(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12月2日(02.12.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/241086 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 303/22 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C07C 309/06 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C07C 309/17 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/016156

(22) 国際出願日： 2021年4月21日(21.04.2021)

(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 2020-094485 2020年5月29日(29.05.2020) JP

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

(72) 発明者: 後藤 研由 (**GOTO Akiyoshi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). ▲高▼田 暁 (**TAKADA Akira**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 牛山 愛菜 (**USHIYAMA Aina**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小島 雅史 (**KOJIMA Masafumi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 白川 三千紘 (**SHIRAKAWA Michihiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (**ITOH Hideaki** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６階 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,

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

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

$$(R^{d1})_m-[X^{d1}]^+-(L^{d1}-Ar^{d1}-(S-X^{d2})_p)_n$$

(1)

(57) **Abstract:** The present invention is provided with an actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition, a resist film, a pattern formation method, an electronic device manufacturing method, a compound, and a compound production method which are capable of obtaining a pattern excellent in LWR performance. This actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition comprises a resin having a repeating unit having a group that is decomposed by action of acid to increase a polarity. The actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition further comprises a compound having at least one cation represented by general formula (1), in addition to the resin; or the resin further has a repeating unit having the cation represented by general formula (1), in addition to the foregoing repeating unit.

(57) 要約：本発明は、ＬＷＲ性能に優れるパターンを得られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、化合物、及び化合物の製造方法を提供する。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により分解して極性が増大する基を有する繰り返し単位を有する樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、樹脂とは別に、一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物を更に含むか、又は、樹脂が、繰り返し単位とは別に、一般式（１）で表されるカチオンを有する繰り返し単位を更に有する。

WO 2021/241086 A1

［続葉有］

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

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

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、化合物、化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、化合物、及び化合物の製造方法に関する。

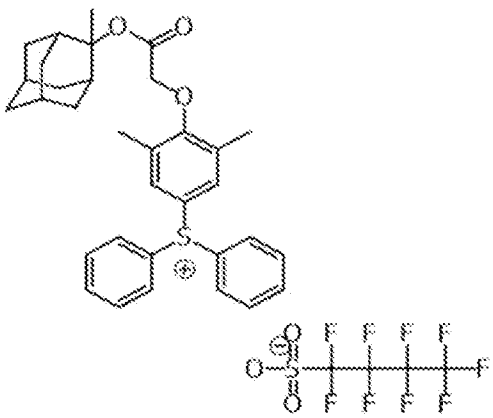
背景技術

[0002] ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　Ｃｉｒｃｕｉｔ、集積回路）及びＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　ｃｉｒｃｕｉｔ、大規模集積回路）等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、感光性組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。

リソグラフィーの方法として、感光性組成物によりレジスト膜を形成した後、得られた膜を露光して、その後、現像する方法が挙げられる。

特許文献１では、感光性組成物に使用される酸発生剤として所定の化合物が開示されており、例えば、以下の化合物が例示されている。

[0003] [化1]



先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００９－０１９０２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献１に開示されている上記化合物などの特性について具体的に検討したところ、特許文献１に記載の化合物を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、得られるパターンのＬＷＲ（ｌｉｎｅ　ｗｉｄｔｈ　ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）性能に改善の余地があることが分かった。

[0006] そこで、本発明は、ＬＷＲ性能に優れるパターンを得られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、化合物、及び化合物の製造方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] （１） 酸の作用により分解して極性が増大する基を有する繰り返し単位を有する樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、樹脂とは別に、後述する一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物を更に含むか、又は、

樹脂が、繰り返し単位とは別に、後述する一般式（１）で表されるカチオンを有する繰り返し単位を更に有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（２） 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物を含み、

一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物が、後述する一般式（２）で表される化合物、及び、後述する一般式（３）で表され

る化合物からなる群から選択される少なくとも１つを含む、（１）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（３）　X^{d1}が硫黄原子である、（１）又は（２）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（４）　一般式（１）中、酸の作用により分解して極性が増大する基が、後述する一般式（ａ－１）で表される基である、（１）～（３）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（５）　一般式（１）中、ｎが２～３の整数、又はｐが２～５の整数を表す、（１）～（４）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（６）　（１）～（５）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

（７）　（１）～（５）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

レジスト膜を露光する工程と、

現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程と、を有するパターン形成方法。

（８）　（７）に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

（９）　後述する一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物。

（１０）　後述する一般式（２）で表される化合物、又は、後述する一般式（３）で表される化合物である、（９）に記載の化合物。

（１１）　X^{d1}が硫黄原子である、（９）又は（１０）に記載の化合物。

（１２）　一般式（１）中、酸の作用により分解して極性が増大する基が、後述する一般式（ａ－１）で表される基である、（９）～（１１）のいずれかに記載の化合物。

（１３）　一般式（１）中、ｎが２～３の整数、又はｐが２～５の整数であ

る、（９）～（１２）のいずれかに記載の化合物。

（１４）　（９）～（１３）のいずれかに記載の一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物の製造方法であって、

塩基性化合物の存在下、後述する一般式（４）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物と、後述する一般式（５）で表される化合物とを反応させて、一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物を製造する、化合物の製造方法。

発明の効果

[0009]　本発明によれば、ＬＷＲ性能に優れるパターンを得られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、化合物、及び化合物の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010]　以下に、本発明を実施するための形態の一例を説明する。

本明細書における「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換又は無置換を記していない表記は、置換基を有していない基と共に置換基を有する基をも含む。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも含む。

置換基は、特に断らない限り、１価の置換基が好ましい。

本明細書中における「有機基」とは、少なくとも１個の炭素原子を含む基をいう。

[0011]　本明細書におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0012]　本明細書における表記される２価の基の結合方向は、特に断らない限り制

限されない。例えば、「Ｘ－Ｙ－Ｚ」なる一般式で表される化合物中の、Ｙが－ＣＯＯ－である場合、Ｙは、－ＣＯ－Ｏ－であってもよく、－Ｏ－ＣＯ－であってもよい。また、上記化合物は「Ｘ－ＣＯ－Ｏ－Ｚ」であってもよく「Ｘ－Ｏ－ＣＯ－Ｚ」であってもよい。

[0013] 本明細書における「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを含む総称であり、「アクリル及びメタクリルの少なくとも１種」を意味する。同様に「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも１種」を意味する。

[0014] 本明細書における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光： Ｅｘｔｒｅｍｅ Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ）、Ｘ線、及び電子線（ＥＢ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｂｅａｍ）等を意味する。本明細書における「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

本明細書における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザー（ＡｒＦエキシマレーザー等）に代表される遠紫外線、Ｘ線、及びＥＵＶ光等による露光のみならず、電子線、及びイオンビーム等の粒子線による描画も含む。

[0015] 本明細書における樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、及び分散度（以下、「分子量分布」ともいう。）（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ＧＰＣ（Ｇｅｌ Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）装置（東ソー製ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ）によるＧＰＣ測定（溶剤：テトラヒドロフラン、流量（サンプル注入量）：１０μＬ、カラム：東ソー社製ＴＳＫｇｅｌ Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ ＨＸＬ－Ｍ、カラム温度：４０℃、流速：１．０ｍＬ／分、検出器：示差屈折率検出器（Ｒｅｆｒａｃｔｉｖｅ Ｉｎｄｅｘ Ｄｅｔｅｃｔｏｒ））によるポリスチレン換算値として定義される。

[0016] １Åは１×１０$^{-10}$ｍである。

[0017] 本明細書中における酸解離定数（ｐＫａ）とは、水溶液中でのｐＫａを表

し、具体的には、下記ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求められる値である。本明細書中に記載したｐＫａの値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示す。

[0018] ソフトウェアパッケージ１： Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ （ＡＣＤ／Ｌａｂｓ） Ｓｏｆｔｗａｒｅ Ｖ８．１４ ｆｏｒ Ｓｏｌａｒｉｓ （１９９４－２００７ ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）。

[0019] 一方で、ｐＫａは、分子軌道計算法によっても求められる。具体的には、熱力学サイクルに基づいて、溶剤中におけるH^+解離自由エネルギーを計算して算出する手法が挙げられる。（なお、本明細書において、上記溶剤としては、通常は水を使用し、水ではｐＫａを求められない場合には、ＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）を使用する。）

H^+解離自由エネルギーの計算方法については、例えば、ＤＦＴ（密度汎関数法）により計算できるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、ＤＦＴを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Ｇａｕｓｓｉａｎ１６が挙げられる。

[0020] 本明細書におけるｐＫａとは、上述した通り、ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求められる値を指すが、この手法によりｐＫａが算出できない場合には、ＤＦＴ（密度汎関数法）に基づいてＧａｕｓｓｉａｎ１６により得られる値を採用するものとする。

[0021] ［感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物］

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」ともいう。）について説明する。

本発明のレジスト組成物は、ポジ型のレジスト組成物であってもよく、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。また、アルカリ現像用のレジスト組成物であってもよく、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。

本発明の組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

[0022] 本発明のレジスト組成物は、酸の作用により分解して極性が増大する基を有する繰り返し単位（以下、「酸分解性基を有する繰り返し単位」ともいう。）を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう。）を含む、レジスト組成物であって、レジスト組成物が、酸分解性樹脂とは別に、後述する一般式（１）で表されるカチオン（以下、「特定カチオン」ともいう。）を少なくとも１つ有する化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）を更に含むか、又は、酸分解性樹脂が、酸分解性基を有する繰り返し単位とは別に、後述する一般式（１）で表されるカチオンを有する繰り返し単位（以下、「特定繰り返し単位」ともいう。）を更に有する、レジスト組成物である。

言い換えると、本発明のレジスト組成物は、酸分解性樹脂及び特定化合物を含むか、又は、特定繰り返し単位を有する酸分解性樹脂を含む。

[0023] このような構成で本発明の課題が解決されるメカニズムは明らかではないが、以下のように、推測される。なお、以下では特定化合物を使用する態様を例にして説明する。

特定化合物は、通常、光酸発生剤として作用する。特定化合物は、所定の位置に硫黄原子を含むため、カチオンの極性が特許文献１に記載される化合物よりも低減され、特定化合物同士の凝集などが抑制され、酸分解性樹脂との相溶性にも優れているため、形成されたパターンのＬＷＲ性能が良好となる。特に、酸分解性樹脂から生じる極性基と共に、特定化合物が有する酸分解性基が分解して極性基を生じることにより、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の向上、及び有機溶剤現像液に対する溶解液の低下がみられ、ポジ型及びネガ型のいずれにおいてもＬＷＲ性能が向上する傾向がある。

以下、本明細書において、ＬＷＲ性能により優れるパターンを得られることを、本発明の効果が優れるともいう。

[0024] 〔レジスト組成物〕

以下、レジスト組成物が含み得る成分について詳述する。

[0025] ＜一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物＞

本発明のレジスト組成物は、特定化合物を含むか、後述する特定繰り返し単位を有する酸分解性樹脂を含む。以下では、まず、特定化合物について詳述する。

[0026] 特定化合物は、光酸発生剤又は酸拡散抑制剤として作用する。光酸発生剤は、活性光線又は放射線（好ましくはＥＵＶ光又はＡｒＦ）の照射（露光）により酸を発生する化合物である。酸拡散制御剤は、光酸発生剤から生じた酸をトラップするクエンチャーとして作用し、レジスト膜中における酸の拡散現象を制御する化合物である。

[0027] 特定化合物が光酸発生剤として作用する場合、特に制限されないが、特定化合物から発生する酸のｐＫａが、レジスト組成物中の後述する酸拡散制御剤から発生する酸のｐＫａよりも小さい場合が多い。特定化合物が光酸発生剤として作用する場合、後述する酸分解性樹脂を、酸の作用により分解できる場合が多い。

特定化合物が酸拡散制御剤として作用する場合、特に制限されないが、特定化合物から発生する酸のｐＫａが、レジスト組成物中に別途含まれる光酸発生剤から発生する酸のｐＫａよりも大きい場合が多い。特定化合物が酸拡散制御剤として作用する場合、後述する酸分解性樹脂を、酸の作用により分解できない場合が多い。

つまり、特定化合物は他のレジスト組成物に含まれる成分との相対関係によって光酸発生剤又は酸拡散制御剤として作用できる。

[0028] 特定化合物より発生する酸の体積は特に制限されないが、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し、解像性を良好にする点から、２４０Å^{3}以上が好ましく、３０５Å^{3}以上がより好ましく、３５０Å^{3}以上が更に好ましく、４００Å^{3}以上が特に好ましい。なお、感度又は塗布溶剤への溶解性の点から、特定化合物より発生する酸の体積は、１５００Å^{3}以下が好ましく、１０００Å^{3}以下がより好ましく、７００Å^{3}以下が更に好ましい。

上記体積の値は、富士通株式会社製の「ＷｉｎＭＯＰＡＣ」を用いて求める。上記体積の値の計算は、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に

、この構造を初期構造としてＭＭ（Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｍｅｃｈａｎｉｃｓ）３法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてＰＭ（Ｐａｒａｍｅｔｅｒｉｚｅｄ　Ｍｏｄｅｌ　ｎｕｍｂｅｒ）３法を用いた分子軌道計算を行って、各酸の「ａｃｃｅｓｓｉｂｌｅ　ｖｏｌｕｍｅ」を計算できる。

[0029] 特定化合物は、露光により、酸（好ましくは、有機酸）を発生する化合物であることが好ましい。

上記酸として、例えば、スルホン酸（脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、及び、カンファースルホン酸等）、カルボン酸（脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、及び、アラルキルカルボン酸等）、カルボニルスルホニルイミド酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド酸、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチド酸等が挙げられる。

[0030] 特定化合物より発生する酸の構造は特に制限されないが、酸の拡散を抑制し、解像性を良好にする点で、特定化合物より発生する酸と後述する酸分解性樹脂との間の相互作用が強いことが好ましい。この点から、光酸発生剤より発生する酸が有機酸である場合、有機酸は、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、カルボニルスルホニルイミド酸基、ビススルホニルイミド酸基、及びトリススルホニルメチド酸基等の有機酸基以外に、更に極性基を有するのが好ましい。

極性基としては、例えば、エーテル基、エステル基、アミド基、アシル基、スルホ基、スルホニルオキシ基、スルホンアミド基、チオエーテル基、チオエステル基、ウレア基、カーボネート基、カーバメート基、水酸基、及びメルカプト基が挙げられる。

発生する酸が有する極性基の数は特に制限されないが、１個以上が好ましく、２個以上がより好ましい。ただし、過剰な現像を抑制する点から、極性基の数は、６個未満が好ましく、４個未満がより好ましい。

[0031] 特定化合物は、一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物である。

特定化合物が有する一般式（１）で表されるカチオンの数は特に制限されず、１つ以上であればよく、２つ以上であってもよい。

特定化合物が一般式（１）で表されるカチオンを２つ以上有する場合、その数は２～３つが好ましい。

[0032] [化2]

$$(R^{d1})_m-[X^{d1}]^+-(L^{d1}-Ar^{d1}-(S-X^{d2})_p)_n \quad (1)$$

[0033] 一般式（１）中、X^{d1}は、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

なかでも、本発明の効果が優れる点で、X^{d1}は、硫黄原子が好ましい。

[0034] X^{d1}が硫黄原子を表す場合、ｎは１～３の整数を表し、ｍは０～２の整数を表し、ｍ＋ｎは３である。X^{d1}がヨウ素原子を表す場合、ｎは１又は２を表し、ｍは０又は１を表し、ｍ＋ｎは２である。

[0035] ｐは１～５の整数を表す。

なかでも、本発明の効果が優れる点で、ｐは１～４の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましく、１が更に好ましい。

なお、ｎが２以上の場合、複数のｐは同一であっても異なっていてもよい。

また、本発明の効果がより優れる点で、ｎは２～３、又はｐは２～５が好ましく、ｎは２～３、又はｐは２～３がより好ましい。

[0036] R^{d1}は、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルケニル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

なかでも、R^{d1}は、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基が好ましく、置換基を有していてもよいアリール基がより好ましい。

R^{d1}で表される置換基を有していてもよいアリール基は、単環又は多環であってもよい。なかでも、上記アリール基は、単環が好ましい。また、上記アルキル基、又はアルケニル基は、環状が好ましい。

R^{d1}は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

R^{d1}が有する置換基は、ヘテロ原子を有していてもよいアルキル基が好ましく、酸素原子及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも１種を有するアルキル基がより好ましい。

R^{d1}で表される基の炭素数は、３０以下が好ましく、２５以下がより好ましく、２０以下が更に好ましい。上記炭素数の下限は特に制限されないが、３以上が好ましい。

ｍが２を表す場合、２つのR^{d1}は互いに結合して、環を形成していてもよい。上記によって形成される環の環員数は、５又は６が好ましい。R^{d1}が互いに結合して形成する環は、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置換されていてもよい。

[0037] L^{d1}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表す。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、L^{d1}は単結合が好ましい。

L^{d1}で表される２価の連結基としては、例えば、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－Ｓ－、－ＮＨ－、ＣＳ－、－ＳＯ－、－SO_2－、置換基を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びアリーレン基等）、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。

なかでも、上記２価の連結基は、置換基を有していてもよい炭化水素基を有することが好ましく、メチレン基、エチレン基、又はプロピレン基を有することがより好ましい。

[0038] Ar^{d1}は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基を表す。

芳香族炭化水素環基は、単環又は多環であってもよい。なかでも、単環が好ましい。

Ar^{d1}で表される芳香族炭化水素環基としては、例えば、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及びアントラセン環基が挙げられる。なかでも、上記芳香族炭化水素環基は、ベンゼン環基、又はナフタレン環基が好ましく、ベンゼ

ン環基がより好ましい。

Ａｒ^{d1}で表される芳香族炭化水素環基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。なかでも、上記芳香族炭化水素環基は、無置換が好ましい。

上記芳香族炭化水素環基が有する置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、及びハロゲン原子を有していてもよいアルコキシ基が挙げられる。なかでも、上記置換基としては、無置換の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

[0039] Ｘ^{d2}は、一般式（１－１）で表される基、又は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。一般式（１－１）中、＊は結合位置を表す。

一般式（１－１） ＊－Ｌ^{d2}－Ｒ^{d2}

一般式（１－１）中、Ｌ^{d2}は、単結合又は２価の連結基を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、Ｌ^{d2}は２価の連結基が好ましい。

Ｌ^{d2}で表される２価の連結基としては、上述したＬ^{d1}で例示した２価の連結基が挙げられる。

[0040] Ｒ^{d2}は、酸の作用により分解して極性が増大する基（以下、「酸分解性基」ともいう。）を表す。

酸分解性基とは、酸の作用により分解して極性基を生じる基をいう。酸分解性基は、酸の作用により脱離する脱離基によって、極性基が保護された構造を有することが好ましい。つまり、特定化合物は、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する。酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

[0041] 極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル

）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及びトリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基が挙げられる。

なかでも、極性基としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基、フェノール性水酸基、及びスルホン酸基からなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、カルボキシル基、ヒドロキシル基、又はフェノール性水酸基がより好ましい。

[0042] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、一般式（Ｓ１）～（Ｓ３）で表される基が挙げられる。

一般式（Ｓ１）：－Ｃ（Ｒｘ$_{S1}$）（Ｒｘ$_{S2}$）（Ｒｘ$_{S3}$）

一般式（Ｓ２）：－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣ（Ｒｘ$_{S1}$）（Ｒｘ$_{S2}$）（Ｒｘ$_{S3}$）

一般式（Ｓ３）：－Ｃ（Ｒ$_{S1}$）（Ｒ$_{S2}$）（ＯＲ$_{S3}$）

[0043] 一般式（Ｓ１）及び（Ｓ２）中、Ｒｘ$_{S1}$～Ｒｘ$_{S3}$は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基（単環若しくは多環）、又は、置換基を有していてもよいアリール基（単環若しくは多環）を表す。

なかでも、Ｒｘ$_{S1}$～Ｒｘ$_{S3}$は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、Ｒｘ$_{S1}$～Ｒｘ$_{S3}$は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい直鎖状のアルキル基がより好ましい。

Ｒｘ$_{S1}$～Ｒｘ$_{S3}$のうち、２つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

Ｒｘ$_{S1}$～Ｒｘ$_{S3}$のアルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ペプチル基、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、及びイソブチル基等の炭素数１～１０のアルキル基が好ましい。

Ｒｘ$_{1}$～Ｒｘ$_{3}$のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_{S1}～Rx_{S3}のうち、２つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。Rx_{S1}～Rx_{S3}の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基若しくはシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくはアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

Rx_{S1}～Rx_{S3}の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、フッ素原子以外の酸素原子等のヘテロ原子、又はカルボニル基等のフッ素原子以外のヘテロ原子を有する基で置換されていてもよい。

[0044] 一般式（Ｓ３）中、R_{S1}～R_{S3}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。R_{S2}～R_{S3}は、互いに結合して環を形成してもよい。１価の有機基としては、置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、及び置換基を有していてもよいシクロアルキル基が挙げられる。R_{S1}としては、水素原子も好ましい。

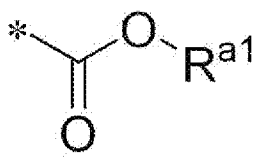
なお、上記アルキル基、及び上記シクロアルキル基には、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基が含まれていてもよい。例えば、上記アルキル基、及び上記シクロアルキル基は、例えば、メチレン基の１つ以上が、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置換されていてもよい。

また、R_{S3}は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。

[0045] 酸分解性基としては、一般式（ａ－１）～（ａ－５）で表される基が好ましく、一般式（ａ－１）又は（ａ－２）で表される基がより好ましく、一般式（ａ－１）で表される基が更に好ましい。

[0046]

[化3]



(a-1)

[0047] 一般式（ａ－１）中、Ｒａ1は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。＊は結合位置を表す。

酸の作用により脱離する脱離基としては、上述した、一般式（Ｓ１）～（Ｓ３）で表される基が挙げられる。

なかでも、Ｒａ1は、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表すことが好ましい。

[0048] Ｒａ1で表される置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基は、本発明の効果がより優れる点で、置換基を有していてもよい分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基は、置換基を有する直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基であってもよく、無置換の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基であってもよい。上記アルキル基が有する置換基としては、酸素原子等のヘテロ原子、又は酸素原子等のヘテロ原子を含むアルキル基が好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、上記アルキル基としては、無置換の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、２～１０がより好ましく、２～８が更に好ましい。

[0049] Ｒａ1で表されるアルキル基としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ヘプチル基、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、ｓｅｃ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、１－メチルペンチル基、４－メチル－２－ペンチル基、２－エチルブチル基、

ｎ－ヘプチル基、１－メチルヘキシル基、ｎ－オクチル基、１－メチルヘプチル基、及び２－エチルヘキシル基が挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、R^{a1}で表されるアルキル基は、ｔｅｒｔ－ブチル基、又はｔｅｒｔ－ヘプチル基が好ましい。

[0050] R^{a1}で表される置換基を有していてもよいシクロアルキル基は、単環又は多環であってもよい。

上記シクロアルキル基は、置換基を有するシクロアルキル基であってもよく、無置換のシクロアルキル基であってもよい。なかでも、置換基を有するシクロアルキル基が好ましい。

上記シクロアルキル基が有する置換基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、及び置換基を有していてもよいアリール基が挙げられる。

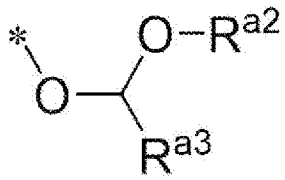
なかでも、炭素数１～６のアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基が好ましく、メチル基、又はエチル基がより好ましい。

上記シクロアルキル基の炭素数は、４～２５が好ましく、４～２０がより好ましく、４～１５が更に好ましい。

[0051] R^{a1}で表されるシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基若しくはエチルシクロペンチル基等のシクロペンチル基、及びメチルシクロヘキシル基若しくはエチルシクロヘキシル基等のシクロヘキシル基；シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びメチルアダマンチル基若しくはエチルアダマンタン基等のアダマンタン基が挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、R^{a1}で表されるシクロアルキル基は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びアダマンタン基からなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、メチルアダマンチル基、又はエチルアダマンタン基がより好ましい。

[0052] [化4]



(a-2)

[0053] 一般式（ａ－２）中、＊は結合位置を表す。Ｒ^{a2}は、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

[0054] Ｒ^{a2}で表される置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、上述したＲ^{a1}で表される置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基と同義である。

Ｒ^{a2}で表される置換基を有していてもよいシクロアルキル基としては、例えば、上述したＲ^{a1}で表される置換基を有していてもよいシクロアルキル基が挙げられる。

[0055] Ｒ^{a3}は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

[0056] Ｒ^{a3}で表される置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、上述したＲ^{a1}で表される置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基と同義である。

Ｒ^{a3}で表される置換基を有していてもよいシクロアルキル基としては、上述したＲ^{a1}で表される置換基を有していてもよいシクロアルキル基と同義である。

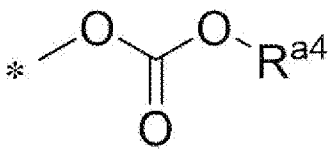
[0057] Ｒ^{a2}及びＲ^{a3}は、互いに結合して環を形成していてもよい。

Ｒ^{a2}及びＲ^{a3}が互いに結合して形成される環は、単環又は多環であってもよい。なかでも、単環が好ましい。

Ｒ^{a2}及びＲ^{a3}が互いに結合して形成される単環としては、例えば、炭素数３～６のシクロアルカンが挙げられる。より具体的には、例えば、シクロプ

ロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、及びシクロヘキサン環が挙げられる。上記環中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0058] [化5]



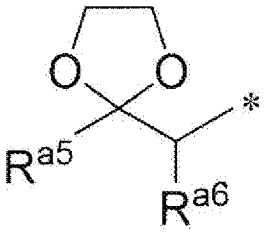
(a-3)

[0059] 一般式（ａ－３）中、＊は結合位置を表す。

R^{a4}は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。

脱離基としては、例えば、上述した、一般式（Ｓ１）～（Ｓ３）で表される基が挙げられる。

[0060] [化6]



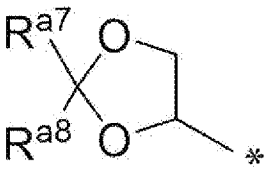
(a-4)

[0061] 一般式（ａ－４）中、＊は結合位置を表す。

R^{a5}及びR^{a6}は、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。

R^{a5}及びR^{a6}は、互いに結合して、単環（例えば、脂肪族炭化水素環）又は多環を形成してもよい。

[0062] [化7]



(a-5)

[0063] 一般式（ａ－５）中、＊は結合位置を表す。

R^{a7}及びR^{a8}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0064] X^{d2}で表される酸の作用により脱離基の種類は特に制限されず、公知の脱離基が挙げられる。なお、一般式（１）中の－Ｓ－X^{d2}で表される基から、X^{d2}で表される酸の作用により脱離基が脱離した際には、ＳＨ基（チオール基）が形成される。

脱離基としては、例えば、上述した、一般式（Ｓ１）～（Ｓ３）で表される基が挙げられる。

[0065]（有機アニオン）

特定化合物は、有機アニオンを含むことが好ましい。

有機アニオンとしては、１又は２価以上の有機アニオンであってもよい。なかでも、有機アニオンは、１～３価が好ましい。

有機アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンが好ましく、具体的には非求核性アニオンが挙げられる。

[0066] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及びカンファースルホン酸アニオン等）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、及びアラルキルカルボン酸アニオン等）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが挙げられる。

[0067] 脂肪族スルホン酸アニオン、及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基であってもよく、シクロアルキル基であってもよい。炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数３～３０のシクロアルキル基が好ましい。

上記アルキル基は、例えば、フルオロアルキル基（パーフルオロアルキル基でもよい）でもよい。

[0068] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおけるアリー

ル基としては、炭素数６～１４のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、及びナフチル基が挙げられる。

[0069] 上記アルキル基、上記シクロアルキル基、及び上記アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、具体的には、ニトロ基、フッ素原子、及び塩素原子等のハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～７）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、及びアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数６～２０）等が挙げられる。

[0070] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、炭素数７～１４のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及び、ナフチルブチル基が挙げられる。

[0071] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンが挙げられる。

[0072] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基としては、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、及びシクロアルキルアリールオキシスルホニル基が挙げられる。

なかでも、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

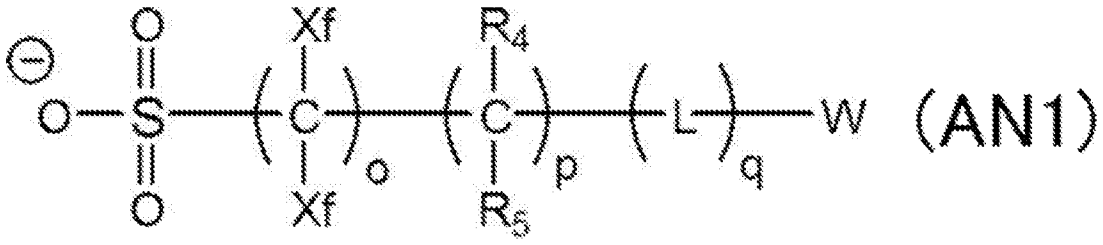
また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0073] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、PF_6^-）、フッ素化ホウ素（例えば、BF_4^-）、及びフッ素化アンチモン（例えば、SbF_6^-）が挙げられる。

[0074] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子若しくはフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、又は、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。なかでも、パーフルオロ脂肪族スルホン酸アニオン（好ましくは炭素数４～８）、又は、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオンがより好ましく、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、パーフルオロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、又は３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンが更に好ましい。

[0075] 非求核性アニオンとしては、下記式（ＡＮ１）で表されるアニオンも好ましい。

[0076] [化8]



(AN1)

[0077] 一般式（ＡＮ１）中、

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

[0078] Ｘｆは、フッ素原子、又は、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたア

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

Ｘｆは、フッ素原子又は炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又はCF_3であることがより好ましい。特に、双方のＸｆがフッ素原子であることが更に好ましい。

[0079] R_4及びR_5は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。R_4及びR_5が複数存在する場合、R_4及びR_5は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

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

少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例及び好適な態様は一般式（ＡＮ１）中のＸｆの具体例及び好適な態様と同じである。

[0080] Ｌは、２価の連結基を表す。Ｌが複数存在する場合、Ｌは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

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

基－がより好ましい。

[0081] Wは、環状構造を含む有機基を表す。なかでも、環状の有機基であることが好ましい。

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

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

[0082] アリール基は、単環であってもよく、多環であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、及び、アントリル基が挙げられる。

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

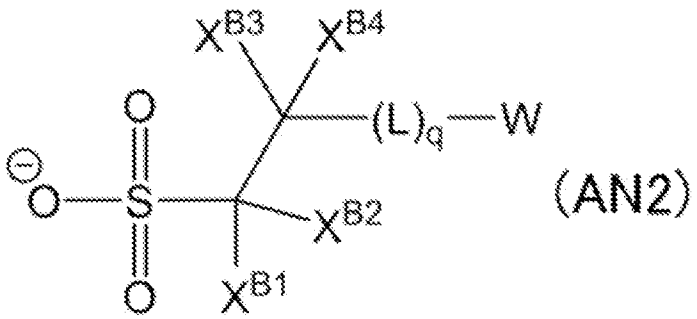
[0083] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及び、スピロ環の

いずれであってもよく、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及び、スルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0084] 一般式（ＡＮ１）で表されるアニオンとしては、$SO_3^--CF_2-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-COO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)_q-W$、又は、$SO_3^--CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)_{q'}-W$が好ましい。ここで、Ｌ、ｑ及びWは、一般式（ＡＮ１）と同様である。ｑ’は、０～１０の整数を表す。

[0085] 非求核性アニオンとしては、下記の式（ＡＮ２）で表されるアニオンも好ましい。

[0086] [化9]



[0087] 一般式（ＡＮ２）中、

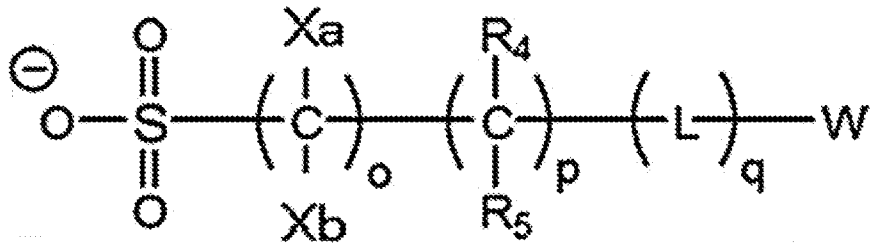
X^{B1}及びX^{B2}は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子を有さない１価の有機基を表す。X^{B1}及びX^{B2}は、水素原子であることが好ましい。

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

Ｌ、ｑ及びＷは、一般式（ＡＮ１）と同様である。

[0088] 非求核性アニオンとしては、下記式（ＡＮ３）で表されるアニオンが好ましい。

[0089] [化10]

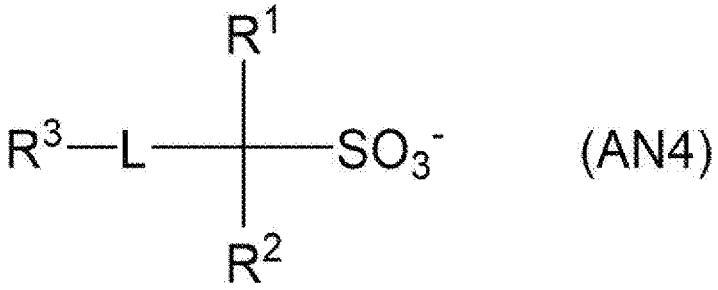


(AN3)

[0090] 一般式（ＡＮ３）において、Ｘａは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。Ｘｂは、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子を有さない有機基を表す。ｏ、ｐ、ｑ、R_4、R_5、Ｌ、及び、Ｗの定義及び好ましい態様は、一般式（ＡＮ１）と同様である。

[0091] 非求核性アニオンとしては、下記式（ＡＮ４）で表されるアニオンも好ましい。

[0092] [化11]



(AN4)

[0093] 一般式（ＡＮ４）中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に、電子求引性基ではない置換基又は水素原子を表す。

上記電子求引性基ではない置換基としては、炭化水素基、水酸基、オキシ炭化水素基、オキシカルボニル炭化水素基、アミノ基、炭化水素置換アミノ基、及び、炭化水素置換アミド基等が挙げられる。

また、電子求引性基ではない置換基としては、それぞれ独立に、－Ｒ’、－ＯＨ、－ＯＲ’、－ＯＣＯＲ’、$-NH_2$、$-NR'_2$、－ＮＨＲ’、又は

、－ＮＨＣＯＲ’が好ましい。Ｒ’は、１価の炭化水素基である。

[0094] 上記Ｒ’で表される１価の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、ブチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基などの１価の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基；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、ノルボルニル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、ノルボルネニル基等のシクロアルケニル基などの１価の脂環炭化水素基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、メチルアントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基等のアラルキル基等の１価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

なかでも、R^1及びR^2は、それぞれ独立に、炭化水素基（好ましくはシクロアルキル基）又は水素原子が好ましい。

[0095] 一般式（ＡＮ４）中、Ｌは、１つ以上の連結基Ｓと１つ以上の置換基を有していてもよいアルキレン基との組み合わせからなる２価の連結基、又は、１つ以上の連結基Ｓからなる２価の連結基を表す。

連結基Ｓは、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－Ｓ－＊^{B}、及び、＊^{A}－SO_2－＊^{B}からなる群から選択される基である。

ただし、Ｌが、「１つ以上の連結基Ｓと１つ以上の置換基を有していてもよいアルキレン基との組み合わせからなる２価の連結基」の一形態である、「１つ以上の連結基Ｓと１つ以上の置換基を有さないアルキレン基との組み合わせからなる２価の連結基」である場合、連結基Ｓは、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－Ｓ－＊^{B}、及び、＊^{A}－SO_2－＊^{B}からなる群から選択される基であるのが好ましい。言い換えると、「１つ以上の連結基Ｓと１つ以上の置換基を有していても

よいアルキレン基との組み合わせからなる２価の連結基」における、アルキレン基が、いずれも無置換アルキレン基である場合、連結基Ｓは、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－Ｓ－＊^{B}、及び、＊^{A}－SO_2－＊^{B}からなる群から選択される基であるのが好ましい。

＊^{A}は、一般式（ＡＮ４）におけるR^3側の結合位置を表し、＊^{B}は、一般式（ＡＮ４）における－SO_3^-側の結合位置を表す。

[0096] １つ以上の連結基Ｓと１つ以上の置換基を有していてもよいアルキレン基との組み合わせからなる２価の連結基において、連結基Ｓは１つだけ存在していてもよく、２つ以上存在していてもよい。同様に、置換基を有していてもよいアルキレン基は１つだけ存在していてもよく、２つ以上存在していてもよい。上記連結基Ｓが複数存在する場合、複数存在する連結基Ｓは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。上記アルキレン基が複数存在する場合、複数存在するアルキレン基は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

なお、連結基Ｓ同士が連続して結合してもよい。ただし、＊^{A}－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－＊^{B}、及び、＊^{A}－Ｏ－＊^{B}からなる群から選択される基が連続して結合して「＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}」が形成されないことが好ましい。また、＊^{A}－ＣＯ－＊^{B}及び＊^{A}－Ｏ－＊^{B}からなる群から選択される基が連続して結合して「＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－＊^{B}」及び「＊^{A}－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}」のいずれも形成されないことが好ましい。

[0097] １つ以上の連結基Ｓからなる２価の連結基においても、連結基Ｓは１つだけ存在していてもよく、２つ以上存在していてもよい。連結基Ｓが複数存在する場合、複数存在する場合の連結基Ｓは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

この場合も、＊^{A}－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－＊^{B}、及び、＊^{A}－Ｏ－＊^{B}からなる群から選択される基が連続して結合して「＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}」が形成されないことが好ましい。また、＊^{A}－ＣＯ－＊^{B}及び＊^{A}－Ｏ－＊^{B}からなる群から選択される基が連続して結合して「＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－＊^{B}」及

び「＊^{A}－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}」のいずれも形成されないことが好ましい。

[0098] ただし、いずれの場合においてもＬ中において、－ＳＯ$_3^-$に対してβ位の原子は、置換基としてフッ素原子を有する炭素原子ではない。

なお、上記β位の原子が炭素原子である場合、上記炭素原子にはフッ素原子が直接置換していなければよく、上記炭素原子はフッ素原子を有する置換基（例えば、トリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基）を有していてもよい。

また、上記β位の原子とは、言い換えると、一般式（ＡＮ４）における－Ｃ（Ｒ^{1}）（Ｒ^{2}）－と直接結合するＬ中の原子である。

[0099] なかでも、Ｌは、連結基Ｓを１つだけ有するのが好ましい。

つまり、Ｌは、１つの連結基Ｓと１つ以上の置換基を有していてもよいアルキレン基との組み合わせからなる２価の連結基、又は、１つの連結基Ｓからなる２価の連結基を表すのが好ましい。

[0100] Ｌは、例えば、下記式（ＡＮ４－２）で表される基であるのが好ましい。

＊^{a}－（ＣＲ$^{2a}_{2}$）$_{X}$－Ｑ－（ＣＲ$^{2b}_{2}$）$_{Y}$－＊^{b}　　（ＡＮ４－２）

[0101] 一般式（ＡＮ４－２）中、＊^{a}は、一般式（ＡＮ４）におけるＲ^{3}との結合位置を表す。

＊^{b}は、一般式（ＡＮ４）における－Ｃ（Ｒ^{1}）（Ｒ^{2}）－との結合位置を表す。

Ｘ及びＹは、それぞれ独立に、０～１０の整数を表し、０～３の整数が好ましい。

Ｒ^{2a}及びＲ^{2b}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

Ｒ^{2a}及びＲ^{2b}がそれぞれ複数存在する場合、複数存在するＲ^{2a}及びＲ^{2b}は、それぞれ同一でも異なっていてもよい、

ただし、Ｙが１以上の場合、一般式（ＡＮ４）における－Ｃ（Ｒ^{1}）（Ｒ^{2}）－と直接結合するＣＲ$^{2b}_{2}$におけるＲ^{2b}は、フッ素原子以外である。

Ｑは、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－ＣＯ－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－ＣＯ－＊^{B}、＊^{A}－Ｏ－＊^{B}、＊^{A}－Ｓ－＊^{B}、又は、＊^{A}－ＳＯ$_2$－＊

Bを表す。

ただし、一般式（ＡＮ４－２）中のＸ＋Ｙが１以上かつ、一般式（ＡＮ４－２）中のＲ2aおよびＲ2bのいずれもが全て水素原子である場合、Ｑは、＊A－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－＊B、＊A－ＣＯ－＊B、＊A－Ｏ－ＣＯ－＊B、＊A－Ｏ－＊B、＊A－Ｓ－＊B、又は、＊A－ＳＯ2－＊Bを表す。

＊Aは、一般式（ＡＮ４）におけるＲ3側の結合位置を表し、＊Bは、一般式（ＡＮ４）における－ＳＯ3－側の結合位置を表す。

[0102] 一般式（ＡＮ４）中、Ｒ3は、有機基を表す。

上記有機基は、炭素原子を１以上有していれば制限はなく、直鎖状の基（例えば、直鎖状のアルキル基）でも、分岐鎖状の基（例えば、ｔ－ブチル基等の分岐鎖状のアルキル基）でもよく、環状構造を有していてもよい。上記有機基は、置換基を有していても有していなくてもよい。上記有機基は、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、及び／又は、窒素原子等）を有していても有してなくてもよい。

[0103] なかでも、Ｒ3は、環状構造を有する有機基であるのが好ましい。上記環状構造は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。環状構造を含む有機基における環は、一般式（ＡＮ４）中のＬと直接結合しているのが好ましい。

上記環状構造を有する有機基は、例えば、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、及び／又は、窒素原子等）を有していても有してなくてもよい。ヘテロ原子は、環状構造を形成する炭素原子の１つ以上と置換していてもよい。

上記環状構造を有する有機基は、環状構造の炭化水素基、ラクトン環基、又は、スルトン環基が好ましい。なかでも、上記環状構造を有する有機基は、環状構造の炭化水素基が好ましい。

上記環状構造の炭化水素基は、単環又は多環のシクロアルキル基が好ましい。これらの基は、置換基を有していてもよい。

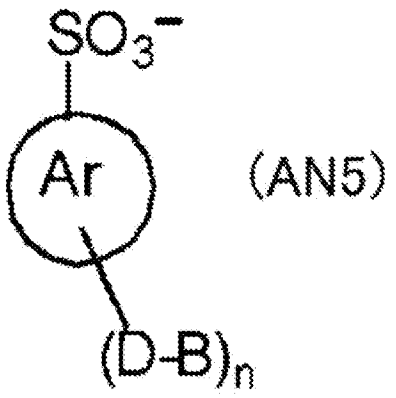
上記シクロアルキル基は、単環（シクロヘキシル基等）でも多環（アダマンチル基等）でもよく、炭素数は５～１２が好ましい。

上記ラクトン基及びスルトン基としては、例えば、後述の一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）で表される構造、及び、一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）で表される構造のいずれかにおいて、ラクトン構造又はスルトン構造を構成する環員原子から、水素原子を１つ除いてなる基が好ましい。

[0104] 非求核性アニオンとしては、ベンゼンスルホン酸アニオンであってもよく、分岐鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基によって置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであることが好ましい。

[0105] 非求核性アニオンとしては、下記式（ＡＮ５）で表される芳香族スルホン酸アニオンも好ましい。

[0106] [化12]



[0107] 一般式（ＡＮ５）中、

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

[0108] ｎは、０以上の整数を表す。ｎとしては、１～４の整数が好ましく、２～３の整数がより好ましく、３が更に好ましい。

[0109] Ｄは、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、スルホン酸エステル基、エステル基、及び、これらの２種以上の組み合わせからなる基等が挙げられる。

[0110] Ｂは、炭化水素基を表す。

[0111] Ｂは、脂肪族炭化水素構造が好ましく、イソプロピル基、シクロヘキシル基、又は置換基を有してもよいアリール基（トリシクロヘキシルフェニル基等）がより好ましい。

[0112] 非求核性アニオンとしては、ジスルホンアミドアニオンも好ましい。

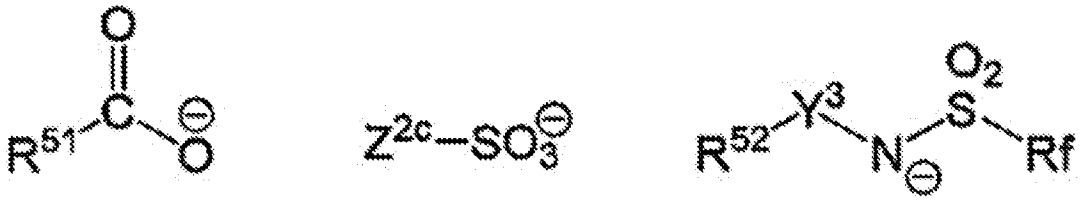
ジスルホンアミドアニオンは、例えば、$N^-(SO_2-R^q)_2$で表されるアニオンが挙げられる。

R^qは置換基を有していてもよいアルキル基を表し、フルオロアルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基がより好ましい。２個のR^qは互いに結合して環を形成してもよい。２個のR^qが互いに結合して形成される基は、置換基を有していてもよいアルキレン基が好ましく、フルオロアルキレン基がより好ましく、パーフルオロアルキレン基が更に好ましい。上記アルキレン基の炭素数は２～４が好ましい。

[0113] また、上記アニオンとしては、下記式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）で表されるアニオンも挙げられる。

上記アニオンとして下記式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）で表されるアニオンを有する特定化合物は、後述する酸拡散制御剤としての機能を持つこともできる。

[0114] [化13]



（ｄ１－１） （ｄ１－２） （ｄ１－３）

[0115] 一般式（ｄ１－１）中、R^{51}は置換基（例えば、水酸基）を有していてもよい炭化水素基（例えば、フェニル基等のアリール基）を表す。

一般式（ｄ１－２）中、Z^{2c}は置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基（ただし、Ｓに隣接する炭素原子にはフッ素原子が置換されな

い）を表す。

Z^{2c}における上記炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。また、上記炭化水素基における炭素原子（好ましくは、上記炭化水素基が環状構造を有する場合における、環員原子である炭素原子）は、カルボニル炭素（－ＣＯ－）であってもよい。上記炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよいノルボルニル基を有する基が挙げられる。上記ノルボルニル基を形成する炭素原子は、カルボニル炭素であってもよい。

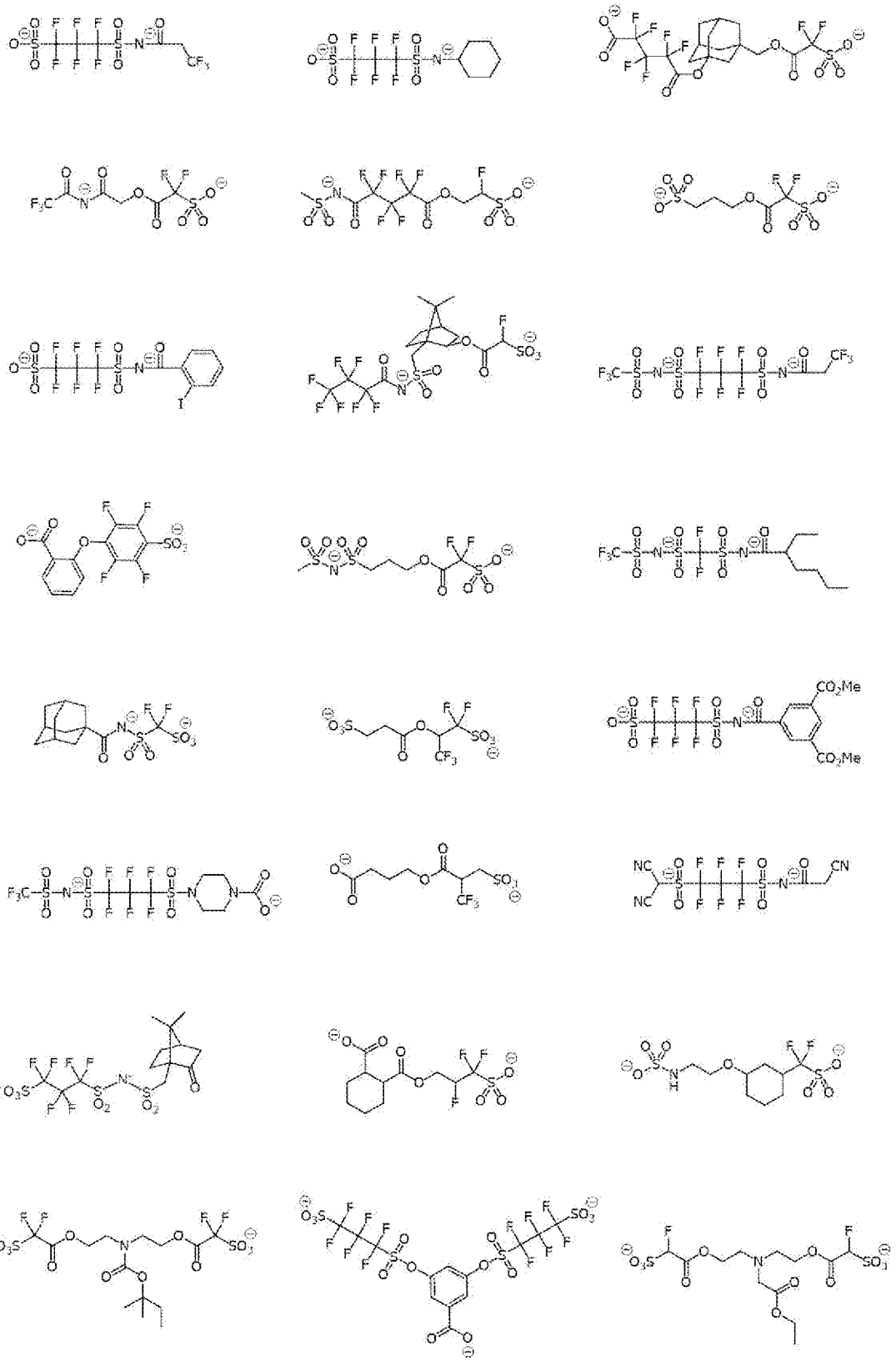
また、一般式（ｄ１－２）中の「Z^{2c}－SO_3^-」は、上述の式（ＡＮ１）～（ＡＮ５）で表されるアニオンとは異なるのが好ましい。例えば、Z^{2c}は、アリール基以外が好ましい。また、例えば、Z^{2c}における、－SO_3^-に対してα位及びβ位の原子は、置換基としてフッ素原子を有する炭素原子以外の原子が好ましい。例えば、Z^{2c}は、－SO_3^-に対してα位の原子及び／又はβ位の原子は環状基中の環員原子であるのが好ましい。

一般式（ｄ１－３）中、R^{52}は有機基（好ましくはフッ素原子を有する炭化水素基）を表し、Y^3は直鎖状、分岐鎖状、若しくは、環状のアルキレン基、アリーレン基、又は、カルボニル基を表し、Ｒｆは炭化水素基を表す。

[0116] アニオンとしては、以下が例示される。

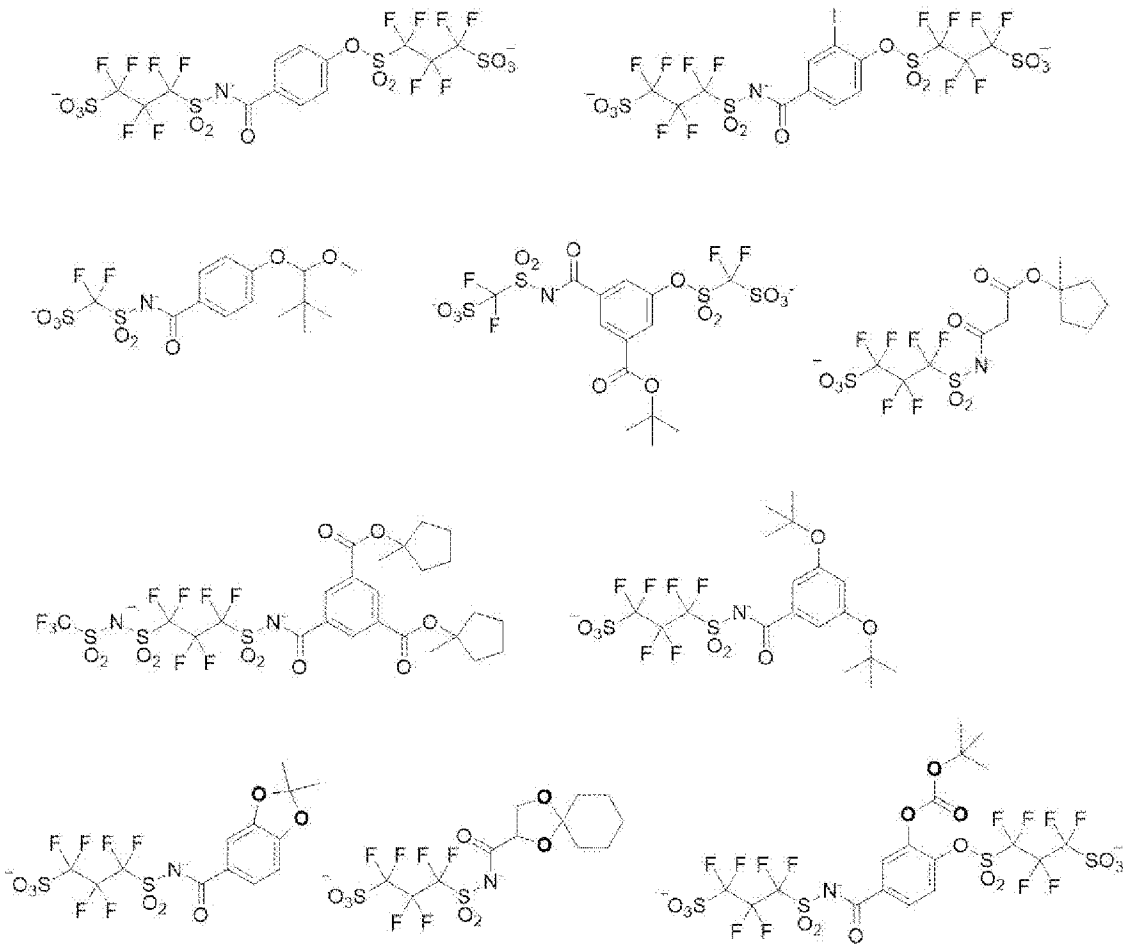
[0117]

[化14]



[0118]

[化15]



[0119] 上述したように、特定化合物は、一般式（１）で表されるカチオンを１つ以上有する。

特定化合物が有する有機アニオンの数は特に制限されないが、特定化合物が有する一般式（１）で表されるカチオンの数が１つの場合、有機アニオンの数は１つが好ましい。

[0120] （一般式（２）で表される化合物）

特定化合物としては、本発明の効果がより優れる点で、一般式（２）で表される化合物が好ましい。一般式（２）で表される化合物は、一般式（１）で表されるカチオンを１つと、有機アニオンを１つとを有する塩化合物に該当する。

一般式（２）　　$Z_1^+Y_1^-$

一般式（２）中、Z_1^+は、上記一般式（１）で表されるカチオンを表す。

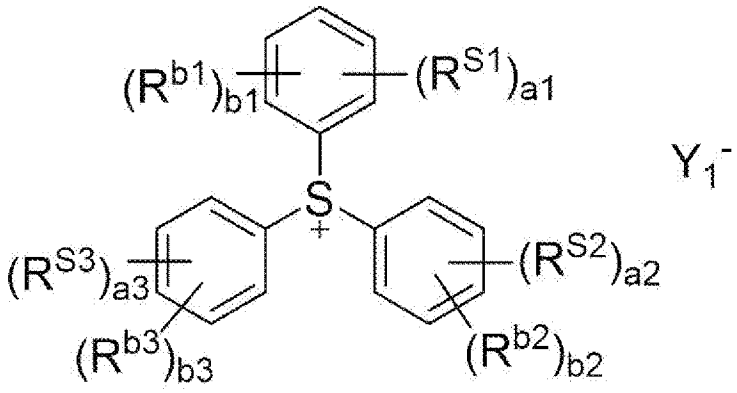
一般式（１）で表されるカチオンの定義は、上述した通りである。

Y_1^-は、１価の有機アニオンを表す。１価の有機アニオンとしては、上述した有機アニオンのうち１価のものを意図する。

[0121] （一般式（Ｓ－１）で表される化合物）

特定化合物（一般式（２）で表される化合物）としては、一般式（Ｓ－１）で表される化合物が好ましい。

[0122] [化16]



(S-1)

[0123] 一般式（Ｓ－１）中、Y_1^-は、１価の有機アニオンを表す。１価の有機アニオンとしては、上述した有機アニオンのうち１価のものを意図する。

[0124] R^{S1}～R^{S3}は、それぞれ独立に、一般式（Ｔ－１）で表される基を表す。なかでも、R^{S1}～R^{S3}は、同じ基を表すことが好ましい。

一般式（Ｔ－１）中、＊は結合位置を表す。

一般式（Ｔ－１）　　＊－Ｓ－X^{d2}

[0125] 一般式（Ｔ－１）中、X^{d2}は、上述した一般式（１－１）で表される基、又は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。

X^{d2}で表される各基の定義は、上述した通りである。

[0126] R^{b1}～R^{b3}は、それぞれ独立に、一般式（Ｔ－１）で表される基以外の置換基を表す。上記置換基としては、例えば、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、及び置換基を有していてもよいアリール基が挙げられる。

上記アルキル基及び上記シクロアルキル基の炭素数は特に制限されないが、炭素数１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～３が更に好ましい。

上記置換基としては、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、ヘテロ原子を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基がより好ましい。

なお、R^{b1}およびR^{b2}、R^{b2}およびR^{b3}、R^{b1}およびR^{b3}は、それぞれ互いに結合して、単結合を形成してもよいし、２価の連結基（例えば、－Ｏ－）を形成してもよい。

[0127] ａ１は１～５の整数を表し、ａ２は０～５の整数を表し、ａ３は０～５の整数を表す。

ｂ１は０～４の整数を表し、ｂ２は０～５の整数を表し、ｂ３は０～５の整数を表す。

ａ１とｂ１との合計は１～５の整数を表し、ａ２とｂ２との合計は０～５の整数を表し、ａ３とｂ３との合計は０～５の整数を表す。

なかでも、ａ１～ａ３は、それぞれ独立に、１～３の整数を表すことが好ましく、それぞれ独立に、１～２の整数を表すことがより好ましい。

また、ａ１とａ２とａ３との合計は、１～５の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましい。

ｂ１～ｂ３は、それぞれ独立に、０～３の整数を表すことが好ましく、それぞれ独立に、０～２の整数を表すことがより好ましい。

また、ｂ１とｂ２とｂ３との合計は、０～５の整数が好ましく、０～３の整数がより好ましい。

[0128] 特定化合物としては、２つ以上のカチオン部位、及び、上記カチオン部位と同数のアニオン部位を有し、上記カチオン部位の少なくとも１つが特定カチオンである化合物（以下、単に「化合物Ｗ」ともいう。）が挙げられる。

カチオン部位とは、正電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位である。上述したように、化合物Ｗにおいては、２つ以上のカチオン部位の少なく

とも１つは特定カチオンである。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、化合物Wに含まれる２つ以上のカチオン部位の全てが、特定カチオンであることが好ましい。

なお、化合物Wにおいては、２つ以上のカチオン部位の少なくとも１つは特定カチオンであればよく、特定カチオン以外の有機カチオンが含まれていてもよい。特定カチオン以外の有機カチオンとしては、例えば、特定カチオン以外のスルホニウムカチオン、及び、ヨードニウムイオンが挙げられる。

[0129] アニオン部位とは、負電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位であり、例えば、化合物W中に存在し得るアニオン性官能基をアニオン部位としてもよい。

化合物Wは、化合物Wが有するカチオン部位と同数のアニオン性官能基を有する有機アニオンを有するのが好ましい。

上述の通り、化合物Wは、２つ以上（好ましくは２～３つ）のカチオン部位、及び、上記カチオン部位と同数のアニオン部位を有する。

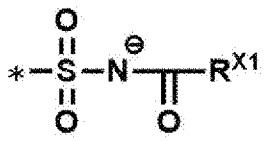
つまり、化合物Wは、２つ以上（好ましくは２～３つ）のアニオン部位（好ましくはアニオン性官能基）を有する。複数のアニオン性官能基は、単結合又は連結基で連結されていてもよい。

[0130] 上記アニオン性官能基としては、例えば、－SO_3^-及び－SO_3^-を一部分として有する基、－COO^-及び－COO^-を一部分として有する基、－N^-－を一部分として有する基、並びに、カルボアニオン（－C^-＜）を一部分として有する基が挙げられる。

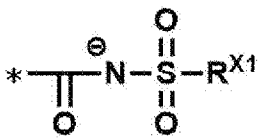
アニオン性官能基の具体例としては、後述する一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－１３）で表される基が好ましい。

[0131]

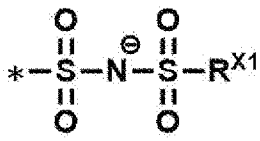
[化17]



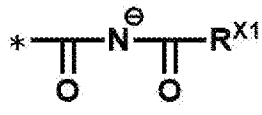
B-1



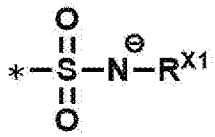
B-2



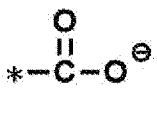
B-3



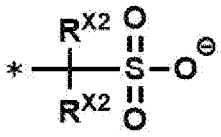
B-4



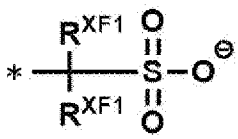
B-5



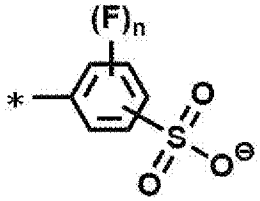
B-6



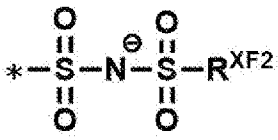
B-7



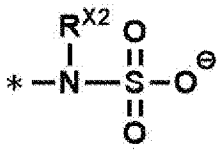
B-8



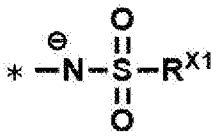
B-9



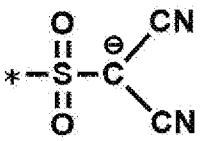
B-10



B-11



B-12



B-13

[0132] 一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－１３）中、＊は結合位置を表す。

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

[0133] 一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）、及び（Ｂ－１２）中、Ｒ^{X1}は、有機基を表す。

Ｒ^{X1}としては、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましい

。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、又はシアノ基が好ましい。上記アルキル基が置換基としてフッ素原子を有する場合、パーフルオロアルキル基であってもよい。

また、上記アルキル基は、炭素原子がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0134] 上記アリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

上記アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、パーフルオロアルキル基（炭素数１～１０が好ましく、炭素数１～６がより好ましい。）、又はシアノ基が好ましい。

[0135] なお、一般式（Ｂ－５）においてR^{X1}中の、N^-と直接結合する原子は、－ＣＯ－における炭素原子、及び－SO_2－における硫黄原子のいずれでもないのも好ましい。

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

[0136] 一般式（Ｂ－７）及び（Ｂ－１１）中、R^{X2}は、水素原子、又は、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基を表す。

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

上記アルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましい。

上記アルキル基はフッ素原子を有さないのが好ましい。すなわち、上記アルキル基が置換基を有する場合、フッ素原子以外の置換基が好ましい。

[0137] 一般式（Ｂ－８）中、R^{XF1}は、水素原子、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。ただし、複数のR^{XF1}のうち、少なくとも１つはフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

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

[0138] 一般式（Ｂ－１０）中、R^{XF2}は、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。

R^{XF2}で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は１～１５が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６が更に好ましい。

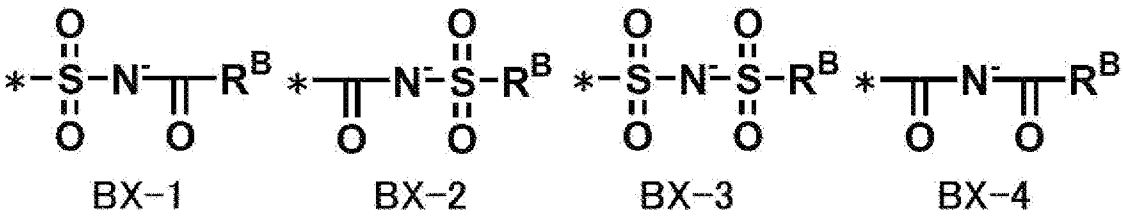
[0139] 一般式（Ｂ－９）中、ｎは、０～４の整数を表す。

[0140] A_{11}^-及びA_{12}^-で表されるアニオン性官能基の組み合わせとしては特に制限されないが、例えば、A_{11}^-が一般式（Ｂ－８）又は（Ｂ－１０）で表される基である場合、A_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－７）、（Ｂ－９）、又は（Ｂ－１１）～（Ｂ－１３）で表される基が挙げられ、A_{11}^-が一般式（Ｂ－７）で表される基である場合、A_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、一般式（Ｂ－６）で表される基が挙げられ、A_{11}^-が一般式（Ｂ－９）で表される基である場合、A_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、一般式（Ｂ－６）で表される基が挙げられ、A_{11}^-が一般式（Ｂ－１）で表される基である場合、A_{12}^-で表されるアニオン性官能基としては、一般式（Ｂ－３）で表される基が挙げられる。

[0141] なかでも、化合物Ｗがアニオン部位として、アニオン部位A_B^-（アニオン性官能基A_B^-）を有するのが好ましい。

アニオン部位A_B^-（アニオン性官能基A_B^-）は、一般式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－４）のいずれかで表される基である。

[0142] [化18]



[0143] 一般式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－４）中、＊は、結合位置を表す。

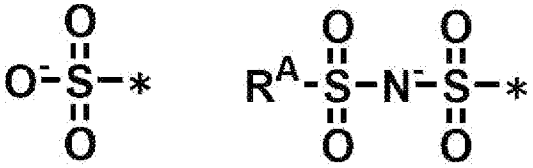
一般式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－４）中、R^Bは、有機基を表す。

R^Bにおける有機基の例としては、一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）、及び（Ｂ－１２）におけるR^{X1}の有機基の例が同様に挙げられる。

[0144] また、化合物Ｗは、アニオン部位として、上記アニオン部位A_B^-（アニオン性官能基A_B^-）に加えて、更に、アニオン部位A_A^-（アニオン性官能基A_A^-）を有するのが好ましい。

アニオン部位A_A^-（アニオン性官能基A_A^-）は、一般式（ＡＸ－１）～（ＡＸ－２）のいずれかで表される基である。

[0145] [化19]



AX-1 AX-2

[0146] 一般式（ＡＸ－１）～（ＡＸ－２）中、＊は、結合位置を表す。

一般式（ＡＸ－２）中、R^Aは、有機基を表す。

R^Aは、アルキル基が好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

上記アルキル基の炭素数は１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

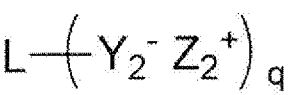
上記アルキル基が有してもよい置換基は、フッ素原子が好ましい。

置換基としてフッ素原子を有する上記アルキル基は、パーフルオロアルキル基となっていてもよいし、ならなくてもよい。

[0147] 化合物Ｗは、アニオン部位として、上記アニオン部位A_B^-（アニオン性官能基A_B^-）、及び、上記アニオン部位A_A^-（アニオン性官能基A_A^-）に加えて、更なるアニオン部位（好ましくは更なるアニオン性官能基）を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0148] 化合物Ｗとしては、一般式（３）で表される化合物が好ましい。

[0149] [化20]



(3)

[0150] 一般式（３）中、Z_2^+はカチオンを表し、Z_2^+の少なくとも１つが一般式（１）で表されるカチオンを表す。

一般式（１）で表されるカチオンの定義は、上述した通りである。一般式（１）で表されるカチオン以外のカチオンは特に制限されず、公知のスルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが挙げられる。

複数のＺ$^+$のうち少なくとも１つのＺ$^+$が特定カチオンであればよく、本発明の効果がより優れる点で、２以上のＺ$^+$が特定カチオンであることが好ましく、全てのＺ$^+$が特定カチオンであることがより好ましい。

[0151] Y_2^-は、アニオン性官能基を表す。アニオン性官能基の定義は、上述した通りである。複数存在するY_2^-は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

複数存在するY_2^-は、例えば、「一般式（Ｂ－８）又は（Ｂ－１０）で表される基と、一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－７）、（Ｂ－９）、又は（Ｂ－１１）～（Ｂ－１３）で表される基」を少なくとも有していてもよく、「一般式（Ｂ－７）で表される基と、一般式（Ｂ－６）で表される基」を少なくとも有していてもよく、「一般式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－４）のいずれかで表される基と、一般式（ＡＸ－１）～（ＡＸ－２）のいずれかで表される基」を少なくとも有していてもよい。

[0152] ｑは、２以上の整数を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、ｑは２～５の整数が好ましく、２～３の整数がより好ましい。

[0153] Ｌは、ｑ価の連結基を表す。

例えば、ｑが２の場合、Ｌは２価の連結基を表す。

上記２価の連結基としては、例えば、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基等が挙げられる。

上記シクロアルキレン基のシクロアルカン環を構成するメチレン基の１個以上が、カルボニル炭素及び／又はヘテロ原子（酸素原子等）で置き換わっ

ていてもよい。

これらの２価の連結基は、更に、－Ｓ－、－ＳＯ－、－$ＳＯ_2$－、及び、－$ＮＲ^N$－（$Ｒ^N$は水素原子又は置換基）からなる群から選択される基を有するのも好ましい。

３価以上の連結基としては、例えば、単結合及び／又は上記２価の連結基がとり得る各基と、－$ＣＲ^q$＜、－Ｎ＜、＞Ｃ＜、３価以上の炭化水素環基、及び／又は、３価以上の複素環基とが組み合わせられた基が挙げられる。$Ｒ^q$は水素原子又は置換基を表す。

[0154] 特定化合物としては、後述する化合物（Ｉ－Ａ）～（ＩＩＩ－Ａ）も好ましい。

[0155]（化合物（Ｉ－Ａ））

以下において、化合物（Ｉ－Ａ）について説明する。

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

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

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

ただし、カチオン部位$Ｍ_1^+$及びカチオン部位$Ｍ_2^+$の少なくとも１つは特定カチオンである。

[0156] また、化合物（Ｉ－Ａ）は、下記条件Ｉを満たす。

条件Ｉ：上記化合物（Ｉ－Ａ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位$Ｍ_1^+$及び上記構造部位Ｙ中の上記カチオン部位$Ｍ_2^+$を$Ｈ^+$に置き換えてな

る化合物ＰＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１と、上記構造部位Ｙ中の上記カチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなるHA_2で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２を有し、かつ上記酸解離定数ａ１よりも上記の酸解離定数ａ２の方が大きい。

なお、酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２は、上述した方法により求められる。化合物ＰＩの酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２とは、より具体的に説明すると、化合物ＰＩの酸解離定数を求めた場合において、化合物ＰＩ（化合物ＰＩは、「HA_1とHA_2を有する化合物」に該当する。）が「A_1^-とHA_2を有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ１であり、上記「A_1^-とHA_2を有する化合物」が「A_1^-とA_2^-を有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ２である。

また、上記化合物ＰＩとは、化合物（Ｉ－Ａ）に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸に該当する。

[0157] 本発明の効果がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差は、２．０以上が好ましく、３．０以上がより好ましい。なお、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差の上限値は特に制限されないが、１５．０以下が好ましい。

[0158] また、本発明の効果がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ２は、例えば６．５以下であり、レジスト組成物内での化合物（Ｉ－Ａ）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、２．０以下が好ましく、１．０以下がより好ましい。なお、酸解離定数ａ２の下限値としては、－５．０以上が好ましく、－３．５以上がより好ましく、－２．０以上が更に好ましい。

[0159] また、本発明の効果がより優れる点で、上記化合物ＰＩにおいて、酸解離定数ａ１は、２．０以下が好ましく、０．５以下がより好ましく、－０．１以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－１５．０以上が好ましい。

[0160] 化合物（Ｉ－Ａ）としては特に制限されないが、例えば、下記一般式（Ｉａ）で表される化合物が挙げられる。

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

[0161] 一般式（Ｉａ）中、「$M_{11}^{+}A_{11}^{-}$」及び「$A_{12}^{-}M_{12}^{+}$」は、各々、構造部位Ｘ及び構造部位Ｙに該当する。化合物（Ｉａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、HA_{11}－L_1－A_{21}Ｈで表される酸を発生する。つまり、「$M_{11}^{+}A_{11}^{-}$」は、HA_{11}で表される第１の酸性部位を形成し、「$A_{12}^{-}M_{12}^{+}$」は、上記第１の酸性部位とは異なる構造のHA_{12}で表される第２の酸性部位を形成する。

[0162] 一般式（Ｉａ）中、M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}は、それぞれ独立に、カチオン（特定カチオン、又は、特定カチオン以外の有機カチオン）を表す。

M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}の少なくとも一方（好ましくは両方）が、特定カチオンである。

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

L_1は、２価の連結基を表す。

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

[0163] 一般式（Ｉａ）中、M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}は、それぞれ独立に、カチオン（特定カチオン、又は、特定カチオン以外の有機カチオン）を表す。

M_{11}^{+}及びM_{12}^{+}の少なくとも一方（好ましくは両方）が、特定カチオンである。

特定カチオンについては上述の通りである。

特定カチオン以外の有機カチオンについては上述の通りである。

[0164] 一般式（Ｉａ）中、A_{11}^{-}及びA_{12}^{-}は、それぞれ独立に、アニオン性官能

基を表す。ただし、A_{12}^-は、A_{11}^-で表されるアニオン性官能基とは異なる構造を表す。

アニオン性官能基については上述の通りである。

A_{11}^-及びA_{12}^-のアニオン性官能基は、それぞれ独立に、上述した一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－１３）で表される基が好ましい。

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

[0165] 一般式（Ｉａ）中、L_1で表される２価の連結基としては特に制限されず、－ＣＯ－、－ＮＲ^{L1}－、－ＣＯ－、－Ｏ－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、２価の脂肪族複素環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族複素環基（少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。）、２価の芳香族炭化水素環基（６～１０員環が好ましく、６員環が更に好ましい。）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基等が挙げられる。上記Ｒ^{L1}は、水素原子又は１価の有機基が挙げられる。１価の有機基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数１～６）が好ましい。

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

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

[0166] なかでも、化合物（Ｉ－Ａ）としては一般式（Ｉｂ）で表される化合物が好ましい。

M_1^+ A^-－Ｌ－B^- M_2^+ （Ｉｂ）

[0167] 一般式（Ｉｂ）中、M_1^+及びM_2^+は、それぞれ独立に、カチオン（特定カチオン、又は、特定カチオン以外の有機カチオン）を表す。

M_1^+及びM_2^+のうち少なくとも一方（好ましくは両方）は特定カチオンを表す。

特定カチオンについては上述の通りである。

特定カチオン以外の有機カチオンについても上述の通りである。

[0168] 一般式（Ｉｂ）中、Ｌは、２価の有機基を表す。

上記２価の有機基としては、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基等が挙げられる。

上記シクロアルキレン基のシクロアルカン環を構成するメチレン基の１個以上が、カルボニル炭素及び／又はヘテロ原子（酸素原子等）で置き換わっていてもよい。

これらの２価の連結基は、更に、－Ｓ－、－ＳＯ－、及び－SO_2－からなる群から選択される基を有するのも好ましい。

[0169] なかでも、Ｌは、下記一般式（Ｌ）で表される基であるのが好ましい。

＊Ａ－ＬＡ－ＬＢ－ＬＣ－ＬＤ－ＬＥ－＊Ｂ （Ｌ）

[0170] 一般式（Ｌ）中、＊Ａは、一般式（Ｉｂ）におけるA^-との結合位置を表す。

一般式（Ｌ）中、＊Ｂは、一般式（Ｉｂ）におけるＢ⁻との結合位置を表す。

[0171] 一般式（Ｌ）中、ＬＡは、－（Ｃ（$Ｒ_{ＬＡ１}$）（$Ｒ_{ＬＡ２}$））$_{ＸＡ}$－を表す。

上記ＸＡは、１以上の整数を表し、１～１０の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましい。

$Ｒ_{ＬＡ１}$及び$Ｒ_{ＬＡ２}$は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$Ｒ_{ＬＡ１}$及び$Ｒ_{ＬＡ２}$の置換基としては、それぞれ独立に、フッ素原子又はフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基がより好ましく、フッ素原子又はパーフルオロメチル基が更に好ましい。

ＸＡが２以上の場合、ＸＡ個存在する$Ｒ_{ＬＡ１}$は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

ＸＡが２以上の場合、ＸＡ個存在する$Ｒ_{ＬＡ２}$は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

－（Ｃ（$Ｒ_{ＬＡ１}$）（$Ｒ_{ＬＡ２}$））－は、－$ＣＨ_{２}$－、－ＣＨＦ－、－ＣＨ（$ＣＦ_{３}$）－、又は－$ＣＦ_{２}$－が好ましい。

なかでも、一般式（Ｉｂ）中のＡ⁻と直接結合する－（Ｃ（$Ｒ_{ＬＡ１}$）（$Ｒ_{ＬＡ２}$））－は、－$ＣＨ_{２}$－、－ＣＨＦ－、－ＣＨ（$ＣＦ_{３}$）－、又は－$ＣＦ_{２}$－が好ましい。

一般式（Ｉｂ）中のＡ⁻と直接結合する－（Ｃ（$Ｒ_{ＬＡ１}$）（$Ｒ_{ＬＡ２}$））－以外の－（Ｃ（$Ｒ_{ＬＡ１}$）（$Ｒ_{ＬＡ２}$））－は、それぞれ独立に、－$ＣＨ_{２}$－、－ＣＨＦ－、又は－$ＣＦ_{２}$－が好ましい。

[0172] 一般式（Ｌ）中、ＬＢは、単結合、エステル基（－ＣＯＯ－）、又はスルホニル基（－$ＳＯ_{２}$－）を表す。

[0173] 一般式（Ｌ）中、ＬＣは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はこれらを組み合わせてなる基（「－アルキレン基－シクロアルキレン基－」等）を表す。

上記アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

上記アルキレン基の炭素数は、１～５が好ましく、１～２がより好ましく

、１が更に好ましい。

上記シクロアルキレン基の炭素数は、３～１５が好ましく、５～１０がより好ましい。

上記シクロアルキレン基は単環でも多環でもよい。

上記シクロアルキレン基としては、例えば、ノルボルナンジイル基、及びアダマンタンジイル基が挙げられる。

上記シクロアルキレン基が有してもよい置換基としては、アルキル基（直鎖状でも分岐鎖状でもよい。好ましくは炭素数１～５）が好ましい。

上記シクロアルキレン基のシクロアルカン環を構成するメチレン基の１個以上が、カルボニル炭素及び／又はヘテロ原子（酸素原子等）で置き換わっていてもよい。

ＬＣが、「－アルキレン基－シクロアルキレン基－」の場合、アルキレン基部分は、ＬＢ側に存在するのが好ましい。

ＬＢが単結合の場合、ＬＣは、単結合又はシクロアルキレン基が好ましい。

[0174] 一般式（Ｌ）中、ＬＤは、単結合、エーテル基（－Ｏ－）、カルボニル基（－ＣＯ－）、又はエステル基（－ＣＯＯ－）を表す。

[0175] 一般式（Ｌ）中、ＬＥは、単結合又は－（Ｃ（R_{LE1}）（R_{LE2}））$_{XE}$－を表す。

上記－（Ｃ（R_{LE1}）（R_{LE2}））$_{XE}$－におけるＸＥは、１以上の整数を表し、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

R_{LE1}及びR_{LE2}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

ＸＥが２以上の場合、ＸＥ個存在するR_{LE1}は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

ＸＥが２以上の場合、ＸＥ個存在するR_{LE2}は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

なかでも、－（Ｃ（R_{LE1}）（R_{LE2}））－は、－CH_2－又は－CF_2－が好ましい。

一般式（Ｌ）中、ＬＢ、ＬＣ、及びＬＤが単結合の場合、ＬＥも単結合であるのが好ましい。

[0176] 一般式（Ｉｂ）中、Ａ⁻及びＢ⁻は、それぞれ独立に、アニオン性官能基を表す。

アニオン性官能基については上述の通りである。

なかでも、Ａ⁻は、一般式（ＡＸ－１）～（ＡＸ－２）のいずれかで表される基であるのが好ましい。

Ｂ⁻は、一般式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－４）のいずれかで表される基を表すのが好ましい。

Ａ⁻及びＢ⁻は、それぞれ異なる構造であるのが好ましい。

なかでも、Ａ⁻が、一般式（ＡＸ－１）で表される基であり、かつ、Ｂ⁻が、一般式（ＢＸ－１）～（ＢＸ－４）のいずれかで表される基であるか、又は、Ａ⁻が、一般式（ＡＸ－２）で表される基であり、かつ、Ｂ⁻が、一般式（ＢＸ－１）、一般式（ＢＸ－３）、及び一般式（ＢＸ－４）のいずれかで表される基であるのが好ましい。

[0177] ただし、一般式（Ｉｂ）で表される化合物のM_1^+及びM_2^+がそれぞれ水素原子で置換されたＨＡ－Ｌ－ＢＨで表される化合物において、ＨＡで表される基のｐＫａは、ＢＨで表される基のｐＫａよりも低い。

より具体的には、ＨＡ－Ｌ－ＢＨで表される化合物について酸解離定数を求めた場合において、「ＨＡ－Ｌ－ＢＨ」が「Ａ⁻－Ｌ－ＢＨ」となる際のｐＫａを「ＨＡで表される基のｐＫａ」とし、更に、「Ａ⁻－Ｌ－ＢＨ」が「Ａ⁻－Ｌ－Ｂ⁻」となる際のｐＫａを「ＢＨで表される基のｐＫａ」とする。

「ＨＡで表される基のｐＫａ」及び「ＢＨで表される基のｐＫａ」は、それぞれ、「ソフトウェアパッケージ１」又は「Ｇａｕｓｓｉａｎ１６」を用いて求める。

例えば、ＨＡで表される基のｐＫａは、上述の酸解離定数ａ１に相当し、好ましい範囲も同様である。

ＢＨで表される基のｐＫａは、上述の酸解離定数ａ２に相当し、好ましい

範囲も同様である。

ＨＢで表される基のｐＫａとＨＡで表される基のｐＫａとの差（「ＨＢで表される基のｐＫａ」－「ＨＡで表される基のｐＫａ」）は、上述の酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差に相当し、好ましい範囲も同様である。

[0178] 次に、化合物（ＩＩ－Ａ）について説明する。

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

ただし、カチオン部位M_1^+及びカチオン部位M_2^+の少なくとも１つは特定カチオンである。

[0179] また、化合物（ＩＩ－Ａ）は、下記条件ＩＩを満たす。

条件ＩＩ：上記化合物（ＩＩ－Ａ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+及び上記構造部位Ｙ中のカチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１と、上記構造部位Ｙ中の上記カチオン部位M_2^+をH^+に置き換えてなるHA_2で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ２を有し、かつ上記酸解離定数ａ１よりも上記酸解離定数ａ２の方が大きい。

酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２は、上述した方法により求められる。

ここで、化合物ＰＩＩの酸解離定数ａ１及び酸解離定数ａ２について、より具体的に説明する。化合物（ＩＩ－Ａ）が、例えば、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つと、上記構造部位Ｙに由来する上記第２の酸性部位を１つ有する酸を発生する化合物である場合、化合物ＰＩＩは「２つのHA_1と１つのHA_2を有する化合物」に該当する。この化合物ＰＩＩの酸解離定数を求める場合、化合物ＰＩＩが「１つのA_1^-と１つのHA_1と１つのHA_2とを有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ１であり、「２

つのA_1^-と１つのHA_2とを有する化合物」が「２つのA_1^-と１つのA_2^-を有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ２である。つまり、化合物ＰＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

[0180] また、上記化合物ＰＩＩとは、化合物（ＩＩ－Ａ）に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸に該当する。

なお、化合物（ＩＩ－Ａ）は、上記構造部位Ｙを複数有していてもよい。

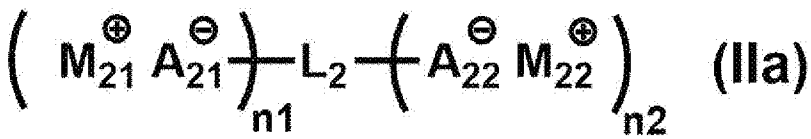
[0181] 本発明の効果がより優れる点で、上記化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差は、２．０以上が好ましく、３．０以上がより好ましい。なお、酸解離定数ａ１と上記酸解離定数ａ２との差の上限値は特に制限されないが、例えば、１５．０以下である。

[0182] また、上記化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ２は、６．５以下が好ましく、レジスト組成物内での化合物（ＩＩ－Ａ）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、２．０以下がより好ましく、１．０以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ２の下限値としては、－２．０以上が好ましい。

[0183] また、本発明の効果がより優れる点で、上記化合物ＰＩＩにおいて、酸解離定数ａ１は、２．０以下が好ましく、０．５以下がより好ましく、－０．１以下が更に好ましい。なお、酸解離定数ａ１の下限値としては、－１５．０以上が好ましい。

[0184] 化合物（ＩＩ－Ａ）としては特に制限されず、例えば、下記一般式（ＩＩａ）で表される化合物が挙げられる。

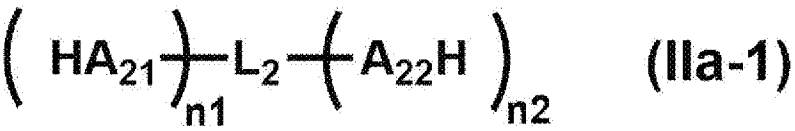
[0185] [化21]



[0186] 一般式（ＩＩａ）中、「$M_{21}^+A_{21}^-$」及び「$A_{22}^-M_{22}^+$」は、各々、構造部位Ｘ及び構造部位Ｙに該当する。化合物（ＩＩａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、下記一般式（ＩＩａ－１）で表される酸を発生する。

つまり、「$M_{21}^{+}A_{21}^{-}$」は、HA_{21}で表される第１の酸性部位を形成し、「$A_{22}^{-}M_{22}^{+}$」は、上記第１の酸性部位とは異なる構造のHA_{22}で表される第２の酸性部位を形成する。

[0187] [化22]



[0188] 一般式（ＩＩａ）中、M_{21}^{+}及びM_{22}^{+}は、それぞれ独立に、カチオン（特定カチオン、又は、特定カチオン以外の有機カチオン）を表す。

M_{21}^{+}及びM_{22}^{+}の少なくとも一方（好ましくは両方）は特定カチオンを表す。

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

L_2は、（ｎ１＋ｎ２）価の有機基を表す。

ｎ１は、２以上の整数を表す

ｎ２は、１以上の整数を表す。

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

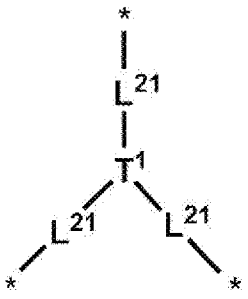
[0189] 上記一般式（ＩＩａ）中、M_{21}^{+}、M_{22}^{+}、A_{21}^{-}、及びA_{22}^{-}は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のM_{11}^{+}、M_{12}^{+}、A_{11}^{-}、及びA_{12}^{-}と同義であり、好適態様も同じである。

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

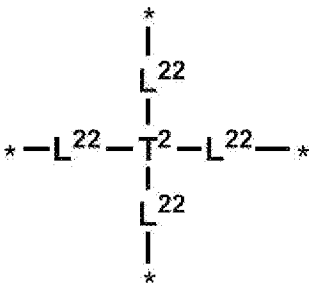
[0190] 上記一般式（ＩＩａ）中、L_2で表される（ｎ１＋ｎ２）価の有機基としては特に制限されず、例えば、下記一般式（Ａ１）及び（Ａ２）で表される基

等が挙げられる。なお、下記一般式（Ａ１）及び（Ａ２）中、＊のうち少なくとも２個はA_{21}^-との結合位置を表し、＊のうち少なくとも１個はA_{22}^-との結合位置を表す。

[0191] [化23]



(A1)



(A2)

[0192] 上記一般式（Ａ１）及び（Ａ２）中、T^1は、３価の炭化水素環基、又は３価の複素環基を表し、T^2は、炭素原子、４価の炭化水素環基、又は４価の複素環基を表す。

[0193] 上記炭化水素環基は、芳香族炭化水素環基であっても、脂肪族炭化水素環基であってもよい。上記炭化水素環基に含まれる炭素数は、６～１８が好ましく、６～１４がより好ましい。

上記複素環基は、芳香族複素環基であっても、脂肪族複素環基であってもよい。上記複素環は、少なくとも１つのＮ原子、Ｏ原子、Ｓ原子、又はＳｅ原子を環構造内に有する５～１０員環であることが好ましく、５～７員環がより好ましく、５～６員環が更に好ましい。

[0194] また、上記一般式（Ａ１）及び（Ａ２）中、L^{21}及びL^{22}は、それぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表す。

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

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

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

[0195] （化合物（ＩＩＩ－Ａ））

次に、化合物（ＩＩＩ－Ａ）について説明する。

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

構造部位Ｚ：酸を中和可能な非イオン性の有機部位

ただし、カチオン部位M_1^+の少なくとも１つは特定カチオンである。

[0196] 構造部位Ｚ中の酸を中和可能な非イオン性の部位としては特に制限されず、例えば、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基を含む部位であることが好ましい。

プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基としては、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又はπ共役に寄与しない非共有電子対を持った窒素原子を有する官能基等が挙げられる。π共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0197] [化24]



[0198] プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基の部分構造としては、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、１～３級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造等が挙げられ、なかでも、１～３級アミン構造が好ましい。

[0199] 上記化合物（ＩＩＩ－Ａ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩＩＩにおいて、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数ａ１は、本発明の効果がより優れる点で、２．０以下が好ま

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

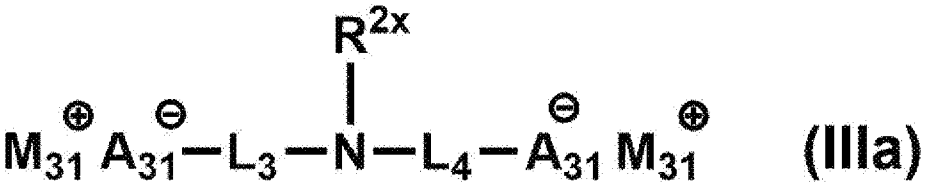
なお、化合物ＰＩＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

つまり、化合物（ＩＩＩ－Ａ）が、例えば、上記構造部位Ｘに由来する上記第１の酸性部位を２つと上記構造部位Ｚとを有する酸を発生する化合物である場合、化合物ＰＩＩＩは「２つのHA_1を有する化合物」に該当する。この化合物ＰＩＩＩの酸解離定数を求めた場合、化合物ＰＩＩＩが「１つのA_1^-と１つのHA_1とを有する化合物」となる際のｐＫａが酸解離定数ａ１である。つまり、化合物ＰＩＩＩが、上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなるHA_1で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数ａ１とみなす。

なお、上記化合物（ＩＩＩ－Ａ）において上記構造部位Ｘ中の上記カチオン部位M_1^+をH^+に置き換えてなる化合物ＰＩＩＩとは、例えば、化合物（ＩＩ－Ａ）が後述する化合物（ＩＩＩａ）で表される化合物である場合、$HA_{31}-L_3-N(R^{2X})-L_4-A_{31}H$が該当する。

[0200] 化合物（ＩＩＩ－Ａ）としては特に制限されないが、例えば、下記一般式（ＩＩＩａ）で表される化合物が挙げられる。

[0201] [化25]



[0202] 一般式（ＩＩＩａ）中、「$M_{31}^+A_{31}^-$」は、構造部位Ｘに該当する。化合物（ＩＩＩａ）は、活性光線又は放射線の照射によって、$HA_{31}-L_3-N(R^{2X})-L_4-A_{31}H$で表される酸を発生する。つまり、「$M_{31}^+A_{31}^-$」は、$HA_{31}$で表される第１の酸性部位を形成する。

[0203] 一般式（ＩＩＩａ）中、M_{31}^+は、特定カチオンを表す。

A_{31}^-は、アニオン性官能基を表す。

L_3及びL_4は、それぞれ独立に、２価の連結基を表す。

R^{2X}は、１価の有機基を表す。

[0204] 上記一般式（ＩＩＩａ）中、M_{31}^+、及びA_{31}^-は、各々上述した一般式（Ｉａ）中のM_{11}^+、及びA_{11}^-と同義であり、好適態様も同じである。

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

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

[0205] 一般式（ＩＩＩａ）中、R^{2X}で表される１価の有機基としては特に制限されず、例えば、－CH_2－が、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、及び－SO_2－よりなる群より選ばれる１種又は２種以上の組み合わせで置換されていてもよい、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、又はアルケニル基（好ましくは炭素数２～６）等が挙げられる。

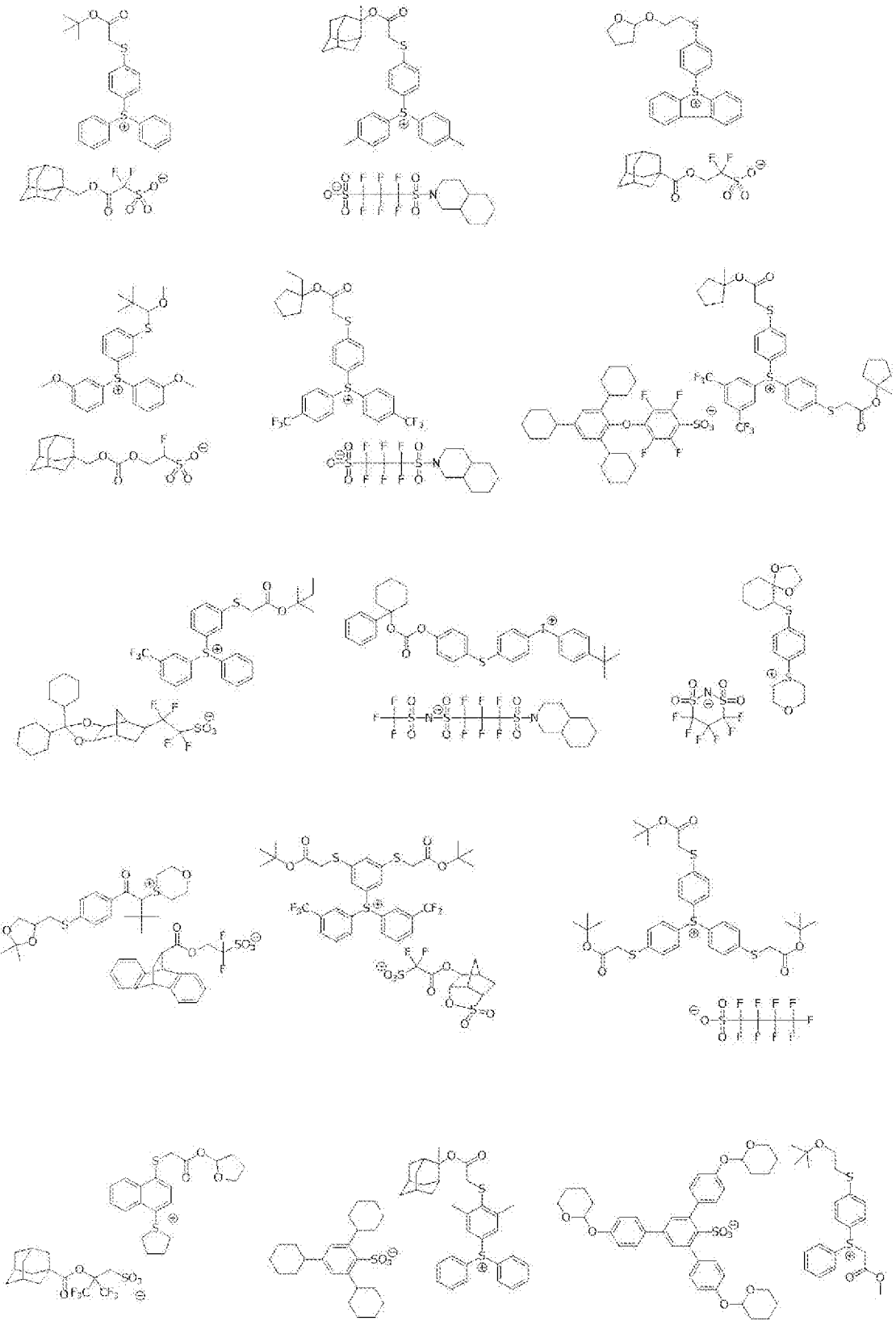
また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、及び上記アルケニレン基は、置換基で置換されていてもよい。

[0206] 上記化合物（Ｉ－Ａ）～（ＩＩＩ－Ａ）で表される化合物の分子量は３００～３０００が好ましく、５００～２０００がより好ましく、７００～１５００が更に好ましい。

[0207] 特定化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

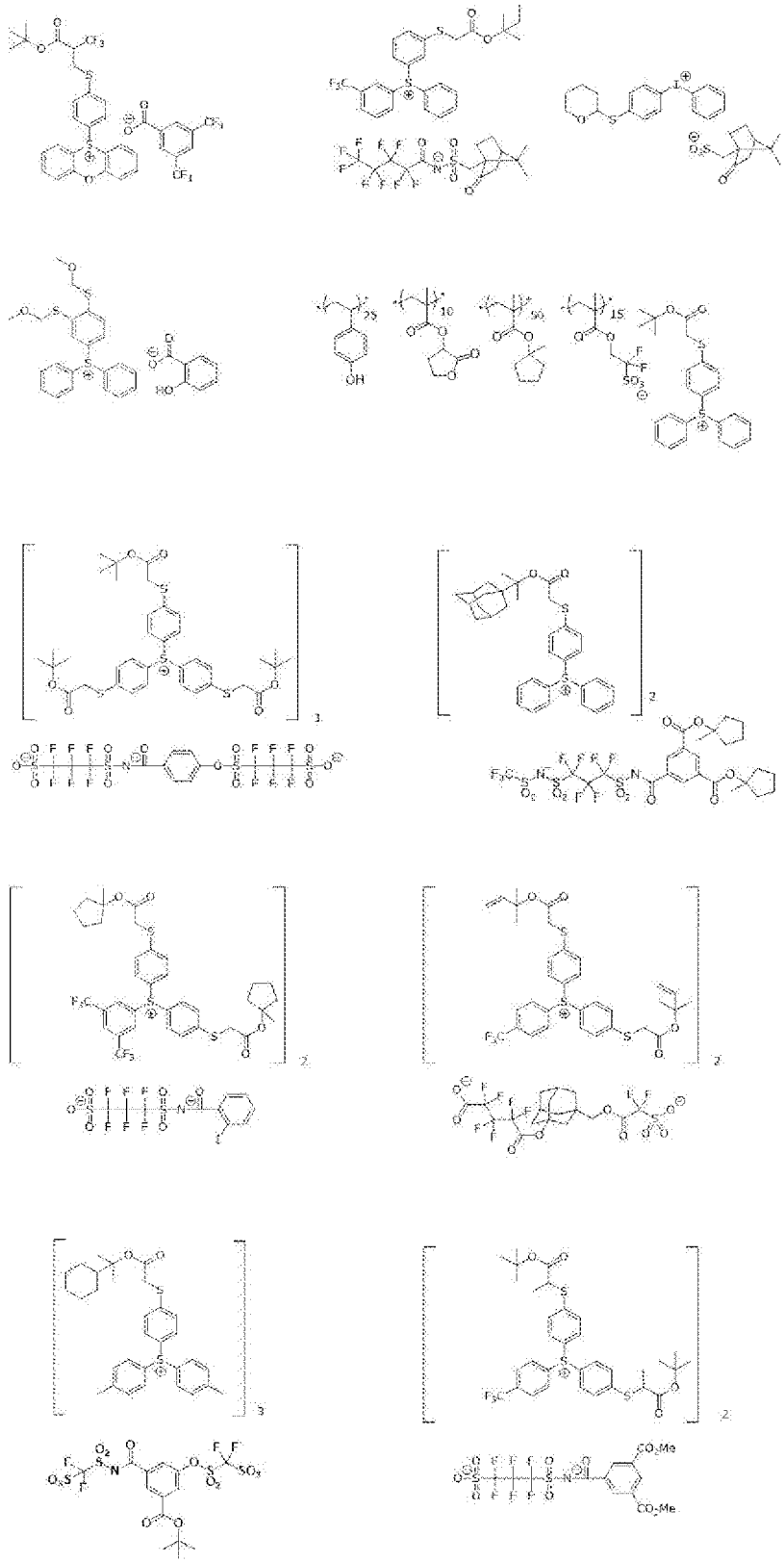
[0208]

[化26]



[0209]

[化27]



[0210] 本発明の組成物において、特定化合物の含有量は、組成物の全固形分に対

して、１．０～７０．０質量％が好ましく、５．０～７０．０質量％がより好ましく、１０．０～６０．０質量％が更に好ましく、１０．０～６０．０質量％が特に好ましい。

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

また、特定化合物は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0211] ＜酸の作用により分解して極性が増大する基を有する繰り返し単位を有する樹脂（樹脂（Ａ））＞

[0212] 本発明の組成物は、酸の作用により分解して極性が増大する基を有する繰り返し単位を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（Ａ）」ともいう。）を含む。

つまり、本発明のパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

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

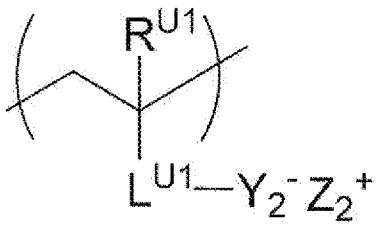
[0213] 上述したように、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位とは別に、上述した一般式（１）で表されるカチオン（特定カチオン）を有する繰り返し単位（特定繰り返し単位）を更に有する場合がある。

特定繰り返し単位が有する特定カチオンの定義は、上述した通りである。

特定繰り返し単位の構造は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、一般式（Ｕ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0214]

[化28]



(U)

[0215] 一般式（Ｕ）中、R^{U1}は水素原子又は置換基を表す。置換基の種類は特に制限されないが、アルキル基及びハロゲン原子が挙げられる。

L^{U1}は、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、例えば、－Ｏ－、－ＯＣ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｓ－、－Ｎ－、ＣＳ－、－ＳＯ－、－SO_2－、置換基を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びアリーレン基等）、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。

Y_2^-は、アニオン性官能基を表す。アニオン性官能基の定義は、上述した通りである。

Z_2^+は特定カチオンを表す。Z_2^+の定義は、上述した一般式（３）中のZ_2^+と同義である。

[0216] 樹脂（Ａ）が特定繰り返し単位を有する場合、特定繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１０～９０モル％が好ましく、２０～８０モル％がより好ましく、３０～７０モル％が更に好ましい。

[0217] （酸分解性基を有する繰り返し単位）

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

[0218] 極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基、並びに、アルコール性水酸基等が挙げられる。

なかでも、極性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、又は、スルホン酸基が好ましい。

[0219] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、一般式（Ｙ１）～（Ｙ４）で表される基が挙げられる。

一般式（Ｙ１）：－Ｃ（Ｒｘ$_1$）（Ｒｘ$_2$）（Ｒｘ$_3$）

一般式（Ｙ２）：－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣ（Ｒｘ$_1$）（Ｒｘ$_2$）（Ｒｘ$_3$）

一般式（Ｙ３）：－Ｃ（Ｒ$_{36}$）（Ｒ$_{37}$）（ＯＲ$_{38}$）

一般式（Ｙ４）：－Ｃ（Ｒｎ）（Ｈ）（Ａｒ）

[0220] 一般式（Ｙ１）及び（Ｙ２）中、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又は、アリール基（単環若しくは多環）を表す。なお、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の全てがアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）である場合、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

なかでも、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

Rx_1～Rx_3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、及び、ｔ－ブチル基等の炭素数１～５のアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3のアリール基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及び、アントリル基等が挙げられる。

Rx_1～Rx_3のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の１つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

一般式（Ｙ１）又は（Ｙ２）で表される基は、例えば、Rx_1がメチル基又はエチル基であり、Rx_2とRx_3とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0221] 一般式（Ｙ３）中、R_{36}～R_{38}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。R_{37}とR_{38}とは、互いに結合して環を形成してもよい。１価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキ

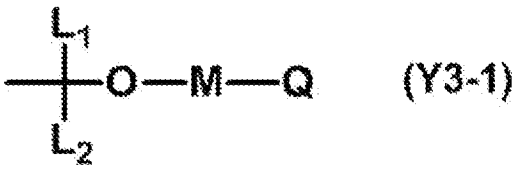
ル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。R_{36}は水素原子であることも好ましい。

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

また、R_{38}は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。R_{38}と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0222] 一般式（Ｙ３）としては、下記式（Ｙ３－１）で表される基が好ましい。

[0223] [化29]



[0224] ここで、L_1及びL_2は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Ｍは、単結合又は２価の連結基を表す。

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

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

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

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

パターンの微細化の点では、L_2が２級又は３級アルキル基であることが好ましく、３級アルキル基であることがより好ましい。２級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基又はノルボルニル基が挙げられ、３級アルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基又はアダマンタン基が挙げられる。これらの態様では、Ｔｇ（ガラス転移温度）及び活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

[0225] 一般式（Ｙ４）中、Ａｒは、芳香環基を表す。Ｒｎは、アルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基を表す。ＲｎとＡｒとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Ａｒはより好ましくはアリール基である。

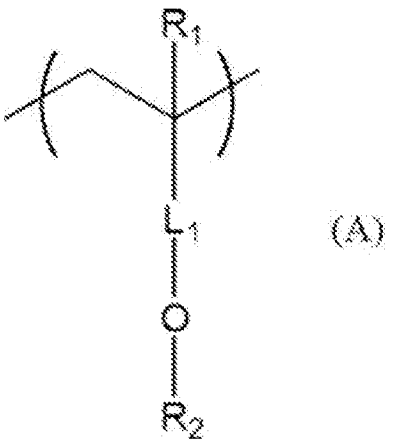
[0226] 繰り返し単位の酸分解性が優れる点から、極性基を保護する脱離基において、極性基（又はその残基）に非芳香族環が直接結合している場合、上記非芳香族環中の、上記極性基（又はその残基）と直接結合している環員原子に隣接する環員原子は、置換基としてフッ素原子等のハロゲン原子を有さないのも好ましい。

[0227] 酸の作用により脱離する脱離基は、他にも、３－メチル－２－シクロペンテニル基のような置換基（アルキル基等）を有する２－シクロペンテニル基、及び、１，１，４，４－テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基（アルキル基等）を有するシクロヘキシル基でもよい。

[0228] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、一般式（Ａ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0229]

[化30]



(A)

[0230] L_1は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい２価の連結基を表し、R_1はフッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は水素原子を表し、R_2は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。ただし、L_1、R_1、及び、R_2のうち少なくとも１つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有する。

L_1は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい２価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい２価の連結基としては、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。なかでも、L_1としては、－ＣＯ－、又は、－アリーレン基－フッ素原子若しくはヨウ素原子を有するアルキレン基－が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

アルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキレン基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、２以上が好ましく、２～１０がより好ましく、３～６が更に好ましい。

[0231] R_1は、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子が有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は水素原子を表す。

アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキル基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、１以上が好ましく、１～５がより好ましく、１～３が更に好ましい。

上記アルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0232] R_2は、酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。

なかでも、脱離基としては、一般式（Ｚ１）～（Ｚ４）で表される基が挙げられる。

一般式（Ｚ１）：－Ｃ（Rx_{11}）（Rx_{12}）（Rx_{13}）

一般式（Ｚ２）：－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣ（Rx_{11}）（Rx_{12}）（Rx_{13}）

一般式（Ｚ３）：－Ｃ（R_{136}）（R_{137}）（OR_{138}）

一般式（Ｚ４）：－Ｃ（Rn_1）（Ｈ）（Ar_1）

[0233] 一般式（Ｚ１）及び（Ｚ２）中、Rx_{11}～Rx_{13}は、それぞれ独立に、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基（単環若しくは多環）、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基（単環若しくは多環）を表す。なお、Rx_{11}～Rx_{13}の全てがアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）である場合、Rx_{11}～Rx_{13}のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

Rx_{11}～Rx_{13}は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい点以外は、上述した（Ｙ１）、（Ｙ２）中のRx_1～Rx_3と同じであり、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、及び、アリール基の定義及び好適範囲と同じである。

[0234] 一般式（Ｚ３）中、R_{136}～R_{138}は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基を表す。R_{137}とR_{138}とは、互いに結合して環を形成してもよい。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基としては、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアラルキル基、及び、これらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアルキル基とフッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基とを組み合わせた基）が挙げられる。

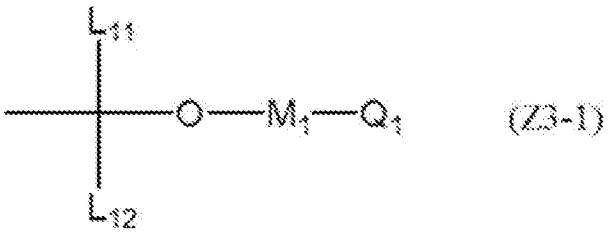
なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、及び、上記アラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、及び、上記アラルキル基は、例えば、メチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

また、R_{138}は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。この場合、R_{138}と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0235] 一般式（Ｚ３）としては、下記式（Ｚ３－１）で表される基が好ましい。

[0236]

[化31]



(Z3-1)

[0237] ここで、L_{11}及びL_{12}は、それぞれ独立に、水素原子；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；又はこれらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基と、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基と、を組み合わせた基）を表す。

M_1は、単結合又は２価の連結基を表す。

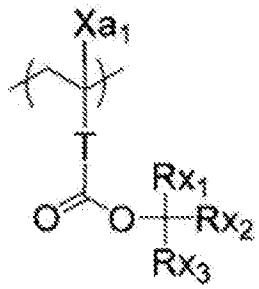
Q_1は、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるアリール基；アミノ基；アンモニウム基；メルカプト基；シアノ基；アルデヒド基；又はこれらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基と、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基と、を組み合わせた基）を表す。

[0238] 一般式（Ｙ４）中、Ar_1は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい芳香環基を表す。Rn_1は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロ

アルキル基、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。Rn_1とAr_1とは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

[0239] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0240] [化32]



（ＡＩ）

[0241] 一般式（ＡＩ）において、

Xa_1は、水素原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｔは、単結合、又は、２価の連結基を表す。

Rx_1～Rx_3は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又は、アリール（単環若しくは多環）基を表す。ただし、Rx_1～Rx_3の全てがアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）である場合、Rx_1～Rx_3のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して、単環又は多環（単環又は多環のシクロアルキル基等）を形成してもよい。

[0242] Xa_1により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は$-CH_2-R_{11}$で表される基が挙げられる。R_{11}は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基又は１価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数５以下のアルキル基、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数５以下のアシル基、及び、ハロゲン原子を有していて

もよい炭素数５以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数３以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。上記アルキル基の炭素数の下限は、１以上が好ましい。Xa_1としては、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0243] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、及び、－Ｏ－Ｒｔ－基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。

Ｔは、単結合又は－ＣＯＯ－Ｒｔ－基が好ましい。Ｔが－ＣＯＯ－Ｒｔ－基を表す場合、Ｒｔは、炭素数１～５のアルキレン基が好ましく、$-CH_2-$基、$-(CH_2)_2-$基、又は、$-(CH_2)_3-$基がより好ましい。

[0244] Rx_1～Rx_3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、及び、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3のアリール基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及び、アントリル基等が挙げられる。

Rx_1～Rx_3のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基

等のヘテロ原子を有する基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の１つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位は、例えば、Rx_1がメチル基又はエチル基であり、Rx_2とRx_3とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0245] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、８以下が好ましい。下限は、１以上が好ましい。

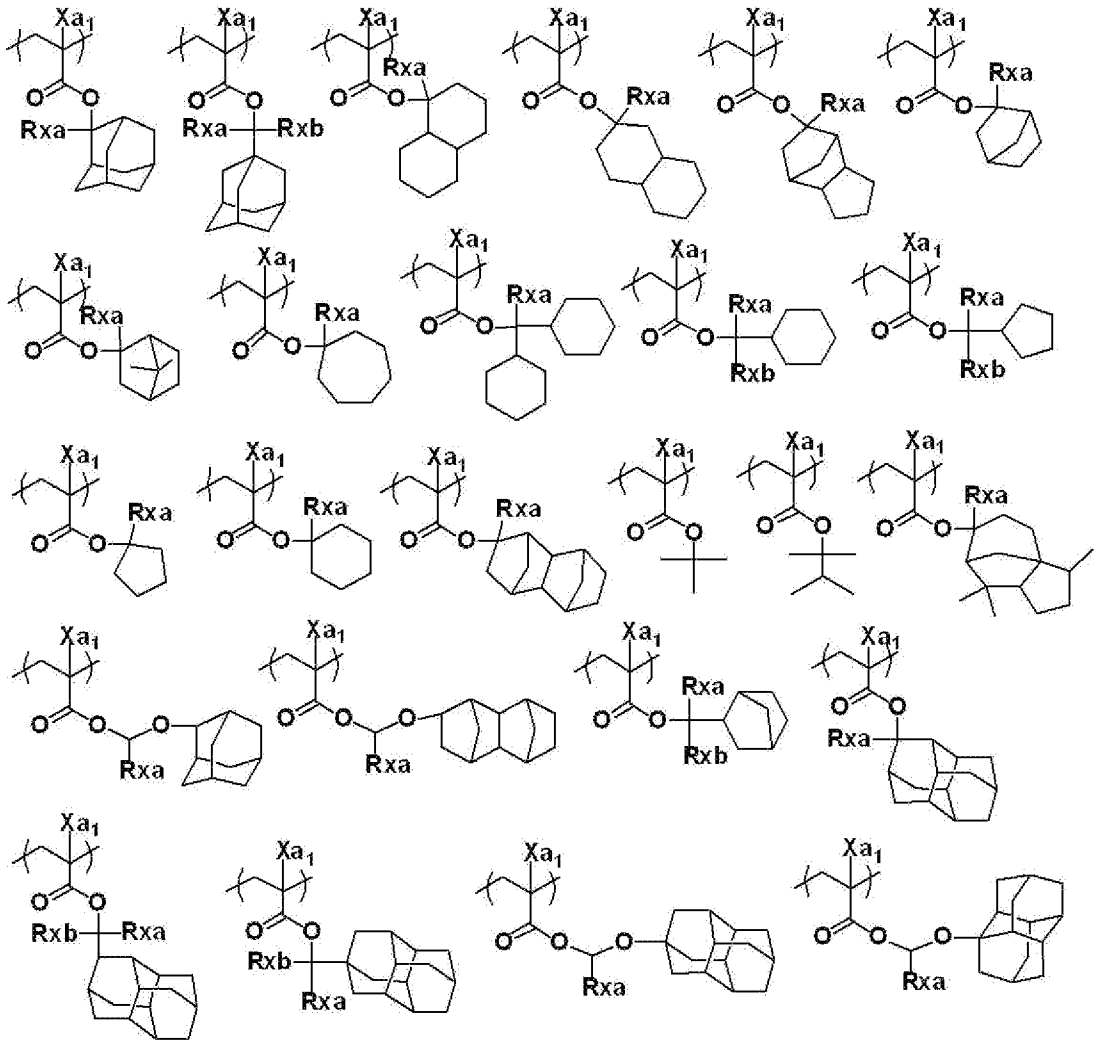
[0246] 一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル系繰り返し単位（Xa_1が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Ｔが単結合を表す繰り返し単位）である。

[0247] 酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１５～８０モル％が好ましく、２０～７０モル％がより好ましく、２０～６５モル％が更に好ましい。

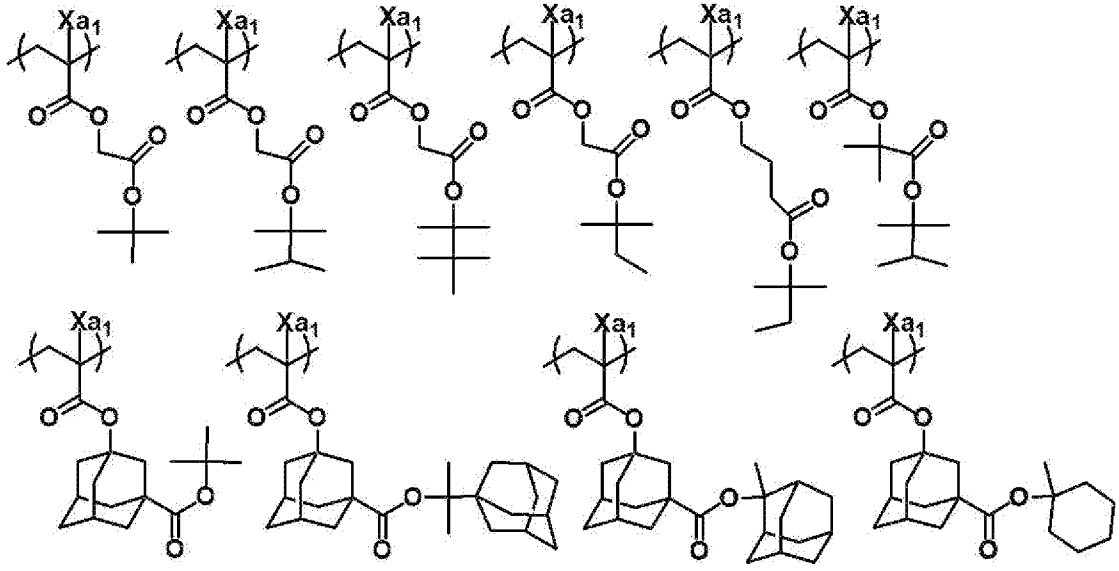
[0248] 酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、Xa_1はＨ、Ｆ、CH_3、CF_3、及び、CH_2OHのいずれかの基を表し、Ｒｘａ及びＲｘｂはそれぞれ独立に炭素数１～５の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0249]

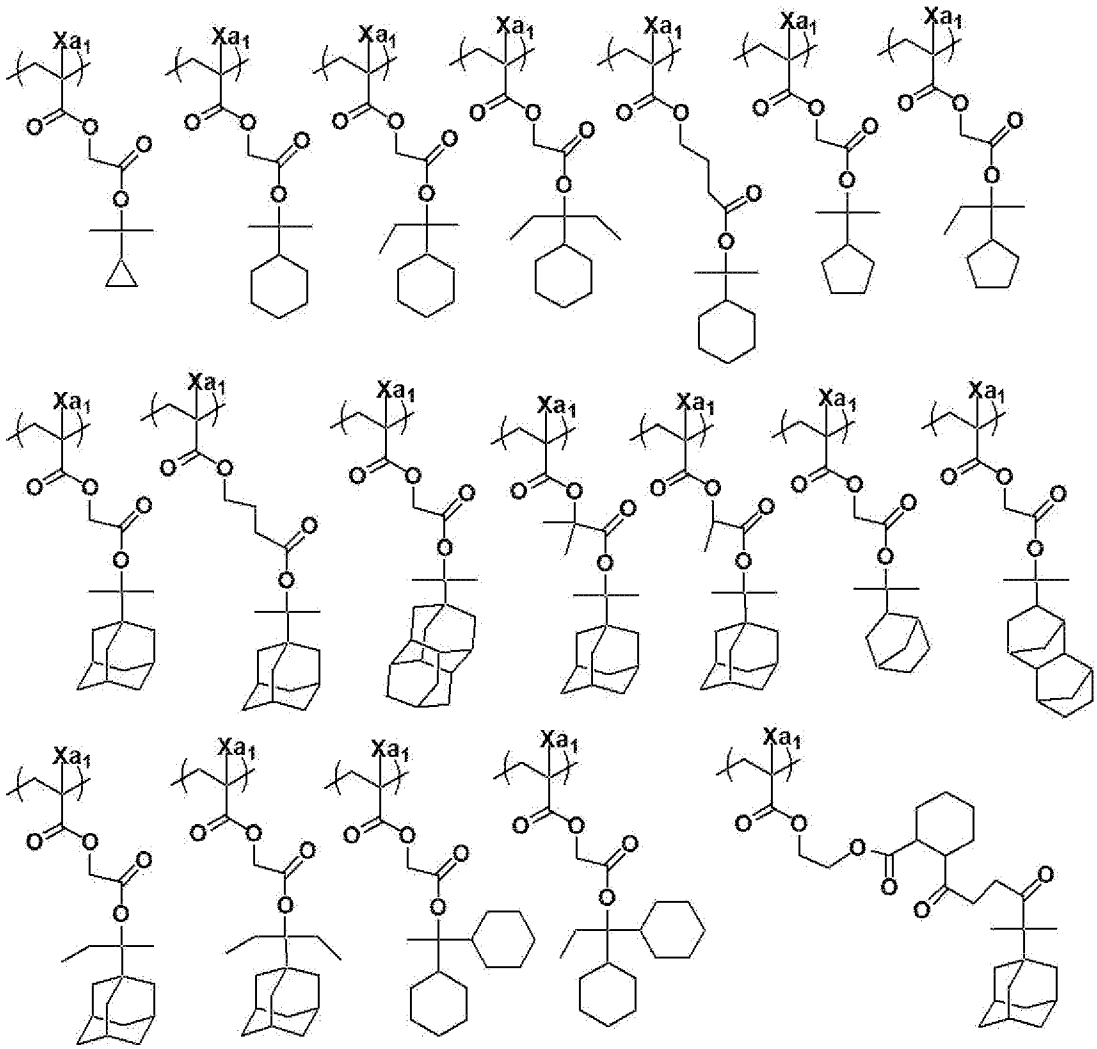
[化33]



[0250] [化34]

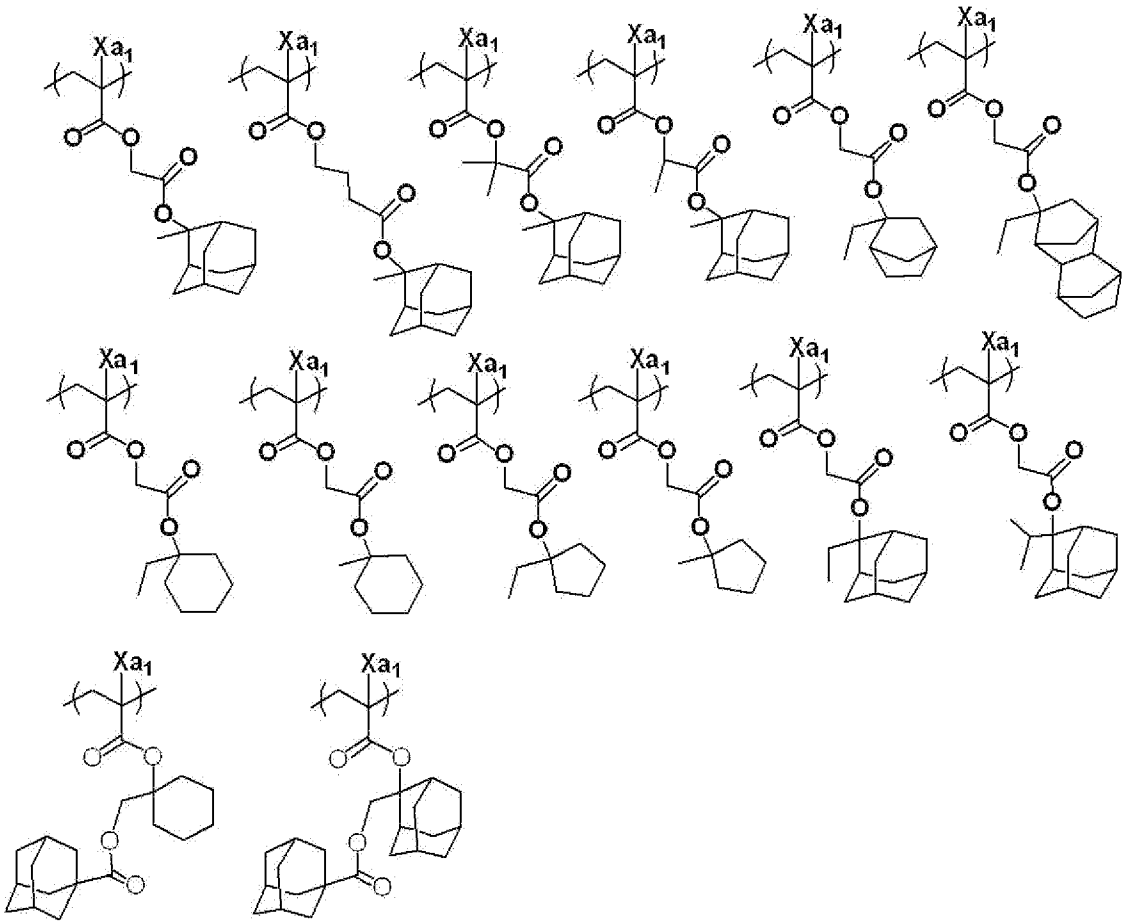


[0251] [化35]



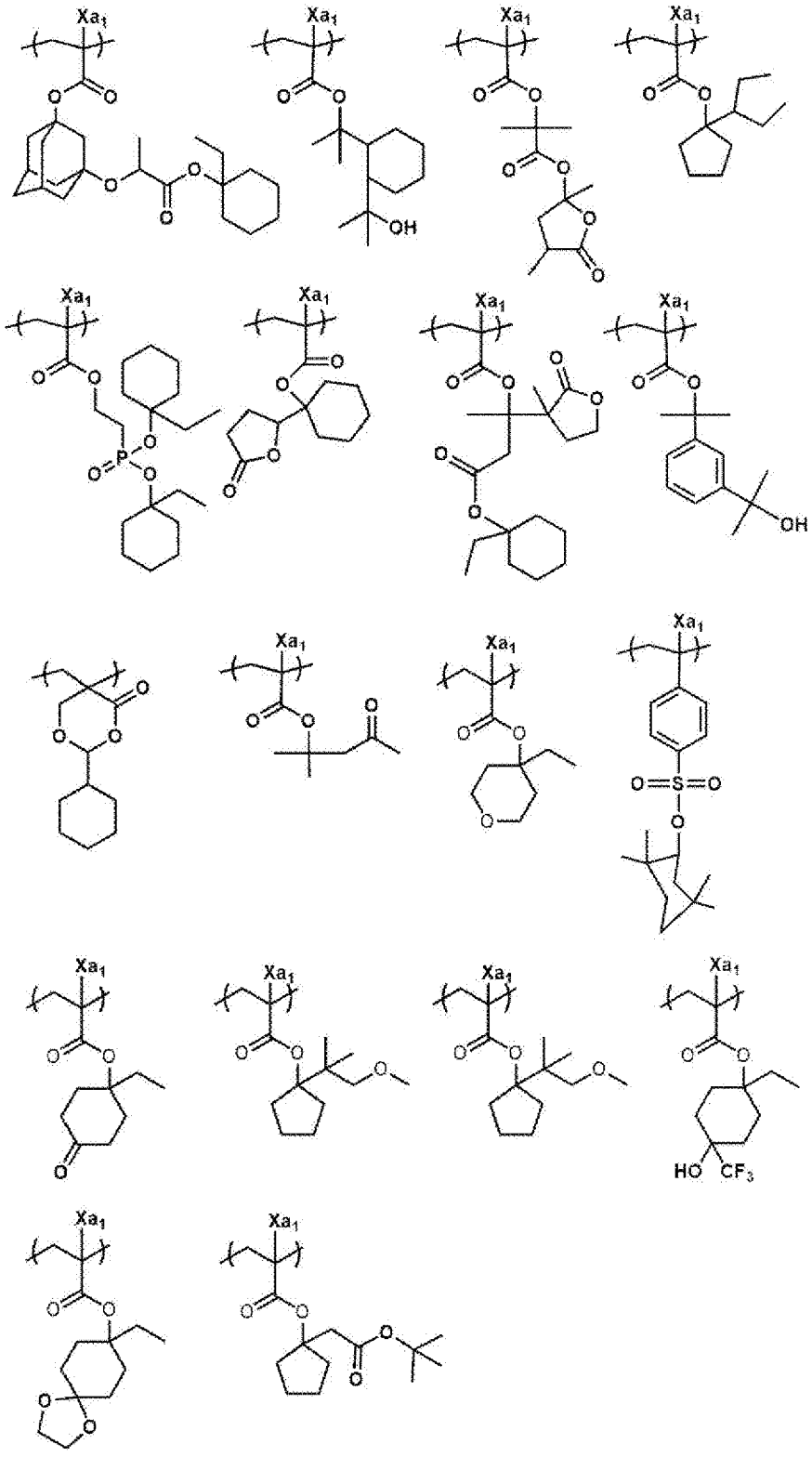
[0252]

[化36]



[0253]

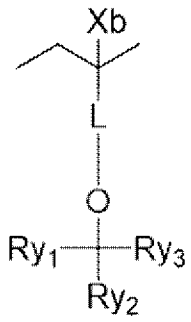
[化37]



[0254] 樹脂（Ａ）は、不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位としては、一般式（Ｂ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0255] [化38]



（Ｂ）

[0256] 一般式（Ｂ）において、

Ｘｂは、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｌは、単結合、又は置換基を有してもよい２価の連結基を表す。

Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐鎖状のアルキル基、単環状、多環状のシクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、単環若しくは多環のアリール基を表す。ただし、Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$のうち少なくとも１つはアルケニル基、アルキニル基、単環若しくは多環のシクロアルケニル基、又は、単環若しくは多環のアリール基を表す。

Ｒｙ$_1$～Ｒｙ$_3$の２つが結合して、単環又は多環（単環又は多環のシクロアルキル基、シクロアルケニル基等）を形成してもよい。

[0257] Ｘｂにより表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は－ＣＨ$_2$－Ｒ$_{11}$で表される基が挙げられる。Ｒ$_{11}$は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基又は１価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数５以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数５以下のアシル基、及びハロゲン原子が置換していてもよい炭素数５以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数３以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。炭素数の下限は、１以上が好ましい。Ｘｂとしては、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチ

ル基、又はヒドロキシメチル基が好ましい。

[0258] Ｌの置換基を有してもよい２価の連結基としては、－Ｒｔ－基、－ＣＯ－基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－ＣＯ－基、－Ｒｔ－ＣＯ－基、及び－Ｏ－Ｒｔ－基が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は芳香環基を表し、芳香環基が好ましい。

Ｌとしては、－Ｒｔ－基、－ＣＯ－基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－ＣＯ－基、又は、－Ｒｔ－ＣＯ－基が好ましい。Ｒｔは、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。芳香族基が好ましい。

[0259] Ry_1～Ry_3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、及びｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

Ry_1～Ry_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Ry_1～Ry_3のアリール基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

Ry_1～Ry_3のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

Ry_1～Ry_3のアルキニル基としては、エチニル基が好ましい。

Ry_1～Ry_3のシクロアルケニル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基の一部に二重結合を含む構造が好ましい。

Ry_1～Ry_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が好ましい。

Ry_1～Ry_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基、又はシクロアルケニル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基、－SO_2－基、－SO_3－基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基、又はそれらの組み合わせで置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基、又はシクロアルケニル基は、シクロアルカン環、又はシクロアルケン環を構成するエチレン基の１つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

一般式（Ｂ）で表される繰り返し単位は、例えば、Ry_1がメチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、又はアリール基であり、Ry_2とRx_3とが結合して上述のシクロアルキル基、又はシクロアルケニル基を形成している態様が好ましい。

[0260] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、及びアルコキシカルボニル基（炭素数２～６）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、８以下が好ましい。炭素数の下限は、１以上が好ましい。

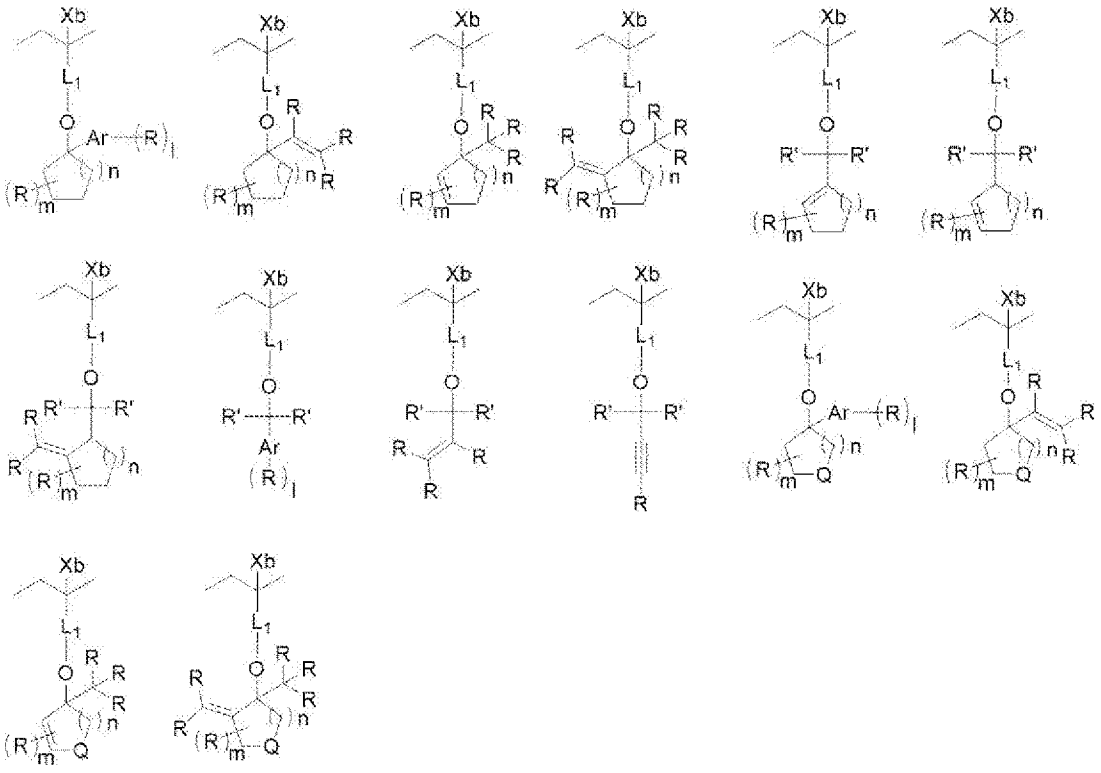
[0261] 一般式（Ｂ）で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸３級エステル系繰り返し単位（Ｘｂが水素原子又はメチル基を表し、且つ、Ｌが－ＣＯ－基を表す繰り返し単位）、酸分解性ヒドロキシスチレン３級アルキルエーテル系繰り返し単位（Ｘｂが水素原子又はメチル基を表し、且つ、Ｌがフェニル基を表す繰り返し単位）、酸分解性スチレンカルボン酸３級エステル系繰り返し単位（Ｘｂが水素原子又はメチル基を表し、且つ、Ｌが－Ｒｔ－ＣＯ－基（Ｒｔは芳香族基）を表す繰り返し単位）である。

[0262] 不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１５モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましく、３０モル％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、８０モル％以下が好ましく、７０モル％以下がより好ましく、６０モ

ル％以下が更に好ましい。

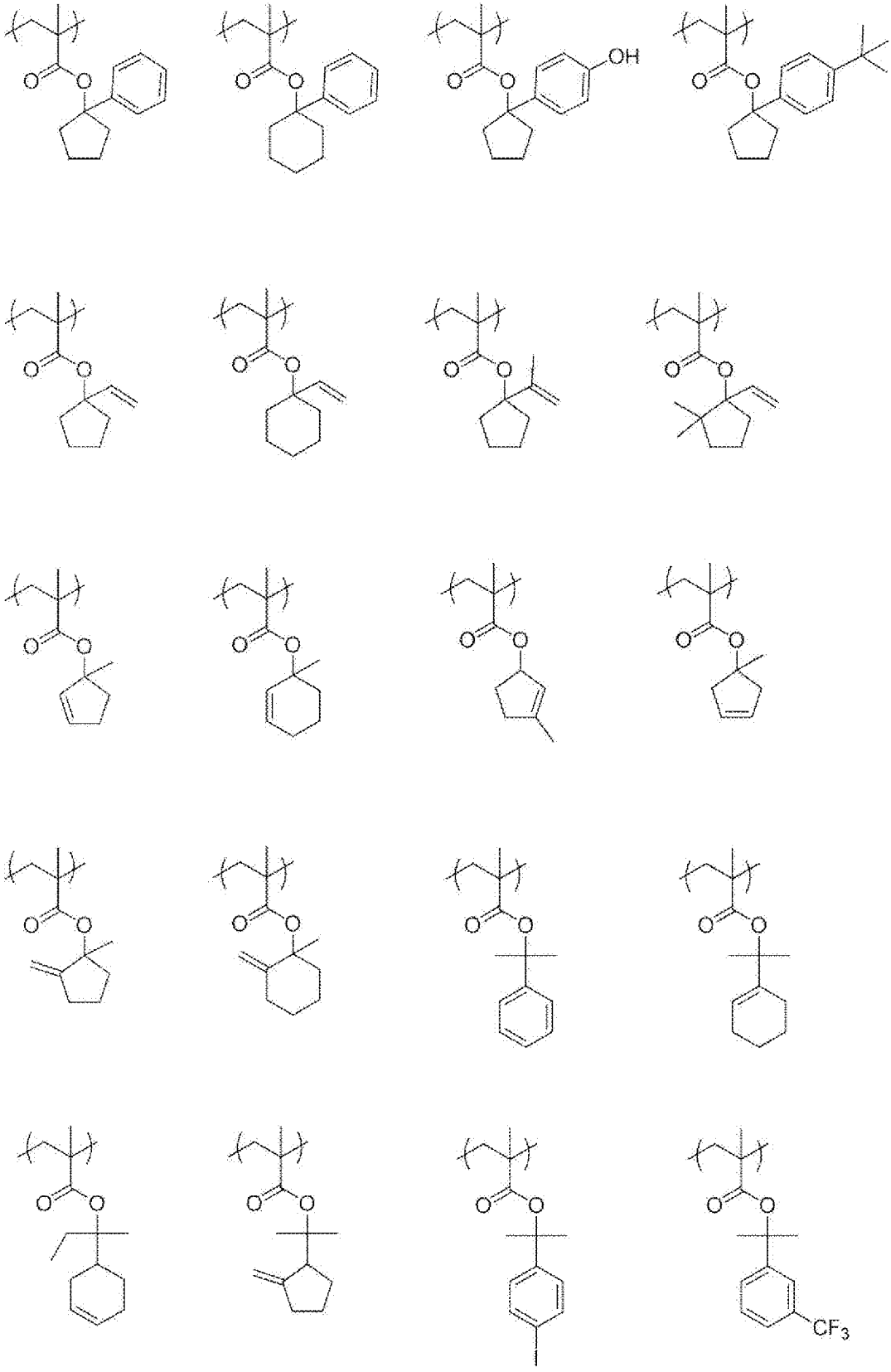
[0263] 不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、Ｘｂ及びＬ$_1$は上記記載の置換基及び連結基のいずれかを表し、Ａｒは芳香族基を表し、Ｒは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（－ＯＣＯＲ’’’又は－ＣＯＯＲ’’’：Ｒ’’’は炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシル基等の置換基を表し、Ｒ’は直鎖状、分岐鎖状のアルキル基、単環状、多環状のシクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は単環若しくは多環のアリール基を表し、Ｑは酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基、－ＳＯ$_2$－基、－ＳＯ$_3$－基等のヘテロ原子を有する基、ビニリデン基、又はそれらの組み合わせを表し、ｎ及びｍは０以上の整数を表す。

[0264] [化39]



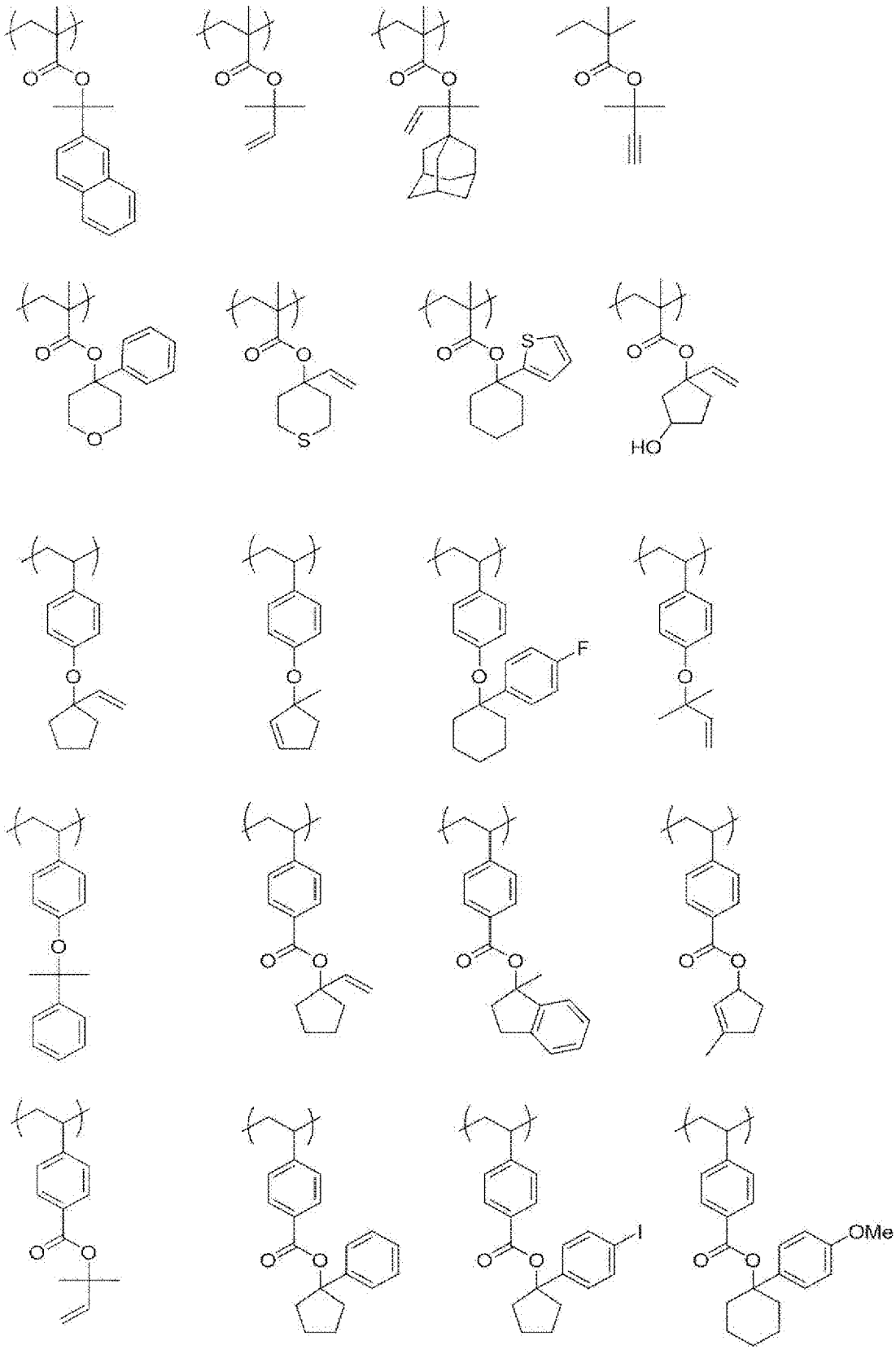
[0265]

[化40]



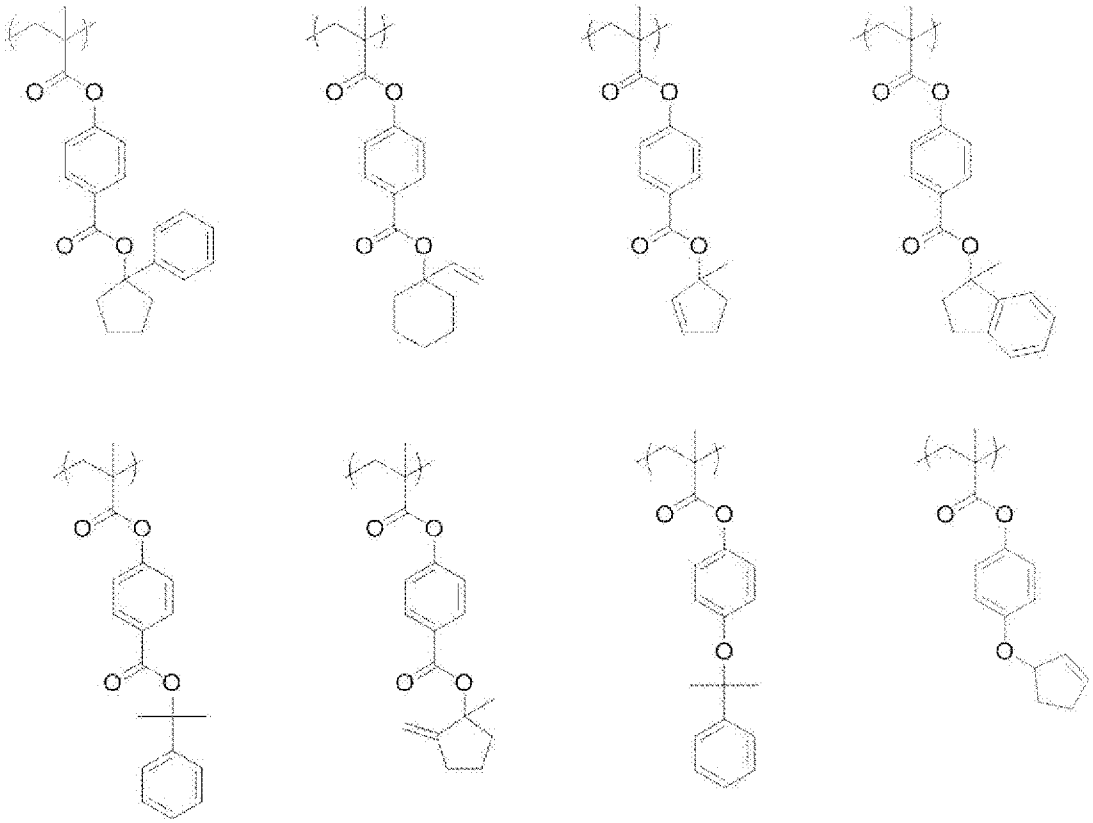
[0266]

[化41]



[0267]

[化42]



[0268] 樹脂（Ａ）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

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

Ａ群：以下の（２０）～（２９）の繰り返し単位からなる群。

（２０）後述する、酸基を有する繰り返し単位

（２１）後述する、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位

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

（２３）後述する、光酸発生基を有する繰り返し単位

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

（２５）後述する、式（Ａ）で表される繰り返し単位

（２６）後述する、式（Ｂ）で表される繰り返し単位

（２７）後述する、式（Ｃ）で表される繰り返し単位

（２８）後述する、式（Ｄ）で表される繰り返し単位

（２９）後述する、式（Ｅ）で表される繰り返し単位

Ｂ群：以下の（３０）～（３２）の繰り返し単位からなる群。

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

（３１）後述する、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位

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

[0269] 本発明の組成物がＥＵＶ用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（Ａ）は上記Ａ群からなる群から選択される少なくとも１種の繰り返し単位を有することが好ましい。

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

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

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

なお、本発明の組成物がＡｒＦ用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成

物として用いられる場合、樹脂（Ａ）は、フッ素原子及び珪素原子のいずれも含まないことが好ましい。

また、組成物がＡｒＦ用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（Ａ）は、芳香族基を有さないことが好ましい。

[0270]（酸基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

酸基としては、ｐＫａが１３以下の酸基が好ましい。上記酸基の酸解離定数は、上記のように、１３以下が好ましく、３～１３がより好ましく、５～１０が更に好ましい。

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

樹脂（Ａ）が、ｐＫａが１３以下の酸基を有する場合、樹脂（Ａ）中における酸基の含有量は特に制限されないが、０．２～６．０ｍｍｏｌ／ｇの場合が多い。なかでも、０．８～６．０ｍｍｏｌ／ｇが好ましく、１．２～５．０ｍｍｏｌ／ｇがより好ましく、１．６～４．０ｍｍｏｌ／ｇが更に好ましい。酸基の含有量が上記範囲内であれば、現像が良好に進行し、形成されるパターン形状に優れ、解像性にも優れる。

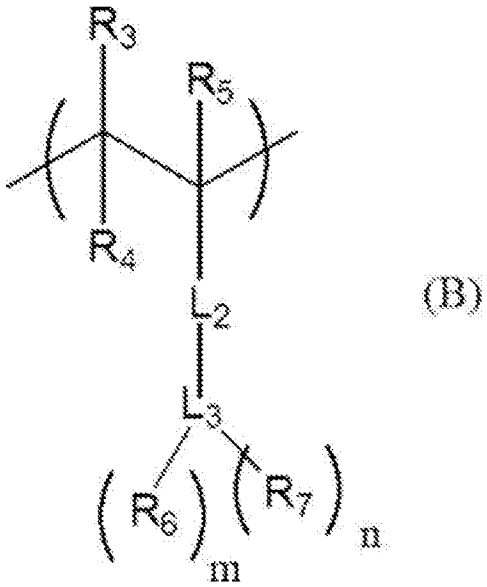
[0271] また、上記ヘキサフルオロイソプロパノール基は、フッ素原子の１つ以上（好ましくは１～２つ）が、フッ素原子以外の基（アルコキシカルボニル基等）で置換されてもよい。このように形成された－Ｃ（ＣＦ$_3$）（ＯＨ）－ＣＦ$_2$－も、酸基として好ましい。また、フッ素原子の１つ以上がフッ素原子以外の基に置換されて、－Ｃ（ＣＦ$_3$）（ＯＨ）－ＣＦ$_2$－を含む環を形成してもよい。

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

[0272] 酸基を有する繰り返し単位は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい。

[0273] 酸基を有する繰り返し単位としては、式（Ｂ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0274] [化43]



(B)

[0275] R_3は、水素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基を表す。

フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい１価の有機基としては、－L_4－R_8で表される基が好ましい。L_4は、単結合、又は、エステル基を表す。R_8は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は、これらを組み合わせた基を表す。

[0276] R_4及びR_5は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0277] L_2は、単結合、又は、エステル基を表す。

L_3は、（ｎ＋ｍ＋１）価の芳香族炭化水素環基、又は、（ｎ＋ｍ＋１）価の脂環炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、及び、ナフタレン環基が挙げられる。脂環炭化水素環基としては、単環であ

っても、多環であってもよく、例えば、シクロアルキル環基が挙げられる。

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

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

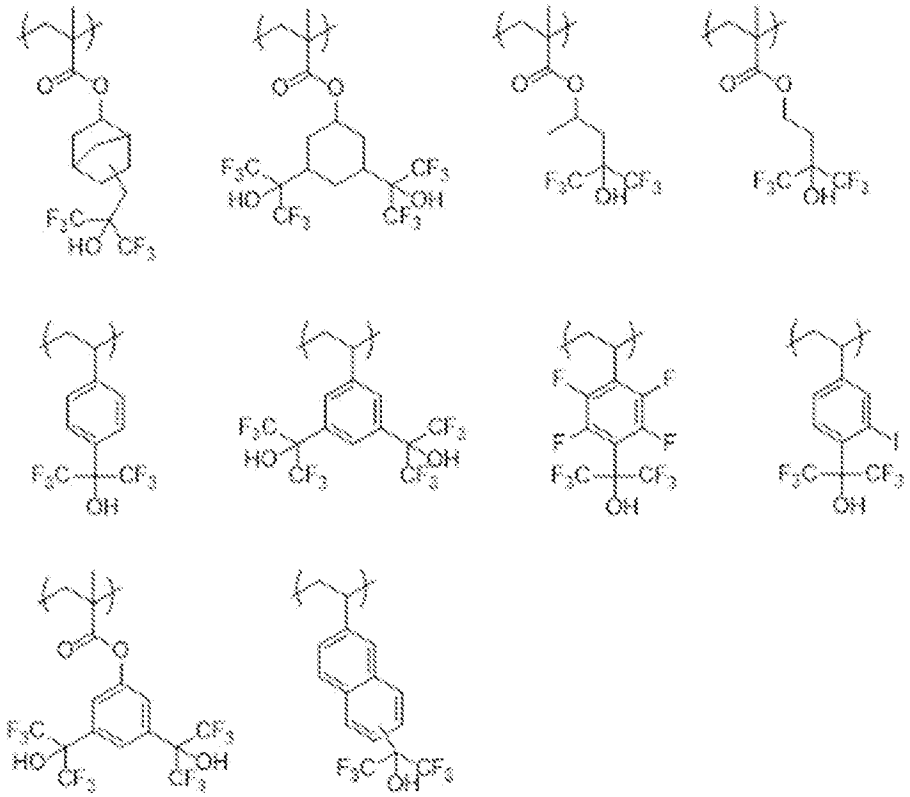
ｍは、１以上の整数を表す。ｍは、１～３の整数が好ましく、１～２の整数が好ましい。

ｎは、０又は１以上の整数を表す。ｎは、１～４の整数が好ましい。

なお、（ｎ＋ｍ＋１）は、２～５の整数が好ましい。

[0278] 酸基を有する繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

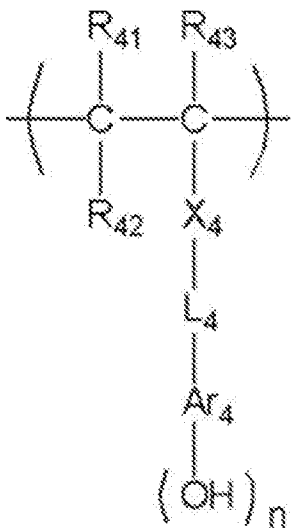
[0279] [化44]



[0280] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0281]

[化45]



(I)

[0282] 一般式（Ｉ）中、

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

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

L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

ｎは、１～５の整数を表す。

[0283] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数２０以下のアルキル基が好ましく、炭素数８以下のアルキル基がより好ましく、炭素数３以下のアルキル基が更に好ましい。炭素数の下限は、１以上が好ましい。

[0284] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のシクロアルキル基としては、単環でも、多環でもよい。なかでも、シクロプロピル基、シクロペンチ

ル基、及び、シクロヘキシル基等の炭素数３～８個で単環のシクロアルキル基が好ましい。

一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記R_{41}、R_{42}、R_{43}におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0285] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及び、ニトロ基が挙げられる。置換基の炭素数は８以下が好ましい。炭素数の下限は、１以上が好ましい。

[0286] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表す。ｎが１である場合における２価の芳香環基は、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及び、アントラセニレン基等の炭素数６～１８のアリーレン基、又は、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及び、チアゾール環等のヘテロ環を含む２価の芳香環基が好ましい。なお、上記芳香環基は、置換基を有していてもよい。

[0287] ｎが２以上の整数である場合における（ｎ＋１）価の芳香環基の具体例としては、２価の芳香環基の上記した具体例から、（ｎ－１）個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

（ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0288] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、及び、（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、例え

ば、一般式（Ｉ）における$Ｒ_{41}$、$Ｒ_{42}$、及び、$Ｒ_{43}$で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、及び、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

$Ｘ_4$により表される－ＣＯＮ$Ｒ_{64}$－（$Ｒ_{64}$は、水素原子又はアルキル基を表す）における$Ｒ_{64}$のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、炭素数８以下のアルキル基が好ましい。炭素数の下限は、１以上が好ましい。

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

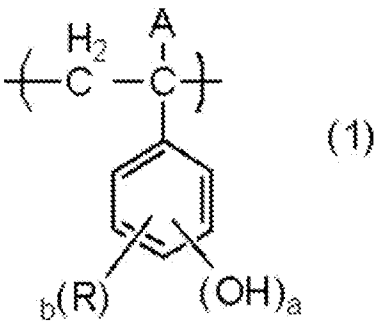
[0289] $Ｌ_4$におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及び、オクチレン基等の炭素数１～８のアルキレン基が好ましい。

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

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

[0290] 一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位としては、下記一般式（１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0291] [化46]



[0292] 一般式（１）中、

Ａは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基を表す。

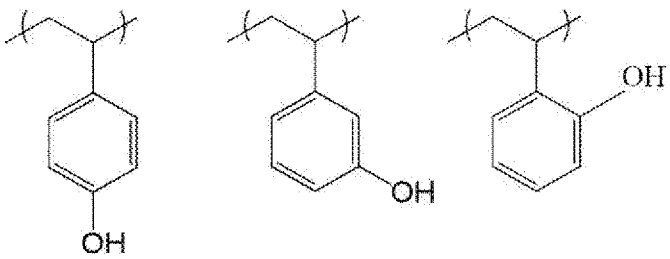
Ｒは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表し、Ｒが複数個ある場合には同じであっても異なっていてもよい。複数のＲを有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。Ｒとしては水素原子が好ましい。

ａは１～３の整数を表す。

ｂは０～（５－ａ）の整数を表す。

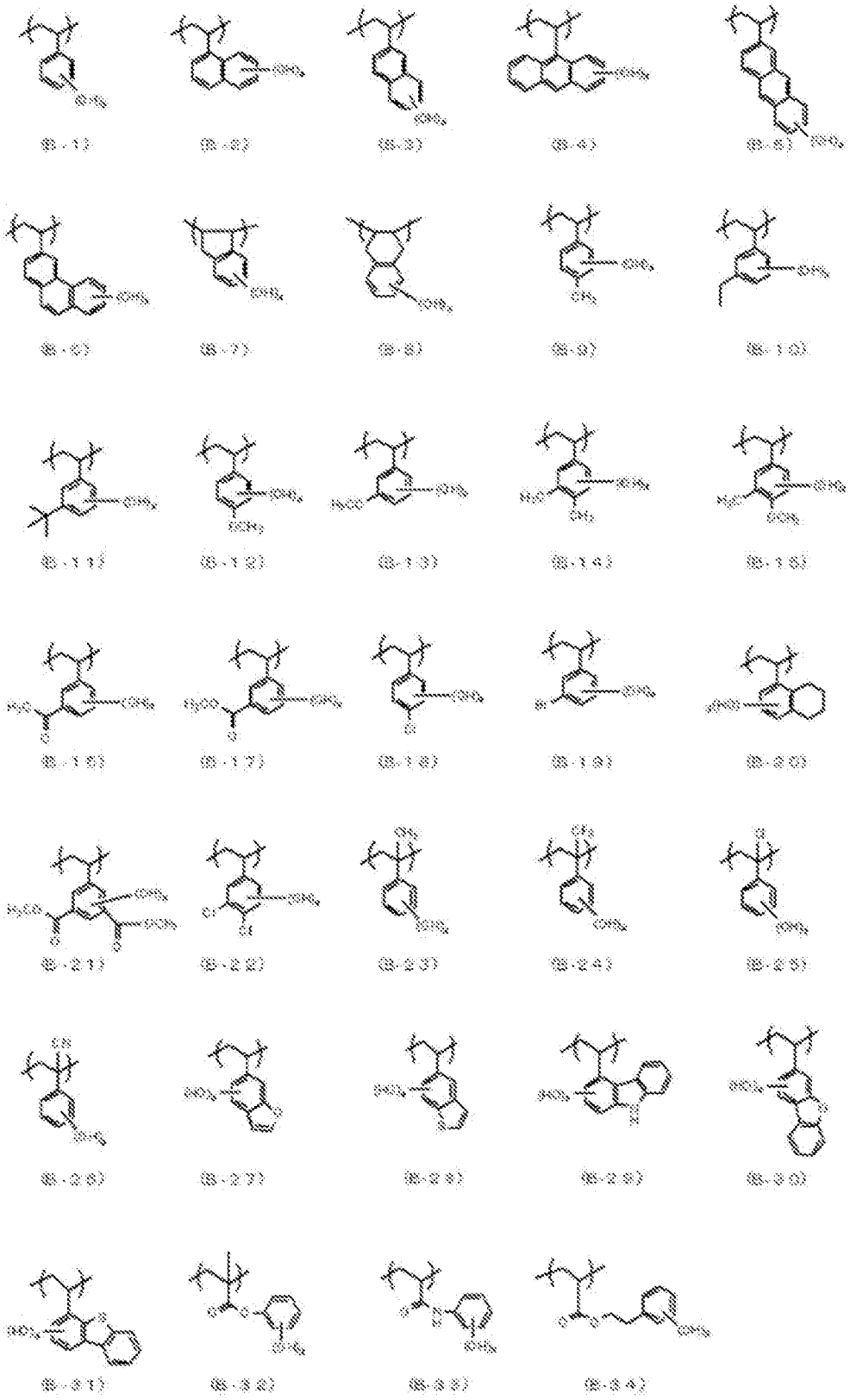
[0293] 以下、酸基を有する繰り返し単位を例示する。式中、ａは１又は２を表す。

[0294] [化47]



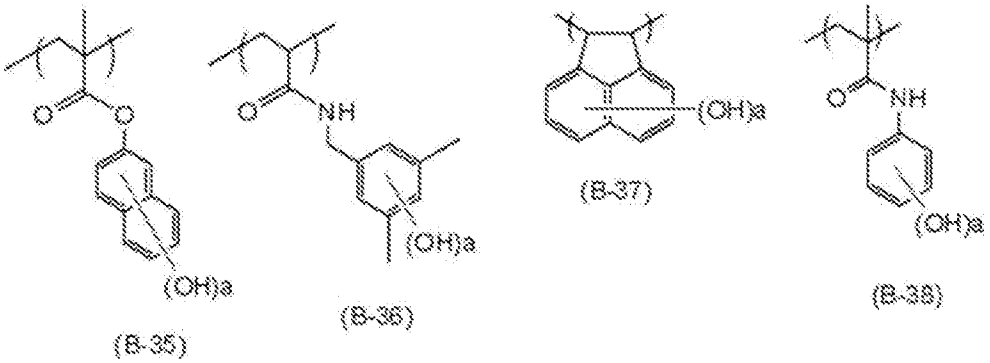
[0295]

[化48]



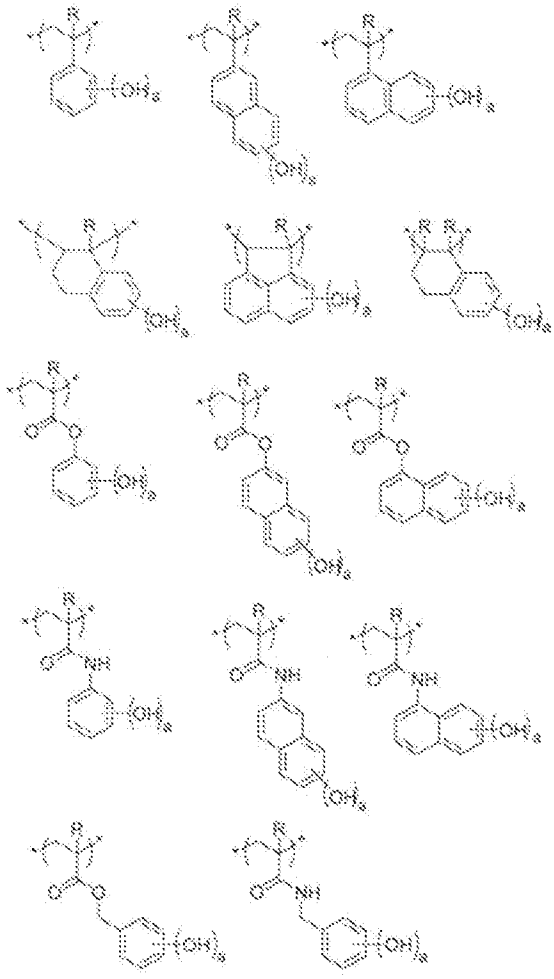
[0296]

[化49]



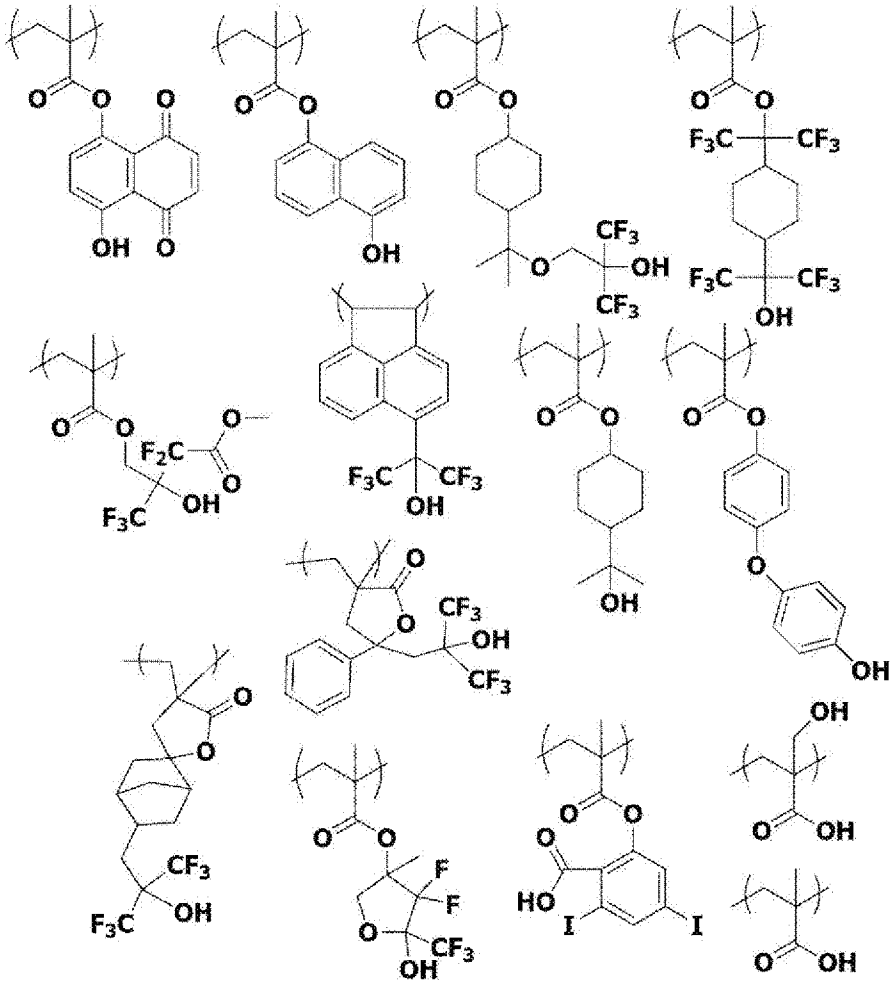
[0297] なお、上記繰り返し単位のなかでも、以下に具体的に記載する繰り返し単位が好ましい。式中、Ｒは水素原子又はメチル基を表し、ａは２又は３を表す。

[0298] [化50]



[0299]

[化51]



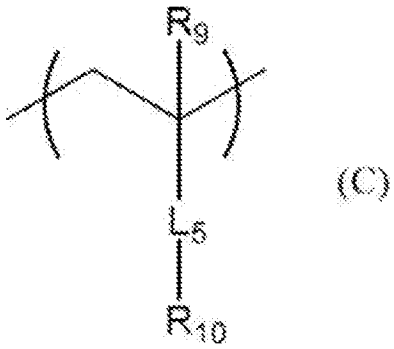
[0300] 酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１０～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましく、１０～５０モル％が更に好ましい。

[0301] （フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、上述した＜酸分解性基を有する繰り返し単位＞及び＜酸基を有する繰り返し単位＞とは別に、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を有していてもよい。また、ここでいう＜フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位＞は、後述の＜ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位＞、及び、＜光酸発生基を有する繰り返し単位＞等の、Ａ群に属する他の種類の繰り返し単位とは異なるのが好ましい。

[0302] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位としては、式（Ｃ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0303] [化52]



[0304] Ｌ$_5$は、単結合、又は、エステル基を表す。

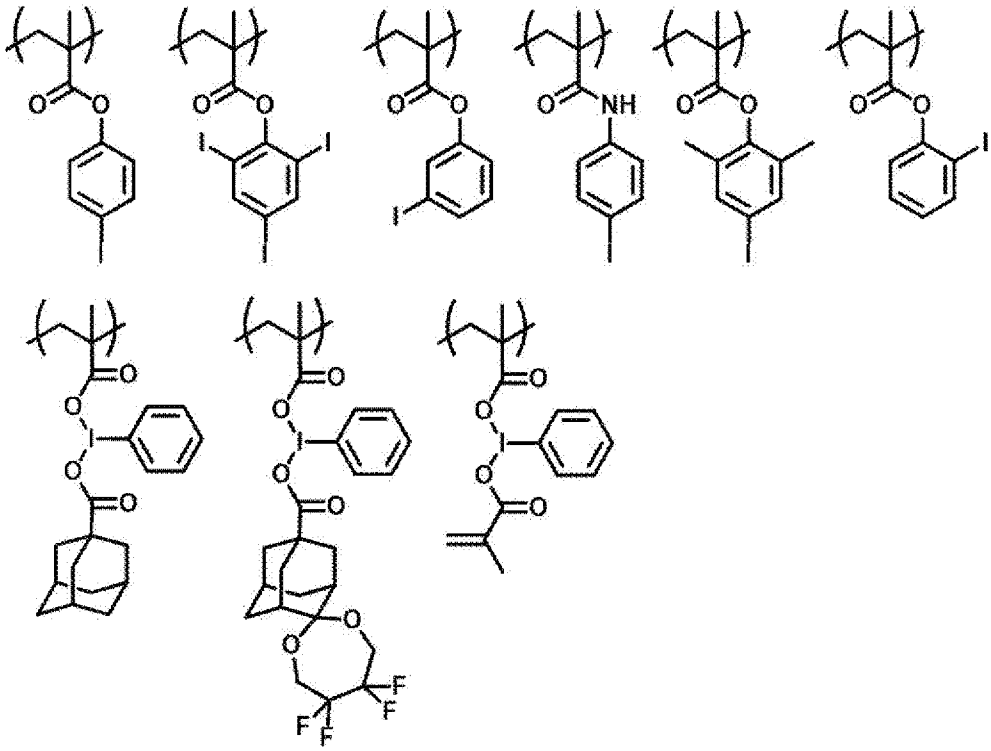
Ｒ$_9$は、水素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

Ｒ$_{10}$は、水素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は、これらを組み合わせた基を表す。

[0305] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0306]

[化53]



[0307] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、０～６０モル％が好ましく、５～６０モル％がより好ましく、１０～６０モル％が更に好ましい。

なお、上述したように、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位には、＜酸分解性基を有する繰り返し単位＞及び＜酸基を有する繰り返し単位＞は含まれないことから、上記フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量も、＜酸分解性基を有する繰り返し単位＞及び＜酸基を有する繰り返し単位＞を除いたフッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量を意図する。

[0308] 樹脂（Ａ）の繰り返し単位のうち、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含む繰り返し単位の合計含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１～１００モル％が好ましく、５～８０モル％がより好ましく、１０～６０モル％が更に好ましい。

なお、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含む繰り返し単位としては、例えば、フッ素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸分解性基を有

する繰り返し単位、フッ素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸基を有する繰り返し単位、及び、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位が挙げられる。

[0309] （ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、ラクトン基、スルトン基、及び、カーボネート基からなる群から選択される少なくとも１種を有する繰り返し単位（以下、総称して「ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位」ともいう。）を有していてもよい。

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

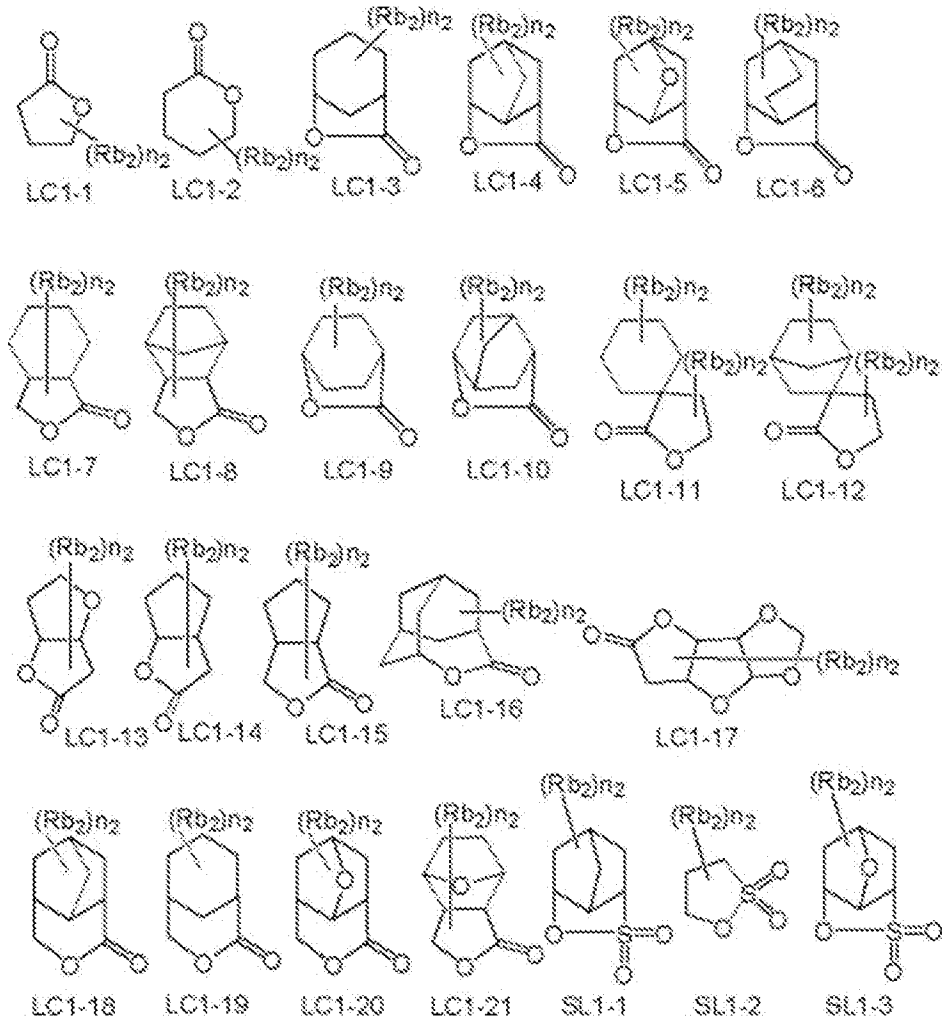
[0310] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又は、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。

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

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

[0311]

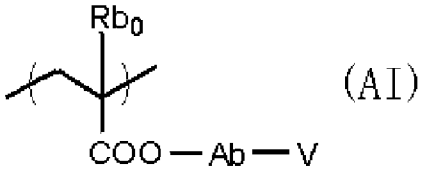
[化54]



[0312] 上記ラクトン構造又はスルトン構造部分は、置換基（Rb_2）を有していてもよい。好ましい置換基（Rb_2）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び、酸分解性基等が挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するRb_2は、異なっていてもよく、また、複数存在するRb_2同士が結合して環を形成してもよい。

[0313] 一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造又は一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0314] [化55]



(AI)

[0315] 一般式（ＡＩ）中、Ｒｂ$_0$は、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数１～４のアルキル基を表す。

Ｒｂ$_0$のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、及び、ハロゲン原子が挙げられる。

Ｒｂ$_0$のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられる。Ｒｂ$_0$は、水素原子又はメチル基が好ましい。

Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又は、これらを組み合わせた２価の基を表す。なかでも、単結合、又は、－Ａｂ$_1$－ＣＯ$_2$－で表される連結基が好ましい。Ａｂ$_1$は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、又は、ノルボルニレン基が好ましい。

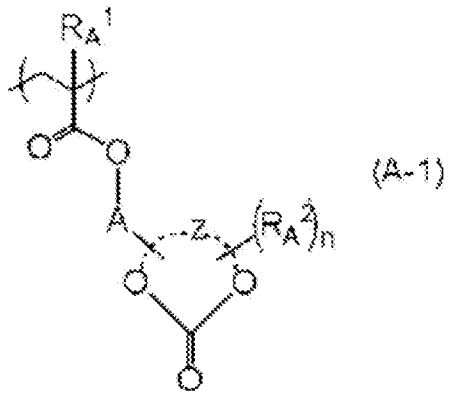
Ｖは、一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造の環員原子から水素原子を１つ引き抜いてなる基、又は、一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から水素原子を１つ引き抜いてなる基を表す。

[0316] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位に、光学異性体が存在する場合、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。１種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）は９０以上が好ましく、９５以上がより好ましい。上限は、１００以下が好ましい。

[0317] カーボネート基としては、環状炭酸エステル基が好ましい。

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

[0318] [化56]



(A-1)

[0319] 一般式（Ａ－１）中、R_A^1は、水素原子、ハロゲン原子、又は、１価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

ｎは０以上の整数を表す。

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

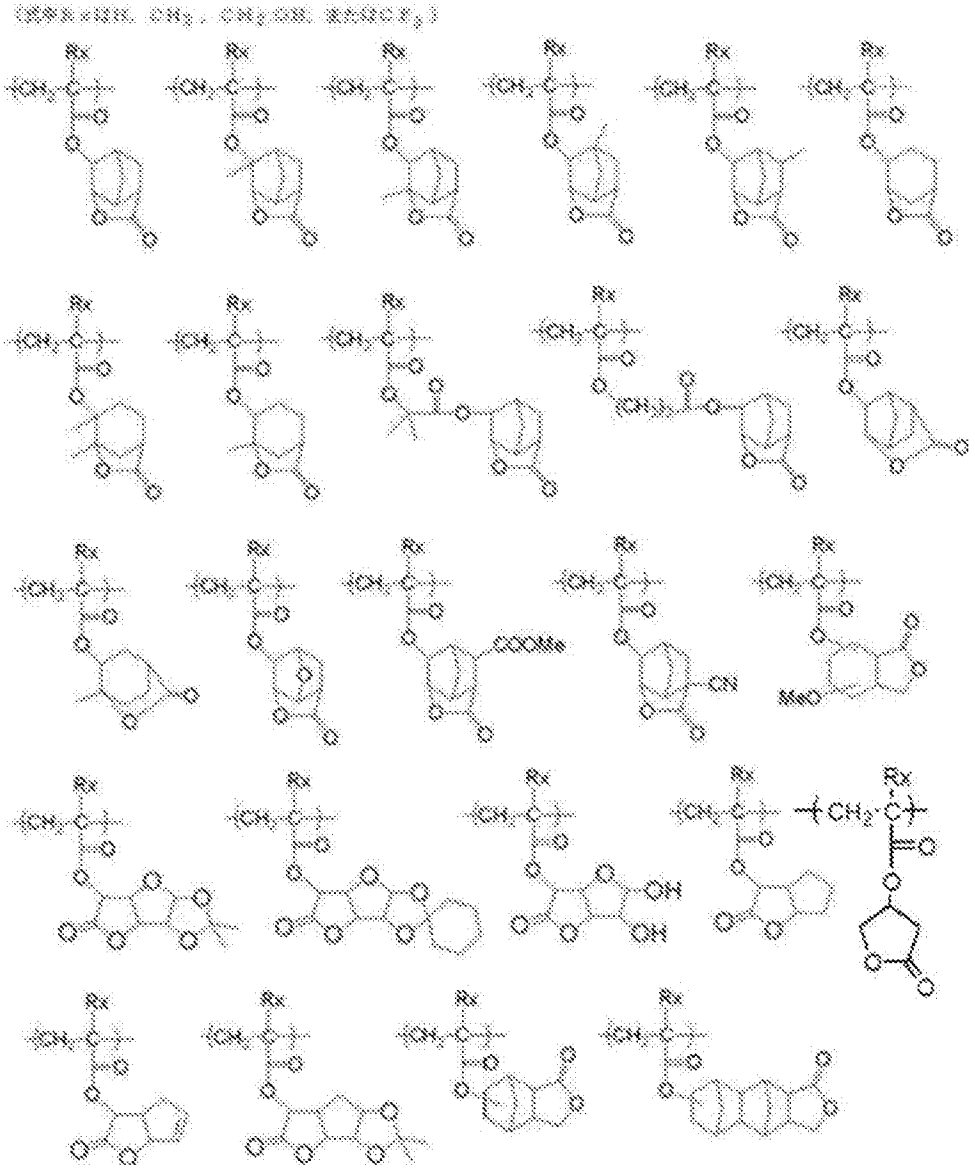
Ａは、単結合又は２価の連結基を表す。上記２価の連結基としては、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又は、これらを組み合わせた２価の基が好ましい。

Ｚは、式中の－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－で表される基と共に単環又は多環を形成する原子団を表す。

[0320] ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0321]

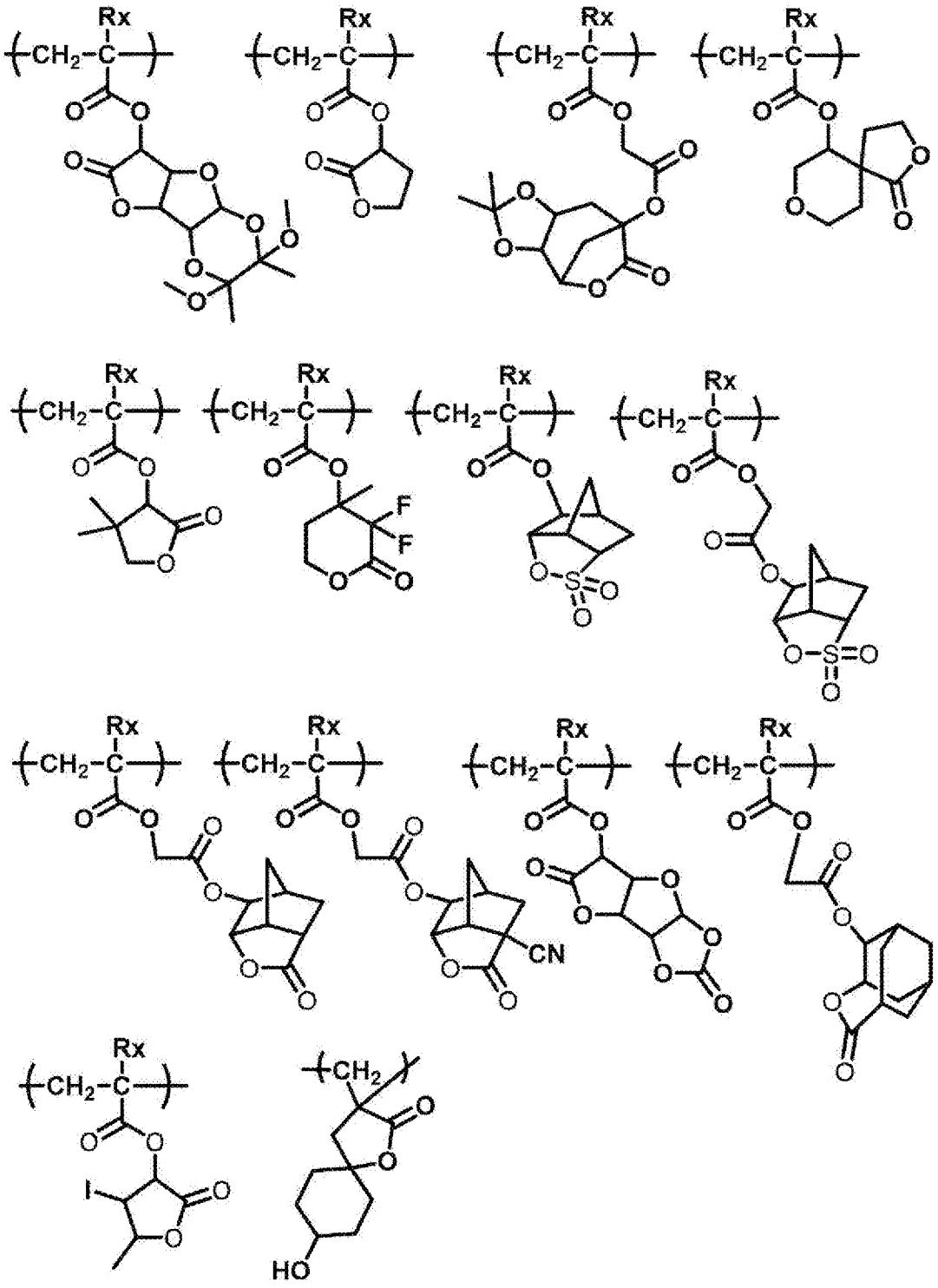
[化57]



[0322]

[化58]

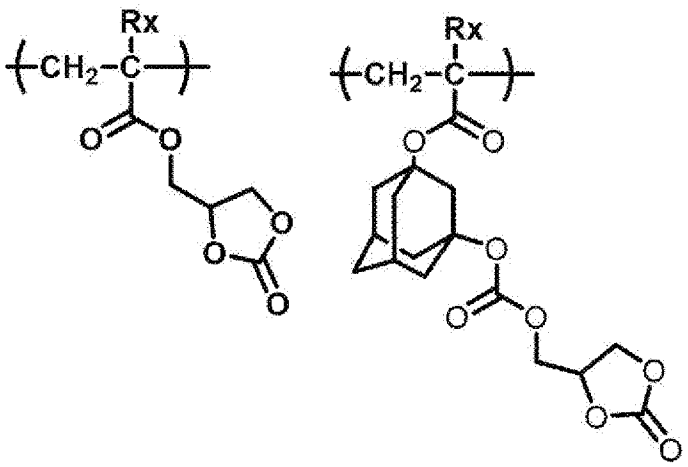
（式中Rxは、H、CH_3、CH_2OH、またはCF_3）



[0323]

[化59]

（式中Rxは、H、CH_3、CH_2OH、またはCF_3）



[0324] ラクトン基、スルトン基、又は、カーボネート基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～７０モル％が好ましく、５～６５モル％がより好ましく、５～６０モル％が更に好ましい。

[0325] （光酸発生基を有する繰り返し単位）

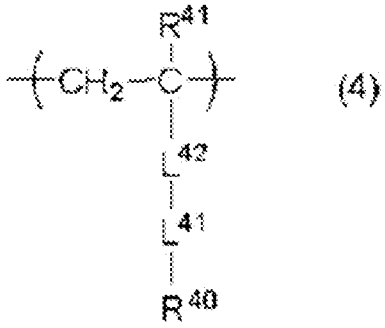
樹脂（Ａ）は、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（以下、「光酸発生基」ともいう。）を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

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

[0326]

[化60]



(4)

[0327] Ｒ^{41}は、水素原子又はメチル基を表す。Ｌ^{41}は、単結合、又は、２価の連結基を表す。Ｌ^{42}は、２価の連結基を表す。Ｒ^{40}は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0328] 一般式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０４１３２７号公報の段落［００９４］～［０１０５］に記載された繰り返し単位、及び、国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落［００９４］に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0329] 光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１～４０モル％が好ましく、５～３５モル％がより好ましく、５～３０モル％が更に好ましい。

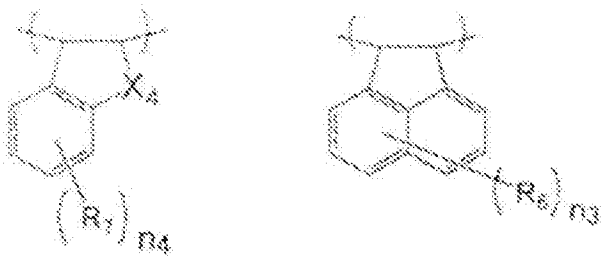
[0330] （一般式（Ｖ－１）又は（Ｖ－２）で表される繰り返し単位）

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

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

[0331]

[化61]



(V-1) (V-2)

[0332] 式中、

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

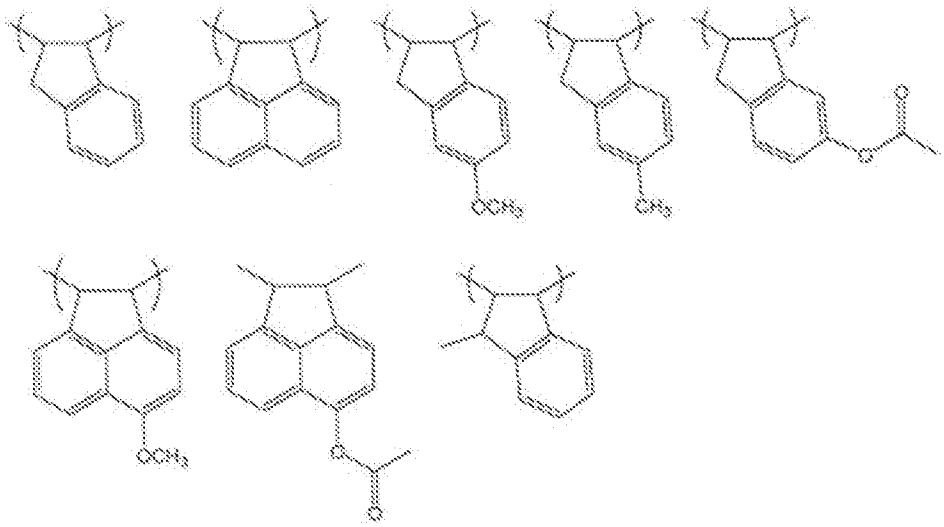
n_3は、０～６の整数を表す。

n_4は、０～４の整数を表す。

X^4は、メチレン基、酸素原子、又は、硫黄原子である。

一般式（Ｖ－１）又は（Ｖ－２）で表される繰り返し単位を以下に例示する。

[0333] [化62]



[0334] （主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、発生酸の過剰な拡散又は現像時のパターン崩壊を抑制できる観点から、ガラス転移温度（Ｔｇ）が高い方が好ましい。Ｔｇは、９０℃より大きいことが好ましく、１００℃より大きいことがより好ましく、１１０℃より大きいことが更に好ましく、１２５℃より大きいことが特に好ましい。なお、過度な高Ｔｇ化は現像液への溶解速度低下を招くため、Ｔｇは４００℃以下が好ましく、３５０℃以下がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂（Ａ）等のポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は、以下の方法で算出する。まず、ポリマー中に含まれる各繰り返し単位のみからなるホモポリマーのＴｇを、Ｂｉｃｅｒａｎｏ法によりそれぞれ算出する。以後、算出されたＴｇを、「繰り返し単位のＴｇ」という。次に、ポリマー中の全繰り返し単位に対する、各繰り返し単位の質量割合（％）を算出する。次に、Ｆｏｘの式（Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｌｅｔｔｅｒｓ ６２（２００８）３１５２等に記載）を用いて各質量割合におけるＴｇを算出して、それらを総和して、ポリマーのＴｇ（℃）とする。

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

[0335] 樹脂（Ａ）のＴｇを大きくする（好ましくは、Ｔｇを９０℃超とする）には、樹脂（Ａ）の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。樹脂（Ａ）の主鎖の運動性を低下させる方法は、以下の（ａ）～（ｅ）の方法が挙げられる。

（ａ）主鎖への嵩高い置換基の導入

（ｂ）主鎖への複数の置換基の導入

（ｃ）主鎖近傍への樹脂（Ａ）間の相互作用を誘発する置換基の導入

（ｄ）環状構造での主鎖形成

（ｅ）主鎖への環状構造の連結

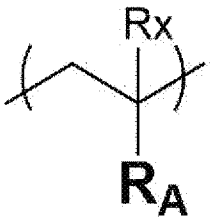
なお、樹脂（Ａ）は、ホモポリマーのＴｇが１３０℃以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

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

[0336] （式（Ａ）で表される繰り返し単位）

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

[0337] [化63]



(A)

[0338] 式（Ａ）、R_Aは、多環構造を有する基を表す。R_xは、水素原子、メチル基、又は、エチル基を表す。多環構造を有する基とは、複数の環構造を有する基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

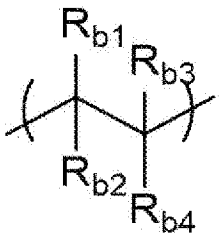
式（Ａ）で表される繰り返し単位の具体例としては、国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落［０１０７］～［０１１９］に記載のものが挙げられる。

[0339] （式（Ｂ）で表される繰り返し単位）

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

[0340]

[化64]



(B)

[0341] 式（Ｂ）中、R_{b1}～R_{b4}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、R_{b1}～R_{b4}のうち少なくとも２つ以上が有機基を表す。

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

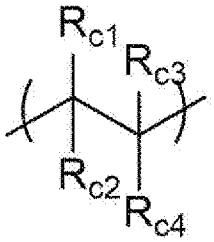
また、有機基のいずれも繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基ではない場合、有機基の少なくとも２つ以上は、水素原子を除く構成原子の数が３つ以上である置換基である。

式（Ｂ）で表される繰り返し単位の具体例としては、国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落［０１１３］～［０１１５］に記載のものが挙げられる。

[0342] （式（Ｃ）で表される繰り返し単位）

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

[0343] [化65]



(C)

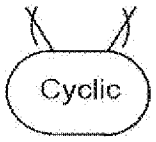
[0344] 式（Ｃ）中、R_{c1}～R_{c4}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、R_{c1}～R_{c4}のうち少なくとも１つが、主鎖炭素から原子数３以内に水素結合性の水素原子を有する基である。なかでも、樹脂（Ａ）の主鎖間の相互作用を誘発する上で、原子数２以内（より主鎖近傍側）に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

式（Ｃ）で表される繰り返し単位の具体例としては、国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落［０１１９］～［０１２１］に記載のものが挙げられる。

[0345] （式（Ｄ）で表される繰り返し単位）

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

[0346] [化66]



(D)

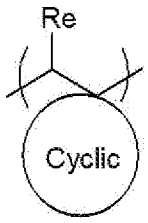
[0347] 式（Ｄ）中、「ｃｙｌｉｃ」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

式（Ｄ）で表される繰り返し単位の具体例としては、国際公開第２０１８／１９３９５４号公報の段落［０１２６］～［０１２７］に記載のものが挙げられる。

[0348] （式（Ｅ）で表される繰り返し単位）

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

[0349] [化67]



(E)

[0350] 式（Ｅ）中、Ｒｅは、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。

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

式（Ｅ）で表される繰り返し単位の具体例としては、国際公開第２０１８

／１９３９５４号公報の段落［０１３１］～［０１３３］に記載のものが挙げられる。

[0351] 式（Ｅ）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、５モル％以上が好ましく、１０モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、６０モル％以下が好ましく、５５モル％以下がより好ましい。

[0352] （ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及び、アルカリ可溶性基から選択される少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位）

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

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

[0353] 樹脂（Ａ）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位としては、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落［０１５３］～［０１５８］に記載のものが挙げられる。

[0354] 樹脂（Ａ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルホ

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

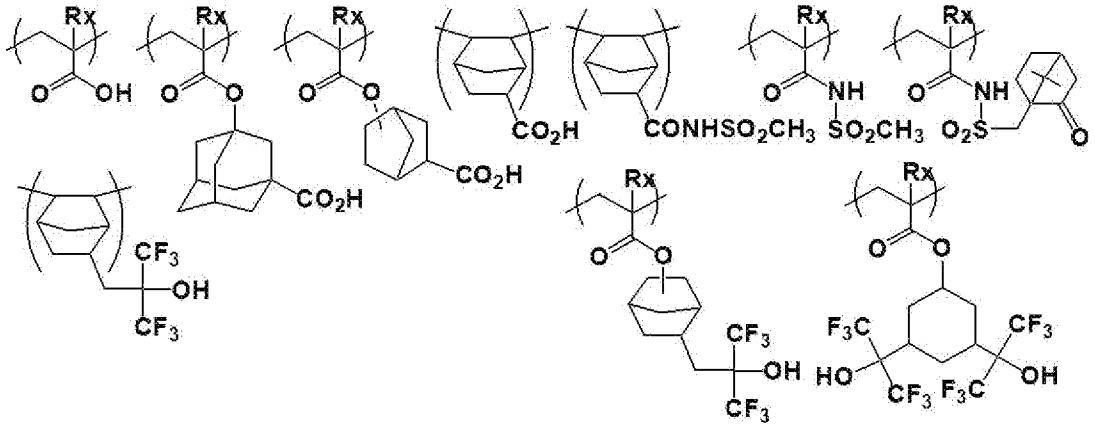
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸及びメタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、又は、連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位が挙げられる。なお、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。

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

[0355] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、０モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましく、５モル％以上が更に好ましい。その上限値としては、２０モル％以下が好ましく、１５モル％以下がより好ましく、１０モル％以下が更に好ましい。

[0356] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、Ｒｘは Ｈ、CH_3、CH_2OH、又は、CF_3を表す。

[0357] [化68]



[0358] ラクトン基、水酸基、シアノ基、及び、アルカリ可溶性基から選択される

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

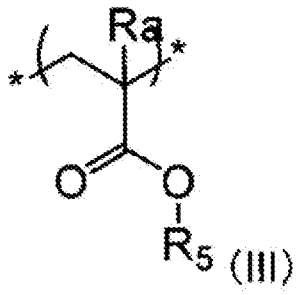
[0359] （脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば、１－アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、又は、シクロヘキシル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位等が挙げられる。

[0360] （水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位）

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

[0361] [化69]



(III)

[0362] 一般式（ＩＩＩ）中、R_5は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

Ｒａは水素原子、アルキル基又は－CH_2－Ｏ－Ra_2基を表す。式中、Ra_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

[0363] R_5が有する環状構造には、単環炭化水素基及び多環炭化水素基が含まれる。単環炭化水素基としては、例えば、炭素数３～１２（より好ましくは炭素

数３～７）のシクロアルキル基、又は、炭素数３～１２のシクロアルケニル基が挙げられる。

一般式（ＩＩＩ）中の各基の詳細な定義、及び、繰り返し単位の具体例としては、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落［０１６９］～［０１７３］に記載のものが挙げられる。

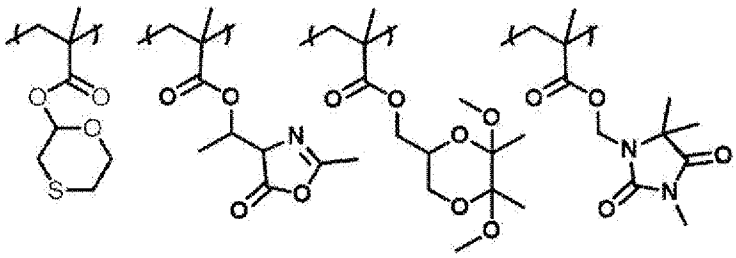
[0364]（その他の繰り返し単位）

更に、樹脂（Ａ）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を有してもよい。

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

このような繰り返し単位を以下に例示する。

[0365][化70]



[0366] 樹脂（Ａ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0367] 樹脂（Ａ）としては、（特に、組成物がＡｒＦ用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合）繰り返し単位の全てが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されるのも好ましい。この場合、繰り返し単位の全てがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位の全てがアクリレート系繰り返し単位であるもの、及び、繰り返し単位の全てがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができ、アクリレート系繰り返し単位が全繰

り返し単位の５０モル％以下であることが好ましい。

[0368] 樹脂（Ａ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成できる。

ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、１０００～２０００００が好ましく、３，０００～２００００がより好ましく、５，０００～１５０００が更に好ましい。樹脂（Ａ）の重量平均分子量を、１０００～２０００００とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化をより一層抑制できる。また、現像性の劣化、及び、粘度が高くなって製膜性が劣化することもより一層抑制できる。

樹脂（Ａ）の分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、１～３が好ましく、１．２０～３．００がより好ましく、１．２０～２．００が更に好ましい。分散度が小さいものほど、解像度、及び、レジスト形状がより優れ、更に、レジストパターンの側壁がよりスムーズであり、ラフネス性にもより優れる。

[0369] 本発明の組成物において、樹脂（Ａ）の含有量は、組成物の全固形分に対して、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ましい。

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

また、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0370] ＜その他の光酸発生剤＞

レジスト組成物は、特定化合物には該当しないその他の光酸発生剤（特定化合物に該当しない、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物）を含んでいてもよい。その他の光酸発生剤は、露光（好ましくはＥＵＶ光及び／又はＡｒＦの露光）により酸を発生する化合物である。

その他の光酸発生剤は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

その他の光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量は３００

０以下が好ましく、２０００以下がより好ましく、１０００以下が更に好ましい。下限は、５０以上が好ましい。

その他の光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂（Ａ）の一部に組み込まれてもよく、樹脂（Ａ）とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

本発明において、光酸発生剤が、低分子化合物の形態であるのが好ましい。

その他の光酸発生剤は特に限定されず、なかでも、有機酸を発生する化合物が好ましく、

上記有機酸としては、特定化合物が発生し得る有機酸として説明した有機酸が同様に挙げられる。

[0371] その他の光酸発生剤としては、例えば、「M^+　Y^-」で表される化合物（オニウム塩）が挙げられる。

「M^+　Y^-」で表される化合物において、Y^-は、１価の有機アニオンを表す。

「M^+　Y^-」におけるY^-としては、上述した特定化合物に含まれる有機アニオンのうちの１価の有機アニオンが挙げられる。

「M^+　Y^-」で表される化合物において、M^+は、１価の有機カチオンを表す。

上記１価の有機カチオンは、それぞれ独立に、一般式（Ｚａｌ）で表されるカチオン（カチオン（Ｚａｌ））又は一般式（Ｚａｌｌ）で表されるカチオン（カチオン（Ｚａｌｌ））が好ましい。

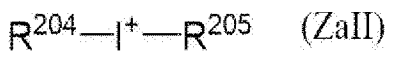
ただし、一般式（Ｚａｌ）で表されるカチオンは、特定化合物（一般式（１）～（３）で表される化合物）におけるカチオン（Y^-以外の部分）とは異なる。

[0372]

[化71]



(ZaI)



(ZaII)

[0373] 上記一般式（ＺａＩ）において、

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

Ｒ^{201}、Ｒ^{202}、及びＲ^{203}としての有機基の炭素数は、通常１～３０であり、１～２０が好ましい。また、Ｒ^{201}～Ｒ^{203}のうち２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。Ｒ^{201}～Ｒ^{203}の内の２つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）、及び－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－が挙げられる。

[0374] 一般式（ＺａＩ）におけるカチオンとしては、例えば、後述するカチオン（ＺａＩ－１）が挙げられる。

[0375] カチオン（ＺａＩ－１）は、上記一般式（ＺａＩ）のＲ^{201}～Ｒ^{203}の少なくとも１つがアリール基である、アリールスルホニウムカチオンである。

アリールスルホニウムカチオンは、Ｒ$_{201}$～Ｒ$_{203}$の全てがアリール基でもよいし、Ｒ$_{201}$～Ｒ$_{203}$の一部がアリール基であり、残りがアルキル基又はシクロアルキル基であってもよい。

また、Ｒ^{201}～Ｒ^{203}のうちの１つがアリール基であり、Ｒ^{201}～Ｒ^{203}のうちの残りの２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。Ｒ^{201}～Ｒ^{203}のうちの２つが結合して形成する基としては、例えば、１つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカル

ボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、又は－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－）が挙げられる。

アリールスルホニウムカチオンとしては、例えば、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、アリールジアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオン、及びアリールジシクロアルキルスルホニウムカチオンが挙げられる。

[0376] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基は、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環構造を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環構造としては、例えば、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが２つ以上のアリール基を有する場合に、２つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

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

[0377] Ｒ^{201}～Ｒ^{203}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基は、それぞれ独立に、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１４）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば炭素数３～１５）、ハロゲン原子（例えばフッ素、ヨウ素）、水酸基、カルボキシル基、エステル基、スルフィニル基、スルホニル基、アルキルチオ基、又はフェニルチオ基が好ましい。

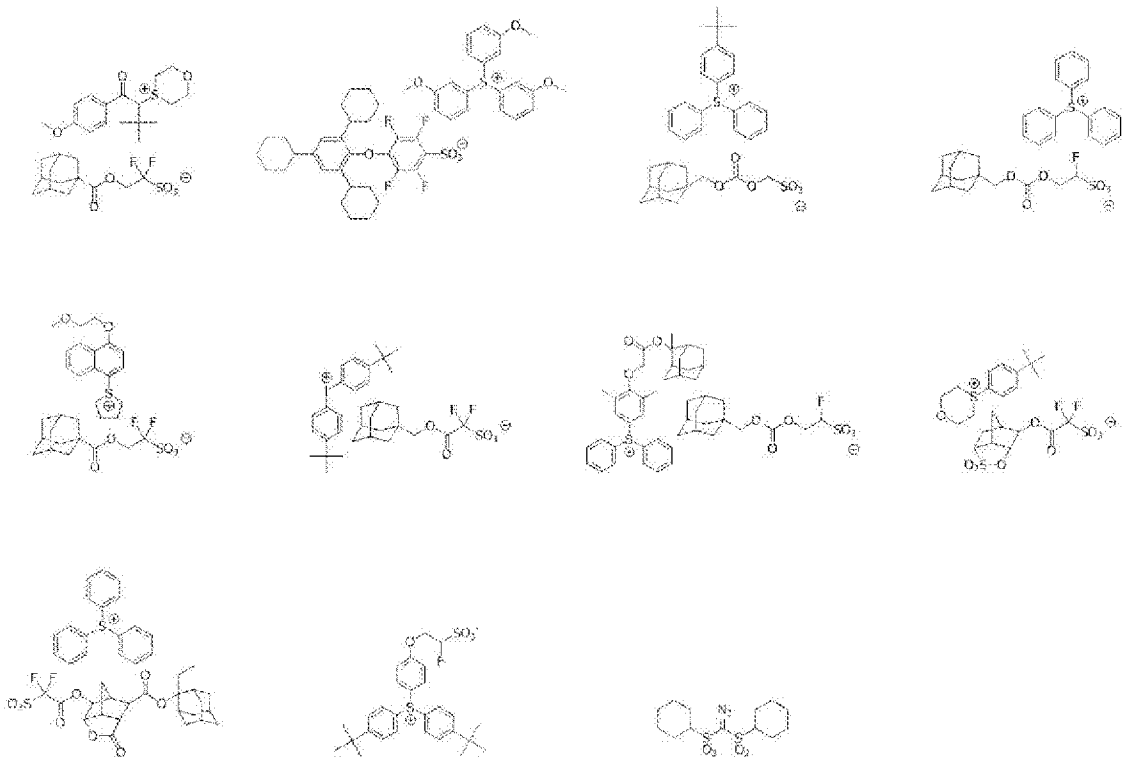
上記置換基は可能な場合は更に置換基を有していてもよく、例えば、上記

アルキル基が置換基としてハロゲン原子を有して、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基となっていてもよい。

上記置換基は任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。酸分解性基とは、酸の作用により分解して極性基を生じる基であり、酸分解性基は、酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有することが好ましい。極性基、脱離基、及び、酸分解性基の例示としては、上述した特定化合物で例示したものが挙げられる。

[0378] 他の光酸発生剤としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[0379] [化72]



[0380] レジスト組成物中がその他の光酸発生剤を含む場合、その含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、組成物の全固形分に対して、０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、２質量％以上が更に好ましい。また、上記含有量は、４０質量％以下が好ましく、３５質量％以下がより好ましく、３０質量％以下が更に好ましい。

光酸発生剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

[0381] ＜溶剤＞

レジスト組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

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

[0382] 本発明者らは、このような溶剤と上述した樹脂とを組み合わせて用いると、組成物の塗布性が向上すると共に、現像欠陥数の少ないパターンが形成可能となることを見出している。その理由は必ずしも明らかではないが、これら溶剤は、上述した樹脂の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、組成物膜の膜厚のムラ及びスピンコート中の析出物の発生等を抑制できることに起因していると本発明者らは考えている。

成分（Ｍ１）及び成分（Ｍ２）の詳細は、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落［０２１８］～［０２２６］に記載される。

[0383] 溶剤は、成分（Ｍ１）及び（Ｍ２）以外の成分を更に含んでいてもよい。この場合、成分（Ｍ１）及び（Ｍ２）以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、５～３０質量％が好ましい。

[0384] レジスト組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が０．５～３０質量％となるように定めるのが好ましく、１～２０質量％となるように定めるのがより好ましい。こうすると、レジスト組成物の塗布性を更に向上させられる。

なお、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。

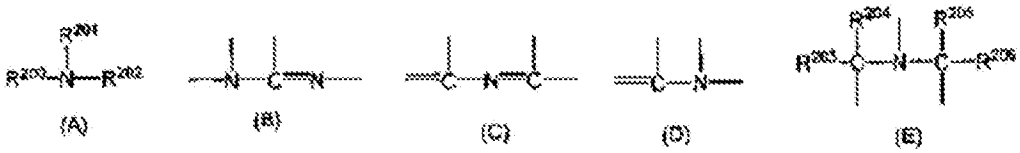
[0385] ＜酸拡散制御剤＞

レジスト組成物は、酸拡散制御剤を更に含んでいてもよい。酸拡散制御剤は、光酸発生剤から生じた酸をトラップするクエンチャーとして作用し、レジスト膜中における酸の拡散現象を制御する役割を果たす。

酸拡散制御剤は、例えば、塩基性化合物が挙げられる。

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

[0386] [化73]



[0387] 一般式（Ａ）及び一般式（Ｅ）中、R^{200}、R^{201}及びR^{202}は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）、又はアリール基（好ましくは炭素数６～２０）を表し、ここで、R^{201}とR^{202}は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0388] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基は、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基、又は炭素数１～２０のシアノアルキル基が好ましい。

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

これら一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、無置換が好ましい。

[0389] レジスト組成物は、酸拡散制御剤として、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下若しくは消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（以下、「化合物（ＰＡ）」ともいう。）を含んでいてもよい。

[0390] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基、又は電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は、π共役に寄与しない非共有電子対を持った窒素原子を有する官能基を意味する。π共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する

窒素原子である。

[0391] [化74]



[0392] 酸拡散制御剤としては、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落［０２３８］～［０２７１］に記載される化合物が挙げられる。

[0393] レジスト組成物が酸拡散制御剤を含む場合、酸拡散制御剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、０．００１～１５質量％が好ましく、０．０１～１０質量％がより好ましい。

[0394] 酸拡散制御剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を使用してもよい。

また、レジスト組成物が式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）のいずれかで表されるアニオンを有する特定化合物及び／又は式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）のいずれかで表されるアニオンを有するその他の光酸発生剤（以下、これらを総称して「ｄ１系光酸発生剤」ともいう。）を含む場合、ｄ１系光酸発生剤にも酸拡散制御剤としての役割を持たせることもできる。レジスト組成物がｄ１系光酸発生剤を含む場合、レジスト組成物が酸拡散制御剤を実質的に含まないのも好ましい。ここで酸拡散制御剤を実質的に含まないとは、酸拡散制御剤の含有量が、ｄ１系光酸発生剤の合計含有量に対して５質量％以下であることを意図する。

また、レジスト組成物がｄ１系光酸発生剤と酸拡散制御剤との両方を含む場合、その合計含有量は、１～３０質量％が好ましく、３～２０質量％がより好ましい。

[0395] 光酸発生剤と酸拡散制御剤とのレジスト組成物中の使用割合は、光酸発生剤／酸拡散制御剤（モル比）＝２．０～３００が好ましい。感度及び解像度の点からモル比は２．０以上が好ましい。上限は特に制限されないが、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制

の点からモル比は３００以下が好ましい。光酸発生剤／酸拡散制御剤（モル比）は、２．０～２００がより好ましく、２．０～１５０が更に好ましい。

[0396] 酸拡散制御剤としては、例えば、特開２０１３－１１８３３号公報の段落［０１４０］～［０１４４］に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、及び含窒素複素環化合物等）も挙げられる。

[0397] ＜疎水性樹脂＞

レジスト組成物は、上記樹脂（Ａ）とは別に、樹脂（Ａ）とは異なる疎水性樹脂を含んでいてもよい。

疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されるのが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性物質及び非極性物質の均一な混合に寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂の添加による効果として、水に対するレジスト膜表面の静的及び動的な接触角の制御、並びに、アウトガスの抑制等が挙げられる。

[0398] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び“樹脂の側鎖部分に含まれたCH_3部分構造”のいずれか１種以上を有することが好ましく、２種以上を有することがより好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数５以上の炭化水素基を有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

疎水性樹脂としては、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落［０２７５］～［０２７９］に記載される化合物が挙げられる。

[0399] レジスト組成物が疎水性樹脂を含む場合、疎水性樹脂の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましい。

[0400] ＜界面活性剤＞

レジスト組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤を含む場合、密着性により優れ、現像欠陥のより少ないパターンを形成できる。

界面活性剤は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

界面活性剤としては、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落［０２８１］～［０２８２］に記載される化合物が挙げられる。

[0401] 界面活性剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を使用してもよい。

[0402] レジスト組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．０００１～２質量％が好ましく、０．０００５～１質量％がより好ましく、０．０５～０．５が更に好ましい。

[0403] ＜その他の添加剤＞

レジスト組成物は、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び／又は現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量１０００以下のフェノール化合物、又はカルボン酸基を有する脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでいてもよい。

[0404] レジスト組成物は、溶解阻止化合物を更に含んでいてもよい。ここで「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量３０００以下の化合物である。

[0405] 本発明のレジスト組成物は、ＥＵＶ光用感光性組成物として好適に用いられる。

ＥＵＶ光は波長１３．５ｎｍであり、ＡｒＦ（波長１９３ｎｍ）光等に比べて、より短波長であるため、同じ感度で露光された際の入射フォトン数が少ない。そのため、確率的にフォトンの数がばらつく“フォトンショットノイズ”の影響が大きく、ＬＥＲの悪化およびブリッジ欠陥を招く。フォトンショットノイズを減らすには、露光量を大きくして入射フォトン数を増やす方法があるが、高感度化の要求とトレードオフとなる。

[0406] 下記式（１）で求められるＡ値が高い場合は、レジスト組成物より形成されるレジスト膜のＥＵＶ光及び電子線の吸収効率が高くなるなり、フォトンショットノイズの低減に有効である。Ａ値は、レジスト膜の質量割合のＥＵＶ光及び電子線の吸収効率を表す。

式（１）：Ａ＝（［Ｈ］×０．０４＋［Ｃ］×１．０＋［Ｎ］×２．１＋［Ｏ］×３．６＋［Ｆ］×５．６＋［Ｓ］×１．５＋［Ｉ］×３９．５）／（

［Ｈ］×１＋［Ｃ］×１２＋［Ｎ］×１４＋［Ｏ］×１６＋［Ｆ］×１９＋［Ｓ］×３２＋［Ｉ］×１２７）

Ａ値は０．１２０以上が好ましい。上限は特に制限されないが、Ａ値が大きすぎる場合、レジスト膜のＥＵＶ光及び電子線透過率が低下し、レジスト膜中の光学像プロファイルが劣化し、結果として良好なパターン形状が得られにくくなるため、０．２４０以下が好ましく、０．２２０以下がより好ましい。

[0407] なお、式（１）中、［Ｈ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、［Ｃ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の炭素原子のモル比率を表し、［Ｎ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の窒素原子のモル比率を表し、［Ｏ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の酸素原子のモル比率を表し、［Ｆ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来のフッ素原子のモル比率を表し、［Ｓ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の硫黄原子のモル比率を表し、［Ｉ］は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来のヨウ素原子のモル比率を表す。

例えば、レジスト組成物が酸の作用により極性が増大する樹脂（酸分解性樹脂）、光酸発生剤、酸拡散制御剤、及び溶剤を含む場合、上記樹脂、上記光酸発生剤、及び上記酸拡散制御剤が固形分に該当する。つまり、全固形分の全原子とは、上記樹脂由来の全原子、上記光酸発生剤由来の全原子、及び、上記酸拡散制御剤由来の全原子の合計に該当する。例えば、［Ｈ］は、全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、上記例に基づいて説明すると、［Ｈ］は、上記樹脂由来の全原子、上記光酸発生剤由来の全原子、及び、上記酸拡散制御剤由来の全原子の合計に対する、上

記樹脂由来の水素原子、上記光酸発生剤由来の水素原子、及び、上記酸拡散制御剤由来の水素原子の合計のモル比率を表すことになる。

[0408] Ａ値の算出は、レジスト組成物中の全固形分の構成成分の構造、及び、含有量が既知の場合には、含有される原子数比を計算し、算出できる。また、構成成分が未知の場合であっても、レジスト組成物の溶剤成分を蒸発させて得られたレジスト膜に対して、元素分析等の解析的な手法によって構成原子数比を算出可能である。

[0409] 〔レジスト膜、パターン形成方法〕

上記レジスト組成物を用いたパターン形成方法の手順は特に制限されないが、以下の工程を有するのが好ましい。

工程１：レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程２：レジスト膜を露光する工程

工程３：現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0410] ＜工程１：レジスト膜形成工程＞

工程１は、レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程である。

レジスト組成物の定義は、上述の通りである。

[0411] レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法としては、例えば、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

なお、塗布前にレジスト組成物を必要に応じてフィルター濾過することが好ましい。フィルターのポアサイズは、０．１μｍ以下が好ましく、０．０５μｍ以下がより好ましく、０．０３μｍ以下が更に好ましい。また、フィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製が好ましい。

[0412] レジスト組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布

方法により塗布できる。塗布方法は、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、１０００～３０００ｒｐｍが好ましい。

レジスト組成物の塗布後、基板を乾燥し、レジスト膜を形成してもよい。なお、必要により、レジスト膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、及び反射防止膜）を形成してもよい。

[0413] 乾燥方法としては、例えば、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は、現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて実施してもよい。加熱温度は８０～１５０℃が好ましく、８０～１４０℃がより好ましく、８０～１３０℃が更に好ましい。加熱時間は３０～１０００秒が好ましく、６０～８００秒がより好ましく、６０～６００秒が更に好ましい。

[0414] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、１０～６５ｎｍが好ましく、１５～５０ｎｍがより好ましい。

[0415] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

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

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

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

また、トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、水酸基、チオ

ール基、カルボニル結合、及び、エステル結合からなる群から選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むのも好ましい。

[0416] ＜工程２：露光工程＞

工程２は、レジスト膜を露光する工程である。

露光の方法としては、例えば、形成したレジスト膜に所定のマスクを通してＥＵＶ光を照射する方法が挙げられる。

[0417] 露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うのが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

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

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

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

この工程は露光後ベークともいう。

[0418] ＜工程３：現像工程＞

工程３は、現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程である。

現像液は、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含有する現像液（以下、「有機系現像液」ともいう。）であってもよい。

[0419] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止して現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

また、現像を行う工程の後に、他の溶剤に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

現像時間は未露光部の樹脂が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、１０～３００秒が好ましく、２０～１２０秒がより好ましい。

現像液の温度は０～５０℃が好ましく、１５～３５℃がより好ましい。

[0420] アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩、無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、又は、環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。なかでも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）に代表される４級アンモニウム塩の水溶液であるのが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、０．１～２０質量％である。また、アルカリ現像液のｐＨは、通常、１０．０～１５．０である。

[0421] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び、炭化水素系溶剤からなる群から選択される少なくとも１種の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

[0422] ＜他の工程＞

上記パターン形成方法は、工程３の後に、リンス液を用いて洗浄する工程を含むのが好ましい。

[0423] アルカリ現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、例えば、純水が挙げられる。なお、純水には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0424] 有機系現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用できる。リンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及び、エーテル系溶剤からなる群から選択される少なくとも１種の有機溶剤を含有するリンス液を用いるの

が好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤の例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものが挙げられる。

[0425] リンス工程の方法は特に限定されず、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

また、本発明のパターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Ｐｏｓｔ　Ｂａｋｅ）を含んでいてもよい。本工程により、ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善される効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、通常４０～２５０℃（好ましくは９０～２００℃）で、通常１０秒間～３分間（好ましくは３０秒間～１２０秒間）行う。

[0426] また、形成されたパターンをマスクとして、基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程３にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

基板（又は、下層膜及び基板）の加工方法は特に限定されないが、工程３で形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）に対してドライエッチングを行うことにより、基板にパターンを形成する方法が好ましい。

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

エッチングは、公知の方法をいずれも使用でき、各種条件等は、基板の種類又は用途等に応じて、適宜、決定される。例えば、国際光工学会紀要（Ｐｒｏｃ．ｏｆ　ＳＰＩＥ）Ｖｏｌ．６９２４，６９２４２０（２００８）、

特開２００９－２６７１１２号公報等に準じて、エッチングを実施できる。また、「半導体プロセス教本　第４版　２００７年刊行　発行人：ＳＥＭＩジャパン」の「第４章　エッチング」に記載の方法に準ずることもできる。

なかでも、ドライエッチングは、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0427] レジスト組成物、及び本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物を含まないのが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、１質量ｐｐｍ以下が好ましく、１０質量ｐｐｂ以下がより好ましく、１００質量ｐｐｔ以下が更に好ましく、１０質量ｐｐｔ以下が特に好ましく、１質量ｐｐｔ以下が最も好ましい。ここで、金属不純物としては、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｓｎ、Ａｇ、Ａｓ、Ａｕ、Ｂａ、Ｃｄ、Ｃｏ、Ｐｂ、Ｔｉ、Ｖ、Ｗ、及びＺｎ等が挙げられる。

[0428] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルターを用いた濾過の詳細は、国際公開第２０２０／００４３０６号公報の段落［０３２１］に記載される。

[0429] また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例えば、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び、装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0430] フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を使用でき、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止する必要がある。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測

定して確認できる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、１００質量ｐｐｔ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｔｒｉｌｌｉｏｎ）以下が好ましく、１０質量ｐｐｔ以下がより好ましく、１質量ｐｐｔ以下が更に好ましい。

[0431] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、Ｏ－リング、及びチューブ等）の故障を防止するため、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する点で、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

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

[0432] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開第２０１４／００２８０８号に開示された水素を含有するガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開２００４－２３５４６８号公報、米国特許出願公開第２０１０／００２０２９７号明細書、特開２００８－８３３８４号公報、及び、Ｐｒｏｃ．　ｏｆ　ＳＰＩＥ　Ｖｏｌ．８３２８　８３２８０Ｎ－１”ＥＵＶ　Ｒｅｓｉｓｔ　Ｃｕｒｉｎｇ　Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅ　ｆｏｒ　ＬＷＲ　Ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ　ａｎｄ　Ｅｔｃｈ　Ｓｅｌｅｃｔｉｖｉｔｙ　Ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ”に記載されている公知の方法が挙げられる。

[0433] 形成されるパターンがライン状である場合、パターン高さをライン幅で割った値で求められるアスペクト比が、２．５以下が好ましく、２．１以下が

より好ましく、１．７以下が更に好ましい。

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

[0434] 本発明のパターン形成方法は、ＤＳＡ（Ｄｉｒｅｃｔｅｄ　Ｓｅｌｆ－Ａｓｓｅｍｂｌｙ）におけるガイドパターン形成（例えば、ＡＣＳ　Ｎａｎｏ　Ｖｏｌ．４　Ｎｏ．８　Ｐａｇｅ４８１５－４８２３参照）にも使用できる。

[0435] また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば、特開平３－２７０２２７号公報、及び、特開２０１３－１６４５０９号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。

[0436] 〔特定化合物の製造方法〕

特定化合物の製造方法は特に制限されないが、塩基性化合物の存在下、一般式（４）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物と、一般式（５）で表される化合物とを反応させて、特定化合物を製造する工程を有する製造方法が好ましい。

以下では、まず、上記製造方法で使用される材料について詳述し、その後、製造方法の手順について詳述する。

[0437] ＜一般式（４）で表されるカチオンを有する化合物＞

特定化合物の製造方法において、一般式（４）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物を用いる。

[0438] [化75]

$$(R^{d1})_m-[X^{d1}]^+-(L^{d1}-Ar^{d1}-(R^{d3})_p)_n$$

(4)

[0439] 一般式（４）中、X^{d1}、R^{d1}、L^{d1}、Ar^{d1}、ｎ、ｍ、及びｐの定義は、それぞれ上述した一般式（１）中のX^{d1}、R^{d1}、L^{d1}、Ar^{d1}、ｎ、ｍ、及

びｐの定義と同じである。

Ｒｄ３は、ハロゲン原子を表す。

Ｒｄ３で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、Ｒｄ３は、フッ素原子が好ましい。

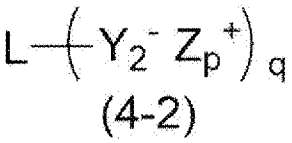
[0440] 一般式（４）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物としては、一般式（４－１）で表される化合物、又は、一般式（４－２）で表される化合物が好ましい。

一般式（４－１） $Z_p^+Y_1^-$

一般式（４－１）中、Z_p^+は、一般式（４）で表されるカチオンを表す。

Y_1^-は、１価の有機アニオンを表す。１価の有機アニオンとしては、上述した有機アニオンのうち１価のものを意図する。

[0441] [化76]



(4-2)

一般式（４－２）中、Z_p^+はカチオンを表し、Z_p^+の少なくとも１つが一般式（４）で表されるカチオンを表す。一般式（４）で表されるカチオン以外のカチオンは特に制限されず、公知のスルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが挙げられる。

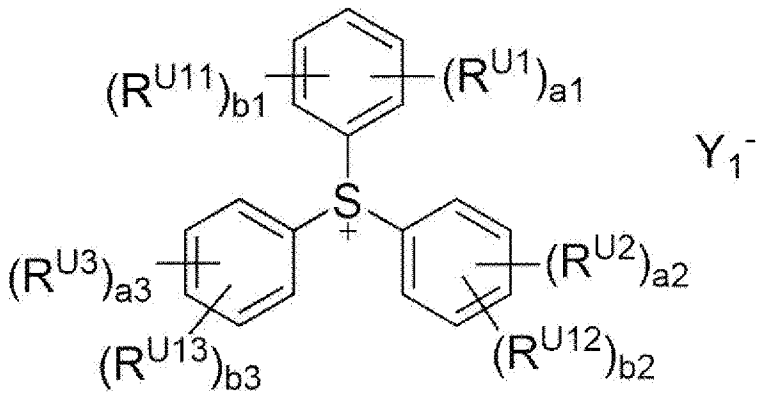
Y_2^-は、アニオン性官能基を表す。アニオン性官能基の定義は、上述した通りである。

Ｌは、ｑ価の連結基を表す。ｑは２以上の整数を表す。Ｌ及びｑの定義は、一般式（３）中のＬ及びｑの定義と同じである。

[0442] 一般式（４）で表される化合物は、一般式（Ｕ－１）で表される化合物が好ましい。

[0443]

[化77]



(U-1)

[0444] 一般式（Ｕ－１）中、Y_1^-は、１価の有機アニオンを表す。１価の有機アニオンとしては、上述した有機アニオンのうち１価のものを意図する。

[0445] R^{U1}～R^{U3}は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

[0446] R^{U11}～R^{U13}は、それぞれ独立に、有機基を表す。

R^{U11}～R^{U13}は、一般式（Ｓ－１）中のR^{b1}～R^{b3}と同義である。

[0447] 一般式（Ｕ－１）中のａ１～ａ３、及びｂ１～ｂ３は、それぞれ一般式（Ｓ－１）中のａ１～ａ３、及びｂ１～ｂ３と同義である。

[0448] ＜一般式（５）で表される化合物＞

特定化合物の製造方法において、一般式（５）で表される化合物を用いる。

[0449] 一般式（５）　　ＨＳ－X^{d2}

[0450] 一般式（５）中、X^{d2}は、一般式（１－１）で表される基、又は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。

式（１－１）　　＊－L^{d2}－R^{d2}

式（１－１）中、L^{d2}は、単結合又は２価の連結基を表す。R^{d2}は、酸の作用により分解して極性が増大する基を表す。＊は、結合位置を表す。

[0451] 一般式（５）中のX^{d2}、並びに、一般式（１－１）中、L^{d2}、及びR^{d2}の定義は、上述した通りである。

[0452] ＜塩基性化合物＞

特定化合物の製造方法において、塩基性化合物を用いる。

塩基性化合物としては、有機化合物又は無機化合物であってもよい。

塩基性化合物としては、例えば、１～４級アミン化合物、金属塩、及び、アルコシキ金属化合物等の有機金属化合物が挙げられる。また、塩基性化合物としては、酸拡散制御剤としての塩基性化合物を用いることもできる。なかでも、塩基性化合物は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩又は水酸化物が好ましい。

[0453] 有機化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、Ｎ－（β－アミノエチル）エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、及びトリエチレンテトラミン等のアミン化合物、並びにその誘導体；無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、１－（２－アミノエチル）ピペラジン、及びＮ－メチルピペラジン等のピペラジン化合物、並びにその誘導体；ピリジン、ピリミジン、キノリン、及びアクリジン等のピリジン化合物、並びにその誘導体；イミダゾール、及びトリアゾール等のアゾール化合物、並びにその誘導体；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、及び水酸化テトラブチルアンモニウム等のアンモニウム化合物、並びにその誘導体；グアニジンが挙げられる。

[0454] 無機化合物としては、例えば、炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、及び水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；水素化リチウム、及び水素化ナトリウム等のアルカリ金属の水素化物；水素化マグネシウム、及び水素化カルシウム等のアルカリ土類金属の水素化物が挙げられる。

[0455] 塩基性化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を使用してもよい。

[0456] ＜溶剤＞

特定化合物の製造方法において、溶剤を用いてもよい。

溶剤としては、使用する材料を溶解させる溶剤であれば特に制限されない。溶剤としては、上述したレジスト組成物が含む溶剤も使用できる。

溶剤としては、有機溶剤又は水系溶剤であってもよい。

[0457] 溶剤としては、例えば、メタノール、及びエタノール等のアルコール系溶剤；ヘキサン、シクロヘキサン、及びヘプタン等のアルカン系溶剤；のエステル系溶剤、シクロヘキサノン、及びメチル－２－ｎ－アミルケトン等のケトン系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、及びジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、及び酢酸等のエステル系溶剤；γ－ブチロラクトン等のラクトン系溶剤が挙げられる。

なかでも、溶剤Ａとしては、メタノール、及びエタノール等のアルコール系溶剤が好ましく、メタノール、又はエタノールがより好ましい。

[0458] 溶剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を使用してもよい。

[0459] ＜手順＞

製造方法の手順は、塩基性化合物の存在下、一般式（４）で表される化合物と一般式（５）で表される化合物とを反応させることができれば、特に制限されない。

例えば、塩基性化合物の存在している反応系に、一般式（４）で表される化合物と一般式（５）で表される化合物とを添加して、反応させてもよい。

[0460] 一般式（４）で表される化合物の使用量に対する、一般式（５）で表される化合物の使用量の比（一般式（５）で表される化合物の使用量／一般式（４）で表される化合物の使用量）は特に制限されず、特定化合物の収率が優れる点で、３．０～１．０が好ましく、２．０～１．０がより好ましい。

一般式（５）で表される化合物の使用量に対する、塩基性化合物の使用量の比（塩基性化合物の使用量／一般式（５）で表される化合物の使用量）は特に制限されず、特定化合物の収率が優れる点で、５．０～１．０が好まし

く、３．０～１．０がより好ましい。

[0461] 反応温度は、特に制限されないが、－５０℃～１００℃が好ましく、－３０℃～５０℃がより好ましく、－１０℃～１０℃が更に好ましい。

反応時間は、特に制限されないが、１分間～２４時間が好ましく、１０分間～１時間がより好ましい。

[0462] また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及びこの製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、ＯＡ（Ｏｆｆｉｃｅ Ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ）、メディア関連機器、光学用機器、及び通信機器等）に、好適に搭載されるものである。

実施例

[0463] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例に限定されない。

[0464] 〔レジスト組成物（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物）の製造〕

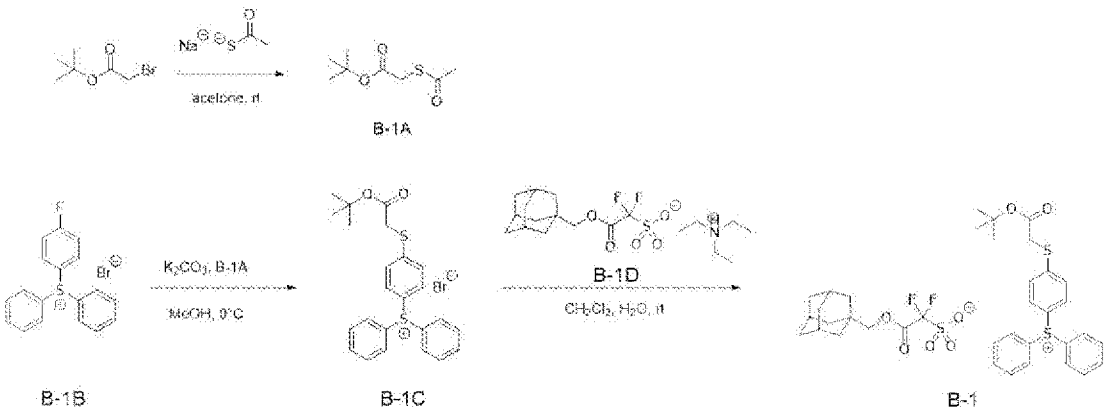
以下に、実施例又は比較例で用いたレジスト組成物が含む成分及び製造の手順を示す。

[0465] ＜特定化合物＞

（合成例１：化合物Ｂ－１合成）

化合物Ｂ－１を下記スキームに従い合成した。

[0466] [化78]



[0467] 三口フラスコにブロモ酢酸ｔｅｒｔ－ブチル（２５ｇ）、及び、アセトン（１２５ｇ）を加えて、三口フラスコ内にチオ酢酸ナトリウム（１７．５ｇ）を加え、得られた溶液を室温で２時間撹拌した。その後、得られた溶液に水（１００ｍｌ）と酢酸エチル（１５０ｇ）を加え、有機相を分離し、得られた有機相を水（１００ｇ）及び飽和塩化ナトリウム水溶液（１００ｇ）で順次洗浄した。その後、有機相を濃縮することで、目的の化合物Ｂ－１Ａを２３ｇ得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ、４００ＭＨｚ、δ（ＣＤＣｌ$_{3}$） ｐｐｍ：１．４６（９Ｈ、ｓ）、３．６２（３Ｈ、ｓ）

[0468] 化合物Ｂ－１Ｂを、以下の論文を参考にして合成した。

Imazeki, Shigeaki; Sumino, Motoshige; Fukasawa, Kazuhito; Ishihara, Masami; Akiyama, Takahiko [Synthesis, 2004, # 10, p. 1648 - 1654

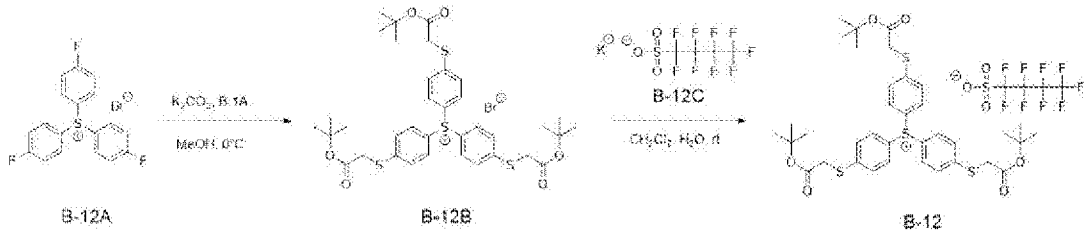
[0469] 三口フラスコに化合物Ｂ－１Ａ（４．０ｇ）、メタノール（５０ｇ）、及び、炭酸カリウム（１２．３ｇ）を加えて、得られた溶液を０℃で３０分間撹拌した。その後、得られた溶液に４－フルオロフェニルジフェニルスルホニウムブロミド（化合物Ｂ－１Ｂ、７．６ｇ）を添加し、更に、得られた溶液を０℃で３０分間撹拌した。その後、得られた溶液に水（１００ｇ）とジクロロメタン（１５０ｇ）とを加え、有機相を分離し、水（５０ｇ）及び飽和塩化ナトリウム水溶液（５０ｇ）で順次洗浄した。その後、有機相を濃縮することで、目的の化合物Ｂ－１Ｃ（９．２ｇ）得た。化合物Ｂ－１Ｃはこれ以上の精製は行わず速やかに以降の工程に使用した。

[0470] 三口フラスコに化合物Ｂ－１Ｃ（９．２ｇ）、ジクロロメタン（５０ｇ）、及び、水（３０ｇ）を加え、得られた溶液を室温で３０分間撹拌した。その後、化合物Ｂ－１Ｄ（８．２ｇ）を添加し、更に、得られた溶液を０℃で３０分間撹拌した。その後、有機相を分離し、０．０１Ｎ塩酸水（５０ｇ）で洗浄した後、水（３０ｇ）で５回有機相を洗浄した。その後、有機相を濃縮して得られた固体を、ジイソプロピルエーテル（５０ｇ）で洗浄し目的の化合物Ｂ－１（１３．３ｇ）を得た。

^{1}H－NMR、４００MHz、δ（CDCl$_3$）　ppm：１．４０－２．０５（２４H、m）、３．７２（２H、s）、４．８０（２H、t）、４．４１（２H、brt）、４．５３（２H、td）、７．１－７．８３（１４H、m）。

[0471]（合成例２：化合物Ｂ－１２合成）

[0472] [化79]



[0473]　化合物Ｂ－１２Ａを、以下の論文を参考にして合成した。

Imazeki, Shigeaki; Sumino, Motoshige; Fukasawa, Kazuhito; Ishihara, Masami; Akiyama, Takahiko [Synthesis, 2004, # 10, p. 1648 - 1654.

[0474]　三口フラスコに化合物Ｂ－１Ａ（１５．３ｇ）及びメタノール（５０ｇ）を加えて、０℃で攪拌を開始した後に、得られた溶液に炭酸カリウム（１５．０ｇ）を加えて３０分間攪拌した。その後、トリス（４－フルオロフェニル）スルホニウムブロミド（１０ｇ、化合物Ｂ－１２Ａ）を添加し、更に、得られた溶液を０℃で３０分間攪拌した。その後、得られた溶液に水（１００ｍｌ）とクロロホルム（１００ｍｌ）を加えて有機相を分離し、水（１００ｇ）で洗浄した。その後、有機相を濃縮することで、目的の化合物Ｂ－１２Ｂを１８．３ｇ得た。

^{1}H－NMR、４００MHz、δ（CDCl$_3$）　ppm：１．４６（２７H、s）、３．６８（６H、s）、７．５２（６H，d）、７．７６（６H，d）。

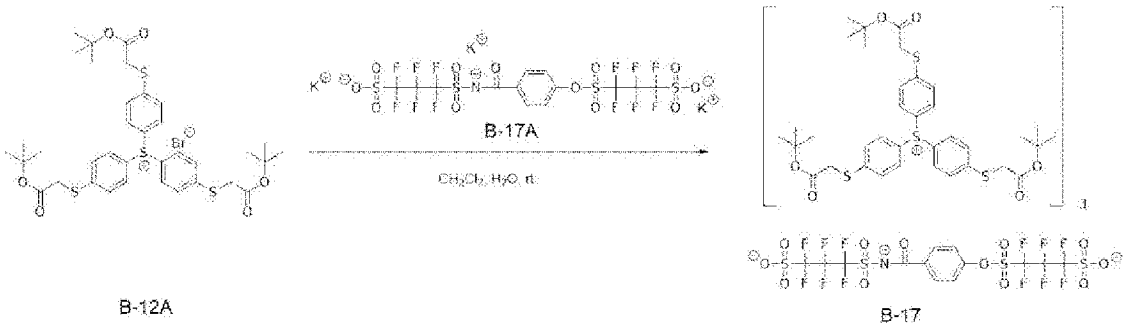
[0475]　三口フラスコに化合物Ｂ－１２Ｂ（７．８ｇ）、化合物Ｂ－１２Ｃ（３．４ｇ）、クロロホルム（５０ｇ）、及び、水（３０ｇ）を加えて、室温で３０分間攪拌した。その後、有機相を分離し、０．０１Ｎ塩酸水（３０ｇ）で洗浄した後、水（３０ｇ）で５回有機相を洗浄した。その後、有機相を濃縮

して得られた固体を、シクロペンチルメチルエーテル５０ｇで洗浄し目的の化合物Ｂ－１２（９．８ｇ）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ、４００ＭＨｚ、δ（ＣＤＣｌ$_3$）　ｐｐｍ：１．４３（２７Ｈ、ｓ）、３．７２（６Ｈ、ｓ）、７．４８（６Ｈ，ｄ）、７．８０（６Ｈ，ｄ）。

[0476]（合成例３：化合物Ｂ－１７合成）

[0477][化80]



[0478]　三口フラスコに化合物Ｂ－１２Ａ（７．５ｇ）、化合物Ｂ－１７Ａ（２．５ｇ）、ジクロロメタン（１００ｇ）、及び、水（９０ｇ）を加えて、室温で３０分間攪拌した。その後、有機相を分離し、０．０１Ｎ塩酸水（５０ｇ）で洗浄した後、水（５０ｇ）で５回有機相を洗浄した。その後、有機相を濃縮して得られた粘稠性液体を、ジイソプロピルエーテル（５０ｇ）でデカント洗浄し目的の化合物Ｂ－１７（８．７ｇ）を得た。

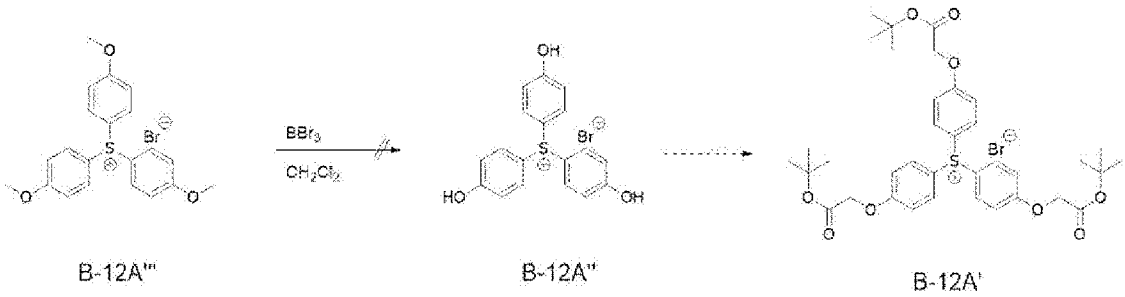
^{1}Ｈ－ＮＭＲ、４００ＭＨｚ、δ（ＣＤＣｌ$_3$）　ｐｐｍ：１．４３（８１Ｈ、ｓ）、３．６９（１８Ｈ、ｓ）、６．９１（２Ｈ，ｄ）、７．４９（１８Ｈ，ｄ）、７．５５（１８Ｈ，ｄ）、７．８６（２Ｈ，ｄ）。

[0479]　上記特定化合物Ｂ－１、Ｂ－１２、又はＢ－１７と同様の合成方法で、他の特定化合物を合成した。

[0480]　下記スキームに従って、比較用化合物Ｂ－１２Ａ’の合成を試みたが、中間体のＢ－１２Ａ”を単離及び精製ができず、比較用化合物Ｂ－１２Ａ’を合成できなかった。

[0481]

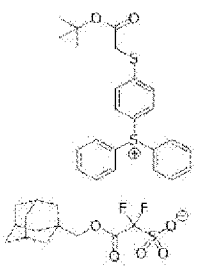
[化81]



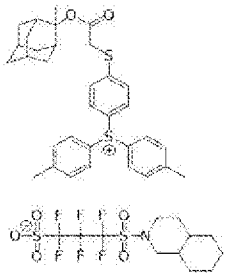
[0482] 以下に、実施例で用いた特定化合物Ｂ－１～Ｂ－２６を示す。

[0483]

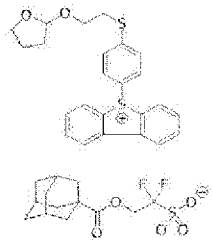
[化82]



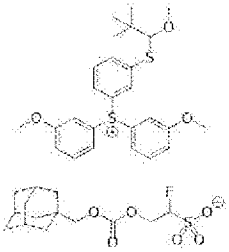
B-1



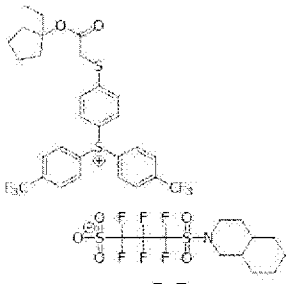
B-2



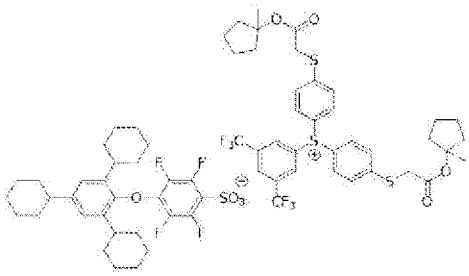
B-3



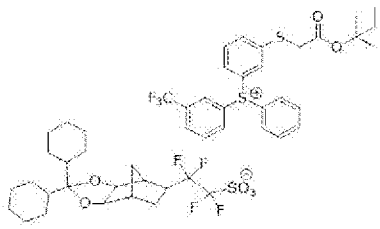
B-4



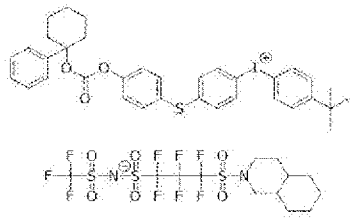
B-5



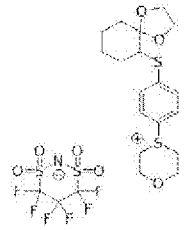
B-6



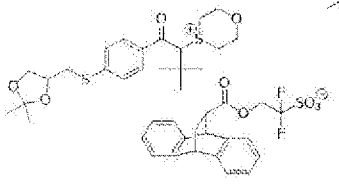
B-7



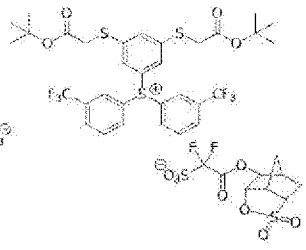
B-8



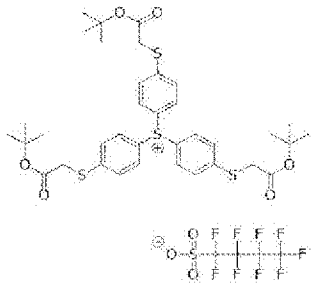
B-9



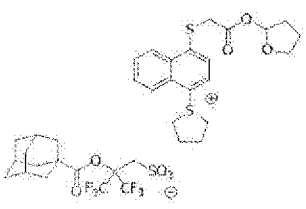
B-10



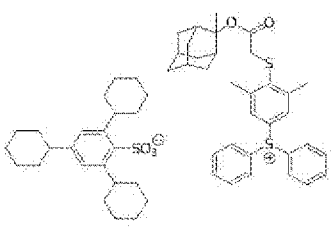
B-11



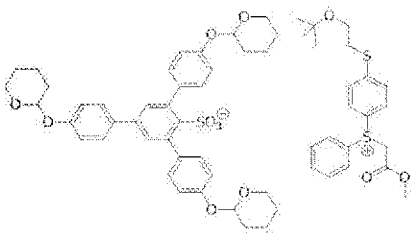
B-12



B-13



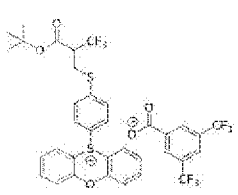
B-14



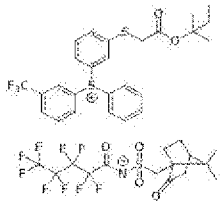
B-15

[0484]

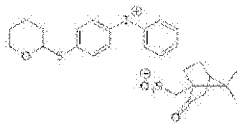
[化83]



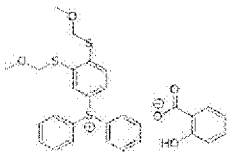
B-16



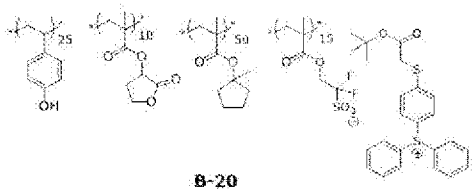
B-17



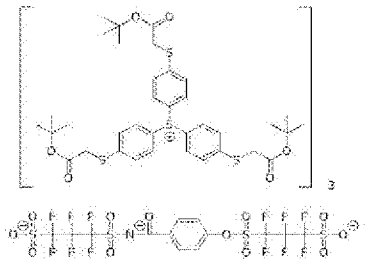
B-18



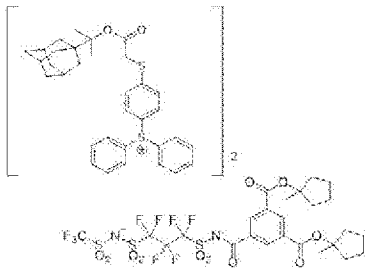
B-19



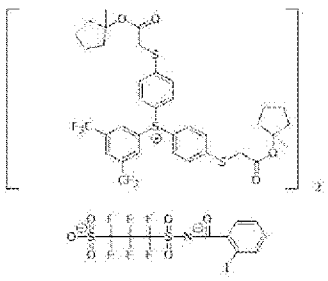
B-20



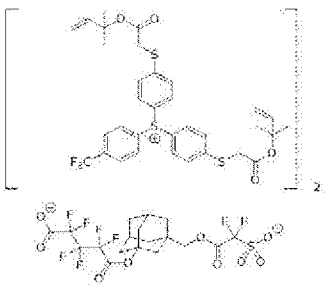
B-21



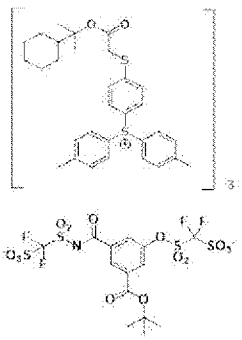
B-22



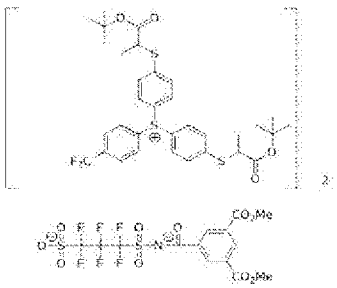
B-23



B-24



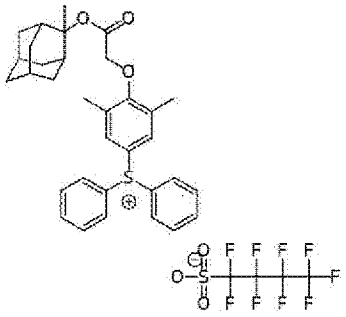
B-25



B-26

[0485] 以下に、比較用化合物Ｚ－１を示す。

[0486] [化84]



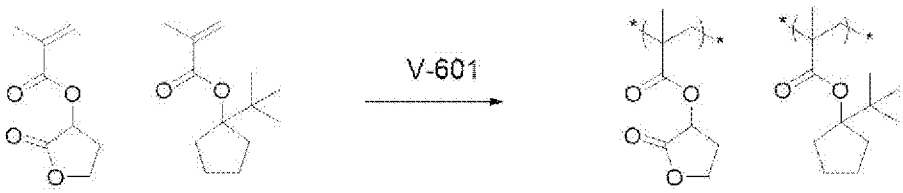
Z-1

[0487] ＜酸分解性樹脂（樹脂（Ａ））＞

（合成例１：樹脂Ａ－１の合成）

樹脂Ａ－１を下記スキームに従い合成した。

[0488] [化85]



M-1 M-2 A-1

[0489] シクロヘキサノン（１１３ｇ）を窒素気流下にて８０℃に加熱した。この液を攪拌しながら、下記式Ｍ－１で表されるモノマー（２５．５ｇ）、下記式Ｍ－２で表されるモノマー（３１．６ｇ）、シクロヘキサノン（２１０ｇ）、及び２，２’－アゾビスイソ酪酸ジメチル〔Ｖ－６０１、和光純薬工業（株）製〕（６．２１ｇ）の混合溶液を６時間かけて滴下し、反応液を得た。滴下終了後、反応液を８０℃にて更に２時間攪拌した。得られた反応液を放冷後、多量のメタノール／水（質量比９：１）で再沈殿した後、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、樹脂Ａ－１を５２ｇ得た。

[0490] 上記樹脂Ａ－１の合成方法を参考に、樹脂Ａ－２～Ａ－３０を合成した。

[0491] 表１に、後掲に示される各繰り返し単位の組成比（モル比；左から順に対応）、重量平均分子量（Ｍｗ）、及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を示す。

なお、樹脂Ａ－１～Ａ－３０の重量平均分子量（Ｍｗ）、及び分散度（Ｍ

ｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の組成比（モル％比）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ（nuclear magnetic resonance）により測定した。

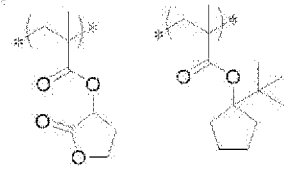
[0492] [表1]

表1	繰り返し単位のモル比率				Mw	Mw/Mn
樹脂A-1	50	50	-	-	6500	1.52
樹脂A-2	45	55	-	-	8300	1.65
樹脂A-3	40	30	30	-	7800	1.55
樹脂A-4	40	50	10	-	12000	1.68
樹脂A-5	50	50	-	-	5500	1.49
樹脂A-6	25	30	30	15	8600	1.63
樹脂A-7	40	10	30	20	9600	1.72
樹脂A-8	40	5	55	-	10200	1.64
樹脂A-9	30	20	40	10	7500	1.54
樹脂A-10	40	10	40	10	7000	1.61
樹脂A-11	40	10	10	40	6500	1.63
樹脂A-12	40	30	30	-	5900	1.59
樹脂A-13	10	30	60	-	5200	1.53
樹脂A-14	25	15	60	-	6200	1.48
樹脂A-15	50	50	-	-	7000	1.73
樹脂A-16	30	10	60	-	11500	1.56
樹脂A-17	35	10	55	-	8400	1.58
樹脂A-18	40	10	50	-	9200	1.66
樹脂A-19	25	25	50	-	5700	1.75
樹脂A-20	30	20	50	-	15000	1.64
樹脂A-21	40	20	40	-	7600	1.56
樹脂A-22	50	50	-	-	7200	1.23
樹脂A-23	20	10	20	50	8000	1.58
樹脂A-24	25	25	50	-	9000	1.64
樹脂A-25	40	10	50	-	8400	1.58
樹脂A-26	45	55	-	-	7000	1.73
樹脂A-27	30	70	-	-	8000	1.48
樹脂A-28	55	45	-	-	6500	1.56
樹脂A-29	40	60	-	-	6000	1.55
樹脂A-30	20	30	50	-	5000	1.64

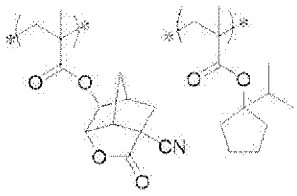
[0493] 以下に、樹脂Ａ－１～Ａ－３０を示す。＊は結合位置を表す。

[0494] [化86]

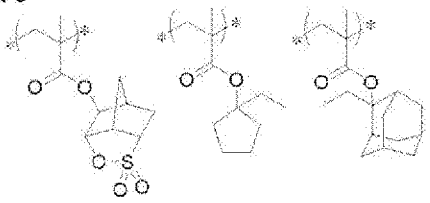
A-1



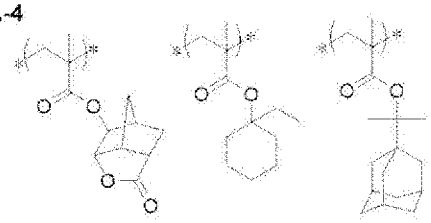
A-2



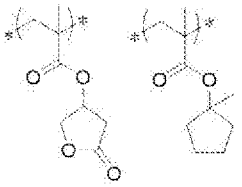
A-3



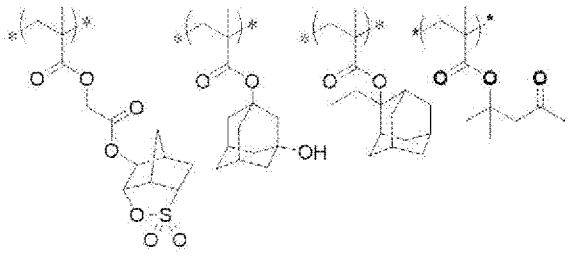
A-4



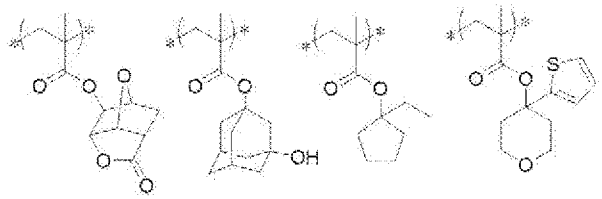
A-5



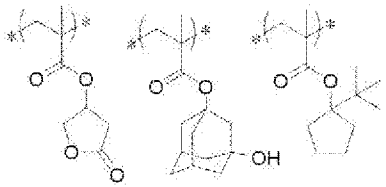
A-6



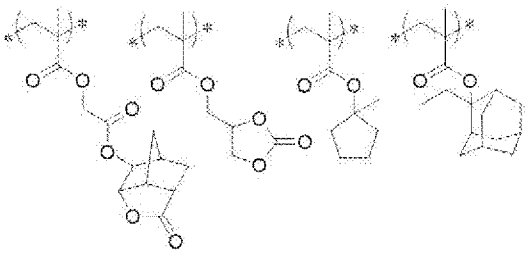
A-7



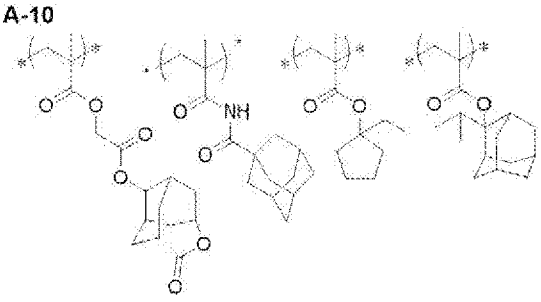
A-8



A-9



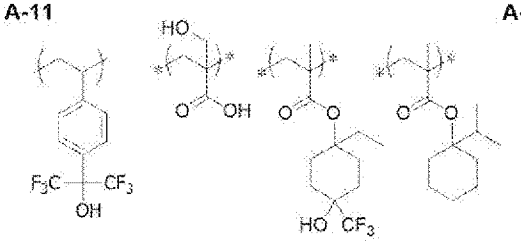
A-10



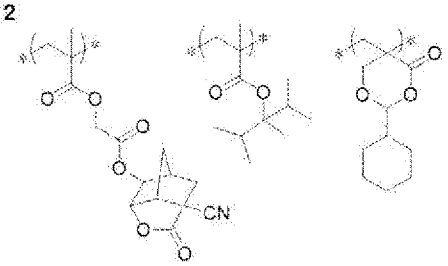
[0495]

[化87]

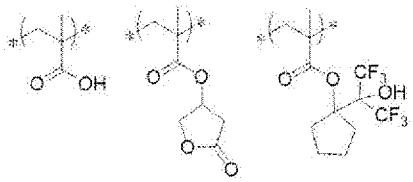
A-11



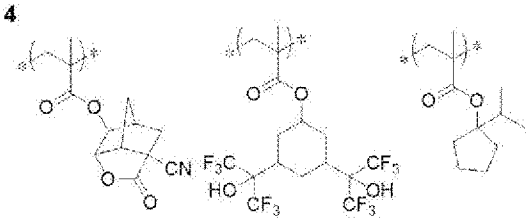
A-12



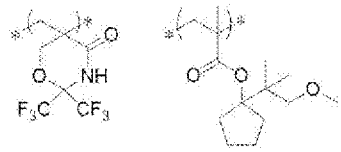
A-13



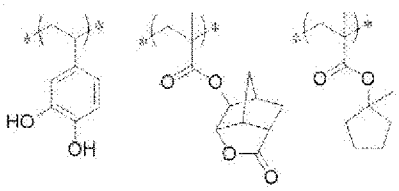
A-14



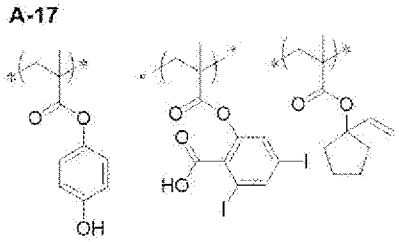
A-15



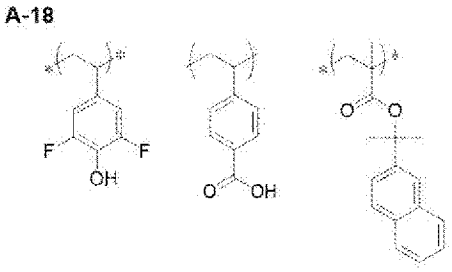
A-16



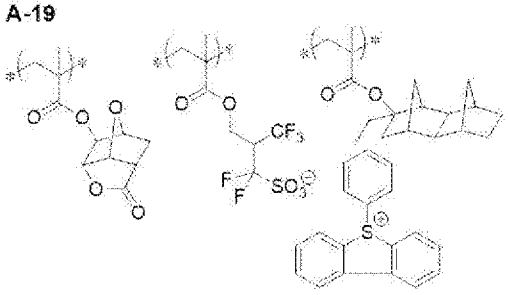
A-17



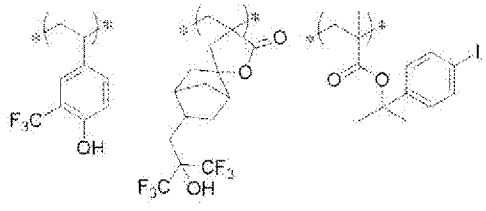
A-18



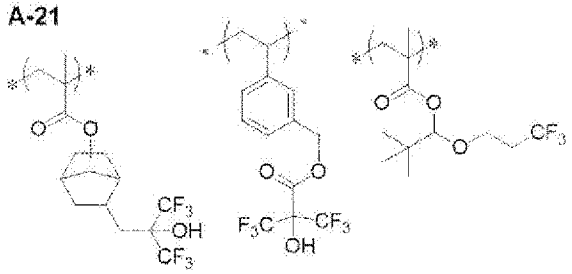
A-19



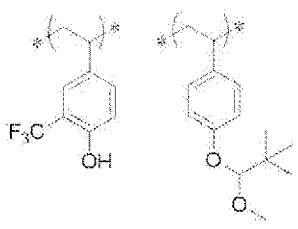
A-20



A-21



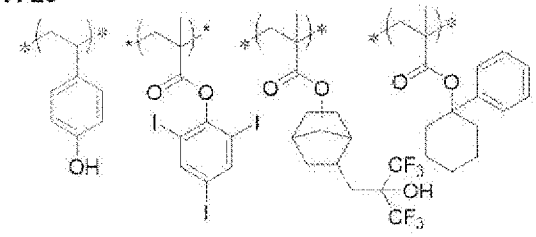
A-22



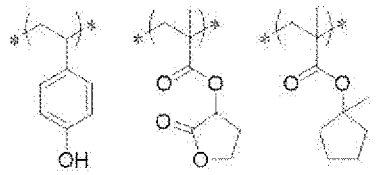
[0496]

[化88]

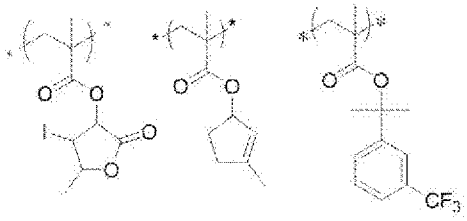
A-23



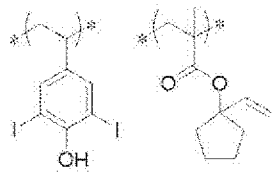
A-24



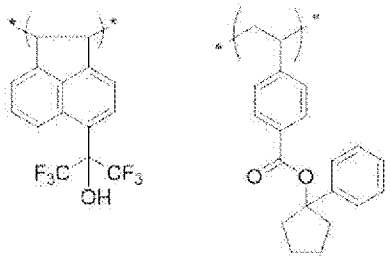
A-25



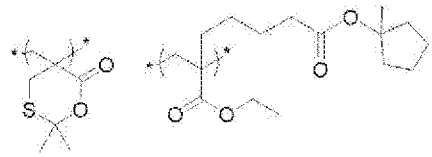
A-26



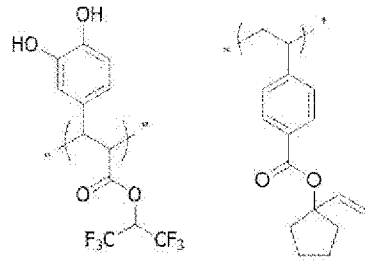
A-27



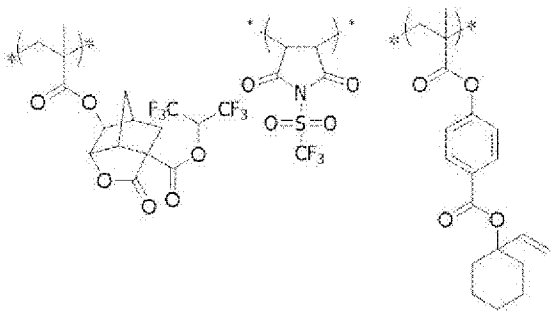
A-28



A-29



A-30

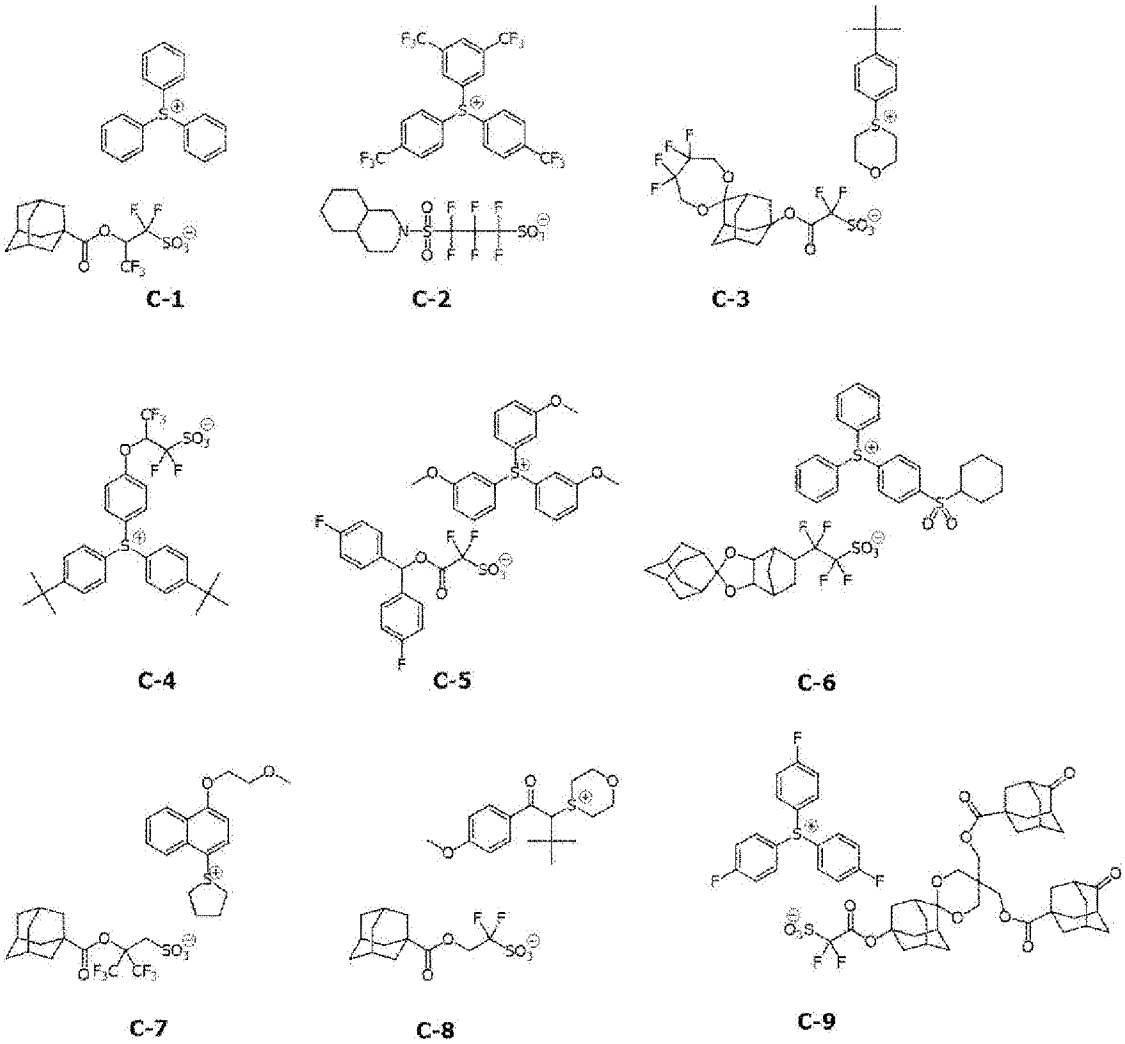


[0497] ＜酸拡散制御剤＞

以下に、酸拡散制御剤Ｃ－１～Ｃ－９を示す。

[0498]

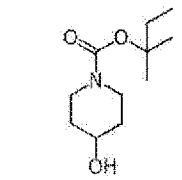
[化89]



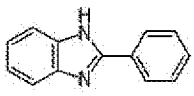
[0499] 以下に、上記以外の酸拡散制御剤Ｄ－１～Ｄ－１１を示す。

[0500]

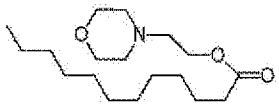
[化90]



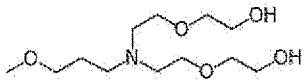
D-1



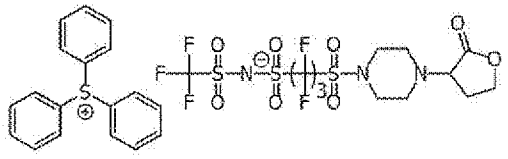
D-2



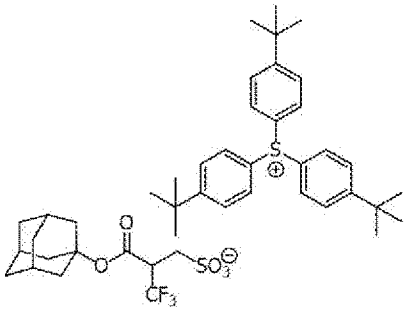
D-3



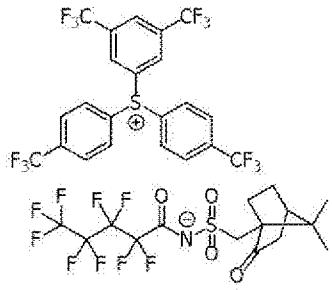
D-4



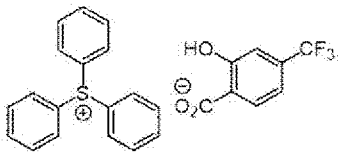
D-5



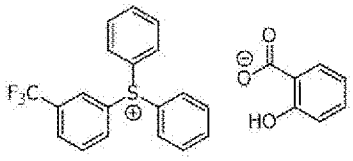
D-6



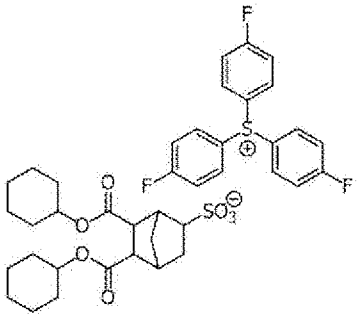
D-7



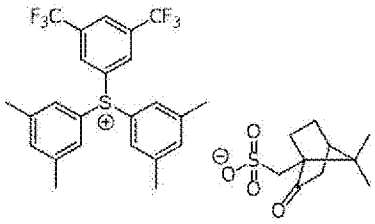
D-8



D-9



D-10



D-11

[0501] ＜疎水性樹脂及びトップコート用樹脂＞

表２に従って疎水性樹脂（Ｅ－１～Ｅ－１１）、及びトップコート用樹脂（ＰＴ－１～ＰＴ－３）は合成した。

また、疎水性樹脂（Ｅ－１～Ｅ－１１）及びトップコート用樹脂（ＰＴ－１～ＰＴ－３）における繰り返し単位のモル比率、重量平均分子量（Ｍｗ）、及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を表２に示す。

なお、疎水性樹脂Ｅ－１～Ｅ－１１、又はトップコート用樹脂ＰＴ－１～ＰＴ－３の重量平均分子量（Ｍｗ）、及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の組成比（モル％比）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ（nuclear magnetic resonance）により測定した。

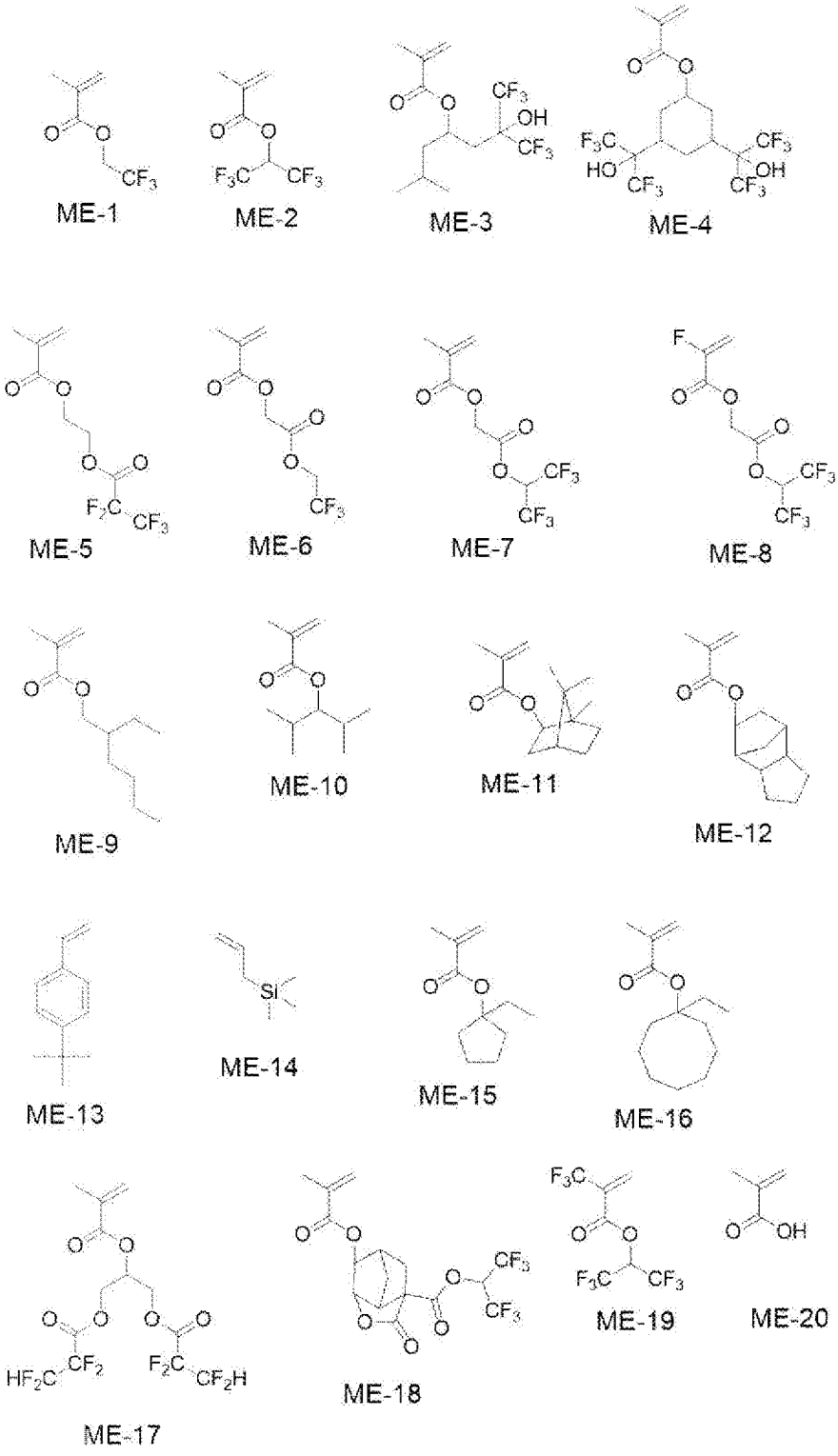
[0502] [表2]

表2	繰り返し単位1のモル比率		繰り返し単位2のモル比率		繰り返し単位3のモル比率		繰り返し単位4のモル比率		Mw	Mw/Mn
樹脂 E-1	ME-3	60	ME-4	40					10000	1.4
樹脂 E-2	ME-15	50	ME-1	50					12000	1.5
樹脂 E-3	ME-2	40	ME-13	50	ME-9	5	ME-20	5	6000	1.3
樹脂 E-4	ME-19	50	ME-14	50					9000	1.5
樹脂 E-5	ME-10	50	ME-2	50					15000	1.5
樹脂 E-6	ME-17	50	ME-15	50					10000	1.5
樹脂 E-7	ME-7	100							23000	1.7
樹脂 E-8	ME-5	100							13000	1.5
樹脂 E-9	ME-6	50	ME-16	50					10000	1.7
樹脂 E-10	ME-13	10	ME-18	85	ME-9	5			11000	1.4
樹脂 E-11	ME-8	80	ME-11	20					13000	1.4
樹脂 PT-1	ME-2	40	ME-11	30	ME-9	30			8000	1.6
樹脂 PT-2	ME-2	50	ME-8	40	ME-3	10			5000	1.5
樹脂 PT-3	ME-3	30	ME-4	65	ME-12	5			8500	1.7

[0503] 表２に示される疎水性樹脂Ｅ－１～Ｅ－１１、及び表２に示されるトップコート用樹脂ＰＴ－１～ＰＴ－３の合成に用いたモノマーＭＥ－１～ＭＥ－２０を以下に示す。

[0504]

[化91]



[0505] ＜レジスト組成物の調製＞

（ＡｒＦ露光試験用のレジスト組成物の調製（Ｒｅ－１～Ｒｅ－１６））

表３に示した各成分を固形分濃度が４質量％となるように混合した。次い

で、得られた混合液を、最初に孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、次に孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、最後に孔径５ｎｍのポリエチレン製フィルターの順番で濾過することにより、レジスト組成物を調製した。なお、レジスト組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

なお、表３において、各成分の含有量（質量％）は、全固形分に対する含有量を意味する。

[0506] （ＥＵＶ露光試験用のレジスト組成物の調製（Ｒｅ－１７～Ｒｅ－４１））

表４に示した各成分を固形分濃度が２質量％となるように混合した。次いで、得られた混合液を、最初に孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、次に孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、最後に孔径５ｎｍのポリエチレン製フィルターの順番で濾過することにより、レジスト組成物を調製した。なお、レジスト組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

[0507] 以下に、各レジスト組成物の配合を示す。

[0508]

[表3]

表3	樹脂A		特定化合物B				光酸発生剤C		酸拡散制御剤D		疎水性樹脂E		界面活性剤H		溶剤F	
			光酸発生剤		酸拡散制御剤											
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	混合比（質量比）
Re-1	A-1	80.5	B-1	15	-	-	-	-	D-9	4	E-3	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-2	A-2	69.0	B-2	25	-	-	-	-	D-8	5	E-1/E-2	1.0/1.0	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-3	A-3	87.5	B-3	8	-	-	-	-	D-7	2	E-4	2.5	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-4	A-4	75.6	B-4	10	-	-	C-1	10	D-1	3	E-8	1.5	-	-	F-4	100
Re-5	A-5	64.8	B-5	30	-	-	-	-	D-11	5	-	-	H-1/H-2	0.1/0.1	F-1/F-7	80/20
Re-6	A-6	81.9	B-6	13	B-16	5	-	-	-	-	-	-	H-3	0.1	F-1/F-3	70/30
Re-7	A-7	75.0	B-8	12	-	-	C-4	5	D-6	5	E-6	3	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-8	A-8	79.0	B-9	15	-	-	-	-	D-5	5	E-5	1.0	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-9	A-9	69.5	B-10	20	B-17	5	-	-	D-10	4	E-9	1.5	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-10	A-10	41.0	B-12	50	-	-	-	-	D-2	6	E-10	3	-	-	F-1/F-8	90/10
Re-11	A-11	75.4	B-13	8	-	-	C-2	8	D-9	8	E-11	0.5	H-1	0.1	F-1/F-2	80/20
Re-12	A-12	66.0	-	-	B-16	10	C-3	20	-	-	E-8	4	-	-	F-1	100
Re-13	A-13	70.0	-	-	B-16/B-17	5/5	C-4	15	-	-	E-9	5	-	-	F-2	100
Re-14	A-25	81.5	B-23	12	-	-	-	-	D-3	5	E-7	1.5	-	-	F-7	100
Re-15	A-14	72.0	B-1/B-14	15/5	-	-	-	-	D-4	7	E-5	1	-	-	F-1/F-2/F-8	50/40/10
Re-16	A-1	80.5	Z-1	15	-	-	-	-	D-9	4	E-3	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30

[0509]

[表4]

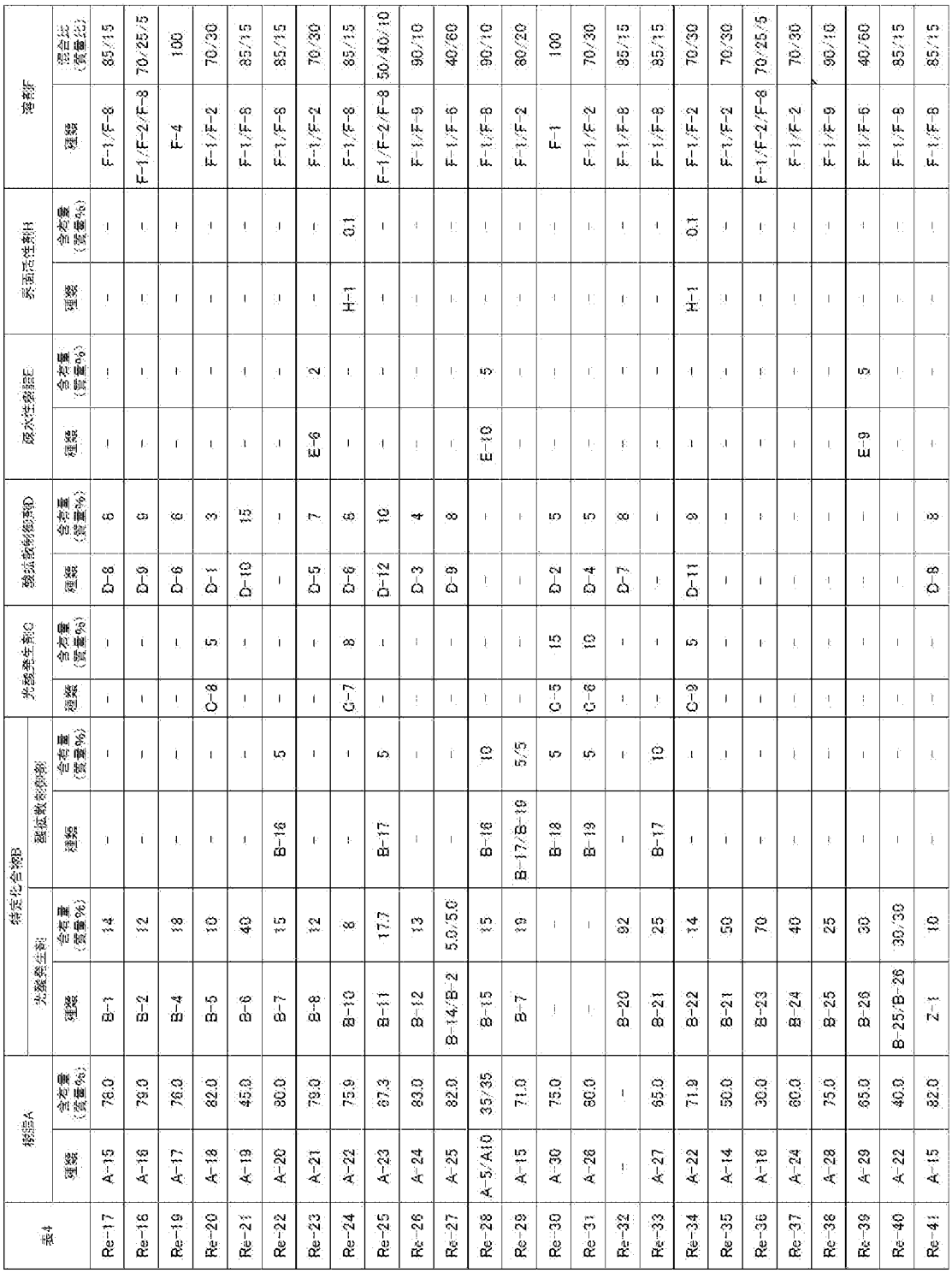


表4	樹脂A		特定化合物B				光酸発生剤C		酸拡散制御剤D		疎水性樹脂E		界面活性剤H		溶剤F	
			光酸発生剤		酸拡散制御剤											
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	種類	混合比（質量比）
Re-17	A-15	78.0	B-1	14	-	-	-	-	D-8	8	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-18	A-16	78.0	B-2	12	-	-	-	-	D-9	9	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-19	A-17	76.0	B-4	18	-	-	-	-	D-6	6	-	-	-	-	F-4	100
Re-20	A-18	82.0	B-5	10	-	-	C-8	5	D-1	3	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-21	A-19	45.0	B-6	40	-	-	-	-	D-10	15	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-22	A-20	80.0	B-7	15	B-16	5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-23	A-21	78.0	B-8	12	-	-	-	-	D-5	7	E-6	2	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-24	A-22	75.9	B-10	8	-	-	C-7	8	D-6	8	-	-	H-1	0.1	F-1/F-8	85/15
Re-25	A-23	67.3	B-11	17.7	B-17	5	-	-	D-12	10	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	50/40/10
Re-26	A-24	83.0	B-12	13	-	-	-	-	D-3	4	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-27	A-25	82.0	B-14/B-2	5.0/5.0	-	-	-	-	D-9	8	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-28	A-5/A10	35/35	B-15	15	B-16	10	-	-	-	-	E-10	5	-	-	F-1/F-8	90/10
Re-29	A-15	71.0	B-7	19	B-17/B-19	5/5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-30	A-30	75.0	-	-	B-18	5	C-5	15	D-2	5	-	-	-	-	F-1	100
Re-31	A-28	80.0	-	-	B-19	5	C-8	10	D-4	5	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-32	-	-	B-20	92	-	-	-	-	D-7	8	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-33	A-27	65.0	B-21	25	B-17	10	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-34	A-22	71.9	B-22	14	-	-	C-9	5	D-11	9	-	-	H-1	0.1	F-1/F-2	70/30
Re-35	A-14	50.0	B-21	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-36	A-16	30.0	B-23	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-37	A-24	60.0	B-24	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-38	A-28	75.0	B-25	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-39	A-29	65.0	B-26	30	-	-	-	-	-	-	E-9	5	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-40	A-22	40.0	B-25/B-26	30/30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-41	A-15	82.0	Z-1	10	-	-	-	-	D-8	8	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15

[0510] ＜界面活性剤＞

レジスト組成物が界面活性剤を含む場合、下記界面活性剤を使用した。

Ｈ－１：メガファックＦ１７６（ＤＩＣ（株）製、フッ素系界面活性剤）

Ｈ－２：メガファックＲ０８（ＤＩＣ（株）製、フッ素及びシリコン系界面活性剤）

Ｈ－３：ＰＦ６５６（ＯＭＮＯＶＡ社製、フッ素系界面活性剤）

[0511] ＜溶剤＞

レジスト組成物が含む溶剤を下記に示す。

Ｆ－１：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

Ｆ－２：プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

Ｆ－３：プロピレングリコールモノエチルエーテル（ＰＧＥＥ）

Ｆ－４：シクロヘキサノン

Ｆ－５：シクロペンタノン

Ｆ－６：２－ヘプタノン

Ｆ－７：乳酸エチル

Ｆ－８：γ－ブチロラクトン

Ｆ－９：プロピレンカーボネート

[0512] 〔トップコート組成物の製造〕

以下に、表５に示すトップコート組成物に含まれる各種成分を示す。

＜樹脂＞

表５に示される樹脂としては、表２に示した樹脂ＰＴ－１～ＰＴ－３を用いた。

[0513] ＜トップコート組成物の調製＞

表５に示した各成分を固形分濃度が３質量％となるように混合して、次いで、得られた混合液を、最初に孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、次に孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、最後に孔径５ｎｍのポリエチレン製フィルターの順番で濾過することにより、トップコート組成物を調製した。なお、ここでいう固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたトップコート組成物を、実施例で使用した。

[0514]

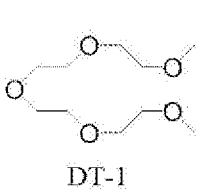
[表5]

表5	樹脂		添加剤		界面活性剤		溶剤	
	種類	質量[g]	種類	質量[g]	種類	質量[g]	種類	混合比(質量)
TC-1	PT-1	10	DT-1/DT-2	1.3/0.06			FT-1/FT-2	70/30
TC-2	PT-2	10	DT-3/DT-4	0.04/0.06	H-3	0.005	FT-1/FT-3	75/25
TC-3	PT-3	10	DT-5	0.05			FT-1/FT-3	10/90

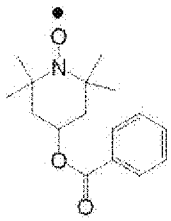
＜添加剤＞

表５に示される添加剤の構造を以下に示す。

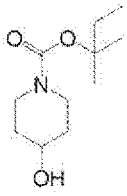
[0515] [化92]



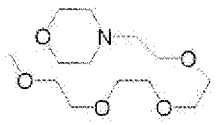
DT-1



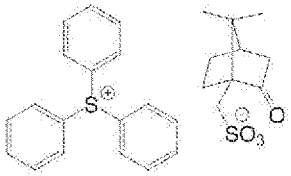
DT-2



DT-3



DT-4



DT-5

[0516] ＜界面活性剤＞

表５に示される界面活性剤としては、上記界面活性剤Ｈ－３を用いた。

[0517] ＜溶剤＞

表５に示される溶剤を以下に示す。

ＦＴ－１：４－メチル－２－ペンタノール（ＭＩＢＣ）

ＦＴ－２：ｎ－デカン

ＦＴ－３：ジイソアミルエーテル

[0518] 〔パターン形成（１）：ＡｒＦ液浸露光、有機溶剤現像〕

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９ＳＲ（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークして、

膜厚９８ｎｍの反射防止膜を形成した。その上に、表３に示すレジスト組成物（レジスト組成物の組成については表３及び４を参照。）を塗布し、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚９０ｎｍのレジスト膜（感活性光線性又は感放射線性膜）を形成した。なお、実施例１－５、実施例１－６、及び実施例１－１２については、レジスト膜の上層にトップコート膜を形成した。トップコート膜の膜厚は、いずれにおいても１００ｎｍとした。

レジスト膜に対して、ＡｒＦエキシマレーザー液浸スキャナー（ＡＳＭＬ社製；ＸＴ１７００ｉ、ＮＡ１．２０、Ｄｉｐｏｌｅ、アウターシグマ０．９５０、インナーシグマ０．８５０、Ｙ 偏光）を用いて、線幅４５ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンの６％ハーフトーンマスクを介して露光した。液浸液は、超純水を使用した。

露光後のレジスト膜を９０℃で６０秒間ベークした後、酢酸ｎ－ブチルで３０秒間現像し、次いで４－メチル－２－ペンタノールで３０秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥してネガ型のパターンを得た。

[0519] ＜欠陥評価＞

上記線幅４５ｎｍのパターンを形成後、その後、ＵＶｉｓｉｏｎ５（ＡＭＡＴ社製）で、シリコンウエハ上における欠陥分布を検出し、ＳＥＭＶｉｓｉｏｎＧ４（ＡＭＡＴ社製）を用いて、欠陥の形状を観察した。シリコンウエハ１枚当たりの欠陥数を数えて、以下の評価基準に従って、評価した。欠陥数が少ないほど良好な結果を示す。評価結果を下記表６に示す。

「Ａ」：欠陥数が１００個以下

「Ｂ」：欠陥数が１００個超３００個以下

「Ｃ」：欠陥数が３００個超５００個以下

「Ｄ」：欠陥数が５００個超

[0520] ＜ＬＷＲ評価＞

ライン幅が平均４５ｎｍのラインパターンを解像する時の最適露光量にて解像した４５ｎｍ（１：１）のラインアンドスペースのパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ（（株）日立製作所Ｓ－９３８０ＩＩ））を

使用してパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを３σで評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。なお、ＬＷＲ（ｎｍ）は、２．８ｎｍ以下が好ましく、２．５ｎｍ以下がより好ましく、２．３ｎｍ以下が更に好ましく、２．０ｎｍ以下が特に好ましい。評価結果を下記表６に示す。

[0521] 表６中、「X^{d2}」欄において、「Ａ」はX^{d2}が一般式（１－１）で表される基であることを表し、「Ｂ」はX^{d2}が酸の作用により脱離する脱離基であることを表す。

表６中、「酸分解性基種類」は、「X^{d2}」欄が「Ａ」である態様において、酸分解性基が一般式（ａ－１）～一般式（ａ－５）で表される基のいずかに該当するかを表す。なお、「（ａ－１）／（ａ－１）」の表記は、特定化合物が２種使用されている場合に、その特定化合物に含まれる酸分解性基がいずれの基に該当するかを示す。

表６中、「数」欄は、特定化合物に含まれる酸分解性基又は酸の作用により脱離する脱離基の数を表す。

[0522] [表6]

表6	レジスト組成物	トップコート組成物	特定化合物	X^{d1}が表す原子	X^{d2}	酸分解性基種類	数	評価	
								評価項目1 欠陥	評価項目2 LWR(nm)
実施例1-1	Re-1	-	B-1	硫黄	A	(a-1)	1	A	1.9
実施例1-2	Re-2	-	B-2	硫黄	A	(a-1)	1	A	1.8
実施例1-3	Re-3	-	B-3	硫黄	A	(a-2)	1	B	2.2
実施例1-4	Re-4	-	B-4	硫黄	B	-	1	B	2.3
実施例1-5	Re-5	TC-1	B-5	硫黄	A	(a-1)	1	A	1.8
実施例1-6	Re-6	TC-2	B-6/B-16	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	2/1	A	1.6
実施例1-7	Re-7	-	B-8	ヨウ素	A	(a-3)	1	C	2.5
実施例1-8	Re-8	-	B-9	硫黄	A	(a-4)	1	B	2.2
実施例1-9	Re-9	-	B-10/B-17	硫黄	A	(a-5)/(a-1)	1/1	A	2.0
実施例1-10	Re-10	-	B-12	硫黄	A	(a-1)	3	A	1.6
実施例1-11	Re-11	-	B-13	硫黄	A	(a-1)	1	A	1.9
実施例1-12	Re-12	TC-3	B-16	硫黄	A	(a-1)	1	A	1.8
実施例1-13	Re-13	-	B-16/B-17	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	1.9
実施例1-14	Re-14	-	B-23	硫黄	A	(a-1)	2	A	1.7
実施例1-15	Re-15	-	B-1/B-14	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	1.9
比較例1-1	Re-16	-	-	-		-	-	D	3.2

[0523] 表６に示される通り、ＡｒＦ露光をして、有機溶剤現像でパターンを得る場合において、本発明のレジスト組成物は、ＬＷＲ性能に優れるパターンを

形成できることが確認された。

なかでも、実施例１－３、１－４、１－７、１－８と他の実施例との比較より、酸分解性基が一般式（ａ－１）で表される基である場合、より優れた効果が得られることが確認された。

また、実施例１－７と他の実施例との比較より、X^{d1}が表す原子が硫黄原子の場合、より優れた効果が得られることが確認された。

また、実施例１－６、１－１０、及び、１－１４との比較より、酸分解性基の数及び酸の作用により脱離する脱離基の数が２以上の場合、より優れた効果が得られることが確認された。

[0524] 〔パターン形成（２）：ＡｒＦ液浸露光、アルカリ水溶液現像〕

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９ＳＲ（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークして、膜厚９８ｎｍの反射防止膜を形成した。その上に、表６に示す樹脂組成物（樹脂組成物の組成については表３を参照。）を塗布し、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚９０ｎｍのレジスト膜を形成した。なお、実施例２－５及び実施例２－６については、レジスト膜の上層にトップコート膜を形成した。トップコート膜の膜厚は、いずれにおいても１００ｎｍとした。

レジスト膜に対して、ＡｒＦエキシマレーザー液浸スキャナー（ＡＳＭＬ社製；ＸＴ１７００ｉ、ＮＡ１．２０、Ｄｉｐｏｌｅ、アウターシグマ０．９５０、インナーシグマ０．８９０、Ｙ偏向）を用いて、線幅４５ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンの６％ハーフトーンマスクを介して露光した。液浸液は、超純水を使用した。

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

得られたポジ型のパターンに対して、上述した〔パターン形成（１）：ＡｒＦ液浸露光、有機溶剤現像〕で実施した＜欠陥評価＞及び＜ＬＷＲ評価＞

と同様の評価をした。評価結果を下記表７に示す。

[0525] 表７中、「X^{d2}」欄において、「Ａ」はX^{d2}が一般式（１－１）で表される基であることを表し、「Ｂ」はX^{d2}が酸の作用により脱離する脱離基であることを表す。

表７中、「酸分解性基種類」は、「X^{d2}」欄が「Ａ」である態様において、酸分解性基が一般式（ａ－１）～一般式（ａ－５）で表される基のいずかに該当するかを表す。なお、「（ａ－１）／（ａ－１）」の表記は、特定化合物が２種使用されている場合に、その特定化合物に含まれる酸分解性基がいずれの基に該当するかを示す。

表７中、「数」欄は、特定化合物に含まれる酸分解性基又は酸の作用により脱離する脱離基の数を表す。

[0526] [表7]

表7	レジスト組成物	トップコート組成物	特定化合物	X^{d1}が表す原子	X^{d2}	酸分解性基種類	数	評価	
								評価項目1 欠陥	評価項目2 LWR(nm)
実施例2-1	Re-1	-	B-1	硫黄	A	(a-1)	1	A	1.8
実施例2-2	Re-2	-	B-2	硫黄	A	(a-1)	1	A	1.8
実施例2-3	Re-3	-	B-3	硫黄	A	(a-2)	1	B	2.3
実施例2-4	Re-4	-	B-4	硫黄	B	-	1	B	2.2
実施例2-5	Re-5	TC-2	B-5	硫黄	A	(a-1)	1	A	1.9
実施例2-6	Re-6	TC-3	B-6/B16	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	2/1	A	1.5
実施例2-7	Re-7	-	B-8	ヨウ素	A	(a-3)	1	C	2.5
実施例2-8	Re-8	-	B-9	硫黄	A	(a-4)	1	B	2.2
実施例2-9	Re-9	-	B-10/B-17	硫黄	A	(a-5)/(a-1)	1/1	A	1.9
実施例2-10	Re-10	-	B-12	硫黄	A	(a-1)	3	A	1.6
実施例2-11	Re-11	-	B-13	硫黄	A	(a-1)	1	A	2.0
実施例2-12	Re-12	-	B-16	硫黄	A	(a-1)	1	A	2.0
実施例2-13	Re-13	-	B-16/B-17	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	1.9
実施例2-14	Re-14	-	B-23	硫黄	A	(a-1)	2	A	1.6
実施例2-15	Re-15	-	B-1/B-14	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	2.0
比較例2-1	Re-16	-	-	-		-	-	D	3.1

[0527] 表７に示される通り、ＡｒＦ露光をして、アルカリ水溶液現像でパターンを得る場合において、本発明のレジスト組成物は、ＬＷＲ性能に優れるパターンを形成できることが確認された。

また、〔パターン形成（１）：ＡｒＦ液浸露光、有機溶剤現像〕の結果と同様の傾向が確認された。

[0528] 〔パターン形成（３）：ＥＵＶ露光、有機溶剤現像〕

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物ＡＬ４１２（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークして、膜厚２０ｎｍの下地膜を形成した。その上に、表８に示す樹脂組成物（樹脂組成物の組成については表４を参照。）を塗布し、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚３０ｎｍのレジスト膜を形成した。

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

露光後のレジスト膜を９０℃で６０秒間ベークした後、酢酸ｎ－ブチルで３０秒間現像し、これをスピン乾燥してネガ型のパターンを得た。

[0529] ＜欠陥評価＞

上記線幅２０ｎｍのパターンを形成後、その後、ＵＶｉｓｉｏｎ５（ＡＭＡＴ社製）で、シリコンウエハ上における欠陥分布を検出し、ＳＥＭＶｉｓｉｏｎＧ４（ＡＭＡＴ社製）を用いて、欠陥の形状を観察した。シリコンウエハ１枚当たりの欠陥数を数えて、以下の評価基準に従って、評価した。欠陥数が少ないほど良好な結果を示す。評価結果を下記表８示す。

「Ａ」：欠陥数が１００個以下

「Ｂ」：欠陥数が１００個超３００個以下

「Ｃ」：欠陥数が３００個超５００個以下

「Ｄ」：欠陥数が５００個超

[0530] ＜ＬＷＲ評価＞

ライン幅が平均２０ｎｍのラインパターンを解像する時の最適露光量にて解像した２０ｎｍ（１：１）のラインアンドスペースのパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ（（株）日立製作所Ｓ－９３８０ＩＩ））を使用してパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、そ

の測定ばらつきを３σで評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。なお、ＬＷＲ（ｎｍ）は、４．２ｎｍ以下が好ましく、３．８ｎｍ以下がより好ましく、３．５ｎｍ以下が更に好ましく、３．２ｎｍ以下が特に好ましく、３．０ｎｍ以下が最も好ましく、２．９ｎｍ以下が特に最も好ましい。評価結果を下記表８に示す。

[0531] 表８中、「X^{d2}」欄において、「Ａ」はX^{d2}が一般式（１－１）で表される基であることを表し、「Ｂ」はX^{d2}が酸の作用により脱離する脱離基であることを表す。

表８中、「酸分解性基種類」は、「X^{d2}」欄が「Ａ」である態様において、酸分解性基が一般式（ａ－１）～一般式（ａ－５）で表される基のいずかに該当するかを表す。なお、「（ａ－１）／（ａ－１）」の表記は、特定化合物が２種使用されている場合に、その特定化合物に含まれる酸分解性基がいずれの基に該当するかを示す。

表８中、「数」欄は、特定化合物に含まれる酸分解性基又は酸の作用により脱離する脱離基の数を表す。

[0532]

[表8]

表8	レジスト組成物	特定化合物	X^{d1}が表す原子	X^{d2}	酸分解性基種類	数	評価	
							評価項目1 欠陥	評価項目2 LWR(nm)
実施例3-1	Re-17	B-1	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.1
実施例3-2	Re-18	B-2	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.2
実施例3-3	Re-19	B-4	硫黄	B	-	1	B	3.5
実施例3-4	Re-20	B-5	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.1
実施例3-5	Re-21	B-6	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.9
実施例3-6	Re-22	B-7/B-16	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	3.0
実施例3-7	Re-23	B-8	ヨウ素	A	(a-3)	1	C	3.8
実施例3-8	Re-24	B-10	硫黄	A	(a-5)	1	B	3.5
実施例3-9	Re-25	B-11/B-17	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	2/1	A	2.7
実施例3-10	Re-26	B-12	硫黄	A	(a-1)	3	A	2.9
実施例3-11	Re-27	B-14/B-2	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	3.1
実施例3-12	Re-28	B-15/B-16	硫黄	A	(a-2)/(a-1)	1/1	A	3.2
実施例3-13	Re-29	B-7/B-17/B-19	硫黄	A	(a-1)/(a-1)/-	1/1/2	A	3.2
実施例3-14	Re-30	B-18	ヨウ素	B	-	1	C	3.9
実施例3-15	Re-31	B-19	硫黄	B	-	2	A	3.1
実施例3-16	Re-32	B-20	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.1
実施例3-17	Re-33	B-21/B-17	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	3/1	A	2.7
実施例3-18	Re-34	B-22	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.0
実施例3-19	Re-35	B-21	硫黄	A	(a-1)	3	A	2.8
実施例3-20	Re-36	B-23	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.7
実施例3-21	Re-37	B-24	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.8
実施例3-22	Re-38	B-25	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.0
実施例3-23	Re-39	B-26	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.7
実施例3-24	Re-40	B-25/B-26	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.7
比較例3-1	Re-41	-	-		-	-	D	4.4

[0533] 表８に示される通り、ＥＵＶ露光をして、有機溶剤現像でパターンを得る場合において、本発明のレジスト組成物は、ＬＷＲ性能に優れるパターンを形成できることが確認された。

実施例３－７、３－１４と他の実施例との比較から、一般式（１）中、X^{d1}が硫黄原子である場合、より効果が優れることが確認された。

実施例３－３、３－７、３－８、及び３－１２との比較から、一般式（１）中、酸の作用により分解して極性が増大する基が、一般式（ａ－１）で表される基である場合、より効果が優れることが確認された。

上記表８の結果より、酸分解性基の数及び酸の作用により脱離する脱離基の数が２以上の場合、より優れた効果が得られることが確認された。

[0534] 〔パターン形成（４）：ＥＵＶ露光、アルカリ水溶液現像〕

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物ＡＬ４１２（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃ

ｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークして、膜厚２０ｎｍの下地膜を形成した。その上に、表９（樹脂組成物の組成については表４を参照。）に示す樹脂組成物を塗布し、１００℃で６０秒間ベークして、膜厚３０ｎｍのレジスト膜を形成した。

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

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

得られたポジ型のパターンに対して、上述した〔パターン形成（３）：ＥＵＶ露光、有機溶剤現像〕で実施した＜欠陥評価＞及び＜ＬＷＲ評価＞と同様の評価をした。評価結果を下記表９に示す。

[0535]

[表9]

表9	レジスト組成物	特定化合物	X^{d1}が表す原子	X^{d2}	酸分解性基種類	数	評価	
							評価項目1欠陥	評価項目2LWR(nm)
実施例4-1	Re-17	B-1	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.0
実施例4-2	Re-18	B-2	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.1
実施例4-3	Re-19	B-4	硫黄	B	-	1	B	3.0
実施例4-4	Re-20	B-5	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.5
実施例4-5	Re-21	B-6	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.9
実施例4-6	Re-22	B-7/B-16	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	3.0
実施例4-7	Re-23	B-8	ヨウ素	A	(a-3)	1	C	3.9
実施例4-8	Re-24	B-10	硫黄	A	(a-5)	1	B	3.6
実施例4-9	Re-25	B-11/B-17	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	2/1	A	2.7
実施例4-10	Re-26	B-12	硫黄	A	(a-1)	3	A	2.8
実施例4-11	Re-27	B-14/B-2	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	3.0
実施例4-12	Re-28	B-15/B-16	硫黄	A	(a-2)/(a-1)	1/1	A	3.1
実施例4-13	Re-29	B-7/B-17/B-19	硫黄	A	(a-1)/(a-1)/-	1/1/2	A	3.1
実施例4-14	Re-30	B-18	ヨウ素	B	-	1	C	3.8
実施例4-15	Re-31	B-19	硫黄	B	-	2	A	3.2
実施例4-16	Re-32	B-20	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.1
実施例4-17	Re-33	B-21/B-17	硫黄	A	(a-1)/(a-1)	3/1	A	2.8
実施例4-18	Re-34	B-22	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.0
実施例4-19	Re-35	B-23	硫黄	A	(a-1)	3	A	2.9
実施例4-20	Re-36	B-23	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.6
実施例4-21	Re-37	B-24	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.7
実施例4-22	Re-38	B-25	硫黄	A	(a-1)	1	A	3.0
実施例4-23	Re-39	B-26	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.8
実施例4-24	Re-40	B-25/B-26	硫黄	A	(a-1)	2	A	2.9
比較例4-1	Re-36	-	-		-	-	D	4.3

[0536] 表９に示される通り、ＥＵＶ露光をして、アルカリ水溶液現像でパターンを得る場合において、本発明のレジスト組成物は、ＬＷＲ性能に優れるパターンを形成できることが確認された。

また、〔パターン形成（３）：ＥＵＶ露光、有機溶剤現像〕の結果と同様の傾向が確認された。

請求の範囲

[請求項1] 酸の作用により分解して極性が増大する基を有する繰り返し単位を有する樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記樹脂とは別に、一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物を更に含むか、又は、

前記樹脂が、前記繰り返し単位とは別に、一般式（１）で表されるカチオンを有する繰り返し単位を更に有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]

$$(R^{d1})_m-[X^{d1}]^+-(L^{d1}-Ar^{d1}-(S-X^{d2})_p)_n$$

(1)

一般式（１）中、X^{d1}は、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。R^{d1}は、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルケニル基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。また、ｍが２を表す場合、２つのR^{d1}は互いに結合して、環を形成していてもよい。L^{d1}は、単結合又は２価の連結基を表す。Ar^{d1}は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基を表す。X^{d2}は、一般式（１－１）で表される基、又は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。

一般式（１－１） ＊－L^{d2}－R^{d2}

一般式（１－１）中、L^{d2}は、単結合又は２価の連結基を表す。R^{d2}は、酸の作用により分解して極性が増大する基を表す。＊は、結合位置を表す。

X^{d1}が硫黄原子を表す場合、ｎは１～３の整数を表し、ｍは０～

２の整数を表し、ｍ＋ｎは３である。X^{d1}がヨウ素原子を表す場合、ｎは１又は２を表し、ｍは０又は１を表し、ｍ＋ｎは２である。ｐは１～５の整数を表す。

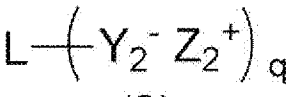
[請求項2] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、前記一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物を含み、

前記一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物が、一般式（２）で表される化合物、及び、一般式（３）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１つを含む、請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

一般式（２） $Z_1^+Y_1^-$

一般式（２）中、Z_1^+は、前記一般式（１）で表されるカチオンを表す。Y_1^-は、１価の有機アニオンを表す。

[化2]



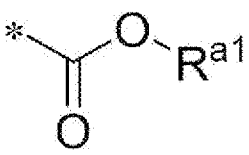
(3)

一般式（３）中、Z_2^+はカチオンを表し、Z_2^+の少なくとも１つが前記一般式（１）で表されるカチオンを表す。Y_2^-は、アニオン性官能基を表す。Ｌは、ｑ価の連結基を表す。ｑは２以上の整数を表す。

[請求項3] X^{d1}が硫黄原子である、請求項１又は２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式（１）中、酸の作用により分解して極性が増大する基が、一般式（ａ－１）で表される基である、請求項１～３のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



(a-1)

一般式（ａ－１）中、Ｒ^{a1}は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。＊は結合位置を表す。

[請求項5] 前記一般式（１）中、ｎが２～３の整数、又はｐが２～５の整数を表す、請求項１～４のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

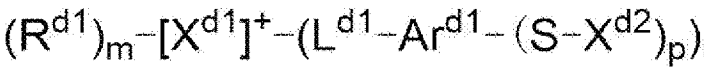
前記レジスト膜を露光する工程と、

現像液を用いて、前記露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程と、を有するパターン形成方法。

[請求項8] 請求項７に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項9] 一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物。

[化4]



(1)

一般式（１）中、Ｘ^{d1}は、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。Ｒ^{d1}は、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルケニル基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。また、ｍが２を表す場合、２つのＲ^{d1}は互いに結合して、環を

形成していてもよい。L^{d1}は、単結合又は２価の連結基を表す。Ar^{d1}は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基を表す。X^{d2}は、一般式（１－１）で表される基、又は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。

一般式（１－１）　　＊－L^{d2}－R^{d2}

一般式（１－１）中、L^{d2}は、単結合又は２価の連結基を表す。R^{d2}は、酸の作用により分解して極性が増大する基を表す。＊は、結合位置を表す。

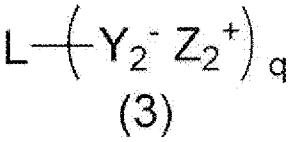
X^{d1}が硫黄原子を表す場合、ｎは１～３の整数を表し、ｍは０～２の整数を表し、ｍ＋ｎは３である。X^{d1}がヨウ素原子を表す場合、ｎは１又は２を表し、ｍは０又は１を表し、ｍ＋ｎは２である。ｐは１～５の整数を表す。

[請求項10]　一般式（２）で表される化合物、又は、一般式（３）で表される化合物である、請求項９に記載の化合物。

一般式（２）　　$Z_1^+Y_1^-$

一般式（２）中、Z_1^+は、前記一般式（１）で表されるカチオンを表す。Y_1^-は、１価の有機アニオンを表す。

[化5]



(3)

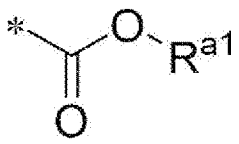
一般式（３）中、Z_2^+はカチオンを表し、Z_2^+の少なくとも１つが前記一般式（１）で表されるカチオンを表す。Y_2^-は、アニオン性官能基を表す。Ｌは、ｑ価の連結基を表す。ｑは２以上の整数を表す。

[請求項11]　X^{d1}が硫黄原子である、請求項９又は１０に記載の化合物。

[請求項12]　前記一般式（１）中、酸の作用により分解して極性が増大する基が、一般式（ａ－１）で表される基である、請求項９～１１のいずれか

１項に記載の化合物。

[化6]



(a-1)

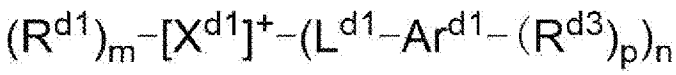
一般式（ａ－１）中、Ｒ^{a1}は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。＊は結合位置を表す。

[請求項13] 前記一般式（１）中、ｎが２～３の整数、又はｐが２～５の整数である、請求項９～１２のいずれか１項に記載の化合物。

[請求項14] 請求項９～１３のいずれか１項に記載の一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物の製造方法であって、

塩基性化合物の存在下、一般式（４）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物と、一般式（５）で表される化合物とを反応させて、前記一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物を製造する、化合物の製造方法。

[化7]



(4)

一般式（４）中、Ｘ^{d1}は、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。Ｒ^{d1}は、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルケニル基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。また、ｍが２を表す場合、２つのＲ^{d1}は互いに結合して、環を形成していてもよい。Ｌ^{d1}は、単結合又は２価の連結基を表す。Ａｒ^{d1}は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基を表す。Ｘ^{d1}が硫黄原子を表す場合、ｎは１～３の整数を表し、ｍは０～２の整数を表し、ｍ＋ｎは３である。Ｘ^{d1}がヨウ素原子を表す場合、ｎは

１又は２を表し、ｍは０又は１を表し、ｍ＋ｎは２である。ｐは１～５の整数を表す。R^{d3}は、ハロゲン原子を表す。

一般式（５）　　ＨＳ－X^{d2}

X^{d2}は、一般式（１－１）で表される基、又は、酸の作用により脱離する脱離基を表す。

式（１－１）　　＊－L^{d2}－R^{d2}

式（１－１）中、L^{d2}は、単結合又は２価の連結基を表す。R^{d2}は、酸の作用により分解して極性が増大する基を表す。＊は、結合位置を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/016156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C07C303/22(2006.01)i, C07C309/06(2006.01)i, C07C309/17(2006.01)i, C07C381/12(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i
FI: G03F7/039601, G03F7/038601, G03F7/004503A, C07C309/17, C07C309/06, C07C303/22, C09K3/00K, G03F7/20521, C07C381/12CSP
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C07C303/22, C07C309/06, C07C309/17, C07C381/12, C09K3/00, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-114822 A (KOREA KUMHO PETROCHEM CO.) 24 April 2001 (2001-04-24), paragraphs [0043]-[0066], examples 1-11	1-4, 6-12 5, 13-14
X A	JP 2000-034274 A (KOREA KUMHO PETROCHEM CO., LTD.) 02 February 2000 (2000-02-02), paragraphs [0030]-[0059], example 22	1-4, 6-12 5, 13-14
P, X P, A	WO 2021/039244 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 March 2021 (2021-03-04), examples	1-13 14

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 June 2021	29 June 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

International application No.
PCT/JP2021/016156

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17 (2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
Document 1: JP 2001-114822 A (KOREA KUMHO PETROCHEM CO.) 24 April 2001 (2001-04-24)
Document 2: JP 2000-034274 A (KOREA KUMHO PETROCHEM CO., LTD.) 02 February 2000 (2000-02-02)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/016156

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

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

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-8

The inventions in claims 1-4 of the present application lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. However, claim 5 dependent on the claims has the special technical feature of an "actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition wherein in general formula (1), n represents an integer of 2-3 or p represents an integer of 2-5". Therefore, claims 1-8 are classified as Invention 1.

(Invention 2) Claims 9-14

The invention as in claim 9 of the present application shares the common technical feature of a "compound having at least one cation represented by general formula (1)" with claim 1 classified as Invention 1. However, the technical feature is not considered to make a contribution over the prior art in light of the disclosures in documents 1 and 2, and thus is not considered to be a special technical feature. Moreover, there is no other same or corresponding special technical feature between claim 9 and claim 1, and thus claim 9 cannot be classified as Invention 1. Therefore, claims 9-14 are classified as Invention 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/016156

JP 2001-114822 A	24 April 2001	(Family: none)
JP 2000-034274 A	02 February 2000	EP 972761 A1 paragraphs [0025]-[0055], example 22 US 6111143 A KR 10-2000-0008811 A TW 482754 B CN 1243122 A
WO 2021/039244 A1	04 March 2021	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/016156

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 303/22(2006.01)i; C07C 309/06(2006.01)i; C07C 309/17(2006.01)i; C07C 381/12(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; G03F7/038 601; G03F7/004 503A; C07C309/17; C07C309/06; C07C303/22; C09K3/00 K; G03F7/20 521; C07C381/12 CSP

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））

C07C303/22; C07C309/06; C07C309/17; C07C381/12; C09K3/00; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１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）

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
X	JP 2001-114822 A (コーリア　クムホー　ペトロケミカル　カンパニーリミテッド) 24.04.2001 (2001-04-24) ［００４３］－［００６６］，実施例１－１１	1-4,6-12
A		5,13-14
X	JP 2000-034274 A (コレア　クムホ　ペトロケミカル　シーオー　エルティー　ディー) 02.02.2000 (2000-02-02) ［００３０］－［００５９］，実施例２２	1-4,6-12
A		5,13-14
P, X	WO 2021/039244 A1 (富士フイルム株式会社) 04.03.2021 (2021-03-04) 実施例	1-13
P, A		14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.06.2021	29.06.2021

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）
塚田　剛士 2H 8359
電話番号 03-3581-1101 内線 3231

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/016156

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献１：JP 2001-114822 A（コーリア　クムホー　ペトロケミカル　カンパニーリミテッド）
24.04.2001(2001-04-24)
文献２：JP 2000-034274 A（コレア　クムホ　ペトロケミカル　シーオー　エルティーディー）
02.02.2000(2000-02-02)

請求の範囲は、以下の２つの発明に区分される。
（発明１）請求項１－８
本願の請求項１－４に係る発明は、文献１により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項の従属請求項である請求項５は、「一般式（１）中、ｎが２～３の整数、又はｐが２～５の整数を表す、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物」という特別な技術的特徴を有している。したがって、請求項１－８を発明１に区分する。

（発明２）請求項９－１４
本願の請求項９に係る発明は、発明１に区分された請求項１と、「一般式（１）で表されるカチオンを少なくとも１つ有する化合物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１－２の記載内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項９と請求項１との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しないため、請求項９は発明１に区分できない。したがって、請求項９－１４を発明２に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/016156

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-114822 A	24.04.2001	（ファミリーなし）	
JP 2000-034274 A	02.02.2000	EP 972761 A1 [0025]-[0055],Example22 US 6111143 A KR 10-2000-0008811 A TW 482754 B CN 1243122 A	
WO 2021/039244 A1	04.03.2021	（ファミリーなし）	