

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7545834号
(P7545834)

(45)発行日 令和6年9月5日(2024.9.5)

(24)登録日 令和6年8月28日(2024.8.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 D 339/08 (2006.01)	C 0 7 D 339/08	C S P
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004	5 0 1
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/039	6 0 1
C 0 9 K 3/00 (2006.01)	G 0 3 F 7/20	5 0 1

請求項の数 8 (全85頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-142042(P2020-142042)
 (22)出願日 令和2年8月25日(2020.8.25)
 (65)公開番号 特開2021-38204(P2021-38204A)
 (43)公開日 令和3年3月11日(2021.3.11)
 審査請求日 令和5年6月30日(2023.6.30)
 (31)優先権主張番号 特願2019-156974(P2019-156974)
 (32)優先日 令和1年8月29日(2019.8.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
 (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 小室 勝洋
 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 高橋 優樹
 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
 審査官 早川 裕之

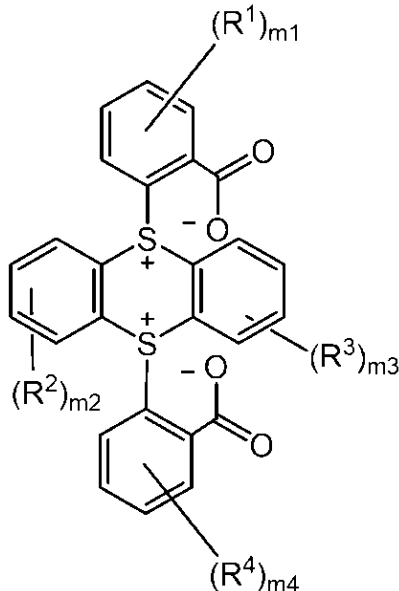
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩、クエンチャー、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される塩。



[式 (I) 中、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基又は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる - CH_2 - は、- O - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。

m_1 は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 m_1 が 2 以上のとき、複数の R^1 は互いに同一であっても異なってもよい。

m_2 は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 m_2 が 2 以上のとき、複数の R^2 は互いに同一であっても異なってもよい。

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

m_4 は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 m_4 が 2 以上のとき、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよい。]

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の塩を含むクエンチャー。

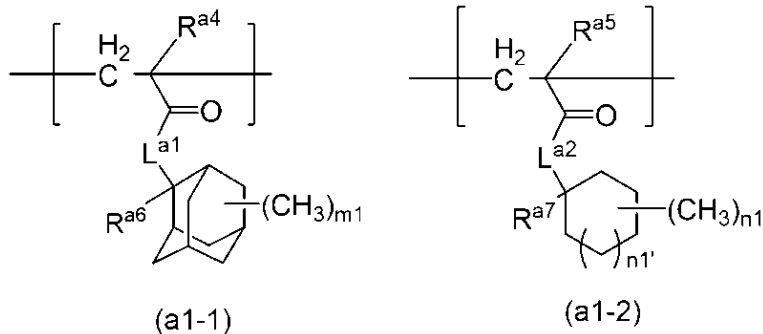
【請求項 3】

請求項 2 記載のクエンチャーと、酸不安定基を有する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。

【請求項 4】

酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂が、式 (a 1 - 1) で表される構造単位及び式 (a 1 - 2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 3 記載のレジスト組成物。

20



30

[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、- O - 又は * - O - (CH_2) k_1 - CO - O - を表し、 k_1 は 1 ~ 7 のいずれかの整数を表し、* は - CO - との結合部位を表す。

R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

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 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せた基を表す。

m_1 は、0 ~ 14 のいずれかの整数を表す。

n_1 は、0 ~ 10 のいずれかの整数を表す。

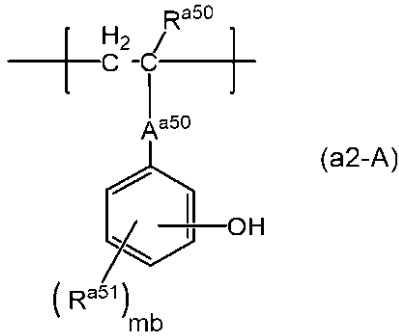
n_1' は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。]

40

【請求項 5】

酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂が、式 (a 2 - A) で表される構造単位を含む、請求項 3 又は 4 記載のレジスト組成物。

50



10

[式 (a 2 - A) 中、

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

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

20

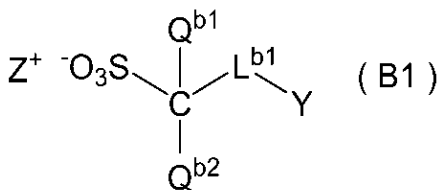
X^{a51} 及び X^{a52} は、それぞれ独立に、 $- O -$ 、 $- CO - O -$ 又は $- O - CO -$ を表す。

nb は、0 又は 1 を表す。

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

【請求項 6】

酸発生剤が、式 (B 1) で表される塩を含む請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載のレジスト組成物。



30

[式 (B 1) 中、

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

L^{b1} は、炭素数 1 ~ 2 4 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $- CH_2 -$ は、 $- O -$ 又は $- CO -$ に置き換わっていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

40

Y は、置換基を有していてもよいメチル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 2 4 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $- CH_2 -$ は、 $- O -$ 、 $- S(O)_2 -$ 又は $- CO -$ に置き換わっていてもよい。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【請求項 7】

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 3 ~ 6 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

(1) 請求項 3 ~ 7 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、

50

(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】

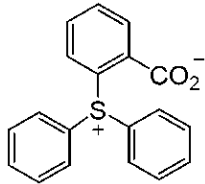
【0001】

本発明は、塩、該塩を含有するクエンチャー及びレジスト組成物並びに該レジスト組成物を用いるレジストパターンの製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、下記構造式からなる塩と、酸不安定基を有する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】

【文献】特開2017-202993号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

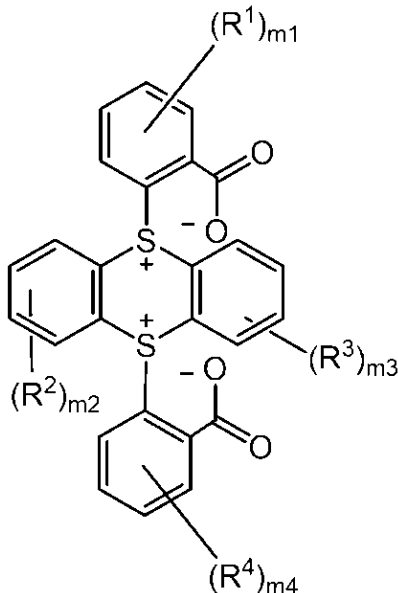
本発明は、上記の塩を含有するレジスト組成物から形成されたレジストパターンよりも、ラインエッジラフネス(LEER)が良好なレジストパターンを形成する塩及び該塩を含むレジスト組成物を提供することを課題とする。

【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) 式(I)で表される塩。



(I)

10

20

30

40

50

[式 (I) 中、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基又は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

m_1 は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 m_1 が 2 以上のとき、複数の R^1 は互いに同一であっても異なってもよい。

m_2 は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 m_2 が 2 以上のとき、複数の R^2 は互いに同一であっても異なってもよい。

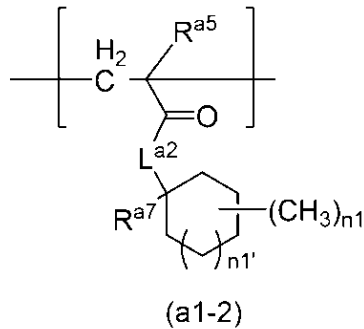
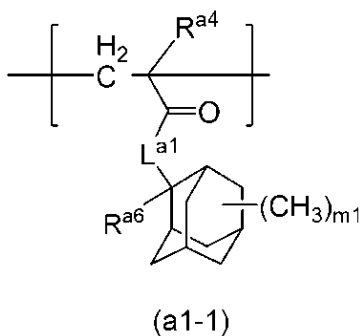
m_3 は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 m_3 が 2 以上のとき、複数の R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。

m_4 は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 m_4 が 2 以上のとき、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよい。]

[2] [1] 記載の塩からなるクエンチャー。

[3] [2] 記載のクエンチャーと、酸不安定基を有する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。

[4] 酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂が、式 (a 1 - 1) で表される構造単位及び式 (a 1 - 2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む [3] 記載のレジスト組成物。



[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、

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、 k_1 は 1 ~ 7 のいずれかの整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合部位を表す。

R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

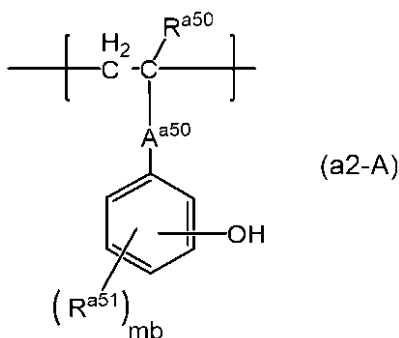
R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せた基を表す。

m_1 は、0 ~ 14 のいずれかの整数を表す。

n_1 は、0 ~ 10 のいずれかの整数を表す。

n_1' は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。]

[5] 酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂が、式 (a 2 - A) で表される構造単位を含む [3] 又は [4] 記載のレジスト組成物。



10

20

30

40

50

[式 (a 2 - A) 中、

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

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

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

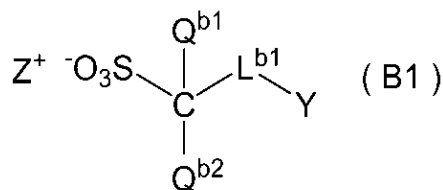
A^{a52} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

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

nb は、0 又は 1 を表す。

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。]

[6] 酸発生剤が、式 (B 1) で表される塩を含む [3] ~ [5] のいずれかに記載のレジスト組成物。



[式 (B 1) 中、

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

L^{b1} は、炭素数 1 ~ 2 4 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる $- C H_2 -$ は、 $- O -$ 又は $- C O -$ に置き換わっていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよいメチル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 2 4 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $- C H_2 -$ は、 $- O -$ 、 $- S (O)_2 -$ 又は $- C O -$ に置き換わっていてもよい。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

[7] 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 [3] ~ [6] のいずれかに記載のレジスト組成物。

[8] (1) [3] ~ [7] 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】

【 0 0 0 6 】

本発明の塩を含有する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 (L E R) でレジストパターンを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

本明細書において「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレート」の少なくとも一種を意味する。「(メタ)アクリル酸」及び「(メタ)アクリロイル」等の表記も、同様の意味を有する。

また、特に断りのない限り、「脂肪族炭化水素基」のように直鎖、分岐及び / 又は環を

10

20

30

40

50

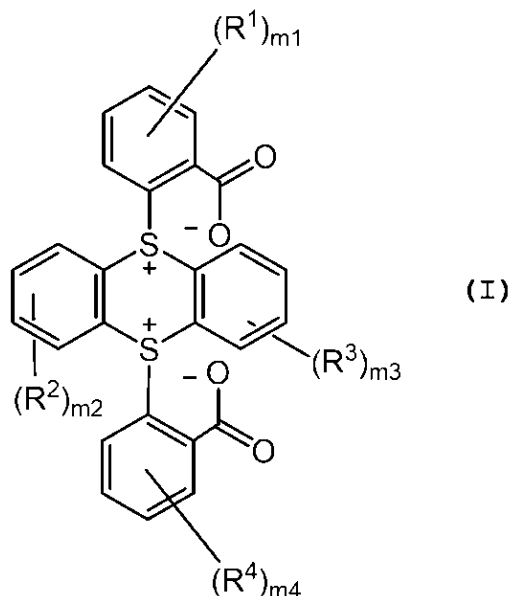
とり得る基は、そのいずれをも含む。「組み合わせた基」とは、例示した基を2種以上結合させた基を意味し、それら基の価数は結合形態によって適宜変更してもよい。「由来する」又は「誘導される」とは、その分子中に含まれる重合性C=C結合が重合により-C-C-基となることを指す。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を包含する。

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】

〔式(I)で表される塩〕

本発明の塩は、式(I)で表される塩(以下「塩(I)」という場合がある)に関する。



〔式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。〕

【0009】

式(I)において、R¹、R²、R³及びR⁴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等が挙げられる。

R¹、R²、R³及びR⁴における炭素数1~6のフッ化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、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、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、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロブチル基、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、ペルフルオロヘキシル基等のフッ化アルキル基が挙げられる。フッ化アルキル基の炭素数は、好ましくは1~4であり、より好ましくは1~3である。

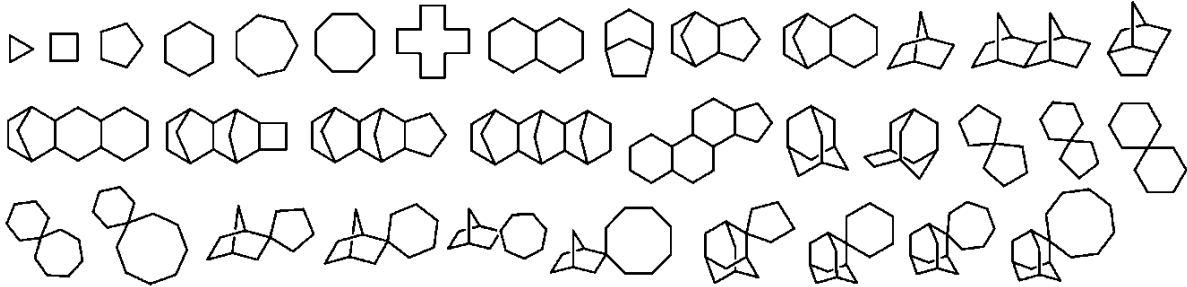
R¹、R²、R³及びR⁴における炭素数1~18の炭化水素基としては、アルキル基等の鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組合せた基等が挙げられる。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基等のアルキル基が挙げられる。アルキル基の炭素数は、好ましくは1~12であり、より好ましくは1~9であり、さらに好ましくは1~6であり、より一層好ましくは1~4であり、さらに一層好ましくは1~3である。

脂環式炭化水素基は、単環式、多環式及びスピロ環のいずれでもよく、飽和及び不飽和のいずれでもよい。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。脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは3～16であり、より好ましくは3～12であり、さらに好ましくは3～10である。

具体的に、脂環式炭化水素基としては、以下に表される基等が挙げられる。結合部位は任意の位置とすることができる。



10

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～14であり、より好ましくは6～10である。

組合せた基としては、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（シクロアルキルアルキル基等）、アラルキル基（ベンジル基等）、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）、アリール-シクロアルキル基（フェニルシクロヘキシル基等）等が挙げられる。

20

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における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。

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）、アルコキシ基（アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-O-$ に置き換わった基）、アルコキシカルボニル基（アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-CH_2-$ が、 $-O-CO-$ に置き換わった基）、アルキルカルボニル基（アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-$ が、 $-CO-$ に置き換わった基）、アルキルカルボニルオキシ基（アルキル基中に含まれる任意の位置の $-CH_2-CH_2-$ が、 $-CO-O-$ に置き換わった基）等が挙げられる。

30

アルコキシ基としては、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、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、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1～9であり、さらに好ましくは1～6であり、より一層好ましくは1～4であり、さらに一層好ましくは1～3である。

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、プロポキシカルボニル基及び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2～13であり、より好ましくは2～10であり、さらに好ましくは2～7であり、さらにより好ましくは2～5である。

40

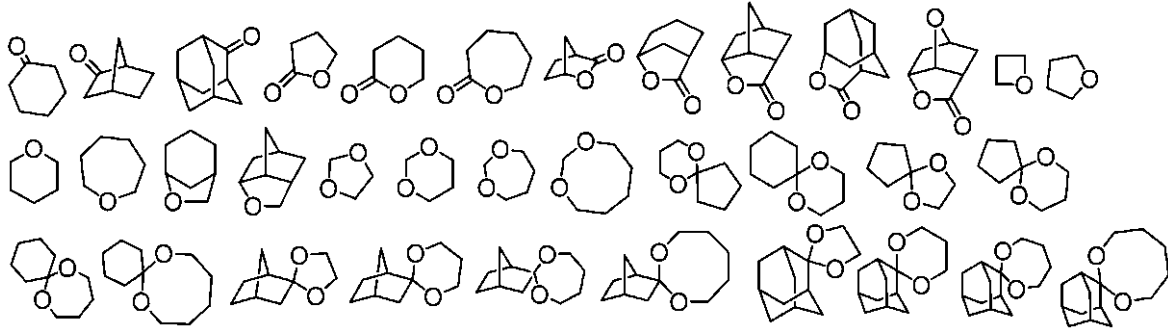
アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基の炭素数は、好ましくは2～13であり、より好ましくは2～10であり、さらに好ましくは2～7であり、さらにより好ましくは2～5である。

アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、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及びブチルカルボニ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2～13であり、より好ま

50

しくは2～10であり、さらに好ましくは2～7であり、さらにより好ましくは2～5である。

脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- が -O- 又は -CO- に置き換わった基としては、以下の基等が挙げられる。結合部位は任意の位置とすることができる。



10

m₁ 及び m₄ は、それぞれ独立に、0～3のいずれかの整数であることが好ましく、1～3のいずれかの整数であることがより好ましく、2又は3であることがさらに好ましい。

m₂ 及び m₃ 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又は1であることがより好ましい。

R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数1～4のフッ化アルキル基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～10の脂環式炭化水素基（該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい）であることが好ましく、

20

フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～10の脂環式炭化水素基（該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい）であることがより好ましく、

フッ素原子又は炭素数1～4のアルキル基（該アルキル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい）であることがさらに好ましく、

炭素数1～3のアルキル基（該アルキル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい）であることがより一層好ましい。

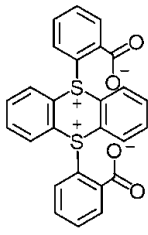
【0010】

30

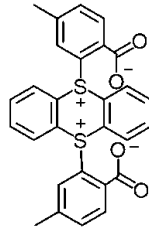
塩(I)は、下記式で表される塩が挙げられる。

40

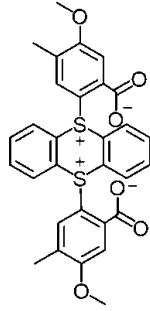
50



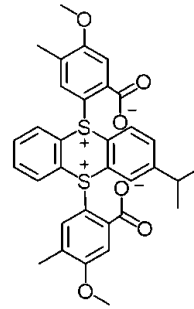
(I-1)



(I-2)

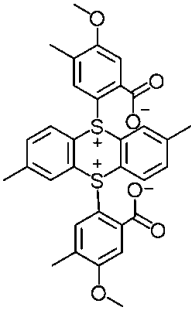


(I-3)

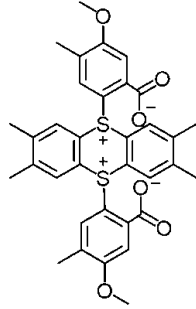


(I-4)

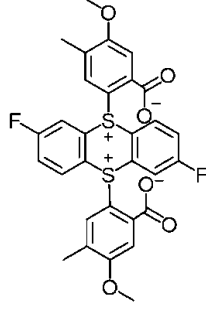
10



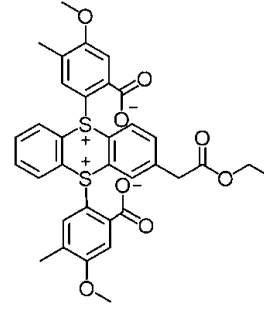
(I-5)



(I-6)

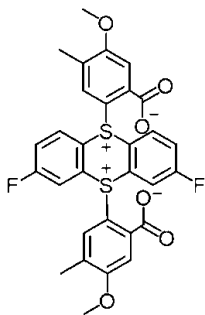


(I-7)

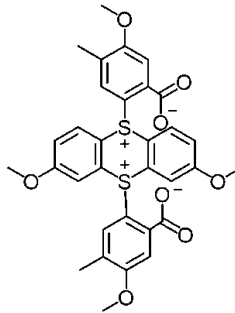


(I-8)

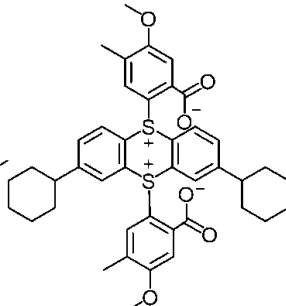
20



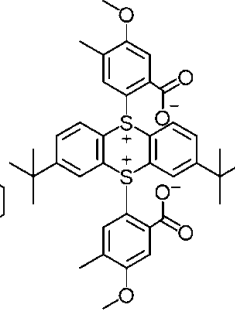
(I-9)



(I-10)

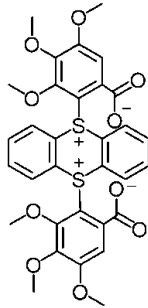


(I-11)

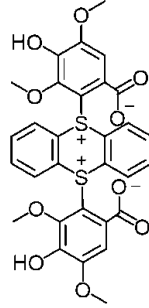


(I-12)

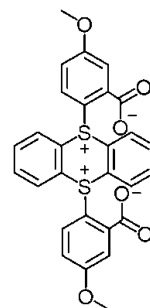
30



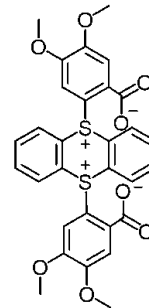
(I-13)



(I-14)



(I-15)



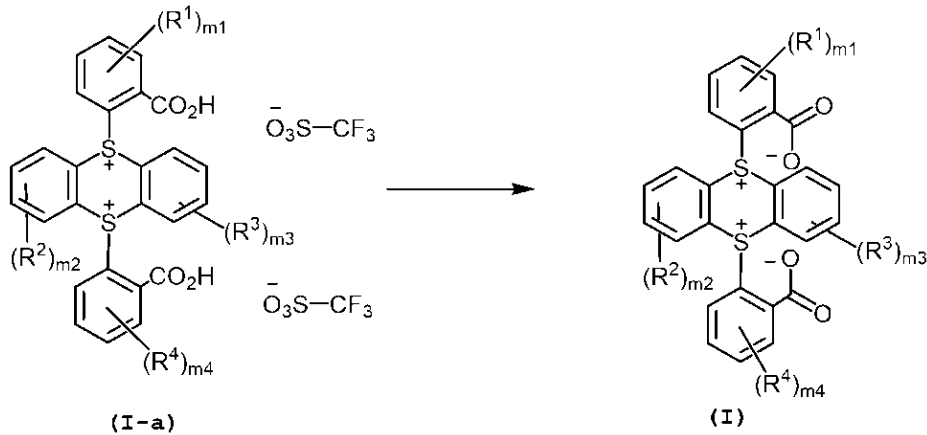
(I-16)

40

【 0 0 1 1 】

< 塩 (I) の製造方法 >

塩 (I) は、式 (I - a) で表される塩を、塩基触媒下、溶媒中で混合することにより得ることができる。



10

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

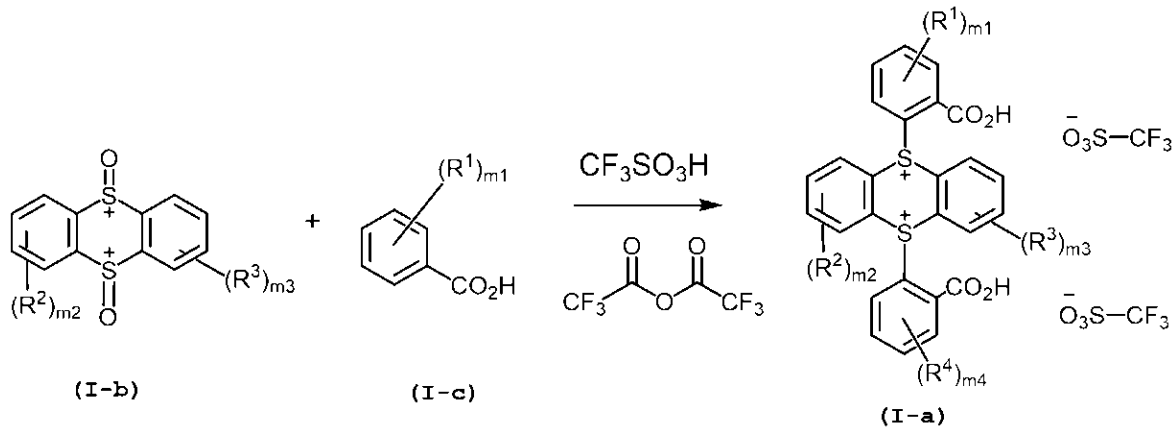
塩基としては、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。
溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。

反応は、通常 0 ~ 80 の温度範囲で、0.5 ~ 24 時間行われる。

【0012】

式 (I-a) で表される塩は、式 (I-b) で表される化合物と、式 (I-c) で表される化合物とを、トリフルオロメタンスルホン酸、及び無水トリフルオロ酢酸の存在下、
溶媒中で反応させることにより得ることができる。

20



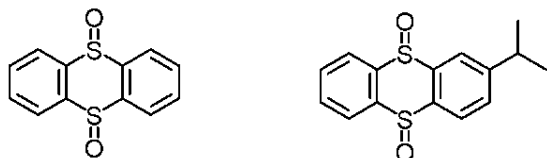
30

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

溶媒としては、クロロホルム、アセトニトリル等が挙げられる。

反応は、通常 0 ~ 60 の温度範囲で、0.5 ~ 24 時間行われる。

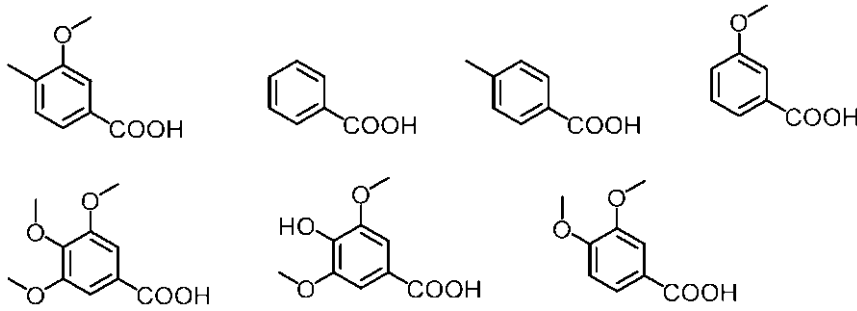
式 (I-b) で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができ、また、公知の製法により容易に製造することもできる。



40

式 (I-c) で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。

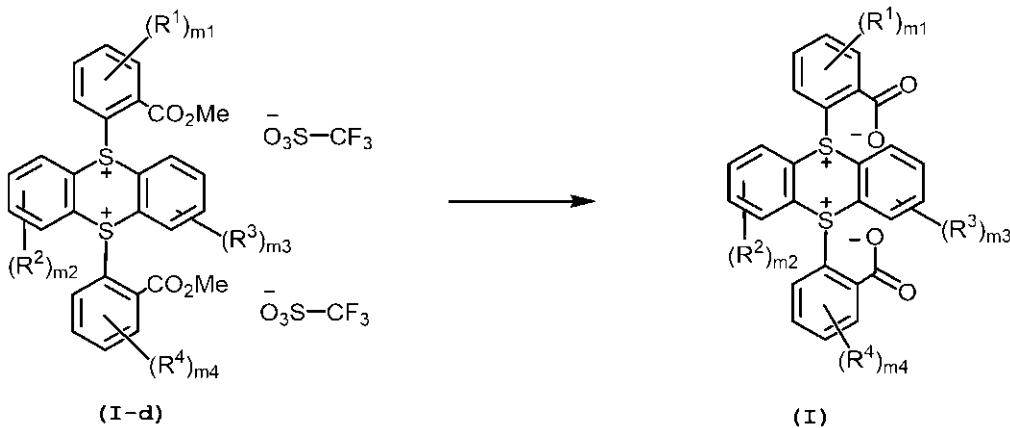
50



10

【 0 0 1 3 】

塩 (I) は、式 (I - d) で表される塩を、塩基触媒下、溶媒中で反応させた後、イオン交換樹脂 (塩素イオン置き換え樹脂) を通過させ、塩基、次いで、シュウ酸水溶液処理することにより得ることもできる。



20

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

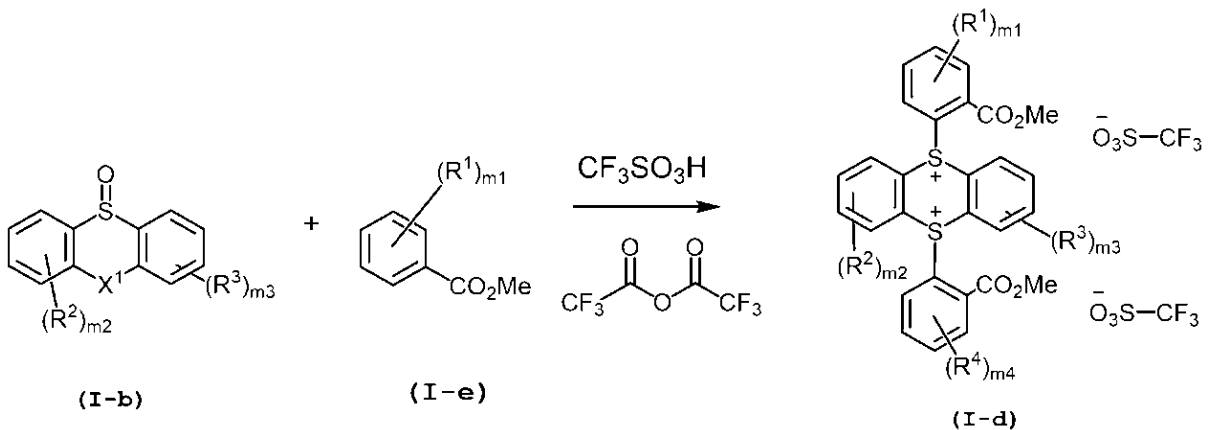
溶媒としては、クロロホルム、イオン交換水等が挙げられる。

反応は、通常 0 ~ 8 0 の温度範囲で、0 . 5 ~ 2 4 時間行われる。

30

【 0 0 1 4 】

式 (I - d) で表される塩は、式 (I - b) で表される化合物と、式 (I - e) で表される化合物とを、トリフルオロメタンスルホン酸、及び無水トリフルオロ酢酸の存在下、溶媒中で反応させることにより得ることができる。



40

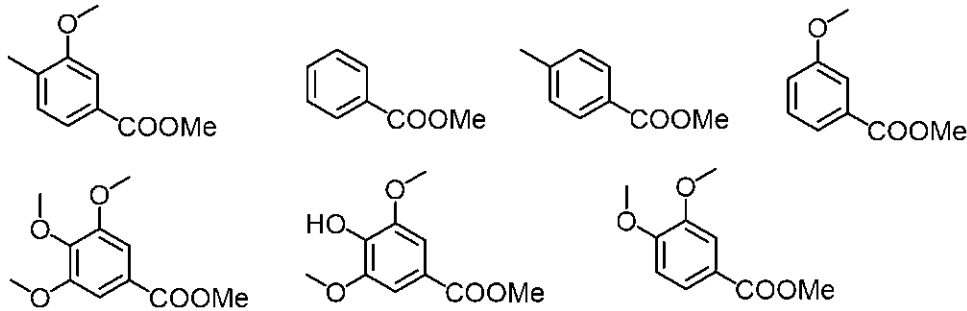
(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

溶媒としては、クロロホルム、アセトニトリル等が挙げられる。

50

反応は、通常0～60の温度範囲で、0.5～24時間行われる。

式(I-e)で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



10

【0015】

〔クエンチャー〕

本発明のクエンチャーは、塩(I)を含有する。クエンチャーは、塩(I)を1種含んでいてもよいし、塩(I)を2種以上含んでいてもよい。

本発明のクエンチャーは、塩(I)に加えて、レジスト分野で公知のクエンチャー(以下「クエンチャー(C)」という場合がある)を含有していてもよい。クエンチャー(C)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0016】

＜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後述する酸発生剤(B)から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩(但し、式(I)で表される塩を除く。)が挙げられる。なかでも、弱酸分子内塩(以下「弱酸分子内塩(D)」という場合がある)等の酸発生剤(B)から発生する酸よりも酸性度の弱いカルボン酸を発生する塩を含有していることが好ましい。

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。

30

【0017】

アミンとしては、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリエ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-

40

50

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、ピ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。

【0018】

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。

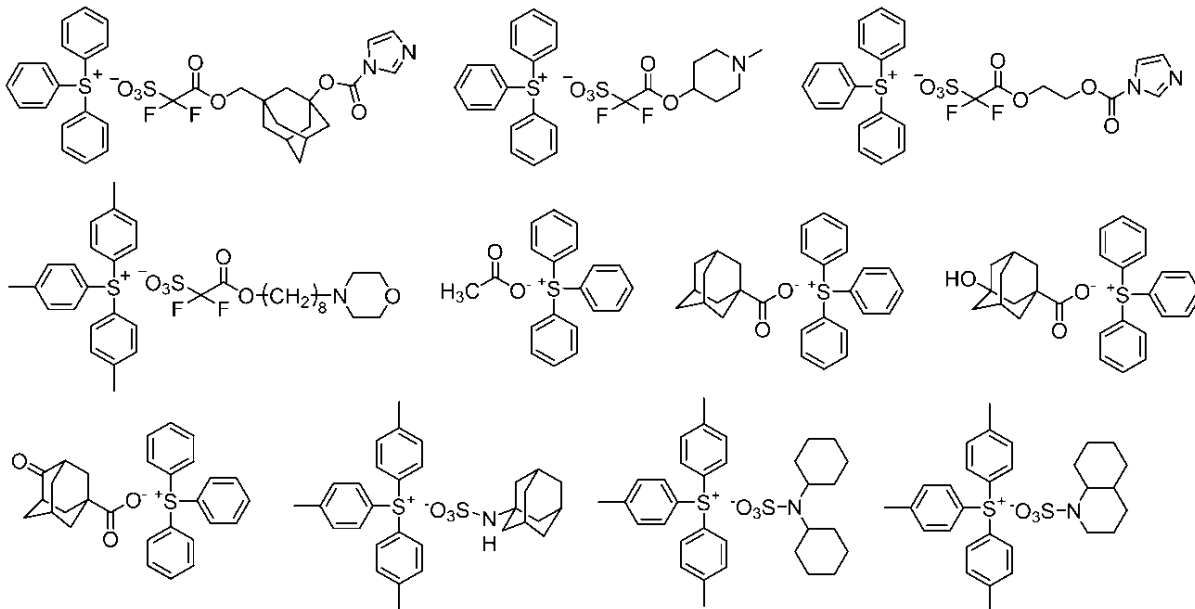
10

【0019】

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

酸発生剤(B)から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩としては、下記式で表される塩、特開2015-147926号公報記載の式(D)で表される塩(以下、「弱酸分子内塩(D)」という場合がある。)、並びに特開2012-229206号公報、特開2012-6908号公報、特開2012-72109号公報、特開2011-39502号公報及び特開2011-191745号公報記載の塩が挙げられる。好ましくは、酸発生剤(B)から発生する酸よりも酸性度の弱いカルボン酸を発生する塩(カルボン酸アニオンを有する塩)であり、より好ましくは、弱酸分子内塩(D)である。

20



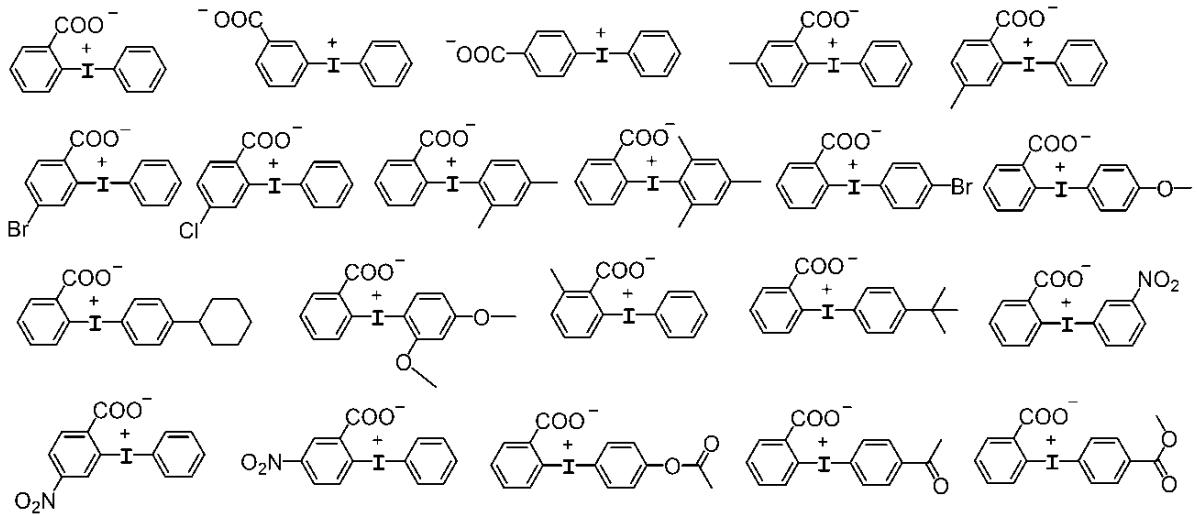
30

40

【0020】

弱酸分子内塩(D)としては、以下の塩が挙げられる。

50



10

【0021】

クエンチャーとして、塩（I）及びクエンチャー（C）を含有する場合、塩（I）とクエンチャー（C）との含有量の比（質量比；塩（I）：クエンチャー（C））は、通常、1：99～99：1であり、好ましくは2：98～98：2であり、より好ましくは5：95～95：5であり、さらに好ましくは10：90～90：10であり、特に好ましくは15：85～85：15である。

20

【0022】

〔レジスト組成物〕

本発明のレジスト組成物は、塩（I）を含むクエンチャー、酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂（以下「樹脂（A）」という場合がある）及び酸発生剤（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。

本発明のレジスト組成物は、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。

30

【0023】

<クエンチャー>

本発明のレジスト組成物においては、塩（I）の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、通常0.001～20質量%、好ましくは0.005～15質量%、より好ましくは0.01～10質量%である。クエンチャーがクエンチャー（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、好ましくは0.01～20質量%であり、より好ましくは0.01～15質量%であり、さらに好ましくは0.01～10質量%であり、より一層好ましくは0.01～5質量%であり、さらに一層好ましくは0.01～3質量%である。

【0024】

<樹脂（A）>

樹脂（A）は、酸不安定基を有する構造単位（以下「構造単位（a1）」という場合がある）を有する。樹脂（A）は、さらに、構造単位（a1）以外の構造単位を含むことが好ましい。構造単位（a1）以外の構造単位としては、酸不安定基を有さない構造単位（以下「構造単位（s）」という場合がある）、構造単位（a1）及び構造単位（s）以外の構造単位（例えば、後述するハロゲン原子を有する構造単位（以下「構造単位（a4）」という場合がある）、後述する非脱離炭化水素基を有する構造単位（以下「構造単位（a5）」という場合がある）及びその他の当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位等が挙げられる。

40

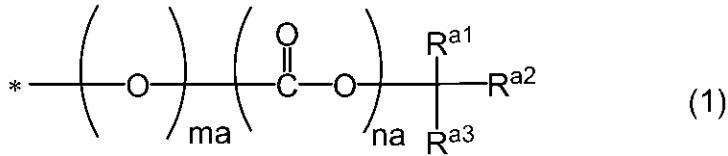
【0025】

50

構造単位 (a 1)

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

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

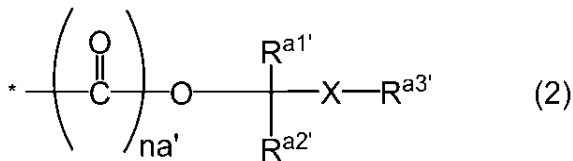


10

[式 (1) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式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。]



20

[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 - CH₂ - 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。]

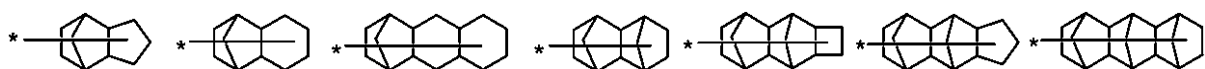
30

【 0 0 2 6 】

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。

40



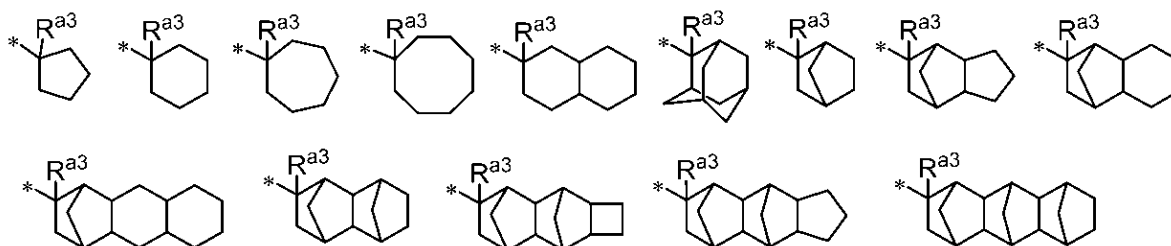
アルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルジメチル基、ノルボルニルエチル基等が挙げられる。

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})

50

) (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。



10

【0027】

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

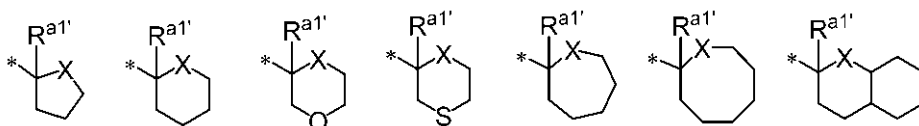
アルキル基及び脂環式炭化水素基は、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で挙げた基と同様のものが挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、フェナントリル基等のアリア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（シクロアルキルアルキル基等）、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）、アリアル-シクロアルキル基（フェニルシクロヘキシル基等）等が挙げられる。

20

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



30

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

$n_{a'}$ は、好ましくは 0 である。

【0028】

基 (1) としては、以下の基が挙げられる。

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

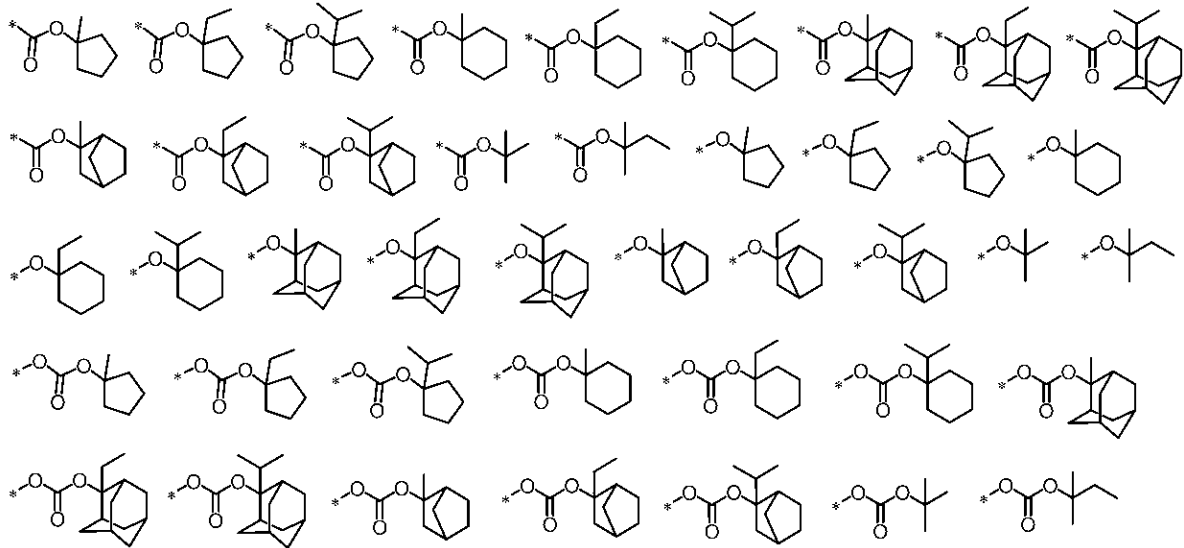
式 (1) において、 R^{a1} 、 R^{a2} が、これらが結合する炭素原子と一緒にアダマンチル基を形成し、 R^{a3} がアルキル基であり、 $m_a = 0$ であり、 $n_a = 1$ である基。

40

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、 $m_a = 0$ であり、 $n_a = 1$ である基。

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

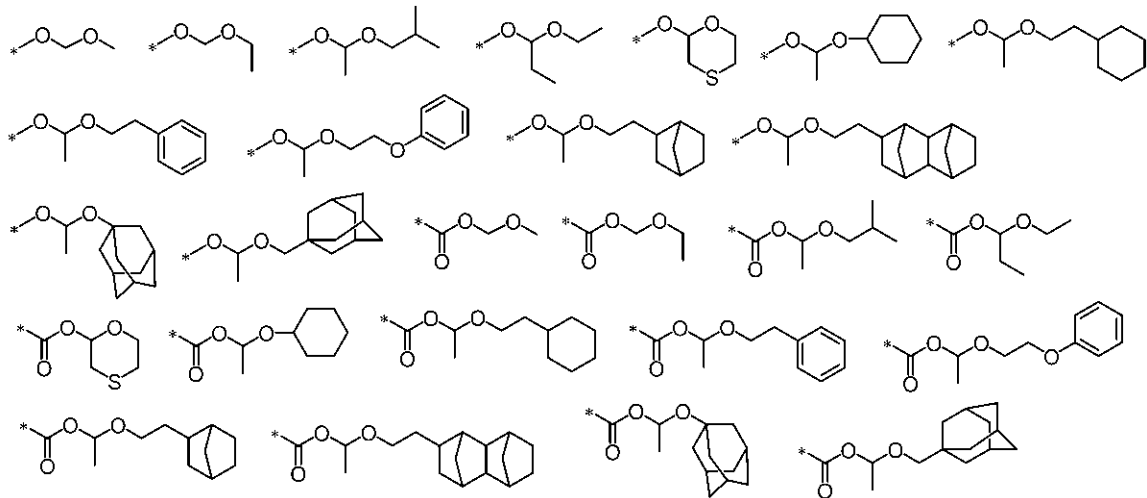
50



10

【0029】

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。



20

30

【0030】

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。

【0031】

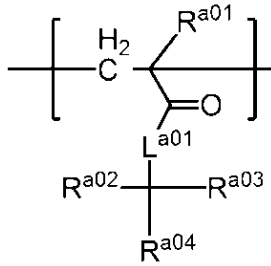
酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー(a1)に由来する構造単位を有する樹脂(A)をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

40

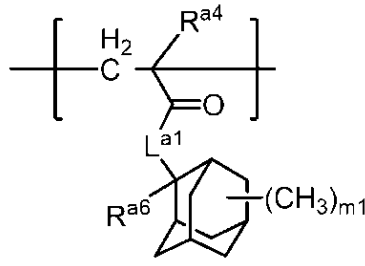
【0032】

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

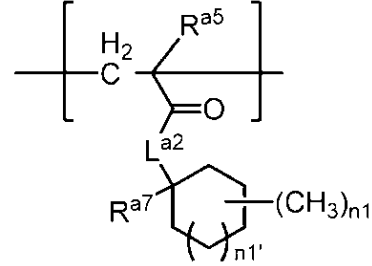
50



(a1-0)



(a1-1)



(a1-2)

10

[式 (a 1 - 0) 、 式 (a 1 - 1) 及び 式 (a 1 - 2) 中、
 L^{a01} 、 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ 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、水素原子又はメチル基を表す。
 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 3 ~ 18 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。]

20

【 0 0 3 3 】

R^{a01} 、 R^{a4} 及び R^{a5} は、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、脂環式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。

30

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、エチル基又はイソプロピル基であり、さらに好ましくはエチル基又はイソプロピル基である。

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。

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。

R^{a02} 及び R^{a03} 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る。

40

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 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基又はイソプロピル基であり、さらに好ましくはエチル基又はイソプロピル基である。

$m1$ 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。

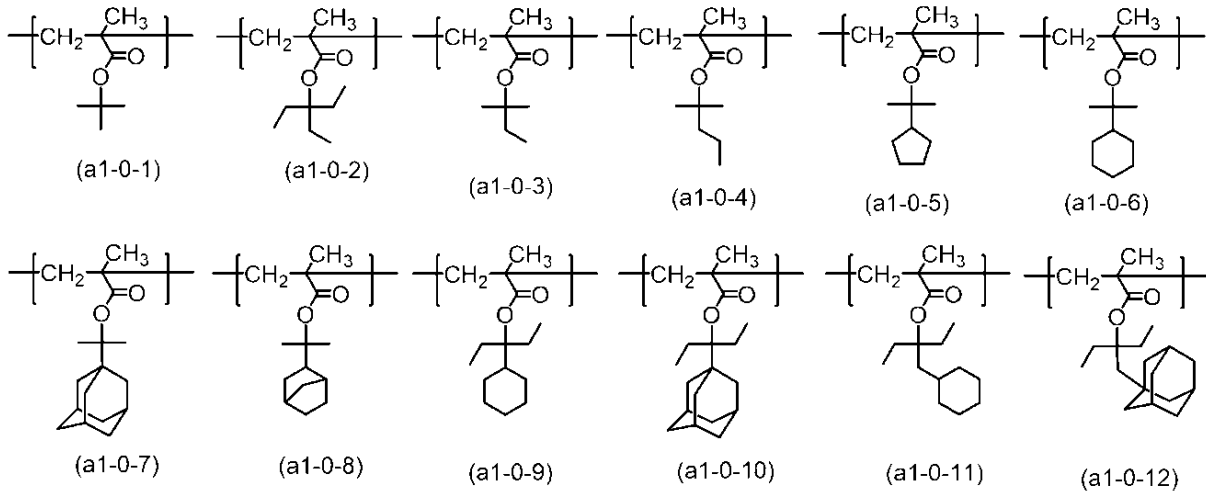
$n1$ は、好ましくは 0 ~ 3 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

$n1'$ は好ましくは 0 又は 1 である。

50

【 0 0 3 4 】

構造単位 (a 1 - 0) としては、例えば、式 (a 1 - 0 - 1) ~ 式 (a 1 - 0 - 1 2) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a 1 - 0) における R^{a01} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられ、式 (a 1 - 0 - 1) ~ 式 (a 1 - 0 - 1 0) のいずれかで表される構造単位が好ましい。

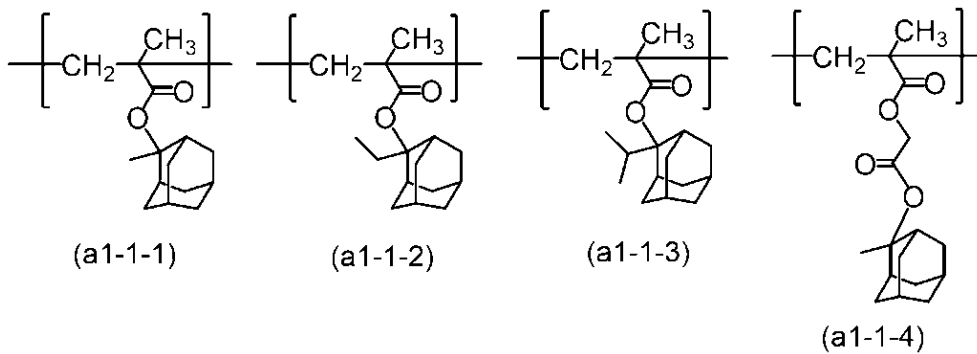


10

20

【 0 0 3 5 】

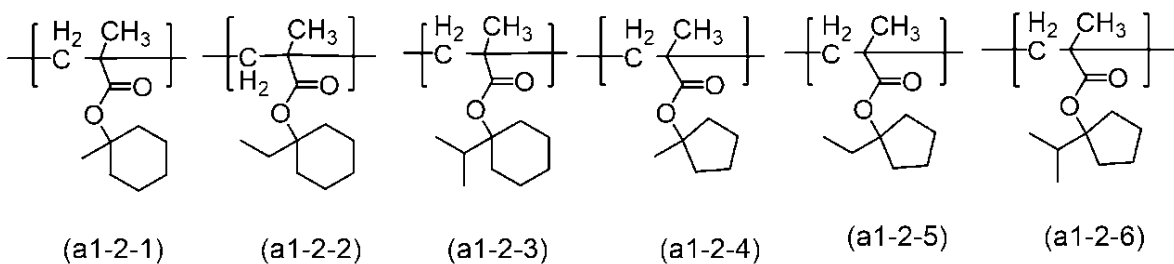
構造単位 (a 1 - 1) としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーに由来する構造単位が挙げられる。中でも、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a 1 - 1) における R^{a4} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が好ましく、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表される構造単位がより好ましい。



30

【 0 0 3 6 】

構造単位 (a 1 - 2) としては、式 (a 1 - 2 - 1) ~ 式 (a 1 - 2 - 6) のいずれかで表される構造単位及び構造単位 (a 1 - 2) における R^{a5} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられ、式 (a 1 - 2 - 2)、式 (a 1 - 2 - 5) 及び式 (a 1 - 2 - 6) のいずれかで表される構造単位が好ましい。



40

50

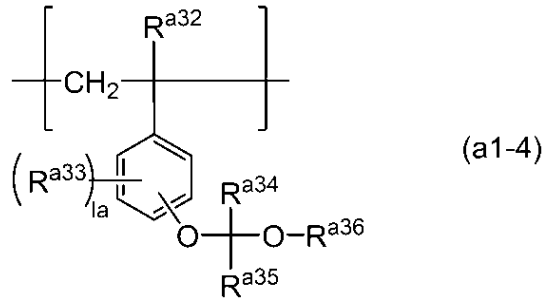
【 0 0 3 7 】

樹脂 (A) が構造単位 (a 1 - 0) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 6 0 モル % であり、好ましくは 5 ~ 5 0 モル % であり、より好ましくは 1 0 ~ 4 0 モル % である。

樹脂 (A) が構造単位 (a 1 - 1) 及び / 又は構造単位 (a 1 - 2) を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % であり、さらに好ましくは 2 5 ~ 7 5 モル % であり、さらにより好ましくは 3 0 ~ 7 0 モル % である。

【 0 0 3 8 】

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



[式 (a 1 - 4) 中、

R^{a32} は、水素原子、ハロゲン原子、又は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 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 ~ 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。

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

R^{a34} 及び R^{a35} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 1 2 の炭化水素基を表し、 R^{a36} は、炭素数 1 ~ 2 0 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 ~ 2 0 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 - C H ₂ - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。]

【 0 0 3 9 】

R^{a32} 及び 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、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられる。該アルキル基は、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^{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。

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、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等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、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。

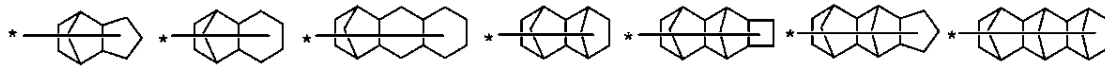
アルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基が挙げられる。

アルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。

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。

【0040】

式(a1-4)において、 R^{a32} としては、水素原子が好ましい。

R^{a33} としては、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及び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。

1aとしては、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

R^{a34} は、好ましくは、水素原子である。

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

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

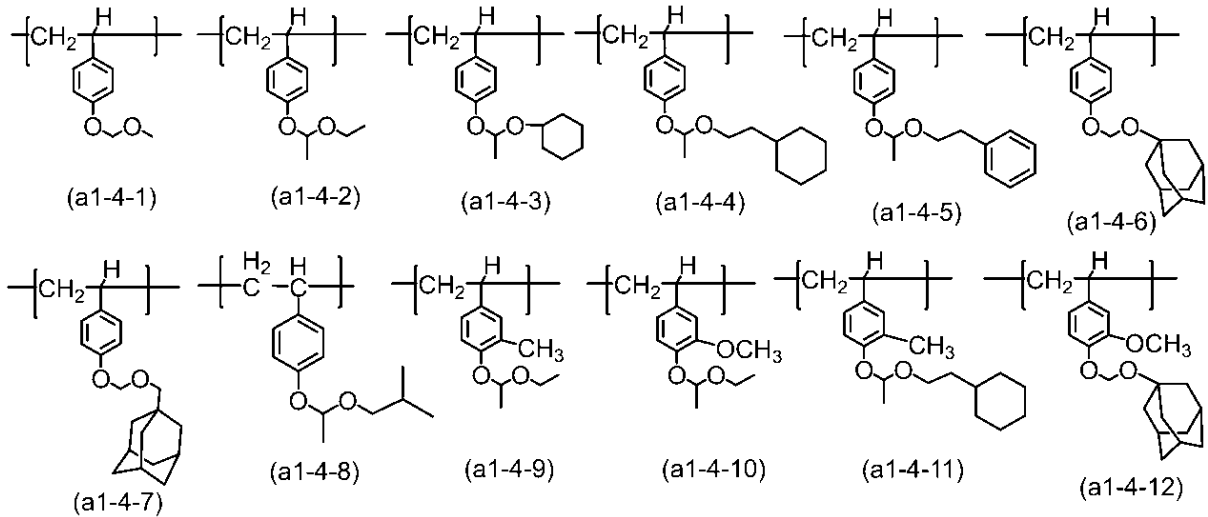
【0041】

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。

【0042】

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(a1-4-12)でそれぞれ表される構造単位及び構造単位(a1-4)における R^{a32} に相当する水素原子がメチル基に置き換わった構造単位が挙げられ、より好ましくは、式(a1-4-1)~式(a1-4-5)、式(a1-4-10)でそれぞれ表される構造単位

が挙げられる。



10

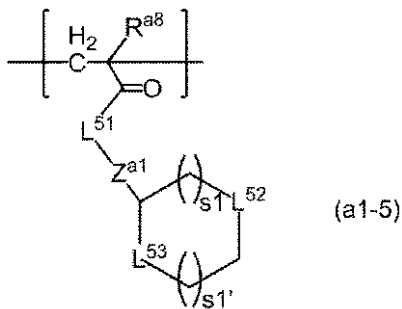
【 0 0 4 3 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 1 - 4) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) 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。

20

【 0 0 4 4 】

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 (a 1 - 5) で表される構造単位 (以下「構造単位 (a 1 - 5) 」という場合がある) も挙げられる。



30

式 (a 1 - 5) 中、

R^{a8} 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。

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。

40

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。

【 0 0 4 5 】

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 (a 1 - 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。

50

L⁵¹は、酸素原子が好ましい。

L⁵²及びL⁵³のうち、一方が-O-であり、他方が-S-であることが好ましい。

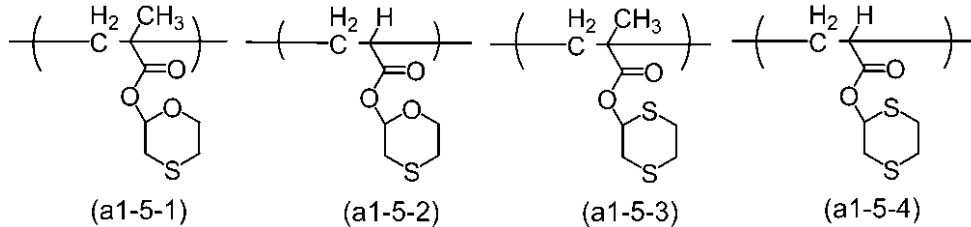
s¹は、1が好ましい。

s^{1'}は、0～2のいずれかの整数が好ましい。

Z^{a1}は、単結合又は*-CH₂-CO-O-が好ましい。

【0046】

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。



10

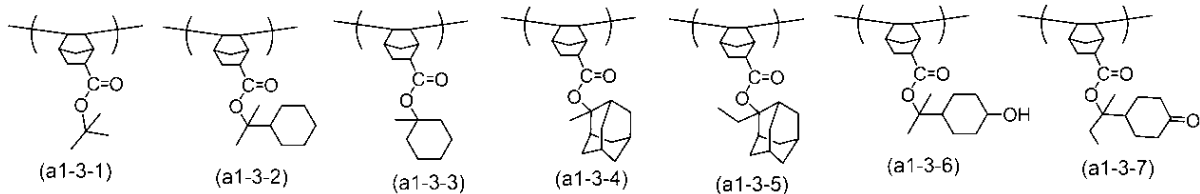
【0047】

樹脂(A)が、構造単位(a1-5)を有する場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1～50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。

20

【0048】

また、構造単位(a1)としては、以下の構造単位も挙げられる。



30

【0049】

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

【0050】

構造単位(s)

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

40

構造単位(s)としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するのが好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a2)」という場合がある)及び/又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位(以下「構造単位(a3)」という場合がある)を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。

【0051】

構造単位(a2)

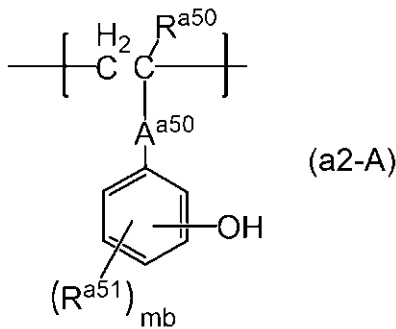
構造単位(a2)が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

50

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

【0052】

構造単位（a2）においてフェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位としては式（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）が挙げられる。



[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2～4のアルキルカルボニル基、炭素数2～4のアルキルカルボニルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。

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

A^{a52} は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

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

nb は、0又は1を表す。

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

【0053】

R^{a50} 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。

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。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。

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。

R^{a51}は、メチル基が好ましい。

【0054】

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

10

【0055】

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。

20

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。

【0056】

A^{a50}は、単結合、* - CO - O - 又は* - CO - O - A^{a52} - CO - O - であることが好ましく、単結合、* - CO - O - 又は* - CO - O - CH₂ - CO - O - であることがより好ましく、単結合又は* - CO - O - であることがさらに好ましい。

【0057】

m_bは0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0が特に好ましい。

ヒドロキシ基は、ベンゼン環のオルト位又はパラ位に結合することが好ましく、パラ位に結合することがより好ましい。

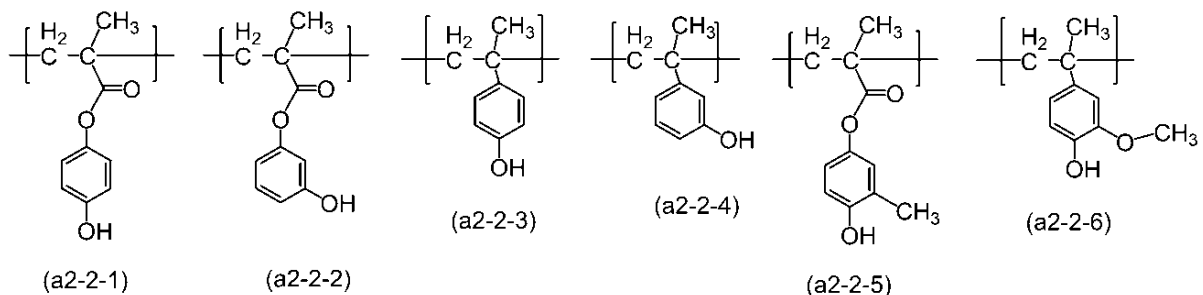
30

【0058】

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(a2-2-6)で表される構造単位及び式(a2-2-1)~式(a2-2-6)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が挙げられる。構造単位(a2-A)は、式(a2-2-1)で表される構造単位、式(a2-2-3)で表される構造単位、式(a2-2-6)で表される構造単位及び式(a2-2-1)で表される構造単位、式(a2-2-3)で表される構造単位、式(a2-2-6)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い。

40



50

【 0 0 5 9 】

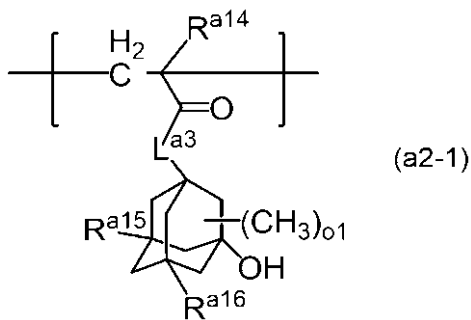
樹脂 (A) 中に構造単位 (a 2 - A) が含まれる場合の構造単位 (a 2 - A) の含有率は、全構造単位に対して、好ましくは 5 ~ 8 0 モル % であり、より好ましくは 1 0 ~ 7 0 モル % であり、さらに好ましくは 1 5 ~ 6 5 モル % であり、さらにより好ましくは 2 0 ~ 6 5 モル % である。

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

10

【 0 0 6 0 】

構造単位 (a 2) 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 (a 2 - 1) で表される構造単位 (以下「構造単位 (a 2 - 1) 」という場合がある。) が挙げられる。



20

式 (a 2 - 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。

30

【 0 0 6 1 】

式 (a 2 - 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。

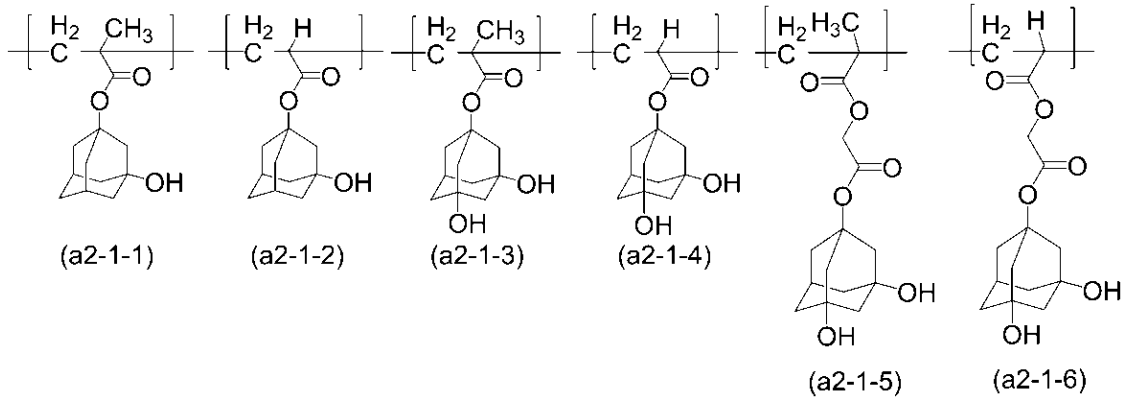
$o1$ は、好ましくは 0 ~ 3 のいずれかの整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 0 6 2 】

構造単位 (a 2 - 1) としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーに由来する構造単位が挙げられる。式 (a 2 - 1 - 1) ~ 式 (a 2 - 1 - 6) のいずれかで表される構造単位が好ましく、式 (a 2 - 1 - 1) ~ 式 (a 2 - 1 - 4) のいずれかで表される構造単位がより好ましく、式 (a 2 - 1 - 1) 又は式 (a 2 - 1 - 3) で表される構造単位がさらに好ましい。

40

50



10

【 0 0 6 3 】

樹脂 (A) が構造単位 (a 2 - 1) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 1 ~ 4 5 モル % であり、好ましくは 1 ~ 4 0 モル % であり、より好ましくは 1 ~ 3 5 モル % であり、さらに好ましくは 1 ~ 2 0 モル % であり、さらにより好ましくは 1 ~ 1 0 モル % である。

【 0 0 6 4 】

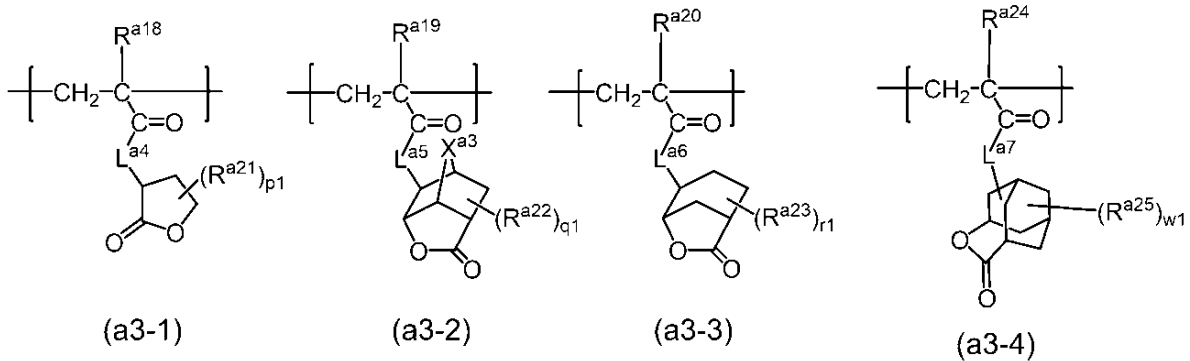
構造単位 (a 3)

構造単位 (a 3) が有するラクトン環は、 - プロピオラクトン環、 - ブチロラクトン環、 - パ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、 - ブチロラクトン環、アダマンタンラクトン環、又は、 - ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環 (例えば下式 (a 3 - 2) で表される構造単位) が挙げられる。

20

【 0 0 6 5 】

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



30

[式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2)、式 (a 3 - 3) 及び式 (a 3 - 4) 中、
L^{a4}、L^{a5} 及び L^{a6} は、それぞれ独立に、 - O - 又は * - O - (C H 2)_{k3} - C O - O -
(k 3 は 1 ~ 7 のいずれかの整数を表す。) で表される基を表す。

40

L^{a7} は、 - O -、* - O - L^{a8} - O -、* - O - L^{a8} - C O - O -、* - O - L^{a8} - C
O - O - L^{a9} - C O - O - 又は * - O - L^{a8} - O - C O - 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} 及び R^{a20} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a24} は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子又はハロ
ゲン原子を表す。

X^{a3} は、 - C H 2 - 又は酸素原子を表す。

50

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。

p_1 は 0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

q_1 は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。

r_1 は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。

w_1 は、0 ~ 8 のいずれかの整数を表す。

p_1 、 q_1 、 r_1 及び/又は w_1 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、異なってもよい。]

【 0 0 6 6 】

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

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

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

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

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

【 0 0 6 7 】

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) において、 L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} は、それぞれ独立に、好ましくは - O - 又は、* - O - (C H ₂)_{k3} - C O - O - において、 k_3 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 - C H ₂ - C O - O - 、さらに好ましくは酸素原子である。

R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a21} は、それぞれ独立に、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。

p_1 、 q_1 及び r_1 は、それぞれ独立に、好ましくは 0 ~ 2 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 0 6 8 】

式 (a 3 - 4) において、 R^{a24} は、好ましくは水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

R^{a25} は、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

L^{a7} は、好ましくは - O - 又は * - O - L^{a8} - C O - O - であり、より好ましくは - O - 、 - O - C H ₂ - C O - O - 又は - O - C ₂ H ₄ - C O - O - である。

w_1 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 (a 3 - 4) は、式 (a 3 - 4) ' が好ましい。

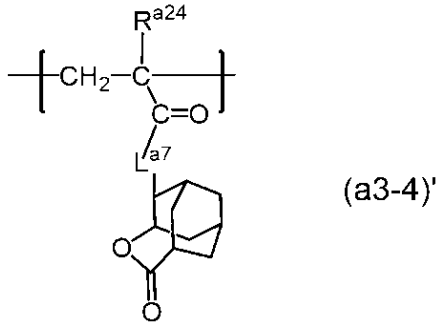
10

20

30

40

50

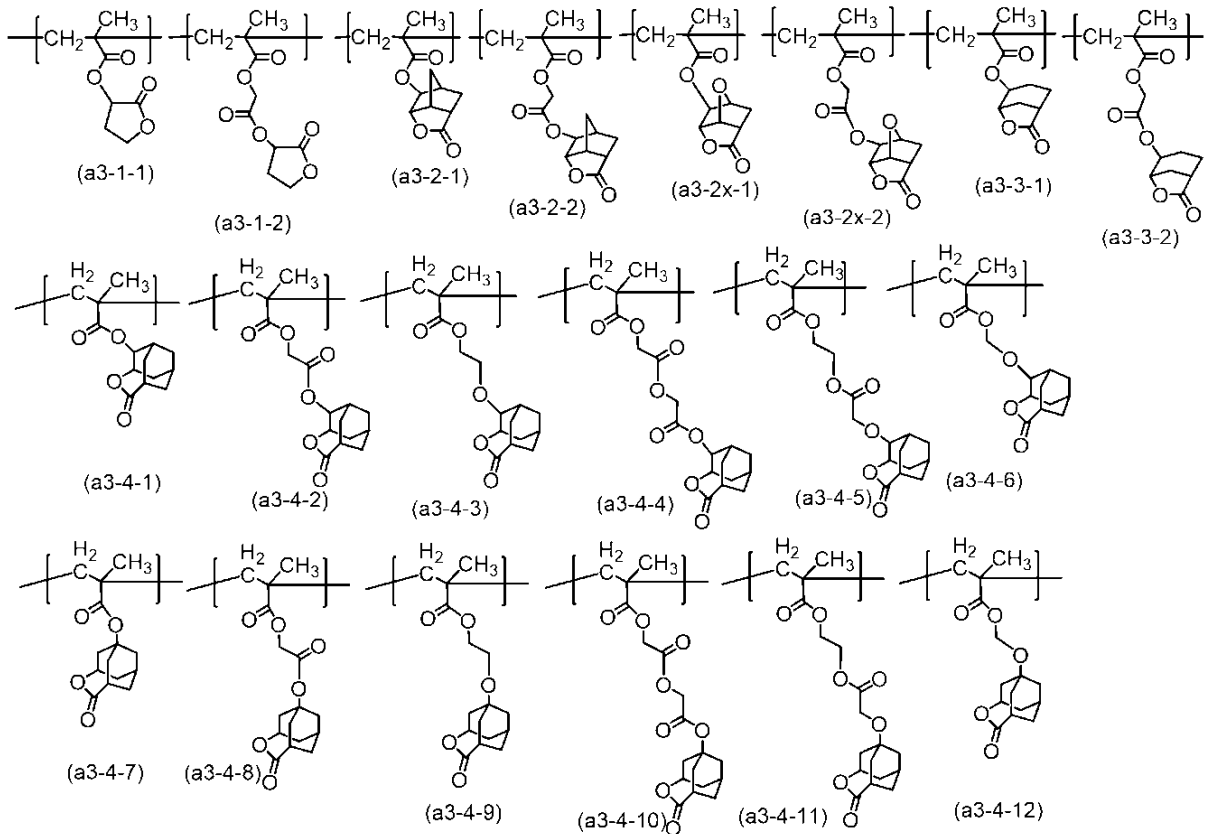


(式中、 R^{a24} 、 L^{a7} は、上記と同じ意味を表す。)

【0069】

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。

【0070】



【0071】

樹脂(A)が構造単位(a3)を含む場合、その合計含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常5~70モル%であり、好ましくは10~65モル%であり、より好ましくは10~60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

10

20

30

40

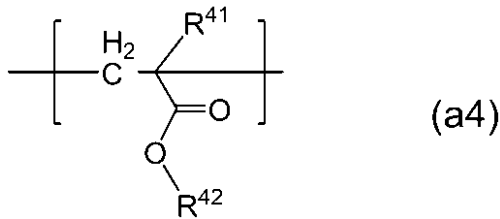
50

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

【 0 0 7 2 】

構造単位 (a 4)

構造単位 (a 4) としては、以下の構造単位が挙げられる。



10

[式 (a 4) 中、

R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。

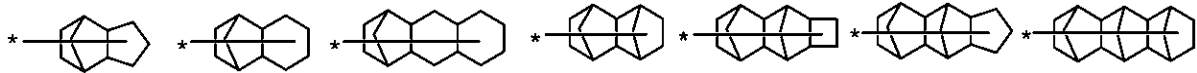
R^{42} は、炭素数 1 ~ 2 4 のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる - CH_2 - は、- O - 又は - CO - に置き換わっていてもよい。]

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。

【 0 0 7 3 】

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。

20

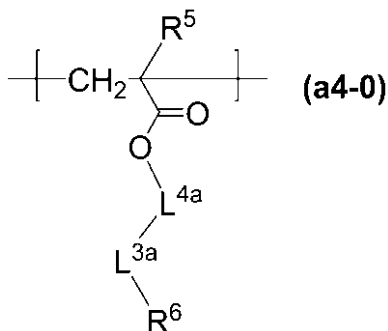


組み合わせにより形成される基としては、1 以上のアルキル基又は 1 以上のアルカンジイル基と、1 以上の脂環式炭化水素基とを組み合わせることにより形成される基が挙げられ、- アルカンジイル基 - 脂環式炭化水素基、- 脂環式炭化水素基 - アルキル基、- アルカンジイル基 - 脂環式炭化水素基 - アルキル基等が挙げられる。

30

【 0 0 7 4 】

構造単位 (a 4) としては、式 (a 4 - 0)、式 (a 4 - 1)、式 (a 4 - 2)、式 (a 4 - 3) 及び式 (a 4 - 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。



40

[式 (a 4 - 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。

50

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。

R⁶は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

【0075】

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。

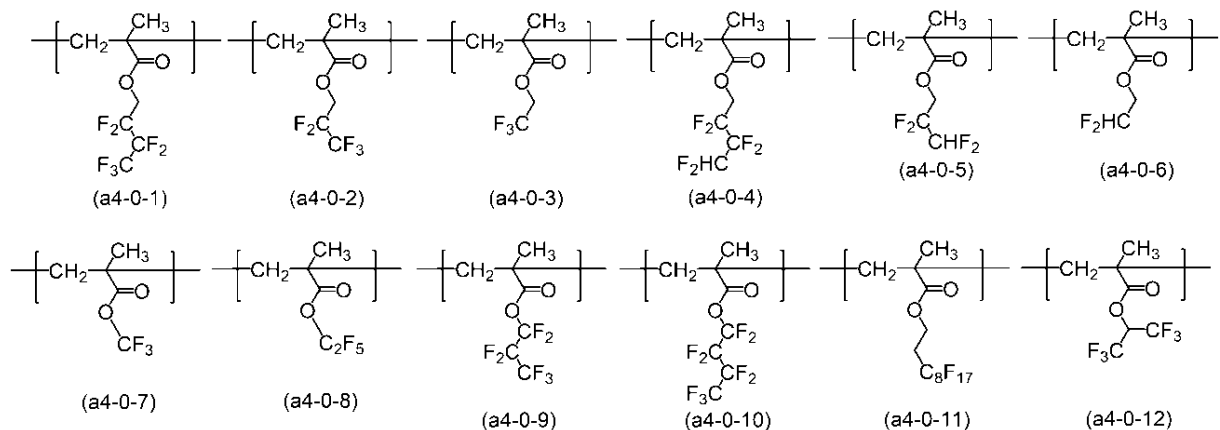
【0076】

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。

【0077】

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R⁵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。



【0078】

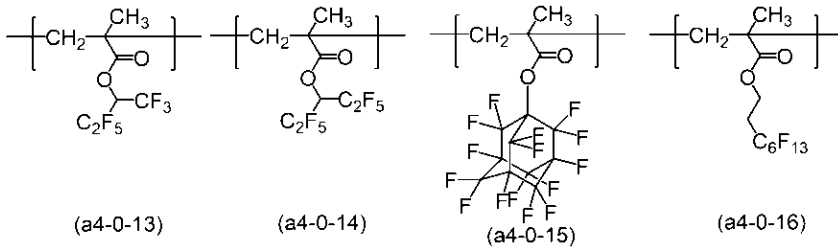
10

20

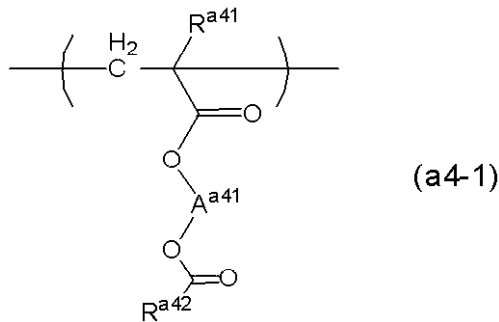
30

40

50



【 0 0 7 9 】



10

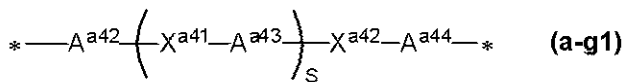
[式 (a 4 - 1) 中、

R^{a41} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a42} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - CO - に置き換わっていてもよい。

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

20



30

[式 (a - g 1) 中、

s は 0 又は 1 を表す。

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

A^{a43} は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の 2 価の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。]

40

【 0 0 8 0 】

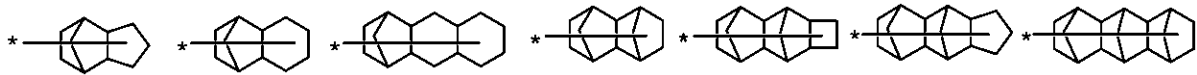
R^{a42} における飽和炭化水素基としては、鎖式飽和炭化水素基及び単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基、並びに、これらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

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

50

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} が有する置換基としては、ハロゲン原子及び式(a-g3)で表される基からなる群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。



[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。

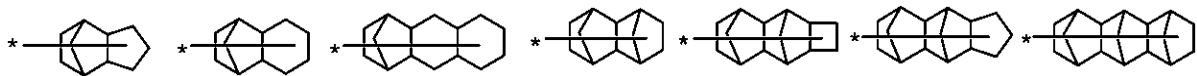
A^{a45} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~17の脂肪族炭化水素基を表す。

*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】

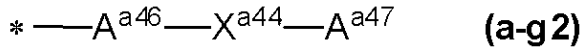
R^{a42} は、ハロゲン原子を有してもよい脂肪族炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子を有するアルキル基及び/又は式(a-g3)で表される基を有する脂肪族炭化水素基がより好ましい。

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。



[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。]

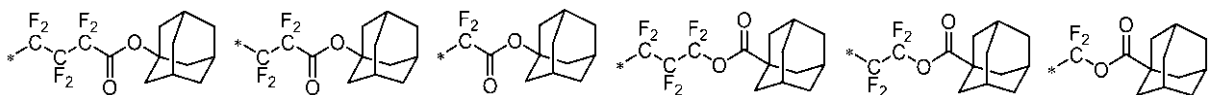
【0085】

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

10

20

30

40

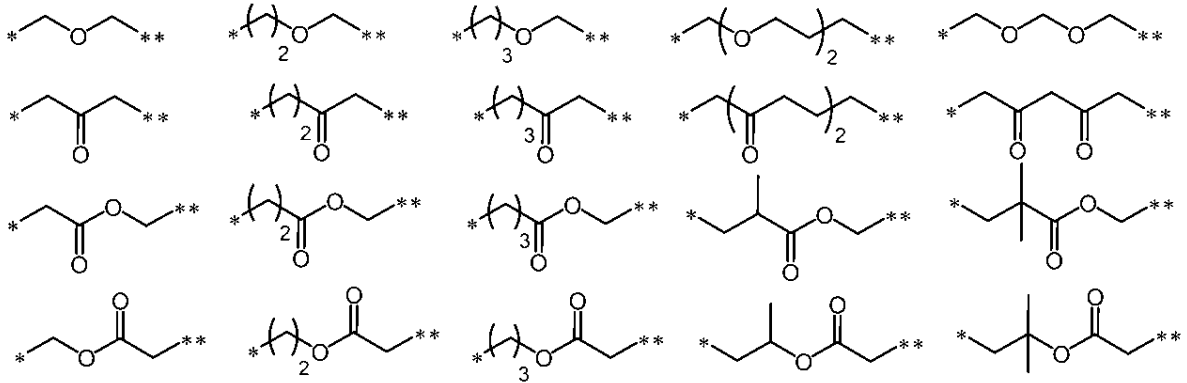
50

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



10

【0090】

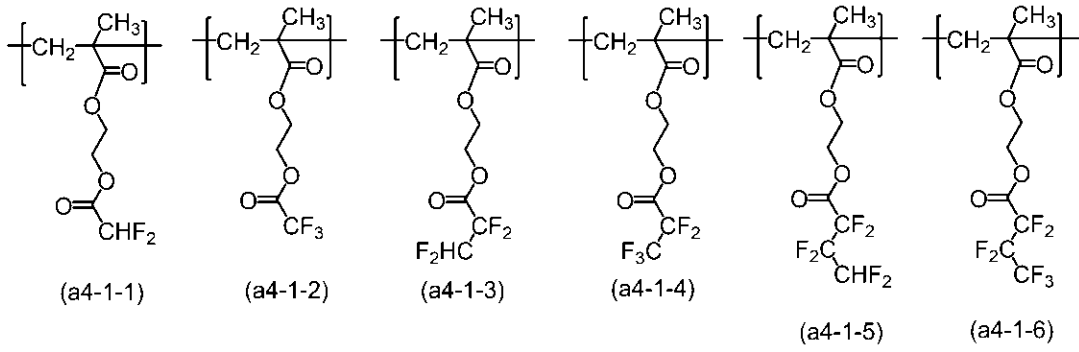
式 (a4-1) で表される構造単位としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の式 (a4-1) で表される構造単位における R^{a41} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。

20

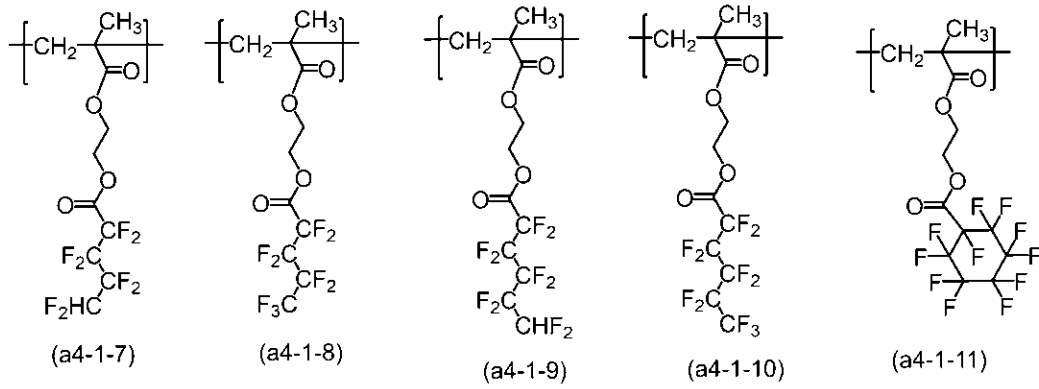
30

40

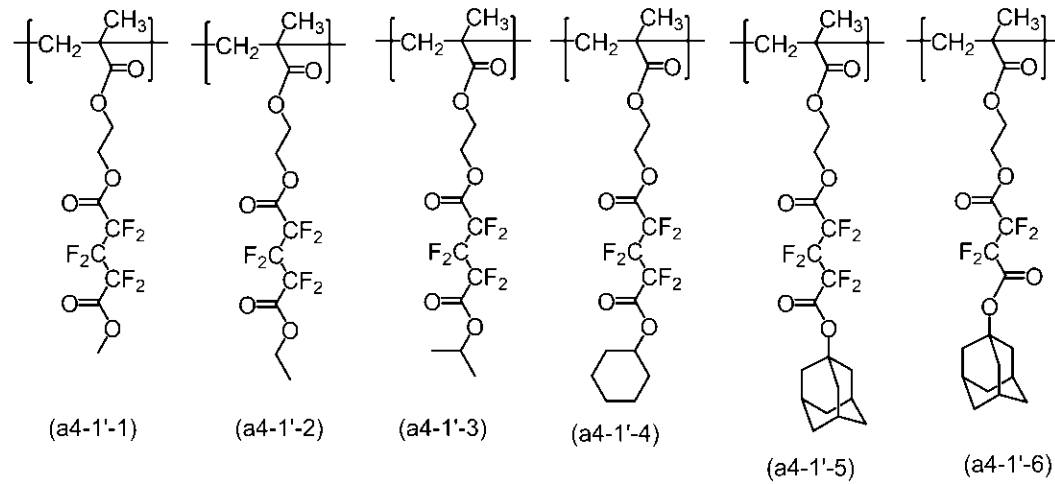
50



10

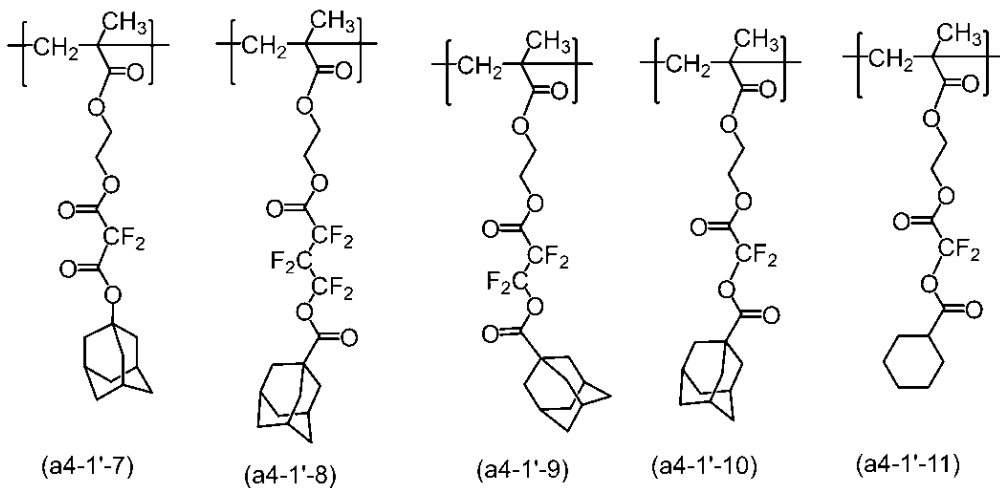


20



30

【 0 0 9 1 】

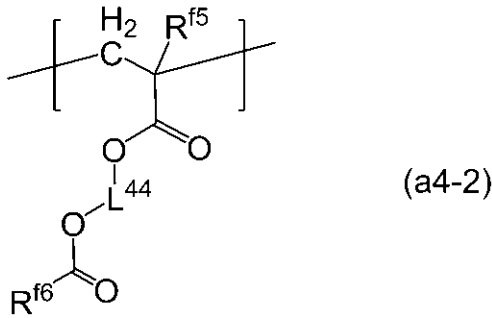


40

50

【 0 0 9 2 】

式 (a 4 - 1) で表される構造単位としては、式 (a 4 - 2) で表される構造単位が好ましい。



10

[式 (a 4 - 2) 中、

R^{f5} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^{44} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる - C H_2 - は、- O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

R^{f6} は、炭素数 1 ~ 2 0 のフッ素原子を有する飽和炭化水素基を表す。

ただし、 L^{44} 及び R^{f6} の合計炭素数の上限は 2 1 である。]

【 0 0 9 3 】

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。

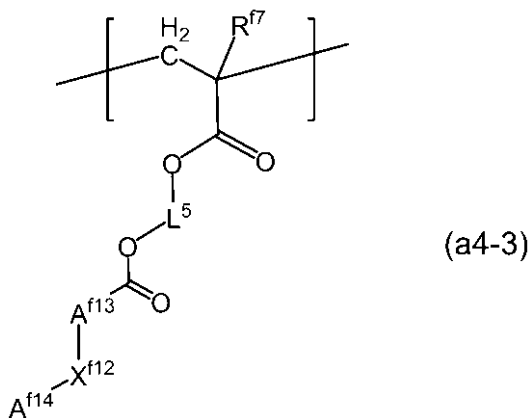
【 0 0 9 4 】

式 (a 4 - 2) で表される構造単位としては、例えば、式 (a 4 - 1 - 1) ~ 式 (a 4 - 1 - 1 1) でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。構造単位 (a 4 - 2) における R^{f5} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も式 (a 4 - 2) で表される構造単位として挙げられる。

30

【 0 0 9 5 】

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



40

[式 (a 4 - 3) 中、

R^{f7} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

A^{f13} は、フッ素原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 1 8 の 2 価の飽和炭化水素基を表す

。

50

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価の脂肪族飽和炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい2価の脂環式飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルカンジイル基である。

10

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

20

A^{f14} の飽和炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい飽和炭化水素基は、 R^{a42} で例示したものと同様の基が挙げられる。なかでも、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘプチル基、ペルフルオロヘプチル基、オクチル基及びペルフルオロオクチル基等のフッ化アルキル基、シクロプロピルメチル基、シクロプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルジメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、ペルフルオロアダマンチル基、ペルフルオロアダマンチルメチル基等が好ましい。

30

【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価の鎖式炭化水素基及び炭素数3～12の2価の脂環式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の鎖式炭化水素基及び炭素数3～12の脂環式炭化水素基を含む基が好ましく、炭素数3～10の鎖式炭化水素基及び炭素数3～10の脂環式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の脂環式炭化水素基を含む基であり、より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

40

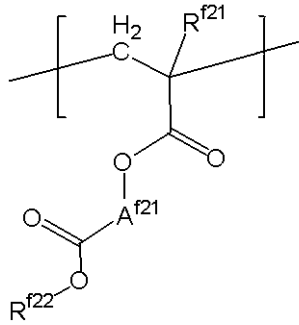
【0098】

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】

50

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



(a4-4)

10

[式 (a 4 - 4) 中、

R^{f21} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$j1 \sim j5$ は、それぞれ独立に、 $1 \sim 6$ 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 $1 \sim 10$ の飽和炭化水素基を表す。]

【 0 1 0 0 】

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 $1 \sim 10$ のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数 $1 \sim 10$ 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 $1 \sim 10$ 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 $1 \sim 6$ のアルキル基がさらに好ましい。

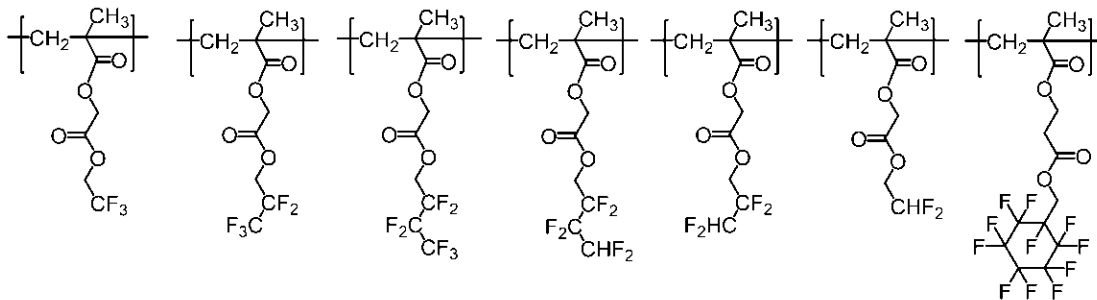
20

【 0 1 0 1 】

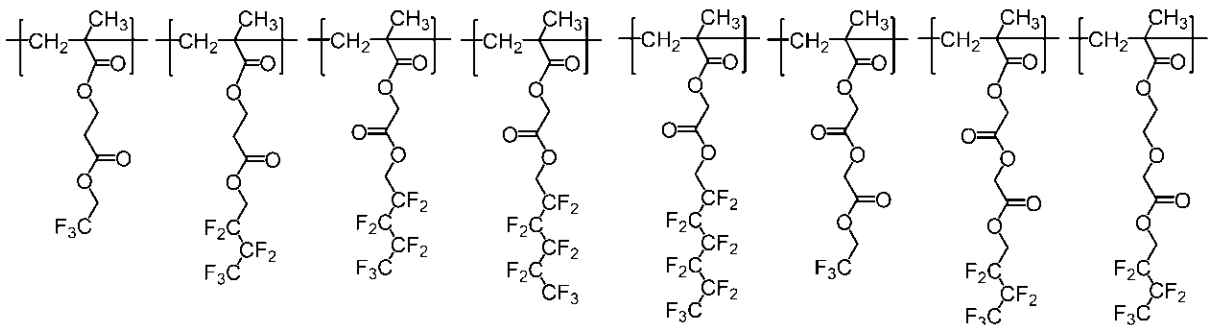
式 (a 4 - 4) においては、 A^{f21} としては、 $-(CH_2)_{j1}-$ が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

【 0 1 0 2 】

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



30



40

【 0 1 0 3 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 4) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単

50

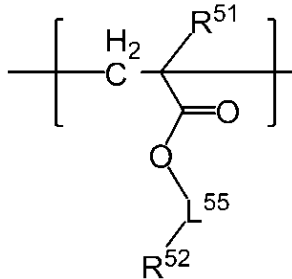
位に対して、1～20モル%が好ましく、2～15モル%がより好ましく、3～10モル%がさらに好ましい。

【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)

10

[式(a5-1)中、

R⁵¹は、水素原子又はメチル基を表す。

R⁵²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。

L⁵⁵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-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わっていてもよい。]

【0105】

R⁵²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。

R⁵²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。

L⁵⁵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】

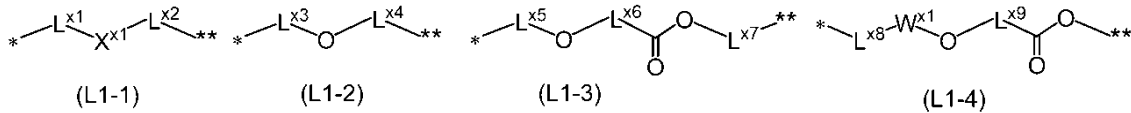
L⁵⁵の表す2価の飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-が、-O-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、式(L1-1)～式(L1-4)で表される基が挙げられる。下記式中、*及び**は各々結合部位を表し、*は酸素原子との結合部位を表す。

20

30

40

50



式 (L 1 - 1) 中、

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

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

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

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

式 (L 1 - 2) 中、

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

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

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

式 (L 1 - 3) 中、

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

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

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

式 (L 1 - 4) 中、

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

W^{x1} は、炭素数 3 ~ 15 の 2 価の脂環式飽和炭化水素基を表す。

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

【 0 1 0 7 】

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

【 0 1 0 8 】

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

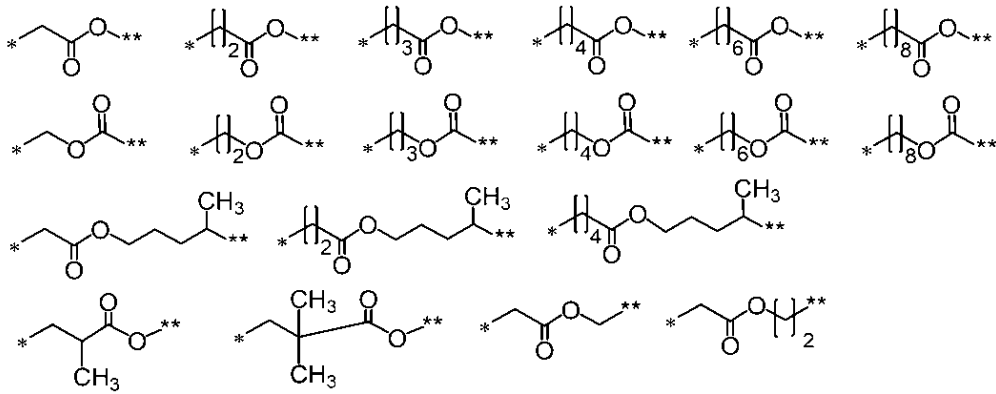
10

20

30

40

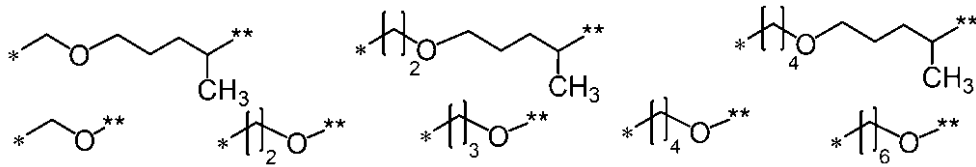
50



10

【0109】

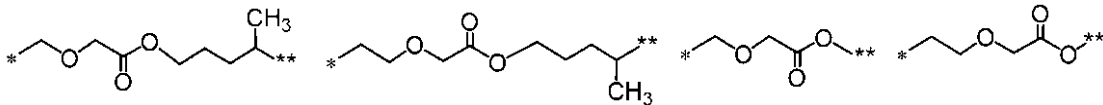
式(L1-2)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



20

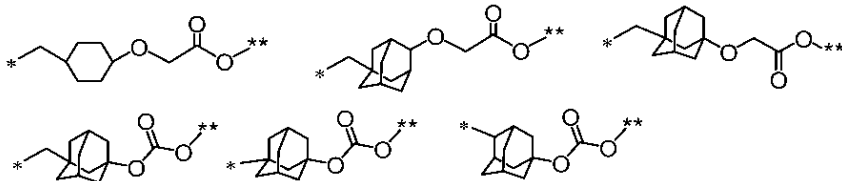
【0110】

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。



【0111】

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。



30

【0112】

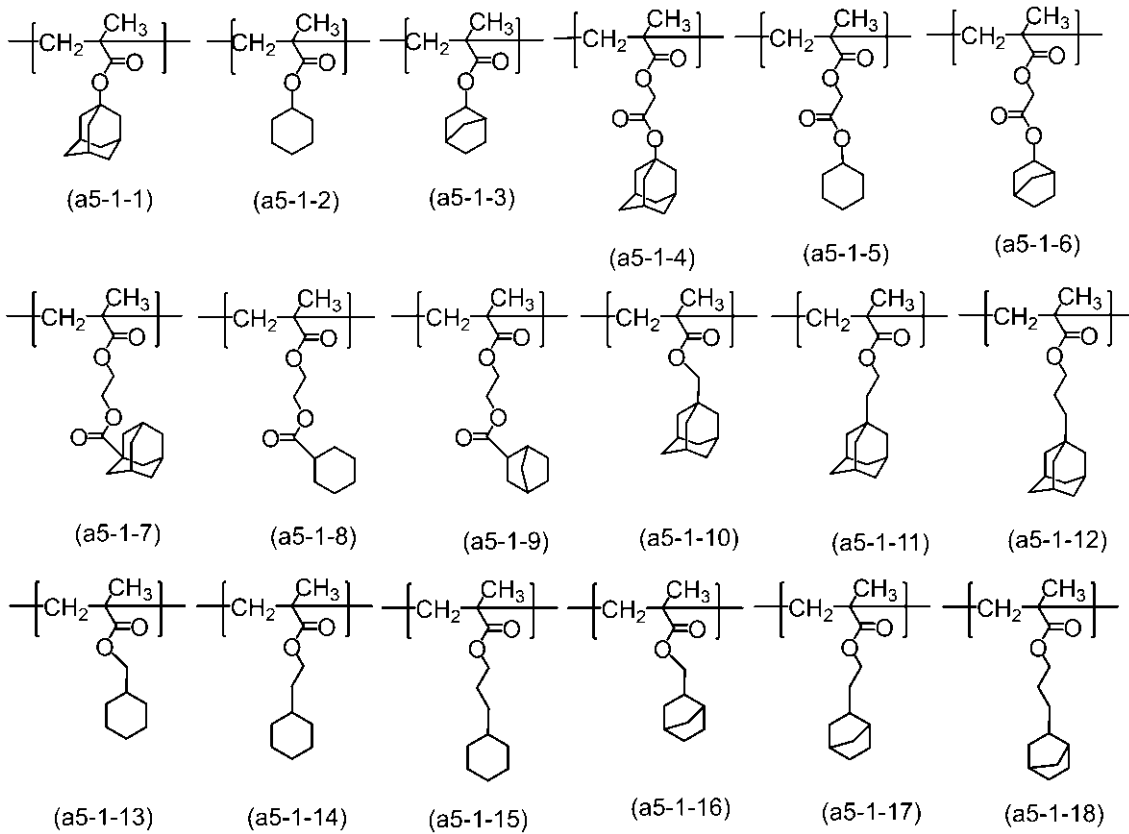
L⁵⁵は、好ましくは、単結合又は式(L1-1)で表される基である。

【0113】

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R⁵¹に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。

40

50



10

20

樹脂(A)が、構造単位(a5)を有する場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、1~30モル%が好ましく、2~20モル%がより好ましく、3~15モル%がさらに好ましい。

【0114】

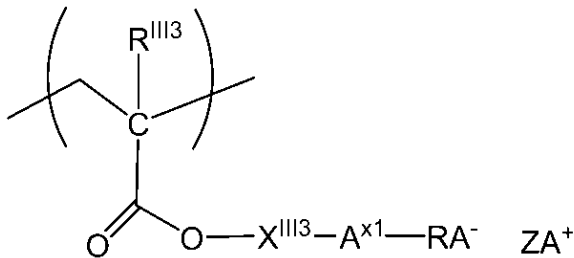
<構造単位(II)>

樹脂(A)は、さらに、露光により分解して酸を発生する構造単位(以下、「構造単位(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。

30

【0115】

側鎖にスルホナート基若しくはカルボキシレート基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。



40

[式(II-2-A')]中、

R^{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-CH₂-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。

50

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。]

【 0 1 1 6 】

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 価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの組み合わせであってもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基、ウンデカン - 1, 11 - ジイル基、ドデカン - 1, 12 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基；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 (X 1) ~ 式 (X 5 3) 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。

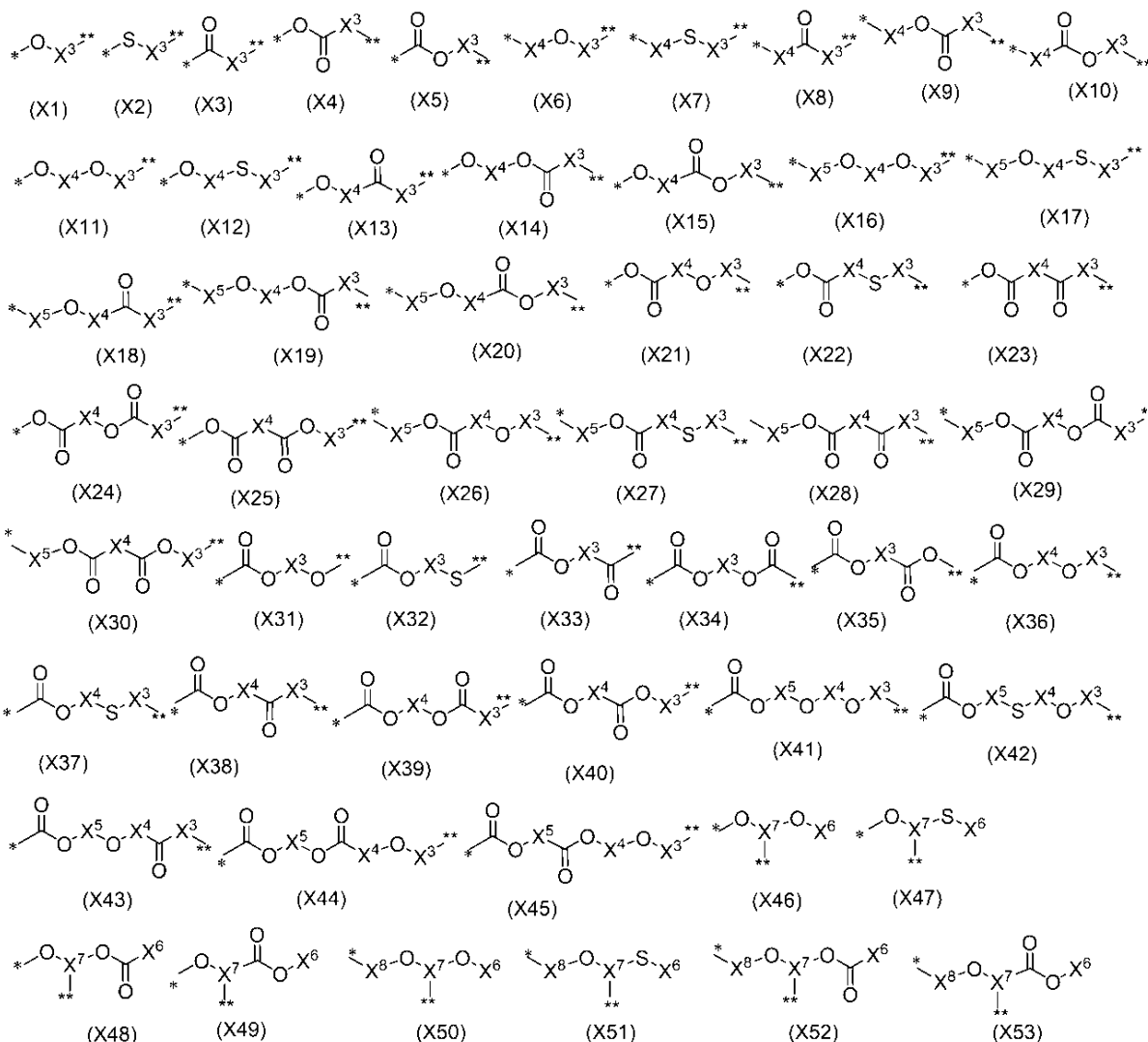
10

20

30

40

50



10

20

30

【 0 1 1 7 】

X³は、2価の炭素数1～16の飽和炭化水素基を表す。
 X⁴は、2価の炭素数1～15の飽和炭化水素基を表す。
 X⁵は、2価の炭素数1～13の飽和炭化水素基を表す。
 X⁶は、2価の炭素数1～14の飽和炭化水素基を表す。
 X⁷は、3価の炭素数1～14の飽和炭化水素基を表す。
 X⁸は、2価の炭素数1～13の飽和炭化水素基を表す。

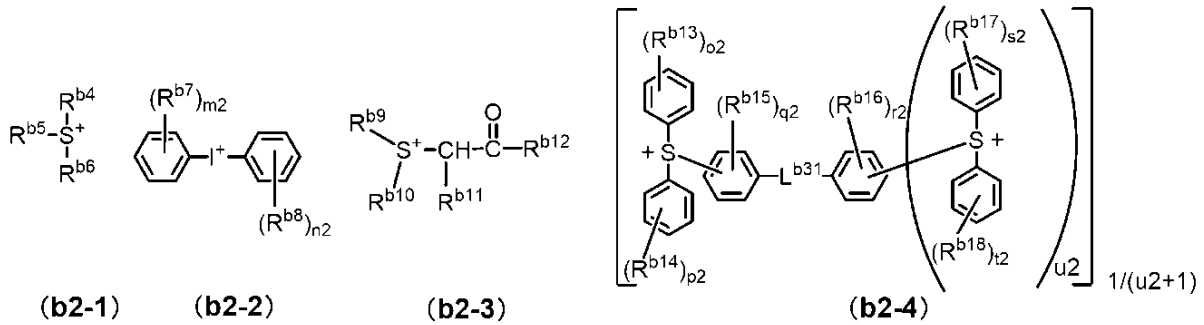
【 0 1 1 8 】

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

40

【 0 1 1 9 】

50



10

式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) において、

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

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

20

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又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

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

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

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

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

30

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。

40

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

L^{b31} は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

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

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 のいずれかの整数を表す。

u_2 は 0 又は 1 を表す。

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

50

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

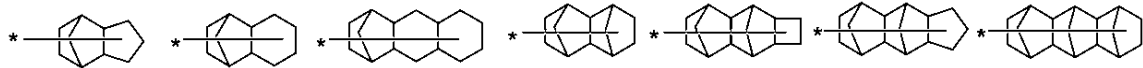
【0120】

脂肪族炭化水素基とは、鎖式炭化水素基及び脂環式炭化水素基を表す。

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

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

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



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

【0121】

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。

【0122】

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

【0123】

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

10

20

30

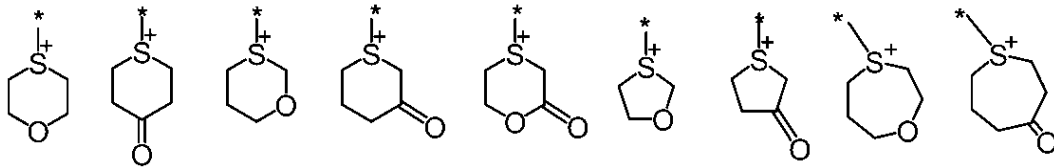
40

50

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。

【0124】

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



10

【0125】

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。

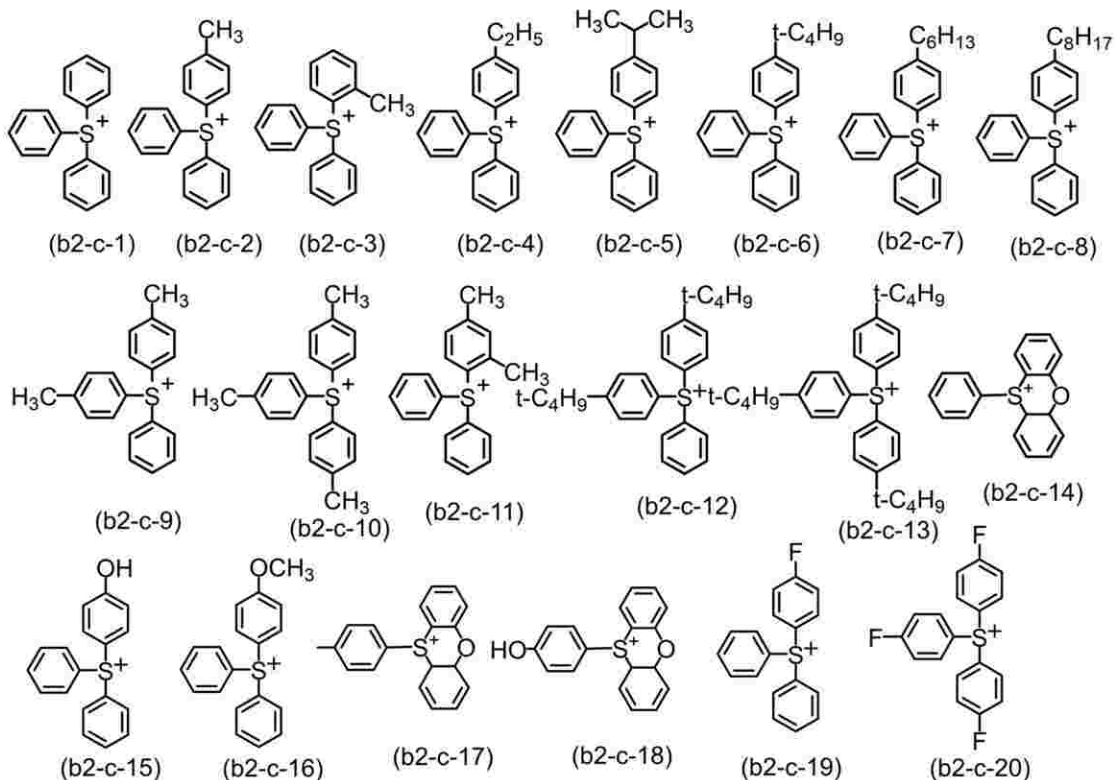
20

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

【0126】

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。

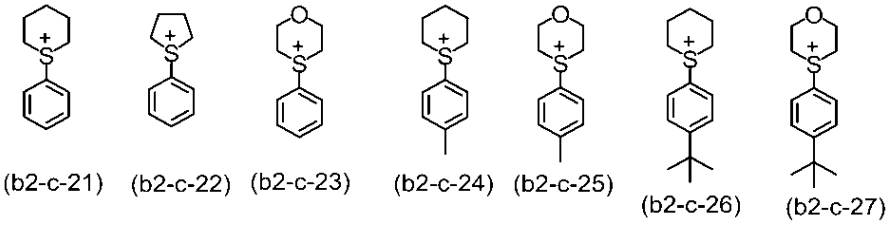


30

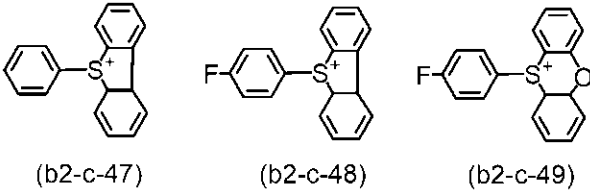
40

50

【 0 1 2 7 】



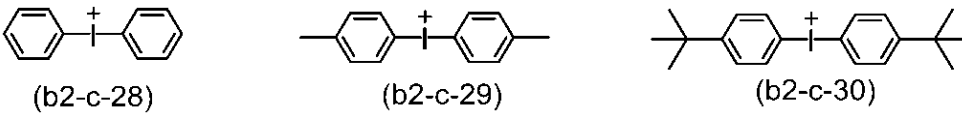
【 0 1 2 8 】



10

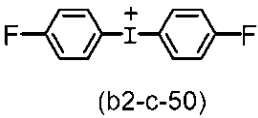
【 0 1 2 9 】

カチオン (b 2 - 2) としては、以下のカチオン等が挙げられる。



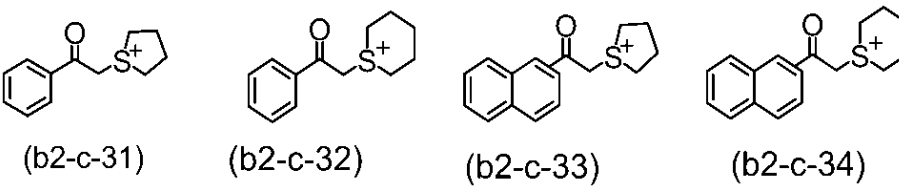
20

【 0 1 3 0 】



【 0 1 3 1 】

カチオン (b 2 - 3) としては、以下のカチオン等が挙げられる。



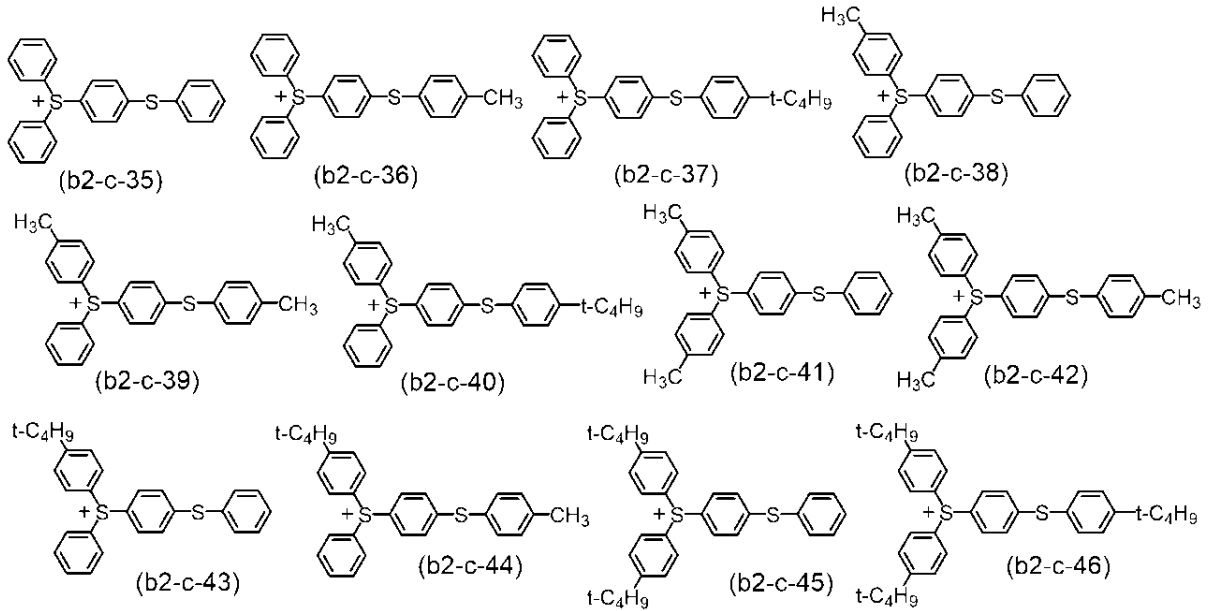
30

【 0 1 3 2 】

カチオン (b 2 - 4) としては、以下のカチオン等が挙げられる。

40

50

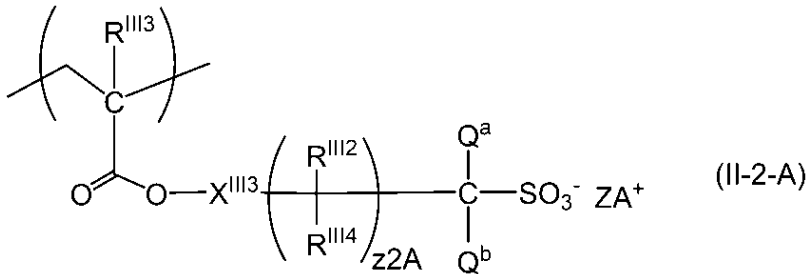


10

【 0 1 3 3 】

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。

20



30

[式 (II-2-A) 中、

R^{III3} 、 X^{III3} 及び $Z A^+$ は、上記と同じ意味を表す。

$z 2 A$ 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、 $z 2 A$ 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。]

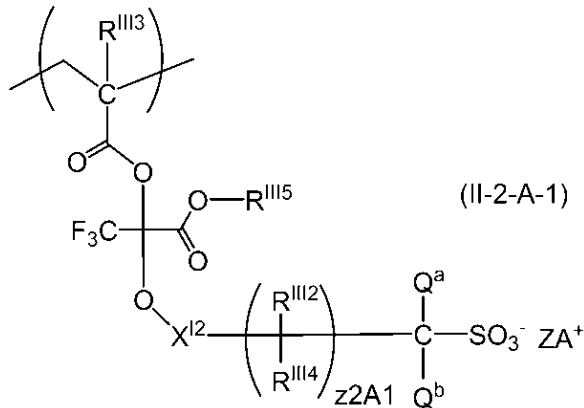
R^{III2} 、 R^{III4} 、 Q^a 及び Q^b で表される炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基としては、後述の Q^{b1} で表される炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基と同じものが挙げられる。

40

【 0 1 3 4 】

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。

50



10

[式 (I I - 2 - A - 1) 中、

R^{III2} 、 R^{III3} 、 R^{III4} 、 Q^a 、 Q^b 及び $Z A^+$ 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。

$z 2 A 1$ は、0 ~ 6 のいずれかの整数を表す。

X^{12} 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 - C H ₂ - は、- O -、- S - 又は - C O - に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。]

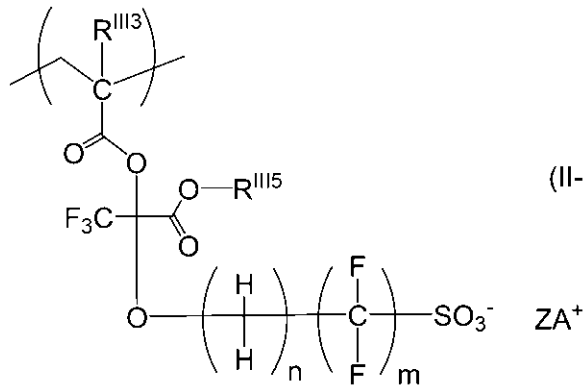
20

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^{12} 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。

【 0 1 3 5 】

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



30

[式 (I I - 2 - A - 2) 中、

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

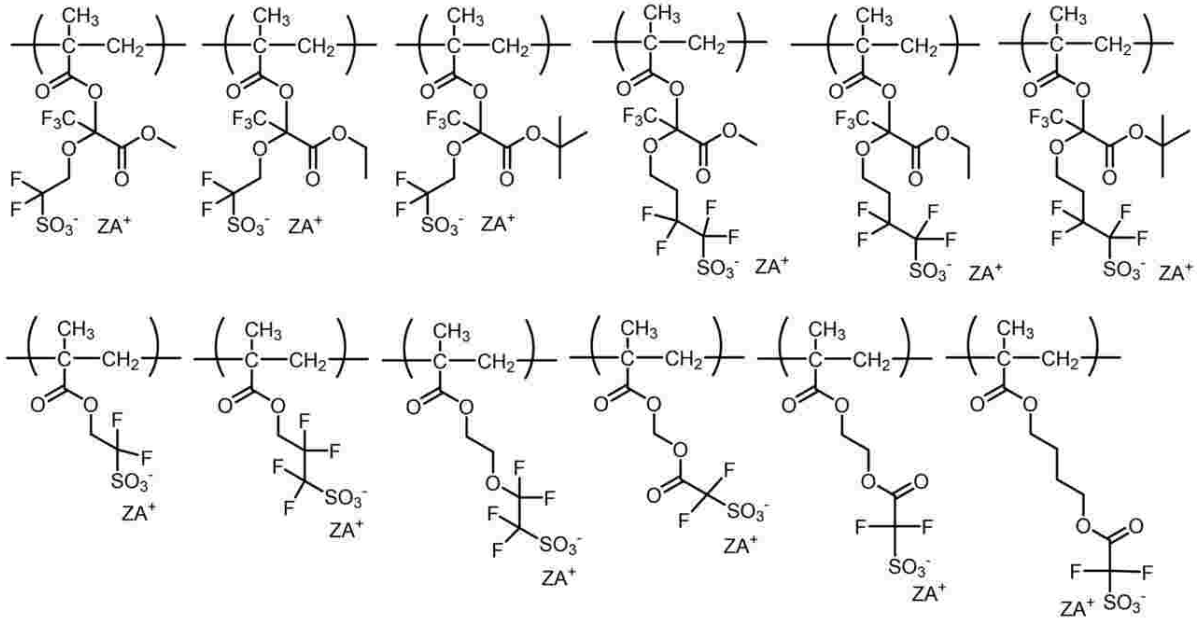
m 及び n は、それぞれ独立に、1 又は 2 を表す。]

【 0 1 3 6 】

式 (I I - 2 - A ') で表される構造単位としては、例えば、以下の構造単位、 R^{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) 等に置き換わった構造単位及び国際公開第 2 0 1 2 / 0 5 0 0 1 5 号記載の構造単位が挙げられる。 $Z A^+$ は、有機カチオンを表す。

40

50

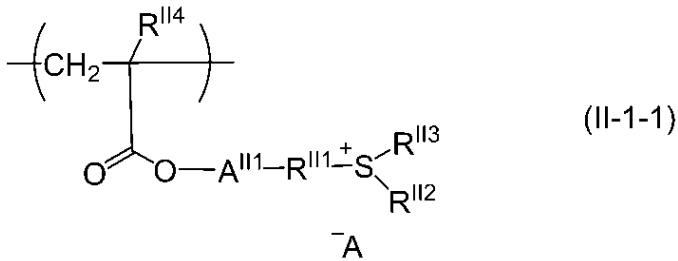


10

【 0 1 3 7 】

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

20



30

[式 (I I - 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。

40

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。具体的には、R^{a1}、R^{a2} 及び R^{a3} における炭化水素基と同じものが挙げられる。

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。

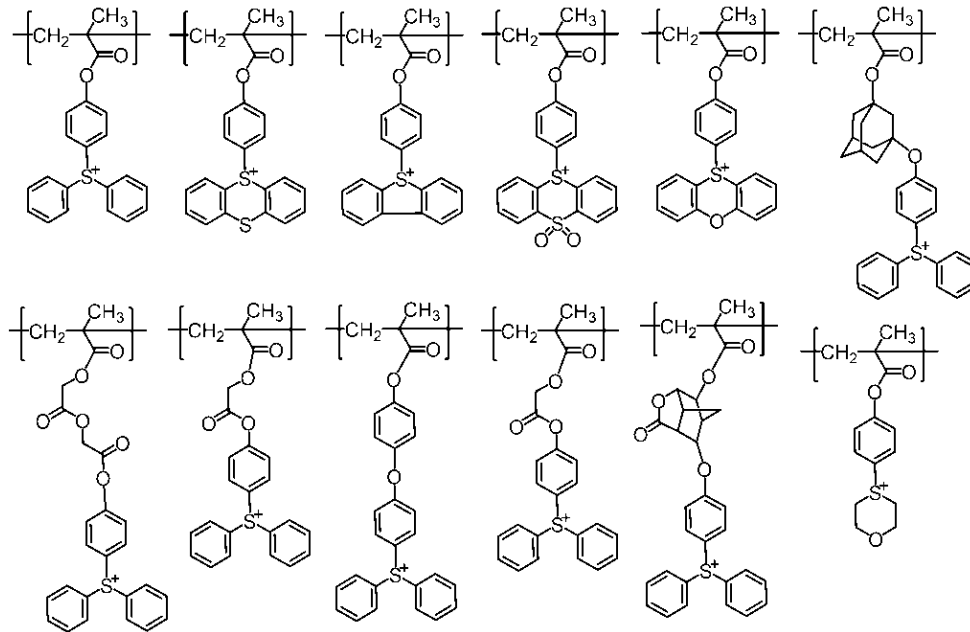
A^{II1} で表される 2 価の連結基としては、例えば、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基が挙げられ、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-S- 又は -

50

CO-で置き換わっていてもよい。具体的には、X¹¹³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。

【0138】

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R¹¹⁴のメチル基に相当する基が、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基等に置き換わった構造単位などが挙げられる。



10

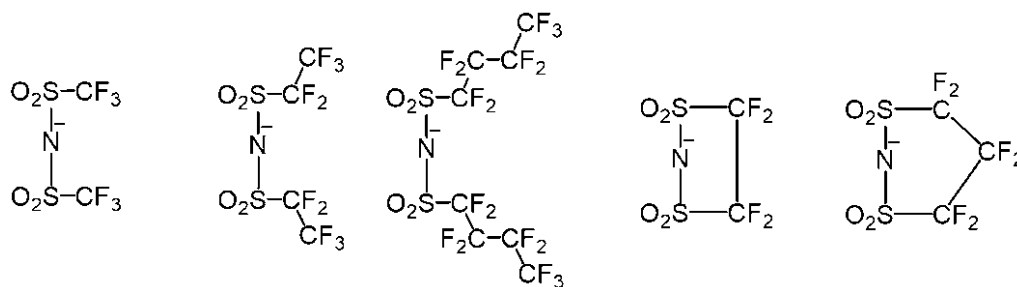
20

【0139】

A⁻で表される有機アニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン及びカルボン酸アニオン等が挙げられる。A⁻で表される有機アニオンは、スルホン酸アニオンが好ましく、スルホン酸アニオンとしては、後述の式(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。

【0140】

A⁻で表されるスルホニルイミドアニオンとしては、以下のものが挙げられる。

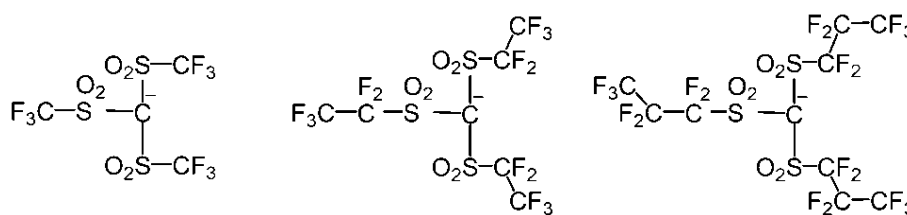


30

40

【0141】

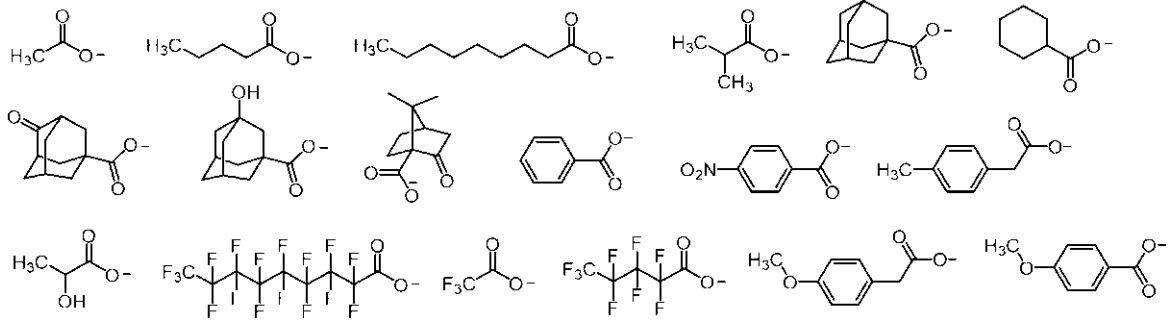
スルホニルメチドアニオンとしては、以下のものが挙げられる。



【0142】

50

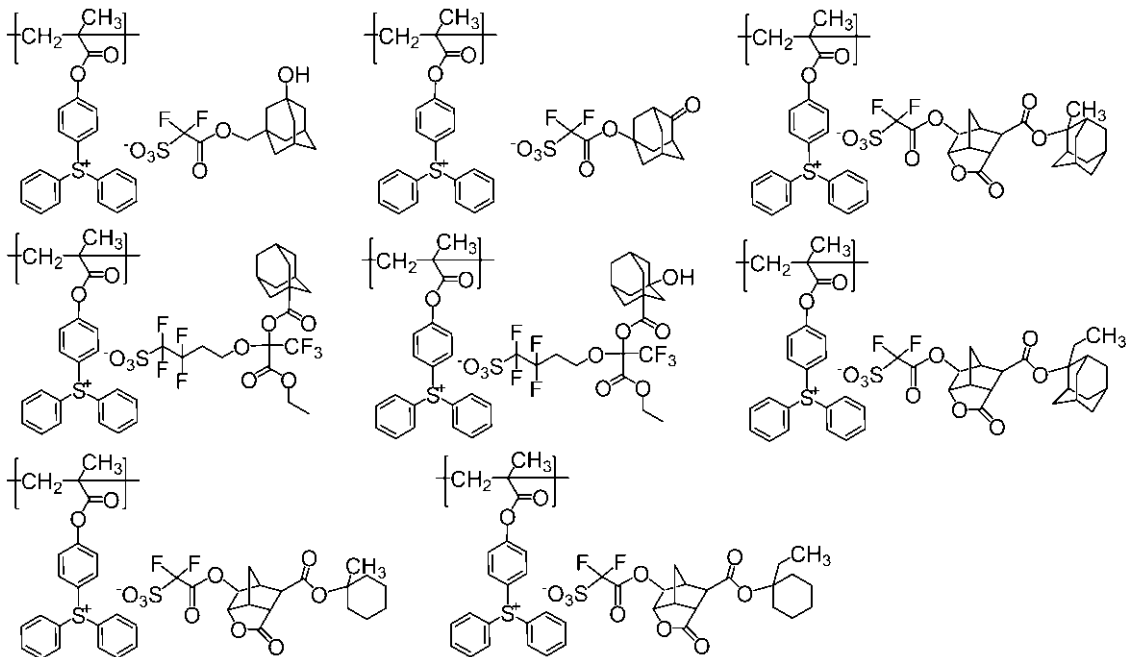
カルボン酸アニオンとしては、以下のものが挙げられる。



10

【0143】

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。



20

30

【0144】

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

【0145】

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

40

【0146】

樹脂(A)は、好ましくは、構造単位(a1)と構造単位(s)とからなる樹脂、すなわち、モノマー(a1)とモノマー(s)との共重合体である。

構造単位(a1)は、好ましくは構造単位(a1-0)、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)(好ましくはシクロヘキシル基、及びシクロペンチル基を有する該構造単位)からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは少なくとも二種であり、さらに好ましくは、構造単位(a1-1)及び構造単位(a1-2)からなる群から選ばれる少なくとも二種である。

構造単位(s)は、好ましくは構造単位(a2)及び構造単位(a3)からなる群から選ばれる少なくとも一種である。構造単位(a2)は、好ましくは構造単位(a2-1)

50

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

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

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

10

【0147】

<樹脂 (A) 以外の樹脂>

本発明のレジスト組成物は、樹脂 (A) 以外の樹脂を併用してもよい。

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

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

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

20

樹脂 (X) がさらに有していてもよい構造単位としては、構造単位 (a 1)、構造単位 (a 2)、構造単位 (a 3) 及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。中でも、樹脂 (X) は、構造単位 (a 4) 及び/又は構造単位 (a 5) のみからなる樹脂であることが好ましい。

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

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

30

【0148】

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

【0149】

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

40

【0150】

<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

50

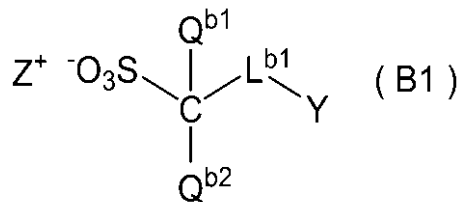
トン、ジアゾナフトキノン 4 - スルホネート)、スルホン類(例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン)等が挙げられる。イオン系酸発生剤としては、オニウムカチオンを含むオニウム塩(例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩)が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

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。

10

【0151】

酸発生剤(B)は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式(B1)で表される塩(以下「酸発生剤(B1)」という場合がある。)である。



20

[式(B1)中、

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

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

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

30

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【0152】

$\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ の表すペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

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

【0153】

$\text{L}^{\text{b}1}$ における2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組合せることにより形成される基でもよい。

40

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；

50

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；

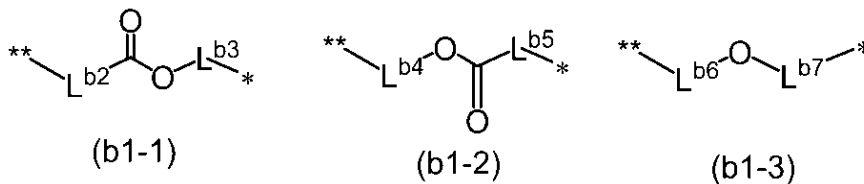
シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基である単環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基；

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。

【 0 1 5 4 】

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。

【 0 1 5 5 】



[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。]

【 0 1 5 6 】

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。

10

20

30

40

50

L^{b2}は、好ましくは単結合である。

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い。

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

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

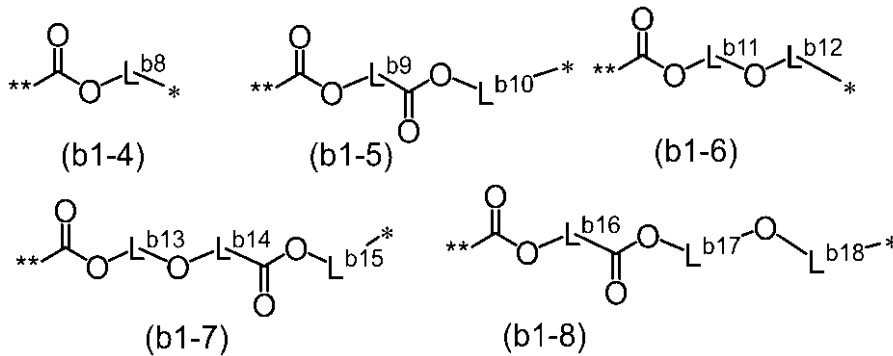
L^{b7}は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる -CH₂- は -O- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。

10

L^{b1}で表される 2 価の飽和炭化水素基に含まれる -CH₂- が -O- 又は -CO- で置き換わった基としては、式 (b1-1) 又は式 (b1-3) で表される基が好ましい。

【0157】

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。



20

[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。

30

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 -CH₂- 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。

40

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 -CH₂- 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

50

含まれる - C H₂ - は - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

L^{b17}は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b18}は、単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

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

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。

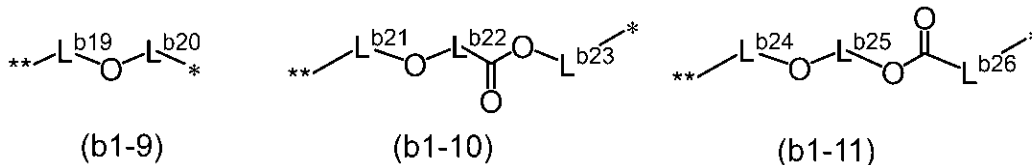
L^{b16}は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基である。

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。

【 0 1 5 8 】

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



式 (b 1 - 9) 中、

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

L^{b20}は、単結合又は炭素数 1 ~ 23 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基に置換されていてもよい。該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる - C H₂ - は、 - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよく、該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

ただし、L^{b19}及びL^{b20}の合計炭素数は 23 以下である。

式 (b 1 - 1 0) 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 - C H₂ - は、 - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよく、該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

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

式 (b 1 - 1 1) 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。

10

20

30

40

50

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 -CH₂- 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。

【0159】

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。

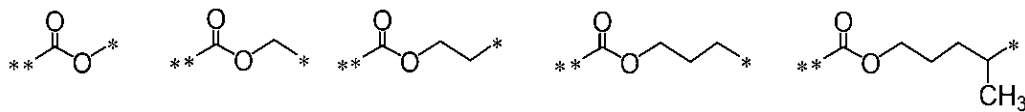
10

【0160】

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。

【0161】

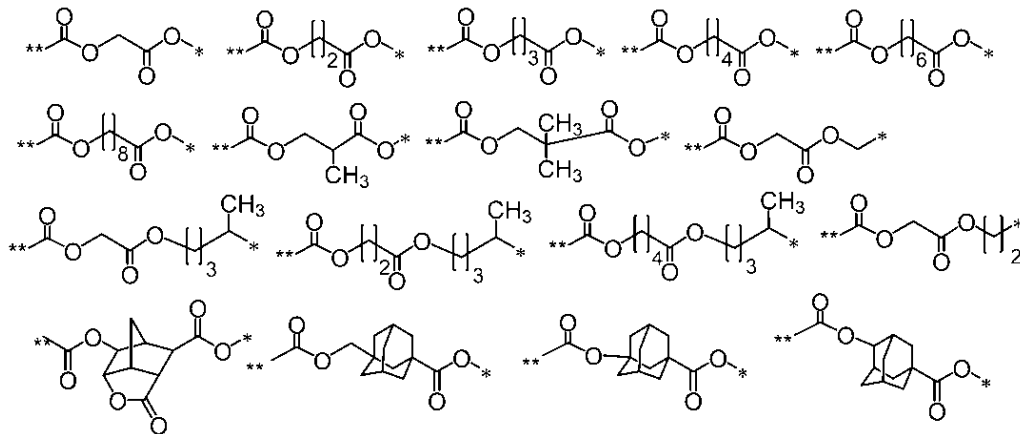
式 (b1-4) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

【0162】

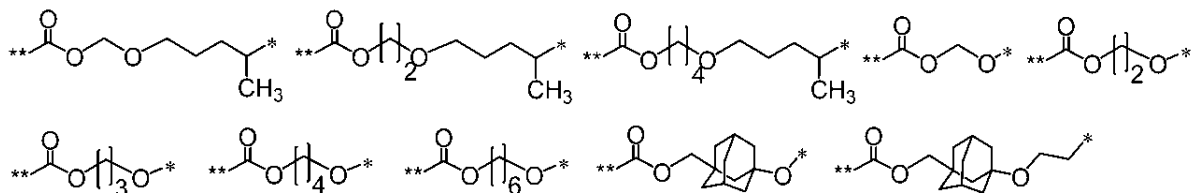
式 (b1-5) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【0163】

式 (b1-6) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

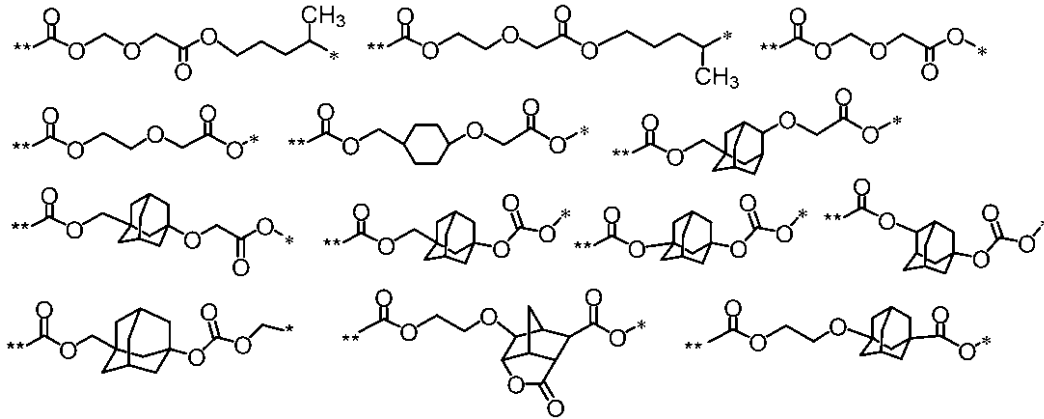


40

【0164】

式 (b1-7) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

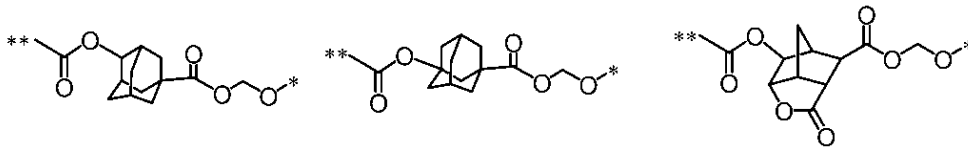
50



10

【0165】

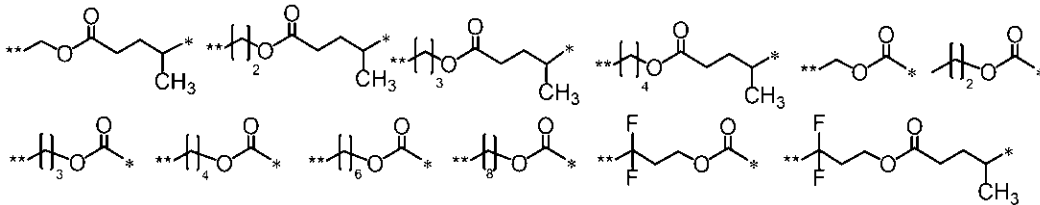
式(b1-8)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

【0166】

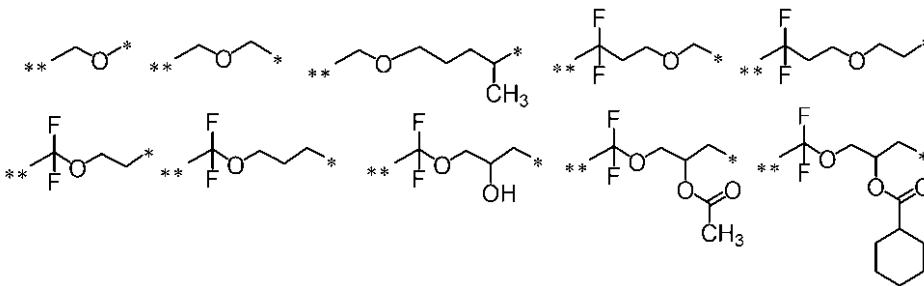
式(b1-2)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【0167】

式(b1-9)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

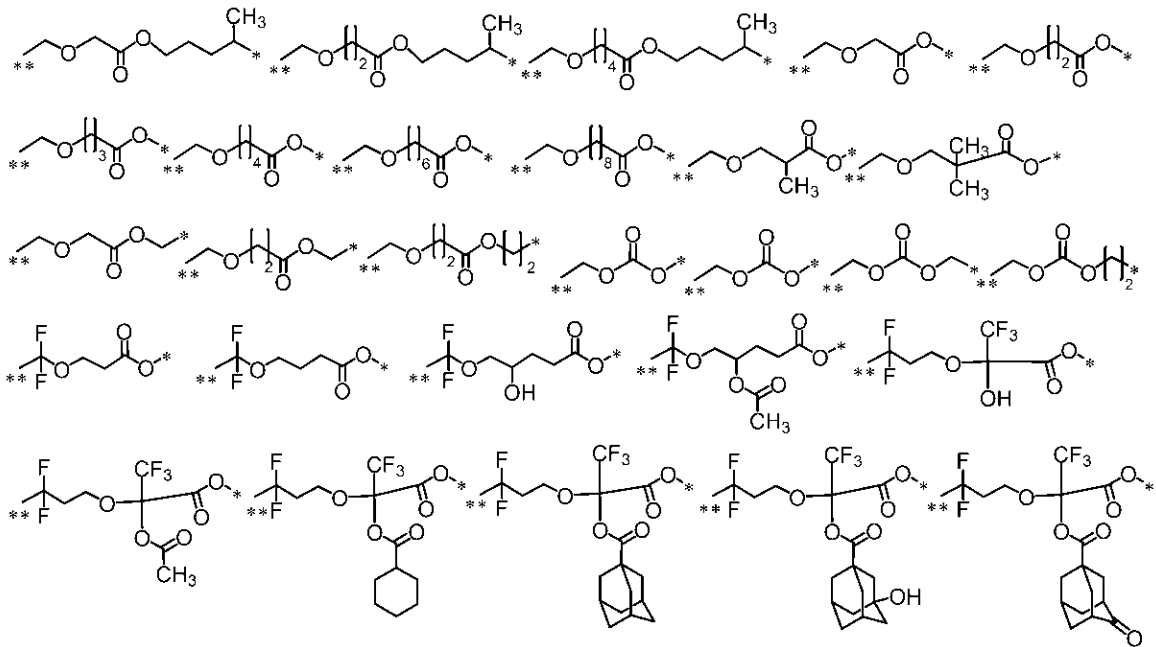


40

【0168】

式(b1-10)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

50

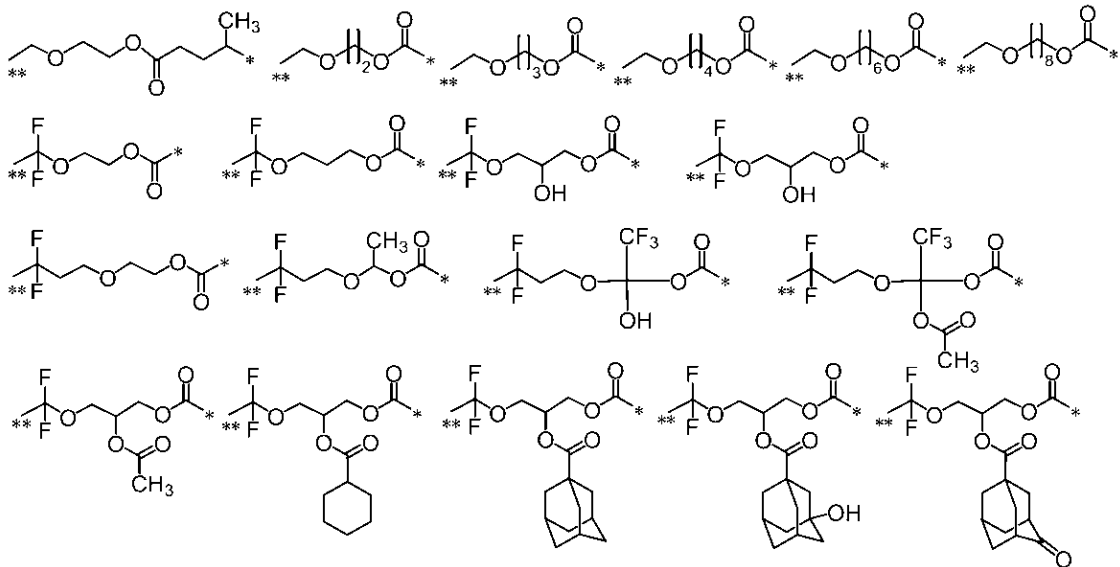


10

【 0 1 6 9 】

20

式 (b 1 - 1 1) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

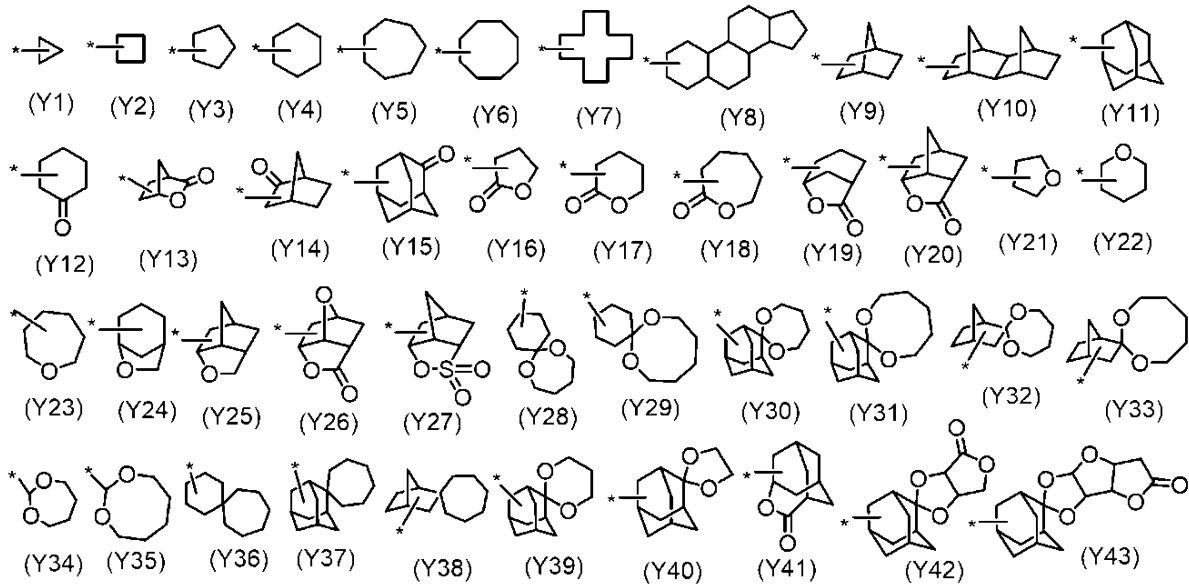
【 0 1 7 0 】

40

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

Y で表される脂環式炭化水素基に含まれる - C H 2 - が - O -、- S (O) 2 - 又は - C O - で置き換わる場合、その数は1つでもよいし、2以上でもよい。そのような基としては、式 (Y 1 2) ~ 式 (Y 3 5)、式 (Y 3 9) ~ 式 (Y 4 3) で表される基が挙げられる。* は L^{b1} との結合部位を表す。

50



10

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

20

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

30

【0171】

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

40

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

50

0 ~ 4 のいずれかの整数を表す。)等が挙げられる。

【0172】

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

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

10

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。芳香族炭化水素基は、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有していてもよく、炭素数1 ~ 18の鎖式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基として、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が挙げられ、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として、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 ~ 9であり、さらに好ましくは1 ~ 6であり、より一層好ましくは1 ~ 4である。

20

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

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

アルキル基に含まれる-CH₂-が-O-、-S(O)₂-又は-CO-等で置き換わった基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

30

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

アル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。

40

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

50

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。

10

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 -CH₂- が -O-、-S(O)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。

【0173】

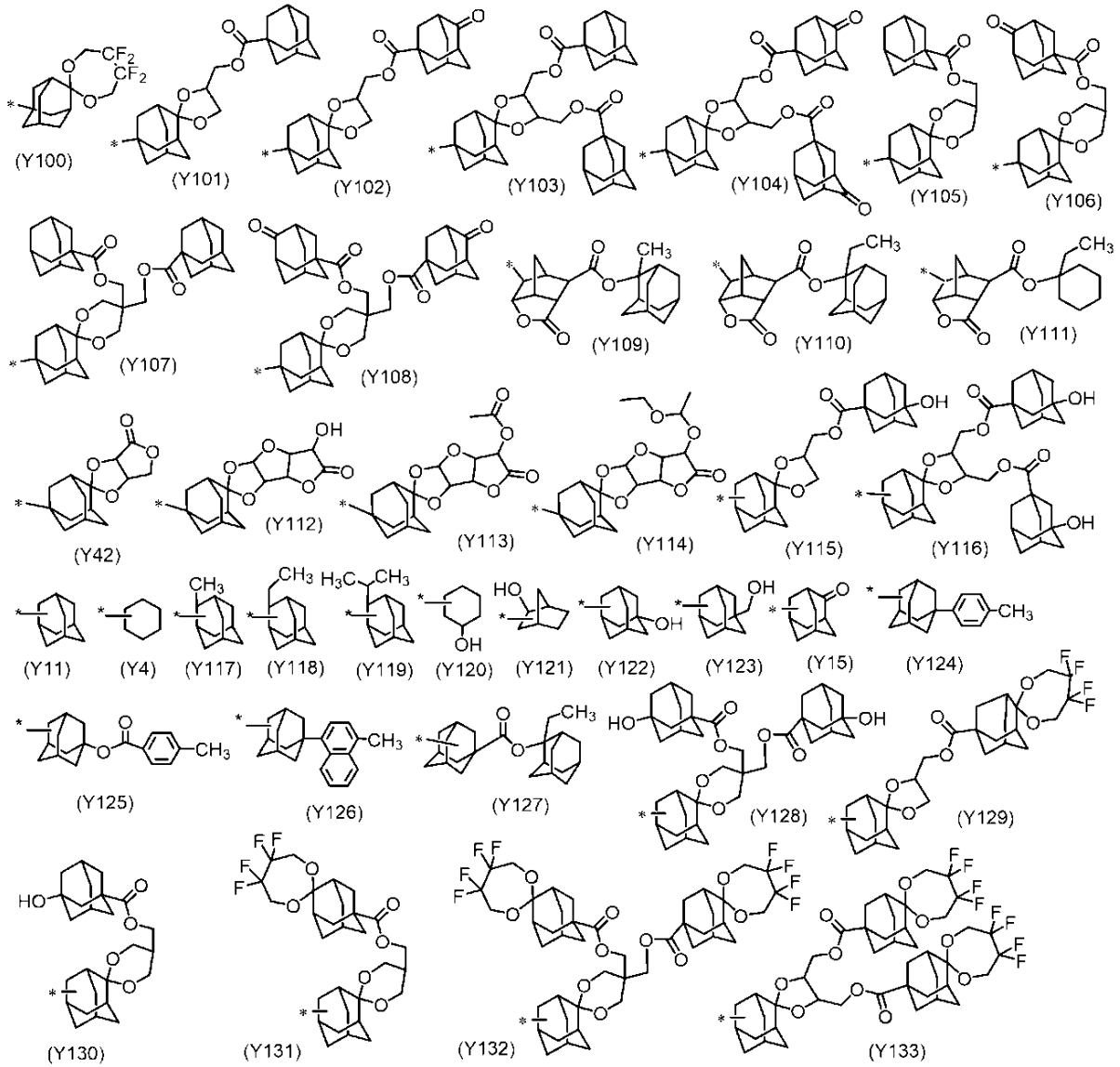
20

Yとしては、以下のものが挙げられる。

30

40

50



10

20

30

【 0 1 7 4 】

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置換基を有していてもよいアダマンチル基であり、該脂環式炭化水素基又はアダマンチル基を構成する $-CH_2-$ は $-CO-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。Yは、具体的に好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基、オキソアダマンチル基又は式(Y42)、式(Y100)～式(Y114)で表される基である。

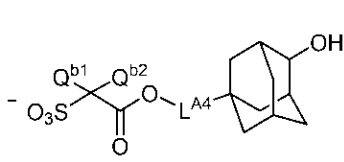
40

【 0 1 7 5 】

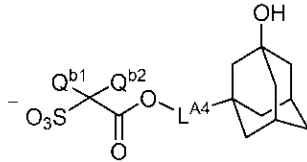
式(B1)で表される塩におけるアニオンとしては、式(B1-A-1)～式(B1-A-59)で表されるアニオン〔以下、式番号に応じて「アニオン(B1-A-1)」等という場合がある。〕が好ましく、式(B1-A-1)～式(B1-A-4)、式(B1-A-9)、式(B1-A-10)、式(B1-A-24)～式(B1-A-33)、式(B1-A-36)～式(B1-A-40)、式(B1-A-47)～式(B1-A-59)のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。

【 0 1 7 6 】

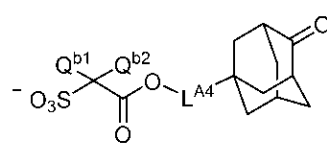
50



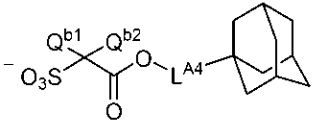
(B1-A-1)



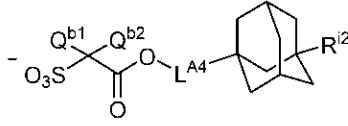
(B1-A-2)



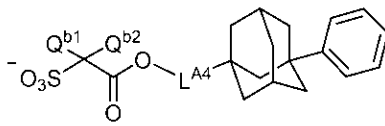
(B1-A-3)



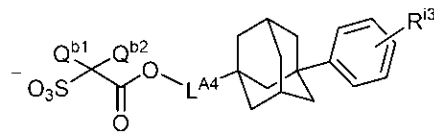
(B1-A-4)



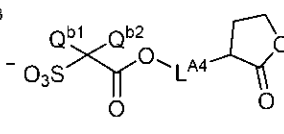
(B1-A-5)



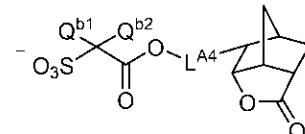
(B1-A-6)



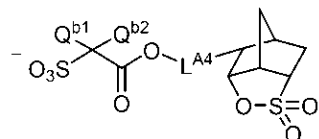
(B1-A-7)



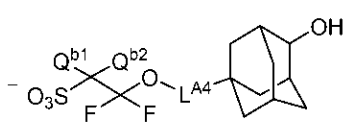
(B1-A-8)



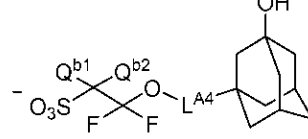
(B1-A-9)



(B1-A-10)

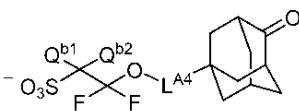


(B1-A-11)

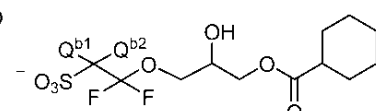


(B1-A-12)

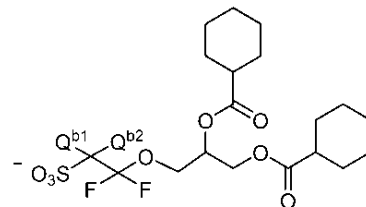
【 0 1 7 7 】



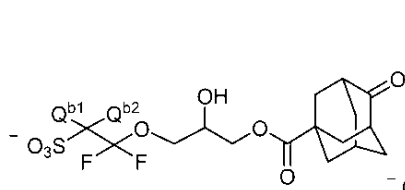
(B1-A-13)



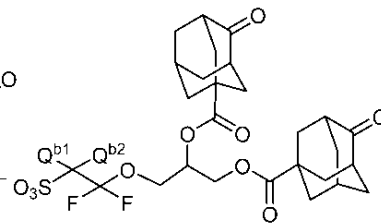
(B1-A-14)



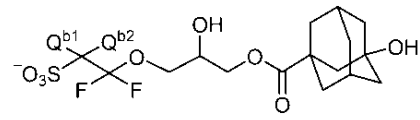
(B1-A-15)



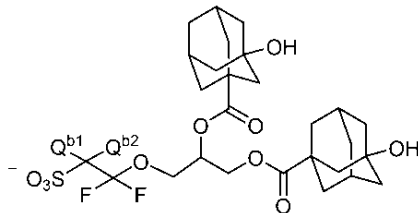
(B1-A-16)



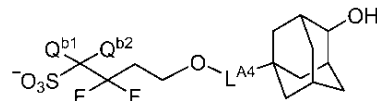
(B1-A-17)



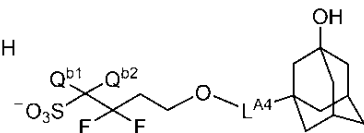
(B1-A-18)



(B1-A-19)



(B1-A-20)



(B1-A-21)

【 0 1 7 8 】

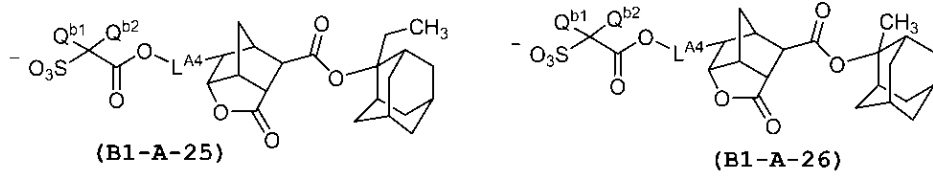
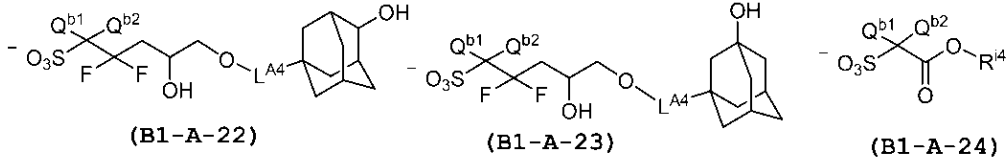
10

20

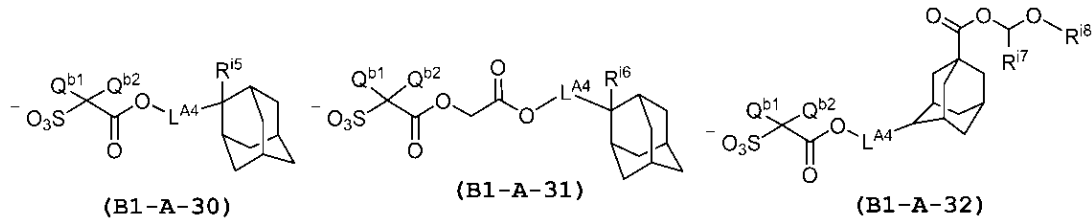
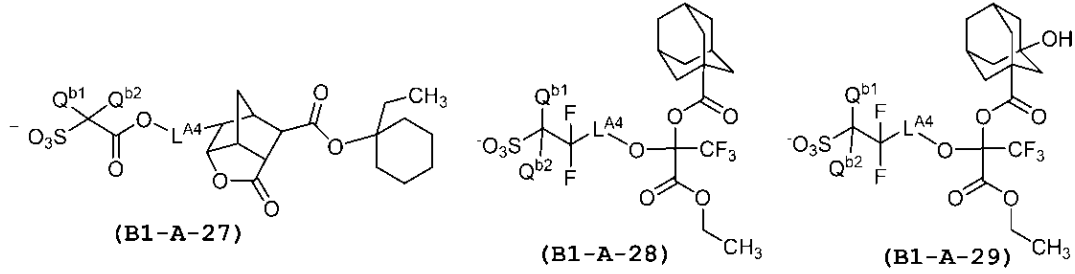
30

40

50

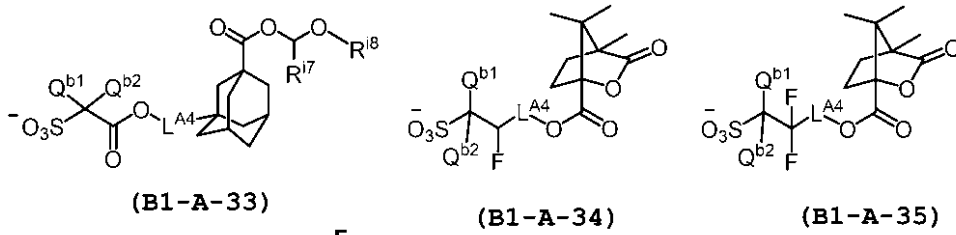


10

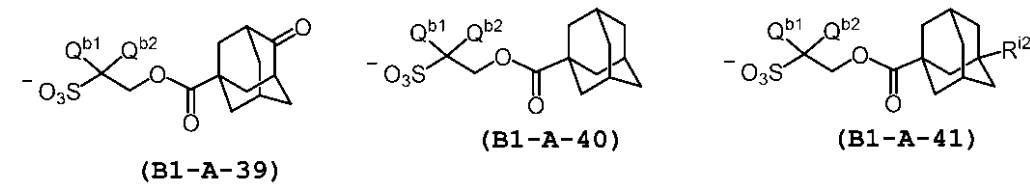
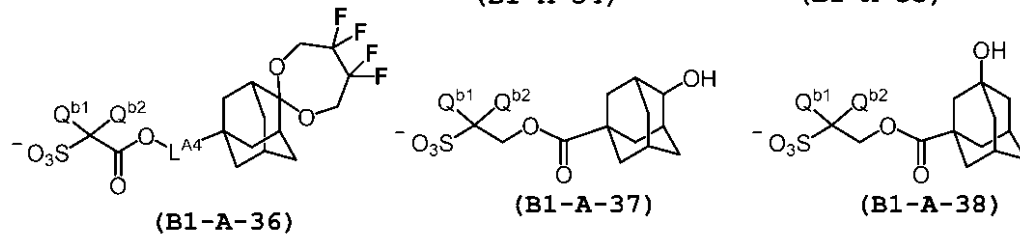


20

[0 1 7 9]



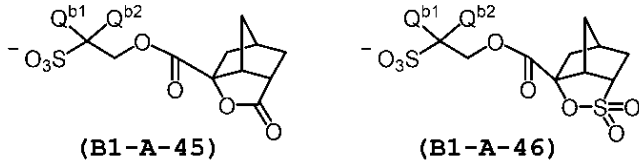
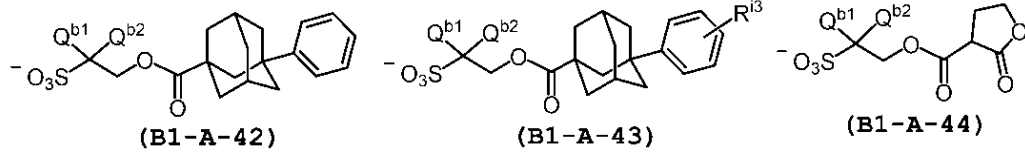
30



40

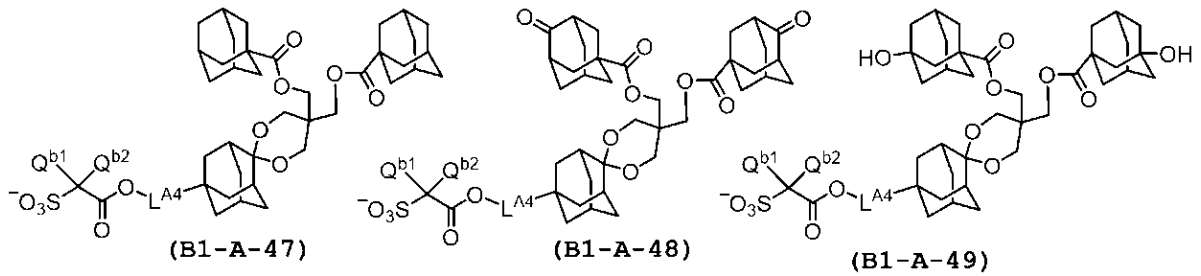
[0 1 8 0]

50

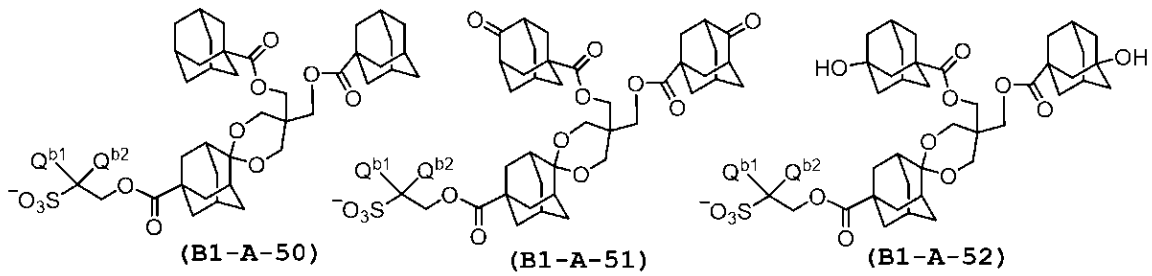


10

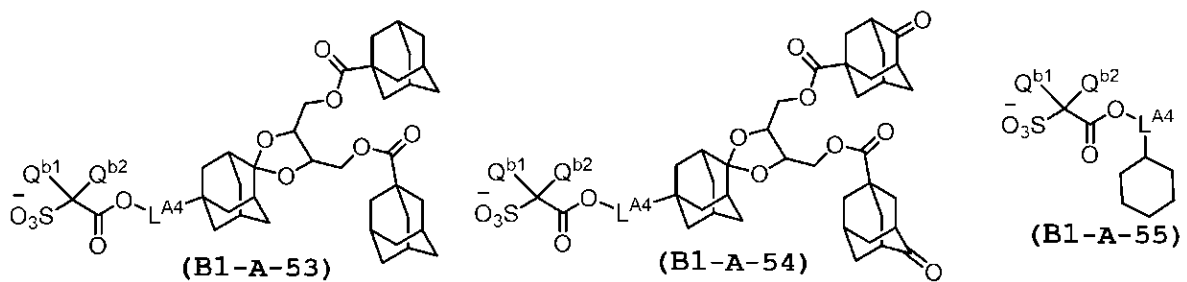
【 0 1 8 1 】



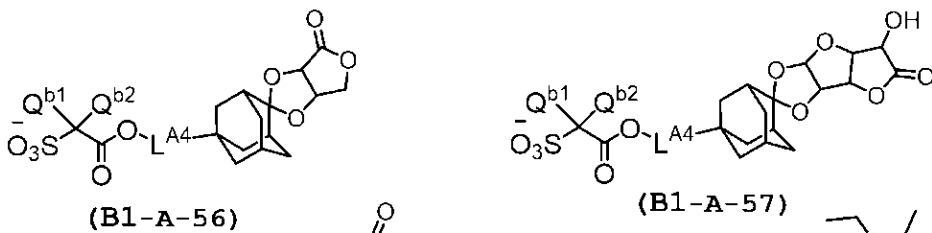
20



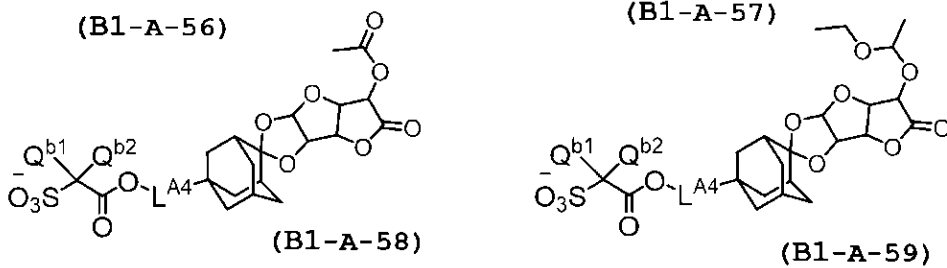
【 0 1 8 2 】



30



40



50

ここで $R^{i2} \sim R^{i7}$ は、それぞれ独立に、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 の脂肪族炭化水素基、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^{A4} 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 (B 1) 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 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたアニオンが挙げられる。

【 0 1 8 3 】

好ましい式 (B 1) で表される塩におけるアニオンとしては、式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 3 8) でそれぞれ表されるアニオンが挙げられる。

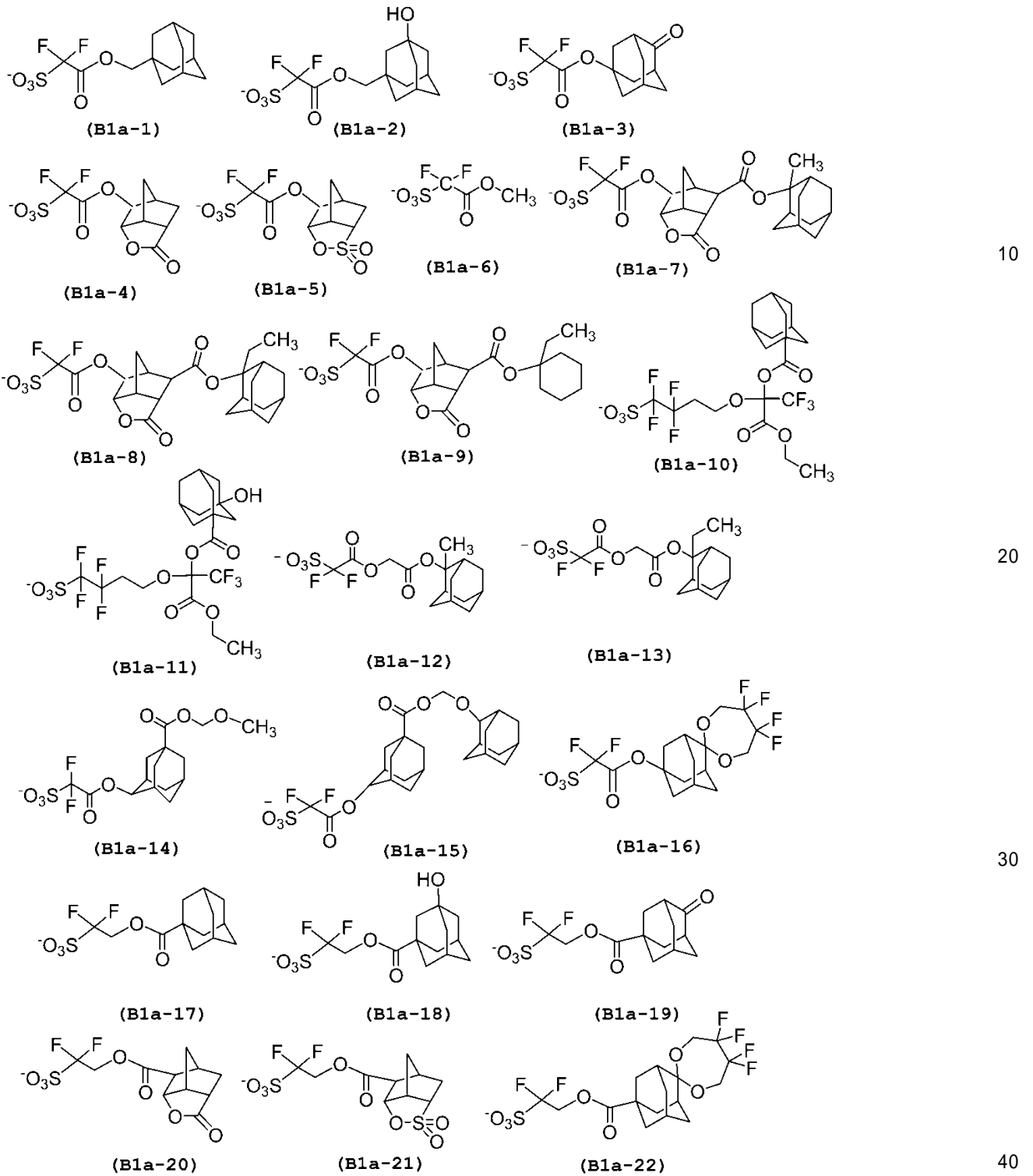
10

20

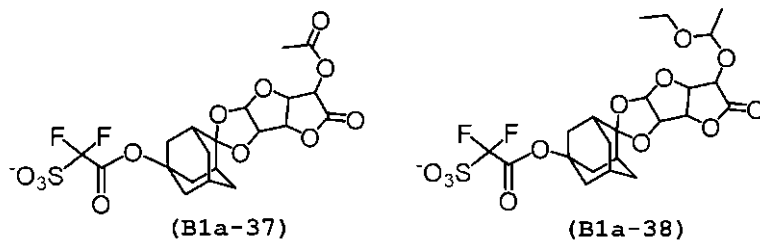
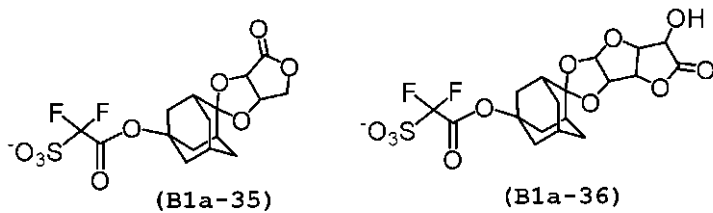
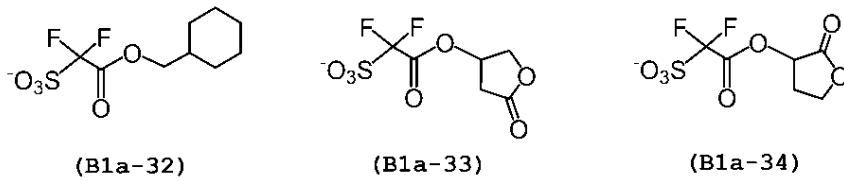
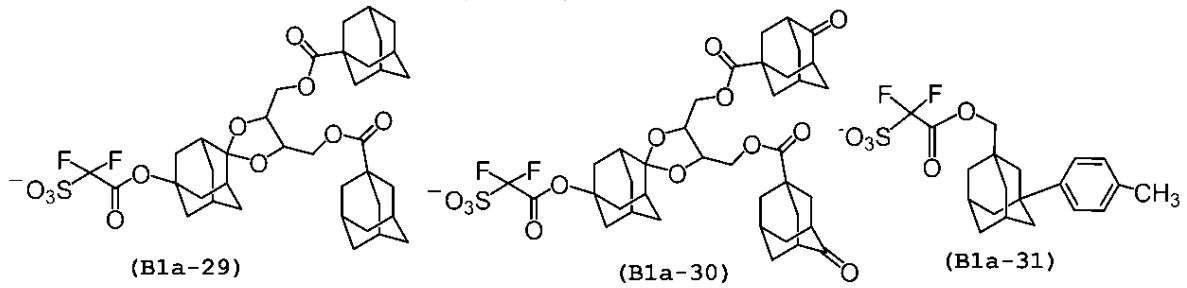
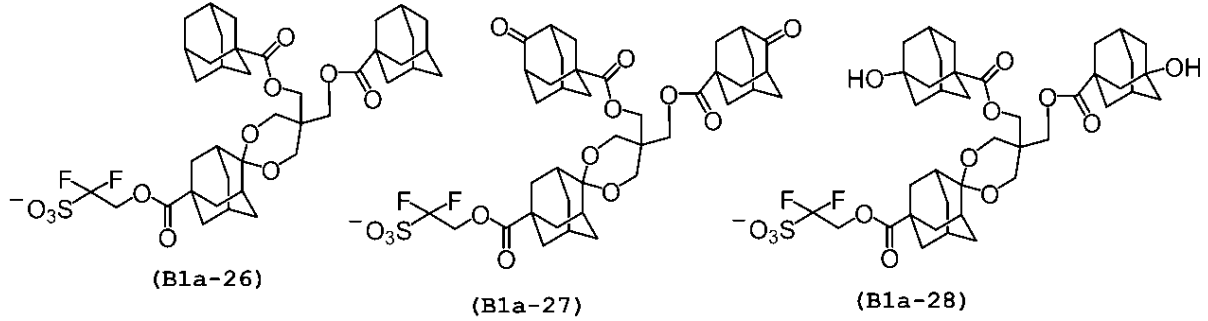
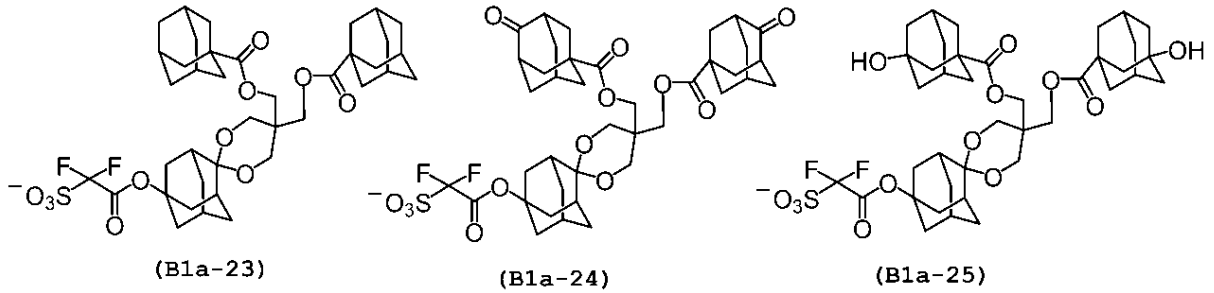
30

40

50



【 0 1 8 4 】



【 0 1 8 5 】

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

【 0 1 8 6 】

10

20

30

40

50

Z⁺の有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等が挙げられ、式(I I - 2 - A')で表される構造単位における有機カチオンZ A⁺と同じものが挙げられる。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。

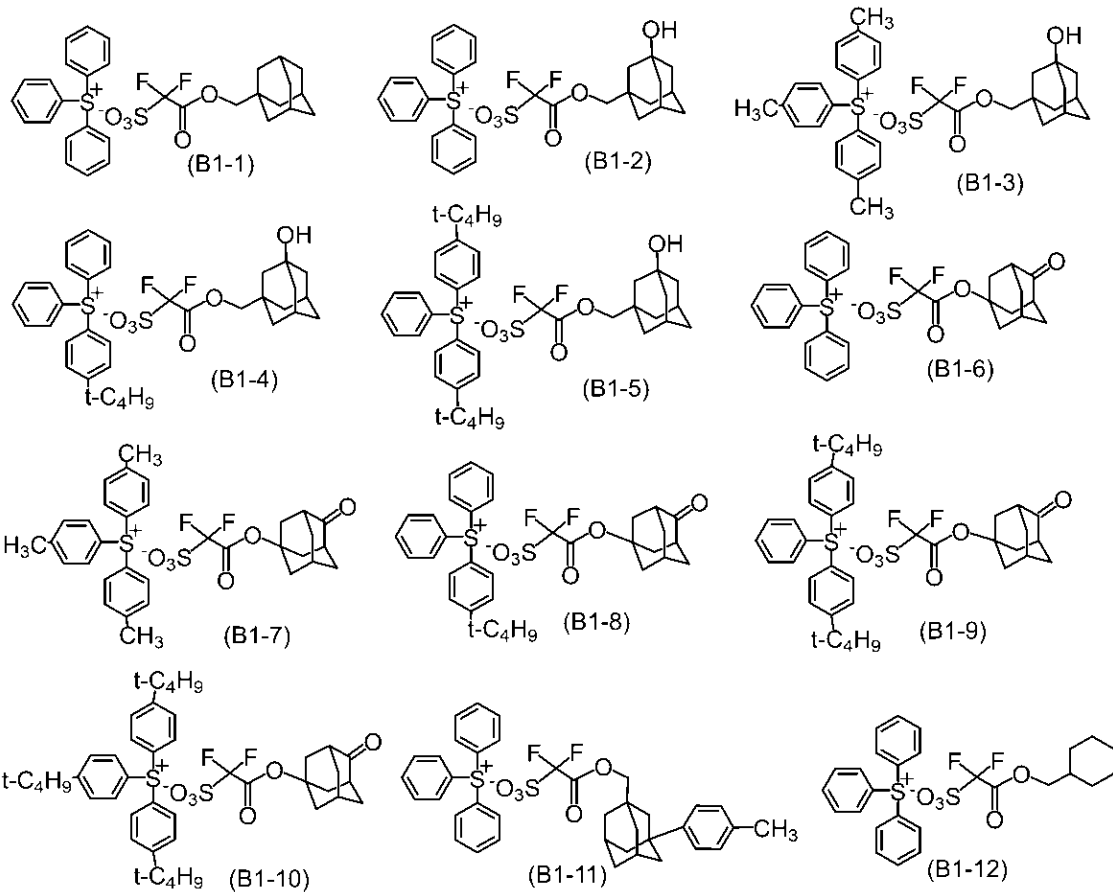
【0187】

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-3)、式(B1a-7)~式(B1a-16)、式(B1a-18)、式(B1a-19)、式(B1a-22)~式(B1a-38)のいずれかで表されるアニオンと、カチオン(b2-1)又はカチオン(b2-3)との組合せが挙げられる。

10

【0188】

酸発生剤(B)としては、好ましくは式(B1-1)~式(B1-56)でそれぞれ表されるものが挙げられる、中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式(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(B1-56)で表されるものがとりわけ好ましい。



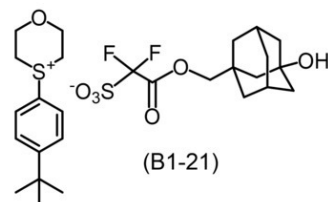
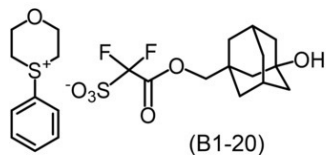
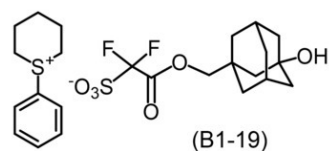
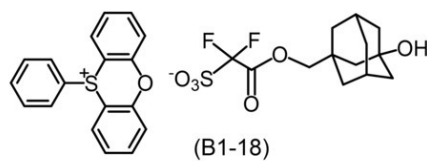
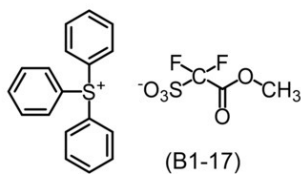
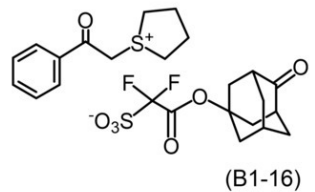
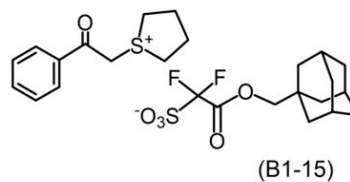
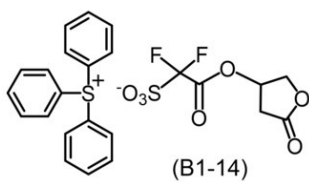
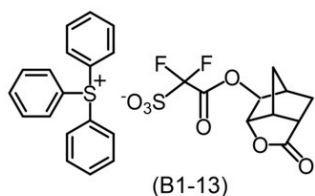
20

30

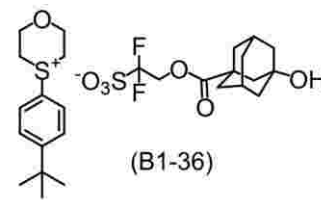
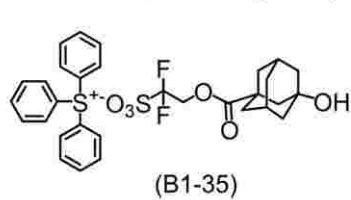
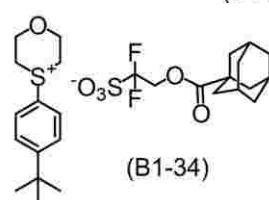
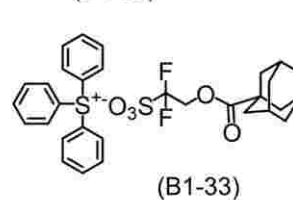
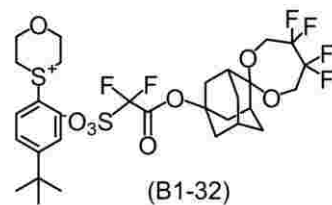
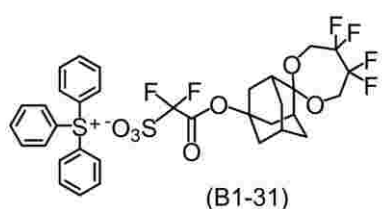
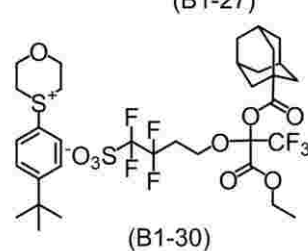
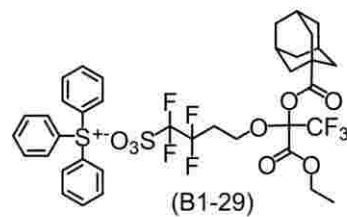
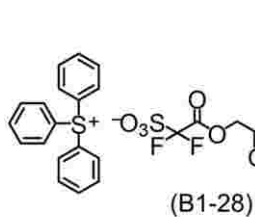
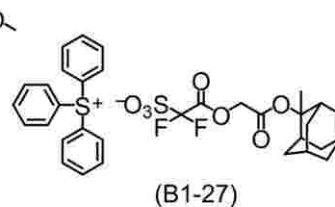
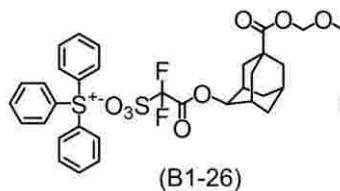
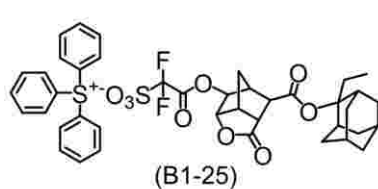
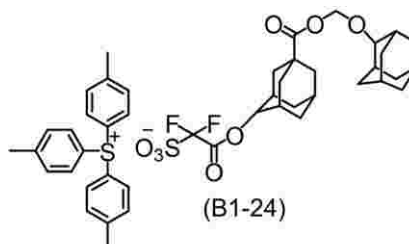
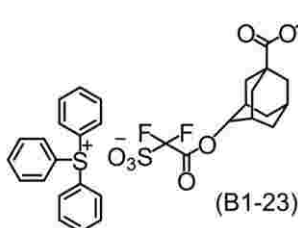
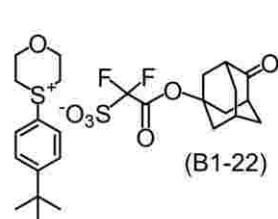
40

【0189】

50



【 0 1 9 0 】



【 0 1 9 1 】

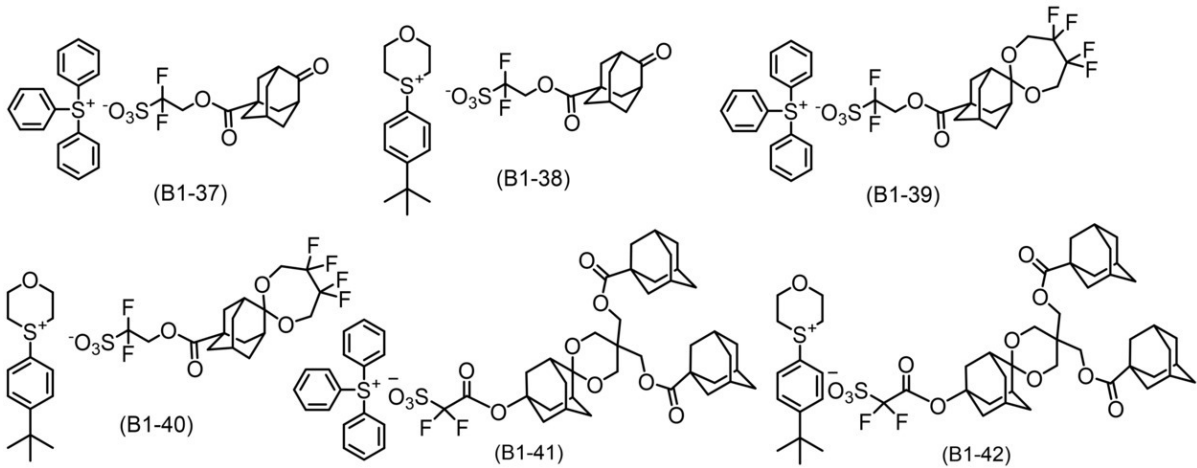
10

20

30

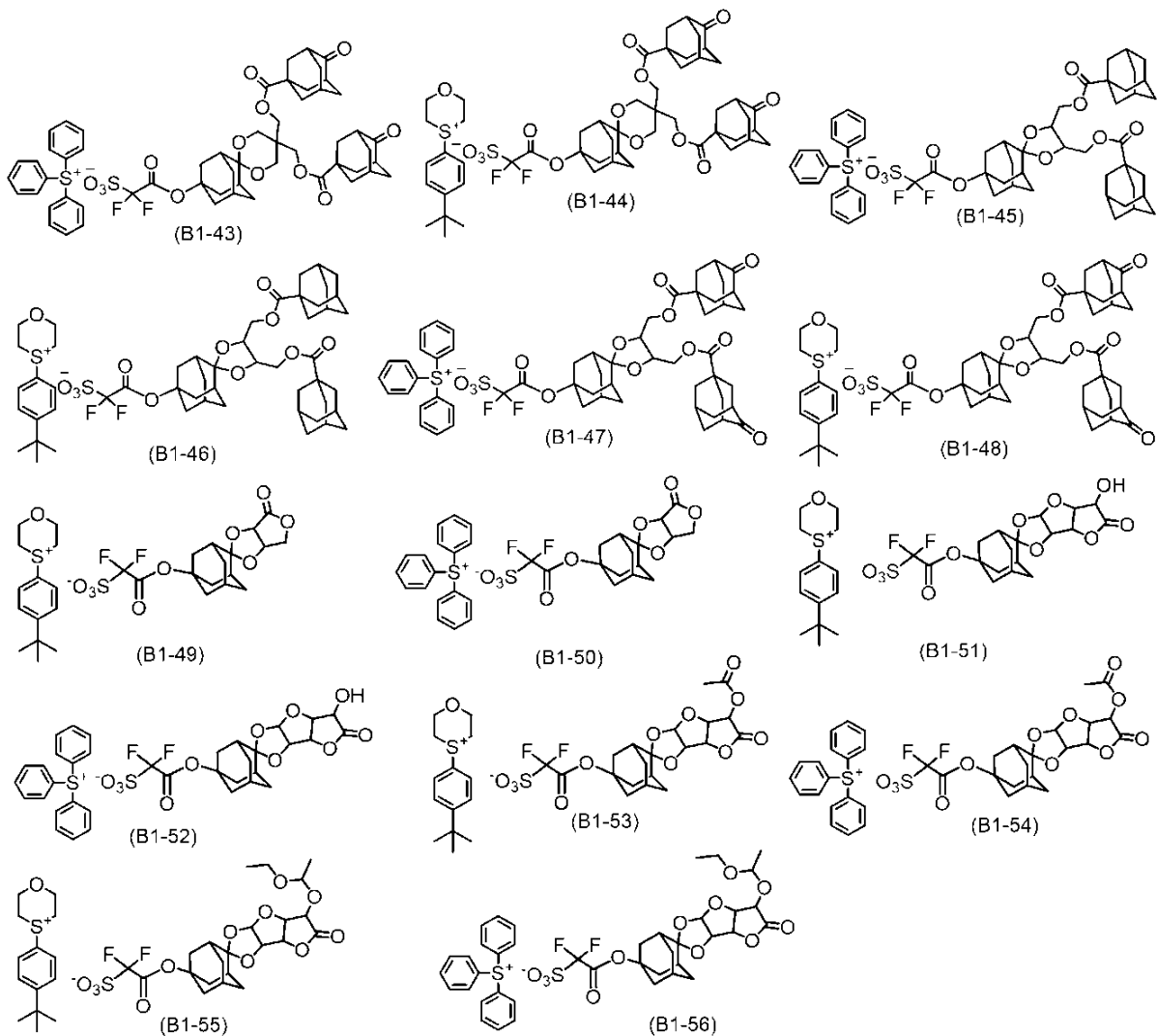
40

50



10

【 0 1 9 2 】



20

30

40

【 0 1 9 3 】

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。

50

【0194】

< 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ピ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。

10

【0195】

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。

【0196】

レジスト組成物の調製

本発明のレジスト組成物は、塩 (I)、樹脂 (A) 及び酸発生剤 (B)、並びに、必要に応じて、用いられる樹脂 (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 ~ 0.2 μm 程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

30

【0197】

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、スピコート等、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、シリコンウエハ等の無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。

40

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるブリーク）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 $\times 10^5$ Pa 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 248 nm）、ArFエキシマレーザ（波長 193 nm）、F₂エキシマレーザ（波長 157 nm）のような紫外域のレー

50

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

露光後の組成物層を、酸不安定基における脱保護反応を促進するために加熱処理（いわゆるポストエクスポージャーバーク）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、酢酸ブチル及びノ又は2-ヘプタノンを含む現像液が好ましい。有機系現像液中、酢酸ブチル及び2-ヘプタノンの合計含有率は、50質量%以上100質量%以下が好ましく、90質量%以上100質量%以下がより好ましく、実質的に酢酸ブチル及びノ又は2-ヘプタノンのみであることがさらに好ましい。

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

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。

【0198】

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】

10

20

30

40

50

【0199】

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：1.0 mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

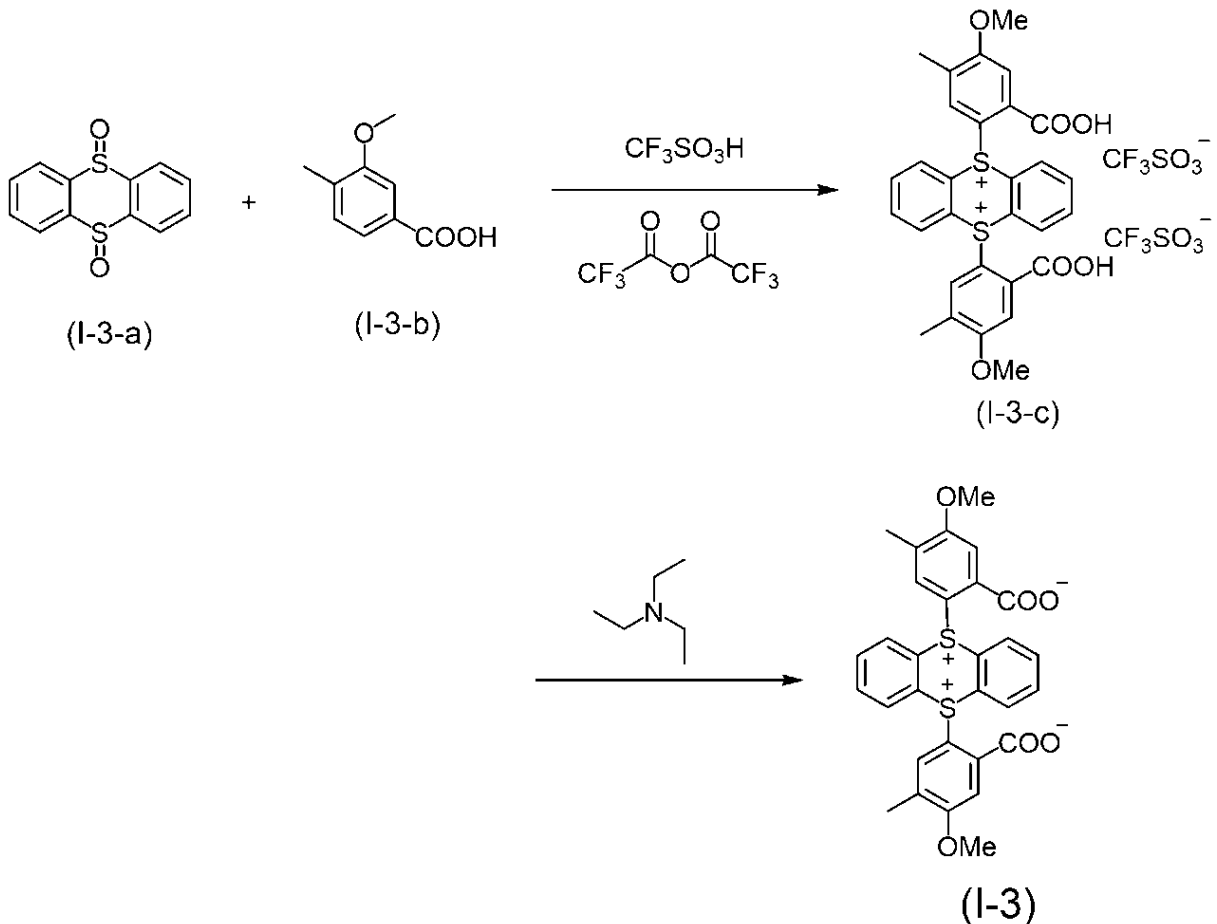
注入量：100 μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

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

【0200】

実施例1：式(I-3)で表される塩の合成



式(I-3-a)で表される化合物2.76部、クロロホルム50部、式(I-3-b)で表される化合物4.06部及びトリフルオロメタンスルホン酸4.00部を混合し、23で30分間攪拌した後、5まで冷却した。得られた混合物に、無水トリフルオロ酢酸6.99部を15分かけて滴下し、さらに、23で18時間攪拌した。得られた混合物に、トリエチルアミン8.08部及びイオン交換水16.17部を添加し、23で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5%シュウ酸水

10

20

30

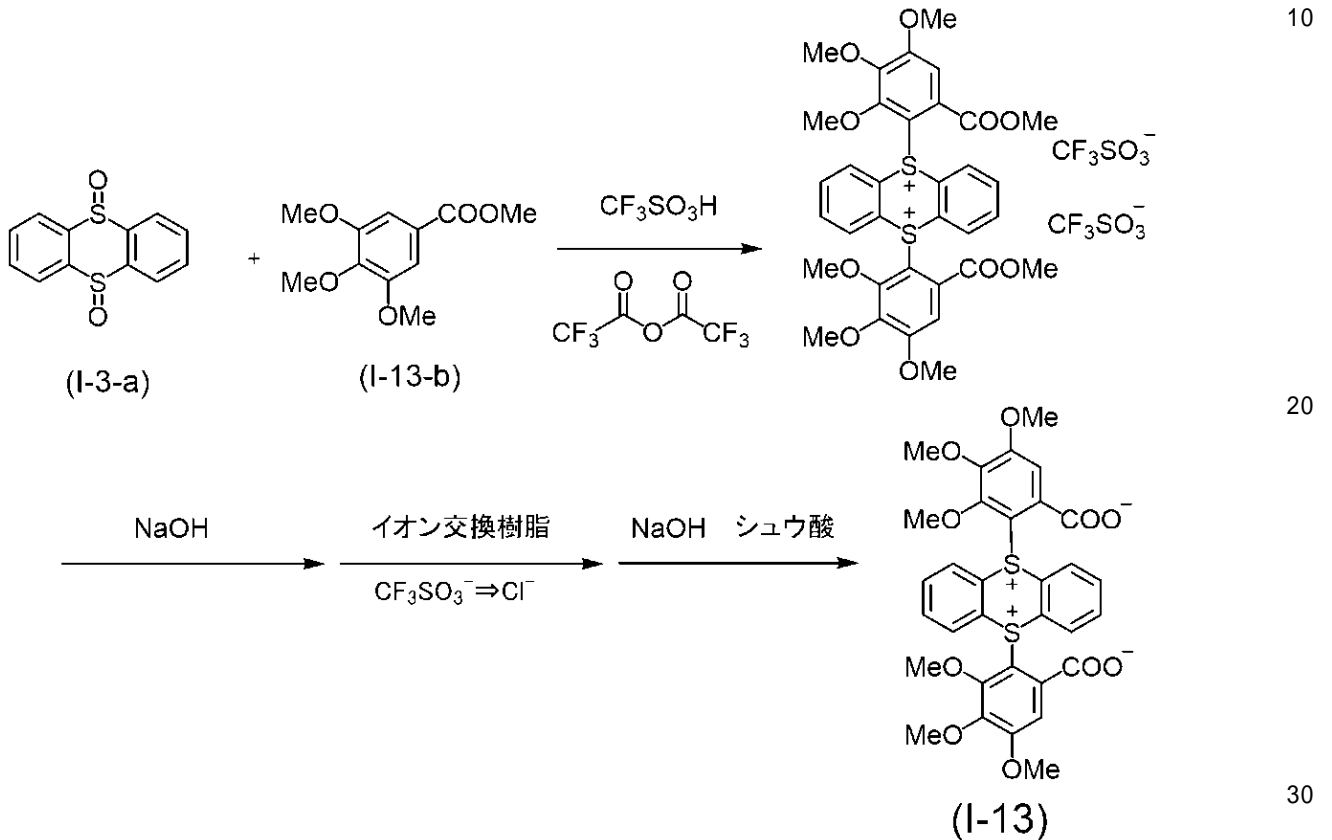
40

50

溶液 50 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 50 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣をカラム（シリカゲル 60 N（球状、中性）100 - 210 μm ；関東化学（株）製、展開溶媒：クロロホルム/メタノール = 1 / 1）分取することにより、式（I - 3）で表される塩 0.52 部を得た。

MASS (ESI(+)) Spectrum) : 545.1 [M+H]⁺
【0201】

実施例 2：式（I - 13）で表される塩の合成



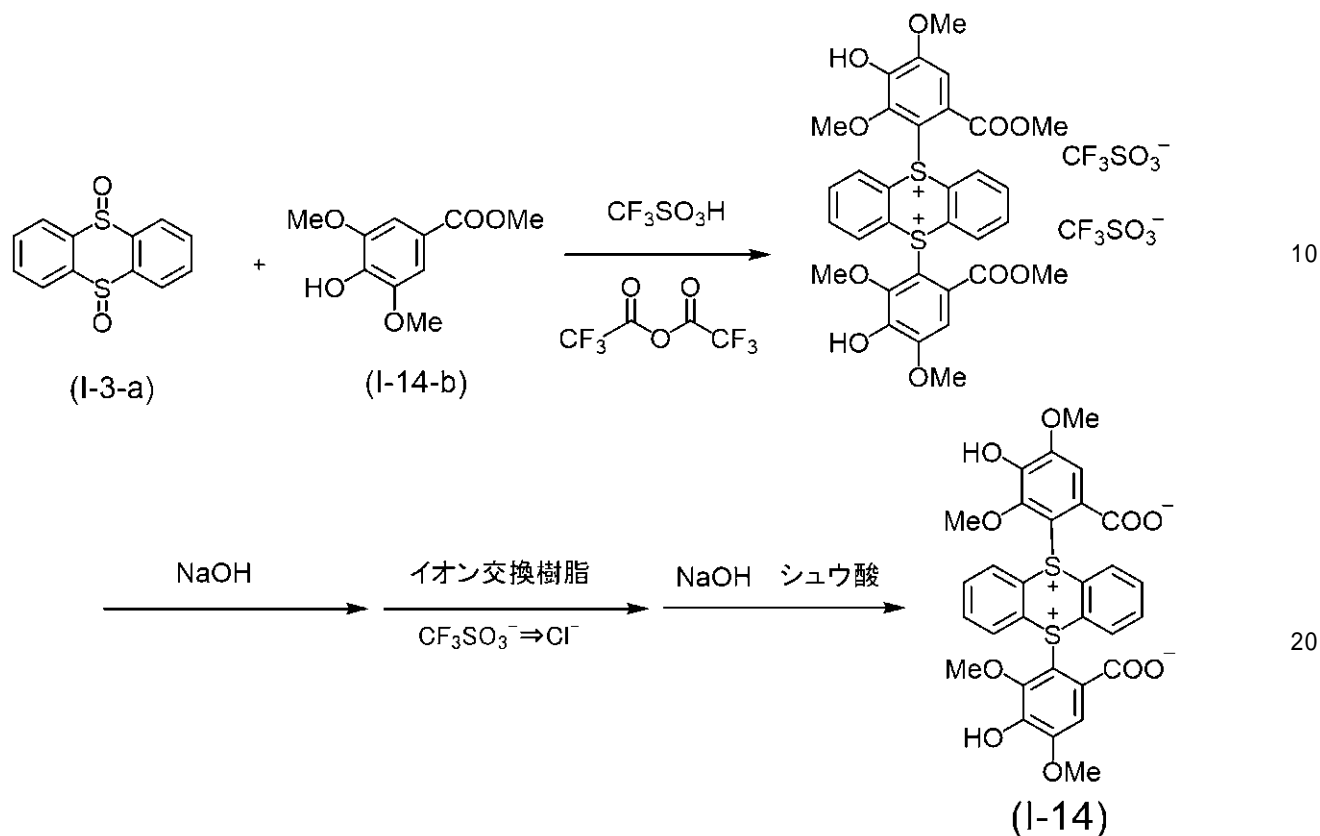
式（I - 3 - a）で表される化合物 3.61 部、クロロホルム 30 部、式（I - 13 - b）で表される化合物 6.60 部及びトリフルオロメタンスルホン酸 8.74 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、5 まで冷却した。得られた混合物に、無水トリフルオロ酢酸 12.24 部を 15 分かけて滴下し、さらに、23 で 12 時間攪拌した。得られた混合物に、イオン交換水 40 部を添加し、23 で 30 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、10%水酸化ナトリウム水溶液 35 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この操作を 3 回行った。得られた有機層を濃縮した後、濃縮物を、展開溶剤としてメタノールでイオン交換樹脂（Aldrich (QAE Sephadex (登録商標) A-25 chloride form)）に通液した。得られた通液溶液を濃縮した後、クロロホルム 80 部及び 10%水酸化ナトリウム水溶液 40 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5%シュウ酸水溶液 40 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 40 部を加え、23 で 30 分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を 5 回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣をカラム（シリカゲル 60 N（球状、中性）100 - 210 μm ；関東化学（株）製、展開溶媒：クロロホルム/メタノール = 1 / 1）分取することにより、式（I - 13）で表される塩 0.44 部を得た。

40

50

MASS (ESI (+) Spectrum) : 637.1 [M + H]⁺
【0202】

実施例3：式(I-14)で表される塩の合成



式(I-3-a)で表される化合物3.61部、クロロホルム30部、式(I-14-b)で表される化合物6.19部及びトリフルオロメタンスルホン酸8.74部を混合し、23で30分間攪拌した後、5まで冷却した。得られた混合物に、無水トリフルオロ酢酸12.24部を15分かけて滴下し、さらに、23で12時間攪拌した。得られた混合物に、イオン交換水40部を添加し、23で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、10%水酸化ナトリウム水溶液35部を加え、23で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この操作を3回行った。得られた有機層を濃縮した後、濃縮物を、展開溶剤としてメタノールでイオン交換樹脂(Aldrich (QAE Sephadex (登録商標) A-25 chloride form))に通液した。得られた通液溶液を濃縮した後、クロロホルム80部及び10%水酸化ナトリウム水溶液40部を加え、23で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、5%シュウ酸水溶液40部を加え、23で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水40部を加え、23

30

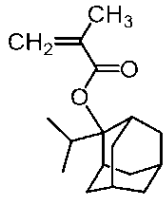
40

で30分間攪拌し、分液することにより有機層を得た。この水洗の操作を5回行った。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣をカラム(シリカゲル60N(球状、中性)100-210 μm; 関東化学(株)製、展開溶媒:クロロホルム/メタノール=1/1)分取することにより、式(I-14)で表される塩0.38部を得た。

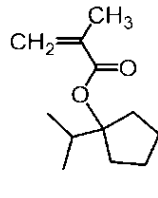
MASS (ESI (+) Spectrum) : 609.1 [M + H]⁺
【0203】

樹脂の合成

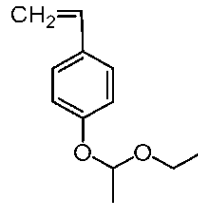
樹脂(A)の合成に使用した化合物(モノマー)を下記に示す。以下、これらの化合物をその式番号に応じて、「モノマー(a1-1-3)」等という。



(a1-1-3)



(a1-2-6)

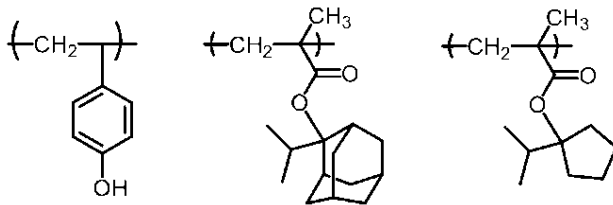


(a1-4-2)

【0204】

合成例1〔樹脂A1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-4-2)、モノマー(a1-1-3)及びモノマー(a1-2-6)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-4-2)：モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-6)〕が、38：24：38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を全モノマーの合計モル数に対して、7mol%となるように添加し、これを85で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液に、p-トルエンスルホン酸水溶液を加え、6時間攪拌した後、分液した。得られた有機層を、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A1(共重合体)を収率78%で得た。この樹脂A1は、以下の構造単位を有するものである。



A1

【0205】

<レジスト組成物の調製>

表1に示すように、以下の各成分を混合し、得られた混合物を孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過することにより、レジスト組成物を調製した。

【表1】

レジスト組成物	樹脂	酸発生剤	塩(I)	クエンチャー(C)	PB/PEB
組成物1	A1=10部	B1-43=3.4部	I-3=0.7部	---	110°C/120°C
組成物2	A1=10部	B1-43=3.4部	I-3=0.5部	C1=0.2部	110°C/120°C
組成物3	A1=10部	B1-43=3.4部	I-13=0.7部	---	110°C/120°C
組成物4	A1=10部	B1-43=3.4部	I-14=0.7部	---	110°C/120°C
比較組成物1	A1=10部	B1-43=3.4部	---	IX-1=0.7部	110°C/120°C

【0206】

<樹脂>

A1：樹脂A1

<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)

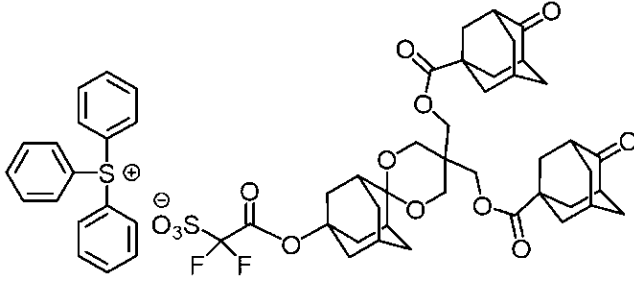
10

20

30

40

50



< 塩 (I) >

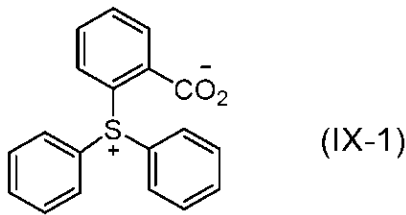
I - 3 : 式 (I - 3) で表される塩

I - 13 : 式 (I - 13) で表される塩

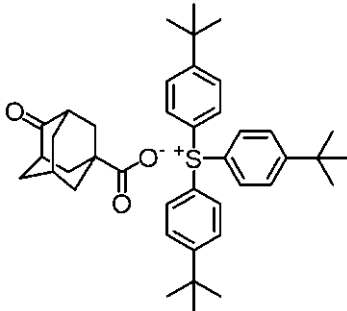
I - 14 : 式 (I - 14) で表される塩

< クエンチャー (C) >

IX - 1 :



C 1 : 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	150部
- ブチロラクトン	5部

【0207】

(レジスト組成物の電子線露光評価)

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となるようにスピコートした。その後、ダイレクトホットプレート上で、表1の「PB」欄に示す温度で60秒間プリバークして組成物層を形成した。ウェハ上に形成された組成物層に、電子線描画機〔(株)日立製作所製の「HL-800D 50keV」〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを直接描画した。

露光後、ホットプレート上にて表1の「PEB」欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーバークを行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル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

10

20

30

40

50

察し、60 nm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。

【0208】

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】

	レジスト組成物	LER
実施例4	組成物1	3.68
実施例5	組成物2	3.70
実施例6	組成物3	3.52
実施例7	組成物4	3.62
比較例1	比較組成物1	3.88

10

比較組成物1と比較して、組成物1～4は、ラインエッジラフネス（LER）が良好であった。

【産業上の利用可能性】

【0209】

本発明の塩及び該塩を含むレジスト組成物は、ラインエッジラフネスが良好であり、半導体の微細加工に有用である。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 F 220/12 (2006.01)
C 0 8 F 212/08 (2006.01)

F I

G 0 3 F 7/20 5 2 1
C 0 9 K 3/00 K
C 0 8 F 220/12
C 0 8 F 212/08

(56)参考文献

特開 2 0 1 2 - 0 6 3 7 2 8 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 2 5 7 7 8 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 9 0 0 1 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 7 D
G 0 3 F 7 /
C 0 9 K 3 /
C 0 8 F
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)