

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7358627号

(P7358627)

(45)発行日 令和5年10月10日(2023.10.10)

(24)登録日 令和5年9月29日(2023.9.29)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

G 0 3 F 7/039(2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

C 0 9 K 3/00 (2006.01)

C 0 9 K 3/00 K

C 0 7 D 307/00 (2006.01)

C 0 7 D 307/00

C 0 7 D 309/30 (2006.01)

C 0 7 D 309/30 D

請求項の数 17 (全155頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-511859(P2022-511859)

(86)(22)出願日 令和3年3月17日(2021.3.17)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/010954

(87)国際公開番号 WO2021/200178

(87)国際公開日 令和3年10月7日(2021.10.7)

審査請求日 令和4年9月14日(2022.9.14)

(31)優先権主張番号 特願2020-65184(P2020-65184)

(32)優先日 令和2年3月31日(2020.3.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目2番30号

(74)代理人 110002505

弁理士法人航栄事務所

(72)発明者 福▲崎▼ 英治

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

(72)発明者 三好 太郎

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

審査官 高橋 純平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び化合物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

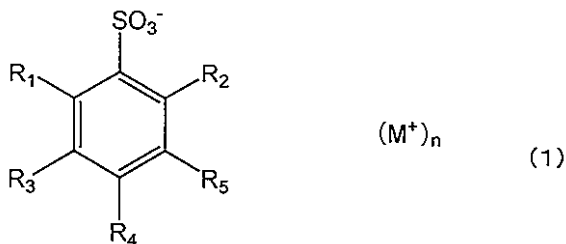
下記(A)及び(B)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(A) 酸の作用により極性が増大する樹脂

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、下記一般式(1)

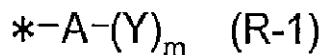
で表される化合物

【化1】



一般式(1)中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、下記一般式(R-1)で表される基を表す。 $(M^\pm)_n$ は、カチオン部を表す。 n は2以上の整数を表す。

【化 2】



一般式 (R-1) 中、A は単結合又は (m+1) 価の連結基を表す。

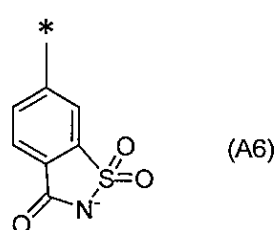
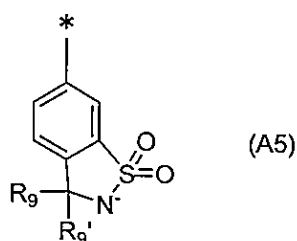
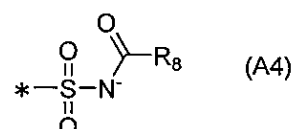
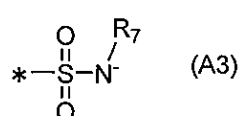
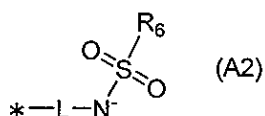
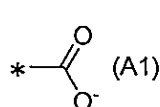
Y は、それぞれ独立に下記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

m は 1 以上の整数を表す。

m が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

* は、ベンゼン環への結合手を表す。

【化 3】



式 (A1) ~ (A6) 中、* は A への結合手を表す。

式 (A2) 中、R₆ は、炭素原子を有する置換基を表す。式 (A2) の SO₂ における硫黄原子は、R₆ 中の前記炭素原子と結合する。また、R₆ は、A 又は L と互いに結合して環を形成してもよい。

L は、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は 2 価の芳香族基を表す。

式 (A3) 中、R₇ は、炭素原子を有する置換基を表す。式 (A3) の N⁺ は、R₇ 中の前記炭素原子と結合する。また、R₇ は、A と互いに結合して環を形成してもよい。

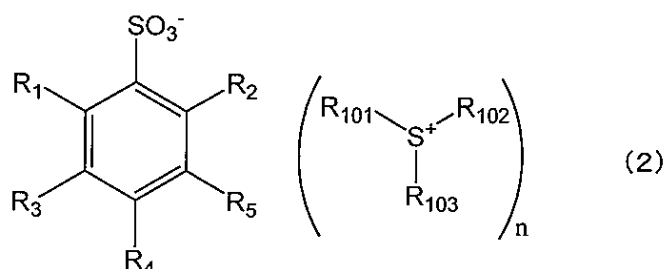
式 (A4) 中、R₈ は、炭素原子を有する置換基を表す。式 (A4) のカルボニル結合における炭素原子は、R₈ 中の前記炭素原子と結合する。また、R₈ は、A と互いに結合して環を形成してもよい。

式 (A5) 中、R₉、及び R₉' は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₉、及び R₉' は互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 2】

前記化合物 (B) が、下記一般式 (2) で表される化合物である、請求項 1 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 4】



10

20

30

40

50

一般式(2)中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、前記一般式(R-1)で表される基を表す。

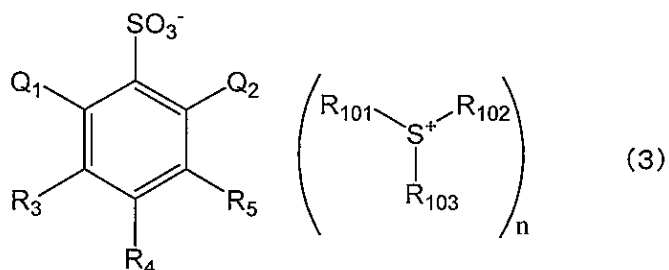
$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は2以上の整数を表す。複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【請求項3】

前記一般式(2)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される化合物である、請求項2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化5】



一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に置換基を表す。

$R_3 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_3 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、前記一般式(R-1)で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は2以上の整数を表す。複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【請求項4】

前記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ独立に脂肪族炭化水素環基、アリール基、又はヘテロアリール基である、請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

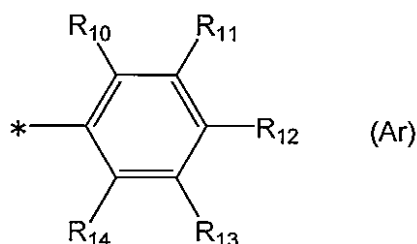
【請求項5】

前記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれアリール基である、請求項3又は4に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】

前記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ下記一般式(Ar)で表される基である、請求項3～5のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化6】



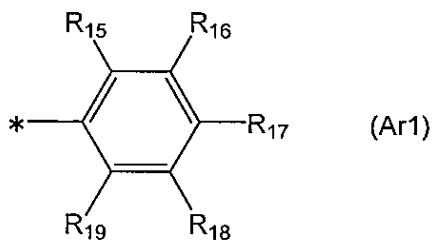
一般式(Ar)中、 $R_{10} \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つは、極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基である。

*は、一般式(3)におけるベンゼン環への結合手を表す。

【請求項 7】

前記一般式 (3) 中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ下記一般式 (Ar1) で表される基である、請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 7】



10

一般式 (Ar1) 中、 $R_{15} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{15} \sim R_{19}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基 X を表す。

*は、一般式 (3) におけるベンゼン環への結合手を表す。

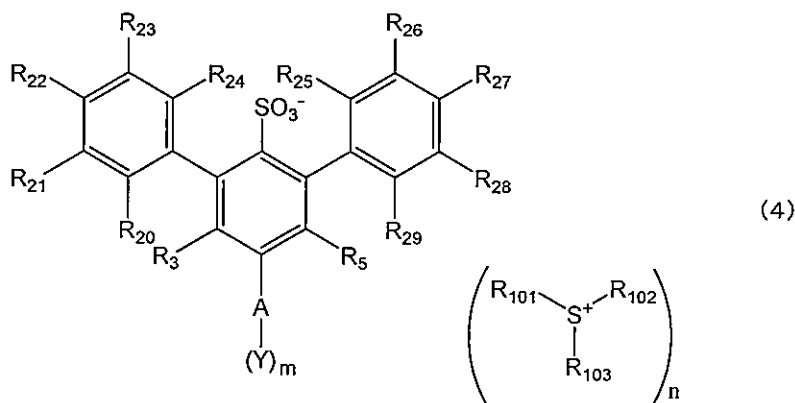
置換基 X：ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

20

【請求項 8】

前記化合物 (B) が、下記一般式 (4) で表される化合物である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 8】



30

一般式 (4) 中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に前記式 (A1)～(A6) のいずれかで表される基を表す。

m は 1 以上の整数を表す。

m が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

40

$R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つは下記置換基 X を表す。

$R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基 X を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は 2 以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

置換基 X：ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基

50

、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

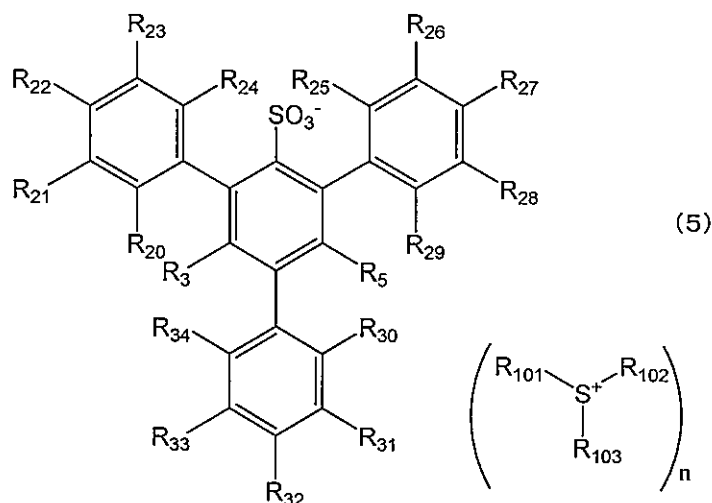
【請求項 9】

前記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物における前記一般式 (R-1) 中の A、及び前記一般式 (4) 中の A が 2 価の芳香族基である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記一般式 (4) で表される化合物が、下記一般式 (5) で表される化合物である、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。

【化 9】



一般式 (5) 中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

$R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つは下記置換基 X を表す。

$R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基 X を表す。

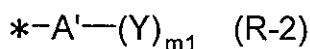
$R_{30} \sim R_{34}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{30} \sim R_{34}$ のうち少なくとも一つは、下記一般式 (R-2) で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は 2 以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

置換基 X：ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

【化 10】



一般式 (R-2) 中、 A' は単結合又は $(m1 + 1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に前記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

$m1$ は 1 以上の整数を表す。

$m1$ が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

*は、一般式（５）におけるベンゼン環への結合手を表す。

【請求項１１】

前記一般式（５）中、A'が単結合又はメチレン基である、請求項１０に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項１２】

前記一般式（１）～（５）中、nが２である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項１３】

フォトリソマスク製造用である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項１４】

請求項１～１３のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

【請求項１５】

請求項１～１３のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、前記レジスト膜を露光する露光工程と、露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法。

【請求項１６】

請求項１５に記載のパターン形成方法を用いて作製されたフォトリソマスク。

【請求項１７】

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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

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

【背景技術】

【０００２】

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

【０００３】

また、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線（EB）、X線及び極紫外線（EUV）等を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。これに伴い、各種の放射線に有効に感応し、感度及び解像度に優れた化学増幅型レジスト組成物が開発されている。

【０００４】

例えば、特許文献１には、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大

10

20

30

40

50

させる基を有する樹脂、及び活性光線または放射線の照射により、スルホン酸を発生する特定の一般式で表される化合物、を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物が記載されている。

【0005】

また、特許文献2には、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、特定の式で表される化合物とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】日本国特開平9-258435号公報

国際公開第2020/045534号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、近年、形成されるパターンの更なる微細化などにより、超微細（特に、線幅又はスペース幅が30nm以下）のパターン形成方法において、LWR（Line width roughness）、解像力をより向上でき、現像欠陥をより低減できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が求められている。

【0008】

本発明の課題は、超微細（特に、線幅又はスペース幅が30nm以下）のパターン形成において、ラフネス性能の向上、解像力の向上、及び現像欠陥の低減を高次元で鼎立可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の別の課題は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いた感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、フォトリソマスク、電子デバイスの製造方法、及び化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らの検討により、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物におけ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として、ベンゼンスルホン酸アニオンに更に特定のアニオン構造を有する化合物を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成したものである。

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

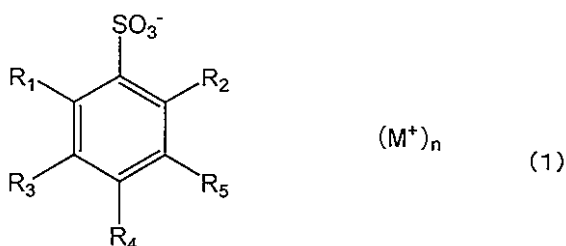
<1>

下記（A）及び（B）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（A）酸の作用により極性が增大する樹脂

（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、下記一般式（1）で表される化合物

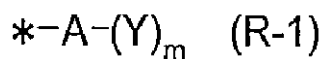
【化1】



一般式（1）中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、下記一般式（R-1）で表される基を表す。 $(M^\pm)_n$ は、カチ

オン部を表す。 n は2以上の整数を表す。

【化2】



一般式(R-1)中、 A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

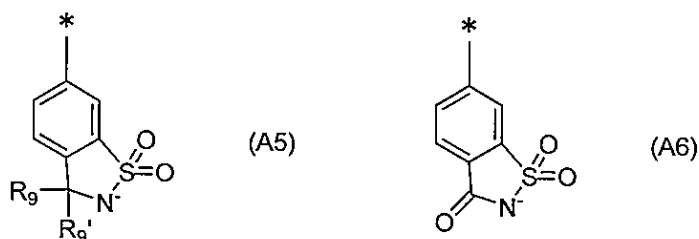
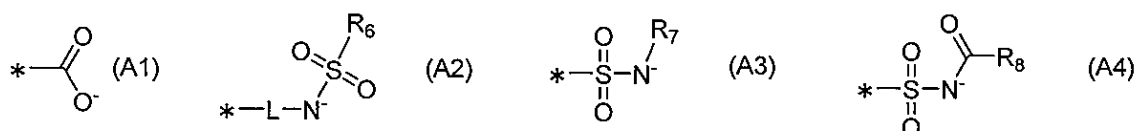
Y は、それぞれ独立に下記式(A1)～(A6)のいずれかで表される基を表す。

m は1以上の整数を表す。

m が2以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

$*$ は、ベンゼン環への結合手を表す。

【化3】



式(A1)～(A6)中、 $*$ はAへの結合手を表す。

式(A2)中、 R_6 は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A2)の SO_2 における硫黄原子は、 R_6 中の上記炭素原子と結合する。また、 R_6 は、A又はLと互いに結合して環を形成してもよい。

Lは、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は2価の芳香族基を表す。

式(A3)中、 R_7 は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A3)の N^+ は、 R_7 中の上記炭素原子と結合する。また、 R_7 は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

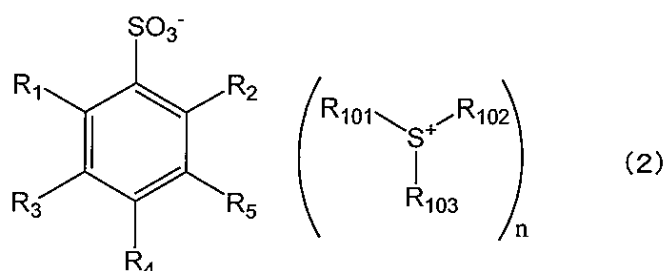
式(A4)中、 R_8 は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A4)のカルボニル結合における炭素原子は、 R_8 中の上記炭素原子と結合する。また、 R_8 は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A5)中、 R_9 、及び R_9' は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 R_9 、及び R_9' は互いに結合して環を形成してもよい。

<2>

上記化合物(B)が、下記一般式(2)で表される化合物である、<1>に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化4】



10

20

30

40

50

一般式(2)中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、上記一般式(R-1)で表される基を表す。

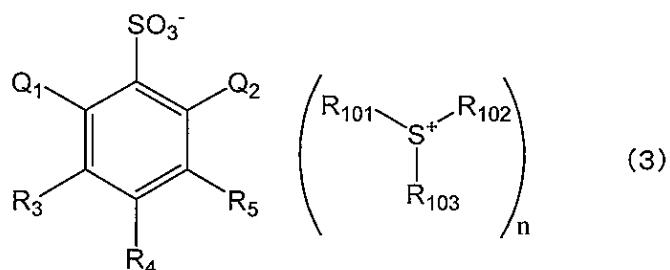
$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は2以上の整数を表す。複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

<3>

上記一般式(2)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される化合物である、<2>に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化5】



一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に置換基を表す。

$R_3 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_3 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、上記一般式(R-1)で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は2以上の整数を表す。複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

<4>

上記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ独立に脂肪族炭化水素環基、アリール基、又はヘテロアリール基である、<3>に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

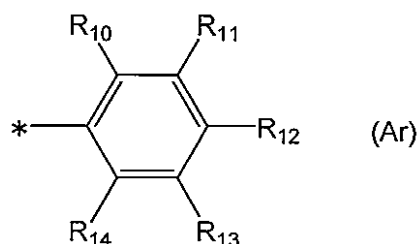
<5>

上記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれアリール基である、<3>又は<4>に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

<6>

上記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ下記一般式(Ar)で表される基である、<3>～<5>のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化6】



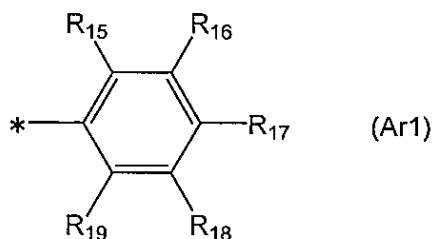
一般式(Ar)中、 $R_{10} \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つは、極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基である。

*は、一般式(3)におけるベンゼン環への結合手を表す。

<7>

上記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ下記一般式(Ar1)で表される基である、 $\langle 3 \rangle \sim \langle 5 \rangle$ のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化7】



10

一般式(Ar1)中、 $R_{15} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{15} \sim R_{19}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基Xを表す。

*は、一般式(3)におけるベンゼン環への結合手を表す。

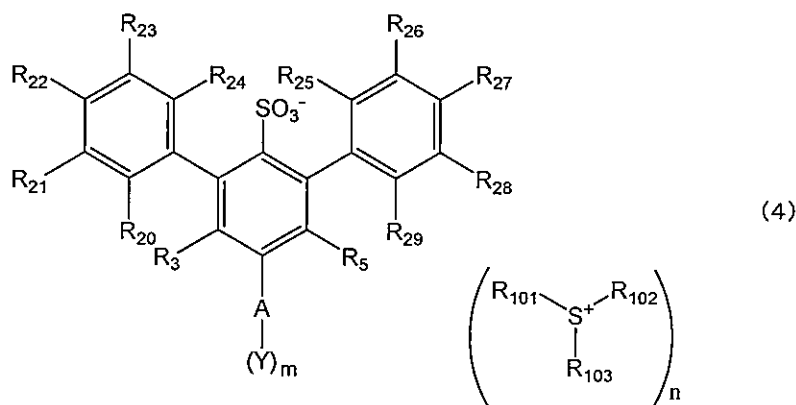
置換基X：ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

$\langle 8 \rangle$

上記化合物(B)が、下記一般式(4)で表される化合物である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 7 \rangle$ 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。

20

【化8】



30

一般式(4)中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

Aは単結合又は(m+1)価の連結基を表す。

Yは、それぞれ独立に上記式(A1)～(A6)のいずれかで表される基を表す。

mは1以上の整数を表す。

mが2以上の整数を表す場合、複数のYは、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

40

$R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つは下記置換基Xを表す。

$R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基Xを表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

nは2以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

置換基X：ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基

50

、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

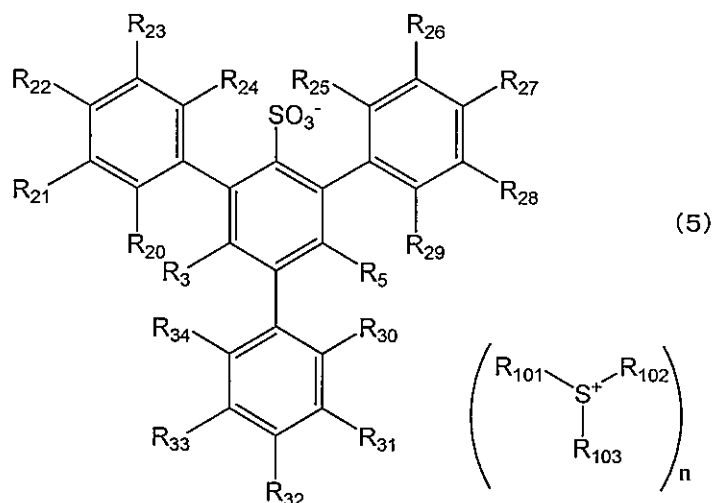
< 9 >

上記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物における上記一般式 (R-1) 中の A、及び上記一般式 (4) 中の A が 2 価の芳香族基である、< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 10 >

上記一般式 (4) で表される化合物が、下記一般式 (5) で表される化合物である、< 8 > に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 9】



一般式 (5) 中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

$R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つは下記置換基 X を表す。

$R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基 X を表す。

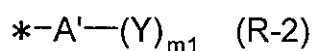
$R_{30} \sim R_{34}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{30} \sim R_{34}$ のうち少なくとも一つは、下記一般式 (R-2) で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は 2 以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

置換基 X：ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

【化 10】



一般式 (R-2) 中、 A' は単結合又は $(m1 + 1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に上記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

$m1$ は 1 以上の整数を表す。

$m1$ が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

$*$ は、一般式 (5) におけるベンゼン環への結合手を表す。

< 1 1 >

上記一般式（５）中、 A' が単結合又はメチレン基である、< 1 0 > に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 1 2 >

上記一般式（１）～（５）中、 n が２である、< 1 > ～< 1 1 > 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。

< 1 3 >

フォトリソ製造用である、< 1 > ～< 1 2 > 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。

< 1 4 >

< 1 > ～< 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を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

< 1 5 >

< 1 > ～< 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を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、上記レジスト膜を露光する露光工程と、露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法。

< 1 6 >

< 1 5 > に記載のパターン形成方法を用いて作製されたフォトリソ。

< 1 7 >

< 1 5 > 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。

本発明は、上記< 1 > ～< 1 7 > に係る発明であるが、以下、それ以外の事項（例えば、下記〔１〕～〔１９〕）についても記載している。

【 0 0 1 0 】

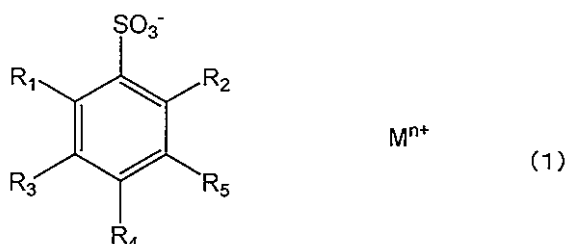
〔 １ 〕

下記（Ａ）及び（Ｂ）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（Ａ）酸の作用により極性が増大する樹脂

（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、下記一般式（１）で表される化合物

【化１】

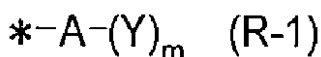


【 0 0 1 1 】

一般式（１）中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、下記一般式（Ｒ－１）で表される基を表す。 M^{n+} は、カチオン部を表す。 n は２以上の整数を表す。

【 0 0 1 2 】

【化２】



【 0 0 1 3 】

一般式（Ｒ－１）中、 A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に下記式（Ａ１）～（Ａ６）のいずれかで表される基を表す。

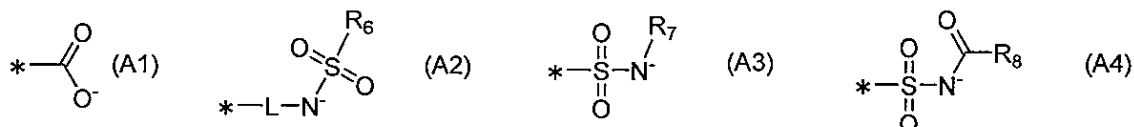
mは1以上の整数を表す。

mが2以上の整数を表す場合、複数のYは、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

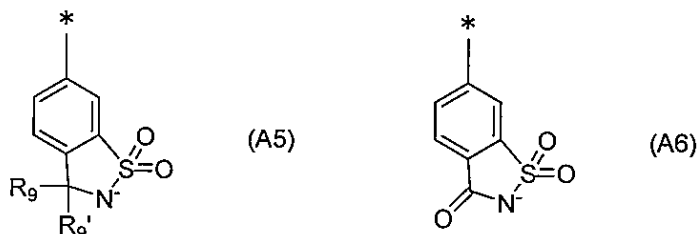
*は、ベンゼン環への結合手を表す。

【0014】

【化3】



10



【0015】

20

式(A1)～(A6)中、*はAへの結合手を表す。

式(A2)中、R₆は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A2)のSO₂における硫黄原子は、R₆中の上記炭素原子と結合する。また、R₆は、A又はLと互いに結合して環を形成してもよい。

Lは、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は2価の芳香族基を表す。

式(A3)中、R₇は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A3)のN⁺は、R₇中の上記炭素原子と結合する。また、R₇は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A4)中、R₈は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A4)のカルボニル結合における炭素原子は、R₈中の上記炭素原子と結合する。また、R₈は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

30

式(A5)中、R₉、及びR₉'は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₉、及びR₉'は互いに結合して環を形成してもよい。

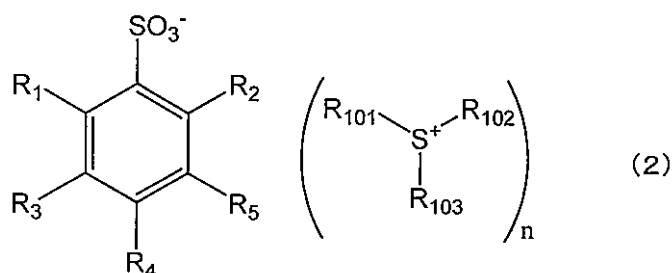
【0016】

[2]

上記化合物(B)が、下記一般式(2)で表される化合物である、[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0017】

【化4】



40

【0018】

一般式(2)中、R₁～R₅は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₁～R₅のうち少なくとも一つは、上記一般式(R-1)で表される基を表す。

50

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は2以上の整数を表す。複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

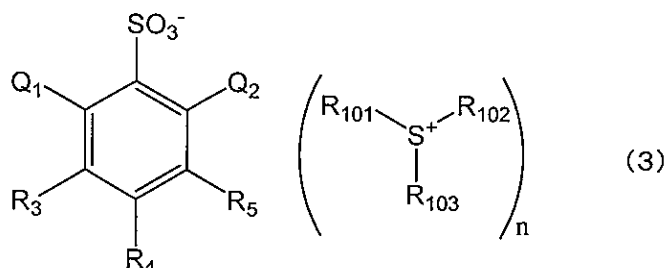
【0019】

[3]

上記一般式(2)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される化合物である、[2]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0020】

【化5】



10

【0021】

一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に置換基を表す。

$R_3 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_3 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、上記一般式(R-1)で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は2以上の整数を表す。複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【0022】

[4]

上記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ独立に脂肪族炭化水素環基、アリール基、又はヘテロアリール基である、[3]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[5]

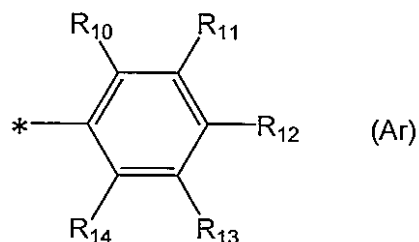
上記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれアリール基である、[3]又は[4]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[6]

上記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ下記一般式(Ar)で表される基である、[3]～[5]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0023】

【化6】



40

【0024】

一般式(Ar)中、 $R_{10} \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つは、極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大す

50

る基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基である。

*は、一般式（３）におけるベンゼン環への結合手を表す。

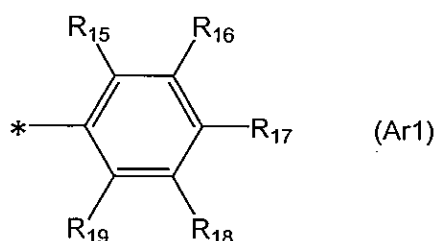
【００２５】

〔７〕

上記一般式（３）中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ下記一般式（ $Ar1$ ）で表される基である、〔３〕～〔５〕のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【００２６】

〔化７〕



【００２７】

一般式（ $Ar1$ ）中、 $R_{15} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{15} \sim R_{19}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基 X を表す。

*は、一般式（３）におけるベンゼン環への結合手を表す。

置換基 X ：ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

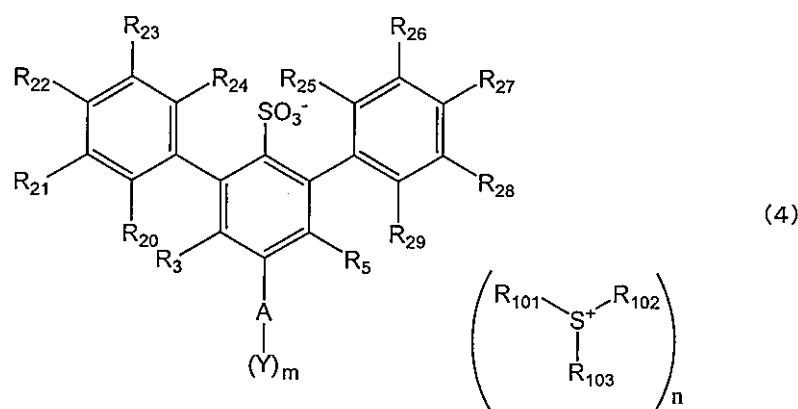
【００２８】

〔８〕

上記化合物（ B ）が、下記一般式（４）で表される化合物である、〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【００２９】

〔化８〕



【００３０】

一般式（４）中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に上記式（ $A1$ ）～（ $A6$ ）のいずれかで表される基を表す。

m は１以上の整数を表す。

m が２以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

R₂₀～R₂₄は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₂₀～R₂₄のうち少なくとも一つは下記置換基Xを表す。

R₂₅～R₂₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₂₅～R₂₉のうち少なくとも一つは、下記置換基Xを表す。

R₁₀₁～R₁₀₃は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₁₀₁～R₁₀₃の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

nは2以上の整数を表し、複数のR₁₀₁、複数のR₁₀₂、及び複数のR₁₀₃は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

置換基X：ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

【0031】

〔9〕

上記一般式(1)～(3)で表される化合物における上記一般式(R-1)中のA、及び上記一般式(4)中のAが2価の芳香族基である、〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

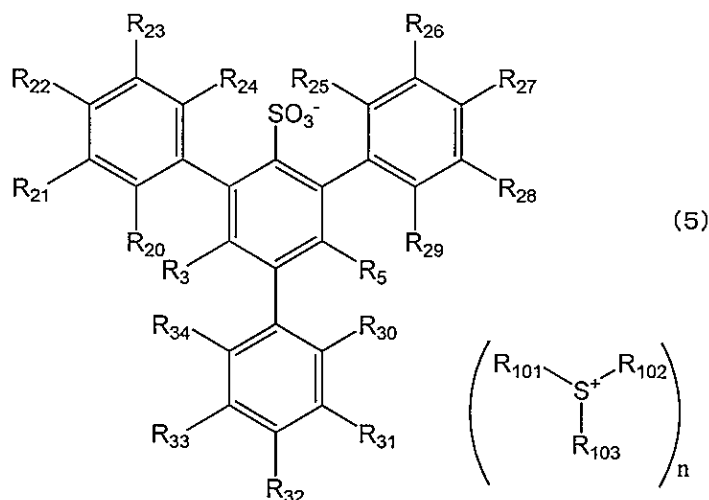
【0032】

〔10〕

上記一般式(4)で表される化合物が、下記一般式(5)で表される化合物である、〔8〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0033】

〔化9〕



【0034】

一般式(5)中、R₃、R₅は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

R₂₀～R₂₄は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₂₀～R₂₄のうち少なくとも一つは下記置換基Xを表す。

R₂₅～R₂₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₂₅～R₂₉のうち少なくとも一つは、下記置換基Xを表す。

R₃₀～R₃₄は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₃₀～R₃₄のうち少なくとも一つは、下記一般式(R-2)で表される基を表す。

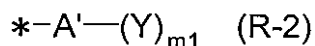
R₁₀₁～R₁₀₃は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₁₀₁～R₁₀₃の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

nは2以上の整数を表し、複数のR₁₀₁、複数のR₁₀₂、及び複数のR₁₀₃は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

置換基 X：ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

【0035】

【化10】



【0036】

一般式 (R-2) 中、A' は単結合又は (m1 + 1) 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に上記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

m1 は 1 以上の整数を表す。m1 が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

* は、一般式 (5) におけるベンゼン環への結合手を表す。

【0037】

[11]

上記一般式 (5) 中、A' が単結合又はメチレン基である、[10] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[12]

上記一般式 (1) ~ (5) 中、n が 2 である、[1] ~ [11] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[13]

フォトリソグラフィ製造用である、[1] ~ [12] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[14]

[1] ~ [13] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

【0038】

[15]

[1] ~ [13] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、上記レジスト膜を露光する露光工程と、露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法。

[16]

[15] に記載のパターン形成方法を用いて作製されたフォトリソグラフィマスク。

[17]

[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。

【0039】

[18]

下記一般式 (3) で表される化合物。

【0040】

10

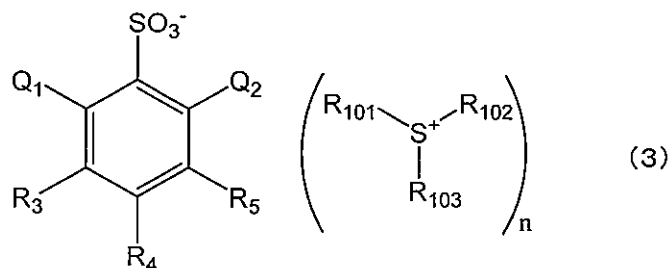
20

30

40

50

【化 1 1】



10

【0041】

一般式 (3) 中、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に置換基を表す。

$R_3 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_3 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、下記一般式 (R-1) で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は 2 以上の整数を表す。複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【0042】

【化 1 2】

20



【0043】

一般式 (R-1) 中、 A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に下記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

m は 1 以上の整数を表す。

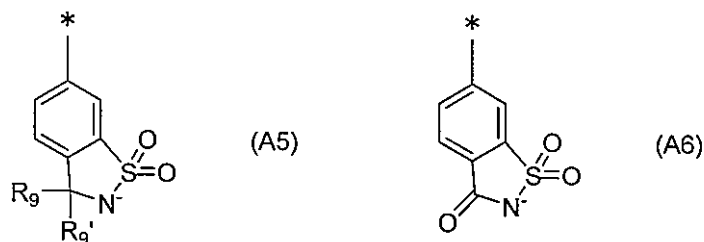
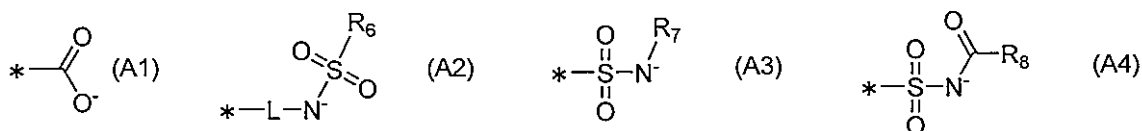
m が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

$*$ は、ベンゼン環への結合手を表す。

30

【0044】

【化 1 3】



40

【0045】

式 (A1) ~ (A6) 中、 $*$ は A への結合手を表す。

式 (A2) 中、 R_6 は、炭素原子を有する置換基を表す。式 (A2) の SO_2 における硫黄原子は、 R_6 中の上記炭素原子と結合する。また、 R_6 は、 A 又は L と互いに結合して

50

環を形成してもよい。

Lは、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は2価の芳香族基を表す。

式(A3)中、R₇は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A3)のN⁻は、R₇中の上記炭素原子と結合する。また、R₇は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A4)中、R₈は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A4)のカルボニル結合における炭素原子は、R₈中の上記炭素原子と結合する。また、R₈は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A5)中、R₉、及びR₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₉、及びR₉は互いに結合して環を形成してもよい。

【0046】

[19]

上記一般式(3)中、Q₁、Q₂が、それぞれ独立に脂肪族炭化水素環基、アリール基、又はヘテロアリール基である、[18]に記載の化合物。

【発明の効果】

【0047】

本発明により、超微細(特に、線幅又はスペース幅が30nm以下)のパターン形成において、ラフネス性能の向上、解像力の向上、及び現像欠陥の低減を高次元で鼎立可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。本発明により、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いた感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、フォトリソ、電子デバイスの製造方法、及び化合物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0048】

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ことがあるが、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「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: Extreme Ultraviolet)、X線、軟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。

【0049】

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の少なくとも1種を表す。また(メタ)アクリル酸はアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種を表す。

本明細書において、樹脂の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、及び分散度(分子量分布ともいう)(M_w/M_n)は、GPC(Gel Permeation Chromatography)装置(東ソー株式会社製HLC-8120GPC)によるGPC測定(溶剤:テトラヒドロフラン、流量(サンプル注入量):10μL、カラム:東ソー株式会社製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。

【0050】

本明細書中における基(原子団)の表記について、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、

10

20

30

40

50

少なくとも 1 個の炭素原子を含む基をいう。

【0051】

また、本明細書において、「置換基を有していてもよい」というときの置換基の種類、置換基の位置、及び、置換基の数は特に限定されない。置換基の数は例えば、1つ、2つ、3つ、又はそれ以上であってもよい。置換基の例としては水素原子を除く 1 価の非金属原子団を挙げることができ、例えば、以下の置換基 T から選択することができる。

【0052】

(置換基 T)

置換基 T としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及び tert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及び p-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキサリル基等のアシル基；メチルスルファニル基及び tert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及び p-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；アルキル基（例えば、炭素数 1～10）；シクロアルキル基（例えば、炭素数 3～20）；アリール基（例えば、炭素数 6～20）；ヘテロアリール基；水酸基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基、ニトロ基；ホルミル基；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0053】

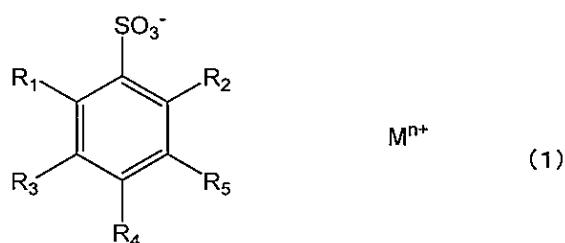
本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう）は、下記 (A) 及び (B) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

(A) 酸の作用により極性が増大する樹脂

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、下記一般式 (1) で表される、化合物

【0054】

【化 14】

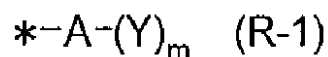


【0055】

一般式 (1) 中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、下記一般式 (R-1) で表される基を表す。 M^{n+} は、カチオン部を表す。 n は 2 以上の整数を表す。

【0056】

【化 15】



【0057】

一般式 (R-1) 中、A は単結合又は (m+1) 価の連結基を表す。

Yは、それぞれ独立に下記式(A1)～(A6)のいずれかで表される基を表す。

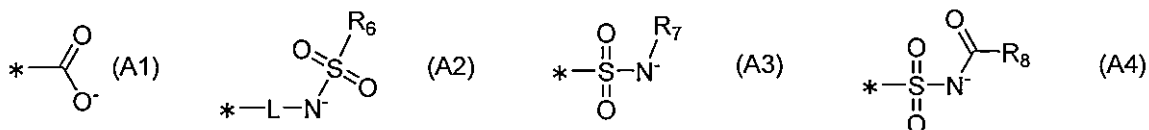
mは1以上の整数を表す。

mが2以上の整数を表す場合、複数のYは、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

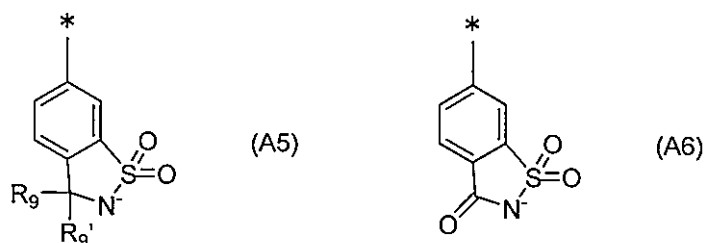
*は、ベンゼン環への結合手を表す。

【0058】

【化16】



10



20

【0059】

式(A1)～(A6)中、*はAへの結合手を表す。

式(A2)中、R6は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A2)のSO2における硫黄原子は、R6中の上記炭素原子と結合する。また、R6は、A又はLと互いに結合して環を形成してもよい。

Lは、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は2価の芳香族基を表す。

式(A3)中、R7は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A3)のN-は、R7中の上記炭素原子と結合する。また、R7は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A4)中、R8は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A4)のカルボニル結合における炭素原子は、R8中の上記炭素原子と結合する。また、R8は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

30

式(A5)中、R9、及びR9'は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R9、及びR9'は互いに結合して環を形成してもよい。

【0060】

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

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

40

【0061】

本発明の組成物が、超微細(特に、線幅又はスペース幅が30nm以下)のパターン形成において、ラフネス性能の向上、解像力の向上、及び現像欠陥の低減を高次元で鼎立できる理由については、完全には明らかになってはいないが、本発明者らは以下のように推定している。

まず、従来より、光酸発生剤と酸拡散制御剤とをそれぞれ単独の化合物として含むレジスト組成物が広く知られている。このようなレジスト組成物から形成されたレジスト膜においては、未露光部における酸拡散制御剤が、露光部において光酸発生剤から発生した酸を捕捉して、酸の未露光部への過剰な拡散を抑制できるとされている。酸拡散制御剤として、光酸発生剤が発生する酸よりも酸強度が弱い酸の塩(いわゆる弱酸塩)が知られてい

50

る。

このように、レジスト組成物中に、光酸発生剤と、上記弱酸塩のような酸拡散制御剤とを含むことで、解像力に優れたパターンが形成されるものと考えられるが、近年の超微細のパターン形成の要請において、従来のレジスト組成物では、優れた解像力に加えて、優れたラフネス性能、現像欠陥の低減についても高次元で鼎立することが難しい等、求められる性能を得ることが難しくなっている。

本発明者らは鋭意検討した結果、従来の上記レジスト組成物により形成されたレジスト膜においては、それぞれ単独の化合物として含まれる光酸発生剤及び酸拡散制御剤が、厳密には、光酸発生剤同士、及び、酸拡散制御剤同士で凝集しやすく、換言すれば、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）部分が存在しやすく、その結果、光酸発生剤と酸拡散制御剤との濃度分布が不均一になっているものと考えた。このような不均一性は、レジスト膜が露光された際に、特に超微細のパターンの形成においては、ラフネス性能の低下、現像欠陥の上昇等に繋がる原因となっていたものと考えられる。

【0062】

一方、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、上記一般式（１）で表される、化合物を含有する。

上記一般式（Ⅰ）で表される化合物は、光酸発生剤に相当する機能を有する構造部位（ベンゼンに結合するスルホン酸アニオン）と、酸拡散制御剤に相当する機能を有する構造部位（Ｙ基（上記スルホン酸アニオンから発生するスルホン酸を捕捉する構造部位））との両方を一分子中に含むため、レジスト膜中において、光酸発生剤としても、また酸拡散制御剤としても機能する化合物をより均一に存在させることができる。

そのため、優れた解像力が得られるとともに、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ラフネス性能が更に改善されるものと考えられる。また、組成物中での化合物（Ｂ）の凝集が抑えられることにより、現像欠陥を低減させることができる。

本発明の組成物の化合物（Ｂ）における上記構造部位（Ｙ基）は、いわゆる極性基として、樹脂と相互作用し得るため、化合物（Ｂ）の凝集が更に抑えられ、また露光により発生した酸の未露光部への拡散を抑えることができ、形成されるパターンのラフネス性能がさらに改善できるものと考えられる。

また、光酸発生剤から発生する酸の強度が強すぎる場合は、露光部にて発生した酸が露光部にとどまらず、未露光部への過度の拡散を起こす傾向にある。しかし、上記化合物（Ｂ）において、光酸発生剤に相当する機能を有する構造部位（ベンゼンに結合するスルホン酸アニオン）から発生する酸の強度は、適度に強度を抑えた酸となっており、上記の未露光部への過度の拡散を抑制することができ、特に、超微細のパターン形成において、形成されるパターンのラフネス性能がさらに改善されるものと推測される。

【0063】

〔（Ａ）酸の作用により極性が増大する樹脂〕

（Ａ）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）について説明する。

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。

【0064】

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。

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。

【0065】

10

20

30

40

50

(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。

【0066】

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): $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

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

式(Y3): $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式(Y4): $-C(R_n)(H)(Ar)$

【0067】

式(Y1)及び式(Y2)中、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基(直鎖状若しくは分岐鎖状)、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、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ の全てがアルキル基(直鎖状若しくは分岐鎖状)である場合、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

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

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが互いに結合して環(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。

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

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のアラルキル基としては、上述した $R_{x1} \sim R_{x3}$ 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。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 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。 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 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。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 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。

10

式(Y1)又は式(Y2)で表される基は、例えば、 R_{x1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x2} と R_{x3} 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。

【0068】

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

20

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。

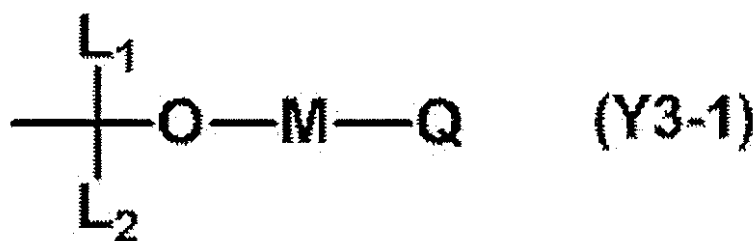
【0069】

式(Y3)としては、下記式(Y3-1)で表される基が好ましい。

【0070】

30

【化17】



【0071】

40

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。

50

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さ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。

【0072】

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。

【0073】

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。

【0074】

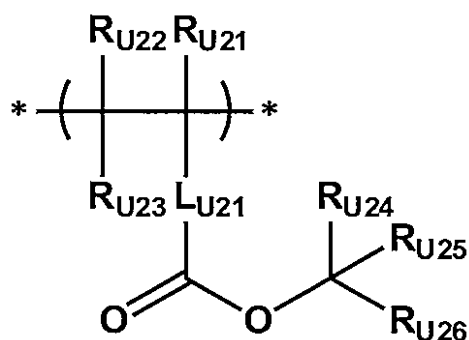
酸の作用により脱離する脱離基は、他にも、3-メチル-2-シクロペンテニル基のような置換基（アルキル基等）を有する2-シクロペンテニル基、及び、1,1,4,4-テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基（アルキル基等）を有するシクロヘキシル基でもよい。

【0075】

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（2U）～（6U）で表される繰り返し単位が好ましく、下記一般式（2U）又は下記一般式（3U）で表される繰り返し単位がより好ましい。

【0076】

【化18】



(2U)

【0077】

一般式（2U）中、 R_{U21} 、 R_{U22} 、及び R_{U23} 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。 L_{U21} は、単結合、又は2個の連結基を表す。 R_{U24} ～ R_{U26} 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、又はアルケニル基を表す。なお、 R_{U24} ～ R_{U26} のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

【0078】

R_{U21} 、 R_{U22} 、及び R_{U23} 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_{U21} 、 R_{U22} 、及び R_{U23} 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_{U21} 、 R_{U22} 、及び R_{U23} 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_{U21} 、 R_{U22} 、及び R_{U23} 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。

【0079】

L_{U21} で表される2価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、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。

【0080】

$R_{U24} \sim R_{U26}$ 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。 $R_{U24} \sim R_{U26}$ 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。

$R_{U24} \sim R_{U26}$ 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。

$R_{U24} \sim R_{U26}$ で表されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

$R_{U24} \sim R_{U26}$ で表されるアラルキル基としては、上述した $R_{U24} \sim R_{U26}$ 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。

$R_{U24} \sim R_{U26}$ で表されるアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R_{U24} \sim R_{U26}$ 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。 $R_{U24} \sim R_{U26}$ 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。

$R_{U24} \sim R_{U26}$ 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。

【0081】

一般式(2U)中の上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上記置換基Tが挙げられる。

【0082】

10

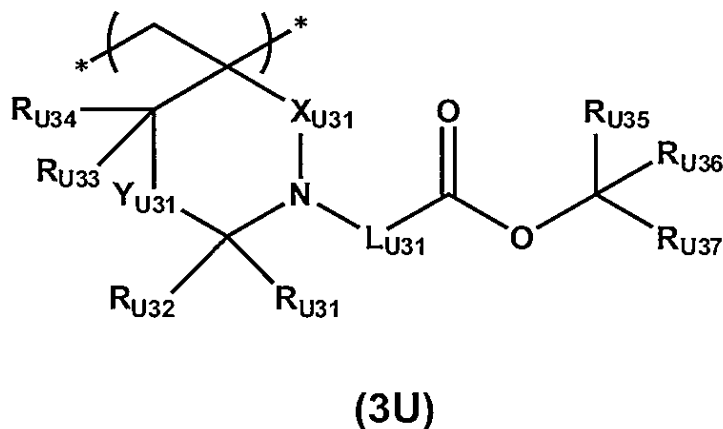
20

30

40

50

【化 19】



10

【0083】

一般式(3U)中、R_{U31}～R_{U34}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。但し、R_{U31}及びR_{U32}のうち少なくとも一方は、有機基を表す。X_{U31}は、-C(=O)-、-SO-、又は-SO₂-を表す。Y_{U31}は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、又は-NR_{U38}-を表す。R_{U38}は、水素原子又は有機基を表す。L_{U31}は、単結合、又は2価の連結基を表す。R_{U35}～R_{U37}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、又はアルケニル基を表す。なお、R_{U35}～R_{U37}のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

20

【0084】

R_{U31}～R_{U34}で表される有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルケニル基を表す。

R_{U31}～R_{U34}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基としては、上述した一般式(2U)中のR_{U24}～R_{U26}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基と同様の基が挙げられる。

【0085】

X_{U31}としては、なかでも、-C(=O)-が好ましい。

R_{U38}で表される有機基としては、上述したR_{U31}～R_{U34}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_{U31}としては、-O-が好ましい。

L_{U31}で表される2価の連結基としては、上述した一般式(2U)中のL_{U21}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。

R_{U35}～R_{U37}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基としては、上述した一般式(2U)中のR_{U24}～R_{U26}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基と同様の基が挙げられる。

30

40

【0086】

R_{U35}～R_{U37}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_{U35}～R_{U37}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_{U35}～R_{U37}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

50

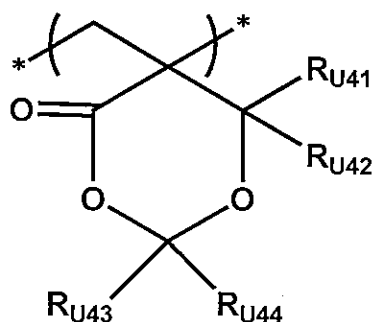
、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

【0087】

一般式(3U)中の上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上記置換基Tが挙げられる。

【0088】

【化20】



(4U)

【0089】

一般式(4U)中、 R_{U41} 及び R_{U42} は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。 R_{U43} 及び R_{U44} 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、又はアルケニル基を表す。なお、 R_{U43} と R_{U44} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{U41} 及び R_{U42} で表される有機基としては、上述した式(3U)中の $R_{U31} \sim R_{U34}$ 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_{U43} 及び R_{U44} で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基としては、上述した一般式(2U)中の $R_{U24} \sim R_{U26}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基と同様の基が挙げられる。

R_{U43} 及び R_{U44} で表される、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上記置換基Tが挙げられる。

【0090】

R_{U43} 及び R_{U44} 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_{U43} 及び R_{U44} 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_{U43} 及び R_{U44} 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。

【0091】

10

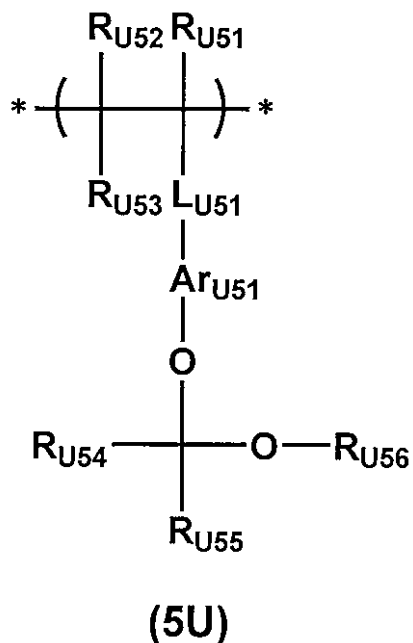
20

30

40

50

【化 2 1】



10

【0092】

一般式(5U)中、 $\text{R}_{\text{U}51}$ 、 $\text{R}_{\text{U}52}$ 、及び $\text{R}_{\text{U}53}$ 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。 $\text{L}_{\text{U}51}$ は、単結合、又は2価の連結基を表す。 $\text{Ar}_{\text{U}51}$ は、芳香環基を表す。 $\text{R}_{\text{U}54} \sim \text{R}_{\text{U}56}$ 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、又はアルケニル基を表す。なお、 $\text{R}_{\text{U}55}$ と $\text{R}_{\text{U}56}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。また、 $\text{Ar}_{\text{U}51}$ は、 $\text{R}_{\text{U}53}$ 又は $\text{R}_{\text{U}54}$ と結合して環を形成してもよい。

20

【0093】

$\text{R}_{\text{U}51}$ 、 $\text{R}_{\text{U}52}$ 、 $\text{R}_{\text{U}53}$ 、及び $\text{L}_{\text{U}51}$ は、一般式(2U)中の $\text{R}_{\text{U}21}$ 、 $\text{R}_{\text{U}22}$ 、 $\text{R}_{\text{U}23}$ 、及び $\text{L}_{\text{U}21}$ と同義であり、好適態様も同じである。

30

$\text{Ar}_{\text{U}51}$ 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。

$\text{R}_{\text{U}54} \sim \text{R}_{\text{U}56}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基としては、上述した一般式(2U)中の $\text{R}_{\text{U}24} \sim \text{R}_{\text{U}26}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基と同様の基が挙げられる。

$\text{R}_{\text{U}54} \sim \text{R}_{\text{U}56}$ で表される、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上記置換基Tが挙げられる。

【0094】

40

$\text{R}_{\text{U}55}$ と $\text{R}_{\text{U}56}$ 、 $\text{Ar}_{\text{U}51}$ と $\text{R}_{\text{U}53}$ 、及び $\text{R}_{\text{U}54}$ と $\text{Ar}_{\text{U}51}$ 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。 $\text{R}_{\text{U}55}$ と $\text{R}_{\text{U}56}$ 、 $\text{Ar}_{\text{U}51}$ と $\text{R}_{\text{U}53}$ 、及び $\text{R}_{\text{U}54}$ と $\text{Ar}_{\text{U}51}$ 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。

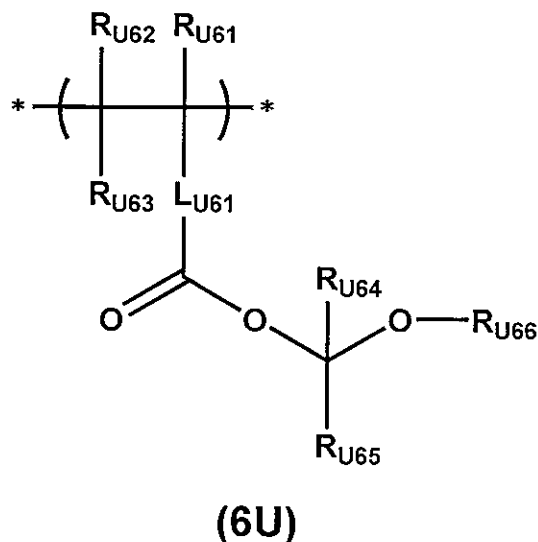
$\text{R}_{\text{U}55}$ と $\text{R}_{\text{U}56}$ 、 $\text{Ar}_{\text{U}51}$ と $\text{R}_{\text{U}53}$ 、及び $\text{R}_{\text{U}54}$ と $\text{Ar}_{\text{U}51}$ が結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はピニリデン基で置き換わっていても

50

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。

【0095】

【化22】



10

(6U)

20

【0096】

一般式(6U)中、R_{U61}、R_{U62}、及びR_{U63}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。L_{U61}は、単結合、又は2価の連結基を表す。R_{U64}及びR_{U65}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、又はアルケニル基を表す。R_{U66}は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルケニル基を表す。なお、R_{U65}とR_{U66}とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【0097】

R_{U61}、R_{U62}、及びR_{U63}、及びL_{U61}は、一般式(2U)中のR_{U21}、R_{U22}、R_{U23}、及びL_{U21}と同義であり、好適態様も同じである。

30

R_{U64}、R_{U65}、及びR_{U66}表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基としては、上述した一般式(2U)中のR_{U24}～R_{U26}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基と同様の基が挙げられる。

R_{U64}、R_{U65}、及びR_{U66}で表される、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上記置換基Tが挙げられる。

R_{U65}とR_{U66}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_{U65}とR_{U66}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。

40

R_{U65}とR_{U66}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。

【0098】

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

50

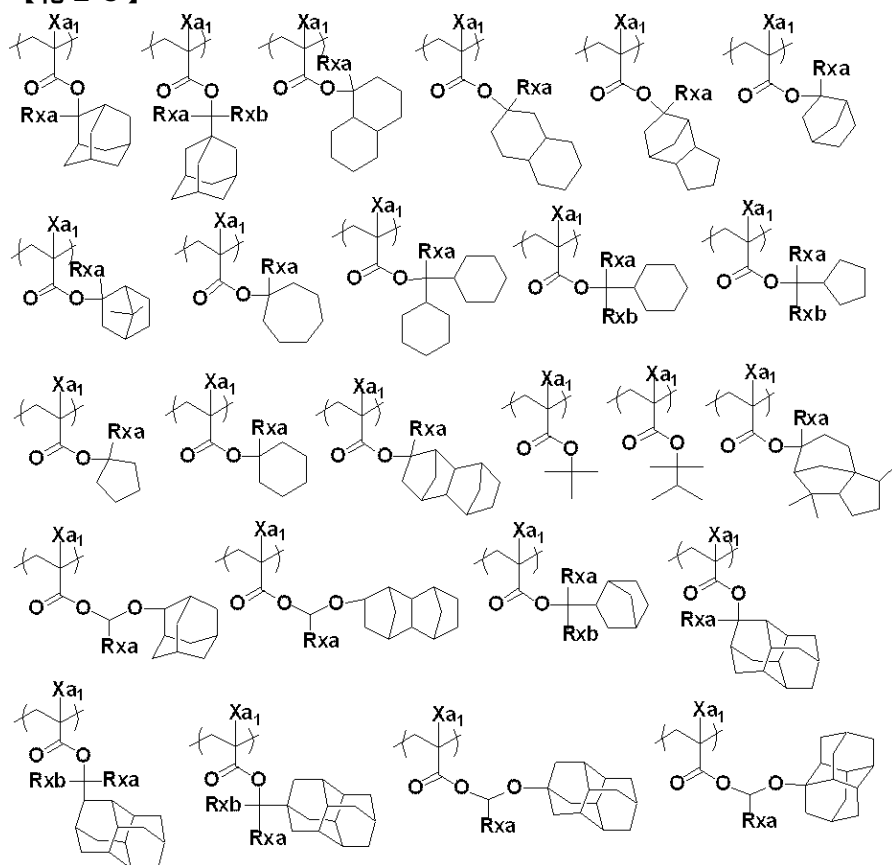
い。また、その上限値としては、95モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましく、85モル%以下が特に好ましい。

【0099】

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。

【0100】

【化23】



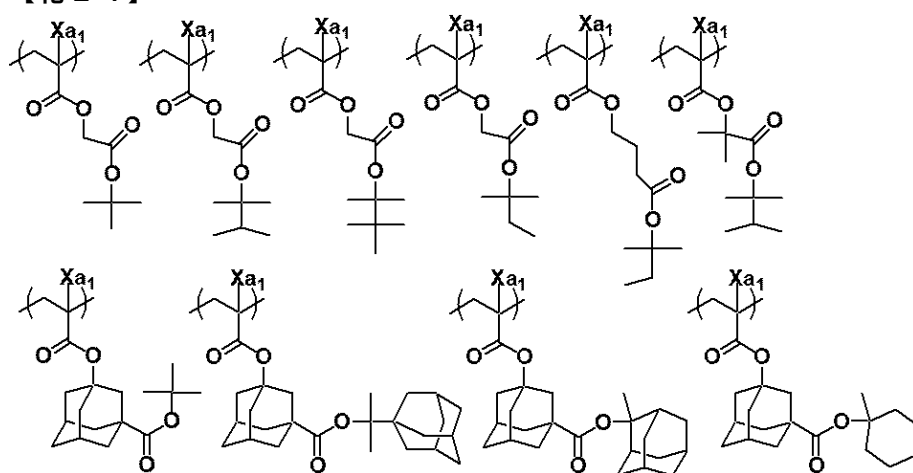
10

20

30

【0101】

【化24】

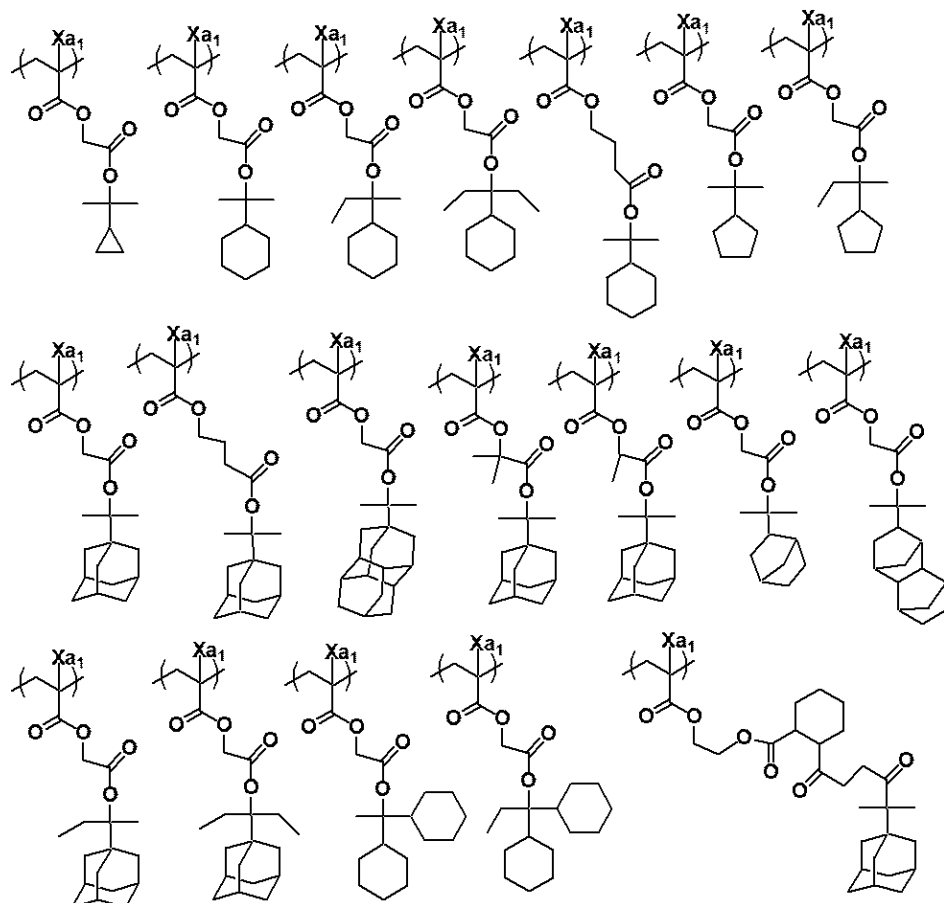


40

【0102】

50

【化 2 5】

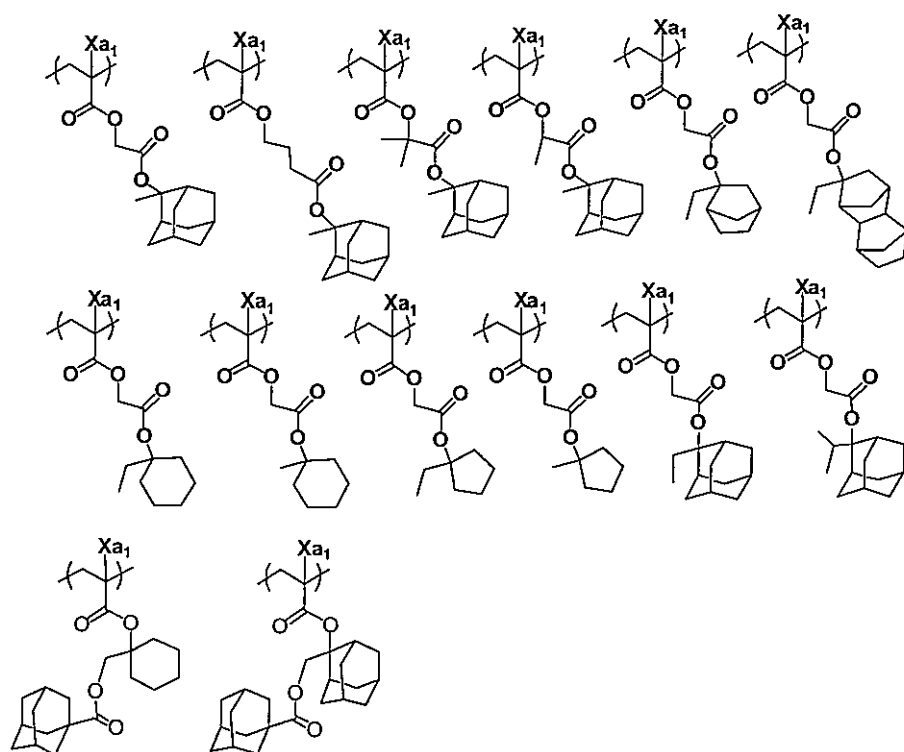


10

20

【 0 1 0 3】

【化 2 6】



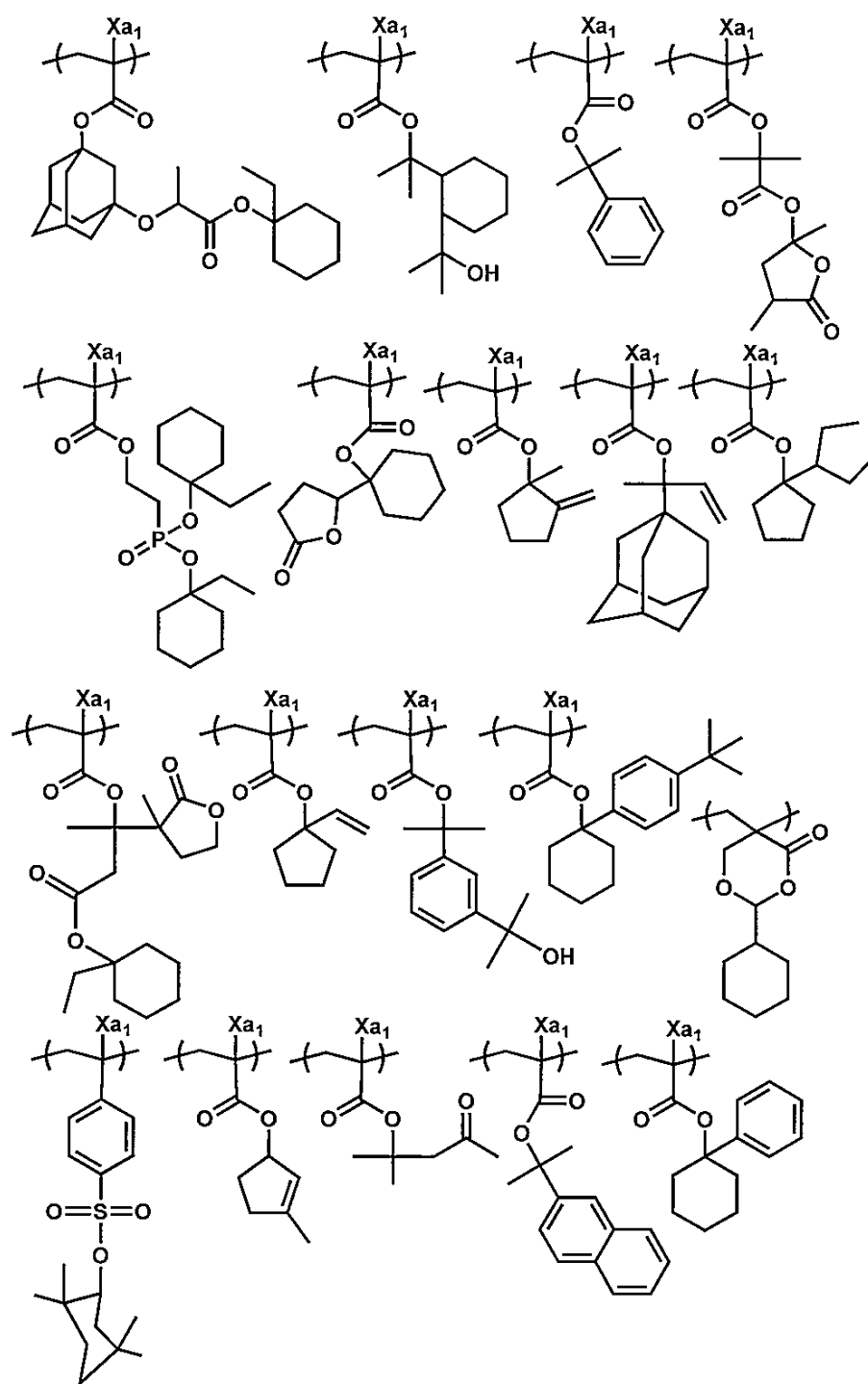
30

40

【 0 1 0 4】

50

【化 2 7】



【 0 1 0 5】

10

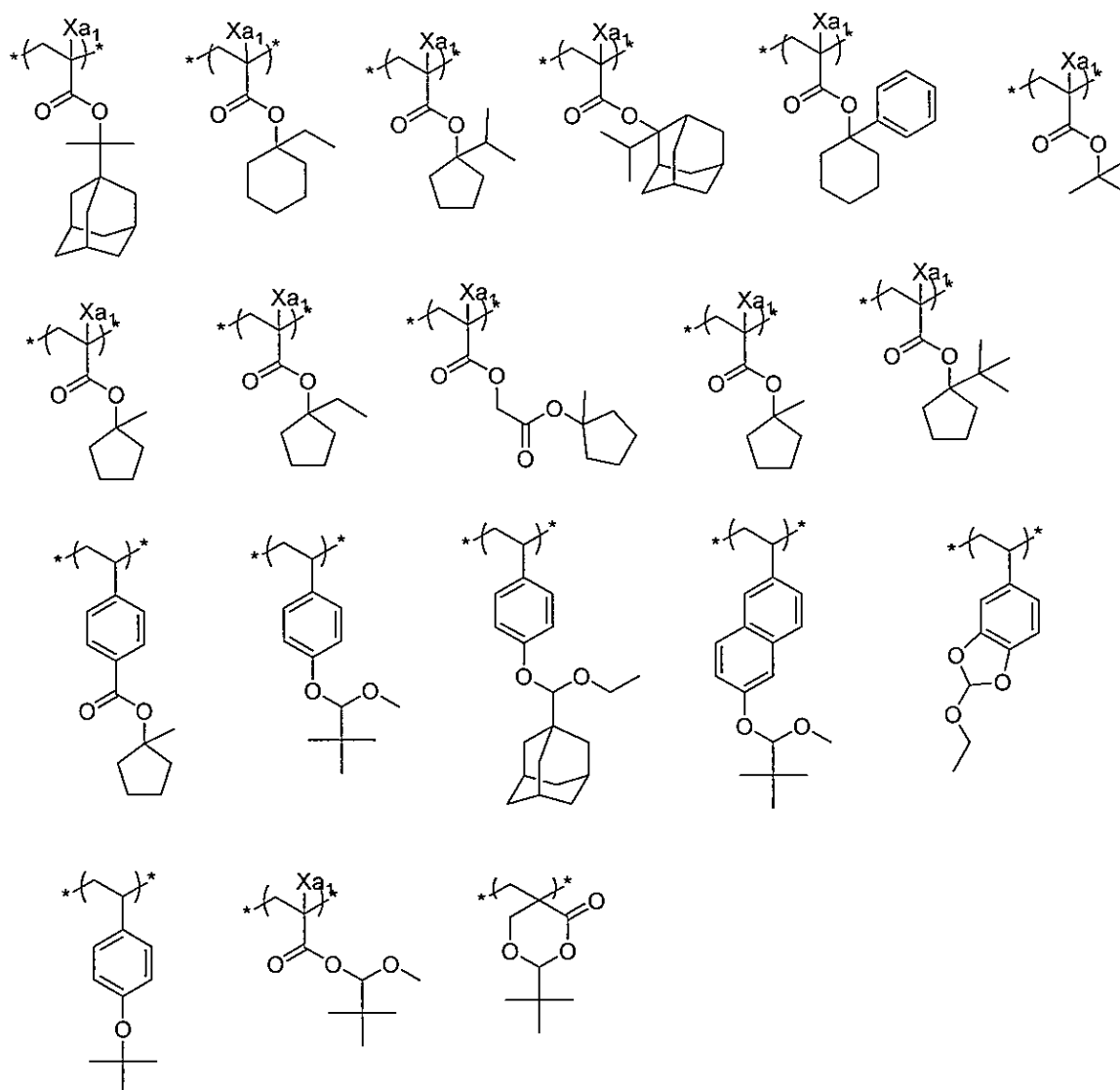
20

30

40

50

【化 2 8】



10

20

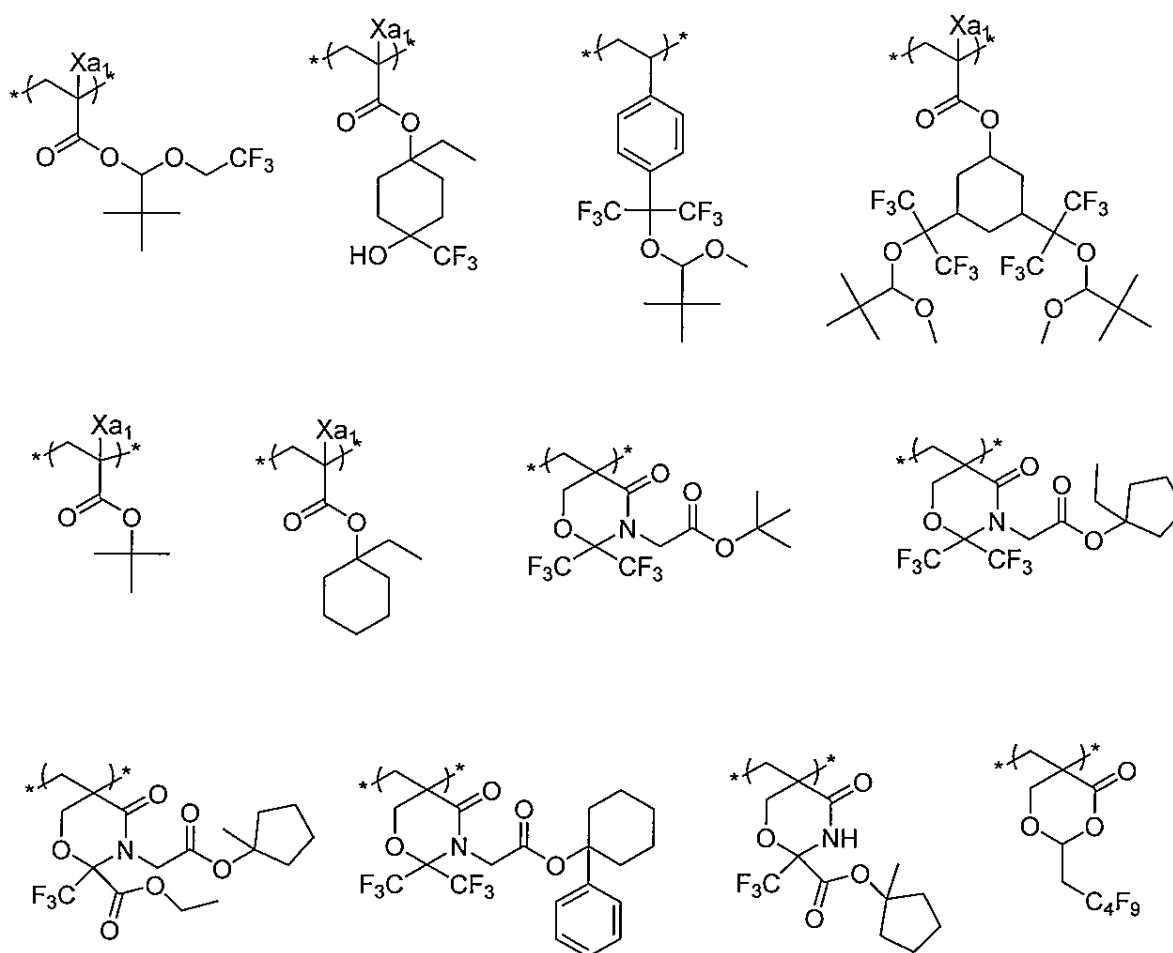
30

【0106】

40

50

【化 2 9】

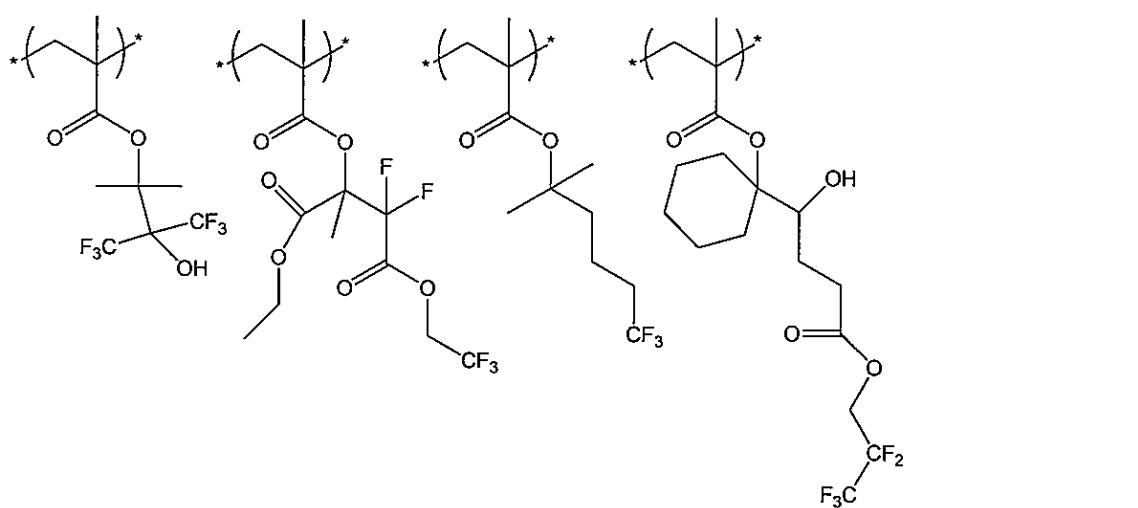


10

20

【 0 1 0 7】

【化 3 0】



40

【 0 1 0 8】

樹脂（A）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでもよい。

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

50

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

【0109】

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

また、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。

【0110】

(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。

【0111】

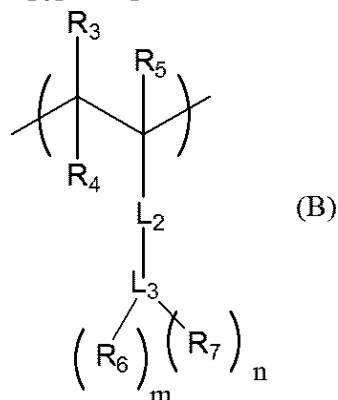
酸基を有する繰り返し単位は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上記置換基Tが挙げられる。

【0112】

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。

【0113】

【化31】



10

【0114】

R_3 は、水素原子、又は1価の有機基を表す。

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、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が挙げられる。

【0115】

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、又はアルキル基を表す。

20

【0116】

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。

30

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。

【0117】

式(B)中の上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上記置換基Tが挙げられる。

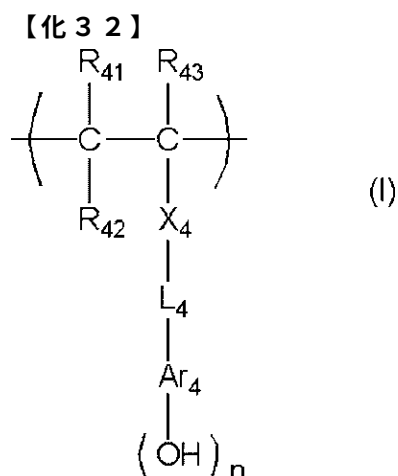
【0118】

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。

40

【0119】

50



【0120】

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、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{64}-$ 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。

【0121】

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。

【0122】

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。

【0123】

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。

【0124】

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、又はチオフエン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフエン環、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。

【0125】

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い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。

【0126】

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。

【0127】

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。

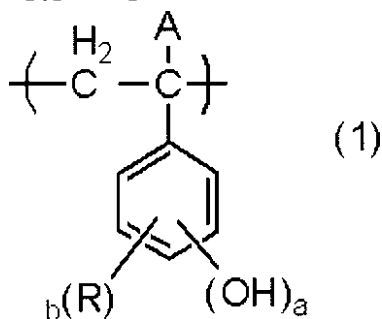
一般式 (I) で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 Ar_4 は、ベンゼン環基であることが好ましい。

【0128】

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。

【0129】

【化33】



【0130】

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

a は 1~3 の整数を表す。

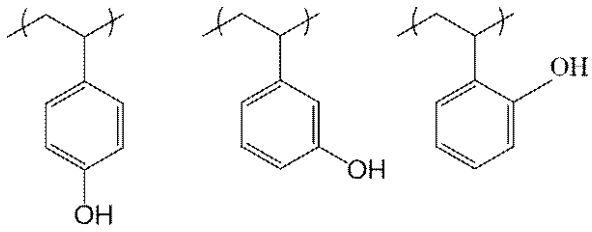
b は 0~ $(5-a)$ の整数を表す。

【0131】

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。

【0132】

【化34】



10

【0133】

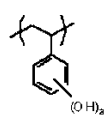
20

30

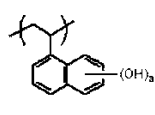
40

50

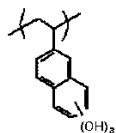
【化 3 5】



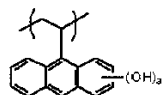
(B-1)



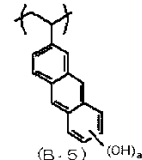
(B-2)



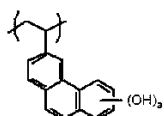
(B-3)



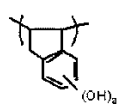
(B-4)



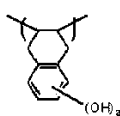
(B-5)



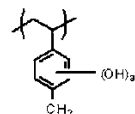
(B-6)



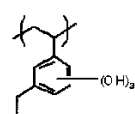
(B-7)



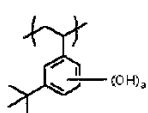
(B-8)



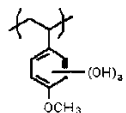
(B-9)



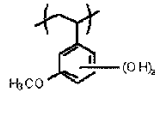
(B-10)



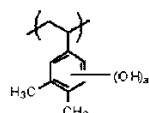
(B-11)



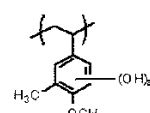
(B-12)



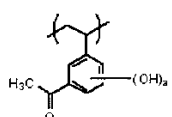
(B-13)



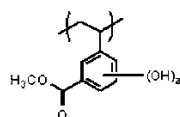
(B-14)



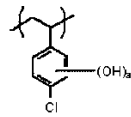
(B-15)



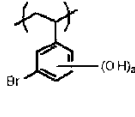
(B-16)



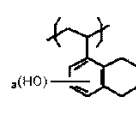
(B-17)



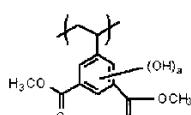
(B-18)



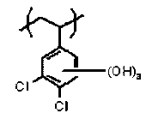
(B-19)



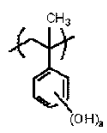
(B-20)



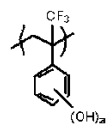
(B-21)



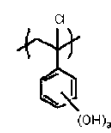
(B-22)



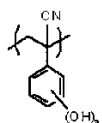
(B-23)



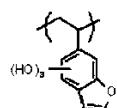
(B-24)



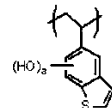
(B-25)



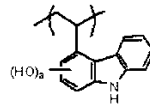
(B-26)



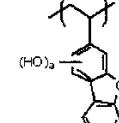
(B-27)



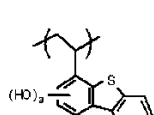
(B-28)



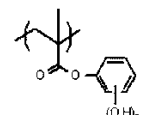
(B-29)



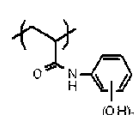
(B-30)



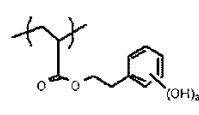
(B-31)



(B-32)



(B-33)



(B-34)

【0134】

10

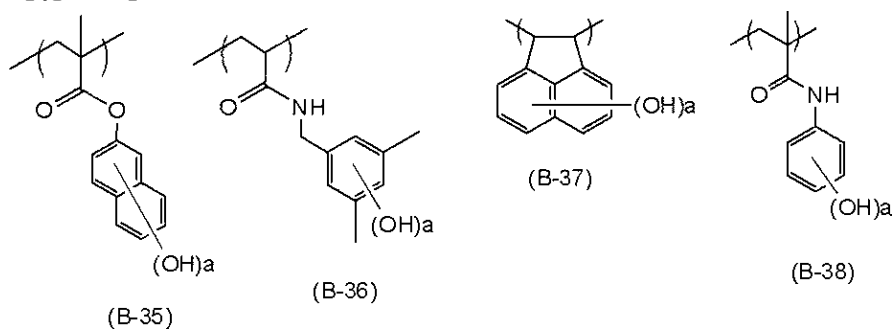
20

30

40

50

【化 3 6】



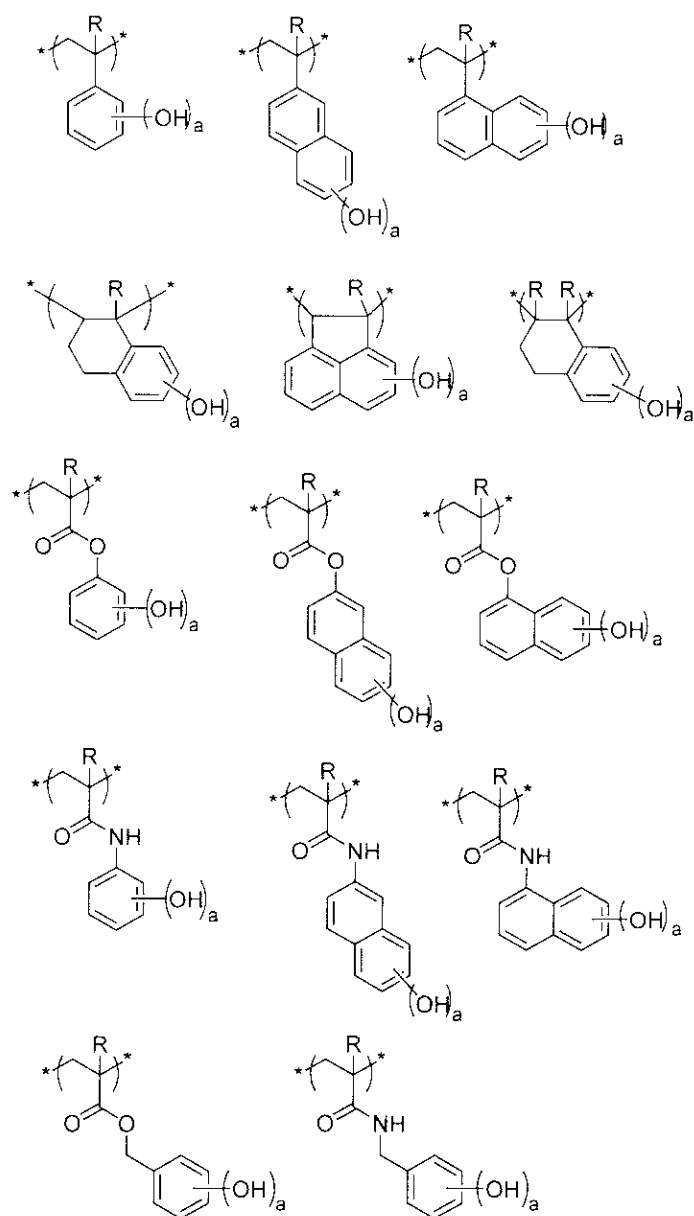
10

【 0 1 3 5】

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。

【 0 1 3 6】

【化 3 7】



20

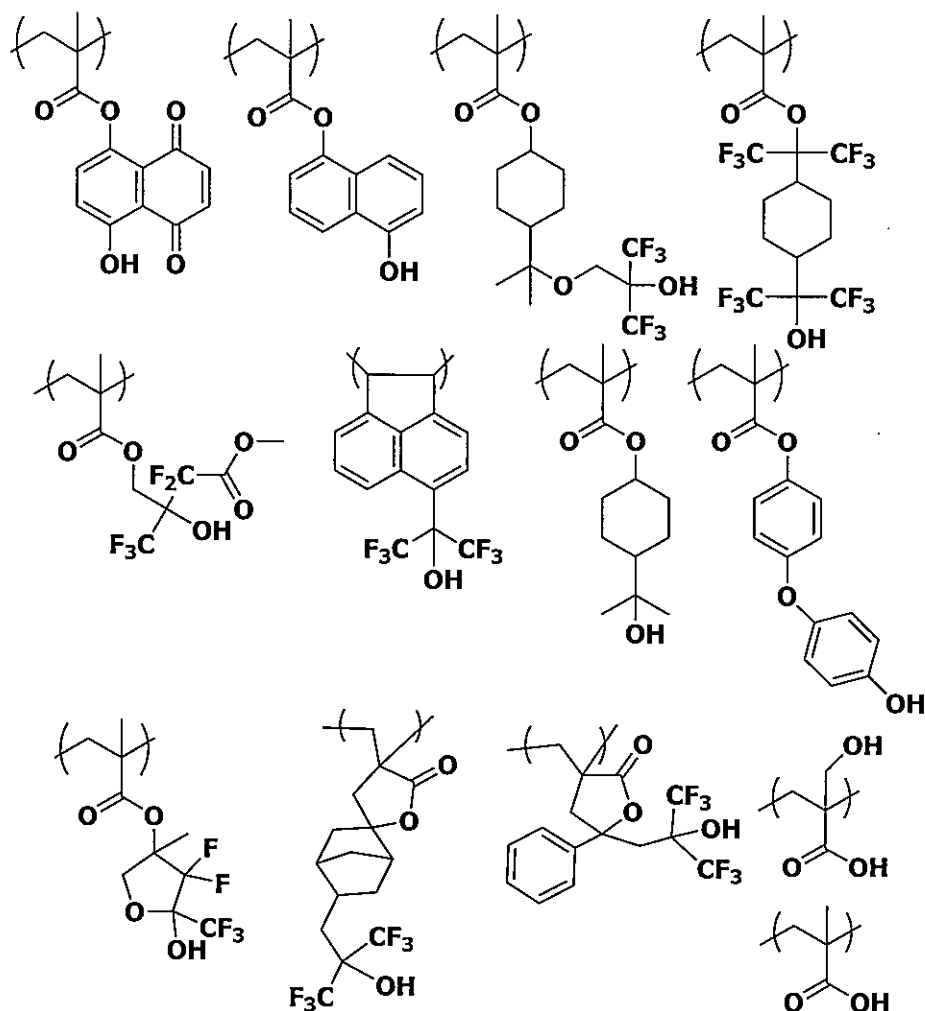
30

40

【 0 1 3 7】

50

【化 3 8】



10

20

30

【0138】

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。

【0139】

（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、スルホン基、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。

40

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。

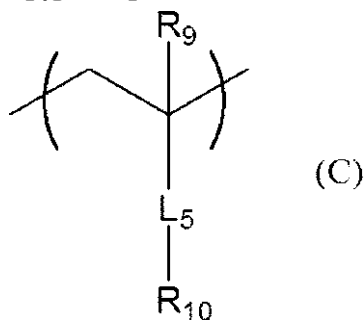
【0140】

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。

【0141】

50

【化 3 9】



10

【0 1 4 2】

L₅は、単結合、又はエステル基を表す。

R₉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。

R₁₀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。

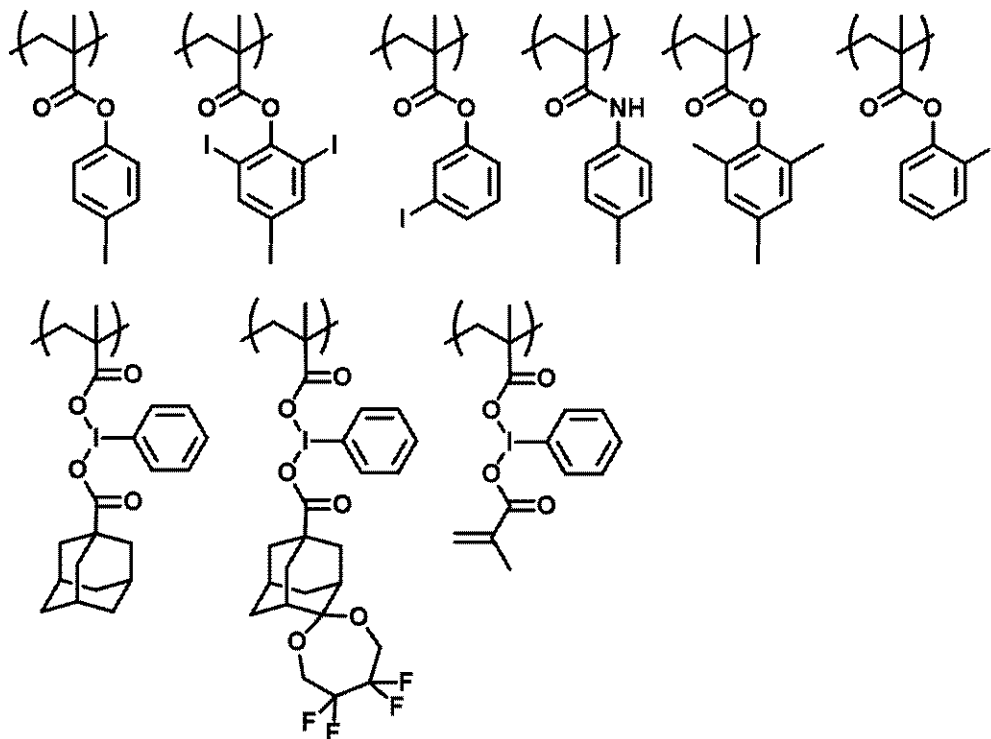
【0 1 4 3】

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を以下に例示する。

【0 1 4 4】

20

【化 4 0】



30

40

【0 1 4 5】

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。

【0 1 4 6】

(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

50

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。

【0147】

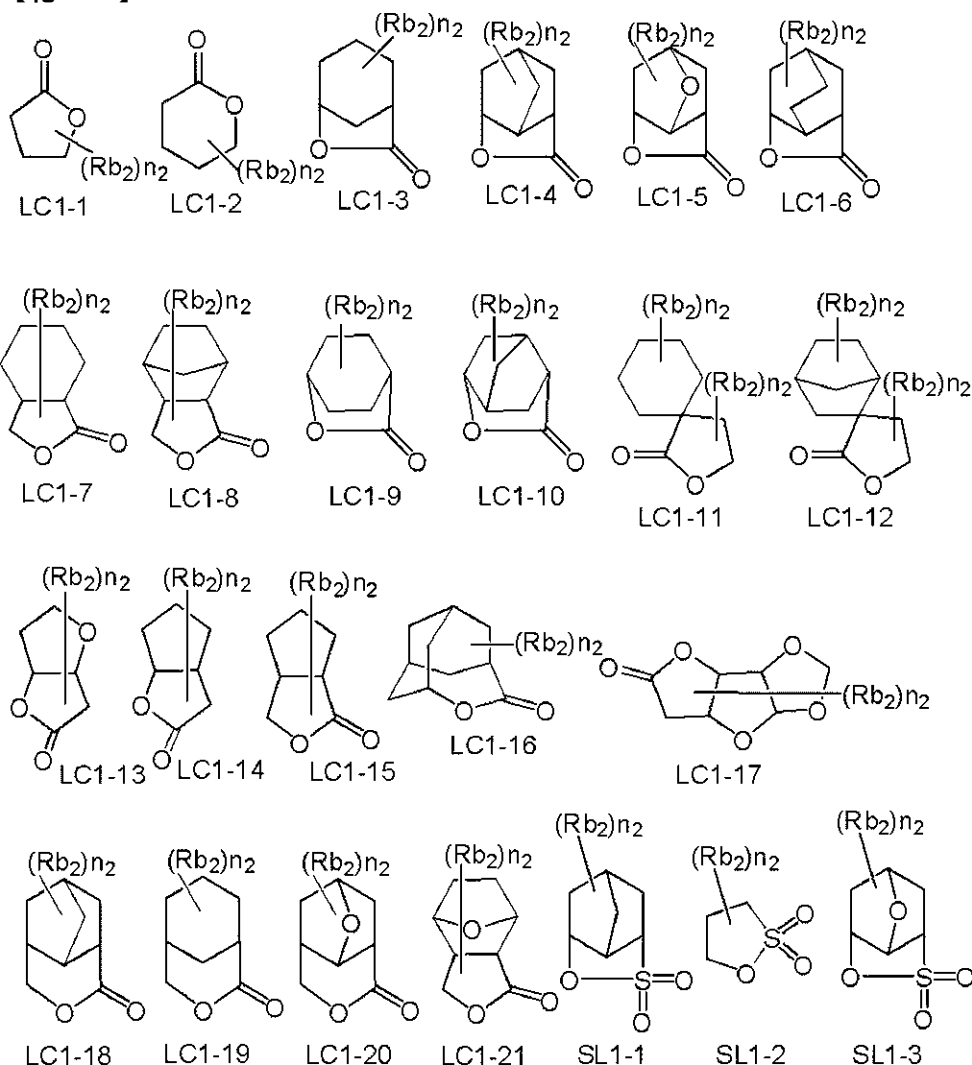
ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又はビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。

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。

【0148】

【化41】



【0149】

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。 n_2 は、

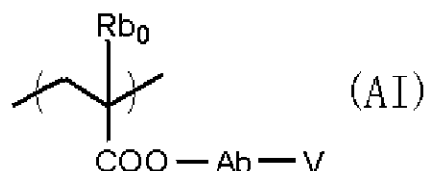
0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する Rb_2 は、異なってもよく、また、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

【0150】

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。

【0151】

【化42】



10

【0152】

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。

20

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。

30

【0153】

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(e)は90以上が好ましく、95以上がより好ましい。

【0154】

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。

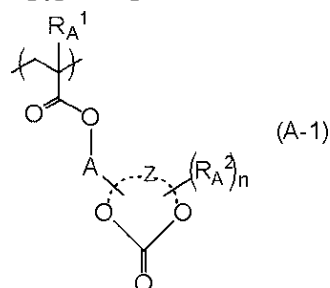
40

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。

【0155】

50

【化 4 3】



【 0 1 5 6 】

10

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

n は 0 以上の整数を表す。

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

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

Z は、式中の $-O-CO-O-$ 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。

20

【 0 1 5 7 】

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。

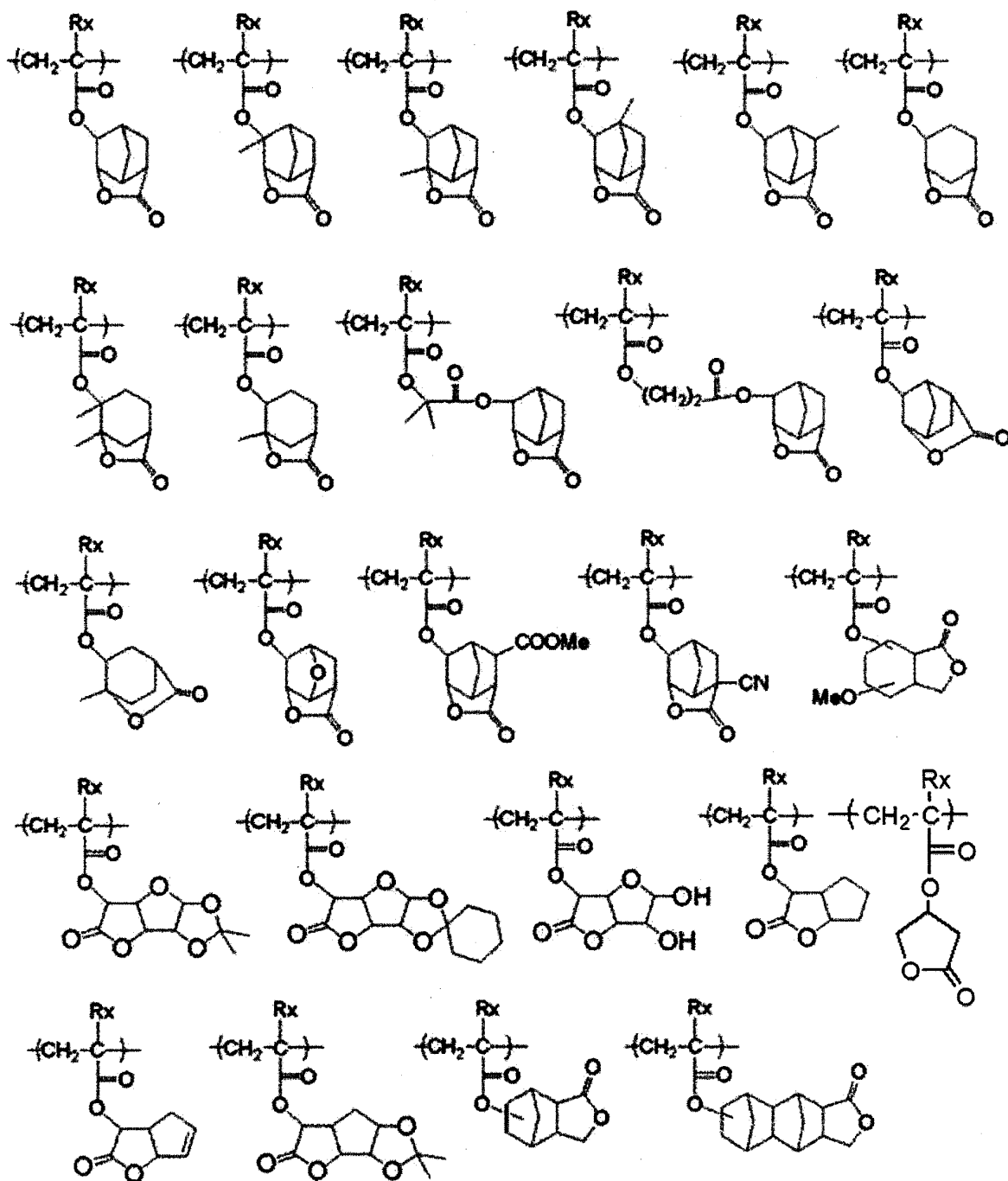
【 0 1 5 8 】

30

40

50

【化 4 4】

(式中R×はH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

【0159】

10

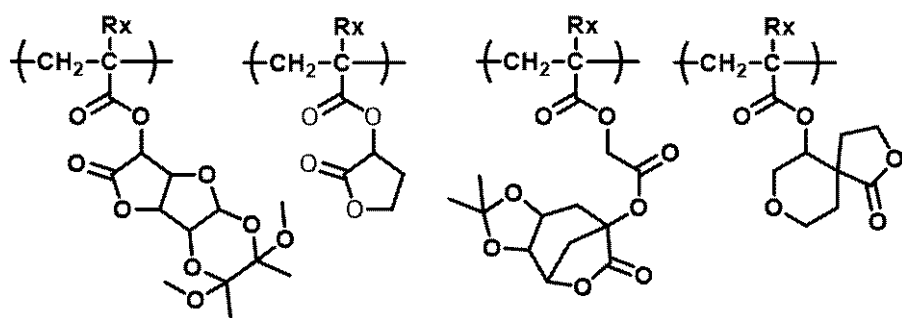
20

30

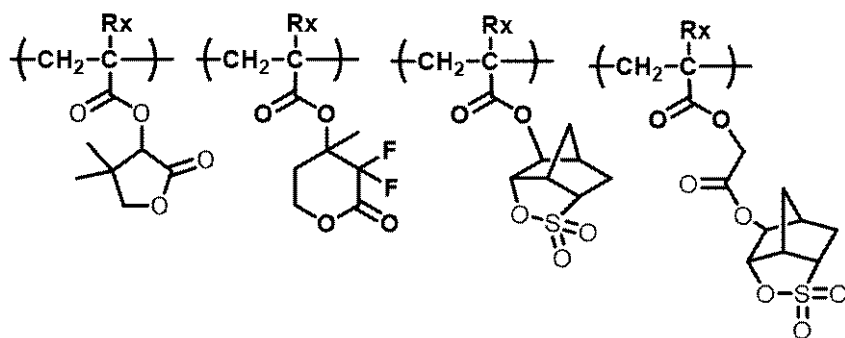
40

50

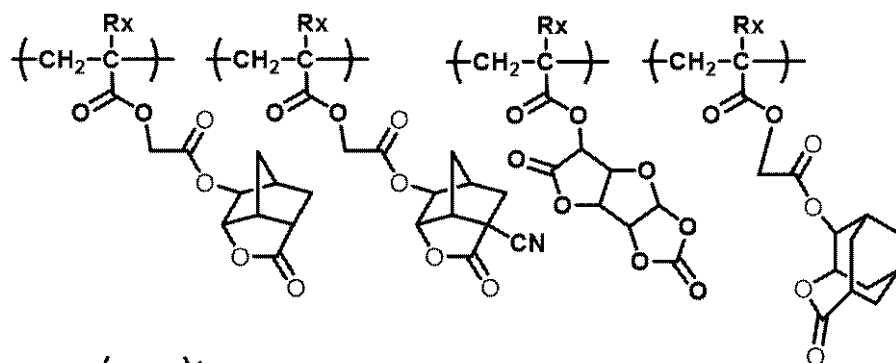
【化 4 5】

(式中Rxは、H、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

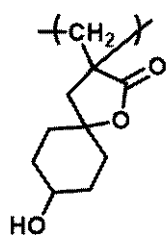
10



20

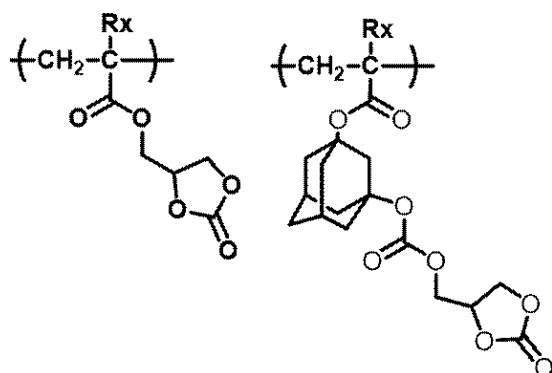


30



【 0 1 6 0 】

【化 4 6】

(式中Rxは、H、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

40

50

【0161】

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。

【0162】

（光酸発生基を有する繰り返し単位）

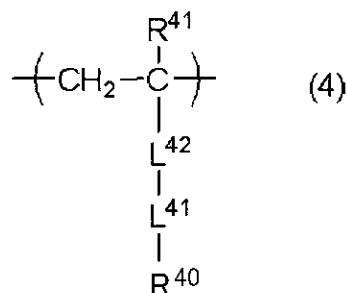
樹脂（A）は、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（以下「光酸発生基」ともいう）を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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。

【0163】

【化47】



【0164】

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。

【0165】

光酸発生基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

【0166】

10

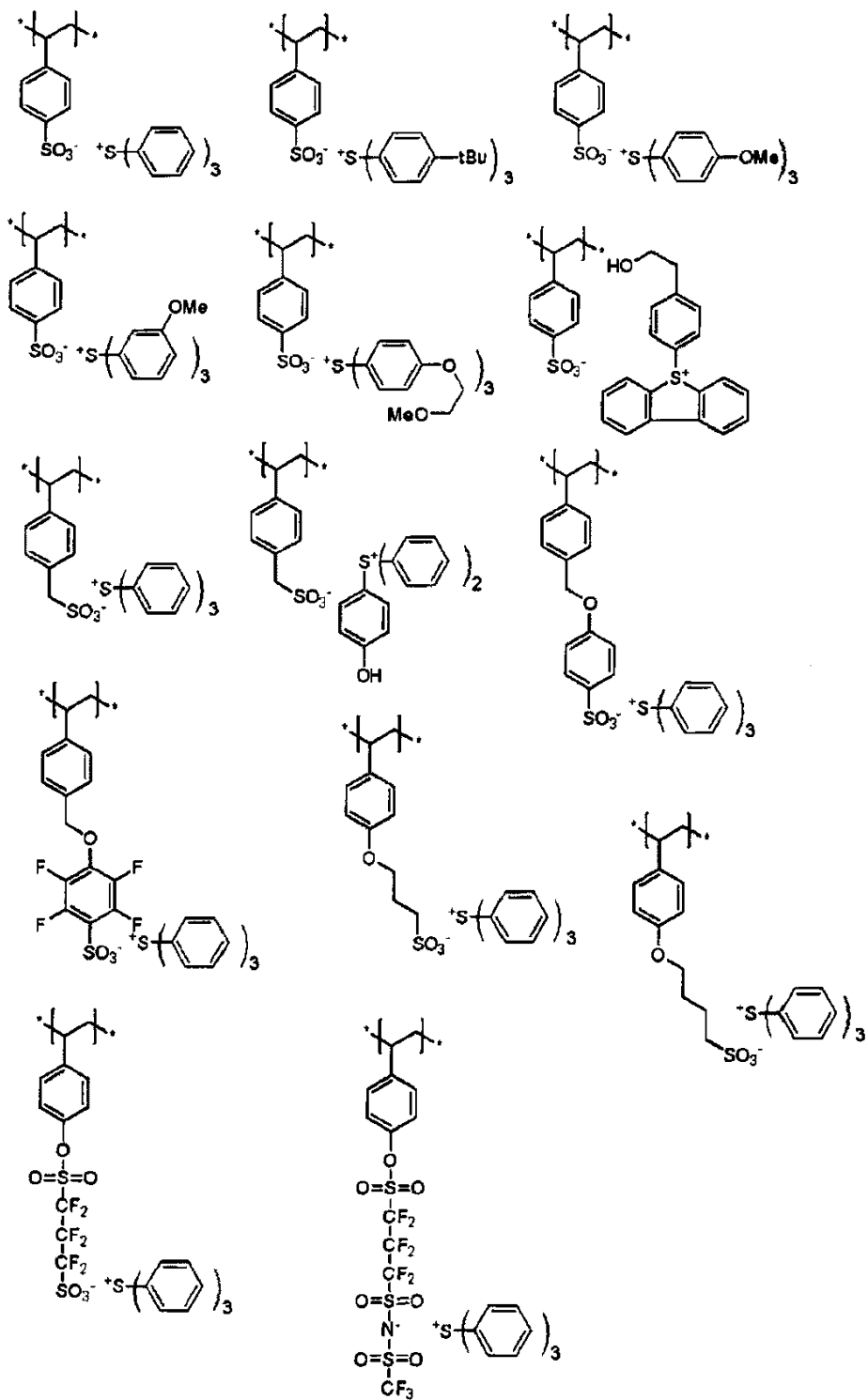
20

30

40

50

【化 4 8】



【 0 1 6 7 】

10

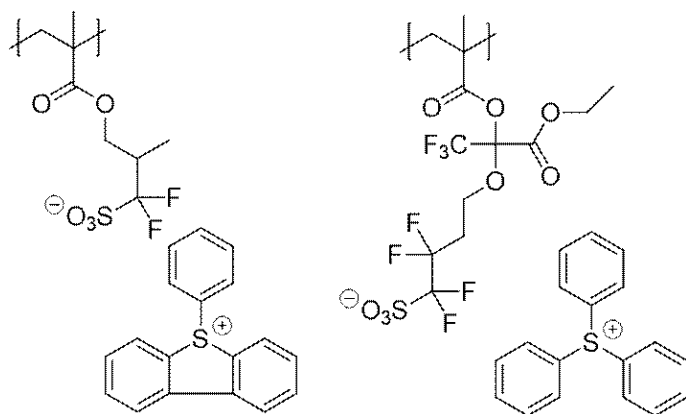
20

30

40

50

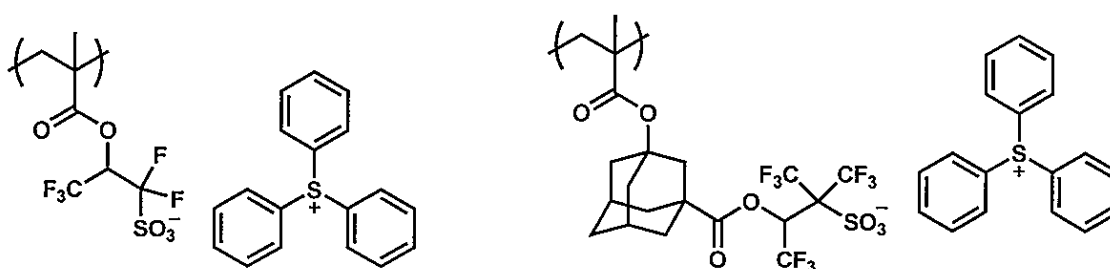
【化 4 9】



10

【 0 1 6 8】

【化 5 0】



20

【 0 1 6 9】

そのほか、一般式（４）で表される繰返し単位としては、例えば、特開 2 0 1 4 - 0 4 1 3 2 7 号公報の段落< 0 0 9 4 > ~ < 0 1 0 5 > に記載された繰返し単位が挙げられる。

【 0 1 7 0】

光酸発生基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対して、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。

30

【 0 1 7 1】

（一般式（Ｖ－１）又は下記一般式（Ｖ－２）で表される繰返し単位）

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。

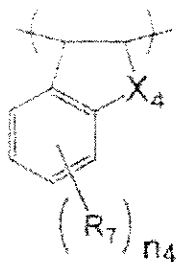
下記一般式（Ｖ－１）、及び下記一般式（Ｖ－２）で表される繰返し単位は上述の繰返し単位とは異なる繰返し単位であることが好ましい。

【 0 1 7 2】

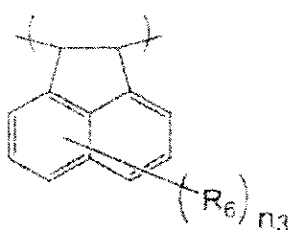
40

50

【化 5 1】



(V-1)



(V-2)

10

【 0 1 7 3】

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 ($-O-C(=O)-R$ 又は $-C(=O)-O-R$: R は炭素数 1~6 のアルキル基又はフッ素化アルキル基)、又はカルボキシ基を表す。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。

20

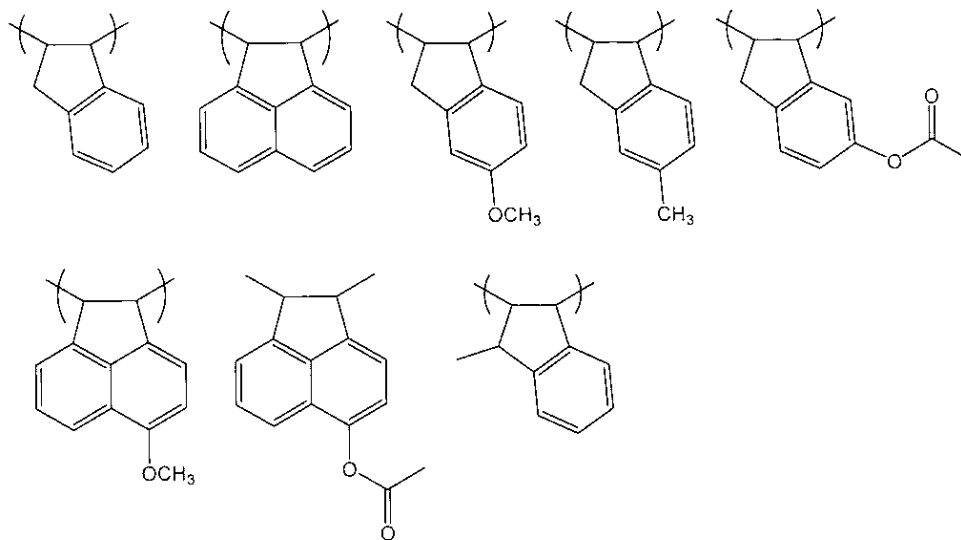
n_4 は、0~4 の整数を表す。

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。

【 0 1 7 4】

【化 5 2】



30

40

【 0 1 7 5】

(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 (T_g) が高い方が好ましい。 T_g は、 90°C より大きいことが好ましく、 100°C より大きいことがより好ましく、 110°C より大きいことが更に好ましく、 125°C より大きいことが特に好ましい。なお、過度な高 T_g 化は現像液への溶解速度低下を招くため、 T_g は 400°C 以下が好ましく、 350°C 以下がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂 (A) 等のポリマーのガラス転移温度 (T_g) は、以下の方法で算出する。まず、ポリマー中に含まれる各繰り返し単位のみからなるホモポリマ

50

一の T_g を、Bicerano 法によりそれぞれ算出する。以後、算出された T_g を、「繰返し単位の T_g 」という。次に、ポリマー中の全繰返し単位に対する、各繰返し単位の質量割合 (%) を算出する。次に、Fox の式 (Materials Letters 62 (2008) 3152 等に記載) を用いて各質量割合における T_g を算出して、それらを総和して、ポリマーの T_g ($^{\circ}\text{C}$) とする。

Bicerano 法は Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York (1993) 等に記載されている。また Bicerano 法による T_g の算出は、ポリマーの物性概算ソフトウェア MDL Polymer (MDL Information Systems, Inc.) を用いて行うことができる。

10

【0176】

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

(a) 主鎖への嵩高い置換基の導入

(b) 主鎖への複数の置換基の導入

(c) 主鎖近傍への樹脂 (A) 間の相互作用を誘発する置換基の導入

(d) 環状構造での主鎖形成

(e) 主鎖への環状構造の連結

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

20

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

【0177】

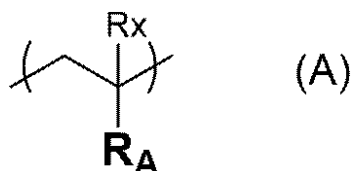
(式 (A) で表される繰返し単位)

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

30

【0178】

【化53】



【0179】

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。

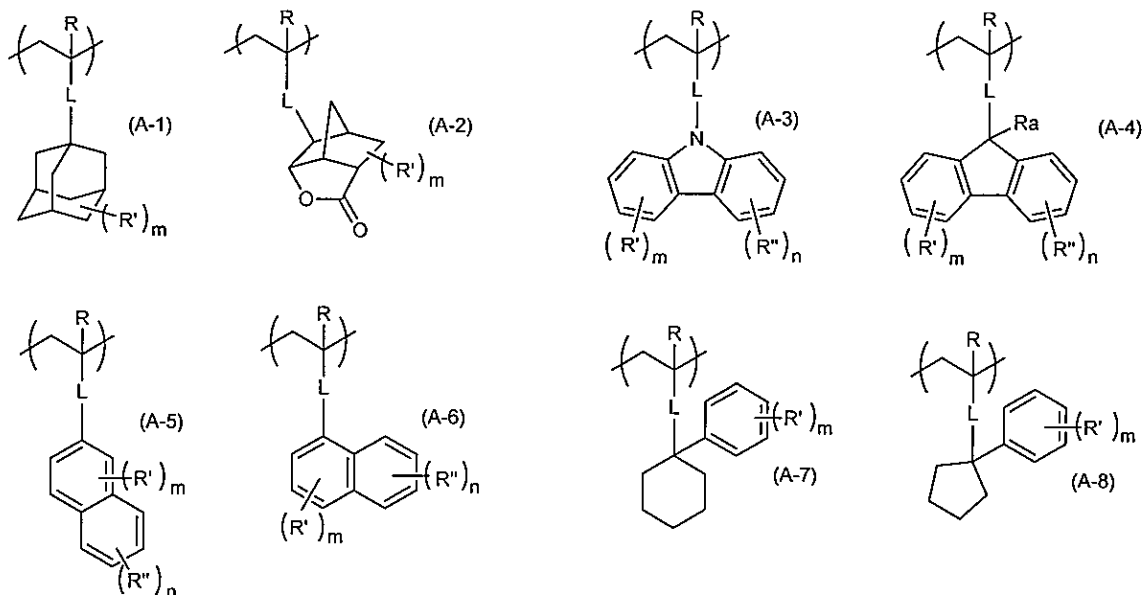
40

式 (A) で表される繰返し単位的具体例としては、下記繰返し単位が挙げられる。

【0180】

50

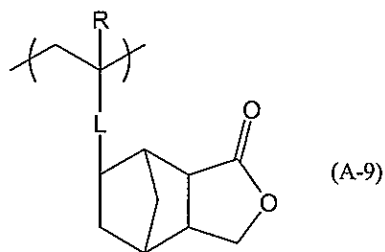
【化 5 4】



10

【 0 1 8 1】

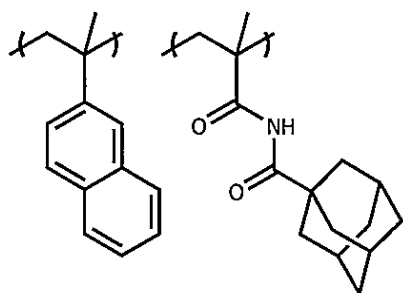
【化 5 5】



20

【 0 1 8 2】

【化 5 6】



30

【 0 1 8 3】

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（ $-\text{O-C-O-R}'$ 、又は $-\text{C-O-R}'$ ； R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。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、

40

50

アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O-C-O-R}'$ 、又は $-\text{C-O-R}'$ 、 R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。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、 $-\text{C-O-}$ 、 $-\text{C-O-}$ 、 $-\text{O-}$ 、 $-\text{S-}$ 、 $-\text{S-O-}$ 、 $-\text{S-O}_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。

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

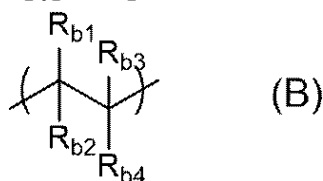
【0184】

(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。

【0185】

【化57】



【0186】

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

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

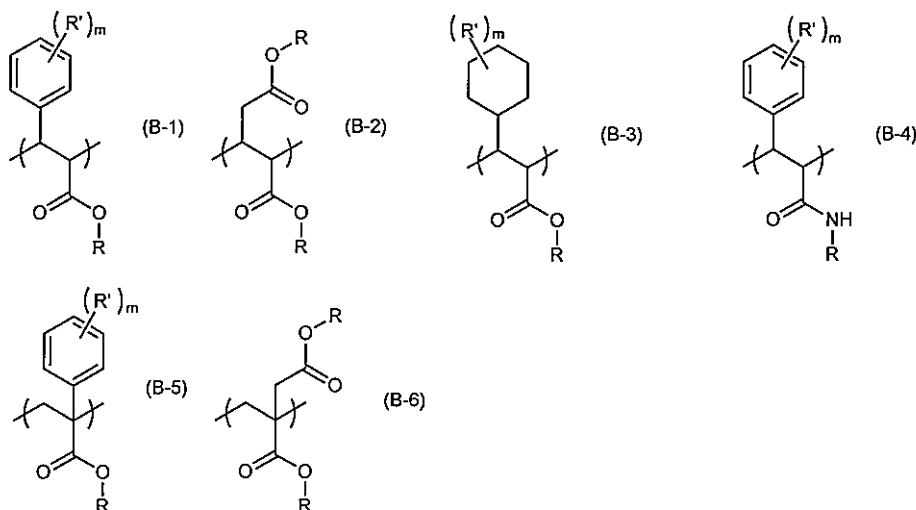
また、有機基のいずれも繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基ではない場合、有機基の少なくとも2つ以上は、水素原子を除く構成原子の数が3つ以上である置換基である。

【0187】

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

【0188】

【化58】



10

20

30

40

50

【0189】

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（ $-\text{OCOR}'$ 、又は $-\text{COOR}'$ ；R'は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。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。

10

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

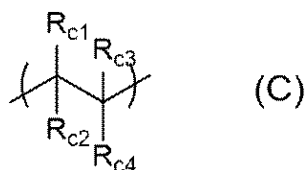
【0190】

（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。

【0191】

【化59】



20

【0192】

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。

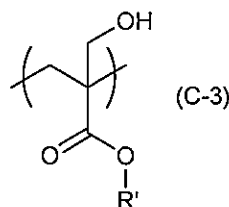
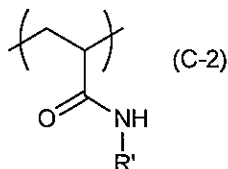
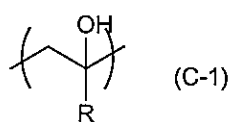
【0193】

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

30

【0194】

【化60】



40

【0195】

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（ $-\text{OCOR}$ 又は $-\text{COOR}$ ；Rは炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）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。

【0196】

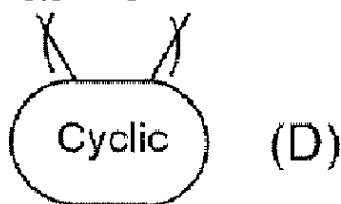
50

(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。

【0197】

【化61】



10

【0198】

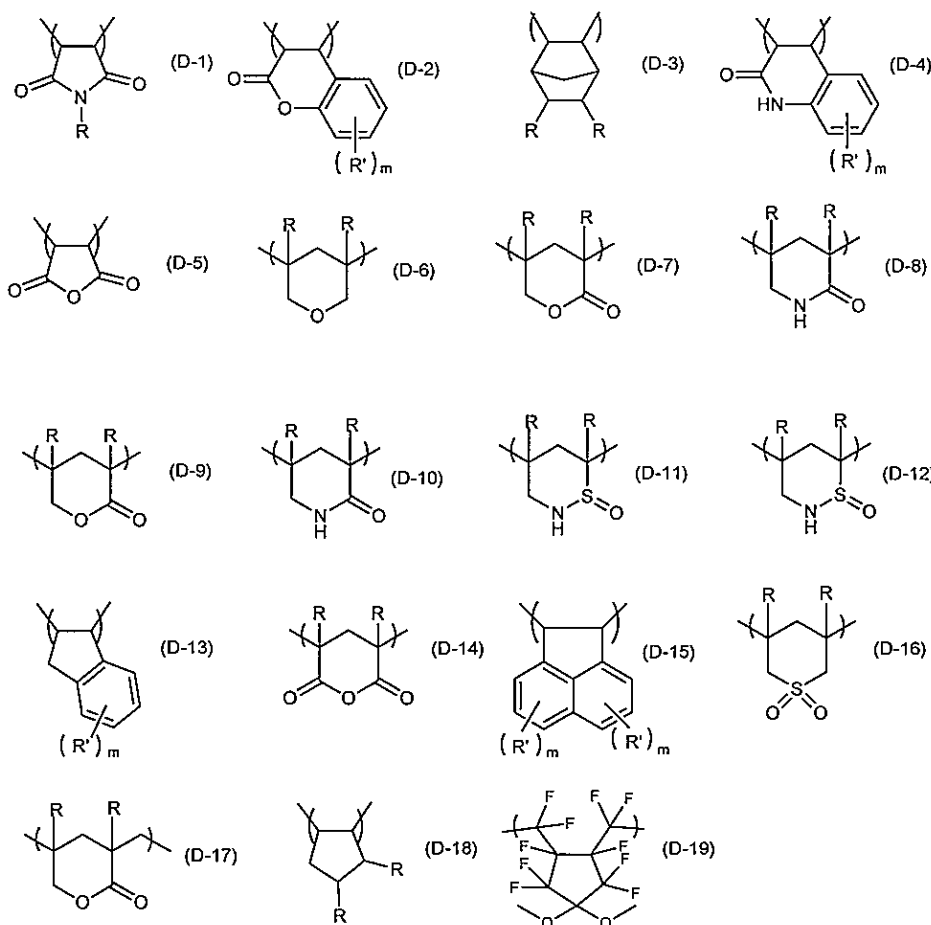
式 (D) 中、「Cyclic」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

【0199】

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

【0200】

【化62】



20

30

40

【0201】

上記式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$ 、又は $-\text{COOR}'$ ； R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。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

50

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（ $-\text{OCOR}'$ 又は $-\text{COOR}'$ ；R'は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。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以下の場合が多い。

10

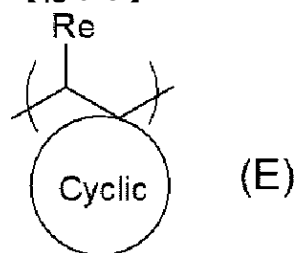
【0202】

（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。

【0203】

【化63】



20

【0204】

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。

30

【0205】

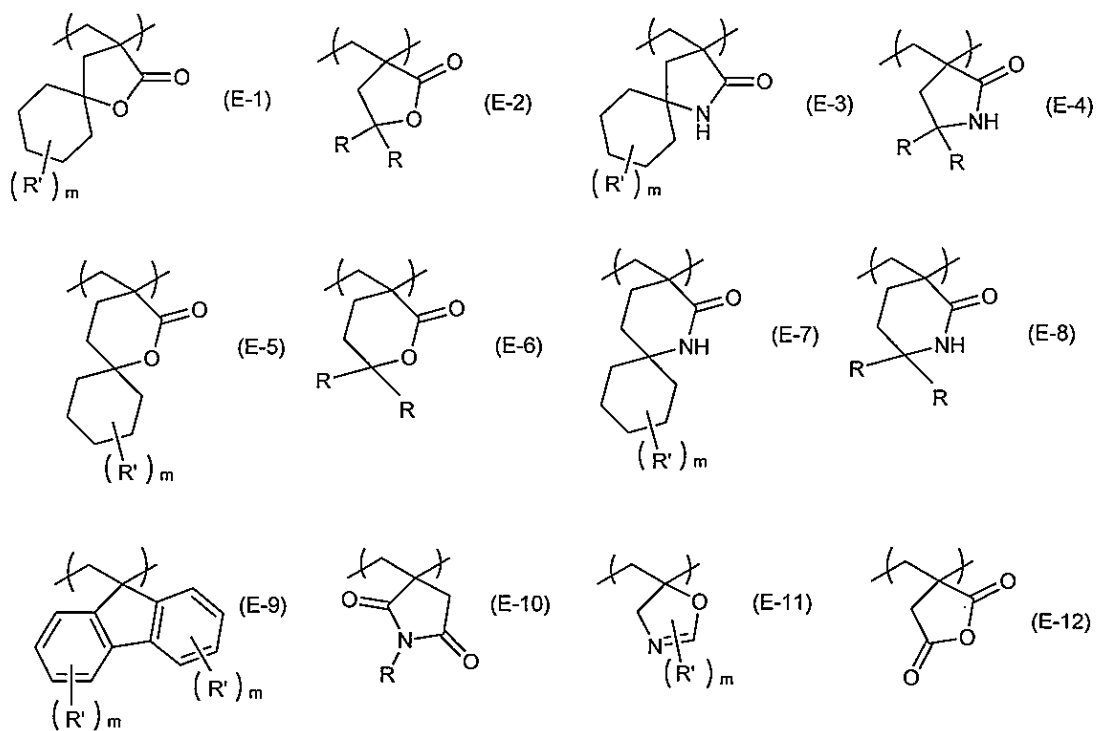
式（E）で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

【0206】

40

50

【化 6 4】

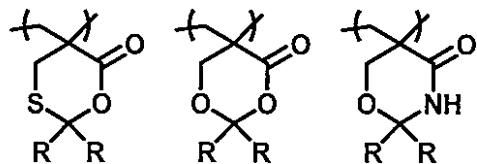


10

20

【 0 2 0 7 】

【化 6 5】



30

【 0 2 0 8 】

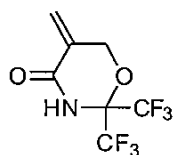
また、式（E）で表される繰り返し単位の具体例としては、下記単量体に由来する繰り返し単位も好適に使用できる。

【 0 2 0 9 】

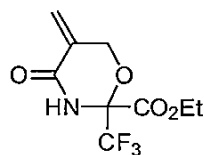
40

50

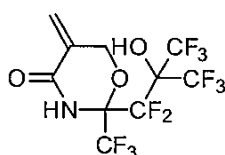
【化 6 6】



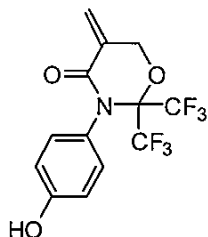
(M001)



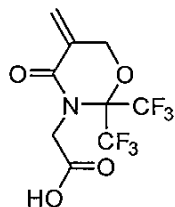
(M002)



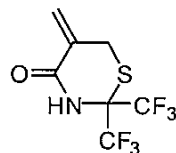
(M003)



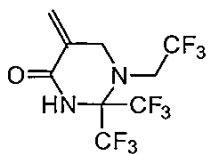
(M004)



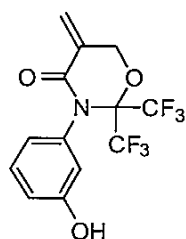
(M005)



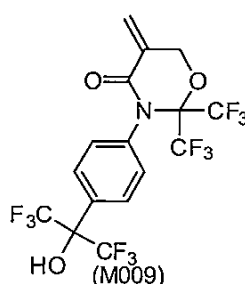
(M006)



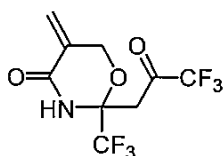
(M007)



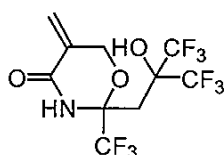
(M008)



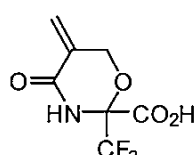
(M009)



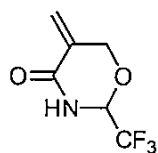
(M010)



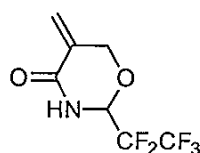
(M011)



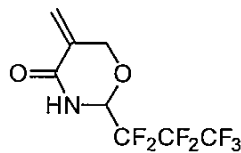
(M012)



(M013)



(M014)



(M015)

【 0 2 1 0】

上記式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$ 、又は $-\text{COOR}'$ ；R'は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。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

10

20

30

40

50

ルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O-C-O-R}'$ 、又は $-\text{C-O-O-R}'$ ； 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。

【0211】

式（A）～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。

【0212】

（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。

【0213】

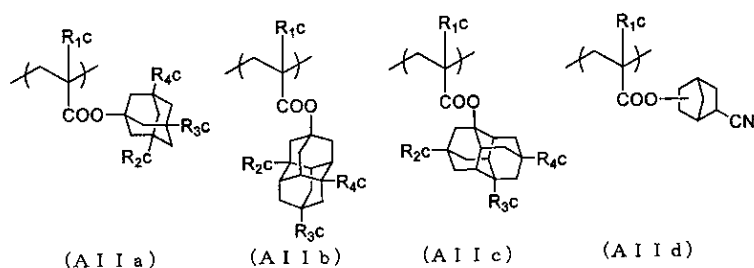
樹脂（A）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

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）～（AII d）で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0214】

【化67】



【0215】

一般式（AIIa）～（AII d）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。

$\text{R}_2\text{c} \sim \text{R}_4\text{c}$ 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、 $\text{R}_2\text{c} \sim \text{R}_4\text{c}$ 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、 $\text{R}_2\text{c} \sim \text{R}_4\text{c}$ 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。

【0216】

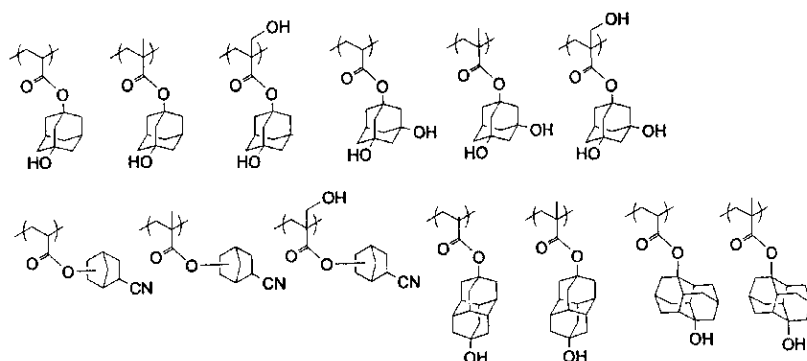
水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰返し単位に対して、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、40モル%以下が好ましく、35モル%以下がより好ましく、30モル%以下が更に好ましい。

【0217】

水酸基又はシアノ基を有する繰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。

【0218】

【化68】



【0219】

樹脂(A)は、アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、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返し単位を含むことにより、コンタクトホール用途での解像性が増す。

アルカリ可溶性基を有する繰返し単位としては、アクリル酸及びメタクリル酸による繰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返し単位が好ましい。

【0220】

アルカリ可溶性基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰返し単位に対して、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。

【0221】

アルカリ可溶性基を有する繰返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、R_xはH、CH₃、CH₂OH又はCF₃を表す。

【0222】

10

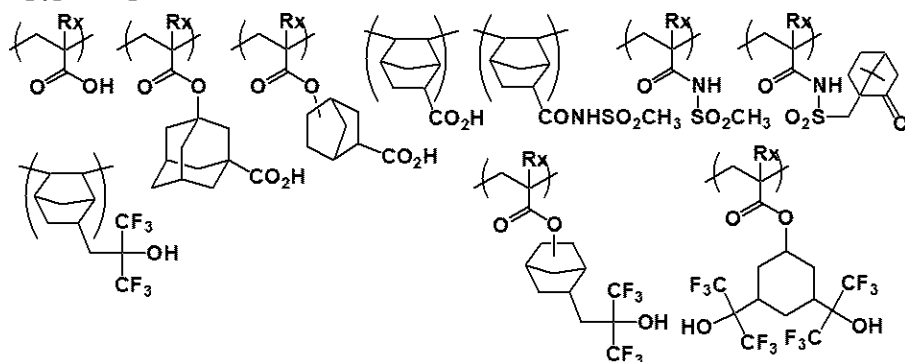
20

30

40

50

【化 6 9】



10

【 0 2 2 3 】

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

【 0 2 2 4 】

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

20

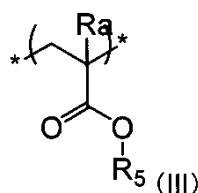
【 0 2 2 5 】

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

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

【 0 2 2 6 】

【化 7 0】



30

【 0 2 2 7 】

一般式 (III) 中、R₅ 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。

40

R a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R a_2$ 基を表す。式中、R a₂ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

【 0 2 2 8 】

R₅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。

【 0 2 2 9 】

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

50

複数個縮合した縮合環も含まれる。

架橋環式炭化水素基として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスクロオクタニル基、又はトリシクロ〔５、２、１、０２，６〕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。

【０２３０】

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、又はセー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。

【０２３１】

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、セーブトキシメチル基、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。

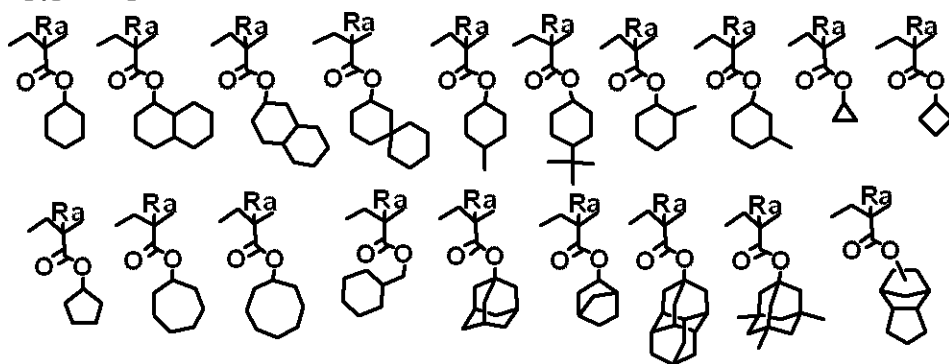
【０２３２】

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、 R_a は、 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

【０２３３】

【化７１】



【０２３４】

（その他の繰り返し単位）

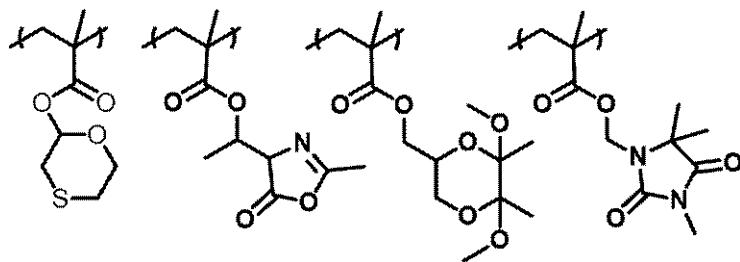
更に、樹脂（Ａ）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を有してもよい。

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。

【0235】

【化72】



10

【0236】

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。

【0237】

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。

20

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。

【0238】

本発明の組成物において、樹脂（Ａ）の含有量は、組成物の全固形分に対して、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。

30

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。

【0239】

〔（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、一般式（１）で表される、化合物〕

上記したように、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、下記一般式（１）で表される化合物（「化合物（Ｂ）」、「光酸発生剤（Ｂ）」ともいう）を含有する。

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

40

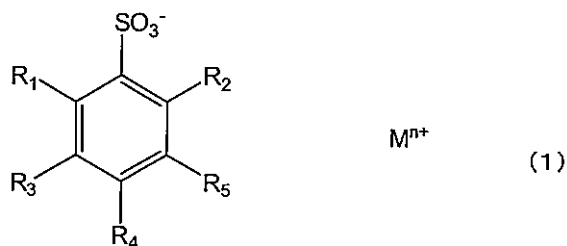
【0240】

<一般式（１）で表される化合物>

【0241】

50

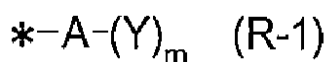
【化 7 3】



【0 2 4 2】

一般式 (1) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ のうち少なくとも一つは、下記一般式 (R-1) で表される基を表す。 M^{n+} は、カチオン部を表す。 n は 2 以上の整数を表す。

【化 7 4】



一般式 (R-1) 中、 A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

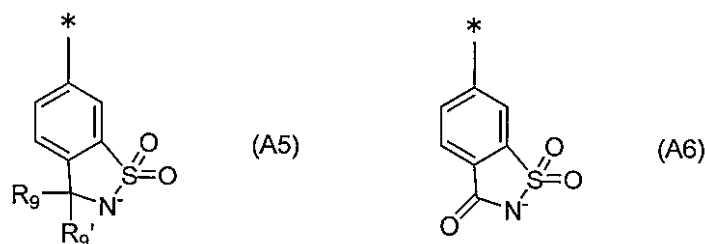
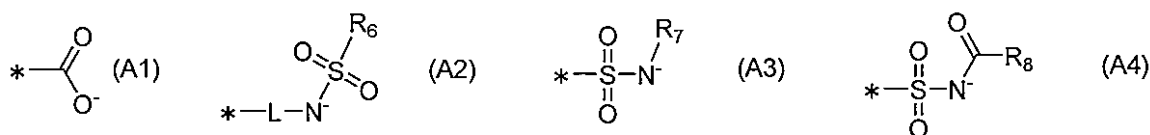
Y は、それぞれ独立に下記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

m は 1 以上の整数を表す。

m が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

$*$ は、ベンゼン環への結合手を表す。

【化 7 5】



式 (A1) ~ (A6) 中、 $*$ は A への結合手を表す。

式 (A2) 中、 R_6 は、炭素原子を有する置換基を表す。式 (A2) の SO_2 における硫黄原子は、 R_6 中の上記炭素原子と結合する。また、 R_6 は、 A 又は L と互いに結合して環を形成してもよい。

L は、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は 2 価の芳香族基を表す。

式 (A3) 中、 R_7 は、炭素原子を有する置換基を表す。式 (A3) の N^+ は、 R_7 中の上記炭素原子と結合する。また、 R_7 は、 A と互いに結合して環を形成してもよい。

式 (A4) 中、 R_8 は、炭素原子を有する置換基を表す。式 (A4) のカルボニル結合における炭素原子は、 R_8 中の上記炭素原子と結合する。また、 R_8 は、 A と互いに結合して環を形成してもよい。

式 (A5) 中、 R_9 、及び $\text{R}_{9'}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 R_9 、及び $\text{R}_{9'}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0 2 4 3】

10

20

30

40

50

一般式(1)中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

$R_1 \sim R_5$ が置換基を表す場合の置換基としては、1価の置換基であれば特に限定されないが、例えば、アルキル基；アルケニル基；脂肪族炭化水素環基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0244】

$R_1 \sim R_5$ としてのアルキル基は、例えば、炭素数1～30のアルキル基を挙げることができる。アルキル基として好ましくはメチル基、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、ドデシル基など炭素数1～20のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～8のアルキル基である。

10

【0245】

$R_1 \sim R_5$ としてのアルケニル基は、例えば、炭素数2～30のアルケニル基を挙げることができ、炭素数2～8のアルケニル基は好ましい。

【0246】

$R_1 \sim R_5$ としての脂肪族炭化水素環基は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。脂肪族炭化水素環基としては、例えば、シクロアルキル基、シクロアルケニル基が挙げられ、シクロアルキル基、シクロアルケニル基の炭素数は、特に限定されないが、好ましくは3～12である。

シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、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、アダマンチル基等を好ましい例として挙げることができる。

20

【0247】

$R_1 \sim R_5$ としてのアリール基は、例えば、炭素数6～15のアリール基を挙げることができ、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

【0248】

$R_1 \sim R_5$ としての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、ヨウ素原子等を挙げることができる。

【0249】

$R_1 \sim R_5$ としてのヘテロ原子を含む基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、チオール基、チオエーテル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アミノ基、アシルオキシ基、アシルアミド基、非芳香族ヘテロ環基、ヘテロアリール基、エーテル結合、カルボニル結合、及び、これらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

30

【0250】

アルコキシ基、アシルオキシ基及びアシルアミド基の炭素数は、好ましくは20以下とし、更に好ましくは8以下とする。このアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブチロキシ基、*t*-ブトキシ基及びオクチロキシ基が挙げられる。中でも、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基及び*t*-ブトキシ基が特に好ましい。なお、チオエーテル基についても、酸素原子の代わりに硫黄原子を用いることを除いては、アルコキシ基と同様のものが挙げられる。アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基が挙げられる。アシルアミド基としては、例えば、アセチルアミド基が挙げられる。

40

非芳香族ヘテロ環基としては、例えば、炭素数2～15の脂肪族ヘテロ環基を挙げることができ、5員環～10員環のものが好ましい。具体的には、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピロリル基等が挙げられる。

ヘテロアリール基としては、例えば、炭素数2～15のヘテロアリール基を挙げることができ、5員環～10員環のものが好ましい。具体的には、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

【0251】

50

$R_1 \sim R_5$ の置換基としてのアルキル基；アルケニル基；脂肪族炭化水素環基；アリー
ル基；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基は、更に置
換基を有していても良い。更なる置換基としては、例えば、 $R_1 \sim R_5$ としての置換基と
して上記した置換基の他、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アルコキシカ
ルボニル基が挙げられる。

$R_1 \sim R_5$ としての置換基が複数の更なる置換基を有する場合、複数の置換基における
少なくとも2つは互いに結合して環を形成しても良い。

【0252】

$R_1 \sim R_5$ は、後述の極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む
基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基
を含む基を構成することができる。

10

【0253】

上記一般式(1)中、現像欠陥を更に低減させることが可能となる観点から、 $R_1 \sim R_5$
のうち少なくとも一つは、極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含
む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する
基を含む基であることが好ましい。

【0254】

$R_1 \sim R_5$ としての極性基を含む基における極性基、酸の作用により分解し極性が増大
する基を含む基における酸の作用により分解し極性が増大する基、及びアルカリ現像液の
作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基におけるアルカリ
現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基は、具体的には、
後述の一般式(Ar)で表される基における、 $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つとして
の、極性基を含む基における極性基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基に
おける酸の作用により分解し極性が増大する基、及びアルカリ現像液の作用により分解し
、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基におけるアルカリ現像液の作用によ
り分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を挙げることができる。

20

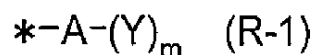
【0255】

一般式(1)中、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、下記一般式(R-1)で表され
る基を表す。

【0256】

30

【化76】



【0257】

一般式(R-1)中、Aは単結合又は(m+1)価の連結基を表す。

Yは、それぞれ独立に下記式(A1)～(A6)のいずれかで表される基を表す。

mは1以上の整数を表す。

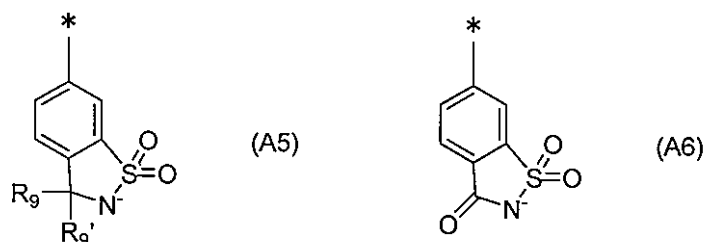
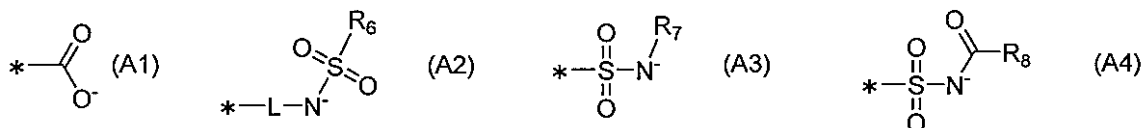
mが2以上の整数を表す場合、複数のYは、それぞれ同一であってもよく、異なってい
てもよい。

40

*は、ベンゼン環への結合手を表す。

【0258】

【化 7 7】



【0259】

式(A1)～(A6)中、*はAへの結合手を表す。

式(A2)中、R₆は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A2)のSO₂における硫黄原子は、R₆中の上記炭素原子と結合する。また、R₆は、A又はLと互いに結合して環を形成してもよい。

Lは、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は2価の芳香族基を表す。

式(A3)中、R₇は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A3)のN⁻は、R₇中の上記炭素原子と結合する。また、R₇は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A4)中、R₈は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A4)のカルボニル結合における炭素原子は、R₈中の上記炭素原子と結合する。また、R₈は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A5)中、R₉、及びR₉'は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₉、及びR₉'は互いに結合して環を形成してもよい。

【0260】

Aの(m+1)価の連結基として、例えば2価の連結基を以下に記載する。

Aが2価の連結基を表す場合の2価の連結基としては、特に限定されないが、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香族基、-O-、-C(=O)-、又はこれらの組合せを挙げることができる。

アルキレン基としては、特に限定されないが、直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましく、炭素数1～10のアルキレン基が更に好ましい。

アルケニレン基としては、特に限定されないが、炭素数2～10のアルケニレン基が好ましい。

アルキニレン基としては、特に限定されないが、炭素数2～10のアルキニレン基が好ましい。

【0261】

シクロアルキレン基としては、特に限定されないが、炭素数3～10のシクロアルキレン基が好ましい。なお、シクロアルキレン基を構成する炭素原子は、-C(=O)-に置き換わっていてもよい。

【0262】

2価の芳香族基は、アリール基、アラルキル基、ヘテロ環基から水素原子を1つ除いた基などであってもよい。アリール基としては、炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。アラルキル基としては、炭素数6～20のアラルキル基であることが好ましく、炭素数7～12のアラルキル基であることより好ましい。具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。ヘテロ環基

としては、炭素数 6 ～ 20 のヘテロ環基であることが好ましく、炭素数 6 ～ 12 のヘテロ環基であることがより好ましい。例えば、チエニル基、フラニル基、ピリジニル基、ベンゾフラニル基を挙げることができる。

【0263】

上記 2 価の連結基は更に置換基を有しても良い。更なる置換基の具体例は、例えば、アルキル基、アルケニル基、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、ヒドロキシ基、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、ニトロ基、及び上記一般式 (1) におけるアニオン部の $R_1 \sim R_5$ のうちの一つを除してなる基、並びにこれらの 2 種以上の組合せが挙げられる。

A の (m+1) 価の連結基として、例えば 2 価の連結基から (m-1) 個の水素原子を除してなる基を挙げることができる。

【0264】

A は、2 価の芳香族基であることがより好ましい。

【0265】

式 (A2) 中、 R_6 は、炭素原子を有する置換基を表す。

R_6 が表す炭素原子を有する置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又は芳香族基が挙げられる。

R_6 が表すアルキル基としては、直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基がさらに好ましい。

R_6 が表すアルケニル基としては、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基が好ましい。

R_6 が表すアルキニル基としては、炭素数 2 ～ 10 のアルキニル基が好ましい。

R_6 が表すシクロアルキル基としては、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。

R_6 が表す芳香族基としては、アリール基、アラルキル基、ヘテロ環基が挙げられ、アリール基であることが好ましい。アリール基としては、炭素数 6 ～ 15 個のアリール基が好ましく、フェニル基、又はナフチル基がより好ましい。

上記 R_6 が表す炭素原子を有する置換基は更に置換基を有しても良い。更なる置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子であることが好ましく、フッ素原子及び塩素原子がより好ましい。

R_6 は、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基であることが好ましく、アルキル基又はアリール基であることがより好ましい。

【0266】

R_6 は、A 又は L と互いに結合して環を形成してもよい。

R_6 が、A 又は L と互いに結合して結合して形成される環としては、特に限定されないが、5 ～ 10 員環が挙げられ、5 又は 6 員環がより好ましい。

【0267】

式 (A2) 中、L は、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は 2 価の芳香族基を表す。

L が表すアルキレン基、及び 2 価の芳香族基としては、A が表すアルキレン基、及び 2 価の芳香族基が好ましく挙げられる。

【0268】

なお、一般式 (R-1) における Y が上記式 (A2) で表され、且つ、L が単結合である場合、一般式 (R-1) 中の A における、式 (A2) 中の窒素原子と連結する基は、 $-S(=O)_2-$ ではない。

【0269】

式 (A3) 中、 R_7 は、炭素原子を有する置換基を表す。

R_7 が表す炭素原子を有する置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又は芳香族基が挙げられ、上記 R_6 が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、及び芳香族基が好ましく挙げられる。

上記 R₇ が表す炭素原子を有する置換基は更に置換基を有しても良い。更なる置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子であることが好ましく、フッ素原子及び塩素原子がより好ましい。

R₇ は、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

【0270】

R₇ は、A と互いに結合して環を形成してもよい。

R₇ が、A と互いに結合して結合して形成される環としては、特に限定されないが、5 ～ 10 員環が挙げられ、5 又は 6 員環がより好ましい。

【0271】

式 (A4) 中、R₈ は、炭素原子を有する置換基を表す。

R₈ が表す炭素原子を有する置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又は芳香族基が挙げられ、R₆ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、及び芳香族基が好ましく挙げられる。

上記 R₈ が表す炭素原子を有する置換基は更に置換基を有しても良い。更なる置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子であることが好ましく、フッ素原子及び塩素原子がより好ましい。

R₈ は、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基であることが好ましい。

【0272】

R₈ は、A と互いに結合して環を形成してもよい。

R₈ が、A と互いに結合して結合して形成される環としては、特に限定されないが、6 ～ 10 員環が挙げられ、6 員環が好ましい。

【0273】

式 (A5) 中、R₉、及び R₉ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

R₉、及び R₉ が表す置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が挙げられ、R₆ が表すアルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基が好ましく挙げられる。

上記 R₉、及び R₉ が表す置換基は更に置換基を有しても良い。更なる置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子であることが好ましく、フッ素原子及び塩素原子がより好ましい。

R₉、及び R₉ は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

【0274】

R₉、及び R₉ は、互いに結合して環を形成してもよい。

R₉、及び R₉ が互いに結合して結合して形成される環としては、特に限定されないが、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。

【0275】

Y は上記式 (A1) ～ (A4) のいずれかで表される基であることがより好ましく、特に式 (A1)、又は式 (A6) で表される基が好ましい。

【0276】

m は 1 以上の整数を表す。m の上限値は特に限定されないが、例えば、5 である。

m は、1 ～ 3 の整数であることが好ましく、1 ～ 2 の整数であることがより好ましく、1 であることがさらに好ましい。

【0277】

ここで、一般式 (1) のアニオン部におけるアニオン性基の個数は、Y の個数に 1 を加えた数となり、2 以上となる。上記アニオン部におけるアニオン性基の個数は、一般式 (1) で表される化合物のアニオン部の価数を表す。

一般式 (1) のアニオン部におけるアニオン性基の個数の上限値は特に限定されないが、例えば、6 である。

アニオン性基の個数 (アニオン部の価数) は、2 ～ 4 の整数であることが好ましく、2

10

20

30

40

50

～3の整数であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。

【0278】

一般式(1)中、 M^{n+} は、カチオン部を表す。

一般式(1)のカチオン部、すなわち M^{n+} におけるnは、一般式(1)で表される化合物のカチオン部の価数を表す。

上記アニオン部の価数とカチオン部の価数は、同じ数である。

一般式(1)のカチオン部は、n価となっていれば、1種類のカチオンのみから構成されていてもよく、2種類以上のカチオンから構成されていてもよい。例えば、nが4の場合は、 M^{n+} は、4価のカチオンを1つでもよく、1価のカチオンを4つでもよい。いずれにしても、 M^{n+} 全体として、n価であればよい。

10

【0279】

nは2以上の整数を表す。nの上限値は特に限定されないが、例えば、6である。

nは、2～4の整数であることが好ましく、2～3の整数であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。

【0280】

M^{n+} は、特に限定されないが、 $(M^+)_n$ で表されるカチオンであることが好ましい。すなわち、1価のカチオンをn個有することが好ましい。このとき、複数の M^+ は同一であってもよく、異なってもよい。

また、別の好ましい態様として、複数の M^+ が、単結合又は連結基を介して結合して形成される、2価以上のカチオンであることも好ましい。

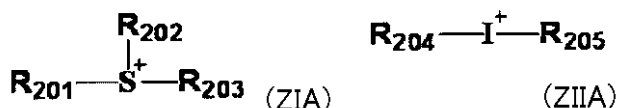
20

【0281】

$(M^+)_n$ における M^+ としてのカチオンは、特に限定されないが、オニウムカチオンが好ましく、下記一般式(ZIA)、又は一般式(ZIIA)で表されるカチオンが好ましい。

【0282】

【化78】



30

【0283】

上記一般式(ZIA)において、

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての置換基としては、有機基が好ましく、有機基の炭素数は、一般的に1～30であり、好ましくは1～20である。

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが互いに結合して環(環構造ともいう)を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが互いに結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ が挙げられる。

40

【0284】

一般式(ZIA)としてのカチオンの好適な態様としては、後述するカチオン(ZI-11)、カチオン(ZI-12)、一般式(ZI-13)で表されるカチオン(カチオン(ZI-13))及び一般式(ZI-14)で表されるカチオン(カチオン(ZI-14))が挙げられる。

nが2以上の場合における2価以上のカチオンは、一般式(ZIA)で表される構造を複数有するカチオンであってもよい。このようなカチオンとしては、例えば、一般式(ZIA)で表されるカチオンの $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくとも1つと、一般式(ZIA)で表されるもうひとつのカチオンの $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくとも一つとが、単結合又は連

50

結基を介して結合した構造を有する2価のカチオンなどを挙げることができる。

【0285】

まず、カチオン（Z I-11）について説明する。

カチオン（Z I-11）は、上記一般式（Z I A）のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも1つがアリール基である、カチオン、すなわち、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、R₂₀₁～R₂₀₃の全てがアリール基でもよいし、R₂₀₁～R₂₀₃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。

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。

【0286】

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複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

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

【0287】

R₂₀₁～R₂₀₃のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に、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）、ハロゲン原子、水酸基、ラクトン環基又はフェニルチオ基を置換基として有してもよい。

ラクトン環基としては、例えば、後述する（K A-1-1）～（K A-1-17）のいずれかで表される構造から水素原子を除いた基が挙げられる。

【0288】

次に、カチオン（Z I-12）について説明する。

カチオン（Z I-12）は、式（Z I A）におけるR₂₀₁～R₂₀₃が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。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。

R₂₀₁～R₂₀₃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。

R₂₀₁～R₂₀₃は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基であり、より好ましくは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、更に好ましくは直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基である。

【0289】

R₂₀₁～R₂₀₃のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、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、及びペンチル基）、及び、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。

R₂₀₁～R₂₀₃は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、

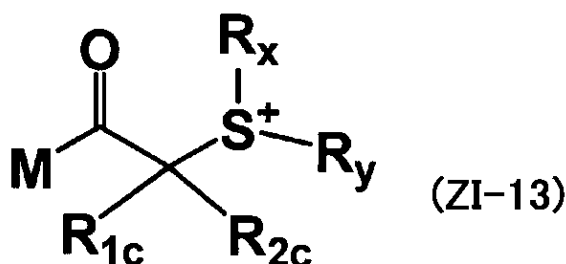
シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0290】

次に、カチオン（Z I - 13）について説明する。

【0291】

【化79】



10

【0292】

一般式（Z I - 13）中、Mは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表し、環構造を有するとき、上記環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、及び炭素－炭素二重結合の少なくとも1種を含んでいてもよい。R_{1c}及びR_{2c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。R_{1c}とR_{2c}とが結合して環を形成してもよい。R_x及びR_yは、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基を表す。R_x及びR_yが結合して環を形成してもよい。また、M、R_{1c}及びR_{2c}から選ばれる少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよく、上記環構造に炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。

20

【0293】

一般式（Z I - 13）中、Mで表されるアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～15（好ましくは炭素数1～10）の直鎖状アルキル基、炭素数3～15（好ましくは炭素数3～10）の分岐鎖状アルキル基、又は炭素数3～15（好ましくは炭素数1～10）のシクロアルキル基が好ましく、具体的には、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、及びノルボルニル基等が挙げられる。

30

Mで表さ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、酸素原子又は硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、及びベンゾチオフェン環等が挙げられる。

【0294】

上記Mは、更に置換基を有していてもよい。この態様として、例えば、Mとしてベンジル基などが挙げられる。

なお、Mが環構造を有する場合、上記環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、及び、炭素－炭素二重結合の少なくとも1種を含んでいてもよい。

40

【0295】

R_{1c}及びR_{2c}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基としては、上述したMと同様のものが挙げられ、その好ましい態様も同じである。また、R_{1c}とR_{2c}は、結合して環を形成してもよい。

R_{1c}及びR_{2c}で表される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。

【0296】

R_x及びR_yで表されるアルキル基、及びシクロアルキル基としては、上述したMと同様のものが挙げられ、その好ましい態様も同じである。

R_x及びR_yで表されるアルケニル基としては、アリル基又はビニル基が好ましい。

50

上記 R_x 及び R_y は、更に置換基を有していてもよい。この態様として、例えば、 R_x 及び R_y として 2-オキソアルキル基又はアルコキシカルボニルアルキル基などが挙げられる。

R_x 及び R_y で表される 2-オキソアルキル基としては、例えば、炭素数 1～15（好ましくは炭素数 1～10）のものが挙げられ、具体的には、2-オキソプロピル基、及び 2-オキソブチル基等が挙げられる。

R_x 及び R_y で表されるアルコキシカルボニルアルキル基としては、例えば、炭素数 1～15（好ましくは炭素数 1～10）のものが挙げられる。また、 R_x と R_y は、結合して環を形成してもよい。

R_x と R_y とが互いに連結して形成される環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又は、炭素-炭素二重結合を含んでいてもよい。

【0297】

一般式 (ZI-13) 中、M と R_{1c} とが結合して環構造を形成してもよく、形成される環構造は、炭素-炭素二重結合を含んでいてもよい。

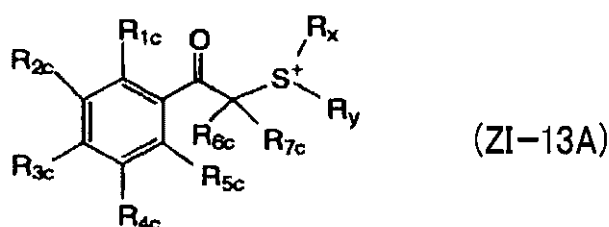
【0298】

上記カチオン (ZI-13) は、なかでも、カチオン (ZI-13A) であることが好ましい。

カチオン (ZI-13A) は、下記一般式 (ZI-13A) で表される、フェナシルスルフォニウムカチオンである。

【0299】

【化80】



【0300】

一般式 (ZI-13A) 中、

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

R_{6c} 及び R_{7c} としては、上述した一般式 (ZI-13) 中の R_{1c} 及び R_{2c} と同義であり、その好ましい態様も同じである。

R_x 及び R_y としては、上述した一般式 (ZI-13) 中の R_x 及び R_y と同義であり、その好ましい態様も同じである。

【0301】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、 R_x と R_y は、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又は、炭素-炭素二重結合を含んでいてもよい。また、 R_{5c} 及び R_{6c} 、 R_{5c} 及び R_x は、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、各々独立に炭素-炭素二重結合を含んでいてもよい。また、 R_{6c} と R_{7c} は、各々結合して環構造を形成してもよい。

上記環構造としては、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複素環、及びこれらの環が 2 つ以上組み合わせられてなる多環縮合環が挙げられる。環構造としては、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。

【0302】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して形成

する基としては、ブチレン基、及びペンチレン基等が挙げられる。

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。

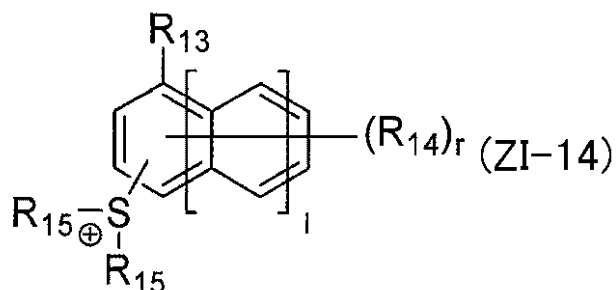
【0303】

次に、カチオン（Z I - 1 4）について説明する。

カチオン（Z I - 1 4）は、下記一般式（Z I - 1 4）で表される。

【0304】

【化81】



10

【0305】

一般式（Z I - 1 4）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、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又は単環若しくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14} は、複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、又は単環若しくは多環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{15} は、各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、又はナフチル基を表す。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。

30

【0306】

一般式（Z I - 1 4）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。

【0307】

次に、一般式（Z I I A）について説明する。

一般式（Z I I A）中、 R_{204} 及び R_{205} は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

40

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複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造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、及びペンチル基）、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、及びノルボルニル基）が好ましい。

50

【0308】

R₂₀₄及びR₂₀₅のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に、置換基を有していてもよい。R₂₀₄～R₂₀₇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、ラクトン環基及びフェニルチオ基等が挙げられる。

ラクトン環基としては、例えば、後述する（KA-1-1）～（KA-1-17）のいずれかで表される構造から水素原子を除した基が挙げられる。

【0309】

(M⁺)_nにおけるM⁺としてのカチオンの好ましい例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。Meは、メチル基を表す。

【0310】

10

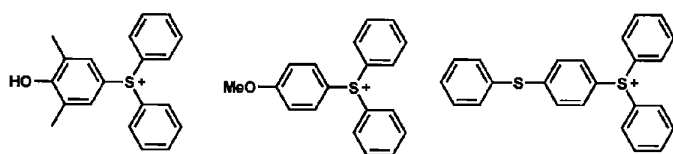
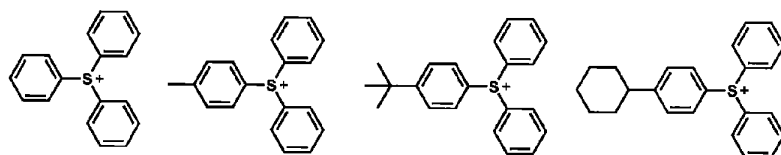
20

30

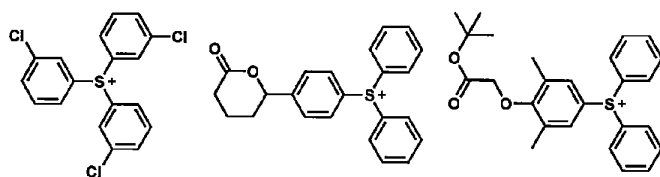
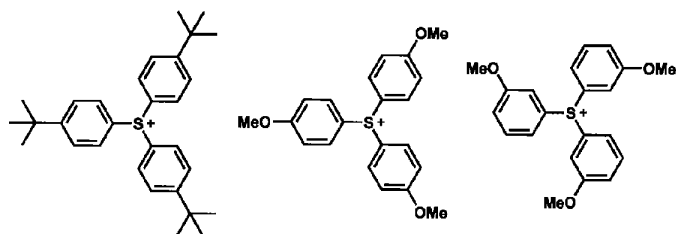
40

50

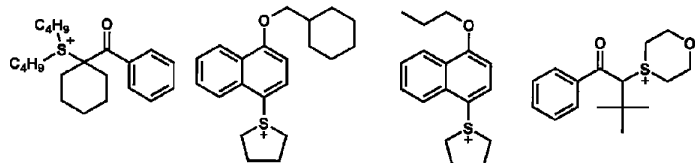
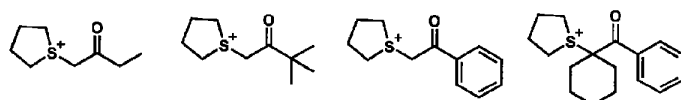
【化 8 2】



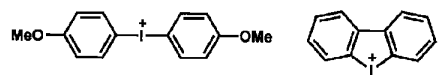
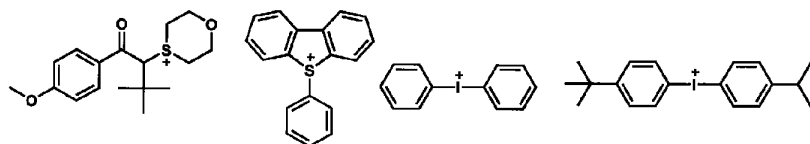
10



20



30

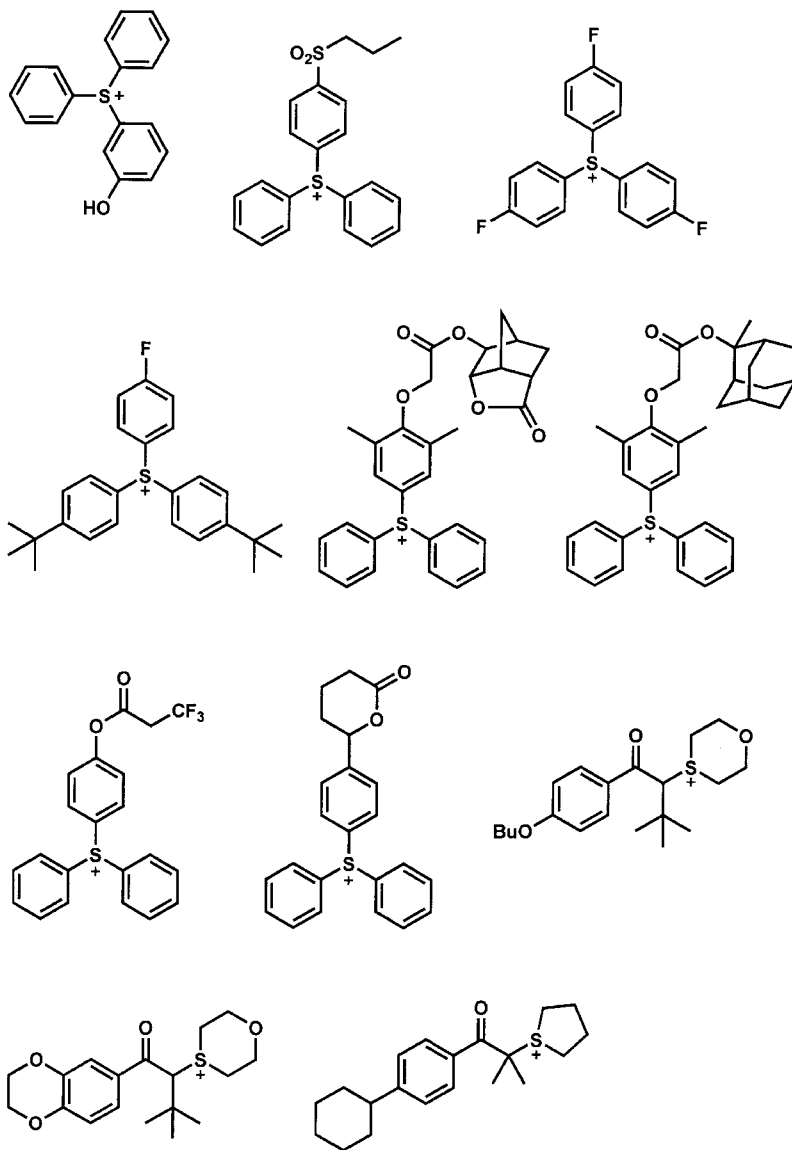


40

【 0 3 1 1】

50

【化 8 3】



10

20

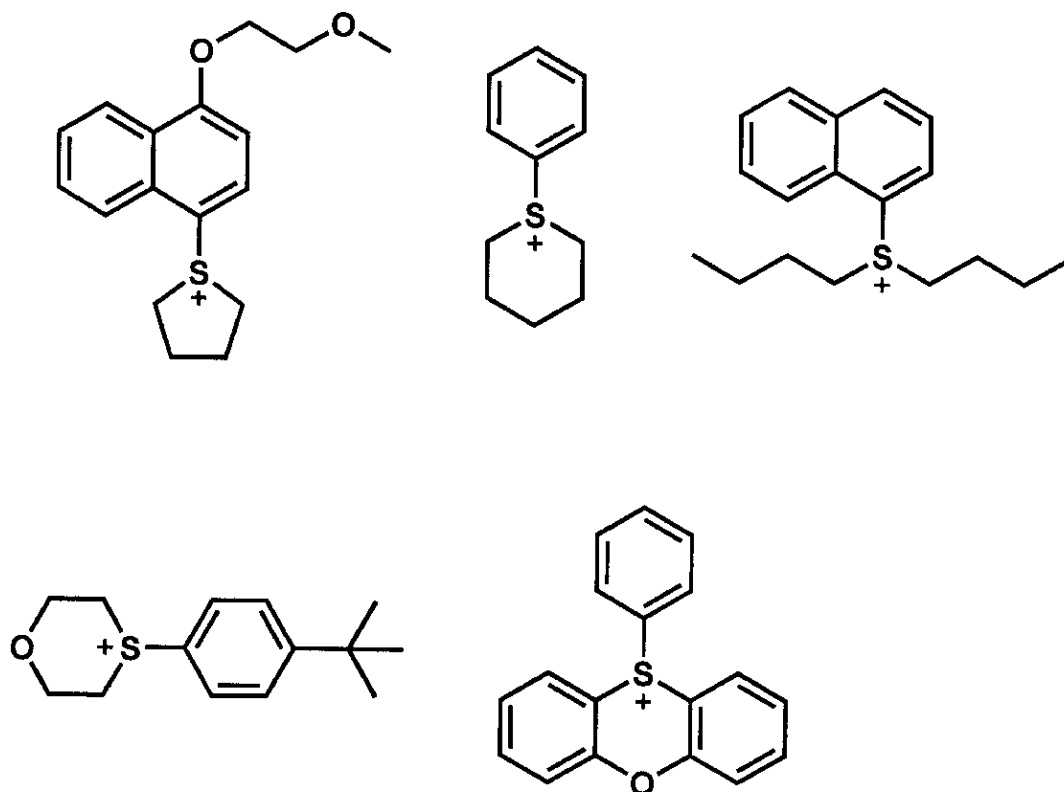
30

【 0 3 1 2 】

40

50

【化 8 4】



10

20

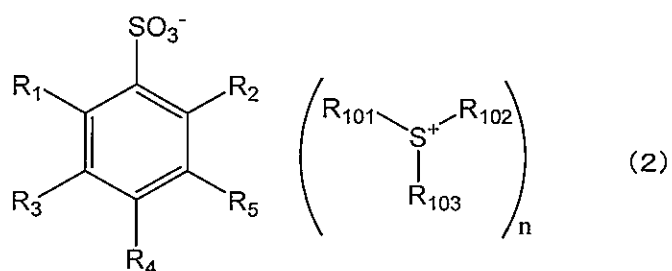
【 0 3 1 3 】

<一般式（２）で表される化合物>

上記一般式（１）で表される化合物は、下記一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

【 0 3 1 4 】

【化 8 5】



30

【 0 3 1 5 】

一般式（２）中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、上記一般式（ $R-1$ ）で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は２以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【 0 3 1 6 】

一般式（２）中の $R_1 \sim R_5$ は、上記一般式（１）中の $R_1 \sim R_5$ と同義であり、好ましい例も同様である。

【 0 3 1 7 】

40

50

一般式(2)中の $R_{101} \sim R_{103}$ は、上記一般式(ZIA)中の $R_{201} \sim R_{203}$ と同義であり、好ましい例も同様である。

【0318】

一般式(2)中の n は、一般式(1)における n と同義であり、好ましい数値範囲も同様である。

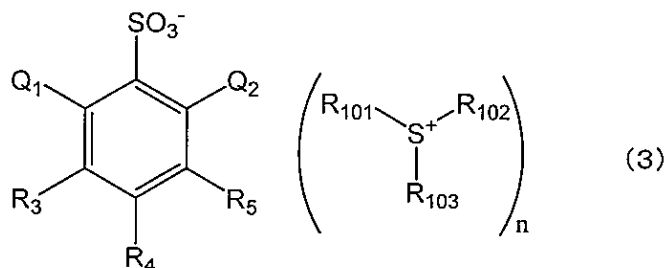
【0319】

<一般式(3)で表される化合物>

上記一般式(2)で表される化合物は、下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

【0320】

【化86】



【0321】

一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に置換基を表す。

$R_3 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_3 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、上記一般式(R-1)で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は2以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【0322】

一般式(3)中、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_{101} \sim R_{103}$ 、及び n は、一般式(2)における $R_3 \sim R_5$ 、 $R_{101} \sim R_{103}$ 、及び n と同義であり、好ましい例も同様である。

【0323】

一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に置換基を表す。

Q_1 、 Q_2 が表す置換基としては、上記一般式(1)における $R_1 \sim R_5$ が表す置換基が挙げられ、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に脂肪族炭化水素環基、アリール基、又はヘテロアリール基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましい。

【0324】

Q_1 、 Q_2 が表す脂肪族炭化水素環基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、具体的には、上記 $R_1 \sim R_5$ としての脂肪族炭化水素環基、アリール基、及びヘテロアリール基が挙げられ、好ましい例も同様である。

【0325】

一般式(3)において、 Q_1 及び Q_2 は、それぞれ、スルホン酸アニオンに結合する炭素原子を基準に2位と6位であるため、スルホン酸アニオンの隣接位と言える。よって、 Q_1 及び Q_2 として嵩高い置換基を用いると、スルホン酸アニオンに対して立体障害基として機能し得るものと考えられる。その結果、このようなスルホン酸アニオンを有する化合物(B)が露光部において発生する酸は、未露光部へ過度に拡散し難くなっており、解像力がより向上したすると推測される。

【0326】

Q_1 、 Q_2 が表す置換基としては、下記一般式(QR-1)～(QR-3)で表される基であることも好ましい。

10

20

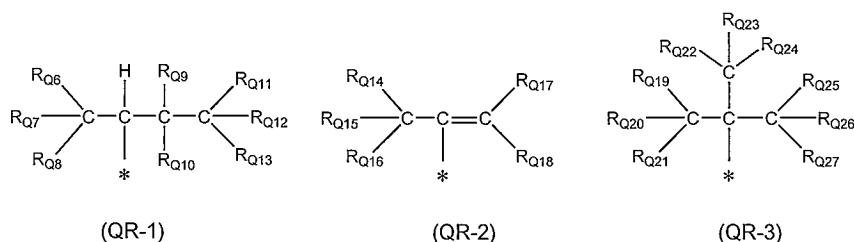
30

40

50

【0327】

【化87】



【0328】

一般式 (QR-1) ~ (QR-3) 中、R_{Q6} ~ R_{Q27} は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

一般式 (QR-1) 中、R_{Q6} ~ R_{Q13} のうち少なくとも2つは、互いに結合して環を形成しても良い。

一般式 (QR-2) 中、R_{Q14} ~ R_{Q18} のうち少なくとも2つは、互いに結合して環を形成しても良い。

一般式 (QR-3) 中、R_{Q19} ~ R_{Q27} のうち少なくとも2つは、互いに結合して環を形成しても良い。＊は、一般式 (3) におけるベンゼン環との結合手を表す。

【0329】

R_{Q6} ~ R_{Q27} としての置換基としては、1価の置換基であれば特に限定されないが、例えば、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0330】

R_{Q6} ~ R_{Q27} としてのアルキル基は、例えば、炭素数1~30のアルキル基を挙げることができる。アルキル基として好ましくはメチル基、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、ドデシル基など炭素数1~20のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。

【0331】

R_{Q6} ~ R_{Q27} としてのアルケニル基は、例えば、炭素数1~20のアルケニル基を挙げることができ、炭素数1~8のアルケニル基は好ましい。

R_{Q6} ~ R_{Q27} としてのシクロアルキル基は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。このシクロアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、好ましくは3~8である。

【0332】

R_{Q6} ~ R_{Q27} としてのアリール基としては、例えば、炭素数6~15個のアリール基を挙げることができ、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

R_{Q6} ~ R_{Q27} としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

【0333】

R_{Q6} ~ R_{Q27} としてのヘテロ原子を含む基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、チオール基、チオエーテル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アミノ基、アシルオキシ基、アシルアミド基、エーテル結合、カルボニル結合、及び、これらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0334】

アルコキシ基、アシルオキシ基及びアシルアミド基の炭素数は、好ましくは20以下とし、更に好ましくは8以下とする。このアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エ

10

20

30

40

50

トキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブチロキシ基、*t*-ブトキシ基及びオクチロキシ基が挙げられる。中でも、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基及び*t*-ブトキシ基が特に好ましい。なお、チオエーテル基についても、酸素原子の代わりに硫黄原子を用いることを除いては、アルコキシ基と同様のものが挙げられる。アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基が挙げられる。アシルアミド基としては、例えば、アセチルアミド基が挙げられる。

【0335】

$R_{Q6} \sim R_{Q27}$ の置換基としてのアルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基は、更に置換基を有していても良い。更なる置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、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、ヒドロキシ基、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、並びにこれらの2種以上の組合せが挙げられる。

【0336】

一般式(QR-1)中、 $R_{Q6} \sim R_{Q13}$ のうち少なくとも2つは、結合して環を形成しても良い。一般式(QR-2)中、 $R_{Q14} \sim R_{Q18}$ のうち少なくとも2つは、結合して環を形成しても良い。また、一般式(QR-3)中、 $R_{Q19} \sim R_{Q27}$ のうち少なくとも2つは、結合して環を形成しても良い。

【0337】

上記一般式(QR-1)において、 $R_{Q6} \sim R_{Q13}$ のうち少なくとも2つが、結合して形成する環、上記一般式(QR-2)において、 $R_{Q14} \sim R_{Q18}$ のうち少なくとも2つが、結合して形成される環、及び上記一般式(QR-3)において、 $R_{Q19} \sim R_{Q27}$ のうち少なくとも2つは、結合して形成される環としては、特に限定されないが、芳香族又は非芳香族(例えば脂肪族)の炭化水素環、芳香族又は非芳香族の複素環、及びこれらの環が2つ以上組み合わせられてなる多環縮合環が挙げられる。環構造(多環縮合環においては、これを構成する単環の環構造)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。

【0338】

上記 $R_{Q6} \sim R_{Q27}$ のうち少なくとも一つは、極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基であることが好ましい。

$R_{Q6} \sim R_{Q27}$ としての極性基を含む基における極性基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基における酸の作用により分解し極性が増大する基、及びアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基におけるアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基は、具体的には、後述の一般式(Ar)で表される基における、 $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つとしての、極性基を含む基における極性基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基における酸の作用により分解し極性が増大する基、及びアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基におけるアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を挙げることができる。

【0339】

上記一般式(3)中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ下記一般式(Ar)で表される基であることが好ましい。

【0340】

10

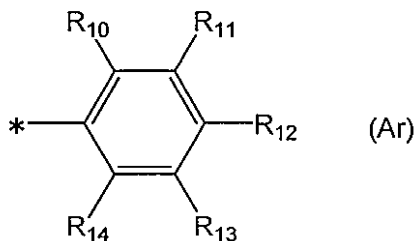
20

30

40

50

【化 8 8】



【0 3 4 1】

一般式 (Ar) 中、R₁₀～R₁₄ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₁₀～R₁₄ のうち少なくとも一つは、極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基である。

*は、一般式 (3) におけるベンゼン環への結合手を表す。

【0 3 4 2】

一般式 (Ar) 中、R₁₀～R₁₄ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

R₁₀～R₁₄ が置換基を表す場合の置換基としては、例えば、アルキル基；アルケニル基；脂肪族炭化水素環基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせが挙げられ、具体的には、一般式 (1) 中の R₁～R₅ としてのアルキル基；アルケニル基；脂肪族炭化水素環基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

R₁₀～R₁₄ は、水素原子、又はヘテロ原子を含む基が好ましく、極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、及びアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基以外の基が水素原子であることが好ましい。

【0 3 4 3】

上記一般式 (Ar) 中、R₁₀～R₁₄ のうち少なくとも一つは、極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基である。上記基とすることにより、現像欠陥を更に低減されることが可能となる。

【0 3 4 4】

(極性基を含む基)

R₁₀～R₁₄ のうち少なくとも一つとしての、極性基を含む基における極性基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、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、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。

【0 3 4 5】

なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基 (フェノール性水酸基) 以外の水酸基をいい、水酸基としてα位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール (例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基など) は除く。アルコール性水酸基としては、pK_a (酸解離定数) が12以上20以下の水酸基であることが好ましい。

中でも、極性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、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）が好ましい。

【0346】

極性基を含む基として、カルボニル結合を有する基も挙げることができる。

カルボニル結合を有する基としては、例えば、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等を挙げることができる。

アルキル基としては、例えば、 $R_1 \sim R_5$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリール基としては、例えば、 $R_1 \sim R_5$ としてのアリール基と同様のものを挙げることができる。

カルボニル結合を有する基は、カルボニル結合とエーテル結合が隣接して結合しない基である。

【0347】

カルボニル結合を有する基としての、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基は更に置換基を有していても良い。

更なる置換基としては、例えば、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせは、それぞれ、 $R_1 \sim R_5$ としての置換基の具体例における、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせと同様である。

【0348】

極性基を含む基としては、特に限定されないが、極性基を含む有機基を挙げることができる。極性基を含む有機基としては、例えば、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせであって、極性基を有するようにした基が挙げられる。

アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせは、それぞれ、 $R_1 \sim R_5$ としての置換基の具体例における、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせと同様である。

【0349】

極性基を含む基としては、例えば、極性基を含むアルキル基、極性基を含むアリール基を挙げることができる。

極性基を含むアルキル基におけるアルキル基としては、例えば、 $R_1 \sim R_5$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

極性基を含むアリール基におけるアリール基としては、例えば、 $R_1 \sim R_5$ としてのアリール基と同様のものを挙げることができる。

また、極性基を含む基が、極性基自体であっても良い。

【0350】

（酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基）

$R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つとしての、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基における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」とも言う）は、極性基が酸の作用により分解し脱離する基（脱離基）で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、 $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つとしての、極性基を含む基におけ

10

20

30

40

50

る極性基と同様のものを挙げることができる。

【0351】

酸の作用により分解し脱離する基（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）： $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

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

式（Y3）： $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）： $-C(R_n)(H)(Ar)$

【0352】

式（Y1）及び式（Y2）中、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、各々独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。なお、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ の全てがアルキル基（直鎖若しくは分岐）である場合、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

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

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

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、及び、*t*-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、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。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 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、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。

式（Y1）又は式（Y2）で表される基は、例えば、 R_{x1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x2} と R_{x3} 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。

【0353】

式（Y3）中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_{37} と R_{38} とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。

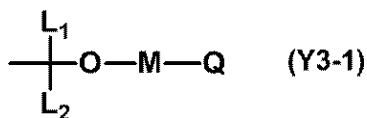
R_{36} は水素原子であることも好ましい。

【0354】

式（Y3）としては、下記式（Y3-1）で表される基が好ましい。

【0355】

【化89】



【0356】

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

わせた基)を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

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

なお、L₁及びL₂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。

10

Q、M、及び、L₁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、L₂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を挙げることができる。これらの態様では、T_g(ガラス転移温度)や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。

【0357】

式(Y4)中、Arは、芳香環基を表す。R_nは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R_nと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。

20

【0358】

酸分解性基は、アセタール構造を有することが好ましい。アセタール構造は、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などの極性基が、上記式(Y3)で表される基で保護された構造である。

【0359】

酸分解性基を含む基としては、酸分解性基を含む基であれば特に限定されないが、酸分解性基を含む有機基を挙げることができる。酸分解性基を含む有機基としては、例えば、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせであって、酸分解性基を有するようにした基が挙げられる。

30

アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせは、それぞれ、R₁～R₅としての置換基の具体例における、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせと同様である。

【0360】

酸分解性基を含む基としては、例えば、酸分解性基を含むアルキル基、酸分解性基を含むアリール基を挙げることができる。

40

酸分解性基を含むアルキル基におけるアルキル基としては、例えば、R₁～R₅としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

酸分解性基を含むアリール基におけるアリール基としては、例えば、R₁～R₅としてのアリール基と同様のものを挙げることができる。

また、酸分解性基を含む基が、酸分解性基自体であっても良い。

【0361】

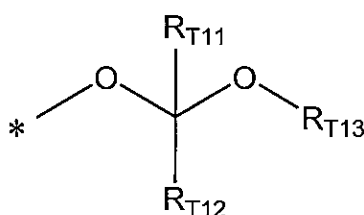
酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基における、酸の作用により分解し極性が増大する基は、下記一般式(T-1)で表される基及び下記一般式(T-2)で表される基よりなる群から選択される少なくとも1種の基であることも好ましく、下記一般式(

50

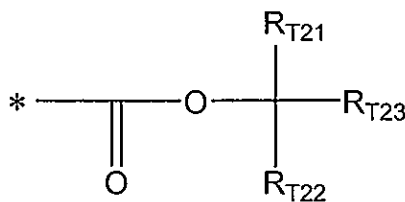
T-1) で表される基であることがより好ましい。一般式 (T-1) で表される基は酸に対する反応性が高く、反応が均一に進行しやすいため LWR 性能が特に良好になると考えられる。

【0362】

【化90】



(T-1)



(T-2)

10

【0363】

一般式 (T-1) 中、

R_{T11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{T12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、上記アルキル基及びシクロアルキル基は、エーテル結合又はカルボニル結合を含んでいてもよい。

20

R_{T13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、上記アルキル基及びシクロアルキル基は、エーテル結合又はカルボニル結合を含んでいてもよい。

R_{T11} 及び R_{T12} は互いに結合して環を形成していても良い。

R_{T12} 及び R_{T13} は互いに結合して環を形成していても良い。

* は結合手を表す。

一般式 (T-2) 中、

R_{T21} 、 R_{T22} 及び R_{T23} は、各々独立に、アルキル基を表す。

$R_{T21} \sim R_{T23}$ のうちの 2 つが互いに結合して環を形成していても良い。

* は結合手を表す。

【0364】

一般式 (T-1) 中、 R_{T11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{T11} がアルキル基を表す場合、アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でも良く、好ましくは炭素数 1 ~ 10、より好ましくは炭素数 1 ~ 5、更に好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。アルキル基としては、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、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

上記アルキル基は置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、上記 $R_1 \sim R_5$ としての置換基が有し得る更なる置換基が挙げられる。

R_{T11} は水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

【0365】

一般式 (T-1) 中、 R_{T12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{T12} がアルキル基を表す場合、アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でも良く、好ましくは炭素数 1 ~ 10、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。アルキル基としては、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、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

上記アルキル基は置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、上記 $R_1 \sim R_5$ としての置換基が有し得る更なる置換基が挙げられる。

上記アルキル基は、エーテル結合又はカルボニル結合を含んでいてもよい。

【0366】

30

40

50

R_{T12} がシクロアルキル基を表す場合、シクロアルキル基としては、単環でも多環でも良く、好ましくは炭素数3～20、より好ましくは炭素数5～15、更に好ましくは炭素数5～10のシクロアルキル基である。シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。

上記シクロアルキル基は置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、上記 $R_1 \sim R_5$ としての置換基が有し得る更なる置換基が挙げられる。

上記シクロアルキル基は、エーテル結合又はカルボニル結合を含んでいてもよい。

10

【0367】

R_{T12} がアリール基を表す場合、アリール基としては、好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～15、更に好ましくは炭素数6～10のアリール基である。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

上記アリール基は置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、上記 $R_1 \sim R_5$ としての置換基が有し得る更なる置換基が挙げられる。

【0368】

R_{T12} が水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であることが好ましい。

【0369】

一般式(T-1)中、 R_{T13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

20

R_{T13} が表すアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基は、上記 R_{T12} が表すものとして記載したアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基と同様である。

R_{T13} は炭素数1～5のアルキル基であることが好ましい。

【0370】

R_{T11} 及び R_{T12} は互いに結合して環を形成していても良い。

R_{T11} 及び R_{T12} が互いに結合して形成される環としては、脂肪族環であることが好ましい。

上記脂肪族環としては、炭素数3～20のシクロアルカンであることが好ましく、炭素数5～15のシクロアルカンであることがより好ましい。上記シクロアルkanは単環でも多環でもよい。

30

上記脂肪族環は置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、上記 $R_1 \sim R_5$ としての置換基が有し得る更なる置換基が挙げられる。

上記脂肪族環は、炭素-炭素原子間にヘテロ原子(例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等)を有していても良い。

【0371】

R_{T12} 及び R_{T13} は互いに結合して環を形成していても良い。

R_{T12} 及び R_{T13} が互いに結合して形成される環としては、環員に酸素原子を含む脂肪族環であることが好ましい。

上記脂肪族環としては、炭素数3～20であることが好ましく、炭素数5～15であることがより好ましい。上記脂肪族環は単環でも多環でもよい。

40

上記脂肪族環は置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、上記 $R_1 \sim R_5$ としての置換基が有し得る更なる置換基が挙げられる。

上記脂肪族環は、炭素-炭素原子間に酸素原子以外のヘテロ原子(例えば、硫黄原子、窒素原子等)を有していても良い。

【0372】

一般式(T-1)中、 R_{T11} 及び R_{T12} は互いに結合しておらず、かつ、 R_{T12} 及び R_{T13} は互いに結合して環を形成している態様は本発明において好ましい態様の1つである。

【0373】

一般式(T-2)中、 R_{T21} 、 R_{T22} 及び R_{T23} は、各々独立に、アルキル基を表

50

す。

R_{T21} 、 R_{T22} 及び R_{T23} がアルキル基を表す場合、アルキル基としては特に限定されず、直鎖状でも分岐状でもよい。上記アルキル基としては、例えば、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、 t -ブチル基等の炭素数 1～4 のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、アリール基（例えば炭素数 6～15）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（例えば炭素数 1～4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えば炭素数 2～6）等が挙げられる。置換基中の炭素数は 8 以下が好ましい。

【0374】

R_{T21} ～ R_{T23} のうちの 2 つが互いに結合して環を形成しても良い。

R_{T21} ～ R_{T23} のうちの 2 つが互いに結合して環を形成する場合、 R_{T21} ～ R_{T23} のうちの 2 つが互いに結合してシクロアルキル基を形成することが好ましい。上記シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基でも良いし、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、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基でも良い。その中でも、炭素数 5～6 の単環のシクロアルキル基が好ましい。

上記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、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。

【0375】

（アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基）

R_{10} ～ R_{14} のうち少なくとも一つとしての、アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基におけるアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基は、「極性変換基」とも呼ばれ、具体例としては、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（ $-OSO_2O-$ ）、スルホン酸エステル基（ $-SO_2O-$ ）などが挙げられる。

【0376】

極性変換基を含む基としては、例えば、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基が挙げられる。

【0377】

アシルオキシ基におけるアシル基の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。

アルコキシカルボニルオキシ基におけるアルコキシ基の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。

【0378】

アリールオキシカルボニルオキシ基におけるアリール基の炭素数は、好ましくは 6～14 であり、更に好ましくは 6～10 である。

アリールオキシカルボニル基におけるアリール基の炭素数は、好ましくは 6～14 であり、更に好ましくは 6～10 である。

アルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。

イミド基は、イミドから水素原子を一つ除した基である。

【0379】

アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、及びイミド基は更に置換基を有していても良い。

10

20

30

40

50

更なる置換基としては、上述した $R_1 \sim R_5$ が更に有していても良い置換基の具体例として前述した各基を挙げることができ、ハロゲン原子であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【0380】

本発明の一つの好ましい態様としては、極性変換基としては、一般式（KA-1）又は（KB-1）で表される部分構造におけるXで表される基である。

【0381】

【化91】



10

【0382】

一般式（KA-1）又は（KB-1）におけるXは、カルボン酸エステル基： $-\text{COO}-$ 、酸無水物基： $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ 、酸イミド基： $-\text{NHCONH}-$ 、カルボン酸チオエステル基： $-\text{COS}-$ 、炭酸エステル基： $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、硫酸エステル基： $-\text{OSO}_2\text{O}-$ 、スルホン酸エステル基： $-\text{SO}_2\text{O}-$ を表す。

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

なお、本発明の一つの好ましい態様として、上記化合物（B）が極性変換基を含む基として、一般式（KA-1）又は（KB-1）で表される部分構造を有する基を有するが、一般式（KA-1）で表される部分構造、 Y^1 及び Y^2 が1価である場合の（KB-1）で表される部分構造の場合のように、上記部分構造が結合手を有しない場合は、上記部分構造を有する基とは、上記部分構造における任意の水素原子を少なくとも1つ除いた1価以上の基を有する基である。

20

【0383】

一般式（KA-1）で表される部分構造は、Xとしての基とともに環構造を形成する構造である。

一般式（KA-1）におけるXとして好ましくは、カルボン酸エステル基（即ち、KA-1としてラクトン環構造を形成する場合）、及び酸無水物基、炭酸エステル基である。より好ましくはカルボン酸エステル基である。

30

一般式（KA-1）で表される環構造は、置換基を有していてもよく、例えば、置換基 Z_{ka1} を n_{ka} 個有していてもよい。

Z_{ka1} は、複数ある場合はそれぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシ基、アミド基、アリール基、ラクトン環基、又は電子求引性基を表す。

Z_{ka1} 同士が連結して環を形成しても良い。 Z_{ka1} 同士が連結して形成する環としては、例えば、シクロアルキル環、ヘテロ環（環状エーテル環、ラクトン環など）が挙げられる。

n_{ka} は0～10の整数を表す。好ましくは0～8の整数、より好ましくは0～5の整数、更に好ましくは1～4の整数、最も好ましくは1～3の整数である。

【0384】

Z_{ka1} としての電子求引性基は、ハロゲン原子に代表される後述の Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基と同様である。

なお、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

【0385】

Z_{ka1} は好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシ基、又は電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又は電子求引性基である。なお、エーテル基としては、アルキル基又はシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基の好ましい例は、後述の Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基と同様である。

40

Z_{ka1} としてのハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙

50

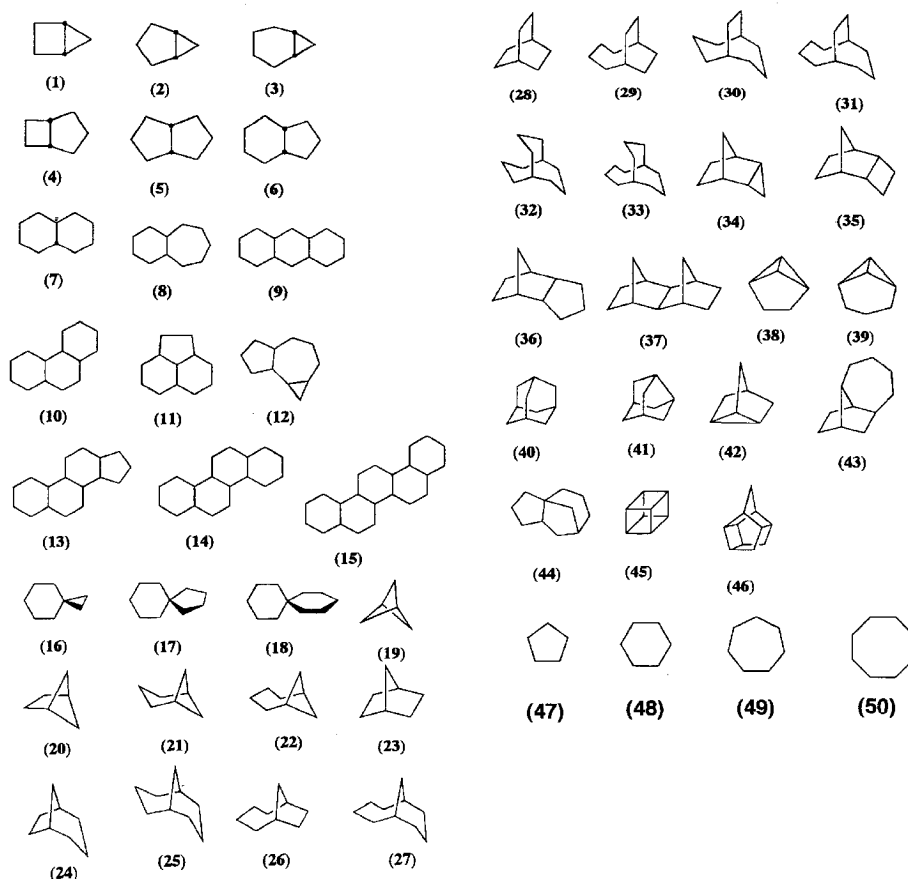
げられ、フッ素原子が好ましい。

Z_{k a 1}としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、更に好ましくは1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、更に好ましくは3～20であり、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、i-ノニル基、t-デカノイル基等が挙げられる。メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

Z_{k a 1}としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。例えば、シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数5以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、α-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては下記構造も好ましい。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0386】

【化92】



【0387】

上記脂環部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリ

ン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基である。

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。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、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基を表す。上記アルコキシ基としては、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。アルキル基及びアルコキシ基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等を挙げることができる。

【0388】

Z_{ka1} のラクトン環基としては、後述する (KA-1-1) ～ (KA-1-17) のいずれかで表される構造から水素原子を除いた基が挙げられる。

【0389】

Z_{ka1} のアリール基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。

【0390】

Z_{ka1} のアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基が更に有し得る置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、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、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0391】

一般式 (KA-1) における X がカルボン酸エステル基であり、一般式 (KA-1) が示す部分構造がラクトン環であることが好ましく、5～7員環ラクトン環であることが好ましい。

なお、下記 (KA-1-1) ～ (KA-1-17) におけるように、一般式 (KA-1) で表される部分構造としての5～7員環ラクトン環に、ビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環していることが好ましい。

一般式 (KA-1) で表される環構造が結合してもよい周辺の環構造については、例えば、下記 (KA-1-1) ～ (KA-1-17) におけるもの、又はこれに準じたものを挙げることができる。

【0392】

一般式 (KA-1) が示すラクトン環構造を含有する構造として、下記 (KA-1-1) ～ (KA-1-17) のいずれかで表される構造がより好ましい。なお、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましい構造としては、(KA-1-1)、(KA-1-4)、(KA-1-5)、(KA-1-6)、(KA-1-13)、(KA-1-14)、(KA-1-17) である。

【0393】

10

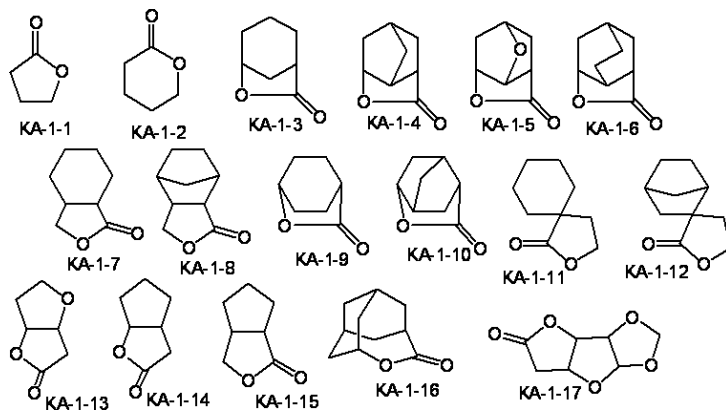
20

30

40

50

【化 9 3】



10

【0 3 9 4】

上記ラクトン環構造を含有する構造は、置換基を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基としては、上記一般式（K A - 1）が示す環構造が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0 3 9 5】

ラクトン構造は光学活性体が存在するものもあるが、いずれの光学活性体を用いてもよい。また、1種の光学活性体を単独で用いても、複数の光学活性体を混合して用いてもよい。1種の光学活性体を主に用いる場合、その光学純度（e e）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上、最も好ましくは98%以上である。

20

【0 3 9 6】

一般式（K B - 1）のXとして好ましくは、カルボン酸エステル基（-C O O -）を挙げることができる。

【0 3 9 7】

一般式（K B - 1）におけるY¹及びY²は、それぞれ独立に、電子求引性基を表す。

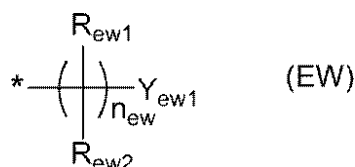
【0 3 9 8】

電子求引性基は、下記式（E W）で示す部分構造であることが好ましい。式（E W）における*は（K A - 1）に直結している結合手、又は（K B - 1）中のXに直結している結合手を表す。

30

【0 3 9 9】

【化 9 4】



【0 4 0 0】

式（E W）中、

n_{ew}は-C（R_{ew1}）（R_{ew2}）-で表される連結基の繰り返し数であり、0又は1の整数を表す。n_{ew}が0の場合は単結合を表し、直接Y_{ew1}が結合していることを示す。

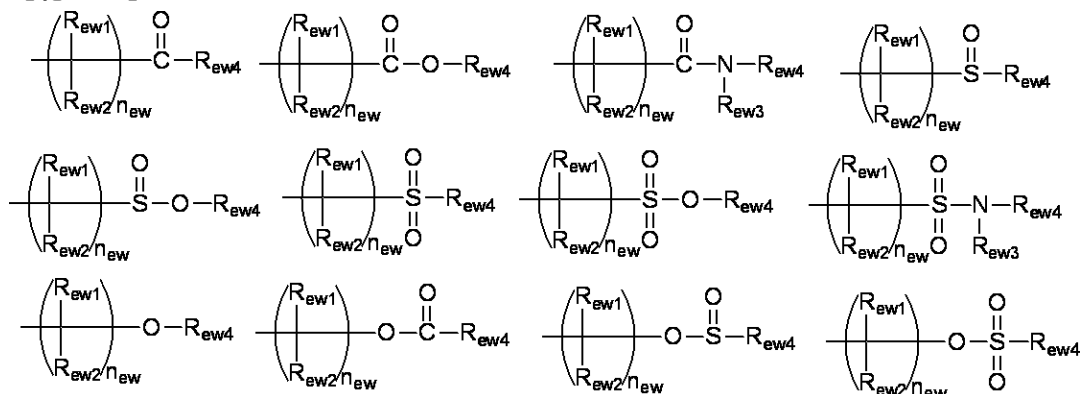
40

Y_{ew1}は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトリル基、ニトロ基、後述の-C（R_{f1}）（R_{f2}）-R_{f3}で表されるハロ（シクロ）アルキル基、ハロアリアル基、オキシ基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、及びこれらの組み合わせをあげることができ、電子求引性基は例えば下記構造であってもよい。なお、「ハロ（シクロ）アルキル基」とは、少なくとも一部がハロゲン化したアルキル基及びシクロアルキル基を表す。R_{ew3}、R_{ew4}は、各々独立して任意の構造を表す。R_{ew3}、R_{ew4}はどのような構造でも式（E W）で表される部分構造は電子求引性を有し、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、フッ化アルキル基である。

50

【0401】

【化95】



10

【0402】

Y_{ew1} が2価以上の基である場合、残る結合手は、任意の原子又は置換基との結合を形成するものである。

Y_{ew1} は、好ましくはハロゲン原子、又は、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ（シクロ）アルキル基又はハロアリール基である。

R_{ew1} 、 R_{ew2} は、各々独立して任意の置換基を表し、例えば水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

20

R_{ew1} 、 R_{ew2} 及び Y_{ew1} の少なくとも2つが互いに連結して環を形成していてもよい。

【0403】

ここで R_{f1} はハロゲン原子、パーハロアルキル基、パーハロシクロアルキル基、又はパーハロアリール基を表し、より好ましくはフッ素原子、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロシクロアルキル基、更に好ましくはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。

R_{f2} 、 R_{f3} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して環を形成してもよい。有機基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等を表し、これらはハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）で置換されていても良く、より好ましくは、 R_{f2} 、 R_{f3} は、（ハロ）アルキル基である。 R_{f2} は R_{f1} と同様の基を表すか、又は R_{f3} と連結して環を形成していることがより好ましい。

30

R_{f1} と R_{f3} とは連結して環を形成してもよく、形成する環としては、（ハロ）シクロアルキル環、（ハロ）アリール環等が挙げられる。

$R_{f1} \sim R_{f3}$ における（ハロ）アルキル基としては、例えば前述した Z_{ka1} におけるアルキル基、及びこれがハロゲン化した構造が挙げられる。

$R_{f1} \sim R_{f3}$ における、又は、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して形成する環における（パー）ハロシクロアルキル基及び（パー）ハロアリール基としては、例えば前述した Z_{ka1} におけるシクロアルキル基がハロゲン化した構造、より好ましくは $-C(n)F(2n-2)H$ で表されるフルオロシクロアルキル基、及び、 $-C(n)F(n-1)$ で表されるパーフルオロアリール基が挙げられる。ここで炭素数 n は特に限定されないが、5～13のものが好ましく、6がより好ましい。

40

【0404】

R_{ew1} 、 R_{ew2} 及び Y_{ew1} の少なくとも2つが互いに連結して形成してもよい環としては、好ましくはシクロアルキル基又はヘテロ環基が挙げられ、ヘテロ環基としてはラクトン環基が好ましい。ラクトン環としては、例えば上記式（KA-1-1）～（KA-1-17）で表される構造が挙げられる。

【0405】

なお、上記化合物（B）中に、一般式（KA-1）で表される部分構造を複数、一般式（KB-1）で表される部分構造を複数、あるいは、一般式（KA-1）の部分構造と一

50

般式 (K B - 1) の両方を有していてもよい。

なお、一般式 (K A - 1) の部分構造の一部又は全部が、一般式 (K B - 1) における Y^1 又は Y^2 としての電子求引性基を兼ねてもよい。例えば、一般式 (K A - 1) の X がカルボン酸エステル基である場合、そのカルボン酸エステル基は一般式 (K B - 1) における Y^1 又は Y^2 としての電子求引性基として機能することもあり得る。

【0406】

極性変換基を含む基としては、特に限定されないが、極性変換基を含む有機基を挙げることができる。極性変換基を含む有機基としては、例えば、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせであって、極性変換基を有するようにした基が挙げられる。

10

アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせは、それぞれ、 $R_1 \sim R_5$ としての置換基の具体例における、アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの2種以上の組み合わせと同様である。

【0407】

極性変換基を含む基としては、例えば、極性変換基を含むアルキル基、極性変換基を含むアリール基等を挙げることができる。

20

極性変換基を含むアルキル基におけるアルキル基としては、例えば、 $R_1 \sim R_5$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

極性変換基を含むアリール基におけるアリール基としては、例えば、 $R_1 \sim R_5$ としてのアリール基と同様のものを挙げることができる。

【0408】

一般式 (A r) 中、 $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つが、上記極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基であればよい。

$R_{10} \sim R_{14}$ のうち一つ又は二つが、上記極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基であることが好ましく、 $R_{10} \sim R_{14}$ のうち一つが、上記極性基を含む基、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基、又はアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を含む基であることがより好ましい。

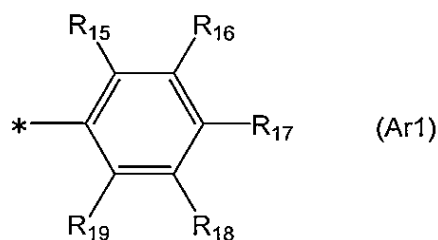
30

【0409】

上記一般式 (3) 中、 Q_1 、 Q_2 が、それぞれ下記一般式 (A r 1) で表される基であることも好ましい。

【0410】

【化96】



40

【0411】

一般式 (A r 1) 中、 $R_{15} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{15} \sim R_{19}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基 X を表す。

50

*は、一般式（３）におけるベンゼン環への結合手を表す。

置換基 X：ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

【０４１２】

一般式（A r 1）中、R₁₅～R₁₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

R₁₅～R₁₉が置換基を表す場合の置換基としては、例えば、アルキル基；アルケニル基；脂肪族炭化水素環基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの２種以上の組み合わせが挙げられ、具体的には、一般式（１）中の R₁～R₅ としてのアルキル基；アルケニル基；脂肪族炭化水素環基；アリール基；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含む基；並びにこれらの２種以上の組み合わせが挙げられる。

R₁₅～R₁₉は、水素原子、又はヘテロ原子を含む基が好ましく、置換基 X を表す基以外が水素原子であることがより好ましい。

【０４１３】

R₁₅～R₁₉のうち少なくとも一つは、上記置換基 X を表す。

【０４１４】

置換基 X としてのカルボニル結合を有する基の具体例は、上述の極性基を有する基としてのカルボニル結合を有する基の具体例と同様である。

置換基 X としてのアルコキシ基は、好ましくは炭素数 1～30 のアルコキシ基であり、更に好ましくは炭素数 1～8 のアルコキシ基である。

置換基 X としてのアシルオキシ基におけるアシル基の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。

置換基 X としてのアルコキシカルボニルオキシ基におけるアルコキシ基の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。

置換基 X としてのアリールオキシカルボニルオキシ基におけるアリール基の炭素数は、好ましくは 6～14 であり、更に好ましくは 6～10 である。

置換基 X としてのアリールオキシカルボニル基におけるアリール基の炭素数は、好ましくは 6～14 であり、更に好ましくは 6～10 である。

置換基 X としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。

置換基 X としてのアリールオキシアルキルオキシ基におけるアリール基の炭素数は、好ましくは 6～14 であり、更に好ましくは 6～10 である。アリールオキシアルキルオキシ基におけるアルキル基の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。

置換基 X としてのアルコキシアルキルオキシ基におけるアルコキシ基の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。アルコキシアルキルオキシ基におけるアルキル基（アルコキシアルキルオキシ基におけるアルコキシ基のアルキル基を除く）の炭素数は、好ましくは 1～30 であり、更に好ましくは 1～8 である。

置換基 X としてのイミド基は、イミドから水素原子を一つ除した基である。

【０４１５】

置換基 X としての、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基及びイミド基は更に置換基を有していても良い。

更なる置換基としては、上述した R₁～R₅ が更に有していても良い置換基の具体例として前述した各基を挙げることができる。

【０４１６】

一般式（A r 1）中、R₁₅～R₁₉のうち少なくとも一つが、上記置換基 X を表せばよ

い。

$R_{15} \sim R_{19}$ のうち一つ又は二つが、上記置換基 X を表すことが好ましく、 $R_{15} \sim R_{19}$ のうち一つが、上記置換基 X を表すことがより好ましい。

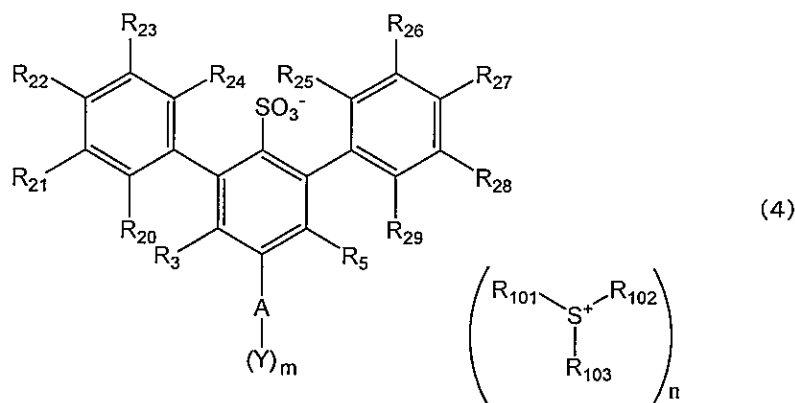
【0417】

<一般式(4)で表される化合物>

上記一般式(3)で表される化合物は、下記一般式(4)で表される化合物であることが好ましい。

【0418】

【化97】



【0419】

一般式(4)中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に上記式(A1)～(A6)のいずれかで表される基を表す。

m は1以上の整数を表す。

m が2以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

$R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つは下記置換基 X を表す。

$R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基 X を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は2以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

置換基 X ：ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシアルキルオキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

【0420】

一般式(4)中、 R_3 、及び R_5 は、一般式(3)における R_3 、及び R_5 と同義である。

一般式(4)中、 R_3 、及び R_5 は水素原子であることが好ましい。

一般式(4)中、 $R_{101} \sim R_{103}$ 、及び n は、一般式(3)における $R_{101} \sim R_{103}$ 、及び n と同義であり、好ましい例も同様である。

一般式(4)中、 A 、 Y 、及び m は、上記一般式(R-1)中の A 、 Y 、及び m と同義であり、好ましい例も同様である。

一般式(4)中、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、及び $R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ上記一般式(Ar1

）における $R_{15} \sim R_{19}$ と同義であり、好ましい例も同様である。

【0421】

上記一般式 (R-1) で表される基において記載したように、一般式 (R-1) 中の A は芳香族基であることが好ましい。すなわち、一般式 (1) ~ (3) で表される化合物における一般式 (R-1) 中の A、及び一般式 (4) 中の A は、2 価の芳香族基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

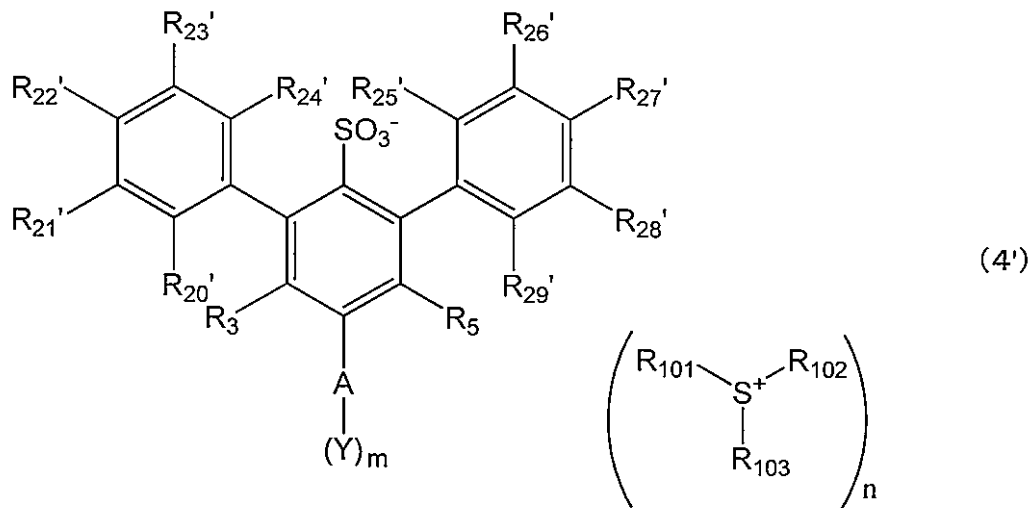
【0422】

<一般式 (4') で表される化合物>

上記一般式 (3) で表される化合物は、下記一般式 (4') で表される化合物であることも好ましい。

【0423】

【化98】



【0424】

一般式 (4') 中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に上記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

m は 1 以上の整数を表す。

m が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

$R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つは酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基を表す。

$R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は 2 以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【0425】

一般式 (4') 中、 R_3 、及び R_5 は、一般式 (3) における R_3 、及び R_5 と同義である。

一般式 (4') 中、 R_3 、及び R_5 は水素原子であることが好ましい。

一般式 (4') 中、 $R_{101} \sim R_{103}$ 、及び n は、一般式 (3) における $R_{101} \sim R_{103}$ 、及び n と同義であり、好ましい例も同様である。

一般式 (4') 中、A、Y、及び m は、上記一般式 (R-1) 中の A、Y、及び m と同義

であり、好ましい例も同様である。

一般式(4')中、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、及び $R_{25} \sim R_{29}$ としての置換基は、それぞれ上記一般式(Ar)における $R_{10} \sim R_{14}$ としての置換基と同義であり、好ましい例も同様である。

【0426】

$R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つ、及び $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基を表す。酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基は、具体的には、上記一般式(Ar)における $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少なくとも一つとしての、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基が挙げられ、好ましい例も同様である。

【0427】

上記一般式(R-1)で表される基において記載したように、一般式(R-1)中のAは芳香族基であることが好ましい。すなわち、一般式(1)～(3)で表される化合物における一般式(R-1)中のA、及び一般式(4')中のAは、2価の芳香族基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

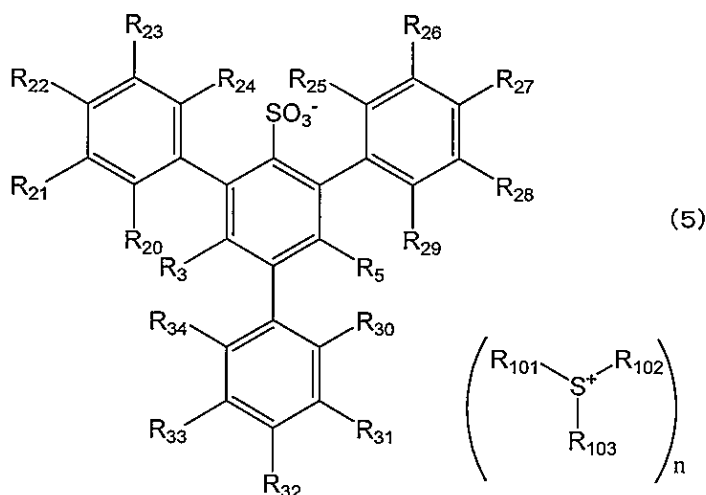
【0428】

<一般式(5)で表される化合物>

上記一般式(4)で表される化合物は、下記一般式(5)で表される化合物であることが好ましい。

【0429】

【化99】



【0430】

一般式(5)中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

$R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つは下記置換基Xを表す。

$R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、下記置換基Xを表す。

$R_{30} \sim R_{34}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{30} \sim R_{34}$ のうち少なくとも一つは、下記一般式(R-2)で表される基を表す。

$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

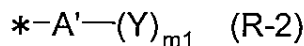
nは2以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

置換基X：ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル結合を有する基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシアルキルオキ

シ基、アルコキシアルキルオキシ基、カルバモイル基、又はイミド基

【0431】

【化100】



【0432】

一般式 (R-2) 中、A' は単結合又は (m1 + 1) 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に上記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

m1 は 1 以上の整数を表す。

m1 が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

* は、一般式 (5) におけるベンゼン環への結合手を表す。

【0433】

一般式 (5) 中、R3、R5、R101 ~ R103、及び n は、一般式 (4) における R3、R5、R101 ~ R103、及び n と同義であり、好ましい例も同様である。

一般式 (5) 中、R20 ~ R24、及び R25 ~ R29 は、それぞれ一般式 (4) における R20 ~ R24、及び R25 ~ R29 と同義であり、好ましい例も同様である。

【0434】

一般式 (5) 中、R30 ~ R34 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

R30 ~ R34 が置換基を表す場合の置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、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、ヒドロキシ基、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、並びにこれらの 2 種以上の組合せが挙げられる。

R30 ~ R34 は、一般式 (R-2) で表される基以外は水素原子であることが好ましい。

【0435】

一般式 (5) 中、R30 ~ R34 のうち少なくとも一つは、上記一般式 (R-2) で表される基を表す。

一般式 (R-2) 中の A' は、は単結合又は (m1 + 1) 価の連結基を表す。

A' の (m1 + 1) 価の連結基として、例えば 2 価の連結基を以下に記載する。

A' が 2 価の連結基を表す場合の 2 価の連結基としては、特に限定されないが、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、-O-、-C(=O)-、又はこれらの組合せを挙げることができる。

上記アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、及びシクロアルキレン基は、具体的には、上記一般式 (R-1) 中の A としてのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、及びシクロアルキレン基が挙げられる。

A' の (m1 + 1) 価の連結基として、例えば 2 価の連結基から (m1 - 1) 個の水素原子を除してなる基を挙げることができる。

A' は、単結合又はメチレン基であることが好ましい。

【0436】

一般式 (R-2) 中の Y、及び m1 は、上記一般式 (R-1) 中の Y、及び m と同義であり、好ましい例も同様である。

【0437】

<一般式 (5') で表される化合物>

上記一般式 (4) で表される化合物は、下記一般式 (5') で表される化合物であることが好ましい。

【0438】

10

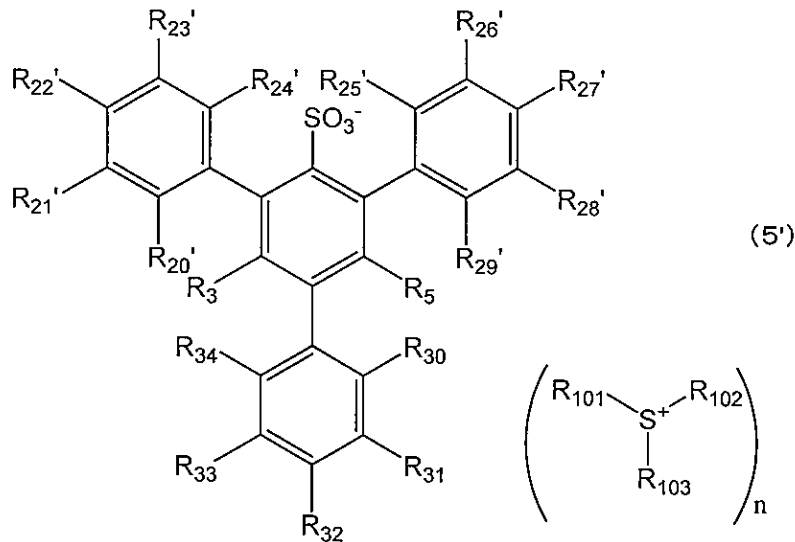
20

30

40

50

【化 1 0 1】



10

【 0 4 3 9】

一般式 (5') 中、 R_3 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

$R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つは酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基を表す。

20

$R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基を表す。

$R_{30} \sim R_{34}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{30} \sim R_{34}$ のうち少なくとも一つは、下記一般式 (R-2) で表される基を表す。

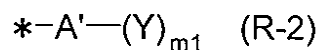
$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は 2 以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【 0 4 4 0】

30

【化 1 0 2】



【 0 4 4 1】

一般式 (R-2) 中、 A' は単結合又は $(m1 + 1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に上記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

$m1$ は 1 以上の整数を表す。

$m1$ が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

40

$*$ は、一般式 (5') におけるベンゼン環への結合手を表す。

【 0 4 4 2】

一般式 (5') 中、 R_3 、 R_5 、 $R_{101} \sim R_{103}$ 、及び n は、一般式 (4') における R_3 、 R_5 、 $R_{101} \sim R_{103}$ 、及び n と同義であり、好ましい例も同様である。

一般式 (5') 中、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、及び $R_{25} \sim R_{29}$ は、それぞれ一般式 (4') 中、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、及び $R_{25} \sim R_{29}$ と同義であり、好ましい例も同様である。

【 0 4 4 3】

$R_{20} \sim R_{24}$ のうち少なくとも一つ、及び $R_{25} \sim R_{29}$ のうち少なくとも一つは、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基を表す。酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基は、具体的には、上記一般式 (Ar) における $R_{10} \sim R_{14}$ のうち少な

50

くとも一つとしての、酸の作用により分解し極性が増大する基を含む基が挙げられ、好ましい例も同様である。

【0444】

一般式(5')中、 $R_{30} \sim R_{34}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

$R_{30} \sim R_{34}$ が置換基を表す場合の置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、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、ヒドロキシ基、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、並びにこれらの2種以上の組合せが挙げられる。

$R_{30} \sim R_{34}$ は、一般式(R-2)で表される基以外は水素原子であることが好ましい。

10

【0445】

一般式(5')中、 $R_{30} \sim R_{34}$ のうち少なくとも一つは、上記一般式(R-2)で表される基を表す。

一般式(R-2)中のA'は、は単結合又は(m1+1)価の連結基を表す。

A'の(m1+1)価の連結基として、例えば2価の連結基を以下に記載する。

A'が2価の連結基を表す場合の2価の連結基としては、特に限定されないが、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、-O-、-C(=O)-、又はこれらの組合せを挙げることができる。

上記アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、及びシクロアルキレン基は、具体的には、上記一般式(R-1)中のAとしてのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、及びシクロアルキレン基が挙げられる。

20

A'の(m1+1)価の連結基として、例えば2価の連結基から(m1-1)個の水素原子を除してなる基を挙げることができる。

A'は、単結合又はメチレン基であることが好ましい。

【0446】

一般式(R-2)中のY、及びm1は、上記一般式(R-1)中のY、及びmと同義であり、好ましい例も同様である。

【0447】

上記一般式(1)～(3)、(4)、(4')、(5)、及び(5')において、nは2であることが最も好ましい。

30

【0448】

上記化合物(B)が活性光線又は放射線の照射により発生する酸のpKaが-10以上5以下であることが好ましい。

【0449】

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。

【0450】

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)。

40

【0451】

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。

50

【0452】

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

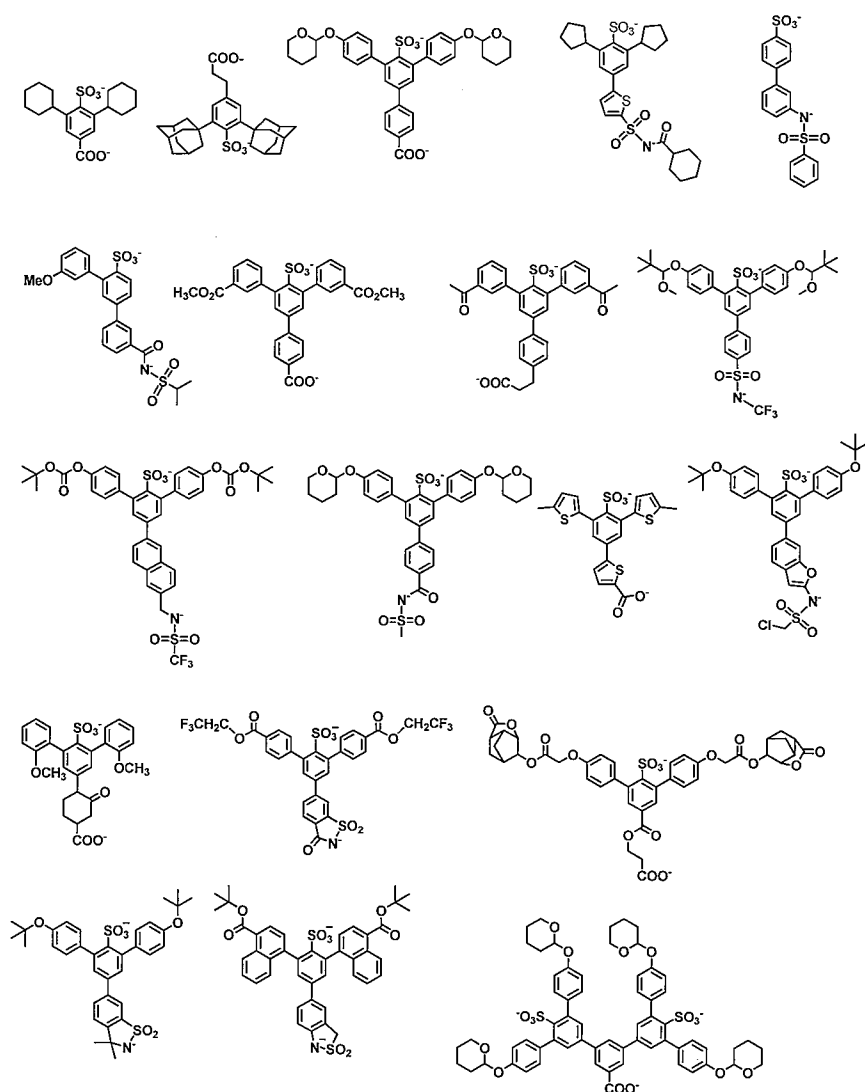
また、本明細書中の pK_a は、上述した通り「水溶液中での pK_a 」を指すが、水溶液中での pK_a が算出できない場合には、「ジメチルスルホキシド（DMSO）溶液中での pK_a 」を採用するものとする。

【0453】

一般式（1）で表される化合物におけるアニオン部分の好ましい例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。Me は、メチル基を表し、tBu は、tertブチル基を表す。

【0454】

【化103】



【0455】

10

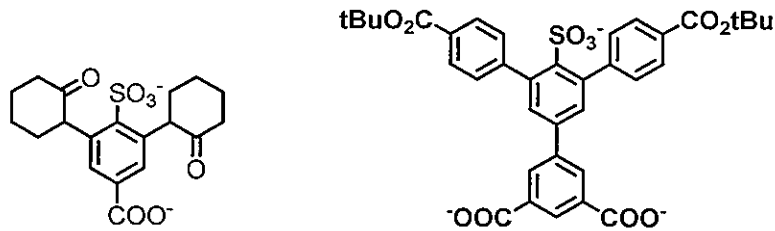
20

30

40

50

【化 1 0 4】



10

【 0 4 5 6】

化合物（B）の好ましい例としては、上記のアニオンと上記のカチオンを組み合わせた化合物を挙げることができる。

また、実施例で使用した化合物（B-1）～（B-21）も好ましく使用することができる。

【 0 4 5 7】

化合物（B）は、例えば、逐次的なカップリング反応を使用する方法により合成することができる。

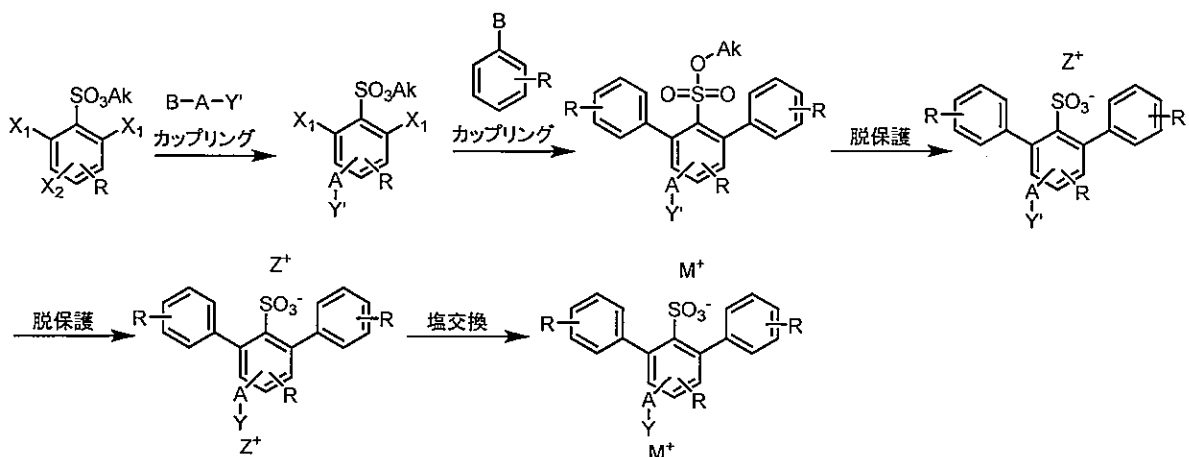
【 0 4 5 8】

カップリング反応としては、例えば以下を挙げることができる。対カチオンは、例えば、特開平6-184170号公報等に記載の公知のアニオン交換法やイオン交換樹脂による変換法により、所望のカチオン M^+ に変換することが出来る。

20

【 0 4 5 9】

【化 1 0 5】



30

【 0 4 6 0】

X_1 、 X_2 は、それぞれ独立にハロゲン原子を表し、 Ak はアルキル基を表す。 R は置換基を表す。 A は単結合又は連結基を表す。

40

Y' は、保護基が導入された上記式（A1）～（A6）のいずれかで表される基を表す。

Y は、上記式（A1）～（A6）のいずれかで表される基を表す。

Z^+ はカチオンを表し、 M^+ はカチオンを表す。

【 0 4 6 1】

化合物（B）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

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

【 0 4 6 2】

〔（B'）上記化合物（B）以外の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物〕

50

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物（Ｂ）以外の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することができる。

【０４６３】

〔酸拡散制御剤〕

本発明の組成物は、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。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。

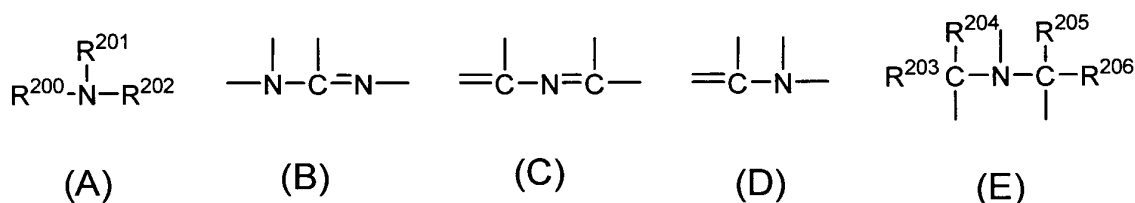
酸拡散制御剤としては、例えば、塩基性化合物（ＤＡ）、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（ＤＢ）、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＤＣ）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（ＤＤ）、又はカチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＤＥ）等を酸拡散制御剤として使用できる。本発明の組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開２０１６／００７０１６７Ａ１号明細書の段落〔０６２７〕～〔０６６４〕、米国特許出願公開２０１５／０００４５４４Ａ１号明細書の段落〔００９５〕～〔０１８７〕、米国特許出願公開２０１６／０２３７１９０Ａ１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。

【０４６４】

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

【０４６５】

【化１０６】



【０４６６】

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。

【０４６７】

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。

【０４６８】

塩基性化合物（ＤＡ）としては、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン

、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン、又はこれらの構造を有する化合物が好ましく、チアゾール構造、ベンゾチアゾール構造、オキサゾール構造、ベンゾオキサゾール構造、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等がより好ましい。

【0469】

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。

【0470】

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。

【0471】

【化107】



【0472】

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、及びピラジン構造等が挙げられる。

【0473】

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することができる。

【0474】

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 pK_a は、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、 $-13 < pK_a < -1$ を満たすことがより好ましく、 $-13 < pK_a < -3$ を満たすことが更に好ましい。

【0475】

本発明の組成物では、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。

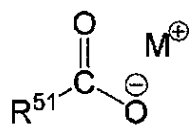
光酸発生剤と、光酸発生剤から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、活性光線又は放射線の照射により光酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

【0476】

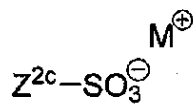
光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式（d1-1）～（d1-3）で表される化合物が好ましい。

【0477】

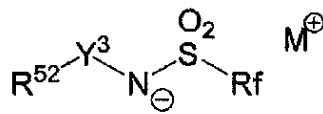
【化108】



(d1-1)



(d1-2)



(d1-3)

10

【0478】

式中、 R^{51} は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 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（但し、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^{52} は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、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、 Rf はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ は各々独立に、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである。

【0479】

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（ZIA）で例示したスルホニウムカチオン及び一般式（ZIIA）で例示したヨードニウムカチオンが挙げられる。

20

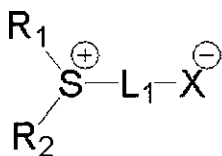
【0480】

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。

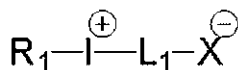
化合物（DCA）としては、下記一般式（C-1）～（C-3）のいずれかで表される化合物が好ましい。

【0481】

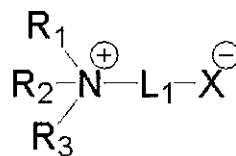
【化109】



(C-1)



(C-2)



(C-3)

30

【0482】

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。

40

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。

$-\text{X}^{\ominus}$ は、 $-\text{COO}^{\ominus}$ 、 $-\text{SO}_3^{\ominus}$ 、 $-\text{SO}_2^{\ominus}$ 、及び $-\text{N}^{\ominus}-\text{R}_4$ 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（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）、スルホニル基（ $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ）、及びスルフィニル基（ $-\text{S}(=\text{O})-$ ）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、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 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。

【0483】

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 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、

50

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等が挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基である。

【0484】

2 価の連結基としての L_1 は、直鎖状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る基等が挙げられる。 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る基である。

10

【0485】

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

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

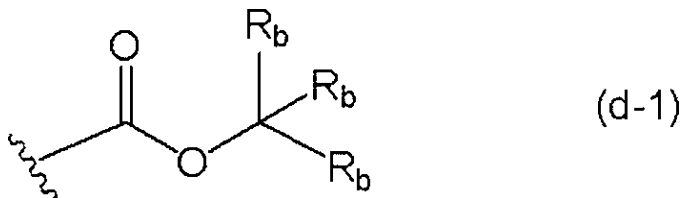
化合物 (DD) の分子量は、100~1000 が好ましく、100~700 がより好ましく、100~500 が更に好ましい。

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。

20

【0486】

【化110】



【0487】

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 は相互に結合して環を形成していてもよい。

30

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、各々独立にヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。 R_b が示すアルコキシアルキル基についても同様である。

【0488】

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。

40

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

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

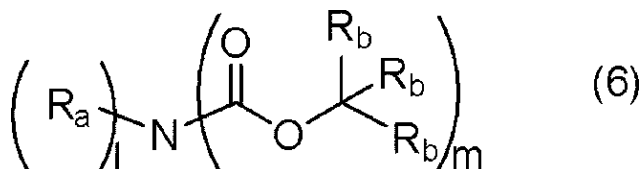
【0489】

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

50

【0490】

【化111】



【0491】

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。

Ra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Raは同じでも異なってもよく、2つのRa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。

Rbは、上記一般式(d-1)におけるRb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、Ra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Rb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。

【0492】

上記Ra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、Rb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、これに限定されない。

【0493】

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、これに限定されない。

【0494】

酸拡散制御剤の好ましい例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。Meはメチル基を表す。

【0495】

10

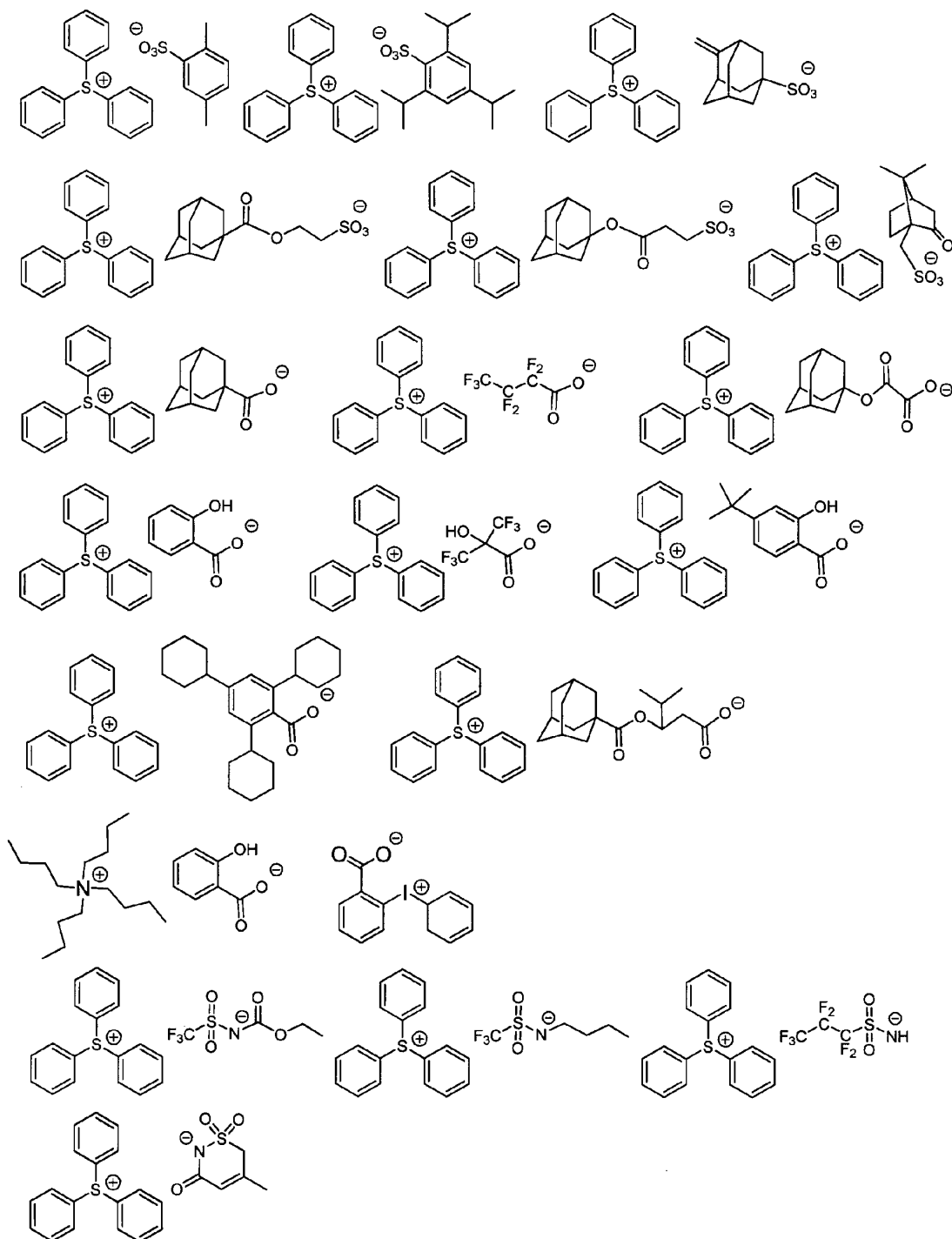
20

30

40

50

【化 1 1 4】



【 0 4 9 8】

10

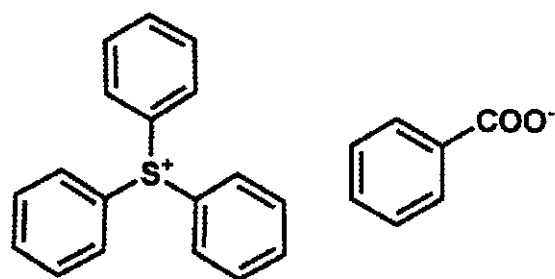
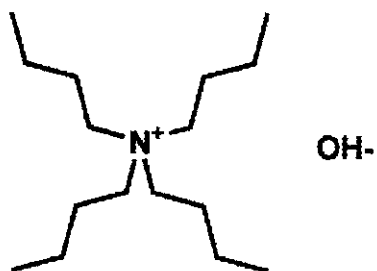
20

30

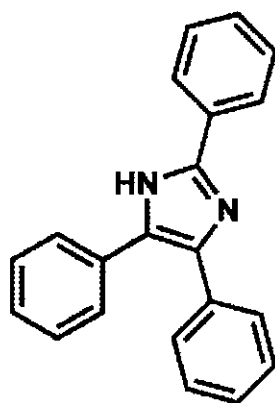
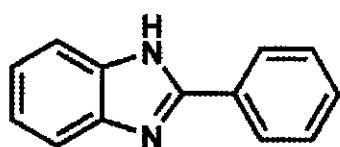
40

50

【化 1 1 5】



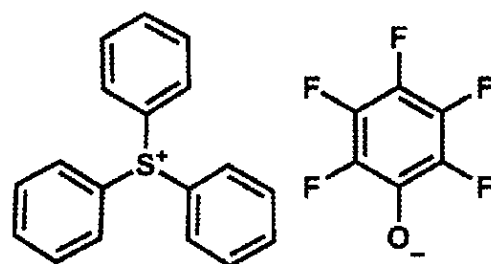
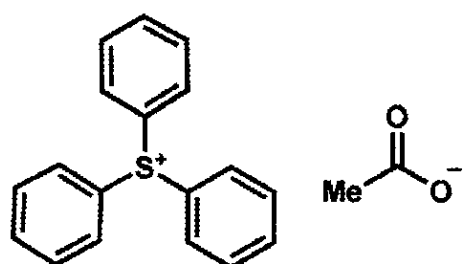
10



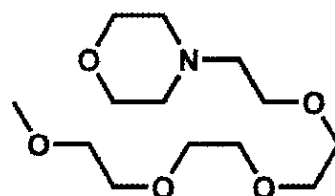
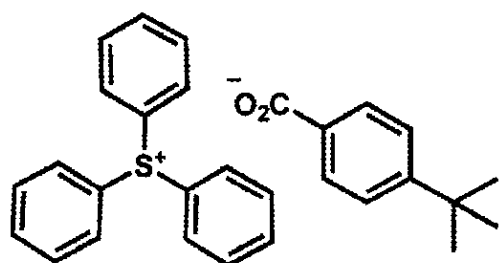
20

【0 4 9 9】

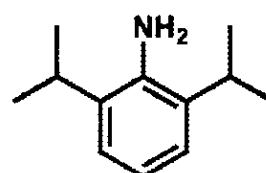
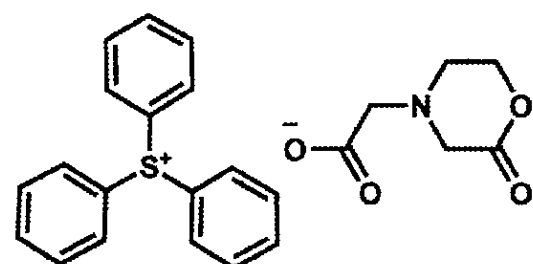
【化 1 1 6】



30



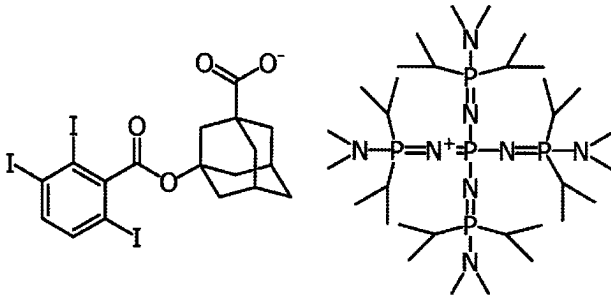
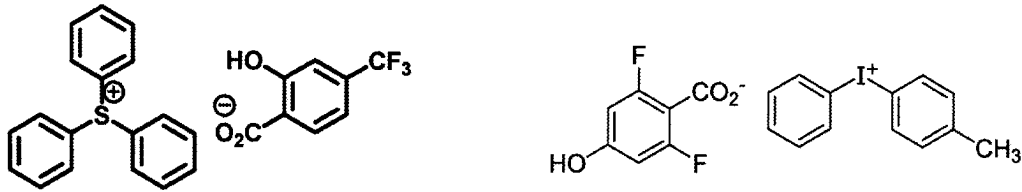
40



50

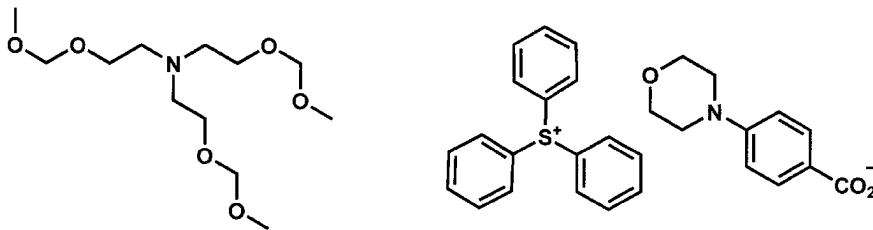
【0500】

【化117】



【0501】

【化118】



【0502】

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

酸拡散制御剤の本発明の組成物中の含有量（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、0.001～20質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。

【0503】

〔溶剤〕

本発明の組成物は、溶剤を含有することが好ましい。

本発明の組成物においては、公知のレジスト溶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[0665]～[0670]、米国特許出願公開2015/0004544A1号明細書の段落[0210]～[0235]、米国特許出願公開2016/0237190A1号明細書の段落[0424]～[0426]、及び、米国特許出願公開2016/0274458A1号明細書の段落[0357]～[0366]に開示された公知の溶剤を好適に使用できる。

組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、例えば、アルキ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、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及びピルビン酸アルキル等の有機溶剤が挙げられる。

【0504】

有機溶剤として、構造中に水酸基を有する溶剤と、水酸基を有さない溶剤とを混合した

混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を有する溶剤、及び水酸基を有さない溶剤としては、前述の例示化合物を適宜選択できるが、水酸基を含む溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、又は乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（PGE）、2-ヒドロキシソ酪酸メチル、又は乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を有さない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を有していてもよいモノケトン化合物、環状ラクトン、又は酢酸アルキル等が好ましく、これらの中でも、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）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は酢酸ブチルがより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、エチルエトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は2-ヘプタノンが更に好ましい。水酸基を有さない溶剤としては、プロピレンカーボネートも好ましい。

水酸基を有する溶剤と水酸基を有さない溶剤との混合比（質量比）は、1/99～99/1であり、10/90～90/10が好ましく、20/80～60/40がより好ましい。水酸基を有さない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が、塗布均一性の点で好ましい。

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶剤でもよいし、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤でもよい。

【0505】

〔界面活性剤〕

本発明の組成物は、界面活性剤を更に含んでもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が250nm以下、特に220nm以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

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を用いることが特に好ましい。

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【0276】に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301若しくはEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、431若しくは4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120若しくはR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105若しくは106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）；GF-300若しくはGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802若しくはEF601（（株）ジェムコ製）；PF636、PF656、PF6320若しくはPF6520（OMNOVA社製）；又は、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D若しくは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。

【0506】

また、界面活性剤は、上記に示すような公知のもの他に、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することができる。

また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[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。

【0507】

これら界面活性剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0508】

本発明の組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0～2質量%、より好ましくは0.0001～2質量%、更に好ましくは0.0005～1質量%である。

【0509】

[その他の添加剤]

本発明の組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸、カルボン酸オニウム塩、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)等に記載の分子量3000以下の溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、酸化防止剤などを適宜含有することができる。

【0510】

特にカルボン酸は、性能向上のために好適に用いられることもできる。カルボン酸としては、安息香酸、ナフトエ酸などの、芳香族カルボン酸が好ましい。

【0511】

本発明の組成物がカルボン酸を含む場合、カルボン酸の含有量は、組成物の全固形分に対して0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.01～5質量%、更に好ましくは0.01～3質量%である。

【0512】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚10～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20～200nmで使用されることが好ましく、更に好ましくは30～100nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

【0513】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量%であり、好ましくは、1.5～5.7質量%、更に好ましくは1.8～5.3質量%である。固形分濃度を上記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。

固形分濃度とは、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量の質量百分率である。

【0514】

[用途]

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明の組成物は、IC(Integrated Circuit)等の半導体製造工程、液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、その他のフォトファブリケーション工程、又は平版印刷版、若しくは酸硬化性組成物の製造に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。本発明において形成されるパターンは、エッチング工程、イオンインプランテーション工程、パンプ電極形成工程、再配線形成工程、及びMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)等において使用できる。

また、本発明は、フォトマスク製造用である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。

10

20

30

40

50

【0515】

〔感活性光線性又は感放射線性膜〕

本発明は、本発明の感活性光線又は感放射線性組成物により形成された感活性光線性又は感放射線性膜（好ましくはレジスト膜）にも関する。このような膜は、例えば、本発明の組成物が基板等の支持体上に塗布されることにより形成される。この膜の厚みは、0.02～0.1 μm が好ましい。基板上に塗布する方法としては、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により基板上に塗布されるが、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000～3000 rpm (rotations per minute) が好ましい。塗布膜は60～150℃で1～20分間、好ましくは80～120℃で1～10分間プリベークして薄膜を形成する。

10

被加工基板及びその最表層を構成する材料は、例えば、半導体用ウエハの場合、シリコンウエハを用いることができ、最表層となる材料の例としては、Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等が挙げられる。

【0516】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

20

【0517】

なお、本発明のパターン形成方法においては、レジスト膜の上層にトップコートを形成してもよい。トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらにレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートについては、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有するトップコートをレジスト膜上に形成することが好ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、上述の酸拡散抑制剤と同様である。

30

また、トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、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。

【0518】

また、トップコートは、樹脂を含有することが好ましい。トップコートが含有することができる樹脂としては、特に限定されないが、感活性光線性又は感放射線性組成物に含まれ得る疎水性樹脂と同様のものを使用することができる。

疎水性樹脂に関しては、特開2013-61647号公報の【0017】～【0023】（対応する米国公開特許公報2013/244438号の【0017】～【0023】）、及び特開2014-56194号公報の【0016】～【0165】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。

40

トップコートは、芳香環を有する繰り返し単位を含有する樹脂を含むことが好ましい。芳香環を有する繰り返し単位を含有することで、特に電子線またはEUV露光の際に、二次電子の発生効率、及び活性光線又は放射線により酸を発生する化合物からの酸発生効率が高くなり、パターン形成時に高感度化、高解像化の効果が期待できる。

【0519】

トップコートが複数の樹脂を含む場合、フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（XA）を少なくとも1種含むことが好ましい。フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（XA）を少なくとも1種、及び、フッ素原子及び／又は珪素原子の含有率が樹脂（X

50

A) より小さい樹脂 (X B) をトップコート組成物が含むことがより好ましい。これにより、トップコート膜を形成した際に、樹脂 (X A) がトップコート膜の表面に偏在するため、現像特性や液浸液追従性などの性能を改良させることができる。

【0520】

また、トップコートは、酸発生剤、架橋剤を含有しても良い。

【0521】

トップコートは、典型的には、トップコート形成用組成物から形成される。

トップコート形成用組成物は、各成分を溶剤に溶解し、フィルター濾過することが好ましい。フィルターとしては、ポアサイズ $0.1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のものが好ましい。また、組成物の固形分濃度が高い場合(例えば、25質量%以上)は、フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは $3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。このフィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば日本国特許出願公開第2002-62667号明細書(特開2002-62667)に開示されるように、循環的な濾過を行ってもよく、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ってもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理等を行ってもよい。

トップコート形成用組成物は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる金属成分の含有量としては、 $10\ \text{ppm}$ 以下が好ましく、 $5\ \text{ppm}$ 以下がより好ましく、 $1\ \text{ppm}$ 以下が更に好ましく、実質的に含まないこと(測定装置の検出限界以下であること)が特に好ましい。

レジスト組成物の原料(樹脂及び光酸発生剤等)の製造工程(原料を合成する工程等)に用いられる装置の装置内を、一部または全部グラスライニング処理することも、レジスト組成物の金属不純物の含有量を少量(例えば、質量 ppm オーダー)にするために好ましい。このような方法が、例えば、2017年12月21日の化学工業日報に記載されている。

【0522】

後述する露光を液浸露光とする場合、トップコートは、レジスト膜と液浸液との間に配置され、レジスト膜を直接、液浸液に接触させない層としても機能する。この場合、トップコート(トップコート形成用組成物)が有することが好ましい特性としては、レジスト膜への塗布適性、放射線、特に $193\ \text{nm}$ に対する透明性、液浸液(好ましくは水)に対する難溶性である。また、トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらにレジスト膜の表面に均一に塗布できることが好ましい。

なお、トップコート形成用組成物を、レジスト膜の表面に、レジスト膜を溶解せずに均一に塗布するために、トップコート形成用組成物は、レジスト膜を溶解しない溶剤を含有することが好ましい。レジスト膜を溶解しない溶剤としては、後に詳述する有機溶剤を含有する現像液(有機系現像液)とは異なる成分の溶剤を用いることがさらに好ましい。

【0523】

トップコート形成用組成物の塗布方法は、特に限定されず、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などを用いることができる。

【0524】

トップコートの膜厚は特に制限されないが、露光光源に対する透明性の観点から、通常 $5\ \text{nm}$ ~ $300\ \text{nm}$ 、好ましくは $10\ \text{nm}$ ~ $300\ \text{nm}$ 、より好ましくは $20\ \text{nm}$ ~ $200\ \text{nm}$ 、更に好ましくは $30\ \text{nm}$ ~ $100\ \text{nm}$ の厚みで形成される。

トップコートを形成後、必要に応じて基板を加熱(PB)する。

トップコートの屈折率は、解像性の観点から、レジスト膜の屈折率に近いことが好ましい。

トップコートは液浸液に不溶であることが好ましく、水に不溶であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

トップコートの後退接触角は、液浸液追従性の観点から、トップコートに対する液浸液の後退接触角（23℃）が50～100度であることが好ましく、80～100度であることがより好ましい。

液浸露光においては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウエハ上を動く必要があることから、動的な状態におけるトップコートに対する液浸液の接触角が重要になり、より良好なレジスト性能を得るためには、上記範囲の後退接触角を有することが好ましい。

【0525】

トップコートを剥離する際は、有機系現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、レジスト膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。トップコートの剥離がレジスト膜の現像と同時にできるという点では、トップコートは、有機系現像液により剥離できることが好ましい。剥離に用いる有機系現像液としては、レジスト膜の低露光部を溶解除去できるものであれば特に制限されない。

【0526】

有機系現像液で剥離するという観点からは、トップコートは有機系現像液に対する溶解速度が1～300nm/secが好ましく、10～100nm/secがより好ましい。

ここで、トップコートの有機系現像液に対する溶解速度とは、トップコートを成膜した後に現像液に暴露した際の膜厚減少速度であり、本発明においては23℃の酢酸ブチルに浸漬させた際の速度とする。

トップコートの有機系現像液に対する溶解速度を1/sec秒以上、好ましくは10nm/sec以上とすることによって、レジスト膜を現像した後の現像欠陥発生が低減する効果がある。また、300nm/sec以下、好ましくは100nm/secとすることによって、おそらくは、液浸露光時の露光ムラが低減した影響で、レジスト膜を現像した後のパターンのラインエッジラフネスがより良好になるという効果がある。

トップコートはその他の公知の現像液、例えば、アルカリ水溶液などを用いて除去してもよい。使用できるアルカリ水溶液として具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液が挙げられる。

【0527】

〔パターン形成方法〕

本発明は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、レジスト膜を露光する露光工程と、露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法にも関する。

本発明において、上記露光は、電子線、ArFエキシマレーザー又は極紫外線を用いて行われることが好ましく、電子線又は極紫外線を用いて行われることがより好ましい。

【0528】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上への露光（パターン形成工程）は、まず、本発明のレジスト膜にパターン状に、ArFエキシマレーザー、電子線又は極紫外線（EUV）照射を行うことが好ましい。露光量は、ArFエキシマレーザーの場合、1～100mJ/cm²程度、好ましくは20～60mJ/cm²程度、電子線の場合、0.1～20μC/cm²程度、好ましくは3～10μC/cm²程度、極紫外線の場合、0.1～20mJ/cm²程度、好ましくは3～15mJ/cm²程度となるように露光する。

次いで、ホットプレート上で、好ましくは60～150℃で5秒～20分間、より好ましくは80～120℃で15秒～10分間、さらに好ましくは80～120℃で1～10分間、露光後加熱（ポストエクスポージャーバーク）を行い、次いで、現像、リンス、乾燥することによりパターンを形成する。ここで、露光後加熱は、樹脂（A）における酸分解性基を有する繰り返し単位の酸分解性によって、適宜調整される。酸分解性が低い場合、露光後加熱の温度は110℃以上、加熱時間は45秒以上であることも好ましい。

現像液は適宜選択されるが、アルカリ現像液（代表的にはアルカリ水溶液）又は有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液ともいう）を用いることが好ましい。現像液がアルカ

10

20

30

40

50

リ水溶液である場合には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH）等の、0.1～5質量%、好ましくは2～3質量%アルカリ水溶液で、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像する。アルカリ現像液には、アルコール類及び／又は界面活性剤を、適当量添加してもよい。こうして、ネガ型パターンの形成においては、未露光部分の膜は溶解し、露光された部分は現像液に溶解し難いことにより、またポジ型パターンの形成においては、露光された部分の膜は溶解し、未露光部の膜は現像液に溶解し難いことにより、基板上に目的のパターンが形成される。

【0529】

本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を有する場合、アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%の水溶液が望ましい。

【0530】

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

【0531】

本発明のパターン形成方法が、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有する場合、上記工程における上記現像液（以下、有機系現像液とも言う）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

【0532】

本発明において、エステル系溶剤とは分子内にエステル基を有する溶剤のことであり、ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことであり、アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことであり、アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことであり、エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、1分子内に上記官能基を複数種有する溶剤も存在するが、その場合は、その溶剤の有する官能基を含むいずれの溶剤種にも当てはまるものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも当てはまるものとする。また、炭化水素系溶剤とは置換基を

10

20

30

40

50

有さない炭化水素溶剤のことである。

特に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

【0533】

現像液は、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がさらに好ましい）、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。

上記エステル系溶剤のヘテロ原子は、炭素原子およ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、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。

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の好ましい例としては、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、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチル、イソブタン酸イソブチルなどが挙げられ、酢酸イソアミル、又はイソブタン酸イソブチルを用いることが特に好ましい。

【0534】

現像液は、上述した炭素原子数が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および上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は、上記ケトン系溶剤およ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。

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

ケトン系溶剤としては、例えば、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（メチルアミルケトン）、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、2,5-ジメチル-4-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、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、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができ、ジイソブチルケトン、2,5-ジメチル-4-ヘキサノンを用いることが特に好ましい。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソアミル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、酪酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等を挙げることができる。

アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ウンデカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

なお、炭化水素系溶剤である脂肪族炭化水素系溶剤においては、同じ炭素数で異なる構造の化合物の混合物であってもよい。例えば、脂肪族炭化水素系溶媒としてデカンを使用した場合、同じ炭素数で異なる構造の化合物である2-メチルノナン、2,2-ジメチルオクタン、4-エチルオクタン、イソオクタンなどが脂肪族炭化水素系溶媒に含まれていてもよい。

また、上記同じ炭素数で異なる構造の化合物は、1種のみが含まれていてもよいし、上記のように複数種含まれていてもよい。

上記の溶剤は、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。

有機系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、好ましくは50質量%以上、より好ましくは50～100質量%、さらに好ましくは85～100質量%、さらにより好ましくは90～100質量%、特に好ましくは95～100質量%である。最も好ましくは、実質的に有機溶剤のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。

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

【0535】

有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5kPa以下が好ましく、3kPa以下が更に好ましく、2kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

5kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソアミル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン

10

20

30

40

50

、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

特に好ましい範囲である2 kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1－オクタノン、2－オクタノン、1－ノナノン、2－ノナノン、2－ヘプタノン、4－ヘプタノン、2－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－3－エトキシプロピオネート、3－メトキシブチルアセテート、3－メチル－3－メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n－ブチルアルコール、sec－ブチルアルコール、tert－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n－ヘキシルアルコール、n－ヘプチルアルコール、n－オクチルアルコール、n－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、N－メチル－2－ピロリドン、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン、ウンデカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【0536】

有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、前述した感活性光線又は感放射線性組成物が含む塩基性化合物におけるものと同様である。

【0537】

有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、好ましくは0.0001～2質量%、さらに好ましくは0.0001～1質量%、特に好ましくは0.0001～0.1質量%である。

【0538】

現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止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）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流

速)は好ましくは $2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・パターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

なお、現像液の吐出圧($\text{mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$)は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

【0539】

現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

【0540】

また、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

【0541】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含んでいてもよいが、スループット(生産性)、リンス液使用量等の観点から、リンス液を用いて洗浄する工程を含まなくてもよい。

【0542】

有機溶剤を含む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、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。上記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものを挙げることができ、特に、酢酸ブチル及びメチルイソブチルカルビノールを好適に挙げることができる。

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又は炭化水素系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行うことが好ましい。

【0543】

リンス液に含まれる有機溶剤としては、有機溶剤の中でも炭化水素系溶剤を用いることも好ましく、脂肪族炭化水素系溶剤を用いることがより好ましい。リンス液に用いられる脂肪族炭化水素系溶剤としては、その効果がより向上するという観点から、炭素数5以上の脂肪族炭化水素系溶剤(例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ヘキサデカン等)が好ましく、炭素原子数が8以上の脂肪族炭化水素系溶剤が好ましく、炭素原子数が10以上の脂肪族炭化水素系溶剤がより好ましい。

なお、上記脂肪族炭化水素系溶剤の炭素原子数の上限値は特に限定されないが、例えば、16以下が挙げられ、14以下が好ましく、12以下がより好ましい。

上記脂肪族炭化水素系溶剤の中でも、特に好ましくは、デカン、ウンデカン、ドデカンであり、最も好ましくはウンデカンである。

このようにリンス液に含まれる有機溶剤として炭化水素系溶剤(特に脂肪族炭化水素系溶剤)を用いることで、現像後にわずかにレジスト膜に染み込んでいた現像液が洗い流されて、膨潤がより抑制され、パターン倒れが抑制されるという効果が一層発揮される。

【0544】

上記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0545】

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

【0546】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

10

【0547】

リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0548】

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、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）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。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。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

20

【0549】

リンス液を用いて洗浄する工程を有さない場合、例えば、特開2015-216403の段落〔0014〕～〔0086〕に記載の現像処理方法を採用できる。

【0550】

また、本発明のパターン形成方法は、有機系現像液を用いた現像工程と、アルカリ現像液を用いた現像工程とを有していてもよい。有機系現像液を用いた現像によって露光強度の弱い部分が除去され、アルカリ現像液を用いた現像を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパターンを形成できる（特開2008-292975号公報の段落〔0077〕と同様のメカニズム）。

30

【0551】

本発明における感活性光線又は感放射線性組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属、ハロゲンを含む金属塩、酸、アルカリ、硫黄原子又はリン原子を含む成分等の不純物を含まないことが好ましい。ここで、金属原子を含む不純物としては、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mn、Mg、Al、Cr、Ni、Zn、Ag、Sn、Pb、Li、またはこれらの塩などを挙げることができる。

40

これら材料に含まれる不純物の含有量としては、1ppm以下が好ましく、1ppb以下がより好ましく、100ppt（parts per trillion）以下が更に好ましく、10ppt以下が特に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が最も好ましい。

各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過を挙げることができる。フィルター孔径としては、ポアサイズ10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましく、3nm以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フ

50

フィルターは、これらの材質とイオン交換メディアを組み合わせた複合材料であってもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用しても良い。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良い。

また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、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、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、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等の方法を挙げることができる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

10

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良く、フィルター濾過と吸着材を組み合わせ使用しても良い。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、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

また、本発明の有機系処理液に含まれる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、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、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等の方法を挙げることができる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

20

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を組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

【0552】

〔収容容器〕

現像液及びリンス液に使用し得る有機溶剤（「有機系処理液」ともいう）としては、収容部を有する、化学増幅型又は非化学増幅型レジスト膜のパターニング用有機系処理液の収容容器に保存されたものを使用することが好ましい。この収容容器としては、例えば、収容部の、有機系処理液に接触する内壁が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂のいずれとも異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成された、レジスト膜のパターニング用有機系処理液の収容容器であることが好ましい。この収容容器の上記収容部に、レジスト膜のパターニング用有機系処理液として使用される予定の有機溶剤を収容し、レジスト膜のパターニング時において、上記収容部から排出したものを使用することができる。

30

【0553】

上記の収容容器が、更に、上記の収容部を密閉するためのシール部を有している場合、このシール部も、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂とは異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

40

【0554】

ここで、シール部とは、収容部と外気とを遮断可能な部材を意味し、パッキンやＯリングなどを好適に挙げることができる。

【0555】

ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂とは異なる樹脂は、パーフルオロ樹脂であることが好ましい。

【0556】

50

パーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）、四フッ化エチレン-エチレン共重合体樹脂（ETFE）、三フッ化塩化エチレン-エチレン共重合樹脂（ECTFE）、フッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂（PCTFE）、フッ化ビニル樹脂（PVF）等を挙げることができる。

【0557】

特に好ましいパーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂を挙げることができる。

【0558】

防錆・金属溶出防止処理が施された金属における金属としては、炭素鋼、合金鋼、ニッケルクロム鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼、マンガン鋼等を挙げることができる。

【0559】

防錆・金属溶出防止処理としては、皮膜技術を適用することが好ましい。

【0560】

皮膜技術には、金属被覆（各種メッキ）、無機被覆（各種化成処理、ガラス、コンクリート、セラミックスなど）および有機被覆（さび止め油、塗料、ゴム、プラスチック）の3種に大別されている。

【0561】

好ましい皮膜技術としては、錆止め油、錆止め剤、腐食抑制剤、キレート化合物、可剥性プラスチック、ライニング剤による表面処理が挙げられる。

【0562】

中でも、各種のクロム酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、燐酸塩、オレイン酸、ダイマー酸、ナフテン酸等のカルボン酸、カルボン酸金属石鹸、スルホン酸塩、アミン塩、エステル（高級脂肪酸のグリセリンエステルや燐酸エステル）などの腐食抑制剤、エチレンジアンテトラ酢酸、グルコン酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三作酸、ジエチレントリアミン五作酸などのキレート化合物及びフッ素樹脂ライニングが好ましい。特に好ましいのは、燐酸塩処理とフッ素樹脂ライニングである。

【0563】

また、直接的な被覆処理と比較して、直接、錆を防ぐわけではないが、被覆処理による防錆期間の延長につながる処理方法として、防錆処理にかかる前の段階である「前処理」を採用することも好ましい。

【0564】

このような前処理の具体例としては、金属表面に存在する塩化物や硫酸塩などの種々の腐食因子を、洗浄や研磨によって除去する処理を好適に挙げることができる。

【0565】

収容容器としては具体的に以下を挙げることができる。

【0566】

・Entegris社製 FluoroPure PFA 複合ドラム（接液内面；PFA樹脂ライニング）

・JFE社製 鋼製ドラム缶（接液内面；燐酸亜鉛皮膜）

【0567】

また、本発明において用いることができる収容容器としては、特開平11-021393号公報[0013]～[0030]、及び特開平10-45961号公報[0012]～[0024]に記載の容器も挙げることができる。

【0568】

本発明の有機系処理液は、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や各種パーツ（フィルター、Oリング、チューブなど）の故障を防止する為、導電性の化

10

20

30

40

50

合物を添加しても良い。導電性の化合物として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、好ましい現像特性を維持する観点で、10質量%以下が好ましく、更に好ましくは、5質量%以下である。薬液配管の部材に関しては、SUS（ステンレス鋼）、或い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、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂など）で被膜された各種配管を用いることができる。フィルターやＯーリングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂など）を用いることができる。

【0569】

なお、一般的に、現像液およびリンス液は、使用後に配管を通して廃液タンクに收容される。その際、リンス液として炭化水素系溶媒を使用すると、現像液中に溶解したレジストが析出し、ウエハ背面や、配管側面などに付着することを防ぐために、再度、レジストが溶解する溶媒を配管に通す方法がある。配管に通す方法としては、リンス液での洗浄後に基板の背面や側面などをレジストが溶解する溶媒で洗浄して流す方法や、レジストに接触させずにレジストが溶解する溶剤を配管を通るように流す方法が挙げられる。

配管に通す溶剤としては、レジストを溶解し得るものであれば特に限定されず、例えば上述した有機溶媒が挙げられ、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）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、２－ヘプタノン、乳酸エチル、１－プロパノール、アセトン、等を用いることができる。中でも好ましくは、PGMEA，PGME，シクロヘキサノンを用いることができる。

【0570】

〔フォトマスク〕

また、本発明は、上記したパターン形成方法を用いて作製されたフォトマスクにも関する。上記したパターン形成方法を用いて作成されたフォトマスクは、ArFエキシマレーザ等で用いられる光透過型マスクであっても、EUV光を光源とする反射系リソグラフィで用いられる光反射型マスクであってもよい。

【0571】

〔電子デバイスの製造方法〕

また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。本発明の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイスは、電気電子機器（例えば、家電、OA（Office Automation）関連機器、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。

【0572】

〔化合物〕

本発明は、下記一般式（3）で表される化合物にも関する。

【0573】

10

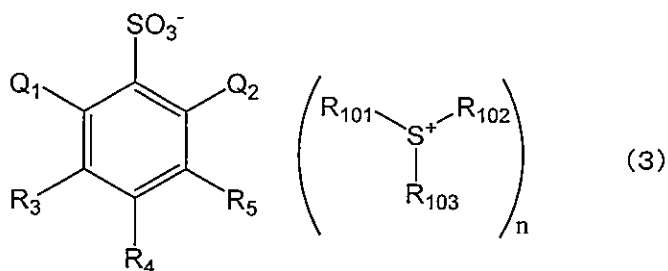
20

30

40

50

【化 1 1 9】



10

【0 5 7 4】

一般式 (3) 中、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に置換基を表す。

$R_3 \sim R_5$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_3 \sim R_5$ のうち少なくとも一つは、下記一般式 (R-1) で表される基を表す。

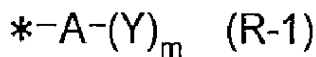
$R_{101} \sim R_{103}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $R_{101} \sim R_{103}$ の二つは、互いに結合して環を形成してもよい。

n は 2 以上の整数を表し、複数の R_{101} 、複数の R_{102} 、及び複数の R_{103} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【0 5 7 5】

【化 1 2 0】

20



【0 5 7 6】

一般式 (R-1) 中、 A は単結合又は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

Y は、それぞれ独立に下記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される基を表す。

m は 1 以上の整数を表す。

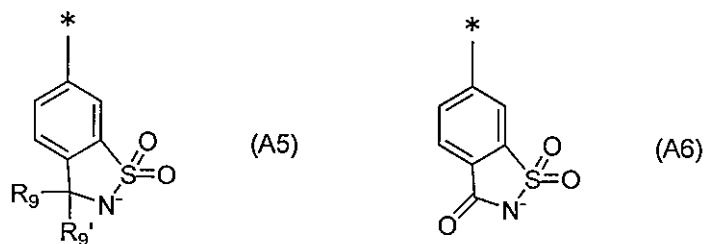
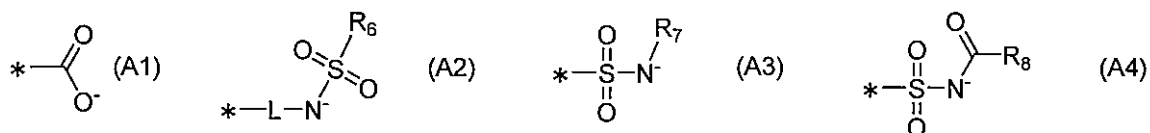
m が 2 以上の整数を表す場合、複数の Y は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

$*$ は、ベンゼン環への結合手を表す。

30

【0 5 7 7】

【化 1 2 1】



40

【0 5 7 8】

式 (A1) ~ (A6) 中、 $*$ は A への結合手を表す。

式 (A2) 中、 R_6 は、炭素原子を有する置換基を表す。式 (A2) の SO_2 における硫黄原子は、 R_6 中の上記炭素原子と結合する。また、 R_6 は、 A 又は L と互いに結合し

50

て環を形成してもよい。

Lは、単結合、カルボニル結合、アルキレン基、又は2価の芳香族基を表す。

式(A3)中、R₇は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A3)のN⁻は、R₇中の上記炭素原子と結合する。また、R₇は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A4)中、R₈は、炭素原子を有する置換基を表す。式(A4)のカルボニル結合における炭素原子は、R₈中の上記炭素原子と結合する。また、R₈は、Aと互いに結合して環を形成してもよい。

式(A5)中、R₉、及びR₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R₉、及びR₉は互いに結合して環を形成してもよい。

【0579】

一般式(3)中のQ₁、Q₂、R₃~R₅、R₁₀₁~R₁₀₃、及びnは、上記化合物(B)における一般式(3)中のQ₁、Q₂、R₃~R₅、R₁₀₁~R₁₀₃、及びnとそれぞれ同様である。

一般式(R-1)中のA、Y、及びmは、上記化合物(B)における上記一般式(R-1)で表される基中のA、Y、及びmと同様である。

式(A1)~(A6)における各基は、上記化合物(B)における上記式(A1)~(A6)中の各基と同様である。

【0580】

本発明は、上記一般式(3)中、Q₁、Q₂が、それぞれ独立に脂肪族炭化水素環基、アリール基、又はヘテロアリール基である化合物にも関する。

一般式(3)中のQ₁、Q₂が表す脂肪族炭化水素環基、アリール基、及びヘテロアリール基は、上記化合物(B)における上記一般式(3)中のQ₁、Q₂が表す脂肪族炭化水素環基、アリール基、及びヘテロアリール基と同様である。

【実施例】

【0581】

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

【0582】

<樹脂(A)>

使用した樹脂(A)の繰り返し単位の構造及びその含有量(モル比率)、重量平均分子量(M_w)、及び分散度(M_w/M_n)を以下に示す。

【0583】

10

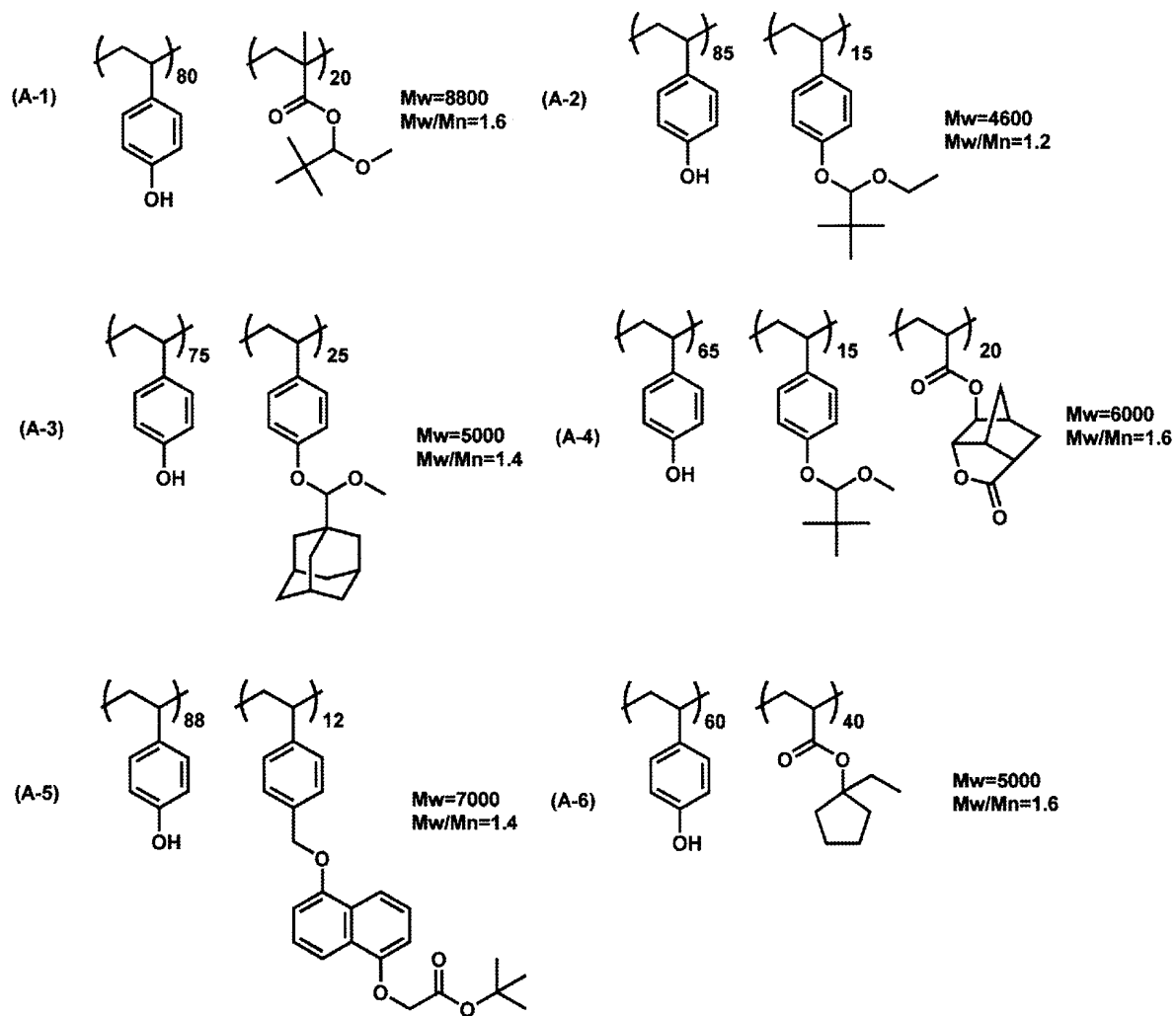
20

30

40

50

【化 1 2 2】



【 0 5 8 4】

10

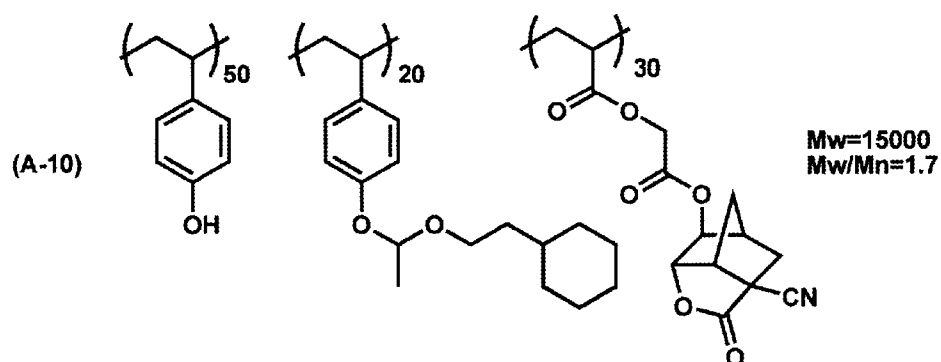
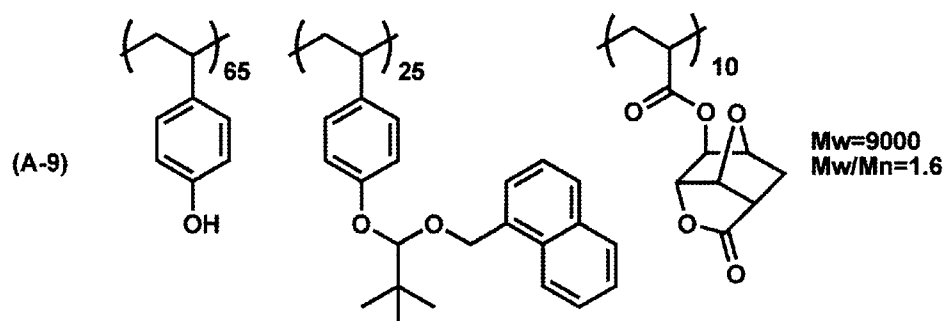
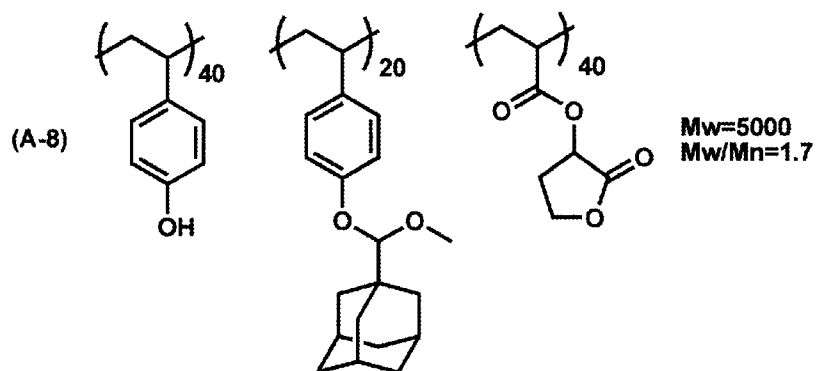
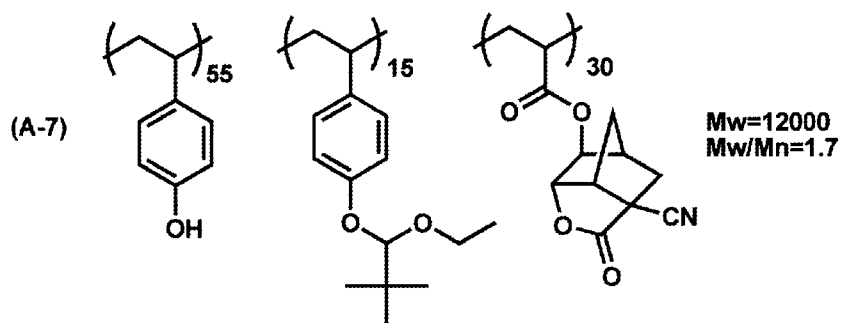
20

30

40

50

【化 1 2 3】



【 0 5 8 5】

10

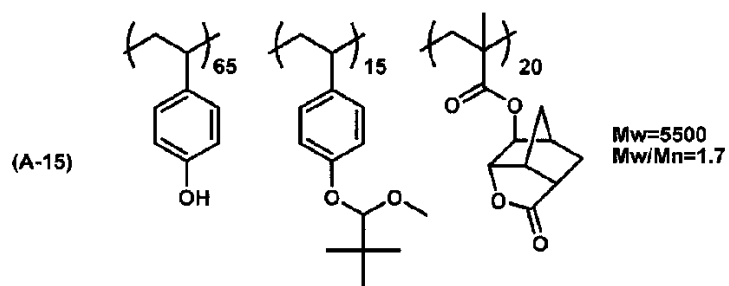
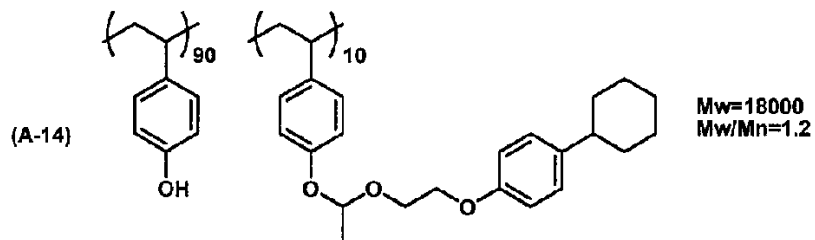
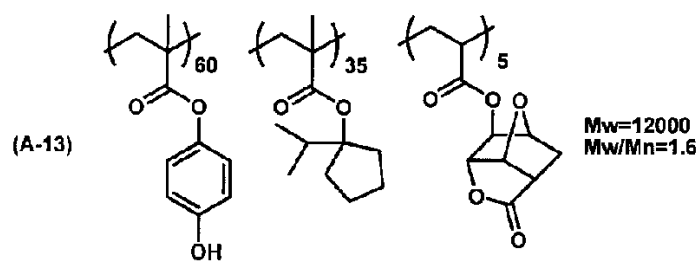
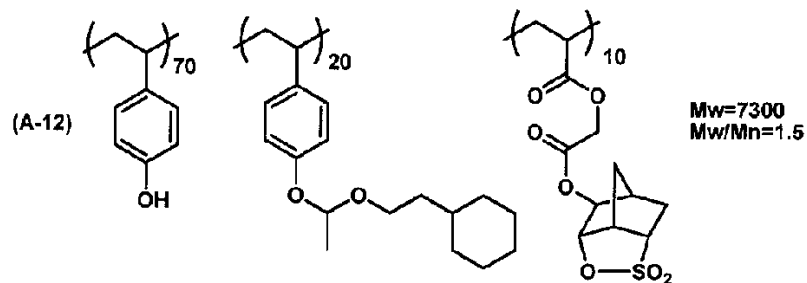
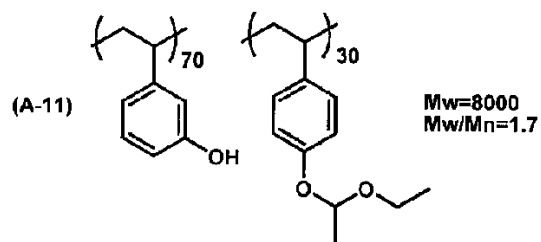
20

30

40

50

【化 1 2 4】



【 0 5 8 6】

10

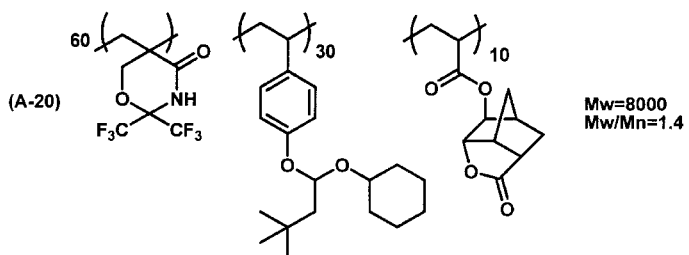
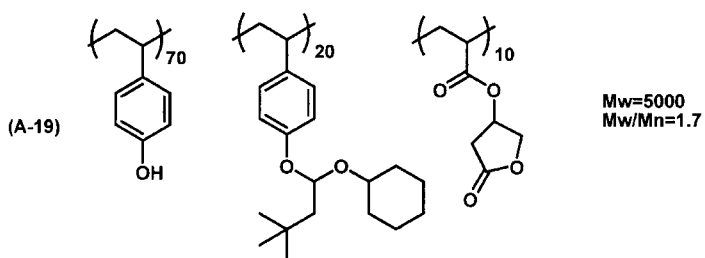
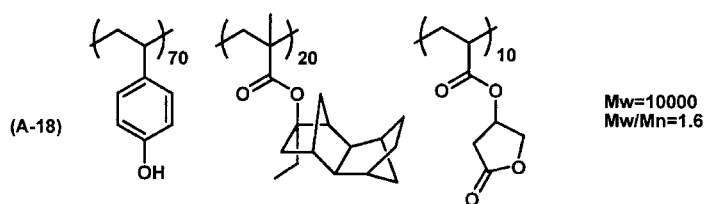
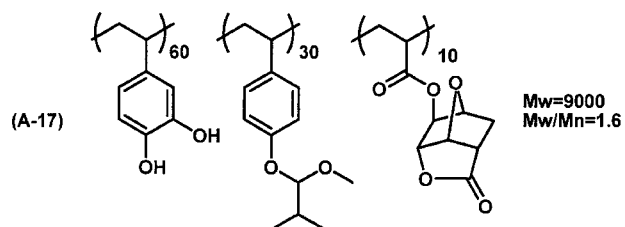
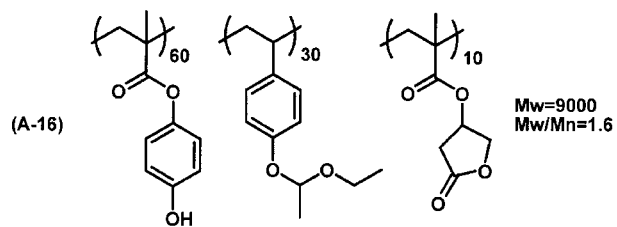
20

30

40

50

【化 1 2 5】



【 0 5 8 7 】

10

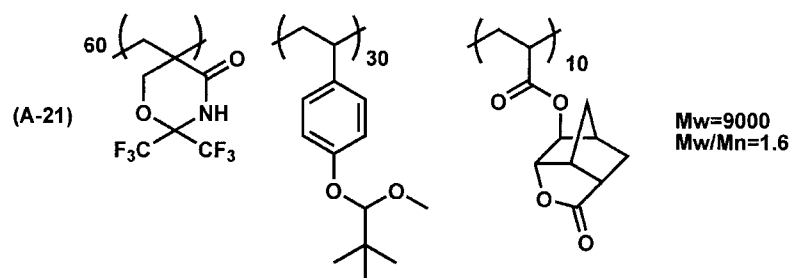
20

30

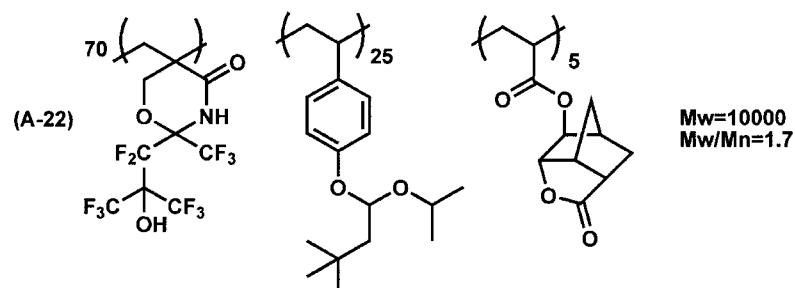
40

50

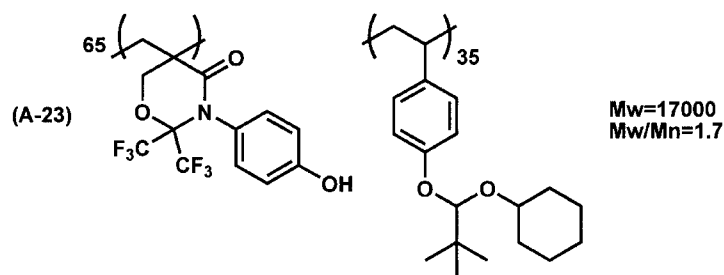
【化 1 2 6】



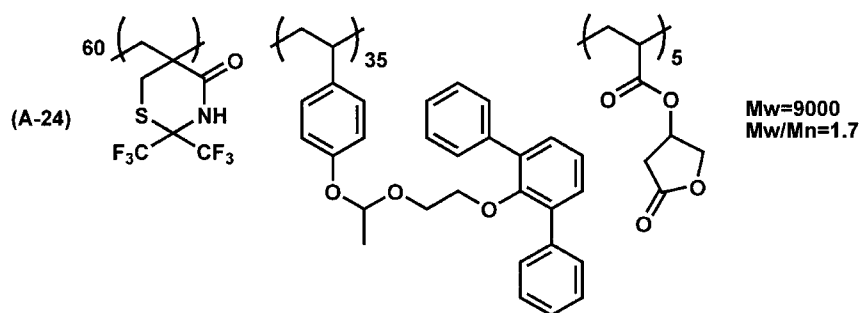
10



20



30

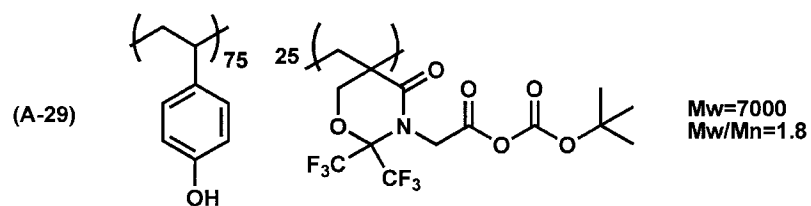
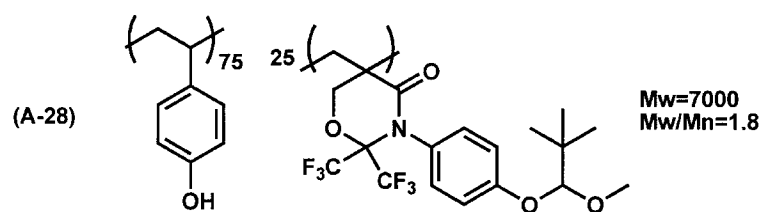
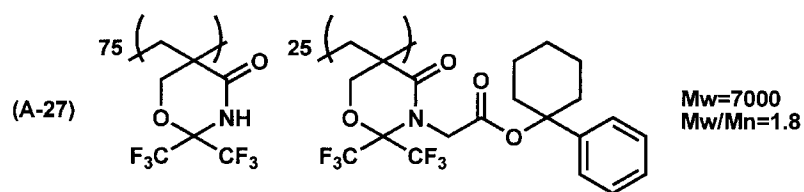
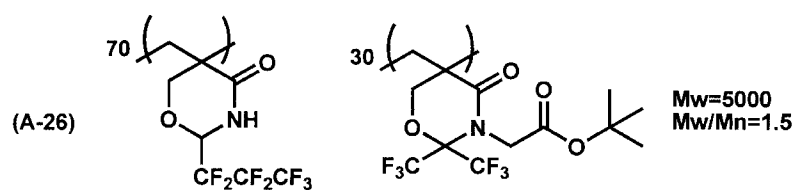
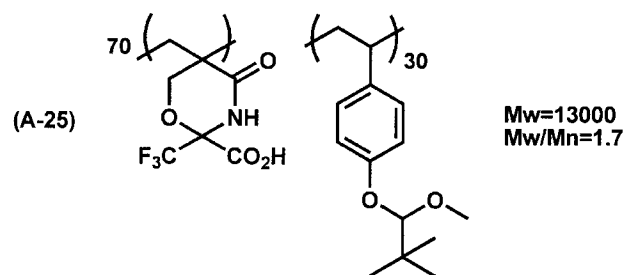


【 0 5 8 8】

40

50

【化 1 2 7】



【 0 5 8 9】

10

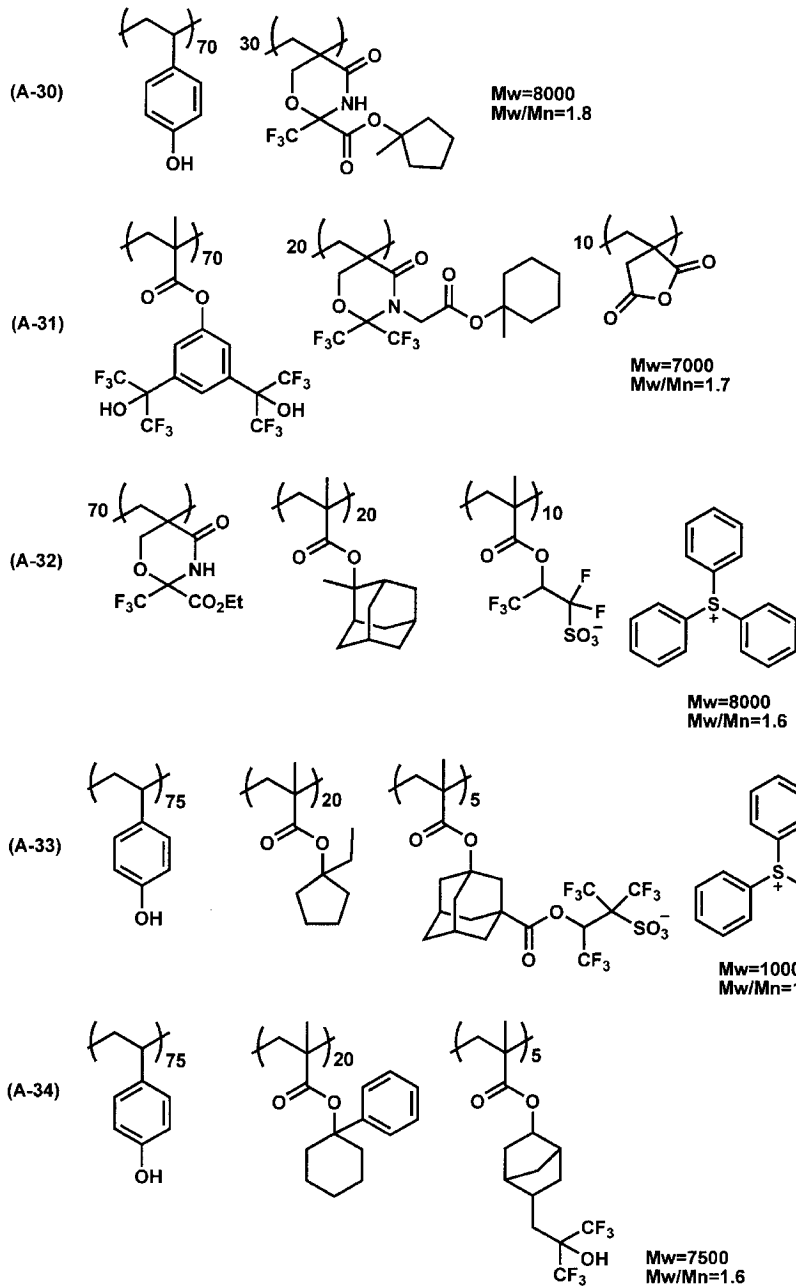
20

30

40

50

【化 1 2 8】



10

20

30

【0 5 9 0】

なお、樹脂（A-20）～樹脂（A-25）における、最も左側の繰り返し単位に付されている数字は、上記繰り返し単位の含有量（モル比率）を表す。

40

樹脂（A-26）、樹脂（A-27）における各繰り返し単位に付されている数字は、含有量（モル比率）を表す。

樹脂（A-28）～樹脂（A-30）における、右側の繰り返し単位に付されている数字は、上記繰り返し単位の含有量（モル比率）を表す。

樹脂（A-31）、樹脂（A-32）における各繰り返し単位に付されている数字は、含有量（モル比率）を表す。

【0 5 9 1】

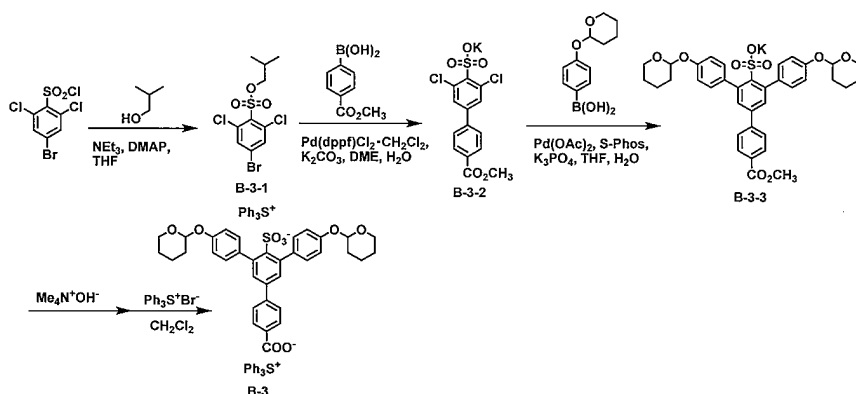
<光酸発生剤（B）>

<合成例1：光酸発生剤（B-3）の合成>

【0 5 9 2】

50

【化 1 2 9】



【0 5 9 3】

(1) (B-3-1の合成)

4-ブロモ-2, 6-トリクロロベンゼンスルホニルクロリド 75.0 g と N, N-ジメチル-4-アミノピリジン 1.41 g をテトラヒドロフラン 267 g に溶解し、0℃に冷却後、イソブチルアルコール 25.7 g とトリエチルアミン 39.8 g を滴下し、室温 (20℃) で 3 時間攪拌した。反応混合液に 1 N 塩酸を添加して分液し、有機層を 1 N 塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加え乾燥した。ろ過した後、ろ液中の溶媒を減圧留去し、真空乾燥後、化合物 (B-3-1) を 74.2 g 得た。

【0 5 9 4】

(2) (B-3-2の合成)

化合物 (B-3-1) を 30.0 g、4-(メトキシカルボニル)フェニルボロン酸 19.4 g、炭酸カリウム 22.9 g、1, 2-ジメトキシエタン 261 g、純水 100 g を仕込み脱気した。次いで [1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム (II) ジクロリドジクロロメタン付加物 1.69 g を投入し、80℃で 10 時間攪拌した。反応混合液に酢酸エチルを添加して分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を減圧留去した後、濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト精製 (酢酸エチル/ヘキサン = 3/1) することにより、白色結晶として化合物 (B-3-2) を 25.0 g 得た。

【0 5 9 5】

(3) (B-3-3の合成)

化合物 (B-3-2) を 9.0 g、4-(テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イルオキシ)フェニルボロン酸 11.0 g、リン酸三カリウム 18.3 g、S-Phos 0.885 g、テトラヒドロフラン 178 g、純水 100 g を仕込み脱気した。次いで酢酸パラジウム 0.242 g を投入し、80℃で 10 時間攪拌した。反応混合液に酢酸エチルを添加して分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加え乾燥した。溶媒を減圧留去した後、濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト精製 (酢酸エチル/ヘキサン = 3/1) することにより、白色結晶として化合物 (B-3-2) を 9.52 g 得た。

【0 5 9 6】

(3) (B-3-3の合成)

化合物 (B-3-3) 9.00 g、アセトニトリル 40 g、ヨウ化ナトリウム 2.12 g を仕込み、80℃で 8 時間攪拌した。固体をろ別し、アセトン、ヘキサンで洗浄した。真空乾燥後、化合物 (B-3-3) を 8.02 g 得た。

【0 5 9 7】

(4) (B-3の合成)

化合物 (B-3-3) 2.00 g、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 28 g、テトラヒドロフラン 22.5 g を仕込み 60℃で 1 時間攪拌した。減圧濃縮で水、溶媒を留去した。濃縮残渣にトリフェニルスルホニウムブロミド 2.01 g、塩化メチレン 15.0 g、純水 10 g を仕込み、室温下 3 時間攪拌した。有機相を純水

10

20

30

40

50

で洗浄後、溶媒を減圧留去し、イソプロピルーテルで共沸した。得られた粗生成物を酢酸エチル／イソプロピルーテルで再結晶し、真空乾燥後、化合物（B-3）（2.23 g）を得た。

なお、化合物（B-3）の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（400 MHz、 DMSO-d_6 ）は、 $\delta = 7.91 - 7.7.73$ （m, 32H），7.53（d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H），7.49（d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 4H），7.27（s, 2H），6.93（d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 4H），5.49 - 5.42（m, 2H），3.89 - 4.81（m, 2H），3.63 - 3.50（m, 2H），1.98 - 1.46（m, 12Hであった。

【0598】

以下、同様の方法を用いて化合物（B-1）、（B-2）、（B-4）～（B-21）を合成した。なお、Meはメチル基を表す。

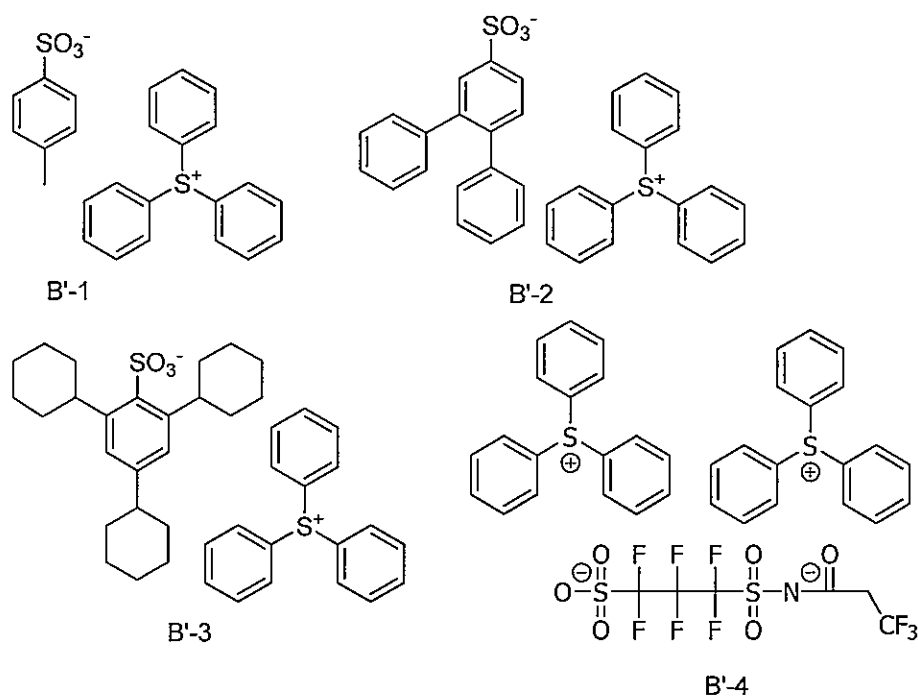
化合物（B-1）、（B-2）、（B-4）～（B-21）は、表1に記載のカチオンと表1に記載のアニオンを組み合わせるものである。なお、カチオンについては、化合物中に含まれるカチオンの数についても併記した。

【0599】

比較例には、下記の化合物（B'-1）～（B'-4）を用いた。

【0600】

【化130】



【0601】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

光酸発生剤	カチオン		アニオン
	種類	数	種類
B-1	1	2	1
B-2	2	2	2
B-3	3	2	3
B-4	4	2	4
B-5	5	2	5
B-6	6	2	6
B-7	7	2	7
B-8	8	2	8
B-9	9	2	9
B-10	10	2	10
B-11	11	2	11
B-12	12	2	12
B-13	13	2	13
B-14	14	2	14
B-15	15	2	15
B-16	16	2	16
B-17	17	2	17
B-18	18	2	18
B-19	3	3	19
B-20	3	1	20
	19	1	
B-21	3	3	21

【0602】

表 1 に記載のカチオンの構造を以下に示す。Me はメチル基を表し、Bu は、n-ブチル基を表す。

【0603】

10

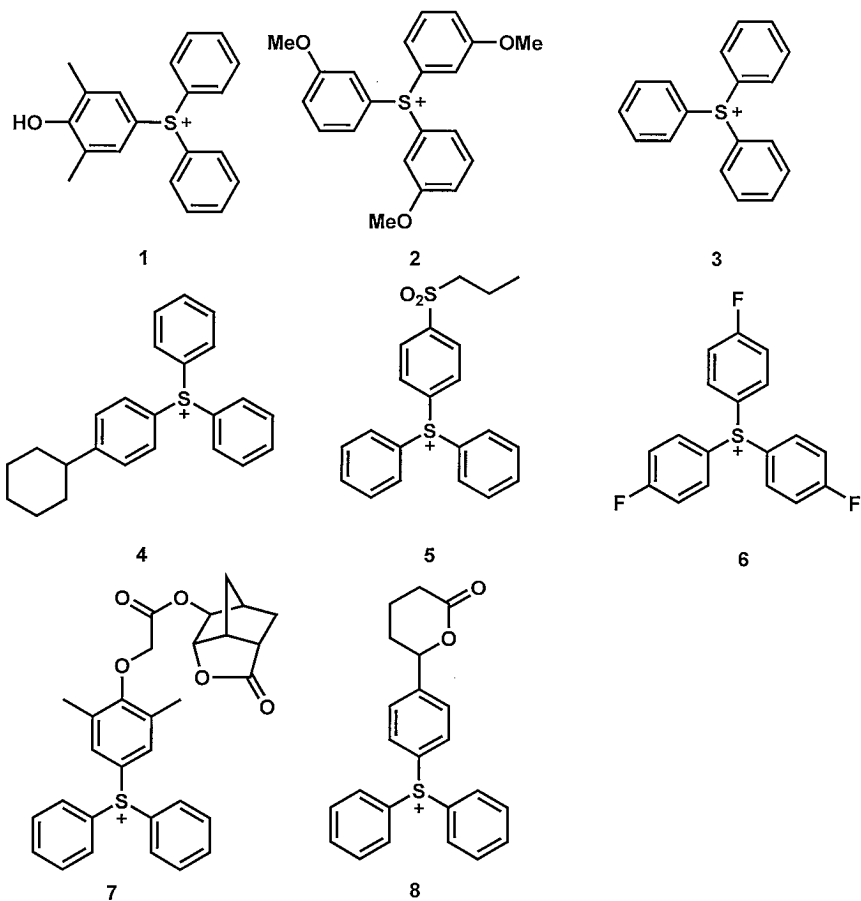
20

30

40

50

【化 1 3 1】



【 0 6 0 4】

10

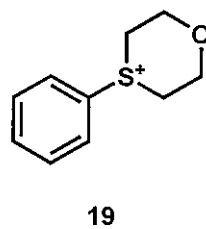
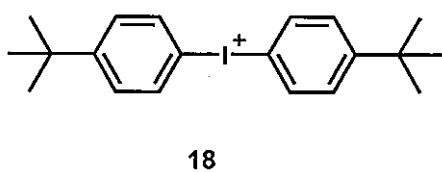
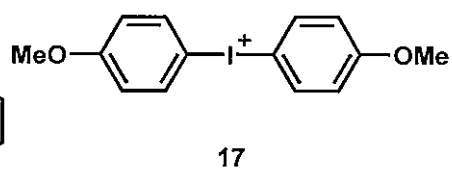
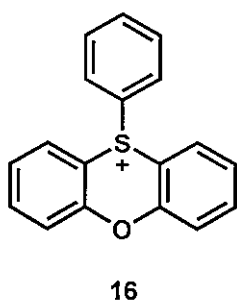
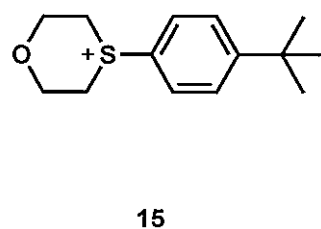
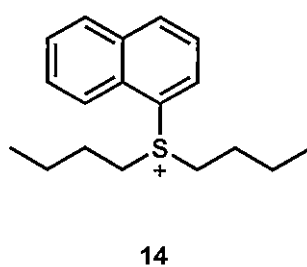
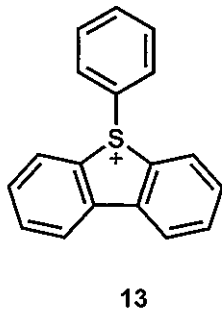
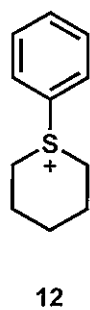
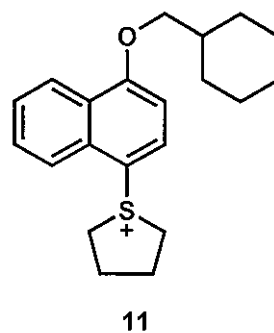
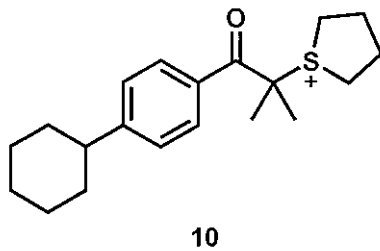
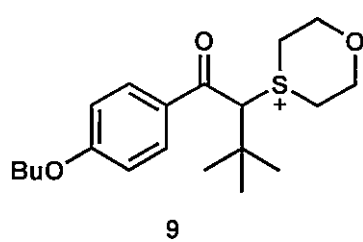
20

30

40

50

【化 1 3 2】



【 0 6 0 5】

表 1 に記載のアニオンの構造を以下に示す。Me はメチル基を表し、t B u は、t -ブチル基を表す。

【 0 6 0 6】

10

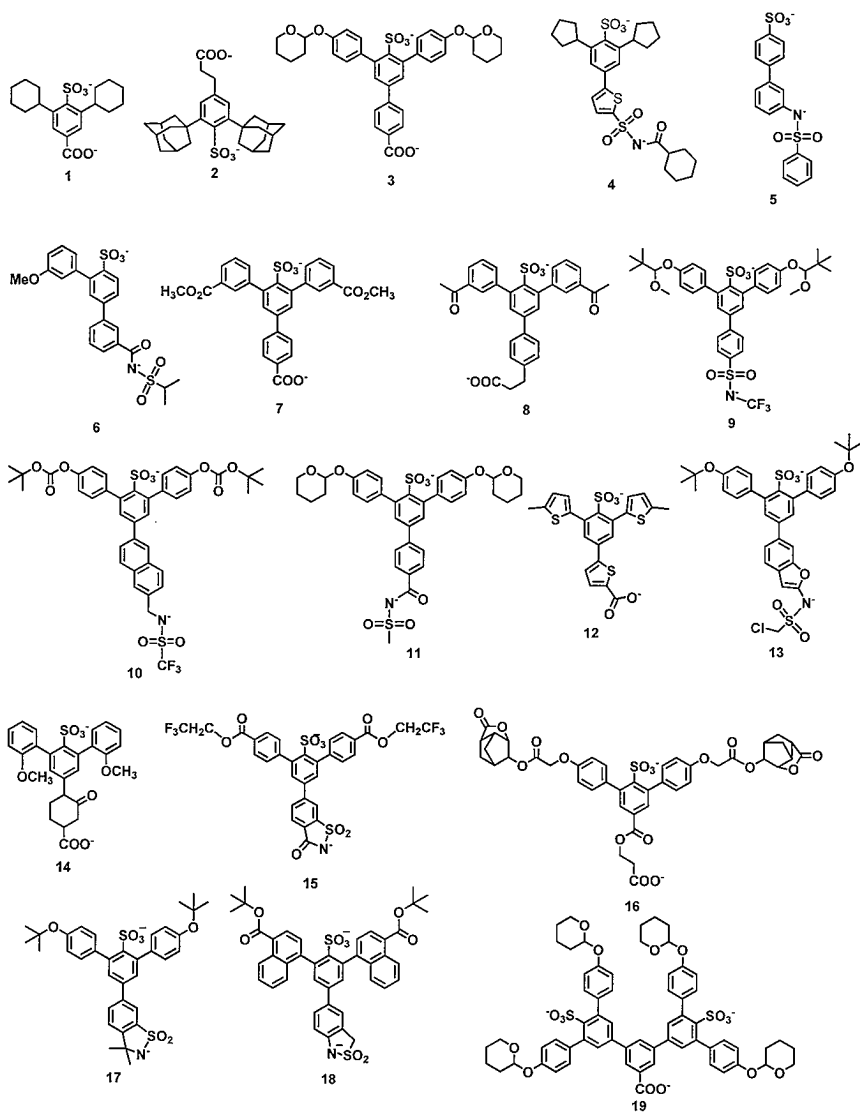
20

30

40

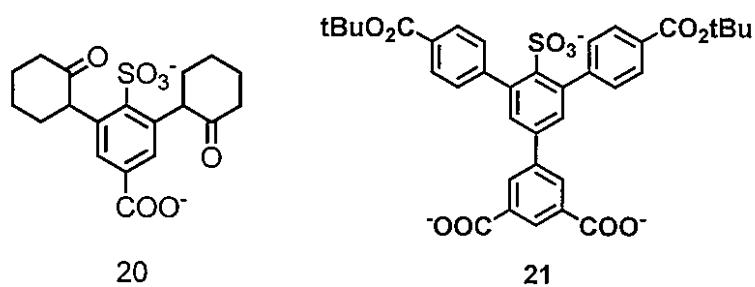
50

【化 1 3 3】



【 0 6 0 7】

【化 1 3 4】



【 0 6 0 8】

< 酸拡散制御剤 >

使用した酸拡散制御剤の構造を以下に示す。

【 0 6 0 9】

10

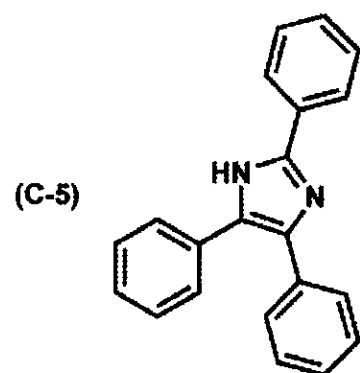
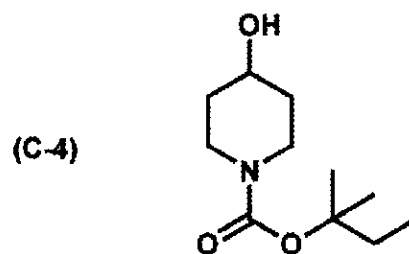
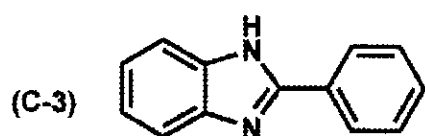
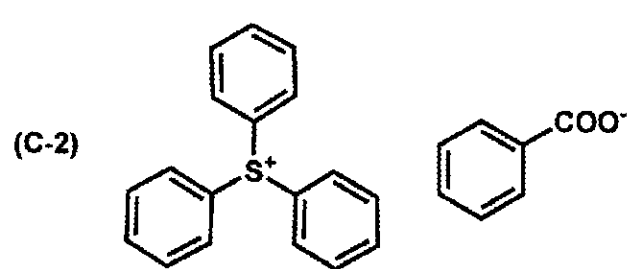
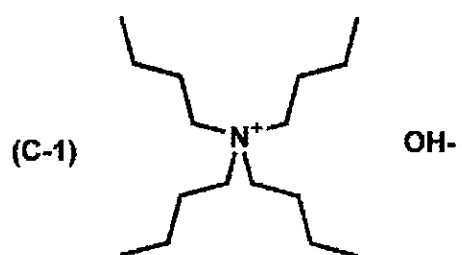
20

30

40

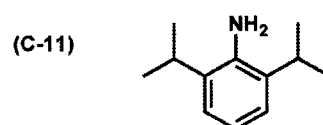
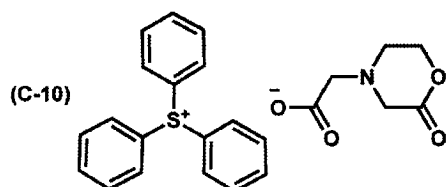
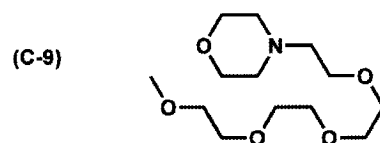
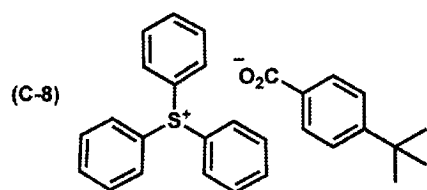
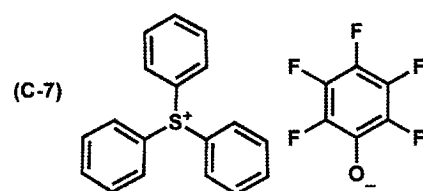
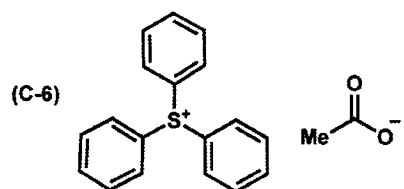
50

【化 1 3 5】



【 0 6 1 0】

【化 1 3 6】



10

20

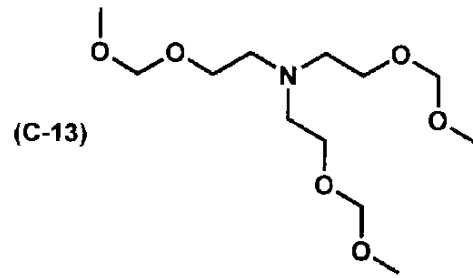
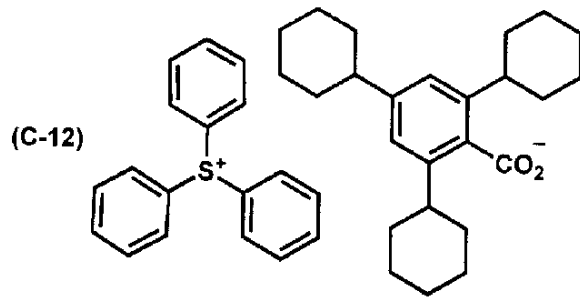
30

40

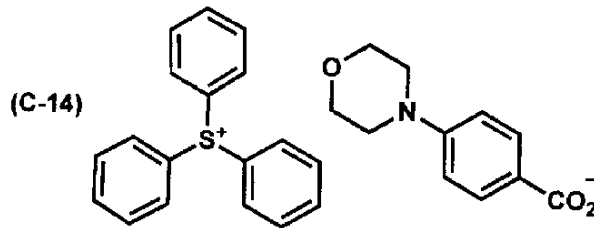
50

【 0 6 1 1 】

【 化 1 3 7 】



10



20

【 0 6 1 2 】

< 界面活性剤 >

界面活性剤としては、下記W-1～W-4を用いた。

W-1：メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製；フッ素及びシリコン系）

W-2：ポリシロキササンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製；シリコン系）

W-3：トロイルS-366（トロイケミカル（株）製；フッ素系）

W-4：PF6320（OMNOVA社製；フッ素系）

【 0 6 1 3 】

< 溶剤 >

使用した溶剤を以下に示す。

S-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）

S-2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）

S-3：乳酸エチル（EL）

S-4：3-エトキシプロピオン酸エチル（EEP）

S-5：2-ヘプタノン（MAK）

S-6：3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP）

S-7：酢酸3-メトキシブチル

S-8：γ-ブチロラクトン

【 0 6 1 4 】

【レジスト組成物の塗液調製及び塗設】

（1）支持体の準備

酸化窒化Crを蒸着した8インチウェハー（通常のフォトマスクブランクスに使用する遮蔽膜処理を施した物）を準備した。

（2）レジスト組成物の調製

表2に示す成分を同表に示す溶剤に溶解させて溶液を調製し、これを0.03 μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してレジスト組成物を調製した。

（3）レジスト膜の作製

上記8インチウェハー上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いてレジスト組成物を塗布し、120℃、600秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚100 nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布ウェハーを得た。

30

40

50

【0615】

[EB露光及び現像]

(4) レジストパターンの作製

上記(3)で得られたレジスト膜に電子線描画装置((株)アドバンテスト製; F7000S、加速電圧50KeV)を用いて、パターン照射を行った。照射後に、100℃、600秒ホットプレート上で加熱し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。

【0616】

[評価]

(5) レジストパターンの評価

得られたパターンを下記の方法で、解像性、ラフネス性能、現像欠陥について評価した。結果を後掲の表3に示す。

【0617】

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーを感度(Eop)とした。

【0618】

<L/S解像性>

上記感度(Eop)を示す露光量における限界解像力(ラインとスペース(ライン:スペース=1:1)が分離解像する最小の線幅)を解像力(nm)とした。

【0619】

<孤立スペースパターン(IS)解像性>

上記感度(Eop)における孤立スペース(ライン:スペース=100:1)の限界解像力(ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅)を求めた。そして、この値を「孤立スペースパターン解像力(nm)」とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

【0620】

<ラフネス性能(LWR)>

ライン幅が平均30nm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(nm)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。

【0621】

<現像欠陥>

上記感度(Eop)で形成した線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンをケー・エル・イー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360(商品名)を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16μmに、また閾値を20に設定して、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される欠陥(個数/cm²)を検出して、単位面積あたりの欠陥数(個/cm²)を算出した。その後、欠陥レビューを行うことで全欠陥の中から現像欠陥を分類抽出し、単位面積あたりの現像欠陥数(個/cm²)を算出した。値が0.25未満のものをAA、0.25以上0.5未満のものをA、0.5以上1.0未満のものをB、1.0以上5.0未満のものをC、5.0以上のものをDとした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0622】

なお、下記表2において、溶剤以外の各成分の含有量(質量%)は、全固形分に対する含有比率を意味する。また、下記表2には用いた溶剤の全溶剤に対する含有比率(質量%)を記載した。

【0623】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

レジスト 組成物	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤		界面活性剤 種類 (O. O1 質量%)	溶剤				固形分 濃度 (質量%)
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)		溶剤1の 含有比率 (質量%)	溶剤2 溶剤2 (質量%)	溶剤2の 含有比率 (質量%)	溶剤3の 含有比率 (質量%)	
R-1	(A-1)	91.67	(B-1)	8.12	(C-1)	0.20	W-1	S-1	S-2	30	—	2.5
R-2	(A-2)	93.27	(B-2)	6.62	(C-3)	0.10	W-3	S-1	S-4	20	—	2.8
R-3	(A-3)	96.55	(B-3)	3.35	(C-2)	0.10	—	S-1	S-2	10	S-3	3.1
R-4	(A-14)	92.21	(B-14)	7.68	(C-4)	0.10	W-4	S-1	S-5	40	—	2.8
R-5	(A-5)	90.89	(B-5)	9.00	(C-3)	0.10	W-2	S-1	S-2	20	S-3	3.6
R-6	(A-6)	89.50	(B-6)	10.30	(C-1)	0.20	—	S-1	S-3	30	S-7	3.1
R-7	(A-7)	92.64	(B-7)	7.25	(C-5)	0.10	W-1	S-1	S-2	20	S-3	3.0
R-8	(A-8)	90.30	(B-18)	9.58	(C-3)	0.11	W-3	S-1	S-4	20	S-6	2.6
R-9	(A-9)	91.50	(B-9)	8.40	(C-10)	0.10	—	S-1	S-4	10	—	2.8
R-10	(A-10)	91.20	(B-10)	8.69	(C-2)	0.10	W-1	S-1	S-2	10	S-3	3.1
R-11	(A-11)	87.66	(B-11)	12.21	(C-4)	0.12	W-3	S-1	S-2	20	S-3	3.5
R-12	(A-12)	84.82	(B-12)	14.68	(C-12)	0.50	—	S-1	S-2	30	S-7	2.9
R-13	(A-22)	90.97	(B-13)	8.92	(C-4)	0.10	W-4	S-1	S-2	20	S-3	2.9
R-14	(A-14)	86.56	(B-14)	13.25	(C-5)	0.18	W-2	S-1	S-2	20	S-3	3.2
R-15	(A-33)	89.73	(B-15)	10.17	(C-1)	0.10	—	S-1	S-3	10	—	3.1
R-16	(A-16)	95.05	(B-16)	4.85	(C-13)	0.10	—	S-1	S-2	20	S-3	2.9
R-17	(A-17)	92.48	(B-17)	7.32	(C-3)	0.20	—	S-1	S-2	20	S-3	3.2
R-18	(A-18)	91.01	(B-18)	8.88	(C-12)	0.10	W-2	S-1	S-3	80	—	2.8
R-19	(A-31)	91.06	(B-11)	8.74	(C-4)	0.20	—	S-1	S-2	20	S-3	3.2
R-20	(A-20)	89.45	(B-13)	10.35	(C-4)	0.20	—	S-1	S-2	20	S-3	2.9
R-21	(A-21)	92.00	(B-4)	7.85	(C-5)	0.15	—	S-1	S-2	30	S-7	2.8
R-22	(A-13)	91.53	(B-15)	8.36	(C-1)	0.10	W-2	S-1	S-2	20	S-3	3
R-23	(A-23)	94.12	(B-7)	5.68	(C-6)	0.19	W-1	S-1	S-2	40	—	2.7
R-24	(A-24)	90.31	(B-18)	9.52	(C-10)	0.16	W-3	S-1	S-4	20	—	2.6
R-25	(A-25)	87.12	(B-15)	12.69	(C-2)	0.19	—	S-1	S-2	10	S-3	3

【 0 6 2 4 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 2 (続き)

レジスト 組成物	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤		界面活性剤		溶剤				固形分 濃度 (質量%)
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類 (O. O1 質量%)	溶剤1の 含有比率 (質量%)	溶剤2 溶剤2 (質量%)	溶剤2の 含有比率 (質量%)	溶剤3 (質量%)	溶剤3の 含有比率 (質量%)	
R-26	(A-26)	89.54	(B-8)	10.27	(C-9)	0.18	W-4	S-1	S-3	40	—	—	3.1
R-27	(A-27)	88.45	(B-13)	11.44	(C-13)	0.10	W-2	S-1	S-2	20	S-3	60	3.4
R-28	(A-28)	86.28	(B-14)	13.60	(C-1)	0.12	—	S-1	S-4	30	S-7	30	3.5
R-29	(A-29)	94.98	(B-11)	4.86	(C-7)	0.15	W-1	S-1	S-2	20	S-5	50	3.0
R-30	(A-30)	89.22	(B-9)	10.61	(C-3)	0.16	W-3	S-1	S-2	20	S-6	50	2.8
R-31	(A-19)	90.08	(B-3)	9.82	(C-10)	0.10	—	S-1	S-5	10	—	—	2.8
R-32	(A-15)	91.22	(B-16)	8.67	(C-8)	0.10	W-1	S-1	S-2	10	S-6	10	3.3
R-33	(A-33)	92.00	(B-17)	7.84	(C-9)	0.15	W-2	S-2	S-3	20	S-7	10	2.9
R-34	(A-34)	89.95	(B-1)	9.91	(C-14)	0.13	W-3	S-3	S-4	30	—	—	3
R-35	(A-32)	94.18	(B-10)	5.70	(C-11)	0.11	W-4	S-4	S-5	40	—	—	2.9
R-36	(A-27)	91.12	(B-3)	8.88				S-1	S-4	20	S-6	60	3.4
R-37	(A-3)	90.70	(B-11)	9.30				S-1	S-4	30	S-7	30	3.7
R-38	(A-25)	92.54	(B-8)	7.45			W-3	S-1	S-3	40	—	—	3.1
R-39	(A-33)	87.09	(B-19)	12.80	(C-1)	0.10	W-2	S-1	S-2	20	S-3	50	3
R-40	(A-16)	90.07	(B-20)	9.82	(C-13)	0.10	W-2	S-1	S-2	20	S-3	60	3.4
R-41	(A-13)	91.70	(B-21)	8.20	(C-14)	0.10	W-3	S-2	S-3	20	S-7	10	2.8
R-42	(A-34)	89.95	(B-1)	9.91	(C-1)	0.13	W-3	S-3	S-8	30	—	—	3
R-43	(A-1)	89.15	(B-1)	10.65	(C-2)	0.20	—	S-1	S-3	20	S-5	60	3.1
R-44	(A-5)	91.91	(B-2)	7.88	(C-3)	0.20	W-2	S-1	S-3	30	S-7	30	3
R-45	(A-4)	91.24	(B-3)	8.65	(C-1)	0.10	W-1	S-1	S-2	20	S-3	50	2.9
R-46	(A-5)	90.34	(B-4)	9.55	(C-2)	0.10	W-2	S-1	S-3	20	S-3	50	2.9

【 0 6 2 5 】

【表 4】

表 3

	レジスト 組成物	L/S解像性 [nm]	孤立スペース パターン (IS)解像性 [nm]	LWR [nm]	現像欠陥
実施例1a	R-1	26	25	5.5	A
実施例2a	R-2	25	24	5.6	A
実施例3a	R-3	21	20	4.9	AA
実施例4a	R-4	25	25	5.5	A
実施例5a	R-5	27	25	5.8	AA
実施例6a	R-6	25	25	5.7	AA
実施例7a	R-7	22	23	5.2	AA
実施例8a	R-8	22	22	5.5	A
実施例9a	R-9	23	21	4.8	AA
実施例10a	R-10	24	23	5.4	A
実施例11a	R-11	20	22	4.9	AA
実施例12a	R-12	25	26	5.7	AA
実施例13a	R-13	23	25	5.5	A
実施例14a	R-14	26	23	5.6	A
実施例15a	R-15	26	21	5.3	A
実施例16a	R-16	25	25	5.3	A
実施例17a	R-17	22	25	5.1	A
実施例18a	R-18	22	20	5.8	A
実施例19a	R-19	22	21	4.9	AA
実施例20a	R-20	22	23	5.5	A
実施例21a	R-21	25	24	5.7	A
実施例22a	R-22	23	23	5.5	A
実施例23a	R-23	25	25	5.1	AA
実施例24a	R-24	21	22	5.5	A
実施例25a	R-25	22	23	5.6	A

【 0 6 2 6 】

【表 5】

表 3（続き）

	レジスト組成物	L/S解像性 [nm]	孤立スペース パターン (IS)解像性 [nm]	LWR [nm]	現像欠陥
実施例26a	R-26	23	24	5.6	A
実施例27a	R-27	24	23	5.7	A
実施例28a	R-28	24	25	5.7	A
実施例29a	R-29	21	23	5	AA
実施例30a	R-30	24	23	5.2	A
実施例31a	R-31	22	21	4.8	AA
実施例32a	R-32	23	24	5.4	A
実施例33a	R-33	24	23	5.3	A
実施例34a	R-34	24	24	5.5	AA
実施例35a	R-35	22	22	4.7	AA
実施例36a	R-36	22	22	4.9	AA
実施例37a	R-37	21	23	4.8	AA
実施例38a	R-38	24	25	5.3	A
実施例39a	R-39	22	22	5.2	AA
実施例40a	R-40	26	28	5.5	AA
実施例41a	R-41	26	26	5.8	AA
実施例42a	R-42	23	24	5.4	AA
比較例1a	R-43	60	55	6	A
比較例2a	R-44	46	44	5.9	C
比較例3a	R-45	26	27	6.9	D
比較例4a	R-46	38	40	6.5	C

【0627】

表3の結果より、本発明のパターン形成方法により得られるパターンは、解像性、ラフネス性能に優れ、且つ、現像欠陥が抑制されていることがわかる。

【0628】

〔極紫外線（EUV）露光及び現像〕

（4）レジストパターンの作製

上記（3）で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA（開口数）0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝1／1）を使用して、パターン露光を行った。露光後、ホットプレート上で、100℃で90秒間加熱した後、2.38質量％のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスした。その後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、95℃で60秒間ベークを行い乾燥した。

【0629】

〔評価〕

（5）レジストパターンの評価

得られたパターンを下記の方法で、解像性、ラフネス性能、現像欠陥について評価した。結果を後掲の表4に示す。

【0630】

線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーを感度（Eop）とした。

【0631】

＜L／S解像性＞

上記感度（E o p）を示す露光量における限界解像力（ラインとスペース（ライン：スペース＝1：1）が分離解像する最小の線幅）を解像力（nm）とした。

【0632】

＜孤立スペースパターン（IS）解像性＞

上記感度（E o p）における孤立スペース（ライン：スペース＝100：1）の限界解像力（ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅）を求めた。そして、この値を「孤立スペースパターン解像力（nm）」とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

10

【0633】

＜ラフネス性能（LWR）＞

ライン幅が平均30nm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（nm）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。

【0634】

＜現像欠陥＞

上記感度（E o p）で形成した線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンをケー・エル・エー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360（商品名）を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16μmに、また閾値を20に設定して、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される欠陥（個数／cm²）を検出して、単位面積あたりの欠陥数（個／cm²）を算出した。その後、欠陥レビューを行うことで全欠陥の中から現像欠陥を分類抽出し、単位面積あたりの現像欠陥数（個／cm²）を算出した。値が0.25未満のものをAA、0.25以上0.5未満のものをA、0.5以上1.0未満のものをB、1.0以上5.0未満のものをC、5.0以上のものをDとした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

20

【0635】

30

40

50

【表 6】

表 4

	レジスト 組成物	L/S解像性 [nm]	孤立スペース パターン (IS)解像性 [nm]	LWR [nm]	現像欠陥
実施例1b	R-1	25	26	5.4	AA
実施例2b	R-2	25	25	5.5	A
実施例3b	R-3	21	22	5	AA
実施例4b	R-4	25	26	5.5	A
実施例5b	R-5	27	26	5.7	AA
実施例6b	R-6	24	25	5.6	A
実施例7b	R-7	24	23	5.1	AA
実施例8b	R-8	23	22	5.6	A
実施例9b	R-9	22	21	4.9	AA
実施例10b	R-10	24	23	5.4	A
実施例11b	R-11	22	22	4.8	AA
実施例12b	R-12	26	26	5.5	A
実施例13b	R-13	23	25	5.5	A
実施例14b	R-14	26	23	5.6	A
実施例15b	R-15	26	25	5.2	A
実施例16b	R-16	24	25	5.4	A
実施例17b	R-17	23	25	5.2	AA
実施例18b	R-18	22	22	5.7	A
実施例19b	R-19	21	22	4.9	AA
実施例20b	R-20	22	23	5.6	A
実施例21b	R-21	25	26	5.7	AA
実施例22b	R-22	23	24	5.5	A
実施例23b	R-23	24	25	5.2	A
実施例24b	R-24	24	22	5.5	A
実施例25b	R-25	23	23	5.5	A

【 0 6 3 6 】

【表 7】

表 4 (続き)

	レジスト 組成物	L/S解像性 [nm]	孤立スペース パターン (IS)解像性 [nm]	LWR [nm]	現像欠陥
実施例26b	R-26	24	23	5.5	A
実施例27b	R-27	23	24	5.7	A
実施例28b	R-28	25	25	5.6	A
実施例29b	R-29	21	22	5	AA
実施例30b	R-30	22	24	5.1	AA
実施例31b	R-31	22	22	4.9	AA
実施例32b	R-32	24	24	5.3	A
実施例33b	R-33	24	23	5.3	A
実施例34b	R-34	24	24	5.6	A
実施例35b	R-35	22	23	4.8	AA
実施例36b	R-36	23	22	4.9	AA
実施例37b	R-37	21	24	4.8	AA
実施例38b	R-38	23	24	5.3	A
実施例39b	R-39	21	22	5.2	AA
実施例40b	R-40	27	25	5.3	AA
実施例41b	R-41	26	27	5.8	AA
実施例42b	R-42	24	23	5.4	A
比較例1b	R-43	58	56	6.6	C
比較例2b	R-44	44	43	6.4	B
比較例3b	R-45	26	28	6.8	D
比較例4b	R-46	39	39	6.4	C

【0637】

表 4 の結果より、本発明のパターン形成方法により得られるパターンは、解像性、ラフネス性能に優れ、且つ、現像欠陥が抑制されていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0638】

本発明によれば、超微細（特に、線幅又はスペース幅が30nm以下）のパターン形成において、ラフネス性能の向上、解像力の向上、及び現像欠陥の低減を高次元で鼎立可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。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感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、フォトリソマスク、電子デバイスの製造方法、及び化合物を提供することができる。

【0639】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2020年3月31日出願の日本特許出願（特願2020-65184）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 D 327/06 (2006.01)	C 0 7 D 327/06
C 0 7 D 333/46 (2006.01)	C 0 7 D 333/46
C 0 7 D 335/02 (2006.01)	C 0 7 D 335/02
C 0 7 D 333/76 (2006.01)	C 0 7 D 333/76
C 0 7 D 327/08 (2006.01)	C 0 7 D 327/08
C 0 7 D 309/12 (2006.01)	C 0 7 D 309/12
C 0 7 D 333/34 (2006.01)	C 0 7 D 333/34
C 0 7 D 307/81 (2006.01)	C 0 7 D 307/81
C 0 7 D 275/06 (2006.01)	C 0 7 D 275/06
C 0 7 C 309/58 (2006.01)	C 0 7 C 309/58
C 0 7 C 311/21 (2006.01)	C 0 7 C 311/21
C 0 7 C 311/51 (2006.01)	C 0 7 C 311/51
C 0 7 C 311/16 (2006.01)	C 0 7 C 311/16

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 1 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 2 0 9 2 4 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 9 - 1 1 2 3 9 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
 C 0 9 K 3 / 0 0
 C 0 7 D 3 0 7 / 0 0
 C 0 7 D 3 0 9 / 3 0
 C 0 7 D 3 2 7 / 0 6
 C 0 7 D 3 3 3 / 4 6
 C 0 7 D 3 3 5 / 0 2
 C 0 7 D 3 3 3 / 7 6
 C 0 7 D 3 2 7 / 0 8
 C 0 7 D 3 0 9 / 1 2
 C 0 7 D 3 3 3 / 3 4
 C 0 7 D 3 0 7 / 8 1
 C 0 7 D 2 7 5 / 0 6
 C 0 7 C 3 0 9 / 5 8
 C 0 7 C 3 1 1 / 2 1
 C 0 7 C 3 1 1 / 5 1
 C 0 7 C 3 1 1 / 1 6
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)