する。

[0192] ＜＜＜特定光酸発生剤＞＞＞

＜＜化合物（Ｉ）＞＞

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

構造部位Ｘ：アニオン部位A_1^-とカチオン部位M_1^+とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によってHA_1で表される第１の酸性部位を形成する構造部位

構造部位Ｙ：アニオン部位A_2^-とカチオン部位M_2^+とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によってHA_2で表される第２の酸性部位を形成する構造部位

但し、化合物（Ｉ）は、下記条件Ｉを満たす。

[0193] 条件Ｉ：上記化合物（Ｉ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+及び上記構造部位Ｙ中の上記カチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩ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ａ１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ａ２を有し、且つ、上記酸解離定数ａ１よりも上記酸解離定数ａ２の方が大きい。

[0194] 以下において、条件Ｉをより具体的に説明する。

化合物（Ｉ）が、例えば、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を１つと、上記構造部位Ｙに由来する上記第２の酸性部位を１つ有する酸を発生する化合物である場合、化合物ＰＩは「HA_1とHA_2を有する化合物」に該当する。

このような化合物ＰＩの酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２とは、より具体的に説明すると、化合物ＰＩの酸解離定数を求めた場合において、化合物

ＰＩが「A_1^-とHA_2を有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ１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ｐＫａが酸解離定数ａ２である。

[0195] また、化合物（Ｉ）が、例えば、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つと、上記構造部位Ｙに由来する上記第２の酸性部位を１つ有する酸を発生する化合物である場合、化合物ＰＩ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ＰＩの酸解離定数を求めた場合、化合物ＰＩ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ａ１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ａ２に該当する。つまり、このような化合物ＰＩ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ａ１のうち最も大きい値よりも、酸解離定数ａ２の値の方が大きい。なお、化合物ＰＩ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ａａ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ａｂとしたとき、ａａ及びａｂの関係は、ａａ＜ａｂを満たす。

[0196] 酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２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ＰＩとは、化合物（Ｉ）に活性光線又は放射線を照射した場合に、発生する酸に該当する。

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

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

[0197] 形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ１（酸解離定数ａ１が複数存在する場合はその最大値）と酸解離定数ａ２との差は、０．１以上が好ましく、０．５以上がより好ましく、１．０以上が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１（酸解離定数ａ１が複数存在する場合はその最大値）と酸解離定数ａ２との差の上限値は特に制限されないが、例えば、１６以下である。

[0198] また、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ２は、例えば、２０以下であり、１５以下が好ましい。なお、酸解離定数ａ２の下限値としては、－４．０以上が好ましい。

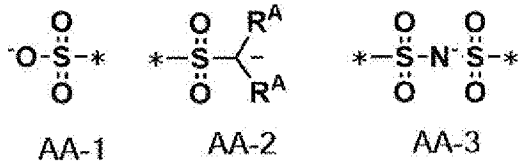
[0199] また、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ１は、２．０以下が好ましく、０以下がより好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－２０．０以上が好ましい。

[0200] アニオン部位A_1^-及びアニオン部位A_2^-は、負電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位であり、例えば、以下に示す式（ＡＡ－１）～（ＡＡ－３）及び式（ＢＢ－１）～（ＢＢ－６）からなる群から選ばれる構造部位が挙げられる。アニオン部位A_1^-としては、酸解離定数の小さい酸性部位を形成し得るものが好ましく、なかでも、式（ＡＡ－１）～（ＡＡ－３）のいずれかであるのが好ましい。また、アニオン部位A_2^-としては、アニオン部位A_1^-よりも酸解離定数の大きい酸性部位を形成し得るものが好ましく、式（ＢＢ－１）～（ＢＢ－６）のいずれかから選ばれるのが好ましい。なお、以下の式（ＡＡ－１）～（ＡＡ－３）及び式（ＢＢ－１）～（ＢＢ－６）中、＊は、結合位置を表す。

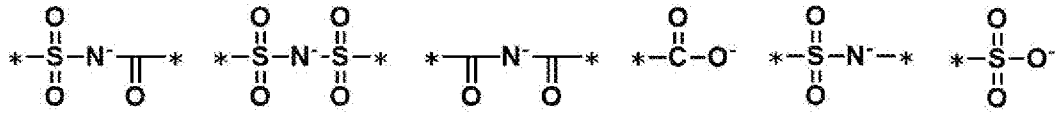
式（ＡＡ－２）中、R^Aは、１価の有機基を表す。R^Aで表される１価の有機基としては、シアノ基、トリフルオロメチル基、及びメタンスルホニル基

等が挙げられる。

[0201] [化45]



AA-1 AA-2 AA-3



BB-1 BB-2 BB-3 BB-4 BB-5 BB-6

[0202] また、カチオン部位M_1^+及びカチオン部位M_2^+は、正電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位であり、例えば、電荷が１価の有機カチオンが挙げられる。なお、有機カチオンとしては特に制限されないが、後述する式（Ｉａ－１）中のM_{11}^+及びM_{12}^+で表される有機カチオンと同様のものが挙げられる。

[0203] 化合物（Ｉ）の具体的な構造としては特に制限されないが、例えば、後述する式（Ｉａ－１）～式（Ｉａ－５）で表される化合物が挙げられる。

以下において、まず、式（Ｉａ－１）で表される化合物について述べる。式（Ｉａ－１）で表される化合物は以下のとおりである。

[0204] M_{11}^+ A_{11}^-－L_1－A_{12}^- M_{12}^+ （Ｉａ－１）

[0205] 化合物（Ｉａ－１）は、活性光線又は放射線の照射によって、HA_{11}－L_1－A_{12}Ｈで表される酸を発生する。

[0206] 式（Ｉａ－１）中、M_{11}^+及びM_{12}^+は、各々独立に、有機カチオンを表す。

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

L_1は、２価の連結基を表す。

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

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

但し、上記式（Ｉａ－１）において、M_{11}^+及びM_{12}^+で表される有機カチ

オンをH^+に置き換えてなる化合物ＰＩａ（$HA_{11}-L_1-A_{12}H$）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ａ２は、HA_{11}で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１よりも大きい。なお、酸解離定数ａ１と酸解離定数ａ２の好適値については、上述した通りである。また、化合物ＰＩａ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。

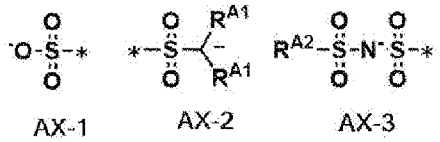
[0207] 式（Ｉａ－１）中、M_{11}^+及びM_{12}^+で表される有機カチオンについては、後述のとおりである。

[0208] 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。

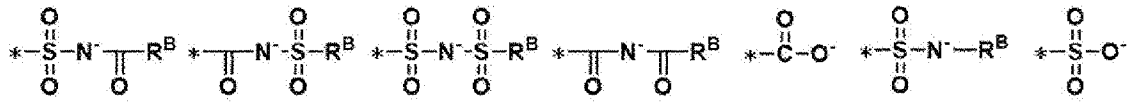
A_{11}^-及びA_{12}^-で表される１価のアニオン性官能基としては、上述した式（ＡＡ－１）～（ＡＡ－３）及び式（ＢＢ－１）～（ＢＢ－６）のいずれかのアニオン部位を含む１価のアニオン性官能基であるのが好ましく、式（ＡＸ－１）～（ＡＸ－３）、及び式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－７）からなる群から選ばれる１価のアニオン性官能基であるのがより好ましい。A_{11}^-で表される１価のアニオン性官能基としては、なかでも、式（ＡＸ－１）～（ＡＸ－３）のいずれかで表される１価のアニオン性官能基であるのが好ましい。また、A_{12}^-で表される１価のアニオン性官能基としては、なかでも、式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－７）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

[0209]

[化46]



AX-1 AX-2 AX-3



BX-1 BX-2 BX-3 BX-4 BX-5 BX-6 BX-7

[0210] 式（ＡＸ－１）～（ＡＸ－３）中、R^{A1}及びR^{A2}は、各々独立に、１価の有機基を表す。＊は、結合位置を表す。

[0211] R^{A1}で表される１価の有機基としては、シアノ基、トリフルオロメチル基、及びメタンスルホニル基等が挙げられる。

[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] 式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－４）及び式（ＢＸ－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（ＢＸ－１）及び（ＢＸ－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（ＢＸ－２）及び（ＢＸ－３）の場合、アルキル基中の式中に明示される－SO_2－と直接結合する炭素原子が該当し、式（ＢＸ－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。

[0215] 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。

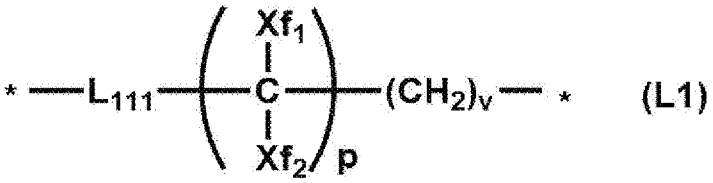
[0216] 式（Ｉａ－１）中、L_1で表される２価の連結基としては特に制限されず、－ＣＯ－、－ＮＲ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、ア

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

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

[0217] Ｌ$_1$で表される２価の連結基としては、なかでも式（Ｌ１）で表される２価の連結基であるのが好ましい。

[0218] [化47]



(L1)

[0219] 式（Ｌ１）中、Ｌ$_{111}$は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｌ$_{111}$で表される２価の連結基としては特に制限されず、例えば、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、置換基を有していてもよいアルキレン基（好ましくは炭素数１～６がより好ましい。直鎖状及び分岐鎖状のいずれでもよい）、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、置換基を有していてもよいアリール（好ましくは炭

素数６～１０）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基が挙げられる。置換基としては特に制限されず、例えば、ハロゲン原子等が挙げられる。

ｐは、０～３の整数を表し、１～３の整数を表すのが好ましい。

ｖは、０又は１の整数を表す。

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

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

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

＊は結合位置を表す。

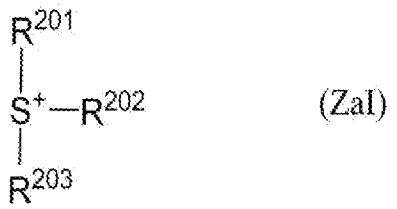
式（Ｉａ－１）中のL_1が式（Ｌ１）で表される２価の連結基を表す場合、式（Ｌ１）中のL_{111}側の結合手（＊）が、式（Ｉａ－１）中のA_{12}^-と結合するのが好ましい。

[0220] （Ｉａ－１）中、M_{11}^+及びM_{12}^+で表される有機カチオンの好ましい形態について詳述する。

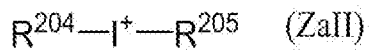
M_{11}^+及びM_{12}^+で表される有機カチオンは、各々独立に、式（ＺａＩ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａＩ））又は式（ＺａＩＩ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａＩＩ））が好ましい。

[0221]

[化48]



(ZaI)



(ZaII)

[0222] 上記式（Ｚａｌ）において、

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

Ｒ^{201}、Ｒ^{202}、及びＲ^{203}としての有機基の炭素数は、通常１～３０であり、１～２０が好ましい。また、Ｒ^{201}～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}～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。

[0223] 式（Ｚａｌ）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（Ｚａｌ－１）、カチオン（Ｚａｌ－２）、式（Ｚａｌ－３ｂ）で表される有機カチオン（カチオン（Ｚａｌ－３ｂ））、及び式（Ｚａｌ－４ｂ）で表される有機カチオン（カチオン（Ｚａｌ－４ｂ））が挙げられる。

[0224] まず、カチオン（Ｚａｌ－１）について説明する。

カチオン（Ｚａｌ－１）は、上記式（Ｚａｌ）のＲ^{201}～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$_{201}$～Ｒ$_{203}$の全てがアリール基でもよいし、Ｒ$_{201}$～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$_{201}$～Ｒ$_{203}$のうちの１つがアリール基であり、Ｒ^{201}～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^{2}

^{201}～R^{203}のうちの２つが結合して形成する基としては、例えば、１つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、又は－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、例えば、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、アリールジアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオン、及びアリールジシクロアルキルスルホニウムカチオンが挙げられる。

[0225] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環構造を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが２つ以上のアリール基を有する場合に、２つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

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

[0226] R^{201}～R^{203}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基は、各々独立に、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１４）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子（例えばフッ素、ヨウ素）、水酸基、カルボキシル基、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、及びフェニルチオ基等が好ましい。

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

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

なお、酸分解性基とは、酸の作用により分解して酸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酸基が保護された構造であるのが好ましい。上記の酸基及び脱離基としては、既述のとおりである。

[0227] 次に、カチオン（Ｚａｌ－２）について説明する。

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

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

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

[0228] R^{201}～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。

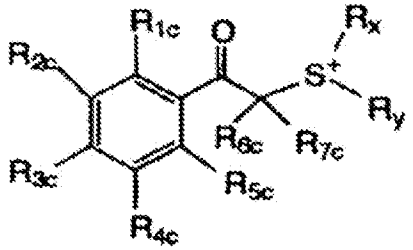
R^{201}～R^{203}は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数１～５）、水酸基、シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

また、R^{201}～R^{203}の置換基は、各々独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0229] 次に、カチオン（Ｚａｌ－３ｂ）について説明する。

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

[0230] [化49]



(Zal-3b)

[0231] 式（Ｚａｌ－３ｂ）中、

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

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

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

また、R_{1c}～R_{7c}、並びに、R_x及びR_yの置換基は、各々独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0232] R_{1c}～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、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

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

５又は６員環がより好ましい。

[0233] R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及びR_xとR_yが結合して形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

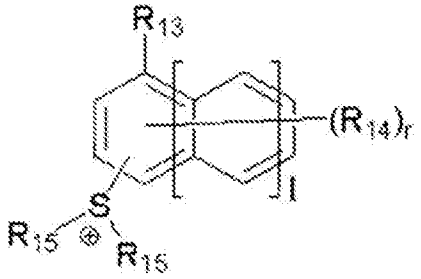
R_{5c}とR_{6c}、及びR_{5c}とR_xが結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基及びエチレン基等が挙げられる。

[0234] R_{1c}～R_{5c}、R_{6c}、R_{7c}、R_x、R_y、並びに、R_{1c}～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。

[0235] 次に、カチオン（Ｚａｌ－４ｂ）について説明する。

カチオン（Ｚａｌ－４ｂ）は、下記式（Ｚａｌ－４ｂ）で表されるカチオンである。

[0236] [化50]



(Zal-4b)

[0237] 式（Ｚａｌ－４ｂ）中、

ｌは０～２の整数を表す。

ｒは０～８の整数を表す。

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

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

R_{15}は、各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、又はナフチル基を表す。２つのR_{15}が互いに結合して環を形成してもよい。２つのR_{15}が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、又は窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、２つのR_{15}が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。

[0238] 式（Ｚａｌ－４ｂ）において、R_{13}、R_{14}、及びR_{15}のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状である。アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましい。アルキル基は、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、又はｔ－ブチル基等がより好ましい。

また、R_{13}～R_{15}、並びに、R_x及びR_yの各置換基は、各々独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成するのも好ましい。

[0239] 次に、式（Ｚａｌｌ）について説明する。

式（Ｚａｌｌ）中、R^{204}及びR^{205}は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

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

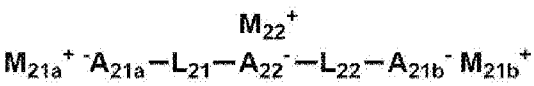
挙げられる。

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

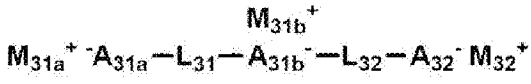
[0240] R^{204}及びR^{205}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に、置換基を有していてもよい。R^{204}及びR^{205}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等が挙げられる。また、R^{204}及びR^{205}の置換基は、各々独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0241] 次に、式（Ｉａ－２）～（Ｉａ－４）で表される化合物について説明する。

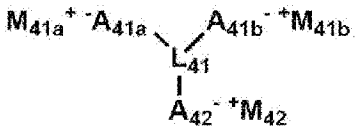
[0242] [化51]



(Ia-2)



(Ia-3)



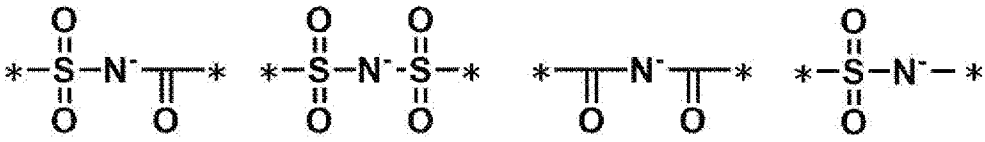
(Ia-4)

[0243] 式（Ｉａ－２）中、A_{21a}^{-}及びA_{21b}^{-}は、各々独立に、１価のアニオン性官能基を表す。ここで、A_{21a}^{-}及びA_{21b}^{-}で表される１価のアニオン性官能基とは、上述したアニオン部位A_1^{-}を含む１価の基を意図する。A_{21a}^{-}及びA_{21b}^{-}で表される１価のアニオン性官能基としては特に制限されないが、例

えば、上述の式（ＡＸ－１）～（ＡＸ－３）からなる群から選ばれる１価のアニオン性官能基等が挙げられる。

A_{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（ＢＸ－８）～（ＢＸ－１１）で表される２価のアニオン性官能基等が挙げられる。

[0244] [化52]



BX-8 BX-9 BX-10 BX-11

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

L_{21}及びL_{22}は、各々独立に、２価の有機基を表す。

[0246] また、上記式（Ｉａ－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ＰＩａ－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ａ２は、$A_{21a}H$に由来する酸解離定数ａ１－１及び$A_{21b}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－２よりも大きい。なお、酸解離定数ａ１－１と酸解離定数ａ１－２は、上述した酸解離定数ａ１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いてもよい。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いてもよい。

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、の少なくとも１つが、置換基として、酸分解性基を有していてもよい。

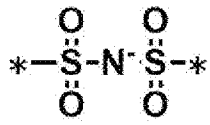
[0247] 式（Ｉａ－３）中、A_{31a}^-及びA_{32}^-は、各々独立に、１価のアニオン性

官能基を表す。なお、A_{31a}^-で表される１価のアニオン性官能基の定義は、上述した式（Ｉａ－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等が挙げられる。

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

[0248] [化53]



AX-4

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

L_{31}及びL_{32}は、各々独立に、２価の有機基を表す。

[0250] また、上記式（Ｉａ－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ＰＩａ－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ａ２は、$A_{31a}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－３及び$A_{31b}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－４よりも大きい。なお、酸解離定数ａ１－３と酸解離定数ａ１－４は、上述した酸解離定数ａ１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いてもよい。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いてもよい。

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

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

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

L_{41}は、３価の有機基を表す。

[0252] また、上記式（Ｉａ－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ＰＩａ－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ａ２は、$A_{41a}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－５及び$A_{41b}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－６よりも大きい。なお、酸解離定数ａ１－５と酸解離定数ａ１－６は、上述した酸解離定数ａ１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いてもよい。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いてもよい。

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

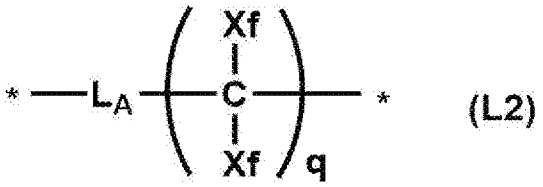
[0253] 式（Ｉａ－２）中のL_{21}及びL_{22}、並びに、式（Ｉａ－３）中のL_{31}及びL_{32}で表される２価の有機基としては特に制限されず、例えば、－ＣＯ－、－ＮＲ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、２価の脂肪族複素環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族複素環基（少なくとも

１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族炭化水素環基（６～１０員環が好ましく、６員環が更に好ましい。）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の有機基が挙げられる。上記Ｒは、水素原子又は１価の有機基が挙げられる。１価の有機基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数１～６）が好ましい。

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

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

[0255] [化54]



(L2)

[0256] 式（Ｌ２）中、ｑは、１～３の整数を表す。＊は結合位置を表す。

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

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

[0257] L_Aは、単結合又は２価の連結基を表す。

L_Aで表される２価の連結基としては特に制限されず、例えば、－ＣＯ－、

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

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

[0258] 式（Ｌ２）で表される２価の有機基としては、例えば、＊－CF_2－＊、＊－CF_2－CF_2－＊、＊－CF_2－CF_2－CF_2－＊、＊－Ｐｈ－Ｏ－SO_2－CF_2－＊、＊－Ｐｈ－Ｏ－SO_2－CF_2－CF_2－＊、及び＊－Ｐｈ－Ｏ－SO_2－CF_2－CF_2－CF_2－＊、＊－Ｐｈ－ＯＣＯ－CF_2－＊等が挙げられる。なお、Ｐｈとは、置換基を有していてもよいフェニレン基であり、１，４－フェニレン基であるのが好ましい。置換基としては特に制限されないが、アルキル基（例えば、炭素数１～１０が好ましく、炭素数１～６がより好ましい。）、アルコキシ基（例えば、炭素数１～１０が好ましく、炭素数１～６がより好ましい。）、又はアルコキシカルボニル基（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。）が好ましい。

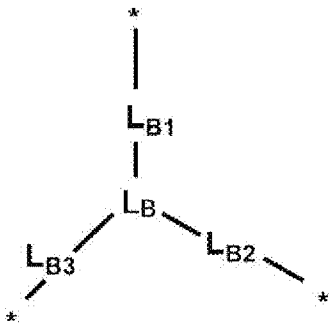
式（Ｉａ－２）中のL_{21}及びL_{22}が式（Ｌ２）で表される２価の有機基を表す場合、式（Ｌ２）中のL_A側の結合手（＊）が、式（Ｉａ－２）中のA_{21a}^-及びA_{21b}^-と結合するのが好ましい。

また、式（Ｉａ－３）中のL_{31}及びL_{32}が式（Ｌ２）で表される２価の有機基を表す場合、式（Ｌ２）中のL_A側の結合手（＊）が、式（Ｉａ－３）中のA_{31a}^-及びA_{32}^-と結合するのが好ましい。

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

[0260]

[化55]



(L3)

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

[0262] 上記炭化水素環基は、芳香族炭化水素環基であっても、脂肪族炭化水素環基であってもよい。上記炭化水素環基に含まれる炭素数は、６～１８が好ましく、６～１４がより好ましい。上記複素環基は、芳香族複素環基であっても、脂肪族複素環基であってもよい。上記複素環は、少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環であることが好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。

L_Bとしては、なかでも、３価の炭化水素環基が好ましく、ベンゼン環基又はアダマンタン環基がより好ましい。ベンゼン環基又はアダマンタン環基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

[0263] また、式（Ｌ３）中、L_{B1}～L_{B3}は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。L_{B1}～L_{B3}で表される２価の連結基としては特に制限されず、例えば、－ＣＯ－、－ＮＲ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、２価の脂肪族複素環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族複素

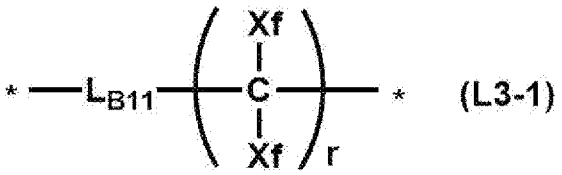
環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族炭化水素環基（６～１０員環が好ましく、６員環が更に好ましい。）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基が挙げられる。上記Ｒは、水素原子又は１価の有機基が挙げられる。１価の有機基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数１～６）が好ましい。

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

L_{B1}～L_{B3}で表される２価の連結基としては、上記のなかでも、－ＣＯ－、－ＮＲ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、置換基を有していてもよいアルキレン基、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基が好ましい。

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

[0265] [化56]



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

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

ｒは、１～３の整数を表す。

Ｘｆは、上述した式（Ｌ２）中のＸｆと同義であり、好適態様も同じである。

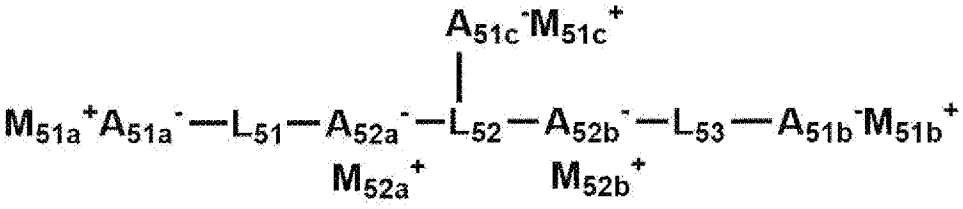
＊は結合位置を表す。

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

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

[0268] 次に、式（Ｉａ－５）で表される化合物について説明する。

[0269] [化57]



(Ia-5)

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

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

群から選ばれる２価のアニオン性官能基等が挙げられる。

[0271] M_{51a}^{+}、M_{51b}^{+}、M_{51c}^{+}、M_{52a}^{+}、及びM_{52b}^{+}は、各々独立に、有機カチオンを表す。M_{51a}^{+}、M_{51b}^{+}、M_{51c}^{+}、M_{52a}^{+}、及びM_{52b}^{+}で表される有機カチオンとしては、上述のM_{1}^{+}と同義であり、好適態様も同じである。

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

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

[0272] また、上記式（Ｉａ－５）において、M_{51a}^{+}、M_{51b}^{+}、M_{51c}^{+}、M_{52a}^{+}、及びM_{52b}^{+}で表される有機カチオンをH^{+}に置き換えてなる化合物ＰＩａ－５において、$A_{52a}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２－１及び$A_{52b}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２－２は、$A_{51a}H$に由来する酸解離定数ａ１－１、$A_{51b}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－２、及び$A_{51c}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－３よりも大きい。なお、酸解離定数ａ１－１～ａ１－３は、上述した酸解離定数ａ１に該当し、酸解離定数ａ２－１及びａ２－２は、上述した酸解離定数ａ２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いてもよい。また、A_{52a}^{-}及びA_{52b}^{-}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。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いてもよい。

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

[0273] ＜＜化合物（ＩＩ）＞＞

化合物（ＩＩ）は、２つ以上の上記構造部位Ｘ及び１つ以上の下記構造部位Ｚを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構

造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つ以上と上記構造部位Ｚとを含む酸を発生する化合物である。

構造部位Ｚ：酸を中和可能な非イオン性の部位

[0274] 化合物（ＩＩ）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（Ｉ）中の構造部位Ｘの定義、並びに、A_1^-及びM_1^+の定義と同義であり、好適態様も同じである。

[0275] 上記化合物（ＩＩ）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ＰＩＩ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ａ１の好適範囲については、上記化合物ＰＩにおける酸解離定数ａ１と同じである。

なお、化合物（ＩＩ）が、例えば、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つと上記構造部位Ｚとを有する酸を発生する化合物である場合、化合物ＰＩＩは「２つのHA_1を有する化合物」に該当する。この化合物ＰＩＩの酸解離定数を求めた場合、化合物ＰＩＩが「１つの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ａ１に該当する。

[0276] 酸解離定数ａ１は、上述した酸解離定数の測定方法により求められる。

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

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

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

プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基としては、

環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は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等が挙げられる。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。

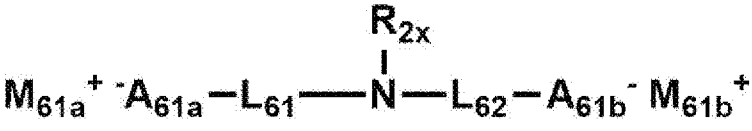
[0278] [化58]



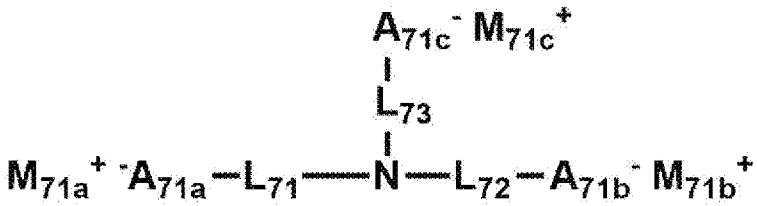
[0279] プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基の部分構造としては、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、１～３級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造等が挙げられ、なかでも、１～３級アミン構造が好ましい。

[0280] 化合物（ＩＩ）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。

[0281] [化59]



(IIa-1)



(IIa-2)

[0282] 上記式（ＩＩａ－１）中、A_{61a}^-及びA_{61b}^-は、各々上述した式（Ｉａ－１）中のA_{11}^-と同義であり、好適態様も同じである。また、M_{61a}^+及びM_{61b}^+は、各々上述した式（Ｉａ－１）中のM_{11}^+と同義であり、好適態様も同じである。

上記式（ＩＩａ－１）中、L_{61}及びL_{62}は、各々上述した式（Ｉａ－１）中のL_1と同義であり、好適態様も同じである。

[0283] 式（ＩＩａ－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－よりなる群より選ばれる１種又は２種以上の組み合わせで置換されていてもよい、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、又はアルケニル基（好ましくは炭素数２～６）等が挙げられる。

また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、及び上記アルケニレン基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

[0284] また、上記式（ＩＩａ－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ＰＩＩａ－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（ＩＩａ－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ＰＩＩａ－１は、ＨA_{61a}－L_{61}－Ｎ（R_{2X}）－L_{62}－A_{61b}Ｈが該当する。また、化合物ＰＩＩａ－１と、活性光線又は放射線の照射によって式（ＩＩａ－１）で表される化合物から発生する酸は同じである。

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

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

上記式（ＩＩａ－２）中、L_{71}、L_{72}、及びL_{73}は、各々上述した式（Ｉ

ａ－１）中のL_1と同義であり、好適態様も同じである。

[0286] また、上記式（ＩＩａ－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ＰＩＩａ－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ａ１－９、$A_{71b}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－１０、及び$A_{71c}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１－１１は、上述した酸解離定数ａ１に該当する。

なお、上記化合物（ＩＩａ－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ＰＩＩａ－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ＰＩＩａ－２と、活性光線又は放射線の照射によって式（ＩＩａ－２）で表される化合物から発生する酸は同じである。

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

[0287] 以下に、特定光酸発生剤が有し得る、有機カチオン及びそれ以外の部位を例示する。

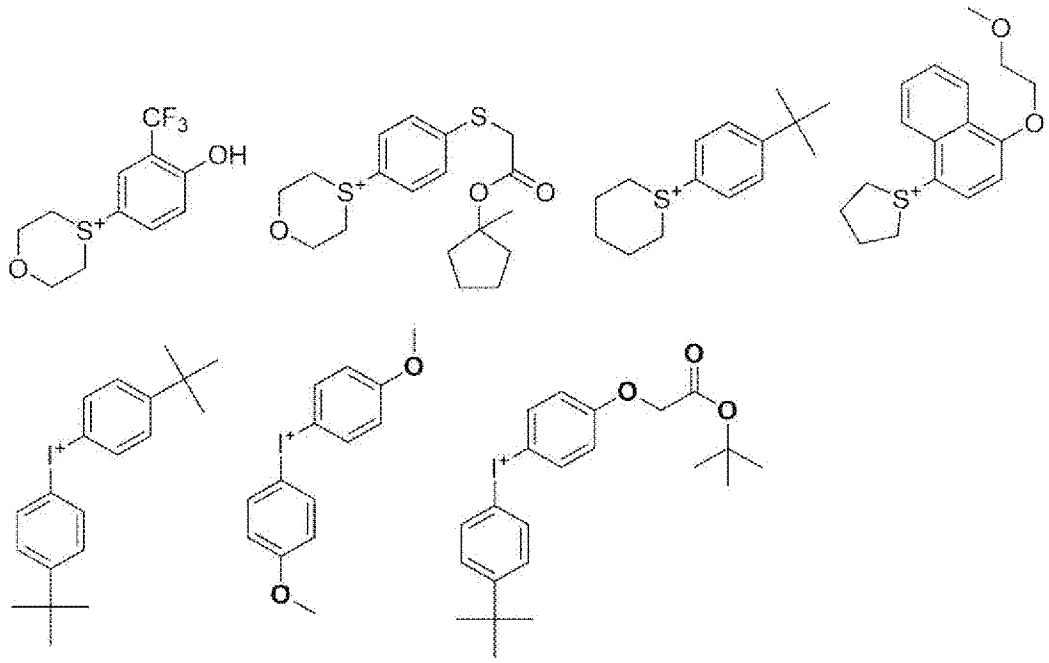
上記有機カチオンは、例えば、式（Ｉａ－１）～式（Ｉａ－５）で表される化合物における、M_{11}^+、M_{12}^+、M_{21a}^+、M_{21b}^+、M_{22}^+、M_{31a}^+、M_{31b}^+、M_{32}^+、M_{41a}^+、M_{41b}^+、M_{42}^+でM_{51a}^+、M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+、又はM_{52b}^+として使用できる。

上記それ以外の部位とは、例えば、式（Ｉａ－１）～式（Ｉａ－５）で表される化合物における、M_{11}^+、M_{12}^+、M_{21a}^+、M_{21b}^+、M_{22}^+、M_{31a}^+、M_{31b}^+、M_{32}^+、M_{41a}^+、M_{41b}^+、M_{42}^+でM_{51a}^+、M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+、及びM_{52b}^+以外の部分として使用できる。

以下に示す有機カチオン及びそれ以外の部位を適宜組み合わせて、特定光酸発生剤として使用できる。

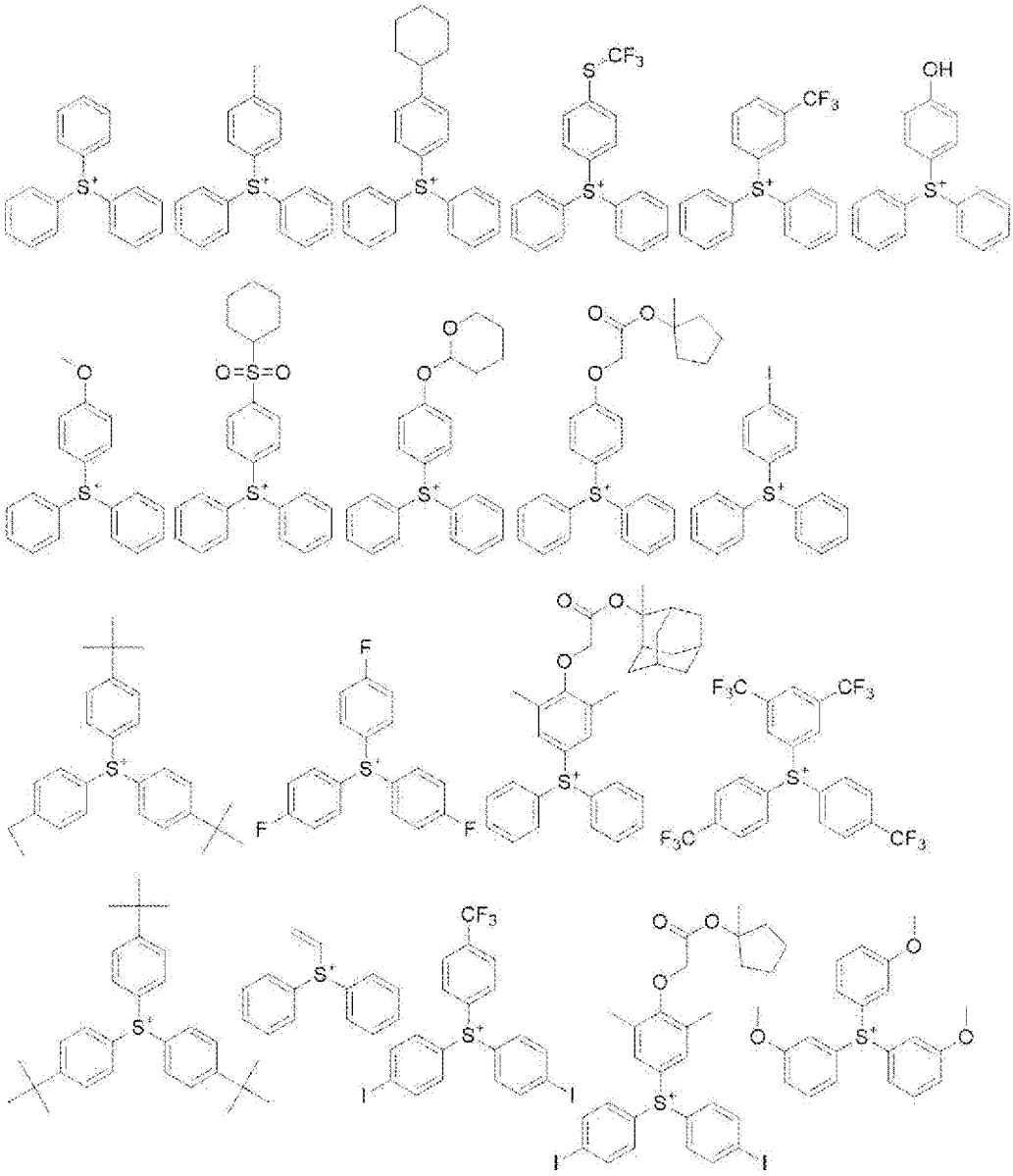
[0288] まず、特定光酸発生剤が有し得る、有機カチオンを例示する。

[0289] [化60]



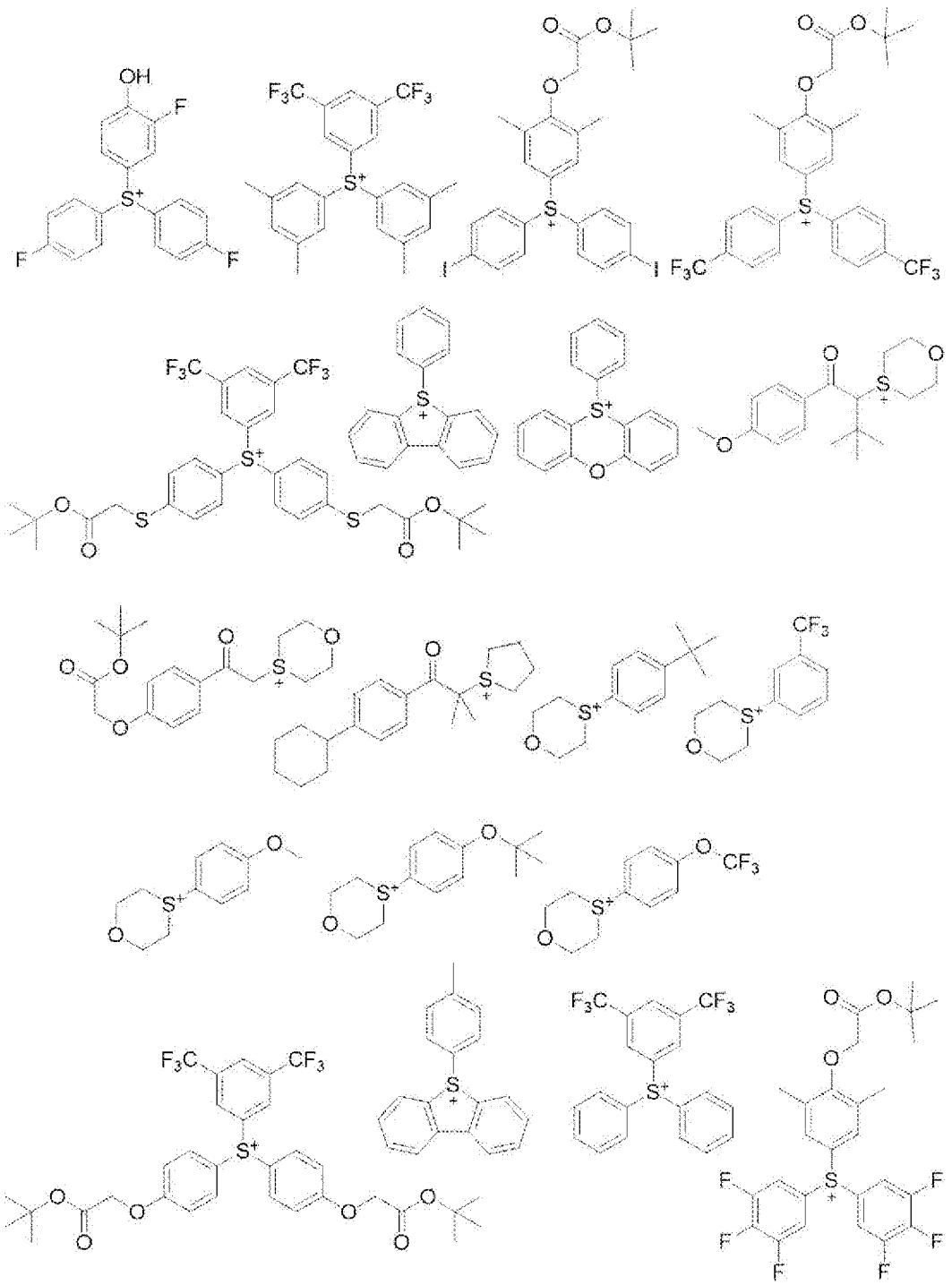
[0290]

[化61]



[0291]

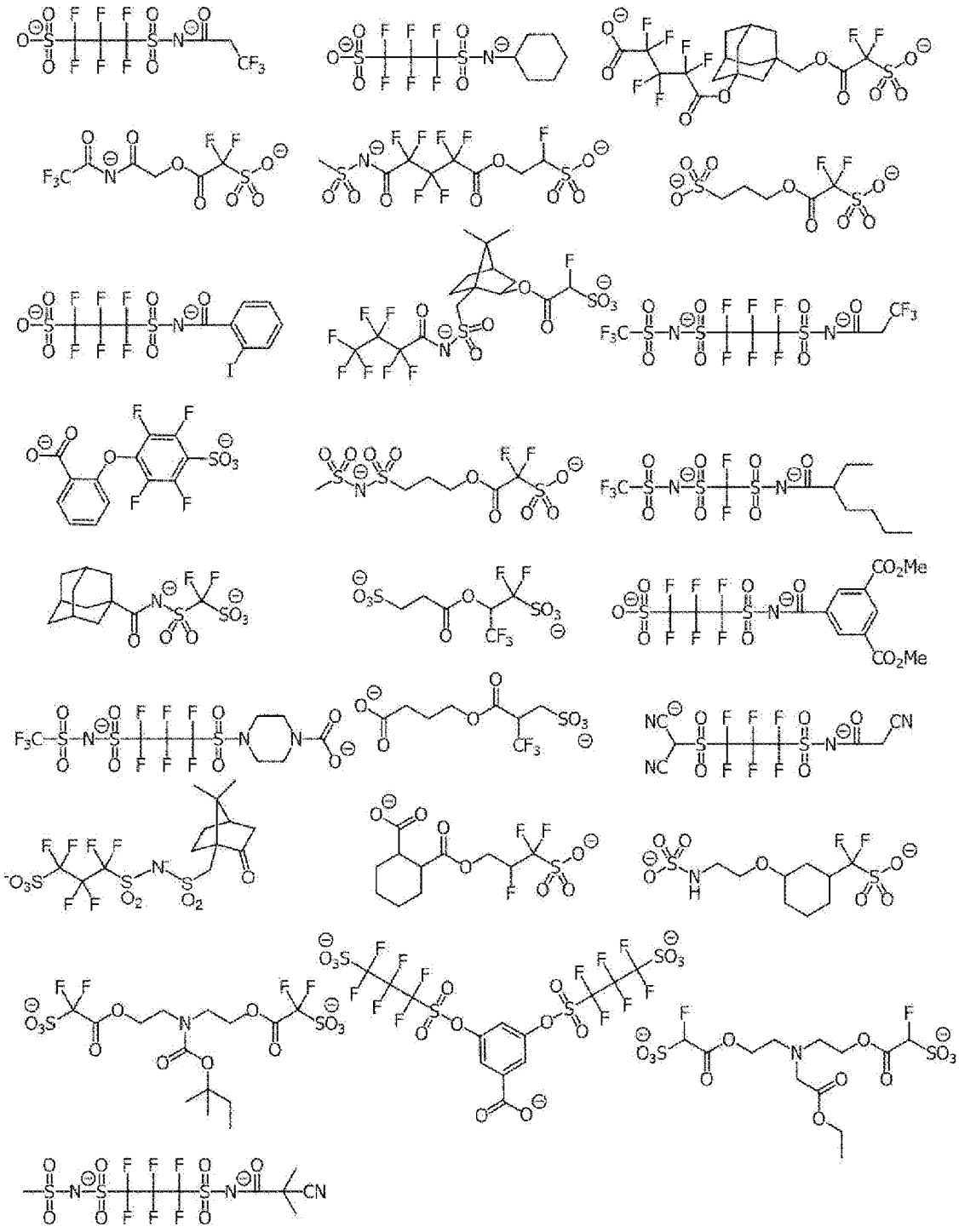
[化62]



[0292] 次に、特定光酸発生剤が有し得る、有機カチオン以外の部位を例示する。

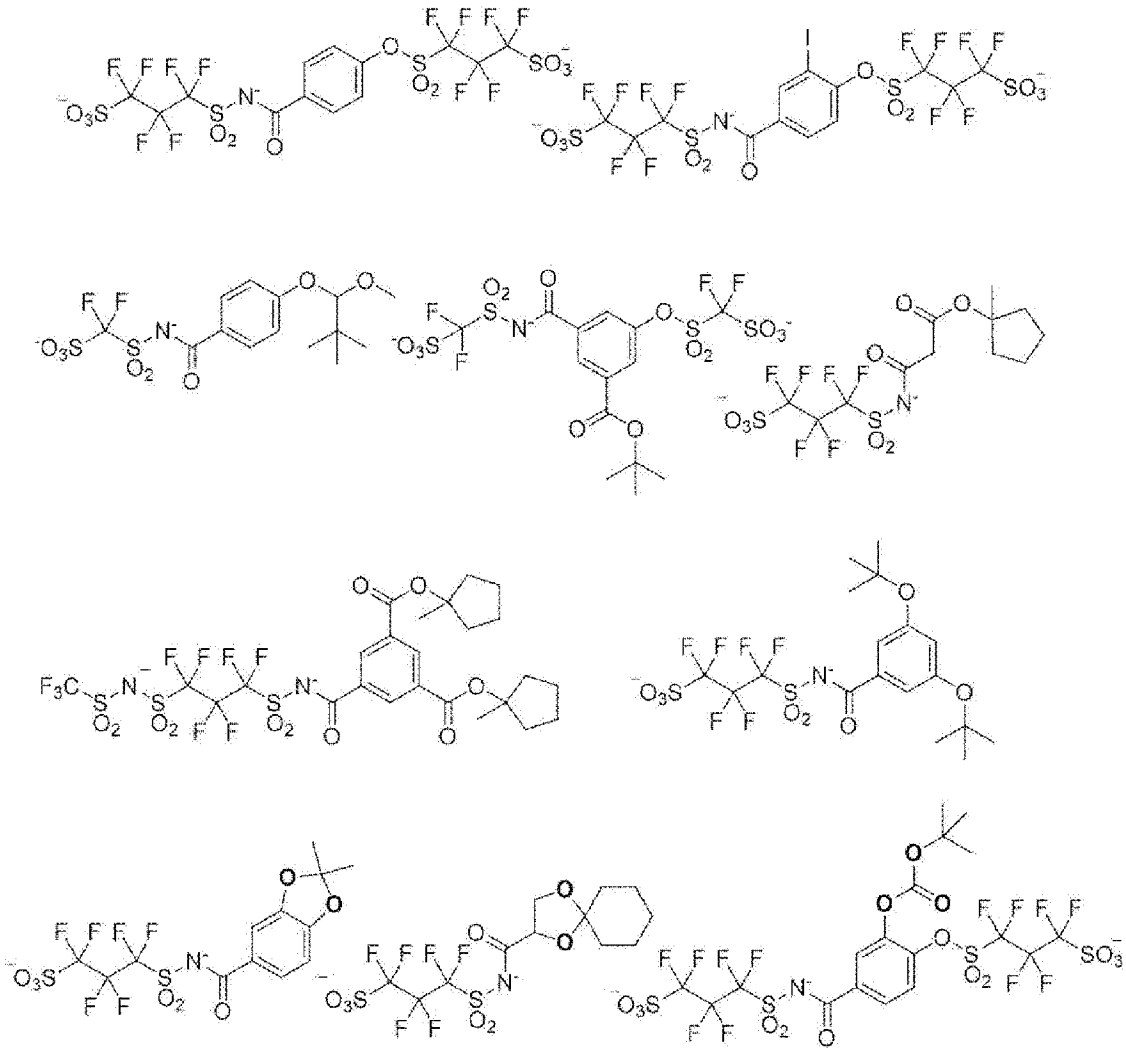
[0293]

[化63]



[0294]

[化64]



[0295] 特定光酸発生剤の分子量は１００～１００００が好ましく、１００～２５００がより好ましく、１００～１５００が更に好ましい。

特定光酸発生剤は１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

[0296] ＜＜＜他の光酸発生剤＞＞＞

レジスト組成物は、上述の特定光酸発生剤以外の他の光酸発生剤（以下「他の光酸発生剤」ともいう。）を含んでいてもよい。

他の光酸発生剤は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体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の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

他の光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、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。

他の光酸発生剤が、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、他の光酸発生剤は、低分子化合物の形態であるのが好ましい。

[0297] 他の光酸発生剤としては例えば、「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（フルオロ脂肪族スルホン酸等の脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、及びカンファースルホン酸等）、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）メチド酸等が挙げられる。

[0298] 「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。

上記有機カチオンは、上述した式（Ｚａｌ）で表されるカチオン（カチオン（Ｚａｌ））又は式（Ｚａｌｌ）で表されるカチオン（カチオン（Ｚａｌｌ））が好ましい。

「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。

上記有機アニオンとしては特に制限されず、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）が好ましい。

[0299] 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）、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）メチドアニオン等が挙げられる。

[0300] 脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であっても

シクロアルキル基であってもよく、炭素数１～３０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数３～３０のシクロアルキル基が好ましい。

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

[0301] 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。

[0302] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、具体的には、ニトロ基、フッ素原子又は塩素原子等のハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～１２）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～１８）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルアミノスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、及びアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数６～２０）等が挙げられる。

[0303] 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。

[0304] 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。

[0305] 他の光酸発生剤は、双性イオンであってもよい。双性イオンである他の光酸発生剤は、スルホン酸アニオン（好ましくは芳香族スルホン酸）を有していることが好ましく、更に、スルホニウムカチオン又はヨウ素カチオンを有していることも好ましい。

[0306] 他の光酸発生剤としては、例えば、国際公開２０１８／１９３９５４号公報の段落［０１３５］～［０１７１］、国際公開２０２０／０６６８２４号公報の段落［００７７］～［０１１６］、国際公開２０１７／１５４３４５号公報の段落［００１８］～［００７５］及び［０３３４］～［０３３５］に開示された光酸発生剤等を使用するのも好ましい。

他の光酸発生剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

[0307] 光酸発生剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、２．０質量％以上であるのが好ましく、５．０質量％以上であるのがより好ましく、１０．０質量％以上であるのが更に好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、４０．０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。

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

[0308] 〔酸拡散制御剤〕

レジスト組成物は、上述の成分とは異なる成分として、酸拡散制御剤を含んでいてもよい。

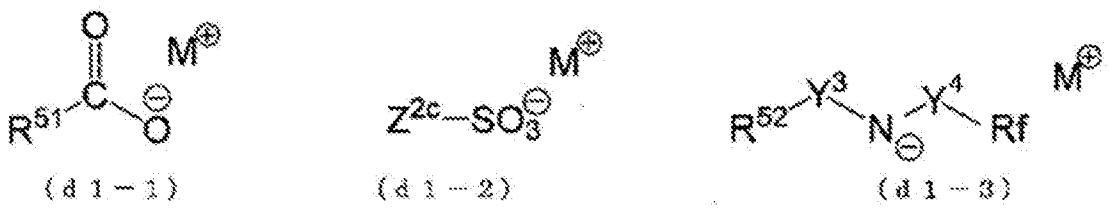
酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、例えば、塩基性化合物（ＣＡ）、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（ＣＢ）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（ＣＤ）、及びカチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＣＥ）等を酸拡散制御剤として使用できる。

[0309] また、酸拡散制御剤として、光酸発生成分に対して相対的に弱酸となるオニウム塩も使用できる。

光酸発生剤（特定光酸発生剤及び他の光酸発生剤を総称して光酸発生成分ともいう）と、光酸発生成分から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩とが共存する形で用いられた場合、活性光線性又は放射線の照射により光酸発生成分から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散を制御できる。

[0310] 光酸発生成分に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）で表される化合物が好ましい。

[0311] [化65]



（ｄ１－１） （ｄ１－２） （ｄ１－３）

[0312] 式中、R^{51}は有機基である。炭素数は１～３０が好ましい。

Z^{2c}は有機基である。上記有機基の炭素数は１～３０が好ましい。但し、

Z^{2c}で表される有機基は、式中に明示されるSO_3^-に炭素原子が隣接する場合、この炭素原子（α炭素原子）は、置換基として、フッ素原子及び／又はパーフルオロアルキル基を有さない。上記α炭素原子は、環状構造の環員原子以外であり、メチレン基であることが好ましい。また、Z^{2c}中、SO_3^-に対するβ位の原子が炭素原子（β炭素原子）の場合、上記β炭素原子も置換基として、フッ素原子及び／又はパーフルオロアルキル基を有さない。

R^{52}は有機基（アルキル基等）であり、Y^3は、－SO_2－、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基、又はアリーレン基であり、Y^4は、－CO－又は－SO_2－であり、Ｒｆはフッ素原子を有する炭化水素基（フルオロアルキル基等）である。

M^+は各々独立に、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、又はヨードニウムカチオンである。これらのカチオンは、酸分解性基を有していてもよい。式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）におけるM^+としては、特定光酸発生剤及び他の光酸発生剤の説明中で挙げたカチオンを使用してもよい。

[0313] 酸拡散制御剤として、双性イオンを使用してもよい。双性イオンである酸拡散制御剤は、カルボキシラートアニオンを有していることが好ましく、更に、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを有していることも好ましい。

[0314] 本発明のレジスト組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開２０１６／００７０１６７Ａ１号明細書の段落［０６２７］～［０６６４］、米国特許出願公開２０１５／０００４５４４Ａ１号明細書の段落［００９５］～［０１８７］、米国特許出願公開２０１６／０２３７１９０Ａ１号明細書の段落［０４０３］～［０４２３］、及び米国特許出願公開２０１６／０２７４４５８Ａ１号明細書の段落［０２５９］～［０３２８］に開示された公知の化合物を酸拡散制御剤として好適に使用できる。

また、例えば、塩基性化合物（ＣＡ）の具体例としては、国際公開第２０２０/０６６８２４号公報の段落［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（ＣＢ）の具体例としては、国際公開第２０２０/０６６８２４号公報の段落［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（ＣＤ）の具体例としては、国際公開第２０２０/０６６８２４号公報の段落［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（ＣＥ）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。

[0315] レジスト組成物が酸拡散制御剤を含む場合、その含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～２０．０質量％が好ましく、０．１～１０．０質量％がより好ましく、０．１～８．０質量％が更に好ましい。

酸拡散制御剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0316] 〔疎水性樹脂〕

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

疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されるのが好ましいが、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、アウトガスの抑制等が挙げられる。

[0317] 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CH_3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号公報の段落［

０２７５］～［０２７９］に記載される化合物が挙げられる。

[0318] レジスト組成物が疎水性樹脂を含む場合、その含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましく、０．１～１０質量％が更に好ましく、０．１～７．０質量％が特に好ましい。

疎水性樹脂は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0319] 〔界面活性剤〕

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

界面活性剤は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、国際公開第２０１８／１９３９５号公報の段落［０２１８］及び［０２１９］に開示された界面活性剤を使用できる。

レジスト組成物が界面活性剤を含む場合、その含有量は、組成物の全固形分に対して、０．０００１～２質量％が好ましく、０．０００５～１質量％がより好ましい。

界面活性剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0320] 〔溶剤〕

レジスト組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

溶剤は、（Ｍ１）プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、並びに、（Ｍ２）プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及びアルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも１つの少なくとも一方を含んでいるのが好ましい。なお、

この溶剤は、成分（Ｍ１）及び（Ｍ２）以外の成分を更に含んでいてもよい。

[0321] 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て用いると、組成物の塗布性が向上すると共に、現像欠陥数の少ないパターンが形成可能となることを見出している。その理由は必ずしも明らかではないが、これら溶剤は、上述した樹脂の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、組成物膜の膜厚のムラ及びスピンコート中の析出物の発生等を抑制できることに起因していると本発明者らは考えている。

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

[0322] 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。

[0323] レジスト組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が０．５～３０質量％となるように定めるのが好ましく、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、レジスト組成物の塗布性を更に向上させられる。

言い換えると、レジスト組成物中の溶剤の含有量は、組成物の全質量に対して、７０～９９．５質量％が好ましく、８０～９９質量％がより好ましい。

溶剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0324] 〔他の添加剤〕

レジスト組成物は、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、又はカルボン酸基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでいてもよい。

[0325] レジスト組成物は、溶解阻止化合物を更に含んでいてもよい。ここで「溶

解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量３０００以下の化合物である。

[0326] 本発明のレジスト組成物は、ＥＵＶ露光用感光性組成物としても好適に用いられる。

ＥＵＶ光は波長１３．５ｎｍであり、ＡｒＦ（波長１９３ｎｍ）光等に比べて、より短波長であるため、同じ感度で露光された際の入射フォトン数が少ない。そのため、確率的にフォトンの数がばらつく“フォトンショットノイズ”の影響が大きく、ＬＥＲの悪化およ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フォトン数を増やす方法があるが、高感度化の要求とトレードオフとなる。

[0327] 下記式（１）で求められるＡ値が高い場合は、レジスト組成物より形成されるレジスト膜のＥＵＶ光及び電子線の吸収効率が高くなるなり、フォトンショットノイズの低減に有効である。Ａ値は、レジスト膜の質量割合のＥＵＶ光及び電子線の吸収効率を表す。

式（１）：Ａ＝（［Ｈ］×０．０４＋［Ｃ］×１．０＋［Ｎ］×２．１＋［Ｏ］×３．６＋［Ｆ］×５．６＋［Ｓ］×１．５＋［Ｉ］×３９．５）／（［Ｈ］×１＋［Ｃ］×１２＋［Ｎ］×１４＋［Ｏ］×１６＋［Ｆ］×１９＋［Ｓ］×３２＋［Ｉ］×１２７）

Ａ値は０．１２０以上が好ましい。上限は特に制限されないが、Ａ値が大きすぎる場合、レジスト膜のＥＵＶ光及び電子線透過率が低下し、レジスト膜中の光学像プロファイルが劣化し、結果として良好なパターン形状が得られにくくなるため、０．２４０以下が好ましく、０．２２０以下がより好ましい。

[0328] なお、式（１）中、［Ｈ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、［Ｃ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の炭素原子のモル比率を表し、［Ｎ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来

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

例えば、レジスト組成物が酸の作用により極性が増大する樹脂（酸分解性樹脂）、光酸発生剤、酸拡散制御剤、及び溶剤を含む場合、上記樹脂、上記光酸発生剤、及び上記酸拡散制御剤が固形分に該当する。つまり、全固形分の全原子とは、上記樹脂由来の全原子、上記光酸発生剤由来の全原子、及び上記酸拡散制御剤由来の全原子の合計に該当する。例えば、［Ｈ］は、全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、上記例に基づいて説明すると、［Ｈ］は、上記樹脂由来の全原子、上記光酸発生剤由来の全原子、及び上記酸拡散制御剤由来の全原子の合計に対する、上記樹脂由来の水素原子、上記光酸発生剤由来の水素原子、及び上記酸拡散制御剤由来の水素原子の合計のモル比率を表すことになる。

[0329] Ａ値の算出は、レジスト組成物中の全固形分の構成成分の構造、及び含有量が既知の場合には、含有される原子数比を計算し、算出できる。また、構成成分が未知の場合であっても、レジスト組成物の溶剤成分を蒸発させて得られたレジスト膜に対して、元素分析等の解析的な手法によって構成原子数比を算出可能である。

[0330] 〔レジスト膜、パターン形成方法〕

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

工程１：レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程２：レジスト膜を露光する工程

工程３：露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0331] ＜工程１：レジスト膜形成工程＞

工程１は、レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程である。

レジスト組成物の定義は、上述の通りである。

[0332] レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法としては、例えば、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

なお、塗布前にレジスト組成物を必要に応じてフィルター濾過するのが好ましい。フィルターのポアサイズは、０．１μｍ以下が好ましく、０．０５μｍ以下がより好ましく、０．０３μｍ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。

[0333] レジスト組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法は、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、１０００～３０００ｒｐｍが好ましい。

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

[0334] 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８０～１５０℃が好ましく、８０～１４０℃がより好ましく、８０～１３０℃が更に好ましい。加熱時間は３０～１０００秒が好ましく、６０～８００秒がより好ましく、６０～６００秒が更に好ましい。

[0335] 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、１０～１２０ｎｍが好ましい。なかでも、ＥＵＶ露光又はＥＢ露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、１０～１００ｎｍがより好ましく、１５～７０ｎｍが更に好ましい。また、ＡｒＦ液浸露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、１０～１２０ｎｍがより好ましく、１５～９０ｎｍが更に好ましい。

[0336] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

トップコート組成物は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できるのが好ましい。トップコートは、特に限定されず、従来公知のトップコートを、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開２０１４－０５９５４３号公報の段落［００７２］～［００８２］の記載に基づいてトップコートを形成できる。

例えば、特開２０１３－０６１６４８号公報に記載されたような塩基性化合物を含むトップコートを、レジスト膜上に形成するのが好ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、レジスト組成物が含んでいてもよい塩基性化合物が挙げられる。

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

[0337] ＜工程２：露光工程＞

工程２は、レジスト膜を露光する工程である。

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

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、Ｘ線、及び電子線が挙げられ、好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２２０ｎｍ以下、特に好ましくは１～２００ｎｍの波長の遠紫外光、具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、ＥＵＶ（１３ｎ

ｍ）、Ｘ線、及び電子ビームが挙げられる。

[0338] 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６０～１５０℃が好ましく、７０～１４０℃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。

[0339] ＜工程３：現像工程＞

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

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

[0340] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止して現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（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。

[0341] アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアン

モニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩、無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、又は環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。なかでも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）に代表される４級アンモニウム塩の水溶液であるのが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、０．１～２０質量％である。また、アルカリ現像液のｐＨは、通常、１０．０～１５．０である。

[0342] 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。

[0343] 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。

[0344] ＜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。

[0345] アルカリ現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、例えば、純水が挙げられる。なお、純水には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0346] 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。

[0347] 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づける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

また、本発明のパターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Ｐｏｓｔ　Ｂａｋｅ）を含んでいてもよい。本工程により、ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善される効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、通常４０～２５０℃（好ましくは９０～２００℃）で、通常１０秒間～３分間（好ましくは３０秒間～１２０秒間）行う。

[0348] 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。

[0349] レジスト組成物、及び本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物を含まないのが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、１質量ｐｐｍ以下が好ましく、１０質量ｐｐｂ以下がより好ましく、１００質量ｐｐｔ以下が更に好ましく、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。ここで

、金属不純物としては、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｓｎ、Ａｇ、Ａｓ、Ａｕ、Ｂａ、Ｃｄ、Ｃｏ、Ｐｂ、Ｔｉ、Ｖ、Ｗ、及びＺｎ等が挙げられる。

[0350] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルターを用いた濾過の詳細は、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落［０３２１］に記載される。

[0351] また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例えば、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0352] 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。

[0353] 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－リング、チューブ等）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する点で、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

薬液配管としては、例えば、ＳＵＳ（ステンレス鋼）、又は帯電防止処理

の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、若しくは、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、又はパーフロオロアルコキシ樹脂等）で被膜された各種配管を使用できる。フィルター及びＯ－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。

[0354] ［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は、電気電子機器（家電、ＯＡ（Ｏｆｆｉｃｅ　Ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ）、メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

実施例

[0355] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0356] ［感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の各種成分］

〔酸分解性樹脂〕

表１に、表２に示される樹脂（Ａ）（樹脂Ａ－１～Ａ－５５及びＲＡ－１～ＲＡ－４）を示す。

なお、樹脂Ａ－１～Ａ－５５及びＲＡ－１～ＲＡ－４は、公知の方法に準じて合成したものを用いた。表１に、後掲に示される各繰り返し単位の組成比率（質量％）、重量平均分子量（Ｍｗ）、及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を示す。

なお、樹脂Ａ－１～Ａ－５５及びＲＡ－１～ＲＡ－４の重量平均分子量（Ｍｗ）及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の

組成比率（質量%）は、^{13}C－NMR（Nuclear Magnetic Resonance）により測定した。

[0357] [表1]

表1	繰り返し単位(A)		繰り返し単位(B)				繰り返し単位(C)		繰り返し単位(D)		重量平均分子量	分散度
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）		
A-1	a1	50	b7	30			c1	20			9000	1.8
A-2	a1	60	b7	25			c2	15			10000	1.8
A-3	a1	50	b1	20			c2	30			11000	1.8
A-4	a1	25	b1	30			c1	20	d1	25	9000	1.6
A-5	a1	30	b5	10			c4	30	d5	30	10000	1.7
A-6	a1	50	b11	15	b19	15	c3	20			9000	1.7
A-7	a11	60	b7	20			c1	20			10000	1.7
A-8	a11	50	b13	30			c2	20			9000	1.7
A-9	a21	50	b11	30			c2	20			9000	1.7
A-10	a6	50	b10	30			c5	20			10000	1.8
A-11	a5	50	b4	15			c2	35			9000	1.6
A-12	a6	25			b8	25	c3	20	d3	30	9000	1.7
A-13	a4	60	b7	10	b18	10	c1	20			11000	1.9
A-14	a17	50	b2	10	b9	10	c5	30			8000	1.6
A-15	a30	20	b3	30			c1	20	d9	30	9000	1.7
A-16	a2	20	b1	30			c1	20	d11	30	9000	1.7
A-17	a14	25	b5	25			c5	20	d12	30	10000	1.7
A-18	a27	50	b8	30			c3	20			9000	1.7
A-19	a29	60	b12	20			c4	20			11000	1.7
A-20	a28	30	b18	10			c4	30	d8	30	9000	1.7
A-21	a23	25	b19	15			c2	30	d2	30	9000	1.7
A-22	a26	25	b14	20			c3	25	d6	30	9000	1.6
A-23	a13	25	b9	15			c5	30	d7	30	9000	1.7
A-24	a18	30	b3	25			c1	20	d3	25	10000	1.7
A-25	a7	20	b11	35			c1	15	d5	30	9000	1.7
A-26	a10	20	b10	25			c2	25	d2	30	8000	1.6
A-27	a10	30	b16	15			c4	35	d8	20	9000	1.8
A-28	a15	50	b9	30			c2	20			9000	1.6
A-29	a18	60	b7	20			c1	20			9000	1.7
A-30	a1	40	b1	40			c1	20			9000	1.7
A-31	a1	65					c1	35			9000	1.7
A-32	a1	40	b15	30			c4	30			8000	1.6
A-33	a1	40	b4	30			c1	30			7000	1.6
A-34	a2	40	b4	20	b15	20	c1	20			7000	1.6
A-35	a15	30	b2	30			c2	30	d11	10	8000	1.6
A-36	a15	25	b17	30			c4	30	d10	15	9000	1.7
A-37	a16	30	b16	40			c5	30			9000	1.7
A-38	a6	25	b3	35			c1	25	d1	15	9000	1.7
A-39	a3	20	b5	35			c3	20	d3	25	8000	1.6
A-40	a7	25	b6	40			c2	20	d8	15	9000	1.7
A-41	a9	20	b11	35			c5	25	d9	20	10000	1.7
A-42	a13	20	b11	40			c4	20	d13	20	7000	1.7
A-43	a17	20	b13	35			c1	20	d4	25	7000	1.6
A-44	a18	20	b15	40			c1	25	d6	15	8000	1.7
A-45	a20	25	b16	30			c5	30	d2	15	9000	1.8
A-46	a22	25	b17	30			c2	30	d7	15	9000	1.7

[0358] [表2]

表1（続き）	繰り返し単位(A)		繰り返し単位(B)				繰り返し単位(C)		繰り返し単位(D)		重量平均分子量	分散度
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）		
A-47	a26	30	b10	50			c5	20			9000	1.7
A-48	a28	30	b9	50			c4	20			9000	1.7
A-49	a28	25	b7	40			c3	15	d4	20	6000	1.6
A-50	a30	25	b4	35			c1	20	d2	20	8000	1.7
A-51	a8	40	b1	40			c6	20			9000	1.7
A-52	a12	35	b2	45			c6	20			9000	1.7
A-53	a19	30	b3	40			c3	30			8000	1.6
A-54	a24	45	b9	25			c2	30			7000	1.6
A-55	a25	50	b13	10			c4	40			7000	1.6
RA-1	ra1	50	b3	25			c1	25			9000	1.7
RA-2	a5	50	b12	50							9000	1.7
RA-3	ra1	40	b3	30			c1	30			10000	1.7
RA-4	a5	40	b12	30	b17	30					7000	1.7

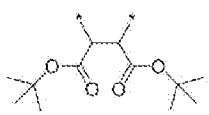
[0359] 以下に、表１に示される樹脂Ａ－１～Ａ－５５及びＲＡ－１～ＲＡ－４を構成する各種繰り返し単位を示す。

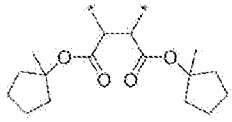
なお、樹脂Ａ－１～Ａ－５５において、繰り返し単位（Ａ）は、上述した繰り返し単位Ｘ１に該当する。また、繰り返し単位（Ｃ）は、上述した繰り返し単位Ｘ２に該当する。

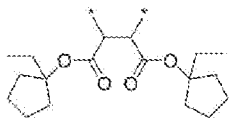
[0360] 以下、表１中の繰り返し単位（Ａ）欄に記載される各繰り返し単位（繰り返し単位ａ１～ａ３０及び繰り返し単位ｒａ１）を示す。

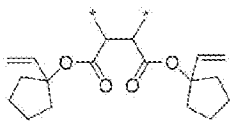
[0361]

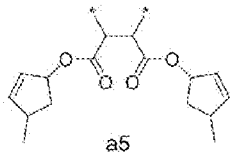
[化66]

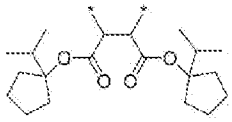

a1

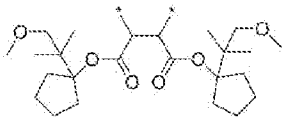

a2

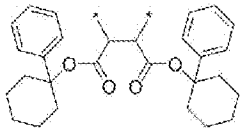

a3

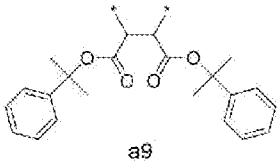

a4

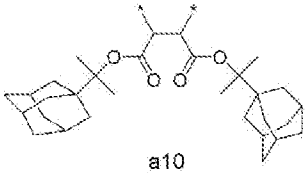

a5

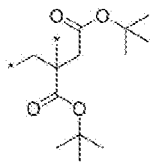

a6

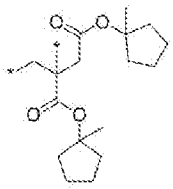

a7

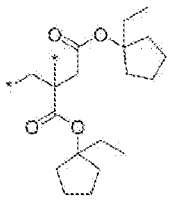

a8

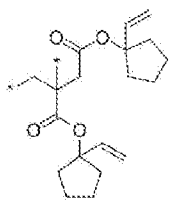

a9

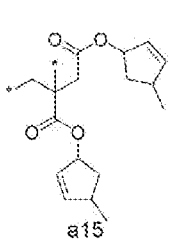

a10

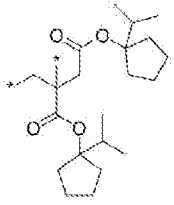

a11

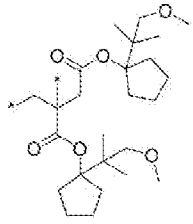

a12

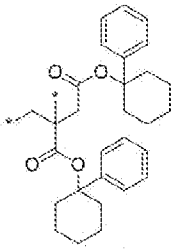

a13

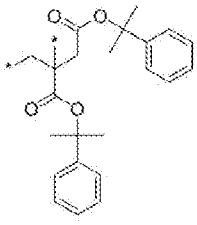

a14

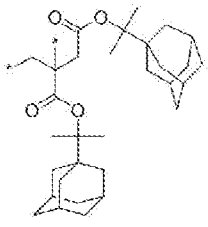

a15


a16


a17

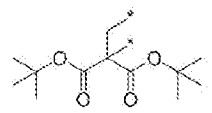

a18

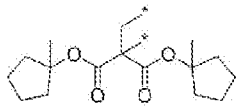

a19

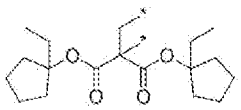

a20

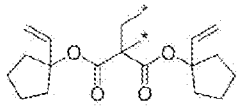
[0362]

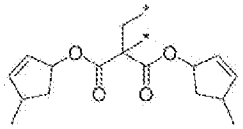
[化67]

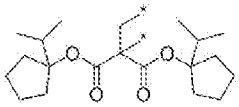

a21

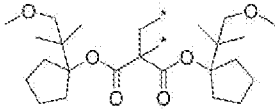

a22

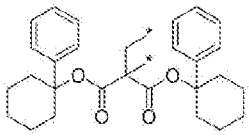

a23

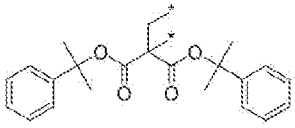

a24

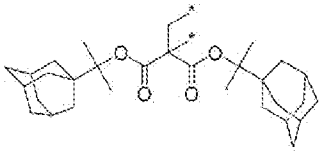

a25

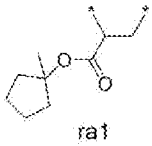

a26


a27


a28

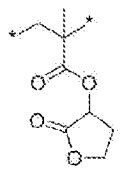

a29

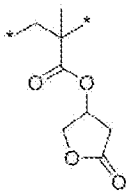

a30

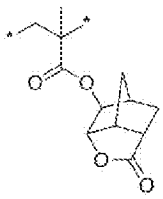

ra1

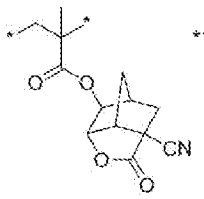
[0363] 以下、表１中の繰り返し単位（Ｂ）欄に記載される各繰り返し単位（繰り返し単位ｂ１～ｂ１９）を示す。

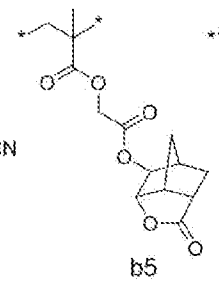
[0364] [化68]

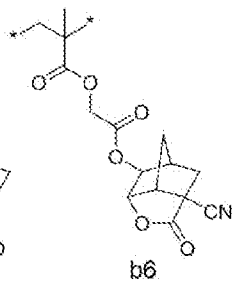

b1

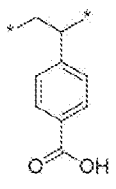

b2

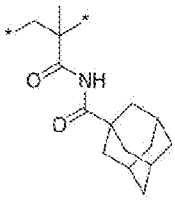

b3

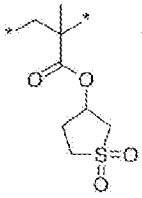

b4

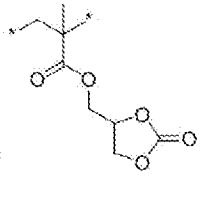

b5

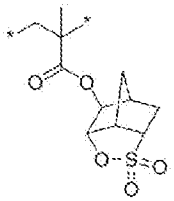

b6

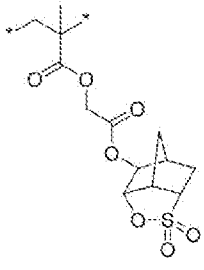

b7


b8


b9

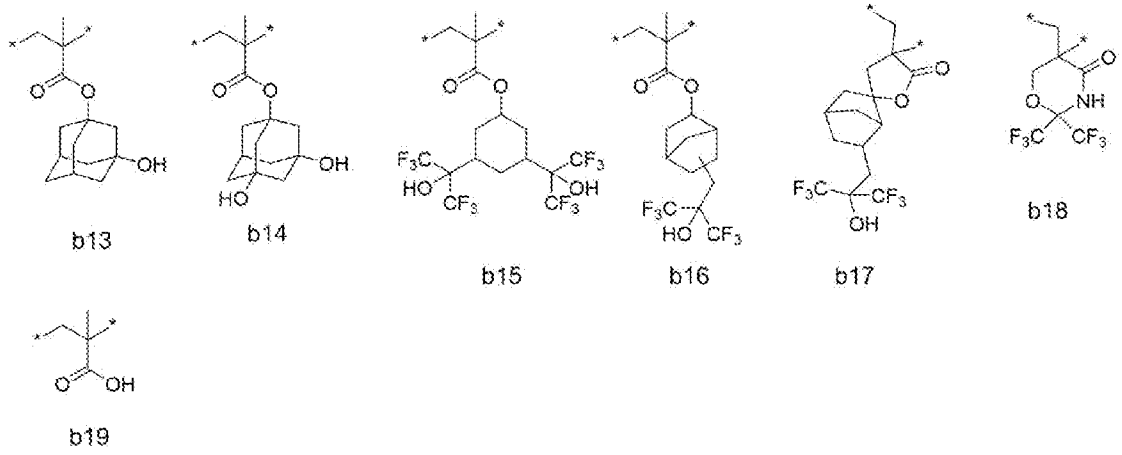

b10


b11


b12

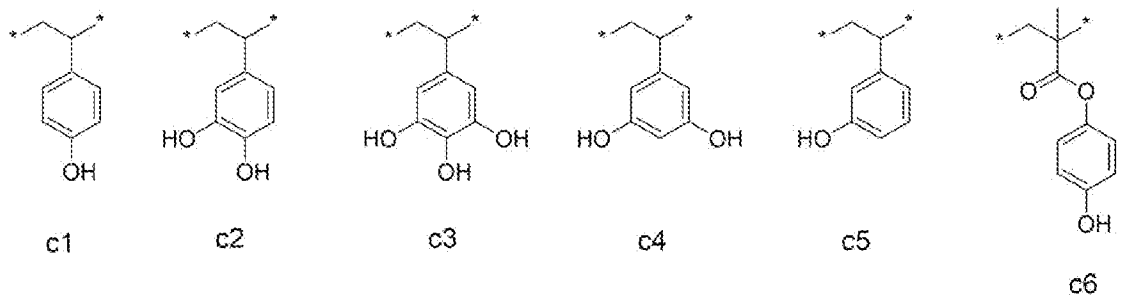
[0365]

[化69]



[0366] 以下、表１中の繰り返し単位（Ｃ）欄に記載される各繰り返し単位（繰り返し単位ｃ１～ｃ６）を以下に示す。

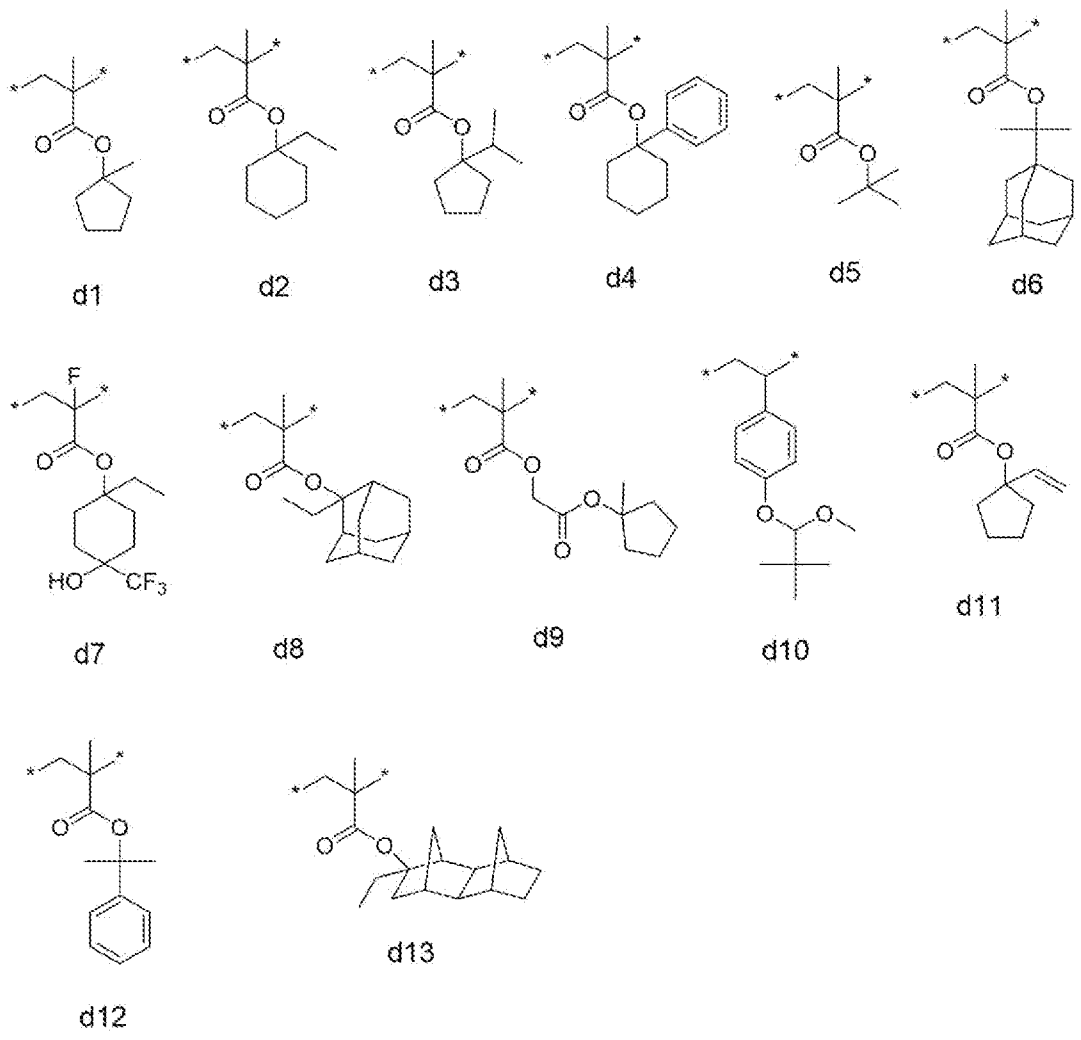
[0367] [化70]



[0368] 以下、表１中の繰り返し単位（Ｄ）欄に記載される各繰り返し単位（繰り返し単位ｄ１～ｄ１３）を以下に示す。

[0369]

[化71]

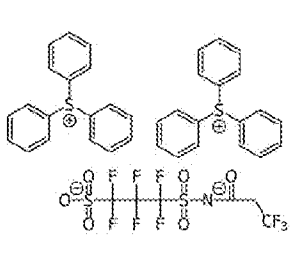


[0370] 〔光酸発生剤〕

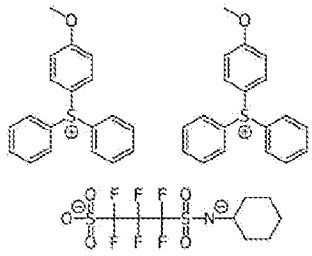
表２に示される光酸発生剤（化合物Ｂ－１～Ｂ－４８）の構造を以下に示す。なお、下記化合物中、化合物Ｂ－１～Ｂ－２９が化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）のいずれかに該当する。

[0371]

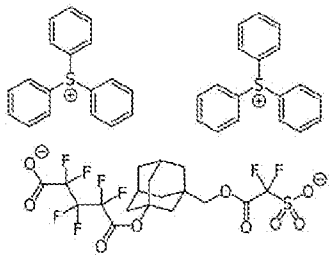
[化72]



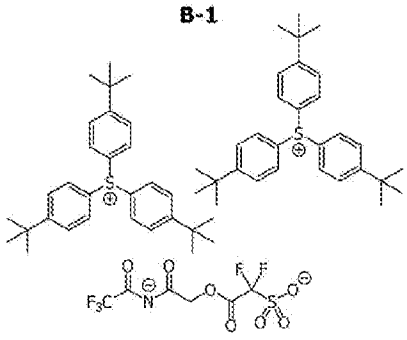
B-1



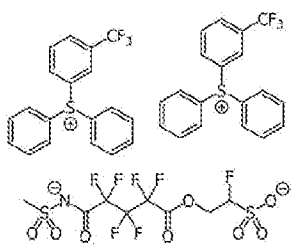
B-2



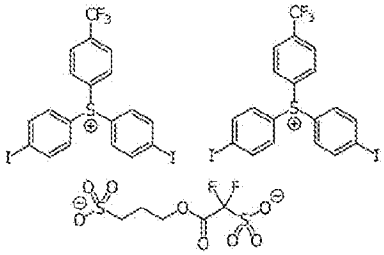
B-3



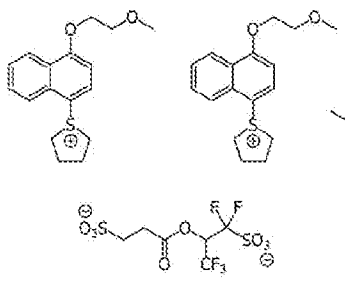
B-4



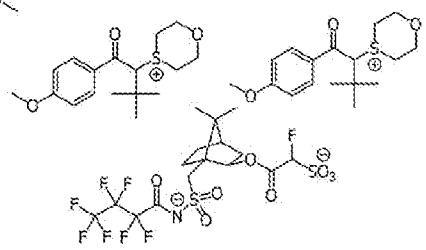
B-5



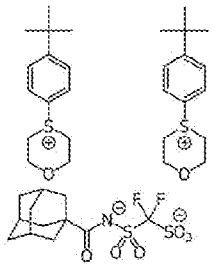
B-6



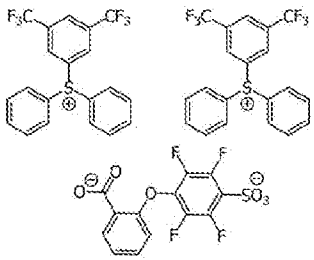
B-7



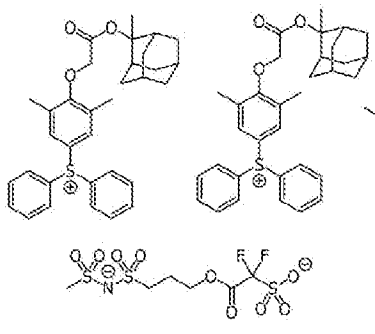
B-8



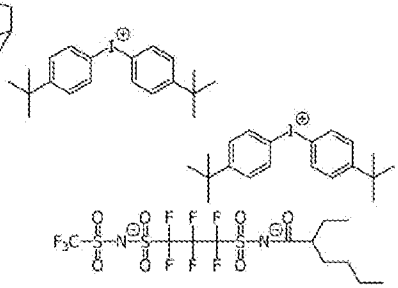
B-9



B-10



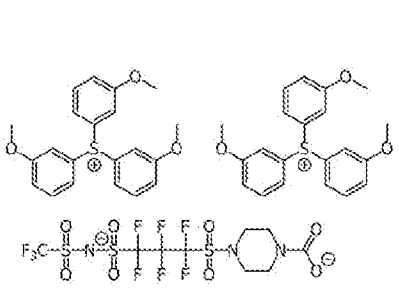
B-11



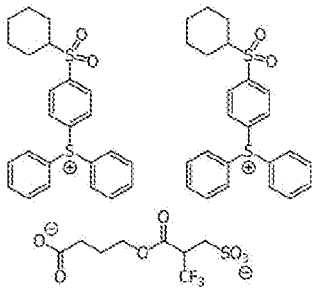
B-12

[0372]

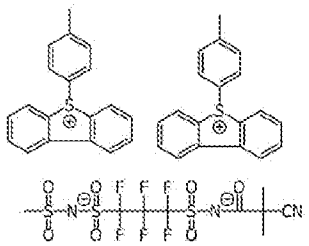
[化73]



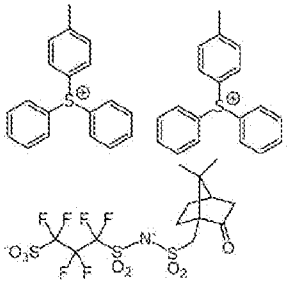
B-13



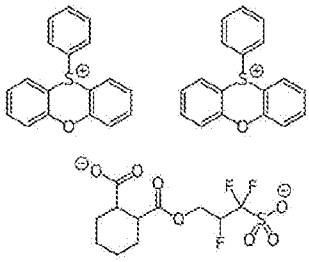
B-14



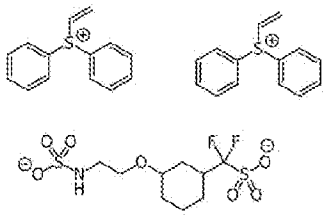
B-15



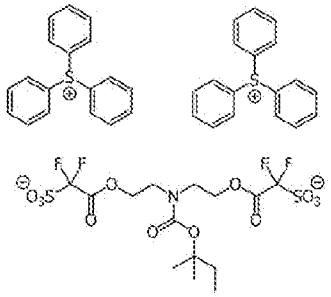
B-16



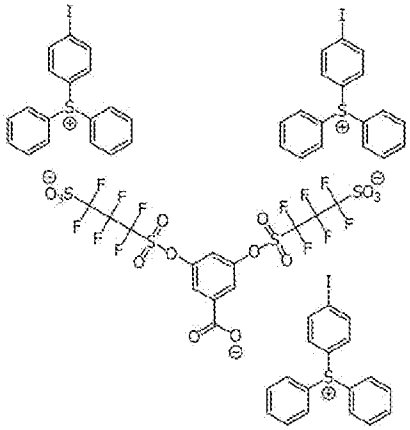
B-17



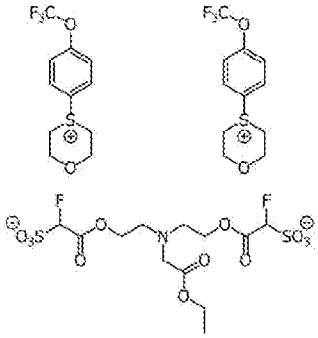
B-18



B-19



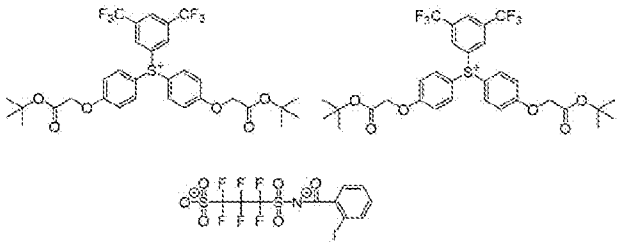
B-20



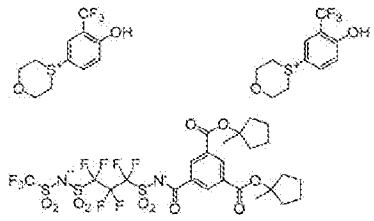
B-21

[0373]

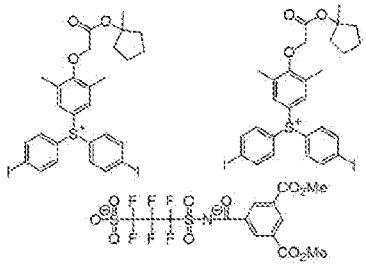
[化74]



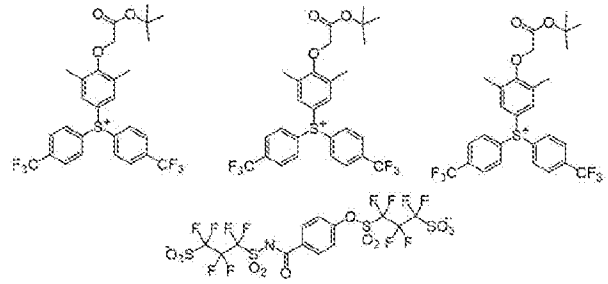
B-22



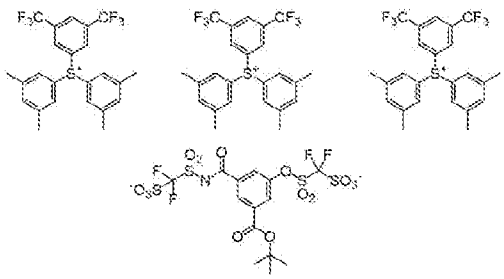
B-23



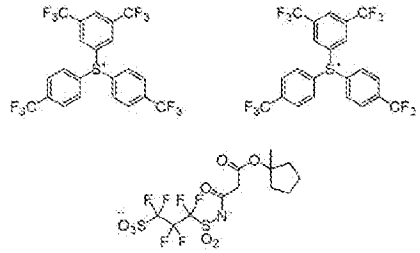
B-24



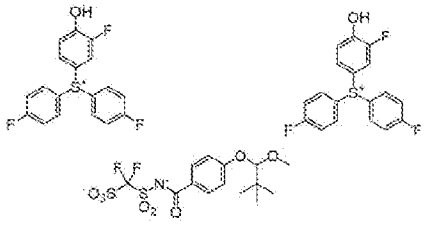
B-25



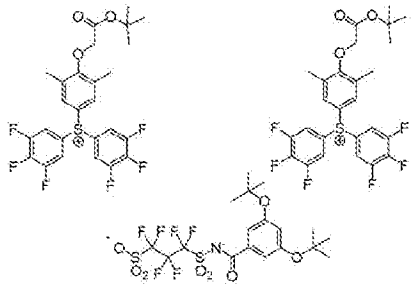
B-26



B-27



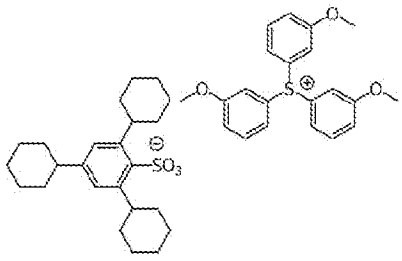
B-28



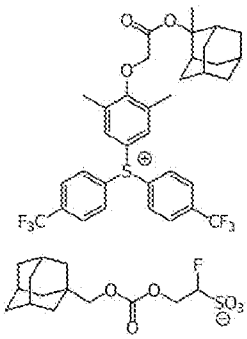
B-29

[0374]

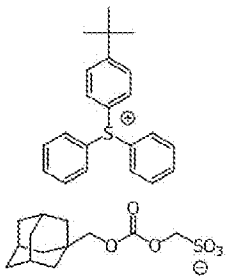
[化75]



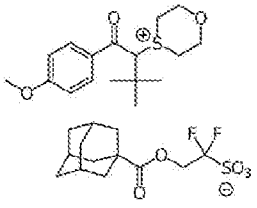
B-30



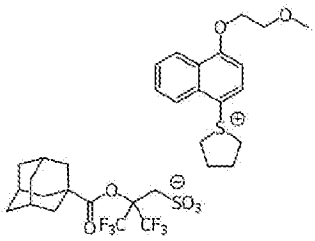
B-31



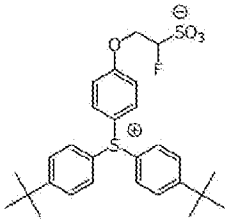
B-32



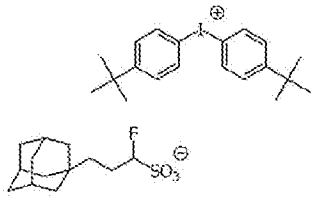
B-33



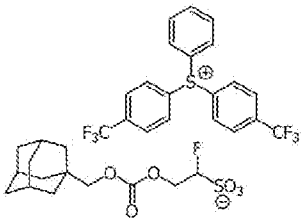
B-34



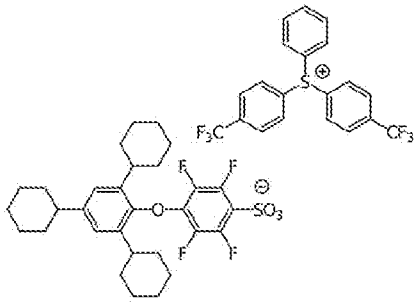
B-35



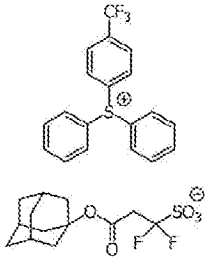
B-36



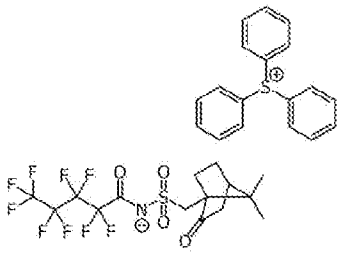
B-37



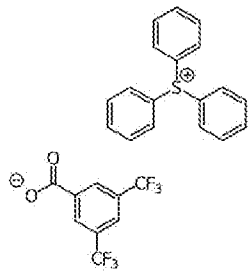
B-38



B-39



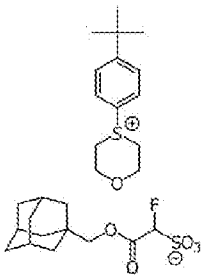
B-40



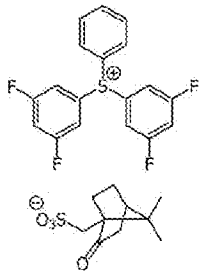
B-41

[0375]

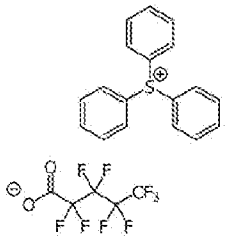
[化76]



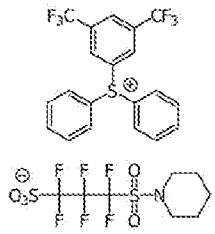
B-42



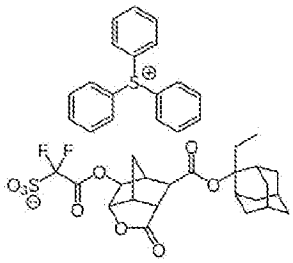
B-43



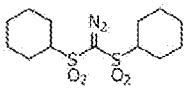
B-44



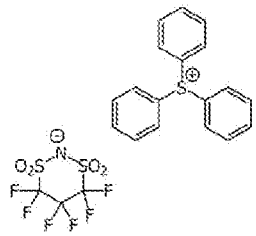
B-45



B-46



B-47



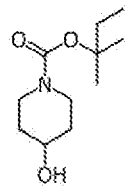
B-48

[0376] 〔酸拡散制御剤〕

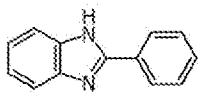
表２に示される酸拡散制御剤（化合物Ｄ－１～Ｄ－１３）の構造を以下に示す。

[0377]

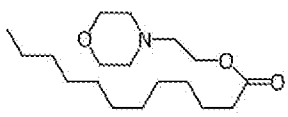
[化77]



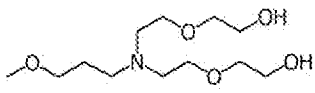
D-1



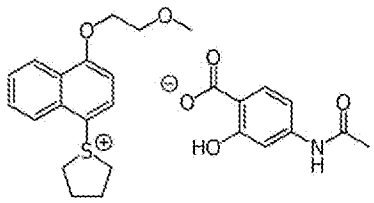
D-2



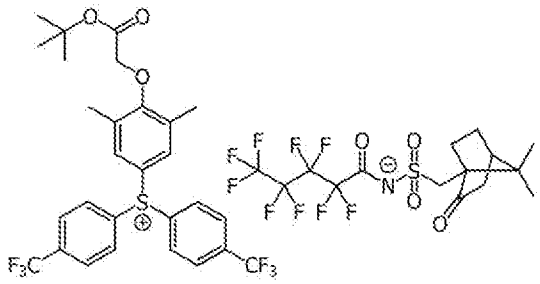
D-3



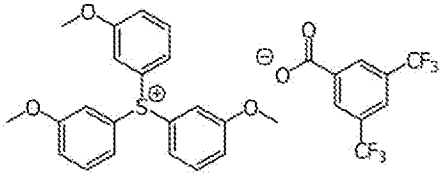
D-4



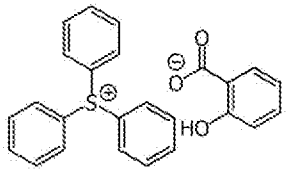
D-5



D-6

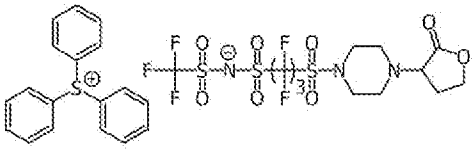


D-7

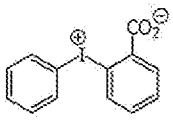


D-8

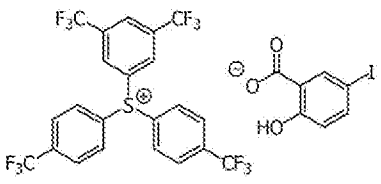
[0378] [化78]



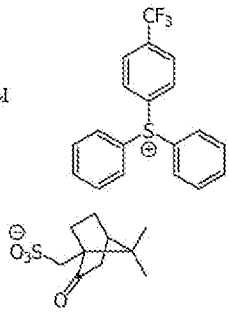
D-9



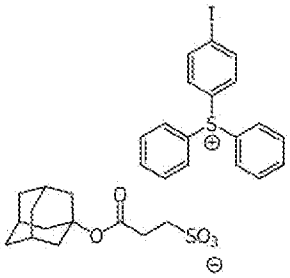
D-10



D-11



D-12



D-13

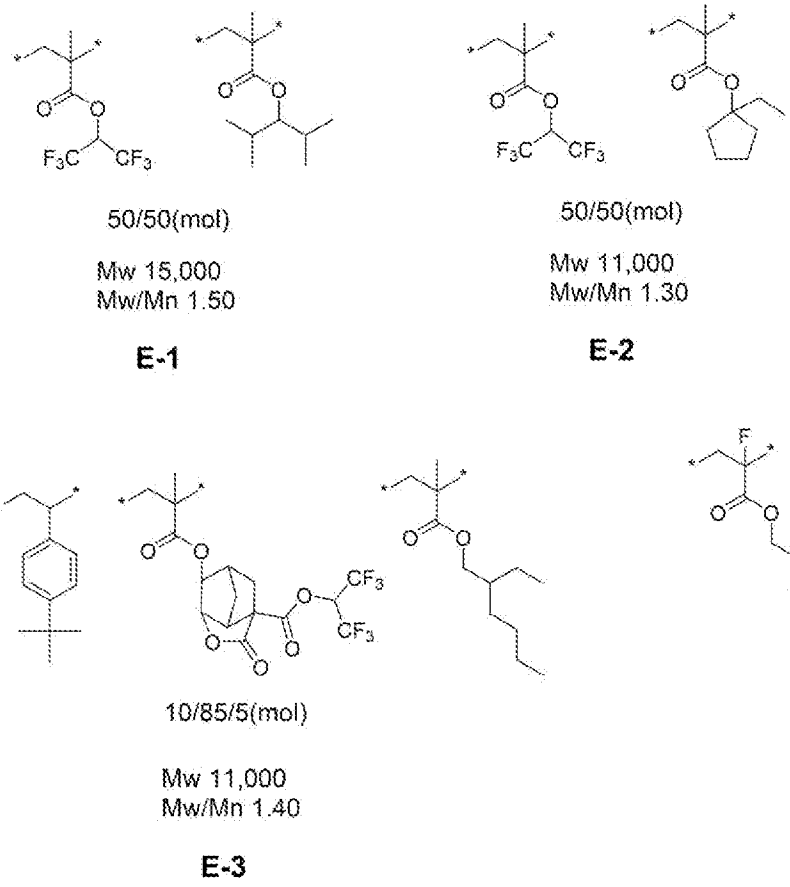
[0379] 〔疎水性樹脂〕

表２に示される疎水性樹脂（樹脂Ｅ－１～Ｅ－４）を以下に示す。

樹脂Ｅ－１～Ｅ－４は、公知の方法に準じて合成したものを用いた。

なお、樹脂Ｅ－１～Ｅ－４の重量平均分子量（Ｍｗ）及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ（キャリア：ＴＨＦ）により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の組成比率（モル％）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより測定した。

[0380] [化79]



[0381] 〔界面活性剤〕

表２に示される界面活性剤を以下に示す。

Ｈ－１：メガファックＦ１７６（ＤＩＣ（株）製、フッ素系界面活性剤）

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

Ｈ－３：ＰＦ６５６（ＯＭＮＯＶＡ社製、フッ素系界面活性剤）

[0382] 〔溶剤〕

表２に示される溶剤を以下に示す。

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）

Ｆ－２：プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

Ｆ－３：プロピレングリコールモノエチルエーテル（ＰＧＥＥ）

Ｆ－４：シクロヘキサノン

Ｆ－５：シクロペンタノン

Ｆ－６：２－ヘプタノン

Ｆ－７：乳酸エチル

Ｆ－８：γ－ブチロラクトン

Ｆ－９：プロピレンカーボネート

[0383] ［レジスト組成物の調製］

表２に示す各成分を固形分濃度が２質量％になるように混合した。次いで、得られた混合液を、最初に孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、次に孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、最後に孔径５ｎｍのポリエチレン製フィルターの順番で通液させて濾過して、レジスト組成物（Ｒ－１～Ｒ－８１、ＣＲ－１～ＣＲ－４）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。上記の調製したレジスト組成物を、実施例及び比較例の各レジスト組成物として使用した。

[0384]

[表3]

表2	樹脂		光酸発生剤				酸拡散制御剤		疎水性樹脂		界面活性剤		溶剤
	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類(質量比)
R-1	A-1	78.4	B-7	15.6	B-44	6.0	-	-	-	-	-	-	F1／F7＝50／50
R-2	A-1	79.3	B-30	20.7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F2＝70／30
R-3	A-1	86.5	B-20	12.3	〃	〃	D-4	1.2	〃	〃	〃	〃	F7／F8＝70／30
R-4	A-2	72.2	B-28	15.2	B-42	10.5	〃	〃	E-2	2.1	〃	〃	F1／F5＝60／40
R-5	A-2	74.7	B-32	19.5	〃	〃	D-5	5.8	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝80／20
R-6	A-3	81.4	B-15	14.4	〃	〃	D-6	4.2	〃	〃	〃	〃	F1／F7＝60／40
R-7	A-3	72.5	B-38	16.2	B-48	11.3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝70／30
R-8	A-4	74.2	B-5	18.1	B-31	7.7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F7＝100
R-9	A-4	73.6	B-39	20.2	B-35	3.2	〃	〃	E-1	3.0	〃	〃	F1／F2／F4＝70／20／10
R-10	A-5	79.4	B-8	20.6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F7＝80／20
R-11	A-5	78.0	B-33	20.2	〃	〃	D-2	1.8	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝80／20
R-12	A-6	78.5	B-22	15.7	B-37	5.8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F4＝70／30
R-13	A-6	78.9	B-46	14.3	〃	〃	D-13	6.8	〃	〃	〃	〃	F1／F5＝50／50
R-14	A-7	80.4	B-25	12.5	B-43	7.1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝80／20
R-15	A-7	77.9	B-41	16.6	〃	〃	D-10	5.5	〃	〃	〃	〃	F2／F8＝60／40
R-16	A-8	84.5	B-17	15.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝50／50
R-17	A-8	85.3	B-40	8.6	B-36	6.1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F5／F7＝30／70
R-18	A-9	88.2	B-10	10.2	〃	〃	D-1	1.6	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝70／30
R-19	A-9	87.6	B-32	12.3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	H-1	0.1	F1／F2／F8＝70／25／5
R-20	A-10	78.1	B-12	16.4	B-39	5.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F3／F7＝40／60
R-21	A-10	76.1	B-30	17.1	B-43	6.8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F4＝70／30
R-22	A-11	75.3	B-6	18.6	B-33	6.1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F4／F8＝70／20／10
R-23	A-11	78.4	B-31	21.6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F6＝80／20
R-24	A-12	78.7	B-37	18.9	〃	〃	D-2	2.4	〃	〃	〃	〃	F1／F5＝60／40
R-25	A-13	80.4	B-46	19.6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F2／F8＝95／5
R-26	A-14	77.6	B-36	15.8	B-33	6.6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F5＝60／40
R-27	A-15	78.7	B-30	16.2	〃	〃	D-7	5.1	〃	〃	〃	〃	F1／F2＝80／20
R-28	A-16	82.2	B-10	17.8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F7／F9＝60／40
R-29	A-17	84.5	B-44	8.4	B-37	5.3	〃	〃	E-1	1.8	〃	〃	F2／F8＝50／50
R-30	A-18	72.5	B-42	16.2	B-36	11.3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F6＝70／30
R-31	A-19	78.0	B-25	16.2	〃	〃	D-3	5.8	〃	〃	〃	〃	F1／F7＝80／20
R-32	A-20	81.2	B-35	10.7	B-46	8.1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F2＝70／30
R-33	A-21	78.5	B-47	21.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝80／20
R-34	A-22	83.4	B-20	14.5	〃	〃	D-1	2.1	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝70／30
R-35	A-23	77.2	B-8	22.8		〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F2／F4＝70／25／5
R-36	A-24	80.4	B-31	19.6		〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F7＝50／50
R-37	A-25	76.8	B-39	16.8	B-44	6.4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F6＝80／20
R-38	A-26	88.3	B-22	9.7	〃	〃	D-2	2.0	〃	〃	〃	〃	F1／F2＝75／25
R-39	A-27	78.3	B-33	16.5	〃	〃	D-6	5.2	〃	〃	〃	〃	F1／F7＝60／40
R-40	A-28	76.6	B-27	18.8	B-33	4.6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F4＝70／30
R-41	A-29	77.8	B-39	13.4	B-38	8.8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝70／30
R-42	A-30	78.5	B-22	21.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F2／F8＝90／10
R-43	A-30	77.2	B-30	15.6	B-37	6.0	〃	〃	E-4	1.2	〃	〃	F1／F2／F4＝70／20／10
R-44	A-31	78.6	B-29	19.8	〃	〃	〃	〃	E-3	1.6	〃	〃	F1／F8＝70／30
R-45	A-31	80.6	B-39	16.1	〃	〃	D-11	3.3	〃	〃	〃	〃	F1／F8＝50／50
R-46	A-32	73.7	B-17	18.2	B-37	8.1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F7＝50／50
R-47	A-32	77.5	B-31	21.6	〃	〃	〃	〃	E-4	0.9	〃	〃	F1／F6＝85／15
R-48	A-33	77.6	B-16	15.8	B-38	6.6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F3／F7＝50／50
R-49	A-33	74.0	B-33	19.2	B-32	6.8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F7／F9＝50／50
R-50	A-34	79.4	B-11	20.6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	F1／F2＝70／30

[0385]

[表4]

表2（続き）	樹脂		光酸発生剤				酸拡散制御剤		疎水性樹脂		界面活性剤		溶剤
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類(質量比)
R-51	A-34	81.2	B-48	10.7	B-40	8.1	-	-	-	-	-	-	F2／F8＝90／10
R-52	A-35	85.6	B-14	8.6	-	-	D-9	5.8	-	-	-	-	F1／F5＝60／40
R-53	A-35	86.6	B-35	9.4	-	-	D-8	1.7	E-2	2.2	H-2	0.1	F1／F7＝60／40
R-54	A-36	76.3	B-7	15.4	B-36	8.3	-	-	-	-	-	-	F1／F4＝80／20
R-55	A-36	78.8	B-40	16.6	-	-	D-6	4.6	-	-	-	-	F1／F8＝70／30
R-56	A-37	87.7	B-4	6.8	B-47	3.1	-	-	E-3	2.4	-	-	F2／F8＝60／40
R-57	A-37	80.2	B-44	18.8	-	-	-	-	-	-	-	-	F1／F7＝50／50
R-58	A-38	79.0	B-38	18.9	-	-	D-1	2.1	-	-	-	-	F1／F6＝70／30
R-59	A-39	81.3	B-46	16.9	-	-	-	-	E-3	1.8	-	-	F1／F8＝70／30
R-60	A-40	80.5	B-29	11.8	B-39	7.7	-	-	-	-	-	-	F1／F2＝80／20
R-61	A-41	76.1	B-15	17.1	B-43	6.8	-	-	-	-	-	-	F1／F2＝75／25
R-62	A-42	74.8	B-12	17.6	B-46	5.8	-	-	E-4	1.8	-	-	F2／F8＝90／10
R-63	A-43	81.1	B-11	12.0	B-34	6.9	-	-	-	-	-	-	F1／F5＝60／40
R-64	A-44	74.1	B-30	15.7	B-42	10.2	-	-	-	-	-	-	F3／F7＝50／50
R-65	A-45	85.0	B-36	8.2	-	-	D-12	6.8	-	-	-	-	F1／F7＝50／50
R-66	A-46	80.4	B-29	12.5	B-40	7.1	-	-	-	-	-	-	F1／F8＝70／30
R-67	A-47	79.3	B-22	13.5	B-48	7.2	-	-	-	-	-	-	F5／F7＝30／70
R-68	A-48	79.8	B-44	17.8	-	-	-	-	E-2	2.4	-	-	F1／F8＝80／20
R-69	A-49	77.6	B-27	22.4	-	-	-	-	-	-	-	-	F1／F2＝75／25
R-70	A-50	80.1	B-45	19.9	-	-	-	-	-	-	-	-	F1／F8＝70／30
R-71	A-51	80.5	B-1	11.8	B-39	7.6	-	-	-	-	H-3	0.1	F1／F2＝75／25
R-72	A-51	76.1	B-2	17.1	B-43	6.8	-	-	-	-	-	-	F1／F7＝60／40
R-73	A-52	74.8	B-3	17.6	B-46	5.8	-	-	E-4	1.8	-	-	F1／F4＝70／30
R-74	A-52	81.1	B-9	12.0	B-34	6.9	-	-	-	-	-	-	F1／F8＝70／30
R-75	A-53	74.1	B-13	15.7	B-42	10.2	-	-	-	-	-	-	F2／F8＝90／10
R-76	A-53	85.0	B-18	8.2	-	-	D-12	6.8	-	-	-	-	F1／F2／F4＝70／20／10
R-77	A-54	80.4	B-19	12.5	B-40	7.1	-	-	-	-	-	-	F1／F8＝70／30
R-78	A-54	79.3	B-21	13.5	B-48	7.2	-	-	-	-	-	-	F1／F8＝50／50
R-79	A-55	79.8	B-23	17.8	-	-	-	-	E-2	2.4	-	-	F1／F7＝50／50
R-80	A-55	77.6	B-24	22.4	-	-	-	-	-	-	-	-	F1／F6＝85／15
R-81	A-55	80.1	B-26	19.9	-	-	-	-	-	-	-	-	F3／F7＝50／50
CR-1	RA-1	83.8	B-40	14.0	-	-	D-3	2.2	-	-	-	-	F1／F4／F8＝70／20／10
CR-2	RA-2	83.8	B-40	14.0	-	-	D-3	2.2	-	-	-	-	F1／F4／F8＝70／20／10
CR-3	RA-3	83.8	B-40	14.0	-	-	D-3	2.2	-	-	-	-	F1／F4／F8＝70／20／10
CR-4	RA-4	83.8	B-40	14.0	-	-	D-3	2.2	-	-	-	-	F1／F4／F8＝70／20／10

[0386] ［パターン形成］

〔ＥＵＶ露光、有機溶剤現像〕

直径１２インチの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、Ｑｕａｄｒｕｐｏｌ、アウターシグマ０．６８、イ

ンナーシグマ０．３６）を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対して、得られるパターンの平均ライン幅が２０ｎｍになるようにパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ＝２０ｎｍであり、且つ、ライン：スペース＝１：１であるマスクを用いた。

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

[0387] ＜解像性の評価（限界解像、ｎｍ）＞

上記のレジストパターン形成方法を用いて、ターゲットサイズのＬ／Ｓパターンが形成される最適露光量Ｅｏｐ（μＣ／ｃｍ^2）を求めた。このＥｏｐにおける限界解像度、具体的には、最適露光量Ｅｏｐから露光量を少しずつ増大させてＬ／Ｓパターンを形成していく際に、倒れずに解像するパターンの最小寸法を、測長走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ（（株）日立製作所Ｓ－９３８０ＩＩ））を用いて求めた。これを「限界解像（ｎｍ）」とした。限界解像の値が小さいほど解像性が良好である。

また、限界解像（ｎｍ）は、２３ｎｍ以下が好ましく、２２ｎｍ以下がより好ましく、２１ｎｍ以下が更に好ましく、２０ｎｍ以下が特に好ましく、１９ｎｍ以下が最も好ましい。

[0388] 以下において、表３を示す。

なお、表３～５中、「備考」中の「樹脂（Ａ）」欄における「樹脂（Ａ）の種類」とは、レジスト組成物が含む樹脂（Ａ）の種類を意図する。

また、表３～５中、「繰り返し単位（Ａ）」欄中の「種類」とは、樹脂（Ａ）が含む繰り返し単位（Ａ）の種類を意図する。

また、表３～５中、「繰り返し単位（Ａ）」欄中の「酸分解性基中の脱離基の炭素数」とは、繰り返し単位（Ａ）中の酸分解性基中の脱離基の炭素数を意図する。

また、表３～５中、「繰り返し単位（Ａ）」欄中の「含有量」とは、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対する繰り返し単位（Ａ）の含有量（質量％）を意図する。樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対する繰り返し単位（Ａ）の

含有量が３０質量％以上である場合を「Ｐ」で示し、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対する繰り返し単位（Ａ）の含有量が３０質量％未満である場合を「Ｎ」で示す。

また、表３～５中、「備考」中の「特定光酸発生剤の有無」欄とは、レジスト組成物が、上述の化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）からなる群から選ばれる１種以上の光酸発生剤（特定光酸発生剤）を含むか否かを示す。レジスト組成物が特定光酸発生剤を含む場合を「Ｐ」で示し、含まない場合を「Ｎ」で示す。

[0389]

[表5]

表3 (EUV露光 /ネガ現像)	組成物番号	備考					限界解像 (nm)
		樹脂(A)				特定光酸発生剤の有無	
		樹脂(A)の種類	繰り返し単位(A)				
			種類	酸分解性基中の脱離基の炭素数	含有量		
実施例1	R-1	A-1	a1	4	P	P	19
実施例2	R-2	A-1	a1	4	P	N	20
実施例3	R-3	A-1	a1	4	P	P	19
実施例4	R-4	A-2	a1	4	P	P	19
実施例5	R-5	A-2	a1	4	P	N	20
実施例6	R-6	A-3	a1	4	P	P	19
実施例7	R-7	A-3	a1	4	P	N	20
実施例8	R-8	A-4	a1	4	N	P	20
実施例9	R-9	A-4	a1	4	N	N	21
実施例10	R-10	A-5	a1	4	P	P	19
実施例11	R-11	A-5	a1	4	P	N	20
実施例12	R-12	A-6	a1	4	P	P	19
実施例13	R-13	A-6	a1	4	P	N	20
実施例14	R-14	A-7	a11	4	P	P	19
実施例15	R-15	A-7	a11	4	P	N	20
実施例16	R-16	A-8	a11	4	P	P	19
実施例17	R-17	A-8	a11	4	P	N	20
実施例18	R-18	A-9	a21	4	P	P	19
実施例19	R-19	A-9	a21	4	P	N	20
実施例20	R-20	A-10	a6	8	P	P	20
実施例21	R-21	A-10	a6	8	P	N	21
実施例22	R-22	A-11	a5	6	P	P	19
実施例23	R-23	A-11	a5	6	P	N	20
実施例24	R-24	A-12	a6	8	N	N	22
実施例25	R-25	A-13	a4	7	P	N	20
実施例26	R-26	A-14	a17	10	P	N	21
実施例27	R-27	A-15	a30	13	N	N	22
実施例28	R-28	A-16	a2	6	N	P	20
実施例29	R-29	A-17	a14	7	N	N	21
実施例30	R-30	A-18	a27	10	P	N	21
実施例31	R-31	A-19	a29	9	P	P	20
実施例32	R-32	A-20	a28	12	P	N	21
実施例33	R-33	A-21	a23	7	N	N	21
実施例34	R-34	A-22	a26	8	N	P	21
実施例35	R-35	A-23	a13	7	N	P	20
実施例36	R-36	A-24	a18	12	P	N	21
実施例37	R-37	A-25	a7	10	N	N	22
実施例38	R-38	A-26	a10	13	N	P	21
実施例39	R-39	A-27	a10	13	P	N	21
実施例40	R-40	A-28	a15	6	P	P	19
実施例41	R-41	A-29	a18	12	P	N	21
比較例1	CR-1	-	-	-	-	-	26
比較例2	CR-2	-	-	-	-	-	27

[0390] 上記表３に示すように本発明のレジスト組成物は、解像性に優れることが確認された。

特に、レジスト組成物が、下記条件Ａ～Ｃの少なくとも１つを満たす場合（好ましくは少なくとも２つを満たす場合、より好ましくはいずれも満たす場合）、解像性がより優れることが確認された。

条件Ａ：樹脂（Ａ）中の繰り返し単位Ｘ１中の酸分解性基が、酸の作用により脱離する炭素数７以下の脱離基で極性基が保護された構造を有する（好ましくは、樹脂（Ａ）が、繰り返し単位Ｘ１として上述した式（Ａ）で表される繰り返し単位を含み、且つ、上記式（Ａ）で表される繰り返し単位中のX^1～X^4のうちのいずれか２個以上が、炭素数が７以下の脱離基（M^{11}）を有する式（ＡＰ’）で表される基を表す）。

条件Ｂ：樹脂（Ａ）中の繰り返し単位Ｘ１の含有量が、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、３０質量％以上である。

条件Ｃ：レジスト組成物が、特定光酸発生剤を含む。

[0391] 一方で、比較例のレジスト組成物では、所望の要求が満たされなかった。

[0392] 〔ＥＵＶ露光、アルカリ水溶液現像〕

直径１２インチの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４に示す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、Ｑｕａｄｒｕｐｏｌ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対して、得られるパターンの平均ライン幅が２０ｎｍになるようにパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ＝２０ｎｍであり、且つ、ライン：スペース＝１：１であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を９０℃で６０秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）で３０秒間現像し、次いで純水で３０秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥してポジ型のパターンを得た。

得られたポジ型のパターンを用いて、上述したのと同様に解像性の評価を行った。

なお、限界解像（ｎｍ）は、２３ｎｍ以下が好ましく、２２ｎｍ以下がより好ましく、２１ｎｍ以下が更に好ましく、２０ｎｍ以下が特に好ましく、１９ｎｍ以下が最も好ましい。

[0393] [表6]

表4 (EUV露光/ポジ現像)	組成物番号	備考					限界解像（nm）
		樹脂(A)				特定光酸発生剤の有無	
		樹脂(A)の種類	繰り返し単位(A)				
			種類	酸分解性基中の脱離基の炭素数	含有量		
実施例42	R-42	A-30	a1	4	P	P	20
実施例43	R-43	A-30	a1	4	P	N	21
実施例44	R-44	A-31	a1	4	P	P	20
実施例45	R-45	A-31	a1	4	P	N	21
実施例46	R-46	A-32	a1	4	P	P	20
実施例47	R-47	A-32	a1	4	P	N	21
実施例48	R-48	A-33	a1	4	P	P	20
実施例49	R-49	A-33	a1	4	P	N	21
実施例50	R-50	A-34	a2	6	P	P	20
実施例51	R-51	A-34	a2	6	P	N	21
実施例52	R-52	A-35	a15	6	P	P	20
実施例53	R-53	A-35	a15	6	P	N	21
実施例54	R-54	A-36	a15	6	N	P	21
実施例55	R-55	A-36	a15	6	N	N	22
実施例56	R-56	A-37	a16	8	P	P	21
実施例57	R-57	A-37	a16	8	P	N	22
実施例58	R-58	A-38	a6	8	N	N	23
実施例59	R-59	A-39	a3	7	N	N	22
実施例60	R-60	A-40	a7	10	N	P	22
実施例61	R-61	A-41	a9	9	N	P	22
実施例62	R-62	A-42	a13	7	N	P	21
実施例63	R-63	A-43	a17	10	N	P	22
実施例64	R-64	A-44	a18	12	N	N	23
実施例65	R-65	A-45	a20	13	N	N	23
実施例66	R-66	A-46	a22	6	N	P	21
実施例67	R-67	A-47	a26	8	P	P	21
実施例68	R-68	A-48	a28	12	P	N	22
実施例69	R-69	A-49	a28	12	N	P	22
実施例70	R-70	A-50	a30	13	N	N	23
実施例71	R-71	A-51	a8	12	P	P	21
実施例72	R-72	A-51	a8	12	P	P	21
実施例73	R-73	A-52	a12	6	P	P	20
実施例74	R-74	A-52	a12	6	P	P	20
実施例75	R-75	A-53	a19	9	P	P	21
実施例76	R-76	A-53	a19	9	P	P	21
実施例77	R-77	A-54	a24	7	P	P	20
実施例78	R-78	A-54	a24	7	P	P	20
実施例79	R-79	A-55	a25	6	P	P	20
実施例80	R-80	A-55	a25	6	P	P	20
実施例81	R-81	A-55	a25	6	P	P	20
比較例3	CR-3	–	–	–	–	–	26
比較例4	CR-4	–	–	–	–	–	27

[0394] 上記表４に示すように本発明のレジスト組成物は、解像性に優れることが確認された。

特に、レジスト組成物が、下記条件Ａ～Ｃの少なくとも１つを満たす場合（好ましくは少なくとも２つを満たす場合、より好ましくはいずれも満たす場合）、解像性がより優れることが確認された。

条件Ａ：樹脂（Ａ）中の繰り返し単位Ｘ１中の酸分解性基が、酸の作用により脱離する炭素数７以下の脱離基で極性基が保護された構造を有する（好ましくは、樹脂（Ａ）が、繰り返し単位Ｘ１として上述した式（Ａ）で表される繰り返し単位を含み、且つ、上記式（Ａ）で表される繰り返し単位中のX^1～X^4のうちのいずれか２個以上が、炭素数が７以下の脱離基（M^{11}）を有する式（ＡＰ’）で表される基を表す）。

条件Ｂ：樹脂（Ａ）中の繰り返し単位Ｘ１の含有量が、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、３０質量％以上である。

条件Ｃ：レジスト組成物が、特定光酸発生剤を含む。

[0395] 一方で、比較例のレジスト組成物では、所望の要求が満たされなかった。

[0396] 〔ＥＢ露光、アルカリ溶剤現像〕

シリコンウエハ上に、反射防止膜形成用組成物ＤＵＶ４４（Ｂｒｅｗｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークして膜厚６０ｎｍの反射防止膜を形成した。その上に、表５に示すレジスト組成物を塗布し、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。これにより、レジスト膜を有するシリコンウエハを形成した。

上述の手順により得られたレジスト膜を有するシリコンウエアに対して、電子線描画装置（（株）日立製作所製、ＨＬ７５０、加速電圧５０ｋｅＶ）を用いて、パターン照射を行った。この際、１：１のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。

露光後のレジスト膜を９０℃で６０秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）で３０秒間現像し、次いで純水で３０秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥してポジ型のパターンを得た。

得られたポジ型のパターンを用いて、上述したのと同様に解像性の評価を

行った。

なお、限界解像（ｎｍ）は、２４ｎｍ以下が好ましく、２３ｎｍ以下がより好ましく、２２ｎｍ以下が更に好ましく、２１ｎｍ以下が更により好ましく、２０ｎｍ以下が特に好ましく、１９ｎｍ以下が最も好ましい。

[0397] [表7]

表5 (EB露光/ﾎﾟｼﾞ現像)	組成物番号	備考					限界解像(nm)
		樹脂(A)				特定光酸発生剤の有無	
		樹脂(A)の種類	繰り返し単位(A)				
			種類	酸分解性基中の脱離基の炭素数	含有量		
実施例82	R-42	A-30	a1	4	P	P	21
実施例83	R-43	A-30	a1	4	P	N	22
実施例84	R-44	A-31	a1	4	P	P	21
実施例85	R-45	A-31	a1	4	P	N	22
実施例86	R-46	A-32	a1	4	P	P	21
実施例87	R-47	A-32	a1	4	P	N	22
実施例88	R-48	A-33	a1	4	P	P	21
実施例89	R-49	A-33	a1	4	P	N	22
実施例90	R-50	A-34	a2	6	P	P	21
実施例91	R-51	A-34	a2	6	P	N	22
実施例92	R-52	A-35	a15	6	P	P	21
実施例93	R-53	A-35	a15	6	P	N	22
実施例94	R-54	A-36	a15	6	N	P	22
実施例95	R-55	A-36	a15	6	N	N	23
実施例96	R-56	A-37	a16	8	P	P	22
実施例97	R-57	A-37	a16	8	P	N	23
実施例98	R-58	A-38	a6	8	N	N	24
実施例99	R-59	A-39	a3	7	N	N	23
実施例100	R-60	A-40	a7	10	N	P	23
実施例101	R-61	A-41	a9	9	N	P	23
実施例102	R-62	A-42	a13	7	N	P	22
実施例103	R-63	A-43	a17	10	N	P	23
実施例104	R-64	A-44	a18	12	N	N	24
実施例105	R-65	A-45	a20	13	N	N	24
実施例106	R-66	A-46	a22	6	N	P	22
実施例107	R-67	A-47	a26	8	P	P	22
実施例108	R-68	A-48	a28	12	P	N	23
実施例109	R-69	A-49	a28	12	N	P	23
実施例110	R-70	A-50	a30	13	N	N	24
実施例111	R-71	A-51	a8	12	P	P	22
実施例112	R-72	A-51	a8	12	P	P	22
実施例113	R-73	A-52	a12	6	P	P	21
実施例114	R-74	A-52	a12	6	P	P	21
実施例115	R-75	A-53	a19	9	P	P	22
実施例116	R-76	A-53	a19	9	P	P	22
実施例117	R-77	A-54	a24	7	P	P	21
実施例118	R-78	A-54	a24	7	P	P	21
実施例119	R-79	A-55	a25	6	P	P	21
実施例120	R-80	A-55	a25	6	P	P	21
実施例121	R-81	A-55	a25	6	P	P	21
比較例5	CR-3	-	-	-	-	-	27
比較例6	CR-4	-	-	-	-	-	28

[0398] 上記表５に示すように本発明のレジスト組成物は、解像性に優れることが確認された。

特に、レジスト組成物が、下記条件Ａ～Ｃの少なくとも１つを満たす場合（好ましくは少なくとも２つを満たす場合、より好ましくはいずれも満たす場合）、解像性がより優れることが確認された。

条件Ａ：樹脂（Ａ）中の繰り返し単位Ｘ１中の酸分解性基が、酸の作用により脱離する炭素数７以下の脱離基で極性基が保護された構造を有する（好ましくは、樹脂（Ａ）が、繰り返し単位Ｘ１として上述した式（Ａ）で表される繰り返し単位を含み、且つ、上記式（Ａ）で表される繰り返し単位中のX^1～X^4のうちのいずれか２個以上が、炭素数が７以下の脱離基（M^{11}）を有する式（ＡＰ’）で表される基を表す）。

条件Ｂ：樹脂（Ａ）中の繰り返し単位Ｘ１の含有量が、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、３０質量％以上である。

条件Ｃ：レジスト組成物が、特定光酸発生剤を含む。

[0399] 一方で、比較例のレジスト組成物では、所望の要求が満たされなかった。

請求の範囲

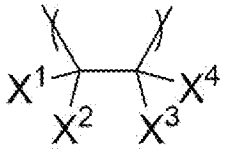
[請求項1] 酸の作用により分解して極性が増大する樹脂と、

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と、を含み、

前記樹脂が、酸の作用により分解して極性が増大する基を２個以上有する繰り返し単位Ｘ１及びフェノール性水酸基を有する繰り返し単位Ｘ２を含む樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項2] 前記繰り返し単位Ｘ１が、下記式（Ａ）で表される繰り返し単位である、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]



(A)

式中、X^1～X^4は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又は、下記式（ＡＰ’）で表される基を表す。但し、X^1～X^4のうちの２個以上が、下記式（ＡＰ’）で表される基を表す。

式（ＡＰ’）：　＊－L^1－ＣＯＯM^{11}

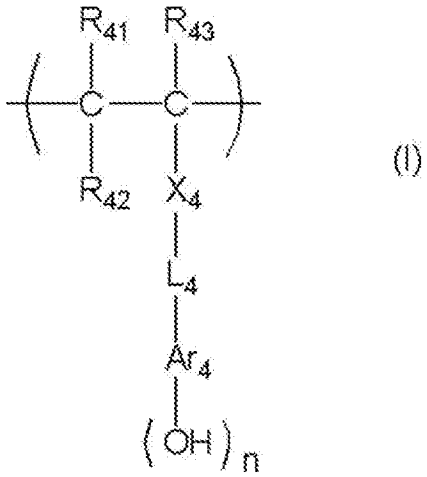
式中、L^1は、単結合又は２価の有機基を表す。M^{11}は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。＊は、結合位置を表す。

[請求項3] 前記M^{11}の炭素数が７以下である、請求項２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記繰り返し単位Ｘ１の含有量が、前記樹脂中の全繰り返し単位に対して、３０質量％以上である、請求項１～３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5] 前記繰り返し単位Ｘ２が、下記式（Ｉ）で表される繰り返し単位である、請求項１～４のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(I)

式中、R_{41}、R_{42}、及びR_{43}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

ｎは、１～５の整数を表す。

[請求項6] 前記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が、下記化合物（Ｉ）及び（ＩＩ）のいずれか１種以上を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

化合物（Ｉ）：

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。

構造部位Ｘ：アニオン部位A_1^-とカチオン部位M_1^+とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によってHA_1で表される第１の酸

性部位を形成する構造部位

構造部位Ｙ：アニオン部位A_2^-とカチオン部位M_2^+とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によってHA_2で表される第２の酸性部位を形成する構造部位

但し、化合物（Ｉ）は、下記条件Ｉを満たす。

条件Ｉ：前記化合物（Ｉ）において前記構造部位Ｘ中の前記カチオン部位M_1^+及び前記構造部位Ｙ中の前記カチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩが、前記構造部位Ｘ中の前記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１と、前記構造部位Ｙ中の前記カチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなるHA_2で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２を有し、且つ、前記酸解離定数ａ１よりも前記酸解離定数ａ２の方が大きい。

化合物（ＩＩ）：

２つ以上の前記構造部位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、前記構造部位Ｘに由来する前記第１の酸性部位を２つ以上と前記構造部位Ｚとを含む酸を発生する化合物。

構造部位Ｚ：酸を中和可能な非イオン性の部位

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

[請求項8] 請求項１～６のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜を露光する工程と、

現像液を用いて前記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを形成する工程と、を有するパターン形成方法。

[請求項9] 前記現像液が有機溶剤を含む、請求項８に記載のパターン形成方法。

[請求項10] 請求項８又は９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/JP2021/034387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; ***G03F 7/038***(2006.01)i; ***G03F 7/039***(2006.01)i; ***G03F 7/20***(2006.01)i; ***G03F 7/32***(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; G03F7/038 601; G03F7/004 503A; G03F7/32; G03F7/20 501

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20; G03F7/32

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6743158 B2 (FUJIFILM CORP) 19 August 2020 (2020-08-19) claims 13, 23-24, paragraph [0255], examples	1-5, 7-10
Y		6
X	JP 2003-508596 A (DONGJIN SEMICHEM CO, LTD) 04 March 2003 (2003-03-04) claim 1, paragraph [0029], examples	1-5, 7-8, 10
Y		6
X	JP 06-130667 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 13 May 1994 (1994-05-13) claim 1, paragraphs [0001], [0013]-[0015], [0027], [0063]	1-5, 7-10
Y		6
X	JP 11-190904 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 13 July 1999 (1999-07-13) claim 1, paragraphs [0001], [0143], [0152], examples 13, 24	1-5, 7-10
Y		6

☑ 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	Date of mailing of the international search report
22 November 2021	**07 December 2021**
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-337616 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 24 December 1996 (1996-12-24) claims 1-2, paragraph [0071], examples 10, 14-56	1-5, 7-8, 10
Y		6
X	JP 2017-019911 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 26 January 2017 (2017-01-26) claims 1, 5-6, 11, paragraphs [0112], [0120], examples	1-5, 7-8, 10
Y		6
X	JP 2019-074733 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 16 May 2019 (2019-05-16) paragraphs [0033], [0263], [0265], examples 2, 4, 6, 8, 10, comparative examples 1, 5, 9	1-5, 7-10
Y	WO 2020/158313 A1 (FUJIFILM CORP) 06 August 2020 (2020-08-06) claims, paragraph [0163], examples	6
Y	JP 2014-149409 A (FUJIFILM CORP) 21 August 2014 (2014-08-21) claims, paragraph [0042], examples	6
Y	JP 2014-085412 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 12 May 2014 (2014-05-12) paragraph [0109], examples	6
Y	JP 2013-235115 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 21 November 2013 (2013-11-21) paragraph [0057], examples	6
P, X	JP 2020-173438 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 22 October 2020 (2020-10-22) paragraphs [0043], [0166]-[0167], [0225], example 19	1-5, 7-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/034387

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6743158 B2	19 August 2020	US 2019/0219922 A1 claims, examples KR 10-2019-0052065 A TW 201819433 A	
JP 2003-508596 A	04 March 2003	US 6767687 B1 claim 1, examples WO 2001/018603 A2 KR 10-2001-0026449 A CN 1378661 A TW 554243 B	
JP 06-130667 A	13 May 1994	(Family: none)	
JP 11-190904 A	13 July 1999	US 6136502 A claim 1, examples 13, 24 EP 908783 A1 KR 10-0489576 B1 TW 546543 B	
JP 08-337616 A	24 December 1996	US 5844057 A claims 1-2, examples 10, 14-56 US 6022665 A KR 10-1996-0038481 A TW 487723 B	
JP 2017-019911 A	26 January 2017	US 2017/0008982 A1 claims 1, 5-6, 11, examples KR 10-2017-0007129 A TW 201708280 A	
JP 2019-074733 A	16 May 2019	(Family: none)	
WO 2020/158313 A1	06 August 2020	(Family: none)	
JP 2014-149409 A	21 August 2014	US 2015/0331314 A1 claims, examples KR 10-2015-0103195 A TW 201435505 A	
JP 2014-085412 A	12 May 2014	US 9128374 B2 examples KR 10-2014-0050554 A TW 201430490 A	
JP 2013-235115 A	21 November 2013	US 2013/0302736 A1 examples KR 10-2013-0125310 A TW 201407270 A	
JP 2020-173438 A	22 October 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/034387

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/32(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; G03F7/038 601; G03F7/004 503A; G03F7/32; G03F7/20 501

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20; G03F7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 6743158 B2 (富士フイルム株式会社) 19.08.2020 (2020-08-19) 請求項１３，２３－２４，[0255]，実施例	1-5,7-10
Y		6
X	JP 2003-508596 A (ドンジン　セミケム　カンパニー　リミテッド) 04.03.2003 (2003-03-04) 請求項１，[0029]，実施例	1-5,7-8,10
Y		6
X	JP 06-130667 A (日本合成ゴム株式会社) 13.05.1994 (1994-05-13) 請求項１，[0001]，[0013]－[0015]，[0027]，[0063]	1-5,7-10
Y		6
X	JP 11-190904 A (信越化学工業株式会社) 13.07.1999 (1999-07-13) 請求項１，[0001]，[0143]，[0152]，実施例１３，２４	1-5,7-10
Y		6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
22.11.2021	07.12.2021

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）
福田　由紀 2H 9112
電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 08-337616 A (信越化学工業株式会社) 24.12.1996 (1996-12-24) 請求項１－２，［0071］，実施例１０，１４－５６	1-5,7-8,10
Y		6
X	JP 2017-019911 A (信越化学工業株式会社) 26.01.2017 (2017-01-26) 請求項１，５－６，１１，［0112］，［0120］，実施例	1-5,7-8,10
Y		6
X	JP 2019-074733 A (住友化学株式会社) 16.05.2019 (2019-05-16) ［0033］，［0263］，［0265］，実施例２，４，６，８，１０，比較例１，５，９	1-5,7-10
Y	WO 2020/158313 A1 (富士フイルム株式会社) 06.08.2020 (2020-08-06) 特許請求の範囲，［0163］，実施例	6
Y	JP 2014-149409 A (富士フイルム株式会社) 21.08.2014 (2014-08-21) 特許請求の範囲，［0042］，実施例	6
Y	JP 2014-085412 A (東京応化工業株式会社) 12.05.2014 (2014-05-12) ［0109］，実施例	6
Y	JP 2013-235115 A (東京応化工業株式会社) 21.11.2013 (2013-11-21) ［0057］，実施例	6
P, X	JP 2020-173438 A (住友化学株式会社) 22.10.2020 (2020-10-22) ［0043］，［0166］－［0167］，［0225］，実施例１９	1-5,7-10

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/JP2021/034387

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6743158 B2	19.08.2020	US 2019/0219922 A1 claims,examples KR 10-2019-0052065 A TW 201819433 A	
JP 2003-508596 A	04.03.2003	US 6767687 B1 claim 1,examples WO 2001/018603 A2 KR 10-2001-0026449 A CN 1378661 A TW 554243 B	
JP 06-130667 A	13.05.1994	（ファミリーなし）	
JP 11-190904 A	13.07.1999	US 6136502 A claim 1,examples 13,24 EP 908783 A1 KR 10-0489576 B1 TW 546543 B	
JP 08-337616 A	24.12.1996	US 5844057 A claims 1-2,examples 10,14-56 US 6022665 A KR 10-1996-0038481 A TW 487723 B	
JP 2017-019911 A	26.01.2017	US 2017/0008982 A1 claims 1,5-6,11,examples KR 10-2017-0007129 A TW 201708280 A	
JP 2019-074733 A	16.05.2019	（ファミリーなし）	
WO 2020/158313 A1	06.08.2020	（ファミリーなし）	
JP 2014-149409 A	21.08.2014	US 2015/0331314 A1 claims,examples KR 10-2015-0103195 A TW 201435505 A	
JP 2014-085412 A	12.05.2014	US 9128374 B2 examples KR 10-2014-0050554 A TW 201430490 A	
JP 2013-235115 A	21.11.2013	US 2013/0302736 A1 examples KR 10-2013-0125310 A TW 201407270 A	
JP 2020-173438 A	22.10.2020	（ファミリーなし）	