

(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10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203352 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)
C07D 307/12 (2006.01) C07D 335/12 (2006.01)
C07D 317/18 (2006.01) C07D 339/08 (2006.01)
C07D 317/70 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
C07D 327/08 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C07D 333/46 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009865

(22) 国際出願日: 2024年3月13日(13.03.2024)

(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 2023-056299 2023年3月30日(30.03.2023) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 八谷 明日香 (HACHIYA, Asuka);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 寺田 望(TERADA, Nozomi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山田 強 (YAMADA, Tsuyoshi);
〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 あいぎ特許事務所 Aichi (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,

(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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, RESIST PATTERN FORMATION METHOD, AND RADIATION-SENSITIVE ACID GENERATOR

(54) 発明の名称: 感放射線性組成物、レジストパターン形成方法及び感放射線性酸発生体

(57) Abstract: Provided is a radiation-sensitive composition comprising [A] a polymer having a hydroxyl group capable of binding to an aromatic ring and [B] a radiation-sensitive acid generator composed of a cation and a sulfonic acid anion, wherein the cation in the radiation-sensitive acid generator [B] has a fluorine atom, the sulfonic acid anion in the radiation-sensitive acid generator [B] has an aromatic ring (Ia) to which a iodine atom is bound and an aromatic ring (IIa) to which an acidic functional group is bound, no acid functional group is bound to the aromatic ring (Ia), and no iodine atom is bound to the aromatic ring (IIa).

(57) 要約: [A] 芳香環に結合する水酸基を有する重合体と、[B] カチオンとスルホン酸アニオンとからなる感放射線性酸発生体と、を含有し、[B] 感放射線性酸発生体のカチオンはフッ素原子を有し、[B] 感放射線性酸発生体のスルホン酸アニオンは、ヨウ素原子が結合する芳香環 (I a) と、酸性官能基が結合する芳香環 (II a) とを有し、芳香環 (I a) には酸性官能基が結合しておらず、芳香環 (II a) にはヨウ素原子が結合していない感放射線性組成物とする。



WO 2024/203352 A1

明 細 書

発明の名称：

感放射線性組成物、レジストパターン形成方法及び感放射線性酸発生体
技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2023年3月30日に出願された日本特許出願番号2023-56299号に基づく優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

本開示は、感放射線性組成物、レジストパターン形成方法及び感放射線性酸発生体に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスの製造工程において用いられているリソグラフィー技術では、感放射線性組成物に対し、遠紫外線（ArFエキシマレーザー等）、極端紫外線（EUV）、電子線等を照射することにより露光部に酸を発生させ、この酸が関与する化学反応により露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度に差を生じさせることにより、基板上にレジストパターンを形成している。

[0003] 各種電子デバイス構造においては更なる微細化が急速に進められており、これに伴い、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの更なる微細化が要求されている。また、レジストパターンの更なる微細化の要求に伴い、リソグラフィーによる微細加工に用いられる感放射線性組成物の解像性やレジストパターンのパターン形状等を改善することが種々検討されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1には、ヨウ素原子等のハロゲン原子が結合したベンゼン環を有するスルホン酸アニオンと、カチオンとからなる塩をレジスト組成物に含有させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2023-36004号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ヨウ素原子が結合したベンゼン環を感放射線性酸発生体に導入することにより、放射線に対する感度の向上を図ることができると考えられる。しかしながら、感放射線性酸発生体にヨウ素原子を導入した場合、感放射線性酸発生体の現像液への溶解性が低下しやすい傾向がある。そこで、例えば官能基の導入により感放射線性酸発生体の現像液に対する溶解性を改善することが考えられるが、本発明者らが検討したところ、溶解性改善のための官能基をヨウ素原子と共に感放射線性酸発生体に導入することによって、感放射線性組成物の保存安定性が低下する場合があることが分かった。

[0006] また近年、レジストパターンの更なる微細化が急速に進められており、例えば線幅40nm以下のパターンを形成する試みがなされている。感放射線性組成物としては、このような微細なレジストパターンを形成する場合にも、LWR (Line Width Roughness) が小さいレジストパターンを少ない露光量によって形成できることが求められる。

[0007] 本開示は上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、保存安定性を担保しつつ、高感度であって、かつ良好なLWR性能を示す感放射線性組成物及び当該感放射線性組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示によれば、1つの態様において、[A] 芳香環に結合する水酸基を有する重合体と、[B] カチオンとスルホン酸アニオンとからなる感放射線性酸発生体と、を含有し、前記[B] 感放射線性酸発生体のカチオンはフッ素原子を有し、前記[B] 感放射線性酸発生体のスルホン酸アニオンは、ヨウ素原子が結合する芳香環(1a)と、酸性官能基が結合する芳香環(11a)とを有し、前記芳香環(1a)には酸性官能基が結合しておらず、前記芳香環(11a)にはヨウ素原子が結合していない感放射線性組成物が提供

される。

[0009] 本開示によれば、他の1つの態様において、上記の感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、露光された前記レジスト膜を現像する工程と、を含むレジストパターン形成方法が提供される。

[0010] 本開示によれば、他の1つの態様において、カチオンとスルホン酸アニオンとからなる感放射線性酸発生体であって、前記カチオンはフッ素原子を有し、前記スルホン酸アニオンは、ヨウ素原子が結合する芳香環と、酸性官能基が結合する芳香環とを有し、ヨウ素原子が結合する芳香環には酸性官能基が結合しておらず、酸性官能基が結合する芳香環にはヨウ素原子が結合していない感放射線性酸発生体が提供される。

発明の効果

[0011] 本開示の感放射線性組成物によれば、良好な保存安定性を示しながら、少ない露光量で良好な形状のレジストパターンを形成することができる。また、本開示のレジストパターン形成方法によれば、本開示の感放射線性組成物を用いることから、良好な形状のレジストパターンを少ない露光量によって形成することができる。

発明を実施するための形態

[0012] <<感放射線性組成物>>

本開示の感放射線性組成物（以下、「本組成物」ともいう）は、[A] 重合体と[B] 感放射線性酸発生体とを含有する。また、本組成物は、任意成分として更に、[B] 感放射線性酸発生体とは異なる化合物であって、露光により酸を発生する化合物（以下、「[C] 他の酸発生体」ともいう）、[D] 溶媒及び[F] 高フッ素含有量重合体のうち1種以上を含有していてもよい。以下、各成分について詳細に説明する。

[0013] なお、本明細書において、「炭化水素基」とは、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を含む意味である。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された直鎖状炭化水素基及び分

岐状炭化水素基を意味する。ただし、鎖状炭化水素基は飽和でも不飽和でもよい。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環式炭化水素の構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基を意味する。ただし、脂環式炭化水素基は脂環式炭化水素の構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を有するものも含む。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基を意味する。ただし、芳香族炭化水素基は芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環式炭化水素構造を含んでいてもよい。「芳香環基」とは、置換又は無置換の芳香環の環部分から n 個（ただし、 n は1以上の整数）の水素原子を取り除いてなる n 価の基をいう。「脂環基」とは、置換又は無置換の脂肪族環の環部分から n 個（ただし、 n は1以上の整数）の水素原子を取り除いてなる n 価の基をいう。「有機基」とは、炭素を含む化合物（すなわち有機化合物）から任意の水素原子を取り除いてなる原子団をいう。「芳香環」は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環を含む意味である。

[0014] 「置換又は無置換の p 価の炭化水素基（ただし、 p は1以上の整数）」の表記は、 p 価の炭化水素基（すなわち、置換されていない p 価の炭化水素基）と、置換基を有する炭化水素基における炭化水素構造部分から p 個の水素原子を取り除いた基とを包含する。置換又は無置換の p 価の炭化水素基の一例を挙げると、例えばアルキル基やフルオロアルキル基は $p = 1$ の場合に該当し、アルカンジイル基やフルオロアルカンジイル基は $p = 2$ の場合に該当する。これらのうち、フルオロアルキル基は「置換された1価の炭化水素基」に該当し、フルオロアルカンジイル基は「置換された2価の炭化水素基」に該当する。「置換又は無置換の」が付された他の基についても同様である。「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」と「メタクリレート」を包含する用語である。

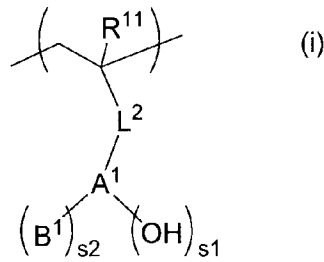
[0015] < [A] 重合体 >

[A] 重合体は、芳香環に結合する水酸基を有する。[A] 重合体が芳香環に結合する水酸基を有することにより、本組成物のLWR性能及びCDU

(Critical Dimension Uniformity) 性能等のリソグラフィ特性をより向上できる点、並びに、未露光部の現像液への溶け出し抑制の効果が高く、現像欠陥を十分に低減できる点で好適である。特に、電子線やEUVといった、波長50nm以下の放射線による露光を用いるパターン形成において、芳香環に結合する水酸基を有する重合体を好ましく適用することができる。

- [0016] 水酸基が結合する芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等が挙げられる。これらのうち、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。芳香環に結合する水酸基の数は特に限定されない。芳香環に結合する水酸基の数は、好ましくは1～3個であり、より好ましくは1個又は2個である。また、芳香環に結合する水酸基の位置についても特に限定されない。例えば、[A]重合体がベンゼン環に結合する水酸基を有する場合、ベンゼン環における水酸基の位置は、他の基に対してオルト位、メタ位及びパラ位のいずれであってもよい。
- [0017] 水酸基が結合する芳香環には、水酸基とは異なる置換基が更に結合していてもよい。当該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等が挙げられる。
- [0018] 本組成物のLWR性能や現像欠陥の抑制効果を高める観点から、[A]重合体は、芳香環に結合する水酸基を有する構造単位（以下、「第1構造単位」ともいう）を含むことが好ましい。
- [0019] 第1構造単位の好ましい具体例としては、下記式(i)で表される構造単位が挙げられる。

[化1]



(式 (i) 中、 R^{11} は、水素原子、フルオロ基、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 L^2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。 A^1 は芳香環から($s_1 + s_2$)個の水素原子を除いた基である。 B^1 は、水酸基、酸解離性基を有する基及びオニウム塩構造を有する基とは異なる1価の置換基である。 s_1 は1以上の整数である。 s_2 は0以上の整数である。)

[0020] 上記式 (i) において、 R^{11} は、第1構造単位を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましい。 L^2 は、単結合又は $-COO-$ が好ましい。

A^1 が有する芳香環は、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。 A^1 中の芳香環は、水酸基、酸解離性基を有する基及びオニウム塩構造を有する基とは異なる置換基を更に有していてもよい。当該置換基の具体例は上述したとおりである。

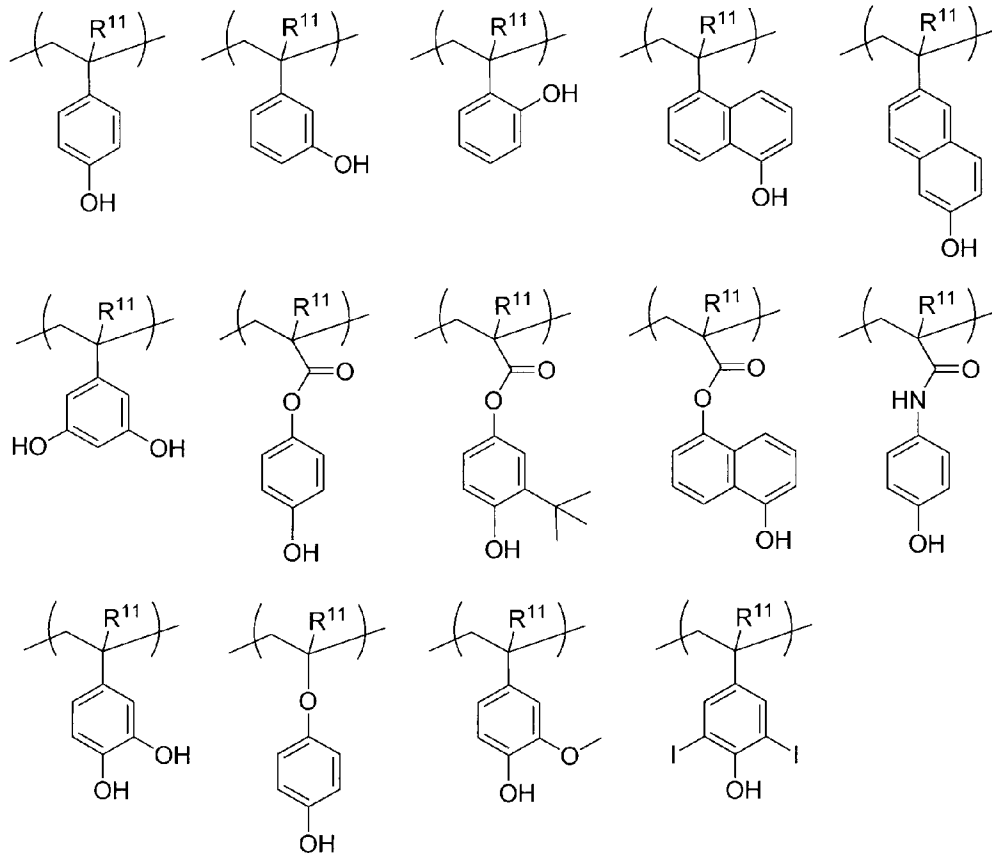
s_1 は1~3が好ましく、1又は2がより好ましい。 s_2 は0~3が好ましく、0~2がより好ましく、0又は1が更にこのましい。

[0021] なお、[A]重合体は、水酸基と酸解離性基とが同一の又は異なる芳香環に結合した部分構造を有する構造単位を含んでいてもよい。本明細書において、水酸基と酸解離性基とが同一の又は異なる芳香環に結合した部分構造を有する構造単位については、第1構造単位とは異なる構造単位(具体的には、以下に示す第2構造単位)に分類するものとする。また、[A]重合体は、オニウム塩構造と水酸基とが同一の又は異なる芳香環に結合した部分構造を有する構造単位を含んでいてもよい。本明細書において、オニウム塩構造と水酸基とが同一の又は異なる芳香環に結合した部分構造を有する構造単位

については、第1構造単位とは異なる構造単位（具体的には、以下に示す第3構造単位）に分類するものとする。

[0022] 第1構造単位の実例としては、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

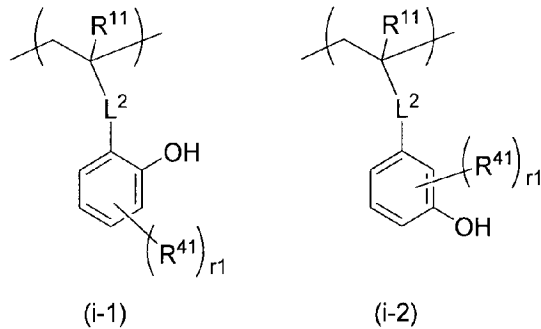
[化2]



(式中、R¹¹は、水素原子、フルオロ基、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0023] 本組成物の感度をより高くできる点で、[A]重合体は、第1構造単位として、下記式(i-1)又は式(i-2)で表される構造単位を含むことが好ましい。

[化3]



(式 (i-1) 及び式 (i-2) 中、 R^{11} は、水素原子、フルオロ基、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 L^2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。 R^{41} は、水酸基、酸解離性基を有する基及びオニウム塩構造を有する基とは異なる 1 価の置換基である。 r_1 は 0 ~ 4 の整数である。)

[0024] 上記式 (i-1) 又は式 (i-2) において、 R^{41} で表される 1 価の置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子等が挙げられる。 r_1 は、0 ~ 2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましい。

[0025] [A] 重合体において、第 1 構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、5 モル%以上が好ましく、10 モル%以上がより好ましく、15 モル%以上が更に好ましい。また、第 1 構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、90 モル%以下が好ましく、80 モル%以下がより好ましく、70 モル%以下が更に好ましい。第 1 構造単位の含有割合を上記範囲とすることにより、本組成物のリソグラフィ特性及び現像欠陥抑制性を更に良好にできる点で好ましい。

[0026] [A] 重合体として芳香環に結合する水酸基を有する重合体を得る場合、例えば、芳香環に結合する水酸基を有する単量体を用いた重合により行ってもよい。あるいは、重合時にはアルカリ解離性基等の保護基により芳香環に結合する水酸基 (例えばフェノール性水酸基) を保護した状態で重合し、その後加水分解を行って脱保護することにより、芳香環に結合する水酸基を有

する重合体を得るようにしてもよい。

[0027] (その他の構造単位)

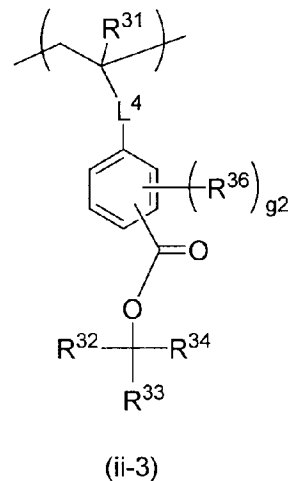
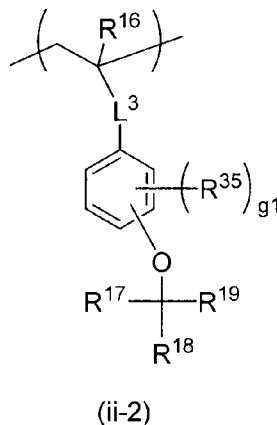
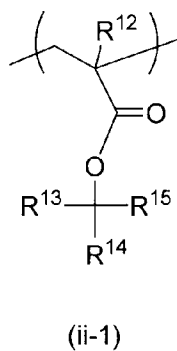
[A] 重合体は、第1構造単位とは異なる構造単位（以下、「その他の構造単位」ともいう）を更に含んでいてもよい。その他の構造単位としては、例えば、下記に示す第2構造単位～第5構造単位が挙げられる。

[0028] ・第2構造単位

[A] 重合体は、酸解離性基を有する構造単位（これを「第2構造単位」とする。）を含んでいてもよい。第2構造単位が有する酸解離性基は、カルボキシ基、水酸基等の酸基が有する水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基であることが好ましい。[A] 重合体が第2構造単位を含むことにより、本組成物に対する露光により発生した酸によって、第2構造単位中の酸解離性基が解離して酸基を生じ、[A] 重合体の現像液への溶解性が変化することにより本組成物に良好なリソグラフィ特性を付与することができる。

[0029] 第2構造単位としては、例えば、下記式 (ii-1) で表される構造単位（以下、「構造単位 (ii-1)」ともいう）、下記式 (ii-2) で表される構造単位（以下、「構造単位 (ii-2)」ともいう）、及び下記式 (ii-3) で表される構造単位（以下、「構造単位 (ii-3)」ともいう）が挙げられる。

[化4]



(式 (i i - 1) 中、 R^{12} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{13} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは無置換の 1 価の炭化水素基である。 R^{14} 及び R^{15} は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは無置換の 1 価の炭化水素基若しくは芳香族複素環基であるか、又は、 R^{14} 及び R^{15} が互いに合わせられ R^{14} 及び R^{15} が結合する炭素原子と共に構成される炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素構造を表す。ただし、 R^{13} が水素原子の場合、 R^{14} 及び R^{15} のいずれか若しくは両方が、互いに独立して、1 価の不飽和炭化水素基若しくは芳香族複素環基であるか、又は R^{14} 及び R^{15} が互いに合わせられ R^{14} 及び R^{15} が結合する炭素原子と共に構成される炭素数 3 ~ 20 の不飽和脂環式炭化水素構造を表す。

式 (i i - 2) 中、 R^{16} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 L^3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは無置換の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは無置換の 1 価のオキシ炭化水素基である。 R^{35} は 1 価の置換基である。 g_1 は 0 ~ 4 の整数である。

式 (i i - 3) 中、 R^{31} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 L^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。 R^{32} は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは無置換の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは無置換の 1 価のオキシ炭化水素基である。 R^{33} 及び R^{34} は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは無置換の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは無置換の 1 価のオキシ炭化水素基であるか、又は、 R^{33} 及び R^{34} が互いに合わせられ R^{33} 及び R^{34} が結合する炭素原子と共に構成される炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素構造を表す。 R^{36} は 1 価の置換基である。 g_2 は 0 ~ 4 の整数である。)

[0030] 上記式 (i i - 1) において、 R^{12} は、構造単位 (i i - 1) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基が

より好ましい。上記式 (i i - 2) において、 R^{16} は、構造単位 (i i - 2) を与える単体の共重合性の観点から水素原子が好ましい。同様に、上記式 (i i - 3) 中の R^{31} は水素原子又はメチル基が好ましい。上記式 (i i - 2) 中の L^3 又は式 (i i - 3) 中の L^4 は、単結合、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ が好ましい。

[0031] $R^{13} \sim R^{15}$ 、 $R^{17} \sim R^{19}$ 又は $R^{32} \sim R^{34}$ で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0032] 炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。これらのうち、 $R^{13} \sim R^{15}$ 、 $R^{17} \sim R^{19}$ 又は $R^{32} \sim R^{34}$ で表される炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基は、アルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

[0033] 炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等の1価の単環の脂環式飽和炭化水素基；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等の1価の単環の脂環式不飽和炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基等の1価の多環の脂環式飽和炭化水素基；ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基、インダニル基等の1価の多環の脂環式不飽和炭化水素基等が挙げられる。

[0034] 炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、メチルアントリル基、インデニル基等のアリール基；ベンジル

基、フェネチル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

[0035] R^{14} 及び R^{15} が互いに合わせられ R^{14} 及び R^{15} が結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～20の脂環式炭化水素構造、並びに、 R^{33} 及び R^{34} が互いに合わせられ R^{33} 及び R^{34} が結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～20の脂環式炭化水素構造としては、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等の単環の飽和脂環式炭化水素構造；シクロペンテン、シクロヘキセン等の単環の不飽和脂環式炭化水素構造；ノルボルナン構造、アダマンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等の多環の脂環式炭化水素構造等が挙げられる。

[0036] $R^{17} \sim R^{19}$ 又は $R^{32} \sim R^{34}$ で表される炭素数1～20の1価のオキシ炭化水素基としては、例えば、上記 $R^{13} \sim R^{15}$ 、 $R^{17} \sim R^{19}$ 及び $R^{32} \sim R^{34}$ の炭素数1～20の1価の炭化水素基として例示したものの結合手側の末端に酸素原子を含む基等が挙げられる。 $R^{17} \sim R^{19}$ 又は $R^{32} \sim R^{34}$ で表される1価のオキシ炭化水素基は、これらのうち、アルコキシ基、シクロアルコキシ基又はシクロアルキルアルコキシ基が好ましい。

[0037] $R^{13} \sim R^{15}$ 、 $R^{17} \sim R^{19}$ 又は $R^{32} \sim R^{34}$ で表される基が置換基を有する場合、当該置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～3のアルコキシ基等が挙げられる。また、 R^{14} 及び R^{15} が互いに合わせられ R^{14} 及び R^{15} が結合する炭素原子と共に炭素数3～20の脂環式炭化水素構造を構成している場合、又は R^{33} 及び R^{34} が互いに合わせられ R^{33} 及び R^{34} が結合する炭素原子と共に炭素数3～20の脂環式炭化水素構造を構成している場合、上記例示の置換基やアルキル基が環に結合していてもよい。

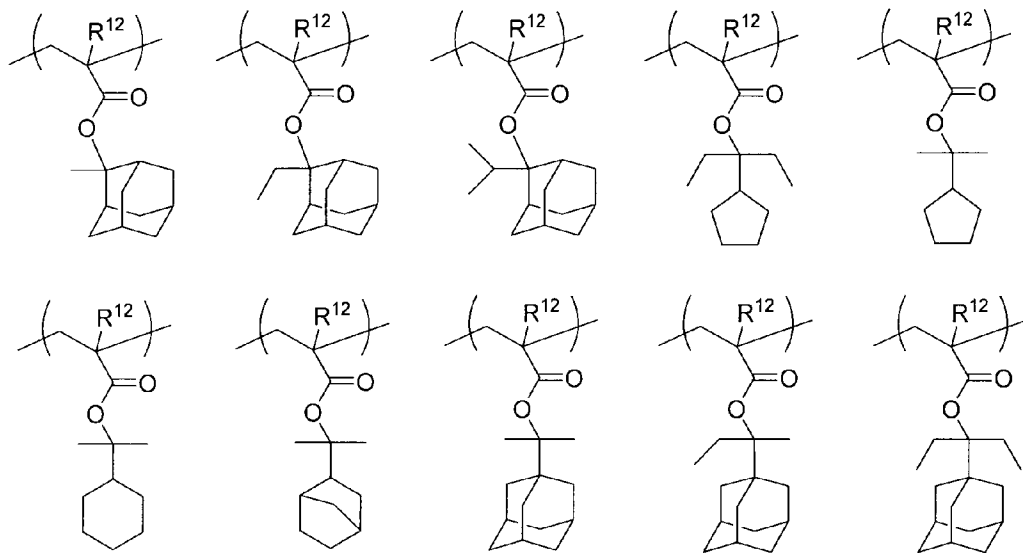
[0038] R^{35} 又は R^{36} で表される1価の置換基としては、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等が挙げられる。 g_1 及び g_2 は、0～2が好ましく、0又は1がより好ましい。

[0039] 構造単位 (I I - 1) の具体例としては、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

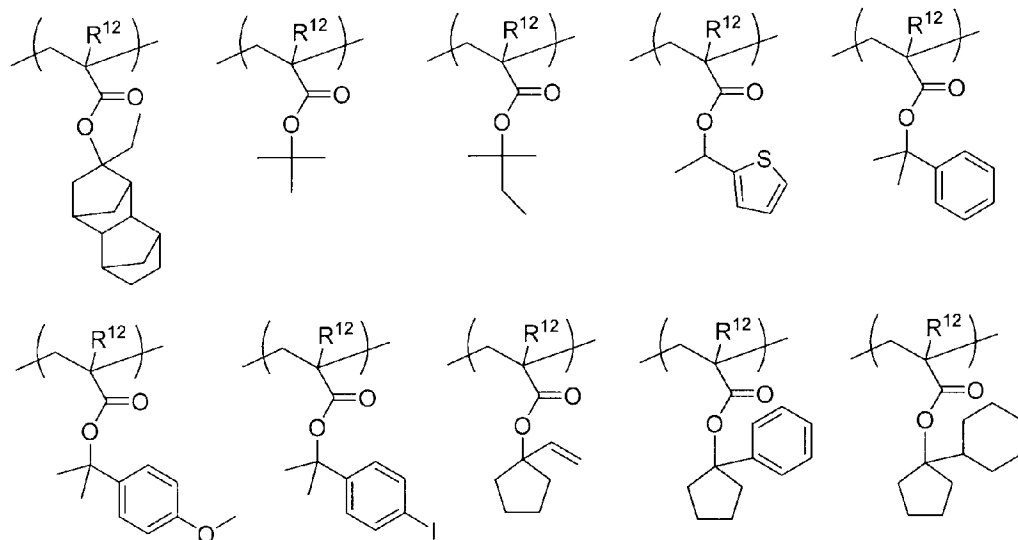
[化5]



[化6]



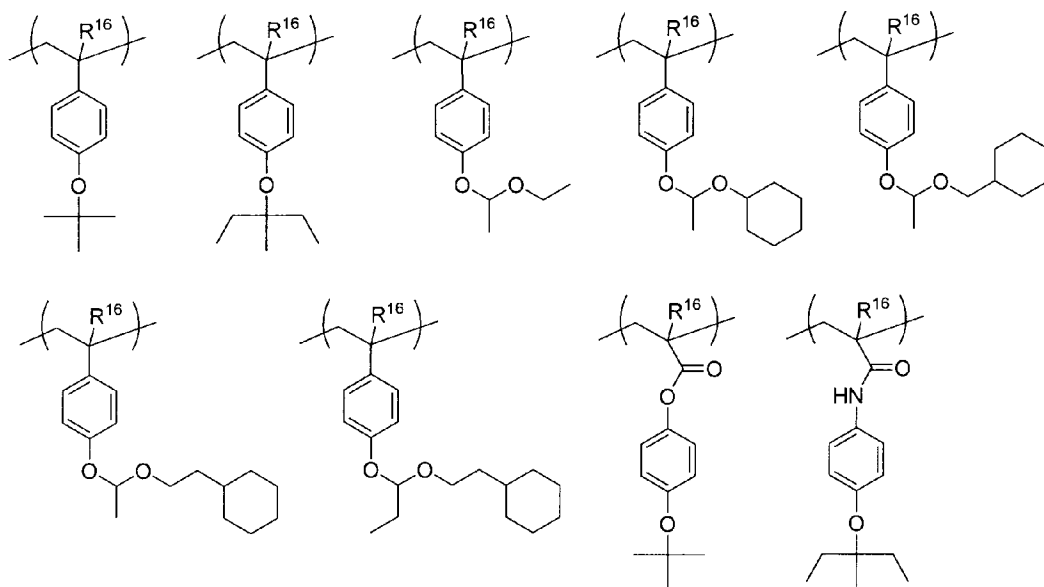
[化7]



(式中、 R^{12} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0040] 構造単位(11-2)の具体例としては、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[化8]

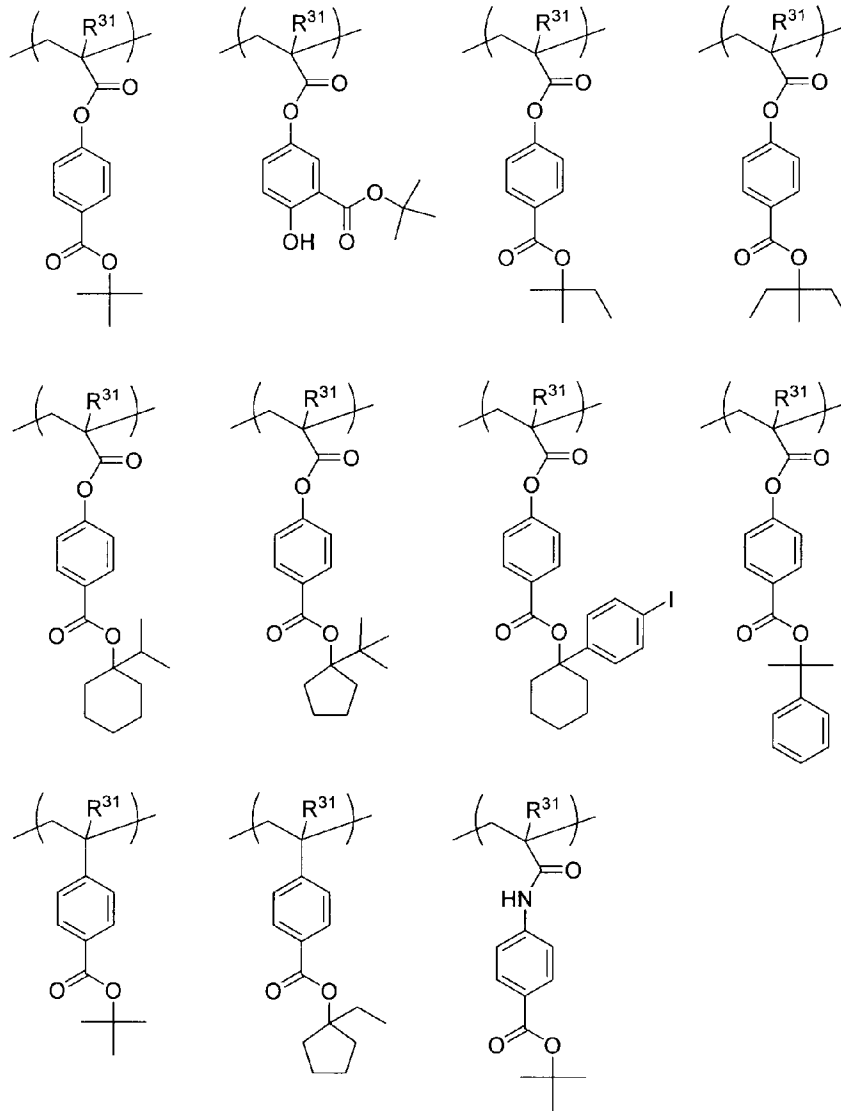


(式中、 R^{16} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0041] 構造単位(11-3)の具体例としては、下記式で表される構造単位等が

挙げられる。

[化9]



(式中、 R^{31} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0042] [A] 重合体が第2構造単位を含む場合、第2構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、20モル%以上が好ましく、25モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましい。また、第2構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、80モル%以下が好ましく、75モル%以下がより好ましく、70モル%以下が更に好ましい。第2構造単位の含有割合を上記範囲とすることにより、露光

部と未露光部との現像液に対する溶解速度の差をより大きくでき、レジスト膜のパターン形状をより良好にできる点で好適である。

[0043] 本組成物は、第1構造単位を含む重合体とは別に、第2構造単位を含む重合体を含有していてもよい。リソグラフィー特性（LWR性能やCDU性能等）及び欠陥抑制性に優れた感放射線性組成物を得る観点からすると、本組成物は、[A]重合体として、第1構造単位と第2構造単位とを同一分子内に有する重合体を含有することが好ましい。

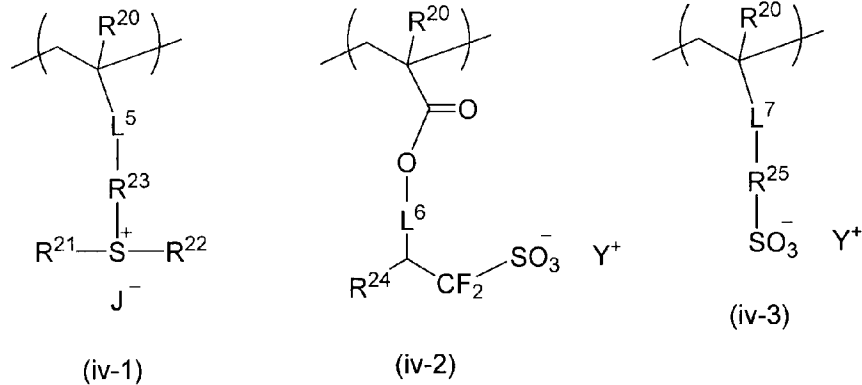
[0044] ・第3構造単位

[A]重合体は、オニウム塩構造を有する構造単位（これを「第3構造単位」とする。）を含んでいてもよい。[A]重合体が第3構造単位を含むことにより、酸拡散に伴う解像度の低下を抑制することが可能である。本組成物のLWR性能を更に高めることが可能な点で、第3構造単位は、ヨウ素原子が芳香環（好ましくはベンゼン環）に結合した部分構造を有することが好ましく、ヨードアリアル環を含むことがより好ましい。芳香環に結合するヨウ素原子の数は、例えば1～5個である。第3構造単位がヨウ素原子を有する場合、ヨウ素原子は、オニウム塩構造を構成する感放射線性オニウムカチオン部分が有していてもよく、有機アニオン部分が有していてもよく、これらの両方が有していてもよい。

[0045] 第3構造単位は、典型的には、重合に関与する基を有するオニウム塩化合物に由来する構造単位である。このような構造単位を[A]重合体が含むことで、現像残渣の低減効果を高めることができ、リソグラフィー特性の良化を図ることができる。

[0046] 第3構造単位的具体例としては、下記式（i v - 1）で表される構造単位、下記式（i v - 2）で表される構造単位、及び下記式（i v - 3）で表される構造単位等が挙げられる。

[化10]



(式 (iv-1) 中、R²⁰は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。L⁵は、単結合、-O-又は-COO-である。R²³は、炭素数1~6の置換若しくは無置換のアルカンジイル基、炭素数2~6の置換若しくは無置換のアルケンジイル基、又は、炭素数6~12の置換若しくは無置換のアリーレン基である。R²¹及びR²²は、それぞれ独立して、炭素数1~12の置換若しくは無置換のアルキル基、炭素数2~12の置換若しくは無置換のアルケニル基、又は、炭素数6~20の置換若しくは無置換のアリール基である。J⁻は1価のアニオンである。

式 (iv-2) 中、R²⁰は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。L⁶は、単結合、**⁻R^{30a}-CO-O⁻、**⁻R^{30a}-O⁻又は**⁻R^{30a}-O-CO⁻ (ただし、「**」は酸素原子との結合手を表す。) である。R^{30a}は、炭素数1~12の置換若しくは無置換のアルカンジイル基、炭素数6~20の置換若しくは無置換のアリーレン基、炭素数6~12の置換若しくは無置換のアラルキレン基、炭素数2~12の置換若しくは無置換のアルカンジイル基の炭素-炭素結合間に-O⁻、-CO⁻若しくは-COO⁻を含む2価の基、又は炭素数6~12の置換若しくは無置換のアラルキレン基の炭素-炭素結合間に-O⁻、-CO⁻若しくは-COO⁻を含む2価の基である。R²⁴は、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数1~10のフルオロアルキル基である。Y⁺は1価のカチオンである。

式 (iv-3) 中、 R^{20} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 L^7 は、単結合、炭素数 1~6 の置換若しくは無置換のアルカンジイル基、炭素数 2~6 の置換若しくは無置換のアルケンジイル基、炭素数 6~12 の置換若しくは無置換のアリーレン基、炭素数 6~12 の置換若しくは無置換のアラルキレン基、 $**CO-O-R^{30b}$ 、又は $**CO-NH-R^{30b}$ (ただし、「**」は R^{20} が結合する炭素原子との結合手を表す。) である。 R^{30b} は、炭素数 1~6 の置換若しくは無置換のアルカンジイル基、炭素数 6~12 の置換若しくは無置換のアラルキレン基、炭素数 2~6 の置換若しくは無置換のアルカンジイル基の炭素-炭素結合間に $-O-$ 、 $-CO-$ 若しくは $-COO-$ を含む 2 価の基、又は炭素数 6~12 の置換若しくは無置換のアラルキレン基の炭素-炭素結合間に $-O-$ 、 $-CO-$ 若しくは $-COO-$ を含む 2 価の基である。 R^{25} は、単結合、 $***CO-O-R^{26}$ 、 $***O-CO-R^{26}$ 、 $***NH-CO-R^{26}$ 、 $***CO-NH-R^{26}$ 、又は $***O-NH-R^{26}$ (ただし、「***」は L^7 との結合手を表す。) である。 R^{26} は、炭素数 1~6 の置換若しくは無置換のアルカンジイル基、炭素数 2~6 の置換若しくは無置換のアルケンジイル基、又は炭素数 6~12 の置換若しくは無置換のアリーレン基である。 Y^+ は 1 価のカチオンである。)

[0047] 式 (iv-1) ~ 式 (iv-3) において、 R^{21} 、 R^{22} のそれぞれの基が、置換されたアルキル基、置換されたアルケニル基、又は置換されたアリーレン基である場合、及び、 R^{23} 、 R^{30a} 、 R^{30b} 、 L^7 、 R^{26} のそれぞれの基が、置換されたアルカンジイル基、置換されたアルケンジイル基、又は置換されたアリーレン基である場合、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、エステル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、フルオロアセチル基等が挙げられる。

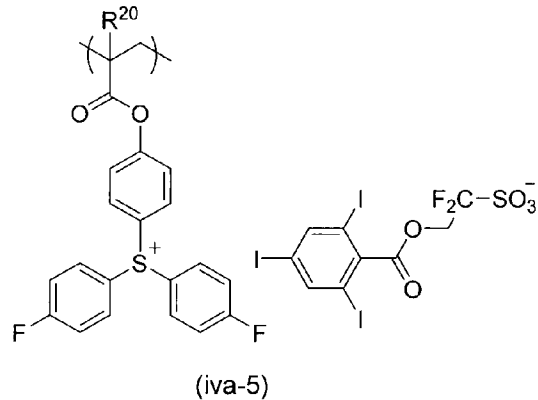
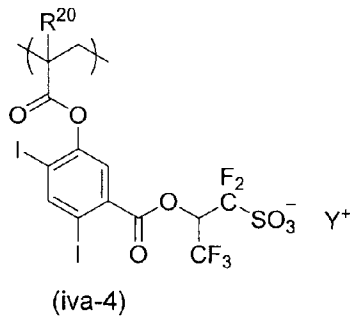
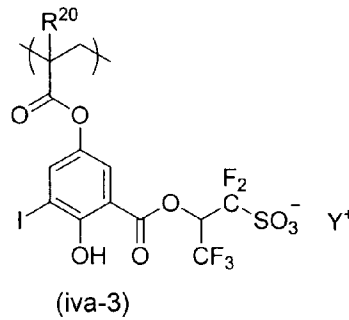
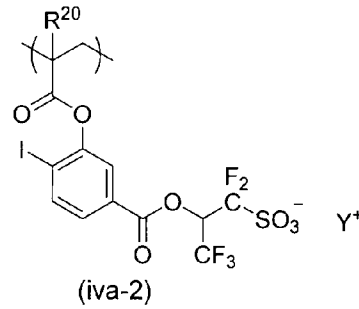
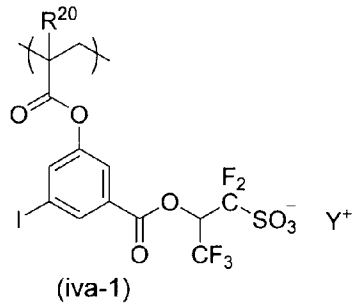
[0048] 式 (iv-2) 及び式 (iv-3) 中のカチオン (Y^+) は、トリアリール

スルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造を有していることが好ましい。本組成物の感度をより高くできる点で、カチオン (Y^+) は、トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造を有し、トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造中の芳香環（すなわち、 S^+ 又は I^+ に結合する芳香環）にフルオロ基又はフルオロアルキル基が結合していることが好ましい。フルオロアルキル基は、好ましくはトリフルオロメチル基である。

[0049] 本組成物のLWR性能を更に高める観点から、式(i v - 1)中の L^5 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び J^- のうち1つ以上はヨウ素原子を有することが好ましい。また同様に、式(i v - 2)中の L^6 及び Y^+ のうち1つ以上はヨウ素原子を有することが好ましく、式(i v - 3)中の L^7 、 R^{25} 及び Y^+ のうち1つ以上はヨウ素原子を有することが好ましい。

[0050] 第3構造単位の更なる具体例としては、下記式(i v a - 1)～式(i v a - 5)のそれぞれで表される構造単位等を挙げるができる。

[化11]



(式(iva-1)～式(iva-5)中、 R^{20} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 Y^+ は1価のカチオンである。)

[0051] [A] 重合体が第3構造単位を含む場合、第3構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、1モル%以上が好ましく、3モル%以上がより好ましい。また、第3構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、40モル%以下が好ましく、30モル%以下がより好ましい。第3構造単位の含有割合を上記範囲とすることにより、本組成物のリソグラフィー性をより向上させることができる。

[0052] なお、[A] 重合体は、オニウム塩構造と芳香環に結合する水酸基とを有

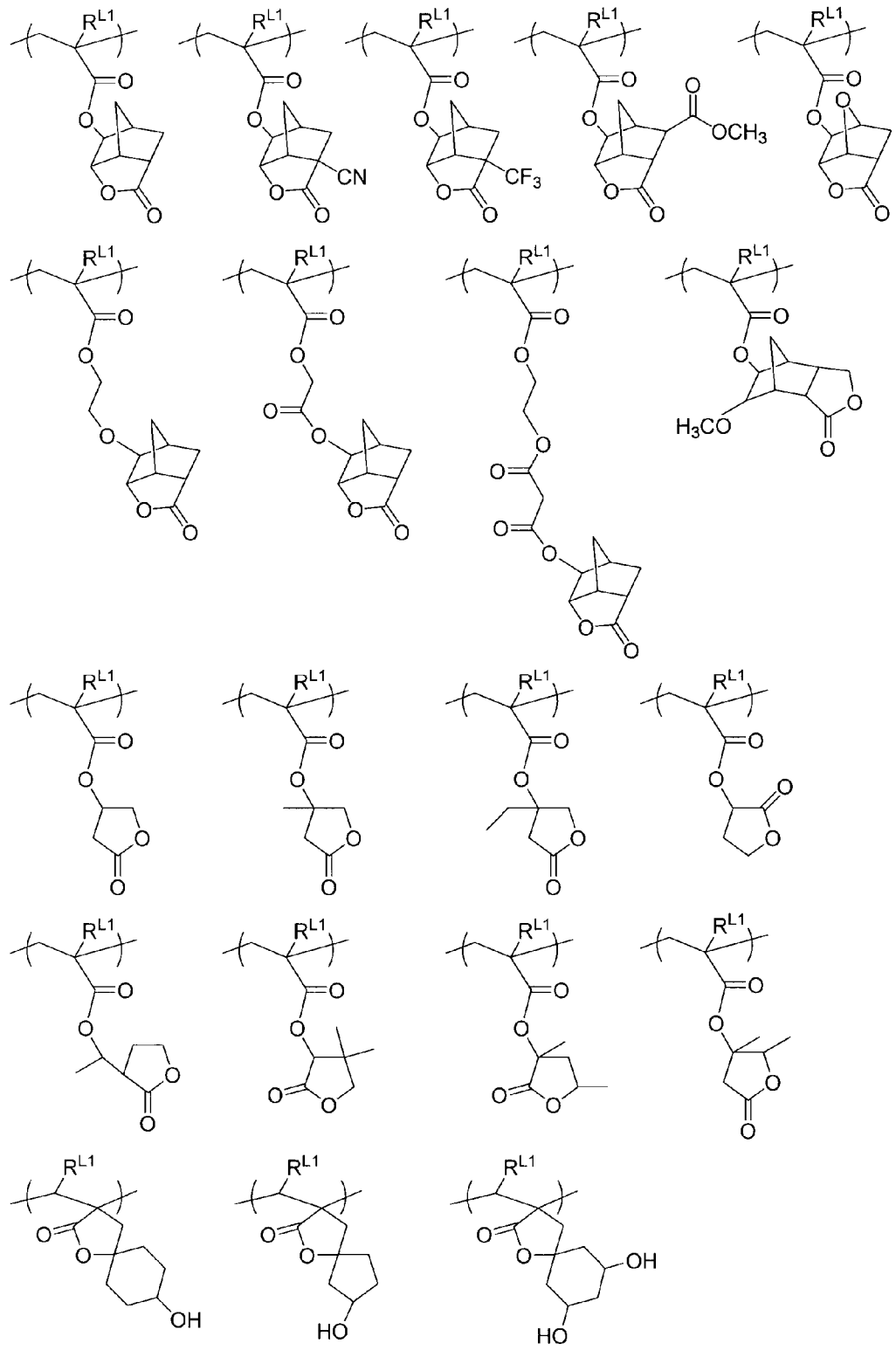
する構造単位を含んでいてもよい。本明細書において、オニウム塩構造と芳香環に結合する水酸基とを有する構造単位（例えば、上記式（i v a - 3）で表される構造単位）については第3構造単位に分類するものとする。また、[A]重合体は、オニウム塩構造と酸解離性基とを有する構造単位を含んでいてもよい。本明細書において、オニウム塩構造と酸解離性基とを有する構造単位については第3構造単位に分類するものとする。

[0053] ・ 第4構造単位

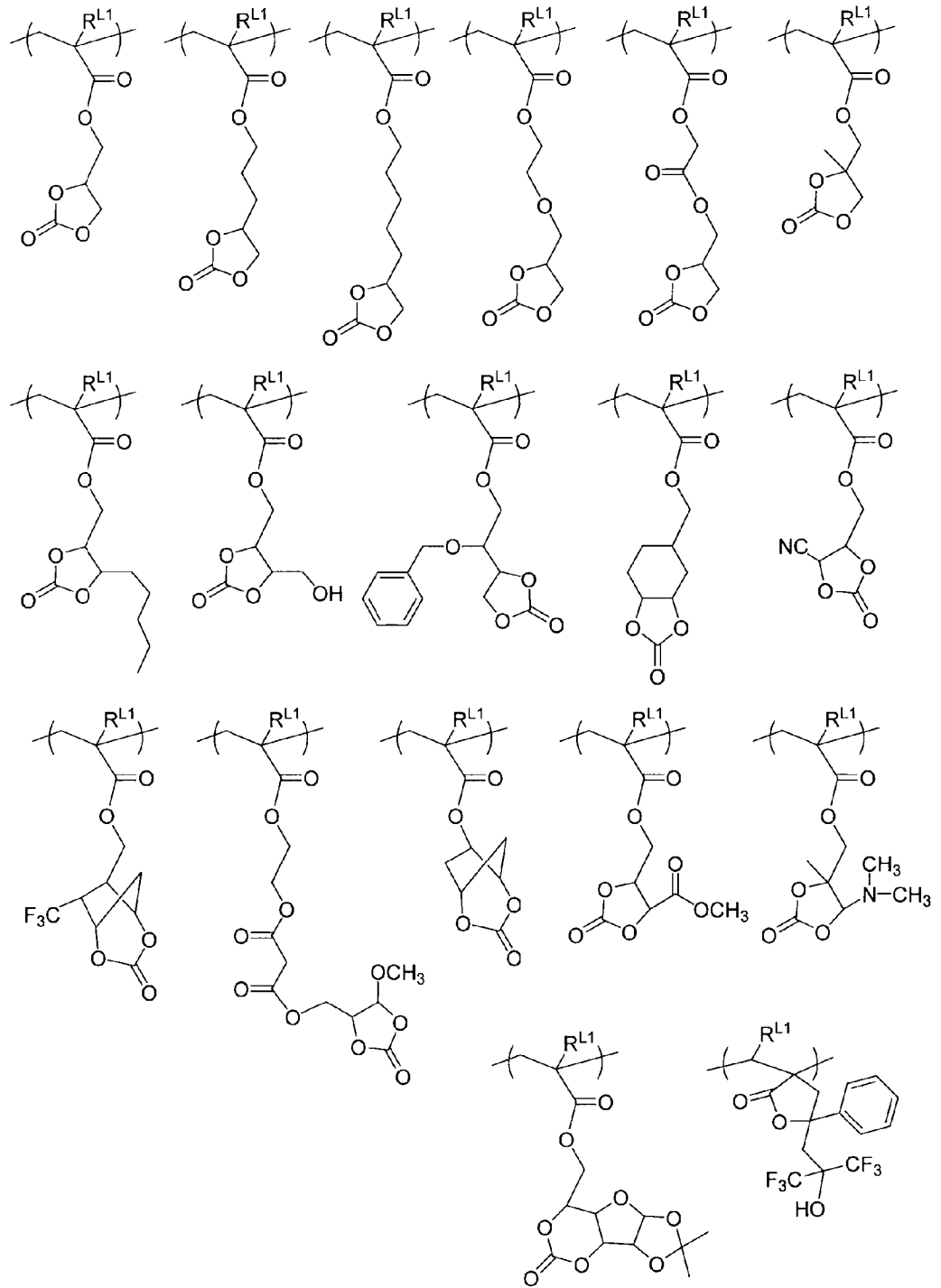
[A]重合体は、ラクトン構造、環状カーボネート構造、スルトン構造、又はこれらのうちの2種以上を組み合わせた環構造を有する構造単位（ただし、第1構造単位、第2構造単位及び第3構造単位を除く。これを「第4構造単位」とする。）を含んでいてもよい。[A]重合体が第4構造単位を含むことにより、現像液への溶解性を調整でき、その結果、本組成物のリソグラフィ特性を更に良化できる点で好適である。また、[A]重合体が第4構造単位を含むことにより、本組成物を用いて得られるレジスト膜と基板との密着性の改善を図ることができる。

[0054] 第4構造単位としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

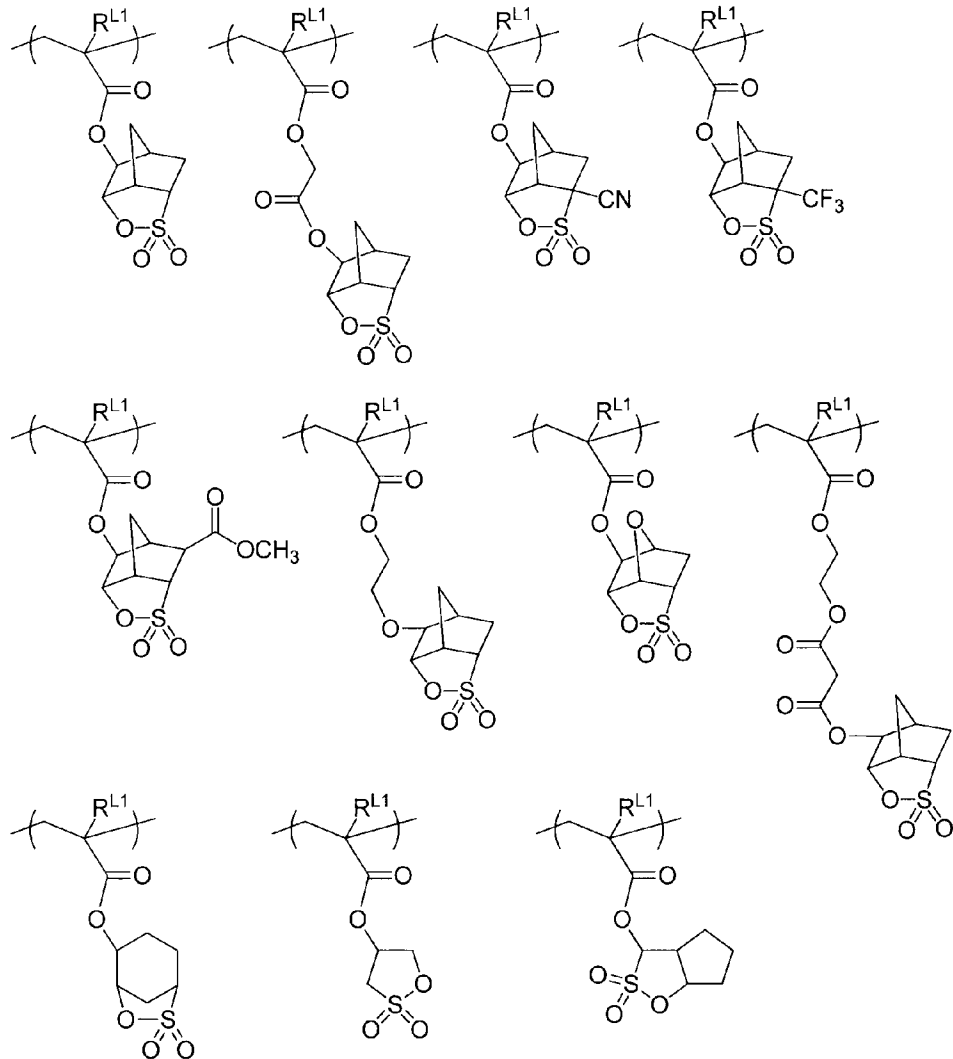
[化12]



[化13]



[化14]



(式中、R^{L1}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

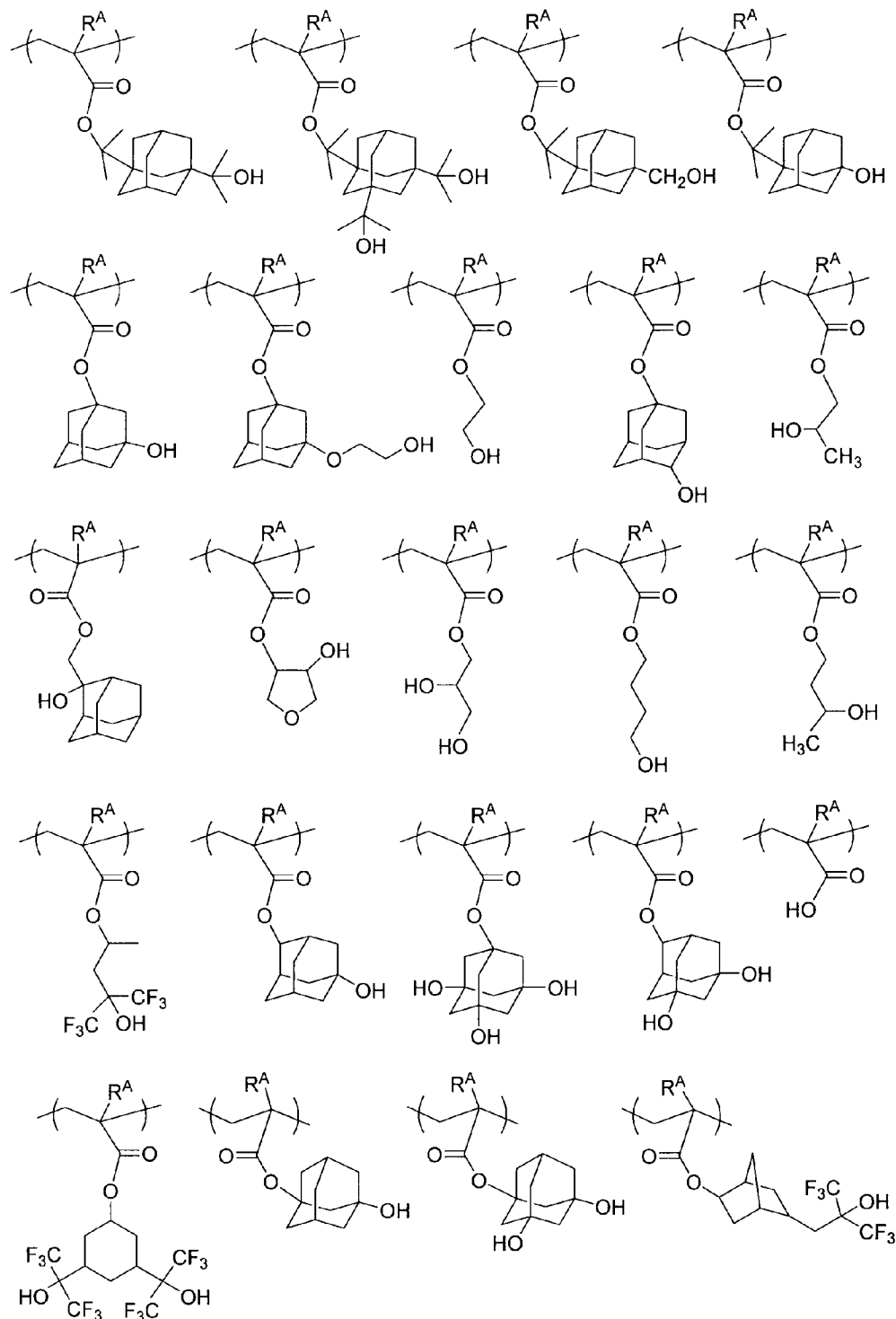
[0055] [A] 重合体が第4構造単位を含む場合、第4構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、1モル%以上が好ましく、3モル%以上がより好ましい。また、第4構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましく、15モル%以下が更に好ましい。第4構造単位の割合を上記範囲とすることにより、本組成物のリソグラフィー特性及び本組成物を用いて得られるレジスト膜の基板との密着性を改善することが可能である。

[0056] ・第5構造単位

[A] 重合体は、アルコール性水酸基を有する構造単位（ただし、第1構造単位、第2構造単位、第3構造単位及び第4構造単位を除く。これを「第5構造単位」とする。）を更に有していてもよい。ここで、本明細書において「アルコール性水酸基」とは、脂肪族炭化水素基に水酸基が直接結合した構造を有する基である。当該脂肪族炭化水素基は、鎖状炭化水素基でもよく、脂環式炭化水素基でもよい。[A] 重合体が第5構造単位を更に含むことにより、現像液への溶解性を改善でき、本組成物のリソグラフィー特性の改善を図ることが可能である。

[0057] 第5構造単位は、アルコール性水酸基を有する不飽和単量体に由来する構造単位であることが好ましい。第5構造単位を与える不飽和単量体の構造は特に限定されない。第5構造単位としては、例えば、下記式で表される構造単位が挙げられる。

[化15]



(式中、R^Aは、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0058] [A] 重合体が第5構造単位を含む場合、第5構造単位の含有割合は、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、1モル%以上が好ましく、3モ

ル%以上がより好ましい。また、第5構造単位の含有割合は、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましい。

[0059] その他の構造単位としては上記のほか、例えば、シアノ基、ニトロ基又はスルホンアミド基を含む構造単位（具体的には、2-シアノメチルアダマンタン-2-イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位等）、非酸解離性の炭化水素基を含む構造単位（具体的には、置換又は無置換のスチレンに由来する構造単位（例えば、スチレン単位、4-ヨードスチレン単位、3-ヨードスチレン単位等）、ビニルナフタレンに由来する構造単位、*n*-ペンチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位等）が挙げられる。これらの構造単位の含有割合は、本開示の効果を損なわない範囲で各構造単位に応じて適宜設定することができる。

[0060] 本組成物において、[A]重合体の含有量は、本組成物に含まれる固形分の全量に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、85質量%以上が更に好ましい。また、[A]重合体の含有量は、本組成物に含まれる固形分の全量に対して、99質量%以下が好ましく、98質量%以下がより好ましく、95質量%以下が更に好ましい。[A]重合体は、本組成物のベース樹脂を構成していることが好ましい。本明細書において「ベース樹脂」とは、本組成物に含まれる固形分の全量に対して50質量%以上を占める重合体成分を意味する。本組成物は、[A]重合体を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

[0061] [A]重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、1,000以上が好ましく、2,000以上がより好ましく、3,000以上が更に好ましく、4,000以上がより更に好ましい。また、 M_w は、50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、20,000以下が更に好ましく、15,000以下がより更に好ましい。[A]重合体の M_w を上記範囲とすることにより、本組成物の塗工性を向上でき、また現像欠陥を十分に抑制でき

る点で好適である。

[0062] [A] 重合体のGPCによるポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) に対する M_w の比 (M_w/M_n) は、5.0以下が好ましく、3.0以下がより好ましく、2.0以下が更に好ましく、1.8以下がより更に好ましい。また、 M_w/M_n は、通常1.0以上であり、1.2以上が好ましい。[A] 重合体は、例えば、公知のラジカル重合開始剤等を用い、各構造単位を与える単体を適当な溶媒中で重合することにより合成することができる。

[0063] < [B] 感放射線性酸発生体 >

[B] 感放射線性酸発生体（以下、単に「[B] 酸発生体」ともいう）は、露光により酸を発生する化合物である。[B] 酸発生体は、カチオンとスルホン酸アニオンとからなる塩であり、更にカチオンがフッ素原子を有し、スルホン酸アニオンが、ヨウ素原子が結合する芳香環 (I a) と、酸性官能基が結合する芳香環 (II a) とを有する。スルホン酸アニオンが有する芳香環のうち、芳香環 (I a) には酸性官能基が結合しておらず、芳香環 (II a) にはヨウ素原子が結合していない。すなわち、[B] 酸発生体を構成するスルホン酸アニオンは、ヨウ素原子が結合し、酸性官能基が結合していない芳香環 (I a) と、酸性官能基が結合し、ヨウ素原子が結合していない芳香環 (II a) とを有し、かつヨウ素原子と酸性官能基とが結合した芳香環を有しないアニオンである。

[0064] [B] 酸発生体は、放射線の作用によってカチオン（より具体的には、感放射線性カチオン）が分解することによりスルホン酸アニオンを遊離させる。この遊離したスルホン酸アニオンが、本組成物に含まれる成分（例えば、感放射線性酸発生体自身や溶剤）から引き抜いた水素と結合することにより、スルホン酸アニオンに由来する酸が発生する。ここで、本明細書において「放射線」は、電子線（可視光線、紫外線、遠紫外線、極端紫外線 (EUV) 等）及び電磁波（X線、 γ 線等）を含む意味である。

[0065] [B] 酸発生体は、感放射線性酸発生剤として本組成物に配合されることが好ましい。すなわち、露光に伴い [B] 酸発生体が発生する酸は、通常の

条件により酸解離性基の解離を誘発する強酸であることが好ましい。なお、ここでいう「通常の条件」とは、110℃で60秒間ポストエクスポージャーベーク（PEB）を行う条件をいう。より具体的には、本組成物は、[A]重合体と共に、感放射線性酸発生剤として[B]酸発生体を含み、放射線の照射に伴い発生した[B]酸発生体由来の酸によって酸解離性基を脱離させることにより酸基を生じさせ、これにより[A]重合体の現像液に対する溶解性を変化させることが好ましい。

[0066] ここで、ヨウ素原子が結合した芳香環を感放射線性酸発生体に導入することにより、露光に対する感度向上に寄与すると考えられる。しかしながら、感放射線性酸発生体にヨウ素原子を導入した場合、感放射線性酸発生体の現像液への溶解性が低下しやすい傾向がある。そこで、本発明者らは、ヨウ素原子が結合した芳香環を導入した感放射線性酸発生体に対し、現像液溶解性の向上に寄与する官能基（例えば、酸性官能基）を更に導入することを検討した。ところが、ヨウ素原子が結合した芳香環と同一の環に酸性官能基を導入すると、感放射線性組成物を長期保存した場合に感放射線性組成物が着色してしまい、感放射線性組成物の保存安定性が十分でないことが確認された。これに対し、感放射線性酸発生体として、芳香環（I a）と芳香環（II a）とを有し、かつヨウ素原子と酸性官能基とが結合した芳香環を有しないアニオンと、カチオンとからなる塩を用いて感放射線性組成物を調製することにより、感放射線性組成物の保存安定性を担保しながら、高感度であってLWR性能に優れた感放射線性組成物を得ることができることが検討により明らかになったものである。以下、[B]酸発生体が有するカチオン及びスルホン酸アニオンについて詳細に説明する。

[0067] （カチオン）

[B]酸発生体が有するカチオン（以下、「フッ素含有カチオン」ともいう）は、フッ素原子を1個以上有していればよく、その構造は特に限定されない。感度の観点から、フッ素含有カチオンは、フルオロアルキル基及びフルオロ基（ただし、フルオロアルキル基中のフルオロ基を除く。）よりなる

群から選択される少なくとも1種の基（以下、「基R f¹」ともいう）を有することが好ましい。

[0068] フッ素含有カチオンがフルオロアルキル基を有する場合、当該フルオロアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。フルオロアルキル基は、炭素数1～10であることが好ましく、例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル基、パーフルオロn-プロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロn-ブチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロt-ブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等を例示することができる。これらのうち、フッ素含有カチオンが有するフルオロアルキル基は、炭素数1～5であることが好ましく、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基又はパーフルオロエチル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が更に好ましい。

[0069] 基R f¹は、感度の観点から中でも、フルオロ基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基又はパーフルオロエチル基が好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基がより好ましい。

[0070] フッ素含有カチオンが基R f¹を有する場合、フッ素含有カチオン中の基R f¹の数は、本組成物の感度及びLWR性能をより向上させることができる点で、2個以上であることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。また、感度向上の効果と合成容易性とのバランスを図る観点から、フッ素含有カチオン中の基R f¹の数は、10個以下が好ましく、8個以下がより好ましく、7個以下が更に好ましく、6個以下がより更に好ましい。

[0071] なお、フッ素含有カチオンが基R f¹としてフルオロアルキル基を有する場合、フッ素含有カチオン中のフルオロアルキル基の個数が、フッ素含有カチオンが有する基R f¹の数となる。したがって、例えば、フッ素含有カチオンがトリフルオロメチル基(-CF₃)を2個有する場合、フッ素原子カチオン

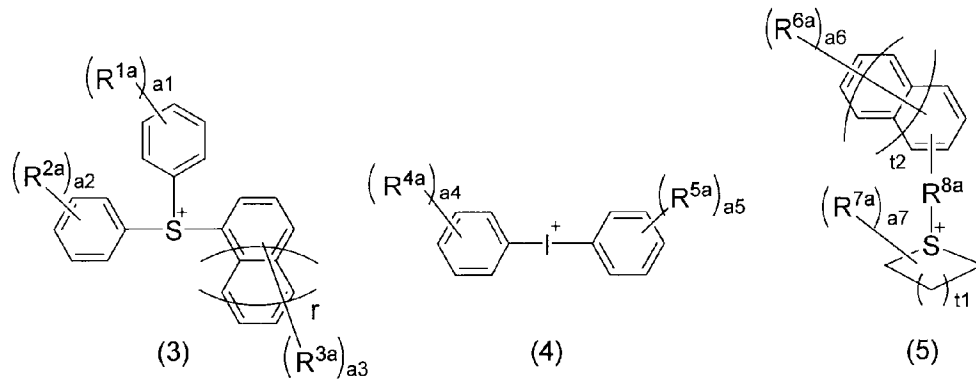
が有する基 R^{f1} の数は 2 個となる。また、フッ素含有カチオンが、芳香環に結合するフルオロ基 ($-F$) 1 個とトリフルオロメチル基 ($-CF_3$) 2 個とを有する場合、フッ素含有カチオンが有する基 R^{f1} の数は 3 個となる。

[0072] フッ素含有カチオンにおける基 R^{f1} の結合位置は特に限定されない。本組成物の感度の改善効果が高い点で、基 R^{f1} のうち 1 個以上は、フッ素含有カチオンに含まれる芳香環に結合していることが好ましく、2 個以上の基 R^{f1} が芳香環に結合していることがより好ましい。フッ素含有カチオンが基 R^{f1} を 2 個以上有する場合、2 個以上の基 R^{f1} は、フッ素含有カチオン中の同一の芳香環に結合していてもよく、異なる芳香環に結合していてもよい。フッ素含有カチオンは、中でも特に、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンに結合する芳香環（以下、「芳香環 R^A 」ともいう）を 1 個以上有し、基 R^{f1} が芳香環 R^A に結合していることが好ましい。なお、本明細書において、ある特定の基が「芳香環に結合している」とは、その特定の基が芳香環に直接結合していることを表す。

[0073] 芳香環 R^A としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等が挙げられる。これらのうち、芳香環 R^A は、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。フッ素含有カチオンにおいて、芳香環 R^A に結合する基 R^{f1} の合計数は、2 個以上が好ましく、3 個以上がより好ましい。また、感度向上の効果と、[B] 酸発生体の合成容易性とのバランスを図る観点から、芳香環 R^A に結合する基 R^{f1} の合計数は、10 個以下が好ましく、8 個以下がより好ましく、7 個以下が更に好ましく、6 個以下がより更に好ましい。芳香環 R^A に結合する基 R^{f1} の合計数が 2 個以上である場合、基 R^{f1} は、フッ素含有カチオン中の同一の芳香環に結合していてもよく、異なる芳香環に結合していてもよい。

[0074] フッ素含有カチオンの好ましい具体例としては、下記式 (3) 中の R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} のうち 1 つ以上が基 R^{f1} であるカチオン、下記式 (4) 中の R^{4a} 及び R^{5a} のうち 1 つ以上が基 R^{f1} であるカチオン、及び下記式 (5) 中の R^{6a} 及び R^{7a} のうち 1 つ以上が基 R^{f1} であるカチオンが挙げられる。

[化16]



(式 (3) 中、 R^{1a} 及び R^{2a} は、互いに独立して 1 価の置換基であるか、又は、 R^{1a} 及び R^{2a} が互いに合わせられてそれらが結合する環を連結する単結合若しくは 2 価の基を表す。 R^{3a} は 1 価の置換基である。 a_1 及び a_2 は、互いに独立して 0～5 の整数である。 a_3 は、0～ $(2 \times r + 5)$ の整数である。 r は 0 又は 1 である。

式 (4) 中、 R^{4a} 及び R^{5a} は、互いに独立して 1 価の置換基である。 a_4 及び a_5 は、互いに独立して 0～5 の整数である。

式 (5) 中、 a_6 は 0～7 の整数である。 a_6 が 1 の場合、 R^{6a} は、炭素数 1～20 の 1 価の有機基、水酸基、ニトロ基又はハロゲン原子である。 a_6 が 2 以上の場合、複数の R^{6a} は同一又は異なり、炭素数 1～20 の 1 価の有機基、水酸基、ニトロ基若しくはハロゲン原子であるか、又は複数の R^{6a} のうち 2 個が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 4～20 の環構造を表す。 a_7 は 0～6 の整数である。 a_7 が 1 の場合、 R^{7a} は、炭素数 1～20 の 1 価の有機基、水酸基、ニトロ基又はハロゲン原子である。 a_7 が 2 以上の場合、複数の R^{7a} は、同一又は異なり、炭素数 1～20 の 1 価の有機基、水酸基、ニトロ基若しくはハロゲン原子であるか、又は複数の R^{7a} のうちの 2 個が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3～20 の環構造を表す。 t_1 は 0～3 の整数である。 R^{8a} は、単結合又は炭素数 1～20 の 2 価の有機基である。 t_2 は 0 又は 1 である。)

[0075] 上記式 (3) 及び式 (4) において、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} (

以下、「 $R^{1a} \sim R^{5a}$ 」と表記する。)で表される1価の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のシクロアルキル基、置換又は無置換のシクロアルキルオキシ基、エステル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

[0076] $R^{1a} \sim R^{5a}$ で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。当該アルキル基は、炭素数1~10であることが好ましい。これらのうち、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ で表されるアルキル基は、炭素数1~5であることが好ましく、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基又は*t*-ブチル基がより好ましい。 $R^{1a} \sim R^{5a}$ がアルコキシ基である場合の具体例としては、アルコキシ基を構成するアルキル基部分に、上記で例示したアルキル基を有する基が挙げられる。当該アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基又は*n*-ブトキシ基が好ましい。

[0077] $R^{1a} \sim R^{5a}$ で表されるシクロアルキル基は、単環及び多環のいずれであってもよい。これらのうち、単環のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、例えば、ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等が挙げられる。 $R^{1a} \sim R^{5a}$ がシクロアルキルオキシ基である場合の具体例としては、シクロアルキルオキシ基を構成するシクロアルキル基部分に、上記で例示したシクロアルキル基を有する基が挙げられる。 $R^{1a} \sim R^{5a}$ で表されるシクロアルキルオキシ基は、シクロペンチルオキシ基又はシクロヘキシルオキシ基が好ましい。

[0078] $R^{1a} \sim R^{5a}$ が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~5のアルコキシ基等が挙げられる。

[0079] $R^{1a} \sim R^{5a}$ がエステル基(—COOR)である場合、エステル基の炭化水

素部分 (R) としては、上記で例示した置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のシクロアルキル基が挙げられる。これらのうち、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ がエステル基である場合、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基又は n -ブトキシカルボニル基が好ましい。 $R^{1a} \sim R^{5a}$ がアルキルスルホニル基である場合、アルキルスルホニウム基を構成するアルキル基部分としては、上記で例示した置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられる。 $R^{1a} \sim R^{5a}$ がシクロアルキルスルホニル基である場合、当該シクロアルキルスルホニウム基を構成するアルキル基部分としては、上記で例示した置換若しくは無置換のシクロアルキル基が挙げられる。

[0080] R^{1a} 及び R^{2a} が互いに合わせられてそれらが結合する環を連結する2価の基を表す場合、当該2価の基としては、例えば、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、炭素数1~3のアルカンジイル基、炭素数2又は3のアルケンジイル基、エチレン基の炭素-炭素結合間に $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{SO}_2-$ を有する基等が挙げられる。これらのうち、 R^{1a} 及び R^{2a} は環を連結する単結合であるか、又は $-\text{O}-$ 若しくは $-\text{S}-$ を形成していることが好ましい。

[0081] a_1 は0~2の整数が好ましい。 a_1 が1以上の場合、上記式(3)中の R^{1a} のうち1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、残りは、互いに独立してフッ素原子、ヨウ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。 a_2 は0~2の整数が好ましい。 a_2 が1以上の場合、上記式(3)中の R^{2a} のうち1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、残りは、互いに独立してフッ素原子、ヨウ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。 a_3 は0~2の整数が好ましい。 a_3 が1以上の場合、式(3)中の R^{3a} のうち1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、残りは、互いに独立してフッ素原子、ヨウ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。特に、 a_1 、 a_2 及び a_3 の全部が、互いに独立して0~2の整数であることが好ましく、 a_1 、 a_2 及び a_3 の全部が

、互いに独立して1又は2であり、かつ上記式(3)中の少なくとも1つの R^{1a} 、少なくとも1つの R^{2a} 及び少なくとも1つの R^{3a} がフッ素原子であり、残りが、互いに独立してヨウ素原子又はトリフルオロメチル基であることがより好ましい。 a_1 が2の場合、2つの R^{1a} が共にフッ素原子であることが好ましく、特に、硫黄原子の結合位置に対し2か所のメタ位にそれぞれフッ素原子が結合していることが好ましい。 a_2 が2の場合、2つの R^{2a} が共にフッ素原子であることが好ましく、特に、硫黄原子の結合位置に対し2か所のメタ位にそれぞれフッ素原子が結合していることが好ましい。

[0082] a_4 は0～2の整数が好ましい。 a_4 が1以上の場合、上記式(4)中の R^{4a} のうち1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、残りは、互いに独立してフッ素原子、ヨウ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。 a_5 は0～2の整数が好ましい。 a_5 が1以上の場合、上記式(4)中の R^{5a} のうち1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、残りは、互いに独立してフッ素原子、ヨウ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。特に、 a_4 及び a_5 の両方が、互いに独立して0～2の整数であることが好ましく、 a_4 及び a_5 の両方が、互いに独立して1又は2であり、かつ上記式(4)中の少なくとも1つの R^{4a} 及び少なくとも1つの R^{5a} がそれぞれフッ素原子であり、残りが、互いに独立してヨウ素原子又はトリフルオロメチル基であることがより好ましい。

[0083] 上記式(5)において、 R^{6a} 及び R^{7a} で表される炭素数1～20の1価の有機基としては、置換若しくは無置換の炭素数1～20の1価の炭化水素基、 $-OR^k$ 、 $-COOR^k$ 、 $-O-CO-R^k$ 、 $-O-R^{kk}-COOR^k$ 、 $-R^{kk}-CO-R^k$ 、 $-OSO_2-R^k$ 又は $-SO_2-R^k$ 等が挙げられる。 R^k は、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 R^{kk} は、単結合又は炭素数1～10の2価の炭化水素基である。炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば、上記式(i i - 1)において R^{13} ～ R^{15} で表される1価の炭化水素基として例示した基と同様の基が挙げられる。また、 R^{6a} 及び R^{7a} において、炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基としては、上記 R^{1a} ～

R^{5a}で表される基が有する置換基として例示した基と同様の基が挙げられる。

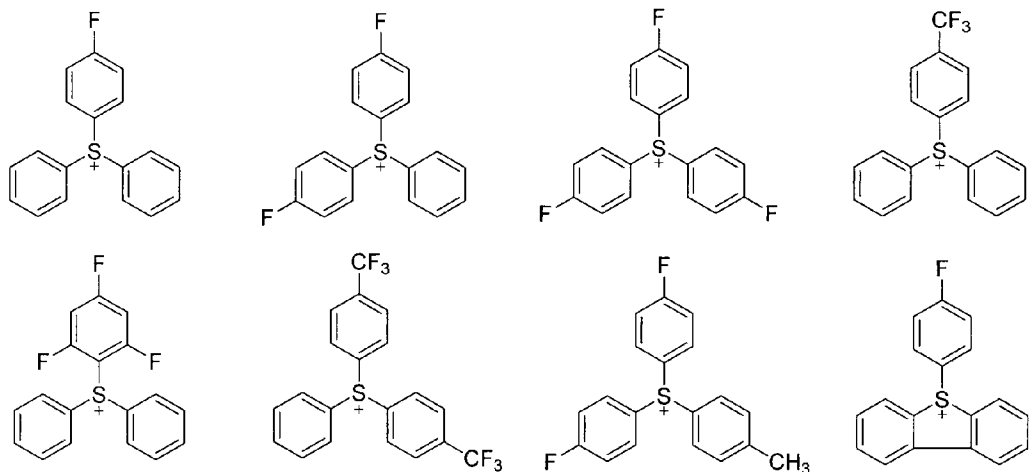
R^{8a}で表される2価の有機基としては、例えば、R^{6a}及びR^{7a}として例示した炭素数1~20の1価の有機基から1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0084] R^{6a}及びR^{7a}は、上記のうち、直鎖状若しくは分岐状の1価のアルキル基、1価のフルオロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、 $-OSO_2-R^k$ 、 $-SO_2-R^k$ 又はハロゲン原子が好ましい。a6は、0~2の整数が好ましく、0又は1がより好ましい。a7は、0~2の整数が好ましく、0又は1がより好ましい。t2は0が好ましい。t1は、2又は3が好ましい。

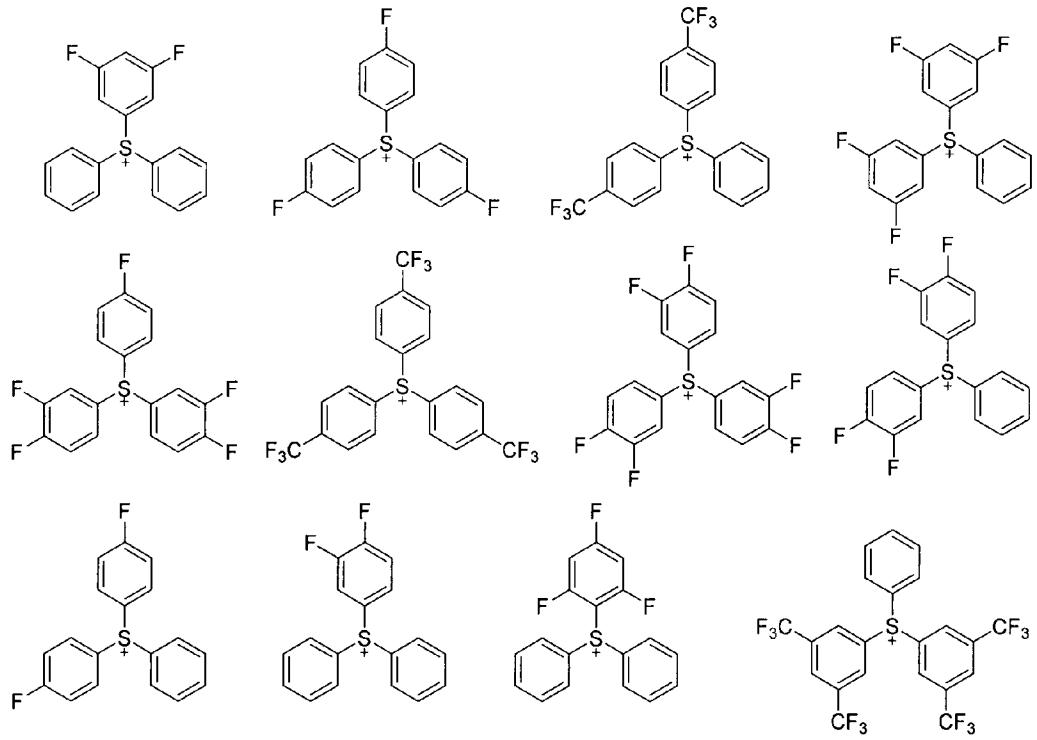
[0085] フッ素含有カチオンは、感度の観点から、トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造を有していることが好ましい。具体的には、上記式(3)で表されるカチオン又は上記式(4)で表されるカチオンであることがより好ましく、上記式(3)で表されるカチオンであることが更に好ましい。

[0086] フッ素含有カチオンの具体例としては、例えば、下記式のそれぞれで表されるカチオンが挙げられる。ただし、フッ素含有カチオンはこれらに限定されるものではない。

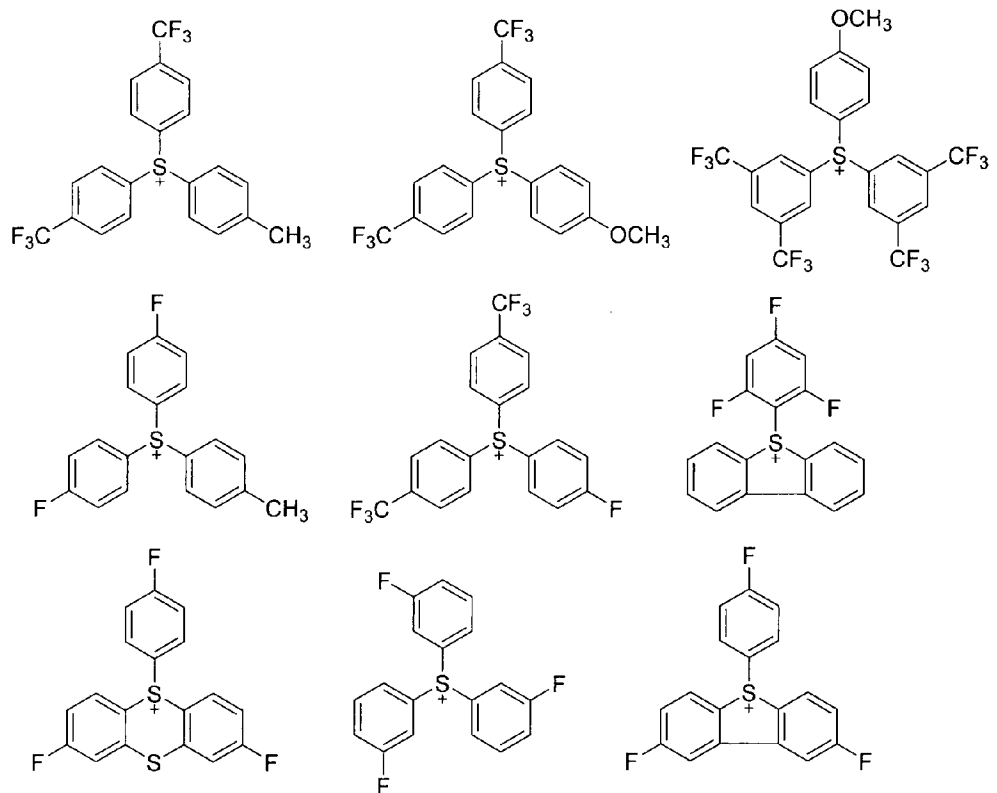
[化17]



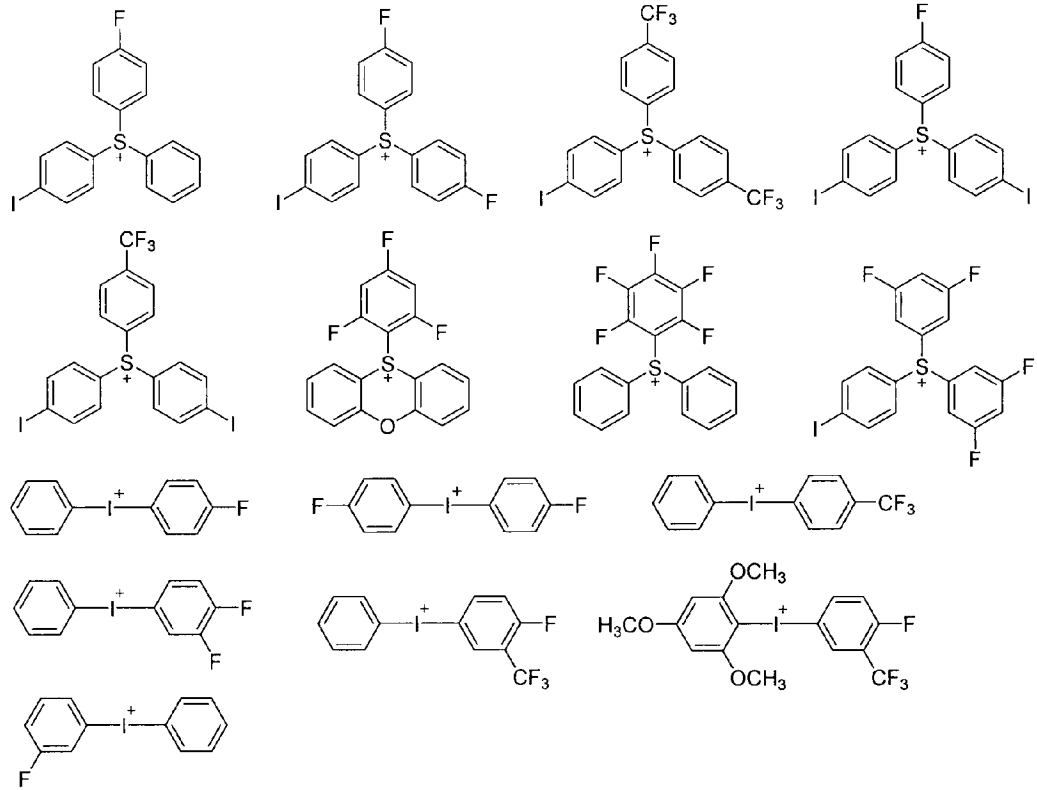
[化18]



[化19]



[化20]



[0087] (スルホン酸アニオン)

[B] 酸発生体を構成するスルホン酸アニオンは、ヨウ素原子が結合する芳香環 (I a) と、酸性官能基が結合する芳香環 (II a) とを有する。芳香環 (I a) においてヨウ素原子が結合する芳香環及び芳香環 (II a) において酸性官能基が結合する芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等が挙げられる。これらのうち、芳香環 (I a) 及び芳香環 (II a) 中の芳香環は、互いに独立してベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

[0088] 芳香環 (I a) において、芳香環に結合するヨウ素原子 (ヨード基) の数は、本組成物の感度向上の観点から、2個以上が好ましく、3個以上がより好ましい。また、感度向上の効果と [B] 酸発生体の合成容易性とのバランスを図る観点から、芳香環に結合するヨウ素原子の数は、5個以下が好ましく、4個以下がより好ましい。

[0089] 芳香環 (II a) が有する酸性官能基は、プロトン (H⁺) を放出可能な官

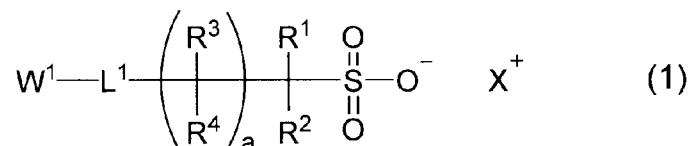
能基であればよく特に限定されない。芳香環（I I a）が有する酸性官能基は、露光部の現像液への溶解性をより高めることができる点で、水酸基、カルボキシ基、チオフェノール基及びスルホ基よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、水酸基、カルボキシ基及びスルホ基よりなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。本組成物の感度及びLWR性能をより高くできる点で、これらの中でも水酸基が特に好ましい。芳香環（I I a）において、芳香環に結合する酸性官能基の数は、本組成物の感度向上の観点から、3個以下が好ましく、1又は2個がより好ましく、1個が更に好ましい。

[0090] 芳香環（I a）及び芳香環（I I a）はそれぞれ、ヨウ素原子及び酸性官能基とは異なる官能基を置換基として更に有していてもよい。芳香環（I a）又は芳香環（I I a）が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、エステル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、フルオロアセチル基等が挙げられる。芳香環（I a）又は芳香環（I I a）において、ヨウ素原子及び酸性官能基以外の置換基の数は、それぞれ、例えば5個以下であり、好ましくは2個以下である。

[0091] スルホン酸アニオンが有する芳香環（I a）の数は特に限定されない。スルホン酸アニオン中の芳香環（I a）の数は、感度向上の効果と[B]酸発生体の合成容易性とのバランスを図る観点から、例えば4個以下であり、好ましくは3個以下である。また同様に、スルホン酸アニオンが有する芳香環（I I a）の数についても特に限定されない。スルホン酸アニオン中の芳香環（I I a）の数は、感度向上の効果と[B]酸発生体の合成容易性とのバランスを図る観点から、例えば4個以下であり、好ましくは2個以下、より好ましくは1個である。

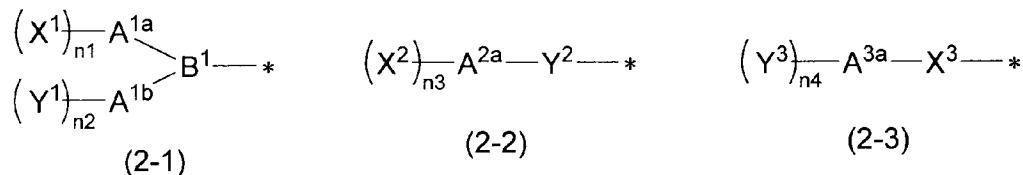
[0092] [B]酸発生体の好ましい具体例としては、下記式（1）で表されるオニウム塩が挙げられる。

[化21]



(式(1)中、 W^1 は、下記式(2-1)、式(2-2)又は式(2-3)で表される1価の基である。 L^1 は、単結合又は2価の連結基である。ただし、 L^1 は、酸性官能基とヨウ素原子とが結合した芳香環を有しない。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、互いに独立して、水素原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、フッ素原子又は炭素数1~10のフルオロアルキル基である。 a は0~8の整数である。 a が2以上の場合、複数存在する R^3 及び R^4 は互いに同一又は異なる。ただし、式中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 からなる群を構成する($a \times 2 + 2$)個の基の少なくとも1つは、フッ素原子又はフルオロアルキル基である。 X^+ は、フッ素原子を有する1価のカチオンである。)

[化22]



(式(2-1)~式(2-3)中、 X^1 及び X^2 は、互いに独立して、芳香環に結合するヨウ素原子を有し、芳香環に結合する酸性官能基を有しない1価の芳香環基である。 X^3 は、芳香環に結合するヨウ素原子を有し、芳香環に結合する酸性官能基を有しない2価の芳香環基である。 Y^1 及び Y^3 は、互いに独立して、芳香環に結合する酸性官能基を有し、芳香環に結合するヨウ素原子を有しない1価の芳香環基である。 Y^2 は、芳香環に結合する酸性官能基を有し、芳香環に結合するヨウ素原子を有しない2価の芳香環基である。 A^{1a} 、 A^{1b} 、 A^{2a} 及び A^{3a} は、互いに独立して、単結合又は2価の連結基である。 B^1 は、炭素数1~30の有機基である。ただし、 A^{1a} 、 A^{1b} 、 A^{2a} 、 A^{3a} 及び B^1 は、酸性官能基とヨウ素原子とが結合した芳香環を有しない。 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、互いに独立して、1~4の整数である。 X^1 、 Y^1

、 X^2 、 Y^3 が複数存在する場合、複数存在する X^1 、 Y^1 、 X^2 、 Y^3 はそれぞれ、互いに同一又は異なる。「*」は結合手を表す。）

[0093] 上記式(1)において、 W^1 は、芳香環を2個以上有し、かつヨウ素原子と酸性官能基とが異なる芳香環に結合した部分構造を有する。ただし、 W^1 は、酸性官能基とヨウ素原子とが結合した芳香環を有しない。上記式(2-1)～式(2-3)において、 X^1 又は X^2 で表される1価の芳香環基及び X^3 で表される2価の芳香環基が有する芳香環の種類や、芳香環に結合するヨウ素原子の数、芳香環に結合していてもよい他の置換基の具体例及び好ましい例については、上述した芳香環(1a)の説明における例示と同様である。また、上記式(2-1)～式(2-3)において、 Y^1 又は Y^3 で表される1価の芳香環基が有する芳香環の種類や、芳香環に結合する酸性官能基の種類及び数、芳香環に結合していてもよい他の置換基の具体例及び好ましい例については、上述した芳香環(11a)の説明における例示と同様である。

[0094] 上記式(2-1)～式(2-3)において、 A^{1a} 、 A^{1b} 、 A^{2a} 又は A^{3a} で表される2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、炭素数1～5のアルカンジイル基、炭素数2～5のアルケンジイル基、及び炭素数2～5のアルカンジイル基又は炭素数3～5のアルケンジイル基における一部のメチレン基が $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 又は $-NHCO-$ に置換された2価の基等が挙げられる。 A^{1a} 、 A^{1b} 及び A^{3a} は、合成容易性の観点から2価の連結基が好ましく、中でも、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、炭素数1～5のアルカンジイル基、炭素数2～5のアルケンジイル基、又は炭素数2～5のアルカンジイル基における一部のメチレン基が $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 若しくは $-NHCO-$ に置換された2価の基であることが好ましい。

[0095] また、 A^{2a} は、合成容易性及び感度の観点から2価の連結基が好ましく、

中でも、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、炭素数1～5のアルカンジイル基、炭素数2～5のアルケンジイル基、又は炭素数2～5のアルカンジイル基における一部のメチレン基が $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 若しくは $-NHCO-$ に置換された2価の基であることが好ましい。

[0096] B^1 で表される炭素数1～30の有機基は、鎖状構造により構成されていてもよく、環状構造を有していてもよい。 B^1 で表される炭素数1～30の有機基の具体例としては、例えば、炭素数1～30の置換又は無置換の鎖状炭化水素基、炭素数3～30の脂環基、炭素数6～30の芳香環基等が挙げられる。 B^1 で表される炭素数1～30の有機基は、本組成物のLWR性能をより高める観点から、環状構造を有することが好ましく、炭素数3～30の脂環基又は炭素数6～30の芳香環基であることがより好ましく、炭素数3～30の脂環基であることが更に好ましい。

[0097] B^1 で表される炭素数1～30の有機基が脂環基である場合、脂環基が有する脂肪族環は、脂肪族炭化水素環であってもよく、脂肪族複素環であってもよい。脂肪族炭化水素環は、単環でも多環でもよく、また飽和炭化水素環でも不飽和炭化水素環でもよい。単環の脂肪族炭化水素環のうち飽和炭化水素環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環及びシクロオクタン環等が挙げられる。単環の脂肪族炭化水素環のうち不飽和炭化水素環としては、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環及びシクロデセン環等が挙げられる。多環の脂肪族炭化水素環は、有橋脂環式炭化水素構造及び縮合脂環式炭化水素構造のいずれでもよい。多環の脂肪族炭化水素環は、有橋脂環式飽和炭化水素環が好ましく、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン環、ビスクロ[2.2.2]オクタン環又はトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン環が好ましい。

[0098] 脂肪族複素環としては、環状エーテル構造、環状アセタール構造、ラク톤構造、環状カーボネート構造、スルトン構造又はチオキサン構造を有する

環が挙げられる。脂肪族複素環は、単環及び多環のいずれでもよく、また有橋構造、縮合環式構造及びスピロ環構造のいずれを有していてもよい。また、脂肪族複素環は、有橋構造、縮合環構造及びスピロ環構造のうち2つ以上の組み合わせであってもよい。

[0099] B¹で表される有機基が置換基を有する場合、当該置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、エステル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、フルオロアセチル基等が挙げられる。

[0100] なお、B¹で表される炭素数1～30の有機基の価数は、A^{1a}及びA^{1b}の種類に応じて定まる。具体的には、A^{1a}及びA^{1b}が共に2価の連結基である場合、B¹で表される炭素数1～30の有機基は3価である。また、A^{1a}が単結合であって、A^{1b}が2価の連結基である場合、B¹で表される炭素数1～30の有機基は(n₁+2)価である。A^{1a}が2価の連結基であって、A^{1b}が単結合である場合、B¹で表される炭素数1～30の有機基は(n₂+2)価である。A^{1a}及びA^{1b}が共に単結合である場合、B¹で表される炭素数1～30の有機基は(n₁+n₂+1)価である。

n₁、n₂、n₃及びn₄は、互いに独立して、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

[0101] 上記式(1)において、L¹で表される2価の連結基としては、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-、-CONH-、-NHCO-、炭素数1～10の置換又は無置換のアルカンジイル基、炭素数2～10の置換又は無置換のアルケンジイル基、炭素数3～20の2価の脂環基、炭素数2～10のアルカンジイル基又は炭素数3～10のアルケンジイル基における一部のメチレン基が-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-、-CONH-又は-NHCO-で置換された2価の基等が挙げられる。L¹で表される2価の連結基が炭素数3～20の2価の脂環基である場合、当該脂環基が有する脂肪族環は、脂肪族炭化水素環であってもよく、脂肪族複素環であっても

よい。L¹で表される2価の連結基が炭素数3~20の2価の脂環基である場合の具体例及び好ましい例については、B¹で表される炭素数1~30の有機基の説明と同様の例示が挙げられる。

[0102] 上記式(1)中のW¹が上記式(2-1)で表される基の場合、L¹は、単結合、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-、-CONH-、-NHCO-、炭素数1~8の置換若しくは無置換のアルカンジイル基、又は、炭素数2~5のアルカンジイル基における一部のメチレン基が-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-、-CONH-若しくは-NHCO-に置換された2価の基であることが好ましい。

[0103] 上記式(1)中のW¹が上記式(2-2)又は式(2-3)で表される基の場合、L¹は、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-、-CONH-、-NHCO-、炭素数1~8の置換若しくは無置換のアルカンジイル基、炭素数3~10の2価の脂環基、又は、炭素数2~5のアルカンジイル基における一部のメチレン基が-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-、-CONH-若しくは-NHCO-に置換された2価の基であることが好ましい。

[0104] R¹、R²、R³又はR⁴で表される炭素数1~10の1価の炭化水素基としては、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3~10の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。これらの具体例としては、上記式(i i-1)~式(i i-3)中のR¹³~R¹⁵、R¹⁷~R¹⁹又はR³²~R³⁴で表される炭素数1~20の1価の炭化水素基として例示した基のうち、対応する炭素数の基と同様の基が挙げられる。R¹、R²、R³又はR⁴で表される炭素数1~10の1価の炭化水素基は、これらのうち、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。

[0105] R¹、R²、R³又はR⁴で表されるフルオロアルキル基としては、例えば、

トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、ヘプタフルオロn-プロピル基、ヘプタフルオロi-プロピル基、ノナフルオロn-ブチル基、ノナフルオロi-ブチル基、ノナフルオロt-ブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロn-ペンチル基、トリデカフルオロn-ヘキシル基、5, 5, 5-トリフルオロ-1, 1-ジエチルペンチル基等が挙げられる。これらのうち、R¹、R²、R³又はR⁴で表されるフルオロアルキル基は、炭素数1~3のフルオロアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

[0106] 本組成物の感度をより良好にできる点で、R¹及びR²のうち少なくともいずれかは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましく、R¹がフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、かつR²がフッ素原子又はトリフルオロメチル基であることがより好ましい。

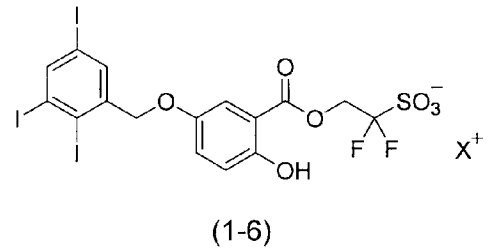
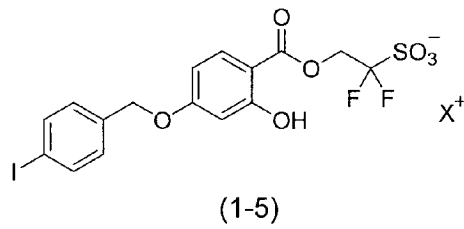
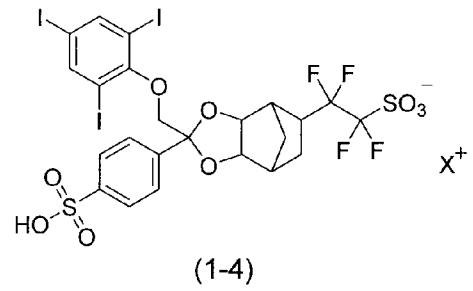
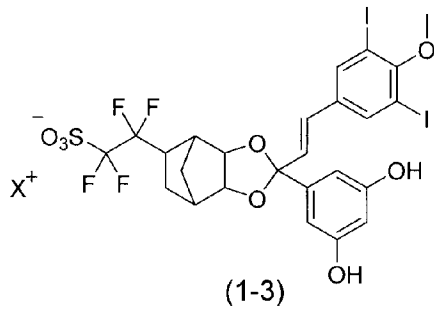
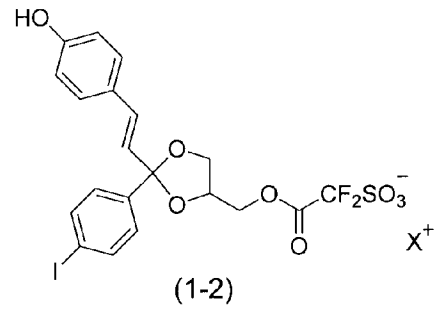
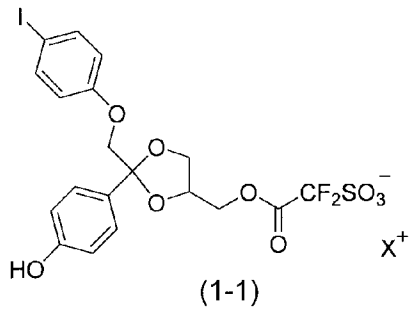
R³及びR⁴は、本組成物の感度をより良好にできる点で、上記の中でも、互いに独立して、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

aは0~5が好ましく、0~2がより好ましい。

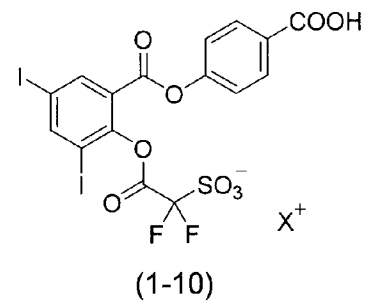
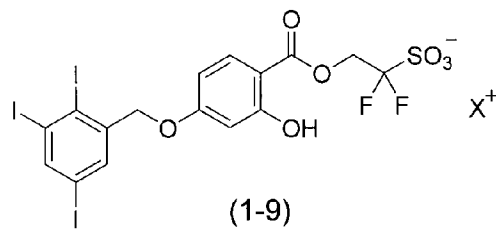
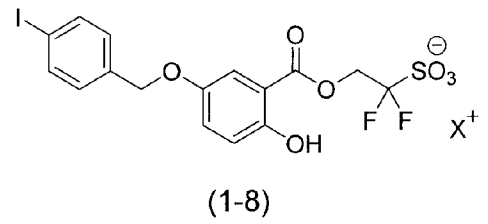
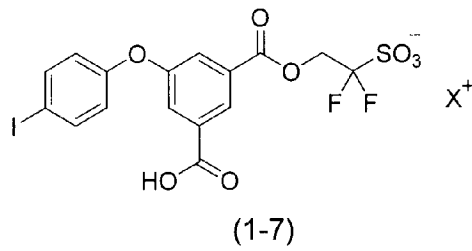
[0107] [B] 酸発生体としては、本組成物の感度をより高くできる点で、上記の中でも、上記式(1)中のW¹が上記式(2-2)又は式(2-3)で表される基である化合物を好ましく使用することができる。

[0108] [B] 酸発生体の具体例としては、下記式(1-1)~式(1-15)のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。ただし、[B] 酸発生体は以下の構造式の化合物に限定されない。

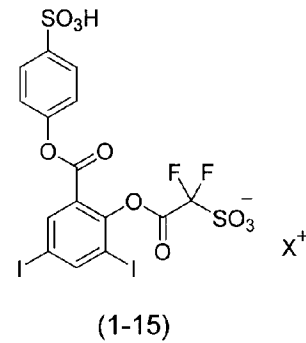
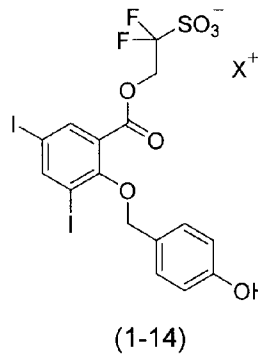
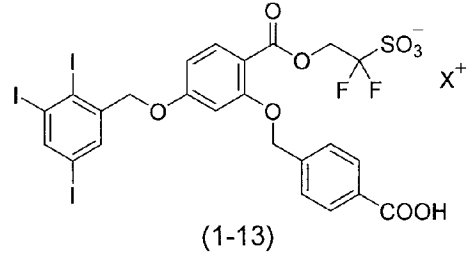
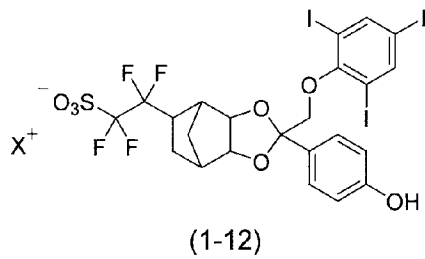
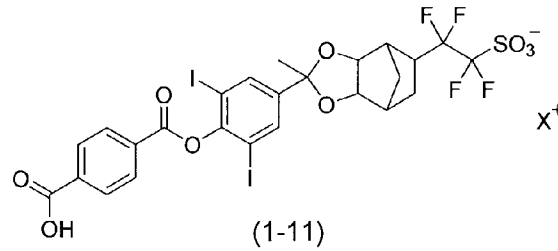
[化23]



[化24]



[化25]



[0109] 上記式(1-1)～式(1-15)中、 X^+ は、フッ素原子を有する1価のカチオンを表す。 X^+ の具体例及び好ましい例については、上記に説明したとおりである。なお、上記式(1-1)～式(1-15)のうち、上記式(1-1)～式(1-4)、式(1-12)及び式(1-13)のそれぞれで表される化合物が、上記式(1)中の W^1 が上記式(2-1)で表される基である化合物である。また、上記式(1-5)～式(1-9)のそれぞれで表される化合物が、上記式(1)中の W^1 が上記式(2-2)で表される基である化合物であり、上記式(1-10)、式(1-11)、式(1-14)及び式(1-15)のそれぞれで表される化合物が、上記式(1)中の W^1 が上記式(2-3)で表される基である化合物である。

[0110] 本組成物において、[B]酸発生体の含有量は、[A]重合体100質量部に対して、2質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。また

、[B] 酸発生体の含有量は、[A] 重合体100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、30質量部以下が更に好ましい。[B] 酸発生体としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0111] < [B] 酸発生体の合成 >

[B] 酸発生体は、後述する実施例に示すように、有機化学の定法を適宜組み合わせることにより合成することができる。例えば、上記式(1)中の W^1 が上記式(2-1)で表される基である化合物は、例えば、芳香環(1a)及び芳香環(11a)を有するカルボニル化合物と、2個の水酸基を有するスルホン酸アニオンとフッ素含有カチオンとからなるオニウム塩との環状アセタール化反応を利用して生成する方法等によって得ることができる。上記式(1)中の W^1 が上記式(2-2)で表される基である化合物は、例えば、上記式(2-2)で表される部分構造を有するカルボン酸と、水酸基を有するスルホン酸アニオンとフッ素含有カチオンとからなるオニウム塩とを反応(縮合反応)させる方法等によって得ることができる。また、上記式(1)中の W^1 が上記式(2-3)で表される基である化合物は、例えば、上記式(2-3)で表される部分構造を有する水酸基含有化合物と、カルボキシ基を有するスルホン酸アニオンとフッ素含有カチオンとからなるオニウム塩とを反応(縮合反応)させる方法等によって得ることができる。ただし、[B] 酸発生体の合成方法は上記に限定されるものではない。

[0112] < [C] 他の酸発生体 >

[C] 他の酸発生体は、感放射線性酸発生剤であってもよく、酸拡散制御剤であってもよい。本組成物が感放射線性酸発生剤として[B] 酸発生体を含有する場合、本組成物は、酸拡散制御剤として[C] 他の酸発生体を含有することが好ましい。なお、以下では、[C] 他の酸発生体として本組成物に配合される酸拡散制御剤を「[C_A] 酸拡散制御剤」とも称する。

[0113] ここで、酸拡散制御剤は、本組成物の露光によりレジスト膜中に生じた酸がレジスト膜中で拡散することを抑制することによって、未露光部での酸に

よる化学反応を抑制可能な成分である。酸拡散制御剤を本組成物に配合することにより、本組成物のリソグラフィー特性（LWR性能やCDU性能）を更に向上させることができる。また、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れた感放射線性組成物を得ることができる。

[0114] （[CA] 酸拡散制御剤）

[CA] 酸拡散制御剤としては、[B] 酸発生体が発生する酸よりも酸性度が弱い酸を発生する化合物（光崩壊性塩基）が好ましく用いられる。なお、酸性度の大小は酸解離定数（ pK_a ）により評価することができる。[CA] 酸拡散制御剤が発生する酸の酸解離定数は、通常 -3 以上であり、好ましくは $-1 \leq pK_a \leq 7$ であり、より好ましくは $0 \leq pK_a \leq 5$ である。[CA] 酸拡散制御剤が発生する酸は、典型的には、上記通常の場合では酸解離性基の解離を誘発しない弱酸である。

[0115] [CA] 酸拡散制御剤としては、カチオン（より詳細には、感放射線性のオニウムカチオン）と有機アニオンとからなるオニウム塩を好ましく使用できる。本組成物のリソグラフィー特性を良好にする観点から、[CA] 酸拡散制御剤は中でも、露光によりカルボン酸、スルホン酸又はスルホンアミドを発生するオニウム塩が好ましい。また、LWR性能がより高いレジスト膜を形成できる点で、[CA] 酸拡散制御剤としては、スルホニウムカチオン構造又はヨードニウムカチオン構造を有するオニウム塩を好ましく使用できる。[CA] 酸拡散制御剤としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0116] [CA] 酸拡散制御剤の好ましい具体例としては、以下の化合物（c1）及び化合物（c2）が挙げられる。

化合物（c1）：ヨウ素原子を有する有機アニオンと、カチオンとからなるオニウム塩

化合物（c2）：フッ素原子を有するカチオンと、有機アニオンとからなるオニウム塩

[0117] ・化合物 (c 1)

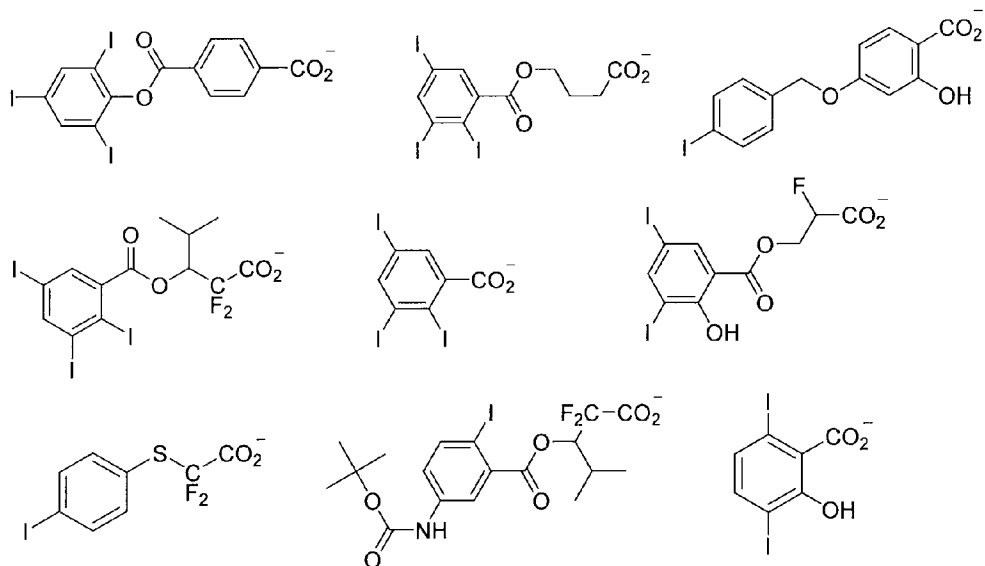
化合物 (c 1) が有する有機アニオンは、ヨウ素原子を 1 個以上有していればよく、その構造は特に限定されない。化合物 (c 1) が有する有機アニオン (以下、「ヨウ素含有アニオン (c a)」ともいう) としては、例えば、スルホネートアニオン構造、イミドアニオン構造、メチルアニオン構造、カルボキシレートアニオン構造等が挙げられる。これらのうち、ヨウ素含有アニオン (c a) は、スルホネートアニオン構造又はカルボキシレートアニオン構造を有することが好ましく、カルボキシレートアニオン構造を有することがより好ましい。

[0118] 本組成物の高感度化を図る観点から、ヨウ素含有アニオン (c a) が有するヨウ素原子の数は、2 個以上が好ましい。また、本組成物の高感度化と、化合物 (c 1) の合成容易性とのバランスを図る観点から、ヨウ素含有アニオン (c a) が有するヨウ素原子の数は、10 個以下が好ましく、8 個以下がより好ましい。

[0119] ヨウ素含有アニオン (c a) におけるヨウ素原子の結合位置は特に限定されない。本組成物の感度向上の改善効果が高い点で、ヨウ素含有アニオン (c a) は芳香環を有し、当該芳香環にヨウ素原子が結合した構造を有することが好ましく、2 個以上のヨウ素原子が芳香環に結合していることがより好ましい。ヨウ素含有アニオン (c a) がヨウ素原子を 2 個以上有する場合、2 個以上のヨウ素原子は、ヨウ素含有アニオン (c a) 中の同一の芳香環に結合していてもよく、異なる芳香環に結合していてもよい。ヨウ素原子が結合する芳香環はベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

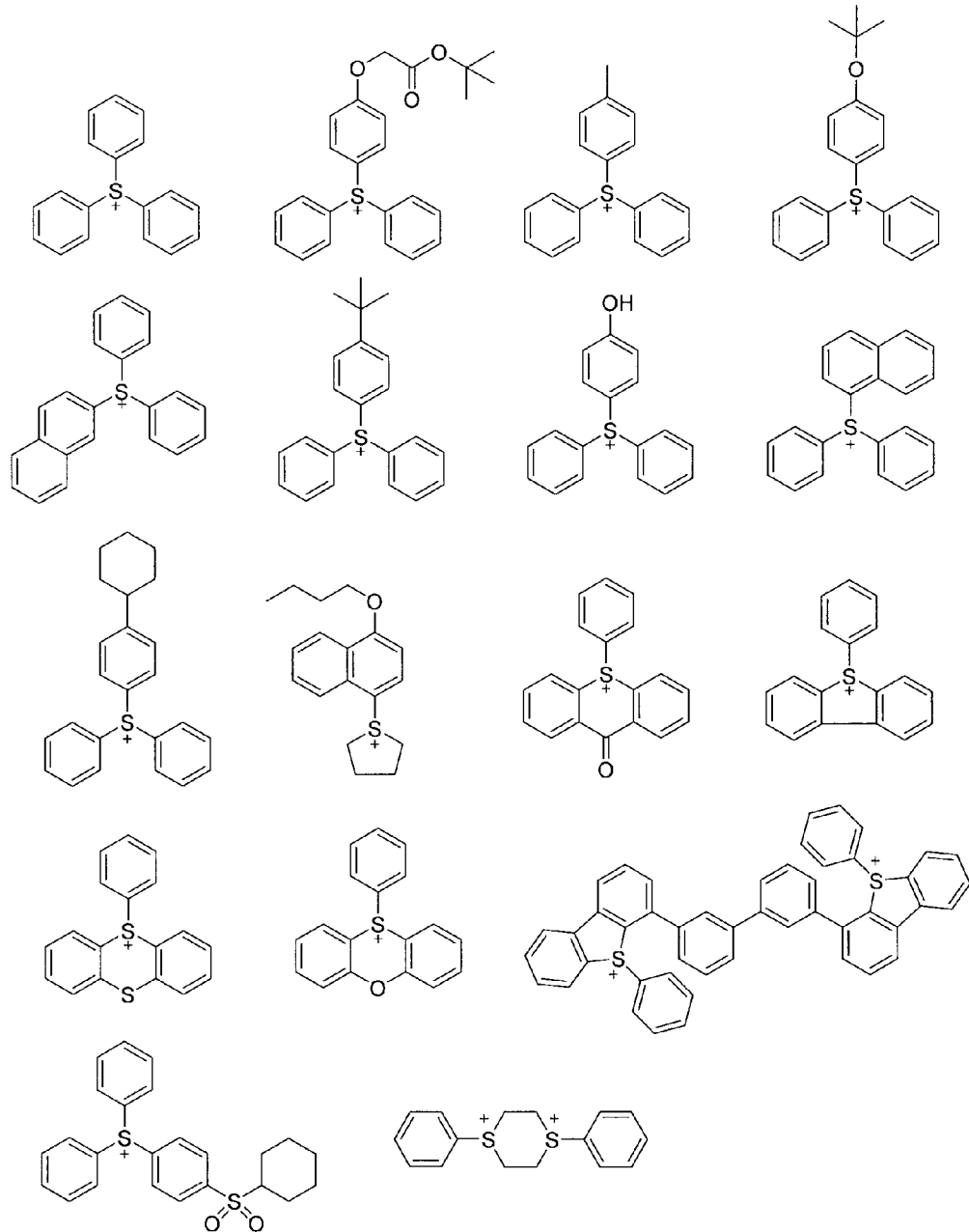
[0120] ヨウ素含有アニオン (c a) の具体例としては、下記式で表される有機アニオンが挙げられる。ただし、ヨウ素含有アニオン (c a) は以下の構造に限定されるものではない。

[化26]



[0121] 化合物(c 1)が有するカチオンは、スルホニウムカチオン構造又はヨードニウムカチオン構造を有していることが好ましく、トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造を有していることがより好ましい。化合物(c 1)が有するカチオンの具体例としては、[B]酸発生体が有するカチオン(X⁺)として例示したフッ素含有カチオン、下記式で表されるカチオン等が挙げられる。ただし、化合物(c 1)が有するカチオンはこれらの構造に限定されるものではない。

[化27]



[0122] 化合物 (c 1) の具体例としては、上記で例示したヨウ素含有アニオン (c a) とカチオンとを任意に組み合わせてなるオニウム塩が挙げられる。

[0123] ・化合物 (c 2)

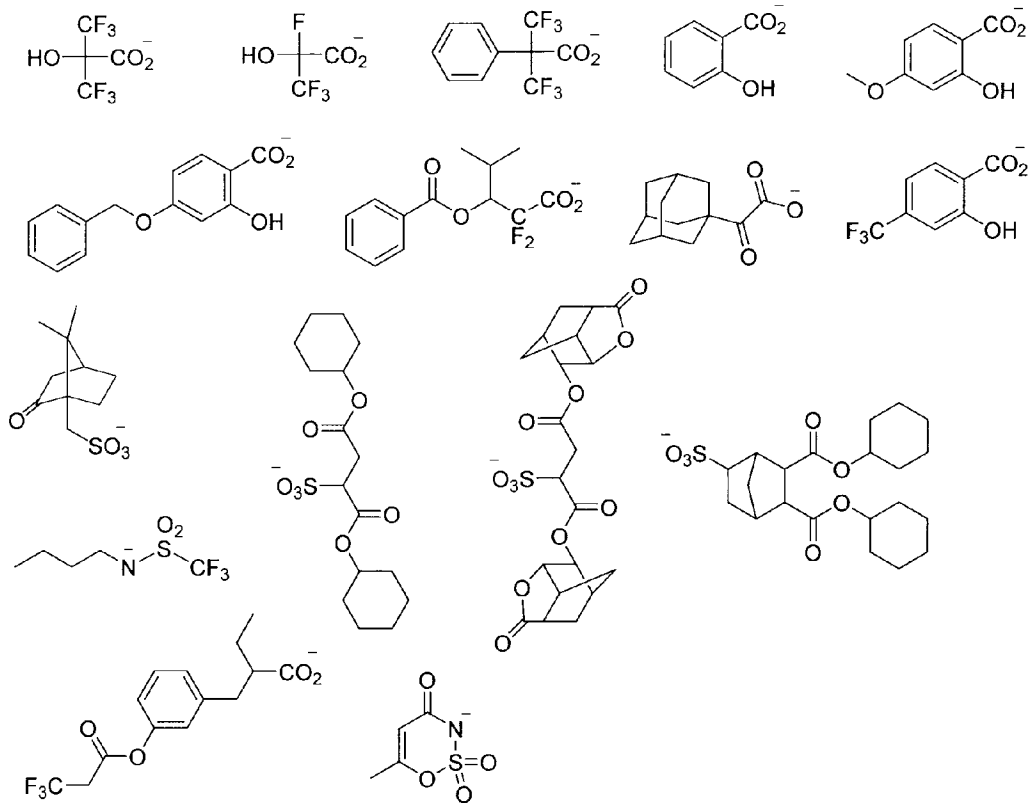
化合物 (c 2) が有するカチオンは、フッ素原子を 1 個以上有していればよく、その構造は特に限定されない。感度の観点から、化合物 (c 2) が有するカチオンは、フルオロアルキル基及びフルオロ基 (ただし、フルオロアルキル基中のフルオロ基を除く。) よりなる群から選択される少なくとも 1

種の基（基 R f 1）を有することが好ましい。化合物（c 2）が有するカチオンの具体例及び好ましい例としては、[B] 酸発生体が有するフッ素含有カチオンとして説明したフッ素含有カチオンと同様の例示が挙げられる。

[0124] 化合物（c 2）が有する有機アニオンとしては、例えば、スルホネートアニオン構造、イミドアニオン構造、メチルアニオン構造又はカルボキシレートアニオン構造を有するアニオンが挙げられる。化合物（c 2）が有する有機アニオンは、これらのうち、スルホネートアニオン構造又はカルボキシレートアニオン構造を有することが好ましく、カルボキシレートアニオン構造を有することがより好ましい。化合物（c 2）が有する有機アニオンはヨウ素原子を有していてもよい。

[0125] 化合物（c 2）が有する有機アニオンの具体例としては、下記式で表される有機アニオンや、化合物（c 1）が有するヨウ素含有アニオン（c a）として例示したアニオンが挙げられる。ただし、化合物（c 2）が有する有機アニオンはこれらの構造に限定されるものではない。

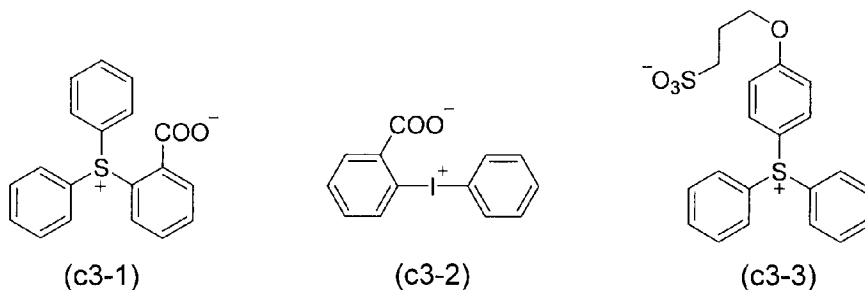
[化28]



[0126] 化合物(c2)の具体例としては、上記で例示したフッ素含有カチオンと有機アニオンとを任意に組み合わせてなるオニウム塩が挙げられる。

[0127] また、[CA]酸拡散制御剤としては、化合物(c1)及び化合物(c2)とは異なる光崩壊性(以下、「その他の光崩壊性塩基」ともいう)を用いてもよい。その他の光崩壊性塩基としては、化合物(c1)及び化合物(c2)を構成するカチオンとして例示したもののうちフッ素原子を有しないカチオンと、化合物(c1)及び化合物(c2)を構成するアニオンとして例示したもののうちヨウ素原子を有しないアニオンとからなるオニウム塩；カチオン構造とアニオン構造とを同一分子内に有する塩(例えば、下記式(c3-1)～式(c3-3)のそれぞれで表される分子内塩)等が挙げられる。

[化29]



[0128] 本組成物に配合する[CA]酸拡散制御剤は、感度及びLWR性能をバランス良く改善できる点で、化合物(c1)及び化合物(c2)よりなる群から選択される少なくとも1種を好ましく使用することができる。

[0129] 本組成物が[CA]酸拡散制御剤を含有する場合、本組成物における[CA]酸拡散制御剤の含有割合は、本組成物に含まれる[B]酸発生体の合計量100モル部に対して、1モル部以上とすることが好ましく、2モル部以上とすることがより好ましく、5モル部以上とすることが更に好ましい。また、[CA]酸拡散制御剤の含有割合は、本組成物に含まれる[B]酸発生体の合計量100モル部に対して、150モル部以下とすることが好ましく、140モル部以下とすることがより好ましく、135モル部以下とすることが更に好ましい。[CA]酸拡散制御剤の含有割合を上記範囲とすること

により、本組成物のLWR性能をより向上させることができる。[CA] 酸拡散制御剤としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0130] なお、本組成物は、[C] 他の酸発生体として、[B] 酸発生体とは異なる感放射線性酸発生剤を更に含有していてもよい。このような感放射線性酸発生剤としては、レジスト膜の形成において一般に用いられる公知の酸発生剤を適宜用いることができる。

[0131] < [D] 溶媒 >

[D] 溶媒は、本組成物に配合される成分を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。[D] 溶媒としては、有機溶媒を好ましく用いることができる。[D] 溶媒の具体例としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステル類、炭化水素類等が挙げられる。

[0132] アルコール類としては、4-メチル-2-ペンタノール、n-ヘキサノール等の炭素数1~18の脂肪族モノアルコール類；シクロヘキサノール等の炭素数3~18の脂環式モノアルコール類；1,2-プロピレングリコール等の炭素数2~18の多価アルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等の炭素数3~19の多価アルコール部分エーテル類等が挙げられる。エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル等のジアルキルエーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；ジフェニルエーテル、アニソール等の芳香環含有エーテル類等が挙げられる。

[0133] ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-isobutylケトン、2-ヘプタノン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-isobutylケトン、トリメチルノナノン等の鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；2,4-ペンタ

ンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、ジアセトンアルコール等が挙げられる。アミド類としては、N, N' -ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の環状アミド類；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド類等が挙げられる。

[0134] エステル類としては、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のモノカルボン酸エステル類；プロピレングリコールジアセテート等の多価アルコールカルボキシレート類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート類；シュウ酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン等の環状エステル類等が挙げられる。炭化水素類としては、n-ペンタン、n-ヘキサン等の炭素数5~12の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の炭素数6~16の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

[0135] [D] 溶媒としては、これらのうち、エステル類及びケトン類よりなる群から選択される少なくとも1種を含む溶媒を好ましく用いることができる。

[D] 溶媒としては、1種又は2種以上を使用することができる。

[0136] < [F] 高フッ素含有量重合体 >

[F] 高フッ素含有量重合体（以下、「[F] 重合体」ともいう）は、[A] 重合体よりもフッ素原子の質量含有率が大きい重合体である。[F] 重合体は、例えば撥水性添加剤として本組成物に含有される。

[0137] [F] 重合体のフッ素原子含有率は、[A] 重合体よりも大きければ特に限定されない。[F] 重合体のフッ素原子含有率は、1質量%以上が好ましく、4質量%以上が更に好ましく、7質量%以上が特に好ましい。また、[F] 重合体のフッ素原子含有率は、60質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。重合体のフッ素原子含有率（質量%）は、 ^{13}C -NMRスペクトル測定等により重合体の構造を求め、その構造から算出できる。

[0138] 本組成物が [F] 重合体を含有する場合、本組成物における [F] 重合体の含有量は、[A] 重合体 100 質量部に対して、0.05 質量部以上が好ましく、0.1 質量部以上がより好ましく、0.5 質量部以上が更に好ましい。また、[F] 重合体の含有量は、[A] 重合体 100 質量部に対して、10 質量部以下が好ましく、5 質量部以下がより好ましく、3 質量部以下が更に好ましい。なお、本組成物は、[F] 重合体を 1 種のみ含有していてもよく、2 種以上含有していてもよい。

[0139] <その他の任意成分>

本組成物は、上記の [A] 重合体、[B] 酸発生体、[C] 他の酸発生体、[D] 溶媒及び [F] 高フッ素含有量重合体とは異なる成分（以下、「その他の任意成分」ともいう）を更に含有していてもよい。その他の任意成分としては、窒素含有化合物（例えば、アルキルアミン、芳香族アミン、ポリアミン、含窒素複素環化合物（N-（ウンデカン-1-イルカルボニルオキシエチル）モルホリン等）、酸解離性基を有する含窒素化合物（N-（t-ブトキシカルボニル）ジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン等））、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物（例えば、1-アダマンタンカルボン酸、2-アダマンタノン、デオキシコール酸 t-ブチル等）、増感剤、偏在化促進剤、窒素含有化合物等が挙げられる。本組成物におけるその他の任意成分の含有量は、本開示の効果を損なわない範囲において、各成分に応じて適宜選択することができる。

[0140] <感放射線性組成物の製造方法>

本組成物は、例えば、[A] 重合体及び [B] 酸発生体のほか、必要に応じて [D] 溶媒等の成分を所望の割合で混合し、得られた混合物を、好ましくはフィルター（例えば、孔径 0.2 μm 程度のフィルター）等を用いてろ過することにより製造することができる。本組成物の固形分濃度は、0.1 質量%以上が好ましく、0.5 質量%以上がより好ましく、1 質量%以上が更に好ましい。また、本組成物の固形分濃度は、50 質量%以下が好ましく、20 質量%以下がより好ましく、5 質量%以下が更に好ましい。本組成物

の固形分濃度を上記範囲とすることにより、塗布性を良好にでき、レジストパターンの形状を良好にできる点で好適である。

[0141] こうして得られる本組成物は、アルカリ現像液を用いてパターンを形成するポジ型パターン形成用組成物として使用することもできるし、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用組成物として使用することもできる。

[0142] 《レジストパターン形成方法》

本開示におけるレジストパターン形成方法は、基板の一方の面に本組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程」ともいう）と、塗工工程により得られるレジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）と、露光工程により露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）とを含む。本開示のレジストパターン形成方法により形成されるパターンとしては、例えば、ラインアンドスペースパターン、ホールパターン等が挙げられる。本開示のレジストパターン形成方法では本組成物を用いてレジスト膜を形成していることから、当該レジストパターン形成方法によれば、感度が良好であり、リソグラフィー特性が良好であり、かつ現像欠陥の少ないレジストパターンを形成することができる。以下、各工程について説明する。

[0143] [塗工工程]

塗工工程では、基板の一方の面に本組成物を塗工することにより基板上にレジスト膜を形成する。レジスト膜を形成する基板としては従来公知のものを使用でき、例えば、シリコンウエハ、二酸化シリコン、アルミニウムで被覆されたウエハ等が挙げられる。また、例えば、特公平6-12452号公報等が開示されている有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に形成して使用してもよい。本組成物の塗工方法としては、例えば、回転塗工（スピニング）、流延塗工、ロール塗工等が挙げられる。塗工後には、塗膜中の溶媒を揮発させるためにソフトベーク（SB、プレベークとも称される。）を行ってもよい。SBの温度は、60℃以上が好ましく、80℃以上がよ

り好ましい。また、SBの温度は、140℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。SBの時間は、5秒以上が好ましく、10秒以上がより好ましい。また、SBの時間は、600秒以下が好ましく、300秒以下がより好ましい。形成されるレジスト膜の平均厚さは、10～1,000nmが好ましく、20～500nmがより好ましい。

[0144] [露光工程]

露光工程では、上記塗工工程により得られるレジスト膜を露光する。この露光は、フォトマスクを介して、場合によっては水等の液浸媒体を介して、レジスト膜に対して放射線を照射することにより行う。放射線としては、目的とするパターンの線幅に応じて、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、極端紫外線（EUV）、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、 α 線等の荷電粒子線；等が挙げられる。これらのうち、本組成物を用いて形成されたレジスト膜に対し照射する放射線は、遠紫外線、EUV又は電子線が好ましく、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）、EUV又は電子線がより好ましく、ArFエキシマレーザー光、EUV又は電子線が更に好ましく、EUV又は電子線がより更に好ましく、EUVが特に好ましい。

[0145] 上記露光の後、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行い、レジスト膜の露光された部分において、露光により酸を発生する化合物（[B]酸発生体等）から発生した酸による酸解離性基の解離を促進させることが好ましい。このPEBによって、露光部と未露光部とで現像液に対する溶解性の差を増大させることができる。PEBの温度は、50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。また、PEBの温度は、180℃以下が好ましく、130℃以下がより好ましい。PEBの時間は、5秒以上が好ましく、10秒以上がより好ましい。また、PEBの時間は、600秒以下が好ましく、300秒以下がより好ましい。

[0146] [現像工程]

現像工程では、上記露光されたレジスト膜を現像する。これにより、所望

のレジストパターンを形成することができる。現像後は、水又はアルコール等のリンス液で洗浄し、乾燥することが一般的である。現像工程における現像方法は、アルカリ現像であってもよく、有機溶媒現像であってもよい。

[0147] アルカリ現像の場合、現像に用いる現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物のうち少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液等が挙げられる。これらの中でも、TMAH水溶液が好ましく、2. 38質量% TMAH水溶液がより好ましい。

[0148] 有機溶媒現像の場合、現像液としては、炭化水素類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルコール類等の有機溶媒、上記有機溶媒を含有する溶媒等のうち1種又は2種以上が挙げられる。現像液として用いる有機溶媒としては、例えば、本組成物の説明において [D] 溶媒として列挙した溶媒が挙げられる。これらの中でも、エステル類及びケトン類が好ましい。エステル類としては、酢酸エステル類が好ましく、酢酸 *n*-ブチルがより好ましい。ケトン類としては、鎖状ケトンが好ましく、2-ヘプタノンがより好ましい。現像液において、有機溶媒の含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、99質量%以上が特に好ましい。現像液中の有機溶媒以外の成分としては、例えば水、シリコンオイル等が挙げられる。

[0149] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法 (ディップ法)、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法 (パドル法)、基板表面に現像液を噴霧する方法 (スプレー法)、一定速度で回転している基板上に一定速度で

現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出し続ける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

実施例

[0150] 以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明するが、本開示は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の例における「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。各物性値の測定方法を以下に示す。

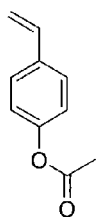
[0151] [重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)]

重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、東ソー製GPCカラム (G2000HXL : 2本、G3000HXL : 1本、G4000HXL : 1本) を用い、流量 : 1.0 mL/分、溶出溶媒 : テトラヒドロフラン、試料濃度 : 1.0 質量%、試料注入量 : 100 μ L、カラム温度 : 40°C、検出器 : 示差屈折計の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定した。また、分散度 (M_w/M_n) は、 M_w 及び M_n の測定結果より算出した。

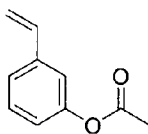
[0152] 1. [A] 重合体の合成

重合体の合成に用いたモノマーを以下に示す。

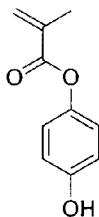
[化30]



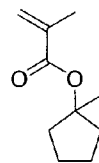
(M-1)



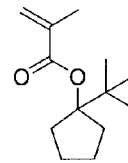
(M-2)



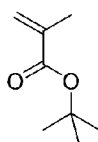
(M-3)



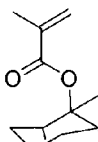
(M-4)



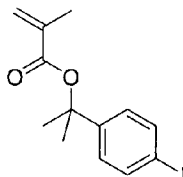
(M-5)



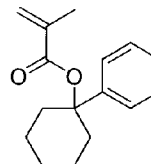
(M-6)



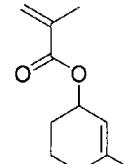
(M-7)



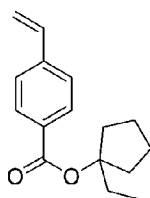
(M-8)



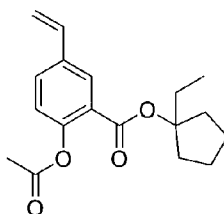
(M-9)



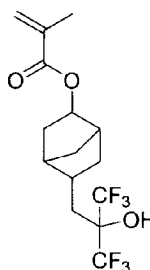
(M-10)



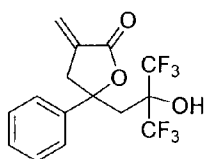
(M-11)



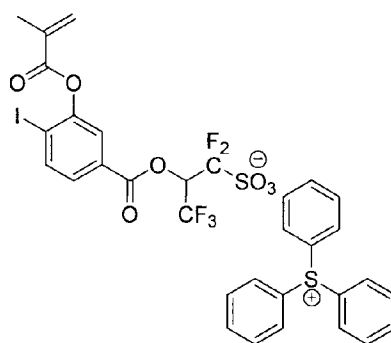
(M-12)



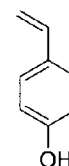
(M-13)



(M-14)



(M-15)



(M-16)

[0153] [合成例 1 - 1]

モノマー (M-1) 及びモノマー (M-4) をモル比率が 40/60 となるよう 1-メトキシ-2-プロパノール (全モノマー量 100 質量部に対して 200 質量部) に溶解した。次に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して 6 モル% 添加し、モノマー溶液を調製した。一方、空の反応容器に 1-メトキシ-2-プロパノール (全モノマー量 100

質量部に対して100質量部)を加え、攪拌しながら85℃に加熱した。次に、上記で調製したモノマー溶液を3時間かけて反応容器内に滴下し、その後更に3時間85℃で加熱した。重合反応終了後、重合溶液を室温に冷却した。

冷却した重合溶液をヘキサン(重合溶液の量100質量部に対して500質量部)中に投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を重合溶液の量100質量部に対して100質量部のヘキサンで2回洗浄した後、1-メトキシ-2-プロパノール(300質量部(重合溶液の量100質量部基準、以下同じ。))に溶解した。次に、メタノール(500質量部)、トリエチルアミン(50質量部)及び超純水(10質量部)を加え、攪拌しながら70℃で6時間加水分解反応を実施した。

反応終了後、残溶媒を留去し、得られた固体をアセトン(100質量部)に溶解させた。この溶液を500質量部の水中に滴下して重合体を凝固させ、得られた固体をろ別した。50℃で12時間乾燥させて、白色粉末状の重合体(A-1)を得た。

[0154] [合成例1-2~合成例1-12及び合成例1-14]

モノマーの種類及び比率を表1に示すように変更した以外は合成例1-1と同様に合成を行い、重合体(A-2)~(A-12)及び(A-14)を得た。なお、表1中、モノマーの使用量は、各合成例で使用したモノマーの全量に対する各モノマーの比率(モル%)を表す。

[0155] [合成例1-13]

反応容器にモノマー(M-16)、モノマー(M-4)及びモノマー(M-3)をモル比率が30/60/10となるよう1-メトキシ-2-プロパノール(全モノマー量100質量部に対して200質量部)に溶解した。次に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して6モル%添加し、モノマー溶液を調製した。一方、空の反応容器に1-メトキシ-2-プロパノール(全モノマー量100質量部に対して100質量部)を加え、攪拌しながら85℃に加熱した。次に、上記で調製したモノマー溶液

を3時間かけて滴下し、その後更に3時間85℃で加熱した。重合反応終了後、重合溶液を室温に冷却した。

冷却した重合溶液をヘキサン（重合溶液の量100質量部に対して500質量部）中に投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を重合溶液に対して100質量部のヘキサンで2回洗浄した後、50℃で12時間乾燥させて、白色粉末状の重合体（A-13）を得た。

[0156] [表1]

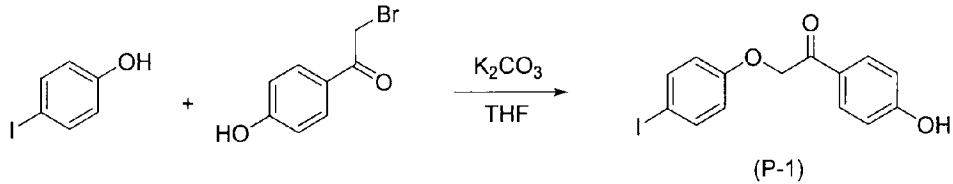
重合体 名称	モノマー1		モノマー2		モノマー3		Mw	Mw/Mn
	種類	使用量 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	種類	使用量 (モル%)		
合成例1-1	M-1	40	M-4	60			5700	1.6
合成例1-2	M-1	40	M-5	60			5800	1.6
合成例1-3	M-1	40	M-6	60			5900	1.5
合成例1-4	M-1	40	M-7	60			6000	1.7
合成例1-5	M-1	45	M-8	45	M-2	10	6200	1.7
合成例1-6	M-1	40	M-9	60			5500	1.5
合成例1-7	M-1	45	M-10	45	M-2	10	5400	1.6
合成例1-8	M-1	20	M-10	40	M-11	40	5900	1.4
合成例1-9	M-1	50	M-8	35	M-12	15	5800	1.6
合成例1-10	M-1	60	M-4	40			6300	1.5
合成例1-11	M-1	30	M-5	60	M-13	10	6900	1.7
合成例1-12	M-1	35	M-5	60	M-14	5	6800	1.6
合成例1-13	M-16	30	M-4	60	M-3	10	6700	1.7
合成例1-14	M-1	25	M-4	55	M-15	20	6800	1.7

[0157] 2. 感放射線性酸発生剤の合成

[合成例 2-1]

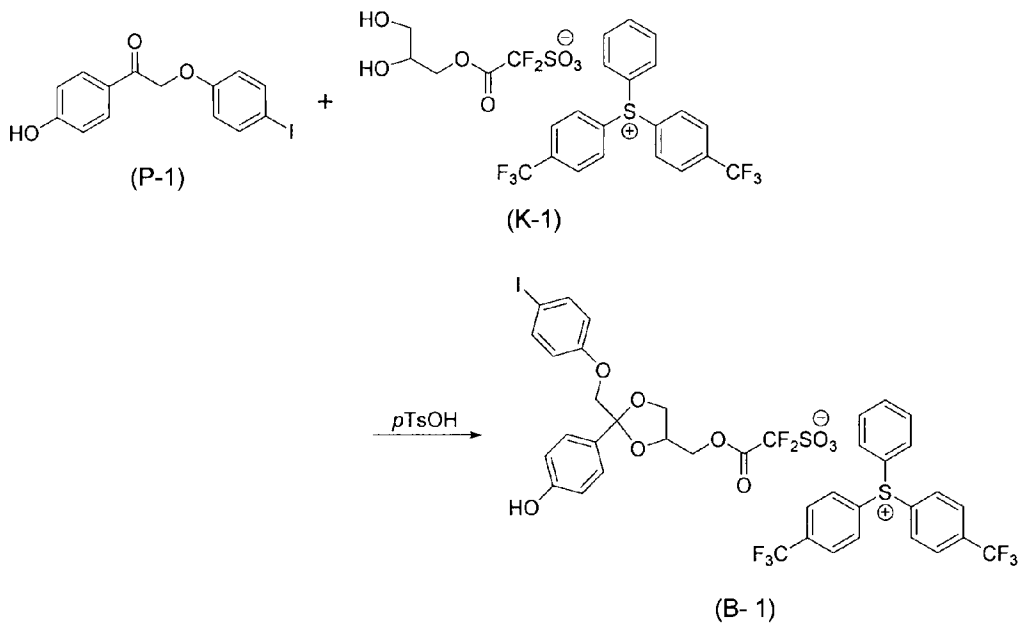
下記反応スキームにしたがって、感放射線性酸発生剤 (B-1) を合成した。

[化31]



[0158] p-ヨードフェノール (24 mmol)、炭酸カリウム (24 mmol) 及びテトラヒドロフラン (THF、50 mL) が入った容器を氷浴しながら、2-ブロモ-4'-ヒドロキシアセトフェノン (20 mmol) と THF (50 mL) をゆっくり加えた。その後、室温で4時間攪拌した。濾過で固体を除去した後、酢酸エチルを加えた。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させて濾過した。溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィで単離して化合物 (P-1) を得た。

[化32]



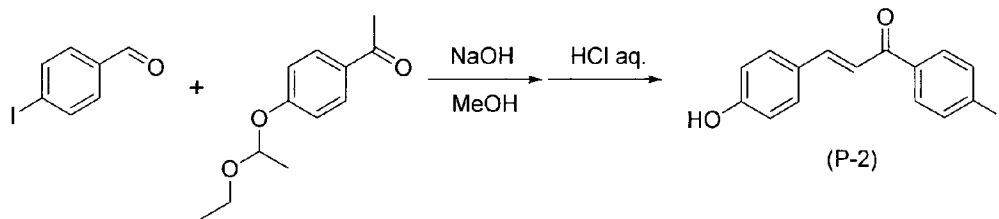
[0159] トルエン (100 mL) が入った容器に化合物 (P-1) (30 mmol)、化合物 (K-1) (20 mmol)、p-トルエンスルホン酸・1水和

物（4 mmol）を加えた。ディーンスターク装置で水を抜きながら3時間加熱還流した。室温に戻し、酢酸エチルを加えた。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させて濾過した。溶媒を留去して感放射線性酸発生剤（B-1）を得た。

[0160] [合成例2-2]

下記反応スキームにしたがって、感放射線性酸発生剤（B-2）を合成した。

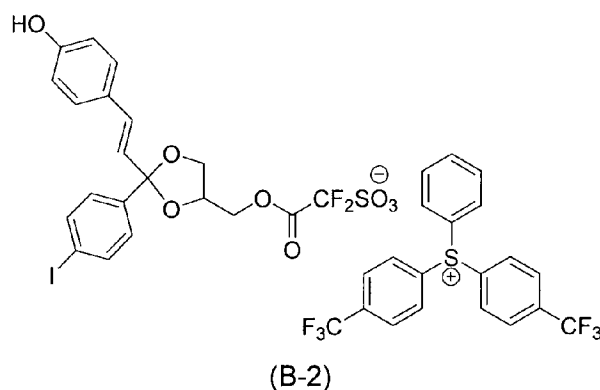
[化33]



[0161] p-ヨードベンズアルデヒド（20 mmol）、4-（1-エトキシエトキシ）アセトフェノン、及びメタノール（100 mL）が入った容器に水酸化ナトリウム（40 mmol）とメタノール（10 mL）を加え、1日撹拌した。酢酸エチルを加えた後、塩酸を加えて溶液を酸性にしてから、有機層を回収した。炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させて濾過した。溶媒を留去して化合物（P-2）を得た。

次に、化合物（P-1）に代えて化合物（P-2）を用いた以外は合成例2-1と同様の操作を行い、下記式（B-2）で表される感放射線性酸発生剤を得た。

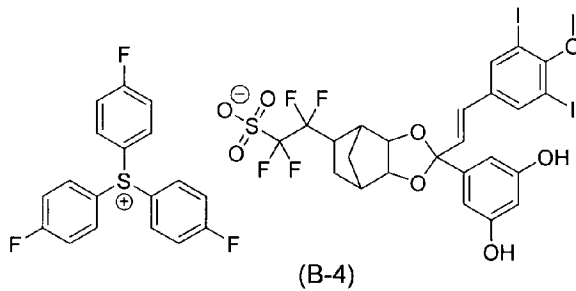
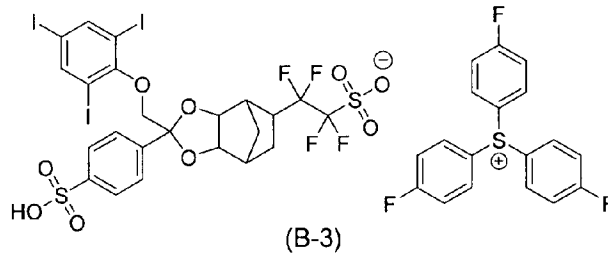
[化34]



[0162] [合成例 2-3 及び合成例 2-4]

化合物 (P-1) 及び化合物 (K-1) に代えて基質を適宜選択して用いた以外は合成例 2-1 と同様の操作を行い、下記式 (B-3) 又は式 (B-4) で表される感放射線性酸発生剤をそれぞれ合成した。

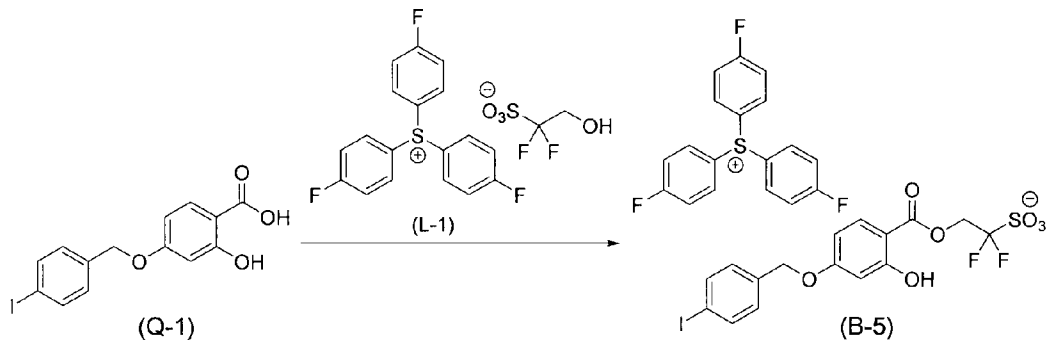
[化35]



[0163] [合成例 2-5]

下記反応スキームにしたがって、感放射線性酸発生剤 (B-5) を合成した。

[化36]



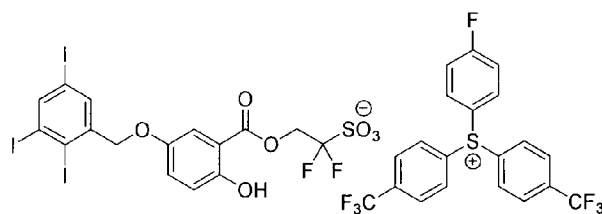
[0164] ジクロロメタン (100 mL) が入った容器に氷冷下で化合物 (Q-1) (20 mmol)、化合物 (L-1) (30 mmol)、1,1'-カルボニルビス-1H-イミダゾール (30 mmol) を加えた。その後、室温に戻して攪拌した。有機層を塩化アンモニウム水溶液で 2 回洗浄した。有機層を

硫酸ナトリウムで乾燥させて濾過した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィで単離して感放射線性酸発生剤（B-5）を得た。

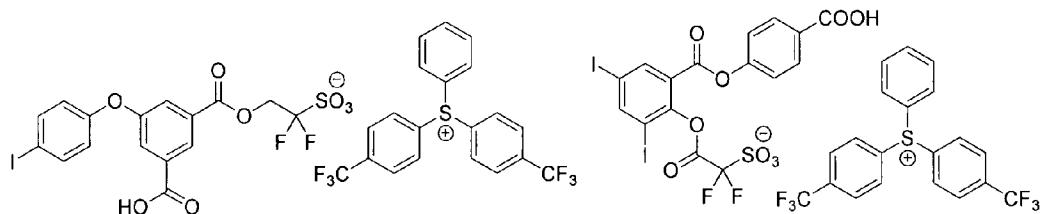
[0165] [合成例2-6～合成例2-12]

化合物（Q-1）及び化合物（L-1）に代えて基質を適宜選択した以外は合成例2-5又は合成例2-1と同様の操作を行い、下記式（B-6）～式（B-12）のそれぞれで表される感放射線性酸発生剤を合成した。

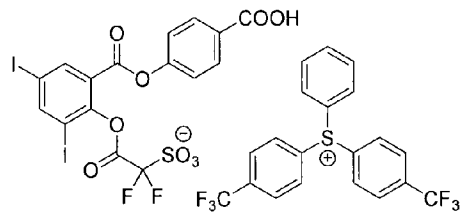
[化37]



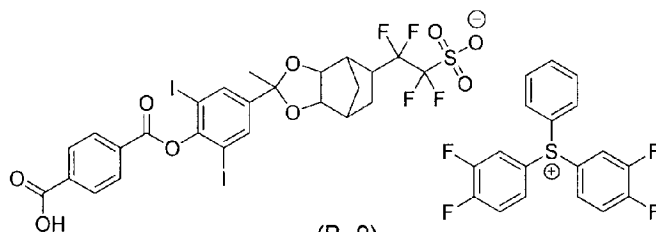
(B-6)



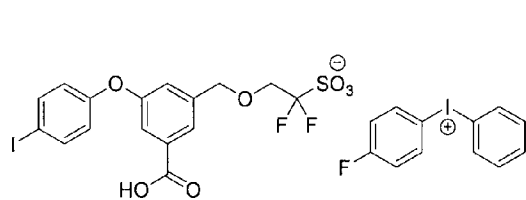
(B-7)



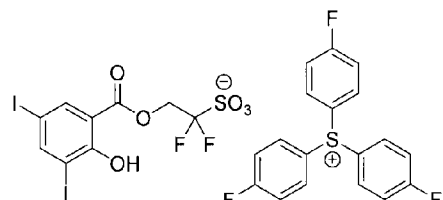
(B-8)



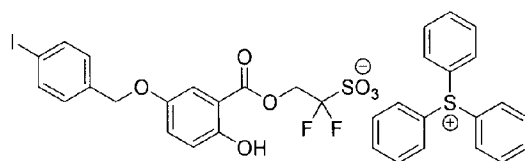
(B-9)



(B-10)



(B-11)

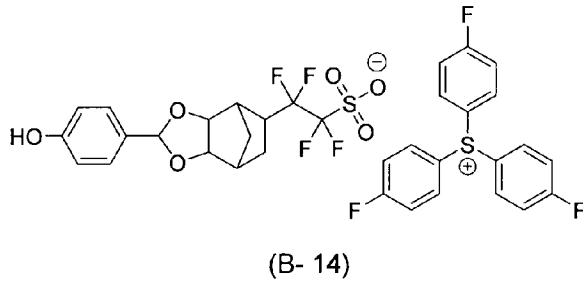
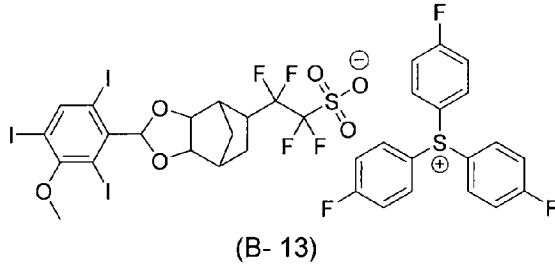


(B-12)

[0166] [合成例 2-13 及び合成例 2-14]

下記式 (B-13) 又は式 (B-14) で表される感放射線性酸発生剤を公知の方法に従い合成した。

[化38]



[0167] 3. 感放射線性組成物の調製及び評価

感放射線性組成物の調製に用いた化合物を以下に示す。

< [A] 重合体 >

A-1 ~ A-14 : 合成例 1-1 ~ 合成例 1-14 により得られた重合体

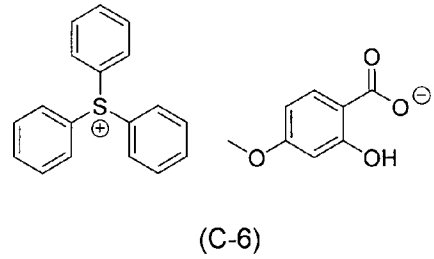
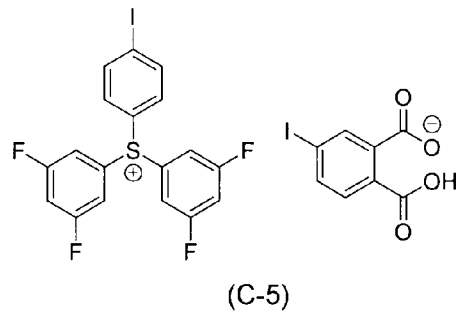
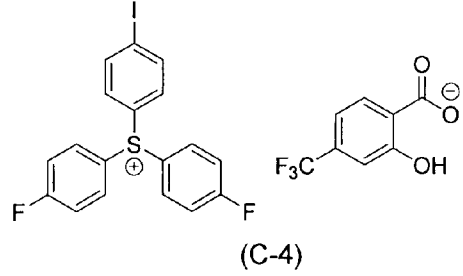
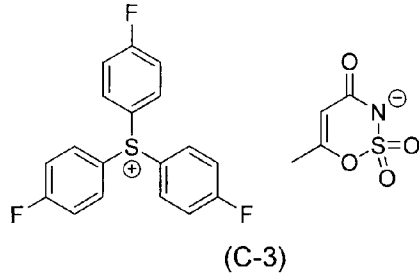
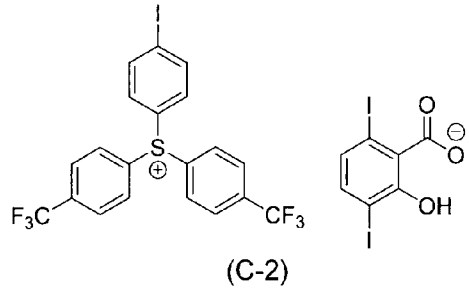
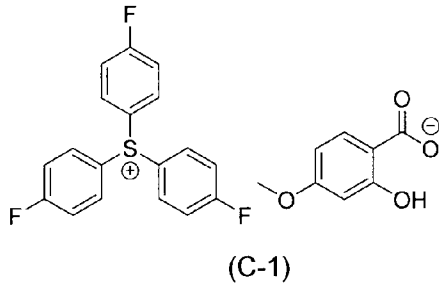
< 感放射線性酸発生剤 >

B-1 ~ B-14 : 合成例 2-1 ~ 合成例 2-14 により得られた感放射線性酸発生剤

< 酸拡散制御剤 >

C-1 ~ C-6 : 下記 (C-1) ~ (C-6) のそれぞれで表される酸拡散制御剤

[化39]



[0168] < [D] 溶媒 >

D-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

D-2 : プロピレングリコール1-モノメチルエーテル

D-3 : 2-ヒドロキシイソ酪酸メチル

[0169] (1) 感放射線性組成物の調製

[実施例1]

重合体 (A-1) 100質量部、感放射線性酸発生剤 (B-1) 20質量部、酸拡散制御剤 (C-1) を感放射線性酸発生剤 (B-1) に対して20モル%、溶媒 (D-1) 4,800質量部、並びに (D-2) 2,000質量部を配合して混合したのち、孔径0.20 μ mのフィルターでろ過して感放射線性組成物 (R-1) を調製した。

[0170] [実施例2~25及び比較例1~4]

下記表 2 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、感放射線性組成物 (R-2) ~ (R-25) 及び (CR-1) ~ (CR-4) を調製した。なお、酸拡散制御剤の含有量は、感放射線性酸発生剤の含有量に対する比率 (モル%) を表す。

[0171] [表2]

	感放射線性組成物	[A]重合体		感放射線性酸発生剤		酸拡散制御剤		[D]溶媒	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (モル%)	種類	含有量 (質量部)
実施例1	R-1	A-1	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例2	R-2	A-2	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例3	R-3	A-3	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例4	R-4	A-4	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例5	R-5	A-5	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例6	R-6	A-6	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例7	R-7	A-7	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例8	R-8	A-8	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例9	R-9	A-9	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例10	R-10	A-10	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例11	R-11	A-1	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例12	R-12	A-1	100	B-3	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例13	R-13	A-1	100	B-4	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例14	R-14	A-1	100	B-5	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例15	R-15	A-1	100	B-6	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例16	R-16	A-1	100	B-7	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例17	R-17	A-1	100	B-8	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例18	R-18	A-1	100	B-9	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例19	R-19	A-11	100	B-7	20	C-2	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例20	R-20	A-12	100	B-5	20	C-3	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例21	R-21	A-13	100	B-4	20	C-4	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例22	R-22	A-14	100	B-3	10	C-2	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例23	R-23	A-6	100	B-6	20	C-6	20	D-1/D-2	4,800/2,000
実施例24	R-24	A-1	100	B-7	20	C-5	20	D-1/D-3	2,000/4,800
実施例25	R-25	A-1	100	B-10	20	C-5	20	D-1/D-3	2,000/4,800
比較例1	CR-1	A-1	100	B-10	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
比較例2	CR-2	A-1	100	B-11	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
比較例3	CR-3	A-1	100	B-12	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000
比較例4	CR-4	A-1	100	B-13	20	C-1	20	D-1/D-2	4,800/2,000

[0172] (2) レジストパターンの形成 (EUV露光)

膜厚 20nm の下層膜 (AL412 (Brewer Science 社製)) が形成された 12 インチのシリコンウエハ表面に、スピコーター (CLEAN TRACK ACT12、東京エレクトロン社製) を使用して、上記調製した感放射線性組成物を塗布した。130℃で60秒間SB (ソフ

トベーク)を行った後、23℃で30秒間冷却し、膜厚50nmのレジスト膜をシリコンウエハ表面に形成した。次に、このレジスト膜に、EUV露光機(型式「NXE3300」、ASML社製、NA=0.33、照明条件:Conventional $s=0.89$ 、マスクimecDEFECT32FFR02)を用いてEUV光を照射した。露光後、レジスト膜に110℃で60秒間PEB(ポストエクスポージャーベーク)を行った。次いで、2.38質量%のTMAH水溶液を用いて23℃で30秒間現像し、ポジ型の32nmラインアンドスペースパターンを形成した。

[0173] (3) レジストパターンの形成 (KrF露光)

膜厚20nmの下層膜(DUV42(日産化学社製))が形成された12インチのシリコンウエハ表面に、スピナー(CLEAN TRACK ACT12、東京エレクトロン製)を使用して、上記調製した感放射線性組成物を塗布した。130℃で60秒間SBを行った後、23℃で30秒間冷却し、膜厚70nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に、KrF露光機(型式「S210D」、ニコン社製、NA=0.55、照明条件:Annular $s=0.8$ 、マスク150nmLS)を用いてKrF光を照射した。露光後、レジスト膜に110℃で60秒間PEBを行った。次いで、2.38質量%のTMAH水溶液を用いて23℃で30秒間現像し、ポジ型の150nmラインアンドスペースパターンを形成した。

[0174] (4) 評価

[感度]

EUV露光によるレジストパターンの形成において、32nmラインアンドスペースパターンを形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度(mJ/cm^2)とした。感度は、 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の場合に「A」、 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 超 $32\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の場合に「B」、 $32\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超える場合に「C」と判定した。

[0175] [LWR性能]

走査型電子顕微鏡を用いて、EUV露光により形成されたレジストパター

ンを上部から観察した。線幅を任意の箇所です計50点測定し、その測定値の分布から3シグマ値を求め、これをLWR（単位：nm）とした。LWR性能は、LWRの値が小さいほどラインのがたつきが小さく、良好であることを示す。LWR性能は、LWRが4.0nm以下の場合に「A」、4.0nm超4.2nm以下の場合に「B」、4.2nmを超える場合に「C」と評価した。

[0176] [保存安定性]

感放射線性組成物を調製した後、感放射線性組成物を2つに分け、一方の感放射線性組成物を-15℃で2週間保管し、他方の感放射線性組成物を35℃で2週間保管した。その後、-15℃で2週間保管した感放射線性組成物と、35℃で2週間保管した感放射線性組成物を用いてKrF露光によりレジストパターンを形成し、150nmラインアンドスペースパターンを形成する最適露光量（感度）をそれぞれ求めた。-15℃で2週間保管した感放射線性組成物の最適露光量（これをQ1とする。）を基準として、35℃で2週間保管した感放射線性組成物の最適露光量（これをQ2とする。）が1.0%を超えて高感度化又は低感度化した場合に「B」、Q1に対するQ2の変化が1.0%以下であった場合に「A」と判定した。

[0177]

[表3]

	感放射線性組成物	感度	LWR	保存安定性
実施例1	R-1	A	B	A
実施例2	R-2	A	A	A
実施例3	R-3	A	B	A
実施例4	R-4	A	B	A
実施例5	R-5	A	A	A
実施例6	R-6	A	B	A
実施例7	R-7	A	A	A
実施例8	R-8	A	A	A
実施例9	R-9	A	A	A
実施例10	R-10	A	B	A
実施例11	R-11	B	A	A
実施例12	R-12	A	B	A
実施例13	R-13	B	B	A
実施例14	R-14	A	A	A
実施例15	R-15	A	A	A
実施例16	R-16	A	B	A
実施例17	R-17	A	B	A
実施例18	R-18	A	B	A
実施例19	R-19	A	B	A
実施例20	R-20	A	B	A
実施例21	R-21	A	A	A
実施例22	R-22	A	A	A
実施例23	R-23	A	B	A
実施例24	R-24	A	B	A
実施例25	R-25	A	A	A
比較例1	CR-1	A	B	B
比較例2	CR-2	C	C	A
比較例3	CR-3	A	C	A
比較例4	CR-4	C	B	A

[0178] 表3の結果から明らかなように、実施例1～25の感放射線性組成物はいずれも、比較例1～4の感放射線性組成物との対比で、保存安定性を担保しつつ、感度及びLWR性能が良好であった。

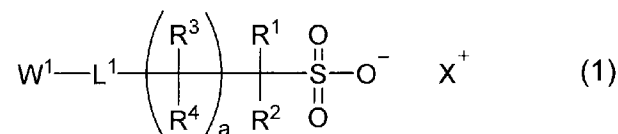
[0179] 以上の結果から、本開示の感放射線性組成物及びレジストパターン形成方法によれば、保存安定性を担保しながら、感度及びLWR性能を改良することができる。したがって、本開示の感放射線性組成物及びレジストパターン

形成方法は、半導体デバイスや液晶デバイス等の各種電子デバイスのリソグラフィ工程における微細なレジストパターン形成に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] [A] 芳香環に結合する水酸基を有する重合体と、
 [B] カチオンとスルホン酸アニオンとからなる感放射線性酸発生体と、
 を含有し、
 前記 [B] 感放射線性酸発生体のカチオンはフッ素原子を有し、
 前記 [B] 感放射線性酸発生体のスルホン酸アニオンは、ヨウ素原子が結合する芳香環 (I a) と、酸性官能基が結合する芳香環 (II a) とを有し、
 前記芳香環 (I a) には酸性官能基が結合しておらず、前記芳香環 (II a) にはヨウ素原子が結合していない、感放射線性組成物。
- [請求項2] 前記 [B] 感放射線性酸発生体のカチオンは、スルホニウムカチオン構造又はヨードニウムカチオン構造を有する、請求項1に記載の感放射線性組成物。
- [請求項3] 前記 [B] 感放射線性酸発生体のカチオンは、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンに結合する芳香環を有し、当該芳香環に、フルオロアルキル基及びフルオロ基 (ただし、フルオロアルキル基中のフルオロ基を除く。) よりなる群から選択される少なくとも1種の基が結合している、請求項2に記載の感放射線性組成物。
- [請求項4] 前記 [B] 感放射線性酸発生体は下記式 (1) で表される、請求項1に記載の感放射線性組成物。

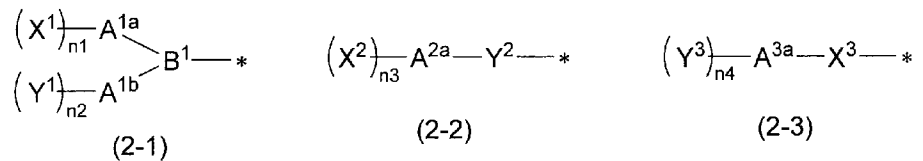
[化1]



(式 (1) 中、 W^1 は、下記式 (2-1)、式 (2-2) 又は式 (2-3) で表される1価の基である。 L^1 は、単結合又は2価の連結基である。ただし、 L^1 は、酸性官能基とヨウ素原子とが結合した芳香

環を有しない。R¹、R²、R³及びR⁴は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基、フッ素原子又は炭素数1～10のフルオロアルキル基である。aは0～8の整数である。aが2以上の場合、複数存在するR³及びR⁴は互いに同一又は異なる。ただし、式中のR¹、R²、R³及びR⁴からなる群を構成する(a×2+2)個の基の少なくとも1つは、フッ素原子又はフルオロアルキル基である。X⁺は、フッ素原子を有する1価のカチオンである。)

[化2]



(式(2-1)～式(2-3)中、X¹及びX²は、互いに独立して、芳香環に結合するヨウ素原子を有し、芳香環に結合する酸性官能基を有しない1価の芳香環基である。X³は、芳香環に結合するヨウ素原子を有し、芳香環に結合する酸性官能基を有しない2価の芳香環基である。Y¹及びY³は、互いに独立して、芳香環に結合する酸性官能基を有し、芳香環に結合するヨウ素原子を有しない1価の芳香環基である。Y²は、芳香環に結合する酸性官能基を有し、芳香環に結合するヨウ素原子を有しない2価の芳香環基である。A^{1a}、A^{1b}、A^{2a}及びA^{3a}は、互いに独立して、単結合又は2価の連結基である。B¹は、炭素数1～30の有機基である。ただし、A^{1a}、A^{1b}、A^{2a}、A^{3a}及びB¹は、酸性官能基とヨウ素原子とが結合した芳香環を有しない。n₁、n₂、n₃及びn₄は、互いに独立して、1～4の整数である。X¹、Y¹、X²、Y³が複数存在する場合、複数存在するX¹、Y¹、X²、Y³はそれぞれ、互いに同一又は異なる。「*」は結合手を表す。)

[請求項5]

前記酸性官能基は、水酸基、カルボキシ基、チオフェノール基及びスルホ基よりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1

に記載の感放射線性組成物。

[請求項6] 前記 [B] 感放射線性酸発生体とは異なる化合物であって、前記 [B] 感放射線性酸発生体が発生する酸よりも酸性度が弱い酸が発生する化合物を更に含有する、請求項 1 に記載の感放射線性組成物。

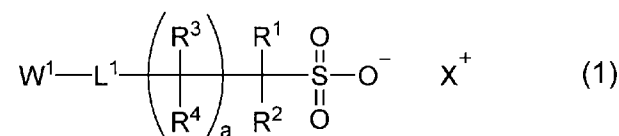
[請求項7] 前記 [A] 重合体は、酸解離性基を有する構造単位を含む、請求項 1 に記載の感放射線性組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の感放射線性組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜を露光する工程と、
露光された前記レジスト膜を現像する工程と、
を含む、レジストパターン形成方法。

[請求項9] カチオンとスルホン酸アニオンとからなる感放射線性酸発生体であって、
前記カチオンはフッ素原子を有し、
前記スルホン酸アニオンは、ヨウ素原子が結合する芳香環と、酸性官能基が結合する芳香環とを有し、
ヨウ素原子が結合する芳香環には酸性官能基が結合しておらず、酸性官能基が結合する芳香環にはヨウ素原子が結合していない、感放射線性酸発生体。

[請求項10] 下記式 (1) で表される、請求項 9 に記載の感放射線性酸発生体。

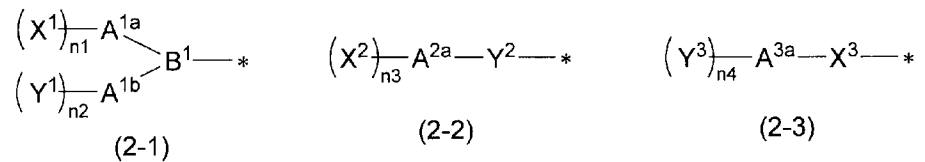
[化3]



(式 (1) 中、 W^1 は、下記式 (2-1)、式 (2-2) 又は式 (2-3) で表される 1 価の基である。 L^1 は、単結合又は 2 価の連結基である。ただし、 L^1 は、酸性官能基とヨウ素原子とが結合した芳香環を有しない。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の 1 価の炭化水素基、フッ素原子又は炭素数 1 ～

10のフルオロアルキル基である。aは0～8の整数である。aが2以上の場合、複数存在するR³及びR⁴は互いに同一又は異なる。ただし、式中のR¹、R²、R³及びR⁴からなる群を構成する(a×2+2)個の基の少なくとも1つは、フッ素原子又はフルオロアルキル基である。X⁺は、フッ素原子を有する1価のカチオンである。)

[化4]



(式(2-1)～式(2-3)中、X¹及びX²は、互いに独立して、芳香環に結合するヨウ素原子を有し、芳香環に結合する酸性官能基を有しない1価の芳香環基である。X³は、芳香環に結合するヨウ素原子を有し、芳香環に結合する酸性官能基を有しない2価の芳香環基である。Y¹及びY³は、互いに独立して、芳香環に結合する酸性官能基を有し、芳香環に結合するヨウ素原子を有しない1価の芳香環基である。Y²は、芳香環に結合する酸性官能基を有し、芳香環に結合するヨウ素原子を有しない2価の芳香環基である。A^{1a}、A^{1b}、A^{2a}及びA^{3a}は、互いに独立して、単結合又は2価の連結基である。B¹は、炭素数1～30の有機基である。ただし、A^{1a}、A^{1b}、A^{2a}、A^{3a}及びB¹は、酸性官能基とヨウ素原子とが結合した芳香環を有しない。n₁、n₂、n₃及びn₄は、互いに独立して、1～4の整数である。X¹、Y¹、X²、Y³が複数存在する場合、複数存在するX¹、Y¹、X²、Y³はそれぞれ、互いに同一又は異なる。「*」は結合手を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; **C07D 307/12**(2006.01)i; **C07D 317/18**(2006.01)i; **C07D 317/70**(2006.01)i; **C07D 327/08**(2006.01)i; **C07D 333/46**(2006.01)i; **C07D 333/76**(2006.01)i; **C07D 335/12**(2006.01)i; **C07D 339/08**(2006.01)i; **C09K 3/00**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i

FI: G03F7/004 503A; C07D307/12; C07D317/18; C07D317/70; C07D327/08; C07D333/46; C07D333/76; C07D335/12; C07D339/08; C09K3/00 K; G03F7/039 601; G03F7/20 501; G03F7/20 521

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; C07D307/12; C07D317/18; C07D317/70; C07D327/08; C07D333/46; C07D333/76; C07D335/12; C07D339/08; C09K3/00; G03F7/039; G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
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.
X	JP 2018-197853 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 December 2018 (2018-12-13) claims 1-11, paragraph [0184]	9
X	WO 2022/130869 A1 (JSR CORPORATION) 23 June 2022 (2022-06-23) claims 1-12, paragraph [0194]	9
A	JP 2022-75556 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 18 May 2022 (2022-05-18) entire text	1-10
P, X	WO 2024/014462 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 18 January 2024 (2024-01-18) claims 1-10, paragraphs [0463]-[0466]	9

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

15 April 2024

Date of mailing of the international search report

07 May 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/009865

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-197853 A	13 December 2018	US 2018/0335696 A1 claims 1-11, paragraph [0135] KR 10-2018-0127924 A TW 201900703 A	
WO 2022/130869 A1	23 June 2022	US 2023/0400768 A1 claims 1-12, paragraph [0281] KR 10-2023-0121034 A TW 202229219 A	
JP 2022-75556 A	18 May 2022	US 2022/0146930 A1 whole document KR 10-2022-0061882 A TW 202225144 A	
WO 2024/014462 A1	18 January 2024	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F 7/004(2006.01)i; C07D 307/12(2006.01)i; C07D 317/18(2006.01)i; C07D 317/70(2006.01)i; C07D 327/08(2006.01)i; C07D 333/46(2006.01)i; C07D 333/76(2006.01)i; C07D 335/12(2006.01)i; C07D 339/08(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/004 503A; C07D307/12; C07D317/18; C07D317/70; C07D327/08; C07D333/46; C07D333/76; C07D335/12; C07D339/08; C09K3/00 K; G03F7/039 601; G03F7/20 501; G03F7/20 521</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F7/004; C07D307/12; C07D317/18; C07D317/70; C07D327/08; C07D333/46; C07D333/76; C07D335/12; C07D339/08; C09K3/00; G03F7/039; G03F7/20</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			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							
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																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-197853 A (信越化学工業株式会社) 13.12.2018 (2018 - 12 - 13) [請求項1]-[請求項11], [0184]</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2022/130869 A1 (J S R株式会社) 23.06.2022 (2022 - 06 - 23) [請求項1]-[請求項12], [0194]</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-75556 A (住友化学株式会社) 18.05.2022 (2022 - 05 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2024/014462 A1 (東京応化工業株式会社) 18.01.2024 (2024 - 01 - 18) [請求項1]-[請求項10], [0463]-[0466]</td> <td>9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2018-197853 A (信越化学工業株式会社) 13.12.2018 (2018 - 12 - 13) [請求項1]-[請求項11], [0184]	9	X	WO 2022/130869 A1 (J S R株式会社) 23.06.2022 (2022 - 06 - 23) [請求項1]-[請求項12], [0194]	9	A	JP 2022-75556 A (住友化学株式会社) 18.05.2022 (2022 - 05 - 18) 全文	1-10	P, X	WO 2024/014462 A1 (東京応化工業株式会社) 18.01.2024 (2024 - 01 - 18) [請求項1]-[請求項10], [0463]-[0466]	9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 2018-197853 A (信越化学工業株式会社) 13.12.2018 (2018 - 12 - 13) [請求項1]-[請求項11], [0184]	9															
X	WO 2022/130869 A1 (J S R株式会社) 23.06.2022 (2022 - 06 - 23) [請求項1]-[請求項12], [0194]	9															
A	JP 2022-75556 A (住友化学株式会社) 18.05.2022 (2022 - 05 - 18) 全文	1-10															
P, X	WO 2024/014462 A1 (東京応化工業株式会社) 18.01.2024 (2024 - 01 - 18) [請求項1]-[請求項10], [0463]-[0466]	9															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<table border="0"> <tr> <td> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> </td> <td> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p>	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p>	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15. 04. 2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07. 05. 2024</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>中村 博之 2C 3709</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3261</p>																

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/009865

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-197853 A	13.12.2018	US 2018/0335696 A1 Claims 1-11, [0135] KR 10-2018-0127924 A TW 201900703 A	
WO 2022/130869 A1	23.06.2022	US 2023/0400768 A1 Claims 1-12, [0281] KR 10-2023-0121034 A TW 202229219 A	
JP 2022-75556 A	18.05.2022	US 2022/0146930 A1 Whole Document KR 10-2022-0061882 A TW 202225144 A	
WO 2024/014462 A1	18.01.2024	(ファミリーなし)	