

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6963979号
(P6963979)

(45) 発行日 令和3年11月10日(2021.11.10)

(24) 登録日 令和3年10月20日(2021.10.20)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 220/26	(2006.01)	CO8F 220/26	
GO3F 7/004	(2006.01)	GO3F 7/004	503A
GO3F 7/039	(2006.01)	GO3F 7/039	601
GO3F 7/20	(2006.01)	GO3F 7/20	521

請求項の数 6 (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2017-232873 (P2017-232873)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成29年12月4日(2017.12.4)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2018-95854 (P2018-95854A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成30年6月21日(2018.6.21)	(74) 代理人	110000202
審査請求日	令和2年10月28日(2020.10.28)		新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2016-242655 (P2016-242655)	(72) 発明者	増山 達郎
(32) 優先日	平成28年12月14日(2016.12.14)		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		住友化学株式会社内
		(72) 発明者	山口 訓史
			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

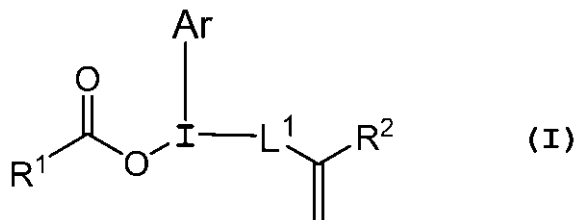
最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される化合物に由来する構造単位及び酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂。



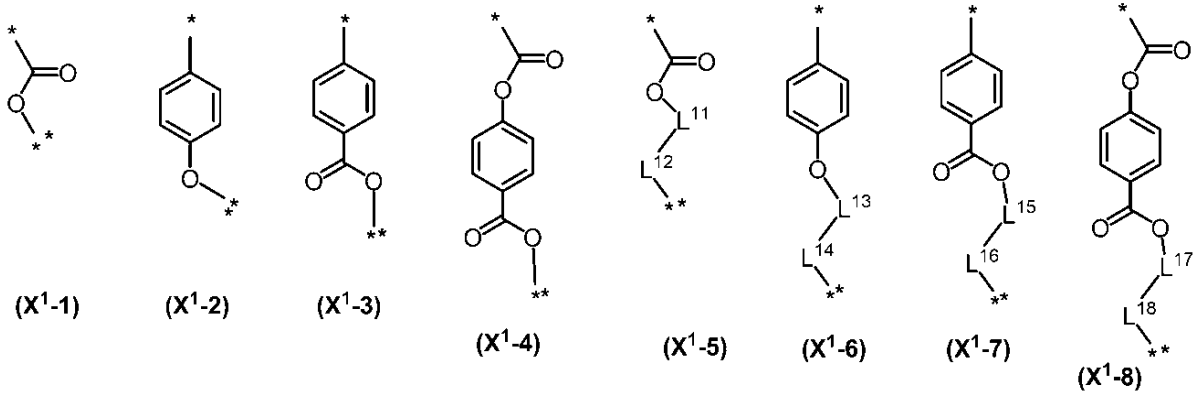
[式(I)中、

R¹は、置換基を有していてもよい炭素数1~24の飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数6~24の芳香族炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

R²は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

Arは、置換基を有していてもよい炭素数6~24の芳香族炭化水素基を表す。

L¹は、式(X¹-1)~式(X¹-8)のいずれかで表される基を表す。



10

(式(X¹-5)~式(X¹-8)中、
L¹¹、L¹³、L¹⁵及びL¹⁷は、それぞれ独立して、炭素数1~6のアルカンジ
イル基を表す。

L¹²、L¹⁴、L¹⁶及びL¹⁸は、それぞれ独立して、-O-、-CO-、-CO
-O-、-O-CO-又は-O-CO-O-を表す。

*、**は結合手であり、**はヨウ素原子との結合手を表す。)]

【請求項2】

さらに、露光により分解して酸を発生する構造単位を含む請求項1に記載の樹脂。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の樹脂及び酸発生剤を含有するレジスト組成物。

20

【請求項4】

請求項2に記載の樹脂を含有するレジスト組成物。

【請求項5】

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
または4に記載のレジスト組成物。

【請求項6】

- (1) 請求項3または4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、

30

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】

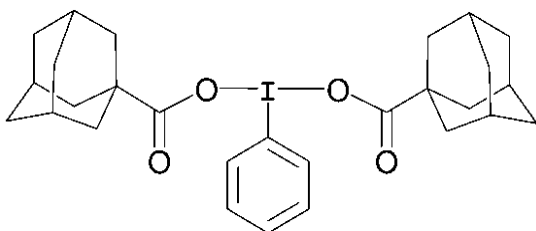
本発明は、樹脂、該樹脂を含有するレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジ
ストパターンの製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、下記構造式からなる化合物と、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。

40



【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2015-180928号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

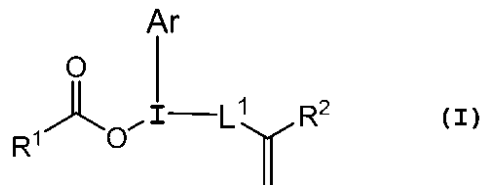
上記樹脂を使用したレジスト組成物では、ラインエッジラフネス（LER）が必ずしも満足できない場合があった。

【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）で表される化合物に由来する構造単位及び酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂。



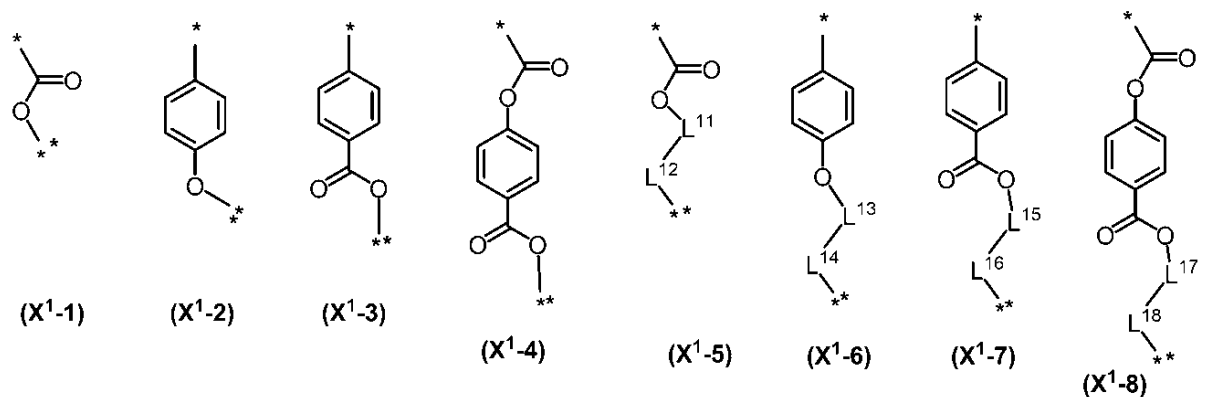
〔式（I）中、

R¹は、置換基を有していてもよい炭素数1～24の飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数6～24の芳香族炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

R²は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

Arは、置換基を有していてもよい炭素数6～24の芳香族炭化水素基を表す。

L¹は、式（X¹-1）～式（X¹-8）のいずれかで表される基を表す。

〔式（X¹-5）～式（X¹-8）中、

L¹¹、L¹³、L¹⁵及びL¹⁷は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

L¹²、L¹⁴、L¹⁶及びL¹⁸は、それぞれ独立して、-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-又は-O-CO-O-を表す。

*、**は結合手であり、**はヨウ素原子との結合手を表す。）〕

〔2〕さらに、露光により分解して酸を発生する構造単位を含む〔1〕に記載の樹脂。

〔3〕〔1〕又は〔2〕に記載の樹脂及び酸発生剤を含有するレジスト組成物。

〔4〕〔2〕に記載の樹脂を含有するレジスト組成物。

〔5〕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〕又は〔4〕に記載のレジスト組成物。

〔6〕〔1〕〔3〕又は〔4〕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、

10

20

30

40

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。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明の樹脂を含むレジスト組成物より、ラインエッジラフネス (L E R) が良好なレジストパターンを作製することができる。

【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、それぞれ「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」や「(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/又は環をとり得る基は、そのいずれをも含む。「芳香族炭化水素基」は芳香環に炭化水素基が結合した基をも包含する。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。

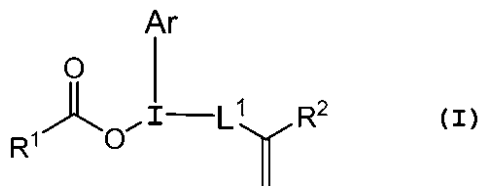
【 0 0 0 8 】

〔樹脂〕

本発明の樹脂は、式 (I) で表される化合物 (以下「化合物 (I) 」という場合がある) に由来する構造単位 (以下「構造単位 (I) 」という場合がある) と、酸不安定基を有する構造単位 (a 1) (以下「構造単位 (a 1) 」という場合がある) とを含む樹脂 (以下「樹脂 (A) 」という場合がある) である。「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) を有する基に変換する基を意味する。

【 0 0 0 9 】

化合物 (I)



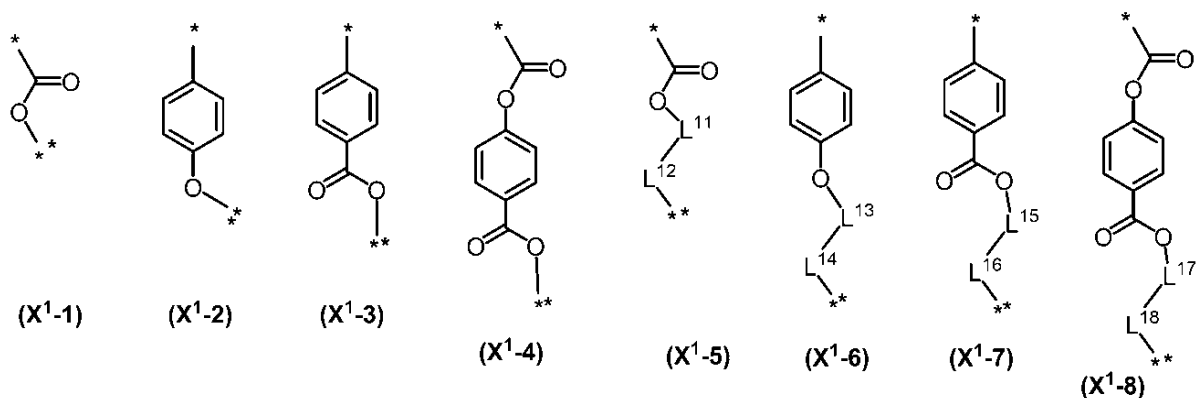
〔式 (I) 中、

R¹ は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 24 の飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 24 の芳香族炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

R² は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

Ar は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 24 の芳香族炭化水素基を表す。

L¹ は、式 (X¹ - 1) ~ 式 (X¹ - 8) のいずれかで表される基を表す。



10

(式(X¹-5)~式(X¹-8)中、
L¹¹、L¹³、L¹⁵及びL¹⁷は、それぞれ独立して、炭素数1~6のアルカンジ
イル基を表す。

L¹²、L¹⁴、L¹⁶及びL¹⁸は、それぞれ独立して、-O-、-CO-、-CO
-O-、-O-CO-又は-O-CO-O-を表す。

*、**は結合手であり、**はヨウ素原子との結合手を表す。)]

【0010】

Arで表される芳香族炭化水素基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチ
ル基、アントニル基、ピフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピナフチル基等
のアリール基；2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、
4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブ
チルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、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
-エチルフェニル等の等のアルキル-アリール基；4-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シクロアルキル-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。

20

置換基としては、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~12
のアルコキシ基、カルボキシル基又はこれらを組み合わせた基が挙げられる。なかでも、
ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素数1~12のアルコキシ基で
あることが好ましい。

30

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

これらを組み合わせた基としては、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炭素数2~24のアルコキシアルキル基；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炭素数2~2
4のアルコキシアルコキシ基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の炭素数1~
12のヒドロキシアルキル基等が挙げられる。

40

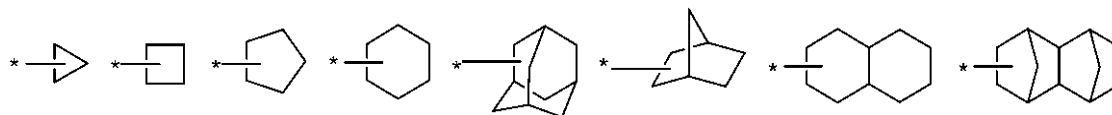
【0011】

Arは、置換基を有していてもよいフェニル基であることが好ましく、ヒドロキシ基、
ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12の脂
環式炭化水素基又は炭素数1~12のアルコキシ基を有していてもよいフェニル基である
ことがより好ましく、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~1
2のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を有していてもよいフェニル基である
ことがさらに好ましく、炭素数1~12のアルコキシ基を有していてもよいフェニル基が
さらにより好ましい。

炭素数3~12の脂環式炭化水素基としては、単環であってもよいし、多環であっても
よく、具体的には下記に示す基、シクロアルキルシクロアルキル基等が挙げられる。*は

50

芳香族炭化水素基との結合手である。



炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*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、2-エチルヘキシル基、ノニル基等が挙げられる。

【0012】

R^1 で表される飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、脂環式飽和炭化水素基及びこれらを組み合わせた基が挙げられる。

10

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、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 3 ~ 8 のアルキル基である。

脂環式飽和炭化水素基は、単環式、多環式及びスピロ環のいずれでもよい。脂環式飽和炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、メチルシクロヘキシル基、メチルシクロペンチ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、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、シクロペンチルシクロペンチル基、シクロペンチルシクロヘキシル基、シクロペンチルノルボルニル基、シクロペンチルアダマンチル基、シクロヘキシルシクロペンチル基、シクロヘキシルシクロヘキシル基、シクロヘキシルノルボルニル基、シクロヘキシルアダマンチル基、ノルボルニルシクロペンチル基、ノルボルニルシクロヘキシル基、ノルボルニルノルボルニル基、ノルボルニルアダマンチル基、アダマンチルシクロペンチル基、アダマンチルシクロヘキシル基、アダマンチルノルボルニル基、シクロアルキルアダマンチル基等の多環式シクロアルキル基が挙げられる。脂環式飽和炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3 ~ 12 であり、より好ましくは 3 ~ 10 である。

20

R^1 で表される芳香族炭化水素基としては、 A_r で表される芳香族炭化水素基と同じ基が挙げられる。 R^1 で表さ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。

30

飽和炭化水素基における組み合わせた基としては、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチルメチル基等のシクロアルキル-アルキル基等が挙げられる。

【0013】

R^1 で表される飽和炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子が挙げられ、ハロゲン原子が好ましい。

R^1 で表される芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又はカルボキシ基が挙げられる。

40

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

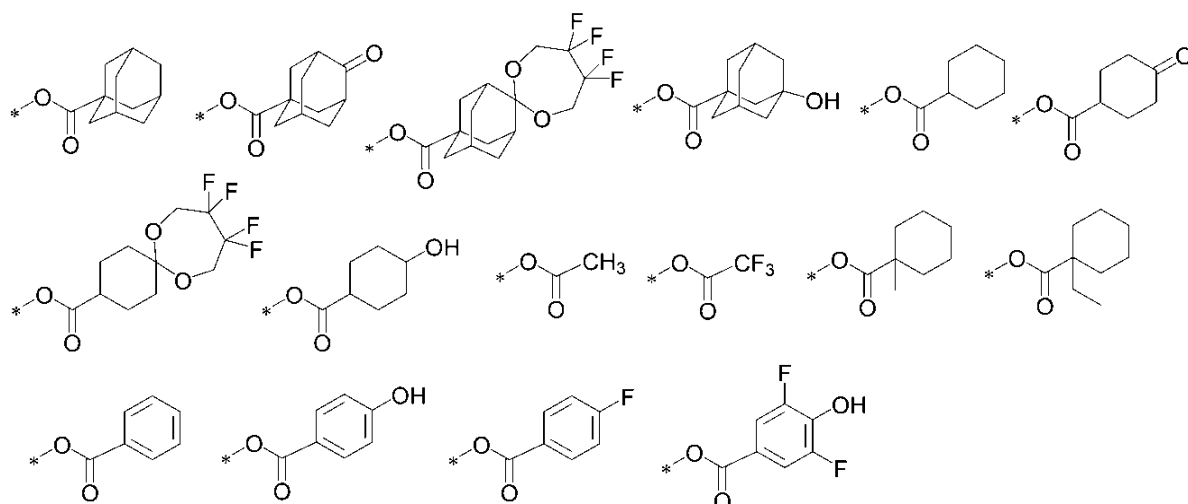
【0014】

R^1 は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 22 の脂環式飽和炭化水素基（該脂環式飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。）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 ~ 12 の単環式飽和炭化水素基及び置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 12 の多環式飽和炭化水素基（該単環式飽和炭化水素基及び該多環式飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。）であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよいシクロヘキシル基及び置換基を有していてもよいアダマンチル基（該シクロヘキシル基及び該アダマンチル基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボ

50

ニル基に置き換わっていてもよい。)である。

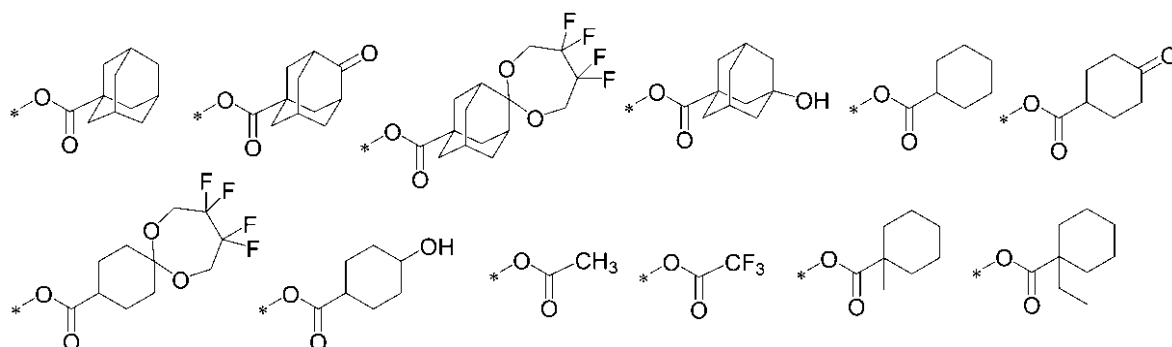
$R^1 - CO - O - *$ としては、以下で表される基などが挙げられる。



10

【0015】

$R^1 - CO - O - *$ としては、好ましくは以下で表される基が挙げられる。



20

【0016】

R^2 で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び *n*-ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基及びエチル基である。

30

R^2 の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、ペルククロロメチル基、ペルプロモメチル基及びペルヨードメチル基等が挙げられる。

R^2 は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【0017】

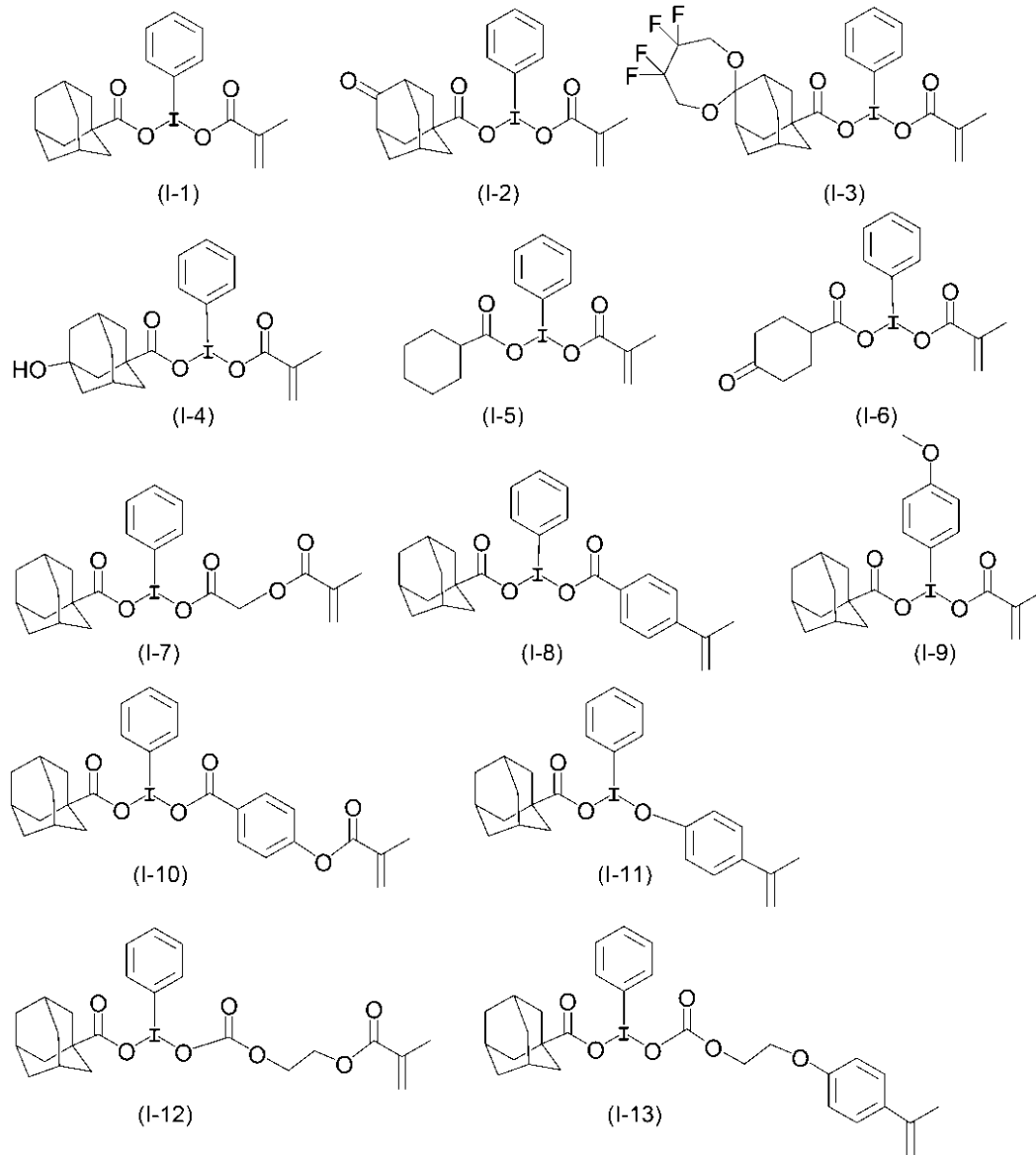
L^{11} 、 L^{13} 、 L^{15} 及び L^{17} のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基及び2-メチルブタン-1,4-ジイル基等が挙げられる。

40

L^1 は、式(X¹-1)で表される基であることが好ましい。

【0018】

化合物(I)は、下記式(I-1)~式(I-17)で表される化合物が挙げられ、好ましくは式(I-1)~式(I-15)で表される化合物である。

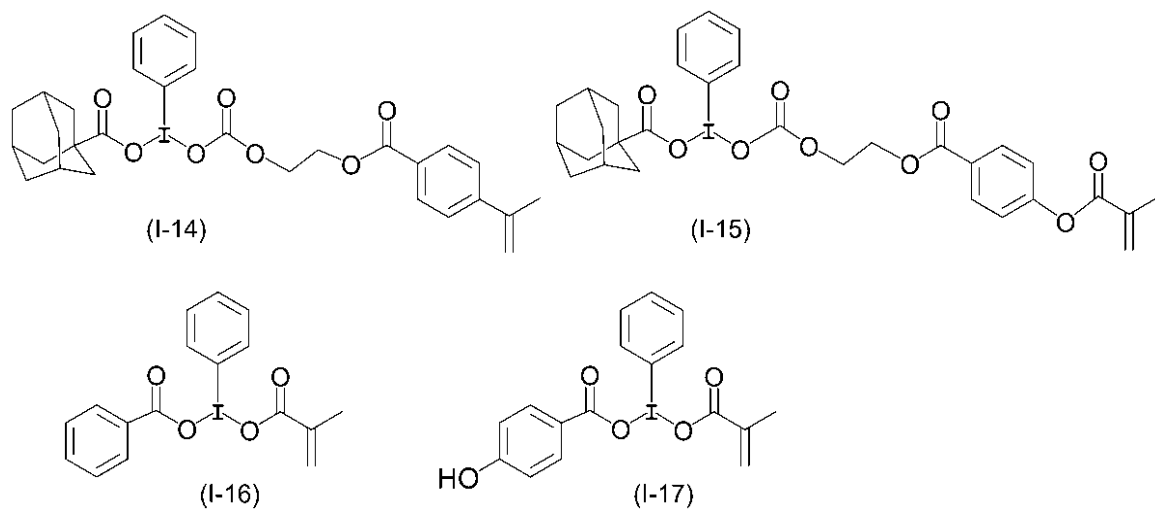


10

20

30

【 0 0 1 9 】



40

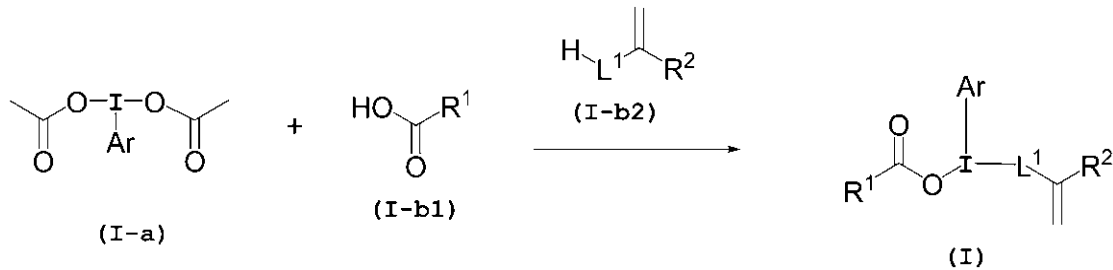
【 0 0 2 0 】

< 化合物 (I) の製造方法 >

化合物 (I) は、式 (I - a) で表される化合物と式 (I - b 1) で表される化合物とを溶媒中で反応させた後、得られた混合物を、さらに、式 (I - b 2) で表される化合物

50

と溶媒中で、反応させることにより得ることができる。



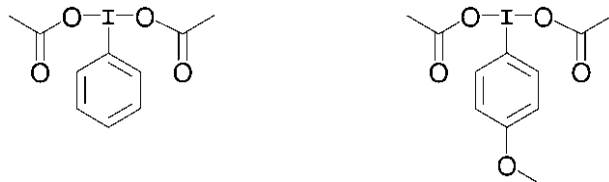
[式中、 R^1 、 R^2 、 L^1 及び Ar は、上記と同義である。]

10

溶媒としては、クロロホルム、モノクロロベンゼン、テトラヒドロフラン及びトルエンなどが挙げられる。

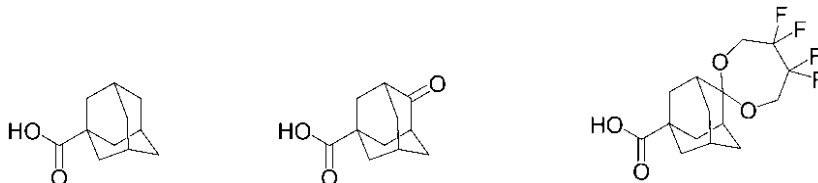
反応温度は通常 10 ~ 80 であり、反応時間は通常 0.5 時間 ~ 24 時間である。

式 (I - a) 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。

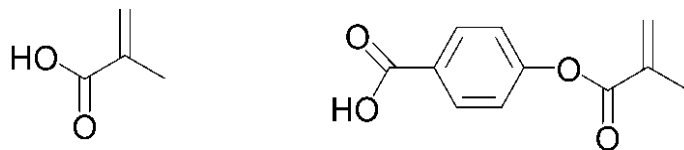


20

式 (I - b 1) 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。



式 (I - b 2) 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。



30

【 0 0 2 1 】

樹脂 (A) に含まれる構造単位 (I) は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

樹脂 (A) に含まれる構造単位 (I) の含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 0.5 ~ 10 モル% であり、好ましくは 1 ~ 8 モル%、より好ましくは 1.5 ~ 5 モル%、さらに好ましくは 2 ~ 4 モル% である。

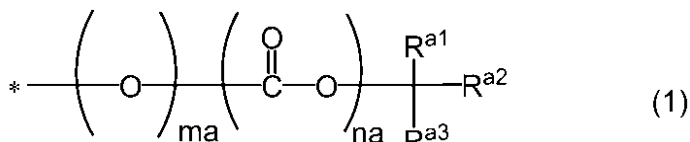
【 0 0 2 2 】

構造単位 (a 1)

40

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) で表される基及び / 又は式 (2) で表される基が好ましい。



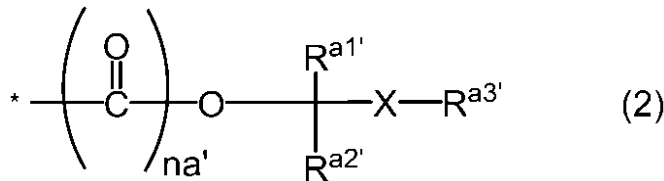
[式 (1) 中、 R^{a1} ~ R^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表すか、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに

50

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 2 価の脂環式炭化水素基を形成する。

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

* は結合手を表す。]



10

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

X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$n a'$ は、0 又は 1 を表す。

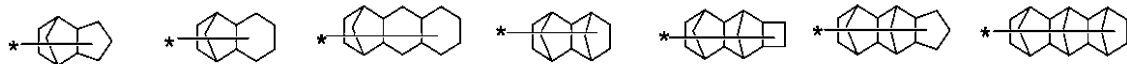
* は結合手を表す。]

【0023】

$R^{a 1} \sim R^{a 3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基等が挙げられる。

20

$R^{a 1} \sim R^{a 3}$ の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。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、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、アダマンチルシクロヘキシル基及び下記の基(* は結合手を表す。)等が挙げられる。 $R^{a 1} \sim R^{a 3}$ の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3 ~ 16 である。

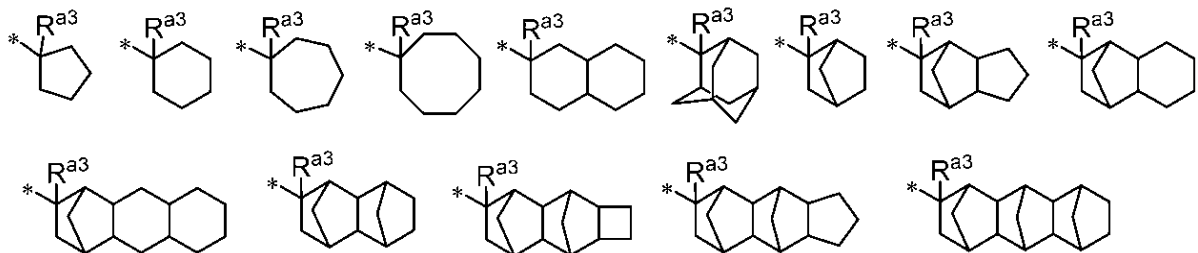


30

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、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルジメチル基、ノルボルニルエチル基等のシクロアルキル-アルキル基が挙げられる。

好ましくは、 $m a$ は 0 であり、 $n a$ は 1 である。

$R^{a 1}$ 及び $R^{a 2}$ が互いに結合して 2 価の脂環式炭化水素基を形成する場合の $-\text{C}(R^{a 1})(R^{a 2})(R^{a 3})$ としては、下記の基が挙げられる。2 価の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。* は $-\text{O}-$ との結合手を表す。



40

【0024】

$R^{a 1'} \sim R^{a 3'}$ の炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

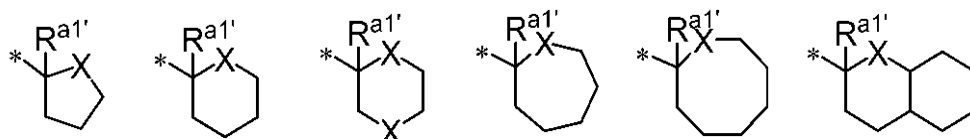
芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、フェナントリル基等のアリール基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、 p

50

- 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のアルキル - アリール基；p - アダマンチルフェニル基等のシクロアルキル - アリール基、等が挙げられる。

アルキル基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を組合せた基としては、シクロアルキル - アルキル基（アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチルメチル基）、アラルキル基（例えば、フェニルメチル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基、1 - フェニル - 1 - プロピル基、1 - フェニル - 2 - プロピル基、2 - フェニル - 2 - プロピル基、3 - フェニル - 1 - プロピル基、4 - フェニル - 1 - プチル基、5 - フェニル - 1 - ペンチル基、6 - フェニル - 1 - ヘキシル基等）等が挙げられる。

$R^{a2'}$ 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 2 価の複素環基を形成する場合、 $-C(R^{a1'}) (R^{a3'}) - X - R^{a2'}$ としては、下記の基が挙げられる。* は、結合手を表す。



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

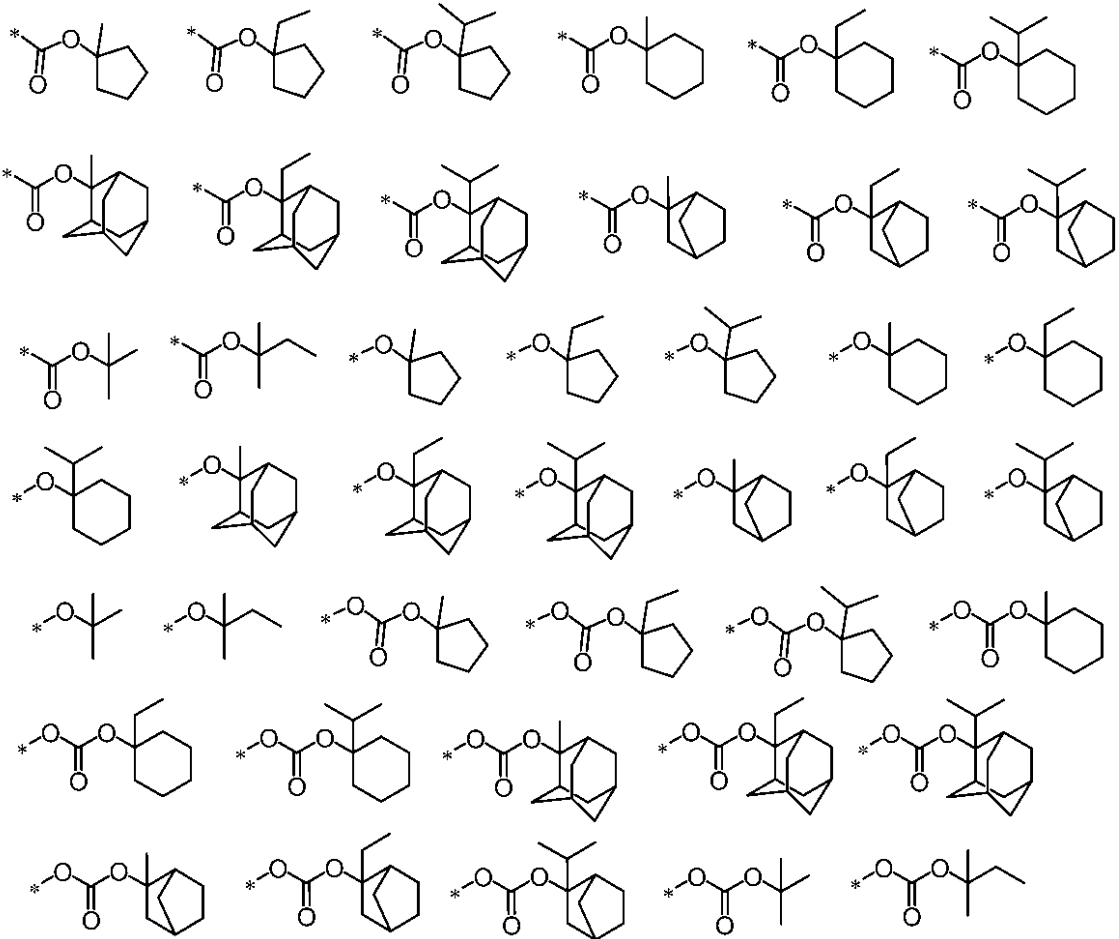
$n_{a'}$ は、好ましくは 0 である。

【0025】

式 (1) で表される基としては、1,1 - ジアルキルアルコキシカルボニル基 (式 (1) 中において $R^{a1} \sim R^{a3}$ がアルキル基、 $m_a = 0$ 、 $n_a = 1$ 、好ましくは tert - ブトキシカルボニル基)、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イルオキシカルボニル基 (式 (1) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及びこれらが結合する炭素原子がアダマンチル基、 R^{a3} がアルキル基、 $m_a = 0$ 、 $n_a = 1$) 及び 1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 - アルキルアルコキシカルボニル基 (式 (1) 中、 R^{a1} 及び R^{a2} がアルキル基、 R^{a3} がアダマンチル基、 $m_a = 0$ 、 $n_a = 1$) 等、さらに以下の基が挙げられる。* は結合手を表す。

10

20

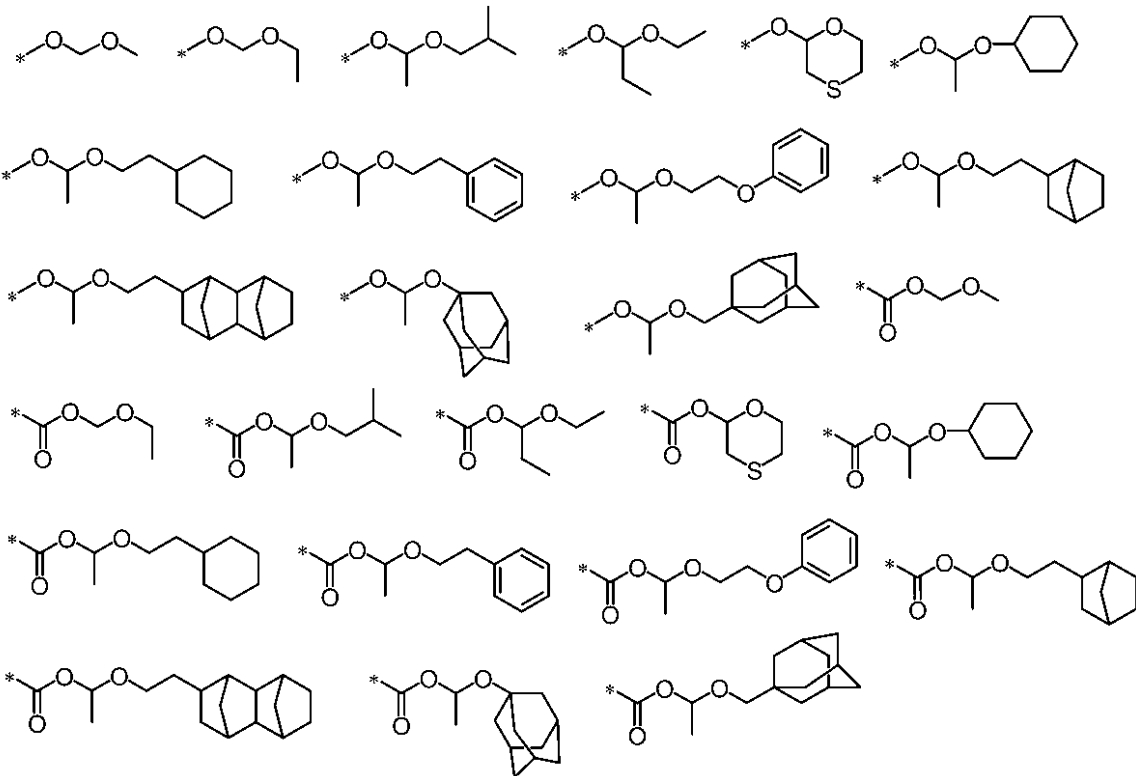


10

20

【 0 0 2 6 】

式(2)で表される基の具体例としては、以下の基が挙げられる。*は結合手を表す。



30

40

【 0 0 2 7 】

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

50

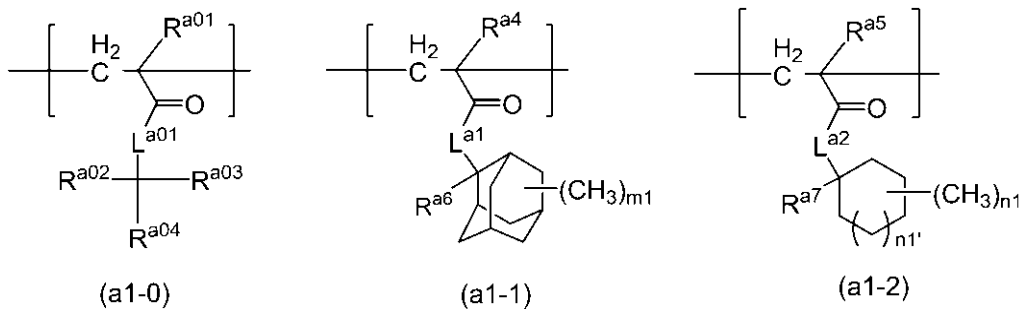
マー、より好ましくは酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーである。

【0028】

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。

【0029】

式(1)で表される基を有する(メタ)アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは、式(a1-0)で表される構造単位(以下、構造単位(a1-0)という場合がある。)、式(a1-1)で表される構造単位(以下、構造単位(a1-1)という場合がある。)又は式(a1-2)で表される構造単位(以下、構造単位(a1-2)という場合がある。)が挙げられる。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。



[式(a1-0)、式(a1-1)及び式(a1-2)中、L^{a01}、L^{a1}及びL^{a2}は、それぞれ独立に、-O-又は*-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-を表し、k1は1~7のいずれかの整数を表し、*は-CO-との結合手を表す。

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。]

【0030】

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-(CH₂)_{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}のアルキル基、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^{a3}で挙げた基と同様の基が挙げられる。

R^{a02}、R^{a03}、及びR^{a04}におけるアルキル基の炭素数は、好ましくは1~6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の炭素数は、好ましくは1~6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3~8であり、より好ましくは3~6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

10

20

30

40

50

ル基又はエチル基である。

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

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

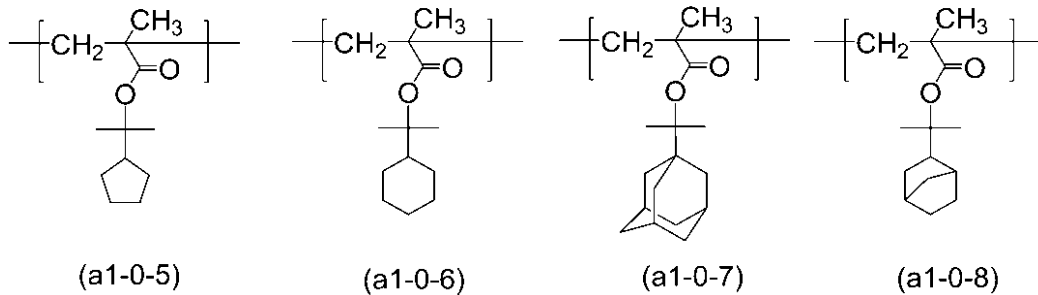
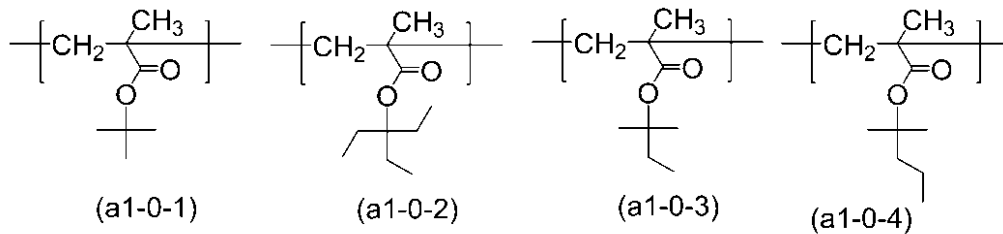
n_1 は、好ましくは0～3のいずれかの整数であり、より好ましくは0又は1である。

n_1' は好ましくは0又は1である。

【0031】

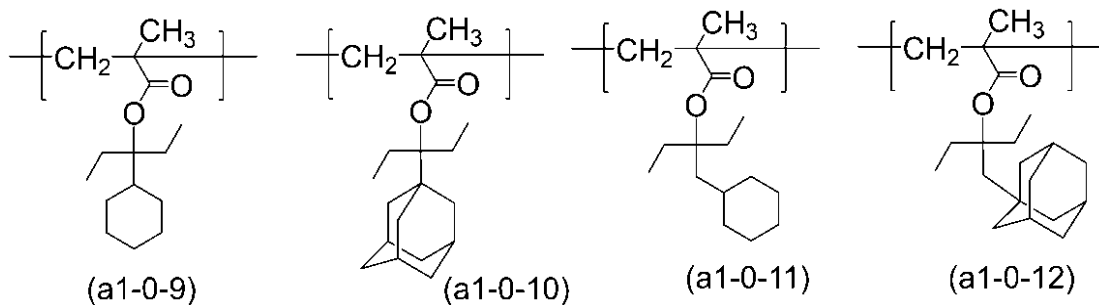
構造単位(a1-0)としては、例えば、式(a1-0-1)～式(a1-0-12)のいずれかで表される構造単位及び R^{a01} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられ、式(a1-0-1)～式(a1-0-10)のいずれかで表される構造単位が好ましい。

10



20

【0032】

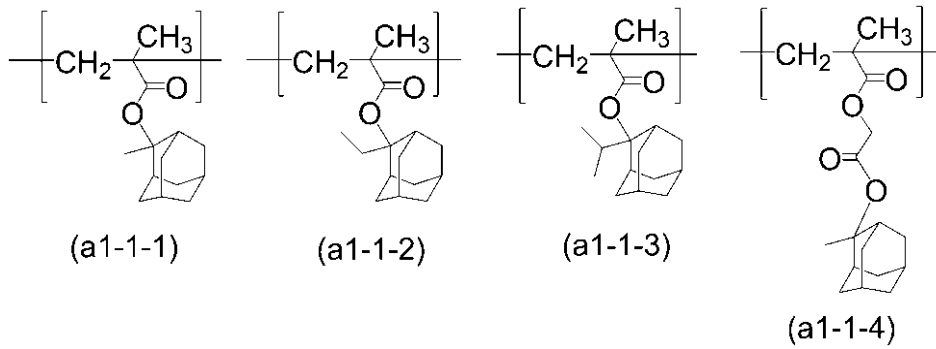


30

【0033】

構造単位(a1-1)を導くモノマーとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式(a1-1-1)～式(a1-1-4)のいずれかで表される構造単位及び 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(a1-1-1)～式(a1-1-4)のいずれかで表される構造単位がより好ましい。

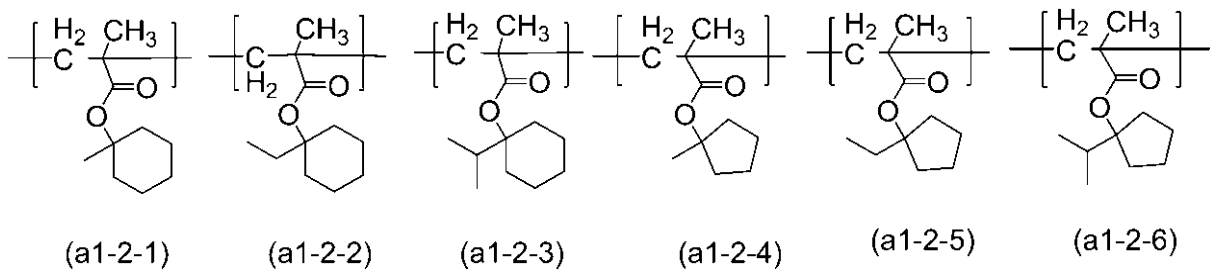
40



【 0 0 3 4 】

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 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) が好ましい。

10



20

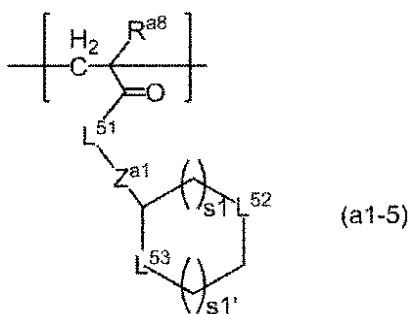
【 0 0 3 5 】

樹脂 (A) が構造単位 (a 1 - 0) 及び / 又は構造単位 (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 % である。

【 0 0 3 6 】

式 (2) で表される基を有する (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



40

式 (a 1 - 5) 中、

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

Z^{a1} は、単結合又は * - (C H 2)_{h3} - C O - L⁵⁴ - を表し、h3 は 1 ~ 4 のいずれかの整数を表し、* は、L⁵¹ との結合手を表す。

L⁵¹、L⁵²、L⁵³ 及び L⁵⁴ 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 3 7 】

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。

50

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

式 (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。

L^{51} は、酸素原子が好ましい。

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

s_1 は、1 が好ましい。

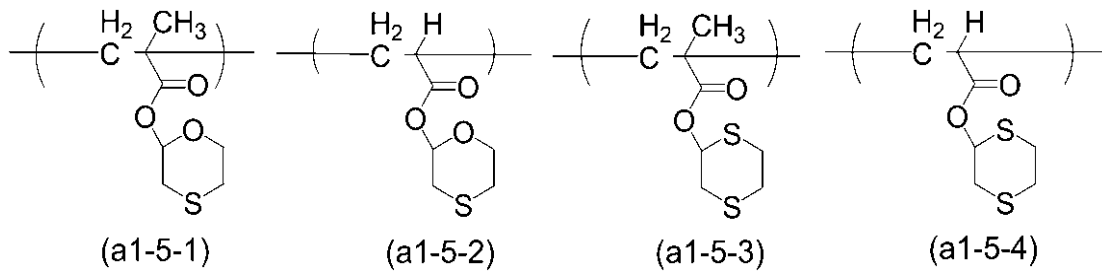
s_1' は、0 ~ 2 のいずれかの整数が好ましい。

Z^{a1} は、単結合又は * - C H₂ - C O - O - が好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

構造単位 (a 1 - 5) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2 0 1 0 - 6 1 1 1 7 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式 (a 1 - 5 - 1) ~ 式 (a 1 - 5 - 4) でそれぞれ表される構造単位が好ましく、式 (a 1 - 5 - 1) 又は式 (a 1 - 5 - 2) で表される構造単位がより好ましい。



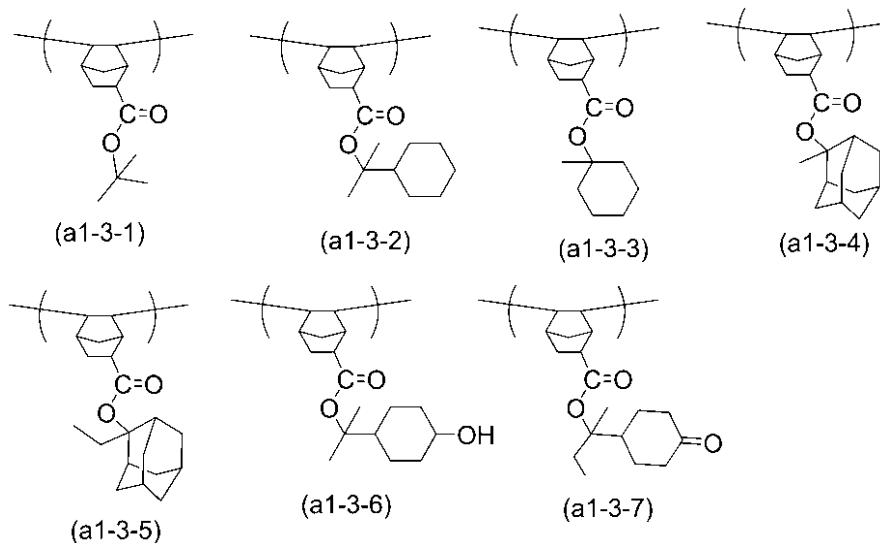
20

【 0 0 3 9 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 1 - 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 ~ 5 0 モル % が好ましく、3 ~ 4 5 モル % がより好ましく、5 ~ 4 0 モル % がさらに好ましい。

【 0 0 4 0 】

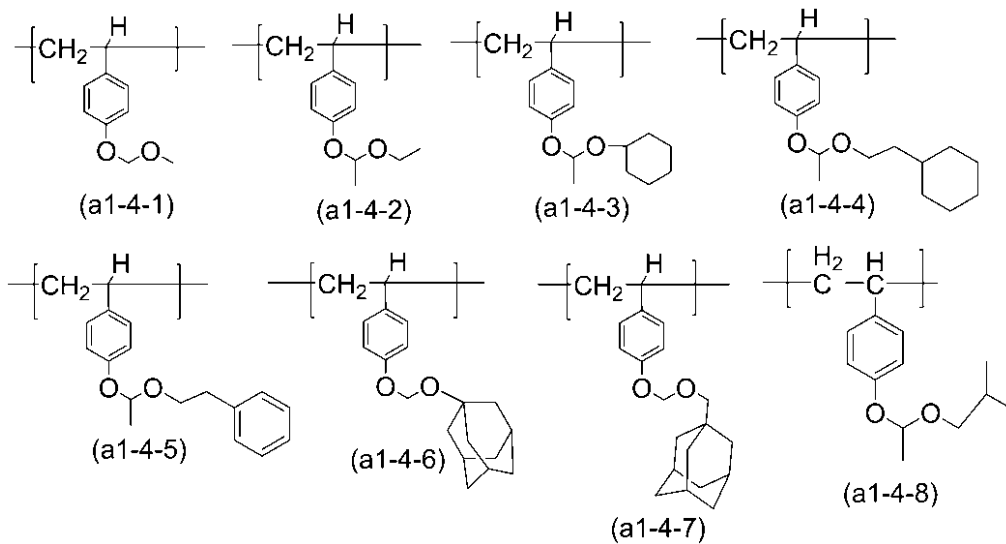
また、構造単位 (a 1) としては、以下の構造単位も挙げられる。



30

40

【 0 0 4 1 】



10

樹脂 (A) が上記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% がさらに好ましい。

【0042】

構造単位 (s)

樹脂 (A) は、さらに、後述する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)、ハロゲン原子を有する構造単位 (以下、場合により「構造単位 (a4)」という。)、非脱離炭化水素基を有する構造単位 (a5) 及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位を含んでもよい。なかでも、樹脂 (A) は、構造単位 (s) を含むことが好ましい。構造単位 (s) は、後述のモノマー (以下「モノマー (s)」という場合がある) から導かれる。モノマー (s) は、レジスト分野で公知の酸不安定基を有さないモノマーを使用できる。構造単位 (s) は、通常、ハロゲン原子を側鎖に有しない。

20

構造単位 (s) としては、ヒドロキシ基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。

30

【0043】

構造単位 (a2)

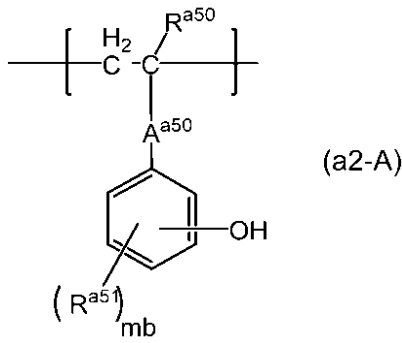
構造単位 (a2) が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

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

40

【0044】

フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a2) 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 (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 のアシル基、炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシ基、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 $* - X^{a51} - (A^{a52} - X^{a52})_{n_a} -$ を表し、 $*$ は $- R^{a50}$ が結合する炭素原子との結合手を表す。

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。

n_a は、0 又は 1 を表す。

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

【 0 0 4 5 】

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いてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 1 - 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、1, 1, 1, 2, 2 - 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、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロペンチル基、 n - ペンチル基、 n - ヘキシル基及び n - 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い。

【 0 0 4 6 】

R^{a51} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、 n - ペンチル基、 n - ヘキシル基が挙げられる。

R^{a51} のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n - 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} におけるアシル基としては、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} におけるアシ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。

【 0 0 4 7 】

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

10

20

30

40

50

-CO-O-、* -CO-O-A^{a52}-O-CO-、* -O-CO-A^{a52}-O-CO-、
が挙げられる。なかでも、* -CO-O-、* -CO-O-A^{a52}-CO-O-又は* -
O-A^{a52}-CO-O-が好ましい。

【0048】

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

A^{a52}は、メチレン基又はエチレン基であることが好ましい。

10

【0049】

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。

【0050】

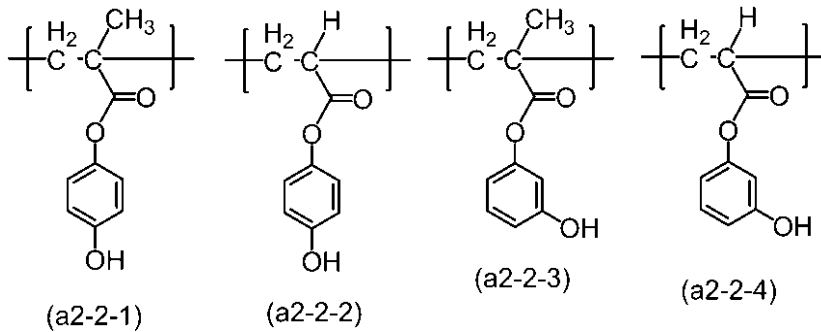
m bは0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましく、0が特に好ましい。

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

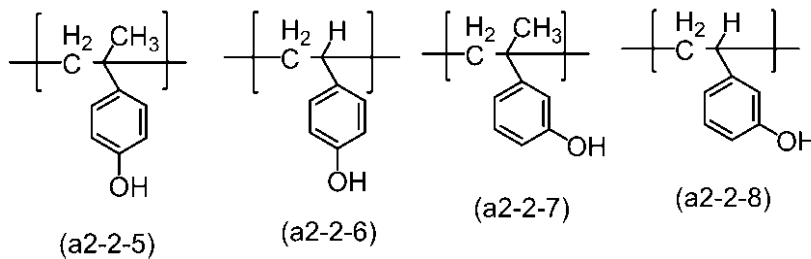
【0051】

構造単位(a2-A)としては、式(a2-2-1)~式(a2-2-8)で表される
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(a2-2-1)で表される構造単位、式(a2-2-5)で表される構造単位及
び式(a2-2-6)で表される構造単位であることが好ましい。

20



30



40

【0052】

構造単位(a2-A)を誘導するモノマーとしては、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が挙げられる。

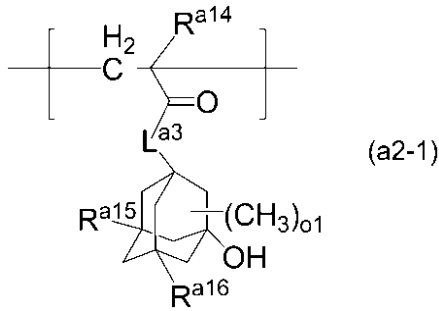
【0053】

樹脂(A)中に構造単位(a2-A)が含まれる場合、構造単位(a2-A)の含有率
は、全構造単位に対して、好ましくは5~80モル%であり、より好ましくは10~70
モル%であり、さらに好ましくは15~65モル%である。

【0054】

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

50



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 $-CO-$ との結合手を表す。

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。

【 0 0 5 5 】

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 のいずれかの整数である)、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。

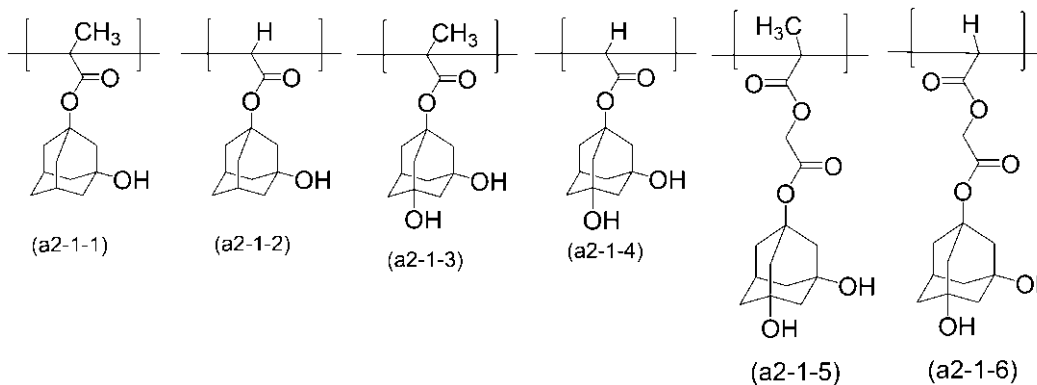
R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

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 5 6 】

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い。



【 0 0 5 7 】

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

【 0 0 5 8 】

構造単位 (a 3)

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

【 0 0 5 9 】

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

10

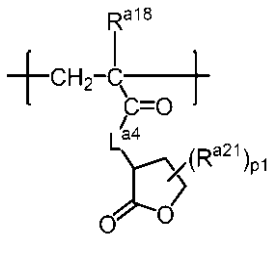
20

30

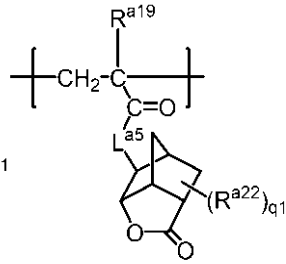
40

50

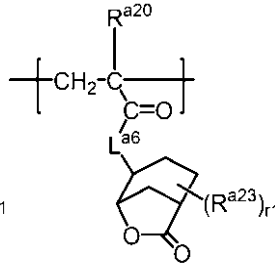
【 0 0 6 0 】



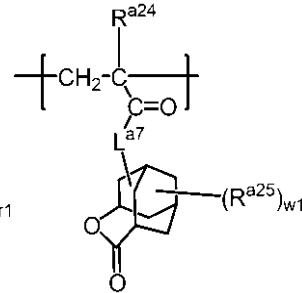
(a3-1)



(a3-2)



(a3-3)



(a3-4)

10

[式 (a 3 - 1) 、 式 (a 3 - 2) 、 式 (a 3 - 3) 及 び 式 (a 3 - 4) 中、
 L^{a4} 、 L^{a5} 及 び L^{a6} は、 $-O-$ 又 は $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ($k3$
 は 1 ~ 7 の い ず れ か の 整 数 を 表 す。) で 表 さ れ る 基 を 表 す。

L^{a7} は、 $-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-CO-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-CO-O-L^{a9}-CO-O-$ 又 は $*-O-L^{a8}-O-CO-L^{a9}-O-$ を 表 す。

L^{a8} 及 び L^{a9} は、そ れ ぞ れ 独 立 に、炭 素 数 1 ~ 6 の アル カ ン ジ イ ル 基 を 表 す。

* は カ ル ボ ニ ル 基 と の 結 合 手 を 表 す。

R^{a18} 、 R^{a19} 及 び R^{a20} は、水 素 原 子 又 は メ チ ル 基 を 表 す。

R^{a24} は、ハ ロ ゲ ン 原 子 を 有 し て い て も よ い 炭 素 数 1 ~ 6 の アル キ ル 基、水 素 原 子 又
 は ハ ロ ゲ ン 原 子 を 表 す。

20

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、カ ル ボ キ シ 基、シ ア ノ 基 又 は 炭 素 数 1 ~ 4 の 脂 肪
 族 炭 化 水 素 基 を 表 す。

$p1$ は 0 ~ 5 の い ず れ か の 整 数 を 表 す。

$q1$ は、0 ~ 3 の い ず れ か の 整 数 を 表 す。

$r1$ は、0 ~ 3 の い ず れ か の 整 数 を 表 す。

$w1$ は、0 ~ 8 の い ず れ か の 整 数 を 表 す。

$p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 及 び / 又 は $w1$ が 2 以 上 の と き、複 数 の R^{a21} 、 R^{a22} 、 R^{a23}
 及 び / 又 は R^{a25} は 互 い に 同 一 で あ っ て も よ く、異 な っ て も よ い。]

30

【 0 0 6 1 】

R^{a21} 、 R^{a22} 、 R^{a23} 及 び R^{a25} の 脂 肪 族 炭 化 水 素 基 と し て は、メ チ ル 基、エ チ ル 基、 n -
 プ ロ ピ ル 基、イ ソ プ ロ ピ ル 基、 n -ブ チ ル 基、 sec -ブ チ ル 基 及 び $tert$ -ブ チ ル
 基 等 の アル キ ル 基 が 挙 げ ら れ る。

R^{a24} の ハ ロ ゲ ン 原 子 と し て は、フ ッ 素 原 子、塩 素 原 子、臭 素 原 子 及 び ヨ ウ 素 原 子 が
 挙 げ ら れ る。

R^{a24} の アル キ ル 基 と し て は、メ チ ル 基、エ チ ル 基、 n -プ ロ ピ ル 基、イ ソ プ ロ ピ ル
 基、 n -ブ チ ル 基、 sec -ブ チ ル 基、 $tert$ -ブ チ ル 基、 n -ペ ン チ ル 基 及 び n -ヘ
 キ シ ル 基 等 が 挙 げ ら れ、好 ま し く は 炭 素 数 1 ~ 4 の アル キ ル 基 が 挙 げ ら れ、よ り 好 ま し く
 は メ チ ル 基 又 は エ チ ル 基 が 挙 げ ら れ る。

40

R^{a24} の ハ ロ ゲ ン 原 子 を 有 す る アル キ ル 基 と し て は、ト リ フ ル オ ロ メ チ ル 基、ペ ル フ
 ル オ ロ エ チ ル 基、ペ ル フ ル オ ロ プ ロ ピ ル 基、ペ ル フ ル オ ロ イ ソ プ ロ ピ ル 基、ペ ル フ ル オ ロ
 ブ チ ル 基、ペ ル フ ル オ ロ sec -ブ チ ル 基、ペ ル フ ル オ ロ $tert$ -ブ チ ル 基、ペ ル フ ル
 オ ロ ペ ン チ ル 基、ペ ル フ ル オ ロ ヘ キ シ ル 基、ト リ ク ロ ロ メ チ ル 基、ト リ ブ ロ モ メ チ ル 基、
 ト リ ヨ ード メ チ ル 基 等 が 挙 げ ら れ る。

【 0 0 6 2 】

L^{a8} 及 び L^{a9} 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、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 -

50

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。

【0063】

式(a3-1)~式(a3-3)において、 L^{a4} ~ L^{a6} は、互いに独立に、好ましくは - O - 又は、 k_3 が1~4のいずれかの整数である $* - O - (CH_2)_{k_3} - CO - O -$ で表される基、より好ましくは - O - 及び、 $* - O - CH_2 - CO - O -$ 、さらに好ましくは酸素原子である。

R^{a18} ~ R^{a21} は、好ましくはメチル基である。

R^{a22} 及び R^{a23} は、互いに独立に、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 、 r_1 及び w_1 は、互いに独立に、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。

10

【0064】

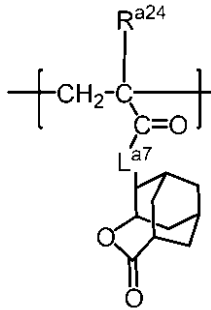
式(a3-4)において、 R^{a24} は、好ましくは水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

R^{a25} は、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

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

特に、式(a3-4)は、式(a3-4)'が好ましい。

20



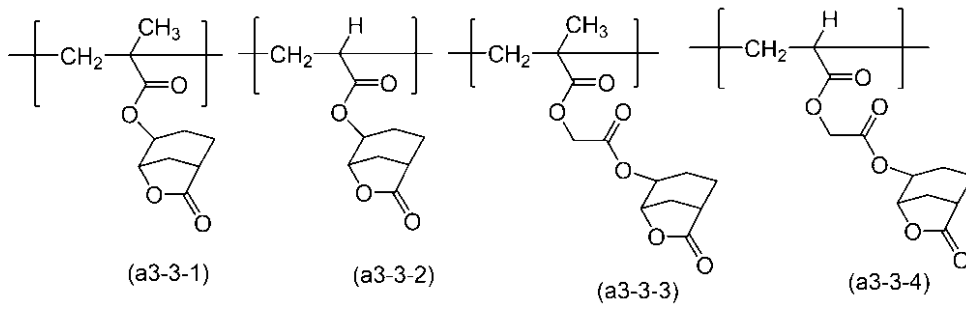
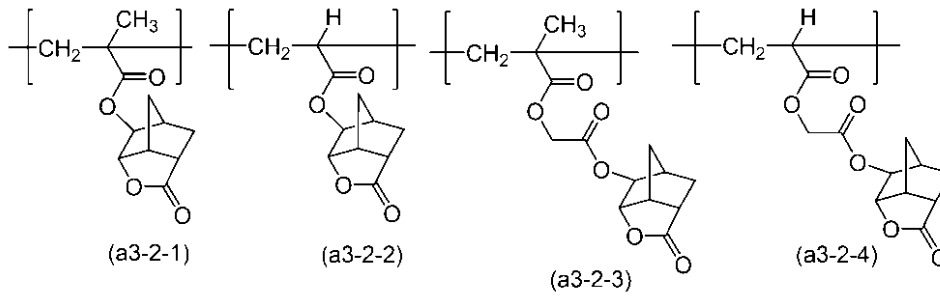
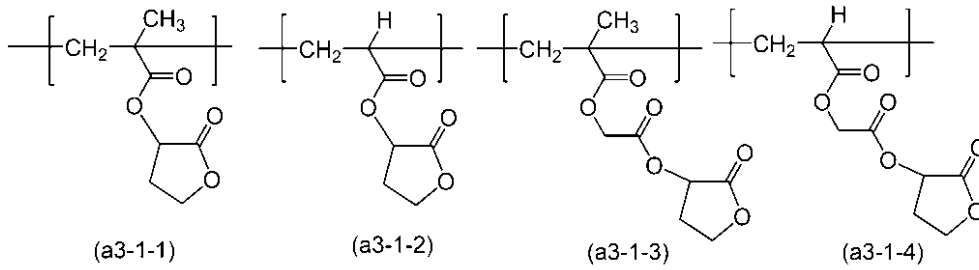
(a3-4)'

(式中、 R^{a24} 、 L^{a7} は、上記と同じ意味を表す。)

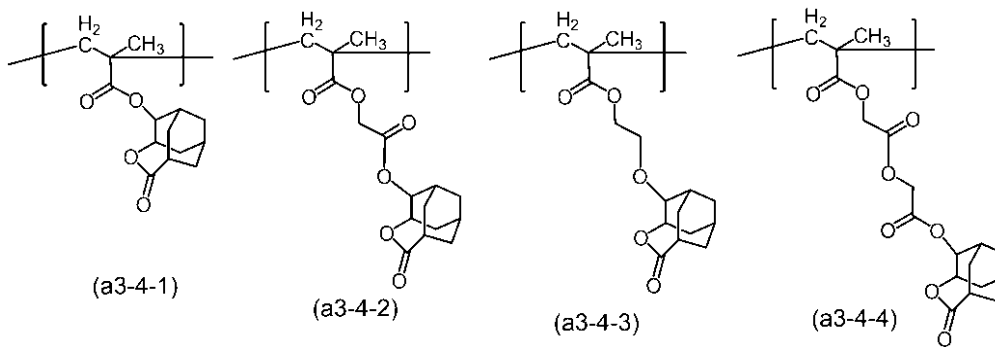
30

【0065】

構造単位(a3)を導くモノマーとしては、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が挙げられる。構造単位(a3)としては、式(a3-1-1)~式(a3-1-4)、式(a3-2-1)~式(a3-2-4)、式(a3-3-1)~式(a3-3-4)及び式(a3-4-1)~式(a3-4-12)のいずれかで表される構造単位が好ましい。



【 0 0 6 6 】

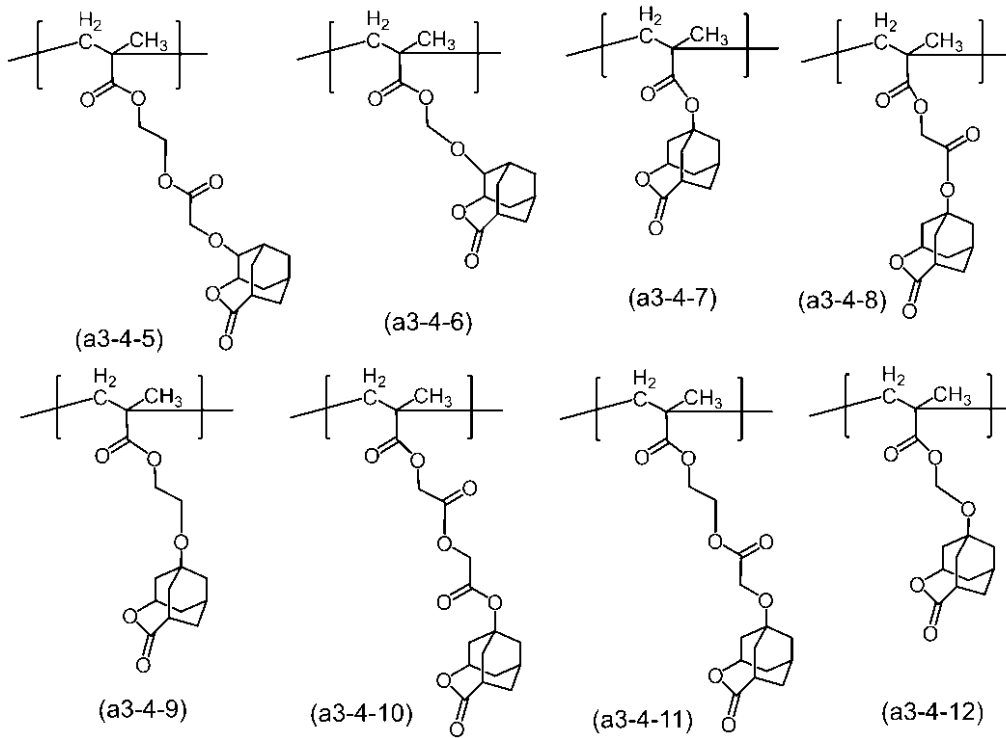


【 0 0 6 7 】

10

20

30



10

20

【 0 0 6 8 】

上記の式 (a 3 - 4 - 1) ~ 式 (a 3 - 4 - 1 2) で表される構造単位において、 R^{a2} ⁴に相当するメチル基が水素原子に置き換わった化合物も、構造単位 (a 3 - 4) の具体例として挙げる事ができる。

【 0 0 6 9 】

樹脂 (A) が構造単位 (a 3) を含む場合、その合計含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 7 0 モル % であり、好ましくは 1 0 ~ 6 5 モル % であり、より好ましくは 1 0 ~ 6 0 モル % である。

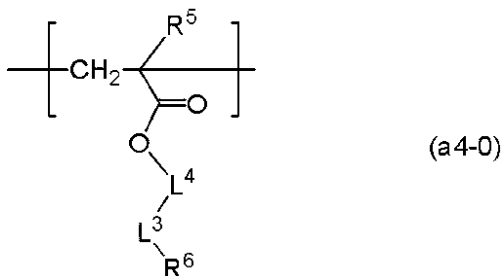
また、構造単位 (a 3 - 1)、構造単位 (a 3 - 2)、構造単位 (a 3 - 3) 及び構造単位 (a 3 - 4) の含有率は、それぞれ、樹脂 (A) の全構造単位に対して、5 ~ 6 0 モル % が好ましく、5 ~ 5 0 モル % がより好ましく、1 0 ~ 5 0 モル % がさらに好ましい。

30

【 0 0 7 0 】

構造単位 (a 4)

構造単位 (a 4) としては、フッ素原子を有する構造単位であることが好ましい。例えば、式 (a 4 - 0) 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^4 は、単結合又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L^3 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 ~ 1 2 のペルフルオロシクロアルカンジイル基を表す。

R^6 は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

【 0 0 7 1 】

L^4 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 -

50

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。

【 0 0 7 2 】

L³の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。

10

L³の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。

20

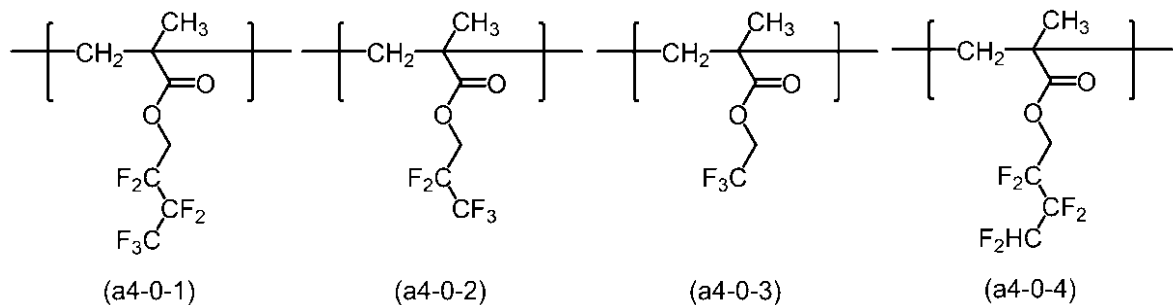
【 0 0 7 3 】

L⁴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。

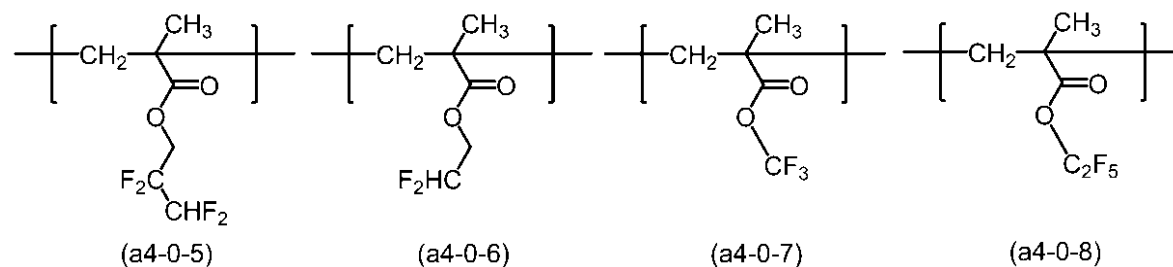
L³は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルカンジイル基である。

【 0 0 7 4 】

構造単位 (a 4 - 0) としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の 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。

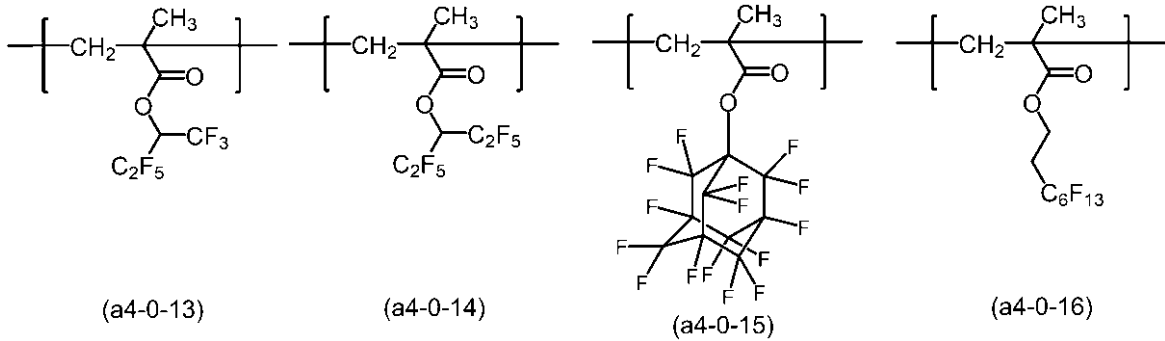
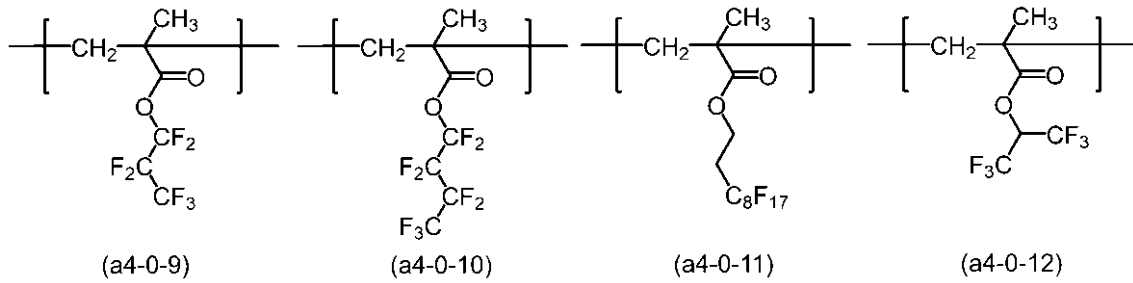


30



40

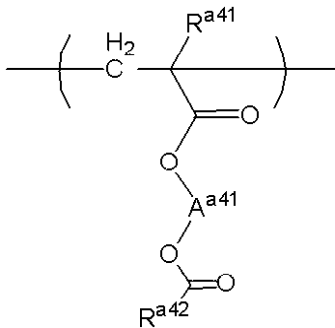
【 0 0 7 5 】



10

【 0 0 7 6 】

構造単位 (a 4) としては、式 (a 4 - 1) で表される構造単位も挙げられる。



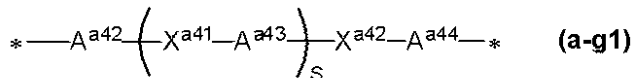
20

[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 $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

30

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。



[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。

40

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

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

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。]

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

【 0 0 7 7 】

R^{a42} の飽和炭化水素基としては、鎖式及び環式の飽和炭化水素基が挙げられる。

鎖式及び環式の飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐のアルキル基及び単環又は多環の脂環式炭化水素基、並びに、アルキル基及び脂環式炭化水素基を組み合わせることによ

50

り形成される飽和炭化水素基等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

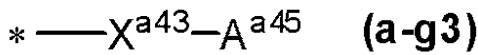
鎖式の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基及び*n*-オクタデシル基が挙げられる。環式の飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、アダマンチルシクロヘキシル基及び下記の基（*は結合手を表す。）等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。



10

【 0 0 7 9 】

R^{a42} は、置換基として、ハロゲン原子又は式 (a - g 3) で表される基を有していてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。



[式 (a - g 3) 中、

X^{a43} は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

20

A^{a45} は、少なくとも1つのハロゲン原子を有する炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表す。

*は結合手を表す。]

【 0 0 8 0 】

A^{a45} の飽和炭化水素基としては、 R^{a42} で例示したものと同様の基が挙げられる。

R^{a42} は、ハロゲン原子を有していてもよい飽和炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子を有するアルキル基及び/又は式 (a - g 3) で表される基を有する飽和炭化水素基がより好ましい。

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

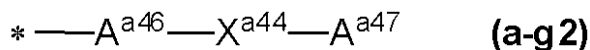
30

R^{a42} が、式 (a - g 3) で表される基を有する飽和炭化水素基である場合、式 (a - g 3) で表される基に含まれる炭素数を含めて、飽和炭化水素基の総炭素数は、15以下が好ましく、12以下がより好ましい。式 (a - g 3) で表される基を置換基として有する

40

【 0 0 8 1 】

式 (a - g 3) で表される基を有する飽和炭化水素は、さらに好ましくは式 (a - g 2) で表される基である。



[式 (a - g 2) 中、

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

X^{a44} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

50

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手を表す。]

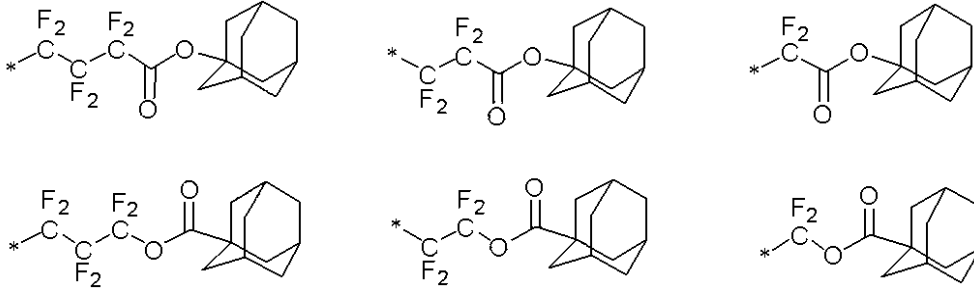
【0082】

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

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

【0083】

* - A^{a46} - X^{a44} - A^{a47} で表される部分構造(* はカルボニル基との結合手である)のより好ましい構造は、以下の構造である。



【0084】

A^{a41} 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。

【0085】

式(a-g1)で表される基における A^{a42} 、 A^{a43} 及び A^{a44} の飽和炭化水素基は、鎖式及び環式の飽和炭化水素基並びにこれらを組合せることにより形成される基が好ましい。該飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐のアルキル基及び単環の脂環式炭化水素基、並びに、アルキル基及び脂環式炭化水素基を組合せることにより形成される飽和炭化水素基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、1-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基等が挙げられる。

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

s は、0であることが好ましい。

【0086】

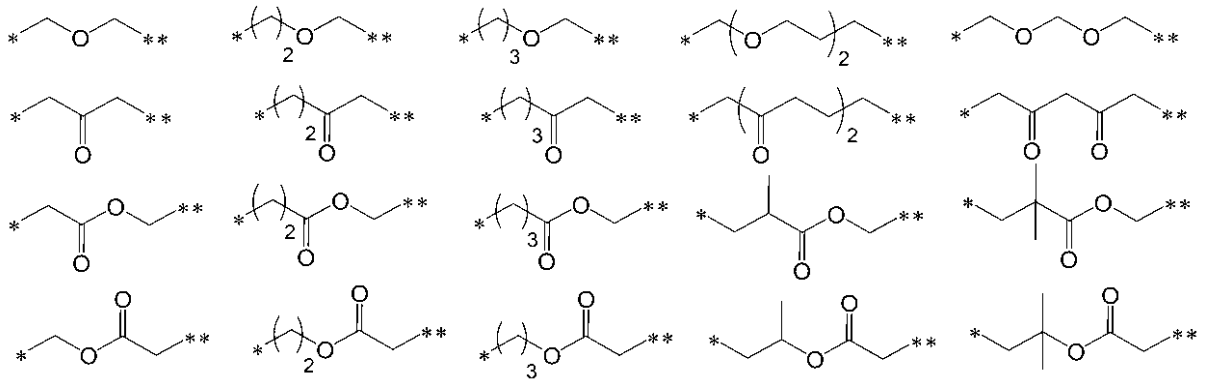
X^{a42} が酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す式(a-g1)で表される基としては、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、* 及び** はそれぞれ結合手を表わし、** が - O - C O - R^{a42} との結合手である。

10

20

30

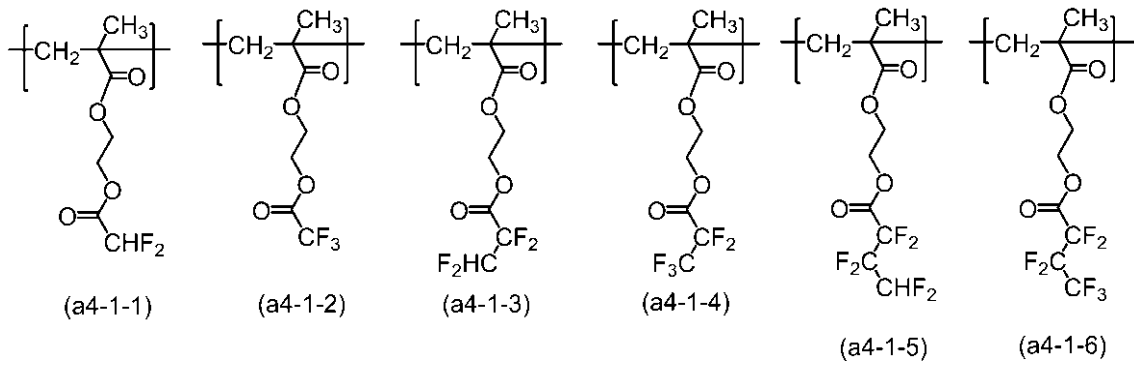
40



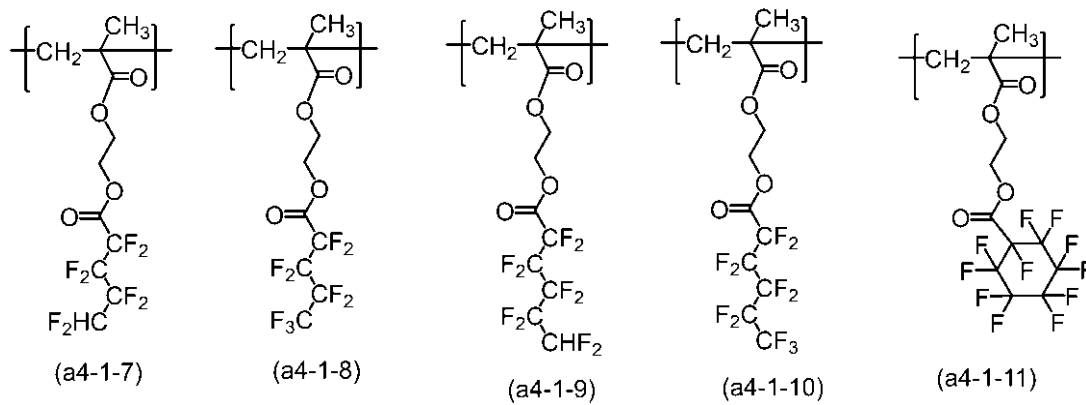
10

【 0 0 8 7 】

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

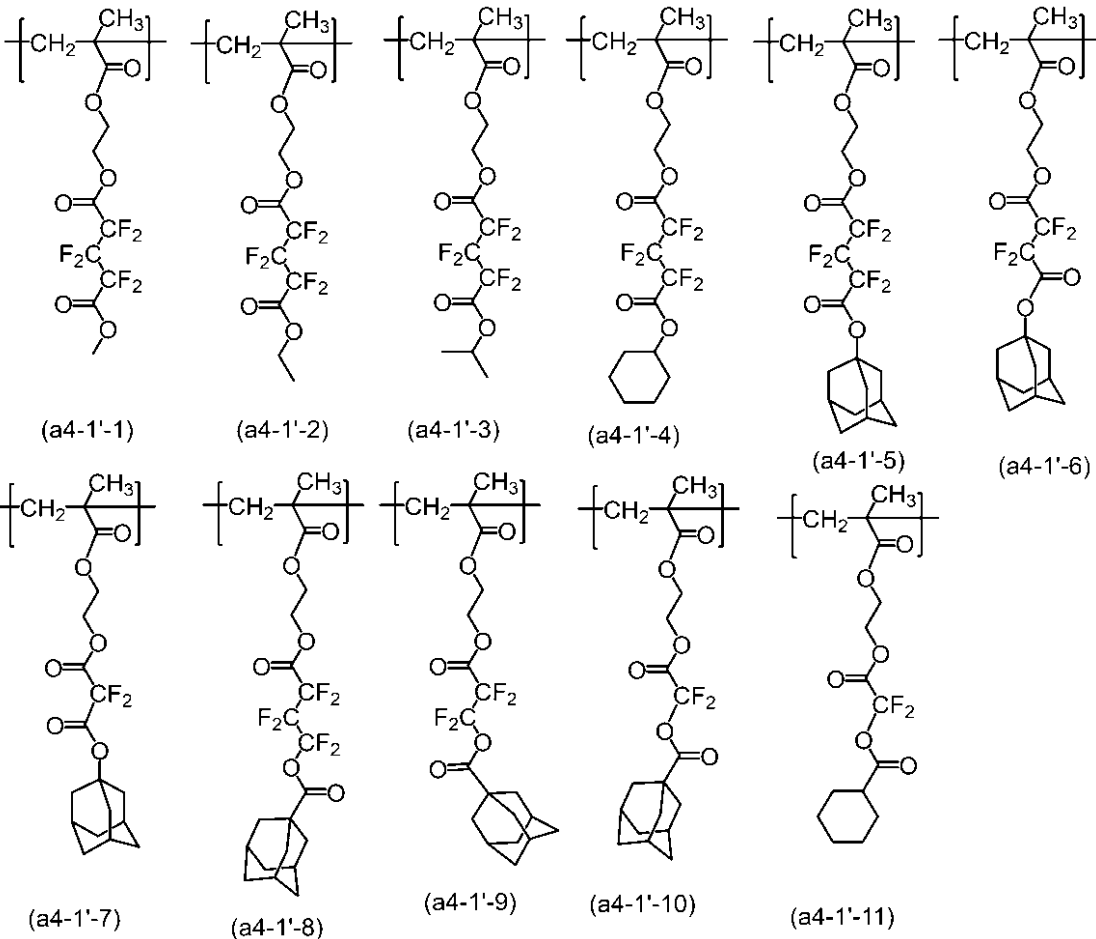


20



30

【 0 0 8 8 】

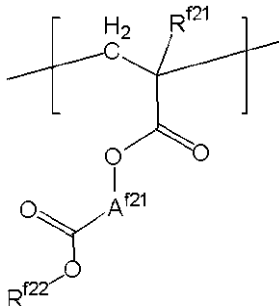


10

20

【 0 0 8 9 】

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。



30

[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 ~ 6 のいずれかの整数を表す。

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

40

【 0 0 9 0 】

R^{f22} のフッ素原子を有する炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基並びにこれらの組み合わせることにより形成される基を含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基 (直鎖又は分岐)、脂環式炭化水素基が好ましい。

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

脂環式炭化水素基は、単環式であってもよいし、多環式であってもよい。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、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、

50

シクロオクチル基、シクロヘプチル基、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、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基が挙げられる。

【0091】

R^{f22}のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が挙げられる。

フッ素原子を有するアルキル基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1,1-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロエチルメチル基、1-(トリフルオロメチル)-1,2,2,2-テトラフルオロエチル基、1-(トリフルオロメチル)-2,2,2-トリフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,2,2-テトラフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基、1,1-ビス(トリフルオロ)メチル-2,2,2-トリフルオロエチル基、2-(ペルフルオロプロピル)エチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロペンチル基、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2-(ペルフルオロブチル)エチル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロヘキシル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキシル基、ペルフルオロペンチルメチル基及び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。

フッ素原子を有する脂環式炭化水素基としては、ペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロアダマンチル基等のフッ化シクロアルキル基が挙げられる。

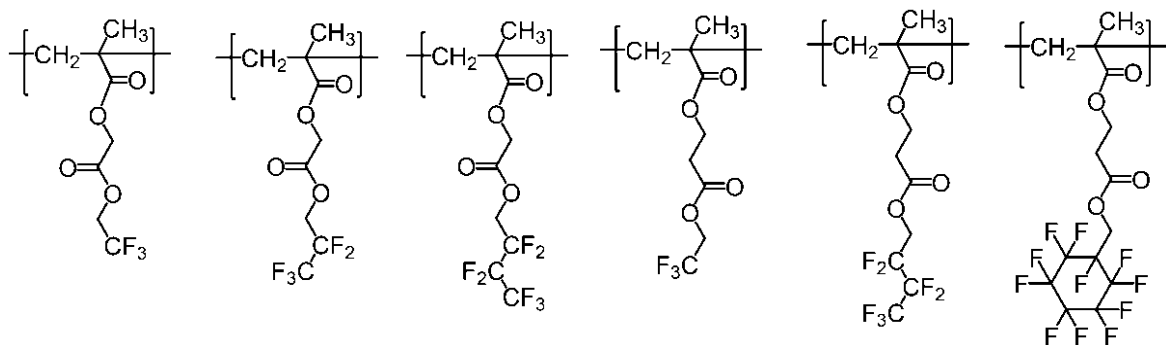
R^{f22}は、フッ素原子を有する炭素数1~10のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数1~10の脂環式炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数1~10のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数1~6のアルキル基がさらに好ましい。

【0092】

式(a4-4)においては、A^{f21}としては、-(CH₂)_{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。

【0093】

式(a4-4)で表される構造単位としては、例えば、以下の構造単位及び以下の式で表される構造単位においては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。



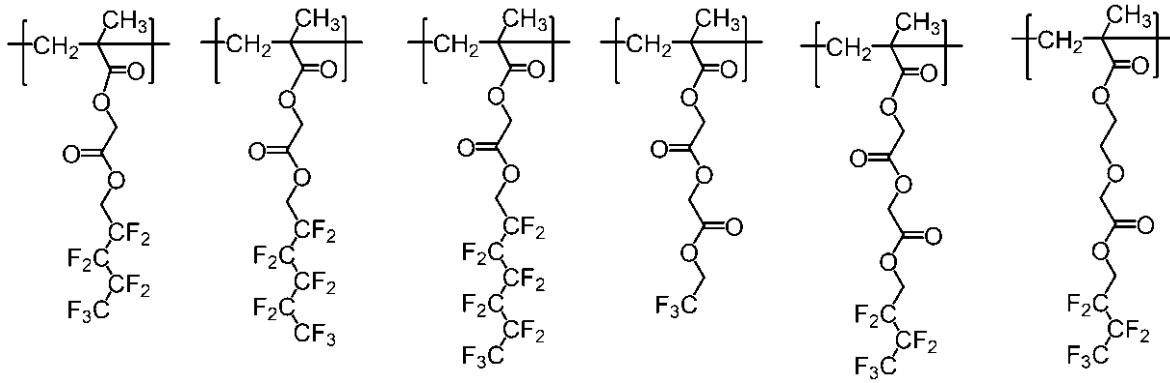
【0094】

10

20

30

40



10

【 0 0 9 5 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 4) を有する場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 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。

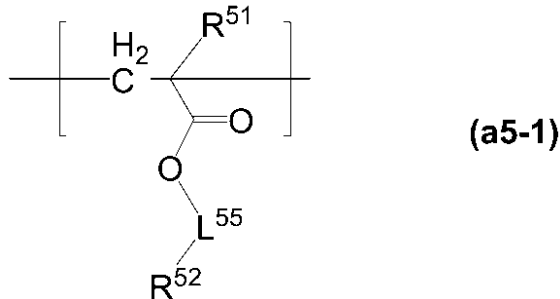
【 0 0 9 6 】

構造単位 (a 5)

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

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

20



[式 (a 5 - 1) 中、

R^{51} は、水素原子又はメチル基を表す。

30

R^{52} は、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい。但し、 L^{55} との結合位置にある炭素原子に結合する水素原子は、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基で置換されない。

L^{55} は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。]

【 0 0 9 7 】

R^{52} の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。

40

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、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、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。

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

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

【 0 0 9 8 】

L^{55} の 2 価の飽和炭化水素基としては、2 価の脂肪族飽和炭化水素基及び 2 価の脂環

50

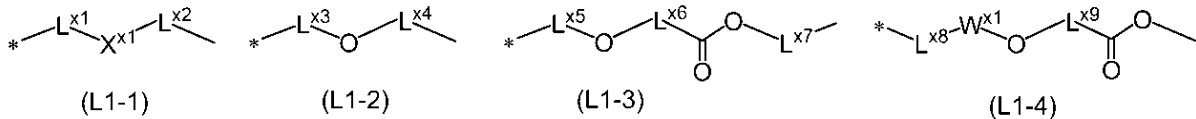
式飽和炭化水素基が挙げられ、好ましくは2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

2価の脂肪族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。

【0099】

飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が、酸素原子又はカルボニル基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、*は酸素原子との結合手を表す。



式(L1-1)中、

X^{x1} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

L^{x1} は、炭素数1～16の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

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

式(L1-2)中、

L^{x3} は、炭素数1～17の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

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

式(L1-3)中、

L^{x5} は、炭素数1～15の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

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

式(L1-4)中、

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

W^{x1} は、炭素数3～15の2価の脂環式飽和炭化水素基を表す。

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

【0100】

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

10

20

30

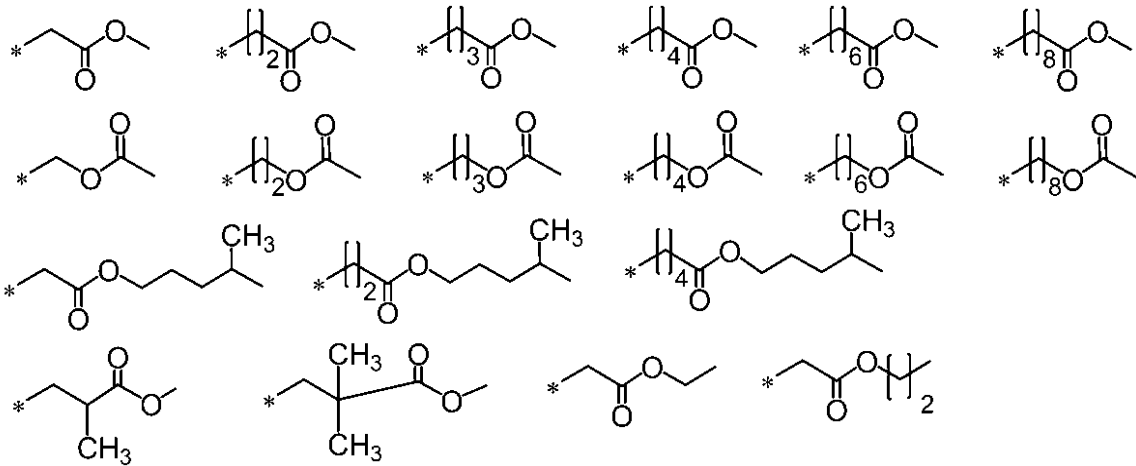
40

50

、シクロヘキサンジイル基又はアダマンンジイル基である。

【0101】

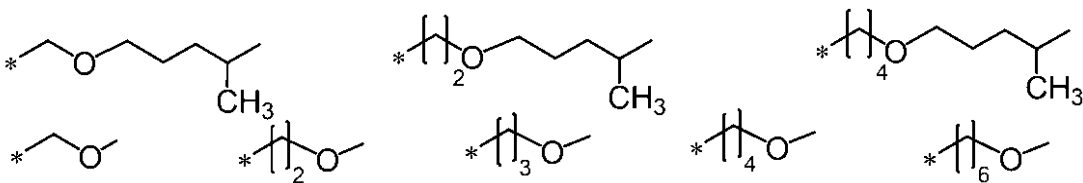
式(L1-1)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



10

【0102】

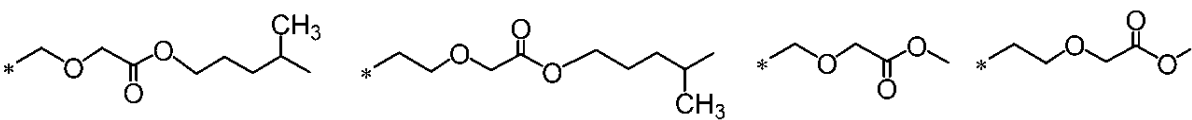
式(L1-2)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。



20

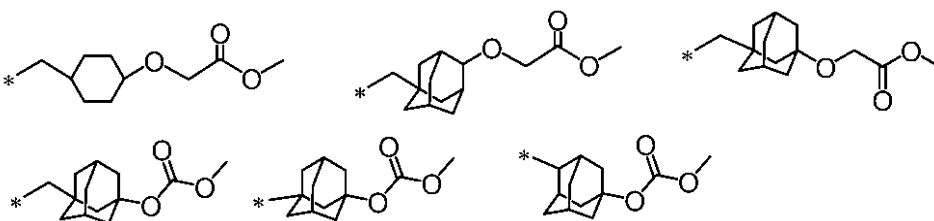
【0103】

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。



【0104】

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

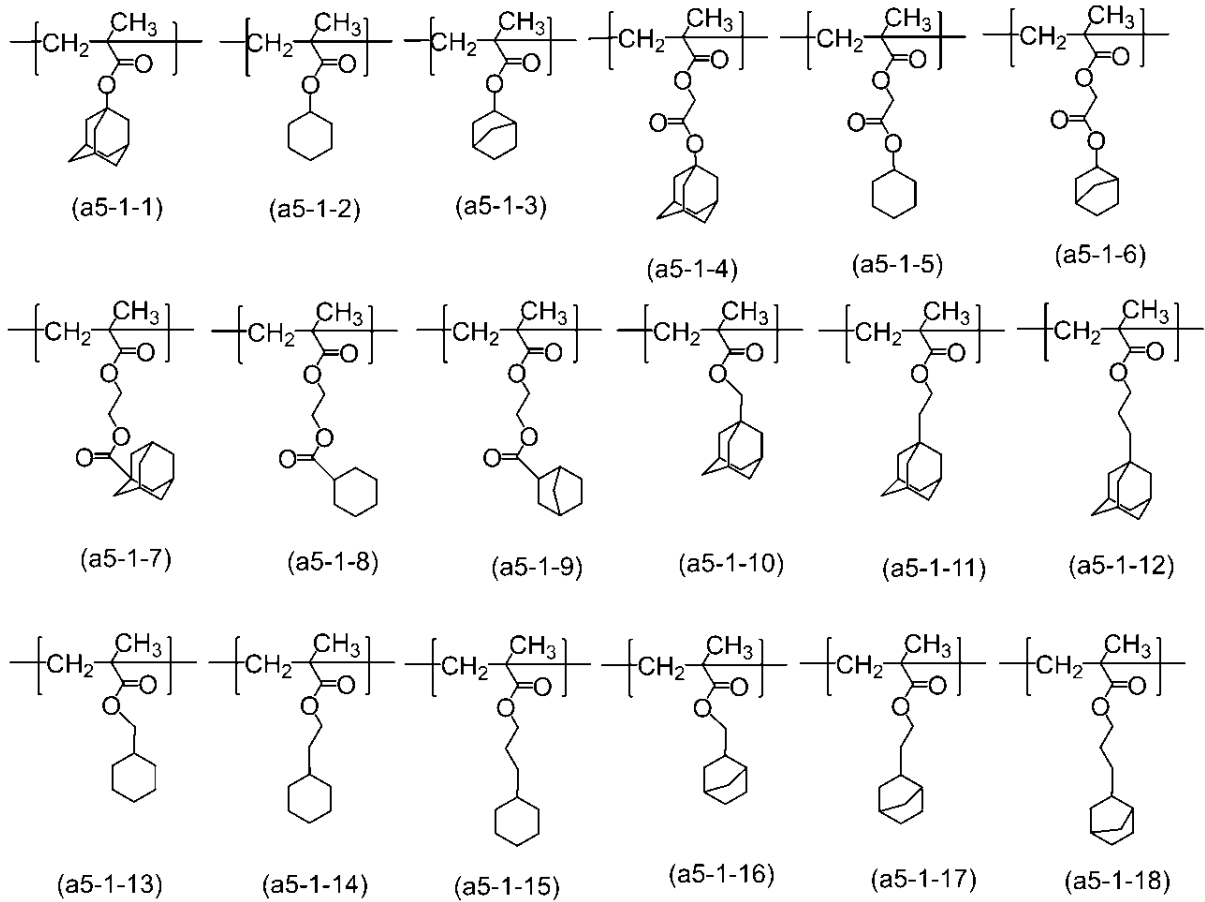
【0105】

L⁵⁵は、好ましくは、単結合又は式(L1-1)で表される基である。

【0106】

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



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。

【0107】

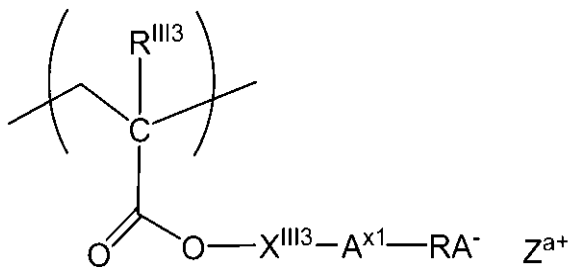
<構造単位(II)>

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)を含有していてもよい。構造単位(II)としては、具体的には特開2016-79235号公報記載の式(III-1)又は式(III-2)により表される基を含む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

【0108】

側鎖にスルホナート基又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、

X^{III3} は、炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数

50

1 ~ 6 のアルキル基又はヒドロキシ基で置き換わっていてもよい。

A^{x1} は、炭素数 1 ~ 8 のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

RA^{-} は、スルホナート基又はカルボキシレート基を表す。

R^{III3} は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

Z^{a+} は、有機カチオンを表す。]

【0109】

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。

10

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基が挙げられる。

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。

20

【0110】

X^{III3} で表される炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の 2 価の脂環飽和炭化水素基が挙げられ、これらの組み合わせであってもよい。

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。

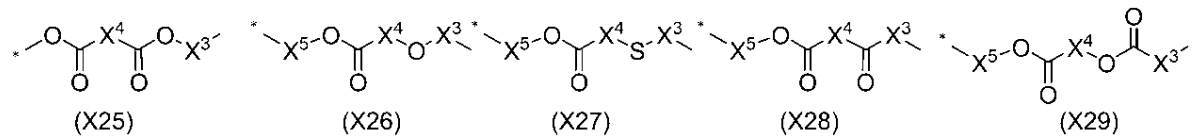
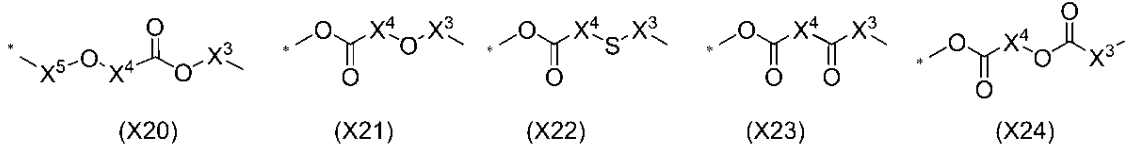
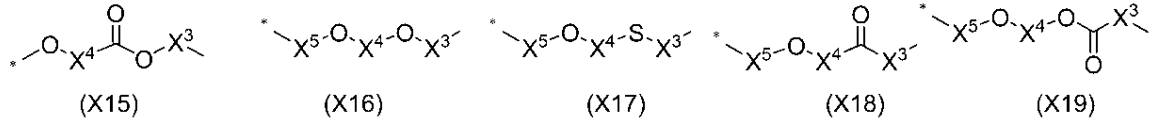
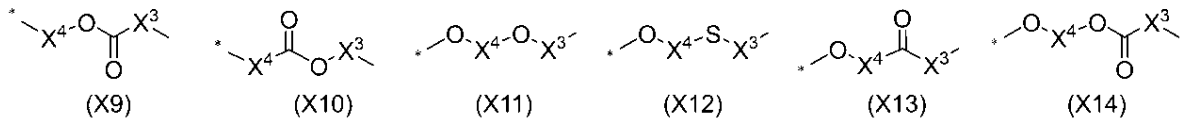
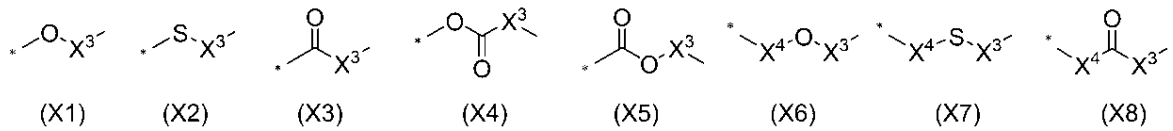
30

アルカンジイル基と脂環式飽和炭化水素基とを組み合わせた基としては、例えば、シクロヘキシルメチレン基、アダマンチルメチレン基、ノルボルニルエチレン基等のシクロアルキル - アルカンジイル基が挙げられる。

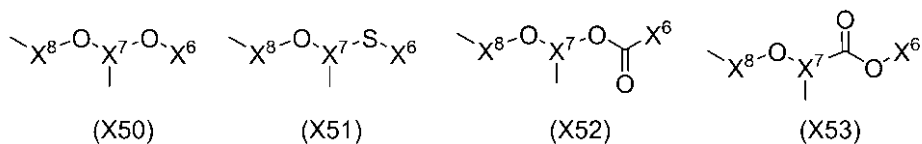
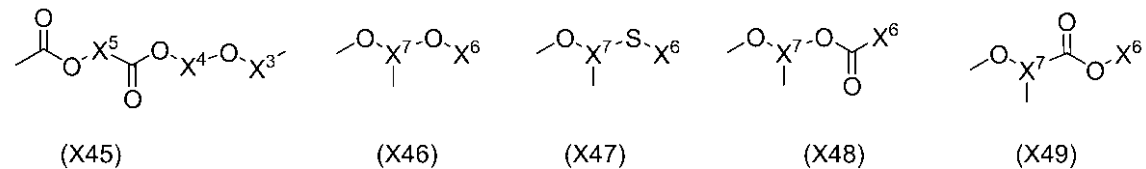
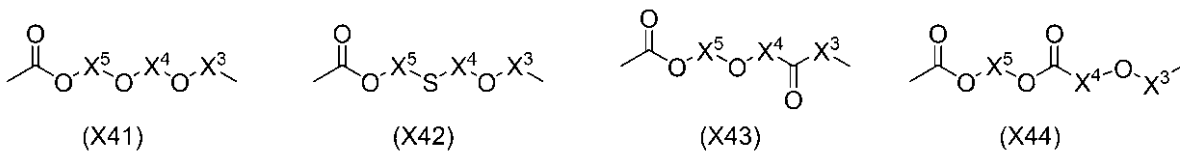
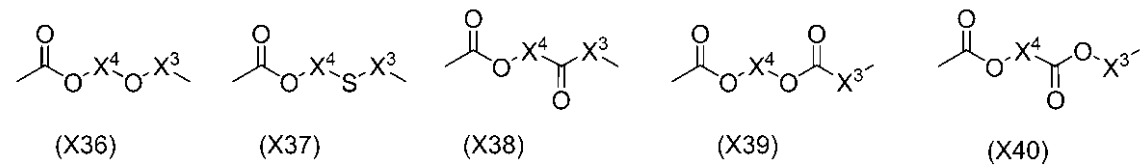
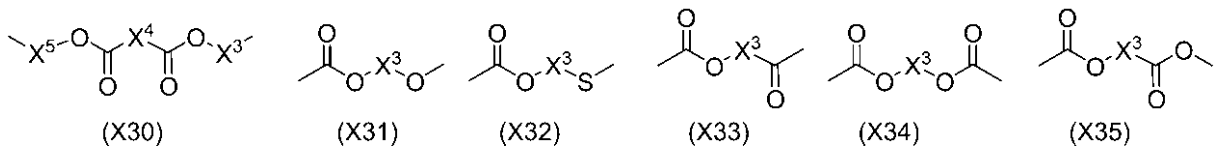
40

【0111】

飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ で置き換わったものとしては、例えば式 (X1) ~ 式 (X53) で表される 2 価の基が挙げられる。ただし、飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ で置き換わる前の炭素数はそれぞれ 17 以下である。下記式において、* は A^{x1} との結合手を表す。



【 0 1 1 2 】



【 0 1 1 3 】

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、炭素数1～14のアルキル基を表す。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 4 】

10

20

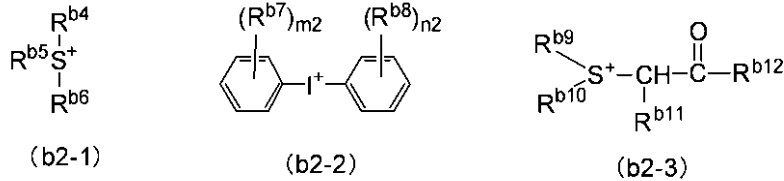
30

40

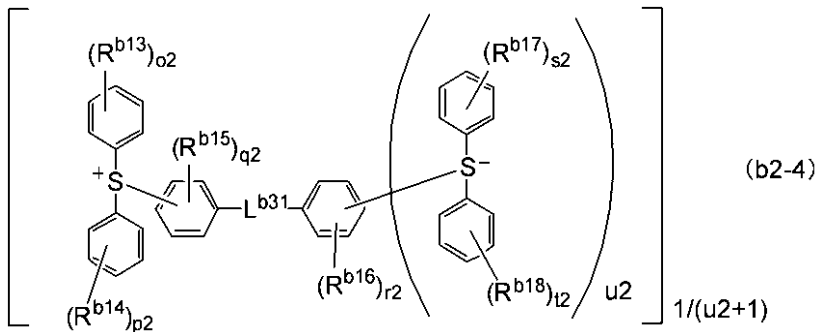
50

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、例えば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、有機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などが挙げられ、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

Z^{a+}は、好ましくは式(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。〕である。



10



20

[式(b2-1)～式(b2-4)において、

R^{b4}～R^{b6}は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基、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、該アルキル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のアルキル基、炭素数2～4のアシ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。

30

R^{b4}とR^{b5}とは、それらが結合する硫黄原子とともに環を形成してもよく、該環に含まれる-CH₂-は、-O-、-SO-又は-CO-に置き換わってもよい。

R^{b7}及びR^{b8}は、それぞれ独立に、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。

m₂及びn₂は、それぞれ独立に、0～5のいずれかの整数を表す。

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

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

40

R^{b9}とR^{b10}とは、それらが結合する硫黄原子とともに環を形成してもよく、該環に含まれる-CH₂-は、-O-、-SO-又は-CO-に置き換わってもよい。

R^{b11}は、水素原子、炭素数1～36のアルキル基、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のアルキル基、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、該アルキル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、一緒になってそれらが結合する-CH-CO-を含む環を形

50

成していてもよく、該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、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、 $-S-$ 又は $-O-$ 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。

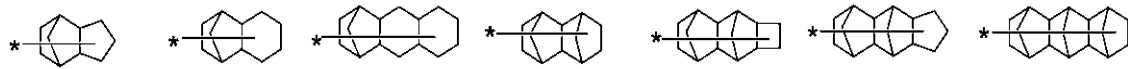
u_2 は、0 又は 1 を表す。

o_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b13} は同一であっても異なってもよく、 p_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b14} は同一であっても異なってもよく、 q_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b15} は同一であっても異なってもよく、 r_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b16} は同一であっても異なってもよく、 s_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b17} は同一であっても異なってもよく、 t_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b18} は同一であっても異なってもよい。]

【0115】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、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が挙げられる。中でも、 $R^{b9} \sim R^{b12}$ のアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 である。

脂環式炭化水素基は、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。



中でも、 $R^{b9} \sim R^{b12}$ のアルキル基の炭素数は、好ましくは 3 ~ 18 であり、より好ましくは 4 ~ 12 である。

【0116】

水素原子がアルキル基で置換された脂環式炭化水素基としては、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、2-アルキルアダマンタン-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。水素原子がある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アルキル基との合計炭素数が好ましくは 20 以下である。

R^{b7} 及び R^{b8} 、 $R^{b13} \sim R^{b18}$ の脂肪族炭化水素基は上述したアルキル基、脂環式炭化水素基及びそれらを組み合わせた基と同様のものが挙げられる。

【0117】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、フェナントリル基等のアリール基；トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、*p*-エチルフェニル基、*p-tert*-ブチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等のアルキル-アリール基；*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のシクロアルキル-アリール基が挙げられる。

芳香族炭化水素基に、アルキル基又は脂環式炭化水素基が含まれる場合は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 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アルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、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ールキル基が挙げられる。

【0118】

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

10

20

30

40

50

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。

アシル基としては、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。

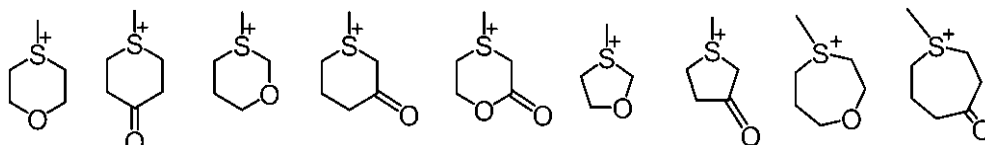
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

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、*n*-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、*n*-ブチルカルボニルオキシ基、*sec*-ブチルカルボニルオキシ基、*tert*-ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基及び2-エチルヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

10

【0119】

R^{b4} と R^{b5} とがそれらが結合している硫黄原子とともに形成してもよい環は、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。この環としては、炭素数3~18の環が挙げられ、好ましくは炭素数4~18の環が挙げられる。また、硫黄原子を含む環としては、3員環~12員環が挙げられ、好ましくは3員環~7員環が挙げられ、具体的には下記の環が挙げられる。



20

【0120】

R^{b9} と R^{b10} とがそれらが結合している硫黄原子とともに形成する環は、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。この環としては、3員環~12員環が挙げられ、好ましくは3員環~7員環が挙げられ、例えば、チオラン-1-イウム環(テトラヒドロチオフエニウム環)、チアン-1-イウム環、1,4-オキサチアン-4-イウム環等が挙げられる。

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

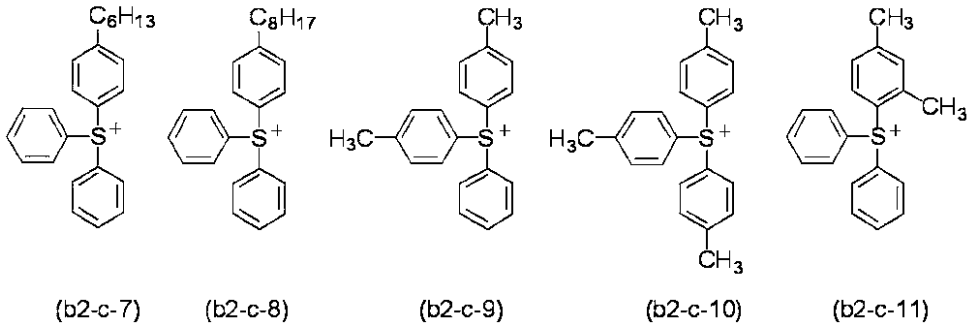
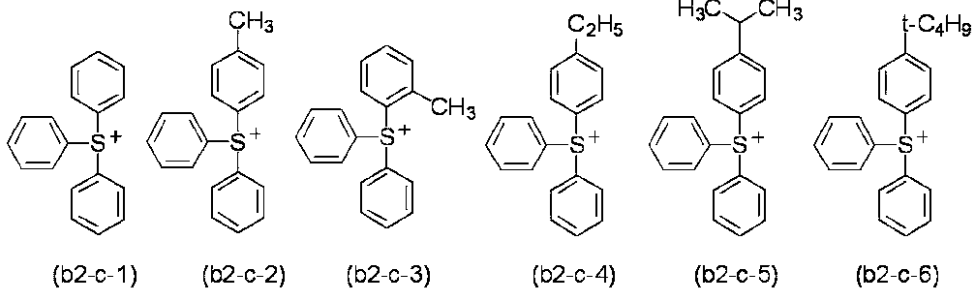
30

【0121】

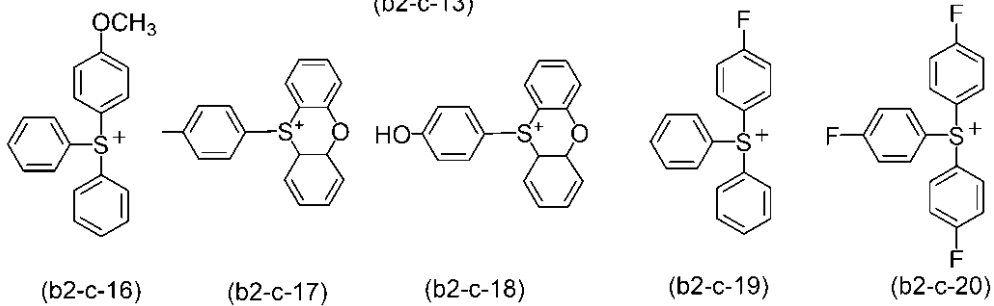
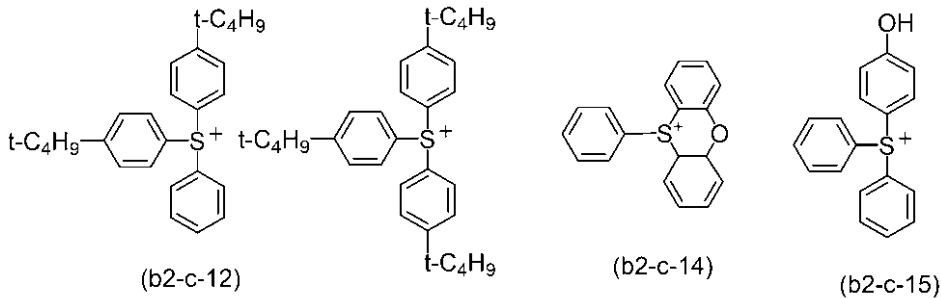
カチオン(b2-1)~カチオン(b2-4)の中で、好ましくはカチオン(b2-1)が挙げられる。

【0122】

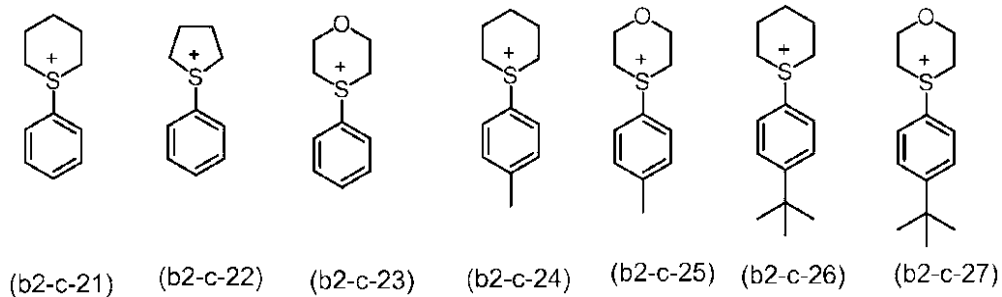
カチオン(b2-1)としては、以下のカチオンが挙げられる。



【 0 1 2 3 】

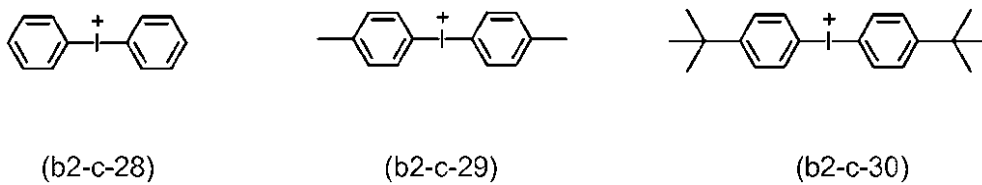


【 0 1 2 4 】



【 0 1 2 5 】

カチオン (b 2 - 2) としては、以下のカチオンが挙げられる。



10

20

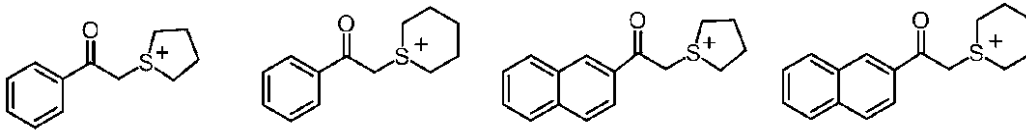
30

40

50

【 0 1 2 6 】

カチオン (b 2 - 3) としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-31)

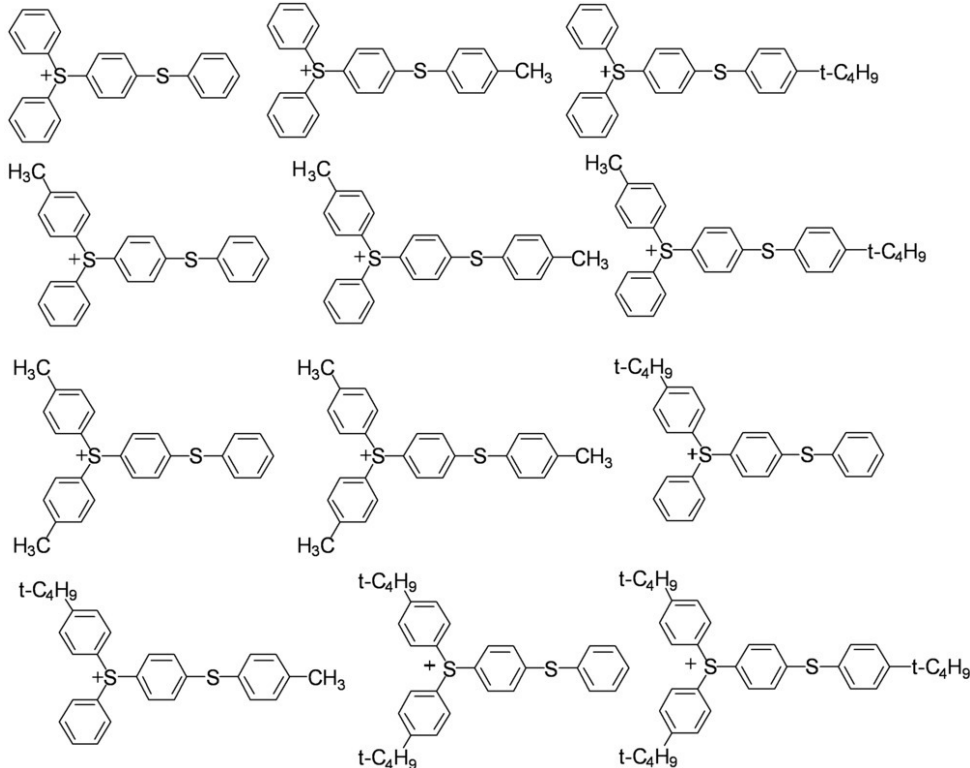
(b2-c-32)

(b2-c-33)

(b2-c-34)

【 0 1 2 7 】

カチオン (b 2 - 4) としては、以下のカチオンが挙げられる。



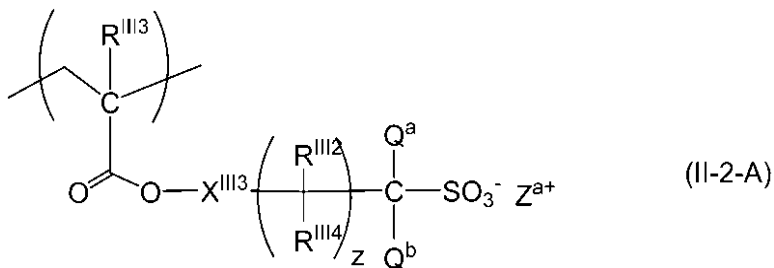
10

20

30

【 0 1 2 8 】

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



40

[式 (I I - 2 - A) 中、 R^{III3} 、 X^{III3} 及び Z^{a+} は、上記と同じ意味を表す。

Z は、0 ~ 6 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 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。]

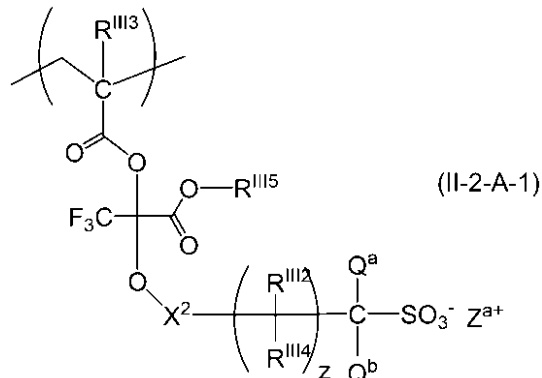
【 0 1 2 9 】

50

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、後述する Q^1 で表される炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基と同じ基が挙げられる。

【0130】

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。



10

[式 (II-2-A-1) 中、 R^{III2} 、 R^{III3} 、 R^{III4} 、 Q^a 、 Q^b 、 z 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。

20

X^2 は、炭素数 1 ~ 11 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。]

【0131】

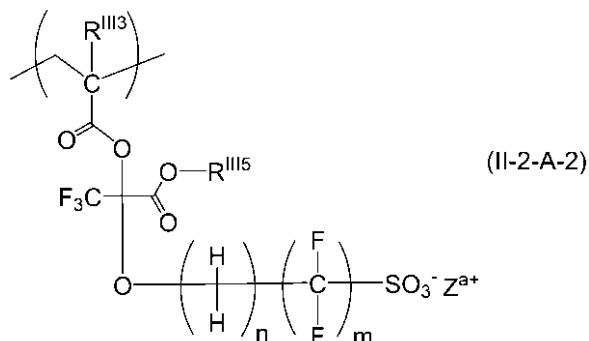
R^{III5} で表される炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基及びドデシル基等の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。

X^2 で表される炭素数 1 ~ 11 の 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のうちの炭素数 11 までのものが挙げられる。

30

【0132】

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



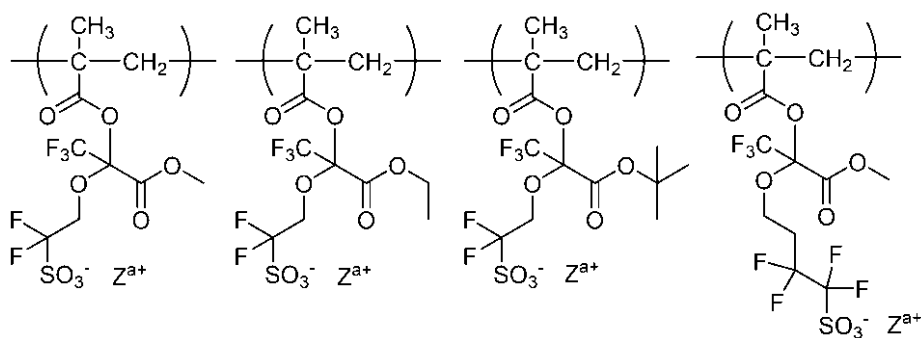
40

[式 (II-2-A-2) 中、 R^{III3} 、 R^{III5} 及び Z^{a+} は、上記と同じ意味を表す。

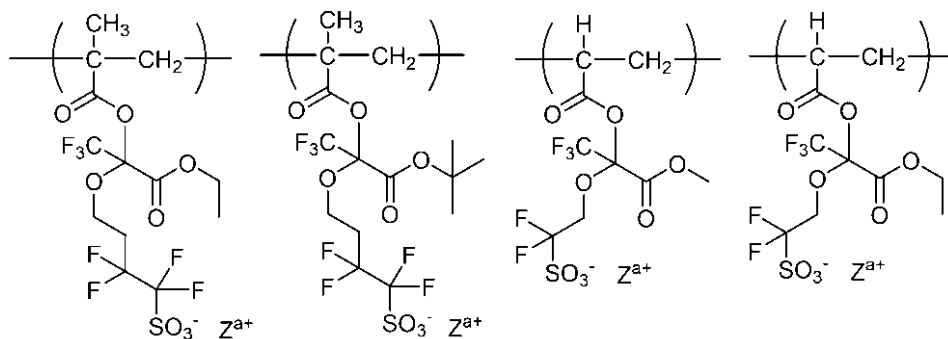
m 及び n は、互いに独立に、1 又は 2 を表す。]

【0133】

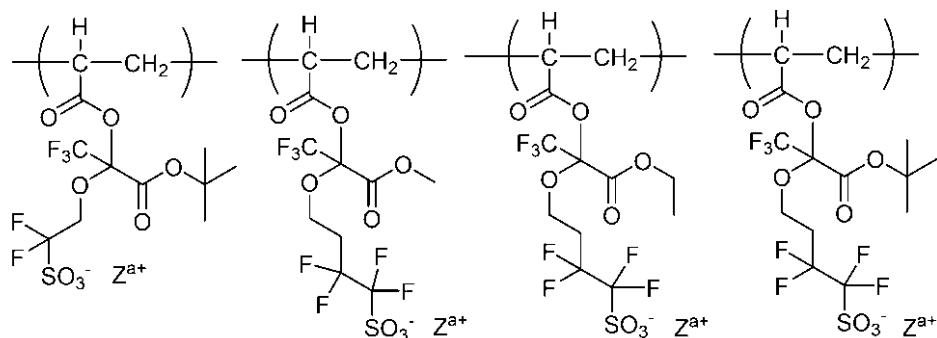
式 (II-2-A') で表される構造単位としては、例えば、以下の構造単位及び WO 2012/050015 記載の構造単位が挙げられる。 Z^{a+} は、有機カチオンを表す。



10

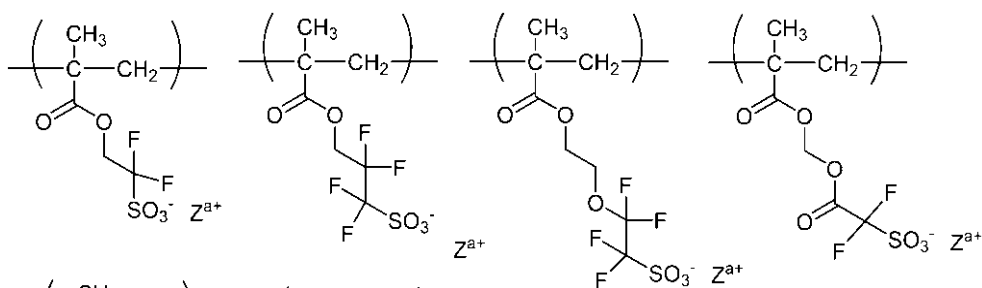


20

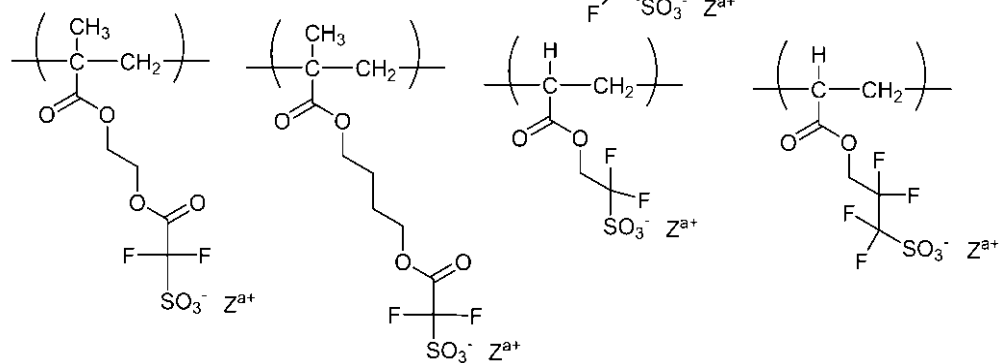


【 0 1 3 4 】

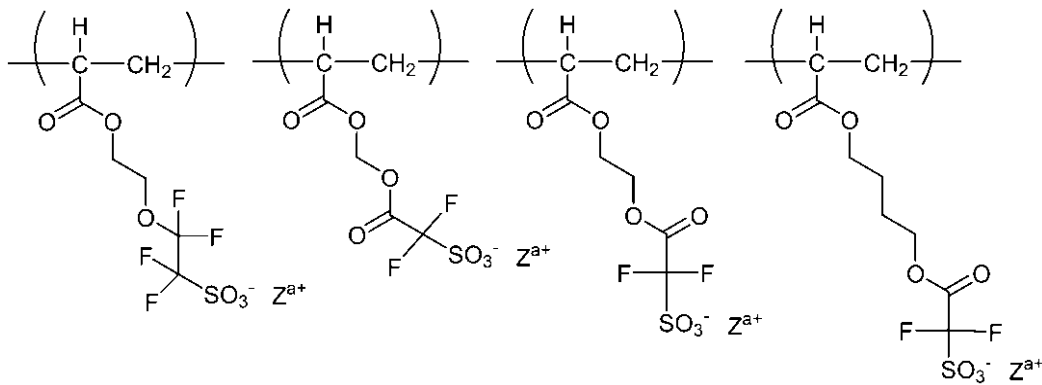
30



40



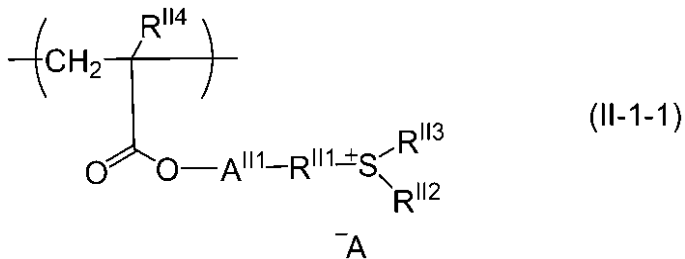
【 0 1 3 5 】



10

【 0 1 3 6 】

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。



(II-1-1)

20

[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 S^+ 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いてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

A^- は、有機アニオンを表す。]

30

R^{II1} で表される炭素数 6 ~ 18 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基及びナフチレン基等が挙げられる。

R^{II2} 及び R^{II3} で表される炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基としては、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等が挙げられる。炭素数 1 ~ 18 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、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。炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、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、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、アダマンチルシクロヘキシル基等の多環の脂環式炭化水素基が挙げられる。炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

40

R^{II2} 及び R^{II3} が互いに結合して S^+ とともに形成する環は、更に酸素原子を有してよいし、多環構造を有していてもよい。

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

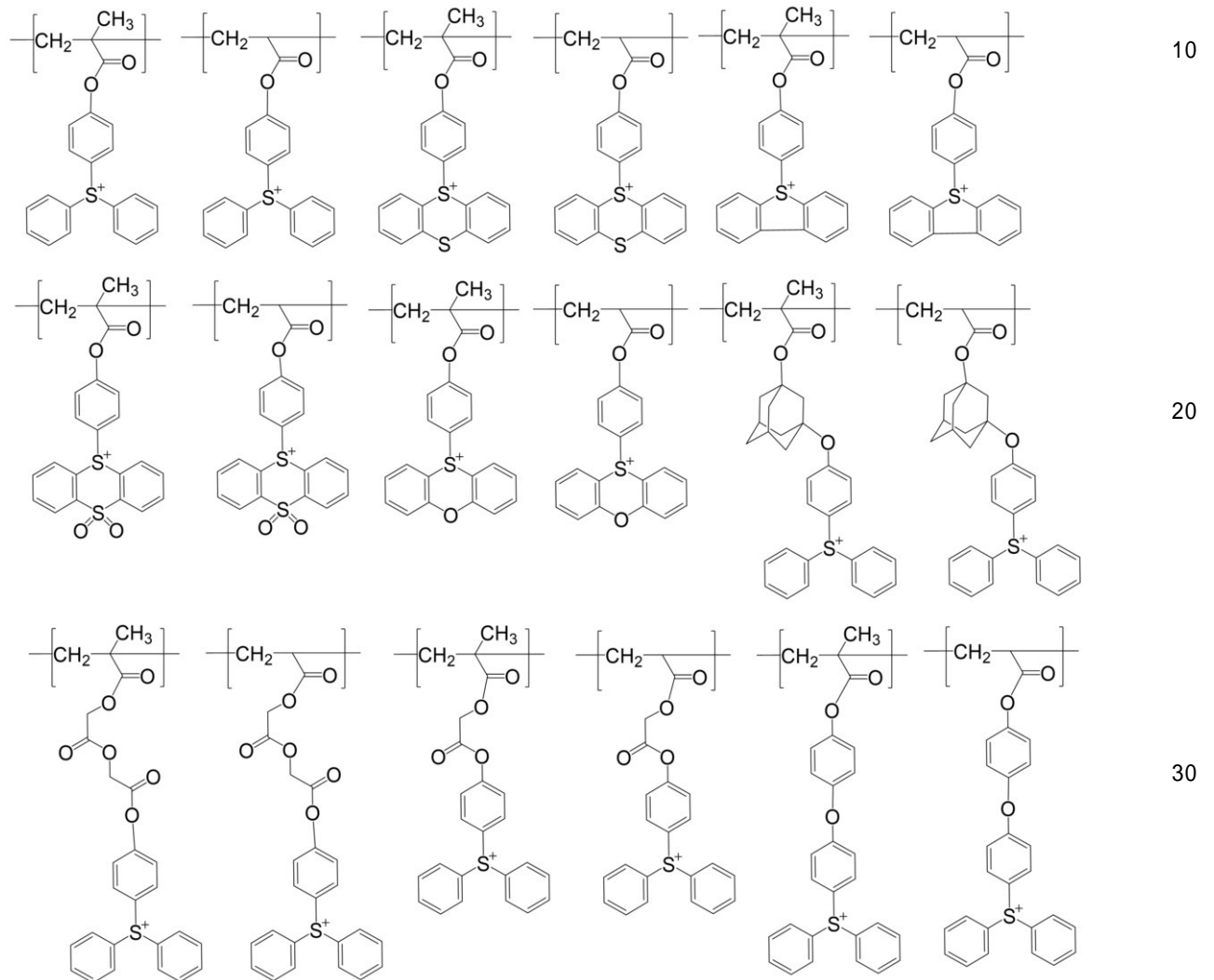
50

基が挙げられる。

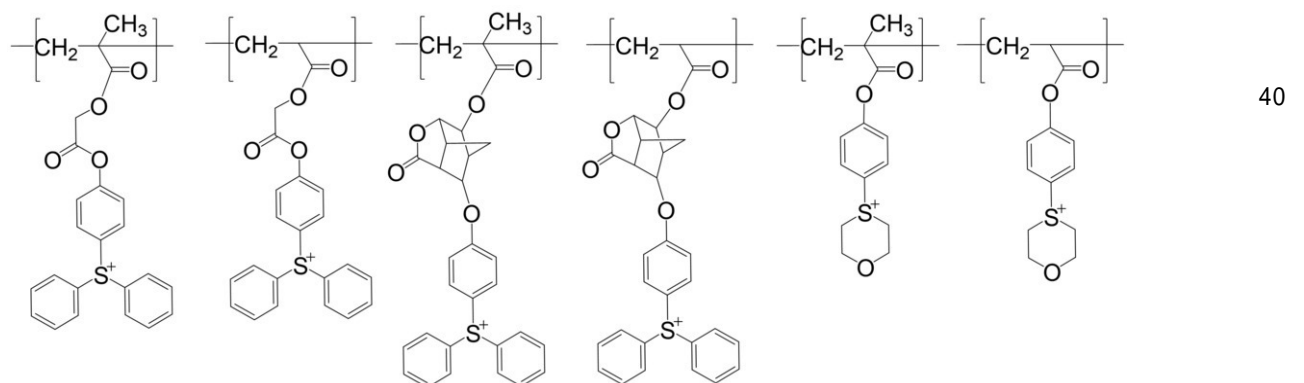
A^{II 1}で表される2価の連結基としては、例えば、炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基が挙げられ、該2価の飽和炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-S- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。具体的には、X^{III 3}で表される炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基と同じ基が挙げられる。

【0137】

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などが挙げられる。



【0138】



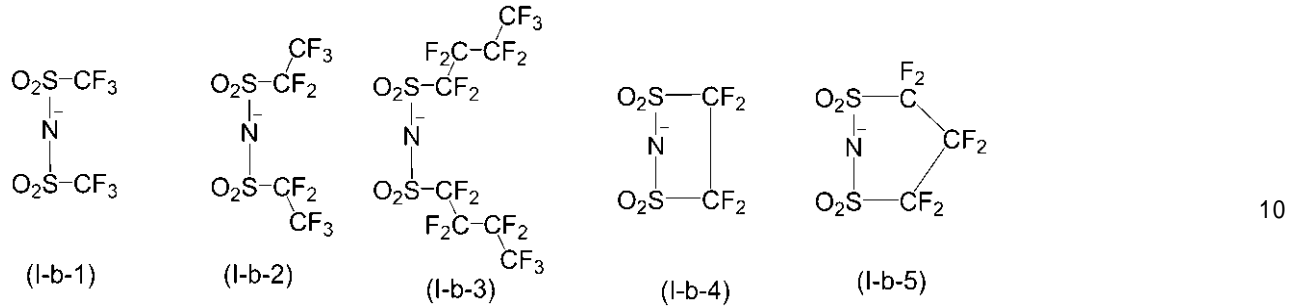
【0139】

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、後述する式 (B 1) 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。

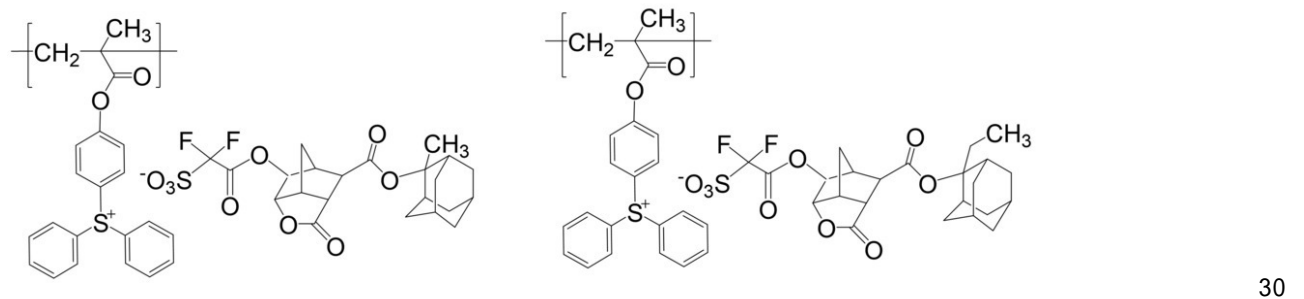
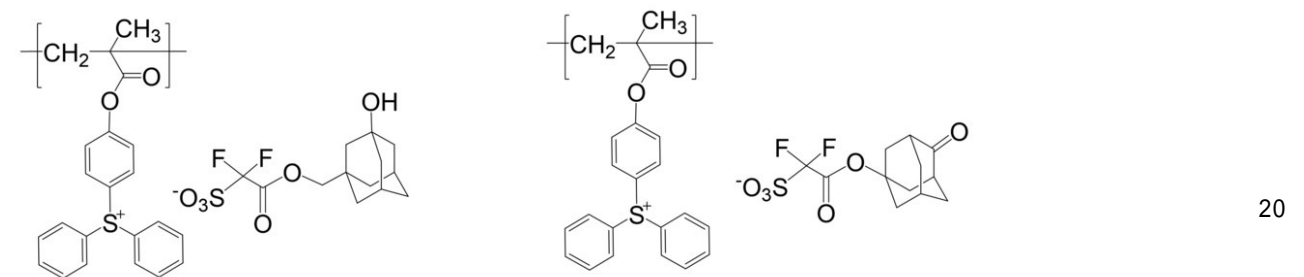
【 0 1 4 0 】

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。

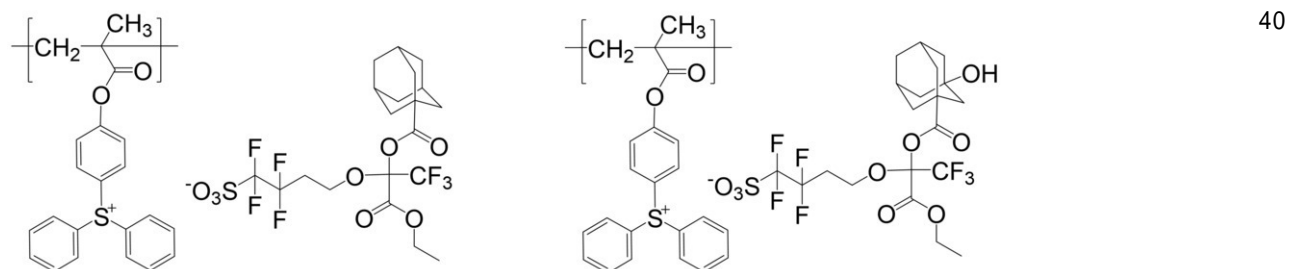
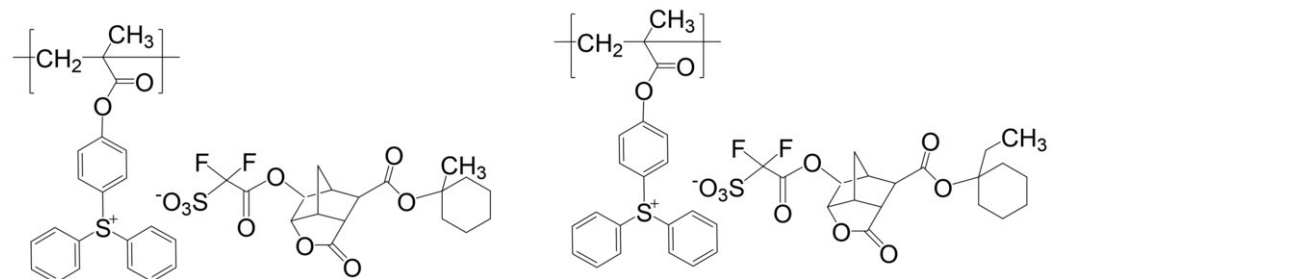


【 0 1 4 1 】

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



【 0 1 4 2 】



【 0 1 4 3 】

樹脂 (A) 中に、構造単位 (I I) を含有する場合の構造単位 (I I) 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。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 4 】

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

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

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

【 0 1 4 5 】

樹脂 (A) は、構造単位 (I) 及び構造単位 (a 1) を各々 2 種以上有していてもよく、更に構造単位 (I) 及び構造単位 (a 1) 以外の構造単位 (構造単位 (s) 等) を 1 種以上有していてもよい。樹脂 (A) は、これらの構造単位を誘導するモノマーから、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。

【 0 1 4 6 】

〔レジスト組成物〕

本発明のレジスト組成物は、樹脂 (A) を含有する。

本発明のレジスト組成物として、樹脂 (A) と、酸発生剤 (以下「酸発生剤 (B) 」という場合がある。) とを含有するレジスト組成物が挙げられる。

本発明のレジスト組成物は、酸発生剤 (B) を有しない場合、構造単位 (I I) を有する樹脂 (A) を含有することが好ましい。

本発明のレジスト組成物は、樹脂 (A) と、酸発生剤とを含有する。

レジスト組成物は、さらに、樹脂 (A) と酸発生剤 (B) に加えて、樹脂 (A) 以外の樹脂、クエンチャー (以下「クエンチャー (C) 」という場合がある) を及び溶剤 (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。

【 0 1 4 7 】

< 樹脂 (A) 以外の樹脂 >

樹脂 (A) 以外の樹脂としては、例えば、構造単位 (a 4) を含む樹脂 (以下「樹脂 (X) 」という場合がある。) が挙げられる。

樹脂 (X) がさらに有していてもよい構造単位としては、構造単位 (a 1)、構造単位 (a 2)、構造単位 (a 3)、構造単位 (a 5) 及びその他の公知構造単位が挙げられる。

樹脂 (X) は、構造単位 (a 4) 及び / 又は構造単位 (a 5) からなる樹脂であることがより好ましい。

樹脂 (X) が構造単位 (a 4) を含む場合、その含有率は、樹脂 (X) の全構造単位に対して、40 モル % 以上が好ましく、45 モル % 以上がより好ましく、50 モル % 以上がさらに好ましい。

樹脂 (X) が構造単位 (a 5) を含む場合、その含有率は、樹脂 (X) の全構造単位に対して、10 ~ 60 モル % が好ましく、20 ~ 55 モル % がより好ましく、25 ~ 50 モル % がより好ましい。

10

20

30

40

50

ル%がさらに好ましい。

【0148】

樹脂(X)を構成する各構造単位は、1種のみ又は2種以上を組み合わせ用いてもよく、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。かかる樹脂(X)の重量平均分子量の測定手段は、樹脂(A)の場合と同様である。

レジスト組成物が樹脂(X)を含む場合、その含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1~60質量部であり、より好ましくは1~50質量部であり、さらに好ましくは1~40質量部であり、特に好ましくは2~30質量部である。

【0149】

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%以下が好ましく、90質量%以上99質量%以下が好ましい。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。

【0150】

<酸発生剤(B)>

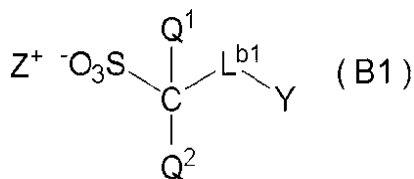
酸発生剤は、非イオン系とイオン系とに分類されるが、本発明のレジスト組成物の酸発生剤(B)は、いずれを用いてもよい。非イオン系酸発生剤としては、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類(例えば2-ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N-スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノ 4-スルホネート)、スルホン類(例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン)等が挙げられる。イオン系酸発生剤としては、オニウムカチオンを含むオニウム塩(例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩)が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、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。

【0151】

酸発生剤(B)としては、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号、米国特許第3,779,778号、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、欧州特許第126,712号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。また、公知の方法で製造した化合物を使用してもよい。酸発生剤(B)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0152】

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。



[式(B1)中、

Q¹及びQ²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、置換基を有していてもよい炭素数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-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わってい

10

20

30

40

50

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、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-SO₂- 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。]

【0153】

Q¹ 及び Q² のペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ sec - ブチル基、ペルフルオロ tert - ブチル基、ペルフルオロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

Q¹ 及び Q² は、互いに独立に、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。

【0154】

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

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

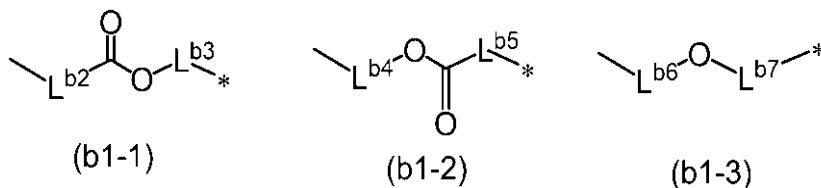
エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、ペンタン - 2, 4 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

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

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

【0155】

L^{b1} の 2 価の飽和炭化水素基に含まれる -CH₂- が -O- 又は -CO- で置き換わった基としては、例えば、式 (b1-1) ~ 式 (b1-3) のいずれかで表される基が挙げられる。なお、式 (b1-1) ~ 式 (b1-3) 及び下記の具体例において、* は -Y との結合手を表す。



[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メチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよ

10

20

30

40

50

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メチレン基は、酸素原子又はカルボニル基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。

10

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メチレン基は、酸素原子又はカルボニル基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。]

【0156】

式 (b1 - 1) ~ 式 (b1 - 3) においては、飽和炭化水素基に含まれるメチレン基が酸素原子又はカルボニル基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。

20

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。

【0157】

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。

30

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メチレン基は酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

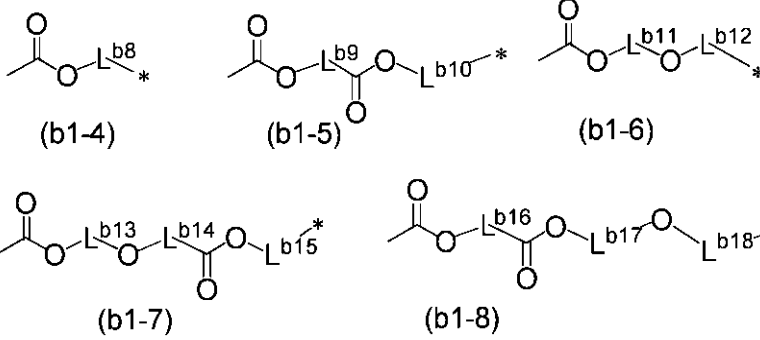
【0158】

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

【0159】

40

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



[式 (b 1 - 4) 中、

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

式 (b 1 - 5) 中、

L^{b9} は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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 (b 1 - 6) 中、

L^{b11} は、炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b12} は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

ただし、 L^{b11} 及び L^{b12} の合計炭素数は 21 以下である。

式 (b 1 - 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す。

L^{b15} は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

ただし、 L^{b13} ~ L^{b15} の合計炭素数は 19 以下である。

式 (b 1 - 8) 中、

L^{b16} は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

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。]

【 0 1 6 0 】

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。

10

20

30

40

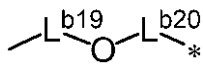
50

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。

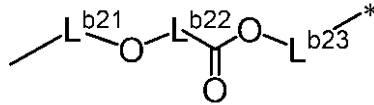
L^{b18} は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基である。

【 0 1 6 1 】

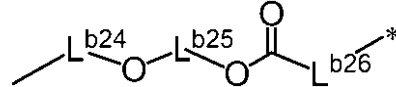
式 (b 1 - 3) としては、式 (b 1 - 9) ~ 式 (b 1 - 1 1) でそれぞれ表される基が挙げられる。



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

10

[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 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^{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 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、ヒドロキシ基又はアシルオキシ基に置換されていてもよい。該アシルオキシ基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該アシ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。

20

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 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^{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 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、ヒドロキシ基又はアシルオキシ基に置換されていてもよい。該アシルオキシ基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該アシ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^{b23} の合計炭素数は 21 以下である。

30

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 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^{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 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、ヒドロキシ基又はアシルオキシ基に置換されていてもよい。該アシルオキシ基に含まれるメチレン基は、酸素原子又はカルボニル基に置き換わっていてもよく、該アシ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^{b26} の合計炭素数は 21 以下である。]

40

【 0 1 6 2 】

式 (b 1 - 9) から式 (b 1 - 1 1) においては、2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子がアシルオキシ基に置換されている場合、アシルオキシ基の炭素数、エステル結合中の C O 及び O の数をも含めて、該 2 価の飽和炭化水素基の炭素数とする。

【 0 1 6 3 】

アシ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。

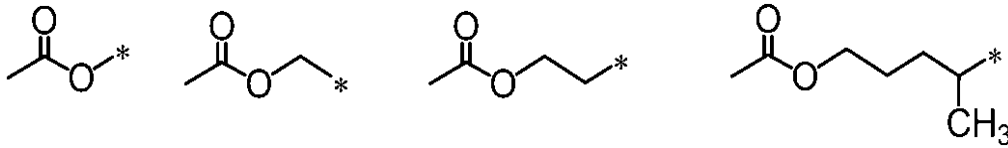
置換基を有するアシルオキシ基としては、オキソアダマンチルカルボニルオキシ基、ヒドロキシアダマンチルカルボニルオキシ基、オキソシクロヘキシルカルボニルオキシ基、

50

ヒドロキシシクロヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

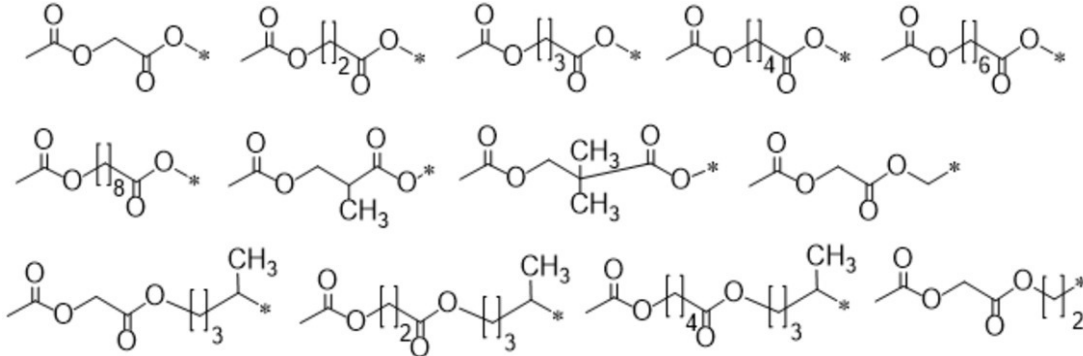
【0164】

式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-4)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【0165】

式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-5)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

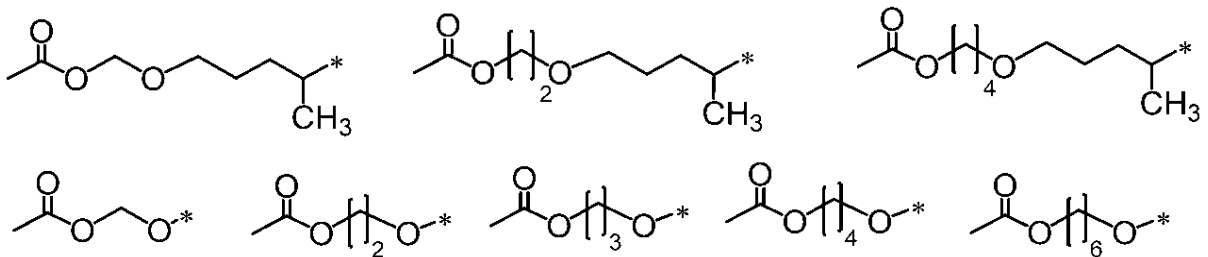


10

20

【0166】

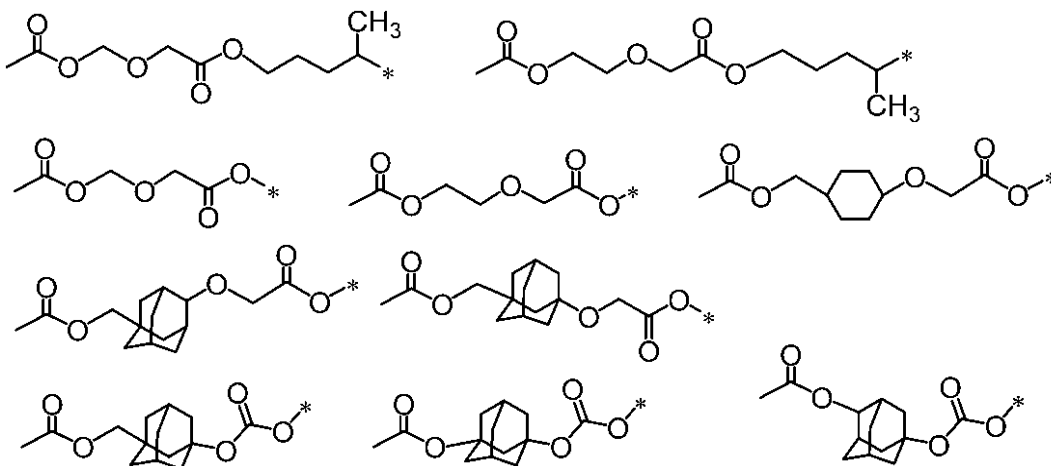
式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-6)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【0167】

式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-7)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

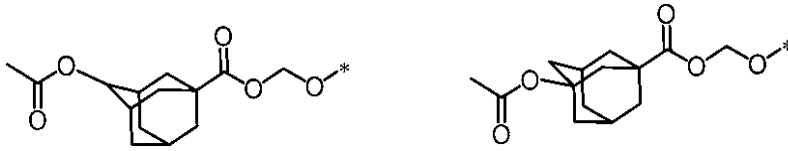


40

【0168】

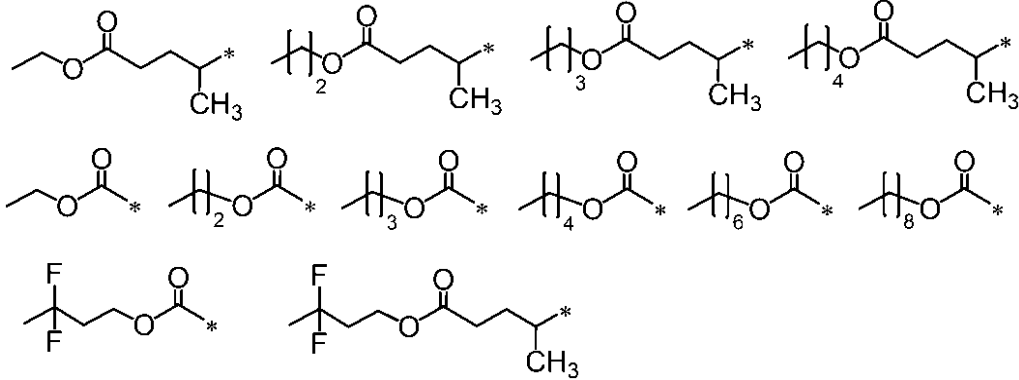
式(b1-1)で表される基のうち、式(b1-8)で表される基としては、以下のものが挙げられる。

50



【0169】

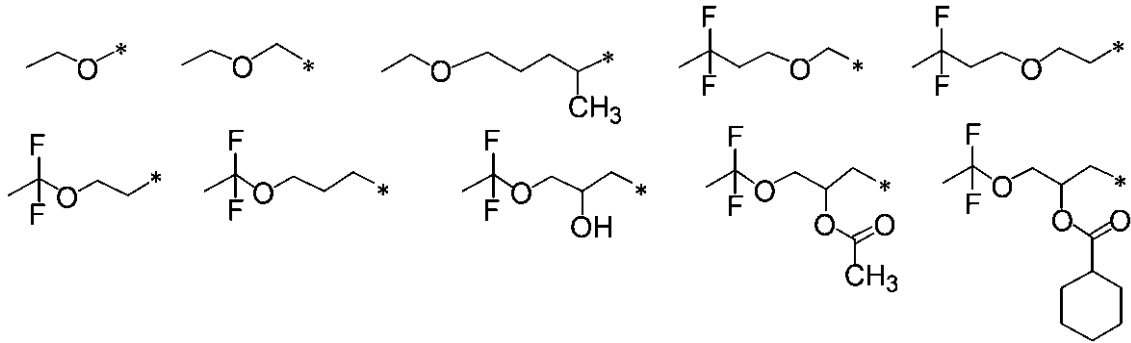
式(b1-2)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



10

【0170】

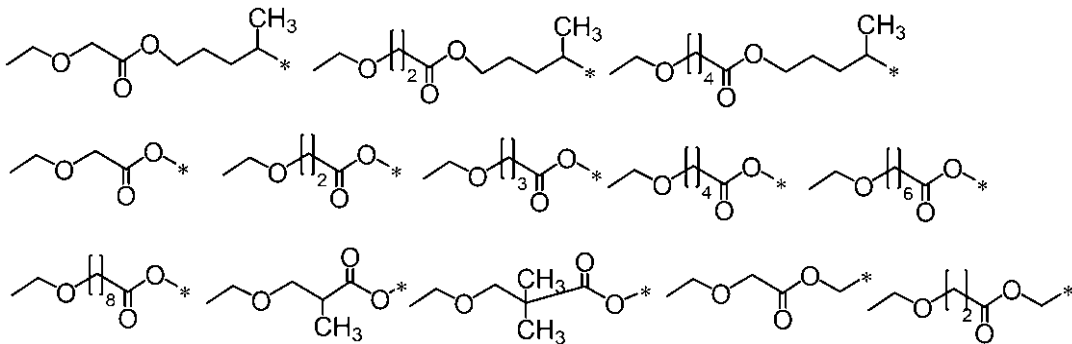
式(b1-3)で表される基のうち、式(b1-9)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



20

【0171】

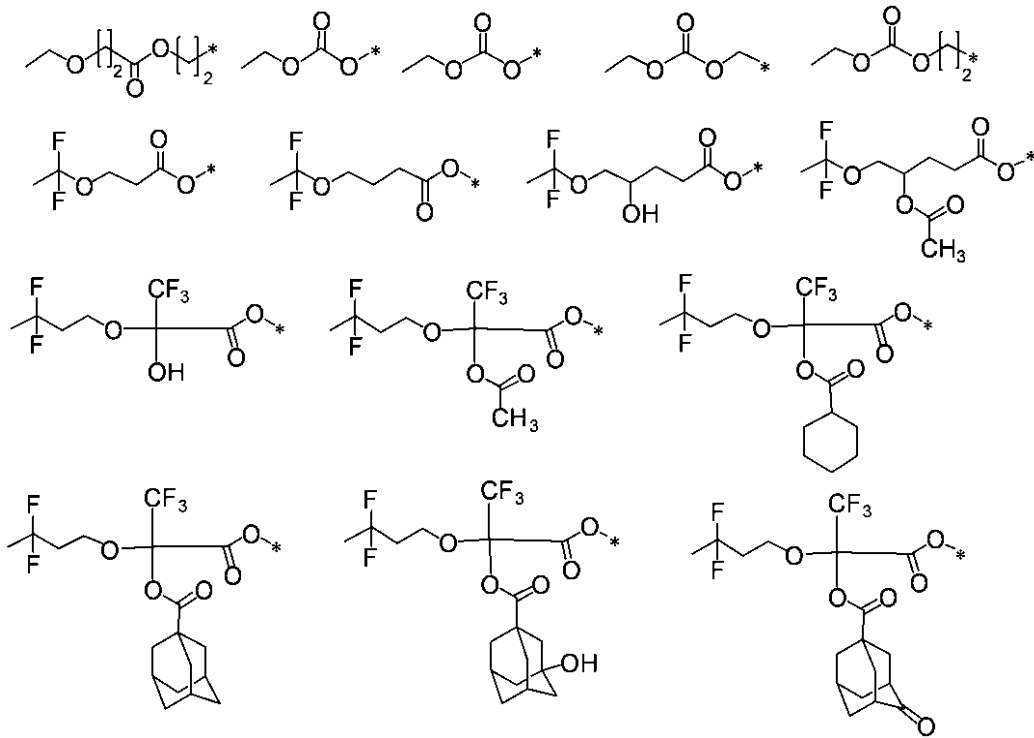
式(b1-3)で表される基のうち、式(b1-10)で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【0172】

40

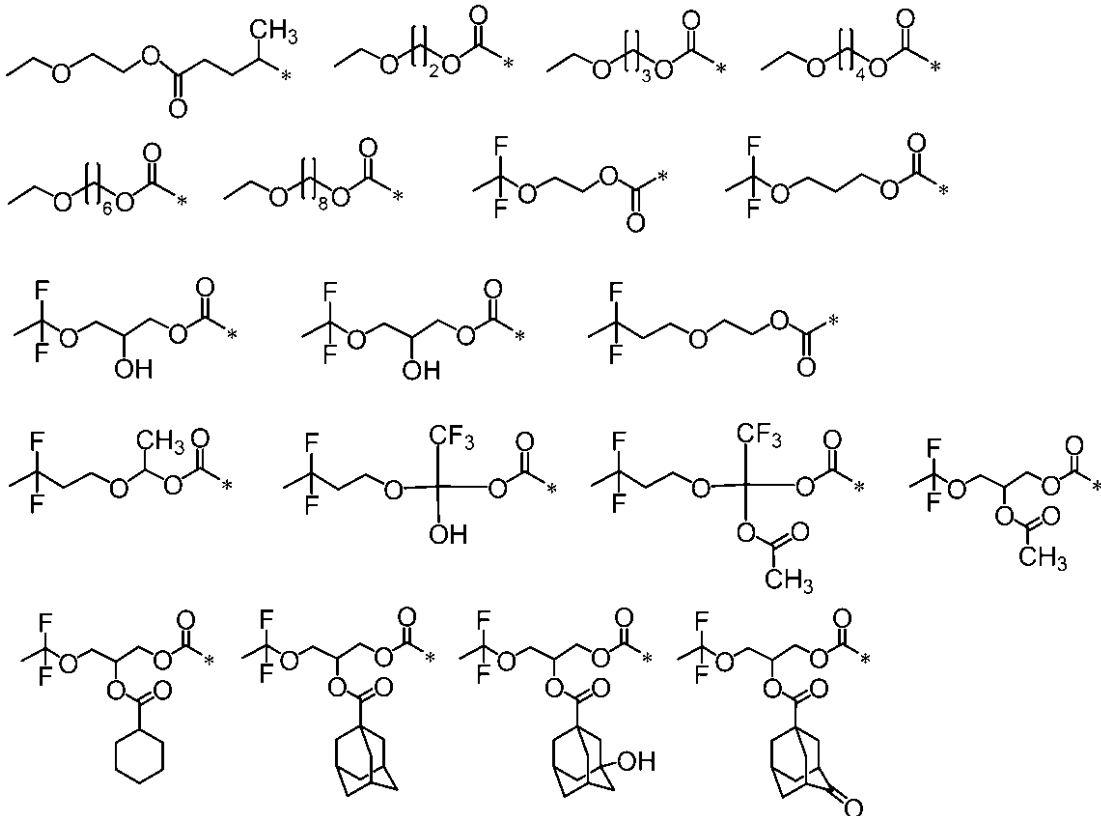


10

20

【 0 1 7 3 】

式 (b 1 - 3) で表される基のうち、式 (b 1 - 1 1) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

40

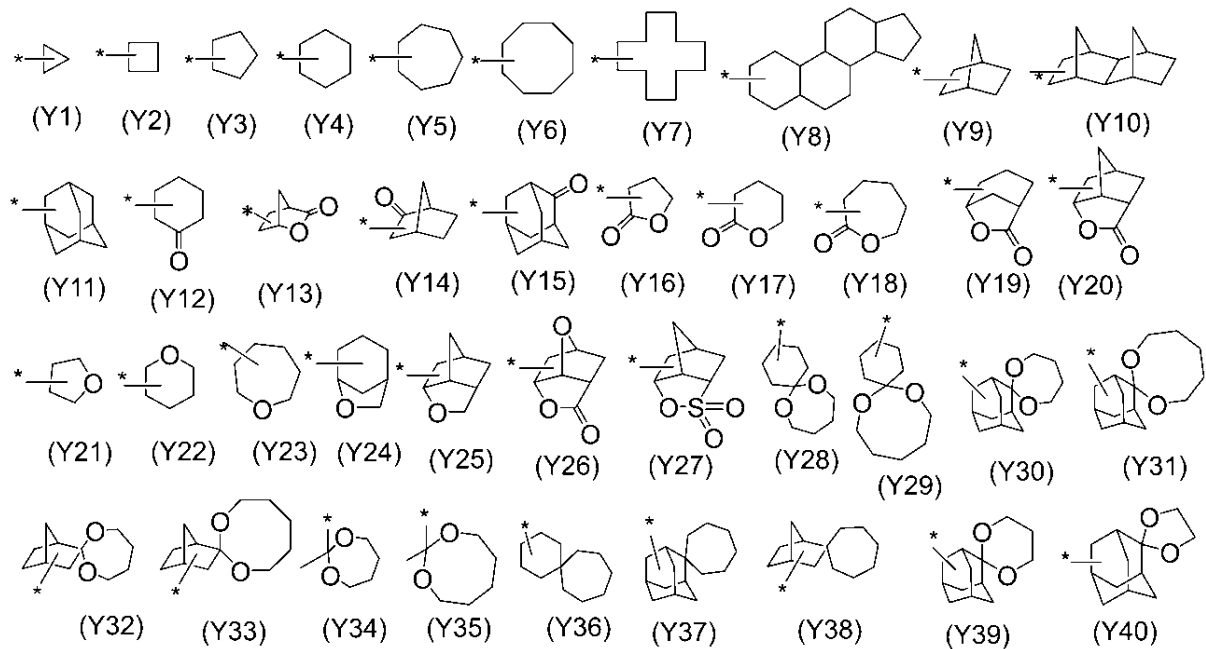
【 0 1 7 4 】

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

Y で表される脂環式炭化水素基に含まれる - CH₂ - が - O -、- SO₂ - 又は - CO - で置き換わる場合、その数は 1 つでもよいし、2 以上の複数でもよい。そのような基と

50

しては、式(Y12)~式(Y35)、式(Y39)~式(Y40)で表される基が挙げられる。



10

【0175】

20

つまり、Yは、脂環式炭化水素基に含まれる水素原子2つがそれぞれ、酸素原子に置換され、その2つの酸素原子が炭素数1~8のアルカンジイル基と一緒にケタール環を形成してもよいし、異なる炭素原子にそれぞれ酸素原子が結合した構造を含んでもよい。ただし、式(Y28)~式(Y33)、式(Y39)~式(Y40)等の酸素原子を含むスピロ環を構成する場合には、2つの酸素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ものが好ましい。

【0176】

中でも、好ましくは式(Y1)~式(Y20)、式(Y30)、式(Y31)、式(Y39)~式(Y40)のいずれかで表される基が挙げられ、より好ましくは式(Y11)、式(Y15)、式(Y16)、式(Y19)、式(Y20)、式(Y30)~式(Y31)、又は式(Y39)~式(Y40)で表される基が挙げられ、さらに好ましくは式(Y11)、式(Y15)、式(Y30)、式(Y39)又は式(Y40)で表される基が挙げられる。

30

【0177】

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、炭素数1~12のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、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、炭素数2~4のアシル基、グリシジルオキシ基又は $-(CH_2)_{j_a}-O-CO-R^{b_1}$ 基(式中、 R^{b_1} 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又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基を表す。 j_a は、0~4のいずれかの整数を表す。炭素数1~16のアルキル基、及び炭素数3~16の脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。)等が挙げられる。

40

【0178】

ヒドロキシ基含有炭素数1~12の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が挙げられる。

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

50

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；トリル基、キシリル基、クメンル基、メシチル基、2,6-ジエチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等のアルキル-アリール基；p-アダマンチルフェニル基等のシクロアルキル-アリール基等が挙げられる。

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。

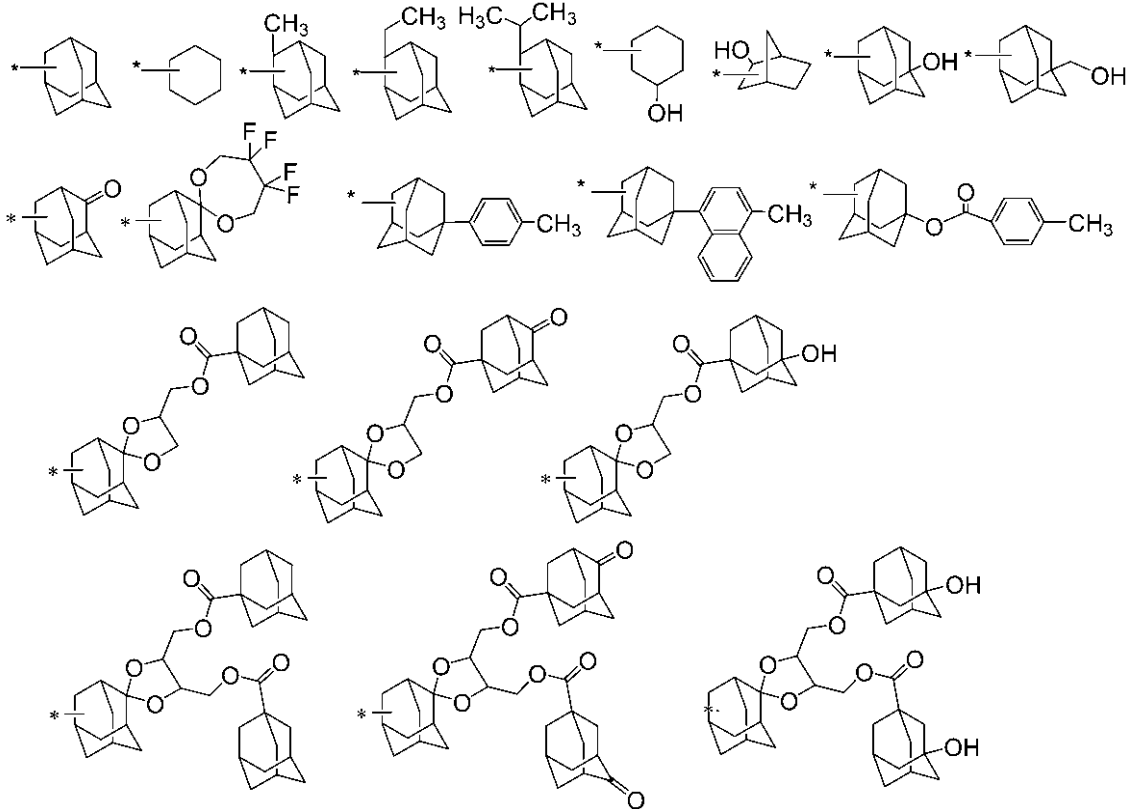
アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。

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。

10

【0179】

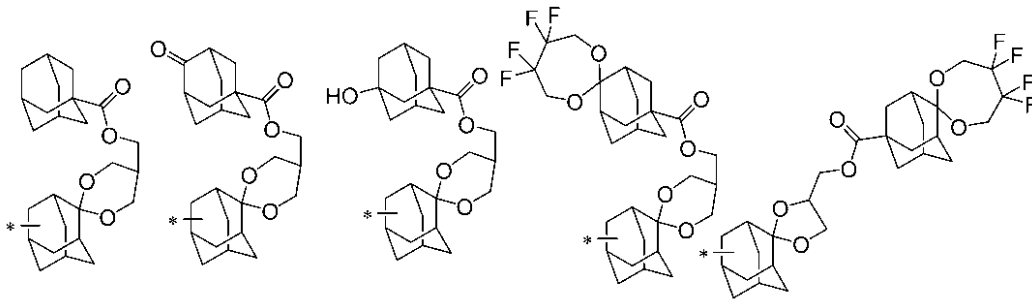
Yとしては、以下のものが挙げられる。



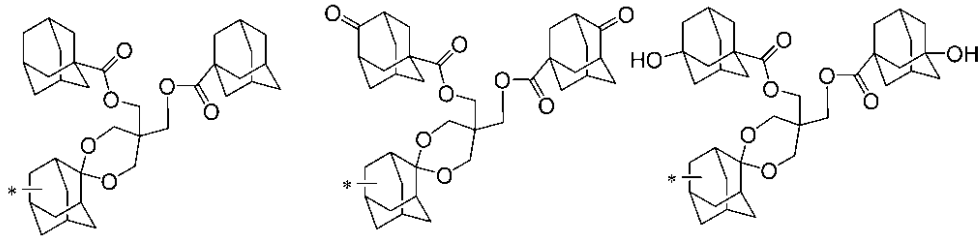
20

30

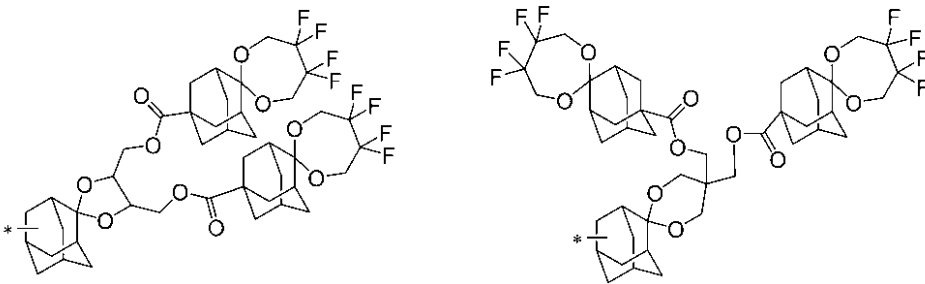
【0180】



10



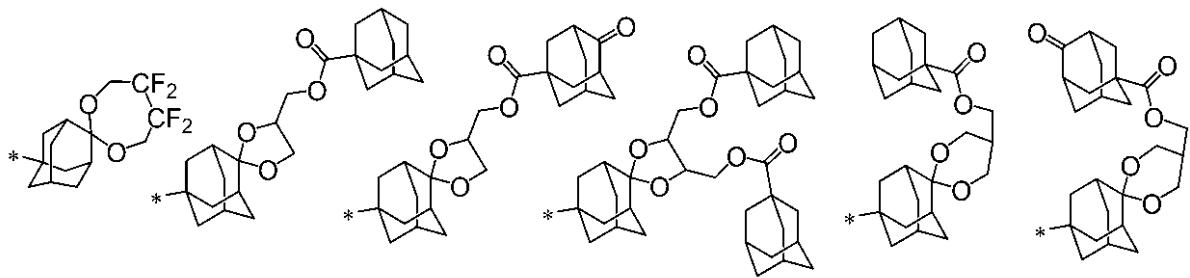
20



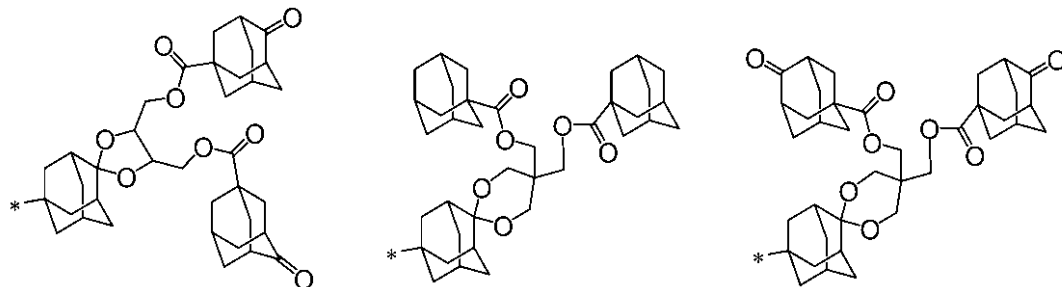
【 0 1 8 1 】

Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基を有していてもよいアダマンチル基であり、これらの基を構成するメチレン基は、酸素原子、スルホニル基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。Yは、さら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又はオキソアダマンチル基又は下記で表される基である。

30



40



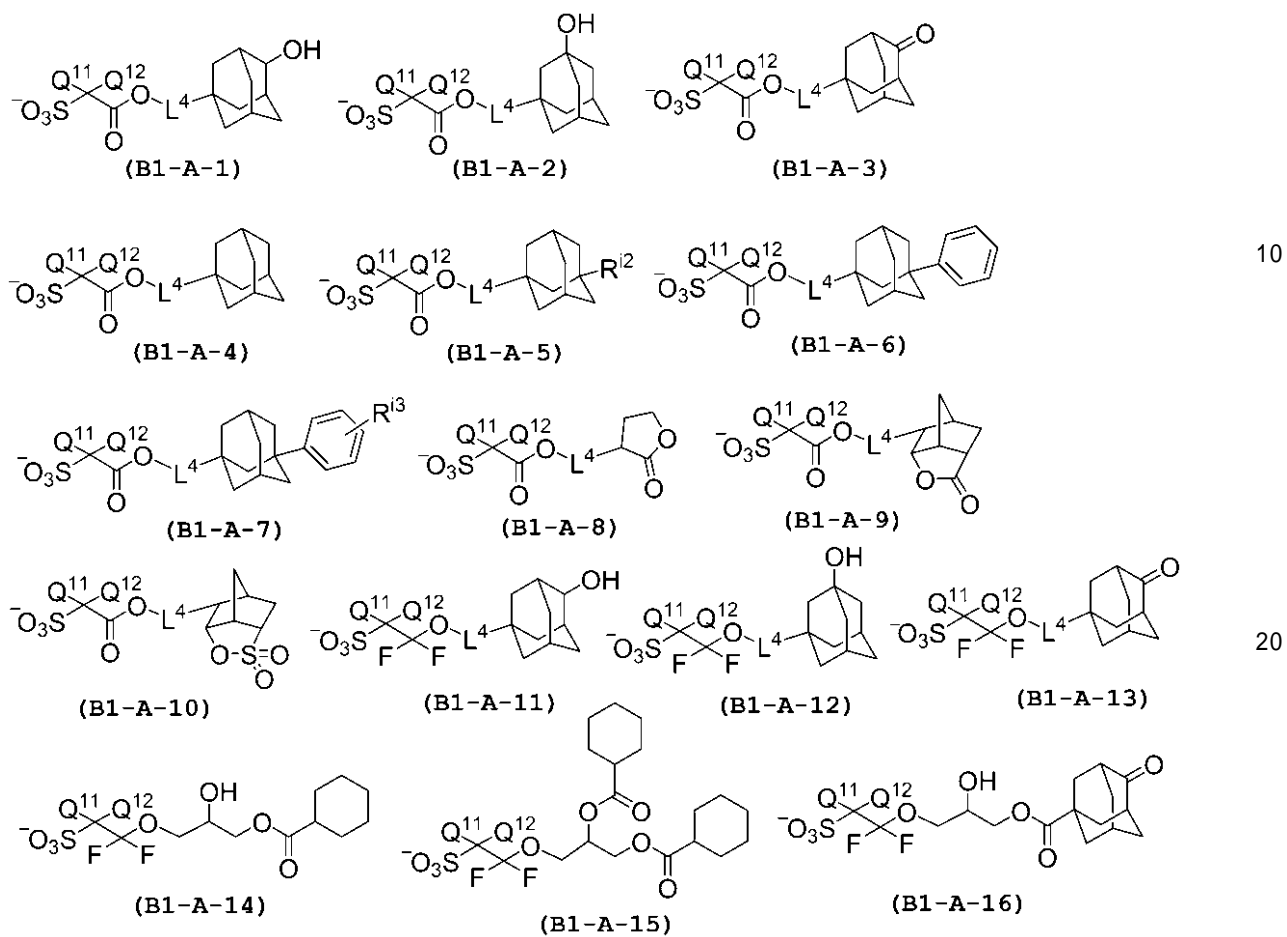
【 0 1 8 2 】

式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、式(B1-A-1)～式(B1-A-55)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-

50

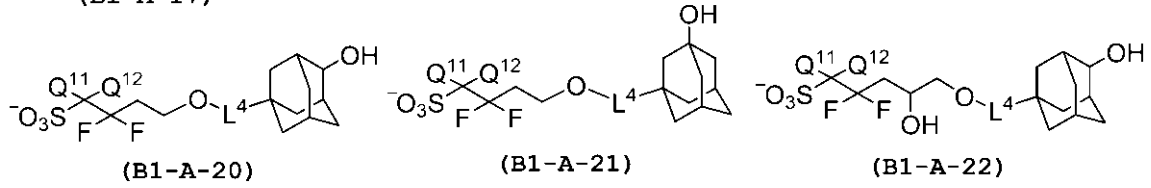
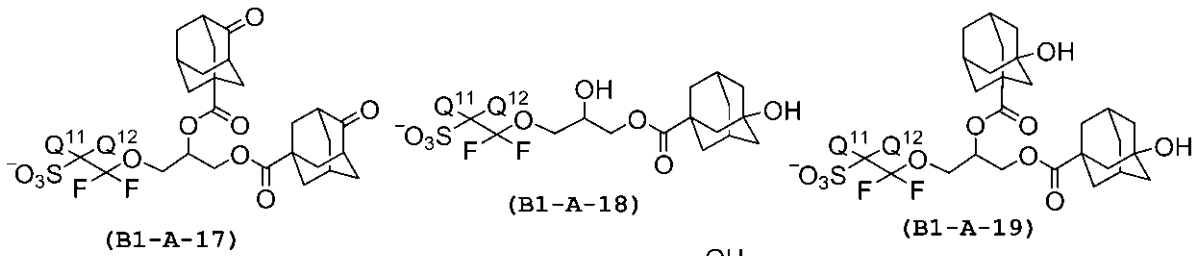
33)、式(B1-A-36)~式(B1-A-40)、式(B1-A-47)~式(B1-A-55)のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。

【0183】

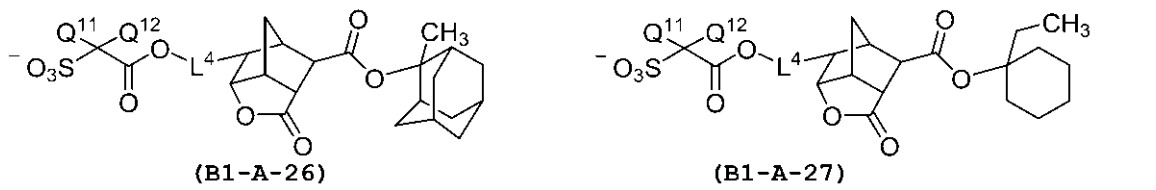
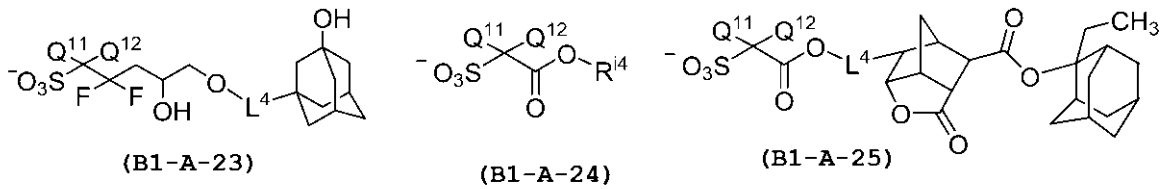


【0184】

30

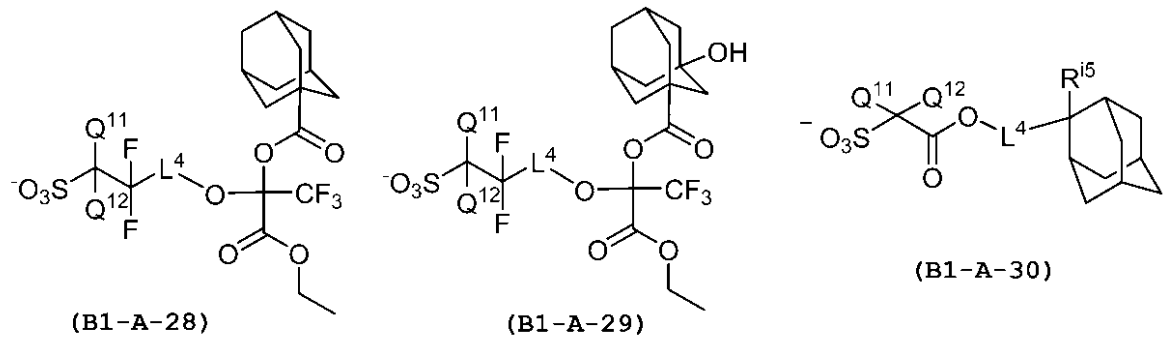


10

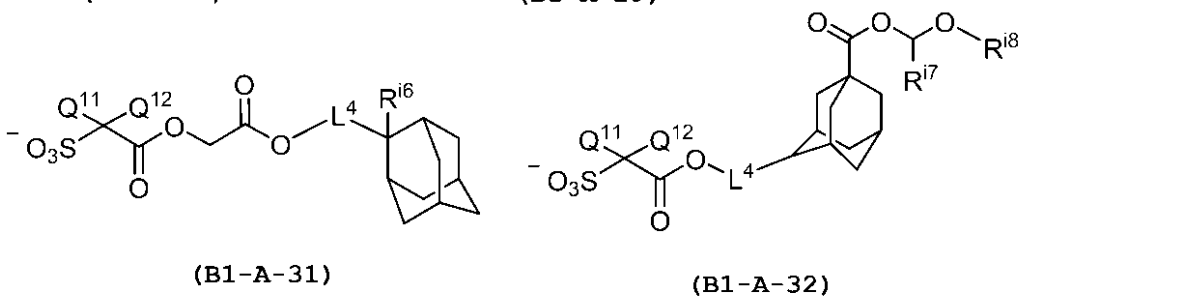


20

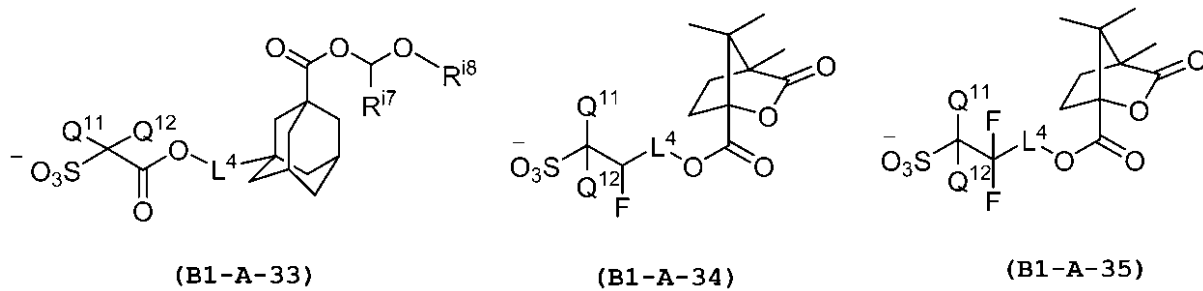
[0 1 8 5]



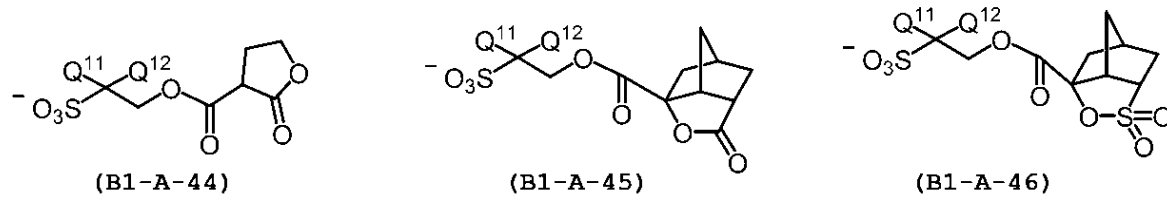
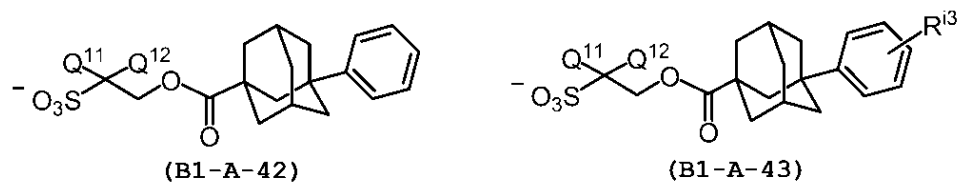
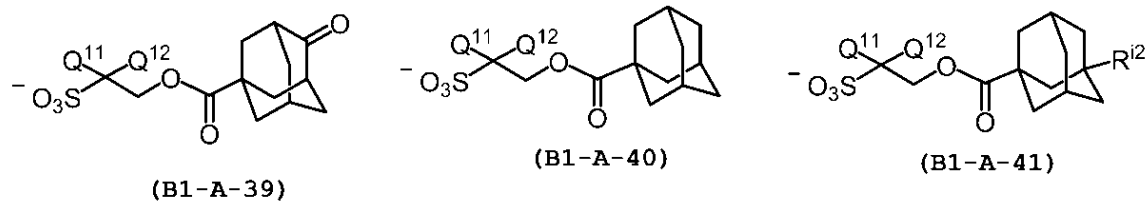
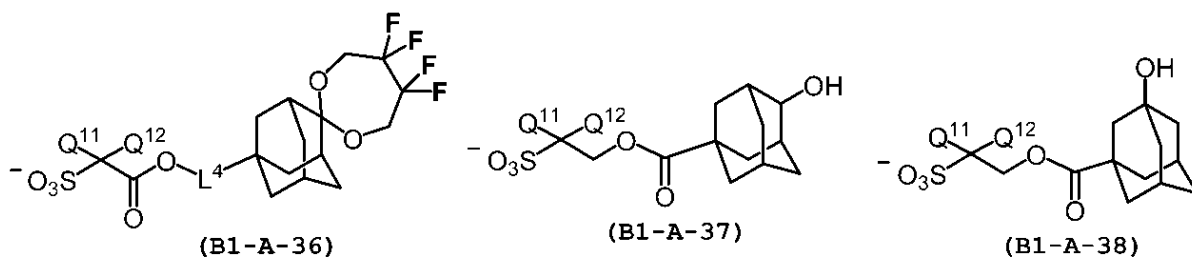
30



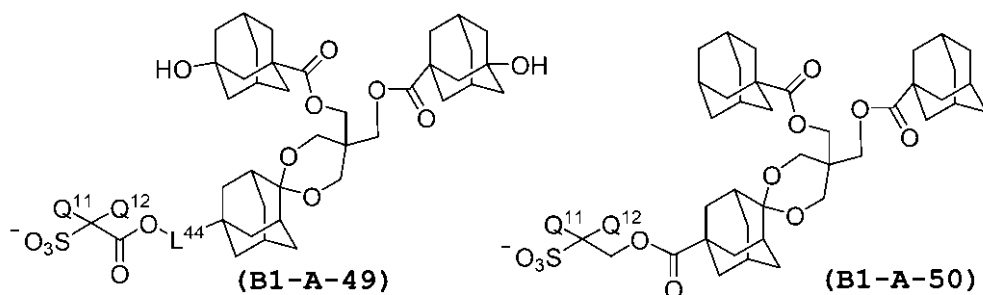
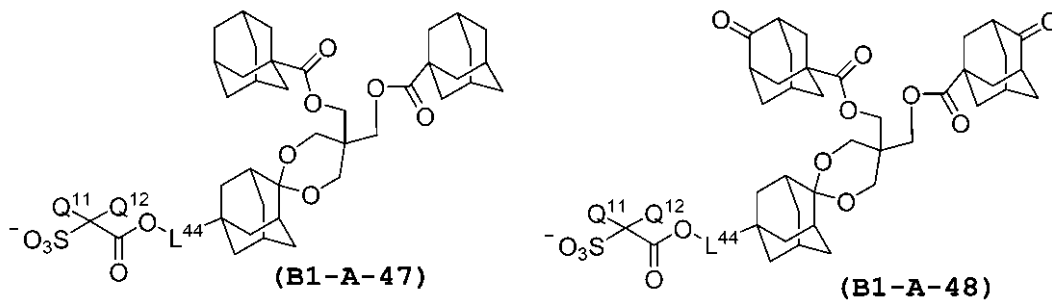
40



[0 1 8 6]



[0 1 8 7]



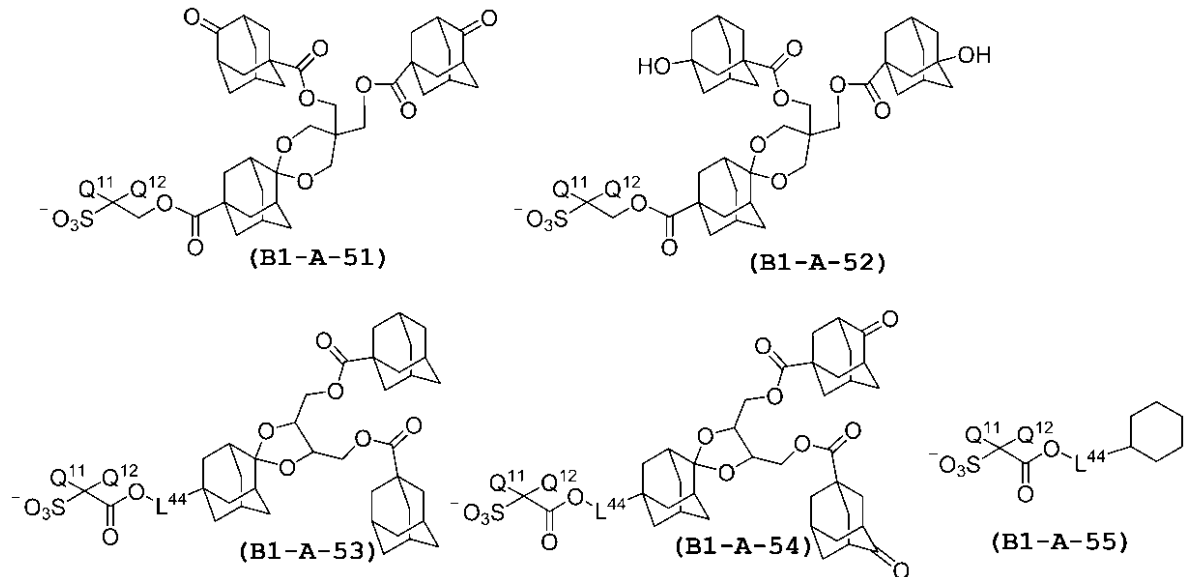
[0 1 8 8]

10

20

30

40



10

【0189】

ここで $R^{i2} \sim R^{i7}$ は、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であり、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。

20

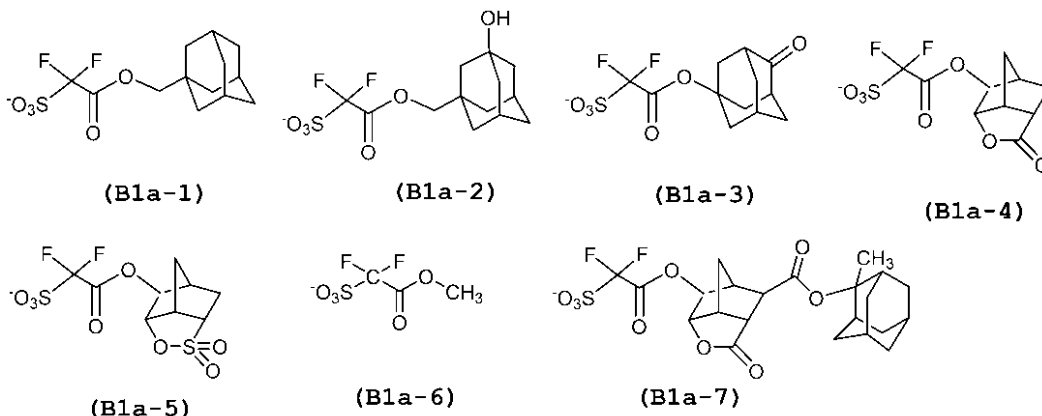
L^{44} は、単結合又は炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基である。

Q^1 及び Q^2 は、上記と同じ意味を表す。

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

【0190】

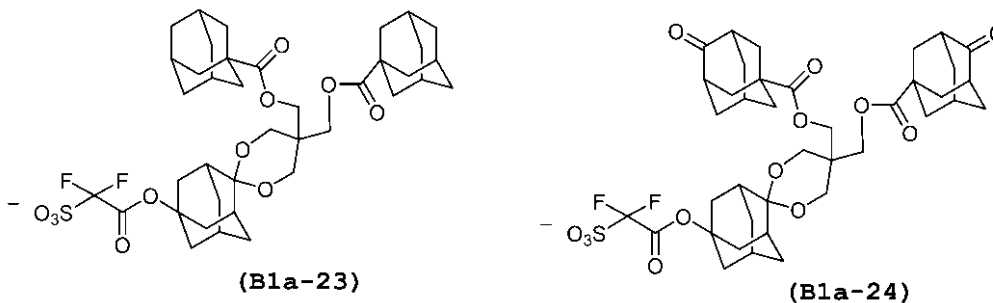
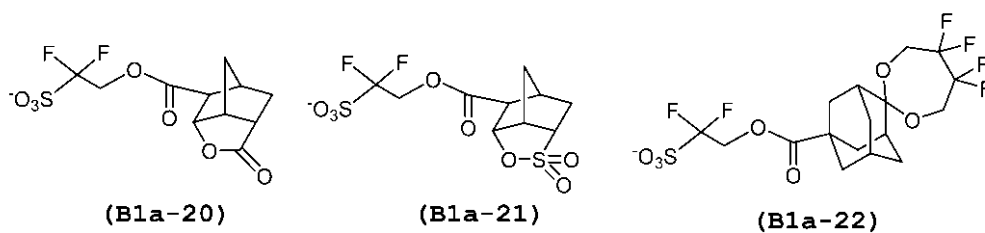
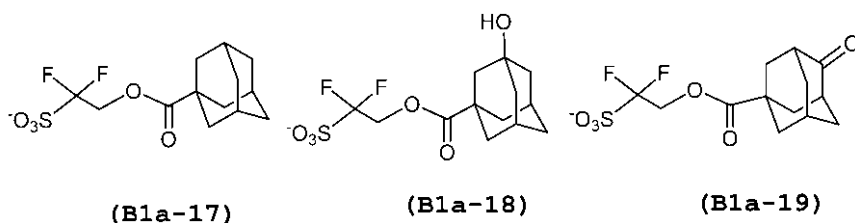
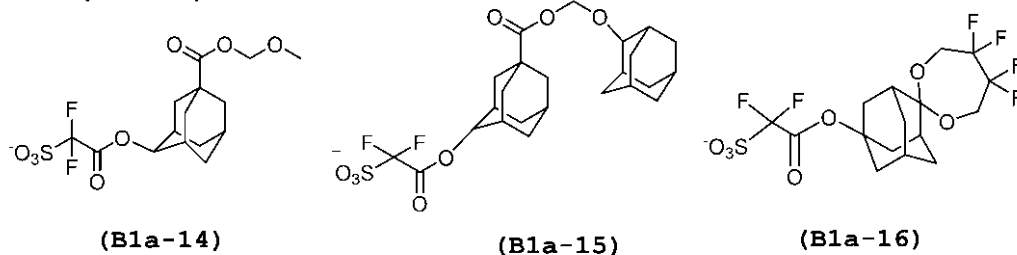
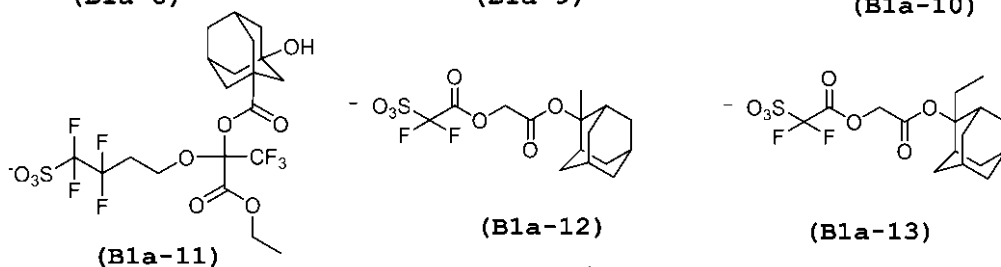
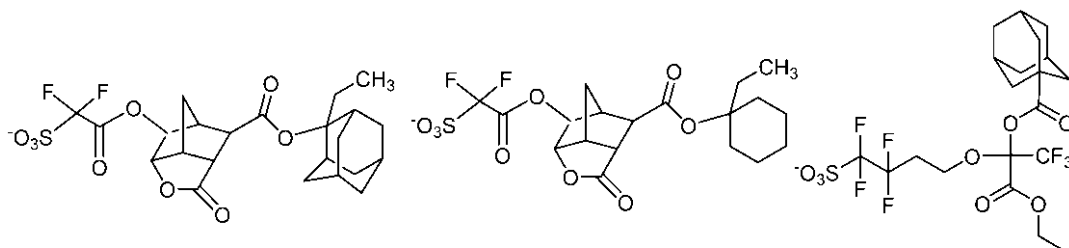
好ましい式 (B1) で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、式 (B1a-1) ~ 式 (B1a-34) でそれぞれ表されるアニオンが挙げられる。



30

【0191】

40



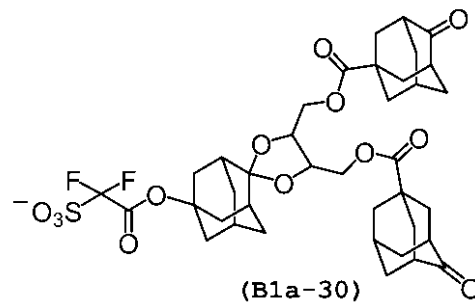
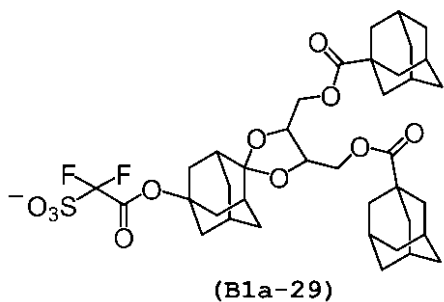
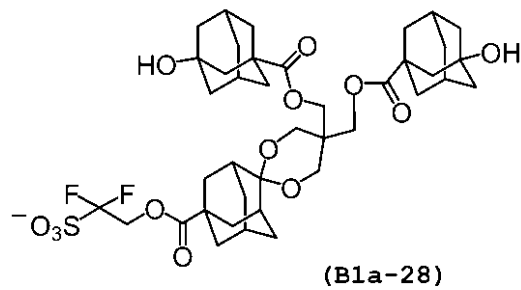
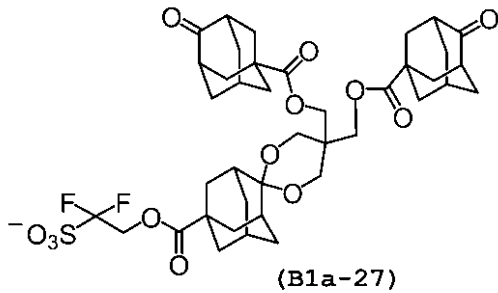
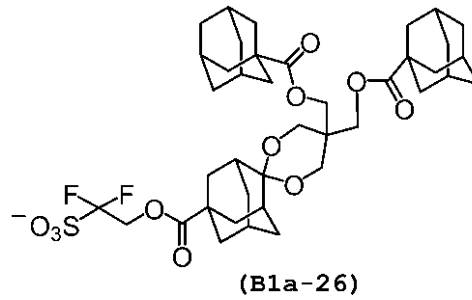
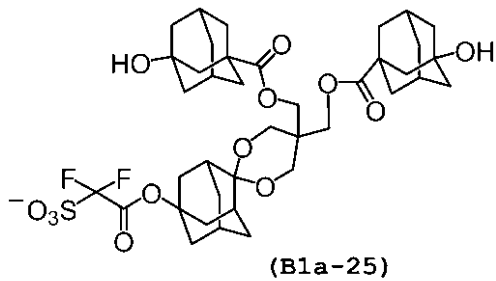
10

20

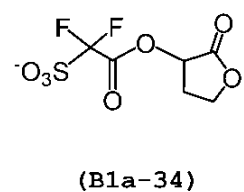
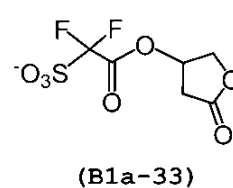
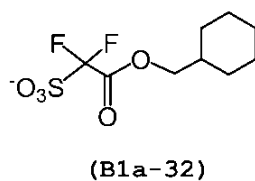
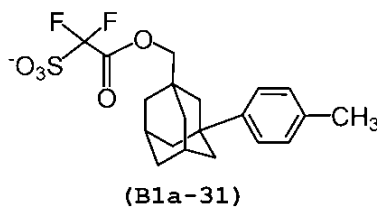
30

40

【 0 1 9 2 】



【 0 1 9 3 】



【 0 1 9 4 】

なかでも、式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 3) 及び式 (B 1 a - 7) ~ 式 (B 1 a - 1 6)、式 (B 1 a - 1 8)、式 (B 1 a - 1 9)、式 (B 1 a - 2 2) ~ 式 (B 1 a - 3 4) のいずれかで表されるアニオンが好ましい。

Z⁺ の有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、例えば、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、有機ホスホニウムカチオン等が挙げられ、好ましくは有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンが挙げられ、より好ましくはアリールスルホニウムカチオンが挙げられる。

具体的には、構造単位 (I I) における有機カチオンで例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 1 9 5 】

酸発生剤 (B 1) は、上述のスルホン酸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 1) としては、好ましくは式 (B 1 a - 1) ~ 式 (B 1 a - 3) 及び式 (B 1 a - 7) ~ 式 (B 1 a - 1 6) のいずれかで表されるアニオンとカチオン (b 2 - 1) との組合せが挙げられる。

【 0 1 9 6 】

酸発生剤 (B 1) としては、式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 4 8) でそれぞれ表されるも

10

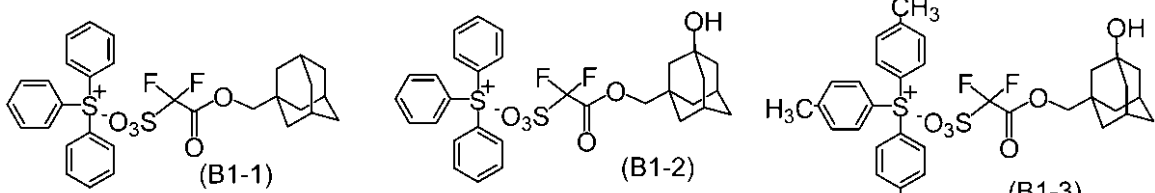
20

30

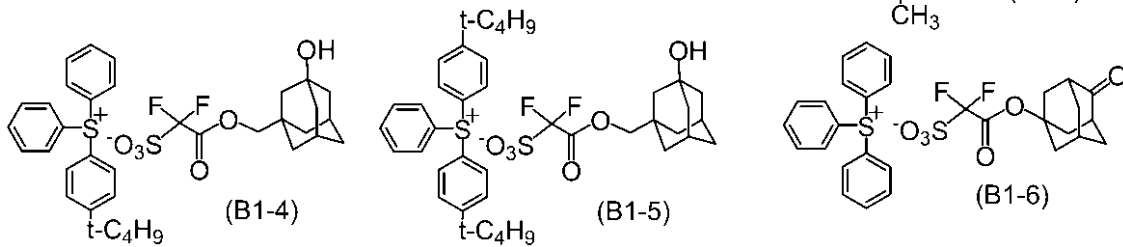
40

50

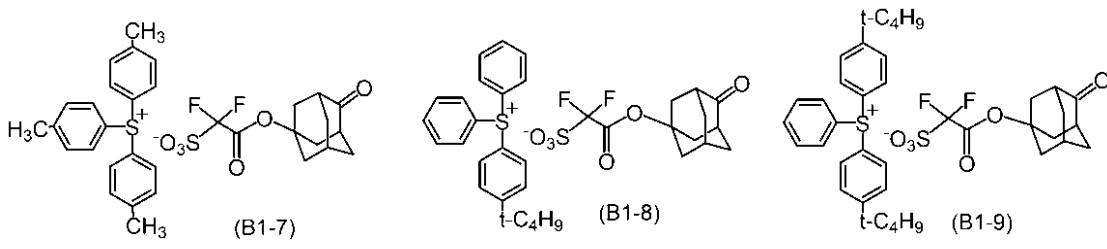
のが挙げられ、中でも式 (B 1 - 1) ~ 式 (B 1 - 3)、式 (B 1 - 5) ~ 式 (B 1 - 7)、式 (B 1 - 11) ~ 式 (B 1 - 14)、式 (B 1 - 17)、式 (B 1 - 20) ~ 式 (B 1 - 26)、式 (B 1 - 29)、式 (B 1 - 31) ~ 式 (B 1 - 48) でそれぞれ表されるものが好ましい。



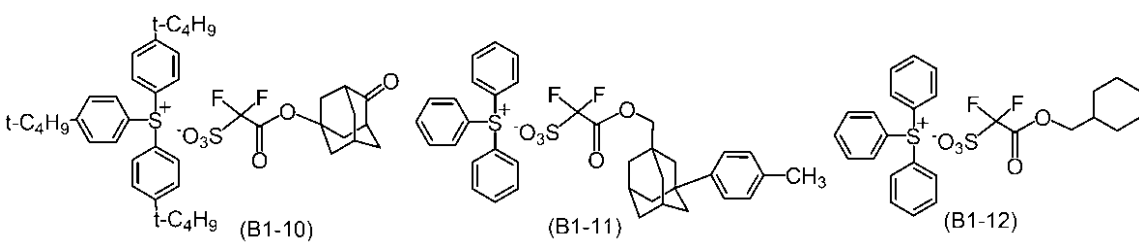
10



【 0 1 9 7 】

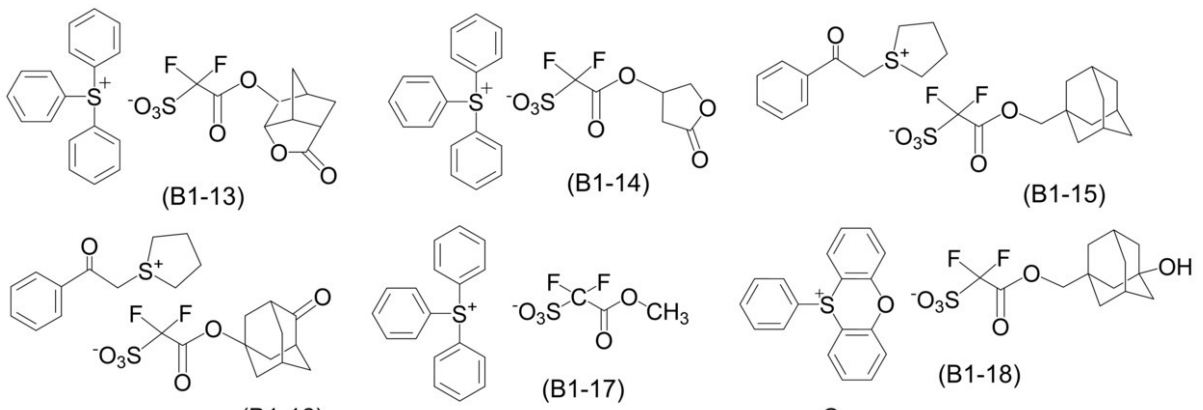


20

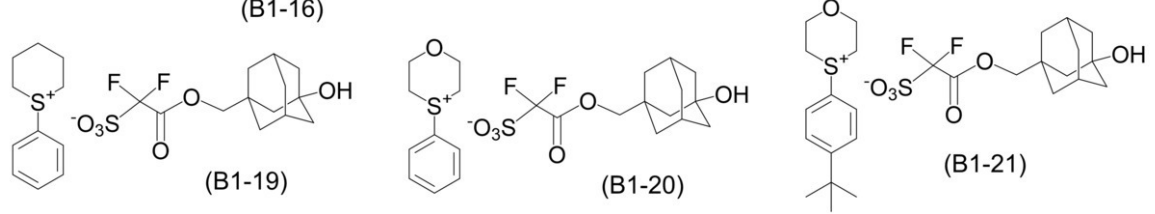


30

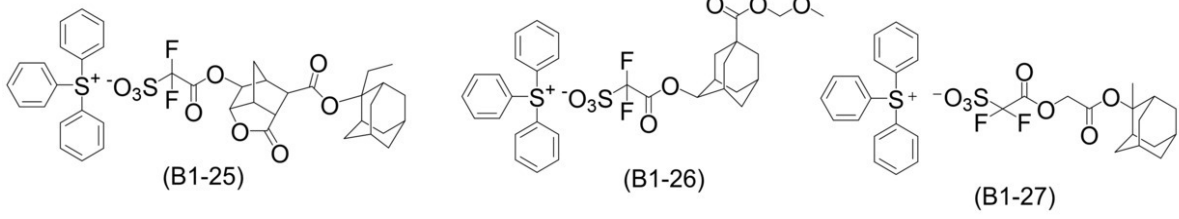
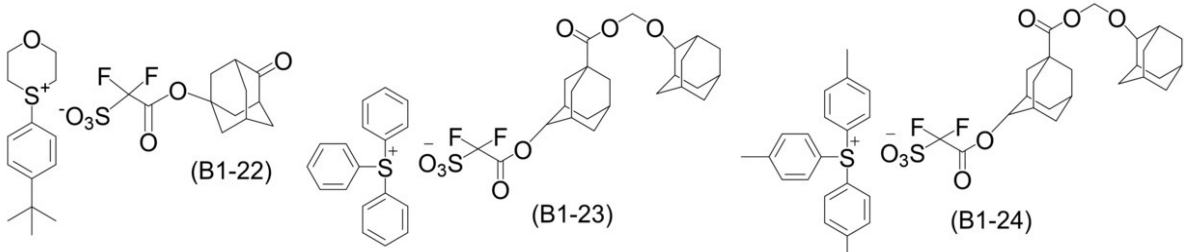
【 0 1 9 8 】



40

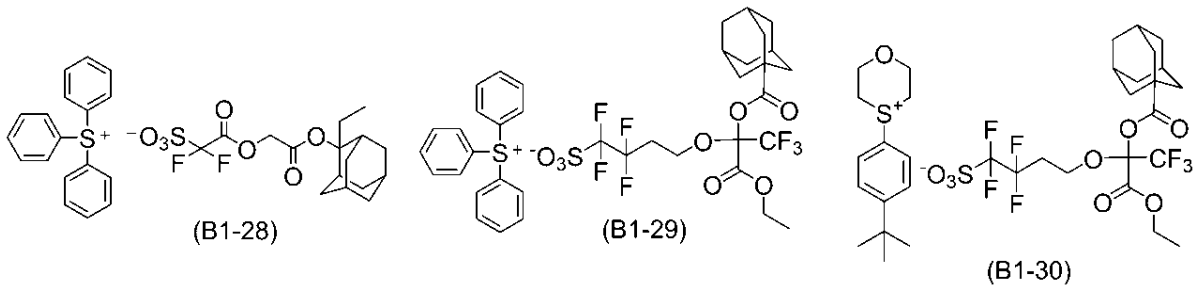


【 0 1 9 9 】

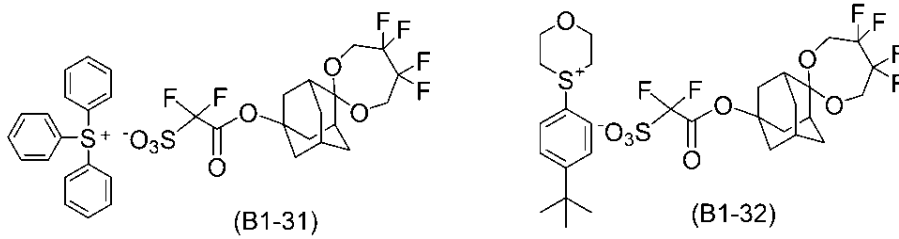


10

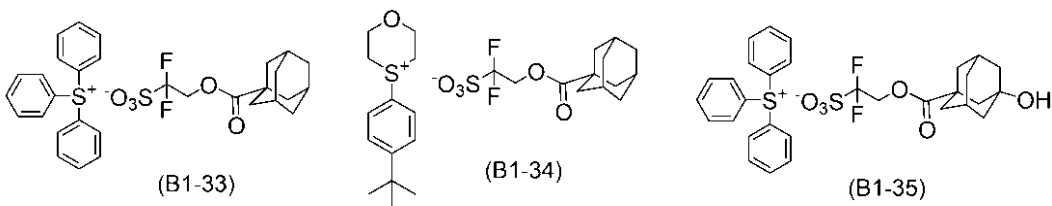
【 0 2 0 0 】



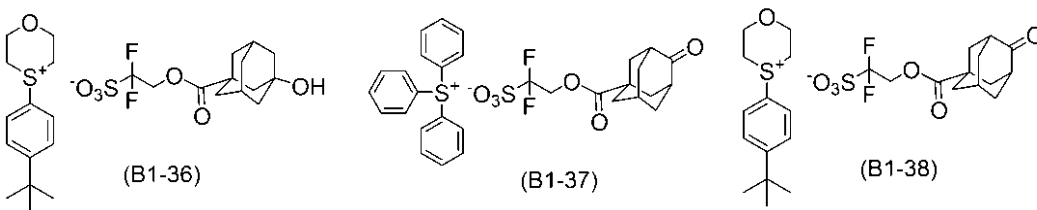
20



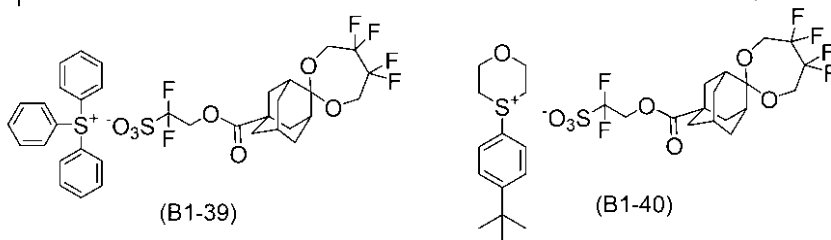
【 0 2 0 1 】



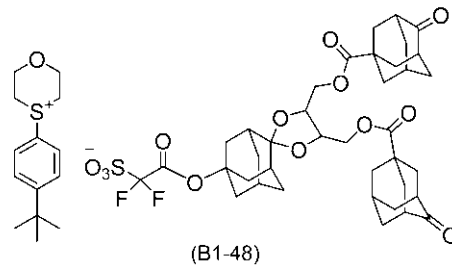
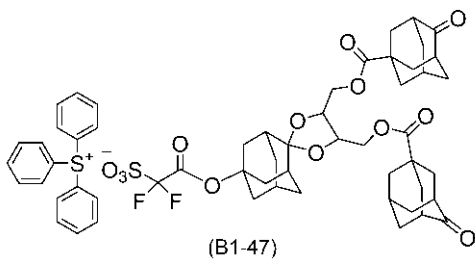
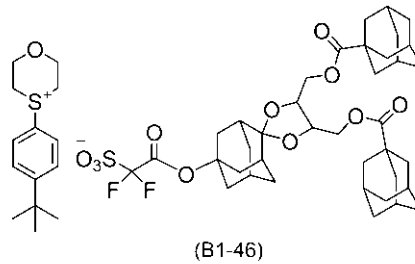
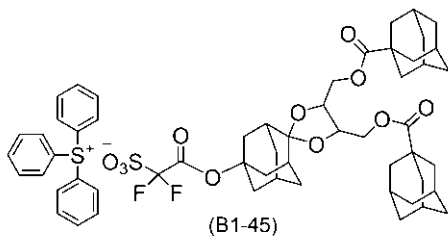
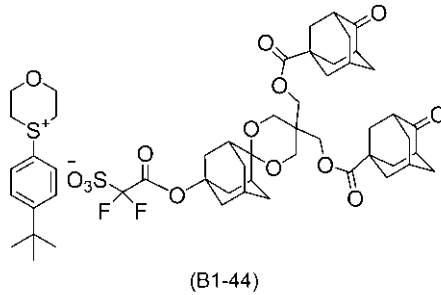
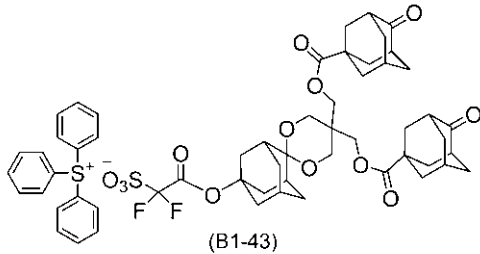
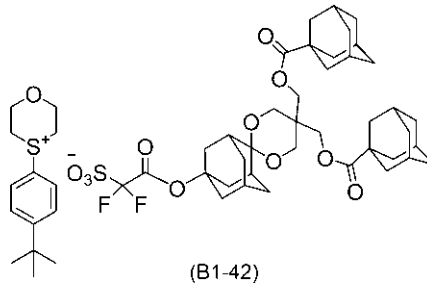
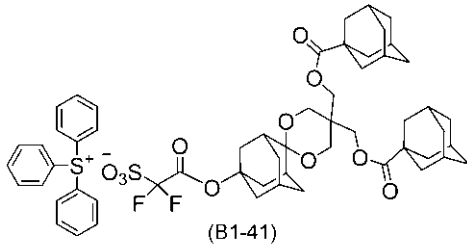
30



40



【 0 2 0 2 】



【 0 2 0 3 】

酸発生剤 (B) は、酸発生剤 (B 1) 以外の酸発生剤を含んでいてもよい。

本発明のレジスト組成物においては、酸発生剤 (B 1) は、1 種を単独で含有してもよく、複数種を含有していてもよい。酸発生剤 (B 1) の含有率は、酸発生剤 (B) の総量に対して、好ましくは 5 0 質量% 以上、より好ましくは 7 0 質量% 以上、さらに好ましくは 9 0 質量% 以上であり、酸発生剤 (B 1) のみであることが特に好ましい。

酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 (より好ましくは 3 質量部以上)、好ましくは 4 0 質量部以下 (より好ましくは 3 5 質量部以下) である。

【 0 2 0 4 】

< 溶剤 (E) >

溶剤 (E) の含有率は、通常、レジスト組成物中 9 0 質量% 以上、好ましくは 9 2 質量% 以上、より好ましくは 9 4 質量% 以上であり、9 9 . 9 質量% 以下、好ましくは 9 9 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。

【 0 2 0 5 】

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

10

20

30

40

50

酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類； γ -ブチロラクトン等の環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤(E)の1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有していてもよい。

【0206】

<クエンチャー(C)>

本発明のレジスト組成物は、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、塩基性の含窒素有機化合物又は酸発生剤(B)よりも酸性度の弱い酸を発生する塩が挙げられる。

【0207】

塩基性の含窒素有機化合物

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。

【0208】

具体的には、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアミン、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-ジメチルアミン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリエチルパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、2,2'-メチレンビスアニリン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、1,2-ジ(2-ピリジル)エタン、1,2-ジ(4-ピリジル)エタン、1,2-ジ(2-ピリジル)エテン、1,2-ジ(4-ピリジル)エテン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ジ(4-ピリジロキシ)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ミンが挙げられ、特に好ましくは2,6-ジイソプロピルアミンが挙げられる。

【0209】

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。

【0210】

酸性度の弱い酸を発生する塩

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩における酸性度は酸解離定数(pKa)で示される。酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩は

10

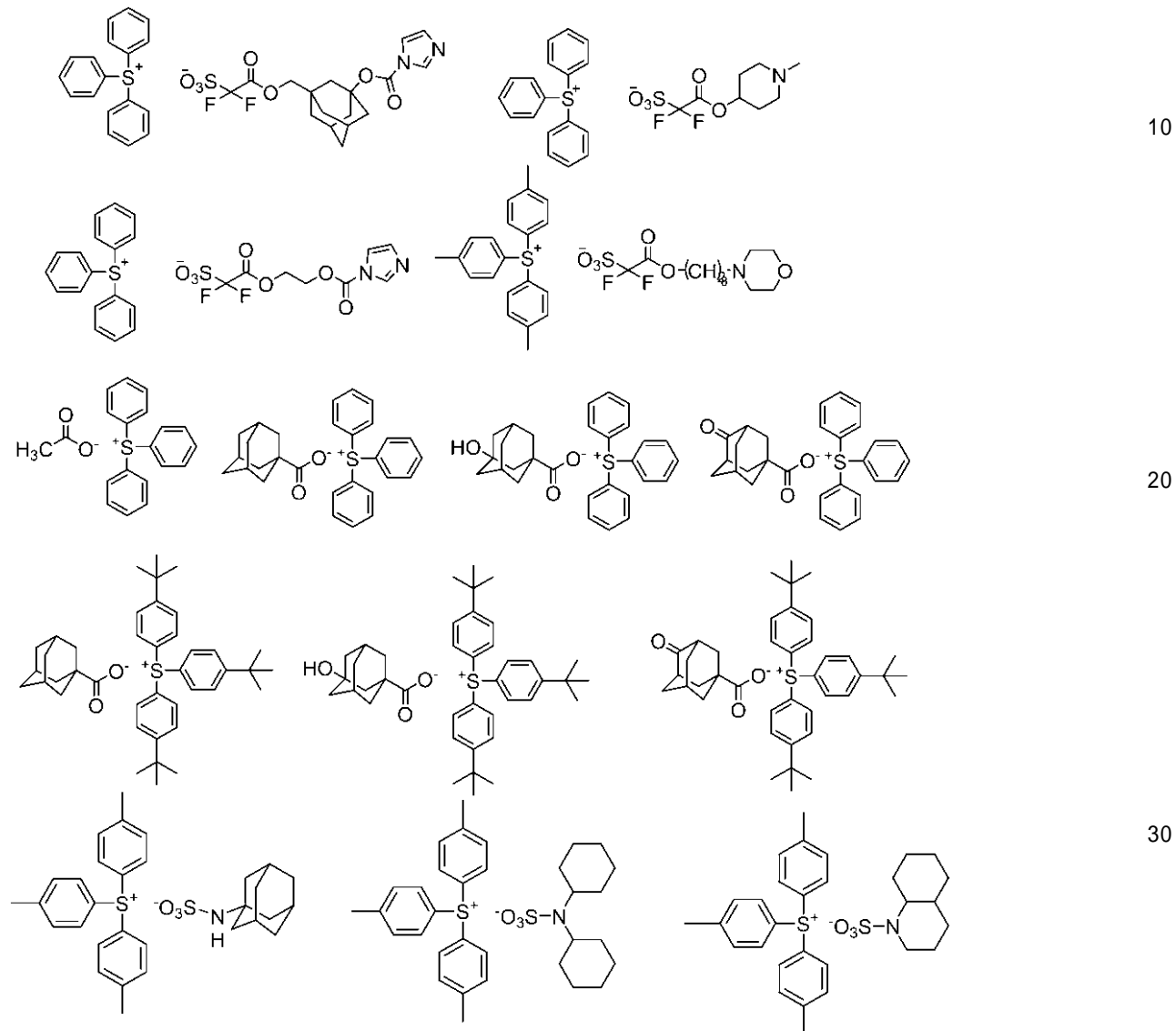
20

30

40

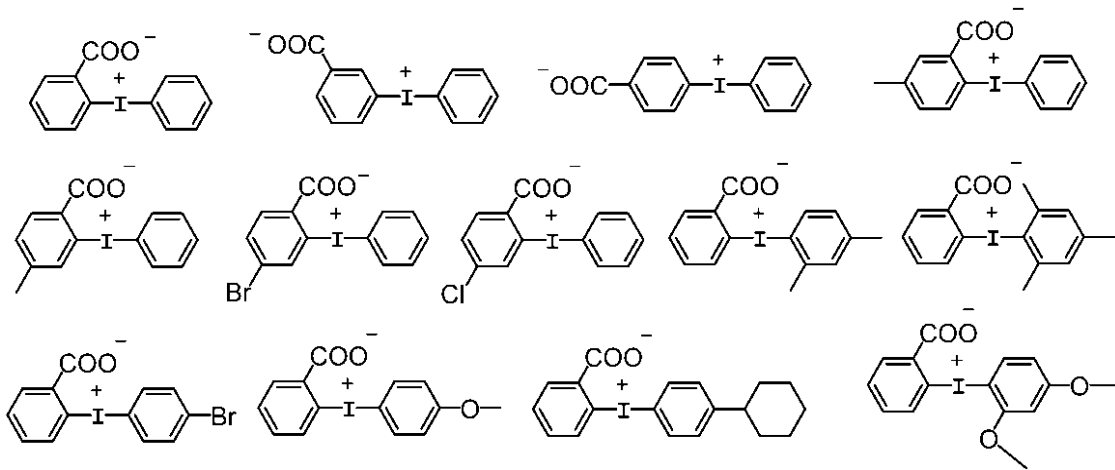
50

、該塩から発生する酸の pK_a が、通常 $-3 < pK_a$ の塩であり、好ましくは $-1 < pK_a < 7$ の塩であり、より好ましくは $0 < pK_a < 5$ の塩である。酸発生剤から発生する酸よりも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 号公報記載の弱酸分子内塩、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。



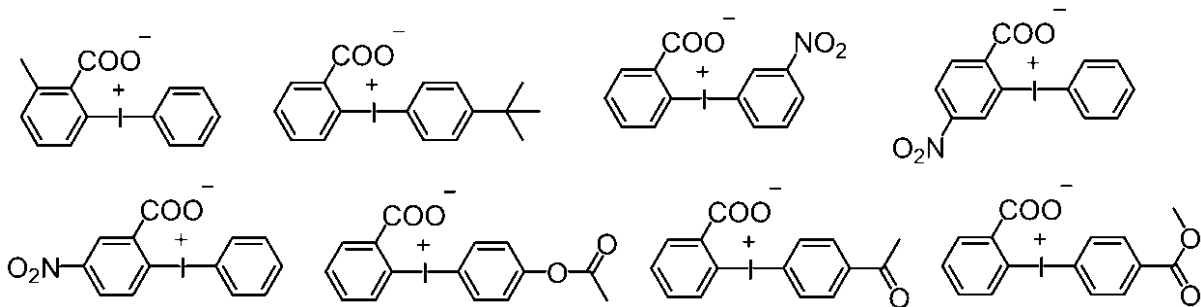
【 0 2 1 1 】

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩としては、以下の塩が挙げられる。



10

【0212】



20

【0213】

クエンチャー（C）の含有率は、レジスト組成物の固形分中、好ましくは、0.01～5質量%であり、より好ましく0.01～4質量%であり、特に好ましく0.01～3質量%である。

【0214】

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。

30

【0215】

レジスト組成物の調製

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

40

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。

【0216】

<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

50

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

【0217】

レジスト組成物を基板上に塗布するには、スピンコーター等、通常、用いられる装置によって行うことができる。基板としては、シリコンウ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いし、基板の上に反射防止膜等が形成されていてもよい。

【0218】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること(いわゆるプリベーク)により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は50~200 が好ましく、加熱時間は10~180秒間が好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$ Pa程度が好ましい。

10

【0219】

得られた組成物層に、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、F₂エキシマレーザ(波長157nm)のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源(YAG又は半導体レーザ等)からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光(EUV)を照射するもの等、種々のものを用いることができる。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。

20

【0220】

露光後の組成物層を、酸不安定基における脱保護反応を促進するために加熱処理(いわゆるポストエキスポジャーベーク)を行う。加熱温度は、通常50~200 程度、好ましくは70~150 程度である。

【0221】

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5~60 が好ましく、現像時間は5~300秒間が好ましい。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。

30

【0222】

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。

40

【0223】

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

50

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。

【0224】

10

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。

【0225】

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。

20

【実施例】

【0226】

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)

30

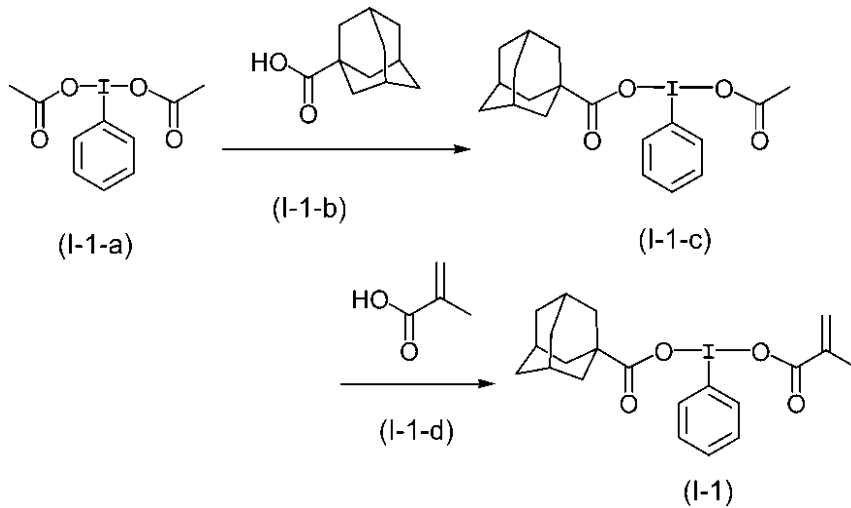
【0227】

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。

【0228】

合成例1〔式(I-1)で表される化合物の合成〕

40



10

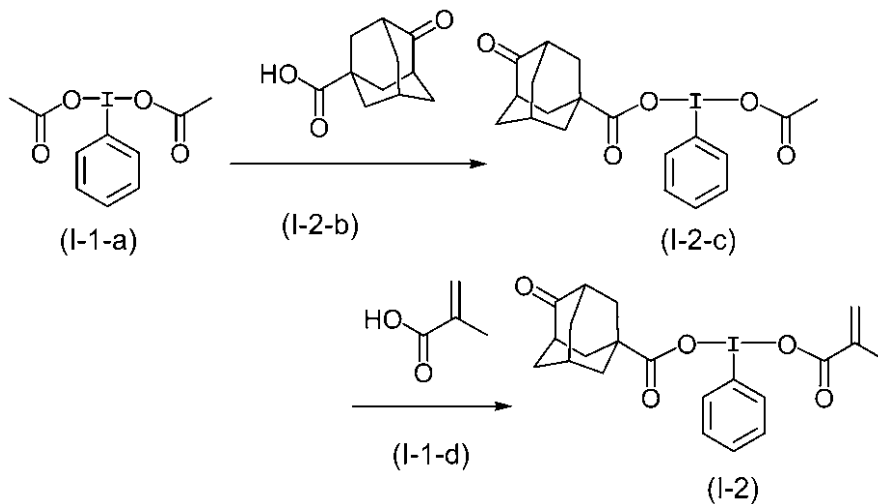
式 (I - 1 - a) で表される化合物 10 部及びモノクロロベンゼン 50 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した。得られた混合溶液に、式 (I - 1 - b) で表される化合物 8.4 部を添加し、40 で 3 時間攪拌した後、濃縮した。得られた反応物に、クロロホルム 15 部及び n - ヘプタン 60 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 1 - c) で表される化合物を含む液を得た。得られた式 (I - 1 - c) で表される化合物を含む液に、モノクロロベンゼン 85 部及び式 (I - 1 - d) で表される化合物 4.0 部を添加し、40 で 3 時間攪拌した後、濃縮した。得られた反応物に、クロロホルム 20 部及び n - ヘプタン 80 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 1) で表される化合物 7.4 部を得た。

20

MS (質量分析) : 469.1 [M + H] ⁺

【 0 2 2 9 】

合成例 2 [式 (I - 2) で表される化合物の合成]



30

式 (I - 1 - a) で表される化合物 10 部及びモノクロロベンゼン 50 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した。得られた混合溶液に、式 (I - 2 - b) で表される化合物 9.1 部を添加し、40 で 3 時間攪拌した後、濃縮した。得られた反応物に、クロロホルム 5 部及び n - ヘプタン 50 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 2 - c) で表される化合物を含む液を得た。得られた式 (I - 2 - c) で表される化合物を含む液に、モノクロロベンゼン 85 部及び式 (I - 1 - d) で表される化合物 4.0 部を添加し、40 で 3 時間攪拌した後、濃縮した。得られた反応物に、クロロホルム 10 部及び n - ヘプタン 50 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 2) で表される化合物 7.8 部を得た。

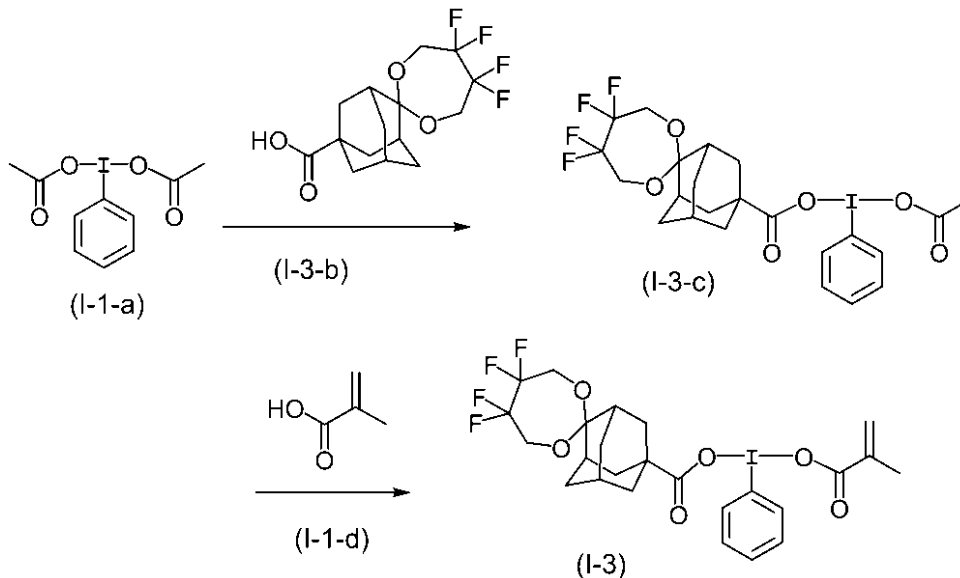
40

MS (質量分析) : 483.1 [M + H] ⁺

50

【 0 2 3 0 】

合成例 3〔式 (I - 3) で表される化合物の合成〕



10

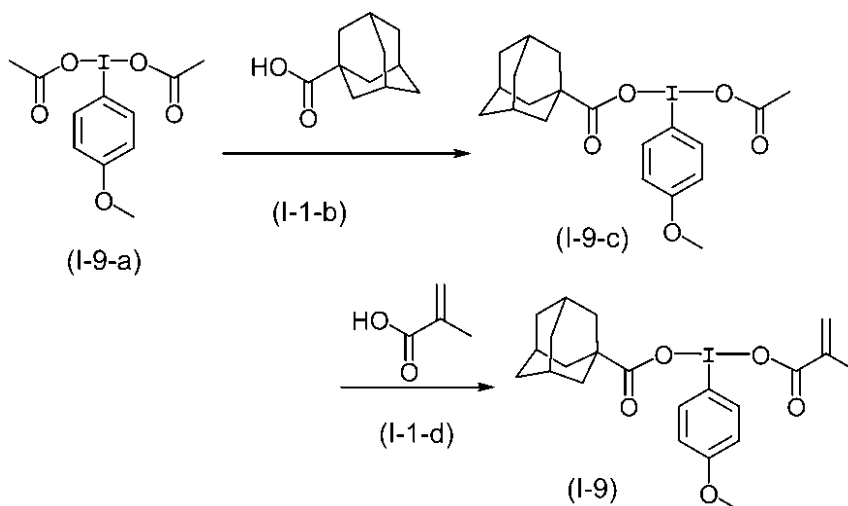
式 (I - 1 - a) で表される化合物 10 部及びモノクロロベンゼン 50 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した。得られた混合溶液に、式 (I - 3 - b) で表される化合物 15 . 8 部を添加し、40 で 3 時間攪拌した後、濃縮した。得られた反応物に、n - ヘプタン 50 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 3 - c) で表される化合物を含む液を得た。得られた式 (I - 3 - c) で表される化合物を含む液に、モノクロロベンゼン 85 部及び式 (I - 1 - d) で表される化合物 4 . 0 部を添加し、40 で 3 時間攪拌した後、濃縮した。得られた反応物に、n - ヘプタン 50 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 3) で表される化合物 10 . 8 部を得た。

20

MS (質量分析) : 627 . 1 [M + H] ⁺

【 0 2 3 1 】

合成例 4〔式 (I - 9) で表される化合物の合成〕



30

40

式 (I - 9 - a) で表される化合物 10 . 9 部及びモノクロロベンゼン 50 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した。得られた混合溶液に、式 (I - 1 - b) で表される化合物 8 . 4 部を添加し、40 で 3 時間攪拌した後、濃縮した。得られた反応物に、クロロホルム 15 部及び n - ヘプタン 60 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 9 - c) で表される化合物を含む液を得た。得られた式 (I - 9 - c) で表される化合物を含む液に、モノクロロベンゼン 85 部及び式 (I - 1 - d) で表される化合物 4 . 0 部を添加し、40 で 3 時間攪拌した後、濃縮した。得られた反応

50

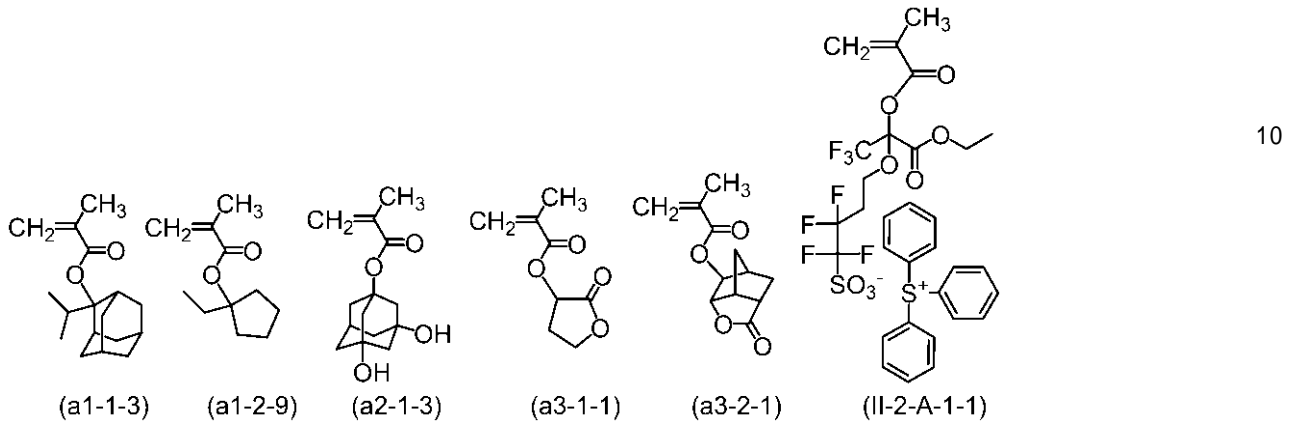
物に、クロロホルム 20 部及び n - ヘプタン 80 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 9) で表される化合物 7.1 部を得た。

MS (質量分析) : 499.1 [M + H]⁺

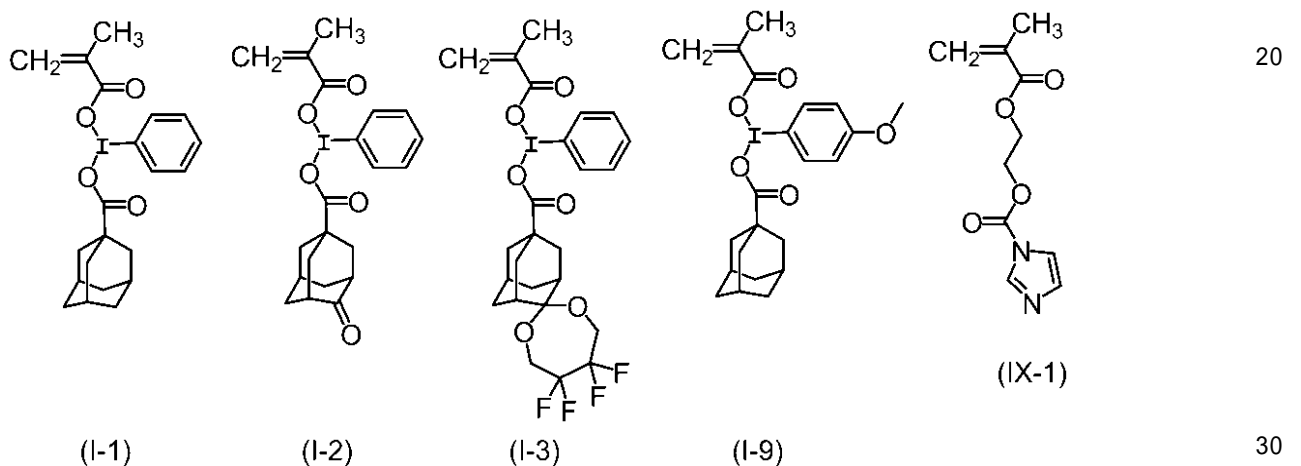
【0232】

樹脂の合成

樹脂の合成において使用した化合物 (モノマー) を下記に示す。



【0233】

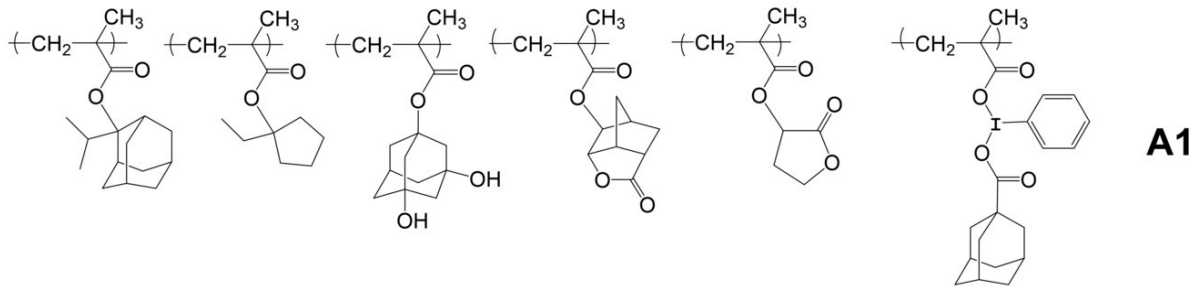


以下、これらのモノマーを式番号に応じて「モノマー (a1 - 1 - 3)」等という。

【0234】

実施例 1 [樹脂 A 1 の合成]

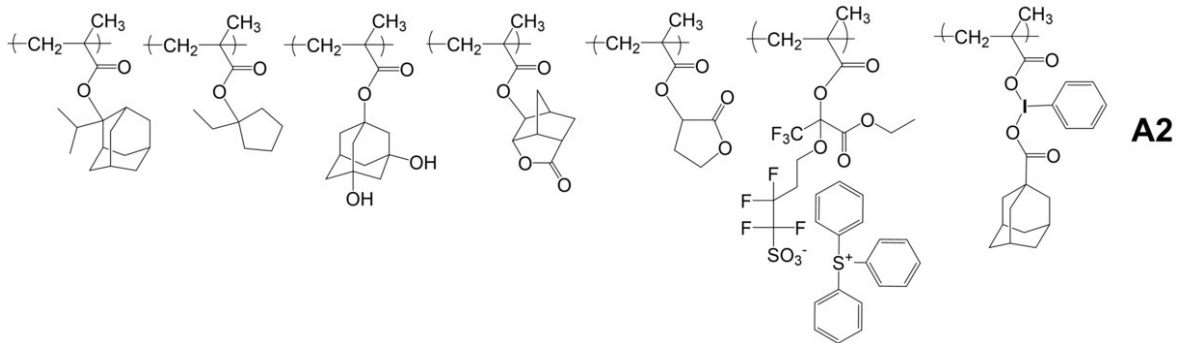
モノマーとして、モノマー (a1 - 1 - 3)、モノマー (a1 - 2 - 9)、モノマー (a2 - 1 - 3)、モノマー (a3 - 2 - 1)、モノマー (a3 - 1 - 1) 及びモノマー (I - 1) を用い、そのモル比 [モノマー (a1 - 1 - 3) : モノマー (a1 - 2 - 9) : モノマー (a2 - 1 - 3) : モノマー (a3 - 2 - 1) : モノマー (a3 - 1 - 1) : モノマー (I - 1)] が 28 : 25 : 3 : 10 : 31 : 3 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のケチルエチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 mol %、3 mol % 添加し、75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を、メタノール / 水混合溶媒に添加し、リパルプした後、ろ過するという精製操作を 2 回行い、重量平均分子量が 7.8×10^3 である共重合体を収率 67 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。



【 0 2 3 5 】

実施例 2〔樹脂 A 2 の合成〕

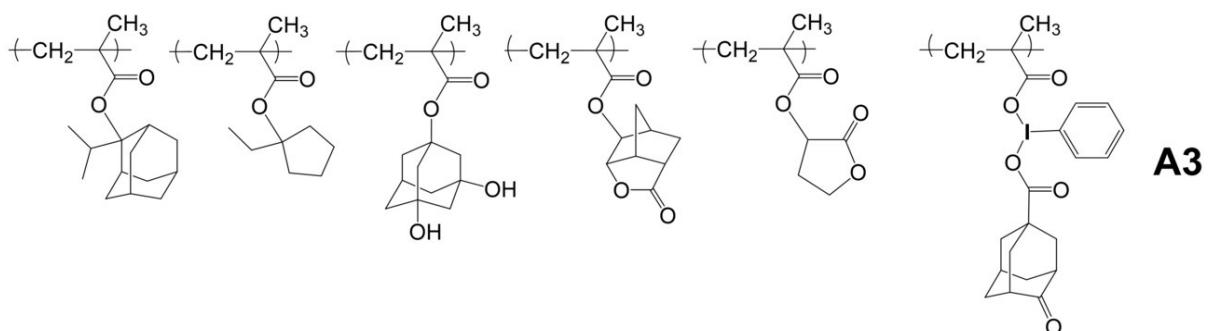
モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 9)、モノマー (a 2 - 1 - 3)、モノマー (a 3 - 2 - 1)、モノマー (a 3 - 1 - 1) 及びモノマー (I I - 2 - A - 1 - 1) 及びモノマー (I - 1) を用い、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 2 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1) : モノマー (I I - 2 - A - 1 - 1) : モノマー (I - 1)〕が 2 8 : 2 5 : 3 : 7 : 3 1 : 3 : 3 となるように混合し、樹脂 A 1 と同様の方法により、重量平均分子量が 8.0×10^3 である共重合体を収率 5 7 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 2 とする。



【 0 2 3 6 】

実施例 3〔樹脂 A 3 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 9)、モノマー (a 2 - 1 - 3)、モノマー (a 3 - 2 - 1)、モノマー (a 3 - 1 - 1) 及びモノマー (I - 2) を用い、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 2 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1) : モノマー (I - 2)〕が 2 8 : 2 5 : 3 : 1 0 : 3 1 : 3 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のケチルエチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 m o l %、3 m o l % 添加し、7 5 °C で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を、メタノール / 水混合溶媒に添加し、リパルプした後、ろ過するという精製操作を 2 回行い、重量平均分子量が 7.6×10^3 である共重合体を収率 6 5 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 3 とする。



10

20

30

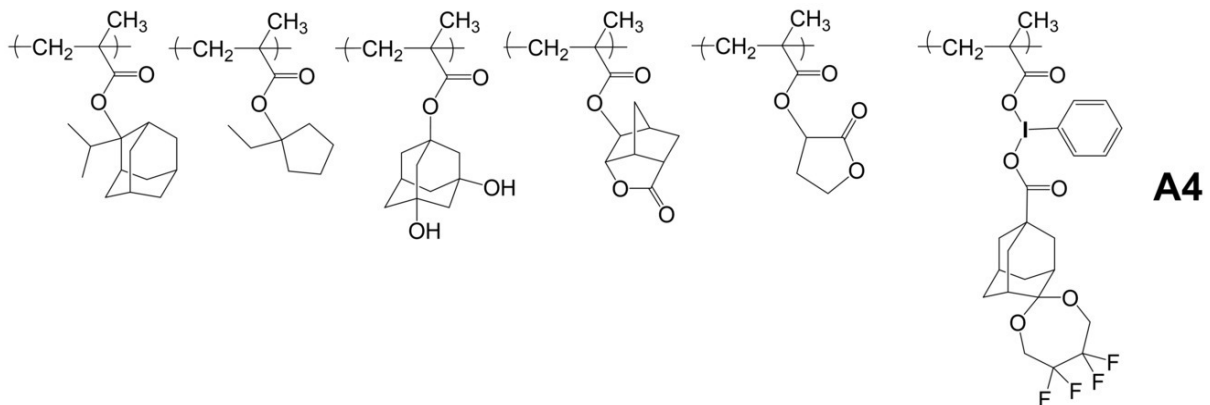
40

50

【 0 2 3 7 】

実施例 4〔樹脂 A 4 の合成〕

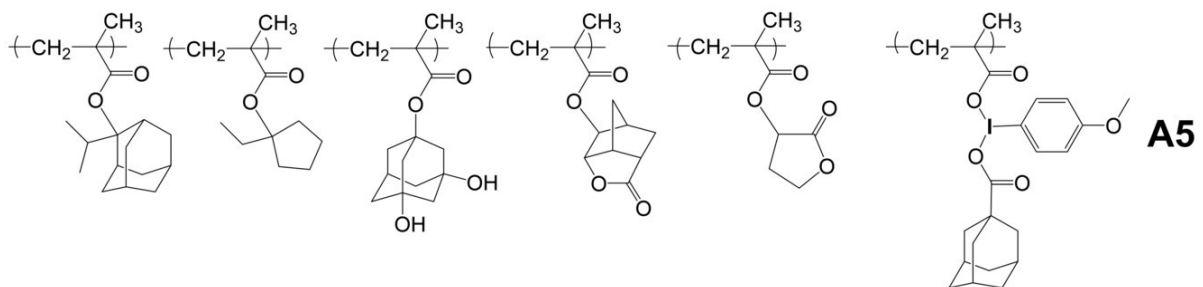
モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 9)、モノマー (a 2 - 1 - 3)、モノマー (a 3 - 2 - 1)、モノマー (a 3 - 1 - 1) 及びモノマー (I - 3) を用い、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 2 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1) : モノマー (I - 3)〕が 2 8 : 2 5 : 3 : 1 0 : 3 1 : 3 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のケチルエチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 m o l %、3 m o l % 添加し、7 5 ° で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を、メタノール/水混合溶媒に添加し、リパルプした後、ろ過するという精製操作を 2 回行い、重量平均分子量が $7 . 2 \times 1 0 ^ 3$ である共重合体を収率 6 0 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 4 とする。



【 0 2 3 8 】

実施例 5〔樹脂 A 5 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 9)、モノマー (a 2 - 1 - 3)、モノマー (a 3 - 2 - 1)、モノマー (a 3 - 1 - 1) 及びモノマー (I - 9) を用い、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 2 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1) : モノマー (I - 9)〕が 2 8 : 2 5 : 3 : 1 0 : 3 1 : 3 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のケチルエチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 m o l %、3 m o l % 添加し、7 5 ° で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を、メタノール/水混合溶媒に添加し、リパルプした後、ろ過するという精製操作を 2 回行い、重量平均分子量が $7 . 9 \times 1 0 ^ 3$ である共重合体を収率 6 4 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 5 とする。

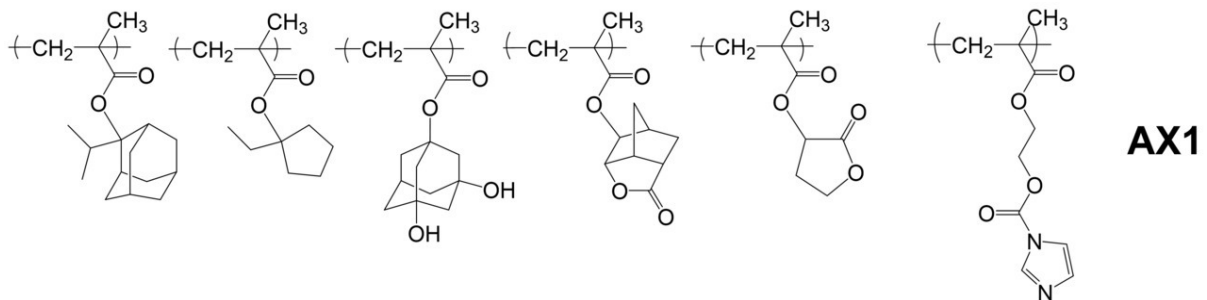


【 0 2 3 9 】

合成例 5〔樹脂 A X 1 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 9)、モノマー (

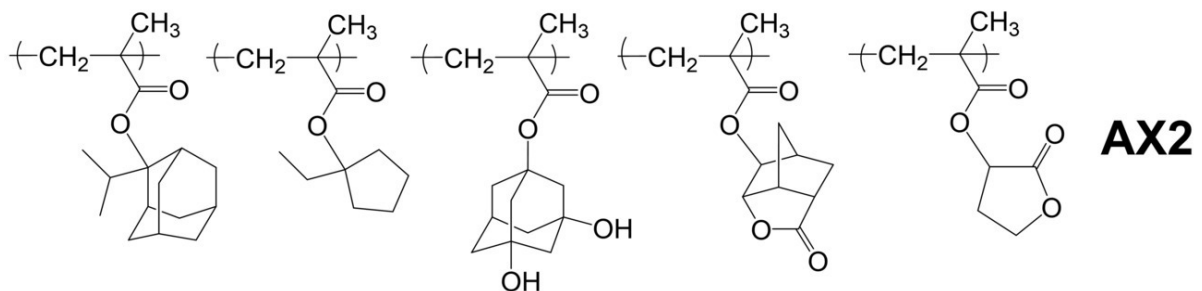
a 2 - 1 - 3)、モノマー (a 3 - 2 - 1)、モノマー (a 3 - 1 - 1) 及びモノマー (I X - 1) を用い、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 2 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1) : モノマー (I X - 1) 〕が 2 8 : 2 5 : 3 : 1 0 : 3 1 : 3 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のケチルエチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルとアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対してそれぞれ 1 m o l %、3 m o l % 添加し、7 5 ° で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を、メタノール / 水混合溶媒に添加し、リパルプした後、ろ過するという精製操作を 2 回行い、重量平均分子量が $8 . 6 \times 1 0 ^ 3$ である共重合体を収率 6 0 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A X 1 とする。



【 0 2 4 0 】

合成例 6〔樹脂 A X 2 の合成〕

モノマーとして、モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 9)、モノマー (a 2 - 1 - 3)、モノマー (a 3 - 2 - 1) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) を用い、そのモル比〔モノマー (a 1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 9) : モノマー (a 2 - 1 - 3) : モノマー (a 3 - 2 - 1) : モノマー (a 3 - 1 - 1) 〕が 2 8 : 2 5 : 3 : 1 0 : 3 4 となるように混合し、樹脂 A X 1 と同様の方法により、重量平均分子量が $7 . 5 \times 1 0 ^ 3$ である共重合体を収率 6 5 % で得た。この共重合体は、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂 A X 2 とする。



【 0 2 4 1 】

< レジスト組成物の調製 >

以下に示す成分の各々を表 1 に示す質量部で混合して溶剤に溶解し、孔径 0 . 2 μ m のフッ素樹脂製フィルターでろ過して、レジスト組成物を調製した。

【 0 2 4 2 】

【表 1】

リスト組成物	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	PB/PEB
組成物 1	A1=10部	B1-25=3.0部	C1=0.3部	100°C/110°C
組成物 2	A1=10部	B1-25=3.0部	D1=0.3部	100°C/110°C
組成物 3	A1=10部	B1-25=3.0部	D2=0.3部	100°C/110°C
組成物 4	A2=10部	B1-25=1.0部	C1=0.3部	100°C/110°C
組成物 5	A2=10部	---	C1=0.3部	100°C/110°C
組成物 6	A3=10部	B1-25=3.0部	C1=0.3部	100°C/110°C
組成物 7	A4=10部	B1-25=3.0部	C1=0.3部	100°C/110°C
組成物 8	A5=10部	B1-25=3.0部	C1=0.3部	100°C/110°C
比較組成物 1	AX1=10部	B1-25=3.0部	C1=0.3部	100°C/110°C
比較組成物 2	AX2=10部	B1-25=3.0部	D2=0.3部	100°C/110°C

10

【0243】

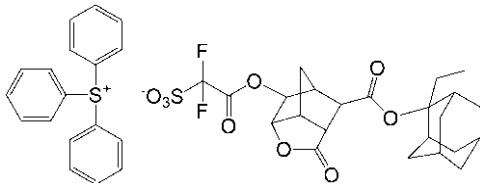
<樹脂(A)>

A1~A5、AX1、AX2：樹脂A1~樹脂A5、樹脂AX1、樹脂AX2

<酸発生剤(B)>

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

20

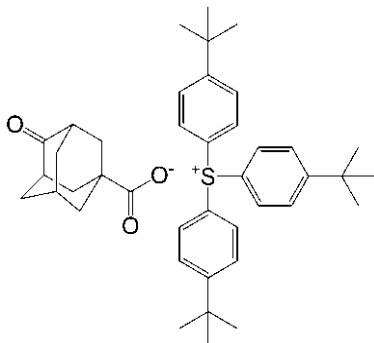


【0244】

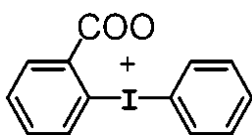
<クエンチャー(C)>

C1：特開2011-39502号公報記載の方法で合成

30

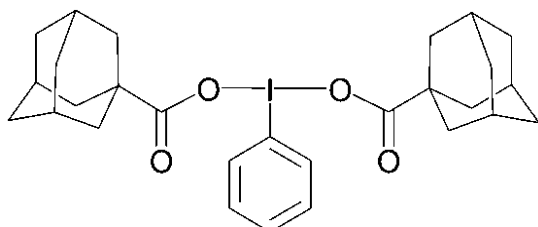


D1：(東京化成工業(株)製)



40

D2：特開2015-180928号公報の実施例に従って合成



50

< 溶剤 (E) >

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

【0245】

(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秒間プリベークして組成物層を形成した。ウェハ上に形成された組成物層に、電子線描画機〔(株)日立製作所製の「HL-800D 50keV」〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを直接描画した。

10

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ベークを行い、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察し、60nmのラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが1:1となる露光量を実効感度とした。

【0246】

20

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。

【0247】

【表2】

	レジスト組成物	LER
実施例6	組成物1	3.88
実施例7	組成物2	3.93
実施例8	組成物3	3.95
実施例9	組成物4	4.00
実施例10	組成物5	4.12
実施例11	組成物6	3.78
実施例12	組成物7	3.72
実施例13	組成物8	3.84
比較例1	比較組成物1	4.74
比較例2	比較組成物2	4.43

30

【産業上の利用可能性】

【0248】

40

本発明の樹脂及びそれ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。

フロントページの続き

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開2015-180928(JP,A)
特開平02-240114(JP,A)
特開平10-226707(JP,A)
特開2003-113131(JP,A)
国際公開第2010/140372(WO,A1)
特開2011-256357(JP,A)
中国特許出願公開第1376662(CN,A)
Han, Hongzhang et al., Carboxylic acids as latent initiators of radical polymerization carried out in the presence of hypervalent iodine compounds: synthesis of branched and transiently crosslinked polymers, Polymer Chemistry, Vol.3, No.3, 2012年, p.1910-1917

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 220/00 - 220/70
CAplus/REGISTRY(STN)