

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257503 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016905

(22) 国際出願日: 2024年5月2日(02.05.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-097027 2023年6月13日(13.06.2023) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).

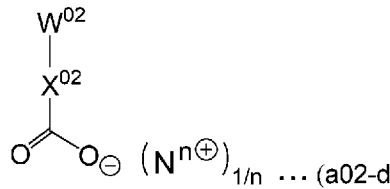
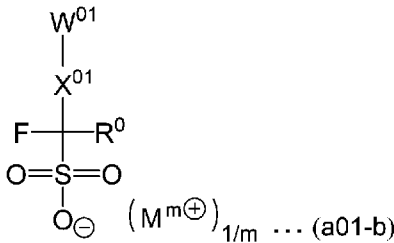
(72) 発明者: グエン カン ティン (NGUYEN Khanh Tin); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 藤野 晃也 (FUJINO Akiya); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: RESIST COMPOSITION, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND COPOLYMER

(54) 発明の名称: レジスト組成物、レジストパターン形成方法及び共重合体



(57) Abstract: The present invention employs a resist composition which contains a resin component that has a constituent unit derived from a compound represented by general formula (a01-b) and a constituent unit derived from a compound represented by general formula (a02-d). In the formulae, W^{01} and W^{02} each represent a group containing a polymerizable group. X^{01} and X^{02} each represent a divalent linking group or a single bond. R^0 represents a fluorinated alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, a fluorine atom, or a hydrogen atom. M^{m+} represents an m-valent onium cation. N^{n+} represents an n-valent onium cation. Meanwhile, an iodine atom is contained in any one or more of X^{01} , X^{02} , M^{m+} , and N^{n+} . This resist composition makes it possible to enhance the sensitivity during the formation of a resist pattern, and to achieve improvement of the lithography characteristics such as reduction in roughness of a pattern, and also makes it possible to increase the process margin.

(57) 要約: 本発明は、一般式(a01-b)で表される化合物から誘導される構成単位と、一般式(a02-d)で表される化合物から誘導される構成単位と、を有する樹脂成分を含有するレジスト組成物、を採用する。一般式中、 W^{01} 及び W^{02} は、重合性基含有基である。 X^{01} 及び X^{02} は、2価の連結基又は単結合である。 R^0 は、炭素原子数1~5のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子である。 M^{m+} は、m価のオニウムカチオンである。 N^{n+} は、n価のオニウムカチオンである。但し、 X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。かかるレジスト組成物によれば、レジストパターンを形成する際の高感度化、及びパターンのラフネス低減等のリソグラフィ特性の向上が図られ、かつ、プロセスマージンを広げられる。

[続葉有]

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

レジスト組成物、レジストパターン形成方法及び共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト組成物、レジストパターン形成方法及び共重合体に関する。

本願は、2023年6月13日に日本に出願された、特願2023-097027号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化（高エネルギー化）が行われている。

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。

このような要求を満たすレジスト材料として、従来、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分と、を含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。

[0003] 化学増幅型レジスト組成物においては、一般的に、リソグラフィー特性等の向上のために、前記基材成分として、複数の構成単位を有する樹脂が用いられている。前記酸発生剤成分としては、これまで多種多様なものが提案されている。例えば、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。

[0004] また、化学増幅型レジスト組成物においては、酸発生剤成分として、露光により酸を発生する酸発生基を含む構成単位を導入した高分子化合物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。このような高分子化合物は、酸発

生剤としての機能と、基材成分としての機能とを併せ持つ。

- [0005] また、レジスト材料としては、従来、酸発生剤成分とともに、露光により該酸発生剤成分から発生する酸の拡散を制御する酸拡散制御剤を併有する化学増幅型レジスト組成物も提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2014-197168号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] リソグラフィー技術の更なる進歩、応用分野の拡大等が進み、急速にパターンの微細化が進んでいる。これに伴い、半導体素子等を製造する際には、微細な寸法のパターンを良好な形状で形成できる技術が求められる。そのため、レジスト組成物には、よりいっそうの高感度化と、パターンのラフネス低減等のリソグラフィー特性のさらなる向上とが求められる。これに加えて、露光量の変動に伴うパターンサイズへの影響など、プロセスの余裕度（プロセスマージン）が広いことも求められる。

しかしながら、特許文献1に記載されているような従来のレジスト組成物においては、これらの要求特性の点で、更なる向上が必要である。

- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、レジストパターンを形成する際の高感度化、及びパターンのラフネス低減等のリソグラフィー特性の向上が図られ、かつ、プロセスマージンが広いレジスト組成物、当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、及び当該レジスト組成物に有用な共重合体を提供することを課題とする。

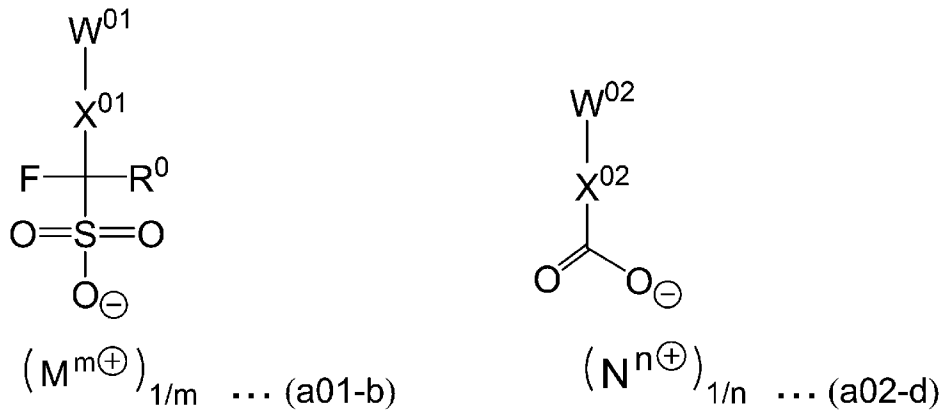
課題を解決するための手段

- [0009] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第1の態様は、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、酸の作

用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分（A 1）を含有し、前記樹脂成分（A 1）は、下記一般式（a 0 1－b）で表される化合物から誘導される構成単位（a 0 1）と、下記一般式（a 0 2－d）で表される化合物から誘導される構成単位（a 0 2）とを有する、レジスト組成物である。

[0010] [化1]



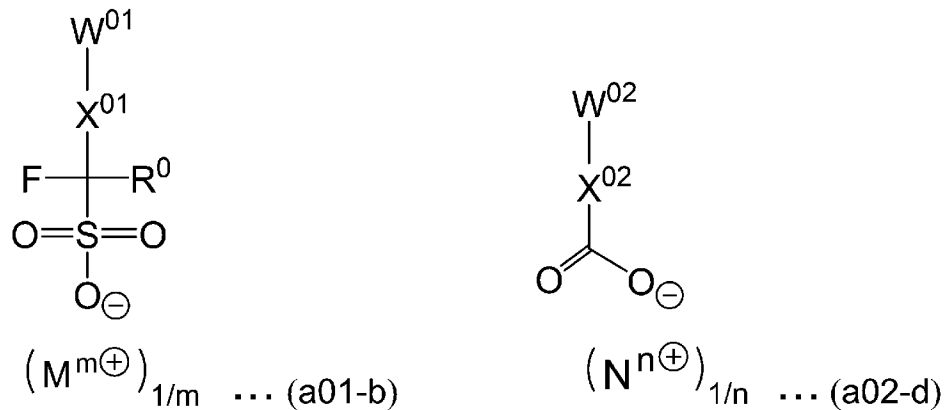
[式（a 0 1－b）中、 W^{01} は、重合性基含有基である。 X^{01} は、2価の連結基又は単結合である。 R^0 は、炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子である。 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は1以上の整数である。式（a 0 2－d）中、 W^{02} は、重合性基含有基である。 X^{02} は、2価の連結基又は単結合である。 N^{n+} は、 n 価のオニウムカチオンである。 n は1以上の整数である。但し、 X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

[0011] 本発明の第2の態様は、支持体上に、前記第1の態様に係るレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を有する、レジストパターン形成方法である。

[0012] 本発明の第3の態様は、下記一般式（a 0 1－b）で表される化合物から誘導される構成単位（a 0 1）と、下記一般式（a 0 2－d）で表される化合物から誘導される構成単位（a 0 2）とを有する、共重合体である。

[0013]

[化2]



[式 (a 0 1 - b) 中、 W^{01} は、重合性基含有基である。 X^{01} は、2価の連結基又は単結合である。 R^0 は、炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子である。 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は1以上の整数である。式 (a 0 2 - d) 中、 W^{02} は、重合性基含有基である。 X^{02} は、2価の連結基又は単結合である。 N^{n+} は、 n 価のオニウムカチオンである。 n は1以上の整数である。但し、 X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

発明の効果

[0014] 本発明によれば、レジストパターンを形成する際の高感度化、及びパターンのラフネス低減等のリソグラフィー特性の向上が図られ、かつ、プロセスマージンが広いレジスト組成物、当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、及び当該レジスト組成物に有用な共重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書及び本請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「ハロゲン原子」は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「構成単位」とは、高分子化合物（樹脂、重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。

「置換基を有してもよい」と記載する場合、水素原子（ $-H$ ）を1価の基で置換する場合と、メチレン基（ $-CH_2-$ ）を2価の基で置換する場合との両方を含む。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

[0016] 「酸分解性基」は、酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

酸の作用により極性が増大する酸分解性基としては、例えば、酸の作用により分解して極性基を生じる基が挙げられる。

極性基としては、例えばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）等が挙げられる。

酸分解性基としてより具体的には、前記極性基が酸解離性基で保護された基（例えばOH含有極性基の水素原子を、酸解離性基で保護した基）が挙げられる。

[0017] 「酸解離性基」とは、（i）酸の作用により、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基、又は、（ii）酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る基、の双方をいう。

酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。その結果、（A1）成分全体の極性が増大する。極

性が増大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液がアルカリ現像液の場合には溶解性が増大し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。

[0018] 「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物である。基材成分として用いられる有機化合物は、非重合体と重合体とに大別される。非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる（以下「低分子化合物」という）。以下「樹脂」、「高分子化合物」又は「ポリマー」という場合は、分子量が1000以上の重合体を示す。重合体の分子量としては、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量を用いるものとする。

[0019] 「誘導される構成単位」とは、炭素原子間の多重結合、例えば、エチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 α 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基（ $R^{\alpha \times}$ ）は、水素原子以外の原子又は基である。また、置換基（ $R^{\alpha \times}$ ）がエステル結合を含む置換基で置換されたイタコン酸ジエステルや、置換基（ $R^{\alpha \times}$ ）がヒドロキシアルキル基やその水酸基を修飾した基で置換された α ヒドロキシアクリル酸エステルも含むものとする。なお、アクリル酸エステルの α 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、アクリル酸のカルボニル基が結合している炭素原子のことである。

以下、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたアクリル酸エステルを、 α 置換アクリル酸エステルということがある。

[0020] 「誘導体」とは、対象化合物の α 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 α 位の水素原子が置換基に置換されていてもよい対象化合物の水酸基の水素原子を有機基で置換したもの； α 位の水素原子が置換基に置換されていてもよい対象化合物に、水酸基以外の置換基が結合したもの等が挙げられる。なお、 α 位とは、特に断りがない限り

、官能基と隣接した1番目の炭素原子のことをいう。

ヒドロキシスチレンの α 位の水素原子を置換する置換基としては、 $R^{\alpha \times}$ と同様のものが挙げられ、例えばアルキル基、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

[0021] 本明細書及び本請求の範囲において、化学式で表される構造によっては、不斉炭素が存在し、エナンチオ異性体 (enantiomer) やジアステレオ異性体 (diastereomer) が存在し得るものがある。その場合は一つの化学式でそれら異性体を代表して表す。それらの異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

[0022] (レジスト組成物)

本実施形態のレジスト組成物は、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するものである。

かかるレジスト組成物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A) (以下「(A) 成分」ともいう) を含有する。本実施形態のレジスト組成物においては、(A) 成分が、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分を含む。

[0023] 本実施形態のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、該レジスト膜の露光部では、(A) 成分から酸が発生し、該酸の作用により、(A) 成分の現像液に対する溶解性が変化する一方で、該レジスト膜の未露光部では、(A) 成分の現像液に対する溶解性が変化しないため、該レジスト膜の露光部と未露光部との間で現像液に対する溶解性の差が生じる。そのため、該レジスト膜を現像すると、該レジスト組成物がポジ型の場合は、レジスト膜露光部が溶解除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、該レジスト組成物がネガ型の場合は、レジスト膜未露光部が溶解除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

[0024] 本実施形態のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であってもよく、ネガ型レジスト組成物であってもよい。また、本実施形態のレジスト組成物は、レジストパターン形成時の現像処理に、アルカリ現像液を用いるアルカ

リ現像プロセス用であってもよく、該現像処理に、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いる溶剤現像プロセス用であってもよい。

[0025] <基材成分（A）>

本実施形態のレジスト組成物において、（A）成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分（A 1）（以下「（A 1）成分」ともいう）を含む。

（A 1）成分を用いることにより、一例として露光前後で基材成分の極性が変化するため、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても、良好な現像コントラストを得ることができる。

（A）成分としては、該（A 1）成分とともに、他の高分子化合物及び低分子化合物の少なくとも一方を併用してもよい。

本実施形態のレジスト組成物において、（A）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] ・樹脂成分（A 1）について

（A 1）成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分である。この（A 1）成分は、後述の一般式（a 0 1－b）で表される化合物から誘導される構成単位（a 0 1）と、一般式（a 0 2－d）で表される化合物から誘導される構成単位（a 0 2）とを有する。構成単位（a 0 1）及び構成単位（a 0 2）において、一般式中の X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。

かかる構成単位（a 0 1）及び構成単位（a 0 2）は、いずれも、露光により酸を発生する構成単位である。レジスト組成物において、構成単位（a 0 2）は、露光により構成単位（a 0 1）から発生する酸をトラップ（酸の拡散を制御）する。

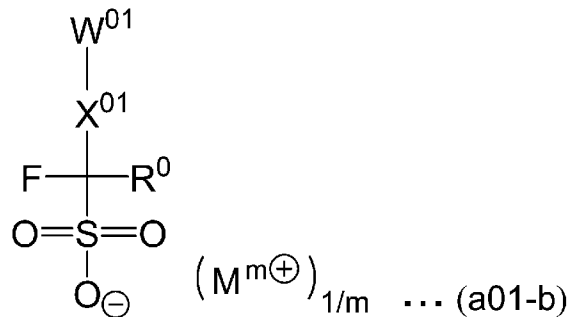
（A 1）成分は、構成単位（a 0 1）及び構成単位（a 0 2）に加え、必要に応じてその他構成単位を有するものでもよい。

[0027] <<構成単位（a 0 1）>>

構成単位（a 0 1）は、下記一般式（a 0 1－b）で表される化合物から

誘導される構成単位である。構成単位（a 0 1）は、レジスト膜の露光部において、露光によりスルホン酸を発生する構成単位である。

[0028] [化3]



[式（a 0 1－b）中、 W^{01} は、重合性基含有基である。 X^{01} は、2価の連結基又は単結合である。 R^0 は、炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子である。 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は1以上の整数である。但し、式（a 0 1－b）及び式（a 0 2－d）中の X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

[0029] {アニオン部}

前記式（a 0 1－b）中、 W^{01} における重合性基含有基について、「重合性基」とは、重合性基を有する化合物がラジカル重合等により重合することを可能とする基であり、例えばエチレン性二重結合などの炭素原子間の多重結合を含む基をいう。

重合性基としては、例えば、ビニル基、 α -メチルビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フルオロビニル基、ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基、ジフルオロトリフルオロメチルビニル基、トリフルオロアリル基、パーフルオロアリル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ノニルフルオロブチルアクリロイル基、ビニルエーテル基、含フッ素ビニルエーテル基、アリルエーテル基、含フッ素アリルエーテル基、スチリル基、ビニルナフチル基、含フッ素スチリル基、含フッ素ビニルナフチル基、ノルボルニル基、含フッ素ノルボルニル基、シリル基、マレイミド基等が

挙げられる。

[0030] 重合性基含有基は、重合性基のみから構成される基でもよく、重合性基と該重合性基以外の他の基とから構成される基でもよい。重合性基以外の他の基としては、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が挙げられる。

重合性基含有基としては、例えば、式： $C(R^{X11})(R^{X12})=C(R^{X13})-Y a^{X0}-$ で表される基が好適に挙げられる。前記式中、 R^{X11} 、 R^{X12} 及び R^{X13} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、 $Y a^{X0}$ は、2価の連結基又は単結合を表す。

[0031] R^{X11} 、 R^{X12} 及び R^{X13} における炭素原子数1～5のアルキル基は、炭素原子数1～5の直鎖状又は分岐鎖状の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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基は、前記炭素原子数1～5のアルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基である。ハロゲン原子としては、特にフッ素原子が好ましい。

R^{X11} 、 R^{X12} 及び R^{X13} としては、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、 R^{X11} 及び R^{X12} は、水素原子であることが特に好ましく、 R^{X13} は、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

[0032] $Y a^{X0}$ における2価の連結基としては、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が挙げられる。 $Y a^{X0}$ における2価の連結基としては、後述の前記式($a O 1 - b$)中の X^{O1} における、2価の連結基についての説明の中で例示するものと同様のものが挙げられ、エステル結合($-C(=O)-O-$)、オキシカルボニル基($-O-C(=O)-$)、エーテル結合($-O-$)、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基又はこれら任意の組合せが好適なものと

して挙げられる。

[0033] 前記式 (a O 1 - b) 中、X⁰¹における、2価の連結基としては、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基を含むものが挙げられる。

[0034] ・置換基を有してもよい2価の炭化水素基：

X⁰¹における、置換基を有してもよい2価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

[0035] ・ ・ 脂肪族炭化水素基

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和（例えば、アルケニレン基、アルキニレン基など）であってもよい。

前記脂肪族炭化水素基としては、鎖状の脂肪族炭化水素基、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。鎖状の脂肪族炭化水素基は、直鎖状の脂肪族炭化水素基でもよいし、分岐鎖状の脂肪族炭化水素基でもよい。

[0036] ・ ・ ・ 直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基

該直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数1～10が好ましく、炭素原子数1～6がより好ましく、炭素原子数1～4がさらに好ましく、炭素原子数1～3が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

該分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数2～10が好ましく、炭素原子数3～6がより好ましく、炭素原子数3又は4がさらに好ましく、炭素原子数3が最も好ましい。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 等が挙げられる。

$3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0037] 前記の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよく、有していなくてもよい。

[0038] ……構造中に環を含む脂肪族炭化水素基

該構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基）、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数3～20が好ましく、炭素原子数3～12がより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数7～12のものが好ましく、具体的にはアダ

マンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0039] 環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、カルボニル基等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。

[0040] ・ ・ 芳香族炭化水素基

該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する炭化水素基である。

この芳香環は、 $4n+2$ 個の π 電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でもよいし、多環式でもよい。芳香環の炭素原子数は5～30であることが好ましく、炭素原子数5～20がより好ましく、炭素原子数6～15がさらに好ましく、炭素原子数6～12が特に好ましい。但し、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を2つ除いた基（アリーレン基またはヘテロアリーレン基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を2つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）の水

素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに1つ除いた基）等が挙げられる。前記アリール基またはヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素原子数は、1～4であることが好ましく、炭素原子数1～2であることがより好ましく、炭素原子数1であることが特に好ましい。

[0041] 前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。例えば当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

[0042] ・ヘテロ原子を含む2価の連結基：

X⁰¹における、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ （Hは炭化水素基、アシル基、アルコキシアルキル基等の置換基で置換されていてもよい。）、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ で表される基〔式中、Y²¹およびY²²は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい2価の炭化水素基であり、Oは酸素原子であり、m''は1～3の整数である。〕等が挙げられる。

前記ヘテロ原子を含む2価の連結基が $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ の場合、そのHは炭化水素基、アシル基、アルコキシアルキル基等の置換基で置換されていてもよい。該置換基は、炭素原子数が1～10であることが好ましく、1

～8であることがさらに好ましく、1～5であることが特に好ましい。

[0043] 一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 中、 Y^{21} および Y^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい2価の炭化水素基である。該2価の炭化水素基としては、前記と同様のものが挙げられる。

Y^{21} 及び Y^{22} としては、それぞれ、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数1～5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基又はエチレン基が特に好ましい。

あるいは、 Y^{21} 及び Y^{22} としては、それぞれ、直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は直鎖状もしくは分岐鎖状のフッ素化脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素原子数1～5の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、又は直鎖状もしくは分岐鎖状のフッ素化アルキレン基がより好ましい。

[0044] X^{01} としては、置換基を有してもよい環状の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、エステル結合 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、アミド結合 $[-NH-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-]$ 、直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状のフッ素化脂肪族炭化水素基、又はこれらの2つ以上の組合せ、あるいは単結合を含むものであることが好ましく；置換基を有してもよい環状の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、エステル結合 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ 、直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状のフッ素化脂肪族炭化水素基、又はこれらの2つ以上の組合せを含むものであることがより好ましい。

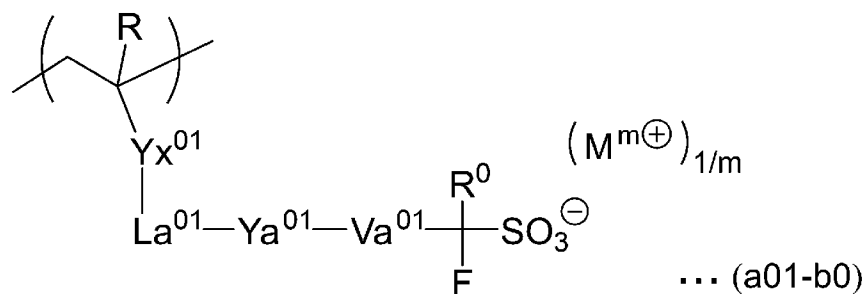
[0045] なお、構成単位 (a 0 1) 及び構成単位 (a 0 2) において、式 (a 0 1-b) 及び式 (a 0 2-d) 中の X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。

前記式 (a 0 1 - b) 中の X^{01} にヨウ素原子が含まれる場合、ヨウ素原子の数は、例えば 1 ~ 4 個、1 ~ 3 個、2 個又は 1 個が挙げられる。ヨウ素原子の数が多くなるほど、高感度化が図りやすくなる。加えて、ヨウ素原子の効果により、露光量が少ない領域でパターンブリッジの低減化、露光量が多い領域でパターン倒れの低減化が図られて、プロセスマージンが広がりやすくなる。

[0046] 前記式 (a 0 1 - b) 中、 R^0 は、炭素原子数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子であり、炭素原子数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、フッ素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。

[0047] 構成単位 (a 0 1) としては、下記一般式 (a 0 1 - b 0) で表される構成単位が好適に挙げられる。

[0048] [化4]



[式中、 R は、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基又は水素原子を表す。 $Y x^{01}$ は、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基又は単結合を表す。 $L a^{01}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有してもよい脂環式炭化水素基を表す。 $Y a^{01}$ は、2 価の連結基又は単結合を表す。 $V a^{01}$ は、フッ素化アルキレン基、アルキレン基又は単結合を表す。但し、 $Y a^{01}$ 及び $V a^{01}$ が共に単結合となることはない。 R^0 は、炭素原子数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子である。 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は 1 以上の整数である。

但し、式 (a 0 1 - b 0) 及び式 (a 0 2 - d) 中の $L a^{01}$ 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか 1 つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

[0049] 前記式 (a O 1 - b O) 中、R における炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基としては、炭素原子数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。具体的には、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、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

R における炭素原子数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基は、前記炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

R としては、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0050] 前記式 (a O 1 - b O) 中、Y x⁰¹ における、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、上述の Y a^{x0} における 2 価の連結基についての説明の中で例示した、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

Y x⁰¹ の具体例としては、エステル結合 (-C(=O)-O-)、オキシカルボニル基 (-O-C(=O)-)、エーテル結合 (-O-)、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基又はこれら任意の組合せ、あるいは単結合が挙げられ、置換基を有してもよいアリーレン基とエステル結合 (-C(=O)-O-) との組合せ、エステル結合 (-C(=O)-O-)、又は単結合であることが好ましく、置換基を有してもよいフェニレン基とエステル結合 (-C(=O)-O-) との組合せ、又はエステル結合 (-C(=O)-O-) であることがより好ましい。

[0051] 前記式 (a O 1 - b O) 中、L a⁰¹ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有してもよい脂環式炭化水素基を表す。

L a⁰¹ としては、上述の X⁰¹ における、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基についての説明の中で例示した、芳香族炭化水素基、環状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

L a⁰¹ における芳香族炭化水素基としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子 2 つを除いた基 (アリーレン基またはヘテロアリーレ

ン基)が好ましく、アリーレン基がより好ましく、フェニレン基であることがさらに好ましい。

L a⁰¹における脂環式炭化水素基としては、単環式の脂環式炭化水素基でもよいし、多環式の脂環式炭化水素基でもよく、多環式の脂環式炭化水素基が好ましく、ポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基がより好ましく、アダマンタンから2個の水素原子を除いた基であることがさらに好ましい。

L a⁰¹における芳香族炭化水素基又は脂環式炭化水素基が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、レジストパターンを形成する際の高感度化の点から、ヨウ素原子であることがより好ましい。置換基としてのヨウ素原子の数は、例えば1~4個、1~3個、2個又は1個が挙げられる。置換基としてのヨウ素原子の数が多くなるほど、高感度化が図りやすくなる。加えて、ヨウ素原子の効果により、露光量が少ない領域でパターンブリッジの低減化、露光量が多い領域でパターン倒れの低減化が図られて、プロセスマージンが広がりやすくなる。

上記の中でも、L a⁰¹は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基が好ましい。

[0052] 前記式(a 0 1 - b 0)中、Y a⁰¹は、2価の連結基又は単結合を表す。

Y a⁰¹における2価の連結基としては、上述のX⁰¹における、ヘテロ原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられる。Y a⁰¹は、酸素原子(エーテル結合: -O-)、エステル結合(-C(=O)-O-)、又はオキシカルボニル基(-O-C(=O)-)が好ましく、(L a⁰¹側)-C(=O)-O-(V a⁰¹側)であることがより好ましい。

[0053] 前記式(a 0 1 - b 0)中、V a⁰¹は、フッ素化アルキレン基、アルキレン基又は単結合を表す。

V a⁰¹におけるアルキレン基としては、上述のX⁰¹における、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。V a⁰¹におけるフッ素化アルキレン基としては、V a⁰¹におけるアルキレン基を構成する

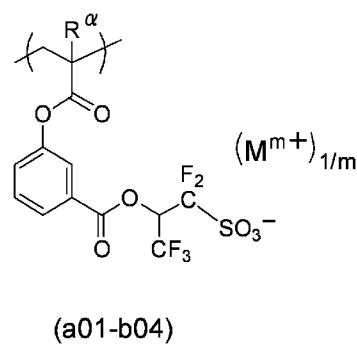
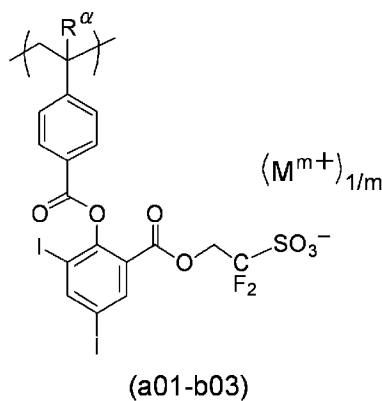
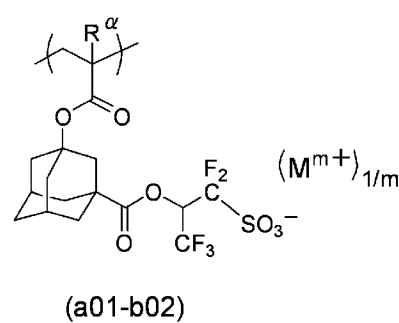
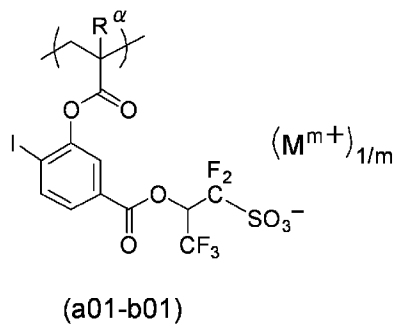
水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換したものが挙げられる。V a 0 1 は、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ であることが好ましい。

[0054] 前記式 (a 0 1 - b 0) 中、 R^0 は、炭素原子数 1～5 のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子であり、炭素原子数 1～5 のフッ素化アルキル基、フッ素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。

[0055] 構成単位 (a 0 1) の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。

各式中、 R^α は、トリフルオロメチル基、メチル基又は水素原子を表す。 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は 1 以上の整数である。

[0056] [化5]



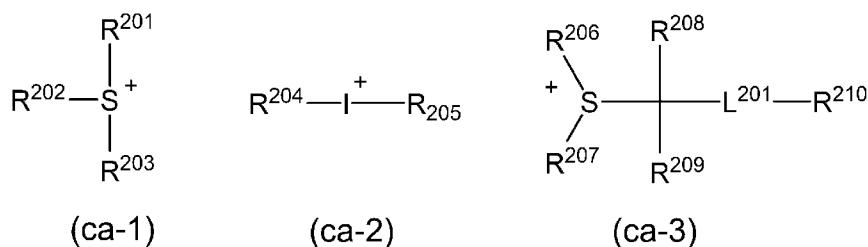
[0057] 構成単位 (a 0 1) は、前記の式 (a 0 1 - b 0 1)、式 (a 0 1 - b 0 2)、式 (a 0 1 - b 0 3)、式 (a 0 1 - b 0 4) のいずれかで表される構成単位が好ましく、前記の式 (a 0 1 - b 0 1)、式 (a 0 1 - b 0 3) のいずれかで表される構成単位がより好ましい。

[0058] {カチオン部}

前記の式 (a 0 1 - b) 及び式 (a 0 1 - b 0) 中、 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は1以上の整数である。 M^{m+} におけるオニウムカチオンの中でも、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンがより好ましい。

好ましいカチオン部 (M^{m+}) $1/m$ としては、下記の一般式 (c a - 1) ~ (c a - 3) でそれぞれ表されるオニウムカチオンが挙げられる。

[0059] [化6]



[式中、 $R^{201} \sim R^{207}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルケニル基を表す。 $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 $R^{208} \sim R^{209}$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表す。 R^{210} は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよい $-SO_2-$ 含有環式基である。 L^{201} は、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-$ を表す。]

[0060] 上記の一般式 (c a - 1) ~ (c a - 3) 中、 $R^{201} \sim R^{207}$ におけるアリール基としては、炭素原子数6～20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

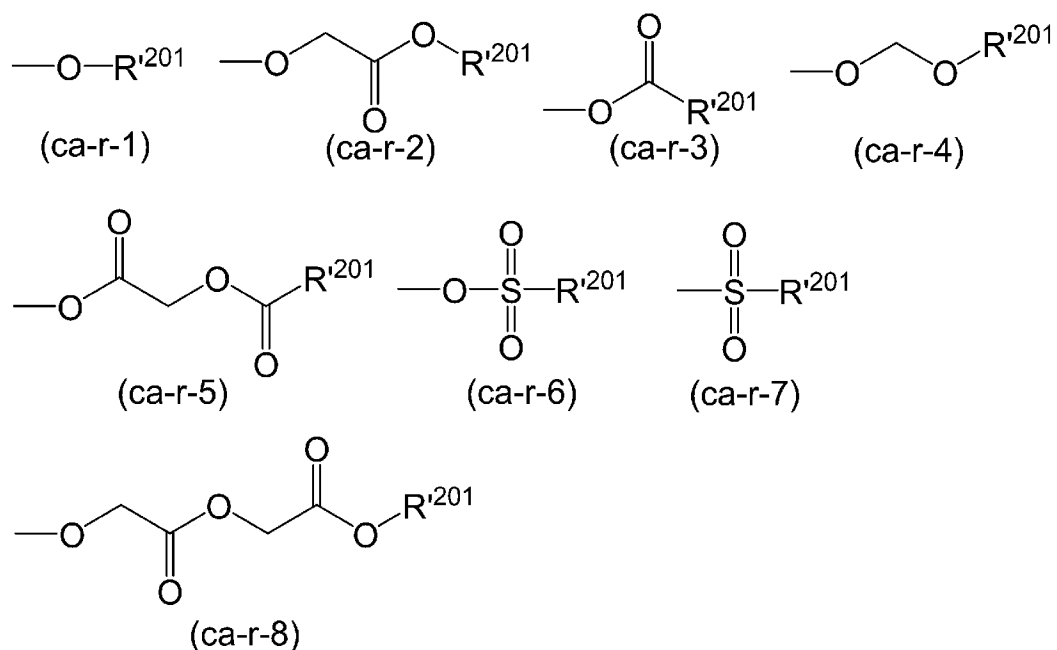
$R^{201} \sim R^{207}$ におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素原子数1～30のものが好ましい。

$R^{201} \sim R^{207}$ におけるアルケニル基としては、炭素原子数が2～10であることが好ましい。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および R^{210} が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シア

ノ基、アミノ基、アリール基、下記の一般式 (ca-r-1) ~ (ca-r-8) でそれぞれ表される基等が挙げられる。これらの中でも、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、下記の一般式 (ca-r-1) ~ (ca-r-8) でそれぞれ表される基が好ましく、鎖状のアルキル基、ヨウ素原子、フッ素原子、フッ素化アルキル基、下記一般式 (ca-r-3) で表される基がより好ましい。

[0061] [化7]



[式中、 R'^{201} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。]

[0062] 置換基を有してもよい環式基：

該環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。また、脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

[0063] R'^{201} における芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

該芳香族炭化水素基の炭素原子数は3～30であることが好ましく、炭素原子数5～30がより好ましく、炭素原子数5～20がさらに好ましく、炭素原子数6～15が特に好ましく、炭素原子数6～10が最も好ましい。ただし、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

R'²⁰¹における芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビフェニル、又はこれらの芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環などが挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

R'²⁰¹における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香環から水素原子を1つ除いた基（アリール基：例えばフェニル基、ナフチル基など）、前記芳香環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えばベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素原子数は、1～4であることが好ましく、炭素原子数1～2がより好ましく、炭素原子数1が特に好ましい。

[0064] R'²⁰¹における環状の脂肪族炭化水素基は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が挙げられる。

この構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を1個除いた基）、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

前記脂環式炭化水素基は、炭素原子数が3～20であることが好ましく、3～12であることがより好ましい。

前記脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個以

上の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数7～30のものが好ましい。中でも、該ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンがより好ましい。

[0065] なかでも、 R'^{201} における環状の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を1つ以上除いた基が好ましく、ポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基がより好ましく、アダマンチル基、ノルボルニル基が特に好ましく、アダマンチル基が最も好ましい。

[0066] 脂環式炭化水素基に結合してもよい、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が1～10であることが好ましく、炭素原子数1～6がより好ましく、炭素原子数1～4がさらに好ましく、炭素原子数1～3が特に好ましい。

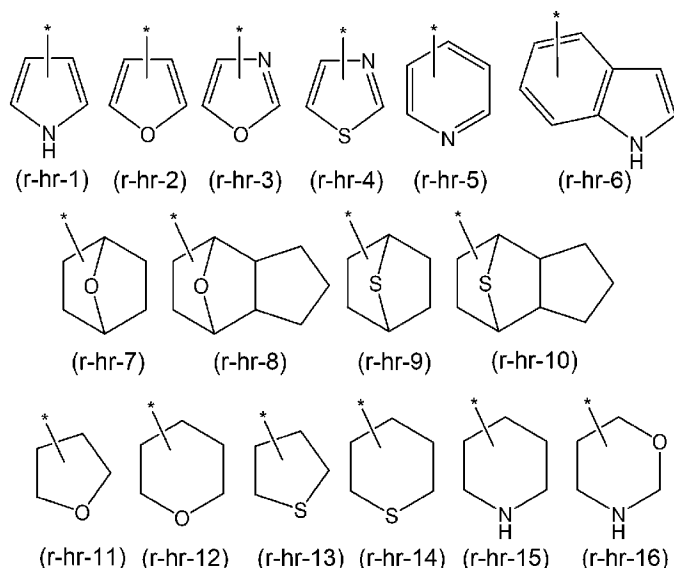
直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等のアルキルエチ

レン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0067] また、 R'^{201} における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよい。具体的には、後述の一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、後述の一般式(b5-r-1)～(b5-r-4)でそれぞれ表される $-\text{SO}_2-$ 含有環式基、その他下記の化学式(r-hr-1)～(r-hr-16)でそれぞれ表される複素環式基が挙げられる。

[0068] [化8]



[0069] R'^{201} の環式基における置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基が最も好ましい。

置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*e*r*t-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子が好ましい。

置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素原子数 1～5 のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*e*r*t-ブチル基等の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

置換基としてのカルボニル基は、環状の炭化水素基を構成するメチレン基 ($-CH_2-$) を置換する基である。

[0070] 置換基を有してもよい鎖状のアルキル基：

R'^{201} の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状のアルキル基としては、炭素原子数が 1～20 であることが好ましく、炭素原子数 1～15 であることがより好ましく、炭素原子数 1～10 が最も好ましい。

分岐鎖状のアルキル基としては、炭素原子数が 3～20 であることが好ましく、炭素原子数 3～15 であることがより好ましく、炭素原子数 3～10 が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

[0071] 置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基：

R'^{201} の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素原子数が 2～10 であることが好ましく、炭素原子数 2～5 がよ

り好ましく、炭素原子数2～4がさらに好ましく、炭素原子数3が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブテニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、プロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

[0072] R'^{201} の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記 R'^{201} における環式基等が挙げられる。

[0073] R'^{201} の置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基は、上述したものの他、置換基を有してもよい環式基又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基として、後述の式（a1-r-2）で表される酸解離性基と同様のものも挙げられる。

[0074] なかでも、 R'^{201} は、置換基を有してもよい環式基が好ましく、置換基を有してもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。より具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；後述の一般式（a2-r-1）～（a2-r-7）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；後述の一般式（b5-r-1）～（b5-r-4）でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基などが好ましい。

一例として、レジストパターンを形成する際の高感度化などの点から、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基であることが好ましく、置換基としてヨウ素原子が結合した芳香族炭化水素基であることがより好ましく、置換基としてヨウ素原子が結合したベンゼン環であることが特に好ましい。

[0075] 上記の一般式（ca-1）～（ca-3）中、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{208}$

⁰⁷は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ または $-\text{N}(\text{R}_N)-$ （該 R_N は炭素原子数1～5のアルキル基である。）等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む1つの環が、イオウ原子を含めて、3～10員環であることが好ましく、5～7員環であることが特に好ましい。形成される環の具体例としては、例えばチオフェン環、チアゾール環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、9H-チオキサンテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチン環、テトラヒドロチオフェニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

[0076] $\text{R}^{208} \sim \text{R}^{209}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表し、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基が好ましく、アルキル基となる場合、相互に結合して環を形成してもよい。

[0077] R^{210} は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよい $-\text{SO}_2-$ 含有環式基である。

R^{210} におけるアリール基としては、炭素原子数6～20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

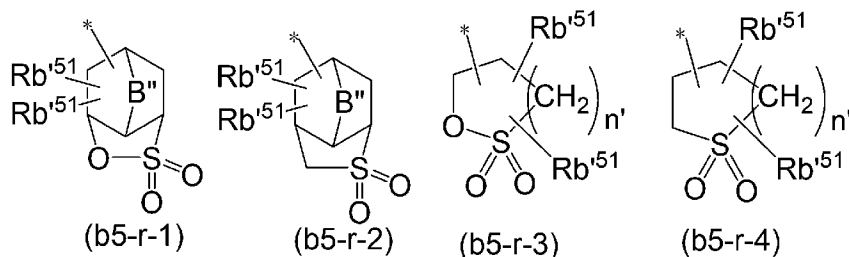
R^{210} におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素原子数1～30のものが好ましい。

R^{210} におけるアルケニル基としては、炭素原子数が2～10であることが好ましい。

R^{210} における、 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式（b5-r-1）～（b5-r-4）でそれぞれ表される基が挙げられ、「 $-\text{SO}_2-$ 含有多環式基」が好ましく、一般式（b5-r-1）で表される基がより好ましい。

[0078]

[化9]



[式中、 Rb'^{51} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基であり； B'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素原子数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0～2の整数である。*は結合手を示す。]

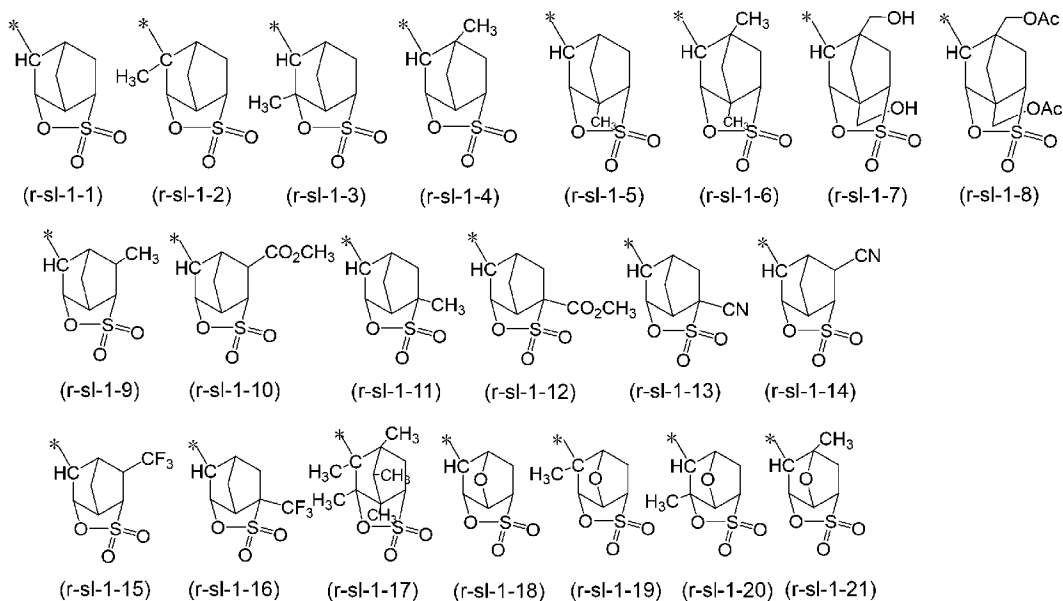
[0079] 前記一般式(b5-r-1)～(b5-r-2)中、 B'' は、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素原子数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。 B'' としては、炭素原子数1～5のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素原子数1～5のアルキレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

[0080] 前記一般式(b5-r-1)～(b5-r-4)中、 Rb'^{51} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、その中でも、それぞれ独立に水素原子又はシアノ基であることが好ましい。

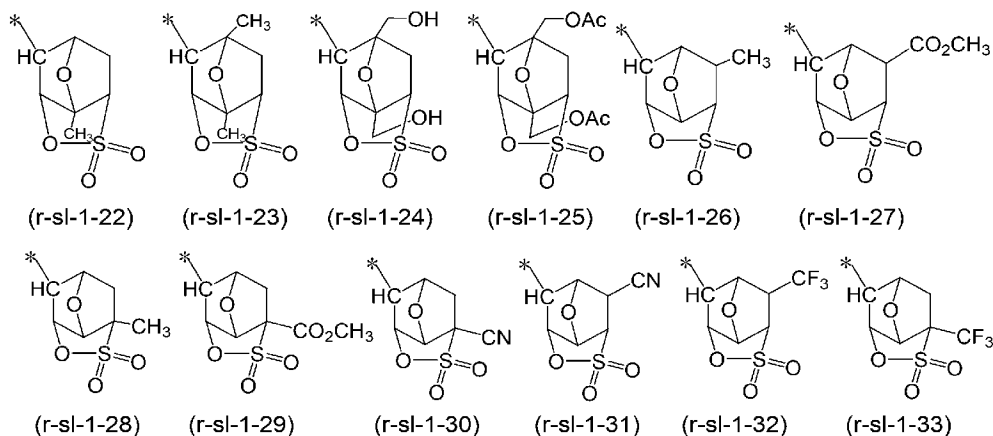
[0081] 下記に一般式(b5-r-1)～(b5-r-4)でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。式中の「Ac」は、アセチル基を示す。

[0082]

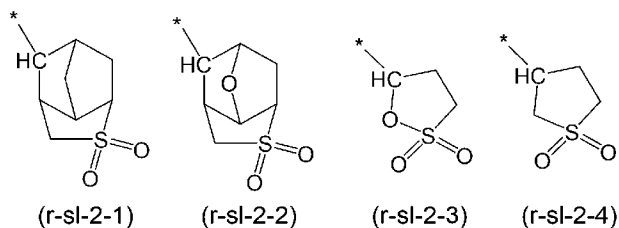
[化10]



[0083] [化11]



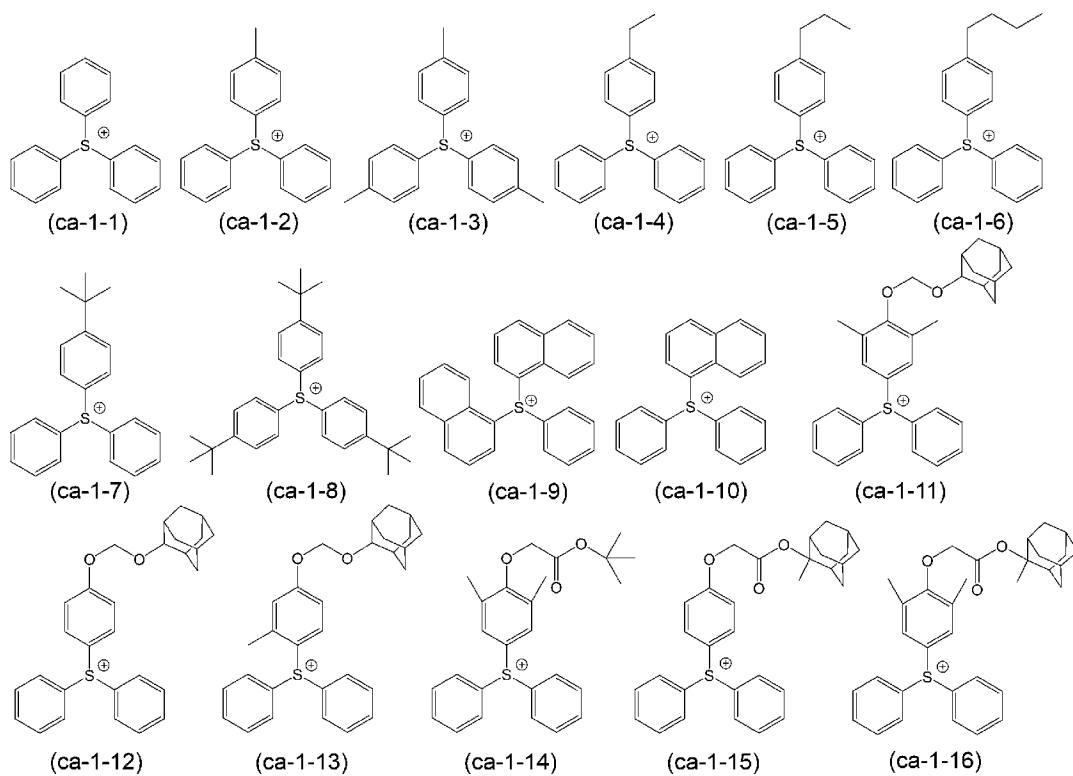
[0084] [化12]



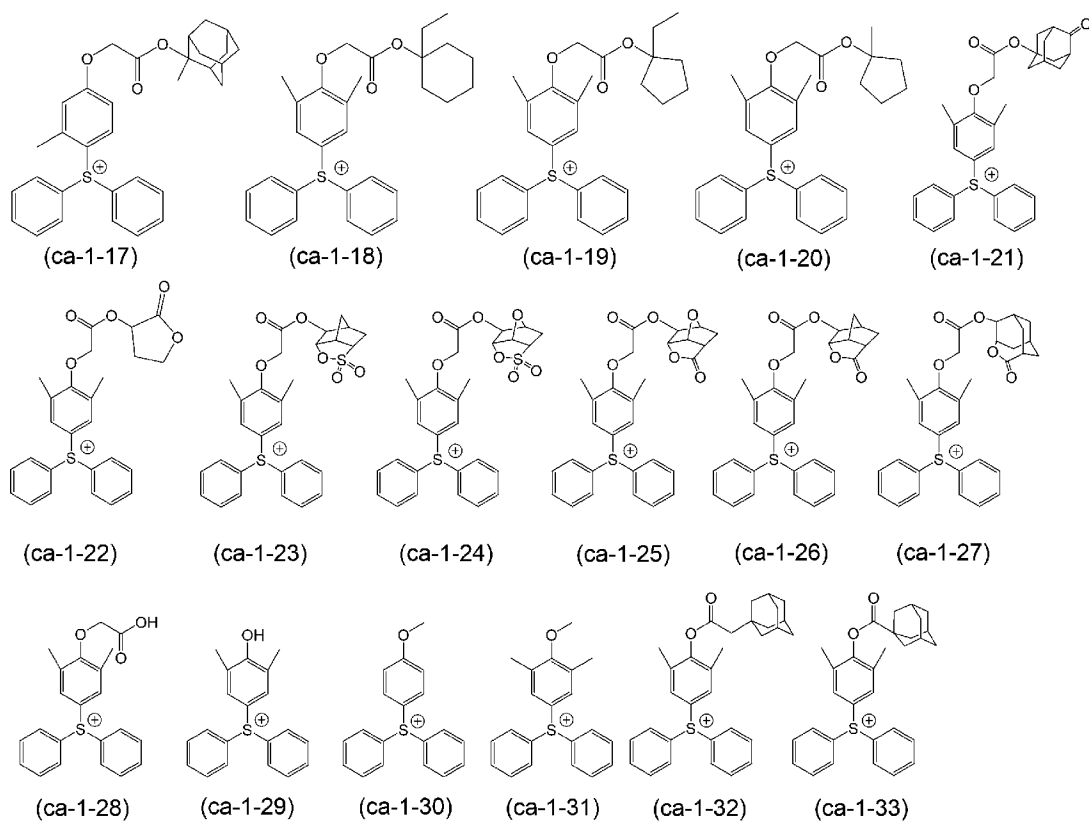
[0085] 前記式 (c a - 1) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記の化学式でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0086]

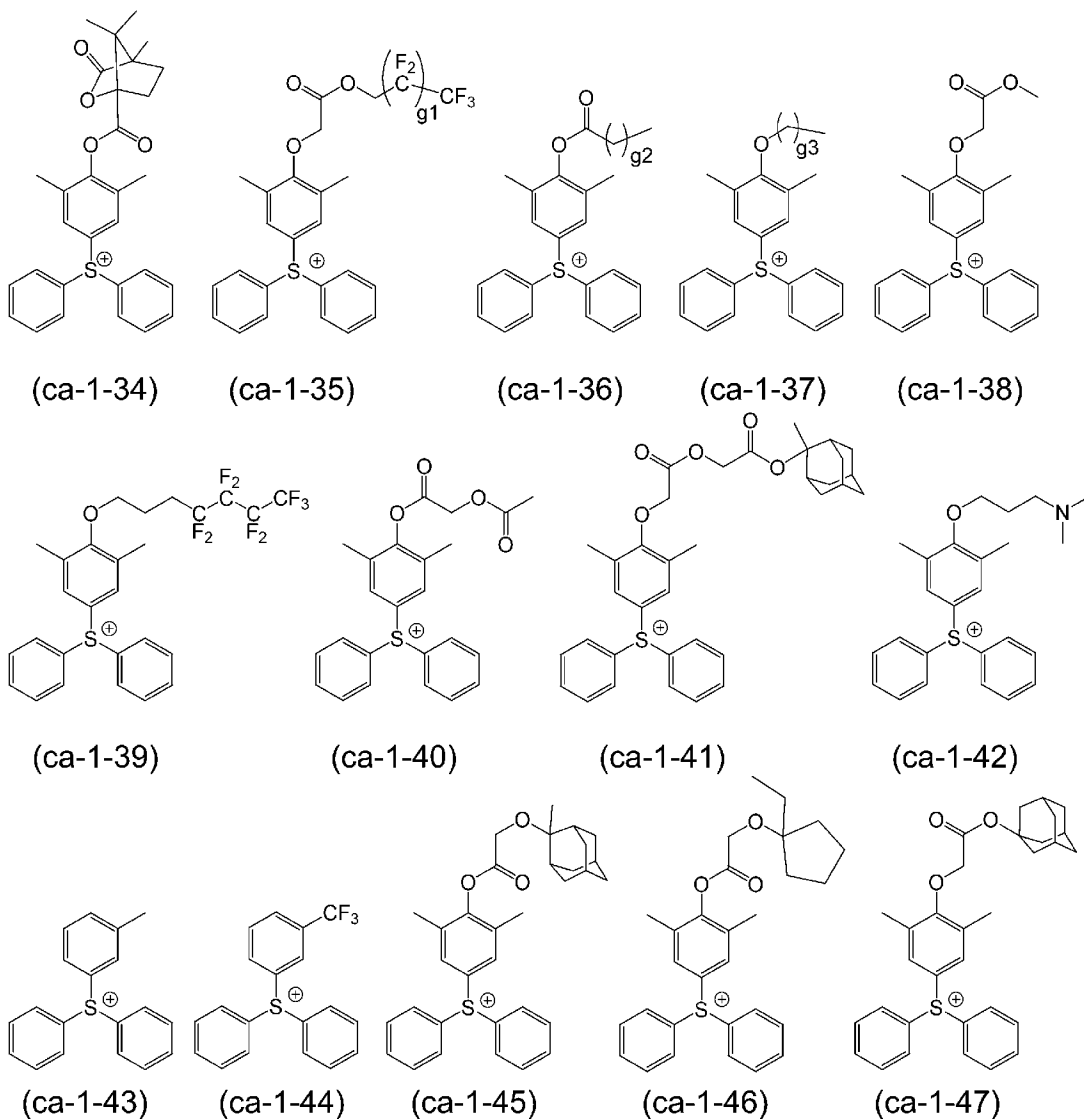
[化13]



[0087] [化14]



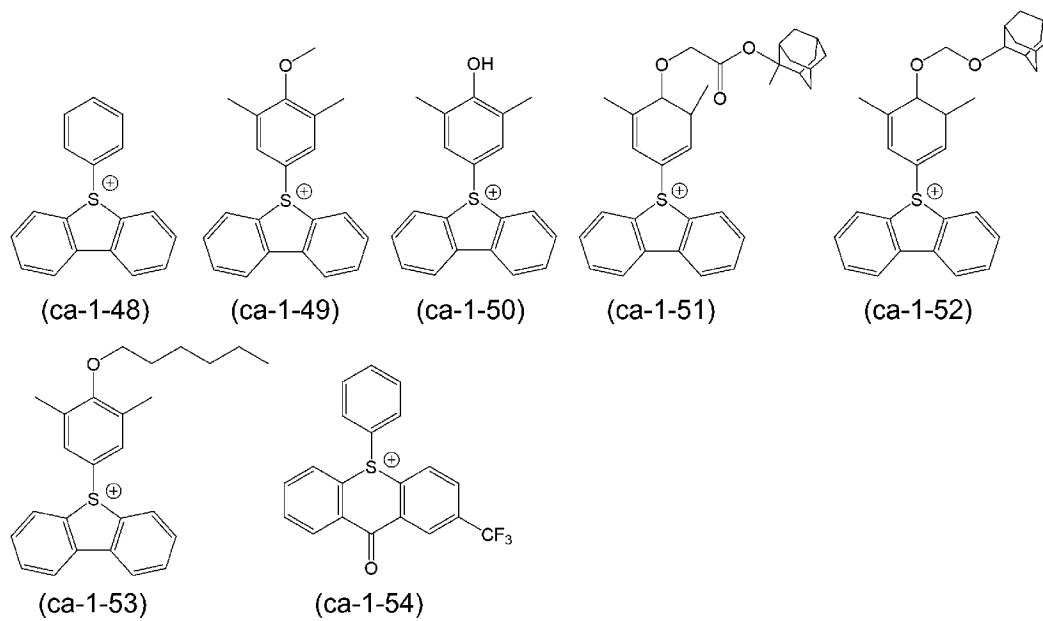
[0088] [化15]



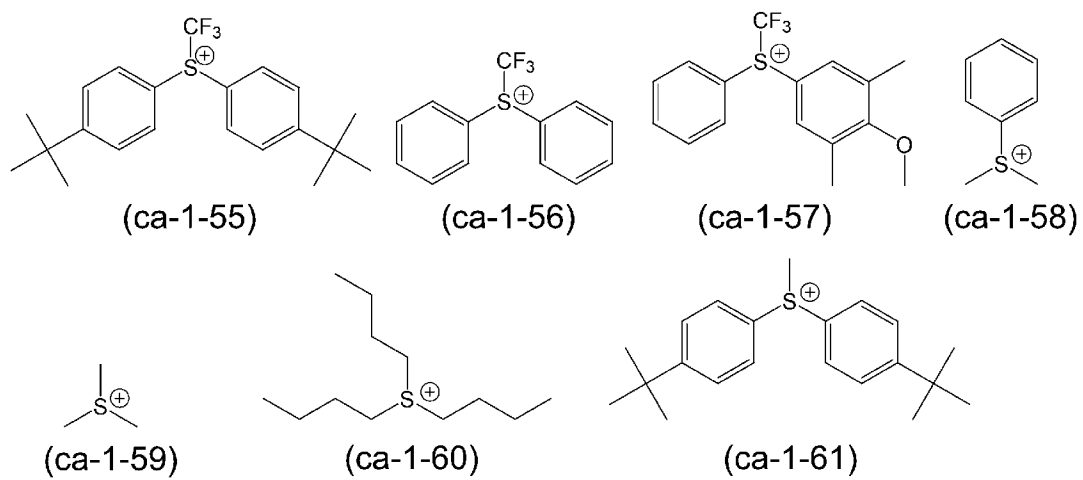
[式中、 g_1 、 g_2 、 g_3 は繰返し数を示し、 g_1 は1～5の整数であり、 g_2 は0～20の整数であり、 g_3 は0～20の整数である。]

[0089]

[化16]

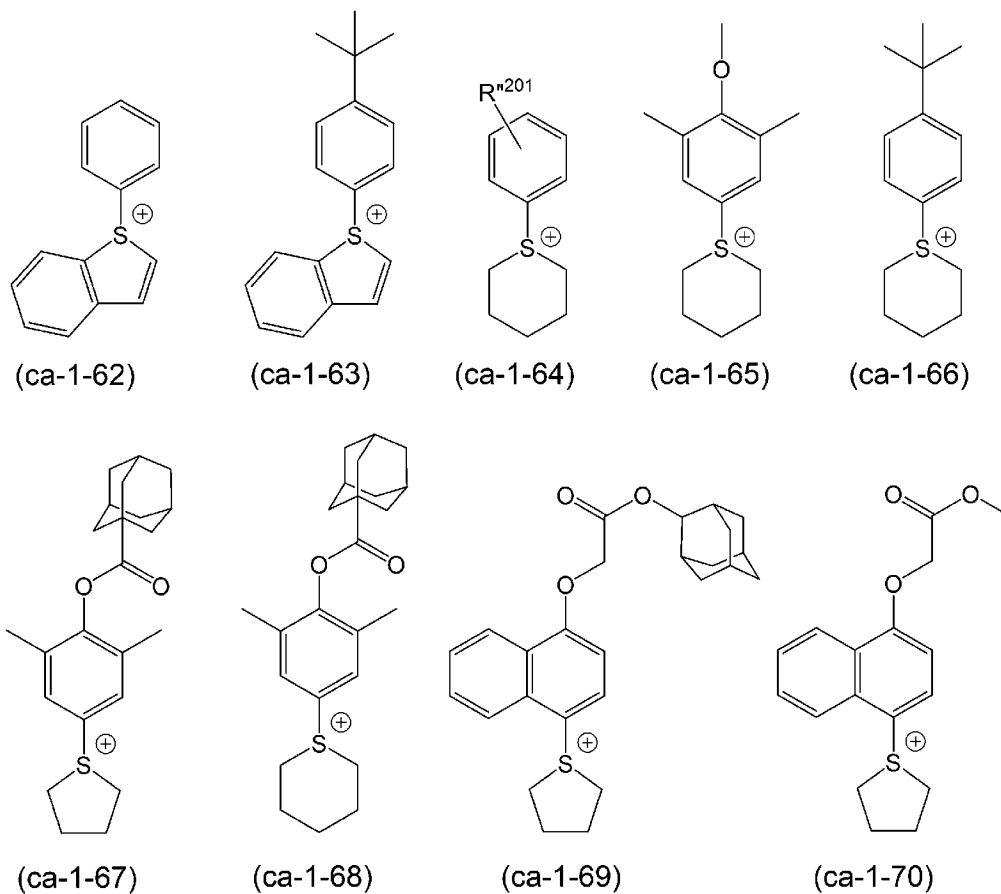


[0090] [化17]



[0091]

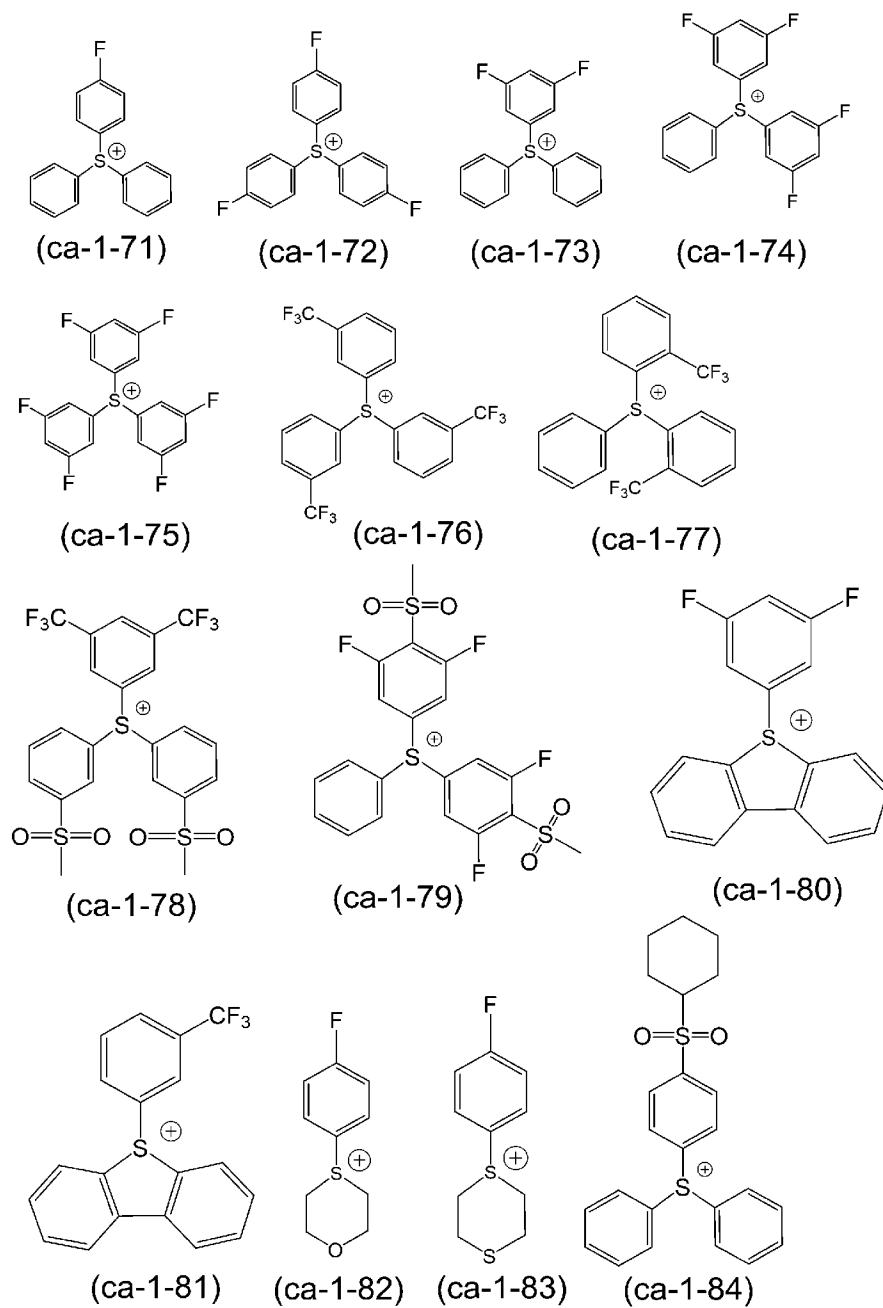
[化18]



[式中、 R^{201} は水素原子又は置換基であって、該置換基としては前記 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。]

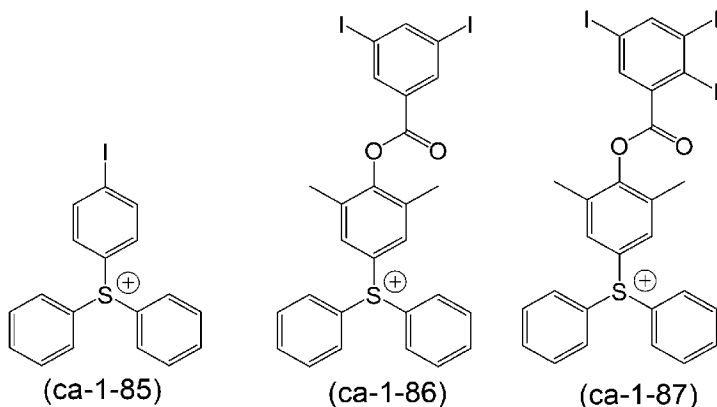
[0092]

[化19]



[0093]

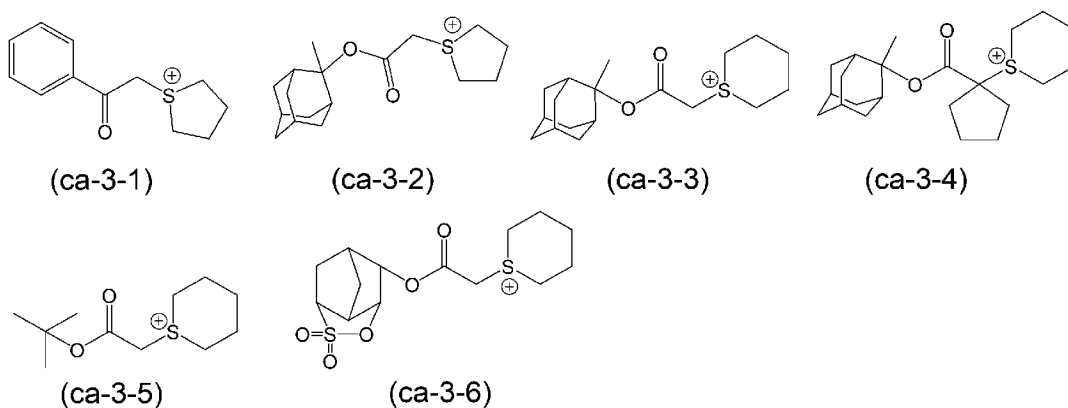
[化20]



[0094] 前記式 (ca-2) で表される好適なカチオンとして具体的には、ジフェニルヨードニウムカチオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオン等が挙げられる。

[0095] 前記式 (ca-3) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0096] [化21]



[0097] 前記の式 (a01-b) 及び式 (a01-b0) におけるカチオン部 ($(M^{m+})_{1/m}$) としては、前記式 (ca-1) ~ (ca-3) でそれぞれ表されるカチオンがより好ましく、前記式 (ca-1-1) ~ (ca-1-87) でそれぞれ表されるカチオン；ジフェニルヨードニウムカチオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオンが特に好ましい。

これらの中でも、前記式 (ca-1) で表されるカチオンが好ましく、特

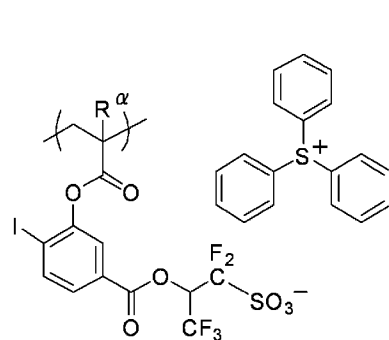
に高感度化の点から、前記式 (c a - 1) で表される好適なカチオンとしては、置換基としてフッ素原子、フッ素化アルキル基、スルホニル基等の電子求引性基；又はヨウ素原子を有するものが好ましく、例えば、上記の化学式 (c a - 1 - 44)、(c a - 1 - 71) ~ (c a - 1 - 84)、(c a - 1 - 85) ~ (c a - 1 - 87) でそれぞれ表されるカチオンからなる群より選択されるカチオンが特に好ましい。

置換基としてのヨウ素原子の数は、例えば 1 ~ 4 個、1 ~ 3 個、2 個又は 1 個が挙げられる。置換基としてのヨウ素原子の数が多くなるほど、高感度化が図りやすくなる。加えて、ヨウ素原子の効果により、露光量が少ない領域でパターンプリッジの低減化、露光量が多い領域でパターン倒れの低減化が図られて、プロセスマージンが広がりやすくなる。

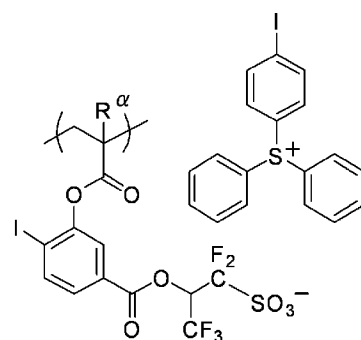
[0098] 構成単位 (a 0 1) の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。

以下の各式中、 R^{α} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

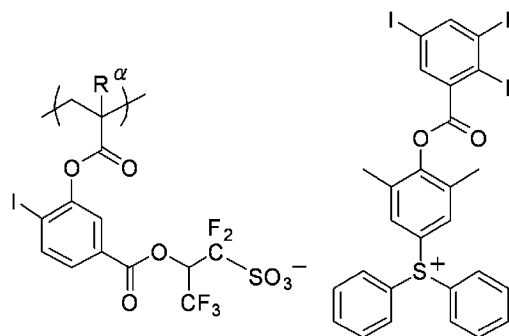
[0099] [化22]



(a01-b11)

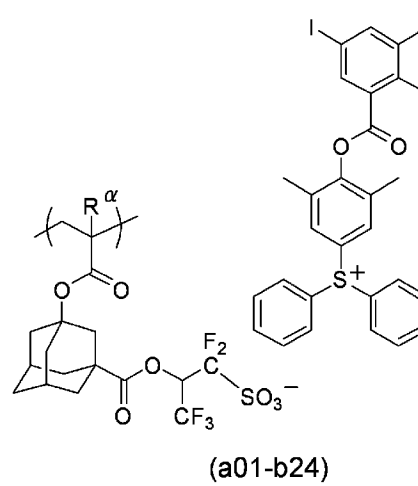
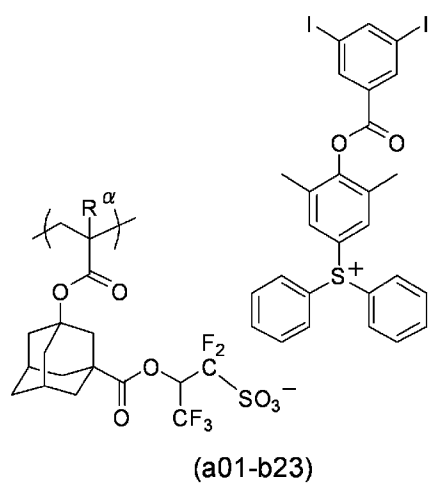
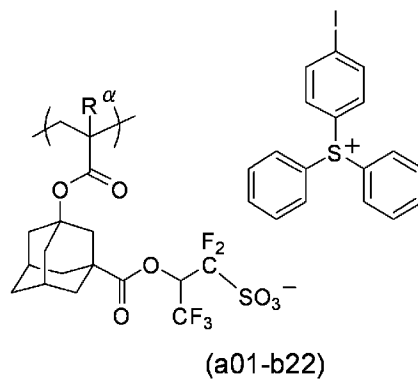
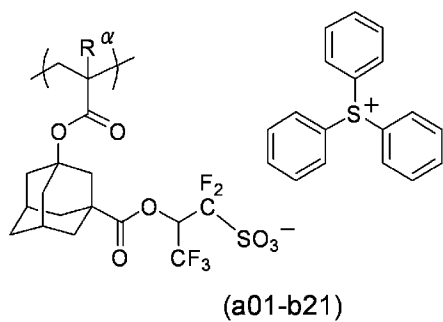


(a01-b12)



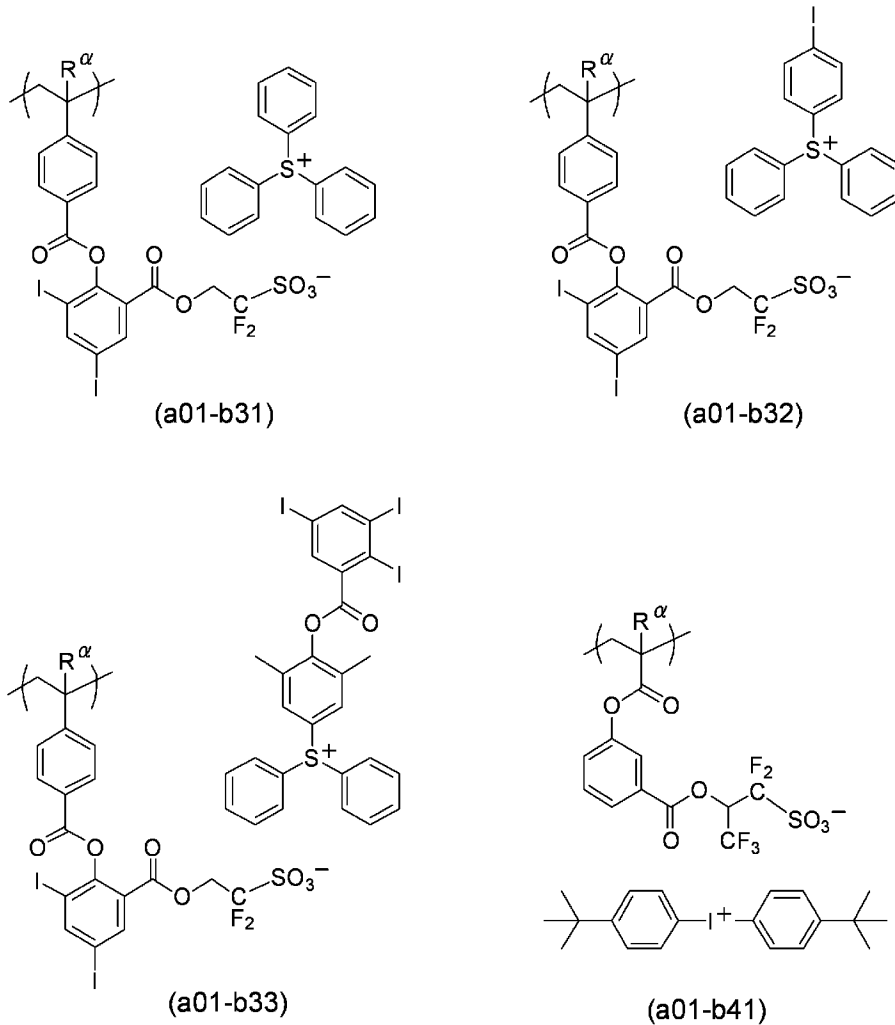
(a01-b13)

[0100] [化23]



[0101]

[化24]



[0102] 構成単位 (a 0 1) は、前記の式 (a 0 1 - b 1 1) ~ 式 (a 0 1 - b 1 3)、式 (a 0 1 - b 2 1) ~ 式 (a 0 1 - b 2 4)、式 (a 0 1 - b 3 1) ~ 式 (a 0 1 - b 3 3)、式 (a 0 1 - b 4 1) のいずれかで表される構成単位が好ましく、前記の式 (a 0 1 - b 3 1) ~ 式 (a 0 1 - b 3 3) のいずれかで表される構成単位がより好ましい。

[0103] (A 1) 成分が有する構成単位 (a 0 1) は、1 種でもよく 2 種以上でもよい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 0 1) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計 (1 0 0 モル%) に対して、1 ~ 4 0 モル% が好ましく、2 ~ 3 0 モル% がより好ましく、5 ~ 2 5 モル% がさらに好ましく、1 0 ~

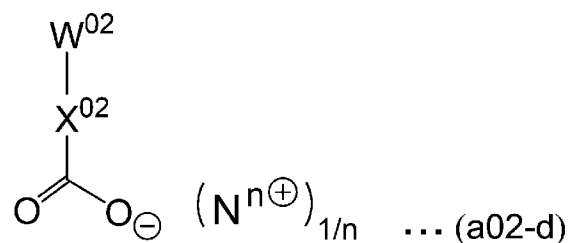
20モル％が特に好ましい。

構成単位 (a01) の割合が、前記の好ましい範囲の下限值以上であると、レジストパターンを形成する際の感度がより向上する、また、パターンのラフネス低減等のリソグラフィ特性の向上が図られやすくなる。構成単位 (a01) の割合が、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

[0104] ≪構成単位 (a02)≫

構成単位 (a02) は、下記一般式 (a02-d) で表される化合物から誘導される構成単位である。構成単位 (a02) は、レジスト膜の露光部において、露光によりカルボン酸を発生する一方、レジスト膜の未露光部において、露光により構成単位 (a01) から発生する酸をトラップするクエンチャー (酸拡散制御剤) として作用する。

[0105] [化25]



[式 (a02-d) 中、 W^{02} は、重合性基含有基である。 X^{02} は、2価の連結基又は単結合である。 N^{n+} は、 n 価のオニウムカチオンである。 n は1以上の整数である。但し、式 (a01-b) 及び式 (a02-d) 中の X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

[0106] {アニオン部}

前記式 (a02-d) 中、 W^{02} における重合性基含有基は、上述の式 (a01-b) 中の W^{01} における重合性基含有基についての説明と同様である。

W^{02} における重合性基含有基としては、例えば、式： $C(R^{x11})(R^{x12})=C(R^{x13})-Y^{a \times 0}-$ で表される基が好適に挙げられる。前記式中、 R^{x11} 、 R^{x12} 及び R^{x13} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～5のアルキル基

、炭素原子数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、 $Y a^{x0}$ は、2 価の連結基又は単結合を表す。

R^{x11} 、 R^{x12} 及び R^{x13} としては、水素原子、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基又は炭素原子数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、 R^{x11} 及び R^{x12} は、水素原子であることが特に好ましく、 R^{x13} は、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

$Y a^{x0}$ としては、単結合、エステル結合 ($-C(=O)-O-$)、オキシカルボニル基 ($-O-C(=O)-$)、エーテル結合 ($-O-$)、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基又はこれら任意の組合せが挙げられる。

[0107] 前記式 ($a02-d$) 中、 X^{02} における、2 価の連結基としては、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基を含むものが挙げられる。

X^{02} における、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基は、上述の式 ($a01-b$) 中の X^{01} における、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基についての説明とそれぞれ同様である。

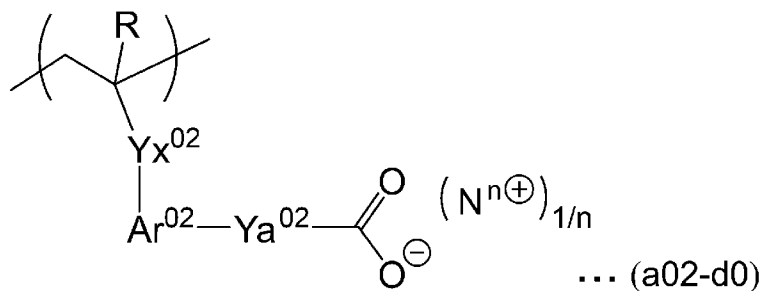
X^{02} としては、置換基を有してもよい環状の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、エステル結合 [$-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$]、エーテル結合 ($-O-$)、アミド結合 [$-NH-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$]、直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又はこれらの 2 つ以上の組合せ、あるいは単結合を含むものであることが好ましく；置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、エーテル結合 ($-O-$)、直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又はこれらの 2 つ以上の組合せを含むものであることがより好ましい。

[0108] なお、構成単位 ($a01$) 及び構成単位 ($a02$) において、式 ($a01-b$) 及び式 ($a02-d$) 中の X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか 1 つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。

前記式 (a 0 2 - d) 中の X^{02} にヨウ素原子が含まれる場合、ヨウ素原子の数は、例えば 1 ~ 4 個、1 ~ 3 個、2 個又は 1 個が挙げられる。ヨウ素原子の数が多くなるほど、高感度化が図りやすくなる。加えて、ヨウ素原子の効果により、露光量が少ない領域でパターンブリッジの低減化、露光量が多い領域でパターン倒れの低減化が図られて、プロセスマージンが広がりやすくなる。

[0109] 構成単位 (a 0 2) としては、下記一般式 (a 0 2 - d 0) で表される構成単位が好適に挙げられる。

[0110] [化26]



[式中、Rは、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数1~5のハロゲン化アルキル基又は水素原子を表す。Y x^{02} は、ヘテロ原子を含む2価の連結基又は単結合を表す。A r^{02} は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基を表す。Y a^{02} は、2価の連結基又は単結合を表す。N n^{+} は、n価のオニウムカチオンである。nは1以上の整数である。

但し、式 (a 0 1 - b) 及び式 (a 0 2 - d 0) 中の X^{01} 、A r^{02} 、M m^{+} 及び N n^{+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

[0111] 前記式 (a 0 2 - d 0) 中、Rは、前記式 (a 0 1 - b 0) 中のRについての説明と同様である。Rとしては、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0112] 前記式 (a 0 2 - d 0) 中、Y x^{02} は、前記式 (a 0 1 - b 0) 中のY x^{01} についての説明と同様である。Y x^{02} の具体例としては、エステル結合 (—C(=O)—O—)、オキシカルボニル基 (—O—C(=O)—)、エーテル結合 (—O—)、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換基を有し

てもよいアリーレン基又はこれら任意の組合せ、あるいは単結合が挙げられ、

置換基を有してもよいアリーレン基と直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基とエーテル結合（ $-O-$ ）との組合せ、エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）、又は単結合であることが好ましい。

[0113] 前記式（ $aO2-dO$ ）中、 Ar^{02} は、前記式（ $aO1-bO$ ）中の La^{01} における、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基についての説明と同様である。

Ar^{02} における芳香族炭化水素基としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子2つを除いた基（アリーレン基またはヘテロアリーレン基）が好ましく、アリーレン基がより好ましく、フェニレン基であることがさらに好ましい。

Ar^{02} における芳香族炭化水素基が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基が好ましい。レジストパターンを形成する際の高感度化の点から、ハロゲン原子がより好ましく、ヨウ素原子であることがさらに好ましい。置換基としてのヨウ素原子の数は、例えば1～4個、1～3個、2個又は1個が挙げられる。置換基としてのヨウ素原子の数が多くなるほど、高感度化が図りやすくなる。加えて、ヨウ素原子の効果により、露光量が少ない領域でパターブリッジの低減化、露光量が多い領域でパターン倒れの低減化が図られて、プロセスマージンが広がりやすくなる。

また、 Ar^{02} における芳香族炭化水素基が有してもよい置換基は、現像液に対する溶解性の点から、ヒドロキシ基がより好ましい。置換基としてのヒドロキシ基の数は、例えば2個又は1個が挙げられる。

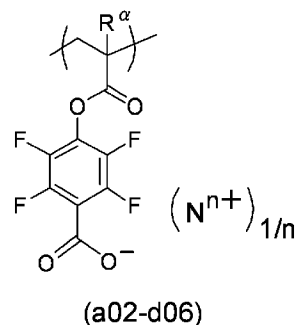
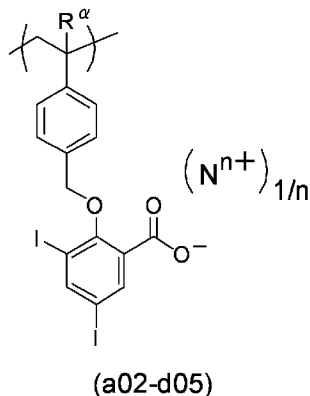
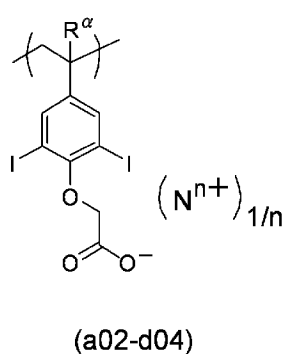
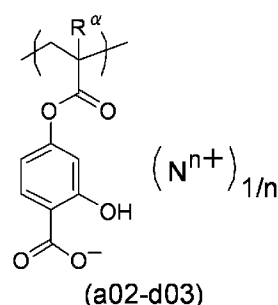
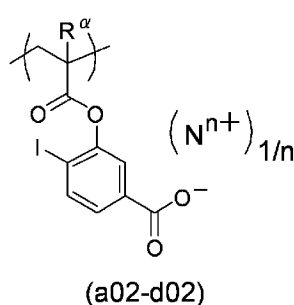
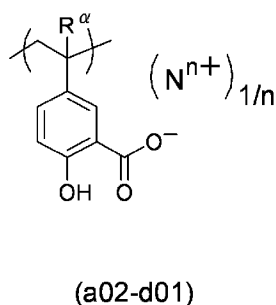
[0114] 前記式（ $aO2-dO$ ）中、 Ya^{02} における、2価の連結基としては、上述の式（ $aO1-b$ ）中の X^{01} における、ヘテロ原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられる。 Ya^{02} は、酸素原子（エーテル結合： $-O-$ ）、エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）、オキシカルボニル基（ $-O-C(=O)-$ ）、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又はこれら任意の組合せ

、あるいは単結合が挙げられ、(A_r⁰²側) -O-直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基-COO⁻、又は単結合であることが好ましく、(A_r⁰²側) -O-CH₂-COO⁻、又は単結合であることがより好ましい。

[0115] 構成単位(a02)の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。

各式中、R^αは、トリフルオロメチル基、メチル基又は水素原子を表す。Nⁿ⁺は、n価のオニウムカチオンである。nは1以上の整数である。

[0116] [化27]



[0117] 構成単位(a02)は、前記の式(a02-d01)、式(a02-d02)、式(a02-d03)、式(a02-d04)、式(a02-d05)、式(a02-d06)のいずれかで表される構成単位が好ましく、前記の式(a02-d02)、式(a02-d04)、式(a02-d05)のいずれかで表される構成単位がより好ましい。

[0118] {カチオン部}

前記の式(a02-d)及び式(a02-d0)中、Nⁿ⁺は、n価のオニウムカチオンである。nは1以上の整数である。Nⁿ⁺におけるオニウムカチ

オンの中でも、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンがより好ましい。

好ましいカチオン部 $(N^{n+})_{1/n}$ としては、上記の一般式 $(ca-1) \sim (ca-3)$ でそれぞれ表されるオニウムカチオンが挙げられ、これらの中でも、前記式 $(ca-1-1) \sim (ca-1-87)$ でそれぞれ表されるカチオン；ジフェニルヨードニウムカチオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオンがさらに好ましい。

これらの中でも、前記式 $(ca-1)$ で表されるカチオンが好ましく、特に高感度化の点から、前記式 $(ca-1)$ で表される好適なカチオンとしては、置換基としてフッ素原子、フッ素化アルキル基、スルホニル基等の電子求引性基、又はヨウ素原子を有するものが好ましく、例えば、上記の化学式 $(ca-1-44)$ 、 $(ca-1-71) \sim (ca-1-84)$ 、 $(ca-1-85) \sim (ca-1-87)$ でそれぞれ表されるカチオンからなる群より選択されるカチオンが特に好ましい。

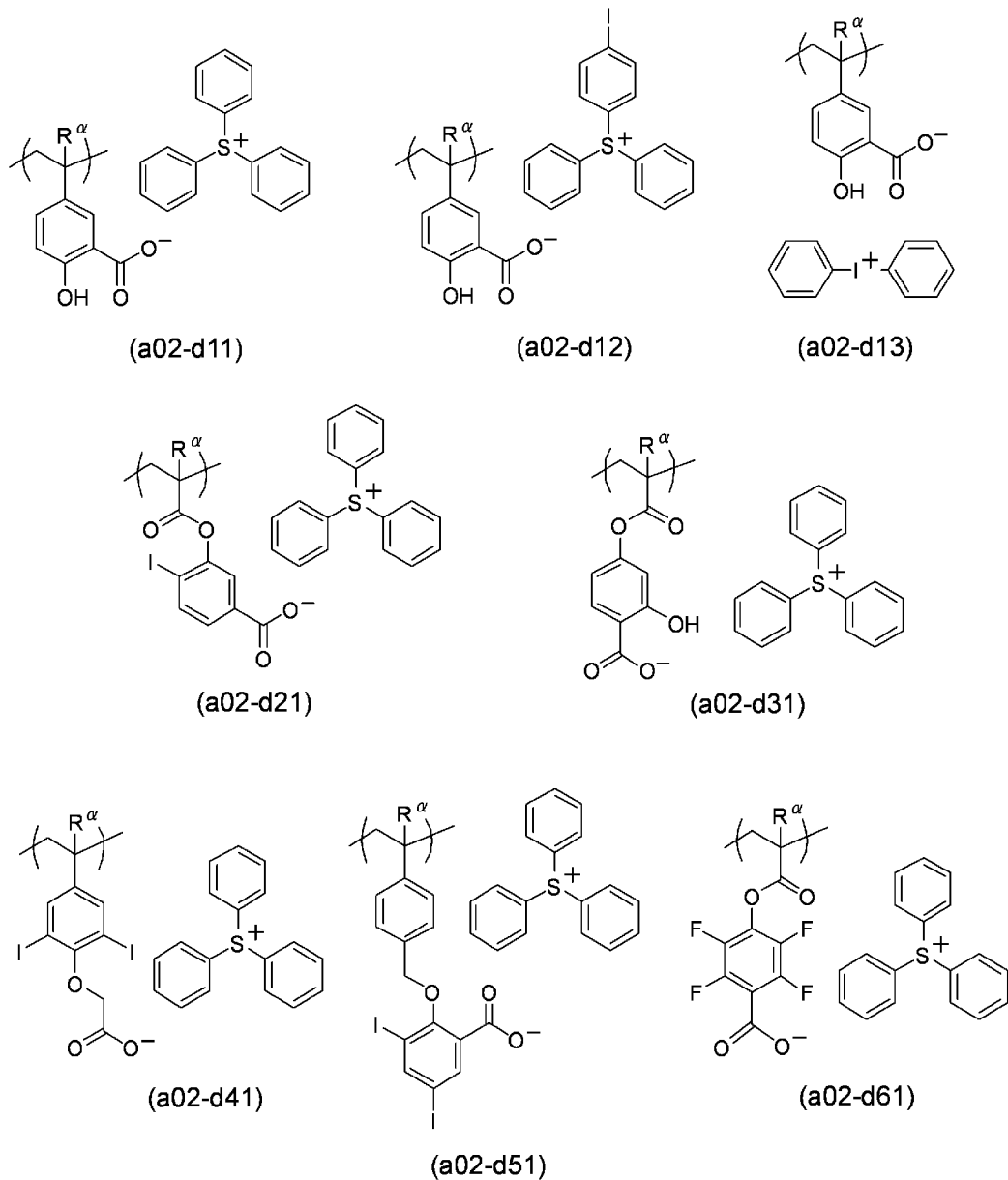
置換基としてのヨウ素原子の数は、例えば1～4個、1～3個、2個又は1個が挙げられる。置換基としてのヨウ素原子の数が多くなるほど、高感度化が図りやすくなる。加えて、ヨウ素原子の効果により、露光量が少ない領域でパターングリッジの低減化、露光量が多い領域でパターン倒れの低減化が図られて、プロセスマージンが広がりやすくなる。

[0119] 構成単位 $(a02)$ の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。

以下の各式中、 R^α は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

[0120]

[化28]



[0121] 構成単位 (a 0 2) は、前記の式 (a 0 2 - d 1 1) ~ 式 (a 0 2 - d 1 3)、式 (a 0 2 - d 2 1)、式 (a 0 2 - d 3 1)、式 (a 0 2 - d 4 1)、式 (a 0 2 - d 5 1)、式 (a 0 2 - d 6 1) のいずれかで表される構成単位が好ましく、前記の式 (a 0 2 - d 1 2)、式 (a 0 2 - d 2 1)、式 (a 0 2 - d 4 1)、式 (a 0 2 - d 5 1) のいずれかで表される構成単位がより好ましい。

[0122] (A 1) 成分が有する構成単位 (a 0 2) は、1 種でもよく 2 種以上でも

よい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 0 2) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計 (1 0 0 モル%) に対して、0. 5 ~ 2 0 モル% が好ましく、1 ~ 1 5 モル% がより好ましく、1 ~ 1 0 モル% がさらに好ましく、2 ~ 8 モル% が特に好ましい。

構成単位 (a 0 2) の割合が、前記の好ましい範囲の下限值以上であると、パターンのラフネス低減等のリソグラフィー特性の向上が図られやすくなる。構成単位 (a 0 2) の割合が、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

[0123] ≪その他構成単位≫

(A 1) 成分は、上述した構成単位 (a 0 1) 及び構成単位 (a 0 2) に加え、必要に応じてその他構成単位を有してもよい。

その他構成単位としては、例えば、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 (a 1) ; 後述の一般式 (a 1 0 - 1) で表される構成単位 (a 1 0) ; ラクトン含有環式基を含む構成単位 (a 2) ; 後述の一般式 (a 8 - 1) で表される化合物から誘導される構成単位 (a 8) などが挙げられる。

[0124] 構成単位 (a 1) :

構成単位 (a 1) は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位である。

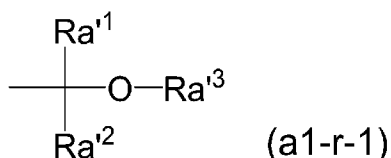
酸分解性基を構成する酸解離性基としては、これまで、化学増幅型レジスト組成物用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものが挙げられる。

化学増幅型レジスト組成物用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものとしては、例えば「アセタール型酸解離性基」、「第 3 級アルキルエステル型酸解離性基」、「第 3 級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」、「第 2 級アルキルエステル型酸解離性基」が挙げられる。

[0125] アセタール型酸解離性基 :

前記極性基のうちカルボキシ基または水酸基を保護する酸解離性基としては、例えば、下記一般式（ $a1-r-1$ ）で表される酸解離性基（以下「アセタール型酸解離性基」ということがある。）が挙げられる。

[0126] [化29]



[式中、 Ra'^1 、 Ra'^2 は水素原子またはアルキル基である。 Ra'^3 は炭化水素基であって、 Ra'^3 は、 Ra'^1 、 Ra'^2 のいずれかと結合して環を形成してもよい。]

[0127] 式（ $a1-r-1$ ）中、 Ra'^1 及び Ra'^2 のうち、少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であることがより好ましい。

Ra'^1 又は Ra'^2 がアルキル基である場合、該アルキル基としては、上記 α 置換アクリル酸エステルについての説明で、 α 位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、炭素原子数1～5のアルキル基が好ましい。具体的には、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく挙げられる。より具体的には、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、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられ、メチル基またはエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0128] 式（ $a1-r-1$ ）中、 Ra'^3 の炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は環状の炭化水素基が挙げられる。

該直鎖状のアルキル基は、炭素原子数が1～5であることが好ましく、炭素原子数が1～4がより好ましく、炭素原子数1または2がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基または*n*-ブチル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

[0129] 該分岐鎖状のアルキル基は、炭素原子数が3～10であることが好ましく

、炭素原子数3～5がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルブチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが好ましい。

[0130] $R a'^3$ が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂環式炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

単環式基である脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

多環式基である脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数7～12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0131] $R a'^3$ の環状の炭化水素基が芳香族炭化水素基となる場合、該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する炭化水素基である。

この芳香環は、 $4n+2$ 個の π 電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素原子数は5～30であることが好ましく、炭素原子数5～20がより好ましく、炭素原子数6～15がさらに好ましく、炭素原子数6～12が特に好ましい。

芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

$R a'^3$ における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基またはヘテ

ロアリール基)；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を1つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）等が挙げられる。前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環に結合するアルキレン基の炭素原子数は、1～4であることが好ましく、炭素原子数1～2であることがより好ましく、炭素原子数1であることが特に好ましい。

[0132] $R^{a'3}$ における環状の炭化水素基は、置換基を有してもよい。この置換基としては、例えば、 $-R^{P1}$ 、 $-R^{P2}-O-R^{P1}$ 、 $-R^{P2}-CO-R^{P1}$ 、 $-R^{P2}-CO-OR^{P1}$ 、 $-R^{P2}-O-CO-R^{P1}$ 、 $-R^{P2}-OH$ 、 $-R^{P2}-CN$ 又は $-R^{P2}-COOH$ （以下これらの置換基をまとめて「 $R^{a'5}$ 」ともいう。）等が挙げられる。

ここで、 R^{P1} は、炭素原子数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基、炭素原子数3～20の1価の脂肪族環状飽和炭化水素基又は炭素原子数6～30の1価の芳香族炭化水素基である。また、 R^{P2} は、単結合、炭素原子数1～10の2価の鎖状飽和炭化水素基、炭素原子数3～20の2価の脂肪族環状飽和炭化水素基又は炭素原子数6～30の2価の芳香族炭化水素基である。但し、 R^{P1} 及び R^{P2} の鎖状飽和炭化水素基、脂肪族環状飽和炭化水素基及び芳香族炭化水素基の有する水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。上記脂肪族環状炭化水素基は、上記置換基を1種単独で1つ以上有していてもよいし、上記置換基のうち複数種を各1つ以上有していてもよい。

炭素原子数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

炭素原子数3～20の1価の脂肪族環状飽和炭化水素基としては、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環式脂肪族飽和炭化水素基；ビスシクロ〔2. 2. 2〕オクタニル基、トリシクロ〔5. 2. 1. 0 2, 6〕デカニル基、トリシクロ〔3. 3. 1. 1 3, 7〕デカニル基、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7〕ドデカニル基、アダマンチル基等の多環式脂肪族飽和炭化水素基が挙げられる。

炭素原子数 6 ～ 3 0 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン、ビフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環から水素原子 1 個を除いた基が挙げられる。

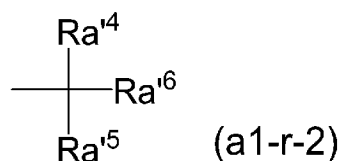
[0133] $R a'^3$ が、 $R a'^1$ 、 $R a'^2$ のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基としては、4 ～ 7 員環が好ましく、4 ～ 6 員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

[0134] 第 3 級アルキルエステル型酸解離性基：

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、例えば、下記一般式（a 1 - r - 2）で表される酸解離性基が挙げられる。

なお、下記式（a 1 - r - 2）で表される酸解離性基のうち、アルキル基により構成されるものを、以下、便宜上「第 3 級アルキルエステル型酸解離性基」ということがある。

[0135] [化 30]



[式中、 $R a'^4 \sim R a'^6$ はそれぞれ炭化水素基であって、 $R a'^5$ 、 $R a'^6$ は互いに結合して環を形成してもよい。]

[0136] $R a'^4$ の炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、鎖状もしくは環状のアルケニル基、鎖状のアルキニル基、又は、環状の炭化水素基が挙げられる。

Ra'^4 における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、環状の炭化水素基（単環式基である脂環式炭化水素基、多環式基である脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基）は、前記 Ra'^3 と同様のものが挙げられる。

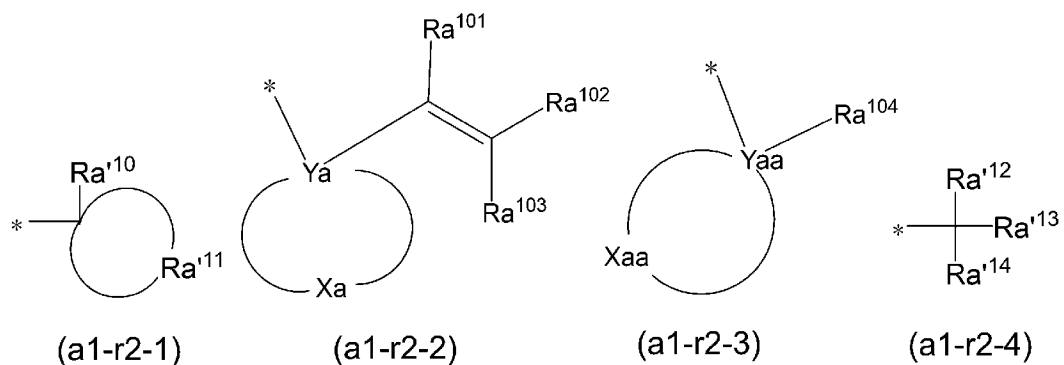
Ra'^4 における鎖状もしくは環状のアルケニル基は、炭素原子数2～10のアルケニル基が好ましい。

Ra'^5 、 Ra'^6 の炭化水素基としては、前記 Ra'^3 と同様のものが挙げられる。

[0137] Ra'^5 と Ra'^6 とが互いに結合して環を形成する場合、下記一般式（a1-r2-1）で表される基、下記一般式（a1-r2-2）で表される基、下記一般式（a1-r2-3）で表される基が好適に挙げられる。

一方、 $Ra'^4 \sim Ra'^6$ が互いに結合せず、独立した炭化水素基である場合、下記一般式（a1-r2-4）で表される基が好適に挙げられる。

[0138] [化31]



[式（a1-r2-1）中、 Ra'^10 は、一部がハロゲン原子又はヘテロ原子含有基で置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1～12のアルキル基を示す。 Ra'^11 は Ra'^10 が結合した炭素原子と共に脂肪族環式基を形成する基を示す。式（a1-r2-2）中、 Ya は炭素原子である。 Xa は、 Ya と共に環状の炭化水素基を形成する基である。この環状の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 $Ra'^101 \sim Ra'^103$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基又は炭素原子数3～20の1価の脂肪族環状飽和炭化水素基である。この鎖状飽和炭化水素基及び脂肪族環状飽和炭化水素基が有す

る水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 $R a^{101} \sim R a^{103}$ の2つ以上が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式 (a 1 - r 2 - 3) 中、 $Y a a$ は炭素原子である。 $X a a$ は、 $Y a a$ と共に脂肪族環式基を形成する基である。 $R a^{104}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。式 (a 1 - r 2 - 4) 中、 $R a'^{12}$ 及び $R a'^{13}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基である。この鎖状飽和炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 $R a'^{14}$ は、置換基を有してもよい炭化水素基である。＊は結合手を示す（以下、同様）。]

[0139] 上記の式 (a 1 - r 2 - 1) 中、 $R a'^{10}$ は、一部がハロゲン原子もしくはヘテロ原子含有基で置換されていてもよい直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素原子数1～12のアルキル基である。

[0140] $R a'^{10}$ における、直鎖状のアルキル基としては、炭素原子数1～12であり、炭素原子数1～10が好ましく、炭素原子数1～5が特に好ましい。

$R a'^{10}$ における、分岐鎖状のアルキル基としては、前記 $R a'^3$ と同様のものが挙げられる。

[0141] $R a'^{10}$ におけるアルキル基は、一部がハロゲン原子もしくはヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。例えば、アルキル基を構成する水素原子の一部が、ハロゲン原子又はヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。また、アルキル基を構成する炭素原子（メチレン基など）の一部が、ヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

ここでいうヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子が挙げられる。ヘテロ原子含有基としては、 $(-O-)$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等が挙げられる。

[0142] 式 (a 1 - r 2 - 1) 中、 $R a'^{11}$ ($R a'^{10}$ が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族環式基) は、式 (a 1 - r - 1) における $R a'^3$ の単環式基

又は多環式基である脂環式炭化水素基（脂環式炭化水素基）として挙げた基が好ましい。その中でも、単環式の脂環式炭化水素基が好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0143] 式 (a 1 - r 2 - 2) 中、X a が Y a と共に形成する環状の炭化水素基としては、前記式 (a 1 - r - 1) 中の R a' ³ における環状の 1 価の炭化水素基（脂環式炭化水素基）から水素原子 1 個以上をさらに除いた基が挙げられる。

X a が Y a と共に形成する環状の炭化水素基は、置換基を有してもよい。この置換基としては、上記 R a' ³ における環状の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

式 (a 1 - r 2 - 2) 中、R a ¹⁰¹ ~ R a ¹⁰³ における、炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

R a ¹⁰¹ ~ R a ¹⁰³ における、炭素原子数 3 ~ 20 の 1 価の脂肪族環状飽和炭化水素基としては、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環式脂肪族飽和炭化水素基；ビスシクロ [2. 2. 2] オクタニル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカニル基、トリシクロ [3. 3. 1. 1 3, 7] デカニル基、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカニル基、アダマンチル基等の多環式脂肪族飽和炭化水素基等が挙げられる。

R a ¹⁰¹ ~ R a ¹⁰³ は、中でも、合成容易性の観点から、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基が好ましく、その中でも、水素原子、メチル基、エチル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0144] 上記 R a ¹⁰¹ ~ R a ¹⁰³ で表される鎖状飽和炭化水素基、又は脂肪族環状飽和炭化水素基が有する置換基としては、例えば、上述の R a ^{x5} と同様の基が挙げられる。

[0145] $R a^{101} \sim R a^{103}$ の2つ以上が互いに結合して環状構造を形成することにより生じる炭素-炭素二重結合を含む基としては、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、メチルシクロペンテニル基、メチルシクロヘキセニル基、シクロペンチリデンエテニル基、シクロヘキシリデンエテニル基等が挙げられる。これらの中でも、合成容易性の観点から、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンチリデンエテニル基が好ましい。

[0146] 式 (a 1 - r 2 - 3) 中、 $X a a$ が $Y a a$ と共に形成する脂肪族環式基は、式 (a 1 - r - 1) における $R a'^3$ の単環式基又は多環式基である脂環式炭化水素基として挙げた基が好ましい。

式 (a 1 - r 2 - 3) 中、 $R a^{104}$ における芳香族炭化水素基としては、炭素原子数 5 ~ 30 の芳香族炭化水素環から水素原子 1 個以上を除いた基が挙げられる。中でも、 $R a^{104}$ は、炭素原子数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素環から水素原子 1 個以上を除いた基が好ましく、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン又はフェナントレンから水素原子 1 個以上を除いた基がより好ましく、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセンから水素原子 1 個以上を除いた基がさらに好ましく、ベンゼン又はナフタレンから水素原子 1 個以上を除いた基が特に好ましく、ベンゼンから水素原子 1 個以上を除いた基が最も好ましい。

[0147] 式 (a 1 - r 2 - 3) 中の $R a^{104}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0148] 式 (a 1 - r 2 - 4) 中、 $R a'^{12}$ 及び $R a'^{13}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基である。 $R a'^{12}$ 及び $R a'^{13}$ における、炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基としては、上記の $R a^{101} \sim R a^{103}$ における、炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。この鎖状飽和炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

$R a'^{12}$ 及び $R a'^{13}$ は、中でも、炭素原子数 1～5 のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1～5 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

上記 $R a'^{12}$ 及び $R a'^{13}$ で表される鎖状飽和炭化水素基が置換されている場合、その置換基としては、例えば、上述の $R a^{x5}$ と同様の基が挙げられる。

[0149] 式 (a 1 - r 2 - 4) 中、 $R a'^{14}$ は、置換基を有してもよい炭化水素基である。 $R a'^{14}$ における炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は環状の炭化水素基が挙げられる。

[0150] $R a'^{14}$ における直鎖状のアルキル基は、炭素原子数が 1～5 であることが好ましく、1～4 がより好ましく、1 又は 2 がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基又は *n*-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

[0151] $R a'^{14}$ における分岐鎖状のアルキル基は、炭素原子数が 3～10 であることが好ましく、3～5 がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2, 2-ジメチルブチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが好ましい。

[0152] $R a'^{14}$ が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂環式炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

単環式基である脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数 3～6 のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

多環式基である脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原

子数 7 ～ 12 のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0153] $R a'^{14}$ における芳香族炭化水素基としては、 $R a^{104}$ における芳香族炭化水素基と同様のものが挙げられる。中でも、 $R a'^{14}$ は、炭素原子数 6 ～ 15 の芳香族炭化水素環から水素原子 1 個以上を除いた基が好ましく、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン又はフェナントレンから水素原子 1 個以上を除いた基がより好ましく、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセンから水素原子 1 個以上を除いた基がさらに好ましく、ナフタレン又はアントラセンから水素原子 1 個以上を除いた基が特に好ましく、ナフタレンから水素原子 1 個以上を除いた基が最も好ましい。

$R a'^{14}$ が有していてもよい置換基としては、 $R a^{104}$ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

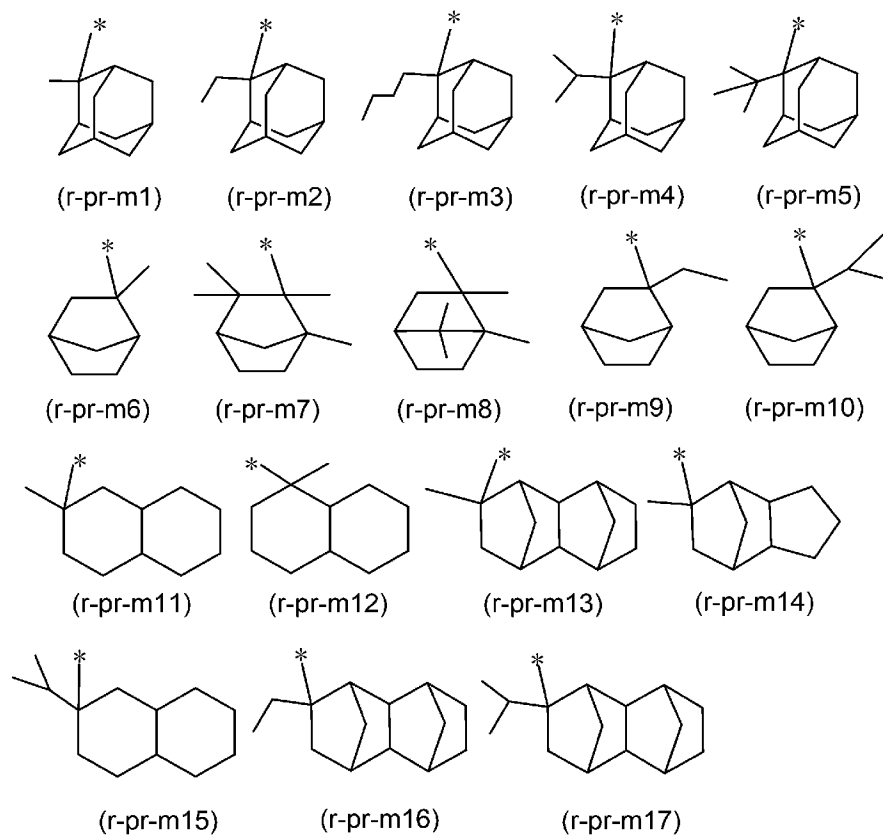
[0154] 式 (a 1 - r 2 - 4) 中の $R a'^{14}$ がナフチル基である場合、前記式 (a 1 - r 2 - 4) における第 3 級炭素原子と結合する位置は、ナフチル基の 1 位又は 2 位のいずれであってもよい。

式 (a 1 - r 2 - 4) 中の $R a'^{14}$ がアントリル基である場合、前記式 (a 1 - r 2 - 4) における第 3 級炭素原子と結合する位置は、アントリル基の 1 位、2 位又は 9 位のいずれであってもよい。

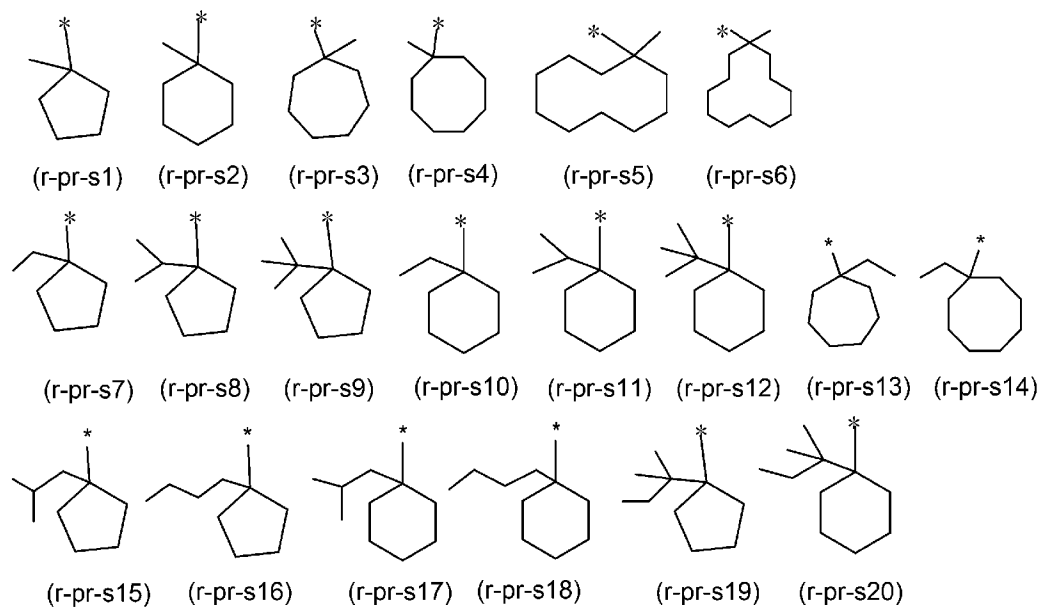
[0155] 前記式 (a 1 - r 2 - 1) で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0156]

[化32]

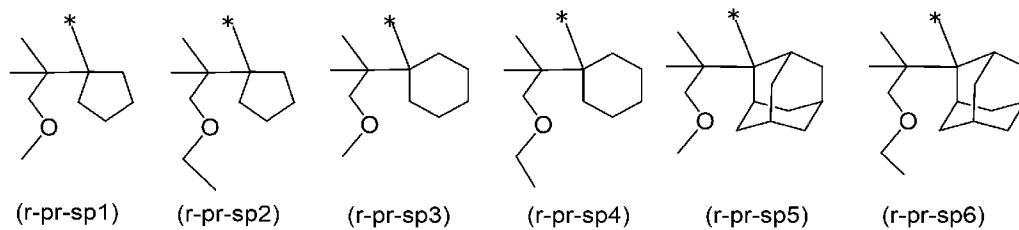


[0157] [化33]



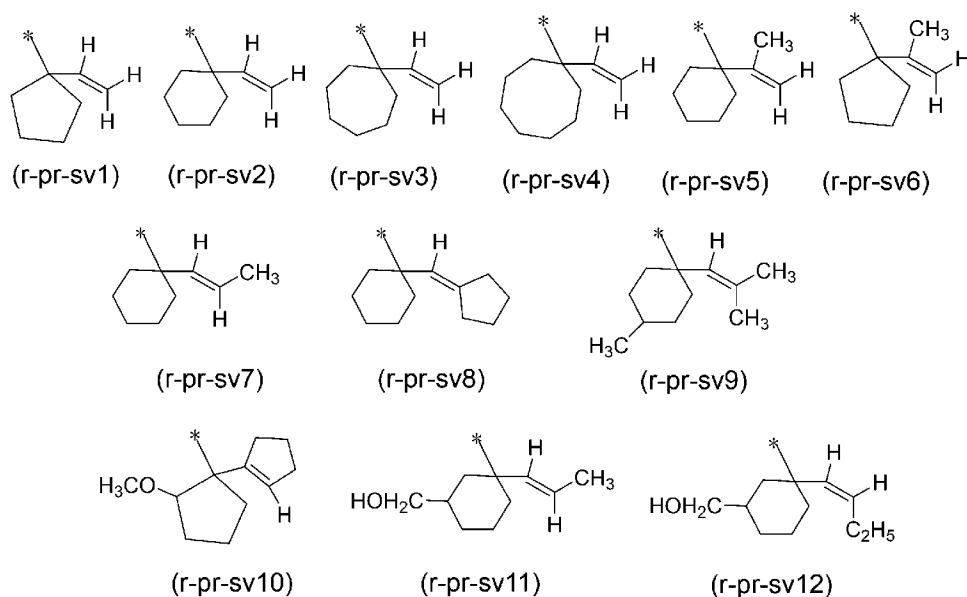
[0158]

[化34]

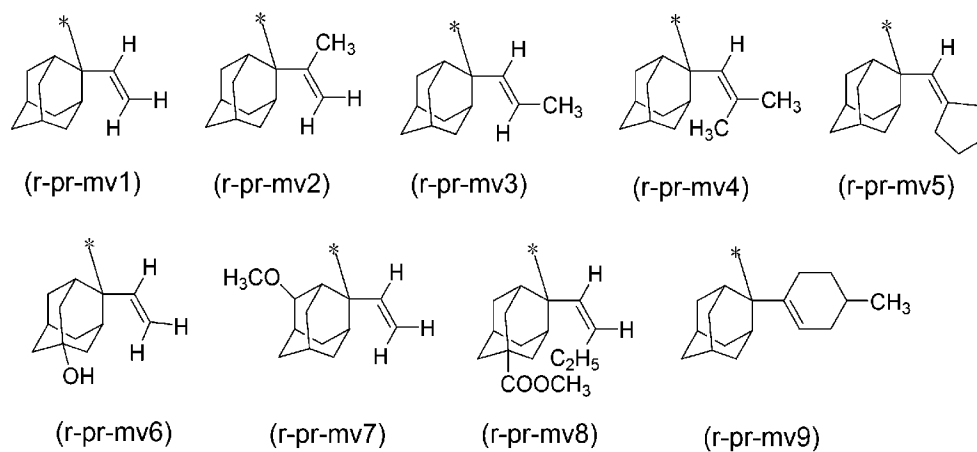


[0159] 前記式 (a 1 - r 2 - 2) で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0160] [化35]

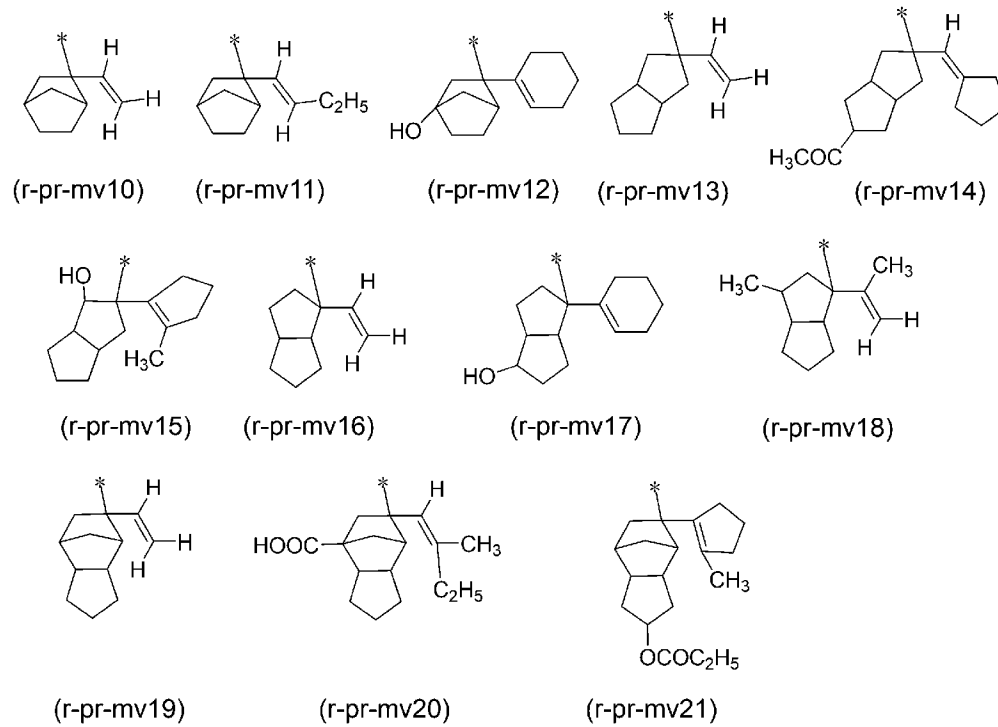


[0161] [化36]



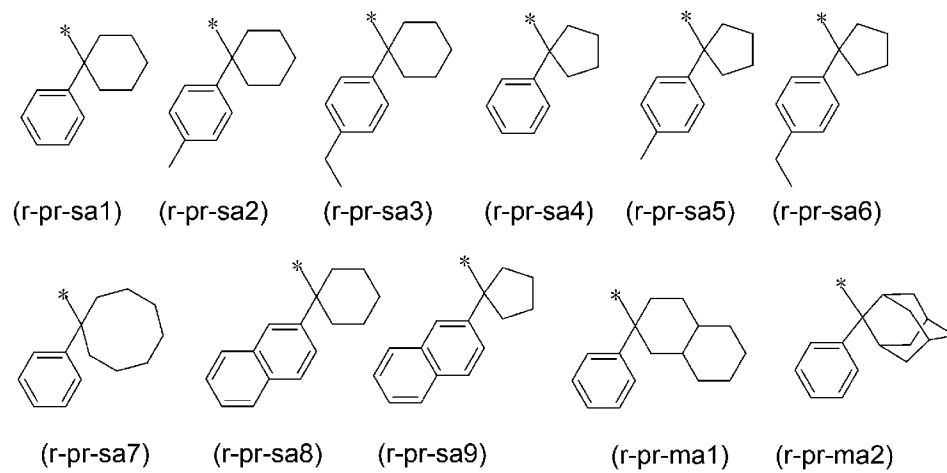
[0162]

[化37]



[0163] 前記式 (a 1 - r 2 - 3) で表される基の具体例を以下に挙げる。

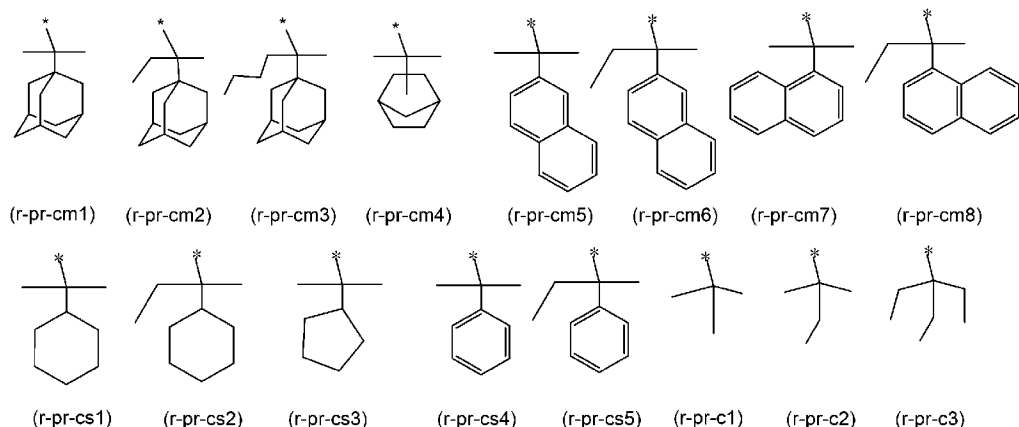
[0164] [化38]



[0165] 前記式 (a 1 - r 2 - 4) で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0166]

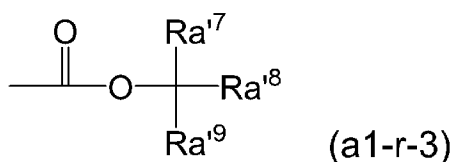
[化39]



[0167] 第3級アルキルオキシカルボニル酸解離性基：

前記極性基のうち水酸基を保護する酸解離性基としては、例えば、下記一般式（a1-r-3）で表される酸解離性基（以下便宜上「第3級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」ということがある）が挙げられる。

[0168] [化40]



[式中、 $Ra'^7 \sim Ra'^9$ はそれぞれアルキル基である。]

[0169] 式（a1-r-3）中、 $Ra'^7 \sim Ra'^9$ は、それぞれ炭素原子数1～5のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～3のアルキル基がより好ましい。

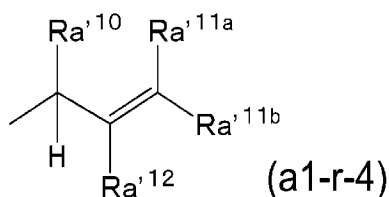
また、各アルキル基の合計の炭素原子数は、3～7であることが好ましく、炭素原子数3～5であることがより好ましく、炭素原子数3～4であることが最も好ましい。

[0170] 第2級アルキルエステル型酸解離性基：

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、例えば、下記一般式（a1-r-4）で表される酸解離性基が挙げられる。

[0171]

[化41]



[式中、 Ra'^{10} は、炭化水素基である。 Ra'^{11a} 及び Ra'^{11b} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基である。 Ra'^{12} は、水素原子又は炭化水素基である。 Ra'^{10} と Ra'^{11a} 又は Ra'^{11b} とは、互いに結合して環を形成してもよい。 Ra'^{11a} 又は Ra'^{11b} と、 Ra'^{12} とは、互いに結合して環を形成してもよい。]

[0172] 式中、 Ra'^{10} 及び Ra'^{12} における炭化水素基としては、前記 Ra'^3 と同様のものが挙げられる。

式中、 Ra'^{11a} 及び Ra'^{11b} におけるアルキル基としては、前記 Ra'^1 におけるアルキル基と同様のものが挙げられる。

式中、 Ra'^{10} 及び Ra'^{12} における炭化水素基、並びに、 Ra'^{11a} 及び Ra'^{11b} におけるアルキル基は置換基を有してもよい。この置換基としては、例えば、上述した $Ra^{\times 5}$ 等が挙げられる。

[0173] Ra'^{10} と Ra'^{11a} 又は Ra'^{11b} とは、互いに結合して環を形成してもよい。該環は、多環であっても、単環であってもよく、脂環であっても、芳香環であってもよい。

該脂環及び芳香環は、ヘテロ原子を含むものでもよい。

[0174] Ra'^{10} と Ra'^{11a} 又は Ra'^{11b} とが、互いに結合して形成する環としては、上記の中でも、モノシクロアルケン、モノシクロアルケンの炭素原子の一部がヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子等）で置換された環、モノシクロアルカジエンが好ましく、炭素原子数3～6のシクロアルケンが好ましく、シクロペンテン又はシクロヘキセンが好ましい。

[0175] Ra'^{10} と Ra'^{11a} 又は Ra'^{11b} とが、互いに結合して形成する環は、縮合環であってもよい。該縮合環として、具体的には、インダン等が挙げら

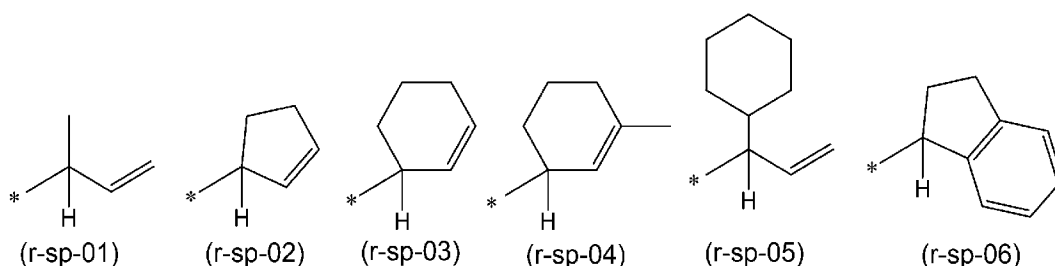
れる。

[0176] $R a'^{10}$ と $R a'^{11a}$ 又は $R a'^{11b}$ とが、互いに結合して形成する環は、置換基を有してもよい。この置換基としては、例えば、上述した $R a^{x5}$ 等が挙げられる。

[0177] $R a'^{11a}$ 又は $R a'^{11b}$ と、 $R a'^{12}$ とは、互いに結合して環を形成してもよく、該環としては、 $R a'^{10}$ と $R a'^{11a}$ 又は $R a'^{11b}$ とが、互いに結合して形成する環と同様のものが挙げられる。

[0178] 前記式 (a 1 - r - 4) で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0179] [化42]

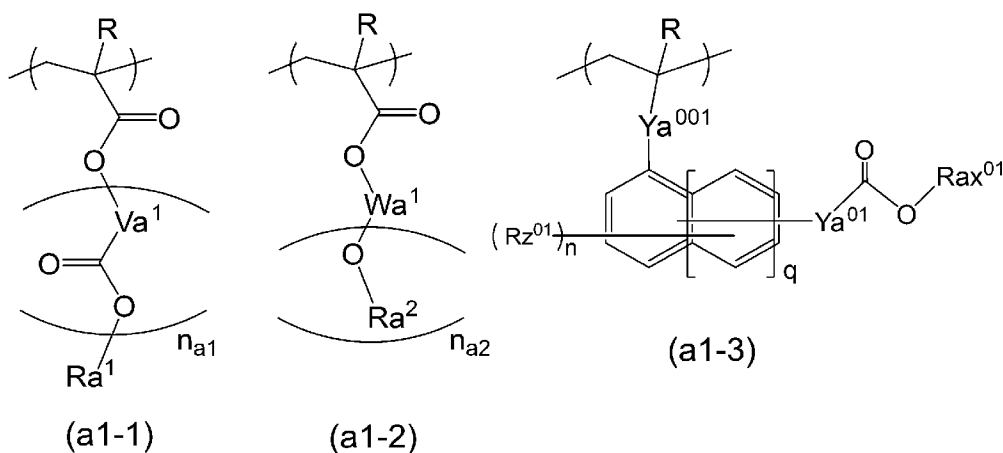


[0180] 構成単位 (a 1) としては、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、アクリルアミドから誘導される構成単位、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位の一C (=O) -OHにおける水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

[0181] 構成単位 (a 1) としては、上記のなかでも、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

かかる構成単位 (a 1) の好ましい具体例としては、下記の一般式 (a 1 - 1)、一般式 (a 1 - 2) 又は一般式 (a 1 - 3) で表される構成単位が挙げられる。

[0182] [化43]



[式中、Rは、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基である。V a¹は、エーテル結合を有していてもよい2価の炭化水素基である。n_{a1}は、0～2の整数である。R a¹は、上記の一般式(a1-r-1)、(a1-r-2)又は(a1-r-4)で表される酸解離性基である。W a¹はn_{a2}+1価の炭化水素基である。n_{a2}は1～3の整数である。R a²は、上記の一般式(a1-r-1)又は(a1-r-3)で表される酸解離性基である。Y a⁰⁰¹は、単結合又は2価の連結基である。Y a⁰¹は、単結合又は2価の連結基である。R a x⁰¹は、上記の一般式(a1-r-1)、(a1-r-2)又は(a1-r-4)で表される酸解離性基である。R z⁰¹は、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基である。qは、0～3の整数である。nは、0以上の整数である。ただし、n ≤ q × 2 + 4である。]

[0183] 前記式(a1-1)～(a1-3)中、Rの炭素原子数1～5のアルキル基は、炭素原子数1～5の直鎖状または分岐鎖状の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、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基は、前記炭素原子数1～5のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、特にフッ素原子

が好ましい。

Rとしては、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が最も好ましい。

[0184] 前記式(a 1-1)中、V a¹における2価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

[0185] V a¹における2価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

該脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

[0186] 前記直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が1～10であることが好ましく、炭素原子数1～6がより好ましく、炭素原子数1～4がさらに好ましく、炭素原子数1～3が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

前記分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が2～10であることが好ましく、炭素原子数3～6がより好ましく、炭素原子数3又は4がさらに好ましく、炭素原子数3が最も好ましい。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等の

アルキルトリメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0187] 前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基）、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、前記直鎖状の脂肪族炭化水素基または前記分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

前記脂環式炭化水素基は、炭素原子数が3～20であることが好ましく、炭素原子数3～12であることがより好ましい。

前記脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては炭素原子数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素原子数7～12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0188] Va^1 における2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

かかる芳香族炭化水素基は、炭素原子数が3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、ビフェニ

ル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

該芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環から水素原子を2つ除いた基（アリーレン基）；前記芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基）の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに1つ除いた基）等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素原子数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

[0189] 前記式 (a 1 - 1) 中、 $R a^1$ は、上記の一般式 (a 1 - r - 2) 又は (a 1 - r - 4) で表される酸解離性基が好ましく、これらの中でも、一般式 (a 1 - r 2 - 1) で表される基、又は一般式 (a 1 - r - 4) で表される酸解離性基がより好ましい。

[0190] 前記式 (a 1 - 2) 中、 $W a^1$ における $n_{a2} + 1$ 価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味し、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられる。

前記 $n_{a2} + 1$ 価は、2～4 価が好ましく、2 又は 3 価がより好ましい。

前記式 (a 1 - 2) 中、 $R a^2$ は、上記の一般式 (a 1 - r - 1) で表される酸解離性基が好ましい。

[0191] 前記式 (a 1 - 3) 中、 $Y a^{001}$ における 2 価の連結基としては、特に限定

されないが、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、及びヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

$Y a^{001}$ としては、エステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、 $[-O-C(=O)-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、芳香族炭化水素基又はこれらの組合せ、あるいは単結合であることが好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1～10であることが好ましく、炭素原子数1～6がより好ましく、炭素原子数1～4がさらに好ましく、炭素原子数1～3が特に好ましい。

これらの中でも、 $Y a^{001}$ としては、エステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、 $[-O-C(=O)-]$ と直鎖状のアルキレン基との組み合わせ、又は単結合であることがより好ましく、単結合であることがさらに好ましい。

[0192] 前記式 (a 1-3) 中、 $Y a^{01}$ における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

$Y a^{01}$ は、上記の中でも、エステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、 $[-O-C(=O)-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、芳香族炭化水素基又はこれらの組合せ、あるいは単結合であることが好ましい。これらの中でも、 $Y a^{01}$ としては、エステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、 $[-O-C(=O)-]$ と直鎖状のアルキレン基との組み合わせ、又は単結合であることがより好ましく、単結合であることがさらに好ましい。

[0193] 前記式 (a 1-3) 中、 $R a x^{01}$ は、上記の一般式 (a 1-r-2) 又は (a 1-r-4) で表される酸解離性基が好ましく、これらの中でも、一般式 (a 1-r-2) で表される酸解離性基がより好ましく、一般式 (a 1-r-2-1) で表される基がさらに好ましい。

[0194] 前記式 (a 1-3) 中、 $R z^{01}$ におけるアルキル基、ハロゲン化アルキル基、及びアルコキシ基は、炭素原子数1～10が好ましく、炭素原子数1～5がより好ましく、炭素原子数1～3がさらに好ましく、炭素原子数1又は

2 が特に好ましい。前記アルキル基、ハロゲン化アルキル基、及びアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐鎖状でもよい。

Rz^{01} におけるハロゲン原子としては、ヨウ素原子、又は臭素原子が好ましい。 Rz^{01} におけるハロゲン化アルキル基のハロゲン原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子、又は臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

Rz^{01} としては、アルコキシ基又はヒドロキシ基が好ましく、ヒドロキシ基がより好ましい。

[0195] 前記式 (a 1-3) 中、 q は、0～3の整数である。 q が0の場合はベンゼン構造、 q が1の場合はナフタレン構造、 q が2の場合はアントラセン構造、 q が3の場合はテトラセン構造となる。

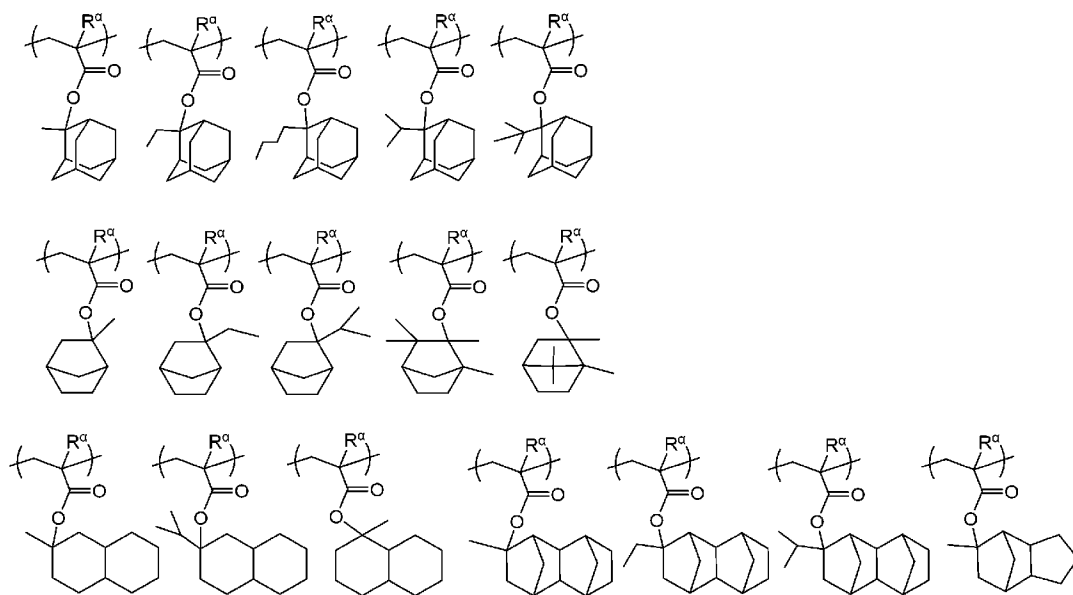
前記式 (a 1-3) 中、 n は、0以上の整数であり、好ましくは0～5の整数であり、より好ましくは0～3の整数であり、さらに好ましくは1又は2である。 n が2以上の整数のとき、2つ以上の Rz^{01} は相互に同じでもよく、異なってもよい。

前記式 (a 1-3) 中、 $n \leq q \times 2 + 4$ である。例えば、 q が1でナフタレン構造である場合、該ナフタレンは、6個全部の水素原子が Rz^{01} で置換されていてもよい。また、該ナフタレンにおいて、 $Y a^{001}$ 、 $-Y a^{01}-C (=O)-O-R a^{x01}$ 基、及び Rz^{01} の置換位置は特に限定されない。

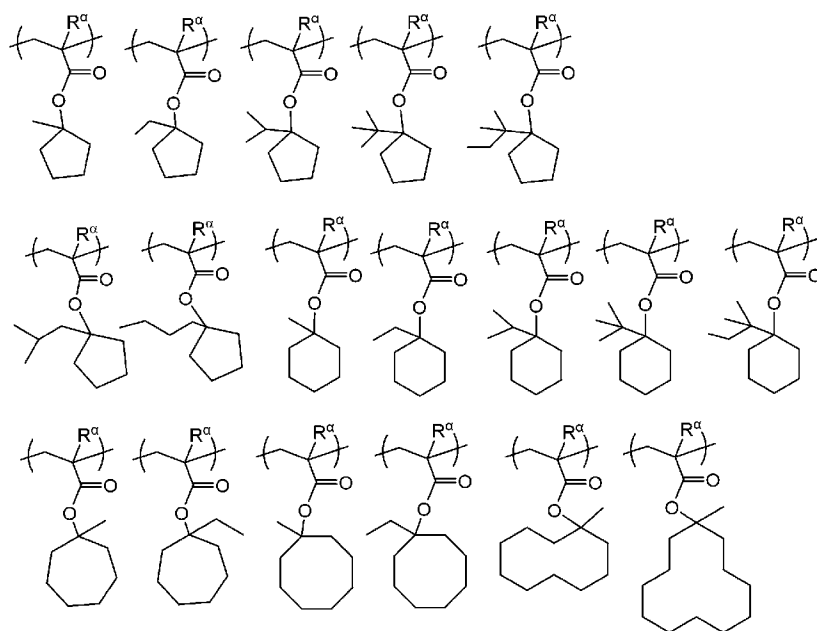
[0196] 以下に構成単位 (a 1) の具体例を示す。以下の各式中、 R^a は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。 Rz は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を示す。

[0197]

[化44]

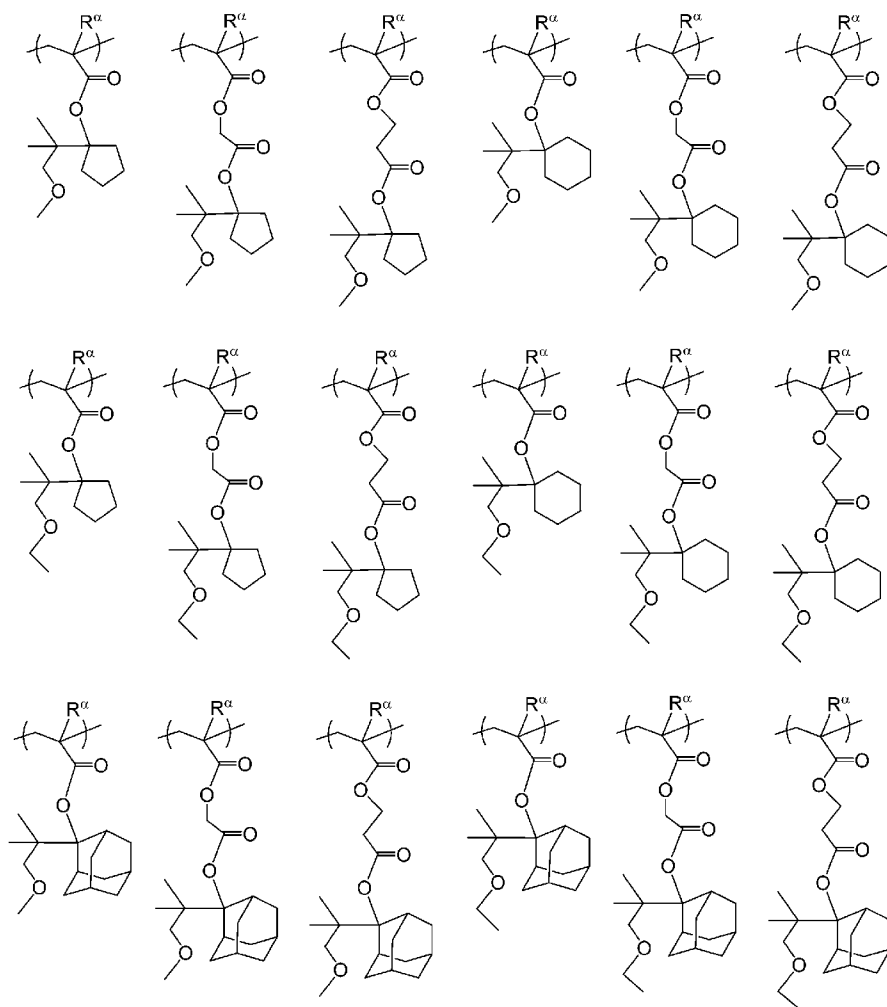


[0198] [化45]

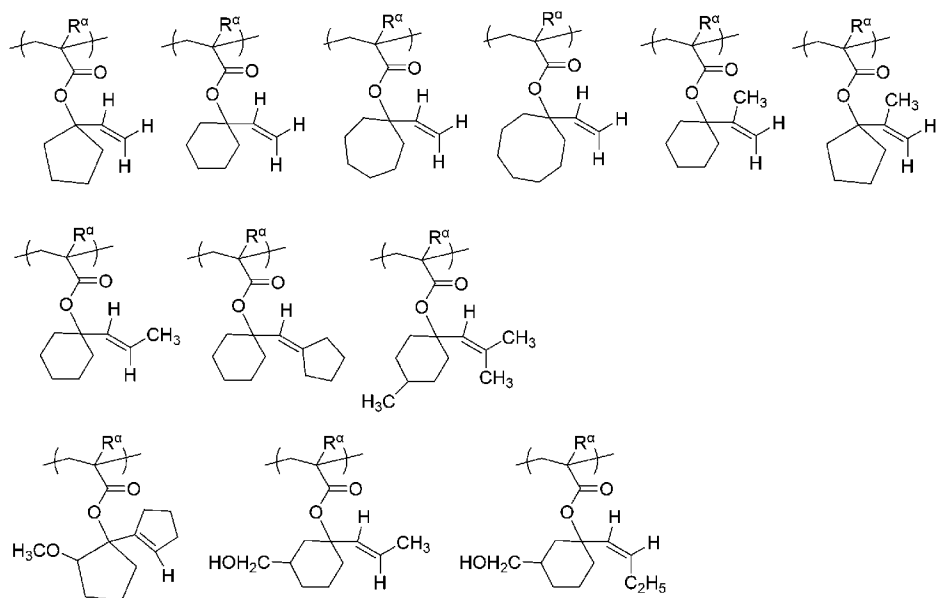


[0199]

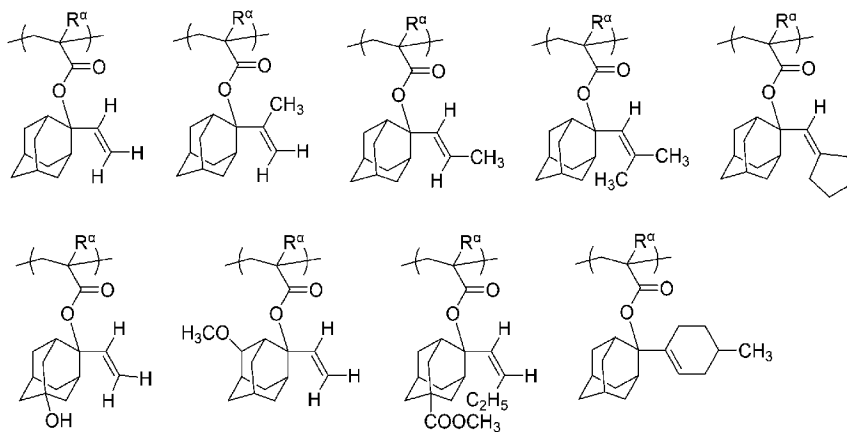
[化46]



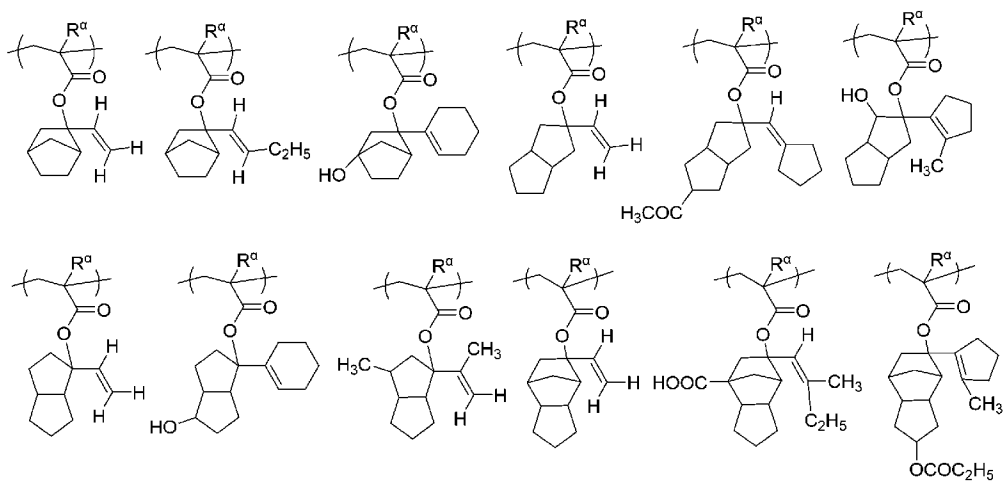
[0200] [化47]



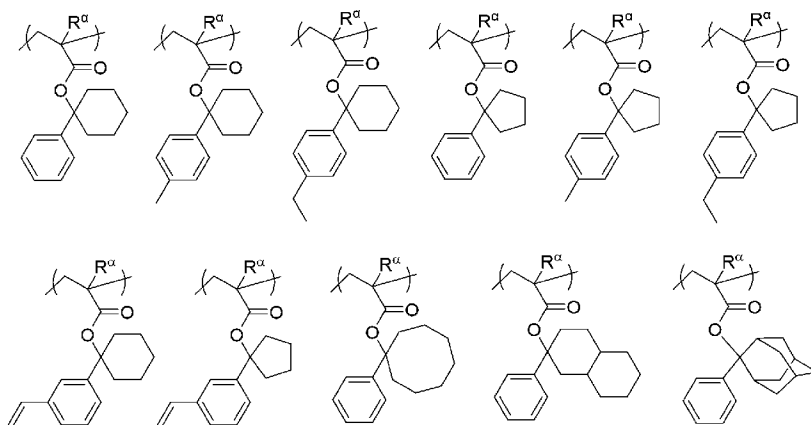
[0201] [化48]



[0202] [化49]

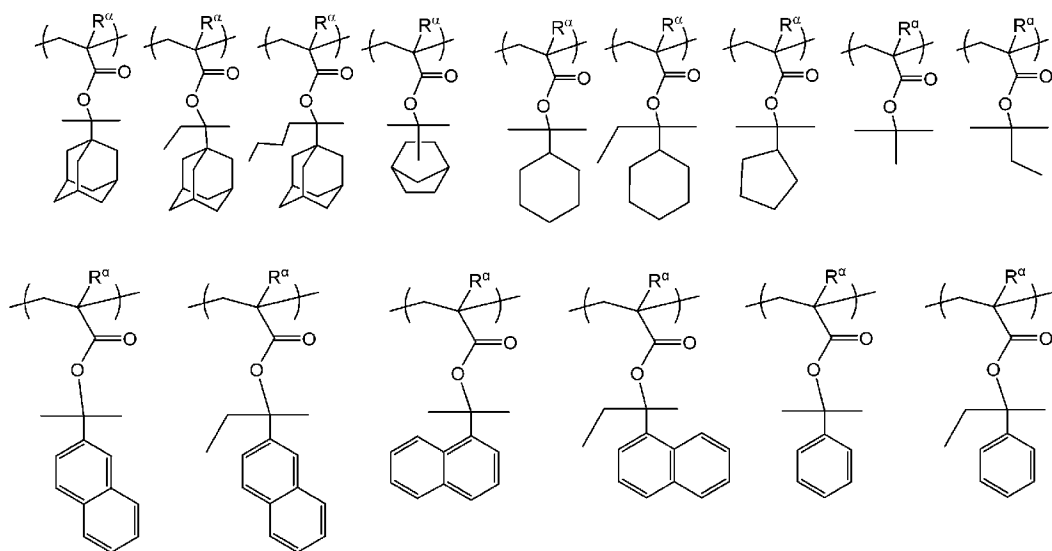


[0203] [化50]

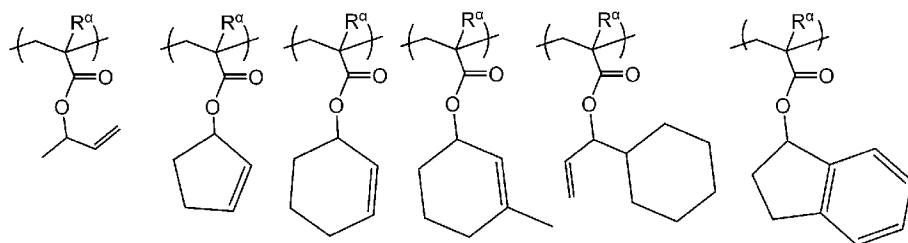


[0204]

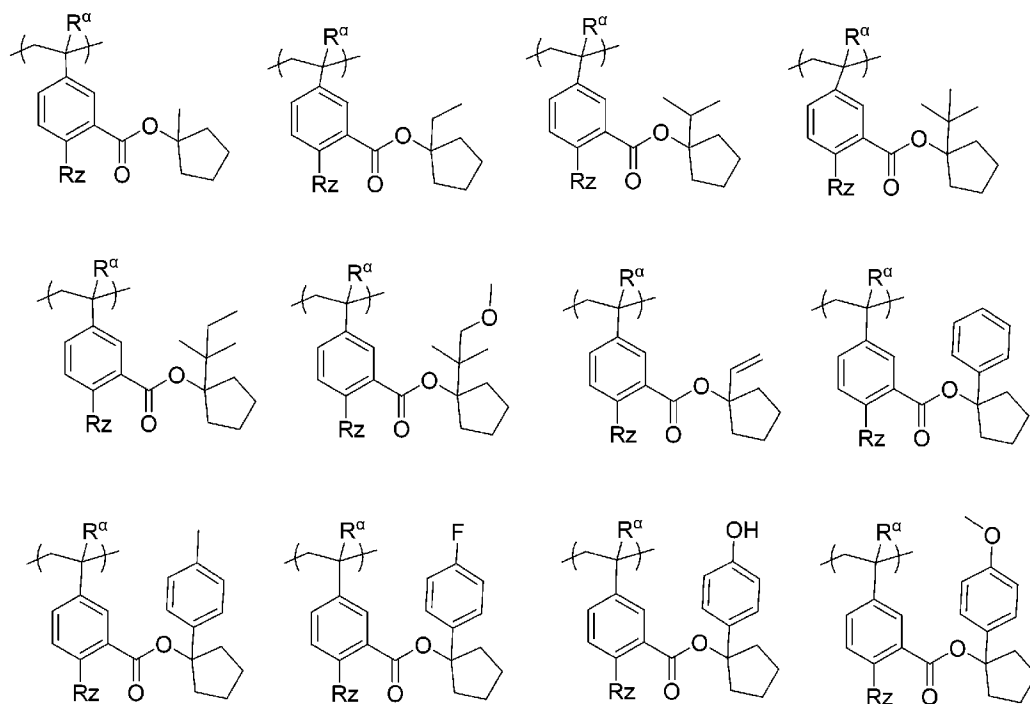
[化51]



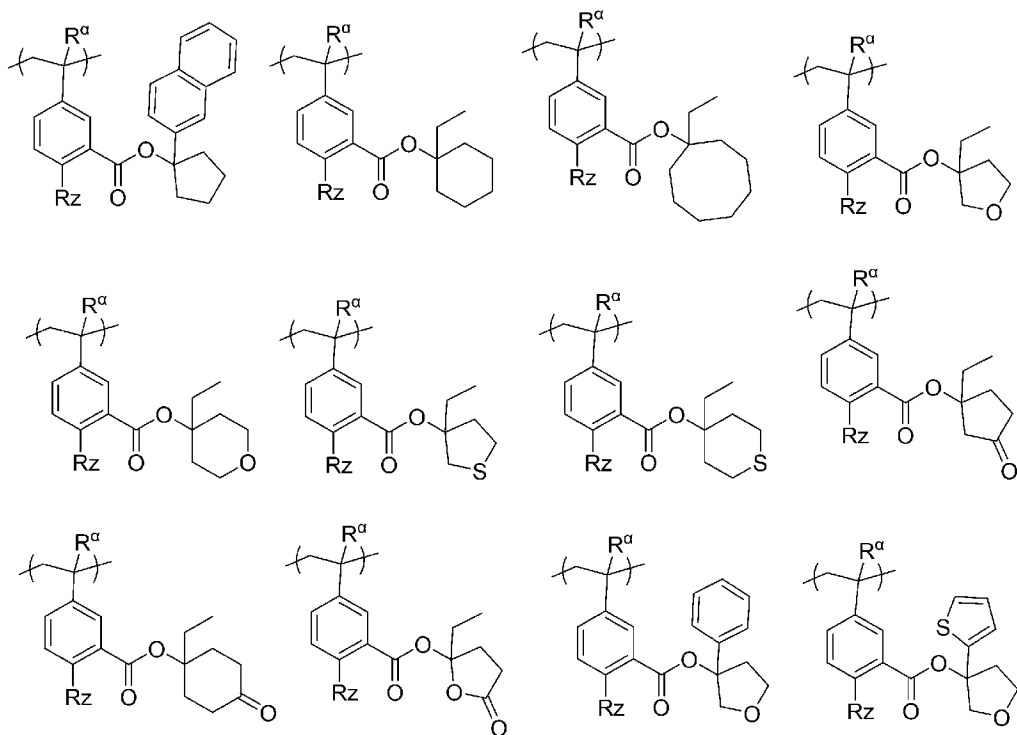
[0205] [化52]



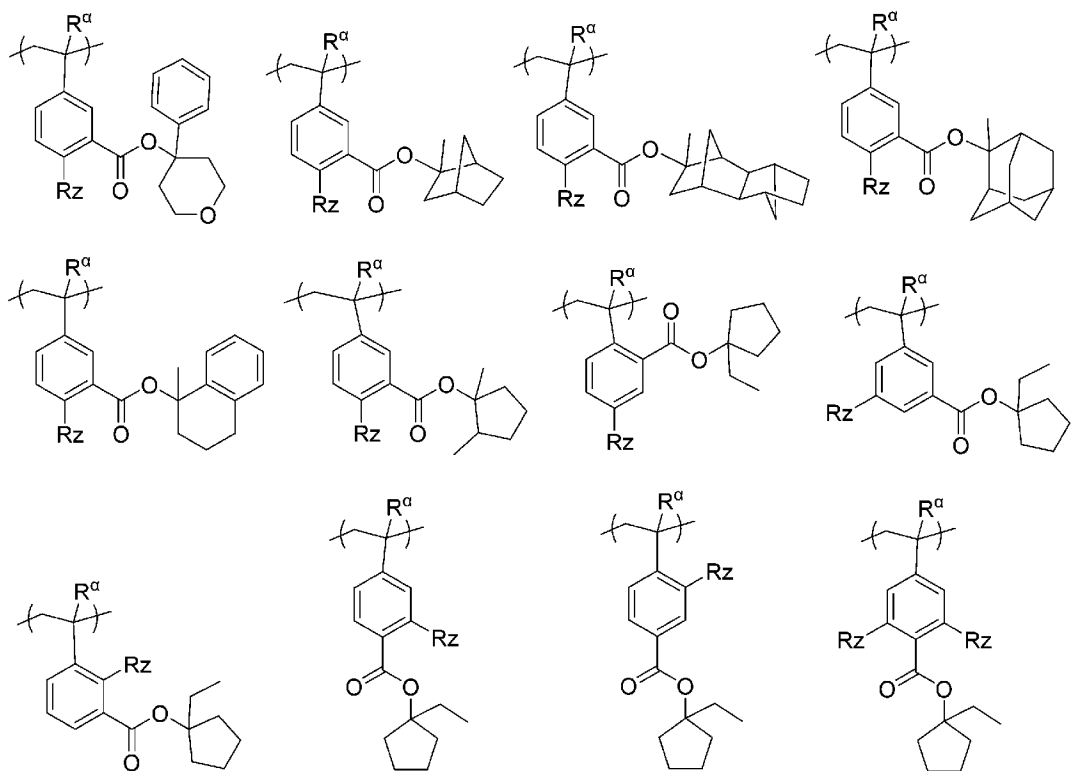
[0206] [化53]



[0207] [化54]

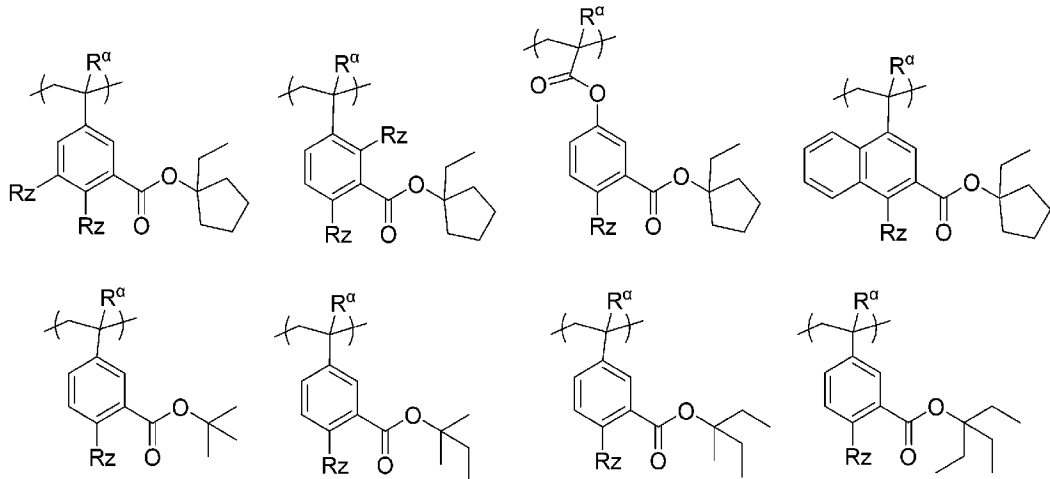


[0208] [化55]

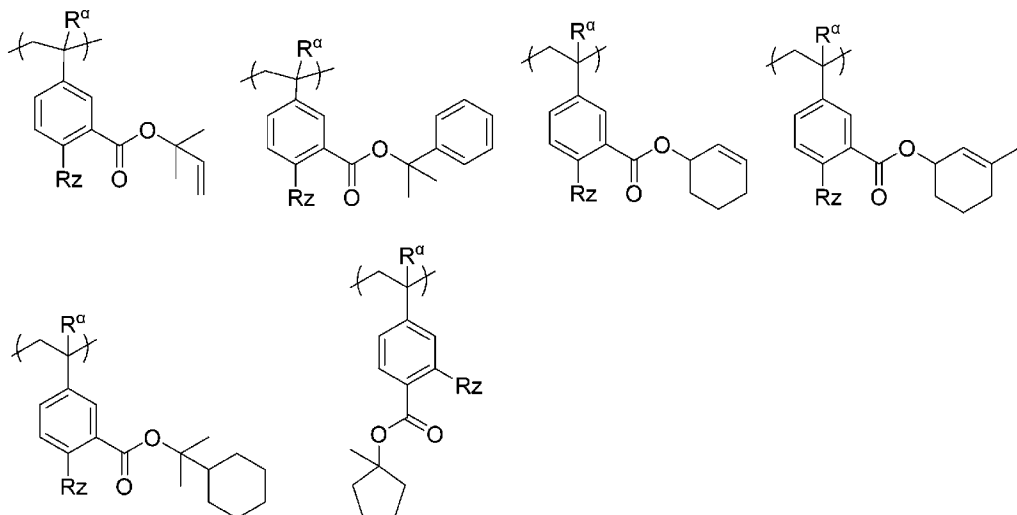


[0209]

[化56]



[0210] [化57]



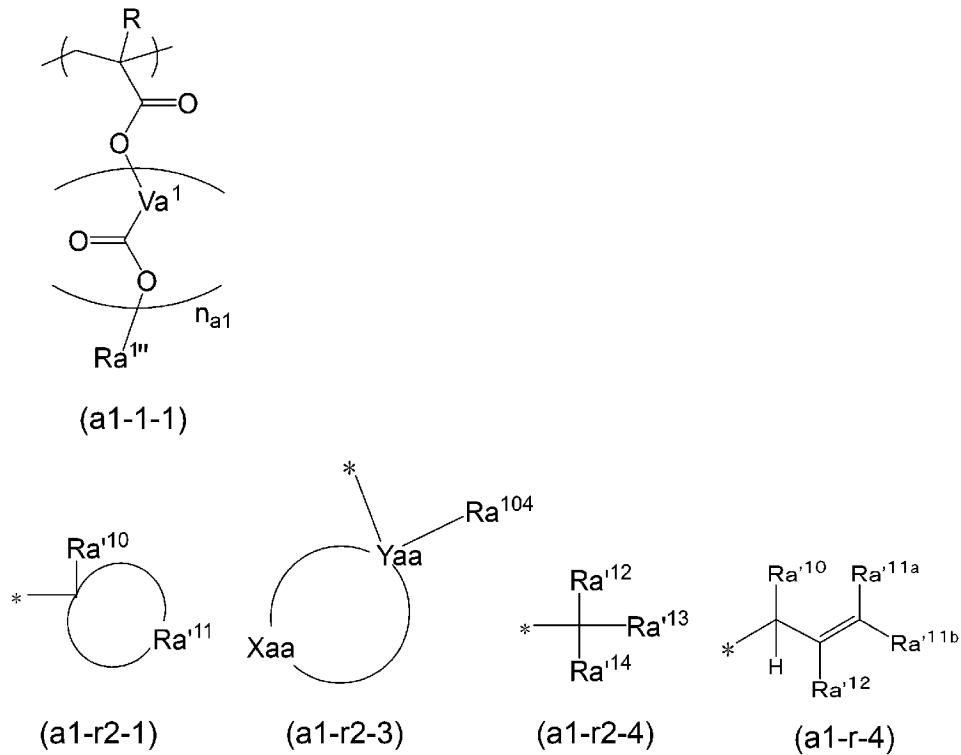
[0211] (A1) 成分が有する構成単位 (a1) は、1種でもよく2種以上でもよい。

構成単位 (a1) としては、電子線やEUVによるリソグラフィーでの特性（感度、形状等）をより高められやすいことから、前記式 (a1-1) で表される構成単位、又は前記式 (a1-3) で表される構成単位がより好ましい。

中でも、EB用又はEUV用において反応性を高められて好適なことから、酸解離性基 (R^{a1} 、 R^{ax01}) が、それぞれ、下記の一般式 (a1-r2-1)、(a1-r2-3)、(a1-r2-4) 又は (a1-r-4) で

表される酸解離性基であることが好ましく、その中でも環式基であるものを選択することが特に好ましい。

[0212] [化58]



[式中、 $Ra^{1''}$ は、一般式 (a1-r2-1)、(a1-r2-3)、(a1-r2-4) 又は (a1-r-4) で表される酸解離性基である。*は結合手を示す。]

[0213] 前記式 (a1-1-1) 中、 R 、 Va^1 及び n_{a1} は、前記式 (a1-1) 中の R 、 Va^1 及び n_{a1} と同様である。

一般式 (a1-r2-1)、(a1-r2-3)、(a1-r2-4) 又は (a1-r-4) で表される酸解離性基についての説明は、上述の通りである。中でも、EB用又はEUV用において反応性を高められて好適なことから、酸解離性基が環式基であるものを選択することが好ましい。

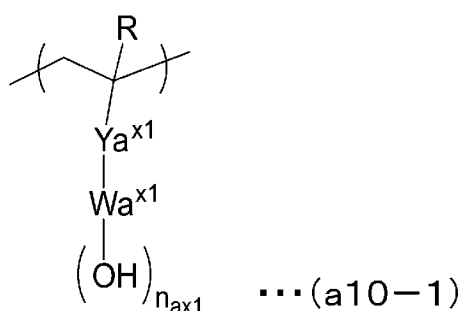
[0214] (A1) 成分中の構成単位 (a1) の割合は、該 (A1) 成分を構成する全構成単位の合計 (100モル%) に対して、20~75モル%が好ましく、25~70モル%がより好ましく、40~60モル%がさらに好ましく、45~55モル%が特に好ましい。

構成単位 (a 1) の割合を、前記の好ましい範囲の下限值以上とすることによって、高感度化及びエッチング耐性が図りやすくなり、且つ、ラフネス及び露光余裕度の向上させやすくなる。一方、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィ特性が良好となる。

[0215] 構成単位 (a 10) について：

構成単位 (a 10) は、下記一般式 (a 10-1) で表される構成単位である。

[0216] [化59]



[式 (a 10-1) 中、R は、炭素原子数 1～5 のアルキル基、炭素原子数 1～5 のハロゲン化アルキル基又は水素原子である。Y a^{x1} は、2 価の連結基又は単結合である。W a^{x1} は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。n_{ax1} は、原子価が許容する限り、1 以上の整数を表す。]

[0217] 前記式 (a 10-1) 中、R は、前記一般式 (a 1-1) 中の R と同じである。

R としては、水素原子、炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 1～5 のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0218] 前記式 (a 10-1) 中、Y a^{x1} は、単結合又は 2 価の連結基である。

前記の化学式中、Y a^{x1} における 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

[0219] ・置換基を有してもよい2価の炭化水素基：

置換基を有してもよい2価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

[0220] ・ ・ 脂肪族炭化水素基

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

[0221] ・ ・ ・ 直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基

該直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数1～10が好ましく、炭素原子数1～6がより好ましく、炭素原子数1～4がさらに好ましく、炭素原子数1～3が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

該分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数2～10が好ましく、炭素原子数3～6がより好ましく、炭素原子数3又は4がさらに好ましく、炭素原子数3が最も好ましい。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH$

(CH_3) CH_2CH_2 —等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数 1～5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0222] 前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素原子数 1～5 のフッ素化アルキル基、カルボニル基等が挙げられる。

[0223] ・ ・ ・ 構造中に環を含む脂肪族炭化水素基

該構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基）、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数 3～20 が好ましく、炭素原子数 3～12 がより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数 3～6 のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数 7～12 のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0224] 環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有してもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロ

ゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

前記置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*－ブチル基、*tert*－ブチル基であることがより好ましい。

前記置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*－プロポキシ基、*iso*－プロポキシ基、*n*－ブトキシ基、*tert*－ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基がさらに好ましい。

前記置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

前記置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。

[0225] ・ ・ 芳香族炭化水素基

該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも 1 つ有する炭化水素基である。

この芳香環は、 $4n + 2$ 個の π 電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でもよいし、多環式でもよい。芳香環の炭素原子数は 5 ～ 30 であることが好ましく、炭素原子数 5 ～ 20 がより好ましく、炭素原子数 6 ～ 15 がさらに好ましく、炭素原子数 6 ～ 12 が特に好ましい。ただし、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げ

られる。

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を2つ除いた基（アリーレン基またはヘテロアリーレン基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を2つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに1つ除いた基）等が挙げられる。前記アリール基またはヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素原子数は、1～4であることが好ましく、炭素原子数1～2であることがより好ましく、炭素原子数1であることが特に好ましい。

[0226] 前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。例えば当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基等が挙げられる。

前記置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることがより好ましい。

前記置換基としてのアルコキシ基、ハロゲン原子およびハロゲン化アルキル基としては、前記環状の脂肪族炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基として例示したものが挙げられる。

[0227] ・ヘテロ原子を含む2価の連結基：

ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ （Hはアルキル基、アシ

ル基等の置換基で置換されていてもよい。) 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ で表される基〔式中、 Y^{21} および Y^{22} はそれぞれ独立して置換基を有してもよい2価の炭化水素基であり、 O は酸素原子であり、 m'' は1～3の整数である。〕等が挙げられる。

前記ヘテロ原子を含む2価の連結基が $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ の場合、その H はアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。該置換基(アルキル基、アシル基等)は、炭素原子数が1～10であることが好ましく、1～8であることがさらに好ましく、1～5であることが特に好ましい。

一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 中、 Y^{21} および Y^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい2価の炭化水素基である。該2価の炭化水素基としては、前記と同様のものが挙げられる。

Y^{21} としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数1～5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

Y^{22} としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素原子数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～3の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。

式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ で表される基において、 m'' は1～3の整数であり、1又は2であることが好ましく、1がより好ましい。

つまり、式 $- [Y^{21} - C(=O) - O]_{m'} - Y^{22} -$ で表される基としては、式 $- Y^{21} - C(=O) - O - Y^{22} -$ で表される基が特に好ましい。なかでも、式 $- (CH_2)_{a'} - C(=O) - O - (CH_2)_{b'} -$ で表される基が好ましい。該式中、 a' は、1～10の整数であり、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。 b' は、1～10の整数であり、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

[0228] $Y^{a \times 1}$ としては、単結合、エステル結合 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せであることが好ましく、単結合、エステル結合 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ がより好ましい。

[0229] 前記式 $(a \ 1 \ 0 - 1)$ 中、 $W^{a \times 1}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。

$W^{a \times 1}$ における芳香族炭化水素基としては、置換基を有してもよい芳香環から $(n_{a \times 1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基が挙げられる。ここでの芳香環は、 $4n + 2$ 個の π 電子をもつ環状共役系であれば特に限定されない。芳香環の炭素原子数は5～30であることが好ましく、炭素原子数5～20がより好ましく、炭素原子数6～15がさらに好ましく、炭素原子数6～12が特に好ましい。該芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

また、 $W^{a \times 1}$ における芳香族炭化水素基としては、2以上の置換基を有してもよい芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から $(n_{a \times 1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基も挙げられる。

上記の中でも、 $W^{a \times 1}$ としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンま

たはビフェニルから $(n_{ax1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基が好ましく、ベンゼン又はナフタレンから $(n_{ax1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基がより好ましく、ベンゼンから $(n_{ax1} + 1)$ 個の水素原子を除いた基がさらに好ましい。

[0230] $W a^{x1}$ における芳香族炭化水素基は、置換基を有してもよく、有していなくてもよい。前記置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。前記置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基としては、 $Y a^{x1}$ における環状の脂環式炭化水素基の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。前記置換基は、炭素原子数 1～5 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1～3 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、エチル基又はメチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。 $W a^{x1}$ における芳香族炭化水素基は、置換基を有していないことが好ましい。

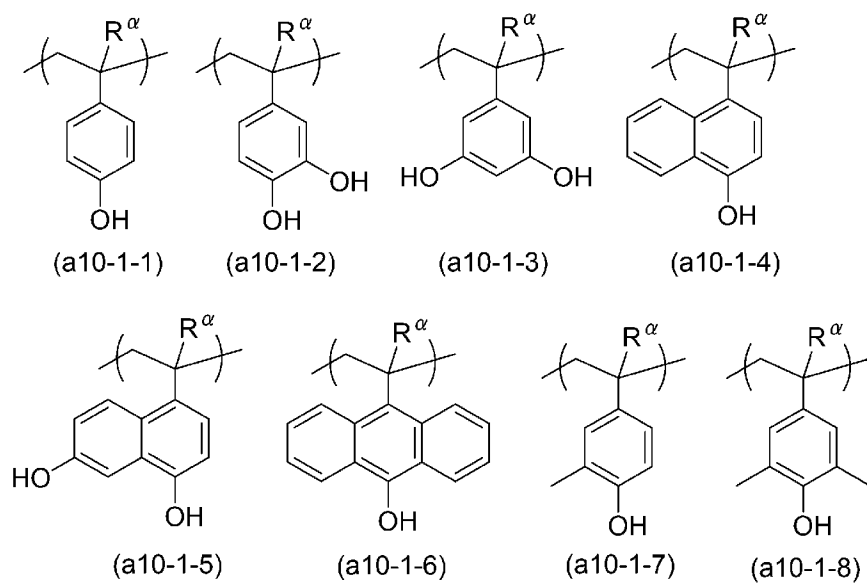
[0231] 前記式 $(a10-1)$ 中、 n_{ax1} は、1 以上の整数であり、1～10 の整数が好ましく、1～5 の整数がより好ましく、1、2 又は 3 がさらに好ましく、1 又は 2 が特に好ましい。

[0232] 以下に、前記式 $(a10-1)$ で表される構成単位 $(a10)$ の具体例を示す。

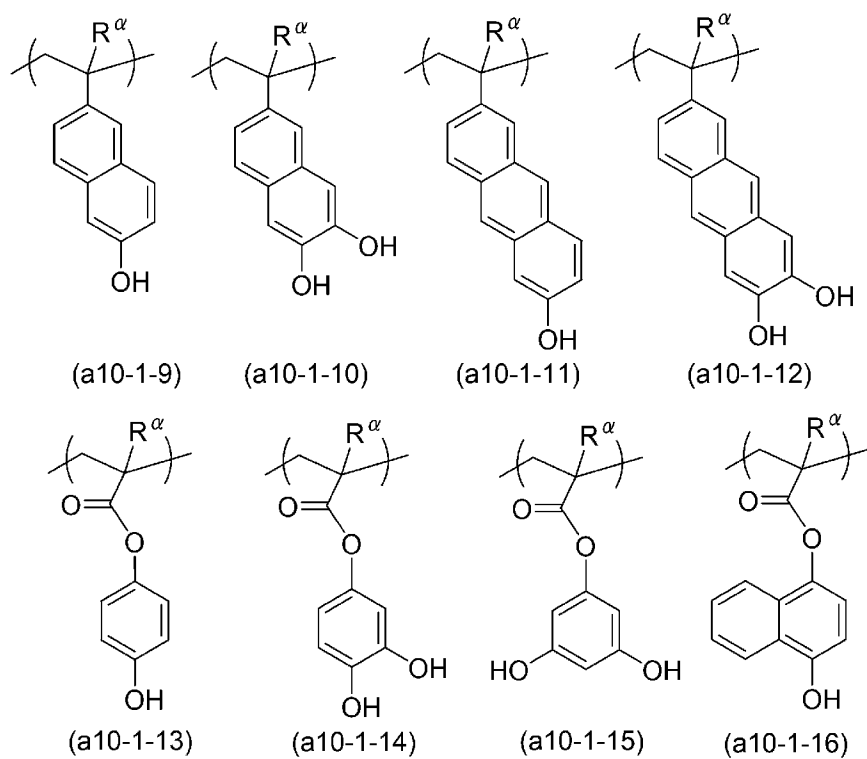
以下の各式中、 R^{α} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

[0233]

[化60]

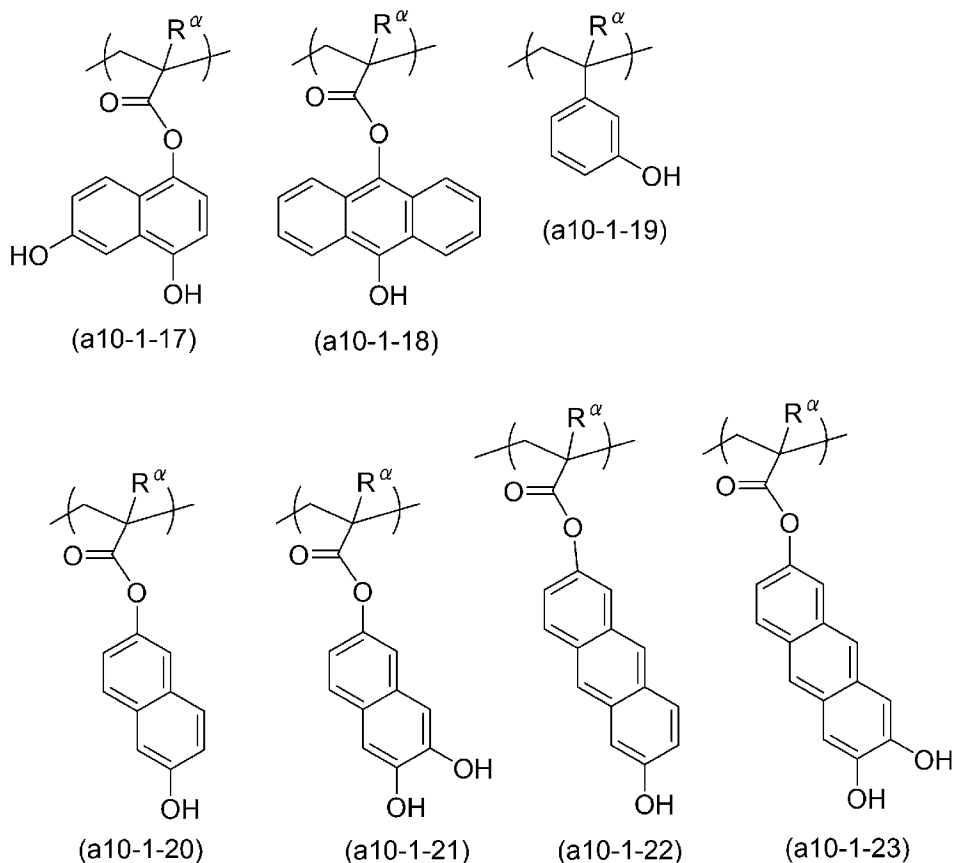


[0234] [化61]



[0235]

[化62]



[0236] (A1) 成分が有し得る構成単位 (a10) は、1種でもよく2種以上でもよい。

(A1) 成分は、構成単位 (a10) を有してもよく、有しなくてもよいが、構成単位 (a10) を有することが好ましい。

(A1) 成分が構成単位 (a10) を有する場合、(A1) 成分中の構成単位 (a10) の割合は、(A1) 成分を構成する全構成単位の合計 (100モル%) に対して、10～60モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましく、15～40モル%がさらに好ましく、25～35モル%が特に好ましい。

構成単位 (a10) の割合を下限値以上とすることにより、感度がより高められやすくなる。一方、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

[0237] 構成単位 (a2) について：

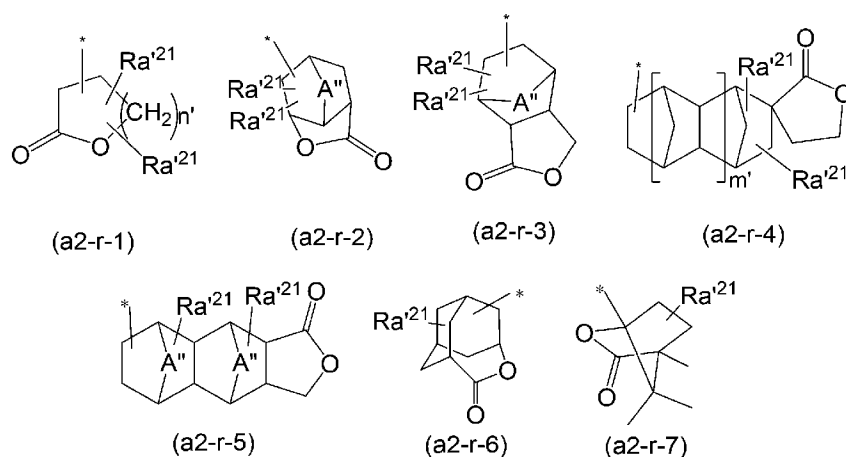
(A1)成分は、さらに、ラクトン含有環式基を含む構成単位(a2)(但し、構成単位(a1)に該当するものを除く)を有するものでもよい。

構成単位(a2)のラクトン含有環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高める上で有効なものである。また、構成単位(a2)を有することで、例えば酸拡散長を適切に調整する、レジスト膜の基板への密着性を高める、現像時の溶解性を適切に調整する等の効果により、リソグラフィー特性等が良好となる。

[0238] 「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に $-O-C(=O)-$ を含む環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

構成単位(a2)におけるラクトン含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)でそれぞれ表される基が挙げられる。

[0239] [化63]



[式中、 Ra'^{21} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、又は、ラクトン含有環式基であり； A'' は酸素原子($-O-$)

もしくは硫黄原子（－S－）を含んでいてもよい炭素原子数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0～2の整数であり、 m' は0または1である。＊は結合手を示す（以下、同様）。]

[0240] 前記一般式（ $a^2 - r - 1$ ）～（ $a^2 - r - 7$ ）中、 $R a'^{21}$ におけるアルキル基としては、炭素原子数1～6のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、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、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

$R a'^{21}$ におけるアルコキシ基としては、炭素原子数1～6のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記 $R a'^{21}$ におけるアルキル基として挙げたアルキル基と酸素原子（－O－）とが連結した基が挙げられる。

$R a'^{21}$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

$R a'^{21}$ におけるハロゲン化アルキル基としては、前記 $R a'^{21}$ におけるアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としては、フッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

[0241] $R a'^{21}$ における－COOR''、－OC(=O)R''において、R''はいずれも水素原子、アルキル基、又は、ラクトン含有環式基である。

R''におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、炭素原子数は1～15が好ましい。

R''が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素原子数1～10であることが好ましく、炭素原子数1～5であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

R''が環状のアルキル基の場合は、炭素原子数3～15であることが好ましく、炭素原子数4～12であることがさらに好ましく、炭素原子数5～1

Oが最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

R''におけるラクトン含有環式基としては、前記一般式 ($a^2 - r - 1$) ~ ($a^2 - r - 7$) でそれぞれ表される基と同様のものが挙げられる。

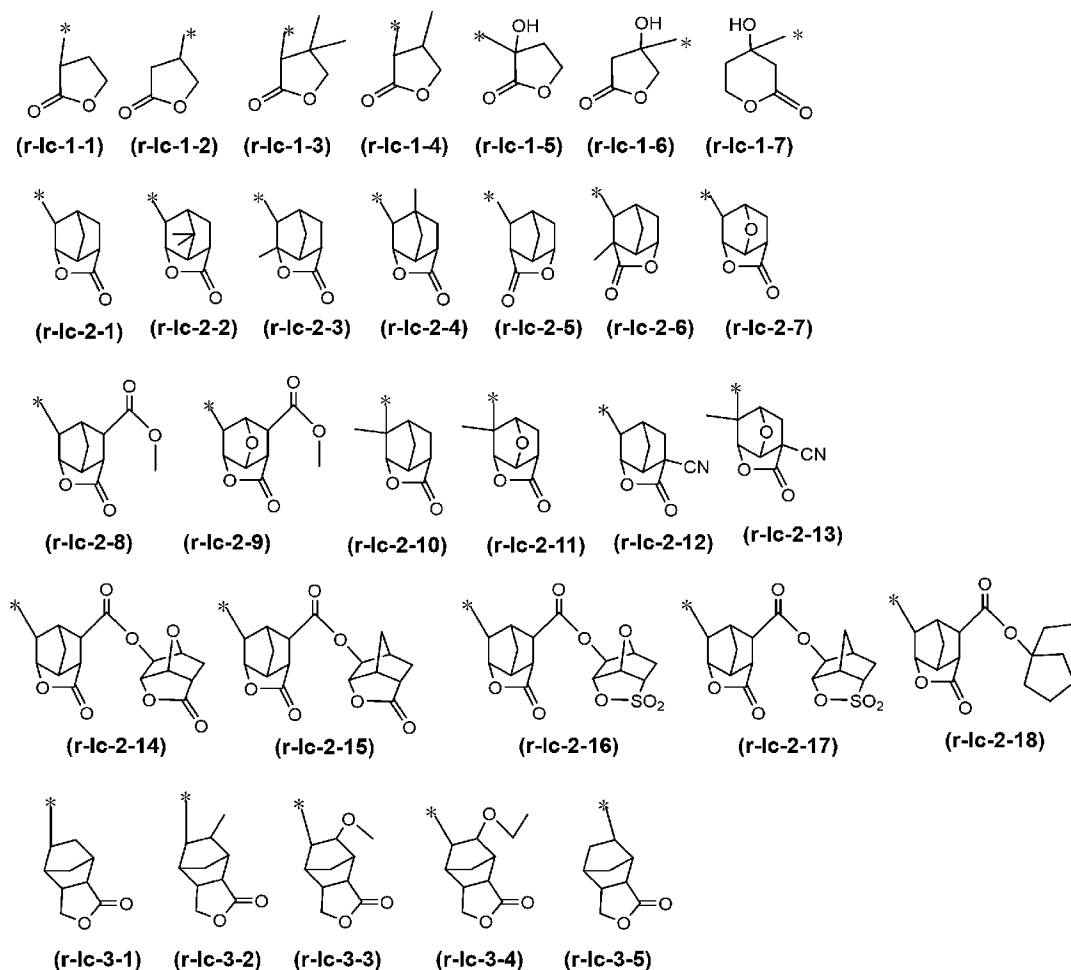
R a' ²¹におけるヒドロキシアルキル基としては、炭素原子数が1~6であるものが好ましく、具体的には、前記R a' ²¹におけるアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。

[0242] R a' ²¹としては、上記の中でも、それぞれ独立に水素原子又はシアノ基であることが好ましい。

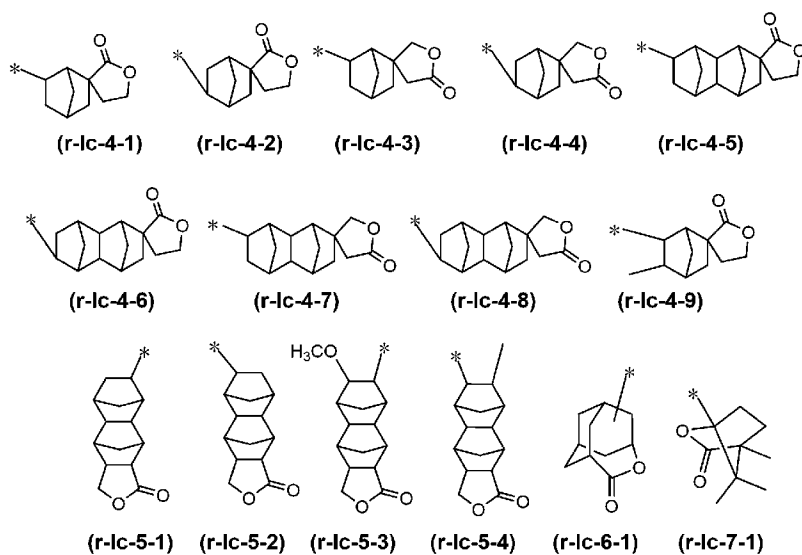
[0243] 前記一般式 ($a^2 - r - 2$)、($a^2 - r - 3$)、($a^2 - r - 5$) 中、A''における炭素原子数1~5のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に-O-または-S-が介在する基が挙げられ、例えば、-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-S-CH₂-、-CH₂-S-CH₂-等が挙げられる。A''としては、炭素原子数1~5のアルキレン基または-O-が好ましく、炭素原子数1~5のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

[0244] 下記に一般式 ($a^2 - r - 1$) ~ ($a^2 - r - 7$) でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。

[0245] [化64]



[0246] [化65]

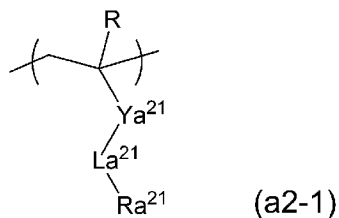


[0247] 構成単位 (a 2) としては、なかでも、 α 位の炭素原子に結合した水素原

子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

かかる構成単位 (a 2) は、下記一般式 (a 2-1) で表される構成単位であることが好ましい。

[0248] [化66]



[式中、Rは水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基である。Y a²¹は単結合または2価の連結基である。L a²¹は—O—、—C O O—、—C O N (R') —、—O C O—、—C O N H C O—又は—C O N H C S—であり、R' は水素原子またはメチル基を示す。ただしL a²¹が—O—の場合、Y a²¹は—C O —にはならない。R a²¹はラクトン含有環式基である。]

[0249] 前記式 (a 2-1) 中、Rは前記と同じである。Rとしては、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

[0250] 前記式 (a 2-1) 中、Y a²¹における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適に挙げられる。

Y a²¹における2価の連結基としては、上記一般式 (a 1 0-1) 中のY a^{x1}における2価の連結基と同様のものが挙げられる。

[0251] Y a²¹としては、単結合、エステル結合 [—C (=O) —O—]、エーテル結合 (—O—)、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せであることが好ましい。

[0252] 前記式 (a 2-1) 中、Y a²¹は、単結合であり、L a²¹は、—C O O—

、又は、 $-\text{OCO}-$ 、であることが好ましい。

[0253] 前記式 (a 2 - 1) 中、 R a^{21} はラクトン含有環式基である。

R a^{21} におけるラクトン含有環式基としてはそれぞれ、前述した一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) でそれぞれ表される基が好適に挙げられる。

[0254] (A 1) 成分が有し得る構成単位 (a 2) は、1 種でもよく 2 種以上でもよい。

(A 1) 成分は、構成単位 (a 2) を有してもよく、有しなくてもよい。

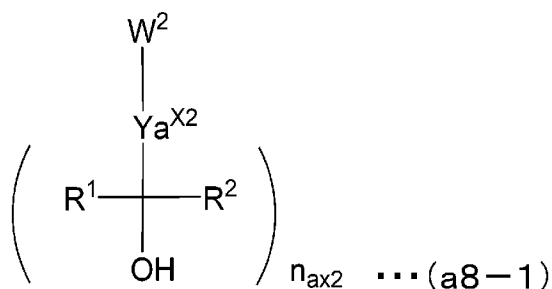
(A 1) 成分が構成単位 (a 2) を有する場合、構成単位 (a 2) の割合は、当該 (A 1) 成分を構成する全構成単位の合計 (100 モル%) に対して、1 ~ 20 モル%であることが好ましく、2 ~ 15 モル%であることがより好ましく、5 ~ 15 モル%であることがさらに好ましい。

構成単位 (a 2) の割合を好ましい下限値以上とすると、前述した効果によって、構成単位 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィー特性が良好となる。

[0255] 構成単位 (a 8) について：

構成単位 (a 8) は、下記一般式 (a 8 - 1) で表される化合物から誘導される構成単位である。

[0256] [化67]



[式中、 W^2 は、重合性基含有基である。 Y a^{x2} は、単結合又は ($n_{ax2} + 1$) 価の連結基である。 Y a^{x2} と W^2 とは縮合環を形成していてもよい。 R^1 は炭素原子数 1 ~ 12 のフッ素化アルキル基である。 R^2 はフッ素原子を有して

もよい炭素原子数 1 ～ 12 の有機基又は水素原子である。 R^2 及び $Y_{a \times 2}$ は、相互に結合して環構造を形成していてもよい。 $n_{a \times 2}$ は、1 ～ 3 の整数である。
。]

[0257] 前記式 (a 8 - 1) 中、 W^2 における重合性基含有基は、上述の式 (a 0 1 - b) 中の W^{01} における重合性基含有基についての説明と同様である。

W^2 における重合性基含有基としては、例えば、化学式： $C(R^{x11})(R^{x12}) = C(R^{x13}) - Y_{a \times 0} -$ で表される基が好適に挙げられる。

この化学式中、 R^{x11} 、 R^{x12} 及び R^{x13} は、それぞれ、水素原子、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基又は炭素原子数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 $Y_{a \times 0}$ は、単結合または 2 価の連結基である。

[0258] $Y_{a \times 2}$ と W^2 とが形成する縮合環としては、 W^2 部位の重合性基と $Y_{a \times 2}$ とが形成する縮合環、 W^2 部位の重合性基以外の他の基と $Y_{a \times 2}$ とが形成する縮合環が挙げられる。

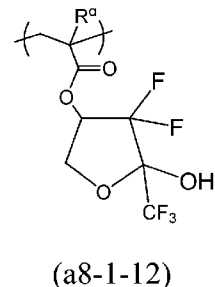
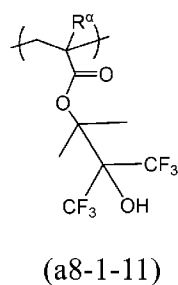
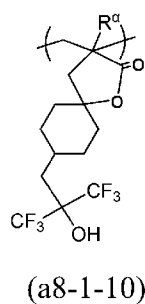
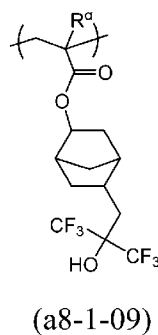
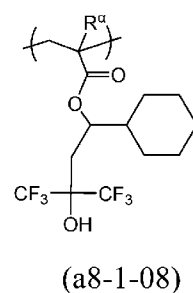
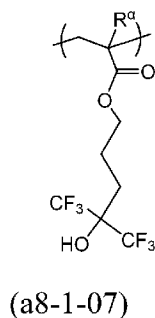
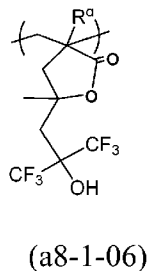
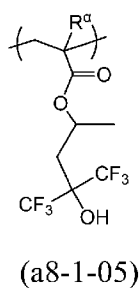
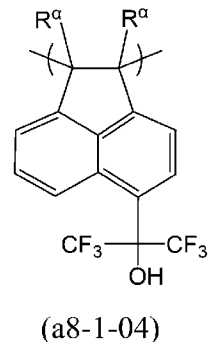
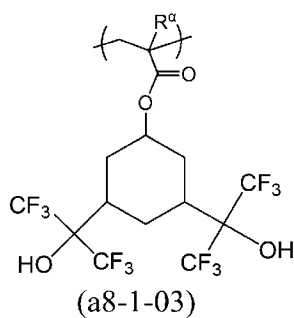
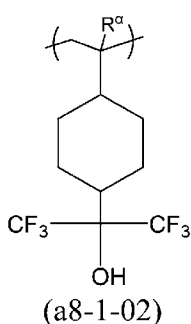
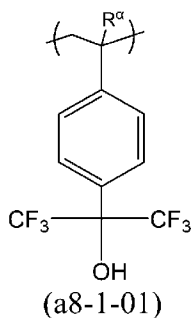
$Y_{a \times 2}$ と W^2 とが形成する縮合環は、置換基を有してもよい。

[0259] 以下に、構成単位 (a 8) の具体例を示す。

下記の式中、 R^α は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。
。

[0260]

[化68]



[0261] 上記例示の中でも、構成単位（a 8）は、化学式（a 8－1－0 1）～（a 8－1－0 4）、（a 8－1－0 6）、（a 8－1－0 8）、（a 8－1－0 9）、及び、（a 8－1－1 0）でそれぞれ表される構成単位からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、化学式（a 8－1－0 1）～（a 8－1－0 4）、（a 8－1－0 9）でそれぞれ表される構成単位からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0262] （A 1）成分が有し得る構成単位（a 8）は、1種でもよく2種以上でもよい。

（A 1）成分は、構成単位（a 8）を有してもよく、有しなくてもよい。

（A 1）成分が構成単位（a 8）を有する場合、（A 1）成分における構

成単位（a 8）の割合は、当該（A 1）成分を構成する全構成単位の合計（100モル%）に対して、30モル%以下であることが好ましく、0～20モル%であることがより好ましく、0～10モル%であることがさらに好ましい。

[0263] レジスト組成物が基材成分として含有する（A 1）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0264] 本実施形態のレジスト組成物において、（A 1）成分は、上述の構成単位（a 0 1）と構成単位（a 0 2）とを有する樹脂成分であり、上述の構成単位（a 0 1）と構成単位（a 0 2）とを有する共重合体を含むものが好ましく、上述の構成単位（a 0 1）と構成単位（a 0 2）と構成単位（a 1）と構成単位（a 1 0）とを有する共重合体を含むものがより好ましく、上述の構成単位（a 0 1）と構成単位（a 0 2）と構成単位（a 1）と構成単位（a 1 0）とからなる共重合体を含むものが特に好ましい。

[0265] 構成単位（a 0 1）と構成単位（a 0 2）と構成単位（a 1）と構成単位（a 1 0）とを有する共重合体において、

構成単位（a 0 1）の割合は、該共重合体を構成する全構成単位の合計（100モル%）に対して、2～30モル%が好ましく、5～25モル%がより好ましく、10～20モル%がさらに好ましく；

構成単位（a 0 2）の割合は、該共重合体を構成する全構成単位の合計（100モル%）に対して、1～15モル%が好ましく、1～10モル%がより好ましく、2～8モル%がさらに好ましく；

構成単位（a 1）の割合は、該共重合体を構成する全構成単位の合計（100モル%）に対して、25～70モル%が好ましく、40～60モル%がより好ましく、45～55モル%がさらに好ましく；

構成単位（a 1 0）の割合は、該共重合体を構成する全構成単位の合計（100モル%）に対して、10～50モル%が好ましく、15～40モル%がより好ましく、25～35モル%がさらに好ましい。

但し、構成単位（a 0 1）と構成単位（a 0 2）と構成単位（a 1）と構

成単位（a 1 0）との割合の合計は、1 0 0モル%を超えない。

[0266] 構成単位（a 0 1）と構成単位（a 0 2）との合計の割合は、該共重合体を構成する全構成単位の合計（1 0 0モル%）に対して、3～4 5モル%が好ましく、6～3 5モル%がより好ましく、1 2～2 8モル%がさらに好ましい。

[0267] 構成単位（a 0 1）及び構成単位（a 0 2）において、式（a 0 1－b）及び式（a 0 2－d）中の X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。ヨウ素原子の数が多くなるほど、高感度化が図りやすくなる。加えて、ヨウ素原子の効果により、露光量が少ない領域でパターンプリッジの低減化、露光量が多い領域でパターン倒れの低減化が図られて、プロセスマージンが広がりやすくなる。構成単位（a 0 1）及び構成単位（a 0 2）におけるヨウ素原子の合計の個数は、2個以上が好ましく、3個以上がより好ましく、4～5個が特に好ましい。

また、式（a 0 1－b）及び式（a 0 2－d）中の X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうち、 M^{m+} に、ヨウ素原子が含まれていることが好ましい。

[0268] 構成単位（a 0 1）と構成単位（a 0 2）との比率は、構成単位（a 0 1）／構成単位（a 0 2）、で表されるモル比として、6 0／4 0～9 0／1 0が好ましく、6 5／3 5～8 5／1 5がより好ましく、7 0／3 0～8 0／2 0がさらに好ましい。

かかるモル比が、前記の好ましい範囲の下限值以上であると、レジストパターンを形成する際の感度がより向上する。一方、前記の好ましい範囲の上限值以下であると、パターンのラフネス低減等のリソグラフィー特性がより向上する。

[0269] （A 1）成分の重量平均分子量（ M_w ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算基準）は、特に限定されるものではなく、1 0 0 0～5 0 0 0 0が好ましく、2 0 0 0～3 0 0 0 0がより好ましく、3 0 0 0～2 0 0 0 0がさらに好ましい。

（A 1）成分の M_w がこの範囲の好ましい上限値以下であると、レジスト

として用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の好ましい下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

(A 1) 成分の分散度 (M_w/M_n) は、特に限定されず、1.0~4.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.0~2.0が特に好ましい。なお、 M_n は数平均分子量を示す。

[0270] ・ (A 2) 成分について

本実施形態のレジスト組成物は、(A) 成分として、前記 (A 1) 成分に該当しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分（以下「(A 2) 成分」という。）を併用してもよい。

(A 2) 成分としては、特に限定されず、化学増幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のものから任意に選択して用いばよい。

(A 2) 成分は、高分子化合物又は低分子化合物の1種を単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0271] (A) 成分中の (A 1) 成分の割合は、(A) 成分の総質量に対し、25質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、75質量%以上がさらに好ましく、100質量%であってもよい。該割合が25質量%以上であると、高感度化や解像性、ラフネス低減などの種々のリソグラフィー特性に優れたレジストパターンが形成されやすくなり、加えて、プロセスマージンも広がりやすくなる。

[0272] 本実施形態のレジスト組成物中、(A) 成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

[0273] <その他成分>

本実施形態のレジスト組成物は、上述した (A) 成分に加え、その他成分をさらに含有してもよい。その他成分としては、例えば以下に示す (B) 成分、(D) 成分、(E) 成分、(F) 成分、(S) 成分などが挙げられる。

[0274] <<酸発生剤成分 (B)>>

本実施形態のレジスト組成物は、さらに、露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）（（Ｂ）成分）を含有してもよい。

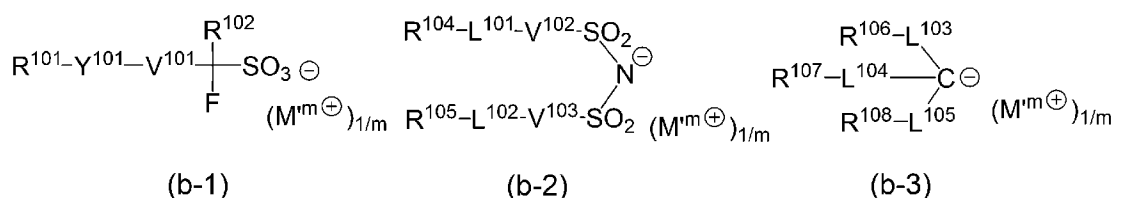
（Ｂ）成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として提案されているものを用いることができる。

このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤；ビスアルキル又はビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤；ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。

（Ｂ）成分の含有形態としては、化合物の形態でもよく、露光により酸を発生する構成単位として上記構成単位（a 0 1）のように、もしくは上記構成単位（a 0 1）に加えてさらに基材成分に組み込まれた形態でもよく、又はこれらの両方の形態でもよい。

[0275] オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式（b-1）で表される化合物（以下「（b-1）成分」ともいう）、一般式（b-2）で表される化合物（以下「（b-2）成分」ともいう）又は一般式（b-3）で表される化合物（以下「（b-3）成分」ともいう）が挙げられる。

[0276] [化69]



[式中、 R^{101} 及び $\text{R}^{104} \sim \text{R}^{108}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。 R^{104} と R^{105} とは相互に結合して環構造を形成していてもよい。 R^{102} は、炭素数1～5のフッ素化アルキル基又はフッ素原子である。 Y^{101} は、酸素原子を含む2価の連結基又は単結

合である。 $V^{101} \sim V^{103}$ は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。ただし、 Y^{101} 及び V^{101} は、同時に単結合になることはない。 $L^{101} \sim L^{102}$ は、それぞれ独立に、単結合又は酸素原子である。 $L^{103} \sim L^{105}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ である。 m は1以上の整数であって、 M'^{m+} は m 価のオニウムカチオンである。
。]

[0277] {アニオン部}

・ (b-1) 成分におけるアニオン

式 (b-1) 中、 R^{101} は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。

[0278] 置換基を有してもよい環式基：

該環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。また、脂肪族炭化水素基は、飽和であることが好ましい。

[0279] R^{101} における芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素原子数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～10が最も好ましい。但し、該炭素原子数には、置換基における炭素原子数を含まないものとする。

R^{101} における芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビフェニル、又はこれらの芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環などが挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

R^{101} における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香環から水素原子を1つ除いた基（アリール基：例えば、フェニル基、ナフチル基など）、

前記芳香環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基など）等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素原子数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

[0280] R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が挙げられる。

この構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を1個除いた基）、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

前記脂環式炭化水素基は、炭素原子数が3～20であることが好ましく、3～12であることがより好ましい。

前記脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素原子数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素原子数7～30のものが好ましい。中でも、該ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンがより好ましい。

[0281] なかでも、 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を1つ以上除いた基が好ましく、ポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基がより好ましく、アダ

マンチル基、ノルボルニル基がさらに好ましく、アダマンチル基が特に好ましい。

[0282] 脂環式炭化水素基に結合してもよい、直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が1～10であることが好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が最も好ましい。直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

脂環式炭化水素基に結合してもよい、分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が2～10であることが好ましく、3～6がより好ましく、3又は4がさらに好ましく、3が最も好ましい。分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0283] また、 R^{101} における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよい。具体的には、上記一般式 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式 $(b5-r-1) \sim (b5-r-4)$ でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基、その他上記化学式 $(r-hr-1) \sim (r-hr-16)$ でそれぞれ表される複素環式基が

挙げられる。式中*は、式 (b-1) 中の Y¹⁰¹ に結合する結合手を表す。

[0284] R¹⁰¹ の環式基における置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

置換基としてのアルキル基としては、炭素原子数 1～5 のアルキル基が好ましい。

置換基としてのアルコキシ基としては、炭素原子数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i s o-プロポキシ基、n-ブトキシ基、t e r t-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

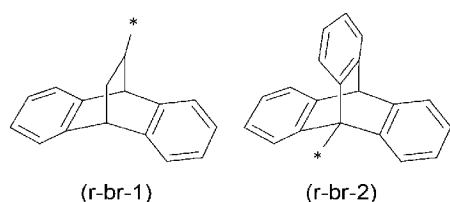
置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素原子数 1～5 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t e r t-ブチル基等の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

置換基としてのカルボニル基は、環状の炭化水素基を構成するメチレン基 (—CH₂—) を置換する基である。

[0285] R¹⁰¹ における環状の炭化水素基は、脂肪族炭化水素環と芳香環とが縮合した縮合環を含む縮合環式基であってもよい。前記縮合環としては、例えば、架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンに、1 個以上の芳香環が縮合したもの等が挙げられる。前記架橋環系ポリシクロアルカンの具体例としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン (ノルボルナン)、ビシクロ [2. 2. 2] オクタン等のビシクロアルカンが挙げられる。前記縮合環式としては、ビシクロアルカンに 2 個又は 3 個の芳香環が縮合した縮合環を含む基が好ましく、ビシクロ [2. 2. 2] オクタンに 2 個又は 3 個の芳香環が縮合した縮合環を含む基がより好ましい。R¹⁰¹ における縮合環式基の具体例としては、下記式 (r-b r-1) ～ (r-b r-2) で表される基が挙げら

れる。式中*は、式（b-1）中の Y^{101} に結合する結合手を表す。

[0286] [化70]



[0287] R^{101} における縮合環式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、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基等が挙げられる。

前記縮合環式基の置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基は、上記 R^{101} における環式基の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記縮合環式基の置換基としての芳香族炭化水素基としては、芳香環から水素原子を1つ除いた基（アリール基：例えば、フェニル基、ナフチル基など）、前記芳香環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）、上記式（r-hr-1）～（r-hr-6）でそれぞれ表される複素環式基等が挙げられる。

前記縮合環式基の置換基としての脂環式炭化水素基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；前記一般式（a2-r-1）～（a2-r-7）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；前記一般式（b5-r-1）～（b5-r-4）でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基；前記式（r-hr-7）～（r-hr-16）でそれぞれ表される複素環式基等が挙げられる。

[0288] 置換基を有してもよい鎖状のアルキル基：

R^{101} の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状のアルキル基としては、炭素原子数が1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～10が最も好ましい。

分岐鎖状のアルキル基としては、炭素原子数が3～20であることが好ましく、3～15であることがより好ましく、3～10が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

[0289] 置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基：

R^{101} の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素原子数が2～10であることが好ましく、2～5がより好ましく、2～4がさらに好ましく、3が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブテニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、プロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

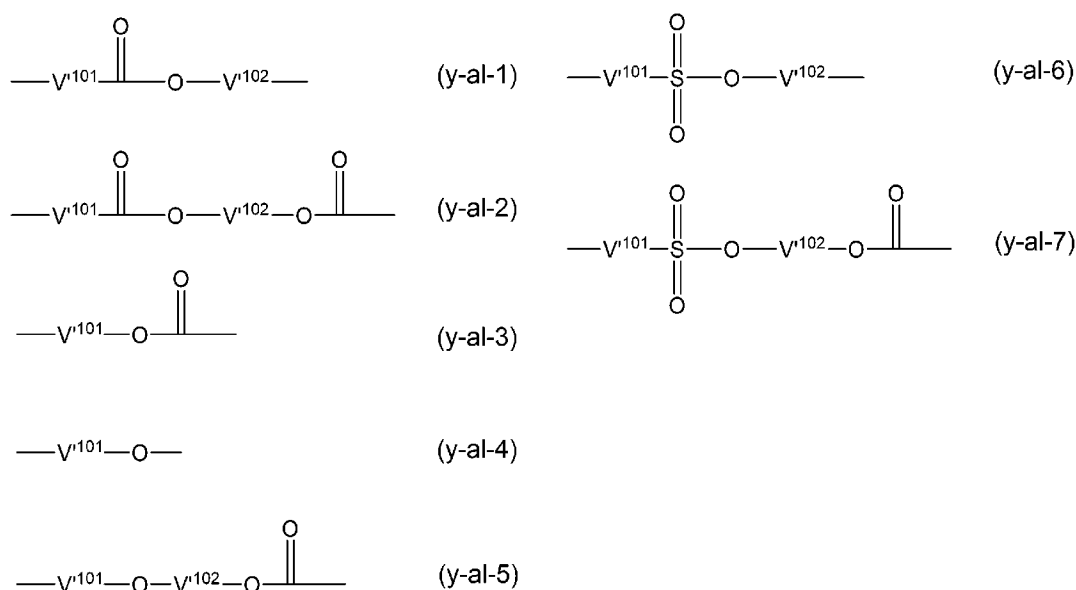
[0290] R^{101} の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記 R^{101} における環式基等が挙げられる。

[0291] 式(b-1)中、 Y^{101} は、単結合または酸素原子を含む2価の連結基である。

Y^{101} が酸素原子を含む2価の連結基である場合、該 Y^{101} は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、例えば炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む2価の連結基としては、例えば下記一般式（ $y-a1-1$ ）～（ $y-a1-7$ ）でそれぞれ表される連結基が挙げられる。なお、下記一般式（ $y-a1-1$ ）～（ $y-a1-7$ ）において、上記式（ $b-1$ ）中の R^{101} と結合するのが、下記一般式（ $y-a1-1$ ）～（ $y-a1-7$ ）中の V'^{101} である。

[0292] [化71]



[式中、 V'^{101} は単結合または炭素原子数1～5のアルキレン基であり、 V'^{102} は炭素原子数1～30の2価の飽和炭化水素基である。]

[0293] V'^{102} における2価の飽和炭化水素基は、炭素原子数1～30のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数1～10のアルキレン基であることがより好ましく、炭素原子数1～5のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0294] V'^{101} および V'^{102} におけるアルキレン基としては、直鎖状のアルキレン基でもよく分岐鎖状のアルキレン基でもよく、直鎖状のアルキレン基が好ましい。

V'^{101} および V'^{102} におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$; $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-CH_2CH_2-]$; $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（*n*-プロピレン基） $[-CH_2CH_2CH_2-]$; $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2-]$; $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ 等が挙げられる。

また、 V'^{101} 又は V'^{102} における前記アルキレン基における一部のメチレン基が、炭素原子数5～10の2価の脂肪族環式基で置換されていてもよい。当該脂肪族環式基は、前記式（a1-r-1）中の Ra'^3 の環状の脂肪族炭化水素基（単環式の脂肪族炭化水素基、多環式の脂肪族炭化水素基）から水素原子をさらに1つ除いた2価の基が好ましく、シクロヘキシレン基、1,5-アダマンチレン基または2,6-アダマンチレン基がより好ましい。

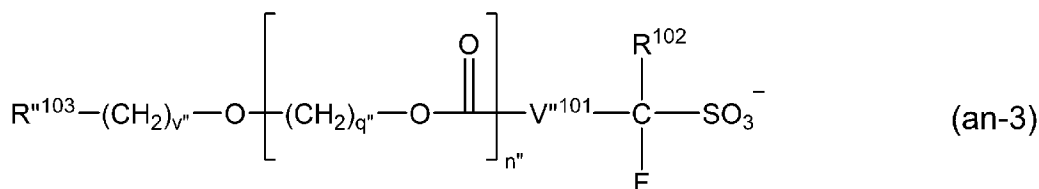
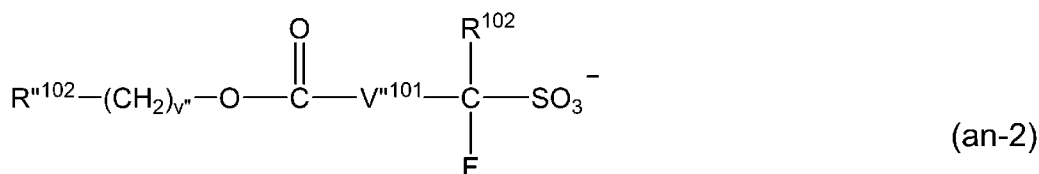
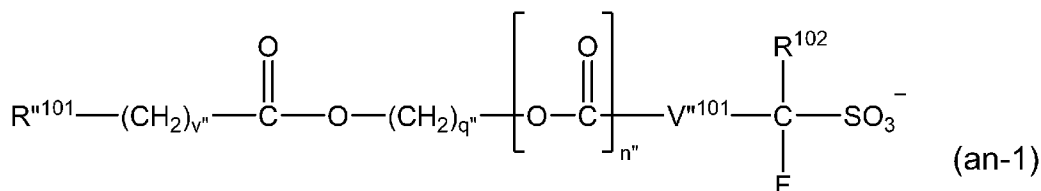
[0295] 式（b-1）中、 V^{101} は、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。なかでも、 V^{101} は、単結合、又は炭素原子数1～4の直鎖状のフッ素化アルキレン基であることが好ましい。

[0296] 式（b-1）中、 R^{102} は、フッ素原子又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基である。 R^{102} は、フッ素原子または炭素原子数1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

[0297] 前記式（b-1）で表されるアニオン部の具体例としては、例えば、 Y^{101} が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフル

オロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ； Y^{101} が酸素原子を含む2価の連結基である場合、下記式（an-1）～（an-3）のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

[0298] [化72]



[式中、 R^{101} は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、上記の化学式（r-hr-1）～（r-hr-16）でそれぞれ表される1価の複素環式基、前記式（r-br-1）又（r-br-2）で表される縮合環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい芳香族環式基である。 R^{102} は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、前記式（r-br-1）又（r-br-2）で表される縮合環式基、前記一般式（a2-r-1）、（a2-r-3）～（a2-r-7）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は前記一般式（b5-r-1）～（b5-r-4）でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基である。 R^{103} は、置換基を有してもよい芳香族環式基、置換基を有してもよい脂肪族環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。 V^{101} は、単結合、炭素原子数1～4のアルキレン基、又は炭素原子数1～4のフッ素化アルキレン基である。 R^{102} は、フッ素原子又は炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基である。 v'' はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 q'' はそれぞれ独立に0～20の整数であり

、 n'' は0または1である。]

[0299] R''^{101} 、 R''^{102} および R''^{103} の置換基を有してもよい脂肪族環式基は、前記式 (b-1) 中の R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、前記式 (b-1) 中の R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0300] R''^{101} および R''^{103} における置換基を有してもよい芳香族環式基は、前記式 (b-1) 中の R^{101} における環状の炭化水素基における芳香族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、前記式 (b-1) 中の R^{101} における該芳香族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0301] R''^{101} における置換基を有してもよい鎖状のアルキル基は、前記式 (b-1) 中の R^{101} における鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。

R''^{103} における置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基は、前記式 (b-1) 中の R^{101} における鎖状のアルケニル基として例示した基であることが好ましい。

[0302] ・ (b-2) 成分におけるアニオン

式 (b-2) 中、 R^{104} 、 R^{105} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる。ただし、 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。

R^{104} 、 R^{105} は、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

該鎖状のアルキル基の炭素原子数は、1～10であることが好ましく、より好ましくは炭素原子数1～7、さらに好ましくは炭素原子数1～3である

。R¹⁰⁴、R¹⁰⁵の鎖状のアルキル基の炭素原子数は、上記炭素原子数の範囲内において、レジスト用溶剤への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。また、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また、250nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するため好ましい。前記鎖状のアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。

式(b-2)中、V¹⁰²、V¹⁰³は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、式(b-1)中のV¹⁰¹と同様のものが挙げられる。

式(b-2)中、L¹⁰¹、L¹⁰²は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

[0303] ・ (b-3) 成分におけるアニオン

式(b-3)中、R¹⁰⁶～R¹⁰⁸は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式(b-1)中のR¹⁰¹と同様のものが挙げられる。

式(b-3)中、L¹⁰³～L¹⁰⁵は、それぞれ独立に、単結合、-CO-又は-SO₂-である。

[0304] 上記の中でも、(B)成分のアニオン部としては、(b-1)成分におけるアニオンが好ましく、前記式(a n-1)で表されるアニオンがより好ましい。

[0305] {カチオン部}

前記の式(b-1)、式(b-2)、式(b-3)中、M'^{m+}は、m価のオニウムカチオンを表す。m及びM'^{m+}は、前記一般式(a 01-b)中のm及びM^{m+}と同様である。

この中でも、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが好ましい。
mは、1以上の整数である。

[0306] 上記の中でも、(B)成分のカチオン部としては、スルホニウムカチオンが好ましく、前記式(c a - 1) ~ (c a - 3)でそれぞれ表されるカチオンがより好ましく、前記式(c a - 1)で表されるカチオンが更に好ましく、前記式(c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 87)でそれぞれ表されるカチオンが特に好ましい。

[0307] 本実施形態のレジスト組成物において、(B)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

レジスト組成物中、(B)成分の含有量は、(A1)成分100質量部に対して、50質量部未満が好ましく、0~40質量部がより好ましく、0~30質量部がさらに好ましく、0~20質量部がさらに好ましい。

(B)成分の含有量を、前記の好ましい範囲とすることで、パターン形成が十分に行われる。また、レジスト組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際、均一な溶液が得られやすく、レジスト組成物としての保存安定性が良好となるため好ましい。

[0308] <<塩基成分(D)>>

本実施形態のレジスト組成物は、(A)成分に加えて、さらに、露光により発生する酸をトラップ(すなわち、酸の拡散を制御)する塩基成分((D)成分)を含有してもよい。(D)成分は、レジスト組成物において露光により発生する酸をトラップするクエンチャー(酸拡散制御剤)として作用するものである。

(D)成分としては、例えば、露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基(D1)(以下「(D1)成分」という。)、該(D1)成分に該当しない含窒素有機化合物(D2)(以下「(D2)成分」という。)等が挙げられる。これらの中でも、高感度化、ラフネス低減、塗布欠陥の発生の抑制の特性をいずれも高められやすいことから、光崩壊性塩基((D1)成分)が好ましい。後述の(D1)成分として例示される化合物は、他の化

合物との組み合わせによっては、上述の酸発生剤成分（（Ｂ）成分）として用いられる場合がある。

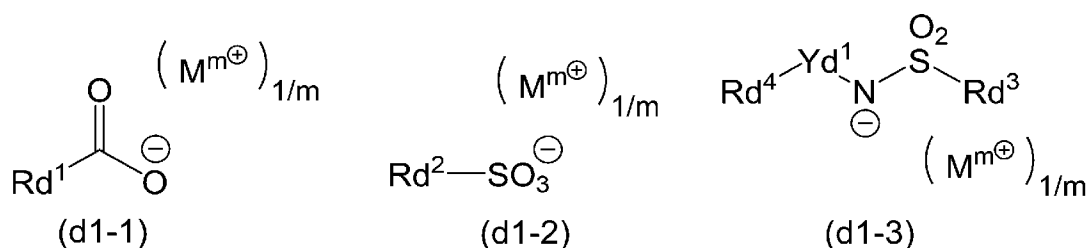
[0309] ・（Ｄ１）成分について

（Ｄ１）成分を含有するレジスト組成物とすることで、レジストパターンを形成する際に、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストをより向上させることができる。

（Ｄ１）成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式（ｄ１－１）で表される化合物（以下「（ｄ１－１）成分」という。）、下記一般式（ｄ１－２）で表される化合物（以下「（ｄ１－２）成分」という。）及び下記一般式（ｄ１－３）で表される化合物（以下「（ｄ１－３）成分」という。）からなる群より選ばれる１種以上の化合物が好ましい。

（ｄ１－１）～（ｄ１－３）成分は、レジスト膜の露光部においては分解して酸拡散制御性（塩基性）を失うためクエンチャーとして作用せず、レジスト膜の未露光部においてクエンチャーとして作用する。

[0310] [化73]



[式中、 $\text{Rd}^1 \sim \text{Rd}^4$ は置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。但し、式（ｄ１－２）中の Rd^2 における、 S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。 Yd^1 は単結合又は２価の連結基である。 m は１以上の整数であって、 M^{m+} はそれぞれ独立に m 価の有機カチオンである。]

[0311] {（ｄ１－１）成分}

・ ・ アニオン部

式 (d 1 - 1) 中、 R^{d1} は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ前記 R'^{201} と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、 R^{d1} としては、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい脂肪族環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基が好ましい。これらの基が有していてもよい置換基としては、水酸基、オキソ基、アルキル基、アリール基、フッ素原子、フッ素化アルキル基、上記一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、エーテル結合、エステル結合、またはこれらの組み合わせが挙げられる。エーテル結合やエステル結合を置換基として含む場合、アルキレン基を介していてもよく、この場合の置換基としては、上記式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 5) でそれぞれ表される連結基が好ましい。なお、 R^{d1} における芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、又は鎖状のアルキル基が、置換基として、上記一般式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 7) でそれぞれ表される連結基を有する場合、上記一般式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 7) において、式 (d 1 - 1) 中の R^{d1} における芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、又は鎖状のアルキル基を構成する炭素原子に結合するのが、上記一般式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 7) 中の V'^{101} である。

前記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビスクロオクタン骨格を含む多環構造（ビスクロオクタン骨格とこれ以外の環構造とからなる多環構造）が好適に挙げられる。

前記脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

前記鎖状のアルキル基としては、炭素原子数が 1 ~ 10 であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基； 1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプ

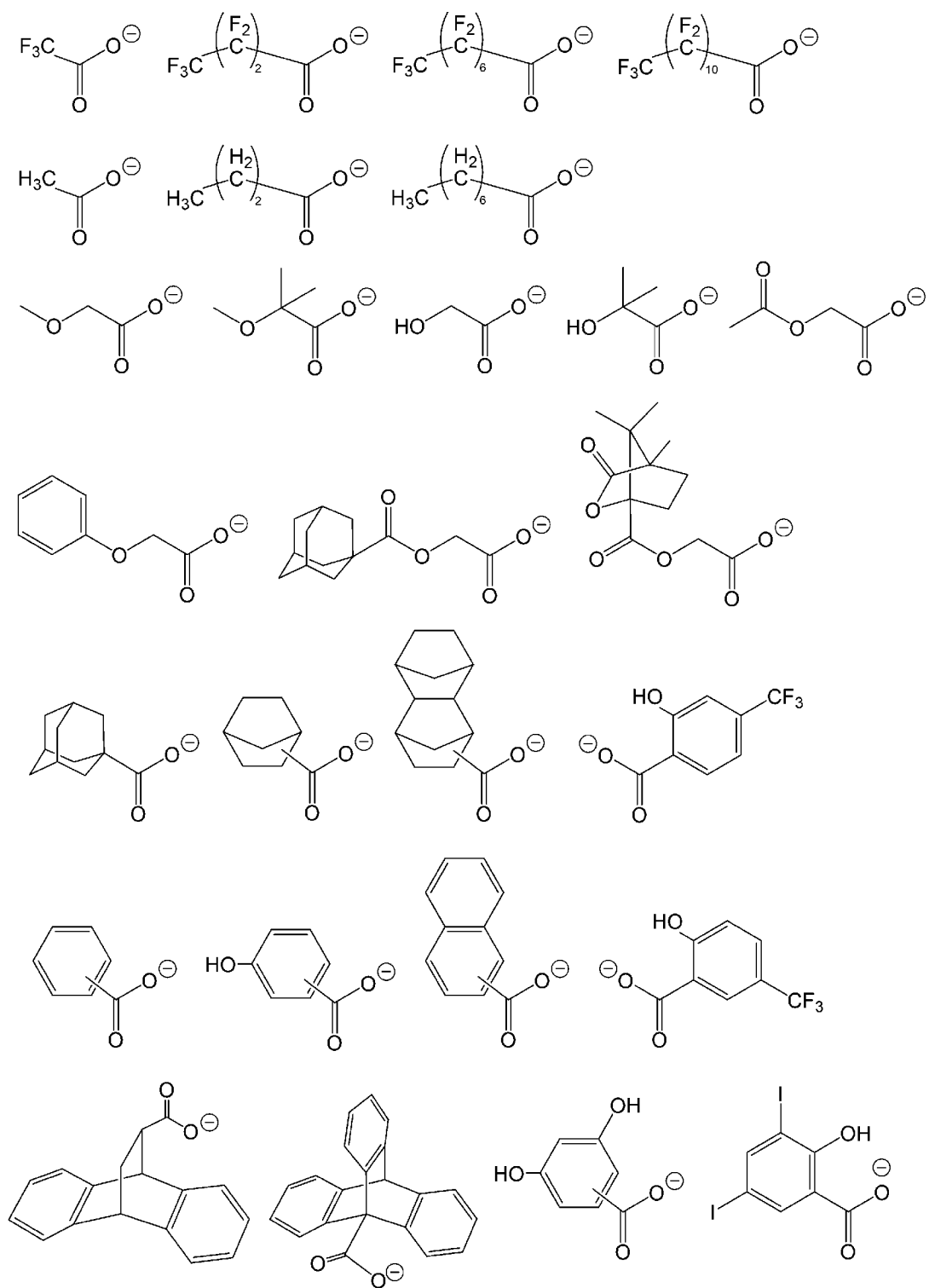
ロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0312] 前記鎖状のアルキル基が置換基としてフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキル基である場合、フッ素化アルキル基の炭素原子数は、1～11が好ましく、1～8がより好ましく、1～4がさらに好ましい。該フッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

[0313] 以下に（d 1-1）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0314]

[化74]



[0315] ・ ・ カチオン部

式 (d 1 - 1) 中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンである。 M^{m+} の有機カチオンとしては、前記一般式 (c a - 1) ~ (c a - 3) で

それぞれ表されるカチオンと同様のものが好適に挙げられ、前記一般式 (c a - 1) で表されるカチオンがより好ましく、前記式 (c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 87) でそれぞれ表されるカチオンがさらに好ましい。

(d 1 - 1) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0316] { (d 1 - 2) 成分}

・ ・ アニオン部

式 (d 1 - 2) 中、R d²は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記 R'²⁰¹と同様のものが挙げられる。

但し、R d²における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない (フッ素置換されていない) ものとする。これにより、(d 1 - 2) 成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、(D) 成分としてのクエンチング能が向上する。

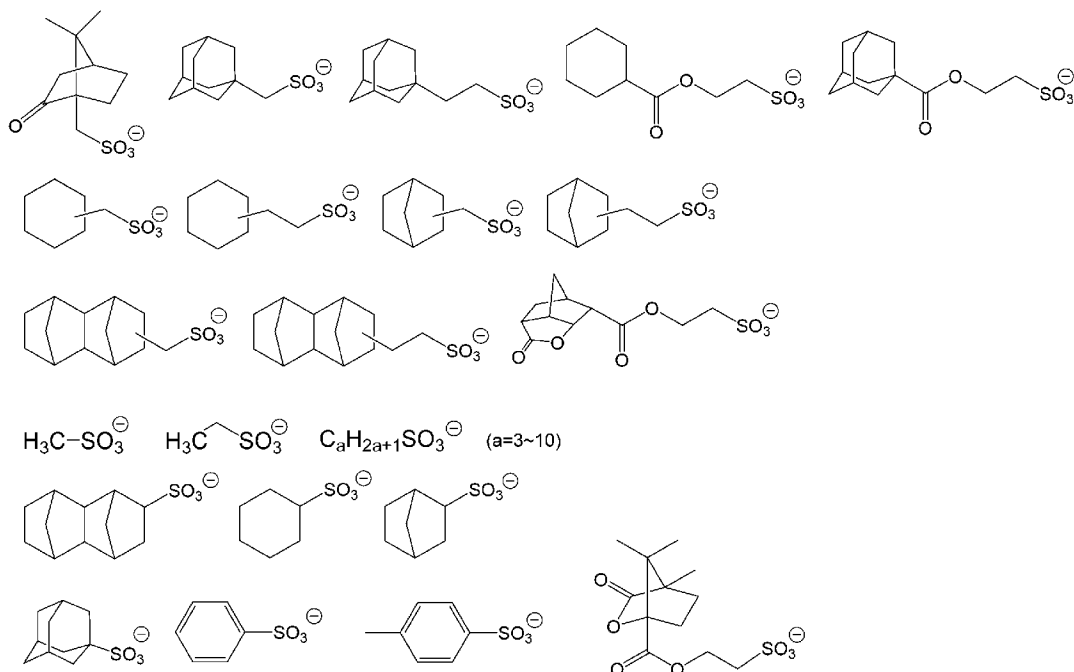
R d²としては、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい脂肪族環式基であることが好ましい。鎖状のアルキル基としては、炭素原子数 1 ~ 10 であることが好ましく、3 ~ 10 であることがより好ましい。脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等から 1 個以上の水素原子を除いた基 (置換基を有してもよい) ; カンファー等から 1 個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

R d²の炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式 (d 1 - 1) の R d¹における炭化水素基 (芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、鎖状のアルキル基) が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0317] 以下に (d 1 - 2) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0318]

[化75]



[0319] ・ ・ カチオン部

式(d 1-2)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式(d 1-1)中の M^{m+} と同様である。

(d 1-2) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ
て用いてもよい。

[0320] { (d 1 - 3) 成分}

・ アニオン部

式(d 1-3)中、R d 3は置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記R' 201と同様のものが挙げられ、フッ素原子を含む環式基、鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基であることが好ましい。中でも、フッ素化アルキル基が好ましく、前記R d 1のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

[0321] 式(d1-3)中、R^{d4}は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記R'²⁰¹と同様のものが挙げられる。

なかでも、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、環式基であることが好ましい。

R^{d4}におけるアルキル基は、炭素原子数1～5の直鎖状又は分岐鎖状の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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。R^{d4}のアルキル基の水素原子の一部が水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。

R^{d4}におけるアルコキシ基は、炭素原子数1～5のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1～5のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

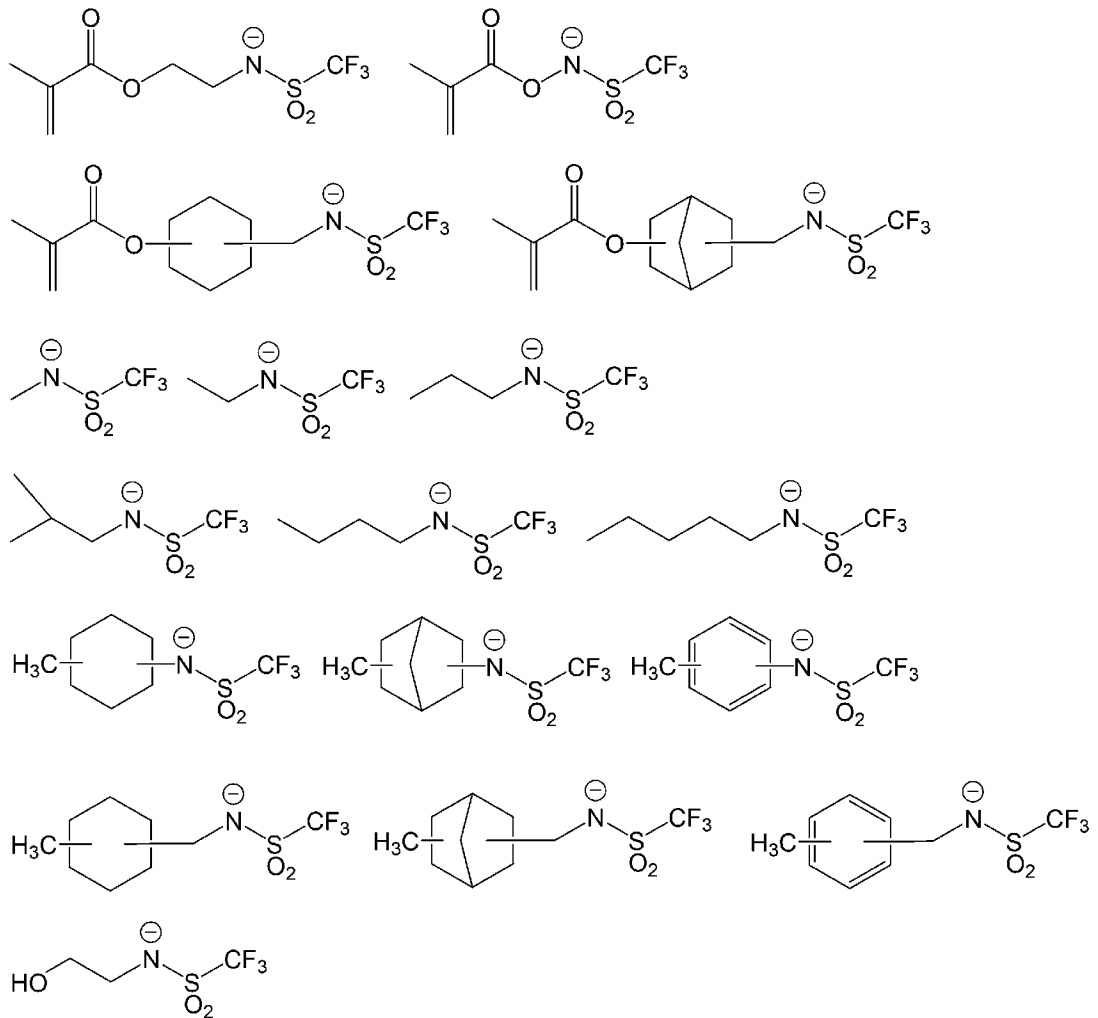
[0322] R^{d4}におけるアルケニル基は、前記R'²⁰¹におけるアルケニル基と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基を有していてもよい。

[0323] R^{d4}における環式基は、前記R'²⁰¹における環式基と同様のものが挙げられ、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。R^{d4}が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することにより、リソグラフィー特性が良好となる。また、R^{d4}が芳香族基である場合、EUV等を露光光源とするリソグラフィーにおいて、該レジスト組成物が光吸収効率に優れ、感度やリソグラフィー特性が良好となる。

[0324] 式(d1-3)中、Y^{d1}は、単結合または2価の連結基である。

Y^{d1}における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有し

[化77]



[0328] ・ ・ カチオン部

式 (d 1 - 3) 中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式 (d 1 - 1) 中の M^{m+} と同様である。

(d 1 - 3) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0329] (D 1) 成分は、上記 (d 1 - 1) ~ (d 1 - 3) 成分のいずれか 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

レジスト組成物が (D 1) 成分を含有する場合、レジスト組成物中、(D 1) 成分の含有量は、(A 1) 成分 100 質量部に対して、0.5 ~ 20 質量部が好ましく、1 ~ 15 質量部がより好ましく、2 ~ 10 質量部がさらに

好ましい。

(D 1) 成分の含有量が好ましい下限値以上であると、特に良好なリソグラフィ特性及びレジストパターン形状が得られやすい。一方、上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

[0330] (D 1) 成分の製造方法：

前記の (d 1 - 1) 成分、(d 1 - 2) 成分の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

また、(d 1 - 3) 成分の製造方法は、特に限定されず、例えば、US 2012-0149916号公報に記載の方法と同様にして製造される。

[0331] ・ (D 2) 成分について

(D) 成分としては、上記の (D 1) 成分に該当しない含窒素有機化合物成分（以下「(D 2) 成分」という。）を含有してもよい。

(D 2) 成分としては、酸拡散制御剤として作用するもので、かつ、(D 1) 成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミンが好ましく、この中でも特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンがより好ましい。

脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素原子数が1～12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素原子数12以下のアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンもしくはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n

ーペンチルアミン、トリ－*n*－ヘキシルアミン、トリ－*n*－ヘプチルアミン、トリ－*n*－オクチルアミン、トリ－*n*－ノニルアミン、トリ－*n*－デシルアミン、トリ－*n*－ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ－*n*－オクタノールアミン、トリ－*n*－オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素原子数6～30のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ－*n*－ペンチルアミン又はトリ－*n*－オクチルアミンが特に好ましい。

[0332] 環式アミンとしては、例えば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素原子数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5－ジアザビシクロ[4. 3. 0]－5－ノネン、1, 8－ジアザビシクロ[5. 4. 0]－7－ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4－ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

[0333] その他の脂肪族アミンとしては、トリス（2－メトキシメトキシエチル）アミン、トリス{2－（2－メトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2－（2－メトキシエトキシメトキシ）エチル}アミン、トリス{2－（1－メトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2－（1－エトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2－（1－エトキシプロポキシ）エチル}アミン、トリス[2－{2－（2－ヒドロキシエトキシ）エトキシ}エチル]アミン、トリエタノールアミントリアセテート等が挙げられ、トリエタノールアミントリアセテートが好ましい。

[0334] また、（D2）成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

芳香族アミンとしては、4－ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、トリベンジルアミ

ン、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン等が挙げられる。

[0335] (D2)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

レジスト組成物が(D2)成分を含有する場合、レジスト組成物中、(D2)成分の含有量は、(A1)成分100質量部に対して、通常、0.01～5質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

[0336] ≪有機カルボン酸、並びにリンのオキソ酸及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(E)≫

本実施形態のレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、並びにリンのオキソ酸及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(E)(以下「(E)成分」という)を含有させることができる。

有機カルボン酸として、具体的には、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸等が挙げられ、その中でも、サリチル酸が好ましい。

リンのオキソ酸としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、例えば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数6～15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-tert-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-tert-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエ

ステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、ホスフィン酸エステルやフェニルホスフィン酸などが挙げられる。

本実施形態のレジスト組成物において、(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が(E)成分を含有する場合、(E)成分の含有量は、(A1)成分100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.05～3質量部がより好ましい。上記範囲とすることにより、感度及びリソグラフィ特性等が向上する。

[0337] 《フッ素添加剤成分(F)》

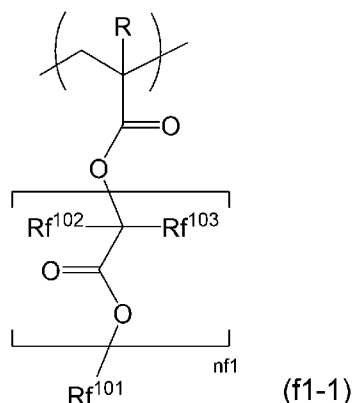
本実施形態のレジスト組成物は、疎水性樹脂としてフッ素添加剤成分(以下「(F)成分」という)を含有してもよい。(F)成分は、レジスト膜に撥水性を付与するために使用され、(A)成分とは別の樹脂として用いられることでリソグラフィ特性を向上させることができる。

(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報、特開2010-032994号公報、特開2010-277043号公報、特開2011-13569号公報、特開2011-128226号公報に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

(F)成分としてより具体的には、下記一般式(f1-1)で表される構成単位(f1)を有する重合体が挙げられる。この重合体としては、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)のみからなる重合体(ホモポリマー)；該構成単位(f1)と前記構成単位(a1)との共重合体；該構成単位(f1)とアクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と前記構成単位(a1)との共重合体であることが好ましく、該構成単位(f1)と前記構成単位(a1)との共重合体であることがより好ましい。ここで、該構成単位(f1)と共重合される前記構成単位(a1)としては、1-エチル-1-シクロオクチル(メタ)アクリレートから誘導される構成単位、1

ーメチルー１－アダマンチル（メタ）アクリレートから誘導される構成単位が好ましく、１－エチルー１－シクロオクチル（メタ）アクリレートから誘導される構成単位がより好ましい。

[0338] [化78]



[式中、Rは前記と同様であり、 Rf^{102} および Rf^{103} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～５のアルキル基又は炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基を表し、 Rf^{102} および Rf^{103} は同じであっても異なってもよい。 nf^1 は０～５の整数であり、 Rf^{101} はフッ素原子を含む有機基である。]

[0339] 式（f１－１）中、 α 位の炭素原子に結合したRは、前記と同様である。

Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式（f１－１）中、 Rf^{102} および Rf^{103} のハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素原子数１～５のアルキル基としては、上記Rの炭素原子数１～５のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基として、具体的には、炭素原子数１～５のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。なかでも Rf^{102} および Rf^{103} としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子数１～５のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

式 (f 1 - 1) 中、 $n f^1$ は 0 ~ 5 の整数であり、0 ~ 3 の整数が好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。

[0340] 式 (f 1 - 1) 中、 $R f^{101}$ は、フッ素原子を含む有機基であり、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、炭素原子数は 1 ~ 20 であることが好ましく、炭素原子数 1 ~ 15 であることがより好ましく、炭素原子数 1 ~ 10 が特に好ましい。

また、フッ素原子を含む炭化水素基は、当該炭化水素基における水素原子の 25 % 以上がフッ素化されていることが好ましく、50 % 以上がフッ素化されていることがより好ましく、60 % 以上がフッ素化されていることが、浸漬露光時のレジスト膜の疎水性が高まることから特に好ましい。

なかでも、 $R f^{101}$ としては、炭素原子数 1 ~ 6 のフッ素化炭化水素基がより好ましく、トリフルオロメチル基、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が特に好ましい。

[0341] (F) 成分の重量平均分子量 (M_w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、1000 ~ 50000 が好ましく、5000 ~ 40000 がより好ましく、10000 ~ 30000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのにレジスト用溶剤への十分な溶解性があり、この範囲の下限值以上であると、レジスト膜の撥水性が良好である。

(F) 成分の分散度 (M_w/M_n) は、1.0 ~ 5.0 が好ましく、1.0 ~ 3.0 がより好ましく、1.0 ~ 2.5 が最も好ましい。

[0342] 本実施形態のレジスト組成物において、(F) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が (F) 成分を含有する場合、(F) 成分の含有量は、(A1) 成分 100 質量部に対して、0.5 ~ 10 質量部であることが好まし

く、1～10質量部であることがより好ましい。

[0343] 《有機溶剤成分（S）》

本実施形態のレジスト組成物は、レジスト材料を有機溶剤成分（以下「（S）成分」という）に溶解させて製造することができる。

（S）成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジスト組成物の溶剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

本実施形態のレジスト組成物において、（S）成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。なかでも、PGMEA、PGME、γーブチロラクトン、EL、シクロヘキサノンが好ましい。

[0344] また、（S）成分としては、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶剤も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよい。

また、（S）成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγーブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者との質量比が、好ましくは70：30～95：5とされる。

（S）成分の使用量は、特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が0.1～20質量%、好ましくは0.2～15質量%の範囲内となるように（S）成分は用いられる。

[0345] 本実施形態のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0346] 本実施形態のレジスト組成物は、上記レジスト材料を（S）成分に溶解させた後、ポリイミド多孔質膜、ポリアミドイミド多孔質膜等を用いて、不純物等の除去を行ってもよい。例えば、ポリイミド多孔質膜からなるフィルタ

一、ポリアミドイミド多孔質膜からなるフィルター、ポリイミド多孔質膜及びポリアミドイミド多孔質膜からなるフィルター等を用いて、レジスト組成物の濾過を行ってもよい。前記ポリイミド多孔質膜及び前記ポリアミドイミド多孔質膜としては、例えば、特開2016-155121号公報に記載のもの等が例示される。

[0347] 以上説明したように、本実施形態のレジスト組成物は、一般式(a01-b)で表される化合物から誘導される構成単位(a01)と、一般式(a02-d)で表される化合物から誘導される構成単位(a02)と、を有する樹脂成分(A1)を含有する。本実施形態のレジスト組成物における樹脂成分(A1)には、相対的に酸として作用する構成単位(a01)と、相対的に塩基として作用する構成単位(a02)とが導入されている。これにより、レジスト膜内に酸が均一に発生しやすくなり、また、酸の拡散が抑制されやすくなる。さらに、構成単位(a01)のアニオン部及びカチオン部、並びに、構成単位(a02)のアニオン部及びカチオン部のいずれか1つ以上の部位には、ヨウ素原子が含まれている。これにより、露光時の光吸収性が高められる。加えて、ヨウ素原子の効果により、露光量の振れに対するプロセス上の余裕度が大きくなる。

したがって、本実施形態のレジスト組成物によれば、レジストパターンを形成する際の高感度化、及びパターンのラフネス低減等のリソグラフィー特性の向上が図られ、かつ、プロセスマージンが広がる、と推測される。

[0348] (レジストパターン形成方法)

本発明の第2の態様に係るレジストパターン形成方法は、支持体上に、上述した本発明の第1の態様に係るレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を有する方法である。

かかるレジストパターン形成方法の一実施形態としては、例えば以下のように行うレジストパターン形成方法が挙げられる。

[0349] まず、上述した実施形態のレジスト組成物を、支持体上にスピンナー等で

塗布し、ベーク（ポストアプライベーク（PAB））処理を、例えば80～150℃の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施してレジスト膜を形成する。

次に、該レジスト膜に対し、例えば電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、所定のパターンが形成されたマスク（マスクパターン）を介した露光またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等による選択的露光を行う。

その後、ベーク（ポストエクスポージャーベーク（PEB））処理を、例えば80～150℃の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。

次に、前記レジスト膜を現像処理する。現像処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、アルカリ現像液を用い、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）を用いて行う。

[0350] 現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。リンス処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、純水を用いた水リンスが好ましく、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

溶剤現像プロセスの場合、前記現像処理またはリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を、超臨界流体により除去する処理を行ってもよい。

現像処理後またはリンス処理後、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。

[0351] 支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等が挙げられる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

[0352] 露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrF

エキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極端紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。

本実施形態のレジストパターン形成方法は、前記のレジスト膜を露光する工程において、前記レジスト膜に、EUV（極端紫外線）又はEB（電子線）を露光する形態に有用な方法である。

[0353] レジスト膜の露光方法は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光（Liquid Immersion Lithography）であってもよい。

液浸露光は、予めレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で露光（浸漬露光）を行う露光方法である。

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ、露光されるレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましく、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

液浸媒体としては、水が好ましく用いられる。

[0354] アルカリ現像プロセスで現像処理に用いるアルカリ現像液としては、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液が挙げられる。

溶剤現像プロセスで現像処理に用いる有機系現像液が含有する有機溶剤としては、（A1）成分（露光前の（A1）成分）を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤の中から適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、ニトリル系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0355] 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、酢酸イソペンチル、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、エチルー 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-メチルー 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、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、酢酸イソアミル、イソ酪酸イソブチル、及び、プロピオン酸ブチルが挙げられる。

[0356] ニトリル系溶剤としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。

[0357] 有機系現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としては、例えば界面活性剤が挙げられる。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。

[0358] 現像処理は、公知の現像方法により実施することが可能であり、例えば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体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方法（パドル法）、支持体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支持体上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出し続ける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0359] 溶剤現像プロセスで現像処理後のリンス処理に用いるリンス液が含有する有機溶剤としては、例えば前記有機系現像液に用いる有機溶剤として挙げた有機溶剤のうち、レジストパターンを溶解しにくいものを適宜選択して使用できる。通常、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、アミド系溶剤およびエーテル系溶剤から選択される少なくとも 1 種類の溶剤を使用する。

これらの有機溶剤は、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、上記以外の有機溶剤や水と混合して用いてもよい。

[0360] リンス液を用いたリンス処理（洗浄処理）は、公知のリンス方法により実施できる。該リンス処理の方法としては、例えば一定速度で回転している支

持体上にリンス液を塗出し続ける方法（回転塗布法）、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

[0361] 以上説明した本実施形態のレジストパターン形成方法によれば、上述したレジスト組成物が用いられているため、レジストパターンを形成する際、高感度化、及びパターンのラフネス低減等のリソグラフィー特性の向上が図られ、かつ、プロセスマージンが広く、良好な形状のレジストパターンを安定に形成することができる。

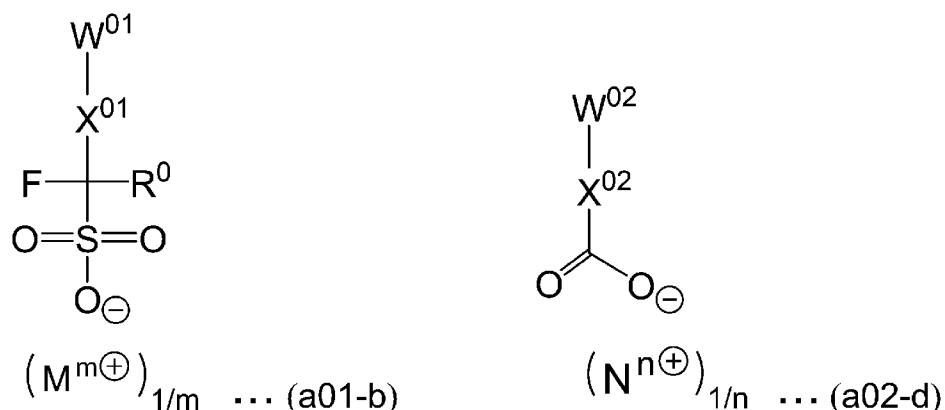
[0362] 上述した実施形態のレジスト組成物、及び、上述した実施形態のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属、ハロゲンを含む金属塩、酸、アルカリ、硫黄原子又はリン原子を含む成分等の不純物を含まないことが好ましい。ここで、金属原子を含む不純物としては、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mn、Mg、Al、Cr、Ni、Zn、Ag、Sn、Pb、Li、またはこれらの塩などを挙げることができる。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、200ppb以下が好ましく、1ppb以下がより好ましく、100ppt（parts per trillion）以下がさらに好ましく、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。

[0363] （共重合体）

本発明の第3の態様は、下記一般式（a01-b）で表される化合物から誘導される構成単位（a01）と、下記一般式（a02-d）で表される化合物から誘導される構成単位（a02）とを有する、共重合体である。

[0364]

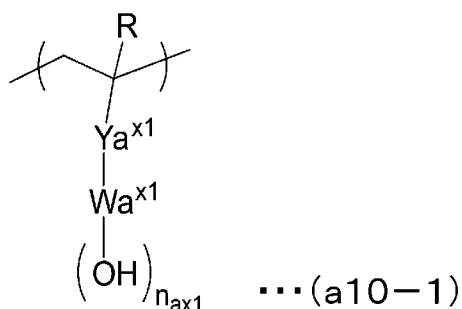
[化79]



[式 (a 0 1 - b) 中、 W^{01} は、重合性基含有基である。 X^{01} は、2価の連結基又は単結合である。 R^0 は、炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子である。 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は1以上の整数である。式 (a 0 2 - d) 中、 W^{02} は、重合性基含有基である。 X^{02} は、2価の連結基又は単結合である。 N^{n+} は、 n 価のオニウムカチオンである。 n は1以上の整数である。但し、 X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

[0365] 第3の態様に係る共重合体としては、前記の構成単位 (a 0 1) 及び構成単位 (a 0 2) に加え、さらに、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 (a 1) と、下記一般式 (a 1 0 - 1) で表される構成単位 (a 1 0) とを有する共重合体が好適に挙げられる。

[0366] [化80]



[式 (a 1 0 - 1) 中、 R は、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基又は水素原子である。 $Y^{a^{x1}}$ は、2価の連結

基又は単結合である。 $W a \times 1$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。 $n_{a \times 1}$ は、原子価が許容する限り、1以上の整数を表す。]

[0367] 前記一般式 (a 0 1 - b) で表される化合物から誘導される構成単位 (a 0 1) については、上述の《構成単位 (a 0 1)》についての説明と同じである。

前記一般式 (a 0 2 - d) で表される化合物から誘導される構成単位 (a 0 2) については、上述の《構成単位 (a 0 2)》についての説明と同じである。

酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 (a 1) については、上述の樹脂成分 (A 1) を構成する構成単位 (a 1) についての説明と同じである。

前記一般式 (a 1 0 - 1) で表される構成単位 (a 1 0) については、上述の樹脂成分 (A 1) を構成する構成単位 (a 1 0) についての説明と同じである。

第3の態様に係る共重合体については、上述した樹脂成分 (A 1) についての説明と同様である。

[0368] かかる (A 1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを重合溶媒に溶解し、ここに、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスイソ酪酸ジメチル (例えばV-601など) 等のラジカル重合開始剤を加えて重合することにより製造することができる。

あるいは、かかる (A 1) 成分は、構成単位 (a 0 1) を誘導するモノマー (一般式 (a 0 1 - b) で表される化合物) と、構成単位 (a 0 2) を誘導するモノマー (一般式 (a 0 2 - d) で表される化合物) と、必要に応じてこれら以外の構成単位 (例えば、構成単位 (a 1 0)) を誘導するモノマーと、を重合溶媒に溶解し、ここに、上記のようなラジカル重合開始剤を加えて重合し、その後、脱保護反応を行うことにより製造することができる。

なお、重合の際に、例えば、 $HS-CH_2-CH_2-CH_2-C(CF_3)_2-OH$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-C(CF_3)$

$_2$ -OH基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER（ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸）の低減に有効である。

[0369] 第3の態様に係る共重合体、すなわち、一般式(a01-b)で表される化合物から誘導される構成単位(a01)と、一般式(a02-d)で表される化合物から誘導される構成単位(a02)と、を有する共重合体は、第1の態様に係るレジスト組成物の基材成分として利用可能である。また、前記構成単位(a01)と、前記構成単位(a02)と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a1)と、一般式(a10-1)で表される構成単位(a10)と、を有する共重合体は、特にEUV又はEBを露光するリソグラフィー用のレジスト材料として有用なものである。

実施例

[0370] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0371] <化合物の合成例>

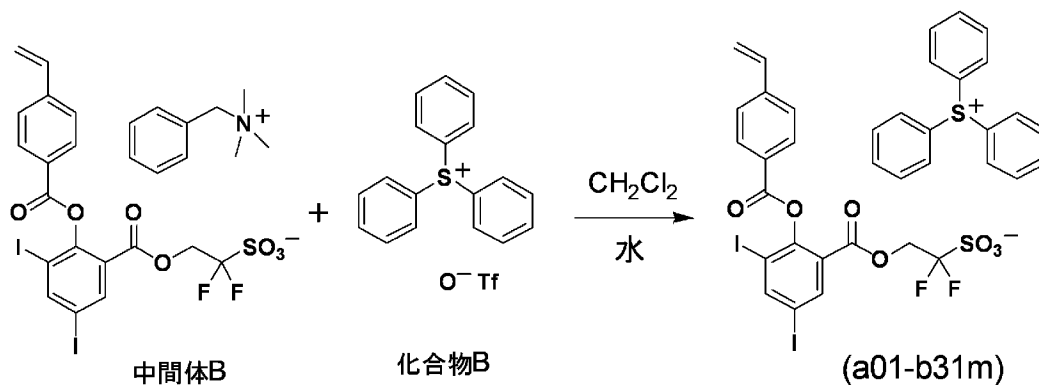
以下に示す合成方法により、化合物(a01-b31m)、化合物(a01-b32m)、化合物(a01-b33m)をそれぞれ製造した。

[0372] [化合物(a01-b31m)の合成]

3, 5-ジヨードサリチル酸(40.0g)と、テトラヒドロフラン(160.0g)とを仕込み、攪拌して溶解させた。ここに1, 1'-カルボニルジイミダゾール(20.0g)を添加した後、ウォーターバスで60℃まで昇温して1時間攪拌し、ここに化合物A(38.3g)を添加して1時間熟成した。その後、超純水(160.0g)と、メチレンクロライド(160.0g)とを仕込み、攪拌した。攪拌停止後、水層を除去して、更に超純水(160g)で洗浄した。有機層を減圧濃縮し、濃縮残渣物をアセトニトリル／tert-ブチルメチルエーテルで晶析させ、白色の化合物(中間体A)43.2gを得た。

[0377]

[化83]



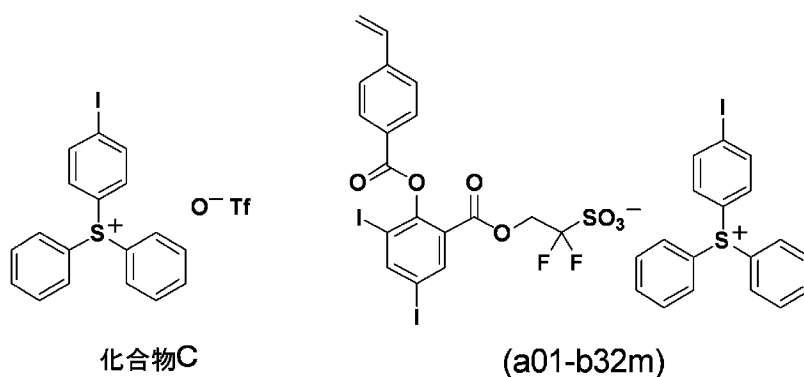
[0378] 得られた化合物 (a 0 1 - b 3 1 m) について、NMR測定を行い、以下のデータによりその構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d 6, 400MHz) δ (ppm) = 8. 58 (d, 1H), 8. 31 (d, 1H), 8. 13 (d, 2H), 8. 00-7. 72 (m, 15H), 6. 92-6. 85 (m, 1H), 6. 07 (d, 1H), 5. 49 (d, 1H), 4. 67 (t, 2H) .

[0379] [化合物 (a 0 1 - b 3 2 m) の合成]

化合物Bを化合物Cへ変更した他は、上記の [化合物 (a 0 1 - b 3 1 m) の合成] と同様にして、化合物 (a 0 1 - b 3 2 m) を得た。

[0380] [化84]



[0381] 得られた化合物 (a 0 1 - b 3 2 m) について、NMR測定を行い、以下のデータによりその構造を同定した。

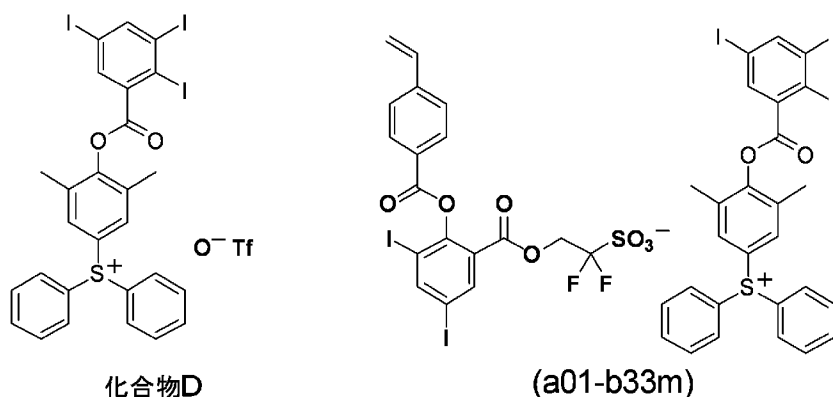
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d 6, 400MHz) δ (ppm) = 8. 58 (d, 1H), 8. 31 (d, 1H), 8. 13 (d, 2H), 8. 00-7

. 72 (m, 14 H), 6.92–6.85 (m, 1 H), 6.07 (d, 1 H), 5.49 (d, 1 H), 4.67 (t, 2 H).

[0382] [化合物 (a 0 1 – b 3 3 m) の合成]

化合物 B を化合物 D へ変更した他は、上記の [化合物 (a 0 1 – b 3 1 m) の合成] と同様にして、化合物 (a 0 1 – b 3 3 m) を得た。

[0383] [化85]



[0384] 得られた化合物 (a 0 1 – b 3 3 m) について、NMR測定を行い、以下のデータによりその構造を同定した。

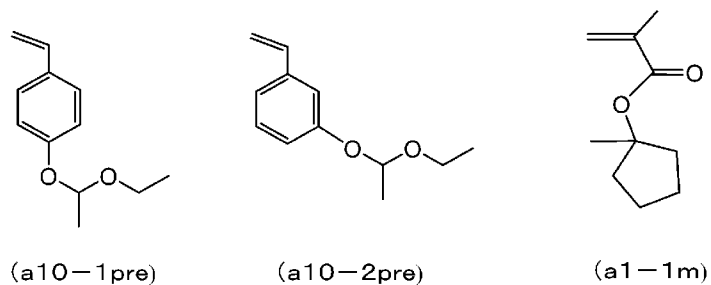
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400MHz) δ (ppm) = 8.58 (m, 2 H), 8.31 (d, 1 H), 8.13 (d, 2 H), 8.11 (d, 1 H), 8.00–7.72 (m, 12 H), 6.92–6.85 (m, 1 H), 6.07 (d, 1 H), 5.49 (d, 1 H), 4.67 (t, 2 H), 2.37 (s, 6 H).

[0385] <共重合体の合成例>

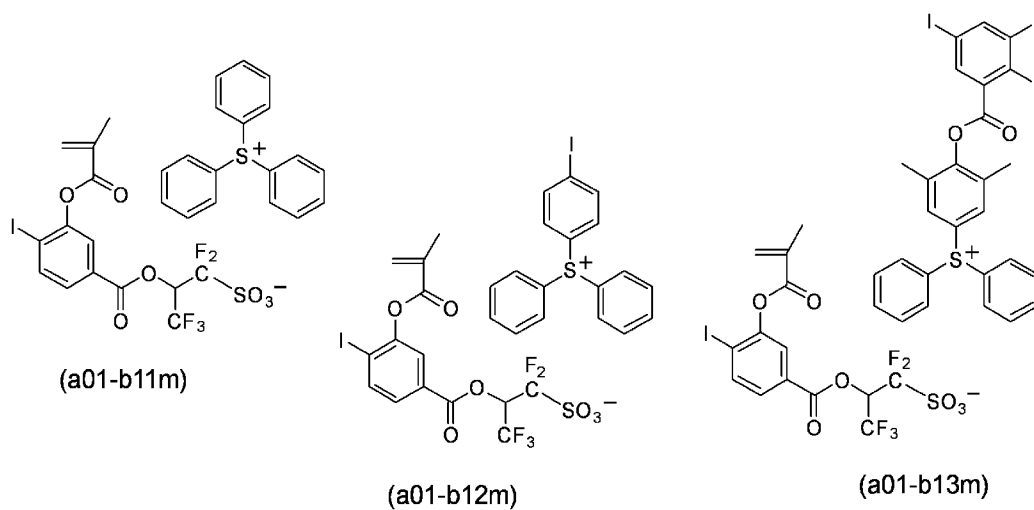
原料モノマーとして、下記の化合物 (a 1 0 – 1 p r e)、化合物 (a 1 0 – 2 p r e) ; 化合物 (a 1 – 1 m) ; 化合物 (a 0 1 – b 1 1 m)、化合物 (a 0 1 – b 1 2 m)、化合物 (a 0 1 – b 1 3 m)、化合物 (a 0 1 – b 2 1 m)、化合物 (a 0 1 – b 2 2 m)、化合物 (a 0 1 – b 2 3 m)、化合物 (a 0 1 – b 2 4 m)、化合物 (a 0 1 – b 3 1 m)、化合物 (a 0 1 – b 3 2 m)、化合物 (a 0 1 – b 3 3 m)、化合物 (a 0 1 – b 4 1 m) ; 化合物 (a 0 2 – d 1 1 m)、化合物 (a 0 2 – d 1 2 m)、化合物

(a02-d13m)、化合物(a02-d21m)、化合物(a02-d31m)、化合物(a02-d41m)、化合物(a02-d51m)、化合物(a02-d61m)を用い、以下に示す合成方法により、共重合体(A1-1)～共重合体(A1-26)をそれぞれ製造した。

[0386] [化86]

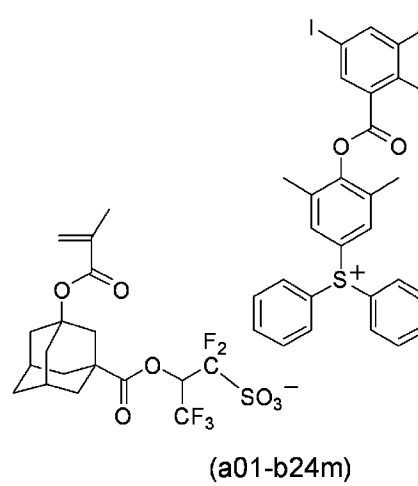
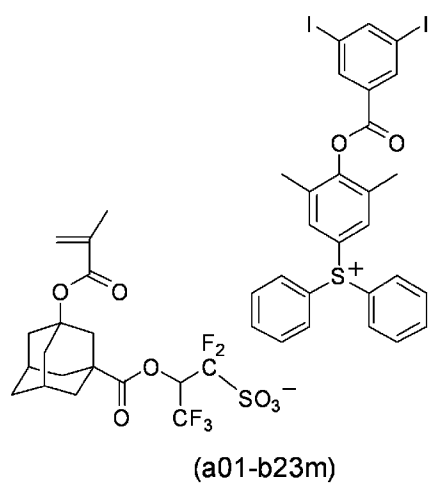
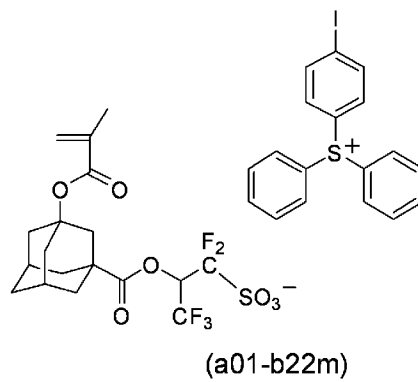
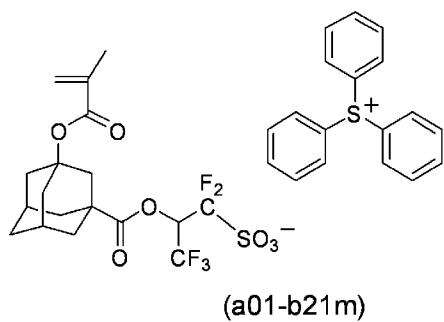


[0387] [化87]



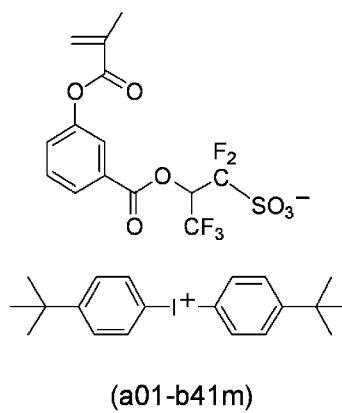
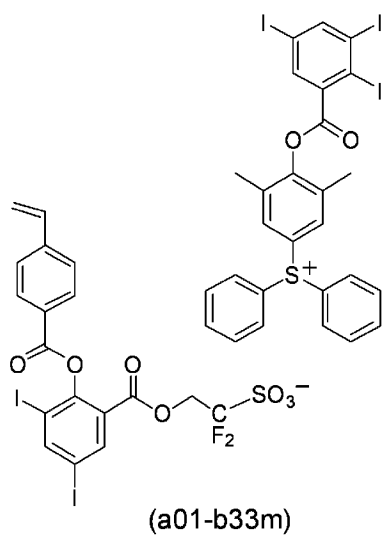
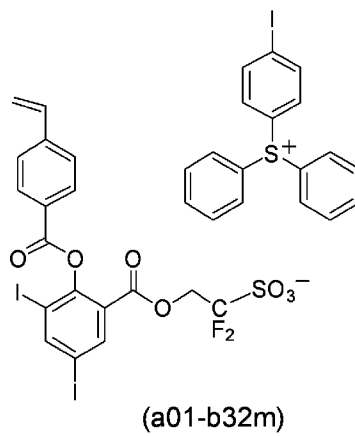
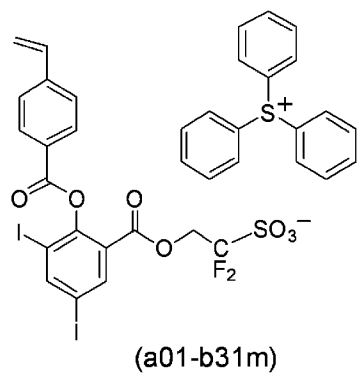
[0388]

[化88]



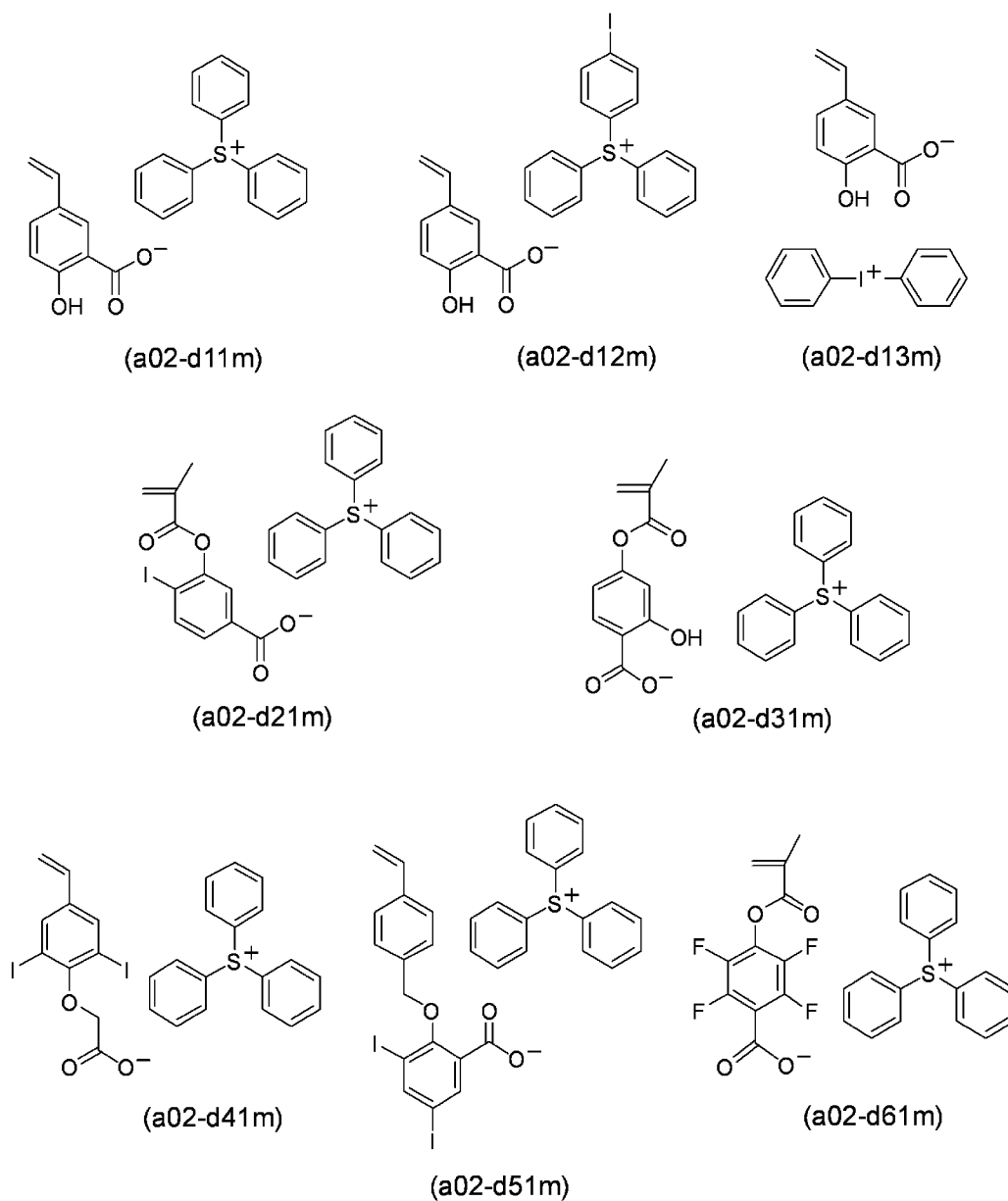
[0389]

[化89]



[0390]

[化90]

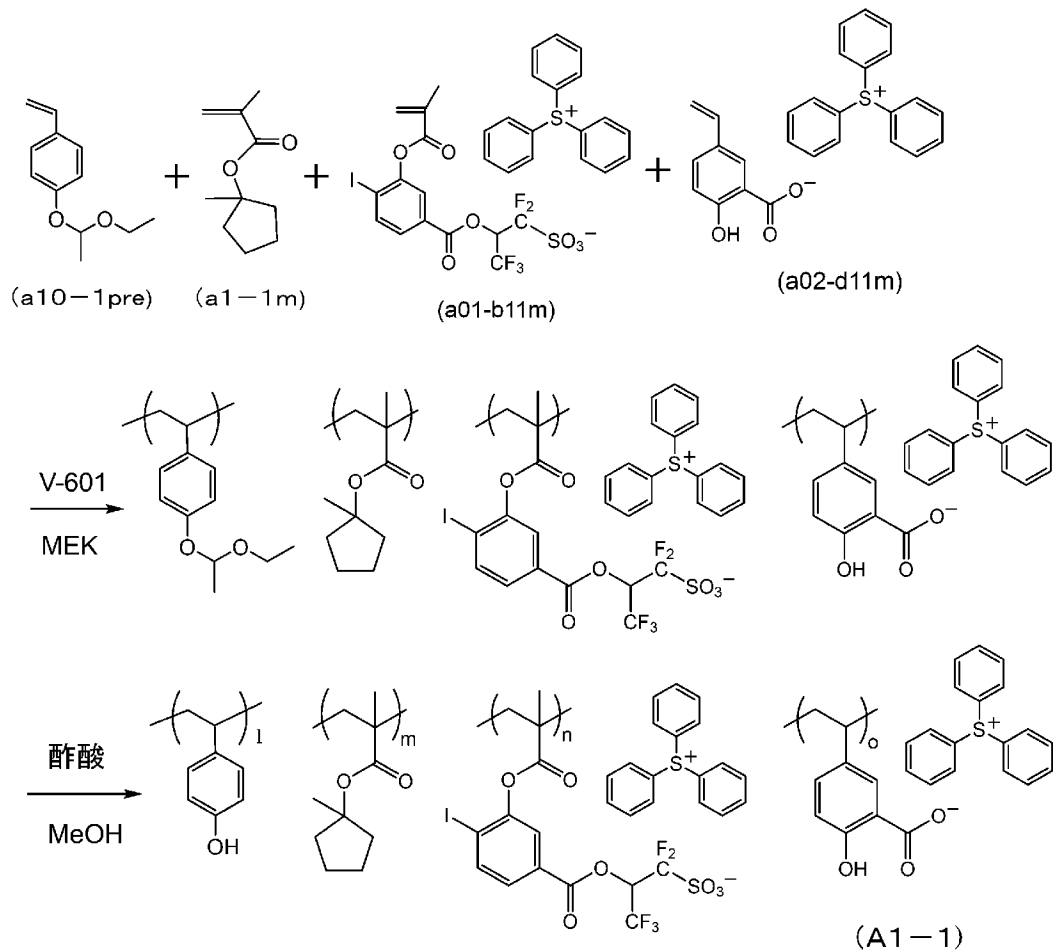


[0391] [共重合体 (A 1 - 1) の合成]

化合物 (a 1 0 - 1 p r e) 1 0 . 0 g と、化合物 (a 1 - 1 m) 1 6 . 2 g と、化合物 (a 0 1 - b 1 1 m) 2 1 . 0 g と、化合物 (a 0 2 - d 1 1 m) 3 . 8 g と、重合開始剤としてアゾビス (イソ酪酸) ジメチル (V - 6 0 1) 1 2 . 6 g と、をメチルエチルケトン (M E K) 1 0 0 g に溶解し、窒素雰囲気下で 7 0 °C に加熱し、5 時間攪拌した。その後、反応液に酢酸 3 . 2 g とメタノール (M e O H) 6 0 g とを加え、3 0 °C で 1 8 時間脱保

護反応を行った。反応終了後、得られた反応液をメタノールと水との混合溶媒 1200 g に沈殿させ、洗浄した。得られた白色固形物を濾過し、一晚減圧乾燥することにより、目的物である共重合体 (A1-1) 20.5 g を得た。

[0392] [化91]

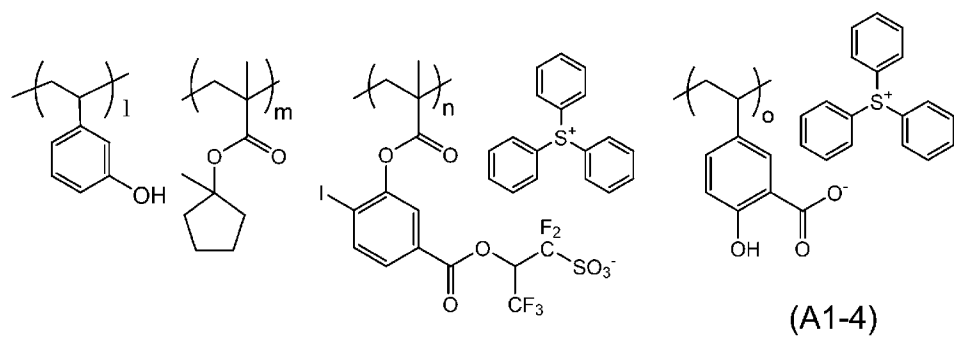
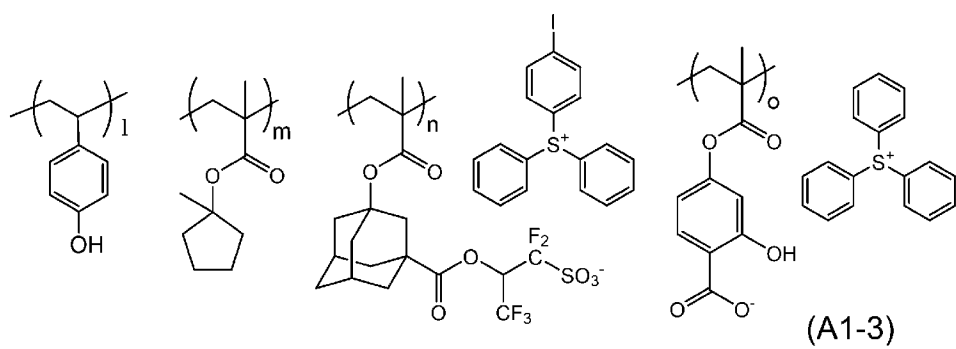
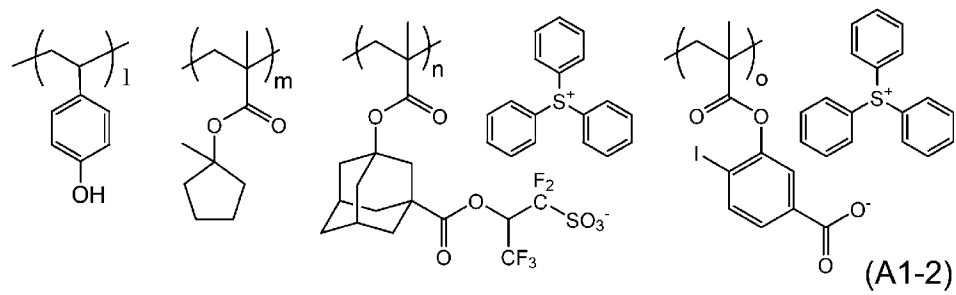


[0393] [共重合体 (A1-2) ~ 共重合体 (A1-26) の合成]

共重合体 (A1-2) ~ 共重合体 (A1-26) は、それぞれ対応する原料モノマーを用い、上記 [共重合体 (A1-1) の合成] と同様の合成方法 (ラジカル重合、脱保護反応) により得た。得られた共重合体 (A1-2) ~ (A1-26) の各構造を以下に示した。

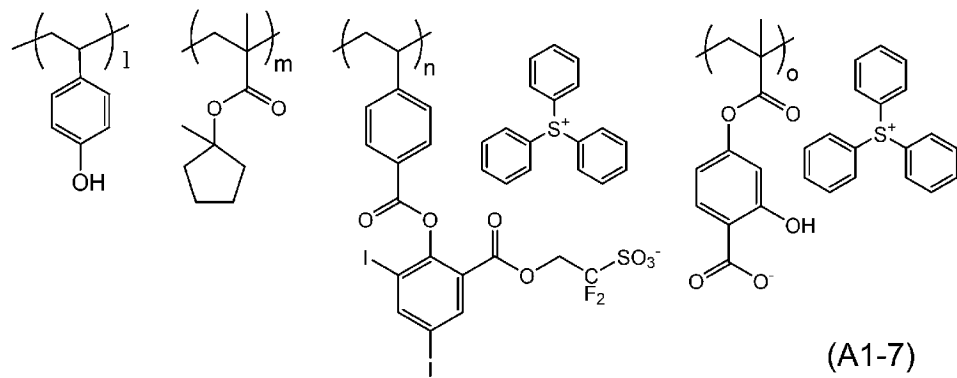
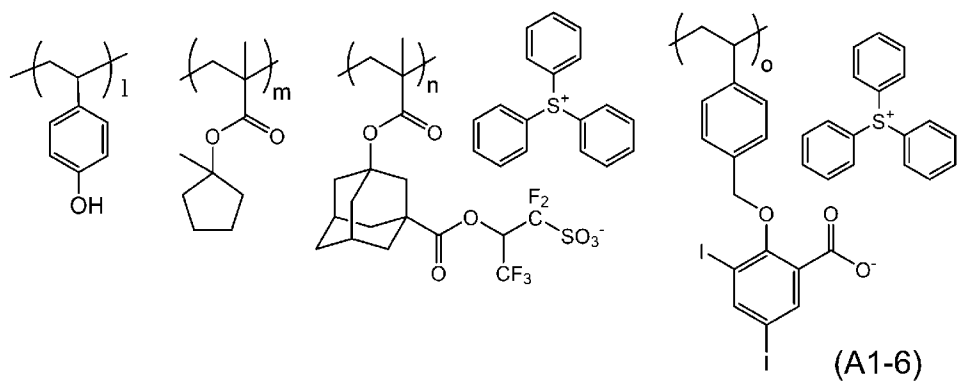
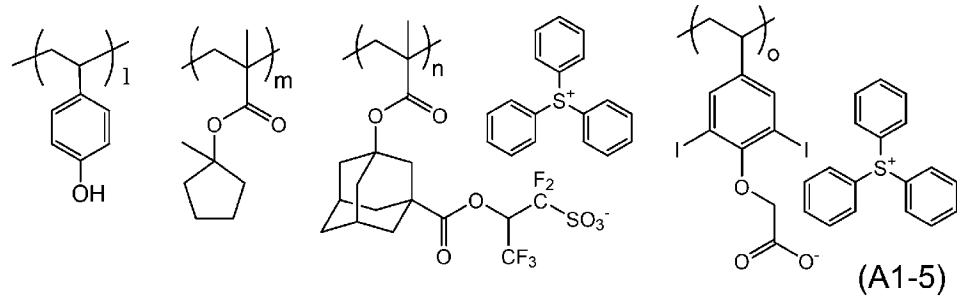
[0394]

[化92]



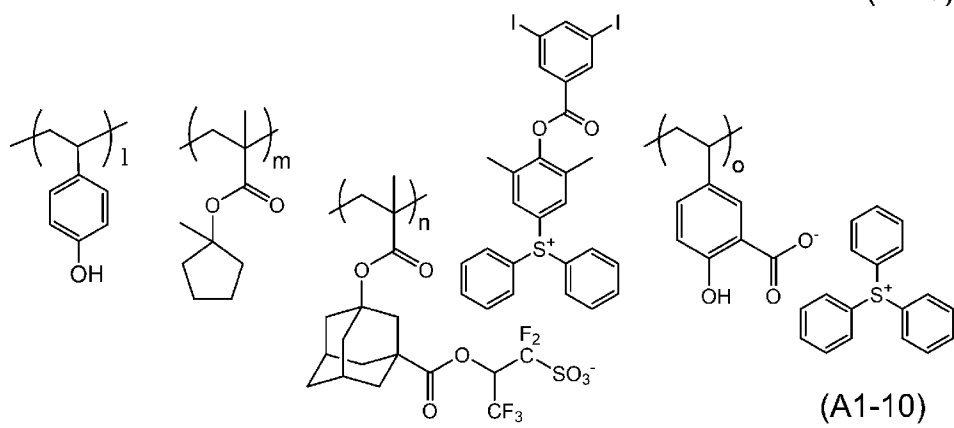
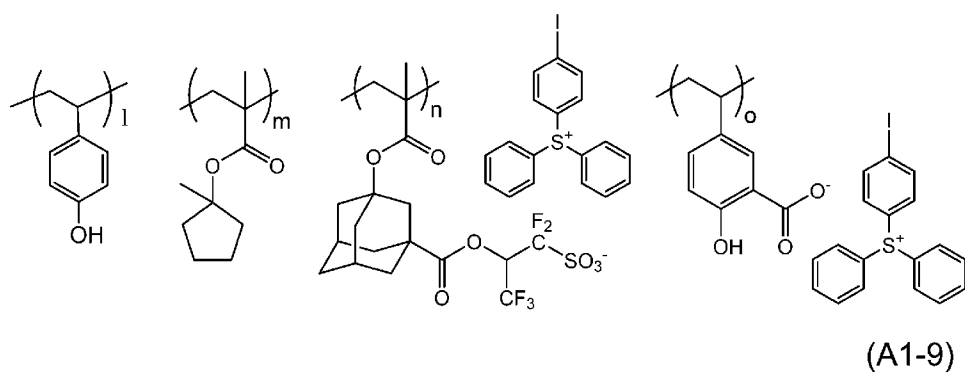
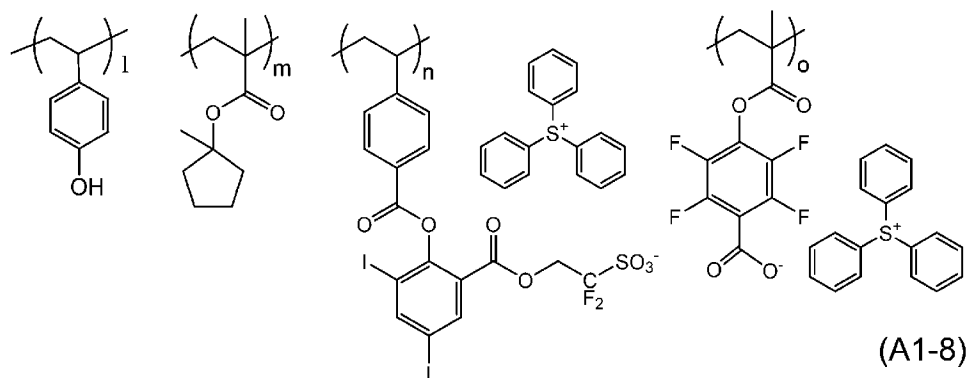
[0395]

[化93]



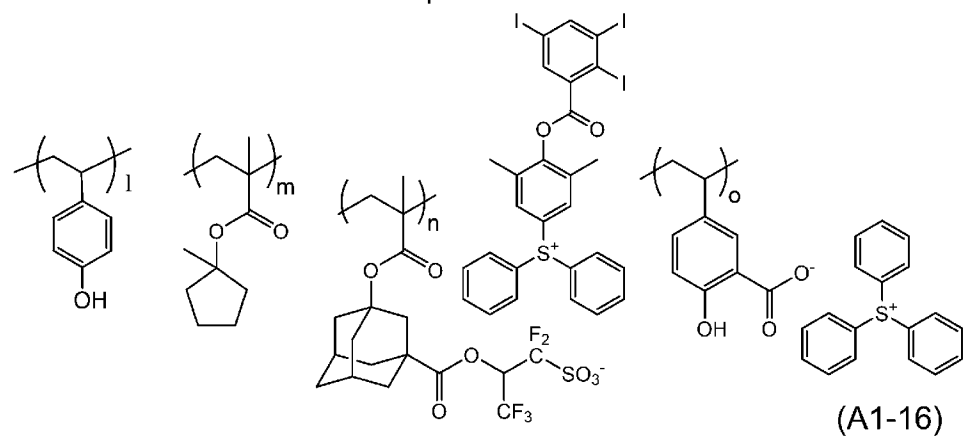
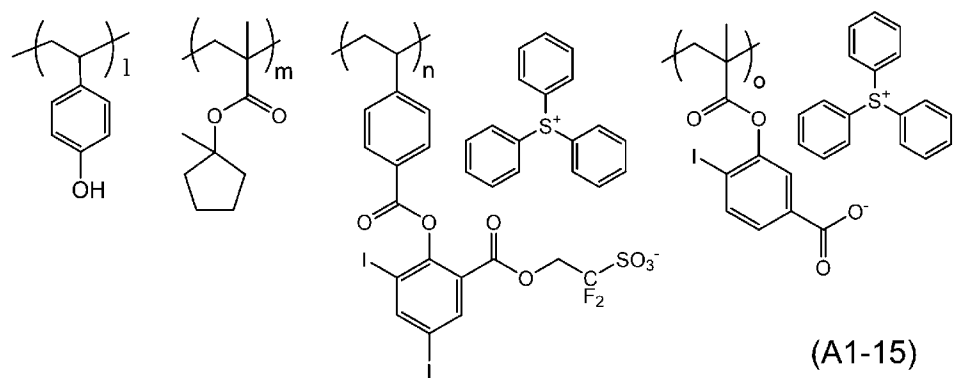
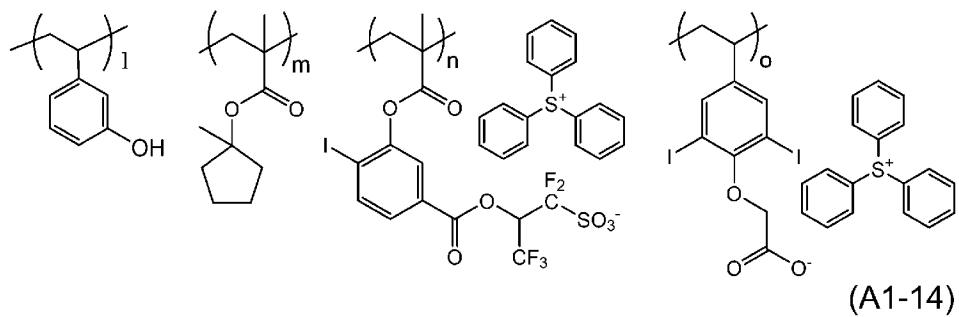
[0396]

[化94]



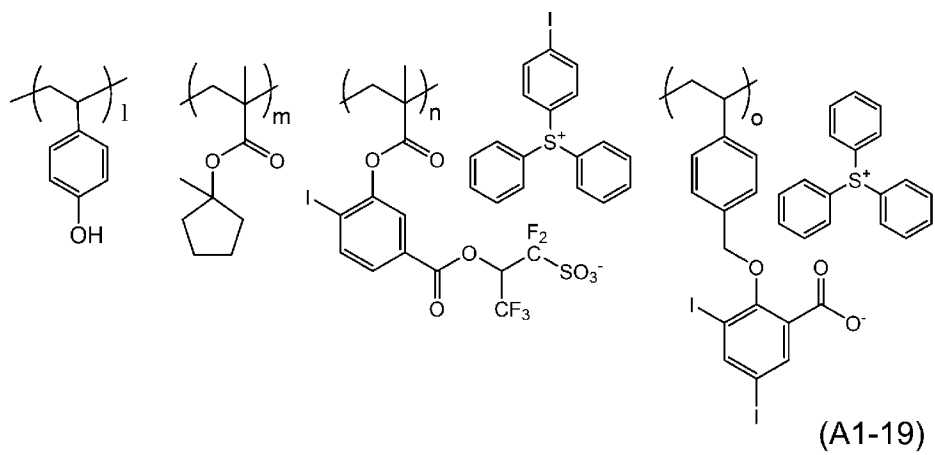
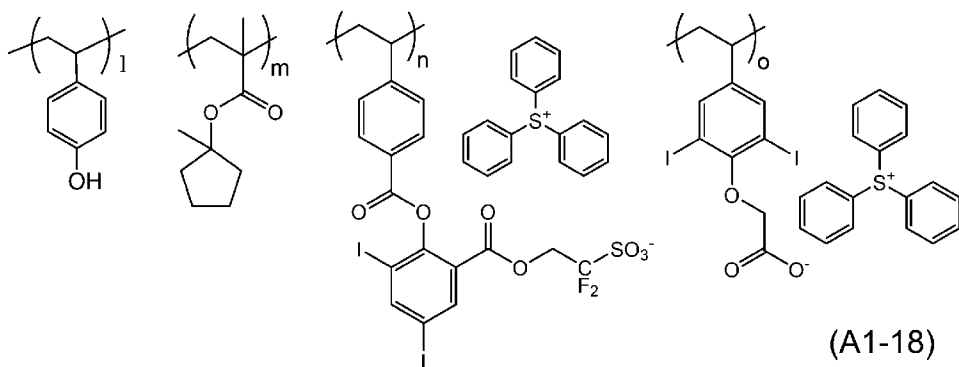
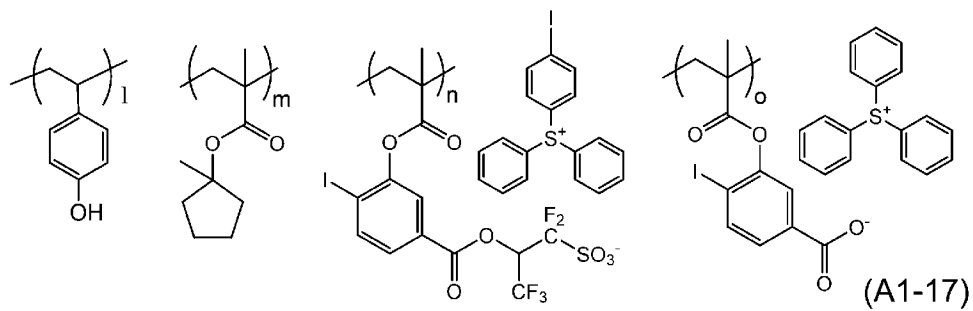
[0397]

[化96]



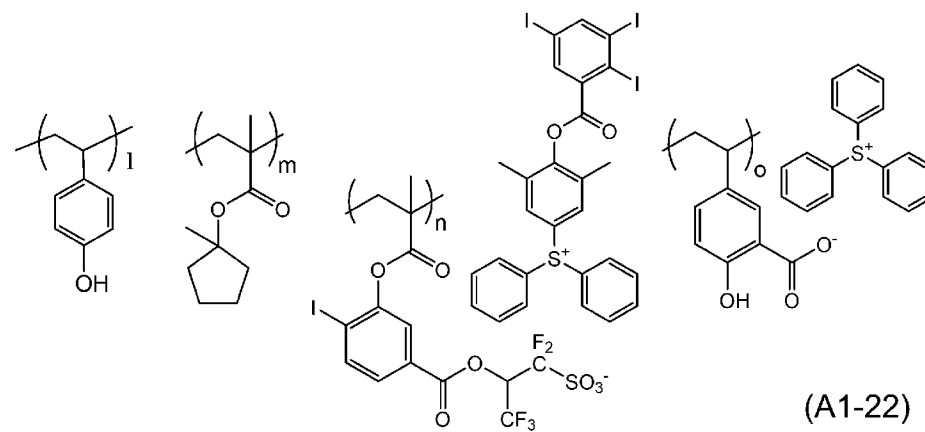
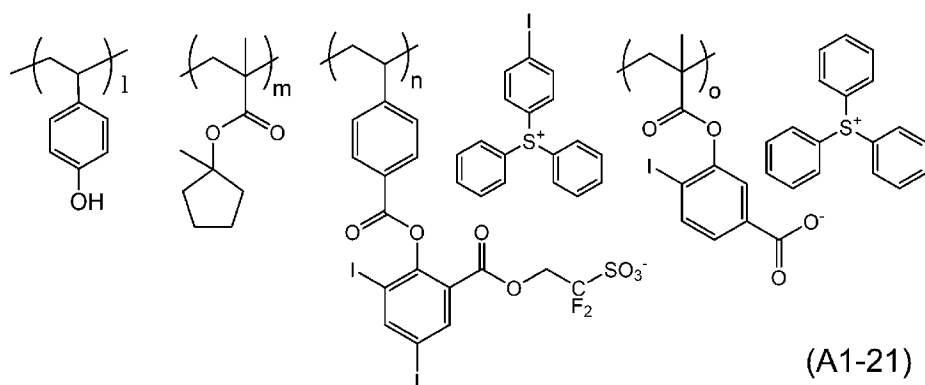
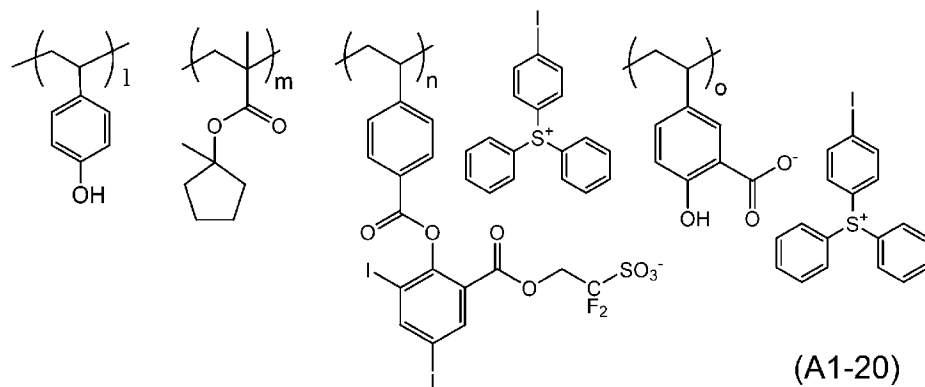
[0399]

[化97]



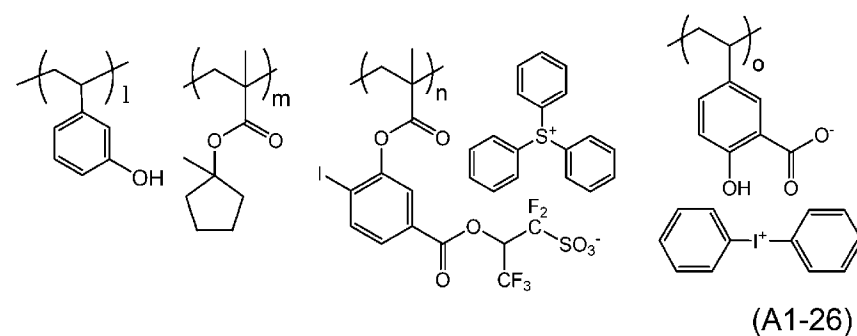
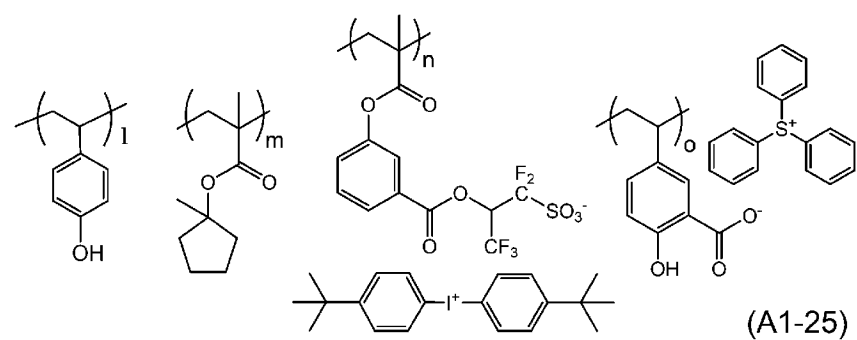
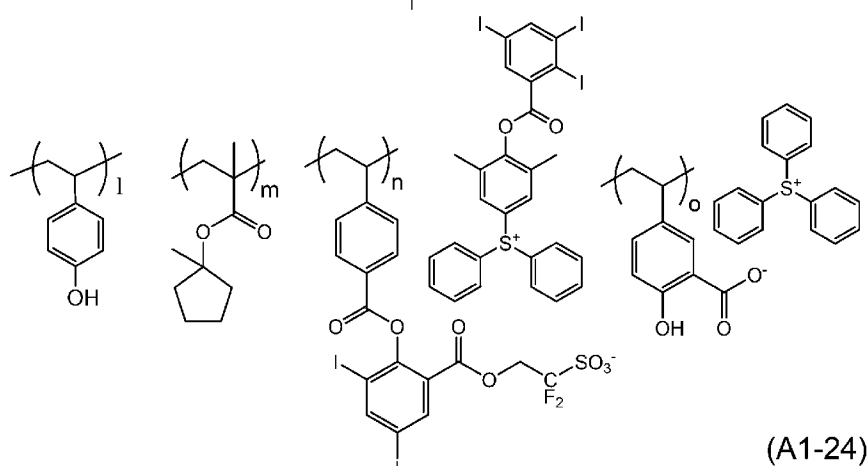
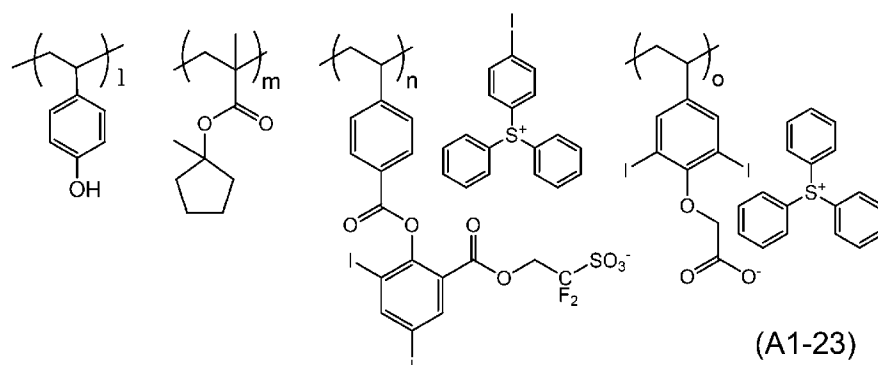
[0400]

[化98]



[0401]

[化99]



[0402] 得られた共重合体 (A1-1) ~ (A1-26) について、それぞれの重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分散度 (Mw/Mn) を、GPC測定 (標

準ポリスチレン換算)により求めた。また、共重合体(A1-1)～(A1-26)について、それぞれの共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))を、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz ^{13}C -NMR)により求めた。

[0403] 共重合体(A1-1): 重量平均分子量(Mw) 10100、分子量分散度(Mw/Mn) 1.55、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

共重合体(A1-2): 重量平均分子量(Mw) 10300、分子量分散度(Mw/Mn) 1.57、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

共重合体(A1-3): 重量平均分子量(Mw) 9900、分子量分散度(Mw/Mn) 1.54、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

共重合体(A1-4): 重量平均分子量(Mw) 10200、分子量分散度(Mw/Mn) 1.56、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

共重合体(A1-5): 重量平均分子量(Mw) 10000、分子量分散度(Mw/Mn) 1.53、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

[0404] 共重合体(A1-6): 重量平均分子量(Mw) 10100、分子量分散度(Mw/Mn) 1.59、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

共重合体(A1-7): 重量平均分子量(Mw) 10200、分子量分散度(Mw/Mn) 1.60、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

共重合体(A1-8): 重量平均分子量(Mw) 10000、分子量分散度(Mw/Mn) 1.58、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

共重合体 (A 1 - 9) : 重量平均分子量 (M_w) 10300、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.61、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A 1 - 10) : 重量平均分子量 (M_w) 9900、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.56、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

[0405] 共重合体 (A 1 - 11) : 重量平均分子量 (M_w) 9800、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.54、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A 1 - 12) : 重量平均分子量 (M_w) 9900、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.55、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A 1 - 13) : 重量平均分子量 (M_w) 10100、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.53、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A 1 - 14) : 重量平均分子量 (M_w) 10200、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.54、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A 1 - 15) : 重量平均分子量 (M_w) 9900、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.55、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

[0406] 共重合体 (A 1 - 16) : 重量平均分子量 (M_w) 10000、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.59、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A 1 - 17) : 重量平均分子量 (M_w) 9900、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.58、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A 1 - 18) : 重量平均分子量 (M_w) 10100、分子量分

散度 (M_w/M_n) 1.57、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A1-19) : 重量平均分子量 (M_w) 10300、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.60、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A1-20) : 重量平均分子量 (M_w) 10200、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.55、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

[0407] 共重合体 (A1-21) : 重量平均分子量 (M_w) 10100、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.58、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A1-22) : 重量平均分子量 (M_w) 9900、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.54、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A1-23) : 重量平均分子量 (M_w) 10000、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.54、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A1-24) : 重量平均分子量 (M_w) 10200、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.57、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A1-25) : 重量平均分子量 (M_w) 10100、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.55、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

共重合体 (A1-26) : 重量平均分子量 (M_w) 10200、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.56、共重合組成比 $l/m/n/o = 30/50/15/5$ 。

[0408] <レジスト組成物の調製>

(実施例1～29、比較例1～5)

表 1 ～ 3 に示す各成分を混合して溶解し、各例のレジスト組成物をそれぞれ調製した。

[0409] [表1]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(S) 成分
実施例 1	(A)-1 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 2	(A)-2 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 3	(A)-3 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 4	(A)-4 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 5	(A)-5 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 6	(A)-6 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 7	(A)-7 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 8	(A)-8 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 9	(A)-9 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 10	(A)-10 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 11	(A)-11 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 12	(A)-12 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 13	(A)-13 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 14	(A)-14 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 15	(A)-15 [100]	—	—	(S)-1 [2500]

[0410]

[表2]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(S) 成分
実施例 16	(A)-16 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 17	(A)-17 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 18	(A)-18 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 19	(A)-19 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 20	(A)-20 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 21	(A)-21 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 22	(A)-22 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 23	(A)-23 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 24	(A)-24 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 25	(A)-18 [100]	(B)-1 [10. 0]	—	(S)-1 [2500]
実施例 26	(A)-18 [100]	(B)-1 [15. 0]	(D)-1 [3. 5]	(S)-1 [2500]
実施例 27	(A)-20 [100]	(B)-1 [10. 0]	—	(S)-1 [2500]
実施例 28	(A)-25 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
実施例 29	(A)-26 [100]	—	—	(S)-1 [2500]

[0411] [表3]

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(S) 成分
比較例 1	(A)-27 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
比較例 2	(A)-28 [100]	—	—	(S)-1 [2500]
比較例 3	(A)-29 [100]	(B)-1 [15. 0]	—	(S)-1 [2500]
比較例 4	(A)-30 [100]	—	(D)-1 [5. 0]	(S)-1 [2500]
比較例 5	(A)-31 [100]	—	(D)-1 [5. 0]	(S)-1 [2500]

[0412] 表 1 ～ 3 中、各略号はそれぞれ以下の意味を有する。 [] 内の数値は配

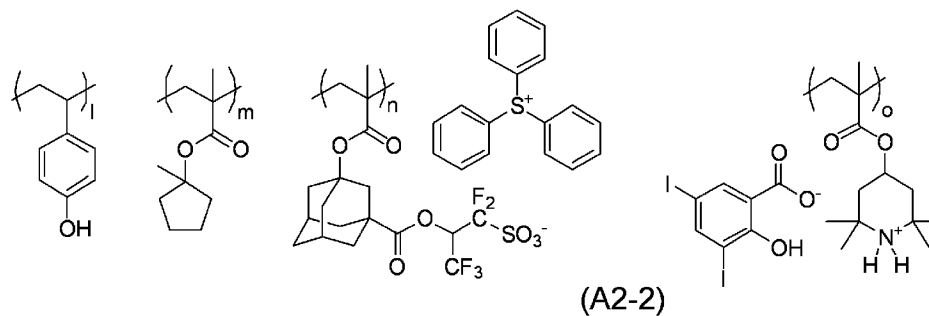
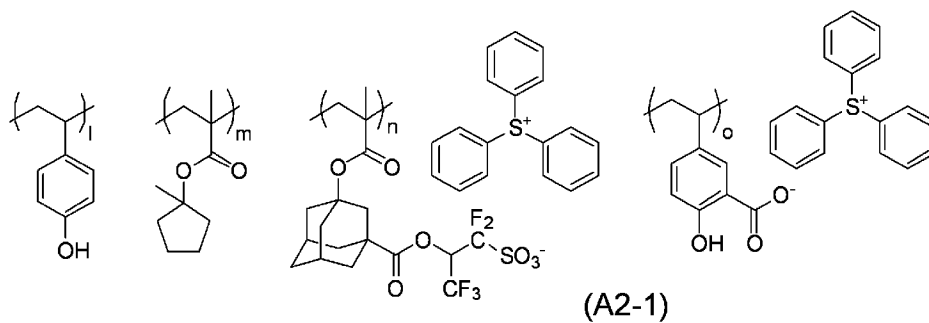
合量（質量部；固形分換算）である。

[0413] (A) - 1 ~ (A) - 26 : 前記の共重合体 (A 1 - 1) ~ (A 1 - 26) 。

[0414] (A) - 27 : 下記共重合体 (A 2 - 1) 。重量平均分子量 (Mw) 10100、分子量分散度 (Mw/Mn) 1.55、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

[0415] (A) - 28 : 下記共重合体 (A 2 - 2) 。重量平均分子量 (Mw) 10200、分子量分散度 (Mw/Mn) 1.58、共重合組成比 l/m/n/o = 30/50/15/5。

[0416] [化100]



[0417] (A) - 29 : 下記共重合体 (A 2 - 3) 。重量平均分子量 (Mw) 10100、分子量分散度 (Mw/Mn) 1.57、共重合組成比 l/m/o = 35/59/6。

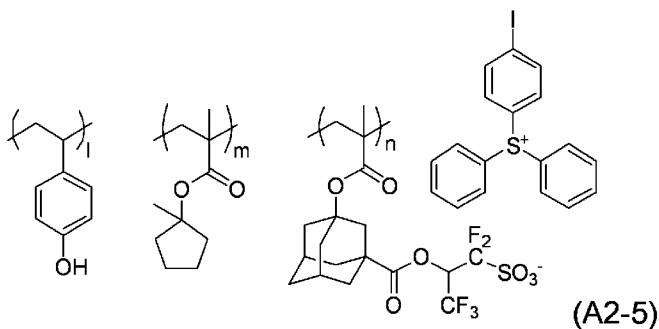
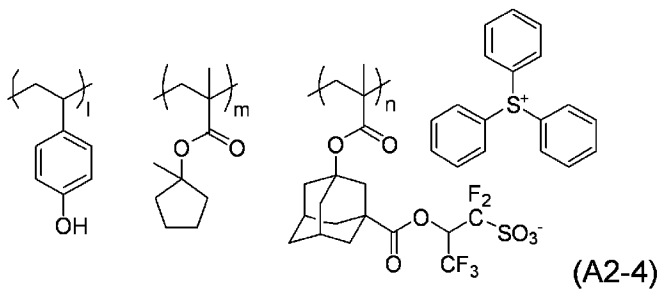
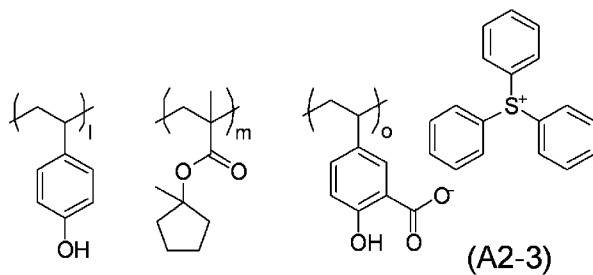
[0418] (A) - 30 : 下記共重合体 (A 2 - 4) 。重量平均分子量 (Mw) 10000、分子量分散度 (Mw/Mn) 1.56、共重合組成比 l/m/n = 32/53/15。

[0419] (A) - 31 : 下記共重合体 (A 2 - 5) 。重量平均分子量 (Mw) 10

200、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.55、共重合組成比 $l/m/n = 32/53/15$ 。

[0420] 重量平均分子量 (M_w) は、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、 ^{13}C -NMRにより求めた。

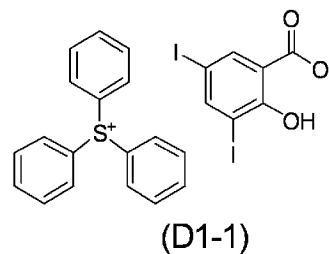
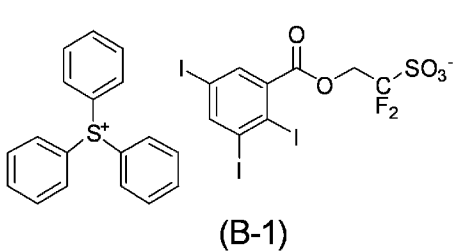
[0421] [化101]



[0422] (B) - 1 : 下記の化合物 (B - 1) からなる酸発生剤。

(D) - 1 : 下記の化合物 (D 1 - 1) からなる酸拡散制御剤。

[0423] [化102]



[0424] (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／プロピレングリコールモノメチルエーテル = 60 / 40 (質量比) の混合溶剤。

[0425] <レジストパターンの形成>

レジスト膜を形成する工程：

ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した 8 インチシリコン基板上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、温度 110℃ で 60 秒間のプレベーク (PAB) 処理を行い、乾燥することにより、膜厚 50 nm のレジスト膜を形成した。

[0426] レジスト膜を露光する工程：

次に、前記レジスト膜に対し、電子線描画装置 JEOL-JBX-9300FS (日本電子株式会社製) を用い、加速電圧 100 kV にて、ターゲットサイズを、ライン幅 25 nm の 1 : 1 ラインアンドスペースパターン (以下「LS パターン」という。) とする描画 (露光) を行った。

その後、100℃ で 60 秒間の露光後加熱 (PEB) 処理を行った。

[0427] 露光後のレジスト膜を現像する工程：

次いで、23℃ にて、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液「NMD-3」 (商品名、東京応化工業株式会社製) を用いて、60 秒間のアルカリ現像を行った。

その後、純水を用いて 15 秒間水リンスを行った。

その結果、ライン幅 25 nm の 1 : 1 の LS パターンが形成された。

[0428] [感度の評価]

上記<レジストパターンの形成>によってターゲットサイズの LS パターンが形成される最適露光量 E_{op} ($\mu C / cm^2$) を求めた。その結果を「 E_{op} ($\mu C / cm^2$)」として表 4 ~ 6 に示した。

[0429] [LWR (ラインワイズラフネス) の評価]

上記<レジストパターンの形成>によって形成した LS パターンについて、LWR を示す尺度である 3σ を求めた。その結果を「LWR (nm)」として表 4 ~ 6 に示した。

「 3σ 」は、走査型電子顕微鏡（加速電圧800V、商品名：S-9380、日立ハイテクノロジーズ社製）により、ラインの長手方向にラインポジションを400箇所測定し、その測定結果から求めた標準偏差（ σ ）の3倍値（ 3σ ）（単位：nm）を示す。

該 3σ の値が小さいほど、ライン側壁のラフネスが小さく、より均一な幅のLSパターンが得られたことを意味する。

[0430] [プロセスマージンの評価]

上記[感度の評価]で求めた最適露光量 E_{op} （ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）より、露光量を少なくした場合、及び、多くした場合に形成される、それぞれのLSパターンのラインの寸法を測定した。露光量について、 $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ずつ露光量を少なくしながら、及び、多くしながら、上記<レジストパターンの形成>によって各露光量によるLSパターン形成を行った。

そして、 E_{op} より露光量を少なくした場合においては、露光量が少ない領域で形成可能であった、ライン間に糸引き状のブリッジの発生がない最も太いラインの寸法（ x ）を測定した。 E_{op} より露光量を多くした場合においては、露光量が多い領域で形成可能であった、倒れがない最も細いラインの寸法（ y ）を測定した。

ラインの寸法（ x ）から、ラインの寸法（ y ）を差し引いた数値を、プロセスウィンドウとした。その結果を「Window（nm）」として表4～6に示した。

該プロセスウィンドウの値が大きいほど、露光量のバラつきがあっても（少なくとも・多くても）パターン形成が可能であり、プロセスマージンが広いことを意味する。

[0431]

[表4]

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop (μ C/cm ²)	LWR (nm)	Window (nm)
実施例 1	110	100	92	4.5	6.0
実施例 2	110	100	94	4.6	5.0
実施例 3	110	100	92	4.5	6.0
実施例 4	110	100	92	4.4	6.0
実施例 5	110	100	89	4.3	7.0
実施例 6	110	100	89	4.3	7.0
実施例 7	110	100	87	4.2	8.0
実施例 8	110	100	87	4.2	8.0
実施例 9	110	100	88	4.3	8.0
実施例 10	110	100	87	4.3	8.0
実施例 11	110	100	88	4.3	7.0
実施例 12	110	100	88	4.2	8.0
実施例 13	110	100	88	4.3	7.0
実施例 14	110	100	86	4.2	8.0
実施例 15	110	100	84	4.1	9.0

[0432]

[表5]

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	Window (nm)
実施例 16	110	100	84	4.2	8.0
実施例 17	110	100	84	4.1	9.0
実施例 18	110	100	82	3.8	11.0
実施例 19	110	100	82	3.9	11.0
実施例 20	110	100	83	3.9	10.0
実施例 21	110	100	83	3.9	10.0
実施例 22	110	100	82	4.0	9.0
実施例 23	110	100	80	4.5	8.0
実施例 24	110	100	80	4.6	8.0
実施例 25	110	100	81	3.9	11.0
実施例 26	110	100	82	3.8	11.0
実施例 27	110	100	82	4.0	10.0
実施例 28	110	100	92	4.5	5.0
実施例 29	110	100	88	4.3	7.0

[0433] [表6]

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	Window (nm)
比較例 1	110	100	100	5.0	4.0
比較例 2	110	100	120	5.2	3.0
比較例 3	110	100	84	5.5	3.0
比較例 4	110	100	89	5.4	4.0
比較例 5	110	100	87	5.5	4.0

[0434] 表4～6に示す結果から、本発明を適用した実施例1～29のレジスト組成物は、比較例1～2のレジスト組成物に比べて、感度、パターンのラフネス低減効果がいずれも良好であり、さらに、プロセスウィンドウが大きい値であった。

また、本発明を適用した実施例1～29のレジスト組成物は、比較例3～5のレジスト組成物に比べて、パターンのラフネス低減効果が良好であり、プロセスウィンドウが大きい値であった。

以上より、本発明に係るレジスト組成物によれば、レジストパターンを形成する際の高感度化、及びパターンのラフネス低減等のリソグラフィ特性の向上が図られ、かつ、プロセスマージンも広げられること、が確認できた。

[0435] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付の請求の範囲によってのみ限定される。

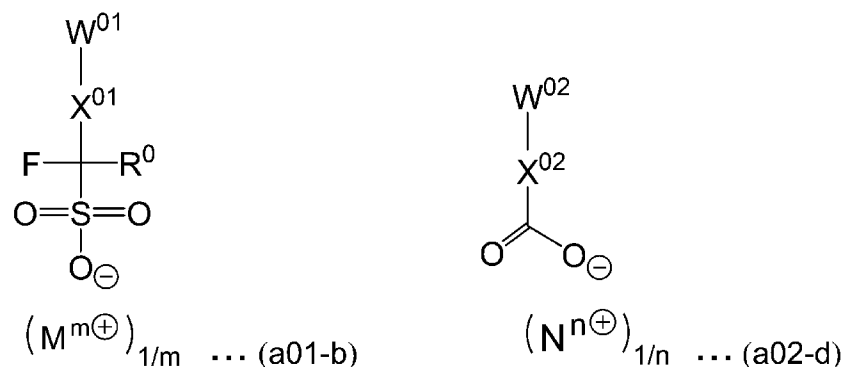
請求の範囲

[請求項1] 露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分（A 1）を含有し、

前記樹脂成分（A 1）は、下記一般式（a 0 1－b）で表される化合物から誘導される構成単位（a 0 1）と、下記一般式（a 0 2－d）で表される化合物から誘導される構成単位（a 0 2）とを有する、レジスト組成物。

[化1]

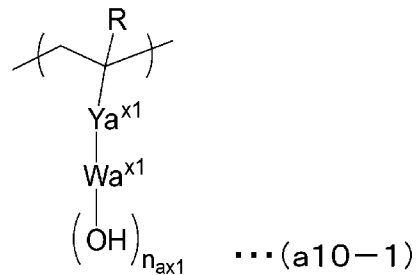


[式（a 0 1－b）中、 W^{01} は、重合性基含有基である。 X^{01} は、2価の連結基又は単結合である。 R^0 は、炭素原子数1～5のフッ素化アルキル基、フッ素原子又は水素原子である。 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は1以上の整数である。式（a 0 2－d）中、 W^{02} は、重合性基含有基である。 X^{02} は、2価の連結基又は単結合である。 N^{n+} は、 n 価のオニウムカチオンである。 n は1以上の整数である。但し、 X^{01} 、 X^{02} 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

[請求項2] 前記樹脂成分（A 1）は、前記構成単位（a 0 1）と、前記構成単位（a 0 2）と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位（a 1）と、下記一般式（a 1 0－1）で表される構成単位（a 1 0）とを有する共重合体を含む、請求項1に記載のレジスト組成

物。

[化2]



[式 (a 1 0 - 1) 中、R は、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基又は水素原子である。Y a^{x1} は、2 価の連結基又は単結合である。W a^{x1} は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。n_{ax1} は、原子価が許容する限り、1 以上の整数を表す。]

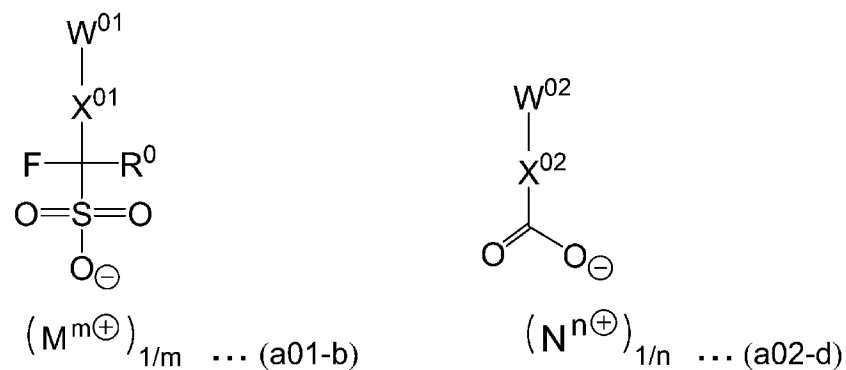
[請求項3]

支持体上に、請求項 1 又は 2 に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を有する、レジストパターン形成方法。

[請求項4]

下記一般式 (a 0 1 - b) で表される化合物から誘導される構成単位 (a 0 1) と、下記一般式 (a 0 2 - d) で表される化合物から誘導される構成単位 (a 0 2) とを有する、共重合体。

[化3]

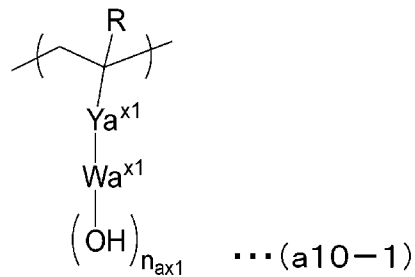


[式 (a 0 1 - b) 中、W⁰¹ は、重合性基含有基である。X⁰¹ は、2 価の連結基又は単結合である。R⁰ は、炭素原子数 1 ～ 5 のフッ素

化アルキル基、フッ素原子又は水素原子である。 M^{m+} は、 m 価のオニウムカチオンである。 m は1以上の整数である。式(a 0 2 - d)中、 $W^{0 2}$ は、重合性基含有基である。 $X^{0 2}$ は、2価の連結基又は単結合である。 N^{n+} は、 n 価のオニウムカチオンである。 n は1以上の整数である。但し、 $X^{0 1}$ 、 $X^{0 2}$ 、 M^{m+} 及び N^{n+} のうちのいずれか1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる。]

[請求項5] 前記構成単位(a 0 1)と、前記構成単位(a 0 2)と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a 1)と、下記一般式(a 1 0 - 1)で表される構成単位(a 1 0)とを有する共重合体である、請求項4に記載の共重合体。

[化4]



[式(a 1 0 - 1)中、Rは、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のハロゲン化アルキル基又は水素原子である。 $Y^{\text{a} \times 1}$ は、2価の連結基又は単結合である。 $W^{\text{a} \times 1}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基である。 $n_{\text{ax}1}$ は、原子価が許容する限り、1以上の整数を表す。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G03F 7/004 (2006.01)i; C08F 212/14 (2006.01)i; C08F 220/38 (2006.01)i; G03F 7/20 (2006.01)i; G03F 7/039 (2006.01)i FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/20 521; G03F7/20 501; C08F220/38; C08F212/14 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004; C08F212/14; C08F220/38; G03F7/20; G03F7/039 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/039252 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 March 2021 (2021-03-04) claims, A-11, Re-11, examples 1-11, etc.	1-5
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 July 2024		Date of mailing of the international search report 23 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

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

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

The matter specified by the description “however, at least one among X⁰¹, ... contains an iodine atom” in claim 1 is a matter which has multiple options depending on the position of the group containing the iodine atom.

Therefore, with reference to the examples of this specification, in the invention in claim 1, the invention in which X⁰¹ contains an iodine atom, is considered as the invention described first in the claim.

Also, hereinafter referred to as:

The invention in claim 1, wherein X⁰¹ contains an iodine atom: Invention in claims 1-X⁰¹

The invention in claim 1, wherein X⁰² contains an iodine atom: Invention in claims 1-X⁰²

The invention in claim 1, wherein M^{m+} contains an iodine atom: Invention in claims 1-M^{m+}

The invention in claim 1, wherein Nⁿ⁺ contains an iodine atom: Invention in claims 1-Nⁿ⁺

The invention in claim 4, wherein X⁰¹ contains an iodine atom: Invention in claims 4-X⁰¹

The invention in claim 4, wherein X⁰² contains an iodine atom: Invention in claims 4-X⁰²

The invention in claim 4, wherein M^{m+} contains an iodine atom: Invention in claims 4-M^{m+}

The invention in claim 4, wherein Nⁿ⁺ contains an iodine atom: Invention in claims 4-Nⁿ⁺

However, inventions described above are not included those described below (for example, the invention in claim 1, in which iodine atoms are included in both X⁰¹ and X⁰², is included in the invention in claim 1-X⁰¹, but is not recognized as the invention in claim 1-X⁰²).

(Invention 1) Invention in claims 1-X⁰¹, invention in claims 4-X⁰¹, and invention in claims referring to same

A special technical feature was found in the invention in claim 1-X⁰¹.

Thus, the invention in claim 1-X⁰¹ and inventions in claims referring to the invention are classified as invention 1.

In addition, the invention in claims 4-X⁰¹ is also classified as invention 1, and the invention in claims referring to the invention is also classified as invention 1.

(Invention 2) Invention in claims 1-X⁰², invention in claims 4-X⁰², and invention in claims referring to same

The invention in claims 1-X⁰² share, with claim 1-X⁰¹ classified as invention 1, the common technical feature in which the resin components (A1) have a common chemical structural backbone.

However, the common chemical structural skeleton is disclosed in document 1 below and thus cannot be said to be a special technical feature. Also, there are no other the same as or corresponding special technical features between these inventions.

Furthermore, the invention in claim 1-X⁰² is not substantially identical to or similarly closely related to claim 1-X⁰¹ classified as invention 1.

In addition, the invention in claim 1-X⁰² is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Thus, the invention in claim 1-X⁰² cannot be classified as invention 1.

Also, the invention in claim 1-X⁰² is classified as invention 2.

In addition, the invention in claims 4-X⁰² is also classified as invention 2, and the invention in claims referring to the invention is also classified as invention 2.

Hereinafter, for the same reasons, the invention is classified as follows.

(Invention 3) Invention in claims 1-M^{m+}, invention in claims 4-M^{m+}, and invention in claims referring to same

(Invention 4) Invention in claims 1-Nⁿ⁺, invention in claims 4-Nⁿ⁺, and invention in claims referring to same

Document 1 WO 2021/039252 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 March 2021 (2021-03-04) claims, A-11, Re-11, examples 1-11, etc. & US 2022/0179307 A1 claims, A-11, Re-11, examples 1-11 & KR 10-2022-0038720 A & CN 114375421 A & TW 202115491 A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016905

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

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

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/016905

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/039252	A1	04 March 2021	US 2022/0179307 A1 claims, A-11, Re-11, examples 1-11	
				KR 10-2022-0038720	A
				CN 114375421	A
				TW 202115491	A

國際出願番号

PCT/JP2024/016905

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G03F 7/004(2006.01)i; C08F 212/14(2006.01)i; C08F 220/38(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i;
G03F 7/039(2006.01)i
FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/20 521; G03F7/20 501; C08F220/38; C08F212/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

G03F7/004; C08F212/14; C08F220/38; G03F7/20; G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2021/039252 A1 (富士フイルム株式会社) 04.03.2021 (2021 - 03 - 04) 請求の範囲、A-11、Re-11、実施例1-11等	1-5

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

▽ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“0” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.07.2024

国際調査報告の発送日

23.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

川口 真隆 2C 3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求項1における「但し、 X^{01} 、…の1つ以上には、ヨウ素原子が含まれる」なる記載によって特定される事項は、ヨウ素原子が含まれる基の位置として複数の選択肢がある特定である。

そのため、本願明細書の実施例を参照して、請求項1に係る発明のうち、 X^{01} にヨウ素原子が含まれる発明を請求項に係る発明の最初に記載された発明として認定する。

なお、以下、次のように称する。

請求項1に係る発明のうち、 X^{01} にヨウ素原子が含まれる発明：請求項1- X^{01} に係る発明

請求項1に係る発明のうち、 X^{02} にヨウ素原子が含まれる発明：請求項1- X^{02} に係る発明

請求項1に係る発明のうち、 M^{m+} にヨウ素原子が含まれる発明：請求項1- M^{m+} に係る発明

請求項1に係る発明のうち、 N^{n+} にヨウ素原子が含まれる発明：請求項1- N^{n+} に係る発明

請求項4に係る発明のうち、 X^{01} にヨウ素原子が含まれる発明：請求項4- X^{01} に係る発明

請求項4に係る発明のうち、 X^{02} にヨウ素原子が含まれる発明：請求項4- X^{02} に係る発明

請求項4に係る発明のうち、 M^{m+} にヨウ素原子が含まれる発明：請求項4- M^{m+} に係る発明

請求項4に係る発明のうち、 N^{n+} にヨウ素原子が含まれる発明：請求項4- N^{n+} に係る発明

但し、より上方に係る発明に属するものは、より下方に係る発明には含まれない（例えば、 X^{01} と X^{02} の両方にヨウ素原子が含まれる請求項1に係る発明は、請求項1- X^{01} に係る発明に含まれるが、請求項1- X^{02} に係る発明とは認定しない）。

（発明1）請求項1- X^{01} に係る発明、請求項4- X^{01} に係る発明、これらの発明を引用する請求項に係る発明

請求項1- X^{01} に係る発明に特別な技術的特徴を発見した。

よって、請求項1- X^{01} に係る発明、該発明を引用する請求項に係る発明を発明1に区分する。

また、請求項4- X^{01} に係る発明も発明1に区分し、当該発明を引用する請求項に係る発明も発明1に区分する。

（発明2）請求項1- X^{02} に係る発明、請求項4- X^{02} に係る発明、これらの発明を引用する請求項に係る発明

請求項1- X^{02} に係る発明は、発明1に区分された請求項1- X^{01} に係る発明と、樹脂成分（A1）において共通の化学構造骨格を有する点で共通の技術的特徴を有する。

しかしながら、上記共通の化学構造骨格は下記文献1に開示されており、特別な技術的特徴とはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

また、請求項1- X^{02} に係る発明は、発明1に区分された請求項1- X^{01} に係る発明と従属関係にならない。

さらに、請求項1- X^{02} に係る発明は、発明1に区分されたいずれの請求項に係る発明に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項1- X^{02} に係る発明は発明1に区分できない。

そして、請求項1- X^{02} に係る発明は、発明2に区分する。

また、請求項4- X^{02} に係る発明も発明2に区分し、当該発明を引用する請求項に係る発明も発明2に区分する。

以下、同様の理由で、発明を次のように区分した。

（発明3）請求項1- M^{m+} に係る発明、請求項4- M^{m+} に係る発明、これらの発明を引用する請求項に係る発明

（発明4）請求項1- N^{n+} に係る発明、請求項4- N^{n+} に係る発明、これらの発明を引用する請求項に係る発明

文献1 WO 2021/039252 A1（富士フイルム株式会社）04.03.2021(2021-03-04) 請求の範囲、A-11、Re-11、実施例1-11等
& US 2022/0179307 A1 Claims, A-11, Re-11, Example1-11

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

& KR 10-2022-0038720 A

& CN 114375421 A

& TW 202115491 A

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

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

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

国際出願番号
PCT/JP2024/016905

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/039252	A1	04.03.2021	US 2022/0179307 A1 Claims, A-11, Re-11, Example1-11 KR 10-2022-0038720 A CN 114375421 A TW 202115491 A	