(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月6日(06.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/158417 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/10 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/001293

(22) 国際出願日： 2020年1月16日(16.01.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-012517 2019年1月28日(28.01.2019) JP
特願 2019-237280 2019年12月26日(26.12.2019) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 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). 上村 稔(**UEMURA Minoru**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 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). 白川 三千紘(**SHIRAKAWA Michihiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島 順子, 外(**NAKASHIMA Junko** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地 ＦＦＴＰＭ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

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

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

(57) **Abstract:** Provided is an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition capable of forming a pattern having excellent resolution and excellent LWR performance. Also provided are a resist film using the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition; a pattern formation method; and an electronic device manufacturing method using the pattern formation method. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition is an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition containing a resin and a compound that generates acid upon irradiation by actinic rays or radiation, wherein the compound that has an A value determined by formula (1) of 0.130 or higher and generates acid upon irradiation by actinic rays or radiation includes one or more selected from the group consisting of compound (I)-compound (III).

(57) 要約： 解像性に優れ、且つＬＷＲ性能に優れるパターンを形成し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供する。また、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜及びパターン形成方法、並びに上記パターン形成方法を用いた電子デバイスの製造方法を提供する。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、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、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、式（１）で求められるＡ値が０．１３０以上であり、且つ、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、化合物（Ｉ）～化合物（ＩＩＩ）からなる群より選ばれる１種以上を含む。

WO 2020/158417 A1

［続葉有］

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、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] 従来、ＩＣ（Integrated Circuit、集積回路）及びＬＳＩ（Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路）等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物（以下、「感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物」ともいう。）を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線からｉ線に、更にＫｒＦエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線、Ｘ線、又はＥＵＶ（Extreme Ultra Violet、極紫外線）光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

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、レジスト組成物に使用する成分として、下記式（Ｉ）で表される塩を含む酸発生剤が開示されている。

[0004] [化1]



(I)

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１５－０２４９８９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、ＥＵＶ光（波長１３．５ｎｍ）は、例えばＡｒＦエキシマレーザー光（波長１９３ｎｍ）と比較すると短波長であるため、レジスト膜の露光において、同じ感度としたときに入射フォトン数が少ない特徴がある。これにより、ＥＵＶ光によるリソグラフィーでは、レジスト膜中にて発生する酸量が少ないため酸濃度揺らぎが生じやすく、形成されるパターンのＬＷＲ（line width roughness）性能が所望の要求レベルを満たしにくいという問題がある。一方で、レジスト膜のＥＵＶ光に対する吸収効率を向上させ、露光時にレジスト膜中で発生させる酸量を増やす方法として、比較的ＥＵＶ吸収性の高い原子として知られているフッ素原子等をレジスト膜中に導入する方法が検討されている。しかしながら、フッ素原子等をレジスト膜中に導入した場合、形成されるパターンは倒れが生じやすく、言い換えると解像性が所望の要求レベルを満たしにくいという問題があった。

なお、上記問題は、電子線を用いたパターン形成においても同様に生じ得る。

[0007] そこで、本発明は、解像性に優れ、且つＬＷＲ性能に優れるパターンを形成し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜及びパターン形成方法、並びに上記パターン形成方法を用いた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

[0008] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、レジスト組成物が所定組成である場合に上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成

させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0009] 〔１〕 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、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

後述する式（１）で求められるＡ値が０．１３０以上であり、且つ、

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）～後述する化合物（ＩＩＩ）からなる群より選ばれる１種以上を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔２〕 上記化合物ＰＩ及び上記化合物ＰＩＩにおいて、上記酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差が２．０以上である、〔１〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔３〕 上記化合物ＰＩ及び上記化合物ＰＩＩにおいて、上記酸解離定数ａ２が２．０以下である、〔１〕又は〔２〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔４〕 上記Ａ値の値が、０．１３５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〕 上記樹脂が、酸の作用により極性が増大する樹脂を含む、〔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〕 上記酸の作用により極性が増大する樹脂が、酸分解性基を有する繰り返し単位を含み、且つ、フッ素原子を含む、〔５〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔７〕 上記酸分解性基を有する繰り返し単位は、酸の作用により分解してカルボキシ基を生じる基、及び酸の作用により分解してフェノール性水酸基を生じる基からなる群より選ばれる酸分解性基を有する、〔６〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔８〕 上記酸分解性基を有する繰り返し単位が、後述する一般式（２）～（６）で表される繰り返し単位から選ばれる１種以上を含む、〔６〕又は

〔７〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔９〕　上記酸分解性基を有する繰り返し単位が、上記一般式（２）で表される繰り返し単位、及び上記一般式（３）で表される繰り返し単位から選ばれる１種以上を含む、〔８〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１０〕　上記酸の作用により極性が増大する樹脂が、フッ素原子を有する繰り返し単位を含み、上記フッ素原子を有する繰り返し単位の合計含有量が、上記酸の作用により極性が増大する樹脂中の全繰り返し単位に対して１５モル％以上である、〔５〕～〔９〕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。

〔１１〕　上記酸の作用により極性が増大する樹脂を２種以上含み、上記樹脂の１種以上が極性基を含む繰り返し単位を含み、上記樹脂の１種以上が極性基を含む繰り返し単位を実質的に含まない、〔１〕～〔１０〕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。

〔１２〕　更に、上記酸の作用により極性が増大する樹脂とは異なるその他の樹脂を含む、〔５〕～〔１０〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１３〕　上記その他の樹脂が、アルカリ溶液により極性が増大する繰り返し単位を含む、〔１２〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１４〕　上記その他の樹脂が、酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基を有する繰り返し単位を含む、〔１２〕又は〔１３〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１５〕　〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、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ＥＵＶ光で露光する工程と、

上記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と、を有するパターン形成方法。

〔１６〕　〔１５〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、解像性に優れ、且つＬＷＲ性能に優れるパターンを形成し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜及びパターン形成方法、並びに上記パターン形成方法を用いた電子デバイスの製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に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」なる一般式で表される化合物中の、Ｙが－ＣＯＯ－である場合、Ｙは、－ＣＯ－Ｏ－であってもよく、－Ｏ－ＣＯ－であってもよい。また、上記化合物は「Ｘ－ＣＯ－Ｏ－Ｚ」であってもよく「Ｘ－Ｏ－ＣＯ－Ｚ」であってもよい。

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

本明細書において、樹脂の重量平均分子量（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（東ソー社製ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ）によるＧＰＣ測定（溶媒：テトラヒドロフラン、流量（サンプル注入量）：１０μＬ、カラム：東ソー社製ＴＳＫ ｇｅｌ Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ ＨＸＬ－Ｍ、カラム温度：４０℃、流速：１．０ｍＬ／分、検出器：示差屈折率検出器（Ｒｅｆｒａｃｔｉｖｅ Ｉｎｄｅｘ Ｄｅｔｅｃｔｏｒ））によるポリスチレン換算値として定義される。

[0013] 本明細書において酸解離定数（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。

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

[0015] 一方で、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。

[0016] 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。

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

[0018] ［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）の特徴点としては、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（以下、単に「光酸発生剤」ともいう。）として、後述する化合物（Ｉ）～化合物（ＩＩＩ）からなる群より選ばれる１種以上（以下、「特定光酸発生剤」ともいう。）を含む点と、後述する式（１）で求められるＡ値が０．１３０以上である点と、が挙げられる。

本発明のレジスト組成物は、上記構成とすることで解像性に優れ、また形成されるパターンは、ＬＷＲ性能に優れる。

[0019] この作用機序は明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

本発明のレジスト組成物は、後述するＡ値が０．１３０以上である。つまり、本発明のレジスト組成物には所定量のフッ素原子等のＥＵＶ光及び電子

線に対する光高吸収性原子が含まれ、この結果として、レジスト組成物より形成されるレジスト膜のＥＵＶ光の吸収効率が高い。したがって、形成されるパターンはＬＷＲ性能に優れる。なお、レジスト組成物においてＡ値を上記数値範囲とする方法としては、レジスト組成物中において、他の成分に対して相対的に多く含まれ得る樹脂成分（例えば、酸の作用により極性が増大する樹脂（以下「酸分解性樹脂」ともいう。））に、上記光高吸収性原子を導入する手法が挙げられるが、レジスト膜中での上記光高吸収性原子の含有量が多いほど解像性が低下する傾向にある。

一方、上記化合物（Ｉ）～化合物（ＩＩＩ）は分子内に多価（例えば２価）の塩構造を含み、この構造に起因して双極子モーメントが大きい特徴を有する。このため化合物（Ｉ）～化合物（ＩＩＩ）は、樹脂成分中に含まれ得る極性基（例えば、ラクトン基、並びに、ヘキサフルオロイソプロパノール基及びカルボン酸基等の酸基等）及び樹脂成分中に含まれ得る酸分解性基が分解して生じる極性基と相互作用し易く、この結果として膜強度が向上してパターン倒れが抑制される（つまり、解像性に優れる）と考えられる。

[0020] また、上記レジスト組成物を用いて形成されるパターンの優れたＬＷＲ性能は、以下の理由によっても発現していると推測される。

従来の通常のレジスト組成物において、光酸発生剤及び酸拡散制御剤が、それぞれ単独の化合物としてのみ組成物に添加されると、光酸発生剤同士、又は酸拡散制御剤同士で凝集しやすい。そのため、従来の通常のレジスト組成物では、形成されたレジスト膜中に、光酸発生剤の濃度が高い（又は低い）部分、及び酸拡散制御剤の濃度が高い（又は低い）部分が存在して、光酸発生剤と酸拡散制御剤との濃度分布の不均一が生じやすい。その結果、レジスト膜が露光された際に、レジスト膜中で生じる酸の量及び拡散にもムラが生じ、現像後に得られるパターンの幅のバラつきの原因となる。

一方で、後述する化合物（Ｉ）～化合物（ＩＩＩ）は、光酸発生剤に相当する機能を有する構造部位Ｘと、酸拡散制御剤に相当する機能を有する構造部位（構造部位Ｙ又は構造部位Ｚ）との両方を一分子中に含むため、レジス

ト膜中で、上記構造部位のそれぞれの存在比率を一定にできる。

そのため、レジスト膜が露光された際にも、レジスト膜中で生じる酸の量及び拡散が均一になりやすく、現像後に得られるパターンの幅が安定しやすい。つまり、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより一層優れる。特に、上記化合物（Ｉ）～化合物（ＩＩＩ）に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸の酸解離定数が所定範囲である場合、形成されるパターンのＬＷＲ性能が更に一層優れる。

[0021] 以下、本発明のレジスト組成物について詳細に説明する。

本発明のレジスト組成物は、ポジ型のレジスト組成物であっても、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。

本発明のレジスト組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

以下、まず、式（１）で求められるＡ値について説明する。

[0022] レジスト組成物は、下記式（１）で求められるＡ値が０．１３０以上である。

上記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。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）

上記のように、Ａ値は０．１３０以上であるが、レジスト膜の解像性がより一層優れる点、及び、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより一層優れる点、の少なくとも一方が得られる点（以下、単に「本発明の効果がより優れる点」ともいう。）で、０．１３５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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] なお、本明細書において「Ａ値」は、有効数字４桁目は四捨五入して、有効数字３桁で規定するものとする。

[0026] 次に、本発明のレジスト組成物の各種成分について詳述する。

[0027] 〔光酸発生剤〕

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物（光酸発生剤）として、下記化合物（Ｉ）～下記化合物（ＩＩＩ）からなる群より選ばれる１種以上（特定光酸発生剤）を含む。

以下において、まず、特定光酸発生剤について説明する。

なお、後述するように、本発明のレジスト組成物は、光酸発生剤としてその他の光酸発生剤を含んでいてもよい。

[0028] ＜特定光酸発生剤＞

（化合物（Ｉ））

以下において、化合物（Ｉ）について説明する。

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

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

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

但し、化合物（Ｉ）は、下記条件Ｉを満たす。

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よりも上記の酸解離定数ａ２の方が大きい。

なお、酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２は、上述した方法により求められる。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（化合物ＰＩは、「HA_1とHA_2を有する化合物」に該当する。）が「A_1^-とHA_2を有する化合物」となる際の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。

また、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することにより発生する酸に該当する。

[0029] 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と上記酸解離定数ａ２との差は、２．０以上が好ましく、３．０以上がより好ましい。なお、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差の上限値は特に制限されないが、例えば、１５．０以下である。

[0030] また、レジスト組成物内での化合物（Ｉ）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ２は、例えば６．５以下であり、レジスト組成物内での化合物（Ｉ）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、２．０以下が好ましく、１．０以下がより好ましい。なお、酸解離定数ａ２の下限値としては、例えば、－５．０以上であり、－３．５以上が好ましく、－２．０以上が好ましい。

[0031] 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、０．５以下がより

好ましく、－０．１以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－１５．０以上が好ましい。

[0032] 化合物（Ｉ）としては特に制限されないが、例えば、下記一般式（Ｉａ）で表される化合物が挙げられる。

M_{11}^{+} A_{11}^{-}－L_1－A_{12}^{-} M_{12}^{+} （Ｉａ）

[0033] 一般式（Ｉａ）中、「$M_{11}^{+}A_{11}^{-}$」及び「$A_{12}^{-}M_{12}^{+}$」は、各々、構造部位Ｘ及び構造部位Ｙに該当する。化合物（Ｉａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、HA_{11}－L_1－A_{21}Ｈで表される酸を発生する。つまり、「$M_{11}^{+}A_{11}^{-}$」は、HA_{11}で表される第１の酸性部位を形成し、「$A_{12}^{-}M_{12}^{+}$」は、上記第１の酸性部位とは異なる構造のHA_{12}で表される第２の酸性部位を形成する。

[0034] 一般式（Ｉａ）中、M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

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

L_1は、２価の連結基を表す。

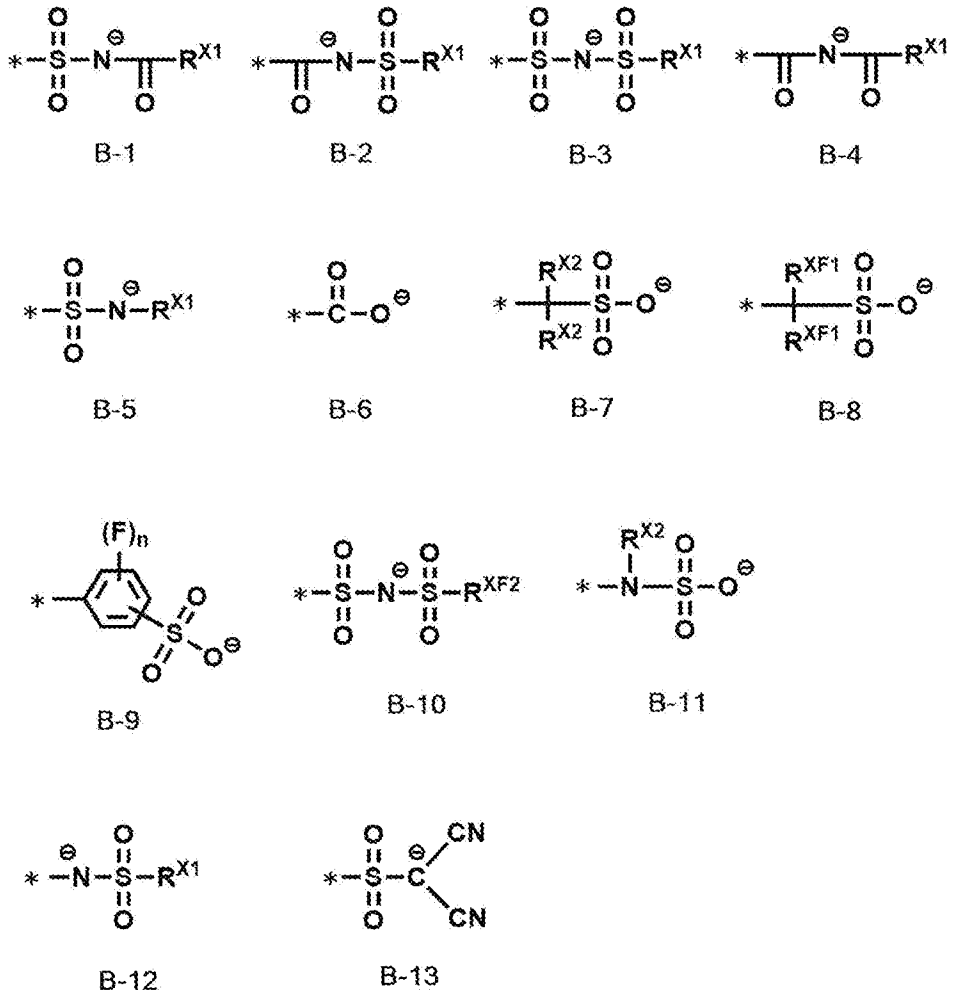
但し、上記一般式（Ｉａ）において、M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}で表される有機カチオンをH^{+}に置き換えてなる化合物ＰＩａ（HA_{11}－L_1－A_{12}Ｈ）において、A_{12}Ｈで表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２は、HA_{11}で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１よりも大きい。なお、酸解離定数ａ１と酸解離定数ａ２の好適値については、上述した通りである。

[0035] 一般式（Ｉ）中、M_1^{+}及びM_2^{+}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。

[0036] A_{11}^{-}及びA_{12}^{-}で表されるアニオン性官能基としては、例えば、下記一般式（Ｂ－１）～一般式（Ｂ－１３）で表される基が挙げられる。

[0037]

[化2]



[0038] 一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－１３）中、＊は結合位置を表す。

なお、一般式（Ｂ－１２）における＊は、－ＣＯ－及び－ＳＯ$_2$－のいずれでもない基に対する結合位置であるのも好ましい。

[0039] 一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）、及び（Ｂ－１２）中、Ｒ^{X1}は、有機基を表す。

Ｒ^{X1}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がより好ましい。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、又はシアノ基が好ましい。上記アルキル基が置換基としてフッ素原子

を有する場合、パーフルオロアルキル基であってもよい。

また、上記アルキル基は、炭素原子がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0040] 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、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い。

[0041] なお、一般式（Ｂ－５）においてＲ^{X1}中の、Ｎ$^{-}$と直接結合する原子は、－ＣＯ－における炭素原子、及び－ＳＯ$_2$－における硫黄原子のいずれでもないのも好ましい。

なお、一般式（Ｂ－３）におけるＲ^{X1}は、フッ素原子を含まないことが好ましい。

[0042] 一般式（Ｂ－７）及び（Ｂ－１１）中、Ｒ^{X2}は、水素原子、又は、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基を表す。

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

上記アルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましい。

上記アルキル基は、フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0043] 一般式（Ｂ－８）中、Ｒ^{XF1}は、水素原子、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。但し、複数のＲ^{XF1}のうち、少なくとも１つはフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

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

[0044] 一般式（Ｂ－１０）中、Ｒ^{XF2}は、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。

R^{Xf2}で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６が更に好ましい。

[0045] 一般式（Ｂ－９）中、ｎは、０～４の整数を表す。

[0046] A_{11}^-及びA_{12}^-で表されるアニオン性官能基の組み合わせとしては特に制限されないが、例えば、A_{11}^-が一般式（Ｂ－８）又は（Ｂ－１０）で表される基である場合、A_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－７）、（Ｂ－９）、又は（Ｂ－１１）～（Ｂ－１３）で表される基が挙げられ、A_{11}^-が一般式（Ｂ－７）で表される基である場合、A_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、一般式（Ｂ－６）で表される基が挙げられる。

[0047] 一般式（Ｉ）中、L_1で表される２価の連結基としては特に制限されず、－ＣＯ－、－ＮＲ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、２価の脂肪族複素環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、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価の連結基等が挙げられる。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。

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

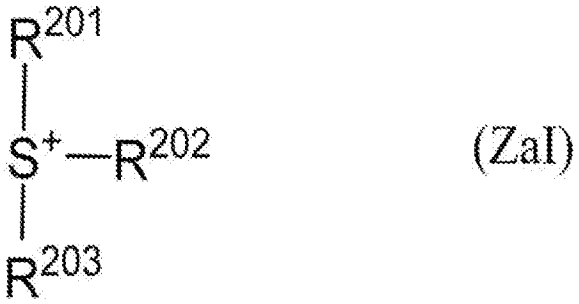
また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、上記アルケニレン基、及び上記２価の脂肪族複素環基は、置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる

。

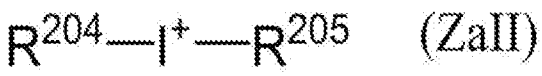
[0048] 一般式（Ｉ）中、M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}で表される有機カチオンの好ましい形態について詳述する。

M_1^{+}及びM_2^{+}で表される有機カチオンは、それぞれ独立に、一般式（ＺａＩ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａＩ））又は一般式（ＺａＩＩ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａＩＩ））が好ましい。

[0049] [化3]



(ZaI)



(ZaII)

[0050] 上記一般式（ＺａＩ）において、

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

R^{201}、R^{202}、及びR^{203}としての有機基の炭素数は、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。

[0051] 一般式（ＺａＩ）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（ＺａＩ－１）、カチオン（ＺａＩ－２）、一般式（ＺａＩ－３ｂ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａＩ－３ｂ））、及び一般式（ＺａＩ－４ｂ）で表される有機カチオン（カチオン（ＺａＩ－４ｂ））が挙げられる。

[0052] まず、カチオン（Ｚａｌ－１）について説明する。

カチオン（Ｚａｌ－１）は、上記一般式（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^{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。

[0053] 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挙げられる。

[0054] 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としては、それぞれ独立に、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１４）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基が挙げられる。

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

[0055] 次に、カチオン（ＺａｌｌＩ－２）について説明する。

カチオン（ＺａｌｌＩ－２）は、一般式（ＺａｌｌＩ）におけるＲ^{201}～Ｒ^{203}が、それぞれ独立に、芳香環を有さない有機基を表すカチオンである。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

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

[0056] Ｒ^{201}～Ｒ^{203}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、並びに、炭素数３～１０のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が挙げられる。

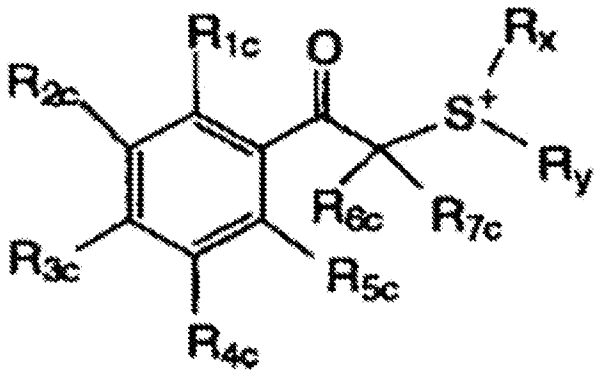
Ｒ^{201}～Ｒ^{203}は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数１～５）、

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。

[0057] 次に、カチオン（Ｚａｌ－３ｂ）について説明する。

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

[0058] [化4]



(Zal-3b)

[0059] 一般式（Ｚａｌ－３ｂ）中、

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

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

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

[0060] 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、それぞれ結合して環を形成してもよく、この環は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

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

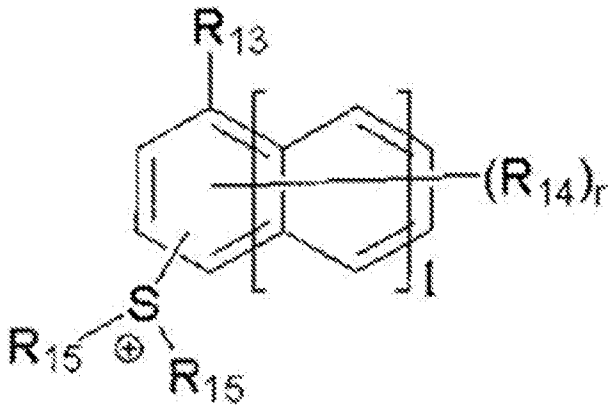
[0061] R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及びR_xとR_yが結合して形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

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。

[0062] 次に、カチオン（Ｚａｌ－４ｂ）について説明する。

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

[0063] [化5]



(ZaI-4b)

[0064] 一般式（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、フッ素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよ

い）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14}は、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。R_{14}は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水酸基等の上記基を表す。

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

[0065] 一般式（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。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、又はｔ－ブチル基等がより好ましい。

[0066] 次に、一般式（Ｚａｌｌ）について説明する。

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

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

R^{204}及びR^{205}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基（例えば

、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基）、又は炭素数３～１０のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0067] R^{204}及びR^{205}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい。R^{204}及びR^{205}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等が挙げられる。

[0068] （化合物（ＩＩ））

次に、化合物（ＩＩ）について説明する。

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

条件ＩＩ：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^+及び上記構造部位Ｙ中のカチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩＩ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。

酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２は、上述した方法により求められる。

ここで、化合物ＰＩＩの酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２について、より具体的に説明する。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ＰＩＩは「２つのHA_1とHA_2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HA_2とを有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ１であり、「２つのA_1^-とHA_2とを有する化合物」が「２つのA_1^-とA_2^-を有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ２である。つまり、化合物ＰＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

[0069] また、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することにより発生する酸に該当する。

なお、化合物（ＩＩ）は、上記構造部位Ｙを複数有していてもよい。

[0070] 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ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差は、２．０以上が好ましく、３．０以上がより好ましい。なお、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差の上限値は特に制限されないが、例えば、１５．０以下である。

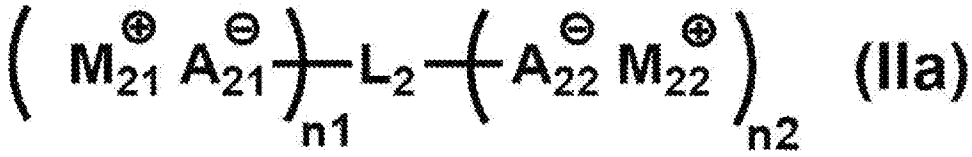
[0071] また、上記化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ２は、例えば、６．５以下であり、レジスト組成物内での化合物（ＩＩ）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、２．０以下が好ましく、１．０以下がより好ましい。なお、酸解離定数ａ２の下限値としては、－２．０以上が好ましい。

[0072] 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ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１は、２．０以下が好ましく、０．５以下がより好ましく、－０．１以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－１５．０以上が好ましい。

[0073] 化合物（ＩＩ）としては特に制限されず、例えば、下記一般式（ＩＩａ）で表される化合物が挙げられる。

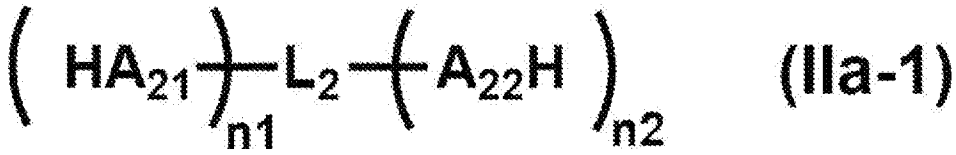
[0074]

[化6]



[0075] 一般式（ＩＩａ）中、「$M_{21}^{+}A_{21}^{-}$」及び「$A_{22}^{-}M_{22}^{+}$」は、各々、構造部位Ｘ及び構造部位Ｙに該当する。化合物（ＩＩａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、下記一般式（ＩＩａ－１）で表される酸を発生する。つまり、「$M_{21}^{+}A_{21}^{-}$」は、HA_{21}で表される第１の酸性部位を形成し、「$A_{22}^{-}M_{22}^{+}$」は、上記第１の酸性部位とは異なる構造のHA_{22}で表される第２の酸性部位を形成する。

[0076] [化7]



[0077] 一般式（ＩＩａ）中、M_{21}^{+}及びM_{22}^{+}は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

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

L_2は、（ｎ１＋ｎ２）価の有機基を表す。

ｎ１は、２以上の整数を表す

ｎ２は、１以上の整数を表す。

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

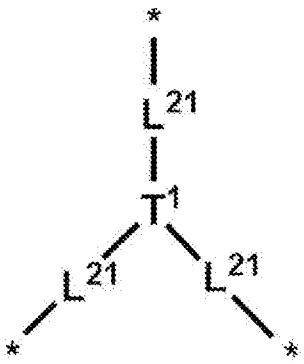
[0078] 上記一般式（ＩＩａ）中、M_{21}^{+}、M_{22}^{+}、A_{21}^{-}、及びA_{22}^{-}は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のM_{11}^{+}、M_{12}^{+}、A_{11}^{-}、及びA_{12}^{-}と同義であり

、好適態様も同じである。

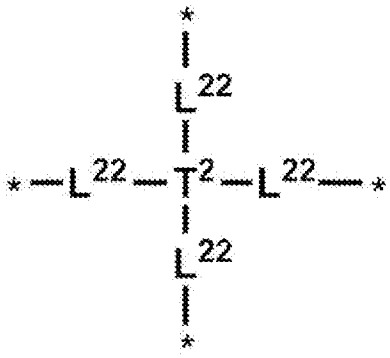
上記一般式（ＩＩａ）中、ｎ１個のM_{21}^{+}同士、ｎ１個のA_{21}^{+}同士は、各々互いに同一の基を表す。

[0079] 上記一般式（ＩＩａ）中、L_2で表される（ｎ１＋ｎ２）価の有機基としては特に制限され、例えば、下記（Ａ１）及び下記（Ａ２）で表される基等が挙げられる。なお、下記（Ａ１）及び（Ａ２）中、＊のうち少なくとも２個はA_{21}^{-}との結合位置を表し、＊のうち少なくとも１個はA_{22}^{-}との結合位置を表す。

[0080] [化8]



(A1)



(A2)

[0081] 上記（Ａ１）及び（Ａ２）中、T^1は、３価の炭化水素環基、又は３価の複素環基を表し、T^2は、炭素原子、４価の炭化水素環基、又は４価の複素環基を表す。

[0082] 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。

[0083] また、上記（Ａ１）及び（Ａ２）中、L^{21}及びL^{22}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表す。

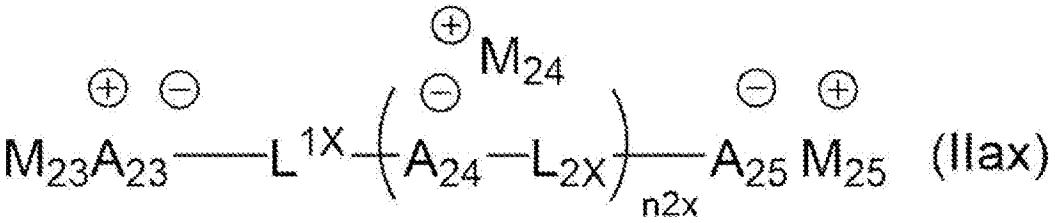
L^{21}及びL^{22}で表される２価の連結基としては、上記一般式（Ｉａ）中のL_1で表される２価の連結基と同義であり、好適態様も同じである。

ｎ１は、２以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、例えば、６以下であり、４以下が好ましく、３以下がより好ましい。

ｎ２は、１以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、例えば、３以下であり、２以下が好ましい。

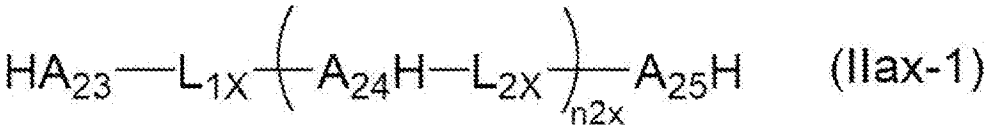
[0084] また、化合物（ＩＩ）としては、例えば、下記一般式（ＩＩａｘ）で表される化合物が挙げられる。

[0085] [化9]



[0086] 一般式（ＩＩａｘ）中、「$M_{23}^{+}A_{23}^{-}$」、「$A_{24}^{-}M_{24}^{+}$」、及び「$A_{25}^{-}M_{25}^{+}$」のうち、いずれか２種が構造部位Ｘに該当し、他の１種が構造部位Ｙに該当する。化合物（ＩＩａｘ）は、活性光線又は放射線の照射によって、下記一般式（ＩＩａｘ－１）で表される酸を発生する。つまり、「$M_{23}^{+}A_{23}^{-}$」は、HA_{23}で表される第１の酸性部位を形成し、「$A_{24}^{-}M_{24}^{+}$」は、上記第１の酸性部位とは異なる構造のHA_{24}で表される第２の酸性部位を形成し、「$A_{25}^{-}M_{25}^{+}$」は、上記第１及び第２の酸性部位とは異なる構造のHA_{25}で表される第３の酸性部位を形成する。

[0087] [化10]



[0088] 一般式（ＩＩａｘ）中、M_{23}^{+}、M_{24}^{+}、及びM_{25}^{+}は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

A_{23}^{-}及びA_{25}^{-}は、１価のアニオン性官能基を表す。

A_{24}^{-}は、２価のアニオン性官能基を表す。

L_{1x}及びL_{2x}は、２価の有機基を表す。

ｎ２ｘは、１以上の整数を表す。

但し、上記一般式（ＩＩａｘ）において、M_{23}^{+}、M_{24}^{+}、及びM_{25}^{+}で表される有機カチオンをH^{+}に置き換えてなる化合物ＰＩＩａｘ（上記一般式（ＩＩａｘ－１）で表される化合物に該当する。）において、HA_{23}で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１^{ax}、$A_{24}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２^{ax}、及び$A_{25}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ３^{ax}のうち、最も小さい酸解離定数が上記酸解離定数ａ１に該当し、最も大きい酸解離定数が上記酸解離定数ａ２に該当する。

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。酸解離定数ａ１にも酸解離定数ａ２にも該当しない酸性部位に由来する酸解離定数は、上記酸解離定数ａ１＋１．０以内であることが好ましく、上記酸解離定数ａ１＋０．７以内であることがより好ましく、上記酸解離定数ａ１＋０．３以内であることが更に好ましい。

[0089] 上記一般式（ＩＩａ）中、M_{23}^{+}、M_{24}^{+}、M_{25}^{+}、A_{23}^{-}及びA_{25}^{-}は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のM_{11}^{+}、M_{12}^{+}、A_{11}^{-}及びA_{12}^{-}と同義であり、好適態様も同じである。

A_{23}^{-}またはA_{25}^{-}が、有機カチオンをH^{+}に置き換えた場合に上記酸解離定数ａ１に該当する酸性部位を表す場合、A_{23}^{-}及びA_{25}^{-}としては、一般式（Ｂ－８）及び（Ｂ－１０）のいずれかで表される基であるのが好ましい。

[0090] A_{24}^{-}で表される２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、－Ｎ$^{-}$－を含む連結基が挙げられ、＊－SO_2－Ｎ$^{-}$－ＣＯ－＊、＊－SO_2－Ｎ$^{-}$－SO_2－＊、＊－ＣＯ－Ｎ$^{-}$－ＣＯ－＊、及び＊－SO_2－Ｎ$^{-}$－＊等が好ましい。なお、＊は、結合位置を表す。

ｎ２ｘとしては、１～３が好ましく、１又は２がより好ましく、１が更に好ましい。

[0091] 上記一般式（ＩＩａｘ－１）で表される化合物において、$A_{24}H$で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２^{ax}が上記酸解離定数ａ２に該当する形

態であることが好ましい。

[0092] 上記一般式（ＩＩａｘ）中、M_{23}^{+}とM_{25}^{+}は、各々互いに同一の基を表すことが好ましく、A_{23}^{-}とA_{25}^{-}は、各々互いに同一の基を表すことが好ましい。

上記一般式（ＩＩａｘ）中、M_{24}^{+}同士、A_{24}^{+}同士は、各々互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0093] L_{1x}及びL_{2x}で表される２価の有機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価の有機基等が挙げられる。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、及び上記２価の脂肪族複素環基は、置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

なお、L_{1x}においてA_{23}^{-}及びA_{24}^{-}との結合位置は炭素原子（カルボニル炭素を除く）であるのが好ましい。また、L_{2x}においてA_{24}^{-}及びA_{25}^{-}との結合位置は炭素原子（カルボニル炭素を除く）であるのが好ましい。

[0094] （化合物（ＩＩＩ））

次に、化合物（ＩＩＩ）について説明する。

化合物（ＩＩＩ）：上記構造部位Ｘを２つ以上と、下記構造部位Ｚとを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つ以上と上記構造部位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

[0095] 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有機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。

[0096] [化11]



[0097] 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。

[0098] 上記化合物（ＩＩＩ）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ＰＩＩＩ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は、形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れる点で、２．０以下が好ましく、０．５以下がより好ましく、－０．１以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－１５．０以上が好ましい

。

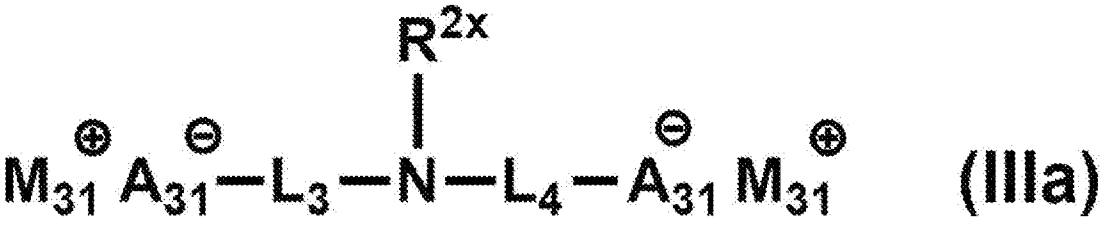
なお、化合物ＰＩＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるＨＡ$_1$で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

つまり、化合物（ＩＩＩ）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ＰＩＩＩは「２つのＨＡ$_1$を有する化合物」に該当する。この化合物ＰＩＩＩの酸解離定数を求めた場合、化合物ＰＩＩＩ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ｐＫａが酸解離定数ａ１である。つまり、化合物ＰＩＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるＨＡ$_1$で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

なお、上記化合物（ＩＩＩ）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ＰＩＩＩとは、例えば、化合物（ＩＩＩ）が後述する化合物（ＩＩＩａ）で表される化合物である場合、ＨＡ$_{31}$－Ｌ$_3$－Ｎ（Ｒ^{2X}）－Ｌ$_4$－Ａ$_{31}$Ｈが該当する。

[0099] 化合物（ＩＩＩ）としては特に制限されないが、例えば、下記一般式（ＩＩＩａ）で表される化合物が挙げられる。

[0100] [化12]



(IIIa)

[0101] 一般式（ＩＩＩａ）中、「$M_{31}^+A_{31}^-$」は、構造部位Ｘに該当する。化合物（ＩＩＩａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、ＨＡ$_{31}$－Ｌ$_3$－Ｎ（Ｒ^{2X}）－Ｌ$_4$－Ａ$_{31}$Ｈで表される酸を発生する。つまり、「$M_{31}^+A_{31}^-$」は、ＨＡ$_{31}$で表される第１の酸性部位を形成する。

[0102] 一般式（ＩＩＩａ）中、M_{31}^+は、有機カチオンを表す。

A_{31}^-は、アニオン性官能基を表す。

L_3及びL_4は、それぞれ独立に、２価の連結基を表す。

R^{2X}は、１価の有機基を表す。

[0103] 上記一般式（ＩＩＩａ）中、M_{31}^+、及びA_{31}^-は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のM_{11}^+、及びA_{11}^-と同義であり、好適態様も同じである。

上記一般式（ＩＩＩａ）中、L_3及びL_4は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のL_1と同義であり、好適態様も同じである。

上記一般式（ＩＩＩａ）中、２個のM_{31}^+同士、及び２個のA_{31}^-同士は、各々互いに同一の基を表す。

[0104] 一般式（ＩＩＩａ）中、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、置換基で置換されていてもよい。

[0105] 上記化合物（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物の分子量は３００～３０００が好ましく、５００～２０００がより好ましく、７００～１５００が更に好ましい。

[0106] 上記化合物（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～４０．０質量％が好ましく、１．０～３５．０質量％がより好ましく、５．０～３５．０質量％が更に好ましく、５．０～３０．０質量％が特に好ましい。

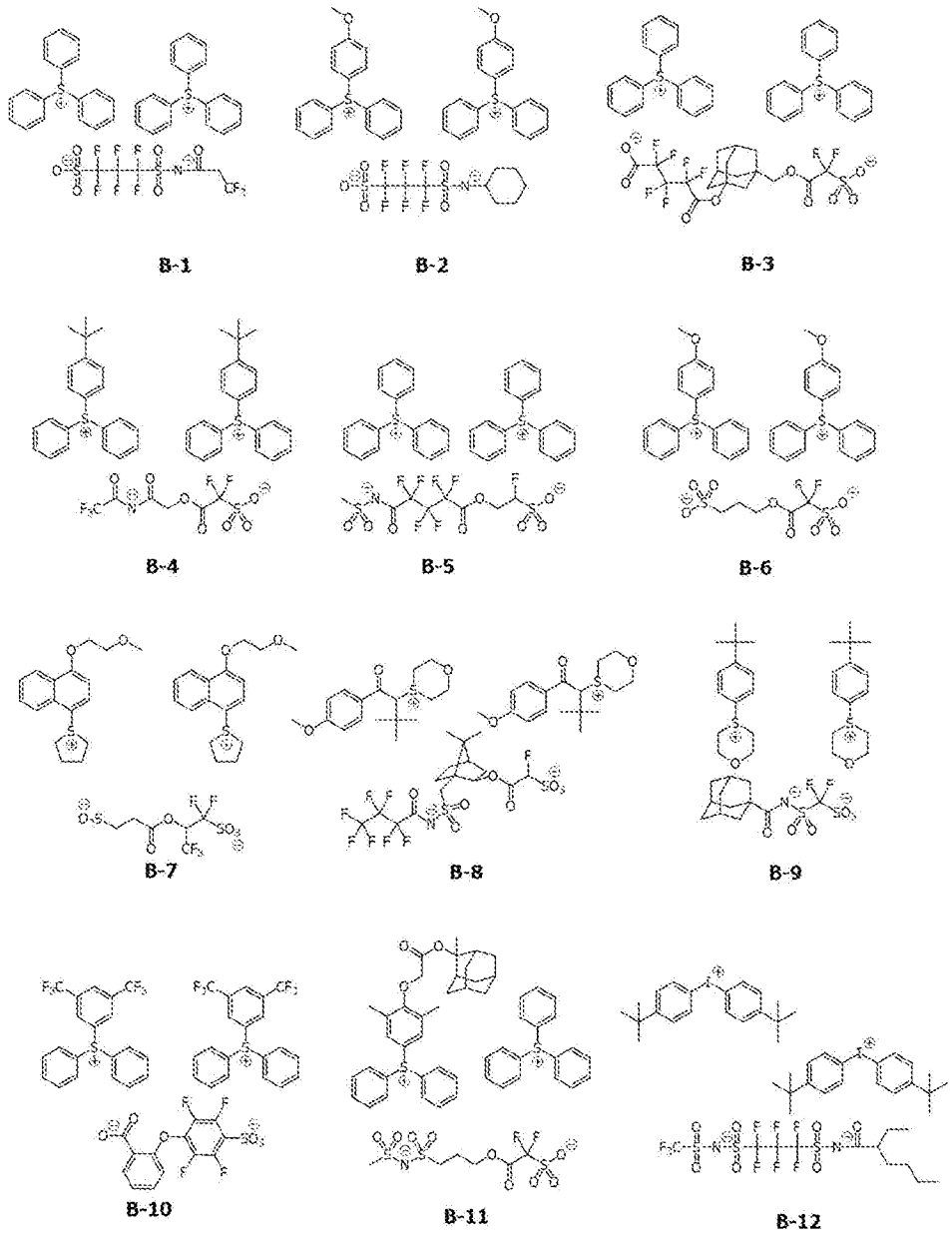
なお、固形分とは、レジスト膜を形成する成分を意図し、溶剤は含まれない。また、レジスト膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

上記化合物（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物は１種単独で使用しても

よく、２種以上を使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であることが好ましい。

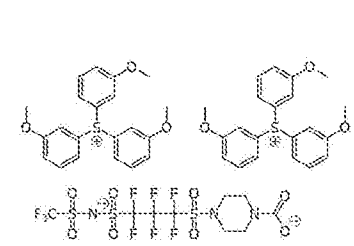
[0107] 以下に、上記化合物（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される化合物の好ましい例を示す。

[0108] [化13]

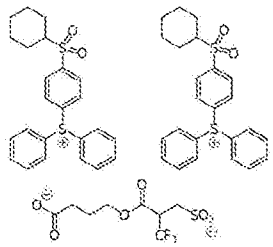


[0109]

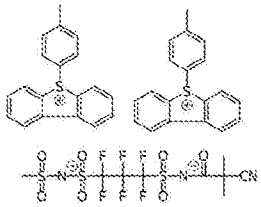
[化14]



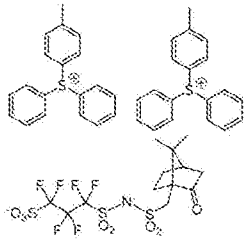
B-13



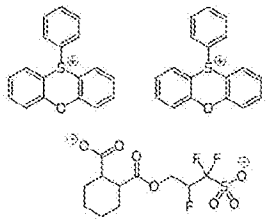
B-14



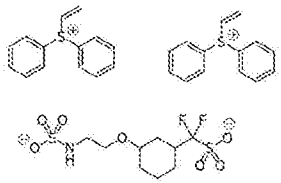
B-15



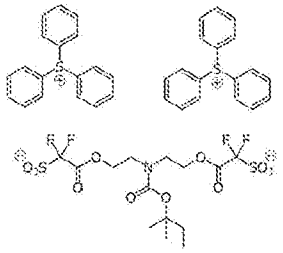
B-16



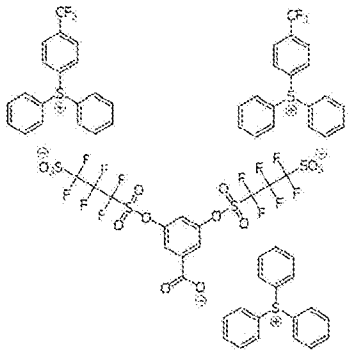
B-17



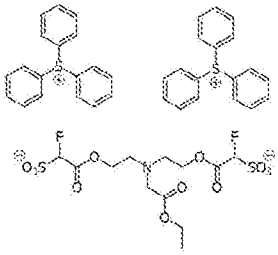
B-18



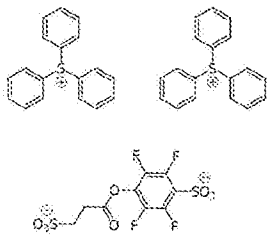
B-19



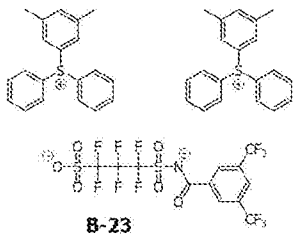
B-20



B-21

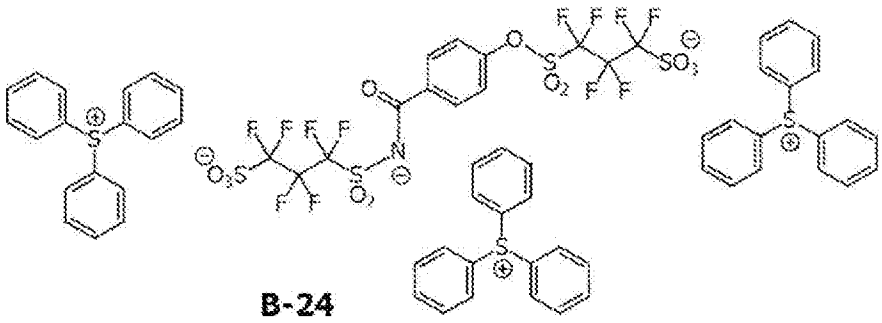


B-22



B-23

[0110] [化15]



B-24

[0111] ＜その他の光酸発生剤＞

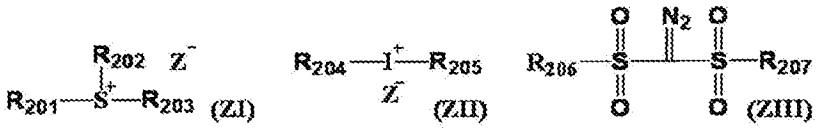
本発明のレジスト組成物は、上述した特定光酸発生剤以外のその他の光酸発生剤（以下、「光酸発生剤ＰＸ」ともいう）を含んでいてもよい。なお、光酸発生剤ＰＸは、特定光酸発生剤には含まれない。

[0112] 光酸発生剤ＰＸとしては、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物が好ましい。例えば、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、ジアゾニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物、ジアゾジスルホン化合物、ジスルホン化合物、及びｏ－ニトロベンジルスルホネート化合物が挙げられる。

[0113] 光酸発生剤ＰＸとしては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物を、単独又はそれらの混合物として適宜選択して使用できる。例えば、米国特許出願公開２０１６／００７０１６７Ａ１号明細書の段落＜０１２５＞～＜０３１９＞、米国特許出願公開２０１５／０００４５４４Ａ１号明細書の段落＜００８６＞～＜００９４＞、及び米国特許出願公開２０１６／０２３７１９０Ａ１号明細書の段落＜０３２３＞～＜０４０２＞に開示された公知の化合物を光酸発生剤ＰＸとして好適に使用できる。

[0114] 光酸発生剤ＰＸとしては、例えば、下記一般式（ＺＩ）、一般式（ＺＩＩ）、又は一般式（ＺＩＩＩ）で表される化合物が好ましい。

[0115] [化16]



[0116] 上記一般式（ＺＩ）及び（ＺＩＩ）中、R_{201}、R_{202}、R_{203}、R_{204}、及びR_{205}は、特定光酸発生剤の説明において上述した、一般式（Ｚａｌ）及び（ＺａＩＩ）におけるR^{201}、R^{202}、R^{203}、R^{204}、及びR^{205}と、それぞれ同様である。

言い換えると、上記一般式（ＺＩ）及び（ＺＩＩ）におけるカチオン部分は、特定化合物の説明において上述した、カチオン（Ｚａｌ）及びカチオン

（Ｚａｌｌ）とそれぞれ同様である。

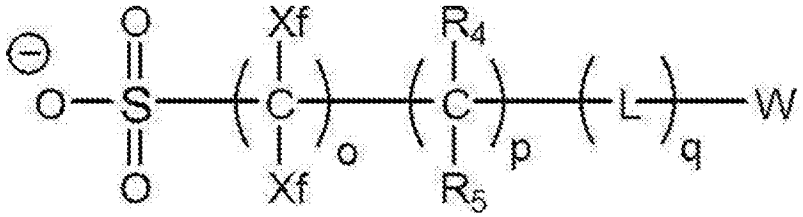
また、一般式（ＺＩＩＩ）中、R_{206}及びR_{207}は、一般式（ＺＩＩ）中の、R_{204}及びR_{205}とそれぞれ同様である。つまり、一般式（ＺＩＩＩ）中、R_{206}及びR_{207}は、一般式（Ｚａｌｌ）におけるR^{204}及びR^{205}とそれぞれ同様である。

[0117] 一般式（ＺＩ）及び（ＺＩＩ）中、Z^-は、アニオンを表す。アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

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

[0118] 一般式（ＺＩ）におけるZ^-、及び一般式（ＺＩＩ）におけるZ^-、としては、下記一般式（３）で表されるアニオンが好ましい。

[0119] [化17]



（３）

[0120] 一般式（３）中、

ｏは、１～３の整数を表す。ｐは、０～１０の整数を表す。ｑは、０～１０の整数を表す。

[0121] Ｘｆは、フッ素原子、又は少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～４がより好ましい。また、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

Ｘｆは、フッ素原子又は炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であるこ

とが好ましく、フッ素原子又は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。

[0122] R_4及びR_5は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。R_4及びR_5が複数存在する場合、R_4及びR_5は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

R_4及びR_5で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数１～４が好ましい。R_4及びR_5は、好ましくは水素原子である。

少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例及び好適な態様は一般式（３）中のＸｆの具体例及び好適な態様と同じである。

[0123] Ｌは、２価の連結基を表す。Ｌが複数存在する場合、Ｌは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

２価の連結基としては、例えば、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、$-SO_2-$、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基等が挙げられる。なかでも、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、$-SO_2-$、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－アルキレン基－、－アルキレン基－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯＯ－アルキレン基－、－ＯＣＯ－アルキレン基－、－ＣＯＮＨ－アルキレン基－、又は－ＮＨＣＯ－アルキレン基－が好ましく、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－アルキレン基－、－アルキレン基－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、$-SO_2-$、－ＣＯＯ－アルキレン基－、又は－ＯＣＯ－アルキレン基－がより好ましい。

[0124] Ｗは、環状構造を含む有機基を表す。なかでも、環状の有機基であることが好ましい。

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

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。なかでも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の炭素数７以上の嵩高い構造を有する脂環基が好ましい。

[0125] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、及びアントリル基が挙げられる。

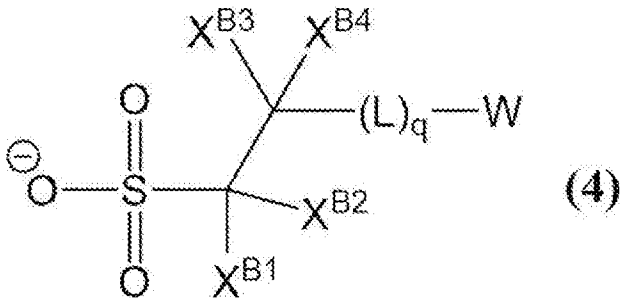
複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよいし、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、スルトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。

[0126] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及びスピロ環のいずれであってもよく、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0127] 一般式（３）で表されるアニオンとしては、$SO_3^--CF_2-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-COO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)_q-W$、又は$SO_3^--CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)_{q'}-W$が好ましい。ここで、Ｌ、ｑ及びWは、一般式（３）と同様である。ｑ’は、０～１０の整数を表す。

[0128] 一般式（ＺＩ）におけるＺ$^-$、及び一般式（ＺＩＩ）におけるＺ$^-$としては、下記の一般式（４）で表されるアニオンも好ましい。

[0129] [化18]



(4)

[0130] 一般式（４）中、

X^{B1}及びX^{B2}は、各々独立に、水素原子、又はフッ素原子を有さない１価の有機基を表す。X^{B1}及びX^{B2}は、水素原子であることが好ましい。

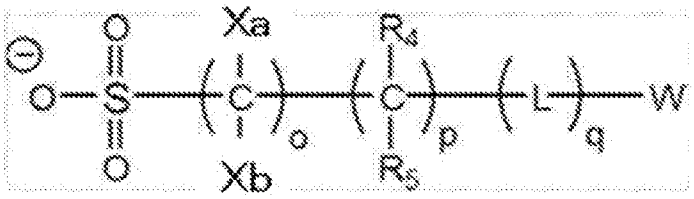
X^{B3}及びX^{B4}は、各々独立に、水素原子、又は１価の有機基を表す。X^{B3}及びX^{B4}の少なくとも一方がフッ素原子又はフッ素原子を有する１価の有機基であることが好ましく、X^{B3}及びX^{B4}の両方がフッ素原子又はフッ素原子を有する１価の有機基であることがより好ましい。X^{B3}及びX^{B4}の両方が、フッ素で置換されたアルキル基であることが更に好ましい。

Ｌ、ｑ及びWは、一般式（３）と同様である。

[0131] 一般式（ＺＩ）におけるＺ$^-$、及び一般式（ＺＩＩ）におけるＺ$^-$としては、下記一般式（５）で表されるアニオンが好ましい。

[0132]

[化19]



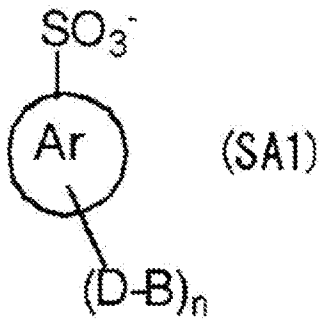
(5)

[0133] 一般式（５）において、Ｘａは、各々独立に、フッ素原子、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。Ｘｂは、各々独立に、水素原子、又はフッ素原子を有さない有機基を表す。ｏ、ｐ、ｑ、R_4、R_5、Ｌ、及びＷの定義及び好ましい態様は、一般式（３）と同様である。

[0134] 一般式（ＺＩ）におけるＺ⁻、及び一般式（ＺＩＩ）におけるＺ⁻としては、ベンゼンスルホン酸アニオンであってもよく、分岐鎖状アルキル基又はシクロアルキル基によって置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであることが好ましい。

[0135] 一般式（ＺＩ）におけるＺ⁻、及び一般式（ＺＩＩ）におけるＺ⁻としては、下記の式（ＳＡ１）で表される芳香族スルホン酸アニオンも好ましい。

[0136] [化20]



(SA1)

[0137] 一般式（ＳＡ１）中、

Ａｒは、アリール基を表し、スルホン酸アニオン及び－（Ｄ－Ｂ）基以外の置換基を更に有していてもよい。更に有してもよい置換基としては、フッ素原子及び水酸基等が挙げられる。

[0138] ｎは、０以上の整数を表す。ｎとしては、１～４が好ましく、２～３がより好ましく、３が更に好ましい。

[0139] Ｄは、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、スルホン酸エステル基、エステル基、及びこれらの２種以上の組み合わせからなる基等が挙げられる。

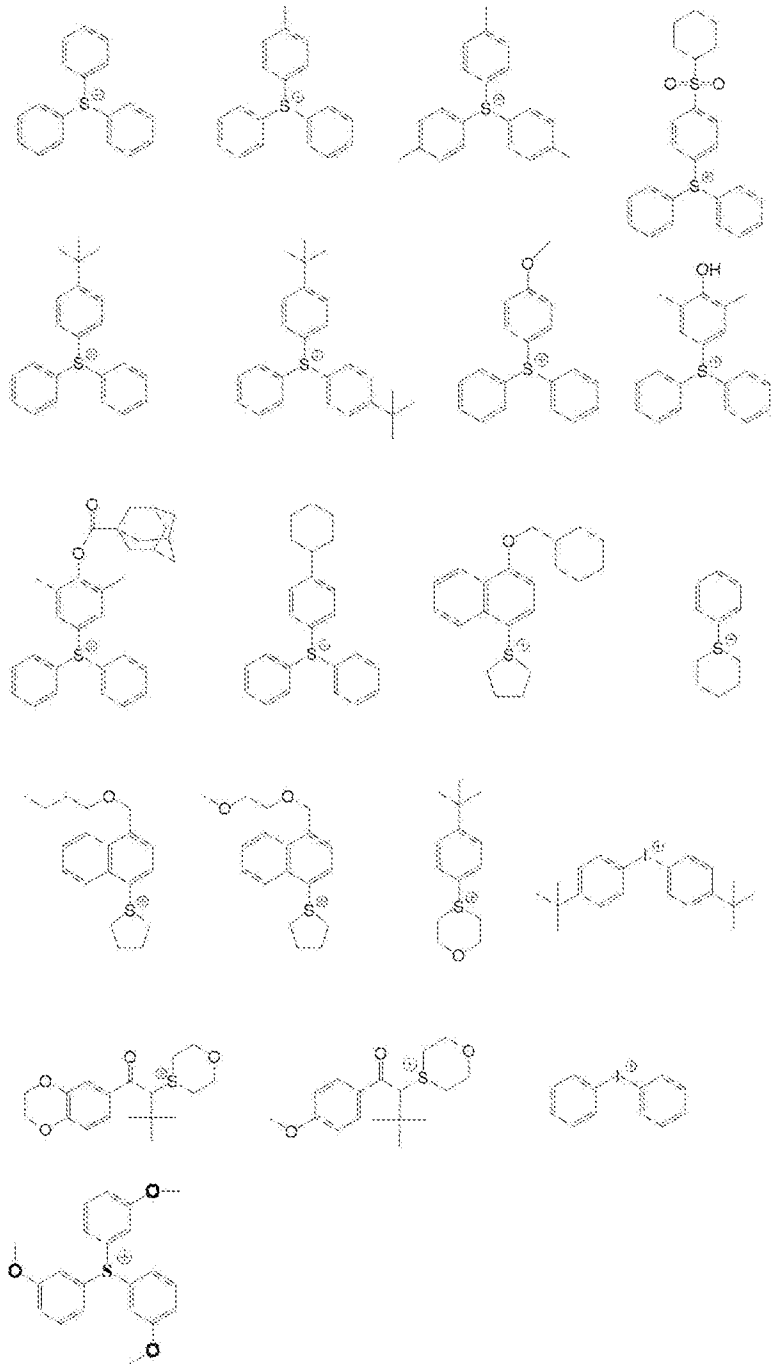
[0140] Ｂは、炭化水素基を表す。

[0141] Ｄは単結合であり、Ｂは脂肪族炭化水素構造であることが好ましい。Ｂは、イソプロピル基又はシクロヘキシル基がより好ましい。

[0142] 一般式（ＺＩ）におけるスルホニウムカチオン、及び一般式（ＺＩＩ）におけるヨードニウムカチオンの好ましい例を以下に示す。

[0143]

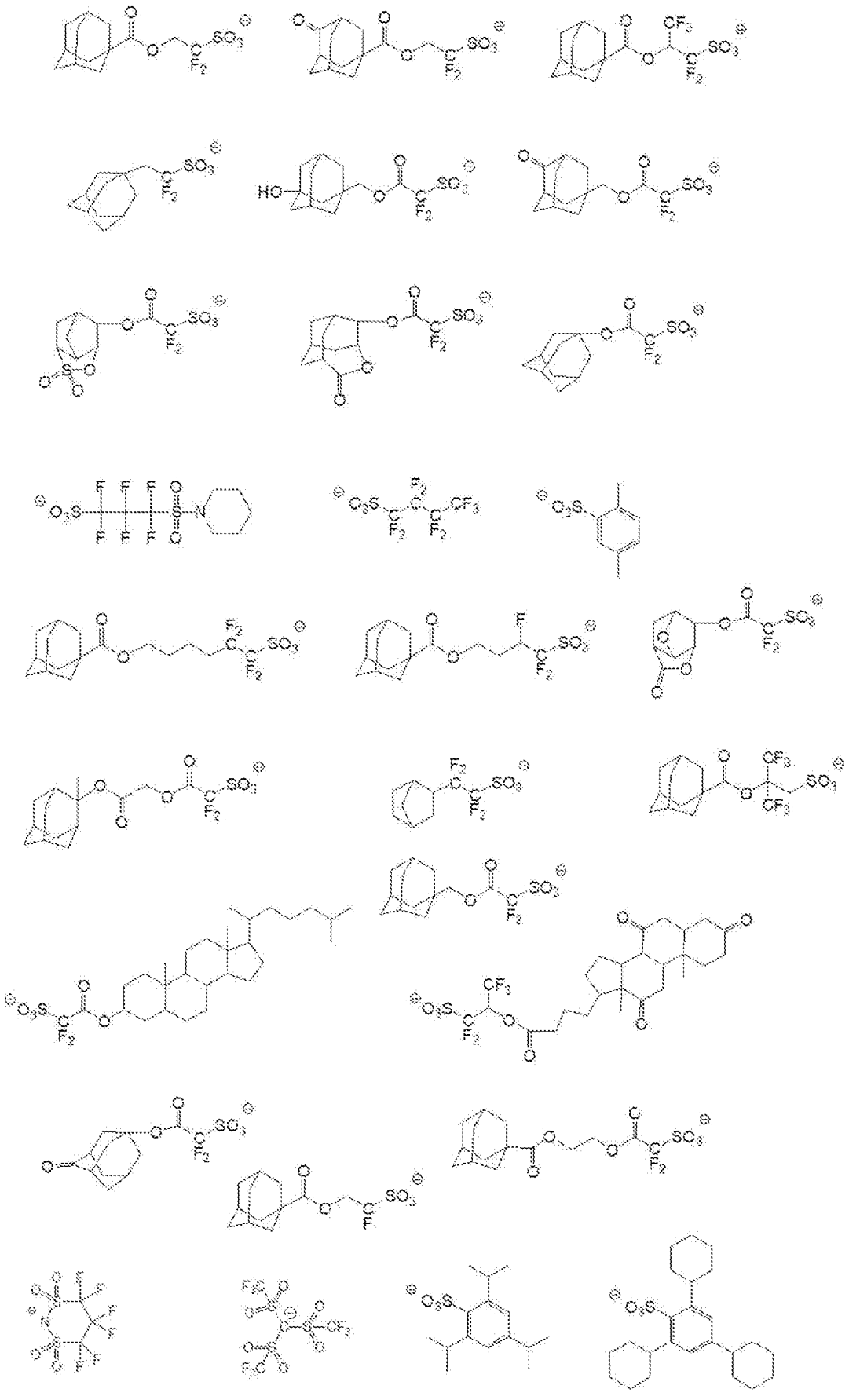
[化21]



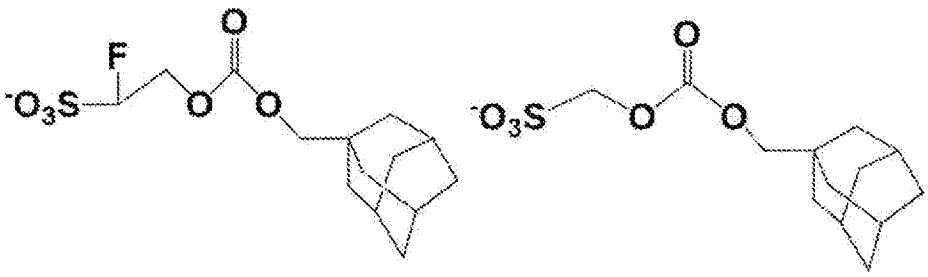
[0144] 一般式（ＺＩ）におけるアニオンＺ⁻、及び一般式（ＺＩＩ）におけるアニオンＺ⁻の好ましい例を以下に示す。

[0145]

[化22]



[0146] [化23]



[0147] 上記のカチオン及びアニオンを任意に組みわせて光酸発生剤ＰＸとして使用できる。

[0148] 光酸発生剤ＰＸが分解して発生する化合物の酸解離定数ｐＫａは、５以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。なお下限値は特に制限されないが、例えば、－７以上である。

[0149] 光酸発生剤ＰＸ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。

光酸発生剤ＰＸは、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤ＰＸが、低分子化合物の形態である場合、分子量は３，０００以下が好ましく、２，０００以下がより好ましく、１，０００以下が更に好ましい。

光酸発生剤ＰＸが、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂Ｘの一部に組み込まれてもよく、樹脂Ｘとは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

光酸発生剤ＰＸは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

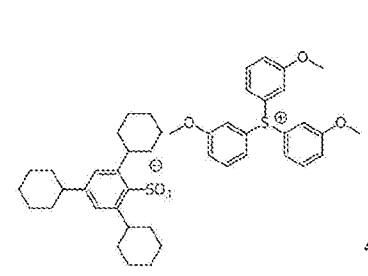
組成物中、光酸発生剤ＰＸの含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、０．１～２０．０質量％が好ましく、０．５～１５．０質量％がより好ましく、０．５～１０．５質量％が更に好ましく、０．５～１０．０質量％が特に好ましい。

光酸発生剤ＰＸとして、カチオン（Ｚａｌ－３ｂ）又はカチオン（Ｚａｌ

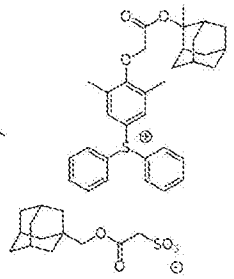
－４ｂ）を有する化合物を含む場合、組成物中に含まれる光酸発生剤ＰＸの含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、０．２～３５．０質量％が好ましく、０．５～３０．０質量％がより好ましい。

[0150] 以下において、光酸発生剤ＰＸの具体例を例示するが、これに制限されない。

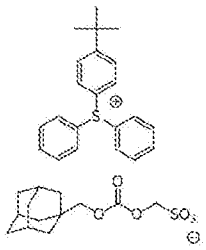
[0151] [化24]



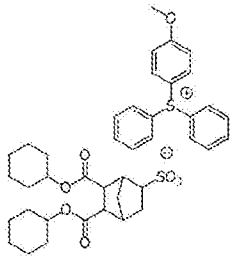
C-1



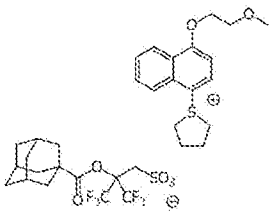
C-2



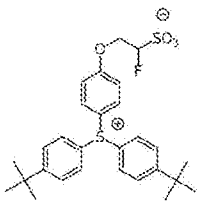
C-3



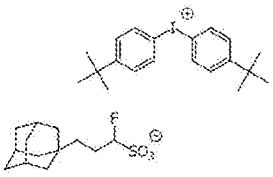
C-4



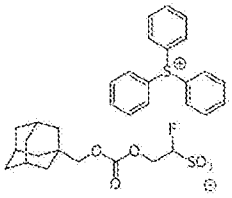
C-5



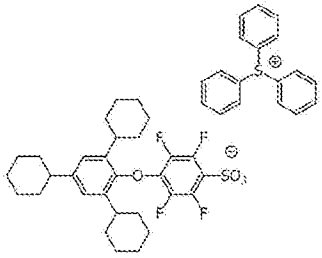
C-6



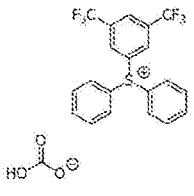
C-7



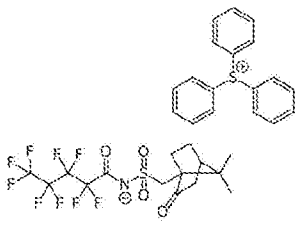
C-8



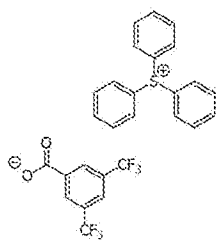
C-9



C-10

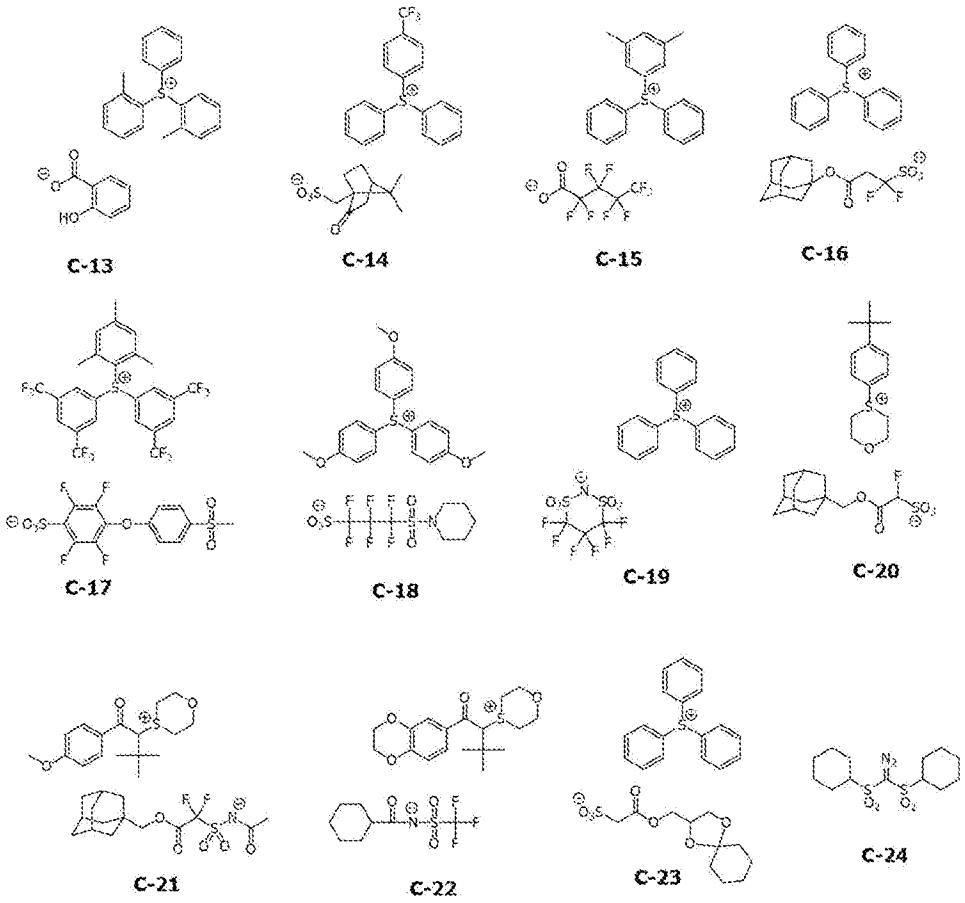


C-11



C-12

[0152] [化25]



[0153] 〔樹脂〕

本発明のレジスト組成物は、樹脂を含む。

樹脂としては特に制限されず、酸の作用により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）、及び、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性の架橋型樹脂（以下、「樹脂（Ｂ）」ともいう）等を使用できる。

樹脂としては、なかでも樹脂（Ａ）（酸分解性樹脂）が好ましい。つまり、本発明のレジスト組成物は、樹脂（Ａ）（酸分解性樹脂）を含むことが好ましい。なお、後述するように、樹脂（Ａ）は、光酸発生基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

また、後述するように、本発明のレジスト組成物は、樹脂として、樹脂（Ａ）（酸分解性樹脂）とともに、後述する疎水性樹脂を含むのも好ましい。

[0154] また、本発明のレジスト組成物は、樹脂（Ａ）（酸分解性樹脂）として、

極性基を含む繰り返し単位を含む樹脂（以下「樹脂（Ａ）－１」ともいう。）と、極性基を含む繰り返し単位を実質的に含まない樹脂（以下「樹脂（Ａ）－２」ともいう。）とを併用するのも好ましい。なお、ここでいう「極性基」とは、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、イミド基、アミド基、スルホンイミド基、スルホンアミド基、シアノ基、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ばれる１種以上を意図する。上記構成とすることで、組成物の解像性がより優れ、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がしやすく、アウトガスが抑制されやすい。

なお、上記極性基を含む繰り返し単位としては、後述する樹脂（Ａ）が有していてもよい各種繰り返し単位の該当するものが挙げられる。

樹脂（Ａ）－１としては、極性基を含む繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して５モル％以上含むのが好ましく、１０モル％以上含むのがより好ましい。上限値としては特に制限されず、例えば、８０モル％以下であり、７０モル％以下が好ましく、６０モル％以下がより好ましい。

上記（Ａ）－２としては、極性基を含む繰り返し単位を実質的に含まない。ここで、「実質的に」とは、全繰り返し単位に対して５モル％未満を意図し、３モル％以下であるのが好ましく、１モル％以下であるのがより好ましく、０．５モル％以下であるのが更に好ましい。なお、下限値としては、０モル％である。

また、本発明の組成物が、樹脂（Ａ）として、樹脂（Ａ）－１と樹脂（Ａ）－２を含む場合、樹脂（Ａ）－１の含有量としては、組成物の全固形分に対して、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ましい。また、樹脂（Ａ）－２の含有量としては、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、０．１～６質量％が特に好ましい。

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

[0155] ＜樹脂（Ａ）＞

以下において、樹脂（Ａ）について説明する。

樹脂（Ａ）を含むレジスト組成物を用いたパターン形成において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

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

[0156] また、樹脂（Ａ）は、レジスト膜の解像性及び現像性がより優れる点で、酸解離定数（ｐＫａ）が１３以下の酸基を含むことが好ましく、酸基を有する繰り返し単位を含むことがより好ましい。

上記酸基の酸解離定数は、３～１３がより好ましく、５～１０が更に好ましい。

酸解離定数（ｐＫａ）が１３以下の酸基としては、例えば、カルボキシ基、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挙げられる。

樹脂（Ａ）が、ｐＫａが１３以下の酸基を有する場合、レジスト膜の解像性及び現像性がより優れる点で、樹脂（Ａ）中における酸基の含有量は特に制限されないが、０．２～６．０ｍｍｏｌ／ｇの場合が多い。なかでも、０．８０～４．５ｍｍｏｌ／ｇが好ましい。

[0157] また、樹脂（Ａ）は、ハロゲン原子を含むことが好ましく、フッ素原子を含むことがより好ましく、フッ素原子を有する繰り返し単位を含むことがさらに好ましい。樹脂（Ａ）において、フッ素原子を有する繰り返し単位の合計含有量は、本発明の効果がより優れる点で、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して１５モル％以上であることが好ましい。上限値は特に制限されないが、例えば、１００モル％以下である。

なお、ここでいう「フッ素原子を有する繰り返し単位」とは、樹脂（Ａ）を構成する繰り返し単位のうち、フッ素原子を含むものがいずれも該当する。

以下において、樹脂（Ａ）が含み得る繰り返し単位について説明する。

[0158] （酸分解性基を有する繰り返し単位）

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

極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシ基、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、カルボキシ基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、又はスルホン酸基が好ましい。特に、極性基としては、カルボキシ基、又はフェノール性水酸基がより好ましい。つまり、酸分解性基としては、酸の作用により分解してカルボキシ基を生じる基、又は酸の作用により分解してフェノール性水酸基を生じる基が好ましい。

[0159] 酸の作用により脱離する脱離基としては、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）

[0160] 式（Ｙ１）及び式（Ｙ２）中、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アリール基（単環若しくは多環）、アラルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又はアルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）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、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが互いに結合して環（単環及び多環のいずれであってもよい）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$_3$のアラルキル基としては、上述したＲｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のアルキル基中の１個の水素原子を炭素数６～１０のアリール基（好ましくはフェニル基）で置換した基が好ましく、例えば、ベンジ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。

[0161] 式（Ｙ３）中、R_{36}～R_{38}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。R_{37}とR_{38}とは、互いに結合して環を形成してもよい。１価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。R_{36}は水素原子であることも好ましい。

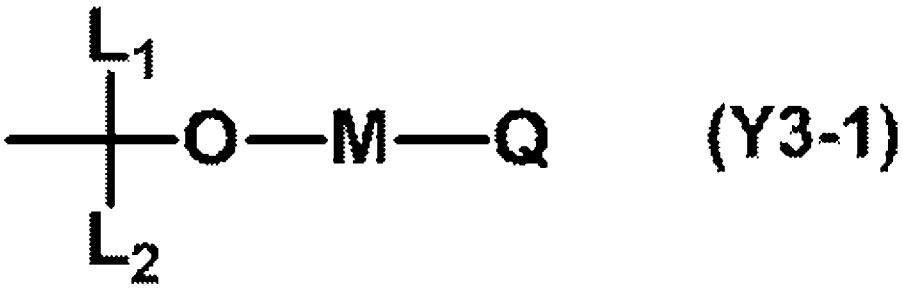
なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基には、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基が含まれていてもよい。例えば、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、例えば、メチレン基の１つ以上が、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

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

互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0162] 式（Ｙ３）としては、下記式（Ｙ３－１）で表される基が好ましい。

[0163] [化26]



[0164] ここで、L_1及びL_2は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Ｍは、単結合又は２価の連結基を表す。

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

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

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

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

パターンの微細化の点では、L_2が２級又は３級アルキル基であることが好ましく、３級アルキル基であることがより好ましい。２級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基又はノルボルニル基が挙げられ、３

級アルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基又はアダマンタン基が挙げられる。これらの態様では、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。

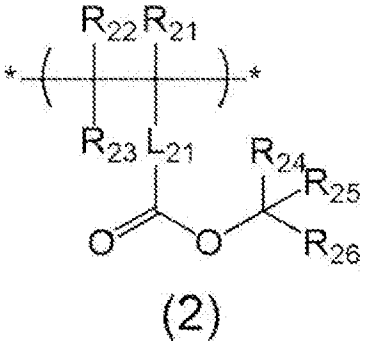
[0165] 式（Ｙ４）中、Ａｒは、芳香環基を表す。Ｒｎは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。ＲｎとＡｒとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Ａｒはより好ましくはアリール基である。

[0166] 繰り返し単位の酸分解性が優れる点から、極性基を保護する脱離基において、極性基（又はその残基）に非芳香族環が直接結合している場合、上記非芳香族環中の、上記極性基（又はその残基）と直接結合している環員原子に隣接する環員原子は、置換基としてフッ素原子等のハロゲン原子を有さないことも好ましい。

[0167] 酸の作用により脱離する脱離基は、他にも、３－メチル－２－シクロペンテニル基のような置換基（アルキル基等）を有する２－シクロペンテニル基、及び、１，１，４，４－テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基（アルキル基等）を有するシクロヘキシル基でもよい。

[0168] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、本発明の効果がより優れる点で、下記一般式（２）～（６）で表される繰り返し単位が好ましく、下記一般式（２）又は下記一般式（３）で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0169] [化27]



(2)

[0170] 一般式（２）中、R_{21}、R_{22}、及びR_{23}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はフッ素原子を有していて

もよいアルコキシカルボニル基を表す。L_{21}は、単結合、又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。R_{24}～R_{26}は、それぞれ独立に、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、R_{24}～R_{26}のうち２つが互いに結合して環を形成してもよい。

[0171] R_{21}、R_{22}、及びR_{23}で表されるアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、１～５が好ましく、１～３がより好ましい。

R_{21}、R_{22}、及びR_{23}で表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、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

R_{21}、R_{22}、及びR_{23}で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子又はヨウ素原子が好ましい。

R_{21}、R_{22}、及びR_{23}で表されるアルコキシカルボニル基中に含まれるアルキル基としては直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルコキシカルボニル基中に含まれるアルキル基の炭素数は特に制限されないが、１～５が好ましく、１～３がより好ましい。

L_{21}で表されるフッ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。

R_{24}～R_{26}で表されるアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、１～５が好ま

しく、１～３がより好ましい。R_{24}～R_{26}で表されるアルキル基は、メチレン基が、－ＣＯ－及び／又は－Ｏ－で置換されていてもよい。

R_{24}～R_{26}で表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、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

R_{24}～R_{26}で表されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

R_{24}～R_{26}で表されるアラルキル基としては、上述したR_{24}～R_{26}で表されるアルキル基中の１個の水素原子を炭素数６～１０のアリール基（好ましくはフェニル基）で置換した基が好ましく、例えば、ベンジル基等が挙げられる。

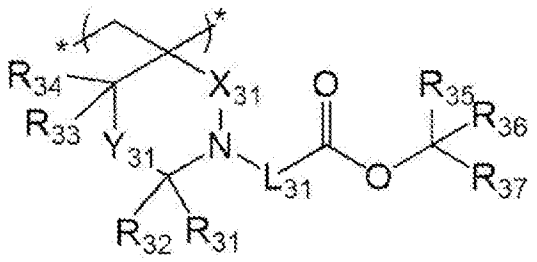
R_{24}～R_{26}で表されるアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

R_{24}～R_{26}の２つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。R_{24}～R_{26}の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

R_{24}～R_{26}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。

[0172]

[化28]



(3)

[0173] 一般式（３）中、R_{31}～R_{34}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。但し、R_{31}及びR_{32}のうち少なくとも一方は、有機基を表す。X_{31}は、－ＣＯ－、－ＳＯ－、又は－SO_2－を表す。Y_{31}は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、又は－NR_{38}－を表す。R_{38}は、水素原子又は有機基を表す。L_{31}は、単結合、又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。R_{35}～R_{37}は、それぞれ独立に、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、R_{35}～R_{37}のうち２つが互いに結合して環を形成してもよい。

[0174] R_{31}～R_{34}で表される有機基としては、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。

R_{31}～R_{34}で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基としては、上述した一般式（２）中のR_{24}～R_{26}で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有し

ていてもよいアルケニル基と同様の基が挙げられる。

[0175] X_{31}としては、なかでも、－ＣＯ－が好ましい。

R_{38}で表される有機基としては、上述したR_{31}～R_{34}で表される有機基と同義であり、好適態様も同じである。

Y_{31}としては、－Ｏ－が好ましい。

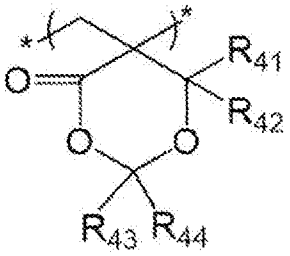
L_{31}で表されるフッ素原子を有していてもよい２価の連結基としては、上述した一般式（２）中のL_{21}で表されるフッ素原子を有していてもよい２価の連結基と同義であり、好適態様も同じである。

R_{35}～R_{37}で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基としては、上述した一般式（２）中のR_{24}～R_{26}で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基と同様の基が挙げられる。

[0176] R_{35}～R_{37}の２つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。R_{35}～R_{37}の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

R_{35}～R_{37}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。

[化29]



(4)

[0177] 一般式（４）中、Ｒ$_{41}$及びＲ$_{42}$は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。Ｒ$_{43}$及びＲ$_{44}$は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、Ｒ$_{43}$とＲ$_{44}$とは、互いに結合して環を形成してもよい。

Ｒ$_{41}$及びＲ$_{42}$で表される有機基としては、上述した式（３）中のＲ$_{31}$～Ｒ$_{34}$で表される有機基と同義であり、好適態様も同じである。

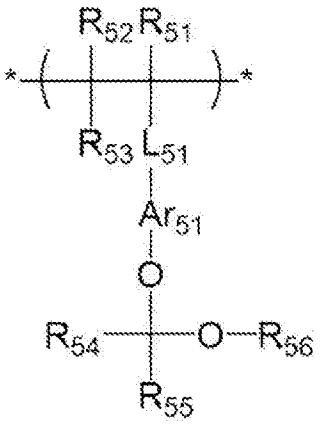
Ｒ$_{43}$及びＲ$_{44}$で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基としては、上述した一般式（２）中のＲ$_{24}$～Ｒ$_{26}$で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基と同様の基が挙げられる。

[0178] Ｒ$_{43}$及びＲ$_{44}$が結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。Ｒ$_{43}$及びＲ$_{44}$が結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基

、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

R_{43}及びR_{44}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。

[0179] [化30]



(5)

[0180] 一般式（５）中、R_{51}、R_{52}、及びR_{53}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はフッ素原子を有していてもよいアルコキシカルボニル基を表す。L_{51}は、単結合、又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。Ar_{51}は、フッ素原子を有していてもよい芳香環基を表す。R_{54}～R_{56}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、R_{55}とR_{56}とは、互いに結合して環を形成してもよい。また、Ar_{51}は、R_{53}又はR_{54}と結合して環を形成してもよい。

[0181] R_{51}、R_{52}、R_{53}、及びL_{51}は、一般式（２）中のR_{21}、R_{22}、R_{23}、

及びL_{21}と同義であり、好適態様も同じである。

Ar_{51}で表される芳香環基としては特に制限されないが、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、ベンゼン環が好ましい。

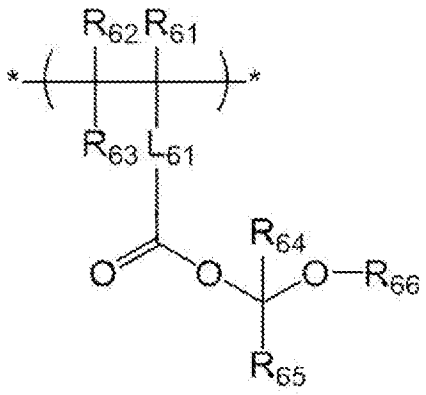
R_{54}～R_{56}で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基としては、上述した一般式（２）中のR_{24}～R_{26}で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基と同様の基が挙げられる。

[0182] R_{55}とR_{56}、Ar_{51}とR_{53}、及びR_{54}とAr_{51}が結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。R_{55}とR_{56}、Ar_{51}とR_{53}、及びR_{54}とAr_{51}が結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

R_{55}とR_{56}、Ar_{51}とR_{53}、及びR_{54}とAr_{51}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。

[0183]

[化31]



(6)

[0184] 一般式（６）中、Ｒ$_{61}$、Ｒ$_{62}$、及びＲ$_{63}$は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はフッ素原子を有していてもよいアルコキシカルボニル基を表す。Ｌ$_{61}$は、単結合、又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。Ｒ$_{64}$及びＲ$_{65}$は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。Ｒ$_{66}$は、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、Ｒ$_{65}$とＲ$_{66}$とは、互いに結合して環を形成してもよい。

[0185] Ｒ$_{61}$、Ｒ$_{62}$、及びＲ$_{63}$、及びＬ$_{61}$は、一般式（２）中のＲ$_{21}$、Ｒ$_{22}$、Ｒ$_{23}$、及びＬ$_{21}$と同義であり、好適態様も同じである。

Ｒ$_{64}$、Ｒ$_{65}$、及びＲ$_{66}$表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基としては、上述した一般式（２）

中のR_{24}～R_{26}で表されるフッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びフッ素原子を有していてもよいアルケニル基と同様の基が挙げられる。

但し、R_{64}～R_{66}のうち少なくとも１つはフッ素原子を含む基である。

R_{65}とR_{66}が結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。R_{65}とR_{66}が結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

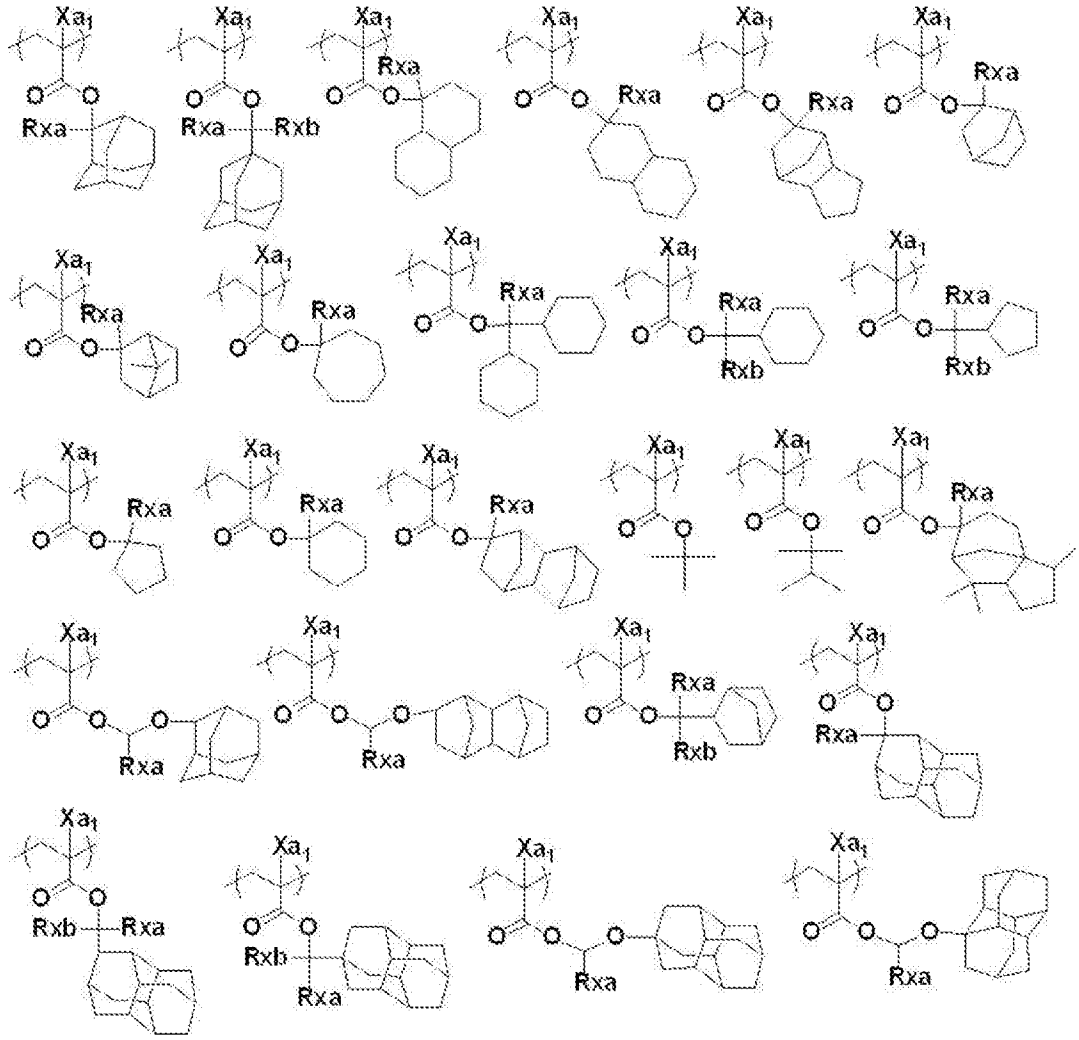
R_{65}とR_{66}が結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の１つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

[0186] 酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、５モル％以上が好ましく、１０モル％以上がより好ましく、１５モル％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、９５モル％以下が好ましく、９０モル％以下がより好ましく、８５モル％以下が特に好ましい。

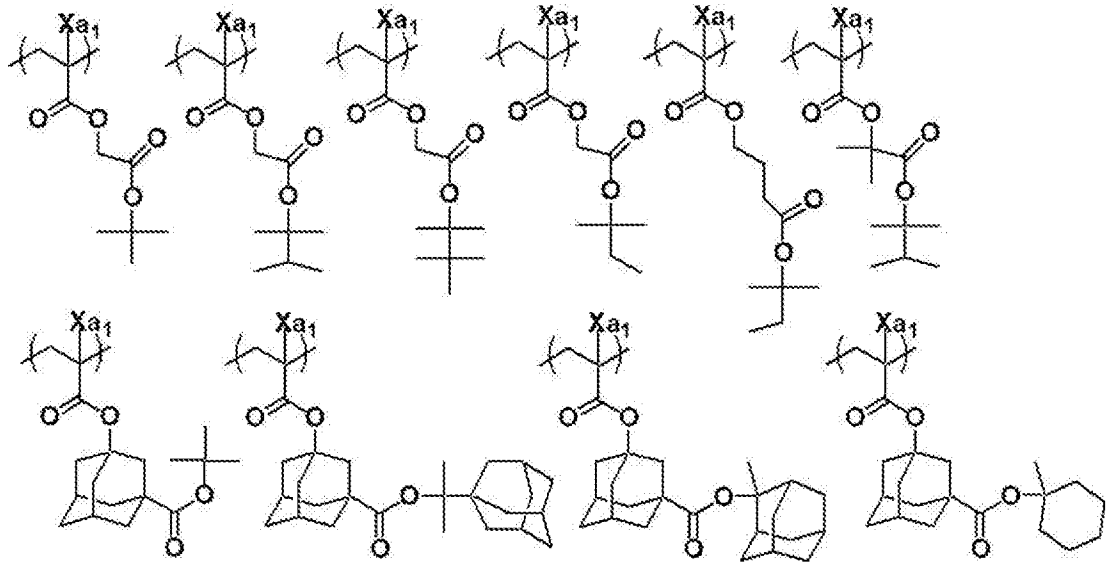
[0187] 酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、Xa_1はＨ、CH_3、CF_3、及びCH_2OHのいずれか、Ｒｘａ及びＲｘｂはそれぞれ炭素数１～５の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0188]

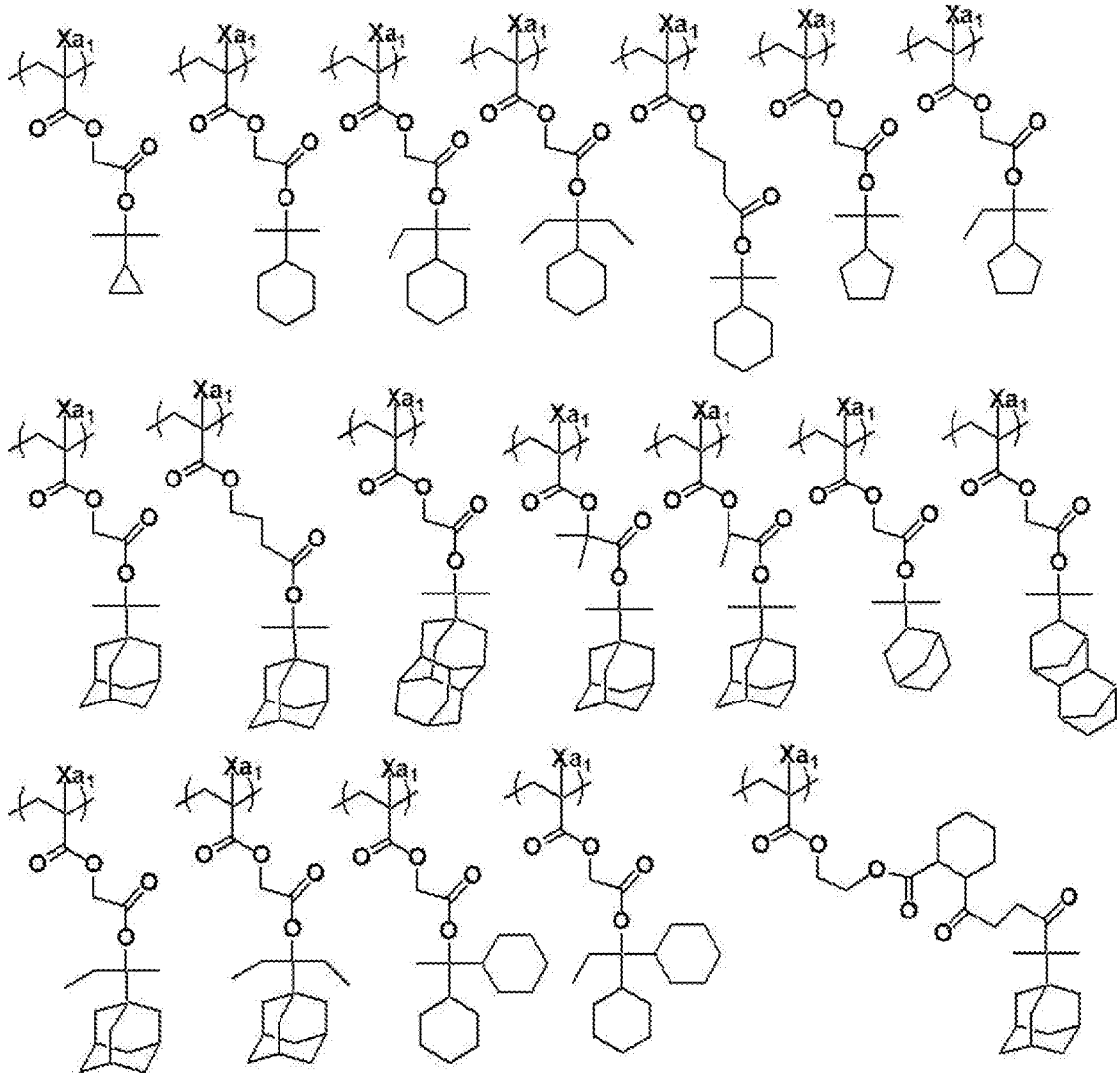
[化32]



[0189] [化33]

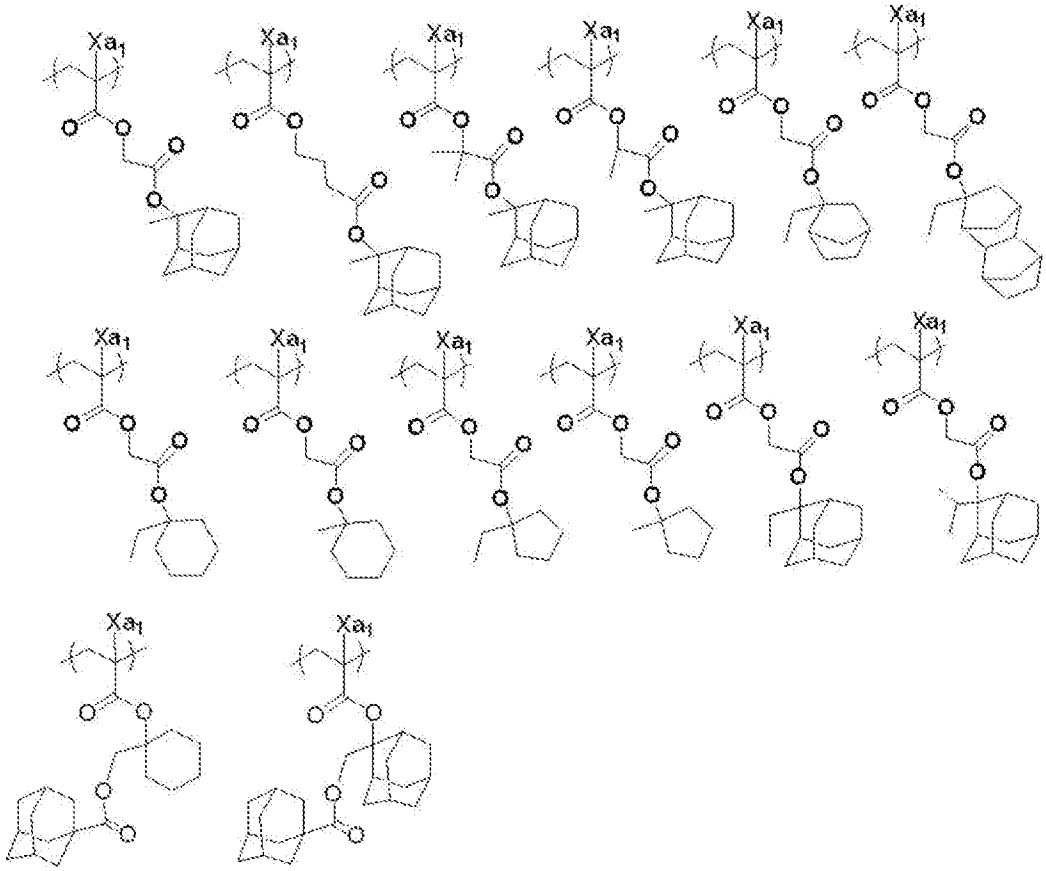


[0190] [化34]



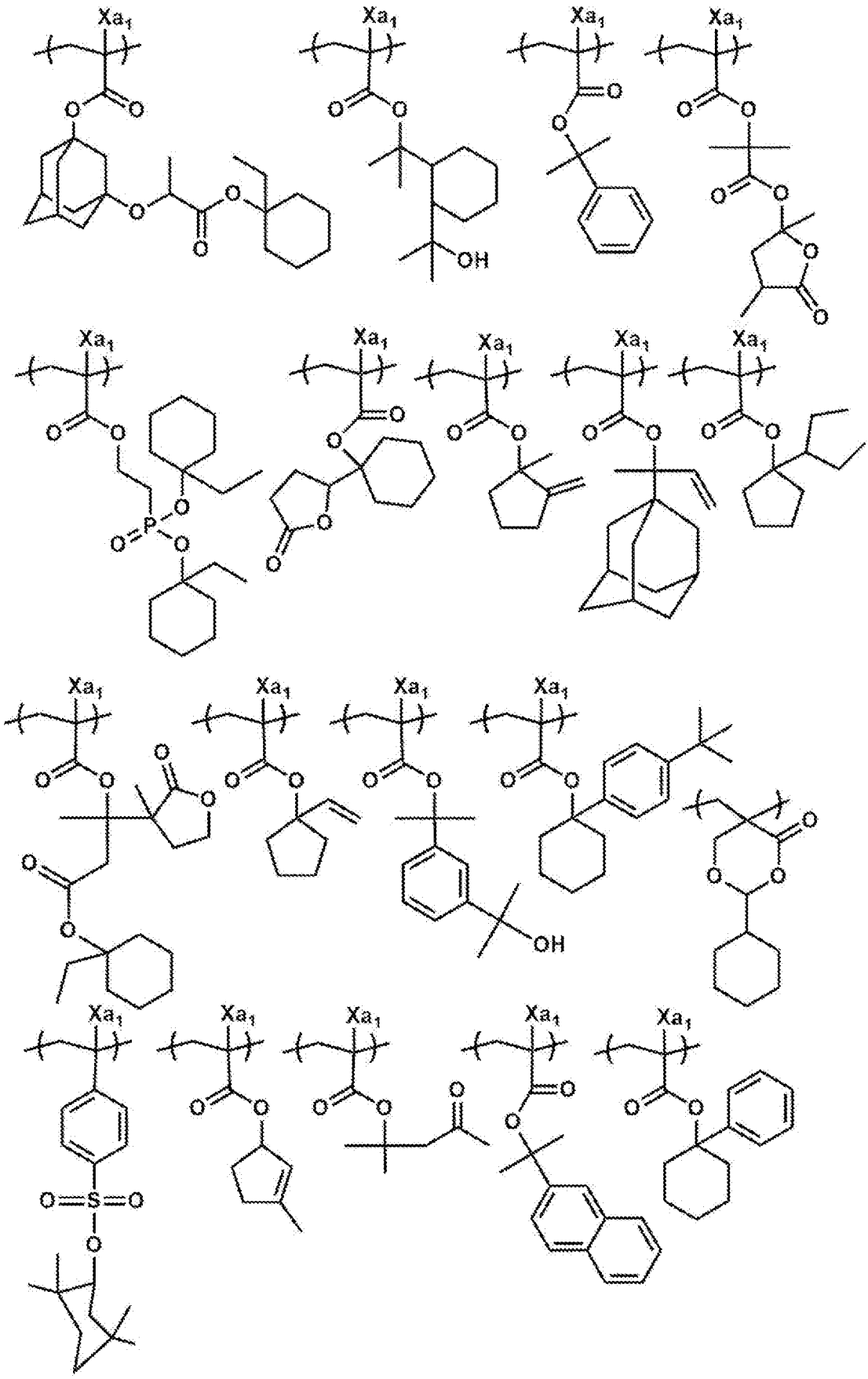
[0191]

[化35]

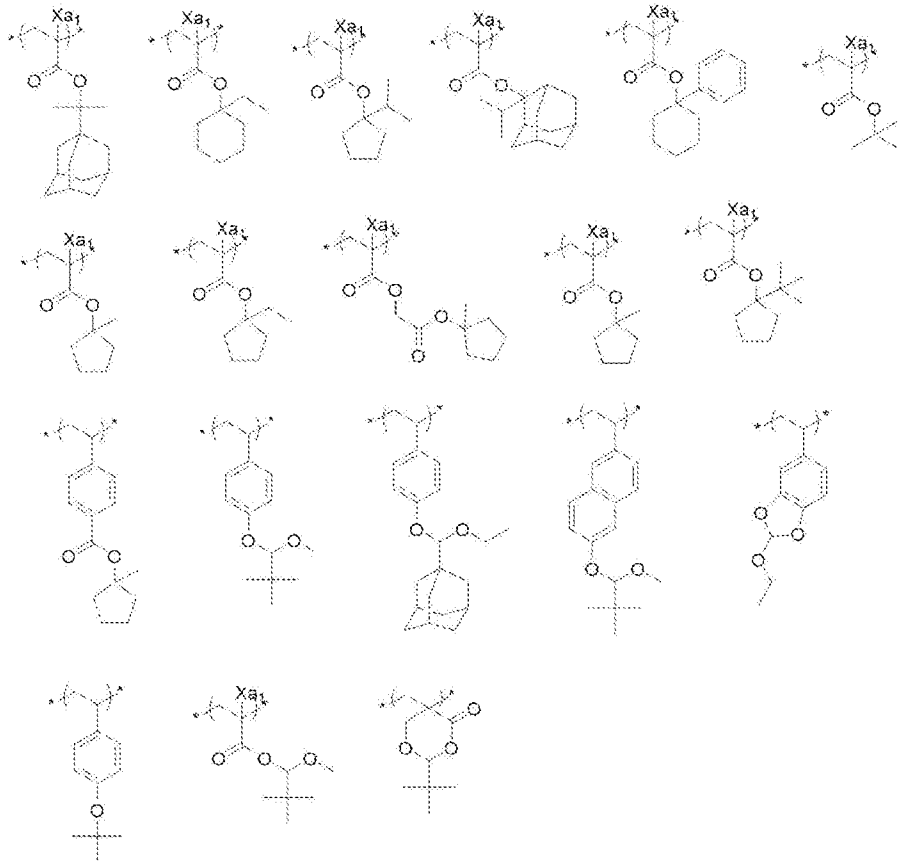


[0192]

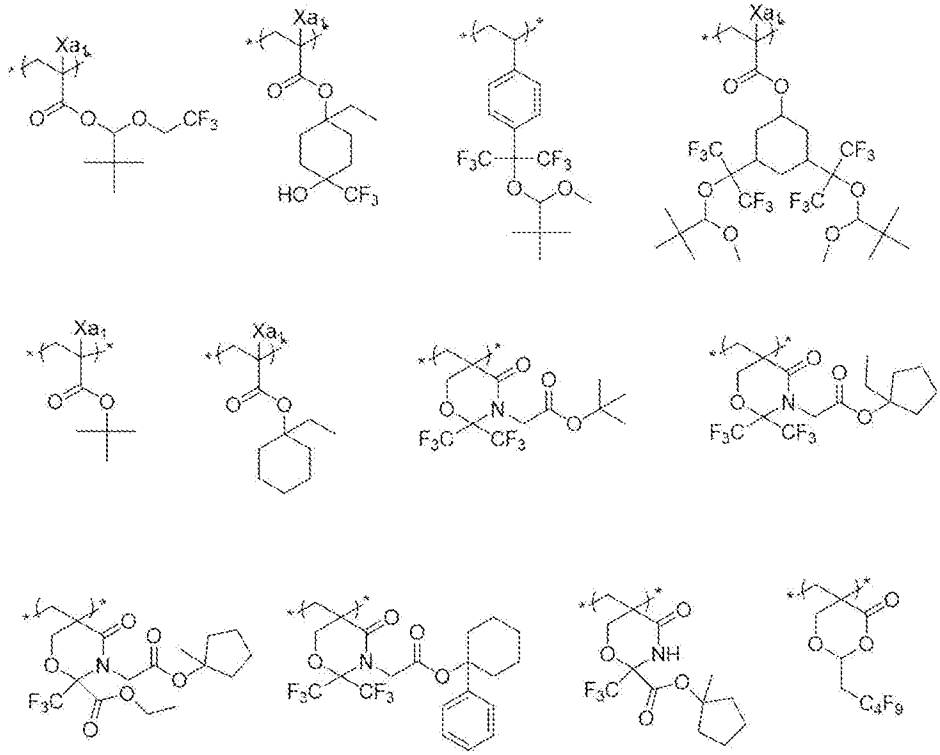
[化36]



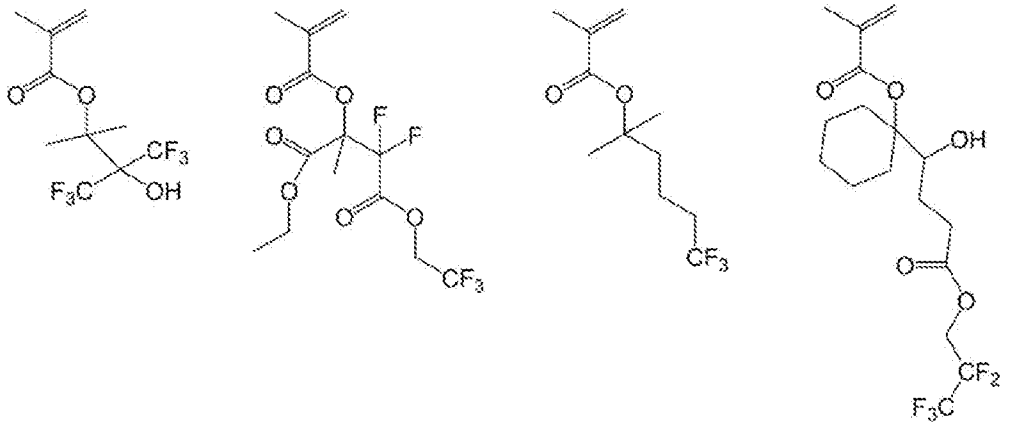
[0193] [化37]



[0194] [化38]



[0195] [化39]



[0196] 樹脂（Ａ）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

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

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し、酸分解性を示さない繰り返し単位

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

（２３）後述する、光酸発生基を有する繰り返し単位

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

（２５）後述する、式（Ａ）で表される繰り返し単位

（２６）後述する、式（Ｂ）で表される繰り返し単位

（２７）後述する、式（Ｃ）で表される繰り返し単位

（２８）後述する、式（Ｄ）で表される繰り返し単位

（２９）後述する、式（Ｅ）で表される繰り返し単位

Ｂ群：以下の（３０）～（３２）の繰り返し単位からなる群。

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

（３１）後述する、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位

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

[0197] 本発明のレジスト組成物がＥＵＶ用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（Ａ）は上記Ａ群からなる群から選択される少なくとも１種の繰り返し単位を有することが好ましい。

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

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

[0198] （酸基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

酸基としては、上述したとおりｐＫａが１３以下の酸基が好ましい。

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

また、上記ヘキサフルオロイソプロパノール基は、フッ素原子の１つ以上

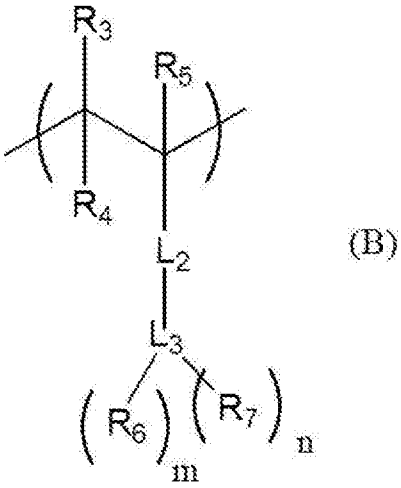
（好ましくは１～２つ）が、フッ素原子以外の基（アルコキシカルボニル基等）で置換されてもよい。このように形成された－Ｃ（ＣＦ$_3$）（ＯＨ）－ＣＦ$_2$－も、酸基として好ましい。また、フッ素原子の１つ以上がフッ素原子以外の基に置換されて、－Ｃ（ＣＦ$_3$）（ＯＨ）－ＣＦ$_2$－を含む環を形成してもよい。

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

[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] [化40]



(B)

[0202] 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。

[0203] R_4及びR_5は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0204] L_2は、単結合、又はエステル基を表す。

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が挙げられる。

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

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

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

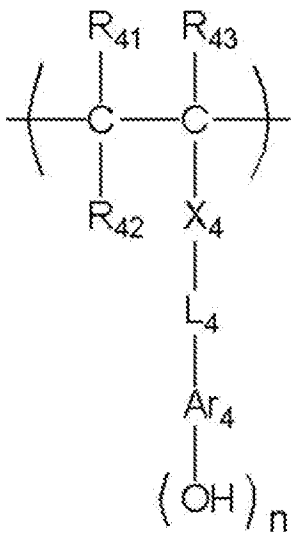
ｎは、０又は１以上の整数を表す。ｎは、１～４の整数が好ましい。

なお、（ｎ＋ｍ＋１）は、１～５の整数が好ましい。

[0205] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0206]

[化41]



(I)

[0207] 一般式（Ｉ）中、

R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は単結合又はアルキレン基を表す。

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

L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

ｎは、１～５の整数を表す。

[0208] 一般式（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。

[0209] 一般式（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。

一般式（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。

一般式（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}、R_{43}におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0210] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及びニトロ基が挙げられる。置換基の炭素数は８以下が好ましい。

[0211] 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。

[0212] 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。

[0213] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、及び（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及びR_{43}で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロ

ポキシ基、及びブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

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

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

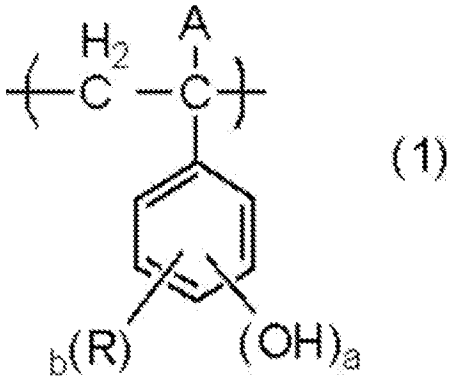
[0214] L_4におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及びオクチレン基等の炭素数１～８のアルキレン基が好ましい。

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

一般式（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。

[0215] 一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位としては、下記一般式（１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0216] [化42]



(1)

[0217] 一般式（１）中、

Ａは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又はシア

ノ基を表す。

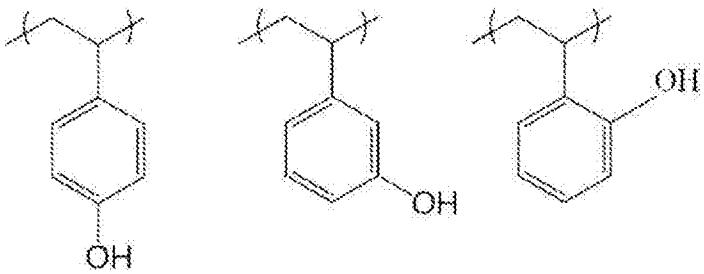
Ｒは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表し、複数個ある場合には同じであっても異なっていてもよい。複数のＲを有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。Ｒとしては水素原子が好ましい。

ａは１～３の整数を表す。

ｂは０～（５－ａ）の整数を表す。

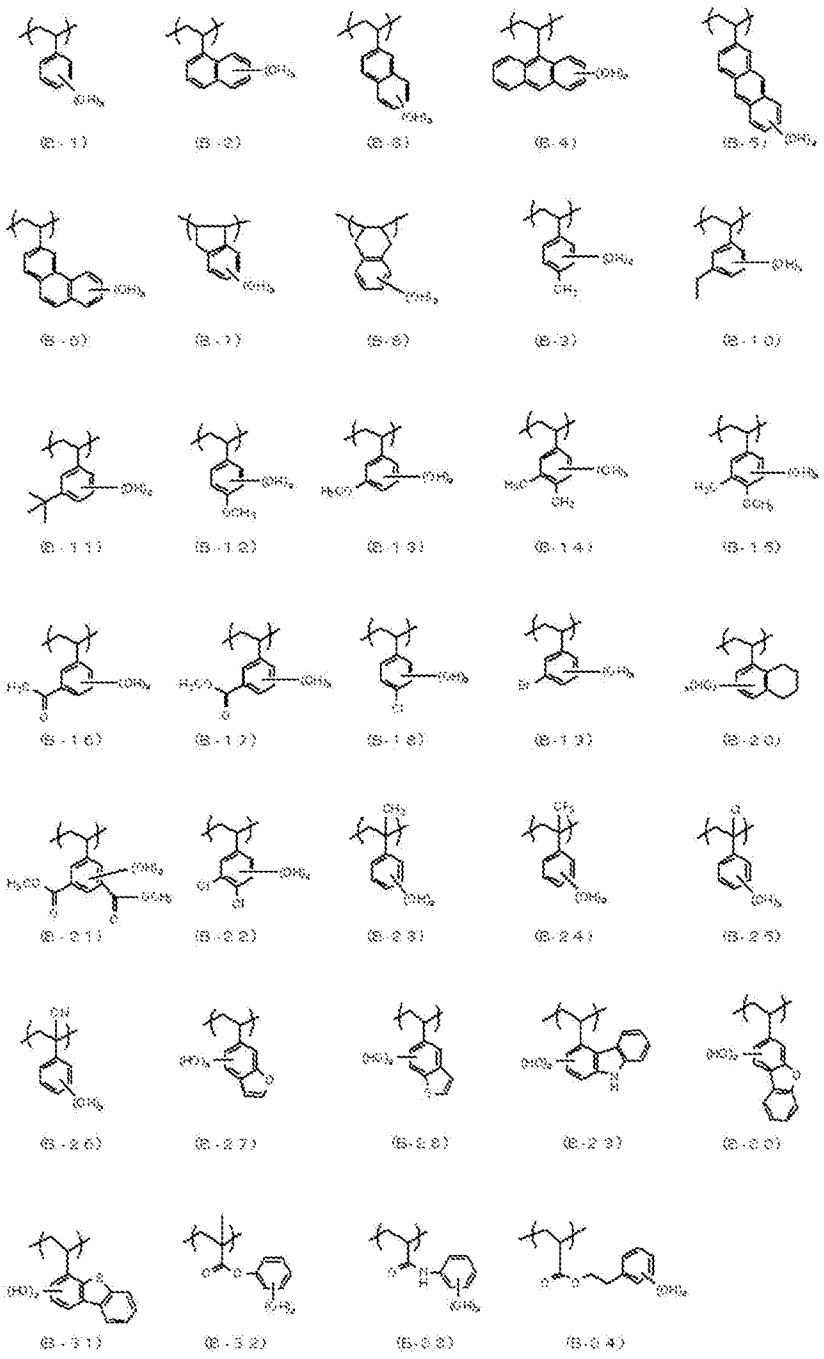
[0218] 以下、酸基を有する繰り返し単位を以下に例示する。式中、ａは１又は２を表す。

[0219] [化43]



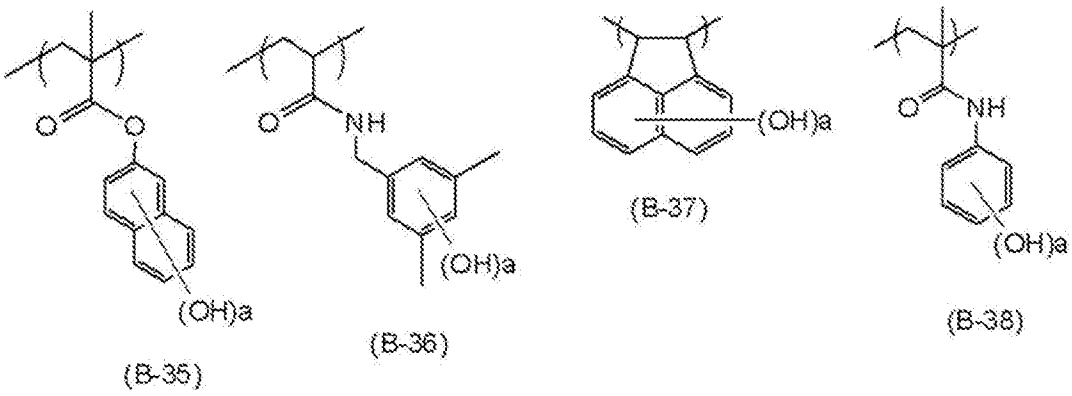
[0220]

[化44]



[0221]

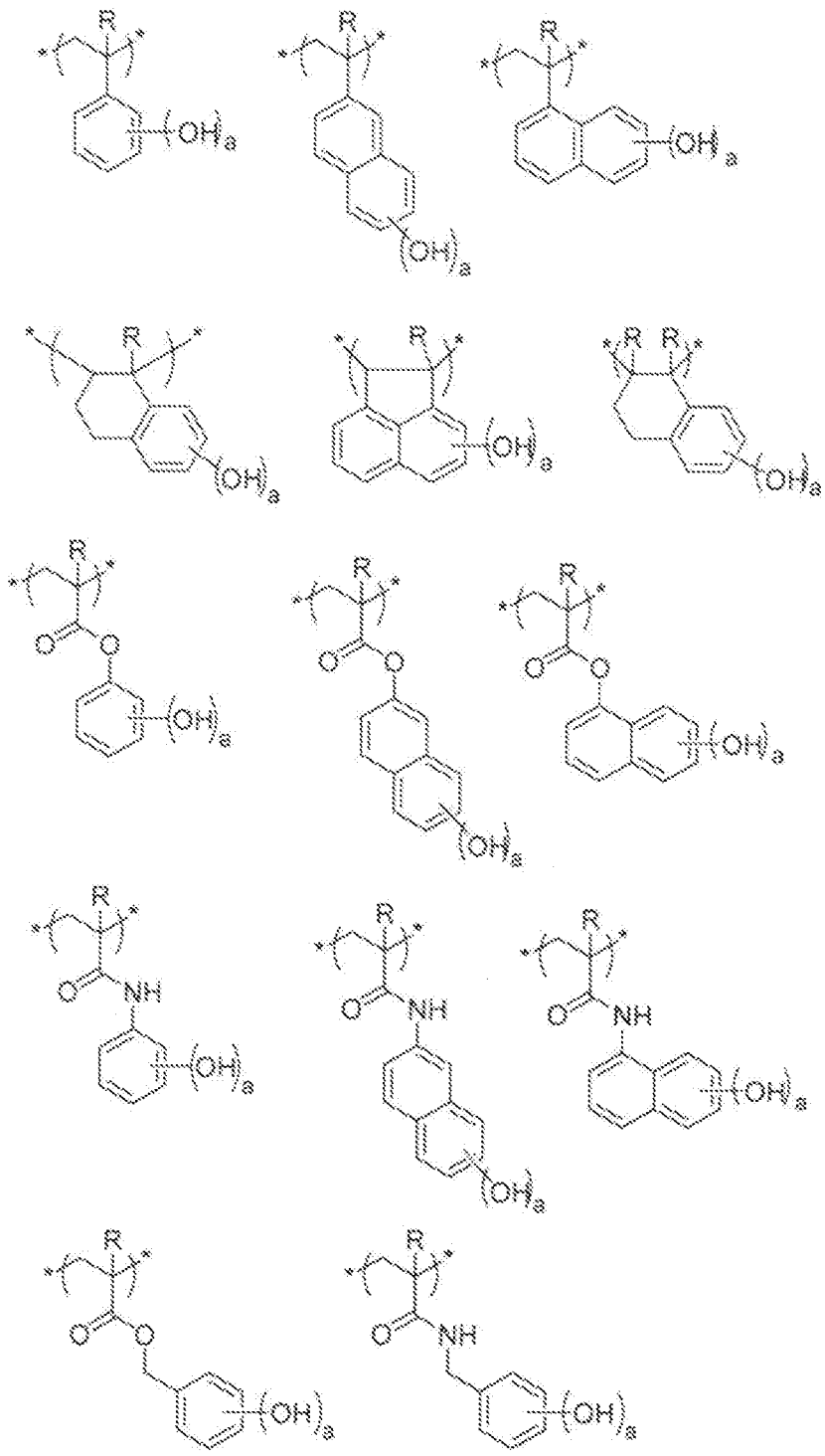
[化45]



[0222] なお、酸基を有する繰り返し単位は、以下に具体的に記載する繰り返し単位が好ましい。式中、Ｒは水素原子又はメチル基を表し、ａは２又は３を表す。

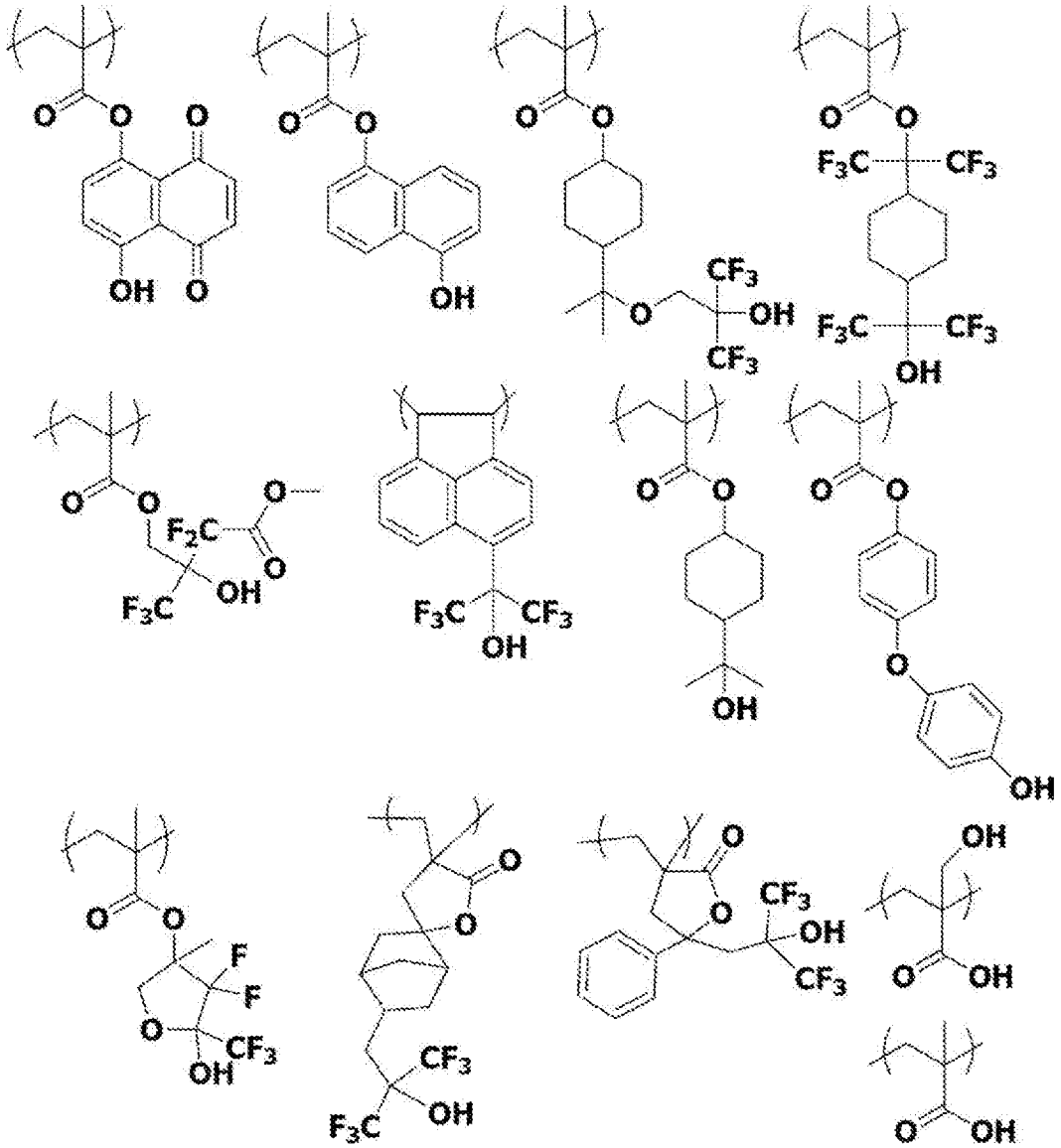
[0223]

[化46]



[0224]

[化47]



[0225] 酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１０モル％以上が好ましく、１５モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、７０モル％以下が好ましく、６５モル％以下がより好ましく、６０モル％以下が更に好ましい。

[0226] （フッ素原子又はヨウ素原子を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）

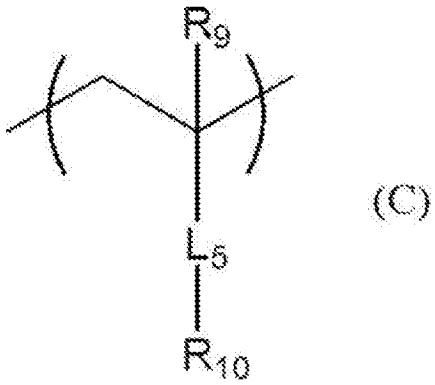
樹脂（Ａ）は、上述した「（酸分解性基を有する繰り返し単位）」及び「（酸基を有する繰り返し単位）」とは別に、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を有していてもよい。また、ここでいう「（フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位）」は、後述の「（ラクトン基、スルト

ン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位）」、及び「（光酸発生基を有する繰り返し単位）」等の、Ａ群に属する他の種類の繰り返し単位とは異なることが好ましい。

なお、上述した「（フッ素原子又はヨウ素原子を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）」は、主鎖が環員原子（言い換えると、環構造を構成する原子）を含まないことが好ましい。

[0227] フッ素原子又はヨウ素原子を有し、酸分解性を示さない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。

[0228] [化48]



(C)

[0229] L_5は、単結合、又はエステル基を表す。

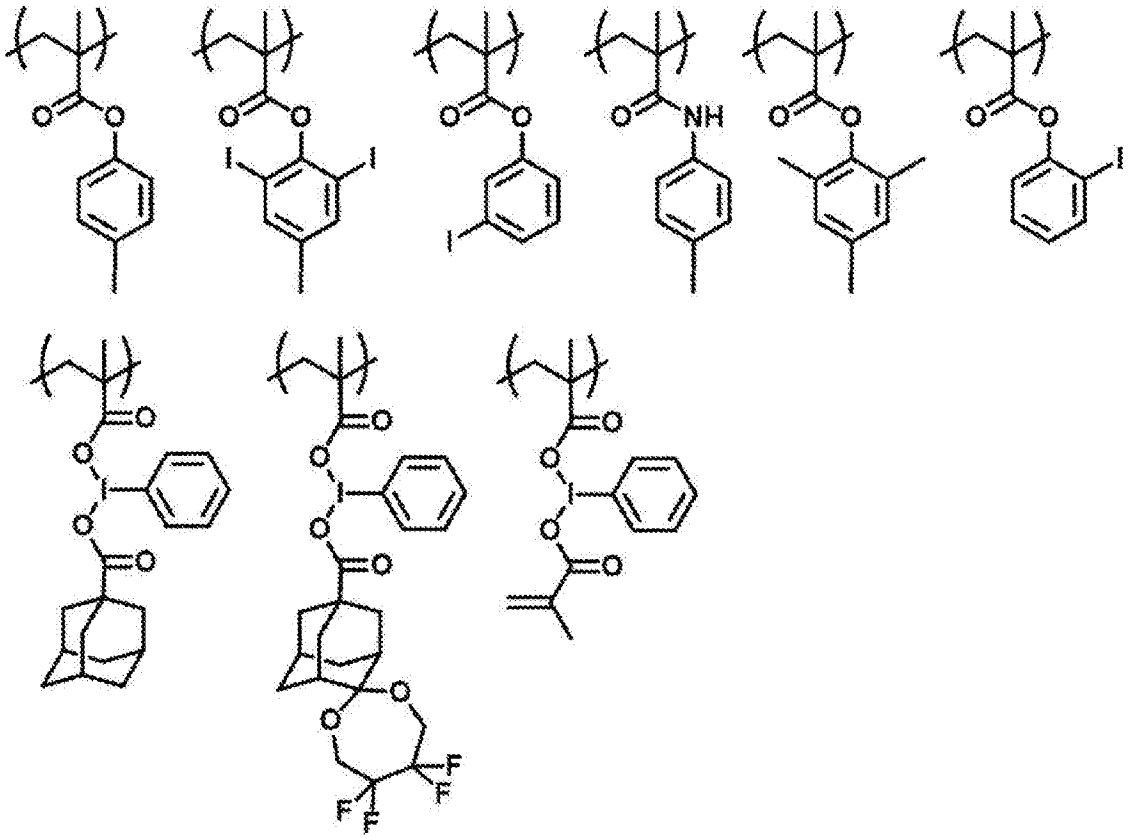
R_9は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

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。

[0230] 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。

[0231]

[化49]



[0232] フッ素原子又はヨウ素原子を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、０モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましく、１０モル％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、５０モル％以下が好ましく、４５モル％以下がより好ましく、４０モル％以下が更に好ましい。

なお、上述したように、フッ素原子又はヨウ素原子を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位には、「（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、「（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。

[0233] （ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、ラクトン基、スルトン基、及びカーボネート基からなる群から選択される少なくとも１種を有する繰り返し単位（以下、総称して「ラ

クトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位」とも言う）を有していてもよい。

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

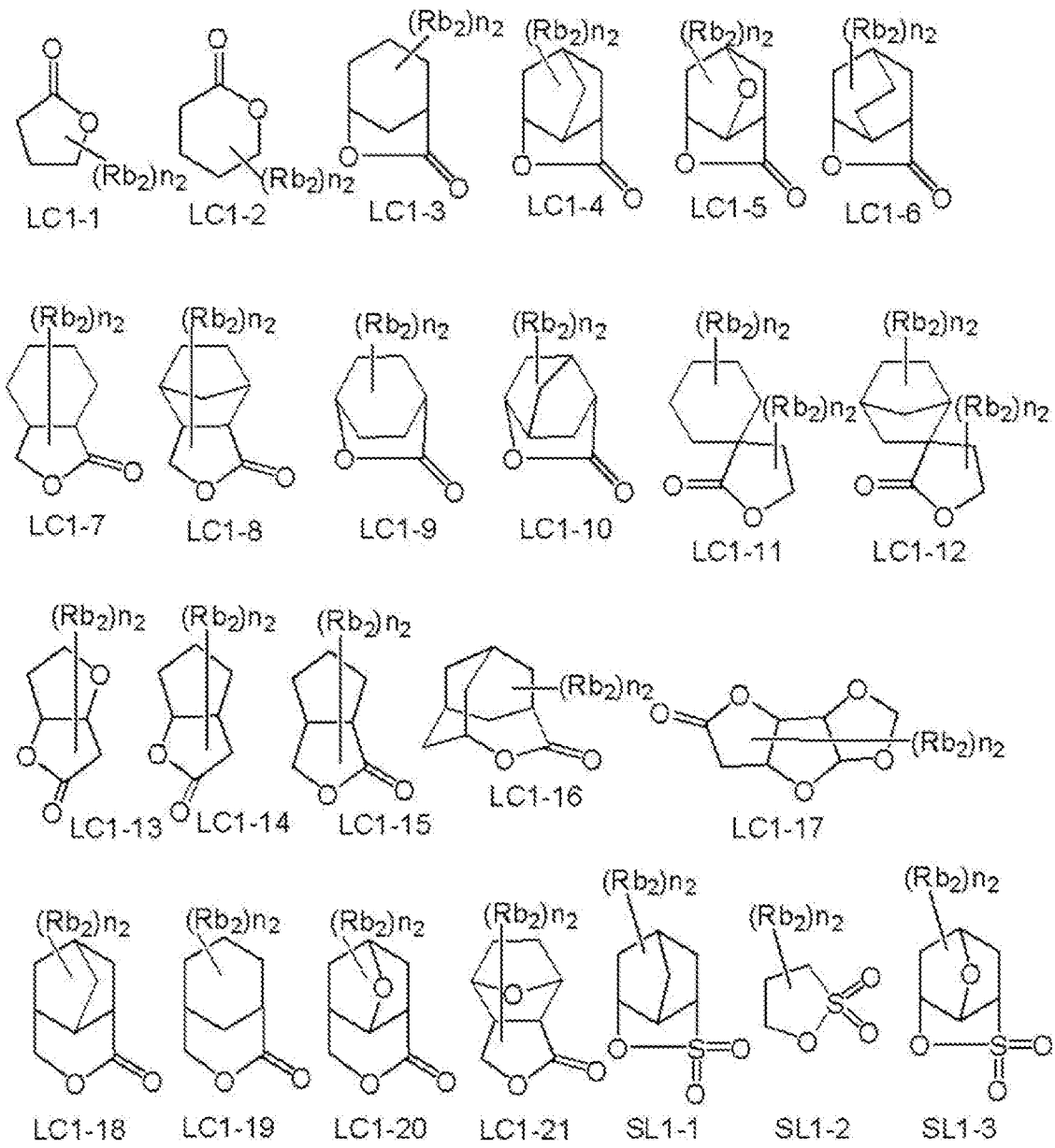
[0234] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又はビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。

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

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

[0235]

[化50]

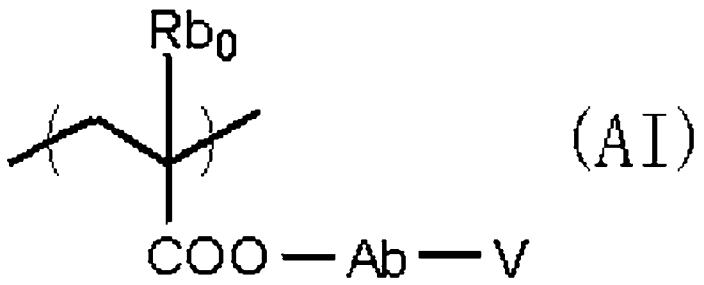


[0236] 上記ラクトン構造又はスルトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び酸分解性基等が挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するＲｂ$_2$は、異なっていてもよく、また、複数存在するＲｂ$_2$同士が結合して環を形成してもよい。

[0237] 一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン

構造又は一般式（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、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0238] [化51]



[0239] 一般式（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、一般式（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、又は一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から水素原子を１つ引き抜いてなる基を表す。

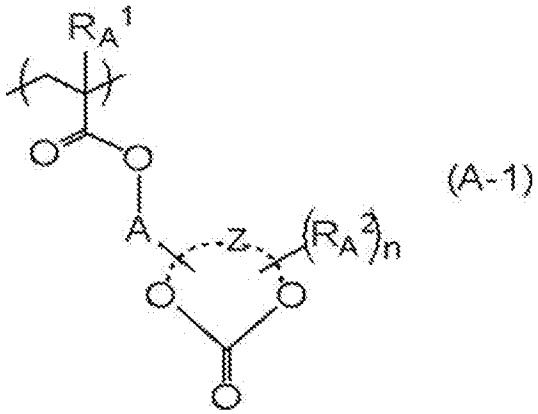
[0240] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位に、光学異性体が存在す

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。

[0241] カーボネート基としては、環状炭酸エステル基が好ましい。

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

[0242] [化52]



(A-1)

[0243] 一般式（Ａ－１）中、R_{A}^{1}は、水素原子、ハロゲン原子、又は１価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

ｎは０以上の整数を表す。

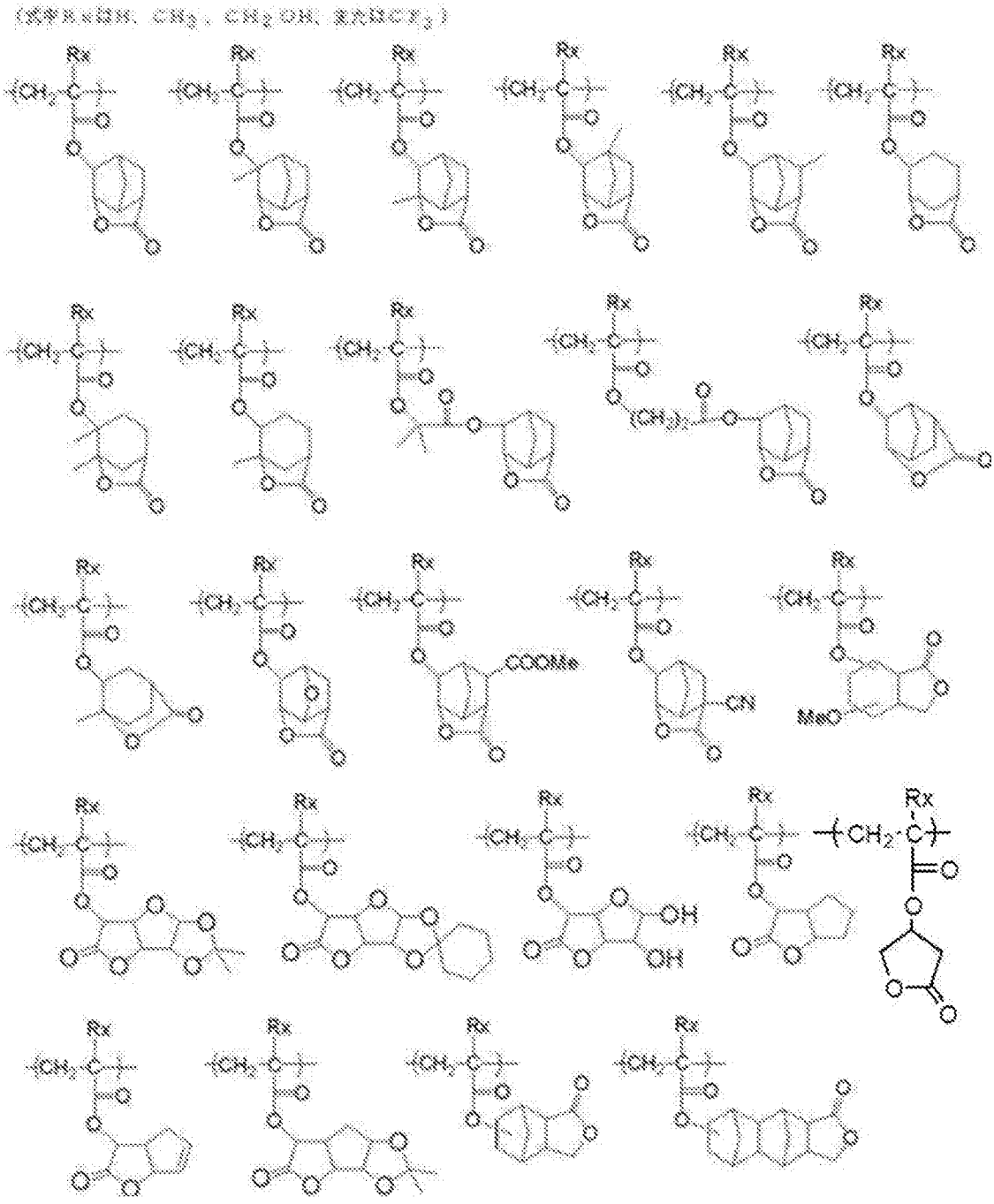
R_{A}^{2}は、置換基を表す。ｎが２以上の場合、複数存在するR_{A}^{2}は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

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。

[0244] 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。

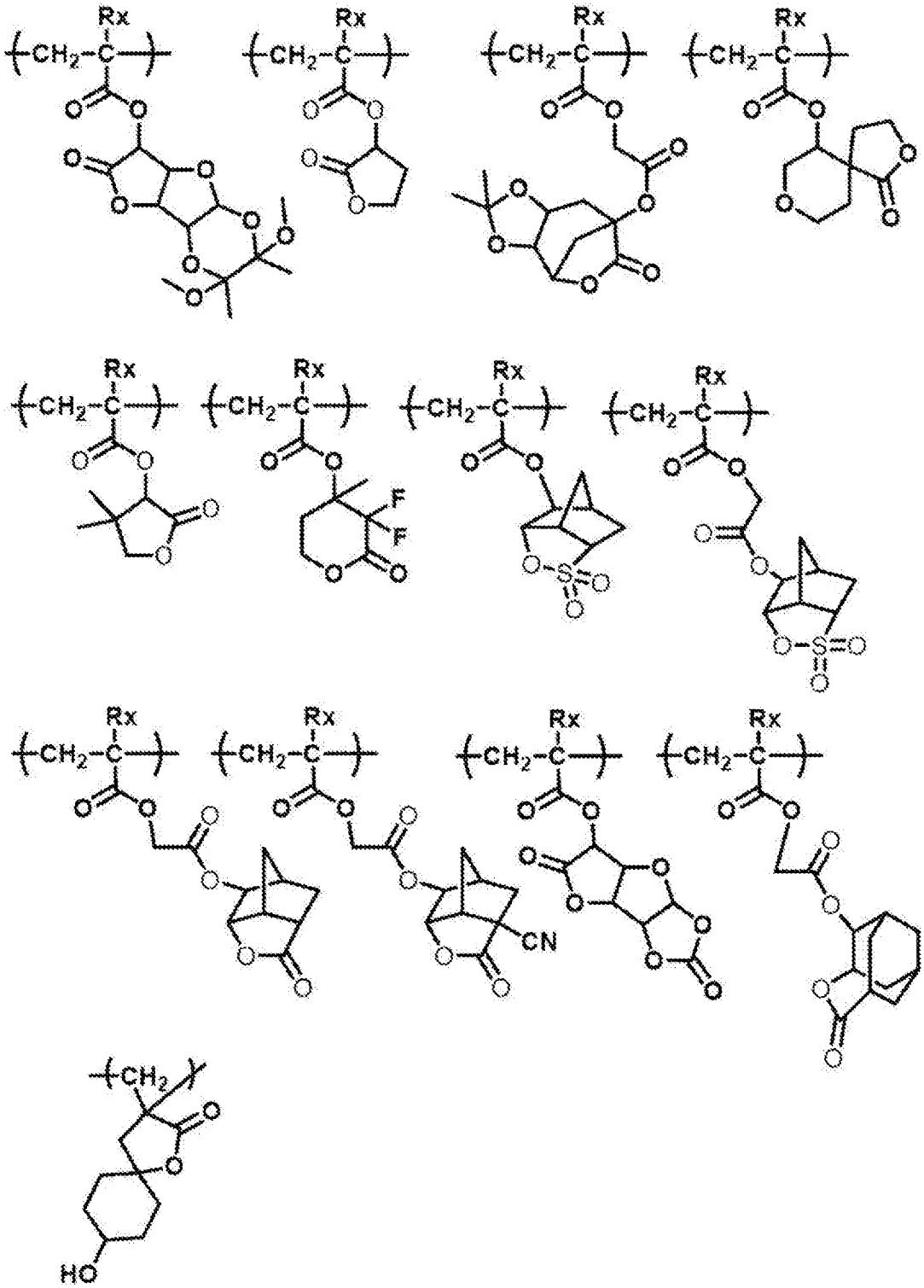
[0245] [化53]



[0246]

[化54]

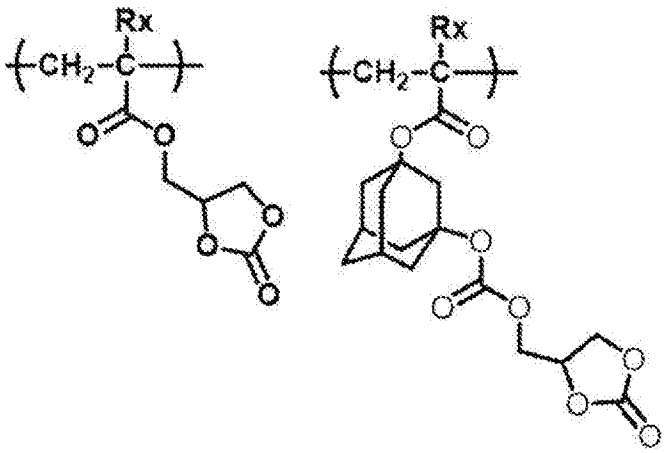
（式中Rxは、H、CH_3、CH_2OH、またはCF_3）



[0247]

[化55]

（式中Rxは、H、CH_3、CH_2OH、またはCF_3）



[0248] ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１モル％以上が好ましく、１０モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、８５モル％以下が好ましく、８０モル％以下がより好ましく、７０モル％以下が更に好ましく、６０モル％以下が特に好ましい。

[0249] （光酸発生基を有する繰り返し単位）

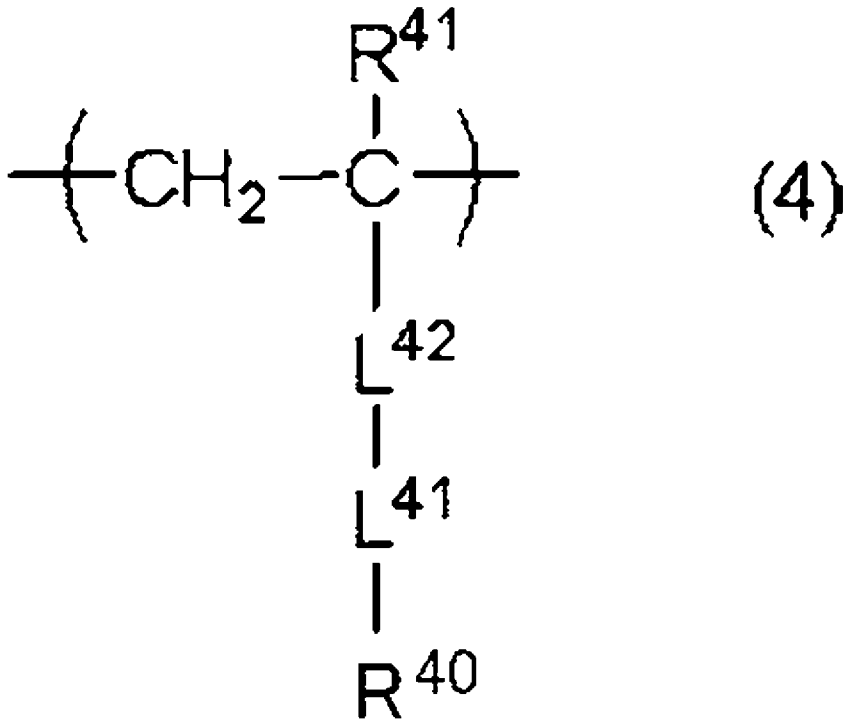
樹脂（Ａ）は、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（以下「光酸発生基」ともいう）を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

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

[0250]

[化56]



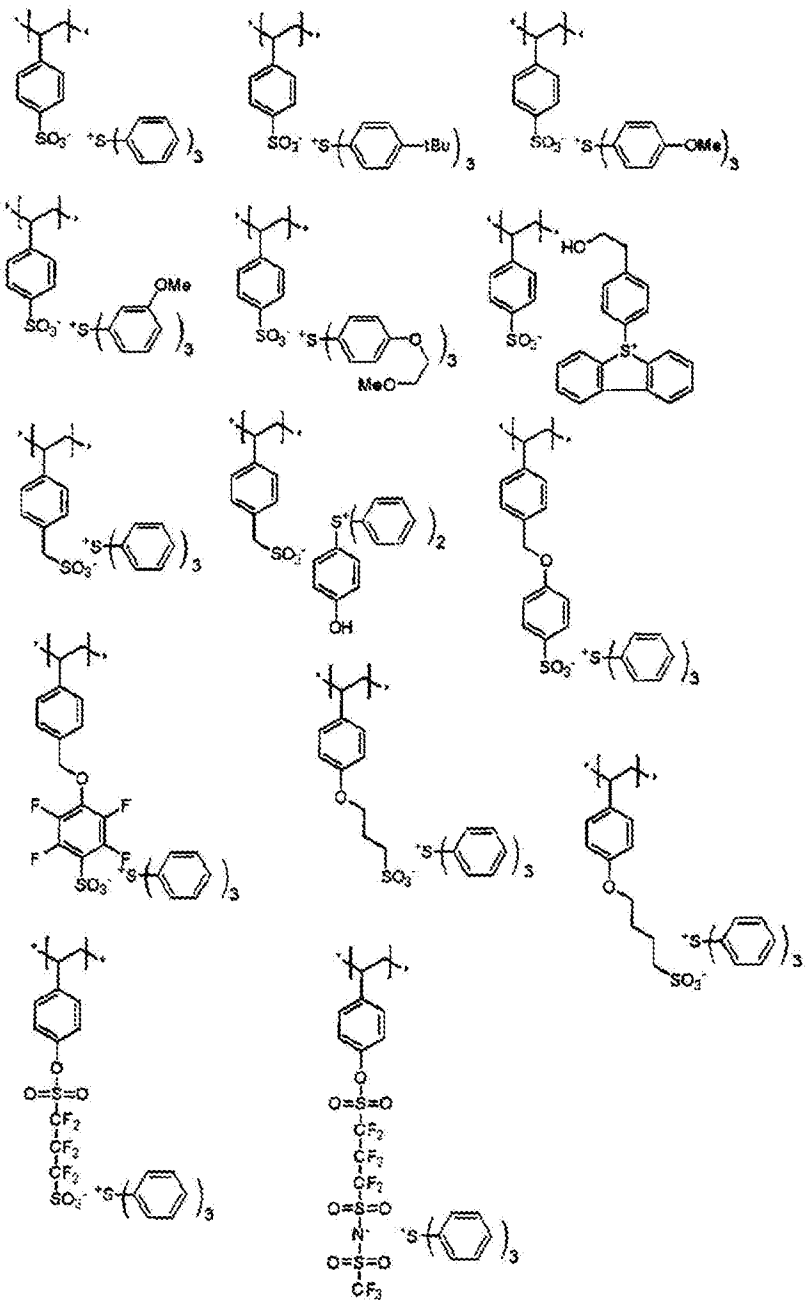
(4)

[0251] 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。

[0252] 光酸発生基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

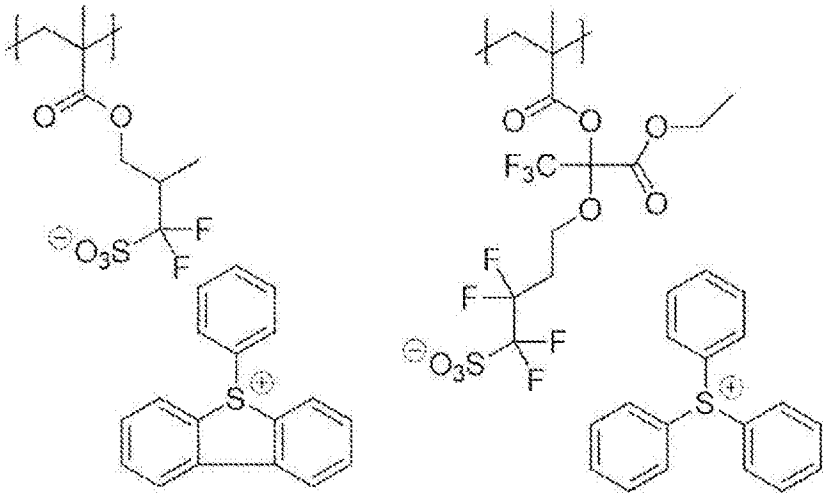
[0253]

[化57]



[0254]

[化58]



[0255] そのほか、一般式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０４１３２７号公報の段落＜００９４＞～＜０１０５＞に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0256] 光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下が更に好ましい。

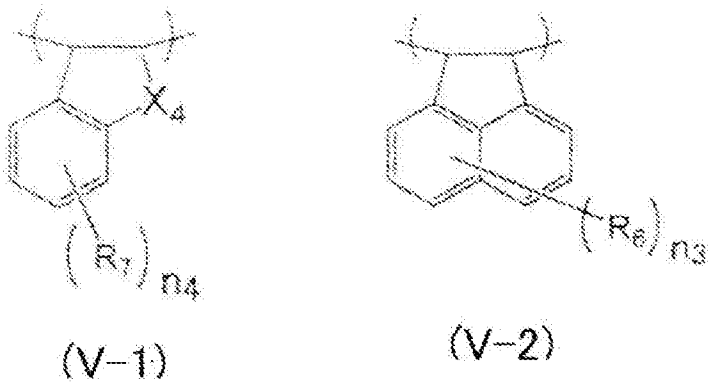
[0257] （一般式（Ｖ－１）又は下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位）

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

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

[0258]

[化59]



(V-1) (V-2)

[0259] 式中、

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

n_3は、０～６の整数を表す。

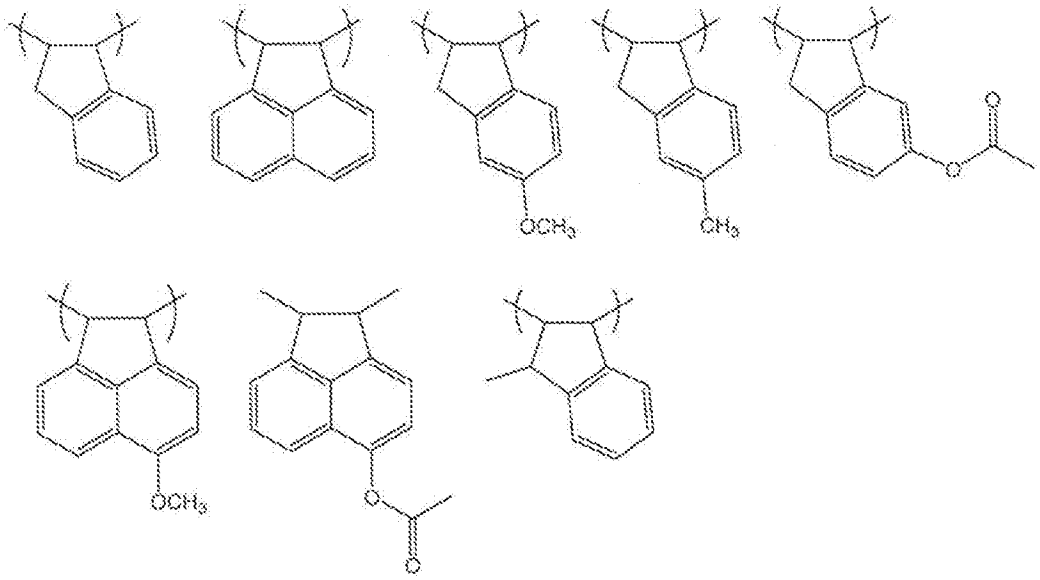
n_4は、０～４の整数を表す。

X^4は、メチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。

一般式（Ｖ－１）又は（Ｖ－２）で表される繰り返し単位を以下に例示する。

[0260]

[化60]



[0261] （主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、発生酸の過剰な拡散又は現像時のパターン崩壊を抑制できる観点から、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、樹脂（Ａ）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。

[0262] 樹脂（Ａ）のＴｇを大きくする（好ましくは、Ｔｇを９０℃超とする）には、樹脂（Ａ）の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。樹脂（Ａ）の主鎖の運動性を低下させる方法は、以下の（ａ）～（ｅ）の方法が挙げられる。

（ａ）主鎖への嵩高い置換基の導入

（ｂ）主鎖への複数の置換基の導入

（ｃ）主鎖近傍への樹脂（Ａ）間の相互作用を誘発する置換基の導入

（ｄ）環状構造での主鎖形成

（ｅ）主鎖への環状構造の連結

なお、樹脂（Ａ）は、ホモポリマーの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。

[0263] （式（Ａ）で表される繰り返し単位）

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

[0264] [化61]



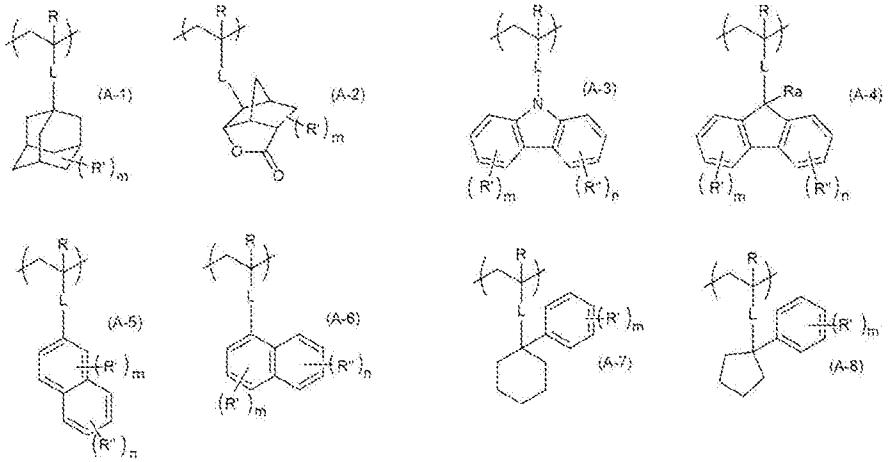
(A)

[0265] 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

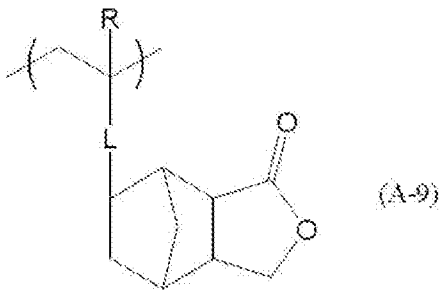
基、又はエチル基を表す。多環構造を有する基とは、複数の環構造を有する基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

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

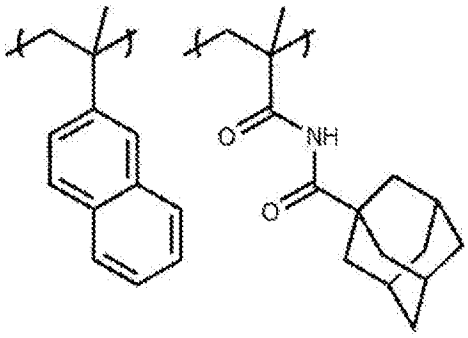
[0266] [化62]



[0267] [化63]



[0268] [化64]



[0269] 上記式中、Ｒは、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。

Ｒａ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）、又はカルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒａで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

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

Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、例えば、－ＣＯＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。

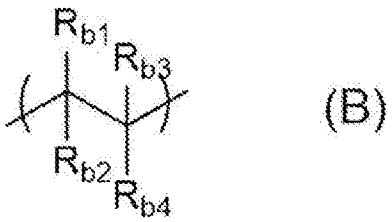
ｍ及びｎは、それぞれ独立に、０以上の整数を表す。ｍ及びｎの上限は特に制限されないが、２以下の場合が多く、１以下の場合がより多い。

[0270] （式（Ｂ）で表される繰り返し単位）

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

[0271]

[化65]



(B)

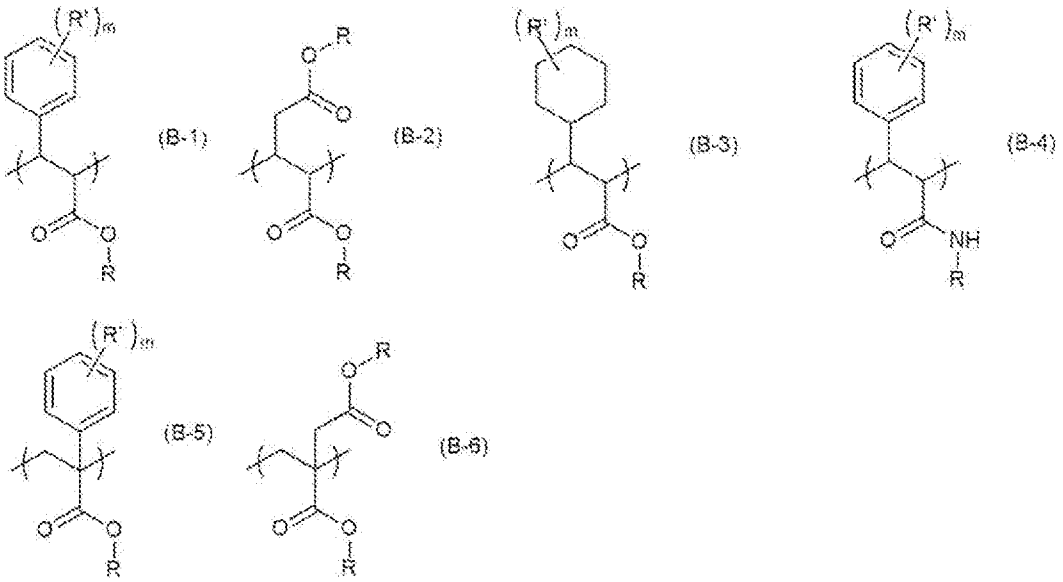
[0272] 式（Ｂ）中、Ｒｂ１～Ｒｂ４は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、Ｒｂ１～Ｒｂ４のうち少なくとも２つ以上が有機基を表す。

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。

[0273] 式（Ｂ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0274] [化66]



[0275] 上記式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、等の有機基が挙げられる。

Ｒ’は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、

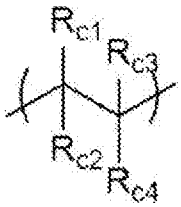
アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’又は－ＣＯＯＲ’’：Ｒ’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒ’で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

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

[0276] （式（Ｃ）で表される繰り返し単位）

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

[0277] [化67]



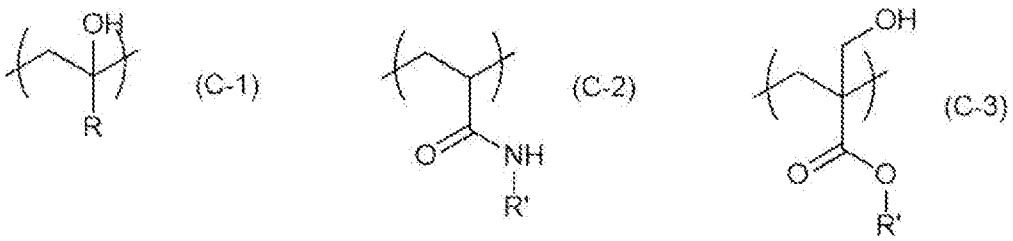
(C)

[0278] 式（Ｃ）中、R_{c1}～R_{c4}は、それぞれ独立に、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、樹脂（Ａ）の主鎖間の相互作用を誘発するうえで、原子数２以内（より主鎖近傍側）に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

[0279] 式（Ｃ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0280]

[化68]



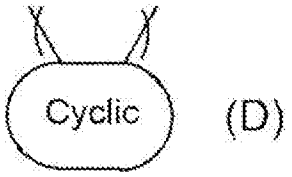
[0281] 上記式中、Ｒは有機基を表す。有機基としては、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、及びエステル基（－ＯＣＯＲ又は－ＣＯＯＲ：Ｒは炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）等が挙げられる。

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

[0282] （式（Ｄ）で表される繰り返し単位）

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

[0283] [化69]

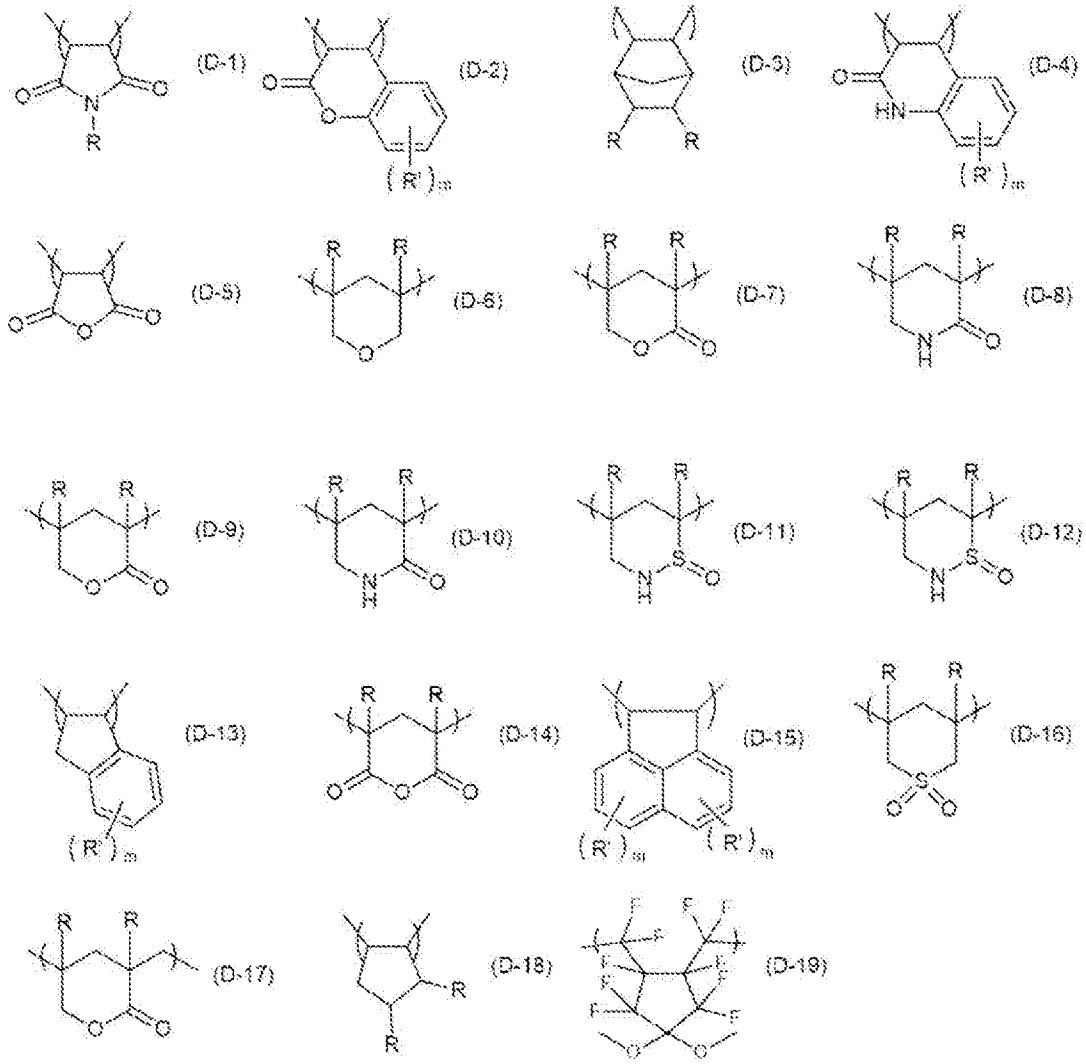


[0284] 式（Ｄ）中、「Ｃｙｃｌｉｃ」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

[0285] 式（Ｄ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0286]

[化70]



[0287] 上記式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－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）、又はカルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

上記式中、Ｒ’は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、ア

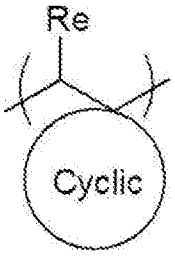
リール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’又は－ＣＯＯＲ’’：Ｒ’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒ’で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

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

[0288] （式（Ｅ）で表される繰り返し単位）

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

[0289] [化71]



(E)

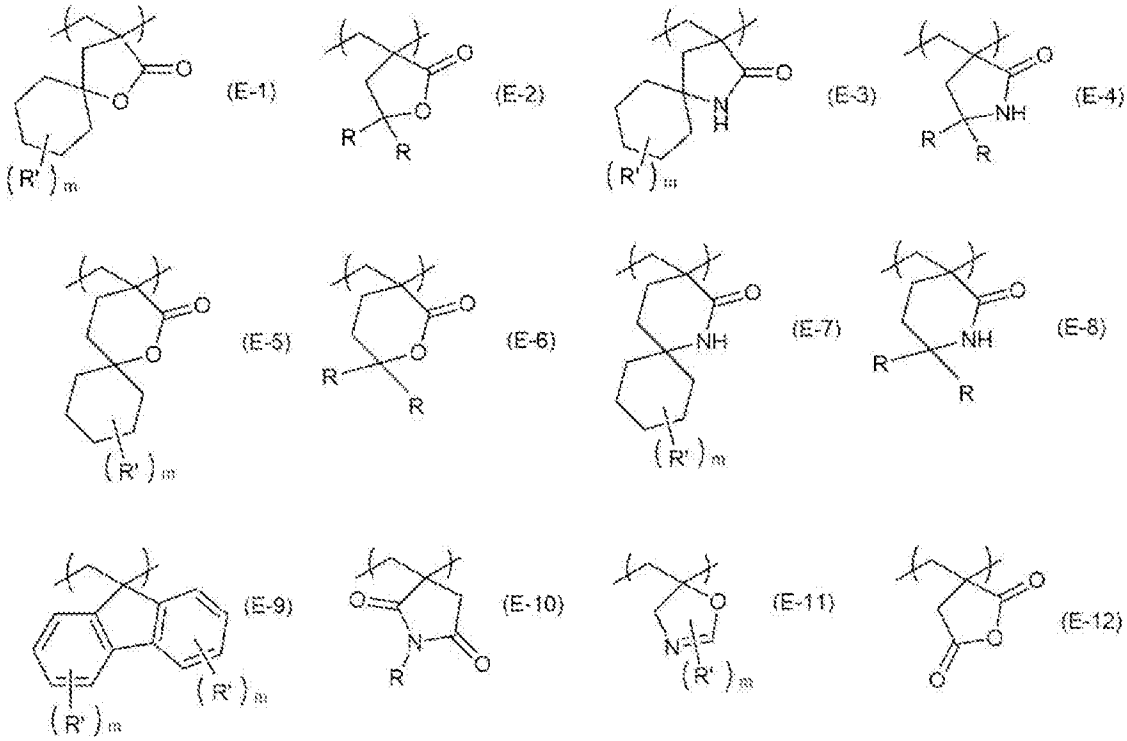
[0290] 式（Ｅ）中、Ｒｅは、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。

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

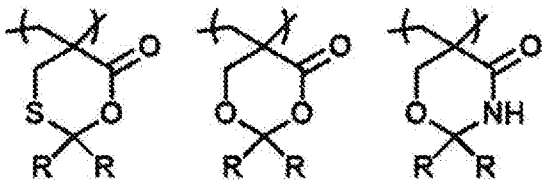
[0291] 式（Ｅ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0292]

[化72]



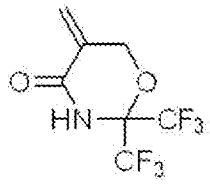
[0293] [化73]



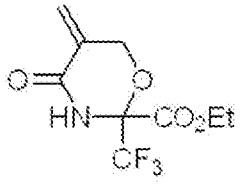
[0294] また、式（Ｅ）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記単量体に由来する繰り返し単位も好適に使用できる。

[0295]

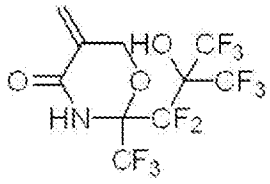
[化74]



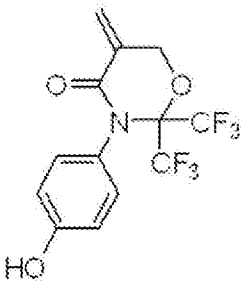
(M001)



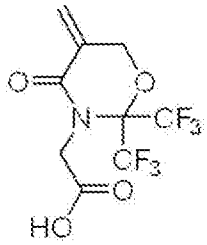
(M002)



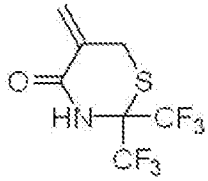
(M003)



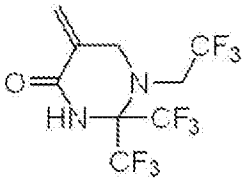
(M004)



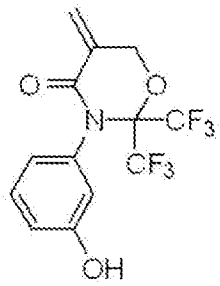
(M005)



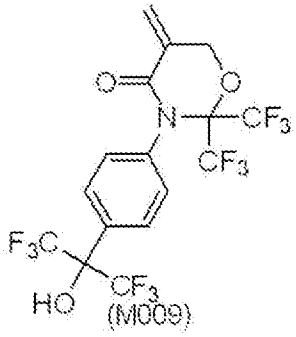
(M006)



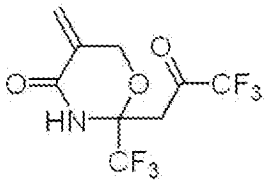
(M007)



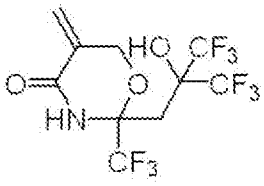
(M008)



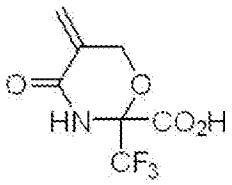
(M009)



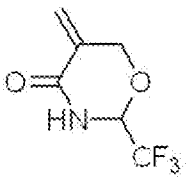
(M010)



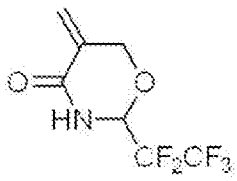
(M011)



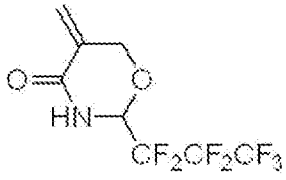
(M012)



(M013)



(M014)



(M015)

[0296] 上記式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－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）、又はカルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

Ｒ’は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－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）、又はカルボキシ基を表す。

なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換基を有してもよい。また、Ｒ’で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

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

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

[0297] 式（Ｅ）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、５モル％以上が好ましく、１０モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、６０モル％以下が好ましく５５モル％以下がより好ましい。

[0298] （ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位）

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

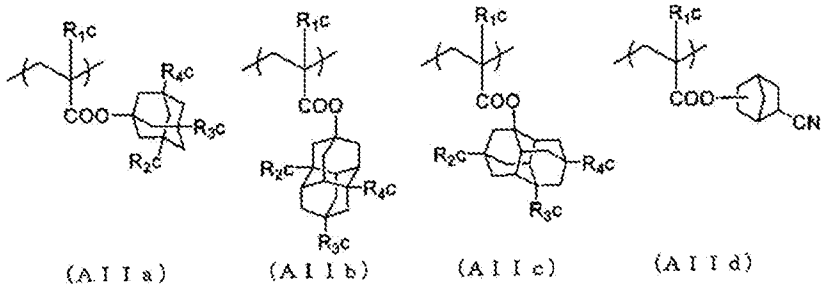
樹脂（Ａ）が有するラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位としては、上述した「（ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位）」で説明した繰り返し単位が挙げられる。好ましい含有量も上述した「（ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位）」で説明した通りである。

[0299] 樹脂（Ａ）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰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、下記一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0300] [化75]



[0301] 一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）において、

R_{1c}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を表す。

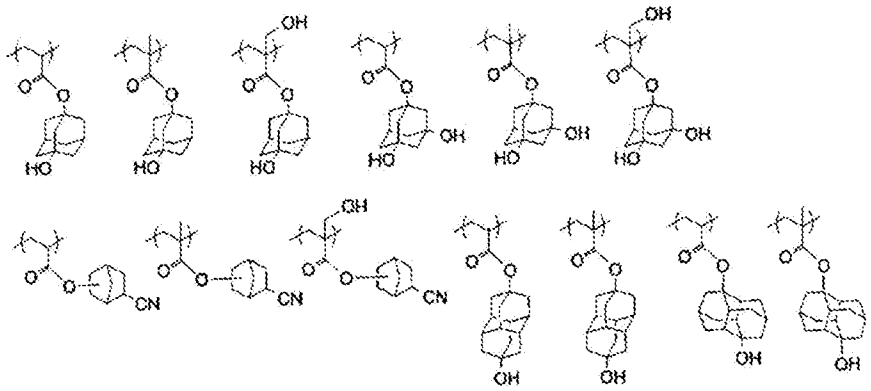
R_{2c}～R_{4c}は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、R_{2c}～R_{4c}のうちの少なくとも１つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、R_{2c}～R_{4c}の内の１つ又は２つが水酸基で、残りが水素原子

である。より好ましくは、R_{2c}～R_{4c}の内の２つが水酸基で、残りが水素原子である。

[0302] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、５モル％以上が好ましく、１０モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下が更に好ましい。

[0303] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0304] [化76]



[0305] 樹脂（Ａ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、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位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。樹脂（Ａ）がアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含むことにより、コンタクトホール用途での解像性が増す。

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

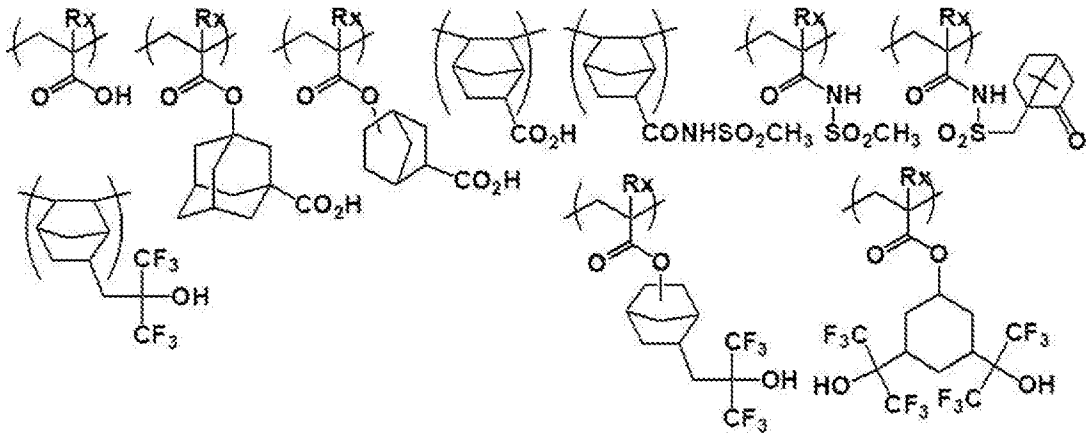
環の環状炭化水素構造を有していてもよい。

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

[0306] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、０モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましく、５モル％以上が更に好ましい。その上限値としては、２０モル％以下が好ましく、１５モル％以下がより好ましく、１０モル％以下が更に好ましい。

[0307] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、ＲｘはＨ、CH_3、CH_2OH又はCF_3を表す。

[0308] [化77]



[0309] ラクトン基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位として、ラクトン基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも２つを有する繰り返し単位が好ましく、シアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位がより好ましく、一般式（ＬＣ１－４）で表されるラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位が更に好ましい。

[0310] （脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）

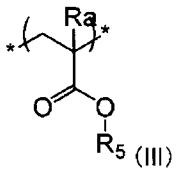
樹脂（Ａ）は、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分

子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば、１－アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、又はシクロヘキシル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位等が挙げられる。

[0311] （水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0312] [化78]



(III)

[0313] 一般式（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。

[0314] 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。

[0315] 多環式炭化水素基としては、環集合炭化水素基及び架橋環式炭化水素基が挙げられる。架橋環式炭化水素環としては、２環式炭化水素環、３環式炭化水素環、及び４環式炭化水素環等が挙げられる。また、架橋環式炭化水素環としては、５～８員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

架橋環式炭化水素基として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビシクロオクタニル基、又はトリシクロ［５、２、１、$O^{2,6}$］デカニル基が好ましく、ノルボルニル基又はアダマンチル基がより好ましい。

[0316] 脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン

原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、及び保護基で保護されたアミノ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、又はフッ素原子が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、又はｔ－ブチル基が好ましい。上記アルキル基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、又は保護基で保護されたアミノ基が挙げられる。

[0317] 保護基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、及びアラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

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

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

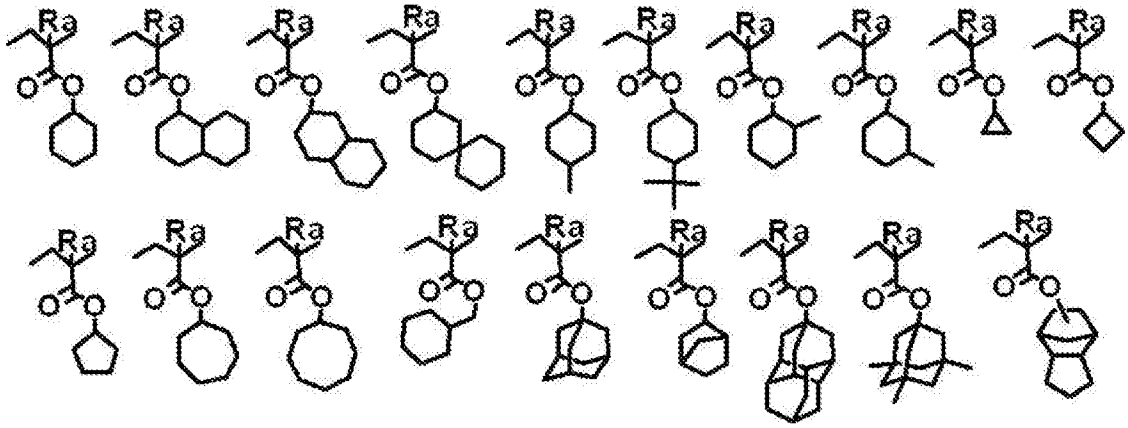
アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、及びピバロイル基等の炭素数１～６の脂肪族アシル基が好ましい。

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

[0318] 水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、０～４０モル％が好ましく、０～２０モル％がより好ましい。

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

[0319] [化79]



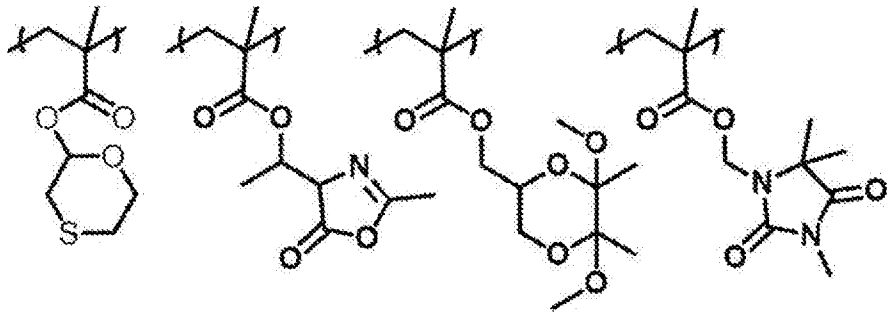
[0320] （その他の繰り返し単位）

更に、樹脂（Ａ）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を有してもよい。

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

このような繰り返し単位を以下に例示する。

[0321] [化80]



[0322] 樹脂（Ａ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0323] 樹脂（Ａ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成できる。

ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、１，０００～２００，０００が好ましく、２，０００～３０，０００が

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

樹脂（Ａ）の分散度（分子量分布）は、通常１．０～５．０であり、１．０～３．０が好ましく、１．０～２．５がより好ましく、１．０～２．０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。

[0324] 本発明のレジスト組成物において、樹脂（Ａ）の含有量は、組成物の全固形分に対して、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ましい。

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

また、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0325] ＜＜疎水性樹脂＞＞

本発明のレジスト組成物は、上記樹脂（Ａ）とともに、樹脂（Ａ）とは異なるその他の樹脂（以下「疎水性樹脂」ともいう。）を含んでいるのも好ましい。

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

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

[0326] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び“樹脂の側鎖部分に含まれたCH_3部分構造”のいずれか１種以上を有することが好ましく、２種以上を有することがより好ましい。

また、上記疎水性樹脂は、酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基

を有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0327] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂における上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0328] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又はフッ素原子を有するアリール基が好ましい。

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

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、ＵＳ２０１２／０２５１９４８Ａ１の段落＜０５１９＞に例示されたものが挙げられる。

[0329] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分にCH_3部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有するCH_3部分構造は、エチル基、及びプロピル基等が有するCH_3部分構造を含むものである。

一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位のα－メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明におけるCH_3部分構造に

含まれないものとする。

[0330] また、上述した通り、疎水性樹脂は、酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基を含むのも好ましい。上記酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の炭素数５以上の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の炭素数５以上のアルキル基がより好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数５以上のアルキル基が更に好ましく、分岐鎖状の炭素数５以上のアルキル基が特に好ましい。なお、上記炭化水素基の炭素数の上限値としては特に制限されないが、例えば、３０以下であり、２０以下が好ましく、１２以下がより好ましい。

疎水性樹脂が酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基を含む場合、疎水性樹脂は、側鎖部分に酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基を含むのが好ましく、側鎖部分に酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基を含む繰り返し単位を含むのがより好ましく、側鎖部分に酸により分解しない炭素数５以上の分岐鎖状のアルキル基を含む繰り返し単位を含むのが更に好ましい。

さらに、疎水性樹脂が、側鎖部分に酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基を含む繰り返し単位を含む場合、上記繰り返し単位は、フッ素原子及びケイ素原子を実質的に含まない形態も好ましい。また、上記繰り返し単位は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。

側鎖部分に酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基を含む繰り返し単位としては、例えば、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル等が挙げられる。

[0331] 疎水性樹脂としては、下記（ｘ１）～（ｘ３）からなる群から選ばれる基を含む繰り返し単位を１種以上含むのが好ましく、下記（ｘ２）及び（ｘ３）からなる群から選ばれる基を含む繰り返し単位を１種以上含むのが好ましく、下記（ｘ２）及び（ｘ３）をいずれも含む繰り返し単位を含むのが更に

好ましい。

（ｘ１）酸基

（ｘ２）アルカリ溶液により極性が増大する基（以下、極性変換基ともいう。）

（ｘ３）酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基

[0332] 酸基（ｘ１）としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、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）メチレン基等が挙げられる。

酸基としては、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、スルホンイミド基、又はビス（アルキルカルボニル）メチレン基が好ましい。

[0333] 極性変換基（ｘ２）としては、例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基（－ＣＯＯ－）、酸無水物基（－Ｃ（Ｏ）ＯＣ（Ｏ）－）、酸イミド基（－ＮＨＣＯＮＨ－）、カルボン酸チオエステル基（－ＣＯＳ－）、炭酸エステル基（－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－）、硫酸エステル基（－ＯＳＯ$_2$Ｏ－）、及びスルホン酸エステル基（－ＳＯ$_2$Ｏ－）等が挙げられ、ラクトン基又はカルボン酸エステル基（－ＣＯＯ－）が好ましい。

これらの基を含んだ繰り返し単位としては、例えば、樹脂の主鎖にこれらの基が直接結合している繰り返し単位であり、例えば、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルによる繰り返し単位等が挙げられる。この繰り返し単位は、これらの基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合していてもよい。

なお、アクリレート基におけるような、繰り返し単位の主鎖に直結のエステル基は、アルカリの作用の作用により分解して極性を増大させる機能が劣

るため、極性変換基には含まれない。

ラクトン基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に樹脂（Ａ）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

[0334] 極性変換基（ｘ２）を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対して、１～１００モル％が好ましく、３～９８モル％がより好ましく、５～９５モル％が更に好ましい。

[0335] 酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基（ｘ３）については、上述のとおりである。

[0336] 疎水性樹脂は、更に、上述した繰り返し単位とは別の繰り返し単位を有していてもよい。

なお、疎水性樹脂がフッ素原子を含む場合、フッ素原子を有する繰り返し単位は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対して、１０～１００モル％が好ましく、３０～１００モル％がより好ましい。また、疎水性樹脂がケイ素原子を含む場合、ケイ素原子を有する繰り返し単位は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対して、１０～１００モル％が好ましく、２０～１００モル％がより好ましい。

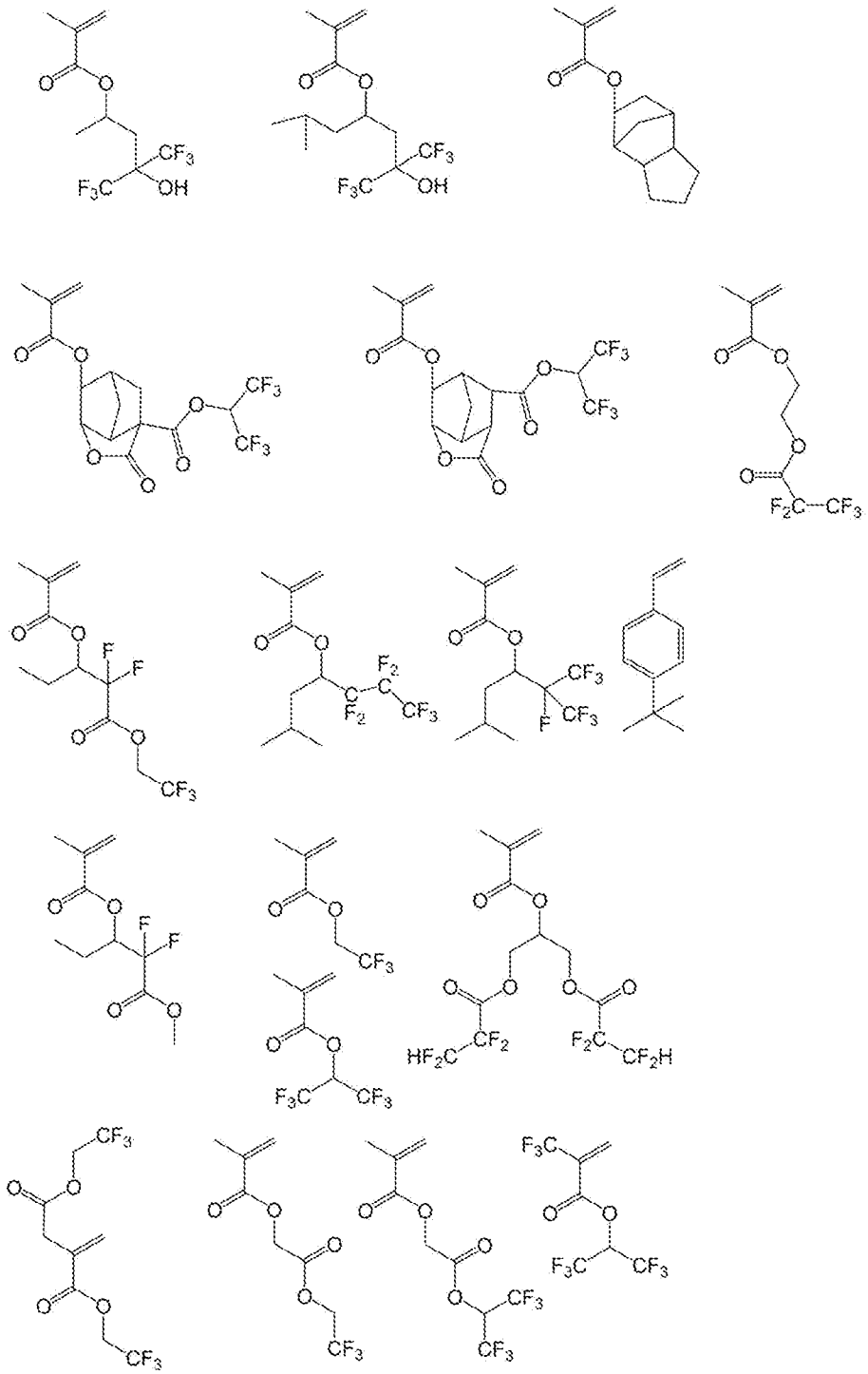
[0337] 疎水性樹脂に関しては、特開２０１４－０１０２４５号公報の段落＜０３４８＞～＜０４１５＞の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0338] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開２０１１－２４８０１９号公報、特開２０１０－１７５８５９号公報、特開２０１２－０３２５４４号公報記載の樹脂も好ましく用いることができる。

[0339] 疎水性樹脂を構成する繰り返し単位に相当するモノマーの好ましい例を以下に示す。

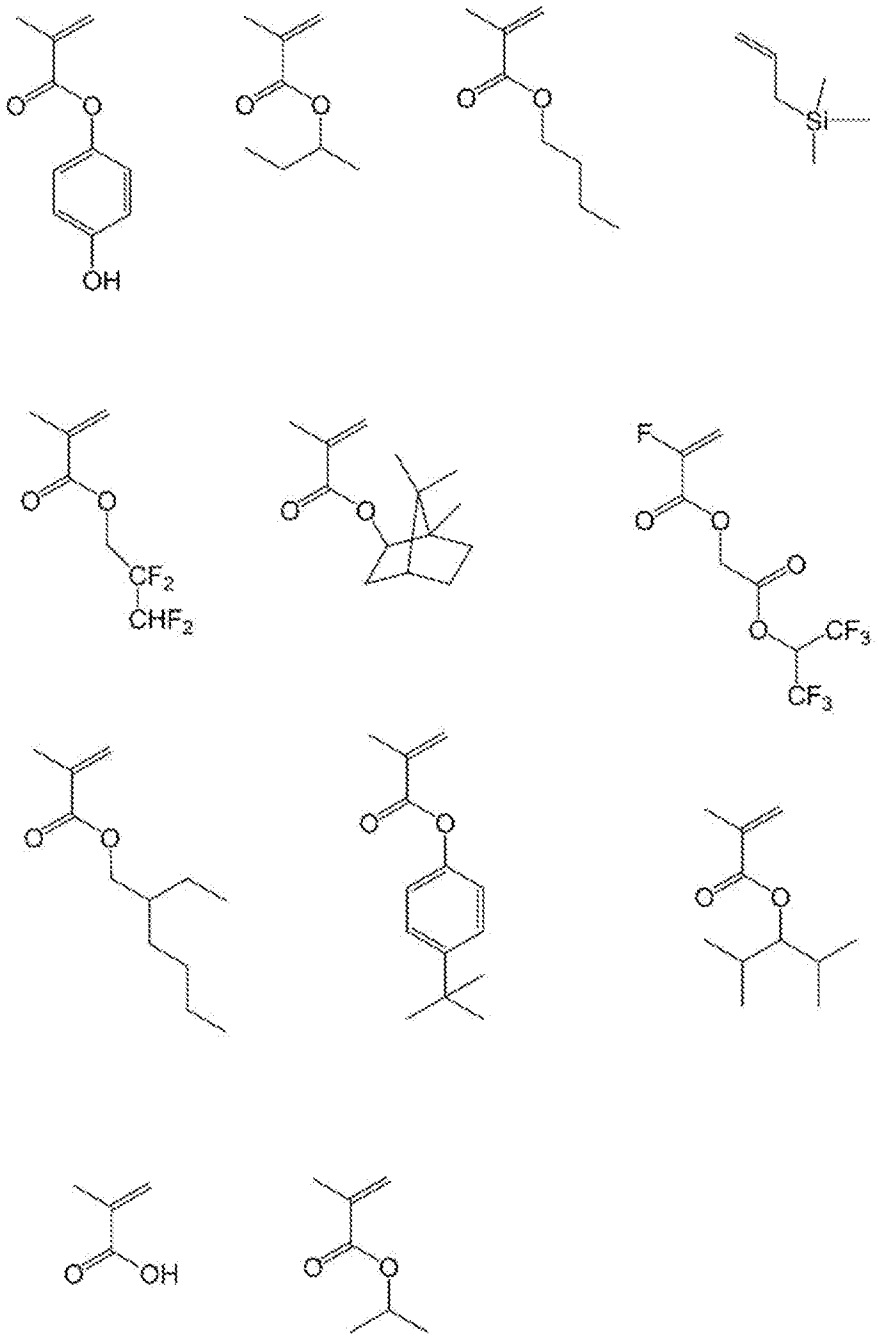
[0340]

[化81]



[0341]

[化82]



[0342] 本発明のレジスト組成物が疎水性樹脂を含む場合、疎水性樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．０１～２０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、０．１～６質量％が特に好ましい。

[0343] ＜樹脂（Ｂ）＞

本発明のレジスト組成物は、樹脂として、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性の架橋型樹脂（以下、「樹脂（Ｂ）」ともいう。）を含んでいてもよい。

本発明のレジスト組成物が樹脂（Ｂ）を含む場合、本発明のレジスト組成物は、酸の作用により樹脂を架橋する化合物（以下、「架橋剤」ともいう）を含んでいることが好ましい。

架橋剤としては、公知の化合物を適宜に使用できる。例えば、米国特許出願公開２０１６／０１４７１５４Ａ１号明細書の段落＜０３７９＞～＜０４３１＞、及び、米国特許出願公開２０１６／０２８２７２０Ａ１号明細書の段落＜００６４＞～＜０１４１＞に開示された公知の化合物を架橋剤として好適に使用できる。

架橋剤は、樹脂を架橋しうる架橋性基を有している化合物であり、架橋性基としては、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、アルコキシメチルエーテル基、オキシラン環、及びオキセタン環等が挙げられ、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、オキシラン環、又はオキセタン環が好ましい。

架橋剤は、架橋性基を２個以上有する化合物（樹脂も含む）であることが好ましい。

架橋剤は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有する、フェノール誘導体、ウレア系化合物（ウレア構造を有する化合物）、又はメラミン系化合物（メラミン構造を有する化合物）であることがより好ましい。

架橋剤は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

架橋剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、１．０～５０質量％が好ましく、３．０～４０質量％が好ましく、５．０～３０質量％が更に好ましい。

[0344] 〔酸拡散制御剤〕

本発明のレジスト組成物は、酸拡散制御剤を含んでいてもよい。

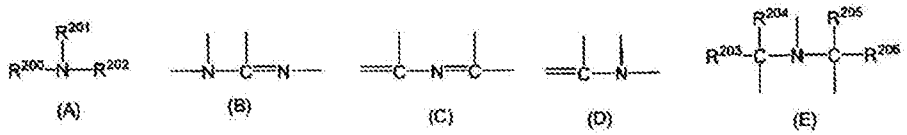
酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余

分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、例えば、塩基性化合物（ＤＡ）、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（ＤＢ）、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＤＣ）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（ＤＤ）、及びカチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＤＥ）等を酸拡散制御剤として使用できる。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。

[0345] ＜塩基性化合物（ＤＡ）＞

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

[0346] [化83]



[0347] 一般式（Ａ）及び（Ｅ）中、

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

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

[0348] 一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、置換基を有していても無置換であってもよい。

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

一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0349] 塩基性化合物（ＤＡ）としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、又はピペリジンが好ましく、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造若しくはピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、又は水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアニリン誘導体がより好ましい。

[0350] ＜活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（ＤＢ）＞

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

[0351] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は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を意味する。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。

[0352]

[化84]



[0353] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、１～３級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造が挙げられる。

[0354] 化合物（ＤＢ）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下若しくは消失し、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下若しくは消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（ＤＢ）とプロトンとからプロトン付加体が生成するとき、その化学平衡における平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、ｐＨ測定を行うことによって確認できる。

[0355] 活性光線又は放射線の照射により化合物（ＤＢ）が分解して発生する化合物の酸解離定数ｐＫａは、ｐＫａ＜－１を満たすことが好ましく、－１３＜ｐＫａ＜－１を満たすことがより好ましく、－１３＜ｐＫａ＜－３を満たすことが更に好ましい。

[0356] なお、酸解離定数ｐＫａとは、上述した方法により求めることができる。

[0357] ＜光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＤＣ）＞

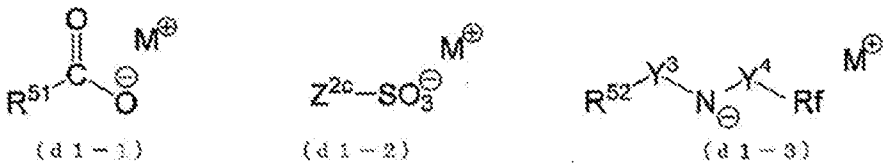
本発明のレジスト組成物では、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＤＣ）を酸拡散制御剤として使用できる。

光酸発生剤と、光酸発生剤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を混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により光酸発生剤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。

[0358] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）で表される化合物が好ましい。

[0359] [化85]



（ｄ１－１） （ｄ１－２） （ｄ１－３）

[0360] 式中、一般式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）R^{51}は置換基を有していてもよい炭化水素基である。Z^{2c}は置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基（ただし、Ｓに隣接する炭素は、置換基として、フッ素原子及び／又はフルオロアルキル基を有さない）である。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、－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^+はそれぞれ独立に、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。

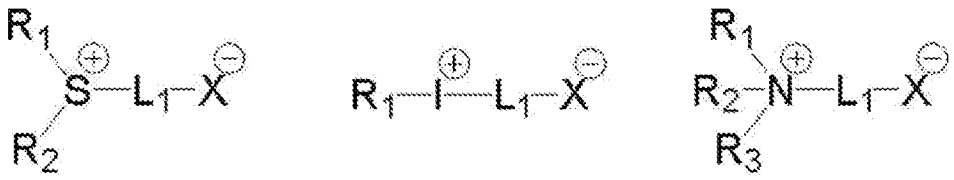
[0361] M^+として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、一般式（Ｚａｌ）で例示したスルホニウムカチオン及び一般式（Ｚａｌｌ）で例示したヨードニウムカチオンが挙げられる。

[0362] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＤＣ）は、カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物（ＤＣＡ）」ともいう）であってもよい。

化合物（ＤＣＡ）としては、下記一般式（Ｃ－１）～（Ｃ－３）のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0363]

[化86]



(C-1) (C-2) (C-3)

[0364] 一般式（Ｃ－１）～（Ｃ－３）中、

R_1、R_2、及びR_3は、各々独立に炭素数１以上の置換基を表す。

L_1は、カチオン部位とアニオン部位とを連結する２価の連結基又は単結合を表す。

$-X^-$は、$-COO^-$、$-SO_3^-$、$-SO_2^-$、及び$-N^--R_4$から選択されるアニオン部位を表す。R_4は、隣接するＮ原子との連結部位に、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、スルホニル基（$-S(=O)_2-$）、及びスルフィニル基（－Ｓ（＝Ｏ）－）のうち少なくとも１つを有する１価の置換基を表す。

R_1、R_2、R_3、R_4、及びL_1は、互いに結合して環構造を形成してもよい。また、一般式（Ｃ－３）において、R_1～R_3のうち２つを合わせて１つの２価の置換基を表し、Ｎ原子と２重結合により結合していてもよい。

[0365] R_1～R_3における炭素数１以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロ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、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、及びアリールアミノカルボニル基が挙げられる。なかでも、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましい。

[0366] ２価の連結基としてのL_1は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの２種以上を組み合わせてなる基が挙げられる。L_1は、好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、又はこれらの２種以上を組み合わせてな

る基である。

[0367] ＜窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（ＤＤ）＞

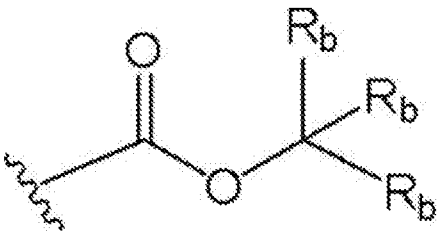
窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（ＤＤ）（以下、「化合物（ＤＤ）」ともいう）は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

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

化合物（ＤＤ）の分子量は、１００～１０００が好ましく、１００～７００がより好ましく、１００～５００が更に好ましい。

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

[0368] [化87]



(d-1)

[0369] 一般式（ｄ－１）において、

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

R_bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、各々独立に、水酸基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ

基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。R_bが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

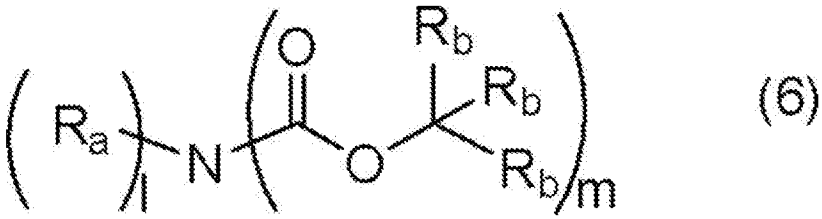
[0370] R_bとしては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又はシクロアルキル基がより好ましい。

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

一般式（ｄ－１）で表される基の具体的な構造としては、米国特許公報ＵＳ２０１２／０１３５３４８Ａ１号明細書の段落＜０４６６＞に開示された構造が挙げられるが、これに制限されない。

[0371] 化合物（ＤＤ）は、下記一般式（６）で表される化合物であることが好ましい。

[0372] [化88]



(6)

[0373] 一般式（６）において、

ｌは０～２の整数を表し、ｍは１～３の整数を表し、ｌ＋ｍ＝３を満たす。

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

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

一般式（６）において、R_aとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリ

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

[0374] 上記R_aのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基（これらの基は、上記基で置換されていてもよい）の具体例としては、R_bについて前述した具体例と同様な基が挙げられる。

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

[0375] ＜カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＤＥ）＞

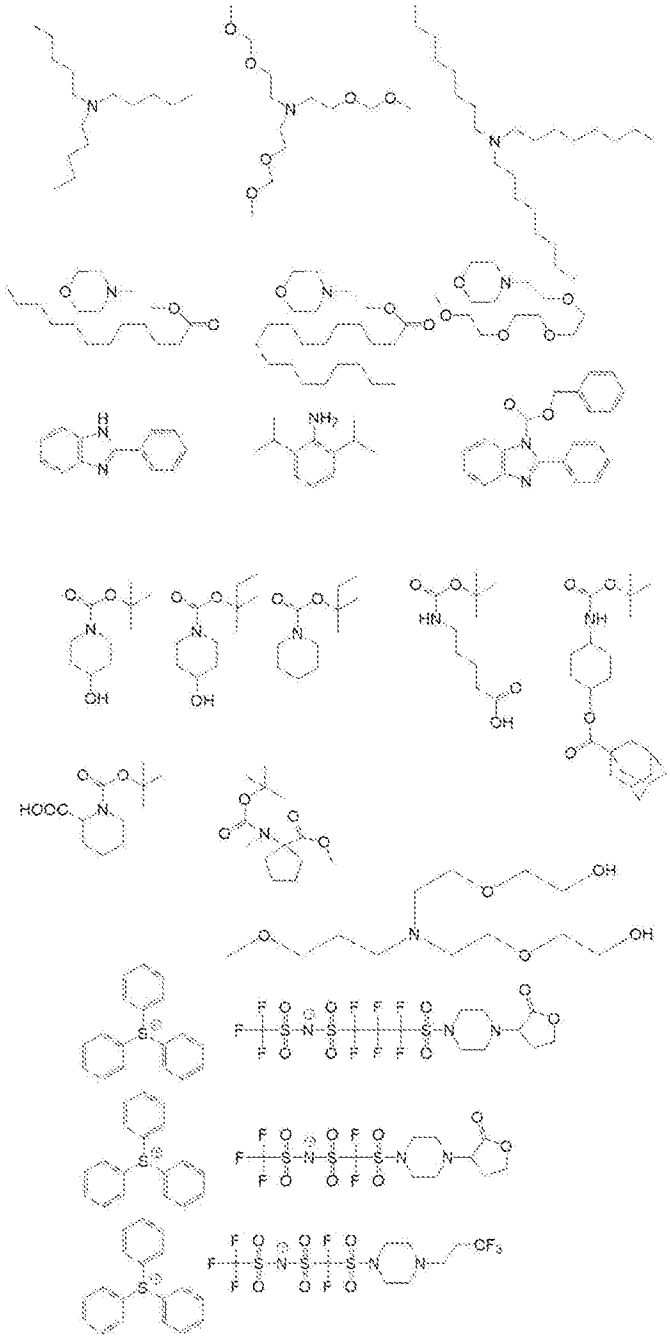
カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＤＥ）（以下、「化合物（ＤＥ）」ともいう）は、カチオン部に窒素原子を含む塩基性部位を有する化合物であることが好ましい。塩基性部位は、アミノ基であることが好ましく、脂肪族アミノ基であることがより好ましい。塩基性部位中の窒素原子に隣接する原子の全てが、水素原子又は炭素原子であることが更に好ましい。また、塩基性向上の観点から、窒素原子に対して、電子求引性の官能基（カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、及びハロゲン原子等）が直結していないことが好ましい。

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

[0376] 酸拡散制御剤の好ましい例を以下に示す。

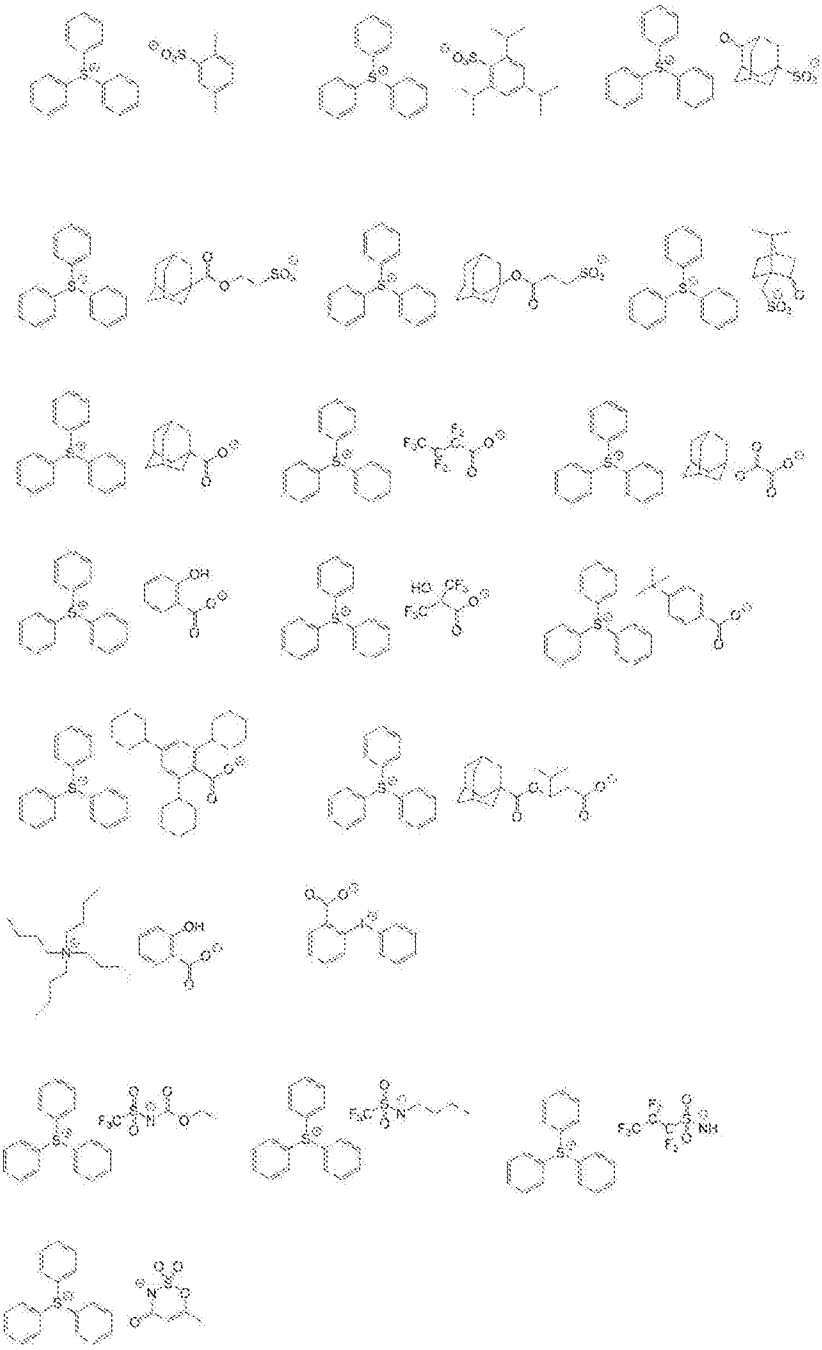
[0377]

[化89]

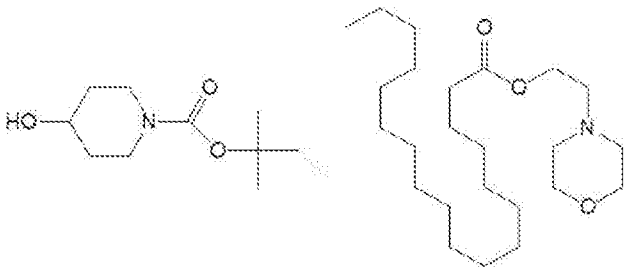


[0378]

[化90]



[0379] [化91]



[0380] 本発明のレジスト組成物に酸拡散制御剤が含まれる場合、酸拡散制御剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、０．１～１１．０質量％が好ましく、０．１～１０．０質量％がより好ましく、０．１～８．０質量％が更に好ましく、０．１～５．０質量％が特に好ましい。

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

[0381] 〔界面活性剤〕

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

界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の段落＜０２７６＞に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップＥＦ３０１又はＥＦ３０３（新秋田化成（株）製）；フロラードＦＣ４３０、４３１又は４４３０（住友スリーエム（株）製）；メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０又はＲ０８（ＤＩＣ（株）製）；サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５又は１０６（旭硝子（株）製）；トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）；ＧＦ－３００又はＧＦ－１５０（東亞合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）；エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２又はＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）；ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０又はＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）；ＫＨ－２０（旭化成（株）製）；ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ又

は２２２Ｄ（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0382] また、界面活性剤は、上記に示すような公知の界面活性剤の他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成できる。

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

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

を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体が挙げられる。

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

[0383] これら界面活性剤は、１種を単独で用いてもよく、又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

界面活性剤の含有量は、本発明のレジスト組成物の全固形分に対して、０．０００１～２質量％が好ましく、０．０００５～１質量％がより好ましい。

[0384] 〔溶剤〕

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

[0385] 本発明者らは、このような溶剤と上述した樹脂（Ａ）とを組み合わせて用いると、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（Ａ）の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、組成物膜の膜厚のムラ及びスピンコート中の析出物の発生等を抑制できることに起因していると本発明者らは考えている。

[0386] 成分（Ｍ１）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート（ＰＧＭＥＡ：ｐｒｏｐｙｌｅｎｅ ｇｌｙｃｏｌ ｍｏｎｏｍｅｔｈｙｌｅｔｈｅｒ ａｃｅｔａｔｅ）、プロピレングリコールモノメチルエー

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

[0387] 成分（Ｍ２）としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ：ｐｒｏｐｙｌｅｎｅ ｇｌｙｃｏｌ ｍｏｎｏｍｅｔｈｙｌｅｔｈｅｒ）又はプロピレングリコールモノエチルエーテル（ＰＧＥＥ）が好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

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

また、酪酸ブチルも好ましい。

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

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

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

ラクトンとしては、γ－ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0388] 成分（Ｍ２）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、乳酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、γ－ブチロラクトン、又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

[0389] 上記成分の他、炭素数が７以上（７～１４が好ましく、７～１２がより好ましく、７～１０が更に好ましい）、かつ、ヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

[0390] 炭素数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸２－メチルブチル、酢酸１－メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、又はブタン酸ブチルが好ましく、酢酸イソアミルがより好ましい。

[0391] 成分（Ｍ２）としては、引火点（以下、ｆｐともいう）が３７℃以上であるものが好ましい。このような成分（Ｍ２）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ｆｐ：４７℃）、乳酸エチル（ｆｐ：５３℃）、３－エトキシプロピオン酸エチル（ｆｐ：４９℃）、メチルアミルケトン（ｆｐ：４２℃）、シクロヘキサノン（ｆｐ：４４℃）、酢酸ペンチル（ｆｐ：４５℃）、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル（ｆｐ：４５℃）、γ－ブチロラクトン（ｆｐ：１０１℃）、又はプロピレンカーボネート（ｆｐ：１３２℃）が好ましい。これらのうち、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチル、又はシクロヘキサノンがより好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル、又は乳酸エチルが更に好ましい。

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

[0392] 成分（Ｍ１）と成分（Ｍ２）との混合溶剤における混合の質量比（Ｍ１／Ｍ２）は、「１００／０」～「１５／８５」の範囲内にあることが好ましく、「１００／０」～「４０／６０」の範囲内にあることがより好ましい。このような構成を採用すると、現像欠陥数を更に減少させることが可能となる

。

[0393] 上述した通り、溶剤は、成分（Ｍ１）及び（Ｍ２）以外の成分を更に含んでいてもよい。この場合、成分（Ｍ１）及び（Ｍ２）以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、３０質量％以下の範囲内が好ましく、５～３０質量％の範囲内がより好ましい。

[0394] 本発明のレジスト組成物中の溶剤の含有量は、レジスト組成物の塗布性がより優れる点で、固形分濃度が０．５質量％以上となるように定めることが好ましい。固形分濃度としては、１．０質量％以上がより好ましい。固形分濃度の上限値としては特に制限されないが、３０質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が更に好ましく、２．５質量％以下が特に好ましい。

[0395] ＜その他の添加剤＞

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

[0396] ［レジスト膜、パターン形成方法］

上記本発明のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成でき、更に、パターンを形成できる。

上記本発明の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ことが好ましい。

工程１：組成物を用いて、基板（支持体）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：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

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0397] 〔工程１：レジスト膜形成工程〕

工程１は、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。

組成物の定義は、上述の通りである。

以下、組成物の調製方法の具体的な一例を示す。

本発明のパターン形成方法において使用される組成物中においては、金属原子の含有量が低減されていることが好ましい。

[0398] 以下においては、まず、組成物中の金属原子の含有量を低減する方法の具体的な一例を説明した後、組成物の調製方法の具体的な一例を説明する。

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

[0399] また、組成物中の金属原子の含有量を低減する方法としては、組成物中の各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、組成物中の各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0400] また、組成物中の金属原子の含有量を低減する方法としては、上述したフィルター濾過のほか、吸着材による除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに活性炭等の有機系吸着材を使用できる。

また、組成物中の金属原子の含有量を低減するためには、製造工程におけ

る金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認できる。

[0401] 次に、組成物の調製方法の具体的な一例について述べる。

組成物の製造においては、例えば、上述した樹脂及び光酸発生剤等の各種成分を溶剤に溶解させた後、素材が異なる複数のフィルターを用いて濾過（循環濾過でもよい）を行うことが好ましい。例えば、孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、孔径３～５ｎｍのポリエチレン製フィルターを順列に接続し、濾過を行うことが好ましい。濾過は、２回以上の循環濾過を行う方法も好ましい。なお、上記濾過工程は、組成物中の金属原子の含有量を低減させる効果もある。フィルター間の圧力差は小さい程好ましく、一般的には０．１ＭＰａ以下であり、０．０５ＭＰａ以下であることが好ましく、０．０１ＭＰａ以下であることがより好ましい。フィルターと充填ノズルの間の圧力差も小さい程好ましく、一般的には０．５ＭＰａ以下であり、０．２ＭＰａ以下であることが好ましく、０．１ＭＰａ以下であることがより好ましい。

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

[0402] 組成物の製造装置の内部は、窒素等の不活性ガスによってガス置換を行うことが好ましい。これにより、酸素等の活性ガスが組成物中に溶解することを抑制できる。

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

ましく、０～５℃が更に好ましい。

[0403] 次に、組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法を説明する。

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、組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

[0404] 組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法としては、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、１０００～３０００ｒｐｍが好ましい。

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。

[0405] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。加熱温度は８０～１５０℃が好ましく、８０～１４０℃がより好ましく、８０～１３０℃が更に好ましい。加熱時間は３０～１０００秒が好ましく、６０～８００秒がより好ましく、６０～６００秒が更に好ましい。

[0406] 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、１０～１５０ｎｍが好ましく、１５～１００ｎｍがより好ましい。

[0407] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

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

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

成できる。

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

トップコート組成物は、例えば、樹脂と添加剤と溶剤とを含む。

上記樹脂としては、上述した疎水性樹脂と同様の樹脂を使用できる。樹脂の含有量は、トップコート組成物の全固形分に対して、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．７質量％がより好ましい。

上記添加剤としては、上述の酸拡散制御剤を使用できる。また、Ｎ－オキシルフリーラジカル基を有する化合物のようなラジカルトラップ基を有する化合物も使用できる。このような化合物としては、例えば、［４－（ベンゾイルオキシ）－２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシ］ラジカルが挙げられる。添加剤の含有量は、トップコート組成物の全固形分に対して、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましい。

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

トップコート組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が０．５～３０質量％となるように定めることが好ましく、１～２０質量％となるように定めることがより好ましい。

また、トップコート組成物は、上述の添加剤以外に界面活性剤を含んでもよく、上記界面活性剤としては、本発明のレジスト組成物が含んでもよい界面活性剤を使用できる。界面活性剤の含有量は、トップコート組成物の全固形分に対して、０．０００１～２質量％が好ましく、０．０００５～１質量％がより好ましい。

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

を形成できる。

例えば、特開２０１３－６１６４８号公報に記載されたような塩基性化合物を含むトップコートを、レジスト膜上に形成することが好ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、本発明のレジスト組成物が含んでいてもよい塩基性化合物が挙げられる。

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

[0408] 〔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（１３ｎｍ）、Ｘ線、及び電子ビームが挙げられる。なかでも、ＥＵＶ（１３ｎｍ）、Ｘ線、及び電子ビームが好ましく、ＥＵＶ（１３ｎｍ）及び電子ビームがより好ましく、ＥＵＶ（１３ｎｍ）が更に好ましい。

[0409] 露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

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

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

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

この工程は露光後ベークともいう。

[0410] 〔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。

[0411] 現像方法としては、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静置することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（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。

[0412] 現像液としては、アルカリ現像液、及び有機溶剤現像液が挙げられる。

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

[0413] 有機溶剤現像液とは、有機溶剤を含む現像液である。

有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤の蒸気圧（混合溶剤である場合は全体

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

[0414] 有機溶剤現像液に用いられる有機溶剤としては、公知の有機溶剤が挙げられ、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0415] 有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてＥＵＶ及び電子線を用いる場合において、レジスト膜の膨潤を抑制できるという点から、炭素原子数が７以上（７～１４が好ましく、７～１２がより好ましく、７～１０が更に好ましい）、かつ、ヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

[0416] 上記エステル系溶剤のヘテロ原子は、炭素原子及び水素原子以外の原子であって、例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。ヘテロ原子数は、２以下が好ましい。

[0417] 炭素原子数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸２－メチルブチル、酢酸１－メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、又はブタン酸ブチル等が好ましく、酢酸イソアミルがより好ましい。

[0418] 有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてＥＵＶ及び電子線を用いる場合において、炭素原子数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤に代えて、上記エステル系溶剤及び上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は上記ケトン系溶剤及び上記炭化水素系溶剤の混合溶剤を用いてもよい。この場合においても、レジスト膜の膨潤の抑制に効果的である。

[0419] エステル系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせて用いる場合には、エス

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

[0420] ケトン系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせて用いる場合には、ケトン系溶剤として２－ヘプタノンを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、レジスト膜の溶解性を調製するという点から、飽和炭化水素系溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカン等）が好ましい。

[0421] 上記の混合溶剤を用いる場合において、炭化水素系溶剤の含有量は、レジスト膜の溶剤溶解性に依存するため、特に限定されず、適宜調製して必要量を決定すればよい。

[0422] 上記の有機溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が１０質量％未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、５０質量％以上が好ましく、５０～１００質量％がより好ましく、８５～１００質量％が更に好ましく、９０～１００質量％が特に好ましく、９５～１００質量％が最も好ましい。

[0423] 〔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ことが好ましい。

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

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0424] リンス工程の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（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３０～１２０秒間）行う。

[0425] 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、１段のエッチングであっても、複数段からなるエッチングであってもよい。エッチングが複数段からなるエッチングである場合、各段のエッチングは同一の処理であっても異なる処理であってもよい。

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

なかでも、ドライエッチングとしては、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0426] 本発明のパターン形成方法において使用される組成物以外の各種材料（例えば現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物（例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｓｎ、Ａｇ、Ａｓ、Ａｕ、Ｂａ、Ｃｄ、Ｃｏ、Ｐｂ、Ｔｉ、Ｖ、Ｗ、及びＺｎ等）が少ないほど好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、例えば、１質量ｐｐｍ以下が好ましい。

[0427] 組成物以外の各種材料中の金属等の不純物の低減方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルター孔径としては、ポアサイズ１００ｎｍ未満が好ましく、１０ｎｍ以下がより好ましく、５ｎｍ以下が更に好ましい。フィルターとしては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、上記フィルター素材とイオン交換メディアとを組み合わせた複合材料で構成されていてもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

[0428] また、組成物以外の各種材料中の金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0429] また、組成物以外の各種材料中の金属等の不純物を低減する方法としては、上述したフィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記組成

物以外の各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認できる。

[0430] 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観点で、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

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

[0431] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開第２０１４／００２８０８号に開示された水素を含有するガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開２００４－２３５４６８号公報、米国特許出願公開第２０１０／００２０２９７号明細書、特開２００８－８３３８４号公報、及びＰｒｏｃ．ｏｆ ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．８３２８ ８３２８０Ｎ－１”ＥＵＶ Ｒｅｓｉｓｔ Ｃｕｒｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅ ｆｏｒ ＬＷＲ Ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ ａｎｄ Ｅｔｃｈ Ｓｅｌｅｃｔｉｖｉｔｙ Ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ”に記載されているような公知の方法が挙げられる。

[0432] 形成されるパターンがライン状である場合、パターン高さをライン幅で割

った値で求められるアスペクト比が、２．５以下が好ましく、２．１以下がより好ましく、１．７以下が更に好ましい。

形成されるパターンがトレンチ（溝）パターン状又はコンタクトホールパターン状である場合、パターン高さをトレンチ幅又はホール径で割った値で求められるアスペクト比が、４．０以下が好ましく、３．５以下がより好ましく、３．０以下が更に好ましい。

[0433] 本発明のパターン形成方法は、ＤＳＡ（Ｄｉｒｅｃｔｅｄ　Ｓｅｌｆ－Ａｓｓｅｍｂｌｙ）におけるガイドパターン形成（例えば、ＡＣＳ　Ｎａｎｏ　Ｖｏｌ．４　Ｎｏ．８　Ｐａｇｅ４８１５－４８２３参照）にも用いることができる。

[0434] また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば、特開平３－２７０２２７号公報、及び特開２０１３－１６４５０９号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。

[0435] ［電子デバイスの製造方法］

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

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、ＯＡ（Ｏｆｆｉｖｃｅ　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

[0436] 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。なお、特に断りのない限り、「部」及び「％」は質量基準を意図する。

[0437] ［感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の各種成分］

〔酸分解性樹脂（樹脂Ａ）〕

表３に示される樹脂Ａのうち、樹脂Ａ－１～Ａ－５７、樹脂ＲＡ－１、及

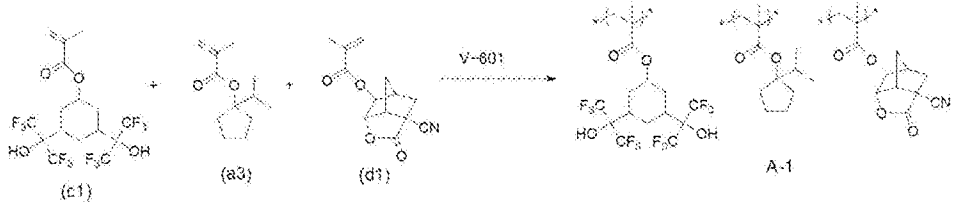
び樹脂ＲＡ－２の組成を表１に示す。

なお、表１に示される樹脂Ａ（樹脂Ａ－１～Ａ－５７、樹脂ＲＡ－１、及び樹脂ＲＡ－２）は、後述する樹脂Ａ－１の合成方法（合成例１）に準じて合成したものを用いた。樹脂の組成比（モル比）は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（nuclear magnetic resonance）又は^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定により算出した。樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ：ポリスチレン換算）、及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ（溶媒：ＴＨＦ）測定により算出した。なお、表１には、各樹脂について、繰り返し単位の組成比（モル比）、重量平均分子量、及び分散度を示した。

[0438] ＜合成例１：樹脂Ａ－１の合成＞

１２ｇのモノマー（ｃ１）と、１８ｇのモノマー（ａ３）と、１０ｇのモノマー（ｄ１）と、３．６ｇの重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬工業（株）製）とを、６５ｇのシクロヘキサノンに溶解させた。反応容器中に２８ｇのＰＧＭＥＡとＰＧＭＥの混合溶媒（ＰＧＭＥＡ／ＰＧＭＥ＝８０／２０（質量比））を入れ、窒素ガス雰囲気下、８５℃の系中に４時間かけて滴下した。反応溶液を２時間に亘って加熱撹拌した後、これを室温まで放冷した。上記反応溶液に６７ｇのメタノールを加えた後、１４００ｇのメタノールと水の混合溶媒（メタノール／水＝７０／３０（質量比））に滴下しポリマーを沈殿させ、上澄みの溶媒を除去した。残ったポリマーに６００ｇのメタノールと水の混合溶媒（上記と同様の質量比）を加え、３０分間撹拌した後にろ過した。得られた粉体を減圧乾燥に供して、３４ｇの樹脂（Ａ－１）を得た。ＧＰＣによる重量平均分子量は５８００、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．７６であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定により算出した樹脂Ａ－１の組成比はモル比で１５／５９／２６（ｃ１／ａ３／ｄ１）であった。

[0439] [化92]



[0440] [表1-1]

表1	フッ素原子を含む繰り返し単位		フッ素原子を含まない繰り返し単位		組成比(モル比)	重量平均分子量	分散度	フッ素原子を含む繰り返し単位の含有量(モル%)
	酸分解性基(b)	その他(c)	酸分解性基(a)	その他(d)				
A-1		c1	a3	d1	c1/a3/d1=15/69/26	5800	1.76	15
A-2		c1	a3	d1	c1/a3/d1=22/56/22	6400	1.73	22
A-3		c1	a7	d1	c1/a7/d1=20/60/20	7600	1.73	20
A-4	b2	c1		d2	b2/c1/d2=46/25/29	6400	1.70	71
A-5		c1	c11	a3	c1/c11/a3=15/26/59	6000	1.66	41
A-6		c1	c12	a8	c1/c12/a8=23/14/63	5200	1.63	37
A-7	b8		c11	d1	b8/c11/d1=25/52/23	6500	1.69	77
A-8	b7	c13		c3	b7/c13/d3=30/46/24	7000	1.69	76
A-9	b9	c15		d12	b9/c15/d12=27/53/20	5500	1.65	80
A-10	b10	c11	c12		b10/c11/c12=25/54/21	5200	1.68	100
A-11	b3	c4		d10	b3/c4/d10=24/72/4	7200	1.75	96
A-12	b4			d4	b4/d4=20/80	5300	1.60	20
A-13		c2	a13	d4	c2/a13/d4=18/36/46	5700	1.74	18
A-14		c1	a13		c1/a13=51/49	5500	1.67	51
A-15		c3	a18	d2	c3/a18/d2=51/34/15	6800	1.73	51
A-16	b11	c5		d4	b11/c5/d4=19/11/70	7100	1.75	30
A-17		c6	c10	a5	c6/c10/a5=41/28/31	4900	1.64	69
A-18		c11	a2		c11/a2=59/41	6800	1.71	59
A-19		c4	c8	a8	c4/c8/a8=51/11/38	6400	1.67	62
A-20	b1	c2		c1	b1/c2/d1=35/43/22	7700	1.73	78
A-21	b5	c12	a3	c4	b5/c12/a3/d4=15/18/25/42	6000	1.68	33
A-22	b2	b6 c2			b2/b6/c2=20/15/65	7400	1.67	100
A-23		c5	a16	c5	c5/a16/d5=15/33/52	5500	1.75	15
A-24	b12	c11			b12/c11=32/68	5400	1.69	100
A-25		c3	a9	a12	c3/a9/a12=49/37/14	10700	1.81	49
A-26		c1	c14	a2	c1/c14/a2=37/28/35	5100	1.74	65

[0441]

[表1-2]

表1 つづき	フッ素原子を含む繰り返し単位		フッ素原子を含まない繰り返し単位		組成比(モル比)	重量平均分子量	分散度	フッ素原子を含む繰り返し単位の含有量(モル%)
	酸分解性基(b)	その他(c)	酸分解性基(a)	その他(d)				
A-27		c4	a1		c4/a1=64/36	5600	1.66	64
A-28		c1	a14	d4	c1/a14/d4=23/24/53	8200	1.70	23
A-29	b1	c2 c9		d5	b1/c2/c9/d5=29.8/8/54	6600	1.69	46
A-30		c11	a19		c11/a19=56/44	5900	1.69	56
A-31		c14	a17		c14/a17=57/43	7700	1.71	57
A-32			a4	d3 d15	a4/d3/d15=33/31/36	8700	1.75	0
A-33	b1			d5	b1/d5=35/65	8600	1.67	35
A-34		c1	a8	d7	c1/a8/d7=17/46/37	9200	1.77	17
A-35		c11	a10	d4	c11/a10/d4=26/44/30	8800	1.77	26
A-36		c12	a7	d5	c12/a7/d5=16/48/36	7600	1.74	16
A-37	b2	c6		d8	b2/c6/d8=39/35/26	11000	1.79	74
A-38		c14	a19	d4	c14/a19/d4=17/40/43	5800	1.65	17
A-39		c7	a15	d3	c7/a15/d3=28/40/32	7200	1.66	28
A-40		c7	a11	d11	c7/a11/d11=26/41/33	8900	1.72	26
A-41	b5	b7		d6	b5/b7/d6=36/29/35	9400	1.77	65
A-42		c6	a8		c6/a8=59/41	7200	1.75	59
A-43		c1	a5	d8	c1/a5/d8=19/49/32	8800	1.78	19
A-44	b8	c11	a8	d15	b8/c11/a8/d15=27/37/25/11	7300	1.71	64
A-45		c12	a19	d4	c12/a19/d4=17/51/32	6300	1.66	17
A-46	b10	c2		d13	b10/c2/d13=40/33/27	5200	1.63	73
A-47		c14	a17	d9	c14/a17/d9=30/46/24	8100	1.68	30
A-48			a7	d8 d15	a7/d8/d15=46/28/26	9000	1.77	0
A-49		c4	a3	d14	c4/a3/d14=27/57/16	6200	1.71	27
RA-1		c1	a3	d1	c1/a3/d1=13/57/30	6600	1.69	13
RA-2		c1	a2	d2	c1/a2/d2=10/58/32	7800	1.72	10

[0442]

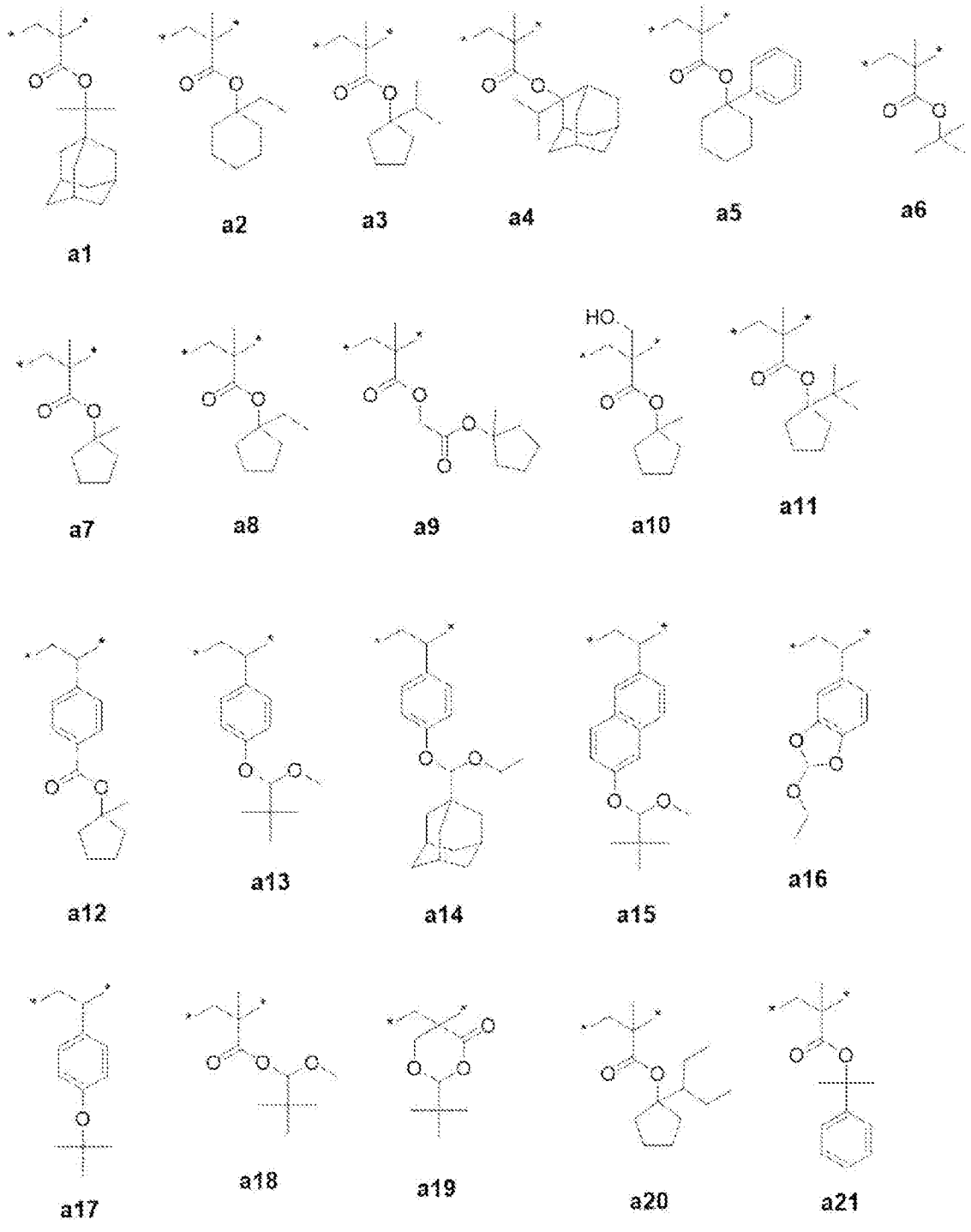
[表1-3]

表1つづき	フッ素原子を含む繰り返し単位			フッ素原子を含まない繰り返し単位			組成比(モル比)	重量平均分子量	分散度	フッ素原子を含む繰り返し単位の含有量(モル%)
	酸分解性基(b)	その他(c)		酸分解性基(a)		その他(d)				
A-50		c4	c16	a20		d13	c4/c16/a20/d13=15/22/46/17	7300	1.69	37
A-51		c1	c18	a8			c1/c16/a8=16/18/66	6800	1.65	34
A-52				a2		d4	d16	a2/d4/d16=36/51/13	8800	1.72	0
A-53		c1		a21		d1		c1/a21/d1=22/55/23	7900	1.70	22
A-54		c1	c17	a13		d4		c1/c17/a13/d4=14/12/51/23	6200	1.61	26
A-55		c2		a21		d11		c2/a21/d11=12/57/31	10000	1.76	12
A-56	b6	c14				d17		b6/c14/d17=59/19/22	9800	1.78	78
A-57	b5	c4				d18		b5/c4/d18=50/10/40	9200	1.70	60

[0443] 以下において、表１にて使用する各種モノマーを示す。

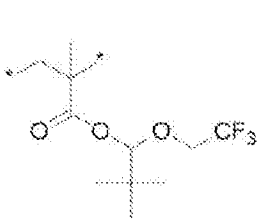
[0444]

[化93]

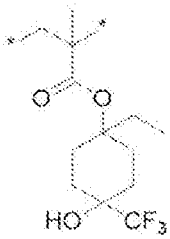

a1
a2
a3
a4
a5
a6
a7
a8
a9
HO
a10
a11
a12
a13
a14
a15
a16
a17
a18
a19
a20
a21

[0445]

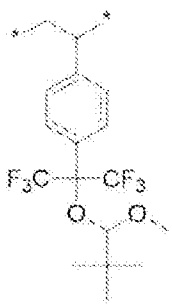
[化94]



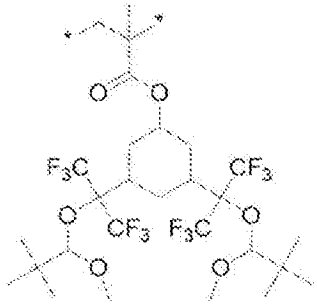
b1



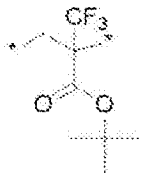
b2



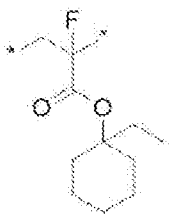
b3



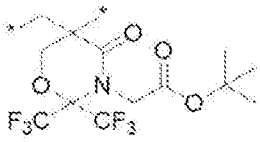
b4



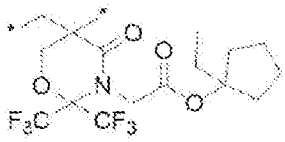
b5



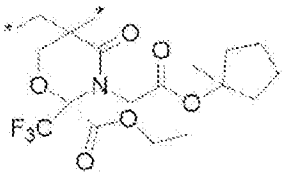
b6



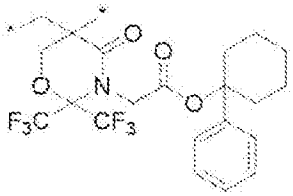
b7



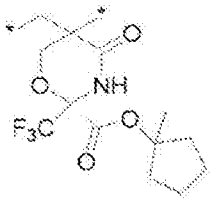
b8



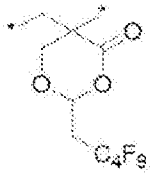
b9



b10



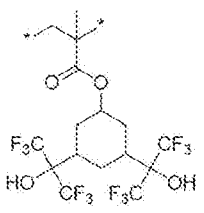
b11

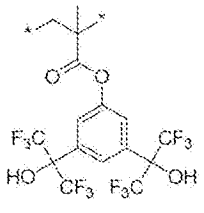


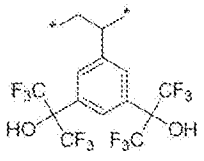
b12

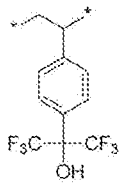
[0446]

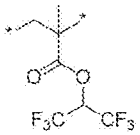
[化95]

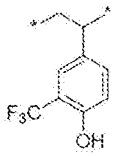

c1

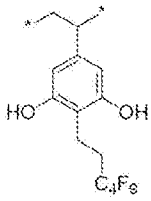

c2

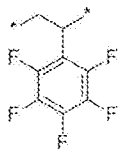

c3

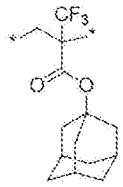

c4

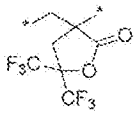

c5

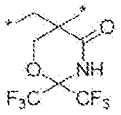

c6

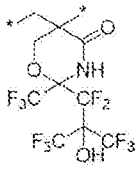

c7

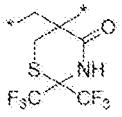

c8

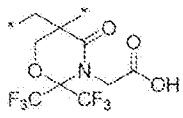

c9

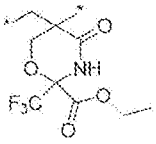

c10

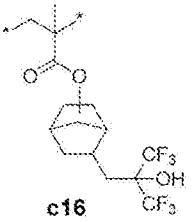

c11

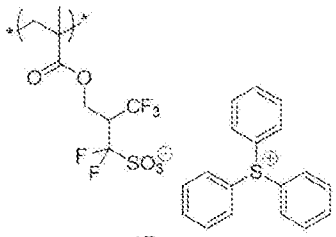

c12


c13


c14

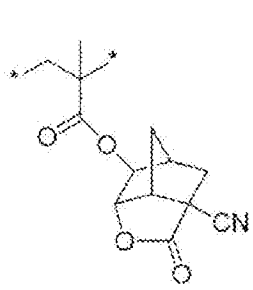

c15

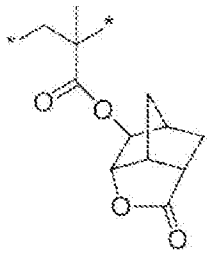

c16

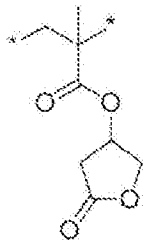

c17

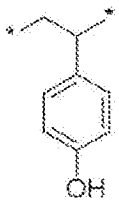
[0447]

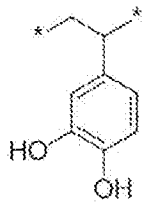
[化96]

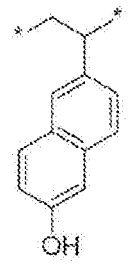

d1

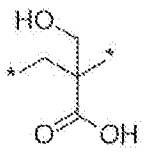

d2

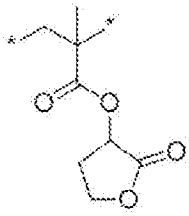

d3

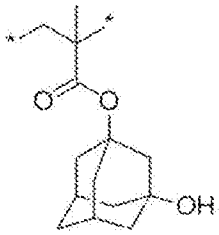

d4

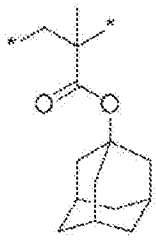

d5

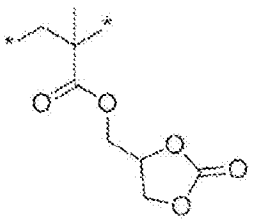

d6

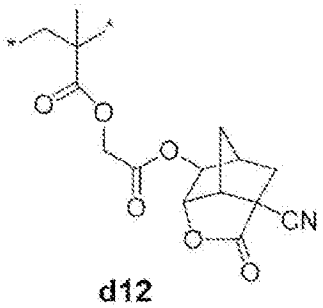

d7

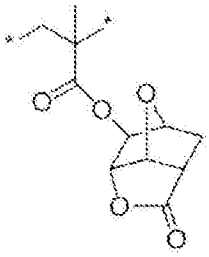

d8

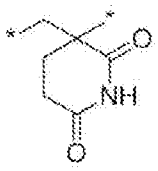

d9

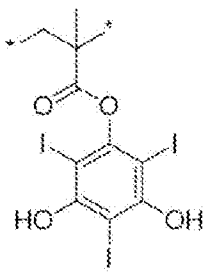

d10

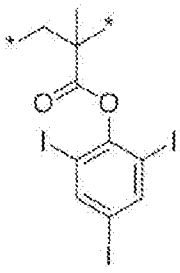

d11

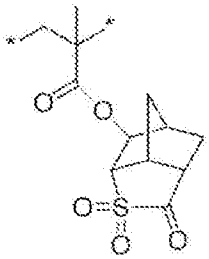

d12

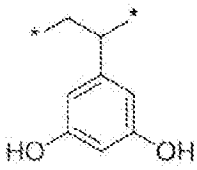

d13


d14


d15


d16


d17

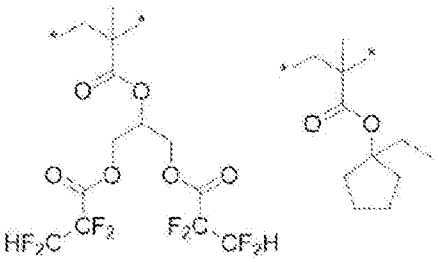

d18

[0448] 以下に、表３に示される樹脂Ａのうち、樹脂ＡＸ－１～ＡＸ－４の構造を示す。

なお、樹脂ＡＸ－１～ＡＸ－４は、上述の樹脂Ａ－１の合成方法（合成例

１）に準じて合成したものを用いた。樹脂の組成比（モル比）は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（nuclear magnetic resonance）又は^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定により算出した。樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ：ポリスチレン換算）、及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ（溶媒：ＴＨＦ）測定により算出した。

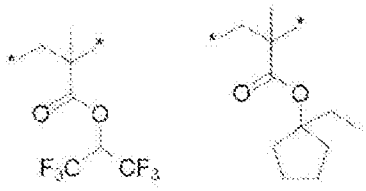
[0449] [化97]



50/50(mol)

Mw 10,000
Mw/Mn 1.50

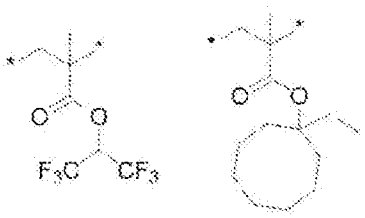
AX-1



50/50(mol)

Mw 11,000
Mw/Mn 1.30

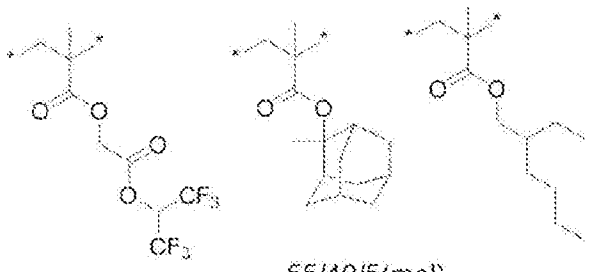
AX-2



50/50(mol)

Mw 12,000
Mw/Mn 1.50

AX-3



55/40/5(mol)

Mw 13,000
Mw/Mn 1.60

AX-4

[0450] 〔光酸発生剤〕

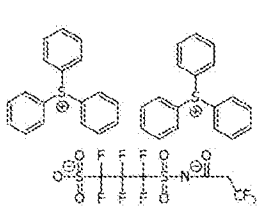
＜特定光酸発生剤（光酸発生剤（Ｂ））＞

表３に示される特定光酸発生剤（光酸発生剤（Ｂ））（化合物Ｂ－１～Ｂ－２４）の構造を以下に示す。

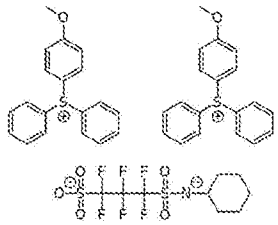
なお、化合物Ｂ－１～Ｂ－１８、Ｂ－２２、及びＢ－２３は、上述した化合物（Ｉ）に該当し、化合物Ｂ－２０及びＢ－２４は、上述した化合物（ＩＩ）に該当し、化合物Ｂ－１９及び化合物Ｂ－２１は、上述した化合物（Ｉ

ＩＩ）に該当する。

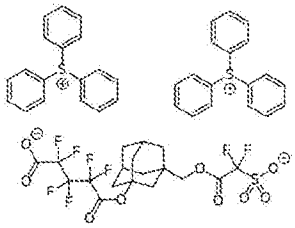
[0451] [化98]



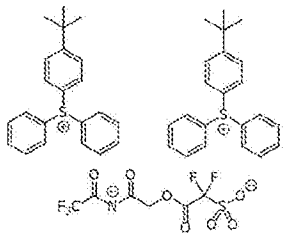
B-1



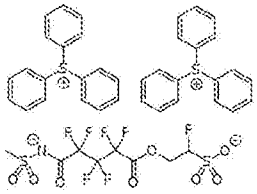
B-2



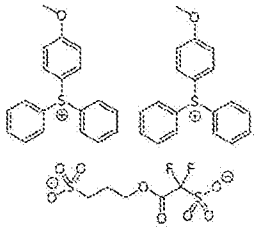
B-3



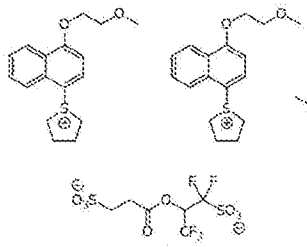
B-4



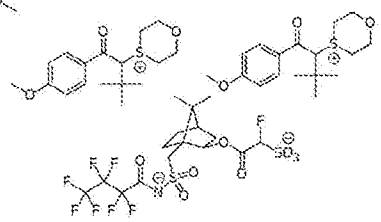
B-5



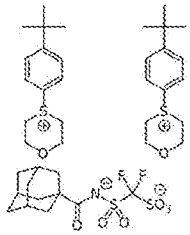
B-6



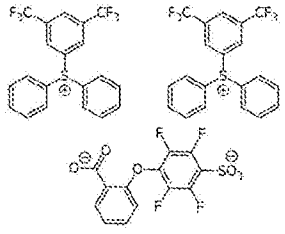
B-7



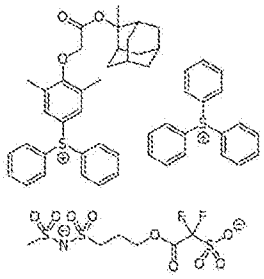
B-8



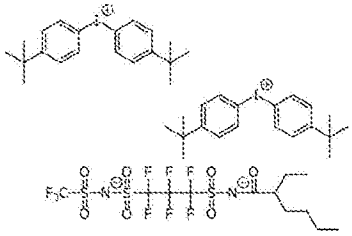
B-9



B-10



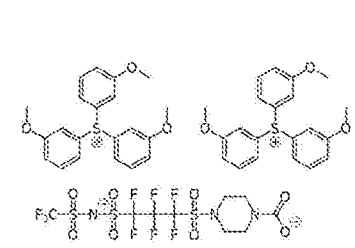
B-11



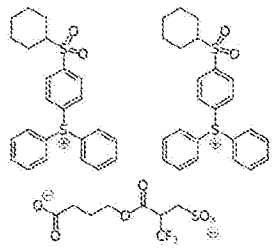
B-12

[0452]

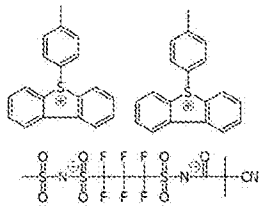
[化99]



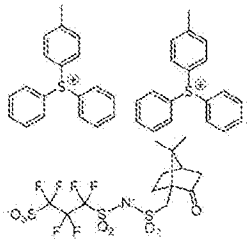
B-13



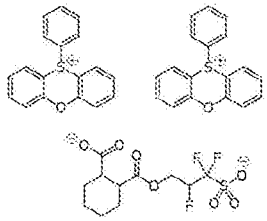
B-14



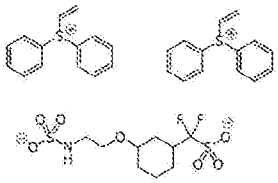
B-15



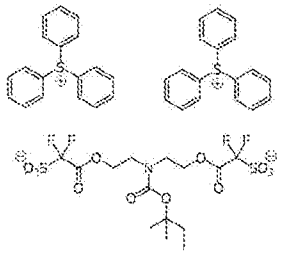
B-16



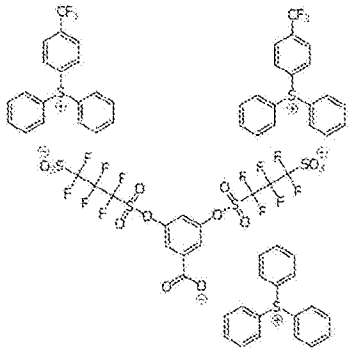
B-17



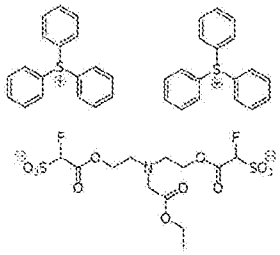
B-18



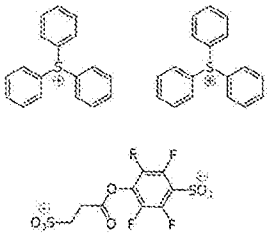
B-19



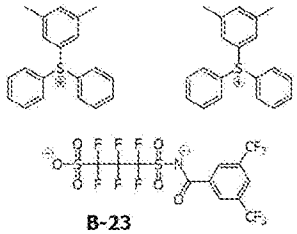
B-20



B-21

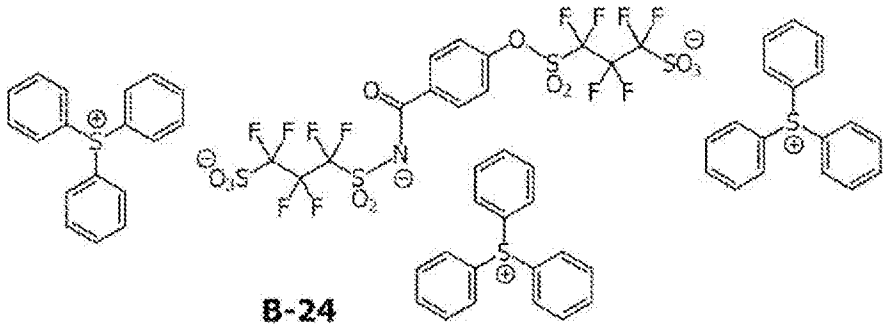


B-22



B-23

[0453] [化100]



B-24

[0454] （特定光酸発生剤から発生する酸の酸解離定数ｐＫａ）

表２に、特定光酸発生剤から発生する酸の酸解離定数ｐＫａを示す。

なお、特定光酸発生剤から発生する酸の酸解離定数ｐＫａの測定に当たっては、具体的には、化合物Ｂ－１～Ｂ－２３における各カチオン部位をH^+に置き換えて形成される化合物（例えば、化合物Ｂ－１の場合、トリフェニルスルホニウムカチオンをH^+に置き換えて形成される化合物）を対象として、上述した通り、ＡＣＤ／Ｌａｂｓ社のソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求めた。また、上記手法により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した。

下記表中、「ｐＫａ１」とは第一段階目の酸解離定数を示し、「ｐＫａ２」とは第二段階目の酸解離定数を示し、「ｐＫａ３」とは第三段階目の酸解離定数を示す。ｐＫａの値が小さいほど、酸性度が高いことを意味する。

[0455] 上述したとおり、化合物Ｂ－１～Ｂ－１８、Ｂ－２２、及びＢ－２３は、上述した化合物（Ｉ）に該当する。ここで、ｐＫａ１が、上述した酸解離定数ａ１に該当し、ｐＫａ２が、上述した酸解離定数ａ２に該当する。

[0456] また、上述したとおり、化合物Ｂ－２０及び化合物Ｂ－２４は、上述した化合物（ＩＩ）に該当する。ここで、ｐＫａ１が、上述した酸解離定数ａ１に該当し、ｐＫａ３が、上述した酸解離定数ａ２に該当する。

化合物Ｂ－２０から発生する酸（化合物Ｂ－２０のトリフェニルスルホニウムカチオンをH^+に置き換えて形成される化合物）は対称構造であるため、構造部位Ｘに由来する２つの第１の酸性部位の酸解離定数ｐＫａは、理論上では同じ値となる。しかしながら、上述した算出方法では、構造部位Ｘに由来する２つの第１の酸性部位の酸解離定数が、第一段階目の酸解離定数ｐＫａ１と第二段階目の酸解離定数ｐＫａ２として求められる。化合物Ｂ－２０から発生する酸については、構造部位Ｘに由来する２つの第１の酸性部位の酸解離定数ｐＫａのうち最も小さい値（つまり酸解離定数ｐＫａ１）が上述

した酸解離定数ａ１に該当する。化合物Ｂ－２４から発生する酸についても、化合物Ｂ－２０から発生する酸と同様であり、構造部位Ｘに由来する２つの第１の酸性部位の酸解離定数ｐＫａのうち最も小さい値（つまり酸解離定数ｐＫａ１）が上述した酸解離定数ａ１に該当する。

[0457] また、上述したとおり、化合物Ｂ－１９及びＢ－２１は、上述した化合物（ＩＩＩ）に該当する。ここで、ｐＫａ１が、上述した酸解離定数ａ１に該当する。

つまり、化合物Ｂ－１９及びＢ－２１から発生する酸についても、化合物Ｂ－２０から発生する酸と同様であり、構造部位Ｘに由来する２つの第１の酸性部位の酸解離定数ｐＫａのうち最も小さい値（つまり酸解離定数ｐＫａ１）が上述した酸解離定数ａ１に該当する。

[0458]

[表2]

（表2）

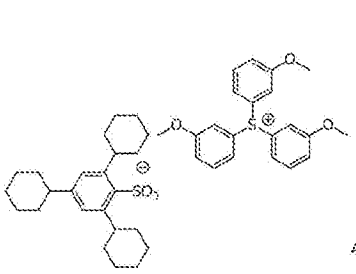
光酸発生剤B	pKa1	pKa2	pKa3	備考
B-1	-3.41	-0.24	-	化合物(I)に該当
B-2	-3.33	6.26	-	化合物(I)に該当
B-3	-3.29	-0.37	-	化合物(I)に該当
B-4	-3.45	5.78	-	化合物(I)に該当
B-5	-0.63	1.92	-	化合物(I)に該当
B-6	-3.32	1.50	-	化合物(I)に該当
B-7	-3.11	1.60	-	化合物(I)に該当
B-8	-1.42	0.78	-	化合物(I)に該当
B-9	-4.41	0.37	-	化合物(I)に該当
B-10	-2.07	3.06	-	化合物(I)に該当
B-11	-3.32	-0.09	-	化合物(I)に該当
B-12	-10.7	0.70	-	化合物(I)に該当
B-13	-10.82	4.29	-	化合物(I)に該当
B-14	0.86	4.49	-	化合物(I)に該当
B-15	-3.26	-0.47	-	化合物(I)に該当
B-16	-3.80	-3.33	-	化合物(I)に該当
B-17	-2.92	4.32	-	化合物(I)に該当
B-18	-2.03	1.17	-	化合物(I)に該当
B-19	-3.71	-3.11	-	化合物(III)に該当
B-20	-3.74	-3.13	3.05	化合物(II)に該当
B-21	-1.81	-1.21	-	化合物(III)に該当
B-22	-2.34	1.20	-	化合物(I)に該当
B-23	-3.42	-0.81	-	化合物(I)に該当
B-24	-3.43	-3.42	-0.9	化合物(II)に該当

[0459] ＜光酸発生剤（Ｃ）＞

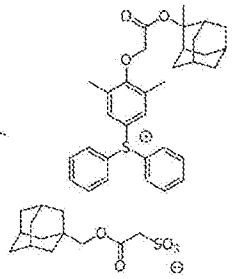
表３に示される光酸発生剤（Ｃ）（化合物Ｃ－１～Ｃ－２４）の構造を以下に示す。

[0460]

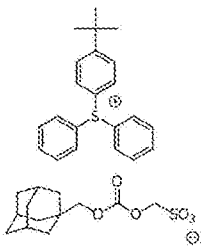
[化101]



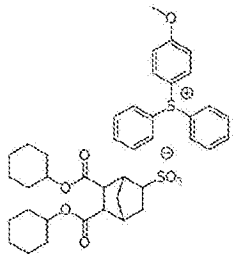
C-1



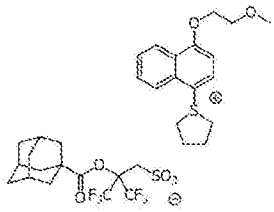
C-2



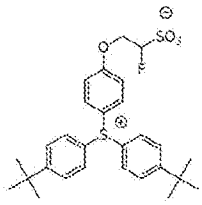
C-3



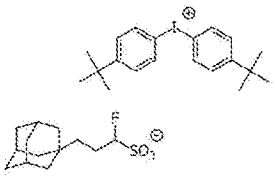
C-4



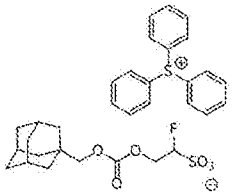
C-5



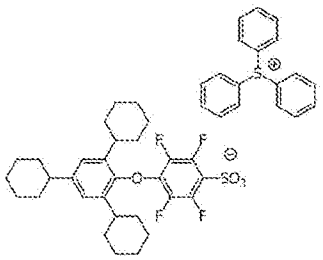
C-6



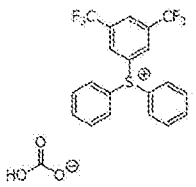
C-7



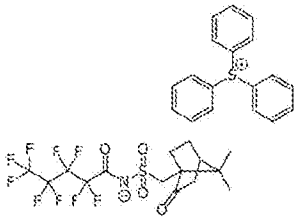
C-8



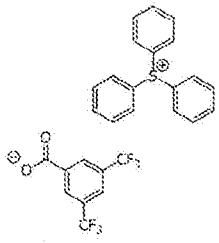
C-9



C-10



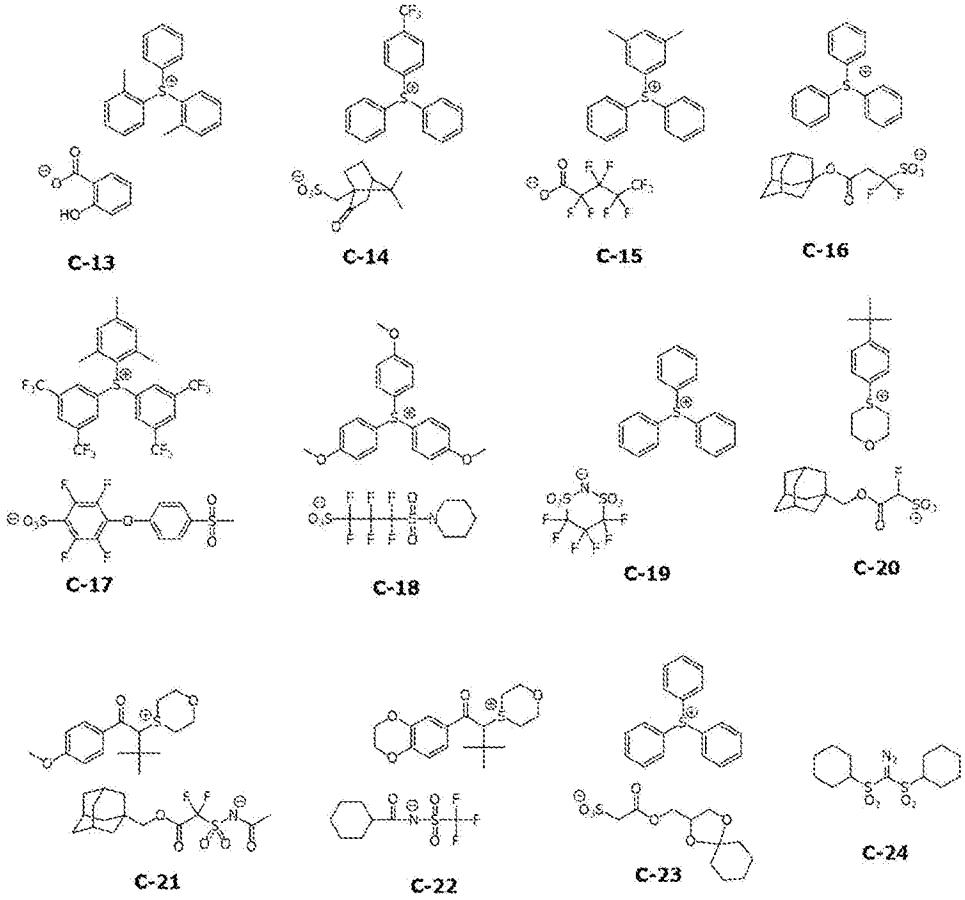
C-11



C-12

[0461]

[化102]

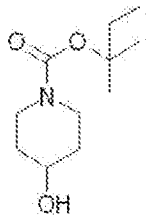


[0462] 〔酸拡散制御剤〕

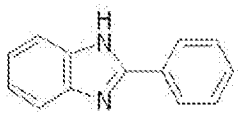
表３に示される酸拡散制御剤（Ｄ）（化合物Ｄ－１～Ｄ－５）の構造を以下に示す。

[0463]

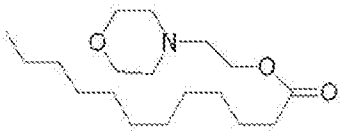
[化103]



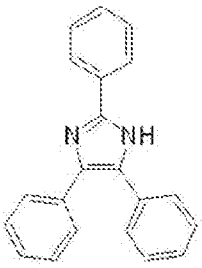
D-1



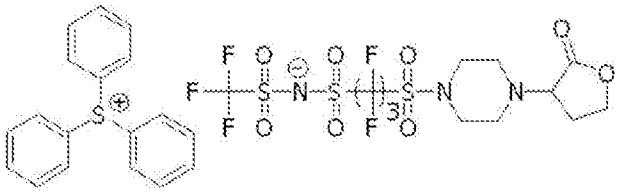
D-2



D-3



D-4



D-5

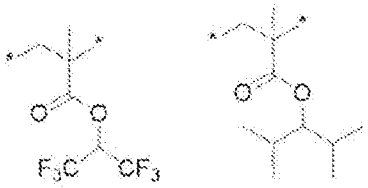
[0464] 〔疎水性樹脂〕

表３に示される疎水性樹脂（Ｅ）（樹脂Ｅ－１～Ｅ－５）の構造を以下に示す。

なお、樹脂Ｅ－１～Ｅ－５の重量平均分子量（Ｍｗ）及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の組成比（モル比）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより測定した。

[0465]

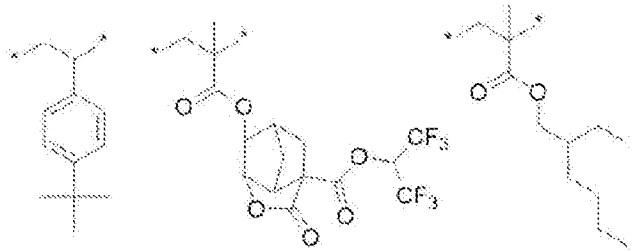
[化104]



50/50(mol)

Mw 15,000
Mw/Mn 1.50

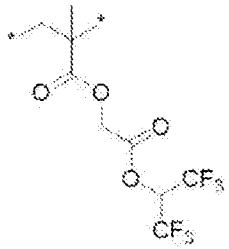
E-1



10/85/5(mol)

Mw 11,000
Mw/Mn 1.40

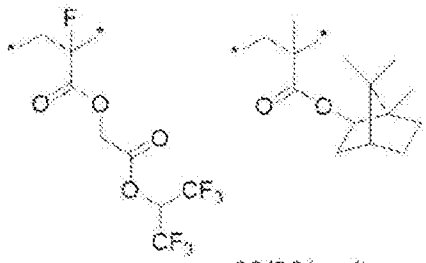
E-2



100 (mol)

Mw 11,000
Mw/Mn 1.40

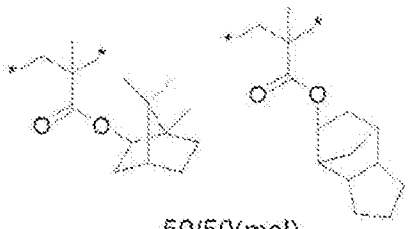
E-3



80/20(mol)

Mw 13,000
Mw/Mn 1.40

E-4



50/50(mol)

Mw 12,000
Mw/Mn 1.70

E-5

[0466] 〔界面活性剤〕

表３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）

[0467] 〔溶剤〕

表３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

[0468] ［感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製及びパターン形成］

〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製〕

表３に示す各成分を固形分濃度が２．０質量％となるように混合した。次いで、得られた混合液を、最初に孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、次に孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、最後に孔径５ｎｍのポリエチレン製フィルターの順番で濾過することにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、樹脂組成物ともいう）を調製した。なお、樹脂組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られた樹脂組成物を、実施例及び比較例で使用した。

[0469]

[表3-1]

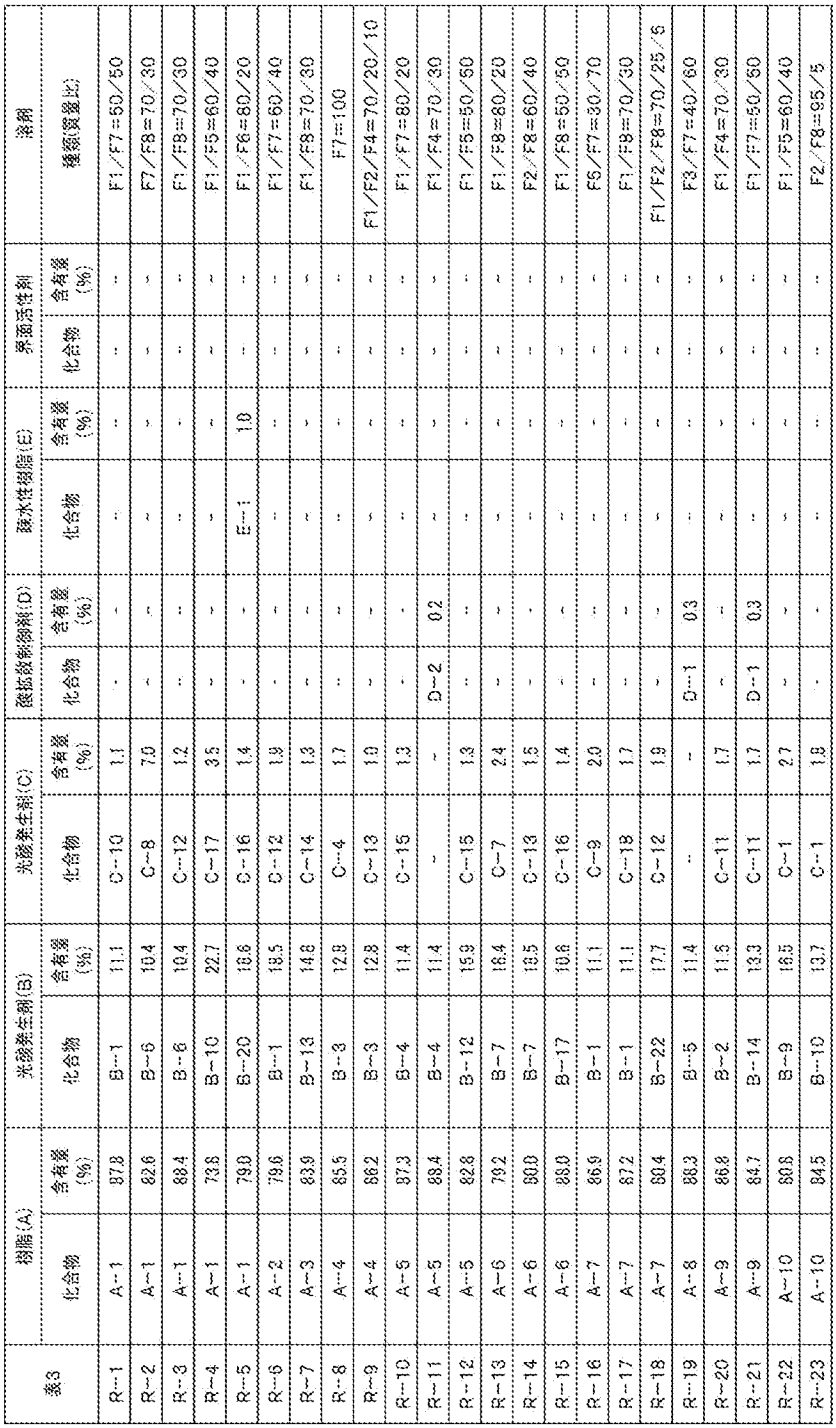


表3	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		光酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤		溶剤
	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	種類(質量比)
R-1	A-1	87.8	B-1	11.1	C-10	1.1	-	-	-	-	-	-	F1/F7=50/50
R-2	A-1	82.6	B-6	10.4	C-8	7.0	-	-	-	-	-	-	F7/F8=70/30
R-3	A-1	88.4	B-6	10.4	C-12	1.2	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-4	A-1	73.8	B-10	22.7	C-17	3.5	-	-	-	-	-	-	F1/F5=60/40
R-5	A-1	79.0	B-20	18.6	C-16	1.4	-	-	E-1	1.0	-	-	F1/F6=80/20
R-6	A-2	79.6	B-1	18.5	C-12	1.9	-	-	-	-	-	-	F1/F7=60/40
R-7	A-3	83.9	B-13	14.8	C-14	1.3	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-8	A-4	85.5	B-3	12.8	C-4	1.7	-	-	-	-	-	-	F7=100
R-9	A-4	86.2	B-3	12.8	C-13	1.0	-	-	-	-	-	-	F1/F2/F4=70/20/10
R-10	A-5	87.3	B-4	11.4	C-15	1.3	-	-	-	-	-	-	F1/F7=80/20
R-11	A-5	88.4	B-4	11.4	-	-	D-2	0.2	-	-	-	-	F1/F4=70/30
R-12	A-5	82.8	B-12	15.9	C-15	1.3	-	-	-	-	-	-	F1/F5=50/50
R-13	A-6	79.2	B-7	18.4	C-7	2.4	-	-	-	-	-	-	F1/F8=80/20
R-14	A-6	80.0	B-7	18.5	C-13	1.5	-	-	-	-	-	-	F2/F8=60/40
R-15	A-6	88.0	B-17	10.6	C-16	1.4	-	-	-	-	-	-	F1/F8=50/50
R-16	A-7	86.9	B-1	11.1	C-9	2.0	-	-	-	-	-	-	F6/F7=30/70
R-17	A-7	87.2	B-1	11.1	C-18	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-18	A-7	80.4	B-22	17.7	C-12	1.9	-	-	-	-	-	-	F1/F2/F8=70/25/5
R-19	A-8	88.3	B-5	11.4	-	-	D-1	0.3	-	-	-	-	F3/F7=40/60
R-20	A-9	86.8	B-2	11.5	C-11	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F4=70/30
R-21	A-9	84.7	B-14	13.3	C-11	1.7	D-1	0.3	-	-	-	-	F1/F7=50/50
R-22	A-10	80.8	B-9	16.5	C-1	2.7	-	-	-	-	-	-	F1/F5=60/40
R-23	A-10	84.5	B-10	13.7	C-1	1.8	-	-	-	-	-	-	F2/F8=95/5

[0470]

[表3-2]

表3 つづき	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		光酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤		溶剤
	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	種類(質量比)
R-24	A-11	85	B-8	14.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F1/F5=60/40
R-25	A-12	85.4	B-14	13.3	C-14	1.3	-	-	-	-	-	-	F1/F2=80/20
R-26	A-13	86.8	B-21	11.7	C-3	1.5	-	-	-	-	-	-	F7/F9=60/40
R-27	A-14	87.2	B-5	11.4	C-8	1.4	-	-	-	-	-	-	F2/F8=50/50
R-28	A-15	80.0	B-5/B-17	9.1/9.1	C-6	1.8	-	-	-	-	-	-	F1/F6=70/30
R-29	A-16	77.8	B-15	20.2	C-19	2.0	-	-	-	-	-	-	F1/F7=80/20
R-30	A-17	85	B-16	12.7	C-17	2.3	-	-	-	-	-	-	F1/F2=70/30
R-31	A-18	85.5	B-19	12.5	C-9	2.0	-	-	-	-	-	-	F1/F8=80/20
R-32	A-18	87.3	B-22	10.7	C-9	2.0	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-33	A-1/A-19	43.0/43.0	B-2	11.5	C-16	2.5	-	-	-	-	-	-	F1/F2=80/20
R-34	A-19	78.7	B-3	21.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F1/F2/F4=70/25/5
R-35	A-20	79.9	B-16	12.7	C-3	7.3	D-5	1.0	-	-	-	-	F1/F6=80/20
R-36	A-21	80.9	B-2	19.1	-	-	-	-	-	-	-	-	F1/F2=75/25
R-37	A-22	86.1	B-15	12.2	C-14	1.3	D-3	0.4	-	-	-	-	F1/F7=60/40
R-38	A-23	79.4	B-1	18.5	C-16	2.1	-	-	-	-	-	-	F1/F4=70/30
R-39	A-23	82.7	B-6	17.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-40	A-23	87.2	B-6	10.4	C-16	1.4	D-5	1.0	-	-	-	-	F2/F8=90/10
R-41	A-24	88.0	B-17	10.6	C-15	1.3	-	-	-	-	H-1	0.1	F1/F2/F4=70/20/10
R-42	A-25	83.0	B-18	15.2	C-6	1.8	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-43	A-26	84.6	B-10	13.7	C-4	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F8=50/50
R-44	A-26	77.3	B-10	22.7	-	-	-	-	-	-	-	-	F1/F7=50/50
R-45	A-27	77.6	B-21	19.5	C-2	2.9	-	-	-	-	-	-	F1/F6=85/15
R-46	A-28	86.0	B-17	10.6	C-9	1.4	-	-	-	-	-	-	F3/F7=50/50

[0471]

[表3-3]

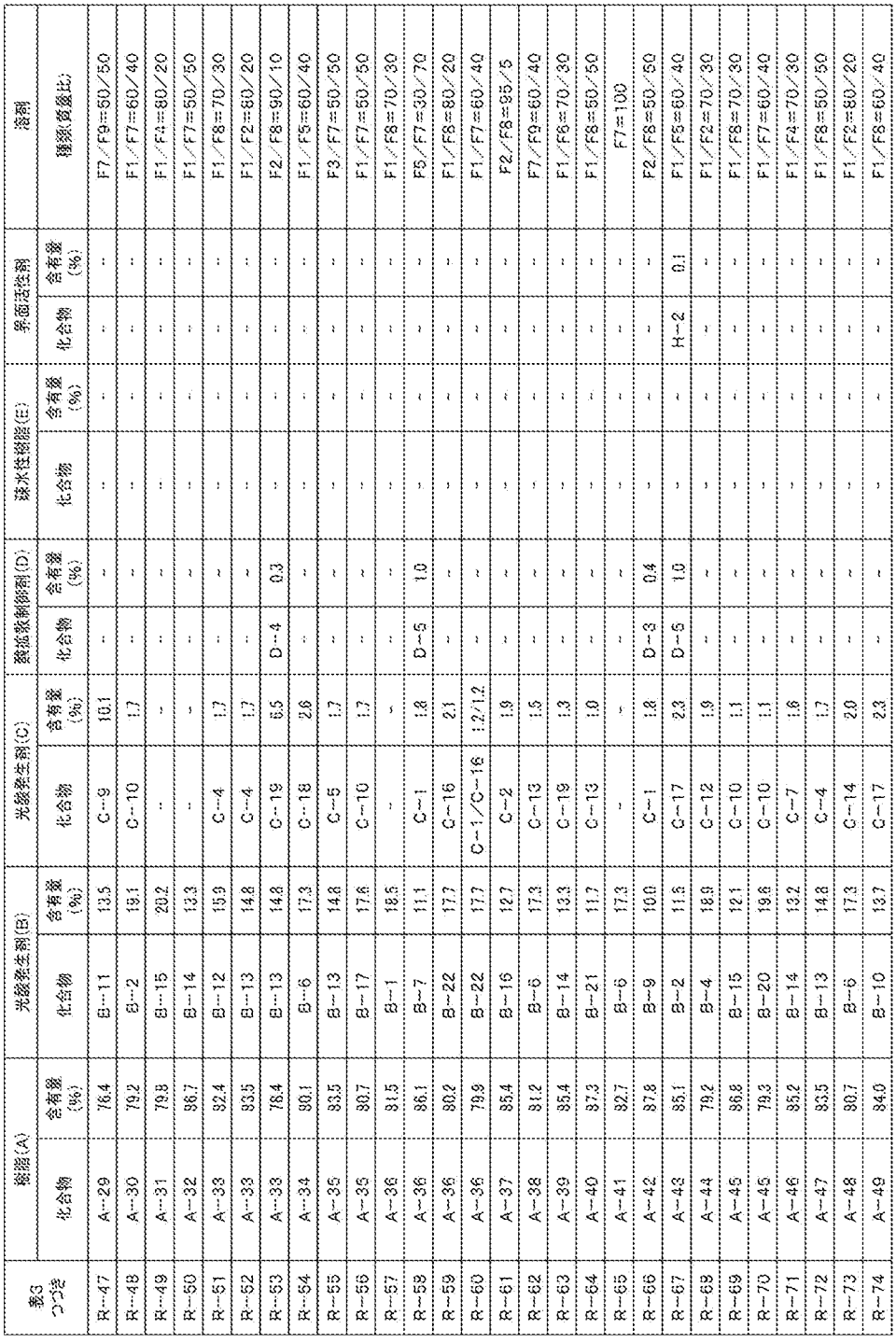


表3	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		光酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤		溶剤
	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	種類(質量比)
R-47	A-29	76.4	B-11	13.5	C-9	10.1	-	-	-	-	-	-	F7/F9=50/50
R-48	A-30	79.2	B-2	19.1	C-10	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F7=60/40
R-49	A-31	79.8	B-15	20.2	-	-	-	-	-	-	-	-	F1/F2=80/20
R-50	A-32	86.7	B-14	13.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F1/F7=50/50
R-51	A-33	92.4	B-12	15.9	C-4	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-52	A-33	93.5	B-13	14.8	C-4	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F2=80/20
R-53	A-33	78.4	B-13	14.8	C-19	6.5	D-4	0.3	-	-	-	-	F2/F8=90/10
R-54	A-34	90.1	B-6	17.3	C-18	2.6	-	-	-	-	-	-	F1/F5=60/40
R-55	A-35	83.5	B-13	14.8	C-5	1.7	-	-	-	-	-	-	F3/F7=50/50
R-56	A-35	80.7	B-17	17.6	C-10	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F7=50/50
R-57	A-36	81.5	B-1	18.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-58	A-36	86.1	B-7	11.1	C-1	1.8	D-5	1.0	-	-	-	-	F5/F7=30/70
R-59	A-36	80.2	B-22	17.7	C-16	2.1	-	-	-	-	-	-	F1/F8=80/20
R-60	A-36	79.9	B-22	17.7	C-1/C-16	1.2/1.2	-	-	-	-	-	-	F1/F7=60/40
R-61	A-37	85.4	B-16	12.7	C-2	1.9	-	-	-	-	-	-	F2/F8=95/5
R-62	A-38	81.2	B-6	17.3	C-13	1.5	-	-	-	-	-	-	F7/F9=60/40
R-63	A-39	85.4	B-14	13.3	C-19	1.3	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-64	A-40	87.3	B-21	11.7	C-13	1.0	-	-	-	-	-	-	F1/F8=50/50
R-65	A-41	82.7	B-6	17.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F7=100
R-66	A-42	87.8	B-9	10.0	C-1	1.8	D-3	0.4	-	-	-	-	F2/F8=50/50
R-67	A-43	85.1	B-2	11.6	C-17	2.3	D-5	1.0	-	-	H-2	0.1	F1/F5=60/40
R-68	A-44	79.2	B-4	18.9	C-12	1.9	-	-	-	-	-	-	F1/F2=70/30
R-69	A-45	86.8	B-15	12.1	C-10	1.1	-	-	-	-	-	-	F1/F8=70/30
R-70	A-45	79.3	B-20	19.6	C-10	1.1	-	-	-	-	-	-	F1/F7=60/40
R-71	A-46	85.2	B-14	13.2	C-7	1.6	-	-	-	-	-	-	F1/F4=70/30
R-72	A-47	83.5	B-13	14.8	C-4	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F8=50/50
R-73	A-48	80.7	B-6	17.3	C-14	2.0	-	-	-	-	-	-	F1/F2=80/20
R-74	A-49	84.0	B-10	13.7	C-17	2.3	-	-	-	-	-	-	F1/F8=60/40

[0472]

[表3-4]

表3 つづき	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		光酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤		溶剤
	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	化合物	含有量(%)	種類(質量比)
CR-1	A-3	76.0	-	-	C-12/C-18	12/12	-	-	-	-	-	-	F1/F9=70/30
CR-2	RA-1	78.3	B-2	19.1	C-4	2.6	-	-	-	-	-	-	F1/F2=70/30
CR-3	A-33	77.9	-	-	C-19	21.8	D-4	0.3	-	-	-	-	F1/F5=60/40
CR-4	RA-2	83.5	B-13	14.8	C-4	1.7	-	-	-	-	-	-	F1/F7=50/50
R-75	A-4	83.6	B-23	9.9	C-15	6.5	-	-	-	-	-	-	F1/F7=50/50
R-76	A-5	81.1	B-4	8.3	C-9	9.6	-	-	E-2	1.0	-	-	F1/F5=80/20
R-77	A-7	85.8	B-14	10.2	C-24	4.0	-	-	-	-	-	-	F1/F4=70/30
R-78	A-1	81.8	B-23	8.7	C-11	8.5	-	-	E-4	1.0	-	-	F1/F3=80/20
R-79	A-13/AX-2	82.1/1.0	B-5	8.4	C-9	8.5	-	-	-	-	-	-	F1/F2=75/25
R-80	A-9/AX-3	83.9/1.0	B-17	8.1	C-14	8.7	D-1	0.3	-	-	-	-	F1/F2=70/30
R-81	A-10 AX-2/AX-3	81.1 0.5/0.5	B-10	9.5	C-1	8.4	-	-	-	-	-	-	F1/F7=80/20
R-82	A-20/AX-4	82.1/1.0	B-16	9.0	C-5	7.9	-	-	-	-	-	-	F1/F4=70/30
R-83	A-50	80.2	B-9	10.7	C-20	9.1	-	-	-	-	-	-	F1/F2=70/30
R-84	A-51	77.0	B-14	13.2	C-9	9.8	-	-	-	-	-	-	F1/F8=50/50
R-85	A-52	82.7	B-2	8.5	C-1	8.8	-	-	-	-	-	-	F1/F2=80/20
R-86	A-53	81.7	B-11	9.9	C-11	8.4	-	-	-	-	-	-	F2/F8=95/5
R-87	A-54	87.7	B-3	12.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F2/F8=90/10
R-88	A-33/AX-1	82.3/1.0	B-10	10.2	C-19	6.5	-	-	-	-	-	-	F3/F7=40/60
R-89	A-36	88.4	B-23	10.6	-	-	-	-	E-3	1.0	-	-	F1/F3=80/20
R-90	A-42/AX-2	83.1/1.0	B-2	8.5	C-4	7.4	-	-	-	-	-	-	F1/F7=60/40
R-91	A-45	84.3	B-1	8.5	C-12	6.2	-	-	E-5	1.0	-	-	F1/F2=70/30
R-92	A-55	79.3	B-10	13.7	C-22	7.0	-	-	-	-	-	-	F1/F2/F4=70/20/10
R-93	A-56	82.1	B-8	10.2	C-21	7.7	-	-	-	-	-	-	F1/F7=60/40
R-94	A-57	81.0	B-13	10.7	C-16	8.3	-	-	-	-	-	-	F1/F4=70/30
R-95	A-5	83.9	B-16	9.6	C-23	6.5	-	-	-	-	-	-	F1/F2=80/20
R-96	A-3	83.3	B-24	12.6	C-11	4.1	-	-	-	-	-	-	F1/F2/F8=70/25/5
R-97	A-35	81.2	B-24	12.9	C-12	5.9	-	-	-	-	-	-	F1/F7=80/20

[0473] 〔パターン形成（１）：ＥＵＶ露光、アルカリ水溶液現像〕

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（樹脂組成物の組成については表３を参照。）に示す樹脂組成物を塗布し、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚

３０ｎｍのレジスト膜を形成した。

ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製、Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ、ＮＡ０．３、Ｑｕａｄｒｕｐｏｌ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ＝２０ｎｍであり、且つ、ライン：スペース＝１：１であるマスクを用いた。

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

[0474] 〔評価〕

＜Ａ値＞

レジスト組成物中に含まれる、全固形分由来成分の原子について、下記式（１）で求められるＥＵＶ光吸収パラメータであるＡ値を算出した。

一般式（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）

上記［Ｈ］、［Ｃ］、［Ｎ］、［Ｏ］、［Ｆ］、［Ｓ］、及び［Ｉ］は、レジスト組成物中に含まれる成分の構造及び含有量より計算した。

[0475] ＜ＬＷＲ評価（ｎｍ）＞

ライン幅が平均２０ｎｍのラインパターンを解像する時の最適露光量にて解像した２０ｎｍ（１：１）のラインアンドスペースのパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ（（株）日立製作所Ｓ－９３８０ＩＩ））を使用してパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを３σで評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。評価結果を下記表４に示す。値が小さいほど良好な性能であることを

示す。なお、ＬＷＲ（ｎｍ）は、４．０ｎｍ以下が好ましく、３．６ｎｍ以下がより好ましく、３．２ｎｍ以下が更に好ましい。

[0476] ＜限界パターン幅（ｎｍ）＞

露光量を変化させながら、ラインアンドスペースパターンのライン幅を測定した。この際、１０μｍ四方にわたりパターンが倒れることなく解像している最小のライン幅を、限界パターン幅とした。この値が小さいほど、パターン倒れのマージンが広く、性能良好であることを示す。評価結果を下記表４に示す。

[0477]

[表4-1]

(表4) 樹脂組成物	評価結果			備考
	A値	LWR	限界パターン幅	
R−1	0.135	3.0	18	実施例
R−2	0.131	3.6	19	実施例
R−3	0.133	3.5	19	実施例
R−4	0.139	3.1	18	実施例
R−5	0.136	3.2	18	実施例
R−6	0.141	3.0	18	実施例
R−7	0.143	3.1	18	実施例
R−8	0.156	2.9	18	実施例
R−9	0.157	2.9	18	実施例
R−10	0.151	3.0	18	実施例
R−11	0.151	3.0	18	実施例
R−12	0.156	2.9	18	実施例
R−13	0.156	2.9	18	実施例
R−14	0.155	2.9	18	実施例
R−15	0.157	2.9	18	実施例
R−16	0.167	2.8	18	実施例
R−17	0.168	2.8	18	実施例
R−18	0.162	2.9	18	実施例
R−19	0.166	2.9	18	実施例
R−20	0.149	3.0	18	実施例
R−21	0.147	3.0	18	実施例
R−22	0.172	2.8	18	実施例
R−23	0.181	2.8	18	実施例
R−24	0.165	3.4	19	実施例
R−25	0.137	3.5	19	実施例
R−26	0.136	3.2	18	実施例
R−27	0.162	3.0	18	実施例
R−28	0.166	3.5	19	実施例
R−29	0.131	3.8	20	実施例
R−30	0.147	3.4	19	実施例
R−31	0.159	2.9	18	実施例
R−32	0.160	2.9	18	実施例
R−33	0.146	3.0	18	実施例
R−34	0.151	3.0	18	実施例
R−35	0.162	3.3	19	実施例
R−36	0.144	3.0	18	実施例

[0478]

[表4-2]

（表4つづき）樹脂組成物	評価結果			備考
	A値	LWR	限界パターン幅	
R−37	0.158	3.0	18	実施例
R−38	0.133	3.4	19	実施例
R−39	0.130	3.6	19	実施例
R−40	0.134	3.5	19	実施例
R−41	0.193	2.8	18	実施例
R−42	0.161	2.9	18	実施例
R−43	0.171	2.9	18	実施例
R−44	0.170	2.9	18	実施例
R−45	0.142	3.0	18	実施例
R−46	0.138	3.1	18	実施例
R−47	0.138	3.2	18	実施例
R−48	0.162	2.9	18	実施例
R−49	0.154	3.6	19	実施例
R−50	0.183	3.4	19	実施例
CR−1	0.143	4.3	23	比較例
CR−2	0.128	4.4	22	比較例
R−75	0.159	2.8	18	実施例
R−76	0.148	2.9	18	実施例
R−77	0.164	2.9	18	実施例
R−78	0.136	3.0	18	実施例
R−79	0.136	3.1	18	実施例
R−80	0.148	3.0	18	実施例
R−81	0.176	2.9	18	実施例
R−82	0.167	3.3	19	実施例
R−83	0.131	3.4	19	実施例
R−84	0.139	3.1	18	実施例
R−85	0.145	3.6	19	実施例
R−86	0.140	3.0	18	実施例
R−87	0.132	3.4	19	実施例
R−95	0.148	3.3	19	実施例
R−96	0.143	2.8	18	実施例

[0479] 実施例のレジスト組成物は、解像性に優れ、また形成されるパターンは、

ＬＷＲ性能に優れることが明らかである。

また、各実施例の対比から、レジスト組成物が、下記条件１及び条件２の少なくとも一方（好ましくは両方）を満たす場合、解像性がより優れ、また形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れることが明らかである。

条件１：レジスト組成物が、上述した一般式（２）～（６）のいずれかで表される繰り返し単位を１種以上含み、且つ、フッ素原子を含む（好ましくは、フッ素原子を有する繰り返し単位の含有量が、樹脂中の全繰り返し単位に対して１５モル％以上である）酸分解性樹脂を含む。

条件２：Ａ値の値が、０．１３５以上である。

[0480] また、各実施例の対比から、レジスト組成物が、光酸発生剤として化合物（Ｉ）又は化合物（ＩＩ）を含み、且つ、化合物（Ｉ）から発生する酸である化合物ＰＩ及び化合物（ＩＩ）から発生する酸である化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１と酸解離定数ａ２の差が２．０以上である場合、形成されるパターンは、ＬＷＲ性能により優れることが明らかである。

[0481] 〔パターン形成（２）：ＥＵＶ露光、有機溶剤現像〕

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に示す樹脂組成物（樹脂組成物の組成については表３を参照。）を塗布し、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚３０ｎｍのレジスト膜を形成した。

ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製、Ｍｉｃｒｏ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｔｏｏｌ、ＮＡ０．３、Ｑｕａｄｒｕｐｏｌ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ＝２０ｎｍであり、且つ、ライン：スペース＝１：１であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を９０℃で６０秒間ベークした後、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。

得られたネガ型のパターンに対して、上述した〔パターン形成（１）：ＥＵＶ露光、アルカリ溶剤現像〕で得られたポジ型のパターンで実施した＜ＬＷＲ評価（ｎｍ）＞及び＜限界パターン幅（ｎｍ）＞を実施した。評価結果を下記表５に示す。なお、ＬＷＲ（ｎｍ）は、４．０ｎｍ以下が好ましく、３．６ｎｍ以下がより好ましく、３．２ｎｍ以下が更に好ましい。

[0482] [表5]

（表5） 樹脂組成物	評価結果			備考
	A値	LWR	限界パターン幅	
R－51	0.138	3.0	19	実施例
R－52	0.133	3.3	20	実施例
R－53	0.134	3.3	20	実施例
R－54	0.148	3.0	19	実施例
R－55	0.141	3.0	19	実施例
R－56	0.138	3.1	19	実施例
R－57	0.141	3.0	19	実施例
R－58	0.141	3.0	19	実施例
R－59	0.138	3.0	19	実施例
R－60	0.137	3.0	19	実施例
R－61	0.143	3.3	20	実施例
R－62	0.131	3.4	20	実施例
R－63	0.137	3.2	19	実施例
R－64	0.142	3.2	19	実施例
R－65	0.145	3.0	19	実施例
R－66	0.133	3.6	20	実施例
R－67	0.138	3.1	19	実施例
R－68	0.170	2.9	19	実施例
R－69	0.145	3.0	19	実施例
R－70	0.147	3.2	19	実施例
R－71	0.160	2.9	19	実施例
R－72	0.135	3.6	20	実施例
R－73	0.169	3.4	20	実施例
R－74	0.134	3.3	20	実施例
CR－3	0.135	4.4	24	比較例
CR－4	0.128	4.5	23	比較例
R－88	0.136	3.1	19	実施例
R－89	0.143	3.1	19	実施例
R－90	0.133	3.4	20	実施例
R－91	0.146	3.0	19	実施例
R－92	0.137	3.3	20	実施例
R－93	0.137	3.1	19	実施例
R－94	0.149	3.0	19	実施例
R－97	0.141	2.9	19	実施例

[0483] 実施例のレジスト組成物は、解像性に優れ、また形成されるパターンは、ＬＷＲ性能に優れることが明らかである。

また、各実施例の対比から、レジスト組成物が、下記条件１及び条件２の少なくとも一方（好ましくは両方）を満たす場合、解像性がより優れ、また形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れることが明らかである。

条件１：レジスト組成物が、上述した一般式（２）～（６）のいずれかで表される繰り返し単位を１種以上含み、且つ、フッ素原子を含む（好ましくは、フッ素原子を有する繰り返し単位の含有量が、樹脂中の全繰り返し単位に対して１５モル％以上である）酸分解性樹脂を含む。

条件２：Ａ値の値が、０．１３５以上である。

また、各実施例の対比から、レジスト組成物が、光酸発生剤として化合物（Ｉ）又は化合物（ＩＩ）を含み、且つ、化合物（Ｉ）から発生する酸である化合物ＰＩ及び化合物（ＩＩ）から発生する酸である化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１と酸解離定数ａ２の差が２．０以上である場合、形成されるパターンは、ＬＷＲ性能により優れることが明らかである。

[0484] 〔パターン形成（３）：ＥＢ（電子線）露光、アルカリ水溶液現像〕

表６に示す樹脂組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布した。次いで、ホットプレート上で１２０℃、９０秒間加熱乾燥を行い、膜厚３５ｎｍのレジスト膜を形成した。

電子線照射装置（（株）日立製作所製ＨＬ７５０、加速電圧５０ｋｅＶ）を用い、得られたレジスト膜に対して線幅２４ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンの６％ハーフトーンマスクを通して電子線照射を行った。照射後、直ぐにホットプレート上で１１０℃、６０秒間加熱した。更に、濃度２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて２３℃で６０秒間現像し、３０秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥してポジ型パターンを得た。得られたポジ型のパターンに対して、上述した〔パターン形成（１）：ＥＵＶ露光、アルカリ溶剤現像〕で得られたポジ型のパタ

ーンで実施した＜ＬＷＲ評価（ｎｍ）＞及び＜限界パターン幅（ｎｍ）＞を実施した。評価結果を下記表６に示す。なお、ＬＷＲ（ｎｍ）は、４．０ｎｍ以下が好ましく、３．６ｎｍ以下がより好ましく、３．２ｎｍ以下が更に好ましい。

[0485] [表6]

（表6） 樹脂組成物	評価結果			備考
	A値	LWR	限界パターン幅	
R−1	0.135	3.1	19	実施例
R−3	0.133	3.5	20	実施例
R−6	0.141	3.0	19	実施例
R−7	0.143	3.1	19	実施例
R−10	0.151	3.0	19	実施例
R−12	0.156	2.9	19	実施例
R−13	0.156	2.9	19	実施例
R−17	0.168	2.9	19	実施例
R−23	0.181	2.9	19	実施例
R−25	0.137	3.6	20	実施例
R−28	0.166	3.4	20	実施例
R−32	0.160	3.0	19	実施例
R−35	0.167	3.3	20	実施例
R−46	0.138	3.2	19	実施例
R−48	0.162	2.9	19	実施例
R−50	0.183	3.5	20	実施例
CR−1	0.143	4.4	24	比較例
CR−2	0.128	4.5	24	比較例
R−75	0.159	2.9	19	実施例
R−78	0.136	3.1	19	実施例
R−80	0.148	3.1	19	実施例
R−82	0.167	3.3	20	実施例
R−87	0.132	3.3	20	実施例
R−96	0.143	2.9	19	実施例

[0486] 実施例のレジスト組成物は、解像性に優れ、また形成されるパターンは、ＬＷＲ性能に優れることが明らかである。

また、各実施例の対比から、レジスト組成物が、下記条件１及び条件２の少なくとも一方（好ましくは両方）を満たす場合、解像性がより優れ、また

形成されるパターンのＬＷＲ性能がより優れることが明らかである。

条件１：レジスト組成物が、上述した一般式（２）～（６）のいずれかで表される繰り返し単位を１種以上含み、且つ、フッ素原子を含む（好ましくは、フッ素原子を有する繰り返し単位の含有量が、樹脂中の全繰り返し単位に対して１５モル％以上である）酸分解性樹脂を含む。

条件２：Ａ値の値が、０．１３５以上である。

[0487] また、各実施例の対比から、レジスト組成物が、光酸発生剤として化合物（Ｉ）又は化合物（ＩＩ）を含み、且つ、化合物（Ｉ）から発生する酸である化合物ＰＩ及び化合物（ＩＩ）から発生する酸である化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１と酸解離定数ａ２の差が２．０以上である場合、形成されるパターンは、ＬＷＲ性能により優れることが明らかである。

請求の範囲

[請求項1] 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、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

下記式（１）で求められるＡ値が０．１３０以上であり、且つ、

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）～下記化合物（ＩＩＩ）からなる群より選ばれる１種以上を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

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）

式（１）中、［Ｈ］は、前記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、前記全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、［Ｃ］は、前記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、前記全固形分由来の炭素原子のモル比率を表し、［Ｎ］は、前記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、前記全固形分由来の窒素原子のモル比率を表し、［Ｏ］は、前記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、前記全固形分由来の酸素原子のモル比率を表し、［Ｆ］は、前記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、前記全固形分由来のフッ素原子のモル比率を表し、［Ｓ］は、前記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、前記全固形分由来の硫黄原子のモル比率を表し、［Ｉ］は、前記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、前記全固形分由来のヨウ素原子のモル比率を表す。

化合物（Ｉ）：下記構造部位Ｘと下記構造部位Ｙとを各々１つずつ

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

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

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

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

但し、化合物（ＩＩ）は、下記条件ＩＩを満たす。

条件ＩＩ：前記化合物（ＩＩ）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ＰＩＩ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（ＩＩＩ）：前記構造部位Ｘを２つ以上と、下記構造部位Ｚとを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、前記構造部位Ｘに由来する前記第１の酸性部位を２つ以上と前記構造部位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2] 前記化合物ＰＩ及び前記化合物ＰＩＩにおいて、前記酸解離定数ａ１と前記酸解離定数ａ２との差が２．０以上である、請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 前記化合物ＰＩ及び前記化合物ＰＩＩにおいて、前記酸解離定数ａ２が２．０以下である、請求項１又は２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記Ａ値の値が、０．１３５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] 前記樹脂が、酸の作用により極性が増大する樹脂を含む、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。

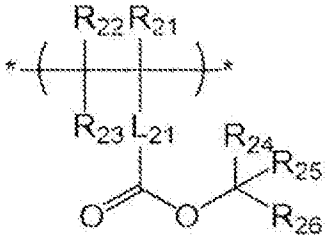
[請求項6] 前記酸の作用により極性が増大する樹脂が、酸分解性基を有する繰り返し単位を含み、且つ、フッ素原子を含む、請求項５に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項7] 前記酸分解性基を有する繰り返し単位は、酸の作用により分解してカルボキシ基を生じる基、及び酸の作用により分解してフェノール性水酸基を生じる基からなる群より選ばれる酸分解性基を有する、請求項６に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

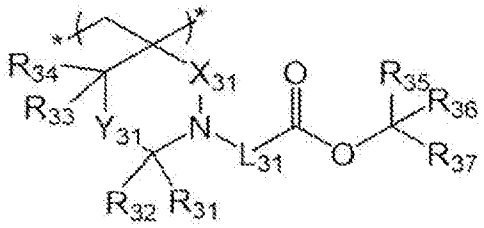
[請求項8] 前記酸分解性基を有する繰り返し単位が、下記一般式（２）～（６

）で表される繰り返し単位から選ばれる１種以上を含む、請求項６又は７に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

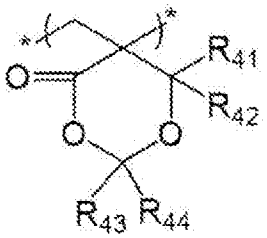
[化1]



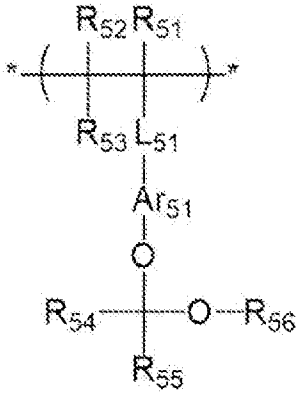
(2)



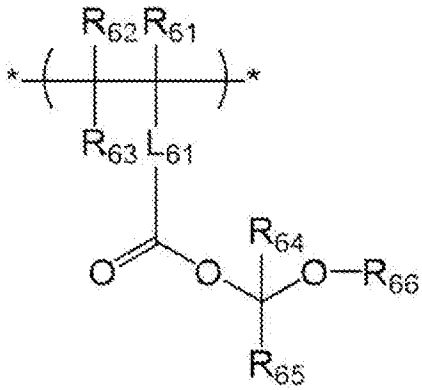
(3)



(4)



(5)



(6)

一般式（２）中、R_{21}、R_{22}、及びR_{23}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はフッ素原子を有していてもよいアルコキシカルボニル基を表す。L_{21}

は、単結合、又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。R_{24}～R_{26}は、それぞれ独立に、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、R_{24}～R_{26}のうち２つが互いに結合して環を形成してもよい。

一般式（３）中、R_{31}～R_{34}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。但し、R_{31}及びR_{32}のうち少なくとも一方は、有機基を表す。X_{31}は、－ＣＯ－、－ＳＯ－、又は－SO_2－を表す。Y_{31}は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、又は－NR_{38}－を表す。R_{38}は、水素原子又は有機基を表す。L_{31}は、単結合、又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。R_{35}～R_{37}は、それぞれ独立に、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、R_{35}～R_{37}のうち２つが互いに結合して環を形成してもよい。

一般式（４）中、R_{41}及びR_{42}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。R_{43}及びR_{44}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、R_{43}とR_{44}とは、互いに結合して環を形成してもよい。

一般式（５）中、R_{51}、R_{52}、及びR_{53}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はフ

ッ素原子を有していてもよいアルコキシカルボニル基を表す。L_{51}は、単結合又は２価の連結基を表す。Ar_{51}は、芳香環基を表す。R_{54}～R_{56}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。なお、R_{55}とR_{56}とは、互いに結合して環を形成してもよい。また、Ar_{51}は、R_{53}又はR_{54}と結合して環を形成してもよい。

一般式（６）中、R_{61}、R_{62}、及びR_{63}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はフッ素原子を有していてもよいアルコキシカルボニル基を表す。L_{61}は、単結合、又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。R_{64}及びR_{65}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。R_{66}は、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、アリール基、フッ素原子を有していてもよいアラルキル基、又はフッ素原子を有していてもよいアルケニル基を表す。但し、R_{64}～R_{66}のうち少なくとも１つはフッ素原子を含む基である。なお、R_{65}とR_{66}とは、互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項9] 前記酸分解性基を有する繰り返し単位が、前記一般式（２）で表される繰り返し単位、及び前記一般式（３）で表される繰り返し単位から選ばれる１種以上を含む、請求項８に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項10] 前記酸の作用により極性が増大する樹脂が、フッ素原子を有する繰り返し単位を含み、前記フッ素原子を有する繰り返し単位の合計含有量が、前記酸の作用により極性が増大する樹脂中の全繰り返し単位に対して１５モル％以上である、請求項５～９のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項11] 前記酸の作用により極性が増大する樹脂を２種以上含み、前記樹脂の１種以上が極性基を含む繰り返し単位を含み、前記樹脂の１種以上が極性基を含む繰り返し単位を実質的に含まない、請求項１～１０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12] 更に、前記酸の作用により極性が増大する樹脂とは異なるその他の樹脂を含む、請求項５～１０のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項13] 前記その他の樹脂が、アルカリ溶液により極性が増大する繰り返し単位を含む、請求項１２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項14] 前記その他の樹脂が、酸により分解しない炭素数５以上の炭化水素基を有する繰り返し単位を含む、請求項１２又は１３に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項15] 請求項１～１４のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、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ＥＵＶ光で露光する工程と、

前記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と、

を有するパターン形成方法。

[請求項16] 請求項１５に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/001293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F20/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i
FI: G03F7/004503A, G03F7/039601, G03F7/038601, C08F20/10, G03F7/20503, G03F7/20521, G03F7/004501
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)
Int.Cl. C08F20/10, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
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.
Y	JP 2014-149409 A (FUJIFILM CORPORATION) 21.08.2014 (2014-08-21), claims, examples, paragraphs [0048], [0073], [0165]	1-16
Y	WO 2018/193954 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 25.10.2018 (2018-10-25), claims, examples	1-16
Y	JP 2018-194623 A (FUJIFILM CORPORATION) 06.12.2018 (2018-12-06), claims, examples	12-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05.03.2020	24.03.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/001293

JP 2014-149409 A	21.08.2014	US 2015/0331314 A1 claims, examples, paragraphs [0149], [0182], [0286] WO 2014/119698 A1 TW 201435505 A KR 10-2015-0103195 A
WO 2018/193954 A1	25.10.2018	KR 10-2019-0124316 A TW 201843525 A
JP 2018-194623 A	06.12.2018	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/001293

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 20/10(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i
FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/038 601; C08F20/10; G03F7/20 503; G03F7/20 521; G03F7/004 501

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））

C08F20/10; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

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
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、実施例、［0048］、［0073］、［0165］	1-16
Y	WO 2018/193954 A1（富士フイルム株式会社）25.10.2018（2018-10-25） 請求の範囲、実施例	1-16
Y	JP 2018-194623 A（富士フイルム株式会社）06.12.2018（2018-12-06） 特許請求の範囲、実施例	12-14

☐ 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
05.03.2020	24.03.2020

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）
川口　真隆 2H 3809
電話番号 03-3581-1101 内線 3231

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/001293

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-149409 A	21.08.2014	US 2015/0331314 A1 Claims, Examples,[0149], [0182],[0286] WO 2014/119698 A1 TW 201435505 A KR 10-2015-0103195 A	
WO 2018/193954 A1	25.10.2018	KR 10-2019-0124316 A TW 201843525 A	
JP 2018-194623 A	06.12.2018	（ファミリーなし）	