

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4048824号
(P4048824)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int.Cl.		F I			
G O 3 F	7/039	(2006.01)	G O 3 F	7/039	6 O 1
C O 8 F	20/28	(2006.01)	C O 8 F	20/28	
H O 1 L	21/027	(2006.01)	H O 1 L	21/30	5 O 2 R

請求項の数 1 (全 61 頁)

(21) 出願番号	特願2002-133816 (P2002-133816)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成14年5月9日(2002.5.9)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2003-330192 (P2003-330192A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成15年11月19日(2003.11.19)	(74) 代理人	100100985
審査請求日	平成16年7月30日(2004.7.30)		弁理士 福沢 俊明
		(72) 発明者	西村 幸生
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール
			株式会社内
		(72) 発明者	石井 寛之
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール
			株式会社内
			最終頁に続く

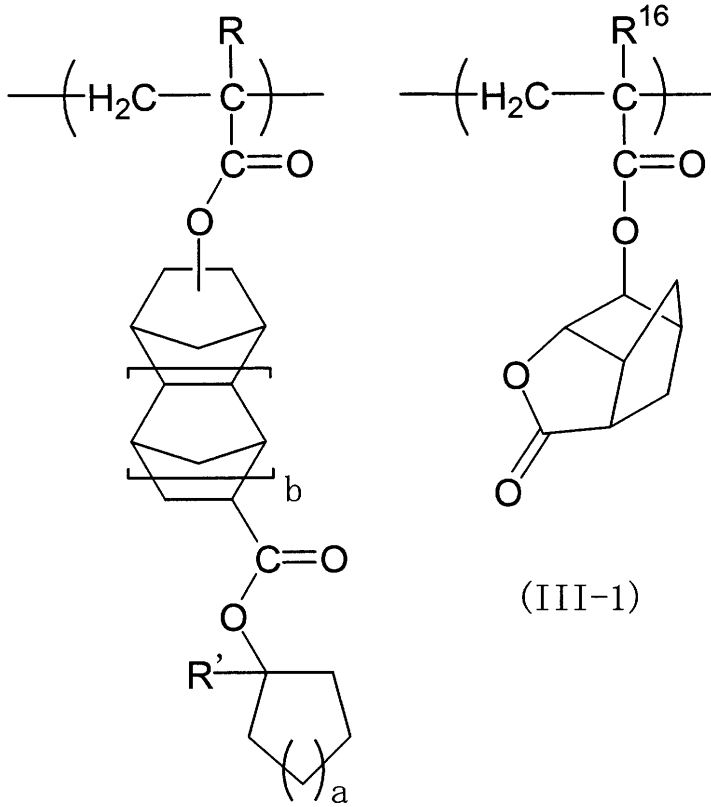
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記式(I-1)で表される繰り返し単位および下記式(III-1)で表される繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化 2】



10

20

〔式 (I-1) において、R は水素原子またはメチル基を示し、R' はメチル基またはエチル基を示し、a は 1 または 2 であり、b は 0 または 1 である。〕

〔式 (III-1) において、 R^{16} は水素原子、メチル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはトリフルオロメチル基を示す。〕

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 μm以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。

40

従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターマイクロレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0.20 μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248 nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193 nm）が注目されている。

50

このようなエキシマレーザーに適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「感放射線性酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。

化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報に、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

10

【0003】

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のパターン形状が上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のパターン形状が台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパ

20

ターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性組成物が提案されている。しかし、この組成物は微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

30

【0004】

また、化学増幅型感放射線性組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性組成物が提案されている。

しかし、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、t-ブチルエステル基、t-ブチルカーボネート基等のt-ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

40

【0005】

さらに近年、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基を、酸解離性エステル基（t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエトキシ基、3-オキソシクロヘキシル基など）を有する有橋式炭化水素基で保護した化合物に由来する繰り返し単位を有する樹

50

脂を用いた化学増幅型感放射線性組成物が特開平10-287712号公報に提案されており、この組成物は基板密着性、波長220nm以下における透明性、エッチング耐性等が良好であるとされている。しかし、この組成物は遠紫外線に対する透明性の点で必ずしも十分とは言えず、また露光後の加熱温度の変動に対する線幅の安定性を含めたレジストとしての特性バランスの面でも満足できない。

そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての特性バランスに優れた新たな樹脂成分の開発が重要な課題となっている。

【0006】

10

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状、ドライエッチング耐性、露光後の加熱温度の変動に対する線幅安定性等のレジストとしての基本物性に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によると、前記課題は、

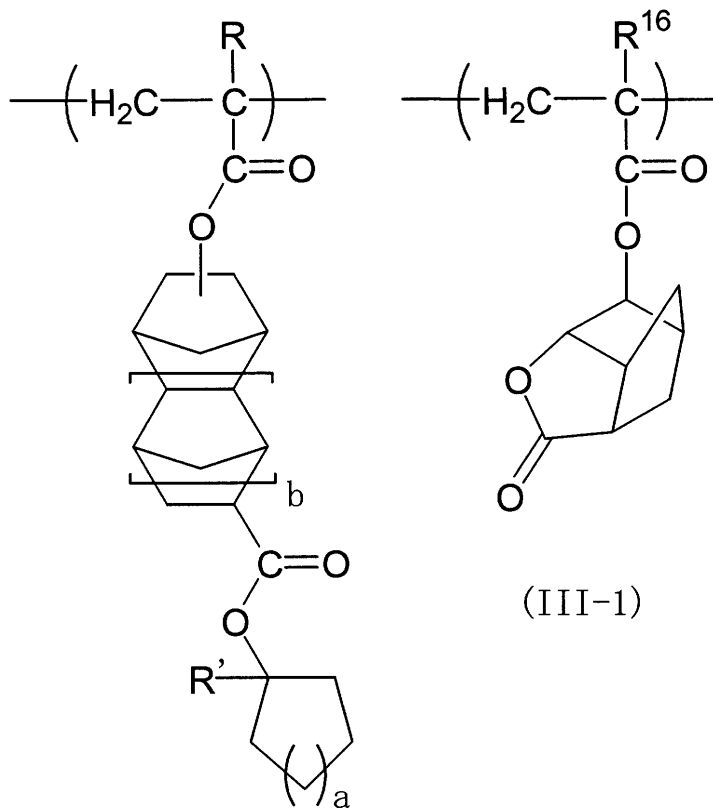
(A) 下記式(I-1)で表される繰り返し単位および下記式(III-1)で表される繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

20

によって達成される。

【0008】

【化5】



30

(III-1)

40

(I-1)

【0009】

50

〔式(I-1)において、Rは水素原子またはメチル基を示し、R'はメチル基またはエチル基を示し、aは1または2であり、bは0または1である。〕

〔式(III-1)において、 R^{16} は水素原子、メチル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはトリフルオロメチル基を示す。〕

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

(A)成分

本発明における(A)成分は、前記式(I-1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(I-1)」という。)および前記式(III-1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(III-1)」という。)を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。

10

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂(A)を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに樹脂(A)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

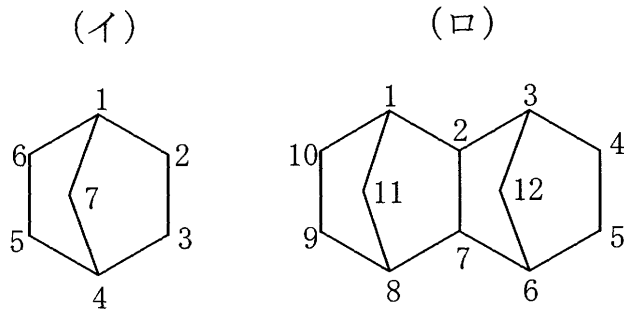
【0011】

樹脂(A)における繰り返し単位(I-1)は、側鎖に有橋式炭化水素骨格を有する。そこで、該有橋式炭化水素骨格における炭素原子の位置番号を次に示す。

20

【0012】

【化4】



30

【0013】

ここで、(イ)はビスクロ[2.2.1]ヘプタン、(ロ)はテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカンである。以下における有橋式炭化水素骨格の命名は、これら(イ)~(ロ)に従うものとする。

【0020】

式(I-1)における1-アルキル置換シクロアルキル基は、具体的には、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基である。

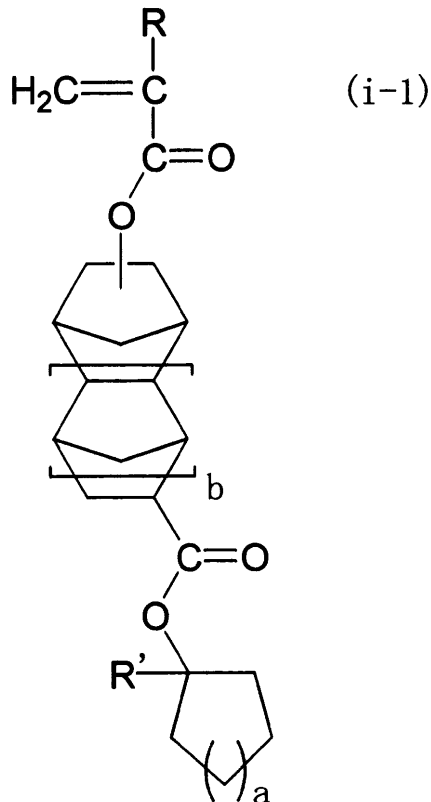
【0025】

繰り返し単位(I-1)を与える単量体は下記式(i-1)で表される。

40

【0027】

【化7】



10

20

〔式 (i - 1) において、 R 、 R ' 、 a および b は式 (I - 1) におけるそれぞれ R 、 R ' 、 a および b と同義である。〕

【 0 0 2 8 】

式 (i - 1) で表される単量体は、例えば、次のような方法で合成することができる。

1) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 - カルボン酸 1 - メチルシクロペンチルと、ギ酸、 BH_3 - テトラヒドロフラン錯体等とを反応させることにより、2 - ヒドロキシカルボニルオキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 - カルボン酸 1 - メチルシクロペンチルないし 3 - ヒドロキシカルボニルオキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 - カルボン酸 1 - メチルシクロペンチルを得る。

30

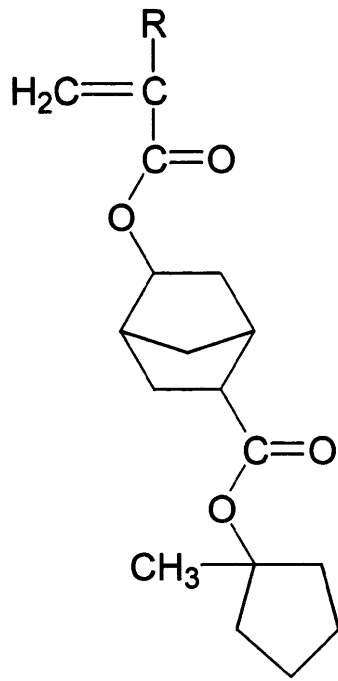
2) 1) で得られた化合物を、炭酸ナトリウム等の塩基を用いて加水分解することにより、2 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 - カルボン酸 1 - メチルシクロペンチルないし 3 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 - カルボン酸 1 - メチルシクロペンチルを得る。

3) さらに、2) で得られた化合物と等量の (メタ) アクリル酸クロライドとを、水酸化ナトリウム等の塩基の存在下で、脱塩化水素反応させることにより、下記式 (i - 1 - 1) で表される 2 - (メタ) アクリロイルオキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 - カルボン酸 1 - メチルシクロペンチルないし下記式 (i - 1 - 2) で表される 3 - (メタ) アクリロイルオキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 5 - カルボン酸 1 - メチルシクロペンチルを得ることができる。

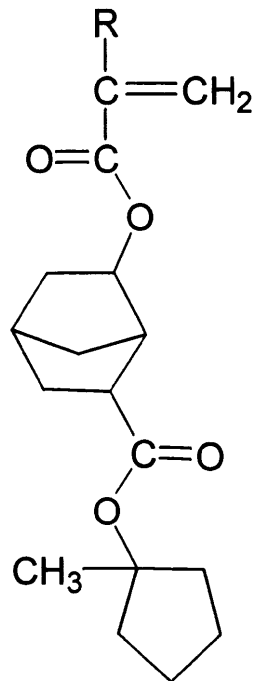
40

【 0 0 2 9 】

【 化 8 】



(i-1-1)



(i-1-2)

10

20

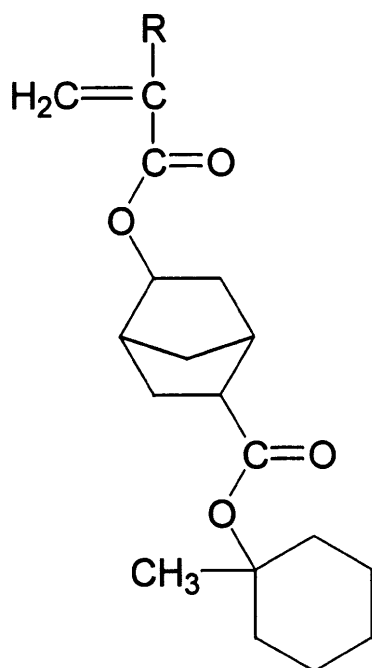
(各式中、Rは水素原子またはメチル基を示す。)

【0030】

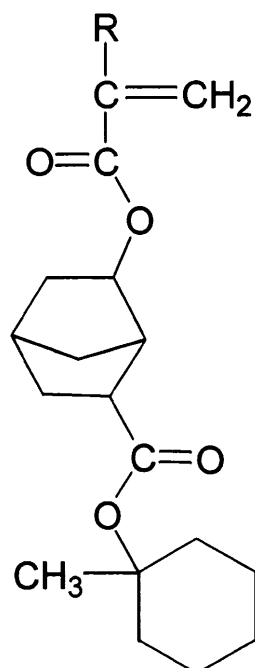
また、前記式(i-1-1)で表される単量体および式(i-1-2)で表される単量体以外の、式(i-1)で表される単量体の具体例としては、下記式(i-1-3)～(i-1-16)(各式中、Rは水素原子またはメチル基を示す。)で表される単量体等を挙げることができる。

【0031】

【化9】



(i-1-3)



(i-1-4)

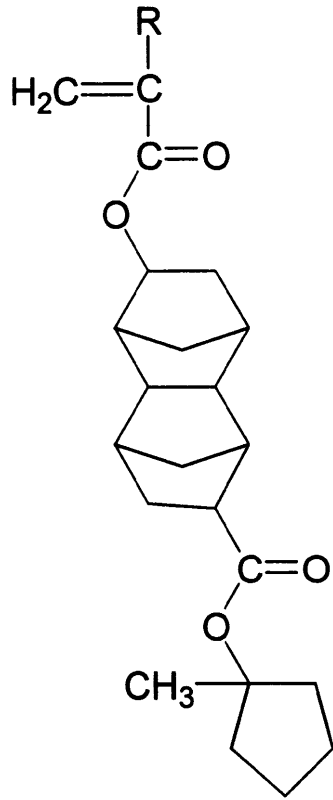
30

40

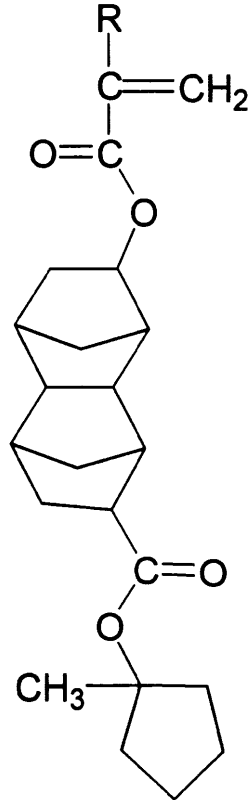
【0032】

50

【化 1 0】



(i-1-5)



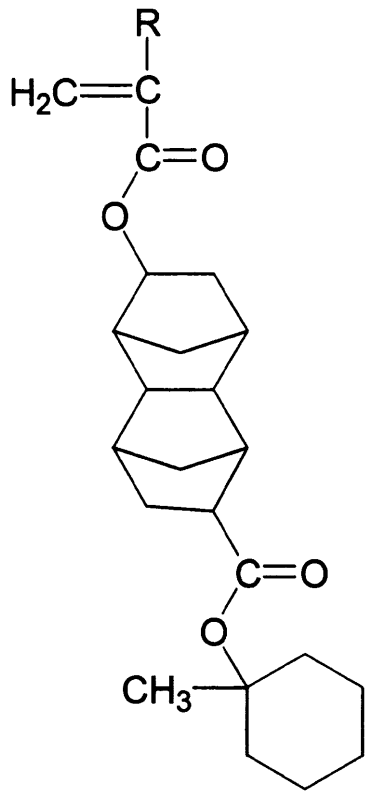
(i-1-6)

【 0 0 3 3】

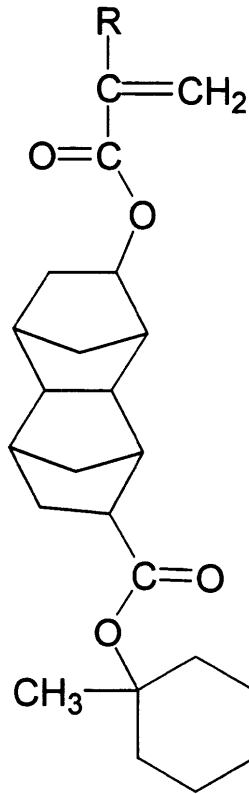
【化 1 1】

10

20



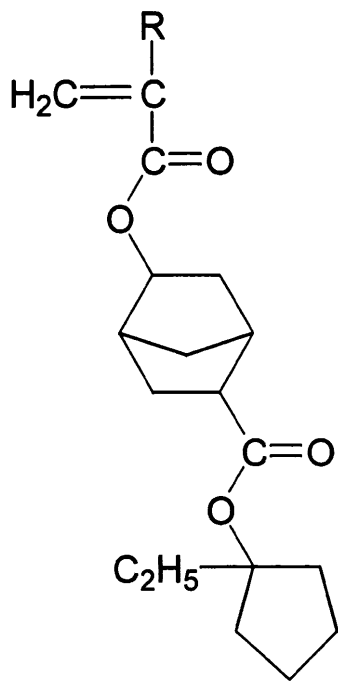
(i-1-7)



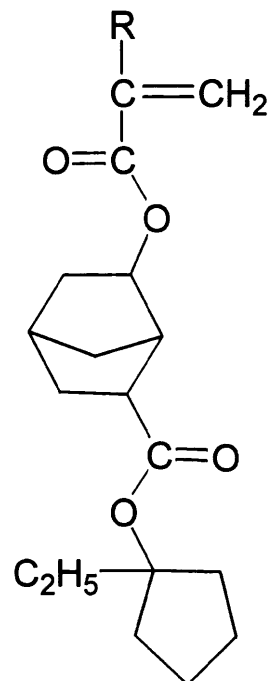
(i-1-8)

【 0 0 3 4 】

【 化 1 2 】



(i-1-9)



(i-1-10)

【 0 0 3 5 】

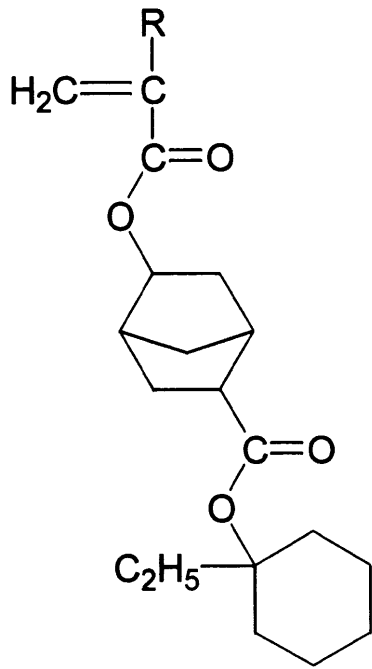
【 化 1 3 】

10

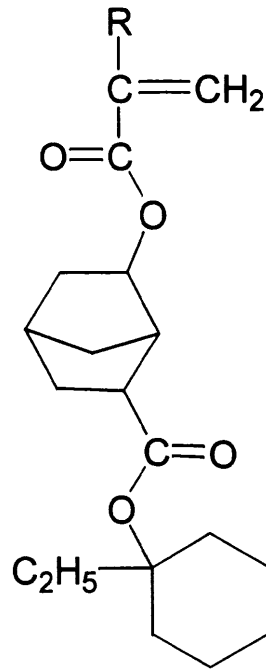
20

30

40



(i-1-11)



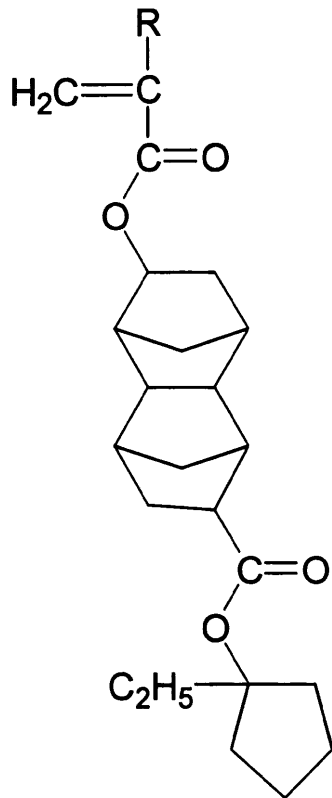
(i-1-12)

10

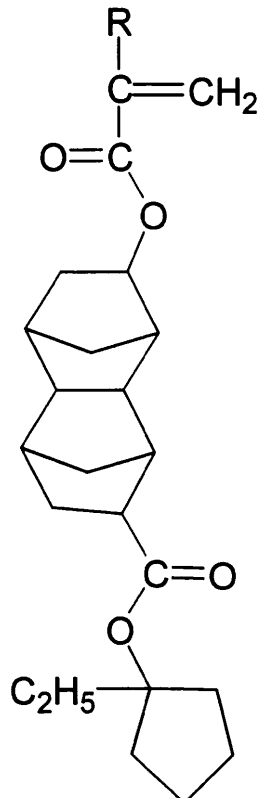
20

【 0 0 3 6 】

【 化 1 4 】



(i-1-13)



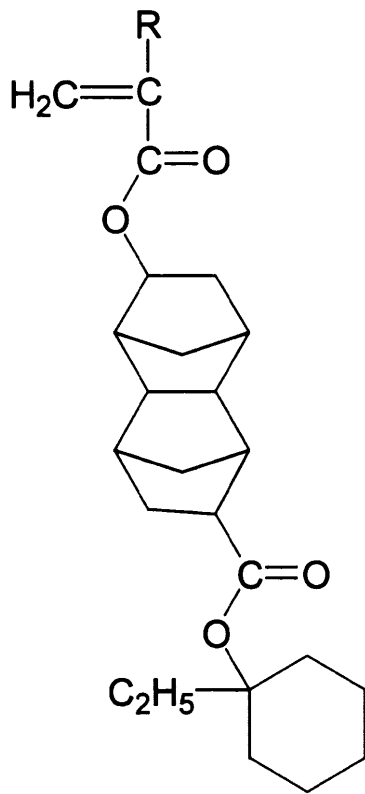
(i-1-14)

30

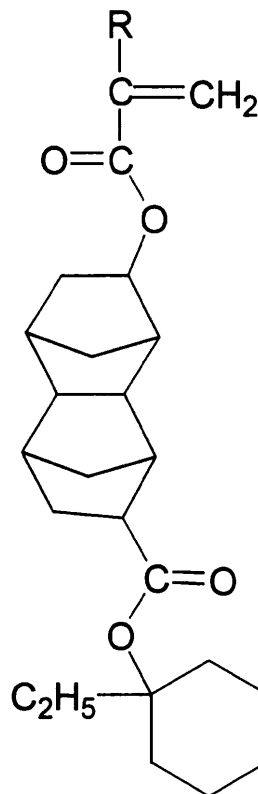
40

【 0 0 3 7 】

【 化 1 5 】



(i-1-15)



(i-1-16)

10

20

【0038】

樹脂(A)において、繰り返し単位(I-1)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

また、樹脂(A)は、繰り返し単位(I-1)および繰り返し単位(III-1)以外の繰り返し単位(以下、「他の繰り返し単位」という。)を1種以上有することができる。

好ましい他の繰り返し単位としては、例えば、下記一般式(II)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(II)」という。)、下記一般式(III)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(III)」という。)を挙げることができる。

30

繰り返し単位(II)および繰り返し単位(III)以外の他の繰り返し単位を与える単量体として、例えば、

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマルニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物または不飽和イミド化合物；

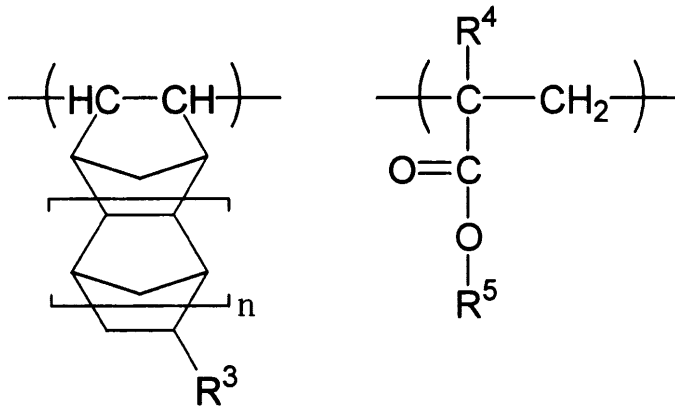
40

N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の他の不飽和カルボン酸(無水物)類等の単官能性単量体や、

【0039】

【化16】



(II)

(III)

〔一般式(II)において、 R^3 は1価の基を示し、 n は0~2の整数である。〕

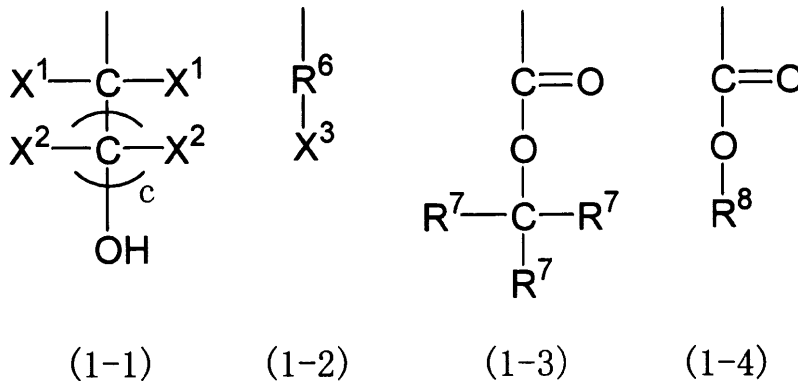
一般式(III)において、 R^4 は水素原子、メチル基、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 R^5 は水素原子または1価の有機基を示す。〕

【0040】

一般式(II)において、 R^3 の1価の基としては、例えば、下記式(1-1)~式(1-4)で表される基等を挙げることができる。

【0041】

【化17】



【0042】

〔式(1-1)において、各 X^1 は相互に独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、各 X^2 は相互に独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 c は0~5の整数である。〕

【0043】

式(1-2)において、 R^6 は単結合、直鎖状もしくは分岐状の2価の有機基、または脂環式構造を有する2価の有機基を示し、 X^3 は水素原子または1価の官能基を示す。

【0044】

式(1-3)において、各 R^7 は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2~4のオキソアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^7 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^7 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2~4のオキソアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはそ

の誘導体を示す。

【 0 0 4 5 】

式 (1-4) において、 R^8 は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式構造を有する炭素数 4 ~ 20 の 1 価の有機基、環状エーテル構造を有する 1 価の有機基、または置換されてもよいラクトン骨格を有する 1 価の有機基を示す。]

【 0 0 4 6 】

式 (1-1) において、 X^1 および X^2 の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げるができる。

10

【 0 0 4 7 】

また、 X^1 および X^2 の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基等を挙げるができる。

【 0 0 4 8 】

式 (1-1) における X^1 および X^2 としてはそれぞれ、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基等が好ましい。

【 0 0 4 9 】

一般式 (II) において、 R^3 の式 (1-1) で表される好ましい基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、(フルオロ)(ヒドロキシ)メチル基、(ジフルオロ)(ヒドロキシ)メチル基、1, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル基、2, 2-ジ(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル基等を挙げるができる。

20

【 0 0 5 0 】

式 (1-2) において、 R^6 の直鎖状もしくは分岐状の 2 価の有機基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等のメチレン基または炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基等を挙げるができる。

30

また、 R^6 の脂環式構造を有する 2 価の有機基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数 4 ~ 20 のシクロアルカン類に由来する基；アダマンタン、ビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン等の炭素数 4 ~ 20 の有橋式炭化水素類に由来する基等を挙げるができる。

【 0 0 5 1 】

式 (1-2) における R^6 としては、単結合、メチレン基、エチレン基、アダマンタンに由来する 2 価の基、ビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンに由来する 2 価の基等が好ましい。

【 0 0 5 2 】

式 (1-2) において、 X^3 の 1 価の官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等を挙げるができる。

40

式 (1-2) における X^3 としては、水素原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基等が好ましい。

【 0 0 5 3 】

一般式 (II) において、 R^3 の式 (1-2) で表される好ましい基としては、例えば、水素原子、水酸基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、5-ヒドロキシビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-2-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン-4-イル基、1

50

0 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基、カルボキシル基、カルボキシメチル基、2 - カルボキシエチル基、3 - カルボキシプロピル基、3 - カルボキシアダマンタン - 1 - イル基、5 - カルボキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル基、6 - カルボキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル基、9 - カルボキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基、10 - カルボキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基、シアノ基、シアノメチル基、2 - シアノエチル基、3 - シアノプロピル基、3 - シアノアダマンタン - 1 - イル基、5 - シアノビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル基、6 - シアノビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル基、9 - シアノテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基、10 - シアノテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基等を挙げることができる。

10

【 0 0 5 4 】

式(1-3)において、R⁷の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体および何れか2つのR⁷が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類や、アダマンタン、ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]デカン等の有橋式炭化水素類に由来する基；これらのシクロアルカン類あるいは有橋式炭化水素類に由来する基をメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基；これらのアルキル基で置換されてもよいシクロアルカン類あるいは有橋式炭化水素類に由来する基を水酸基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等の1種以上或いは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

20

【 0 0 5 5 】

また、R⁷の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基等を挙げることができる。

また、R⁷の炭素数2~4のオキソアルキル基としては、例えば、オキソエチル基、1 - オキソプロピル基、1 - オキソ - n - ブチル基等を挙げることができる。

30

【 0 0 5 6 】

一般式(II)において、R³の式(1-3)で表される基中の - C (R²)₃ に相当する好ましい構造としては、例えば、

t - ブチル基、2 - メチル - 2 - ブチル基、2 - エチル - 2 - ブチル基、3 - エチル - 3 - ブチル基、

1, 1 - ジメチル - 2 - オキソプロピル基、1, 1 - ジメチル - 2 - オキソ - n - ブチル基、

1 - メチルシクロペンチル基、1 - エチルシクロペンチル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基、

40

2 - メチルアダマンタン - 2 - イル基、2 - エチルアダマンタン - 2 - イル基、2 - メチル - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イル基、2 - メチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル基、2 - エチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル基、4 - メチル - テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基、4 - エチル - テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基、8 - メチルトリシクロ[5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]デカン - 8 - イル基、8 - エチルトリシクロ[5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]デカン - 8 - イル基、

【 0 0 5 7 】

1 - メチル - 1 - シクロペンチルエチル基、1 - メチル - 1 - (2 - ヒドロキシシクロペンチル) エチル基、1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロペンチル) エチル基、1 -

50

メチル - 1 - シクロヘキシルエチル基、1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1 - メチル - 1 - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1 - メチル - 1 - シクロヘプチルエチル基、1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1 - メチル - 1 - (4 - ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1 - メチル - 1 - (アダマンタン - 1 - イル)エチル基、1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル)エチル基、1 - メチル - 1 - (ピシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル)エチル基、1 - メチル - 1 - (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル)エチル基、1 - メチル - 1 - (トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イル)エチル基、1, 1 - ジシクロペンチルエチル基、1, 1 - ジシクロヘキシルエチル基、1, 1 - ジ(アダマンタン - 1 - イル)エチル基、1, 1 - ジ(ピシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル)エチル基、1, 1 - ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル)エチル基、1, 1 - ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イル)エチル基等を挙げることができる。

10

【0058】

式(1-4)において、R⁸の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基等を挙げることができる。

【0059】

また、R⁸の脂環式構造を有する炭素数4~20の1価の有機基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等に由来するシクロアルカン類に由来する基；アダマンタン、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン等の有橋式炭化水素類に由来する基；これらのシクロアルカン類あるいは有橋式炭化水素類に由来する基をメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基；これらのアルキル基で置換されてもよいシクロアルカン類あるいは有橋式炭化水素類に由来する1価の基を水酸基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

20

30

【0060】

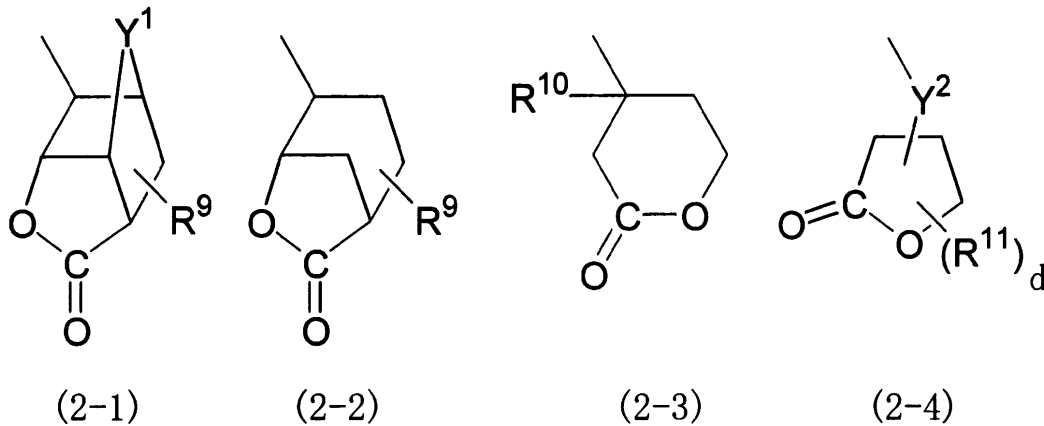
また、R⁸の環状エーテル構造を有する1価の有機基としては、例えば、テトラヒドロフラン - 2 - イル基、テトラヒドロピラン - 2 - イル基や、これらの基がメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基に結合した基等を挙げることができる。

また、R⁸の置換されてもよいラクトン骨格を有する1価の有機基としては、例えば、下記式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)または式(2-4)で表される基等を挙げることができる。

40

【0061】

【化18】



10

【 0 0 6 2 】

〔式(2-1)および式(2-2)において、各 R^9 は相互に独立に水素原子、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、 Y^1 はメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示す。

式(2-3)において、 R^{10} は水素原子、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。

20

式(2-4)において、 R^{11} は水素原子、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、複数存在する R^{11} は相互に同一でも異なってもよく、 d は0~4の整数であり、 Y^2 は単結合またはメチレン基を示す。〕

【 0 0 6 3 】

式(2-1)~式(2-4)において、 R^9 、 R^{10} および R^{11} の炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等を挙げることができる。

30

また、 R^9 、 R^{10} および R^{11} の炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、1-メチルプロポキシ基、2-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基等を挙げることができる。

また、 R^9 、 R^{10} および R^{11} の炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【 0 0 6 4 】

40

一般式(II)において、 R^3 の式(1-4)で表される基中の好ましい R^8 としては、例えば、

メチル基、エチル基、 n -プロピル基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；

アダマンタン-1-イル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、7,7-ジメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基等の有橋式炭化水素類に由来する基；

(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル基等の環状エーテル構造を有する有機基；

【 0 0 6 5 】

50

5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ[4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル基、9 - メトキシカルボニル - 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ[4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル基、7 - オキソ - 6 - オキサビシクロ[3 . 2 . 1] オクタン - 4 - イル基、2 - メトキシカルボニル - 7 - オキソ - 6 - オキサ - ビシクロ[3 . 2 . 1] オクタン - 4 - イル基、2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル基、4 - メチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル基、4 - エチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル基、4 - n - プロピル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル基、5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル基、2, 2 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル基、4, 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル基、2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル基、4, 4 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル基、5, 5 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル基、2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル基、(5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル基、(3, 3 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル基、(4, 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル基等の置換されてもよいラクトン骨格を有する有機基等を挙げることができる。

【 0 0 6 6 】

一般式 (III) において、R⁴ の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、1 - ヒドロキシプロピル基、2 - ヒドロキシプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、1 - ヒドロキシブチル基、2 - ヒドロキシブチル基、3 - ヒドロキシブチル基、4 - ヒドロキシブチル基等を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

また、R⁴ の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1 - フルオロエチル基、1, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ - n - プロピル基、ノナフルオロ - n - ブチル基等を挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

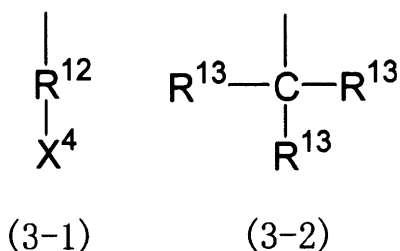
一般式 (III) における R⁴ としては、水素原子、メチル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基、2 - ヒドロキシエチル基等が好ましい。

【 0 0 6 9 】

また、R⁵ の 1 価の有機基としては、例えば、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式構造を有する炭素数 4 ~ 20 の 1 価の有機基、環状エーテル構造を有する 1 価の有機基、置換されてもよいラクトン骨格を有する 1 価の有機基、下記式 (3-1) または式 (3-2) で表される基等を挙げることができる。

【 0 0 7 0 】

【 化 1 9 】



【 0 0 7 1 】

〔式 (3-1) において、R¹² は直鎖状もしくは分岐状の 2 価の有機基、または脂環式構造を有する 2 価の有機基を示し、X⁴ は水素原子または 1 価の官能基を示す。〕

【 0 0 7 2 】

式(3-2)において、各 R^{13} は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2~4のオキソアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^{13} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^{13} が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2~4のオキソアルキル基または炭素数4~20の一価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。]

【 0 0 7 3 】

一般式(III)において、 R^5 の1価の有機基のうち、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式構造を有する炭素数4~20の1価の有機基、環状エーテル構造を有する1価の有機基および置換されてもよいラクトン骨格を有する1価の有機基としては、例えば、前記式(1-4)における R^8 について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げる事ができる。

10

【 0 0 7 4 】

一般式(III)における R^5 の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式構造を有する炭素数4~20の1価の有機基、環状エーテル構造を有する1価の有機基および置換されてもよいラクトン骨格を有する1価の有機基の好ましいものとしては、例えば、

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；

20

アダマンタン-1-イル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、7,7-ジメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基等の有橋式炭化水素類に由来する基；

(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル基等の環状エーテル構造を有する有機基；

【 0 0 7 5 】

5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル基、9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル基、7-オキソ-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-4-イル基、2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサ-ビシクロ[3.2.1]オクタン-4-イル基、2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-*n*-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4,4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、5,5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル基、(3,3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル基、(4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル基等の置換されてもよいラクトン骨格を有する有機基

30

40

等挙げる事ができる。

【 0 0 7 6 】

式(3-1)において、 R^{12} の直鎖状もしくは分岐状の2価の有機基および脂環式構造を有する2価の有機基としては、例えば、前記式(1-2)における R^6 について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げる事ができる。

【 0 0 7 7 】

式(3-1)における R^{12} としては、メチレン基、エチレン基、アダマンタンに由来する2価の基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタンに由来する2価の基等が好ましい。

50

【0078】

式(3-1)における X^4 の1価の官能基としては、例えば、前記式(1-2)における X^3 の1価の官能基について例示した基と同様のものを挙げることができる。

式(3-1)における X^4 としては、水素原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基等が好ましい。

【0079】

一般式(III)において、 R^5 の式(3-1)で表される好ましい基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、3-カルボキシアダマンタン-1-イル基、5-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、6-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、9-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、10-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、3-シアノアダマンタン-1-イル基、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、6-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、9-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、10-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基等を挙げるができる。

【0080】

式(3-2)において、 R^{13} の1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2~4のオキソアルキル基、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体および何れか2つの R^{13} が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、前記式(1-3)における R^7 について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げるができる。

【0081】

一般式(III)において、 R^5 の式(3-2)で表される好ましい基としては、例えば、t-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、1,1-ジメチル-2-オキソプロピル基、1,1-ジメチル-2-オキソ-n-ブチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、4-メチル-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチル-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、

【0082】

1-メチル-1-シクロペンチルエチル基、1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘプチルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、

1 - メチル - 1 - (アダマンタン - 1 - イル) エチル基、 1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル) エチル基、 1 - メチル - 1 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) エチル基、 1 - メチル - 1 - (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) エチル基、 1 - メチル - 1 - (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル) エチル基、

1, 1 - ジシクロペンチルエチル基、 1, 1 - ジシクロヘキシルエチル基、 1, 1 - ジ (アダマンタン - 1 - イル) エチル基、 1, 1 - ジ (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) エチル基、 1, 1 - ジ (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) エチル基、 1, 1 - ジ (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル) エチル基

等を挙げることができる。

さらに、一般式 (III) における R⁵ としては、水素原子も好ましい。

【 0 0 8 3 】

好ましい繰り返し単位 (II) を与える単量体としては、例えば、

5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - n - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - n - ヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - n - オクチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - n - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - ヒドロキシメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - (2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - (3 - ヒドロキシプロピル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - [(フルオロ) (ヒドロキシ) メチル] ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - [(ジフルオロ) (ヒドロキシ) メチル] ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - (1, 2 - ジフルオロ - 2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - [2, 2 - ジ (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、

【 0 0 8 4 】

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル) エステル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (5 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) エステル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (6 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) エステル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (9 - ヒドロキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) エステル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (10 - ヒドロキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) エステル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - 酢酸、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - プロピオン酸、

5 - シアノビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - シアノメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - (2 - シアノエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - (3 - シアノプロピル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、

【 0 0 8 5 】

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸メチル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸エチル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸 n - プロピル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸 t - ブチル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸 2 - エチル - 2 - ブチル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸 3 - エチル - 3 - ブチル、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸シクロペンチ

10

20

30

40

50

ル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロヘキシル、
 ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メチルアダマンタン
 -2-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]
]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-エチルアダマンタン-2-イル)エステル

、
 ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メチルビスクロ[2
 .2.1]ヘプタン-2-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-
 5-カルボン酸の(2-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エステル、
 【0086】

10

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-メチルテトラシクロ
 [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]
]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}
 .0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エステル、

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(8-メチルトリシクロ[
 5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-
 -エン-5-カルボン酸の(8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-
 イル)エステル、

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル、
 ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-エチルシクロペンチル、
 ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、
 ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-エチルシクロヘキシル、
 【0087】

20

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(1-メチル-1-シクロ
 ペンチルエチル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸
 の(1-メチル-1-シクロヘキシルエチル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト
 -2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(アダマンタン-1-イル)エチル〕
 エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-
 1-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エチル〕エステル、ビスクロ[2.
 2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(テトラシクロ[6.
 2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エチル〕エステル、ビスクロ[2.2.
 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(トリシクロ[5.2.1
 .0^{2,6}]デカン-8-イル)エチル〕エステル、

30

【0088】

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(2-
 ヒドロキシシクロペンチル)エチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 -5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル〕エ
 ステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1
 -(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト
 -2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エ
 チル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メ
 チル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]
]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプ
 チル)エチル〕エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の
 〔1-メチル-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エチル〕エステル、

40

【0089】

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(1,1-ジシクロペンチ
 ルエチル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(1
 ,1-ジシクロヘキシルエチル)エステル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-
 5-カルボン酸の〔1,1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル〕エステル、ビスクロ

50

[2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の [1 , 1 - ジ (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) エチル] エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の [1 , 1 - ジ (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) エチル] エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の [1 , 1 - ジ (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル) エチル] エステル、

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (アダマンタン - 1 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (7 , 7 - ジメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル) エステル、

【 0 0 9 0 】

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の [(テトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル] エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (1 , 1 - ジメチル - 2 - オキソプロピル) エステル、

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (9 - メトキシカルボニル - 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (7 - オキソ - 6 - オキサビシクロ [3 . 2 . 1] オクタン - 4 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (2 - メトキシカルボニル - 7 - オキソ - 6 - オキサビシクロ [3 . 2 . 1] オクタン - 4 - イル) エステル、

【 0 0 9 1 】

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (4 - メチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (4 - エチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (4 - n - プロピル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (2 , 2 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (4 , 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (4 , 4 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (5 , 5 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の [(5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル] エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の [(3 , 3 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル] エステル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 5 - カルボン酸の [(4 , 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル] エステル

等のビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン誘導体類；

10

20

30

40

50

【0092】

9 - メチルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - エチルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - n - ブチルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - n - ヘキシルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - n - オクチルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - n - デシルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、

9 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - ヒドロキシメチルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - (2 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - (3 - ヒドロキシプロピル) テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、

9 - [(フルオロ) (ヒドロキシ)メチル]テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - [(ジフルオロ) (ヒドロキシ)メチル]テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - (1 , 2 - ジフルオロ - 2 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - (1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - [2 , 2 - ジ (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、

【0093】

テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (5 - ヒドロキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (6 - ヒドロキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (9 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) エステル、

テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - 酢酸、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - プロピオン酸、

9 - シアノテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - シアノメチルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - (2 - シアノエチル) テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、9 - (3 - シアノプロピル) テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン、

【0094】

テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸メチル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸エチル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸 n - ブチル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸 2 - メチル - 2 - ブチル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸 2 - エチル - 2 - ブチル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸 3 - エチル - 3 - ブチル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸シクロペンチル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸シクロヘキシル、

テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,}

10

20

30

40

50

⁷]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - メチル - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - エチルアダマンタン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (8 - メチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]デカン - 8 - イル) エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (8 - エチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]デカン - 8 - イル) エステル、

【 0 0 9 5 】

テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸 1 - メチルシクロペンチル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸 1 - エチルシクロペンチル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸 1 - メチルシクロヘキシル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸 1 - エチルシクロヘキシル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (4 - メチルトetraシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (4 - エチルトetraシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) エステル、

【 0 0 9 6 】

テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (1 - メチル - 1 - シクロペンチルエチル) エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (1 - メチル - 1 - シクロヘキシルエチル) エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (アダマンタン - 1 - イル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (ビシクロ [2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - イル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]デカン - 8 - イル) エチル] エステル、

【 0 0 9 7 】

テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (2 - ヒドロキシシクロペンチル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロペンチル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロヘキシル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロヘプチル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (4 - ヒドロキシシクロヘプチル) エチル] エステル、テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル) エチル] エステル、

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (1 , 1 - ジシクロペンチルエチル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (1 , 1 - ジシクロヘキシルエチル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 , 1 - ジ (アダマンタン - 1 - イル) エチル] エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 , 1 - ジ (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) エチル] エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 , 1 - ジ (テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) エチル] エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [1 , 1 - ジ (トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]デカン - 8 - イル) エチル] エステル、
 テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (アダマンタン - 1 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (7 , 7 - ジメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]デカン - 8 - イル) エステル、
 【 0 0 9 9 】
 テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [(テトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル] エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (1 , 1 - ジメチル - 2 - オキソプロピル) エステル、
 テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ[4 . 2 . 1 . 0^{3,7}]ノナン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (9 - メトキシカルボニル - 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ[4 . 2 . 1 . 0^{3,7}]ノナン - 2 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (7 - オキソ - 6 - オキサビシクロ [3 . 2 . 1] オクタン - 4 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - メトキシカルボニル - 7 - オキソ - 6 - オキサビシクロ [3 . 2 . 1] オクタン - 4 - イル) エステル、
 【 0 1 0 0 】
 テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (4 - メチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (4 - エチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (4 - n - プロピル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 , 2 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (4 , 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (4 , 4 - ジメチル - 2

- オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (5 , 5 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [(5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル] エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [(3 , 3 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル] エステル、テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン - 9 - カルボン酸の [(4 , 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) メチル] エステル等のテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカ - 4 - エン誘導体類等を挙げることができる。

10

【 0 1 0 1 】

また、好ましい繰り返し単位 (III) を与える単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 (フロオロ) (ヒドロキシ) メチル、(メタ) アクリル酸 (ジフルオロ) (ヒドロキシ) メチル、(メタ) アクリル酸 1 , 2 - ジフルオロ - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 , 2 - ジ (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル、(メタ) アクリル酸 2 - メチル - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 5 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 6 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 9 - ヒドロキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル、

20

【 0 1 0 2 】

(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸カルボキシメチル、(メタ) アクリル酸 2 - カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸 3 - カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3 - カルボキシアダマンタン - 1 - イル、(メタ) アクリル酸 5 - カルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 6 - カルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 9 - カルボキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル、(メタ) アクリル酸 10 - カルボキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル、

30

(メタ) アクリル酸シアノメチル、(メタ) アクリル酸 2 - シアノエチル、(メタ) アクリル酸 3 - シアノプロピル、(メタ) アクリル酸 3 - シアノアダマンタン - 1 - イル、(メタ) アクリル酸 5 - シアノビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 6 - シアノビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 9 - シアノテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル、(メタ) アクリル酸 10 - シアノテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル、

40

【 0 1 0 3 】

(メタ) アクリル酸 1 - メチルシクロペンチル、(メタ) アクリル酸 1 - エチルシクロペンチル、(メタ) アクリル酸 1 - メチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 1 - エチルシクロヘキシル、

(メタ) アクリル酸 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルアダマンタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 2 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル、(メタ) アクリル酸 4 - メチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル、(メタ) アクリル酸 4 - エチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル、(メタ) アクリル酸 8 - メチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル、(メタ) アクリル酸 8 - エチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}]

50

]デカン - 8 - イル、

(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - シクロペンチルエチル、(メタ)アクリル酸 1 - (2 - ヒドロキシシクロペンチル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロペンチル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - シクロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロヘキシル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシシクロヘプチル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (4 - ヒドロキシシクロヘプチル)エチル、

【0104】

(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (アダマンタン - 1 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチル - 1 - (トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イル)エチル、

10

(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジシクロペンチルエチル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジシクロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジ(アダマンタン - 1 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジ(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル)エチル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イル)エチル、

20

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n - プロピル、(メタ)アクリル酸 t - ブチル、(メタ)アクリル酸 2 - メチル - 2 - ブチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチル - 2 - ブチル、(メタ)アクリル酸 3 - エチル - 3 - ブチル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンタン - 1 - イル、(メタ)アクリル酸ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル、(メタ)アクリル酸 7, 7 - ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 1 - イル、(メタ)アクリル酸テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル、(メタ)アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イル、

【0105】

(メタ)アクリル酸(テトラヒドロフラン - 2 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸 1, 1 - ジメチル - 2 - オキソプロピル、

30

(メタ)アクリル酸 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン - 2 - イル、(メタ)アクリル酸 9 - メトキシカルボニル - 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン - 2 - イル、(メタ)アクリル酸 7 - オキソ - 6 - オキサビスクロ[3.2.1]オクタン - 4 - イル、(メタ)アクリル酸 2 - メトキシカルボニル - 7 - オキソ - 6 - オキサビスクロ[3.2.1]オクタン - 4 - イル、(メタ)アクリル酸 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル、(メタ)アクリル酸 4 - メチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル、(メタ)アクリル酸 4 - エチル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル、(メタ)アクリル酸 4 - プロピル - 2 - オキソテトラヒドロピラン - 4 - イル、(メタ)アクリル酸 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、(メタ)アクリル酸 2, 2 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、(メタ)アクリル酸 4, 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、(メタ)アクリル酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、(メタ)アクリル酸 4, 4 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、(メタ)アクリル酸 5, 5 - ジメチル - 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、(メタ)アクリル酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、(メタ)アクリル酸(5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3, 3 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸(4, 4 - ジメチル - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル)メチル

40

50

等の(メタ)アクリル酸またはその誘導体類等を挙げることができる。

【0106】

樹脂(A)は、さらに、繰り返し単位(II)および繰り返し単位(III)以外の他の繰り返し単位を有することもできる。

繰り返し単位(II)および繰り返し単位(III)以外の他の繰り返し単位を与える単量体として、例えば、

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物または不飽和イミド化合物；

N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の他の不飽和カルボン酸(無水物)類等の単官能性単量体や、

【0107】

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体

を挙げることができる。

【0108】

これらの単量体のうち、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトン酸、無水マレイン酸等が好ましい。

【0109】

樹脂(A)における繰り返し単位の好ましい組み合わせの具体例としては、下記式(A1)~(A3)で表されるものを挙げることができる。

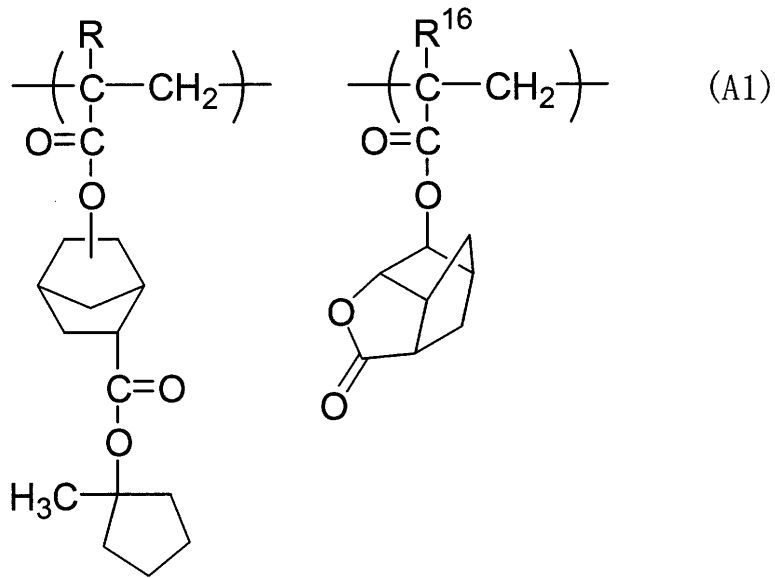
【0110】

【化20】

10

20

30

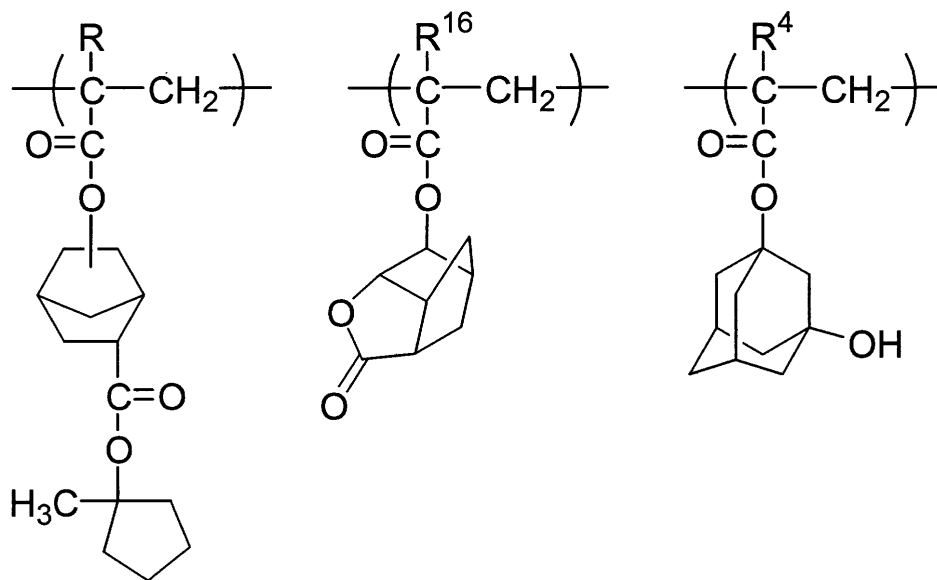


10

【 0 1 1 1 】

【 化 2 1 】

(A2)



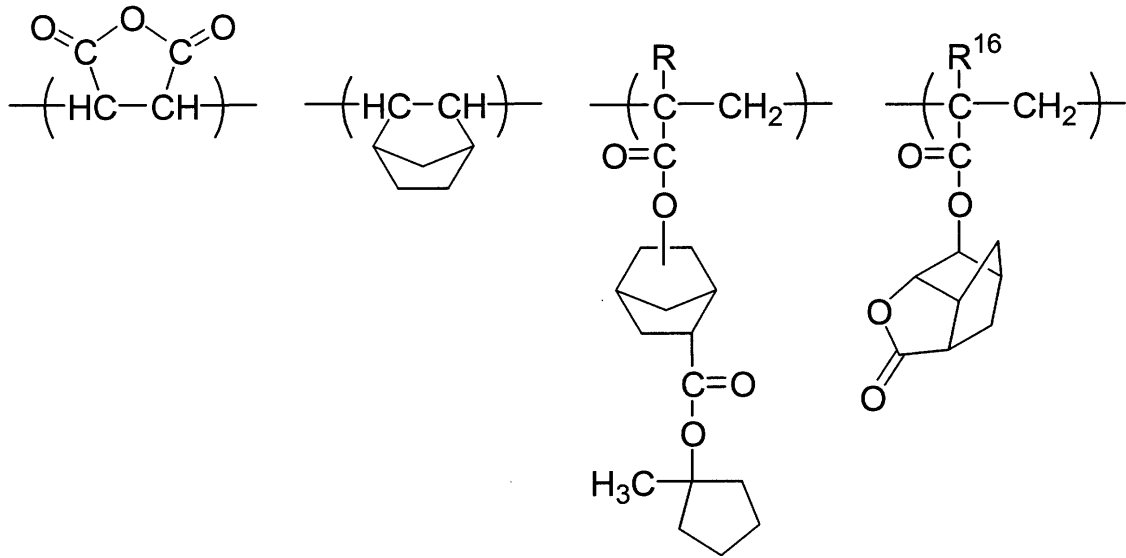
20

30

【 0 1 1 2 】

【 化 2 2 】

(A3)



10

〔式(A1)、式(A2)および式(A3)において、各Rは一般式(I-1)のRと同義であり、各R¹⁶は式(III-1)のR¹⁶と同義であり、R⁴は一般式(III)のR⁴と同義である。〕

20

【0113】

樹脂(A)において、繰返し単位(I-1)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、20モル%以上、好ましくは10~70モル%、さらに好ましくは10~60モル%、特に好ましくは20~50モル%である。この場合、繰返し単位(I-1)の含有率が20モル%未満では、レジストとしての解像性が低下する傾向がある。

また、繰返し単位(III-1)、繰返し単位(II)および繰返し単位(III)の合計含有率は、全繰返し単位に対して、好ましくは80モル%以下である。この場合、前記合計含有率が80モル%を超えると、レジストとしての解像性が低下する傾向がある。

さらに、繰返し単位(II)および繰返し単位(III)以外の他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは40モル%以下である。

30

【0114】

樹脂(A)は、例えば、各繰返し単位に対応する単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、フルオロクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル、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飽和カルボン酸エステル類；ε-ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等を挙げることができる。

40

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記重合における反応温度は、通常、40~120℃、好ましくは50~100℃

50

であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0115】

本発明における樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ない程好ましいのは当然であるが、残留モノマーやオリゴマー成分についても規定値以下、例えば高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した値が0.1重量%以下であることが好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、レジストパターンの形成に使用される組成物溶液中の異物量の変動や感度等の経時変化が少なく、安定したレジスト性能を示す感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

樹脂(A)の精製法としては、例えば、次の方法を挙げることができる。まず、金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や、稀酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することにより金属をキレートとして除去する方法等を挙げることができる。また、残留モノマーやオリゴマー成分を規定値以下に下げる方法としては、水洗；適切な溶媒を選択しあるいは組み合わせる残留モノマーやオリゴマー成分を除去する液々抽出、適切な溶媒を選択しあるいは組み合わせる特定分子量以下の低分子量成分のみを抽出除去する限外ろ過等の液相精製法；樹脂溶液を貧溶媒中へ滴下して樹脂を凝固させて残留モノマー等を除去する再沈澱、ろ別した樹脂を貧溶媒で洗浄する方法等の固相精製法を挙げることができ、またこれらの方法を組み合わせることもできる。前記液相精製法に使用される溶媒および前記固相精製法に使用される貧溶媒は、精製される樹脂に応じて適宜選定される。

【0116】

樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、1,000～300,000、好ましくは2,000～200,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。この場合、樹脂(A)のMwが1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0117】

(B)成分

本発明における(B)成分は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線による露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。

酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

酸発生剤(B)から発生する酸としては、下記式(BA-1)～(BA-5)で表されるものが好ましい。

【0118】

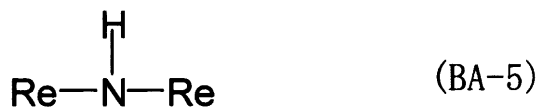
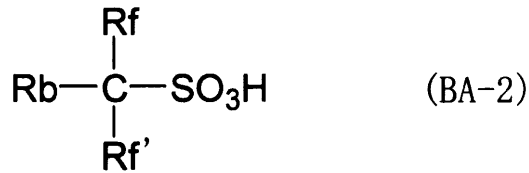
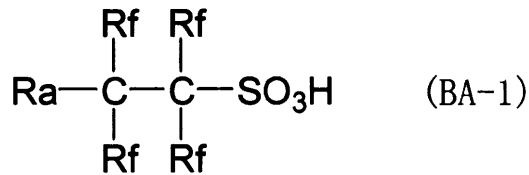
【化23】

10

20

30

40



【 0 1 1 9 】

〔式 (BA-1) において、各 Rf は相互に独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、Ra は水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基または炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の 1 価の炭化水素基および該環状の 1 価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【 0 1 2 0 】

式 (BA-2) において、Rf はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、Rf' は水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、Rb は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基または炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の 1 価の炭化水素基および該環状の 1 価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【 0 1 2 1 】

式 (BA-3) において、Rs は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基を示し、該環状の 1 価の炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【 0 1 2 2 】

式 (BA-4) において、Rc は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基または炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の 1 価の炭化水素基および該環状の 1 価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【 0 1 2 3 】

式 (BA-5) において、Re は Ra - SO₂ - 基または Ra - CO - 基を示し、Ra は式 (B-1) における Ra と同義である。但し、酸発生剤 (B) から発生する酸が式 (BA-1) で表される酸と式 (BA-5) で表される酸との混合物を含むとき、式 (BA-1) で表される酸の Ra と式 (BA-5) で表される酸の Ra とは同一でも異なってもよい。〕

【 0 1 2 4 】

式 (BA-1) ~ (BA-5) において、Ra、Rb、Rs、Rc および Re の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピ

10

20

30

40

50

ル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等を挙げることができる。

また、Ra、Rc および Re の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-i-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-2-メチルプロピル基、ノナフルオロ-1-メチルプロピル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基等を挙げることができる。

10

【0125】

また、Ra、Rb、Rs、Rc および Re の炭素数 3 ~ 20 の環状の1価の炭化水素基としては、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、2-ナフチル基、シクロアルキル基、アダマンタン-1-イル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、10-カンファニル基等を挙げることができる。

また、Ra、Rb、Rc および Re の炭素数 3 ~ 20 の環状の1価のフッ素化炭化水素基としては、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、2-ナフチル基、シクロアルキル基、アダマンタン-1-イル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基または10-カンファニル基を1個以上のフッ素原子で置換した基等を挙げることができる。

20

【0126】

前記式(BA-1)で表される酸としては、例えば、

トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-プロパンスルホン酸、ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-ブタンスルホン酸、ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-オクタンスルホン酸、パーフルオロ-n-オクタンスルホン酸等の直鎖或いは分岐状のフッ素化アルキルスルホン酸類；

【0127】

1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-1,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸、2-トリフルオロメチル-1,1,2-トリフルオロエタンスルホン酸、1,2-ジ(トリフルオロメチル)-1,2-ジフルオロエタンスルホン酸、1,1-ジ(トリフルオロメチル)-2,2-ジフルオロエタンスルホン酸または2,2-ジ(トリフルオロメチル)-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸の各2-位に位置する水素原子を、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、3,6-ジフルオロフェニル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基または10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル基で置換した酸等を挙げることができる。

30

40

【0128】

また、式(BA-2)で表される酸としては、例えば、

50

1 - フルオロエタンスルホン酸、1 - フルオロ - n - プロパンスルホン酸、1 - フルオロ - n - ブタンスルホン酸、1 - フルオロ - n - オクタンスルホン酸、1、1 - ジフルオロエタンスルホン酸、1、1 - ジフルオロ - n - プロパンスルホン酸、1、1 - ジフルオロ - n - ブタンスルホン酸、1、1 - ジフルオロ - n - オクタンスルホン酸、1 - トリフルオロメチル - n - プロパンスルホン酸、1 - トリフルオロメチル - n - ブタンスルホン酸、1 - トリフルオロメチル - n - オクタンスルホン酸、1、1 - ジ(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、1、1 - ジ(トリフルオロメチル) - n - プロパンスルホン酸、1、1 - ビス(トリフルオロメチル) - n - ブタンスルホン酸、1、1 - ジ(トリフルオロメチル) - n - オクタンスルホン酸等の直鎖或いは分岐状のフッ素化アルキルスルホン酸類；

10

【0129】

モノフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、1 - フルオロエタンスルホン酸、1、1 - ジフルオロエタンスルホン酸、(トリフルオロメチル)メタンスルホン酸、1 - (トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、ジ(トリフルオロメチル)メタンスルホン酸または1、1 - ジ(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸の各1 - 位に位置する水素原子または各2 - 位に位置する水素原子を、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、4 - トリフルオロメチルフェニル基、2、3 - ジフルオロフェニル基、2、4 - ジフルオロフェニル基、2、5 - ジフルオロフェニル基、2、6 - ジフルオロフェニル基、3、4 - ジフルオロフェニル基、3、5 - ジフルオロフェニル基、3、6 - ジフルオロフェニル基、2、3、4、5、6 - ペンタフルオロフェニル基、ナフタレン - 1 - イル基、ナフタレン - 2 - イル基、アダマンタン - 1 - イル基、アダマンタン - 2 - イル基、3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル基、3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル基、5 - ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル基、6 - ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル基、7、7 - ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基、9 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基または10 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル基で置換した酸等を挙げることができる。

20

【0130】

また、式(BA-3)で表される酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、n - プロパンスルホン酸、n - ブタンスルホン酸、2 - メチルプロパンスルホン酸、1 - メチルプロパンスルホン酸、t - ブタンスルホン酸、n - ペンタンスルホン酸、n - ヘキサンスルホン酸、n - オクタンスルホン酸、シクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルスルホン酸類；ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、 α - ナフタレンスルホン酸、 β - ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；10 - カンファースルホン酸等を挙げることができる。

30

40

【0131】

また、式(BA-4)で表される酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カブロン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、 α - ナフタレンカルボン酸、 β - ナフタレンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、アダマンタン - 1 - カルボン酸、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - カルボン酸、アダマンタン - 1 - 酢酸、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - 酢酸、リトコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸等のモノカルボン酸類；シクロブタン - 1、1 - ジカルボン酸、シクロブタン - 1、2 - ジカルボン酸、シクロペンタン - 1、1 - ジカルボン酸、シクロペンタン - 1、2 - ジカルボン酸、シクロペンタ

50

ン - 1, 3 - ジカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 1 - ジカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 3 - ジカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 4 - ジカルボン酸、アダマンタン - 1, 3 - ジカルボン酸、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸、アダマンタン - 1, 3 - ジ酢酸、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 3 - ジ酢酸等のジカルボン酸類等を挙げることができる。

【 0 1 3 2 】

さらに、式 (BA-5) で表される酸としては、例えば、

N, N - ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド酸、N, N - ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミド酸、N, N - ビス (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - n - プロパンスルホニル) イミド酸、N, N - ビス (ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル) イミド酸、N, N - ビス (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - n - ブタンスルホニル) イミド酸、N, N - ビス (ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル) イミド酸、N, N - ビス (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - n - オクタンスルホニル) イミド酸、N, N - ビス (パーフルオロ - n - オクタンスルホニル) イミド酸、

N - トリフルオロメタンスルホニル・N - ペンタフルオロエタンスルホニルイミド酸、N - トリフルオロメタンスルホニル・N - ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニルイミド酸、N - トリフルオロメタンスルホニル・N - ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルイミド酸、N - ペンタフルオロエタンスルホニル・N - ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニルイミド酸、N - ペンタフルオロエタンスルホニル・N - ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルイミド酸、N - ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル・N - ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルイミド酸

等を挙げることができる。

【 0 1 3 3 】

前記式 (BA-1) ~ (BA-5) で表される酸を発生する化合物としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

【 0 1 3 4 】

前記オニウム塩化合物としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩 (テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

好ましいオニウム塩化合物としては、例えば、

ジフェニルヨードニウム塩、ジ (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム塩、ジ (p - トルイル) ヨードニウム塩、ジ (3, 4 - ジメチルフェニル) ヨードニウム塩、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウム塩、ジ (3 - ニトロフェニル) ヨードニウム塩、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウム塩、ジ (4 - クロロフェニル) ヨードニウム塩、ジ (4 - トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウム塩、ピフェニレンヨードニウム塩、ジ (ナフタレン - 2 - イル) ヨードニウム塩、2 - クロロピフェニレンヨードニウム塩等のヨードニウム塩；

トリフェニルスルホニウム塩、4 - t - ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4 - t - ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4 - ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、トリ (4 - メトキシフェニル) スルホニウム塩、ジ (4 - メトキシフェニル) ・p - トルイルスルホニウム塩、フェニル・ピフェニレンスルホニウム塩、4 - フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4, 4' - ビス (ジフェニルスルホニオフェニル) スルフィド塩等のアリールスルホニウム塩；

【 0 1 3 5 】

ジシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジメチル・シクロヘキシルスルホニウム塩、トリシクロヘキシルスルホニウム塩等のトリ (シクロ) アルキルスルホニウム塩；シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジシクロヘキシル

10

20

30

40

50

・ 2 - オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、 2 - オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム塩、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル・メチル・ 2 - オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル・シクロヘキシル・ 2 - オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、 1 - [2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキソエチル] テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - [2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 2 - オキソエチル] テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (2 - オキソ - n - ブチル) テトラヒドロチオフェニウム塩等の 2 - オキソスルホニウム塩；

ナフタレン - 1 - イル・ジメチルスルホニウム塩、 ナフタレン - 1 - イル・ジエチルスルホニウム塩、 4 - シアノナフタレン - 1 - イル・ジメチルスルホニウム塩、 4 - シアノナフタレン - 1 - イル・ジエチルスルホニウム塩、 4 - ニトロナフタレン - 1 - イル・ジメチルスルホニウム塩、 4 - ニトロナフタレン - 1 - イル・ジエチルスルホニウム塩、 4 - メチルナフタレン - 1 - イル・ジメチルスルホニウム塩、 4 - メチルナフタレン - 1 - イル・ジエチルスルホニウム塩、 4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル・ジメチルスルホニウム塩、 4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル・ジエチルスルホニウム塩等のナフタレン - 1 - イル・ジアルキルスルホニウム塩；

【 0 1 3 6 】

1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - メトキシメトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - エトキシメトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - [4 - (1 - メトキシエトキシ) ナフタレン - 1 - イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - [4 - (2 - メトキシエトキシ) ナフタレン - 1 - イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - メトキシカルボニルオキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - エトキシカルボニルオキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - n - プロポキシカルボニルオキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - i - プロポキシカルボニルオキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - n - ブトキシカルボニルオキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - t - ブトキシカルボニルオキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - [4 - (2 - テトラヒドロフラニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - [4 - (2 - テトラヒドロピラニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (4 - ベンジルオキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 4 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン塩、 (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン塩、 1 - [4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) オキシナフタレン - 1 - イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - エトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩、 1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - n - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩等のアリールチオフェニウム塩等を挙げることができる。

【 0 1 3 7 】

前記スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式 (B 1) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 3 8 】

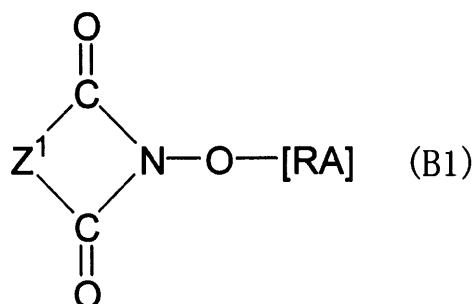
【 化 2 4 】

10

20

30

40



〔一般式 (B1) において、[RA] は前記式 (BA-1) ~ (BA-4) で表される何れかの酸の残基を示し、それが解離したとき式 (BA-1) ~ (BA-4) で表される酸を生成する基であり、Z¹ は 2 価の有機基を示す。〕

10

【0139】

一般式 (B1) で表される化合物は、一般式 (B1) 中の [RA] 基を水素原子で置換した化合物 (以下、「母核化合物 (B1)」という。) と前記式 (BA-1) ~ (BA-4) で表される酸の残基とがスルホニル結合あるいはカルボニル結合を介して結合した構造を有する化合物である。

母核化合物 (B1) としては、例えば、N-ヒドロキシスクシンイミド、N-ヒドロキシジフェニルマレイミド、N-ヒドロキシピシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシ-7-オキサピシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシピシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシナフチルイミド、N-ヒドロキシフタルイミド等を挙げる事ができる。

20

【0140】

前記スルホン化合物としては、例えば、-ケトスルホン、-スルホニルスルホンや、これらの-ジアゾ化合物等を挙げる事ができる。

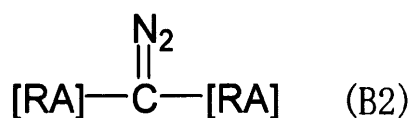
スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げる事ができる。

前記ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式 (B2) で表される化合物を挙げる事ができる。

30

【0141】

【化25】



〔一般式 (B2) において、各 [RA] は相互に独立に前記一般式 (B1) における [RA] と同義である。〕

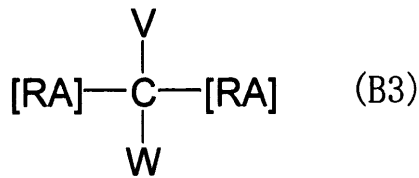
40

【0142】

前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式 (B3) で表される化合物を挙げる事ができる。

【0143】

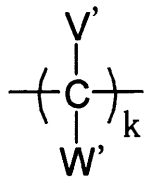
【化26】



〔一般式(B3)において、各[RA]は相互に独立に前記一般式(B1)における[RA]と同義であり、VおよびWは少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環構造または多環構造を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して下記式

【0144】

【化27】



(但し、V'およびW'は相互に同一でも異なってもよく、かつ複数存在するV'およびW'は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したV'とW'が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、kは2~10の整数である。)

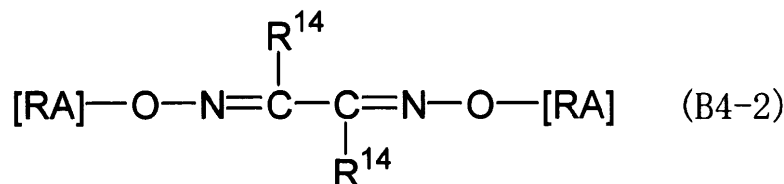
で表される基を形成している。]

【0145】

前記オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式(B4-1)または一般式(B4-2)で表される化合物を挙げるができる。

【0146】

【化28】



〔一般式(B4-1)および一般式(B4-2)において、各[RA]は相互に独立に前記一般式(B1)における[RA]と同義であり、各R¹⁴は相互に独立に1価の有機基を示す。]

【0147】

一般式(B4-1)および一般式(B4-2)において、R¹⁴の具体例としては、メチル基、エチル基、nプロピル基、フェニル基、トシル基等を挙げるができる。

【0148】

前記ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス(ベンゼン)スルホニルヒドラジン、ビス(p-トルエン)スルホニルヒドラジン、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルヒドラジン、ビス(ノナフルオロ-n-ブタン)スルホニルヒドラジン、ビス(n

10

20

30

40

50

- プロパン)スルホニルヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニル・p-トルエンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。

【0149】

好ましい酸発生剤(B)の具体例としては、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0150】

ジフェニルヨードニウムN,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN,N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN,N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、

ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、

【0151】

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0152】

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムN,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムN,N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム

N, N - ビス(ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル)イミデート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム N, N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート、

ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、

【0153】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (5 - ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (6 - ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (10 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、

【0154】

トリフェニルスルホニウム N, N - ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウム N, N - ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウム N, N - ビス(ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウム N, N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート、

トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート、

【0155】

ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル・シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル・シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル・シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル・シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウム 2 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル・シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウム 2 - (5 - ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル・シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウム 2 - (6 - ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル・シクロヘキシル・2 - オキソシクロヘキシルスルホニウム 2 - (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンス

10

20

30

40

50

ルホネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}])ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}])ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0156】

ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムN,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムN,N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムN,N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミデート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、

ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムベンゼンスルホネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム10-カンファースルホネート、

【0157】

1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウム2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウム2-(5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウム2-(6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}])ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}])ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}])ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0158】

1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウムN,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル]テトラヒドロチオフエニウムN,N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、1-[2-(ナフタレン-1-イル)-2-オキソ

10

20

30

40

50

エチル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル)イミデート、1 - [2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキシエチル]テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート

、
1 - [2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキシエチル]テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1 - [2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキシエチル]テトラヒドロチオフェニウム4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1 - [2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキシエチル]テトラヒドロチオフェニウム2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、1 - [2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキシエチル]テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1 - [2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキシエチル]テトラヒドロチオフェニウム10 - カンファースルホネート、

【0159】

1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (5 - ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (6 - ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (10 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、

【0160】

1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル)イミデート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート、

1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム10 - カンファースルホネート、

【0161】

1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

10

20

30

40

50

1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (5 - ヒドロキシピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (6 - ヒドロキシピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (10 - ヒドロキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、

10

【 0 1 6 2 】

1 - (4 - n - ブトキシナフタレン 1 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム N , N - ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン 1 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム N , N - ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム N , N - ビス (ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル) イミデート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム N , N - ビス (ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル) イミデート、

20

1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 , 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 10 - カンファースルホネート、

30

【 0 1 6 3 】

(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカントリフルオロメタンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカンノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカンパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン 2 - (ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン 2 - (5 - ヒドロキシピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン 2 - (6 - ヒドロキシピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン 2 - 2 - (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン 2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン

40

50

2 - (10 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、

【0164】

(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンN, N - ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンN, N - ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンN, N - ビス(ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル)イミデート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンN, N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート、

(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンベンゼンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート、(4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) 4 - チオニアトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン10 - カンファースルホネート、

【0165】

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (5 - ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (6 - ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (10 - ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、

【0166】

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル)イミデート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート、

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオ

10

20

30

40

50

フェニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 10 - カンファースルホネート

【0167】

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンズルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンズルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンズルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (ピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (5 - ヒドロキシピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (6 - ヒドロキシピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (テトラシクロ [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - (10 - ヒドロキシテトラシクロ [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホネート、

【0168】

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム N, N - ビス (トリフルオロメタンズルホニル) イミデート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム N, N - ビス (ペンタフルオロエタンズルホニル) イミデート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム N, N - ビス (ヘプタフルオロ - n - プロパンスルホニル) イミデート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム N, N - ビス (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニル) イミデート、

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 10 - カンファースルホネート、

【0169】

N - (トリフルオロメタンズルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンズルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンズルホニルオキシ) スクシンイミド、N - [2 - (ピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホニルオキシ] スクシンイミド、N - [2 - (5 - ヒドロキシピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホニルオキシ] スクシンイミド、N - [2 - (6 - ヒドロキシピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホニルオキシ] スクシンイミド、N - [2 - (テトラシクロ [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンズルホニルオキシ] スクシンイミド、

10

20

30

40

50

0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]スクシンイミド、N - [2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]スクシンイミド、N - [2 - (10 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]スクシンイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、

10

【 0 1 7 0 】

N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (5 - ヒドロキシピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (6 - ヒドロキシピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ]ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、

20

30

【 0 1 7 1 】

N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (ピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (5 - ヒドロキシピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (6 - ヒドロキシピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] - 7 - オキサピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] - 7 - オキサピシ

40

50

クロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (9 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - [2 - (10 - ヒドロキシテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ベンゼンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 , 4 - ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (10 - カンファースルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド

等を挙げることができる。

【 0 1 7 2 】

これらの酸発生剤 (B) のうち、さらに好ましくは、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2 - (ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2 - (テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムN , N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウム10 - カンファースルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム2 - (ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム2 - (テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムN , N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム10 - カンファースルホネート、

【 0 1 7 3 】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2 - (ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2 - (テトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムN , N - ビス(ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウム10 - カンファースルホネート、

1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム2 - (ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプタン - 2 - イル) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスル

10

20

30

40

50

ホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム
2 - (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2
, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)
テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ノナフルオロ - n - プタンスルホニル)
イミデート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウ
ム10 - カンファースルホネート、

【0174】

1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフ
ルオロメタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラ
ヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - プタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル
- 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタン
スルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェ
ニウム2 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフル
オロエタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラ
ヒドロチオフェニウム2 - (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4
- イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (3, 5 - ジメチ
ル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N - ビス(ノナフルオロ
- n - プタンスルホニル) イミデート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェ
ニル) テトラヒドロチオフェニウム10 - カンファースルホネート、

N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (ノナフルオロ - n
- プタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (パーフルオロ - n - オクタン
スルホニルオキシ) スクシンイミド、N - {2 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル)
- 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ} スクシンイミド、N - {
2 - (テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2
, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ} スクシンイミド、N - (10 - カンファ
ースルホニルオキシ) スクシンイミド、

【0175】

N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン
- 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (ノナフルオロ - n - プタンスルホニルオキシ) ビ
シクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (パーフル
オロ - n - オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2,
3 - ジカルボキシイミド、N - {2 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - イル) -
1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ} ビシクロ[2.2.1]ヘプ
ト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - {2 - (テトラシクロ[6.2.1.
1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン - 4 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホ
ニルオキシ} ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、
N - (10 - カンファースルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン -
2, 3 - ジカルボキシイミド

等である。

【0176】

本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することが
できる。

酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹
脂(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは0.
1~7重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、レジ
ストとしての感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射
線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0177】

各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト

被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

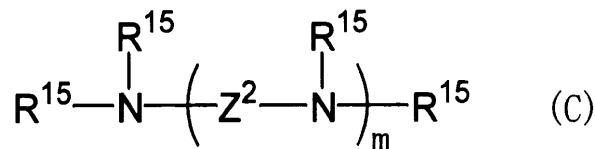
このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式（C）で表される化合物（以下、「酸拡散制御剤（C）」という。）を挙げることができる。

【0178】

【化29】



〔一般式（C）において、各 R^{15} は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらのアルキル基、アリール基およびアラルキル基は水酸基等の官能基で置換されていてもよく、 Z^2 は2価の有機基を示し、 m は0～2の整数である。〕

【0179】

酸拡散制御剤（C）において、 $m=0$ の化合物を「含窒素化合物（ ）」とし、 $m=1\sim 2$ の化合物を「含窒素化合物（ ））」とする。また、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物および重合体をまとめて「含窒素化合物（ ））」とする。

さらに、酸拡散制御剤（C）以外の含窒素有機化合物としては、例えば、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0180】

含窒素化合物（ ）としては、例えば、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ- n -ブチルアミン、ジ- n -ペンチルアミン、ジ- n -ヘキシルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジ- n -ノニルアミン、ジ- n -デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、 N -メチルアニリン、 N,N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0181】

含窒素化合物（ ）としては、例えば、エチレンジアミン、 N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N,N,N',N' -テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼ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'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4-アミ

10

20

30

40

50

ノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス〔1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

含窒素化合物()としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピ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ヒドロキシド等を挙げることができる。

【0182】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、

N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0183】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0184】

これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

20

30

40

50

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0185】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す添加剤を配合することができ、該添加剤は酸解離性基を有することができる。

このような添加剤としては、例えば、

アダマンタン-1-カルボン酸t-ブチル、アダマンタン-1-カルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、アダマンタン-1-カルボン酸t-ブチロラクトンエステル、アダマンタン-1,3-ジカルボン酸ジ-t-ブチル、アダマンタン-1-酢酸t-ブチル、アダマンタン-1-酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、アダマンタン-1,3-ジ酢酸ジ-t-ブチル、2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンタン-1-イルカルボニルオキシ)ヘキサン等のアダマンタン誘導體類；

デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；

アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸時プロピル、アジピン酸ジn-ブチル、アジピン酸ジt-ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類；

等を挙げることができる。

【0186】

これらの添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

前記添加剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、該添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0187】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローンNo.75,同No.95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301,同EF303,同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171,同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430,同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710,サーフロンS-382,同SC-101,同SC-102,同SC-103,同SC-104,同SC-105,同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。

【0188】

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

前記界面活性剤の配合量は、樹脂(A)と酸発生剤(B)との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

10

20

30

40

50

【0189】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、感度等を改良する作用を示す増感剤を配合することができる。

好ましい増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

増感剤の配合量は、樹脂(A)100重量部当り、好ましくは50重量部以下である。

さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0190】

組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3～50重量%、好ましくは5～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0191】

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン

10

20

30

40

50

酸メチル、ピルビン酸エチル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 ϵ - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン

等を挙げることができる。

【0192】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、中でも、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3 - アルコキシプロピオン酸アルキル類、 ϵ - ブチロラクトン等が好ましい。

【0193】

レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。

前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されることにより、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。

その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、F₂エキシマレーザー(波長157nm)、EUV(極紫外線、波長13nm等)等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用することができるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。

また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂(A)中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。

【0194】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等が開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等が開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n - プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8 - ジアザビシクロ - [5 .

10

20

30

40

50

4.0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザピシクロ - [4.3.0] - 5 - ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0195】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0196】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：

組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、130に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0197】

感度：

ウエハー表面に膜厚820のARC25（ブルワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC25）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、マスクパターンを介してArFエキシマレーザーを露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパタ

10

20

30

40

50

ーン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度：

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0198】

ドライエッチング耐性：

組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚0.5 μ mのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置(Pinnacle8000)を用い、エッチングガスをCF₄とし、ガス流量75sccm、圧力2.5mTorr、出力2,500Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、比較例1で使用した樹脂から形成した被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

10

パターン形状：

線幅0.16 μ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形状断面の下辺寸法Lbと上辺寸法Laとを走査型電子顕微鏡により測定し、

0.85 \leq La / Lb \leq 1を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を“良好”とし、0.85 > La / Lbの場合を“テーパー状”とした。

PEB温度安定性：

線幅0.16 μ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を解像する最適露光量に対して、PEB温度を意図的に5 μ mずつ増減させると、線幅が変動するとともに解像度も劣化する。そのときに得られる線幅の単位温度当たりの変動値(単位：nm/ μ m)を算出してPEB温度安定性とした。一般に、その値が小さいほど実際のデバイス製造に際して好適に働く。そして、その値が5nm/ μ m未満の場合を“良好”とし、5nm/ μ m以上の場合を“不良”とした。

20

【0199】

合成例1

ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル10gを乾燥テトラヒドロフラン40ミリリットルに溶解して、0 $^{\circ}$ Cに冷却したのち、雰囲気を窒素置換した。その後、BH₃-テトラヒドロフラン錯体の1Mテトラヒドロフラン溶液25ミリリットルを滴下し、0 $^{\circ}$ Cで1時間攪拌したのち、室温でさらに1時間攪拌した。その後、反応溶液を0 $^{\circ}$ Cに冷却し、水2.0ミリリットルを滴下したのち、反応溶液の温度を20 $^{\circ}$ C以下に保持しつつ、3モル水酸化ナトリウム水溶液4.4ミリリットルおよび30%過酸化水素水3.0ミリリットルを滴下した。その後、室温で1.5時間攪拌したのち、水層を塩化ナトリウムで飽和させて、有機層をジエチルエーテル400ミリリットルで希釈した。その後、エーテル層を飽和塩化ナトリウム水溶液および水の順で洗浄して、硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、ジエチルエーテルを留去して、2-ヒドロキシピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチルないし3-ヒドロキシピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル9.2gを得た。

30

40

【0200】

次いで、この2-ヒドロキシピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチルないし3-ヒドロキシピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル9.2g、ピリジン3.81gを乾燥テトラヒドロフラン40gに溶解して、0 $^{\circ}$ Cに冷却したのち、アクリロイルクロライド4.36gを乾燥テトラヒドロフラン5ミリリットルに溶解した溶液を滴下して、1時間攪拌し、さらに室温で一晩反応させた。その後、析出したピリジン塩酸塩をろ別し、ろ液をジエチルエーテル100ミリリットルで希釈して、0.5Nしゅう酸水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液、3重量%炭酸ナトリウム水溶液および飽和塩化ナトリウム水溶液の順で洗浄した。その後、エーテル層を硫酸マグネシウム上で乾燥して、ジエチルエーテルを減圧下で留去したのち

50

、反応溶液を薄膜蒸留装置で蒸留して、化合物 7.9 g を粘性液体として得た。

この化合物は、¹H-NMR 分析および¹³C-NMR 分析により、2-アクリロイルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチルないし3-アクリロイルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチルであることが確認された。この化合物の¹H-NMR スペクトルを図1に、¹³C-NMR スペクトルを図2に示す。この化合物を単量体(i-1-a)とする。

【0201】

合成例2

単量体(i-1-a) 53.01 g (45モル%)、下記式(iii-1)で表される化合物(以下、「単量体(iii-1)」という。) 46.99 g (55モル%)を2-ブタノン200 g に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル 3.54 g を添加したモノマー溶液を準備した。

10

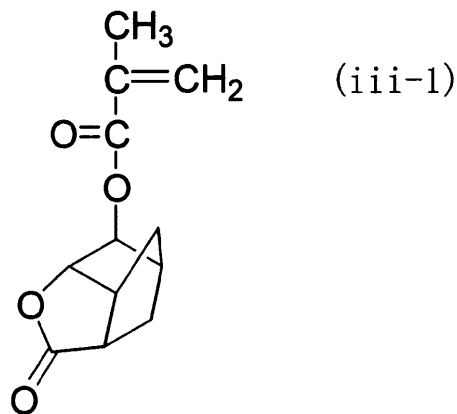
別に、2-ブタノン100 g を入れた1,000ミリリットルの三口フラスコを30分間窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用い、10ミリリットル/5分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール400 g と混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂73 g (収率73重量%)を得た。

この樹脂は、Mwが8,900であり、単量体(i-1-a)および単量体(iii-1)に由来する各繰り返し単位の含有率が42.3/57.7(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-1)とする。

20

【0202】

【化30】



30

【0203】

合成例3

単量体(i-1-a) 57.20 g (50モル%)、単量体(iii-1) 20.74 g (25モル%)、下記式(iii-2)で表される化合物(以下、「単量体(iii-2)」という。) 22.06 g (25モル%)を2-ブタノン200 g に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル 3.44 g を添加したモノマー溶液を準備した。

40

別に、2-ブタノン100 g を入れた1,000ミリリットルの三口フラスコを30分間窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用い、10ミリリットル/5分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール400 g と混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂71 g (収率71重量%)を得た。

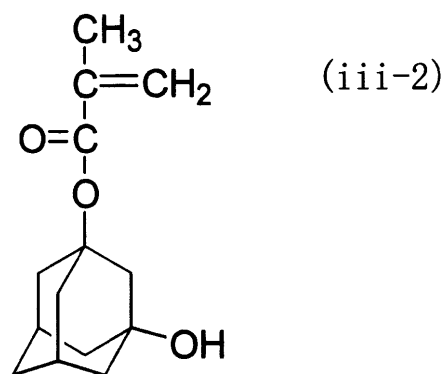
この樹脂は、Mwが9,300であり、単量体(i-1-a)、単量体(iii-1)および単量体

50

(iii-2)に由来する各繰り返し単位の含有率が44.2/30.1/25.7(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-2)とする。

【0204】

【化31】



10

【0205】

合成例4

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン6.83g(15モル%)、無水マレイン酸7.12g(15モル%)、単量体(i-1-a)56.60g(40モル%)、下記式(iii-3)で表される化合物(以下、「単量体(iii-3)」という。)29.45g(30モル%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル8.91gを添加したモノマー溶液を準備した。

20

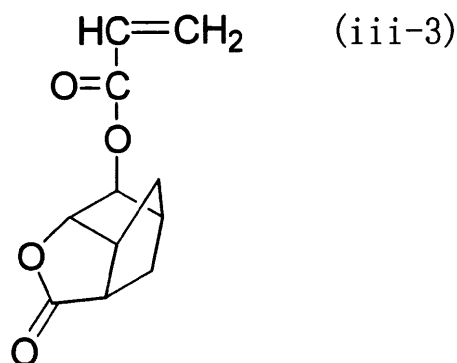
別に、2-ブタノン100gを入れた1,000ミリリットルの三口フラスコを30分間窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用い、10ミリリットル/5分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール400gと混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂77g(収率77重量%)を得た。

この樹脂は、Mwが6,200であり、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、無水マレイン酸、単量体(i-1-a)および単量体(iii-3)に由来する各繰り返し単位の含有率が15.2/15.8/39.3/29.7(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-3)とする。

30

【0206】

【化32】



40

【0207】

合成例5

メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル50.55g(50モル%)、単量体(iii-2)25.49g(25モル%)、単量体(iii-1)23.97g(25モル%)を2-

50

ブタノン 200 g に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル 3.97 g を添加したモノマー溶液を準備した。

別に、2-ブタノン 100 g を入れた 1,000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分間窒素パージしたのち、攪拌しながら 80 に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用い、10 ミリリットル / 5 分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を 5 時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して 30 以下に冷却したのち、メタノール 2,000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール 400 g と混合する洗浄操作を 2 回行ったのち、ろ別し、50 にて 17 時間乾燥して、白色粉末状の樹脂 74 g (収率 74 重量%) を得た。

この樹脂は、Mw が 9,800 であり、メタクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イル、単量体 (iii-2) および単量体 (iii-1) に由来する各繰り返し単位の含有率が 45.2 / 25.6 / 29.2 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (a-1) とする。

【0208】

実施例 1 ~ 3 および比較例 1

表 1 に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

表 1 において、樹脂 (A-1) ~ (A-3) および樹脂 (a-1) 以外の成分は以下のとおりである。

酸発生剤 (B)

B-1: 1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤 (C)

C-1: 2-フェニルベンズイミダゾール

溶剤 (E)

E-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0209】

【表 1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤 (B) (部)	酸拡散制御剤 (C) (部)	溶剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
実施例 2	A-2 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
実施例 3	A-3 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
比較例 1	a-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)

【0210】

【表 2】

表 2

	レジスト被膜の膜厚 (μm)	基板の種類	P B		PEB	
			温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)
実施例 1	0.34	ARC25	130	90	130	90
実施例 2	0.34	ARC25	130	90	130	90
実施例 3	0.34	ARC25	130	90	130	90
比較例 1	0.34	ARC25	130	90	130	90

10

【0211】

【表3】

表 3

	放射線透過率(193nm) (%)	感度 (J/m^2)	解像度 (μm)	ドライエッチング耐性	パターン形状	PEB温度安定性
実施例 1	71	229	0.13	0.9	良好	良好
実施例 2	73	223	0.13	0.9	良好	良好
実施例 3	70	228	0.13	0.9	良好	良好
比較例 1	70	224	0.13	1.0	不良	不良

20

30

【0212】

【発明の効果】

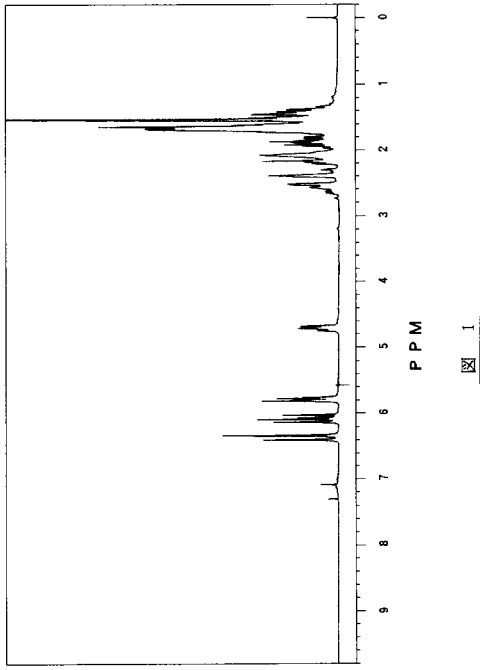
本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性光線、例えばKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、高解像度であり、かつ感度、裾形状を含むパターン形状、ドライエッチング耐性にも優れ、ドライエッチング後のパターンのガタツキが少ないとともに、特にPEB温度の変動に対する線幅の変化量が極めて小さく、また基板に対する接着性等も良好であり、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

40

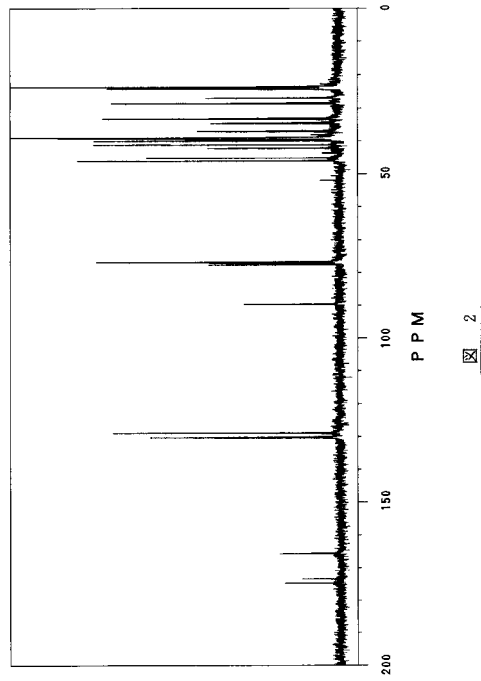
【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得た単量体(i-1-a)の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。【図2】合成例1で得た単量体(i-1-a)の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

【 1】



【 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 西村 功
東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 小林 英一
東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 特開平10-232490(JP,A)
特開平10-171122(JP,A)
特開平11-218924(JP,A)
特開平11-292822(JP,A)
特開2000-066383(JP,A)
特開2000-056460(JP,A)
特開2000-159758(JP,A)
特開2001-188347(JP,A)
特開2002-040636(JP,A)
特開2002-122992(JP,A)
特開2000-298347(JP,A)
特開2001-272785(JP,A)
特開2002-062652(JP,A)
特開2002-107934(JP,A)
特開2002-091003(JP,A)
特開2000-122295(JP,A)
特開2000-026446(JP,A)
特開2000-321772(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00