(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公開特許公報(A)　　(11)公開番号
特開2023-118096
(P2023-118096A)
(43)公開日　令和5年8月24日(2023.8.24)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
G03F	*7/038(2006.01)*	G03F	7/038	601	2H197
G03F	*7/039(2006.01)*	G03F	7/039	601	2H225
G03F	*7/20 (2006.01)*	G03F	7/20	501	4J100
C08F	*20/26 (2006.01)*	G03F	7/20	521	
C08F	*20/30 (2006.01)*	C08F	20/26		

審査請求　未請求　請求項の数　10　　ＯＬ　（全104頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-18647(P2023-18647)
(22)出願日　令和5年2月9日(2023.2.9)
(31)優先権主張番号　特願2022-20709(P2022-20709)
(32)優先日　令和4年2月14日(2022.2.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

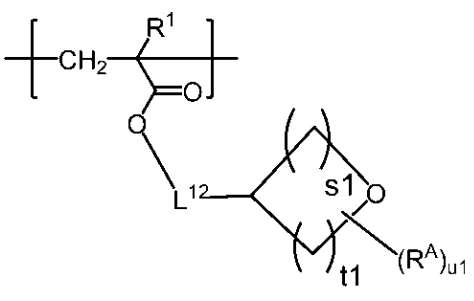
(71)出願人　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区日本橋二丁目７番１号
(74)代理人　110000202
弁理士法人新樹グローバル・アイピー
(72)発明者　伴 沙弥果
大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号
住友化学株式会社内
(72)発明者　能條 航
大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号
住友化学株式会社内
(72)発明者　市川 幸司
大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号
住友化学株式会社内

Ｆターム（参考）　2H197　AA12 AA24 CA01 CA06

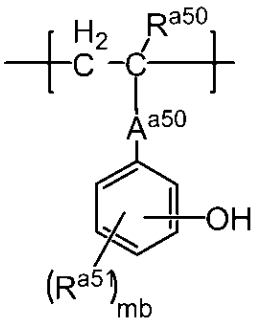
最終頁に続く

(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)【要約】　（修正有）
【課題】良好なラインエッジラフネスを有するレジストパターンを製造することができるレジスト組成物を提供することを目的とする。
【解決手段】酸発生剤と、１以上の樹脂とを含み、前記１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式（Ｉ）で表される構造単位を含み、前記１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含むレジスト組成物。



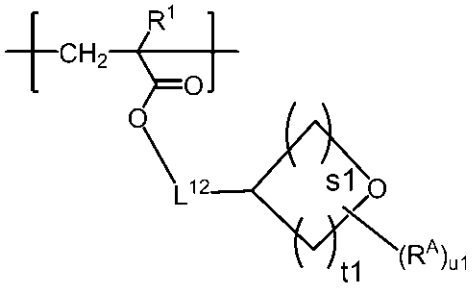
（Ｉ）



(a2-A)

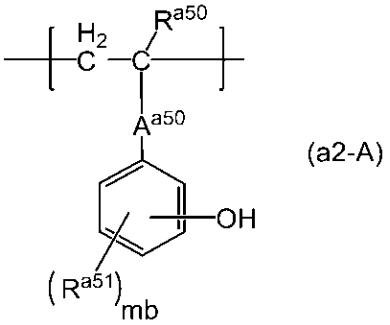
［R^1及びR^{a50}は其々ハロゲン化アルキル基、Ｈ原子等を表す。R^Aは飽和炭化水素基を表す。L^{12}は単結合又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。］
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸発生剤と、
１以上の樹脂とを含み、
前記１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式（Ｉ）で表される構造単位を含み、
前記１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含む、レジスト組成物。



(I)

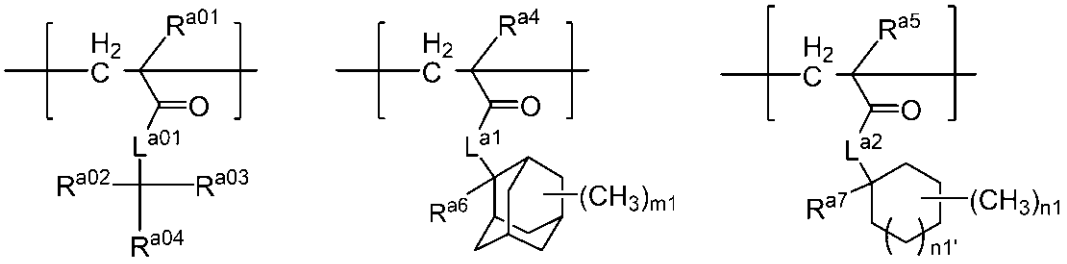
［式（Ｉ）中、
R^1は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数１～６のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。
R^Aは、炭素数１～１２の飽和炭化水素基を表す。
ｕ１は、０～２のいずれかの整数を表し、ｕ１が２である場合、複数のR^Aは同一であるか、相異なる。
ｓ１は、１又は２を表す。
ｔ１は、０又は１を表す。但し、ｓ１とｔ１との和は、１又は２である。
L^{12}は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数１～３６の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－SO_2－に置き換わっていてもよい。］



(a2-A)

［式（ａ２－Ａ）中、
R^{a50}は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。
R^{a51}は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数２～１２のアルコキシアルキル基、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。
A^{a50}は、単結合又は＊－X^{a51}－（A^{a52}－X^{a52}）$_{nb}$－を表し、＊は－R^{a50}が結合する炭素原子との結合部位を表す。
A^{a52}は、炭素数１～６のアルカンジイル基を表す。
X^{a51}及びX^{a52}は、それぞれ独立に、－Ｏ－、－ＣＯ－Ｏ－又は－Ｏ－ＣＯ－を表す。

ｎｂは、０又は１を表す。
ｍｂは、０～４のいずれかの整数を表す。ｍｂが２以上のいずれかの整数である場合、複数のＲ^{a51}は互いに同一であっても異なっていてもよい。］
【請求項２】
前記１以上の樹脂のうち、１つの樹脂が、式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位を含む請求項１に記載のレジスト組成物。
【請求項３】
前記式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位が、式（ａ１－０）で表される構造単位、式（ａ１－１）で表される構造単位及び式（ａ１－２）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位を含む請求項２に記載のレジスト組成物。



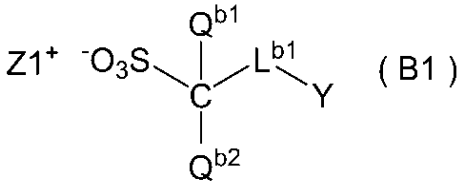
(a1-0)　(a1-1)　(a1-2)

［式（ａ１－０）、式（ａ１－１）及び式（ａ１－２）中、
Ｌ^{a01}、Ｌ^{a1}及びＬ^{a2}は、それぞれ独立に、－Ｏ－又は＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_{k1}$－ＣＯ－Ｏ－を表し、ｋ１は１～７のいずれかの整数を表し、＊は－ＣＯ－との結合部位を表す。
Ｒ^{a01}、Ｒ^{a4}及びＲ^{a5}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。
Ｒ^{a02}、Ｒ^{a03}及びＲ^{a04}は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。
Ｒ^{a6}及びＲ^{a7}は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の芳香族炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基を表す。
ｍ１は、０～１４のいずれかの整数を表す。
ｎ１は、０～１０のいずれかの整数を表す。
ｎ１’は、０～３のいずれかの整数を表す。］
【請求項４】
前記式（Ｉ）で表される構造単位と、前記式（ａ２－Ａ）で表される構造単位とを含む樹脂を含む請求項１に記載のレジスト組成物。
【請求項５】
前記式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂と、
前記式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、前記式（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種の構造単位とを含む樹脂とを含む請求項３に記載のレジスト組成物。
【請求項６】
前記式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂における、式（Ｉ）で表される構造単位の含有率は、全構造単位に対して、３０～１００モル％である請求項５に記載のレジスト組成物。
【請求項７】

前記式（Ｉ）で表される構造単位と、前記式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、前記式（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種の構造単位とを含む樹脂を含む請求項３に記載のレジスト組成物。

【請求項８】

前記酸発生剤が、式（Ｂ１）で表される塩を含む請求項１に記載のレジスト組成物。



（Ｂ１）

［式（Ｂ１）中、

Q^{b1}及びQ^{b2}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数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－、－Ｓ－、－SO_2－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。

$Z1^+$は、有機カチオンを表す。］

【請求項９】

前記酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する請求項１に記載のレジスト組成物。

【請求項１０】

（１）請求項１～９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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

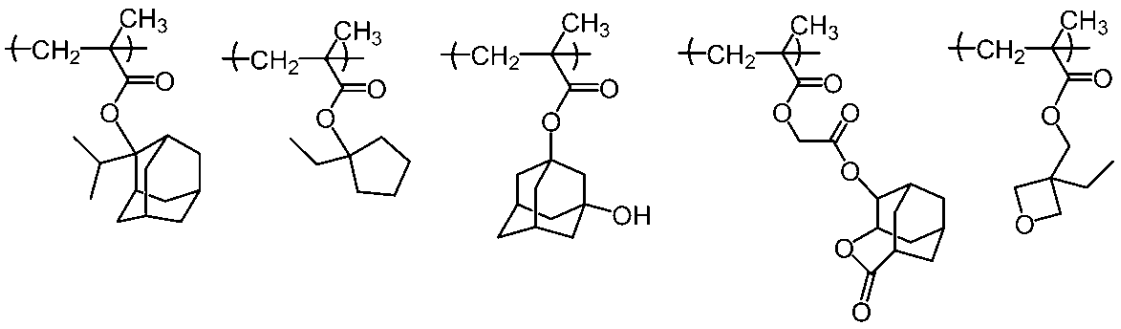
【０００１】

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。

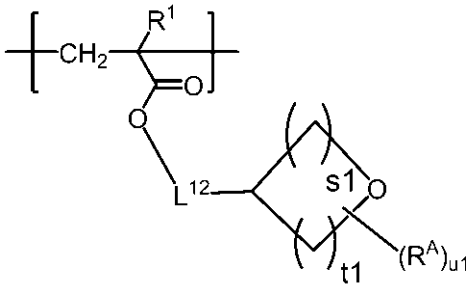
【背景技術】

【０００２】

特許文献１には、下記構造単位を含む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。

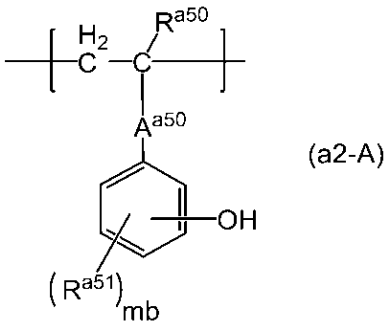


【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１４－０６７０１５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
上記レジスト組成物から形成されたレジストパターンよりも、ラインエッジラフネス（ＬＥＲ）が良好なレジストパターンを形成するレジスト組成物を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明は、以下の発明を含む。
［１］酸発生剤と、１以上の樹脂とを含み、前記１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式（Ｉ）で表される構造単位を含み、前記１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含む、レジスト組成物。



(Ｉ)

［式（Ｉ）中、
R^1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。
R^Aは、炭素数１～１２の飽和炭化水素基を表す。
ｕ１は、０～２のいずれかの整数を表し、ｕ１が２である場合、複数のR^Aは同一であるか、相異なる。
ｓ１は、１又は２を表す。
ｔ１は、０又は１を表す。但し、ｓ１とｔ１との和は、１又は２である。
L^{12}は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数１～３６の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－SO_2－に置き換わっていてもよい。］

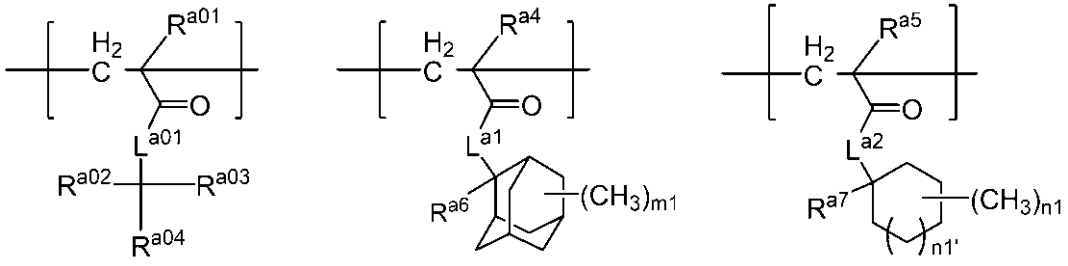


(a2-A)

［式（ａ２－Ａ）中、
Ｒ^{a50}は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。
Ｒ^{a51}は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数２～１２のアルコキシアルキル基、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。
Ａ^{a50}は、単結合又は＊－Ｘ^{a51}－（Ａ^{a52}－Ｘ^{a52}）$_{nb}$－を表し、＊は－Ｒ^{a50}が結合する炭素原子との結合部位を表す。
Ａ^{a52}は、炭素数１～６のアルカンジイル基を表す。
Ｘ^{a51}及びＸ^{a52}は、それぞれ独立に、－Ｏ－、－ＣＯ－Ｏ－又は－Ｏ－ＣＯ－を表す。
ｎｂは、０又は１を表す。
ｍｂは、０～４のいずれかの整数を表す。ｍｂが２以上のいずれかの整数である場合、複数のＲ^{a51}は互いに同一であっても異なっていてもよい。］

［２］前記１以上の樹脂のうち、１つの樹脂が、式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位を含む［１］に記載のレジスト組成物。

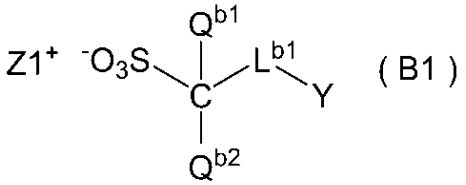
［３］前記式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位が、式（ａ１－０）で表される構造単位、式（ａ１－１）で表される構造単位及び式（ａ１－２）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位を含む［２］に記載のレジスト組成物。



(a1-0)　(a1-1)　(a1-2)

［式（ａ１－０）、式（ａ１－１）及び式（ａ１－２）中、
Ｌ^{a01}、Ｌ^{a1}及びＬ^{a2}は、それぞれ独立に、－Ｏ－又は＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_{k1}$－ＣＯ－Ｏ－を表し、ｋ１は１～７のいずれかの整数を表し、＊は－ＣＯ－との結合部位を表す。
Ｒ^{a01}、Ｒ^{a4}及びＲ^{a5}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。
Ｒ^{a02}、Ｒ^{a03}及びＲ^{a04}は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。

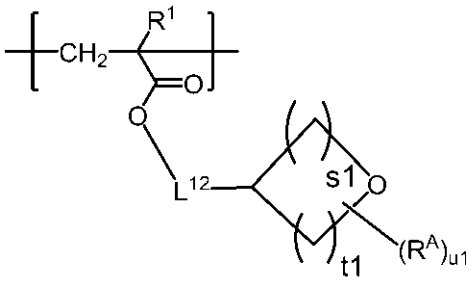
R^{a6}及びR^{a7}は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の芳香族炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基を表す。
ｍ１は、０～１４のいずれかの整数を表す。
ｎ１は、０～１０のいずれかの整数を表す。
ｎ１’は、０～３のいずれかの整数を表す。］
［４］前記式（Ｉ）で表される構造単位と、前記式（ａ２－Ａ）で表される構造単位とを含む樹脂を含む［１］～［３］のいずれかに記載のレジスト組成物。
［５］前記式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂と、前記式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、前記式（ａ１－０）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種の構造単位とを含む樹脂とを含む［３］に記載のレジスト組成物。
［６］前記式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂における、式（Ｉ）で表される構造単位の含有率は、全構造単位に対して、３０～１００モル％である［５］に記載のレジスト組成物。
［７］前記式（Ｉ）で表される構造単位と、前記式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、前記式（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種の構造単位とを含む樹脂を含む［３］に記載のレジスト組成物。
［８］前記酸発生剤が、式（Ｂ１）で表される塩を含む［１］～［７］のいずれかに記載のレジスト組成物。



（Ｂ１）

［式（Ｂ１）中、
Q^{b1}及びQ^{b2}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数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－、－Ｓ－、－SO_2－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。
$Z1^+$は、有機カチオンを表す。］
［９］前記酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する［１］～［８］のいずれかに記載のレジスト組成物。
［１０］（１）［１］～［９］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。
【発明の効果】
【０００６】
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】
【０００７】
本明細書において、「（メタ）アクリル系モノマー」とは、「アクリル系モノマー及びメタクリル系モノマーの少なくとも一種」を意味する。「（メタ）アクリレート」及び「（メタ）アクリル酸」等の表記も、同様の意味を表す。本明細書中に記載する基において、直鎖構造と分岐構造の両方をとり得るものについては、そのいずれでもよい。炭化水素基等に含まれる－CH_2－が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－SO_2－で置き換わる場合、各基において同様の例を適用するものとする。「組み合わせた基」とは、例示した基を２種以上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。「由来する」又は「誘導される」とは、その分子中に含まれる重合性Ｃ＝Ｃ結合が重合により単結合（－Ｃ－Ｃ－基）となることを指す。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を含む。
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。
【０００８】
〔レジスト組成物〕
本発明のレジスト組成物は、１以上の樹脂（以下、「樹脂成分（Ａ）」又は「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。）とを含む。１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式（Ｉ）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｉ）」という場合がある。）を含み、１以上の樹脂のうち、少なくとも１つは、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位（以下、「構造単位（ａ２－Ａ）」という場合がある。）を含む。例えば、同じ樹脂に「構造単位（Ｉ）」と、「構造単位（ａ２－Ａ）」とを含んでいてもよいし、「構造単位（Ｉ）」を含む樹脂と、「構造単位（ａ２－Ａ）」を含む樹脂とが異なる樹脂であってもよい。
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。
【０００９】
＜樹脂成分（Ａ）＞
以下に樹脂成分（Ａ）に含まれる１以上の樹脂のいずれかに含まれる各構造単位について説明する。
〈構造単位（Ｉ）〉
本発明のレジスト組成物に含まれる１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式(Ｉ)で表される構造単位（構造単位（Ｉ））を含む。構造単位（Ｉ）を含む樹脂は、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含む樹脂であってもよく、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含まない樹脂であってもよい。例えば、構造単位（Ｉ）を含む樹脂は、式（Ｉ）で表される構造単位と、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含む樹脂であってもよく、式（Ｉ）で表される構造単位と、式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂であってもよく、式（Ｉ）で表される構造単位と、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂であってもよい。式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂は、さらに上記以外の構造単位を含んでいてもよい。
構造単位（Ｉ）は、以下の式で表される。



（Ｉ）

［式（Ｉ）中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。］

【００１０】

式（Ｉ）において、Ｒ^{1}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基及びｎ－ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数１～４のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基又はエチル基である。

Ｒ^{1}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^{1}のハロゲン原子を有するアルキル基としては、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、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、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル基、１，１，２，２，３，３，４，４－オクタフルオロブチル基、２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル基、ペルクロロメチル基、ペルブロモメチル基及びペルヨードメチル基等が挙げられる。

Ｒ^{1}は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がさらに好ましく、水素原子又はメチル基であることがさらにより好ましい。

【００１１】

Ｌ^{12}の炭素数１～３６の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基（アルカンジイル基、アルケンジイル基、アルキンジイル基等の鎖式炭化水素基及び単環式又は多環式の脂環式炭化水素基）、芳香族炭化水素基等が挙げられ、これらの基のうち２種以上を組み合わせた炭化水素基であってもよい。Ｌ^{12}における炭化水素基に含まれる－ＣＨ$_{2}$－は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－ＳＯ$_{2}$－に置き換わっていてもよい。

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

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

が挙げられる。

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

アルキンジイル基としては、エチンジイル基、プロピンジイル基、イソプロピンジイル基、ブチンジイル基、イソブチンジイル基、ｔｅｒｔ－ブチンジイル基、ペンチンジイル

基、ヘキシンジイル基、オクチンジイル基、ノニンジイル基等が挙げられる。
鎖式炭化水素基の炭素数は、好ましくは１～２４であり、より好ましくは１～１８であり、さらに好ましくは１～１２であり、より一層好ましくは１～９であり、さらに一層好ましくは１～６であり、さらにより好ましくは１～４であり、さらにより一層好ましくは１～３である。

【００１２】

アルカンジイル基に含まれる－ＣＨ$_2$－が、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－ＳＯ$_2$－に置き換わった基としては、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$_2$－ＣＨ$_2$－が、－Ｏ－ＣＯ－に置き換わった基）、チオール基（メチル基中に含まれる－ＣＨ$_2$－が、－Ｓ－に置き換わった基）、アルコキシ基（アルキル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－が、－Ｏ－に置き換わった基）、アルキルチオ基（アルキル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－が、－Ｓ－に置き換わった基）、アル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）、アルキルスルホニル基（アルキル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－が、－ＳＯ$_2$－に置き換わった基）、アル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）、オキシ基（メチレン基中に含まれる－ＣＨ$_2$－が、－Ｏ－に置き換わった基）、カルボニル基（メチレン基中に含まれる－ＣＨ$_2$－が、－ＣＯ－に置き換わった基）、チオ基（メチレン基中に含まれる－ＣＨ$_2$－が、－Ｓ－に置き換わった基）、スルホニル基（メチレン基中に含まれる－ＣＨ$_2$－が、－ＳＯ$_2$－に置き換わった基）、アルカンジイルオキシ基（アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－が、－Ｏ－に置き換わった基）、アルカンジイルオキシカルボニル基（アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－が、－Ｏ－ＣＯ－に置き換わった基）、アルカンジイルカルボニル基（アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－が、－ＣＯ－に置き換わった基）、アルカンジイルカルボニルオキシ基（アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－が、－ＣＯ－Ｏ－に置き換わった基）、アルカンジイルチオ基（アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－が、－Ｓ－に置き換わった基）、アルカンジイルスルホニル基（アルカンジイル基中に含まれる任意の位置の－ＣＨ$_2$－が、－ＳＯ$_2$－に置き換わった基）等が挙げられる。

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

アルキルチオ基としては、炭素数１～３５のアルキルチオ基が挙げられ、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等が挙げられる。アルキルチオ基の炭素数は、好ましくは１～１１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であり、さらにより好ましくは１～３である。

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

アルコキシカルボニル基としては、炭素数２～３５のアルコキシカルボニル基が挙げられ、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基としては、炭素数２～３６のアルキルカルボニル基が挙げられ、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。アルキルカルボニルオキシ基としては、炭素数２～３５のアルキルカルボニルオキシ基が挙げられ、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられ

る。アルコキシカルボニル基の炭素数は、好ましくは２～１１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であり、さらにより好ましくは２又は３である。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であり、さらにより好ましくは２又は３である。アルキルカルボニルオキシ基の炭素数は、好ましくは２～１１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であり、さらにより好ましくは２又は３である。

アルキルスルホニル基としては、炭素数１～３５のアルキルスルホニル基が挙げられ、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等が挙げられる。アルキルスルホニル基の炭素数は、好ましくは１～１１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であり、さらにより好ましくは１～３である。

アルカンジイルオキシ基としては、炭素数１～３５のアルカンジイルオキシ基が挙げられ、例えば、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロパンジイルオキシ基、ブタンジイルオキシ基、ペンタンジイルオキシ基、ヘキサンジイルオキシ基、オクタンジイルオキシ基、２－エチルヘキサンジイルオキシ基、ノナンジイルオキシ基、デカンジイルオキシ基、ウンデカンジイルオキシ基等が挙げられる。アルカンジイルオキシ基の炭素数は、好ましくは１～１１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であり、さらにより好ましくは１～３である。

アルカンジイルオキシカルボニル基としては、炭素数２～３５のアルカンジイルオキシカルボニル基が挙げられ、例えば、メチレンオキシカルボニル基、エチレンオキシカルボニル基、プロパンジイルオキシカルボニル基、ブタンジイルオキシカルボニル基、ペンタンジイルオキシカルボニル基、ヘキサンジイルオキシカルボニル基、オクタンジイルオキシカルボニル基、２－エチルヘキサンジイルオキシカルボニル基、ノナンジイルオキシカルボニル基、デカンジイルオキシカルボニル基、ウンデカンジイルオキシカルボニル基等が挙げられる。アルカンジイルオキシカルボニル基の炭素数は、好ましくは２～１１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であり、さらにより好ましくは２又は３である。

アルカンジイルカルボニル基としては、炭素数２～３６のアルカンジイルカルボニル基が挙げられ、例えば、メチレンカルボニル基、エチレンカルボニル基、プロパンジイルカルボニル基、ブタンジイルカルボニル基、ペンタンジイルカルボニル基、ヘキサンジイルカルボニル基、オクタンジイルカルボニル基、２－エチルヘキサンジイルカルボニル基、ノナンジイルカルボニル基、デカンジイルカルボニル基、ウンデカンジイルカルボニル基等が挙げられる。アルカンジイルカルボニル基の炭素数は、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であり、さらにより好ましくは２又は３である。

アルカンジイルカルボニルオキシ基としては、炭素数２～３５のアルカンジイルカルボニルオキシ基が挙げられ、例えば、メチレンカルボニルオキシ基、エチレンカルボニルオキシ基、プロパンジイルカルボニルオキシ基、ブタンジイルカルボニルオキシ基、ペンタンジイルカルボニルオキシ基、ヘキサンジイルカルボニルオキシ基、オクタンジイルカルボニルオキシ基、２－エチルヘキサンジイルカルボニルオキシ基、ノナンジイルカルボニルオキシ基、デカンジイルカルボニルオキシ基、ウンデカンジイルカルボニルオキシ基等が挙げられる。アルカンジイルカルボニルオキシ基の炭素数は、好ましくは２～１１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であり、さらにより好ましくは２又は３である。

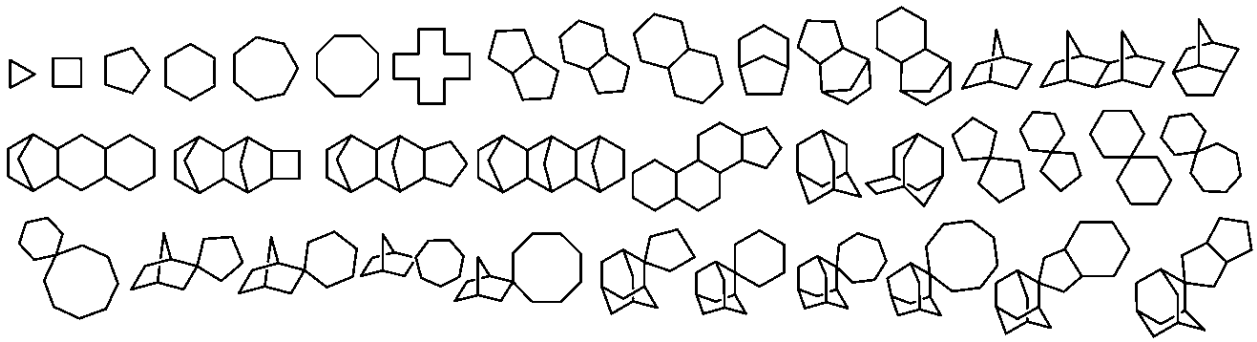
アルカンジイルチオ基としては、炭素数１～３５のアルカンジイルチオ基が挙げられ、メチレンチオ基、エチレンチオ基、プロパンジイルチオ基、ブタンジイルチオ基、ペンタンジイルチオ基、ヘキサンジイルチオ基、ヘプタンジイルチオ基、オクタンジイルチオ基、ノナンジイルチオ基、デカンジイルチオ基、ウンデカンジイルチオ基、ドデカンジイルチオ基、２－メチルプロパンジイルチオ基等が挙げられる。アルカンジイルチオ基の炭素数は、好ましくは１～１１であり、より好ましくは１～６であり、さらに好ましくは１～４であり、さらにより好ましくは１～３である。

アルカンジイルスルホニル基としては、炭素数１～３５のアルカンジイルスルホニル基が挙げられ、例えば、メチレンスルホニル基、エチレンスルホニル基、プロピレンスルホニル基等が挙げられる。アルカンジイルスルホニル基の炭素数は、好ましくは１～１１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であり、さらにより好ましくは１～３である。

なお、アルケンジイル基、アルキンジイル基における置き換わりは、上述したアルカンジイル基における置き換わりの例示において、任意の位置に炭素－炭素二重結合又は炭素－炭素三重結合を含むものとすることができる。

【００１３】

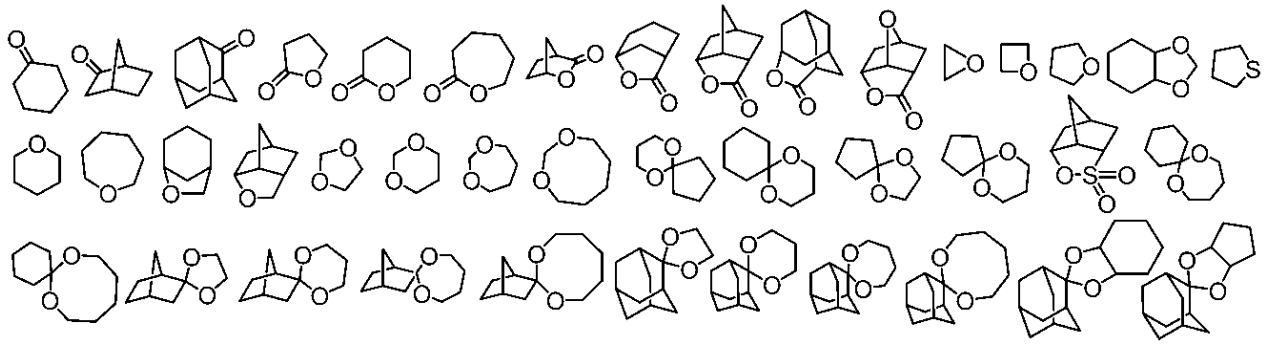
脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、以下に表される基等が挙げられる。結合部位は任意の位置とすることができる。



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

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

また、脂環式炭化水素基に含まれる－CH_2－が、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－SO_2－で置き換わった基としては、以下に表される基等が挙げられる。また、以下に表される基のうち、－Ｏ－が－Ｓ－、－ＣＯ－が－SO_2－にそれぞれ置き換わった基等も挙げられる。結合部位は任意の位置とすることができる。



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

炭化水素基に含まれる－CH_2－が、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－SO_2－で置き

換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該炭化水素基の総炭素数とする。また、その数は、１つでもよいし、２以上でもよい。

【００１４】

２種以上の基を組み合わせた炭化水素基としては、アルカンジイル基等の鎖式炭化水素基と脂環式炭化水素基及び／又は芳香族炭化水素基とを組み合わせた基等が挙げられ、組み合わせにおいて、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、鎖式炭化水素基は、それぞれ２種以上を組み合わせてもよい。例えば、－脂環式炭化水素基－アルカンジイル基－、－アルカンジイル基－脂環式炭化水素基－、－アルカンジイル基－脂環式炭化水素基－アルカンジイル基－、－アルカンジイル基－芳香族炭化水素基－、－芳香族炭化水素基－アルカンジイル基－等が挙げられる。いずれの基が酸素原子に結合していてもよい。

【００１５】

L^{12}の炭化水素基が有する置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

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。

L^{12}の炭化水素基に含まれる－CH_2－が－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わった基により、L^{12}は、実質的に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等の置換基を有することができる。

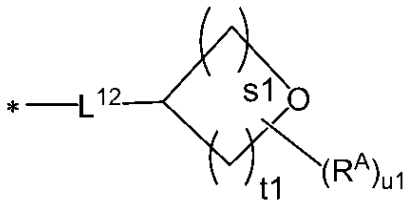
L^{12}における炭化水素基は、１つの置換基又は複数の置換基を有していてもよい。

【００１６】

L^{12}は、単結合、炭素数１～８の鎖式炭化水素基（該鎖式炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2-又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。）、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2-又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。）又は炭素数１～８の鎖式炭化水素基と炭素数３～１８の脂環式炭化水素基を組み合わせた基（該鎖式炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2-又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。）であることが好ましく、炭素数１～６のアルカンジイル基又は炭素数１～６のアルカンジイル基と炭素数３～１２の脂環式炭化水素基を組み合わせた基（該アルカンジイル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2-又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。）であることがより好ましく、炭素数１～３のアルカンジイル基又は炭素数１～５のアルカンジイル基と炭素数３～１２の脂環式炭化水素基を組み合わせた基（該アルカンジイル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。）であることがさらに好ましく、メチレン基、－アダマンタンジイル基－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－CH_2－、－ノルボルナンラクトンジイル基－ＣＯ－Ｏ－CH_2－又は－シクロヘキサンジイル基－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－CH_2－であることがさらにより好ましい。

【００１７】

下記で表される基を、式（ＩＣ）で表される基とする。

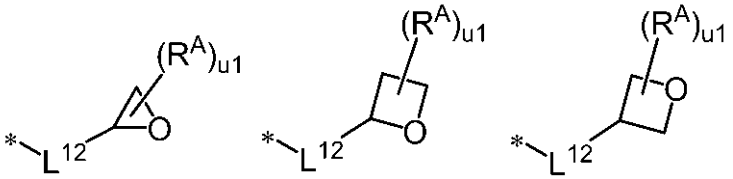


(IC)

［式（ＩＣ）中、全ての符号は、前記と同じ意味を表す。］

ｓ１は１であることが好ましく、ｔ１は１であることが好ましく、ｓ１とｔ１との和は２であることが好ましい。

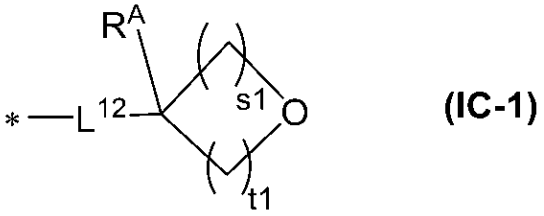
式（ＩＣ）で表される基としては、以下で表される基であることが好ましい。



［式中、全ての符号は、式（ＩＣ）と同じ意味を表す。］

【００１８】

式（ＩＣ）で表される基において、ｕ１が１であり、Ｒ^{A}がＬ^{12}に隣接する炭素原子に結合した基は、下記式（ＩＣ－１）で表される。



(IC-1)

［式（ＩＣ－１）中、全ての符号は、式（ＩＣ）と同じ意味を表す。］

Ｒ^{A}の飽和炭化水素基としては、アルキル基等の鎖式飽和炭化水素基、脂環式飽和炭化水素基及びこれらの２種以上を組み合わせた基が挙げられる。

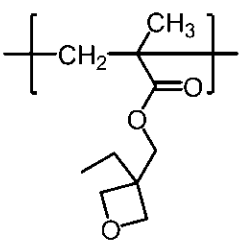
Ｒ^{A}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基等のアルキル基が挙げられる。鎖式飽和炭化水素基の炭素数は、好ましくは１～９であり、より好ましくは１～６であり、さらに好ましくは１～４であり、さらにより好ましくは１～３である。

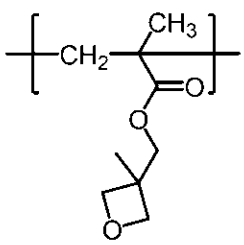
脂環式飽和炭化水素基は、単環式、多環式及びスピロ環のいずれでもよい。脂環式飽和炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環式シクロアルキル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環式シクロアルキル基が挙げられる。脂環式飽和炭化水素基の炭素数は、好ましくは３～１０であり、より好ましくは３～８であり、さらに好ましくは３～６である。

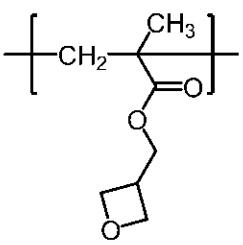
組み合わせた基は、上述したアルキル基と脂環式飽和炭化水素基とを１つずつ組み合わせた基でも、いずれかを２以上又は双方を２以上組み合わせた基でもよい。

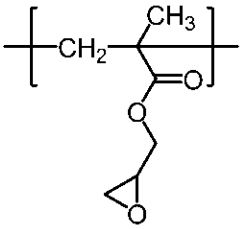
【００１９】

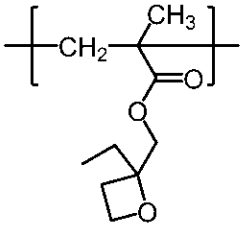
構造単位（Ｉ）としては、例えば、以下の構造単位が挙げられる。

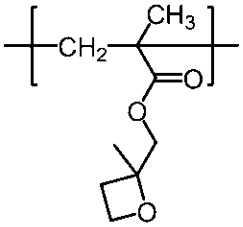

(I-1)

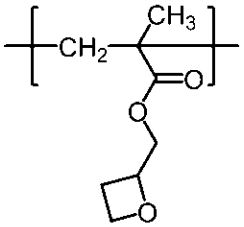

(I-2)

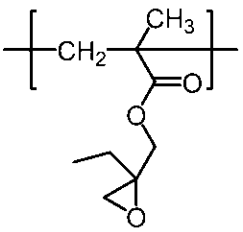

(I-3)

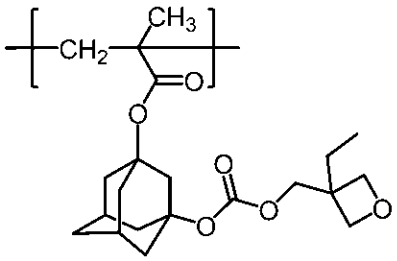

(I-4)

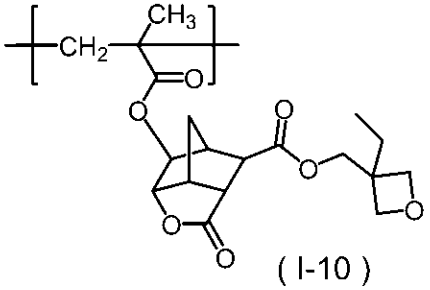

(I-5)

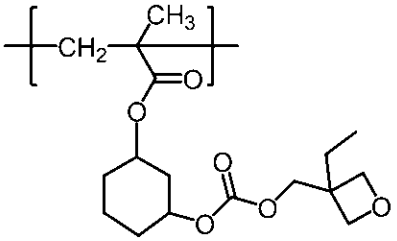

(I-6)


(I-7)


(I-8)


(I-9)


(I-10)


(I-11)

【００２０】

式（Ｉ－１）～式（Ｉ－１１）で表される構造単位において、式（Ｉ）のＲ^{1}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、構造単位（Ｉ）の具体例として挙げることができる。なかでも、式（Ｉ－１）～式（Ｉ－４）、式（Ｉ－９）で表される構造単位が好ましく、式（Ｉ－１）、式（Ｉ－４）、式（Ｉ－９）で表される構造単位がより好ましく、式（Ｉ－１）、式（Ｉ－９）で表される構造単位がさらに好ましい。

構造単位（Ｉ）を少なくとも含む樹脂の場合、樹脂における全構造単位に対して、構造単位（Ｉ）の含有率は、１モル％以上が挙げられ、好ましくは５モル％以上であり、より好ましくは１０モル％以上であり、さらに好ましくは１５モル％以上である。また、１００モル％以下が挙げられる。具体的には、１～１００モル％が挙げられ、好ましくは５～１００モル％であり、より好ましくは１０～１００モル％であり、さらに好ましくは１５～１００モル％である。

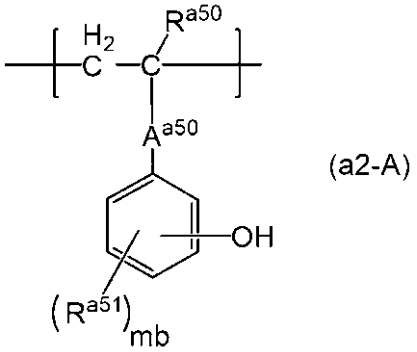
【００２１】

〈構造単位（ａ２－Ａ）〉

本発明のレジスト組成物に含まれる１以上の樹脂のうち、少なくとも１つの樹脂は、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位（構造単位（ａ２－Ａ））を含む。構造単位（ａ２－Ａ）を含む樹脂は、式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂であってもよく、式（Ｉ）で表される構造単位を含まない樹脂であってもよい。例えば、構造単位（ａ２－Ａ）を含む樹脂は、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂であってもよく、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂であってもよく、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、式（Ｉ）で表される構造単位と、式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂であってもよい。式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含

む樹脂は、さらに上記以外の構造単位を含んでいてもよい。

構造単位（ａ２－Ａ）は、以下の式で表される。



(a2-A)

［式（ａ２－Ａ）中、

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

R^{a51}は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数２～１２のアルコキシアルキル基、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。

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

A^{a52}は、炭素数１～６のアルカンジイル基を表す。

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

ｎｂは、０又は１を表す。

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

【００２２】

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。

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。

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

R^{a51}におけるアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ｓｅｃ－ブトキシ

メチル基、ｔｅｒｔ－ブトキシメチル基が挙げられる。アルコキシアルキル基は、炭素数２～８のアルコキシアルキル基が好ましく、メトキシメチル基又はエトキシエチル基がより好ましく、メトキシメチル基がさらに好ましい。

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

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

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

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

【００２３】

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

【００２４】

A^{a52}におけるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン－１，３－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，２－ジイル基、ペンタン－１，４－ジイル基及び２－メチルブタン－１，４－ジイル基等が挙げられる。

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。

【００２５】

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

【００２６】

ｍｂは０、１又は２が好ましく、０又は１がより好ましい。

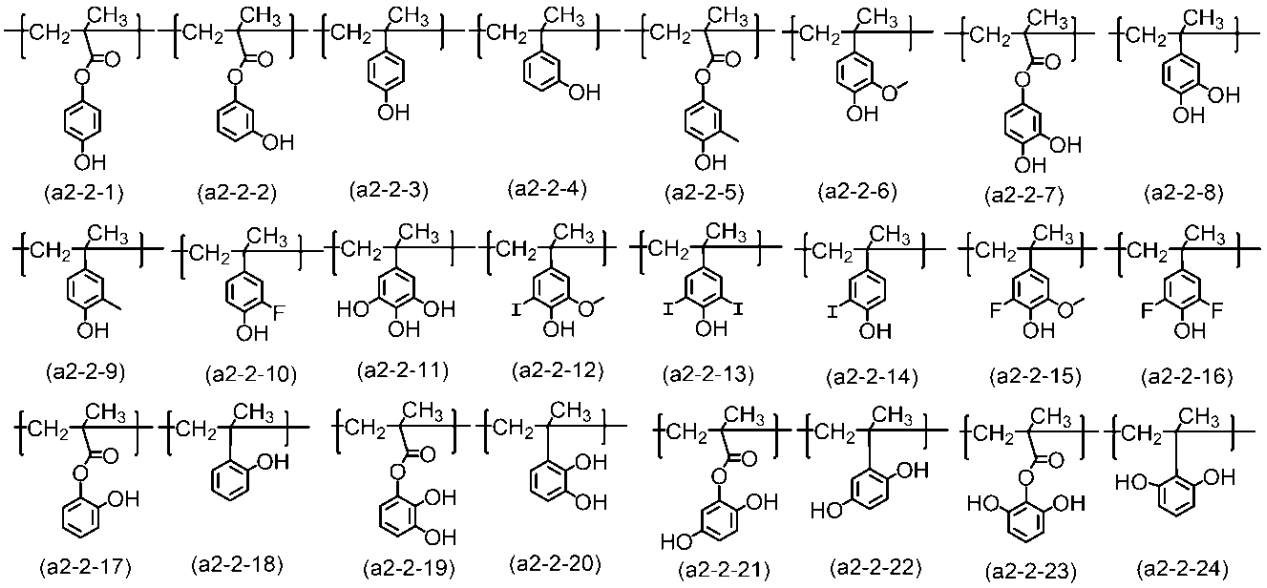
ヒドロキシ基は、少なくとも１つが、ベンゼン環のメタ位又はパラ位に結合することが好ましい。フェニル基が２つ以上のヒドロキシ基を有する場合、２つのヒドロキシ基は、メタ位とパラ位にそれぞれ結合していることが好ましい。

【００２７】

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

構造単位（ａ２－Ａ）としては、式（ａ２－２－１）～式（ａ２－２－２４）で表される構造単位及び式（ａ２－２－１）～式（ａ２－２－２４）で表される構造単位において、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、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（ａ２－Ａ）は、式（ａ２－２－１）～式（ａ２－２－４）で表される構造単位、式（ａ２－２－６）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（ａ２－２－１８）で表される構造単位及び式（ａ２－２－１）～式（ａ２－２－４）で表される構造単位、式（ａ２－２－６）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（ａ２－２－１８）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（ａ２－２－４）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、式（ａ２－２－１８）で表される構造単位及び式（ａ２－２－３）で表される構造単位、式（ａ２－２－４）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、式（ａ２－２－１８）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（ａ２－２－３）で表される構造単位、式（ａ２－２－４）で表される構造単位、式（ａ２－２－８）で表される構造単位及び式（ａ２－２－３）で表される構造単位、式（ａ２－２－４）で表される構造単位、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。



【００２８】

構造単位（ａ２－Ａ）を少なくとも含む樹脂の場合、構造単位（ａ２－Ａ）の含有率は、樹脂における全構造単位に対して、１モル％以上が挙げられ、好ましくは５モル％以上であり、より好ましくは１０モル％以上であり、さらに好ましくは１５モル％以上であり、より一層好ましくは２０モル％以上である。また、１００モル％以下が挙げられ、好ましくは８０モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以下であり、さらに好ましくは６５モル％以下である。具体的には、１～１００モル％が挙げられ、好ましくは５～８０モル％であり、より好ましくは１０～７０モル％であり、さらに好ましくは１５～６５モル％であり、さらにより好ましくは２０～６５モル％である。

【００２９】

〈式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位〉

本発明のレジスト組成物に含まれる１以上の樹脂のうち、１つの樹脂が、式（Ｉ）で表される構造単位以外の酸不安定基を有する構造単位（以下、「構造単位（ａ１）」という場合がある。）を含んでいてもよい。この構造単位（ａ１）を含む樹脂は、構造単位（Ｉ）を含まなくてもよいし、構造単位（ａ２－Ａ）を含まなくてもよい。なかでも、構造単位（ａ１）を含む樹脂は、構造単位（Ｉ）を含まず、構造単位（ａ２－Ａ）を含むことが好ましい。ここで、酸不安定基とは、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して

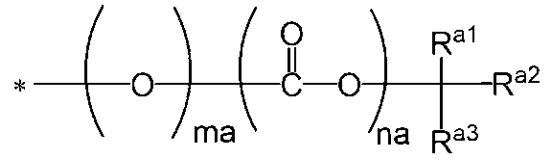
、親水性基（例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基）を形成する基を意味する。

【００３０】

〈構造単位（ａ１）〉

構造単位（ａ１）は、酸不安定基を有するモノマー（以下「モノマー（ａ１）」という場合がある）から導かれる。

樹脂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。

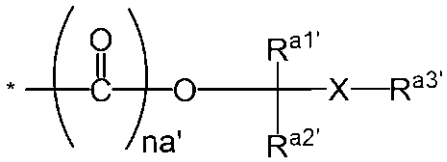


(1)

［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の脂環式炭化水素基を形成する。

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。］



(2)

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

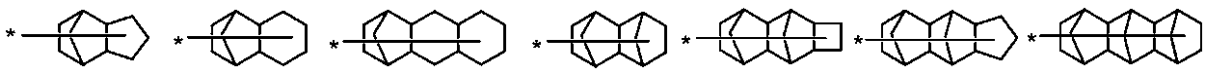
＊は結合部位を表す。］

【００３１】

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。

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。

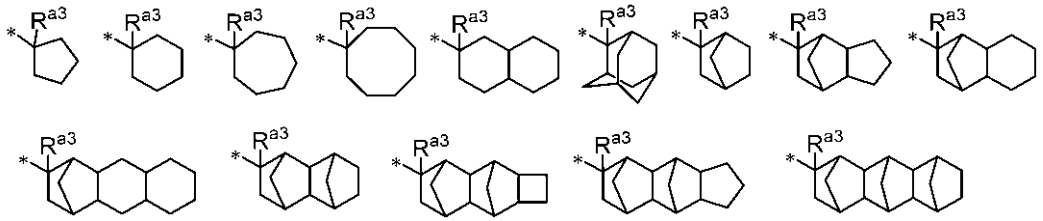


Ｒａ１、Ｒａ２及びＲａ３における芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェナントリル基等のアリール基が挙げられる。

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

好ましくは、ｍａは０であり、ｎａは１である。

R^{a1}及びR^{a2}が互いに結合して脂環式炭化水素基を形成する場合の－Ｃ（R^{a1}）（R^{a2}）（R^{a3}）としては、下記の基が挙げられる。脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数３～１２である。＊は－Ｏ－との結合部位を表す。

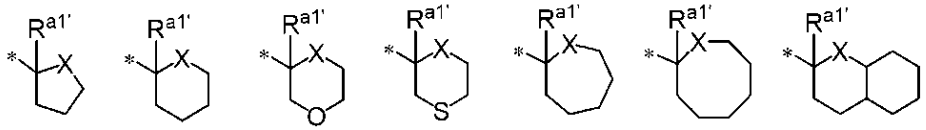


【００３２】

Ｒａ１’、Ｒａ２’及びＲａ３’における炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び組み合わせた基は、Ｒａ１、Ｒａ２及びＲａ３で挙げた基と同様のものが挙げられる。

Ｒａ２’及びＲａ３’が互いに結合してそれらが結合する炭素原子及びＸとともに複素環基を形成する場合、－Ｃ（$R^{a1'}$）（$R^{a2'}$）－Ｘ－$R^{a3'}$としては、下記の基が挙げられる。＊は、結合部位を表す。



Ｒａ１’及びＲａ２’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。

ｎａ’は、好ましくは０である。

【００３３】

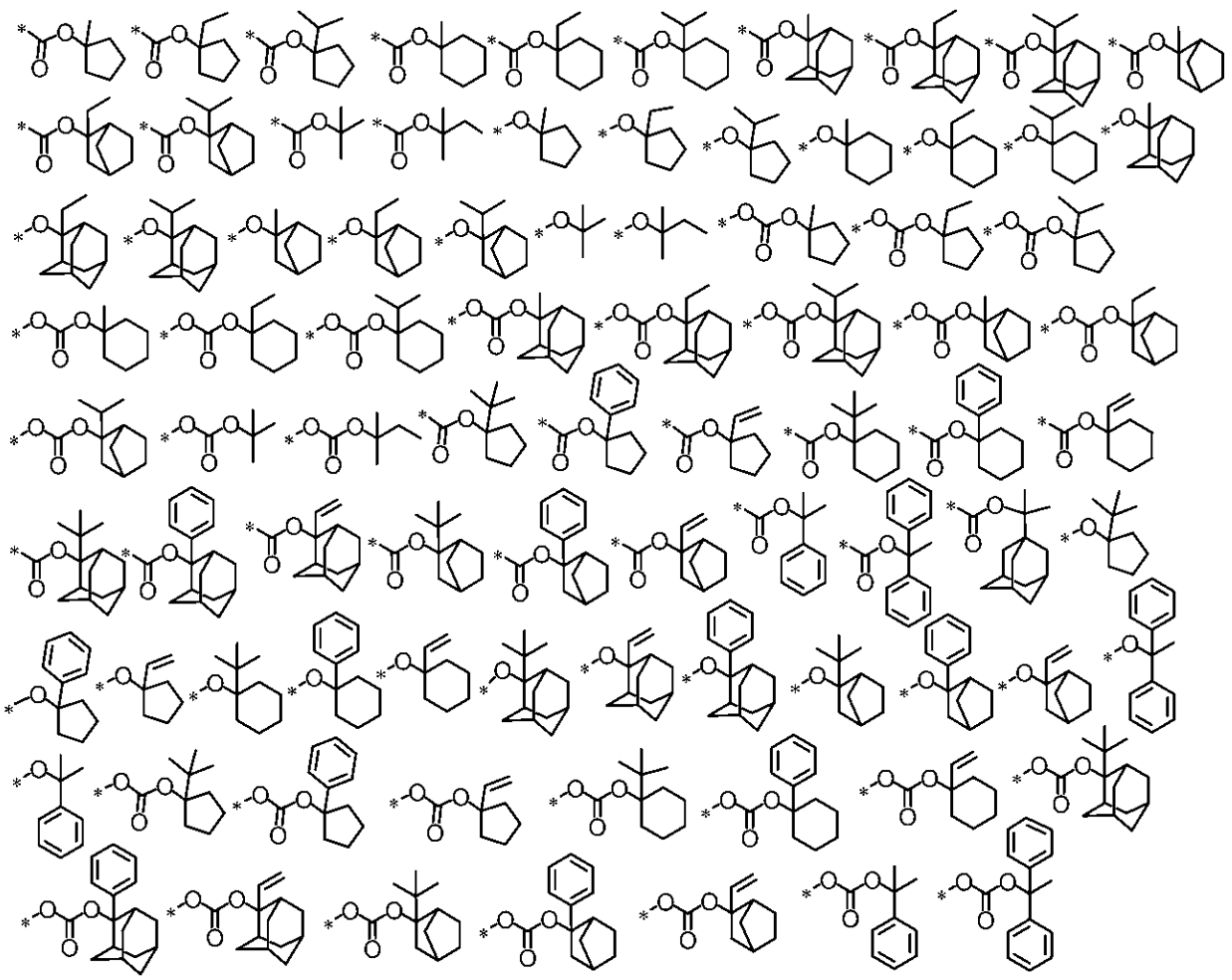
基（１）としては、以下の基が挙げられる。

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

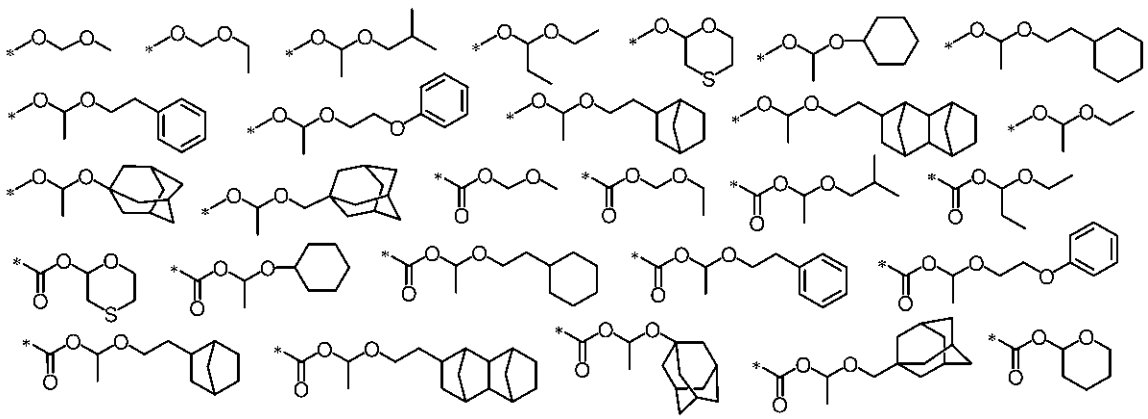
式（１）において、R^{a1}、R^{a2}が、これらが結合する炭素原子と一緒になってアダマンチル基を形成し、R^{a3}がアルキル基であり、ｍａ＝０であり、ｎａ＝１である基。

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}がアダマンチル基であり、ｍａ＝０であり、ｎａ＝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。

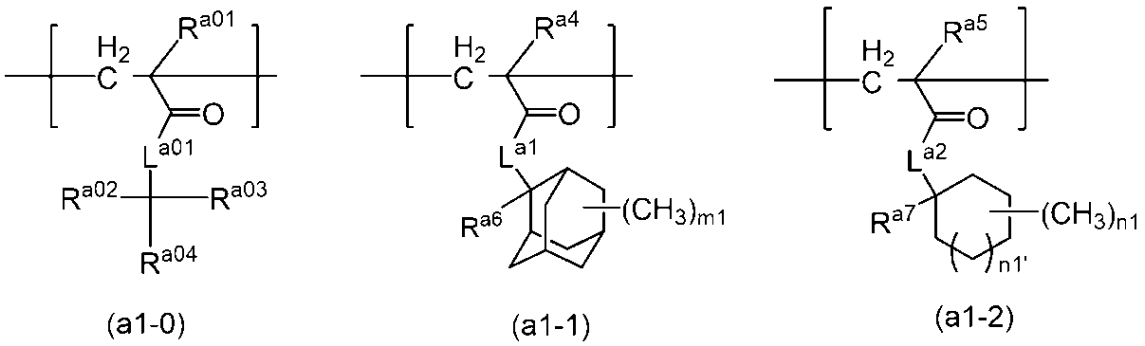


【００３４】
基（２）の具体例としては、以下の基が挙げられる。＊は結合部位を表す。



【００３５】
モノマー（ａ１）は、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する（メタ）アクリル系モノマーである。
【００３６】
酸不安定基を有する（メタ）アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー（ａ１）に由来する構造単位を有する樹脂（Ａ）をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。
【００３７】

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、好ましくは、式（ａ１－０）で表される構造単位（以下、構造単位（ａ１－０）という場合がある。）、式（ａ１－１）で表される構造単位（以下、構造単位（ａ１－１）という場合がある。）又は式（ａ１－２）で表される構造単位（以下、構造単位（ａ１－２）という場合がある。）が挙げられる。好ましくは、構造単位（ａ１－０）、構造単位（ａ１－１）及び構造単位（ａ１－２）からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位であり、より好ましくは、構造単位（ａ１－１）及び構造単位（ａ１－２）からなる群から選ばれる少なくとも１種又は２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。



(a1-0)　(a1-1)　(a1-2)

［式（ａ１－０）、式（ａ１－１）及び式（ａ１－２）中、
L^{a01}、L^{a1}及びL^{a2}は、それぞれ独立に、－Ｏ－又は＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_{k1}$－ＣＯ－Ｏ－を表し、ｋ１は１～７のいずれかの整数を表し、＊は－ＣＯ－との結合部位を表す。
R^{a01}、R^{a4}及びR^{a5}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。
R^{a02}、R^{a03}及びR^{a04}は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。
R^{a6}及びR^{a7}は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の芳香族炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基を表す。
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。］

【００３８】
R^{a01}、R^{a4}及びR^{a5}は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。
L^{a01}、L^{a1}及びL^{a2}は、好ましくは酸素原子又は＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_{k01}$－ＣＯ－Ｏ－であり（但し、ｋ０１は、好ましくは１～４のいずれかの整数、より好ましくは１である。）、より好ましくは酸素原子である。
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、式（１）のR^{a1}、R^{a2}及びR^{a3}で挙げた基と同様の基が挙げられる。
R^{a02}、R^{a03}、及びR^{a04}におけるアルキル基は、好ましくは炭素数１～６のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基であり、さらに好ましくはメチル基である。
R^{a6}及びR^{a7}におけるアルキル基は、好ましくは炭素数１～６のアルキル基であり、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、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。

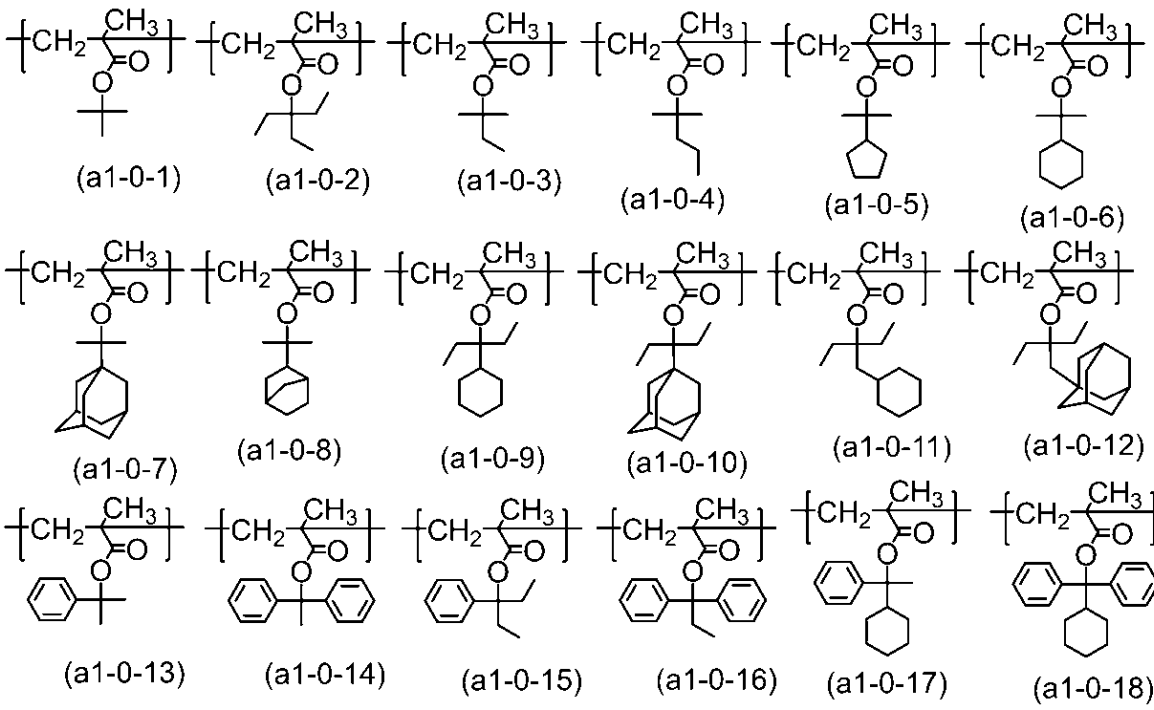
ｍ１は、好ましくは０～３のいずれかの整数であり、より好ましくは０又は１である。

ｎ１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。

ｎ１’は、好ましくは０又は１である。

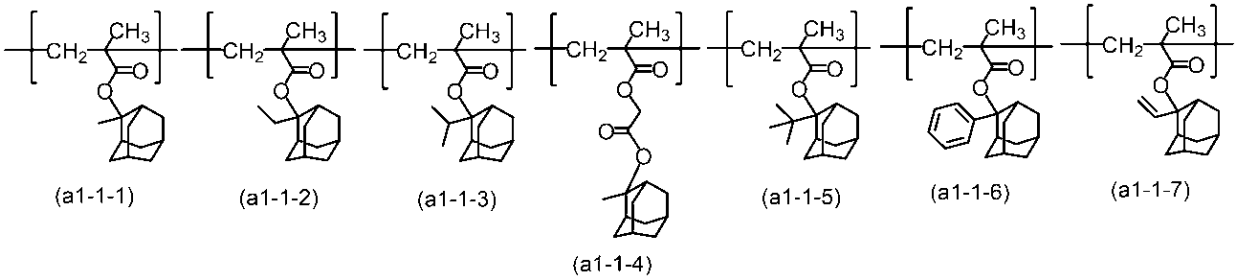
【００３９】

構造単位（ａ１－０）としては、例えば、式（ａ１－０－１）～式（ａ１－０－１８）のいずれかで表される構造単位及び構造単位（ａ１－０）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（ハロゲン原子を有するアルキル基）又は他のアルキル基に置き換わった構造単位が挙げられ、式（ａ１－０－１）～式（ａ１－０－１０）、式（ａ１－０－１３）、式（ａ１－０－１４）のいずれかで表される構造単位が好ましい。



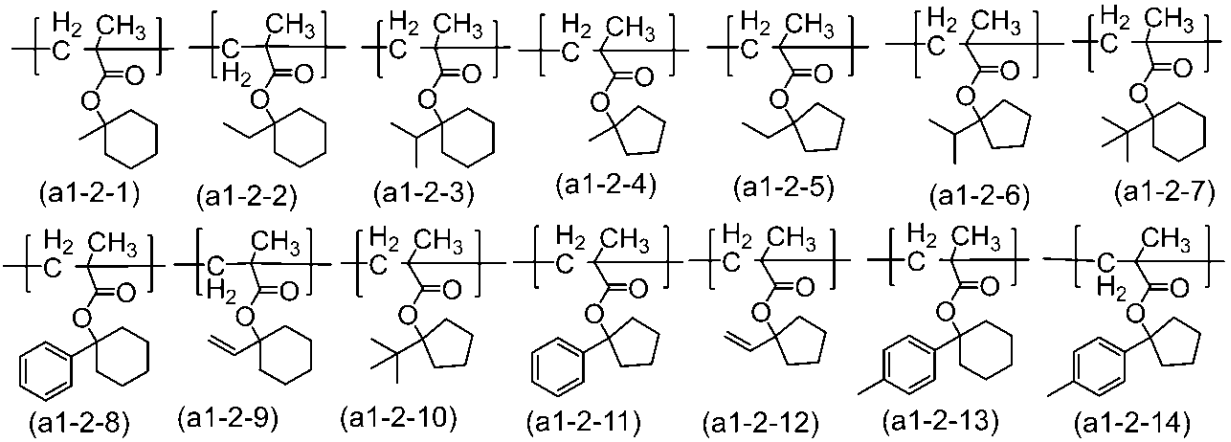
【００４０】

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



【００４１】

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



【００４２】

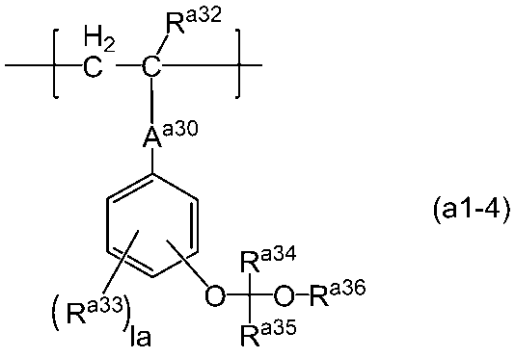
樹脂が構造単位（ａ１－０）及び／又は構造単位（ａ１－１）及び／又は構造単位（ａ１－２）を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂の全構造単位に対して、１０モル％以上が挙げられ、好ましくは１５モル％以上であり、より好ましくは２０モル％以上であり、さらに好ましくは２５モル％以上であり、より一層好ましくは３０モル％以上である。る。また、９５モル％以下が挙げられ、好ましくは９０モル％以下であり、より好ましくは８５モル％以下であり、さらに好ましくは７０モル％以下である。具体的には、１０～９５モル％が挙げられ、好ましくは１５～９０モル％であり、より好ましくは２０～８５モル％であり、さらに好ましくは２５～７０モル％であり、さらにより好ましくは３０～７０モル％である。

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

樹脂が構造単位（ａ１－１）及び／又は構造単位（ａ１－２）を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂の全構造単位に対して、１０モル％以上が挙げられ、好ましくは１５モル％以上であり、より好ましくは２０モル％以上であり、さらに好ましくは２５モル％以上であり、さらにより好ましくは３０モル％以上である。また、９５モル％以下が挙げられ、好ましくは９０モル％以下であり、より好ましくは８５モル％以下であり、さらに好ましくは８０モル％以下であり、より一層好ましくは７５モル％以下であり、さらに一層好ましくは７０モル％以下である。具体的には、１０～９０モル％が挙げられ、好ましくは１５～８５モル％であり、より好ましくは１５～８０モル％であり、さらに好ましくは２０～８０モル％であり、さらにより好ましくは２０～７５モル％であり、さらに一層好ましくは２０～７０モル％である。

【００４３】

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



(a1-4)

［式（ａ１－４）中、
Ｒ^{a32}は、水素原子、ハロゲン原子、又は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。
Ｒ^{a33}は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数２～１２のアルコキシアルキル基、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。
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－、－ＣＯ－Ｏ－又は－Ｏ－ＣＯ－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}は互いに同一であっても異なっていてもよい。
Ｒ^{a34}及びＲ^{a35}はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基を表し、Ｒ^{a36}は、炭素数１～２０の炭化水素基を表すか、Ｒ^{a35}及びＲ^{a36}は互いに結合してそれらが結合する－Ｃ－Ｏ－とともに炭素数２～２０の２価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該２価の炭化水素基に含まれる－ＣＨ$_2$－は、－Ｏ－又は－Ｓ－で置き換わってもよい。］

【００４４】
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、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる。アルコキシ基は、炭素数１～４のアルコキシ基が

好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

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。

【００４５】

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

【００４６】

A^{a32}におけるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン－１，３－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，２－ジイル基、ペンタン－１，４－ジイル基及び２－メチルブタン－１，４－ジイル基等が挙げられる。

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。

【００４７】

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。

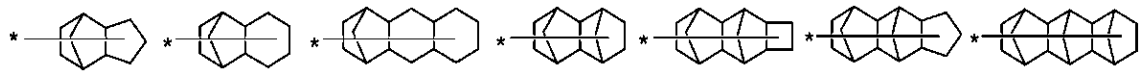
【００４８】

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

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

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

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



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

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

【００４９】

R^{a34}は、好ましくは、水素原子である。

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

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

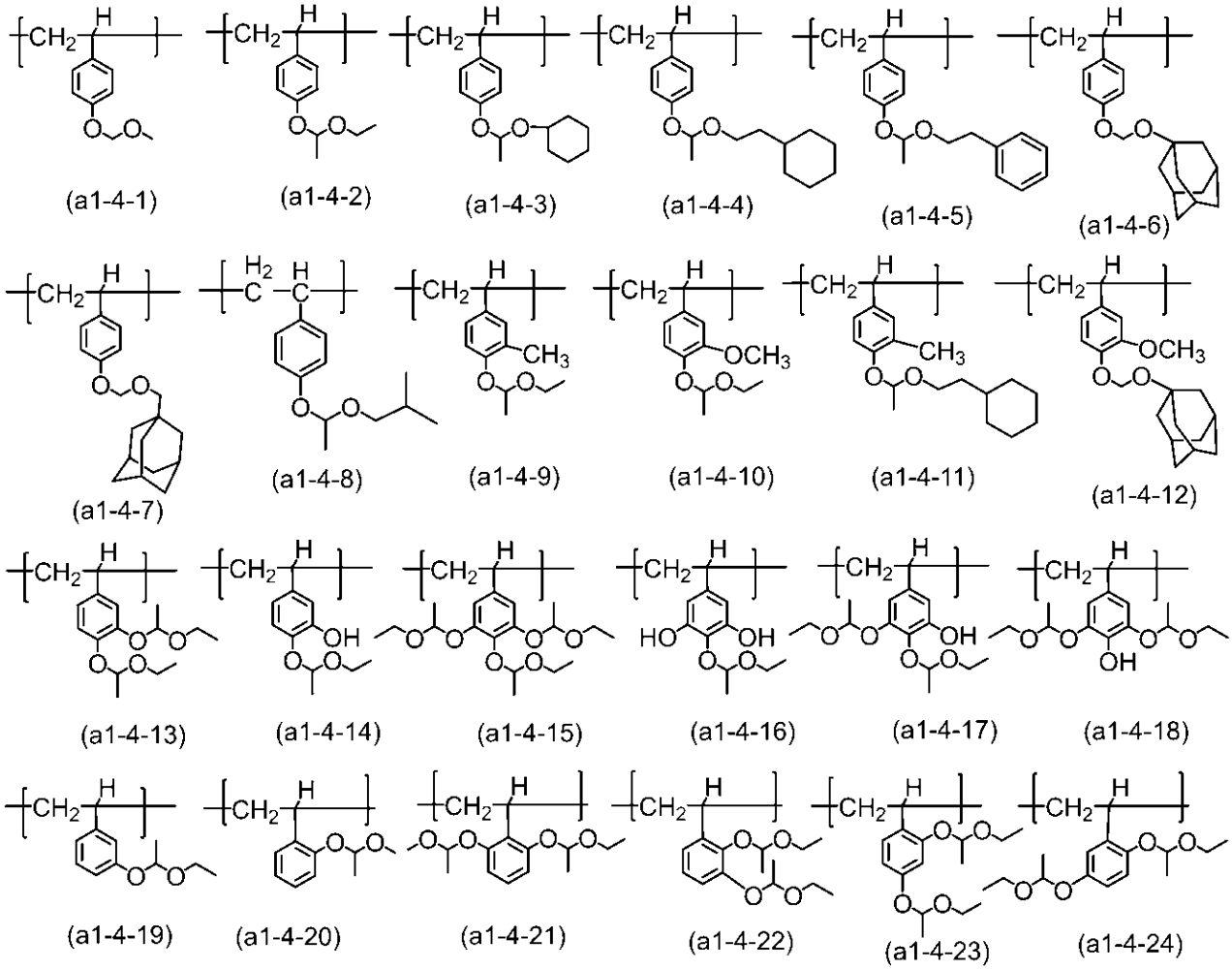
【００５０】

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

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

【００５１】

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

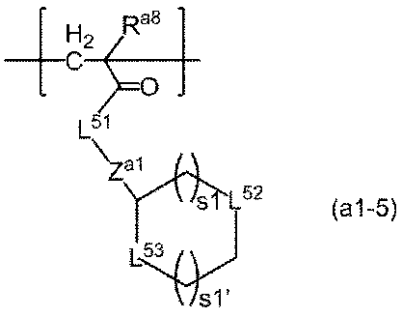


【００５２】

樹脂が、構造単位（ａ１－４）を含む場合、その含有率は、樹脂の全構造単位の合計に対して、１０～９５モル％であることが好ましく、１５～９０モル％であることがより好ましく、２０～８５モル％であることがさらに好ましく、２０～７０モル％であることがさらにより好ましく、２０～６０モル％であることが特に好ましい。

【００５３】

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。



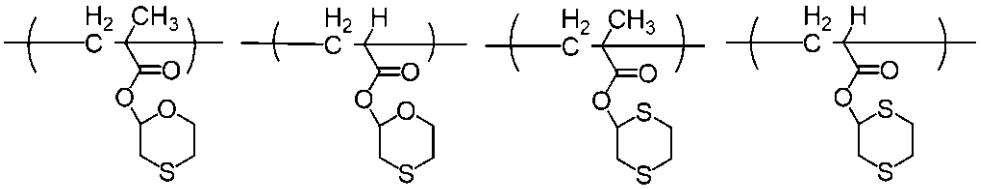
［式（ａ１－５）中、

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。］

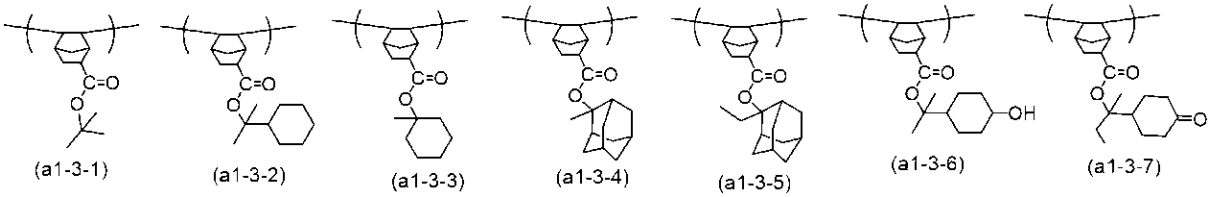
【００５４】
ハロゲン原子としては、フッ素原子及び塩素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。
ハロゲン原子を有してもよい炭素数１～６のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フルオロメチル基及びトリフルオロメチル基が挙げられる。
式（ａ１－５）においては、R^{a8}は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。
L^{51}は、酸素原子が好ましい。
L^{52}及びL^{53}のうち、一方が－Ｏ－であり、他方が－Ｓ－であることが好ましい。
ｓ１は、１が好ましい。
ｓ１’は、０～２のいずれかの整数が好ましい。
Z^{a1}は、単結合又は＊－CH_2－CO－Ｏ－が好ましい。

【００５５】
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。


(a1-5-1)　(a1-5-2)　(a1-5-3)　(a1-5-4)

【００５６】
樹脂が、構造単位（ａ１－５）を含む場合、その含有率は、樹脂の全構造単位に対して、１～５０モル％が好ましく、３～４５モル％がより好ましく、５～４０モル％がさらに好ましく、５～３０モル％がさらにより好ましい。

【００５７】
また、構造単位（ａ１）としては、以下の構造単位も挙げられる。


(a1-3-1)　(a1-3-2)　(a1-3-3)　(a1-3-4)　(a1-3-5)　(a1-3-6)　(a1-3-7)

【００５８】
樹脂が、（ａ１－３－１）～（ａ１－３－７）のような構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂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％がさらにより好ましく、２０～６０モル％が特に好ましい。

【００５９】
＜その他の構造単位＞

樹脂成分（Ａ）に含まれる１以上の樹脂のうち、１つの樹脂が、ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位（以下、「構造単位（ａ２）」という場合がある。）、ラクトン環を有し、酸不安定基を有さない構造単位（以下、「構造単位（ａ３）」という場合がある。）、酸不安定基を有する構造単位以外の構造単位であってハロゲン原子を有する構造単位（以下「構造単位（ａ４）」という場合がある）、非脱離炭化水素基を有する構造単位（以下「構造単位（ａ５）」という場合がある）、－ＳＯ$_2$－基を有する構造単位（以下「構造単位（ａ６）」という場合がある）、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（ＩＩ）」という場合がある）、その他レジスト分野で公知の酸不安定基を有さないモノマーにより導かれる構造単位等を含んでいてもよい。

構造単位（ａ２）構造単位（ａ３）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。

【００６０】

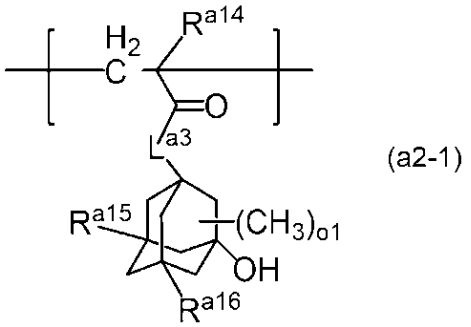
〈構造単位（ａ２）〉

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

本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源としてＫｒＦエキシマレーザ（２４８ｎｍ）、電子線又はＥＵＶ（超紫外光）等の高エネルギー線を用いる場合には、構造単位（ａ２）として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位（ａ２）が好ましく、上述した構造単位（ａ２－Ａ）を用いることがより好ましい。また、ＡｒＦエキシマレーザ（１９３ｎｍ）等を用いる場合には、構造単位（ａ２）として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位（ａ２）が好ましく、後述する構造単位（ａ２－１）を用いることがより好ましい。構造単位（ａ２）としては、１種を単独で含んでいてもよく、２種以上を含んでいてもよい。

【００６１】

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。



(a2-1)

［式（ａ２－１）中、

L^{a3}は、－Ｏ－又は＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_{k2}$－ＣＯ－Ｏ－を表し、

ｋ２は、１～７のいずれかの整数を表す。＊は－ＣＯ－との結合部位を表す。

R^{a14}は、水素原子又はメチル基を表す。

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

ｏ１は、０～１０のいずれかの整数を表す。］

【００６２】

式（ａ２－１）では、L^{a3}は、好ましくは、－Ｏ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_{f1}$－ＣＯ－Ｏ－であり（前記ｆ１は、１～４のいずれかの整数を表す）、より好ましくは－Ｏ－である。

R^{a14}は、好ましくはメチル基である。

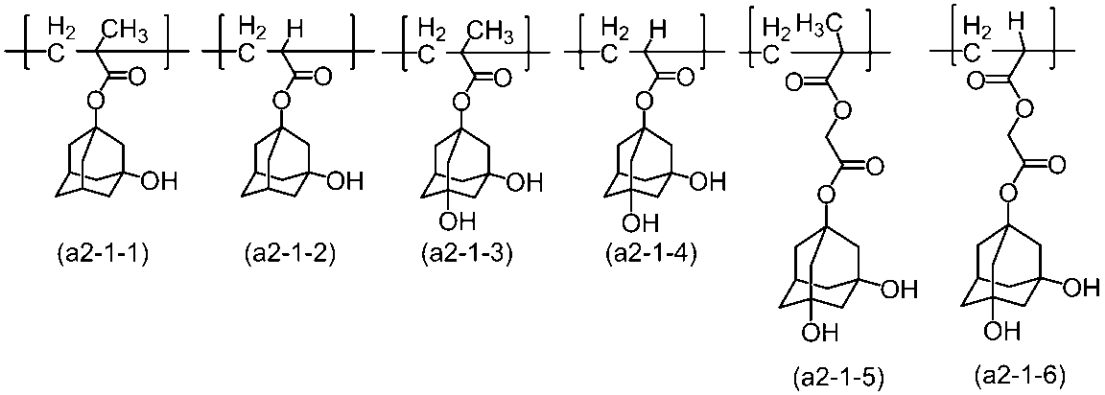
R^{a15}は、好ましくは水素原子である。

R^{a16}は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

ｏ１は、好ましくは０～３のいずれかの整数、より好ましくは０又は１である。

【００６３】

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。



(a2-1-1) (a2-1-2) (a2-1-3) (a2-1-4) (a2-1-5) (a2-1-6)

【００６４】

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

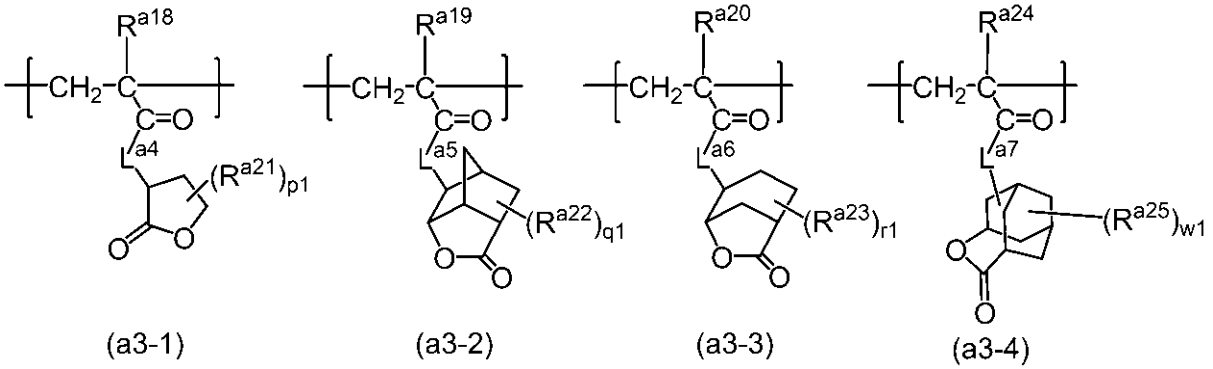
【００６５】

〈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。

【００６６】

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種以上を含有してもよい。



(a3-1) (a3-2) (a3-3) (a3-4)

［式（ａ３－１）、式（ａ３－２）、式（ａ３－３）及び式（ａ３－４）中、

L^{a4}、L^{a5}及びL^{a6}は、それぞれ独立に、－Ｏ－又は＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_{k3}$－Ｃ

Ｏ－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部位を表す。
　Ｒ^{a18}、Ｒ^{a19}、Ｒ^{a20}及びＲ^{a24}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。
　Ｘ^{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}は互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。］

【００６７】
　Ｒ^{a21}、Ｒ^{a22}、Ｒ^{a23}及びＲ^{a25}における脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基及びｔｅｒｔ－ブチル基等のアルキル基が挙げられる。
　Ｒ^{a18}、Ｒ^{a19}、Ｒ^{a20}及びＲ^{a24}におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。
　Ｒ^{a18}、Ｒ^{a19}、Ｒ^{a20}及びＲ^{a24}におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数１～４のアルキル基が挙げられ、より好ましくはメチル基又はエチル基が挙げられる。
　Ｒ^{a18}、Ｒ^{a19}、Ｒ^{a20}及びＲ^{a24}におけるハロゲン原子を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロｓｅｃ－ブチル基、ペルフルオロｔｅｒｔ－ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基等が挙げられる。
　Ｌ^{a8}及びＬ^{a9}におけるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン－１，３－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，２－ジイル基、ペンタン－１，４－ジイル基及び２－メチルブタン－１，４－ジイル基等が挙げられる。

【００６８】
　式（ａ３－１）～式（ａ３－３）において、Ｌ^{a4}～Ｌ^{a6}は、それぞれ独立に、好ましくは－Ｏ－又は、＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_{k3}$－ＣＯ－Ｏ－において、ｋ３が１～４のいずれかの整数である基、より好ましくは－Ｏ－及び、＊－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＯ－Ｏ－、さらに好ましくは酸素原子である。
　Ｒ^{a18}～Ｒ^{a21}は、好ましくはメチル基である。
　Ｒ^{a22}及びＲ^{a23}は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。
　ｐ１、ｑ１及びｒ１は、それぞれ独立に、好ましくは０～２のいずれかの整数であり、より好ましくは０又は１である。

【００６９】
　式（ａ３－４）において、Ｒ^{a24}は、好ましくは水素原子又は炭素数１～４のアルキ

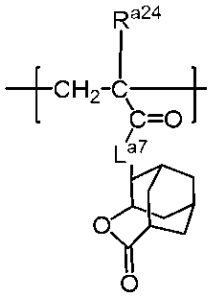
ル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

R^{a25}は、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

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

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

特に、式（ａ３－４）は、式（ａ３－４）’が好ましい。



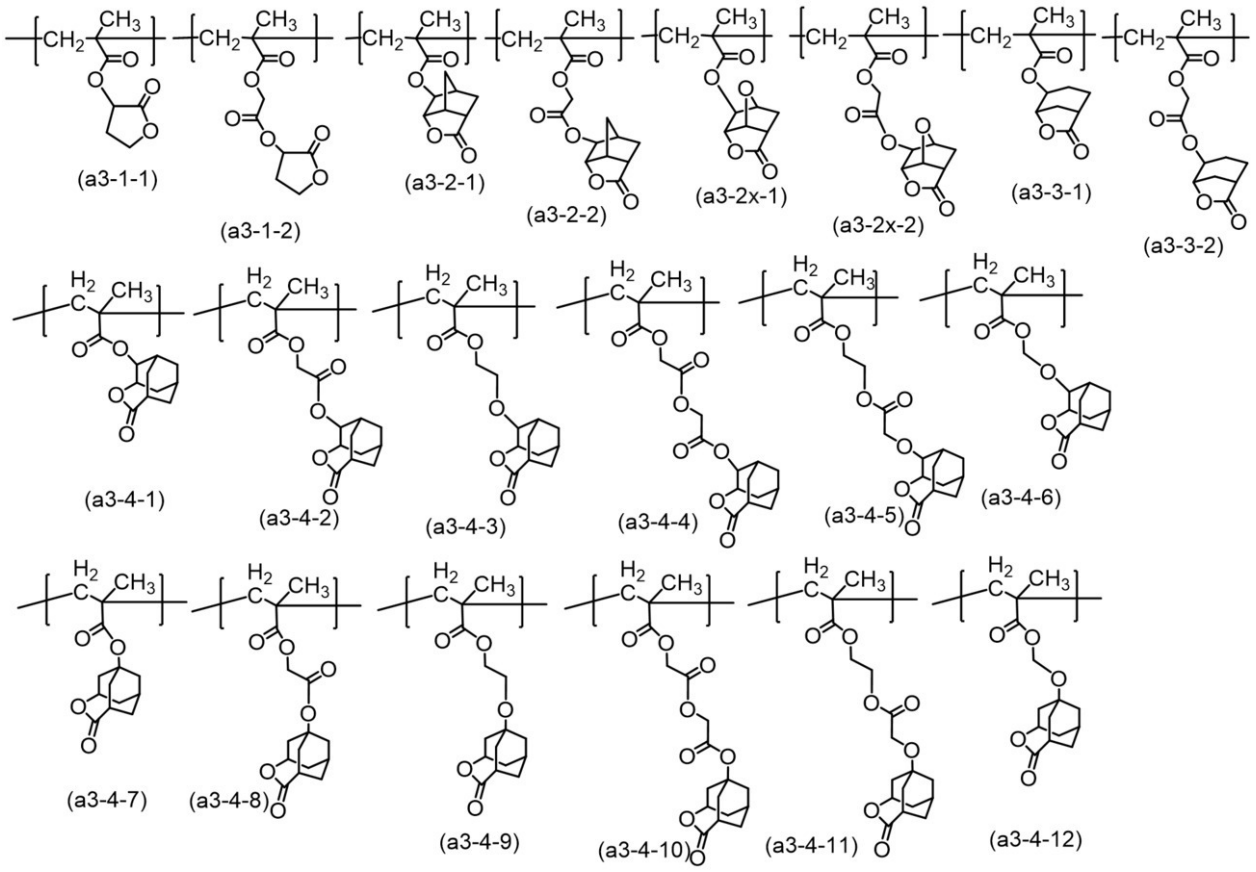
(a3-4)'

（式中、R^{a24}、L^{a7}は、上記と同じ意味を表す。）

【００７０】

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

【００７１】

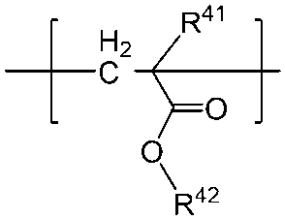


(a3-1-1) (a3-1-2) (a3-2-1) (a3-2-2) (a3-2x-1) (a3-2x-2) (a3-3-1) (a3-3-2)

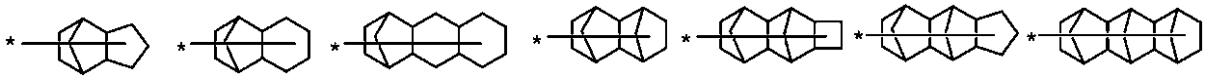
(a3-4-1) (a3-4-2) (a3-4-3) (a3-4-4) (a3-4-5) (a3-4-6)

(a3-4-7) (a3-4-8) (a3-4-9) (a3-4-10) (a3-4-11) (a3-4-12)

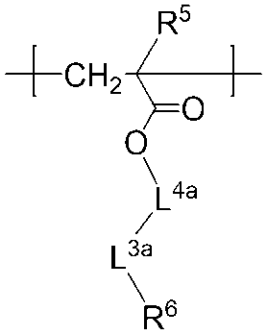
【００７２】
樹脂が構造単位（ａ３）を含む場合、その合計含有率は、樹脂の全構造単位に対して、１モル％以上が挙げられ、好ましくは３モル％以上であり、より好ましくは５モル％以上であり、さらに好ましくは１０モル％以上である。また、７０モル％以下が挙げられ、好ましくは６５モル％以下であり、より好ましくは６０モル％以下である。具体的には、１～７０モル％が挙げられ、好ましくは３～６５モル％であり、より好ましくは５～６０モル％である。
また、構造単位（ａ３－１）、構造単位（ａ３－２）、構造単位（ａ３－３）又は構造単位（ａ３－４）の含有率は、それぞれ、樹脂の全構造単位に対して、好ましくは１モル％以上であり、より好ましくは３モル％以上であり、さらに好ましくは５モル％以上である。また、好ましくは６０モル％以下であり、より好ましくは５５モル％以下であり、さらに好ましくは５０モル％以下である。具体的には、１～６０モル％が好ましく、３～５５モル％がより好ましく、５～５０モル％がさらに好ましい。
【００７３】
〈構造単位（ａ４）〉
構造単位（ａ４）としては、以下の構造単位が挙げられる。


(a4)

［式（ａ４）中、
Ｒ^{41}は、水素原子又はメチル基を表す。
Ｒ^{42}は、炭素数１～２４のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる－ＣＨ$_2$－は、－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。］
Ｒ^{42}で表される飽和炭化水素基は、鎖式炭化水素基及び単環又は多環の脂環式炭化水素基、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。
【００７４】
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が挙げられる。単環又は多環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；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。
【００７５】
構造単位（ａ４）としては、式（ａ４－０）、式（ａ４－１）、式（ａ４－２）、式（ａ４－３）及び式（ａ４－４）からなる群から選択される少なくとも１つで表される構造単位が挙げられる。



(a4-0)

［式（ａ４－０）中、
Ｒ^{5}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２価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。
Ｌ^{3a}は、炭素数１～８のペルフルオロアルカンジイル基又は炭素数３～１２のペルフルオロシクロアルカンジイル基を表す。
Ｒ^{6}は、水素原子又はフッ素原子を表す。］

【００７６】

Ｌ^{4a}における２価の脂肪族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－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。

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、ペルフルオロプロパン－１，１－ジイル基、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。

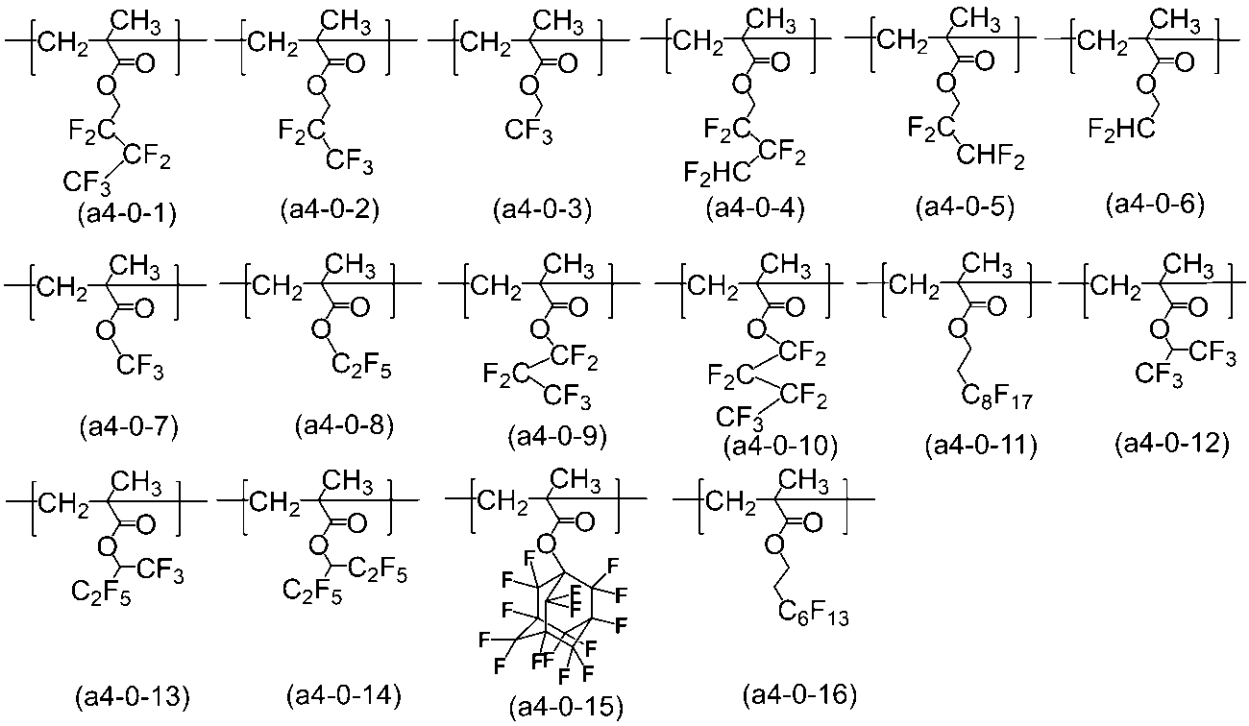
【００７７】

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。

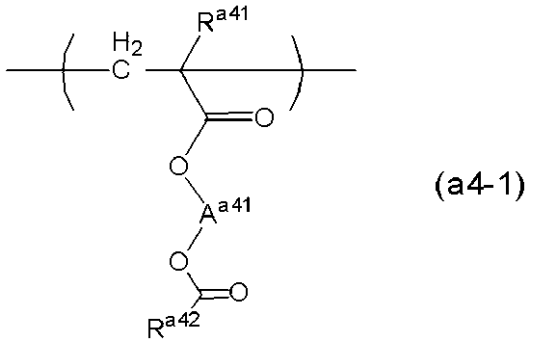
【００７８】

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Ｒ^{5}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。



【００７９】

構造単位（ａ４）としては、式（ａ４－１）で表される構造単位が挙げられる。

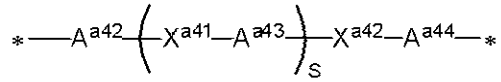


［式（ａ４－１）中、

R^{a41}は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a42}は、置換基を有していてもよい炭素数１～２０の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる－ＣＨ$_2$－は、－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。

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



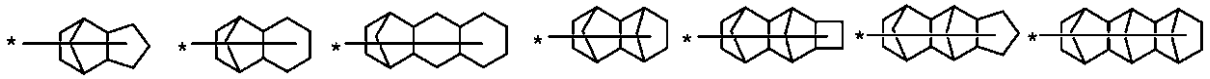
〔式（ａ－ｇ１）中、

ｓは０又は１を表す。

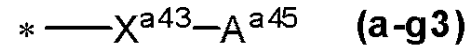
A^{a42}及びA^{a44}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数１～５の２価の飽和炭化水素基を表す。

A^{a43}は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数１～５の２価の脂肪族炭化水素

基を表す。
X^{a41}及びX^{a42}は、それぞれ独立に、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－又は－Ｏ－ＣＯ－を表す。
ただし、A^{a42}、A^{a43}、A^{a44}、X^{a41}及びX^{a42}の炭素数の合計は７以下である。〕
＊は結合部位であり、右側の＊が－Ｏ－ＣＯ－R^{a42}との結合部位である。］
【００８０】
R^{a42}における飽和炭化水素基としては、鎖式飽和炭化水素基及び単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基、並びに、これらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。
鎖式飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基が挙げられる。
単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（＊は結合部位を表す。）等の多環式の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。

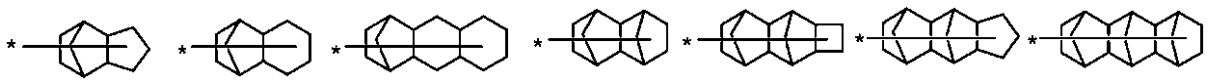


組み合わせにより形成される基としては、１以上のアルキル基又は１以上のアルカンジイル基と、１以上の脂環式飽和炭化水素基とを組み合わせることにより形成される基が挙げられ、－アルカンジイル基－脂環式飽和炭化水素基、－脂環式飽和炭化水素基－アルキル基、－アルカンジイル基－脂環式飽和炭化水素基－アルキル基等が挙げられる。
【００８１】
R^{a42}が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子及び式（ａ－ｇ３）で表される基から選択される少なくとも１種が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。



(a-g3)

［式（ａ－ｇ３）中、
X^{a43}は、酸素原子、カルボニル基、＊－Ｏ－ＣＯ－又は＊－ＣＯ－Ｏ－を表す。
A^{a45}は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～１７の脂肪族炭化水素基を表す。＊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の脂肪族炭化水素基を表す。
【００８２】
A^{a45}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、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。

【００８３】

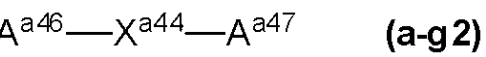
R^{a42}は、ハロゲン原子を有してもよい脂肪族炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子を有するアルキル基及び／又は式（ａ－ｇ３）で表される基を有する脂肪族炭化水素基がより好ましい。

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

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

【００８４】

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



(a-g2)

［式（ａ－ｇ２）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価の脂肪族炭化水素基を表す。

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の脂肪族炭化水素基を表す。

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

＊はカルボニル基との結合部位を表す。］

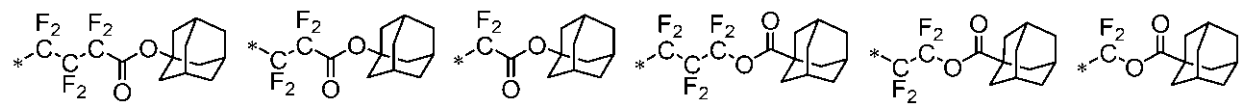
【００８５】

A^{a46}の脂肪族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}の脂肪族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。

【００８６】

式（ａ－ｇ２）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）。



【００８７】

A^{a41}におけるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；プロパン－１，２－ジイル基、ブタン－１

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

A^{a41}の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。

【００８８】

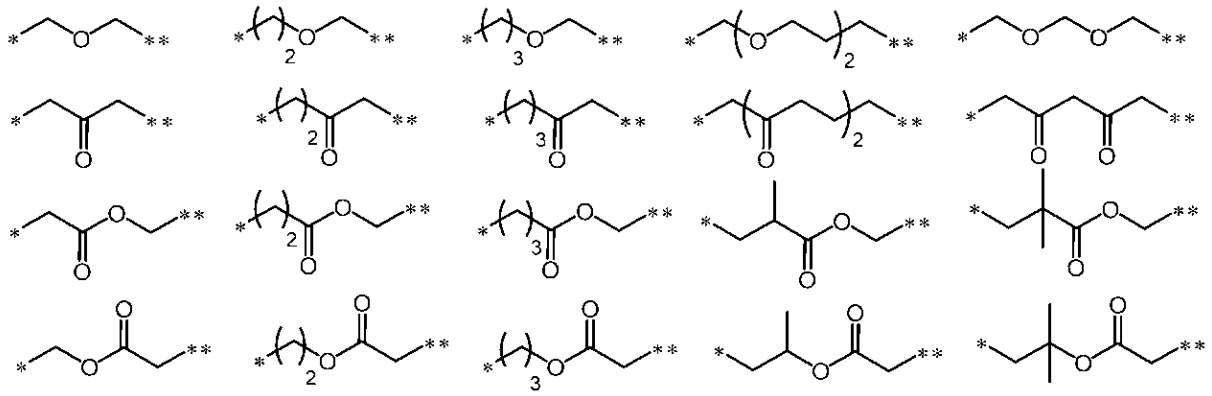
式（ａ－ｇ１）で表される基におけるA^{a42}、A^{a43}及びA^{a44}の表す２価の飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐のアルカンジイル基及び単環又は多環の２価の脂環式炭化水素基、並びに、アルカンジイル基及び２価の脂環式炭化水素基を組合せることにより形成される基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン－１，３－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、１－メチルプロパン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，２－ジイル基等が挙げられる。

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

ｓは、０であることが好ましい。

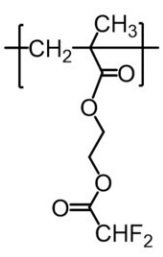
【００８９】

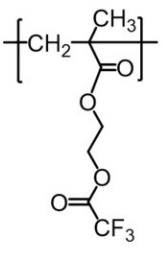
式（ａ－ｇ１）で表される基において、X^{a42}が－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－又は－Ｏ－ＣＯ－である基としては、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、＊及び＊＊はそれぞれ結合部位を表し、＊＊が－Ｏ－ＣＯ－R^{a42}との結合部位である。

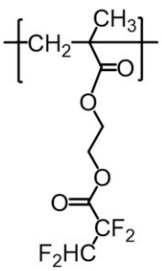


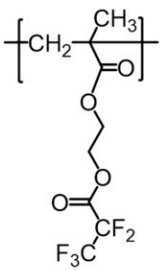
【００９０】

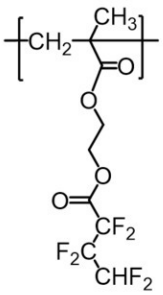
式（ａ４－１）で表される構造単位としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の式（ａ４－１）で表される構造単位におけるR^{a41}に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。

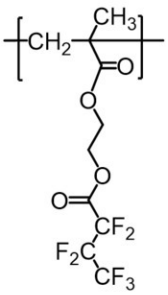

(a4-1-1)

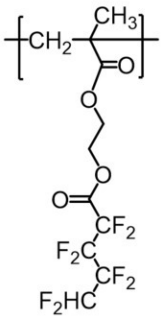

(a4-1-2)

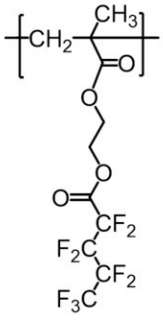

(a4-1-3)

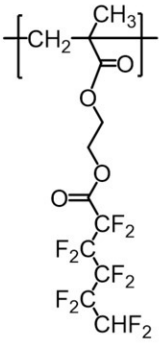

(a4-1-4)

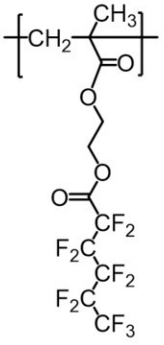

(a4-1-5)

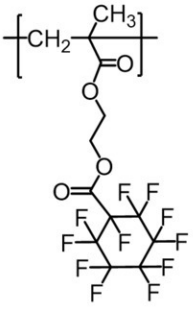

(a4-1-6)

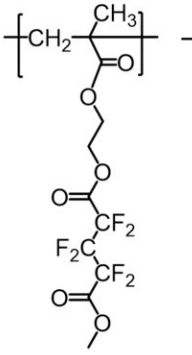

(a4-1-7)

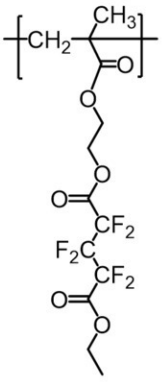

(a4-1-8)

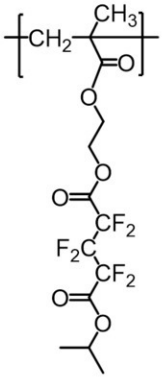

(a4-1-9)

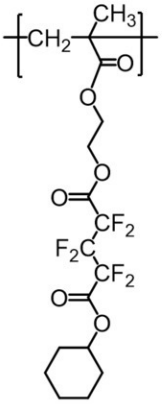

(a4-1-10)

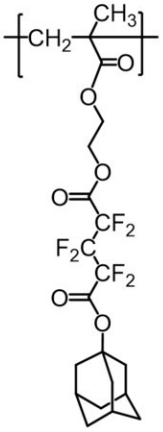

(a4-1-11)

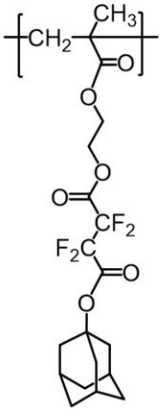

(a4-1'-1)


(a4-1'-2)

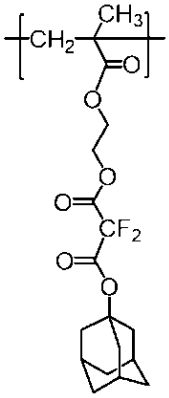

(a4-1'-3)

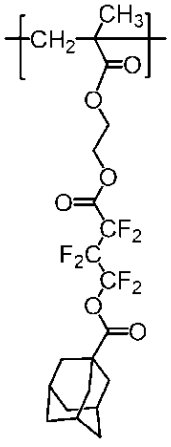

(a4-1'-4)

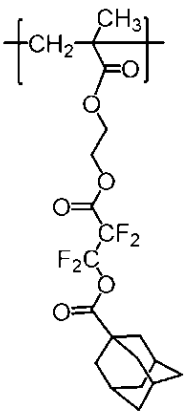

(a4-1'-5)

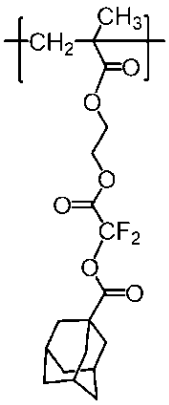

(a4-1'-6)

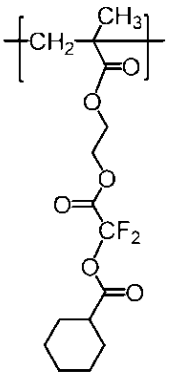
【００９１】


(a4-1'-7)

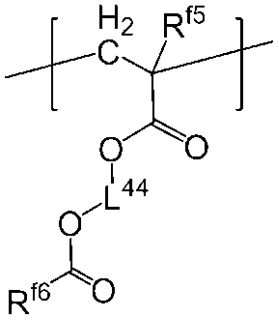

(a4-1'-8)


(a4-1'-9)


(a4-1'-10)


(a4-1'-11)

【００９２】
構造単位（ａ４）としては、式（ａ４－２）で表される構造単位が好ましい。



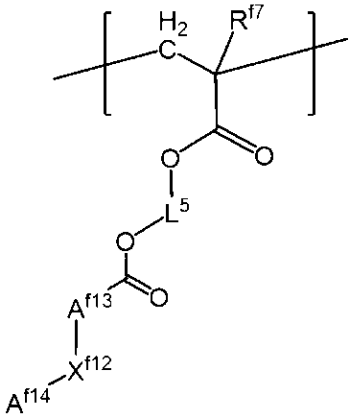
(a4-2)

［式（ａ４－２）中、
R^{f5}は、水素原子又はメチル基を表す。
L^{44}は、炭素数１～６のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。
R^{f6}は、炭素数１～２０のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表す。
ただし、L^{44}及びR^{f6}の合計炭素数の上限は２１である。］

【００９３】
L^{44}の炭素数１～６のアルカンジイル基は、A^{a41}における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。
R^{f6}の飽和炭化水素基は、R^{a42}で例示したものと同様の基が挙げられる。
L^{44}における炭素数１～６の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。

【００９４】
式（ａ４－２）で表される構造単位としては、例えば、式（ａ４－１－１）～式（ａ４－１－１１）でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。構造単位（ａ４－２）におけるR^{f5}に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も式（ａ４－２）で表される構造単位として挙げられる。

【００９５】
構造単位（ａ４）としては、式（ａ４－３）で表される構造単位が挙げられる。

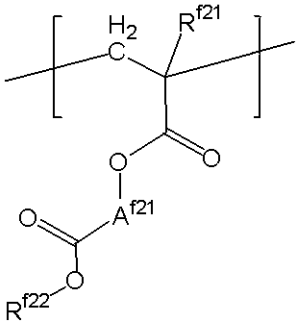


(a4-3)

［式（ａ４－３）中、
R^{f7}は、水素原子又はメチル基を表す。
L^{5}は、炭素数１～６のアルカンジイル基を表す。
A^{f13}は、フッ素原子を有していてもよい炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基を表す。
X^{f12}は、＊－Ｏ－ＣＯ－又は＊－ＣＯ－Ｏ－を表す（＊はA^{f13}との結合部位を表す

。）。
A^{f14}は、フッ素原子を有していてもよい炭素数１～１７の飽和炭化水素基を表す。
但し、A^{f13}及びA^{f14}の少なくとも１つは、フッ素原子を有し、L^5、A^{f13}及びA^{f14}の合計炭素数の上限は２０である。]
【００９６】
L^5におけるアルカンジイル基としては、A^{a41}における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。
A^{f13}におけるフッ素原子を有していてもよい２価の飽和炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい２価の鎖式飽和炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい２価の脂環式飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルカンジイル基である。
フッ素原子を有していてもよい２価の鎖式飽和炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基及びペンタンジイル基等のアルカンジイル基；ジフルオロメチレン基、ペルフルオロエチレン基、ペルフルオロプロパンジイル基、ペルフルオロブタンジイル基及びペルフルオロペンタンジイル基等のペルフルオロアルカンジイル基等が挙げられる。
フッ素原子を有していてもよい２価の脂環式飽和炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の基としては、シクロヘキサ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。
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。
【００９７】
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。
【００９８】
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。
【００９９】

構造単位（ａ４）としては、式（ａ４－４）で表される構造単位も挙げられる。



(a4-4)

［式（ａ４－４）中、
R^{f21}は、水素原子又はメチル基を表す。
A^{f21}は、－（CH_2）$_{j1}$－、－（CH_2）$_{j2}$－Ｏ－（CH_2）$_{j3}$－又は－（CH_2）$_{j4}$－ＣＯ－Ｏ－（CH_2）$_{j5}$－を表す。
ｊ１～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。］

【０１００】

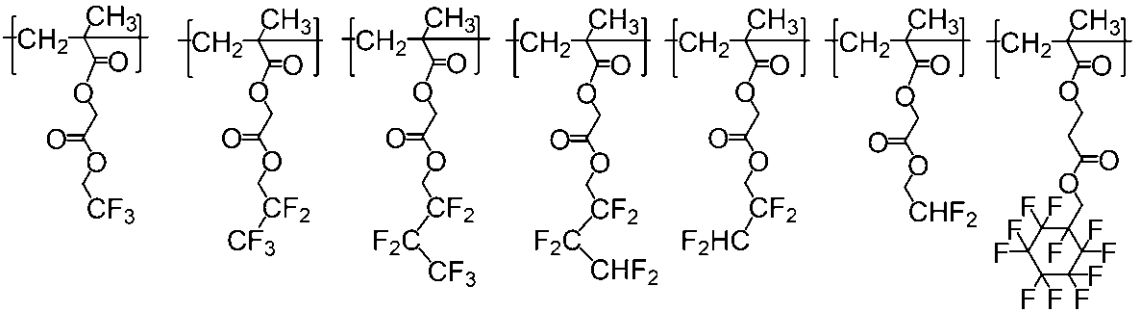
R^{f22}の飽和炭化水素基は、R^{a42}で表される飽和炭化水素基と同じものが挙げられる。R^{f22}は、フッ素原子を有する炭素数１～１０のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数１～１０の脂環式炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数１～１０のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数１～６のアルキル基がさらに好ましい。

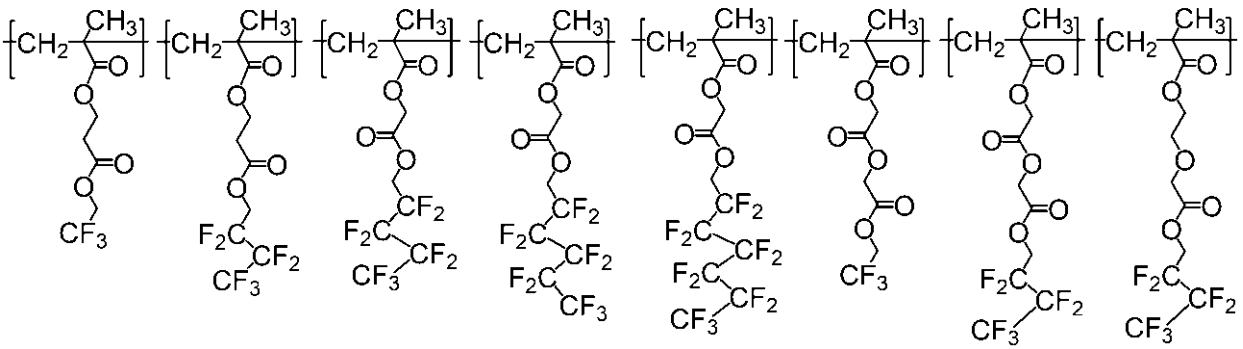
【０１０１】

式（ａ４－４）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。

【０１０２】

式（ａ４－４）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（ａ４－４）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。





【０１０３】

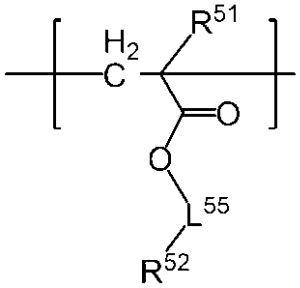
樹脂が、構造単位（ａ４）を含む場合、その含有率は、樹脂の全構造単位に対して、１～２０モル％が好ましく、２～１５モル％がより好ましく、３～１０モル％がさらに好ましい。

【０１０４】

〈構造単位（ａ５）〉

構造単位（ａ５）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（ａ５）は、脂環式炭化水素基を有する基が好ましい。

構造単位（ａ５）としては、例えば、式（ａ５－１）で表される構造単位が挙げられる。



(a5-1)

［式（ａ５－１）中、

R^{51}は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{52}は、炭素数３～１８の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は炭素数１～８の脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい。

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

【０１０５】

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

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

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

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

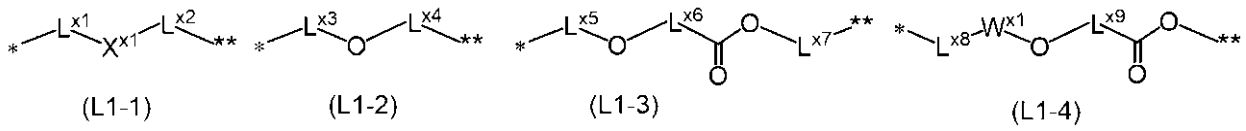
L^{55}における２価の飽和炭化水素基としては、２価の鎖式飽和炭化水素基及び２価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、好ましくは２価の鎖式飽和炭化水素基である。

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

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

【０１０６】

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

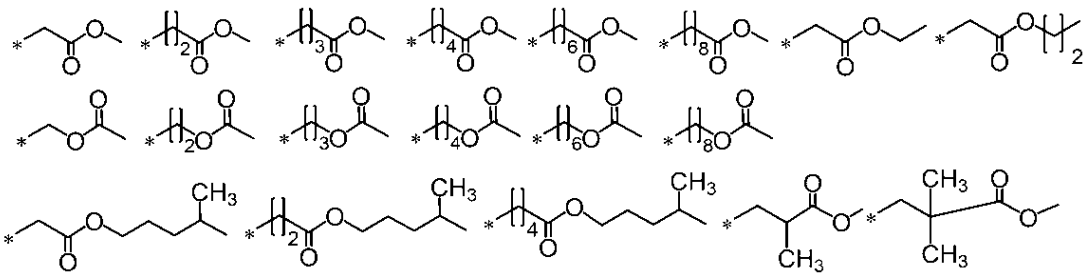


(L1-1) (L1-2) (L1-3) (L1-4)

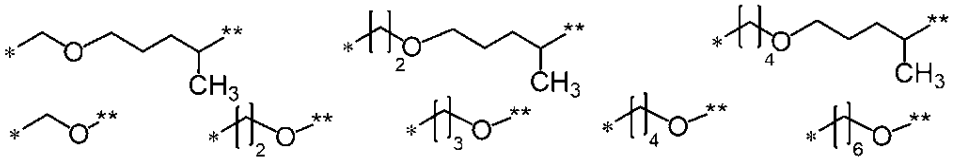
［式（Ｌ１－１）中、
X^{x1}は、＊－Ｏ－ＣＯ－又は＊－ＣＯ－Ｏ－を表す（＊はL^{x1}との結合部位を表す。）。
L^{x1}は、炭素数１～１６の２価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。
L^{x2}は、単結合又は炭素数１～１５の２価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。
ただし、L^{x1}及びL^{x2}の合計炭素数は、１６以下である。
式（Ｌ１－２）中、
L^{x3}は、炭素数１～１７の２価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。
L^{x4}は、単結合又は炭素数１～１６の２価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。
ただし、L^{x3}及びL^{x4}の合計炭素数は、１７以下である。
式（Ｌ１－３）中、
L^{x5}は、炭素数１～１５の２価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。
L^{x6}及びL^{x7}は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数１～１４の２価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。
ただし、L^{x5}、L^{x6}及びL^{x7}の合計炭素数は、１５以下である。
式（Ｌ１－４）中、
L^{x8}及びL^{x9}は、単結合又は炭素数１～１２の２価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。
W^{x1}は、炭素数３～１５の２価の脂環式飽和炭化水素基を表す。
ただし、L^{x8}、L^{x9}及びW^{x1}の合計炭素数は、１５以下である。］

【０１０７】
L^{x1}は、好ましくは、炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。
L^{x2}は、好ましくは、単結合又は炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合である。
L^{x3}は、好ましくは、炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基である。
L^{x4}は、好ましくは、単結合又は炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基である。
L^{x5}は、好ましくは、炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。
L^{x6}は、好ましくは、単結合又は炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。
L^{x7}は、好ましくは、単結合又は炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基である。
L^{x8}は、好ましくは、単結合又は炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。
L^{x9}は、好ましくは、単結合又は炭素数１～８の２価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。
W^{x1}は、好ましくは、炭素数３～１０の２価の脂環式飽和炭化水素基、より好ましくは、シクロヘキサンジイル基又はアダマンタンジイル基である。

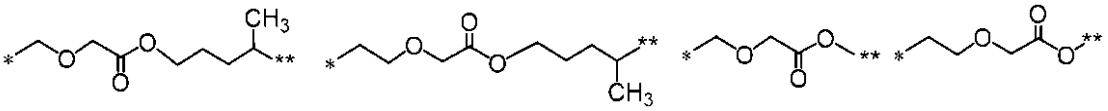
【０１０８】
式（Ｌ１－１）で表される基としては、例えば、以下に示す２価の基が挙げられる。



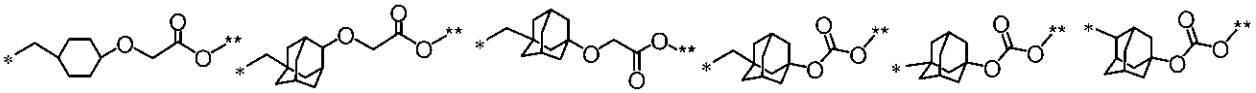
式（Ｌ１－２）で表される基としては、例えば、以下に示す２価の基が挙げられる。



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



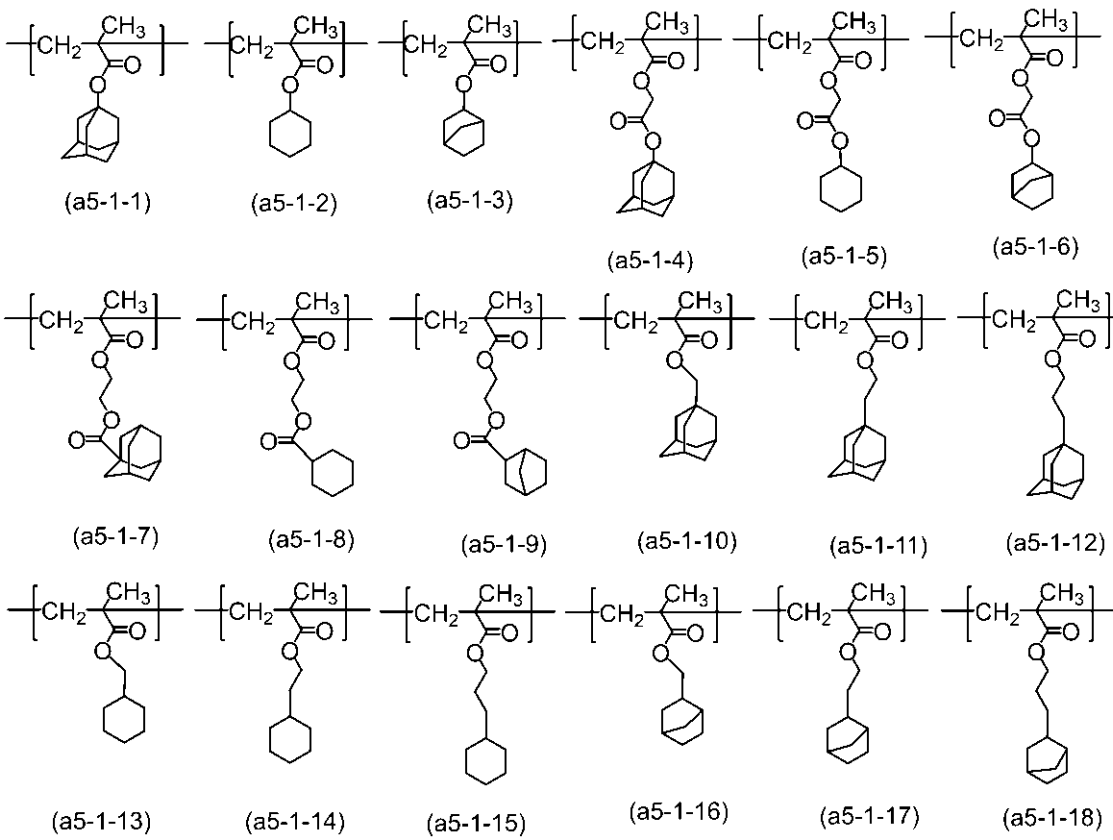
式（Ｌ１－４）で表される基としては、例えば、以下に示す２価の基が挙げられる。



Ｌ^{55}は、好ましくは、単結合又は式（Ｌ１－１）で表される基である。

【０１０９】

構造単位（ａ５－１）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（ａ５－１）におけるＲ^{51}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。



樹脂が、構造単位（ａ５）を含む場合、その含有率は、樹脂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。

【０１１０】

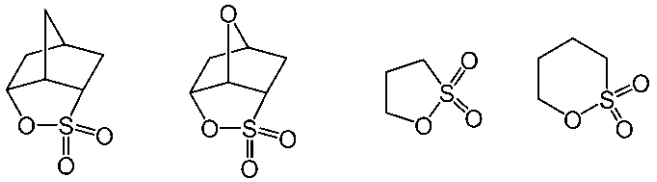
〈構造単位（ａ６）〉

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。

【０１１１】

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。



(T^1-1) (T^1-2) (T^1-3) (T^1-4)

【０１１２】

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のアルコキシカルボニル基及び炭素数２～４のアルキルカルボニル基等が挙げられる。

【０１１３】

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

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

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

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

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

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

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。

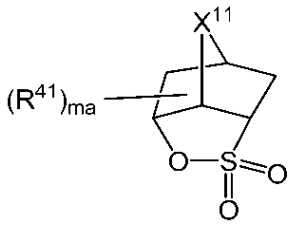
アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシ基とカルボニル基とが結合した基が挙げられ、好ましくは炭素数６以下のアルコキシカルボニル基が挙げられ、より好ましくはメトキシカルボニル基が挙げられる。

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

【０１１４】

構造単位（ａ６）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（Ｔ１’）で表される環が好ましい。

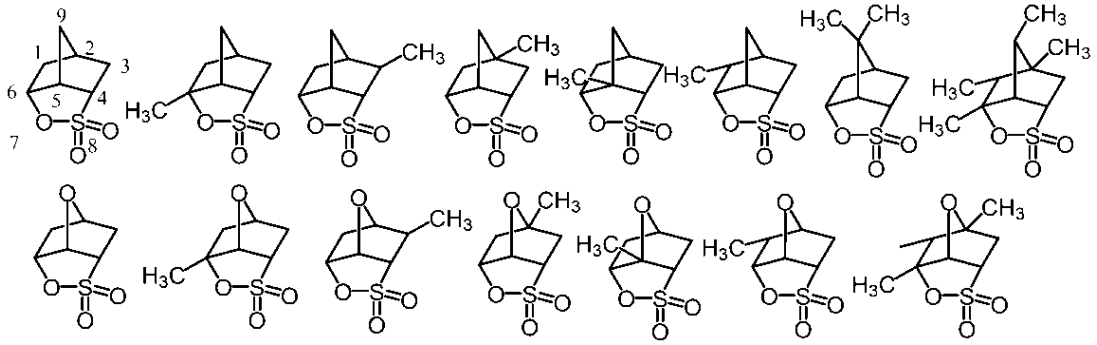


(T1')

［式（Ｔ１’）中、
Ｘ^{11}は、酸素原子、硫黄原子又はメチレン基を表す。
Ｒ^{41}は、ハロゲン原子もしくはヒドロキシ基を有していてもよい炭素数１～１２のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１２のアラルキル基、グリシジルオキシ基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基又は炭素数２～４のアルキルカルボニル基を表す。
ｍａは、０～９のいずれかの整数を表す。ｍａが２以上のとき、複数のＲ^{41}は同一であっても異なってもよい。
結合部位は任意の位置である。］
Ｘ^{11}は、好ましくは酸素原子又はメチレン基であり、より好ましくはメチレン基である。
Ｒ^{41}としては、スルトン環の置換基と同様のものが挙げられ、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数１～１２のアルキル基が好ましい。
ｍａは、好ましくは０又は１であり、より好ましくは０である。

【０１１５】

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。なかでも、結合部位は１位又は３位であるものが好ましい。

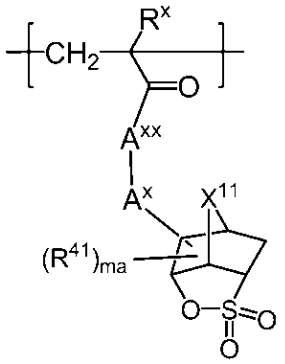


【０１１６】

－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（ａ６）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。

【０１１７】

構造単位（ａ６）は、好ましくは、式（ａ６－０）で表される構造単位である。



(a6-0)

［式（ａ６－０）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、－Ｎ（Ｒ^{c}）－又は硫黄原子を表す。
Ａ^{x}は、単結合又は炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる－ＣＨ$_{2}$－は、－Ｏ－、－ＣＯ－又は－Ｎ（Ｒ^{d}）－に置き換わっていてもよい。
Ｘ^{11}、Ｒ^{41}及びｍａは、上記と同じ意味を表す。
Ｒ^{c}及びＲ^{d}は、互いに独立に、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表す。］

【０１１８】
Ｒ^{x}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。
Ｒ^{x}のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基及びｎ－ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数１～４のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。
Ｒ^{x}のハロゲン原子を有するアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロｓｅｃ－ブチル基、ペルフルオロｔｅｒｔ－ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基及びトリヨードメチル基などが挙げられる。
Ｒ^{x}は、好ましくは水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

【０１１９】
Ａ^{x}の２価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の２価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち２種以上を組合せたものでもよい。
具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン－１，３－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基、ノナン－１，９－ジイル基、デカン－１，１０－ジイル基、ウンデカン－１，１１－ジイル基、ドデカン－１，１２－ジイル基、トリデカン－１，１３－ジイル基、テトラデカン－１，１４－ジイル基、ペンタデカン－１，１５－ジイル基、ヘキサデカン－１，１６－ジイル基、ヘプタデカン－１，１７－ジイル基、エタン－１，１－ジイル基、プロパン－１，１－ジイル基及びプロパン－２，２－ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；
ブタン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，２－ジイル基、ペンタン－１，４－ジイル基、２－メチルブタン－１，４－ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；
シクロブタン－１，３－ジイル基、シクロペンタン－１，３－ジイル基、シクロヘキサ

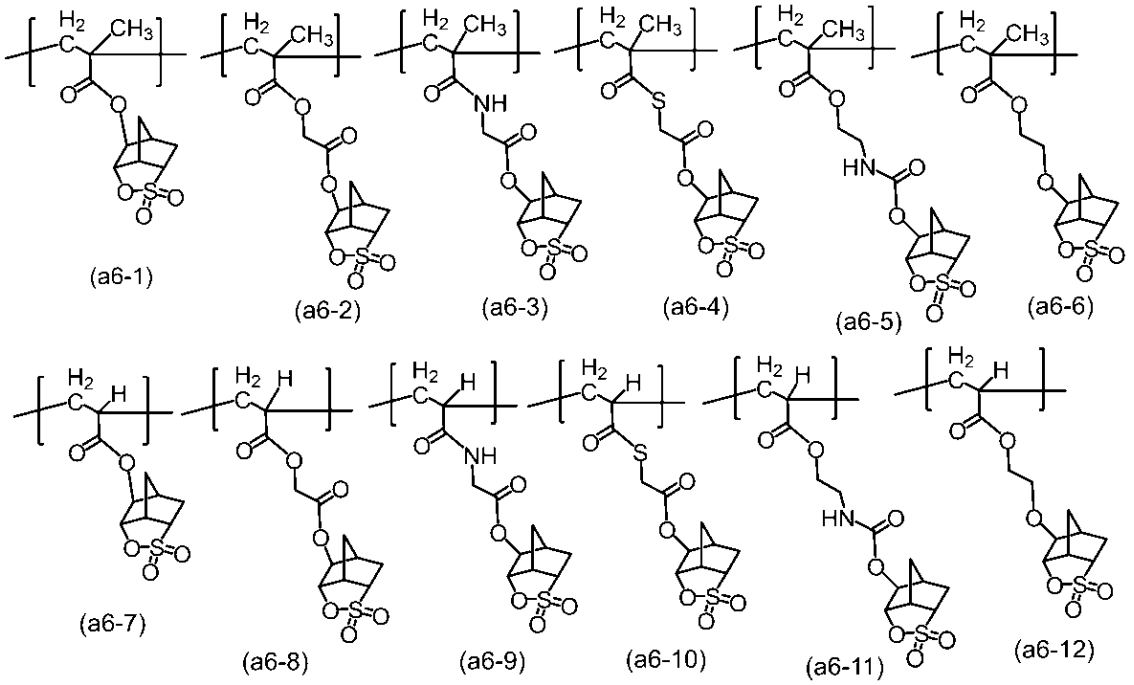
ン－１，４－ジイル基、シクロオクタン－１，５－ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の２価の脂環式飽和炭化水素基；

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

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

【０１２０】

構造単位（ａ６－０）としては、以下の構造単位が挙げられる。



【０１２１】

なかでも、式（ａ６－１）、式（ａ６－２）、式（ａ６－６）、式（ａ６－７）、式（ａ６－８）及び式（ａ６－１２）で表される構造単位が好ましく、式（ａ６－１）、式（ａ６－２）、式（ａ６－７）及び（ａ６－８）で表される構造単位がより好ましい。

樹脂が、構造単位（ａ６）を有する場合、その含有率は、樹脂の全構造単位に対して、１～５０モル％が好ましく、２～４０モル％がより好ましく、３～３０モル％がさらに好ましい。

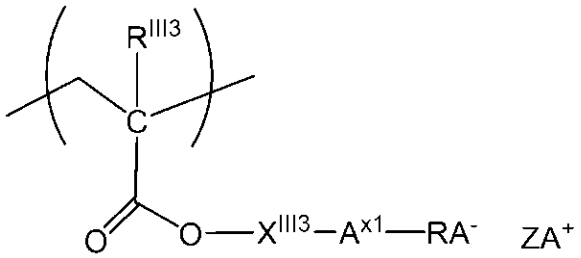
【０１２２】

＜構造単位（ＩＩ）＞

樹脂は、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（ＩＩ）」という場合がある）を含有してもよい。構造単位（ＩＩ）としては、具体的には特開２０１６－７９２３５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。

【０１２３】

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（ＩＩ－２－Ａ’）で表される構造単位であることが好ましい。



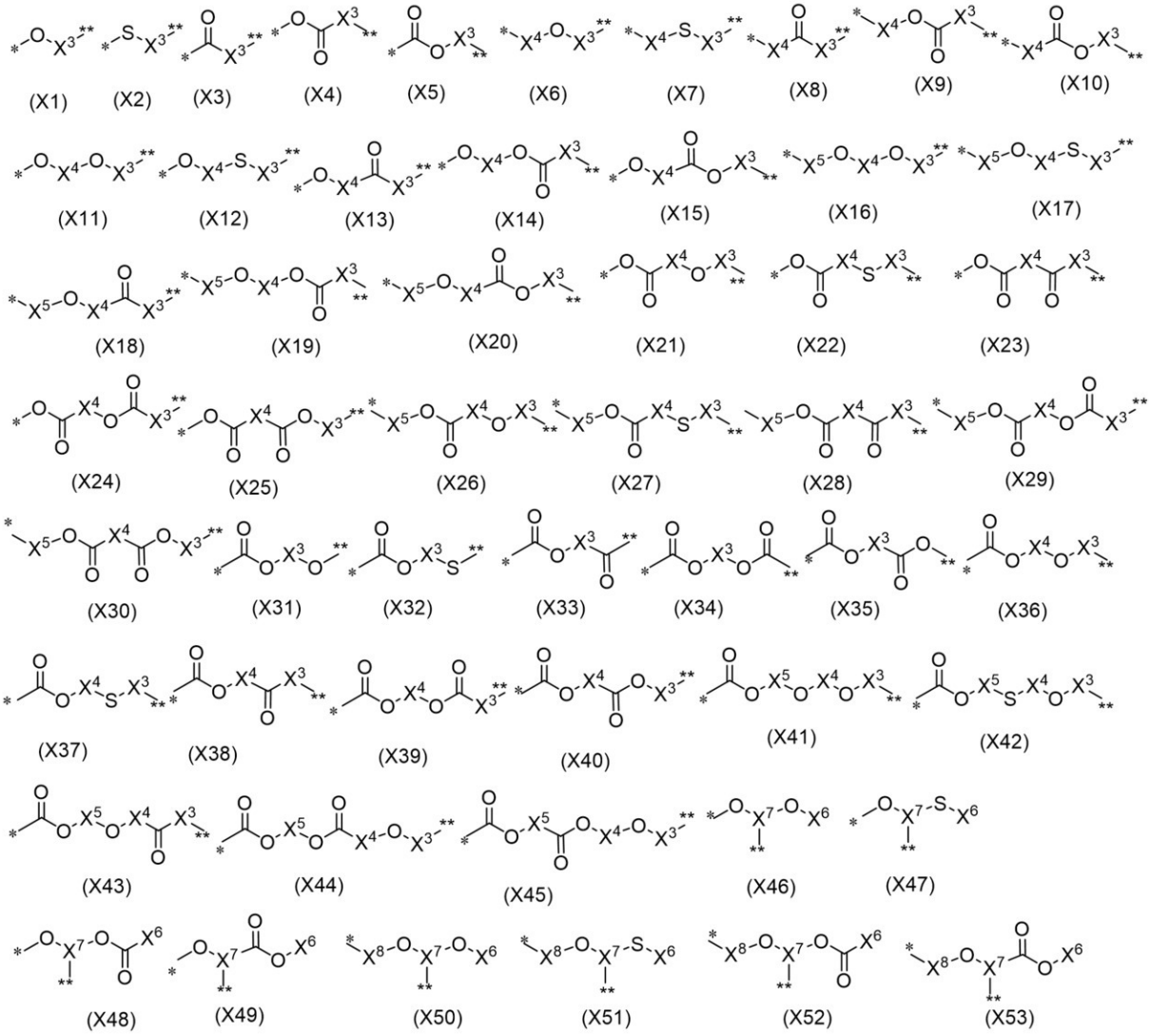
(II-2-A')

［式（ＩＩ－２－Ａ’）中、
X^{III3}は、炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－又は－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、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。
A^{x1}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^{III3}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。］

【０１２４】
R^{III3}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^{III3}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^{x1}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^{X1}において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。
X^{III3}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てあってもよい。
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；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。

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^{x1}との結合部位を表す。



【０１２５】

Ｘ^{3}は、２価の炭素数１～１６の飽和炭化水素基を表す。

Ｘ^{4}は、２価の炭素数１～１５の飽和炭化水素基を表す。

Ｘ^{5}は、２価の炭素数１～１３の飽和炭化水素基を表す。

Ｘ^{6}は、２価の炭素数１～１４の飽和炭化水素基を表す。

Ｘ^{7}は、３価の炭素数１～１４の飽和炭化水素基を表す。

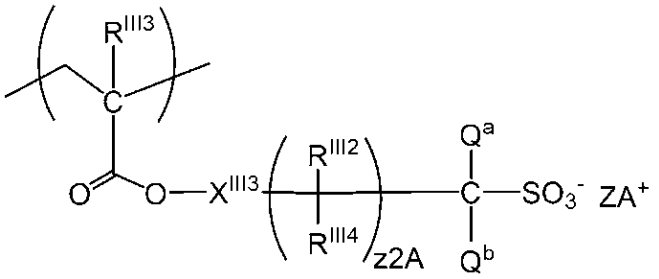
Ｘ^{8}は、２価の炭素数１～１３の飽和炭化水素基を表す。

【０１２６】

式（ＩＩ－２－Ａ’）中のＺＡ$^+$は、式（Ｂ１）で表される塩におけるカチオンＺ１$^+$と同様のものが挙げられる。

【０１２７】

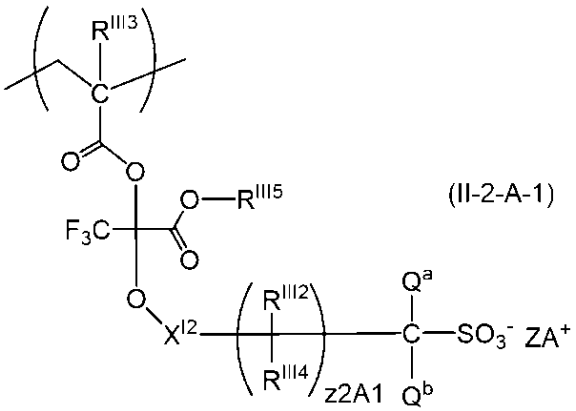
式（ＩＩ－２－Ａ’）で表される構造単位は、式（ＩＩ－２－Ａ）で表される構造単位であることが好ましい。



(II-2-A)

［式（ＩＩ－２－Ａ）中、
Ｒ^{ＩＩＩ３}、Ｘ^{ＩＩＩ３}及びＺＡ$^{+}$は、上記と同じ意味を表す。
ｚ２Ａは、０～６のいずれかの整数を表す。
Ｒ^{ＩＩＩ２}及びＲ^{ＩＩＩ４}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、ｚ２Ａが２以上のとき、複数のＲ^{ＩＩＩ２}及びＲ^{ＩＩＩ４}は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。
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。］
Ｒ^{ＩＩＩ２}、Ｒ^{ＩＩＩ４}、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、前述のＱ^{ｂ１}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。

【０１２８】
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。

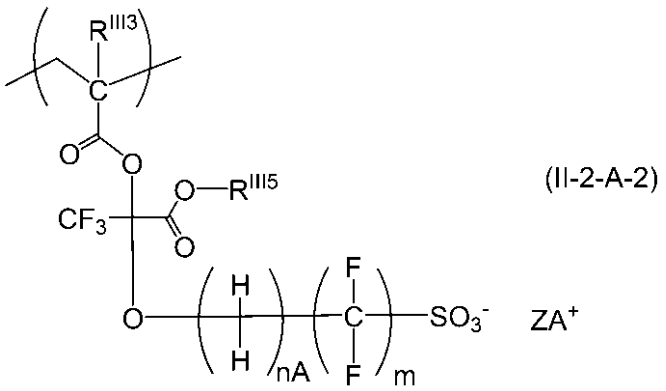


(II-2-A-1)

［式（ＩＩ－２－Ａ－１）中、
Ｒ^{ＩＩＩ２}、Ｒ^{ＩＩＩ３}、Ｒ^{ＩＩＩ４}、Ｑ^{ａ}、Ｑ^{ｂ}及びＺＡ$^{+}$は、上記と同じ意味を表す。
Ｒ^{ＩＩＩ５}は、炭素数１～１２の飽和炭化水素基を表す。
ｚ２Ａ１は、０～６のいずれかの整数を表す。
Ｘ^{Ｉ２}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－ＣＨ$_{2}$－は、－Ｏ－、－Ｓ－又は－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。］
Ｒ^{ＩＩＩ５}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。
Ｘ^{Ｉ２}で表される２価の飽和炭化水素基としては、Ｘ^{ＩＩＩ３}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。

【０１２９】
式（ＩＩ－２－Ａ－１）で表される構造単位としては、式（ＩＩ－２－Ａ－２）で表さ

れる構造単位がさらに好ましい。

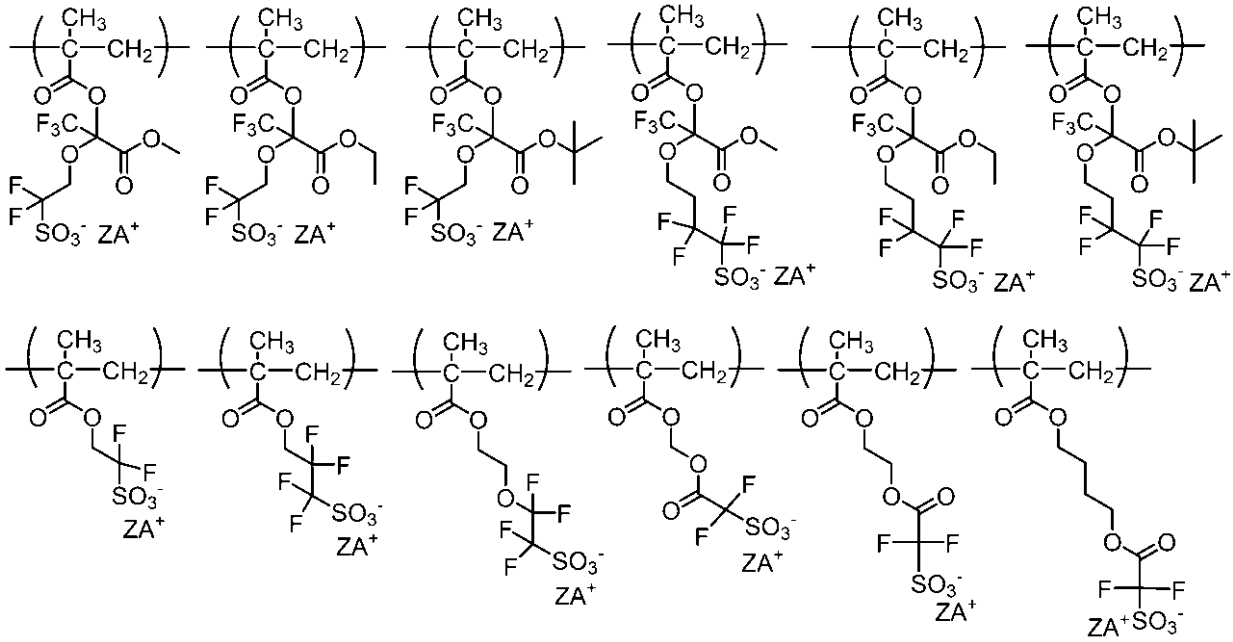


(II-2-A-2)

［式（ＩＩ－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、互いに独立に、１又は２を表す。］

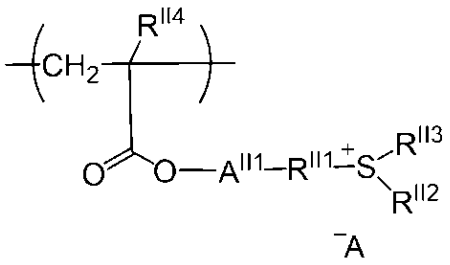
【０１３０】

式（ＩＩ－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^{III3}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）に置き換わった構造単位及び国際公開第２０１２／０５００１５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。



【０１３１】

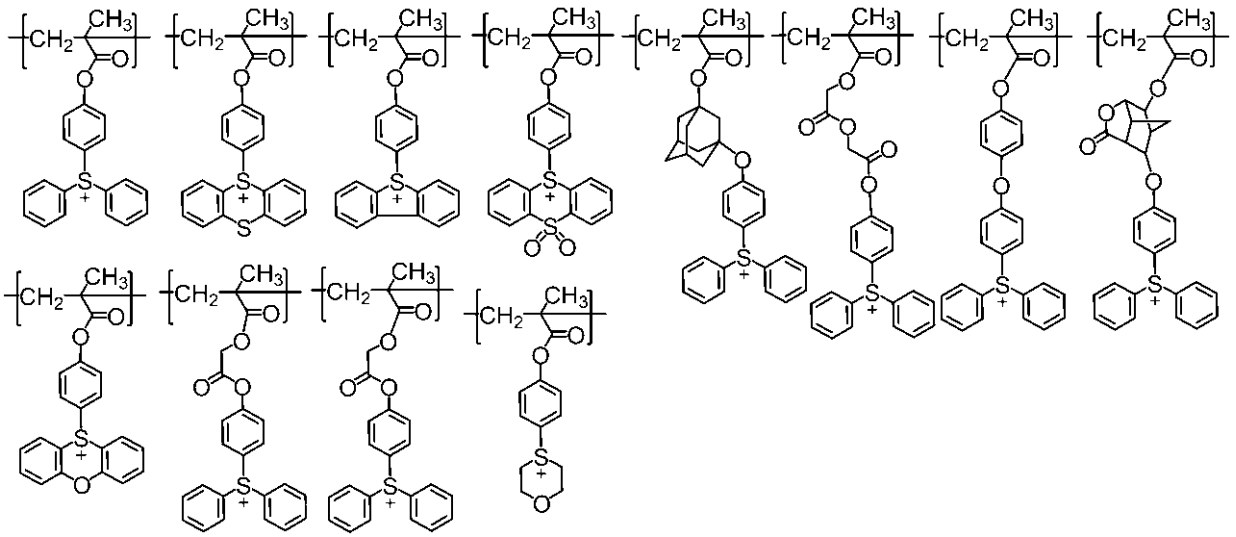
側鎖にスルホニオ基と有機アニオンとを有する構造単位は、式（ＩＩ－１－１）で表される構造単位であることが好ましい。



(II-1-1)

［式（ＩＩ－１－１）中、
Ａ^{II1}は、単結合又は２価の連結基を表す。
Ｒ^{II1}は、炭素数６～１８の２価の芳香族炭化水素基を表す。
Ｒ^{II2}及びＲ^{II3}は、それぞれ独立して、炭素数１～１８の炭化水素基を表し、Ｒ^{II2}及びＲ^{II3}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。
Ｒ^{II4}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。
Ａ$^{-}$は、有機アニオンを表す。］
Ｒ^{II1}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。
Ｒ^{II2}及びＲ^{II3}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、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、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^{II4}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^{II4}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^{II1}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、Ｘ^{III3}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。

【０１３２】
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及びＲ^{II4}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。

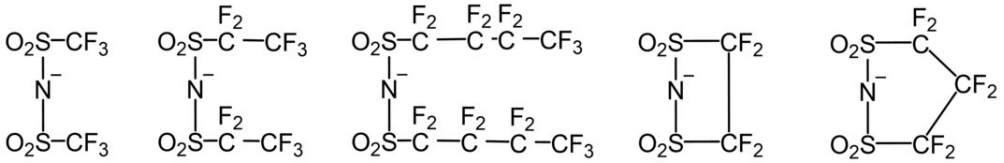


【０１３３】

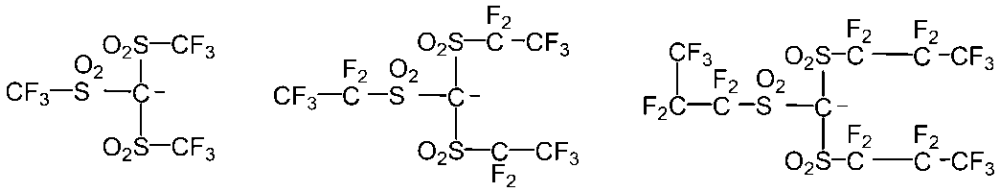
Ａ⁻で表される有機アニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン及びカルボン酸アニオン等が挙げられる。Ａ⁻で表される有機アニオンは、スルホン酸アニオンが好ましく、スルホン酸アニオンとしては、前述の式（Ｂ１）で表される塩に含まれるアニオンであることがより好ましい。

【０１３４】

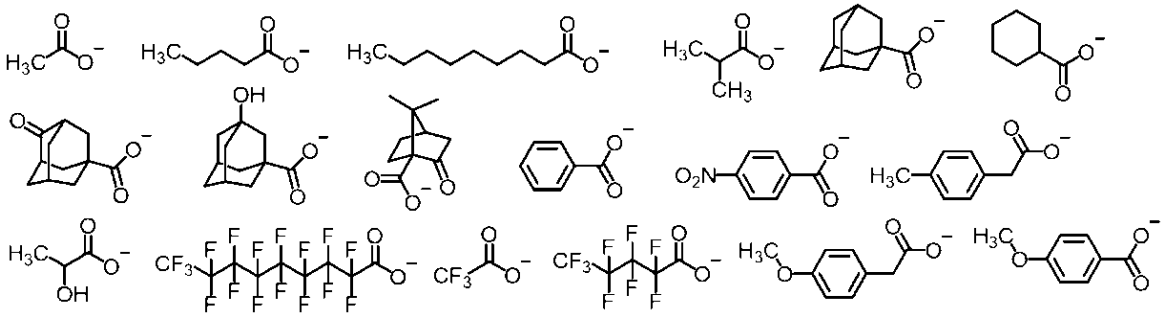
Ａ⁻で表されるスルホニルイミドアニオンとしては、以下のものが挙げられる。



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。



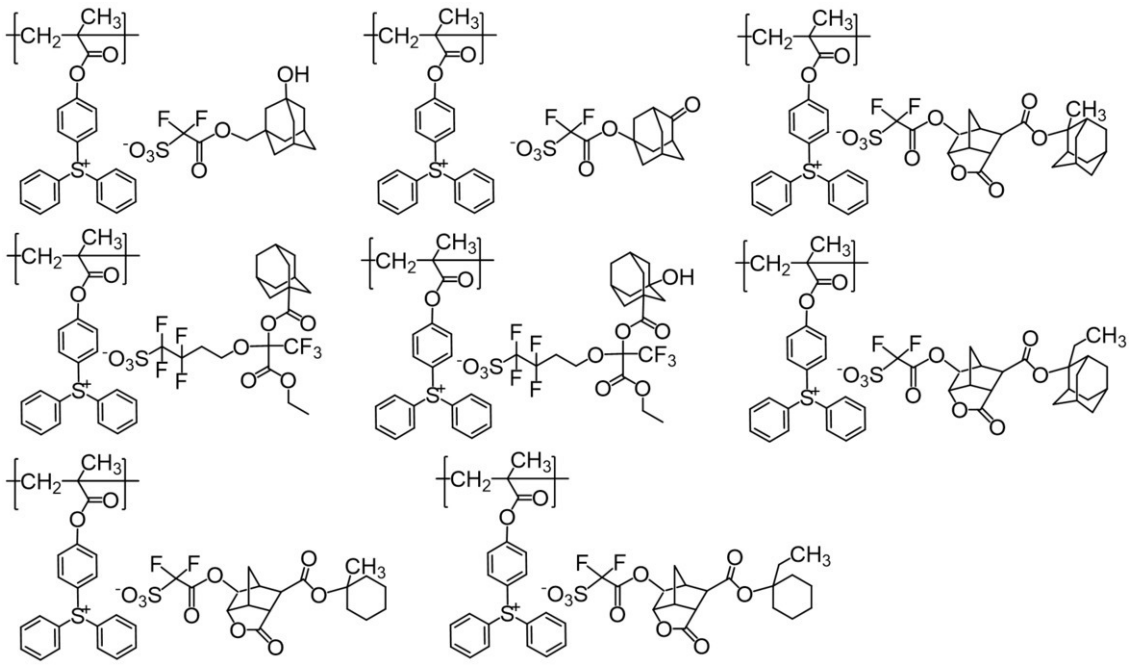
カルボン酸アニオンとしては、以下のものが挙げられる。



【０１３５】

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。



【０１３６】

樹脂中に、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。

【０１３７】

樹脂は、上述の構造単位以外の構造単位を含んでいてもよく、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。

【０１３８】

本発明のレジスト組成物の一態様は、レジスト組成物に含まれる１以上の樹脂のうち、１つの樹脂は、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）の構造単位の両方を含んでいることが好ましい。構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）の構造単位を含んでいる樹脂は、好ましくは、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ１）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）と構造単位（ａ４）及び／又は構造単位（ａ５）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）からなる樹脂、あるいは、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ４）のみからなる樹脂であり、より好ましくは、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂である。

構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）の両方を含む樹脂では、全構造単位に対して、構造単位（Ｉ）の含有率は、１モル％以上が挙げられ、好ましくは５モル％以上であり、より好ましくは１０モル％以上であり、さらに好ましくは１５モル％以上である。また、９０モル％以下が挙げられ、好ましくは８０モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以下であり、さらに好ましくは６０モル％以下である。具体的には、１～９０モル％が挙げられ、好ましくは５～８０モル％であり、より好ましくは１０～８０モル％であり、さらに好ましくは１５～７０モル％であり、より一層好ましくは１５～６０モル％である。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モル％以上であ

り、より好ましくは１０モル％以上であり、さらに好ましくは１５モル％以上であり、より一層好ましくは２０モル％以上である。また、好ましくは８０モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以下であり、さらに好ましくは６５モル％以下である。具体的には、好ましくは５～８０モル％であり、より好ましくは１０～７０モル％であり、さらに好ましくは１５～６５モル％であり、さらにより好ましくは２０～６５モル％である。構造単位（Ｉ）及び構造単位（ａ２－Ａ）の合計の含有率は、全構造単位に対して、好ましくは６モル％以上であり、より好ましくは１５モル％以上であり、さらに好ましくは２０モル％以上であり、より一層好ましくは３０モル％以上である。また、１００モル％以下が挙げられ、好ましくは９５モル％以下であり、より好ましくは８５モル％以下であり、さらに好ましくは７５モル％以下である。具体的には、６～１００モル％が好ましく、１５～９５モル％がより好ましく、２０～９５モル％であることがさらに好ましく、３０～９５モル％であることがより一層好ましく、３０～８５モル％であることがさらに一層好ましく、３０～７５モル％であることがさらにより好ましい。また、樹脂中の構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２－Ａ）の比率は、５：９５～９５：５であることが好ましい。

【０１３９】

本発明のレジスト組成物の一態様は、レジスト組成物に含まれる２以上の樹脂のうち、２つの樹脂の一方が、式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂であり、他方が、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含む樹脂である。

式（Ｉ）で表される構造単位を有する樹脂は、好ましくは、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ１）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）と構造単位（ａ４）及び／又は構造単位（ａ５）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）からなる樹脂、あるいは、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ４）のみからなる樹脂であり、より好ましくは、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（Ｉ）からなる樹脂である。

式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を有する樹脂は、好ましくは、構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ１）とからなる樹脂、構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂、構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）と構造単位（ａ４）及び／又は構造単位（ａ５）とからなる樹脂、あるいは、構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ４）のみからなる樹脂であり、より好ましくは、構造単位（ａ２－Ａ）と構造単位（ａ１）と構造単位（ａ２）及び／又は構造単位（ａ３）とからなる樹脂である。

【０１４０】

式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂と式（ａ２－Ａ）で表される構造単位とを含む樹脂を含むレジスト組成物の場合、式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂において、全構造単位に対して、構造単位（Ｉ）の含有率は、好ましくは１０モル％以上であり、より好ましくは３０モル％以上であり、さらに好ましくは５０モル％以上であり、より一層好ましくは７０モル％以上である。また、１００モル％以下が挙げられる。具体的には、１０モル％～１００モル％であることが好ましく、３０モル％～１００モル％であることがより好ましく、５０モル％～１００モル％であることがさらに好ましく、７０モル％～１００モル％であることがより一層好ましい。式（ａ２－Ａ）で表される構造単位を含む樹脂において、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モル％以上であり、より好ましくは１０モル％以上であり、さらに好ましくは１５モル％以上であり、より一層好ましくは２０モル％以上である。また、好ましくは８０モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以下であり、さらに好ましくは６５モル％以下である。具体的には、好ましくは５～８０モル％であり、より好ましくは１０～７０モル％であり、さらに好ましくは１５～６５モル％であり、さらにより好ましくは２０～６５モル％で

ある。
【０１４１】
構造単位（ａ１）は、好ましくは構造単位（ａ１－０）、構造単位（ａ１－１）及び構造単位（ａ１－２）（好ましくはシクロヘキシル基、又はシクロペンチル基を有する該構造単位）からなる群から選ばれる少なくとも一種である。
本発明のレジスト組成物の一態様は、レジスト組成物に含まれる２以上の樹脂のうち、２つの樹脂の一方が、式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂であり、他方が、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、（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種の構造単位とを含む樹脂である。
本発明のレジスト組成物の一態様は、レジスト組成物に含まれる１以上の樹脂のうち、１つの樹脂が、式（Ｉ）で表される構造単位と、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、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種の構造単位とを含む樹脂である。
構造単位（ａ２）は、好ましくは構造単位（ａ２－Ａ）又は構造単位（ａ２－１）である。構造単位（ａ３）は、好ましくは式（ａ３－１）で表される構造単位、式（ａ３－２）で表される構造単位及び式（ａ３－４）で表される構造単位からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは式（ａ３－４）で表される構造単位である。
本発明のレジスト組成物の一態様は、レジスト組成物に含まれる２以上の樹脂のうち、２つの樹脂の一方が、式（Ｉ）で表される構造単位を含む樹脂であり、他方が、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、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種の構造単位と、式（ａ２－１）で表される構造単位と、式（ａ３－１）で表される構造単位、式（ａ３－２）で表される構造単位、式（ａ３－３）で表される構造単位及び式(ａ３－４)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位とを含む樹脂である。
本発明のレジスト組成物の一態様は、レジスト組成物に含まれる１以上の樹脂のうち、１つの樹脂が、式（Ｉ）で表される構造単位と、式（ａ２－Ａ）で表される構造単位と、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種の構造単位と、式（ａ２－１）で表される構造単位と、式（ａ３－１）で表される構造単位、式（ａ３－２）で表される構造単位、式（ａ３－３）で表される構造単位及び式(ａ３－４)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位とを含む樹脂である。
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）であるが、これよりも重量平均分子量が小さいオリゴマーを含んでいてもよい。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。
【０１４２】
〔樹脂の合成方法〕
樹脂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、所望する構造単位を導くモノマーを用いて、公知の重合法（例えばラジカル重合法）によって製造することができる。樹脂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。各モノマーは、それぞれ従来公知の方法で合成又は市場により入手してよい。
また、重合反応で合成された樹脂を酸又はアルカリで処理することで、所望の構造単位を樹脂に含ませてもよい。例えば、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）を樹脂に含ませることができる。

【０１４３】

〔レジスト組成物〕

本発明のレジスト組成物は、樹脂（Ａ）と、レジスト分野で公知の酸発生剤（以下「酸発生剤（Ｂ）」という場合がある）を含有することが好ましい。

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。

【０１４４】

本発明のレジスト組成物は、構造単位（Ｉ）及び／又は構造単位（ａ２－Ａ）を含まない樹脂を含んでいてもよい。このような樹脂としては、例えば、構造単位（ａ４）のみからなる樹脂及び構造単位（ａ４）と構造単位（ａ５）とからなる樹脂（以下、構造単位（ａ４）のみからなる樹脂、及び構造単位（ａ４）と構造単位（ａ５）とからなる樹脂を合わせて樹脂（Ｘ）という場合がある）等が挙げられる。

樹脂（Ｘ）としては、なかでも、構造単位（ａ４）を含む樹脂が好ましく、構造単位（ａ４）のみからなる樹脂又は構造単位（ａ４）と構造単位（ａ５）とを含む樹脂が挙げられる。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（ａ２）、構造単位（ａ３）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。

樹脂（Ｘ）が構造単位（ａ４）を含む場合、樹脂（Ｘ）において、構造単位（ａ４）の含有率は、樹脂（Ｘ）の全構造単位の合計に対して、２０モル％以上が挙げられ、３０モル％以上が好ましく、４０モル％以上がより好ましく、４５モル％以上がさらに好ましい。また、１００モル％以下が挙げられ、８０モル％以下が好ましく、７０モル％以下がより好ましく、６０モル％以下がさらに好ましく、５５モル％以下がより一層好ましい。具体的には、２０～１００モル％が挙げられ、２０～８０モル％が好ましく、３０～７０モル％がより好ましく、４０～６０モル％がさらに好ましく、４５～５５モル％がより一層好ましい。樹脂（Ｘ）が構造単位（ａ５）を含む場合、構造単位（ａ５）の含有率は、樹脂（Ｘ）の全構造単位の合計に対して、２０モル％以上が挙げられ、３０モル％以上が好ましく、４０モル％以上がより好ましく、４５モル％以上がさらに好ましい。また、１００モル％以下が挙げられ、８０モル％以下が好ましく、７０モル％以下がより好ましく、６０モル％以下がさらに好ましく、５５モル％以下がより一層好ましい。具体的には、２０～１００モル％が挙げられ、２０～８０モル％が好ましく、３０～７０モル％がより好ましく、４０～６０モル％がさらに好ましく、４５～５５モル％がより一層好ましい。また、樹脂（Ｘ）が構造単位（ａ４）及び構造単位（ａ５）を含む場合、構造単位（ａ４）及び構造単位（ａ５）の合計含有率は、樹脂（Ｘ）の全構造単位の合計に対して、４０モル％以上が挙げられ、６０モル％以上が好ましく、７０モル％以上がより好ましく、８０モル％以上がさらに好ましい。また、１００モル％以下が挙げられる。具体的には、４０～１００モル％が挙げられ、６０～１００モル％が好ましく、７０～１００モル％がより好ましく、８０～１００モル％がさらに好ましい。

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）であるが、これよりも重量平均分子量が小さいオリゴマーを含んでいてもよい。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。

また、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。

【０１４５】

レジスト組成物における構造単位（Ｉ）及び／又は構造単位（ａ２－Ａ）を含む樹脂の含有率は、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％以下であることがより好ましい。また、構造単位（Ｉ）及び／又は構造単位（ａ２－Ａ）を含まない樹脂を含む場合は、全ての樹脂の合計含有率は、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％以下であることがより好ましい。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。

【０１４６】

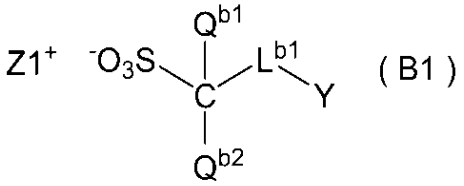
＜酸発生剤（Ｂ）＞

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。

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

【０１４７】

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



［式（Ｂ１）中、

Q^{b1}及びQ^{b2}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数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、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

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

$Z1^+$は、有機カチオンを表す。］

【０１４８】

Q^{b1}及びQ^{b2}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及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

Q^{b1}及びQ^{b2}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、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

Q^{b1}及びQ^{b2}は、いずれか一方が、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基であることが好ましく、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より好ましく、ともにフッ素原子であることがさらに好ましい。

【０１４９】

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

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

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；

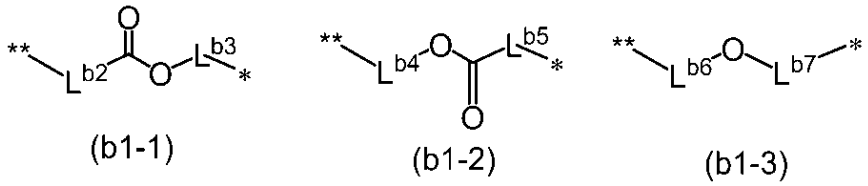
シクロブタン－１，３－ジイル基、シクロペンタン－１，３－ジイル基、シクロヘキサン－１，４－ジイル基、シクロオクタン－１，５－ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の２価の脂環式飽和炭化水素基；

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。

【０１５０】

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

【０１５１】



［式（ｂ１－１）中、

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

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

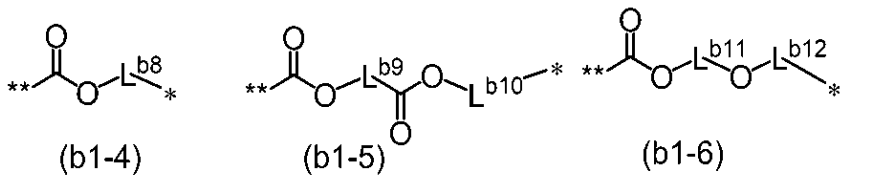
ただし、L^{b2}とL^{b3}との炭素数合計は、２２以下である。

式（ｂ１－２）中、
L^{b4}は、単結合又は炭素数１～２２の２価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。
L^{b5}は、単結合又は炭素数１～２２の２価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。
ただし、L^{b4}とL^{b5}との炭素数合計は、２２以下である。
式（ｂ１－３）中、
L^{b6}は、単結合又は炭素数１～２３の２価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。
L^{b7}は、単結合又は炭素数１～２３の２価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。
ただし、L^{b6}とL^{b7}との炭素数合計は、２３以下である。]

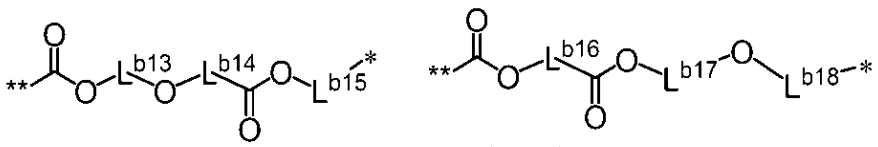
【０１５２】
式（ｂ１－１）～式（ｂ１－３）で表される基においては、飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－が－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。
２価の飽和炭化水素基としては、L^{b1}の２価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【０１５３】
L^{b2}は、好ましくは単結合、メチレン基、－ＣＨ（CF_3）－、－Ｃ（CF_3）$_2$－である。
L^{b3}は、好ましくは炭素数１～４の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b4}は、好ましくは炭素数１～８の２価の飽和炭化水素基であり、該２価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、より好ましくはメチレン基、－ＣＨ（CF_3）－、－Ｃ（CF_3）$_2$－である。
L^{b5}は、好ましくは単結合又は炭素数１～８の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b6}は、好ましくは単結合又は炭素数１～４の２価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。
L^{b7}は、好ましくは単結合又は炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該２価の飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－は－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。

【０１５４】
L^{b1}で表される２価の飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－が－Ｏ－又は－ＣＯ－で置き換わった基としては、式（ｂ１－１）又は式（ｂ１－３）で表される基が好ましい。
式（ｂ１－１）で表される基としては、式（ｂ１－４）～式（ｂ１－８）でそれぞれ表される基が挙げられる。

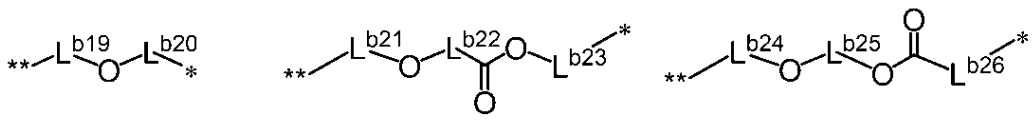


(b1-4) (b1-5) (b1-6)



(b1-7) (b1-8)

［式（ｂ１－４）中、
L^{b8}は、単結合又は炭素数１～２２の２価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。
式（ｂ１－５）中、
L^{b9}は、炭素数１～２０の２価の飽和炭化水素基を表し、該２価の飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－は－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。
L^{b10}は、単結合又は炭素数１～１９の２価の飽和炭化水素基を表し、該２価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。
ただし、L^{b9}及びL^{b10}の合計炭素数は２０以下である。
式（ｂ１－６）中、
L^{b11}は、炭素数１～２１の２価の飽和炭化水素基を表す。
L^{b12}は、単結合又は炭素数１～２０の２価の飽和炭化水素基を表し、該２価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。
ただし、L^{b11}及びL^{b12}の合計炭素数は２１以下である。
式（ｂ１－７）中、
L^{b13}は、炭素数１～１９の２価の飽和炭化水素基を表す。
L^{b14}は、単結合又は炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基を表し、該２価の飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－は－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。
L^{b15}は、単結合又は炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基を表し、該２価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。
ただし、L^{b13}～L^{b15}の合計炭素数は１９以下である。
式（ｂ１－８）中、
L^{b16}は、炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基を表し、該２価の飽和炭化水素基に含まれる－CH_2－は－Ｏ－又は－ＣＯ－に置き換わっていてもよい。
L^{b17}は、炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基を表す。
L^{b18}は、単結合又は炭素数１～１７の２価の飽和炭化水素基を表し、該２価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。
ただし、L^{b16}～L^{b18}の合計炭素数は１９以下である。］
L^{b8}は、好ましくは炭素数１～４の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b9}は、好ましくは炭素数１～８の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b10}は、好ましくは単結合又は炭素数１～１９の２価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数１～８の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b11}は、好ましくは炭素数１～８の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b12}は、好ましくは単結合又は炭素数１～８の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b13}は、好ましくは炭素数１～１２の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b14}は、好ましくは単結合又は炭素数１～６の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b15}は、好ましくは単結合又は炭素数１～１８の２価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数１～８の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b16}は、好ましくは炭素数１～１２の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b17}は、好ましくは炭素数１～６の２価の飽和炭化水素基である。
L^{b18}は、好ましくは単結合又は炭素数１～１７の２価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数１～４の２価の飽和炭化水素基である。
【０１５５】
式（ｂ１－３）で表される基としては、式（ｂ１－９）～式（ｂ１－１１）でそれぞれ表される基が挙げられる。



(b1-9) (b1-10) (b1-11)

［式（ｂ１－９）中、

L^{b19}は、単結合又は炭素数１～２３の２価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

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

ただし、L^{b19}及びL^{b20}の合計炭素数は２３以下である。

式（ｂ１－１０）中、

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

L^{b22}は、単結合又は炭素数１～２１の２価の飽和炭化水素基を表す。

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

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

式（ｂ１－１１）中、

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

L^{b25}は、炭素数１～２１の２価の飽和炭化水素基を表す。

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

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

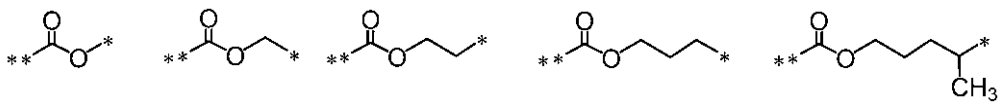
【０１５６】

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。

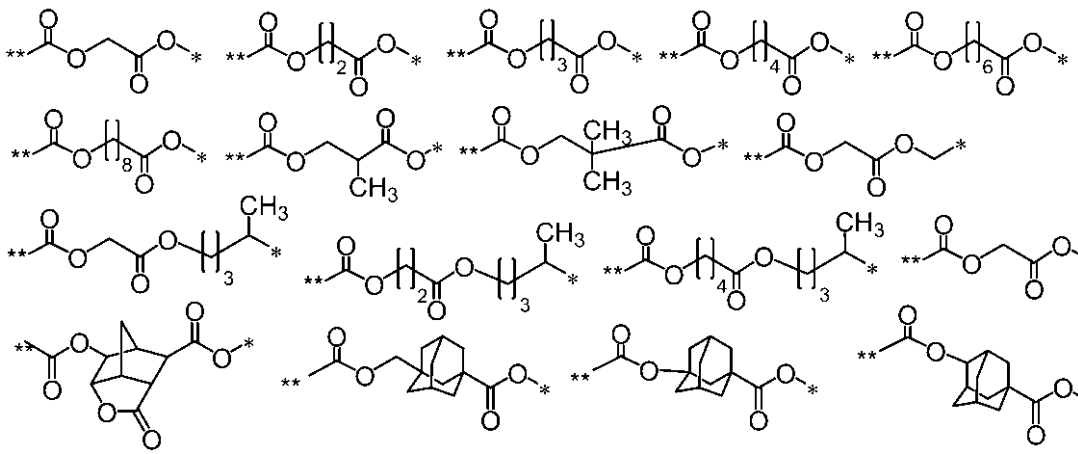
【０１５７】

式（ｂ１－４）で表される基としては、以下のものが挙げられる。

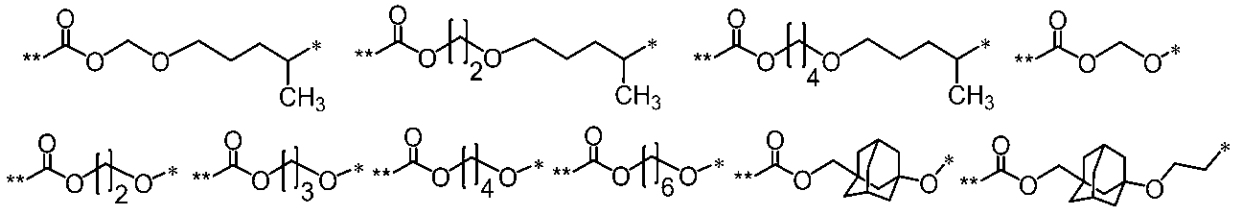


【０１５８】

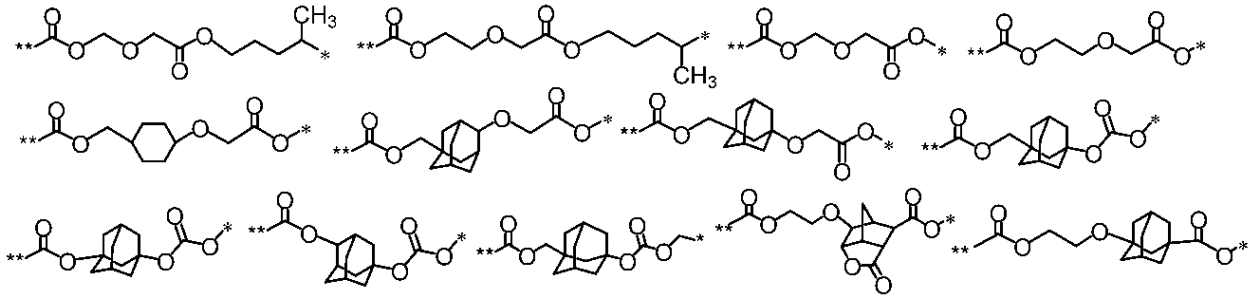
式（ｂ１－５）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



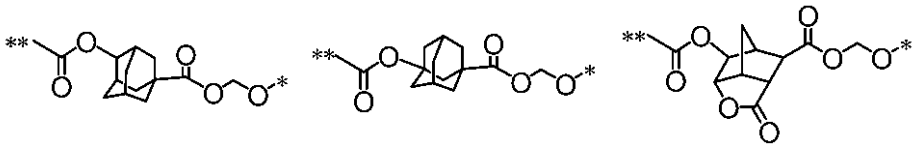
【０１５９】
式（ｂ１－６）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



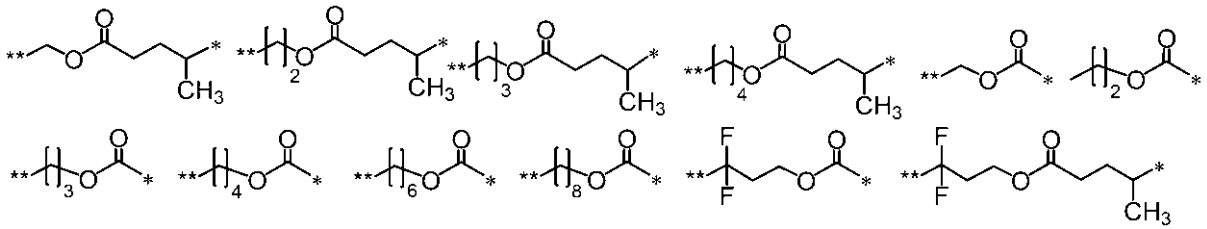
【０１６０】
式（ｂ１－７）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



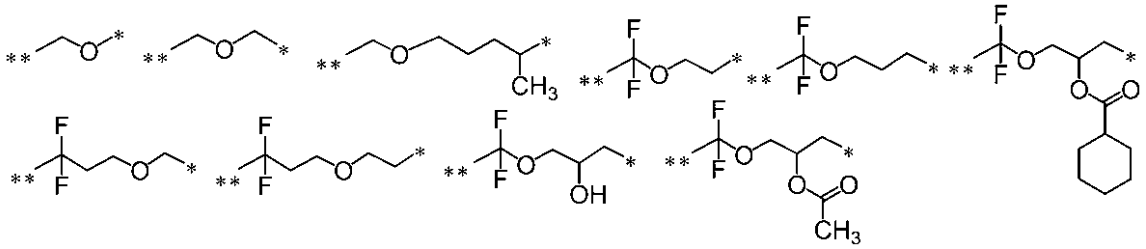
【０１６１】
式（ｂ１－８）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



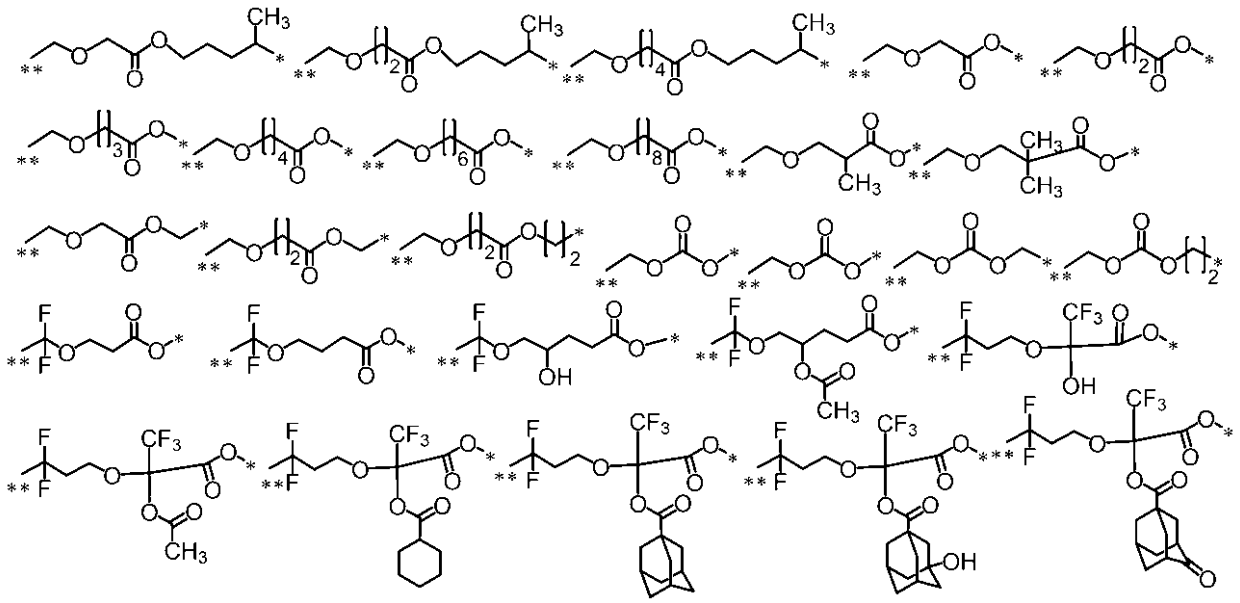
【０１６２】
式（ｂ１－２）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



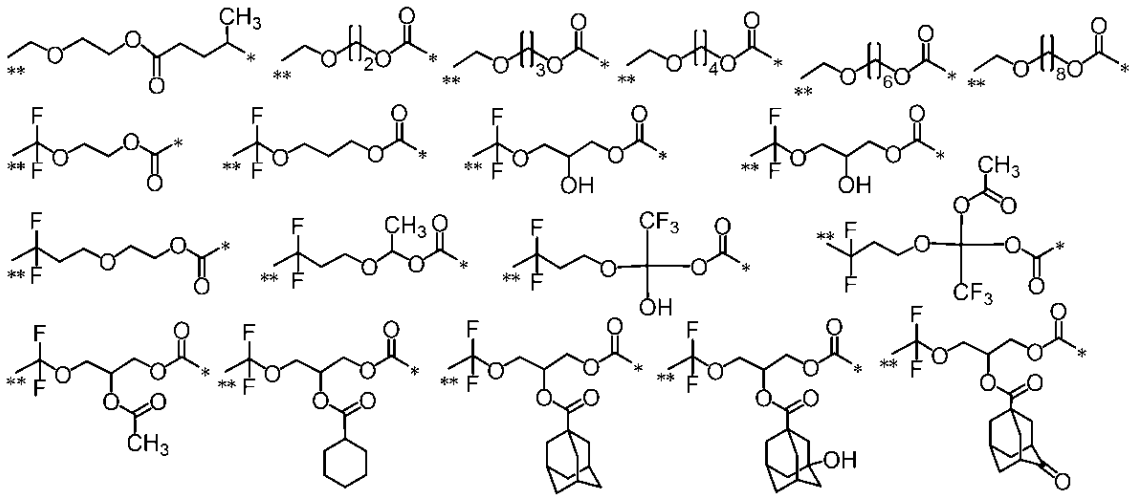
【０１６３】
式（ｂ１－９）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【０１６４】
式（ｂ１－１０）で表される基としては、以下のものが挙げられる。

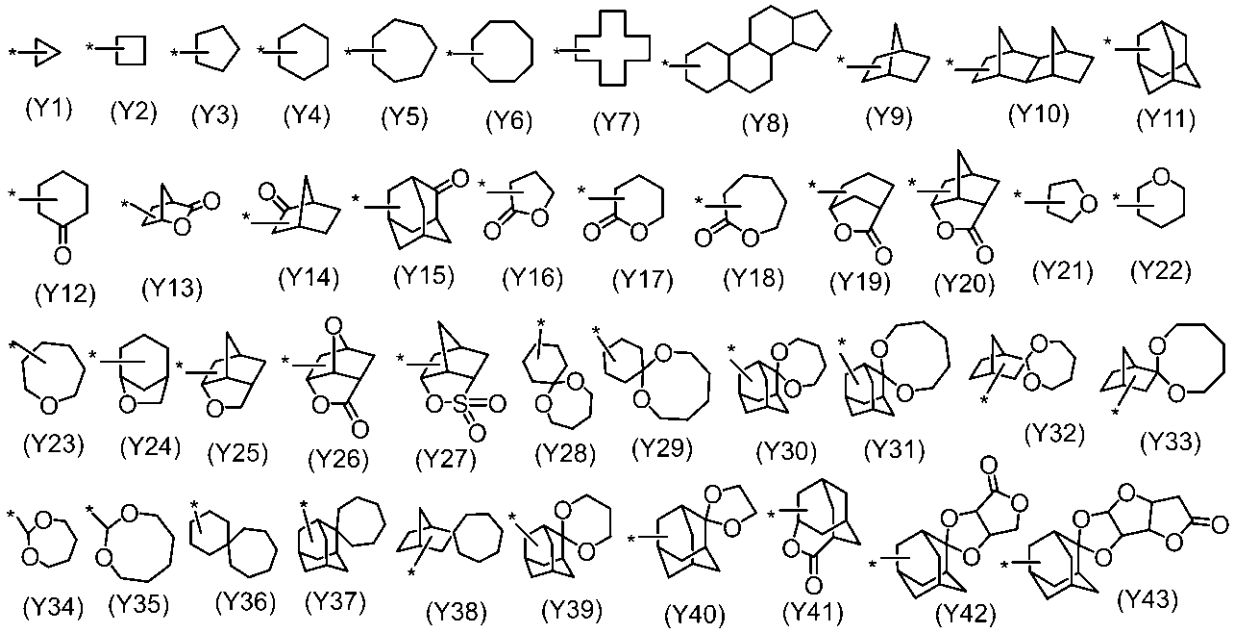


【０１６５】
式（ｂ１－１１）で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【０１６６】
Ｙで表される脂環式炭化水素基に含まれる－ＣＨ$_2$－が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－又は－ＣＯ－に置き換わっていない脂環式炭化水素基としては、例えば、式（Ｙ１）～式（Ｙ１１）、式（Ｙ３６）～式（Ｙ３８）で表される基が挙げられる。

Ｙで表される脂環式炭化水素基に含まれる－ＣＨ$_2$－が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－又は－ＣＯ－で置き換わる場合、その数は１つでもよいし、２以上でもよい。そのような基としては、式（Ｙ１２）～式（Ｙ３５）、式（Ｙ３９）～式（Ｙ４３）で表される基が挙げられる。式（Ｙ１２）～式（Ｙ３５）、式（Ｙ３９）～式（Ｙ４３）で表される基の－Ｏ－又は－ＣＯ－は、－Ｓ－又は－ＳＯ$_2$－に置き換わっていてもよい。＊はＬ^{b1}との結合部位を表す。



【０１６７】

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。

Ｙで表される脂環式炭化水素基が式（Ｙ２８）～式（Ｙ３５）、式（Ｙ３９）、式（Ｙ４０）、式（Ｙ４２）又は式（Ｙ４３）等の酸素原子を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。

【０１６８】

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す。ｊａは、０～４のいずれかの整数を表す。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－で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。）等が挙げられる。

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す。ｊａは、０～４のいずれかの整数を表す。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－で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。）等が挙げられる。

【０１６９】

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

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

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。芳香族炭化水素基は、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有していてもよく、炭素数１～１８の鎖式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ｐ－メチルフェニル基、ｐ－エチルフェニル基、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、２，６－ジエチルフェニル基、２－メチル－６－エチルフェニル基等）、及び炭素数３～１８の脂環式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（ｐ－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。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。

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－ＣＨ$_2$－が－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－又は－ＣＯ－等で置き換わった基としては、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

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

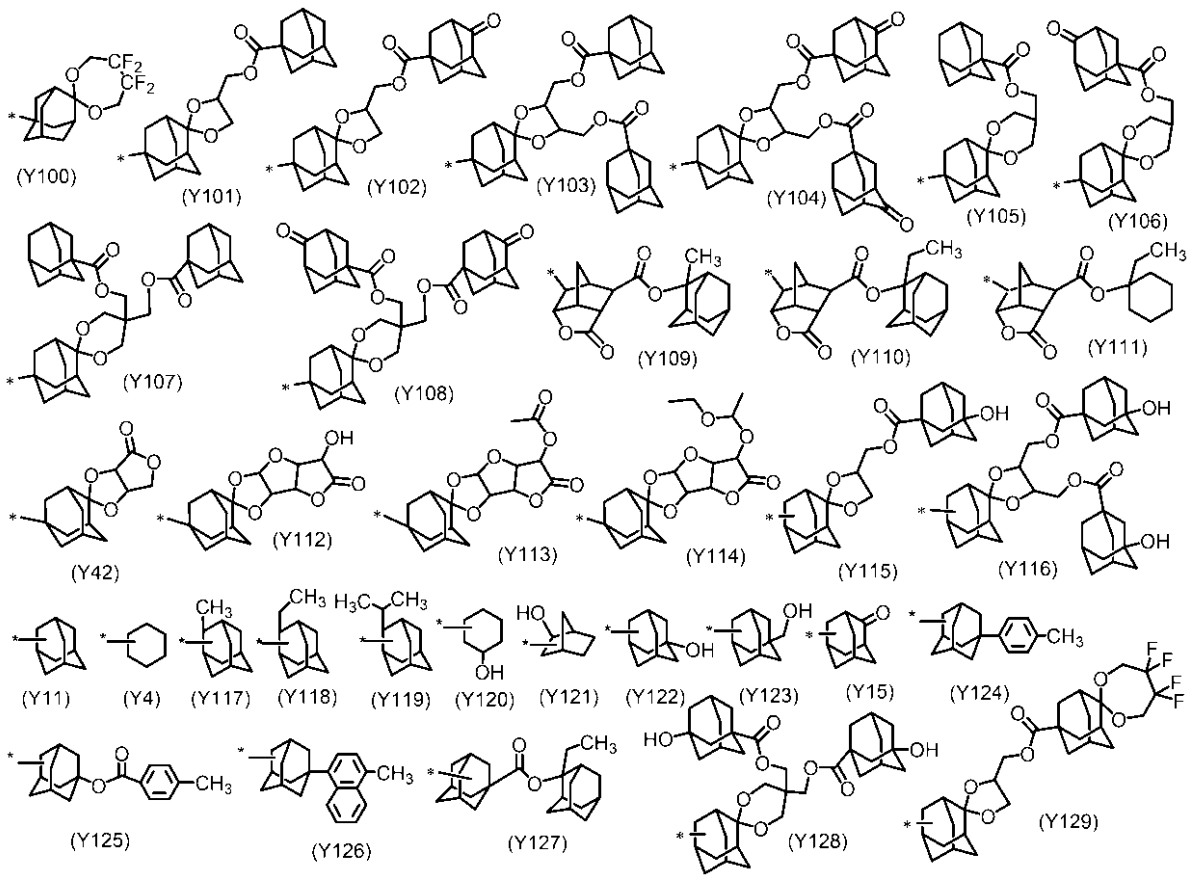
アルコキシ基とアルキルカルボニル基とを組み合わせた基としては、メトキシアセチル基、メトキシプロピオニル基、エトキシアセチル基、エトキシプロピオニル基等のアルコキシアルキルカルボニル基等が挙げられる。アルコキシアルキルカルボニル基の炭素数は、好ましくは３～１３であり、より好ましくは３～７であり、さらに好ましくは３～５である。

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

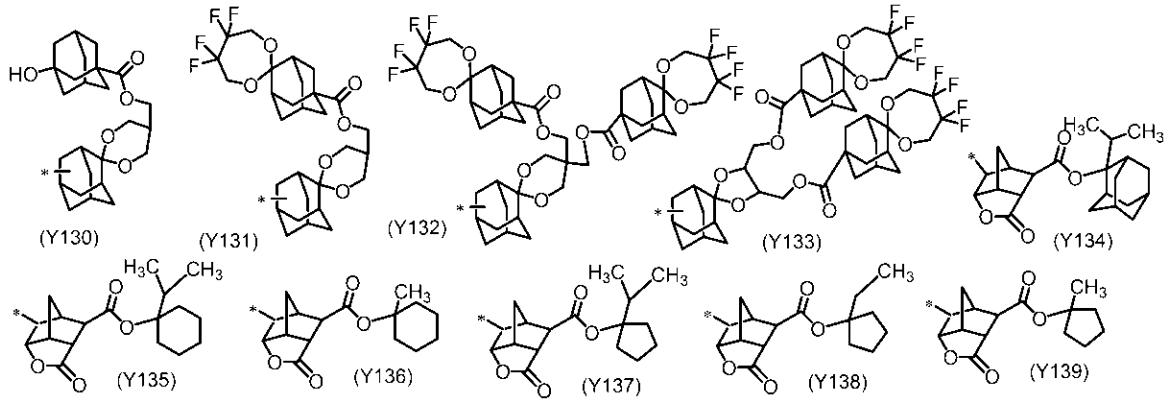
脂環式炭化水素基に含まれる－CH_2－が－Ｏ－、－SO_2－又は－ＣＯ－等で置き換わった基としては、式（Ｙ１２）～式（Ｙ３５）、式（Ｙ３９）～式（Ｙ４３）で表される基等が挙げられる。

【０１７０】

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



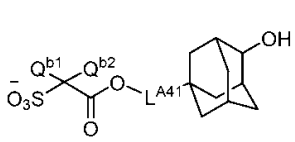
【０１７１】

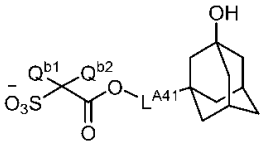


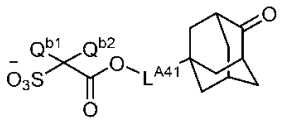
なかでも、Ｙは、好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基、オキソアダマンチル基、ノルボルナンラクトン基又は式（Ｙ４２）、式（Ｙ１００）～式（Ｙ１１４）、式（Ｙ１３４）～式（Ｙ１３９）で表される基であり、特に好ましくは、ヒドロキシアダマンチル基、オキソアダマンチル基、これらを含む基又は式（Ｙ４２）、式（Ｙ１００）～式（Ｙ１１４）、式（Ｙ１３４）～式（Ｙ１３９）で表される基である。

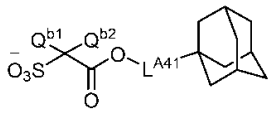
【０１７２】

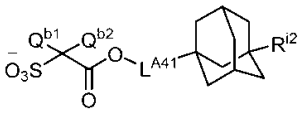
式（Ｂ１）で表される塩におけるアニオンとしては、式（Ｂ１－Ａ－１）～式（Ｂ１－Ａ－６５）で表されるアニオン〔以下、式番号に応じて「アニオン（Ｂ１－Ａ－１）」等という場合がある。〕が好ましく、式（Ｂ１－Ａ－１）～式（Ｂ１－Ａ－４）、式（Ｂ１－Ａ－９）、式（Ｂ１－Ａ－１０）、式（Ｂ１－Ａ－２４）～式（Ｂ１－Ａ－３３）、式（Ｂ１－Ａ－３６）～式（Ｂ１－Ａ－４０）、式（Ｂ１－Ａ－４７）～式（Ｂ１－Ａ－６５）のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。

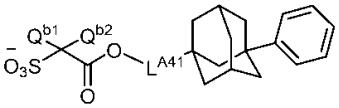

(B1-A-1)

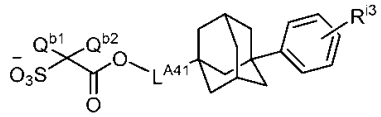

(B1-A-2)

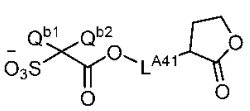

(B1-A-3)

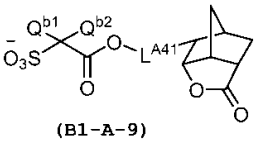

(B1-A-4)

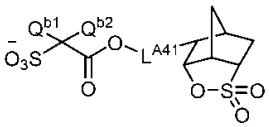

(B1-A-5)

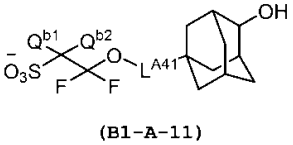

(B1-A-6)

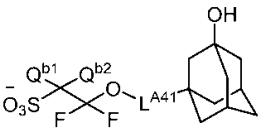

(B1-A-7)

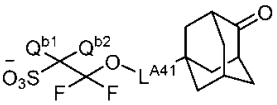

(B1-A-8)

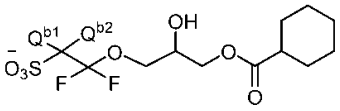

(B1-A-9)

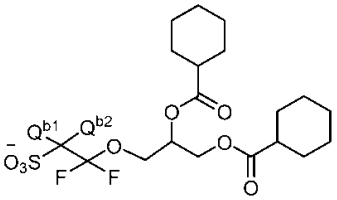

(B1-A-10)

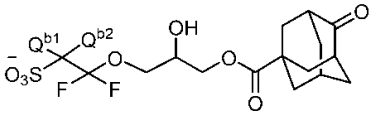

(B1-A-11)

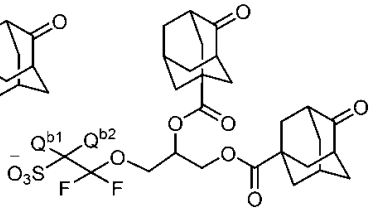

(B1-A-12)

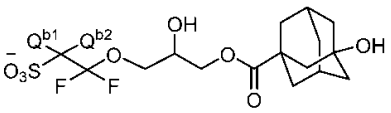

(B1-A-13)

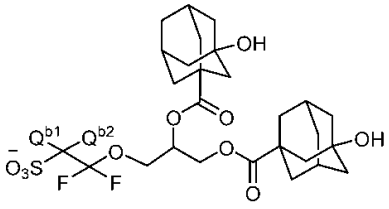

(B1-A-14)

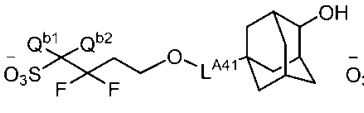

(B1-A-15)

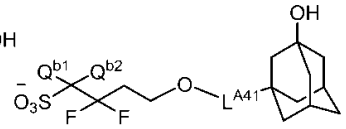

(B1-A-16)

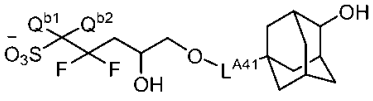

(B1-A-17)

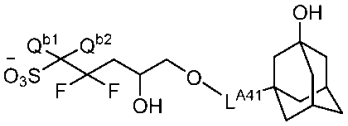

(B1-A-18)

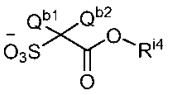

(B1-A-19)


(B1-A-20)

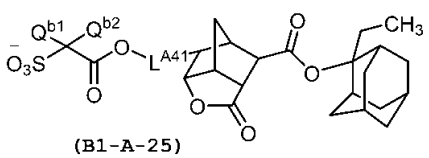

(B1-A-21)


(B1-A-22)

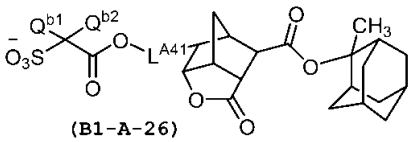

(B1-A-23)


(B1-A-24)

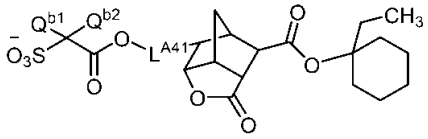
【０１７３】



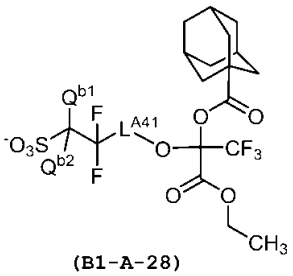
(B1-A-25)



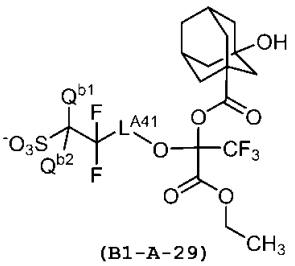
(B1-A-26)



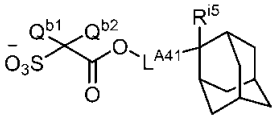
(B1-A-27)



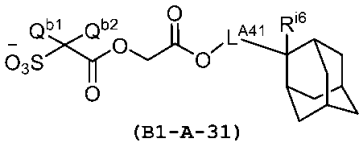
(B1-A-28)



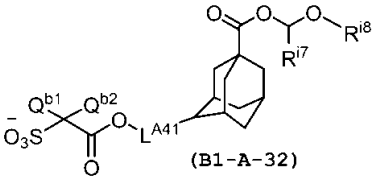
(B1-A-29)



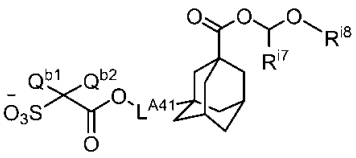
(B1-A-30)



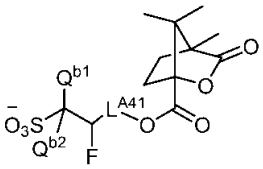
(B1-A-31)



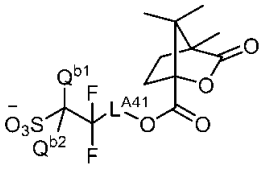
(B1-A-32)



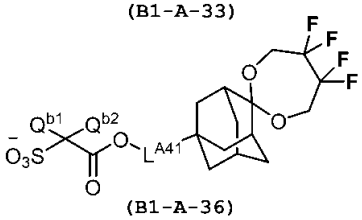
(B1-A-33)



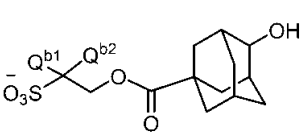
(B1-A-34)



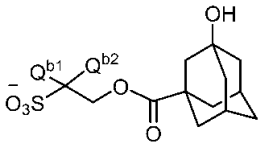
(B1-A-35)



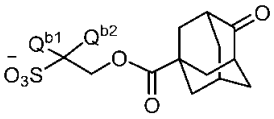
(B1-A-36)



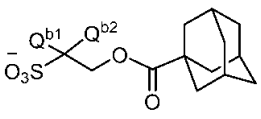
(B1-A-37)



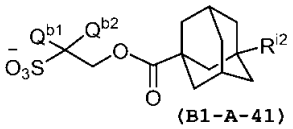
(B1-A-38)



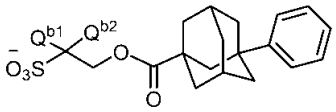
(B1-A-39)



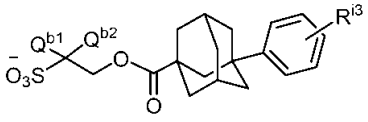
(B1-A-40)



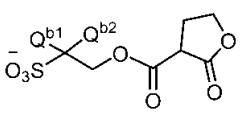
(B1-A-41)



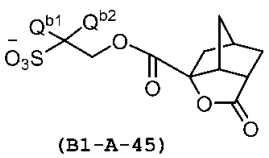
(B1-A-42)



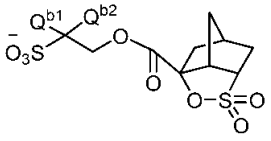
(B1-A-43)



(B1-A-44)

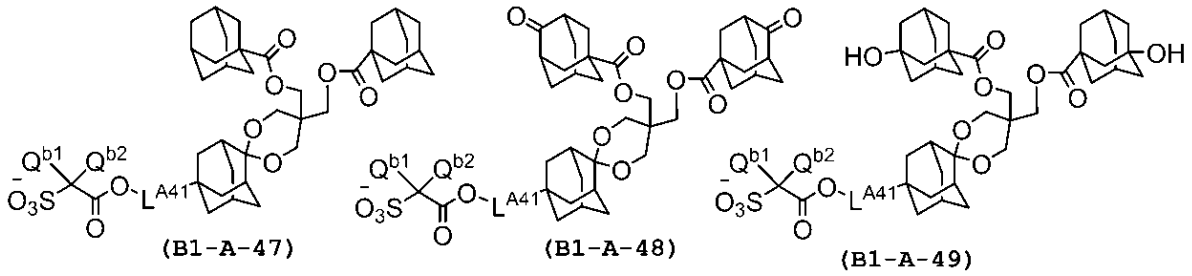


(B1-A-45)



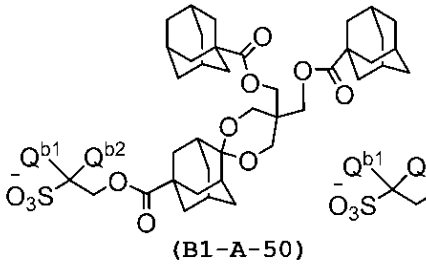
(B1-A-46)

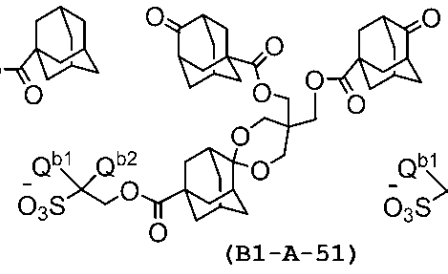
【０１７４】

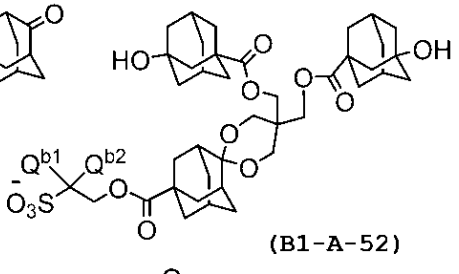

(B1-A-47)

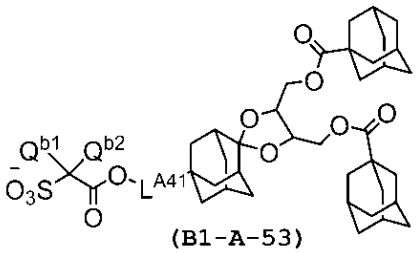
(B1-A-48)

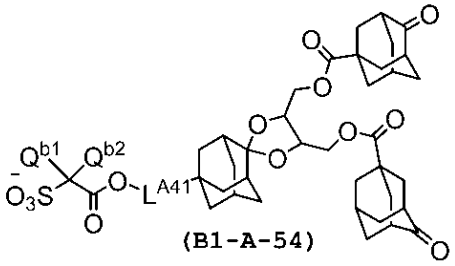
(B1-A-49)

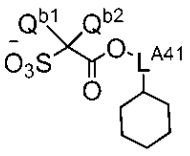

(B1-A-50)

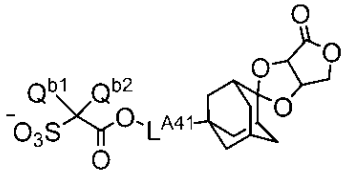

(B1-A-51)

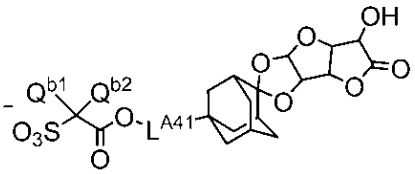

(B1-A-52)

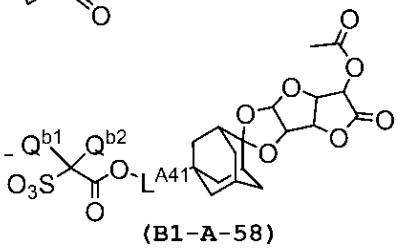

(B1-A-53)

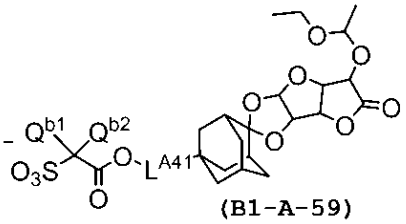

(B1-A-54)

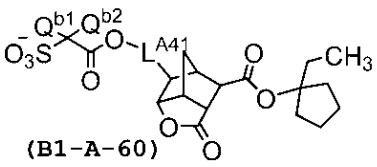

(B1-A-55)

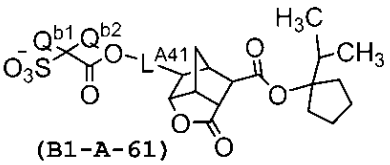

(B1-A-56)

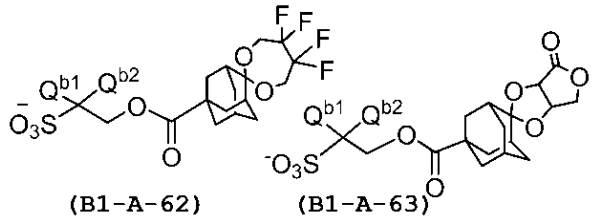

(B1-A-57)


(B1-A-58)

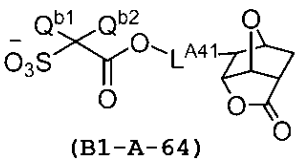

(B1-A-59)

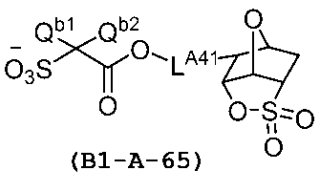

(B1-A-60)


(B1-A-61)


(B1-A-62)

(B1-A-63)


(B1-A-64)

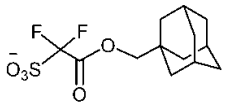

(B1-A-65)

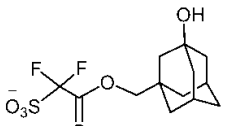
ここでＲ^{ｉ２}～Ｒ^{ｉ７}は、互いに独立に、例えば、炭素数１～４のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基である。Ｒ^{ｉ８}は、例えば、炭素数１～１２の鎖式炭化水素基、好ましくは炭素数１～４のアルキル基、炭素数５～１２の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。Ｌ^{Ａ４１}は、単結合又は炭素数１～４のアルカンジイル基である。Ｑ^{ｂ１}及びＱ^{ｂ２}は、上記と同じ意味を表す。

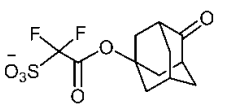
式（Ｂ１）で表される塩におけるアニオンとしては、具体的には、特開２０１０－２０４６４６号公報に記載されたアニオンが挙げられる。

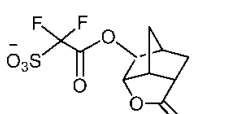
【０１７５】

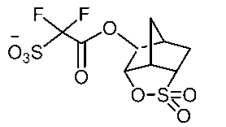
式（Ｂ１）で表される塩におけるアニオンとして好ましくは、式（Ｂ１ａ－１）～式（Ｂ１ａ－４３）でそれぞれ表されるアニオンが挙げられる。

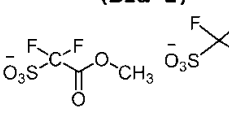

(B1a-1)

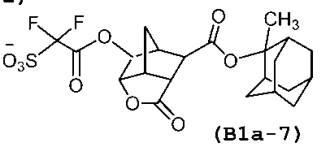

(B1a-2)

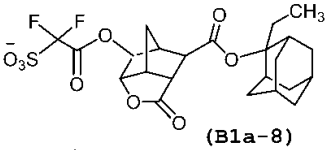

(B1a-3)

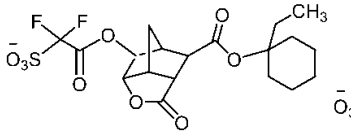

(B1a-4)

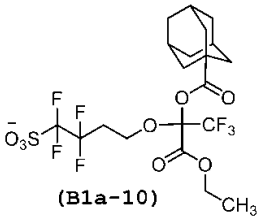

(B1a-5)

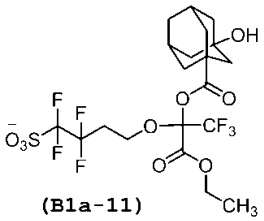

(B1a-6)

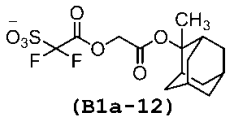

(B1a-7)

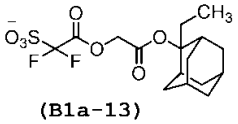

(B1a-8)

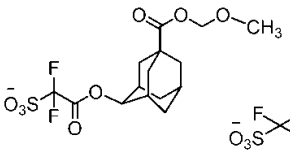

(B1a-9)

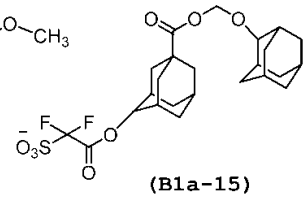

(B1a-10)

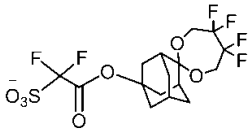

(B1a-11)

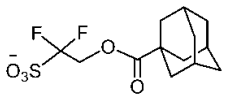

(B1a-12)

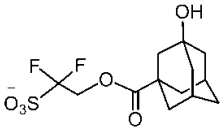

(B1a-13)

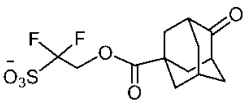

(B1a-14)

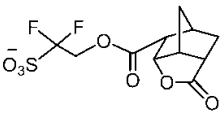

(B1a-15)

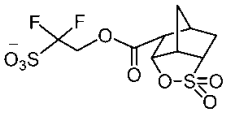

(B1a-16)

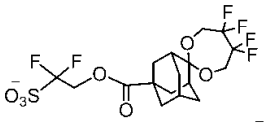

(B1a-17)

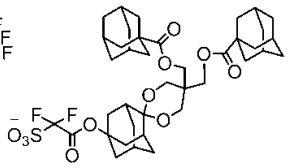

(B1a-18)

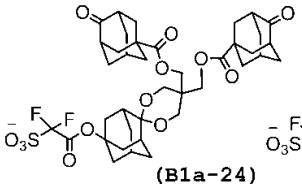

(B1a-19)

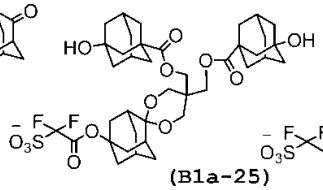

(B1a-20)

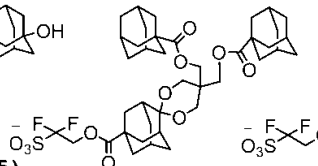

(B1a-21)

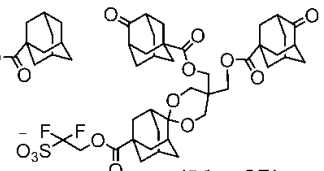

(B1a-22)

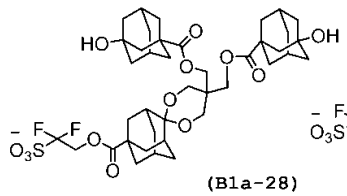

(B1a-23)

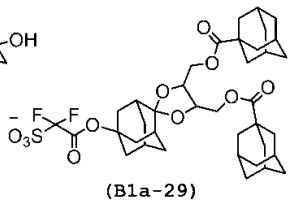

(B1a-24)

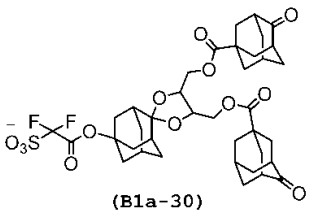

(B1a-25)


(B1a-26)

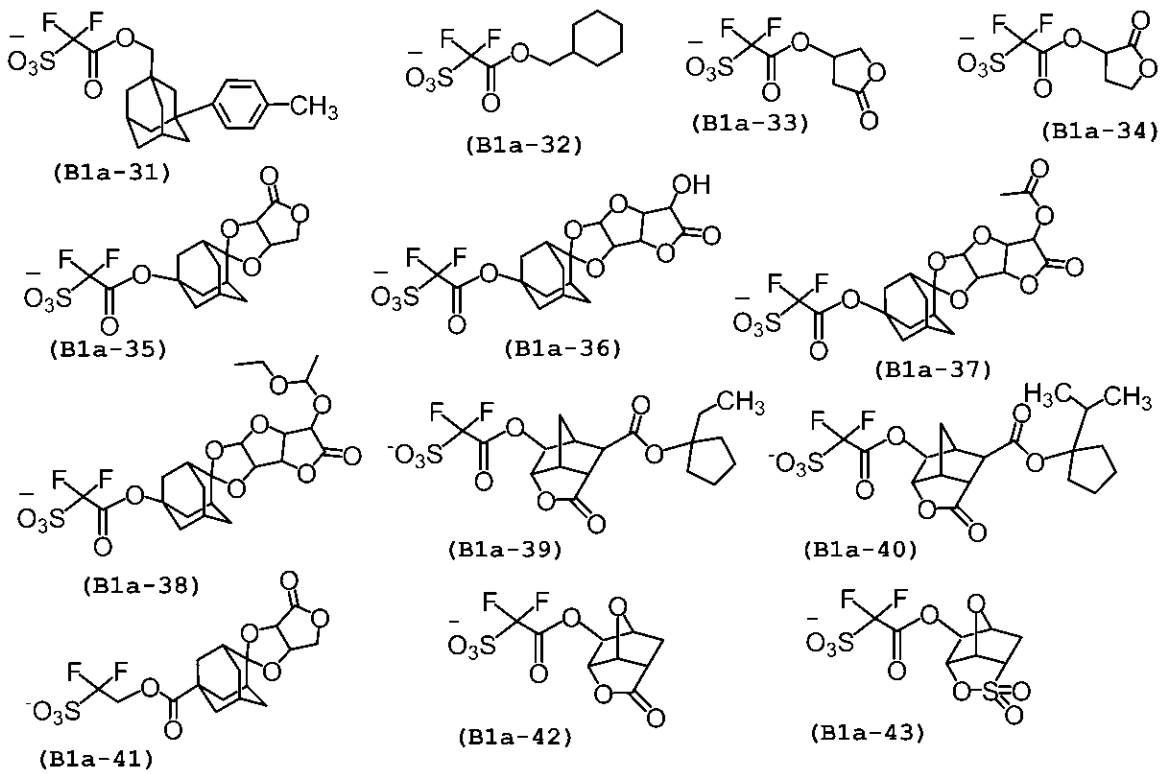

(B1a-27)


(B1a-28)


(B1a-29)


(B1a-30)

【０１７６】



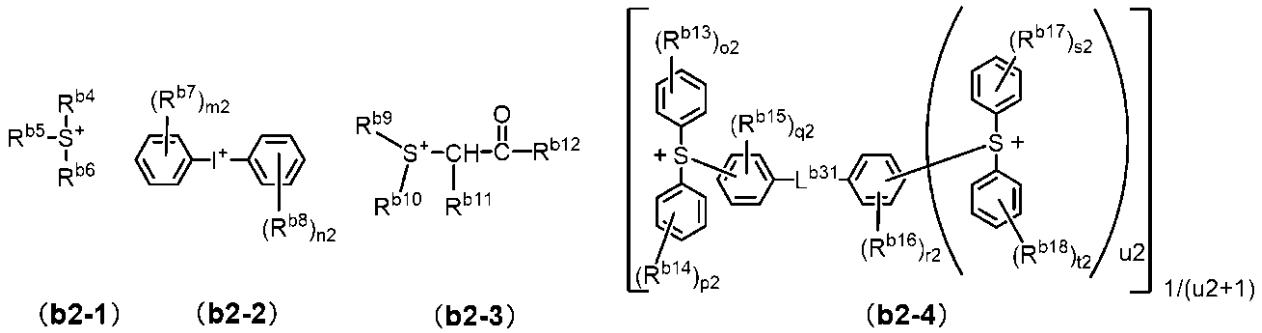
【０１７７】

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

スルホニルイミドアニオン及びスルホニルメチドアニオンは、上述したものと同様のものが挙げられる。

【０１７８】

$Z1^+$の有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。具体的には、式（ｂ２－１）～式（ｂ２－４）のいずれかで表されるカチオン（以下、式番号に応じて「カチオン（ｂ２－１）」等という場合がある。）が挙げられる。



［式（ｂ２－１）～式（ｂ２－４）中、

R^{b4}～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なって環を形成してもよく、該環に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＣＯ－に置き換わってもよい。

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

ｍ２及びｎ２は、それぞれ独立に０～５のいずれかの整数を表す。

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

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

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

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

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

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

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

R^{b13}とR^{b14}とは、互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と一緒になって硫黄原子を含む環を形成してもよく、該環に含まれる－CH_2－は、－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＣＯ－に置き換わってもよい。

L^{b31}は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

ｏ２、ｐ２、ｓ２、及びｔ２は、それぞれ独立に、０～５のいずれかの整数を表す。

ｑ２及びｒ２は、それぞれ独立に、０～４のいずれかの整数を表す。

ｕ２は０又は１を表す。

ｏ２が２以上のとき、複数のR^{b13}は同一又は相異なり、ｐ２が２以上のとき、複数のR^{b14}は同一又は相異なり、ｑ２が２以上のとき、複数のR^{b15}は同一又は相異なり、ｒ２が２以上のとき、複数のR^{b16}は同一又は相異なり、ｓ２が２以上のとき、複数のR^{b17}は同一又は相異なり、ｔ２が２以上のとき、複数のR^{b18}は同一又は相異なる。]

ｕ２が０のとき、ｏ２、ｐ２、ｑ２及びｒ２のうちいずれか１つは１以上であり、R^{b13}～R^{b16}のうち少なくとも１つはハロゲン原子であることが好ましく、ｕ２が１のとき、ｏ２、ｐ２、ｓ２、ｔ２、ｑ２及びｒ２のうちいずれか１つは１以上であり、R^{b13}～R^{b18}のうち少なくとも１つはハロゲン原子であることが好ましい。

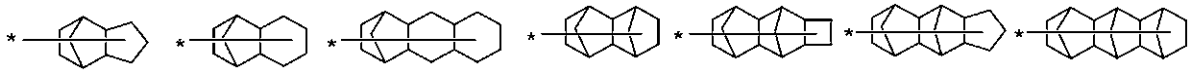
さらに、ｕ２が０のとき、ｒ２は１以上であることが好ましく、１であることがさらに好ましい。また、ｕ２が０、かつ、ｒ２が１以上のとき、R^{b16}がハロゲン原子であることが好ましい。

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}～R^{b12}の鎖式炭化水素基は、好ましくは炭素数１～１２である。

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



特に、R^{b9}～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。

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

【０１７９】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等のアリール基が挙げられる。芳香族炭化水素基は、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有していてもよく、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。

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。

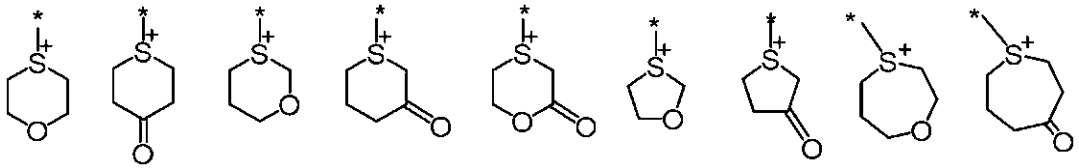
アルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。

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。

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、炭素数３～１８の環が挙げられ、好ましくは炭素数４～１８の環である。また、硫黄原子を含む環は、３員環～１２員環が挙げられ、好ましくは３員環～７員環であり、例えば下記の環が挙げられる。＊は結合部位を表す。



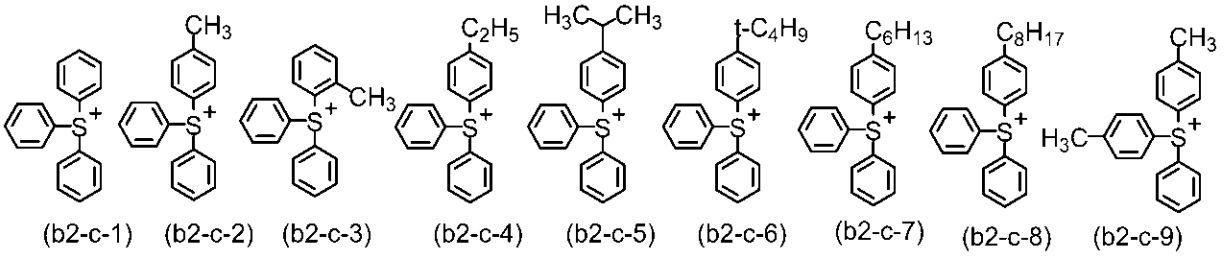
R^{b9}とR^{b10}とが一緒になって形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、３員環～１２員環が挙げられ、好ましくは３員環～７員環である。例えば、チオラン－１－イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン－１－イウム環、１，４－オキサチアン－４－イウム環等が挙げられる。

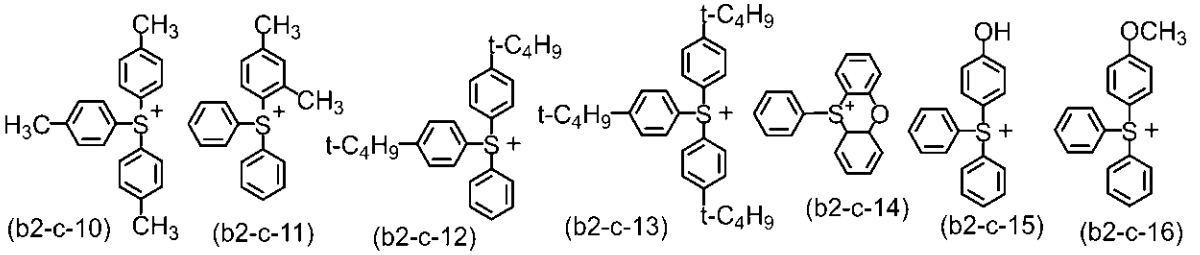
R^{b11}とR^{b12}とが一緒になって形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、３員環～１２員環が挙げられ、好ましくは３員環～７員環である。オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環等が挙げられる。

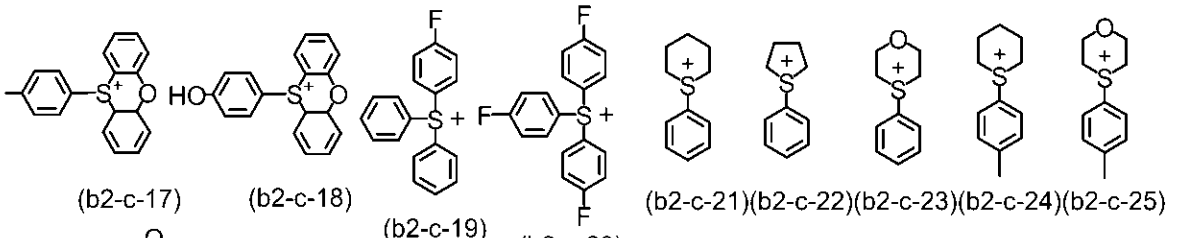
【０１８０】

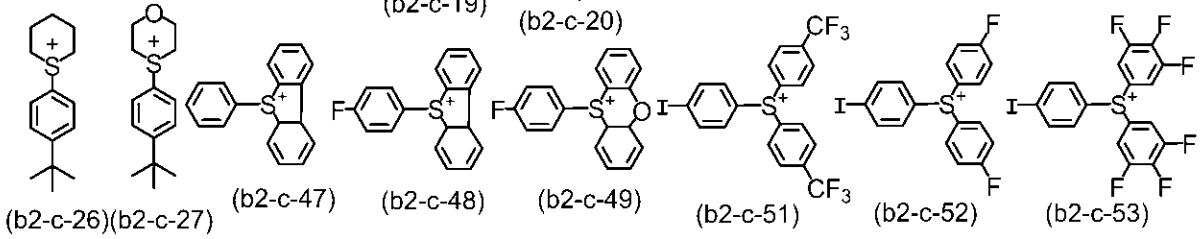
カチオン（ｂ２－１）～カチオン（ｂ２－４）の中でも、好ましくは、カチオン（ｂ２－１）である。

カチオン（ｂ２－１）としては、以下のカチオンが挙げられる。

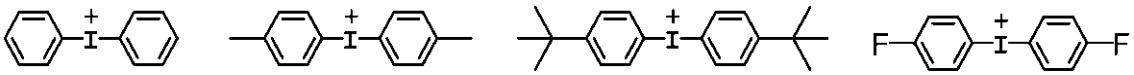

(b2-c-1) (b2-c-2) (b2-c-3) (b2-c-4) (b2-c-5) (b2-c-6) (b2-c-7) (b2-c-8) (b2-c-9)


(b2-c-10) (b2-c-11) (b2-c-12) (b2-c-13) (b2-c-14) (b2-c-15) (b2-c-16)

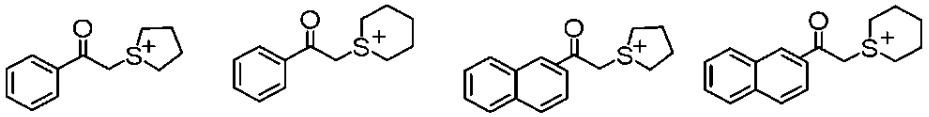

(b2-c-17) (b2-c-18) (b2-c-19) (b2-c-20) (b2-c-21)(b2-c-22)(b2-c-23)(b2-c-24)(b2-c-25)


(b2-c-26)(b2-c-27) (b2-c-47) (b2-c-48) (b2-c-49) (b2-c-51) (b2-c-52) (b2-c-53)

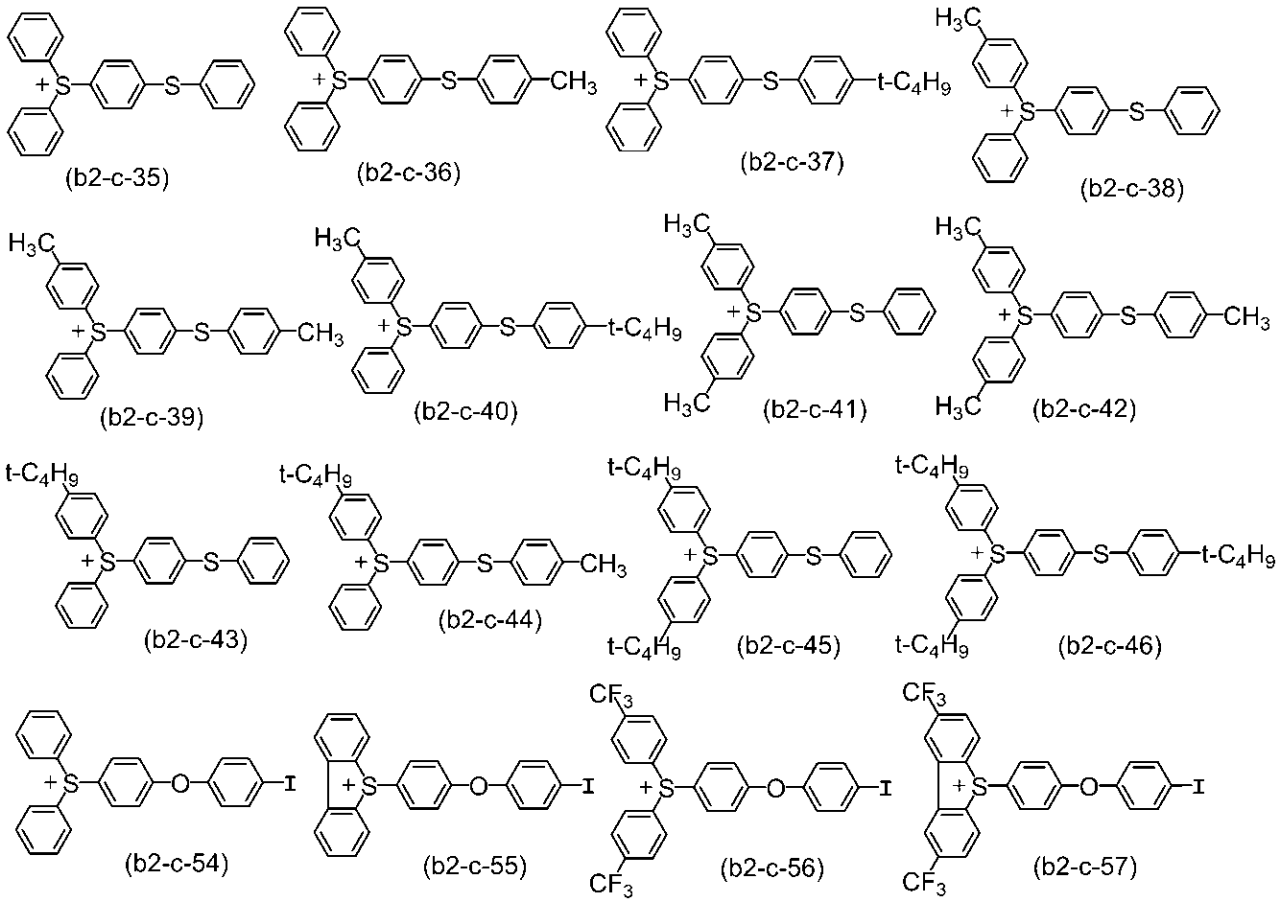
カチオン（ｂ２－２）としては、以下のカチオンが挙げられる。


(b2-c-28) (b2-c-29) (b2-c-30) (b2-c-50)

カチオン（ｂ２－３）としては、以下のカチオンが挙げられる。


(b2-c-31) (b2-c-32) (b2-c-33) (b2-c-34)

カチオン（ｂ２－４）としては、以下のカチオンが挙げられる。

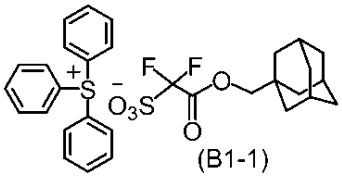


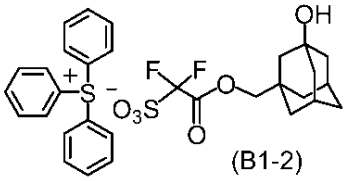
【０１８１】

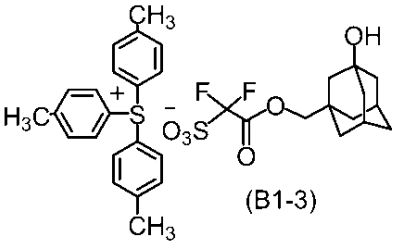
酸発生剤（Ｂ）は、上述のアニオン及び上述の有機カチオンの組合せであり、これらは任意に組合せることができる。酸発生剤（Ｂ）としては、好ましくは式（Ｂ１ａ－１）～式（Ｂ１ａ－４）、式（Ｂ１ａ－７）～式（Ｂ１ａ－１１）、式（Ｂ１ａ－１４）～式（Ｂ１ａ－３０）及び式（Ｂ１ａ－３５）～式（Ｂ１ａ－４１）のいずれかで表されるアニオンと、カチオン（ｂ２－１）、カチオン（ｂ２－２）、カチオン（ｂ２－３）又はカチオン（ｂ２－４）との組合せが挙げられる。

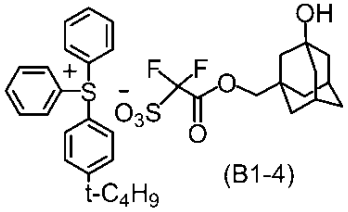
【０１８２】

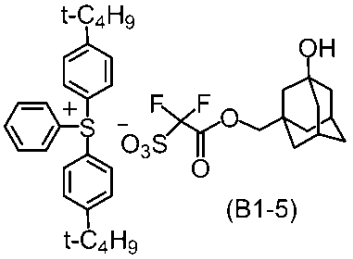
酸発生剤（Ｂ）としては、好ましくは式（Ｂ１－１）～式（Ｂ１－６０）でそれぞれ表されるものが挙げられる。中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式（Ｂ１－１）～式（Ｂ１－３）、式（Ｂ１－５）～式（Ｂ１－７）、式（Ｂ１－１１）～式（Ｂ１－１４）、式（Ｂ１－２０）～式（Ｂ１－２６）、式（Ｂ１－２９）、式（Ｂ１－３１）～式（Ｂ１－６０）で表されるものがとりわけ好ましい。

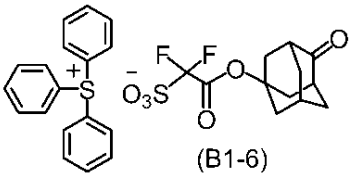

(B1-1)

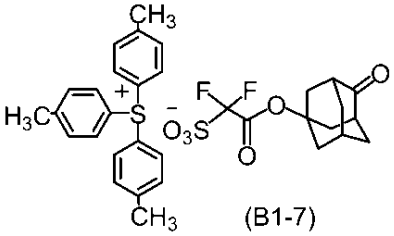

(B1-2)

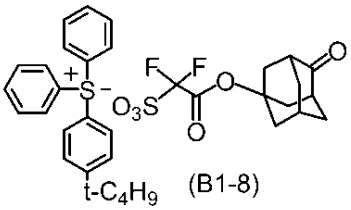

(B1-3)

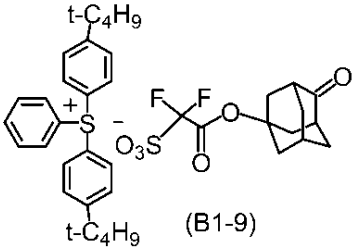

(B1-4)

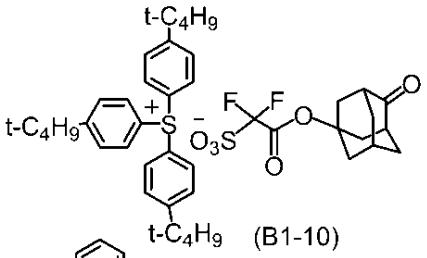

(B1-5)

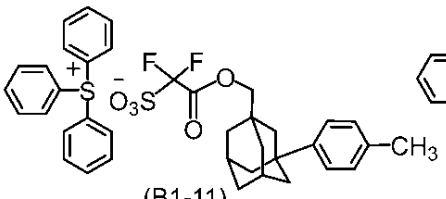

(B1-6)

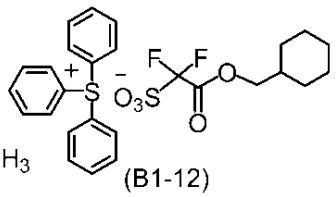

(B1-7)

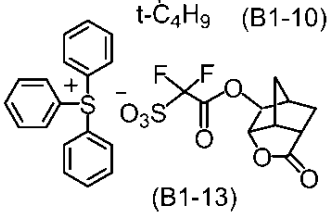

(B1-8)

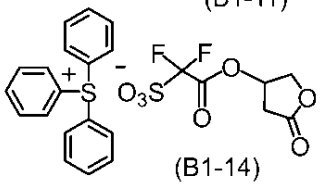

(B1-9)

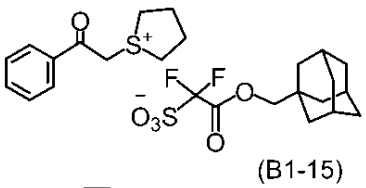

(B1-10)

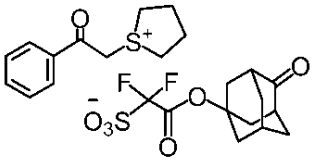

(B1-11)

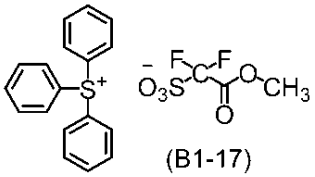

(B1-12)

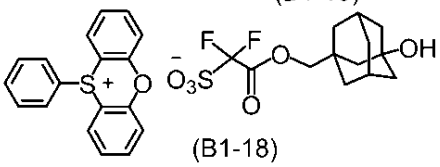

(B1-13)

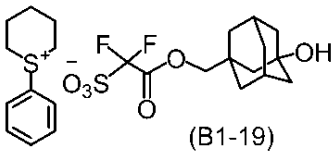

(B1-14)

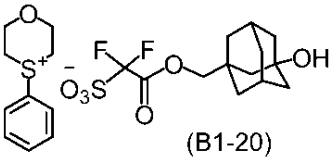

(B1-15)

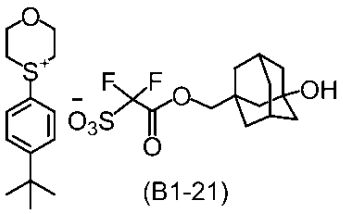

(B1-16)


(B1-17)

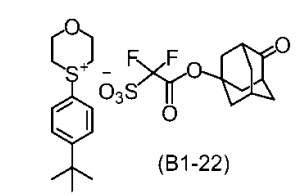

(B1-18)

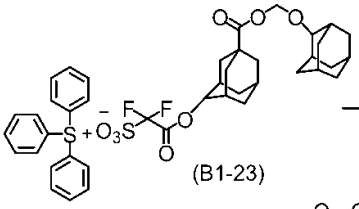

(B1-19)

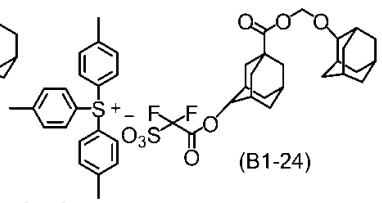

(B1-20)

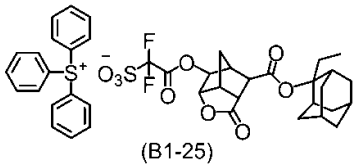

(B1-21)

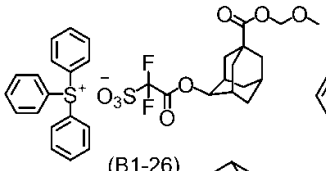
【０１８３】

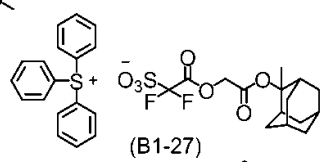

(B1-22)

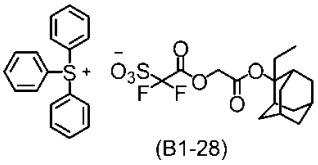

(B1-23)

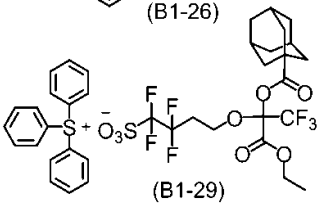

(B1-24)

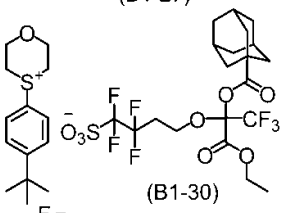

(B1-25)

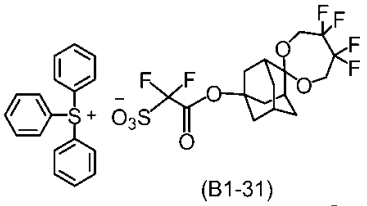

(B1-26)

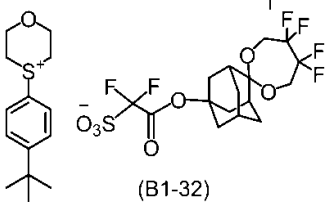

(B1-27)

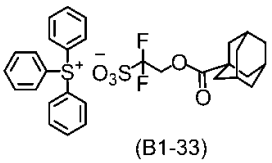

(B1-28)

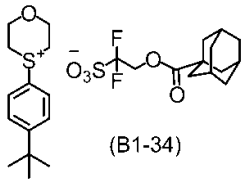

(B1-29)

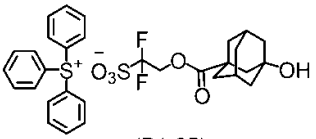

(B1-30)

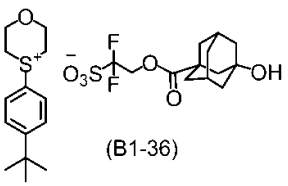

(B1-31)

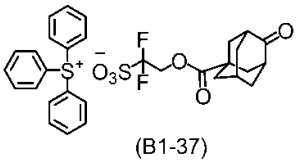

(B1-32)

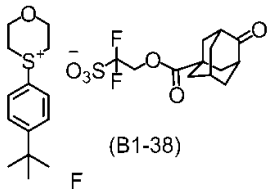

(B1-33)

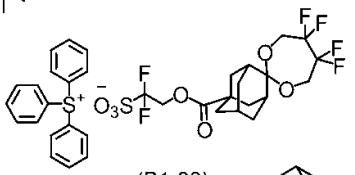

(B1-34)

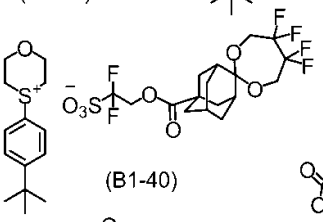

(B1-35)

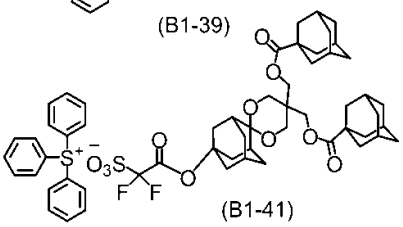

(B1-36)

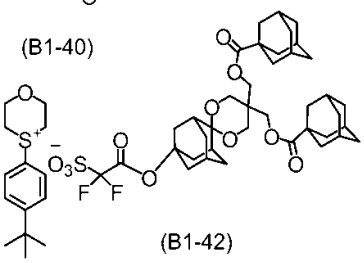

(B1-37)


(B1-38)

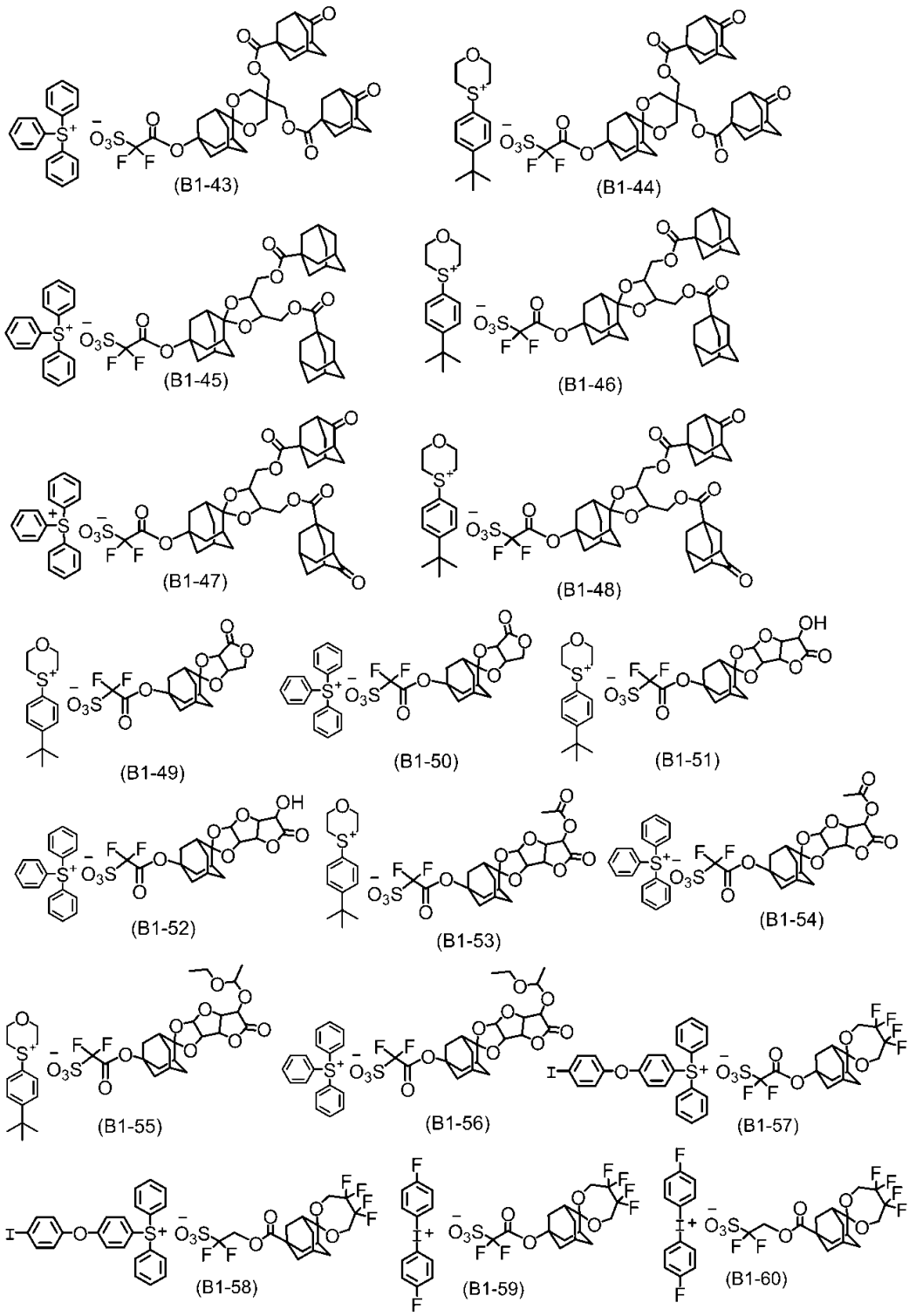

(B1-39)


(B1-40)


(B1-41)


(B1-42)

【０１８４】



【０１８５】

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。

【０１８６】

＜溶剤（Ｅ）＞

溶剤（Ｅ）の含有率は、レジスト組成物中、通常９０質量％以上９９．９質量％以下であり、好ましくは９２質量％以上９９質量％以下であり、より好ましくは９４質量％以上

９９質量％以下である。溶剤（Ｅ）の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

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。

【０１８７】

＜クエンチャー（Ｃ）＞

クエンチャー（Ｃ）としては、塩基性の含窒素有機化合物及び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が挙げられる。レジスト組成物がクエンチャー（Ｃ）を含有する場合、クエンチャー（Ｃ）の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、０．０１～１５質量％程度であることが好ましく、０．０１～１０質量％程度であることがより好ましく、０．１～８質量％程度であることがさらに好ましく、０．１～７質量％程度であることがさらにより好ましい。

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。

【０１８８】

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、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、４，４’－ジアミノ－１，２－ジフェニルエタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジエチルジフェニルメタン、２，２’－メチレンビスアニリン、イミダゾール、４－メチルイミダゾール、ピリジン、４－メチルピリジン、１，２－ジ（２－ピリジル）エタン、１，２－ジ（４－ピリジル）エタン、１，２－ジ（２－ピリジル）エテン、１，２－ジ（４－ピリジル）エテン、１，３－ジ（４－ピリジル）プロパン、１，２－ジ（４－ピリジルオキシ）エタン、ジ（２－ピリジル）ケトン、４，４’－ジピリジルスルフィド、４，４’－ジピリジルジスルフィド、２，２’－ジピリジルアミン、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。

【０１８９】

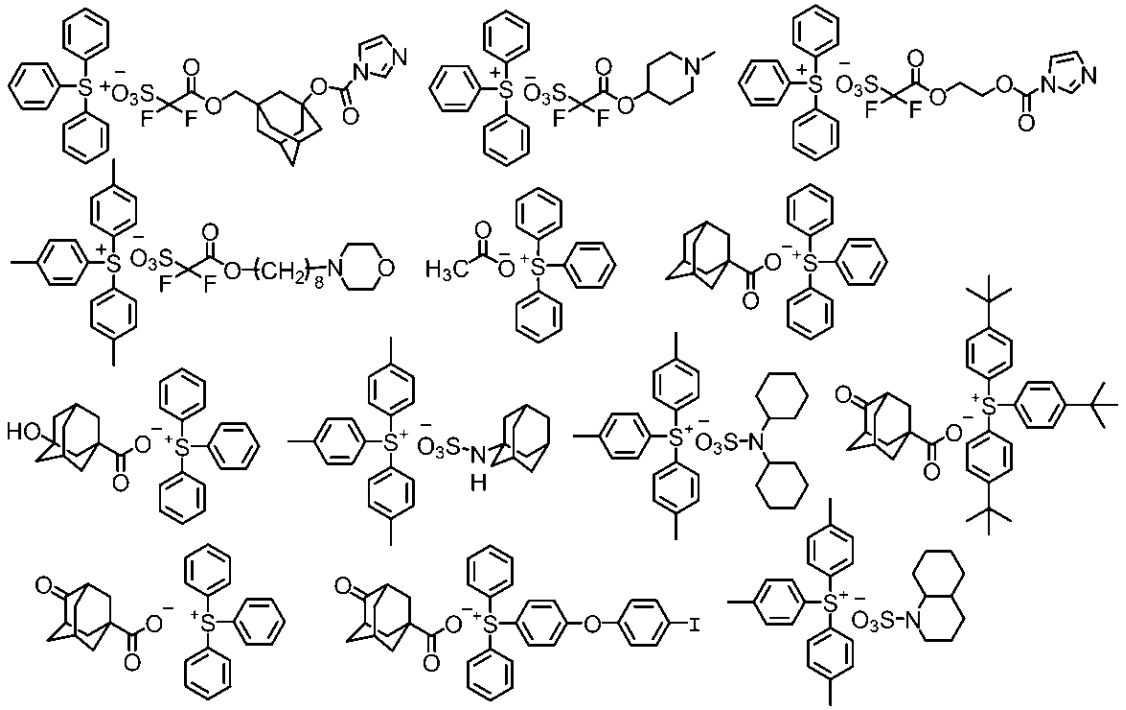
アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、３－（トリフルオロメチル）フェニルトリメチルアンモ

ニウムヒドロキシド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムサリチラート及びコリン等が挙げられる。

【０１９０】

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

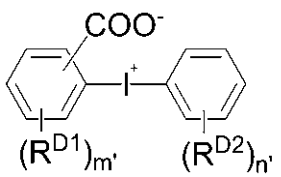
酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩としては、下記式で表される塩、特開２０１５－１４７９２６号公報記載の式（Ｄ）で表される塩（以下、「弱酸分子内塩（Ｄ）」という場合がある。）、並びに特開２０１２－２２９２０６号公報、特開２０１２－６９０８号公報、特開２０１２－７２１０９号公報、特開２０１１－３９５０２号公報及び特開２０１１－１９１７４５号公報記載の塩が挙げられる。酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩は、好ましくは、酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱いカルボン酸を発生する塩（カルボン酸アニオンを有する塩）であり、より好ましくは、弱酸分子内塩（Ｄ）であり、さ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



【０１９１】

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

【０１９２】



(D)

［式（Ｄ）中、

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

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

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

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

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

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－エチルフェニル基、４－プロピルフェニル基、４－イソプロピルフェニル基、４－ブチルフェニル基、４－ｔ－ブチルフェニル基、４－ヘキシルフェニル基、４－シクロヘキシルフェニル基、アントリル基、ｐ－アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、２，６－ジエチルフェニル基、２－メチル－６－エチルフェニル基等のアリール基等が挙げられる。

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

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

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

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

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

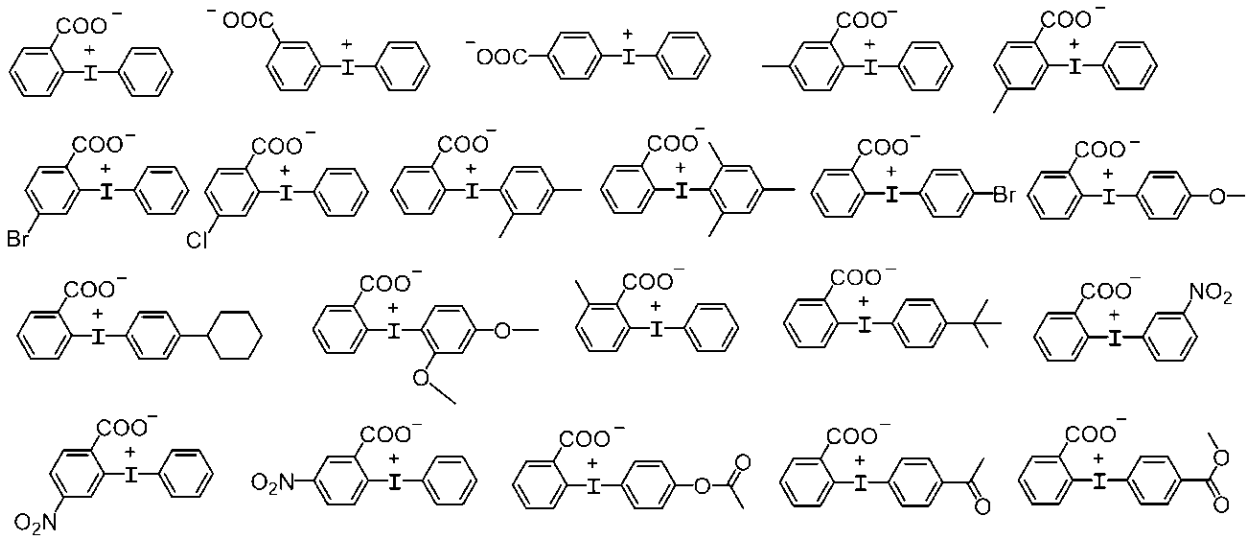
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

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

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

【０１９３】

より具体的には、以下の塩が挙げられる。



【０１９４】
〈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。
【０１９５】
〈レジスト組成物の調製〉
本発明のレジスト組成物は、樹脂（Ａ）及び酸発生剤（Ｂ）、並びに、必要に応じて、樹脂（Ａ）以外の樹脂、溶剤（Ｅ）、クエンチャー（Ｃ）及びその他の成分（Ｆ）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０．００３～０．２μｍ程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。
【０１９６】
〈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。
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（いわゆるプリベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は、５０～２００℃であることが好ましく、加熱時間は、１０～１８０秒間であることが好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、１～１．０×10^5Ｐａ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）、F_2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ジャーベーク）を行う。加熱温度は、通常５０～２００℃程度、好ましくは７０～１５０℃程度である。加熱後の組成物の表面側にある樹脂の親水性又は疎水性を調整する化学処理（シリル化）を行ってもよい。また、現像を行う前に、露光後の組成物層上に、レジスト組成物の塗布、乾燥、露光、加熱の工程を繰り返し行ってもよい。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

現像後のレジストパターンをリンス液で洗浄することが好ましい。リンス液としては、レジストパターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができ、好ましくはアルコール溶剤又はエステル溶剤である。

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

【０１９７】

〈用途〉

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

【実施例】

【０１９８】

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。

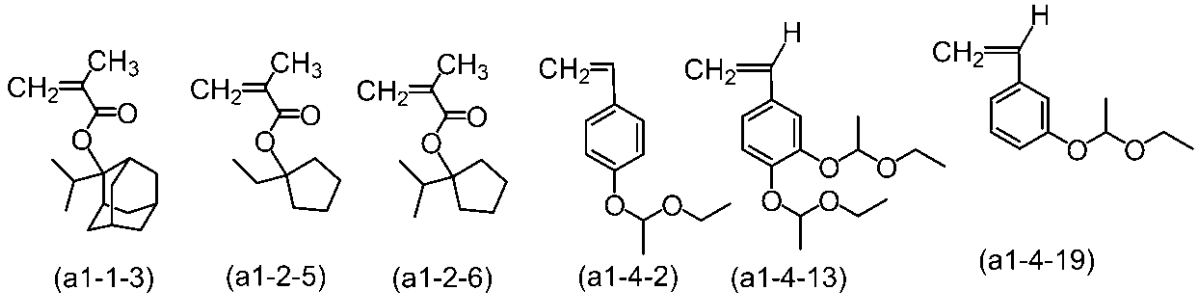
装置：ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ型（東ソー社製）
カラム：TSKgel Multipore H_{XL}-M x 3 + guardcolumn（東ソー社製）
溶離液：テトラヒドロフラン
流量：１．０ｍＬ／ｍｉｎ
検出器：ＲＩ検出器
カラム温度：４０℃
注入量：１００μｌ
分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

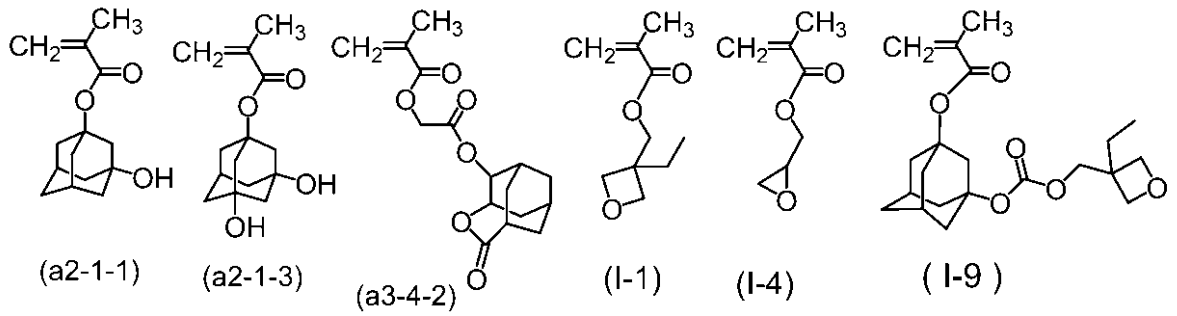
また、化合物の構造は、質量分析（ＬＣはＡｇｉｌｅｎｔ製１１００型、ＭＡＳＳはＡｇｉｌｅｎｔ製ＬＣ／ＭＳＤ型）を用い、分子イオンピークを測定することで確認した。以下の実施例ではこの分子イオンピークの値を「ＭＡＳＳ」で示す。

【０１９９】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物（モノマー）を下記に示す。





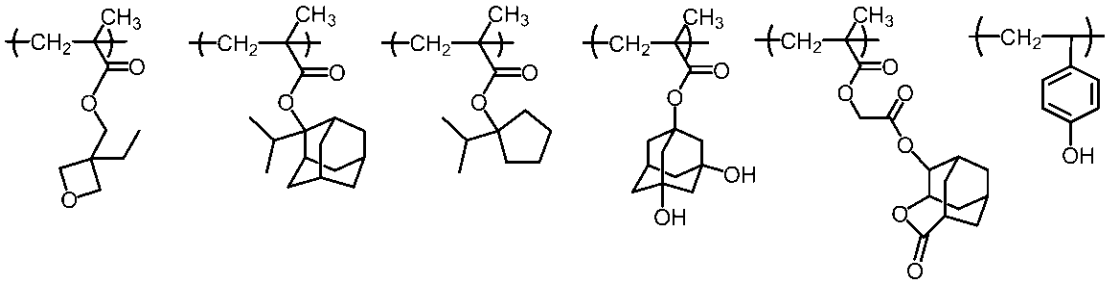
以下、これらの化合物を式番号に応じて「モノマー（ａ１－２－６）」等という。

【０２００】

合成例１〔樹脂Ａ－１の合成〕

モノマーとして、モノマー（Ｉ－１）、モノマー（ａ１－１－３）、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－３）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－２）を用い、そのモル比〔モノマー（Ｉ－１）：モノマー（ａ１－１－３）：モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－３）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－２）〕が、２０：１０：３０：３：１０：２７の割合となるように混合し、

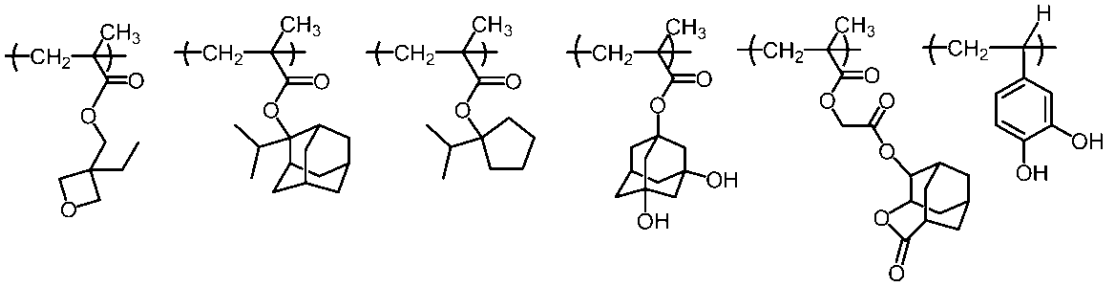
さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、１．５質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマーの合計質量に対して、２．０質量倍のｐ－トルエンスルホン酸水溶液（２．５重量％）を加え、１２時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のｎ－ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約５．５×１０^{3}である樹脂Ａ－１を収率６８％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。



【０２０１】

合成例２〔樹脂Ａ－２の合成〕

モノマーとして、モノマー（Ｉ－１）、モノマー（ａ１－１－３）、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－３）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－１３）を用い、そのモル比〔モノマー（Ｉ－１）：モノマー（ａ１－１－３）：モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－３）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－１３）〕が、２０：１０：３０：３：１０：２７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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマーの合計質量に対して、２．０質量倍のｐ－トルエンスルホン酸水溶液（２．５重量％）を加え、１２時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のｎ－ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約５．４×１０^{3}である樹脂Ａ－２を収率６３％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。

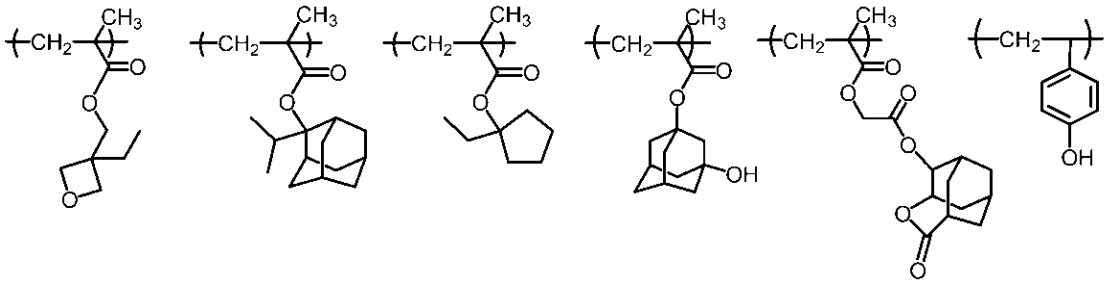


【０２０２】

合成例３〔樹脂Ａ－３の合成〕

モノマーとして、モノマー（Ｉ－１）、モノマー（ａ１－１－３）、モノマー（ａ１－２－５）、モノマー（ａ２－１－１）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－２）を用い、そのモル比〔モノマー（Ｉ－１）：モノマー（ａ１－１－３）：モノマー（ａ１－２－５）：モノマー（ａ２－１－１）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－２）〕が、２０：３０：１０：３：１０：２７の割合となるように混合し、

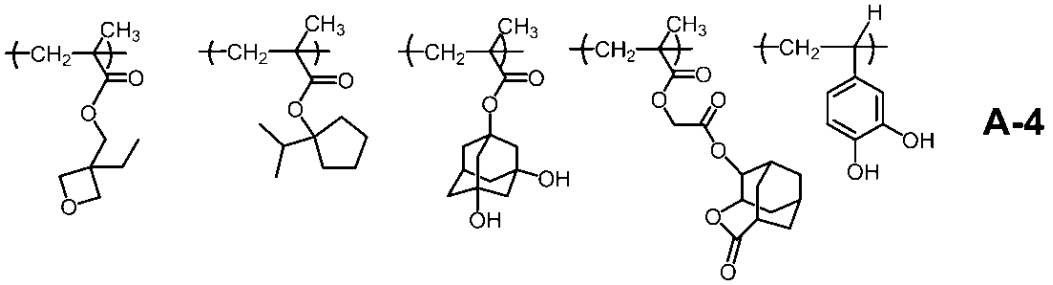
さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、１．５質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマーの合計質量に対して、２．０質量倍のｐ－トルエンスルホン酸水溶液（２．５重量％）を加え、１２時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のｎ－ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約５．５×１０^{3}である樹脂Ａ－３を収率７０％で得た。この樹脂Ａ－３は、以下の構造単位を有するものである。



【０２０３】

合成例４〔樹脂Ａ－４の合成〕

モノマーとして、モノマー（Ｉ－１）、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－３）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－１３）を用い、そのモル比〔モノマー（Ｉ－１）：モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－３）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－１３）〕が、２０：４０：３：１０：２７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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー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５．７×１０^{3}である樹脂Ａ－４を収率８６％で得た。この樹脂Ａ－４は、以下の構造単位を有するものである。

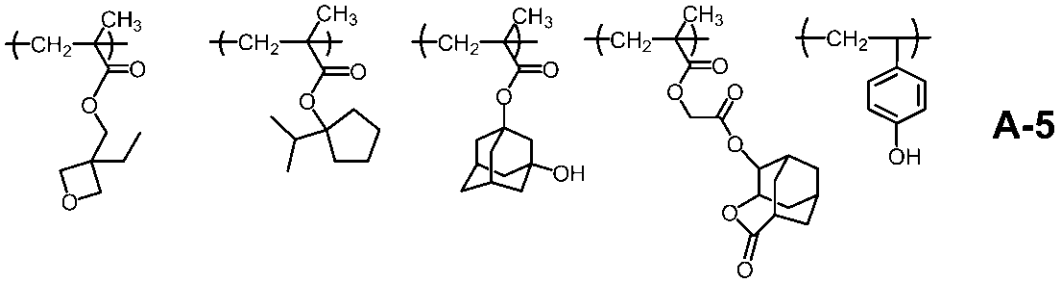


【０２０４】

合成例５〔樹脂Ａ－５の合成〕

モノマーとして、モノマー（Ｉ－１）、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－１）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－２）を用い、そのモル比〔モノマー（Ｉ－１）：モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－１）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－２）〕が、２０：４０：３：１０：２７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

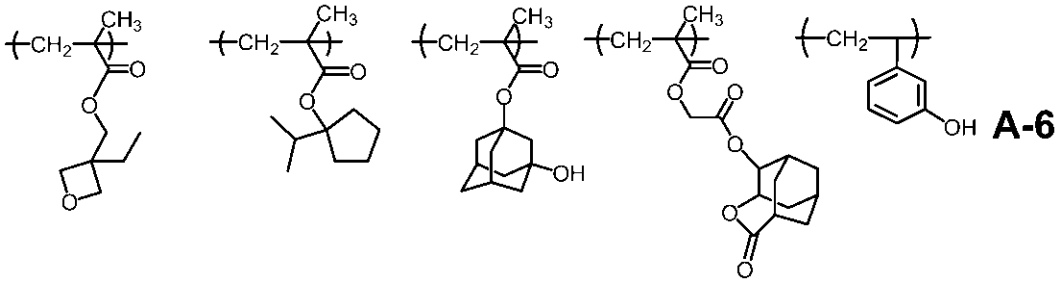
アゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマーの合計質量に対して、２．０質量倍のｐ－トルエンスルホン酸水溶液（２．５重量％）を加え、１２時間撹拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のｎ－ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約５．８×１０^{3}である樹脂Ａ－５を収率８４％で得た。この樹脂Ａ－５は、以下の構造単位を有するものである。



【０２０５】

合成例６〔樹脂Ａ－６の合成〕

モノマーとして、モノマー（Ｉ－１）、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－１）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－１９）を用い、そのモル比〔モノマー（Ｉ－１）：モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－１）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－１９）〕が、２０：４０：３：１０：２７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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー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時間撹拌した後、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５．６×１０^{3}である樹脂Ａ－６を収率８０％で得た。この樹脂Ａ－６は、以下の構造単位を有するものである。

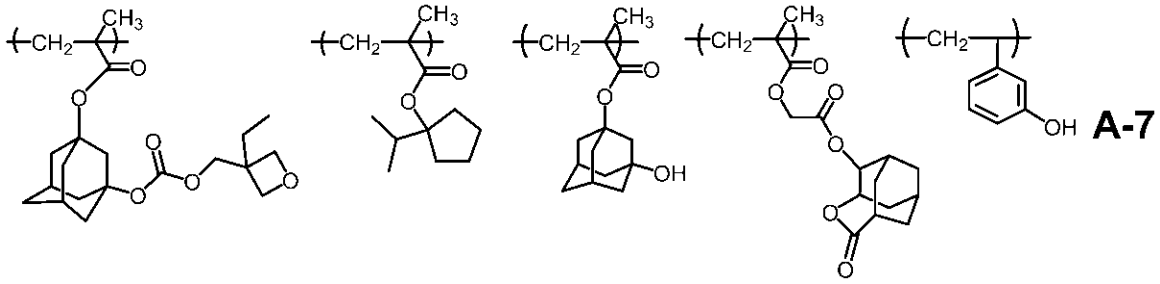


【０２０６】

合成例７〔樹脂Ａ－７の合成〕

モノマーとして、モノマー（Ｉ－９）、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－１）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－１９）を用い、そのモル比〔モノマー（Ｉ－９）：モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－１）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－１９）〕が、２０：４０：３：１０：２７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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で

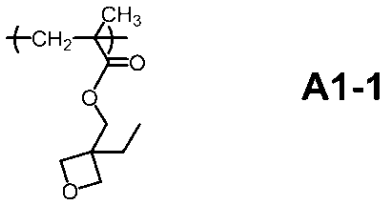
約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマーの合計質量に対して、２．０質量倍のｐ－トルエンスルホン酸水溶液（２．５重量％）を加え、１２時間撹拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のｎ－ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約５．４×１０^{3}である樹脂Ａ－７を収率７８％で得た。この樹脂Ａ－７は、以下の構造単位を有するものである。



【０２０７】

合成例８〔樹脂Ａ１－１の合成〕

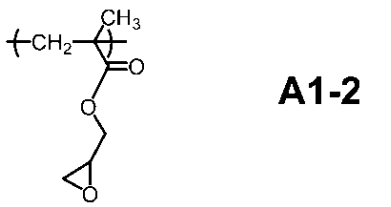
モノマーとして、モノマー（Ｉ－１）を用い、このモノマーに、モノマーの質量に対して、２質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、１．６５ｍｏｌ％及び４．９５ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を、メタノール／水混合溶媒中でリパルプし、ろ過することにより、重量平均分子量が約８．０×１０^{3}である樹脂Ａ１－１を収率７０％で得た。この樹脂Ａ１－１は、以下の構造単位を有するものである。



【０２０８】

合成例９〔樹脂Ａ１－２の合成〕

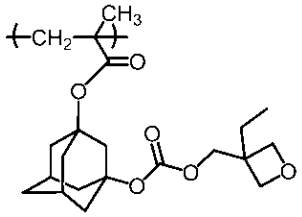
モノマーとして、モノマー（Ｉ－４）を用い、このモノマーに、モノマーの質量に対して、２質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、１．５５ｍｏｌ％及び４．６５ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を、メタノール／水混合溶媒中でリパルプし、ろ過することにより、重量平均分子量が約６．７×１０^{3}である樹脂Ａ１－２を収率８６％で得た。この樹脂Ａ１－２は、以下の構造単位を有するものである。



【０２０９】

合成例１０〔樹脂Ａ１－３の合成〕

モノマーとして、モノマー（Ｉ－９）を用い、このモノマーに、モノマーの質量に対して、２質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合した。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、１．６５ｍｏｌ％及び４．９５ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を、メタノール／水混合溶媒中でリパルプし、ろ過することにより、重量平均分子量が約７．６×10^3である樹脂Ａ１－３を収率６６％で得た。この樹脂Ａ１－３は、以下の構造単位を有するものである。

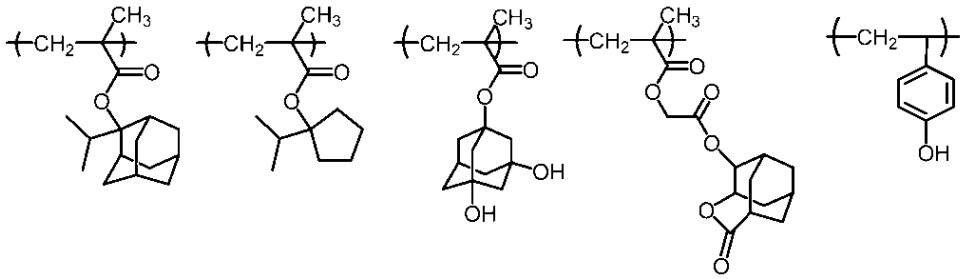


A1-3

【０２１０】

合成例１１〔樹脂Ａ２－１の合成〕

モノマーとして、モノマー（ａ１－１－３）、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－３）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－２）を用い、そのモル比〔モノマー（ａ１－１－３）：モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－３）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－２）〕が、２０：３５：３：１５：２７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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー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時間撹拌した後、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Ａ２－１を収率６３％で得た。この樹脂Ａ２－１は、以下の構造単位を有するものである。



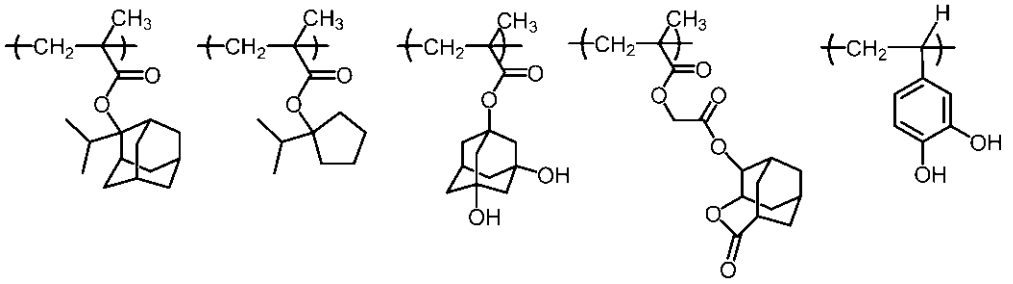
A2-1

【０２１１】

合成例１２〔樹脂Ａ２－２の合成〕

モノマーとして、モノマー（ａ１－１－３）、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－３）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－１３）を用い、そのモル比〔モノマー（ａ１－１－３）：モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－３）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－１３）〕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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー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時間撹拌した後、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Ａ２－２を収率６１％で得た。この樹脂Ａ２－２は、以下の構造単位を有するものである。

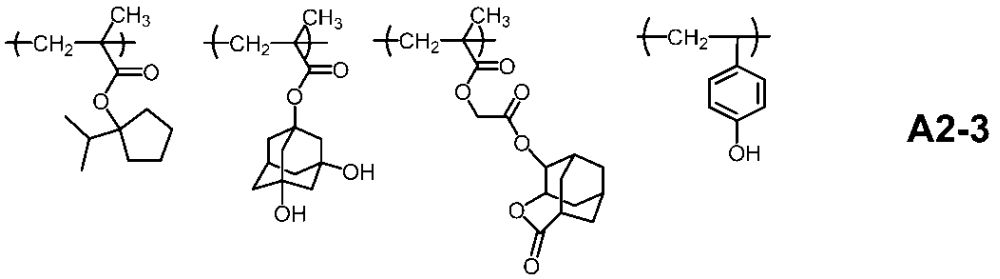


A2-2

【０２１２】

合成例１３〔樹脂Ａ２－３の合成〕

モノマーとして、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－３）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－２）を用い、そのモル比〔モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－３）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－２）〕が、５５：３：１５：２７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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー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時間撹拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のｎ－ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約５．５×１０^{3}である樹脂Ａ２－３を収率８６％で得た。この樹脂Ａ２－３は、以下の構造単位を有するものである。



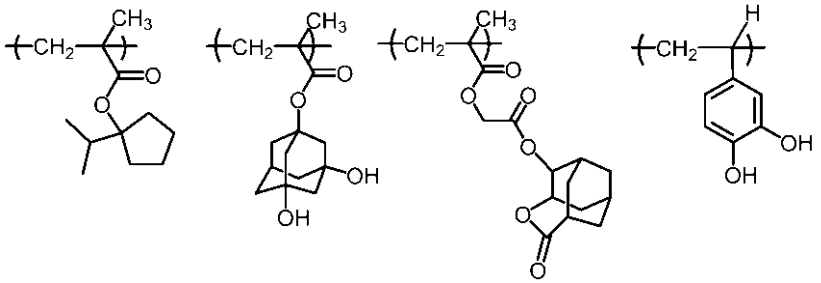
A2-3

【０２１３】

合成例１４〔樹脂Ａ２－４の合成〕

モノマーとして、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－３）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－１３）を用い、そのモル比〔モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－３）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－１３）〕が、５５：３：１５：２７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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノ

マーの合計質量に対して、２．０質量倍のｐ－トルエンスルホン酸水溶液（２．５重量％）を加え、１２時間攪拌した後、分液した。回収された有機層を、大量のｎ－ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約５．４×１０^{3}である樹脂Ａ２－４を収率８２％で得た。この樹脂Ａ２－４は、以下の構造単位を有するものである。

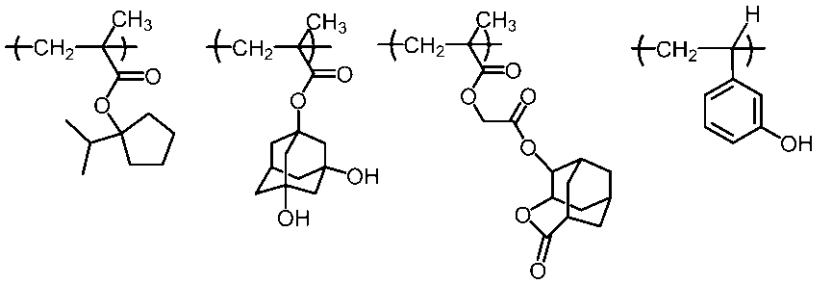


A2-4

【０２１４】

合成例１５〔樹脂Ａ２－５の合成〕

モノマーとして、モノマー（ａ１－２－６）、モノマー（ａ２－１－３）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（ａ１－４－１９）を用い、そのモル比〔モノマー（ａ１－２－６）：モノマー（ａ２－１－３）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（ａ１－４－１９）〕が、５５：３：１５：２７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、１．２ｍｏｌ％及び３．６ｍｏｌ％添加し、これらを７３℃で約５時間加熱した。その後、重合反応液に、全モノマー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Ａ２－５を収率８０％で得た。この樹脂Ａ２－５は、以下の構造単位を有するものである。



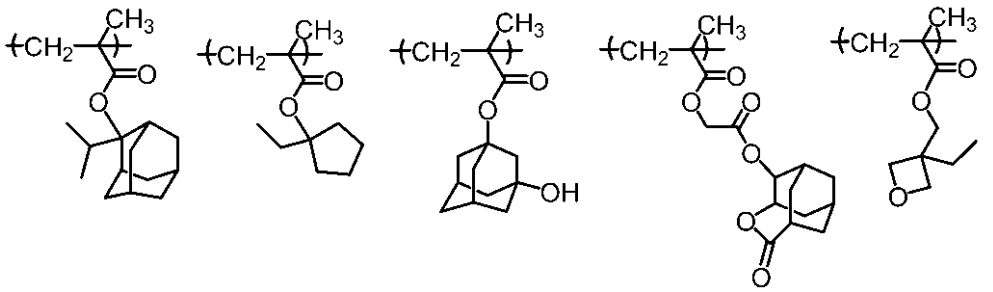
A2-5

【０２１５】

合成例１６〔樹脂ＡＸ１の合成〕

モノマーとして、モノマー（ａ１－１－３）、モノマー（ａ１－２－５）、モノマー（ａ２－１－１）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（Ｉ－１）を用い、そのモル比〔モノマー（ａ１－１－３）：モノマー（ａ１－２－５）：モノマー（ａ２－１－１）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（Ｉ－１）〕が４５：１４：４：３３：４となるように混合し、全モノマー量の１．５質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、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、１ｍｏｌ％及び３ｍｏｌ％添加し、これらを７５℃で約５時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で撹拌し、ろ過することにより、重量平均分子量８．３×１

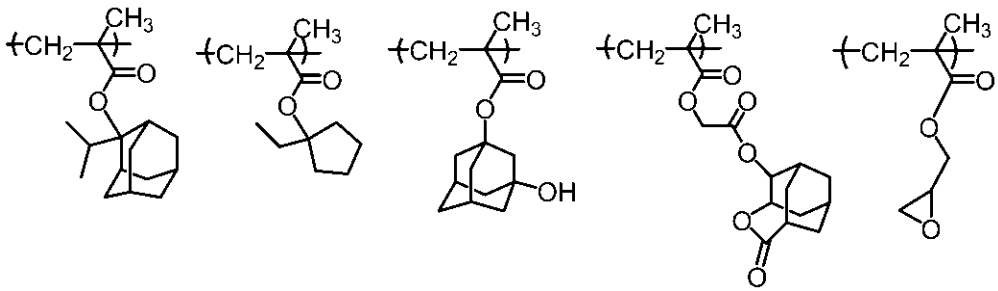
０３の樹脂ＡＸ１（共重合体）を収率７４％で得た。この樹脂ＡＸ１は、以下の構造単位を有するものである。



【０２１６】

合成例１７〔樹脂ＡＸ２の合成〕

モノマーとして、モノマー（ａ１－１－３）、モノマー（ａ１－２－５）、モノマー（ａ２－１－１）、モノマー（ａ３－４－２）及びモノマー（Ｉ－４）を用い、そのモル比〔モノマー（ａ１－１－３）：モノマー（ａ１－２－５）：モノマー（ａ２－１－１）：モノマー（ａ３－４－２）：モノマー（Ｉ－４）〕が４５：１４：４：３３：４となるように混合し、全モノマー量の１．５質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。当該溶液に、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、１ｍｏｌ％及び３ｍｏｌ％添加し、これらを７５℃で約５時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール／水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂をメタノール中で撹拌し、ろ過することにより、重量平均分子量８．６×１０３の樹脂ＡＸ２（共重合体）を収率６８％で得た。この樹脂ＡＸ２は、以下の構造単位を有するものである。



【０２１７】

＜レジスト組成物の調製＞

表１に示す各成分を混合して溶解することにより得られた混合物を孔径０．２μｍのフッ素樹脂製フィルターで濾過し、レジスト組成物を調製した。

【表１】

ﾚｼﾞｽﾄ組成物	樹脂	酸発生剤（B)	ｸｴﾝﾁｬｰ(C)	PB/PEB
組成物１	A-1=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物２	A-2=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物３	A-3=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物４	A1-1/A2-1=2/8部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物５	A1-1/A2-2=2/8部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物６	A1-2/A2-1=2/8部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物７	A-4=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物８	A-5=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物９	A-6=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物１０	A-7=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物１１	A1-1/A2-3=2/8部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物１２	A1-1/A2-4=2/8部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物１３	A1-1/A2-5=2/8部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
組成物１４	A1-3/A2-1=2/8部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
比較組成物１	AX1=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
比較組成物２	AX2=10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃
比較組成物３	A2-1＝10部	B1-43=3.4部	C1=0.7部	100℃/100℃

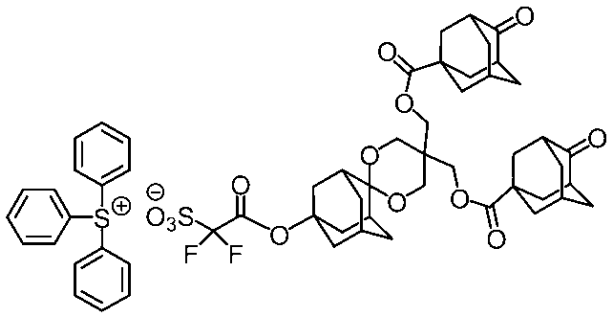
【０２１８】

＜樹脂＞

Ａ－１～Ａ－７、Ａ１－１～Ａ１－３、Ａ２－１～Ａ２－５、ＡＸ１、ＡＸ２：樹脂Ａ－１～樹脂Ａ－７、樹脂Ａ１－１～樹脂Ａ１－３、樹脂Ａ２－１～樹脂Ａ２－５、樹脂ＡＸ１、樹脂ＡＸ２

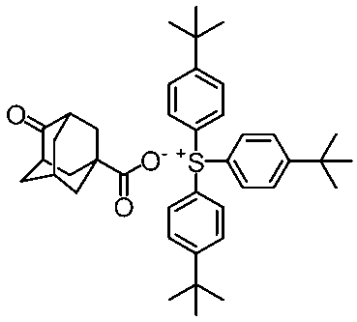
＜酸発生剤（Ｂ）＞

Ｂ１－４３：式（Ｂ１－４３）で表される塩（特開２０１６－４７８１５号公報の実施例に従って合成）



＜クエンチャー（Ｃ）＞

Ｃ１：特開２０１１－３９５０２号公報記載の方法で合成



＜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

【０２１９】
（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０．０４μｍとなるようにスピンコートした。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秒間プリベ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。
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秒間ポストエキスポジャーベークを行った。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。

【０２２０】
ラインエッジラフネス評価（ＬＥＲ）：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。

【表２】

	組成物	ＬＥＲ
実施例１	組成物１	3.68
実施例２	組成物２	3.55
実施例３	組成物３	3.72
実施例４	組成物４	3.60
実施例５	組成物５	3.49
実施例６	組成物６	3.75
実施例７	組成物７	3.52
実施例８	組成物８	3.63
実施例９	組成物９	3.56
実施例１０	組成物１０	3.51
実施例１１	組成物１１	3.58
実施例１２	組成物１２	3.45
実施例１３	組成物１３	3.50
実施例１４	組成物１４	3.54
比較例１	比較組成物１	4.12
比較例２	比較組成物２	4.33
比較例３	比較組成物３	3.82

【産業上の利用可能性】

【０２２１】

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（ＬＥＲ）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	FI	テーマコード（参考）
	C08F 20/30	

Fターム（参考）

2H225 AF24P AF25P AF53P AF54P AF67P AF68P AF71P AF99P AH17 AH19 AJ47 AJ48 AJ53 AJ55 AJ58 AJ59 AN38P AN39P AN54P BA02P BA26P CA12 CB18 CC01 CC15 CD05

4J100 AB07Q AL03R AL04R AL08P AL08Q AL08R AL75R BA03Q BA11P BA15P BA20R BA22P BB05Q BB07Q BC03R BC04P BC04R BC08R BC09P BC09R BC43Q BC43R BC45R BC53P BC54P CA04 CA05 DA28 DA61 JA38