

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-98698
(P2023-98698A)

(43)公開日 令和5年7月10日(2023.7.10)

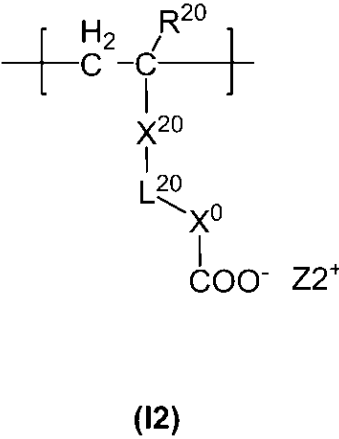
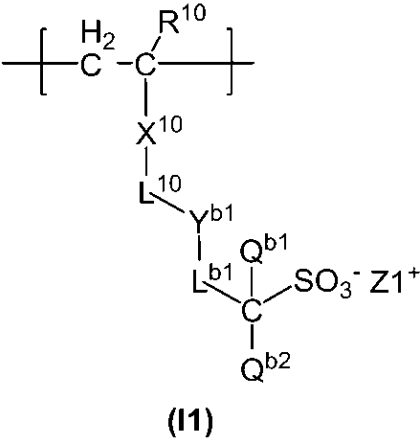
(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 8 F 220/38 (2006.01)		C 0 8 F 220/38		2 H 2 2 5	
C 0 8 F 212/14 (2006.01)		C 0 8 F 212/14		4 J 1 0 0	
G 0 3 F 7/004(2006.01)		G 0 3 F 7/004		5 0 3 A	
G 0 3 F 7/038(2006.01)		G 0 3 F 7/038		6 0 1	
G 0 3 F 7/039(2006.01)		G 0 3 F 7/039		6 0 1	
		審査請求 未請求		請求項の数 17 O L (全121頁)	
(21)出願番号 特願2022-209865(P2022-209865)		(71)出願人 000002093			
(22)出願日 令和4年12月27日(2022.12.27)		住友化学株式会社			
(31)優先権主張番号 特願2021-215002(P2021-215002)		東京都中央区日本橋二丁目7番1号			
(32)優先日 令和3年12月28日(2021.12.28)		(74)代理人 110000202			
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)		弁理士法人新樹グローバル・アイピー			
		(72)発明者 中村 広夢			
		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号			
		住友化学株式会社内			
		(72)発明者 北村 一晟			
		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号			
		住友化学株式会社内			
		(72)発明者 市川 幸司			
		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号			
		住友化学株式会社内			
		Fターム (参考) 2H225 AF23P AF24P AF25P AF			
		最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 良好なパターン倒れ耐性のレジストパターンを製造できるレジスト組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 式(I 1)で表される構造単位及び式(I 2)で表される構造単位を含む樹脂及びレジスト組成物。



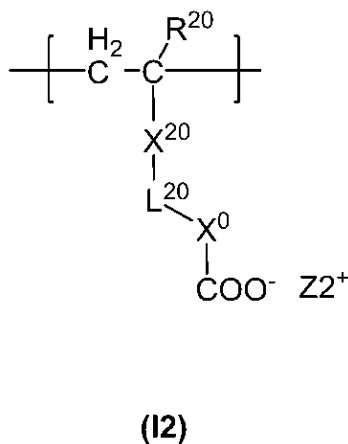
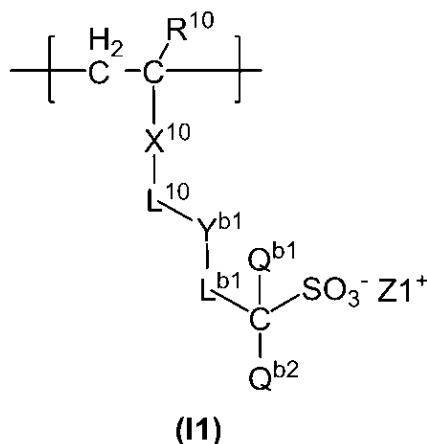
[Z 1 +及びZ 2 +は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。]

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I 1) で表される構造単位及び式 (I 2) で表される構造単位を含む樹脂。



10

〔式 (I 1) 及び式 (I 2) 中、

Q^{b1} 及び Q^{b2} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～6 のペルフルオロアルキル基又は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

L^{b1} は、炭素数 1～24 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

20

Y^{b1} は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 3～24 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に置き換わっていてもよい。

X^0 は、単結合又は置換基を有してもよい炭素数 1～72 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に置き換わっていてもよい。

R^{10} 及び R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

30

X^{10} 及び X^{20} は、それぞれ独立に、単結合、 $*-\text{O}-**$ 、 $*-\text{CO}-\text{O}-**$ 、 $*-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-**$ 又は $*-\text{Ax}-\text{Ph}-\text{Ay}-**$ を表す。

Ph は、置換基を有していてもよいフェニレン基を表す。

Ax 及び Ay は、それぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合及び炭酸エステル結合から構成される群から選択される 1 種の結合種を表す。

$*$ は、 R^{10} 又は R^{20} が結合した炭素原子との結合部位を表し、 $**$ は L^{10} 又は L^{20} との結合部位を表す。

L^{10} 及び L^{20} は、それぞれ独立に、単結合又は置換基を有してもよい炭素数 1～36 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。

40

Z^{1+} 及び Z^{2+} は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。]

【請求項 2】

Y^{b1} が、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基 (該脂環式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に置き換わっていてもよい。) である請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 3】

Y^{b1} が、シクロヘキサンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンラクトンジイル基又はノルボルナンラクトンジイル基である請求項 2 に記載の樹脂。

【請求項 4】

50

X^0 が、単結合であるか、置換基を有してもよい炭素数 1～72 の脂肪族炭化水素基（該脂肪族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）又は置換基を有してもよい炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基を含む請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 5】

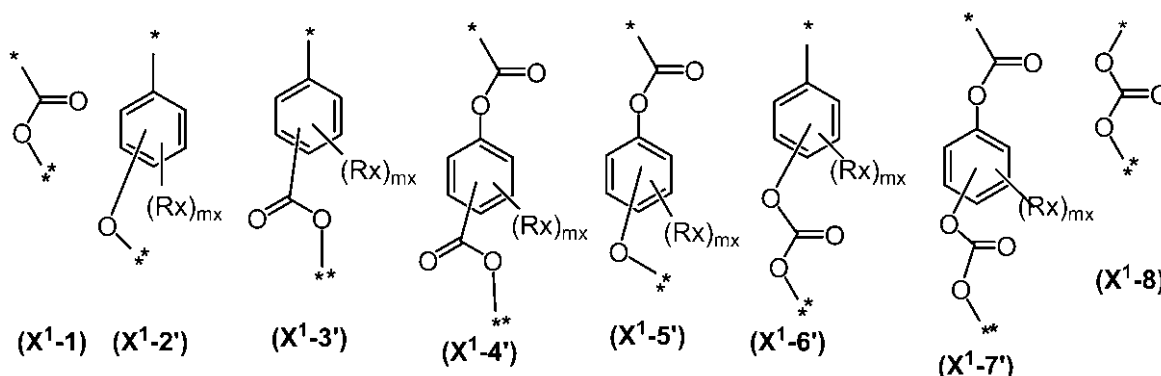
X^0 が、単結合であるか、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数 3～36 の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）、炭素数 3～36 の脂環式炭化水素基と炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有してもよい。）、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基、又は、炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基と炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該芳香族炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有してもよい。）を含む請求項 4 に記載の樹脂。

【請求項 6】

X^0 は、脂環式炭化水素基を含み、該脂環式炭化水素基は、炭素数 5 もしくは 6 のシクロアルカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンラクトンジイル基、ノルボルナンラクトンジイル基、又は、アダマンタンジイル基と該アダマンタンジイル基とスピロで結合した炭素数 5 もしくは 6 のシクロアルカンジイル基（該アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基及びシクロアルカンジイル基は、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよく、該アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基及びシクロアルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）を含む請求項 5 に記載の樹脂。

【請求項 7】

X^{10} 及び X^{20} が、それぞれ独立に、単結合又は式 (X^1-1) 、式 (X^1-8) 及び式 (X^1-2') ～式 (X^1-7') のいずれかで表される基である請求項 1 に記載の樹脂。



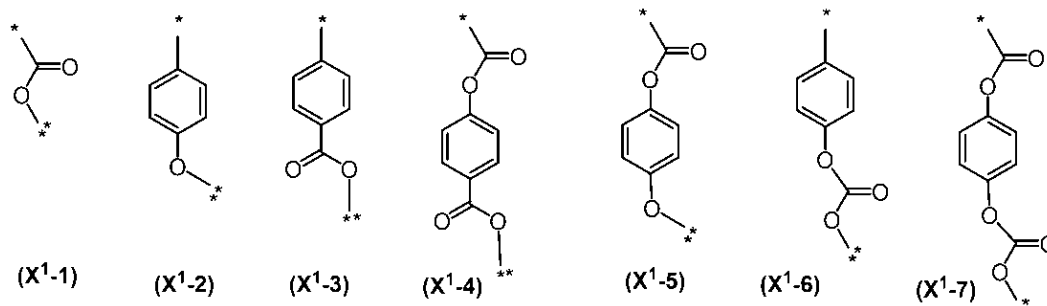
〔式 (X^1-1) 、式 (X^1-8) 及び式 (X^1-2') ～式 (X^1-7') 中、*、** は結合部位であり、** は L^{10} 又は L^{20} との結合部位を表す。〕

R_x は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～6 のフッ化アルキル基、炭素数 1～18 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表す。

m_x は、0～4 のいずれかの整数を表す。]

【請求項 8】

X¹⁰ 及び X²⁰ が、それぞれ独立に、単結合又は式 (X¹-1)～式 (X¹-7) のいずれかで表される基である請求項 7 に記載の樹脂。



10

[式 (X¹-1)～式 (X¹-7) 中、

＊、＊＊は結合部位であり、＊＊は L¹⁰ 又は L²⁰ との結合部位を表す。]

【請求項 9】

X¹⁰ 及び X²⁰ が、それぞれ独立に、単結合又は式 (X¹-1)、式 (X¹-4) 及び式 (X¹-5) のいずれかで表される基である請求項 8 に記載の樹脂。

20

【請求項 10】

L¹⁰ 及び L²⁰ が、それぞれ独立に、単結合、炭素数 1～6 のアルカンジイル基（但し、該アルカンジイル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。）、炭素数 3～18 の環状炭化水素基（但し、該環状炭化水素基は、置換基を有してもよく、該環状炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-S-、-SO₂- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。）又は炭素数 1～6 のアルカンジイル基と炭素数 3～18 の環状炭化水素基とを組み合わせる基（但し、該環状炭化水素基は、置換基を有してもよく、該アルカンジイル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよく、該環状炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-S-、-SO₂- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。）である請求項 1 に記載の樹脂。

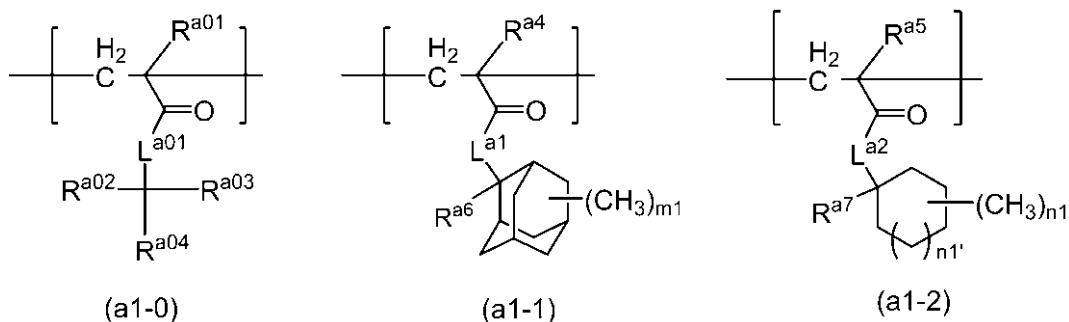
30

【請求項 11】

酸不安定基を有する構造単位をさらに含む請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 12】

酸不安定基を有する構造単位が、式 (a1-0) で表される構造単位、式 (a1-1) で表される構造単位及び式 (a1-2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 11 に記載の樹脂。



40

[式 (a1-0)、式 (a1-1) 及び式 (a1-2) 中、

L^{a01}、L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、-O- 又は ＊-O-(CH₂)_{k1}-CO-O- を表し、k₁ は 1～7 のいずれかの整数を表し、＊は -CO- との結合部位を表

50

す。

R^{a01} 、 R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} は、それぞれ独立に、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 2～8 のアルケニル基、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基を表す。

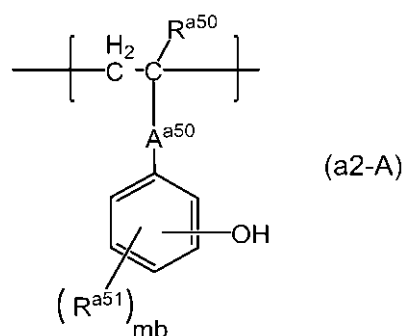
$m1$ は 0～14 のいずれかの整数を表す。

$n1$ は 0～10 のいずれかの整数を表す。

$n1'$ は 0～3 のいずれかの整数を表す。]

【請求項 13】

式 (a2-A) で表される構造単位をさらに含む請求項 1 に記載の樹脂。



〔式 (a2-A) 中、

R^{a50} は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

R^{a51} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 2～12 のアルコシアルキル基、炭素数 2～12 のアルコシアルコキシ基、炭素数 2～4 のアルキルカルボニル基、炭素数 2～4 のアルキルカルボニルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

A^{a50} は、単結合又は $*-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})_{nb}-$ を表し、 $*$ は $-R^{a50}$ が結合する炭素原子との結合部位を表す。

A^{a52} は、炭素数 1～6 のアルカンジイル基を表す。

X^{a51} 及び X^{a52} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表す。

nb は、0 又は 1 を表す。

mb は、0～4 のいずれかの整数を表す。 mb が 2 以上のいずれかの整数である場合、複数の R^{a51} は互いに同一であっても異なってもよい。]

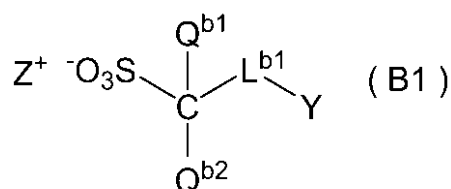
【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれかに記載の樹脂を含有するレジスト組成物。

【請求項 15】

酸発生剤をさらに含有し、

前記酸発生剤が、式 (B1) で表される塩を含む請求項 14 に記載のレジスト組成物。



10

20

30

40

50

[式 (B 1) 中、

Q^{b1} 及び Q^{b2} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 のペルフルオロアルキル基又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。

L^{b1} は、炭素数 1 ～ 24 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよいメチル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 24 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

10

【請求項 16】

前記酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する請求項 15 に記載のレジスト組成物。

【請求項 17】

(1) 請求項 14 に記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

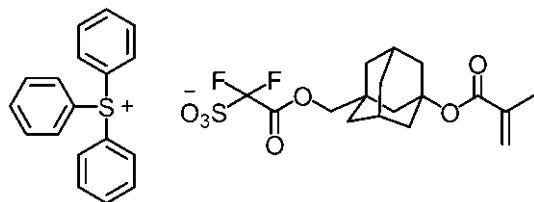
【0001】

本発明は、樹脂、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

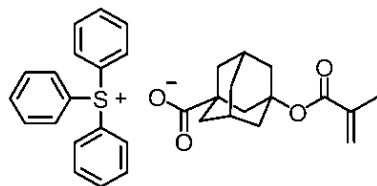
特許文献 1 には、下記式で表される塩に由来する構造単位を含む樹脂を含有するレジスト組成物が記載されている。



30

【0003】

特許文献 2 には、下記式で表されるカルボン酸塩に由来する構造単位を含む樹脂を含有するレジスト組成物が記載されている。

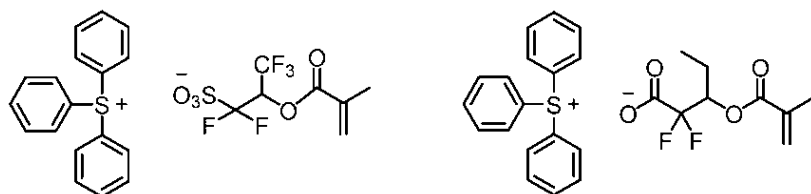


40

【0004】

特許文献 3 には、下記式で表される塩に由来する構造単位を含む樹脂と下記式で表されるカルボン酸塩に由来する構造単位を含む樹脂とを含有するレジスト組成物が記載されている。

50



【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-197718号公報

【特許文献2】特開2011-037834号公報

【特許文献3】特開2011-195812号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

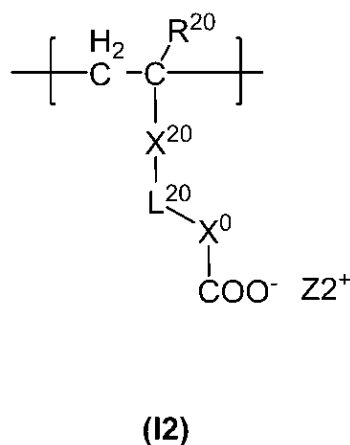
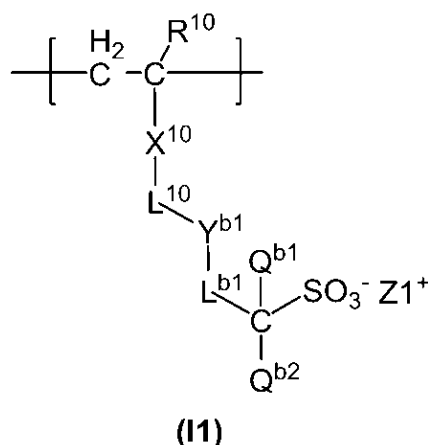
本発明は、上記のレジスト組成物によって形成されたレジストパターンよりも、パターン倒れ耐性（PCM）が良好なレジストパターンを形成する樹脂を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の発明を含む。

【1】式（I1）で表される構造単位及び式（I2）で表される構造単位を含む樹脂。



【式（I1）及び式（I2）中、

Q^{b1} 及び Q^{b2} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のペルフルオロアルキル基又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

L^{b1} は、炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Y^{b1} は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数3～24の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。

X^0 は、単結合又は置換基を有してもよい炭素数1～72の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。

R^{10} 及び R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

X^{10} 及び X^{20} は、それぞれ独立に、単結合、 $*-O-*$ 、 $*-CO-O-*$ 、

-O-CO-O- または *-Ax-Ph-Ay-* を表す。

Ph は、置換基を有していてもよいフェニレン基を表す。

Ax 及び Ay は、それぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合及び炭酸エステル結合から構成される群から選択される 1 種の結合種を表す。

* は、 R^{10} 又は R^{20} が結合した炭素原子との結合部位を表し、** は L^{10} 又は L^{20} との結合部位を表す。

L^{10} 及び L^{20} は、それぞれ独立に、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1～36 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

Z^{1+} 及び Z^{2+} は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。]

[2] Y^{b1} が、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）である [1] に記載の樹脂。

[3] Y^{b1} が、シクロヘキサンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンラクトンジイル基又はノルボルナンラクトンジイル基である [2] に記載の樹脂。

[4] X^0 が、単結合であるか、置換基を有していてもよい炭素数 1～72 の脂肪族炭化水素基（該脂肪族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）又は置換基を有していてもよい炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基を含む [1]～[3] のいずれかに記載の樹脂。

[5] X^0 が、単結合であるか、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 3～36 の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）、炭素数 3～36 の脂環式炭化水素基と炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有していてもよい。）、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基、又は、炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基と炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該芳香族炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有していてもよい。）を含む [4] に記載の樹脂。

[6] X^0 は、脂環式炭化水素基を含み、該脂環式炭化水素基は、

炭素数 5 もしくは 6 のシクロアルカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンラクトンジイル基、ノルボルナンラクトンジイル基、又は、アダマンタンジイル基と該アダマンタンジイル基とスピロで結合した炭素数 5 もしくは 6 のシクロアルカンジイル基（該アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基及びシクロアルカンジイル基は、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有していてもよく、該アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基及びシクロアルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）を含む [5] に記載の樹脂。

[7] X^{10} 及び X^{20} が、それぞれ独立に、単結合又は式 (X^1-1) 、式 (X^1-8) 及び式 (X^1-2') ～式 (X^1-7') のいずれかで表される基である [1]～[6] のいずれかに記載の樹脂。

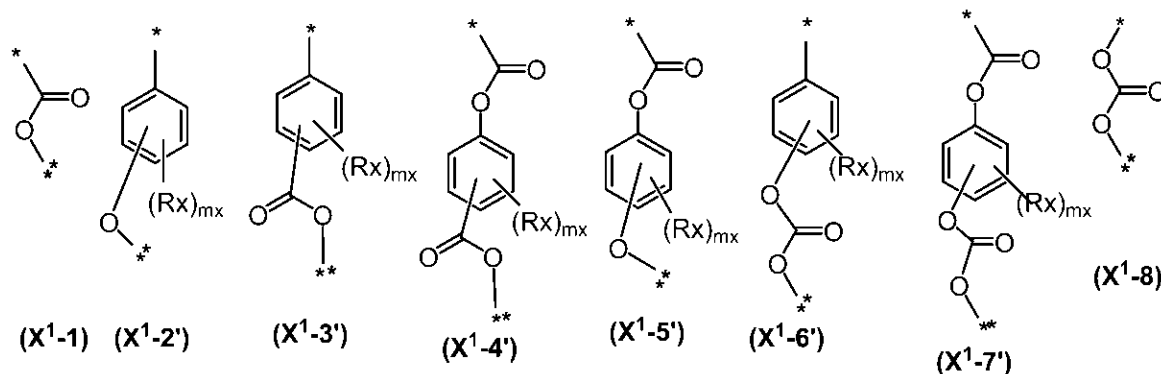
10

20

30

40

50



10

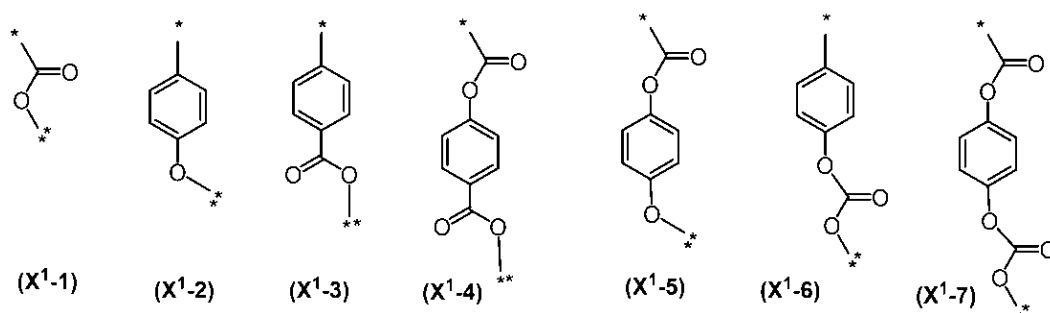
〔式 (X¹-1)、式 (X¹-8) 及び式 (X¹-2') ~ 式 (X¹-7') 中、
*、**は結合部位であり、**は L¹⁰ 又は L²⁰ との結合部位を表す。

R_x は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表す。

m_x は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表す。]

〔8〕X¹⁰ 及び X²⁰ が、それぞれ独立に、単結合又は式 (X¹-1) ~ 式 (X¹-7) のいずれかで表される基である〔7〕に記載の樹脂。

20



〔式 (X¹-1) ~ 式 (X¹-7) 中、

*、**は結合部位であり、**は L¹⁰ 又は L²⁰ との結合部位を表す。]

30

〔9〕X¹⁰ 及び X²⁰ が、それぞれ独立に、単結合又は式 (X¹-1)、式 (X¹-4) 及び式 (X¹-5) のいずれかで表される基である〔8〕に記載の樹脂。

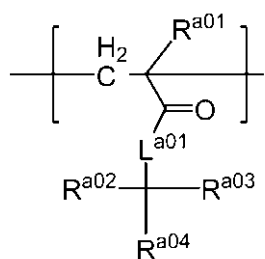
〔10〕L¹⁰ 及び L²⁰ が、それぞれ独立に、単結合、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基（但し、該アルカンジイル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。）、炭素数 3 ~ 18 の環状炭化水素基（但し、該環状炭化水素基は、置換基を有してもよく、該環状炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-S-、-SO₂- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。）又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基と炭素数 3 ~ 18 の環状炭化水素基とを組み合わせる基（但し、該環状炭化水素基は、置換基を有してもよく、該アルカンジイル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよく、該環状炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-S-、-SO₂- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。）である〔1〕 ~ 〔9〕のいずれかに記載の樹脂。

40

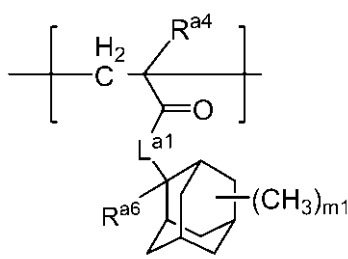
〔11〕酸不安定基を有する構造単位をさらに含む〔1〕 ~ 〔10〕のいずれかに記載の樹脂。

〔12〕酸不安定基を有する構造単位が、式 (a1-0) で表される構造単位、式 (a1-1) で表される構造単位及び式 (a1-2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む〔11〕に記載の樹脂。

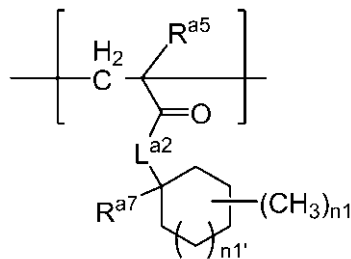
50



(a1-0)



(a1-1)



(a1-2)

10

[式 (a1-0)、式 (a1-1) 及び式 (a1-2) 中、

L^{a01} 、 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-C(=O)-O-$ を表し、 $k1$ は 1～7 のいずれかの整数を表し、 $*$ は $-C(=O)-$ との結合部位を表す。

R^{a01} 、 R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} は、それぞれ独立に、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 2～8 のアルケニル基、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基を表す。

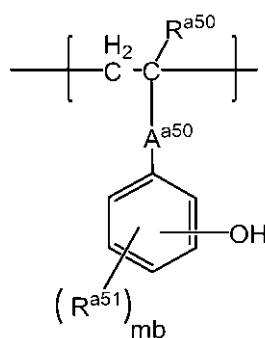
20

$m1$ は 0～14 のいずれかの整数を表す。

$n1$ は 0～10 のいずれかの整数を表す。

$n1'$ は 0～3 のいずれかの整数を表す。]

[13] 式 (a2-A) で表される構造単位をさらに含む [1]～[12] のいずれかに記載の樹脂。



(a2-A)

30

[式 (a2-A) 中、

R^{a50} は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

40

R^{a51} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 2～12 のアルコシアルキル基、炭素数 2～12 のアルコシアルコキシ基、炭素数 2～4 のアルキルカルボニル基、炭素数 2～4 のアルキルカルボニルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

A^{a50} は、単結合又は $*-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})_{nb}-$ を表し、 $*$ は $-R^{a50}$ が結合する炭素原子との結合部位を表す。

A^{a52} は、炭素数 1～6 のアルカンジイル基を表す。

X^{a51} 及び X^{a52} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 又は $-O-C(=O)-$ を表す。

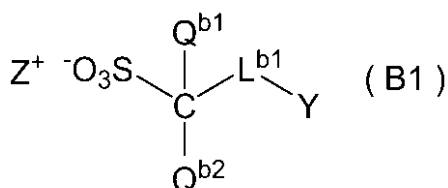
nb は、0 又は 1 を表す。

50

$m b$ は、 $0 \sim 4$ のいずれかの整数を表す。 $m b$ が 2 以上のいずれかの整数である場合、複数の R^{a51} は互いに同一であっても異なってもよい。]

[14] [1] ~ [13] のいずれかに記載の樹脂を含有するレジスト組成物。

[15] 酸発生剤をさらに含有し、前記酸発生剤が、式 (B1) で表される塩を含む [14] に記載のレジスト組成物。



10

[式 (B1) 中、

Q^{b1} 及び Q^{b2} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 $1 \sim 6$ のペルフルオロアルキル基又は炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基を表す。

L^{b1} は、炭素数 $1 \sim 24$ の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよいメチル基又は置換基を有していてもよい炭素数 $3 \sim 24$ の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

20

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

[16] 前記酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する [15] に記載のレジスト組成物。

[17] (1) [14] ~ [16] のいずれかに記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、を含むレジストパターンの製造方法。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明の塩を使用したレジスト組成物を用いることにより、良好なパターン倒れ耐性 (PCM) でレジストパターンを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「アクリル系モノマー及びメタクリル系モノマーの少なくとも1種」を意味する。「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」等の記載も同様の意味を表す。本明細書中に記載する基において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。炭化水素基等に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わる場合、各基において同様の例を適用するものとする。「組み合わせた基」とは、例示した基を2種以上、それらの価数、結合形態等を適宜変更して結合させた基を意味する。「由来する」又は「誘導される」とは、その分子中に含まれる重合性 $C=C$ 結合が重合により単結合 ($-C-C-$ 基) となることを指す。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を含む。

40

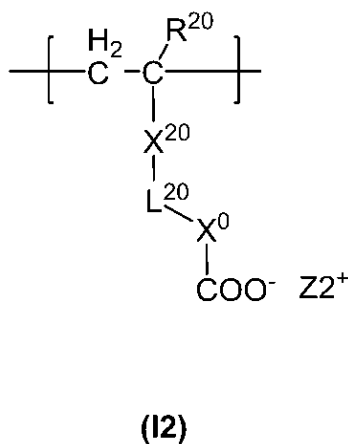
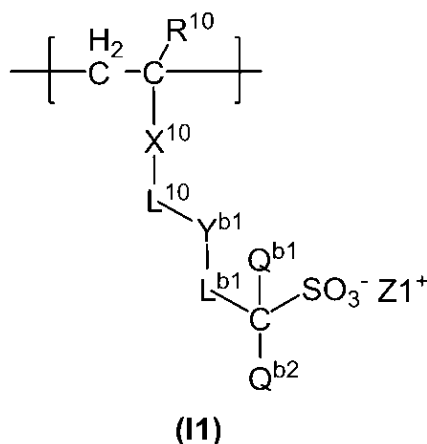
本明細書において、「レジスト組成物の固形分」とは、レジスト組成物の総量から、後述する溶剤 (E) を除いた成分の合計を意味する。

【0010】

(樹脂)

50

本発明の樹脂は、式（I 1）で表される構造単位（以下、構造単位（I 1）という場合がある。）と、式（I 2）で表される構造単位（以下、構造単位（I 2）という場合がある。）とを含む樹脂（以下「樹脂（A）」という場合がある。）である。



10

[式（I 1）及び式（I 2）中の全ての符号は、前記と同じである。]

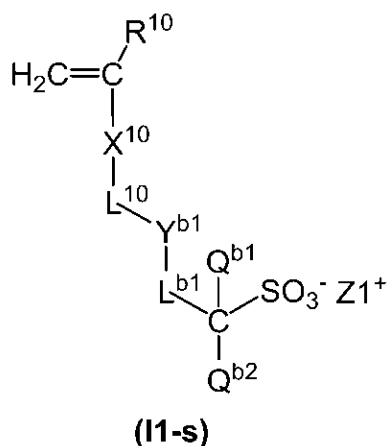
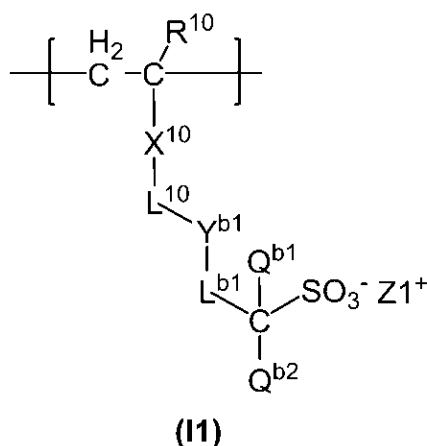
【0011】

〈構造単位（I 1）〉

構造単位（I 1）は、例えば、酸発生剤として機能し得る式（I 1-s）で表される塩（以下、塩（I 1-s）という場合がある。）に由来し、塩（I 1-s）に含まれる $\text{CH}_2=\text{C}-\text{R}^{10}$ の2重結合が開裂した状態である。

塩（I 1-s）のうち、負電荷を有する側を「アニオン（I 1-a）」、正電荷を有する側を「カチオン（I 1-c）」と称することがある。

20



30

[式（I 1）及び式（I 1-s）中、全ての符号はそれぞれ前記と同じ意味を表す。]

【0012】

Q^{b1} 及び Q^{b2} の表すペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

40

Q^{b1} 及び Q^{b2} の表すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基及びn-ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

Q^{b1} 及び Q^{b2} は、少なくとも一方に、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基を含むことが好ましく、それぞれ独立に、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基であることがより好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることがさらに好ましく、と

50

もにフッ素原子であることがよりさらに好ましい。

【0013】

L^{b1} における2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組合せることにより形成される基でもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、ウンデカン-1, 11-ジイル基、ドデカン-1, 12-ジイル基、トリデカン-1, 13-ジイル基、テトラデカン-1, 14-ジイル基、ペンタデカン-1, 15-ジイル基、ヘキサデカン-1, 16-ジイル基及びヘプタデカン-1, 17-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

10

エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ペンタン-2, 4-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

シクロブタン-1, 3-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、シクロオクタン-1, 5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

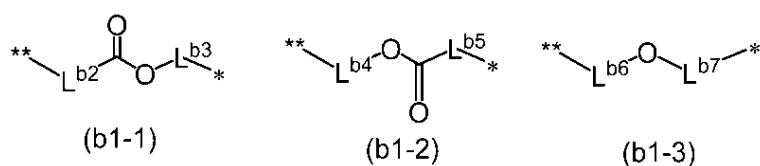
ノルボルナン-1, 4-ジイル基、ノルボルナン-2, 5-ジイル基、アダマンタン-1, 5-ジイル基、アダマンタン-2, 6-ジイル基等の多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

20

【0014】

L^{b1} で表される2価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、式(b1-1)～式(b1-3)のいずれかで表される基が挙げられる。なお、式(b1-1)～式(b1-3)で表される基及びそれらの具体例である式(b1-4)～式(b1-11)で表される基において、*及び**は結合部位を表し、*は $-Y^{b1}$ との結合部位を表す。

【0015】



30

[式(b1-1)中、

L^{b2} は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b3} は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

40

ただし、 L^{b2} と L^{b3} との炭素数合計は、22以下である。

式(b1-2)中、

L^{b4} は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b5} は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

ただし、 L^{b4} と L^{b5} との炭素数合計は、22以下である。

式(b1-3)中、

50

L^{b6} は、単結合又は炭素数 1～23 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

L^{b7} は、単結合又は炭素数 1～23 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

ただし、 L^{b6} と L^{b7} との炭素数合計は、23 以下である。]

【0016】

式 (b1-1)～式 (b1-3) で表される基においては、飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。

2 価の飽和炭化水素基としては、 L^{b1} の 2 価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0017】

L^{b2} は、好ましくは単結合、メチレン基、 $-CH(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ である。

L^{b3} は、好ましくは炭素数 1～4 の 2 価の飽和炭化水素基である。

L^{b4} は、好ましくは炭素数 1～8 の 2 価の飽和炭化水素基であり、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、メチレン基、 $-CH(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ であることが好ましい。

L^{b5} は、好ましくは単結合又は炭素数 1～8 の 2 価の飽和炭化水素基である。

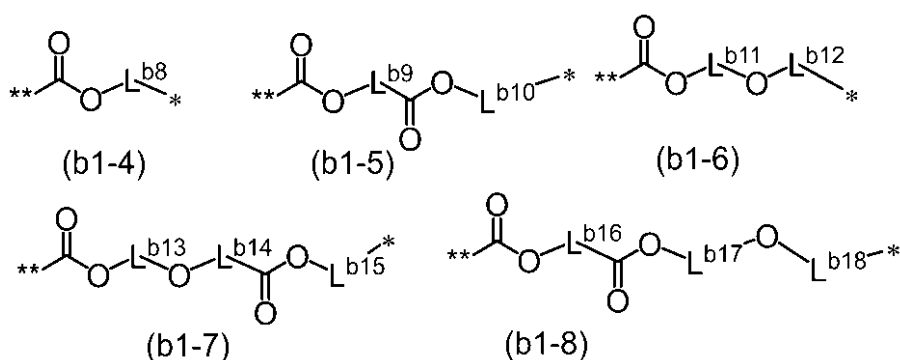
L^{b6} は、好ましくは単結合又は炭素数 1～4 の 2 価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b7} は、好ましくは単結合又は炭素数 1～18 の 2 価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

【0018】

L^{b1} で表される 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、式 (b1-1) 又は式 (b1-3) で表される基が好ましい。

式 (b1-1) で表される基としては、式 (b1-4)～式 (b1-8) でそれぞれ表される基が挙げられる。



[式 (b1-4) 中、

L^{b8} は、単結合又は炭素数 1～22 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

式 (b1-5) 中、

L^{b9} は、炭素数 1～20 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

L^{b10} は、単結合又は炭素数 1～19 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい

10

20

30

40

50

。ただし、 L^{b19} 及び L^{b10} の合計炭素数は 20 以下である。
 式 (b1-6) 中、
 L^{b11} は、炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。
 L^{b12} は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

。ただし、 L^{b11} 及び L^{b12} の合計炭素数は 21 以下である。
 式 (b1-7) 中、
 L^{b13} は、炭素数 1 ~ 19 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。
 L^{b14} は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。
 L^{b15} は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

。ただし、 $L^{b13} \sim L^{b15}$ の合計炭素数は 19 以下である。
 式 (b1-8) 中、
 L^{b16} は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。
 L^{b17} は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。
 L^{b18} は、単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

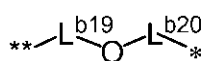
。ただし、 $L^{b16} \sim L^{b18}$ の合計炭素数は 19 以下である。]

【0019】

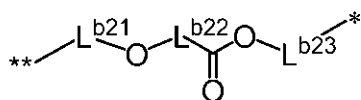
L^{b8} は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b9} は、好ましくは炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b10} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 19 の 2 価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b11} は、好ましくは炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b12} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b13} は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b14} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 6 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b15} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b16} は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b17} は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の 2 価の飽和炭化水素基である。
 L^{b18} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基である。

【0020】

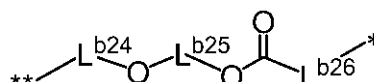
式 (b1-3) で表される基としては、式 (b1-9) ~ 式 (b1-11) でそれぞれ表される基が挙げられる。



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

[式 (b1-9) 中、

L^{b19} は、単結合又は炭素数 1 ~ 23 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素

10

20

30

40

50

基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b20} は、単結合又は炭素数1～23の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基に置換されていてもよい。該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

ただし、 L^{b19} 及び L^{b20} の合計炭素数は23以下である。

式(b1-10)中、

L^{b21} は、単結合又は炭素数1～21の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b22} は、単結合又は炭素数1～21の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b23} は、単結合又は炭素数1～21の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基に置換されていてもよい。該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

ただし、 L^{b21} 、 L^{b22} 及び L^{b23} の合計炭素数は21以下である。

式(b1-11)中、

L^{b24} は、単結合又は炭素数1～20の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b25} は、炭素数1～21の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b26} は、単結合又は炭素数1～20の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基に置換されていてもよい。該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

ただし、 L^{b24} 、 L^{b25} 及び L^{b26} の合計炭素数は21以下である。]

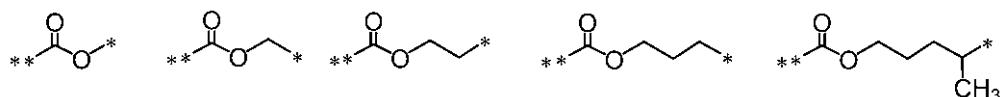
【0021】

なお、式(b1-9)で表される基から式(b1-11)で表される基においては、飽和炭化水素基に含まれる水素原子がアルキルカルボニルオキシ基に置換されている場合、置き換わる前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。

アルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、アダマンチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0022】

式(b1-4)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0023】

式(b1-5)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

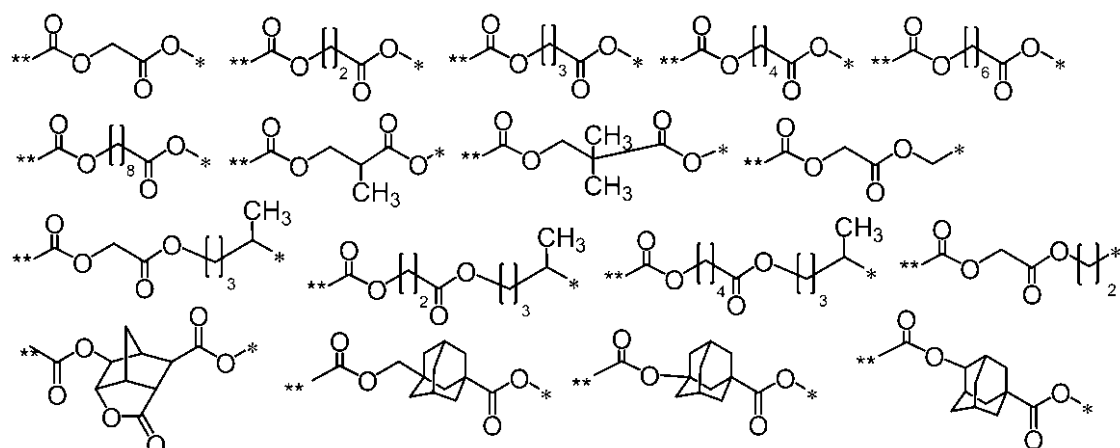
10

20

30

40

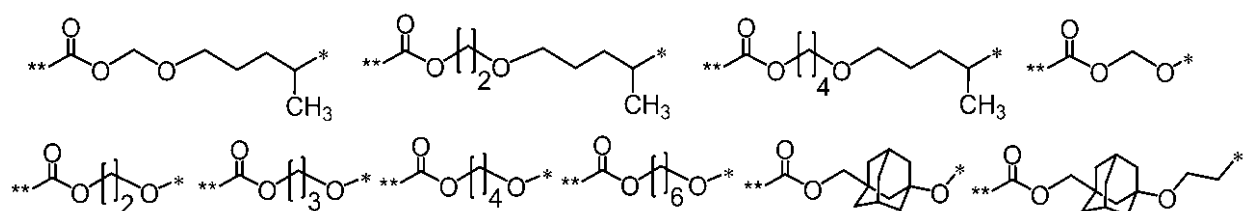
50



10

【0024】

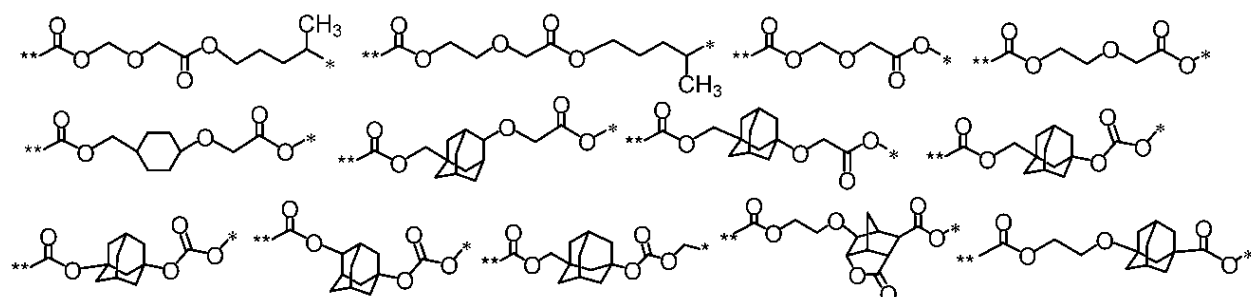
式 (b 1 - 6) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

【0025】

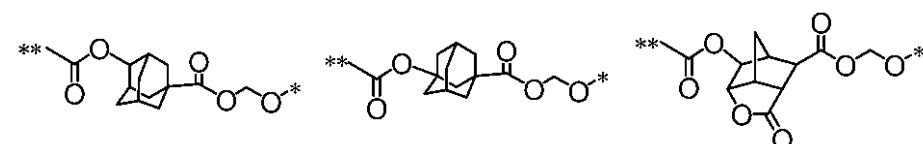
式 (b 1 - 7) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【0026】

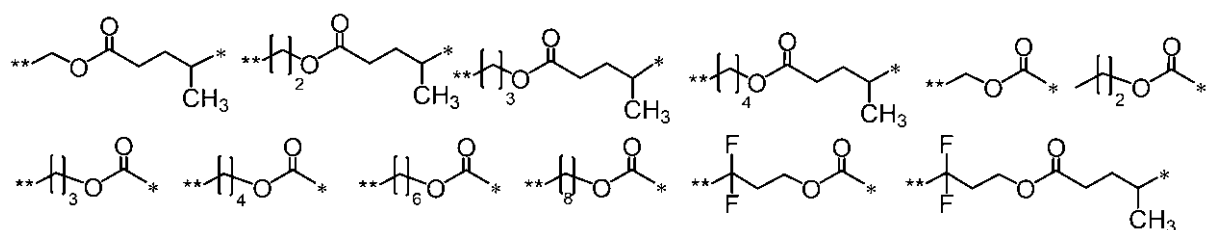
式 (b 1 - 8) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



40

【0027】

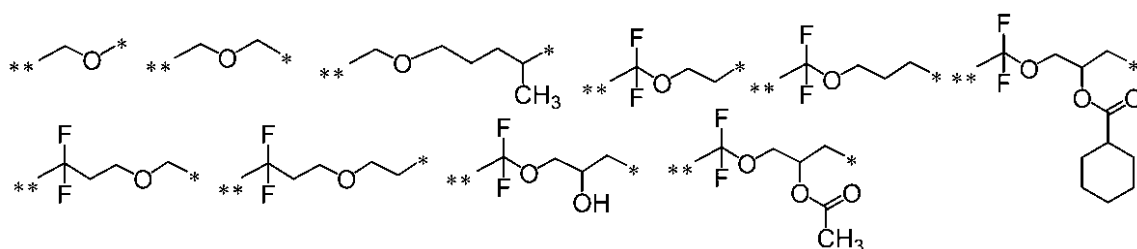
式 (b 1 - 2) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



50

【0028】

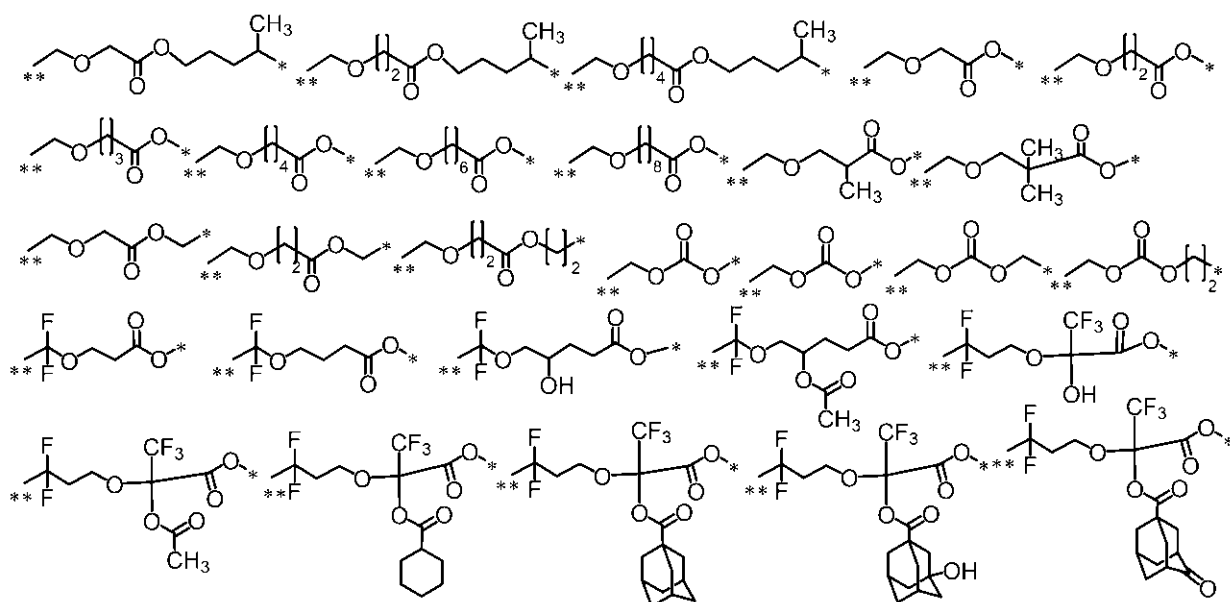
式（b1-9）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



10

【0029】

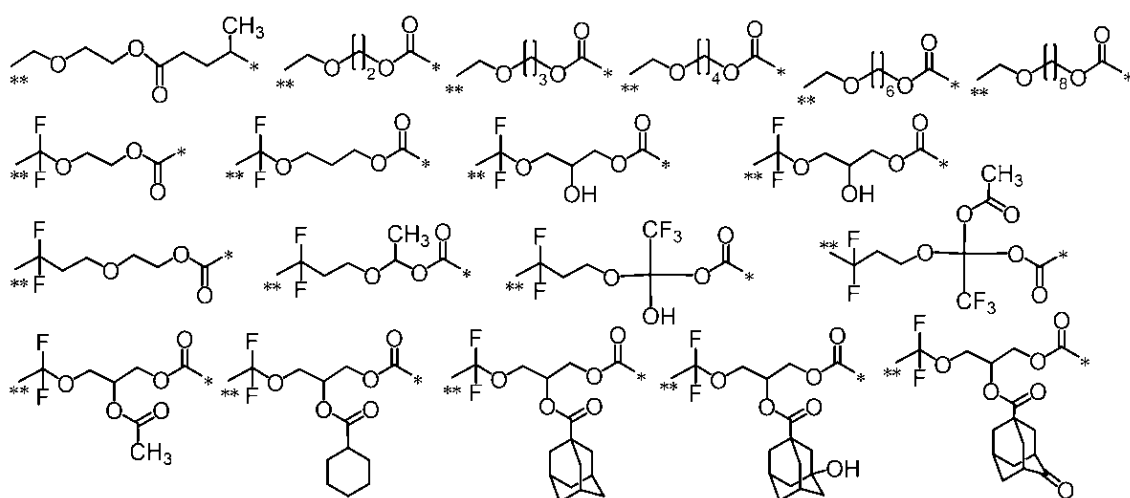
式（b1-10）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

【0030】

式（b1-11）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



40

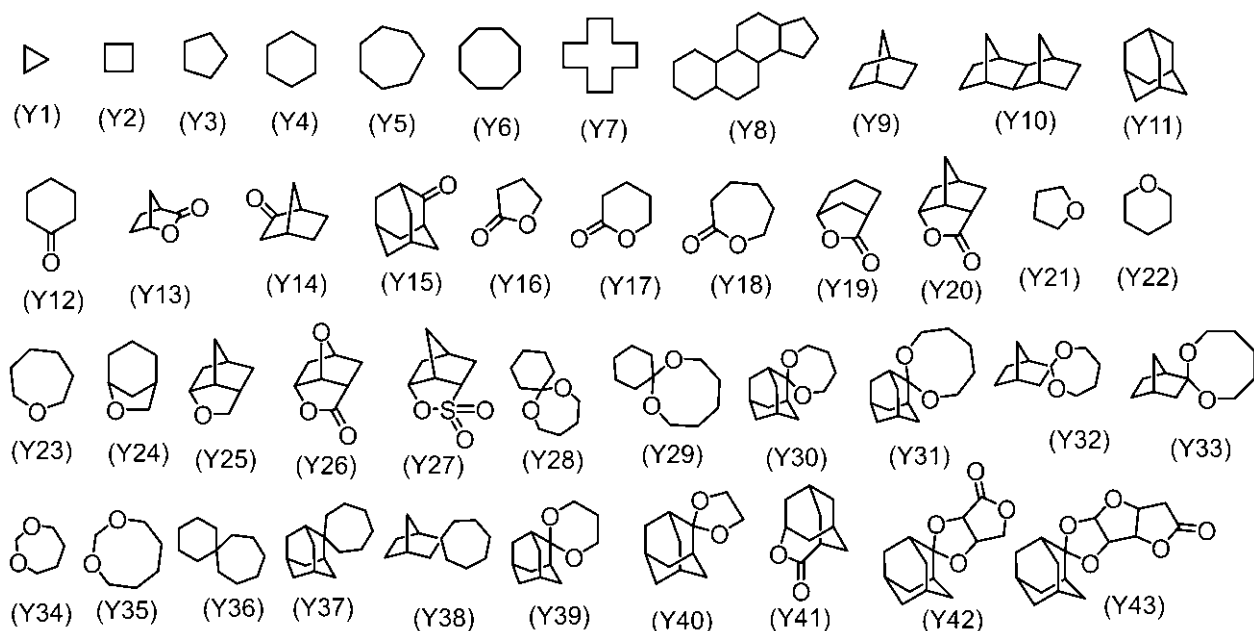
【0031】

Y^{b1} で表される脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていない脂環式炭化水素基としては、例えば、式（Y1）～式（Y11）、式（Y36）～式（Y38）で表される基が挙げられる。

50

Y^{b1} で表される脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わる場合、その数は1つでもよいし、2以上でもよい。そのような基としては、式(Y12)～式(Y35)、式(Y39)～式(Y43)で表される基が挙げられる。式(Y12)～式(Y35)、式(Y39)～式(Y43)で表される基の $-O-$ 又は $-CO-$ は、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。結合部位は任意の位置とすることができる。

【0032】



Y^{b1} で表される脂環式炭化水素基としては、好ましくは式(Y1)～式(Y20)、式(Y26)、式(Y27)、式(Y30)、式(Y31)、式(Y39)～式(Y43)のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y11)、式(Y15)、式(Y16)、式(Y20)、式(Y26)、式(Y27)、式(Y30)、式(Y31)、式(Y39)、式(Y40)、式(Y42)又は式(Y43)で表される基であり、さらに好ましくは式(Y11)、式(Y15)、式(Y20)、式(Y26)、式(Y27)、式(Y30)、式(Y31)、式(Y39)、式(Y40)、式(Y42)又は式(Y43)で表される基である。

【0033】

Y^{b1} で表される脂環式炭化水素基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基（該アルキル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。）、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数7～21のアラルキル基、グリシジルオキシ基、 $-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$ 基又は $-(CH_2)_{ja}-O-CO-R^{b1}$ 基（式中、 R^{b1} は、炭素数1～16のアルキル基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該アルキル基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基又はフッ素原子に置き換わっていてもよい。 j_a は、0～4のいずれかの整数を表す。）等が挙げられる。

【0034】

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等が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノ

ルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。脂環式炭化水素基は、鎖式炭化水素基を有していてもよく、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等が挙げられる。脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは3～12であり、より好ましくは3～10である。

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。芳香族炭化水素基は、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有していてもよく、炭素数1～18の鎖式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等）、及び炭素数3～18の脂環式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（p-アダマンチルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基等）が好ましい。芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～14であり、より好ましくは6～10である。

10

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～12であり、より好ましくは1～6であり、さらに好ましくは1～4である。

ヒドロキシ基で置換されているアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等のヒドロキシアルキル基が挙げられる。

20

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基及びナフチルエチル基等が挙げられる。

アルキル基に含まれる-CH₂-が-O-、-SO₂-又は-CO-等で置き換わった基としては、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基等が挙げられる。アルコキシ基の炭素数は、好ましくは1～12であり、より好ましくは1～6であり、さらに好ましくは1～4である。

30

アルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等が挙げられる。アルキルスルホニル基の炭素数は、好ましくは1～12であり、より好ましくは1～6であり、さらに好ましくは1～4である。

アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基の炭素数は、好ましくは2～12であり、より好ましくは2～6であり、さらに好ましくは2～4である。

アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基の炭素数は、好ましくは2～12であり、より好ましくは2～6であり、さらに好ましくは2～4である。

アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。アルキルカルボニルオキシ基の炭素数は、好ましくは2～12であり、より好ましくは2～6であり、さらに好ましくは2～4である。

40

組み合わせた基としては、例えば、アルコキシ基とアルキル基とを組み合わせた基、アルコキシ基とアルコキシ基とを組み合わせた基、アルコキシ基とアルキルカルボニル基とを組み合わせた基、アルコキシ基とアルキルカルボニルオキシ基とを組み合わせた基等が挙げられる。

アルコキシ基とアルキル基とを組み合わせた基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、エトキシメチル基等のアルコキシアルキル基等が挙げられる。アルコキシアルキル基の炭素数は、好ましくは2～12であり、より好ましくは2～6であり、さらに好ましくは2～4である。

50

アルコキシ基とアルコキシ基とを組み合わせた基としては、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシアルコキシ基等が挙げられる。アルコキシアルコキシ基の炭素数は、好ましくは2～12であり、より好ましくは2～6であり、さらに好ましくは2～4である。

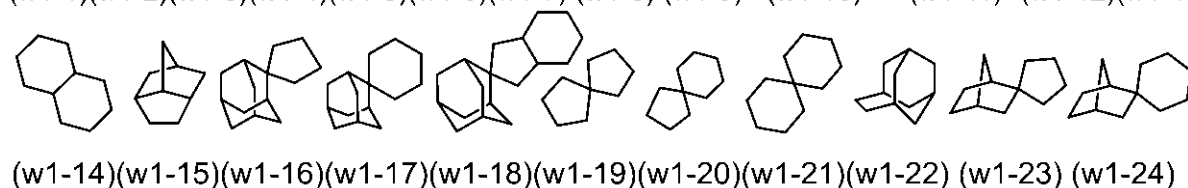
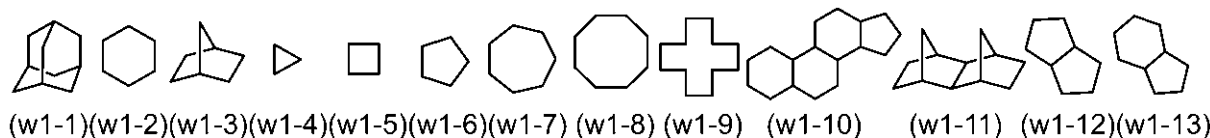
アルコキシ基とアルキルカルボニル基とを組み合わせた基としては、メトキシアセチル基、メトキシプロピオニル基、エトキシアセチル基、エトキシプロピオニル基等のアルコキシアルキルカルボニル基等が挙げられる。アルコキシアルキルカルボニル基の炭素数は、好ましくは3～13であり、より好ましくは3～7であり、さらに好ましくは3～5である。

アルコキシ基とアルキルカルボニルオキシ基とを組み合わせた基としては、メトキシアセチルオキシ基、メトキシプロピオニルオキシ基、エトキシアセチルオキシ基、エトキシプロピオニルオキシ基等のアルコキシアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。アルコキシアルキルカルボニルオキシ基の炭素数は、好ましくは3～13であり、より好ましくは3～7であり、さらに好ましくは3～5である。

脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ 等で置き換わった基としては、式(Y12)～式(Y35)、式(Y39)～式(Y43)で表される基等が挙げられる。

【0035】

Y^{b1} における脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）は、なかでも、炭素数3～18の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）であることが好ましく、式(w1-1)～式(w1-24)のいずれかで表される基であることがより好ましく、式(w1-1)～式(w1-6)及び式(w1-12)～式(w1-24)のいずれかで表される基であることがさらに好ましく、式(w1-1)～式(w1-3)、式(w1-15)及び式(w1-22)のいずれかで表される基であることがさらに好ましい。



〔式(w1-1)～式(w1-24)中、

該基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。結合部位は任意の位置である。〕

【0036】

Y^{b1} は、好ましくは単結合又は置換基を有していてもよい炭素数3～24の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は置換基を有していてもよい炭素数3～20の脂環式炭化水素基であり、さらに好ましくは単結合又は置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より一層好ましくは置換基を有していてもよいシクロヘキサンジイル基、置換基を有していてもよいアダマンタンジイル基、置換基を有していてもよいノルボルナンジイル基、置換基を有していてもよいアダマンタンラクトンジイル基又は置換基を有していてもよいノルボルナンラクトンジイル基であり、該脂環式炭化水素基、シクロヘキサンジイル基、アダマンタンジイル基又はノルボルナンジイル基を構成する $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。

10

20

30

40

50

Y^{b1} が有してもよい置換基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数 1～12 のアルキル基（該アルキル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。）又は炭素数 3～12 の脂環式炭化水素基が好ましく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基がより好ましい。ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、脂環式炭化水素基は、上述した基と同様の基が挙げられる。なかでも、フッ素原子、ヒドロキシ基、メチル基又はエチル基が好ましい。

【0037】

R^{10} のハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

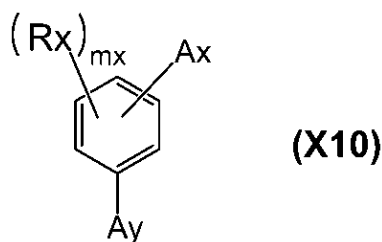
R^{10} のアルキル基としては、炭素数 1～6 の範囲内で、 Q^{b1} 及び Q^{b2} と同じ基が挙げられる。

R^{10} のハロゲン原子を有する炭素数 1～6 のアルキル基は、炭素数 1～6 のフッ化アルキル基、炭素数 1～6 の塩化アルキル基、炭素数 1～6 の臭化アルキル基、炭素数 1～6 のヨウ化アルキル基等が挙げられる。具体的に、ハロゲン原子を有するアルキル基は、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルククロメチル基、ペルプロモメチル基及びペルヨードメチル基等が挙げられる。

アルキル基、フッ化アルキル基、塩化アルキル基、臭化アルキル基、ヨウ化アルキル基の炭素数は、好ましくは 1～4 であり、より好ましくは 1～3 であり、さらに好ましくは 1 又は 2 である。

R^{10} は、好ましくは水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基であり、さらにより好ましくはメチル基である。

X^{10} が、 $*-Ax-Ph-Ay-*$ で表される基の場合、以下の式 (X10) で表される連結基であることが好ましい。



〔式 (X10) 中、

Ax は、 R^{10} が結合した炭素原子と結合する結合種を表し、単結合、エーテル結合、エステル結合及び炭酸エステル結合から構成される群から選択される 1 種の結合種を表す。

Ay は、 L^{10} と結合する結合種を表し、単結合、エーテル結合、エステル結合及び炭酸エステル結合から構成される群から選択される 1 種の結合種を表す。

Ax 及び Ay のどちらかの一方が、単結合である場合、他方は、エーテル結合、エステル結合及び炭酸エステル結合から構成される群から選択される 1 種であることが好ましい。

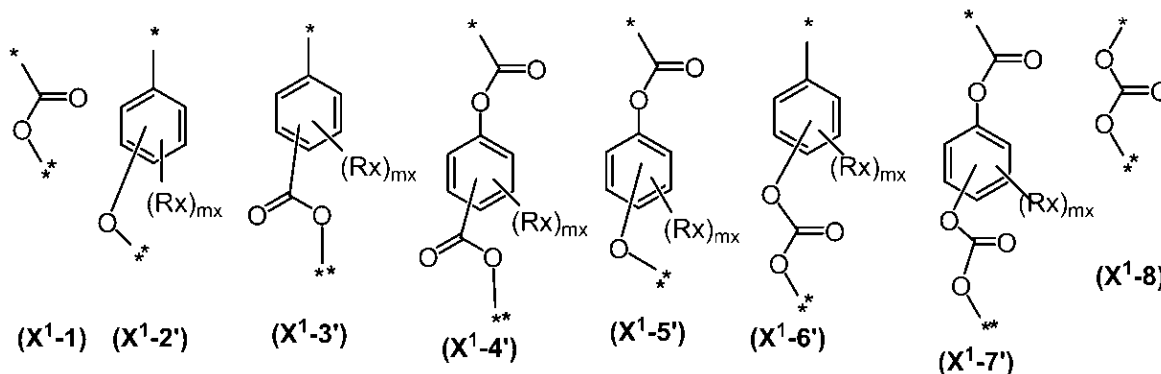
Rx は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～6 のフッ化アルキル基、炭素数 1～18 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表す。中でも、フッ素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、メチル基又はエチル基が好ましい。

mx は、0～4 のいずれかの整数を表し、0、1 又は 2 が好ましい。 mx が 2 以上の整数の場合、複数の Rx は互いに同じでも異なってもよい。]

フェニレン基における Ay の結合位置は、 Ax の結合位置に対して、 m 位又は p 位であ

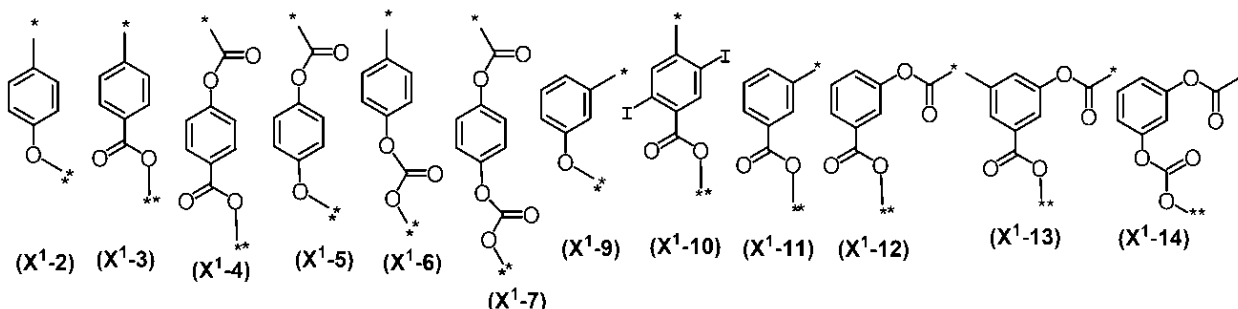
ることが好ましく、p位であることがより好ましい。

X^{10} としては、例えば、以下の式(X^{1-1})、式($X^{1-2'}$)～式($X^{1-7'}$)及び式(X^{1-8})で表される基が挙げられる。 $*$ は $-R^{10}$ が結合する炭素原子との結合部位を表す。 $**$ は、 L^{10} との結合部位を表す。



10

式($X^{1-2'}$)～式($X^{1-7'}$)で表される基の具体例としては、以下の基が挙げられる。



20

なかでも、 X^{10} は、単結合又は式(X^{1-1})～式(X^{1-7})のいずれかで表される基であることが好ましく、単結合又は式(X^{1-1})、式(X^{1-3})、式(X^{1-4})及び式(X^{1-5})のいずれかで表される基であることがより好ましく、単結合、式(X^{1-1})で表される基、式(X^{1-4})で表される基又は式(X^{1-5})で表される基であることがさらに好ましい。

30

【0038】

L^{10} の炭素数1～36の炭化水素基としては、2価の脂肪族炭化水素基（アルカンジイル基、アルケンジイル基、アルキンジイル基等の2価の鎖式炭化水素基及び2価の脂環式炭化水素基）、2価の芳香族炭化水素基等が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせた2価の炭化水素基であってもよい。

【0039】

アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、ウンデカン-1, 11-ジイル基、ドデカン-1, 12-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

40

エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ペンタン-2, 4-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

アルケンジイル基としては、エテンジイル基、プロペンジイル基、イソプロペンジイル基、ブテンジイル基、イソブテンジイル基、tert-ブテンジイル基、ペンテンジイル

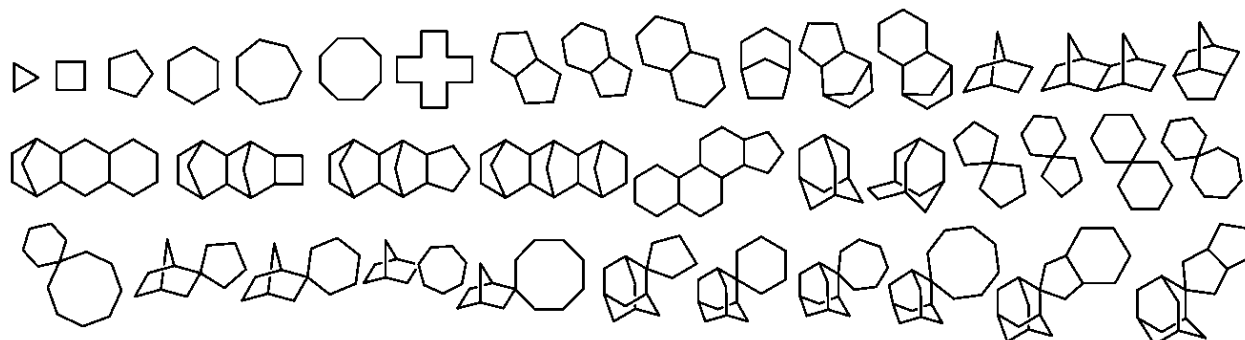
50

基、ヘキセンジイル基、ヘプテンジイル基、オクテンジイル基、イソオクテンジイル基、ノネンジイル基が挙げられる。

アルキンジイル基としては、エチンジイル基、プロピンジイル基、イソプロピンジイル基、ブチンジイル基、イソブチンジイル基、tert-ブチンジイル基、ペンチンジイル基、ヘキシンジイル基、オクチンジイル基、ノニンジイル基等が挙げられる。

鎖式炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～12であり、より好ましくは1～9であり、さらに好ましくは1～6であり、より一層好ましくは1～4であり、さらに一層好ましくは1～3である。

2価の脂環式炭化水素基としては、単環式、多環式及びスピロ環のいずれでもよい。2価の脂環式炭化水素基としては、以下に表される基等が挙げられる。結合部位は任意の位置とすることができる。



具体的に、単環式の2価の脂環式炭化水素基としては、シクロブタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基、シクロヘキセン-3,6-ジイル基、シクロオクタン-1,5-ジイル基等の単環式シクロアルカンジイル基が挙げられ、多環式の2価の脂環式炭化水素基としては、ノルボルナン-1,4-ジイル基、ノルボルナン-2,5-ジイル基、5-ノルボルネン-2,3-ジイル基、アダマンタン-1,5-ジイル基、アダマンタン-2,6-ジイル基等の多環式シクロアルカンジイル基が挙げられる。

脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは3～18であり、より好ましくは3～16であり、さらに好ましくは3～12である。

2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ピフェニレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～18であり、より好ましくは6～14であり、さらに好ましくは6～10である。

2種以上を組み合わせた炭化水素基としては、アルカンジイル基と脂環式炭化水素基及び／又は芳香族炭化水素基とを組み合わせた基等が挙げられ、-脂環式炭化水素基-アルカンジイル基-、-アルカンジイル基-脂環式炭化水素基-、-アルカンジイル基-脂環式炭化水素基-アルカンジイル基-、-アルカンジイル基-芳香族炭化水素基-、-芳香族炭化水素基-アルカンジイル基-等が挙げられる。

【0040】

L¹⁰の炭素数1～36の炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-、-S-、-C(=O)-又は-SO₂-に置き換わっていてもよい。

L¹⁰の炭素数1～36の炭化水素基が置換基を有する場合又は該炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-、-S-、-C(=O)-又は-SO₂-に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該炭化水素基の炭素数とする。

炭化水素基に含まれる-CH₂-が、-O-、-S-、-SO₂-又は-C(=O)-に置き換わった基としては、ヒドロキシ基（メチル基中に含まれる-CH₂-が、-O-に置き換わった基）、カルボキシ基（エチル基中に含まれる-CH₂-CH₂-が、-O-C(=O)-に置き換わった基）、チオール基（メチル基中に含まれる-CH₂-が、-S-に置き

換わった基)、カルボニル基(メチレン基中に含まれる $-CH_2-$ が、 $-CO-$ に置き換わった基)、スルホニル基(メチレン基中に含まれる $-CH_2-$ が、 $-SO_2-$ に置き換わった基)、オキシ基(メチレン基中に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ に置き換わった基)、チオ基(メチレン基中に含まれる $-CH_2-$ が、 $-S-$ に置き換わった基)、アルコキシ基(アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-O-$ に置き換わった基)、アルコキシカルボニル基(アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-CH_2-$ が、 $-O-CO-$ に置き換わった基)、アルキルカルボニル基(アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-CO-$ に置き換わった基)、アルキルカルボニルオキシ基(アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-CH_2-$ が、 $-CO-O-$ に置き換わった基)、アルカンジイルオキシ基(アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-O-$ に置き換わった基)、アルカンジイルオキシカルボニル基(アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-CH_2-$ が、 $-O-CO-$ に置き換わった基)、アルカンジイルカルボニル基(アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-CO-$ に置き換わった基)、アルカンジイルカルボニルオキシ基(アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-CH_2-$ が、 $-CO-O-$ に置き換わった基)、アルキルチオ基(アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-S-$ に置き換わった基)、アルキルスルホニル基(アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-SO_2-$ に置き換わった基)、アルカンジイルスルホニル基(アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-SO_2-$ に置き換わった基)、アルカンジイルチオ基(アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-S-$ に置き換わった基)、シクロアルコキシ基、シクロアルキルアルコキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、芳香族炭化水素基-カルボニルオキシ基、芳香族炭化水素基-カルボニル基、芳香族炭化水素基-オキシ基、これらの基のうち2種以上を組み合わせた基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数1~35のアルコキシ基が挙げられ、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基等が挙げられる。アルコキシ基の炭素数は、好ましくは1~17であり、より好ましくは1~11であり、さらに好ましくは1~6であり、より一層好ましくは1~4であり、さらに一層好ましくは1~3である。

アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基及びアルキルカルボニルオキシ基は、上述したアルキル基又はアルコキシ基にカルボニル基又はカルボニルオキシ基が結合した基を表す。

アルコキシカルボニル基としては、炭素数2~35のアルコキシカルボニル基が挙げられ、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基としては、炭素数2~36のアルキルカルボニル基が挙げられ、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。アルキルカルボニルオキシ基としては、炭素数2~35のアルキルカルボニルオキシ基が挙げられ、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基及びアルキルカルボニルオキシ基の炭素数は、好ましくは2~17であり、より好ましくは2~11であり、さらに好ましくは2~6であり、より一層好ましくは2~4であり、さらに一層好ましくは2~3である。

アルカンジイルオキシ基としては、炭素数1~35のアルカンジイルオキシ基が挙げられ、例えば、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロパンジイルオキシ基、ブタンジイルオキシ基、ペンタンジイルオキシ基等が挙げられる。アルカンジイルオキシ基の炭素数は、好ましくは1~17であり、より好ましくは1~11であり、さらに好ましくは1~6であり、より一層好ましくは1~4であり、さらに一層好ましくは1~3である。

アルカンジイルオキシカルボニル基としては、炭素数2~35のアルカンジイルオキシカルボニル基が挙げられ、例えば、メチレンオキシカルボニル基、エチレンオキシカルボニル基、プロパンジイルオキシカルボニル基、ブタンジイルオキシカルボニル基等が挙げ

られる。アルカンジイルカルボニル基としては、炭素数 2 ～ 3 6 のアルカンジイルカルボニル基が挙げられ、例えば、メチレンカルボニル基、エチレンカルボニル基、プロパンジイルカルボニル基、ブタンジイルカルボニル基、ペンタンジイルカルボニル基等が挙げられる。アルカンジイルカルボニルオキシ基としては、炭素数 2 ～ 3 5 のアルカンジイルカルボニルオキシ基が挙げられ、例えば、メチレンカルボニルオキシ基、エチレンカルボニルオキシ基、プロパンジイルカルボニルオキシ基、ブタンジイルカルボニルオキシ基等が挙げられる。アルカンジイルオキシカルボニル基、アルカンジイルカルボニル基、アルカンジイルカルボニルオキシ基の炭素数は、好ましくは 2 ～ 1 7 であり、より好ましくは 2 ～ 1 1 であり、さらに好ましくは 2 ～ 6 であり、より一層好ましくは 2 ～ 4 であり、さらに一層好ましくは 2 ～ 3 である。

10

アルキルチオ基としては、炭素数 1 ～ 3 5 のアルキルチオ基が挙げられ、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基等が挙げられる。アルキルチオ基の炭素数は、好ましくは 1 ～ 1 7 であり、より好ましくは 1 ～ 1 1 であり、さらに好ましくは 1 ～ 6 であり、より一層好ましくは 1 ～ 4 であり、さらに一層好ましくは 1 ～ 3 である。

アルキルスルホニル基としては、炭素数 1 ～ 3 5 のアルキルスルホニル基が挙げられ、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等が挙げられる。アルキルスルホニル基の炭素数は、好ましくは 1 ～ 1 7 であり、より好ましくは 1 ～ 1 1 であり、さらに好ましくは 1 ～ 6 であり、より一層好ましくは 1 ～ 4 であり、さらに一層好ましくは 1 ～ 3 である。

アルカンジイルスルホニル基としては、炭素数 1 ～ 3 5 のアルカンジイルスルホニル基が挙げられ、例えば、メチレンスルホニル基、エチレンスルホニル基、プロピレンスルホニル基等が挙げられる。アルカンジイルスルホニル基の炭素数は、好ましくは 1 ～ 1 7 であり、より好ましくは 1 ～ 1 1 であり、さらに好ましくは 1 ～ 6 であり、より一層好ましくは 1 ～ 4 であり、さらに一層好ましくは 1 ～ 3 である。

20

アルカンジイルチオ基としては、炭素数 1 ～ 3 5 のアルカンジイルチオ基が挙げられ、例えば、メチレンチオ基、エチレンチオ基、プロピレンチオ基等が挙げられる。アルカンジイルチオ基の炭素数は、好ましくは 1 ～ 1 7 であり、より好ましくは 1 ～ 1 1 であり、より好ましくは 1 ～ 6 であり、より一層好ましくは 1 ～ 4 であり、さらに一層好ましくは 1 ～ 3 である。

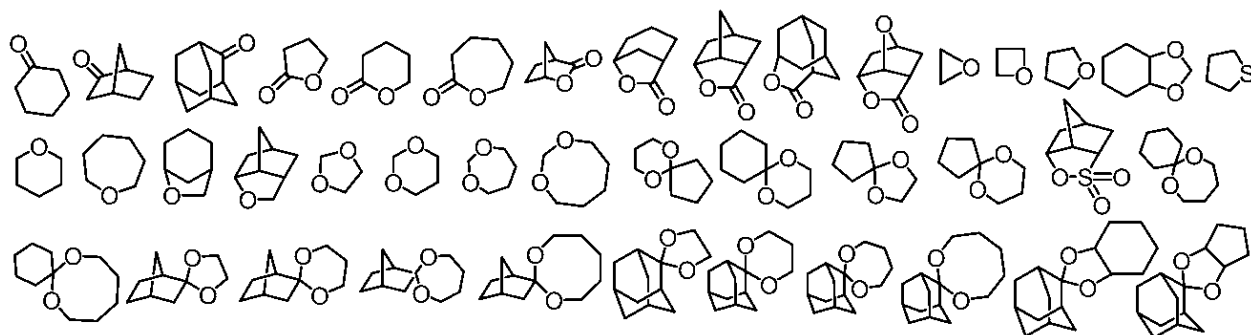
シクロアルコキシ基としては、炭素数 3 ～ 3 5 のシクロアルコキシ基が挙げられ、例えば、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。シクロアルキルアルコキシ基としては、炭素数 4 ～ 3 5 のシクロアルキルアルコキシ基が挙げられ、例えば、シクロヘキシルメトキシ基等が挙げられる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素数 2 ～ 3 4 のアルコキシカルボニルオキシ基が挙げられ、例えば、ブトキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。シクロアルコキシ基、シクロアルキルアルコキシ基の炭素数は、好ましくは 3 ～ 1 7 であり、より好ましくは 3 ～ 1 1 であり、さらに好ましくは 3 ～ 6 である。アルコキシカルボニルオキシ基の炭素数は、好ましくは 2 ～ 1 7 であり、より好ましくは 2 ～ 1 1 であり、さらに好ましくは 2 ～ 6 であり、より一層好ましくは 2 ～ 4 であり、さらに一層好ましくは 2 ～ 3 である。芳香族炭化水素基－カルボニルオキシ基としては、炭素数 7 ～ 3 5 の芳香族炭化水素基－カルボニルオキシ基が挙げられ、例えば、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。芳香族炭化水素基－カルボニル基としては、炭素数 7 ～ 3 6 の芳香族炭化水素基－カルボニル基が挙げられ、例えば、ベンゾイル基等が挙げられる。芳香族炭化水素基－オキシ基としては、炭素数 6 ～ 3 5 の芳香族炭化水素基－オキシ基が挙げられ、例えば、フェニルオキシ基等が挙げられる。

30

40

また、脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ で置き換わった基としては、以下に表される基等が挙げられる。以下に表される基の $-O-$ 又は $-CO-$ は、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。結合部位は任意の位置とすることができる。

50



10

【0041】

L^{10} の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基（該アルキル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）及びこれらを組み合わせた基等が挙げられる。

L^{10} の炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わった基により、 L^{10} は、実質的に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等の置換基を有することができる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

20

L^{10} の炭素数1～36の炭化水素基は、1つの置換基又は複数の置換基を有していてもよい。

【0042】

L^{10} は、単結合、炭素数1～6のアルカンジイル基（但し、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、炭素数3～18の環状炭化水素基（但し、該環状炭化水素基は、置換基を有してもよく、該環状炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）又は炭素数1～6のアルカンジイル基と炭素数3～18の環状炭化水素基とを組み合わせる基（但し、該環状炭化水素基は、置換基を有してもよく、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該環状炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）であることが好ましく、単結合、炭素数1～4のアルカンジイル基（但し、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、炭素数3～18の脂環式炭化水素基（但し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、置換基を有してもよい炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数1～4のアルカンジイル基と炭素数3～18の脂環式炭化水素基とを組み合わせる基（但し、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）又は炭素数1～4のアルカンジイル基と置換基を有してもよい炭素数6～18の芳香族炭化水素基とを組み合わせる基（但し、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）であることがより好ましく、単結合、炭素数1～4のアルカンジイル基（但し、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、炭素数3～18の脂環式炭化水素基（但し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、置換基を有してもよいフェニレン基、炭素数1～4のアルカンジイル基と炭素数3～18の脂環式炭化水素基とを組み合わせる基（但し、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）又は炭素数1～4のアルカンジイル基と置換基を有

30

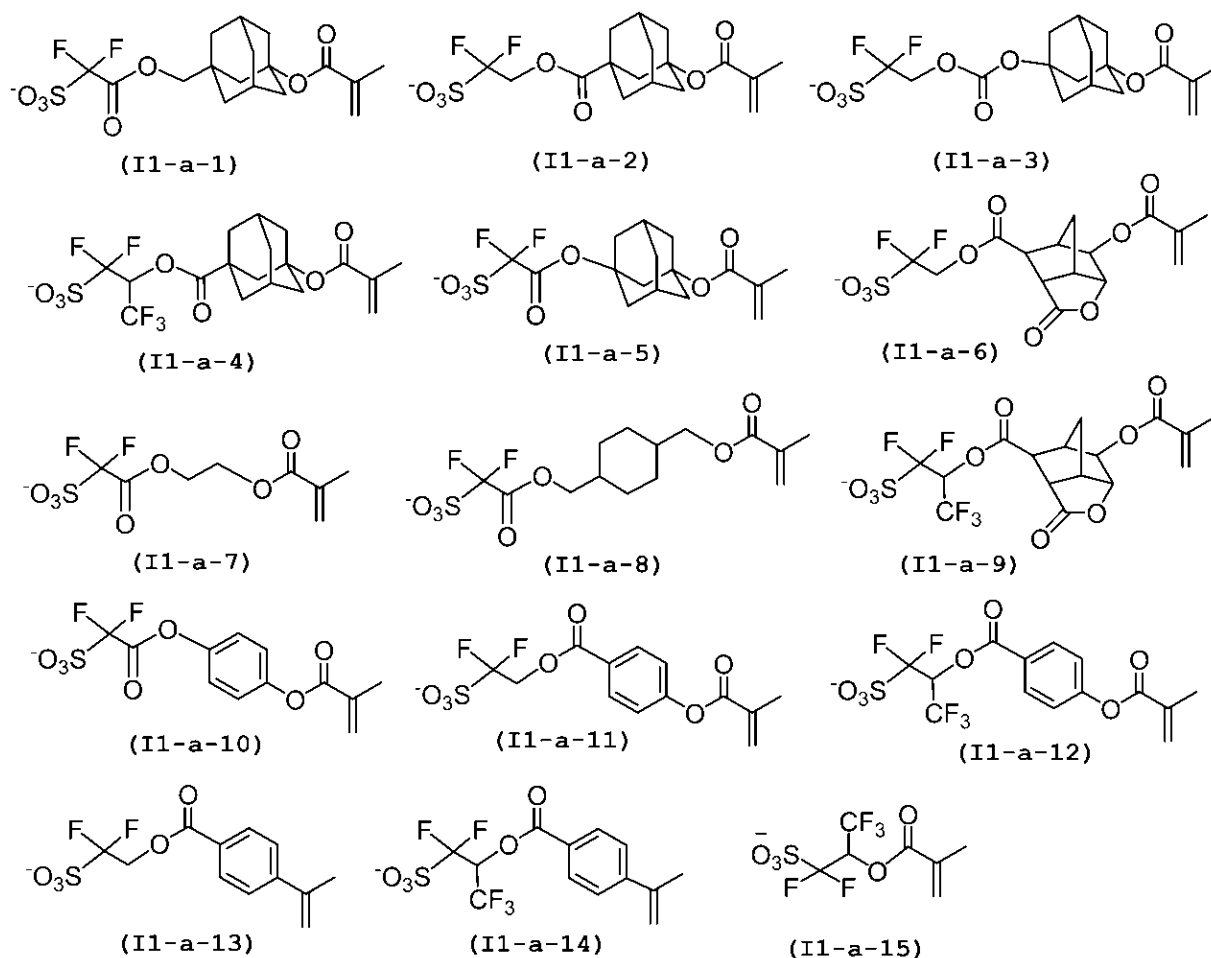
40

50

してもよいフェニレン基とを組み合わせる基（但し、該アルカンジイル基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）であることがさらに好ましく、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基（但し、該アルカンジイル基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）であることがさらに好ましい。

【0043】

アニオン（I1-a）としては、例えば、以下のアニオンが挙げられる。



10

20

30

【0044】

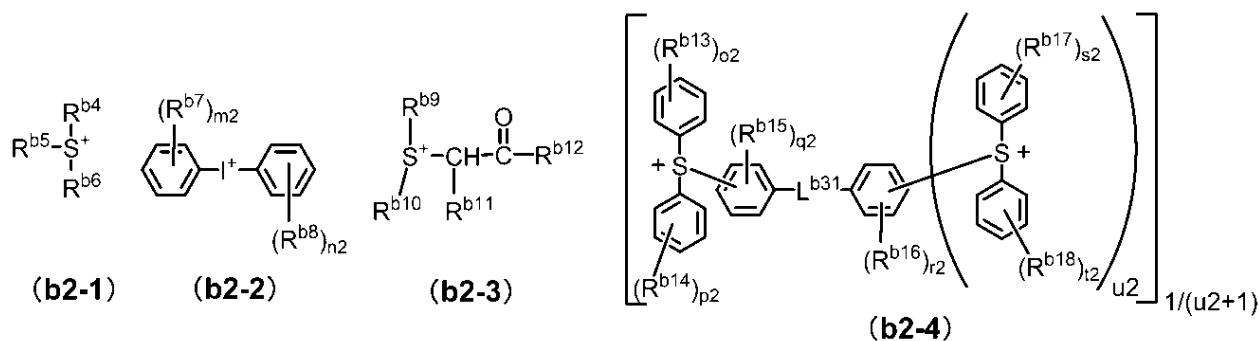
式（I1-a-1）～式（I1-a-15）で表されるアニオンにおいて、式（I1）の R^{10} に相当するメチル基が水素原子に置き換わったアニオンも、アニオン（I1-a）の具体例として挙げることができる。なかでも、式（I1-a-1）～式（I1-a-6）で表されるアニオンが好ましい。

【0045】

Z^{1+} の有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。具体的には、式（b2-1）～式（b2-4）のいずれかで表されるカチオン（以下、式番号に応じて「カチオン（b2-1）」等という場合がある。）が挙げられる。

40

50



10

式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の鎖式炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表し、該鎖式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基、炭素数 2 ~ 4 のアルキルカルボニル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のフッ化アルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

20

R^{b4} と R^{b5} とは、互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に環を形成してもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

R^{b7} 及び R^{b8} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のフッ化アルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

$m2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b7} は同一でも異なってもよく、 $n2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b8} は同一でも異なってもよい。

30

R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 36 の鎖式炭化水素基又は炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基を表す。

R^{b9} と R^{b10} とは、互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に環を形成してもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

R^{b11} は、水素原子、炭素数 1 ~ 36 の鎖式炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。

R^{b12} は、炭素数 1 ~ 12 の鎖式炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、該鎖式炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

40

R^{b11} と R^{b12} とは、互いに結合してそれらが結合する $-CH-CO-$ を含めて環を形成していてもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のフッ化アルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

R^{b13} と R^{b14} とは、互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と一緒に環を形成してもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-C$

50

〇に置き換わってもよい。

L^{b31} は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

o_2 、 p_2 、 s_2 、及び t_2 は、それぞれ独立に、0～5のいずれかの整数を表す。

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0～4のいずれかの整数を表す。

u_2 は0又は1を表す。

o_2 が2以上のとき、複数の R^{b13} は同一又は相異なり、 p_2 が2以上のとき、複数の R^{b14} は同一又は相異なり、 q_2 が2以上のとき、複数の R^{b15} は同一又は相異なり、 r_2 が2以上のとき、複数の R^{b16} は同一又は相異なり、 s_2 が2以上のとき、複数の R^{b17} は同一又は相異なり、 t_2 が2以上のとき、複数の R^{b18} は同一又は相異なる。

u_2 が0のとき、 o_2 、 p_2 、 q_2 及び r_2 のうちいずれか1つは1以上であり、 $R^{b13} \sim R^{b16}$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子であることが好ましく、 u_2 が1のとき、 o_2 、 p_2 、 s_2 、 t_2 、 q_2 及び r_2 のうちいずれか1つは1以上であり、 $R^{b13} \sim R^{b18}$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子であることが好ましい。

さらに、 u_2 が0のとき、 r_2 は1以上であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。また、 u_2 が0、かつ、 r_2 が1以上のとき、 R^{b16} がハロゲン原子であることが好ましい。

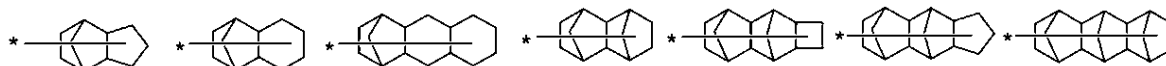
【0046】

脂肪族炭化水素基とは、鎖式炭化水素基及び脂環式炭化水素基を表す。

鎖式炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基のアルキル基が挙げられる。

特に、 $R^{b9} \sim R^{b12}$ の鎖式炭化水素基は、好ましくは炭素数1～12である。

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。



特に、 $R^{b9} \sim R^{b12}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3～18、より好ましくは炭素数4～12である。

【0047】

水素原子が脂肪族炭化水素基で置換された脂環式炭化水素基としては、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピルアダマンタン-2-イル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられる。水素原子が脂肪族炭化水素基で置換された脂環式炭化水素基においては、脂環式炭化水素基と脂肪族炭化水素基との合計炭素数が好ましくは20以下である。

フッ化アルキル基とは、フッ素原子を有する炭素数1～12のアルキル基を表し、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペルフルオロブチル基等が挙げられる。フッ化アルキル基の炭素数は、好ましくは1～9であり、より好ましくは1～6であり、さらに好ましくは1～4である。

【0048】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等のアリール基が挙げられる。芳香族炭化水素基は、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有していてもよく、鎖式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、p-エチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等）及び脂環式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（p-シクロヘキシルフェニル基、p-アダマンチル

フェニル基等)等が挙げられる。

なお、芳香族炭化水素基が、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有する場合は、炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基及び炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基が好ましい。

水素原子がアルコキシ基で置換された芳香族炭化水素基としては、*p*-メトキシフェニル基等が挙げられる。

水素原子が芳香族炭化水素基で置換された鎖式炭化水素基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。

【0049】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基等が挙げられる。

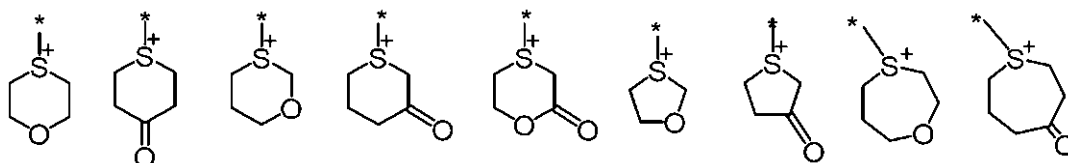
アルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

アルキルカルボニルオキシ基としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、*sec*-ブチルカルボニルオキシ基、*tert*-ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基及び 2-エチルヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0050】

R^{b4} と R^{b5} とが互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、炭素数 3～18 の環が挙げられ、好ましくは炭素数 4～18 の環である。また、硫黄原子を含む環は、3員環～12員環が挙げられ、好ましくは3員環～7員環であり、例えば下記の環が挙げられる。*は結合部位を表す。



【0051】

R^{b9} と R^{b10} とが一緒に形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、3員環～12員環が挙げられ、好ましくは3員環～7員環である。例えば、チオラン-1-イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン-1-イウム環、1,4-オキサチアン-4-イウム環等が挙げられる。

R^{b11} と R^{b12} とが一緒に形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、3員環～12員環が挙げられ、好ましくは3員環～7員環である。オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環等が挙げられる。

【0052】

カチオン (b2-1)～カチオン (b2-4) の中でも、好ましくは、カチオン (b2-1) である。

カチオン (b2-1) としては、以下のカチオンが挙げられる。

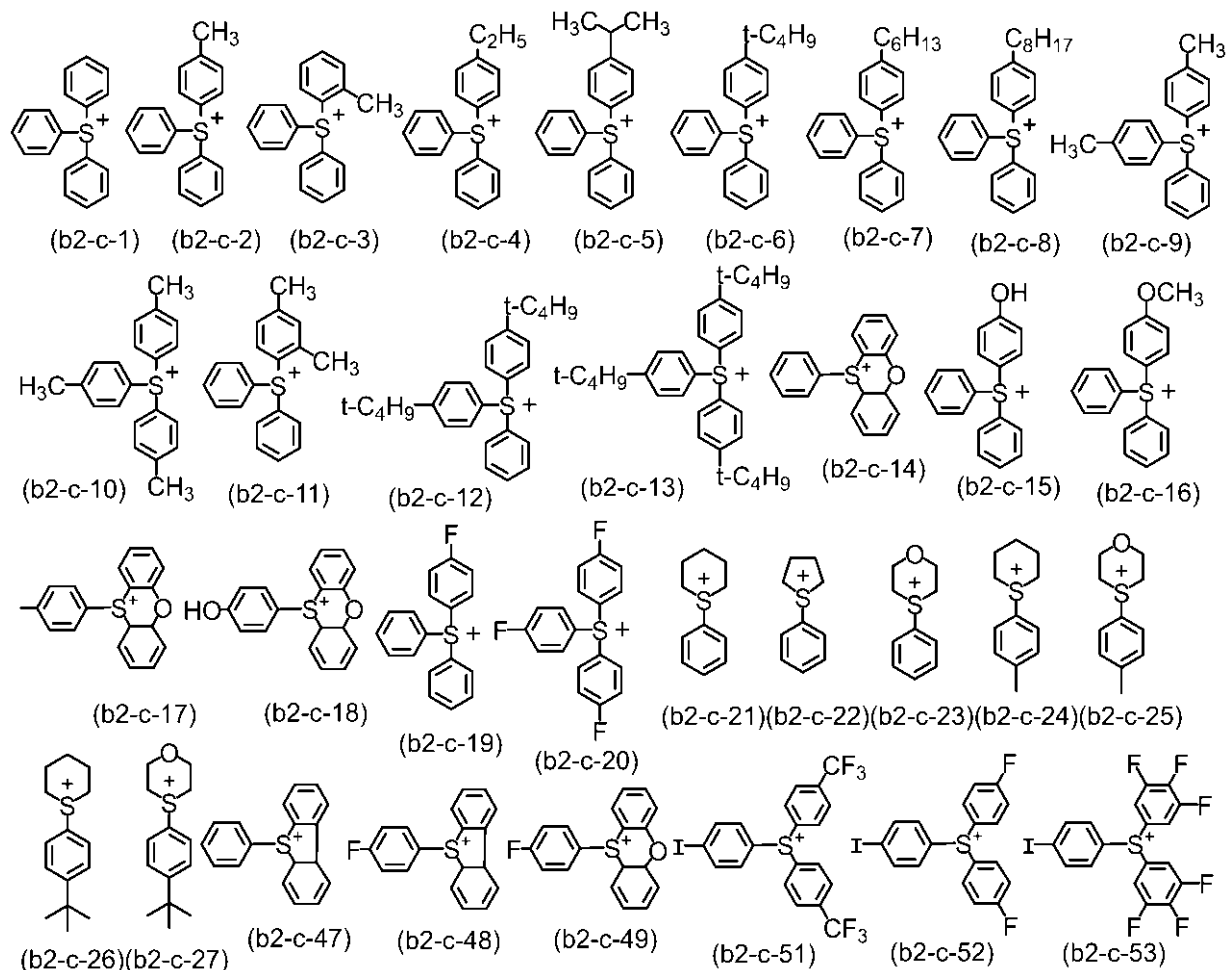
10

20

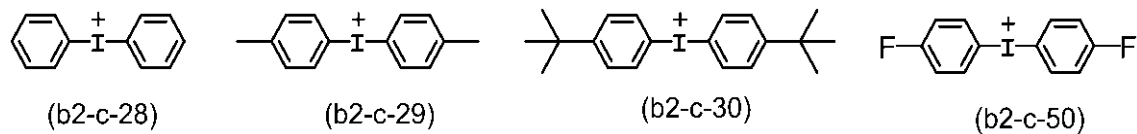
30

40

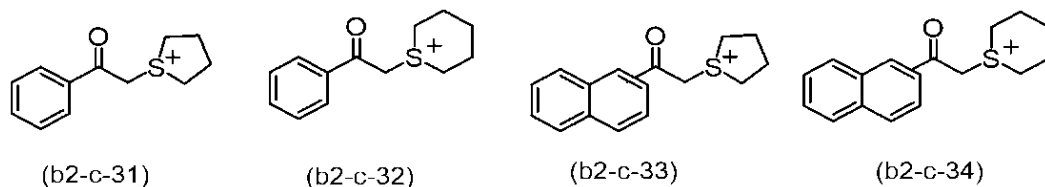
50



カチオン (b2-2) としては、以下のカチオンが挙げられる。



カチオン (b2-3) としては、以下のカチオンが挙げられる。



カチオン (b2-4) としては、以下のカチオンが挙げられる。

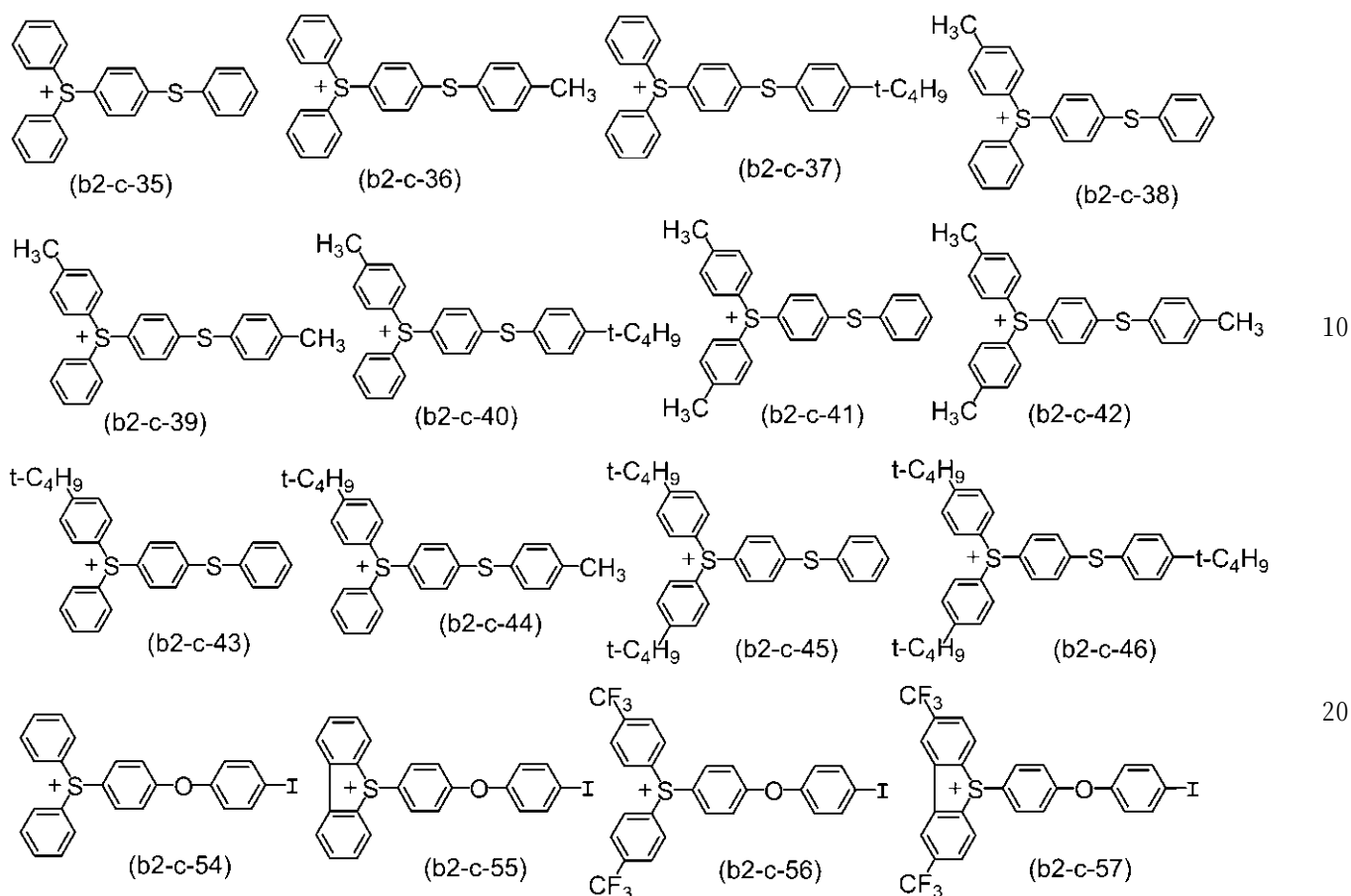
10

20

30

40

50



10

20

30

40

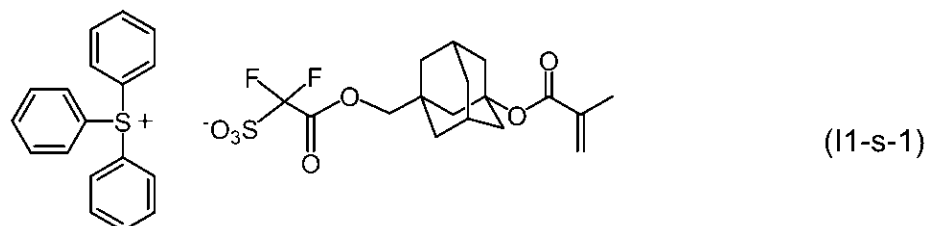
50

【0053】

塩 (I1-s) は、上述のアニオン (I1-a) 及び上述の有機カチオン Z1⁺ (カチオン (I1-c)) の組合せであり、これらは任意に組合せることができる。塩 (I1-s) としては、好ましくは、式 (I1-a-1) ~ 式 (I1-a-6) のいずれかで表されるアニオンと、カチオン (b2-1)、カチオン (b2-2)、カチオン (b2-3) 又はカチオン (b2-4) との組合せが挙げられる。

【0054】

塩 (I1-s) としては、表1に記載の塩が挙げられる。下記表において、各符号は、上述のアニオンやカチオンを表す構造に付した符号を表し、「~」は、塩 (I1-s) とアニオン (I1-a) 又はカチオン (I1-c) とのそれぞれが対応することを示す。たとえば、塩 (I1-s-1) は、式 (I1-a-1) で示されるアニオンと式 (b2-c-1) で表されるカチオンとからなる塩を意味し、以下に示す塩を表す。



【表 1】

塩 (I 1-s)	アニオン (I 1-a)	カチオン (I 1-c)
(I 1-s-1) ~ (I 1-s-14)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-1)
(I 1-s-15) ~ (I 1-s-28)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-10)
(I 1-s-29) ~ (I 1-s-42)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-14)
(I 1-s-43) ~ (I 1-s-56)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-17)
(I 1-s-57) ~ (I 1-s-70)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-18)
(I 1-s-71) ~ (I 1-s-84)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-19)
(I 1-s-85) ~ (I 1-s-98)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-20)
(I 1-s-99) ~ (I 1-s-112)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-27)
(I 1-s-113) ~ (I 1-s-126)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-30)
(I 1-s-127) ~ (I 1-s-140)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-31)
(I 1-s-141) ~ (I 1-s-154)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-50)
(I 1-s-155) ~ (I 1-s-168)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-51)
(I 1-s-169) ~ (I 1-s-182)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-54)
(I 1-s-183) ~ (I 1-s-196)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-55)
(I 1-s-197) ~ (I 1-s-210)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-56)
(I 1-s-211) ~ (I 1-s-224)	(I 1-a-1) ~ (I 1-a-14)	(b 2-c-57)
(I 1-s-225) ~ (I 1-s-240)	(I 1-a-15)	(b 2-c-1)、(b 2-c-10)、(b 2-c-14)、(b 2-c-17) ~ (b 2-c-20)、(b 2-c-27)、(b 2-c-30)、(b 2-c-31)、(b 2-c-50)、(b 2-c-51)、(b 2-c-54) ~ (b 2-c-57)

10

20

30

40

中でも、塩 (I 1-s) は、塩 (I 1-s-1) ~ 塩 (I 1-s-6)、塩 (I 1-s-15) ~ 塩 (I 1-s-20)、塩 (I 1-s-29) ~ 塩 (I 1-s-34)、塩 (I 1-s-43) ~ 塩 (I 1-s-48)、塩 (I 1-s-57) ~ 塩 (I 1-s-62)、塩 (I 1-s-71) ~ 塩 (I 1-s-76)、塩 (I 1-s-85) ~ 塩 (I 1-s-90)、塩 (I 1-s-99) ~ 塩 (I 1-s-104)、塩 (I 1-s-113) ~ 塩 (I 1-s-118)、塩 (I 1-s-127) ~ 塩 (I 1-s-132)、塩 (I 1-s-141) ~ 塩 (I 1-s-146)、塩 (I 1-s-155) ~ 塩 (I 1-s-160)、塩 (I 1-s-169) ~ 塩 (I 1-s-174)、塩 (I 1-s-183) ~ 塩 (I 1-s-188)、塩 (I 1-s-197) ~ 塩 (I 1-s-202)、塩 (I

50

1-s-211)～塩(I1-s-216)、塩(I1-s-225)～塩(I1-s-240)であることが好ましい。

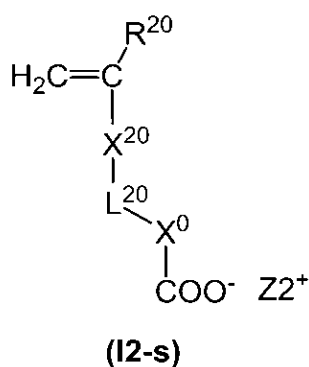
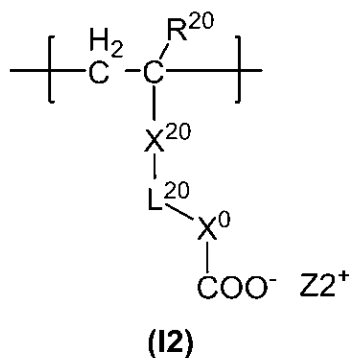
【0055】

〈構造単位(I2)〉

構造単位(I2)は、例えば、カルボン酸発生剤として機能し得る式(I2-s)で表されるカルボン酸塩(以下、カルボン酸塩(I2-s)という場合がある。)に由来し、カルボン酸塩(I2-s)に含まれる $\text{CH}_2=\text{C}-\text{R}^{20}$ の2重結合が開裂した状態である。

カルボン酸塩(I2-s)のうち、負電荷を有する側を「アニオン(I2-a)」、正電荷を有する側を「カチオン(I2-c)」と称することがある。

10



20

[式(I2)及び式(I2-s)中、全ての符号はそれぞれ前記と同じ意味を表す。]

【0056】

式(I2)及び式(I2-s)において、 X^0 で表される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基(アルカンジイル基、アルケンジイル基、アルキンジイル基等の鎖式炭化水素基及び脂環式炭化水素基)、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせた基等が挙げられる。炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に置き換わっていてもよい。炭化水素基において、 CO_2^- に隣接する原子は炭素原子であることが好ましく、脂肪族炭化水素基において、 CO_2^- に隣接する原子は炭素原子であることがより好ましい。

30

アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、ウンデカン-1, 11-ジイル基、ドデカン-1, 12-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ペンタン-2, 4-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

アルケンジイル基としては、エテンジイル基、プロペンジイル基、イソプロペンジイル基、ブテンジイル基、イソブテンジイル基、tert-ブテンジイル基、ペンテンジイル基、ヘキセンジイル基、ヘプテンジイル基、オクテンジイル基、イソオクテンジイル基、ノネンジイル基が挙げられる。

40

アルキンジイル基としては、エチンジイル基、プロピンジイル基、イソプロピンジイル基、ブチンジイル基、イソブチンジイル基、tert-ブチンジイル基、ペンチンジイル基、ヘキシジンジイル基、オクチンジイル基、ノニンジイル基等が挙げられる。

鎖式炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～18であり、より好ましくは1～12であり、さらに好ましくは1～9であり、より一層好ましくは1～6であり、さらに一層好ましくは1～4である。

鎖式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に

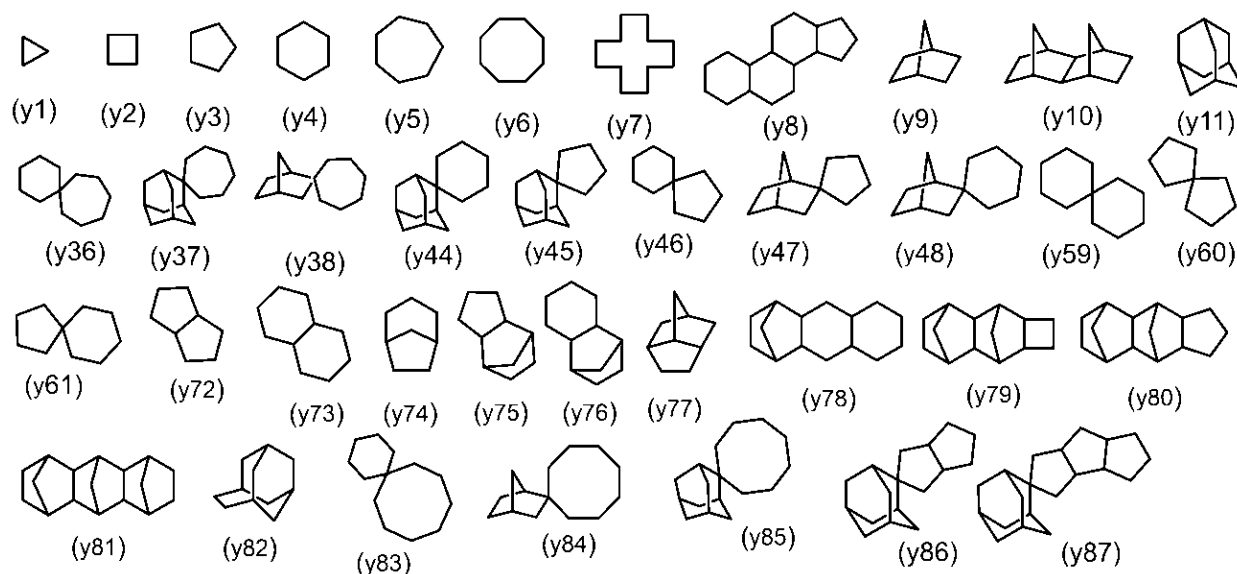
50

置き換わった基としては、 L^{10} の炭化水素基の炭化水素基のうち鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わった基と同様のものが挙げられる。

なお、アルケンジイル基、アルキンジイル基における置き換わりは、上述したアルカンジイル基における置き換わりの例示において、任意の位置に炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を含むものであればよい。

【0057】

脂環式炭化水素基としては、単環式、多環式及びスピロ環のいずれでもよい。脂環式炭化水素基としては、以下に表される基等が挙げられる。結合部位は任意の位置とすることができる。



具体的に、単環式の2価の脂環式炭化水素基としては、シクロブタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基、シクロヘキセン-3,6-ジイル基、シクロオクタン-1,5-ジイル基等の単環式シクロアルカンジイル基が挙げられ、多環式の2価の脂環式炭化水素基としては、ノルボルナン-1,4-ジイル基、ノルボルナン-2,5-ジイル基、5-ノルボルナン-2,3-ジイル基、アダマンタン-1,5-ジイル基、アダマンタン-2,6-ジイル基等の多環式シクロアルカンジイル基が挙げられる。

脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは3~36であり、より好ましくは3~24であり、さらに好ましくは3~18であり、より一層好ましくは3~16であり、さらに一層好ましくは3~12である。

脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わった基としては、具体的に、下記の基等が挙げられる。結合部位は任意の位置とすることができる。

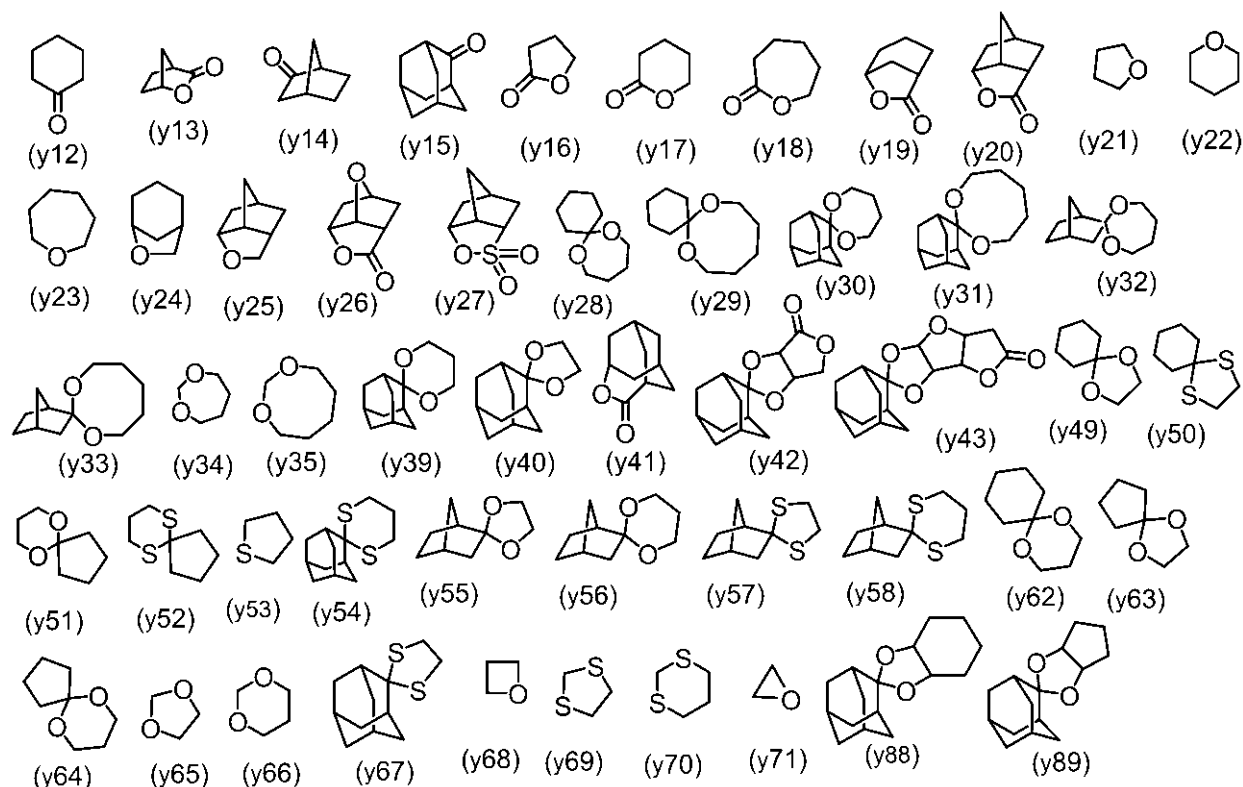
10

20

30

40

50



10

20

脂環式炭化水素基としては、式 (y 1) ~ 式 (y 11)、式 (y 44) ~ 式 (y 48)、式 (y 59) ~ 式 (y 61) のいずれかで表される基が好ましく、式 (y 3)、式 (y 4)、式 (y 9)、式 (y 11) のいずれかで表される基がより好ましい。

脂環式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に置き換わった基としては、式 (y 12) ~ 式 (y 20)、式 (y 26)、式 (y 27)、式 (y 30)、式 (y 31)、式 (y 39) ~ 式 (y 43)、式 (y 49) ~ 式 (y 71) のいずれかで表される基が好ましく、式 (y 14)、式 (y 15)、式 (y 16)、式 (y 20)、式 (y 26)、式 (y 27)、式 (y 30)、式 (y 31)、式 (y 39)、式 (y 40)、式 (y 42)、式 (y 43)、式 (y 49) ~ 式 (y 58)、式 (y 62) ~ 式 (y 71) のいずれかで表される基がより好ましい。

30

【0058】

芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ピフェニレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは 6 ~ 36 であり、より好ましくは 6 ~ 24 であり、さらに好ましくは 6 ~ 18 であり、より一層好ましくは 6 ~ 14 であり、さらに一層好ましくは 6 ~ 10 である。

2 種以上を組み合わせた炭化水素基としては、アルカンジイル基と脂環式炭化水素基及び／又は芳香族炭化水素基とを組み合わせた基等が挙げられ、 $-\text{脂環式炭化水素基}-\text{アルカンジイル基}-$ 、 $-\text{アルカンジイル基}-\text{脂環式炭化水素基}-$ 、 $-\text{アルカンジイル基}-\text{脂環式炭化水素基}-\text{アルカンジイル基}-$ 、 $-\text{アルカンジイル基}-\text{芳香族炭化水素基}-$ 、 $-\text{芳香族炭化水素基}-\text{アルカンジイル基}-$ 等が挙げられる。

40

X^0 で表される炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該炭化水素基の総炭素数とする。また、 X^0 で表される炭化水素基に置換基が結合する場合、置換する前の炭素数を該炭化水素基の総炭素数とする。

【0059】

X^0 で表される炭化水素基は、1 又は複数の置換基を有していてもよい。

置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 13 のアルコキシカルボニル基、炭素数

50

2～13のアルキルカルボニル基、炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

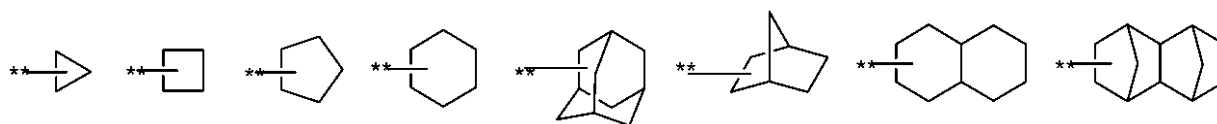
炭素数1～12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられる。

炭素数1～12のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

炭素数2～13のアルコシカルボニル基、炭素数2～13のアルキルカルボニル基及び炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基は、上述したアルキル基又はアルコキシ基にカルボニル基又はカルボニルオキシ基が結合した基を表す。

炭素数2～13のアルコシカルボニル基としては、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、ブトシカルボニル基等が挙げられ、炭素数2～13のアルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられ、炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。

炭素数3～12の脂環式炭化水素基としては、下記に示す基が挙げられる。**はX⁰との結合部位を表す。



炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基が挙げられる。

組み合わせた基としては、ヒドロキシ基と炭素数1～12のアルキル基とを組み合わせた基、炭素数1～12のアルキル基と炭素数6～10の芳香族炭化水素基とを組み合わせた基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基と炭素数6～10の芳香族炭化水素基とを組み合わせた基、炭素数1～12のアルキル基と炭素数3～12の脂環式炭化水素基とを組み合わせた基、ハロゲン原子と炭素数1～12のアルキル基とを組み合わせた基等が挙げられる。

ヒドロキシ基と炭素数1～12のアルキル基とを組み合わせた基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の炭素数1～12のヒドロキシアルキル基等が挙げられる。

炭素数1～12のアルキル基と炭素数6～10の芳香族炭化水素基とを組み合わせた基としては、ベンジル基等の炭素数7～22のアラルキル基、トリル基、キシリル基等の炭素数7～22のアルキルアリール基が挙げられる。

炭素数3～12の脂環式炭化水素基と炭素数6～10の芳香族炭化水素基とを組み合わせた基としては、シクロヘキシルフェニル基等が挙げられる。

炭素数1～12のアルキル基と炭素数3～12の脂環式炭化水素基とを組み合わせた基としては、シクロヘキシルメチル基等の炭素数4～24のシクロアルキルアルキル基、メチルシクロヘキシル基等の炭素数4～24のアルキルシクロアルキル基等が挙げられる。

ハロゲン原子と炭素数1～12のアルキル基とを組み合わせた基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等の炭素数1～12のペルフルオロアルキル基等が挙げられる。

【0060】

X^0 で表される炭化水素基としては、好ましくは、置換基を有してもよい炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基（該脂肪族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）又は置換基を有してもよい炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基を含み、

より好ましくは、置換基を有してもよい炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、置換基を有してもよい炭素数 3～36 の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。）、置換基を有してもよい炭素数 3～36 の脂環式炭化水素基と置換基を有してもよい炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）、置換基を有してもよい炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい炭素数 6～36 の芳香族炭化水素基と置換基を有してもよい炭素数 1～18 の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。）を含み、

さらに好ましくは、* - 鎖式炭化水素基 -、* - 脂環式炭化水素基 -、* - 脂環式炭化水素基と鎖式炭化水素基とを組み合わせた基 -、* - 脂環式炭化水素基 - 鎖式炭化水素基 -、* - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基 -、* - 脂環式炭化水素基と鎖式炭化水素基とを組み合わせた基 - 鎖式炭化水素基 -、* - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基と鎖式炭化水素基とを組み合わせた基 -、* - 芳香族炭化水素基 -、* - 鎖式炭化水素基 - 芳香族炭化水素基 -、* - 芳香族炭化水素基 - 鎖式炭化水素基 -、* - 脂環式炭化水素基 - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基 -、* - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基 - 鎖式炭化水素基 -、* - 脂環式炭化水素基と鎖式炭化水素基とを組み合わせた基 - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基 -、* - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基と鎖式炭化水素基とを組み合わせた基 - 鎖式炭化水素基 -、* - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基 - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基 -、又は、* - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基と鎖式炭化水素基とを組み合わせた基 - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基 - （該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基、該芳香族炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、置換基を有してもよい。* は $-COO^-$ の炭素原子との結合部位を表す。）であり、

より一層好ましくは、* - 脂環式炭化水素基 - （該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基は、ヒドロキシ基又はフッ素原子を有していてもよい。* は $-COO^-$ の炭素原子との結合部位を表す。）、* - 脂環式炭化水素基 - 鎖式炭化水素基 - （該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子又はヒドロキシ基を有してもよい。* は $-COO^-$ の炭素原子との結合部位を表す。）、* - 鎖式炭化水素基 - 脂環式炭化水素基 - （該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基及び該脂環式炭化水素基は、フッ素原子又はヒドロキシ基を有してもよい。* は $-COO^-$ の炭素原子との結合部位を表す。）、* - 芳香族炭化水素基 - （該芳香族炭化水素基は、フッ素原子又はヒドロキシ基を有してもよい。* は $-COO^-$ の炭素原子との結合部位を表す。）又は * - 鎖式炭化水素基 - 芳香族炭化水素基 - （該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基は、フッ素原子又はヒドロキシ基を有してもよい。* は $-COO^-$ の炭素原子との結合部位を表す。）であり、

10

20

30

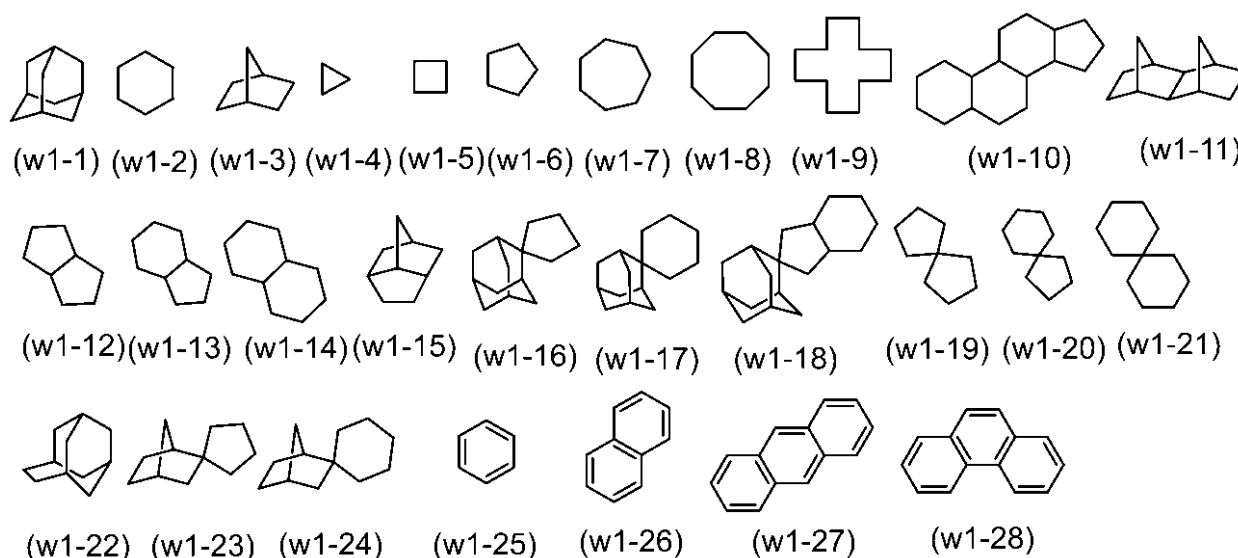
40

50

さらに一層好ましくは、*－単環式の脂環式炭化水素基－（該単環式の脂環式炭化水素基に含まれる－CH₂－は、－O－、－S－、－CO－又は－SO₂－に置き換わっていてもよく、該単環式の脂環式炭化水素基は、ヒドロキシ基又はフッ素原子を有していてもよい。*は－COO[－]の炭素原子との結合部位を表す。）*－多環式の脂環式炭化水素基－（該多環式の脂環式炭化水素基に含まれる－CH₂－は、－O－、－S－、－CO－又は－SO₂－に置き換わっていてもよく、該多環式の脂環式炭化水素基は、ヒドロキシ基又はフッ素原子を有していてもよい。*は－COO[－]の炭素原子との結合部位を表す。）*－多環式の脂環式炭化水素基－鎖式炭化水素基－（該多環式の脂環式炭化水素基に含まれる－CH₂－は、－O－、－S－、－CO－又は－SO₂－に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基に含まれる－CH₂－は、－O－又は－CO－に置き換わっていてもよく、該多環式の脂環式炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子又はヒドロキシ基を有してもよい。*は－COO[－]の炭素原子との結合部位を表す。）*－鎖式炭化水素基－多環式の脂環式炭化水素基－（該鎖式炭化水素基に含まれる－CH₂－は、－O－又は－CO－に置き換わっていてもよく、該多環式の脂環式炭化水素基に含まれる－CH₂－は、－O－、－S－、－CO－又は－SO₂－に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基及び該多環式の脂環式炭化水素基は、フッ素原子又はヒドロキシ基を有してもよい。*は－COO[－]の炭素原子との結合部位を表す。）*－芳香族炭化水素基－（該芳香族炭化水素基は、フッ素原子又はヒドロキシ基を有してもよい。*は－COO[－]の炭素原子との結合部位を表す。）又は*－鎖式炭化水素基－芳香族炭化水素基－（該鎖式炭化水素基に含まれる－CH₂－は、－O－又は－CO－に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基は、フッ素原子又はヒドロキシ基を有してもよい。*は－COO[－]の炭素原子との結合部位を表す。）である。

上記の基において、脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは3～36であり、より好ましくは3～24であり、さらに好ましくは3～18であり、より一層好ましくは3～16であり、さらに一層好ましくは3～12である。鎖式炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～18であり、より好ましくは1～12であり、さらに好ましくは1～9であり、より一層好ましくは1～6であり、さらに一層好ましくは1～4である。芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～36であり、より好ましくは6～24であり、さらに好ましくは6～18であり、より一層好ましくは6～14であり、さらに一層好ましくは6～10である。

上記の基において、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基は、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基（該基に含まれる－CH₂－は、－O－、－S－、－CO－又は－SO₂－に置き換わっていてもよい。）であることが好ましく、式（w1-1）～式（w1-28）のいずれかで表される基であることがより好ましく、式（w1-1）～式（w1-6）及び式（w1-12）～式（w1-26）のいずれかで表される基であることがさらに好ましく、式（w1-1）～式（w1-3）、式（w1-6）、式（w1-15）～式（w1-17）、式（w1-22）及び式（w1-25）のいずれかで表される基であることがさらに好ましい。



10

〔式 (w1-1) ~ 式 (w1-28) 中、

該基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に置き換わっていてもよい。結合部位は任意の位置である。〕

20

より具体的に、上記の単環式の脂環式炭化水素基は、炭素数 5 もしくは 6 のシクロアルカンジイル基（該シクロアルカンジイル基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）であることが好ましく、上記の多環式の脂環式炭化水素基は、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンラクトンジイル基、ノルボルナンラクトンジイル基、又は、アダマンタンジイル基と該アダマンタンジイル基とスピロで結合した炭素数 5 もしくは 6 のシクロアルカンジイル基（該アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基及びシクロアルカンジイル基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）であることが好ましく、上記の芳香族炭化水素基は、フェニレン基であることが好ましい。ここで、該アダマンタンジイル基及びノルボルナンジイル基に含まれる $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよく、該シクロアルカンジイル基は、アセタール環であってもよい。

30

上記の基において、鎖式炭化水素基は、炭素数 1 ~ 12 の鎖式炭化水素基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 の鎖式炭化水素基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基（該アルカンジイル基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）であることがさらに好ましい。また、フッ素原子を有することも好ましい。

上記の基において、置換基は、フッ素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基であることが好ましく、フッ素原子、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基であることがより好ましい。

40

より具体的には、 X^0 は、好ましくは、単結合であるか、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 72 の脂肪族炭化水素基（該脂肪族炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ に置き換わっていてもよい。）又は置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を含むものであり、

より好ましくは、単結合であるか、フッ素原子、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基（該鎖式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）、フッ素原子、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$

50

、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。) 、炭素数3～36の脂環式炭化水素基と炭素数1～18の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基(該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有してもよい。) 、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数6～36の芳香族炭化水素基、又は、炭素数6～36の芳香族炭化水素基と炭素数1～18の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基(該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該芳香族炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有してもよい。) を含むものであり、

10

さらに好ましくは、単結合であるか、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数1～12の鎖式炭化水素基(該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。) 、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基(該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよい。) 、炭素数3～18の脂環式炭化水素基と炭素数1～8の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基(該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ に置き換わっていてもよく、該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該脂環式炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有してもよい。) 、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよい炭素数6～18の芳香族炭化水素基、又は、炭素数6～18の芳香族炭化水素基と炭素数1～8の鎖式炭化水素基とを組み合わせた基(該鎖式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該芳香族炭化水素基及び該鎖式炭化水素基は、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有してもよい。) を含むものであり、

20

より一層好ましくは、単結合であるか、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数5もしくは6のシクロアルカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンラクトンジイル基、ノルボルナンラクトンジイル基、フェニレン基、炭素数1～6のアルカンジイル基と炭素数5もしくは6のシクロアルカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基もしくはフェニレン基とを組み合わせた基、又は、アダマンタンジイル基と炭素数5もしくは6のシクロアルカンジイル基とを組み合わせた基(該アルカンジイル基、該シクロアルカンジイル基、該アダマンタンジイル基及び該ノルボルナンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該アルカンジイル基、該シクロアルカンジイル基、該アダマンタンジイル基、該ノルボルナンジイル基、該アダマンタンラクトンジイル基、該ノルボルナンラクトンジイル基及び該フェニレン基は、フッ素原子、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基又はヒドロキシ基を有してもよい。) を含むものであり、

30

40

さらに一層好ましくは、シクロヘキサンジイル基、アダマンタンジイル基、ヒドロキシアダマンタンジイル基、ノルボルナンラクトンジイル基、炭素数1～6のアルカンジイル基とアダマンタンジイル基とを組み合わせた基(該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。) 、フェニレン基、又は、ヒドロキシフェニレン基である。

また、 X^0 は、脂環式炭化水素基を含み、該脂環式炭化水素基は、炭素数5もしくは6のシクロアルカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンラクトンジイル基、ノルボルナンラクトンジイル基、又は、アダマンタンジイル基と該アダマンタンジイル基とスピロで結合した炭素数5もしくは6のシクロアルカンジイル基

50

(該アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基及びシクロアルカンジイル基は、フッ素原子、炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基もしくはヒドロキシ基を有してもよく、該アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基及びシクロアルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。) を含むものであることも好ましい。ここで、該アダマンタンジイル基及びノルボルナンジイル基に含まれる $-CH_2-CH_2-$ は、 $-O-CO-$ に置き換わっていてもよく、該シクロアルカンジイル基は、アセタール環であってもよい。

【0061】

R^{20} 、 X^{20} 及び L^{20} は、それぞれ、式 (I 1) における R^{10} 、 X^{10} 及び L^{10} と、互いに独立し、同様のものが例として挙げられ、同様のものであることが好ましい。

10

【0062】

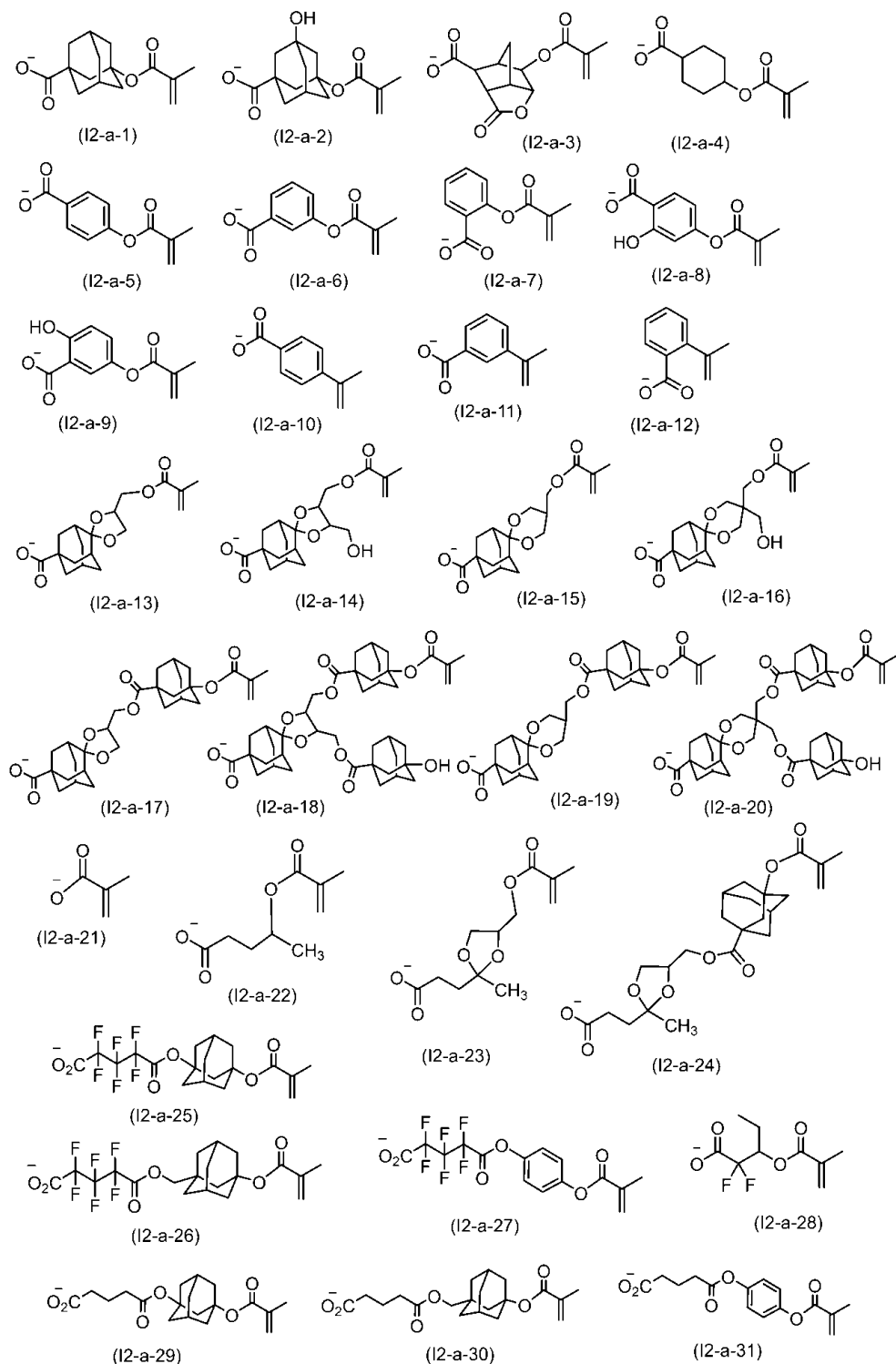
アニオン (I 2-a) としては、例えば、以下のアニオンが挙げられる。

20

30

40

50



10

20

30

40

【 0 0 6 3 】

Z²⁺の有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。Z²⁺の有機カチオンとしては、式（I 1）におけるZ¹⁺の有機カチオンと同様のものが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

カルボン酸塩（I 2 - s）は、上述のアニオン（I 2 - a）及び上述の有機カチオン Z

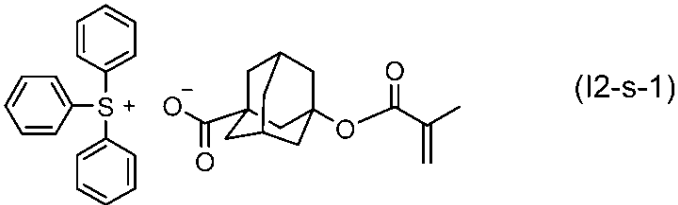
50

2⁺（カチオン（I 2 - c））の組合せであり、これらは任意に組合せることができる。カルボン酸塩（I 2 - s）としては、好ましくは、式（I 2 - a - 1）～式（I 2 - a - 12）のいずれかで表されるアニオンと、カチオン（b 2 - 1）、カチオン（b 2 - 2）、カチオン（b 2 - 3）又はカチオン（b 2 - 4）との組合せが挙げられる。

【0065】

カルボン酸塩（I 2 - s）としては、表 2 に記載の塩が挙げられる。下記表において、各符号は、上述のアニオンやカチオンを表す構造に付した符号を表し、「～」は、塩（I 2 - s）とアニオン（I 2 - a）又はカチオン（I 2 - c）とのそれぞれが対応することを示す。たとえば、カルボン酸塩（I 2 - s - 1）は、式（I 2 - a - 1）で示されるアニオンと式（b 2 - c - 1）で表されるカチオンとからなる塩を意味し、以下に示す塩を表す。

10



20

30

40

50

【表 2】

カルボン酸塩 (I 2-s)	アニオン (I 2-a)	カチオン (I 2-c)
(I 2-s-1) ~ (I 2-s-27)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-1)
(I 2-s-28) ~ (I 2-s-54)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-10)
(I 2-s-55) ~ (i 2-s-81)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-14)
(I 2-s-82) ~ (I 2-s-108)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-17)
(I 2-s-109) ~ (I 2-s-135)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-18)
(I 2-s-136) ~ (I 2-s-162)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-19)
(I 2-s-163) ~ (I 2-s-189)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-20)
(I 2-s-190) ~ (I 2-s-216)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-27)
(I 2-s-217) ~ (I 2-s-243)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-30)
(I 2-s-244) ~ (I 2-s-270)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-31)
(I 2-s-271) ~ (I 2-s-297)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-50)
(I 2-s-298) ~ (I 2-s-324)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-51)
(I 2-s-325) ~ (I 2-s-351)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-54)
(I 2-s-352) ~ (I 2-s-378)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-55)
(I 2-s-379) ~ (I 2-s-405)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-56)
(I 2-s-406) ~ (I 2-s-432)	(I 2-a-1) ~ (I 2-a-27)	(b 2-c-57)
(I 2-s-433) ~ (I 2-s-448)	(I 2-a-28)	(b 2-c-1)、(b 2-c-10)、(b 2-c-14)、(b 2-c-17) ~ (b 2-c-20)、(b 2-c-27)、(b 2-c-30)、(b 2-c-31)、 (b 2-c-50)、(b 2-c-51)、(b 2-c-54) ~ (b 2-c-57)

10

20

30

40

50

(I 2-s-449) ~ (I 2-s-464)	(I 2-a-29)	(b 2-c-1)、(b 2-c-10)、(b 2-c-14)、(b 2-c-17) ~ (b 2-c-20)、(b 2-c-27)、(b 2-c-30)、(b 2-c-31)、 (b 2-c-50)、(b 2-c-51)、(b 2-c-54) ~ (b 2-c-57)	10
(I 2-s-465) ~ (I 2-s-480)	(I 2-a-30)	(b 2-c-1)、(b 2-c-10)、(b 2-c-14)、(b 2-c-17) ~ (b 2-c-20)、(b 2-c-27)、(b 2-c-30)、(b 2-c-31)、 (b 2-c-50)、(b 2-c-51)、(b 2-c-54) ~ (b 2-c-57)	20
(I 2-s-481) ~ (I 2-s-496)	(I 2-a-31)	(b 2-c-1)、(b 2-c-10)、(b 2-c-14)、(b 2-c-17) ~ (b 2-c-20)、(b 2-c-27)、(b 2-c-30)、(b 2-c-31)、 (b 2-c-50)、(b 2-c-51)、(b 2-c-54) ~ (b 2-c-57)	30

【0066】

なかでも、カルボン酸塩 (I 2-s) としては、カルボン酸塩 (I 2-s-1) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-12)、カルボン酸塩 (I 2-s-28) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-39)、カルボン酸塩 (I 2-s-55) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-66)、カルボン酸塩 (I 2-s-82) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-93)、カルボン酸塩 (I 2-s-109) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-120)、カルボン酸塩 (I 2-s-136) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-147)、カルボン酸塩 (I 2-s-163) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-174)、カルボン酸塩 (I 2-s-190) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-201)、カルボン酸塩 (I 2-s-217) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-228)、カルボン酸塩 (I 2-s-244) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-255)、カルボン酸塩 (I 2-s-271) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-282)、カルボン酸塩 (I 2-s-298) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-309)、カルボン酸塩 (I 2-s-325) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-336)、カルボン酸塩 (I 2-s-352) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-363)、カルボン酸塩 (I 2-s-379) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-390)、カルボン酸塩 (I 2-s-406) ~ カルボン酸塩 (I 2-s-417)、カル

10

20

30

40

50

ボン酸塩（I 2 - s - 4 3 3）～カルボン酸塩（I 2 - s - 4 4 8）が好ましい。

【0067】

樹脂（A）は、1種の構造単位（I 1）と1種の構造単位（I 2）とを含む共重合体でもよいし、1種の構造単位（I 1）と2種以上の構造単位（I 2）とを含む共重合体であってもよいし、2種以上の構造単位（I 1）と1種の構造単位（I 2）とを含む共重合体でもよいし、2種以上の構造単位（I 1）と2種以上の構造単位（I 2）とを含む共重合体でもよい。

構造単位（I 1）の含有率は、樹脂（A）の全構造単位に対して、0.1モル%以上が挙げられ、好ましくは0.5モル%以上であり、より好ましくは0.8モル%以上であり、さらに好ましくは1モル%以上である。また、99.9モル%以下が挙げられ、好ましくは50モル%以下であり、より好ましくは30モル%以下であり、さらに好ましくは10モル%以下である。具体的には、0.1～99.9モル%が挙げられ、好ましくは0.5～50モル%であり、より好ましくは0.8～30モル%であり、さらに好ましくは1～10モル%である。

構造単位（I 2）の含有率は、樹脂（A）の全構造単位に対して、0.1モル%以上が挙げられ、好ましくは0.5モル%以上であり、より好ましくは0.8モル%以上であり、さらに好ましくは1モル%以上である。また、99.9モル%以下が挙げられ、好ましくは50モル%以下であり、より好ましくは30モル%以下であり、さらに好ましくは10モル%以下である。具体的には、0.1～99.9モル%が挙げられ、好ましくは0.5～50モル%であり、より好ましくは0.8～30モル%であり、さらに好ましくは1～10モル%である。

樹脂（A）における、構造単位（I 1）と構造単位（I 2）の含有比率は、1：1000～1000：1であることが好ましく、1：100～100：1であることがより好ましく、10：90～90：10であることがさらに好ましく、30：70～70：30であることがより一層好ましく、40：60～60：40であることがさらに一層好ましい。

【0068】

樹脂（A）は、構造単位（I 1）及び構造単位（I 2）に加えて、酸不安定基を有する構造単位（以下「構造単位（a 1）」という場合がある）をさらに含んでもよい。ここで、「酸不安定基」は、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、構成単位が親水性基（例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基）を有する構成単位に変換する基を意味する。

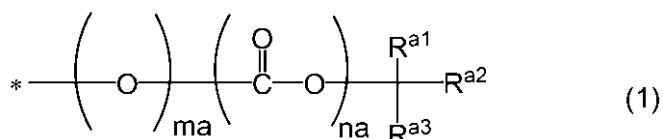
樹脂（A）は、構造単位（a 1）以外の構造単位をさらに含んでいることが好ましい。構造単位（a 1）以外の構造単位としては、酸不安定基を有さない構造単位（以下「構造単位（s）」という場合がある）、その他の構造単位（以下「構造単位（t）」という場合がある）及び当該分野で公知の構造単位等が挙げられる。

【0069】

〈構造単位（a 1）〉

構造単位（a 1）は、酸不安定基を有するモノマー（以下「モノマー（a 1）」という場合がある）から導かれる。

樹脂（A）に含まれる酸不安定基は、式（1）で表される基（以下、基（1）とも記す）及び／又は式（2）で表される基（以下、基（2）とも記す）が好ましい。

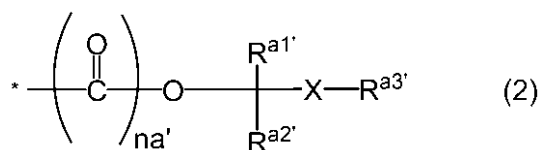


〔式（1）中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～20の脂環式炭化水素基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表すか、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結

合してそれらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ～ 20 の非芳香族炭化水素環を形成する。

$m a$ 及び $n a$ は、それぞれ独立して、0 又は 1 を表し、 $m a$ 及び $n a$ の少なくとも一方は 1 を表す。

* は結合部位を表す。]



[式 (2) 中、 $R^{a 1'}$ 及び $R^{a 2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表し、 $R^{a 3'}$ は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表すか、 $R^{a 2'}$ 及び $R^{a 3'}$ は互いに結合してそれらが結合する炭素原子及び X とともに炭素数 3 ～ 20 の複素環を形成し、該炭化水素基及び該複素環に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置き換わってもよい。

X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$n a'$ は、0 又は 1 を表す。

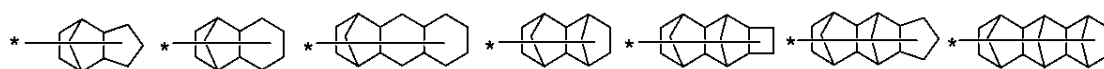
* は結合部位を表す。]

[0070]

$R^{a 1}$ 、 $R^{a 2}$ 及び $R^{a 3}$ におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

$R^{a 1}$ 、 $R^{a 2}$ 及び $R^{a 3}$ におけるアルケニル基としては、エテニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、tert-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、イソオクテニル基、ノネニル基が挙げられる。

$R^{a 1}$ 、 $R^{a 2}$ 及び $R^{a 3}$ における脂環式炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基 (* は結合部位を表す。) 等が挙げられる。 $R^{a 1}$ 、 $R^{a 2}$ 及び $R^{a 3}$ の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3 ～ 16 である。



$R^{a 1}$ 、 $R^{a 2}$ 及び $R^{a 3}$ における芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェナントリル基等のアリール基が挙げられる。

組み合わせた基としては、上述したアルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた基 (例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルジメチル基、ノルボルニルエチル基等のアルキルシクロアルキル基又はシクロアルキルアルキル基)、ベンジル基等のアラルキル基、アルキル基を有する芳香族炭化水素基 (p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等)、脂環式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基 (p-シクロヘキシルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基等)、フェニルシクロヘキシル基等のアリール-シクロアルキル基等が挙げられる。

好ましくは、 $m a$ は 0 であり、 $n a$ は 1 である。

$R^{a 1}$ 及び $R^{a 2}$ が互いに結合して非芳香族炭化水素環を形成する場合の $-\text{C}(R^{a 1})(R^{a 2})(R^{a 3})$ としては、下記の環が挙げられる。非芳香族炭化水素環は、好ましくは炭素数 3 ～ 12 である。* は $-\text{O}-$ との結合部位を表す。

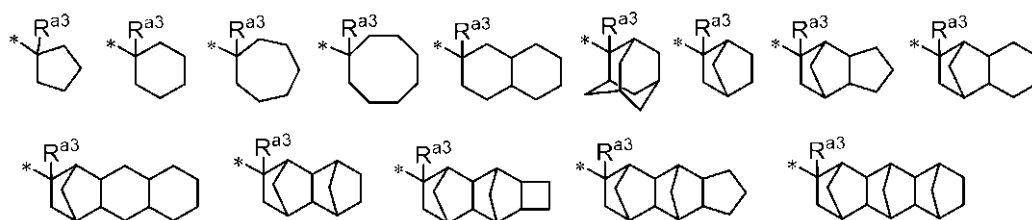
10

20

30

40

50



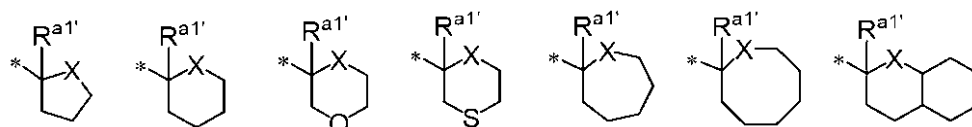
【0071】

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} における炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

10

アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び組み合わせた基は、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で挙げた基と同様のものが挙げられる。

R^{a2} 及び R^{a3} が互いに結合してそれらが結合する炭素原子及び X とともに複素環を形成する場合、 $-C(R^{a1})(R^{a2})-X-R^{a3}$ としては、下記の環が挙げられる。 $*$ は、結合部位を表す。



20

R^{a1} 及び R^{a2} のうち、少なくとも 1 つは水素原子であることが好ましい。

n_a は、好ましくは 0 である。

【0072】

基 (1) としては、以下の基が挙げられる。

式 (1) において R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} がアルキル基であり、 $m_a = 0$ であり、 $n_a = 1$ である基。当該基としては、tert-ブトキシカルボニル基が好ましい。

式 (1) において、 R^{a1} 、 R^{a2} が、これらが結合する炭素原子と一緒にアダムンチル基を形成し、 R^{a3} がアルキル基であり、 $m_a = 0$ であり、 $n_a = 1$ である基。

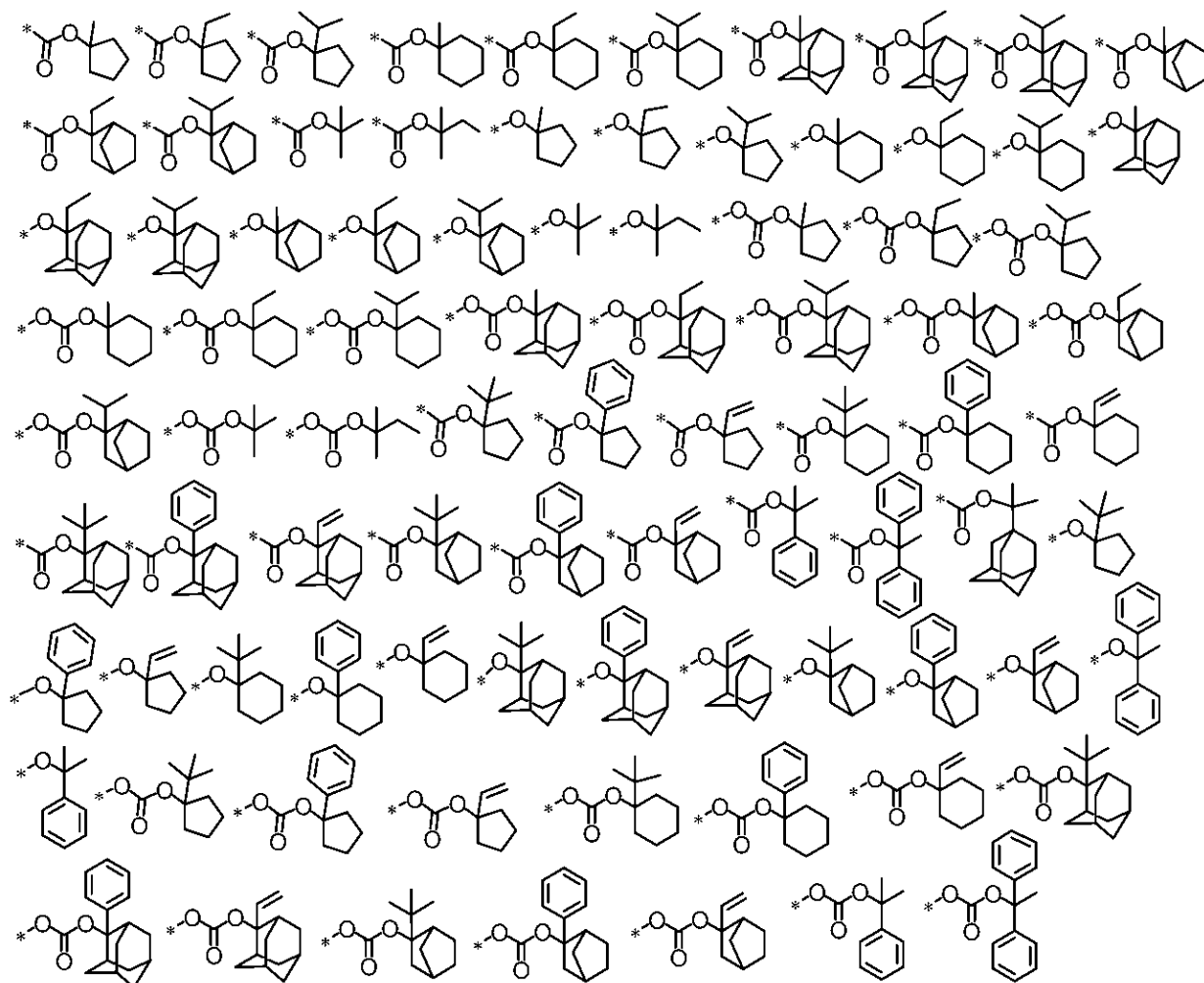
式 (1) において、 R^{a1} 及び R^{a2} がそれぞれ独立してアルキル基であり、 R^{a3} がアダムンチル基であり、 $m_a = 0$ であり、 $n_a = 1$ である基。

30

基 (1) としては、具体的には以下の基が挙げられる。 $*$ は結合部位を表す。

40

50



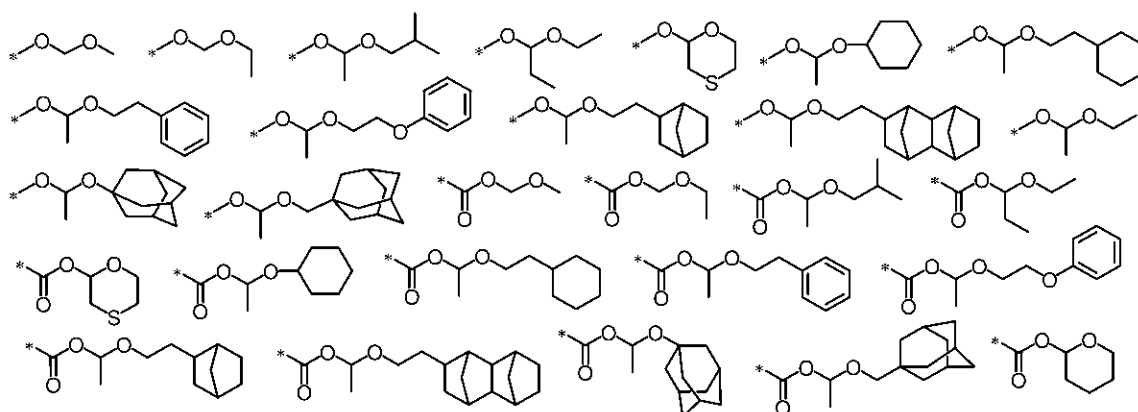
10

20

【0073】

基(2)の具体例としては、以下の基が挙げられる。*は結合部位を表す。

30



40

【0074】

モノマー(a1)は、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

【0075】

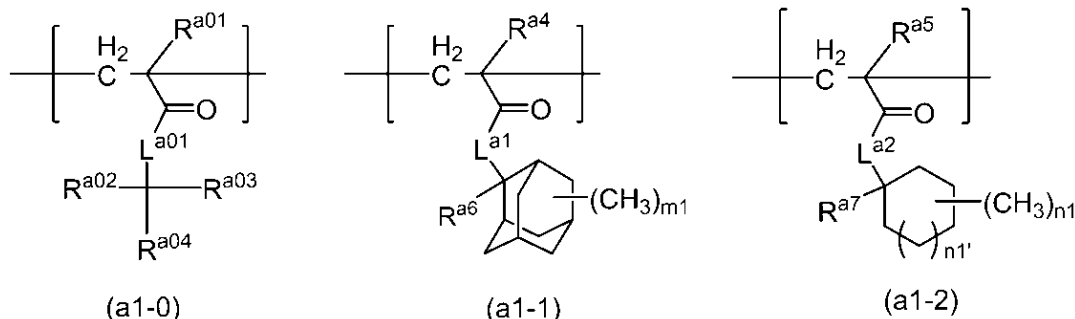
酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー(a1)に由来する構造単位を有する樹脂(A)をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

50

【0076】

基(1)を有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位として、式(a1-0)で表される構造単位(以下、構造単位(a1-0)という場合がある。)、式(a1-1)で表される構造単位(以下、構造単位(a1-1)という場合がある。)、又は式(a1-2)で表される構造単位(以下、構造単位(a1-2)という場合がある。)が挙げられる。好ましくは、構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位であり、より好ましくは、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位である。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10



[式(a1-0)、式(a1-1)及び式(a1-2)中、

20

L^{a01} 、 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表し、 $k1$ は1~7のいずれかの整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合部位を表す。

R^{a01} 、 R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~6のアルキル基を表す。

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} は、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基を表す。

30

$m1$ は0~14のいずれかの整数を表す。

$n1$ は0~10のいずれかの整数を表す。

$n1'$ は0~3のいずれかの整数を表す。]

【0077】

R^{a01} 、 R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

L^{a01} 、 L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは酸素原子又は $*-O-(CH_2)_{k01}-CO-O-$ であり(但し、 $k01$ は、好ましくは1~4のいずれかの整数、より好ましくは1である。)、より好ましくは酸素原子である。

40

R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} におけるアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組合せた基としては、基(1)の R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で挙げた基と同様の基が挙げられる。

R^{a6} 及び R^{a7} におけるアルキル基、アルケニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組合せた基としては、式(1)の R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で挙げた基と同様の基が挙げられる。

R^{a02} 、 R^{a03} 、及び R^{a04} におけるアルキル基は、好ましくは炭素数1~6のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基であり、さらに好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} におけるアルキル基は、好ましくは炭素数1~6のアルキル基であり

50

、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基又はｔ－ブチル基であり、さらに好ましくはエチル基、イソプロピル基又はｔ－ブチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} におけるアルケニル基は、好ましくは炭素数 2～6 のアルケニル基であり、より好ましくはエテニル基、プロペニル基、イソプロペニル基又はブテニル基である。

R^{a02} 、 R^{a03} 、 R^{a04} 、 R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 5～12 であり、より好ましくは 5～10 である。

R^{a02} 、 R^{a03} 、 R^{a04} 、 R^{a6} 及び R^{a7} の芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは 6～12 であり、より好ましくは 6～10 である。

アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた基は、これらアルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた合計炭素数が、18 以下であることが好ましい。

アルキル基と芳香族炭化水素基とを組合せた基は、これらアルキル基と芳香族炭化水素基とを組合せた合計炭素数が、18 以下であることが好ましい。

R^{a02} 及び R^{a03} は、好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 6～12 の芳香族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基又はナフチル基である。

R^{a04} は、好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 5～12 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基又は炭素数 6～12 の芳香族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、エテニル基、フェニル基又はナフチル基であり、さらに好ましくはエチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、エテニル基又はフェニル基である。

m_1 は、好ましくは 0～3 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

n_1 は、好ましくは 0～3 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

n_1' は好ましくは 0 又は 1 である。

【0078】

構造単位 (a_1-0) としては、例えば、式 (a_1-0-1)～式 (a_1-0-18) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a_1-0) における R^{a01} に相当するメチル基が水素原子、ハロゲン原子、ハロアルキル基又は他のアルキル基に置き換わった構造単位が挙げられ、式 (a_1-0-1)～式 (a_1-0-10)、式 (a_1-0-13)、式 (a_1-0-14) のいずれかで表される構造単位が好ましい。

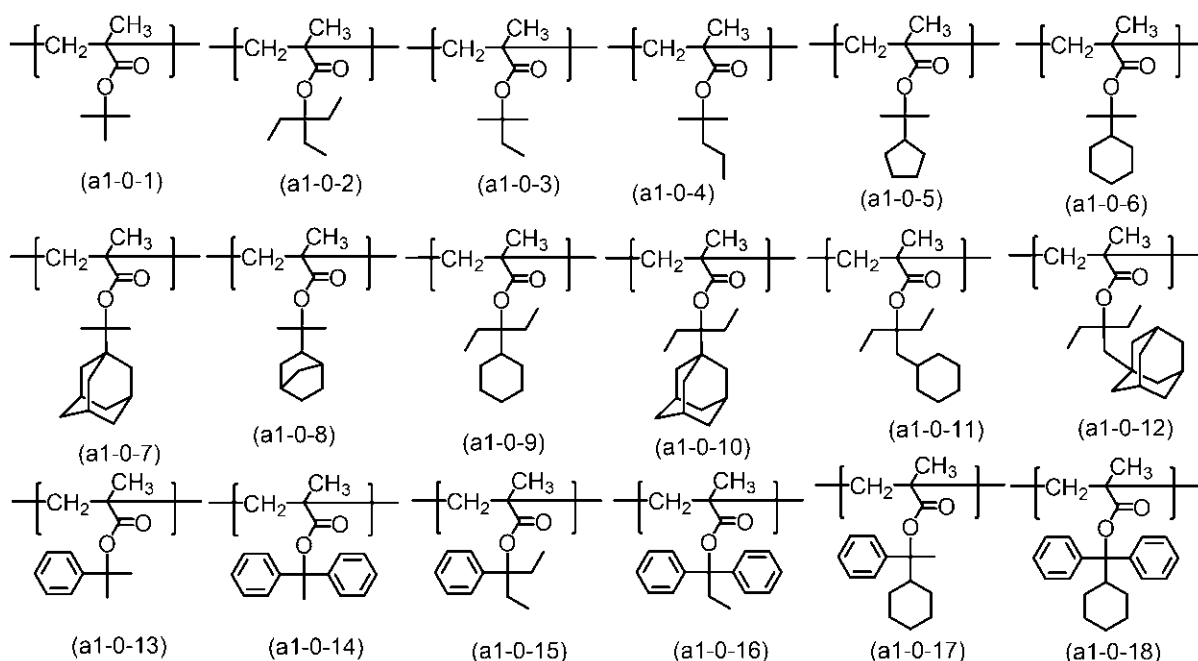
10

20

30

40

50

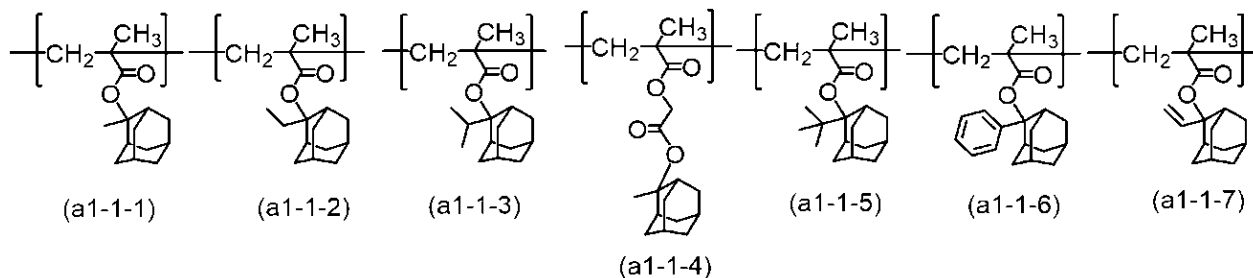


10

【0079】

20

構造単位 (a1-1) としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーに由来する構造単位が挙げられる。中でも、式 (a1-1-1) ~ 式 (a1-1-7) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a1-1) における R^{a4} に相当するメチル基が水素原子、ハロゲン原子、ハロアルキル基又は他のアルキル基に置き換わった構造単位が好ましく、式 (a1-1-1) ~ 式 (a1-1-4) のいずれかで表される構造単位がより好ましい。



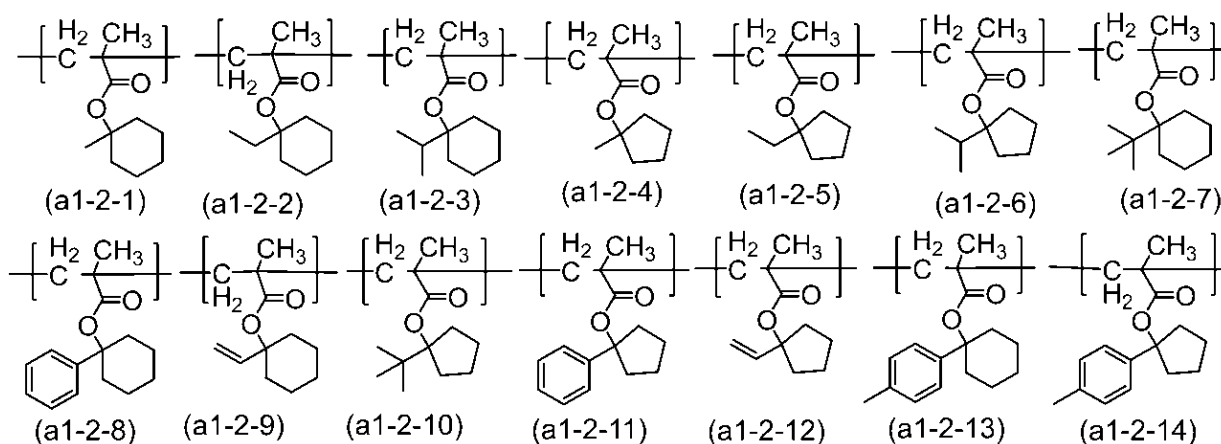
30

【0080】

構造単位 (a1-2) としては、式 (a1-2-1) ~ 式 (a1-2-14) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a1-2) における R^{a5} に相当するメチル基が水素原子、ハロゲン原子、ハロアルキル基又は他のアルキル基に置き換わった構造単位が挙げられ、式 (a1-2-2)、式 (a1-2-5)、式 (a1-2-6) 及び式 (a1-2-10) ~ 式 (a1-2-14) のいずれかで表される構造単位が好ましい。

40

50



10

【 0 0 8 1 】

樹脂（Ａ）が構造単位（ａ１－０）を含む場合、その含有率は、樹脂（Ａ）の全構造単位に対して、５モル％以上が挙げられ、好ましくは１０モル％以上である。また、８０モル％以下が挙げられ、好ましくは７５モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以下である。具体的には、５～８０モル％が挙げられ、好ましくは５～７５モル％であり、より好ましくは１０～７０モル％である。

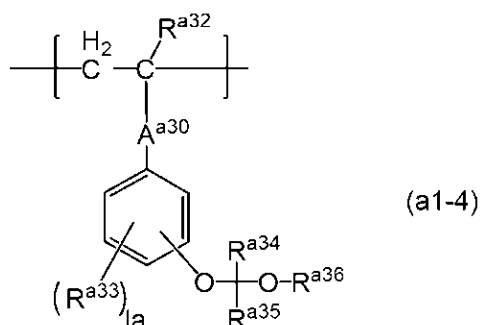
樹脂（Ａ）が構造単位（ａ１－１）及び／又は構造単位（ａ１－２）を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂（Ａ）の全構造単位に対して、１０モル％以上が挙げられ、好ましくは１５モル％以上であり、より好ましくは２０モル％以上である。また、９０モル％以下が挙げられ、好ましくは８５モル％以下であり、より好ましくは８０モル％以下であり、さらに好ましくは７５モル％以下であり、より一層好ましくは７０モル％以下である。具体的には、１０～９０モル％が挙げられ、好ましくは１５～８５モル％であり、より好ましくは２０～８０モル％であり、さらに好ましくは２０～７５モル％であり、さらにより好ましくは２０～７０モル％である。

20

【 0 0 8 2 】

構造単位（ａ１）において基（２）を有する構造単位としては、式（ａ１－４）で表される構造単位（以下、「構造単位（ａ１－４）」という場合がある。）が挙げられる。

30



40

〔式（ａ１－４）中、

R^{a32} は、水素原子、ハロゲン原子、又は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。

R^{a33} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数２～１２のアルコシアルキル基、炭素数２～１２のアルコシアルコキシ基、炭素数２～４のアルキルカルボニル基、炭素数２～４のアルキルカルボニルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

A^{a30} は、単結合又は $*-X^{a31}-(A^{a32}-X^{a32})_{nc}-$ を表し、 $*$ は $-R^{a32}$ が結合する炭素原子との結合部位を表す。

A^{a32} は、炭素数１～６のアルカンジイル基を表す。

50

X^{a31} 及び X^{a32} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表す。

n_c は、0 又は 1 を表す。

l_a は 0 ～ 4 のいずれかの整数を表す。 l_a が 2 以上のいずれかの整数である場合、複数の R^{a33} は互いに同一であっても異なってもよい。

R^{a34} 及び R^{a35} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表し、 R^{a36} は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表すか、 R^{a35} 及び R^{a36} は互いに結合してそれらが結合する $-C-O-$ とともに炭素数 2 ～ 20 の 2 価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該 2 価の炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ で置き換わってもよい。]

10

【0083】

R^{a32} 及び R^{a33} におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

R^{a32} におけるハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びペルフルオロヘキシル基が挙げられる。

20

R^{a32} は、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

R^{a33} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。アルキル基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

R^{a33} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる。アルコキシ基は、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

30

R^{a33} におけるアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、tert-ブトキシメチル基が挙げられる。アルコキシアルキル基は、炭素数 2 ～ 8 のアルコキシアルキル基が好ましく、メトキシメチル基又はエトキシエチル基がより好ましく、メトキシメチル基がさらに好ましい。

R^{a33} におけるアルコキシアルコキシ基としては、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシメトキシ基、イソプロポキシメトキシ基、ブトキシメトキシ基、sec-ブトキシメトキシ基、tert-ブトキシメトキシ基が挙げられる。アルコキシアルコキシ基は、炭素数 2 ～ 8 のアルコキシアルコキシ基が好ましく、メトキシエトキシ基又はエトキシエトキシ基がより好ましい。

40

R^{a33} におけるアルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基は、炭素数 2 ～ 3 のアルキルカルボニル基が好ましく、アセチル基がより好ましい。

R^{a33} におけるアルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基及びブチリルオキシ基が挙げられる。アルキルカルボニルオキシ基は、炭素数 2 ～ 3 のアルキルカルボニルオキシ基が好ましく、アセチルオキシ基がより好ましい。

R^{a33} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又は炭素数 2 ～ 8 のアルコキシアルコキシ基が好ましく、フッ素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、エトキシエトキシ基又はエトキシメトキシ基がより好ましく、フッ素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、メチル基、

50

メトキシ基又はエトキシエトキシ基がさらに好ましい。

【0084】

$*-X^{a31}-(A^{a32}-X^{a32})_{nc}$ としては、 $*-O-$ 、 $*-CO-O-$ 、 $*-O-CO-$ 、 $*-CO-O-A^{a32}-CO-O-$ 、 $*-O-CO-A^{a32}-O-$ 、 $*-O-A^{a32}-CO-O-$ 、 $*-CO-O-A^{a32}-O-CO-$ 、 $*-O-CO-A^{a32}-O-CO-$ 、が挙げられる。なかでも、 $*-CO-O-$ 、 $*-CO-O-A^{a32}-CO-O-$ 又は $*-O-A^{a32}-CO-O-$ が好ましい。

【0085】

アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基及び2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。

A^{a32} は、メチレン基又はエチレン基であることが好ましい。

【0086】

A^{a30} は、単結合、 $*-CO-O-$ 又は $*-CO-O-A^{a32}-CO-O-$ であることが好ましく、単結合、 $*-CO-O-$ 又は $*-CO-O-CH_2-CO-O-$ であることがより好ましく、単結合又は $*-CO-O-$ であることがさらに好ましい。

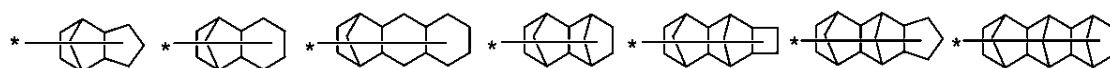
【0087】

la は、0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

R^{a34} 、 R^{a35} 及び R^{a36} における炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらを組み合わせた基が挙げられる。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

脂環式炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（*は結合部位を表す。）等が挙げられる。



芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェナントリル基等のアリール基が挙げられる。

組み合わせた基としては、上述したアルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた基（例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルジメチル基、ノルボルニルエチル基等のアルキルシクロアルキル基又はシクロアルキルアルキル基）、ベンジル基等のアラルキル基、アルキル基を有する芳香族炭化水素基（*p*-メチルフェニル基、*p*-tert-ブチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等）、脂環式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（*p*-シクロヘキシルフェニル基、*p*-アダマンチルフェニル基等）、フェニルシクロヘキシル基等のアリール-シクロアルキル基等が挙げられる。特に、 R^{a36} としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18の脂環式炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基が挙げられる。

【0088】

R^{a34} は、好ましくは、水素原子である。

R^{a35} は、好ましくは、水素原子、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数3~12の脂環式炭化水素基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

R^{a36} の炭化水素基は、好ましくは、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基であり、より好ましくは、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数7～18のアラルキル基である。 R^{a36} におけるアルキル基及び脂環式炭化水素基は、無置換であることが好ましい。 R^{a36} における芳香族炭化水素基は、炭素数6～10のアリールオキシ基を有する芳香環が好ましい。

構造単位(a1-4)における $-OC(R^{a34})(R^{a35})-O-R^{a36}$ は、酸(例えばp-トルエンスルホン酸)と接触して脱離し、ヒドロキシ基を形成する。

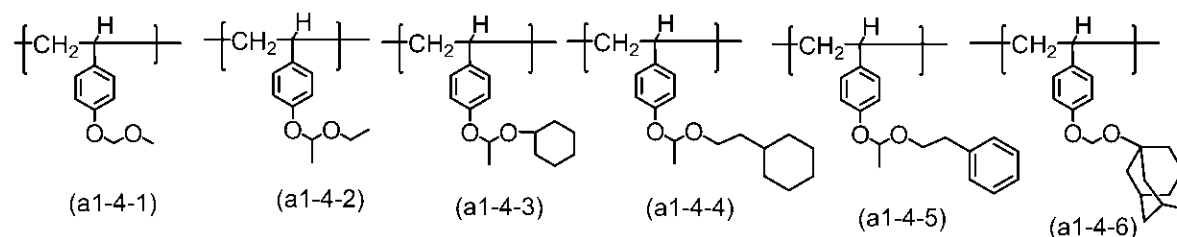
$-OC(R^{a34})(R^{a35})-O-R^{a36}$ は、ベンゼン環のm-位又はp-位に結合することが好ましい。

10

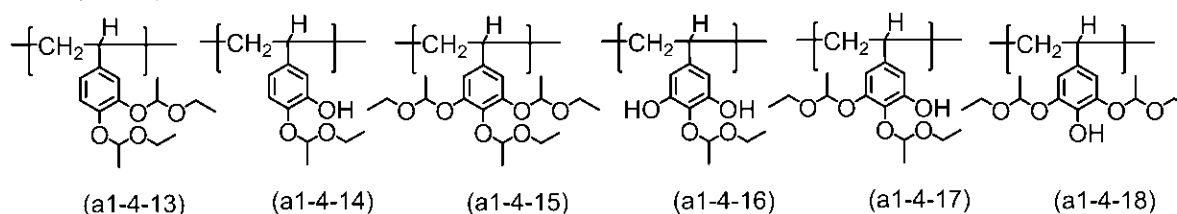
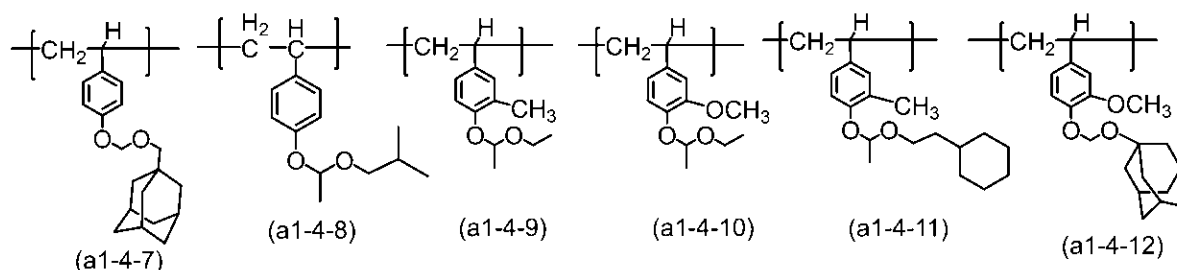
【0089】

構造単位(a1-4)としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマー由来の構造単位が挙げられる。好ましくは、式(a1-4-1)～式(a1-4-24)でそれぞれ表される構造単位及び構造単位(a1-4)における R^{a32} に相当する水素原子がハロゲン原子、ハロアルキル基又はアルキル基に置き換わった構造単位が挙げられ、より好ましくは、式(a1-4-1)～式(a1-4-5)、式(a1-4-10)、式(a1-4-13)、式(a1-4-14)、式(a1-4-19)、式(a1-4-20)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。

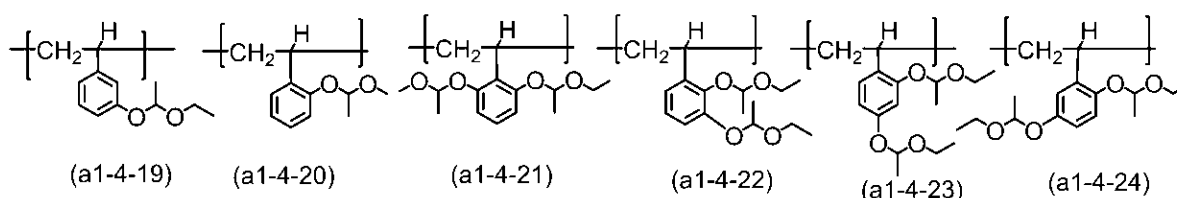
20



30



40



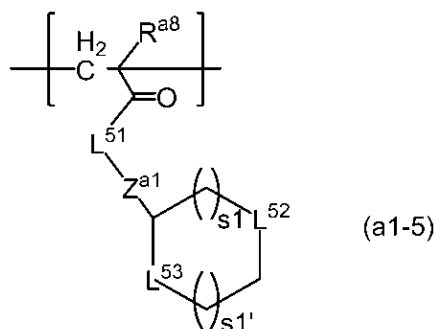
【0090】

樹脂(A)が、構造単位(a1-4)を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位の合計に対して、3～80モル%であることが好ましく、5～75モル%であることがより好ましく、7～70モル%であることがさらに好ましく、7～65モル%であることがより一層好ましく、10～60モル%であることがさらに一層好ましい。

【0091】

50

基(2)を有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位としては、式(a1-5)で表される構造単位(以下「構造単位(a1-5)」という場合がある)も挙げられる。



10

[式(a1-5)中、

R^{a8} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

Z^{a1} は、単結合又は $*-(CH_2)_{h3}-CO-L^{54}-$ を表し、 $h3$ は1～4のいずれかの整数を表し、 $*$ は、 L^{51} との結合部位を表す。

L^{51} 、 L^{52} 、 L^{53} 及び L^{54} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。

$s1$ は、1～3のいずれかの整数を表す。

$s1'$ は、0～3のいずれかの整数を表す。]

20

[0092]

ハロゲン原子としては、フッ素原子及び塩素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フルオロメチル基及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

式(a1-5)においては、 R^{a8} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。

L^{51} は、酸素原子が好ましい。

L^{52} 及び L^{53} のうち、一方が $-O-$ であり、他方が $-S-$ であることが好ましい。

$s1$ は、1が好ましい。

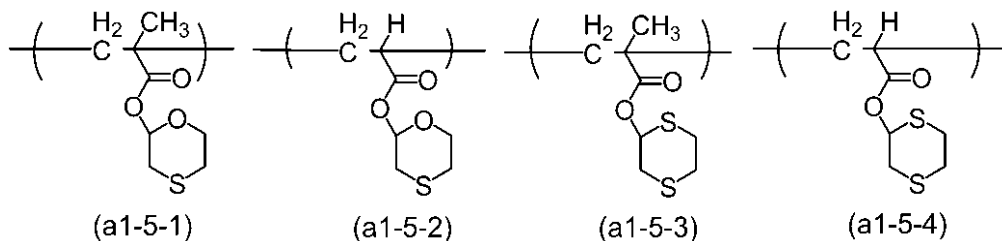
$s1'$ は、0～2のいずれかの整数が好ましい。

Z^{a1} は、単結合又は $*-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

30

[0093]

構造単位(a1-5)としては、例えば、特開2010-61117号公報に記載されたモノマー由来の構造単位が挙げられる。中でも、式(a1-5-1)～式(a1-5-4)でそれぞれ表される構造単位が好ましく、式(a1-5-1)又は式(a1-5-2)で表される構造単位がより好ましい。



40

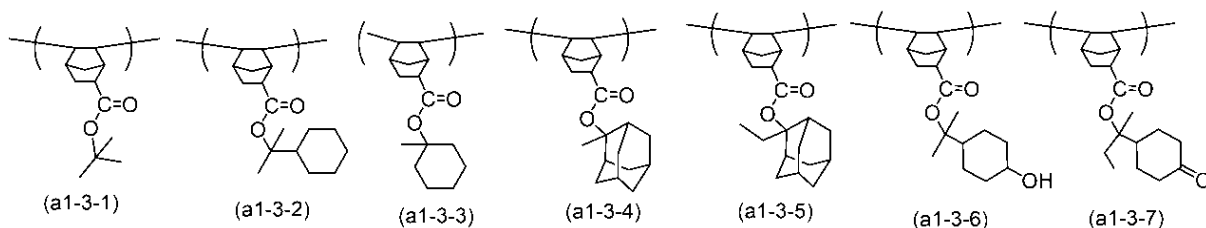
[0094]

樹脂(A)が、構造単位(a1-5)を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1～50モル%が好ましく、3～45モル%がより好ましく、5～40モル%がさらに好ましく、5～30モル%がさらにより好ましい。

50

【0095】

また、構造単位（a1）としては、以下の構造単位も挙げられる。

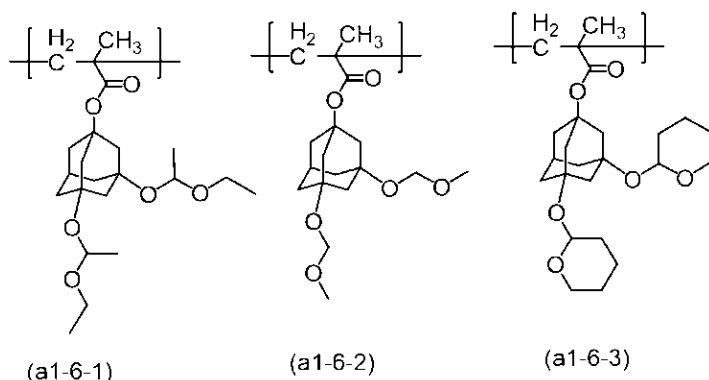


【0096】

樹脂（A）が、（a1-3-1）～（a1-3-7）のような構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂（A）の全構造単位に対して、10～95モル％が好ましく、15～90モル％がより好ましく、20～85モル％がさらに好ましく、20～70モル％がさらに好ましく、20～60モル％が特に好ましい。

【0097】

また、構造単位（a1）としては、以下の構造単位も挙げられる。



樹脂（A）が、（a1-6-1）～（a1-6-3）のような構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂（A）の全構造単位に対して、10～60モル％が好ましく、15～55モル％がより好ましく、20～50モル％がさらに好ましく、20～45モル％がさらに好ましく、20～40モル％が特に好ましい。

【0098】

〈構造単位（s）〉

構造単位（s）は、酸不安定基を有さないモノマー（以下「モノマー（s）」という場合がある）から導かれる。構造単位（s）を導くモノマーは、レジスト分野で公知の酸不安定基を有さないモノマーを使用できる。

構造単位（s）としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するのが好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位（以下「構造単位（a2）」という場合がある）及び／又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位（以下「構造単位（a3）」という場合がある）を含む樹脂を本発明のレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

【0099】

〈構造単位（a2）〉

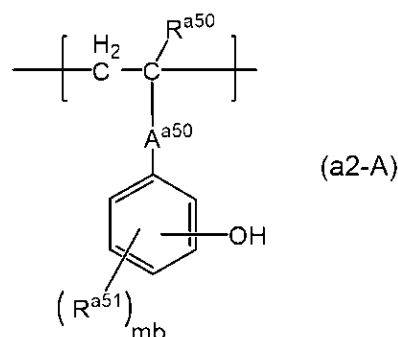
構造単位（a2）が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源としてKrFエキシマレーザ（248nm）、電子線又はEUV（超紫外光）等の高エネルギー線を用いる場合には、構造単位（a2）として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位（a2）が好ましく、後述する構造単位（a2-A）を用いることがより好ましい。また、

A r Fエキシマレーザ（193 nm）等を用いる場合には、構造単位（a 2）として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位（a 2）が好ましく、後述する構造単位（a 2-1）を用いることがより好ましい。構造単位（a 2）としては、1種を単独で含んでもよく、2種以上を含んでもよい。

【0100】

構造単位（a 2）においてフェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位としては式（a 2-A）で表される構造単位（以下「構造単位（a 2-A）」という場合がある）が挙げられる。



10

〔式（a 2-A）中、

20

R^{a50} は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

R^{a51} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～12のアルコシアルキル基、炭素数2～12のアルコシアルコキシ基、炭素数2～4のアルキルカルボニル基、炭素数2～4のアルキルカルボニルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

A^{a50} は、単結合又は $*-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})_{nb}-$ を表し、 $*$ は $-R^{a50}$ が結合する炭素原子との結合部位を表す。

A^{a52} は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

X^{a51} 及び X^{a52} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表す。

30

nb は、0又は1を表す。

mb は、0～4のいずれかの整数を表す。 mb が2以上のいずれかの整数である場合、複数の R^{a51} は互いに同一であっても異なってもよい。]

【0101】

R^{a50} 及び R^{a51} におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

R^{a50} におけるハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びペルフルオロヘキシル基が挙げられる。

40

R^{a50} は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

R^{a51} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。アルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

50

R^{a51} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。アルコキシ基は、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

R^{a51} におけるアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、tert-ブトキシメチル基が挙げられる。アルコキシアルキル基は、炭素数2～8のアルコキシアルキル基が好ましく、メトキシメチル基又はエトキシエチル基がより好ましく、メトキシメチル基がさらに好ましい。

R^{a51} におけるアルコキシアルコキシ基としては、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシメトキシ基、イソプロポキシメトキシ基、ブトキシメトキシ基、sec-ブトキシメトキシ基、tert-ブトキシメトキシ基が挙げられる。アルコキシアルコキシ基は、炭素数2～8のアルコキシアルコキシ基が好ましく、メトキシエトキシ基又はエトキシエトキシ基がより好ましい。

R^{a51} におけるアルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基は、炭素数2～3のアルキルカルボニル基が好ましく、アセチル基がより好ましい。

R^{a51} におけるアルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基及びブチリルオキシ基が挙げられる。アルキルカルボニルオキシ基は、炭素数2～3のアルキルカルボニルオキシ基が好ましく、アセチルオキシ基がより好ましい。

R^{a51} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数2～8のアルコキシアルコキシ基が好ましく、フッ素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、エトキシエトキシ基又はエトキシメトキシ基がより好ましく、フッ素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基又はエトキシエトキシ基がさらに好ましい。

【0102】

$*-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})_{nb}-$ としては、 $*-O-$ 、 $*-CO-O-$ 、 $*-O-CO-$ 、 $*-CO-O-A^{a52}-CO-O-$ 、 $*-O-CO-A^{a52}-O-$ 、 $*-O-A^{a52}-CO-O-$ 、 $*-CO-O-A^{a52}-O-CO-$ 、 $*-O-CO-A^{a52}-O-CO-$ 、 $*-O-CO-A^{a52}-O-CO-$ 、 $*-CO-O-A^{a52}-CO-O-$ 又は $*-O-A^{a52}-CO-O-$ が好ましい。

アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基及び2-メチルブタン-1,4-ジイル基等が挙げられる。

A^{a52} は、メチレン基又はエチレン基であることが好ましい。

A^{a50} は、単結合、 $*-CO-O-$ 又は $*-CO-O-A^{a52}-CO-O-$ であることが好ましく、単結合、 $*-CO-O-$ 又は $*-CO-O-CH_2-CO-O-$ であることがより好ましく、単結合又は $*-CO-O-$ であることがさらに好ましい。

【0103】

m_b は0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

ヒドロキシ基は、少なくとも1つが、ベンゼン環のm-位又はp-位に結合することが好ましい。フェニル基に2つ以上のヒドロキシ基を含む場合、2つのヒドロキシ基は、m-位とp-位にそれぞれ結合していることが好ましい。

【0104】

構造単位($a2-A$)としては、特開2010-204634号公報、特開2012-12577号公報に記載されているモノマー由来の構造単位が挙げられる。

構造単位($a2-A$)としては、式($a2-2-1$)～式($a2-2-24$)で表される構造単位及び式($a2-2-1$)～式($a2-2-24$)で表される構造単位において

10

20

30

40

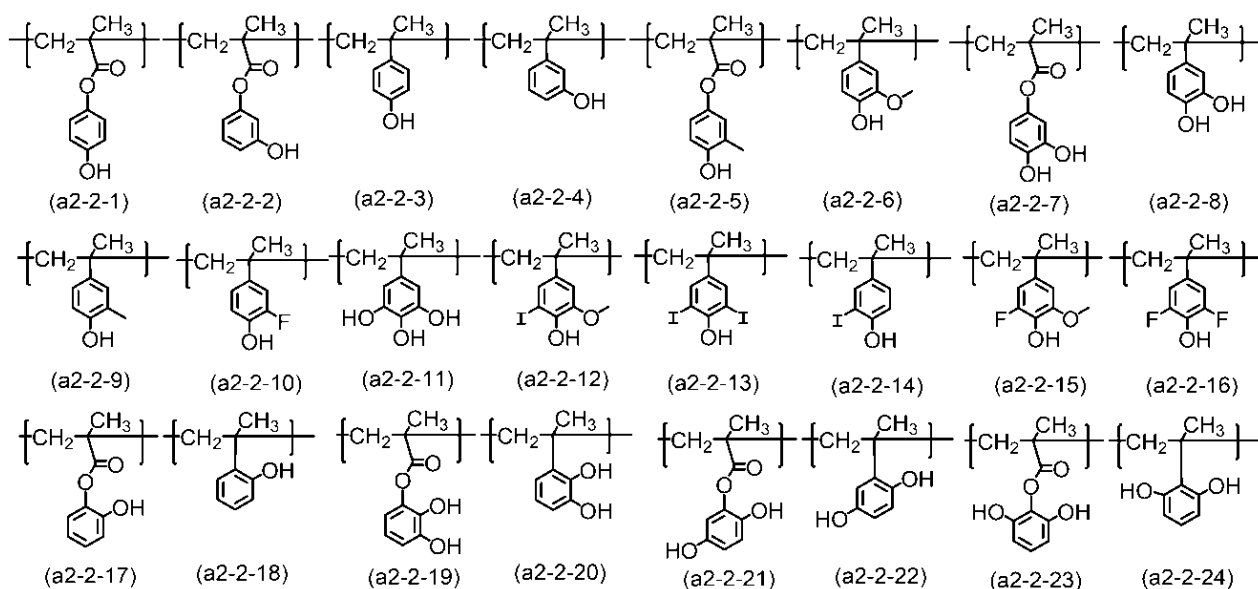
50

構造単位 (a 2 - A) における $R^{a 5 0}$ に相当するメチル基が水素原子、ハロゲン原子、ハロアルキル基又は他のアルキル基に置き換わった構造単位が挙げられる。構造単位 (a 2 - A) は、式 (a 2 - 2 - 1) ~ 式 (a 2 - 2 - 4) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 6) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 8) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 12) ~ 式 (a 2 - 2 - 18) で表される構造単位及び式 (a 2 - 2 - 1) ~ 式 (a 2 - 2 - 4) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 6) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 8) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 12) ~ 式 (a 2 - 2 - 18) で表される構造単位において、構造単位 (a 2 - A) における $R^{a 5 0}$ に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位であることが好ましく、式 (a 2 - 2 - 3) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 4) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 8) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 12) ~ 式 (a 2 - 2 - 14) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 18) で表される構造単位及び式 (a 2 - 2 - 3) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 4) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 8) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 12) ~ 式 (a 2 - 2 - 14) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 18) で表される構造単位において、構造単位 (a 2 - A) における $R^{a 5 0}$ に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位であることがより好ましく、式 (a 2 - 2 - 3) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 4) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 8) で表される構造単位及び式 (a 2 - 2 - 3) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 4) で表される構造単位、式 (a 2 - 2 - 8) で表される構造単位において、構造単位 (a 2 - A) における $R^{a 5 0}$ に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位であることがさらに好ましい。

10

20

30



【0105】

樹脂 (A) 中に構造単位 (a 2 - A) が含まれる場合の構造単位 (a 2 - A) の含有率は、全構造単位に対して、好ましくは5モル%以上であり、より好ましくは10モル%以上であり、さらに好ましくは15モル%以上であり、より一層好ましくは20モル%以上である。また、好ましくは80モル%以下であり、より好ましくは70モル%以下であり、さらに好ましくは65モル%以下である。具体的には、好ましくは5~80モル%であり、より好ましくは10~70モル%であり、さらに好ましくは15~65モル%であり、さらにより好ましくは20~65モル%である。

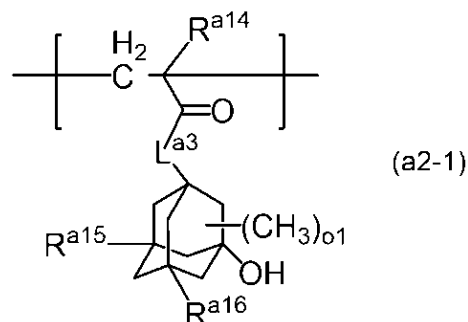
40

構造単位 (a 2 - A) は、例えば構造単位 (a 1 - 4) を用いて重合した後、p-トルエンスルホン酸等の酸で処理することにより、樹脂 (A) に含ませることができる。また、アセトキシスチレン等を用いて重合した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリで処理することにより、構造単位 (a 2 - A) を樹脂 (A) に含ませることができる。

50

【0106】

構造単位 (a2) においてアルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位としては、式 (a2-1) で表される構造単位 (以下「構造単位 (a2-1)」という場合がある。) が挙げられる。



10

[式 (a2-1) 中、

L^{a3} は、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ を表し、

$k2$ は 1~7 のいずれかの整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合部位を表す。

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a15} 及び R^{a16} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシ基を表す。

$o1$ は、0~10 のいずれかの整数を表す。]

20

【0107】

式 (a2-1) では、 L^{a3} は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ であり (前記 $f1$ は、1~4 のいずれかの整数を表す)、より好ましくは $-O-$ である。

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

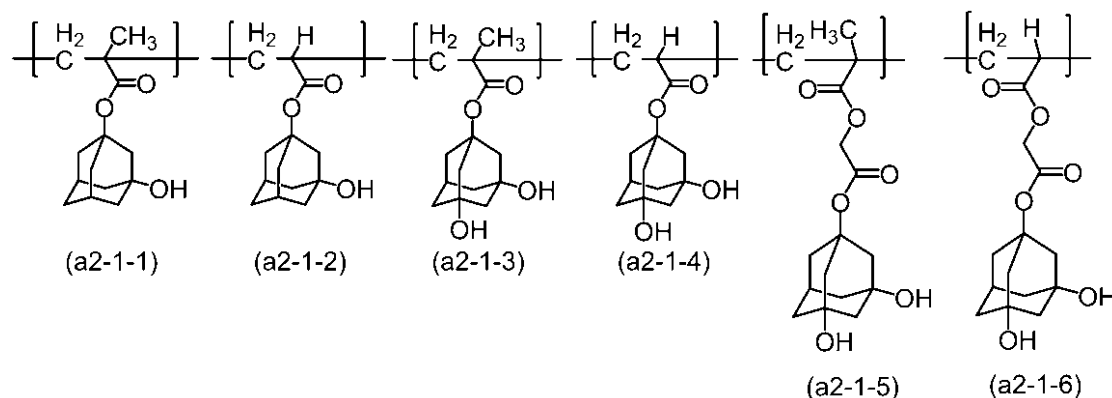
R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ は、好ましくは 0~3 のいずれかの整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0108】

構造単位 (a2-1) としては、例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマーに由来する構造単位が挙げられる。式 (a2-1-1)~式 (a2-1-6) のいずれかで表される構造単位が好ましく、式 (a2-1-1)~式 (a2-1-4) のいずれかで表される構造単位がより好ましく、式 (a2-1-1) 又は式 (a2-1-3) で表される構造単位がさらに好ましい。

30



40

樹脂 (A) が構造単位 (a2-1) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 モル%以上が挙げられ、2 モル%以上が好ましい。また、45 モル%以下が挙げられ、好ましくは 40 モル%以下であり、より好ましくは 35 モル%以下であり、さらに好ましくは 20 モル%以下であり、より一層好ましくは 10 モル%以下である。具体的には、1~45 モル%が挙げられ、好ましくは 1~40 モル%であり、より好ましく

50

は 1 ～ 3 5 モル % であり、さらに好ましくは 1 ～ 2 0 モル % であり、さらにより好ましくは 1 ～ 1 0 モル % である。

【 0 1 0 9 】

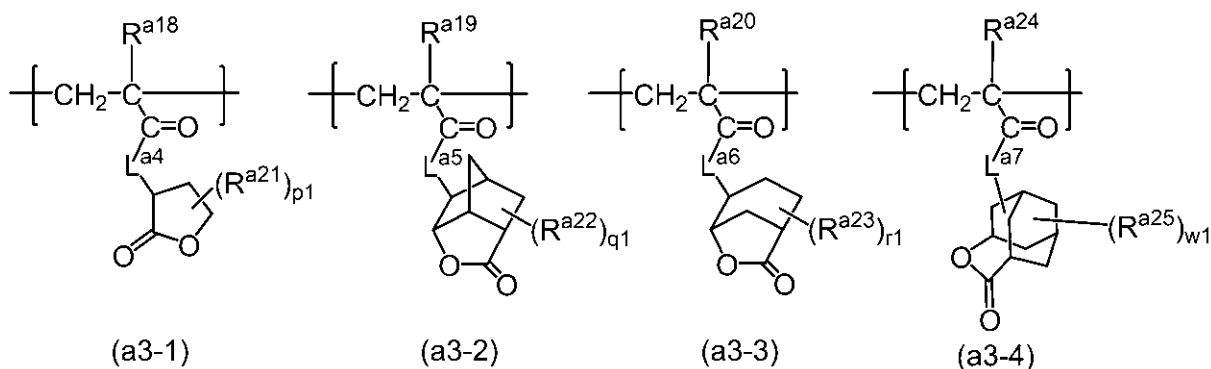
〈 構造単位 (a 3) 〉

構造単位 (a 3) が有するラクトン環は、 β -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 δ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、アダマンタンラクトン環、又は、 γ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環（例えば下式 (a 3 - 2) で表される構造単位）が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

構造単位 (a 3) は、好ましくは、式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2)、式 (a 3 - 3) 又は式 (a 3 - 4) で表される構造単位である。これらの 1 種を単独で含有してもよく、2 種以上を含有していてもよい。

10



20

〔式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2)、式 (a 3 - 3) 及び式 (a 3 - 4) 中、

L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ($k3$ は 1 ～ 7 のいずれかの整数を表す。) で表される基を表す。

L^{a7} は、 $-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-CO-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-CO-O-L^{a9}-CO-O-$ 又は $*-O-L^{a8}-O-CO-L^{a9}-O-$ を表す。

30

L^{a8} 及び L^{a9} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 のアルカンジイル基を表す。

$*$ はカルボニル基との結合部位を表す。

R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a24} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

X^{a3} は、 $-CH_2-$ 又は酸素原子を表す。

R^{a21} は炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基を表す。

R^{a22} 、 R^{a23} 及び R^{a25} は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基を表す。

$p1$ は 0 ～ 5 のいずれかの整数を表す。

$q1$ は、0 ～ 3 のいずれかの整数を表す。

$r1$ は、0 ～ 3 のいずれかの整数を表す。

$w1$ は、0 ～ 8 のいずれかの整数を表す。

$p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 及び $w1$ が 2 以上のとき、複数の R^{a21} 、 R^{a22} 、 R^{a23} 及び $w1$ は互いに同一であっても異なってもよい。]

40

【 0 1 1 1 】

R^{a21} 、 R^{a22} 、 R^{a23} 及び R^{a25} における脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基及びtert-ブチル基等のアルキル基が挙げられる。

R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a24} におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

50

R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a24} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基が挙げられ、より好ましくはメチル基又はエチル基が挙げられる。

R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a24} におけるハロゲン原子を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、トリヨードメチル基等が挙げられる。

L^{a8} 及び L^{a9} におけるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基及び 2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。

【0112】

式 (a3-1)～式 (a3-3) において、 L^{a4} ～ L^{a6} は、それぞれ独立に、好ましくは $-O-$ 又は、 $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ において、 $k3$ が 1～4 のいずれかの整数である基、より好ましくは $-O-$ 及び、 $*-O-CH_2-CO-O-$ 、さらに好ましくは酸素原子である。

R^{a18} ～ R^{a21} は、好ましくはメチル基である。

R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

$p1$ 、 $q1$ 及び $r1$ は、それぞれ独立に、好ましくは 0～2 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0113】

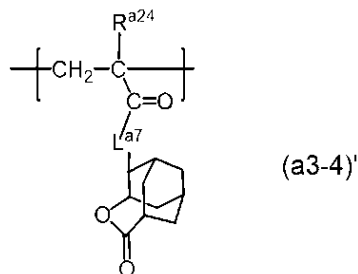
式 (a3-4) において、 R^{a24} は、好ましくは水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

R^{a25} は、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

L^{a7} は、好ましくは $-O-$ 又は $*-O-L^{a8}-CO-O-$ であり、より好ましくは $-O-$ 、 $-O-CH_2-CO-O-$ 又は $-O-C_2H_4-CO-O-$ である。

$w1$ は、好ましくは 0～2 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

特に、式 (a3-4) は、式 (a3-4)' が好ましい。



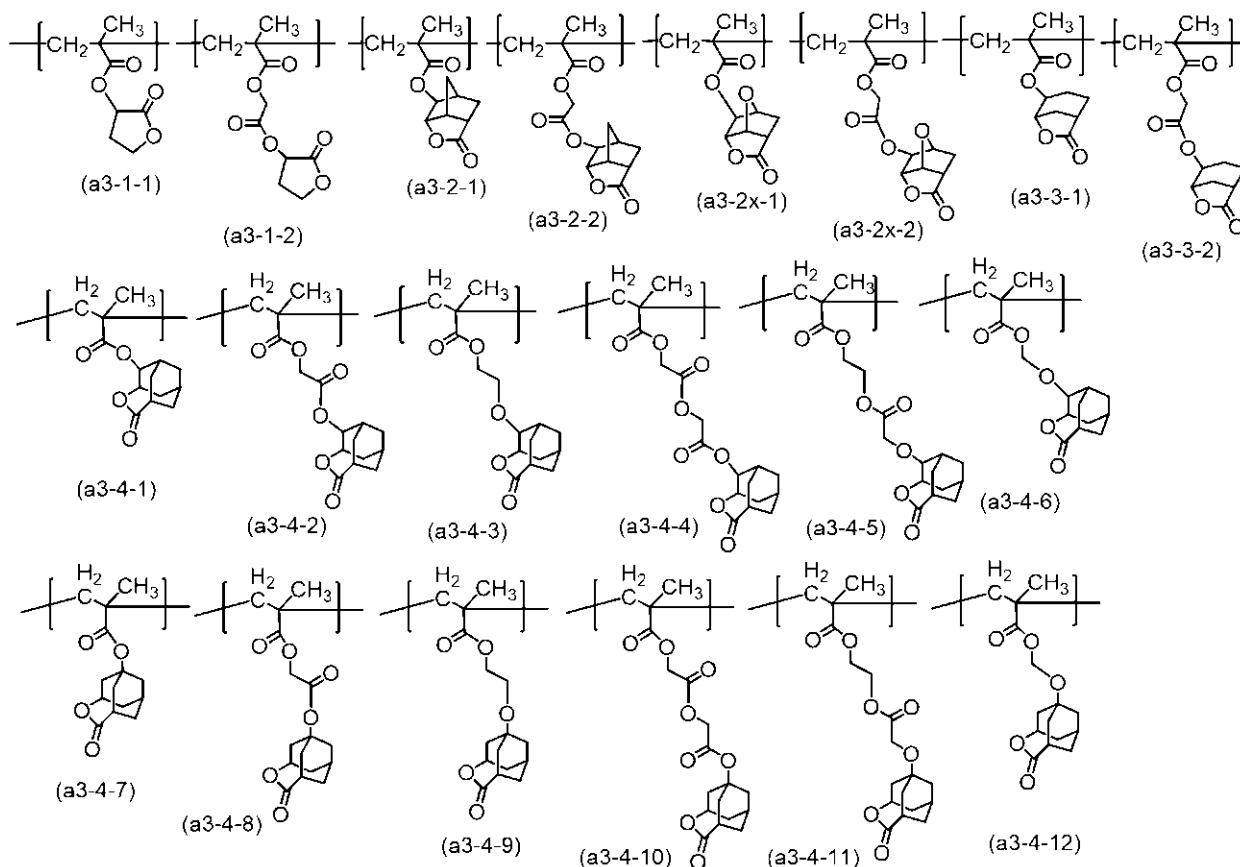
(式中、 R^{a24} 、 L^{a7} は、上記と同じ意味を表す。)

【0114】

構造単位 (a3) としては、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマー、特開 2000-122294 号公報に記載されたモノマー、特開 2012-41274 号公報に記載されたモノマーに由来の構造単位が挙げられる。構造単位 (a3) としては、式 (a3-1-1)、式 (a3-1-2)、式 (a3-2-1)、式 (a3-2-2)、式 (a3-3-1)、式 (a3-3-2) 及び式 (a3-4-1)～式 (a3-4-12) のいずれかで表される構造単位及び、前記構造単位において、式 (a3-1)～式 (

a 3-4) における R^{a 1 8}、R^{a 1 9}、R^{a 2 0} 及び R^{a 2 4} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が好ましい。

【0115】



10

20

【0116】

樹脂 (A) が構造単位 (a 3) を含む場合、その合計含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 モル % 以上が挙げられ、好ましくは 3 モル % 以上であり、より好ましくは 5 モル % 以上であり、さらに好ましくは 10 モル % 以上である。また、70 モル % 以下が挙げられ、好ましくは 65 モル % 以下であり、より好ましくは 60 モル % 以下である。具体的には、1 ~ 70 モル % が挙げられ、好ましくは 3 ~ 65 モル % であり、より好ましくは 5 ~ 60 モル % である。

30

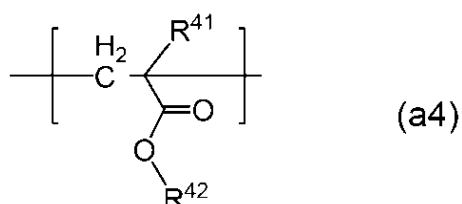
また、構造単位 (a 3-1)、構造単位 (a 3-2)、構造単位 (a 3-3) 又は構造単位 (a 3-4) の含有率は、それぞれ、樹脂 (A) の全構造単位に対して、好ましくは 1 モル % 以上であり、より好ましくは 3 モル % 以上であり、さらに好ましくは 5 モル % 以上である。また、好ましくは 60 モル % 以下であり、より好ましくは 55 モル % 以下であり、さらに好ましくは 50 モル % 以下である。具体的には、1 ~ 60 モル % が好ましく、3 ~ 55 モル % がより好ましく、5 ~ 50 モル % がさらに好ましい。

40

【0117】

〈構造単位 (a 4)〉

構造単位 (a 4) としては、以下の構造単位が挙げられる。



50

[式 (a 4) 中、

R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。

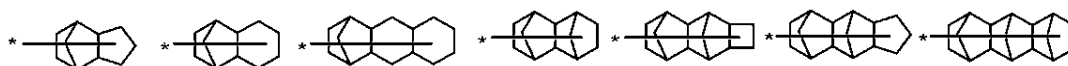
R^{42} は、炭素数 1 ～ 24 のハロゲン原子を有する飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。]

R^{42} で表される飽和炭化水素基は、鎖式飽和炭化水素基及び単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基、並びに、これらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

【0118】

鎖式飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基が挙げられる。

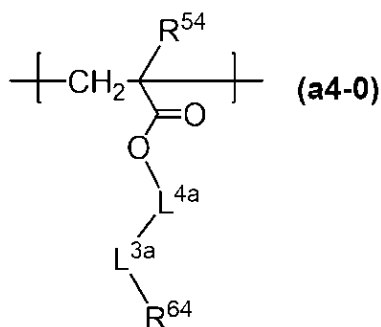
単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（*は結合部位を表す。）等の多環式の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。



組み合わせにより形成される基としては、1 以上のアルキル基又は 1 以上のアルカンジイル基と、1 以上の脂環式飽和炭化水素基とを組み合わせることにより形成される基が挙げられ、 $-$ アルカンジイル基 $-$ 脂環式飽和炭化水素基、 $-$ 脂環式飽和炭化水素基 $-$ アルキル基、 $-$ アルカンジイル基 $-$ 脂環式飽和炭化水素基 $-$ アルキル基等が挙げられる。

【0119】

構造単位 (a 4) としては、式 (a 4-0) で表される構造単位、式 (a 4-1) で表される構造単位、及び式 (a 4-4) で表される構造単位が挙げられる。



[式 (a 4-0) 中、

R^{54} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^{4a} は、単結合又は炭素数 1 ～ 4 のアルカンジイル基を表す。

L^{3a} は、炭素数 1 ～ 8 のペルフルオロアルカンジイル基又は炭素数 3 ～ 12 のペルフルオロシクロアルカンジイル基を表す。

R^{64} は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

【0120】

L^{4a} におけるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基及び 2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

【0121】

L^{3a} におけるペルフルオロアルカンジイル基としては、ジフルオロメチレン基、ペルフルオロエチレン基、ペルフルオロエチルフルオロメチレン基、ペルフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、ペルフルオロプロパン-1, 2-ジイル基、ペルフルオロプロパン-

2, 2-ジイル基、ペルフルオロブタン-1, 4-ジイル基、ペルフルオロブタン-2, 2-ジイル基、ペルフルオロブタン-1, 2-ジイル基、ペルフルオロペンタン-1, 5-ジイル基、ペルフルオロペンタン-2, 2-ジイル基、ペルフルオロペンタン-3, 3-ジイル基、ペルフルオロヘキサン-1, 6-ジイル基、ペルフルオロヘキサン-2, 2-ジイル基、ペルフルオロヘキサン-3, 3-ジイル基、ペルフルオロヘプタン-1, 7-ジイル基、ペルフルオロヘプタン-2, 2-ジイル基、ペルフルオロヘプタン-3, 4-ジイル基、ペルフルオロヘプタン-4, 4-ジイル基、ペルフルオロオクタン-1, 8-ジイル基、ペルフルオロオクタン-2, 2-ジイル基、ペルフルオロオクタン-3, 3-ジイル基、ペルフルオロオクタン-4, 4-ジイル基等が挙げられる。

L^{3a}におけるペルフルオロシクロアルカンジイル基としては、ペルフルオロシクロヘキサンジイル基、ペルフルオロシクロペンタンジイル基、ペルフルオロシクロヘプタンジイル基、ペルフルオロアダマンタンジイル基等が挙げられる。

10

【0122】

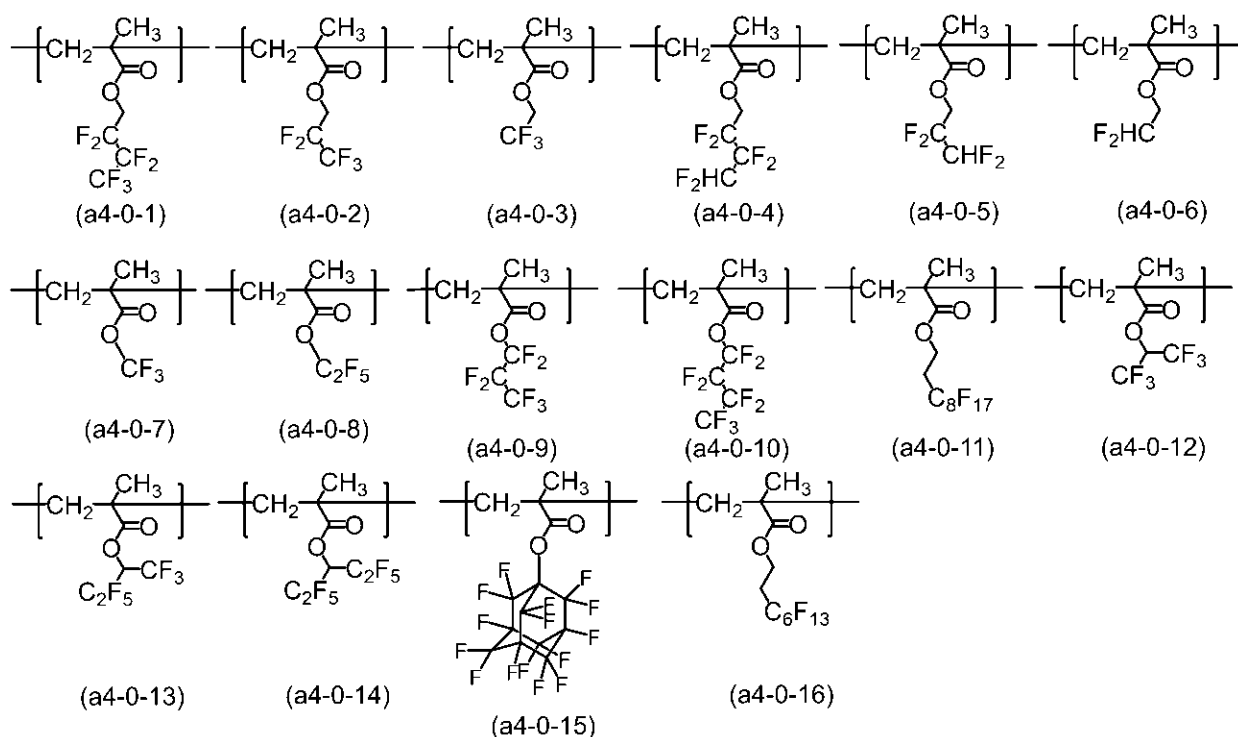
L^{4a}は、好ましくは単結合、メチレン基又はエチレン基であり、より好ましくは、単結合、メチレン基である。

L^{3a}は、好ましくは炭素数1～6のペルフルオロアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数1～3のペルフルオロアルカンジイル基である。

【0123】

構造単位(a4-0)としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の構造単位(a4-0)におけるR⁵⁴に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。

20



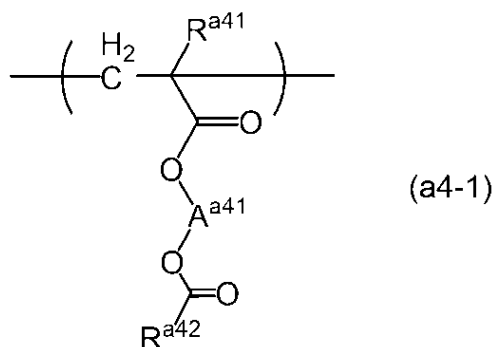
30

40

【0124】

構造単位(a4)としては、式(a4-1)で表される構造単位が挙げられる。

50



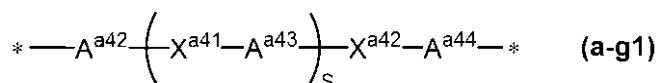
10

〔式 (a4-1) 中、

R^{a41} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a42} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

A^{a41} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルカンジイル基又は式 (a-g1) で表される基を表す。ただし、 A^{a41} 及び R^{a42} のうち少なくとも 1 つは、置換基としてハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有する。



20

〔式 (a-g1) 中、

s は 0 又は 1 を表す。

A^{a42} 及び A^{a44} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 5 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

A^{a43} は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 5 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

X^{a41} 及び X^{a42} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表す。

30

ただし、 A^{a42} 、 A^{a43} 、 A^{a44} 、 X^{a41} 及び X^{a42} の炭素数の合計は 7 以下である。]

* は結合部位であり、右側の * が $-O-CO-R^{a42}$ との結合部位である。]

【0125】

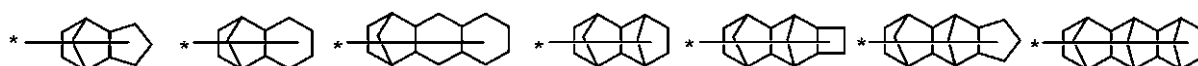
R^{a42} における飽和炭化水素基としては、鎖式飽和炭化水素基及び単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基、並びに、これらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

【0126】

鎖式飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。

40

単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（* は結合部位を表す。）等の多環式の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。



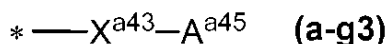
組み合わせにより形成される基としては、1 以上のアルキル基又は 1 以上のアルカンジイル基と、1 以上の脂環式飽和炭化水素基とを組み合わせることにより形成される基が挙げられ、 $-$ アルカンジイル基 $-$ 脂環式飽和炭化水素基、 $-$ 脂環式飽和炭化水素基 $-$ アルキ

50

ル基、－アルカンジイル基－脂環式飽和炭化水素基－アルキル基等が挙げられる。

【0127】

R^{a42} が有する置換基としては、ハロゲン原子及び式(a-g3)で表される基からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。



〔式(a-g3)中、

X^{a43} は、酸素原子、カルボニル基、 $*—O—CO—$ 又は $*—CO—O—$ を表す。

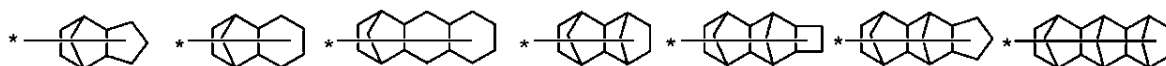
A^{a45} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～17の飽和炭化水素基を表す。

$*$ は R^{a42} との結合部位を表す。]

ただし、 $R^{a42}—X^{a43}—A^{a45}$ において、 R^{a42} がハロゲン原子を有しない場合は、 A^{a45} は、少なくとも1つのハロゲン原子を有する炭素数1～17の飽和炭化水素基を表す。

【0128】

A^{a45} における飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の単環式の脂環式炭化水素基；並びにデカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基($*$ は結合部位を表す。)等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。



組み合わせにより形成される基としては、1以上のアルキル基又は1以上のアルカンジイル基と、1以上の脂環式炭化水素基とを組み合わせることにより形成される基が挙げられ、－アルカンジイル基－脂環式炭化水素基、－脂環式炭化水素基－アルキル基、－アルカンジイル基－脂環式炭化水素基－アルキル基等が挙げられる。

【0129】

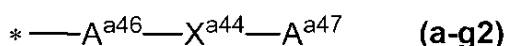
R^{a42} は、ハロゲン原子を有していてもよい飽和炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子を有するアルキル基及び／又は式(a-g3)で表される基を有する飽和炭化水素基がより好ましい。

R^{a42} がハロゲン原子を有する飽和炭化水素基である場合、好ましくはフッ素原子を有する飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロシクロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～3のペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。ペルフルオロシクロアルキル基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

R^{a42} が、式(a-g3)で表される基を有する飽和炭化水素基である場合、式(a-g3)で表される基に含まれる炭素数を含めて、 R^{a42} の総炭素数は、15以下が好ましく、12以下がより好ましい。式(a-g3)で表される基を置換基として有する場合、その数は1個が好ましい。

【0130】

R^{a42} が式(a-g3)で表される基を有する飽和炭化水素基である場合、 R^{a42} は、さらに好ましくは式(a-g2)で表される基である。



10

20

30

40

50

[式 (a-g 2) 中、

A^{a46} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

X^{a44} は、 $** - O - CO -$ 又は $** - CO - O -$ を表す ($**$ は A^{a46} との結合部位を表す。)。

A^{a47} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表す。

ただし、 A^{a46} 、 A^{a47} 及び X^{a44} の炭素数の合計は 18 以下であり、 A^{a46} 及び A^{a47} のうち、少なくとも一方は、少なくとも 1 つのハロゲン原子を有する。

$*$ はカルボニル基との結合部位を表す。]

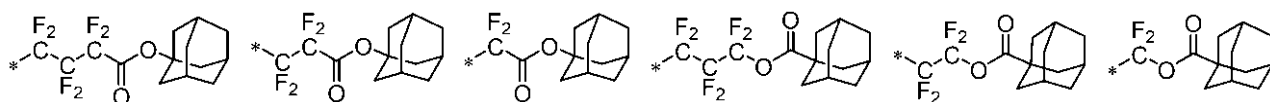
【0131】

A^{a46} の飽和炭化水素基の炭素数は 1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。

A^{a47} の飽和炭化水素基の炭素数は 4 ~ 15 が好ましく、5 ~ 12 がより好ましく、 A^{a47} は、シクロヘキシル基又はアダマンチル基がさらに好ましい。

【0132】

式 (a-g 2) で表される基の好ましい構造は、以下の構造である ($*$ はカルボニル基との結合部位である)。



【0133】

A^{a41} におけるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、1-メチルブタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

A^{a41} の表すアルカンジイル基における置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基等が挙げられる。

A^{a41} は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 のアルカンジイル基であり、さらに好ましくはエチレン基である。

【0134】

式 (a-g 1) で表される基における A^{a42} 、 A^{a43} 及び A^{a44} の表す 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐のアルカンジイル基及び単環又は多環の 2 価の脂環式飽和炭化水素基、並びに、アルカンジイル基及び 2 価の脂環式飽和炭化水素基を組合せることにより形成される 2 価の飽和炭化水素基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、1-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基等が挙げられる。

A^{a42} 、 A^{a43} 及び A^{a44} の表す 2 価の飽和炭化水素基の置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基等が挙げられる。

s は、0 であることが好ましい。

【0135】

式 (a-g 1) で表される基において、 X^{a42} が $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ である基としては、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、 $*$ 及び $**$ はそれぞれ結合部位を表し、 $**$ が $-O-CO-R^{a42}$ との結合部位である。

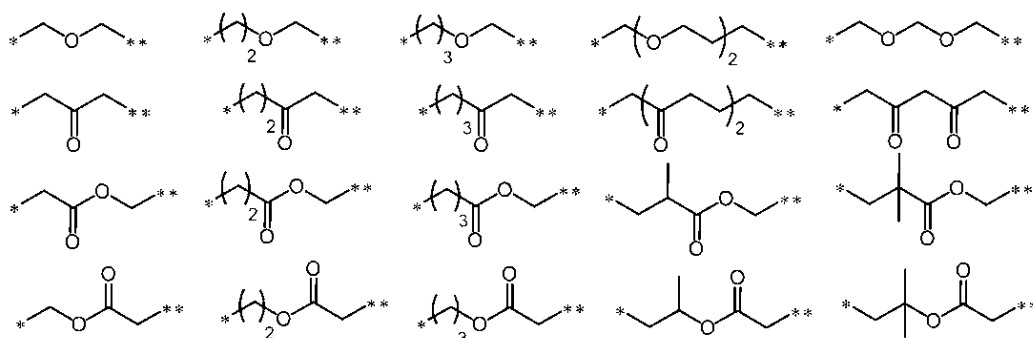
10

20

30

40

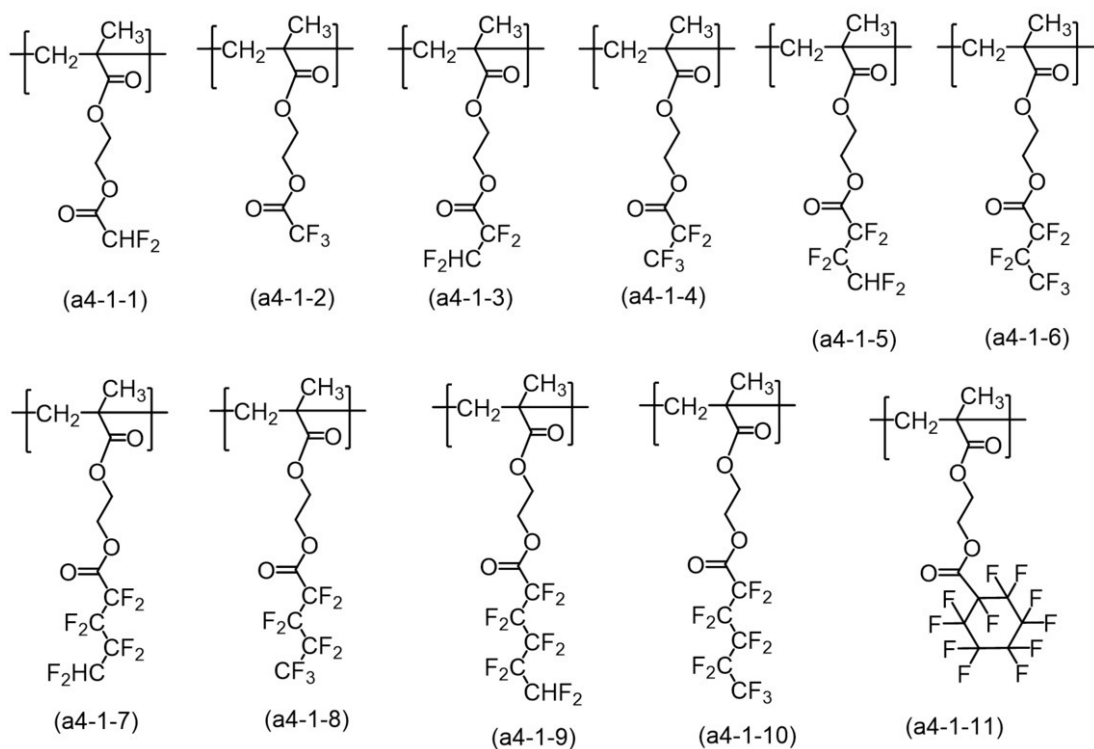
50



10

【 0 1 3 6 】

式 (a 4 - 1) で表される構造単位としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の式 (a 4 - 1) で表される構造単位における R^{a41} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。



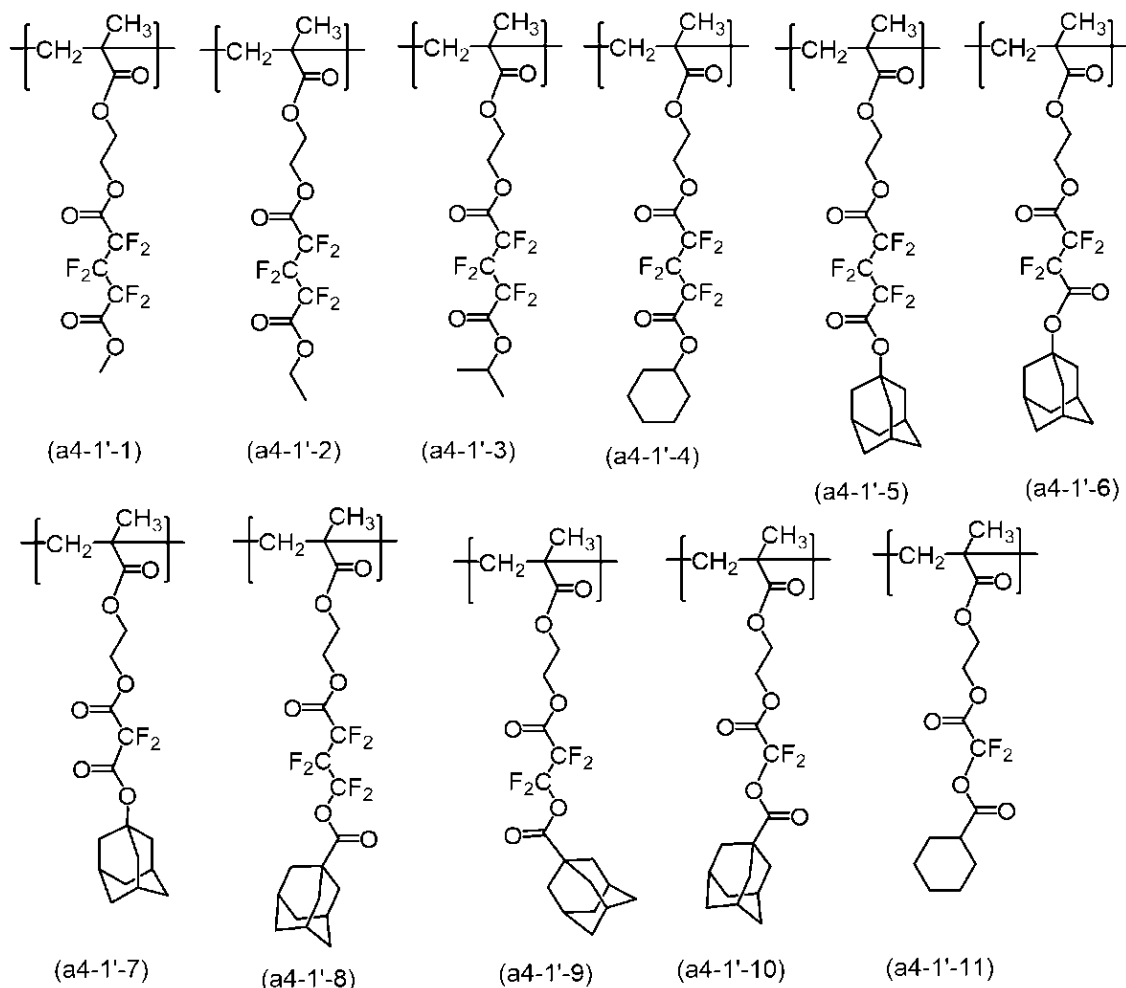
20

30

【 0 1 3 7 】

40

50



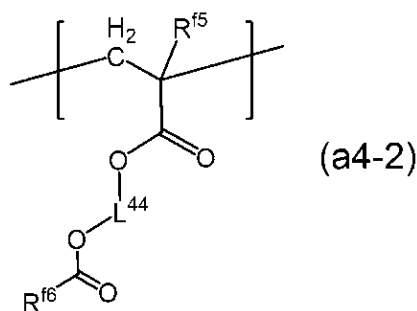
10

20

【0138】

構造単位 (a4) としては、式 (a4-2) で表される構造単位及び式 (a4-3) で表される構造単位が挙げられる。

30



40

[式 (a4-2) 中、

R^{f5} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^{44} は、炭素数 1～6 のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

R^{f6} は、炭素数 1～20 のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表す。

ただし、 L^{44} 及び R^{f6} の合計炭素数の上限は 21 である。]

【0139】

L^{44} の炭素数 1～6 のアルカンジイル基は、 A^{a41} で例示したものと同様の基が挙げられる。

50

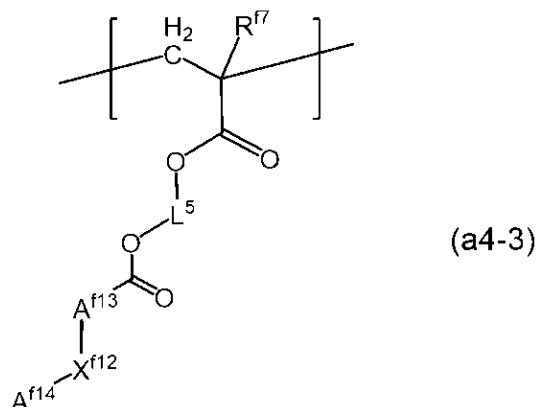
R^{f6} の飽和炭化水素基は、 R^{42} で例示したものと同様の基が挙げられる。

L^{44} におけるアルカンジイル基としては、炭素数2～4のアルカンジイル基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

【0140】

式(a4-2)で表される構造単位としては、例えば、式(a4-1-1)～式(a4-1-11)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。構造単位(a4-2)における R^{f5} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も式(a4-2)で表される構造単位として挙げられる。

【0141】



〔式(a4-3)中、

R^{f7} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

A^{f13} は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～18の2価の飽和炭化水素基を表す。

X^{f12} は、 $*-O-CO-$ 又は $*-CO-O-$ を表す(*は A^{f13} との結合部位を表す)。

A^{f14} は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～17の飽和炭化水素基を表す。

但し、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも1つは、フッ素原子を有し、 L^5 、 A^{f13} 及び A^{f14} の合計炭素数の上限は20である。]

【0142】

L^5 におけるアルカンジイル基としては、 A^{a41} のアルカンジイル基で例示したものと同様の基が挙げられる。

【0143】

A^{f13} におけるフッ素原子を有していてもよい2価の飽和炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい2価の鎖式飽和炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい2価の脂環式飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルカンジイル基である。

フッ素原子を有していてもよい2価の鎖式飽和炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基及びペンタンジイル基等のアルカンジイル基；ジフルオロメチレン基、ペルフルオロエチレン基、ペルフルオロプロパンジイル基、ペルフルオロブタンジイル基及びペルフルオロペンタンジイル基等のペルフルオロアルカンジイル基等が挙げられる。

フッ素原子を有していてもよい2価の脂環式飽和炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の基としては、シクロヘキサジイル基及びペルフルオロシクロヘキサジイル基等が挙げられる。多環式の基としては、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、ペルフルオロアダマンタンジイル基等が挙げられる。

【0144】

A^{f14} の飽和炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい飽和炭化水素基は、 R^{a42}

で例示したものと同様の基が挙げられる。なかでも、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘプチル基、ペルフルオロヘプチル基、オクチル基及びペルフルオロオクチル基等のフッ化アルキル基、シクロプロピルメチル基、シクロプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルジメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、ペルフルオロアダマンチル基、ペルフルオロアダマンチルメチル基等が好ましい。

10

【0145】

式(a4-3)において、 L^5 は、エチレン基が好ましい。

A^{f13} の2価の飽和炭化水素基は、炭素数1～6の2価の鎖式飽和炭化水素基及び炭素数3～12の2価の脂環式飽和炭化水素基を含む基が好ましく、炭素数2～3の2価の鎖式飽和炭化水素基がさらに好ましい。

A^{f14} の飽和炭化水素基は、炭素数3～12の鎖式飽和炭化水素基及び炭素数3～12の脂環式飽和炭化水素基を含む基が好ましく、炭素数3～10の鎖式飽和炭化水素基及び炭素数3～10の脂環式飽和炭化水素基を含む基がさらに好ましい。なかでも、 A^{f14} は、好ましくは炭素数3～12の脂環式飽和炭化水素基を含む基であり、より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

20

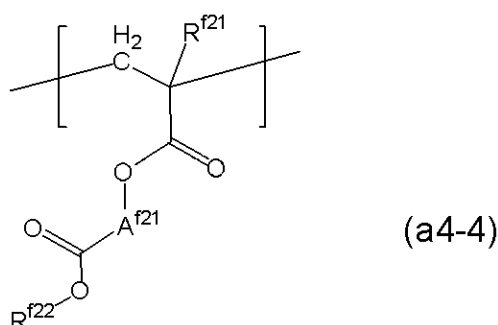
【0146】

式(a4-3)で表される構造単位としては、例えば、式(a4-1'-1)～式(a4-1'-11)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。構造単位(a4-3)における R^{f7} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も式(a4-3)で表される構造単位として挙げられる。

【0147】

構造単位(a4)としては、式(a4-4)で表される構造単位も挙げられる。

30



40

[式(a4-4)中、

R^{f21} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f21} は、 $-(CH_2)_{j1}-$ 、 $-(CH_2)_{j2}-O-(CH_2)_{j3}-$ 又は $-(CH_2)_{j4}-CO-O-(CH_2)_{j5}-$ を表す。

$j1 \sim j5$ は、それぞれ独立に、1～6のいずれかの整数を表す。

R^{f22} は、フッ素原子を有する炭素数1～10の飽和炭化水素基を表す。]

【0148】

R^{f22} の飽和炭化水素基は、 R^{a42} で表される飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。 R^{f22} は、フッ素原子を有する炭素数1～10のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数1～10の脂環式飽和炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数1～10

50

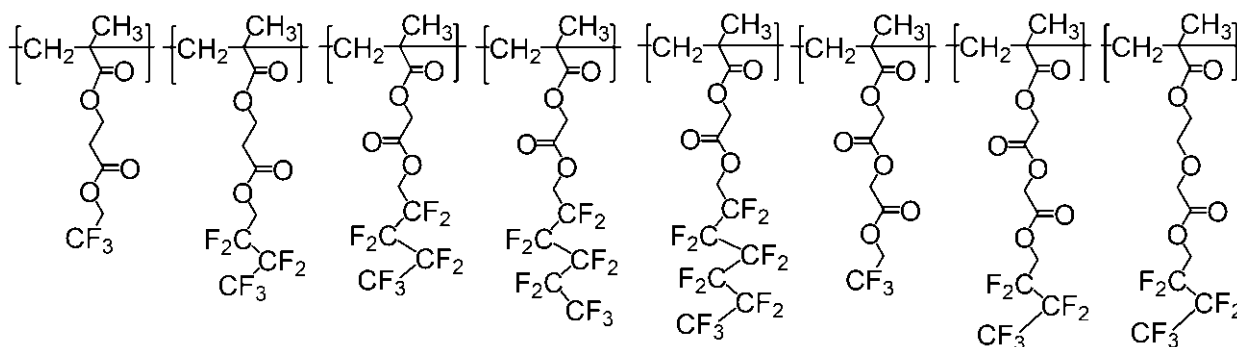
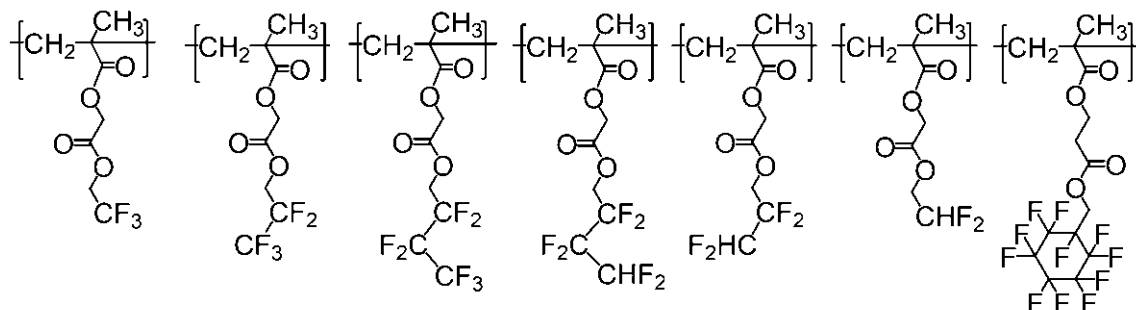
のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましい。

【0149】

式 (a 4-4) においては、 A^{f21} としては、 $-(CH_2)_j-1-$ が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

【0150】

式 (a 4-4) で表される構造単位としては、例えば、以下の構造単位及び以下の式で表される構造単位において、構造単位 (a 4-4) における R^{f21} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。



【0151】

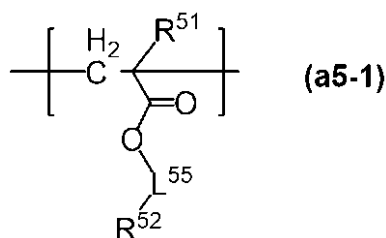
樹脂 (A) が、構造単位 (a 4) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1～20 モル% が好ましく、2～15 モル% がより好ましく、3～10 モル% がさらに好ましい。

【0152】

〈構造単位 (a 5)〉

構造単位 (a 5) が有する非脱離炭化水素基としては、直鎖、分岐又は環状の炭化水素基を有する基が挙げられる。なかでも、構造単位 (a 5) は、脂環式炭化水素基を有する基が好ましい。

構造単位 (a 5) としては、例えば、式 (a 5-1) で表される構造単位が挙げられる。



〔式 (a 5-1) 中、

R^{51} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{52} は、炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる

水素原子は炭素数 1～8 の脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい。

L^{55} は、単結合又は炭素数 1～18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。]

【0153】

R^{52} における脂環式炭化水素基としては、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンチル基及びノルボルニル基等が挙げられる。

炭素数 1～8 の脂肪族炭化水素基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。

置換基を有する脂環式炭化水素基としては、3-メチルアダマンチル基などが挙げられる。

R^{52} は、好ましくは、無置換の炭素数 3～18 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基又はシクロヘキシル基である。

【0154】

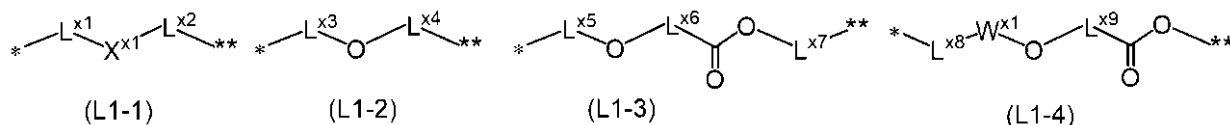
L^{55} における 2 価の飽和炭化水素基としては、2 価の鎖式飽和炭化水素基及び 2 価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、好ましくは 2 価の鎖式飽和炭化水素基である。

2 価の鎖式飽和炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基及びペンタンジイル基等のアルカンジイル基が挙げられる。

2 価の脂環式飽和炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンタンジイル基及びシクロヘキサンジイル基等のシクロアルカンジイル基が挙げられる。多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基としては、アダマンタンジイル基及びノルボルナンジイル基等が挙げられる。

【0155】

L^{55} の表す 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、例えば、式 (L1-1)～式 (L1-4) で表される基が挙げられる。下記式中、* 及び ** は各々結合部位を表し、* は酸素原子との結合部位を表す。



[式 (L1-1) 中、

X^{x1} は、 $*-O-CO-$ 又は $*-CO-O-$ を表す (* は L^{x1} との結合部位を表す)。

L^{x1} は、炭素数 1～16 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L^{x2} は、単結合又は炭素数 1～15 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

ただし、 L^{x1} 及び L^{x2} の合計炭素数は、16 以下である。

式 (L1-2) 中、

L^{x3} は、炭素数 1～17 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L^{x4} は、単結合又は炭素数 1～16 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

ただし、 L^{x3} 及び L^{x4} の合計炭素数は、17 以下である。

式 (L1-3) 中、

L^{x5} は、炭素数 1～15 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L^{x6} 及び L^{x7} は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1～14 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

ただし、 L^{x5} 、 L^{x6} 及び L^{x7} の合計炭素数は、15 以下である。

式 (L1-4) 中、

L^{x8} 及び L^{x9} は、単結合又は炭素数 1～12 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

W^{x1} は、炭素数3～15の2価の脂環式飽和炭化水素基を表す。

ただし、 L^{x8} 、 L^{x9} 及び W^{x1} の合計炭素数は、15以下である。]

[0156]

L^{x1} は、好ましくは、炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L^{x2} は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合である。

L^{x3} は、好ましくは、炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

L^{x4} は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

L^{x5} は、好ましくは、炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L^{x6} は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L^{x7} は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

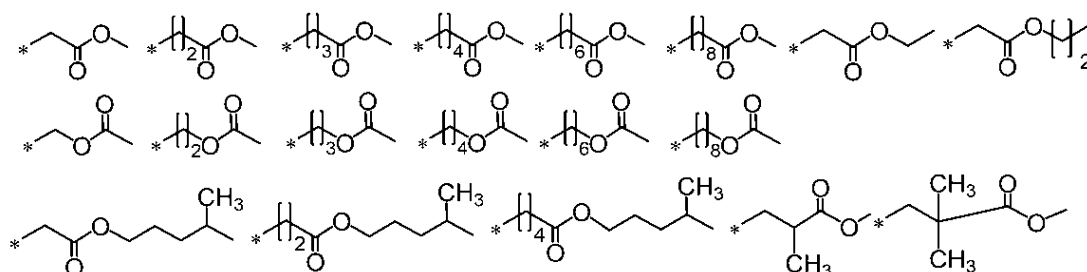
L^{x8} は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

L^{x9} は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

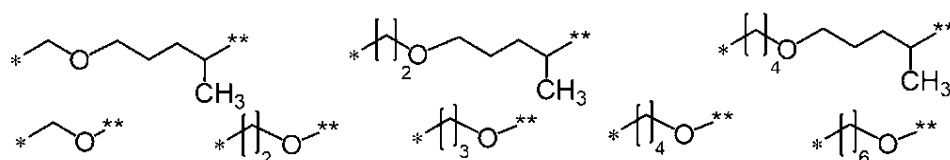
W^{x1} は、好ましくは、炭素数3～10の2価の脂環式飽和炭化水素基、より好ましくは、シクロヘキサジイル基又はアダマンタジイル基である。

[0157]

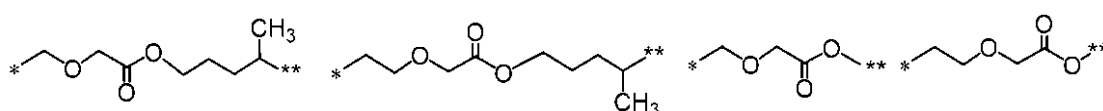
式(L1-1)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



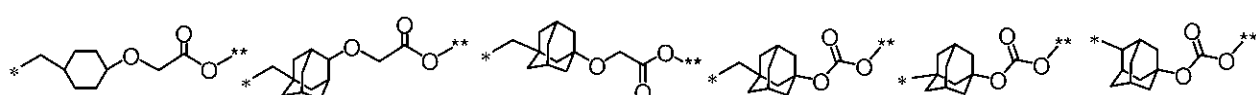
式(L1-2)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



式(L1-3)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



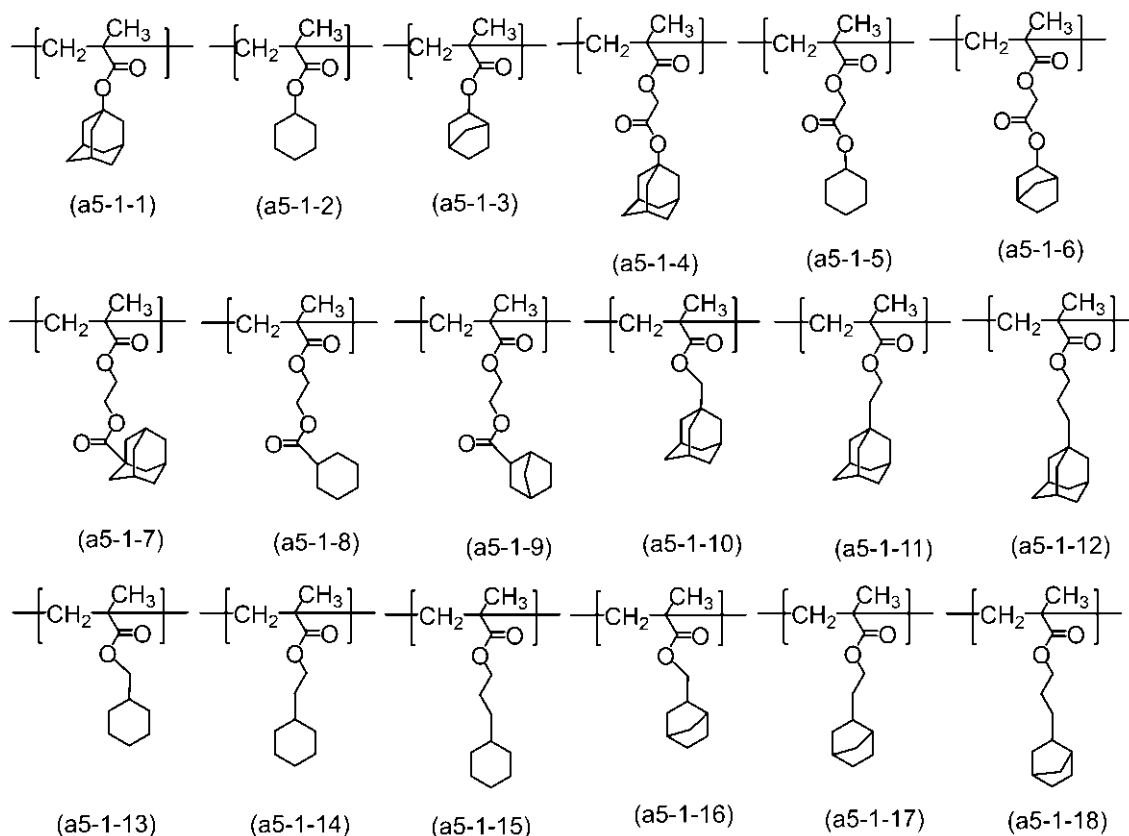
式(L1-4)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



L^{55} は、好ましくは、単結合又は式(L1-1)で表される基である。

[0158]

構造単位 (a 5-1) としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の構造単位 (a 5-1) における R⁵¹ に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。



樹脂 (A) が、構造単位 (a 5) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 30 モル % が好ましく、2 ~ 20 モル % がより好ましく、3 ~ 15 モル % がさらに好ましい。

【0159】

〈構造単位 (a 6)〉

構造単位 (a 6) は、-SO₂-基を有する構造単位であり、-SO₂-基を側鎖に有することが好ましい。

-SO₂-基を有する構造単位は、-SO₂-基を有する直鎖状構造を有していてもよいし、-SO₂-基を有する分岐状構造を有していてもよいし、-SO₂-基を有する環状構造 (単環及び多環構造) を有していてもよい。好ましくは、-SO₂-基を有する環状構造を有する構造単位であり、より好ましくは、-SO₂-O-を含む環状構造 (スルトン環) を有する構造単位である。

スルトン環としては、下記式 (T¹-1)、式 (T¹-2)、式 (T¹-3) 及び式 (T¹-4) で表される環が挙げられる。結合部位は任意の位置とすることができる。スルトン環は、単環式であってもよいが、多環式であることが好ましい。多環式のスルトン環とは、環を構成する原子団として -SO₂-O- を含む橋かけ環を意味し、式 (T¹-1) 及び式 (T¹-2) で表される環が挙げられる。スルトン環は、式 (T¹-2) で表される環のように、環を構成する原子団として、-SO₂-O- 以外に、さらにヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が挙げられ、好ましくは酸素原子である。

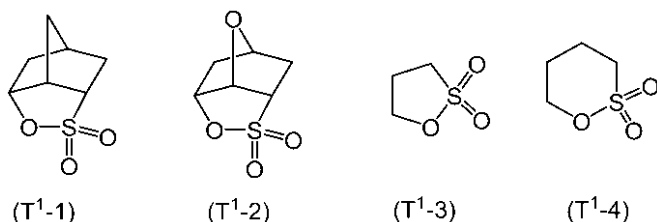
10

20

30

40

50



【 0 1 6 0 】

スルトン環は置換基を有してもよく、置換基としては、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 7 ～ 12 のアララルキル基、グリシジルオキシ基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニル基及び炭素数 2 ～ 4 のアルキルカルボニル基等が挙げられる。

10

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。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及びデシル基が挙げられ、好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

ハロゲン原子を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基及びトリヨードメチル基が挙げられ、好ましくはトリフルオロメチル基が挙げられる。

20

ヒドロキシ基を有するアルキル基としては、ヒドロキシメチル基及び2-ヒドロキシエチル基のヒドロキシアルキル基が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基が挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p-メチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クミル基、メシチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基及び2-メチル-6-エチルフェニル基が挙げられる。

30

アララルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基及びナフチルエチル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシ基とカルボニル基とが結合した基が挙げられ、好ましくは炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基が挙げられ、より好ましくはメトキシカルボニル基が挙げられる。

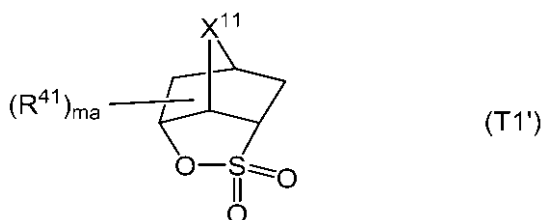
アルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基が挙げられる。

40

【 0 1 6 1 】

構造単位 (a 6) を導くモノマーの製造が容易であるという観点から、置換基を有さないスルトン環が好ましい。

スルトン環としては、以下の式 (T 1 ') で表される環が好ましい。



50

[式 (T 1') 中、

X^{11} は、酸素原子、硫黄原子又はメチレン基を表す。

R^{41} は、ハロゲン原子もしくはヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 7～12 のアラルキル基、グリシジルオキシ基、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基又は炭素数 2～4 のアルキルカルボニル基を表す。

ma は、0～9 のいずれかの整数を表す。 ma が 2 以上のとき、複数の R^{41} は同一であっても異なってもよい。

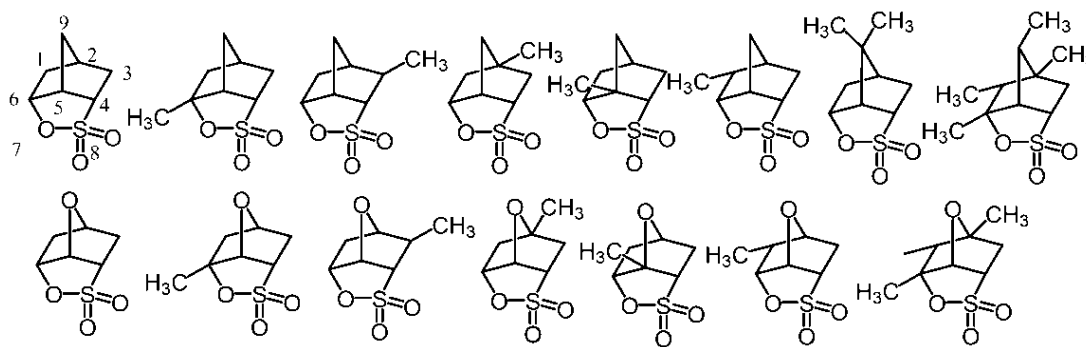
結合部位は任意の位置である。]

X^{11} は、好ましくは酸素原子又はメチレン基であり、より好ましくはメチレン基である。

R^{41} としては、上述したスルトン環の置換基と同様のものが挙げられ、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基が好ましい。

ma は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

式 (T 1') で表される環としては、以下の環が挙げられる。結合部位は任意の位置である。なかでも、結合部位は 1 位又は 3 位であるものが好ましい。



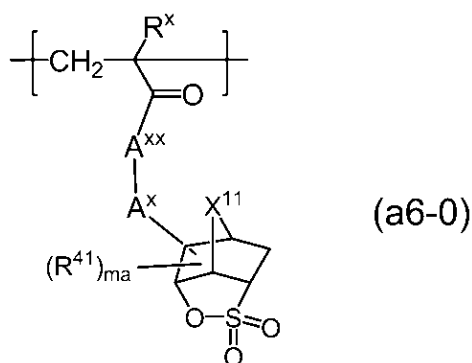
【0162】

—SO₂—基を有する構造単位は、さらに、重合性基に由来する基を有することが好ましい。重合性基としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、アクリロイルチオ基、メタクリロイルチオ基等が挙げられる。

中でも、構造単位 (a 6) を導くモノマーは、好ましくはエチレン性不飽和結合を有するモノマーであり、より好ましくは (メタ) アクリル系モノマーである。

【0163】

構造単位 (a 6) は、好ましくは、式 (a 6-0) で表される構造単位である。



[式 (a 6-0) 中、

R^x は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

A^{xx} は、酸素原子、 $-N(R^c)-$ 又は硫黄原子を表す。

A^x は、単結合又は炭素数 1～18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-N(R^d)-$ に置き換わっていてもよい。

X^{11} 、 R^{41} 、 ma は、上記と同じ意味を表す。

R^c 及び R^d は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。]

【0164】

R^x 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。

R^x のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基及び n -ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

R^x のハロゲン原子を有するアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ sec -ブチル基、ペルフルオロ $tert$ -ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基及びトリヨードメチル基などが挙げられる。

R^x は、好ましくは水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

A^x の 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち 2 種以上を組合せたものでもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、ウンデカン-1, 11-ジイル基、ドデカン-1, 12-ジイル基、トリデカン-1, 13-ジイル基、テトラデカン-1, 14-ジイル基、ペンタデカン-1, 15-ジイル基、ヘキサデカン-1, 16-ジイル基、ヘプタデカン-1, 17-ジイル基、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基及びプロパン-2, 2-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

シクロブタン-1, 3-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、シクロオクタン-1, 5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基；

ノルボルナン-1, 4-ジイル基、ノルボルナン-2, 5-ジイル基、アダマンタン-1, 5-ジイル基、アダマンタン-2, 6-ジイル基等の多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

A^x のスルトン環への結合位置は、任意の位置とすることができるが、1 位であるものが好ましい。

【0165】

構造単位 ($a6-0$) としては、以下の構造単位が挙げられる。

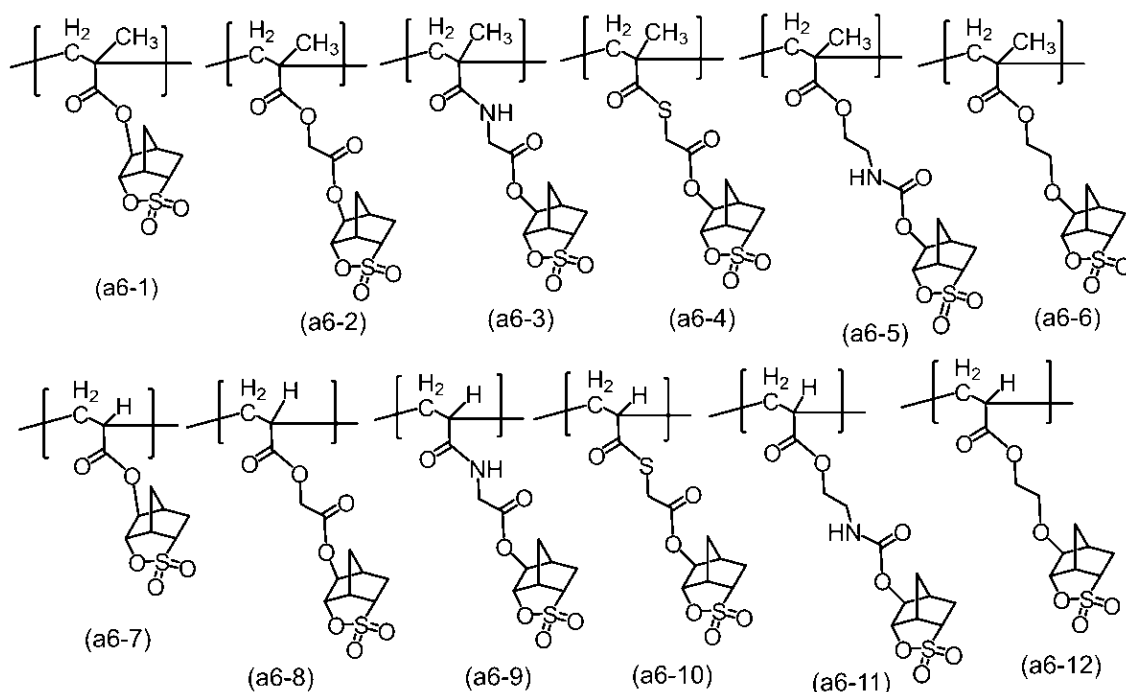
10

20

30

40

50



10

20

【 0 1 6 6 】

なかでも、式 (a 6 - 1)、式 (a 6 - 2)、式 (a 6 - 6)、式 (a 6 - 7)、式 (a 6 - 8) 及び式 (a 6 - 12) で表される構造単位が好ましく、式 (a 6 - 1)、式 (a 6 - 2)、式 (a 6 - 7) 及び (a 6 - 8) で表される構造単位がより好ましい。

樹脂 (A) が、構造単位 (a 6) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 50 モル % が好ましく、2 ~ 40 モル % がより好ましく、3 ~ 30 モル % がさらに好ましい。

【 0 1 6 7 】

樹脂 (A) は、好ましくは、構造単位 (I 1) と構造単位 (I 2) と構造単位 (a 1) と構造単位 (s) とからなる樹脂、すなわち、塩 (I 1 - s) とカルボン酸塩 (I 2 - s) とモノマー (a 1) とモノマー (s) との共重合体である。

30

構造単位 (a 1) は、好ましくは構造単位 (a 1 - 0)、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 2) (好ましくはシクロヘキシル基、又はシクロペンチル基を有する該構造単位) からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは少なくとも二種であり、さらに好ましくは、構造単位 (a 1 - 1) 及び構造単位 (a 1 - 2) からなる群から選ばれる少なくとも二種である。

構造単位 (s) は、好ましくは構造単位 (a 2) 及び構造単位 (a 3) からなる群から選ばれる少なくとも一種である。構造単位 (a 2) は、好ましくは構造単位 (a 2 - 1) 又は構造単位 (a 2 - A) である。構造単位 (a 3) は、好ましくは式 (a 3 - 1) で表される構造単位、式 (a 3 - 2) で表される構造単位及び式 (a 3 - 4) で表される構造単位からなる群から選ばれる少なくとも一種である。

40

【 0 1 6 8 】

樹脂 (A) を構成する各構造単位は、1 種のみ又は 2 種以上を組み合わせて用いてもよく、これら構造単位を導くモノマーを用いて、公知の重合法 (例えばラジカル重合法) によって製造することができる。樹脂 (A) が有する各構造単位の含有率は、重合に用いるモノマーの使用量で調整できる。

樹脂 (A) の重量平均分子量は、好ましくは、2,000 以上 (より好ましくは 2,500 以上、さらに好ましくは 3,000 以上)、50,000 以下 (より好ましくは 30,000 以下、さらに好ましくは 15,000 以下) である。本明細書では、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで実施例に記載の条件により求めた値

50

である。

【0169】

〔レジスト組成物〕

本発明のレジスト組成物は、構造単位（I1）及び構造単位（I2）を含有する樹脂（樹脂（A））を含む。本発明のレジスト組成物は、樹脂（A）並びに酸発生剤及び／又はカルボン酸発生剤の両方を含んでいてもよい。ここでの酸発生剤及びカルボン酸発生剤は、塩（I1-s）及びカルボン酸塩（I2-s）を含んでいてもよい。本発明のレジスト組成物は、少なくとも樹脂（A）を含むレジスト組成物であることが好ましい。2種以上の樹脂（A）を含んでいてもよい。

本発明のレジスト組成物は、レジスト分野で公知の酸発生剤（以下「酸発生剤（B）」という場合がある）、クエンチャー（以下「クエンチャー（C）」という場合がある）及び／又は溶剤（以下「溶剤（E）」という場合がある）をさらに含有することが好ましい。

10

【0170】

＜樹脂（A）以外の樹脂＞

本発明のレジスト組成物は、樹脂（A）以外の樹脂を併用してもよい。例えば、レジスト組成物は、樹脂（A）に加えて、他の樹脂を含むことができる。

他の樹脂としては、上述した構造単位（a1）を含む樹脂（以下、樹脂（AA）という場合がある。ただし、構造単位（I1）及び構造単位（I2）の両方を同時に含まない。）が挙げられる。

20

樹脂（AA）は、構造単位（a1）に加えて、構造単位（a1）以外の構造単位をさらに含んでいることが好ましい。構造単位（a1）以外の構造単位としては、構造単位（s）、構造単位（t）及び当該分野で公知の構造単位等が挙げられる。構造単位（a1）は、好ましくは構造単位（a1-0）、構造単位（a1-1）及び構造単位（a1-2）からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは少なくとも二種であり、さらに好ましくは、構造単位（a1-1）及び構造単位（a1-2）からなる群から選ばれる少なくとも二種である。構造単位（s）は、好ましくは構造単位（a2）及び構造単位（a3）からなる群から選ばれる少なくとも一種である。構造単位（a2）は、好ましくは構造単位（a2-1）又は構造単位（a2-A）である。構造単位（a3）は、好ましくは式（a3-1）で表される構造単位、式（a3-2）で表される構造単位及び式（a3-4）で表される構造単位からなる群から選ばれる少なくとも一種である。

30

樹脂（AA）を構成する各構造単位は、1種のみ又は2種以上を組み合わせて用いてもよく、これら構造単位を導くモノマーを用いて、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造することができる。樹脂（AA）が有する各構造単位の含有率は、重合に用いるモノマーの使用量で調整できる。樹脂（AA）の重量平均分子量は、好ましくは、2,000以上（より好ましくは2,500以上、さらに好ましくは3,000以上）、50,000以下（より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは15,000以下）である。

【0171】

また、他の樹脂として、構造単位（a4）又は構造単位（a5）を含む樹脂（ただし、構造単位（I1）、構造単位（I2）及び構造単位（a1）を含まない。以下「樹脂（X）」という場合がある。）等も挙げられる。

40

樹脂（X）としては、なかでも、構造単位（a4）を含む樹脂が好ましい。

樹脂（X）が構造単位（a4）を含む場合、樹脂（X）において、構造単位（a4）の含有率は、樹脂（X）の全構造単位の合計に対して、20モル%以上が挙げられ、30モル%以上が好ましく、40モル%以上がより好ましく、45モル%以上がさらに好ましい。また、100モル%以下が挙げられ、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%以下がさらに好ましく、55モル%以下がより一層好ましい。具体的には、20～100モル%が挙げられ、20～80モル%が好ましく、30～70モル%がより好ましく、40～60モル%がさらに好ましく、45～55モル%がより一層

50

好ましい。樹脂（X）が構造単位（a 5）を含む場合、構造単位（a 5）の含有率は、樹脂（X）の全構造単位の合計に対して、20モル%以上が挙げられ、30モル%以上が好ましく、40モル%以上がより好ましく、45モル%以上がさらに好ましい。また、100モル%以下が挙げられ、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%以下がさらに好ましく、55モル%以下がより一層好ましい。具体的には、20～100モル%が挙げられ、20～80モル%が好ましく、30～70モル%がより好ましく、40～60モル%がさらに好ましく、45～55モル%がより一層好ましい。また、樹脂（X）が構造単位（a 4）及び構造単位（a 5）を含む場合、構造単位（a 4）及び構造単位（a 5）の合計含有率は、樹脂（X）の全構造単位の合計に対して、40モル%以上が挙げられ、60モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、80モル%以上がさらに好ましい。さらに、100モル%以下が挙げられる。具体的には、40～100モル%が挙げられ、60～100モル%が好ましく、70～100モル%がより好ましく、80～100モル%がさらに好ましい。

10

樹脂（X）がさらに有していてもよい構造単位としては、構造単位（a 2）、構造単位（a 3）及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。中でも、樹脂（X）は、構造単位（a 4）及び／又は構造単位（a 5）のみからなる樹脂であることが好ましい。

樹脂（X）を構成する各構造単位は、1種のみ又は2種以上を組合せて用いてもよく、これら構造単位を誘導するモノマーを用いて、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造することができる。樹脂（X）が有する各構造単位の含有率は、重合に用いるモノマーの使用量で調整できる。

20

樹脂（X）の重量平均分子量は、好ましくは6,000以上（より好ましくは7,000以上）、80,000以下（より好ましくは60,000以下）である。樹脂（X）の重量平均分子量の測定手段は、樹脂（A）の場合と同様である。

【0172】

本発明のレジスト組成物が、樹脂（AA）を含む場合、その含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1～200質量部であり、より好ましくは10～150質量部であり、さらに好ましくは50～150質量部であり、より一層好ましくは60～140質量部であり、さらに一層好ましくは70～140質量部である。

本発明のレジスト組成物が、樹脂（X）を含む場合、その含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1～60質量部であり、より好ましくは1～50質量部であり、さらに好ましくは1～40質量部であり、より一層好ましくは1～30質量部であり、さらに一層好ましくは1～8質量部である。

30

【0173】

レジスト組成物における樹脂（A）の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、20質量%以上100質量%以下であることが好ましく、40質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、50質量%以上99質量%以下であることがさらに好ましい。また、樹脂（A）以外の樹脂を含む場合は、樹脂（A）と樹脂（A）以外の樹脂との合計含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99質量%以下であることが好ましく、85質量%以上99質量%以下であることがより好ましく、90質量%以上99質量%以下であることがさらに好ましい。レジスト組成物の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定することができる。

40

【0174】

<酸発生剤>

酸発生剤（B）は、非イオン系又はイオン系のいずれを用いてもよい。非イオン系酸発生剤としては、スルホネートエステル類（例えば2-ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N-スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノ 4-スルホネート）、スルホン類（例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン）等が挙げられる。イオン系酸発生剤としては、オニ

50

ウムカチオンを含むオニウム塩（例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩）が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

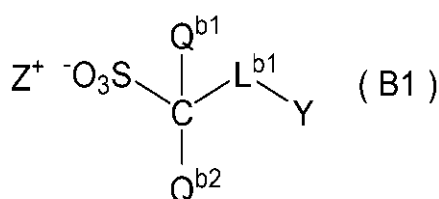
【0175】

酸発生剤（B）としては、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。また、公知の方法で製造した化合物を使用してもよい。酸発生剤（B）は、2種以上を

10

【0176】

酸発生剤（B）は、好ましくは式（B1）で表される塩（以下「酸発生剤（B1）」という場合がある。）である。



20

〔式（B1）中、

Q^{b1} 及び Q^{b2} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のペルフルオロアルキル基又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

L^{b1} は、炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよく、該2価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよいメチル基又は置換基を有していてもよい炭素数3～24の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。

30

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

Q^{b1} 及び Q^{b2} 、 L^{b1} は、上述した式（I1）における Q^{b1} 及び Q^{b2} 、 L^{b1} と同様の基が挙げられ、同様の基であることが好ましい。

Y における置換基を有していてもよい炭素数3～24の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよい。）は、上述した式（I1）における Y^{b1} と同様の基が挙げられ、同様の基であることが好ましい。

【0177】

Y で表される脂環式炭化水素基が式（Y28）～式（Y35）、式（Y39）、式（Y40）、式（Y42）又は式（Y43）等の酸素原子を含むスピロ環である場合には、2つの酸素原子間のアルカンジイル基は、1以上のフッ素原子を有することが好ましい。また、ケタール構造に含まれるアルカンジイル基のうち、酸素原子に隣接するメチレン基には、フッ素原子が置換されていないのが好ましい。

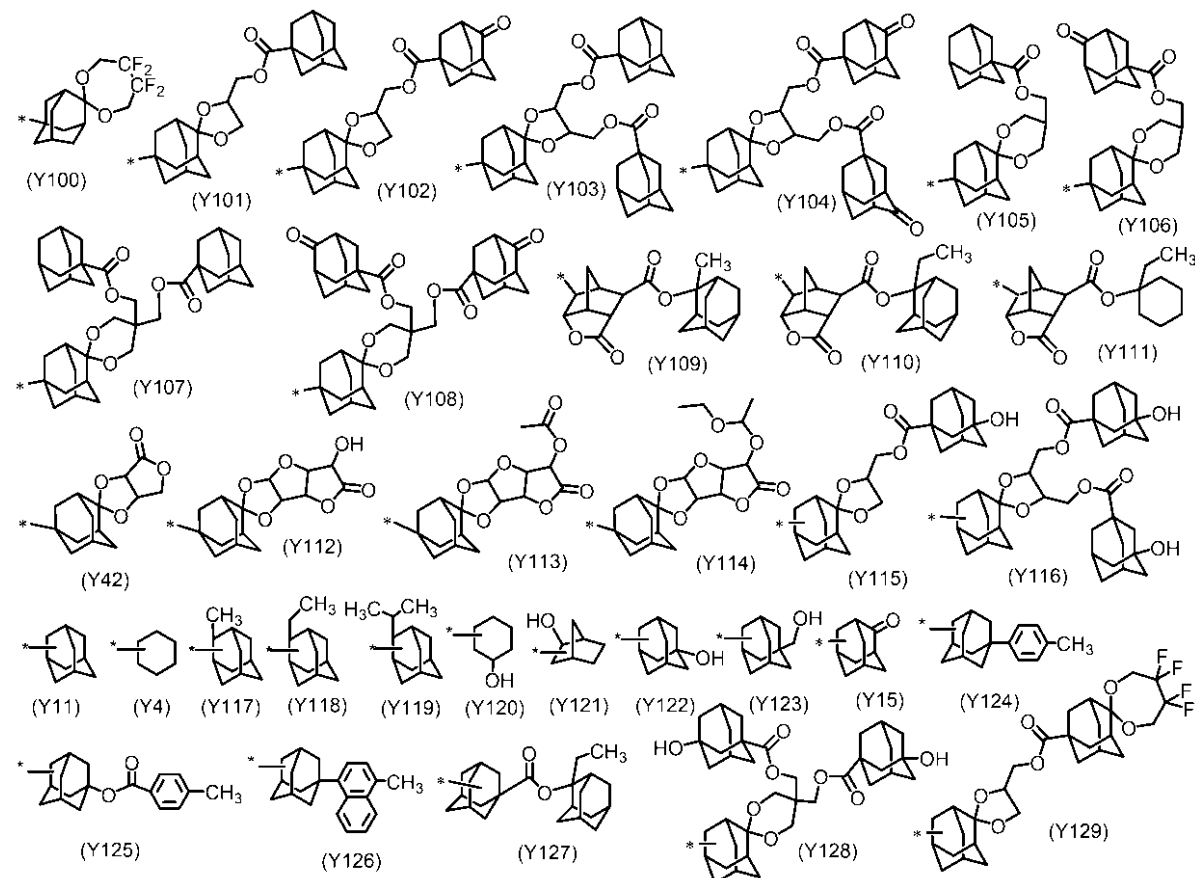
40

Y で表されるメチル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシ基、 $-(\text{CH}_2)_j\text{a}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{\text{b1}}$ 基又は $-(\text{CH}_2)_j\text{a}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{\text{b1}}$ 基（式中、 R^{b1} は、炭素数1～16のアルキル基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよく、該アルキル基、該脂環式炭化水素基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原

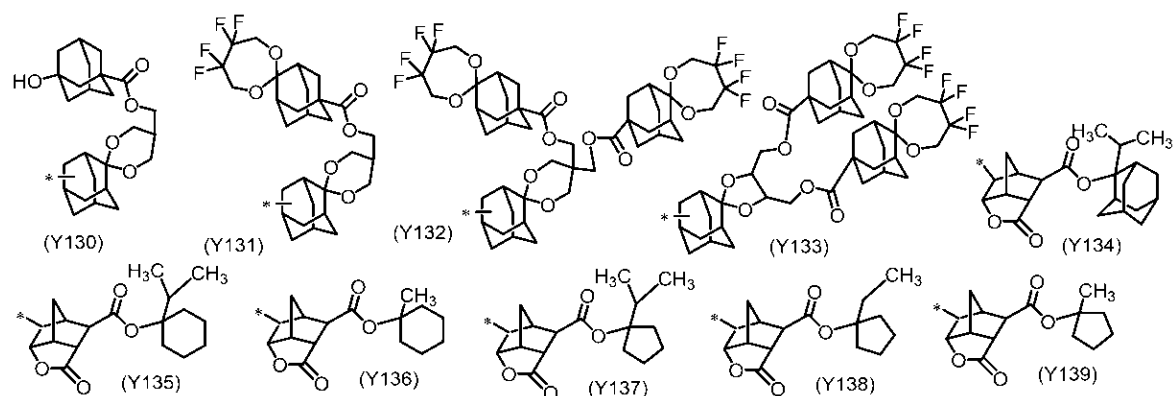
50

子は、ヒドロキシ基又はフッ素原子に置き換わっていてもよい。j aは、0～4のいずれかの整数を表す。)等が挙げられる。

Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～24の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～20の脂環式炭化水素基であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より一層好ましくは置換基を有していてもよいアダマンチル基又は置換基を有していてもよいノルボルニル基であり、該脂環式炭化水素基、アダマンチル基又はノルボルニル基を構成する $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。具体的には、以下のものが挙げられる。



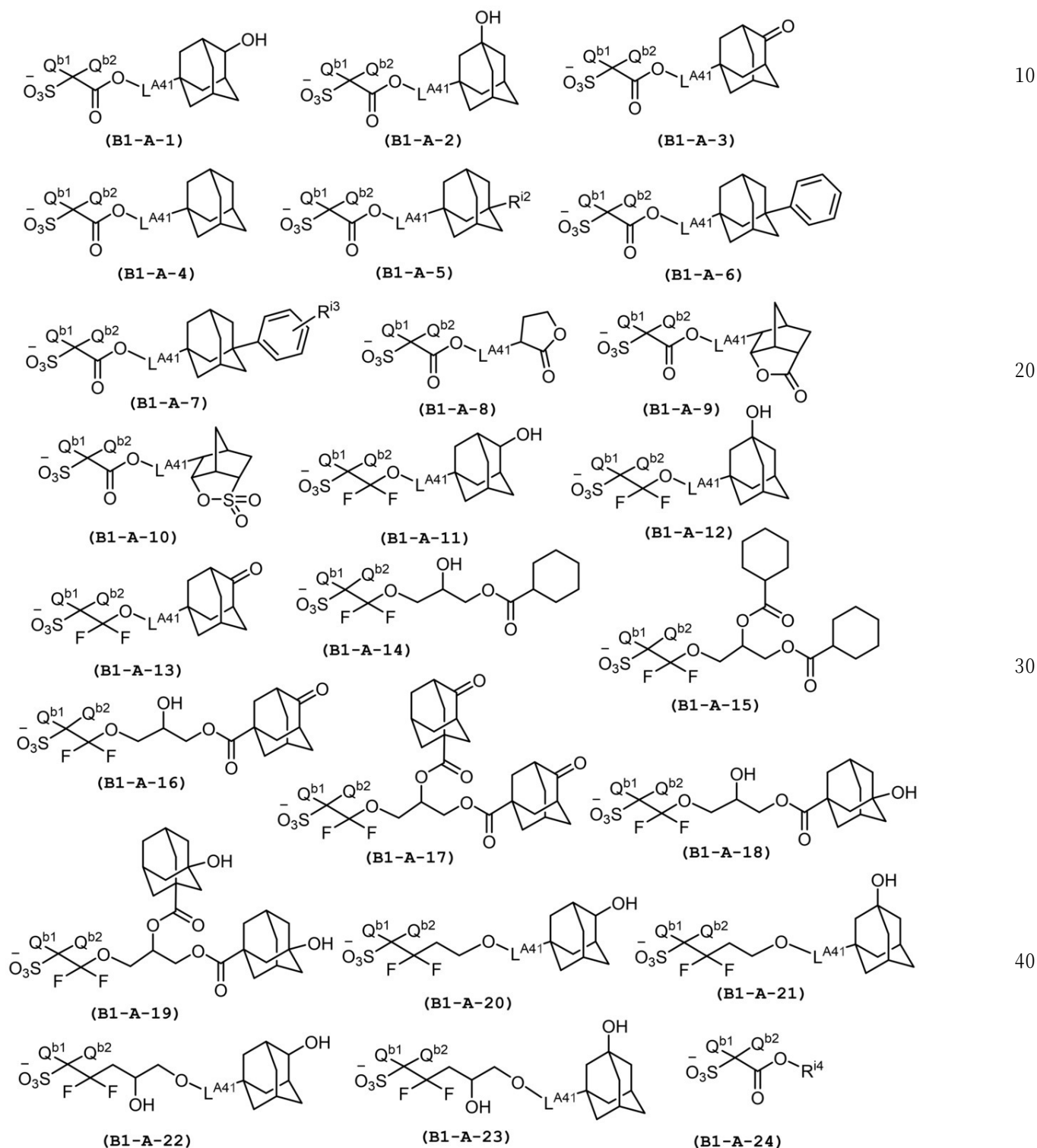
【0178】



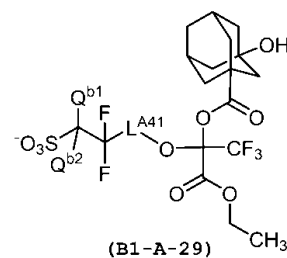
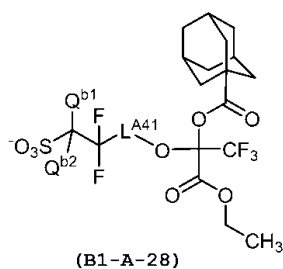
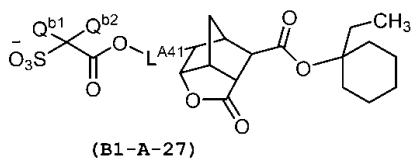
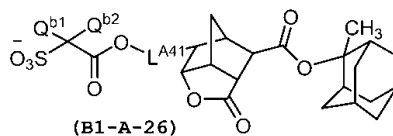
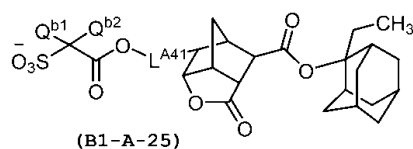
なかでも、Yは、好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基、オキソアダマンチル基、ノルボルナンラクトン基又は式(Y42)、式(Y100)～式(Y114)、式(Y134)～式(Y139)で表される基である。

【 0 1 7 9 】

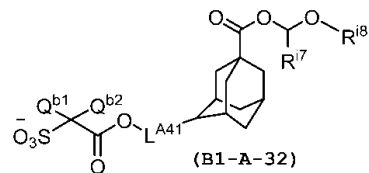
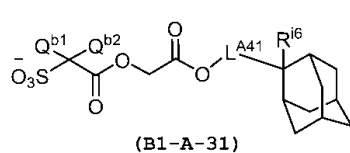
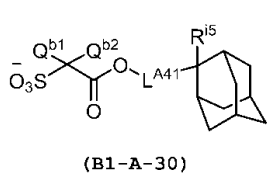
式 (B1) で表される塩におけるアニオンとしては、式 (B1-A-1) ~ 式 (B1-A-65) で表されるアニオン〔以下、式番号に応じて「アニオン (B1-A-1)」等という場合がある。〕が好ましく、式 (B1-A-1) ~ 式 (B1-A-4)、式 (B1-A-9)、式 (B1-A-10)、式 (B1-A-24) ~ 式 (B1-A-33)、式 (B1-A-36) ~ 式 (B1-A-40)、式 (B1-A-47) ~ 式 (B1-A-65) のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。



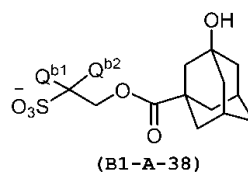
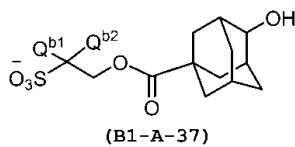
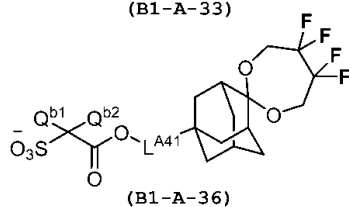
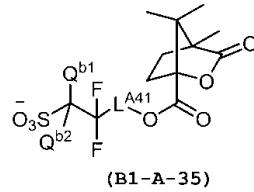
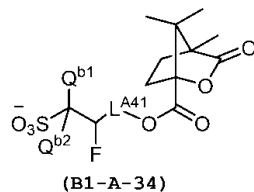
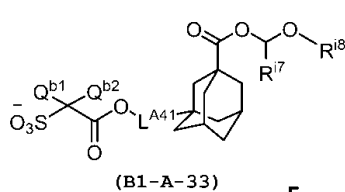
【 0 1 8 0 】



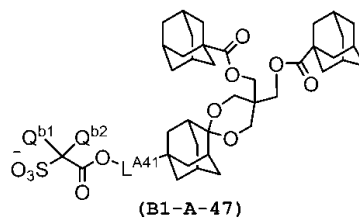
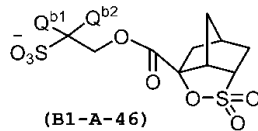
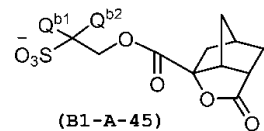
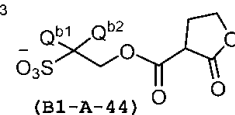
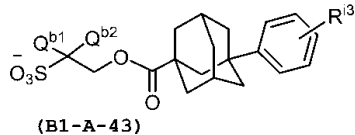
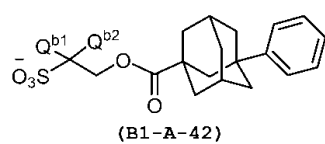
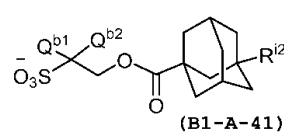
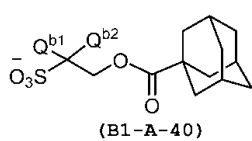
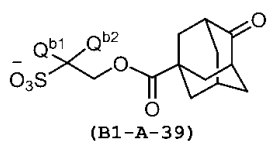
10



20



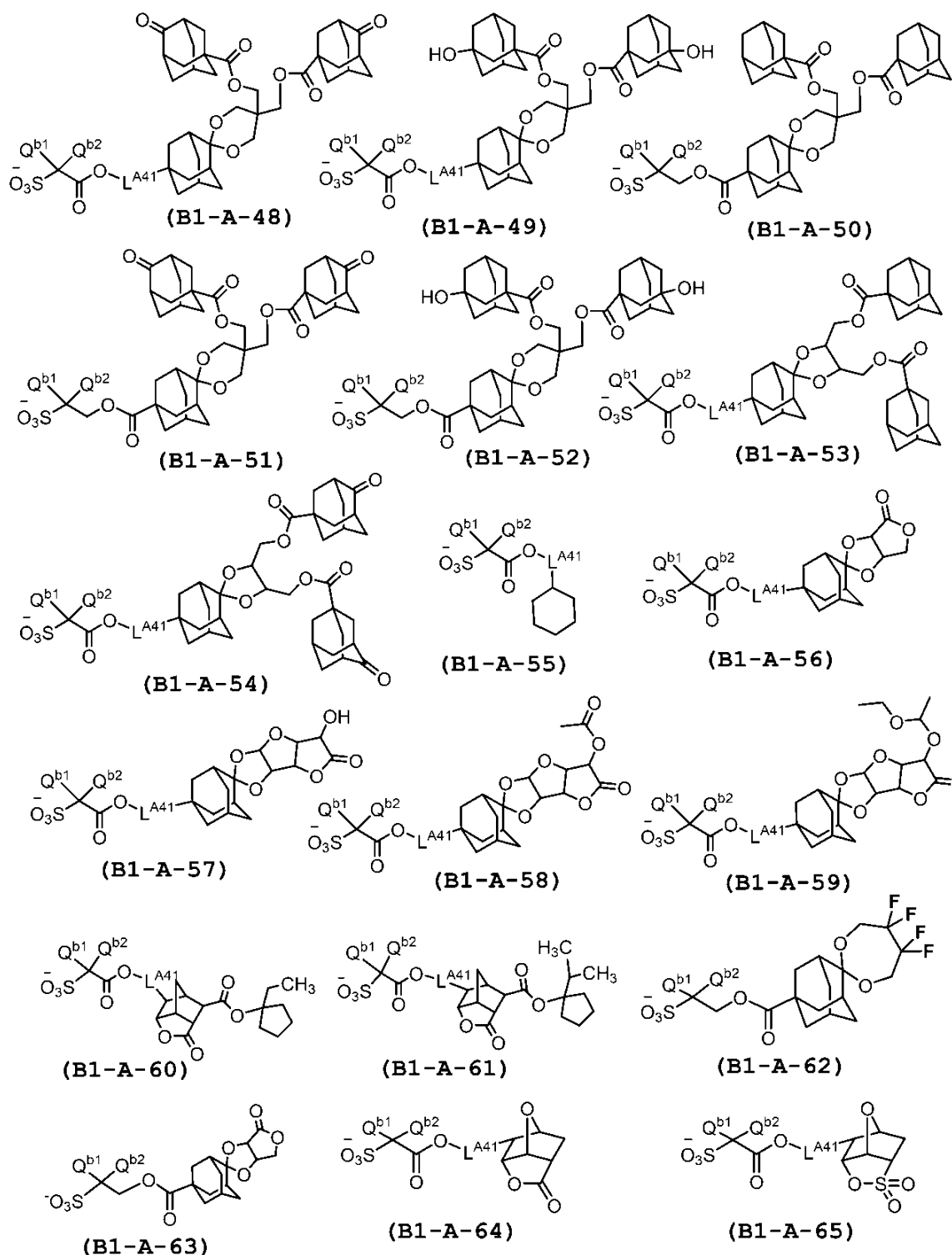
30



40

【 0 1 8 1 】

50



10

20

30

40

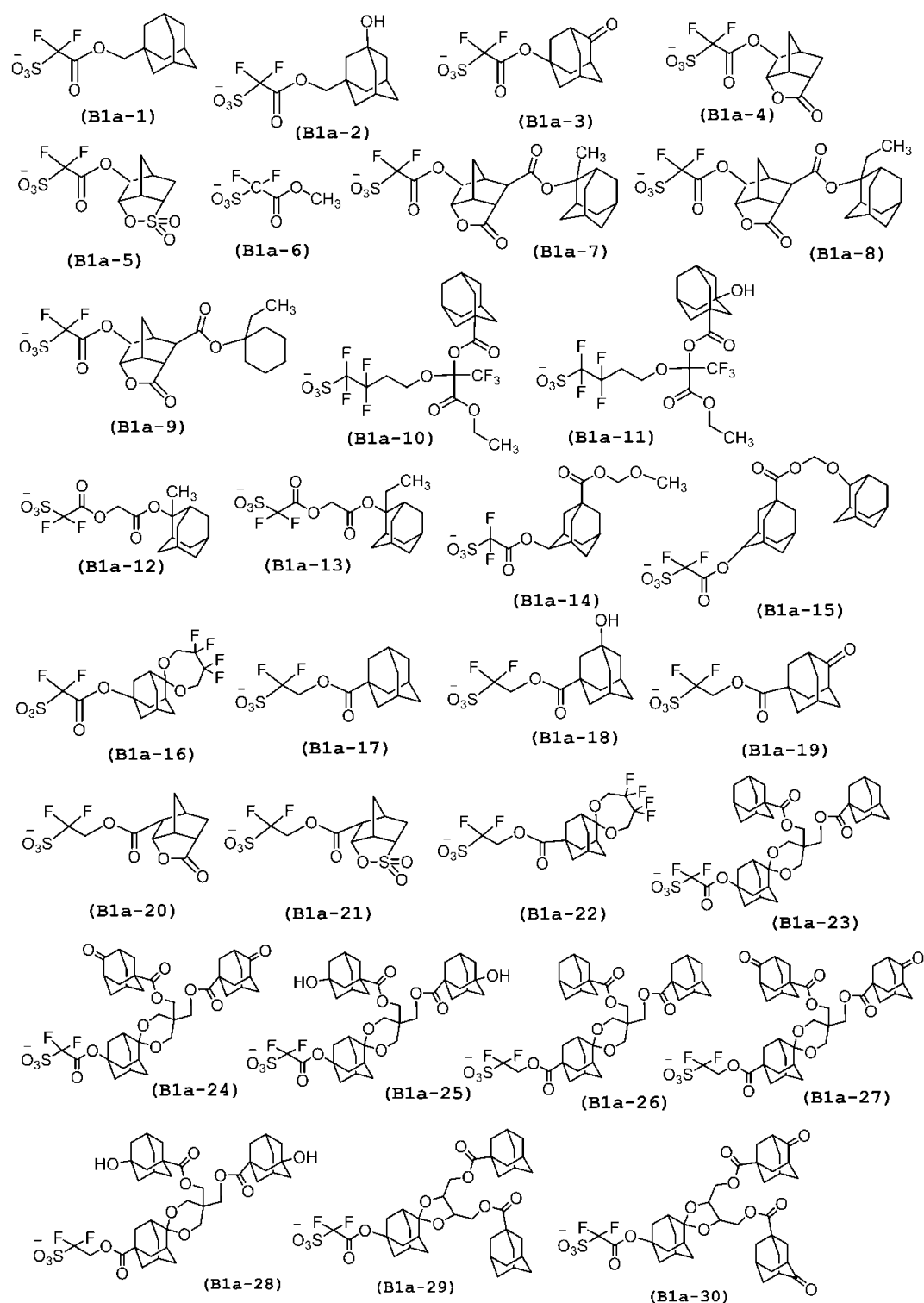
ここで $\text{R}^{\text{i}2} \sim \text{R}^{\text{i}7}$ は、互いに独立に、例えば、炭素数 1～4 のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基である。 $\text{R}^{\text{i}8}$ は、例えば、炭素数 1～12 の鎖式炭化水素基、好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 5～12 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。 $\text{L}^{\text{A}41}$ は、単結合又は炭素数 1～4 のアルカンジイル基である。 $\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ は、上記と同じ意味を表す。

式 (B1) で表される塩におけるアニオンとしては、具体的には、特開 2010-204646 号公報に記載されたアニオンが挙げられる。

【0182】

50

式 (B 1) で表される塩におけるアニオンとして好ましくは、式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 43) でそれぞれ表されるアニオンが挙げられる。



10

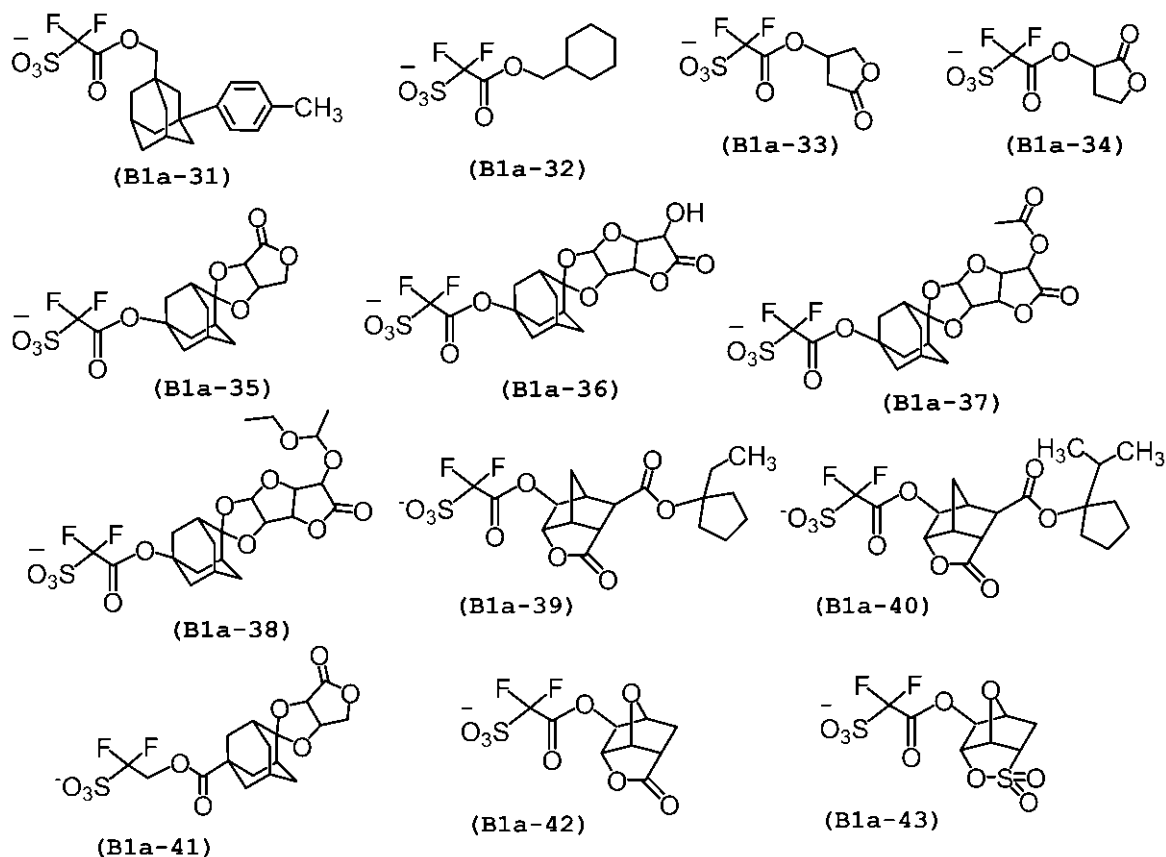
20

30

40

【 0 1 8 3 】

50



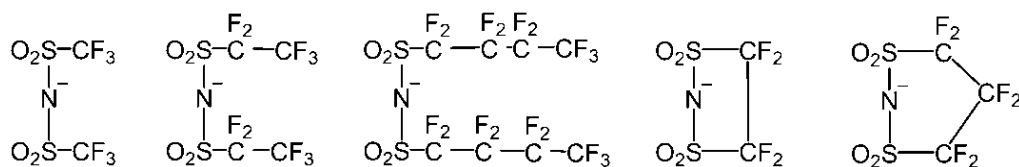
10

20

【0184】

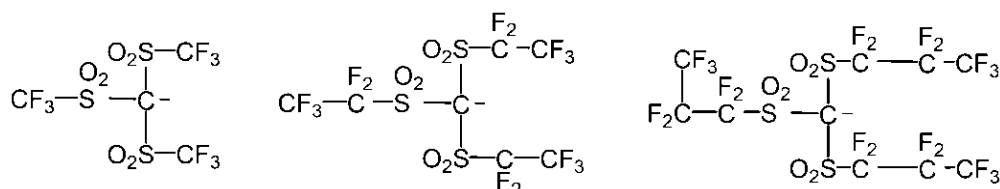
なかでも、式 (B1a-1) ~ 式 (B1a-4)、式 (B1a-7) ~ 式 (B1a-11)、式 (B1a-14) ~ 式 (B1a-30) 及び式 (B1a-35) ~ 式 (B1a-41) のいずれかで表されるアニオンが好ましい。

また、スルホニルイミドアニオンとしては、以下のものが挙げられる。



30

スルホニルメチドアニオンとしては、以下のものが挙げられる。



40

【0185】

Z^+ の有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。 Z^+ のカチオンとしては、式 (I1) における $Z1^+$ のカチオンと同様のものが挙げられる。

50

【0186】

酸発生剤（B）は、上述のアニオン及び上述の有機カチオンの組合せであり、これらは任意に組合せることができる。酸発生剤（B）としては、好ましくは式（B1a-1）～式（B1a-4）、式（B1a-7）～式（B1a-11）、式（B1a-14）～式（B1a-30）及び式（B1a-35）～式（B1a-41）のいずれかで表されるアニオンと、カチオン（b2-1）、カチオン（b2-2）、カチオン（b2-3）又はカチオン（b2-4）との組合せが挙げられる。

【0187】

酸発生剤（B）としては、好ましくは式（B1-1）～式（B1-60）でそれぞれ表されるものが挙げられる。中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式（B1-1）～式（B1-3）、式（B1-5）～式（B1-7）、式（B1-11）～式（B1-14）、式（B1-20）～式（B1-26）、式（B1-29）、式（B1-31）～式（B1-60）で表されるものがとりわけ好ましい。

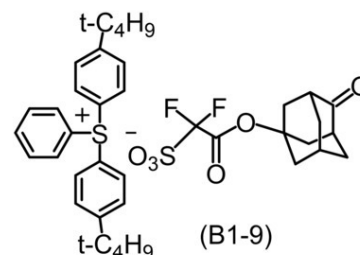
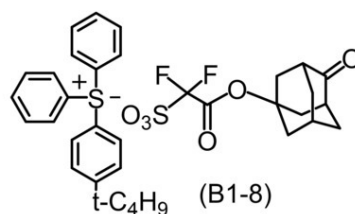
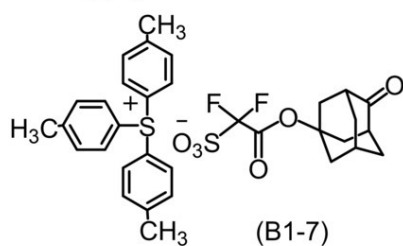
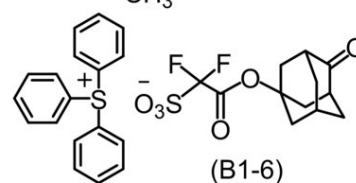
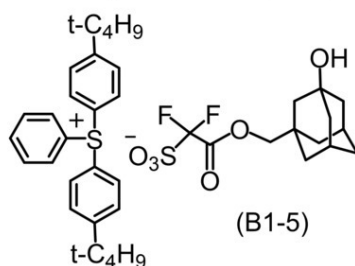
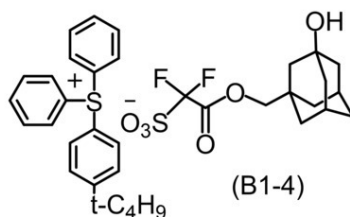
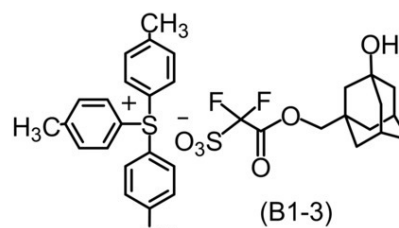
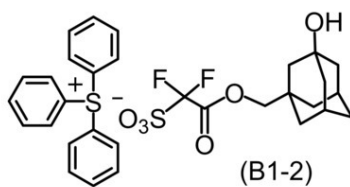
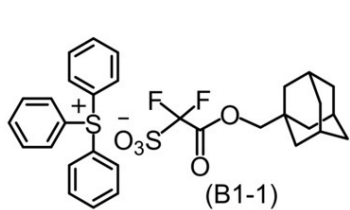
10

20

30

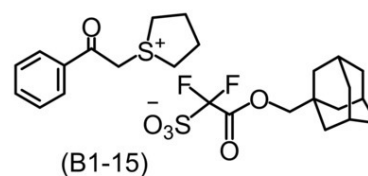
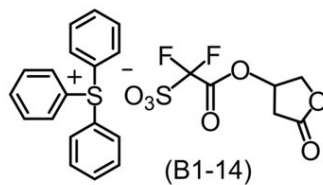
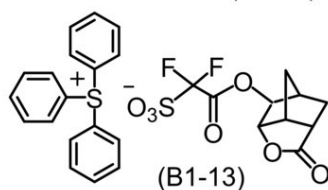
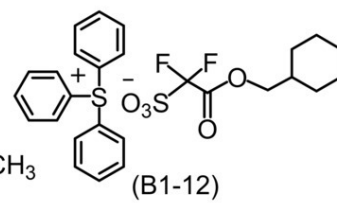
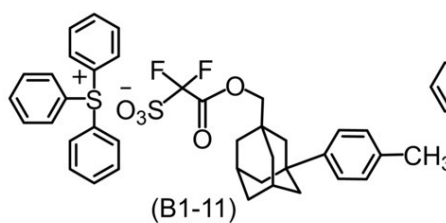
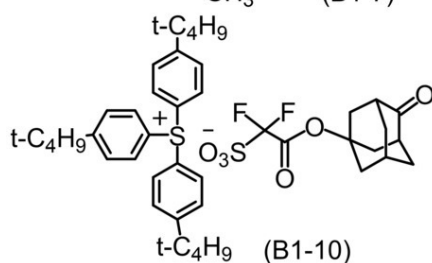
40

50

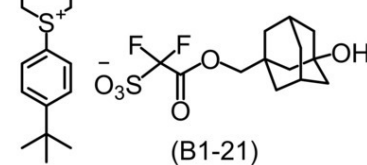
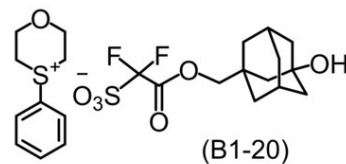
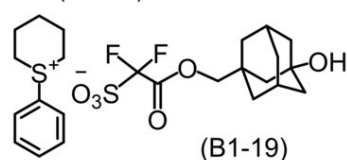
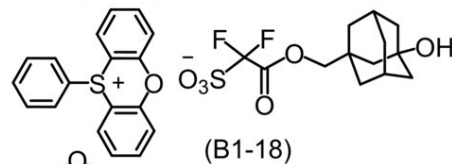
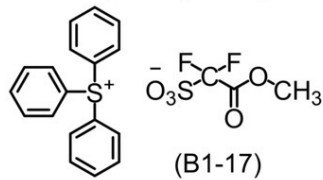
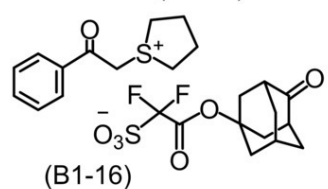


10

20



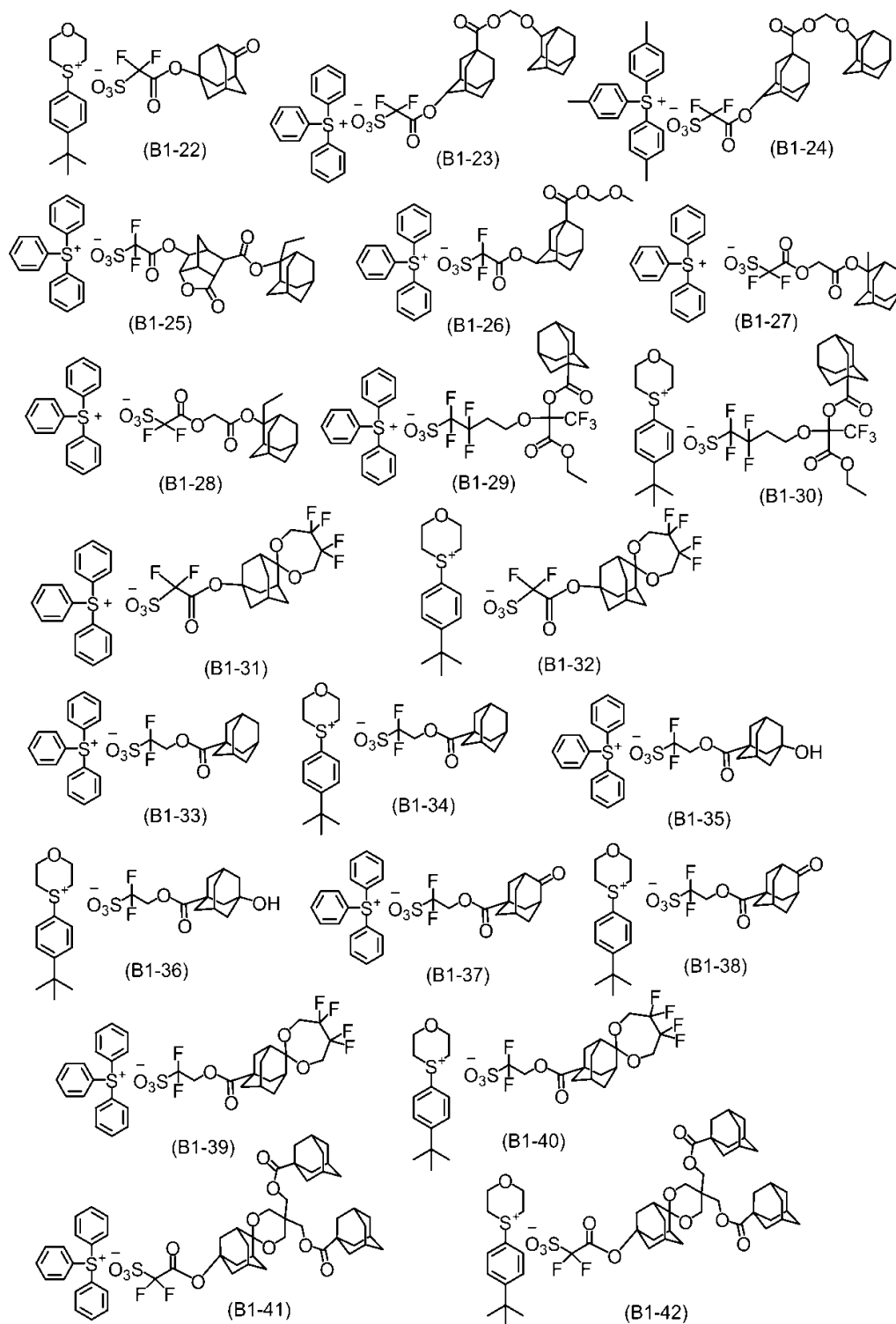
30



40

【 0 1 8 8 】

50



10

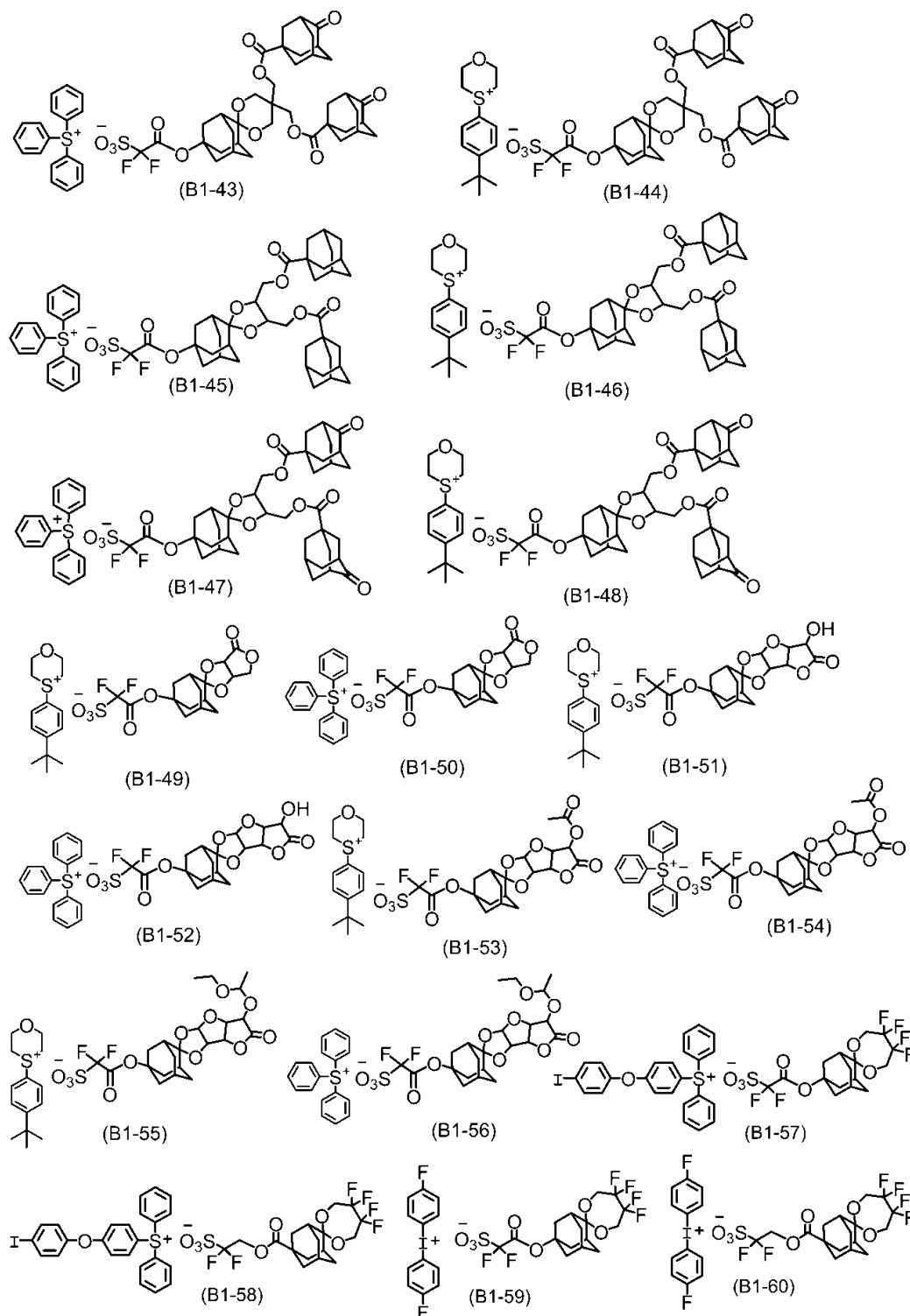
20

30

40

【 0 1 8 9 】

50



10

20

30

40

【0190】

また、本発明のレジスト組成物において、酸発生剤として、塩（I1-s）を含んでもよい。塩（I1-s）の含有率は、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以下であることが好ましい。

【0191】

本発明のレジスト組成物においては、酸発生剤の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、好ましくは0.1質量%以上99.9質量%以下であり、より好ましくは1質量%以上45質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以上40質量%以下であり、より一層好ましくは3質量%以上40質量%以下である。樹脂（A）等を含む場合、酸発生

50

剤の含有率は、樹脂（Ａ）及び樹脂（ＡＡ）の合計１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上４５質量部以下であり、より好ましくは１質量部以上４０質量部以下であり、さらに好ましくは３質量部以上３５質量部以下である。

【０１９２】

<溶剤（Ｅ）>

溶剤（Ｅ）の含有率は、レジスト組成物中、通常９０質量％以上９９．９質量％以下であり、好ましくは９２質量％以上９９質量％以下であり、より好ましくは９４質量％以上９９質量％以下である。溶剤（Ｅ）の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

【０１９３】

溶剤（Ｅ）としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、２－ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類；γ－ブチロラクトン等の環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤（Ｅ）の１種を単独で使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

【０１９４】

<クエンチャー（Ｃ）>

クエンチャー（Ｃ）としては、酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩、及び塩基性の含窒素有機化合物が挙げられる。クエンチャー（Ｃ）の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、０．０１～１５質量％程度であることが好ましく、０．０１～１０質量％程度であることがより好ましく、０．１～８質量％程度であることがさらに好ましく、０．１～７質量％程度であることがさらに好ましい。

【０１９５】

<酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩>

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩における酸性度は、酸解離定数（ pK_a ）で示される。酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩は、該塩から発生する酸の酸解離定数が、通常 $-3 < pK_a$ の塩であり、好ましくは $-1 < pK_a < 7$ の塩であり、より好ましくは $0 < pK_a < 5$ の塩である。

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩としては、下記式で表される塩、特開２０１５－１４７９２６号公報記載の式（Ｄ）で表される塩（以下、「弱酸分子内塩（Ｄ）」という場合がある。）、並びに特開２０１２－２２９２０６号公報、特開２０１２－６９０８号公報、特開２０１２－７２１０９号公報、特開２０１１－３９５０２号公報及び特開２０１１－１９１７４５号公報記載の塩が挙げられる。酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩として、好ましくは、酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱いカルボン酸を発生する塩（カルボン酸アニオンを有する塩）であり、より好ましくは、弱酸分子内塩（Ｄ）であり、さらに好ましくは、弱酸分子内塩（Ｄ）のうち、カルボン酸アニオンが置換されたフェニル基を含むジフェニルヨードニウム塩である。

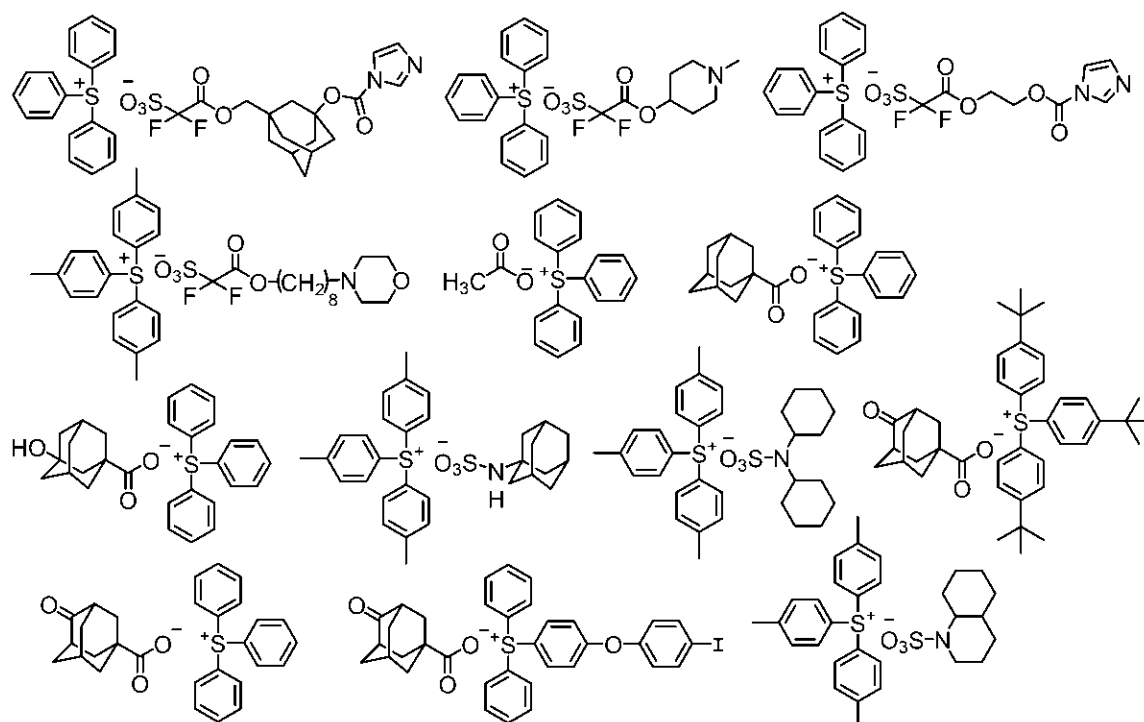
10

20

30

40

50

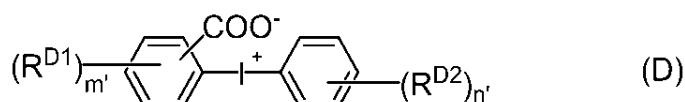


10

20

【 0 1 9 6 】

弱酸分子内塩（D）としては、2つのフェニル基が結合したヨードニウムカチオンと、ヨードニウムカチオンに結合した2つのフェニル基のうち少なくとも一方のフェニル基に置換されたカルボン酸アニオンと、を有するジフェニルヨードニウム塩であることが好ましく、以下の式で表される塩が挙げられる。



30

〔式（D）中、

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 7 のアシル基、炭素数 2 ～ 7 のアシルオキシ基、炭素数 2 ～ 7 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。

m' 及び n' は、それぞれ独立に、0 ～ 4 のいずれかの整数を表し、 m' が 2 以上の場合、複数の R^{D1} は同一であっても異なってもよく、 n' が 2 以上の場合、複数の R^{D2} は同一であっても異なってもよい。]

R^{D1} 及び R^{D2} の炭化水素基としては、鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

鎖式炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基等のアルキル基が挙げられる。

40

脂環式炭化水素基としては、単環式及び多環式のいずれでもよく、飽和及び不飽和のいずれでもよい。シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロノニル基、シクロドデシル基等のシクロアルキル基、ノルボニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、アント

50

リル基、p-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等のアリール基等が挙げられる。

これらを組み合わせることにより形成される基としては、アルキル-シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アラルキル基（例えば、フェニルメチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニル-1-プロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニル-1-プロピル基、4-フェニル-1-ブチル基、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基等）等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

10

アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、シクロヘキサンカルボニル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、上記アシル基にオキシ基（-O-）が結合した基等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、上記アルコキシ基にカルボニル基（-C=O）が結合した基等が挙げられる。

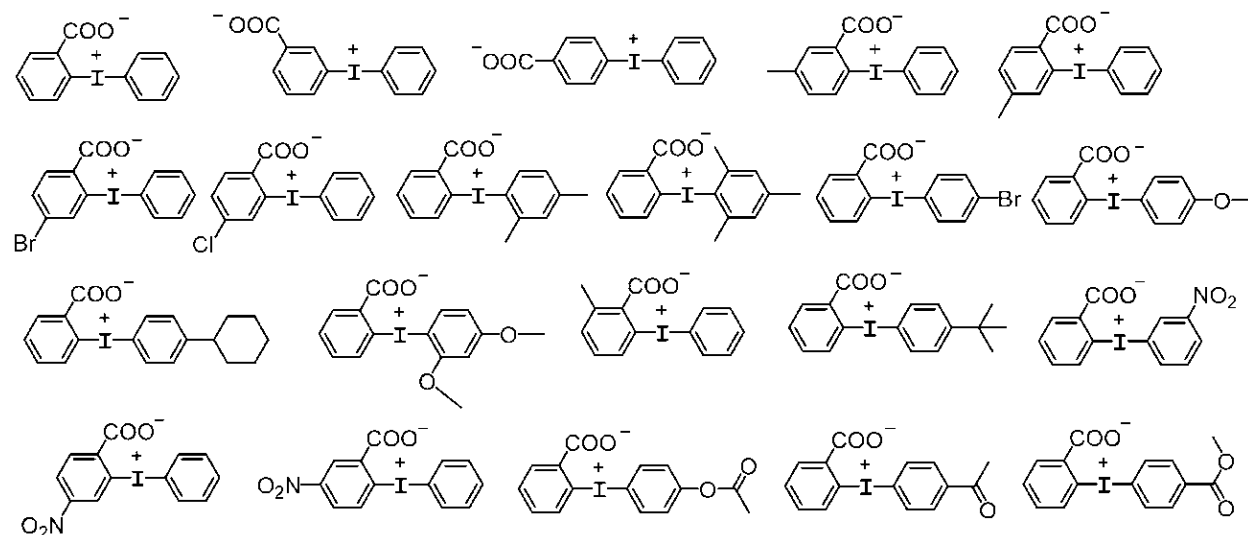
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立に、炭素数 1~8 のアルキル基、炭素数 3~10 のシクロアルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、炭素数 2~4 のアシル基、炭素数 2~4 のアシルオキシ基、炭素数 2~4 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基又はハロゲン原子が好ましい。

20

m' 及び n' は、それぞれ独立に、0~2 のいずれかの整数であることが好ましく、0 であることがより好ましい。 m' が 2 以上の場合、複数の R^{D1} は同一であっても異なってもよく、 n' が 2 以上の場合、複数の R^{D2} は同一であっても異なってもよい。

より具体的には、以下の塩が挙げられる。



30

40

【0197】

塩基性の含窒素有機化合物としては、アミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。

アミンとしては、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルア

50

ミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、
 トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、
 トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、
 メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、
 メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチ
 ルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン
 、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘ
 キシルメチルアミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリイソ
 プロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジア
 ミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、
 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、2,2'-メチレンビスアニリン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、ピリジン、
 4-メチルピリジン、1,2-ジ（2-ピリジル）エタン、1,2-ジ（4-ピリジル）
 エタン、1,2-ジ（2-ピリジル）エテン、1,2-ジ（4-ピリジル）エテン、1,
 3-ジ（4-ピリジル）プロパン、1,2-ジ（4-ピリジルオキシ）エタン、ジ（2-
 ピリジル）ケトン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルジスルフィド
 、2,2'-ジピリジリアミン、2,2'-ジピコリルアミン、ビピリジン等が挙げられ、
 好ましくはジイソプロピルアニリン等の芳香族アミンが挙げられ、より好ましくは2,6-
 ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピ
 ルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシル
 アンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメ
 チルアンモニウムヒドロキシド、3-（トリフルオロメチル）フェニルトリメチルアンモ
 ニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムサリチラート及びコリン等が挙げ
 られる。

【0198】

また、本発明のレジスト組成物において、カルボン酸発生剤として、カルボン酸塩（I
 2-s）を含んでいてもよい。カルボン酸塩（I 2-s）の含有率は、樹脂（A）100
 質量部に対して、好ましくは1質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以下で
 あることが好ましい。

【0199】

〈その他の成分〉

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、上述の成分以外の成分（以下「その他の成
 分（F）」という場合がある。）を含有していてもよい。その他の成分（F）に特に限定
 はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定
 剤、染料等を利用できる。

【0200】

〈レジスト組成物の調製〉

本発明のレジスト組成物は、構造単位（I 1）及び構造単位（I 2）を含む樹脂（A）
 、任意に、酸発生剤（B）、樹脂（A）以外の樹脂、溶剤（E）、クエンチャー（C）及
 びその他の成分（F）等を混合することにより調製することができる。混合順は任意であ
 り、特に限定されるものではない。混合する際の温度は、10～40℃から、樹脂等の種
 類や樹脂等の溶剤（E）に対する溶解度等に応じて適切な温度を選ぶことができる。混合
 時間は、混合温度に応じて、0.5～24時間の中から適切な時間を選ぶことができる。
 なお、混合手段も特に制限はなく、攪拌混合等を用いることができる。

各成分を混合した後は、孔径0.003～0.2 μm程度のフィルターを用いてろ過す
 ることが好ましい。

【0201】

〈レジストパターンの製造方法〉

本発明のレジストパターンの製造方法は、

10

20

30

40

50

- (1) 本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

レジスト組成物を基板上に塗布するには、スピンコーター等、通常、用いられる装置によって行うことができる。基板としては、シリコンウェハ等の無機基板、表面にレジスト膜等が形成された有機基板が挙げられる。レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄してもよく、基板上に反射防止膜等が形成されていてもよい。

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるプリベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は、50～200℃であることが好ましく、加熱時間は、10～180秒間であることが好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、1～1.0×10⁵Pa程度であることが好ましい。

得られた組成物層に、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。尚、本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光の際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源が電子線の場合は、マスクを用いずに直接描画により露光してもよい。

露光後の組成物層を、酸不安定基における脱保護反応を促進するために加熱処理（いわゆるポストエクスポジャベーク）を行う。加熱温度は、通常50～200℃程度、好ましくは70～150℃程度である。加熱後の組成物の表面側にある樹脂の親水性又は疎水性を調整する化学処理（シリル化）を行ってもよい。また、現像を行う前に、露光後の組成物層上に、レジスト組成物の塗布、乾燥、露光、加熱の工程を繰り返し行ってもよい。

加熱後の組成物層を、通常、現像装置を用いて、現像液を利用して現像する。現像方法としては、ディップ法、パドル法、スプレー法、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。現像温度は、例えば、5～60℃であることが好ましく、現像時間は、例えば、5～300秒間であることが好ましい。現像液の種類を以下のとおりに選択することにより、ポジ型レジストパターン又はネガ型レジストパターンを製造できる。

本発明のレジスト組成物からポジ型レジストパターンを製造する場合は、現像液としてアルカリ現像液を用いる。アルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であればよい。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液等が挙げられる。アルカリ現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。

現像後レジストパターンを超純水で洗浄し、次いで、基板及びパターン上に残った水を除去することが好ましい。

本発明のレジスト組成物からネガ型レジストパターンを製造する場合は、現像液として有機溶剤を含む現像液（以下「有機系現像液」という場合がある）を用いる。

有機系現像液に含まれる有機溶剤としては、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル溶剤；酢酸ブチル等のエステル溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル溶剤；N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド溶剤；アニソール等の芳香族炭化水素溶剤等が挙げられる。

有機系現像液中、有機溶剤の含有率は、90質量%以上100質量%以下が好ましく、95質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に有機溶剤のみであることがさらに好ましい。

中でも、有機系現像液としては、酢酸ブチル及び／又は２－ヘプタノンを含む現像液が好ましい。有機系現像液中、酢酸ブチル及び２－ヘプタノンの合計含有率は、５０質量％以上１００質量％以下が好ましく、９０質量％以上１００質量％以下がより好ましく、実質的に酢酸ブチル及び／又は２－ヘプタノンのみであることがさらに好ましい。

有機系現像液には、界面活性剤が含まれていてもよい。また、有機系現像液には、微量の水分が含まれていてもよい。

現像の際、有機系現像液とは異なる種類の溶剤に置換することにより、現像を停止してもよい。

現像後のレジストパターンをリンス液で洗浄することが好ましい。リンス液としては、レジスト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することができ、好ましくはアルコール溶剤又はエステル溶剤である。

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

【０２０２】

＜用途＞

本発明のレジスト組成物は、ＫｒＦエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、ＡｒＦエキシマレーザ露光用のレジスト組成物、電子線（ＥＢ）露光用のレジスト組成物又はＥＵＶ露光用のレジスト組成物、特に電子線（ＥＢ）露光用のレジスト組成物又はＥＵＶ露光用のレジスト組成物として好適であり、半導体の微細加工に有用である。

【実施例】

【０２０３】

実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。例中、含有量ないし使用量を表す「％」及び「部」は、特記しないかぎり質量基準である。

重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。なお、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

カラム：ＴＳＫｇｅｌ Multipore HXL-M x 3+guardcolumn（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：１．０ｍＬ／min

検出器：ＲＩ検出器

カラム温度：４０℃

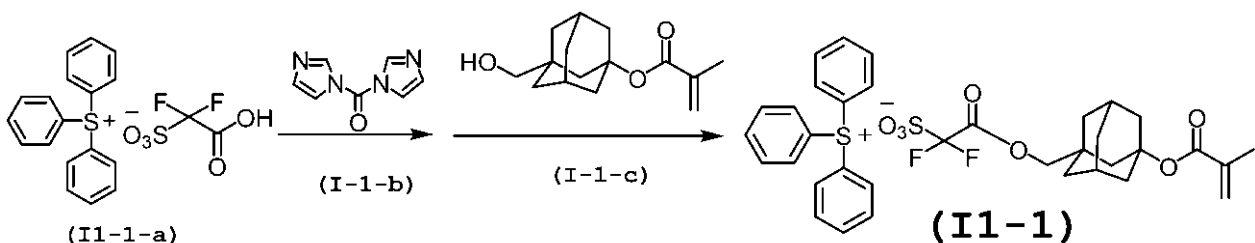
注入量：１００μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

化合物の構造は、質量分析（ＬＣはＡｇｉｌｅｎｔ製１１００型、ＭＡＳＳはＡｇｉｌｅｎｔ製ＬＣ／ＭＳＤ型）を用い、分子イオンピークを測定することで確認した。以下の実施例ではこの分子イオンピークの値を「ＭＡＳＳ」で示す。

【０２０４】

合成例１：式（Ｉ１－１）で表される塩の合成



式（Ｉ１－１－ａ）で表される塩４．３８部及びクロロホルム５０部を混合し、２３℃で３０分間攪拌した後、式（Ｉ－１－ｂ）で表される化合物１．６２部を添加し、５０℃に昇温後、５０℃で２時間攪拌した。得られた反応混合物に、式（Ｉ－１－ｃ）で表される化合物２．５０部を添加し、５０℃で１０時間攪拌した。得られた反応混合物を２３℃まで冷却した後、イオン交換水２５部を加えて２３℃で３０分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水２５部を添加し、２３℃で３０分間

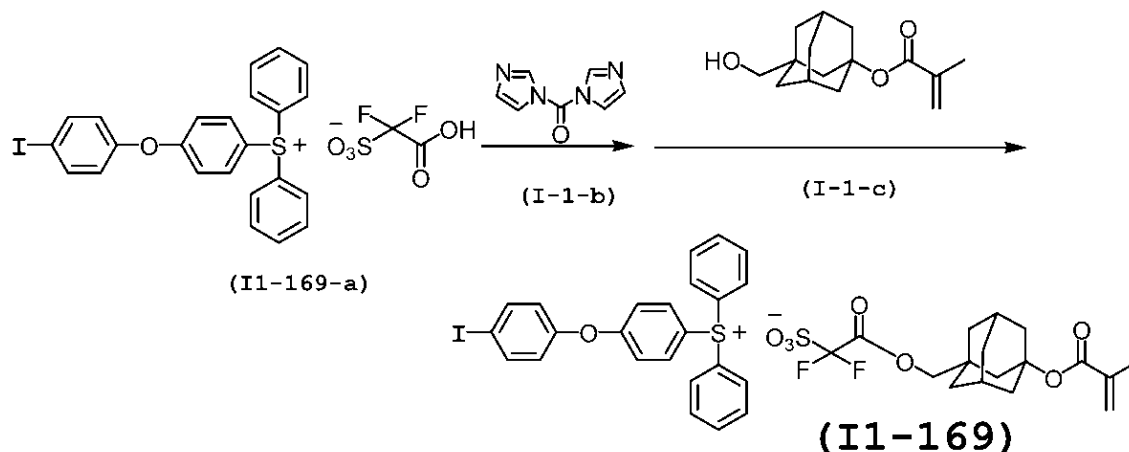
攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を5回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、アセトニトリル3部及びtert-ブチルメチルエーテル30部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式(I1-1)で表される塩5.49部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 407.1

【0205】

合成例2：式(I1-169)で表される塩の合成



式(I1-169-a)で表される塩6.56部及びクロロホルム50部を混合し、23℃で30分間攪拌した後、式(I-1-b)で表される化合物1.62部を添加し、50℃に昇温後、50℃で2時間攪拌した。得られた反応混合物に、式(I-1-c)で表される化合物2.50部を添加し、50℃で10時間攪拌した。得られた反応混合物を23℃まで冷却した後、イオン交換水25部を加えて23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水25部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を5回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、アセトニトリル3部及びtert-ブチルメチルエーテル30部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式(I1-169)で表される塩4.21部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 481.0

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 407.1

【0206】

合成例3：式(I1-170)で表される塩の合成

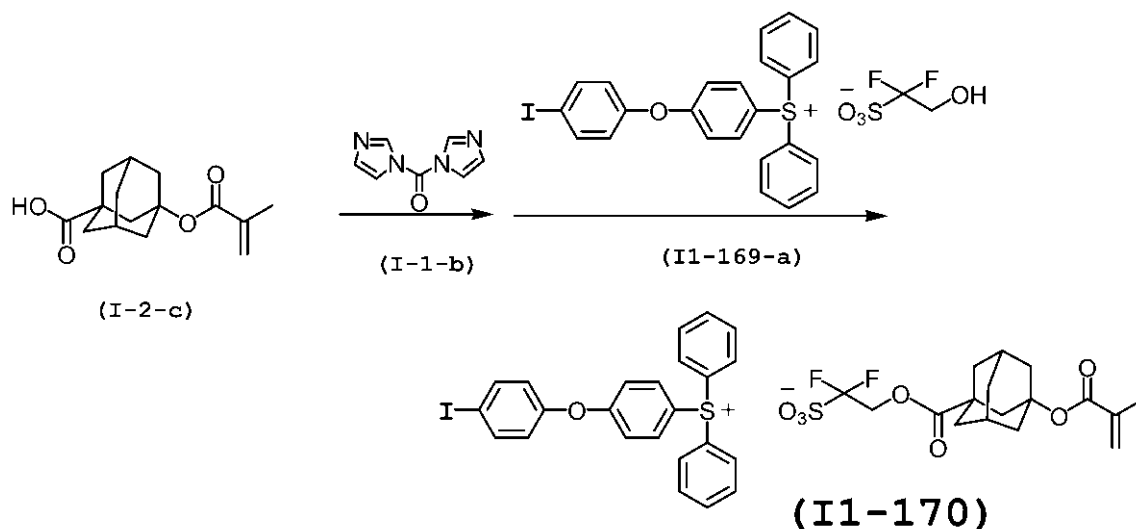
10

20

30

40

50



10

式 (I-2-c) で表される化合物 2.64 部及びクロロホルム 50 部を混合し、23℃で30分間攪拌した後、式 (I-1-b) で表される化合物 1.62 部を添加し、50℃に昇温後、50℃で2時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I1-169-a) で表される塩 6.42 部を添加し、50℃で10時間攪拌した。得られた反応混合物を23℃まで冷却した後、イオン交換水 25 部を加えて23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 25 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を5回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、アセトニトリル 3 部及びtert-ブチルメチルエーテル 30 部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I1-170) で表される塩 6.94 部を得た。

20

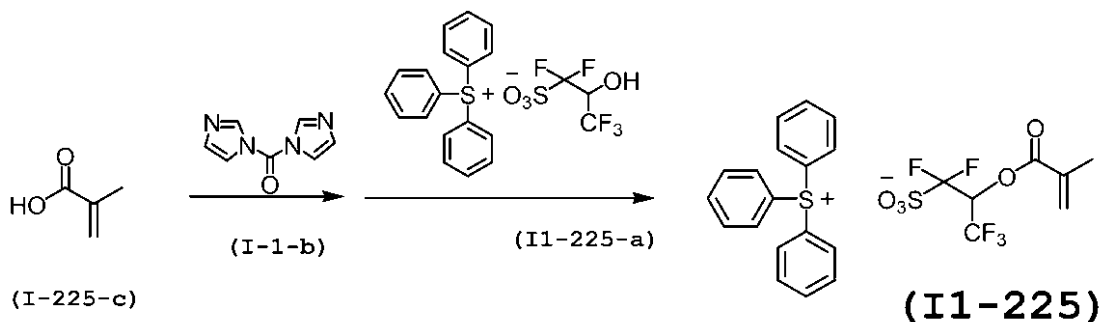
MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 481.0

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 407.1

[0207]

合成例 4 : 式 (I1-225) で表される塩の合成

30



40

式 (I-225-c) で表される化合物 0.86 部及びクロロホルム 50 部を混合し、23℃で30分間攪拌した後、式 (I-1-b) で表される化合物 1.62 部を添加し、50℃に昇温後、50℃で2時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I1-225-a) で表される塩 4.93 部を添加し、50℃で10時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 60 N (球状、中性) 100-210 μm; 関東化学 (株) 製、展開溶媒: クロロホルム/メタノール = 1/1) 分取することにより、式 (I1-225) で表される塩 0.96 部を得た。

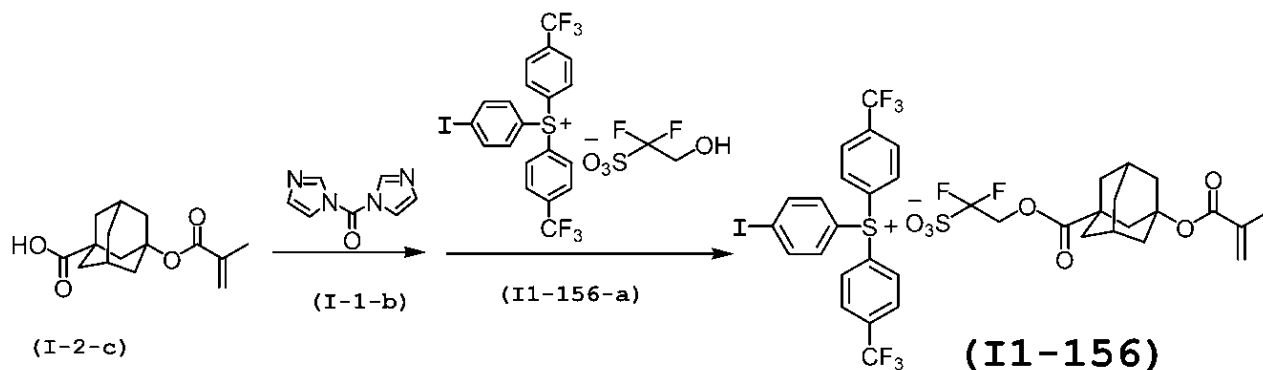
MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 297.0

[0208]

50

合成例 5：式 (I1-156) で表される塩の合成



10

式 (I-2-c) で表される化合物 2.64 部及びクロロホルム 50 部を混合し、23℃で30分間攪拌した後、式 (I-1-b) で表される化合物 1.62 部を添加し、50℃に昇温後、50℃で2時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I1-156-a) で表される塩 6.86 部を添加し、50℃で10時間攪拌した。得られた反応混合物を23℃まで冷却した後、イオン交換水 25 部を加えて23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 25 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を5回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、アセトニトリル 3 部及びtert-ブチルメチルエーテル 30 部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I1-156) で表される塩 8.09 部を得た。

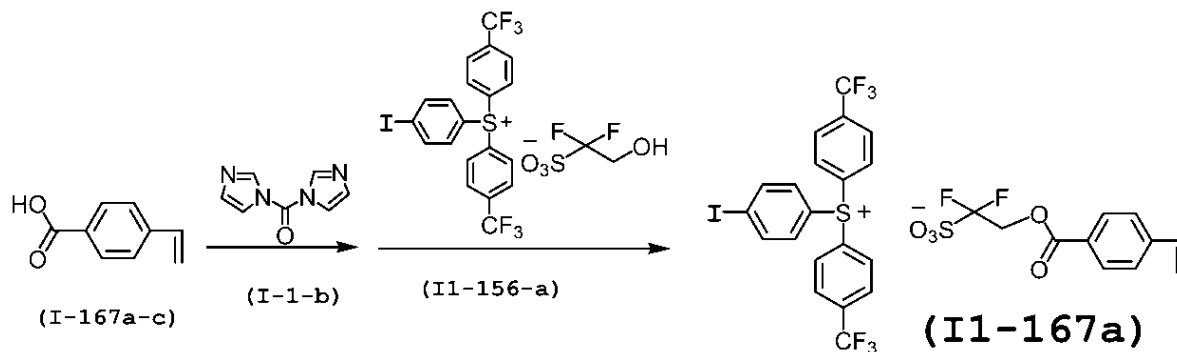
20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 525.0

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 407.1

[0209]

合成例 6：式 (I1-167a) で表される塩の合成



30

式 (I-167a-c) で表される化合物 1.48 部及びクロロホルム 50 部を混合し、23℃で30分間攪拌した後、式 (I-1-b) で表される化合物 1.62 部を添加し、50℃に昇温後、50℃で2時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I1-156-a) で表される塩 6.86 部を添加し、50℃で10時間攪拌した。得られた反応混合物を23℃まで冷却した後、イオン交換水 25 部を加えて23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 25 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を5回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、アセトニトリル 3 部及びtert-ブチルメチルエーテル 30 部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I1-167a) で表される塩 7.03 部を得た。

40

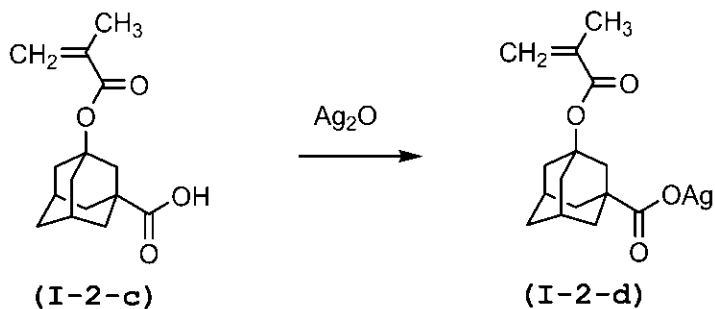
MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 525.0

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 291.0

[0210]

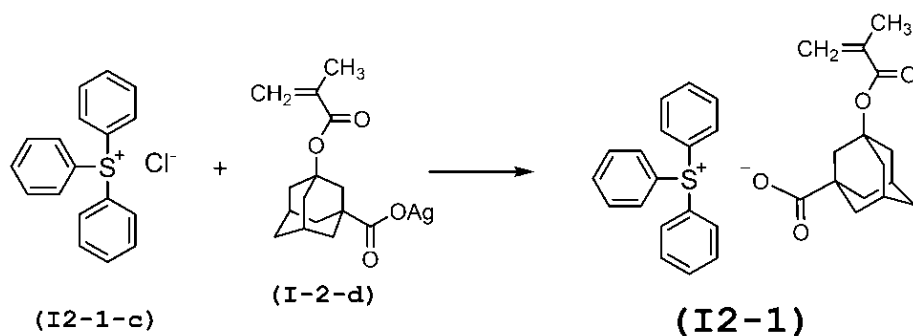
50

合成例 7：式 (I 2-1) で表される塩の合成



10

式 (I-2-c) で表される化合物 5.28 部、アセトニトリル 30 部及び酸化銀 2.32 部を混合し、23℃で4時間攪拌して、ろ過した。得られた濾物に、tert-ブチルメチルエーテル 20 部を添加し、23℃で30分間攪拌して、ろ過することにより、式 (I-2-d) で表される塩 5.86 部を得た。



20

式 (I2-1-c) で表される塩 2.99 部、式 (I-2-d) で表される塩 3.71 部、メタノール 20 部及びイオン交換水 10 部を混合し、23℃で30分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム 0.44 部を添加し、23℃で5時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 60 部及びイオン交換水 10 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 30 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を7回繰り返した。得られた有機層を濃縮することにより、濃縮残差に、tert-ブチルメチルエーテル 30 部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I2-1) で表される塩 4.63 部を得た。

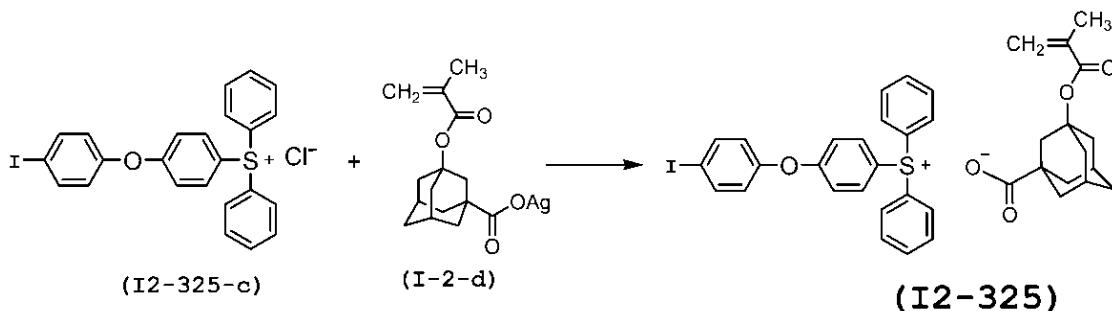
30

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 263.1

【0211】

合成例 8：式 (I2-325) で表される塩の合成



40

式 (I2-325-c) で表される塩 5.16 部、式 (I-2-d) で表される塩 3.71 部、メタノール 20 部及びイオン交換水 10 部を混合し、23℃で30分間攪拌した

50

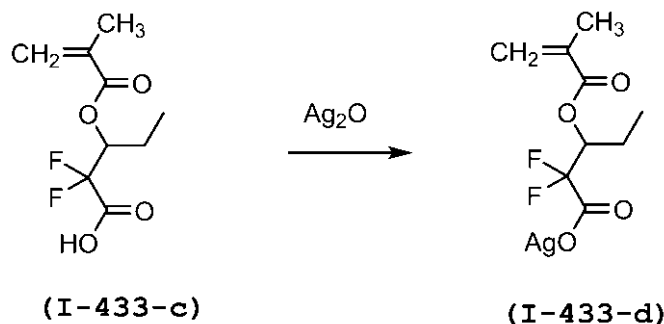
。得られた混合物に、炭酸カリウム 0.44 部を添加し、23℃で5時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 60 部及びイオン交換水 10 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 30 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を7回繰り返した。得られた有機層を濃縮することにより、濃縮残差に、tert-ブチルメチルエーテル 30 部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I2-325) で表される塩 7.01 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 481.0

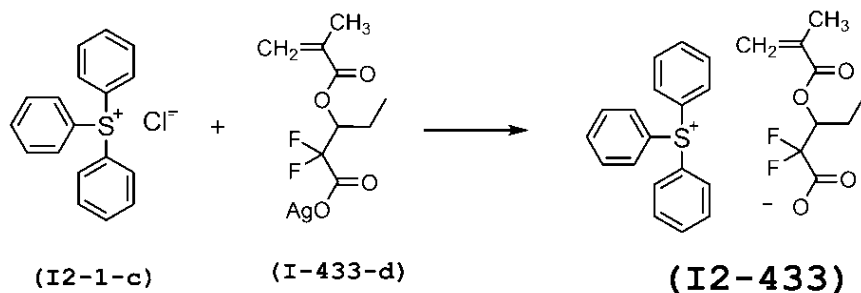
MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 263.1

[0212]

合成例 9 : 式 (I2-433) で表される塩の合成



式 (I-433-c) で表される化合物 4.44 部、アセトニトリル 30 部及び酸化銀 2.32 部を混合し、23℃で4時間攪拌して、ろ過した。得られた濾物に、tert-ブチルメチルエーテル 20 部を添加し、23℃で30分間攪拌して、ろ過することにより、式 (I-433-d) で表される塩 3.95 部を得た。



式 (I2-1-c) で表される塩 2.99 部、式 (I-433-d) で表される塩 3.29 部、アセトニトリル 30 部を混合し、23℃で30分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム 0.44 部を添加し、23℃で5時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮し、濃縮マスをカラム（シリカゲル 60 N（球状、中性）100-210 μm；関東化学（株）製、展開溶媒：クロロホルム／メタノール＝1／1）分取することにより、式 (I2-433) で表される塩 0.48 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 221.1

[0213]

合成例 10 : 式 (I2-298) で表される塩の合成

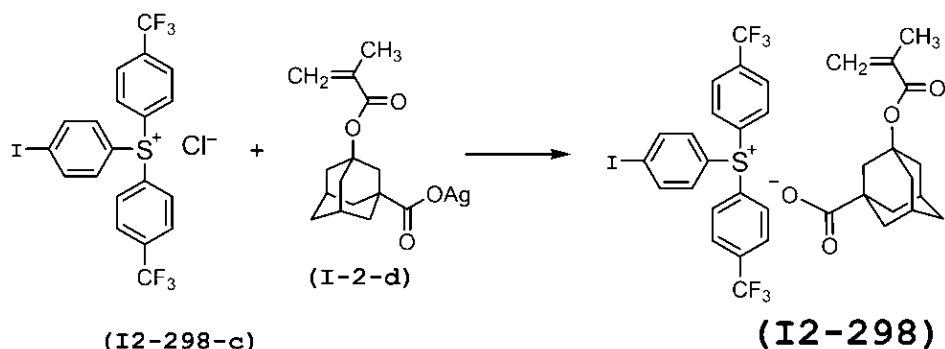
10

20

30

40

50



10

式 (I2-298-c) で表される塩 5.61 部、式 (I-2-d) で表される塩 3.71 部、メタノール 20 部及びイオン交換水 10 部を混合し、23℃で30分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム 0.44 部を添加し、23℃で5時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 60 部及びイオン交換水 10 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 30 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を7回繰り返した。得られた有機層を濃縮することにより、濃縮残差に、tert-ブチルメチルエーテル 30 部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I2-298) で表される塩 7.01 部を得た。

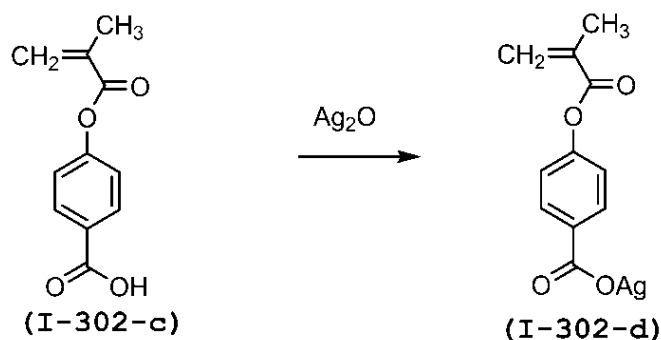
20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 525.0

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 263.1

【0214】

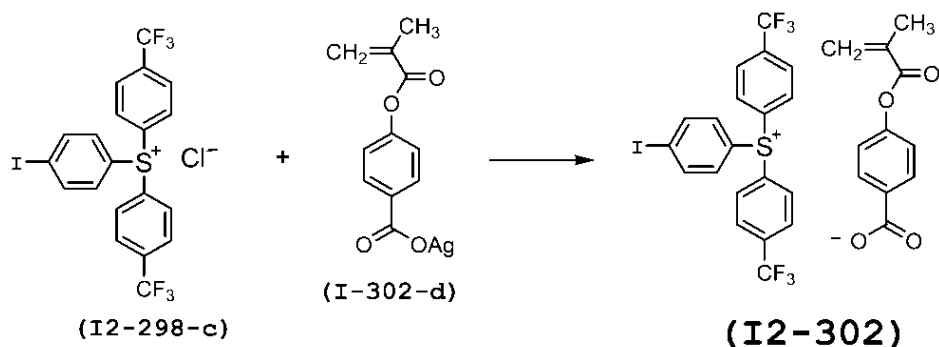
合成例 11 : 式 (I2-302) で表される塩の合成



30

式 (I-302-c) で表される化合物 4.12 部、アセトニトリル 30 部及び酸化銀 2.32 部を混合し、23℃で4時間攪拌して、ろ過した。得られた濾物に、tert-ブチルメチルエーテル 20 部を添加し、23℃で30分間攪拌して、ろ過することにより、式 (I-302-d) で表される塩 4.68 部を得た。

40



50

式 (I 2-298-c) で表される塩 5.61 部、式 (I-302-d) で表される塩 3.13 部、メタノール 20 部及びイオン交換水 10 部を混合し、23℃で30分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム 0.44 部を添加し、23℃で5時間攪拌した。得られた反応物に、クロロホルム 60 部及びイオン交換水 10 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 30 部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を7回繰り返した。得られた有機層を濃縮することにより、濃縮残差に、tert-ブチルメチルエーテル 30 部を加えて、23℃で30分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I 2-302) で表される塩 4.63 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 525.0

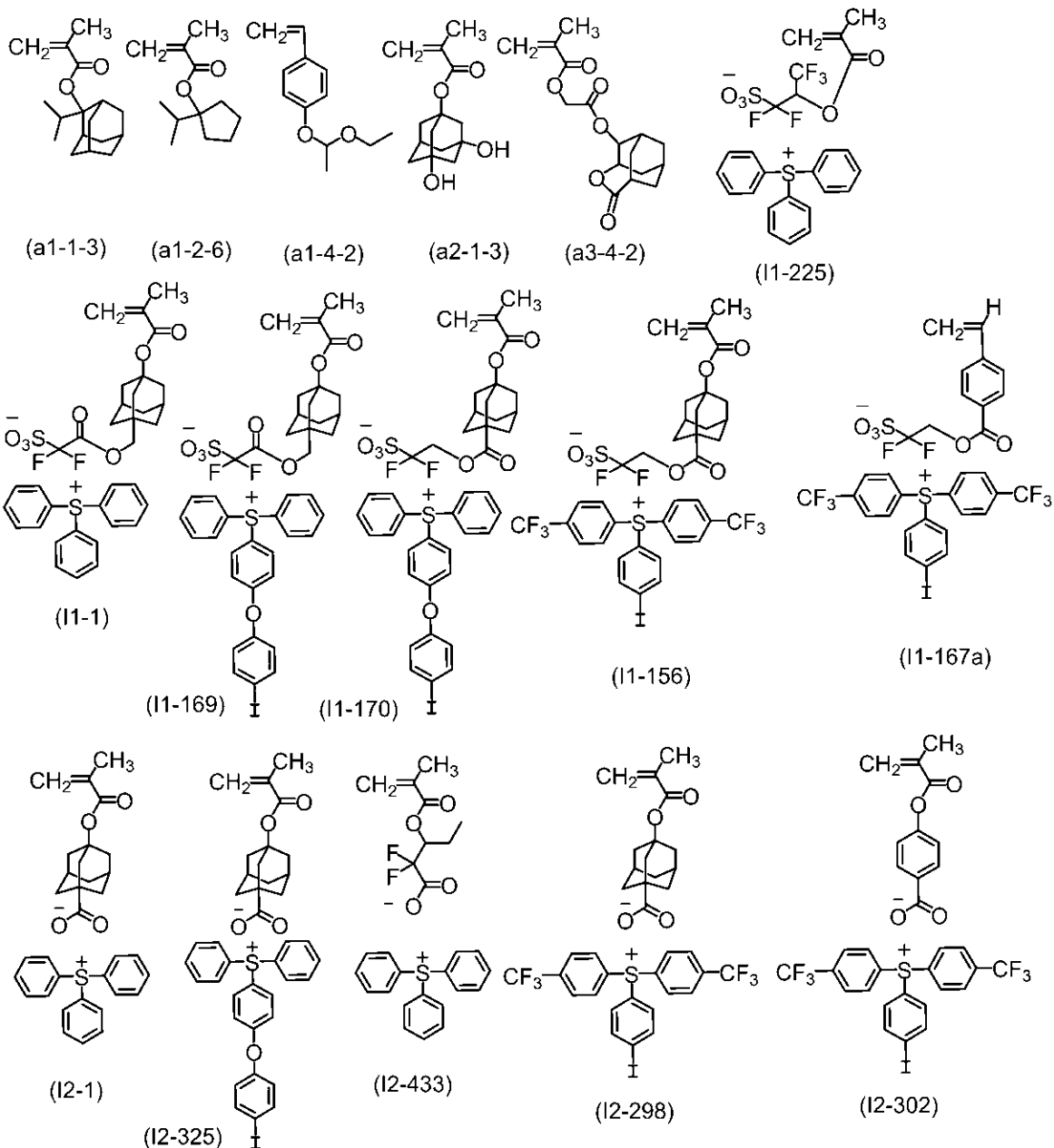
MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 205.1

10

[0215]

樹脂の合成

樹脂 (A) の合成に使用した化合物 (モノマー) を下記に示す。以下、これらの化合物をその式番号に応じて、「モノマー (a1-1-3)」等という。



20

30

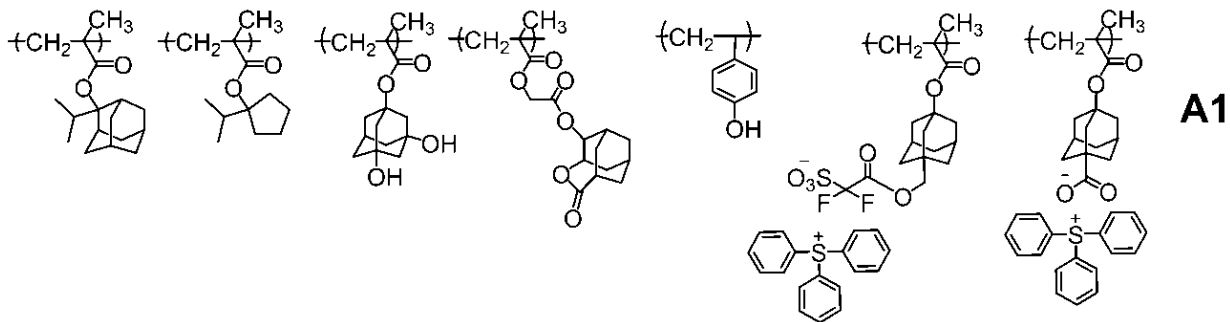
40

50

【0216】

実施例1〔樹脂A1の合成〕

モノマーとして、モノマー（a1-1-3）、モノマー（a1-2-6）、モノマー（a2-1-3）、モノマー（a3-4-2）、モノマー（a1-4-2）、モノマー（I1-1）及びモノマー（I2-1）を用い、そのモル比〔モノマー（a1-1-3）：モノマー（a1-2-6）：モノマー（a2-1-3）：モノマー（a3-4-2）：モノマー（a1-4-2）：モノマー（I1-1）：モノマー（I2-1）〕が、20：32：3：12：25：4：4の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1.2mol%及び3.6mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー量の合計質量に対して2.0質量倍のp-トルエンスルホン酸水溶液（2.5重量%）を加え、12時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のn-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.4×10^3 である樹脂A1を収率52%で得た。この樹脂A1は、以下の構造単位を有するものである。



【0217】

実施例2〔樹脂A2の合成〕

モノマーとして、モノマー（a1-1-3）、モノマー（a1-2-6）、モノマー（a2-1-3）、モノマー（a3-4-2）、モノマー（a1-4-2）、モノマー（I1-169）及びモノマー（I2-325）を用い、そのモル比〔モノマー（a1-1-3）：モノマー（a1-2-6）：モノマー（a2-1-3）：モノマー（a3-4-2）：モノマー（a1-4-2）：モノマー（I1-169）：モノマー（I2-325）〕が、20：32：3：12：25：4：4の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1.2mol%及び3.6mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー量の合計質量に対して2.0質量倍のp-トルエンスルホン酸水溶液（2.5重量%）を加え、12時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のn-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.2×10^3 である樹脂A2を収率54%で得た。この樹脂A2は、以下の構造単位を有するものである。

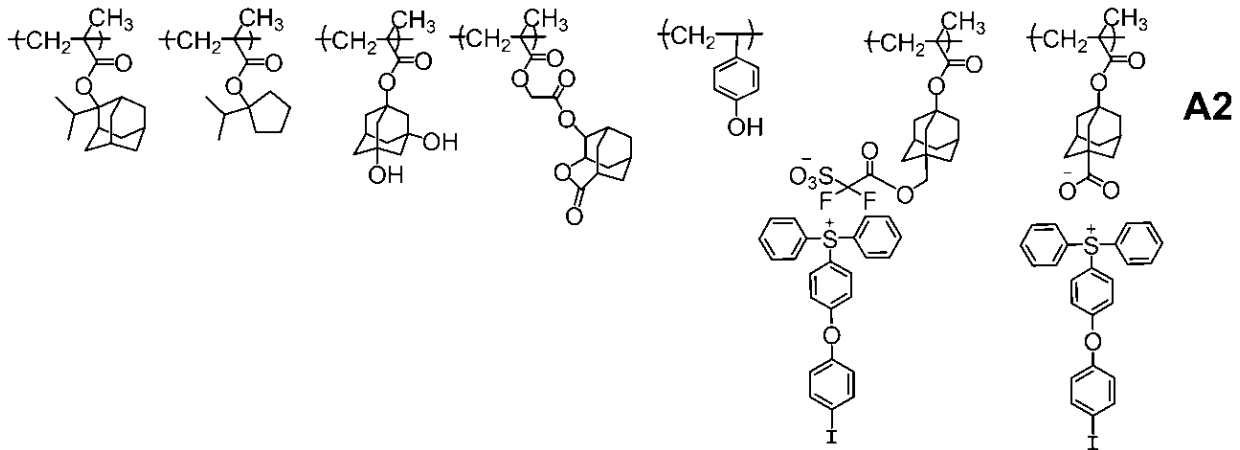
10

20

30

40

50



10

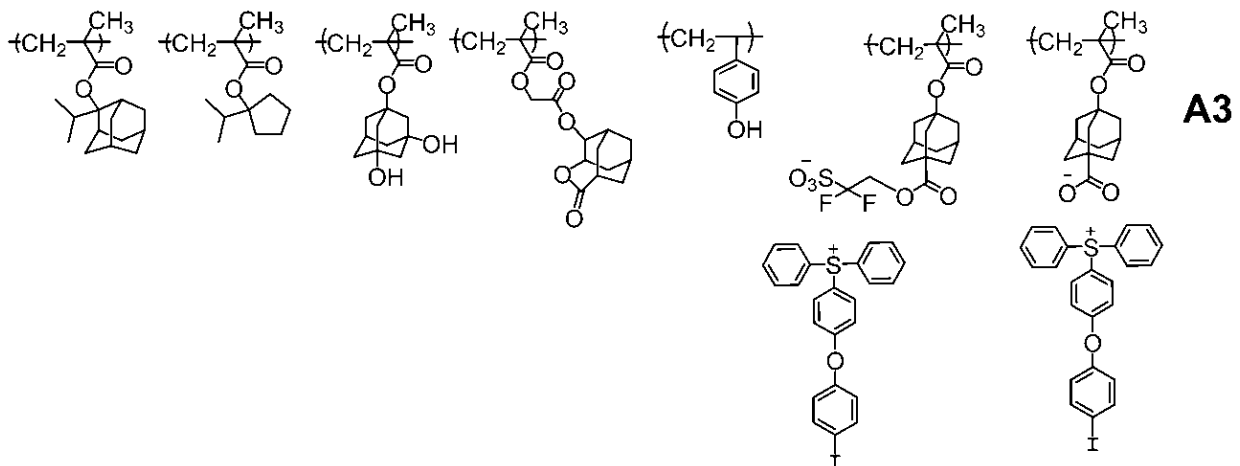
【0218】

実施例3〔樹脂A3の合成〕

モノマーとして、モノマー（a1-1-3）、モノマー（a1-2-6）、モノマー（a2-1-3）、モノマー（a3-4-2）、モノマー（a1-4-2）、モノマー（I1-170）及びモノマー（I2-325）を用い、そのモル比〔モノマー（a1-1-3）：モノマー（a1-2-6）：モノマー（a2-1-3）：モノマー（a3-4-2）：モノマー（a1-4-2）：モノマー（I1-170）：モノマー（I2-325）〕が、20：32：3：12：25：4：4の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1.2mol%及び3.6mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー量の合計質量に対して2.0質量倍のp-トルエンスルホン酸水溶液（2.5重量%）を加え、12時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のn-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.4×10^3 である樹脂A3を収率57%で得た。この樹脂A3は、以下の構造単位を有するものである。

20

30



40

【0219】

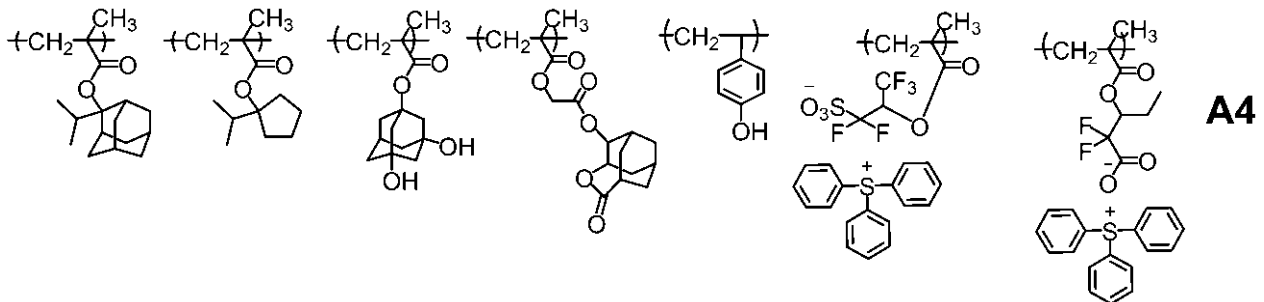
実施例4〔樹脂A4の合成〕

モノマーとして、モノマー（a1-1-3）、モノマー（a1-2-6）、モノマー（a2-1-3）、モノマー（a3-4-2）、モノマー（a1-4-2）、モノマー（I1-225）及びモノマー（I2-433）を用い、そのモル比〔モノマー（a1-1-3）：モノマー（a1-2-6）：モノマー（a2-1-3）：モノマー（a3-4-2）

50

モノマー (a 1-4-2) : モノマー (I 1-2 2 5) : モノマー (I 2-4 3 3) が、20 : 32 : 3 : 12 : 25 : 4 : 4 の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1.2 mol % 及び 3.6 mol % 添加し、これらを 73 °C で約 5 時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー量の合計質量に対して 2.0 質量倍の p-トルエンスルホン酸水溶液 (2.5 重量 %) を加え、12 時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量の n-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.3×10^3 である樹脂 A 4 を収率 49 % で得た。この樹脂 A 4 は、以下の構造単位を有するものである。

10



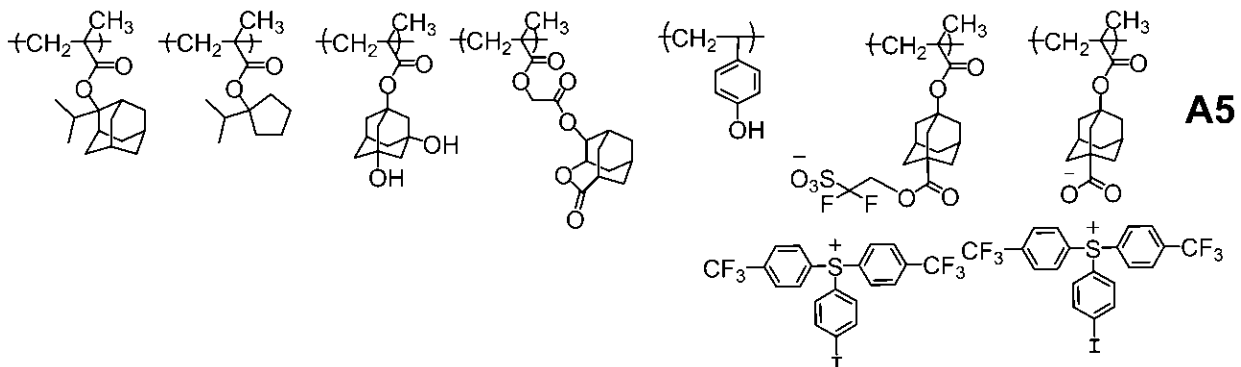
20

【0220】

実施例 5 (樹脂 A 5 の合成)

モノマーとして、モノマー (a 1-1-3)、モノマー (a 1-2-6)、モノマー (a 2-1-3)、モノマー (a 3-4-2)、モノマー (a 1-4-2)、モノマー (I 1-1 5 6) 及びモノマー (I 2-2 9 8) を用い、そのモル比 [モノマー (a 1-1-3) : モノマー (a 1-2-6) : モノマー (a 2-1-3) : モノマー (a 3-4-2) : モノマー (a 1-4-2) : モノマー (I 1-1 5 6) : モノマー (I 2-2 9 8)] が、20 : 32 : 3 : 12 : 25 : 4 : 4 の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のメチルイソブチルケトン

30



40

【0221】

50

モノマーとして、モノマー

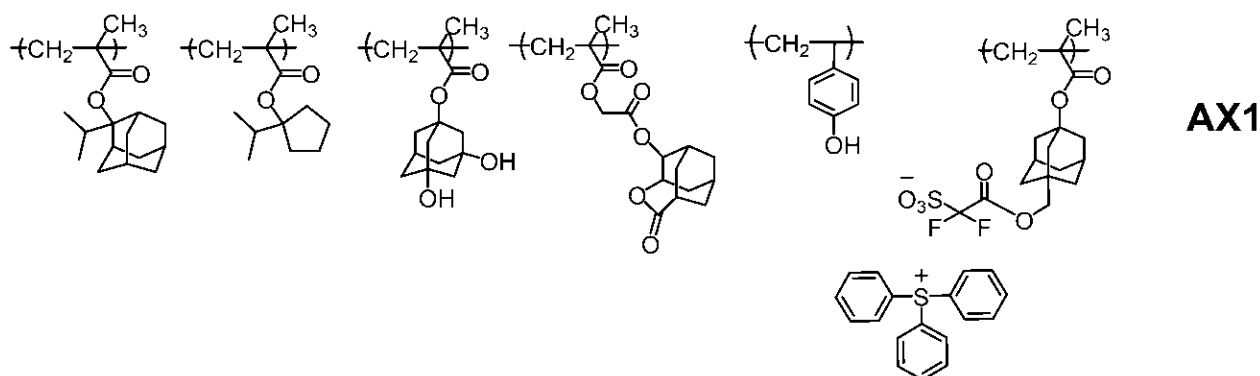
10



合成例 12〔樹脂 A X 1 の合成〕

30

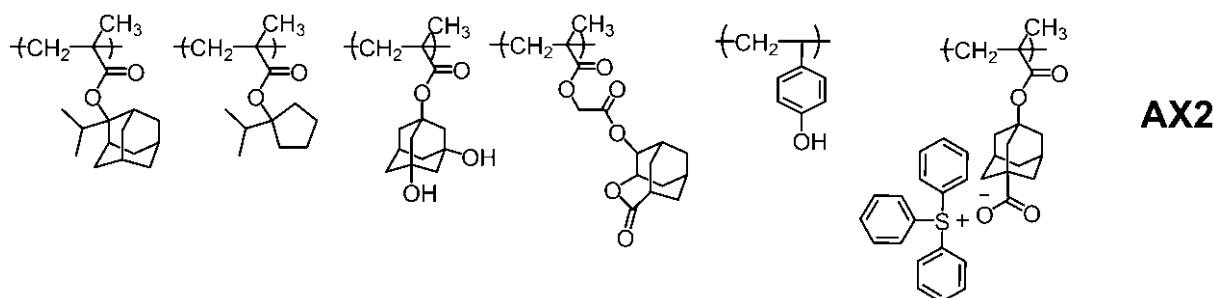
40



【 0 2 2 3 】

合成例 13〔樹脂 A X 2 の合成〕

モノマーとして、モノマー（a 1-1-3）、モノマー（a 1-2-6）、モノマー（a 2-1-3）、モノマー（a 3-4-2）、モノマー（a 1-4-2）及びモノマー（I 2-1）を用い、そのモル比〔モノマー（a 1-1-3）：モノマー（a 1-2-6）：モノマー（a 2-1-3）：モノマー（a 3-4-2）：モノマー（a 1-4-2）：モノマー（I 2-1）〕が、20：32：3：16：25：4の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1.2mol%及び3.6mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー量の合計質量に対して2.0質量倍のp-トルエンスルホン酸水溶液（2.5重量%）を加え、12時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のn-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.5×10^3 である樹脂AX2を収率66%で得た。この樹脂AX2は、以下の構造単位を有するものである。

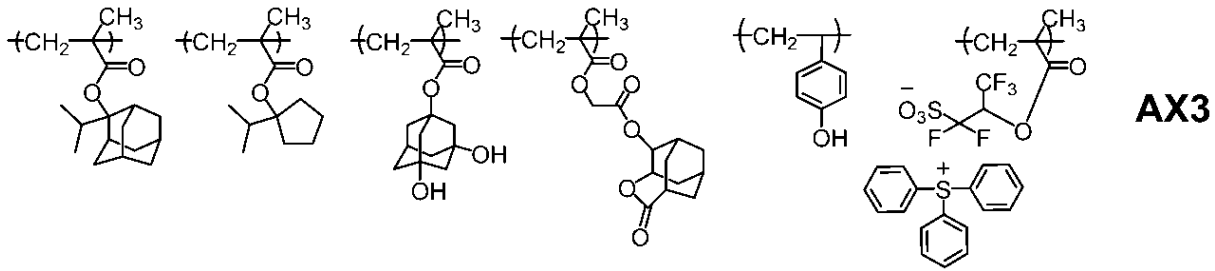


【 0 2 2 4 】

合成例 14〔樹脂 A X 3 の合成〕

モノマーとして、モノマー（a 1-1-3）、モノマー（a 1-2-6）、モノマー（a 2-1-3）、モノマー（a 3-4-2）、モノマー（a 1-4-2）及びモノマー（I 1-2 2 5）を用い、そのモル比〔モノマー（a 1-1-3）：モノマー（a 1-2-6）：モノマー（a 2-1-3）：モノマー（a 3-4-2）：モノマー（a 1-4-2）：モノマー（I 1-2 2 5）〕が、20：32：3：16：25：4の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1.2mol%及び3.6mol%添加し、これらを73℃で約5時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー量の合計質量に対して2.0質量倍のp-トルエンスルホン酸水溶液（2.5重量%）を加え、12時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のn-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量

平均分子量が約 5.3×10^3 である樹脂 AX3 を収率 52% で得た。この樹脂 AX3 は、以下の構造単位を有するものである。



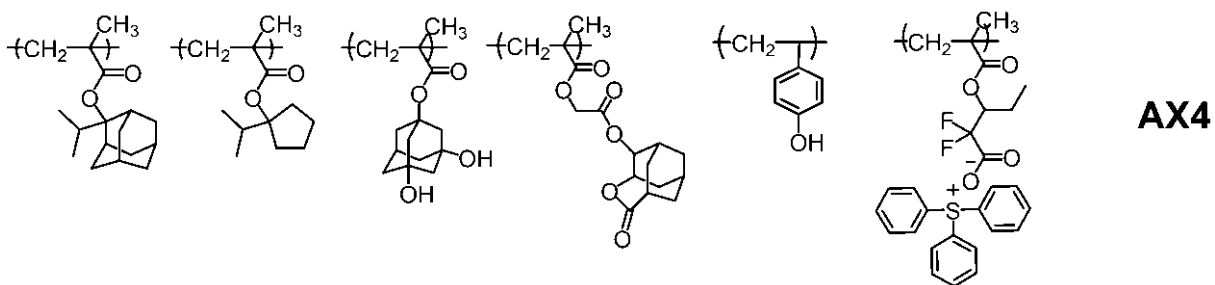
10

【0225】

合成例 15〔樹脂 AX4 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a1-1-3)、モノマー (a1-2-6)、モノマー (a2-1-3)、モノマー (a3-4-2)、モノマー (a1-4-2) 及びモノマー (I2-433) を用い、そのモル比〔モノマー (a1-1-3) : モノマー (a1-2-6) : モノマー (a2-1-3) : モノマー (a3-4-2) : モノマー (a1-4-2) : モノマー (I2-433)〕が、20 : 32 : 3 : 16 : 25 : 4 の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1.2 mol% 及び 3.6 mol% 添加し、これらを 73℃ で約 5 時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー量の合計質量に対して 2.0 質量倍の p-トルエンスルホン酸水溶液 (2.5 重量%) を加え、12 時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量の n-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.5×10^3 である樹脂 AX4 を収率 51% で得た。この樹脂 AX4 は、以下の構造単位を有するものである。

20



30

【0226】

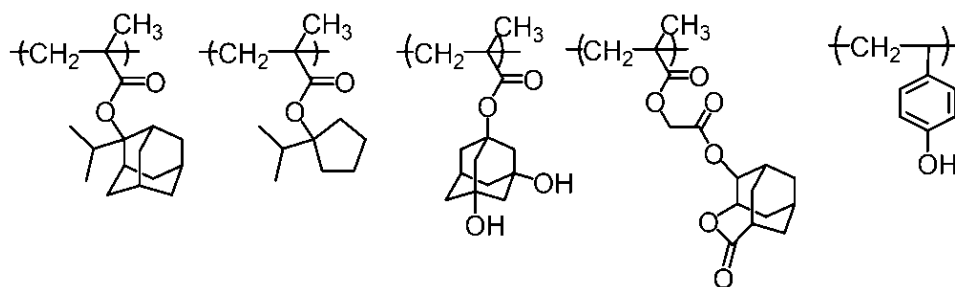
合成例 16〔樹脂 AA1 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a1-1-3)、モノマー (a1-2-6)、モノマー (a2-1-3)、モノマー (a3-4-2) 及びモノマー (a1-4-2) を用い、そのモル比〔モノマー (a1-1-3) : モノマー (a1-2-6) : モノマー (a2-1-3) : モノマー (a3-4-2) : モノマー (a1-4-2)〕が、20 : 32 : 3 : 20 : 25 の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5 質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1.2 mol% 及び 3.6 mol% 添加し、これらを 73℃ で約 5 時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー量の合計質量に対して 2.0 質量倍の p-トルエンスルホン酸水溶液 (2.5 重量%) を加え、12 時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量の n-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.5×10^3 である樹脂 AA1 を収率 68% で得た。

40

50

で得た。この樹脂 A A 1 は、以下の構造単位を有するものである。



AA1

10

【 0 2 2 7 】

＜レジスト組成物の調製＞

表 3 に示すように、以下の各成分を混合し、得られた混合物を孔径 0 . 2 μ m のフッ素樹脂製フィルターで濾過することにより、レジスト組成物を調製した。

20

30

40

50

【表 3】

ビスト組成物	樹脂	酸発生剤	クエンチャー(C)	PB/PEB
組成物 1	A1=10部	B1-25=0.5部	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 2	A2=10部	B1-25=0.5部	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 3	A3=10部	B1-25=0.5部	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 4	A4=10部	B1-25=0.5部	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 5	A3=10部	B1-25=0.5部	---	100℃/130℃
組成物 6	A3=10部	---	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 7	A1=10部	---	---	100℃/130℃
組成物 8	A2=10部	---	---	100℃/130℃
組成物 9	A3=10部	---	---	100℃/130℃
組成物 10	A4=10部	---	---	100℃/130℃
組成物 11	A1/AA1=5/5部	B1-25=1.0部	C1=0.24部	100℃/130℃
組成物 12	A2/AA1=5/5部	B1-25=1.0部	C1=0.24部	100℃/130℃
組成物 13	A3/AA1=5/5部	B1-25=1.0部	C1=0.24部	100℃/130℃
組成物 14	A4/AA1=5/5部	B1-25=1.0部	C1=0.24部	100℃/130℃
組成物 15	A5=10部	B1-25=0.5部	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 16	A5=10部	B1-25=0.5部	---	100℃/130℃
組成物 17	A5=10部	---	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 18	A5=10部	---	---	100℃/130℃
組成物 19	A5/AA1=5/5部	B1-25=1.0部	C1=0.24部	100℃/130℃
組成物 20	A6=10部	B1-25=0.5部	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 21	A6=10部	B1-25=0.5部	---	100℃/130℃
組成物 22	A6=10部	---	C1=0.12部	100℃/130℃
組成物 23	A6=10部	---	---	100℃/130℃
組成物 24	A6/AA1=5/5部	B1-25=1.0部	C1=0.24部	100℃/130℃
比較組成物 1	AX1=10部	---	---	100℃/130℃
比較組成物 2	AX2=10部	---	---	100℃/130℃
比較組成物 3	AX3=10部	---	---	100℃/130℃
比較組成物 4	AX4=10部	---	---	100℃/130℃
比較組成物 5	AX3/AX4=5/5部	---	---	100℃/130℃
比較組成物 6	AX3/AX4=5/5部	B1-25=0.5部	C1=0.12部	100℃/130℃

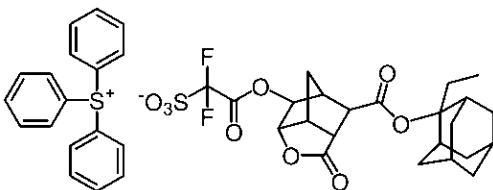
【0228】

<樹脂>

A1～A6、AX1～AX4、AA1：樹脂A1～樹脂A6、樹脂AX1～樹脂AX4、樹脂AA1

<酸発生剤>

B1-25：式(B1-25)で表される塩；特開2011-126869号公報記載の方法で合成



10

20

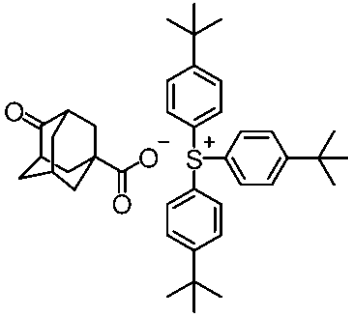
30

40

50

<クエンチャー (C)>

C 1 : 特開 2 0 1 1 - 3 9 5 0 2 号公報記載の方法で合成



10

<溶剤>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4 0 0 部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	1 0 0 部
γ-ブチロラクトン	5 部

【0229】

(レジスト組成物の電子線露光評価：有機溶剤現像)

6 インチのシリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上で、ヘキサメチルジシラザンを用いて 9 0 °C で 6 0 秒処理した。このシリコンウェハに、レジスト組成物を、組成物層の膜厚が 0 . 0 4 μm となるようにスピコートした。その後、ダイレクトホットプレート上で、表 3 の「PB」欄に示す温度で 6 0 秒間プリバークして組成物層を形成した。ウェハ上に形成された組成物層に、電子線描画機〔(株) エリオニクス製の「ELS-F 1 2 5 1 2 5 k e V」〕を用い、露光量を段階的に変化させて、現像後にラインアンドスペースパターン(ピッチ 6 0 n m / ライン幅 3 0 n m) になるように直接描画した。

20

露光後、ホットプレート上にて表 3 の「PEB」欄に示す温度で 6 0 秒間ポストエクスポージャーバークを行った。次いで、このシリコンウェハ上の組成物層を、現像液として酢酸ブチル(東京化成工業(株)製)を用いて、2 3 °C で 2 0 秒間ダイナミックディスペンス法によって現像を行うことにより、レジストパターンを得た。

得られたレジストパターン(ラインアンドスペースパターン)を走査型電子顕微鏡で観察し、ピッチ 6 0 n m のラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが 1 : 1 となる露光量を実効感度とした。

30

【0230】

<パターン倒れ評価 (PCM) 評価>

ラインパターンの線幅は露光量が少ないほど細くなり、パターン消失は起こりやすくなる。数字は、実効感度以下の露光量で形成されたラインパターンに倒れ又は剥がれによるパターン消失が観察されないレジストパターンの最小線幅 (n m) を示す。その結果を表 4 に示す。

40

50

【表 4】

	レジスト組成物	P C M
実施例 7	組成物1	18
実施例 8	組成物2	15
実施例 9	組成物3	14
実施例 10	組成物4	20
実施例 11	組成物5	16
実施例 12	組成物6	15
実施例 13	組成物7	21
実施例 14	組成物8	18
実施例 15	組成物9	18
実施例 16	組成物10	23
実施例 17	組成物11	18
実施例 18	組成物12	15
実施例 19	組成物13	15
実施例 20	組成物14	19
実施例 21	組成物15	13
実施例 22	組成物16	15
実施例 23	組成物17	14
実施例 24	組成物18	17
実施例 25	組成物19	14
実施例 26	組成物20	12
実施例 27	組成物21	14
実施例 28	組成物22	13
実施例 29	組成物23	16
実施例 30	組成物24	13
比較例1	比較組成物1	29
比較例2	比較組成物2	解像せず
比較例3	比較組成物3	30
比較例4	比較組成物4	30
比較例5	比較組成物5	30
比較例6	比較組成物6	25

10

20

30

40

比較組成物1～6と比較して、組成物1～24でのパターン消失が観察されないレジストパターンの最小線幅が小さく、パターン倒れ評価が良好であった。

上記の結果から、本発明のレジスト組成物によれば、パターン倒れ耐性（P C M）が良好であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0231】

本発明のレジスト組成物は、良好なパターン倒れ耐性（P C M）を有するレジストパターンを得られるため、半導体の微細加工に好適であり、産業上極めて有用である。

50

フロントページの続き

F ターム (参考) 48P AF53P AF54P AF67P AF71P AF72P AF91P AF99P AH17 AH19
AJ13 AJ48 AJ53 AJ55 AJ58 AN38P AN39P AN54P BA02P BA26P CA12
CB18 CC01 CC15 CD05
4J100 AB07Q AB07T AL08P AL08Q AL08R AL08S AL08T BA03S BA03T BA11T
BA15Q BA17P BA56Q BB07Q BB10P BB10Q BC03R BC09P BC09Q BC09R BC09S
BC53T CA03 DA01 FA03 JA38