

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7680906号
(P7680906)

(45)発行日 令和7年5月21日(2025.5.21)

(24)登録日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(51)国際特許分類	F I
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 1
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1
G 0 3 F 7/038(2006.01)	G 0 3 F 7/038 6 0 1
C 0 8 F 22/10 (2006.01)	C 0 8 F 22/10
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 0 1
請求項の数 7 (全100頁) 最終頁に続く	

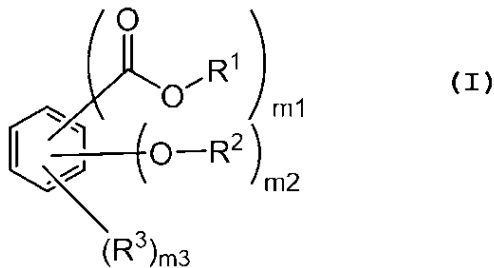
(21)出願番号 特願2021-132784(P2021-132784)	(73)特許権者 000002093 住友化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(22)出願日 令和3年8月17日(2021.8.17)	
(65)公開番号 特開2022-41917(P2022-41917A)	
(43)公開日 令和4年3月11日(2022.3.11)	(74)代理人 110000202 弁理士法人新樹グローバル・アイピー
審査請求日 令和6年6月24日(2024.6.24)	
(31)優先権主張番号 特願2020-145649(P2020-145649)	(72)発明者 喜多 悠二 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
(32)優先日 令和2年8月31日(2020.8.31)	(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
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	審査官 川口 真隆
最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される化合物と、酸不安定基を有する樹脂と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物。



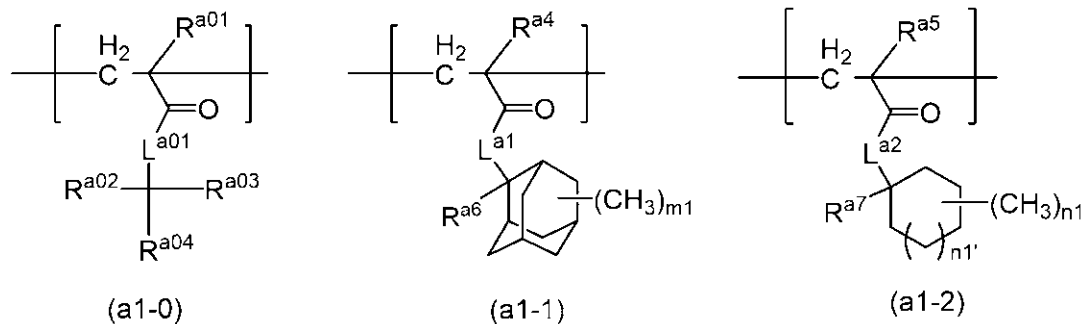
[式 (I) 中、
R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、酸不安定基を表す。
m¹ は、1 又は 2 を表し、m¹ が 2 のとき、複数の R¹ は互いに同一であっても異なってもよい。
m² は、1 ~ 3 のいずれかの整数を表し、m² が 2 以上のとき、複数の R² は互いに同一であっても異なってもよい。
R³ は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基又は炭素数 1

～ 12 のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。

m 3 は、0 ～ 4 のいずれかの整数を表し、m 3 が 2 以上のとき、複数の R³ は互いに同一であっても異なってもよい。但し、2 m 1 + m 2 + m 3 = 6 である。]

【請求項 2】

酸不安定基を有する樹脂が、式 (a 1 - 0) で表される構造単位、式 (a 1 - 1) で表される構造単位及び式 (a 1 - 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 1 に記載のレジスト組成物。



10

[式 (a 1 - 0)、式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 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、k 1 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。

20

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

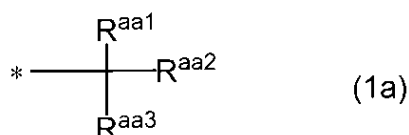
m 1 は 0 ～ 14 のいずれかの整数を表す。

n 1 は 0 ～ 10 のいずれかの整数を表す。

n 1' は 0 ～ 3 のいずれかの整数を表す。]

【請求項 3】

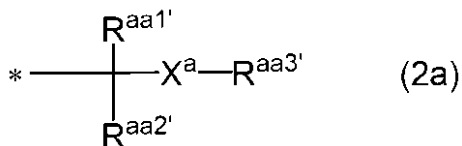
R¹ 及び R² が、それぞれ独立に、式 (1 a) で表される基又は式 (2 a) で表される基である請求項 1 又は 2 に記載のレジスト組成物。



40

[式 (1 a) 中、R^{aa1}、R^{aa2} 及び R^{aa3} 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が、又は R^{aa1} 及び R^{aa2} 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 の脂環式炭化水素基を形成する。

* は結合手を表す。]



[式 (2 a) 中、 $\text{R}^{\text{aa}1'}$ 及び $\text{R}^{\text{aa}2'}$ 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、 $\text{R}^{\text{aa}3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、又は $\text{R}^{\text{aa}2'}$ 及び $\text{R}^{\text{aa}3'}$ は互いに結合してそれらが結合する - C - X^{a} - とともに炭素数 3 ~ 20 の複素環基を形成し、該炭化水素基及び該複素環基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。

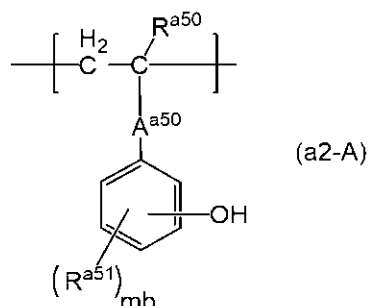
10

X^{a} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

* は結合手を表す。]

【請求項 4】

酸不安定基を有する樹脂が、式 (a 2 - A) で表される構造単位を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のレジスト組成物。



20

[式 (a 2 - A) 中、

$\text{R}^{\text{a}50}$ は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

$\text{R}^{\text{a}51}$ 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 のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシアルコキシ基、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。

30

$\text{A}^{\text{a}50}$ は、単結合又は * - $\text{X}^{\text{a}51}$ - ($\text{A}^{\text{a}52}$ - $\text{X}^{\text{a}52}$)_{n_b} - を表し、* は - $\text{R}^{\text{a}50}$ が結合する炭素原子との結合部位を表す。

$\text{A}^{\text{a}52}$ は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

$\text{X}^{\text{a}51}$ 及び $\text{X}^{\text{a}52}$ は、それぞれ独立に、- O -、- CO - O - 又は - O - CO - を表す。

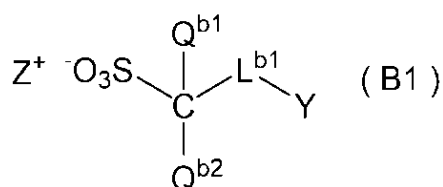
n_b は、0 又は 1 を表す。

m_b は 0 ~ 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 $\text{R}^{\text{a}51}$ は互いに同一であっても異なってもよい。]

40

【請求項 5】

酸発生剤が、式 (B 1) で表される塩を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のレジスト組成物。



50

[式 (B 1) 中、

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

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 - 、- 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 6】

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 1 ~ 5 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

(1) 請求項 1 ~ 6 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。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

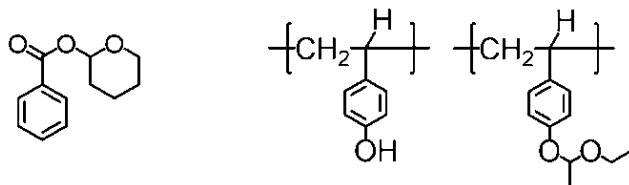
【0001】

本発明は、レジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法等に関する。

【背景技術】

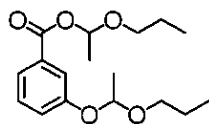
【0002】

特許文献 1 には、下記構造式の化合物と、下記構造式の樹脂と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物が記載されている。



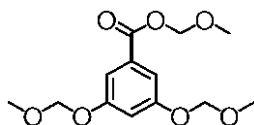
30

特許文献 2 には、下記構造式の化合物も記載されている。



40

非特許文献 1 には、下記構造式の化合物も記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

50

【文献】特開 2002 - 258483 号公報

【文献】特開 2003 - 089676 号公報

【非特許文献】

【0004】

【文献】J . O r g . C h e m . 2020 , 85 , 3812 - 3823

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記レジスト組成物から形成されたレジストパターンよりも、ラインエッジラフネス（LER）が良好なレジストパターンを形成するレジスト組成物を提供することを課題とする。

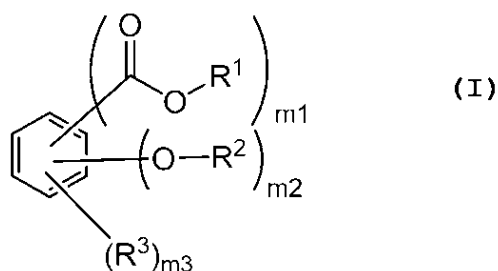
10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕式（I）で表される化合物と、酸不安定基を有する樹脂と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物。



20

〔式（I）中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、酸不安定基を表す。

m_1 は、1 又は 2 を表し、 m_1 が 2 のとき、複数の R^1 は互いに同一であっても異なってもよい。

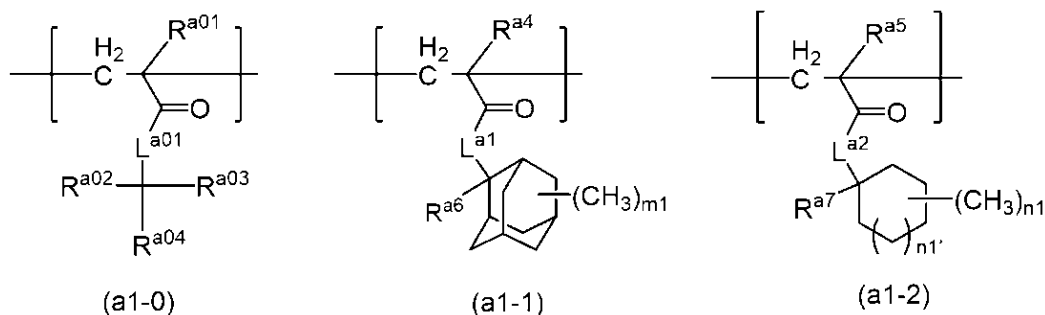
m_2 は、1 ~ 3 のいずれかの整数を表し、 m_2 が 2 以上のとき、複数の R^2 は互いに同一であっても異なってもよい。

30

R^3 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又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

m_3 は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 m_3 が 2 以上のとき、複数の R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。但し、 $2 \leq m_1 + m_2 + m_3 \leq 6$ である。]

〔2〕酸不安定基を有する樹脂が、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〔1〕に記載のレジスト組成物。



40

〔式（a1-0）、式（a1-1）及び式（a1-2）中、

50

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 $-CO-$ 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。

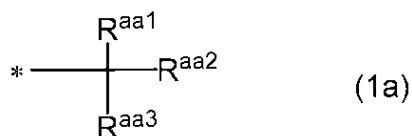
10

$m1$ 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。]

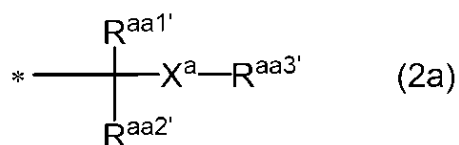
[3] R^2 が、式 (1a) で表される基又は式 (2a) で表される基である [1] 又は
 [2] に記載のレジスト組成物。



20

[式 (1a) 中、 R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} 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 ~ 1
 8 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、又は R^{aa1} 及び R^{aa2} 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 の脂環式炭化水素基を形成
 する。

$*$ は結合手を表す。]



30

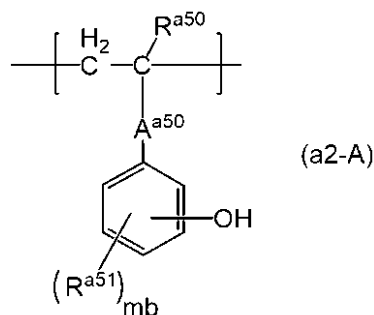
[式 (2a) 中、 $R^{aa1'}$ 及び $R^{aa2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12
 の炭化水素基を表し、 $R^{aa3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、又は $R^{aa2'}$ 及び $R^{aa3'}$
 は互いに結合してそれらが結合する $-C-X^a-$ とともに炭素数 3 ~ 20 の複素環基
 を形成し、該炭化水素基及び該複素環基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ で置
 き換わってもよい。

X^a は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$*$ は結合手を表す。]

[4] 酸不安定基を有する樹脂が、式 (a2-A) で表される構造単位を含む [1] ~
 [3] のいずれかに記載のレジスト組成物。

40



50

[式 (a 2 - 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。

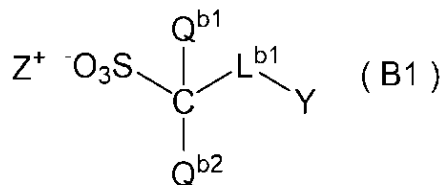
10

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。]

[5] 酸発生剤が、式 (B 1) で表される塩を含む [1] ~ [4] のいずれかに記載のレジスト組成物。



20

[式 (B 1) 中、

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

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、 $- O -$ 、 $- SO_2 -$ 又は $- CO -$ に置き換わっていてもよい。

30

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

[6] 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 [1] ~ [5] のいずれかに記載のレジスト組成物。

[7] (1) [1] ~ [6] 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

40

(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。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明レジスト組成物を用いることにより、良好なラインエッジラフネス (LER) 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】

【 0 0 0 8 】

本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「 $CH_2 = CH - CO -$ 」の構造を有するモノマー及び「 $CH_2 = C(CH_3) - CO -$ 」の構造を有するモノマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」及び「

50

「(メタ)アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートからなる群より選ばれる少なくとも１種」及び「アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも１種」を意味する。「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」又は「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」を有する構造単位が例示されている場合には、双方の基を有する構造単位が同様に例示されているものとする。「由来する」又は「誘導される」は、その分子中に含まれる重合性 $\text{C}=\text{C}$ 結合が重合により単結合($-\text{C}-\text{C}-$ 基)となることを指す。また、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 $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ 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種以上結合させた基を意味し、それら基の価数は結合形態によって適宜変更してもよい。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を含む。

10

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。

【０００９】

<レジスト組成物>

本発明のレジスト組成物は、式(I)で表される化合物(以下「化合物(I)」という場合がある)と、酸不安定基を有する樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある)と、酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という場合がある。)とを含有する。ここでの「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、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。

20

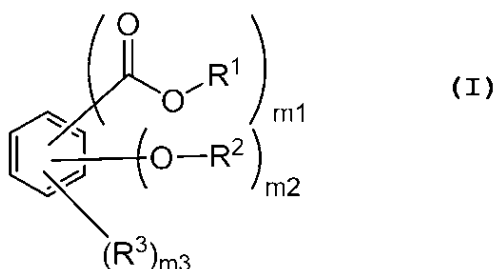
本発明のレジスト組成物は、さらに、樹脂(A)以外の樹脂を含有していてもよい。

本発明のレジスト組成物は、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等のクエンチャー(以下「クエンチャー(C)」という場合がある)を含有することが好ましく、溶剤(以下「溶剤(E)」という場合がある)を含有することが好ましい。

【００１０】

化合物(I)

本発明のレジスト組成物は、化合物(I)を含有する。



30

[式(I)中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。]

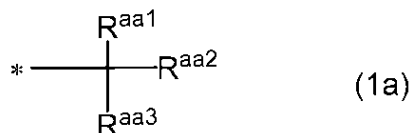
【００１１】

R^1 の酸不安定基とは、酸(例えばp-トルエンスルホン酸)と接触すると R^1 で表される基が脱離して、カルボキシ基を形成する基を意味する。

40

R^2 の酸不安定基とは、酸(例えばp-トルエンスルホン酸)と接触すると R^2 で表される基が脱離して、ヒドロキシ基を形成する基を意味する。

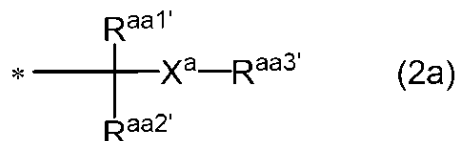
酸不安定基としては、例えば、式(1a)で表される基(以下、場合により「酸不安定基(1a)」という。)、式(2a)で表される基(以下、場合により「酸不安定基(2a)」という。)などが挙げられる。



50

[式 (1 a) 中、 R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} 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、又は R^{aa1} 及び R^{aa2} 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 の脂環式炭化水素基を形成する。

* は結合手を表す。]



10

[式 (2 a) 中、 R^{aa1} 及び R^{aa2} 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^{aa3} は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、又は R^{aa2} 及び R^{aa3} は互いに結合してそれらが結合する - C - X^a - とともに炭素数 3 ~ 20 の複素環基を形成し、該炭化水素基及び該複素環基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。

X^a は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

* は結合手を表す。]

【 0 0 1 2 】

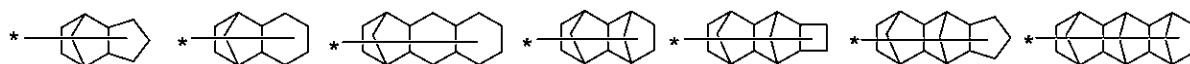
R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n* - ブチル基、*n* - ペンチル基、*n* - ヘキシル基、*n* - ヘプチル基、*n* - オクチル基等が挙げられる。 R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} のアルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 6 であり、より好ましくは 1 ~ 4 である。

20

R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} の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、オクチニル基、イソオクチニル基、ノネニル基が挙げられる。

R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} の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、例えば、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 (* は結合手を表す。) 等が挙げられる。 R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3 ~ 16 であり、より好ましくは 3 ~ 12 である。

30



R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} の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、ピフェニル基、フェナントリル基等のアリール基が挙げられる。 R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} の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。

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。

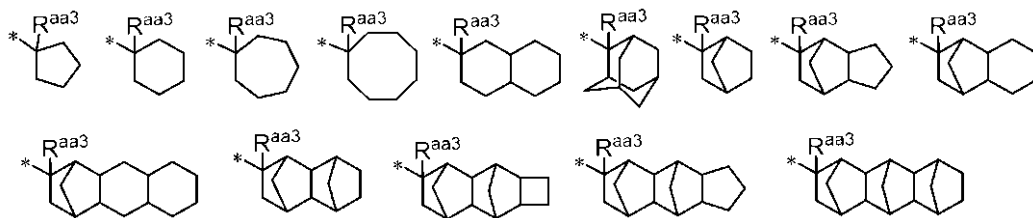
40

【 0 0 1 3 】

R^{aa1} 及び R^{aa2} が互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成する場合の - C (R^{aa1}) (R^{aa2}) (R^{aa3}) としては、下記の基が挙げられる。脂環式炭化水素基は、好ましくは 3 ~ 16 であり、より好ましくは炭素数 3 ~ 12 である

50

。 * は - O - との結合手を表す。



【 0 0 1 4 】

式 (1 a) で表される基としては、 1 , 1 , 1 - トリアルキル基 (式 (1 a) 中において R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} がアルキル基である基、好ましくは *tert* - ブチル基)、 2 - アルキルアダマンタン - 2 - イル基 (式 (1 a) 中、 R^{aa1} 、 R^{aa2} 及びこれらが結合する炭素原子がアダマンチル基を形成し、 R^{aa3} がアルキル基である基) 及び 1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 , 1 - ジアルキル基 (式 (1 a) 中、 R^{aa1} 及び R^{aa2} がアルキル基であり、 R^{aa3} がアダマンチル基である基) 等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

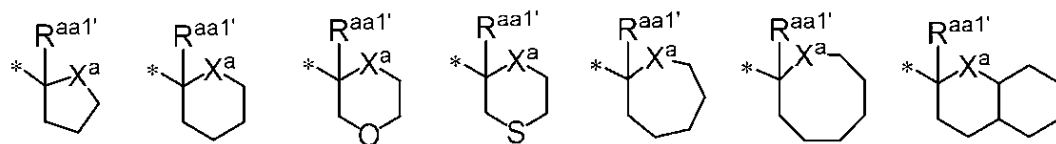
$R^{aa1'}$ 、 $R^{aa2'}$ 及び $R^{aa3'}$ の炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、 R^{aa1} 、 R^{aa2} 及び R^{aa3} で挙げた基と同じものが挙げられる。

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等が挙げられる。

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シクロアルキルアルキル基又はアルキルシクロアルキル基)、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。

$R^{aa2'}$ 及び $R^{aa3'}$ が互いに結合してそれらが結合する炭素原子及び X^a とともに複素環基を形成する場合、 $-C(R^{aa1'})(R^{aa2'})-X^a-(R^{aa3'})$ としては、下記の基が挙げられる。* は、結合手を表す。



$R^{aa1'}$ 及び $R^{aa2'}$ 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。

【 0 0 1 6 】

酸不安定基 (1 a) の具体例としては、以下の基が挙げられる。* は結合手を表す。

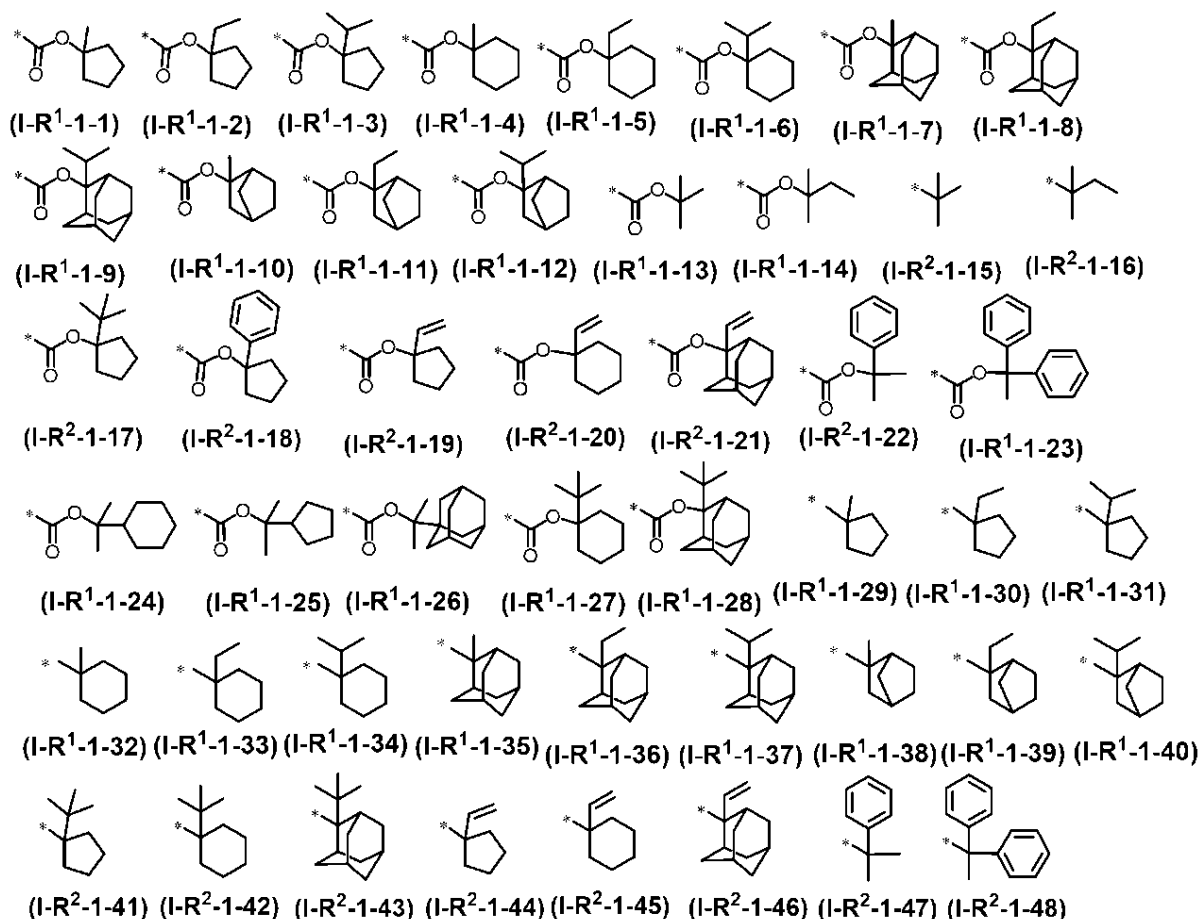
10

20

30

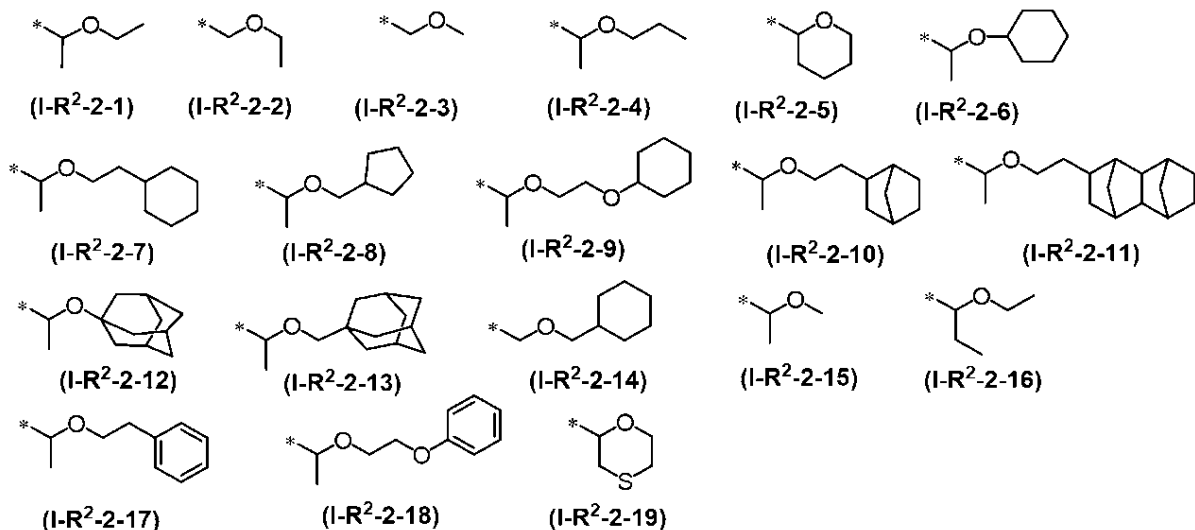
40

50



【 0 0 1 7 】

酸不安定基 (2 a) の具体例としては、以下の基が挙げられる。* は結合手を表す。



式 (I) で表される化合物において、複数の R¹ 及び R² は同一であっても異なってもよい。

R¹ 及び R² は、式 (2 a) で表される基であることが好ましい。

m 1 は、1 であることがより好ましい。

m 2 は、3 であることが好ましい。m 2 が 3 の場合、3 つの R² の結合位置は、R¹ の結合位置に対して、ベンゼン環の 2 つの m 位及び p 位であることが好ましい。m 2 が 2 の

場合、2つの R^2 の結合位置は、 R^1 の結合位置に対して、それぞれベンゼン環の2つのm位であることが好ましい。 R^3 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等が挙げられる。

R^3 の炭素数1～6のフッ化アルキル基とは、フッ素原子を有する炭素数1～6のアルキル基を表し、炭素数1～6のペルフルオロアルキル基(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)、並びに2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、及び3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基などが挙げられる。フッ化アルキル基の炭素数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは1～3である。

R^3 の炭素数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、ノニル基等のアルキル基が挙げられる。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。

アルキル基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該アルキル基の総炭素数とする。アルキル基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 又は $-CO-$ 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 $-CH_2-$ 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 $-CH_2-$ が、 $-O-CO-$ 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)、これらの基うち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、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、炭素数1～11が挙げられ、好ましくは1～6であり、より好ましくは1～4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、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、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、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。アルコキシカルボニル基の炭素数は、炭素数2～11が挙げられ、好ましくは2～6であり、より好ましくは2～4である。アルキルカルボニル基の炭素数は、炭素数2～12が挙げられ、好ましくは2～6であり、より好ましくは2～4である。アルキルカルボニルオキシ基の炭素数は、炭素数2～11が挙げられ、好ましくは2～6であり、より好ましくは2～4である。

R^3 は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～4のフッ化アルキル基又は炭素数1～6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。)であることが好ましく、フッ素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～3のフッ化アルキル基又は炭素数1～4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。)であることがより好ましく、フッ素原子、ヨウ素原子、トリフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。

m_3 は、0、1、2又は4であることが好ましく、2又は4であることがより好ましい。 m_3 が2の場合、 R^3 の結合位置は、 R^1 の結合位置に対して、ベンゼン環におけるm位であることが好ましい。

【0018】

10

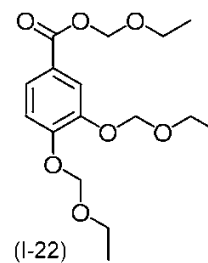
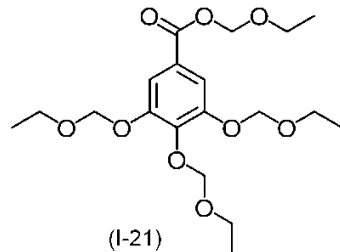
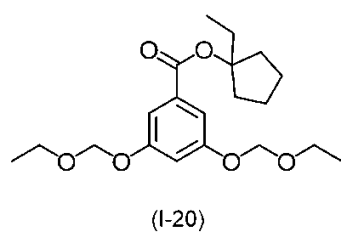
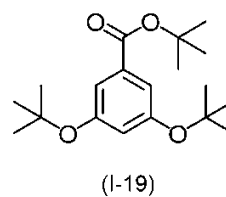
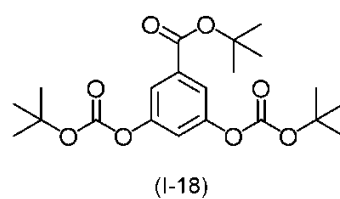
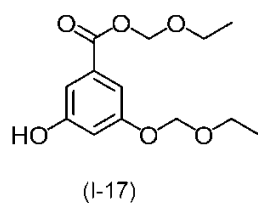
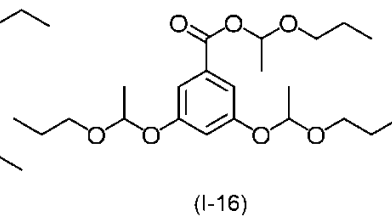
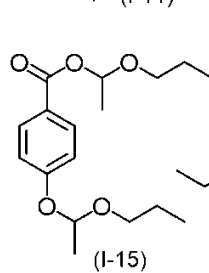
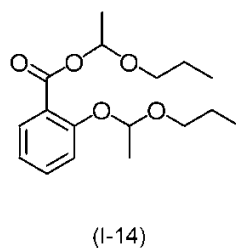
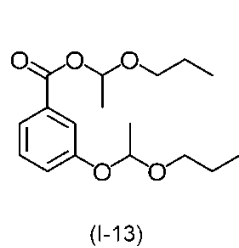
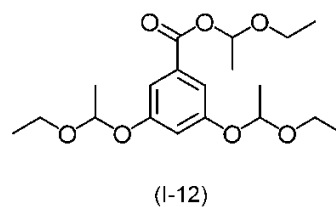
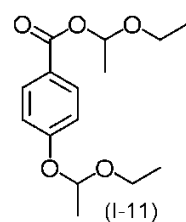
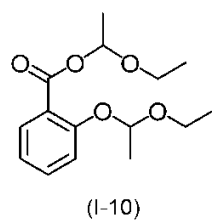
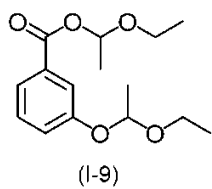
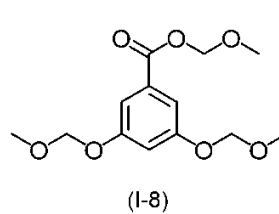
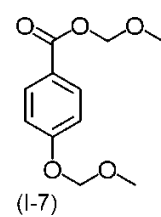
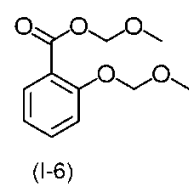
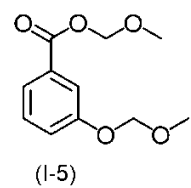
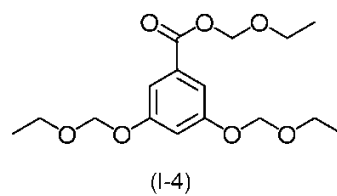
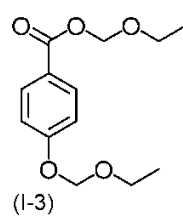
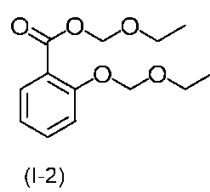
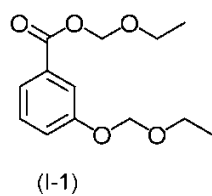
20

30

40

50

化合物（Ⅰ）は、下記式で表される化合物が挙げられる。



【 0 0 1 9 】

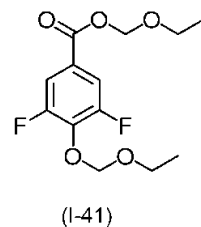
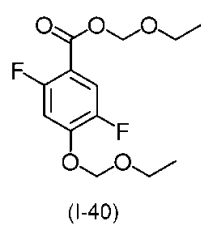
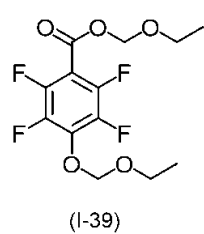
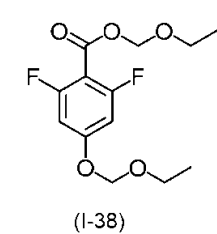
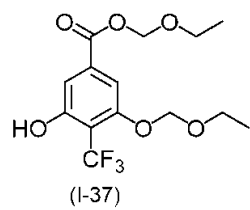
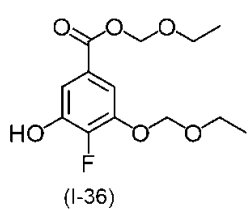
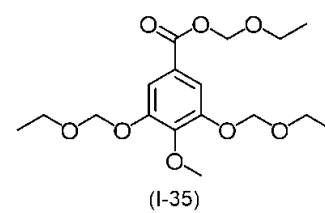
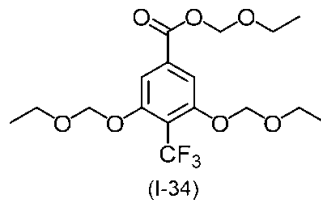
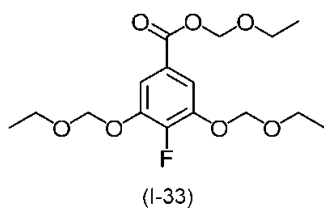
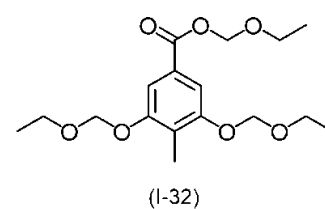
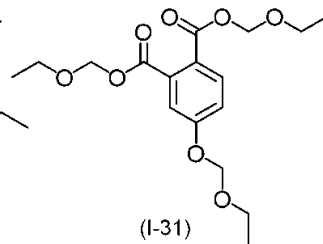
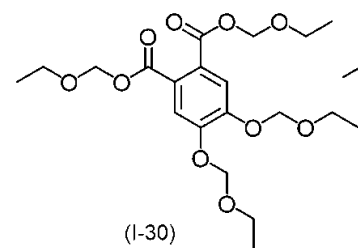
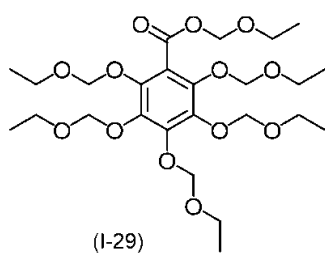
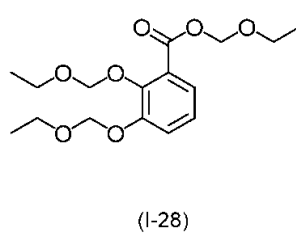
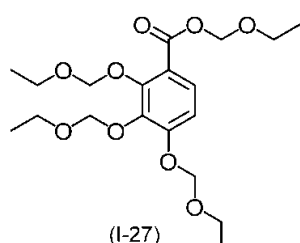
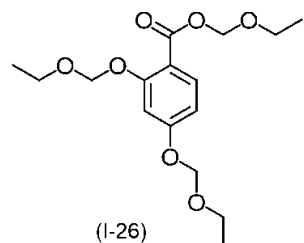
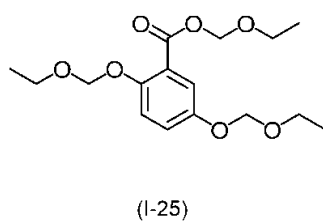
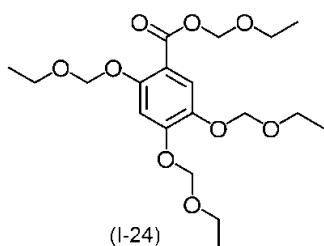
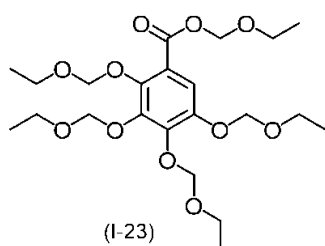
10

20

30

40

50



【 0 0 2 0 】

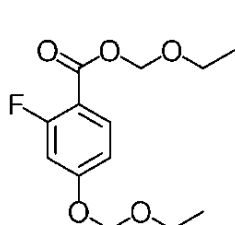
10

20

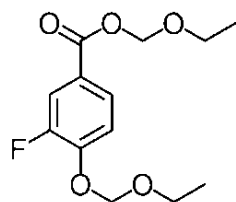
30

40

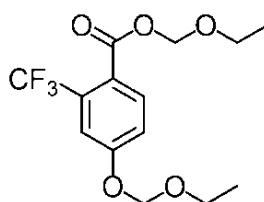
50



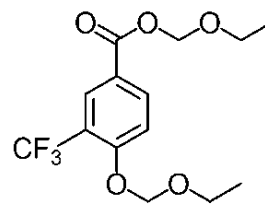
(I-42)



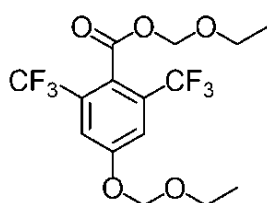
(I-43)



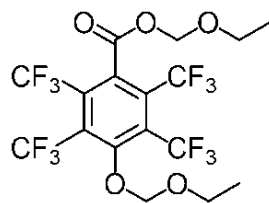
(I-44)



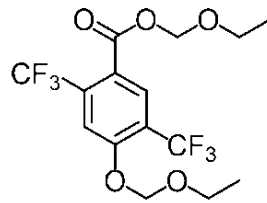
(I-45)



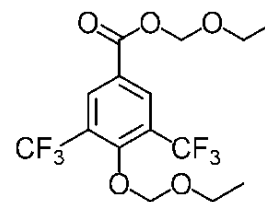
(I-46)



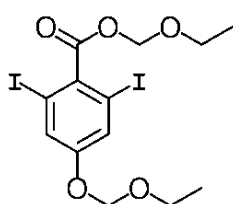
(I-47)



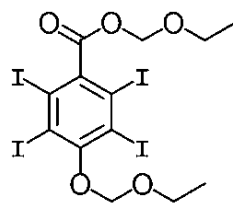
(I-48)



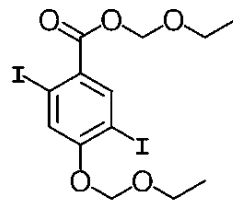
(I-49)



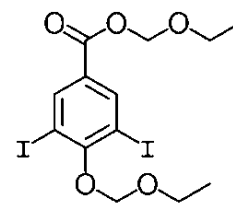
(I-50)



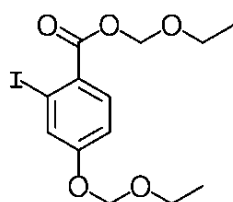
(I-51)



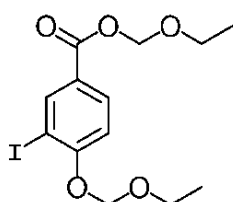
(I-52)



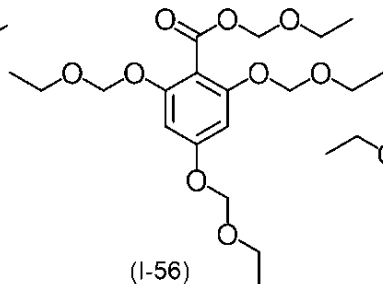
(I-53)



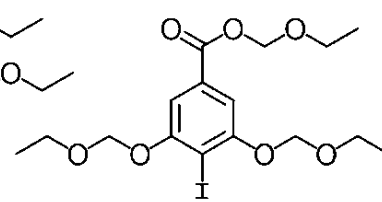
(I-54)



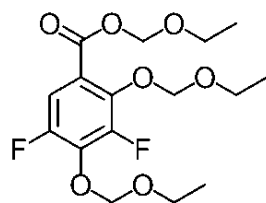
(I-55)



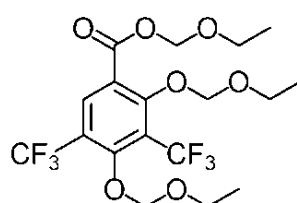
(I-56)



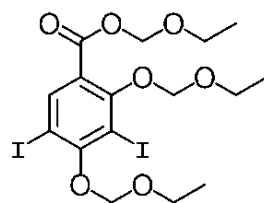
(I-57)



(I-58)



(I-59)



(I-60)

【 0 0 2 1 】

化合物 (I) の含有量は、レジスト組成物の固分量を基準に、通常 0 . 0 0 1 ~ 2 0 質量%、好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 1 5 質量%、より好ましくは 0 . 0 0 8 ~ 1 0 質量%である。

【 0 0 2 2 】

< 樹脂 (A) >

樹脂 (A) は、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) を有する。樹脂 (A) は、さらに、構造単位 (a 1) 以外の構造単位を含むことが好ましい。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 (

10

20

30

40

50

以下「構造単位 (s) 」という場合がある)、構造単位 (a 1) 及び構造単位 (s) 以外の構造単位 (例えば、後述するハロゲン原子を有する構造単位 (以下「構造単位 (a 4) 」という場合がある)、後述する非脱離炭化水素基を有する構造単位 (以下「構造単位 (a 5) 」という場合がある) 及びその他の当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位等が挙げられる。

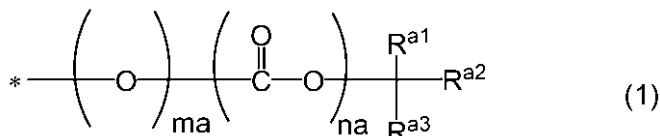
【 0 0 2 3 】

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。

10

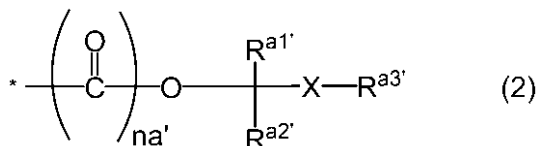


[式 (1) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表すか、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の非芳香族炭化水素環を形成する。

20

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

* は結合部位を表す。]



[式 (2) 中、 $\text{R}^{a1'}$ 及び $\text{R}^{a2'}$ 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、 $\text{R}^{a3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{a2'}$ 及び $\text{R}^{a3'}$ 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。

30

X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

na' は、0 又は 1 を表す。

* は結合部位を表す。]

【 0 0 2 4 】

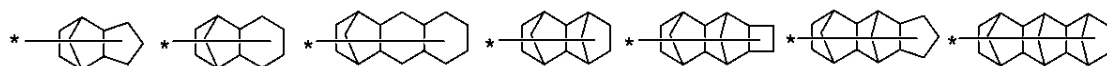
R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} 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。

40

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} 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^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3 ~ 16 である。

50

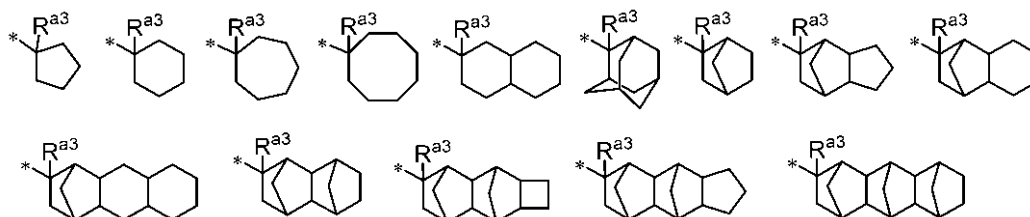


R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} における芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェナントリル基等のアリール基が挙げられる。

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^{a1} 及び R^{a2} 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 $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ 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 $-O-$ との結合部位を表す。



【0025】

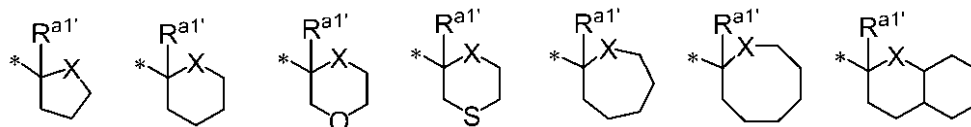
R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} における炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらと組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、 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。

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。

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、 $-C(R^{a1'})(R^{a3'})-X-R^{a2'}$ としては、下記の環が挙げられる。* は、結合部位を表す。



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。

【0026】

基 (1) としては、以下の基が挙げられる。

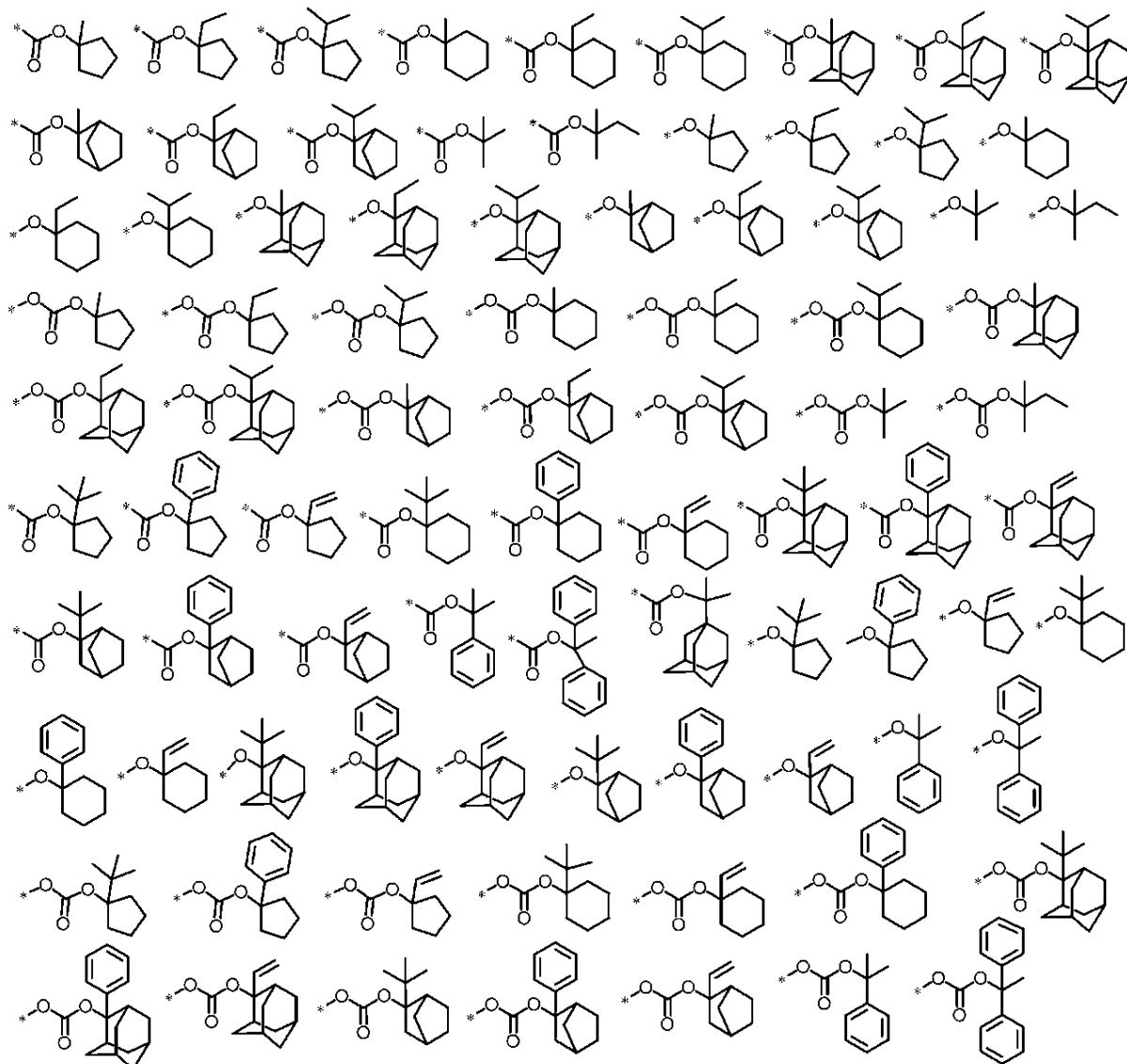
式 (1) において R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} がアルキル基であり、 $m_a = 0$ であり、 n_a

= 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。

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。



【0027】

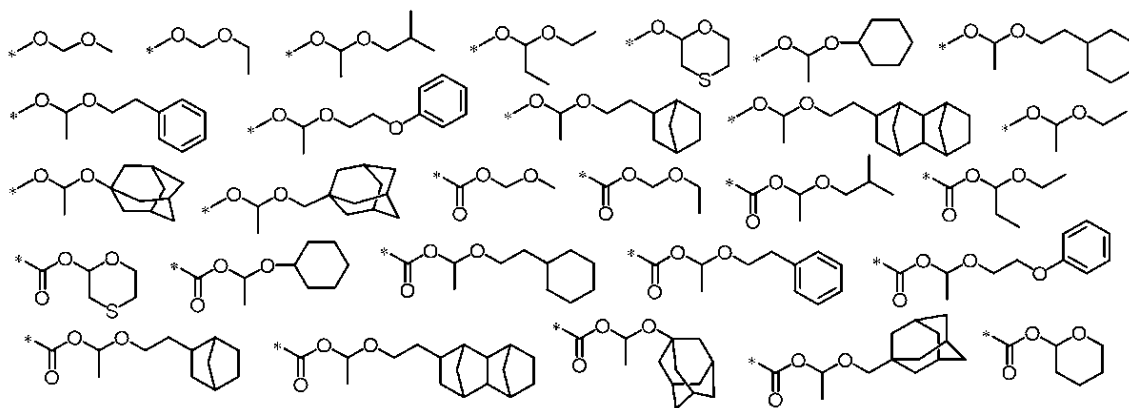
基(2)の具体例としては、以下の基が挙げられる。*は結合部位を表す。

10

20

30

40



10

【 0 0 2 8 】

モノマー（ a 1 ）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。

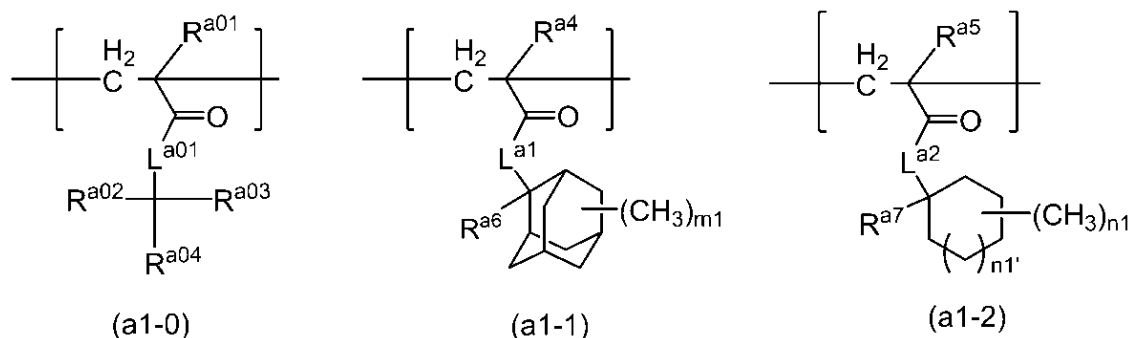
【 0 0 2 9 】

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 ～ 2 0 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（ a 1 ）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。

20

【 0 0 3 0 】

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（ a 1 - 0 ）で表される構造単位（以下、構造単位（ a 1 - 0 ）という場合がある。）、式（ a 1 - 1 ）で表される構造単位（以下、構造単位（ a 1 - 1 ）という場合がある。）又は式（ a 1 - 2 ）で表される構造単位（以下、構造単位（ a 1 - 2 ）という場合がある。）が挙げられる。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 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。



30

[式（ a 1 - 0 ）、式（ a 1 - 1 ）及び式（ a 1 - 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 $-CO-$ との結合部位を表す。

40

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 ～ 1 8 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 1 8 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 ～ 1 8 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 1 8 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。

50

m_1 は 0 ~ 14 のいずれかの整数を表す。
 n_1 は 0 ~ 10 のいずれかの整数を表す。
 n_1' は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。]

【0031】

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、さらに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、 k_{01} 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。

R^{a02} 、 R^{a03} 、 R^{a04} 、 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、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^{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、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。

【0032】

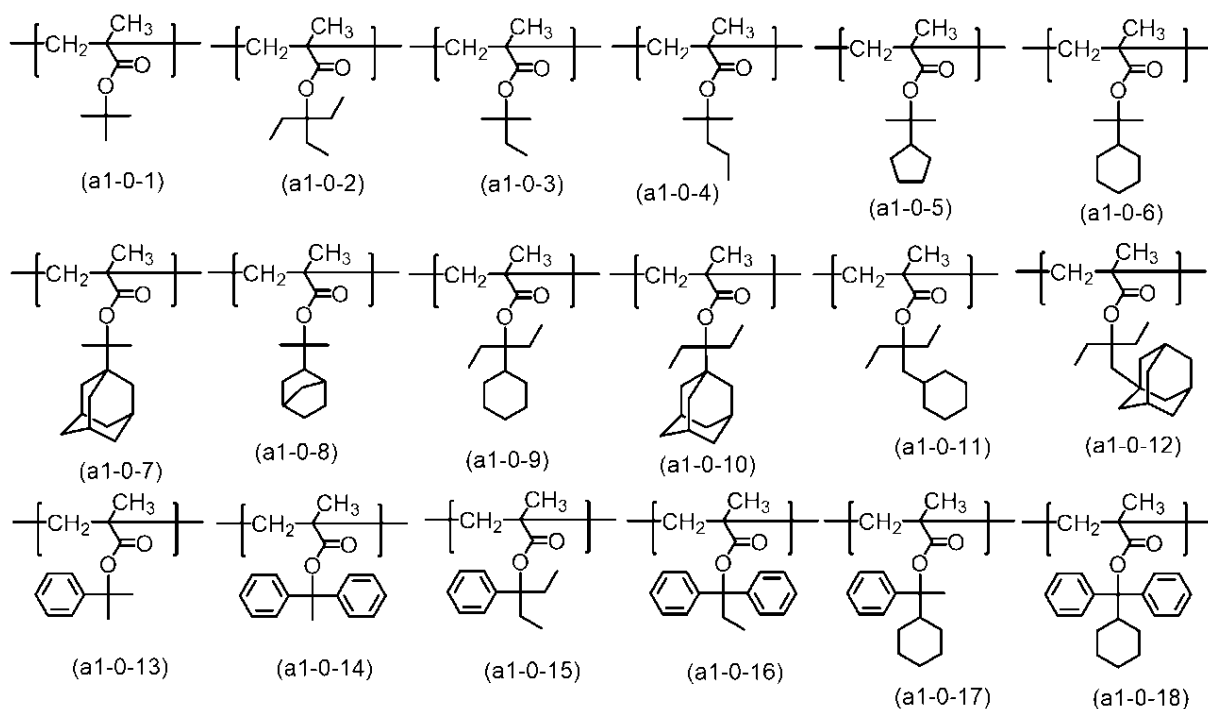
構造単位 (a_1-0) としては、例えば、式 (a_1-0-1) ~ 式 (a_1-0-18) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a_1-0) における R^{a01} に相当するメチル基が水素原子、ハロゲン原子、ハロアルキル基又は他のアルキル基に置き換わった構造単位が挙げられ、式 (a_1-0-1) ~ 式 (a_1-0-10)、式 (a_1-0-13)、式 (a_1-0-14) のいずれかで表される構造単位が好ましい。

10

20

30

40

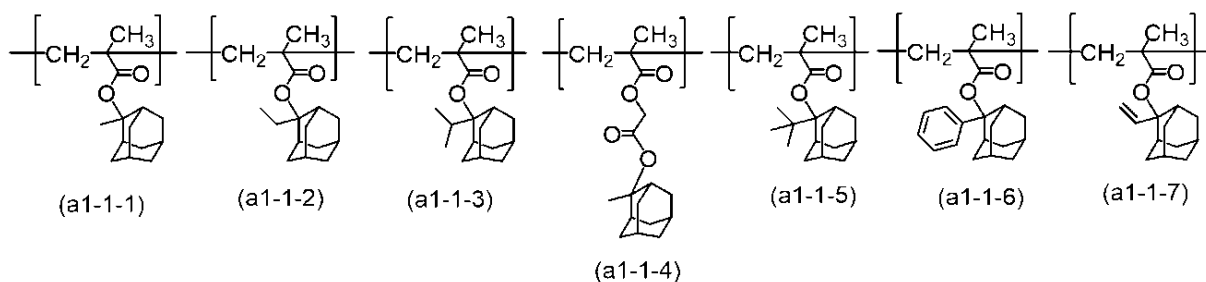


10

20

【 0 0 3 3 】

構造単位 (a 1 - 1) としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 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 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 7) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a 1 - 1) における R^{a4} 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く、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表される構造単位がより好ましい。

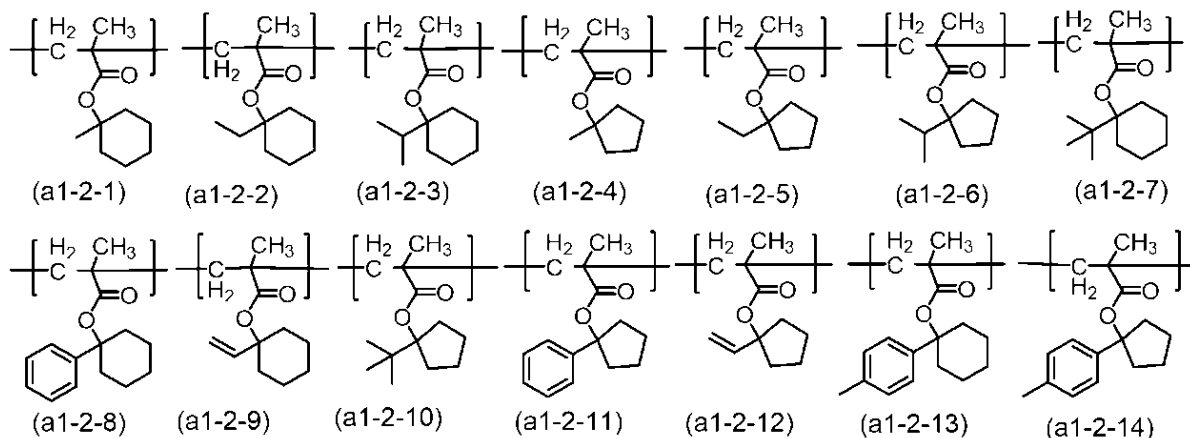


30

【 0 0 3 4 】

構造単位 (a 1 - 2) としては、式 (a 1 - 2 - 1) ~ 式 (a 1 - 2 - 1 4) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a 1 - 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 (a 1 - 2 - 2)、式 (a 1 - 2 - 5)、式 (a 1 - 2 - 6) 及び式 (a 1 - 2 - 1 0) ~ 式 (a 1 - 2 - 1 4) のいずれかで表される構造単位が好ましい。

40



10

【 0 0 3 5 】

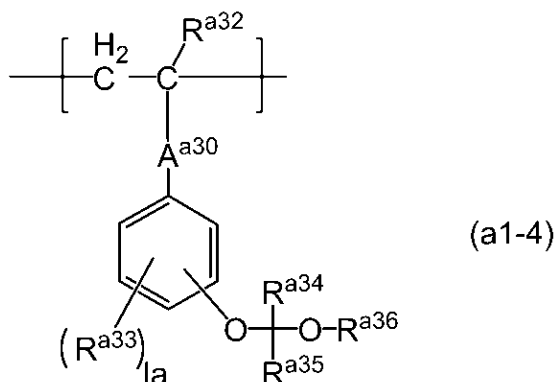
樹脂 (A) が構造単位 (a 1 - 0) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 8 0 モル % であり、好ましくは 5 ~ 7 5 モル % であり、より好ましくは 1 0 ~ 7 0 モル % である。

樹脂 (A) が構造単位 (a 1 - 1) 及び / 又は構造単位 (a 1 - 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、通常 1 0 ~ 9 0 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 8 5 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 0 モル % であり、さらに好ましくは 2 0 ~ 7 5 モル % であり、さらにより好ましくは 2 0 ~ 7 0 モル % である。

20

【 0 0 3 6 】

構造単位 (a 1) において基 (2) を有する構造単位としては、式 (a 1 - 4) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (a 1 - 4) 」という場合がある。) が挙げられる。



30

[式 (a 1 - 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。

40

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。

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

nc は、0 又は 1 を表す。

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

50

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 - CH₂ - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。]

【0037】

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。

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^{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。

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、メトキシ基又はエトキシエトキシ基がさらに好ましい。

【0038】

* - X^{a31} - (A^{a32} - X^{a32})_{nc} - としては、* - O - 、* - CO - O - 、* - O - CO - O - 、* - 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。

【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、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。

【0040】

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。

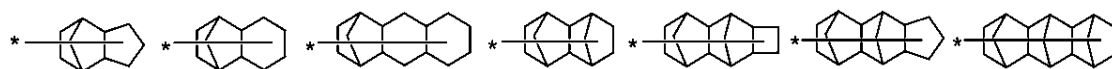
【0041】

1a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。

【0042】

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。

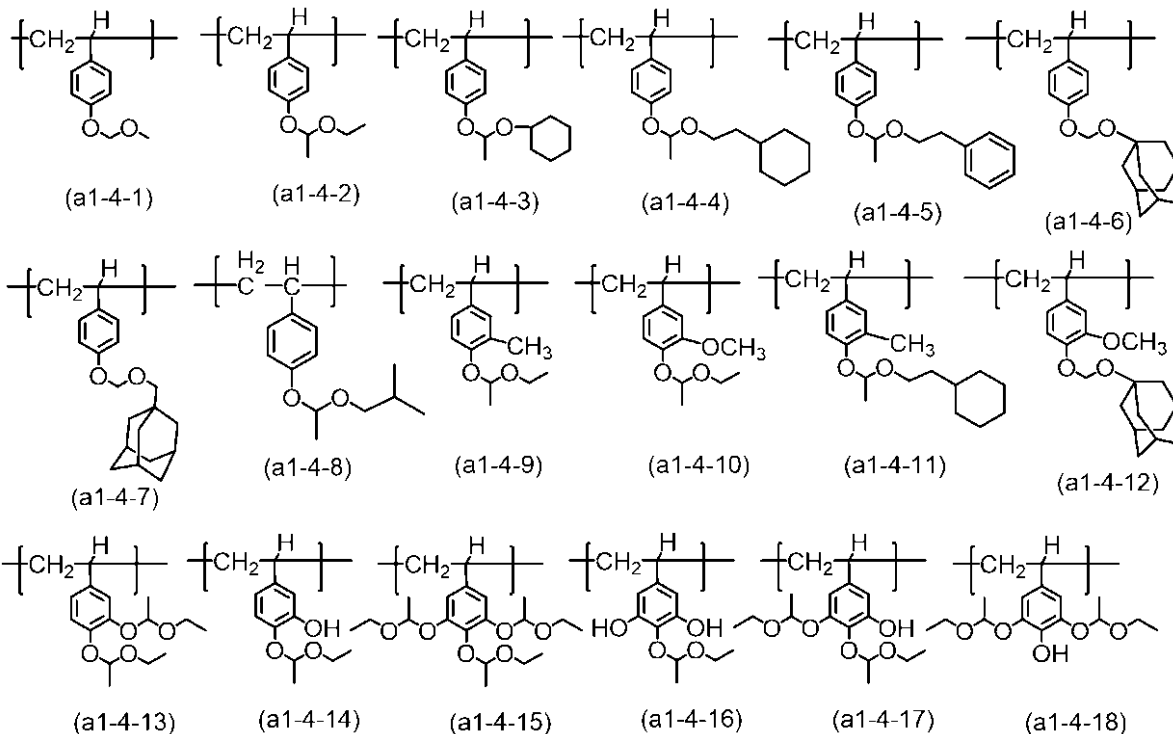
R^{a36} の炭化水素基は、好ましくは、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基であり、より好ましくは、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式脂肪族炭化水素基又は炭素数7～18のアラルキル基である。 R^{a36} におけるアルキル基及び脂環式炭化水素基は、無置換であることが好ましい。 R^{a36} における芳香族炭化水素基は、炭素数6～10のアリールオキシ基を有する芳香環が好ましい。

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o-位又はp-位に結合することが好ましく、p-位に結合することがより好ましい。

【0043】

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(a1-4-18)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メチ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)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。

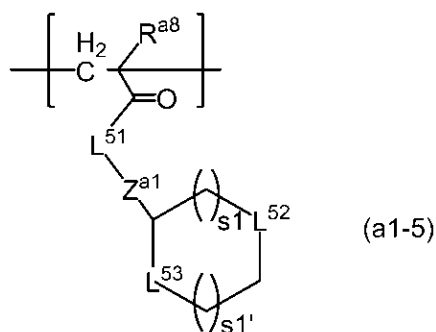


【0044】

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%であることがさらにより好ましく、10～60モル%であることが特に好ましい。

【0045】

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。



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。

【0046】

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。

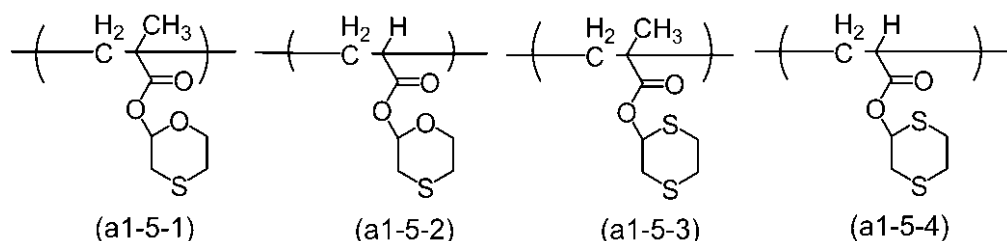
$s1$ は、1 が好ましい。

$s1'$ 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。

【0047】

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。

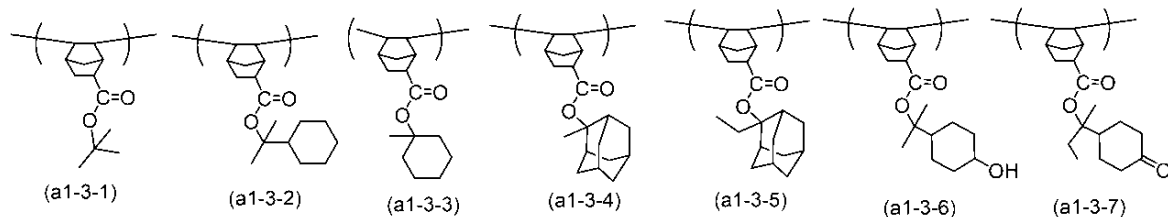


【0048】

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 % がさらに好ましい。

【0049】

また、構造単位 (a1) としては、以下の構造単位も挙げられる。

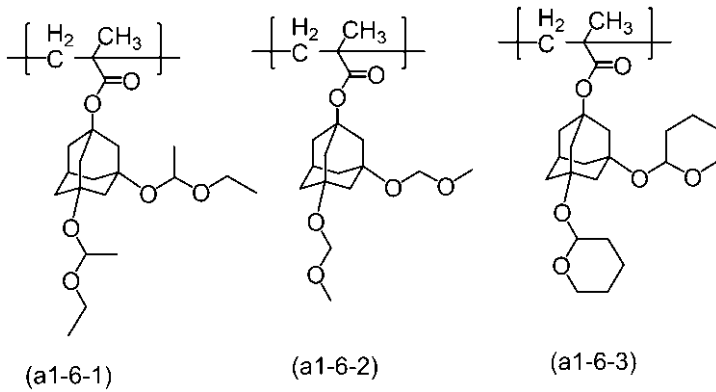


【0050】

樹脂 (A) が上記、(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。

【 0 0 5 1 】

また、構造単位 (a 1) としては、以下の構造単位も挙げられる。



10

樹脂 (A) が上記、 (a 1 - 6 - 1) ~ (a 1 - 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、 1 0 ~ 6 0 モル % が好ましく、 1 5 ~ 5 5 モル % がより好ましく、 2 0 ~ 5 0 モル % がさらに好ましく、 2 0 ~ 4 5 モル % がさらにより好ましく、 2 0 ~ 4 0 モル % が特に好ましい。

【 0 0 5 2 】

構造単位 (s)

20

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 (a 2) 」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 (a 3) 」という場合がある) を有する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。

【 0 0 5 3 】

構造単位 (a 2)

30

構造単位 (a 2) 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。

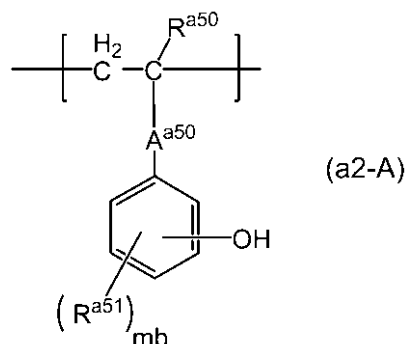
本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源として K r F エキシマレーザ (2 4 8 n m) 、電子線又は E U V (超紫外光) 等の高エネルギー線を用いる場合には、構造単位 (a 2) として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) が好ましく、後述する構造単位 (a 2 - A) を用いることがより好ましい。また、A r F エキシマレーザ (1 9 3 n m) 等を用いる場合には、構造単位 (a 2) として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) が好ましく、後述する構造単位 (a 2 - 1) を用いることがより好ましい。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。

40

【 0 0 5 4 】

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。

50



10

[式 (a 2 - 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位を表す。

20

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} は互いに同一でも異なってもよい。]

【 0 0 5 5 】

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。

30

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。

40

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。アルコシアルキル基は、炭素数 2 ~ 8 のアルコ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。

50

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。

10

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。

【0056】

* - X^{a51} - (A^{a52} - X^{a52})_{nb} - としては、* - O - 、* - CO - O - 、* - O - CO - O - 、* - 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 - 、
が挙げられる。なかでも、* - CO - O - 、* - CO - O - A^{a52} - CO - O - 又は* - O - A^{a52} - CO - O - が好ましい。

20

【0057】

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。

【0058】

30

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 - CH₂ - 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。

【0059】

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、ベンゼン環のo - 位又はp - 位に結合することが好ましく、p - 位に結合することがより好ましい。

【0060】

構造単位($a_2 - A$)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。

40

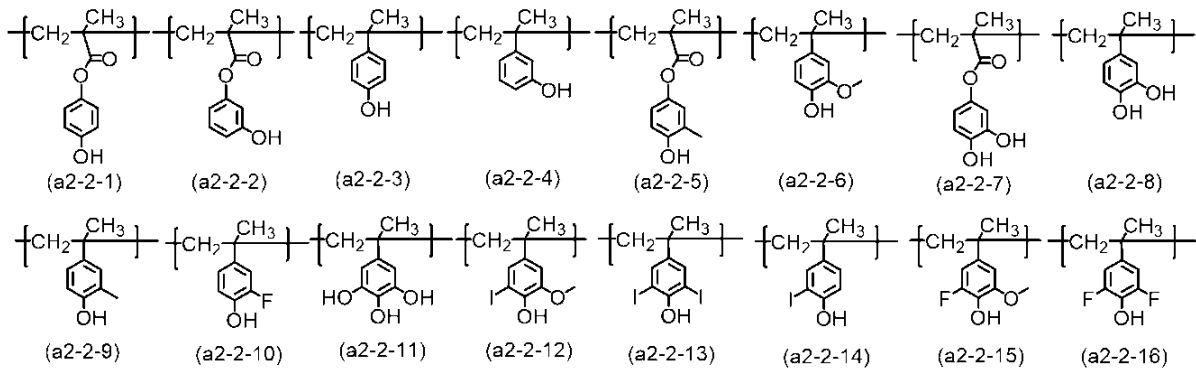
【0061】

構造単位($a_2 - A$)としては、式($a_2 - 2 - 1$)～式($a_2 - 2 - 16$)で表される構造単位及び、式($a_2 - 2 - 1$)～式($a_2 - 2 - 16$)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^{a50} 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($a_2 - 2 - 1$)で表される構造単位、式($a_2 - 2 - 3$)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($a_2 - 2 - 14$)で表される構造単位及び式($a_2 - 2 - 1$)で表される構造単位、式($a_2 - 2 - 3$)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及び式($a_2 - 2 - 12$

50

式 (a2-2-14) で表される構造単位において、構造単位 (a2-A) における R^{a50} 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 (a2-2-3) で表される構造単位、式 (a2-2-8) で表される構造単位、式 (a2-2-12) ~ 式 (a2-2-14) で表される構造単位及び式 (a2-2-3) で表される構造単位又は式 (a2-2-8) で表される構造単位、式 (a2-2-12) ~ 式 (a2-2-14) で表される構造単位において、構造単位 (a2-A) における R^{a50} 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 (a2-2-8) で表される構造単位及び式 (a2-2-8) で表される構造単位において、構造単位 (a2-A) における R^{a50} 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

【0062】

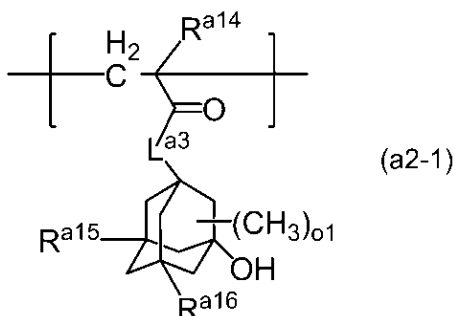
樹脂 (A) 中に構造単位 (a2-A) が含まれる場合の構造単位 (a2-A) の含有率は、全構造単位に対して、好ましくは 5 ~ 80 モル% であり、より好ましくは 10 ~ 75 モル% であり、さらに好ましくは 15 ~ 70 モル% であり、さらにより好ましくは 20 ~ 70 モル% である。

構造単位 (a2-A) は、例えば構造単位 (a1-4) 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 (a2-A) を樹脂 (A) に含ませることができる。

30

【0063】

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。



40

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。

50

o 1 は、0 ~ 10 のいずれかの整数を表す。

【0064】

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。

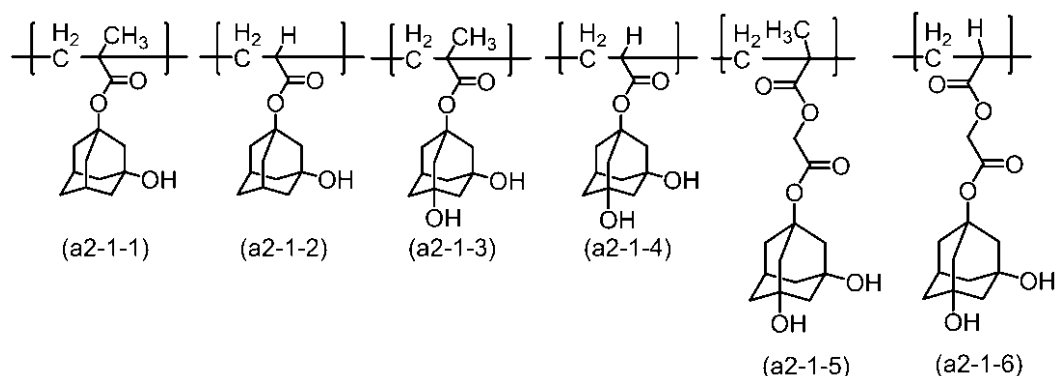
R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

o 1 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。

【0065】

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。



【0066】

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、通常1~45モル%であり、好ましくは1~40モル%であり、より好ましくは1~35モル%であり、さらに好ましくは1~20モル%であり、さらにより好ましくは1~10モル%である。

【0067】

構造単位(a3)

構造単位(a3)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(a3-2)で表される構造単位)が挙げられる。

【0068】

構造単位(a3)は、好ましくは、式(a3-1)、式(a3-2)、式(a3-3)又は式(a3-4)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。

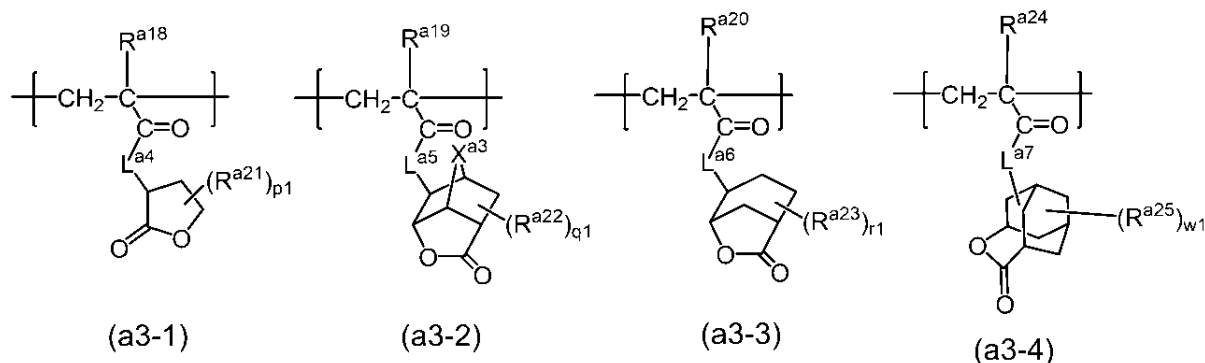
10

20

30

40

50



10

[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。

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位を表す。

R^{a18} 、 R^{a19} 及び R^{a20} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a24} 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。

20

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 / 又は $w1$ が 2 以上のとき、複数の R^{a21} 、 R^{a22} 、 R^{a23}
 及び / 又は R^{a25} は互いに同一でも異なってもよい。]

30

【 0 0 6 9 】

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^{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。

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。

40

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。

【 0 0 7 0 】

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

50

- 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。

【 0 0 7 1 】

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) において、 $L^{a4} \sim L^{a6}$ 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。

$R^{a18} \sim R^{a21}$ 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。

10

$p1$ 、 $q1$ 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。

【 0 0 7 2 】

式 (a 3 - 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。

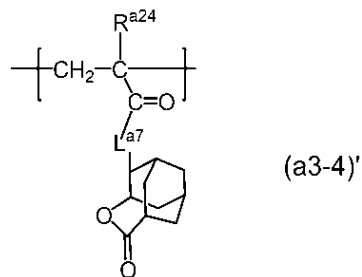
R^{a25} は、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

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。

20

特に、式 (a 3 - 4) は、式 (a 3 - 4) ' が好ましい。



30

(式中、 R^{a24} 、 L^{a7} は、上記と同じ意味を表す。)

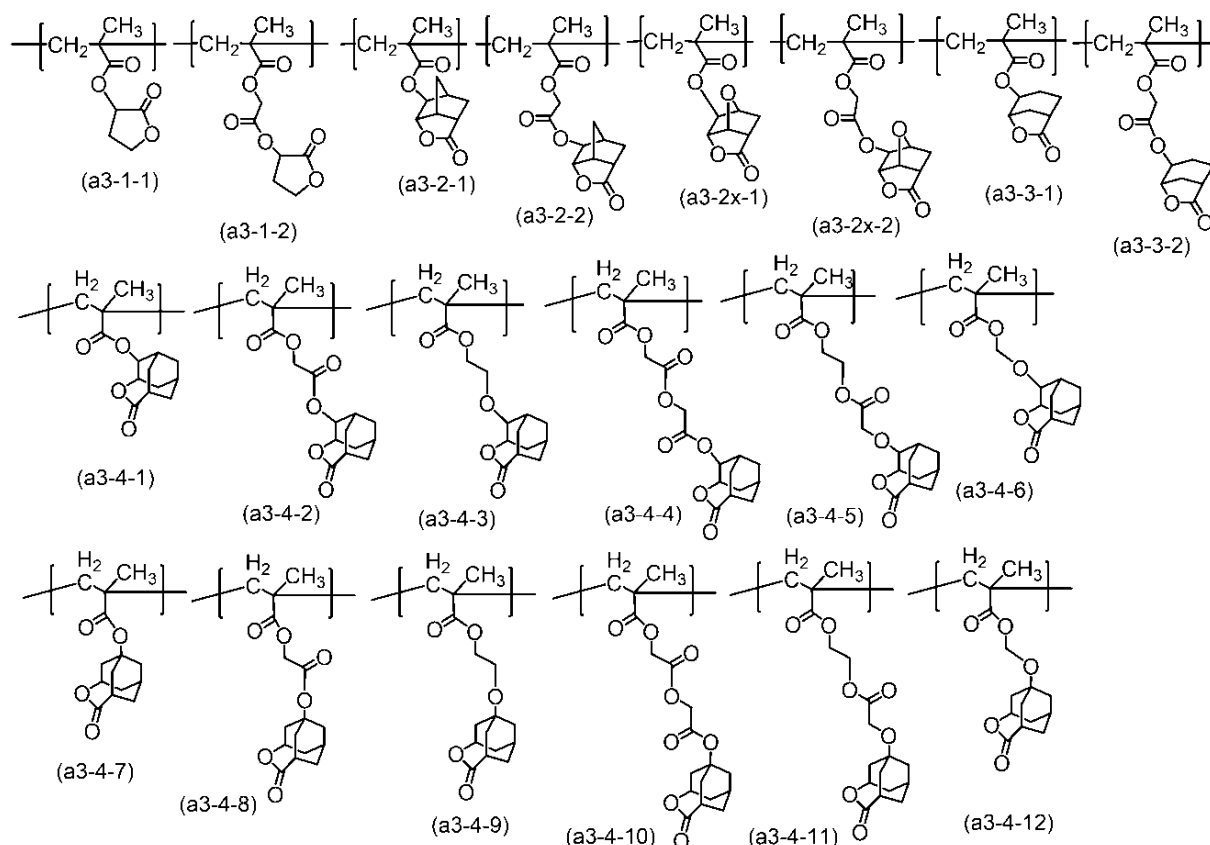
【 0 0 7 3 】

構造単位 (a 3) としては、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマー、特開 2 0 0 0 - 1 2 2 2 9 4 号公報に記載されたモノマー、特開 2 0 1 2 - 4 1 2 7 4 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 (a 3) としては、式 (a 3 - 1 - 1)、式 (a 3 - 1 - 2)、式 (a 3 - 2 - 1)、式 (a 3 - 2 - 2)、式 (a 3 - 3 - 1)、式 (a 3 - 3 - 2) 及び式 (a 3 - 4 - 1) ~ 式 (a 3 - 4 - 1 2) 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 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 4) における R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a24} 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。

40

【 0 0 7 4 】

50



10

20

【 0 0 7 5 】

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、通常 3 ～ 7 0 モル % であり、好ましくは 5 ～ 6 5 モル % であり、より好ましくは 1 0 ～ 6 0 モル % である。

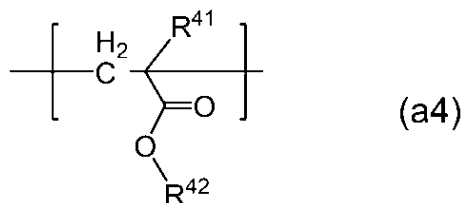
また、構造単位 (a 3 - 1)、構造単位 (a 3 - 2)、構造単位 (a 3 - 3) 又は構造単位 (a 3 - 4) の含有率は、それぞれ、樹脂 (A) の全構造単位に対して、3 ～ 6 0 モル % が好ましく、5 ～ 5 0 モル % がより好ましく、1 0 ～ 5 0 モル % がさらに好ましい。

30

【 0 0 7 6 】

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。



40

[式 (a 4) 中、

R⁴¹ は、水素原子又はメチル基を表す。

R⁴² は、炭素数 1 ～ 2 4 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 - C H 2 - は、- O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。]

R⁴² 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。

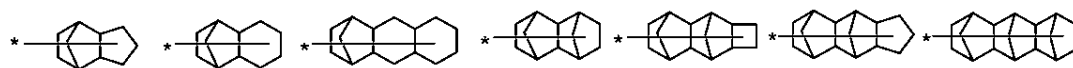
【 0 0 7 7 】

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

50

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。

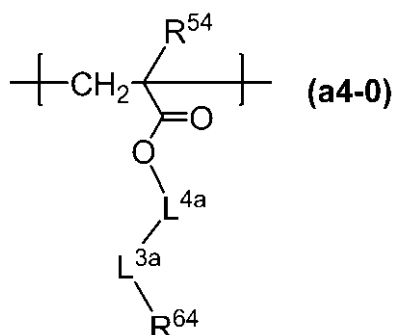
単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（＊は結合部位を表す。）等の多環式の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。



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。

【００７８】

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、

R⁵⁴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。

R⁶⁴は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

【００７９】

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。

【００８０】

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。

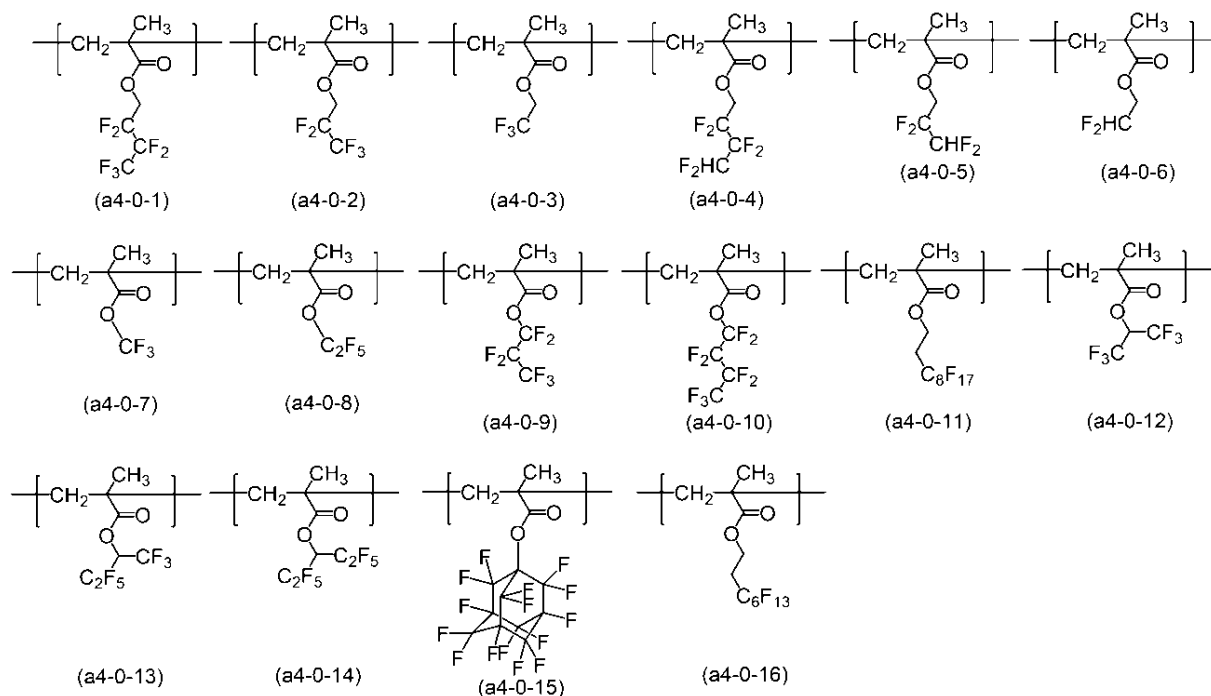
【0081】

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。

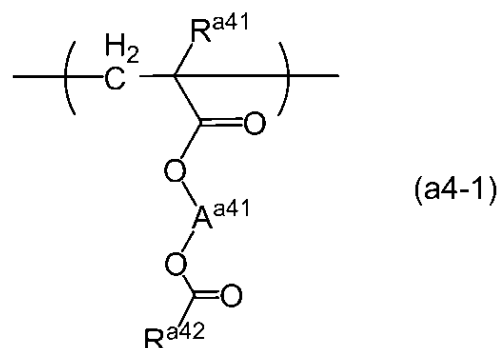
L^{3a}は、好ましくは炭素数1～6のペルフルオロアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数1～3のペルフルオロアルカンジイル基である。

【0082】

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。



【0083】



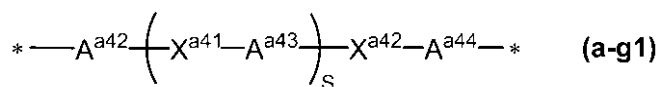
[式(a4-1)中、

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-CH₂-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。



〔式（a - g 1）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 -、- C O -、- C O - O - 又は - O - C O - を表す。

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 - C O - R^{a42} との結合部位である。]

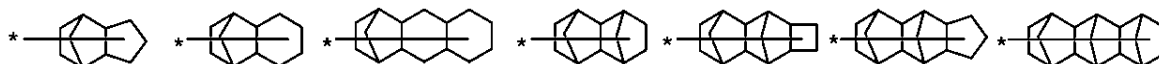
【0084】

R^{a42} における飽和炭化水素基としては、鎖式炭化水素基及び単環又は多環の飽和脂環式炭化水素基、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。

【0085】

鎖式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。

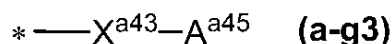
単環又は多環の飽和脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（* は結合部位を表す。）等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。



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 以上の飽和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 - 飽和脂環式炭化水素基、- 飽和脂環式炭化水素基 - アルキル基、- アルカンジイル基 - 飽和脂環式炭化水素基 - アルキル基等が挙げられる。

【0086】

R^{a42} が有する置換基として、ハロゲン原子及び式（a - g 3）で表される基からなる群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 - g 3）中、

X^{a43} は、酸素原子、カルボニル基、* - O - C O - 又は * - C O - 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。

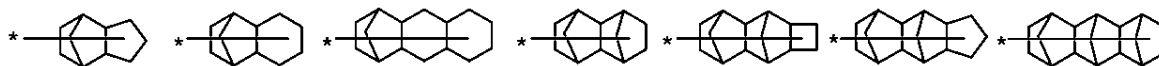
* は R^{a42} との結合部位を表す。]

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。

【0087】

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。

10

【００８８】

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（ $a - g 3$ ）で表される基を有する飽和炭化水素基がより好ましい。

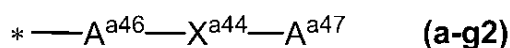
R^{a42} がハロゲン原子を有する飽和炭化水素基である場合、好ましくはフッ素原子を有する飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロシクロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数が１～６のペルフルオロアルキル基であり、特に好ましくは炭素数１～３のペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。ペルフルオロシクロアルキル基としては、ペルフルオロシクロ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

20

R^{a42} が、式（ $a - g 3$ ）で表される基を有する飽和炭化水素基である場合、式（ $a - g 3$ ）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（ $a - g 3$ ）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。

【００８９】

R^{a42} が式（ $a - g 3$ ）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（ $a - g 2$ ）で表される基である。



30

[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。

40

＊はカルボニル基との結合部位を表す。]

【００９０】

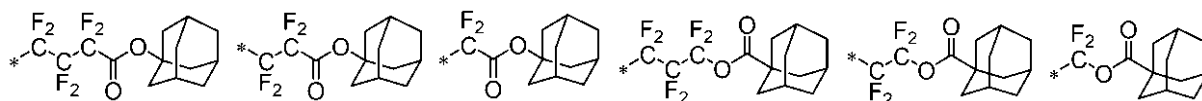
A^{a46} の飽和炭化水素基の炭素数は１～６が好ましく、１～３がより好ましい。

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。

【００９１】

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）。

50



【 0 0 9 2 】

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。

10

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。

【 0 0 9 3 】

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。

20

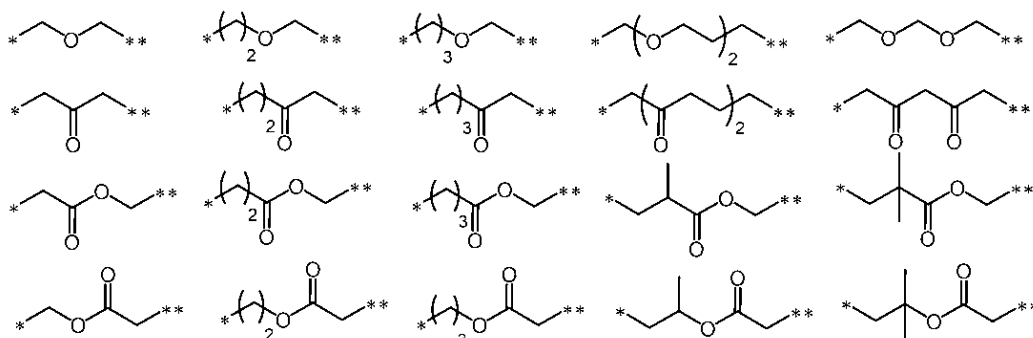
A^{a42}、A^{a43}及び A^{a44}の表す 2 価の飽和炭化水素基の置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基等が挙げられる。

s は、0 であることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

式 (a - g 1) で表される基において、X^{a42}が - O - 、- C O - 、- C O - O - 又は - O - C O - 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わし、* * が - O - C O - R^{a42}との結合部位である。

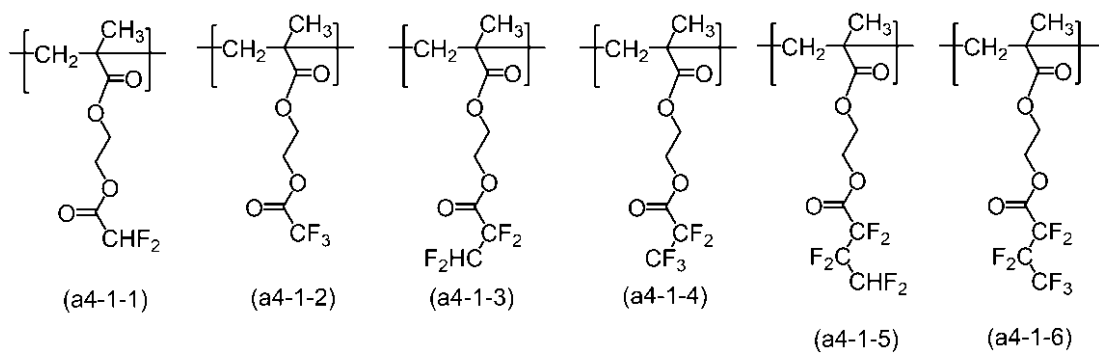
30



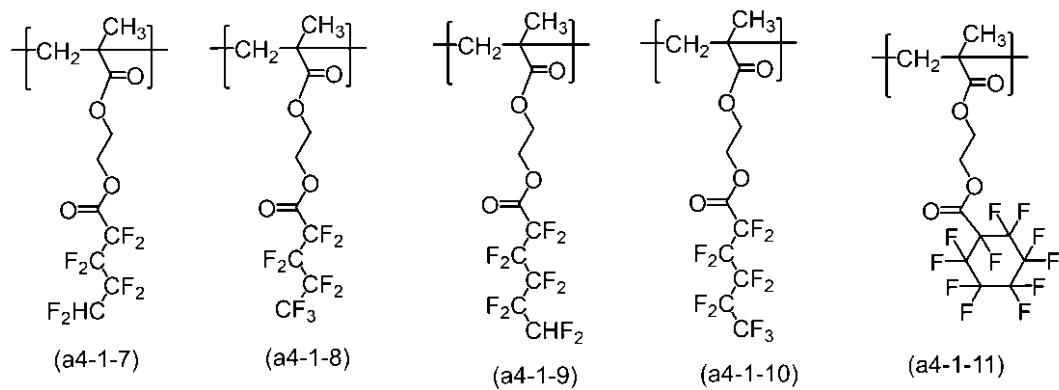
40

【 0 0 9 5 】

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。

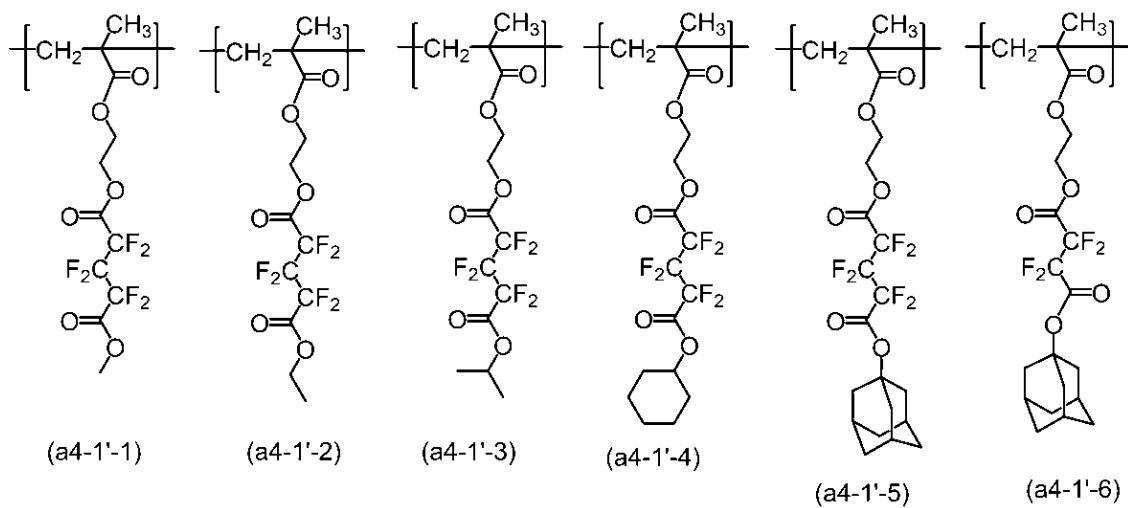


10

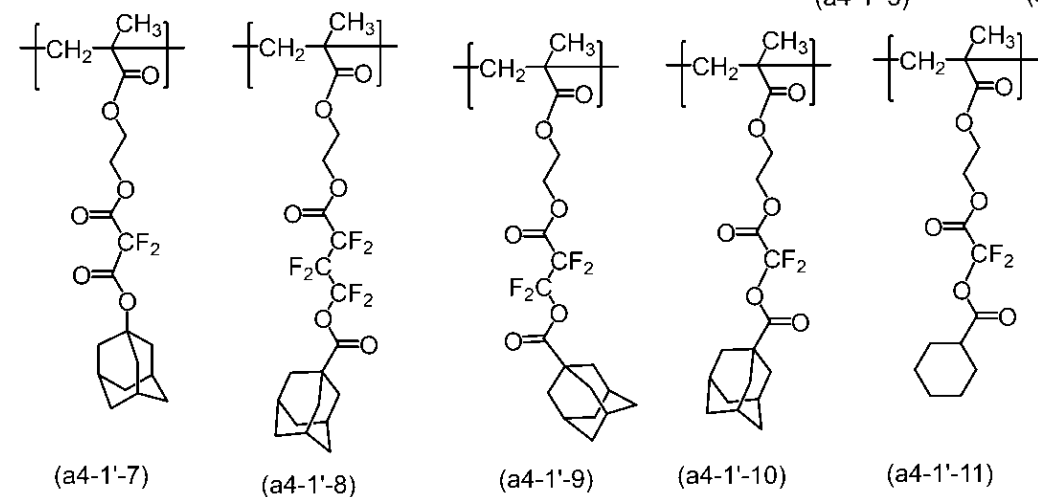


20

【 0 0 9 6 】



30

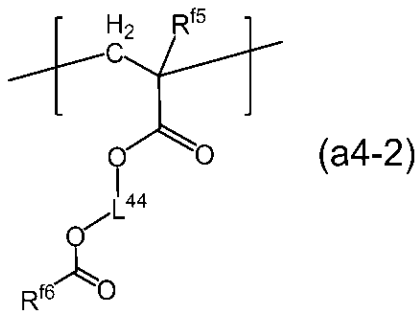


40

50

【 0 0 9 7 】

式 (a 4 - 1) で表される構造単位としては、式 (a 4 - 2) で表される構造単位及び式 (a 4 - 3) で表される構造単位が挙げられる。



10

[式 (a 4 - 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 - C H_2 - は、- O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

R^{f6} は、炭素数 1 ~ 2 0 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 2 1 である。]

【 0 0 9 8 】

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。

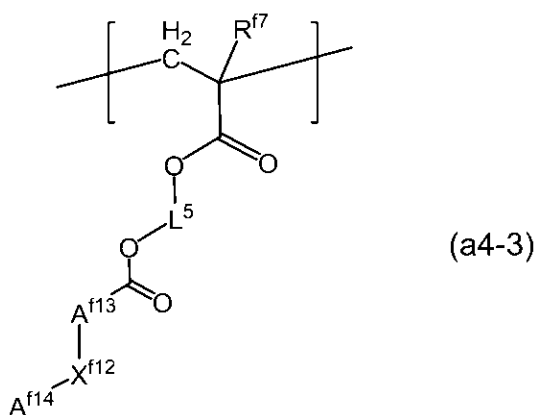
R^{f6} の飽和炭化水素基は、 R^{42} で例示したものと同様の基が挙げられる。

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。

【 0 0 9 9 】

式 (a 4 - 2) で表される構造単位としては、例えば、式 (a 4 - 1 - 1) ~ 式 (a 4 - 1 - 1 1) でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。構造単位 (a 4 - 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 (a 4 - 2) で表される構造単位として挙げられる。

【 0 1 0 0 】



40

[式 (a 4 - 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 ~ 1 8 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

。

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

50

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。]

【0101】

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。

【0102】

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。

10

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、シクロヘキサンジイル基及びペルフルオロシクロヘキサン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。

20

【0103】

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。

30

【0104】

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。

40

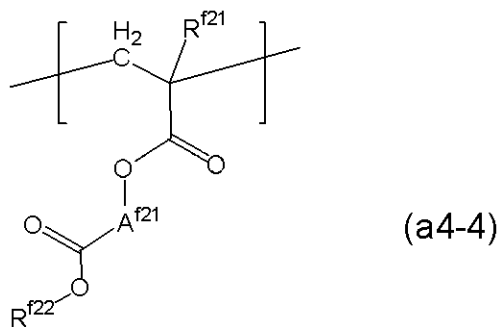
【0105】

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。

50

【 0 1 0 6 】

構造単位 (a 4) としては、式 (a 4 - 4) で表される構造単位も挙げられる。



10

[式 (a 4 - 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 $-(CH_2)_{j4}-C$
 $O-O-(CH_2)_{j5}-$ 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。]

【 0 1 0 7 】

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 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。

20

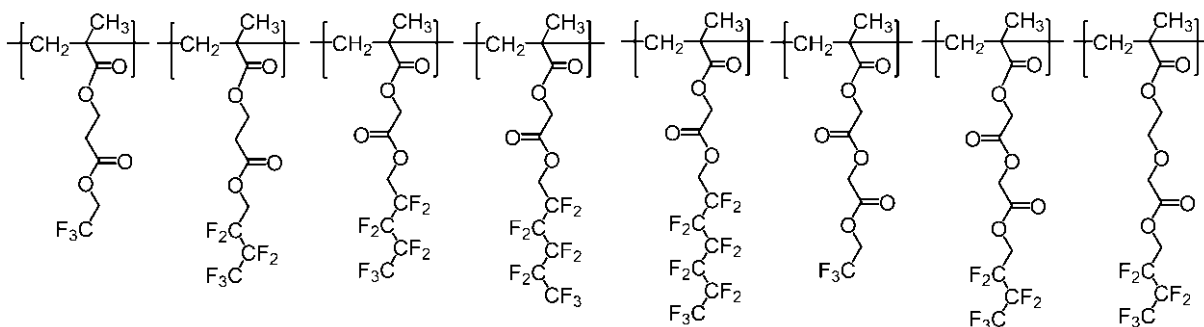
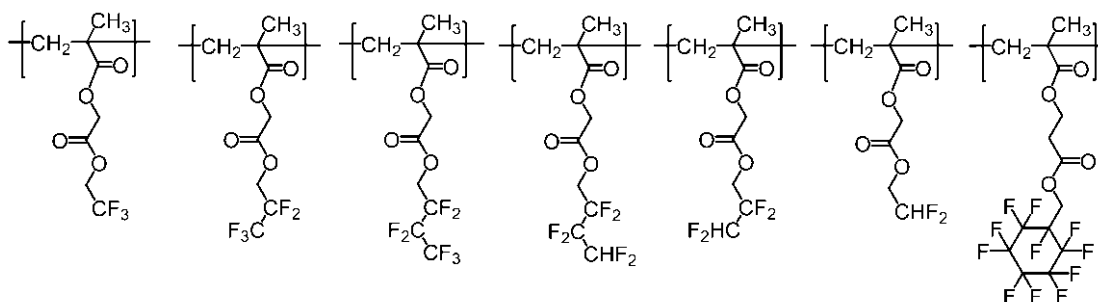
【 0 1 0 8 】

式 (a 4 - 4) においては、 A^{f21} としては、 $-(CH_2)_{j1}-$ 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。

【 0 1 0 9 】

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。

30



40

50

【 0 1 1 0 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 4) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 2 0 モル % が好ましく、2 ~ 1 5 モル % がより好ましく、3 ~ 1 0 モル % がさらに好ましい。

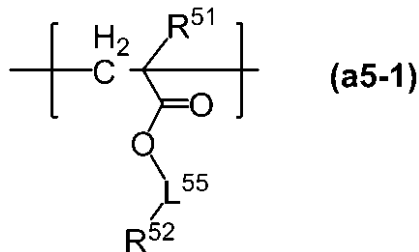
【 0 1 1 1 】

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。

10



[式 (a 5 - 1) 中、

R^{51} は、水素原子又はメチル基を表す。

20

R^{52} は、炭素数 3 ~ 1 8 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 ~ 1 8 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。]

【 0 1 1 2 】

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。

30

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 ~ 1 8 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。

【 0 1 1 3 】

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。

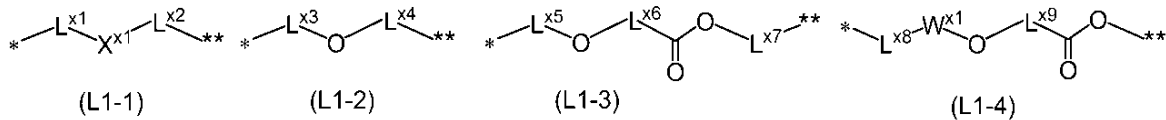
40

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。

【 0 1 1 4 】

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 (L 1 - 1) ~ 式 (L 1 - 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。

50



式 (L 1 - 1) 中、

X^{x1} は、 $* - O - C O -$ 又は $* - C O - O -$ 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。

10

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

式 (L 1 - 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 (L 1 - 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。

20

式 (L 1 - 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。

【 0 1 1 5 】

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。

30

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。

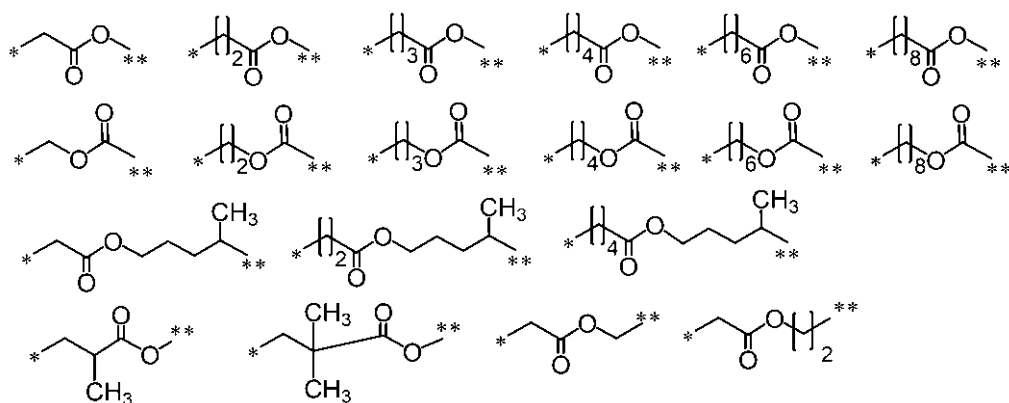
L^{x9} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

40

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、シクロヘキサンジイル基又はアダマンタンジイル基である。

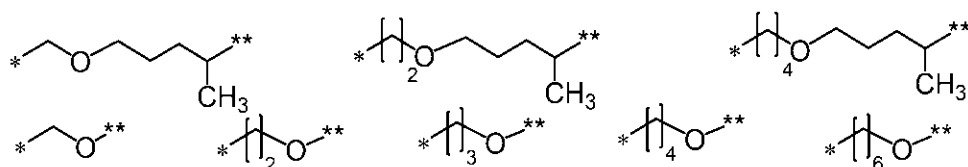
【 0 1 1 6 】

式 (L 1 - 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。



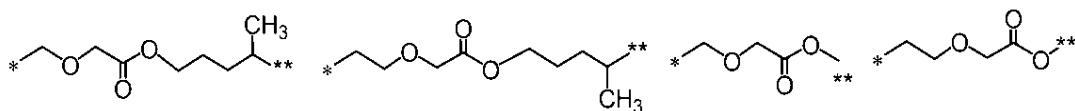
【 0 1 1 7 】

式 (L 1 - 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。



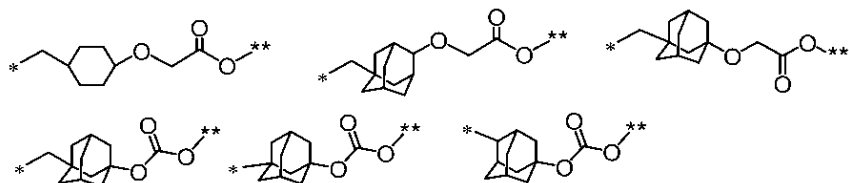
【 0 1 1 8 】

式 (L 1 - 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。



【 0 1 1 9 】

式 (L 1 - 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。

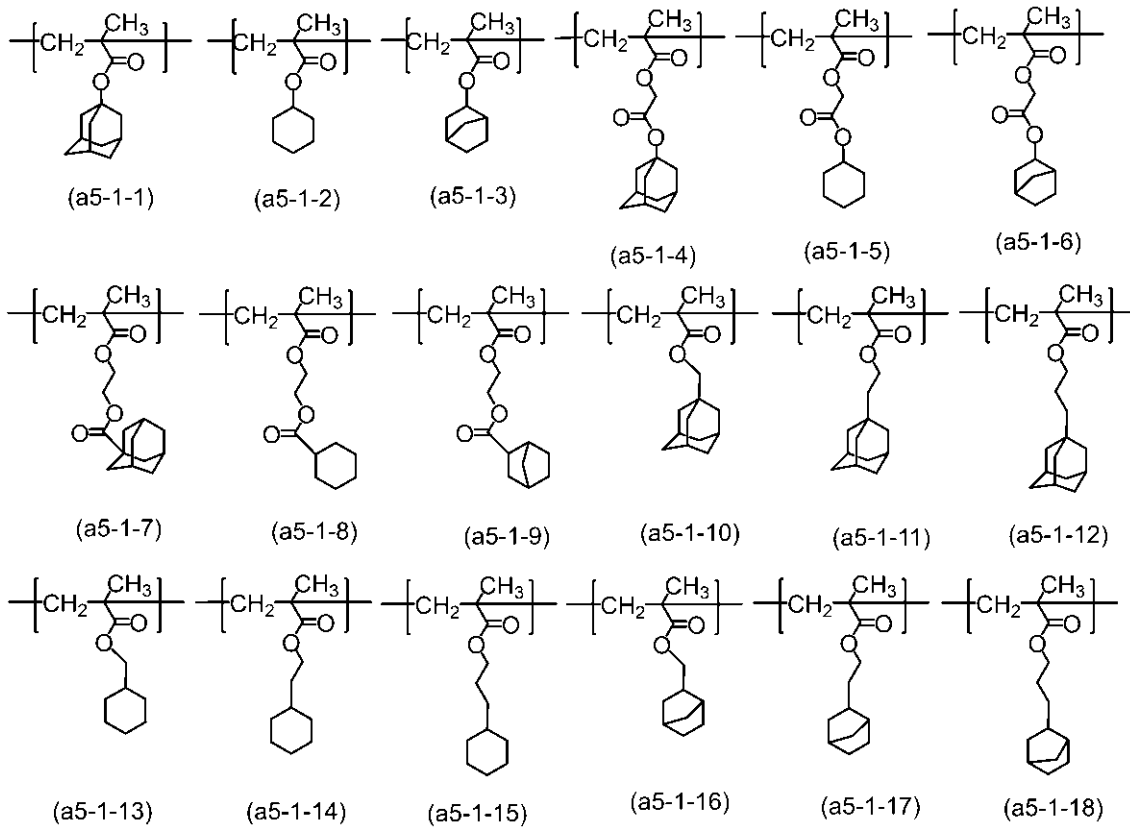


【 0 1 2 0 】

L⁵⁵は、好ましくは、単結合又は式(L¹-1)で表される基である。

【 0 1 2 1 】

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（ａ５）を有する場合、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。

【０１２２】

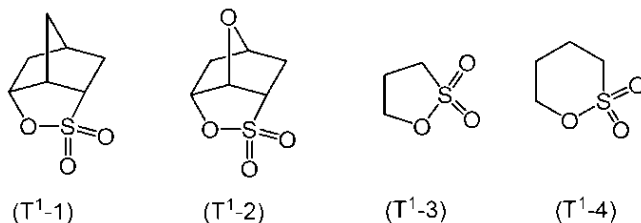
構造単位（ａ６）

構造単位（ａ６）は、 $-SO_2-$ 基を有する構造単位であり、 $-SO_2-$ 基を側鎖に有することが好ましい。

$-SO_2-$ 基を有する構造単位は、 $-SO_2-$ 基を有する直鎖状構造を有していてもよいし、 $-SO_2-$ 基を有する分岐状構造を有していてもよいし、 $-SO_2-$ 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、 $-SO_2-$ 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、 $-SO_2-O-$ を含む環状構造（スルトン環）を有する構造単位である。

【０１２３】

スルトン環としては、下記式（ T^1-1 ）、式（ T^1-2 ）、式（ T^1-3 ）及び式（ T^1-4 ）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 $-SO_2-O-$ を含む橋かけ環を意味し、式（ T^1-1 ）及び式（ T^1-2 ）で表される環が挙げられる。スルトン環は、式（ T^1-2 ）で表される環のように、環を構成する原子団として、 $-SO_2-O-$ 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。



【 0 1 2 4 】

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 のアラルキル基、グリシジルオキシ基、炭素数 2 ~ 12 のアルコ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。

【 0 1 2 5 】

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。

10

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。

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。

20

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、ピフェニル基、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。

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が挙げられる。

アルコ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。

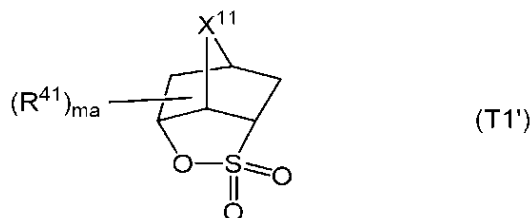
30

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。

【 0 1 2 6 】

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。



40

[式 (T 1 ') 中、

X¹¹ は、酸素原子、硫黄原子又はメチレン基を表す。

R⁴¹ 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 のアラルキル基、グリシジルオキシ基、炭素数 2 ~ 12 のアルコ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。

m a は、0 ~ 9 のいずれかの整数を表す。m a が 2 以上のとき、複数の R⁴¹ は同一で

50

あっても異なってもよい。

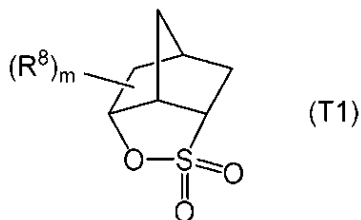
結合部位は任意の位置である。]

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、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。

【0127】

スルトン環としては、式(T1)で表される環がより好ましい。



10

[式(T1)中、

R^8 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あるいは炭素数2～4のアルキルカルボニル基を表す。

20

m は、0～9のいずれかの整数を表す。 m が2以上のとき、複数の R^8 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。]

【0128】

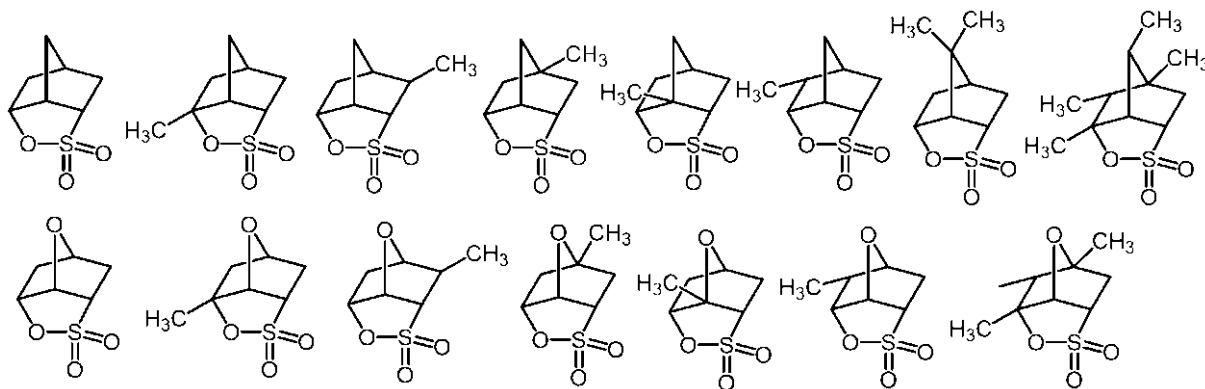
R^8 は、 R^{41} と同様のものが挙げられる。

式(T1')における m_a 及び式(T1)における m は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

【0129】

式(T1')で表される環及び式(T1)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。

30

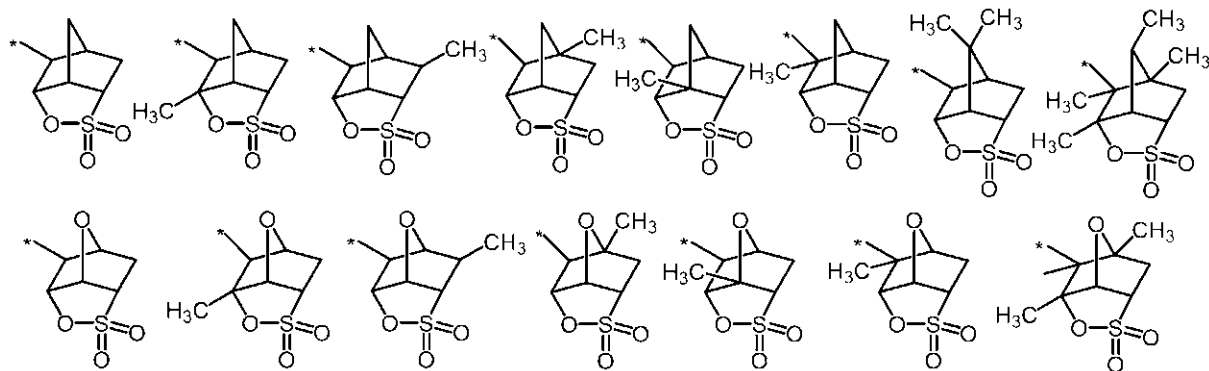


40

【0130】

スルトン環を有する構造単位は、下記の基を有することが好ましい。下記基における*は結合部位を表す。

50



10

【 0 1 3 1 】

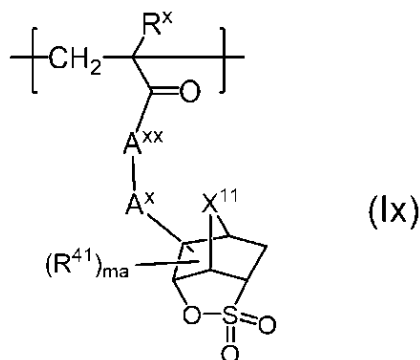
- SO_2 - 基を有する構造単位は、さらに、重合性基に由来する基を有することが好ましい。重合性基としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、アクリロイルチオ基、メタクリロイルチオ基等が挙げられる。

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。

【 0 1 3 2 】

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

20



(Ix)

30

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

A^{xx} は、酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^c)-$ 又は硫黄原子を表す。

A^x 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 $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^d)-$ に置き換わっていてもよい。

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 のアラルキル基、グリシジルオキシ基、炭素数 2 ~ 12 のアルコ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。

40

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。

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。]

【 0 1 3 3 】

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

50

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。

【 0 1 3 4 】

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。

【 0 1 3 5 】

R^{41} 、 X^{11} 及び ma は、式 (T 1 ') と同様のものが挙げられる。

スルトン環としては、上述のものが挙げられ、中でも、結合位置が特定された上述のものが好ましい。

【 0 1 3 6 】

構造単位 (a 6) としては、以下の構造単位が挙げられる。

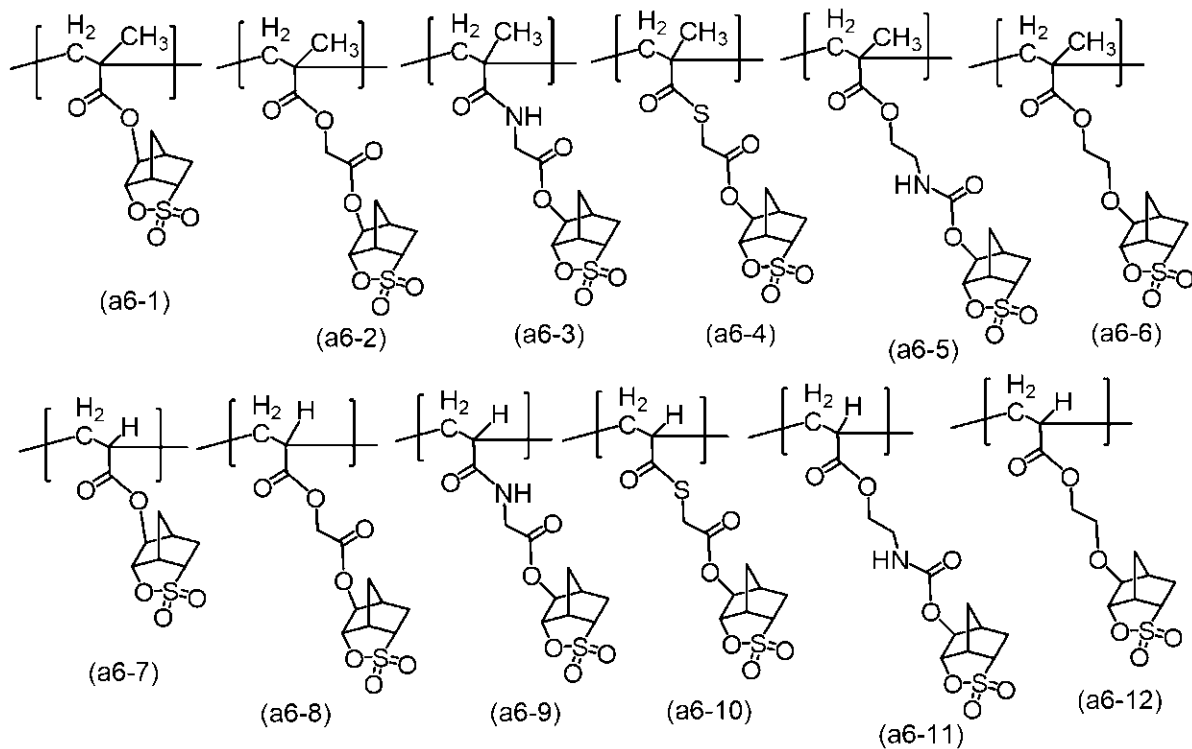
10

20

30

40

50



10

20

【 0 1 3 7 】

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 - 1 2) 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) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 5 0 モル % が好ましく、2 ~ 4 0 モル % がより好ましく、3 ~ 3 0 モル % がさらに好ましい。

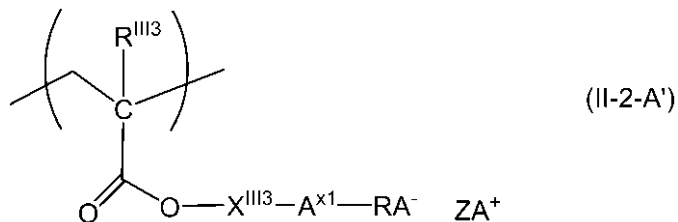
【 0 1 3 8 】

< 構造単位 (I I) >

樹脂 (A) は、さらに、露光により分解して酸を発生する構造単位 (以下、「構造単位 (I I) 」という場合がある) を含有していてもよい。構造単位 (I I) としては、具体的には特開 2 0 1 6 - 7 9 2 3 5 号公報に記載の構造単位が挙げられ、側鎖にスルホナート基若しくはカルボキシレート基と有機カチオンとを有する構造単位又は側鎖にスルホニオ基と有機アニオンとを有する構造単位であることが好ましい。

【 0 1 3 9 】

側鎖にスルホナート基若しくはカルボキシレート基と有機カチオンとを有する構造単位は、式 (I I - 2 - A ') で表される構造単位であることが好ましい。



40

[式 (I I - 2 - A ') 中、

X^{III3} は、炭素数 1 ~ 1 8 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 - C H ₂ - は、- O -、- S - 又は - C O - に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はヒドロキシ基で置き換わっていてもよい。

50

$A \times 1$ は、炭素数 1 ~ 8 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水素原子は、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

RA^- は、スルホナート基又はカルボキシレート基を表す。

R^{IIII3} 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。

ZA^+ は、有機カチオンを表す。]

【0140】

R^{IIII3} で表さ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。

R^{IIII3} で表され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、 R^{a8} で表されるハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と同じものが挙げられる。

$A \times 1$ で表される炭素数 1 ~ 8 の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、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 - ジイル基等が挙げられる。

$A \times 1$ に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 の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、ペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

【0141】

X^{IIII3} で表される炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の 2 価の脂環飽和炭化水素基が挙げられ、これらの組み合わせであってもよい。

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等の 2 価の単環式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 2 価の多環式脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

【0142】

飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ で置き換わったものとしては、例えば式 (X1) ~ 式 (X53) で表される 2 価の基が挙げられる。ただし、飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ で置き換わる前の炭素数はそれぞれ 17 以下である。下記式において、* 及び ** は結合部位を表し、* は $A \times 1$ との結合部位を表す。

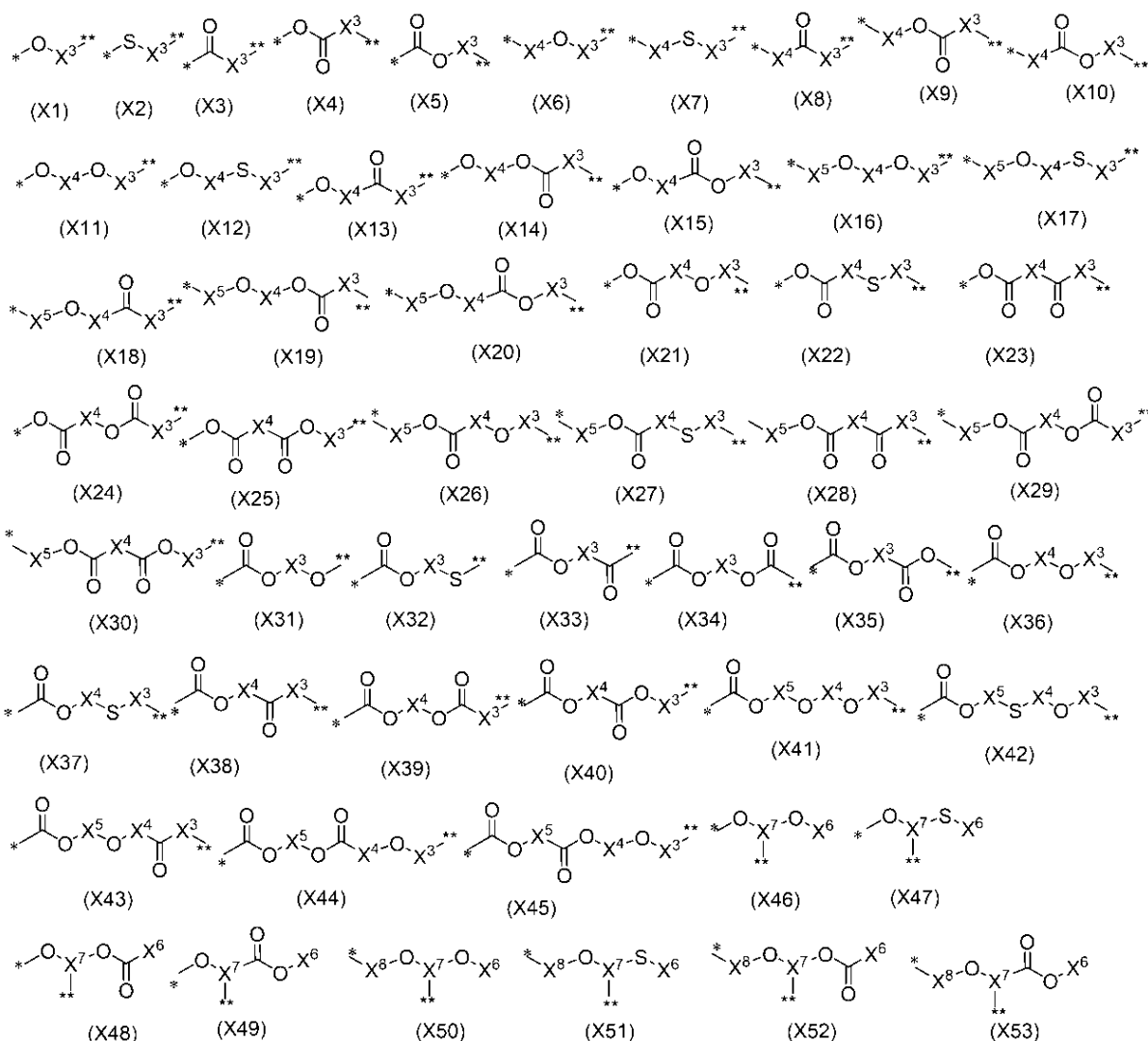
10

20

30

40

50



10

20

30

【 0 1 4 3 】

X³は、炭素数 1 ~ 16 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

X⁴は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

X⁵は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

X⁶は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

X⁷は、炭素数 1 ~ 14 の 3 価の飽和炭化水素基を表す。

X⁸は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

【 0 1 4 4 】

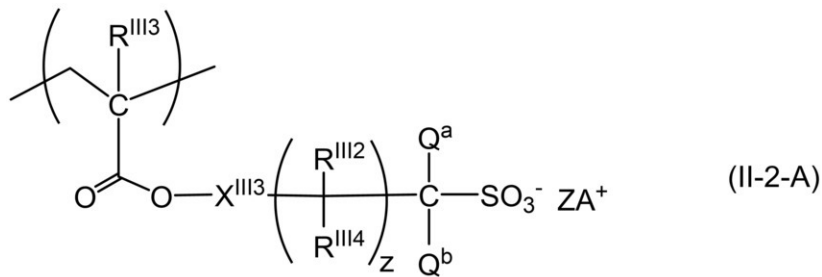
Z A⁺で表される有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。具体的には、後述する式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオン (以下、式番号に応じて「カチオン (b 2 - 1)」等という場合がある。) が挙げられる。

40

【 0 1 4 5 】

式 (I I - 2 - A') で表される構造単位は、式 (I I - 2 - A) で表される構造単位であることが好ましい。

50



[式 (II - 2 - A) 中、

$\text{R}^{\text{III}3}$ 、 $\text{X}^{\text{III}3}$ 及び Z^+A^+ は、上記と同じ意味を表す。

z は、0 ~ 6 のいずれかの整数を表す。

$\text{R}^{\text{III}2}$ 及び $\text{R}^{\text{III}4}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表し、 z が 2 以上のとき、複数の $\text{R}^{\text{III}2}$ 及び $\text{R}^{\text{III}4}$ は互いに同一でも、異なってもよい。

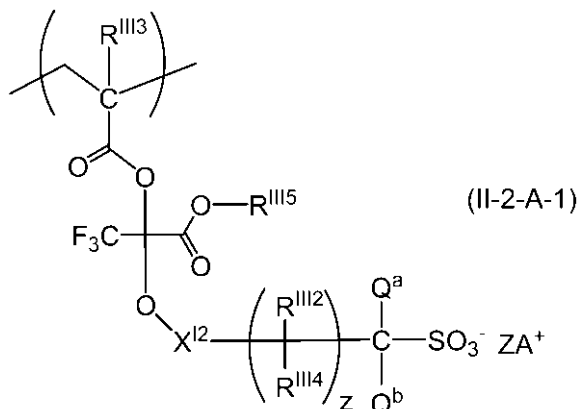
Q^a 及び Q^b は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。]

【 0 1 4 6 】

$\text{R}^{\text{III}2}$ 、 $\text{R}^{\text{III}4}$ 、 Q^a 及び Q^b で表される炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基としては、後述の $\text{Q}^{\text{b}1}$ で表される炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基と同じものが挙げられる。

【 0 1 4 7 】

式 (II - 2 - A) で表される構造単位は、式 (II - 2 - A - 1) で表される構造単位であることが好ましい。



[式 (II - 2 - A - 1) 中、

$\text{R}^{\text{III}2}$ 、 $\text{R}^{\text{III}3}$ 、 $\text{R}^{\text{III}4}$ 、 Q^a 、 Q^b 、 z 及び Z^+A^+ は、上記と同じ意味を表す。

。

$\text{R}^{\text{III}5}$ は、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基を表す。

$\text{X}^{\text{I}2}$ は、炭素数 1 ~ 11 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 $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{CO}-$ に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。]

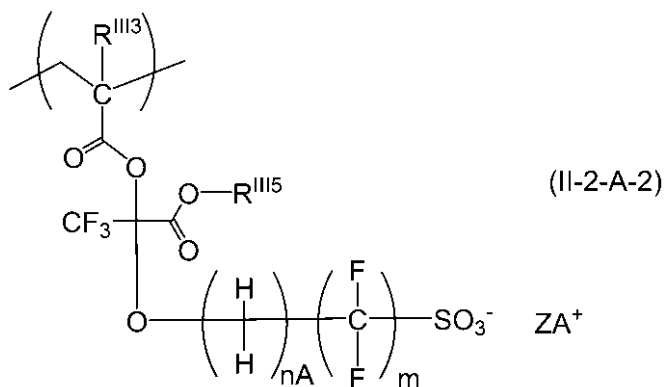
【 0 1 4 8 】

$\text{R}^{\text{III}5}$ で表される炭素数 1 ~ 12 の飽和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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基及びドデシル基等の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。

$\text{X}^{\text{I}2}$ で表される 2 価の飽和炭化水素基としては、 $\text{X}^{\text{III}3}$ で表される 2 価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 4 9 】

式 (I I - 2 - A - 1) で表される構造単位としては、式 (I I - 2 - A - 2) で表される構造単位が好ましい。



10

[式 (I I - 2 - A - 2) 中、

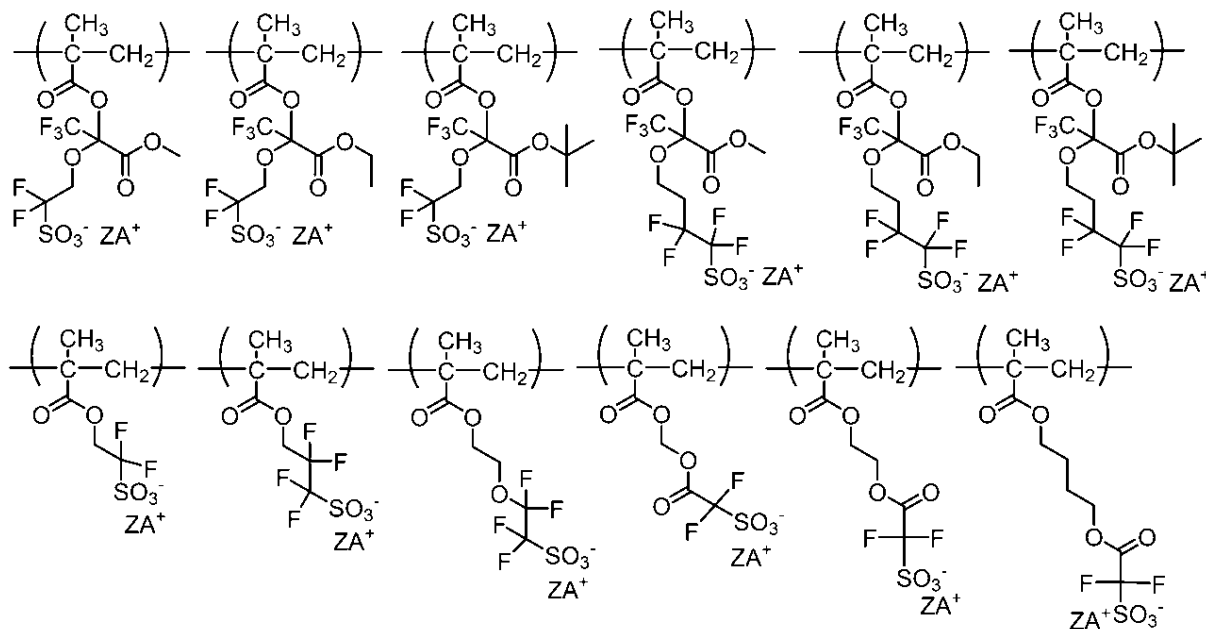
R^{III3} 、 R^{III5} 及び ZA^+ は、上記と同じ意味を表す。

m 及び nA は、それぞれ独立に、1 又は 2 を表す。]

【 0 1 5 0 】

式 (I I - 2 - A ') で表される構造単位としては、例えば、以下の構造単位、 R^{I13} のメチル基に相当する基が、水素原子、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子) 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 (例えば、トリフルオロメチル基等) 等に置き換わった構造単位及び国際公開第 2 0 1 2 / 0 5 0 0 1 5 号記載の構造単位が挙げられる。 ZA^+ は、有機カチオンを表す。

20



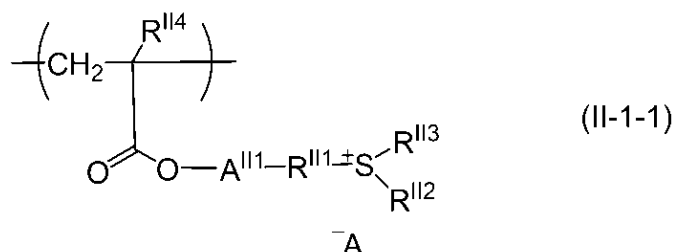
30

40

【 0 1 5 1 】

側鎖にスルホニオ基と有機アニオンとを有する構造単位は、式 (I I - 1 - 1) で表される構造単位であることが好ましい。

50



[式 (II - 1 - 1) 中、

$\text{A}^{\text{II}1}$ は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$\text{R}^{\text{II}1}$ は、炭素数 6 ~ 18 の 2 価の芳香族炭化水素基を表す。

$\text{R}^{\text{II}2}$ 及び $\text{R}^{\text{II}3}$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表し、 $\text{R}^{\text{II}2}$ 及び $\text{R}^{\text{II}3}$ は互いに結合してそれらが結合する硫黄原子とともに環を形成していてもよい。

$\text{R}^{\text{II}4}$ 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。

A^- は、有機アニオンを表す。]

$\text{R}^{\text{II}1}$ で表される炭素数 6 ~ 18 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基及びナフチレン基等が挙げられる。

$\text{R}^{\text{II}2}$ 及び $\text{R}^{\text{II}3}$ で表され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。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

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、ピフェニル基、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、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。

$\text{R}^{\text{II}4}$ で表さ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。

$\text{R}^{\text{II}4}$ で表され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、 $\text{R}^{\text{a}8}$ で表されるハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と同じものが挙げられる。

$\text{A}^{\text{II}1}$ で表される 2 価の連結基としては、例えば、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基が挙げられ、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - CH_2 - は、- O -、- S - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。具体的には、 $\text{X}^{\text{III}3}$ で表される炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基と同じものが挙げられる。

【 0 1 5 2 】

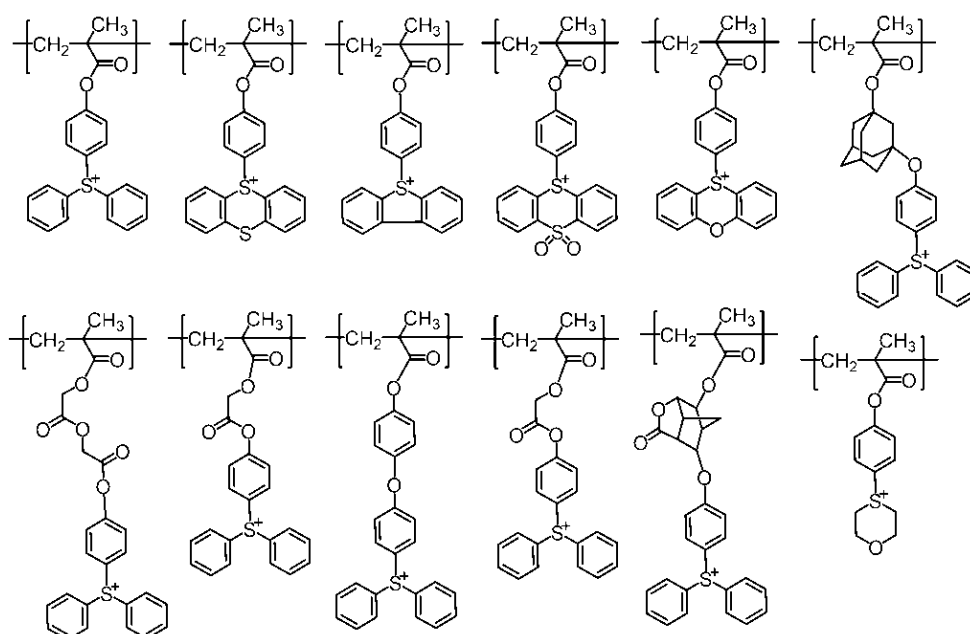
式 (II - 1 - 1) 中のカチオンを含む構造単位としては、以下で表される構造単位、 $\text{R}^{\text{II}4}$ のメチル基に相当する基が、水素原子、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子) 又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基 (例えば、トリフルオロメチル基等) 等に置き換わった構造単位などが挙げられる。

10

20

30

40



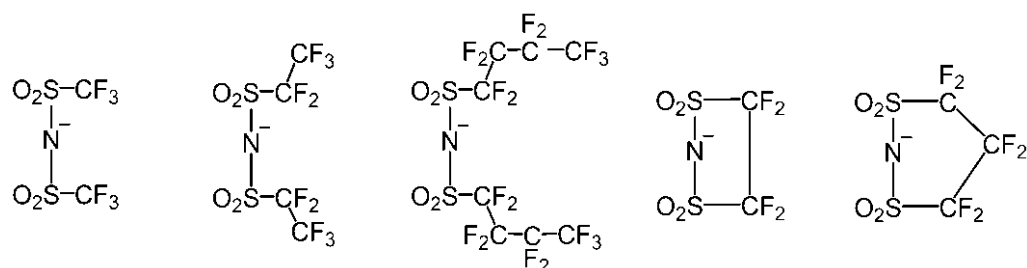
10

【 0 1 5 3 】

A⁻で表される有機アニオンとしては、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及びカルボン酸アニオン等が挙げられる。A⁻で表される有機アニオンは、スルホン酸アニオンが好ましく、スルホン酸アニオン、としては、後述の式(B 1)で表されるアニオンと同様のものが挙げられる。

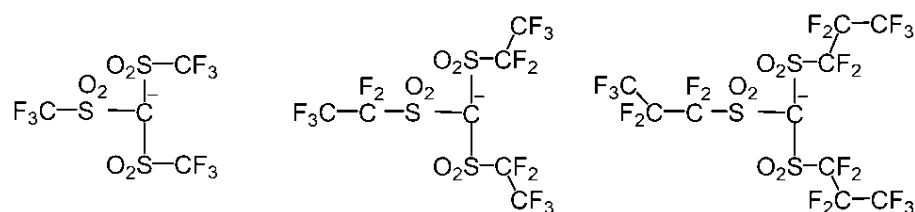
20

A⁻で表される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

カルボン酸アニオンとしては、以下のものが挙げられる。

50



式(Ⅱ-1-1)で表される構造単位としては、以下で表される構造単位などが挙げられる。



樹脂（Ａ）中に、構造単位（ⅠⅠ）を含有する場合の構造単位（ⅠⅠ）の含有率は、樹脂（Ａ）の全構造単位に対して、好ましくは１～２０モル％であり、より好ましくは２～１５モル％であり、さらに好ましくは３～１０モル％である。

樹脂（Ａ）は、上述の構造単位以外の構造単位を有していてもよく、このような構造単位としては、当技術分野で周知の構造単位が挙げられる。

樹脂（Ａ）は、好ましくは、構造単位（a 1）と構造単位（s）とからなる樹脂、すなわち、モノマー（a 1）とモノマー（s）との共重合体である。

50

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、好ましくは式 (a 2 - 1) で表される構造単位又は式 (a 2 - A) で表される構造単位である。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。

【0158】

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

10

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である。

【0159】

<樹脂 (A) 以外の樹脂>

本発明のレジスト組成物は、樹脂 (A) 以外の樹脂を含んでもよい。

20

樹脂 (A) 以外の樹脂としては、例えば、構造単位 (a 4) 又は構造単位 (a 5) を含有する樹脂 (以下、樹脂 (X) という場合がある) 等が挙げられる。

【0160】

樹脂 (X) としては、なかでも、構造単位 (a 4) を含む樹脂が好ましい。

樹脂 (X) において、構造単位 (a 4) の含有率は、樹脂 (X) の全構造単位の合計に対して、30 モル% 以上であることが好ましく、40 モル% 以上であることがより好ましく、45 モル% 以上であることがさらに好ましい。

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く、構造単位 (a 4) のみからなる樹脂であることがより好ましい。

30

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。

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。

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。

40

【0161】

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、80 質量% 以上 99 質量% 以下であることが好ましく、90 質量% 以上 99 質量% 以下がより好ましい。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、90 質量% 以上 99 質量% 以下がより好ましい。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。

50

【 0 1 6 2 】

< 酸発生剤 (B) >

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 ン 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。

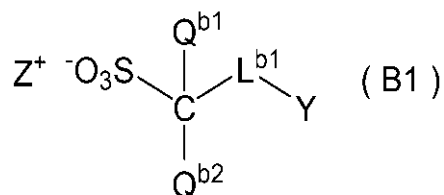
10

酸発生剤 (B) としては、特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号、米国特許第 3 , 7 7 9 , 7 7 8 号、米国特許第 3 , 8 4 9 , 1 3 7 号、独 国 特 許 第 3 9 1 4 4 0 7 号、欧 州 特 許 第 1 2 6 , 7 1 2 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 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 1 6 3 】

酸発生剤 (B) は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式 (B 1) で表される塩 (以下「酸発生剤 (B 1) 」という場合がある。) である。

20



[式 (B 1) 中、

$\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

30

$\text{L}^{\text{b}1}$ は、炭素数 1 ~ 2 4 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 ~ 2 4 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 - 、- 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。]

【 0 1 6 4 】

$\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ 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

$\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましく、ともにフッ素原子であることがより好ましい。

【 0 1 6 5 】

$\text{L}^{\text{b}1}$ 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

50

、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；

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；

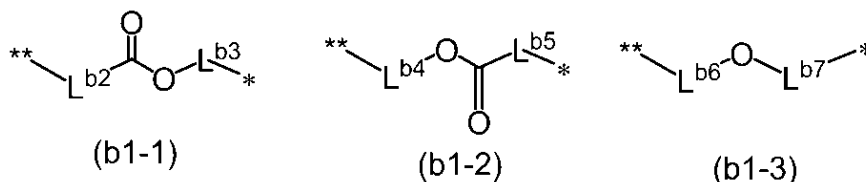
シクロブタン - 1、3 - ジイル基、シクロペンタン - 1、3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1、4 - ジイル基、シクロオクタン - 1、5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基；

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。

【0166】

L^{b1}で表される2価の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - 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との結合手を表す。

【0167】



[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 - CH₂ - は、 - O - 又は - CO - に置き換わっていてもよい。

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 - CH₂ - 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、

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 - CH₂ - 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。]

【0168】

式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 3) で表される基においては、飽和炭化水素基に含まれる - C H₂ - が - O - 又は - C O - 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^{b 1} の 2 価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 6 9 】

L^{b 2} は、好ましくは単結合である。

L^{b 3} 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^{b 4} 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い。

L^{b 5} 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。

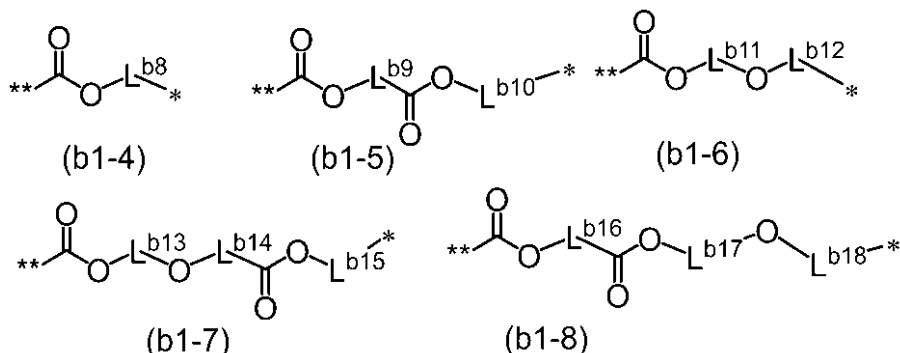
L^{b 6} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b 7} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 1 8 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 - C H₂ - は - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

【 0 1 7 0 】

L^{b 1} で表される 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - C H₂ - が - O - 又は - C O - で置き換わった基としては、式 (b 1 - 1) 又は式 (b 1 - 3) で表される基が好ましい。

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



[式 (b 1 - 4) 中、

L^{b 8} は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 2 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 (b 1 - 5) 中、

L^{b 9} は、炭素数 1 ~ 2 0 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 - C H₂ - は - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

L^{b 1 0} は、単結合又は炭素数 1 ~ 1 9 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^{b 9} 及び L^{b 1 0} の合計炭素数は 2 0 以下である。

式 (b 1 - 6) 中、

L^{b 1 1} は、炭素数 1 ~ 2 1 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b 1 2} は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 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^{b 1 1} 及び L^{b 1 2} の合計炭素数は 2 1 以下である。

式 (b 1 - 7) 中、

L^{b 1 3} は、炭素数 1 ~ 1 9 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b 1 4} は、単結合又は炭素数 1 ~ 1 8 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 - C H₂ - は - O - 又は - C O - 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} ~ L^{b15} の合計炭素数は 19 以下である。

式 (b 1 - 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 - C H₂ - は - O - 又は - C O - 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} ~ L^{b18} の合計炭素数は 19 以下である。]

10

【 0 1 7 1 】

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。

20

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。

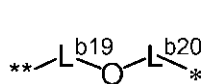
L^{b16} は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基である。

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。

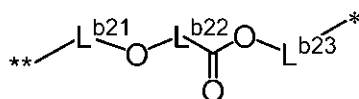
L^{b18} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基である。

【 0 1 7 2 】

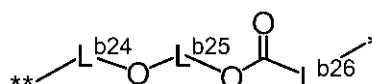
式 (b 1 - 3) で表される基としては、式 (b 1 - 9) ~ 式 (b 1 - 11) でそれぞれ表される基が挙げられる。



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

30

[式 (b 1 - 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 - C H₂ - は、 - O - 又は - C O - 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。

40

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

式 (b 1 - 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

50

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 - C H₂ - は、- O - 又は - C O - 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 - C H₂ - は、- O - 又は - C O - 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。

10

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

【0173】

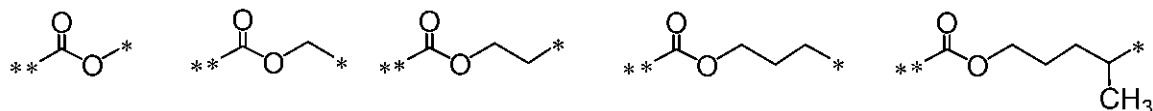
なお、式(b1-9)で表される基から式(b1-11)で表される基においては、飽和炭化水素基に含まれる水素原子がアルキルカルボニルオキシ基に置換されている場合、置き換わる前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。

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。

20

【0174】

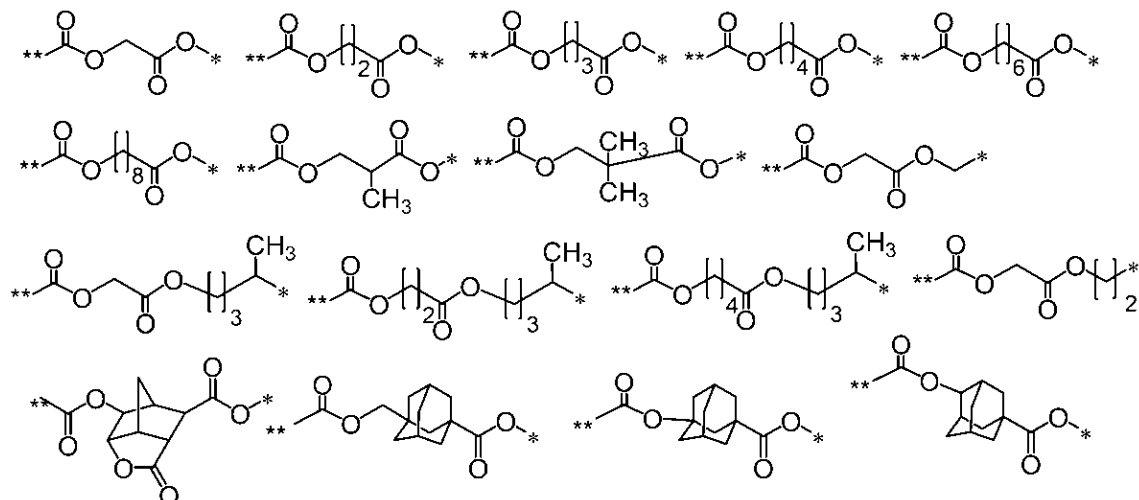
式(b1-4)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0175】

式(b1-5)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

30

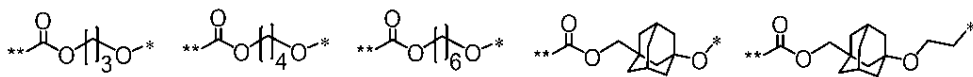
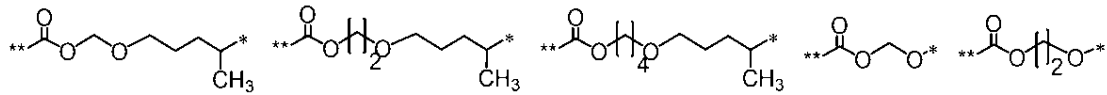


40

【0176】

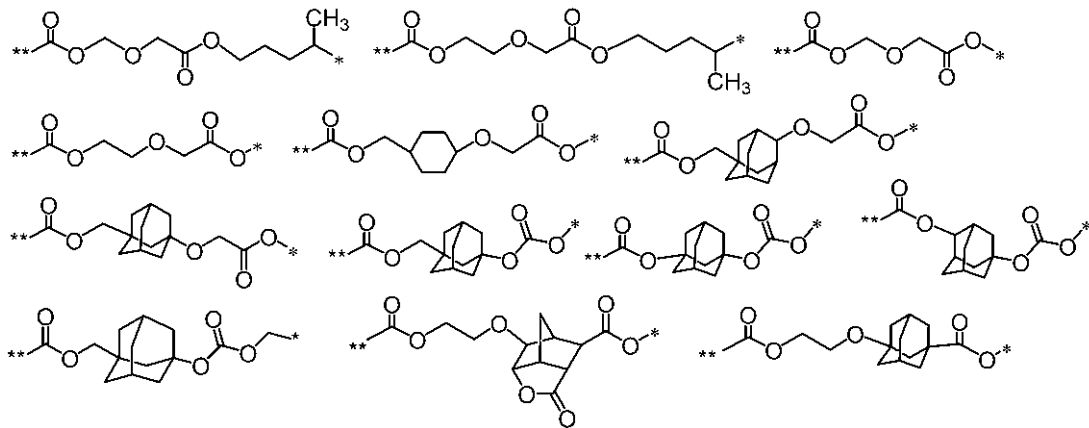
式(b1-6)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

50



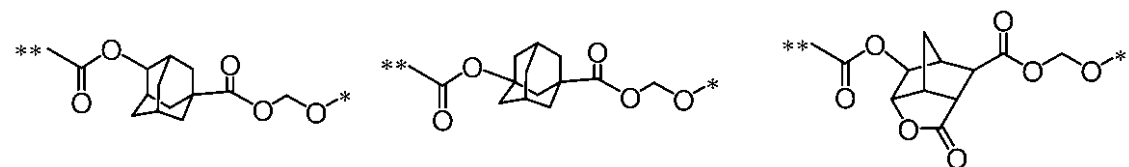
【 0 1 7 7 】

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。



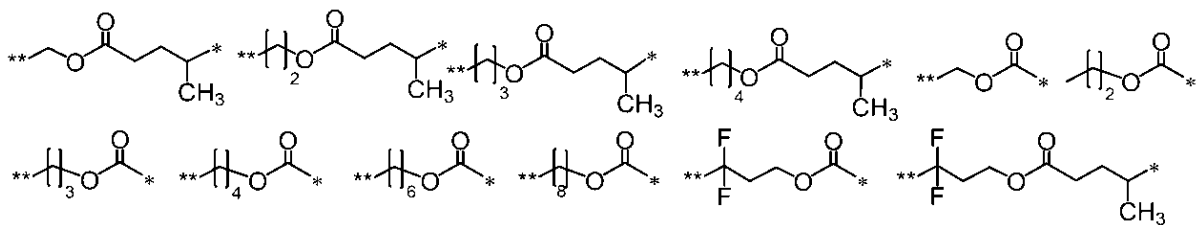
【 0 1 7 8 】

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。



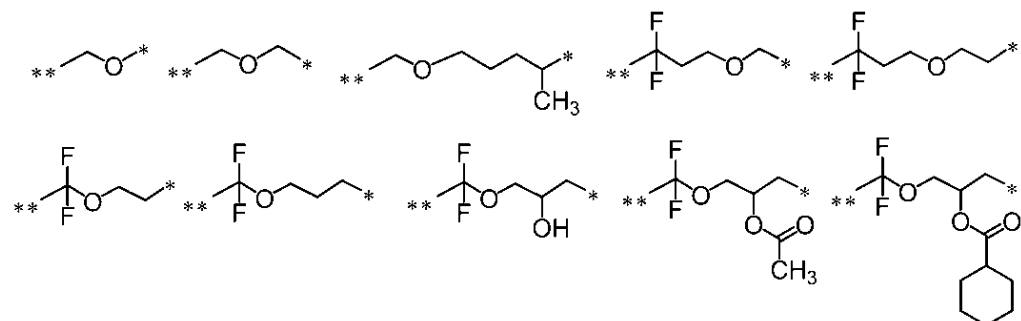
【 0 1 7 9 】

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。



【 0 1 8 0 】

式 (b 1 - 9) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



10

20

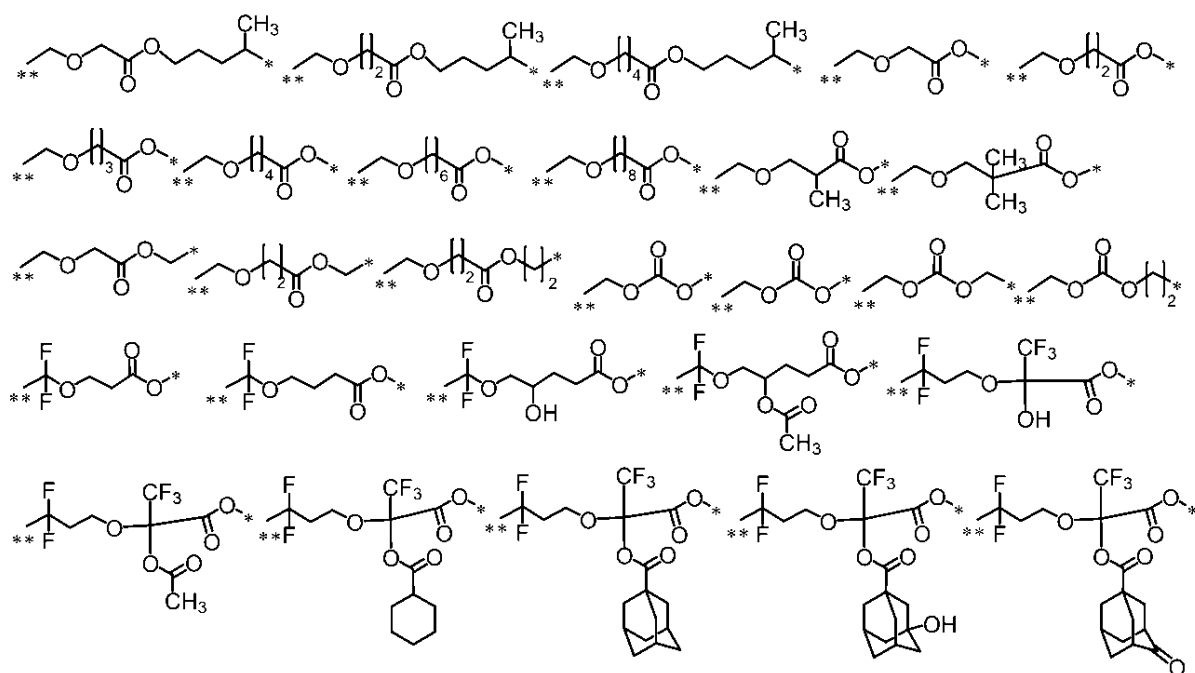
30

40

50

【 0 1 8 1 】

式 (b 1 - 1 0) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

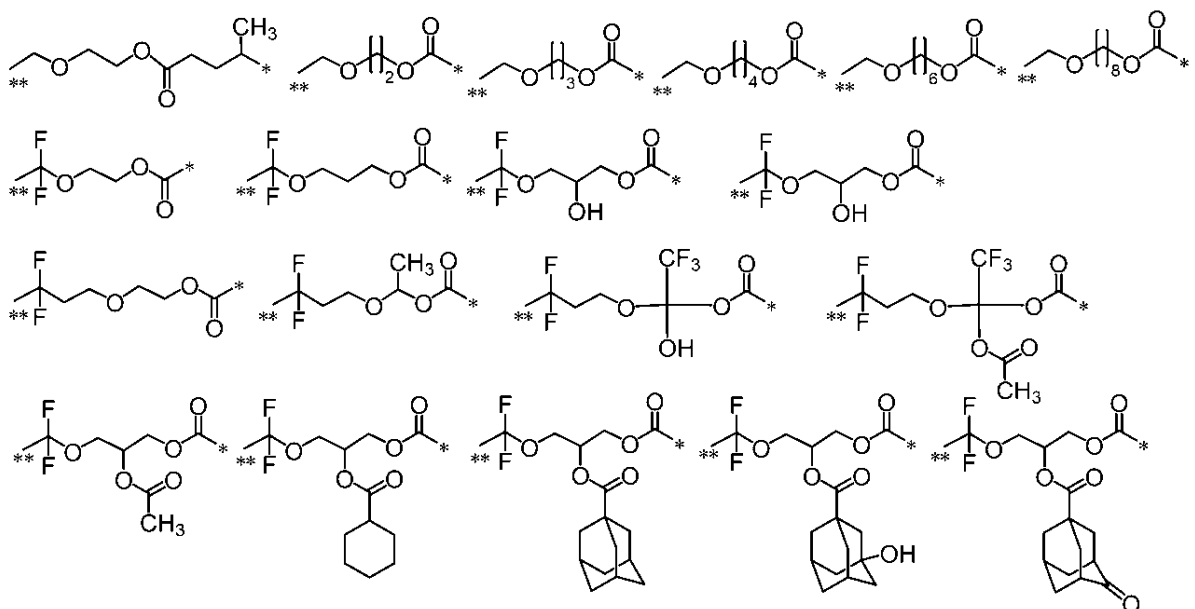


10

20

【 0 1 8 2 】

式 (b 1 - 1 1) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

40

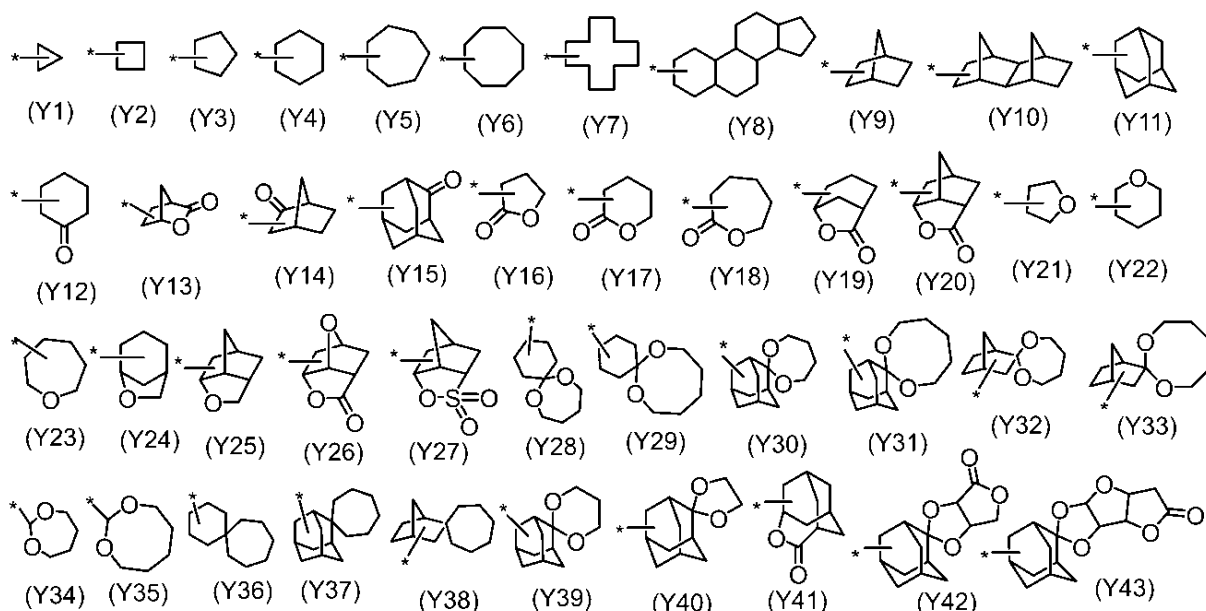
【 0 1 8 3 】

Y で表される脂環式炭化水素基としては、式 (Y 1) ~ 式 (Y 1 1) 、式 (Y 3 6) ~ 式 (Y 3 8) で表される基が挙げられる。

Y で表される脂環式炭化水素基に含まれる - CH₂ - が - O - 、 - SO₂ - 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 (Y 1 2) ~ 式 (Y 3 5) 、式 (Y 3 9) ~ 式 (Y 4 3) で表される基が挙げられる。

【 0 1 8 4 】

50



10

Y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。

20

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)、式(Y43)等の酸素原子を有する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。

30

【0185】

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、 $-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$ 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。 ja は、0～4のいずれかの整数を表す。)等が挙げられる。

40

Y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、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

50

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。

【 0 1 8 6 】

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。

10

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。

20

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。

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。

30

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。

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。

40

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。

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

50

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。

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。

10

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。

20

脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- が -O-、-SO₂- 又は -CO- 等で置き換わった基としては、式(Y12)～式(Y35)、式(Y39)～式(Y43)で表される基が挙げられる。

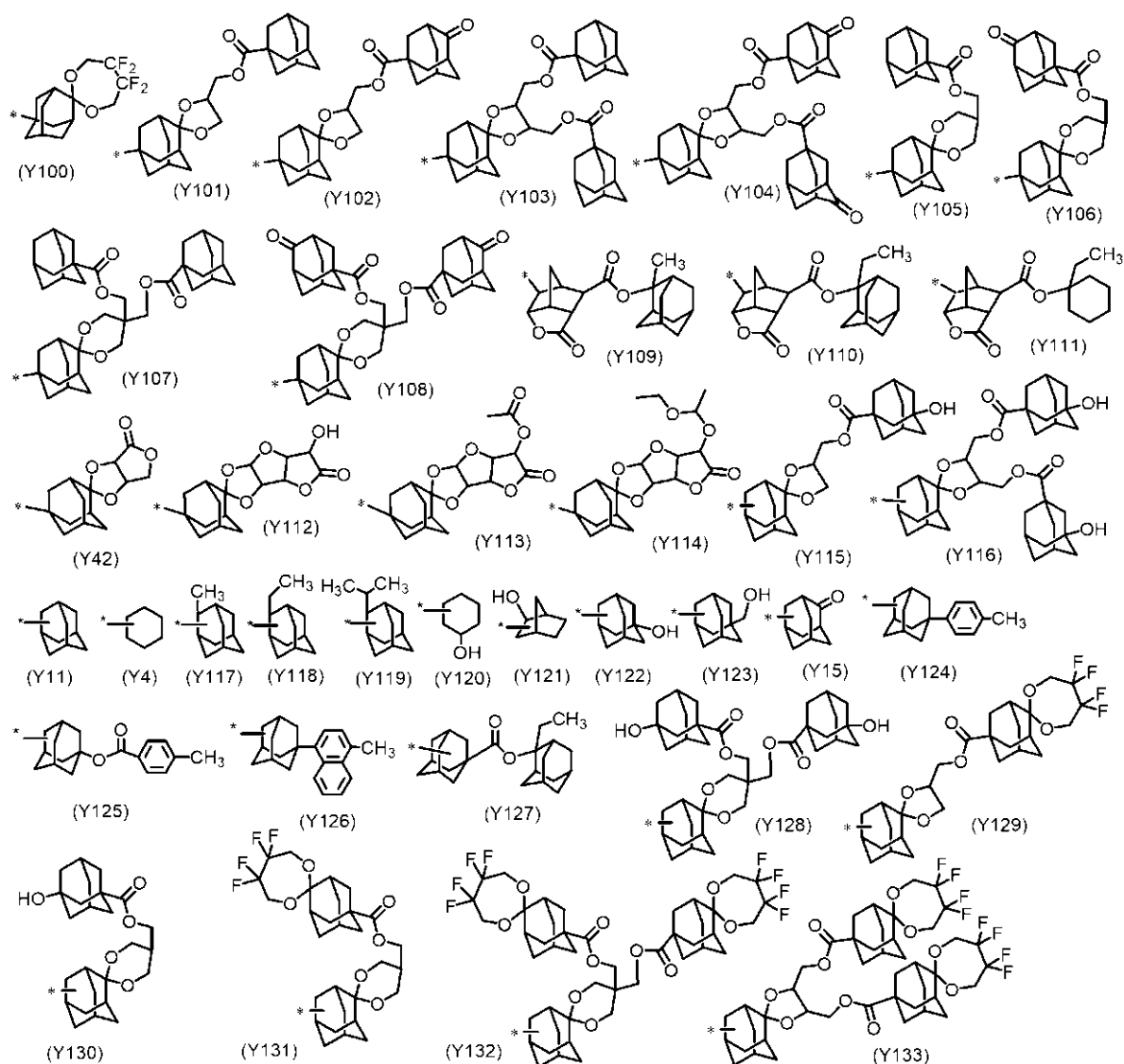
【0187】

Yとしては、以下のものが挙げられる。

30

40

50



【 0 1 8 8 】

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であり、該脂環式炭化水素基又はアダマンチル基を構成する -CH₂- は -CO-、-SO₂- 又は -C(=O)- に置き換わっていてもよい。Yは、具体的に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又は式(Y42)、式(Y100)～式(Y114)で表される基である。

【 0 1 8 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-59)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-59)のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。

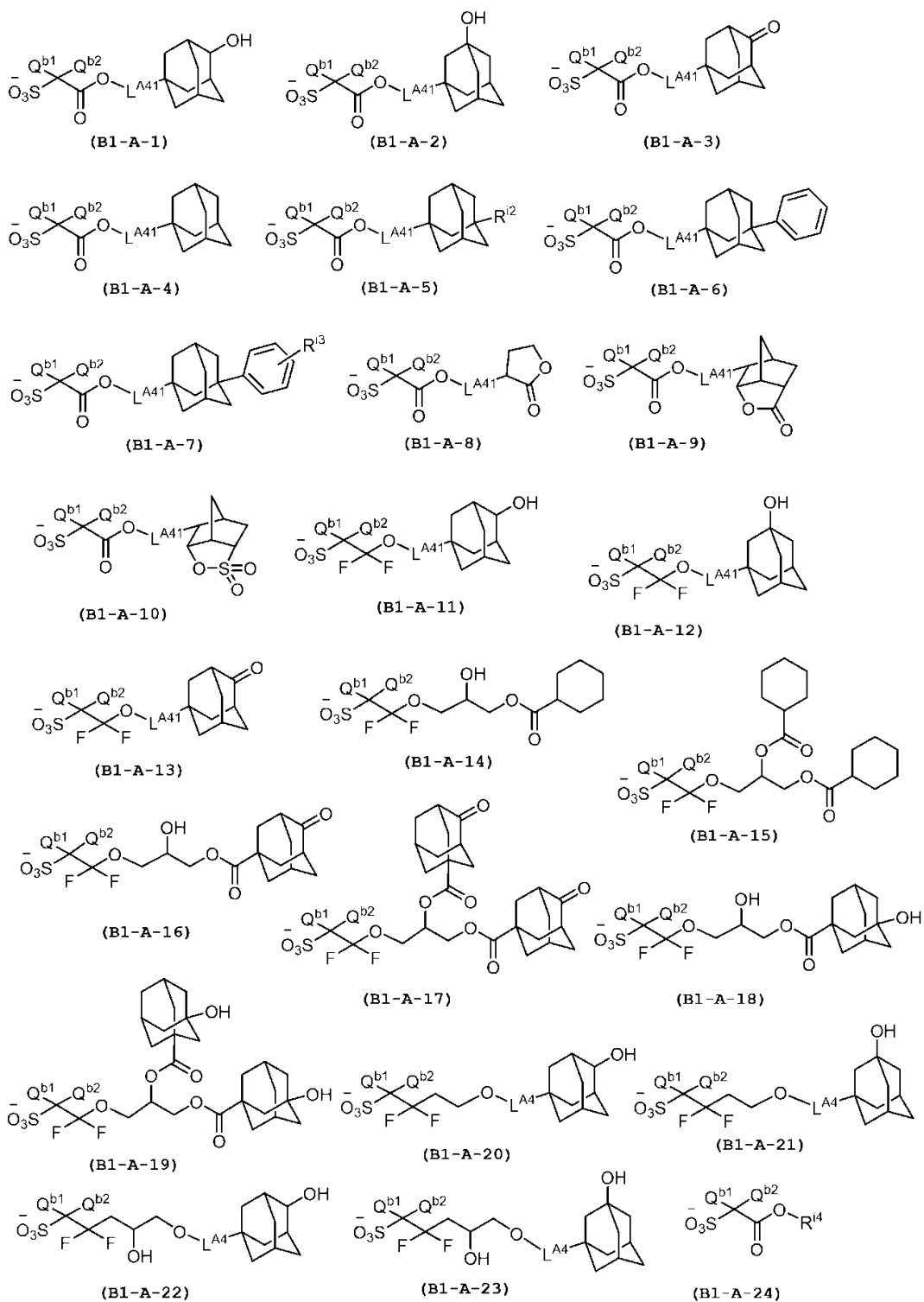
10

20

30

40

50



10

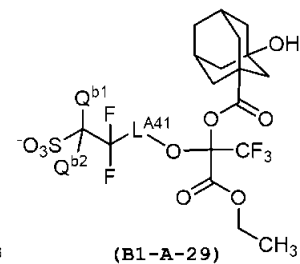
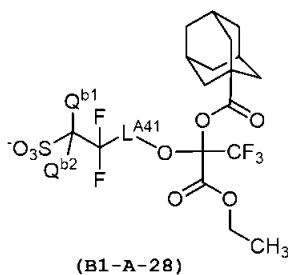
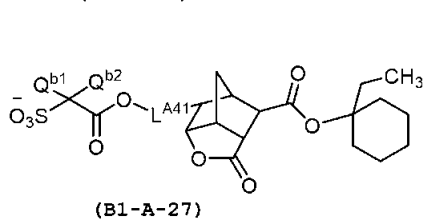
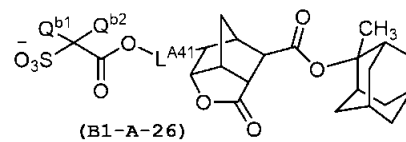
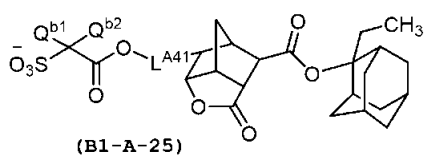
20

30

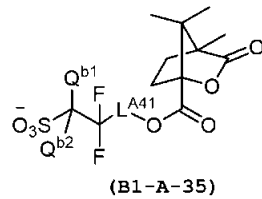
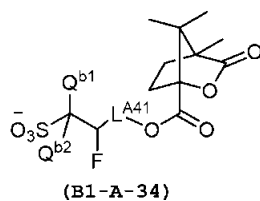
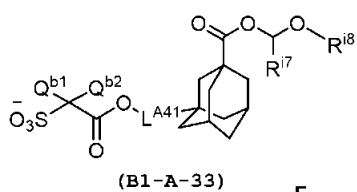
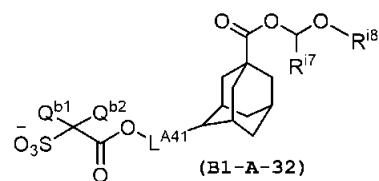
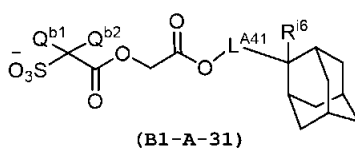
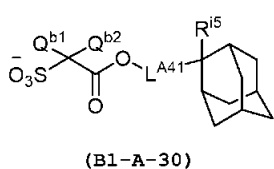
40

【 0 1 9 0 】

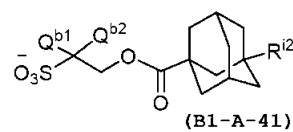
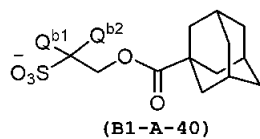
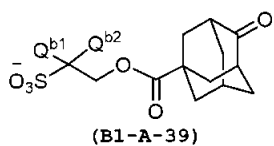
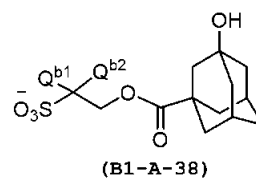
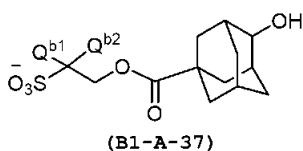
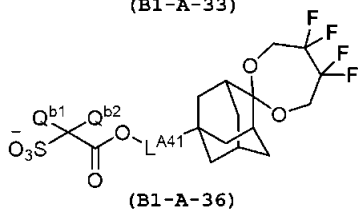
50



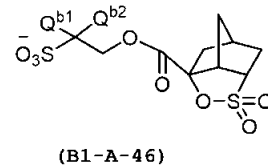
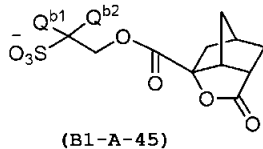
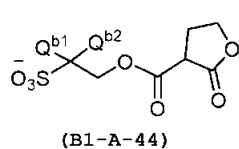
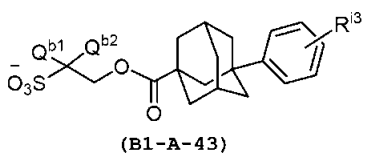
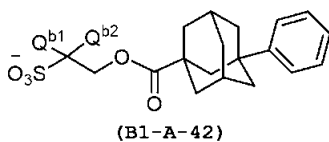
10



20



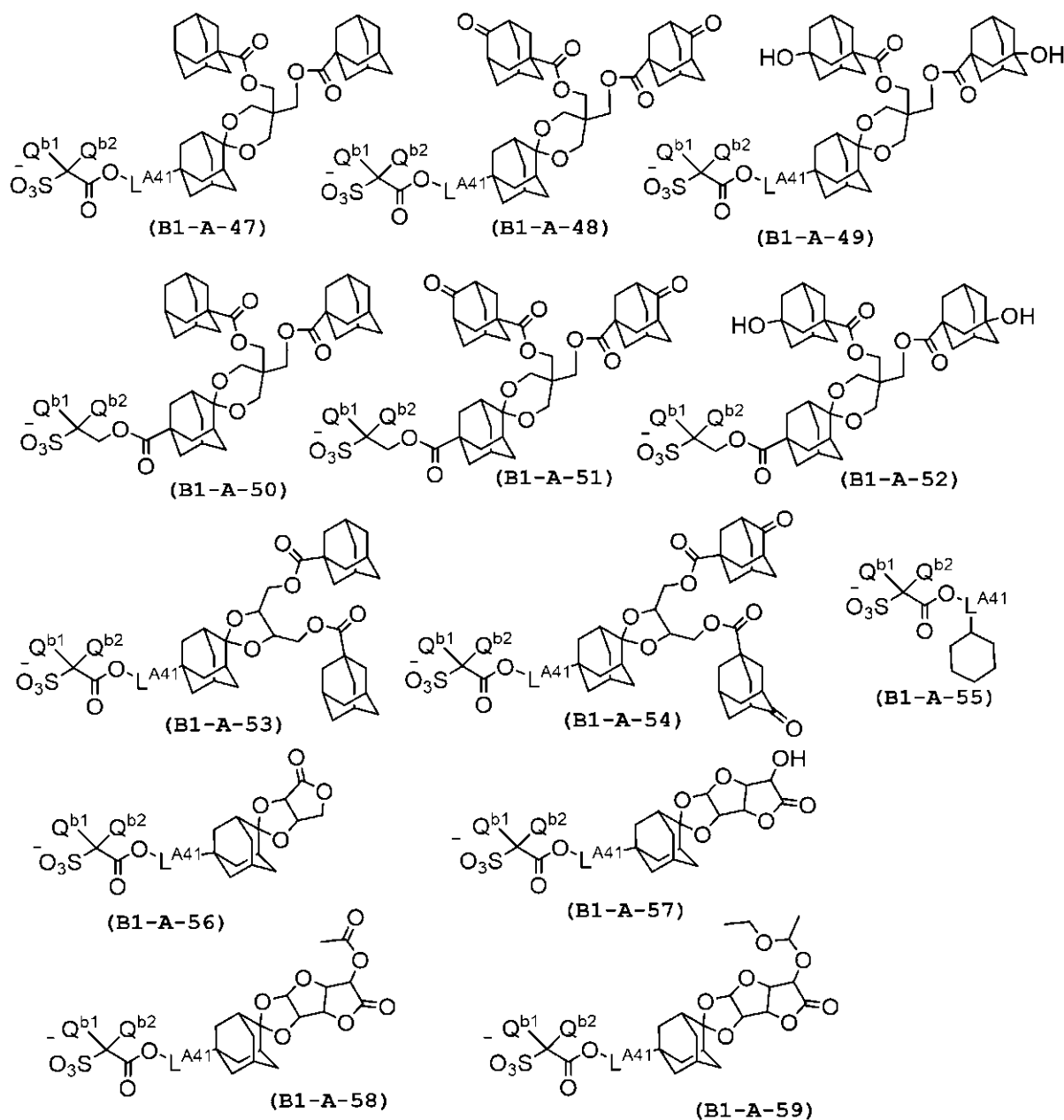
30



40

【 0 1 9 1 】

50



ここで $R^{i2} \sim R^{i7}$ 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。 R^{i8} 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。 L^{A41} は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基である。 Q^{b1} 及び Q^{b2} 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。

【0192】

式(B1)で表される塩におけるアニオンとして好ましくは、式(B1a-1)～式(B1a-38)でそれぞれ表されるアニオンが挙げられる。

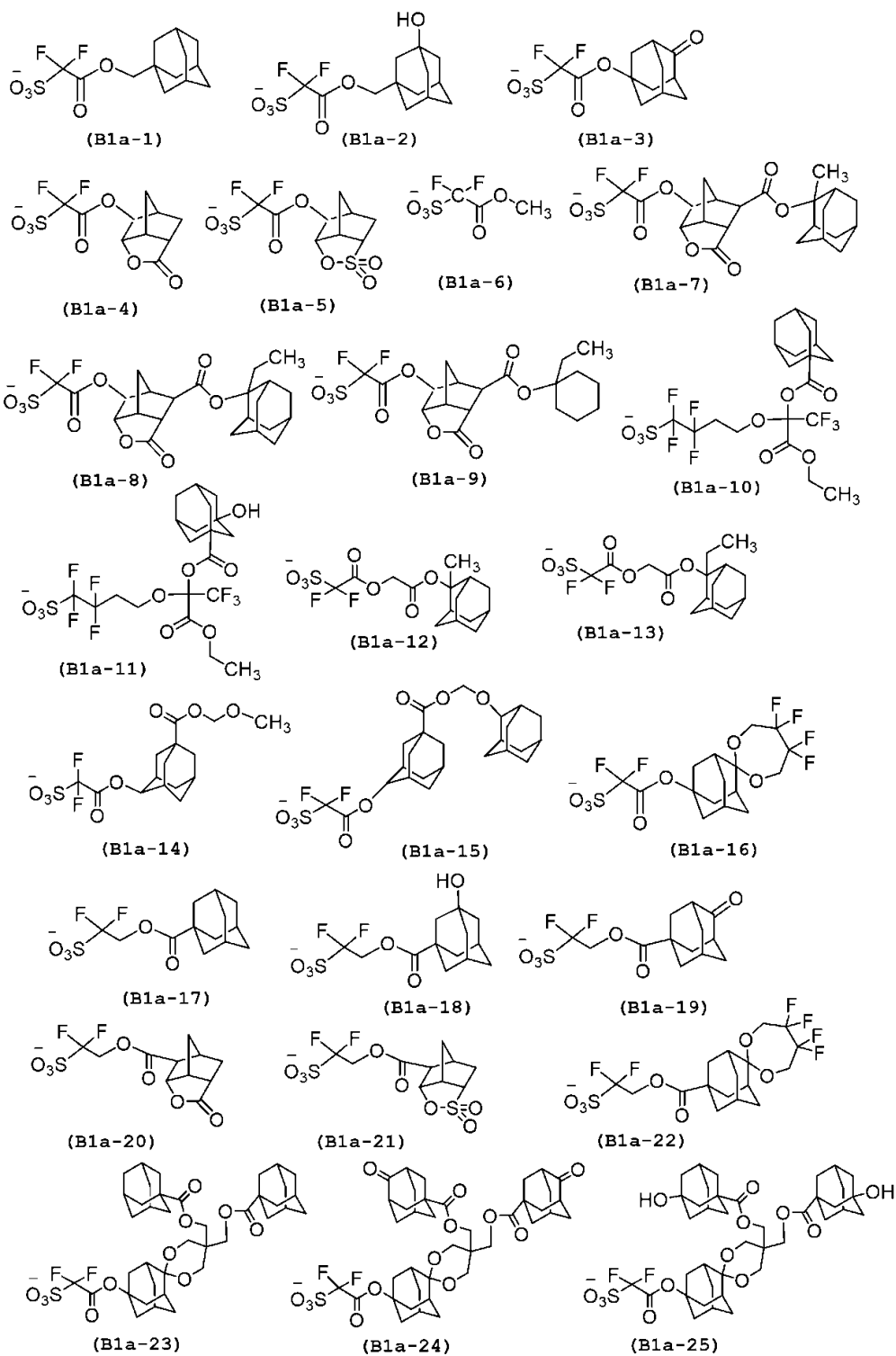
10

20

30

40

50



10

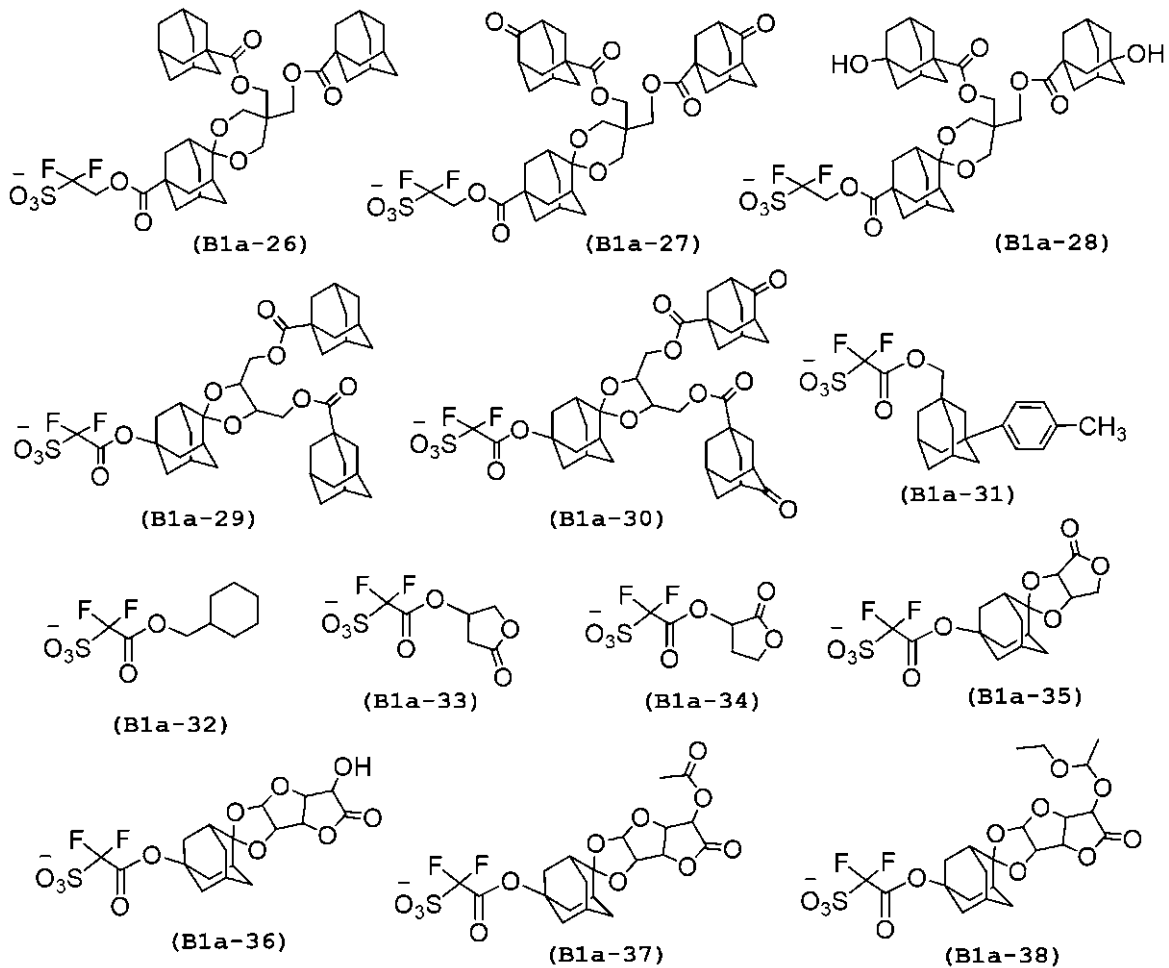
20

30

40

【 0 1 9 3 】

50



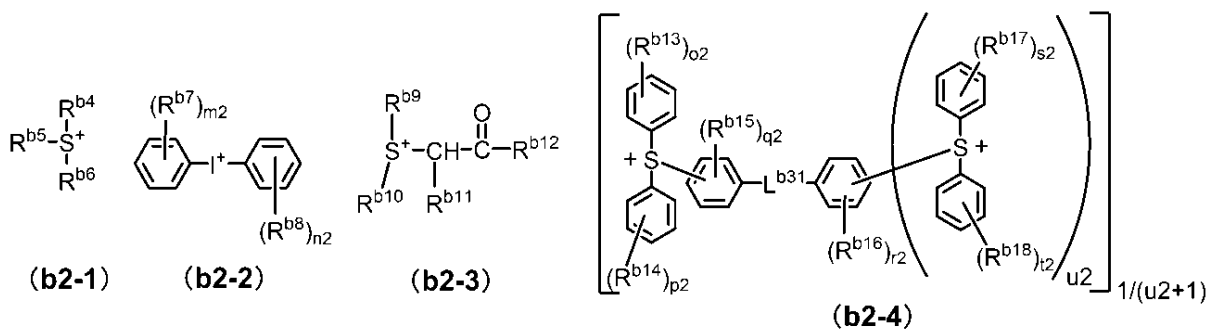
【 0 1 9 4 】

なかでも、式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 3) 及び式 (B 1 a - 7) ~ 式 (B 1 a - 1 6)、式 (B 1 a - 1 8)、式 (B 1 a - 1 9)、式 (B 1 a - 2 2) ~ 式 (B 1 a - 3 8) のいずれかで表されるアニオンが好ましい。

【 0 1 9 5 】

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。具体的には、式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 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 (b 2 - 1)」等という場合がある。) が挙げられる。

【 0 1 9 6 】



式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) において、

10

20

30

40

50

$R^{b4} \sim R^{b6}$ 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。

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 -CH₂- は、-O-、-S- 又は -CO- に置き換わってもよい。

10

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。

m_2 及び n_2 は、それぞれ独立に 0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

m_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b7} は同一でも異なってもよく、 n_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b8} は同一でも異なってもよい。

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。

20

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 -CH₂- 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。

30

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 -CH₂- 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。

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。

40

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。

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。

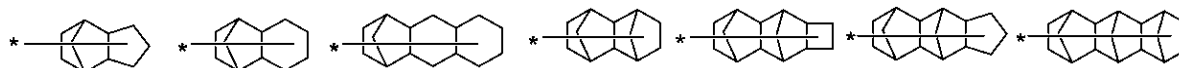
鎖式炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2-エチルヘキシル基のアルキル基が挙げられる。

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

50

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。

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。

10

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。

【0197】

20

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。芳香族炭化水素基に、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 - 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 - 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。

30

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。

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。

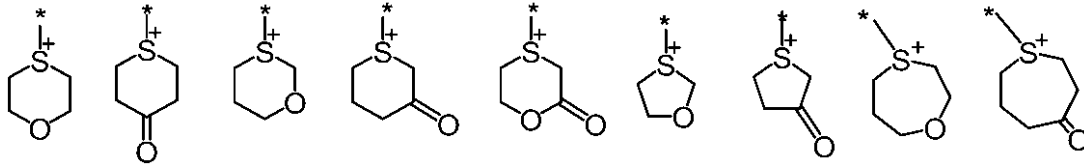
40

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。

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

50

り、例えば下記の環が挙げられる。* は結合部位を表す。



R^{b9} と R^{b10} とが一緒になって形成する環は、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。

10

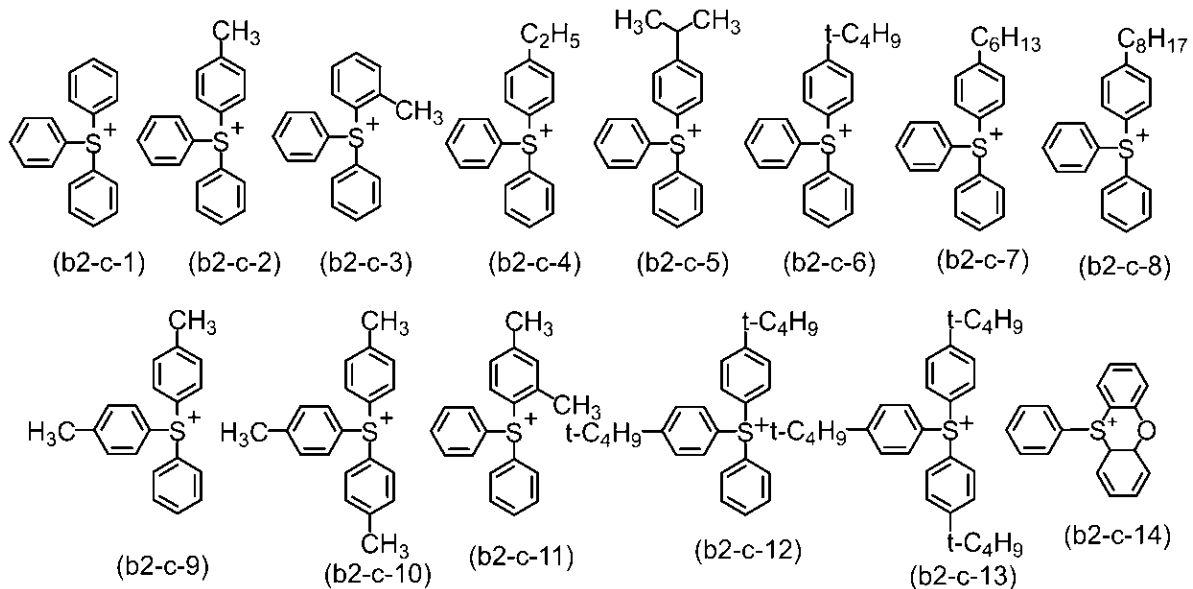
R^{b11} と R^{b12} とが一緒になって形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、3員環～12員環が挙げられ、好ましくは3員環～7員環である。オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキサダマンタン環等が挙げられる。

【0198】

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。

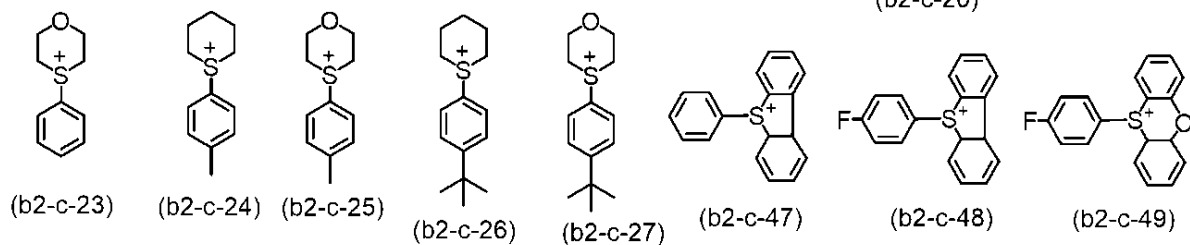
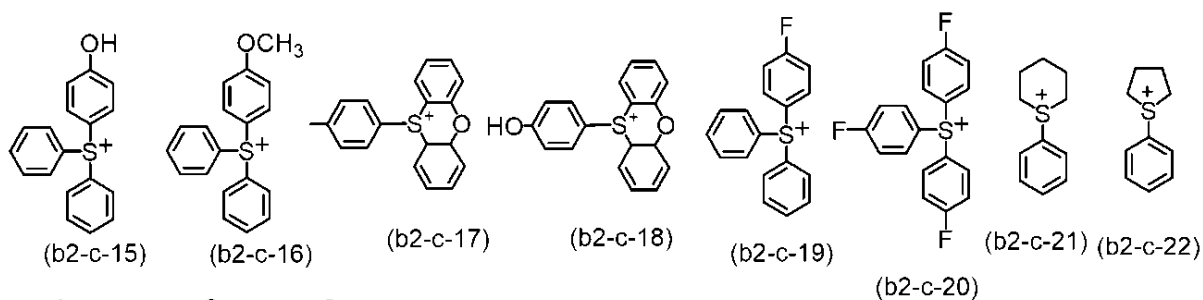
20



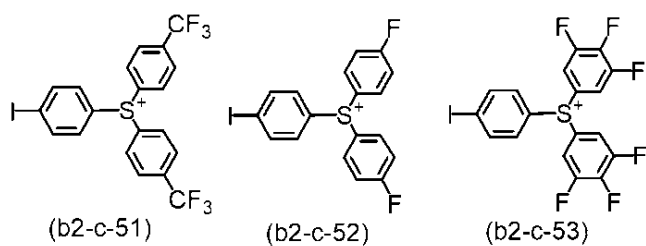
30

【0199】

40

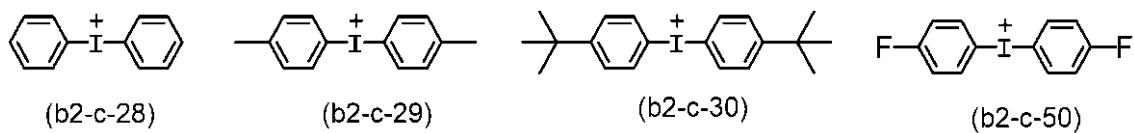


10

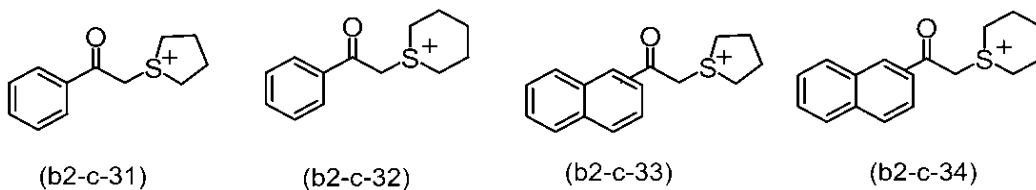


20

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。

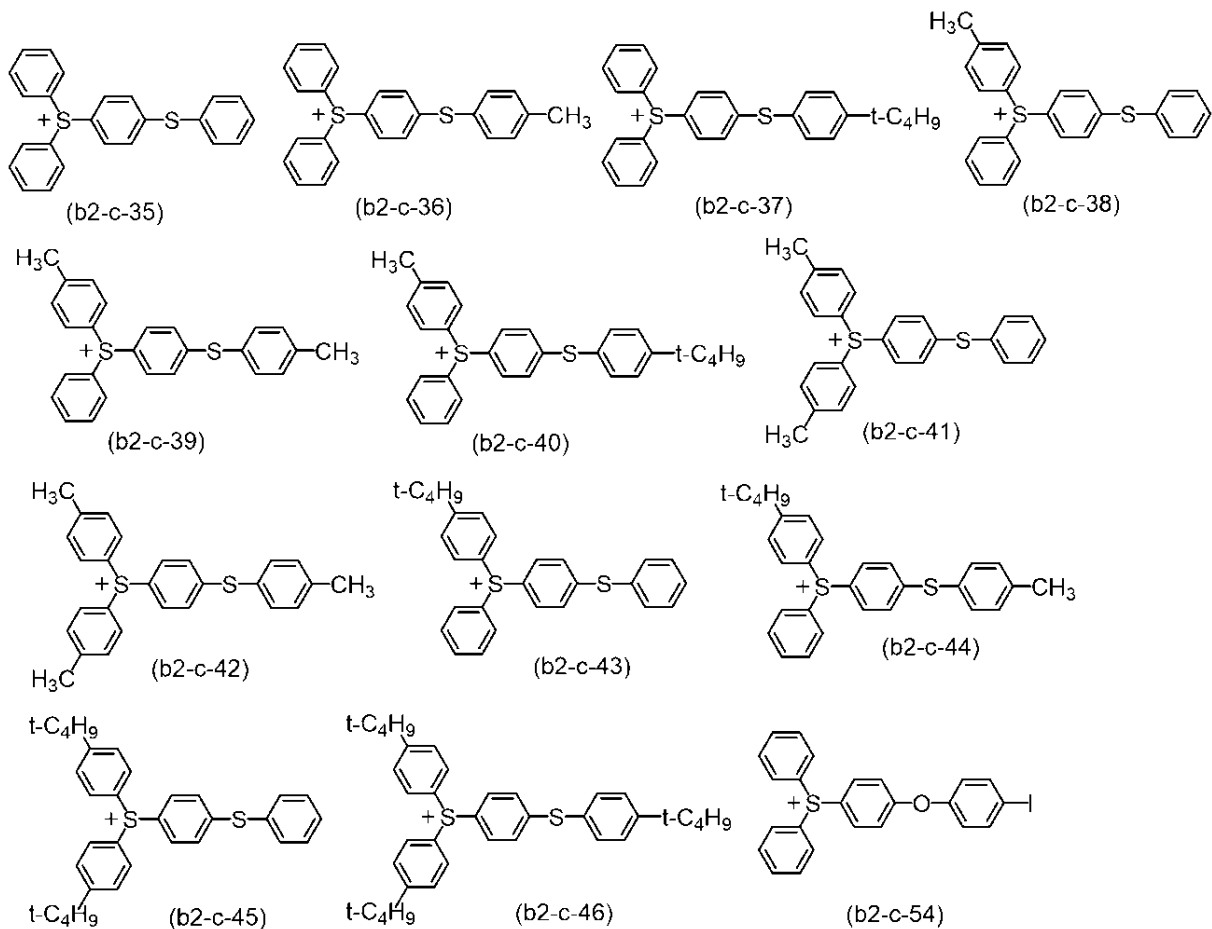


30

カチオン (b2-4) としては、以下のカチオンが挙げられる。

40

50



10

20

【 0 2 0 0 】

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 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 3) 及び式 (B 1 a - 7) ~ 式 (B 1 a - 16)、式 (B 1 a - 18)、式 (B 1 a - 19)、式 (B 1 a - 22) ~ 式 (B 1 a - 38) 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 - 3) 又はカチオン (b 2 - 4) との組合せが挙げられる。

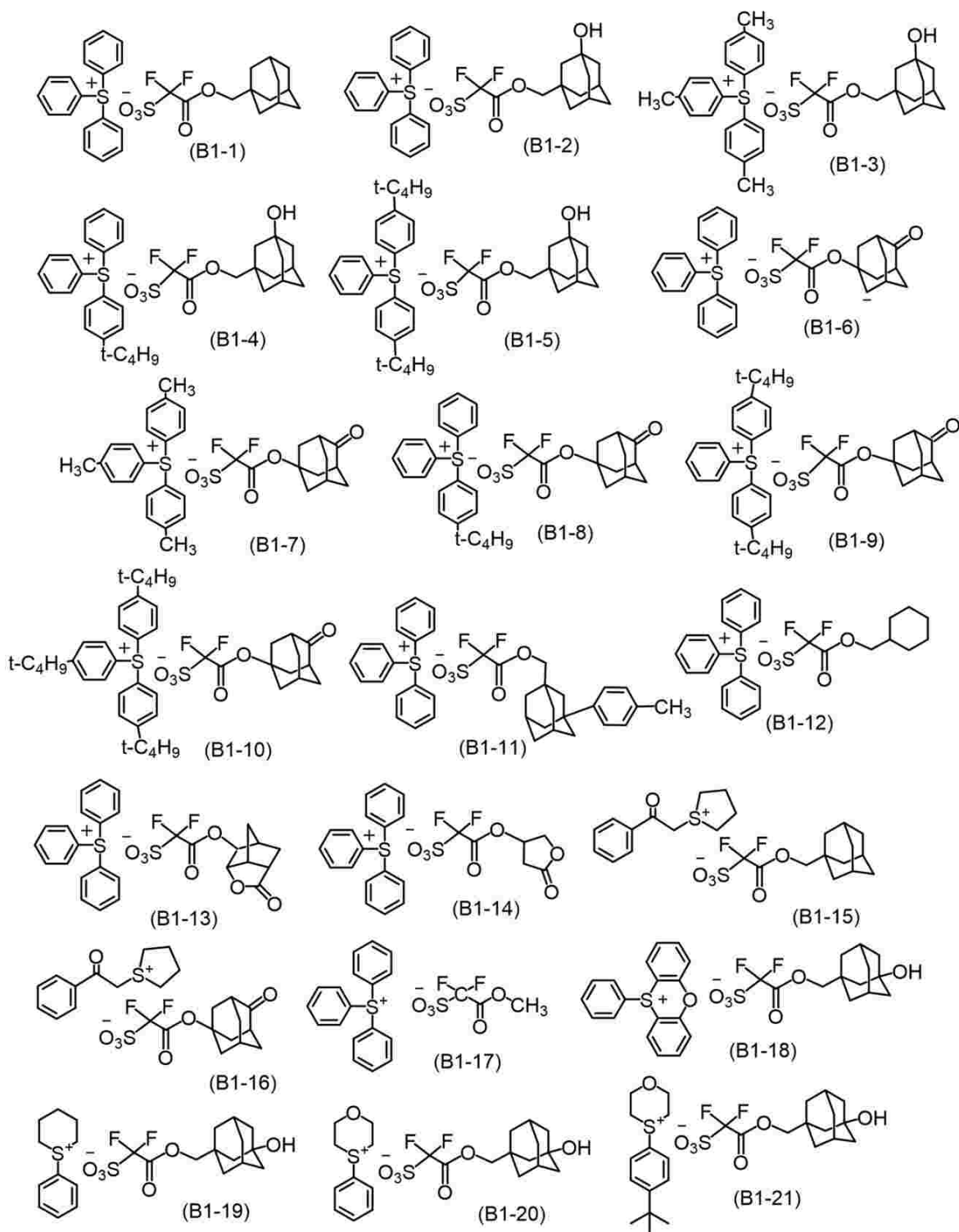
30

【 0 2 0 1 】

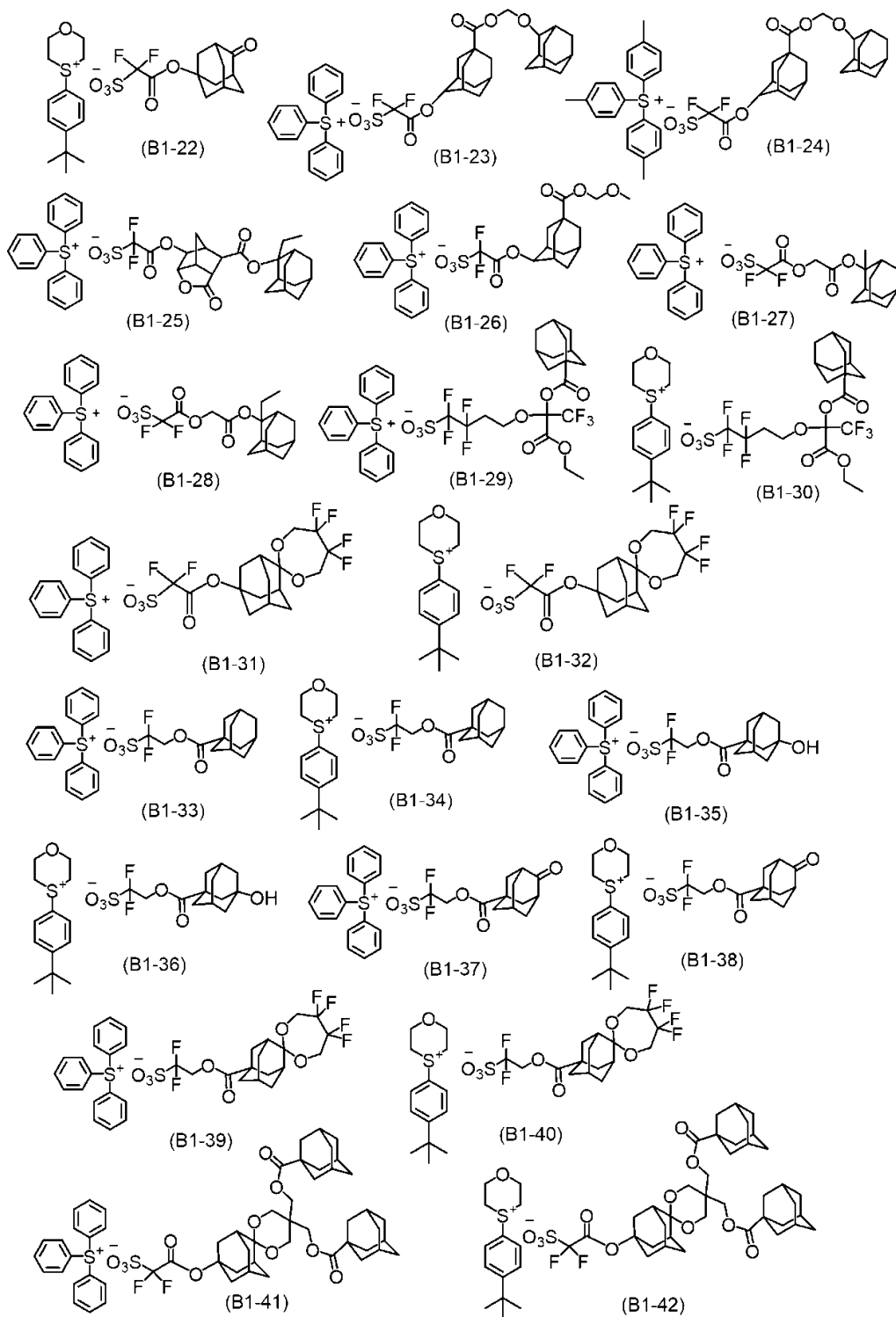
酸発生剤 (B) としては、好ましくは式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 56) でそれぞれ表されるものが挙げられる、中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 5) ~ 式 (B 1 - 7)、式 (B 1 - 11) ~ 式 (B 1 - 14)、式 (B 1 - 20) ~ 式 (B 1 - 26)、式 (B 1 - 29)、式 (B 1 - 31) ~ 式 (B 1 - 56) で表されるものがとりわけ好ましい。

40

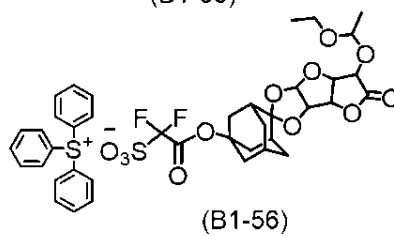
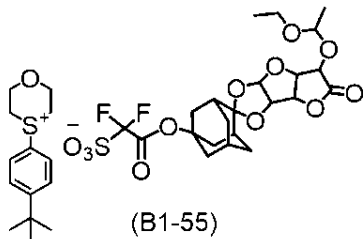
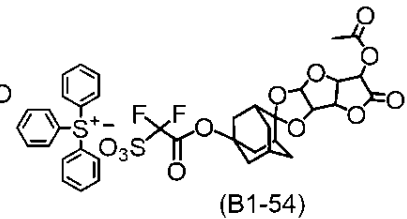
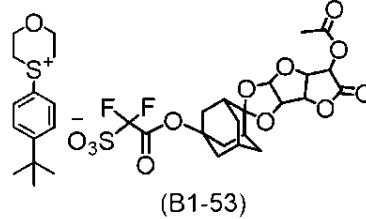
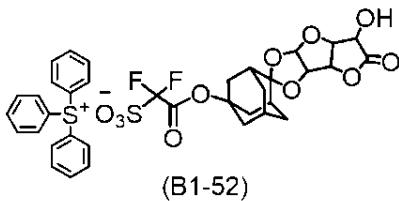
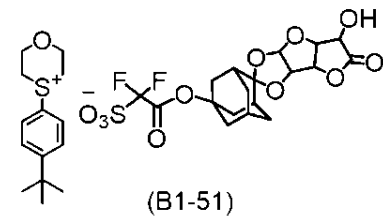
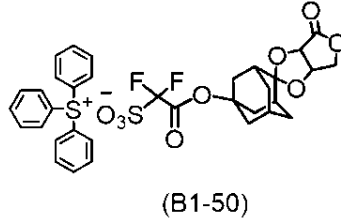
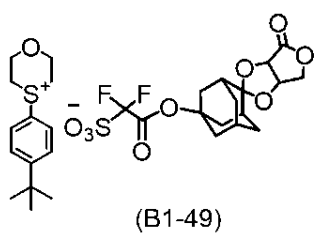
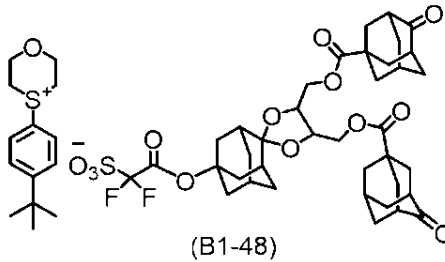
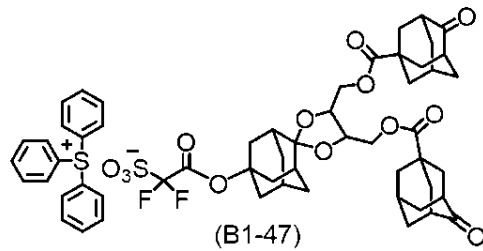
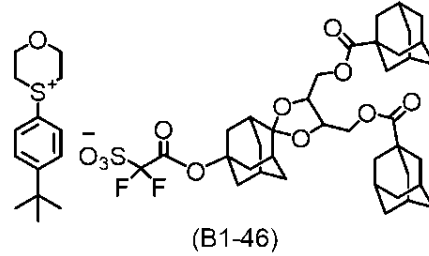
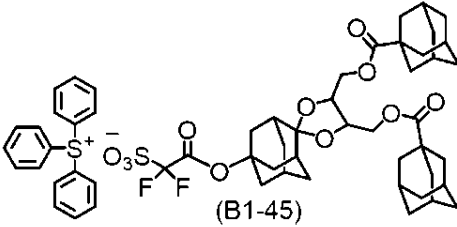
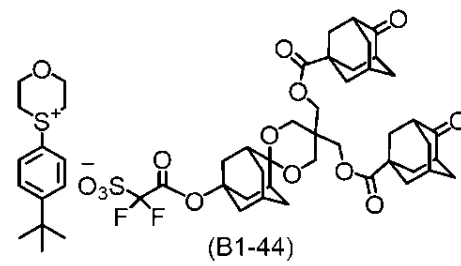
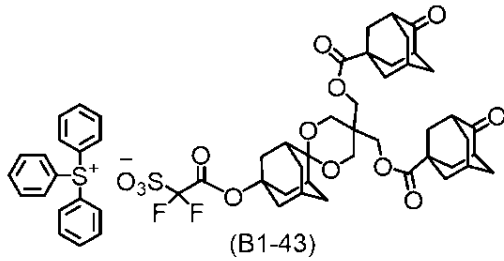
50



【 0 2 0 2 】



【 0 2 0 3 】



【 0 2 0 4 】

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、樹脂（Ａ）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、より好ましくは１質量部以上４０質量部以下、さらに好ましくは３質量部以上３５質量部以下である。本発明のレジスト組成物は、酸発生剤（Ｂ）の１種を単独で含有してもよく、複数種を含有してもよい。

【 0 2 0 5 】

< 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

10

20

30

40

50

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。

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。

【0206】

<クエンチャー(C)>

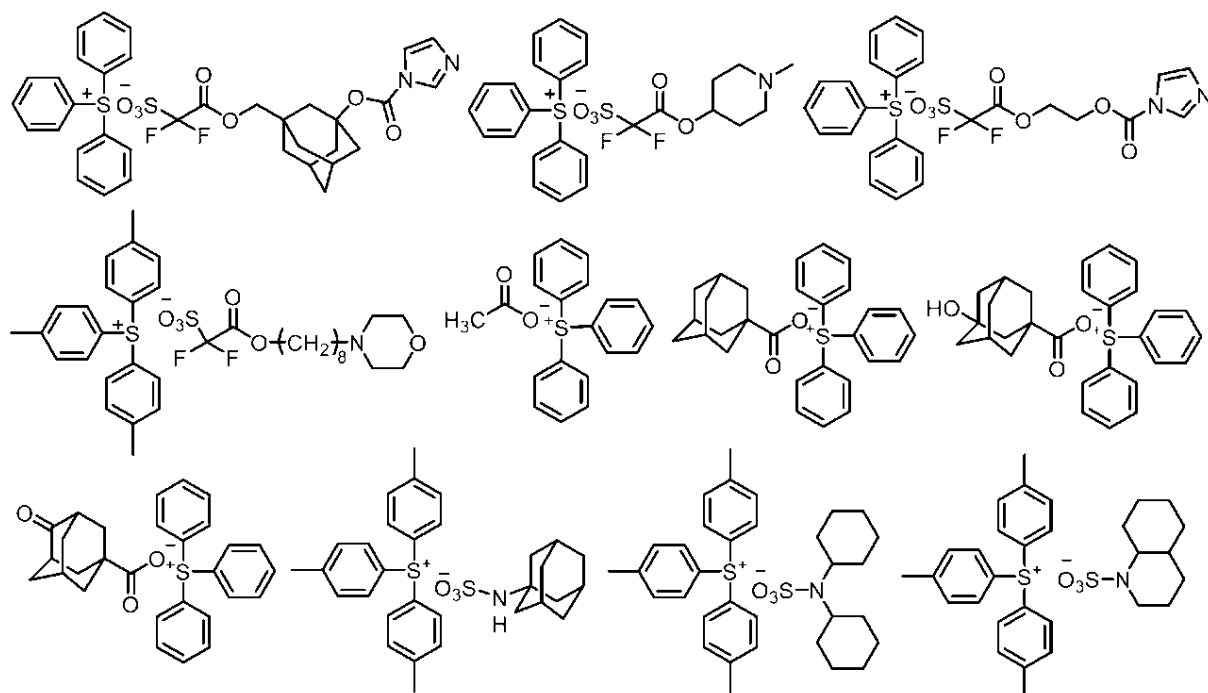
クエンチャー(C)としては、酸発生剤(B)から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩、及び塩基性の含窒素有機化合物が挙げられる。クエンチャー(C)の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、0.01~15質量%程度であることが好ましく、0.01~10質量%程度であることがより好ましく、0.1~5質量%程度であることがさらに好ましく、0.1~3質量%程度であることがさらに好ましい。

【0207】

<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(B)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(B)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(B)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(B)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(B)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)である。



10

20

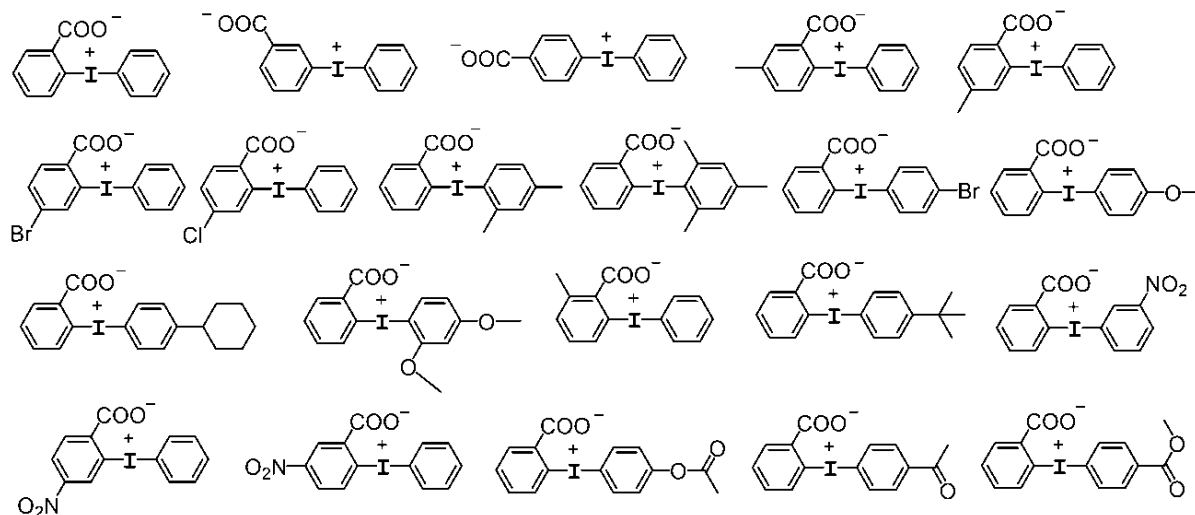
30

40

50

【 0 2 0 8 】

弱酸分子内塩（D）としては、2つのアリール基のうち一方がカルボン酸アニオンを有し、2つのアリール基が結合したヨードニウムカチオンを有するジフェニルヨードニウム塩が好ましく、以下の塩が挙げられる。



10

【 0 2 0 9 】

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、トリエチル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-ピリジールオキシ)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'-ジピリジルスルフィド、2,2'-ジピリジールアミン、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

20

30

40

50

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レート及びコリン等が挙げられる。

【0210】

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。

【0211】

レジスト組成物の調製

本発明のレジスト組成物は、本発明の樹脂（A）及び酸発生剤（B）、並びに、必要に応じて、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、樹脂（A2）、樹脂（X）、クエンチャー（C）、溶剤（E）及びその他の成分（F）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。

【0212】

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、

- （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。

【0213】

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（いわゆるブリーベーク）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（いわゆるポストエキスポージャーベーク）を行う。加熱温度は、通常50～200 程度、好ま

10

20

30

40

50

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。

10

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。

20

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、酢酸ブチル及びノ又は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ノ又は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。

30

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。

【0214】

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として好適であり、半導体の微細加工に有用である。

40

【実施例】

【0215】

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、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで下記条件により求めた値である。

50

装置：HLC-8120GPC型（東ソー社製）

カラム：TSKgel Multipore H_{XL}-M x 3 + guardcolumn（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100 µl

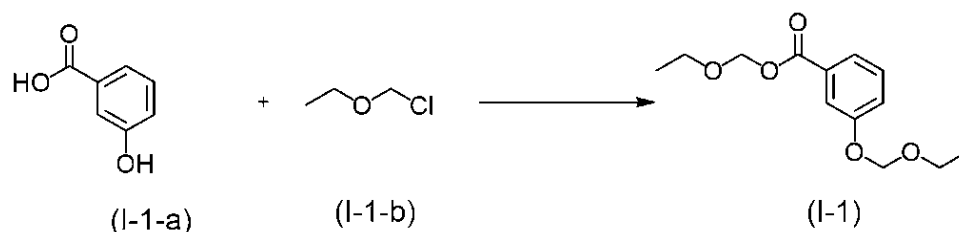
分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

また、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。

10

【0216】

合成例1：式（I-1）で表される化合物の合成



20

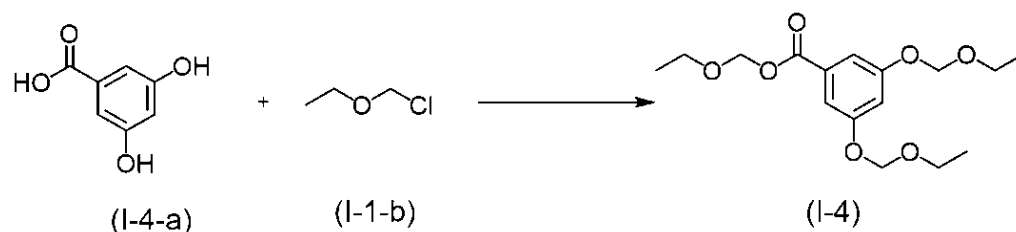
式（I-1-a）で表される化合物 4.48 部、酢酸エチル 40 部及びジイソプロピルエチルアミン 16.35 部を混合し、23℃で30分攪拌した後、5℃まで冷却した。得られた混合物に、式（I-1-b）で表される化合物 9.20 部を滴下した後、23℃まで昇温し、23℃で6時間攪拌した。得られた混合物に、イオン交換水 40 部を加え、23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5%シュウ酸水溶液 25 部を加え、23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を5回行った。得られた有機層に、イオン交換水 40 部を加え、23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を5回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式（I-1）で表される化合物 7.34 部を得た。

30

MASS（質量分析）：255.1 [M+H]⁺

【0217】

合成例2：式（I-4）で表される化合物の合成



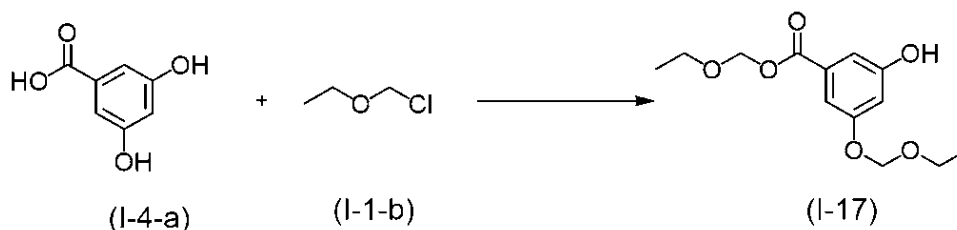
40

式（I-4-a）で表される化合物 5 部、酢酸エチル 40 部及びジイソプロピルエチルアミン 24.53 部を混合し、23℃で30分攪拌した後、5℃まで冷却した。得られた混合物に、式（I-1-b）で表される化合物 13.80 部を滴下した後、23℃まで昇温し、23℃で6時間攪拌した。得られた混合物に、イオン交換水 40 部を加え、23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5%シュウ酸水溶液 25 部を加え、23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を5回行った。得られた有機層に、イオン交換水 40 部を加え、23℃で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を5回行った。得られた有機層を濃縮することにより、式（I-4）で表される化合物 9.51 部を得た。

50

MASS (質量分析) : 329.2 [M + H]⁺
【0218】

合成例3 : 式(I-17)で表される化合物の合成



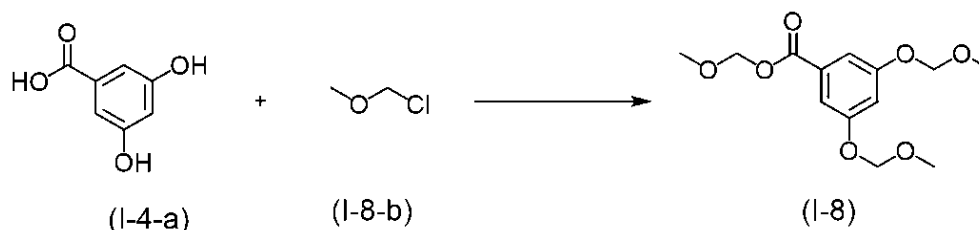
10

式(I-4-a)で表される化合物5部、酢酸エチル40部及びジイソプロピルエチルアミン16.35部を混合し、23℃で30分撹拌した後、5℃まで冷却した。得られた混合物に、式(I-1-b)で表される化合物9.20部を滴下した後、23℃まで昇温し、23℃で6時間撹拌した。得られた混合物に、イオン交換水40部を加え、23℃で30分間撹拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5%シュウ酸水溶液25部を加え、23℃で30分間撹拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を5回行った。得られた有機層に、イオン交換水40部を加え、23℃で30分間撹拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を5回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム(シリカゲル60N(球状、中性)100-210μm; 関東化学(株)製、展開溶媒: n-ヘプタン/酢酸エチル=5/1)分取することにより、式(I-17)で表される化合物1.19部を得た。

20

MASS (質量分析) : 271.1 [M + H]⁺
【0219】

合成例4 : 式(I-8)で表される化合物の合成



30

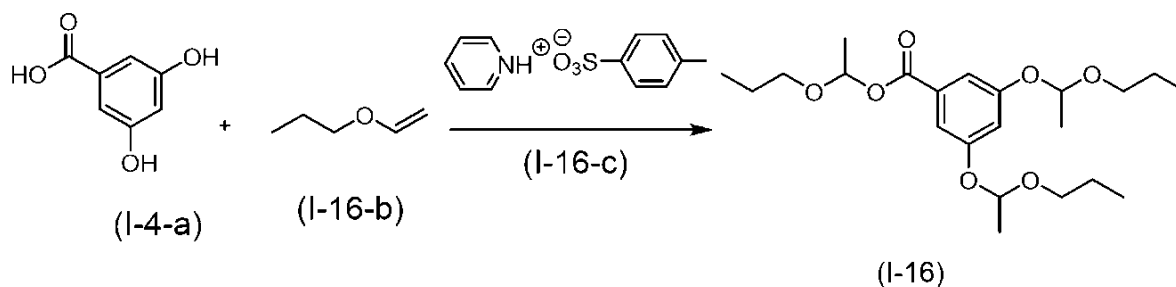
式(I-4-a)で表される化合物5部、酢酸エチル40部及びジイソプロピルエチルアミン24.53部を混合し、23℃で30分撹拌した後、5℃まで冷却した。得られた混合物に、式(I-8-b)で表される化合物11.75部を滴下した後、23℃まで昇温し、23℃で6時間撹拌した。得られた混合物に、イオン交換水40部を加え、23℃で30分間撹拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5%シュウ酸水溶液25部を加え、23℃で30分間撹拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を5回行った。得られた有機層に、イオン交換水40部を加え、23℃で30分間撹拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を5回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム(シリカゲル60N(球状、中性)100-210μm; 関東化学(株)製、展開溶媒: n-ヘプタン/酢酸エチル=5/1)分取することにより、式(I-8)で表される化合物4.98部を得た。

40

MASS (質量分析) : 287.1 [M + H]⁺
【0220】

合成例5 : 式(I-16)で表される化合物の合成

50

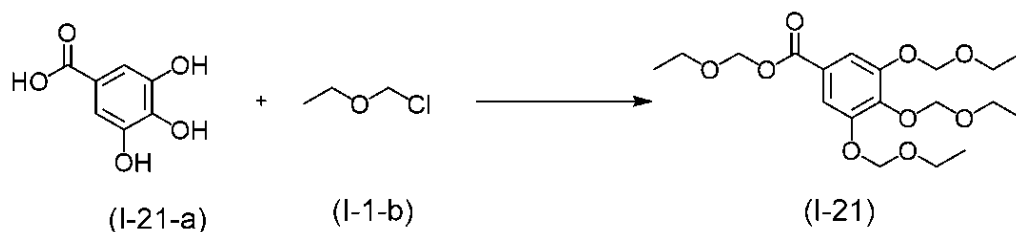


式 (I - 4 - a) で表される化合物 2 . 8 0 部、式 (I - 1 6 - c) で表される化合物 0 . 6 8 部、酢酸エチル 5 0 部及びテトラヒドロフラン 5 部を混合し、23 で 3 0 分間攪拌した後、10 まで冷却した。得られた混合溶液に、10 で、式 (I - 1 6 - b) で表される化合物 2 . 3 3 部を滴下し、23 に昇温後、23 で 2 時間攪拌した。得られた混合物に、イオン交換水 3 0 部を加えて 23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 3 / 1) 分取することにより、式 (I - 1 6) で表される化合物 1 . 0 9 部を得た。

M A S S (質量分析) : 4 1 3 . 3 [M + H] ⁺

【 0 2 2 1 】

合成例 6 : 式 (I - 2 1) で表される化合物の合成



式 (I - 2 1 - a) で表される化合物 5 部、ジメチルホルムアミド 4 0 部及びジイソプロピルエチルアミン 2 2 . 3 3 部を混合し、23 で 3 0 分攪拌した後、5 まで冷却した。得られた混合物に、式 (I - 1 - b) で表される化合物 1 2 . 5 6 部を滴下した後、23 まで昇温し、23 で 6 時間攪拌した。得られた混合物に、クロロホルム 8 0 部及びイオン交換水 4 0 部を加え、23 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5 % シュウ酸水溶液 2 5 部を加え、23 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を 5 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 4 0 部を加え、23 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 5 / 1) 分取することにより、式 (I - 2 1) で表される化合物 2 . 8 2 部を得た。

M A S S (質量分析) : 4 0 3 . 2 [M + H] ⁺

【 0 2 2 2 】

合成例 7 : 式 (I - 5 6) で表される化合物の合成

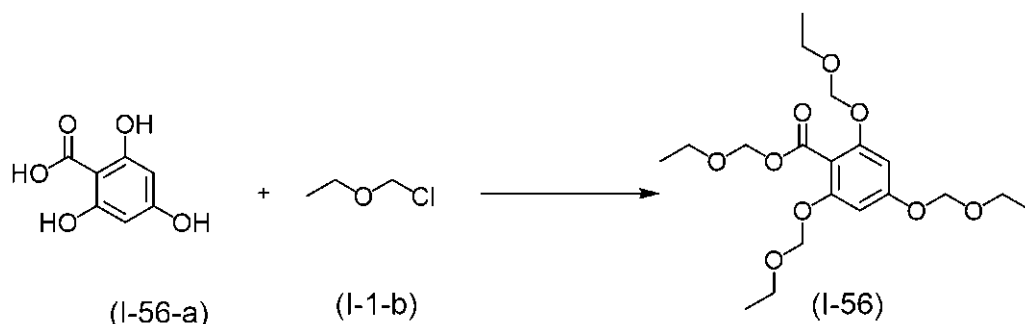
10

20

30

40

50



10

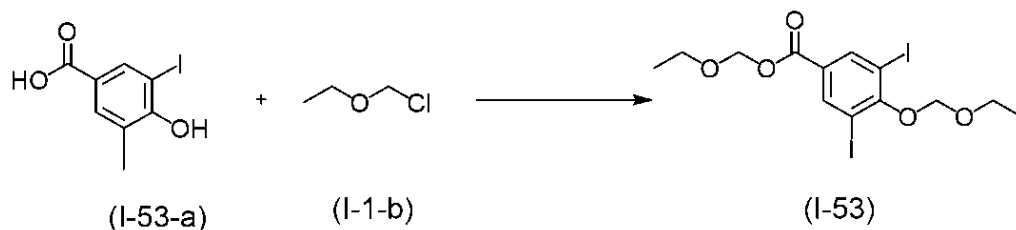
式 (I - 5 6 - a) で表される化合物 5 部、ジメチルホルムアミド 4 0 部及びジイソプロピルエチルアミン 2 2 . 3 3 部を混合し、2 3 で 3 0 分攪拌した後、5 まで冷却した。得られた混合物に、式 (I - 1 - b) で表される化合物 1 2 . 5 6 部を滴下した後、2 3 まで昇温し、2 3 で 6 時間攪拌した。得られた混合物に、クロロホルム 8 0 部及びイオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5 % シュウ酸水溶液 2 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を 5 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 5 / 1) 分取することにより、式 (I - 5 6) で表される化合物 3 . 1 4 部を得た。

20

M A S S (質量分析) : 4 0 3 . 2 [M + H] ⁺

【 0 2 2 3 】

合成例 8 : 式 (I - 5 3) で表される化合物の合成



30

式 (I - 5 3 - a) で表される化合物 1 0 部、ジメチルホルムアミド 4 0 部及びジイソプロピルエチルアミン 1 7 . 6 4 部を混合し、2 3 で 3 0 分攪拌した後、5 まで冷却した。得られた混合物に、式 (I - 1 - b) で表される化合物 9 . 7 0 部を滴下した後、2 3 まで昇温し、2 3 で 6 時間攪拌した。得られた混合物に、クロロホルム 8 0 部及びイオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5 % シュウ酸水溶液 2 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を 5 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 5 / 1) 分取することにより、式 (I - 5 3) で表される化合物 5 . 9 3 部を得た。

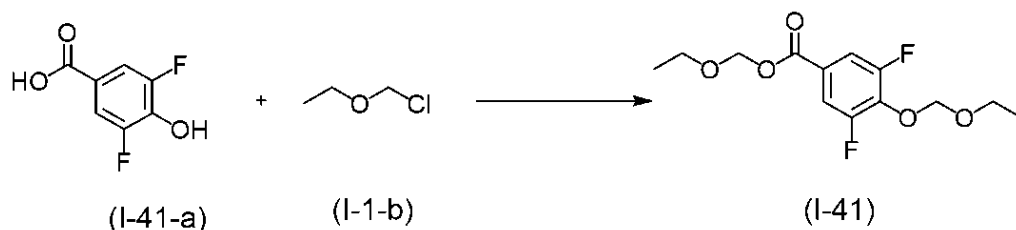
40

M A S S (質量分析) : 5 0 6 . 9 [M + H] ⁺

【 0 2 2 4 】

合成例 9 : 式 (I - 4 1) で表される化合物の合成

50

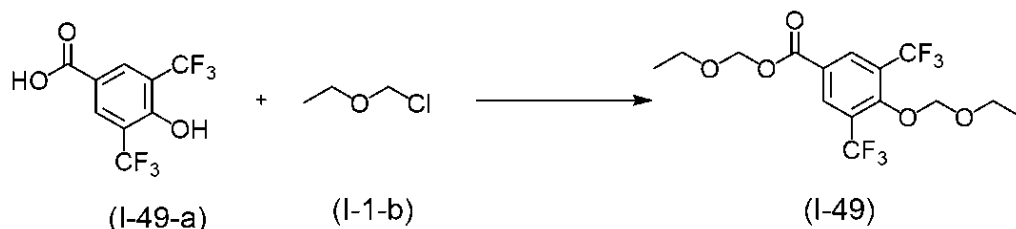


式 (I - 4 1 - a) で表される化合物 5 部、ジメチルホルムアミド 4 0 部及びジイソプロピルエチルアミン 1 9 . 7 6 部を混合し、2 3 で 3 0 分攪拌した後、5 まで冷却した。得られた混合物に、式 (I - 1 - b) で表される化合物 1 0 . 8 7 部を滴下した後、2 3 まで昇温し、2 3 で 6 時間攪拌した。得られた混合物に、クロロホルム 8 0 部及びイオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5 % シュウ酸水溶液 2 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を 5 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 3 / 1) 分取することにより、式 (I - 4 1) で表される化合物 2 . 3 9 部を得た。

M A S S (質量分析) : 2 9 1 . 1 [M + H] ⁺

【 0 2 2 5 】

合成例 1 0 : 式 (I - 4 9) で表される化合物の合成



式 (I - 4 9 - a) で表される化合物 5 部、ジメチルホルムアミド 4 0 部及びジイソプロピルエチルアミン 1 2 . 5 4 部を混合し、2 3 で 3 0 分攪拌した後、5 まで冷却した。得られた混合物に、式 (I - 1 - b) で表される化合物 6 . 9 0 部を滴下した後、2 3 まで昇温し、2 3 で 6 時間攪拌した。得られた混合物に、クロロホルム 8 0 部及びイオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5 % シュウ酸水溶液 2 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を 5 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 5 / 1) 分取することにより、式 (I - 4 9) で表される化合物 1 . 8 8 部を得た。

M A S S (質量分析) : 3 9 1 . 1 [M + H] ⁺

【 0 2 2 6 】

合成例 1 1 : 式 (I - 3 9) で表される化合物の合成

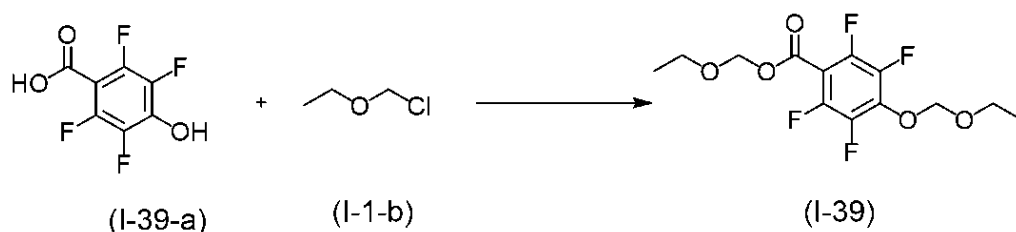
10

20

30

40

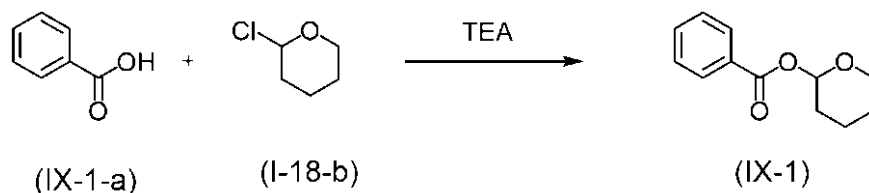
50



式 (I - 3 9 - a) で表される化合物 5 部、ジメチルホルムアミド 4 0 部及びジイソプロピルエチルアミン 1 6 . 3 7 部を混合し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、5 まで冷却した。得られた混合物に、式 (I - 1 - b) で表される化合物 9 . 0 0 部を滴下した後、2 3 まで昇温し、2 3 で 6 時間攪拌した。得られた混合物に、クロロホルム 8 0 部及びイオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5 % シュウ酸水溶液 2 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この洗浄の操作を 5 回行った。得られた有機層に、イオン交換水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 3 / 1) 分取することにより、式 (I - 3 9) で表される化合物 2 . 1 2 部を得た。

MASS (質量分析) : 3 2 7 . 1 [M + H] ⁺
【 0 2 2 7 】

合成例 1 2 : 式 (I X - 1) で表される化合物の合成



式 (I X - 1 - a) で表される化合物 2 5 . 7 部、アセトン 1 2 0 部及びトリエチルアミン 4 8 . 5 8 部を混合し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、5 まで冷却した。得られた混合物に、式 (I - 1 8 - b) で表される化合物 3 6 . 9 1 部を添加した後、2 3 まで昇温し、2 3 で 6 時間攪拌した。得られた混合物に、tert - ブチルメチルエーテル 1 2 0 部及びイオン交換水 8 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、飽和塩化アンモニウム水溶液 6 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 6 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮マスをカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 5 / 1) 分取することにより、式 (I X - 1) で表される化合物 2 7 . 1 8 部を得た。

MASS (質量分析) : 2 0 7 . 1 [M + H] ⁺
【 0 2 2 8 】

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 (a 1 - 1 - 3) 」等という。

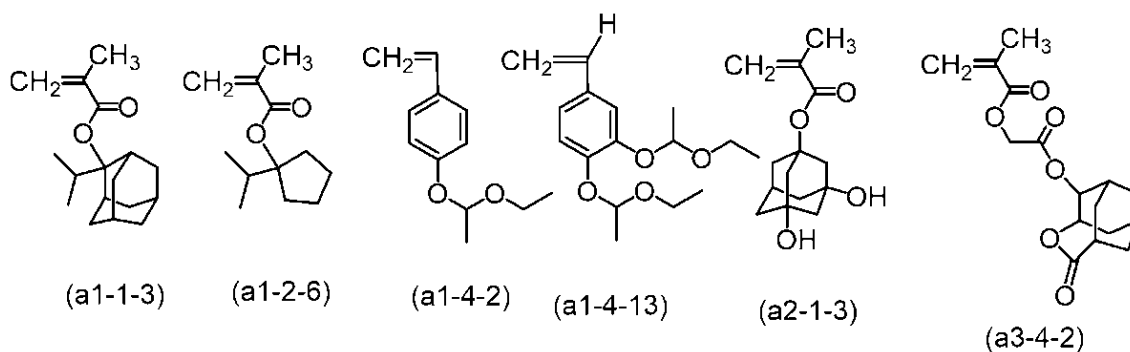
10

20

30

40

50



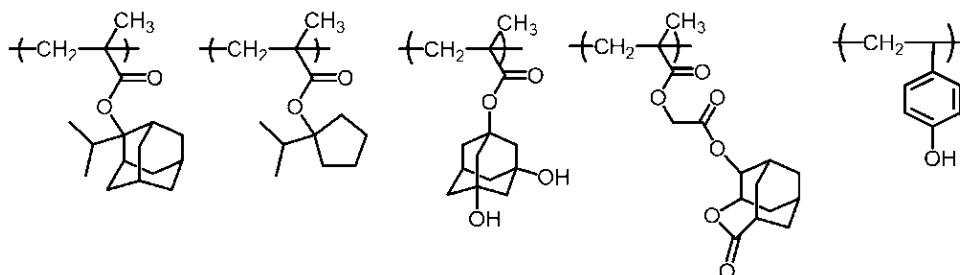
10

【 0 2 2 9 】

合成例 1 3〔樹脂 A 1 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) 及びモノマー (a 1 - 4 - 2) 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)〕が、20 : 35 : 3 : 15 : 27 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 1 を収率 63 % で得た。この樹脂 A 1 は、以下の構造単位を有するものである。

20



A1

30

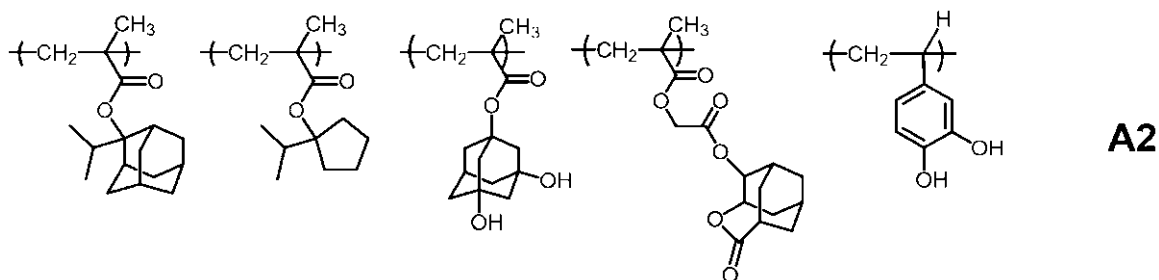
【 0 2 3 0 】

合成例 1 4〔樹脂 A 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) 及びモノマー (a 1 - 4 - 13) 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 - 13)〕が、20 : 35 : 3 : 15 : 27 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 5.1×10^3 である樹脂 A 2 を収率 61 % で得た。この樹脂 A 2 は、以下の構造単位を有するものである。

40

50



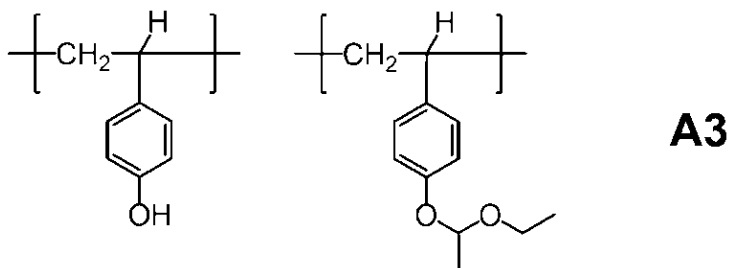
【 0 2 3 1 】

10

合成例 1 5〔樹脂 A 3 の合成〕

ポリビニルフェノール（VP - 1 5 0 0 0；日本曹達（株）製）1 0 0 部、メチルイソブチルケトン 4 0 0 部及び p - トルエンスルホン酸 2 水和物 0 . 0 0 4 部を仕込み、この混合溶液の総量が 2 7 3 部になるまで濃縮した。濃縮後の樹脂溶液にエチルビニルエーテル 8 . 0 1 部を滴下し、2 . 5 時間攪拌して反応させた。その後、この反応溶液にイオン交換水 5 8 . 2 部及びトリエチルアミン 0 . 0 0 5 部を加えて攪拌し、分液した。次いで、有機層にイオン交換水 6 0 部を加えて分液する操作を 4 回行った。洗浄終了後の有機層を、濃縮することにより、重量平均分子量が約 $1 . 6 \times 10^4$ である樹脂 A 3 を収率 8 8 % で得た。樹脂 A 3 の全構造単位に対するエトキシエチル基の導入率は 3 0 . 1 モル % であった。樹脂 A 3 は、以下の構造単位を有するものである。

20



【 0 2 3 2 】

30

< レジスト組成物の調製 >

表 1 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 μm 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。

40

50

【表 1】

レシピ組成物	樹脂	酸発生剤(B)	化合物(I)	クエンチャー(C)	PB/PEB
組成物 1	A1=10部	B1-43=3.4部	I-1=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 2	A2=10部	B1-43=3.4部	I-1=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 3	A1=10部	B1-43=3.4部	I-4=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 4	A2=10部	B1-43=3.4部	I-4=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 5	A1=10部	B1-43=3.4部	I-8=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 6	A2=10部	B1-43=3.4部	I-8=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 7	A1=10部	B1-43=3.4部	I-16=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 8	A2=10部	B1-43=3.4部	I-16=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 9	A1=10部	B1-43=3.4部	I-17=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 10	A2=10部	B1-43=3.4部	I-17=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 11	A3=10部	B1-43=3.4部	I-1=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 12	A1=10部	B1-43=3.4部	I-21=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 13	A2=10部	B1-43=3.4部	I-21=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 14	A1=10部	B1-43=3.4部	I-56=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 15	A2=10部	B1-43=3.4部	I-56=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 16	A1=10部	B1-43=3.4部	I-53=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 17	A2=10部	B1-43=3.4部	I-53=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 18	A1=10部	B1-43=3.4部	I-41=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 19	A2=10部	B1-43=3.4部	I-41=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 20	A1=10部	B1-43=3.4部	I-49=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 21	A2=10部	B1-43=3.4部	I-49=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 22	A1=10部	B1-43=3.4部	I-39=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物 23	A2=10部	B1-43=3.4部	I-39=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
比較組成物 1	A3=10部	B1-43=3.4部	IX-1=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃
比較組成物 2	A1=10部	B1-43=3.4部	IX-1=0.2部	C1=0.7部	100℃/100℃

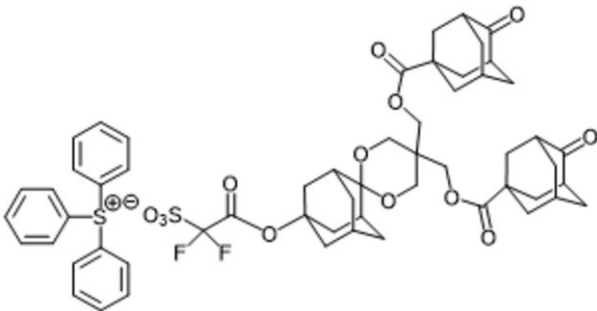
【 0 2 3 3 】

< 樹脂 >

A 1、A 2、A 3：樹脂 A 1、樹脂 A 2、樹脂 A 3

< 酸発生剤 (B) >

B 1 - 4 3：式 (B 1 - 4 3) で表される塩 (特開 2 0 1 6 - 4 7 8 1 5 号公報の実施例に従って合成)



< 化合物 (I) >

I - 1：式 (I - 1) で表される化合物

I - 4：式 (I - 4) で表される化合物

I - 8：式 (I - 8) で表される化合物

I - 16 : 式 (I - 16) で表される化合物
 I - 17 : 式 (I - 17) で表される化合物
 I - 21 : 式 (I - 21) で表される化合物
 I - 39 : 式 (I - 39) で表される化合物
 I - 41 : 式 (I - 41) で表される化合物
 I - 49 : 式 (I - 49) で表される化合物
 I - 53 : 式 (I - 53) で表される化合物
 I - 56 : 式 (I - 56) で表される化合物

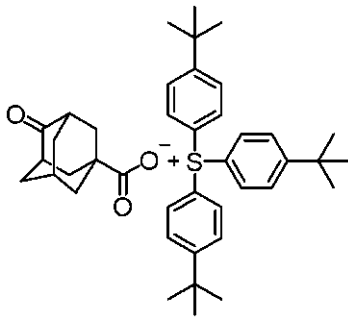
< 化合物 >

I X - 1 : 式 (I X - 1) で表される化合物

10

< クエンチャー (C) >

C 1 : 特開 2011 - 39502 号公報記載の方法で合成



20

< 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	400部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	100部
γ - ブチロラクトン	5部

【0234】

(レジスト組成物の電子線露光評価：酢酸ブチル現像)

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90で60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0.04 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1の「PB」欄に示す温度で60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)日立製作所製の「HL-800D 50keV」〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを直接描画した。

30

露光後、ホットプレート上にて表1の「PEB」欄に示す温度で60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、23で20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、60nm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。

40

【0235】

ラインエッジラフネス評価(LE R)：実効感度で製造されたレジストパターンの側壁面の凹凸の振れ幅を走査型電子顕微鏡で測定し、ラインエッジラフネスを求めた。その結果を表2に示す。

50

【表 2】

	組成物	L E R
実施例 1	組成物 1	3.55
実施例 2	組成物 2	3.42
実施例 3	組成物 3	3.44
実施例 4	組成物 4	3.35
実施例 5	組成物 5	3.48
実施例 6	組成物 6	3.40
実施例 7	組成物 7	3.45
実施例 8	組成物 8	3.37
実施例 9	組成物 9	3.45
実施例 10	組成物 10	3.35
実施例 11	組成物 11	3.82
実施例 12	組成物 12	3.42
実施例 13	組成物 13	3.33
実施例 14	組成物 14	3.38
実施例 15	組成物 15	3.30
実施例 16	組成物 16	3.28
実施例 17	組成物 17	3.20
実施例 18	組成物 18	3.40
実施例 19	組成物 19	3.30
実施例 20	組成物 20	3.35
実施例 21	組成物 21	3.26
実施例 22	組成物 22	3.38
実施例 23	組成物 23	3.26
比較例 1	比較組成物 1	4.38
比較例 2	比較組成物 2	3.89

比較組成物 1 及び 2 と比較して、組成物 1 ~ 23 での標準偏差が小さく、L E R 評価が良好であった。

【産業上の利用可能性】

【0236】

本発明のレジスト組成物は、得られるレジストパターンのラインエッジラフネス（L E R）に優れるため、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。

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F

7/20

5 2 1

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4

G 0 3 F 7 / 0 3 9

G 0 3 F 7 / 0 3 8

C 0 8 F 2 2 / 1 0

G 0 3 F 7 / 2 0