

(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
2021年6月10日(10.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/111996 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/044179

(22) 国際出願日: 2020年11月27日(27.11.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-219010 2019年12月3日(03.12.2019) 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).

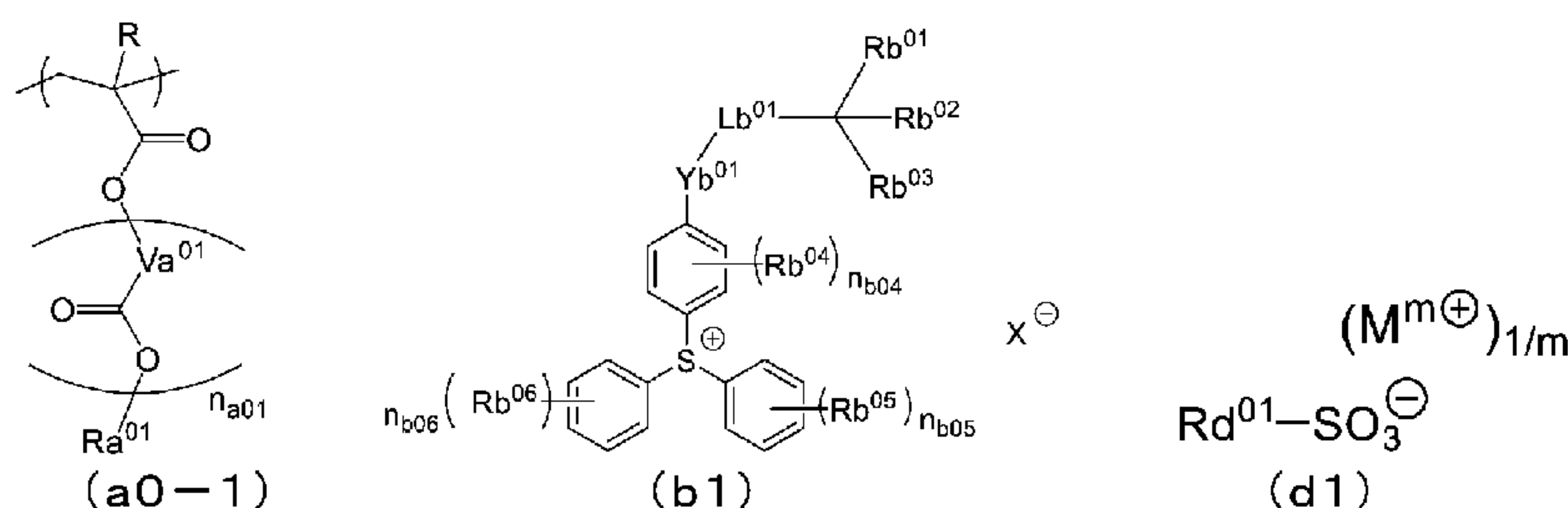
(72) 発明者: 染谷 康夫(SOMEYA Yasuo); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 海保 貴昭(KAIHO Takaaki); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 阿出川 穂(ADEGAWA Minoru); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

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

(54) 発明の名称: レジスト組成物及びレジストパターン形成方法



(57) Abstract: A resist composition which generates an acid upon exposure to light, and the solubility of which in a developer liquid is changed by the action of an acid. The present invention contains: a polymer compound (A1) which has a constituent unit (a0) represented by general formula (a0-1); a compound (B1) represented by general formula (b1); and a compound (D1) represented by general formula (d1). In the formulae, R represents a hydrogen atom or the like; Va^{01} represents a divalent linking group; n_{a01} represents an integer from 1 to 2; Ra^{01} represents a lactone-containing cyclic group having a cyano group or the like; Yb^{01} represents a divalent linking group or a single bond; Lb^{01} represents $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ or the like; each of Rb^{01} to Rb^{03} represents an alkyl group; each of Rb^{04} to Rb^{06} represents an alkyl group or the like; n_{b04} represents an integer from 0 to 4; each of n_{b05} to n_{b06} represents an integer from 0 to 5; X^- represents a counter anion; Rd^{01} represents a cyclic group or the like; and M^{m+} represents an m-valent organic cation.

(57) 要約: 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。一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)を有する高分子化合物(A1)、一般式(b1)で表される化合物(B1)、及び一般式(d1)で表される化合物(D1)含有する。Rは水素原子等; Va^{01} は2価の連結基; n_{a01} は1~2の整数; Ra^{01} はシアノ基等を有するラクトン含有環式基; Yb^{01} は2価の連結基又は単結合; Lb^{01} は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 等; $\text{Rb}^{01} \sim \text{Rb}^{03}$ はアルキル基; $\text{Rb}^{04} \sim \text{Rb}^{06}$ はアルキル基等; n_{b04} は0~4の整数; $n_{b05} \sim n_{b06}$ は0~5の整数; X^- は対アニオン; Rd^{01} は環式基等; M^{m+} はm価の有機カチオン。

[続葉有]

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2019年12月3日に、日本に出願された特願2019-219010号に基づき優先権を主張し、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。

[0003] 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。

[0004] 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、複数の構成単位を有する樹脂が用いられている。

例えば、特許文献1には、2種の特定の構成単位を有する高分子化合物を採用し、リソグラフィー特性を向上させるレジスト組成物等が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2018-124548号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 最近では、リソグラフィー技術のさらなる進歩、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。そして、これに伴い、半導体素子

等を製造する際には、パターン幅の寸法が100nmを下回るような微細なパターンを良好な形状で形成できる技術が求められる。

しかしながら、上述の特許文献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、高感度化とディフェクト等のリソグラフィー特性との両立は困難であった。

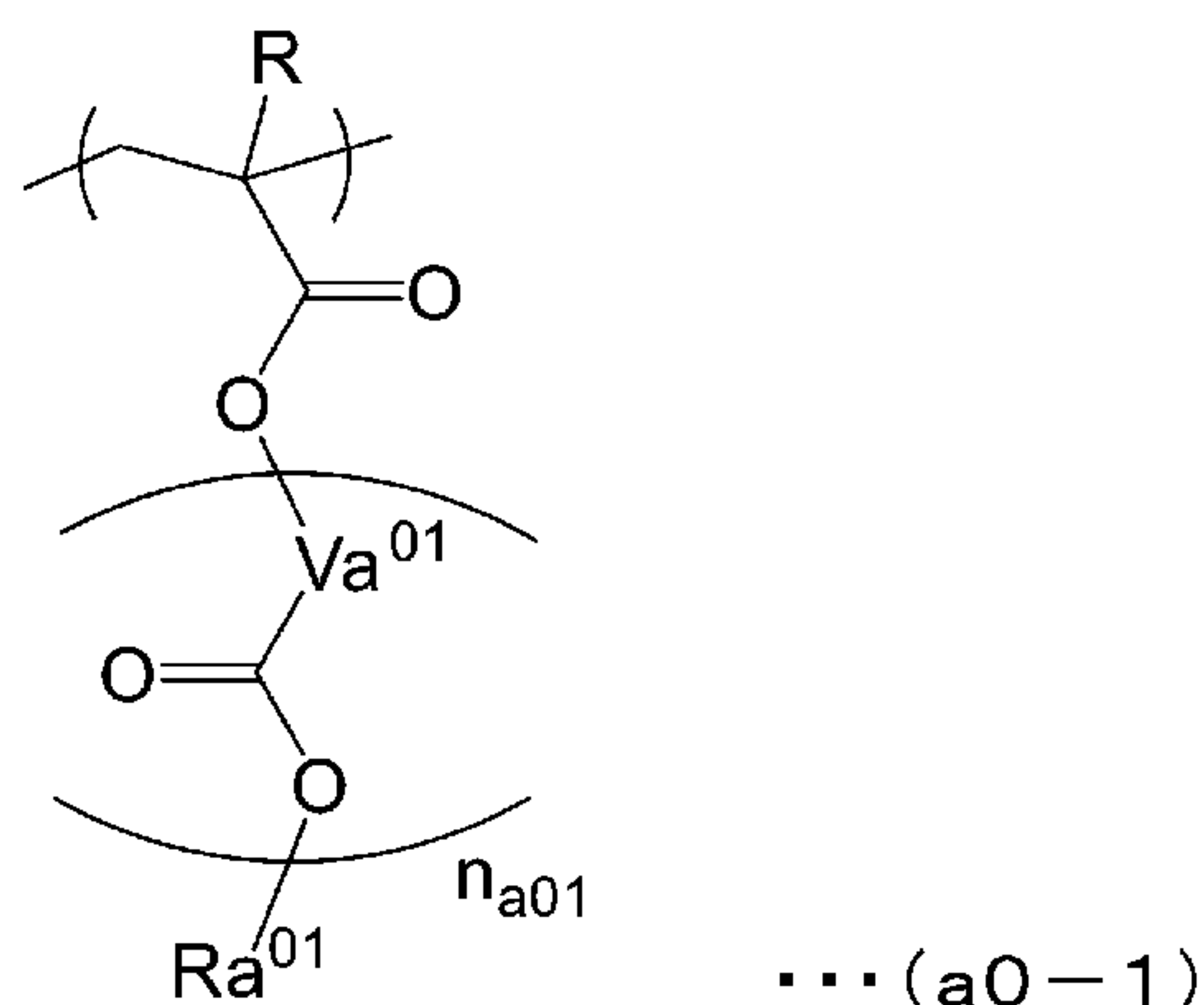
[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、高感度化が図れ、且つディフェクト等のリソグラフィー特性に優れるレジスト組成物及び当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 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。

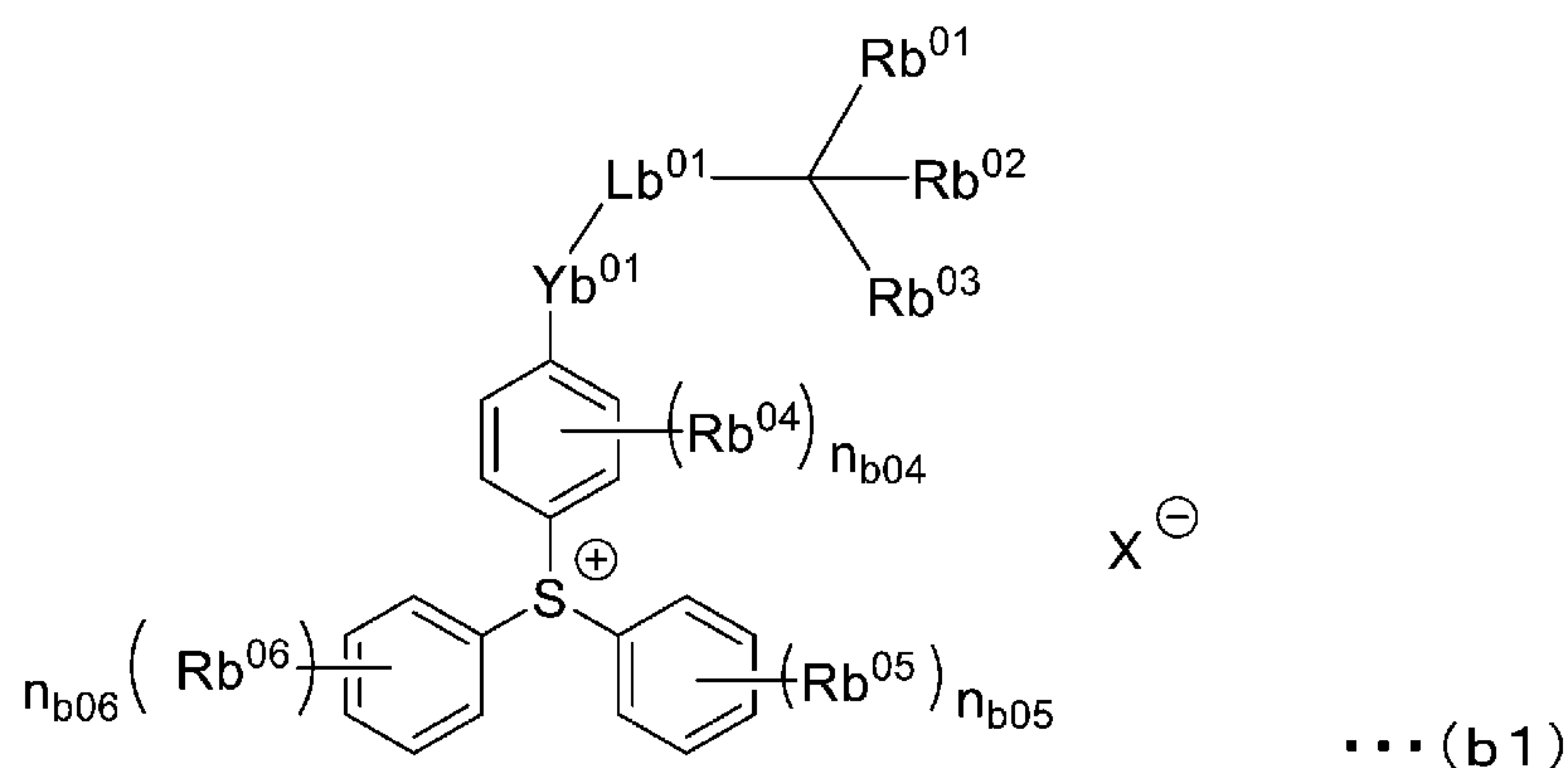
すなわち、本発明の第1の態様は、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、酸拡散制御剤成分(D)と、を含有し、前記基材成分(A)が、下記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)を有する高分子化合物(A1)を含み、前記酸発生剤成分(B)が、下記一般式(b1)で表される化合物(B1)を含み、前記酸拡散制御剤成分(D)が、下記一般式(d1)で表される化合物(D1)を含む、レジスト組成物である。

[0009] [化1]



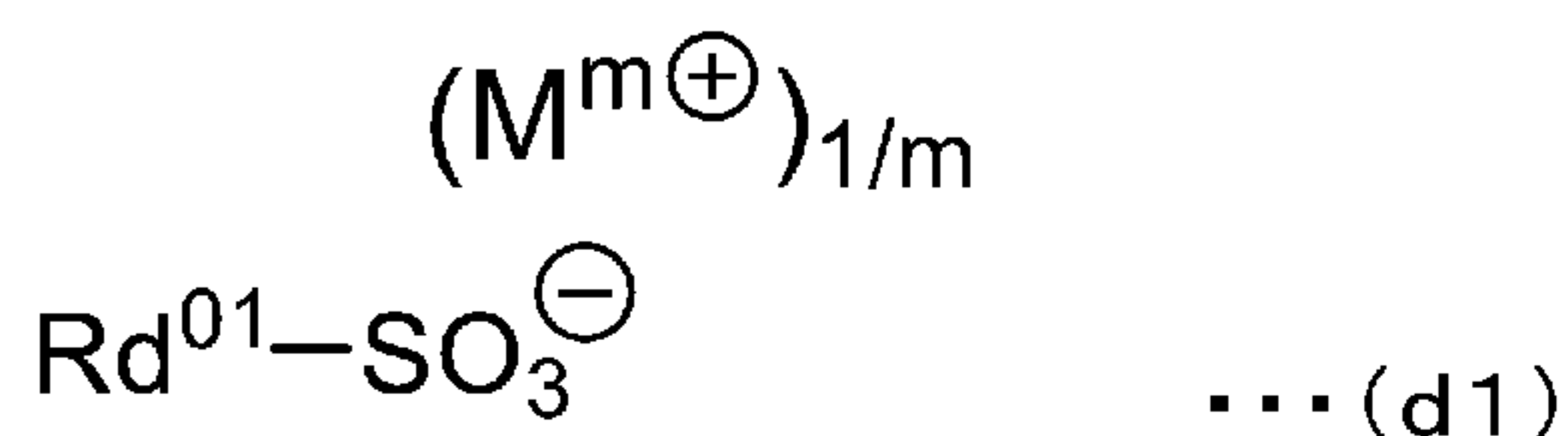
[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を表す。V a⁰¹は、2価の連結基を表す。n_{a01}は、1～2の整数である。R a⁰¹は、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基及びシアノ基からなる群より選択される少なくとも1個の置換基を有するラクトン含有環式基を表す。]

[0010] [化2]



[式中、Y b⁰¹は、2価の連結基又は単結合を表す。L b⁰¹は、—C(=O)—O—、—O—C(=O)—、—O—又は—O—C(=O)—L b⁰¹¹—を表し、L b⁰¹¹は炭素数1～3のアルキレン基を表す。R b⁰¹～R b⁰³は、それぞれ独立に、アルキル基を表し、R b⁰¹～R b⁰³の2つ以上が互いに結合して環構造を形成してもよい。R b⁰⁴～R b⁰⁶は、それぞれ独立に、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、又はニトロ基を表す。n_{b04}は、0～4の整数を表し、n_{b05}～n_{b06}は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。X⁻は対アニオンを表す。]

[0011] [化3]



[式中、R d⁰¹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を表す。但

し、式中の硫黄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。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。]

[0012] 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。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、高感度化が図れ、且つディフェクト等のリソグラフィー特性に優れるレジスト組成物及び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を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書及び本特許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。

[0015] 「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。

[0016] 「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。

[0017] 「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」という場合は、分子量が500以上4000未満の非重合体を示す。重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。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質量平均分子量を用いるものとする。

[0018] 「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 ヒドロシアクリル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。

[0019] 「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る。

[0020] 本明細書及び本特許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。

[0021] (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)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B) (以下「(B)成分」ともいう)と、酸拡散制御剤成分(D)と、を含有する。前記基材成分(A)は、前記一般式(a 0-1)で表される構成単位(a 0)を有する高分子化合物(A 1)を含む。前記酸発生剤成分(B)は、前記一般式(b 1)で表される化合物(B 1)を含む。前記酸拡散制御剤成分(D)は、前記一般式(d 1)で表される化合物(D 1)を含む。

[0022] 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(B)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、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。

[0023] 本明細書においては、レジスト膜露光部が溶解除去されてポジ型レジストパターンを形成するレジスト組成物をポジ型レジスト組成物といい、レジスト膜未露光部が溶解除去されてネガ型レジストパターンを形成するレジスト組成物をネガ型レジスト組成物という。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。

[0024] < (A) 成分 >

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高分子化合物 (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、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、少なくとも (A 1) 成分が用いられ、該 (A 1) 成分とともに他の高分子化合物及び／又は低分子化合物を併用してもよい。

[0025] アルカリ現像プロセスを適用する場合、該 (A 1) 成分を含む基材成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、例えば露光により (B) 成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、レジスト膜露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、レジスト膜未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりポジ型レジストパターンが形成される。

[0026] 一方、溶剤現像プロセスを適用する場合、該 (A 1) 成分を含む基材成分は、露光前は有機系現像液に対して溶解性が高く、例えば露光により (B) 成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が高くなり、有機系現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、レジスト膜露光部は有機系現像液に対して可溶性から難溶性に変化する一方で、レジスト膜未露光部は可溶性のまま変化しないため、有機系現像液で現像することにより、露光部と未露光部との間でコントラストをつけることができ、ネガ型レジストパターンが形成される。

[0027] 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。

[0028] ・ (A 1) 成分について

(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。

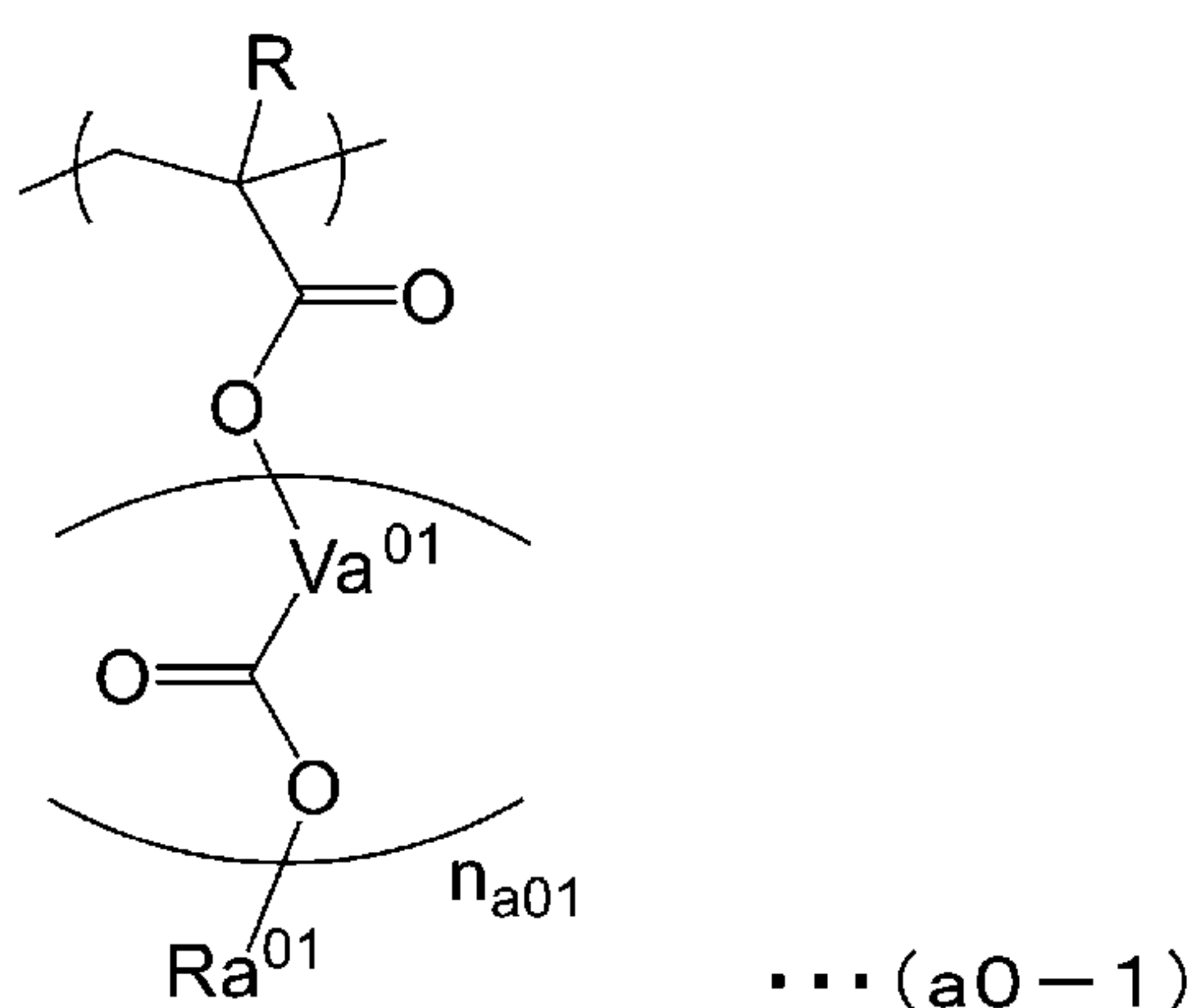
(A 1) 成分は、下記一般式 (a 0 - 1) で表される構成単位 (a 0) を有する。

(A 1) 成分は、構成単位 (a 0) 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。

[0029] ≪構成単位 (a 0) ≫

構成単位 (a 0) は、下記一般式 (a 0 - 1) で表される構成単位である。

[0030] [化4]



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を表す。Va⁰¹は、2価の連結基を表す。n_{a01}は、1～2の整数である。Ra⁰¹は、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基及びシアノ基からなる群より選択される少なくとも1個の置換基を有するラクトン含有環式基を表す。]

[0031] 前記式 (a 0 - 1) 中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Rの炭素数1～5のアルキル基は、炭素数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、*t e r t*－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。炭素数1～5のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数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、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数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、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

[0032] 前記式(a 0－1)中、 $V a^{01}$ は、2価の連結基である。前記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価の連結基等が挙げられる。

[0033] ・置換基を有してもよい2価の炭化水素基：

$V a^{01}$ が置換基を有してもよい2価の炭化水素基である場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でもよいし、芳香族炭化水素基でもよい。

[0034] ・・ $V a^{01}$ における脂肪族炭化水素基

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。

[0035] ・・・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、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～6がより好ましく、炭素数1～4がさらに好ましく、炭素数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、炭素数が2～10であることが好まし

く、炭素数 3 ～ 6 がより好ましく、炭素数 3 又は 4 がさらに好ましく、炭素数 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、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 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、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0036] 前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、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。

[0037] ・ ・ ・ 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、炭素数が 3 ～ 20 であることが好ましく、炭素数 3 ～ 12 であることがより好ましい。

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。

[0038] 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。

[0039] ・ ・ Va^{01} における芳香族炭化水素基

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。芳香環の炭素数は5～30であることが好ましく、炭素数5～20がより好ましく、炭素数6～15がさらに好ましく、炭素数6～12が特に好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素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数は、炭素数1～4であることが好ましく、炭素数1～2であることがより好ましく、炭素数1であることが特に好ましい。

[0040] 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。

[0041] ・ヘテロ原子を含む2価の連結基：

$V a^{01}$ がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、該連結基として好ましいものとしては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ （*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0～3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、前記置換基を有してもよい2価の炭化水素基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、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数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0～3の整数であり、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が特に好ましい。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。

[0042] 中でも、 Va^{01} としては、置換基を有してもよい2価の炭化水素基が好ましく、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基がより好ましく、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。前記アルキレン基は、炭素数1～6がより好ましく、炭素数1～4がさらに好ましく、炭素数1～3が特に好ましい。 Va^{01} としては、メチレン基又はエチレン基が特に好ましい。

[0043] 前記式(a0-1)中、 na_{01} は、1～2の整数である。 na_{01} は、1であることが好ましい。

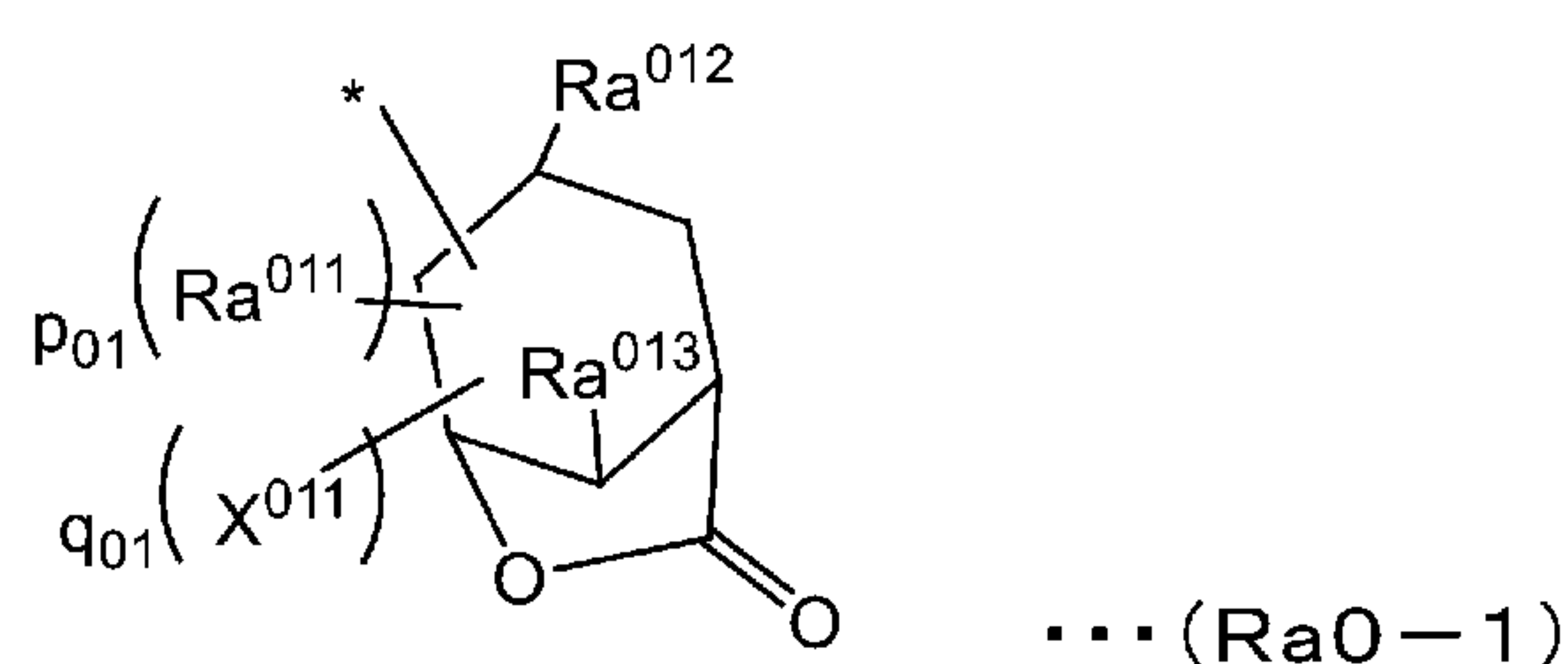
[0044] 前記式(a0-1)中、 Ra^{01} は、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基及びシアノ基からなる群より選択される少なくとも1個の置換

基を有するラクトン含有環式基である。「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。

[0045] Ra^{01} 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。ラクトン含有環式基としては、例えば、後述の一般式 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ でそれぞれ表される基が挙げられる。 Ra^{01} におけるラクトン含有環式基としては、後述の一般式 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ で表される基において、 Ra'^{21} が、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基、又はシアノ基であるものが挙げられる。

[0046] Ra^{01} におけるラクトン含有環式基の好ましい例としては、下記一般式 $(Ra0-1)$ で表されるラクトン含有環式基が挙げられる。

[0047] [化5]



[式中、 Ra^{012} 及び Ra^{013} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、若しくは炭素数 1～5 のアルキルチオ基を表すか、又は Ra^{012} 及び Ra^{013} が、互いに結合して、酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1～6 のアルキレン基、エーテル結合 $(-O-)$ 、若しくはチオエーテル結合 $(-S-)$ を表す。 X^{011} は、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。 Ra^{011} は、ハロゲン原子を含んでもよい炭素数 1～6 のアルキル基、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されてもよく且つハロゲン原子を含んでもよい炭素

数 1 ～ 6 のヒドロキシアルキル基、塩を形成してもよいカルボキシ基、又は置換オキシカルボニル基を表す。 p_{01} は、0 ～ 8 の整数を表し、 q_{01} は、1 ～ 9 の整数を表す。但し、 $p_{01} + q_{01} \leq 9$ である。 X^{011} が2つ以上存在する場合、複数の X^{011} は、互いに同じでもよく異なってもよい。 $R a^{011}$ が2つ以上存在する場合、複数の $R a^{011}$ は、互いに同じでもよく異なってもよい。 $R a^{012}$ 及び $R a^{013}$ が、互いに結合して酸素原子又は硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を形成する場合、 X^{011} 及び $R a^{011}$ は、それぞれ独立に、前記炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基の水素原子を置換する置換基として存在してもよい。 $*$ は式 (a 0 - 1) 中の酸素原子に結合する結合手を表す。]

[0048] 前記一般式 (R a 0 - 1) 中、 $R a^{012}$ 及び $R a^{013}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、若しくは炭素数 1 ～ 5 のアルキルチオ基を表すか、又は、 $R a^{012}$ 及び $R a^{013}$ が互いに結合して、酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、エーテル結合、若しくはチオエーテル結合 (—S—) を表す。

[0049] 前記炭素数 1 ～ 5 のアルキル基は、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。

前記炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基が好ましく、具体的には、前記 $R a^{012}$ 及び $R a^{013}$ 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。

前記炭素数 1 ～ 5 アルキルチオ基は、炭素数 1 ～ 4 のものが好ましく、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*iso*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基等が挙げられる。

[0050] $R a^{012}$ 及び $R a^{013}$ が互いに結合して形成される炭素数 1 ～ 6 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、該アルキレン基の末端または炭素原子間に、 $-O-$ もしくは $-S-$ が介在する基が挙げられ、たとえば $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。 $R a^{012}$ 及び $R a^{013}$ が互いに結合して形成される基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基が特に好ましい。

[0051] 中でも、 $R a^{012}$ 及び $R a^{013}$ は、 $R a^{012}$ 及び $R a^{013}$ が互いに結合して炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を形成することが好ましい。前記炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基は、炭素数 1 ～ 3 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。

[0052] 前記一般式 ($R a^{011}$) 中、 $R a^{011}$ は、 $R a^{011}$ は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されてもよく且つハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ～ 6 のヒドロキシアルキル基、塩を形成しているカルボキシ基、又は置換オキシカルボニル基を表す。

[0053] 前記炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、イソブチル基、 s - ブチル基、 t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。これらの中でも、炭素数 1 ～ 5 の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く、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基又はエチル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。

前記炭素数 1 ～ 6 のアルキル基は、ハロゲン原子を有してもよく、有していなくてもよい。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子又は塩素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。ハロゲン原子を有する炭素数 1 ～ 6 の

アルキル基としては、クロロメチル基などのクロロアルキル基；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などのフルオロアルキル基（好ましくは炭素数1～3のフルオロアルキル基）等が挙げられる。

[0054] 前記炭素数1～6のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、6-ヒドロキシヘキシル基などが挙げられる。

前記炭素数1～6のヒドロキシアルキル基は、ハロゲン原子を有してもよく、有していなくてもよい。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。ハロゲン原子を有する炭素数1～6のヒドロキシアルキル基としては、ジフルオロヒドロキシメチル基、1, 1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、2, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のヒドロキシアルキル基は、炭素数1～3が好ましく、炭素数1又は2がより好ましく、炭素数1がさらに好ましい。

前記炭素数1～6のヒドロキシアルキル基は、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよく、保護されていなくてもよい。前記ヒドロキシ基部分を保護する保護基としては、メチル基、メトキシメチル基等のヒドロキシ基を構成する酸素原子とともにエーテル結合又はアセタール結合を形成し得る基；アセチル基、ベンゾイル基等のヒドロキシ基を構成する酸素原子とともにエステル結合を形成し得る基等が挙げられる。

[0055] 前記塩を形成してもよいカルボキシ基は、カルボキシ基、及び、塩を形成しているカルボキシ基（カルボキシ基の塩）からなる群より選ばれる。前記塩を形成しているカルボキシ基（カルボキシ基の塩）としては、カルボキシ基のアルカリ金属塩、カルボキシ基のアルカリ土類金属塩、及びカルボキシ基の遷移金属塩等が挙げられる。

[0056] 前記置換オキシカルボニル基としては、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基とカルボニル基とが結合したアルコキシカルボニル基（具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基などのアルキルオキシカルボニル基；ビニルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基などのアルケニルオキシカルボニル基）；シクロヘキシルオキシカルボニル基などのシクロアルキルオキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0057] 前記一般式 (Ra0-1) 中、X⁰¹¹は、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。前記アシル基としては、炭素数 1 ～ 3 のアシル基が好ましく、具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基が挙げられる。中でも、X⁰¹¹は、シアノ基であることが好ましい。

[0058] 前記一般式 (Ra0-1) 中、p₀₁は、0 ～ 8 の整数である。前記一般式 (Ra0-1) 中、q₀₁は、1 ～ 9 の整数である。但し、p₀₁ + q₀₁ ≤ 9 である。

p₀₁は、好ましくは 0 ～ 6 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 0 又は 1 であり、特に好ましくは 0 である。

q₀₁は、好ましくは 1 ～ 5 の整数であり、より好ましくは 1 又は 2 であり、さらに好ましくは 1 である。

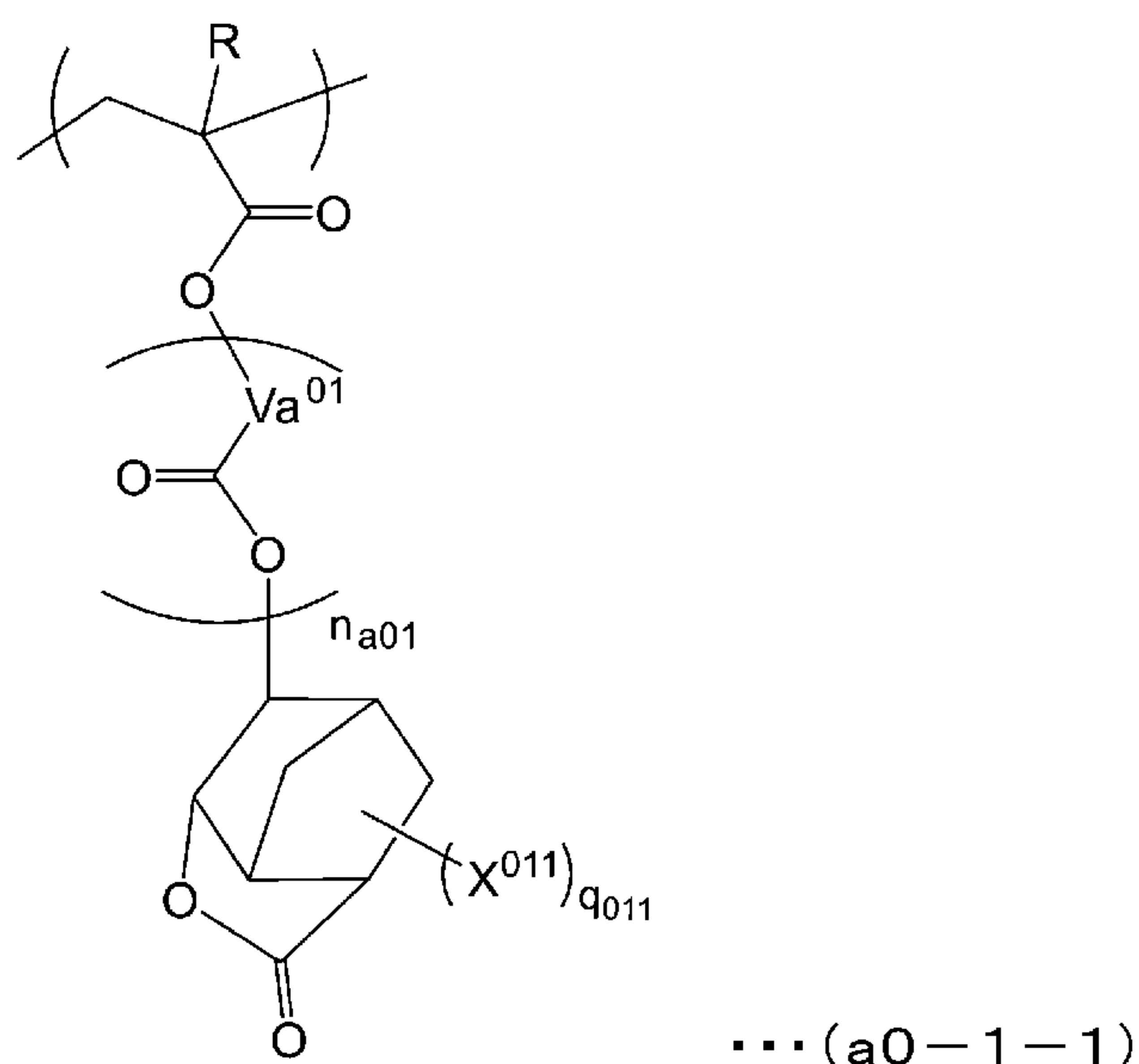
p₀₁が 2 ～ 8 の整数であり、Ra⁰¹¹が 2 つ以上存在する場合、複数の Ra⁰¹¹は、互いに同じでもよく異なってもよい。

q₀₁が 2 ～ 9 の整数であり、X⁰¹¹が 2 つ以上存在する場合、複数の X⁰¹¹は、互いに同じでもよく異なってもよい。

[0059] Ra⁰¹²及びRa⁰¹³が、互いに結合して酸素原子又は硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を形成する場合、X⁰¹¹及びRa⁰¹¹は、それぞれ独立に、前記炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基の水素原子を置換する置換基として存在していてもよい。

[0060] 構成単位 (a 0) は、下記一般式 (a 0-1-1) で表される構成単位であることが好ましい。

[0061] [化6]



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。V a⁰¹は、置換基を有してもよい2価の炭化水素基である。n_{a01}は、1～2の整数である。X⁰¹¹は、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。q₀₁₁は、1～7の整数である。]

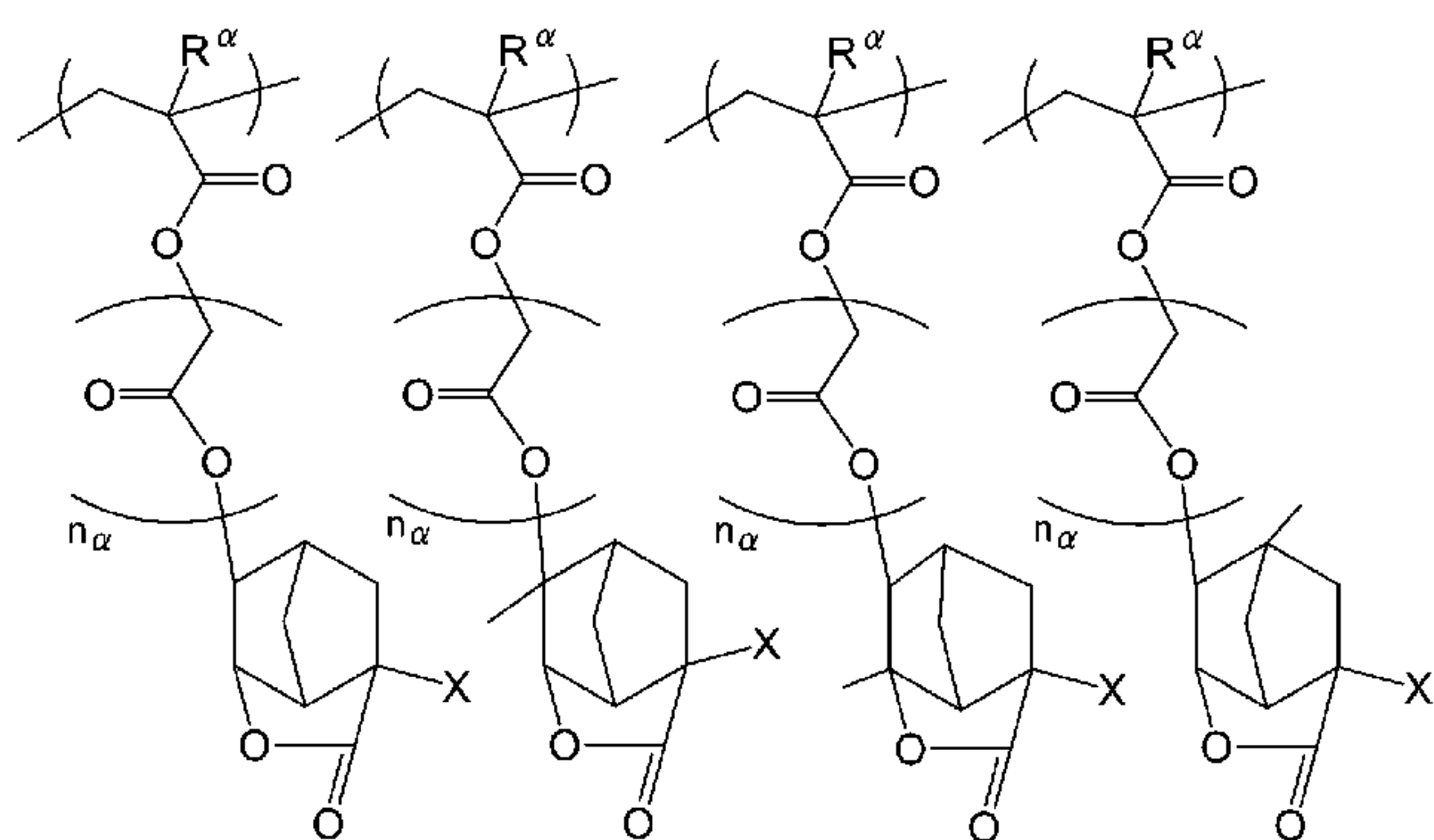
[0062] 前記式 (a 0-1-1) 中のR、V a⁰¹及びn_{a01}は、前記式 (a 0-1) 中のR、V a⁰¹及びn_{a01}と同様である。前記式 (a 0-1-1) 中のX⁰¹¹は、前記式 (R a 0-1) 中のX⁰¹¹と同様である。

[0063] 上記式 (a 0-1-1) 中のq₀₁₁は、1～7の整数であり、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

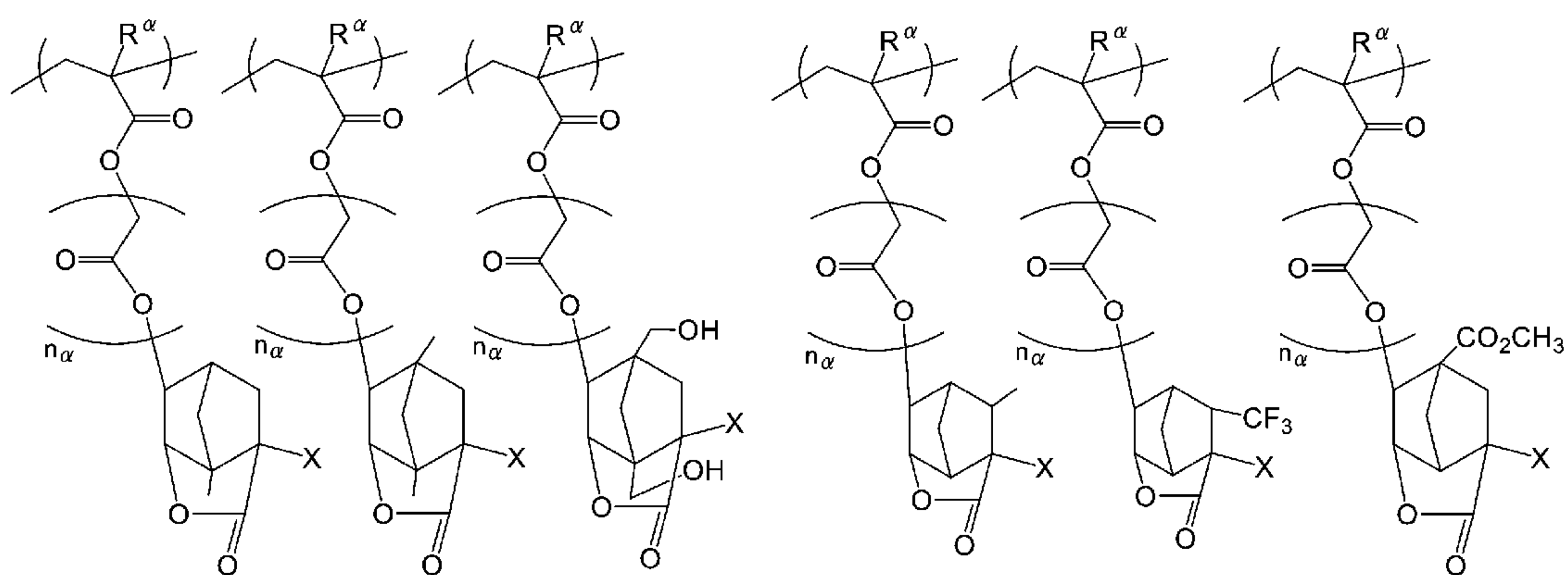
[0064] 以下に、構成単位 (a 0) の具体例を示す。

以下の各式中、R^αは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。n_{α01}は、1又は2を表し、好ましくは1である。A cはアセチル基を表す。Xは、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基、又はシアノ基を表し、好ましくはシアノ基 (-C N) である。

[0065] [化7]



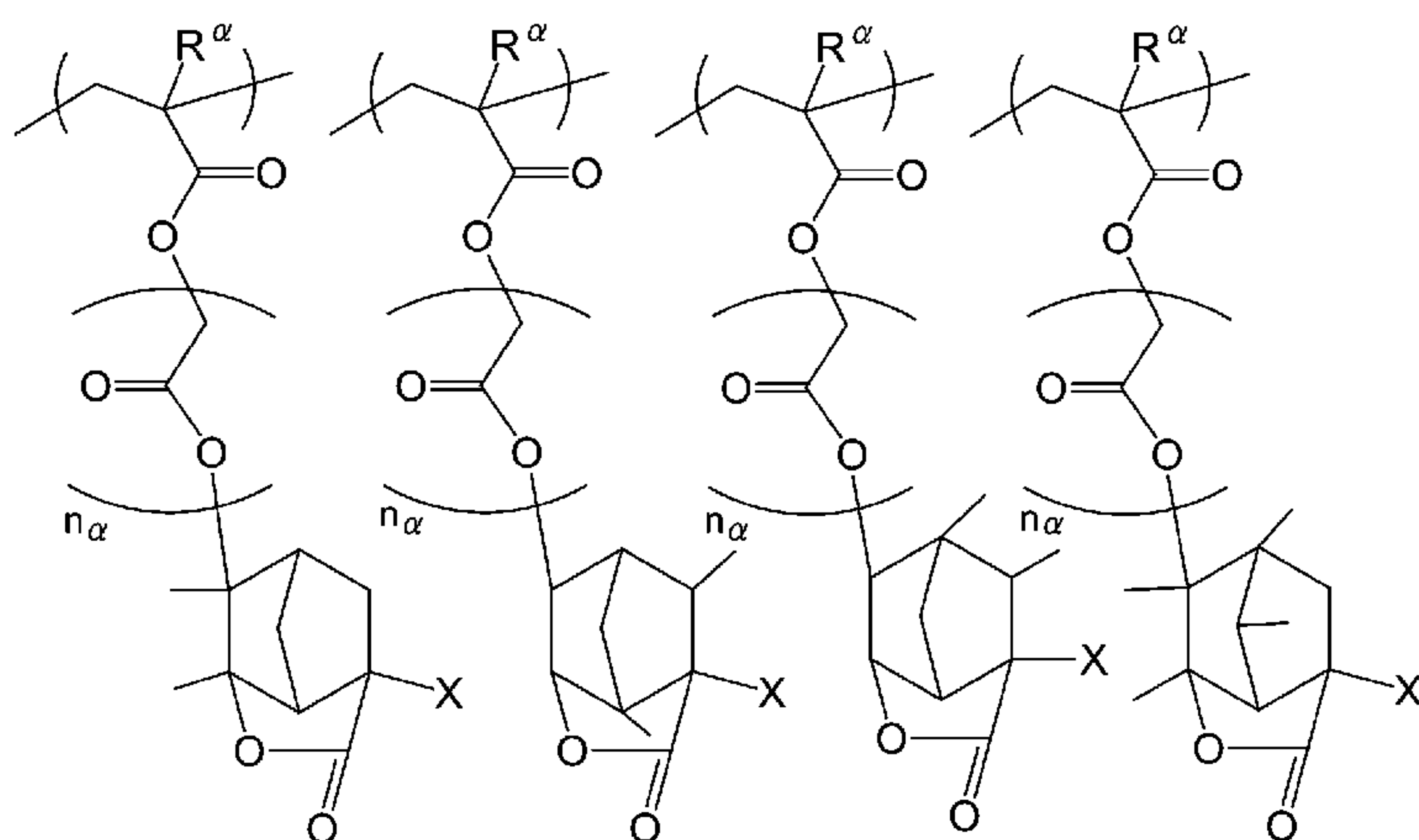
(a0-1-1-1) (a0-1-1-2) (a0-1-1-3) (a0-1-1-4)



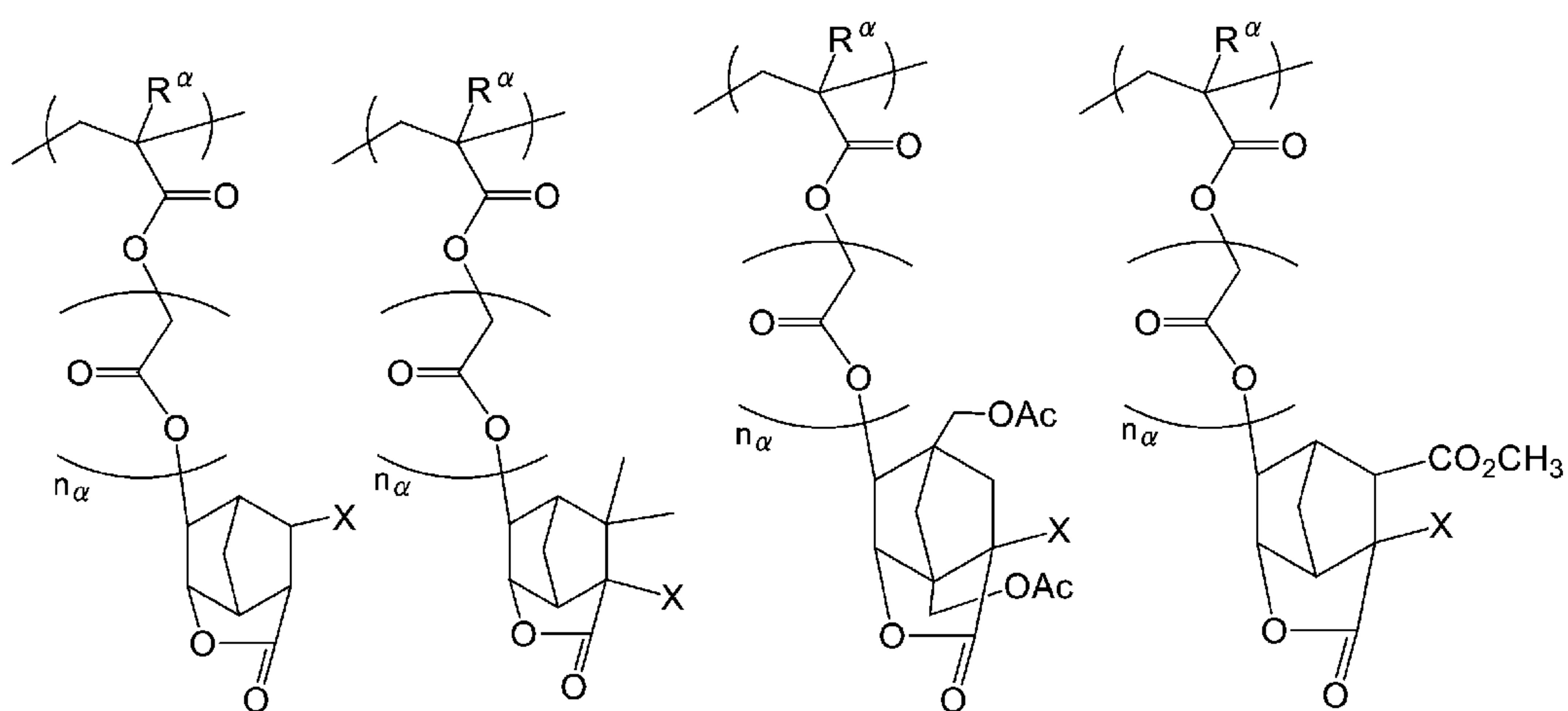
(a0-1-1-5) (a0-1-1-6) (a0-1-1-7) (a0-1-1-8) (a0-1-1-9) (a0-1-1-10)

[0066]

[化8]

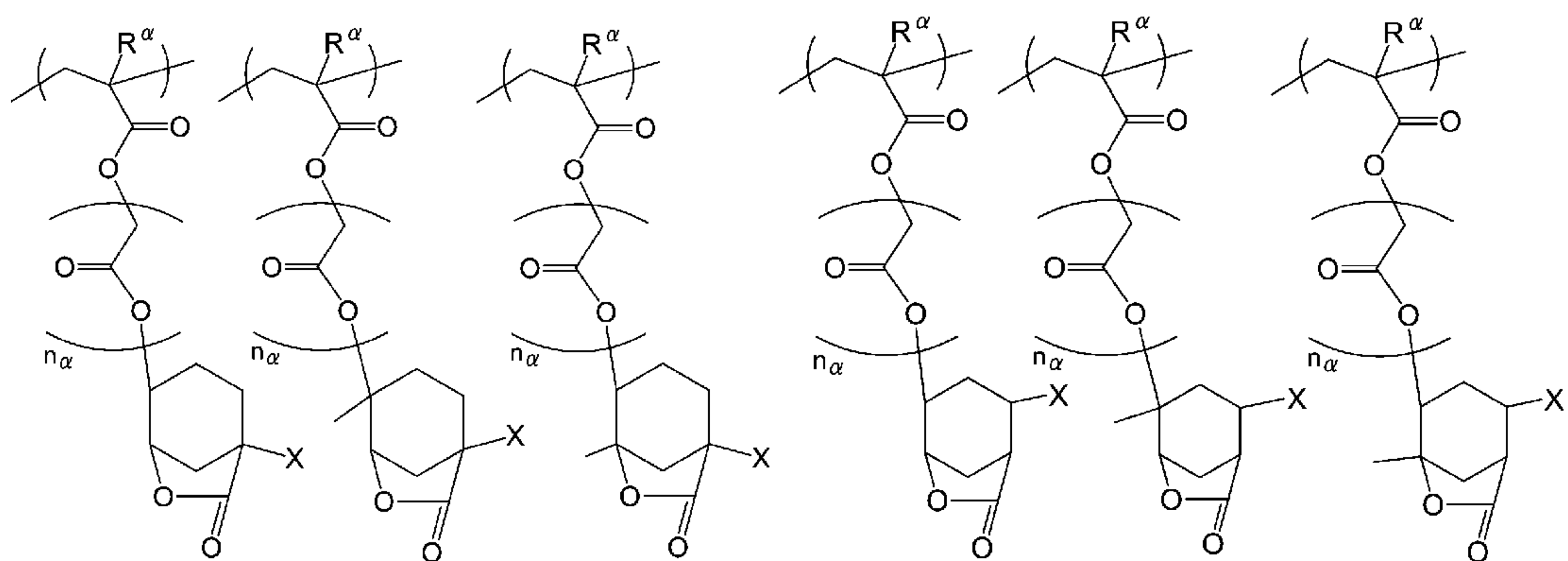


(a0-1-1-11) (a0-1-1-12) (a0-1-1-13) (a0-1-1-14)



(a0-1-1-15) (a0-1-1-16) (a0-1-1-17) (a0-1-1-18)

[0067] [化9]



(a0-1-1-19) (a0-1-1-20) (a0-1-1-21) (a0-1-1-22) (a0-1-1-23) (a0-1-1-24)

[0068] 構成単位 (a 0) は、上記の中でも、前記式 (a 0 - 1 - 1 - 1) ~ (a

0-1-1-18) のいずれかで表される構成単位であることが好ましく、前記式 (a 0-1-1-1) で表される構成単位であることがより好ましい。

[0069] (A 1) 成分が有する構成単位 (a 0) は、1種であってもよく2種以上であってもよい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 0) の割合は、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、10モル%以上80モル%以下であることが好ましく、20モル%以上70モル%以下であることがより好ましく、30モル%以上60モル%以下であることがさらに好ましく、35モル%以上50モル%以下であることがさらにより好ましく、40モル%以上50モル%以下であることがさらに特に好ましい。

構成単位 (a 0) 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り、ディフェクト発生をより抑制することができる。また、構成単位 (a 0) の割合が、前記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る。

[0070] ≪他の構成単位≫

[0071] (A 1) 成分は、前記構成単位 (a 0) に加え、必要に応じて他の構成単位を有してもよい。

他の構成単位としては、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) ; ラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基又はカーボネート含有環式基を含む構成単位 (a 2) (前記構成単位 (a 0) に該当するものを除く) ; 極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位 (a 3) ; 酸非解離性の脂肪族環式基を含む構成単位 (a 4) ; 後述の一般式 (a 10-1) で表される構成単位 (a 10) ; スチレン若しくはスチレン誘導体から誘導される構成単位 (s t) などが挙げられる。

[0072] 構成単位 (a 1) について :

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。

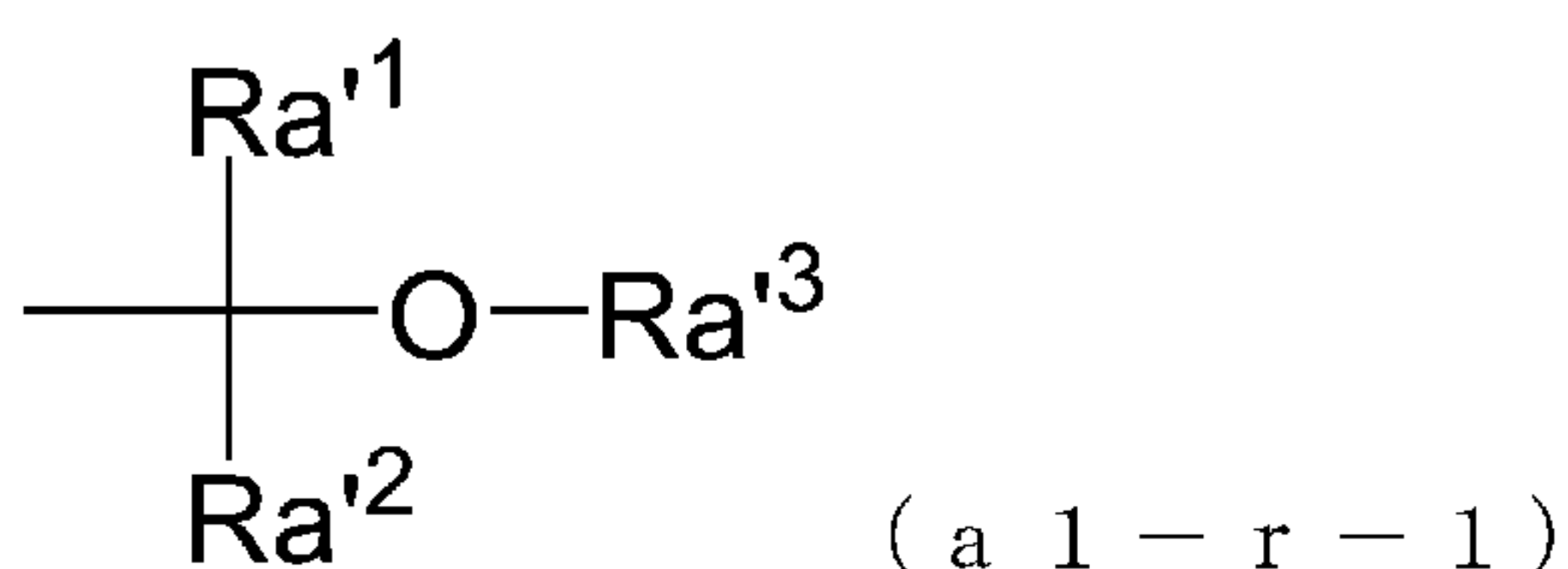
[0073] 酸解離性基としては、これまで、化学増幅型レジスト組成物用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものが挙げられる。

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具体的には、以下に説明する「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」が挙げられる。

[0074] 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（a 1 - 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。

[0075] [化10]



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

[0076] 式（a 1 - r - 1）中、R a' 1及びR a' 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。

R a' 1又はR a' 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。

[0077] 式（a 1 - r - 1）中、R a' 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、炭素数が1～5であることが好ましく、炭素数が1～4がより好ましく、炭素数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。

[0078] 該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が3～10であることが好ましく、炭素数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。

[0079] $R a'^3$ が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂肪族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。

単環式基である脂肪族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。

多環式基である脂肪族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。

[0080] $R a'^3$ 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。芳香環の炭素数は5～30であることが好ましく、炭素数5～20がより好ましく、炭素数6～15がさらに好ましく、炭素数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数は、1～4であることが好ましく、炭素数1～2であることがより好ましく、炭素数1であることが特に好ましい。

[0081] $R^{a'3}$ 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、炭素数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂肪族環状飽和炭化水素基又は炭素数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、炭素数1～10の2価の鎖状飽和炭化水素基、炭素数3～20の2価の脂肪族環状飽和炭化水素基又は炭素数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つ以上有してもよいし、上記

置換基のうち複数種を各 1 つ以上有してもよい。

炭素数 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。

炭素数 6 ～ 30 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。

[0082] $R a'^3$ 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。

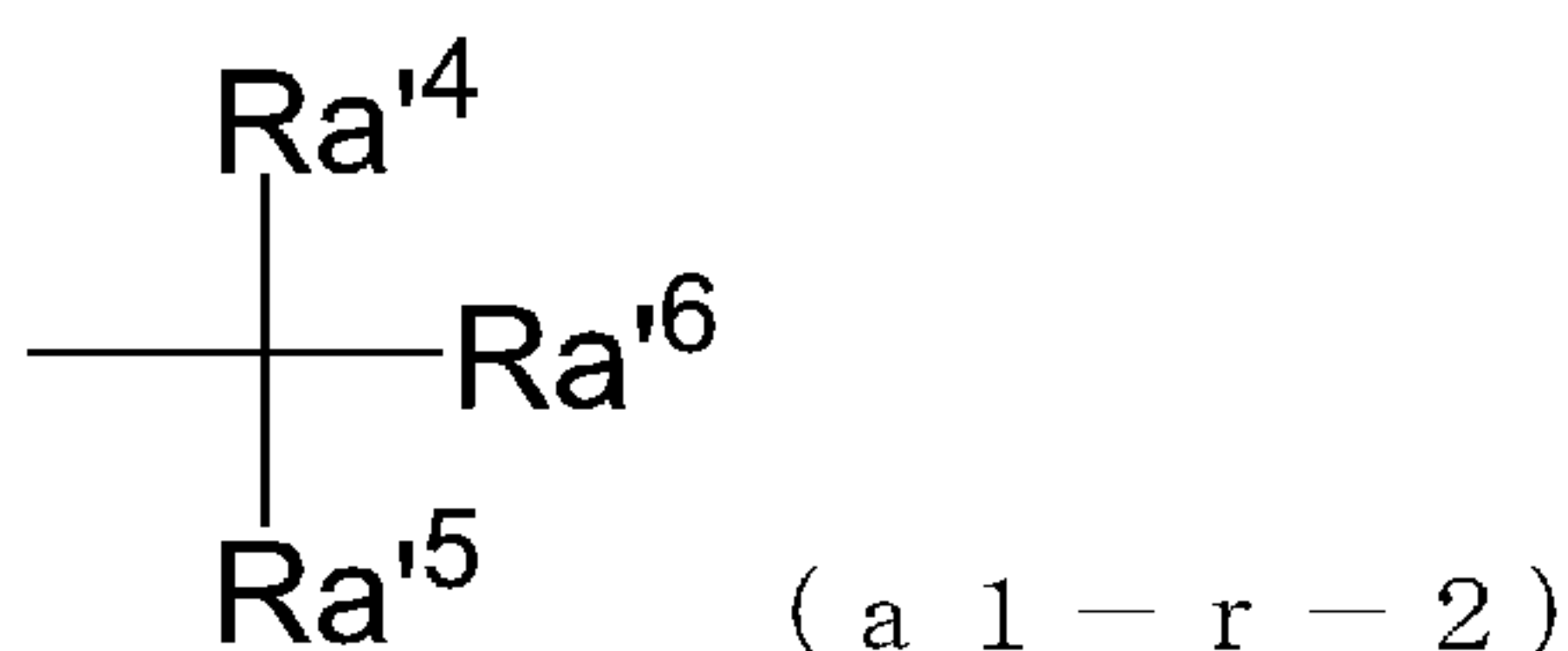
[0083] 第 3 級アルキルエステル型酸解離性基：

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。

[0084]

[化11]



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

[0085] Ra'^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、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（単環式基である脂肪族炭化水素基、多環式基である脂肪族炭化水素基、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。

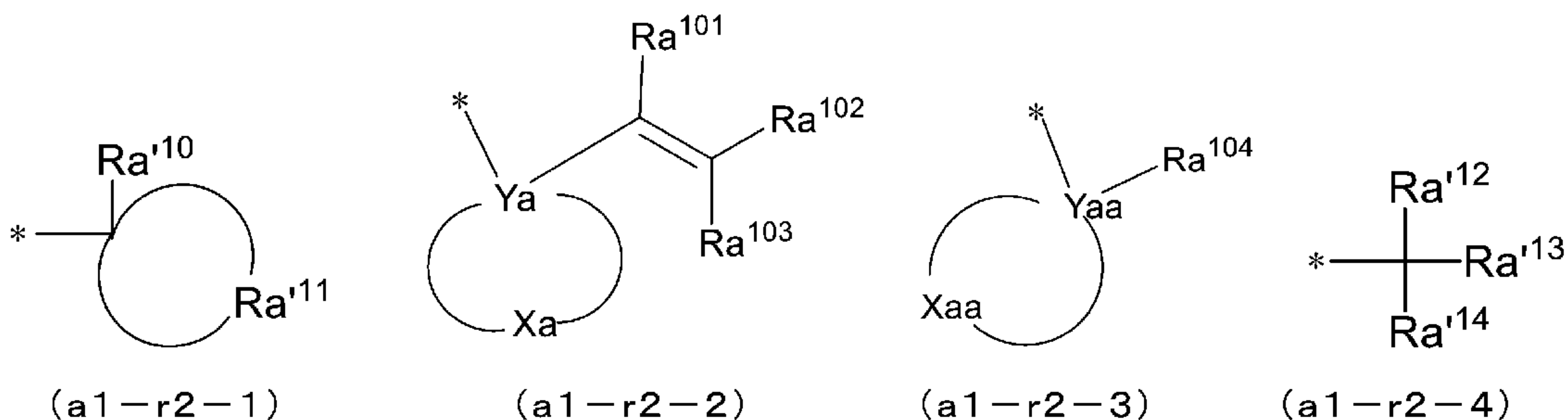
Ra'^4 における鎖状もしくは環状のアルケニル基は、炭素数2～10のアルケニル基が好ましい。

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。

[0086] 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、 $\text{Ra}'^4 \sim \text{Ra}'^6$ 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。

[0087] [化12]



[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数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。R a' ¹¹ は R a' 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 (a 1 - r 2 - 2) 中、Y a は炭素原子である。X a は、Y a 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。R a ¹⁰¹ ～ R a ¹⁰³ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基又は炭素数 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 ～ 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、炭素数 1 ～ 10 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基又は水素原子である。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。]

[0088] 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数 1 ～ 12 のアルキル基である。

[0089] R a' ¹⁰ における、直鎖状のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 12 であり、炭素数 1 ～ 10 が好ましく、炭素数 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。

[0090] 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。

[0091] 式 $(a1-r2-1)$ 中、 Ra'^{11} (Ra'^{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 $(a1-r-1)$ における Ra'^3 の単環式基又は多環式基である脂肪族炭化水素基 (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く、シクロペンチル基がさらに好ましい。

[0092] 式 $(a1-r2-2)$ 中、 Xa が Ya と共に形成する環状の炭化水素基としては、前記式 $(a1-r-1)$ 中の Ra'^3 における環状の 1 価の炭化水素基 (脂肪族炭化水素基) から水素原子 1 個以上をさらに除いた基が挙げられる。

Xa が Ya 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 Ra'^3 における環状の炭化水素基が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

式 $(a1-r2-2)$ 中、 $Ra^{101} \sim Ra^{103}$ における、炭素数 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。

$Ra^{101} \sim Ra^{103}$ における、炭素数 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；ビスクロ [2. 2. 2] オクタニル基、トリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカニル基、トリシクロ [3. 3. 1. 13, 7] デカニル基、テトラシクロ [6.

2. 1. 13, 6. 02, 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。

$R a^{101} \sim R a^{103}$ は、中でも、合成容易性の観点から、水素原子、炭素数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。

[0093] 上記 $R a^{101} \sim R a^{103}$ 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。

[0094] $R a^{101} \sim R a^{103}$ 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。

[0095] 式 (a1－r2－3) 中、 $X a a$ が $Y a a$ と共に形成する脂肪族環式基は、式 (a1－r－1) における $R a'^3$ の単環式基又は多環式基である脂肪族炭化水素基として挙げた基が好ましい。

式 (a1－r2－3) 中、 $R a^{104}$ における芳香族炭化水素基としては、炭素数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。

[0096] 式 (a1－r2－3) 中の $R a^{104}$ が有し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。

[0097] 式 (a 1 - r 2 - 4) 中、 $R a'^{12}$ 及び $R a'^{13}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基又は水素原子である。 $R a'^{12}$ 及び $R a'^{13}$ における、炭素数 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、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、炭素数 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。

[0098] 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。

[0099] $R a'^{14}$ における直鎖状のアルキル基は、炭素数が 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。

[0100] $R a'^{14}$ における分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が 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。

[0101] $R a'^{14}$ が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂肪族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。

。

単環式基である脂肪族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。

多環式基である脂肪族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。

[0102] $R a'^{14}$ 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。

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

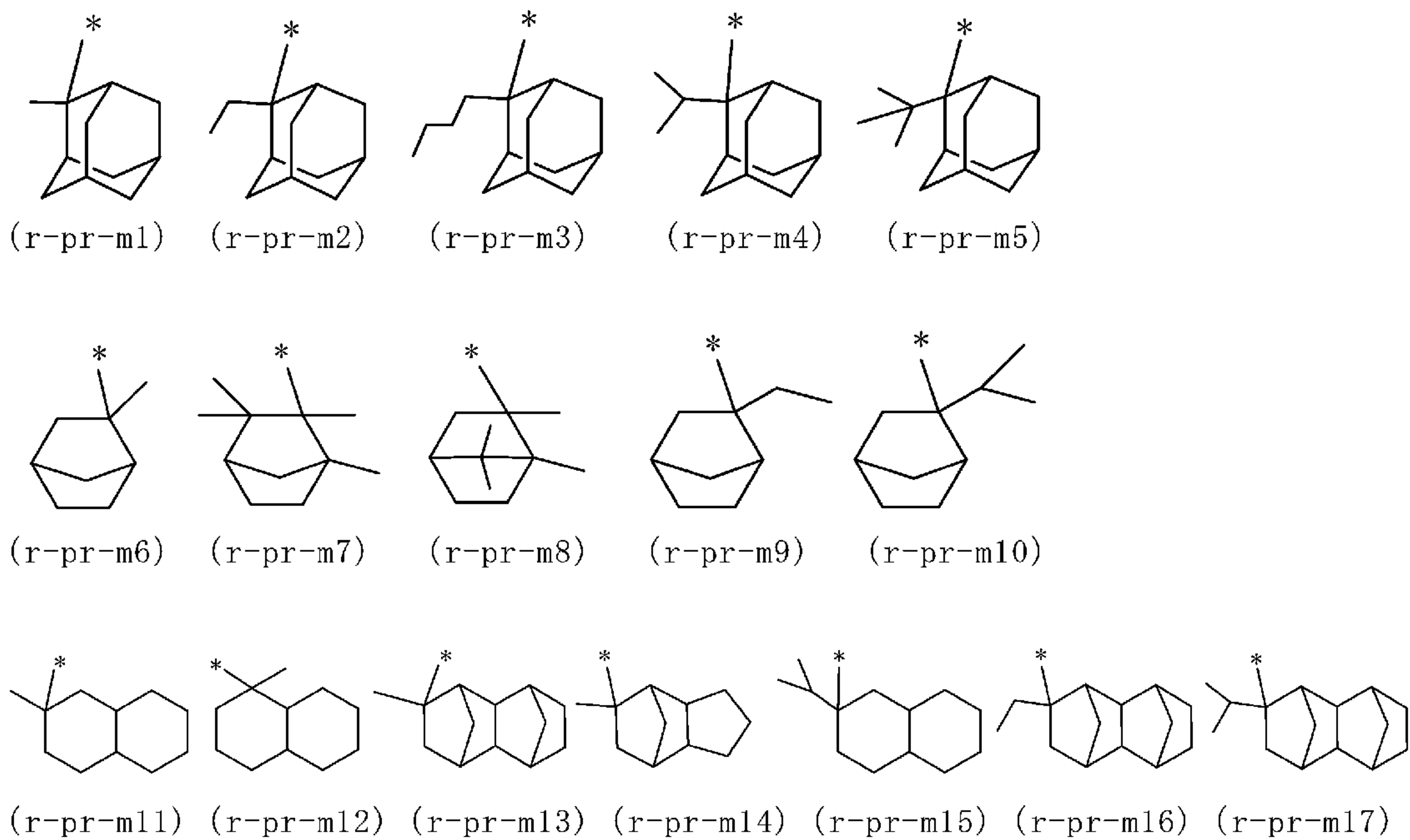
[0103] 式(a1-r2-4)中の $R a'^{14}$ がナフチル基である場合、前記式(a1-r2-4)における第3級炭素原子と結合する位置は、ナフチル基の1位又は2位のいずれであってもよい。

式(a1-r2-4)中の $R a'^{14}$ がアントリル基である場合、前記式(a1-r2-4)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。

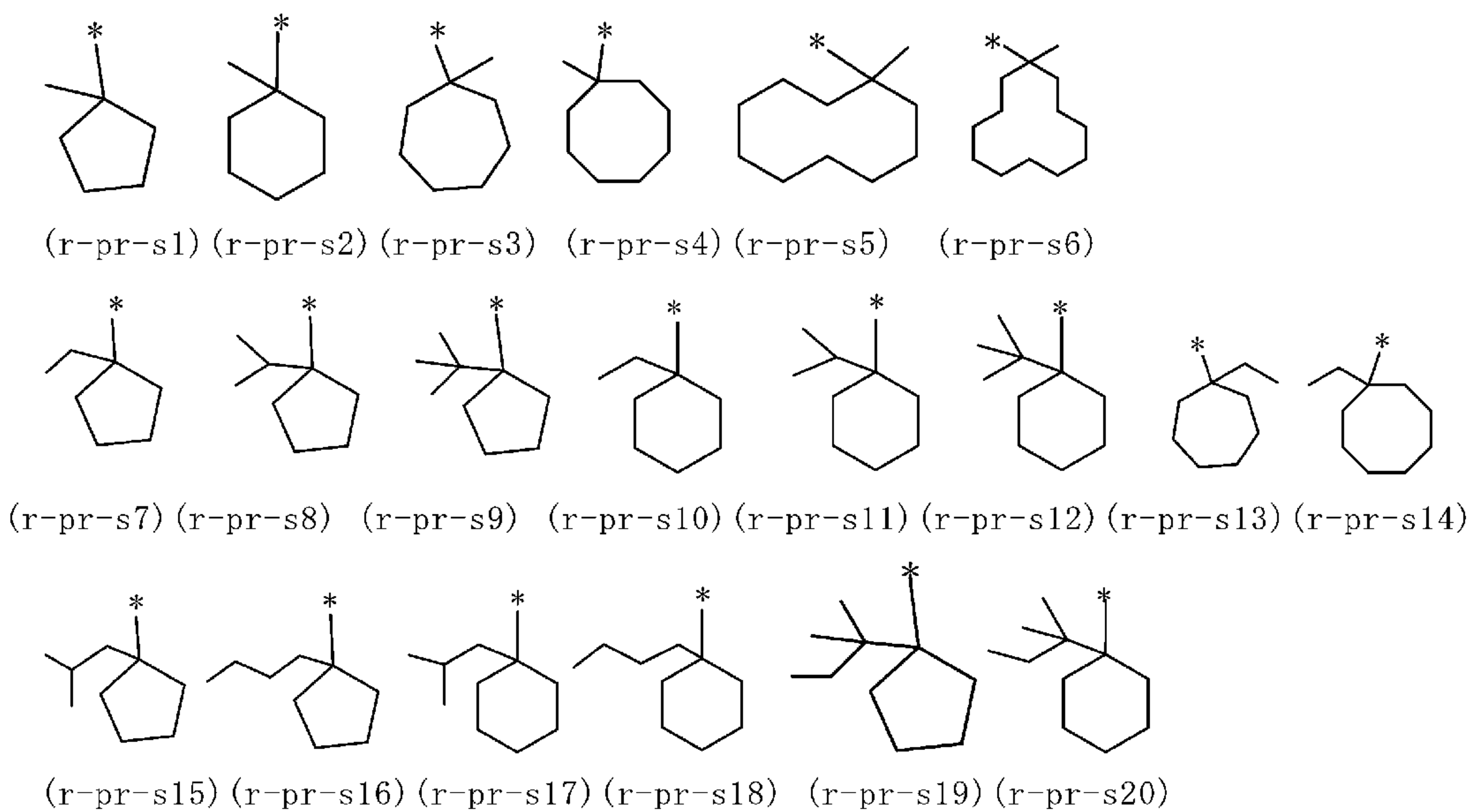
[0104] 前記式(a1-r2-1)で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0105]

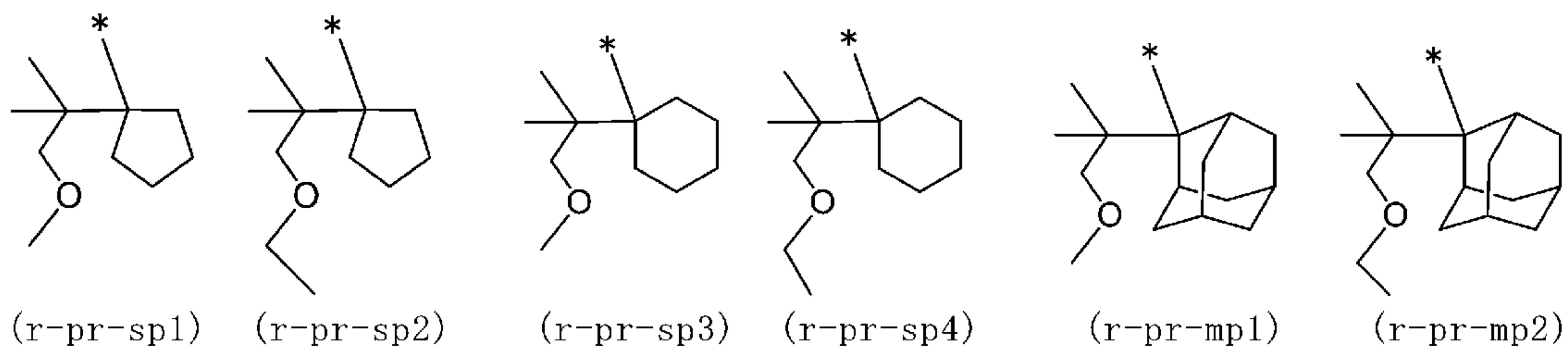
[化13]



[0106] [化14]

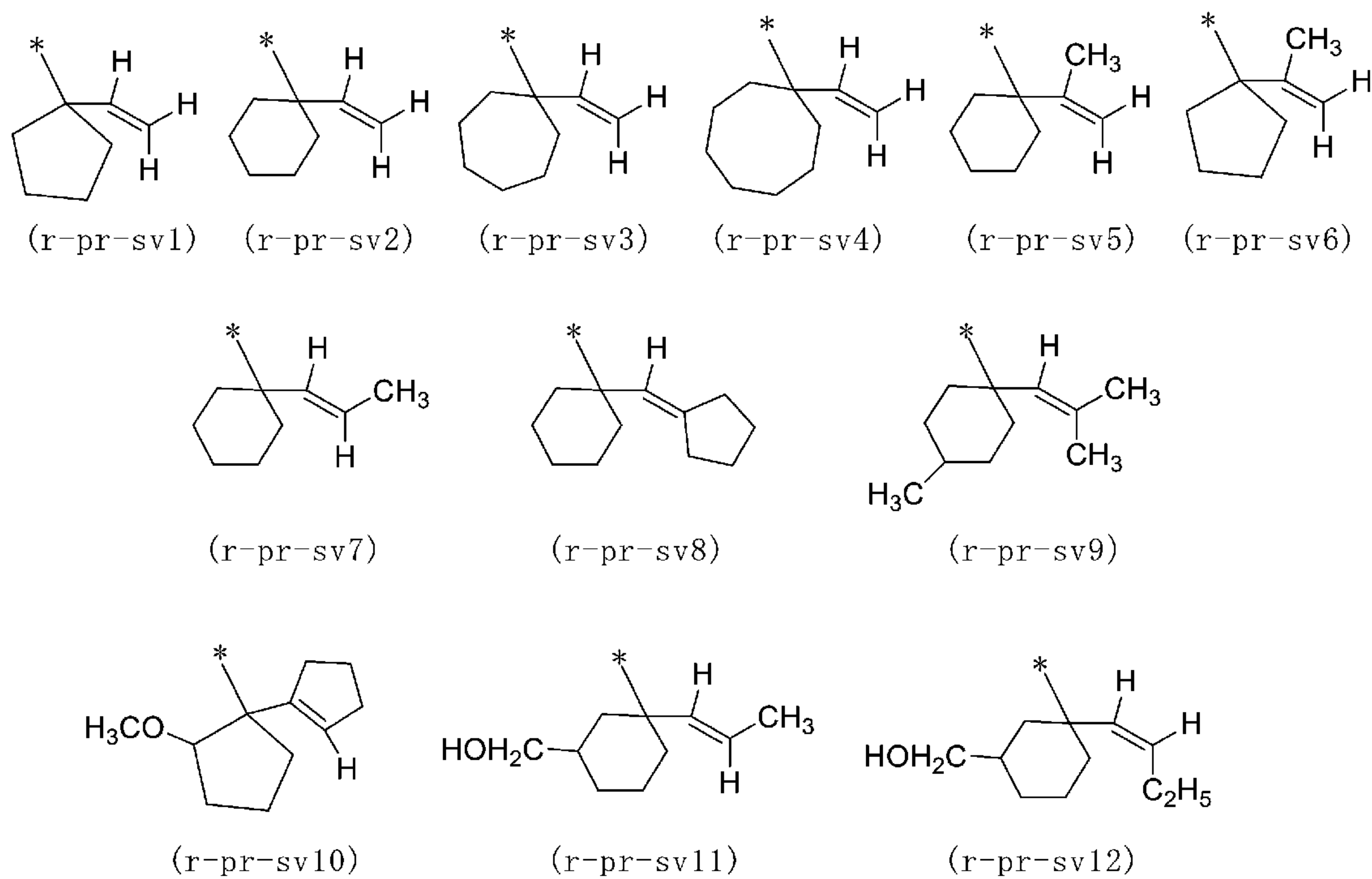


[0107] [化15]

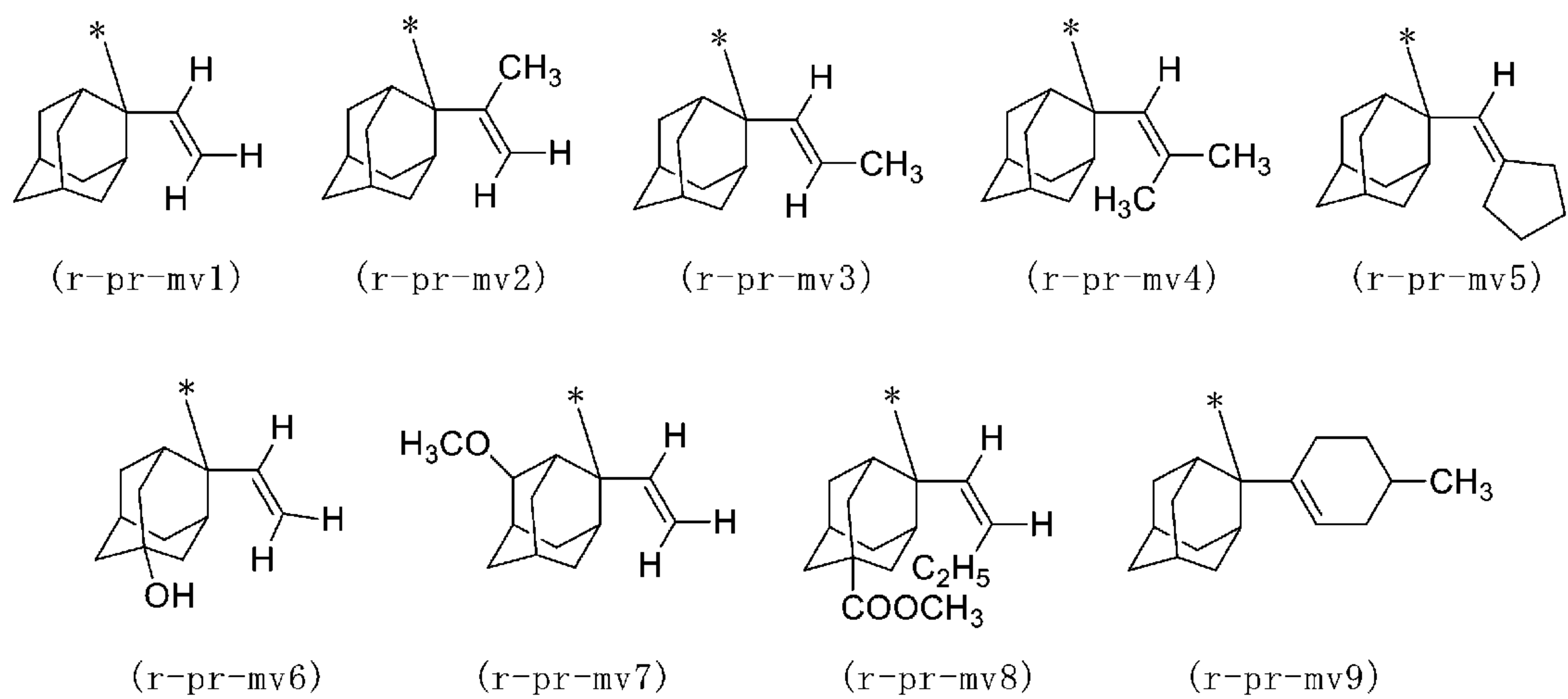


[0108] 前記式 (a 1 - r 2 - 2) で表される基の具体例を以下に挙げる。

[0109] [化16]

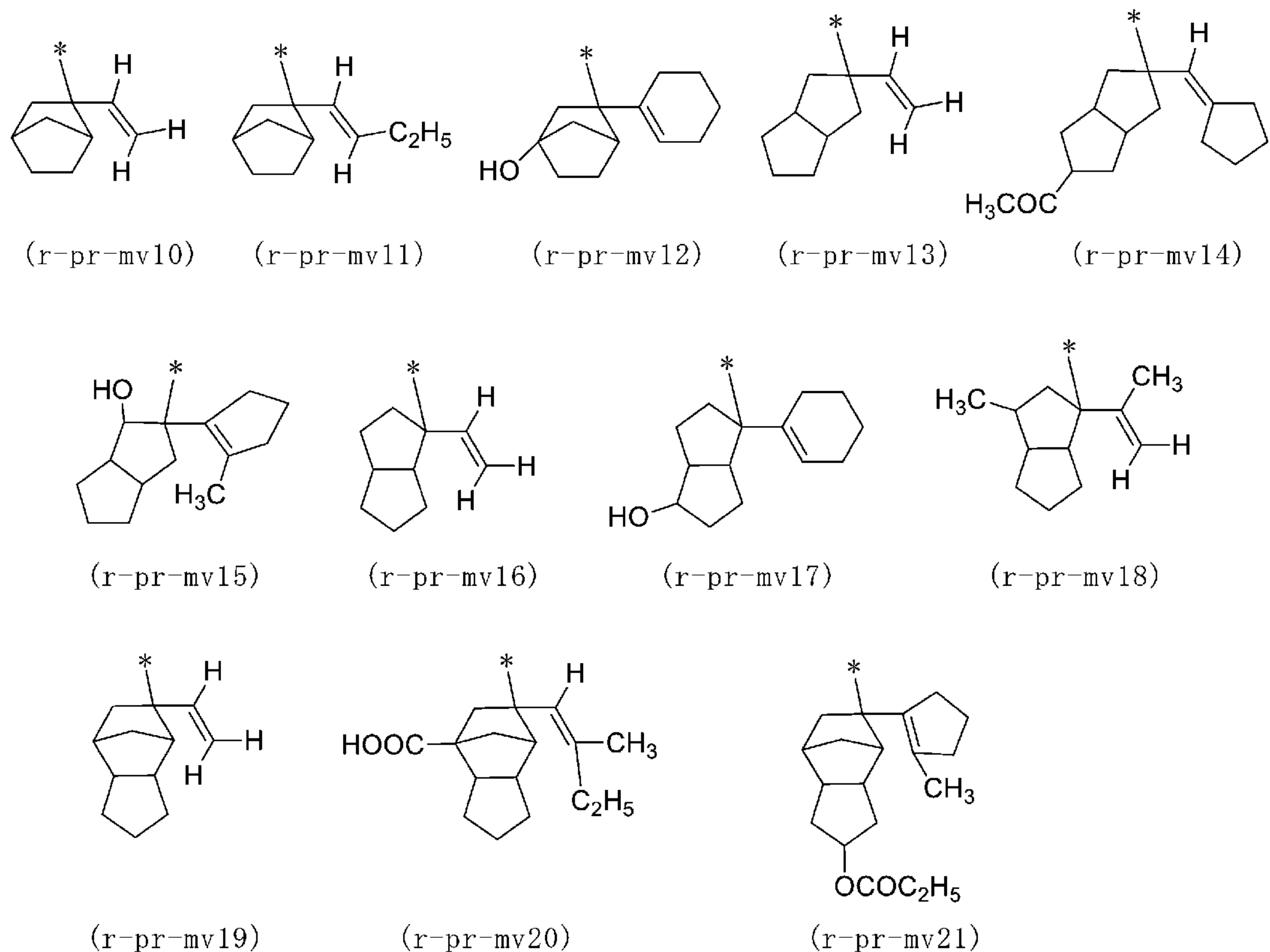


[0110] [化17]



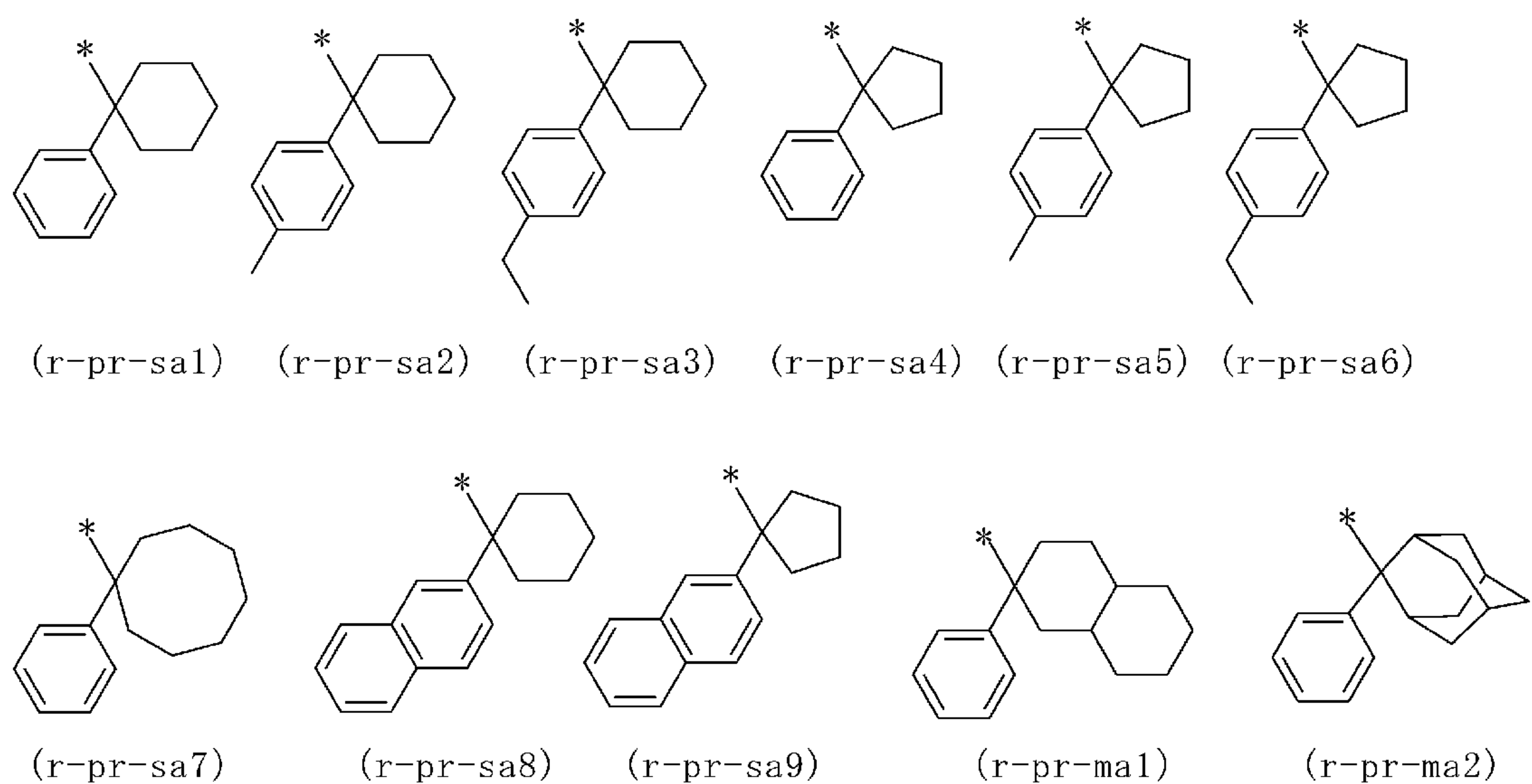
[0111]

[化18]



[0112] 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。

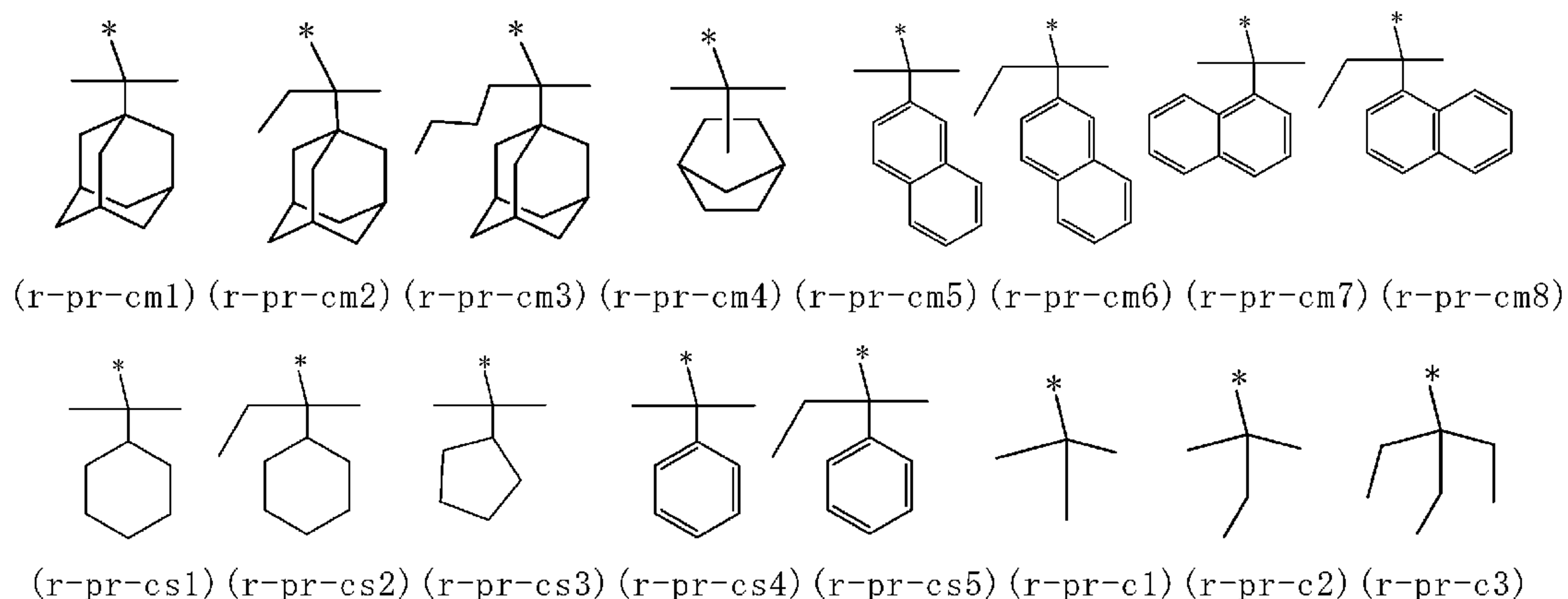
[0113] [化19]



[0114] 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。

[0115]

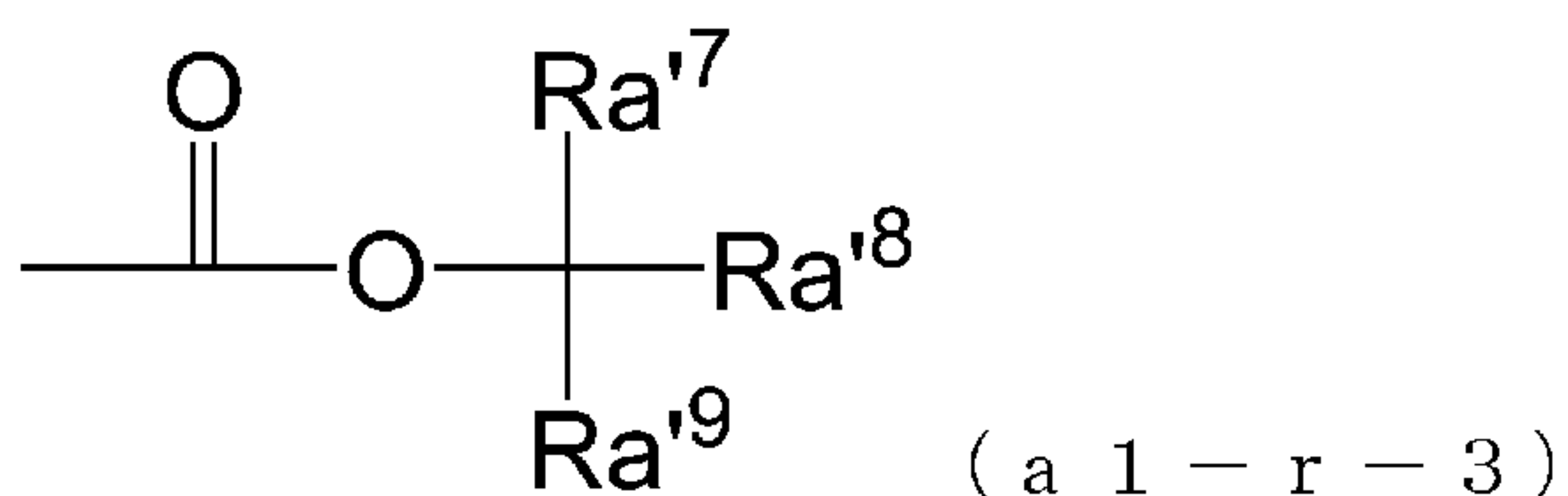
[化20]



[0116] 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（a 1 - 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。

[0117] [化21]



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

[0118] 式（a 1 - r - 3）中、 $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$ は、それぞれ炭素数1～5のアルキル基が好ましく、炭素数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数は、3～7であることが好ましく、炭素数3～5であることがより好ましく、炭素数3～4であることが最も好ましい。

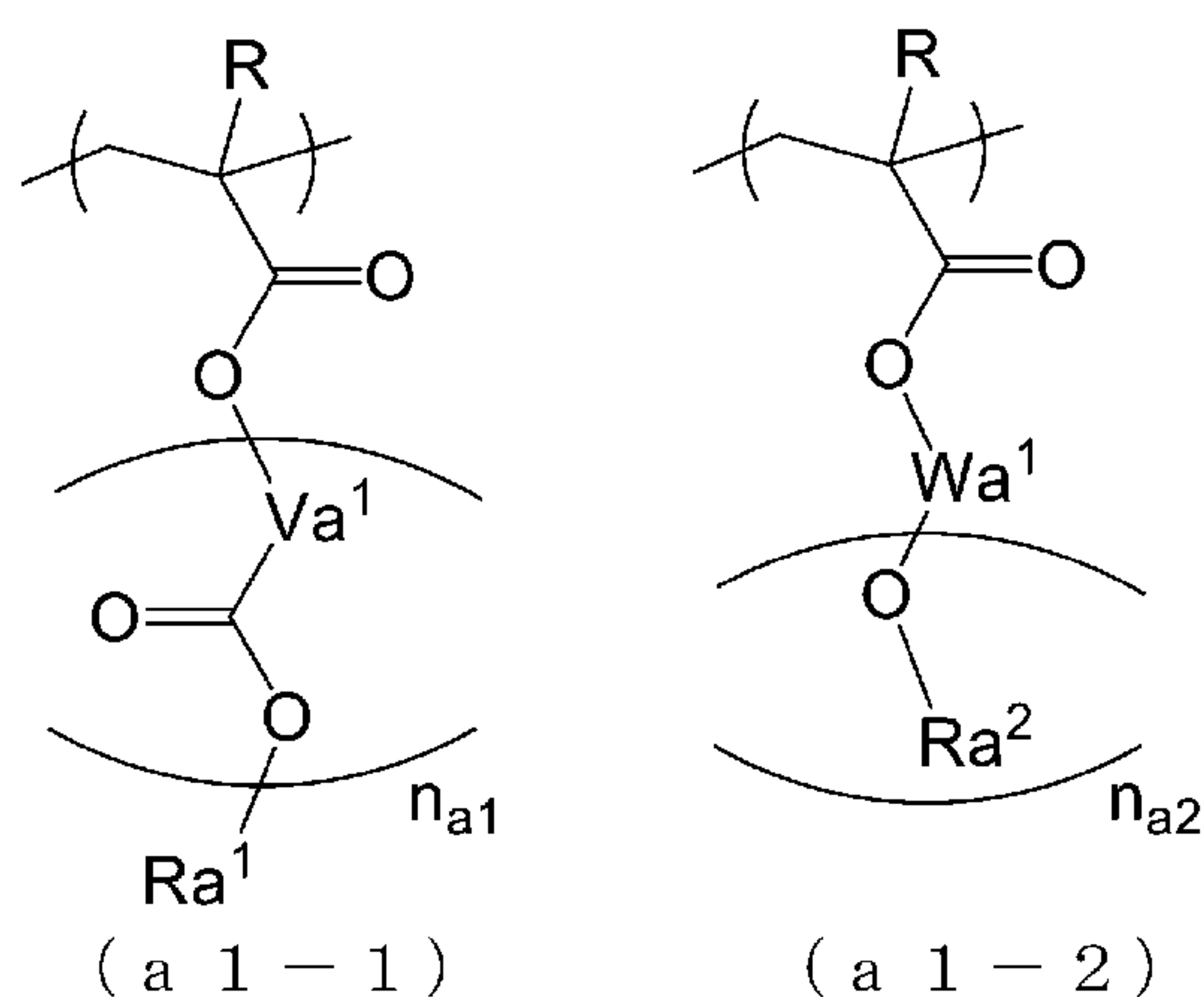
[0119] 構成単位（a 1）としては、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、アクリルアミドから誘導される構成単位、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導體から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位、ビニ

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。

[0120] 構成単位(a1)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(a1)の好ましい具体例としては、下記一般式(a1-1)又は(a1-2)で表される構成単位が挙げられる。

[0121] [化22]



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Va¹は、エーテル結合を有してもよい2価の炭化水素基である。n_{a1}は、0～2の整数である。Ra¹は、上記の一般式(a1-r-1)又は(a1-r-2)で表される酸解離性基である。Wa¹はn_{a2}+1価の炭化水素基であり、n_{a2}は1～3の整数であり、Ra²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。]

[0122] 前記式(a1-1)中のRは、前記一般式(a0-1)中のRと同様である。前記式(a1-1)中のRとしては、前記一般式(a0-1)中のRで挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

[0123] 前記式(a1-1)中、Va¹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。Va¹における2価

の炭化水素基としては、前記一般式 (a 0 - 1) 中の $V a^{01}$ における置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基として挙げた基と同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

[0124] 前記式 (a 1 - 1) 中、 $R a^1$ は、上記式 (a 1 - r - 1) 又は (a 1 - r - 2) で表される酸解離性基である。

[0125] 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。

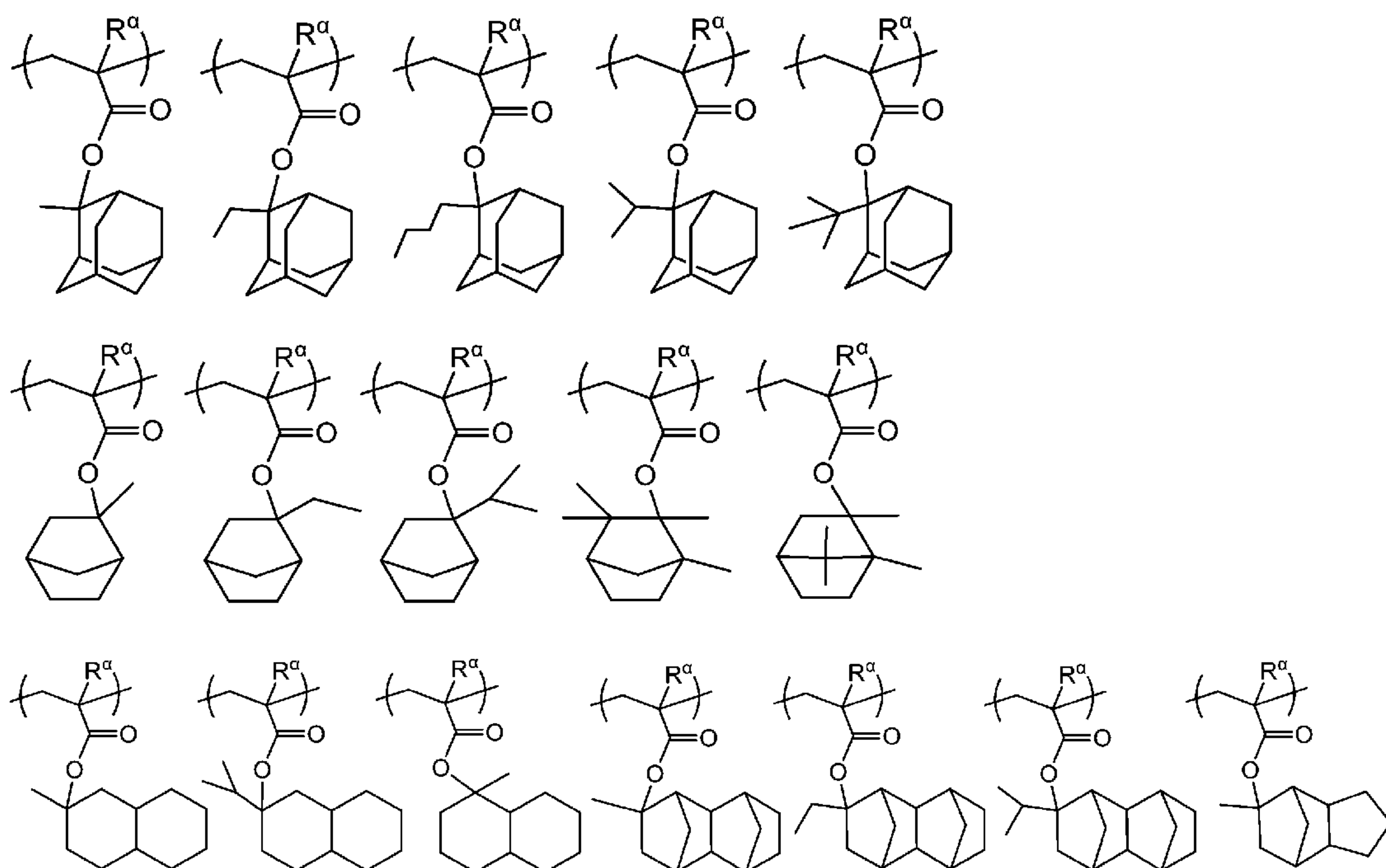
前記 $n_{a2} + 1$ 価は、2 ~ 4 価が好ましく、2 又は 3 価がより好ましい。

[0126] 前記式 (a 1 - 2) 中、 $R a^2$ は、上記の一般式 (a 1 - r - 1) 又は (a 1 - r - 3) で表される酸解離性基である。

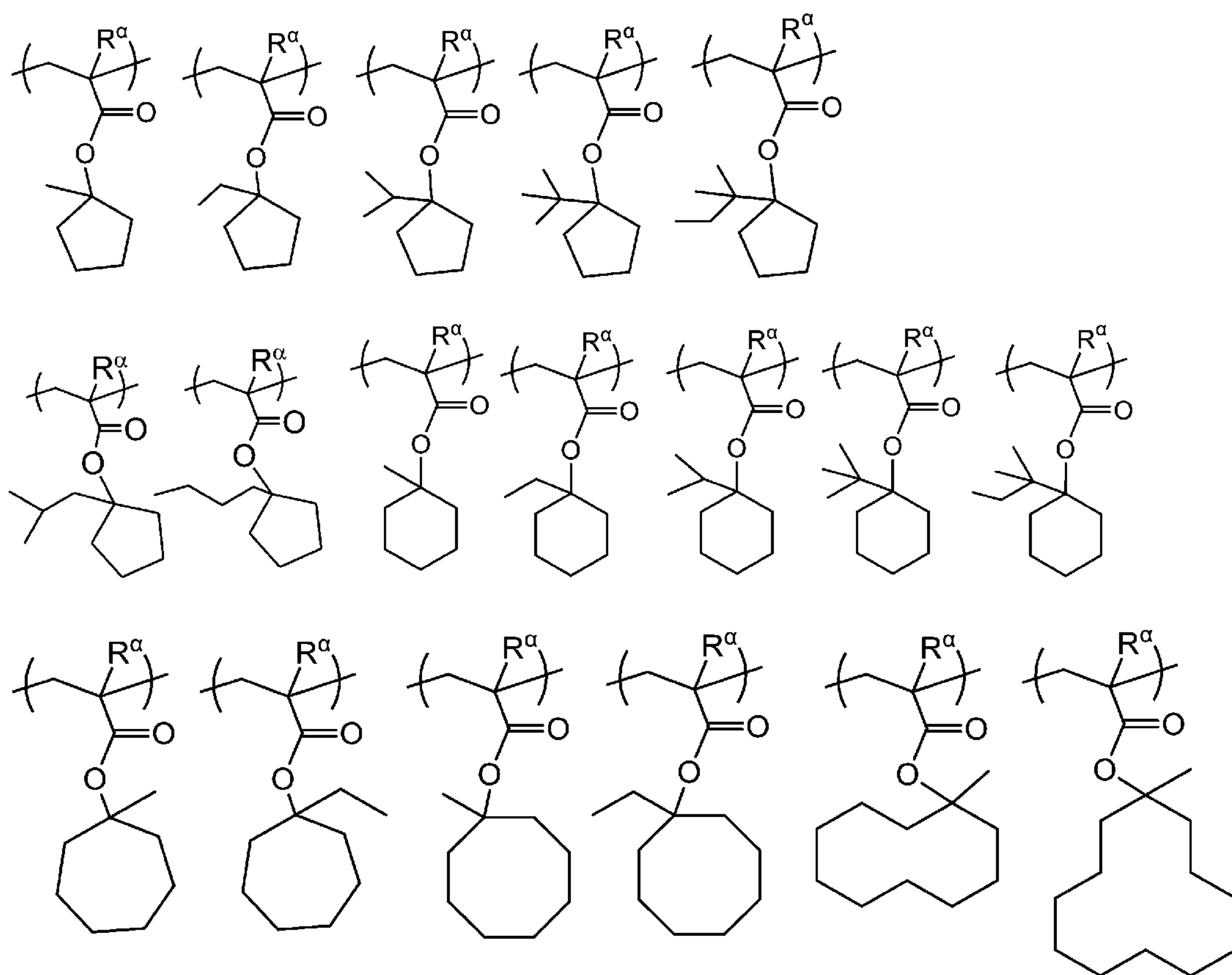
[0127] 以下に前記式 (a 1 - 1) で表される構成単位の実例を示す。以下の各式中、 R^α は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0128]

[化23]

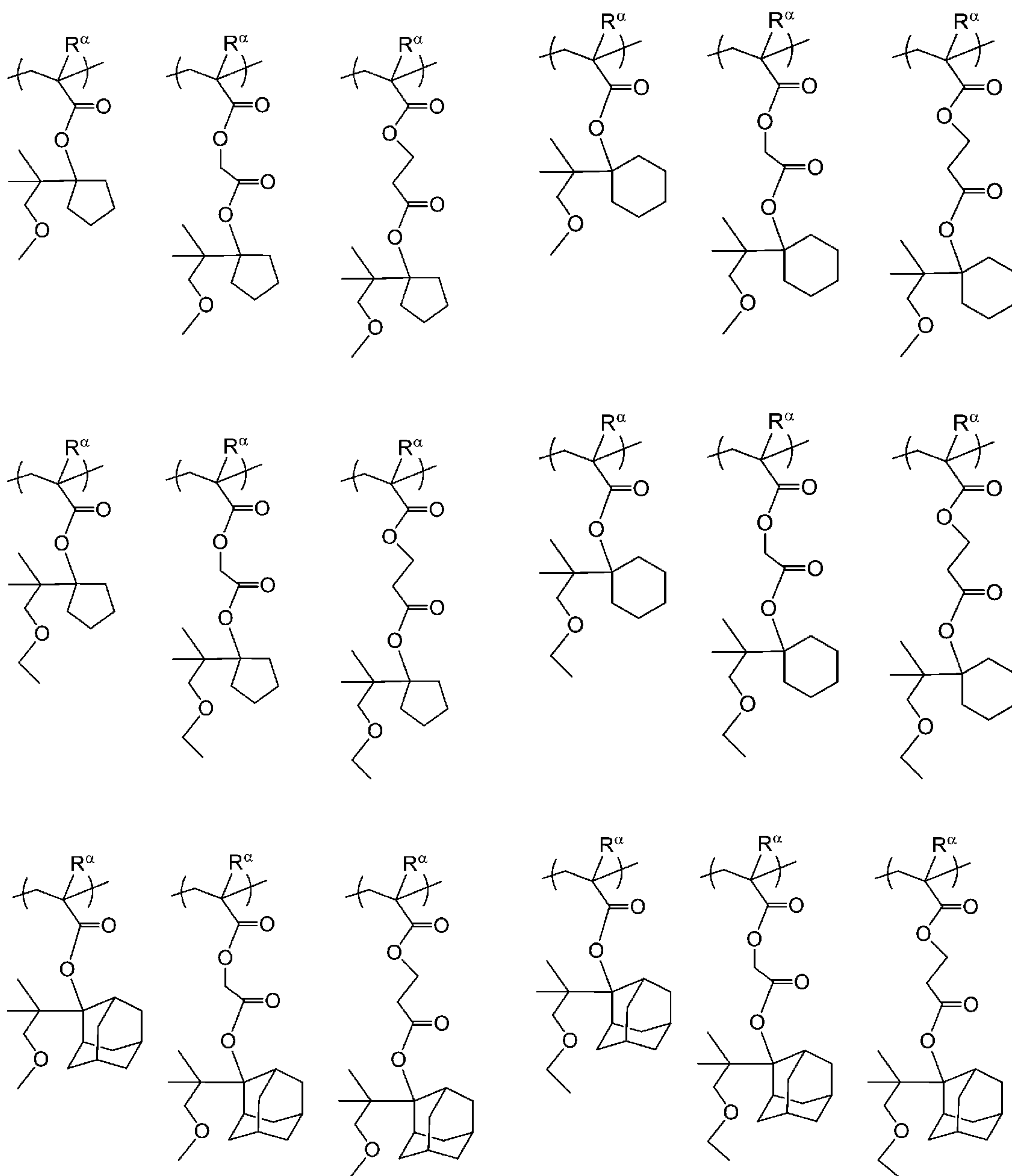


[0129] [化24]



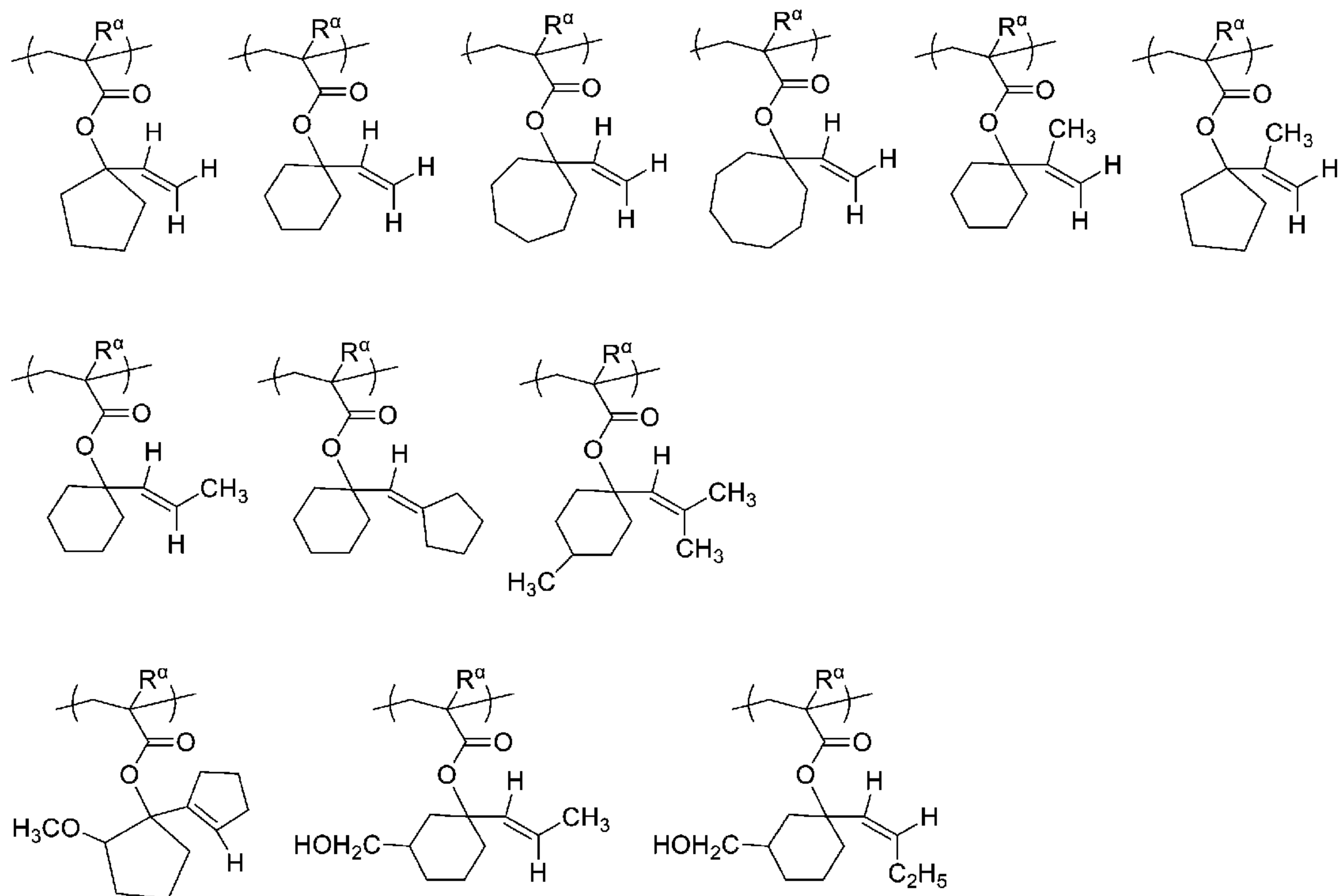
[0130]

[化25]

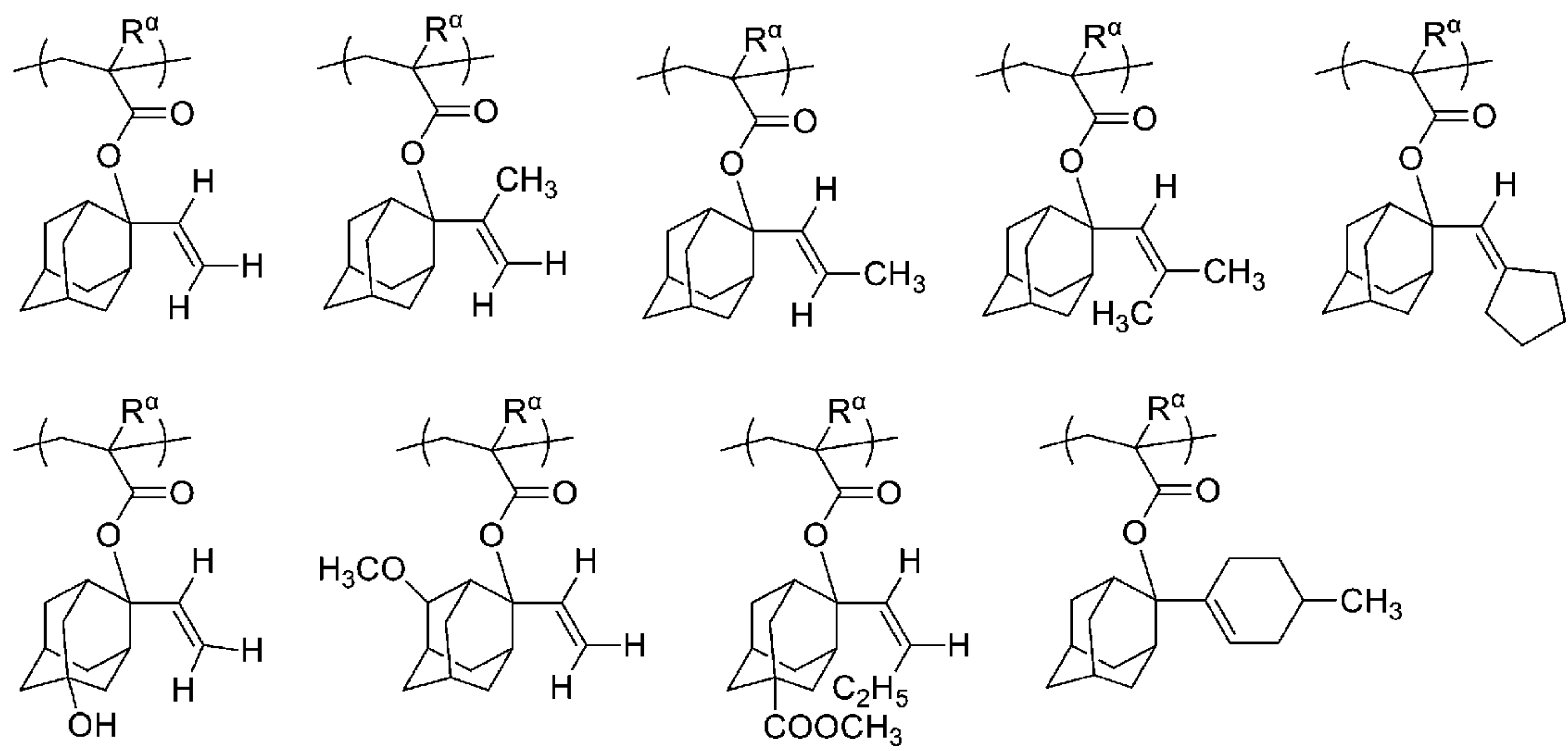


[0131]

[化26]

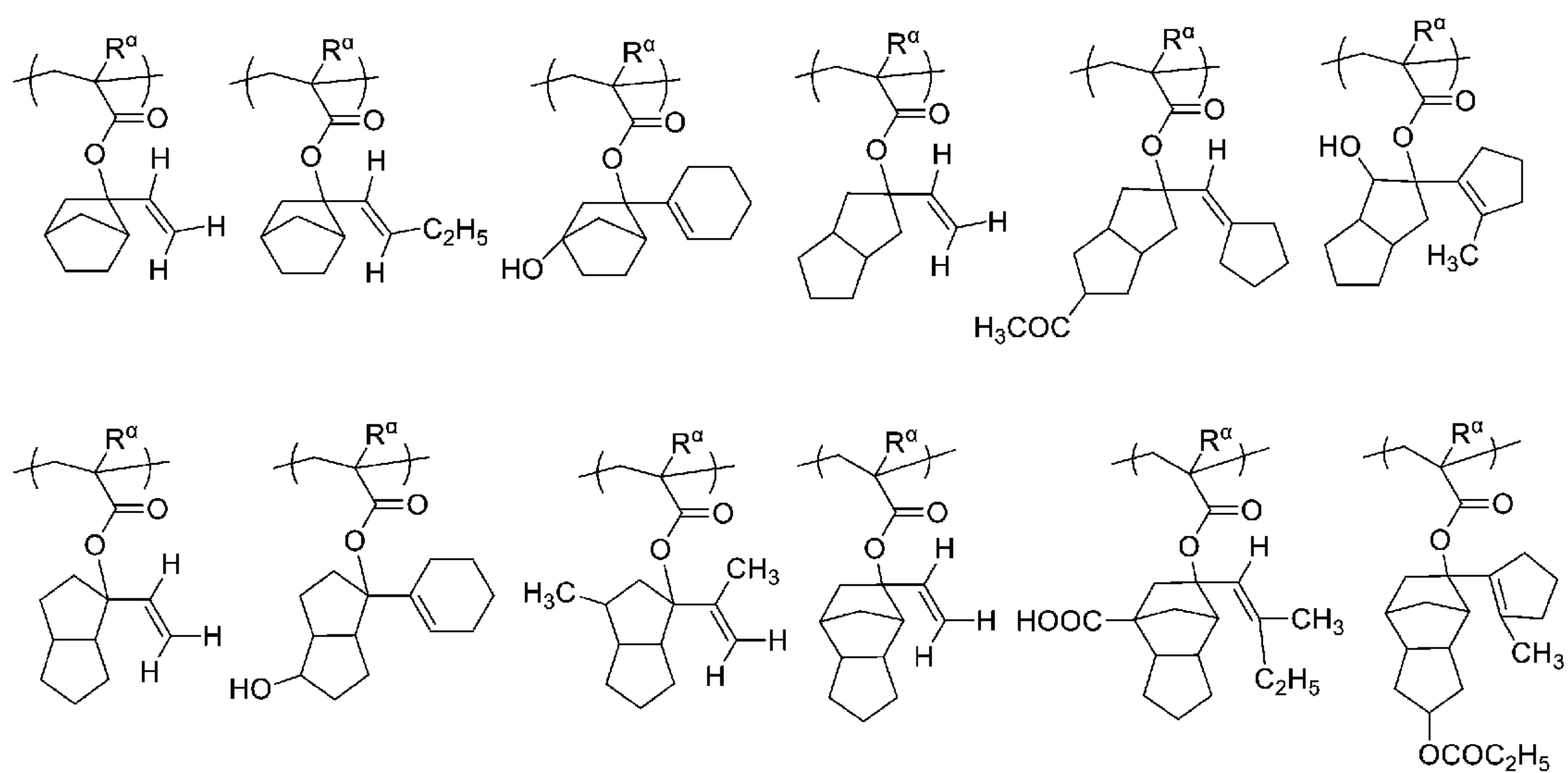


[0132] [化27]

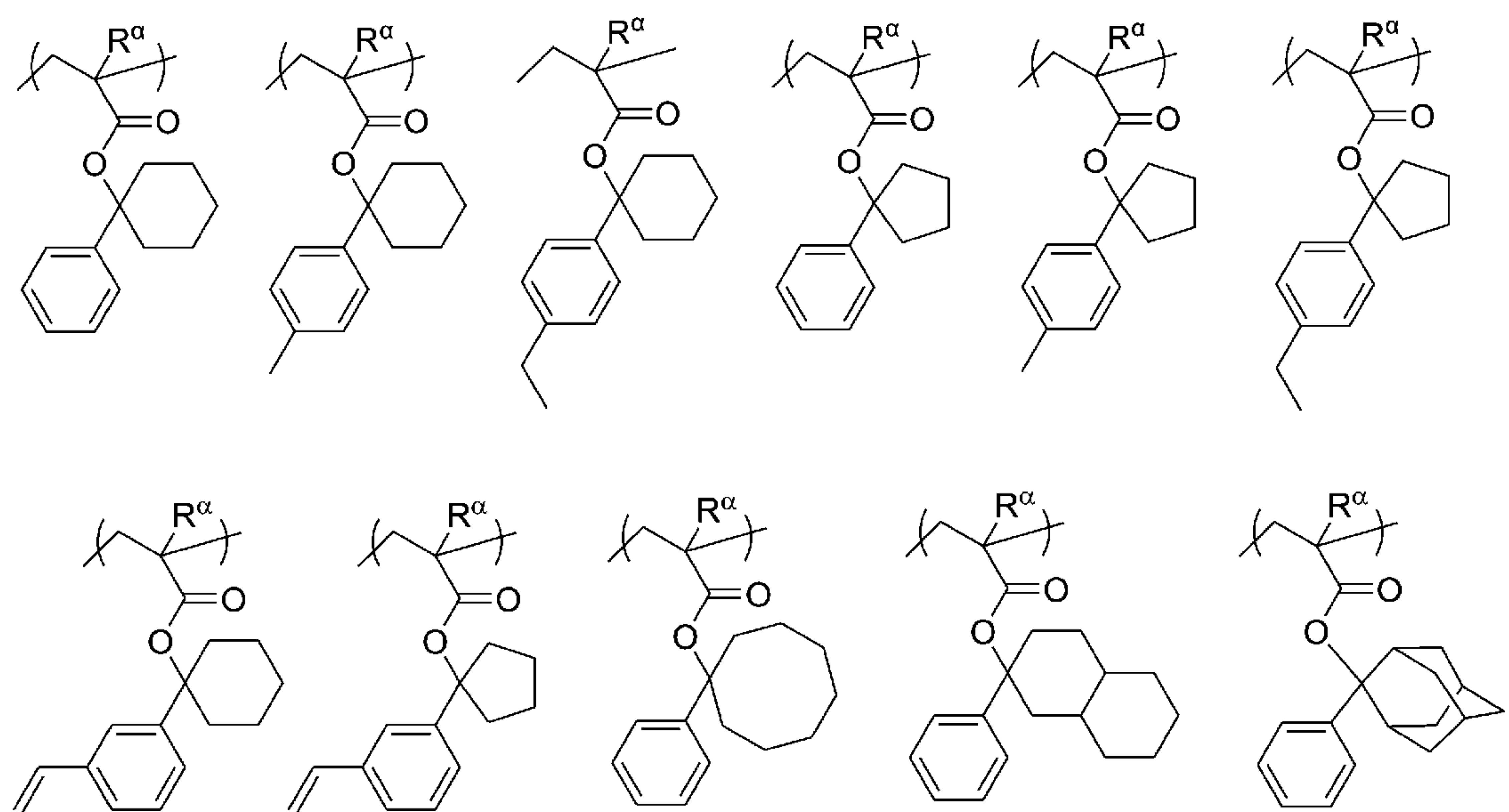


[0133]

[化28]

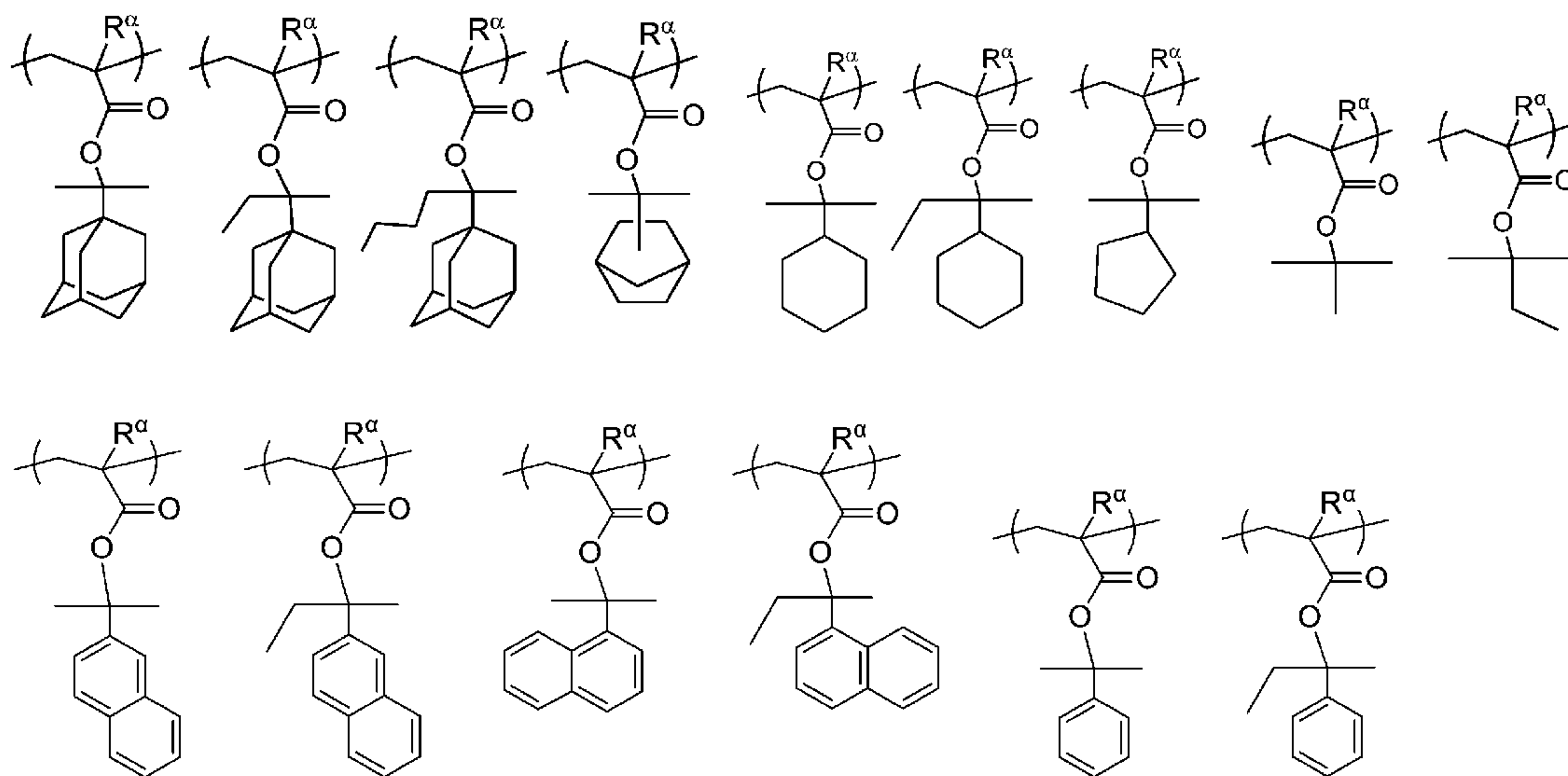


[0134] [化29]



[0135]

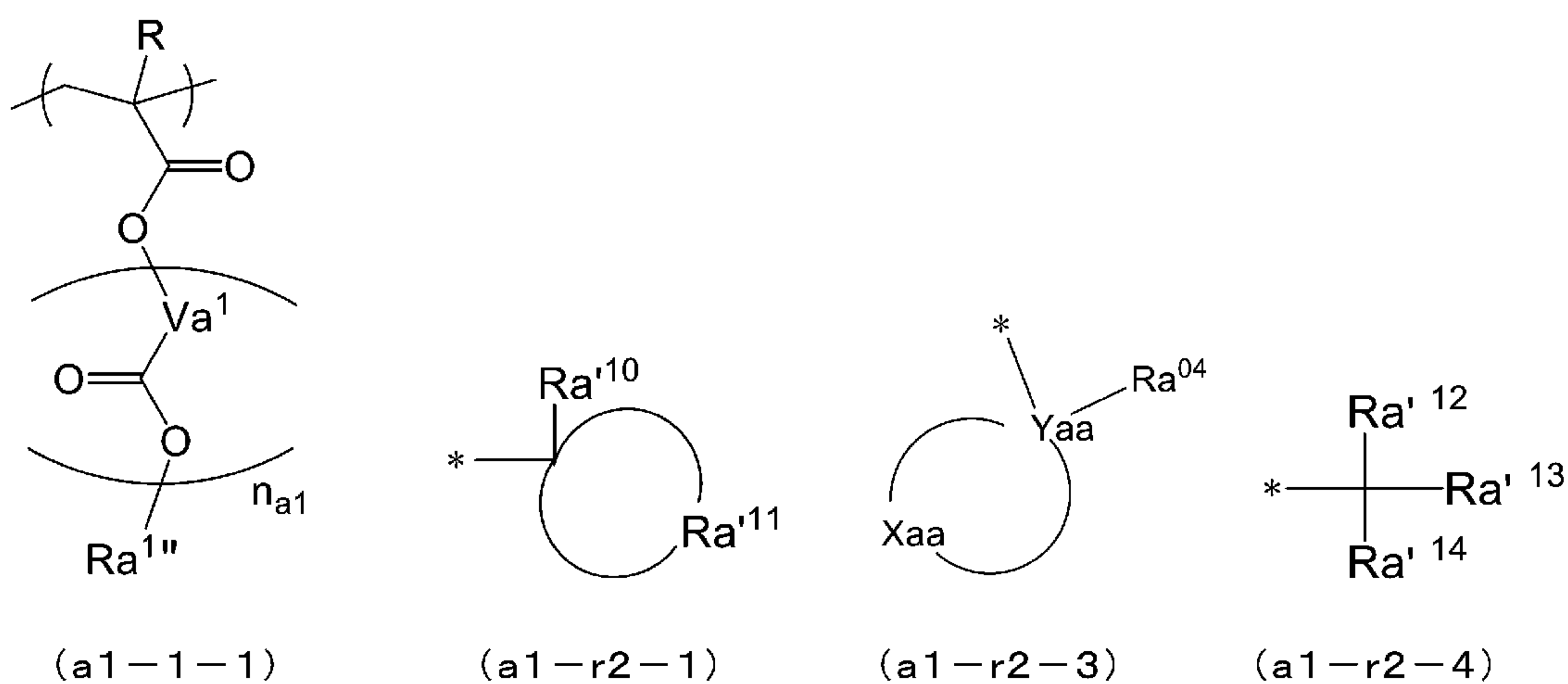
[化30]



[0136] (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。

中でも、構成単位 (a1) としては、下記一般式 (a1-1-1) で表される構成単位が好ましい。

[0137] [化31]



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

[0138] 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) 又は (a1-r2-4)

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。

[0139] 前記式 (a 1 - 1 - 1) 中、R a¹” は、上記の中でも、一般式 (a 1 - r 2 - 1) で表される酸解離性基であることが好ましい。

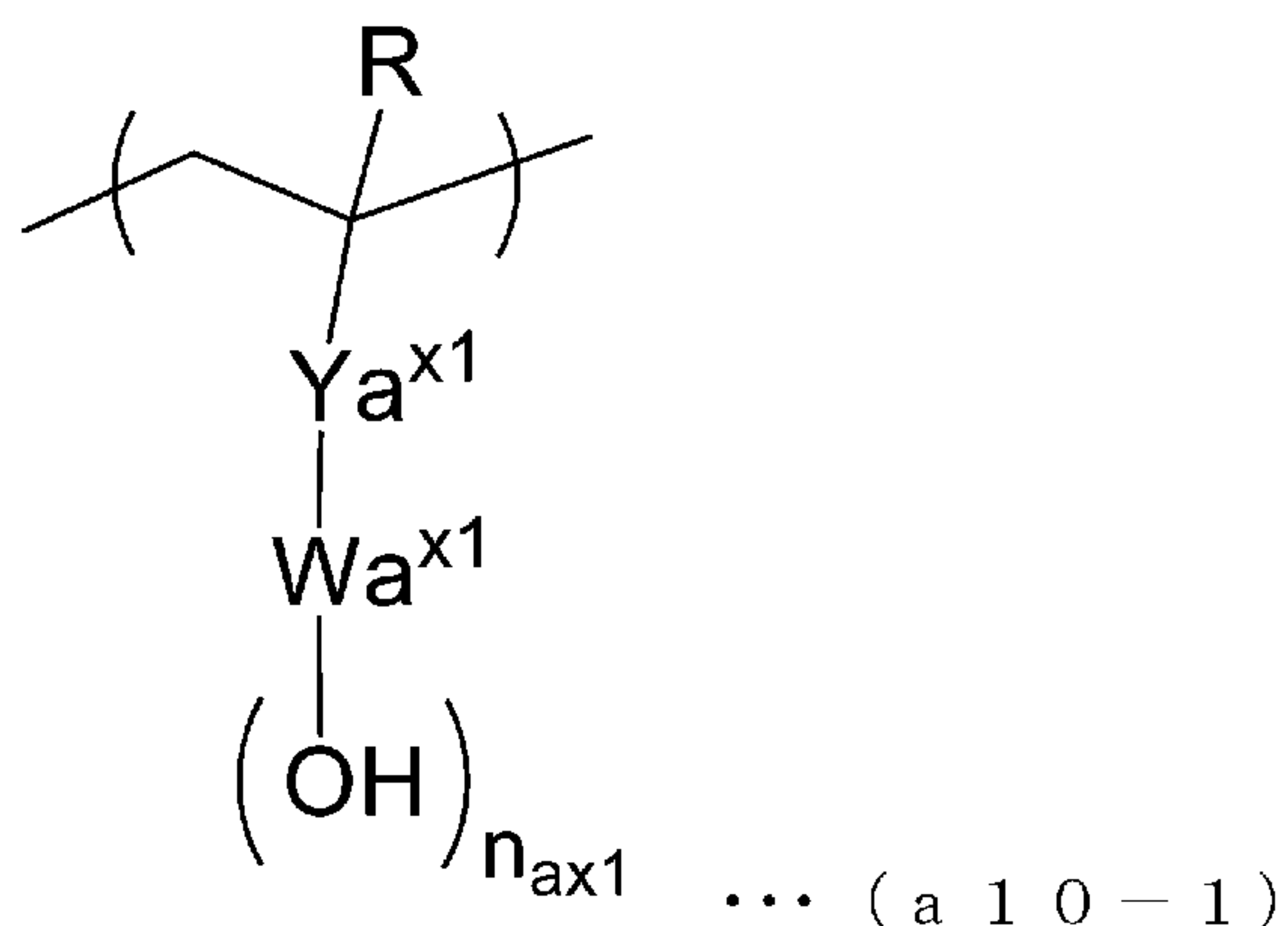
[0140] (A 1) 成分中の構成単位 (a 1) の割合は、該 (A 1) 成分を構成する全構成単位の合計 (100モル%) に対して、5～80モル%が好ましく、10～75モル%がより好ましく、30～70モル%がさらに好ましく、40～60モル%が特に好ましい。

構成単位 (a 1) の割合を、前記の好ましい範囲内にすることにより、脱保護反応の効率と現像液溶解性が適切に担保できるため、本発明の効果がより得られやすくなる。

[0141] 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。

[0142] [化32]



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Y a^{x1}は、単結合又は2価の連結基である。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、1以上の整数である。]

[0143] 前記式 (a 10 - 1) 中のRは、前記一般式 (a 0 - 1) 中のRと同様である。前記式 (a 10 - 1) 中のRとしては、前記一般式 (a 0 - 1) 中のRで挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

[0144] 前記式 (a 1 0 - 1) 中、 $Y a^{\times 1}$ は、単結合又は 2 価の連結基である。

前記の化学式中、 $Y a^{\times 1}$ 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。 $Y a^{\times 1}$ における 2 価の連結基としては、前記一般式 (a 0 - 1) 中の $V a^{0 1}$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

中でも、 $Y a^{\times 1}$ 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。

[0145] 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ず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は 5 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 5 ~ 20 がより好ましく、炭素数 6 ~ 15 がさらに好ましく、炭素数 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 $(n_{a \times 1} + 1)$ 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 ($n_{a \times 1} + 1$) 個の水素原子を除いた基がより好ましく、ベンゼンから ($n_{a \times 1} + 1$) 個の水素原子を除いた基がさらに好ましい。

[0146] $W a \times 1$ における芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、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、 $Y a \times 1$ における環状の脂肪族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。 $W a \times 1$ 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。

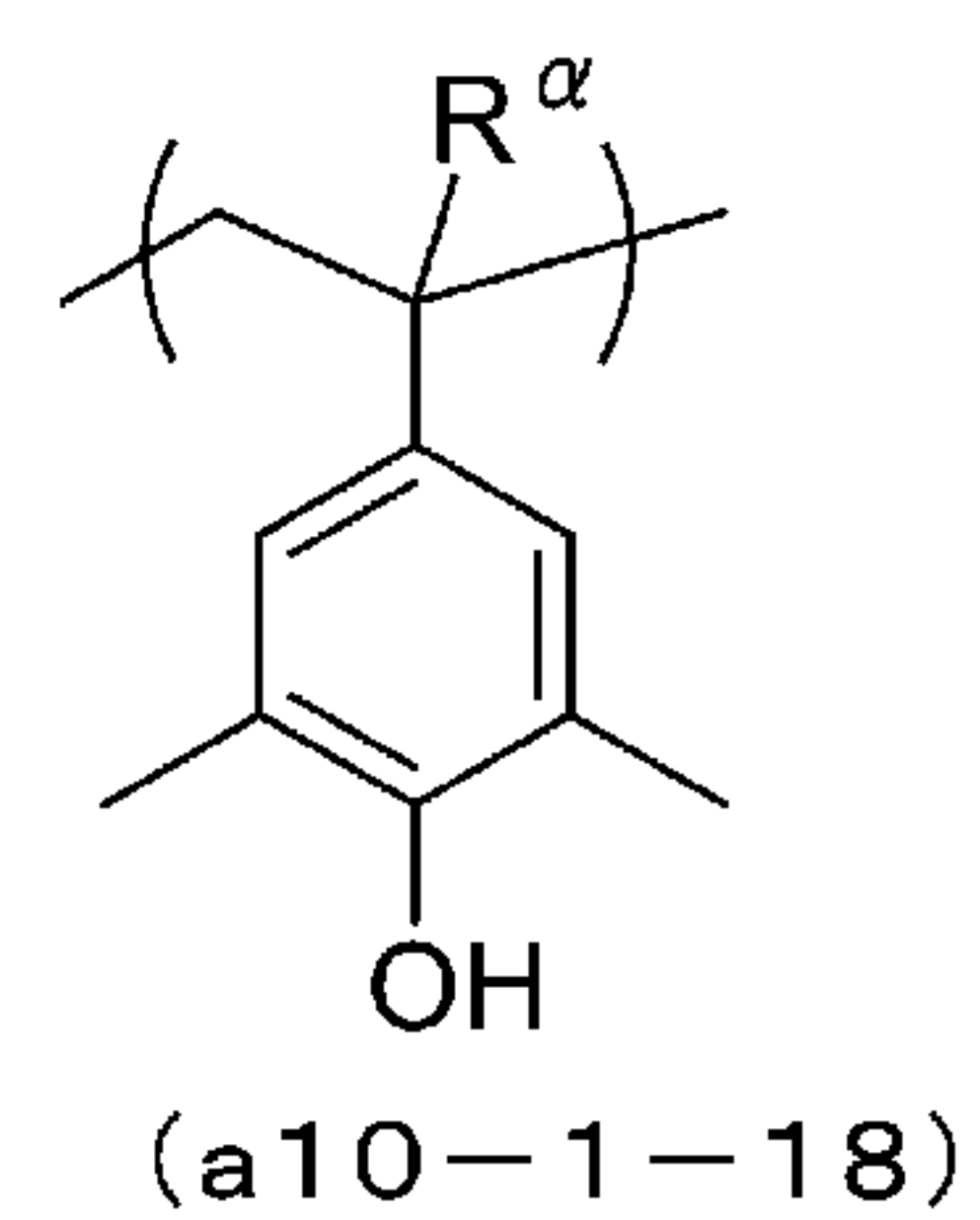
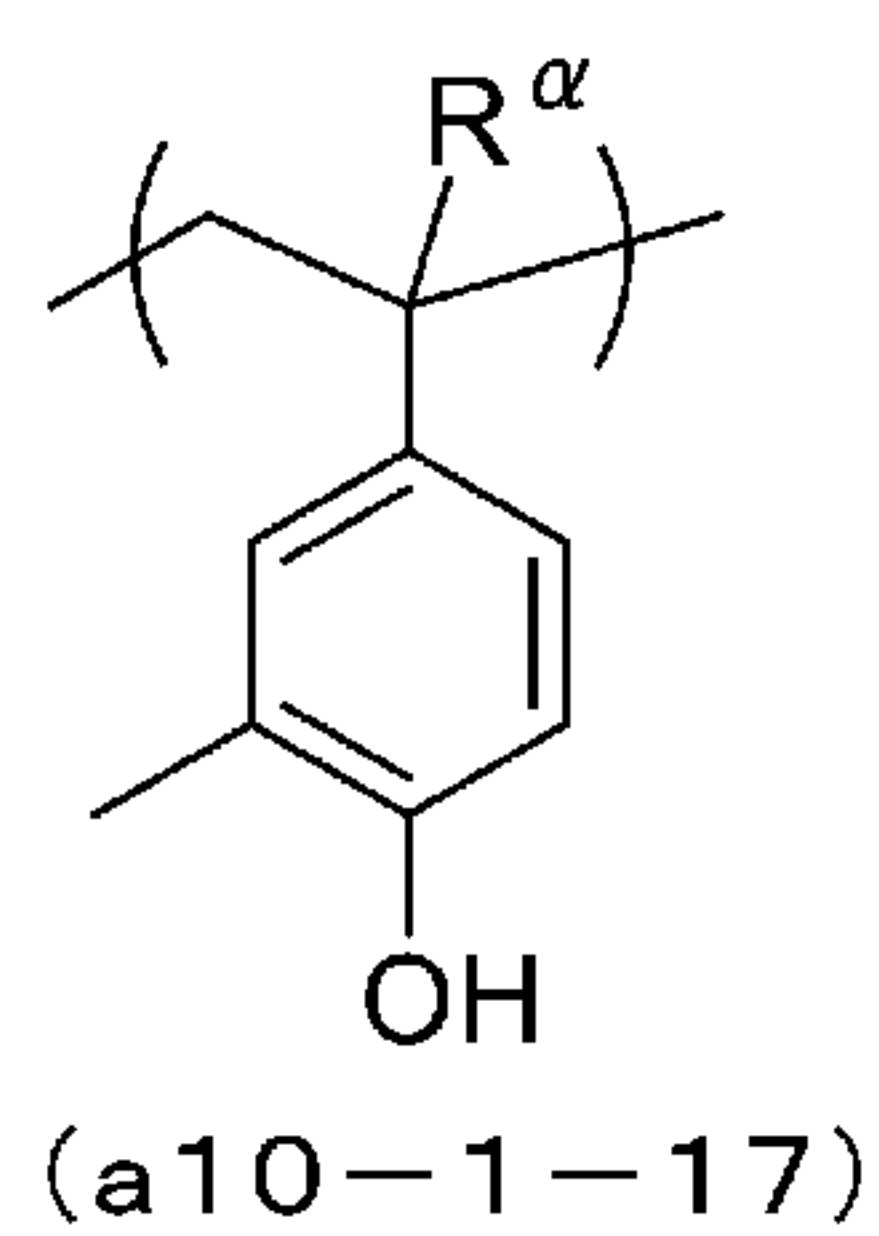
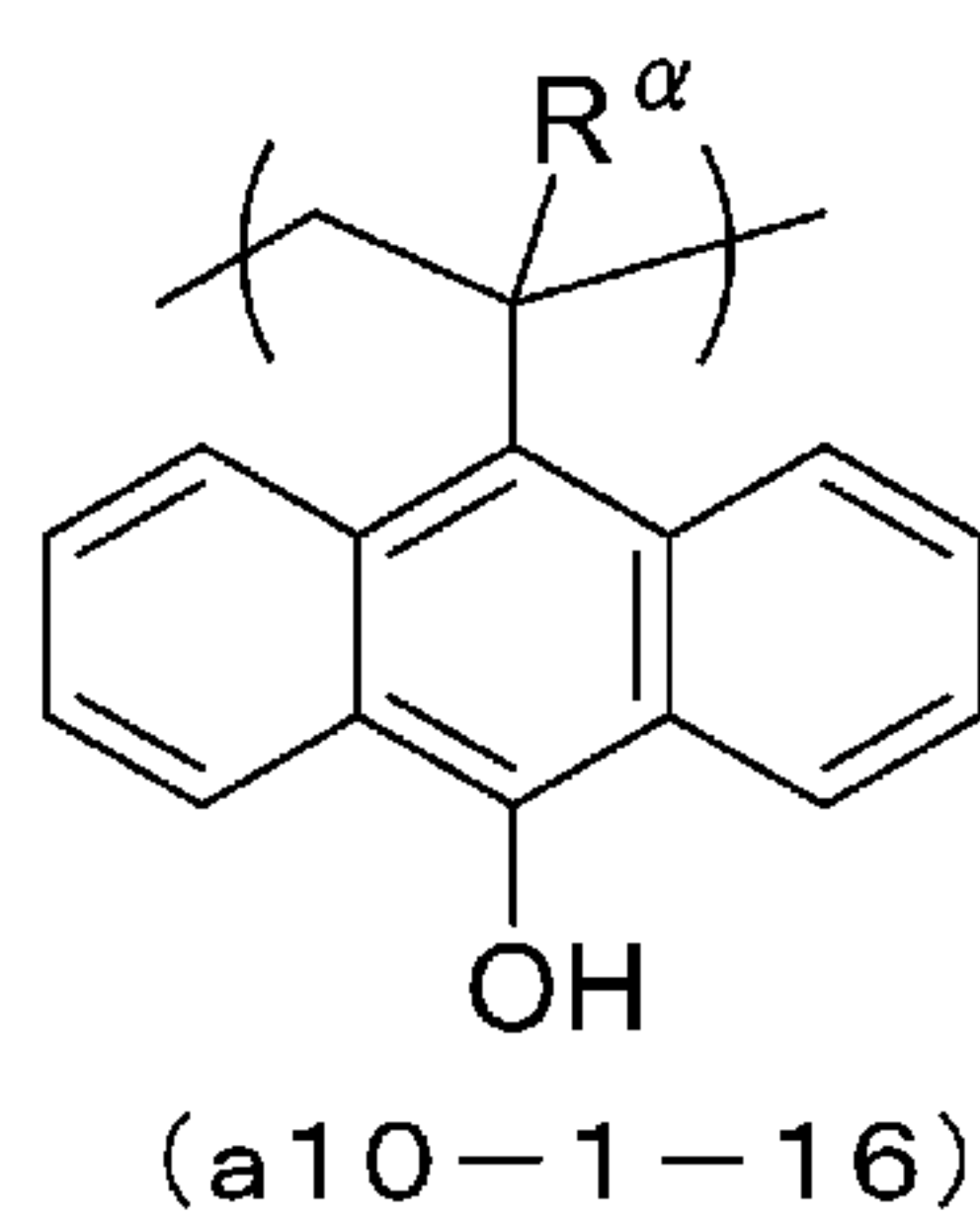
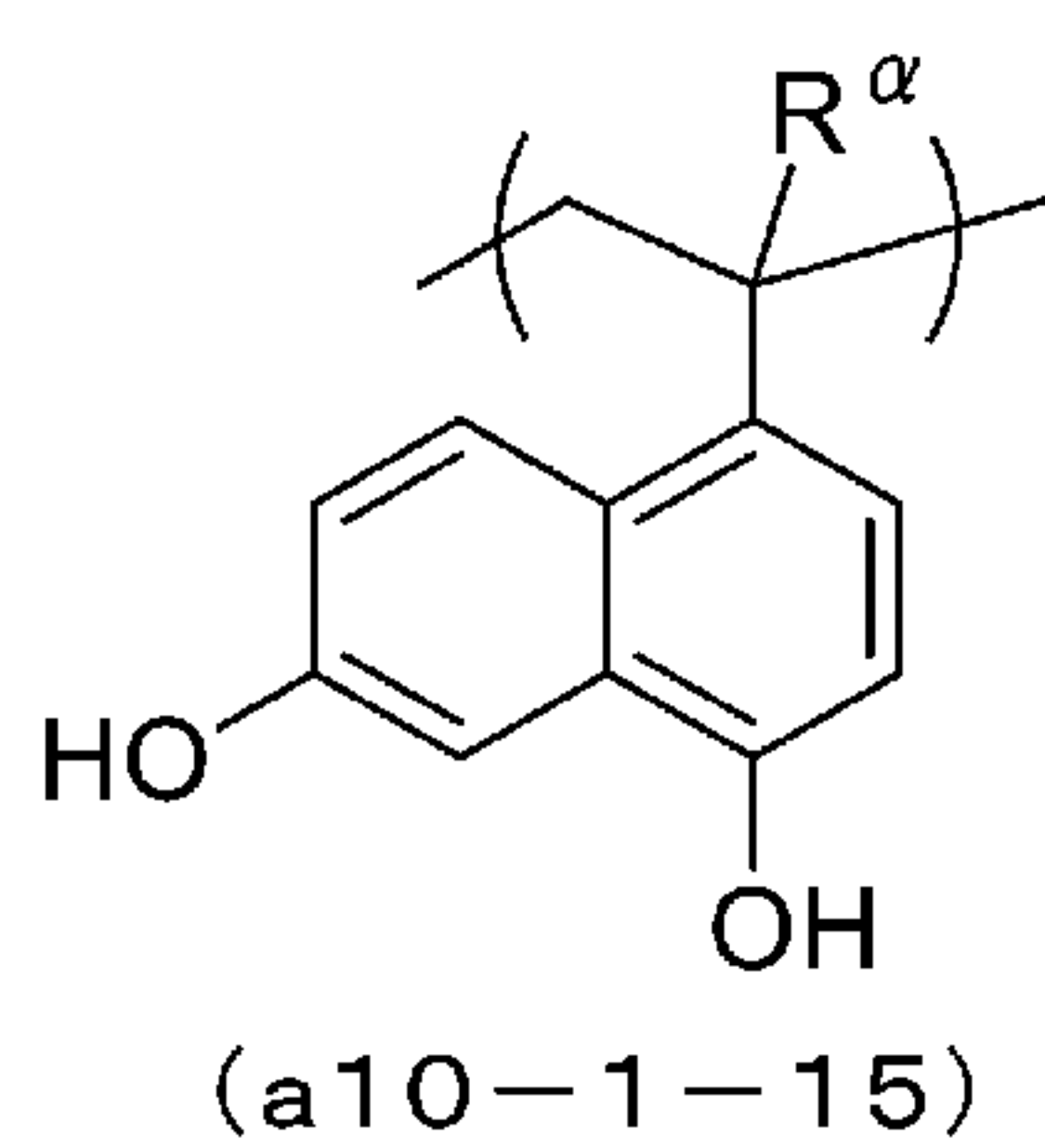
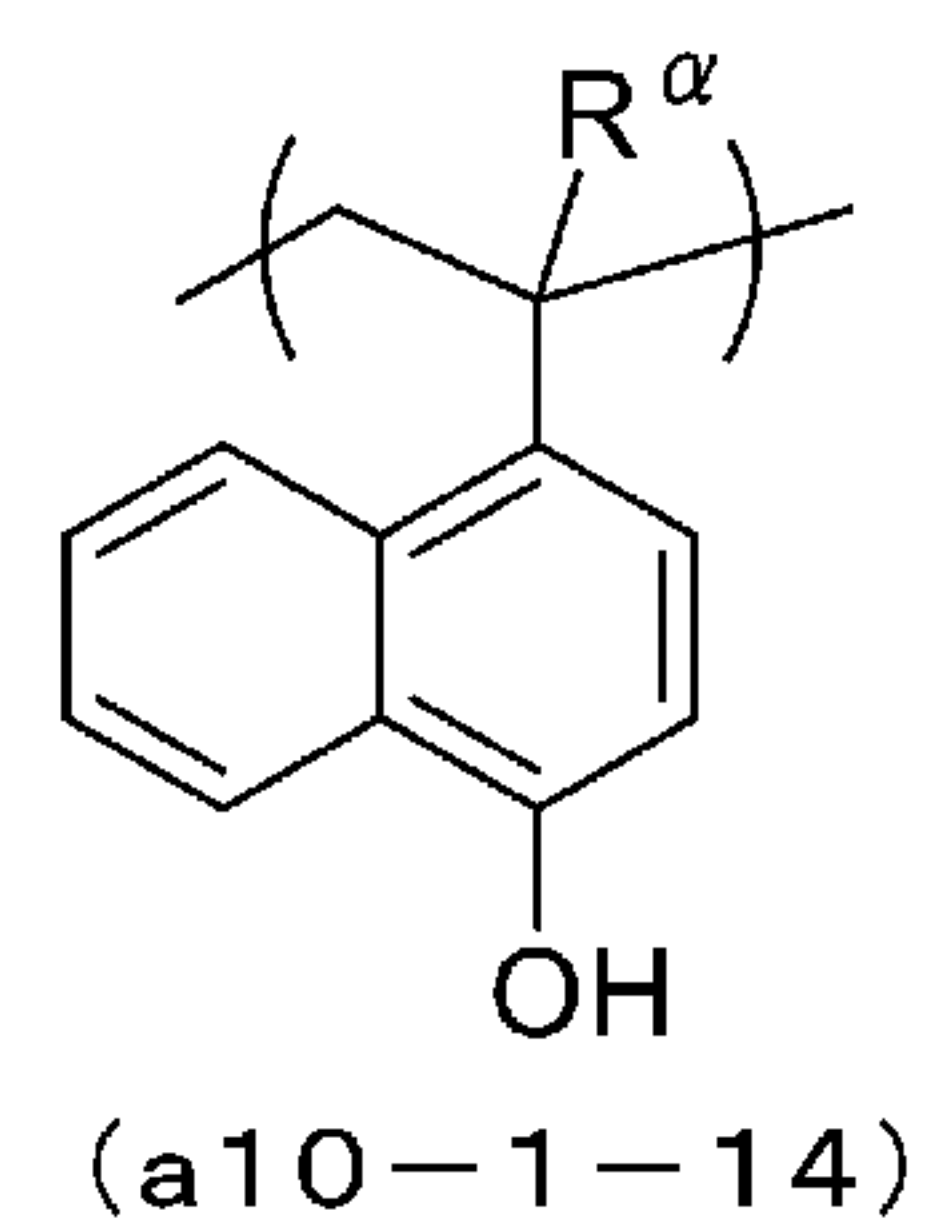
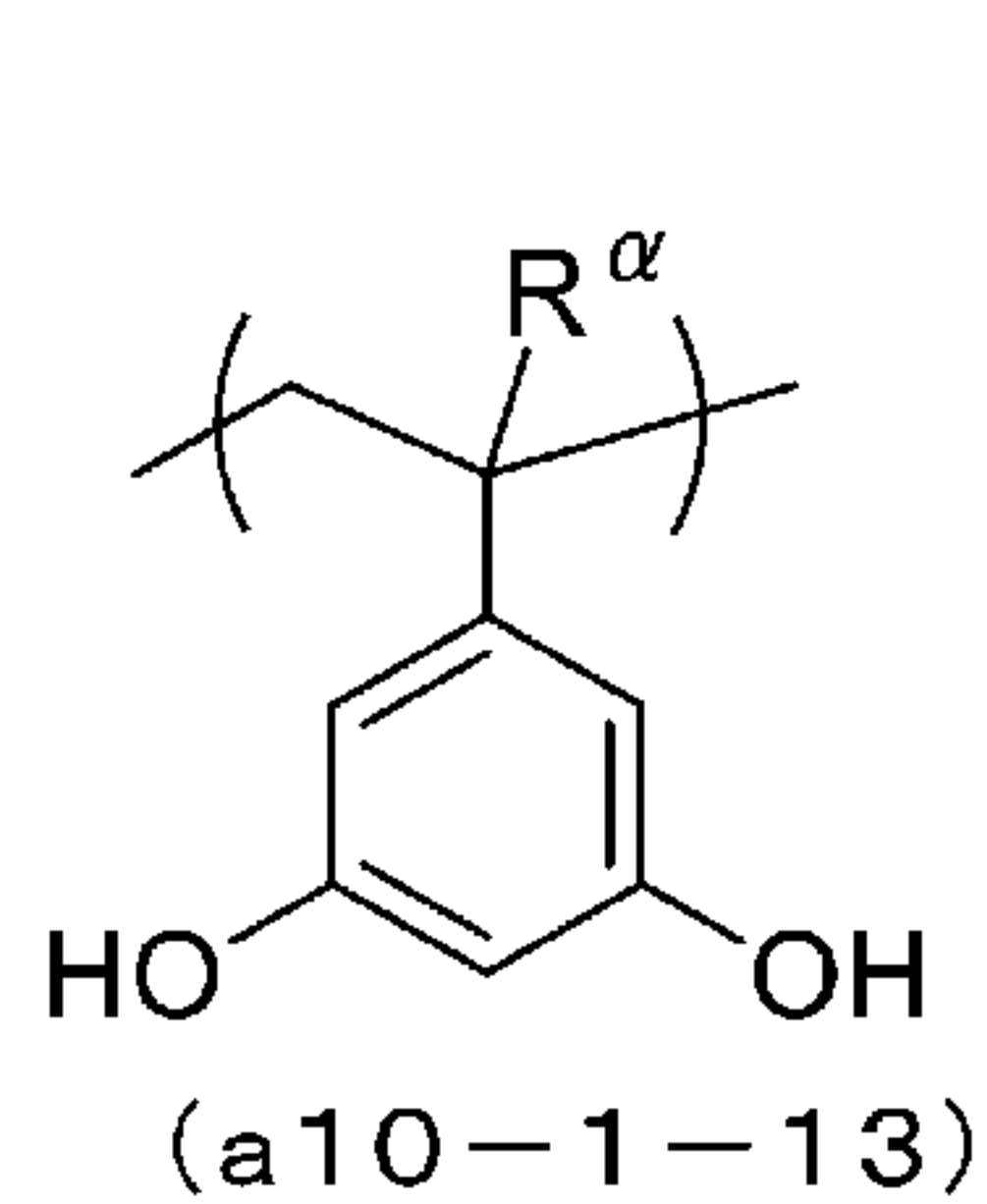
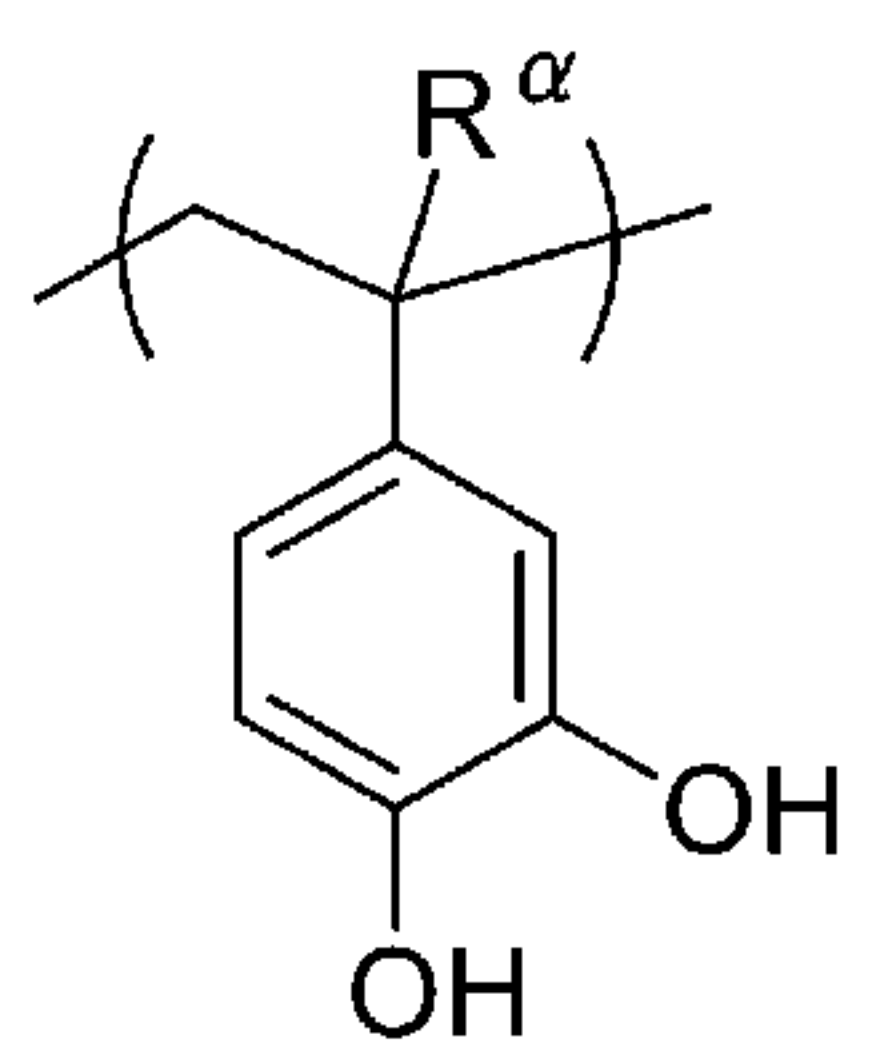
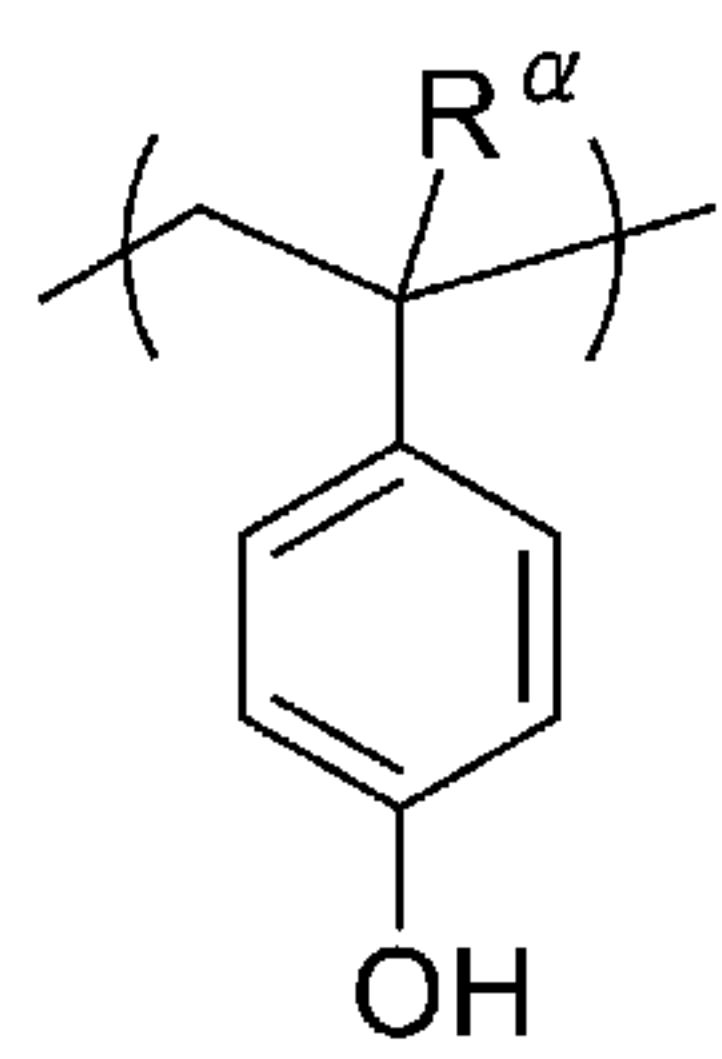
[0147] 前記式 ($a 1 0 - 1$) 中、 $n_{a \times 1}$ は、1 以上の整数であり、1 ~ 10 の整数が好ましく、1 ~ 5 の整数がより好ましく、1、2 又は 3 がさらに好ましく、1 又は 2 が特に好ましい。

[0148] 以下に、前記式 ($a 1 0 - 1$) で表される構成単位 ($a 1 0$) の具体例を示す。

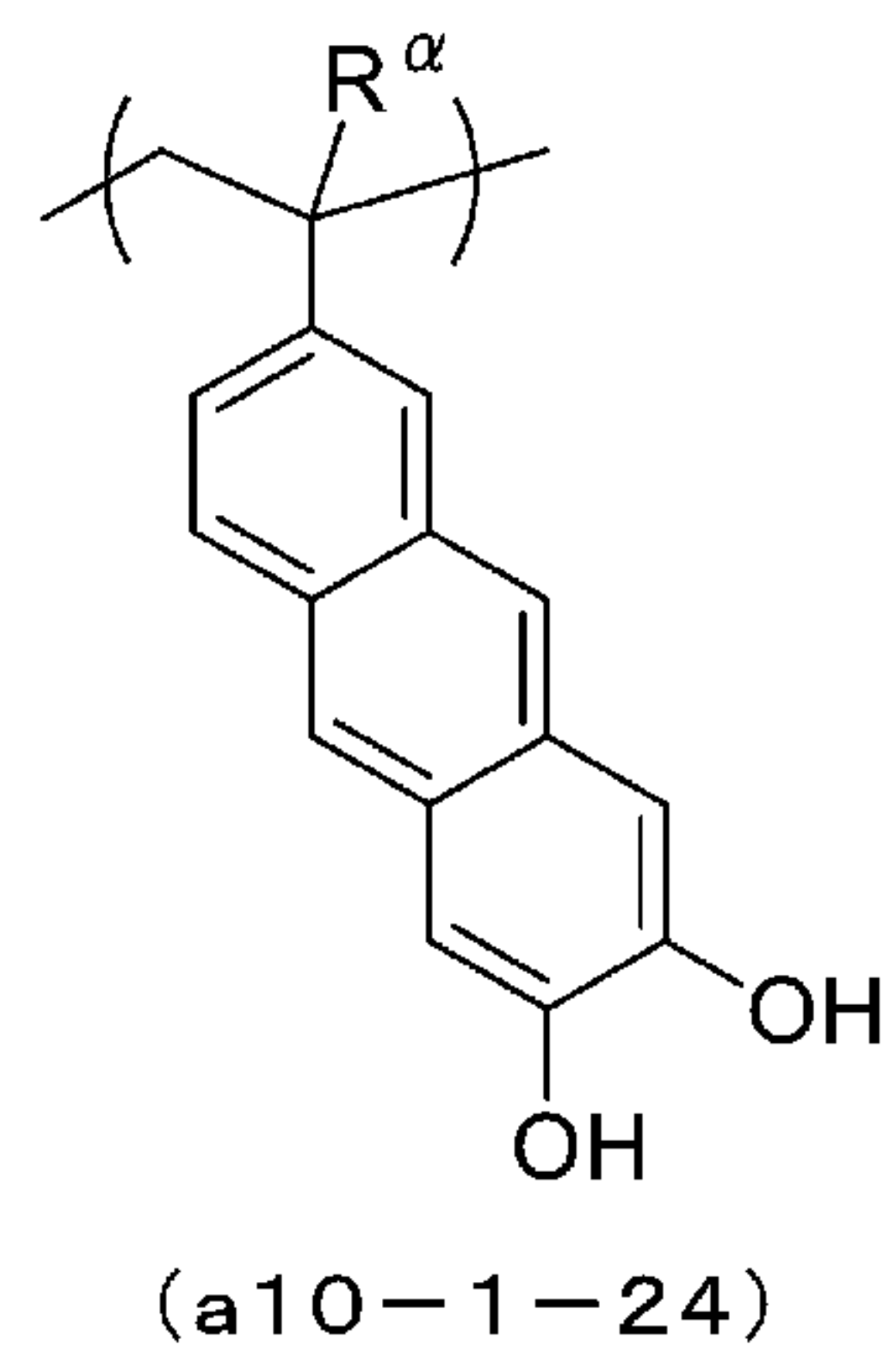
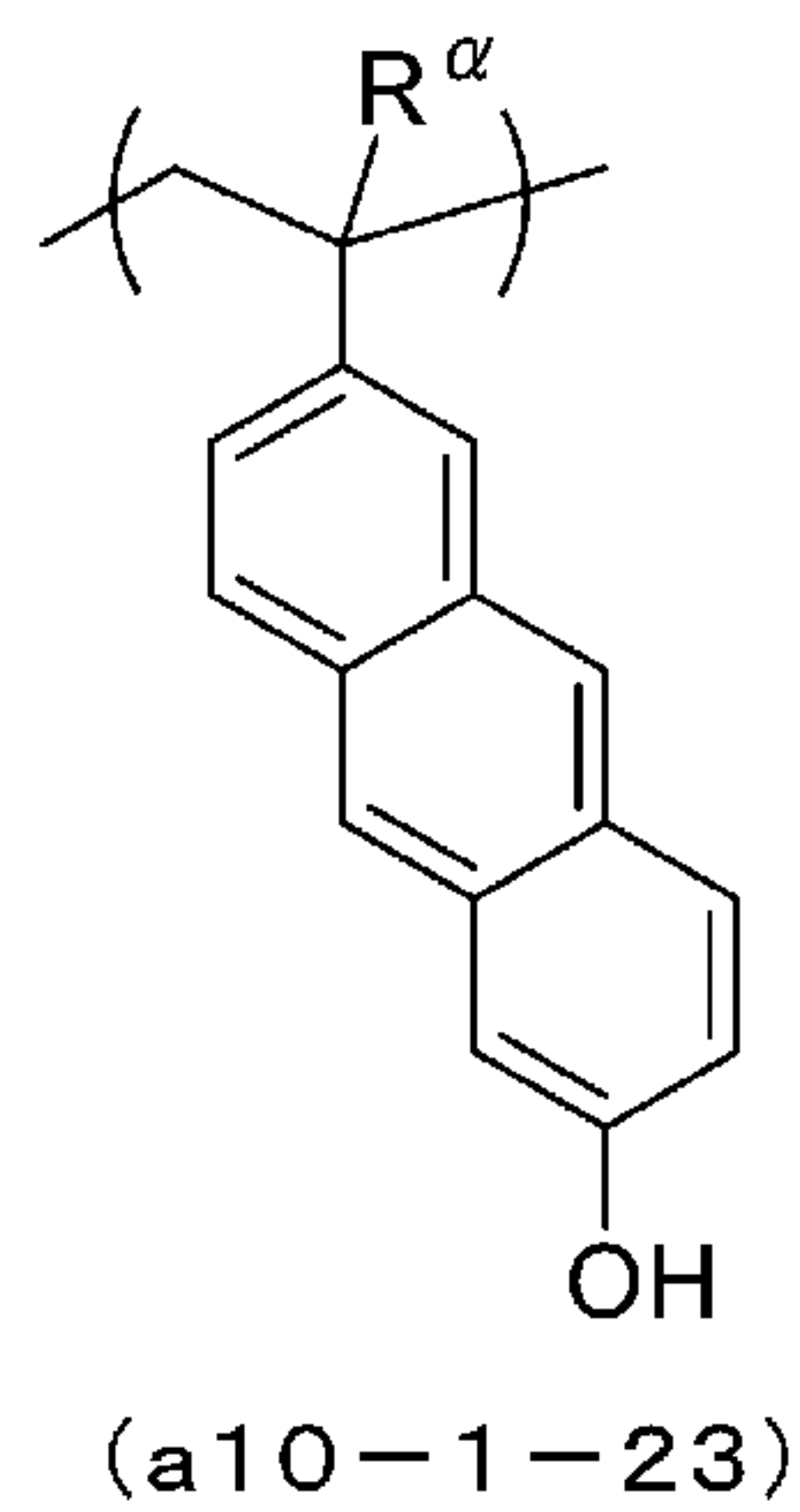
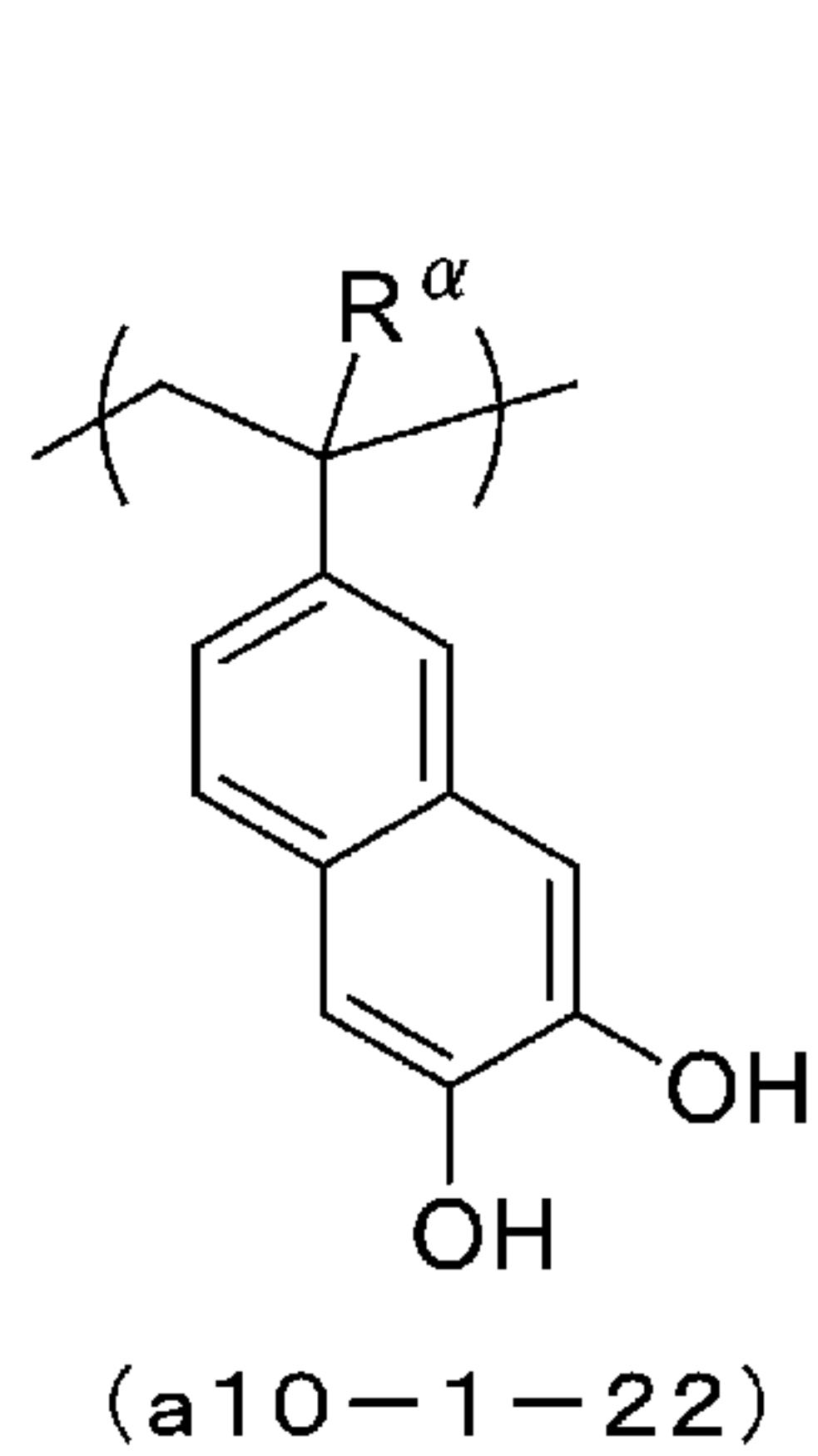
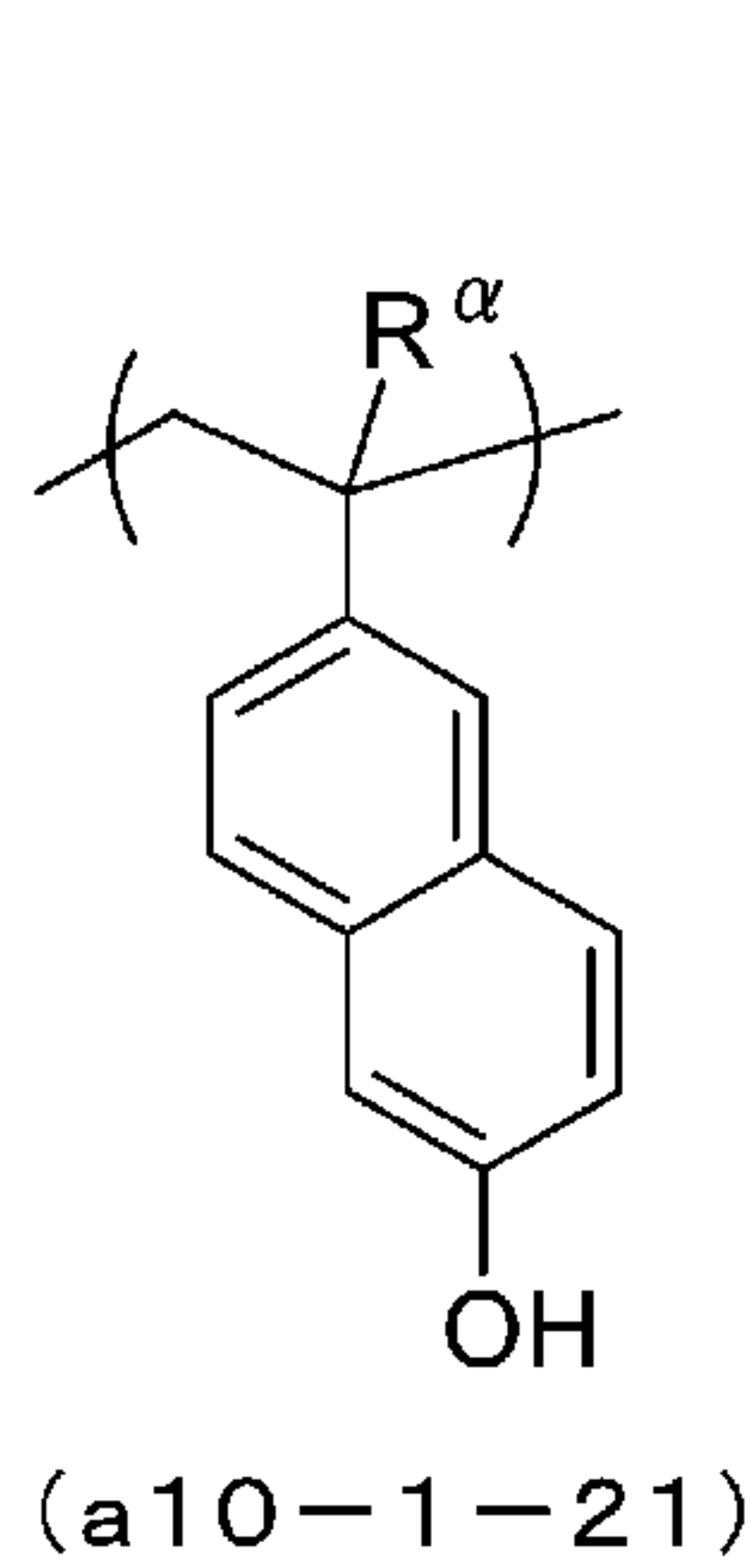
以下の各式中、 R^a は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

[0149]

[化33]

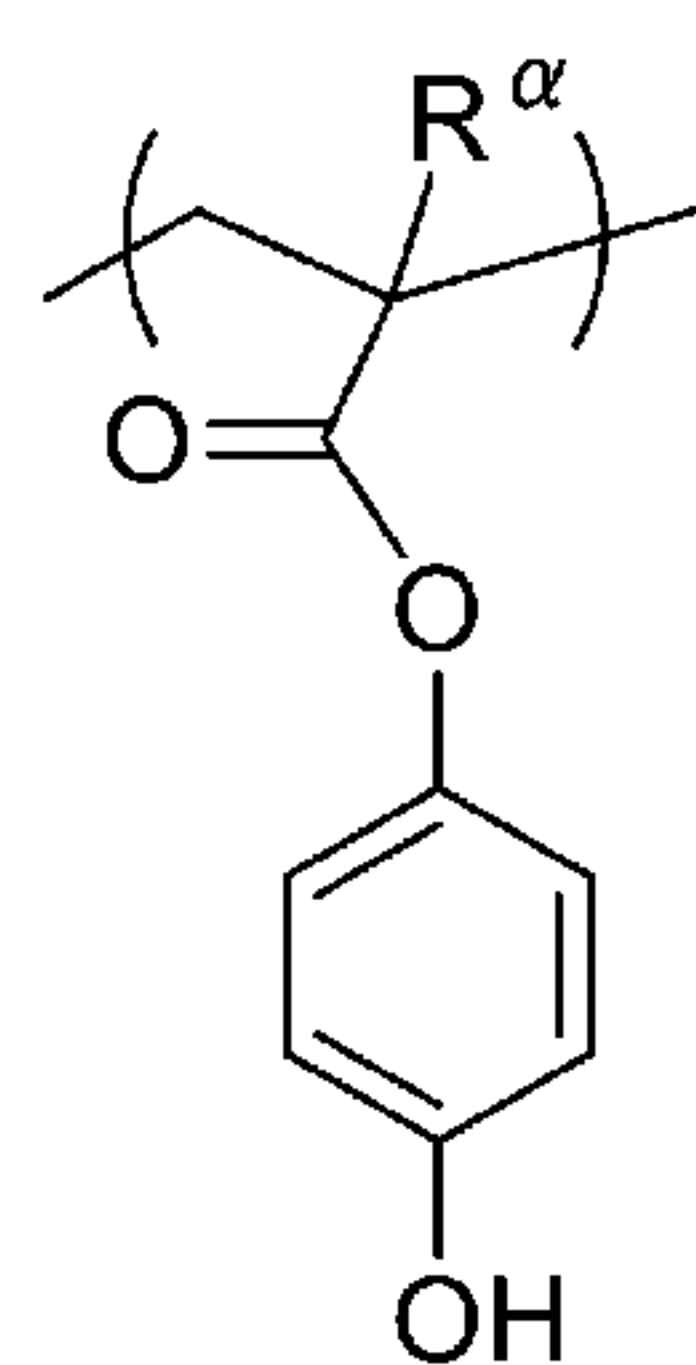


[0150] [化34]

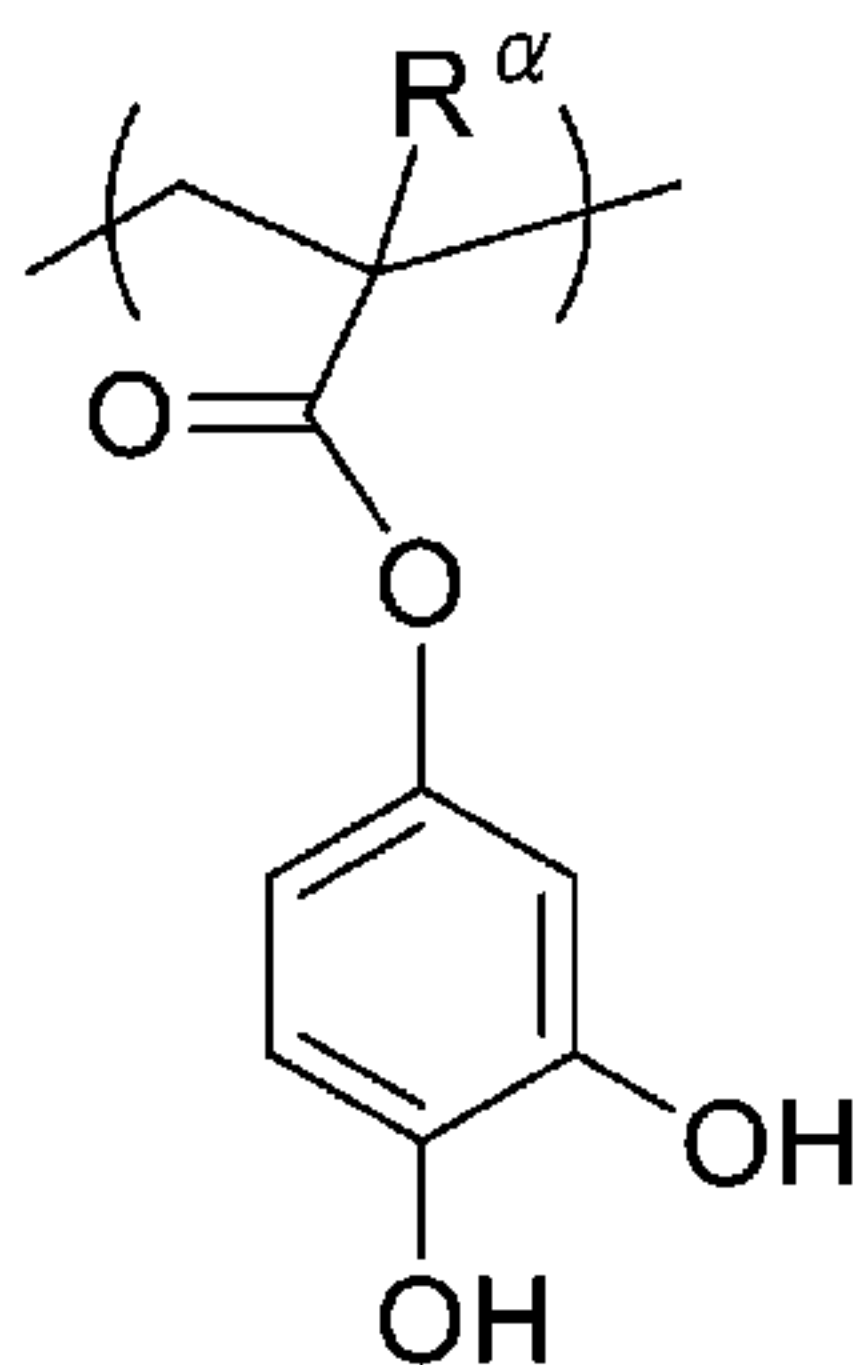


[0151]

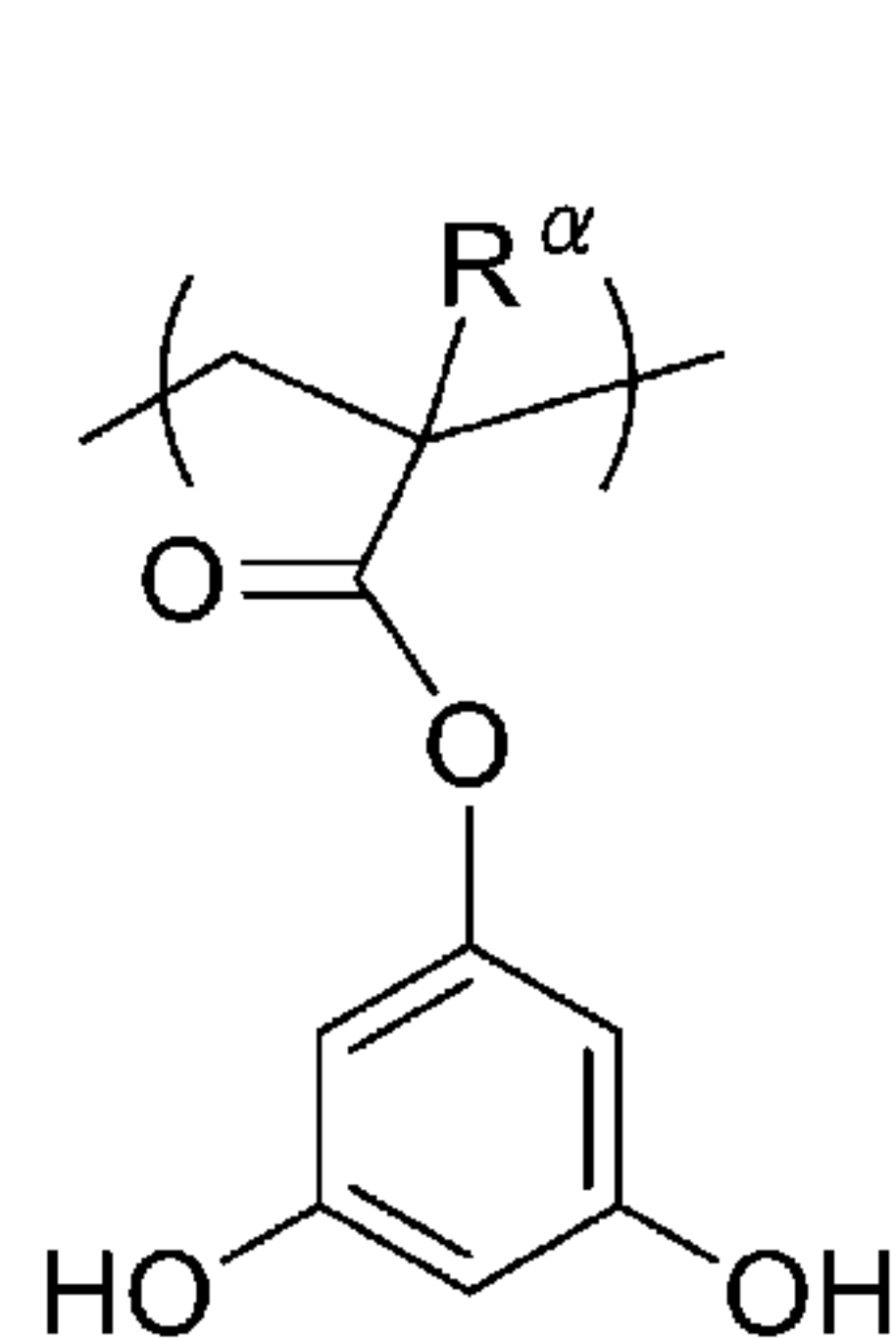
[化35]



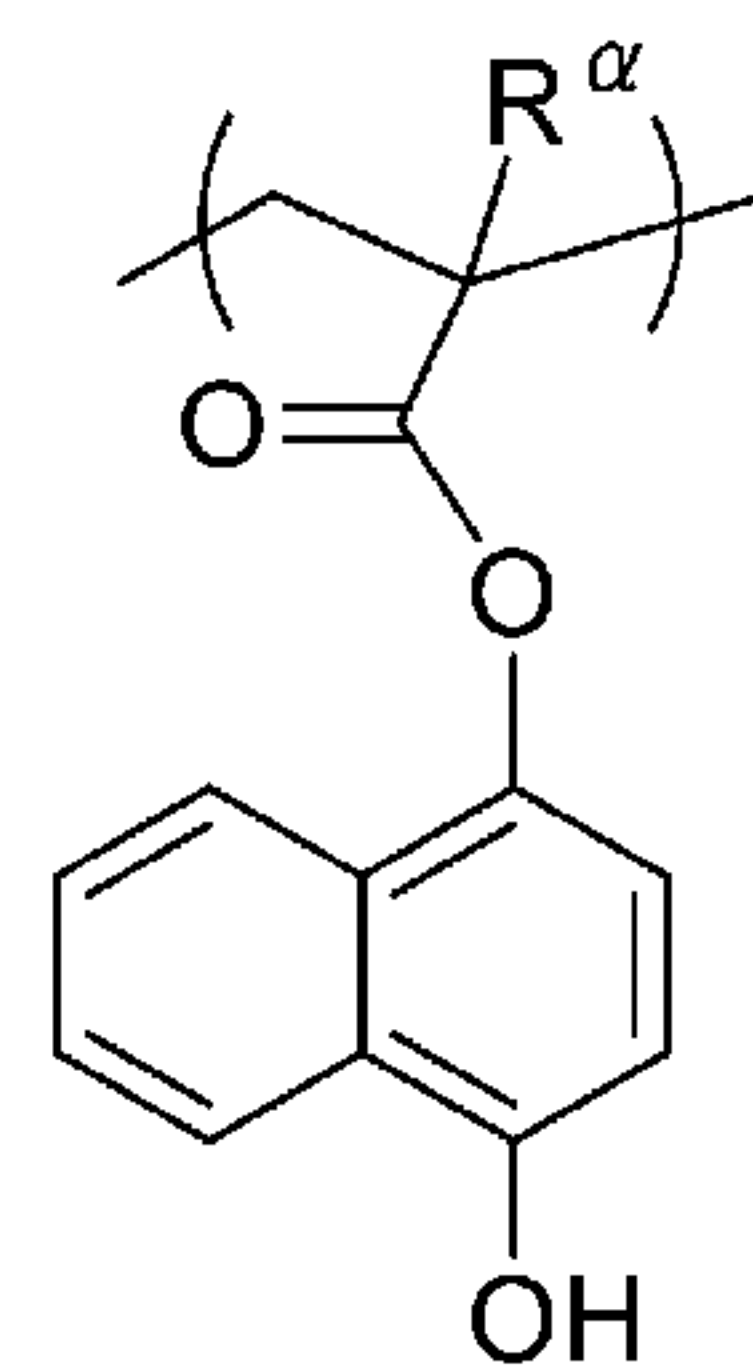
(a10-1-31)



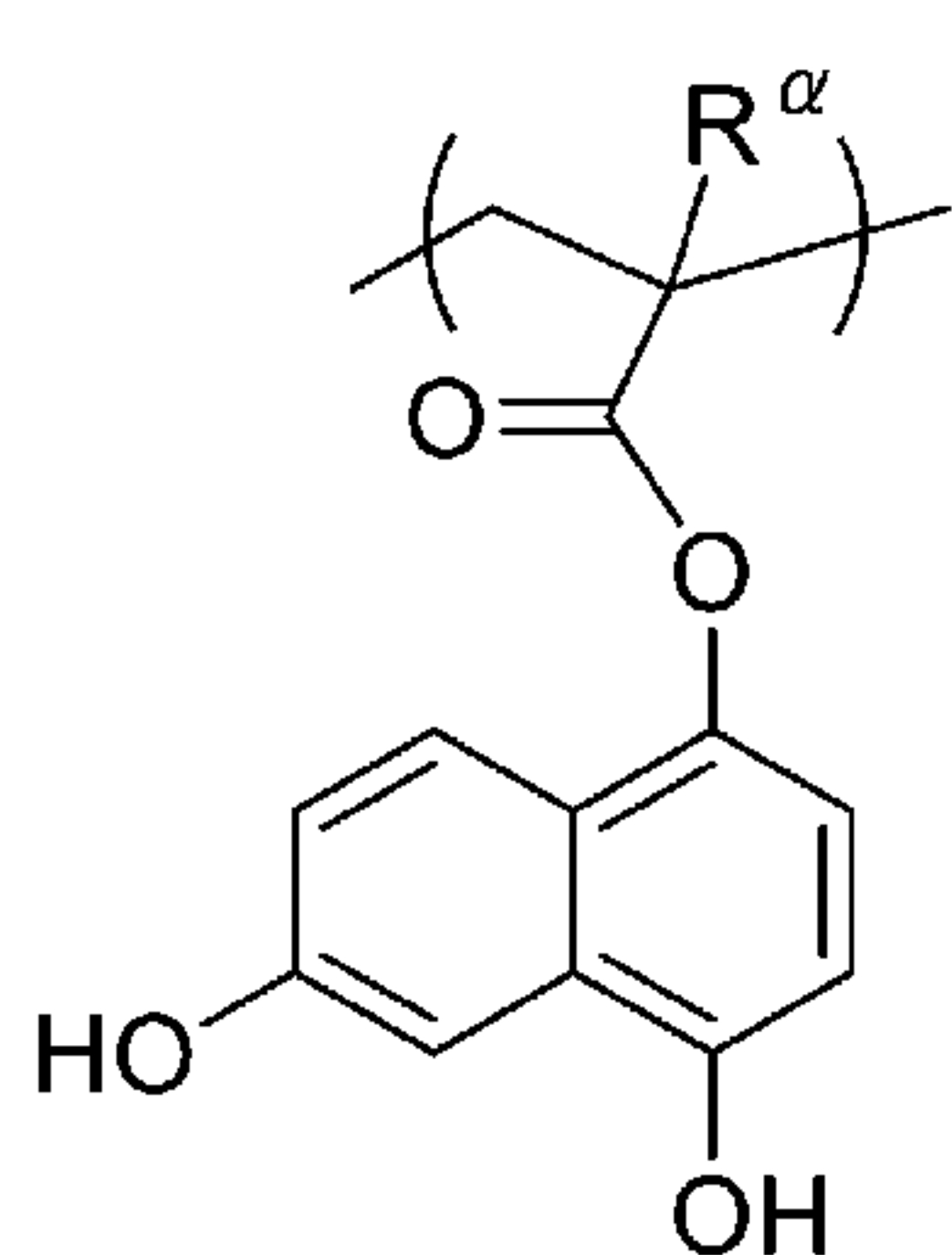
(a10-1-32)



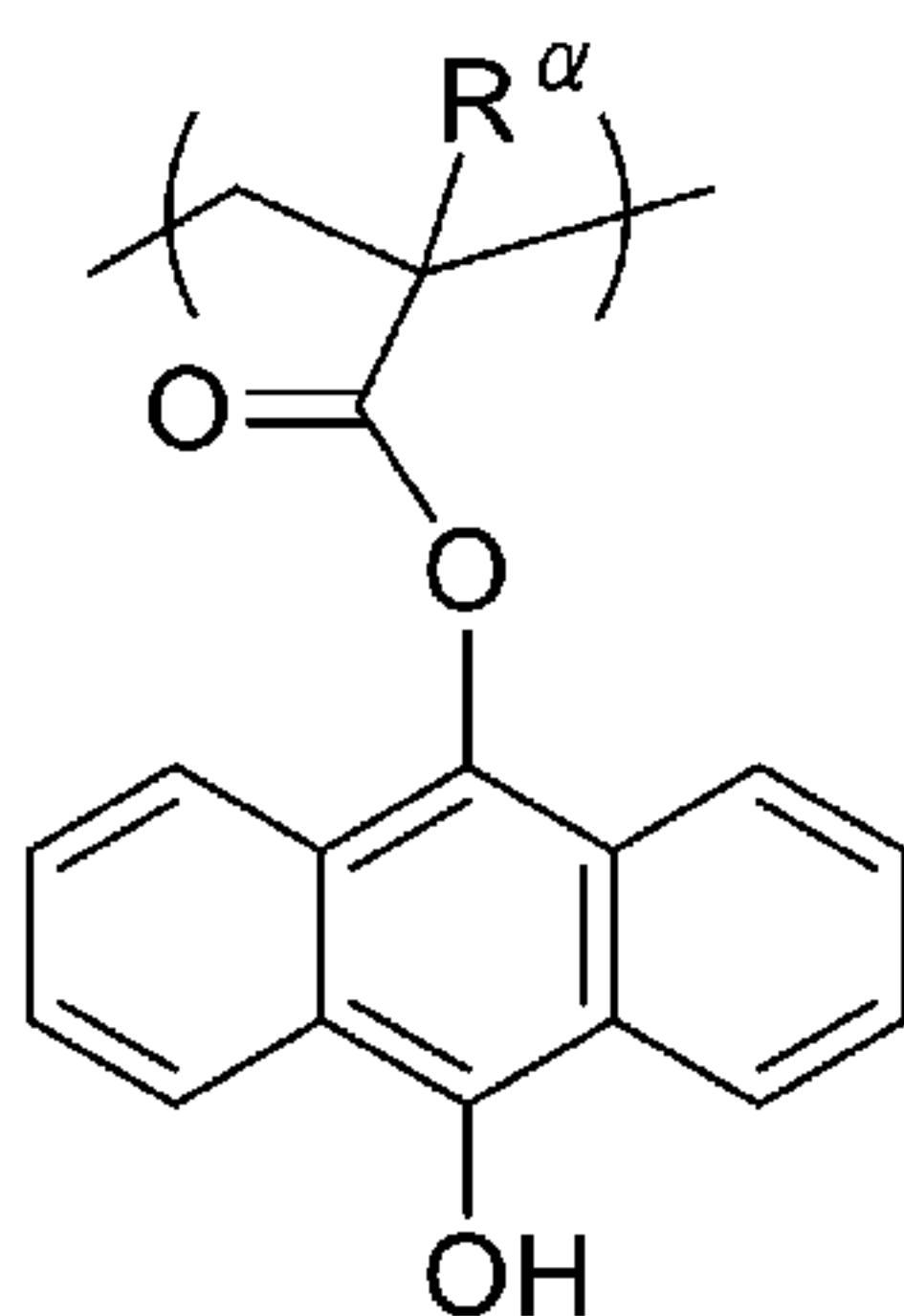
(a10-1-33)



(a10-1-34)

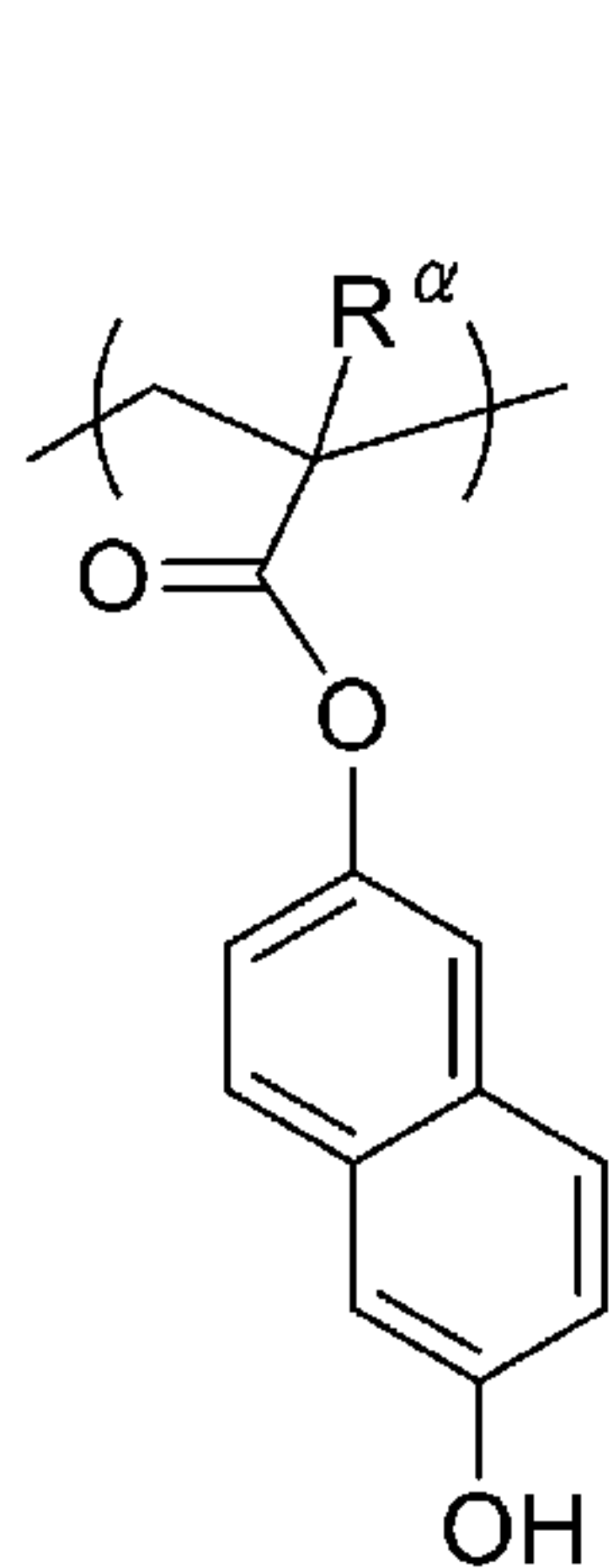


(a10-1-35)

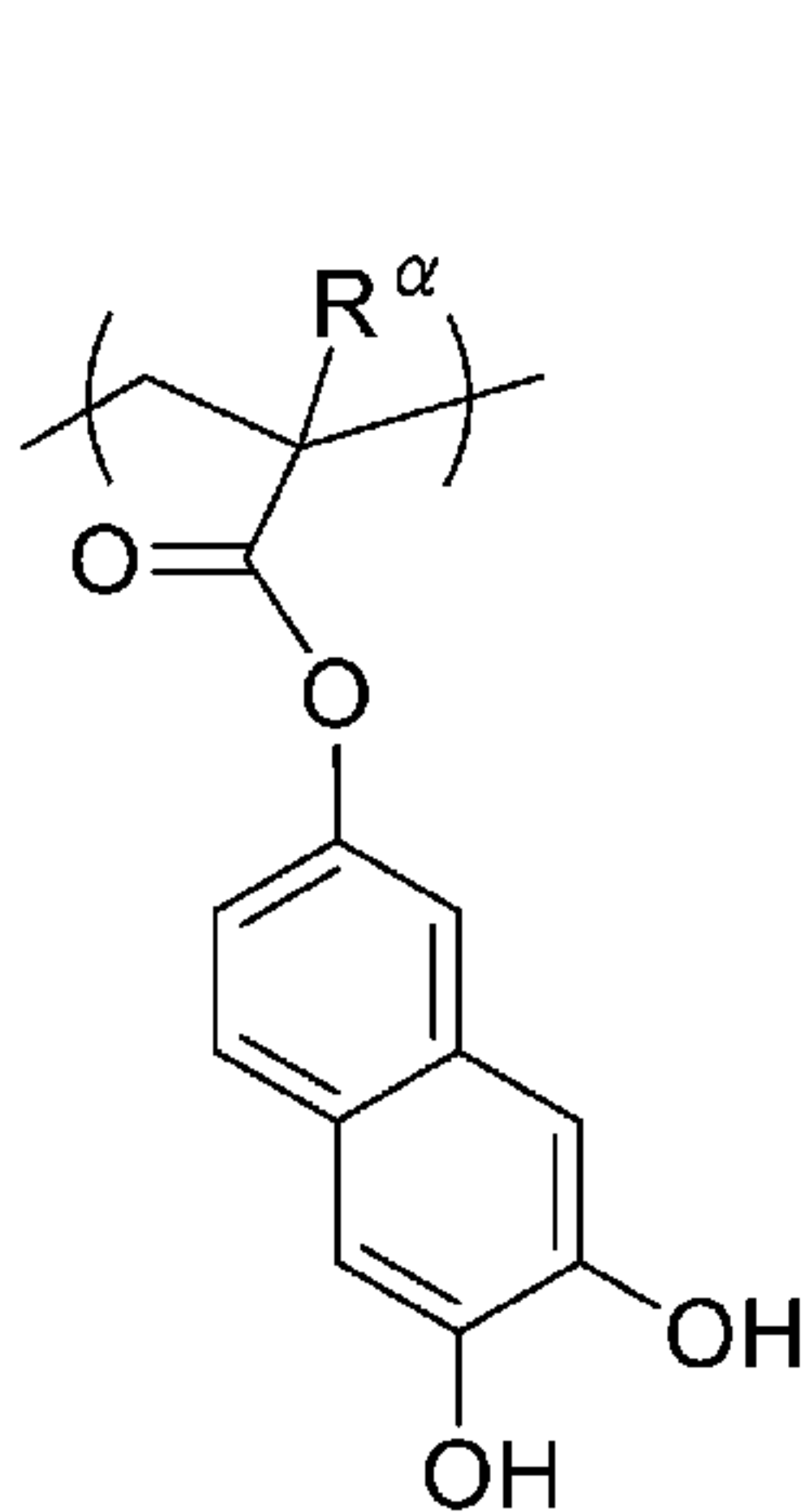


(a10-1-36)

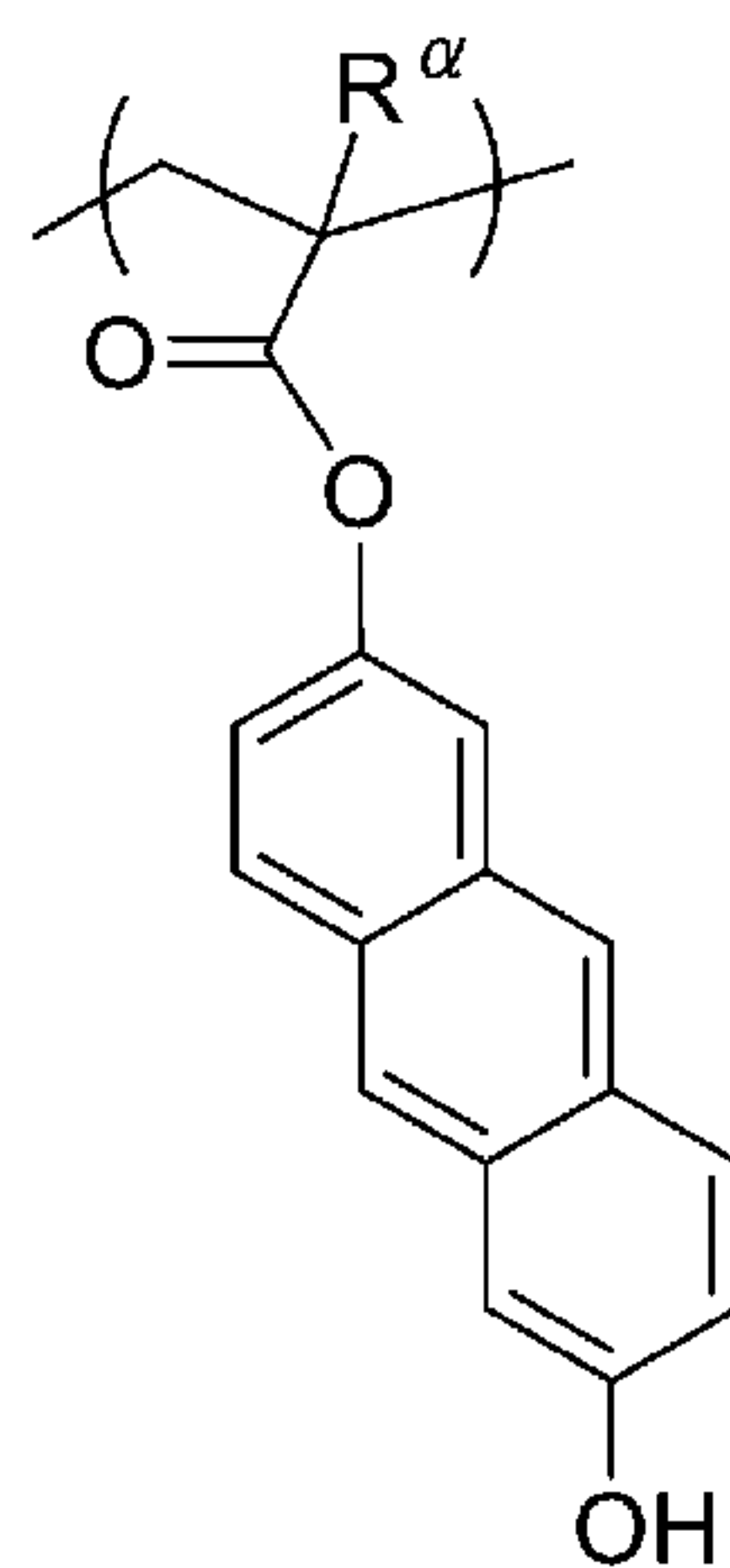
[0152] [化36]



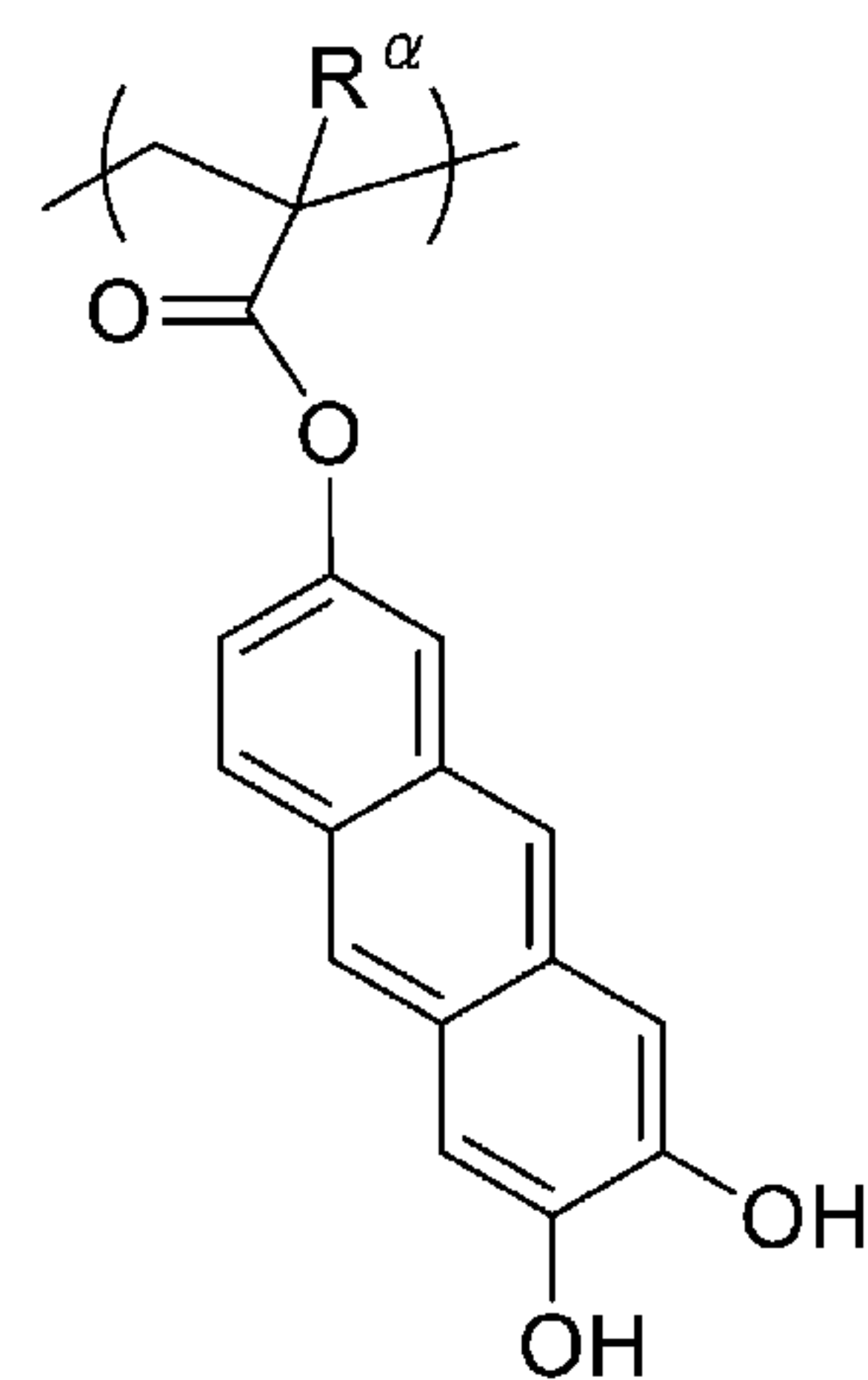
(a10-1-41)



(a10-1-42)



(a10-1-43)



(a10-1-44)

[0153] (A 1) 成分が有する構成単位 (a 1 0) は、1 種でもよく 2 種以上でもよい。

(A 1) 成分が構成単位 (a 1 0) を有する場合、(A 1) 成分中の構成単位 (a 1 0) 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、5 ～ 80 モル% が好ましく、10 ～ 75 モル% がより好ましく、30 ～ 70 モル% がさらに好ましく、40 ～ 60 モル% が特に好ましい。

構成単位 (a 10) の割合を前記の好ましい範囲内にすることにより、レジスト膜中でプロトンを供給する効率が上がり、かつ現像液溶解性が担保しやすくなる。

[0154] 構成単位 (a 2) について：

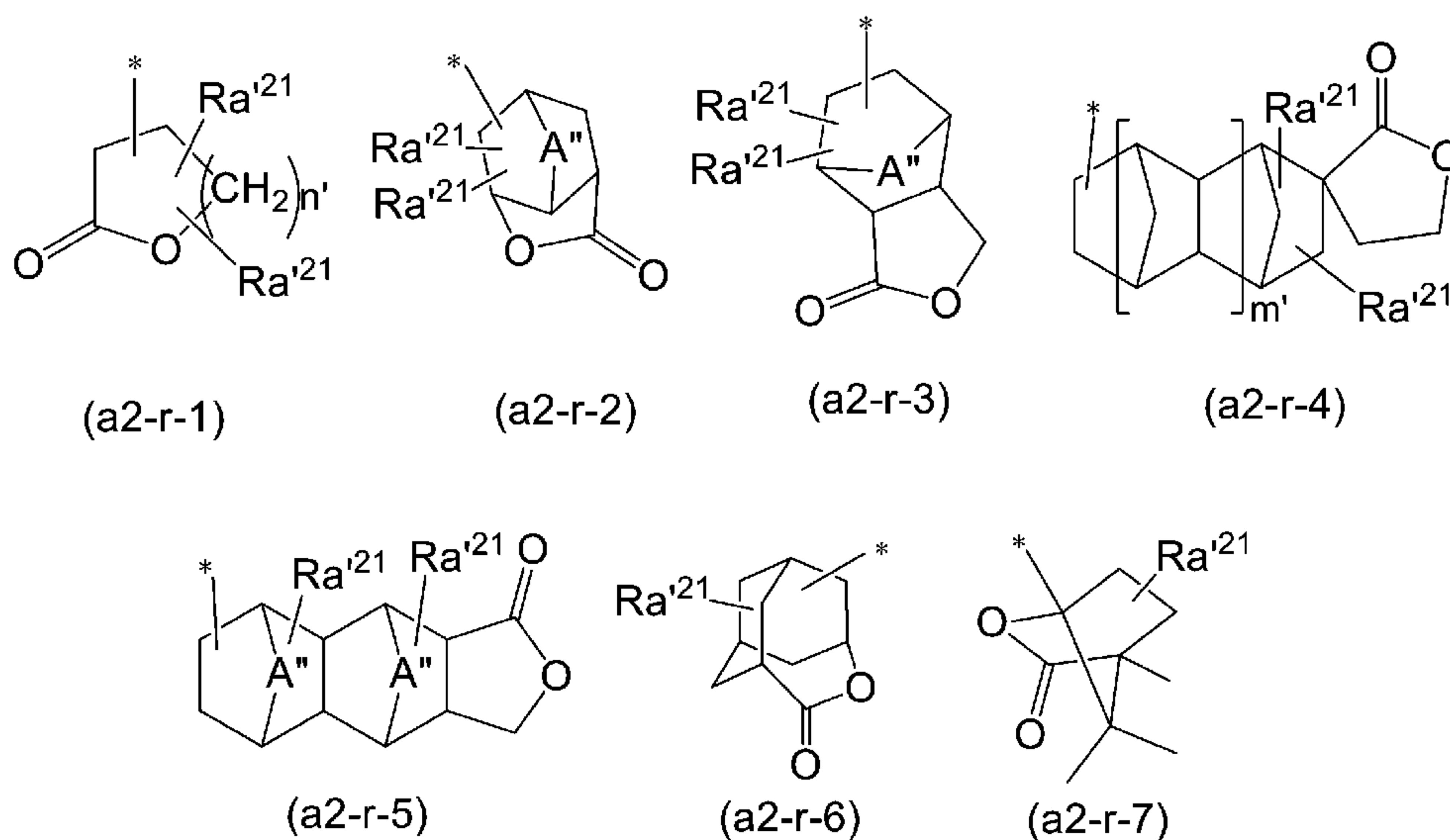
(A 1) 成分は、ラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基又はカーボネート含有環式基を含む構成単位 (a 2) (但し、構成単位 (a 0) に該当するものを除く) を有するものでもよい。

構成単位 (a 2) のラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基又はカーボネート含有環式基は、(A 1) 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 (a 2) 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。

[0155] 構成単位 (a 2) 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 (a 2 - r - 1) ～ (a 2 - r - 7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

[0156]

[化37]



[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、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 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。]

[0157] 前記一般式（a2-r-1）～（a2-r-7）中、 Ra'^{21} におけるアルキル基としては、炭素数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。

Ra'^{21} におけるアルコキシ基としては、炭素数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 Ra'^{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。

[0158] $R a' ^{21}$ 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、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 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、炭素数 1 ～ 10 であることが好ましく、炭素数 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、炭素数 3 ～ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ～ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ～ 10 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 $(a2 - r - 1) \sim (a2 - r - 7)$ でそれぞれ表される基と同様のものが挙げられる。

R'' におけるカーボネート含有環式基としては、後述のカーボネート含有環式基と同様であり、具体的には一般式 $(a \times 3 - r - 1) \sim (a \times 3 - r - 3)$ でそれぞれ表される基が挙げられる。

R'' における $-SO_2-$ 含有環式基としては、後述の $-SO_2-$ 含有環式基と同様であり、具体的には一般式 (a 5 - r - 1) ~ (a 5 - r - 4) でそれぞれ表される基が挙げられる。

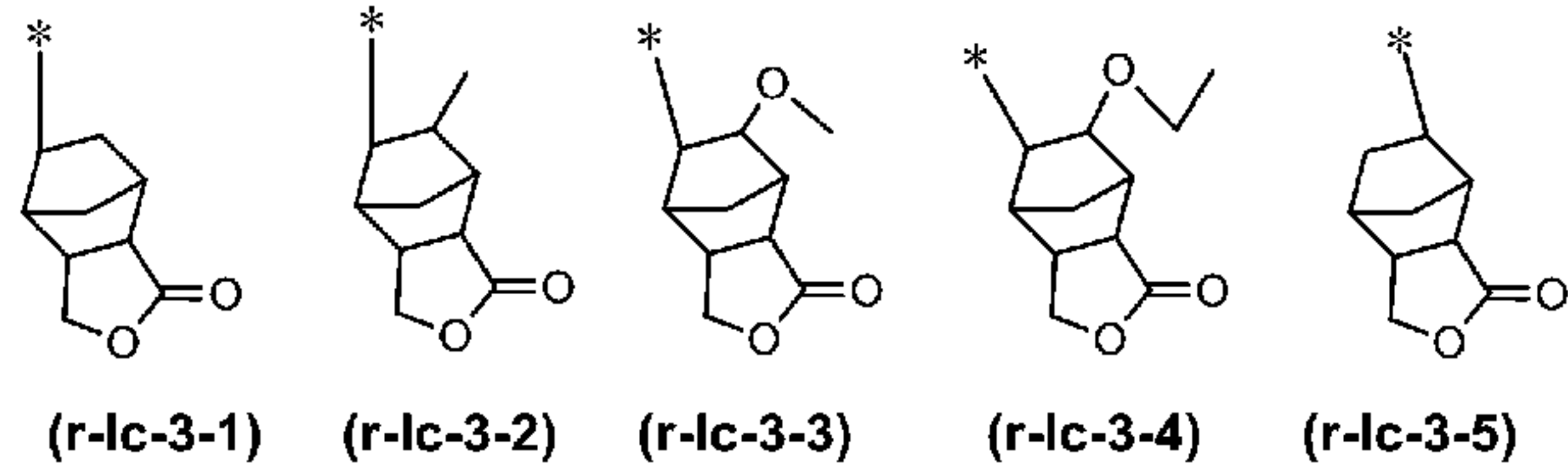
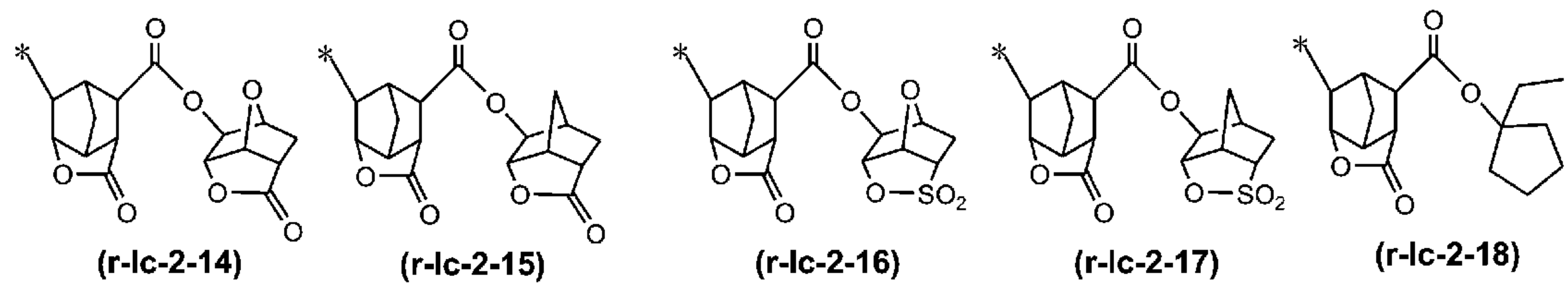
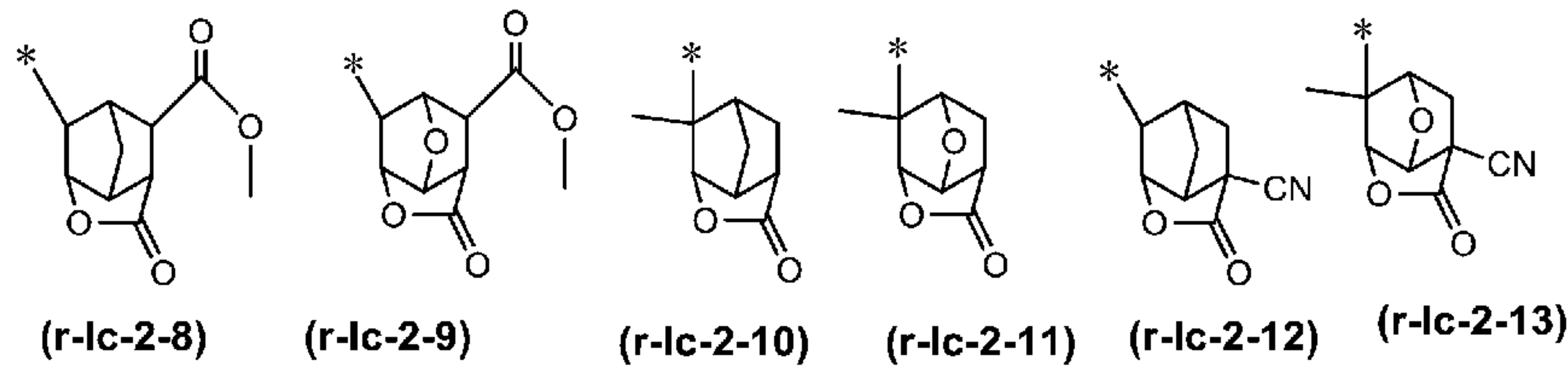
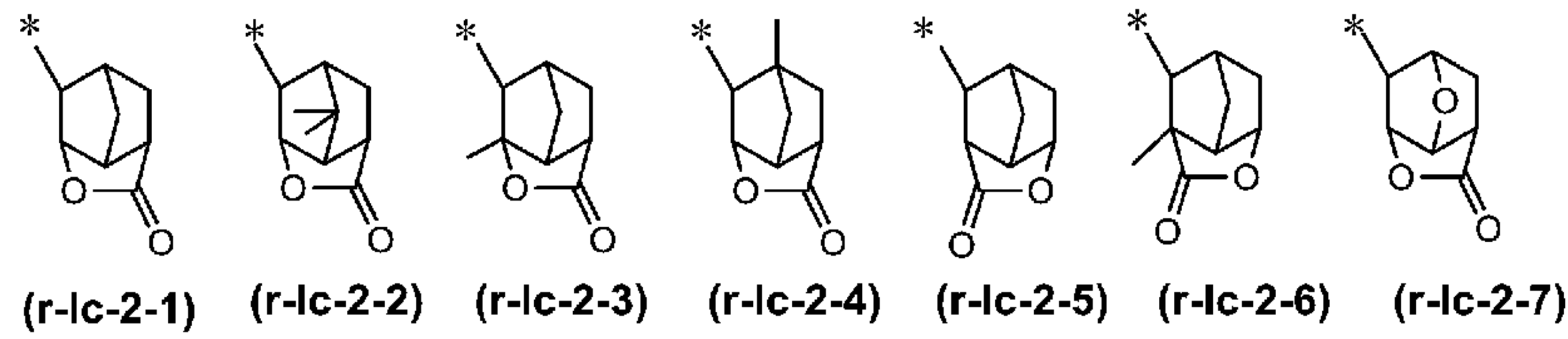
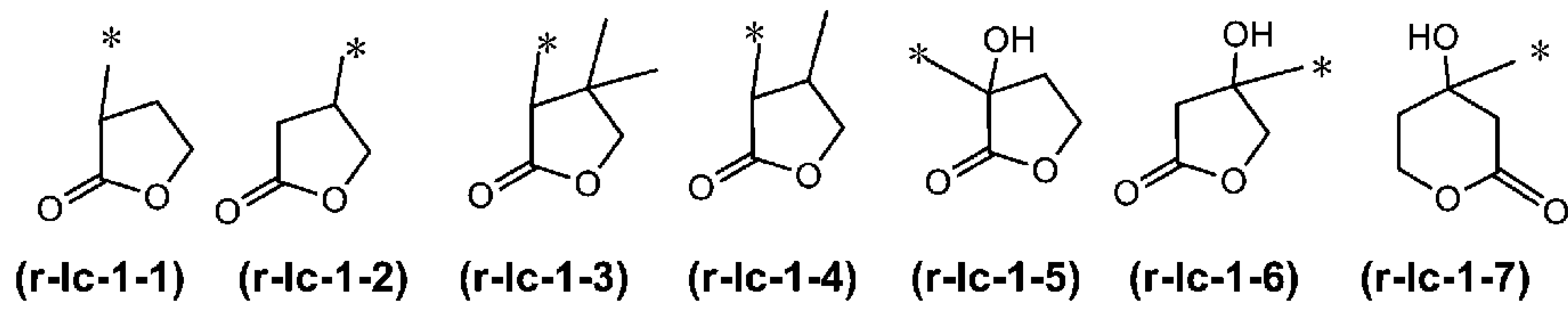
R a' ²¹ におけるヒドロキシアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 6 であるものが好ましく、具体的には、前記 R a' ²¹ におけるアルキル基の水素原子の少なくとも 1 つが水酸基で置換された基が挙げられる。

[0159] 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 $O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。A'' としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素数 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。

[0160] 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。

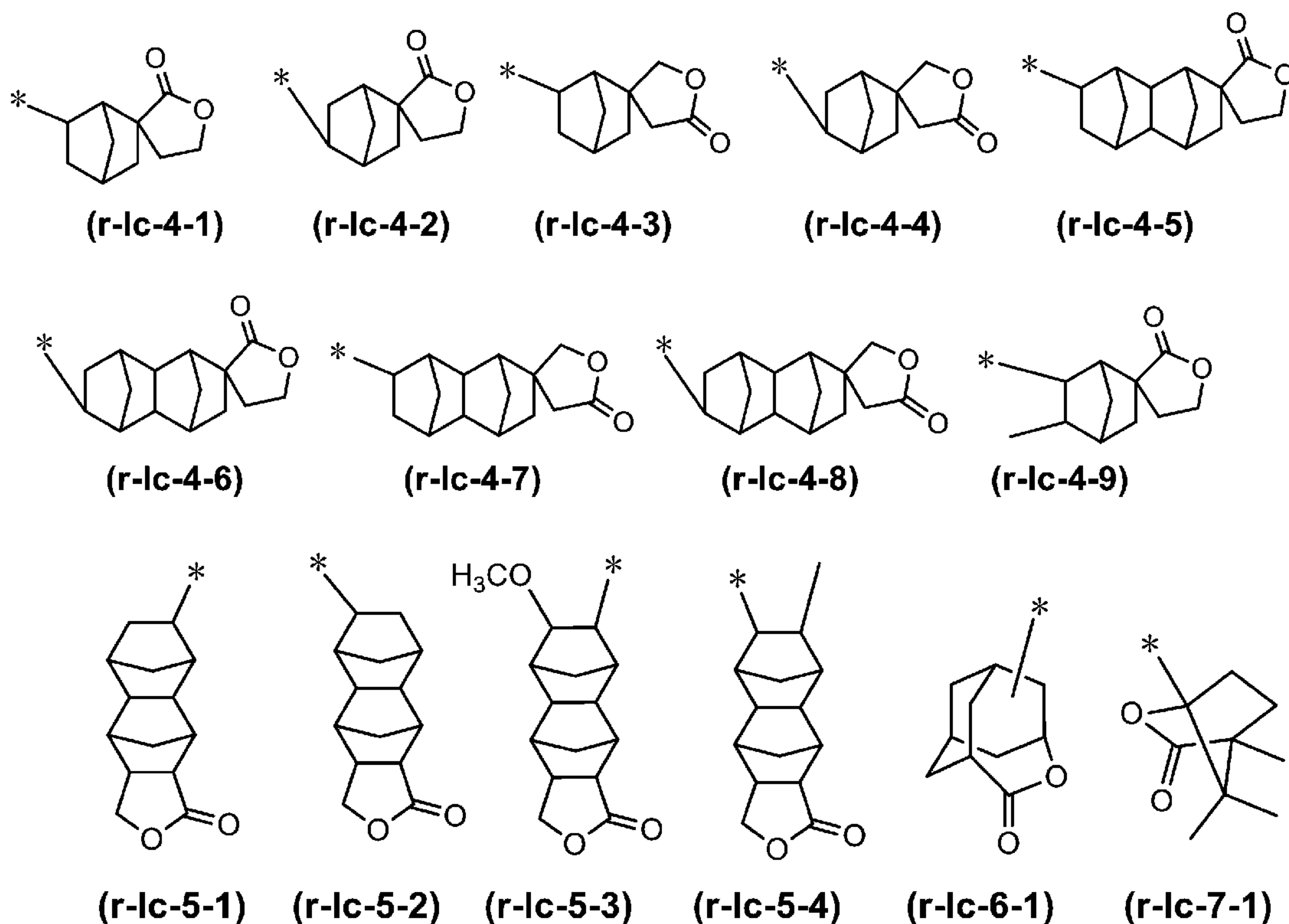
[0161]

[化38]



[0162]

[化39]



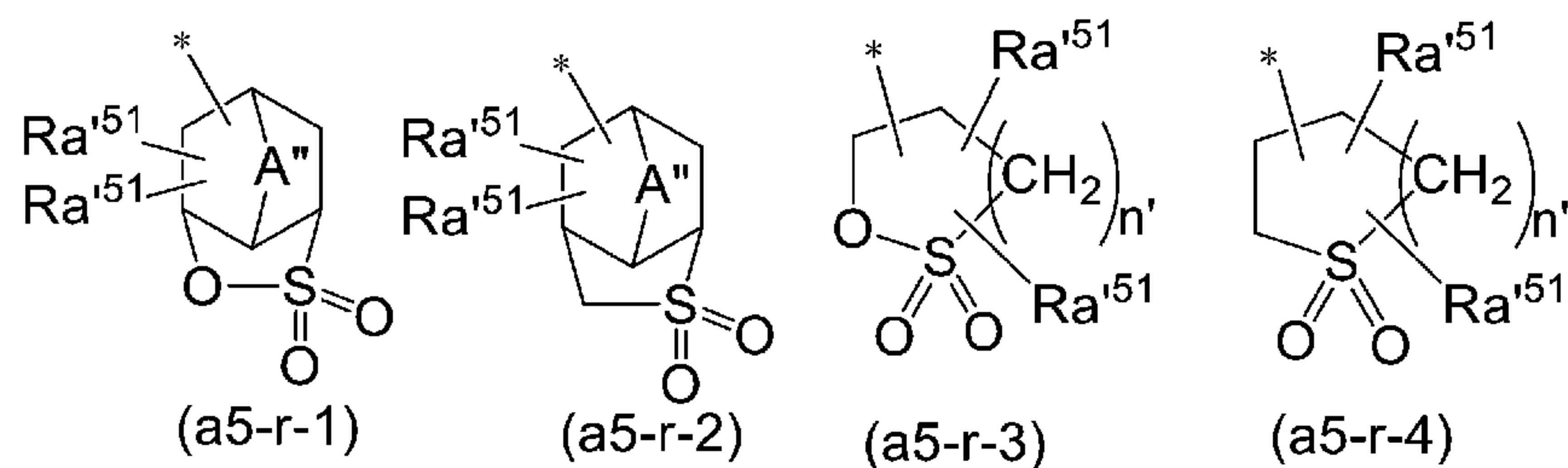
[0163] 「 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{SO}_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-\text{SO}_2-$ における硫黄原子（S）が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-\text{SO}_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、単環式基であってもよく多環式基であってもよい。

$-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-\text{O}-\text{SO}_2-$ を含む環式基、すなわち $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 中の $-\text{O}-\text{S}-$ が環骨格の一部を形成するスルトン（sultone）環を含有する環式基であることが好ましい。

$-\text{SO}_2-$ 含有環式基として、より具体的には、下記一般式（a5-r-1）～（a5-r-4）でそれぞれ表される基が挙げられる。

[0164]

[化40]



[式中、 Ra'^{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、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数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。]

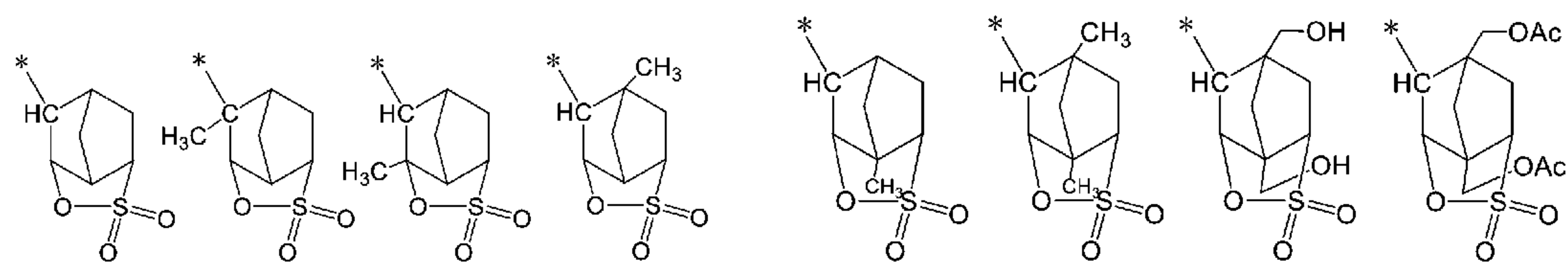
[0165] 前記一般式(a5-r-1)～(a5-r-2)中、 A'' は、前記一般式(a2-r-2)、(a2-r-3)、(a2-r-5)中の A'' と同様である。

Ra'^{51} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)中の Ra'^{21} についての説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

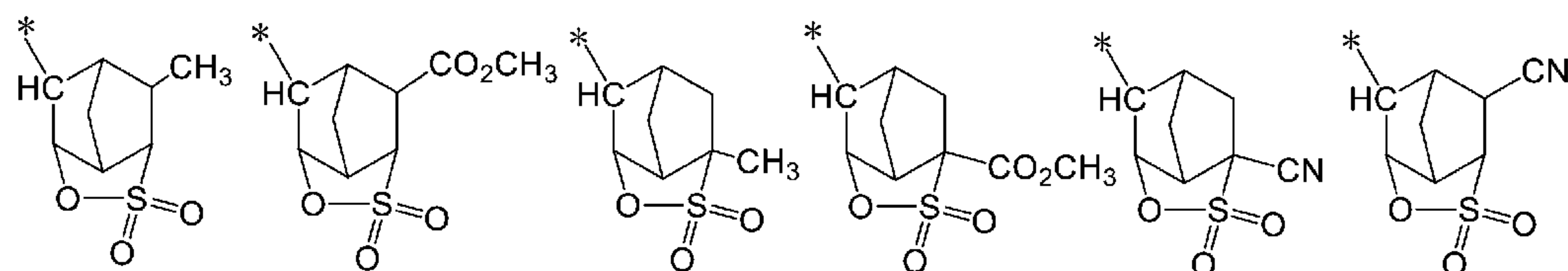
下記に一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。式中の「Ac」は、アセチル基を示す。

[0166]

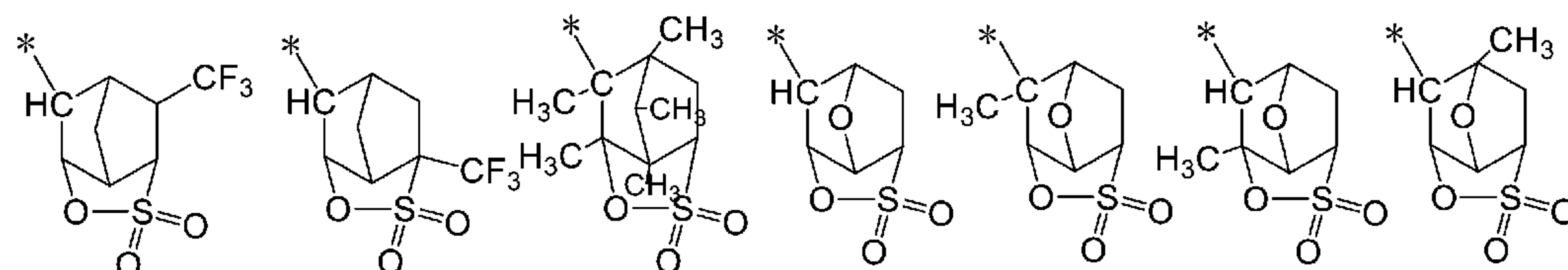
[化41]



(r-sl-1-1) (r-sl-1-2) (r-sl-1-3) (r-sl-1-4) (r-sl-1-5) (r-sl-1-6) (r-sl-1-7) (r-sl-1-8)

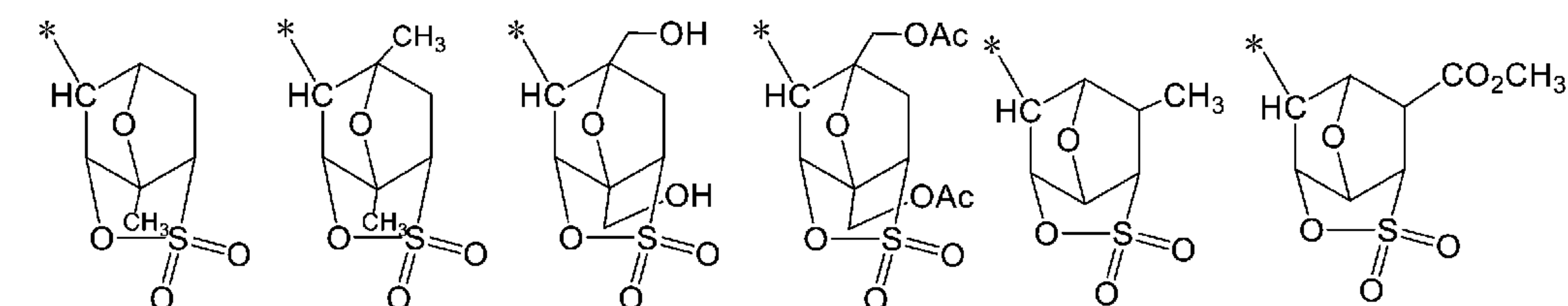


(r-sl-1-9) (r-sl-1-10) (r-sl-1-11) (r-sl-1-12) (r-sl-1-13) (r-sl-1-14)

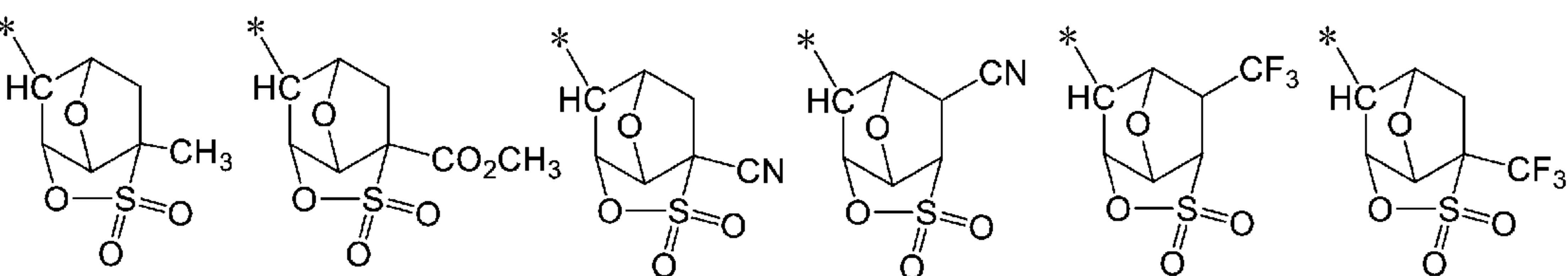


(r-sl-1-15) (r-sl-1-16) (r-sl-1-17) (r-sl-1-18) (r-sl-1-19) (r-sl-1-20) (r-sl-1-21)

[0167] [化42]



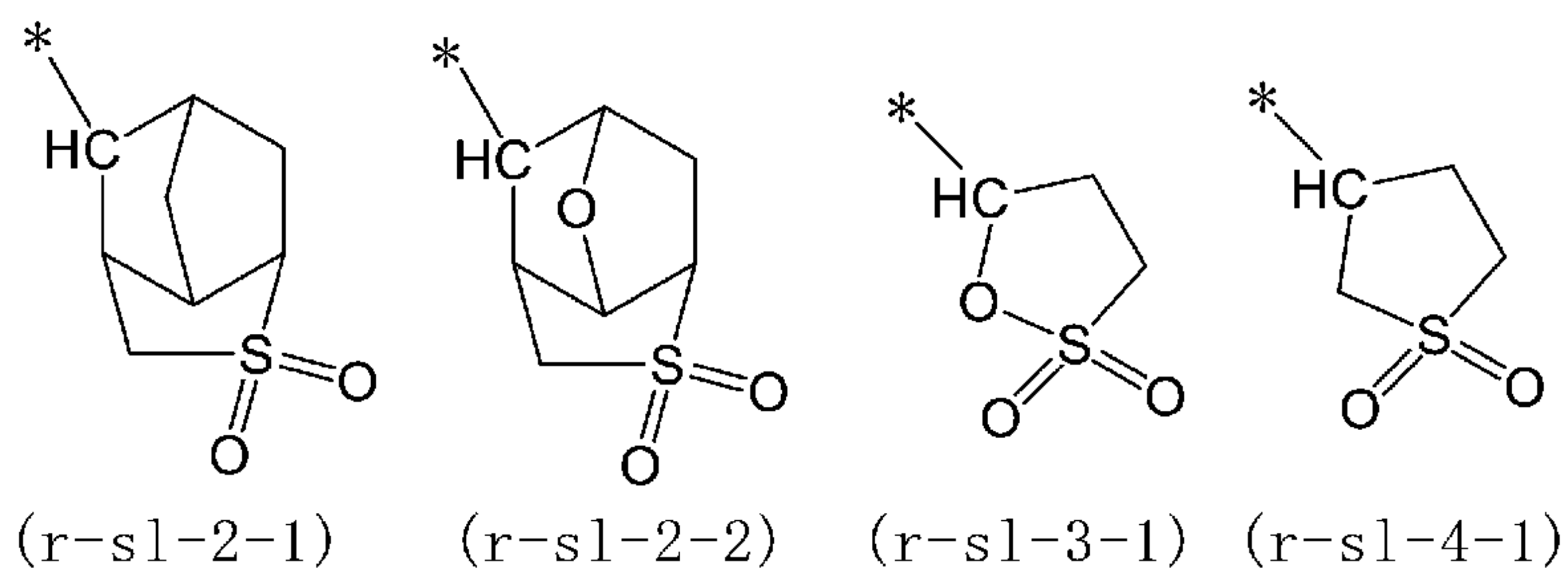
(r-sl-1-22) (r-sl-1-23) (r-sl-1-24) (r-sl-1-25) (r-sl-1-26) (r-sl-1-27)



(r-sl-1-28) (r-sl-1-29) (r-sl-1-30) (r-sl-1-31) (r-sl-1-32) (r-sl-1-33)

[0168]

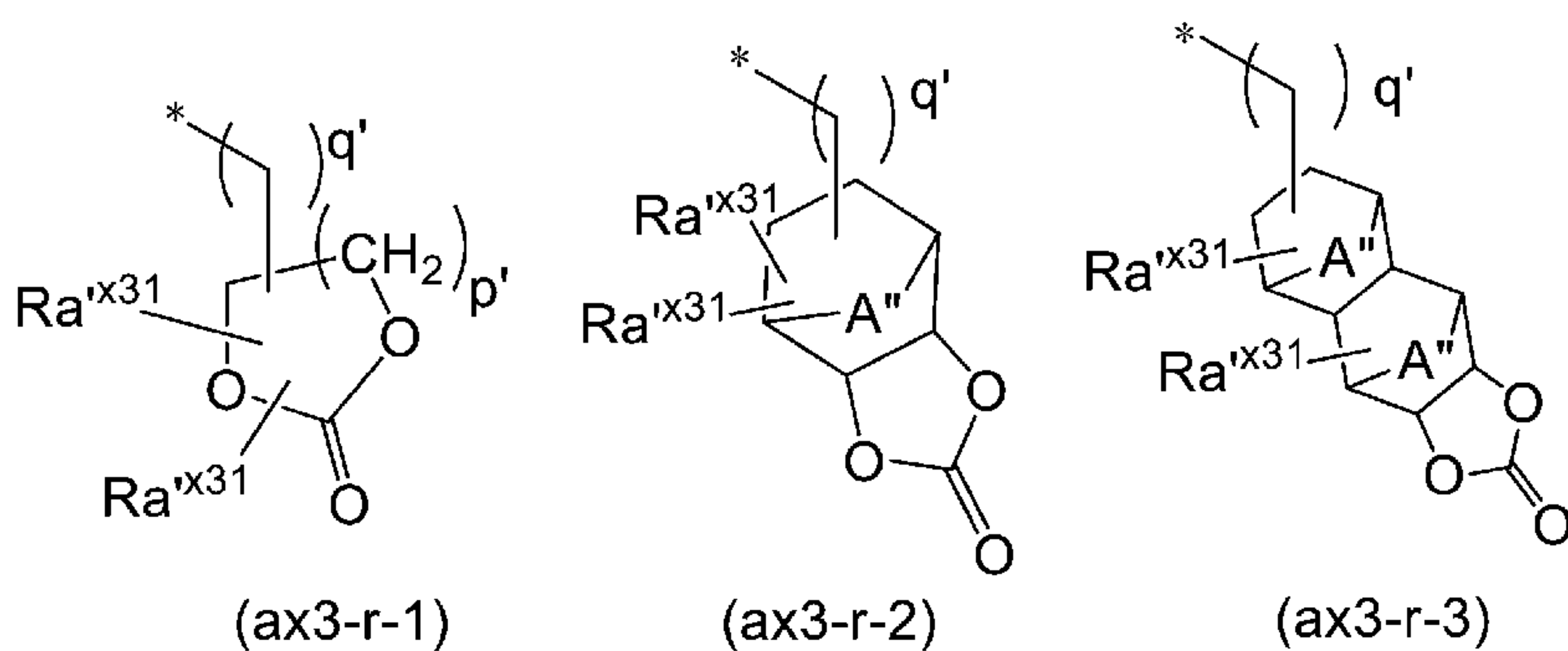
[化43]



[0169] 「カーボネート含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ を含む環（カーボネート環）を含有する環式基を示す。カーボネート環をひとつ目の環として数え、カーボネート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。カーボネート含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

カーボネート環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 $(a \times 3 - r - 1) \sim (a \times 3 - r - 3)$ でそれぞれ表される基が挙げられる。

[0170] [化44]



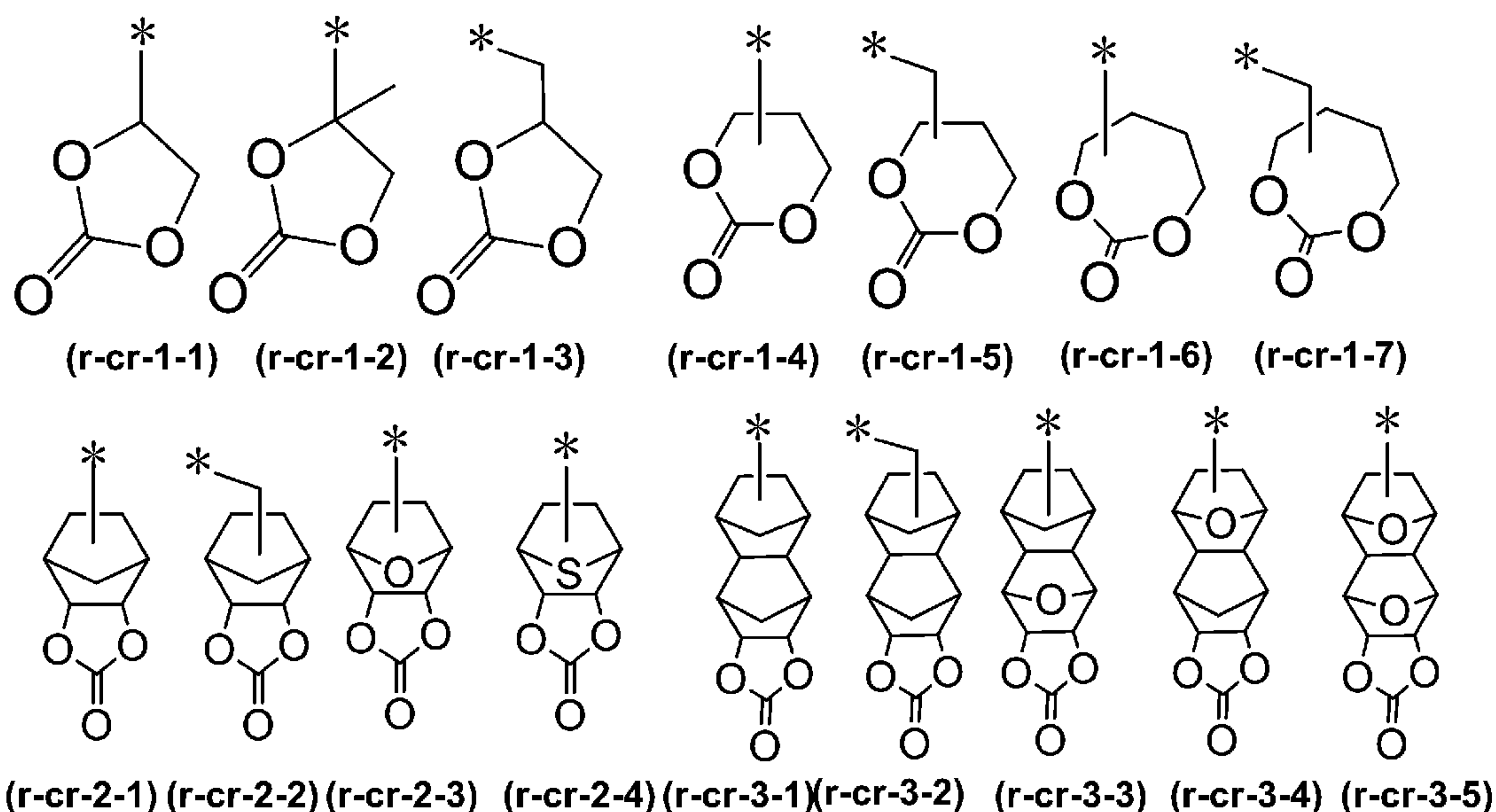
[式中、 $\text{Ra}' \times 31$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-\text{SO}_2-$ 含有環式基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数 1～5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 p' は 0～3 の整数であり、 q' は 0 または 1 である。]

[0171] 前記一般式 $(a \times 3 - r - 2) \sim (a \times 3 - r - 3)$ 中、 A'' は、前記一般式 $(a \times 2 - r - 2)$ 、 $(a \times 2 - r - 3)$ 、 $(a \times 2 - r - 5)$ 中の A'' と同様である。

$R a'^{31}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式 $(a \times 2 - r - 1) \sim (a \times 2 - r - 7)$ 中の $R a'^{21}$ についての説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

下記に一般式 $(a \times 3 - r - 1) \sim (a \times 3 - r - 3)$ でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。

[0172] [化45]

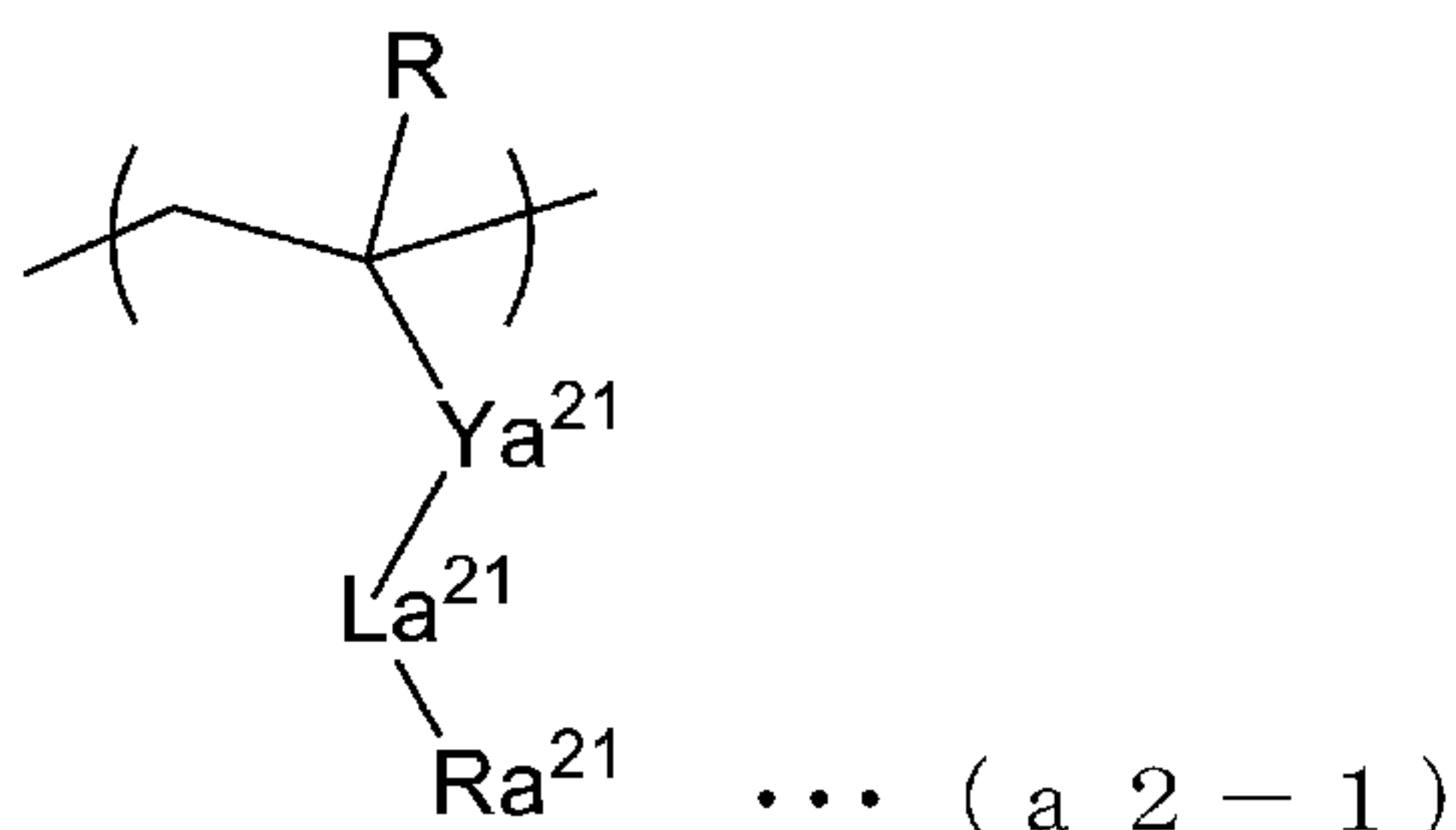


[0173] 構成単位 $(a \times 2)$ としては、なかでも、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

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

[0174]

[化46]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数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－、－COO－、－CON(R')－、－OCO－、－CONHCO－又は－CONHCS－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－CO－にはならない。R a²¹はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は－SO₂－含有環式基である。]

[0175] 前記式(a 2－1)中のRは、前記一般式(a 0－1)中のRと同様である。前記式(a 2－1)中のRとしては、前記一般式(a 0－1)中のRで挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

[0176] 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、前記一般式(a 0－1)中のV a⁰¹で挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0177] 中でも、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。

[0178] 前記式(a 2－1)中、R a²¹はラクトン含有環式基、－SO₂－含有環式基またはカーボネート含有環式基である。

R a²¹におけるラクトン含有環式基、－SO₂－含有環式基、カーボネート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、一般式 $(a5-r-1) \sim (a5-r-4)$ でそれぞれ表される基、一般式 $(ax3-r-1) \sim (ax3-r-3)$ でそれぞれ表される基が好適に挙げられる。

中でも、ラクトン含有環式基または $-SO_2-$ 含有環式基が好ましく、前記一般式 $(a2-r-1)$ 、 $(a2-r-2)$ 、 $(a2-r-6)$ または $(a5-r-1)$ でそれぞれ表される基がより好ましい。具体的には、前記化学式 $(r-lc-1-1) \sim (r-lc-1-7)$ 、 $(r-lc-2-1) \sim (r-lc-2-18)$ 、 $(r-lc-6-1)$ 、 $(r-sl-1-1)$ 、 $(r-sl-1-18)$ でそれぞれ表される、いずれかの基がより好ましい。

[0179] (A1) 成分が有する構成単位 (a2) は、1種でもよく2種以上でもよい。

(A1) 成分が構成単位 (a2) を有する場合、構成単位 (a2) の割合は、当該 (A1) 成分を構成する全構成単位の合計 (100モル%) に対して、5～50モル%であることが好ましく、10～40モル%であることがより好ましく、15～35モル%であることがさらに好ましく、20～30モル%が特に好ましい。

構成単位 (a2) 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 (a2) 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。

[0180] 構成単位 (a3) について：

(A1) 成分は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位 (a3) (但し、構成単位 (a1) 又は構成単位 (a2) に該当するものを除く) を有してもよい。(A1) 成分が構成単位 (a3) を有することにより、(A) 成分の親水性が高まり、解像性の向上に寄与する。また、酸拡散長を適切に調整することができる。

[0181] 極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、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等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、環状の脂肪族炭化水素基（環式基）が挙げられる。該環式基としては、単環式基でも多環式基でもよく、例えば ArF エキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

[0182] 該環式基が単環式基である場合、炭素数は 3 ～ 10 であることがより好ましい。その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、または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を含有する脂肪族単環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該単環式基としては、モノシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基を例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどのモノシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの単環式基の中でも、シクロペンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、シクロヘキサンから 2 個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

[0183] 該環式基が多環式基である場合、該多環式基の炭素数は 7 ～ 30 であることがより好ましい。その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、または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を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。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などのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから 2 個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから 2 個以上の水素原

子を除いた基が工業上好ましい。

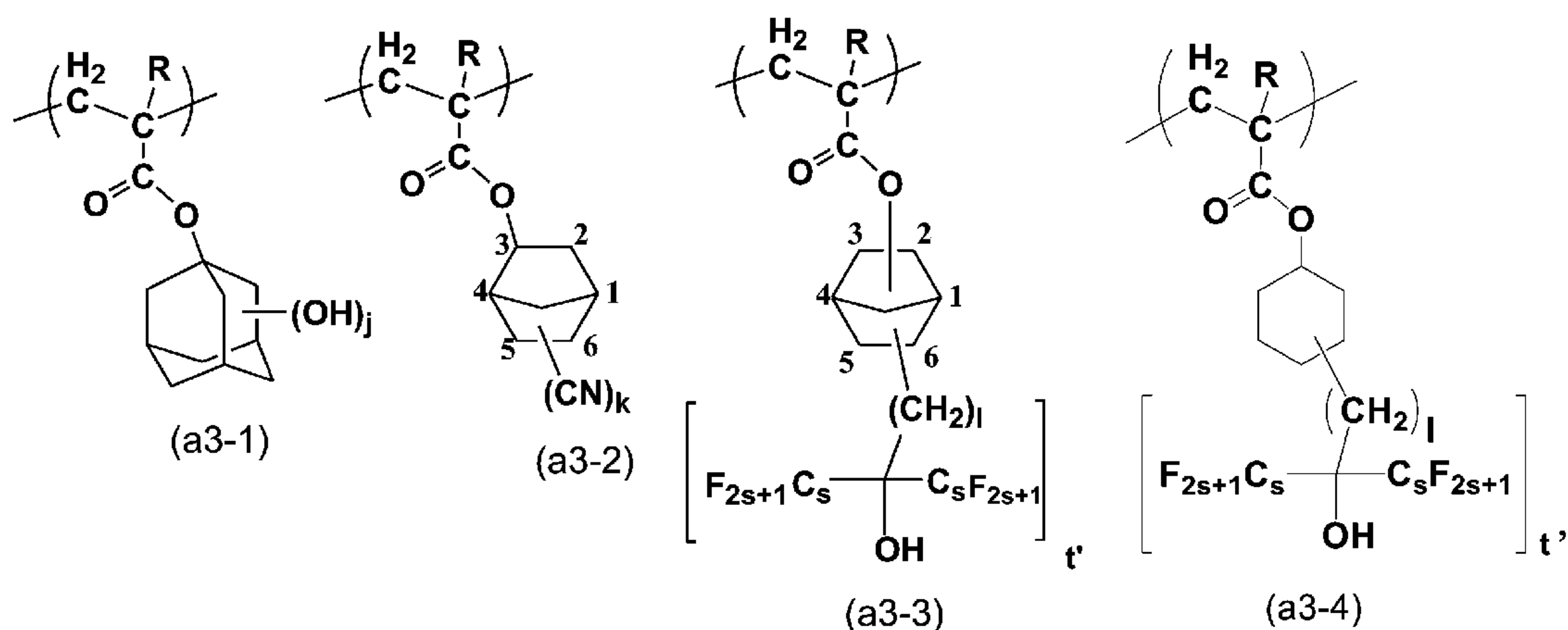
[0184] 構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むものであれば特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

構成単位 (a 3) 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であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましい。

また、構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における該炭化水素基が多環式基のときは、下記の式 (a 3-1) で表される構成単位、式 (a 3-2) で表される構成単位、式 (a 3-3) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられ；単環式基のときは、式 (a 3-4) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

[0185] [化47]



[式中、Rは前記と同じであり、jは1~3の整数であり、kは1~3の整数であり、t'は1~3の整数であり、lは0~5の整数であり、sは1~3の整数である。]

[0186] 式 (a 3-1) 中、jは、1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合、水酸基が、アダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合、水酸基が、アダマンチル基

の3位に結合しているものが好ましい。jは1であることが好ましく、水酸基が、アダマンチル基の3位に結合しているものが特に好ましい。

[0187] 式(a 3-2)中、kは1であることが好ましい。シアノ基は、ノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

[0188] 式(a 3-3)中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらは、アクリル酸のカルボキシ基の末端に、2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールは、ノルボルニル基の5又は6位に結合していることが好ましい。

[0189] 式(a 3-4)中、t'は1又は2であることが好ましい。lは0又は1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールは、シクロヘキシル基の3又は5位に結合していることが好ましい。

[0190] (A 1)成分が有する構成単位(a 3)は、1種でも2種以上でもよい。

(A 1)成分が構成単位(a 3)を有する場合、構成単位(a 3)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1~30モル%であることが好ましく、2~25モル%がより好ましく、5~20モル%がさらに好ましい。

構成単位(a 3)の割合を好ましい下限値以上とすることにより、前述した効果によって、構成単位(a 3)を含有させることによる効果が十分に得られ、好ましい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。

[0191] 構成単位(a 4)について：

(A 1)成分は、酸非解離性の脂肪族環式基を含む構成単位(a 4)を有してもよい。

(A 1)成分が構成単位(a 4)を有することにより、形成されるレジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。また、(A)成分の疎水性が高まる。疎水性の向上は、特に溶剤現像プロセスの場合に、解像性、レジ

ストパターン形状等の向上に寄与する。

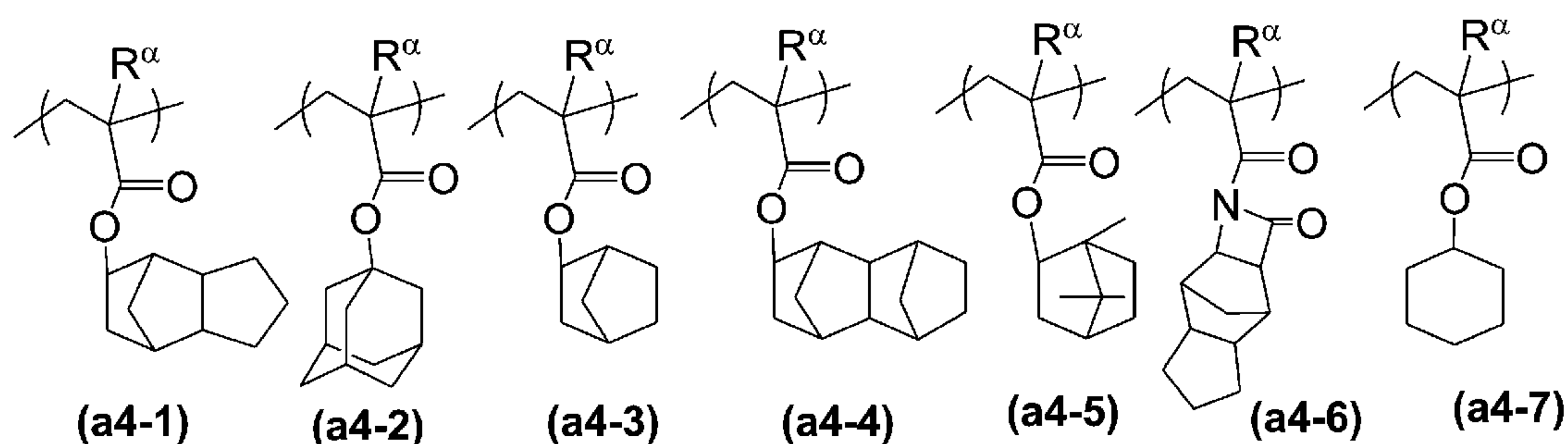
構成単位（a 4）における「酸非解離性環式基」は、露光により当該レジスト組成物中に酸が発生した際（例えば、露光により酸が発生する構成単位又は（B）成分から酸が発生した際）に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る環式基である。

[0192] 構成単位（a 4）としては、例えば酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、A r F エキシマレーザー用、K r F エキシマレーザー用（好ましくはA r F エキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

該環式基は、工業上入手し易いなどの点から、特にトリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの多環式基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有してもよい。

構成単位（a 4）として、具体的には、下記一般式（a 4-1）～（a 4-7）でそれぞれ表される構成単位を例示することができる。

[0193] [化48]



[式中、 R^α は前記と同じである。]

[0194] （A 1）成分が有する構成単位（a 4）は、1種でも2種以上でもよい。

（A 1）成分が構成単位（a 4）を有する場合、構成単位（a 4）の割合は、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、1～40モル%であることが好ましく、5～20モル%であることがより

好ましい。

構成単位 (a 4) の割合を、好ましい下限値以上とすることにより、構成単位 (a 4) を含有させることによる効果が十分に得られ、一方、好ましい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。

[0195] 構成単位 (s t) について：

構成単位 (s t) は、スチレン又はスチレン誘導体から誘導される構成単位である。「スチレンから誘導される構成単位」とは、スチレンの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。「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン誘導体の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（但し、構成単位 (a 1 0) に該当するものを除く）。

[0196] 「スチレン誘導体」とは、スチレンの少なくとも一部の水素原子が置換基で置換された化合物を意味する。スチレン誘導体としては、例えば、スチレンの α 位の水素原子が置換基で置換されたもの、スチレンのベンゼン環の 1 個以上の水素原子が置換基で置換されたもの、スチレンの α 位の水素原子及びベンゼン環の 1 個以上の水素原子が置換基で置換されたもの等が挙げられる。

[0197] スチレンの α 位の水素原子を置換する置換基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

前記炭素数 1 ～ 5 のアルキル基としては、炭素数 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。

前記炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数 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。

スチレンの α 位の水素原子を置換する置換基としては、炭素数 1 ～ 5 のア

ルキル基又は炭素数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 3 のフッ素化アルキル基がより好ましく、工業上の入手の容易さから、メチル基がさらに好ましい。

[0198] スチレンのベンゼン環の水素原子を置換する置換基としては、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。

スチレンのベンゼン環の水素原子を置換する置換基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0199] 構成単位 (s t) としては、スチレンから誘導される構成単位、又はスチレンの α 位の水素原子が炭素数 1 ～ 5 のアルキル基若しくは炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基で置換されたスチレン誘導体から誘導される構成単位が好ましく、スチレンから誘導される構成単位、又はスチレンの α 位の水素原子がメチル基で置換されたスチレン誘導体から誘導される構成単位がより好ましく、スチレンから誘導される構成単位がさらに好ましい。

[0200] (A 1) 成分が有する構成単位 (s t) は、1 種でも 2 種以上でもよい。

(A 1) 成分が構成単位 (s t) を有する場合、構成単位 (s t) の割合は、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 ～ 30 モル % であることが好ましく、 3 ～ 20 モル % であることがより好ましい。

[0201] レジスト組成物が含有する (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。

本実施形態のレジスト組成物において、 (A 1) 成分は、構成単位 (a 0) の繰り返し構造を有する高分子化合物が挙げられる。

好ましい (A 1) 成分としては、構成単位 (a 0) とその他構成単位との繰り返し構造を有する高分子化合物が挙げられる。(A 1) 成分としては、例えば、構成単位 (a 0) と構成単位 (a 1) との繰り返し構造を有する高分子化合物等が挙げられる。

上記 2 つの各構成単位の組み合わせに加えて、さらに 3 つ目又は 3 つ以上の構成単位として、上記で説明した構成単位を適宜所望の効果に合わせて組み合わせてもよい。例えば、(A 1) 成分としては、構成単位 (a 0) と構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) との繰り返し構造を有する高分子化合物；及び構成単位 (a 0) と構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) との繰り返し構造を有する高分子化合物等が挙げられる。

[0202] 中でも、(A 1) 成分としては、構成単位 (a 0) と構成単位 (a 1) との繰り返し構造を有する高分子化合物が好ましい。

この場合、該高分子化合物における構成単位 (a 0) と構成単位 (a 1) とのモル比 (構成単位 (a 0) : 構成単位 (a 1)) は、 2 : 8 ～ 8 : 2 であることが好ましく、 3 : 7 ～ 7 : 3 であることがより好ましく、 4 : 6 ～ 6 : 4 であることがさらに好ましい。

[0203] 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) を誘導するモノマーと、必要に応じて構成単位 (a 0) 以外の構成単位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、 $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 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 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 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。

[0204] (A1) 成分の重量平均分子量 (Mw) (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、1000～50000が好ましく、2000～30000がより好ましく、3000～20000がさらに好ましい。

(A1) 成分のMw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。

(A1) 成分の分散度 (Mw/Mn) 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、Mnは数平均分子量を示す。

[0205] ・ (A2) 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 (A1) 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「(A2) 成分」という。）を併用してもよい。

(A2) 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ればよい。

(A2) 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。

[0206] (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、並びにディフェクト、解像性、及びラフネス改善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る。

[0207] 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。

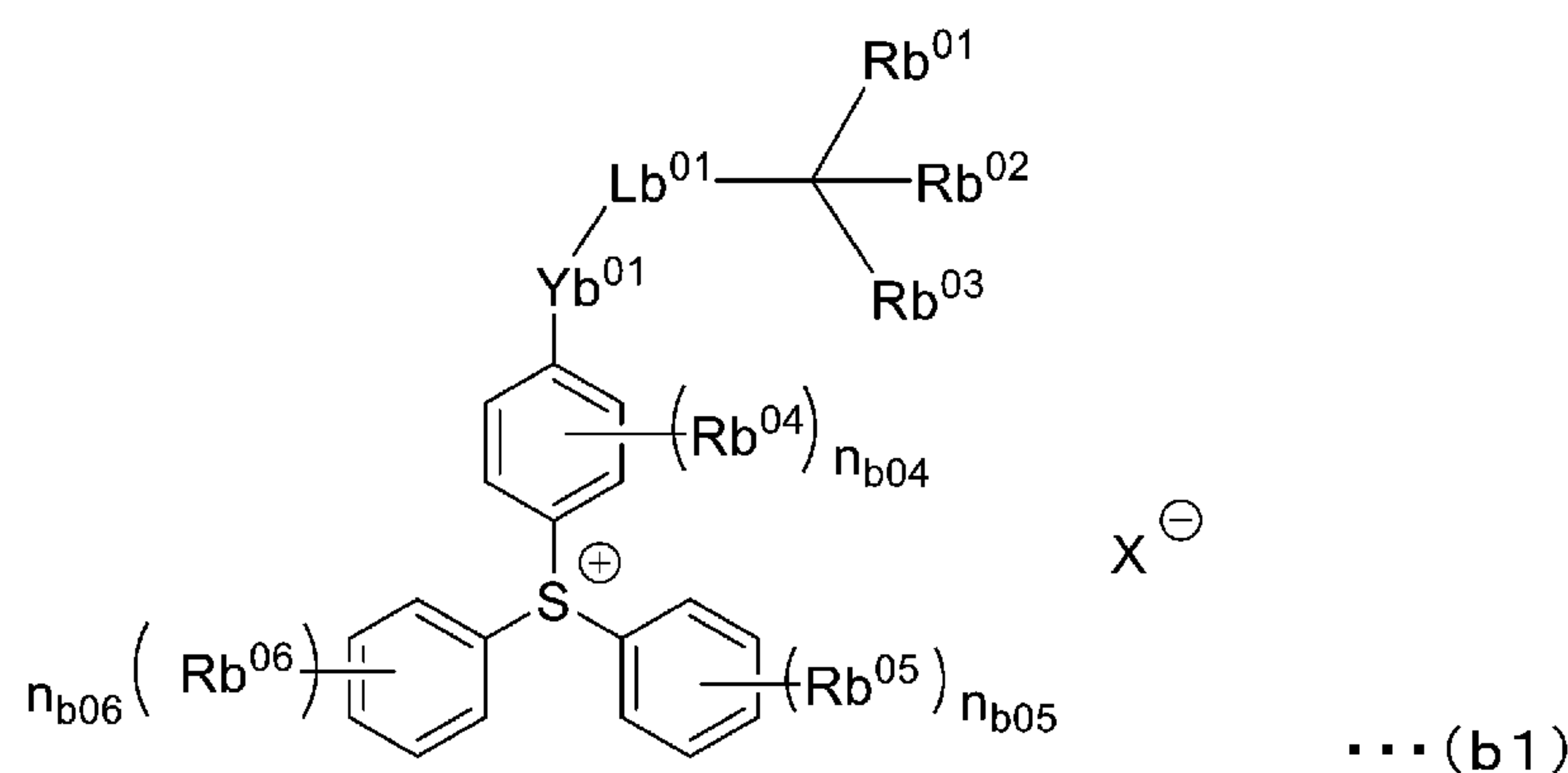
[0208] <酸発生剤成分 (B)>

本実施形態のレジスト組成物は、(A) 成分に加えて、さらに、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) ((B) 成分) を含有する。本実施形態において、(B) 成分は、下記一般式 (b 1) で表される化合物 (B 1) (以下、「(B 1) 成分」という場合がある。) を含む。

[0209] ・ (B 1) 成分について

(B 1) 成分は、下記一般式 (b 1) で表される化合物である。(B 1) 成分は、上述の構成単位 (a 0) を有する (A 1) 成分とともに用いることにより、感度及びディフェクト改善等のリソグラフィー特性を向上させることができる。

[0210] [化49]



[式中、Y b⁰¹は、2価の連結基又は単結合を表す。L b⁰¹は、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-O-又は-O-C(=O)-L b⁰¹¹-を

表し、 Lb^{011} は炭素数1～3のアルキレン基を表す。 $Rb^{01} \sim Rb^{03}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を表し、 $Rb^{01} \sim Rb^{03}$ の2つ以上が互いに結合して環構造を形成してもよい。 $Rb^{04} \sim Rb^{06}$ は、それぞれ独立に、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、又はニトロ基を表す。 n_{b04} は、0～4の整数を表し、 $n_{b05} \sim n_{b06}$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。 X^- は対アニオンを表す。
]

[0211] {カチオン部}

前記式(b1)中、 Yb^{01} は、2価の連結基又は単結合を表す。 Yb^{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。 Yb^{01} における2価の連結基としては、前記一般式(a0-1)中の Va^{01} で挙げたものと同様のものが挙げられる。

中でも、 Yb^{01} における2価の連結基としては、酸素原子を含んでもよい炭化水素基が好ましい。前記炭化水素基としては、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましく、炭素数1～3がさらに好ましく、炭素数1又は2が特に好ましい。前記炭化水素基は、脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。

Yb^{01} としては、単結合、又はエーテル結合若しくはエステル結合を含んでもよい炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、単結合、エーテル結合若しくはエステル結合を含んでもよい炭素数1～3の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、単結合、 $-O-$ CH_2- 、 $-C(=O)-O-CH_2-$ 、又は $-O-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ がさらに好ましい。

[0212] 前記式(b1)中、 Lb^{01} は、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-$ 又は $-O-C(=O)-Lb^{011}-$ を表し、 Lb^{011} は炭素数1～3のアルキレン基を表す。 Lb^{011} は、エチレン基又はメチレン基が好ましく、

メチレン基がより好ましい。

$L^{b^{01}}$ としては、 $-C(=O)-O-$ 又は $-O-C(=O)-$ が好ましく、 $-C(=O)-O-$ がより好ましい。

[0213] 前記式 (b 1) 中、 $R^{b^{01}} \sim R^{b^{03}}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を表し、 $R^{b^{01}} \sim R^{b^{03}}$ の2つ以上が互いに結合して環構造を形成してもよい。 $R^{b^{01}} \sim R^{b^{03}}$ におけるアルキル基は、炭素数1～12が好ましく、炭素数2～10がより好ましい。 $R^{b^{01}} \sim R^{b^{03}}$ は、それらの炭素数の合計が、5以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましい。 $R^{b^{01}} \sim R^{b^{03}}$ におけるアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよい。

該直鎖状のアルキル基は、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましい。具体例としては、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、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。

該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数3～10が好ましく、炭素数3～6がより好ましい。具体例としては、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る。

該環状のアルキル基は、炭素数3～12が好ましく、炭素数3～10がより好ましい。具体例としては、該環状のアルキル基は、単環式でもよく、多環式でもよい。単環式アルキル基としては、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。多環式基アルキル基としては、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い。該ポリシクロアルカンとしては、炭素数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。

[0214] $R^{b^{01}} \sim R^{b^{03}}$ は、その2つ以上が互いに結合して環構造を形成してもよい。 $R^{b^{01}} \sim R^{b^{03}}$ の2つ以上が互いに結合して形成する環構造は、炭素数

3～20が好ましく、炭素数4～15がより好ましく、炭素数5～12がさらに好ましい。前記環構造としては、 $Rb^{01} \sim Rb^{03}$ における環状のアルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0215] $Rb^{01} \sim Rb^{03}$ は、その2つ以上が互いに結合して環構造を形成していることが好ましい。前記環構造は、炭素数5～20が好ましく、炭素数5～15がより好ましく、炭素数5～12がさらに好ましい。前記環構造の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基等が挙げられる。中でも、前記環構造としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はアダマンチル基が好ましい。

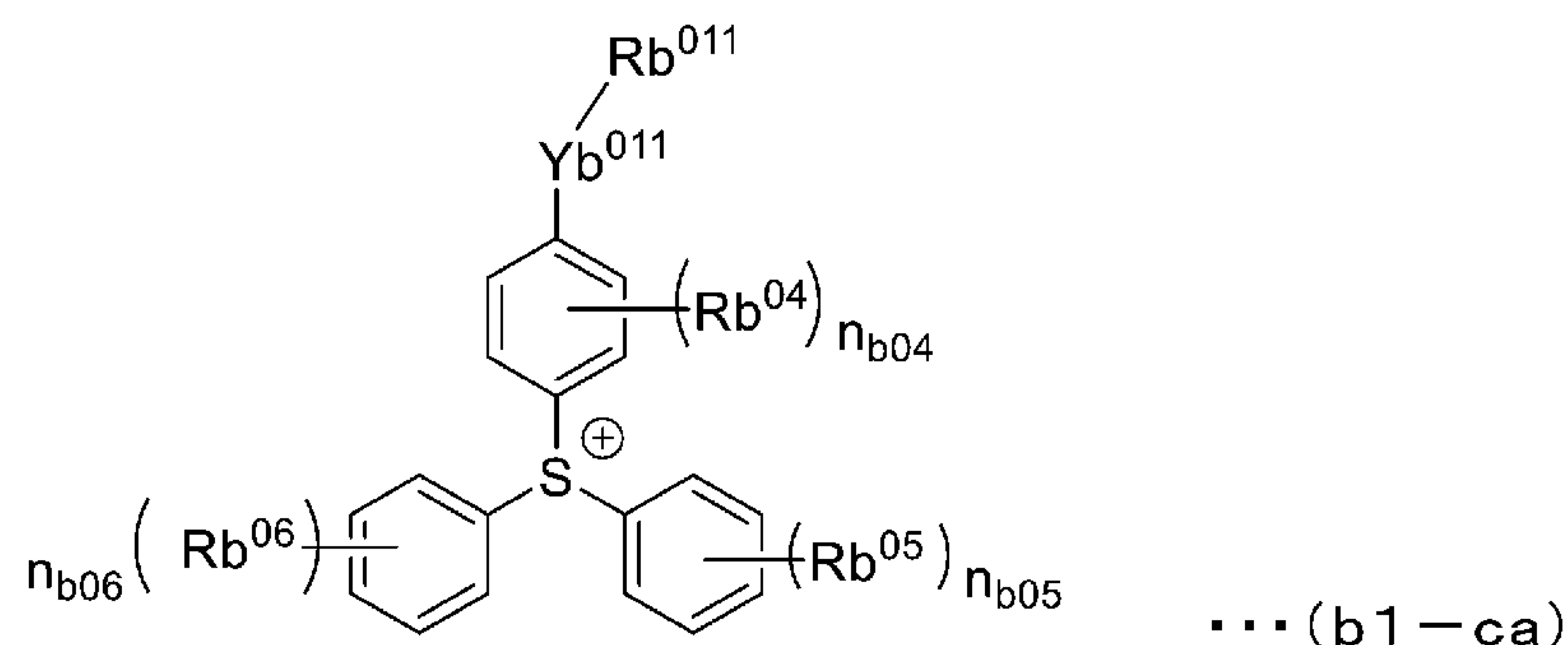
[0216] 前記式 (b1) 中、 $Rb^{04} \sim Rb^{06}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、又はニトロ基を表す。前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記ハロゲン化アルキル基は、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましく、炭素数1～3がさらに好ましく、炭素数1又は2が特に好ましい。前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記ハロゲン化アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよいが、直鎖状若しくは分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。前記ハロゲン原子、及びハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子は、フッ素原子が好ましい。

[0217] n_{b04} は、0～4の整数を表す。 n_{b04} は、0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましい。 $n_{b05} \sim n_{b06}$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。 $n_{b05} \sim n_{b06}$ は、0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましく、0又は1がさらに好ましい。

[0218] 前記式 (b1) で表される化合物のカチオン部は、下記一般式 (b1-c a) で表されるカチオンが好ましい。

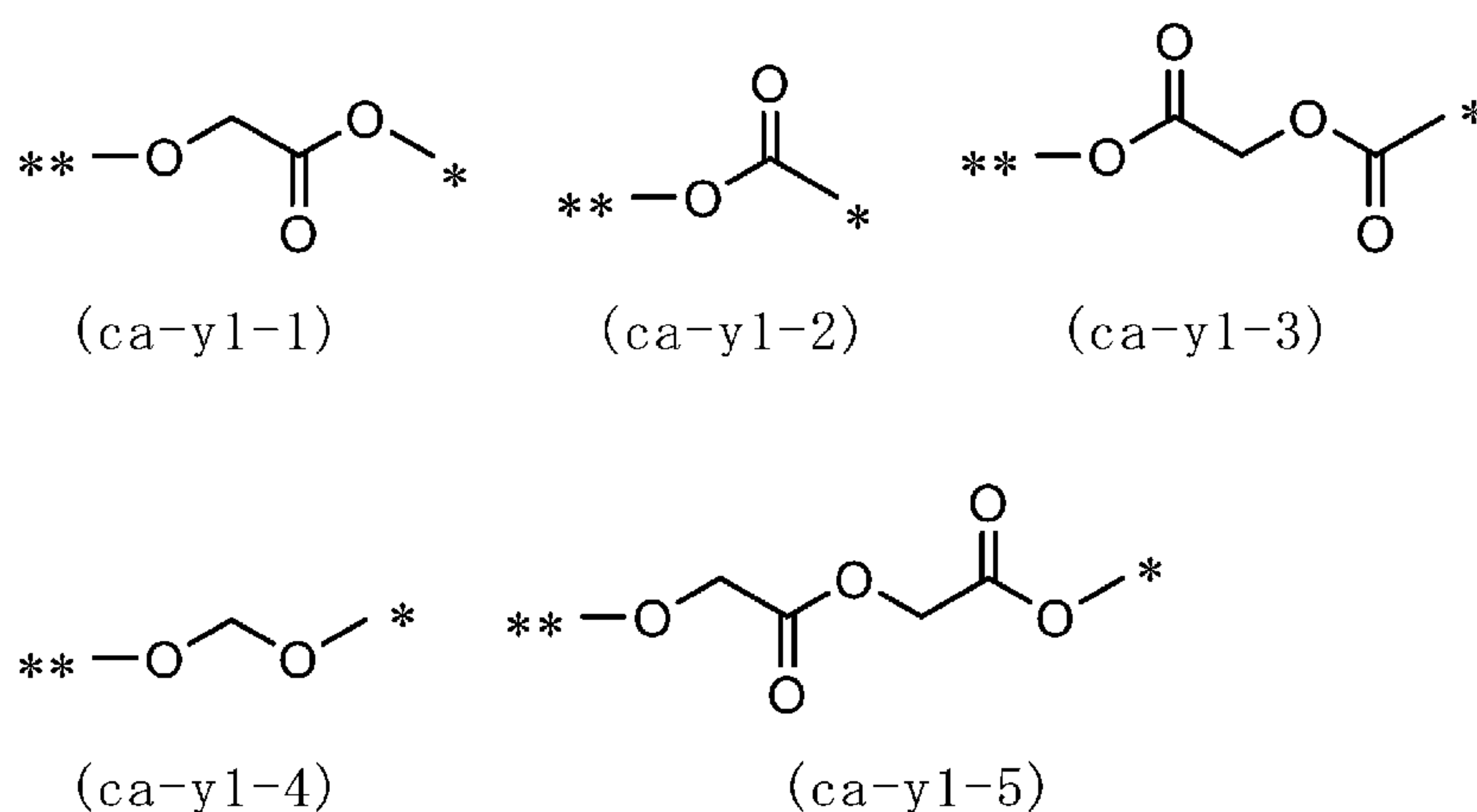
[0219]

[化50]



[式中、 Yb^{011} は、下記式 (ca-y1-1) ~ (ca-y1-5) のいずれかで表される2価の連結基を表す。 Rb^{011} は、置換基を有してもよい環状のアルキル基を表す。 $Rb^{04} \sim Rb^{06}$ 、及び n_{b04} は、前記一般式 (b1) と同様である。]

[0220] [化51]



[式中、*は、前記式 (b1-ca) 中のフェニル基の炭素原子に結合する結合手である。**は、前記式 (b1-ca) 中の Rb^{011} に結合する結合手である。]

[0221] 前記式 (b1-ca) 中の Yb^{011} は、式 (ca-y1-1) ~ (ca-y1-5) のいずれかで表される2価の連結基を表す。 Yb^{011} は、式 (ca-y1-1) 又は式 (ca-y1-2) で表される基が好ましい。

[0222] 前記式 (b1-ca) 中の Rb^{011} は、置換基を有してもよい環状のアルキル基を表す。前記環状のアルキル基は、炭素数5~20が好ましく、炭素数5~15がより好ましく、炭素数5~12がさらに好ましい。前記環状のア

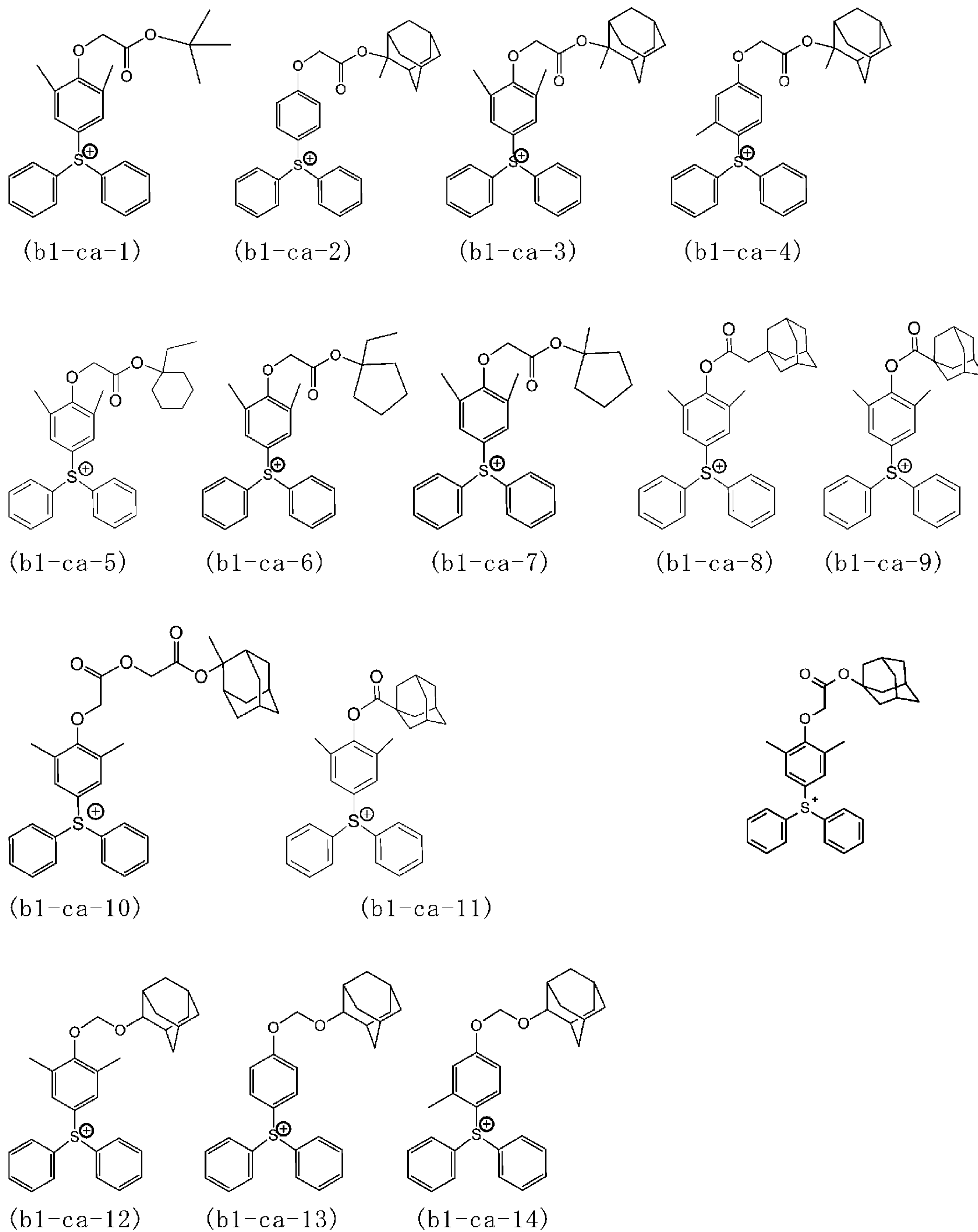
ルキル基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。前記環状のアルキル基の具体例としては、前記式 (b 1) 中の $R^{b01} \sim R^{b03}$ の 2 つ以上が互いに結合して形成する環構造として挙げた環状のアルキル基と同様のものが挙げられる。

前記 R^{b01} としての環状のアルキル基が有してもよい置換基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。前記置換基としての直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基は、炭素数 1 ～ 5 好ましく、炭素数 1 ～ 3 がより好ましく、炭素数 1 又は 2 がさらに好ましい。

[0223] 前記式 (b 1 - c a) で表される化合物のカチオン部の具体例を以下に示す。

[0224]

[化52]



[0225] 中でも、カチオン部としては、前記式 (b 1 - c a - 2) ~ (b 1 - c a - 1 4) のいずれかで表されるカチオンが好ましく、(b 1 - c a - 2) ~ (b 1 - c a - 1 1) のいずれかで表されるカチオンがより好ましい。

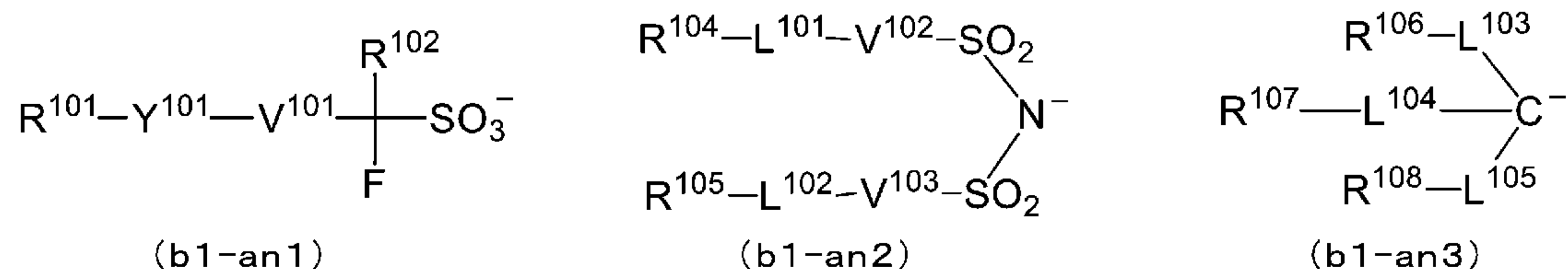
[0226] {アニオン部}

前記式 (b 1) 中、X⁻は、対アニオンを表す。X⁻としては、特に制限さ

れず、レジスト組成物用の酸発生剤成分のアニオン部として知られているアニオンを適宜用いることができる。

例えば、 X^- としては、下記の一般式 (b1-an1) ~ (b1-an3) のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

[0227] [化53]



[式中、 R^{101} 及び $R^{104} \sim R^{108}$ 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。 $L^{101} \sim L^{102}$ 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。]

[0228] {アニオン部}

・式 (b-an1) で表されるアニオン

式 (b-an1) 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。

[0229] 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。

[0230] 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、該炭素数には、置換基における炭素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、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。

[0231] 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。

[0232] 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、ノルボルニル基が特に好ましく、アダマンチル基が最も好ましい。

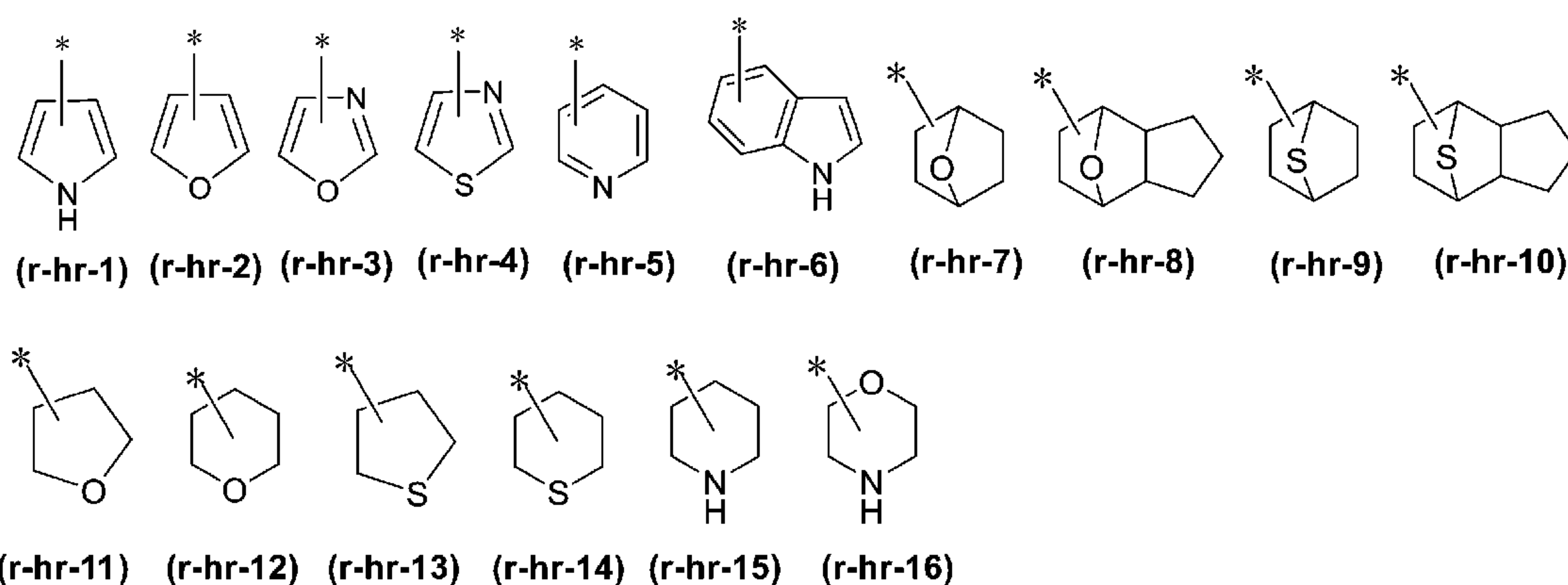
[0233] 脂環式炭化水素基に結合してもよい、直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が最も好ましい。直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

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、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$

—、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 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、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0234] 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、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(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される $-\text{SO}_2-$ 含有環式基、その他下記化学式(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。式中*は、式(b-an1)中の Y^{101} に結合する結合手を表す。

[0235] [化54]



[0236] R^{101} 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。

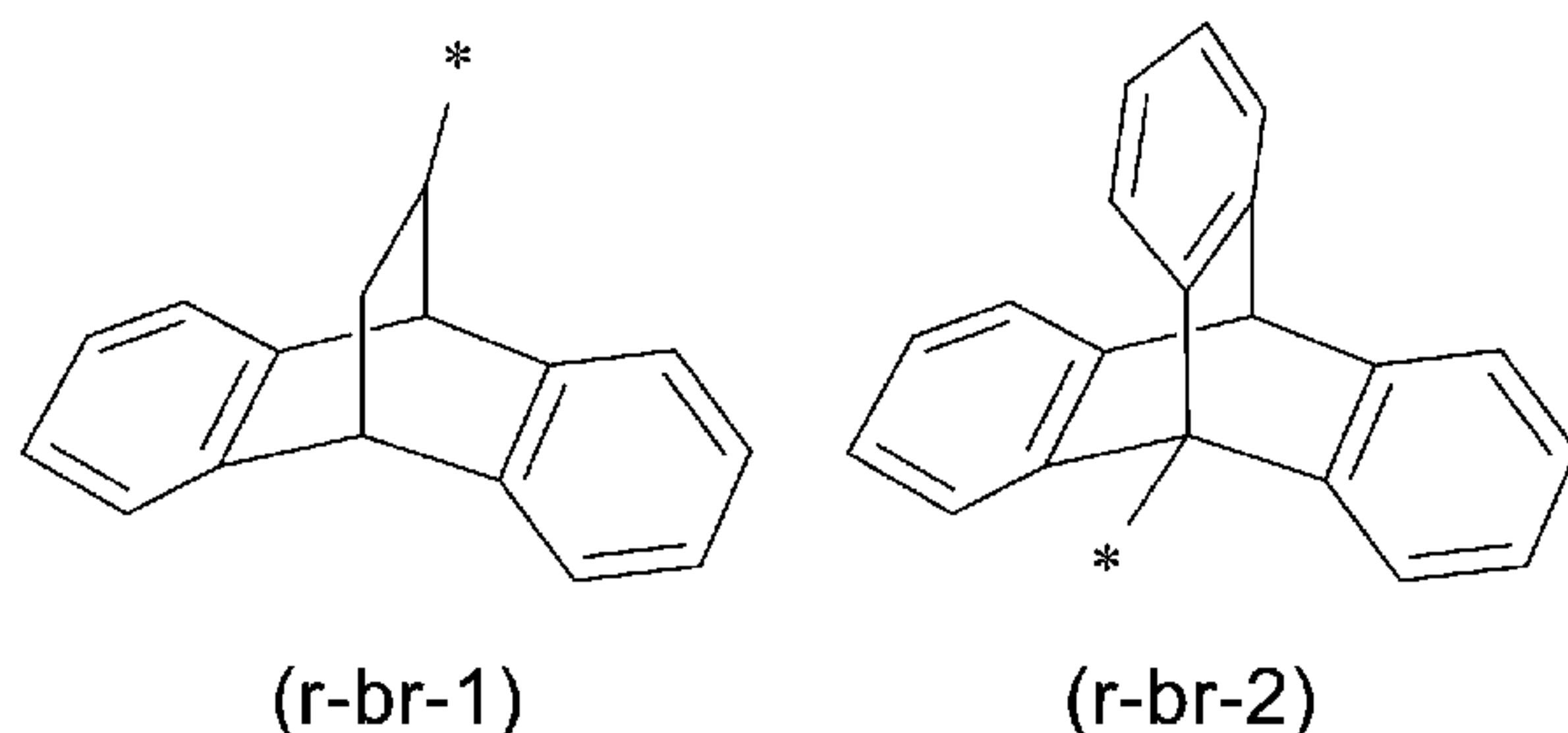
置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

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。

[0237] R^{101} 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、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン(ノルボルナン)、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン等のビスクロアルカンが挙げられる。前記縮合環式基としては、ビスクロアルカンに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、ビスクロ[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。 R^{101} における縮合環式基の具体例としては、下記式($r-b\ r-1$)～($r-b\ r-2$)で表されるが挙げられる。式中*は、式($b-a\ n\ 1$)中の Y^{101} に結合する結合手を表す。

[0238]

[化55]



[0239] R^{101} における縮合環式基が有し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；アダマントラン、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（ $a5-r-1$ ）～（ $a5-r-4$ ）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。

[0240] 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。

[0241] 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、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、ブチ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、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。

[0242] 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。

[0243] 上記の中でも、 R^{101} 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

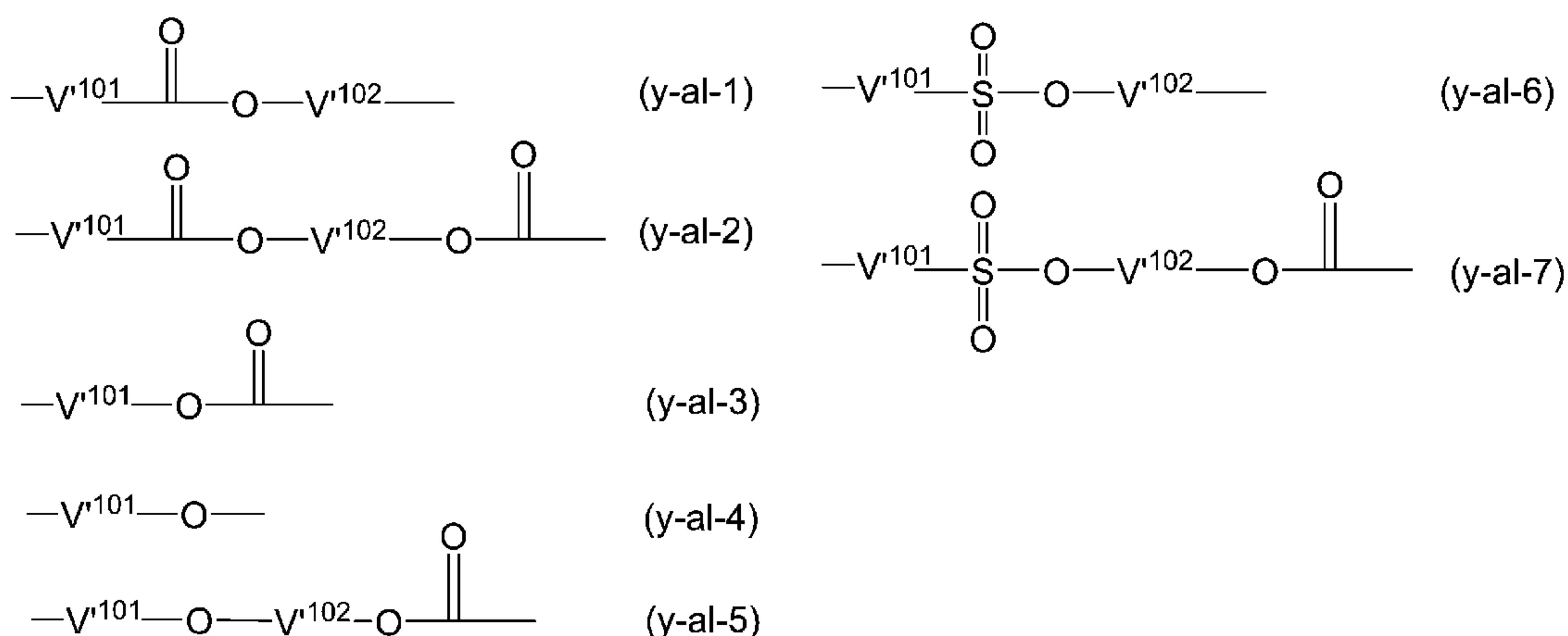
は、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；前記一般式（ $a2 - r - 1$ ）～（ $a2 - r - 7$ ）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；前記一般式（ $a5 - r - 1$ ）～（ $a5 - r - 4$ ）でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基などが好ましい。

[0244] 式（ $b - an1$ ）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、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（ $-O-C(=O)-$ ）、アミド結合（ $-C(=O)-NH-$ ）、カルボニル基（ $-C(=O)-$ ）、カーボネート結合（ $-O-C(=O)-O-$ ）等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。この組み合わせに、さらにスルホニル基（ $-SO_2-$ ）が連結されていてもよい。かかる酸素原子を含む2価の連結基としては、例えば下記一般式（ $y - al - 1$ ）～（ $y - al - 7$ ）でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

[0245] [化56]



[式中、 V'^{101} は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、 V'^{102}

²は炭素数 1 ～ 30 の 2 価の飽和炭化水素基である。]

[0246] V'^{102} における 2 価の飽和炭化水素基は、炭素数 1 ～ 30 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0247] 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。

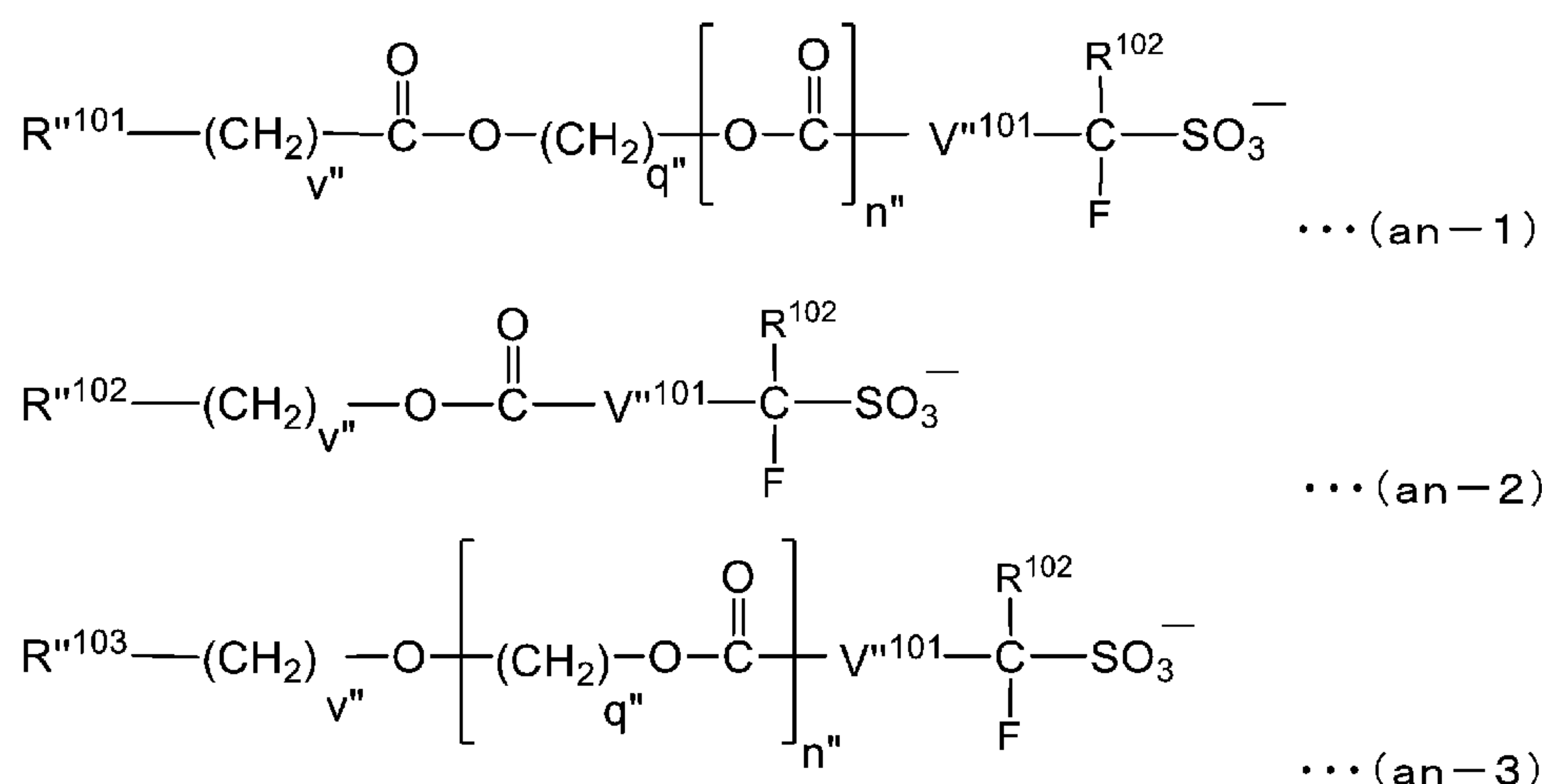
[0248] Y^{101} としては、エステル結合を含む 2 価の連結基、またはエーテル結合を含む 2 価の連結基が好ましく、上記式 $(y-a1-1) \sim (y-a1-5)$ でそれぞれ表される連結基がより好ましい。

[0249] 式 (b 1 - a n 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。 V^{101} におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素数 1 ~ 4 であることが好ましい。 V^{101} におけるフッ素化アルキレン基としては、 V^{101} におけるアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、 V^{101} は、単結合、又は炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキレン基であることが好ましい。

[0250] 式 (b 1 - a n 1) 中、 R^{102} は、フッ素原子又は炭素数 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。

[0251] 前記式 (b 1 - a n 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 (a n - 1) ~ (a n - 3) のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

[0252] [化57]



[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 - h r - 1) ~ (r - h r - 6) でそれぞれ表される 1 価の複素環式基、前記式 (r - b r - 1) 又 (r - b r - 2) で表される縮合環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基である。 R''^{102} は、置換基を有してもよ

い脂肪族環式基、前記式 $(r - b \ r - 1)$ 又 $(r - b \ r - 2)$ で表される縮合環式基、前記一般式 $(a \ 2 - r - 1)$ 、 $(a \ 2 - r - 3) \sim (a \ 2 - r - 7)$ 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 $(a \ 5 - r - 1) \sim (a \ 5 - r - 4)$ 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、炭素数 1～4 のアルキレン基、又は炭素数 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。]

[0253] 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 $(b \ 1 - a \ n \ 1)$ 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 $(b \ 1 - a \ n \ 1)$ 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。

[0254] 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 $(b \ 1 - a \ n \ 1)$ 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 $(b \ 1 - a \ n \ 1)$ 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。

[0255] 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 $(b \ 1 - a \ n \ 1)$ 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 $(b \ 1 - a \ n \ 1)$ 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。

[0256] 式 $(b \ 1 - a \ n \ 2)$ で表されるアニオン

式 $(b \ 1 - a \ n \ 2)$ 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 - a n 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数は、1 ~ 10 であることが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 7、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。 R^{104} 、 R^{105} の鎖状のアルキル基の炭素数は、上記炭素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、 R^{104} 、 R^{105} 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、250 nm 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 - a n 2) 中、 V^{102} 、 V^{103} 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 - a n 1) 中の V^{101} と同様のものが挙げられる。

式 (b 1 - a n 2) 中、 L^{101} 、 L^{102} は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

[0257] ・式 (b 1 - a n 3) で表されるアニオン

式 (b 1 - a n 3) 中、 R^{106} ~ R^{108} 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 - a n 1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる。

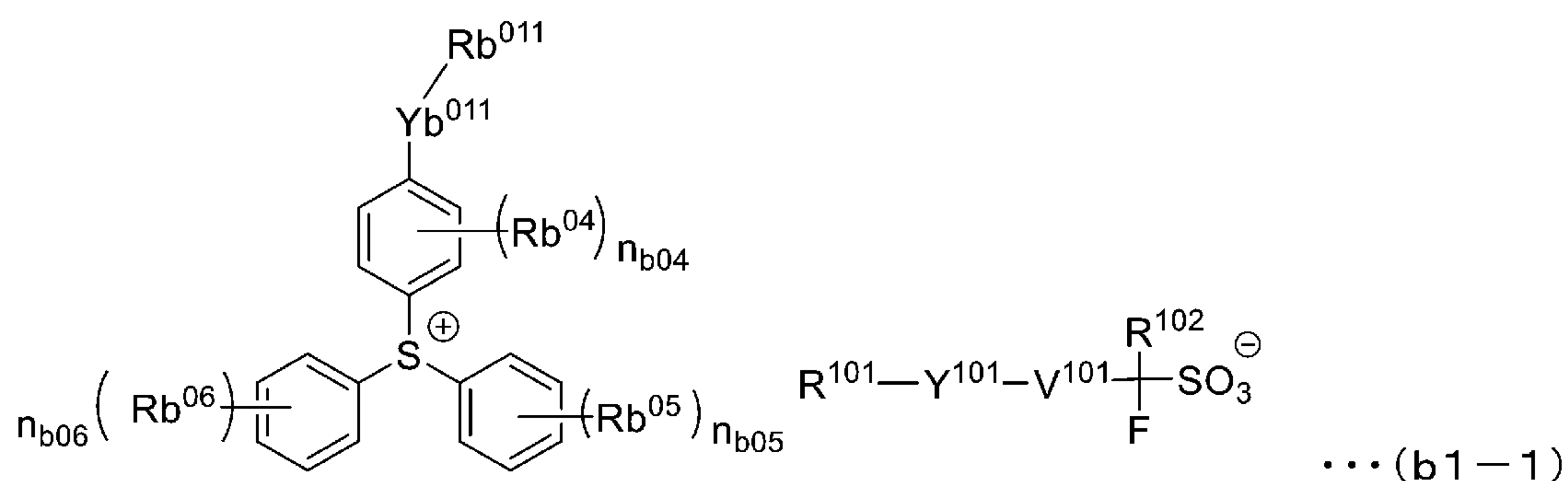
式 (b 1 - a n 3) 中、 L^{103} ~ L^{105} は、それぞれ独立に、単結合、-C

O－又は－SO₂－である。

[0258] 上記の中でも、(B 1) 成分のアニオン部としては、式 (b 1－a n 1) で表されるアニオンが好ましい。この中でも、前記式 (a n－1) ～ (a n－3) のいずれかで表されるアニオンがより好ましく、前記式 (a n－1) 又は (a n－2) のいずれかで表されるアニオンがさらに好ましく、前記式 (a n－2) で表されるアニオンが特に好ましい。

[0259] 中でも、(B 1) 成分は、下記一般式 (b 1－1) で表される化合物が好ましい。

[0260] [化58]

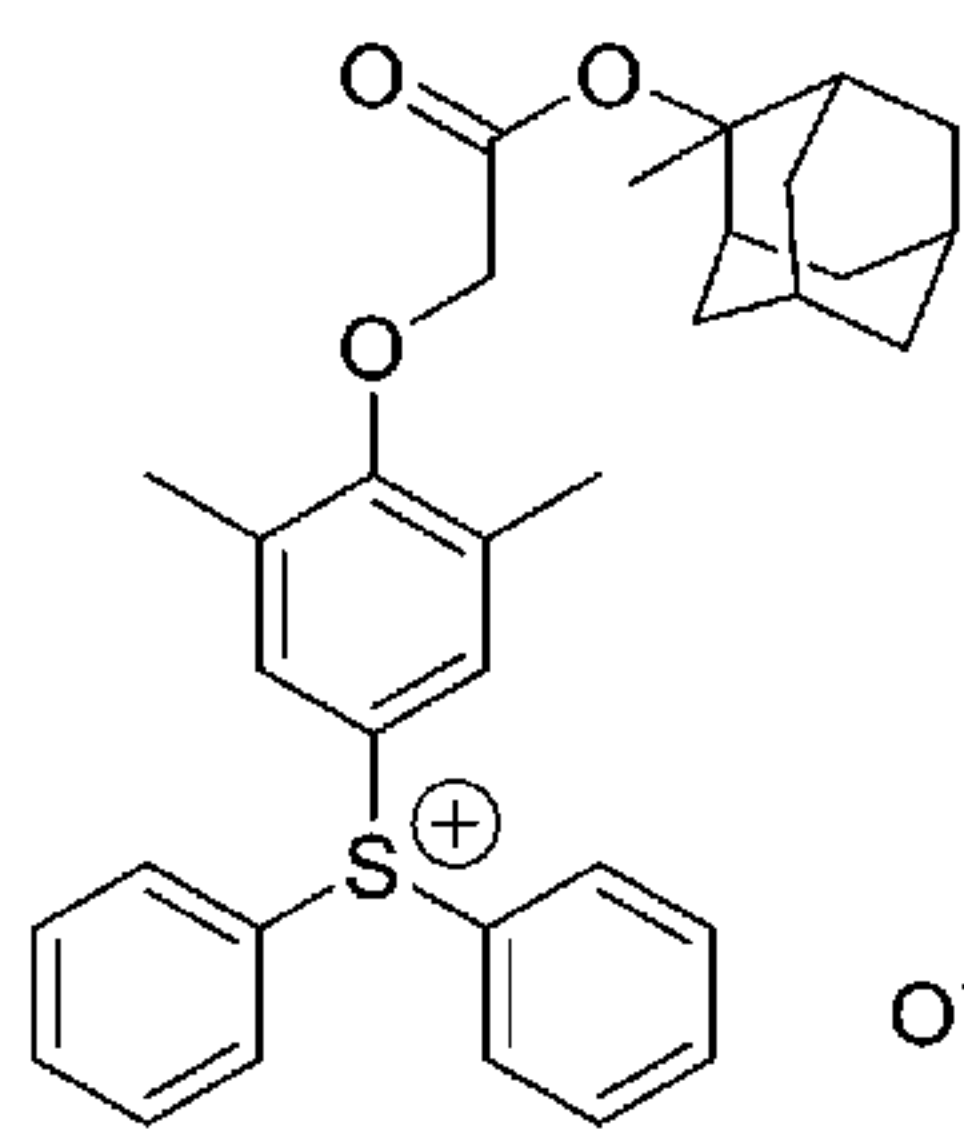


[式中、Y b⁰¹¹は、前記式 (c a－y 1－1) ～ (c a－y 1－5) のいずれかで表される2価の連結基を表す。R b⁰¹¹は、置換基を有してもよい環状のアルキル基を表す。R b⁰⁴～R b⁰⁶は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、又はニトロ基を表す。n_{b04}は、0～4の整数を表し、n_{b05}～n_{b06}は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。R¹⁰¹は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。R¹⁰²は、炭素数1～5のフッ素化アルキル基又はフッ素原子である。Y¹⁰¹は、酸素原子を含む2価の連結基又は単結合である。V¹⁰¹は、単結合又は酸素原子である。]

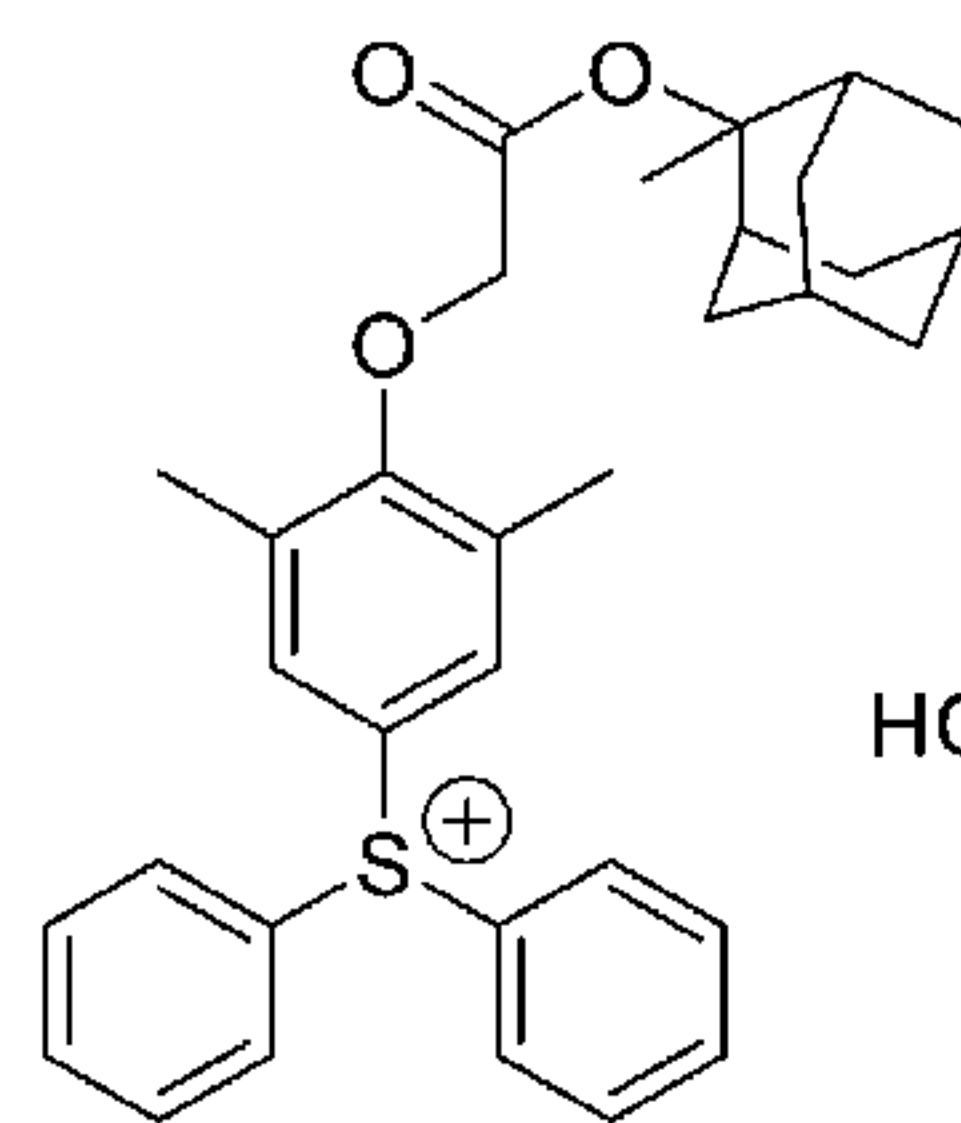
[0261] 以下に (B 1) 成分の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0262]

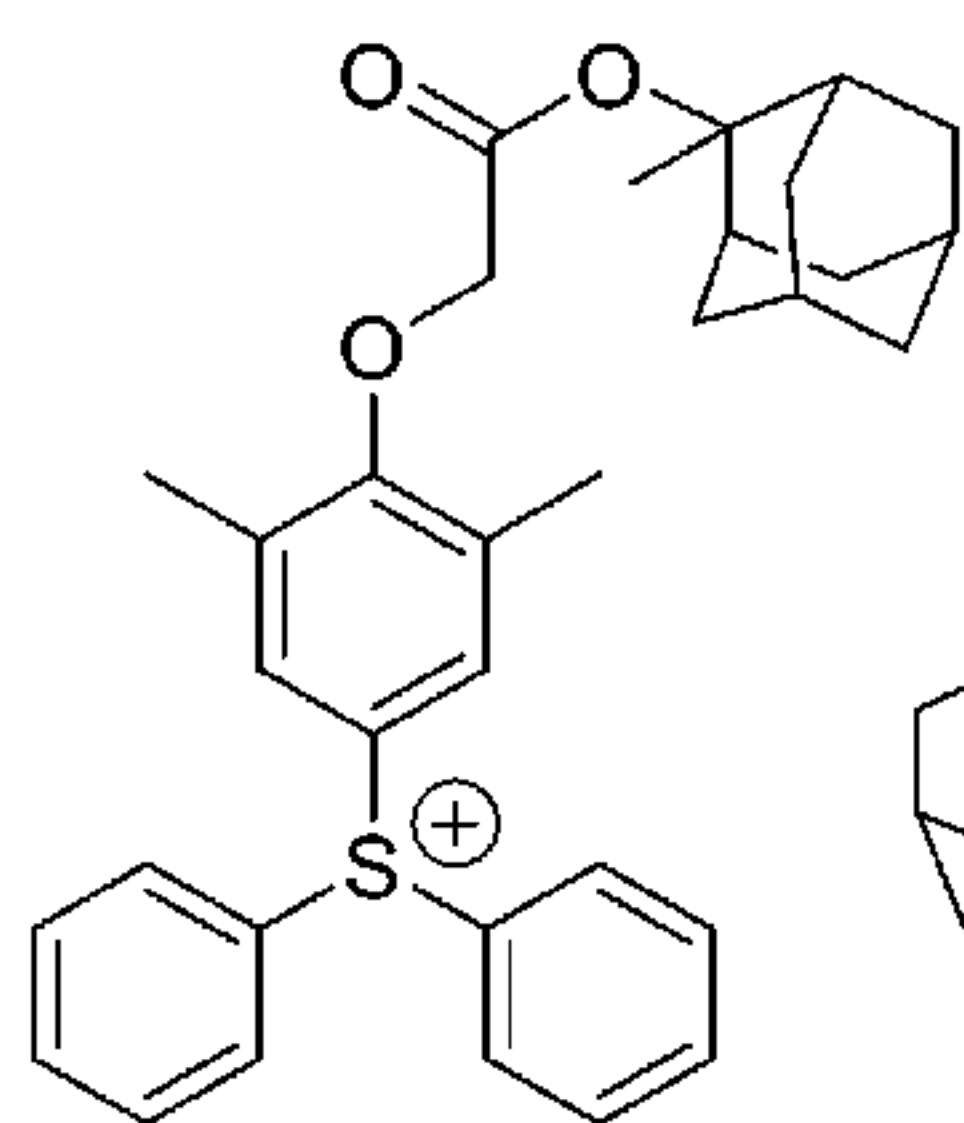
[化59]



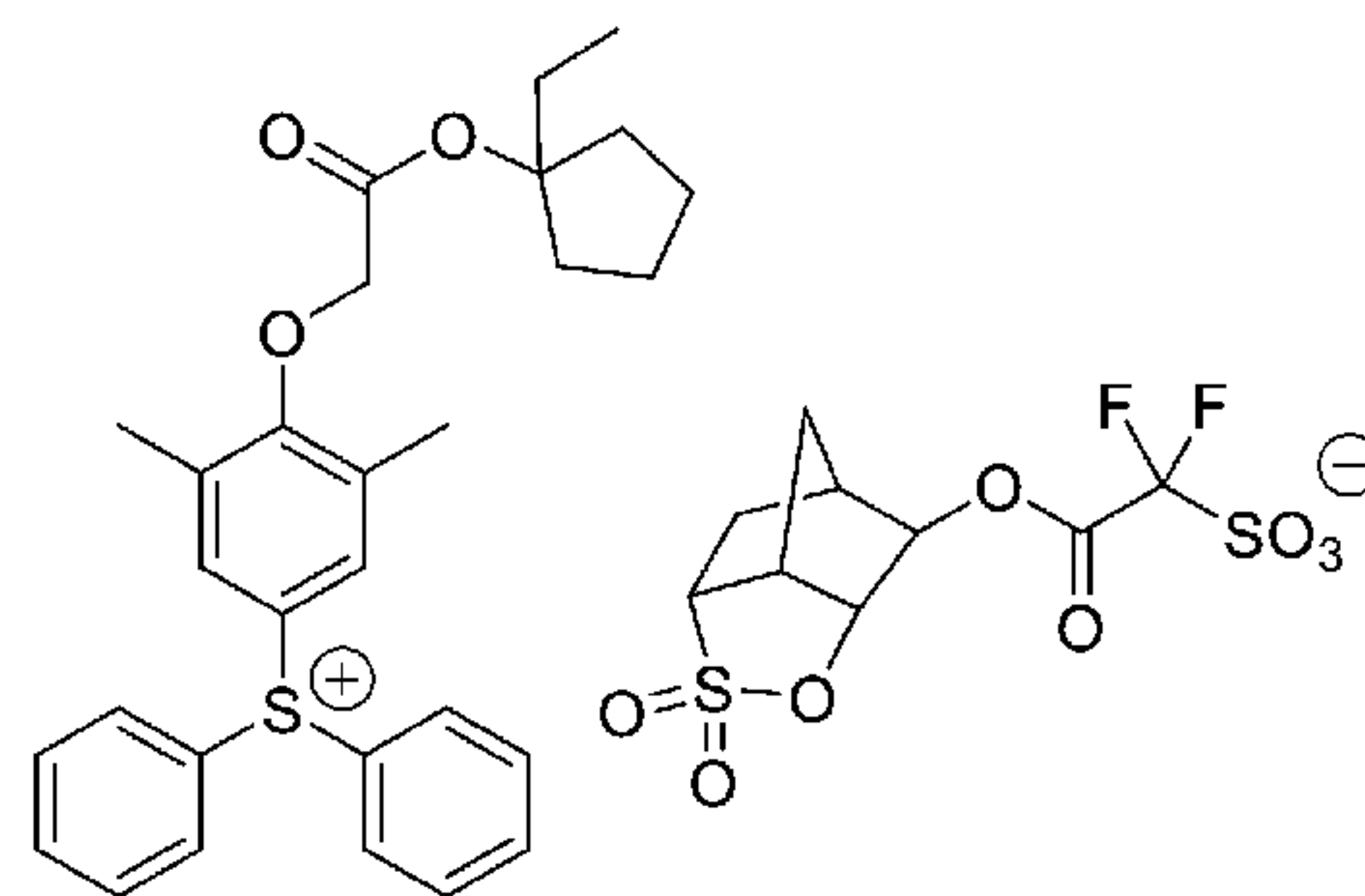
(B1-1)



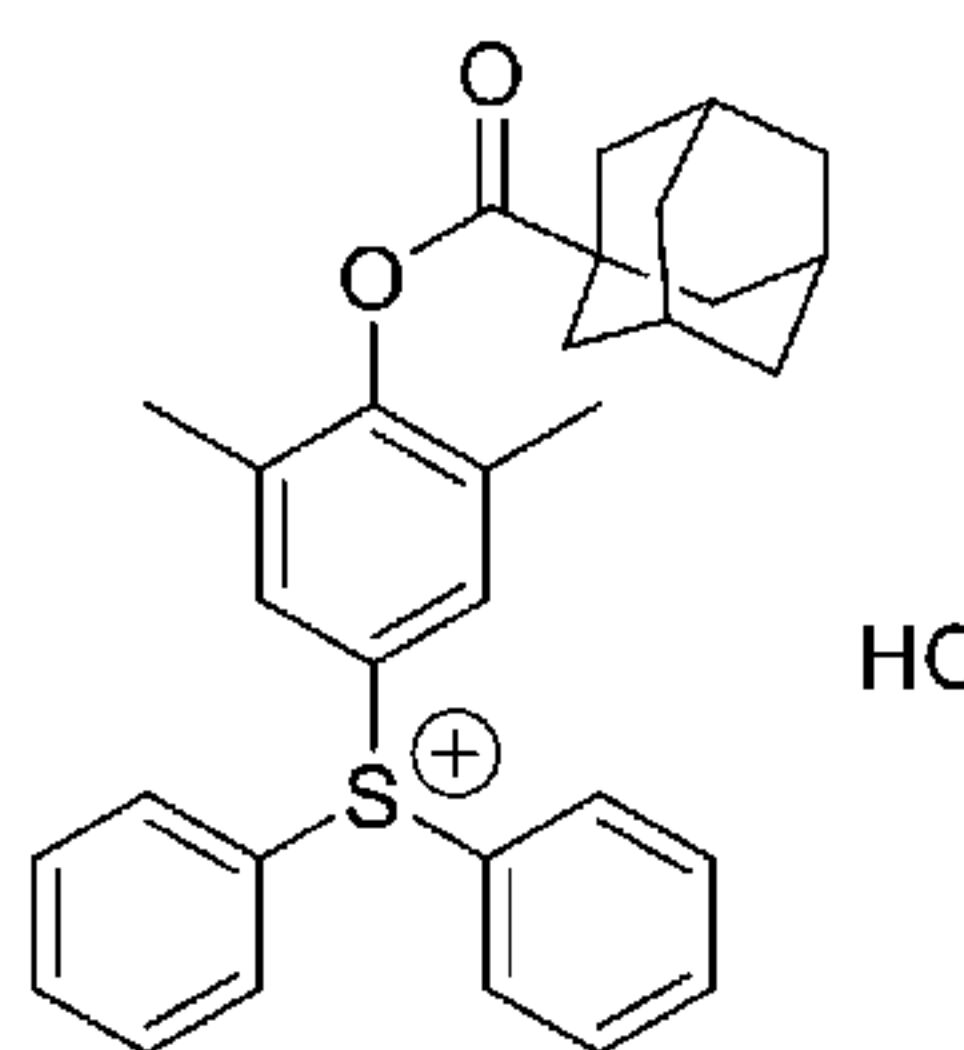
(B1-2)



(B1-3)



(B1-4)



(B1-5)

[0263] 本実施形態のレジスト組成物において、(B1)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。

本実施形態のレジスト組成物中、(B1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、50質量部未満が好ましく、1~40質量部がより好ましく、5~25質量部がさらに好ましい。(B1)成分の含有量を、前記の好ましい範囲内にすることにより、ディフェクト発生をより抑制することができ、本発明の効果がより得られやすくなる。

[0264] ・(B2)成分について

本実施形態のレジスト組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で(B1)成分以外の酸発生剤成分(以下「(B2)成分」という)を含有してもよ

い。

(B 2) 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。

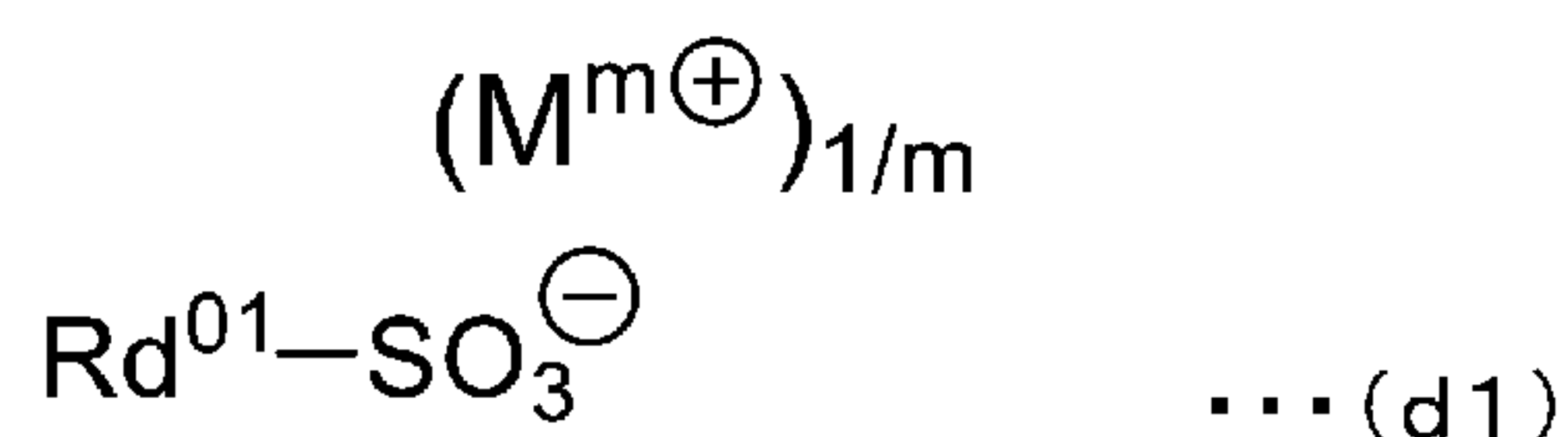
[0265] <酸拡散制御剤成分 (D)>

本実施形態のレジスト組成物は、(A) 成分及び (B) 成分に加えて、さらに酸拡散制御剤成分 (D) ((D) 成分) を含有する。(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。本実施形態において、(D) 成分は、下記一般式 (d 1) で表される化合物 (D 1) (以下、「(D 1) 成分」という場合がある。) を含む。

[0266] ・ (D 1) 成分について

(D 1) 成分は、下記一般式 (d 1) で表される化合物である。(D 1) 成分は、上述の構成単位 (a 0) を有する (A 1) 成分及び (B 1) 成分とともに用いることにより、感度及びディフェクト改善等のリソグラフィ特性を向上させることができる。

[0267] [化60]



[式中、 R^{d01} 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を表す。但し、式中の硫黄原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合しないものと

する。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。]

[0268] {アニオン部}

式(d1)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を表す。

[0269] 置換基を有してもよい環式基：

前記環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましい。前記環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、環状の脂肪族炭化水素基であってもよい。

[0270] 前記芳香族炭化水素基は、炭素数3～30が好ましく、炭素数5～30がより好ましく、炭素数5～20がさらに好ましく、炭素数6～15が特に好ましく、炭素数6～10が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

前記芳香族炭化水素基が有する芳香環の具体例としては、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。

前記芳香族炭化水素基としては、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）の炭素数は、1～4であることが好ましく、炭素数1～2がより好ましく、炭素数1が特に好ましい。

[0271] 前記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であ

る。前記環状の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等が挙げられる。

前記脂環式炭化水素基は、炭素数3～20が好ましく、炭素数3～12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。前記モノシクロアルカンとしては、炭素数3～6が好ましく、具体例としてはシクロペンタン、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い。前記ポリシクロアルカンとしては、炭素数7～30が好ましい。前記ポリシクロアルカンの具体例としては、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；及び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等が挙げられる。

[0272] 中でも、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、アダマンチル基又は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。

[0273] 前記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、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましく、炭素数1～4がさらに好ましく、炭素数1～3が特に好ましい。

前記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い。前記分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、炭素数2～10の分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基の具体例としては、前記一般式（a0-1）中のVa⁰¹において挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0274] $R^{d^{01}}$ としての環状の炭化水素基は、複素環のようなヘテロ原子を含むものであってもよい。具体的には、前記一般式 $(a_2 - r - 1) \sim (a_2 - r - 7)$ でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、前記一般式 $(a_5 - r - 1) \sim (a_5 - r - 4)$ でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基、その他上記の化学式 $(r - h - r - 1) \sim (r - h - r - 16)$ でそれぞれ表される複素環式基が挙げられる。

[0275] 前記環式基が有してもよい置換基としては、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、炭素数 1 ～ 5 が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、又は *tert*-ブチル基がより好ましい。

置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数 1 ～ 5 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、又は *tert*-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がさらに好ましい。

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。

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。

[0276] 置換基を有してもよい鎖状のアルキル基：

前記鎖状のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。

前記直鎖状のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 20 が好ましく、炭素数 1 ～ 15 がより好ましく、炭素数 1 ～ 10 がさらに好ましい。

前記分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数 3 ～ 20 が好ましく、炭素数

3～15がより好ましく、炭素数3～10がさらに好ましい。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-メチルペンチル基等が挙げられる。

[0277] 置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基：

前記鎖状のアルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。前記鎖状のアルケニル基は、炭素数2～10が好ましく、炭素数2～5がより好ましく、炭素数2～4がさらに好ましく、炭素数3が特に好ましい。

前記直鎖状のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基等が挙げられる。前記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等が挙げられる。

中でも、前記鎖状のアルケニル基としては、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、又はプロペニル基がより好ましく、ビニル基がさらに好ましい。

[0278] 前記鎖状のアルキル基またはアルケニル基が有してもよい置換基としては、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^{d01}の環式基として例示した環式基等が挙げられる。

但し、R^{d01}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、(D1)成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、クエンチング能が向上する。

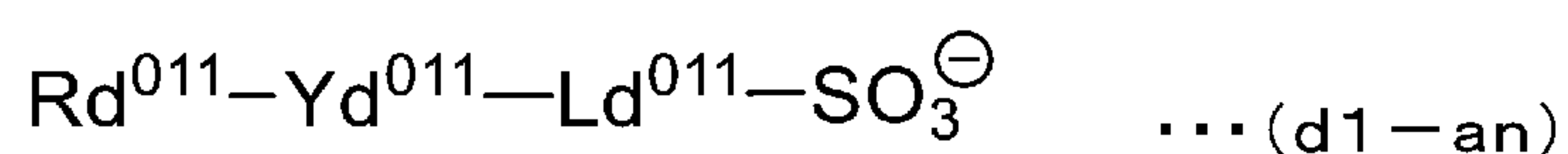
[0279] R^{d01}としては、上述したものの他、置換基を有してもよい環式基又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基として、前記式(a1-r-2)で表される酸解離性基と同様の構造のものが挙げられる。

[0280] 中でも、 Rd^{01} 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がより好ましい。 Rd^{01} の好ましい具体例としては、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；前記一般式 $(a2 - r - 1) \sim (a2 - r - 7)$ でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；前記一般式 $(a5 - r - 1) \sim (a5 - r - 4)$ でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基等が挙げられる。

[0281] Rd^{01} 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環状の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数3～10であることがより好ましい。環状の脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基、又は脂環式炭化水素基が炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基の末端に結合した基であることが好ましい。前記脂環式炭化水素基は、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；前記一般式 $(a2 - r - 1) \sim (a2 - r - 7)$ でそれぞれ表されるラクトン含有環式基が好ましい。中でも、前記脂環式炭化水素基としては、アダマンタン若しくはカンファーから1個の水素原子を除いた基、又は前記一般式 $(a2 - r - 7)$ で表されるラクトン含有環式基がより好ましく、カンファーから水素原子を1個の水素原子を除いた基又は前記一般式 $(a2 - r - 7)$ で表されるラクトン含有環式基がさらに好ましい。

[0282] (D1)成分のアニオン部としては、下記一般式 $(d1 - an)$ で表されるアニオンが好ましい。

[0283] [化61]



[式中、 Ld^{011} は、置換基を有してもよいアルキレン基を表す。但し、 Ld^{011} において、式中の硫黄電子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合しな

いものとする。Y d⁰¹¹は、単結合又は酸素原子を含む2価の連結基を表す。

R d⁰¹¹は、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基を表す。]

[0284] 前記式 (d 1 – a n) 中、L d⁰¹¹は、置換基を有してもよいアルキレン基を表す。前記アルキレン基は、炭素数 1 ~ 10 が好ましく、炭素数 1 ~ 5 がより好ましく、炭素数 1 ~ 3 がさらに好ましく、炭素数 1 又は 2 が特に好ましい。前記アルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。前記直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基の具体例としては、前記式 (a 0 – 1) 中の V a⁰¹における直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0285] L d⁰¹¹におけるアルキレン基は、置換基を有してもよく、有しなくてもよいが、置換基を有しないことが好ましい。L d⁰¹¹のアルキレン基が有してもよい置換基としては、例えば、アルコキシ基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

L d⁰¹¹のアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状アルキレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 の直鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基又はエチレン基がさらに好ましい。

[0286] 前記式 (d 1 – a n) 中、Y d⁰¹¹は、単結合又は酸素原子を含む2価の連結基を表す。

Y d⁰¹¹が酸素原子を含む2価の連結基である場合、Y d⁰¹¹は、酸素原子以外の原子を含んでもよい。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、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)–）、アミド結合（–C(=O)–NH–）、カルボニル基（–C(=O)–）、カーボネート結合（–O–C(=O)–O–）等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；前記非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。この組み合わせに、さらにスルホニル基（–SO₂–）が連結されていてもよい。かかる酸素原子を含

む2価の連結基としては、前記一般式 $(y-a1-1) \sim (y-a1-7)$ でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

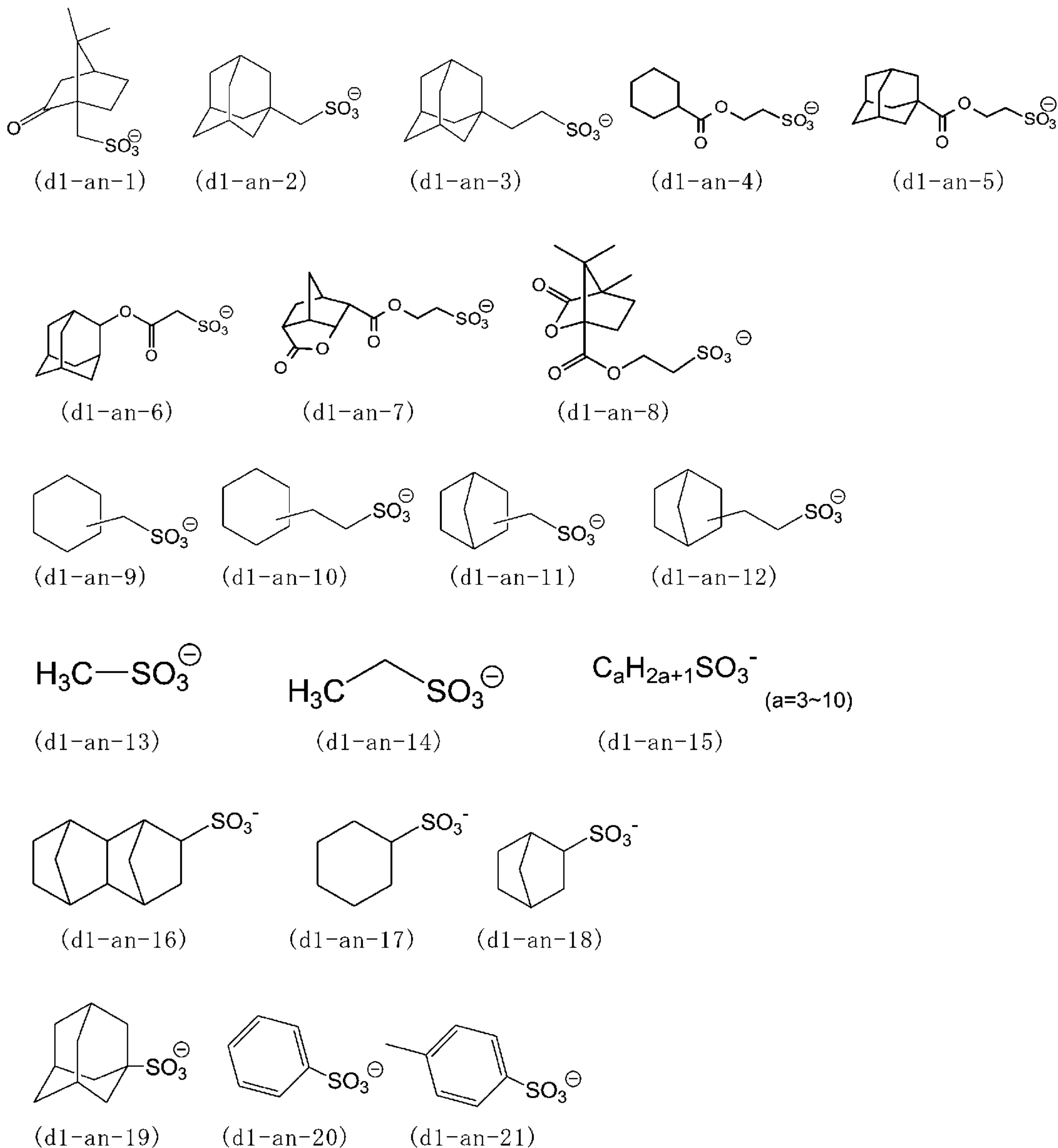
Yd^{011} としては、単結合、エステル結合を含む2価の連結基、又はエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、単結合、又は前記式 $(y-a1-1) \sim (y-a1-5)$ でそれぞれ表される連結基がより好ましい。中でも、 Yd^{011} としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ が好ましい。

[0287] 前記式 $(d1-an)$ 中、 Rd^{011} は、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基を表す。 Rd^{011} における脂環式炭化水素基は、 Rd^{01} における脂環式炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0288] 以下に $(D1)$ 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

[0289]

[化62]



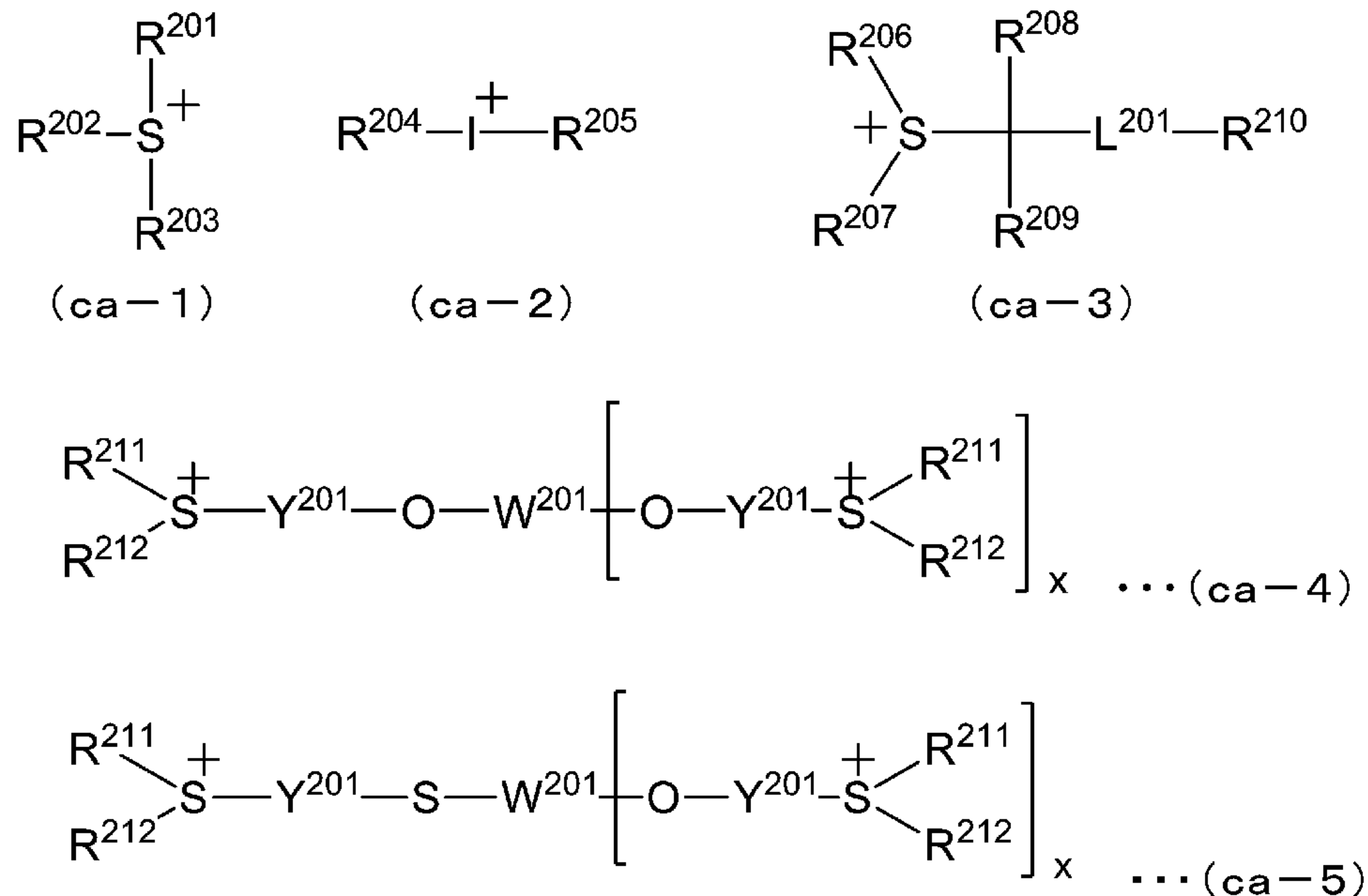
[0290] (D1) 成分におけるアニオン部は、上記例示の中でも、式(d1-an-1)~(d1-an-8)のいずれかで表されるアニオンが好ましく、式(d1-an-1)及び式(d1-an-5)~(d1-an-8)のいずれかで表されるアニオンがさらに好ましい。

[0291] {カチオン部}

前記式(d1)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンを表す。 m は1以上の整数である。前記有機カチオンは、スルホニウムカチオン、又はヨードニウムカチオンが好ましい。

(D 1) 成分の好ましいカチオン部 $((M')^{m+})_{1/m}$ としては、下記一般式 (ca-1) ~ (ca-5) でそれぞれ表される有機カチオンが挙げられる。

[0292] [化63]



[式中、 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基、アルキル基またはアルケニル基を表す。 $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ 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。 Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基またはアルケニレン基を表す。 x は 1 または 2 である。 W^{201} は $(x+1)$ 価の連結基を表す。]

[0293] 上記の一般式 (ca-1) ~ (ca-5) 中、 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアリール基としては、炭素数 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。

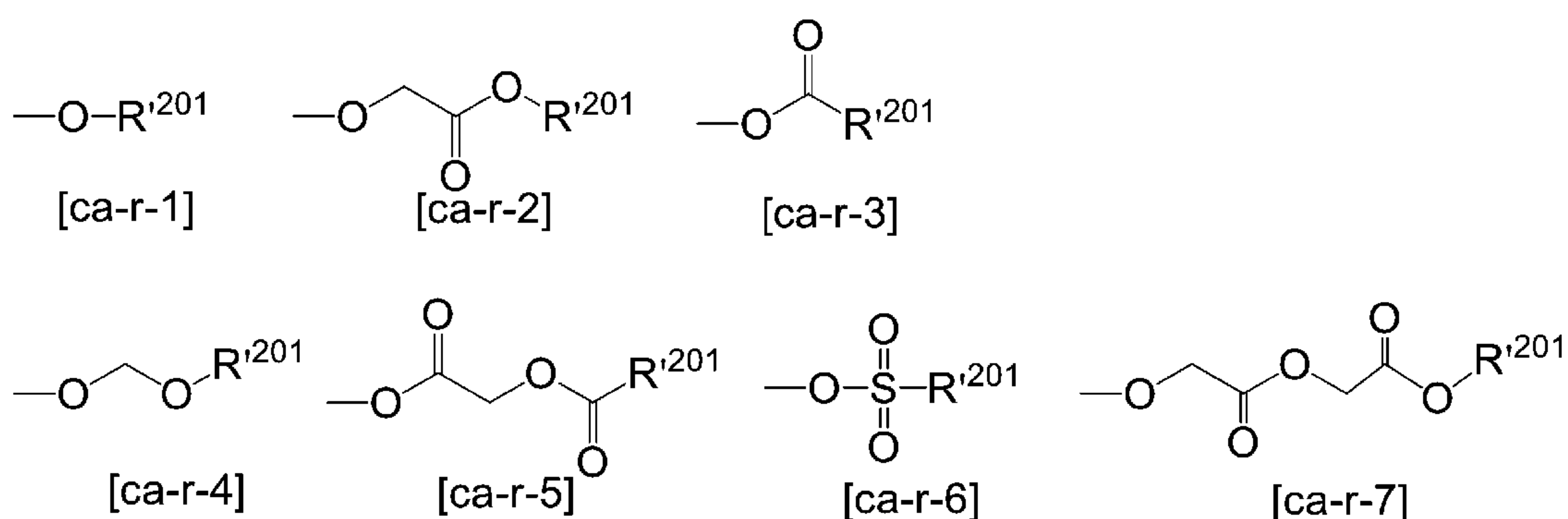
$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアルキル基としては、鎖状

又は環状のアルキル基であって、炭素数 1 ～ 30 のものが好ましい。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアルケニル基としては、炭素数が 2 ～ 10 であることが好ましい。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有し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-7) でそれぞれ表される基等が挙げられる。

[0294] [化64]



[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。]

[0295] 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としては、前記式 (d1) 中の R^{d01} で挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0296] 中でも、 R'^{201} としては、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；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 (a5-r-1) ～ (a5-r-4) でそれぞれ表される $\text{—SO}_2\text{—}$ 含有環式基等が好ましい。

[0297] 上記の一般式 (ca-1) ～ (ca-4) 中、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ 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、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ （該 R_N は炭素数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、例えばチオフエン環、チアゾール環、ベンゾチオフエン環、チアントレン環、ジベンゾチオフエン環、9H-チオキサンテン環、チオキサントン環、フェノキサチイン環、テトラヒドロチオフエニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

[0298] $R^{208} \sim R^{209}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、水素原子又は炭素数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。

[0299] 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。

R^{210} におけるアリール基としては、炭素数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、炭素数が2～10であることが好ましい。

R^{210} における、置換基を有してもよい $-SO_2-$ 含有環式基としては、「 $-SO_2-$ 含有多環式基」が好ましく、前記一般式（a5-r-1）で表される基がより好ましい。

[0300] Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基又はアルケニレン基を表す。

Y^{201} におけるアリーレン基は、上述の式（b1-a n 1）中の R^{101} にお

ける芳香族炭化水素基として例示したアリール基から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

Y^{201} におけるアルキレン基、アルケニレン基は、上述の式 ($b1 - a n 1$) 中の R^{101} における鎖状のアルキル基、鎖状のアルケニル基として例示した基から水素原子1つを除いた基が挙げられる。

[0301] 前記式 ($c a - 4$) 中、 x は、1 または 2 である。

W^{201} は、($x + 1$) 価、すなわち 2 価または 3 価の連結基である。

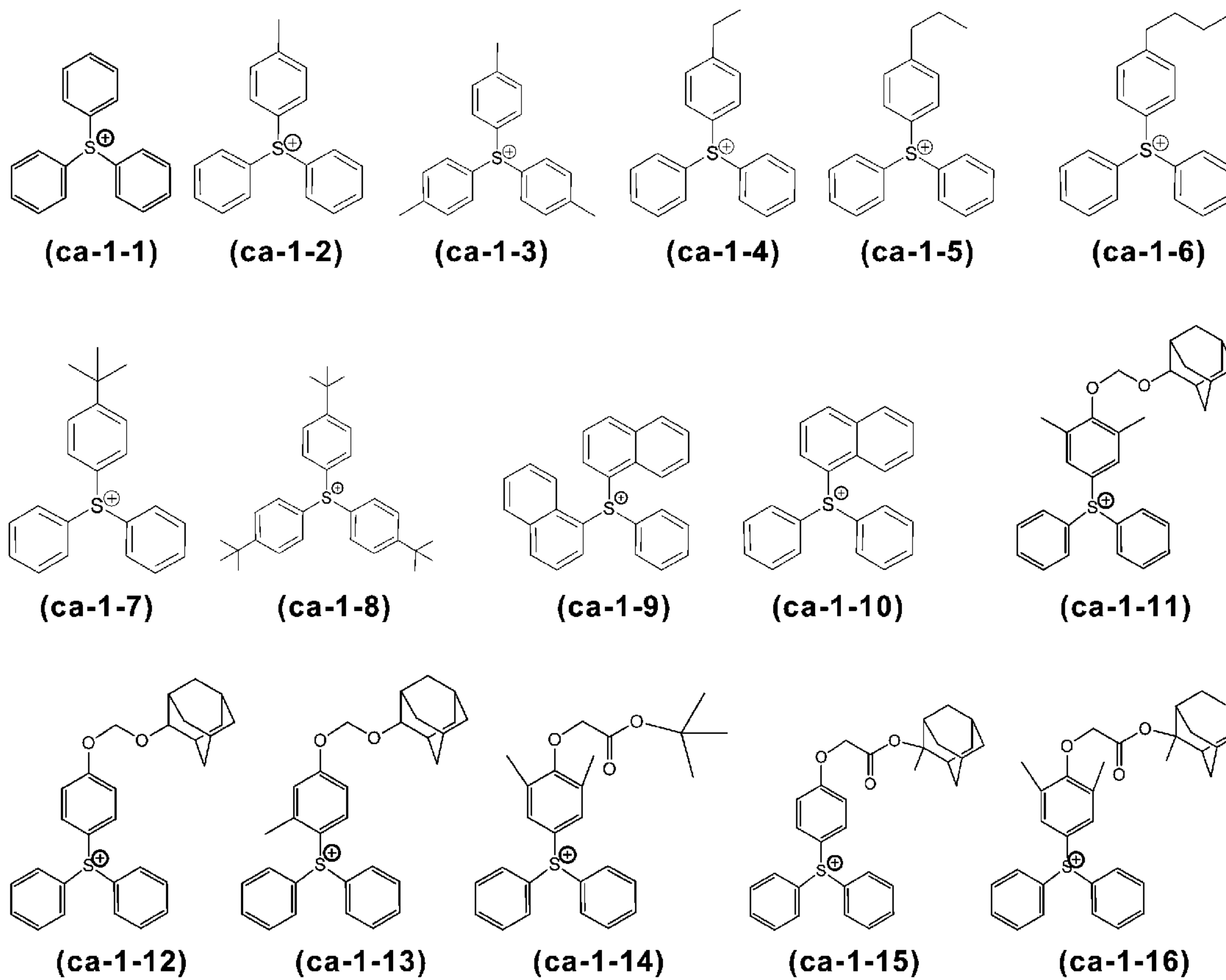
W^{201} における 2 価の連結基としては、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基が好ましく、上述の一般式 ($a 2 - 1$) 中の $Y a^{21}$ と同様の、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基が例示できる。 W^{201} における 2 価の連結基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に 2 個のカルボニル基が組み合わされた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。

W^{201} における 3 価の連結基としては、前記 W^{201} における 2 価の連結基から水素原子を 1 個除いた基、前記 2 価の連結基にさらに前記 2 価の連結基が結合した基などが挙げられる。 W^{201} における 3 価の連結基としては、アリーレン基に 2 個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

[0302] 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、下記のカチオンが挙げられる。

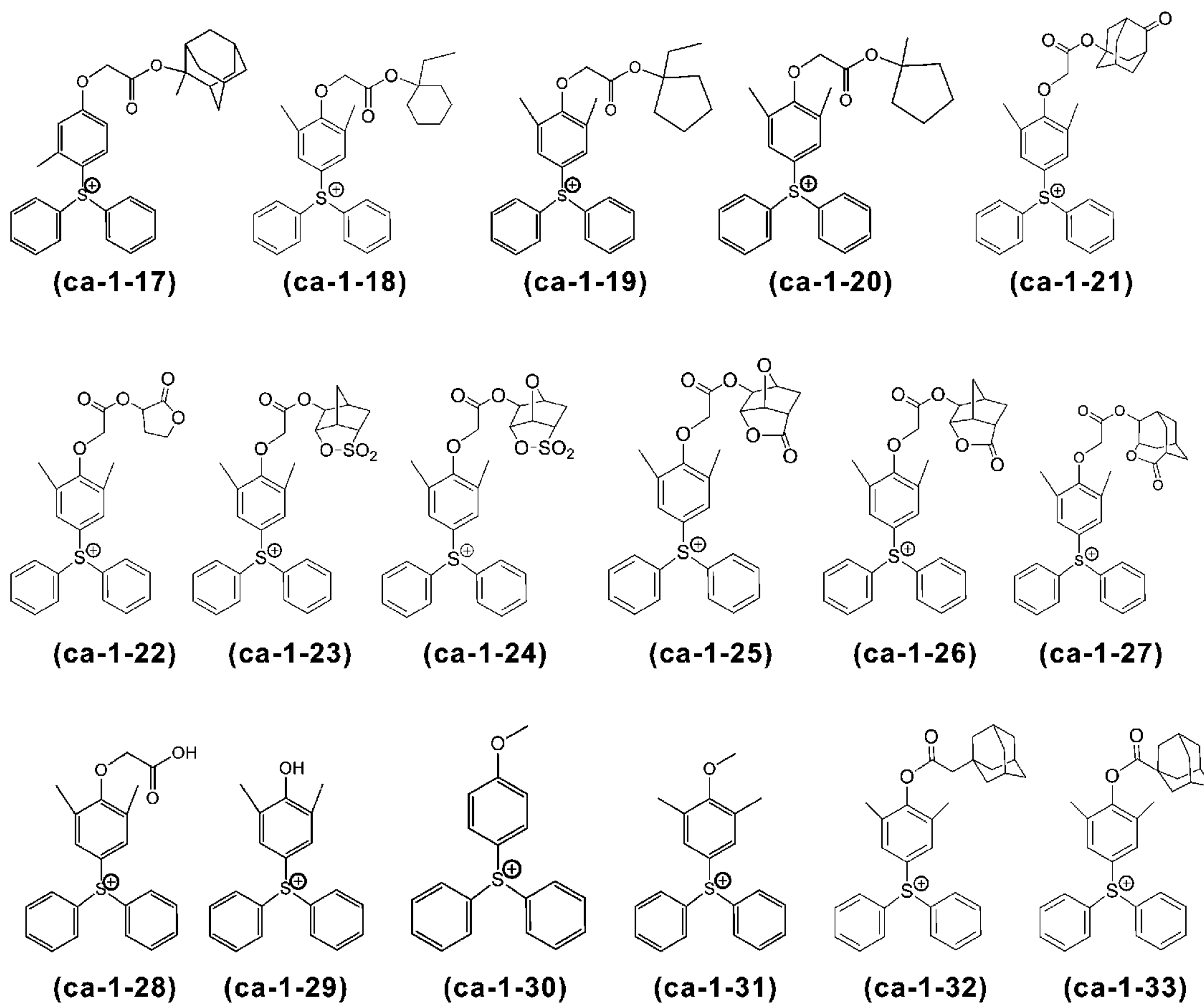
[0303]

[化65]



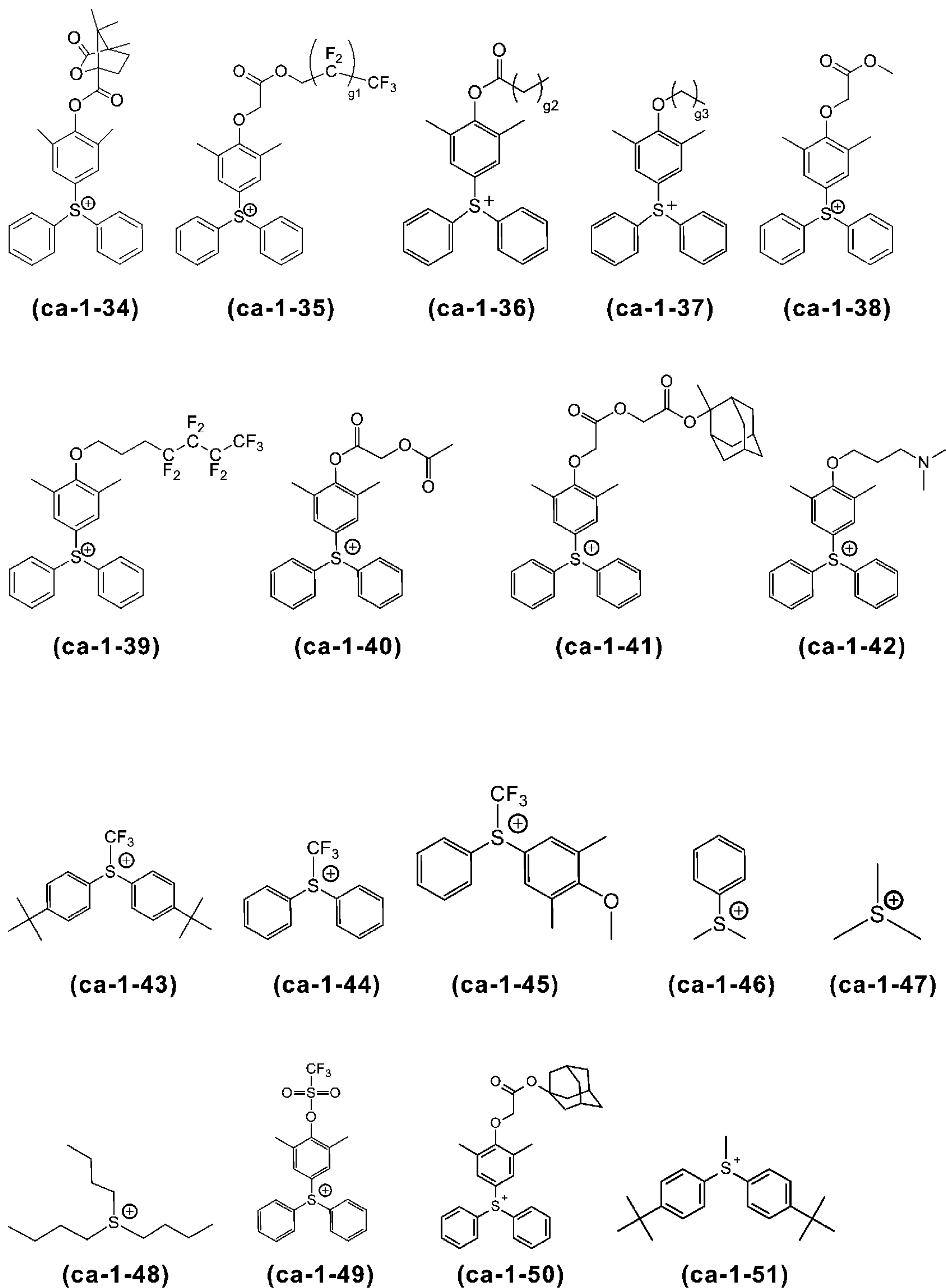
[0304]

[化66]



[0305]

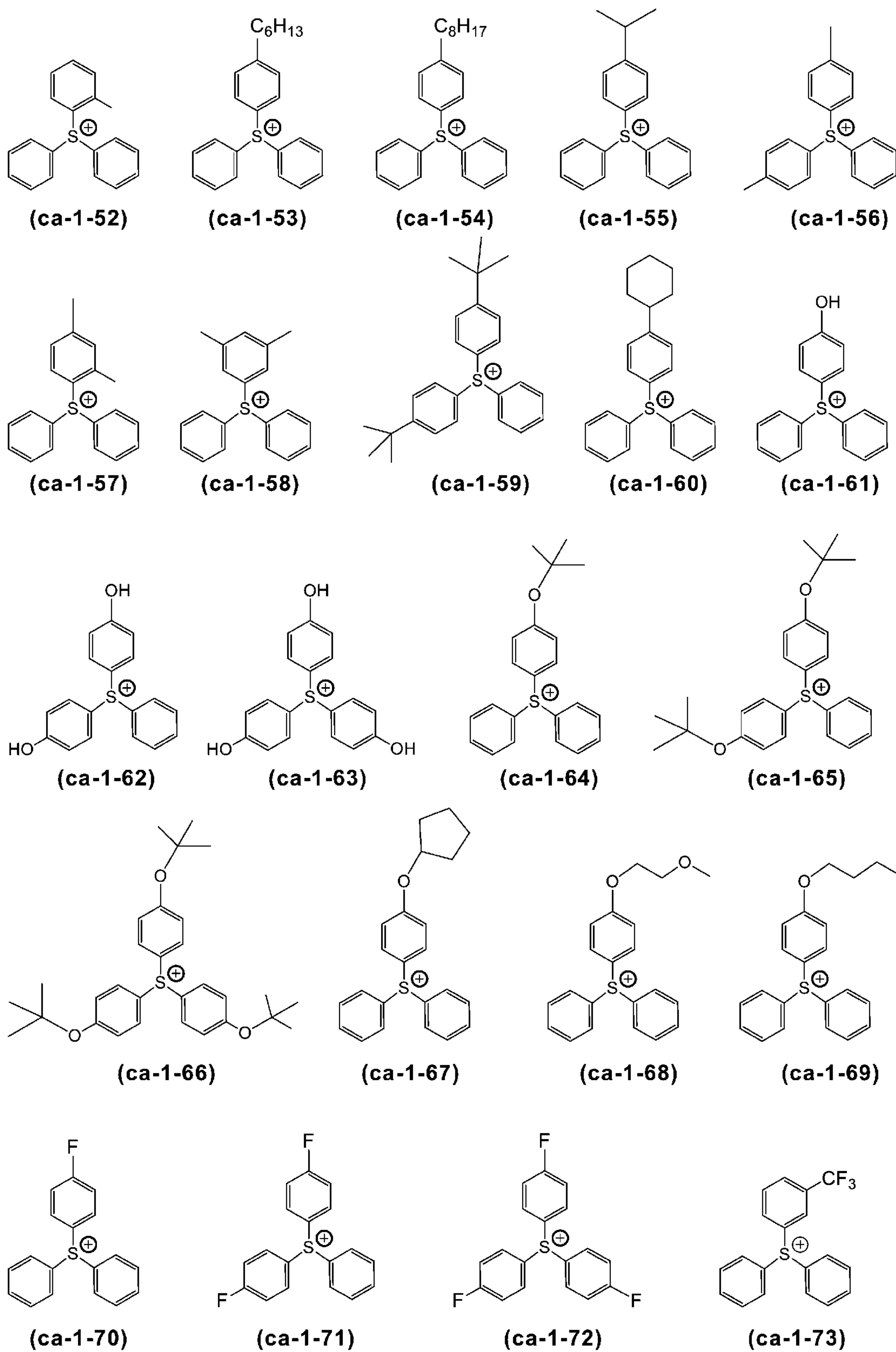
[化67]



[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。]

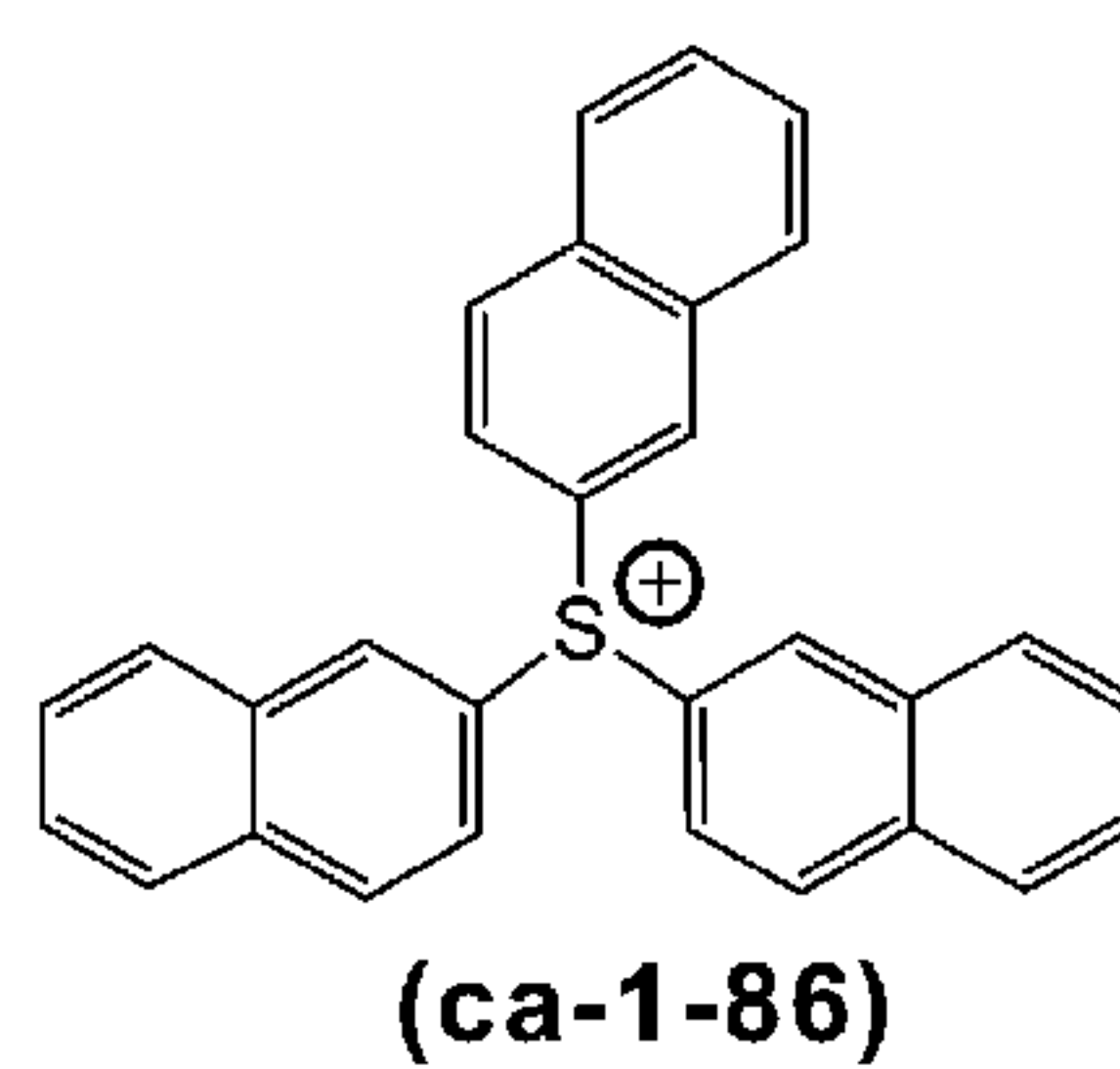
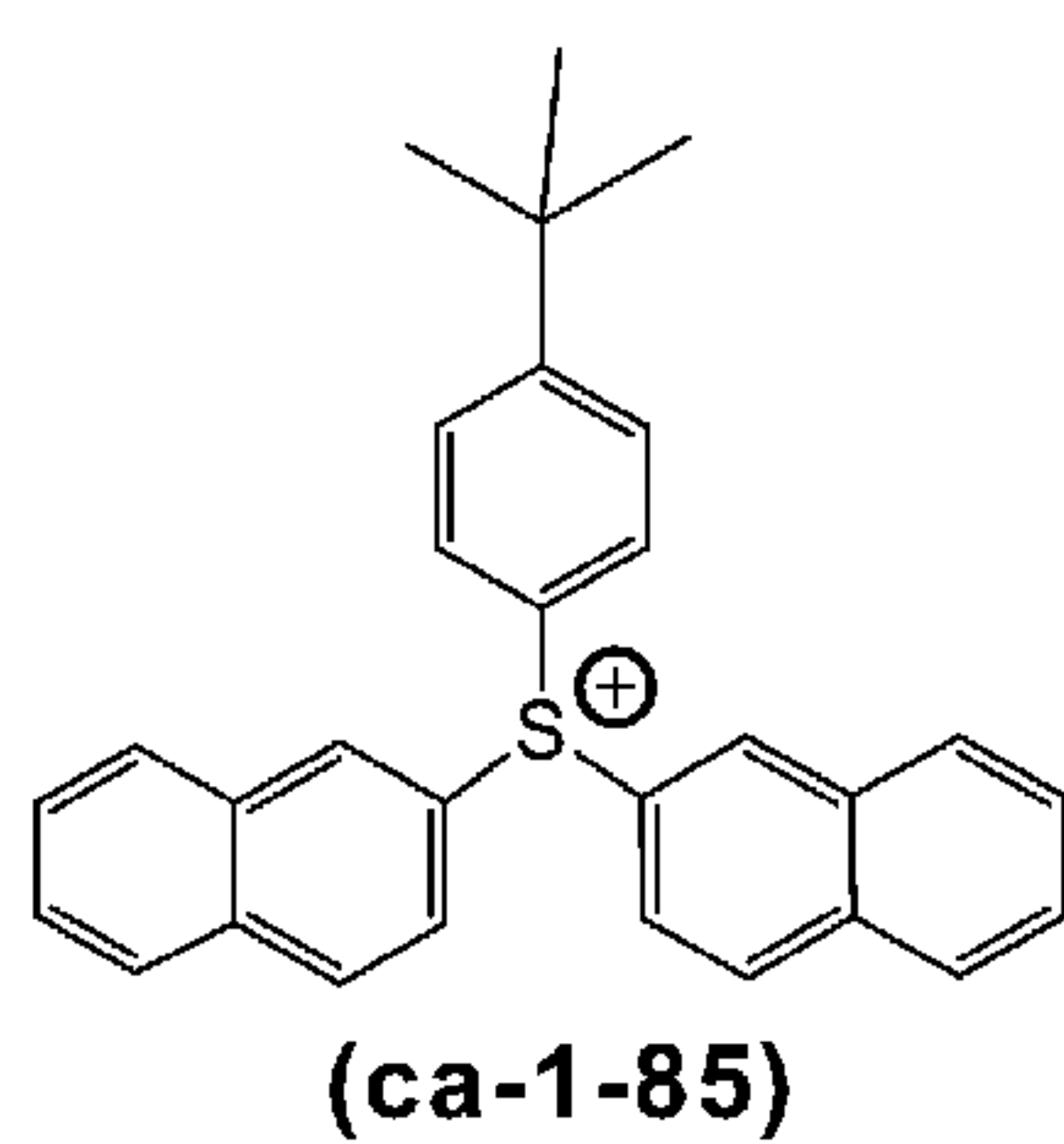
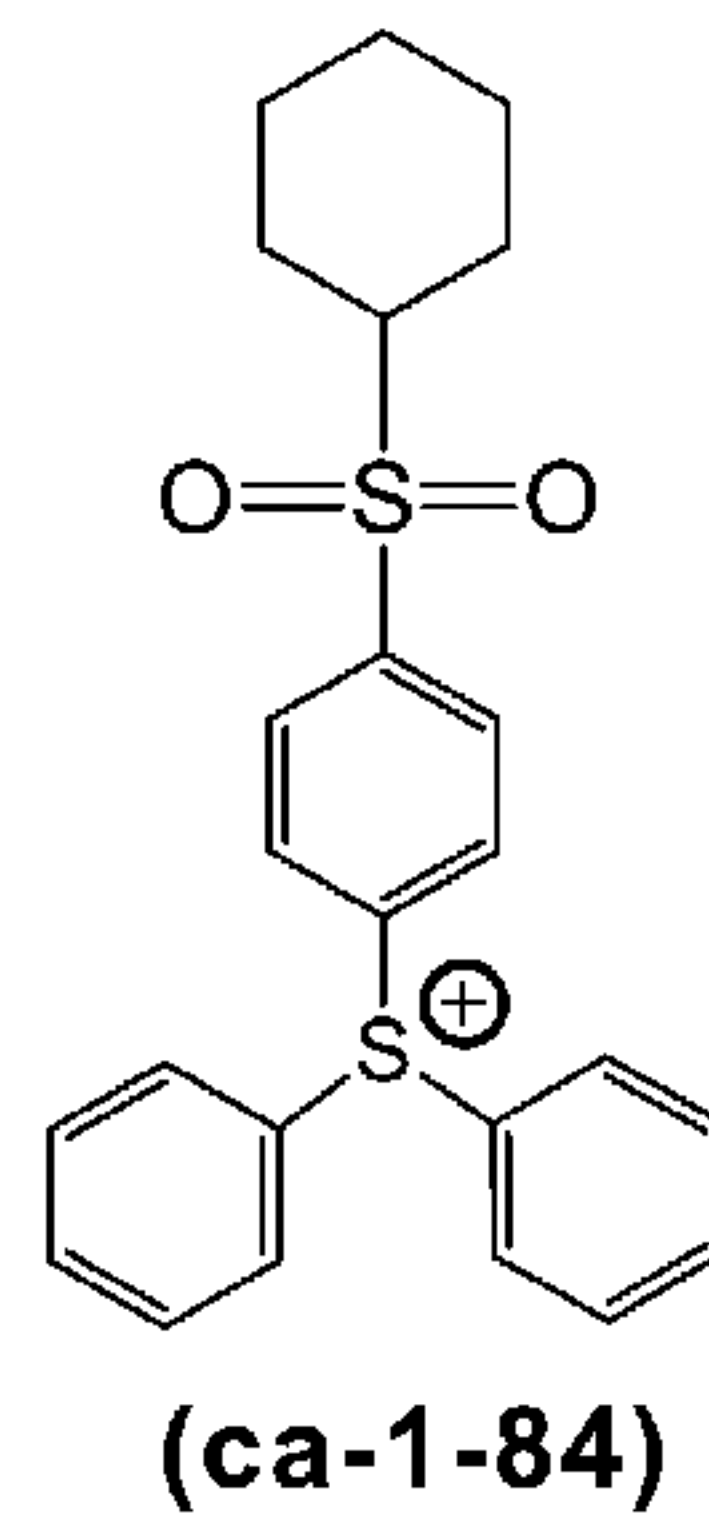
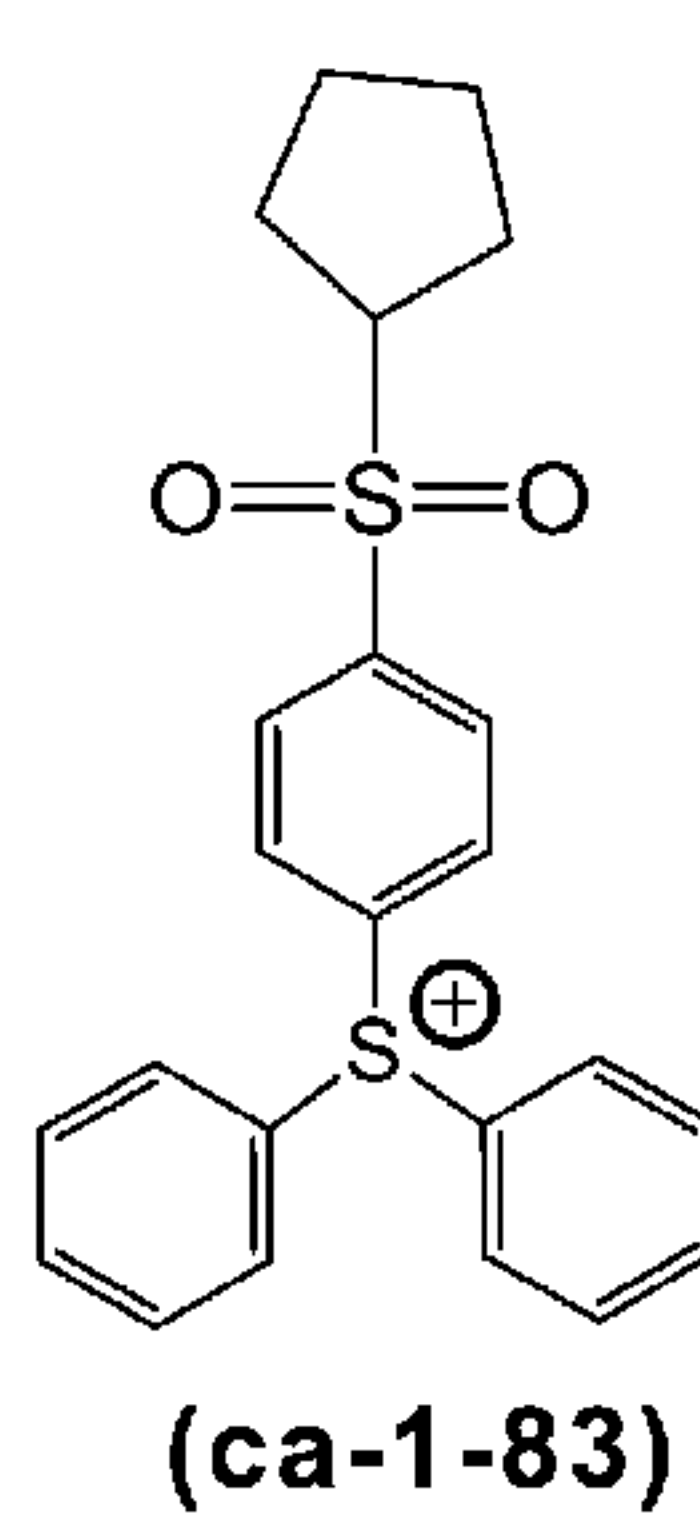
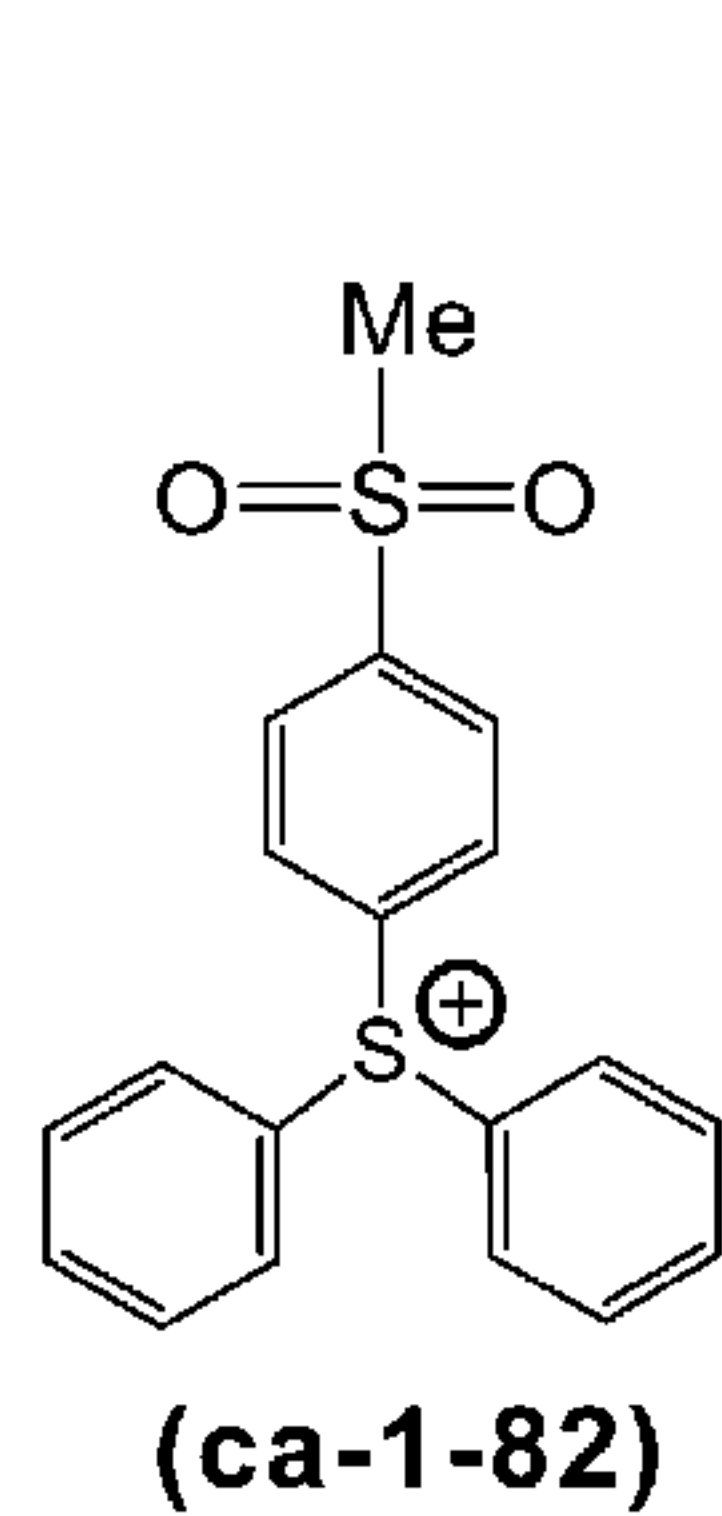
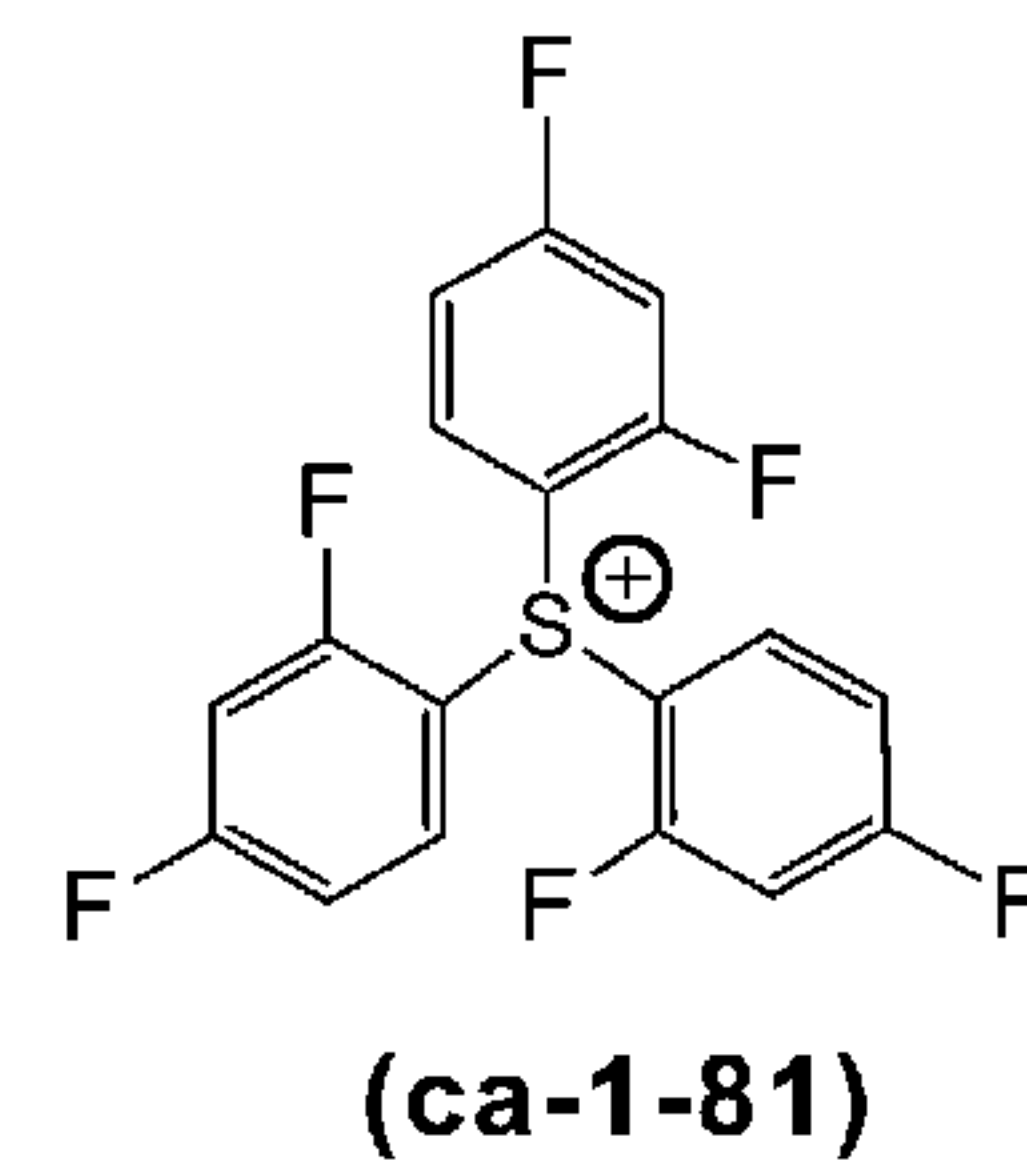
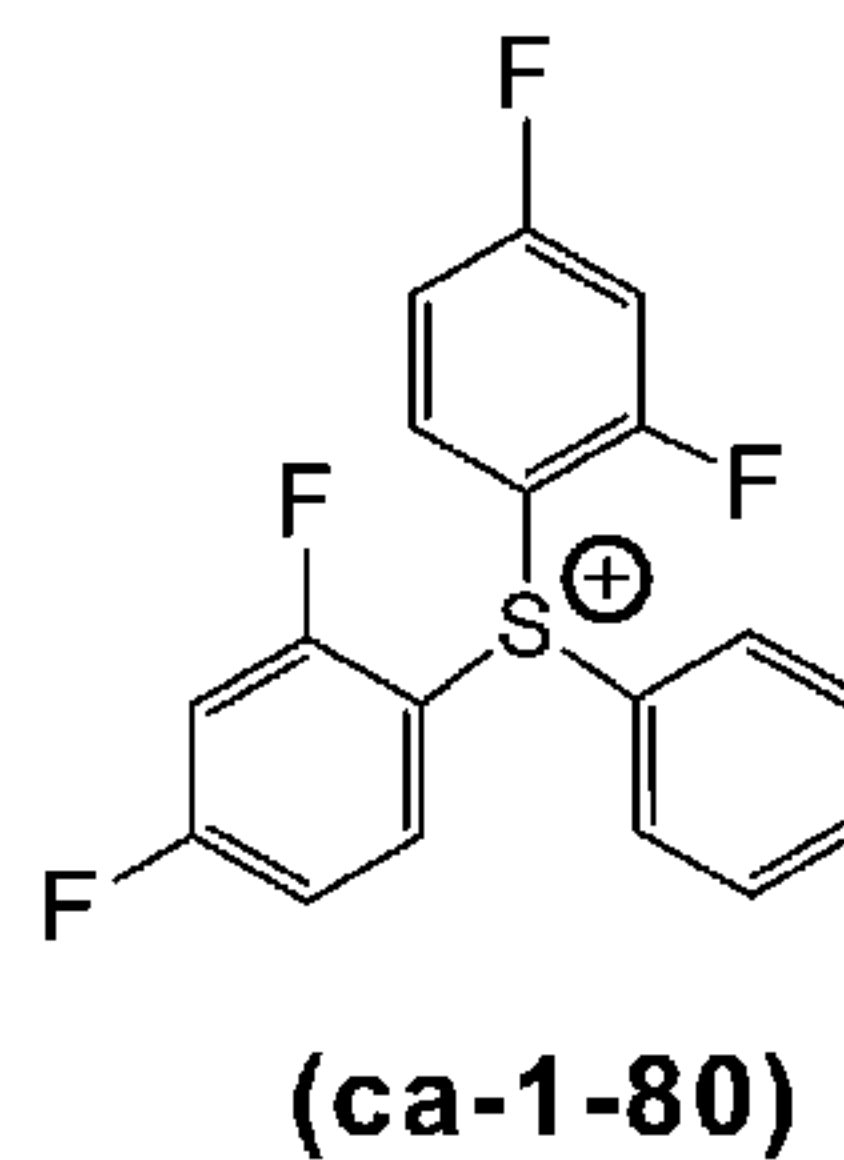
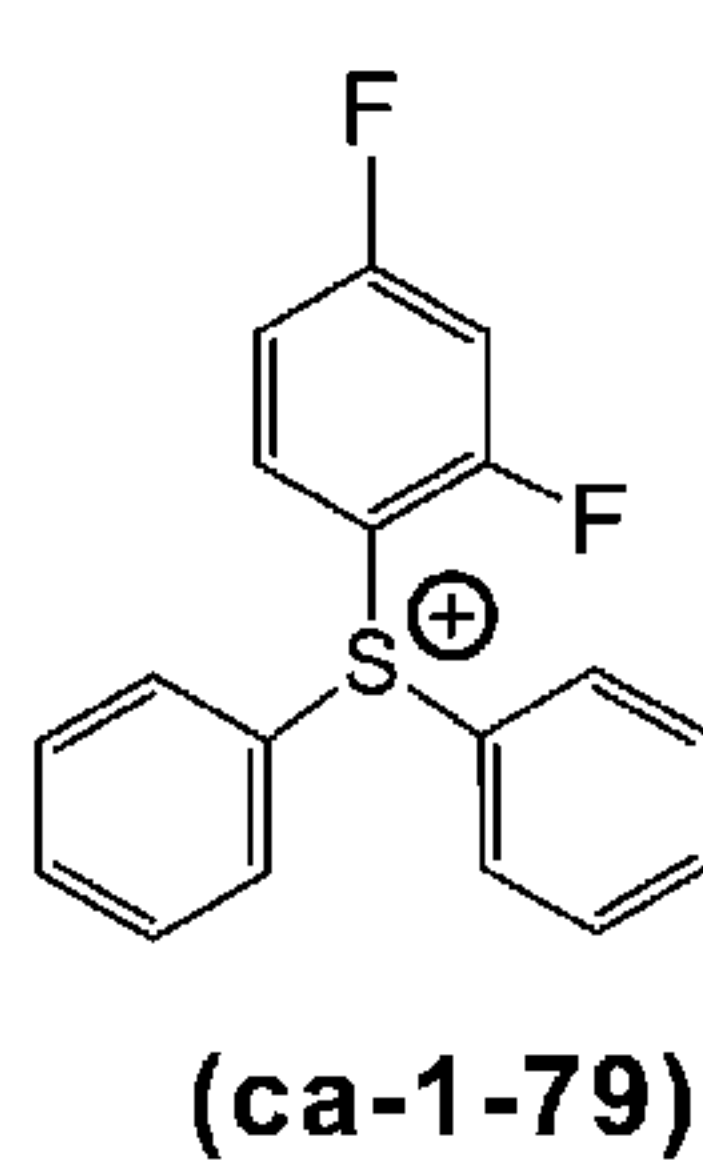
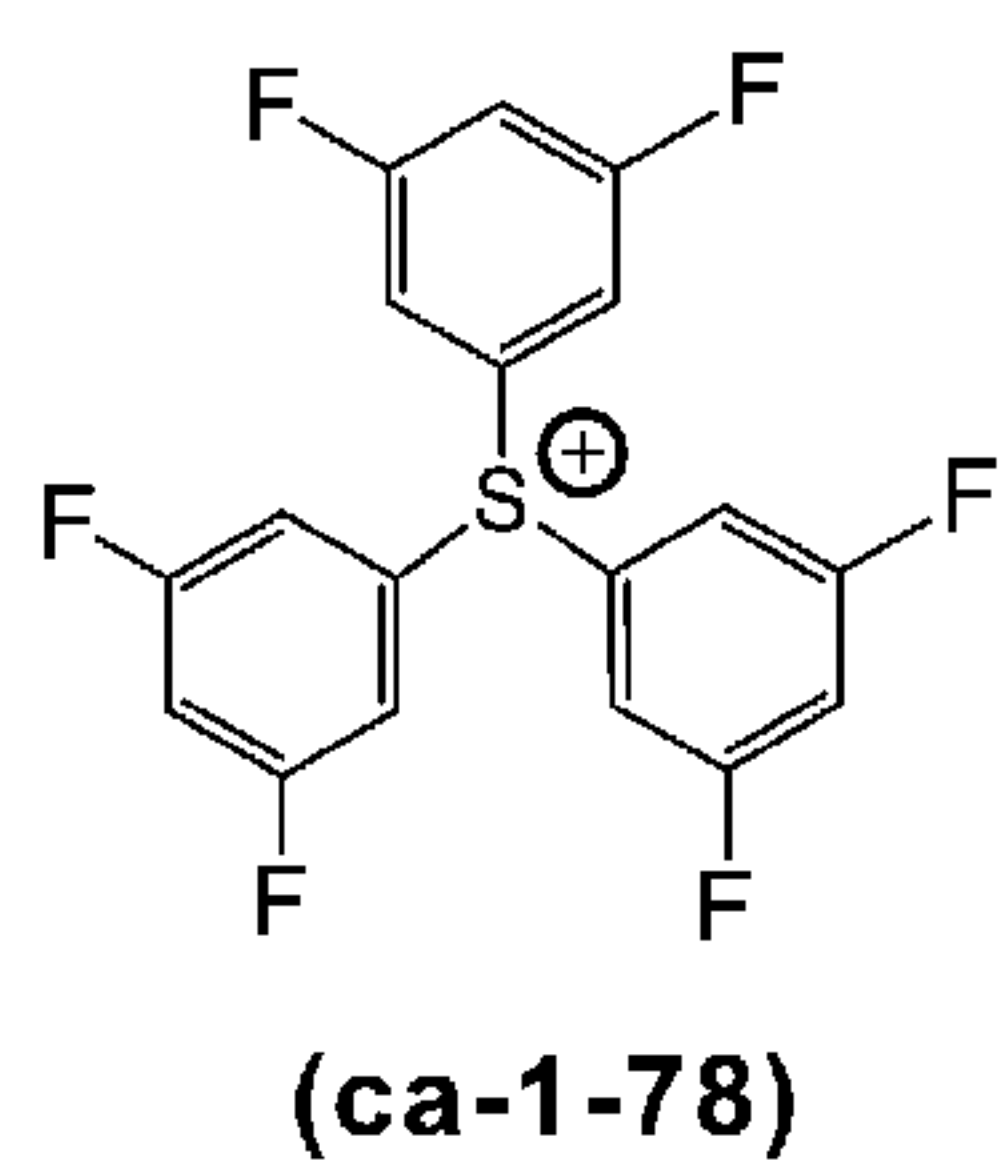
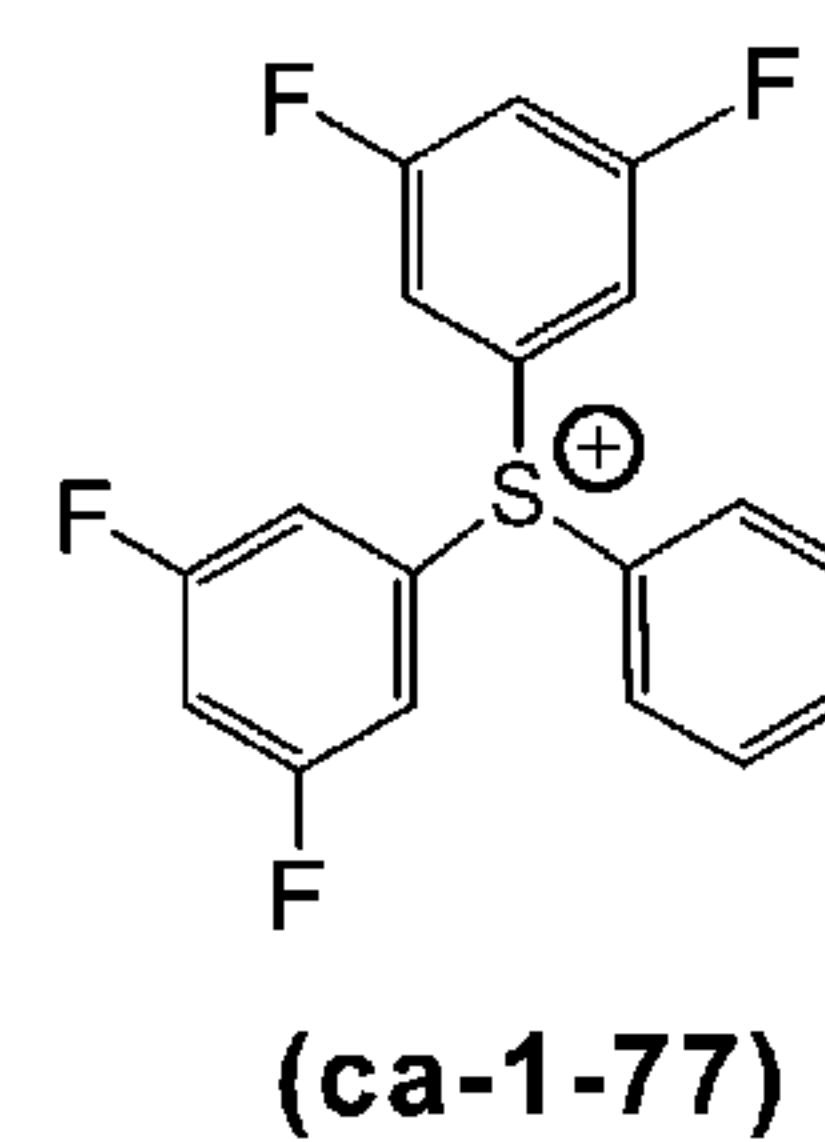
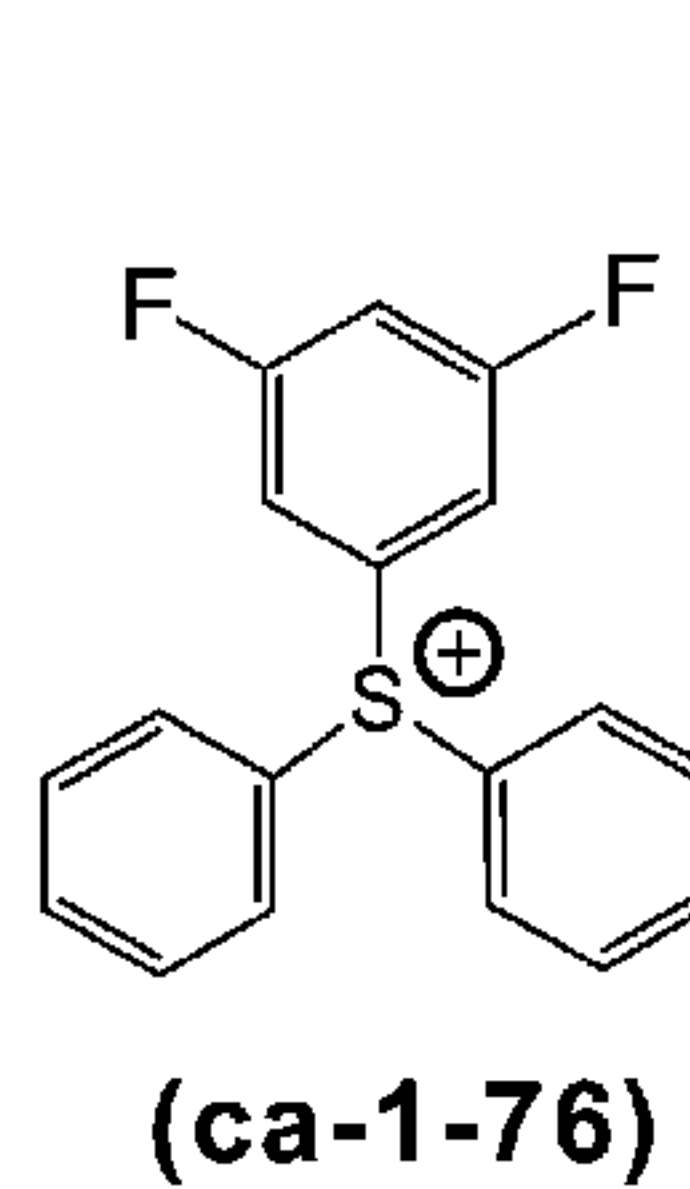
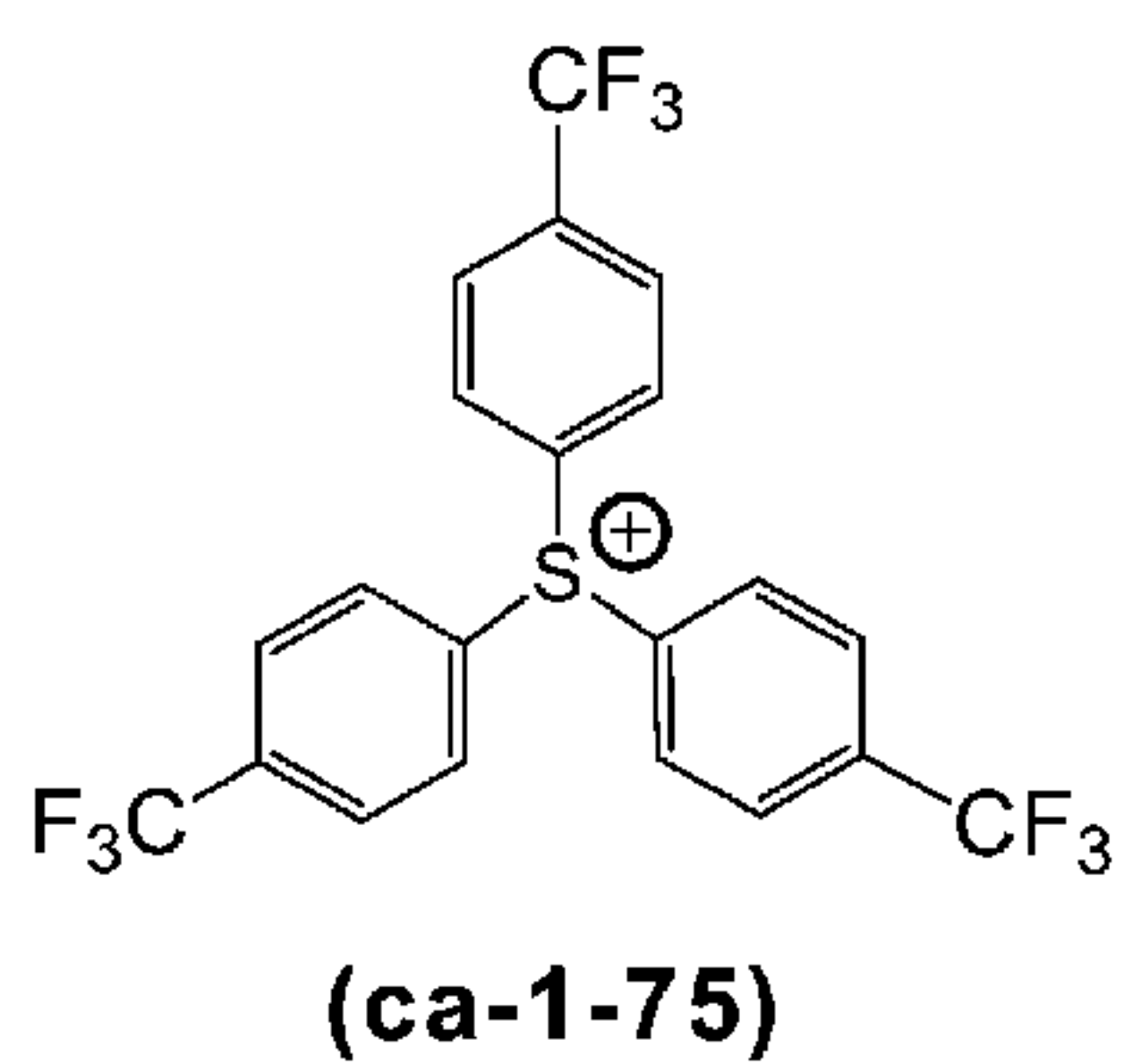
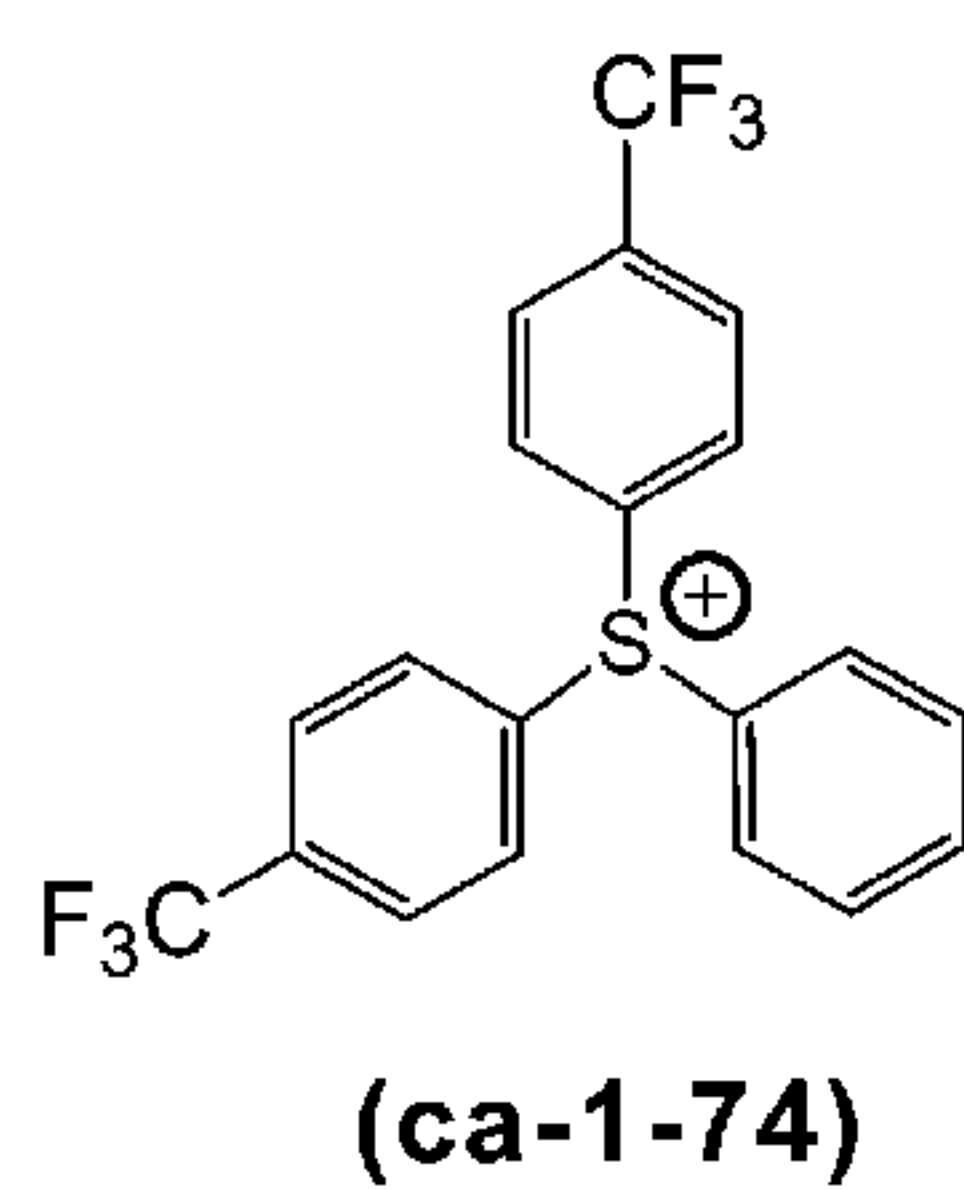
[0306]

[化68]



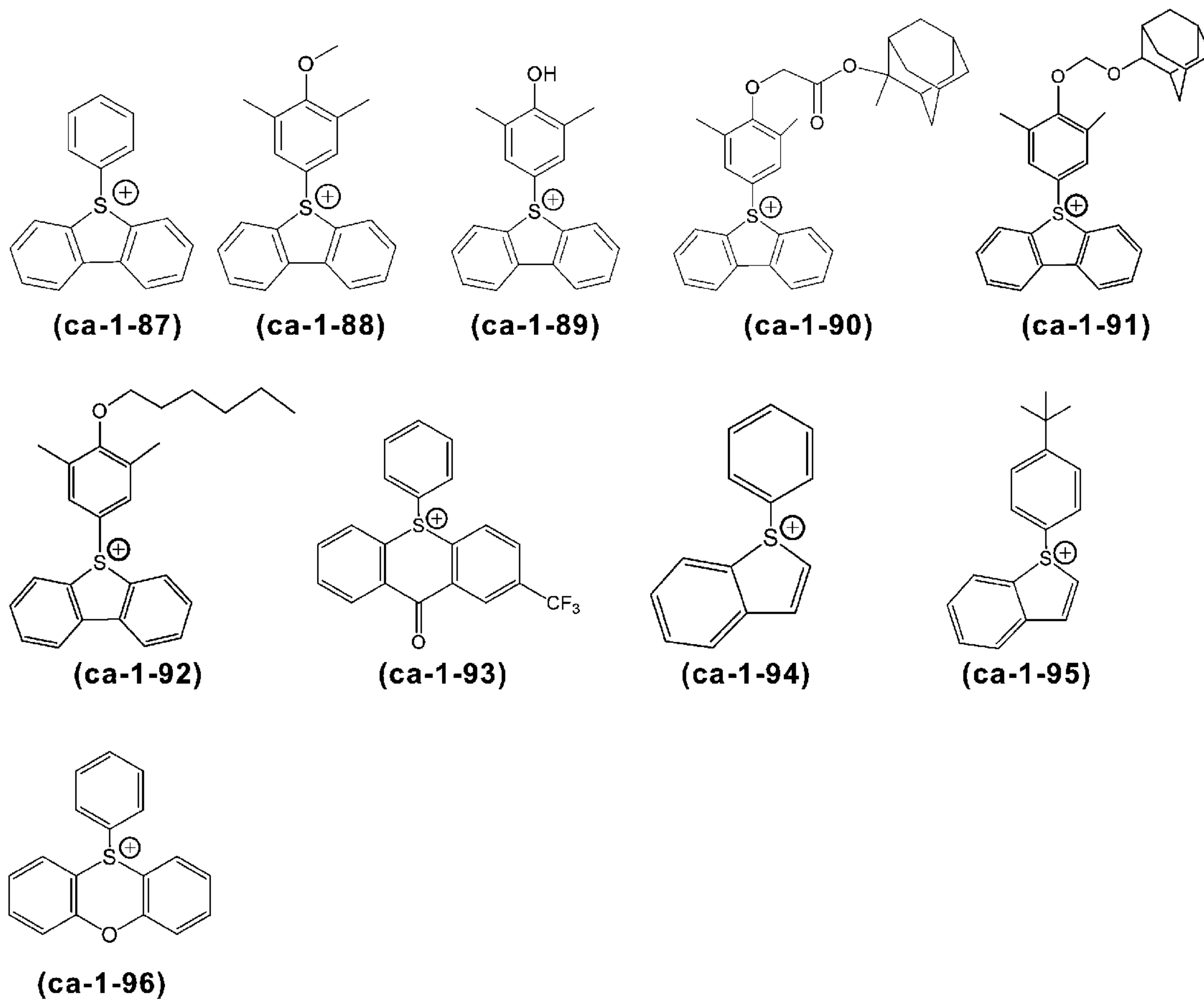
[0307]

[化69]



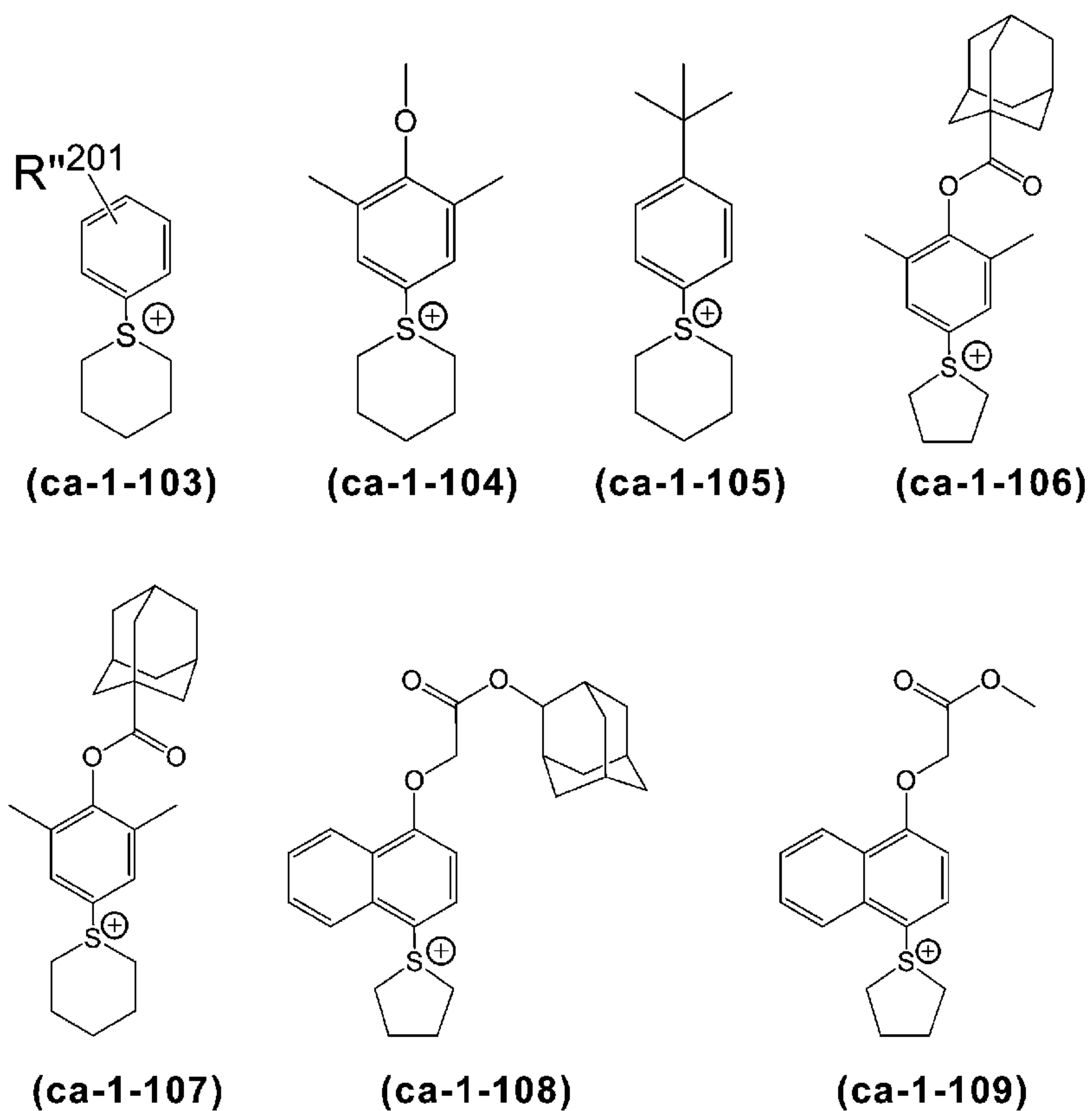
[0308]

[化70]



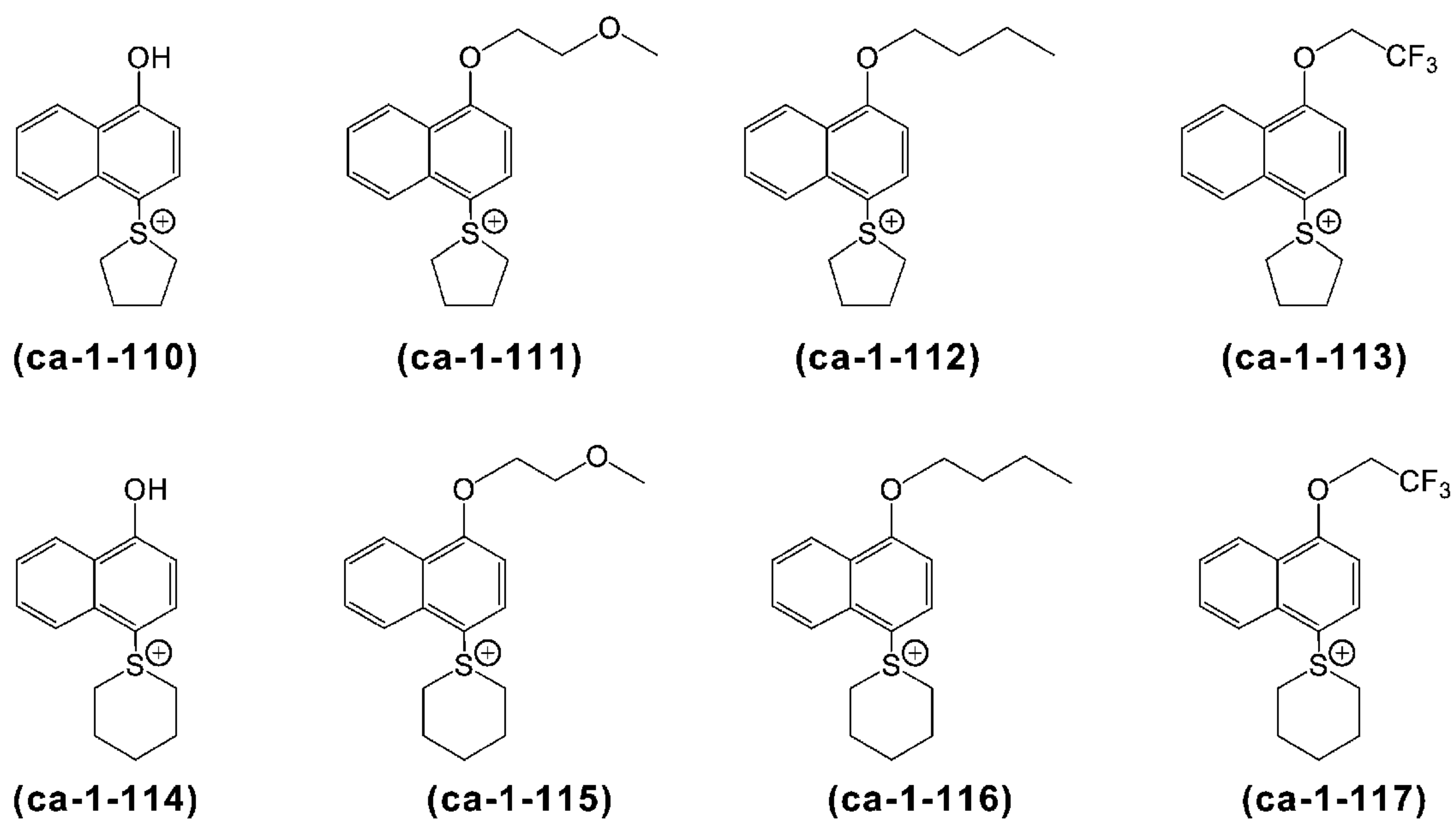
[0309]

[化71]



[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 $R^{210} \sim R^{212}$ が有してもよい置換基として挙げたものと同様である。]

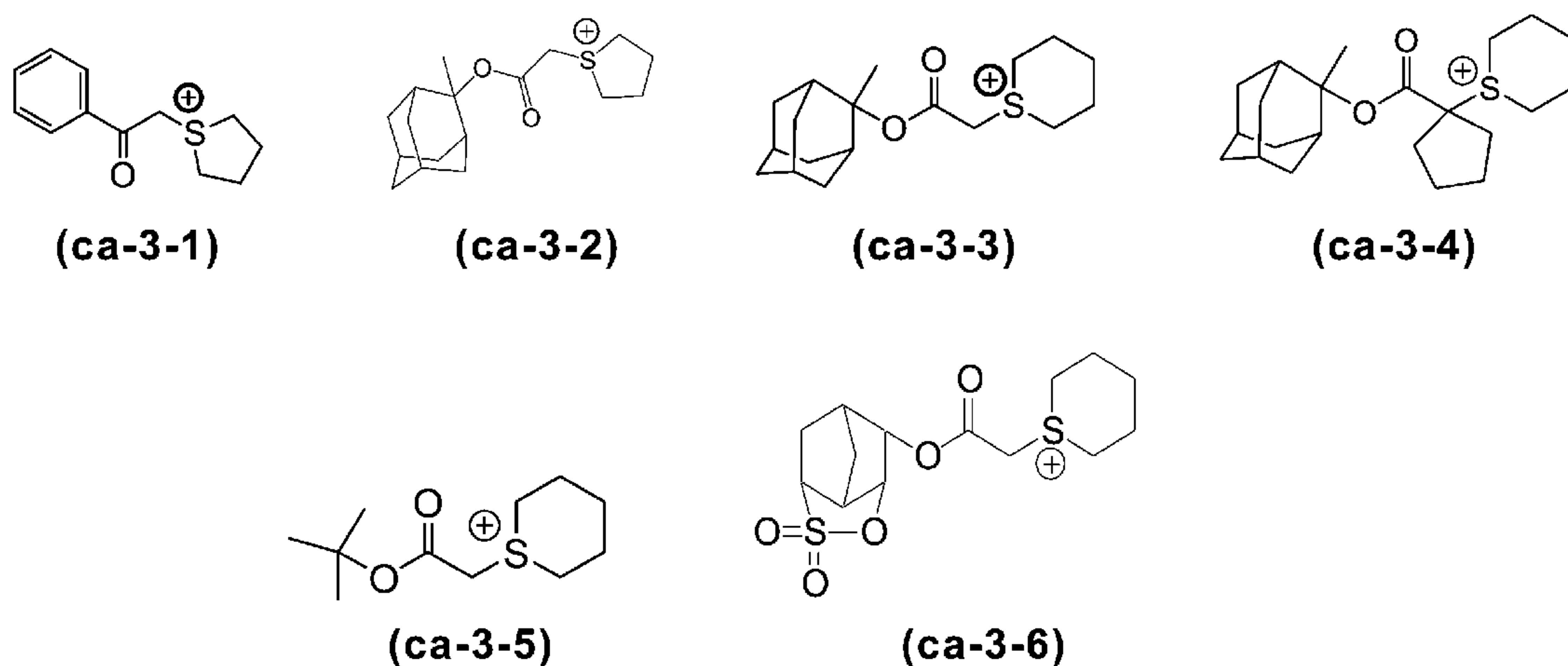
[0310] [化72]



[0311] 前記式 (c a - 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 - t e r t - ブチルフェニル) ヨードニウムカチオン等が挙げられる。

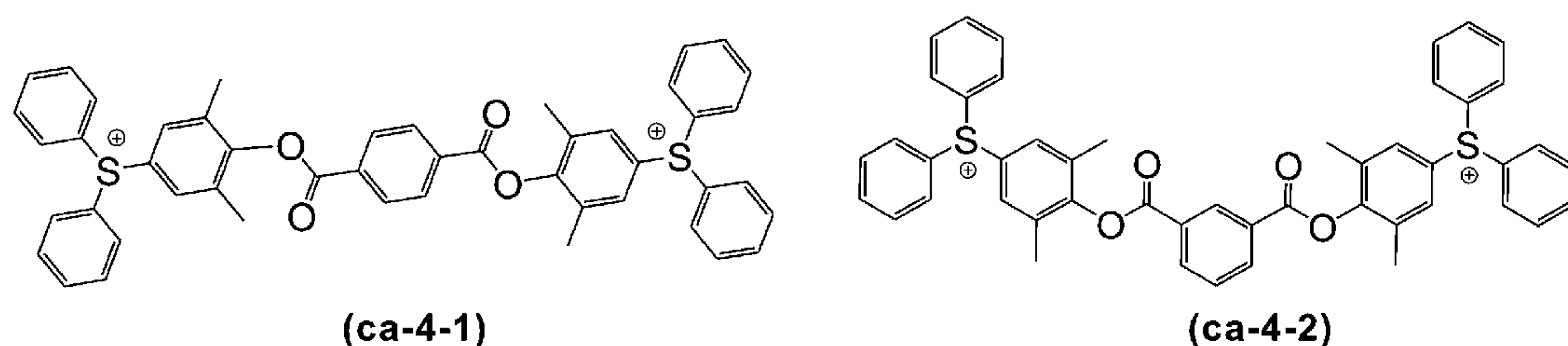
[0312] 前記式 (c a - 3) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (c a - 3 - 1) ~ (c a - 3 - 6) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0313] [化73]



[0314] 前記式 (c a - 4) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (c a - 4 - 1) ~ (c a - 4 - 2) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

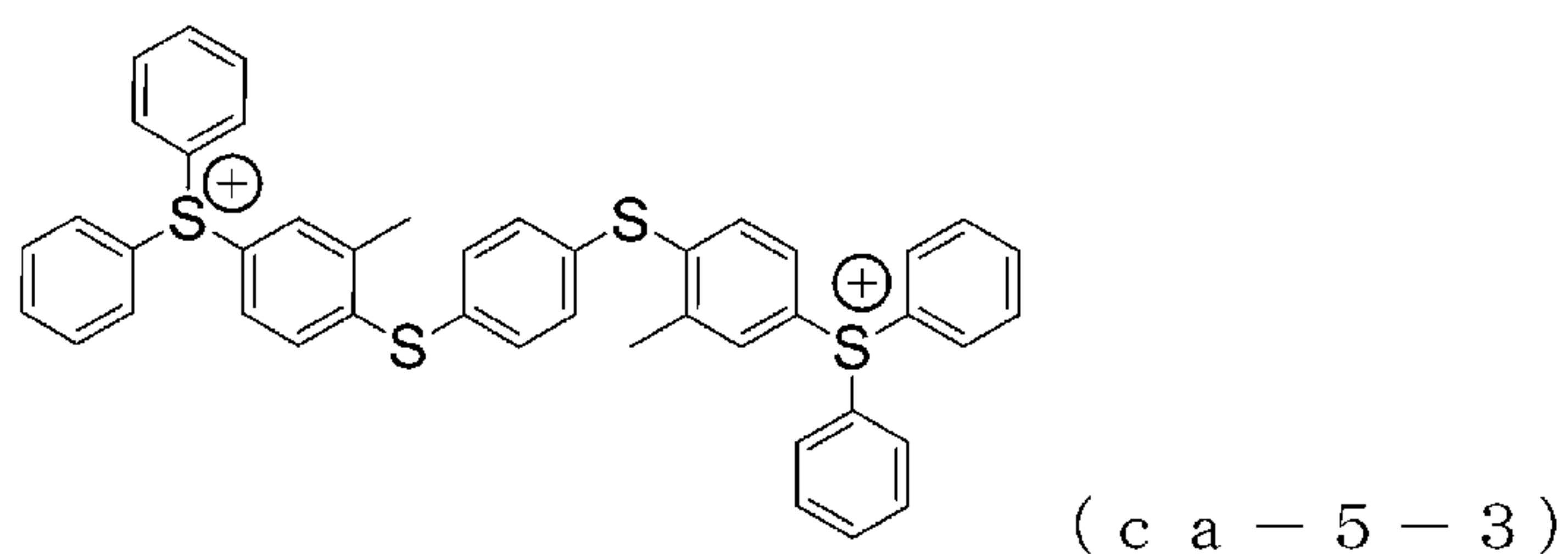
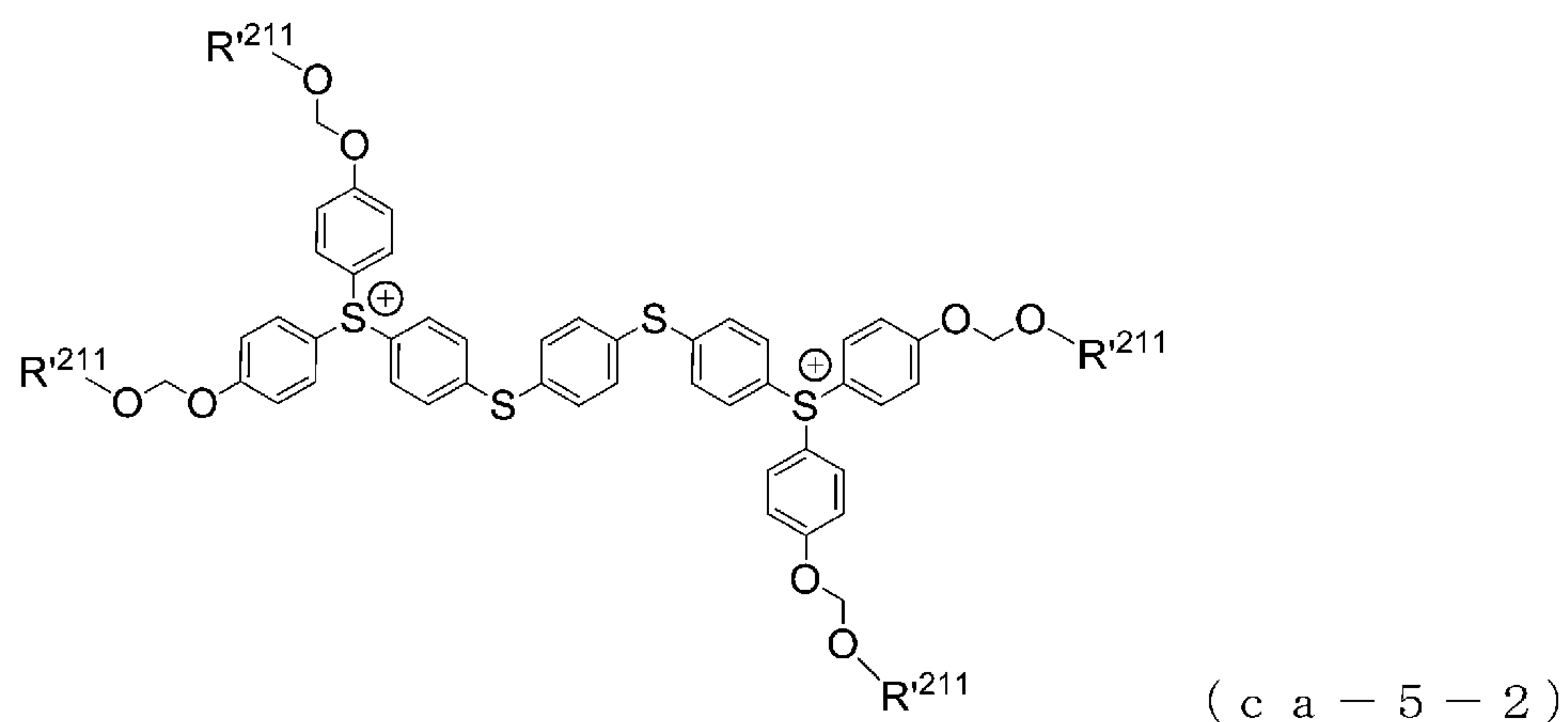
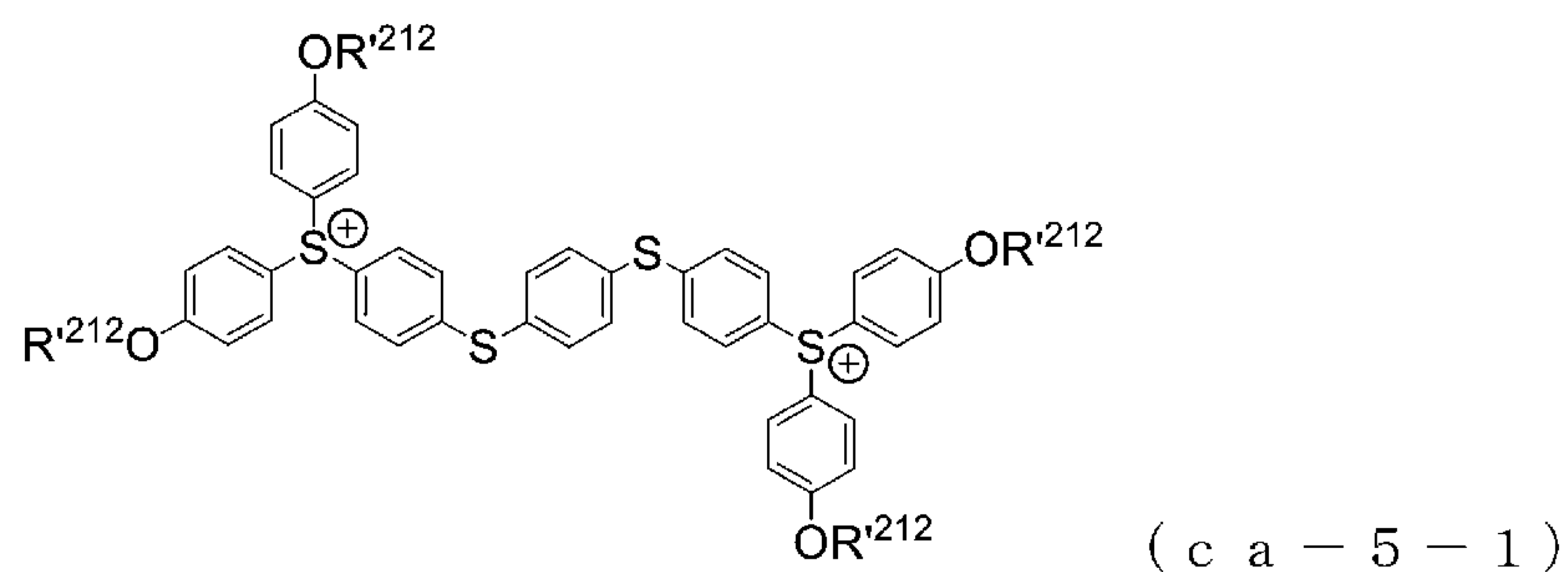
[0315] [化74]



[0316] 前記式 (c a - 5) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記一般式 (c a - 5 - 1) ~ (c a - 5 - 3) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

[0317]

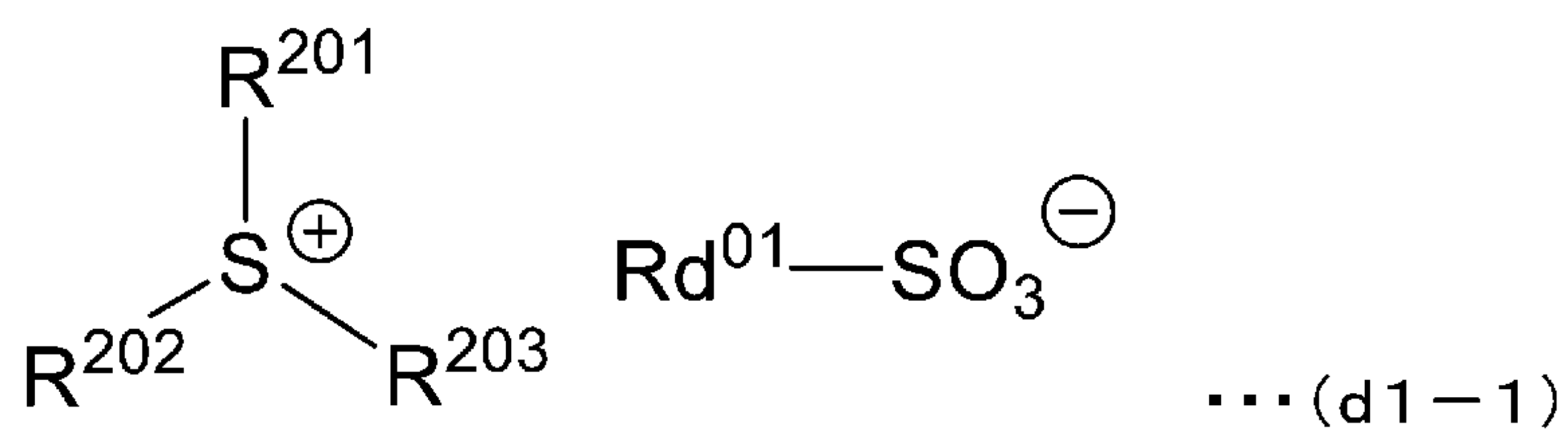
[化75]



[0318] 上記の中でも、(D 1)成分におけるカチオン部は、前記一般式(c a - 1)で表されるカチオンが好ましい。

[0319] (D 1)成分としては、下記一般式(d 1 - 1)で表される化合物が好ましい。

[0320] [化76]

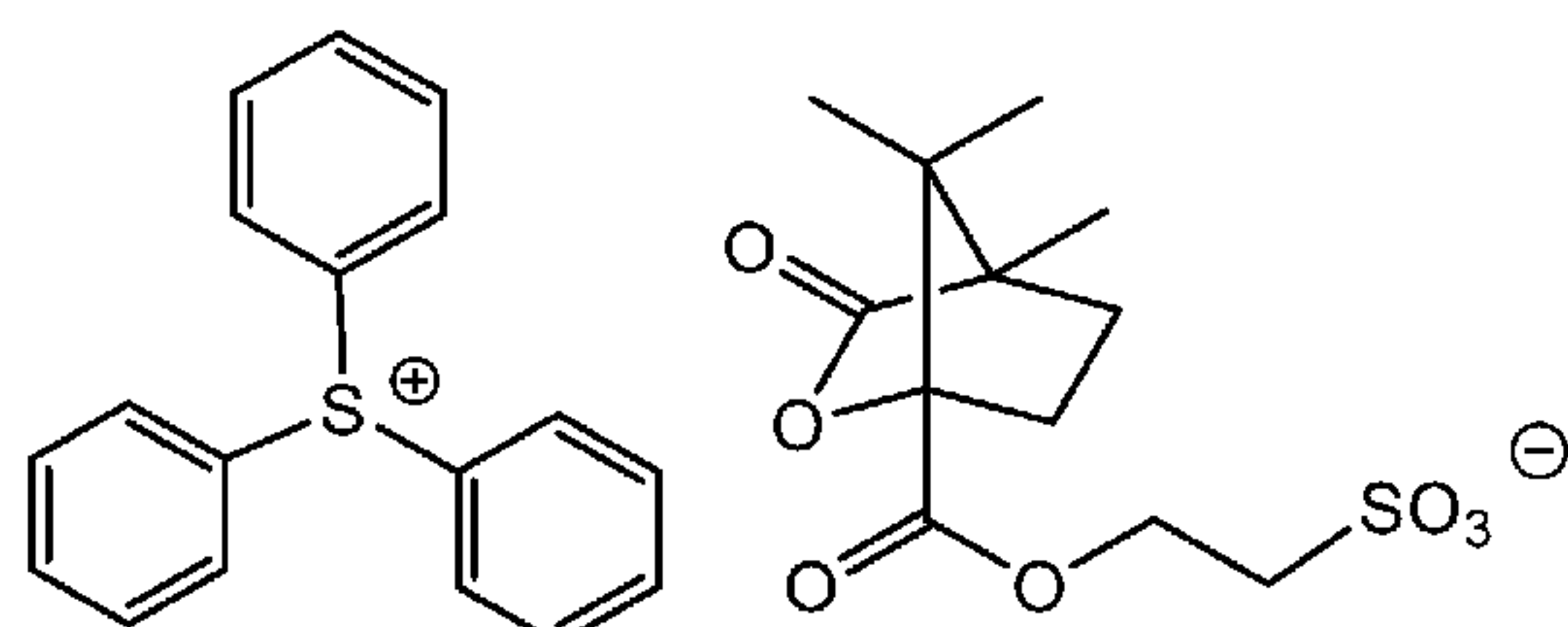


[式中、R d ⁰¹は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖

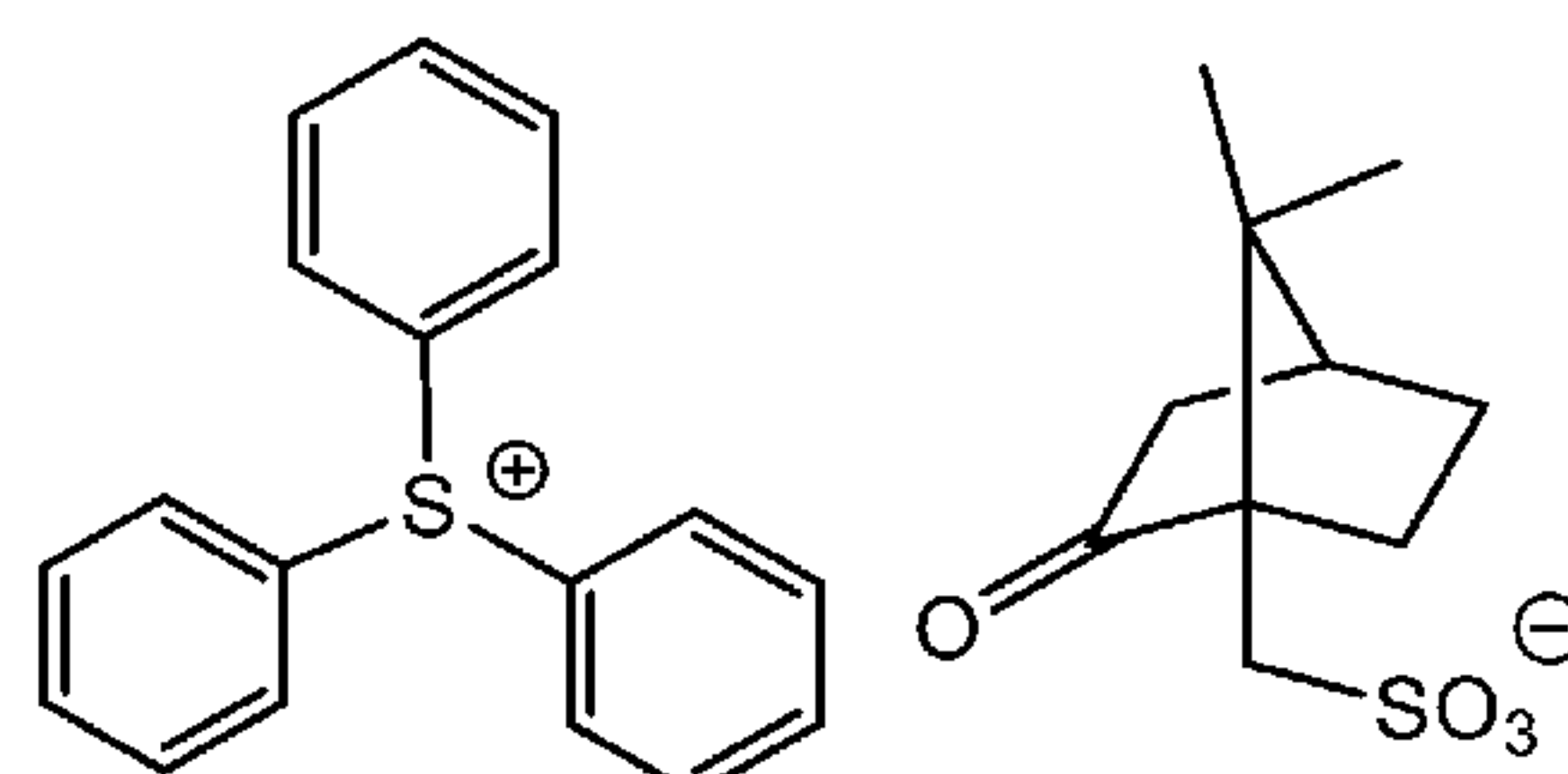
状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基を表す。但し、式中の硫黄原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。 $R^{201} \sim R^{203}$ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基、アルキル基またはアルケニル基を表す。 $R^{201} \sim R^{203}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。]

[0321] 以下に（D1）成分の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

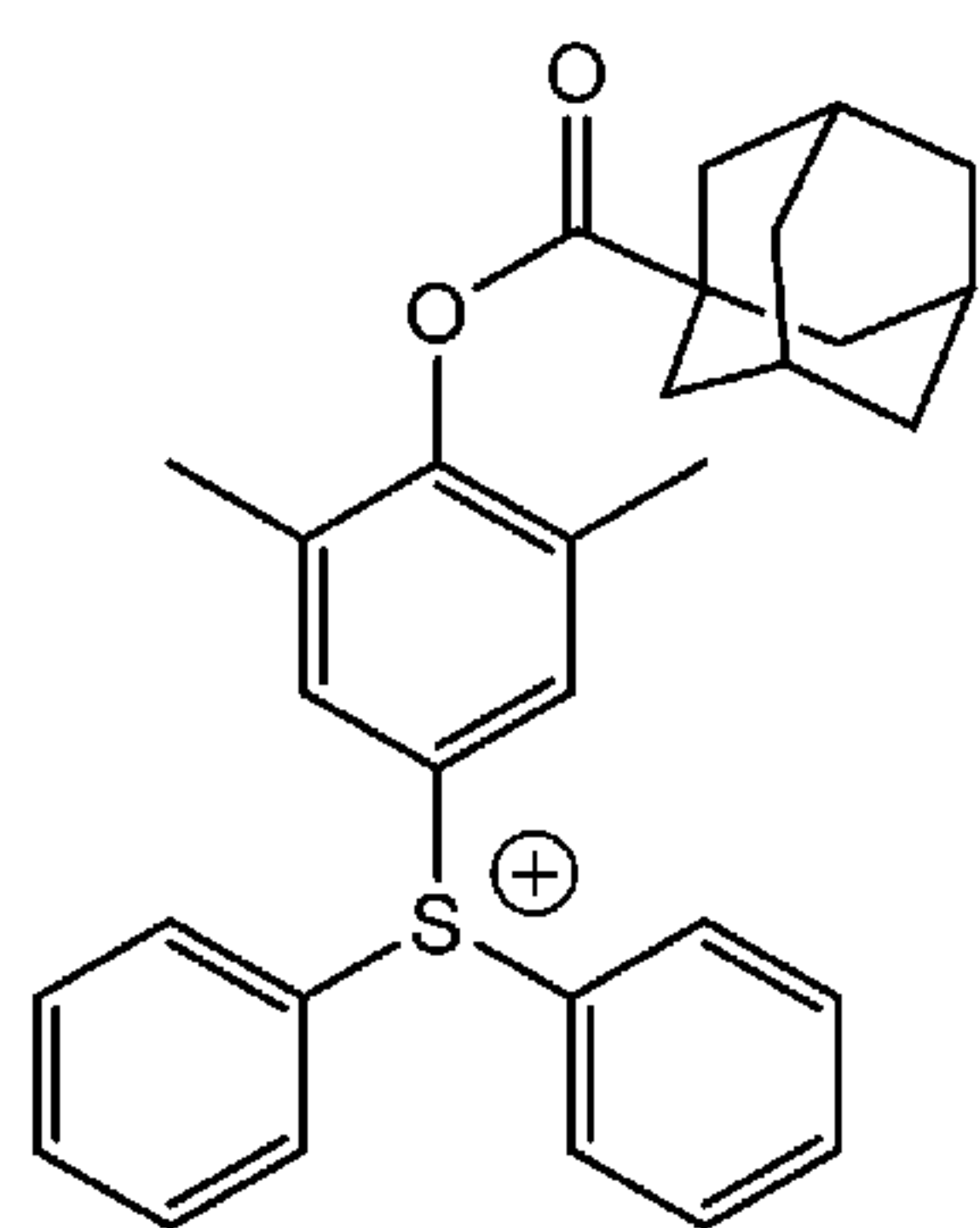
[0322] [化77]



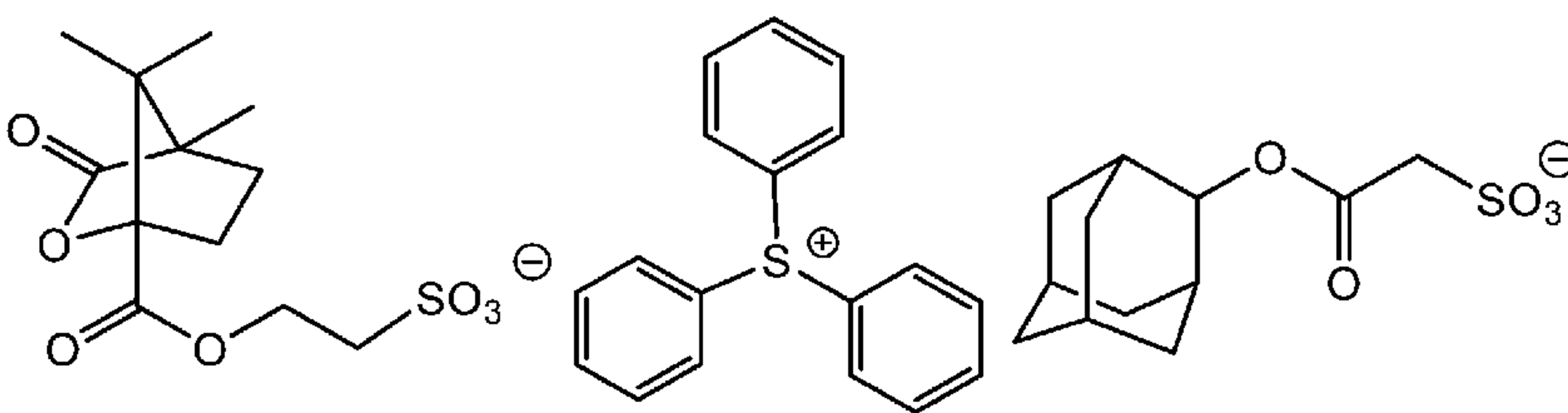
(D1)-1



(D1)-2



(D1)-3



(D1)-4

[0323] 本実施形態のレジスト組成物において、（D1）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。

本実施形態のレジスト組成物中、（D1）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.5～15質量部がより好ましく、0.5～10質量部がさらに好ましく、0.5～5質量部が特に好ましい。

（D1）成分の含有量を、前記の好ましい範囲内にすることにより、感度がより向上し、本発明の効果がより得られやすくなる。

[0324] 本実施形態のレジスト組成物において、前記（B1）成分と、（D1）成分との混合比（質量比）は、（B1）成分／（D1）成分（質量比）＝3～

30が好ましく、5～25がより好ましく、8～25がさらに好ましい。

[0325] ・(D2)成分について

本実施形態のレジスト組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で(D1)成分以外の酸拡散制御剤成分(以下「(D2)成分」という)を含有してもよい。

(D2)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拡散制御剤として提案されているものを用いることができる。

(D2)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(但し、(D1)成分に該当するものを除く)、前記光崩壊性塩基に該当しない含窒素有機化合物等が挙げられる。

[0326] <任意成分>

本実施形態のレジスト組成物は、上述した(A)成分、(B)成分及び(D)成分以外の成分(任意成分)をさらに含有してもよい。前記任意成分としては、例えば、下記(E)成分、(F)成分、及び(S)成分等が挙げられる。

[0327] ≪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は、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

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

数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 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-*n*-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-*n*-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、(A) 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。

[0328] 《フッ素添加剤成分 (F) 》

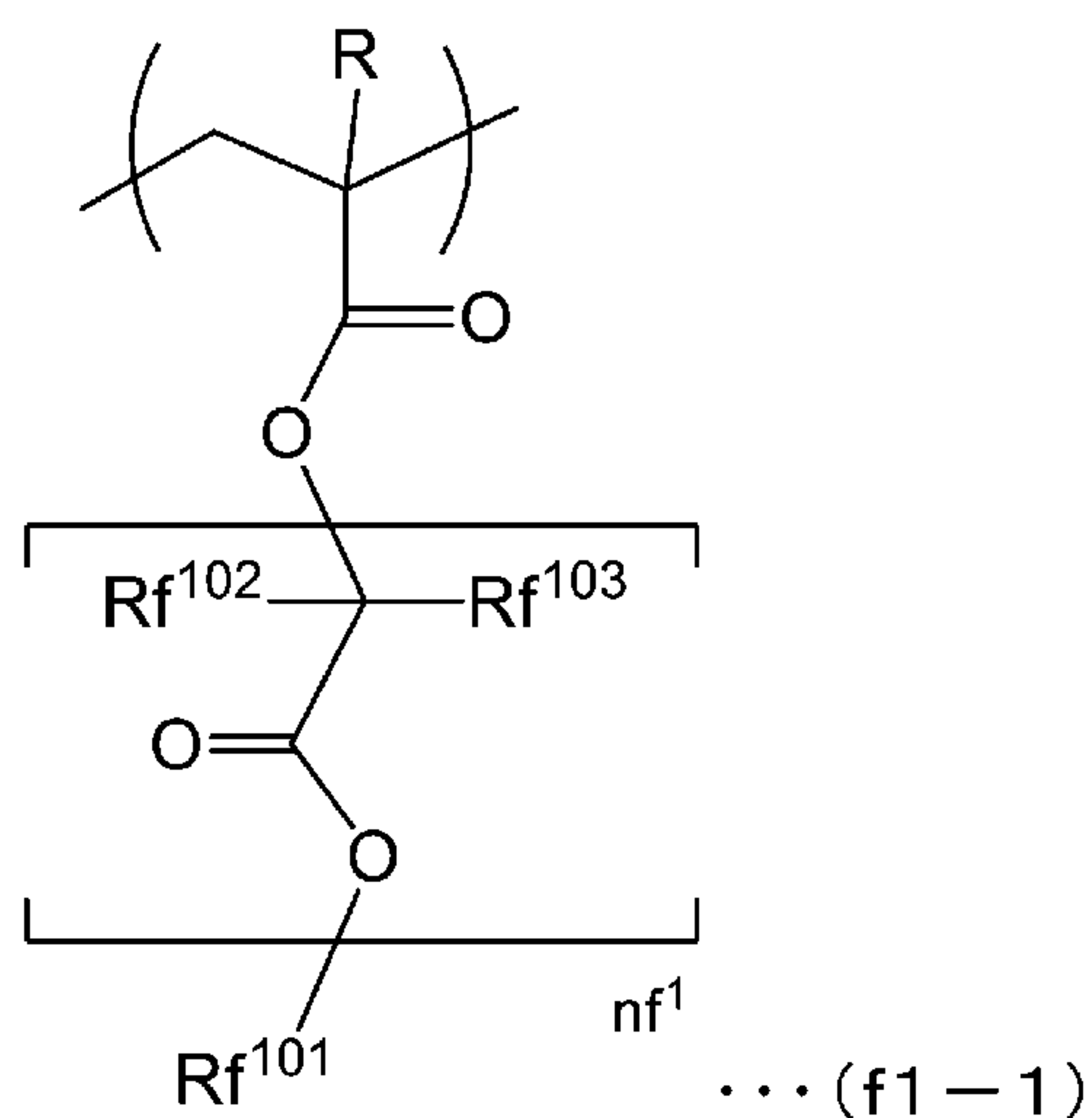
本実施形態のレジスト組成物は、レジスト膜に撥水性を付与するため、又はリソグラフィー特性を向上させるために、フッ素添加剤成分（以下「(F) 成分」という）を含有してもよい。

(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 (f 1-1) で表される構成単位 (f 1) 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 (f 1-1) で表される構成単位 (f 1) のみからなる重合体（ホモポリマー）；該構成単位 (f 1) と前記構成単位 (a 1) との共重合体；該構成単位 (f 1) 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 (a 1) との共重合体であることが好ましい。ここで、該構成単位 (

f 1) と共重合される前記構成単位 (a 1) 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-メチル-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い。

[0329] [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、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数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。]

[0330] 式(f 1-1)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(f 1-1)中、 Rf^{102} および Rf^{103} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数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} の炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として、具体的には、炭素数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、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特

に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。

[0331] 式 (f 1-1) 中、 Rf^{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、炭素数は 1～20 であることが好ましく、炭素数 1～15 であることがより好ましく、炭素数 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、 Rf^{101} としては、炭素数 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、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が特に好ましい。

[0332] (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、この範囲の下限値以上であると、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。

[0333] 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、（A）成分100質量部に対して、通常、0.5～10質量部の割合で用いられる。

[0334] 《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。

（S）成分としては、例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピル

ベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤、ジメチルスルホキシド（DMSO）等が挙げられる。

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-ブチロラクトン、EL、シクロヘキサノンが好ましい。

[0335] 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が、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてEL又はシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA：EL又はシクロヘキサノンの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。さらに、PGMEAとPGMEとシクロヘキサノンとの混合溶剤も好ましい。

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-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。

[0336] 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。

[0337] 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ー、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。

[0338] 以上説明した本実施形態のレジスト組成物は、一般式（a0-1）で表される構成単位（a0）を有する（A1）成分と、一般式（b1）で表される（B1）成分と、一般式（d1）で表される（D1）成分と、を組み合わせる含有する。

従来のレジスト組成物は、感度の向上とディフェクト改善とはトレードオフの関係にあり、高感度で且つ欠陥数の少ないレジスト組成物を得ることは困難であった。さらに、CDU等のリソグラフィー特性を劣化させることなく、感度及びディフェクトを改善することは難しかった。

これに対し、本実施形態のレジスト組成物は、（A1）成分、（B1）成分、及び（D1）成分を組み合わせる含有することで、CDU等のリソグラフィー特性を維持したまま、高感度化及び欠陥数低減を図ることができる。この理由は明らかではないが、以下のように推測される。

（A1）成分は、構成単位（a0）有することにより、現像液（特にアルカリ現像液）に対する溶解性が高められる。一方、（B1）成分は、嵩高い構造を有するため有機溶剤に対する溶解性が高められる。これにより、レジスト組成物が、（A1）成分及び（B1）成分を組み合わせる含有することで、現像液及び有機溶剤のいずれにも高い溶解性を獲得し、ディフェクト改善に寄与すると考えられる。また、（D1）成分は、未露光部ではクエンチャーとして酸拡散を制御する一方、露光部では分解し、その分解産物が（A）成分の酸解離性基の脱保護に寄与し得る。これにより、感度が向上すると

考えられる。そのため、（A 1）成分、（B 1）成分、及び（D 1）成分を組み合わせることで、C D U等のリソグラフィー特性を維持したまま、高感度化及び欠陥数低減を図ることができる。

[0339] （レジストパターン形成方法）

本実施形態のレジストパターン形成方法は、支持体上に、上述した実施形態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。

[0340] 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（P A B））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、E U V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った後、ベーク（ポストエクスポージャーベーク（P E B））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。

[0341] 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。

このようにして、レジストパターンを形成することができる。

[0342] 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。

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）や、多層レジスト法における下層有機膜等の有機膜が挙げられる。

ここで、多層レジスト法とは、基板上に、少なくとも一層の有機膜（下層有機膜）と、少なくとも一層のレジスト膜（上層レジスト膜）とを設け、上層レジスト膜に形成したレジストパターンをマスクとして下層有機膜のパターニングを行う方法であり、高アスペクト比のパターンを形成できるとされている。すなわち、多層レジスト法によれば、下層有機膜により所要の厚みを確保できるため、レジスト膜を薄膜化でき、高アスペクト比の微細パターン形成が可能となる。

多層レジスト法には、基本的に、上層レジスト膜と、下層有機膜との二層構造とする方法（2層レジスト法）と、上層レジスト膜と下層有機膜との間に一層以上の中間層（金属薄膜等）を設けた三層以上の多層構造とする方法（3層レジスト法）と、に分けられる。

[0343] 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)、E B (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。前記レジスト組成物は、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー、E BまたはE U V用としての有用性が高く、A r Fエキシマレーザー、E BまたはE U V用としての有用性がより高く、A r Fエキシマレーザー用としての有用性が特に高い。すなわち、本実施形態のレジストパターン形成方法は、レジスト膜を露光する工程が、前記レジスト膜に、A r Fエキシマレーザーを露光する操作を含む場合に特に有用な方法である。

[0344] 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(L i q u i d I m m e r s i o n L i t h o g r a p h y)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い。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつ、前記レジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、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。

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70~180℃のものが好ましく、80~160℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物

、パーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（２－ブチルーテトラヒドロフラン）（沸点１０２℃）を挙げることができる、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点１７４℃）を挙げることができる。

液浸媒体としては、コスト、安全性、環境問題、汎用性等の観点から、水が好ましく用いられる。

[0345] 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、（Ａ）成分（露光前の（Ａ）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。

ケトン系溶剤は、構造中に $C-C(=O)-C$ を含む有機溶剤である。エステル系溶剤は、構造中に $C-C(=O)-O-C$ を含む有機溶剤である。アルコール系溶剤は、構造中にアルコール性水酸基を含む有機溶剤である。

「アルコール性水酸基」は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合した水酸基を意味する。ニトリル系溶剤は、構造中にニトリル基を含む有機溶剤である。アミド系溶剤は、構造中にアミド基を含む有機溶剤である。エーテル系溶剤は、構造中に $C-O-C$ を含む有機溶剤である。

有機溶剤の中には、構造中に上記各溶剤を特徴づける官能基を複数種含む有機溶剤も存在するが、その場合は、当該有機溶剤が有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中のアルコール系溶剤、エーテル系溶剤のいずれにも該当するものとする。

炭化水素系溶剤は、ハロゲン化されていてもよい炭化水素からなり、ハロ

ゲン原子以外の置換基を有さない炭化水素溶剤である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

有機系現像液が含有する有機溶剤としては、上記の中でも、極性溶剤が好ましく、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、ニトリル系溶剤等が好ましい。

[0346] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）等が挙げられる。これらの中でも、ケトン系溶剤としては、メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）が好ましい。

[0347] 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、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピ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、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルア

セテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、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、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられる。これらの中でも、エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。

[0348] 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。

[0349] 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。界面活性剤としては、非イオン性の界面活性剤が好ましく、非イオン性のフッ素系界面活性剤、又は非イオン性のシリコン系界面活性剤がより好ましい。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、有機系現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、0.005～2質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

[0350] 本実施形態のレジストパターン形成方法は、現像を、アルカリ現像液を用いて行う場合に特に有用な方法である。

[0351] 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。

[0352] 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。これらのなかでも、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも1種類が好ましく、アルコール系溶剤およびエステル系溶剤から選択される少なくとも1種類がより好ましく、アルコール系溶剤が特に好ましい。

リンス液に用いるアルコール系溶剤は、炭素数6～8の1価アルコールが好ましく、該1価アルコールは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。具体的には、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。これらのなかでも、1-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノールが好ましく、1-ヘキサノール、2-ヘキサノールがより好ましい。

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。但し、現像特性を考慮すると、リンス液中の水の配合量は、リンス液の全量に対し、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量

%以下がさらに好ましく、3質量%以下が特に好ましい。

リンス液には、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。界面活性剤は、前記と同様のものが挙げられ、非イオン性の界面活性剤が好ましく、非イオン性のフッ素系界面活性剤、又は非イオン性のシリコン系界面活性剤がより好ましい。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、リンス液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、0.005～2質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

[0353] 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。

[0354] 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、上述した第1の実施形態のレジスト組成物が用いられているため、高感度で、リソグラフィ特性に優れるレジストパターンを形成することができる。

実施例

[0355] 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。

[0356] <レジスト組成物の調製>

（実施例1～12、比較例1～8）

表1及び2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。

[0357]

[表1]

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分	
				(S1)	(S2)
実施例 1	(A1)−1 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 2	(A1)−2 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 3	(A1)−3 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 4	(A1)−4 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 5	(A1)−5 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 6	(A1)−1 [100]	(B1)−2 [15. 6]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 7	(A1)−1 [100]	(B1)−3 [11. 1]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 8	(A1)−1 [100]	(B1)−4 [10. 1]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 9	(A1)−1 [100]	(B1)−5 [10. 6]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 10	(A1)−1 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−2 [0. 6]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 11	(A1)−1 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−3 [1. 0]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
実施例 12	(A1)−1 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−4 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]

[0358] [表2]

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分	
				(S1)	(S2)
比較例 1	(A2)−1 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
比較例 2	(A2)−2 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
比較例 3	(A2)−3 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
比較例 4	(A1)−1 [100]	(B2)−1 [7. 8]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
比較例 5	(A1)−1 [100]	(B2)−2 [12. 1]	(D1)−1 [0. 7]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
比較例 6	(A1)−1 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D2)−1 [1. 3]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
比較例 7	(A1)−1 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D2)−2 [0. 6]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]
比較例 8	(A1)−1 [100]	(B1)−1 [10. 7]	(D2)−3 [0. 5]	(S1)−1 [10]	(S2)−1 [2535]

[0359] 表1、2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）である。

（A 1）－ 1：下記化学式（A 1－ 1）で表される高分子化合物。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（Mw）は7000、分子量分散度（Mw/Mn）は1.5。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m/n/o=40/35/15/10$ 。

（A 1）－ 2：下記化学式（A 1－ 2）で表される高分子化合物。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（Mw）は7700、分子量分散度（Mw/Mn）は1.44。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m=50/50$ 。

（A 1）－ 3：下記化学式（A 1－ 3）で表される高分子化合物。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（Mw）は6600、分子量分散度（Mw/Mn）は1.61。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m=50/50$ 。

（A 1）－ 4：下記化学式（A 1－ 4）で表される高分子化合物。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（Mw）は6500、分子量分散度（Mw/Mn）は1.57。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m/n/o=30/35/10/25$ 。

（A 1）－ 5：下記化学式（A 1－ 5）で表される高分子化合物。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（Mw）は5100、分子量分散度（Mw/Mn）は1.52。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m/n/o=35/30/5/30$ 。

（A 2）－ 1：下記化学式（A 2－ 1）で表される高分子化合物。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（Mw）は670

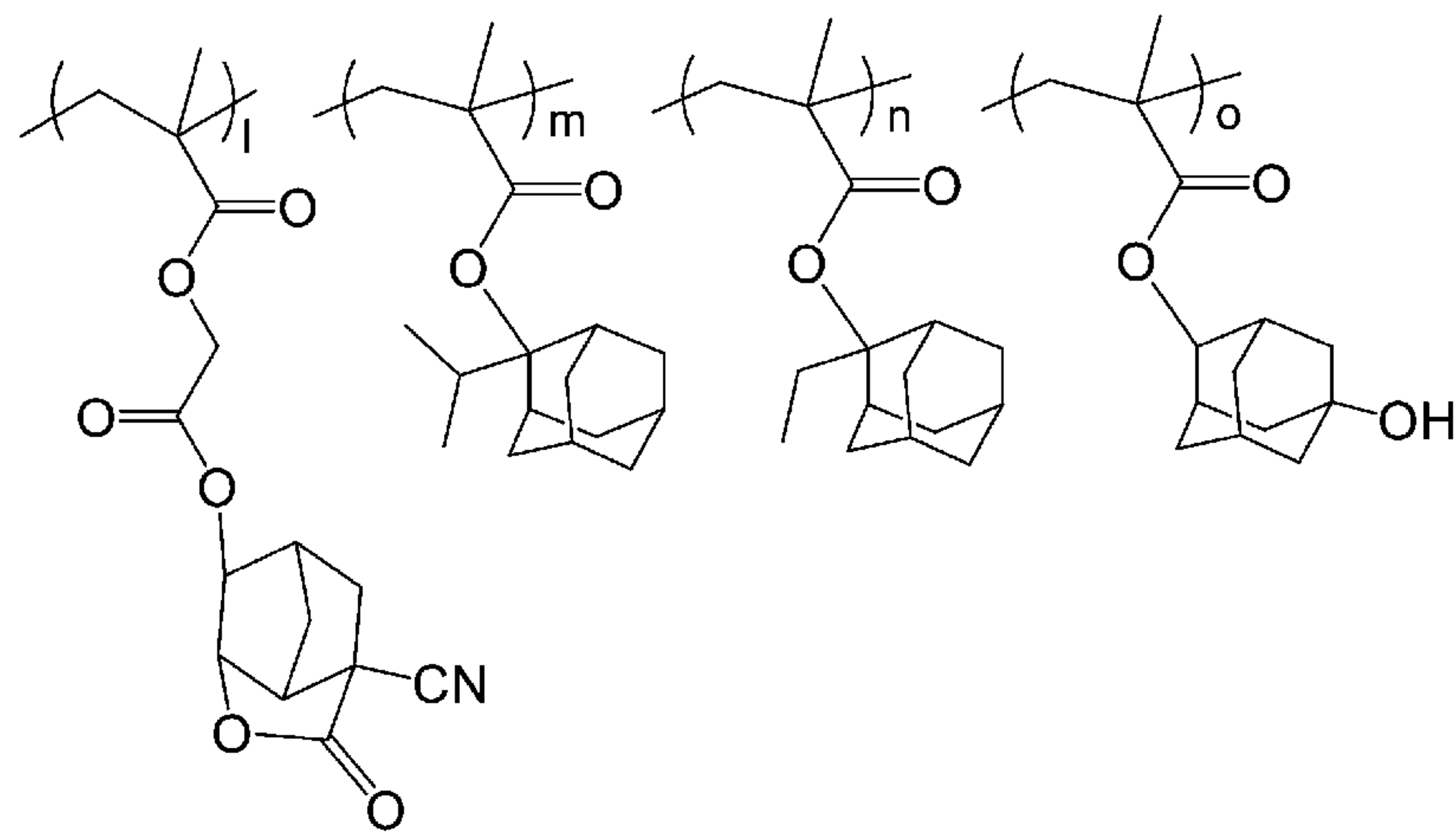
0、分子量分散度 (M_w/M_n) は 1.65。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 50/50$ 。

(A2) - 2 : 下記化学式 (A2 - 2) で表される高分子化合物。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 (M_w) は 7400、分子量分散度 (M_w/M_n) は 1.40。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m = 50/50$ 。

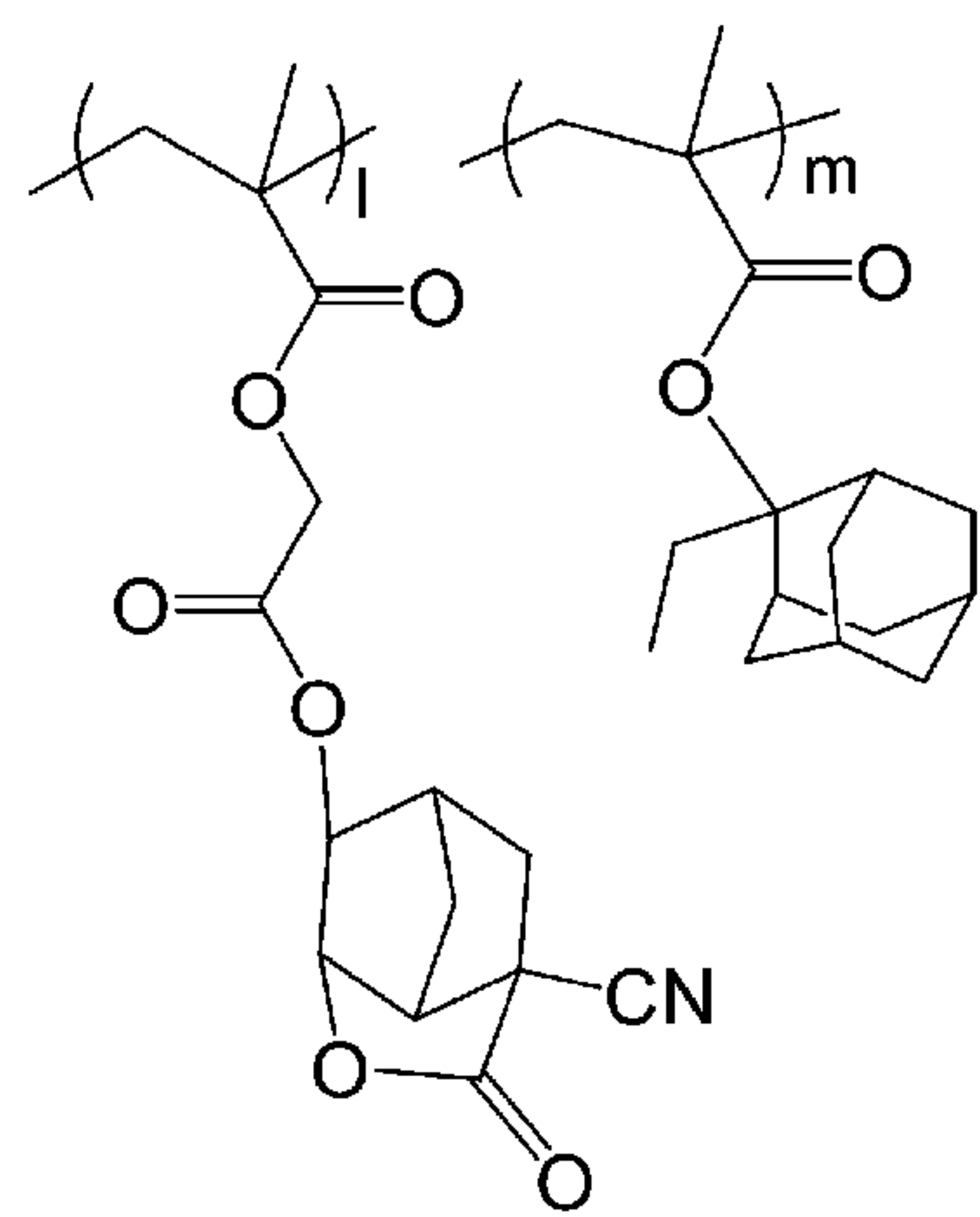
(A2) - 3 : 下記化学式 (A2 - 3) で表される高分子化合物。GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は 5400、分子量分散度 (M_w/M_n) は 1.45。 ^{13}C -NMRにより求めた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は $l/m/n/o = 45/40/5/10$ 。

[0360]

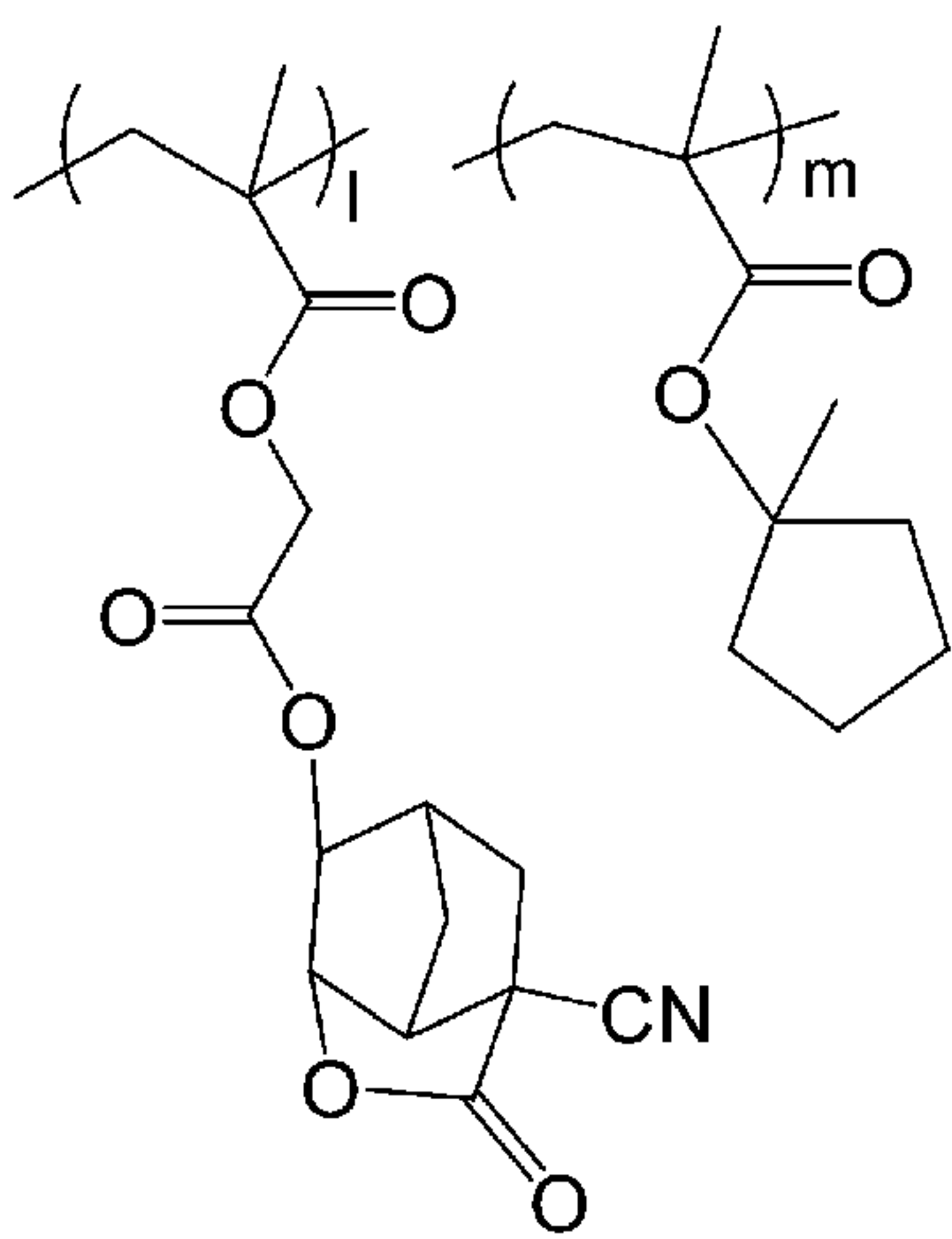
[化79]



(A1-1)



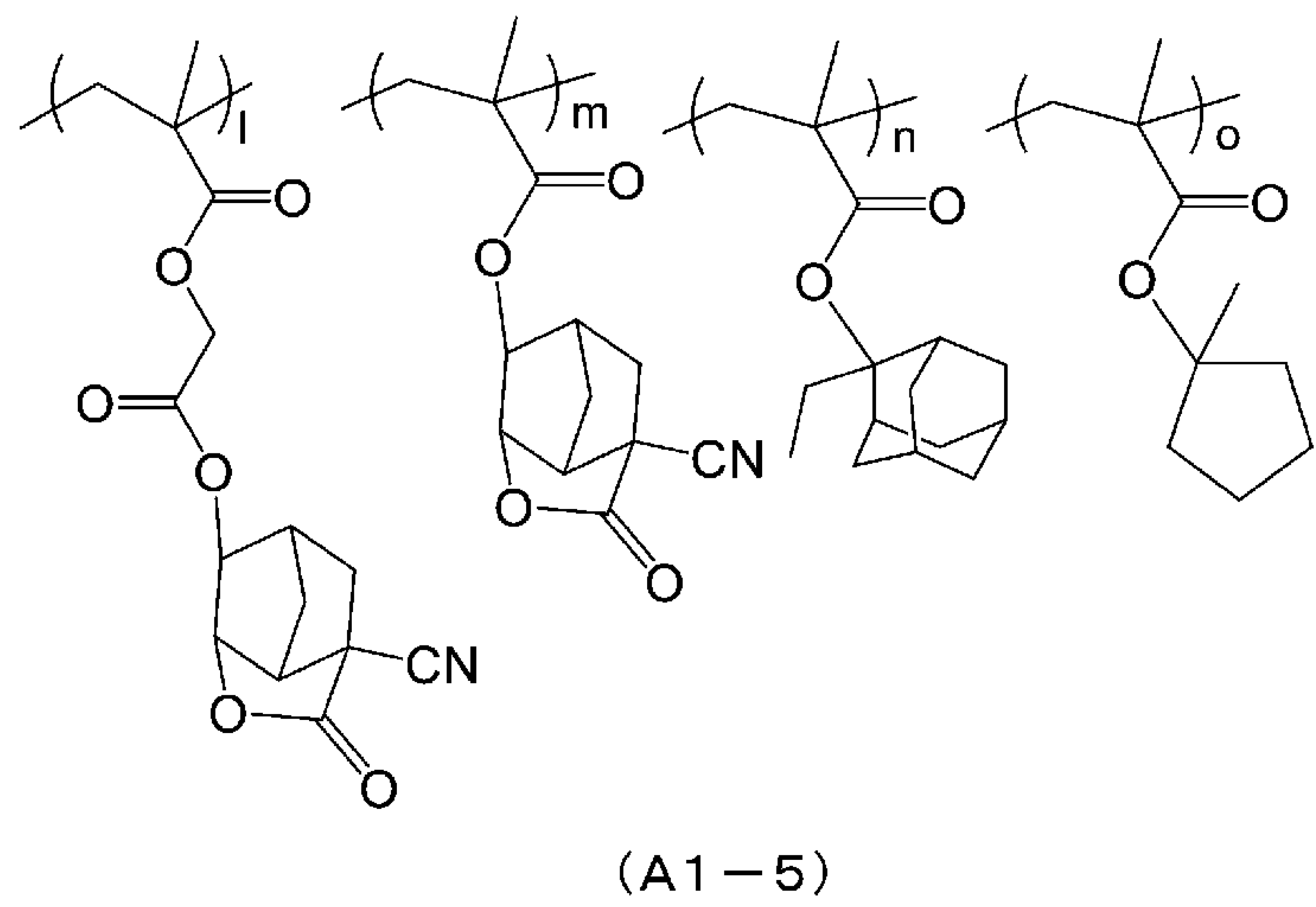
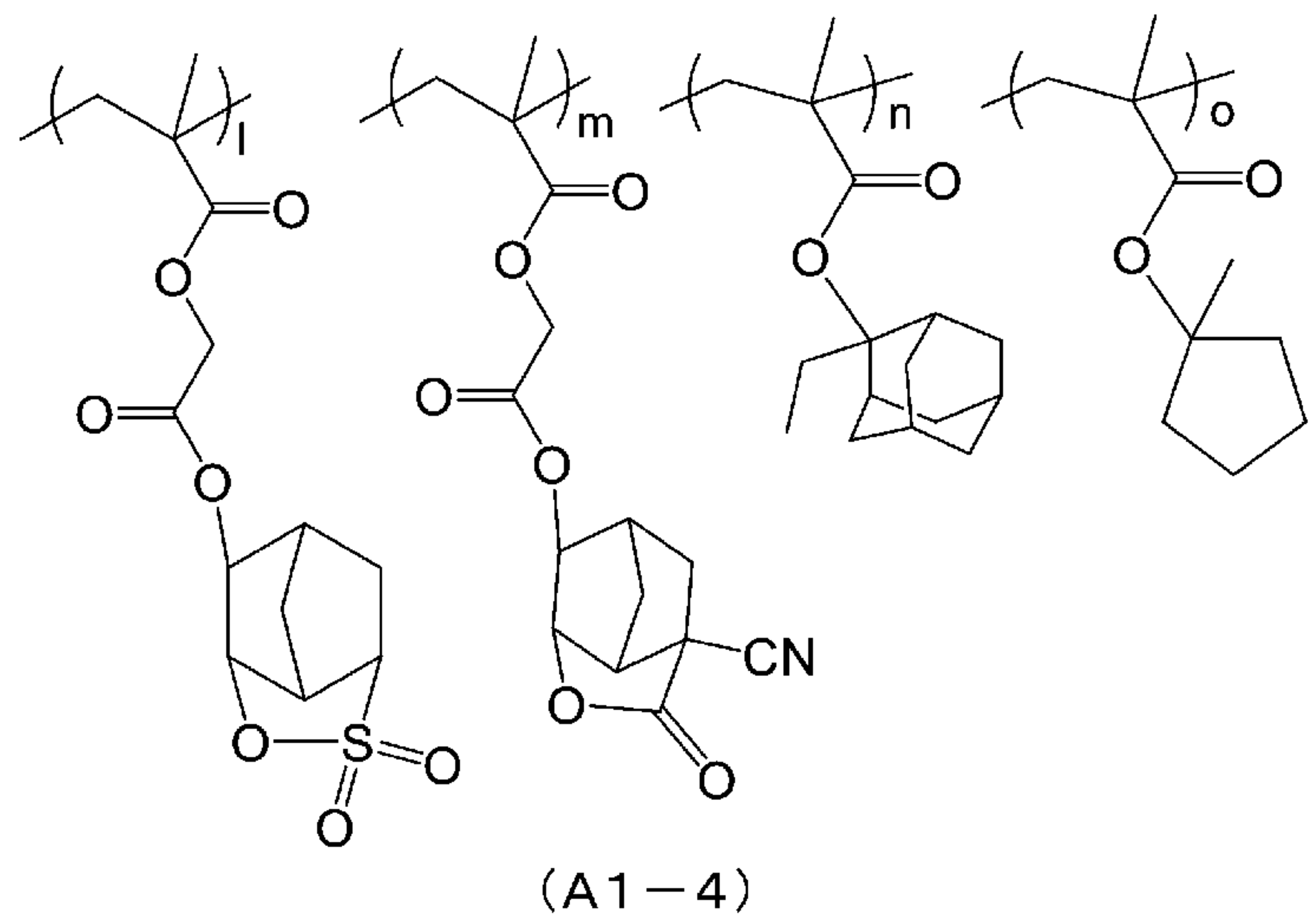
(A1-2)



(A1-3)

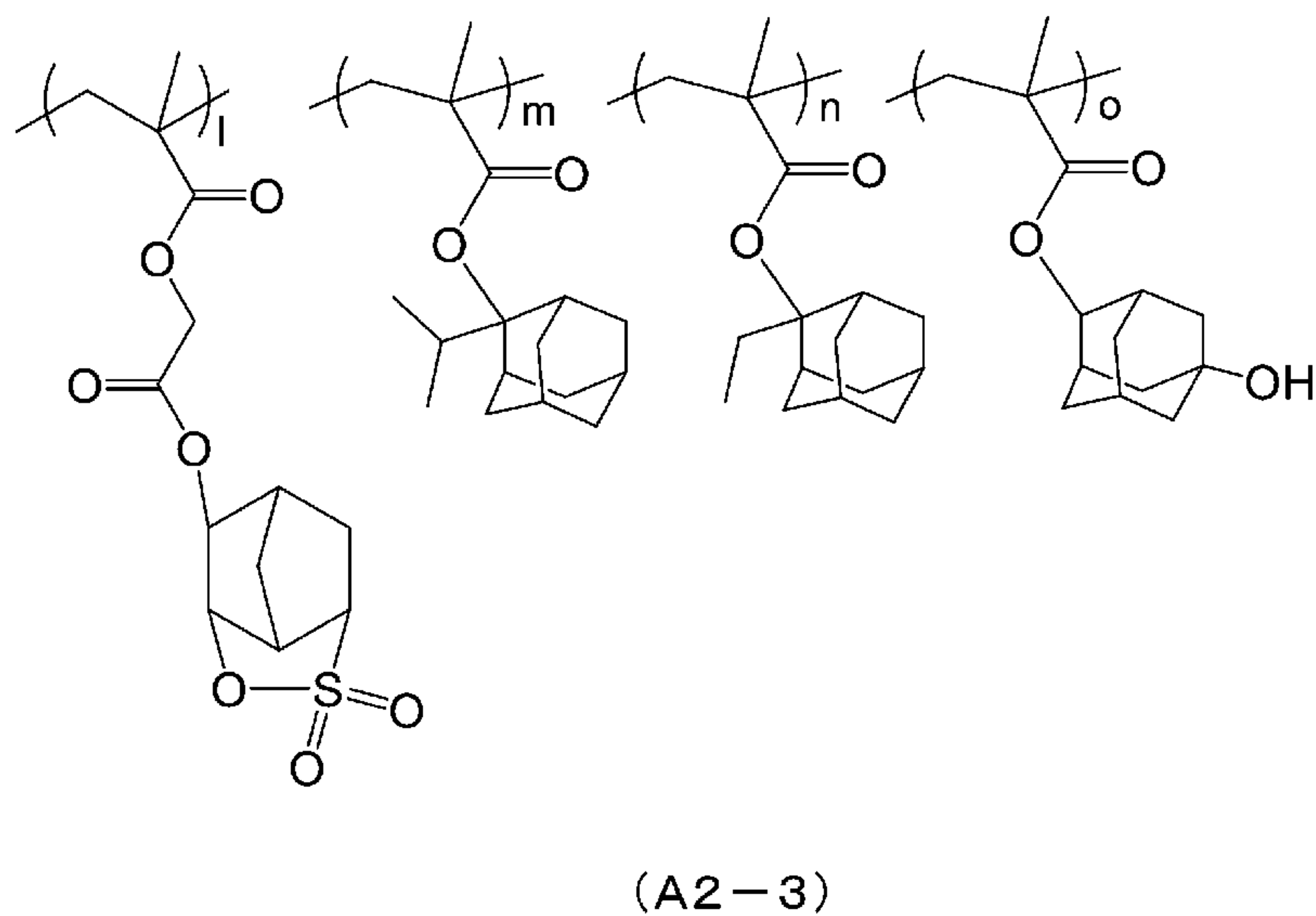
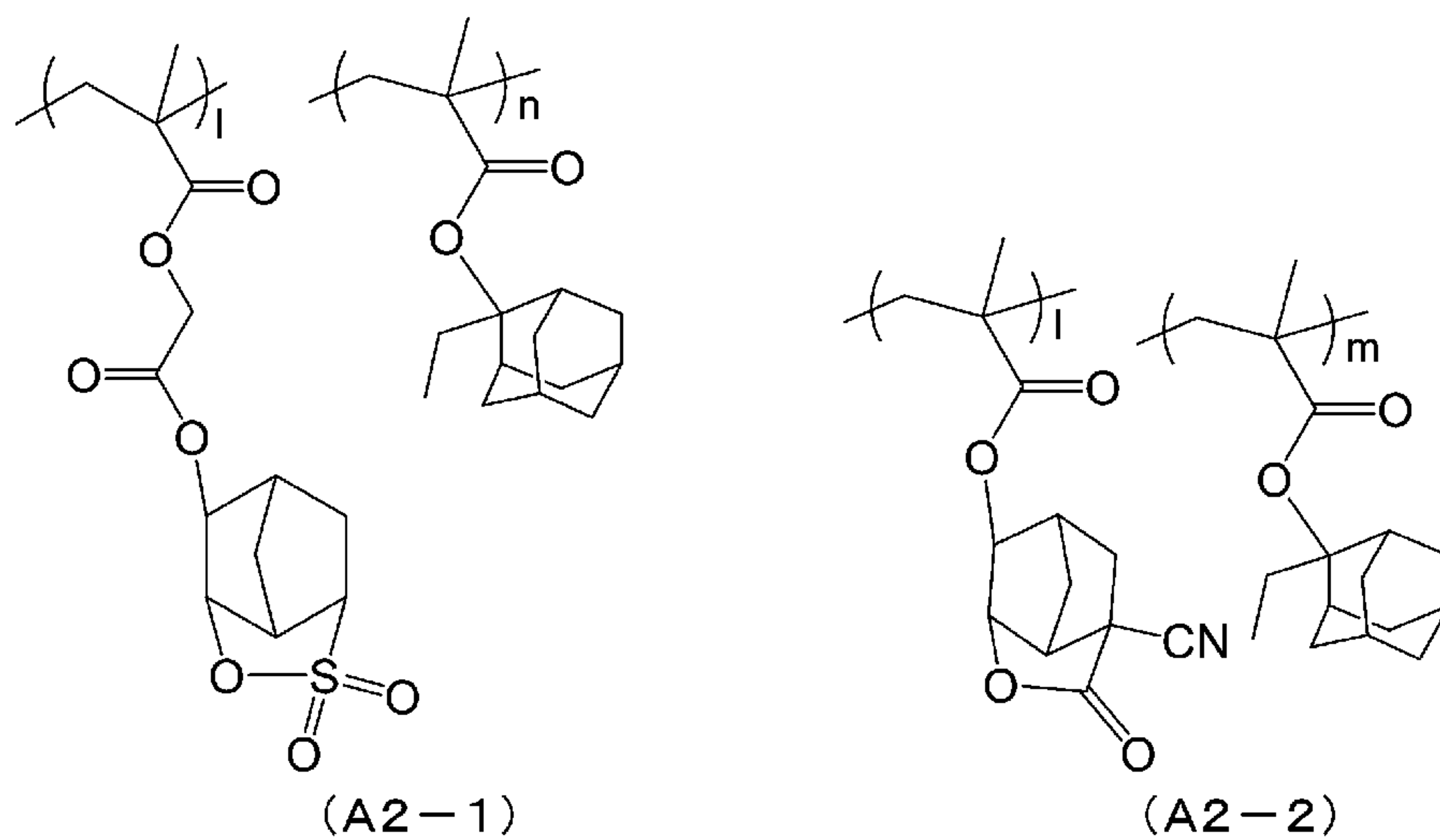
[0361]

[化80]



[0362]

[化81]

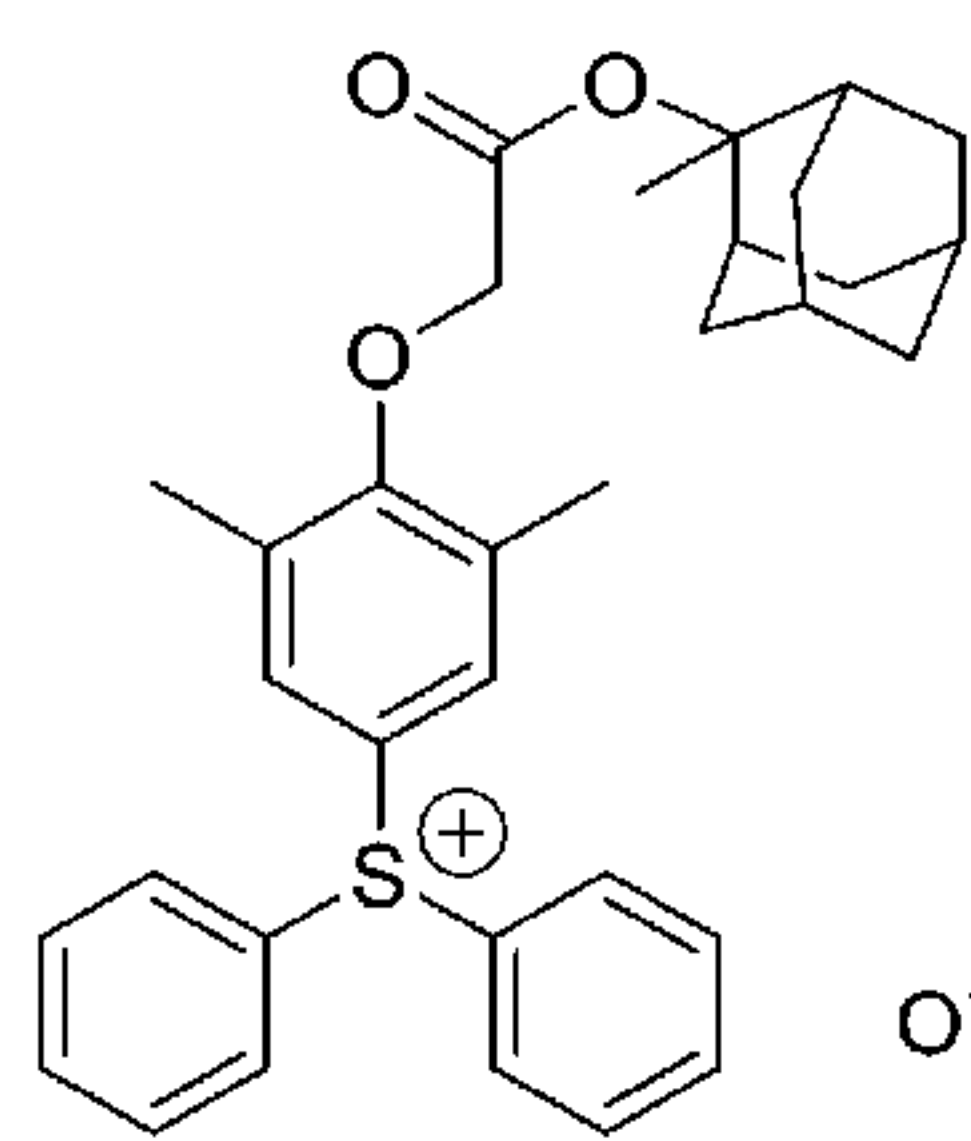


[0363] (B 1) - 1 ~ (B 1) - 5 : 下記の化合物 (B 1 - 1) ~ (B 1 - 5) でそれぞれ表される化合物からなる酸発生剤。

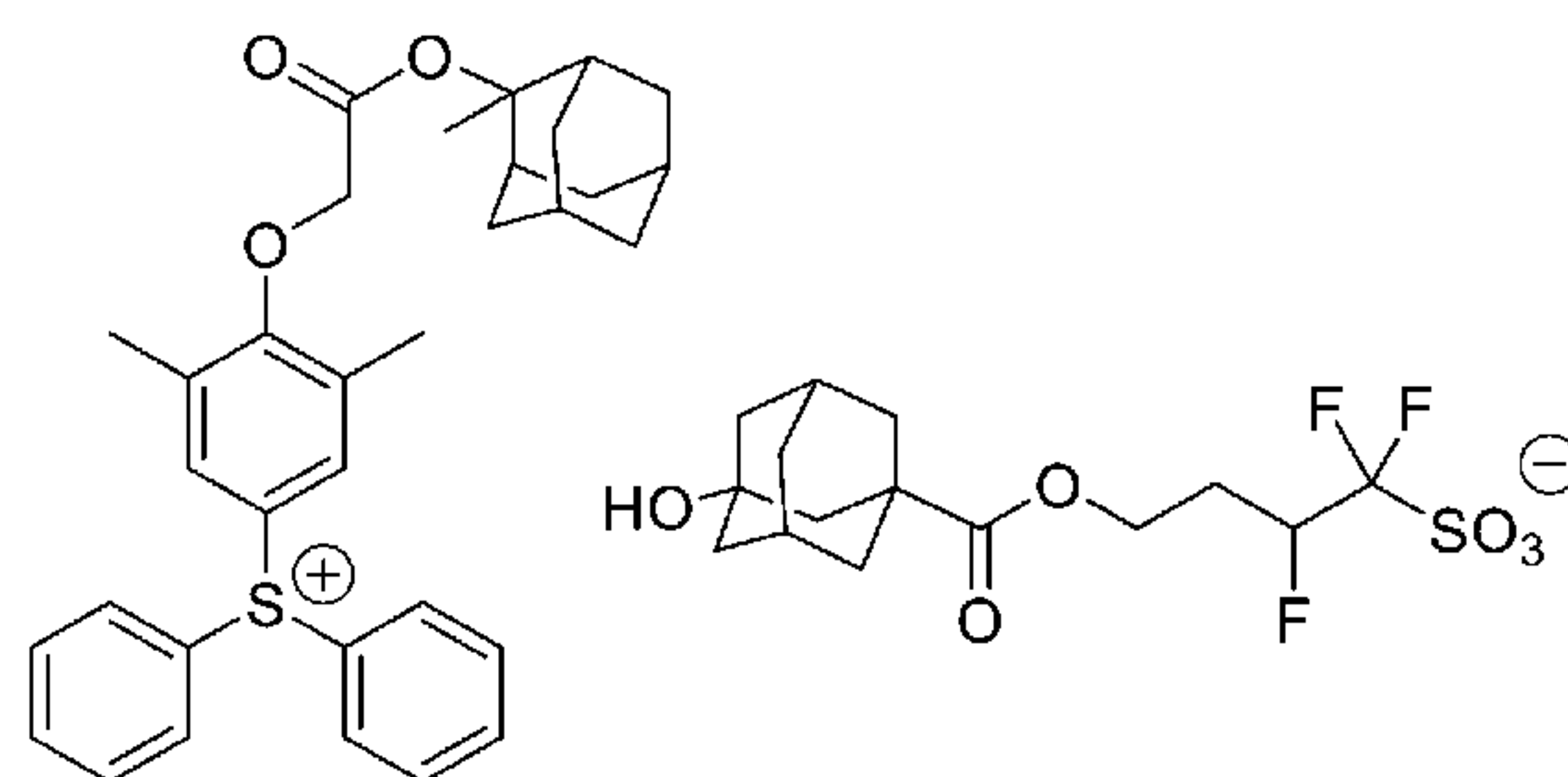
(B 2) - 1 ~ (B 1) - 2 : 下記の化合物 (B 2 - 1) ~ (B 2 - 2) でそれぞれ表される化合物からなる酸発生剤。

[0364]

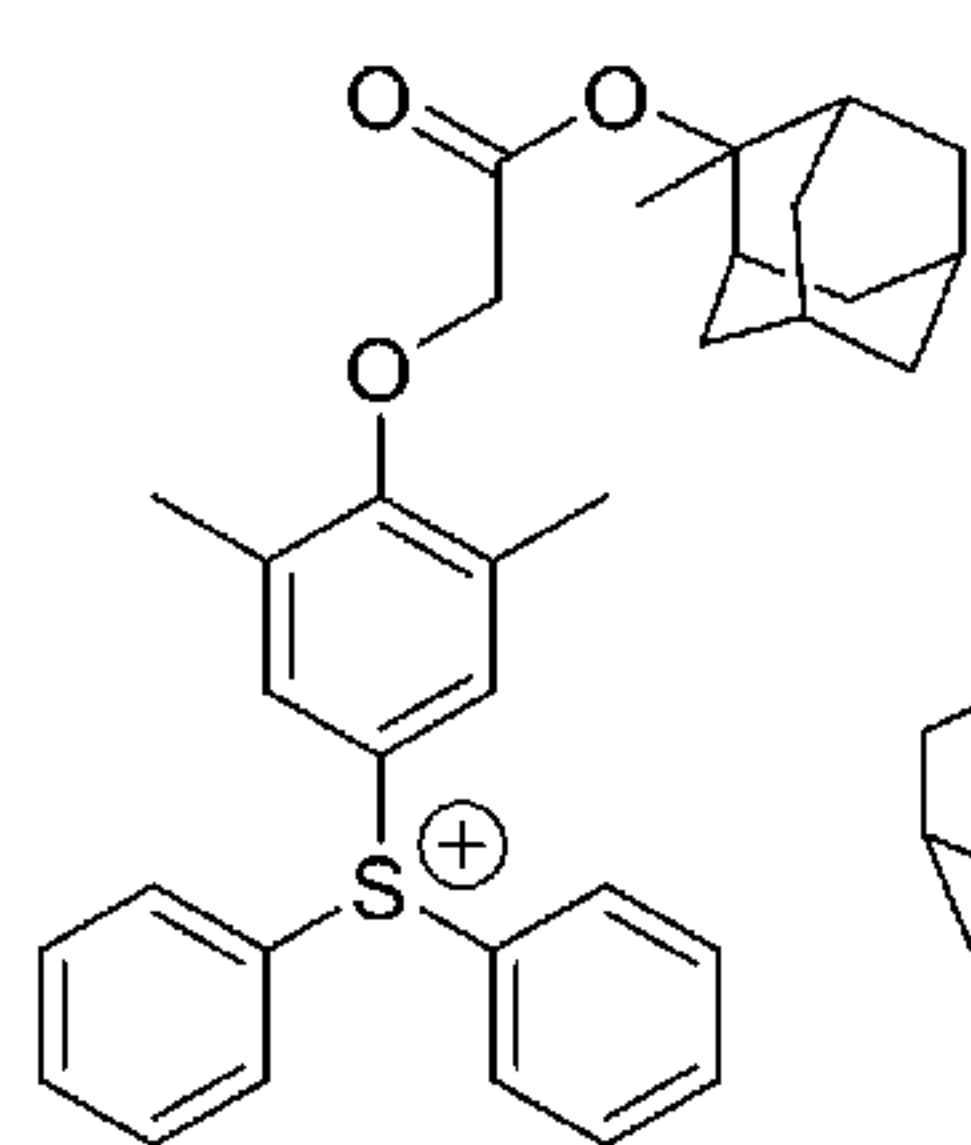
[化82]



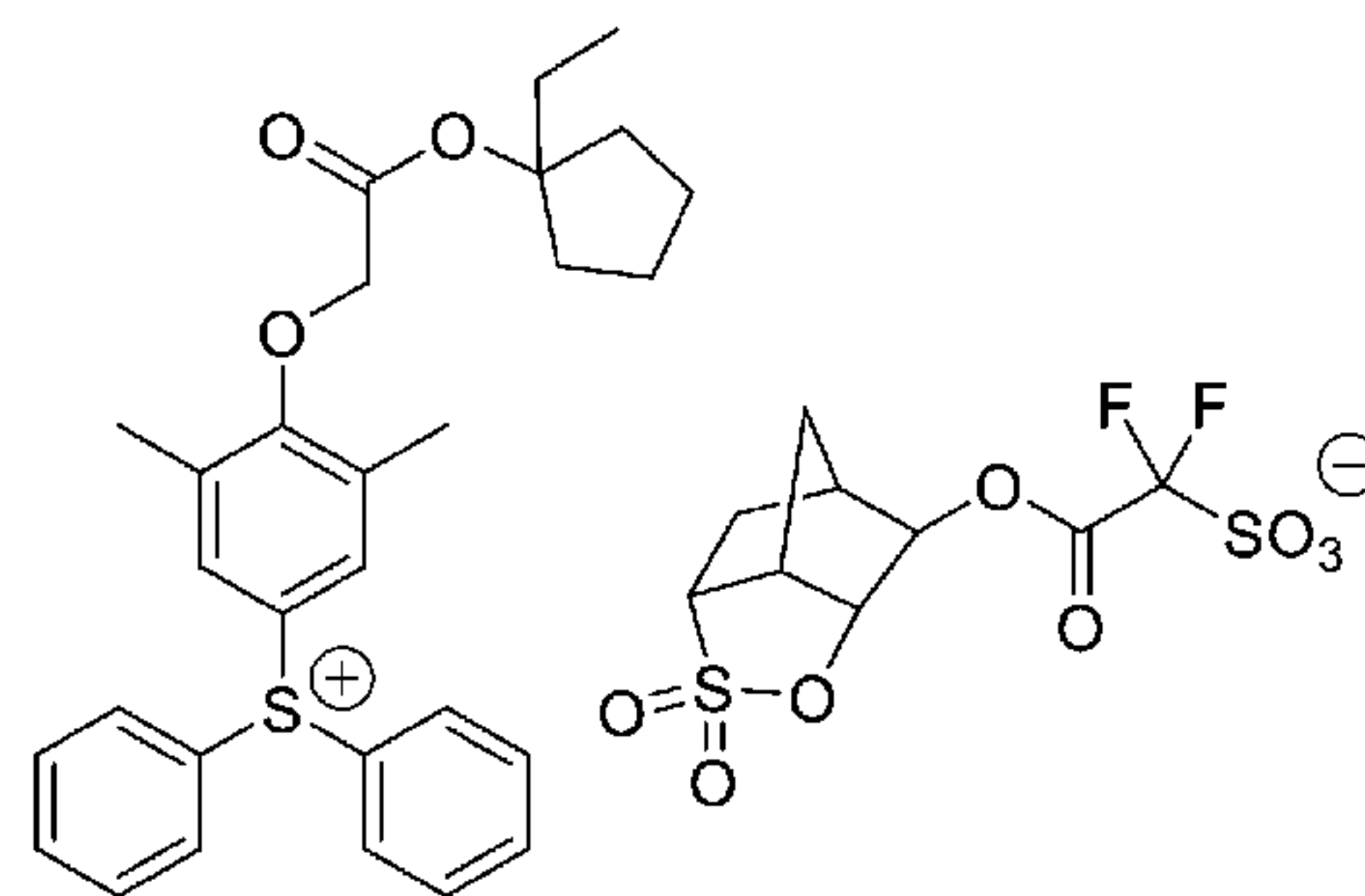
(B1-1)



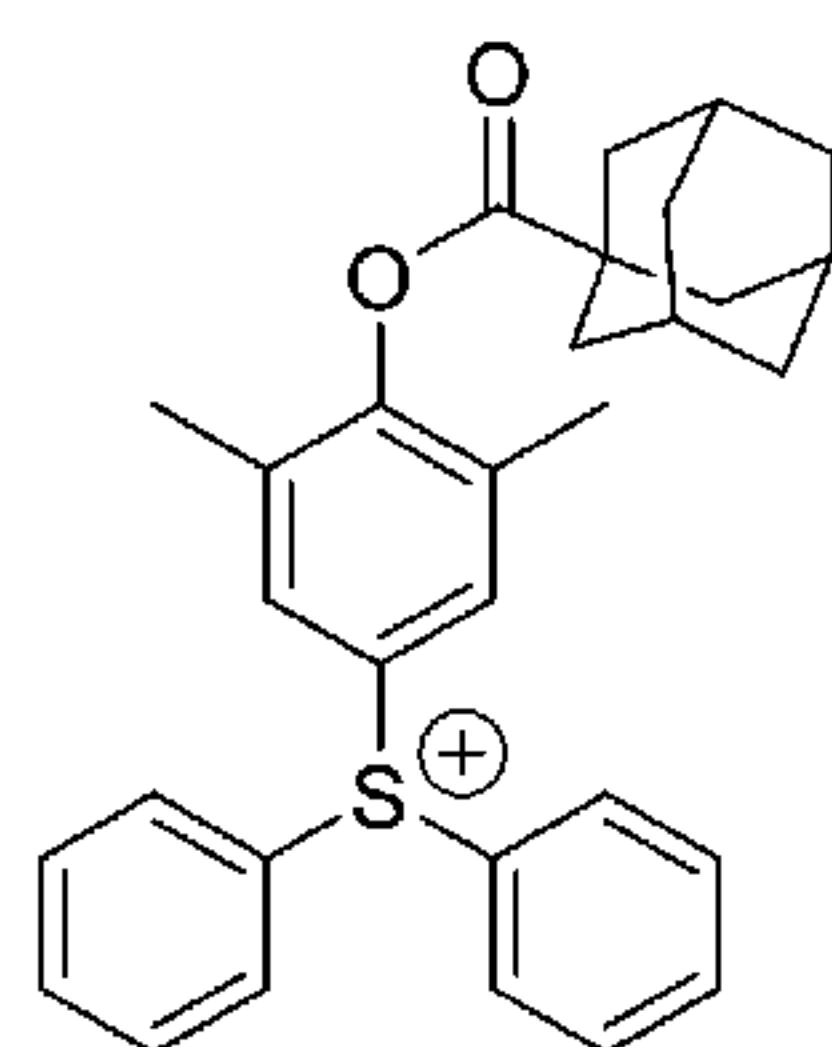
(B1-2)



(B1-3)

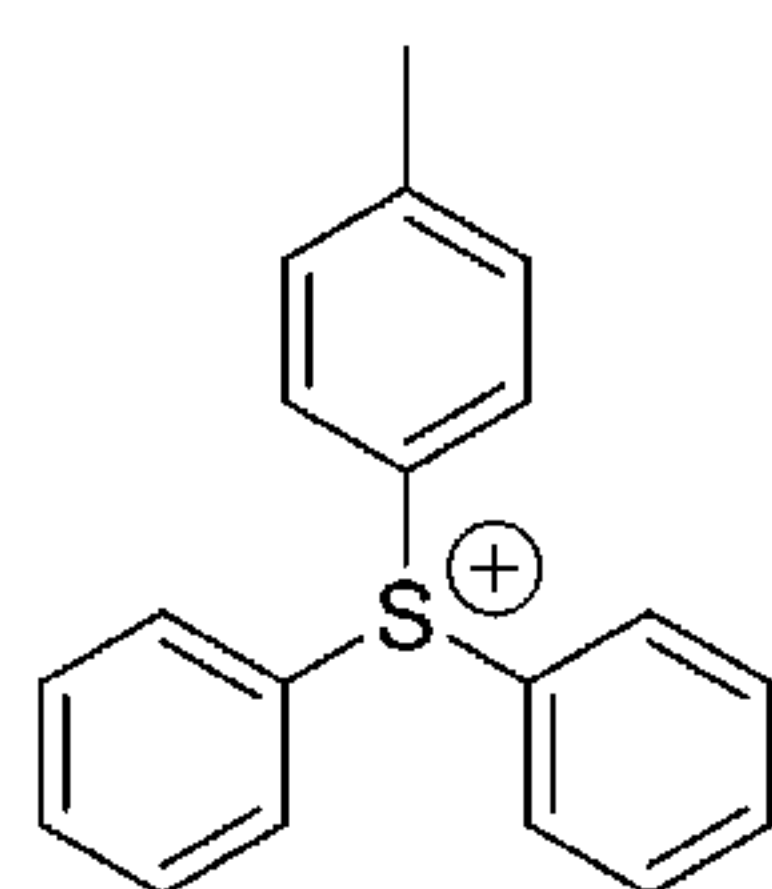


(B1-4)

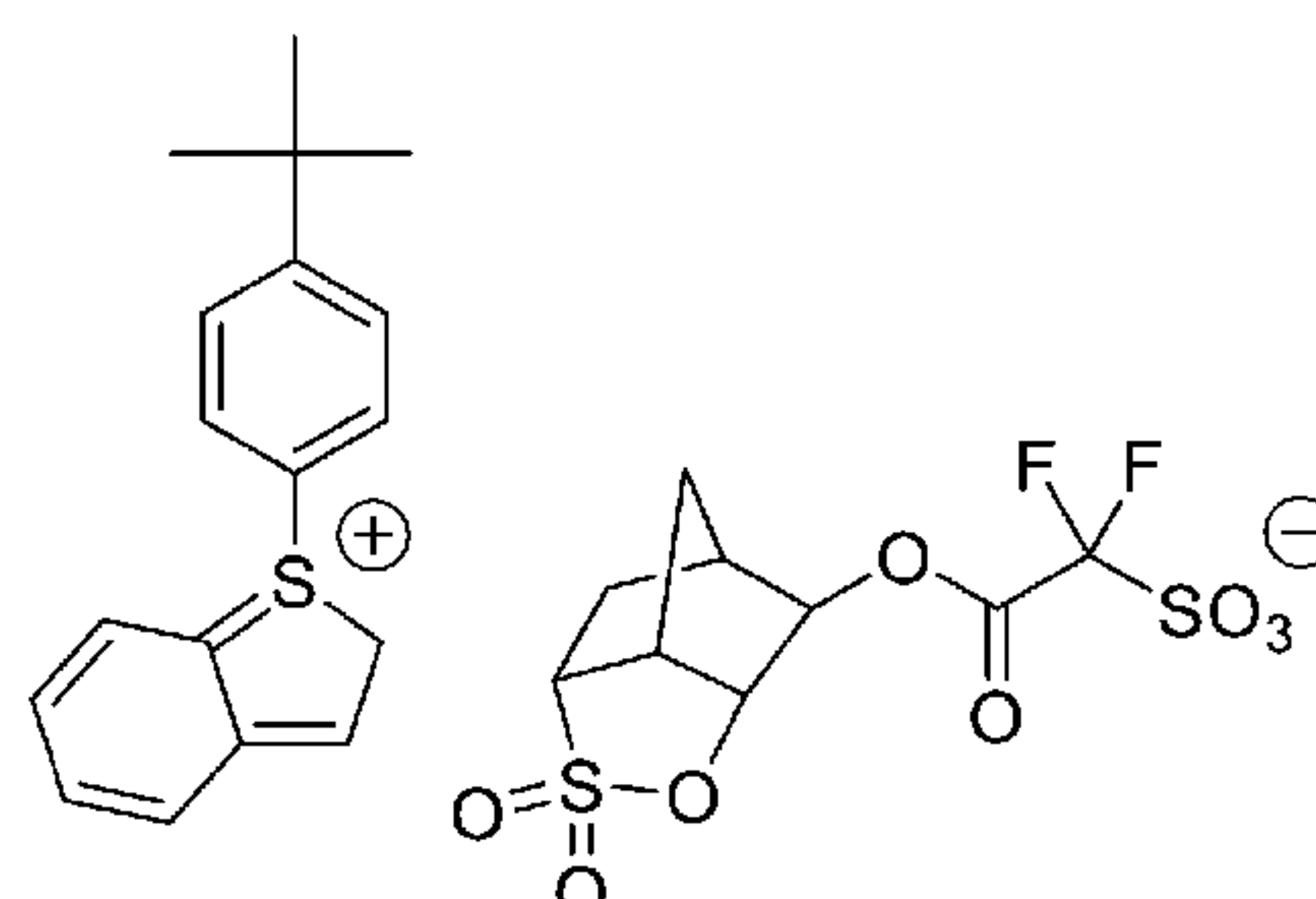


(B1-5)

[0365] [化83]



(B2-1)



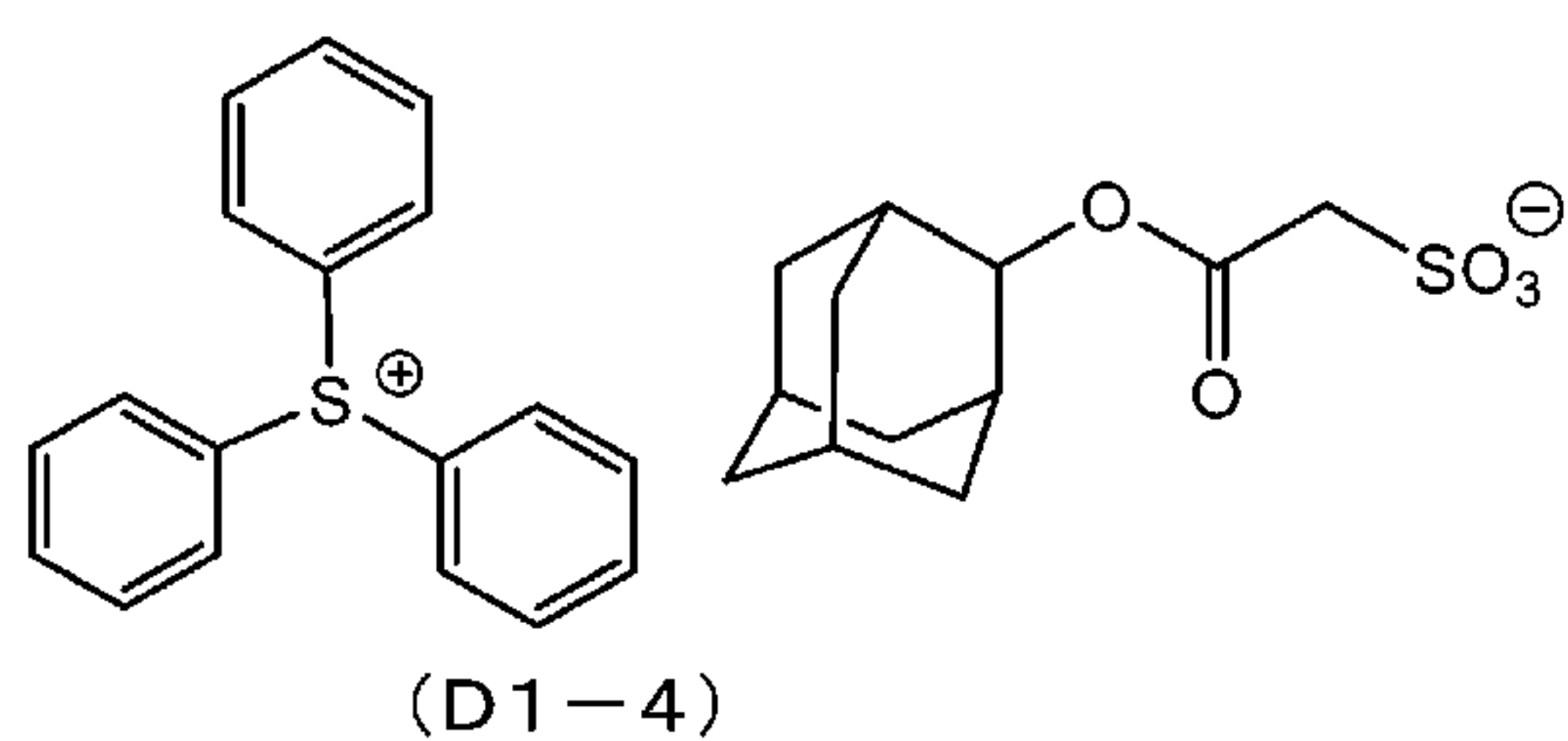
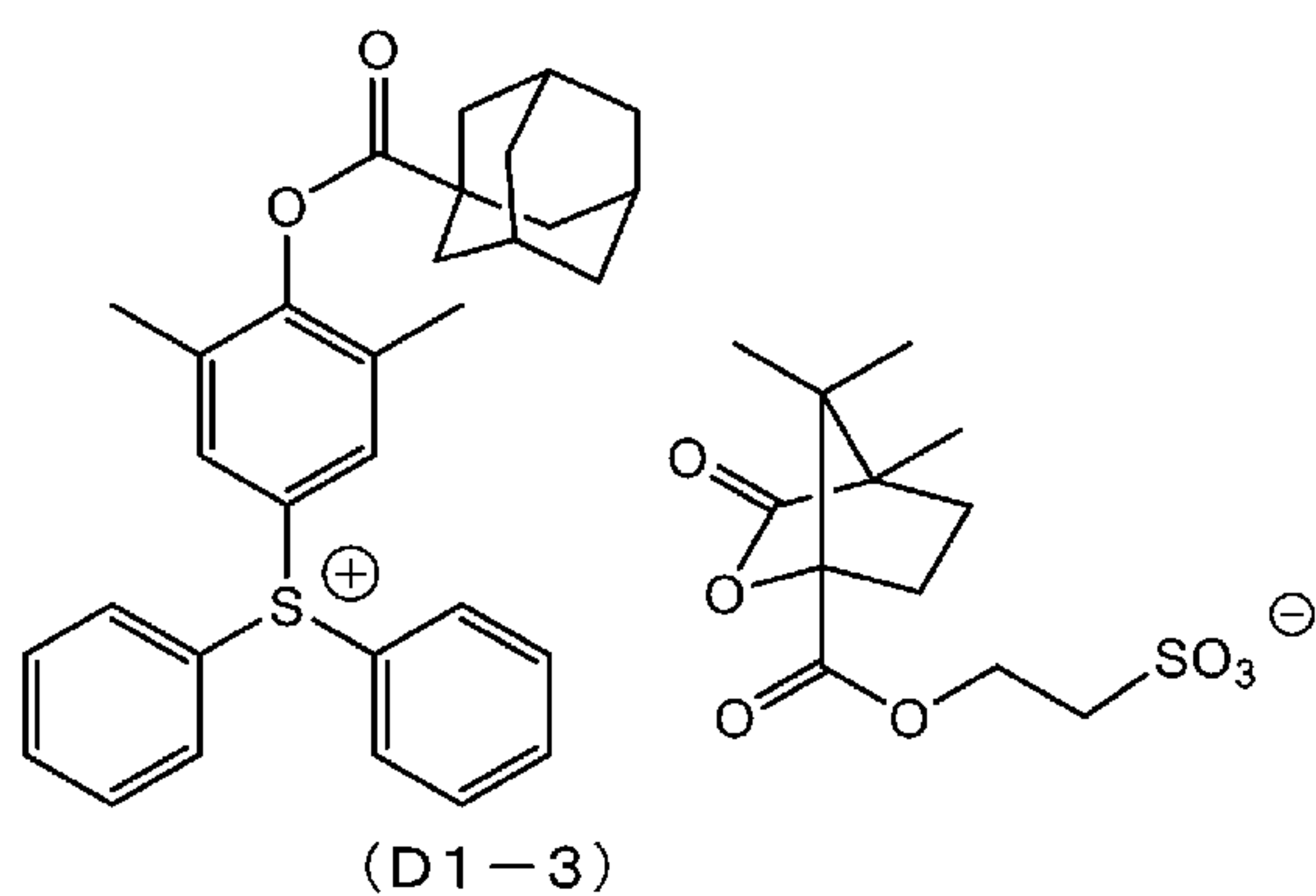
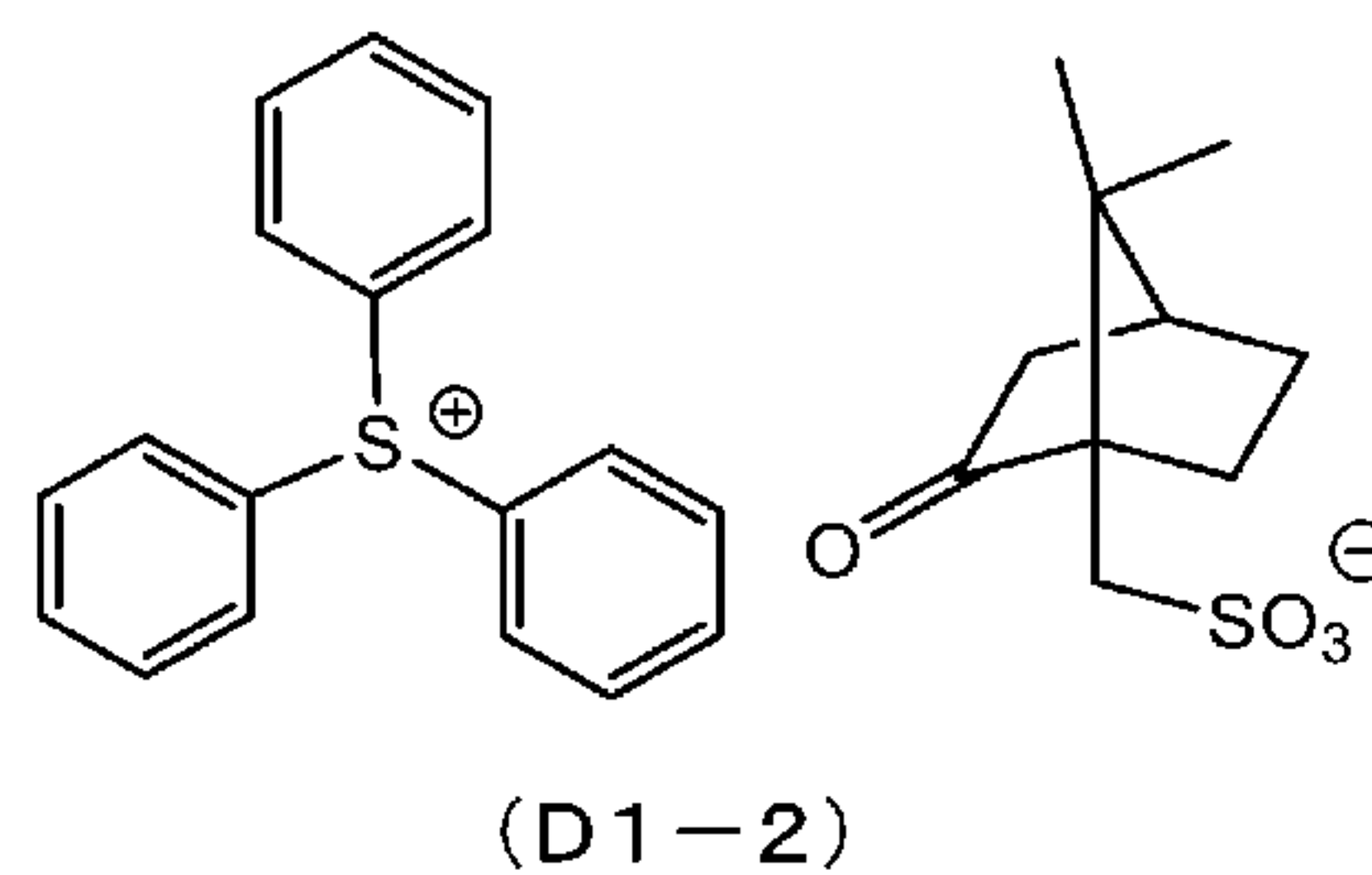
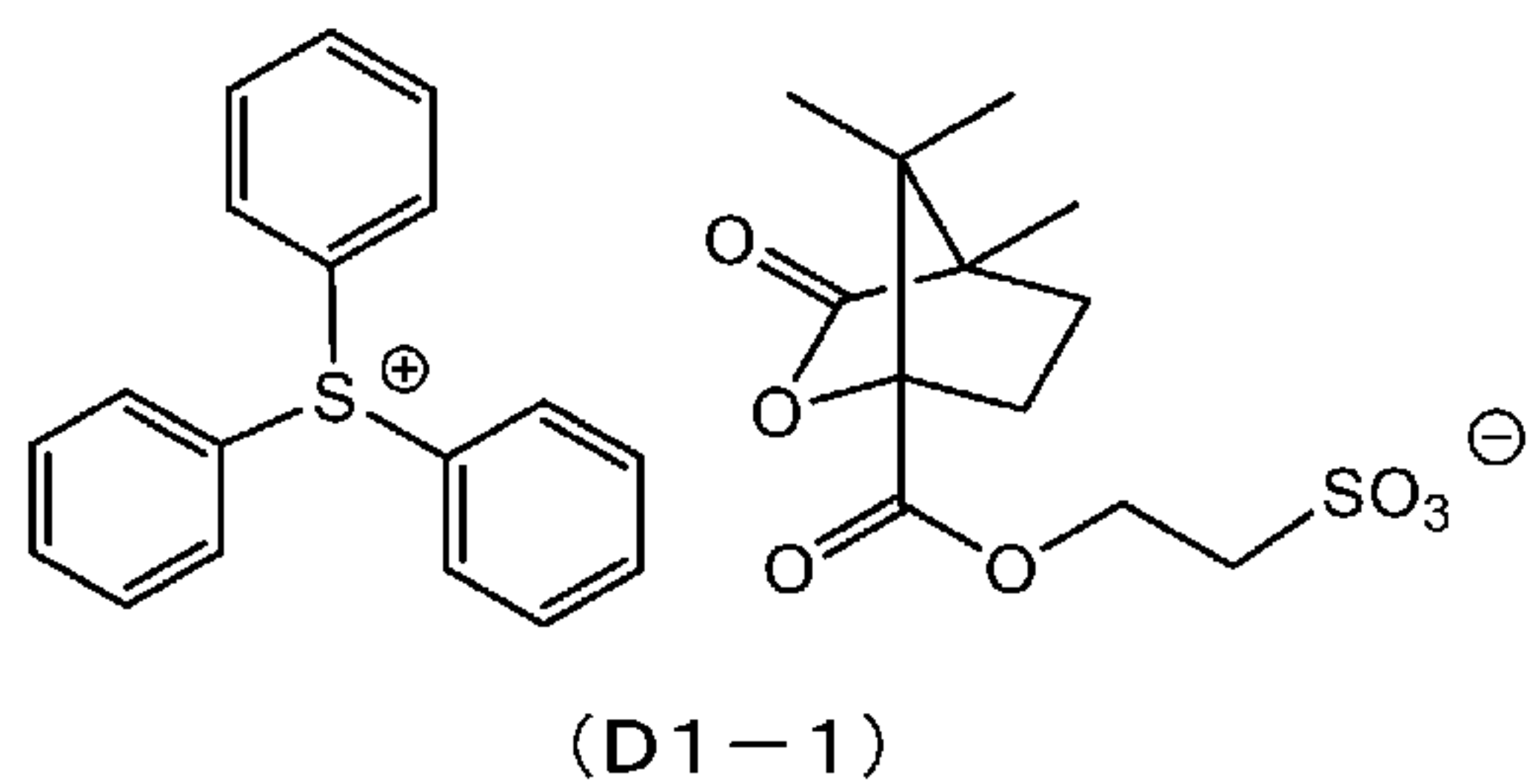
(B2-2)

[0366] (D1) - 1 ~ (D1) - 5 : 下記の化学式 (D1-1) ~ (D1-4)

でそれぞれ表される化合物からなる酸拡散制御剤。

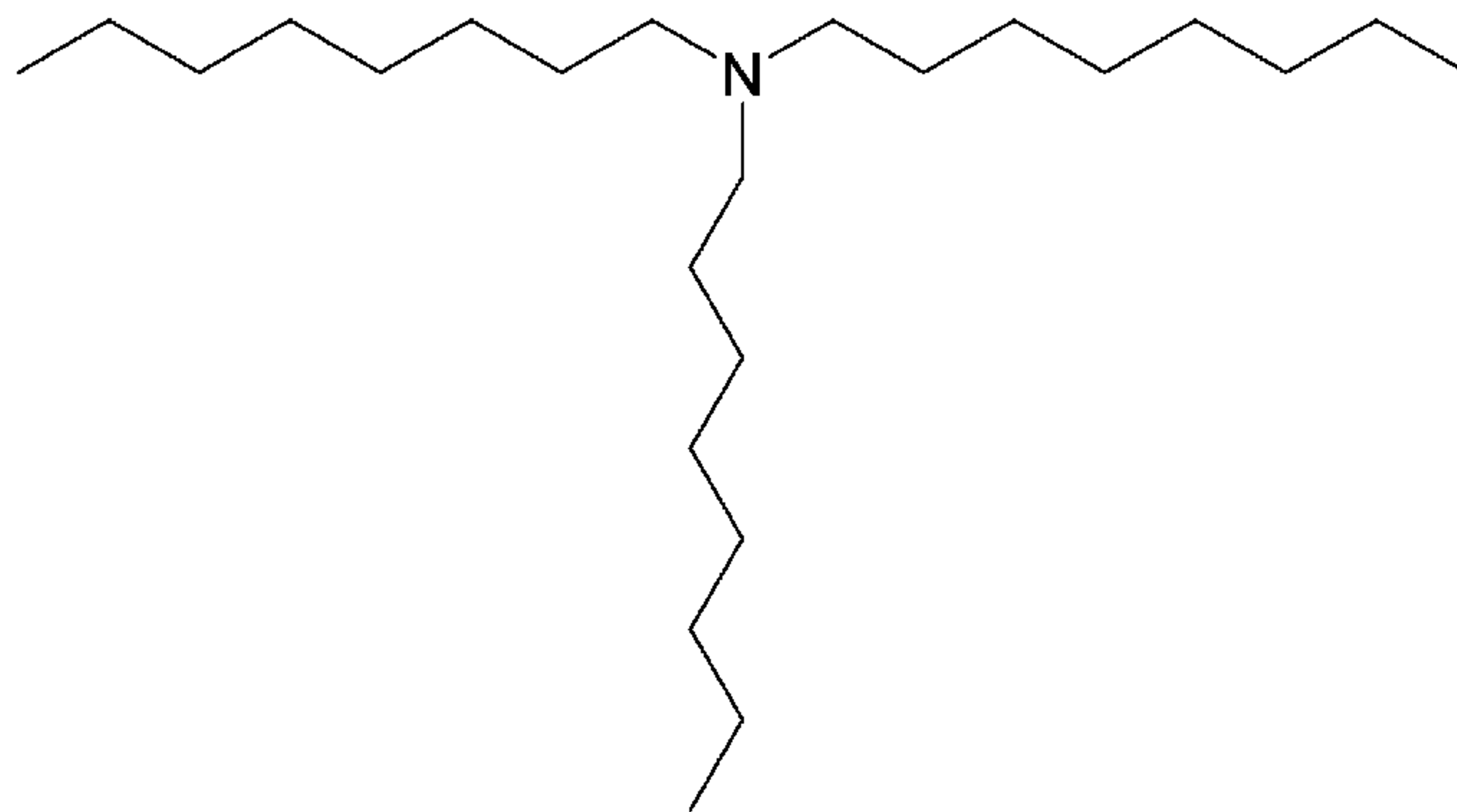
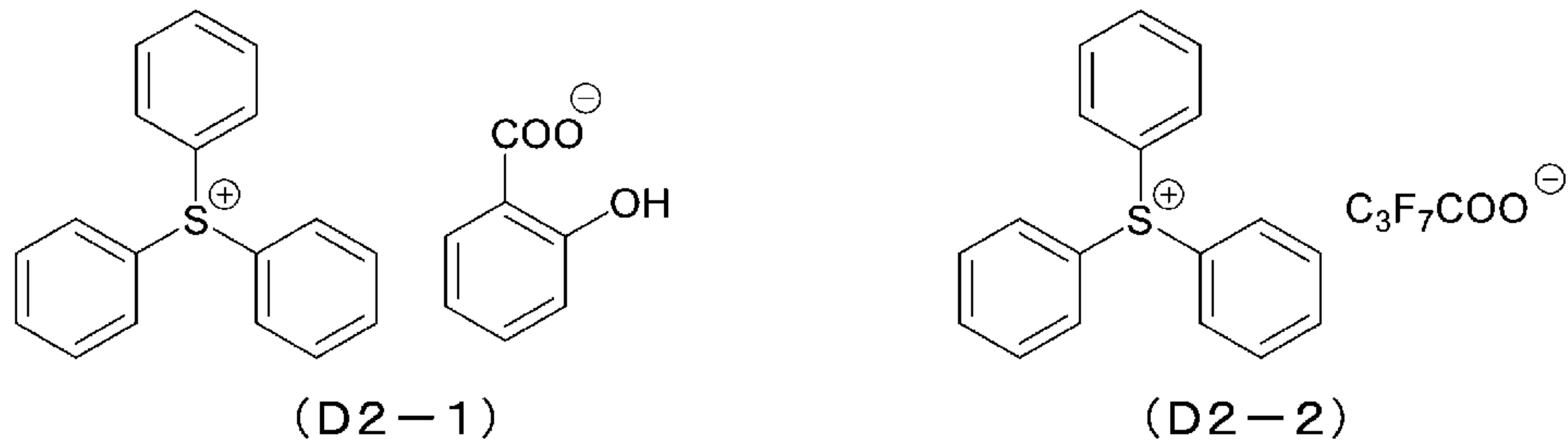
(D2) - 1 ~ (D2) - 3 : 下記の化学式 (D2 - 1) ~ (D2 - 3) で表される化合物からなる酸拡散制御剤。

[0367] [化84]



[0368]

[化85]



[0369] (S1) - 1 : γ -ブチロラクトン。

(S2) - 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／シクロヘキサノン＝1140／760／635（質量比）の混合溶剤。

[0370] ＜レジストパターンの形成1＞

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（ブリューワサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚98nmの有機系反射防止膜を形成した。

前記有機系反射防止膜上に、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、90℃で60秒間のプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚130nmのレジスト膜を形成した。その後、レジスト膜上にスピナーを用いてトップコート塗布し、ホットプレート上で90℃、60秒間のバーク処理を行い、膜厚35nm

mのトップコート膜を形成した。

次に、液浸用ArF露光装置XT1900Gi [ASML社製；NA（開口数）＝1.35，Conventional，Sigma0.94，液浸媒体：超純水]により、フォトマスク（6%ハーフトーン）を介して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。その後、80℃で60秒間のPEB処理を行った。次いで、23℃にて2.38質量%のTMAH水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業株式会社製）で20秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水を用いて15秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。その結果、いずれの例においてもホール直径68nm、ピッチ160nm（マスクサイズ85nm）のコンタクトホールパターン（以下「CHパターン」という）がそれぞれ形成された。

[0371] [最適露光量（E_{op}）の評価]

上記＜レジストパターンの形成1＞によってターゲットサイズ（ホール直径68nm、ピッチ160nm）のCHパターンが形成される最適露光量E_{op}（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を求めた。これを「E_{op}（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）」として表3、4に示した。

[0372] [パターン寸法の面内均一性（CDU）の評価]

前記CHパターンのうち、100個のホールを測長SEM（走査電子顕微鏡、加速電圧500V、商品名：CG5000、日立ハイテクノロジーズ社製）により上から観察し、各ホールのホール直径（nm）を測定した。その測定結果から算出した標準偏差（ σ ）の3倍値（ 3σ ）を求めた。その結果を「CDU」として表3、4に示した。このようにして求められた 3σ は、その値が小さいほど、該当レジスト膜に形成された複数のホール寸法（CD）の面内均一性が高いということを意味する。

[0373] ＜レジストパターンの形成2＞

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（ブリューワサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚8

9 nmの有機系反射防止膜を形成した。

前記有機系反射防止膜上に、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、90℃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130 nmのレジスト膜を形成した。その後、レジスト膜上にスピナーを用いてトップコート塗布し、ホットプレート上で、90℃、60秒間のベーク処理を行い、膜厚35 nmのトップコート膜を形成した。

次に、液浸用ArF露光装置XT1900Gi [ASML社製；NA（開口数）=1.07，C-Quad，Sigma（Outer 0.82，Inner 0.66），TE偏向，液浸媒体：超純水]により、フォトマスク（6%ハーフトーン）を介して、ArFエキシマレーザー（193 nm）を選択的に照射した。その後、80℃で60秒間のPEB処理を行った。次いで、23℃にて2.38質量%のTMAH水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業株式会社製）で10秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水を用いて15秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。その結果、いずれの例においても線幅65 nmの1：1のラインアンドスペースパターン（以下「LSパターン」という）がそれぞれ形成された。

[0374] [ディフェクト（欠陥数）の評価]

上記<レジストパターンの形成2>によって形成されたLSパターンについて、表面欠陥観察装置（製品名：KLA2905、KLAテンコール社製）を用い、ウェーハ内トータルの欠陥数（全欠陥数）を測定した。下記の評価基準に従って欠陥数を評価し、その評価結果を「欠陥数」として表3、4に示した。

評価基準

A：欠陥数100個以下

B：欠陥数100個超200個以下

C：欠陥数200個超

[0375]

[表3]

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	CDU (nm)	欠陥数
実施例1	90	80	26	5.6	A
実施例2	90	80	25	6.1	A
実施例3	90	80	27	5.5	A
実施例4	90	80	25	6.4	B
実施例5	90	80	24	5.5	B
実施例6	90	80	31	5.1	A
実施例7	90	80	23	6.3	A
実施例8	90	80	26	5.8	A
実施例9	90	80	30	5.4	A
実施例10	90	80	30	6.6	A
実施例11	90	80	28	5.8	A
実施例12	90	80	23	5.4	A

[0376] [表4]

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	CDU (nm)	欠陥数
比較例1	90	80	32	6.5	C
比較例2	90	80	37	6.3	C
比較例3	90	80	27	6.9	C
比較例4	90	80	28	5.9	C
比較例5	90	80	40	6.2	C
比較例6	90	80	38	6.7	B
比較例7	90	80	34	5.8	B
比較例8	90	80	45	8.3	B

[0377] 表3、4に示す結果から、実施例のレジスト組成物によれば、比較例のレジスト組成物に比べ、CDUを維持しつつ、感度が向上し、且つ欠陥数の少ないレジストパターンを形成できることが確認できる。

[0378] 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、添付のクレーム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基材成分（A）と、

露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、

酸拡散制御剤成分（D）と、を含有し、

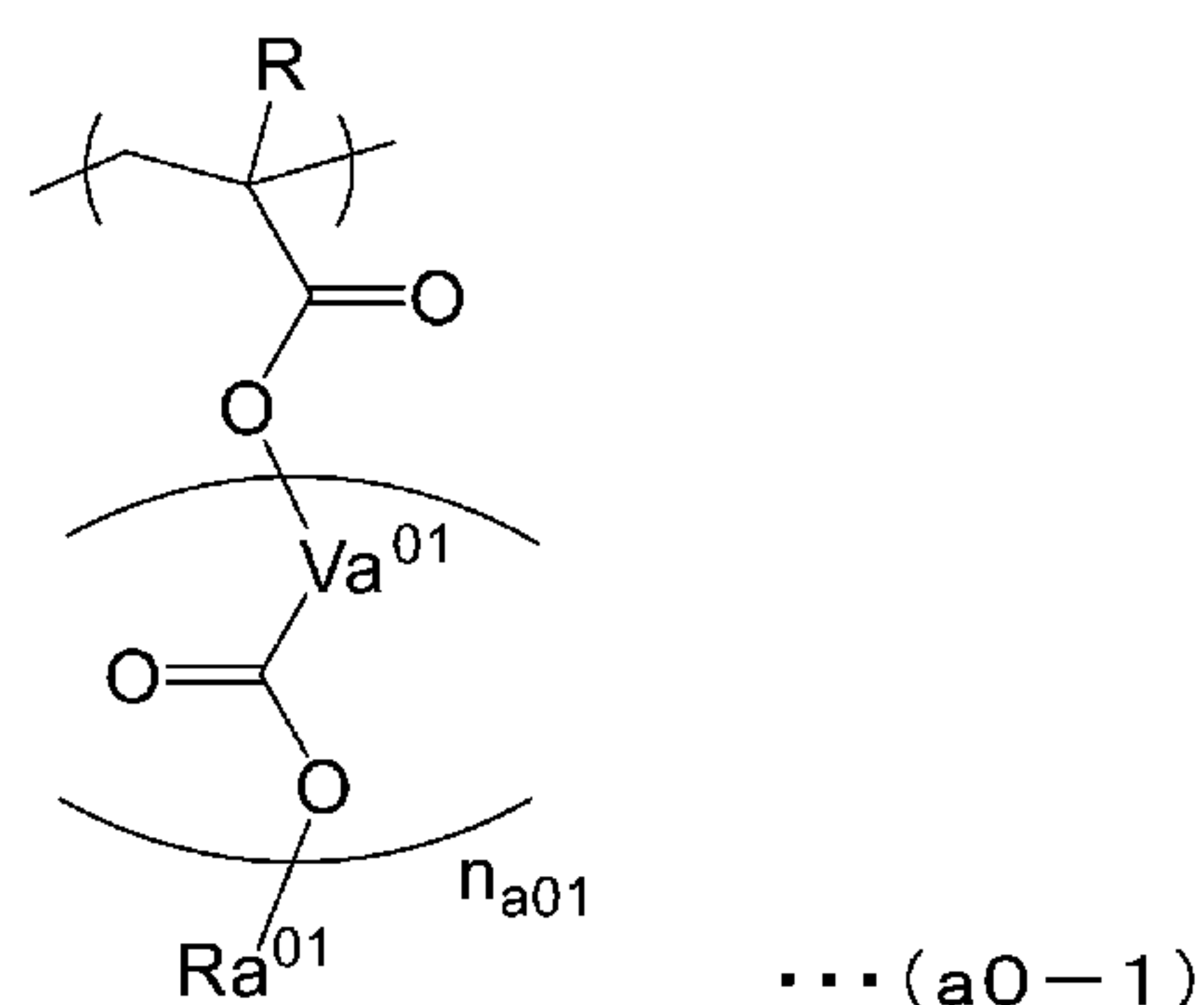
前記基材成分（A）が、下記一般式（a 0－1）で表される構成単位（a 0）を有する高分子化合物（A 1）を含み、

前記酸発生剤成分（B）が、下記一般式（b 1）で表される化合物（B 1）を含み、

前記酸拡散制御剤成分（D）が、下記一般式（d 1）で表される化合物（D 1）を含む、

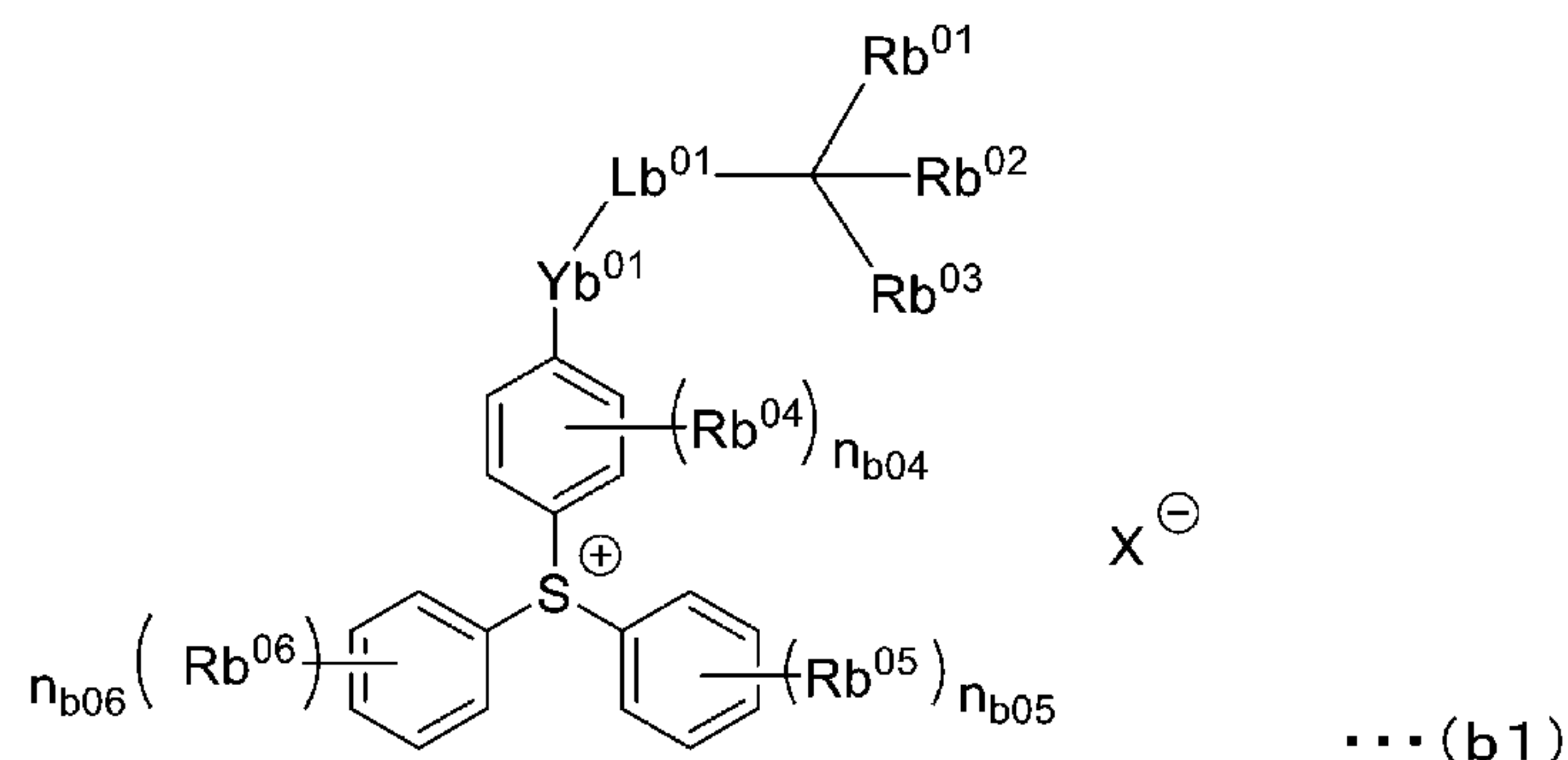
レジスト組成物。

[化1]



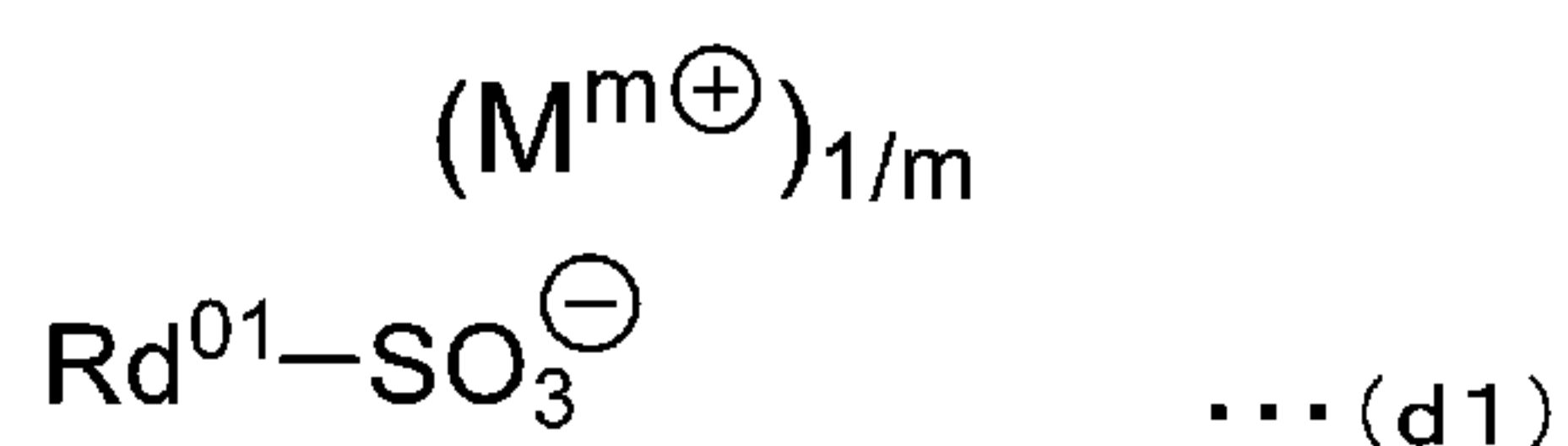
[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を表す。V a⁰¹は、2価の連結基を表す。n_{a01}は、1～2の整数である。R a⁰¹は、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基及びシアノ基からなる群より選択される少なくとも1個の置換基を有するラクトン含有環式基を表す。]

[化2]



[式中、 Yb^{01} は、2価の連結基又は単結合を表す。 Lb^{01} は、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-$ 又は $-O-C(=O)-Lb^{011}-$ を表し、 Lb^{011} は炭素数1～3のアルキレン基を表す。 $Rb^{01} \sim Rb^{03}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を表し、 $Rb^{01} \sim Rb^{03}$ の2つ以上が互いに結合して環構造を形成してもよい。 $Rb^{04} \sim Rb^{06}$ は、それぞれ独立に、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、又はニトロ基を表す。 n_{b04} は、0～4の整数を表し、 $n_{b05} \sim n_{b06}$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。 X^- は対アニオンを表す。]

[化3]

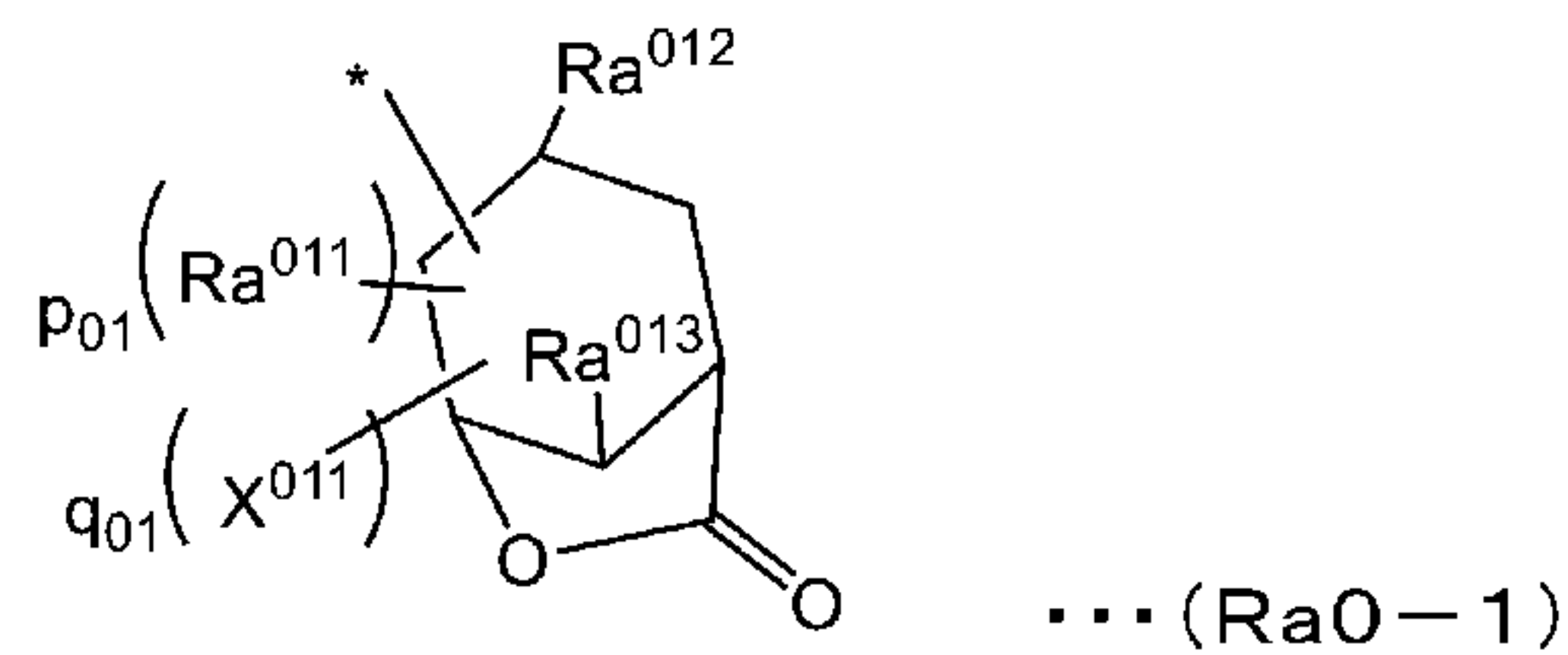


[式中、 Rd^{01} は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基を表す。但し、式中の硫黄原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。 m は1以上の整数であって、 M^{m+} はそれぞれ独立に m 価の有機カチオンである。]

[請求項2]

前記一般式(a0-1)中の Ra^{01} が、下記一般式(Ra0-1)で表されるラクトン含有環式基である、請求項1に記載のレジスト組成物。

[化4]



[式中、 Ra^{012} 及び Ra^{013} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、若しくは炭素数1～5のアルキルチオ基を表すか、又は Ra^{012} 及び Ra^{013} が、互いに結合して、酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～6のアルキレン基、エーテル結合（ $-O-$ ）、若しくはチオエーテル結合（ $-S-$ ）を表す。 X^{011} は、ハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。 Ra^{011} は、ハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されてもよく且つハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、塩を形成してもよいカルボキシ基、又は置換オキシカルボニル基を表す。 p_{01} は、0～8の整数を表し、 q_{01} は、1～9の整数を表す。但し、 $p_{01}+q_{01}\leq 9$ である。 X^{011} が2つ以上存在する場合、複数の X^{011} は、互いに同じでもよく異なっているてもよい。 Ra^{011} が2つ以上存在する場合、複数の Ra^{011} は、互いに同じでもよく異なっているてもよい。 Ra^{012} 及び Ra^{013} が、互いに結合して酸素原子又は硫黄原子を含んでもよい炭素数1～6のアルキレン基を形成する場合、 X^{011} 及び Ra^{011} は、それぞれ独立に、前記炭素数1～6のアルキレン基の水素原子を置換する置換基として存在してもよい。 $*$ は前記式（ $a0-1$ ）中の酸素原子に結合する結合手を表す。]

[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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/044179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i
 FI: G03F7/039 601; G03F7/004 503A; G03F7/004 501; 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; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-250063 A (FUJIFILM CORPORATION) 04 November 2010 (2010-11-04) claims, examples	1-3
A	JP 2011-002805 A (FUJIFILM CORPORATION) 06 January 2011 (2011-01-06) claims, example 60, etc.	1-3
A	WO 2019/123842 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 27 June 2019 (2019-06-27) claims, examples	1-3
A	WO 2019/064976 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 April 2019 (2019-04-04) claims, examples	1-3
A	JP 2013-061477 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 04 April 2013 (2013-04-04) claims, examples	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 January 2021 (29.01.2021)

Date of mailing of the international search report
16 February 2021 (16.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/044179

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-250063 A	04 Nov. 2010	(Family: none)	
JP 2011-002805 A	06 Jan. 2011	US 2011/0236828 A1	
		claims, examples	
		EP 2196462 A1	
		AT 526322 T	
		TW 201033732 A	
		KR 10-2011-0094054 A	
WO 2019/123842 A1	27 Jun. 2019	TW 201927834 A	
WO 2019/064976 A1	04 Apr. 2019	US 2020/0183274 A1	
		claims, examples	
		KR 10-2020-0026954 A	
		TW 201914990 A	
JP 2013-061477 A	04 Apr. 2013	KR 10-2013-0029344 A	
		TW 201329637 A	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/044179
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/039 601; G03F7/004 503A; G03F7/004 501; G03F7/20 521		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004; G03F7/039; G03F7/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-250063 A（富士フイルム株式会社）04.11.2010（2010 - 11 - 04） 特許請求の範囲，実施例	1-3
A	JP 2011-002805 A（富士フイルム株式会社）06.01.2011（2011 - 01 - 06） 特許請求の範囲，実施例60等	1-3
A	WO 2019/123842 A1（富士フイルム株式会社）27.06.2019（2019 - 06 - 27） 請求の範囲，実施例	1-3
A	WO 2019/064976 A1（富士フイルム株式会社）04.04.2019（2019 - 04 - 04） 請求の範囲，実施例	1-3
A	JP 2013-061477 A（東京応化工業株式会社）04.04.2013（2013 - 04 - 04） 特許請求の範囲，実施例	1-3
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 29.01.2021	国際調査報告の発送日 16.02.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 純平 2H 5706 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-250063	A	04.11.2010	(ファミリーなし)	
JP	2011-002805	A	06.01.2011	US 2011/0236828	A1
				Claims, Examples	
				EP 2196462	A1
				AT 526322	T
				TW 201033732	A
				KR 10-2011-0094054	A
WO	2019/123842	A1	27.06.2019	TW 201927834	A
WO	2019/064976	A1	04.04.2019	US 2020/0183274	A1
				Claims, Examples	
				KR 10-2020-0026954	A
				TW 201914990	A
JP	2013-061477	A	04.04.2013	KR 10-2013-0029344	A
				TW 201329637	A