

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第6991792号  
(P6991792)

(45)発行日 令和4年2月3日(2022.2.3)

(24)登録日 令和3年12月10日(2021.12.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 309/17 (2006.01)

C 0 7 C 309/17

C S P

C 0 7 C 309/12 (2006.01)

C 0 7 C 309/12

C 0 7 C 381/12 (2006.01)

C 0 7 C 381/12

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

G 0 3 F 7/039(2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

請求項の数 10 (全85頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-163202(P2017-163202)  
 (22)出願日 平成29年8月28日(2017.8.28)  
 (65)公開番号 特開2018-39796(P2018-39796A)  
 (43)公開日 平成30年3月15日(2018.3.15)  
 審査請求日 令和2年7月2日(2020.7.2)  
 (31)優先権主張番号 特願2016-171968(P2016-171968)  
 (32)優先日 平成28年9月2日(2016.9.2)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73)特許権者 000002093  
 住友化学株式会社  
 東京都中央区日本橋二丁目7番1号  
 (74)代理人 110001195  
 特許業務法人深見特許事務所  
 (72)発明者 吉田 勲  
 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番  
 9 8 号 住友化学株式会社内  
 (72)発明者 市川 幸司  
 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番  
 9 8 号 住友化学株式会社内  
 審査官 前田 憲彦

最終頁に続く

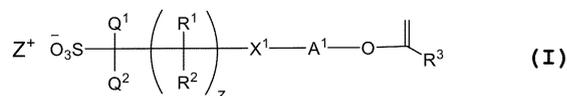
(54)【発明の名称】 塩、酸発生剤、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される塩。

【化1】



[式(I)中、

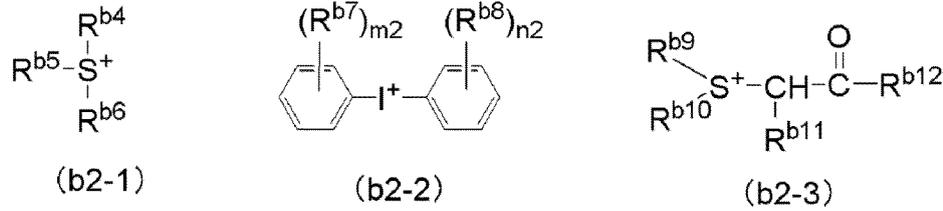
Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。zは、0～6のいずれかの整数を表し、zが2以上のとき、複数のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよい。X<sup>1</sup>は、\* - C(=O) - O -、\* - O - C(=O) - 又は \* - O - C(=O) - O - を表し、\*は、C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)又はC(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)との結合手を表す。A<sup>1</sup>は、置換基を有してもよい炭素数2～36の2価の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、炭素数3～18の脂環式炭化水素基を有し、前記置換基は、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～13のアルキルカルボニ

ル基、又は炭素数 2 ~ 13 のアルキルカルボニルオキシ基である。

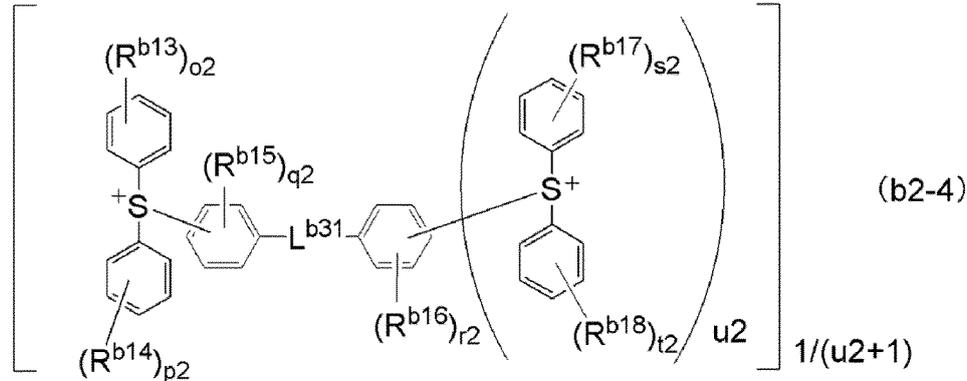
R<sup>b3</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

Z<sup>+</sup> は、式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) のいずれかで表されるカチオンを表す。]

【化 2】



10



20

[ 式 (b2-1) ~ 式 (b2-4) において、

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

30

R<sup>b4</sup> と R<sup>b5</sup> とは、互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に環を形成してもよく、該環に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O-、-S- 又は -CO- に置き換わってもよい。

R<sup>b7</sup> 及び R<sup>b8</sup> は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

m<sub>2</sub> 及び n<sub>2</sub> は、それぞれ独立に 0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

m<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b7</sup> は同一でも異なってもよく、n<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b8</sup> は同一でも異なってもよい。

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

40

R<sup>b9</sup> と R<sup>b10</sup> とは、互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に環を形成してもよく、該環に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O-、-S- 又は -CO- に置き換わってもよい。

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

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

50

R<sup>b11</sup>とR<sup>b12</sup>とは、互いに結合してそれらが結合する - C H - C O - を含めて環を形成していてもよく、該環に含まれる - C H<sub>2</sub> - は、 - O - 、 - S - 又は - C O - に置き換わってもよい。

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

L<sup>b31</sup>は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

o<sub>2</sub>、p<sub>2</sub>、s<sub>2</sub>、及びt<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

q<sub>2</sub>及びr<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0 ~ 4 のいずれかの整数を表す。

u<sub>2</sub>は0又は1を表す。

o<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b13</sup>は同一又は相異なり、p<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b14</sup>は同一又は相異なり、q<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b15</sup>は同一又は相異なり、r<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b16</sup>は同一又は相異なり、s<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b17</sup>は同一又は相異なり、t<sub>2</sub>が2以上のとき、複数のR<sup>b18</sup>は同一又は相異なる。]

10

【請求項2】

Z<sup>+</sup>は、前記式 ( b<sub>2</sub> - 1 ) で表されるカチオンであり、

前記式 ( b<sub>2</sub> - 1 ) において、

R<sup>b4</sup> ~ R<sup>b6</sup>は、それぞれ独立に、炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表し、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよく、

R<sup>b4</sup>とR<sup>b5</sup>とは、互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に環を形成してもよく、該環に含まれる - C H<sub>2</sub> - は、 - O - 、 - S - 又は - C O - に置き換わってもよい請求項1に記載の塩。

20

【請求項3】

前記式 ( b<sub>2</sub> - 1 ) において、R<sup>b4</sup> ~ R<sup>b6</sup>は、それぞれ独立に、フェニル基を表し、該フェニル基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい請求項2に記載の塩。

【請求項4】

下記 [ i ] 又は [ i i ] である請求項1 ~ 3 のいずれか1項に記載の塩。

[ i ]<sub>z</sub>が0であり、X<sup>1</sup>が、\* - C ( = O ) - O - である。

[ i i ]<sub>z</sub>が1又は2であり、X<sup>1</sup>が、\* - O - C ( = O ) - 又は\* - O - C ( = O ) - O - である。

30

【請求項5】

A<sup>1</sup>で表される2価の炭化水素基が、アダマンタンジイル基もしくはシクロヘキサンジイル基、又はシクロヘキサンジイル基もしくはアダマンタンジイル基と炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基とを組み合わせた2価の炭化水素基である請求項1 ~ 4 のいずれか1項に記載の塩。

【請求項6】

R<sup>3</sup>が、水素原子である請求項1 ~ 5 のいずれか1項に記載の塩。

【請求項7】

請求項1 ~ 6 のいずれか1項に記載の塩を含有する酸発生剤。

40

【請求項8】

請求項1 ~ 6 のいずれか1項に記載の塩を含有する酸発生剤と、酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂とを含有するレジスト組成物。

【請求項9】

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の低い酸を発生する塩をさらに含有する請求項8に記載のレジスト組成物。

【請求項10】

( 1 ) 請求項8又は9に記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

( 2 ) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

( 3 ) 組成物層を露光する工程、

50

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び  
 (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、  
 を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

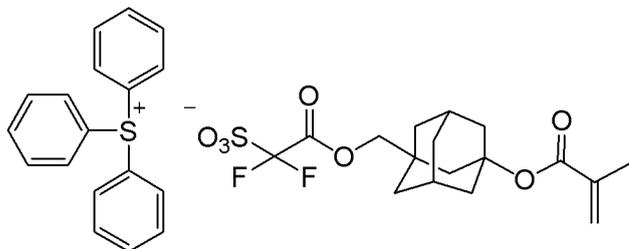
【0001】

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

【背景技術】

【0002】

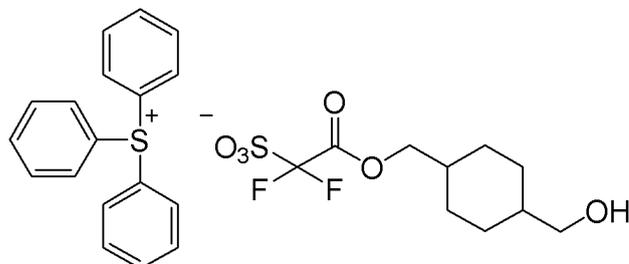
特許文献1には、下記式で表される塩を含有する酸発生剤が記載されている。



10

【0003】

特許文献2には、下記式で表される塩を酸発生剤として含有するレジスト組成物が記載されている。

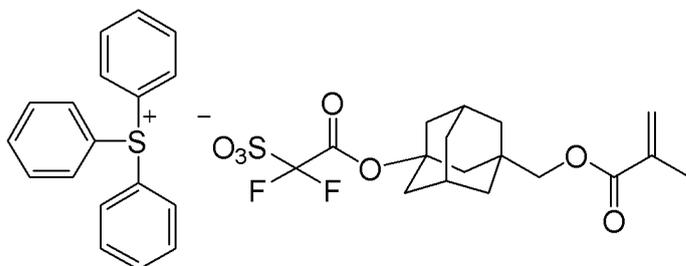


20

30

【0004】

特許文献3には、下記式で表される塩を酸発生剤として含有するレジスト組成物が記載されている。



40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2007-197718号公報

特開2007-145822号公報

特開2013-82893号公報

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

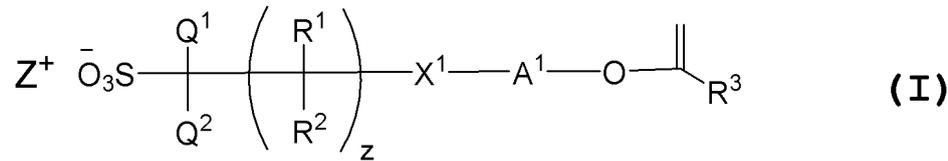
【0006】

本発明の目的は、レジストパターンのフォーカスマージン(DOF)を改善することにある。

## 【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の発明を含む。〔1〕式(I)で表される塩。



10

〔式(I)中、

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

zは、0～6のいずれかの整数を表し、zが2以上のとき、複数のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよい。

20

X<sup>1</sup>は、\* - C(=O) - O -、\* - O - C(=O) -、\* - O - C(=O) - O - 又は - O - を表し、\*は、C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)又はC(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)との結合手を表す。

A<sup>1</sup>は、置換基を有してもよい炭素数2～36の2価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる - CH<sub>2</sub> - は、- O -、- S -、- C(=O) - 又は - SO<sub>2</sub> - に置き換わっていてもよい。

R<sup>3</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

Z<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。]

〔2〕X<sup>1</sup>が、\* - C(=O) - O - である〔1〕に記載の塩。

〔3〕A<sup>1</sup>で表される2価の炭化水素基が、炭素数3～18の脂環式炭化水素基を有する〔1〕又は〔2〕に記載の塩。

30

〔4〕R<sup>3</sup>が、水素原子である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の塩。

〔5〕〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の塩を含有する酸発生剤。

〔6〕〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の塩を含有する酸発生剤と、酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂とを含有するレジスト組成物。

〔7〕酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の低い酸を発生する塩をさらに含有する〔6〕に記載のレジスト組成物。

〔8〕(1)〔6〕又は〔7〕に記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2)塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3)組成物層を露光する工程、

(4)露光後の組成物層を加熱する工程、及び

40

(5)加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

## 【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、良好なフォーカスマージン(DOF)でレジストパターンを製造することができる。

## 【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「CH<sub>2</sub>=CH-C(=O)-」又は「CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C(=O)-」の構造を有するモノマーの少なくとも

50

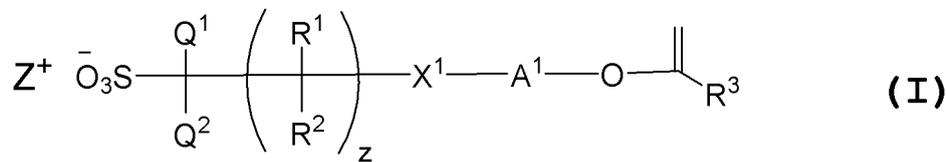
1種を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタアクリレートの少なくとも1種」及び「アクリル酸及びメタアクリル酸の少なくとも1種」を意味する。「(メタ)アクリロイル」等の表記も、同様の意味を有する。

本明細書において、「レジスト組成物の固形分」とは、レジスト組成物の総量から、後述する溶剤(E)を除いた成分の合計を意味する。

【0010】

<式(I)で表される塩及びこれを構成するアニオン>

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



10

[式(I)中、

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表す。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表す。

20

zは、0~6のいずれかの整数を表し、zが2以上のとき、複数のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよい。

X<sup>1</sup>は、\* - C(=O) - O -、\* - O - C(=O) -、\* - O - C(=O) - O - 又は - O - を表し、\*は、C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)又はC(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)との結合手を表す。

A<sup>1</sup>は、置換基を有してもよい炭素数2~36の2価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる - CH<sub>2</sub> - は、- O -、- S -、- C(=O) - 又は - SO<sub>2</sub> - に置き換わっていてもよい。

R<sup>3</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

Z<sup>+</sup>は、有機カチオンを表す。]

【0011】

Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、好ましくは水素原子又はフッ素原子である。

zは、0であることが好ましい。

【0012】

X<sup>1</sup>は、\* - C(=O) - O -、\* - O - C(=O) - 又は\* - O - C(=O) - O - (\*はC(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)又はC(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>)との結合手を表す。)であることが好ましく、\* - C(=O) - O - 又は\* - O - C(=O) - O - であることがより好ましく、\* - O - C(=O) - O - であることがさらに好ましい。

40

【0013】

A<sup>1</sup>の炭素数2~36の2価の炭化水素基としては、アルカンジイル基、単環式又は多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基等のいずれかを有する2価の炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせた2価の炭化水素基であってもよい。

【0014】

アルカンジイル基としては、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4

50

- ジイル基、ペンタン - 1 , 5 - ジイル基、ヘキサン - 1 , 6 - ジイル基、ヘプタン - 1 , 7 - ジイル基、オクタン - 1 , 8 - ジイル基、ノナン - 1 , 9 - ジイル基、デカン - 1 , 10 - ジイル基、ウンデカン - 1 , 11 - ジイル基、ドデカン - 1 , 12 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

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

単環式の2価の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロブタン - 1 , 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1 , 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1 , 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基が挙げられる。

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

2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、p - メチルフェニレン基、p - tert - ブチルフェニレン基、p - アダマンチルフェニレン基、トリレン基、キシリレン基、クメニレン基、メシチレン基、ビフェニレン基、フェナントリレン基、2 , 6 - ジエチルフェニレン基、2 - メチル - 6 - エチルフェニレン基等が挙げられる。

#### 【0015】

A<sup>1</sup>で表される炭素数2～36の2価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～13のアルキルカルボニル基、炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基、及びこれらの基のうち2種以上を組み合わせた基が挙げられる。

炭素数1～12のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等が挙げられる。

炭素数2～13のアルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基が挙げられる。

炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。

A<sup>1</sup>で表される炭化水素基は、1つの置換基又は複数の置換基を有していてもよい。

#### 【0016】

A<sup>1</sup>の炭素数2～36の2価の炭化水素基に含まれる - CH<sub>2</sub> - は、- O - 、 - S - 、 - C (= O) - 又は - SO<sub>2</sub> - に置き換わっていてもよい。

A<sup>1</sup>で表される炭素数2～36の2価の炭化水素基が置換基を有する場合又は該炭化水素基に含まれる - CH<sub>2</sub> - が - O - 、 - S - 、 - C (= O) - 又は - SO<sub>2</sub> - に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該炭化水素基の炭素数とする。

#### 【0017】

A<sup>1</sup>で表される2価の炭化水素基は、炭素数3～18の脂環式炭化水素基を有することが好ましく、炭素数3～18の多環式の脂環式炭化水素基を有することがより好ましい。

例えば、A<sup>1</sup>で表される2価の炭化水素基は、シクロヘキサンジイル基又はアダマンタンジイル基を有することが好ましく、アダマンタンジイル基もしくはシクロヘキサンジイル基、又はシクロヘキサンジイル基もしくはアダマンタンジイル基と炭素数1～6のアルカンジイル基とを組み合わせた2価の炭化水素基であることがより好ましく、アダマンタンジイル基、又はアダマンタンジイル基と炭素数1～6のアルカンジイル基とを組み合わせた2価の炭化水素基であることがさらに好ましい。

R<sup>3</sup>としては、水素原子であることが好ましい。

#### 【0018】

塩(I)におけるアニオンとしては、例えば、以下の式(I a - 1)～式(I a - 22)

10

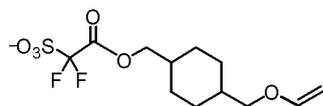
20

30

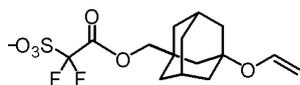
40

50

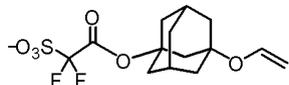
で表されるアニオンが挙げられる。中でも、式(I a - 1) ~ 式(I a - 11)、式(I a - 13) ~ 式(I a - 20)、式(I a - 22)で表されるアニオンが好ましく、式(I a - 1) ~ 式(I a - 3)、式(I a - 13) ~ 式(I a - 16)で表されるアニオンがより好ましい。



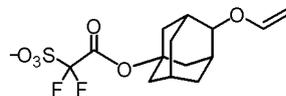
(Ia-1)



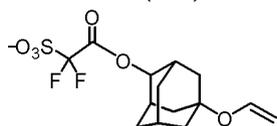
(Ia-2)



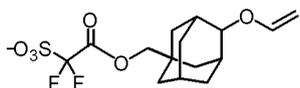
(Ia-3)



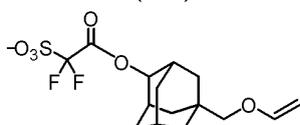
(Ia-4)



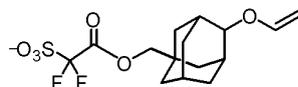
(Ia-5)



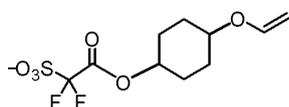
(Ia-6)



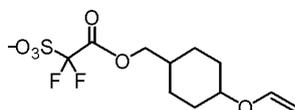
(Ia-7)



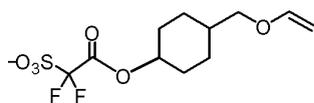
(Ia-8)



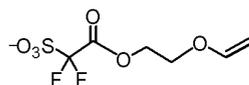
(Ia-9)



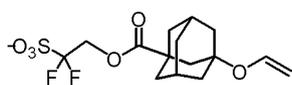
(Ia-10)



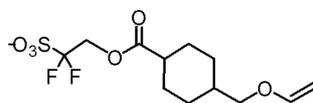
(Ia-11)



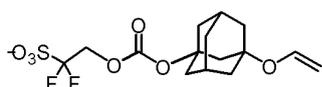
(Ia-12)



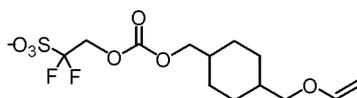
(Ia-13)



(Ia-14)



(Ia-15)



(Ia-16)

【 0 0 1 9 】

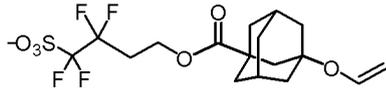
10

20

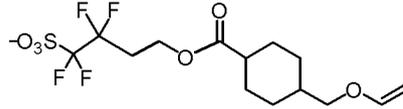
30

40

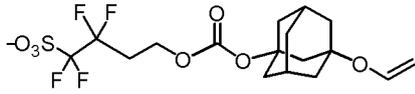
50



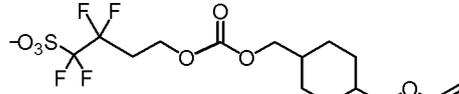
(Ia-17)



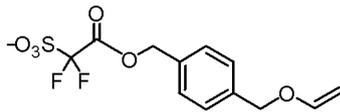
(Ia-18)



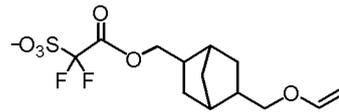
(Ia-19)



(Ia-20)



(Ia-21)

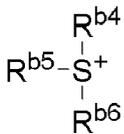


(Ia-22)

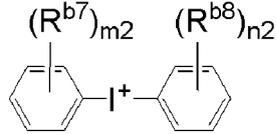
## 【 0 0 2 0 】

< 塩 ( I ) を構成する有機カチオン >

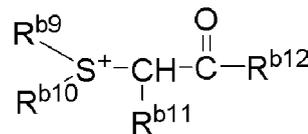
塩 ( I ) におけるカチオン  $Z^+$  としては、有機オニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらの中でも、有機スルホニウムカチオン及び有機ヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。具体的には、式 ( b 2 - 1 ) ~ 式 ( b 2 - 4 ) のいずれかで表されるカチオン ( 以下、式番号に応じて「カチオン ( b 2 - 1 ) 」等という場合がある。 ) が挙げられる。



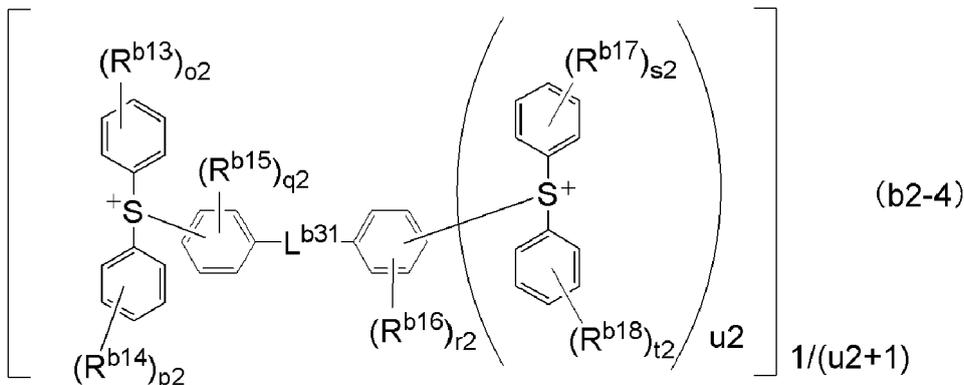
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

[ 式 ( b 2 - 1 ) ~ 式 ( b 2 - 4 ) において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の鎖式炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表し、該鎖式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 12 の脂環

10

20

30

40

50

式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基、炭素数 2 ~ 4 のアルキルカルボニル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

R<sup>b4</sup>とR<sup>b5</sup>とは、互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に環を形成してもよく、該環に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O-、-S- 又は -CO- に置き換わってもよい。

R<sup>b7</sup>及びR<sup>b8</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

m<sub>2</sub> 及び n<sub>2</sub> は、それぞれ独立に 0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

m<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b7</sup> は同一でも異なってもよく、n<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b8</sup> は同一でも異なってもよい。

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

R<sup>b9</sup>とR<sup>b10</sup>とは、互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に環を形成してもよく、該環に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O-、-S- 又は -CO- に置き換わってもよい。

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

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

R<sup>b11</sup>とR<sup>b12</sup>とは、互いに結合してそれらが結合する -CH-CO- を含めて環を形成していてもよく、該環に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O-、-S- 又は -CO- に置き換わってもよい。

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

L<sup>b31</sup>は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

o<sub>2</sub>、p<sub>2</sub>、s<sub>2</sub>、及び t<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

q<sub>2</sub> 及び r<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、0 ~ 4 のいずれかの整数を表す。

u<sub>2</sub> は 0 又は 1 を表す。

o<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b13</sup> は同一又は相異なり、p<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b14</sup> は同一又は相異なり、q<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b15</sup> は同一又は相異なり、r<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b16</sup> は同一又は相異なり、s<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b17</sup> は同一又は相異なり、t<sub>2</sub> が 2 以上のとき、複数の R<sup>b18</sup> は同一又は相異なる。]

【0021】

脂肪族炭化水素基とは、鎖式炭化水素基及び脂環式炭化水素基を表す。

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

特に、R<sup>b9</sup> ~ R<sup>b12</sup>の鎖式炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 である。

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

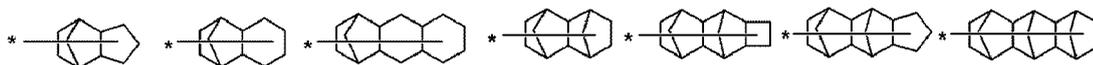
10

20

30

40

50



特に、R<sup>b</sup>9 ~ R<sup>b</sup>12の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3 ~ 18、より好ましくは炭素数4 ~ 12である。

【0022】

水素原子が脂肪族炭化水素基で置換された脂環式炭化水素基としては、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピルアダマンタン-2-イル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられる。水素原子が脂肪族炭化水素基で置換された脂環式炭化水素基においては、脂環式炭化水素基と脂肪族炭化水素基との合計炭素数が好ましくは20以下である。

10

【0023】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メチル基、p-エチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等のアリール基が挙げられる。

なお、芳香族炭化水素基に、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基が含まれる場合は、炭素数1 ~ 18の鎖式炭化水素基及び炭素数3 ~ 18の脂環式炭化水素基が好ましい。

20

水素原子がアルコキシ基で置換された芳香族炭化水素基としては、p-メトキシフェニル基等が挙げられる。

水素原子が芳香族炭化水素基で置換された鎖式炭化水素基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。

【0024】

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

30

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

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

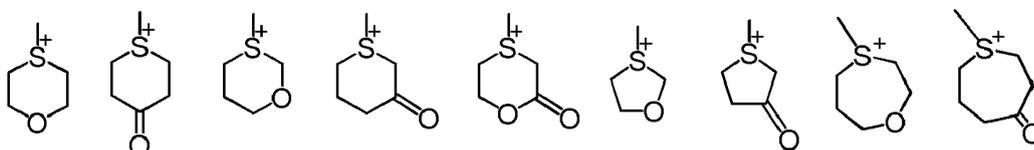
アルキルカルボニルオキシ基としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、sec-ブチルカルボニルオキシ基、tert-ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基及び2-エチルヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0025】

R<sup>b</sup>4とR<sup>b</sup>5とが互いに結合してそれらが結合する硫黄原子と一緒に形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。

40

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



50

## 【 0 0 2 6 】

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

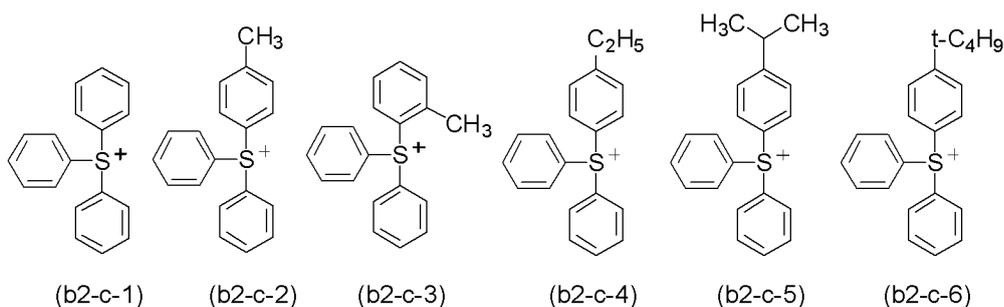
R b11とR b12とが一緒になって形成する環は、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよい。この環は、3員環～12員環が挙げられ、好ましくは3員環～7員環である。オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環等が挙げられる。

10

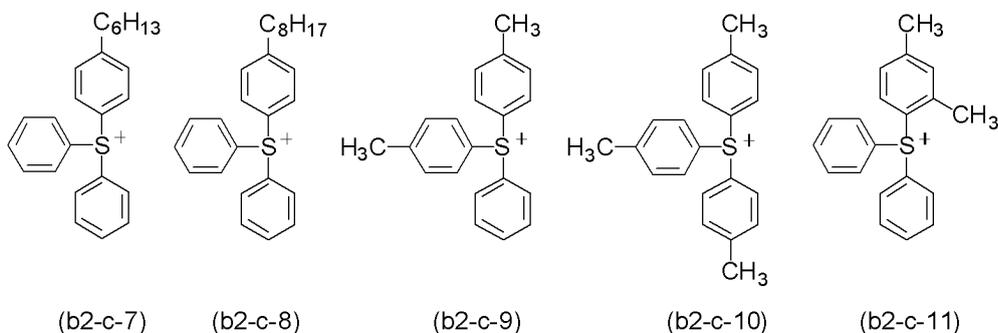
## 【 0 0 2 7 】

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

カチオン(b2-1)としては、以下のカチオンが挙げられる。



20

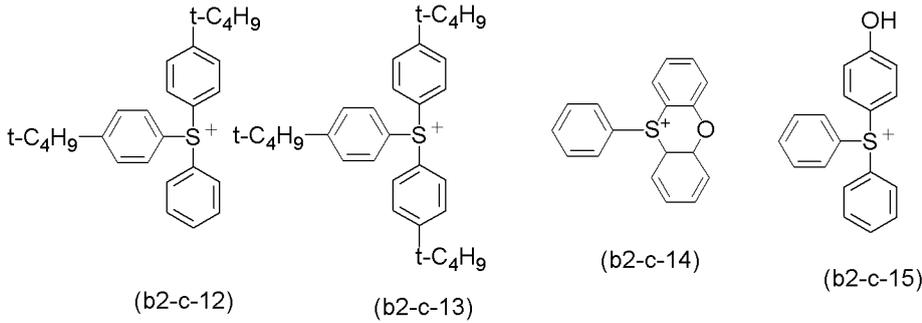


30

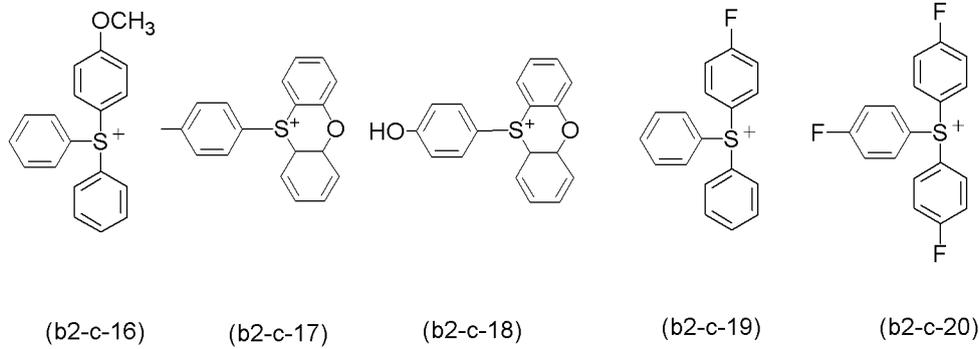
## 【 0 0 2 8 】

40

50

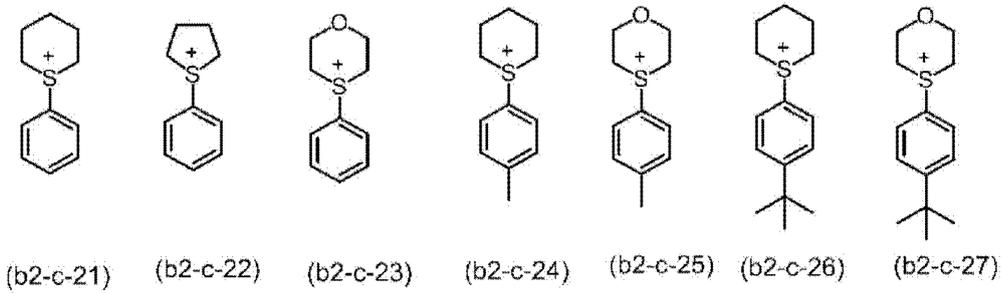


10



20

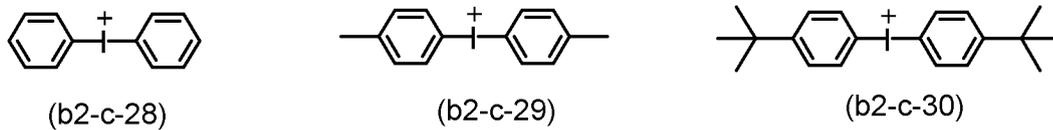
【 0 0 2 9 】



30

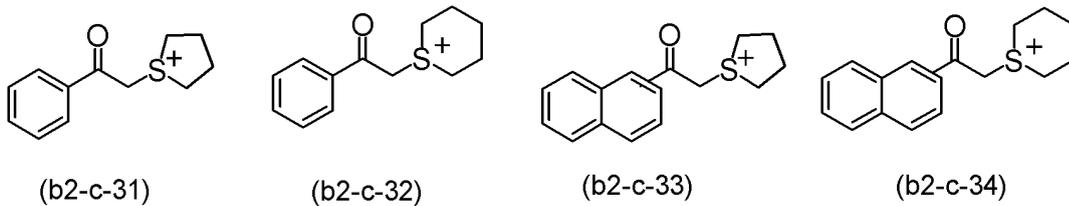
【 0 0 3 0 】

カチオン ( b 2 - 2 ) としては、以下のカチオンが挙げられる。



【 0 0 3 1 】

カチオン ( b 2 - 3 ) としては、以下のカチオンが挙げられる。

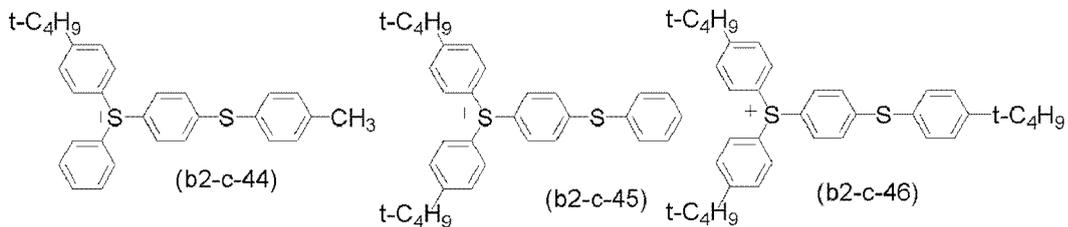
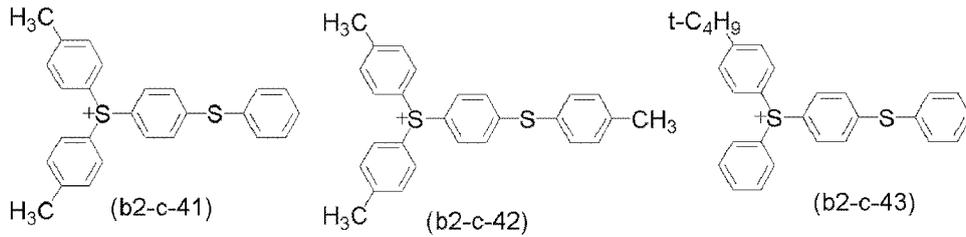
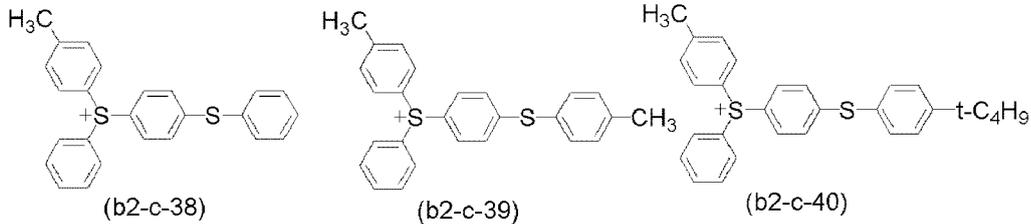
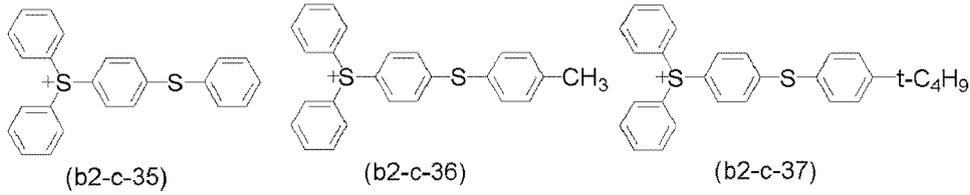


40

【 0 0 3 2 】

カチオン ( b 2 - 4 ) としては、以下のカチオンが挙げられる。

50



## 【 0 0 3 3 】

中でも、式 ( b 2 - c - 1 )、( b 2 - c - 1 0 )、( b 2 - c - 1 2 )、( b 2 - c - 1 4 )、( b 2 - c - 2 7 )、( b 2 - c - 3 0 ) 及び ( b 2 - c - 3 1 ) で表されるカチオンが好ましい。

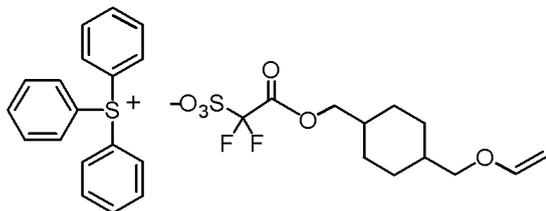
## 【 0 0 3 4 】

< 塩 ( I ) の具体例 >

塩 ( I ) の具体例として、上述のアニオンと有機カチオンとの組み合わせた塩が挙げられる。これらのアニオンと有機カチオンとは任意に組み合わせることができる。塩 ( I ) の具体例を下記表に示す。

## 【 0 0 3 5 】

下記表において、各符号は、上述のアニオンやカチオンを表す構造に付した符号を表す。たとえば、塩 ( I - 1 ) は、式 ( I a - 1 ) で示されるアニオンと式 ( b 2 - c - 1 ) で示されるカチオンとからなる塩であり、以下に示す塩である。



## 【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

【表 1】

塩 (I)	アニオン	有機カチオン
(I-1)	(I a-1)	(b 2-c-1)
(I-2)	(I a-2)	(b 2-c-1)
(I-3)	(I a-3)	(b 2-c-1)
(I-4)	(I a-4)	(b 2-c-1)
(I-5)	(I a-5)	(b 2-c-1)
(I-6)	(I a-6)	(b 2-c-1)
(I-7)	(I a-7)	(b 2-c-1)
(I-8)	(I a-8)	(b 2-c-1)
(I-9)	(I a-9)	(b 2-c-1)
(I-10)	(I a-10)	(b 2-c-1)
(I-11)	(I a-11)	(b 2-c-1)
(I-12)	(I a-12)	(b 2-c-1)
(I-13)	(I a-13)	(b 2-c-1)
(I-14)	(I a-14)	(b 2-c-1)
(I-15)	(I a-15)	(b 2-c-1)
(I-16)	(I a-16)	(b 2-c-1)
(I-17)	(I a-17)	(b 2-c-1)
(I-18)	(I a-18)	(b 2-c-1)
(I-19)	(I a-19)	(b 2-c-1)
(I-20)	(I a-20)	(b 2-c-1)
(I-21)	(I a-21)	(b 2-c-1)
(I-22)	(I a-22)	(b 2-c-1)
(I-23)	(I a-1)	(b 2-c-10)
(I-24)	(I a-2)	(b 2-c-10)
(I-25)	(I a-3)	(b 2-c-10)
(I-26)	(I a-4)	(b 2-c-10)
(I-27)	(I a-5)	(b 2-c-10)
(I-28)	(I a-6)	(b 2-c-10)
(I-29)	(I a-7)	(b 2-c-10)
(I-30)	(I a-8)	(b 2-c-10)
(I-31)	(I a-9)	(b 2-c-10)
(I-32)	(I a-10)	(b 2-c-10)
(I-33)	(I a-11)	(b 2-c-10)
(I-34)	(I a-12)	(b 2-c-10)
(I-35)	(I a-13)	(b 2-c-10)
(I-36)	(I a-14)	(b 2-c-10)
(I-37)	(I a-15)	(b 2-c-10)
(I-38)	(I a-16)	(b 2-c-10)
(I-39)	(I a-17)	(b 2-c-10)
(I-40)	(I a-18)	(b 2-c-10)

10

20

30

40

【 0 0 3 7 】

50

【表 2】

塩 (I)	アニオン	カチオン
(I-41)	(Ia-19)	(b2-c-10)
(I-42)	(Ia-20)	(b2-c-10)
(I-43)	(Ia-21)	(b2-c-10)
(I-44)	(Ia-22)	(b2-c-10)
(I-45)	(Ia-1)	(b2-c-12)
(I-46)	(Ia-2)	(b2-c-12)
(I-47)	(Ia-3)	(b2-c-12)
(I-48)	(Ia-4)	(b2-c-12)
(I-49)	(Ia-5)	(b2-c-12)
(I-50)	(Ia-6)	(b2-c-12)
(I-51)	(Ia-7)	(b2-c-12)
(I-52)	(Ia-8)	(b2-c-12)
(I-53)	(Ia-9)	(b2-c-12)
(I-54)	(Ia-10)	(b2-c-12)
(I-55)	(Ia-11)	(b2-c-12)
(I-56)	(Ia-12)	(b2-c-12)
(I-57)	(Ia-13)	(b2-c-12)
(I-58)	(Ia-14)	(b2-c-12)
(I-59)	(Ia-15)	(b2-c-12)
(I-60)	(Ia-16)	(b2-c-12)
(I-61)	(Ia-17)	(b2-c-12)
(I-62)	(Ia-18)	(b2-c-12)
(I-63)	(Ia-19)	(b2-c-12)
(I-64)	(Ia-20)	(b2-c-12)
(I-65)	(Ia-21)	(b2-c-12)
(I-66)	(Ia-22)	(b2-c-12)
(I-67)	(Ia-1)	(b2-c-14)
(I-68)	(Ia-2)	(b2-c-14)
(I-69)	(Ia-3)	(b2-c-14)
(I-70)	(Ia-4)	(b2-c-14)
(I-71)	(Ia-5)	(b2-c-14)
(I-72)	(Ia-6)	(b2-c-14)
(I-73)	(Ia-7)	(b2-c-14)
(I-74)	(Ia-8)	(b2-c-14)
(I-75)	(Ia-9)	(b2-c-14)
(I-76)	(Ia-10)	(b2-c-14)
(I-77)	(Ia-11)	(b2-c-14)
(I-78)	(Ia-12)	(b2-c-14)
(I-79)	(Ia-13)	(b2-c-14)
(I-80)	(Ia-14)	(b2-c-14)

10

20

30

40

【 0 0 3 8 】

50

【表 3】

塩 (I)	アニオン	カチオン
(I-81)	(Ia-15)	(b2-c-14)
(I-82)	(Ia-16)	(b2-c-14)
(I-83)	(Ia-17)	(b2-c-14)
(I-84)	(Ia-18)	(b2-c-14)
(I-85)	(Ia-19)	(b2-c-14)
(I-86)	(Ia-20)	(b2-c-14)
(I-87)	(Ia-21)	(b2-c-14)
(I-88)	(Ia-22)	(b2-c-14)
(I-89)	(Ia-1)	(b2-c-27)
(I-90)	(Ia-2)	(b2-c-27)
(I-91)	(Ia-3)	(b2-c-27)
(I-92)	(Ia-4)	(b2-c-27)
(I-93)	(Ia-5)	(b2-c-27)
(I-94)	(Ia-6)	(b2-c-27)
(I-95)	(Ia-7)	(b2-c-27)
(I-96)	(Ia-8)	(b2-c-27)
(I-97)	(Ia-9)	(b2-c-27)
(I-98)	(Ia-10)	(b2-c-27)
(I-99)	(Ia-11)	(b2-c-27)
(I-100)	(Ia-12)	(b2-c-27)
(I-101)	(Ia-13)	(b2-c-27)
(I-102)	(Ia-14)	(b2-c-27)
(I-103)	(Ia-15)	(b2-c-27)
(I-104)	(Ia-16)	(b2-c-27)
(I-105)	(Ia-17)	(b2-c-27)
(I-106)	(Ia-18)	(b2-c-27)
(I-107)	(Ia-19)	(b2-c-27)
(I-108)	(Ia-20)	(b2-c-27)
(I-109)	(Ia-21)	(b2-c-27)
(I-110)	(Ia-22)	(b2-c-27)
(I-111)	(Ia-1)	(b2-c-30)
(I-112)	(Ia-2)	(b2-c-30)
(I-113)	(Ia-3)	(b2-c-30)
(I-114)	(Ia-4)	(b2-c-30)
(I-115)	(Ia-5)	(b2-c-30)
(I-116)	(Ia-6)	(b2-c-30)
(I-117)	(Ia-7)	(b2-c-30)
(I-118)	(Ia-8)	(b2-c-30)
(I-119)	(Ia-9)	(b2-c-30)
(I-120)	(Ia-10)	(b2-c-30)

10

20

30

40

【 0 0 3 9 】

【表 4】

塩 (I)	アニオン	カチオン
(I-121)	(Ia-11)	(b2-c-30)
(I-122)	(Ia-12)	(b2-c-30)
(I-123)	(Ia-13)	(b2-c-30)
(I-124)	(Ia-14)	(b2-c-30)
(I-125)	(Ia-15)	(b2-c-30)
(I-126)	(Ia-16)	(b2-c-30)
(I-127)	(Ia-17)	(b2-c-30)
(I-128)	(Ia-18)	(b2-c-30)
(I-129)	(Ia-19)	(b2-c-30)
(I-130)	(Ia-20)	(b2-c-30)
(I-131)	(Ia-21)	(b2-c-30)
(I-132)	(Ia-22)	(b2-c-30)
(I-133)	(Ia-1)	(b2-c-31)
(I-134)	(Ia-2)	(b2-c-31)
(I-135)	(Ia-3)	(b2-c-31)
(I-136)	(Ia-4)	(b2-c-31)
(I-137)	(Ia-5)	(b2-c-31)
(I-138)	(Ia-6)	(b2-c-31)
(I-139)	(Ia-7)	(b2-c-31)
(I-140)	(Ia-8)	(b2-c-31)
(I-141)	(Ia-9)	(b2-c-31)
(I-142)	(Ia-10)	(b2-c-31)
(I-143)	(Ia-11)	(b2-c-31)
(I-144)	(Ia-12)	(b2-c-31)
(I-145)	(Ia-13)	(b2-c-31)
(I-146)	(Ia-14)	(b2-c-31)
(I-147)	(Ia-15)	(b2-c-31)
(I-148)	(Ia-16)	(b2-c-31)
(I-149)	(Ia-17)	(b2-c-31)
(I-150)	(Ia-18)	(b2-c-31)
(I-151)	(Ia-19)	(b2-c-31)
(I-152)	(Ia-20)	(b2-c-31)
(I-153)	(Ia-21)	(b2-c-31)
(I-154)	(Ia-22)	(b2-c-31)

10

20

30

## 【0040】

中でも、塩 (I) は、塩 (I-1)、塩 (I-2)、塩 (I-3)、塩 (I-15)、塩 (I-16)、塩 (I-23)、塩 (I-24)、塩 (I-37)、塩 (I-38)、塩 (I-45)、塩 (I-46)、塩 (I-59)、塩 (I-60)、塩 (I-67)、塩 (I-68)、塩 (I-81)、塩 (I-82)、塩 (I-89)、塩 (I-90)、塩 (I-103)、塩 (I-104)、塩 (I-111)、塩 (I-112)、塩 (I-125)、塩 (I-126)、塩 (I-133)、塩 (I-134)、塩 (I-147) 及び塩 (I-148) が好ましい。

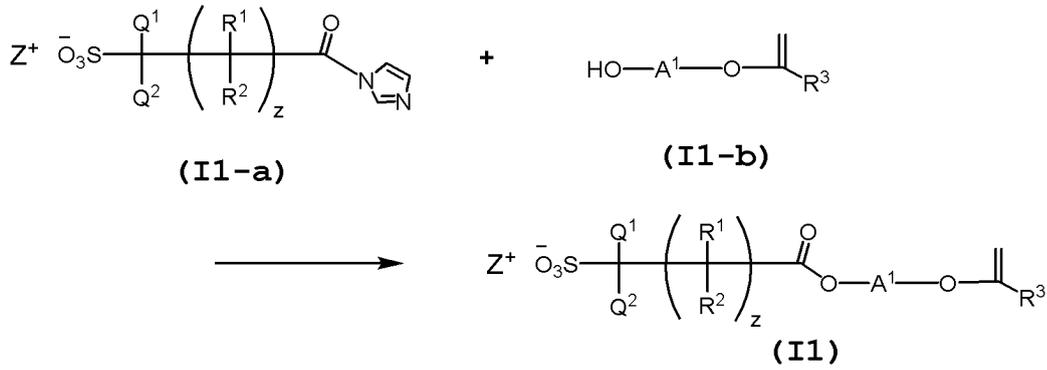
40

## 【0041】

< 塩 (I) の製造方法 >

X<sup>1</sup> が、\* - C (=O) - O - (\* は C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>) 又は C(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>) との結合手を表す) である式 (I1) で表される塩は、例えば、式 (I1-a) で表される塩と、式 (I1-b) で表される化合物とを、溶媒中で、反応させることによって得ることができる。

50



10

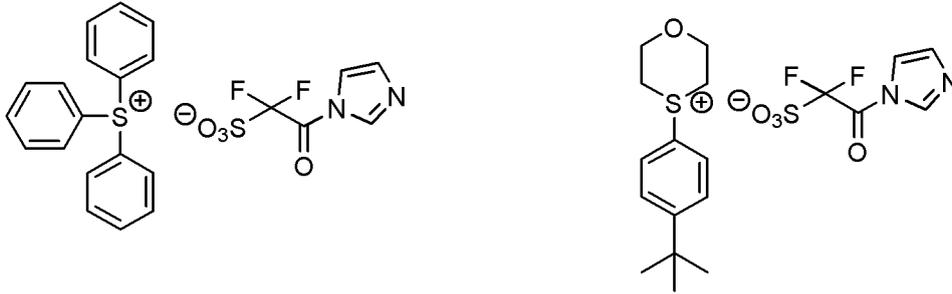
[ 式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、z、A<sup>1</sup>及びZ<sup>+</sup>は上記と同じ意味を表す。]

反応は、5 ~ 80 の温度範囲で、0.5 ~ 24時間行うことが好ましい。

溶媒としては、クロロホルム、アセトニトリル等が挙げられる。

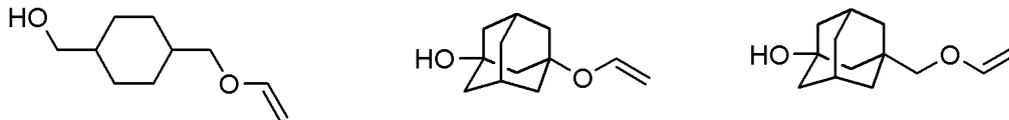
【0042】

式(I1-a)で表される塩としては、以下で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



20

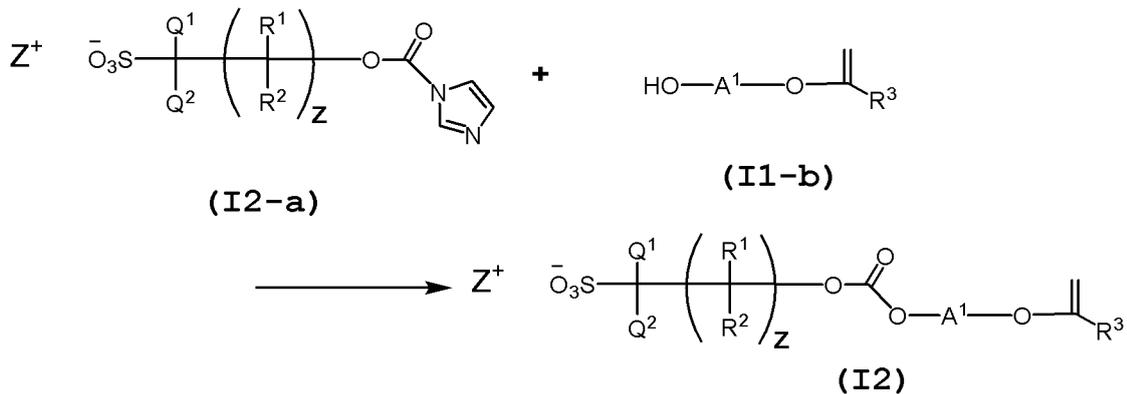
式(I1-b)で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



30

【0043】

X<sup>1</sup>が、\* - O - CO - O - (\*はC(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)又はC(Q<sup>1</sup>)(Q<sup>2</sup>))との結合手を表す)である式(I2)で表される塩は、例えば、式(I2-a)で表される塩と、式(I2-b)で表される化合物とを、溶媒中で、反応させることによって得ることができる。



40

50

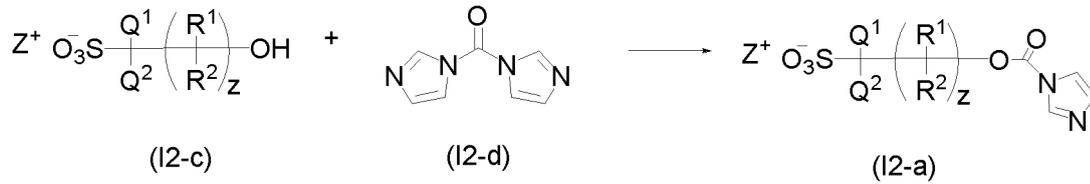
(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

反応は、5 ~ 80 の温度範囲で、0.5 ~ 24 時間行うことが好ましい。

溶媒としては、クロロホルム、アセトニトリル等が挙げられる。

【0044】

式(I2-a)で表される塩は、式(I2-c)で表される塩と、式(I2-d)で表される化合物とを、溶媒中で反応させることにより得ることができる。



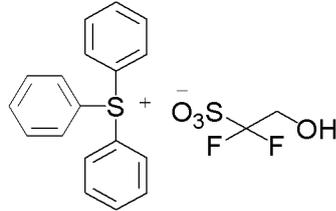
10

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

この反応における溶媒としては、クロロホルム、アセトニトリル等が挙げられる。

反応温度は通常 5 ~ 80 であり、反応時間は通常 0.5 時間 ~ 24 時間である。

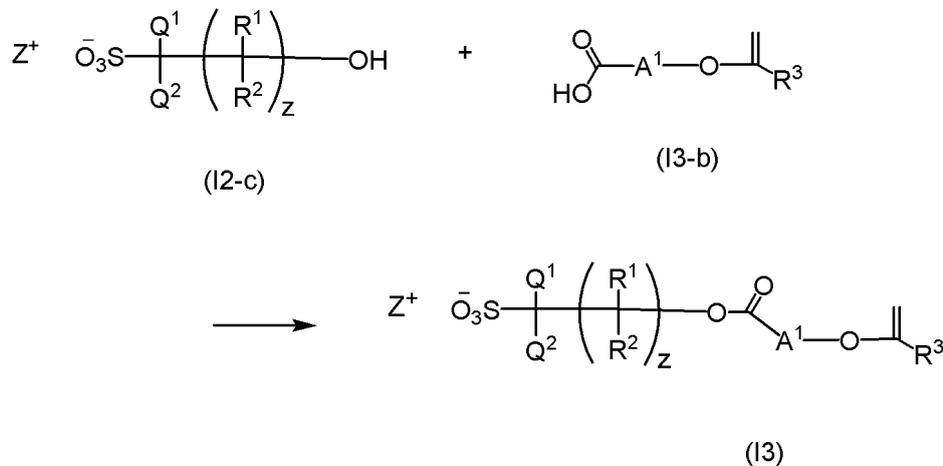
式(I2-c)で表される塩は、例えば、以下で表される塩などが挙げられ、特開2012-193170号公報に記載された方法で製造することができる。



20

【0045】

X1が、\* - O - CO - (\*はC(R1)(R2)又はC(Q1)(Q2)との結合手を表す)である式(I3)で表される塩は、例えば、式(I2-c)で表される塩と、式(I3-b)で表される化合物とを、塩基の存在下、溶媒中で反応させることにより得ることができる。



30

40

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

この反応における塩基としては、炭酸カリウム、ヨウ化カリウム、ピリジン、ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。

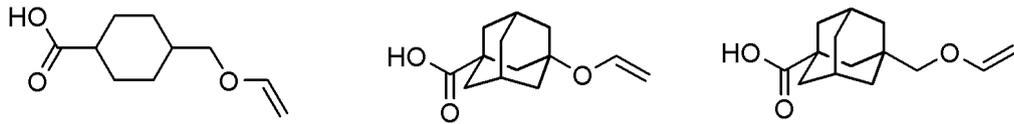
この反応における溶媒としては、アセトニトリル、クロロホルム等が挙げられる。

反応温度は通常 5 ~ 80 であり、反応時間は通常 0.5 時間 ~ 24 時間である。

【0046】

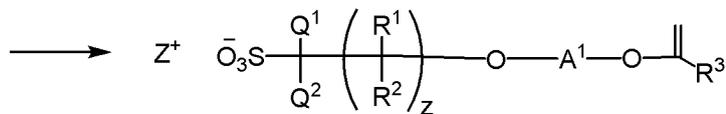
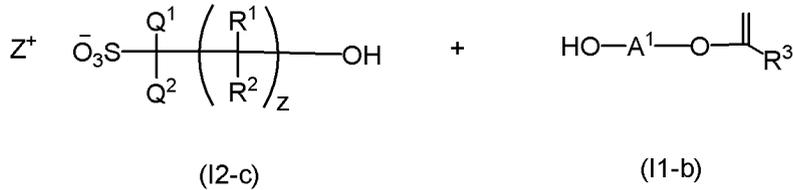
50

式 ( I 3 - b ) で表される化合物は、例えば、以下で表される化合物などが挙げられ、市場より容易に入手することができる。



【 0 0 4 7 】

X<sup>1</sup> が、 - O - である式 ( I 4 ) で表される塩は、例えば、式 ( I 2 - c ) で表される塩と、式 ( I 1 - b ) で表される化合物とを、塩基の存在下、溶媒中で反応させることにより得ることができる。



(I4)

( 式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。 )

この反応における塩基としては、水酸化カリウム等が挙げられる。

この反応における溶媒としては、アセトニトリル、クロロホルム等が挙げられる。

反応温度は通常 5 ~ 80 であり、反応時間は通常 0.5 時間 ~ 24 時間である。

【 0 0 4 8 】

< 酸発生剤 >

本発明の酸発生剤は、塩 ( I ) を含有する酸発生剤である。本発明の酸発生剤は、2 種類以上の塩 ( I ) が含有されていてもよい。

本発明の酸発生剤は、塩 ( I ) 以外のレジスト分野で公知の酸発生剤 ( 以下「酸発生剤 ( B ) 」という場合がある ) を含有していてもよい。酸発生剤 ( B ) については後述する。

また、酸発生剤として塩 ( I ) 及び酸発生剤 ( B ) を含有する場合、塩 ( I ) と酸発生剤 ( B ) との含有量の比 ( 塩 ( I ) : 酸発生剤 ( B ) ) は、質量比で通常 1 : 99 ~ 99 : 1、好ましくは 2 : 98 ~ 98 : 2、より好ましくは 5 : 95 ~ 95 : 5、さらに好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10 である。

【 0 0 4 9 】

< レジスト組成物 >

本発明のレジスト組成物は、本発明の塩 ( I ) と、酸不安定基を有する樹脂 ( 以下「樹脂 ( A ) 」という場合がある ) とを含有する。ここでの「酸不安定基」は、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、構成単位が親水性基 ( 例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基 ) を有する構成単位に変換する基を意味する。

本発明のレジスト組成物は、塩 ( I ) に加えて、酸発生剤 ( B ) をさらに含有していてもよい。

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

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40

50

<樹脂(A)>

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

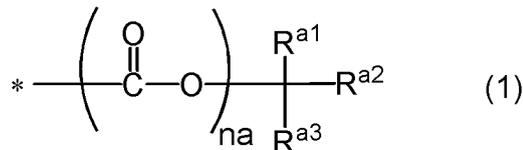
10

【0051】

<構造単位(a1)>

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

樹脂(A)において、構造単位(a1)に含まれる酸不安定基は、下記の式(1)で表される基及び/又は式(2)で表される基であることが好ましい。

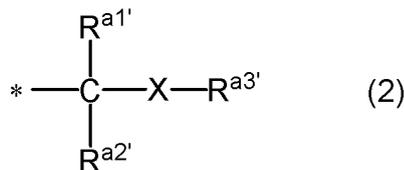


20

[式(1)中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3~20の脂環式炭化水素基を表すか、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ は互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに炭素数3~20の非芳香族炭化水素環を形成する。

$m_a$ 及び $n_a$ は、それぞれ独立に0又は1を表し、 $m_a$ 及び $n_a$ のうち少なくとも一方は1である。

\*は結合手を表す。]



30

[式(2)中、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表し、 $R^{a3}$ は、炭素数1~20の炭化水素基を表すか、 $R^{a2}$ 及び $R^{a3}$ は互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに炭素数3~20の複素環を形成し、該炭化水素基及び該複素環に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置き換わってもよい。

Xは、酸素原子又は硫黄原子を表す。

40

$n_{a'}$ は、0又は1を表す。

\*は結合手を表す。]

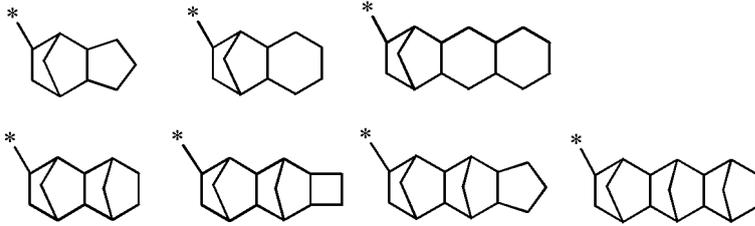
【0052】

$R^{a1} \sim R^{a3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基等が挙げられる。

$R^{a1} \sim R^{a3}$ の脂環式炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基(\*は結合手を表す。)等が挙げられる。 $R^{a1} \sim R^{a3}$ の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは3

50

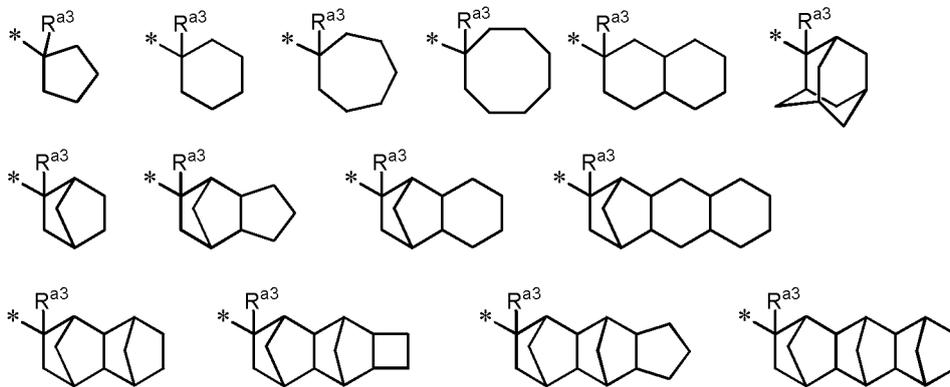
~ 16 である。



置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基の置換基としては、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基が挙げられる。置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基の置換基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が挙げられる。より具体的には、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ノルボルニルエチル基等が挙げられる。好ましくは、 $m_a$  は 0 であり、 $n_a$  は 1 である。

【 0 0 5 3 】

$R^{a1}$  及び  $R^{a2}$  が互いに結合して非芳香族炭化水素環を形成する場合の  $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$  としては、下記の基が挙げられる。非芳香族炭化水素環は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。\* は  $-O-$  との結合手を表す。



【 0 0 5 4 】

式 (1) で表される基の具体例としては、以下の基が挙げられる。\* は結合手を表す。

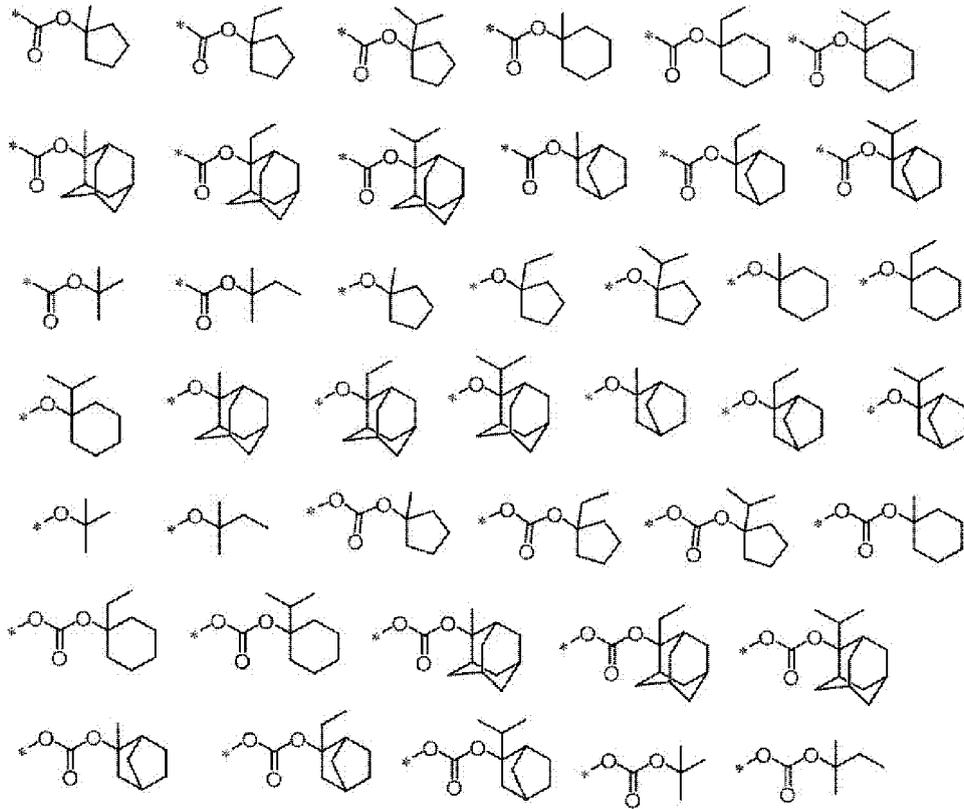
10

20

30

40

50



10

20

## 【 0 0 5 5 】

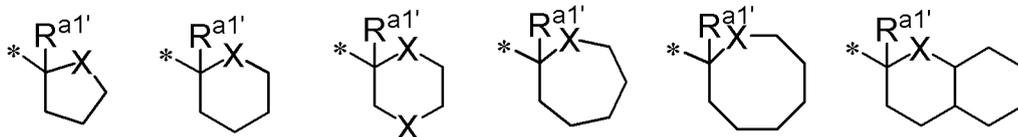
Ra1' ~ Ra3'の炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p - メチルフェニル基、p - tert - ブチルフェニル基、p - アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

30

Ra2'及びRa3'が互いに結合してそれらが結合する炭素原子及びXとともに形成する複素環としては、下記の基が挙げられる。\*は、結合手を表す。



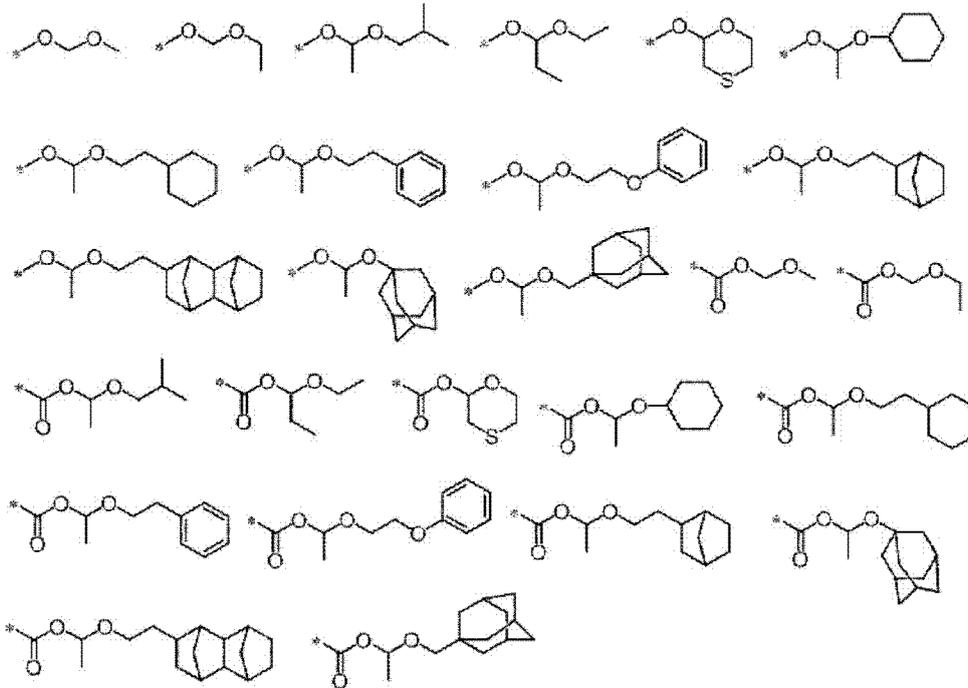
Ra1'及びRa2'のうち、少なくとも1つは水素原子であることが好ましい。

## 【 0 0 5 6 】

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

40

50



10

20

## 【 0 0 5 7 】

モノマー（a1）は、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する（メタ）アクリル系モノマーである。

## 【 0 0 5 8 】

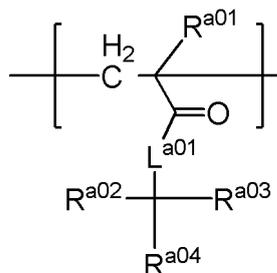
酸不安定基を有する（メタ）アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5～20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー（a1）に由来する構造単位を有する樹脂（A）をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

## 【 0 0 5 9 】

式（1）で表される基を有する（メタ）アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは、式（a1-0）で表される構造単位（以下、構造単位（a1-0）という場合がある。）、式（a1-1）で表される構造単位（以下、構造単位（a1-1）という場合がある。）又は式（a1-2）で表される構造単位（以下、構造単位（a1-2）という場合がある。）が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

30

## 【 0 0 6 0 】



40

(a1-0)

[式（a1-0）中、

L<sup>a01</sup>は、酸素原子又は\* - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>k01</sub> - C(=O) - O - を表し、k01は1～7のいずれかの整数を表し、\*は - C(=O) - との結合手を表す。

50

R a 01 は、水素原子又はメチル基を表す。

R a 02、R a 03 及び R a 04 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。]

【 0 0 6 1 】

L a 01 は、好ましくは、酸素原子又は \* - O - ( C H 2 ) k 0 1 - C ( = O ) - O - であり、より好ましくは酸素原子である。k 0 1 は、好ましくは 1 ~ 4 のいずれかの整数、より好ましくは 1 である。

R a 02、R a 03 及び R a 04 のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組み合わせた基としては、式 ( 1 ) の R a 1 ~ R a 3 で挙げた基と同様の基が挙げられる。

R a 02、R a 03 及び R a 04 のアルキル基は、好ましくは炭素数 6 以下である。

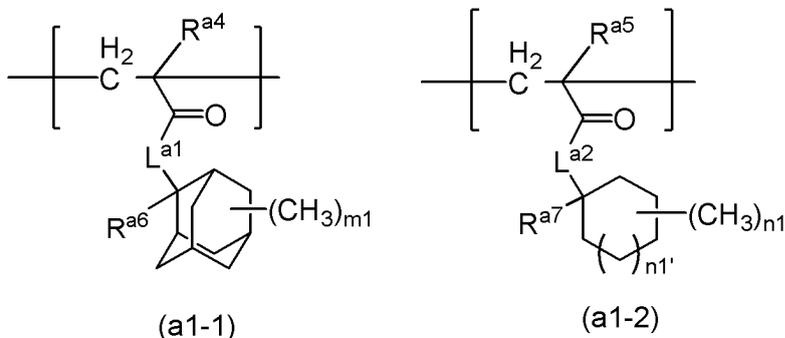
R a 02、R a 03 及び R a 04 の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 8、より好ましくは 3 ~ 6 である。

アルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた基は、これらアルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた合計炭素数が、1 8 以下であることが好ましい。このような基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。

R a 02 及び R a 03 は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

R a 04 は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 5 ~ 1 2 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。

【 0 0 6 2 】



[ 式 ( a 1 - 1 ) 及び式 ( a 1 - 2 ) 中、

L a 1 及び L a 2 は、それぞれ独立に、- O - 又は \* - O - ( C H 2 ) k 1 - C ( = O ) - O - を表し、k 1 は 1 ~ 7 のいずれかの整数を表し、\* は - C ( = O ) - との結合手を表す。

R a 4 及び R a 5 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R a 6 及び R a 7 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基を表す。

m 1 は、0 ~ 1 4 のいずれかの整数を表す。

n 1 は、0 ~ 1 0 のいずれかの整数を表す。

n 1 ' は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。]

【 0 0 6 3 】

L a 1 及び L a 2 は、好ましくは、- O - 又は \* - O - ( C H 2 ) k 1 ' - C ( = O ) - O - であり、より好ましくは - O - である。k 1 ' は、1 ~ 4 のいずれかの整数であり、好ましくは 1 である。

R a 4 及び R a 5 は、好ましくはメチル基である。

R a 6 及び R a 7 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、n - オクチル基等が挙げられる。

R a<sub>6</sub>及びR a<sub>7</sub>の脂環式炭化水素基は、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イル基、1 - (アダマンタン - 1 - イル)アルキル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基等が挙げられる。R a<sub>6</sub>及びR a<sub>7</sub>のアルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせることにより形成される基としては、アラルキル基が挙げられ、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

R a<sub>6</sub>及びR a<sub>7</sub>のアルキル基の炭素数は、好ましくは6以下、より好ましくは1 ~ 3、さらに好ましくは2又は3である。

R a<sub>6</sub>及びR a<sub>7</sub>の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは3 ~ 8、より好ましくは3 ~ 6である。

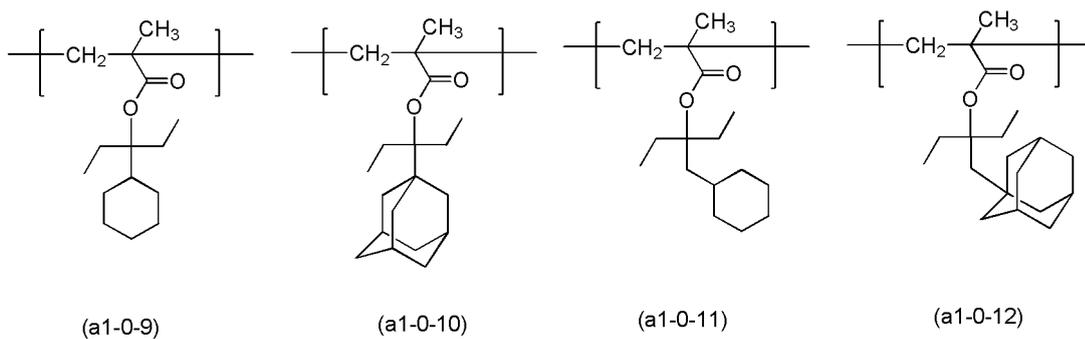
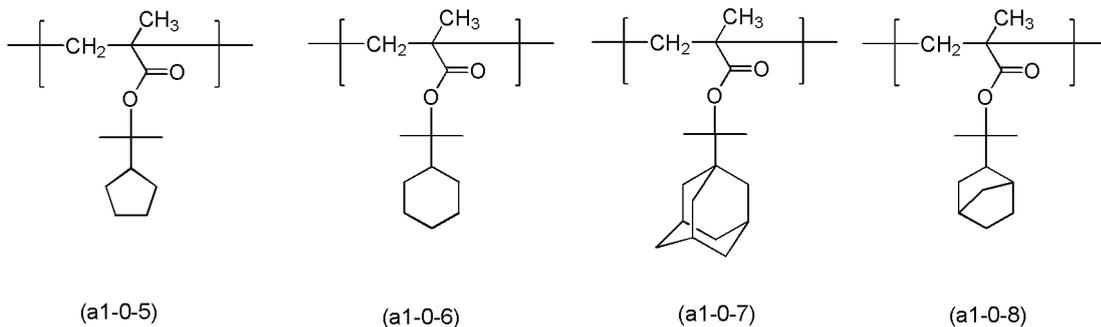
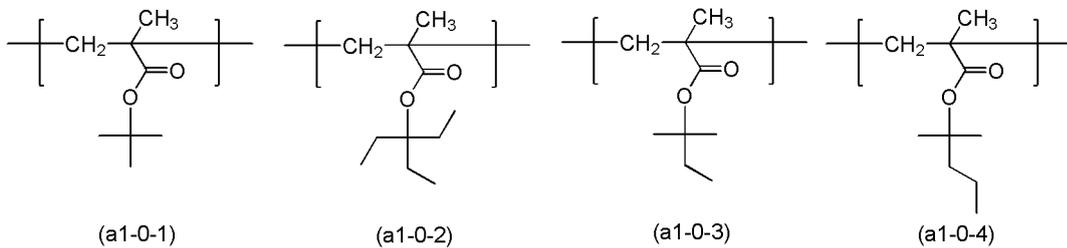
m 1は、好ましくは0 ~ 3のいずれかの整数であり、より好ましくは0又は1である。

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

n 1'は好ましくは0又は1である。

【 0 0 6 4 】

構造単位 ( a 1 - 0 ) としては、例えば、式 ( a 1 - 0 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 0 - 1 2 ) のいずれかで表される構造単位が好ましく、式 ( a 1 - 0 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 0 - 1 0 ) のいずれかで表される構造単位がより好ましい。



【 0 0 6 5 】

10

20

30

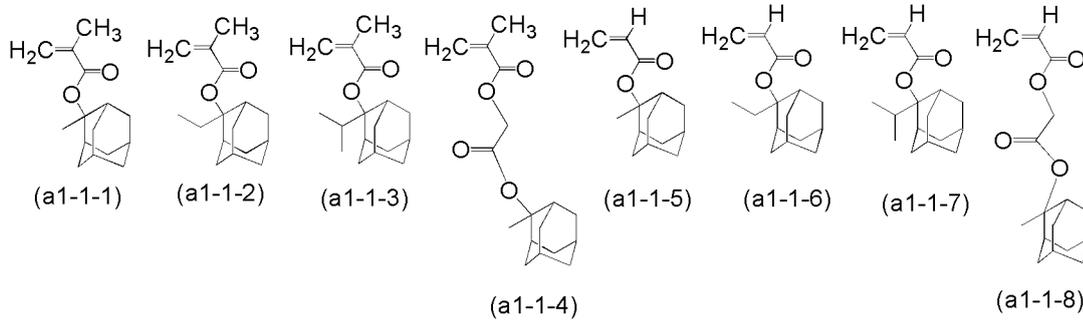
40

50

上記式 ( a 1 - 0 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 0 - 1 2 ) において、R a 0 1 に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位 ( a 1 - 0 ) の具体例として挙げることができる。

【 0 0 6 6 】

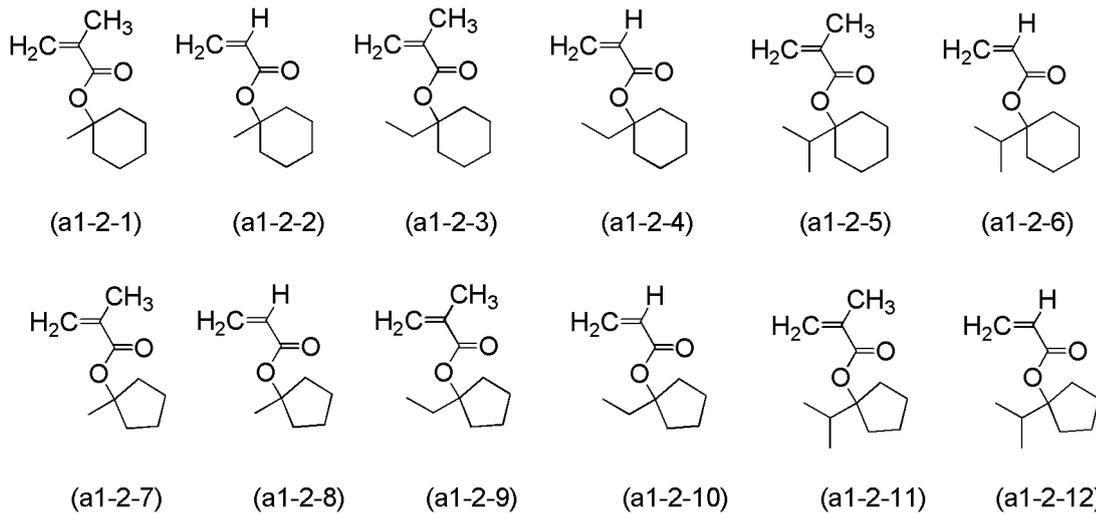
構造単位 ( a 1 - 1 ) としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーから誘導される構造単位が挙げられ、好ましくは、式 ( a 1 - 1 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 1 - 8 ) のいずれかで表される構造単位であり、より好ましくは、式 ( a 1 - 1 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 1 - 4 ) のいずれかで表される構造単位である。



10

【 0 0 6 7 】

構造単位 ( a 1 - 2 ) としては、例えば、式 ( a 1 - 2 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 2 - 1 2 ) のいずれかで表される構造単位が挙げられ、好ましくは式 ( a 1 - 2 - 3 )、式 ( a 1 - 2 - 4 )、式 ( a 1 - 2 - 9 ) 又は式 ( a 1 - 2 - 1 0 ) で表される構造単位が挙げられ、より好ましくは、式 ( a 1 - 2 - 3 ) 又は式 ( a 1 - 2 - 9 ) で表される構造単位が挙げられる。



30

【 0 0 6 8 】

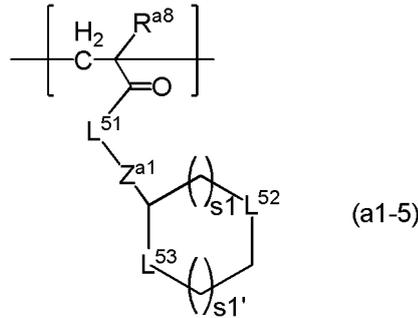
樹脂 ( A ) が構造単位 ( a 1 - 0 ) 及び / 又は構造単位 ( a 1 - 1 ) 及び / 又は構造単位 ( a 1 - 2 ) を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位の合計に対して、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 0 6 9 】

酸不安定基を有する構造単位 ( a 1 ) としては、式 ( a 1 - 5 ) で表される構造単位 ( 以下「構造単位 ( a 1 - 5 ) 」という場合がある ) も挙げられる。

40

50



10

[式(a1-5)中、

R<sup>a8</sup>は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

Z<sup>a1</sup>は、単結合又は\* - (CH<sub>2</sub>)<sub>h3</sub> - C(=O) - L<sup>54</sup> - を表し、h<sub>3</sub>は1～4のいずれかの整数を表し、\*は、L<sup>51</sup>との結合手を表す。

L<sup>51</sup>、L<sup>52</sup>、L<sup>53</sup>及びL<sup>54</sup>は、それぞれ独立に、-O-又は-S-を表す。

s<sub>1</sub>は、1～3のいずれかの整数を表す。

s<sub>1</sub>'は、0～3のいずれかの整数を表す。

【0070】

式(a1-5)においては、R<sup>a8</sup>は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

20

L<sup>51</sup>は、酸素原子であることが好ましい。

L<sup>52</sup>及びL<sup>53</sup>は、一方が-O-、他方が-S-であることが好ましい。

s<sub>1</sub>は、1であることが好ましい。

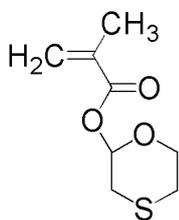
s<sub>1</sub>'は、0～2のいずれかの整数であることが好ましい。

Z<sup>a1</sup>は、単結合又は\* - CH<sub>2</sub> - C(=O) - O - であることが好ましい。

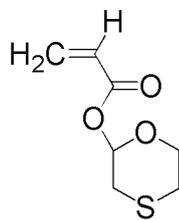
【0071】

構造単位(a1-5)としては、例えば、特開2010-61117号公報に記載された構造単位が挙げられる。中でも、式(a1-5-1)～式(a1-5-4)でそれぞれ表される構造単位が好ましく、式(a1-5-1)又は式(a1-5-2)で表される構造単位がより好ましい。

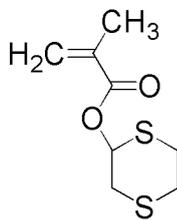
30



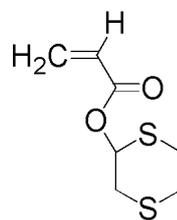
(a1-5-1)



(a1-5-2)



(a1-5-3)



(a1-5-4)

40

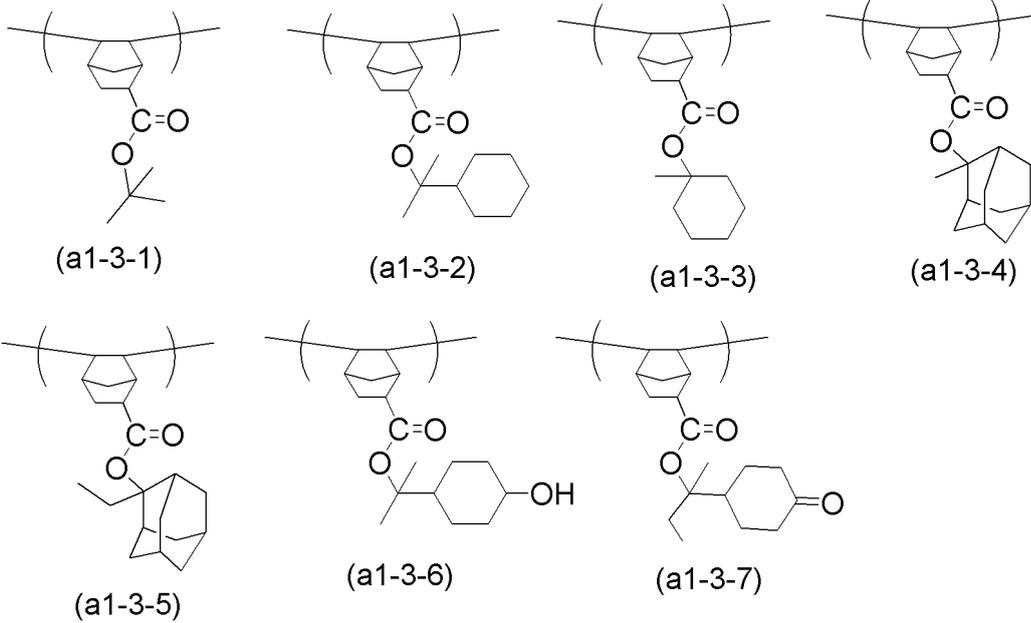
【0072】

樹脂(A)が、構造単位(a1-5)を有する場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位の合計に対して、1～50モル%であることが好ましく、3～45モル%であることがより好ましく、5～40モル%であることがさらに好ましい。

【0073】

さらに、構造単位(a1)としては、以下の基も挙げられる。

50



10

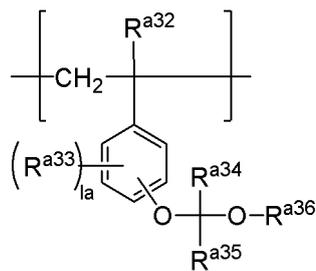
## 【0074】

樹脂(A)が構造単位(a1-3-1)～構造単位(a1-3-7)のいずれかを含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、10～95モル%が好ましく、15～90モル%がより好ましく、20～85モル%がさらに好ましい。

20

## 【0075】

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



30

[式(a1-4)中、

Ra32は、水素原子、ハロゲン原子、又は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

Ra33は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～4のアルキルカルボニル基、炭素数2～4のアルキルカルボニル

40

オキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を表す。  
1aは0～4のいずれかの整数を表す。1aが2以上である場合、複数のRa33は互いに同一であっても異なってもよい。

Ra34及びRa35はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、Ra36は、炭素数1～20の炭化水素基を表すか、Ra35及びRa36は互いに結合してそれらが結合する-C-O-とともに炭素数2～20の2価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該2価の炭化水素基に含まれる-CH2-は、-O-又は-S-で置き換わってもよい。]

## 【0076】

Ra32及びRa33におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソ

50

プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられる。該アルキル基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

R a<sup>32</sup>及び R a<sup>33</sup>におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 1 - トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。アルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基が挙げられる。

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

R a<sup>34</sup>、R a<sup>35</sup>及び R a<sup>36</sup>における炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらを組み合わせた基が挙げられ、アルキル基及び脂環式炭化水素基としては、R a<sup>02</sup>、R a<sup>03</sup>、R a<sup>04</sup>、R a<sup>6</sup>及び R a<sup>7</sup>におけるアルキル基及び脂環式炭化水素基と同様の基が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p - メチルフェニル基、p - tert - ブチルフェニル基、p - アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル基等のアリール基等が挙げられる。

組み合わせた基としては、上述したアルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニルシクロヘキシル基等のアリール - シクロヘキシル基等が挙げられる。特に、R a<sup>36</sup>としては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基が挙げられる。

#### 【0077】

式 ( a 1 - 4 ) において、R a<sup>32</sup>としては、水素原子が好ましい。

R a<sup>33</sup>としては、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

l a としては、0 又は 1 が好ましく、0 がより好ましい。

R a<sup>34</sup>は、好ましくは、水素原子である。

R a<sup>35</sup>は、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は脂環式炭化水素基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。

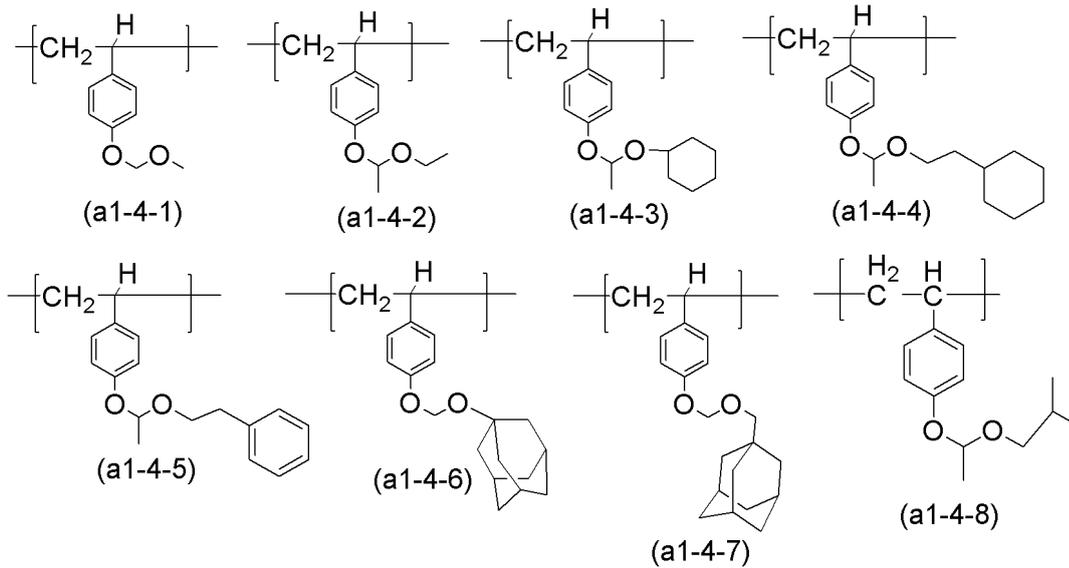
R a<sup>36</sup>の炭化水素基は、好ましくは、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基であり、より好ましくは、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 7 ~ 18 のアラルキル基である。R a<sup>36</sup>におけるアルキル基及び脂環式炭化水素基は、無置換であることが好ましい。R a<sup>36</sup>における芳香族炭化水素基は、炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基を有する芳香環が好ましい。

#### 【0078】

構造単位 ( a 1 - 4 ) としては、例えば、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたモノマー由来の構造単位が挙げられる。好ましくは、式 ( a 1 - 4 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 4 - 8 ) でそれぞれ表される構造単位及び構造単位 ( a 1 - 4 ) における R a<sup>32</sup> に相当

する水素原子がメチル基に置き換わった構造単位が挙げられ、より好ましくは、式 ( a 1 - 4 - 1 ) ~ 式 ( a 1 - 4 - 5 ) でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。

【 0 0 7 9 】



10

20

【 0 0 8 0 】

樹脂 ( A ) が上記構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、10 ~ 95 モル% が好ましく、15 ~ 90 モル% がより好ましく、20 ~ 85 モル% がさらに好ましい。

【 0 0 8 1 】

< 構造単位 ( s ) >

構造単位 ( s ) は、ハロゲン原子を有さず、酸不安定基を有さないモノマー ( 以下「モノマー ( s ) 」という場合がある ) から導かれる。構造単位 ( s ) を誘導するモノマー ( s ) としては、レジスト分野で公知の、ハロゲン原子を有さず、酸不安定基を有さないモノマーを使用できる。

30

構造単位 ( s ) としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位が好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位 ( 以下「構造単位 ( a 2 ) 」という場合がある ) 及び / 又はラクトン環を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位 ( 以下「構造単位 ( a 3 ) 」という場合がある ) を有する樹脂を本発明のレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

【 0 0 8 2 】

< 構造単位 ( a 2 ) >

構造単位 ( a 2 ) が有するヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基でも、フェノール性ヒドロキシ基でもよい。

40

本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源として Kr F エキシマレーザ ( 2 4 8 n m ) 、電子線又は EUV ( 超紫外光 ) 等の高エネルギー線を用いる場合には、構造単位 ( a 2 ) として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 ( a 2 ) を含むことが好ましい。また、Ar F エキシマレーザ ( 1 9 3 n m ) 等を用いる場合には、構造単位 ( a 2 ) として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 ( a 2 ) を含むことが好ましい。構造単位 ( a 2 ) としては、1 種を単独で含んでもよく、2 種以上を含んでもよい。

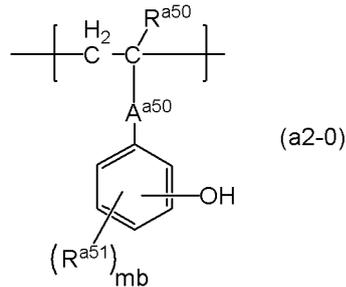
【 0 0 8 3 】

フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 ( a 2 ) としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 3 4 号公報に記載されているモノマーから誘導される構造単位が挙げられる。

50

## 【 0 0 8 4 】

構造単位 ( a 2 ) においてフェノール性ヒドロキシ基有する構造単位としては式 ( a 2 - A ) で表される構造単位 ( 以下「構造単位 ( a 2 - 0 ) 」という場合がある ) が挙げられる。



[ 式 ( a 2 - 0 ) 中、

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

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

A<sup>a50</sup>は、単結合又は \* - X<sup>a51</sup> - ( A<sup>a52</sup> - X<sup>a52</sup> )<sub>n b</sub> - を表し、\* は - R<sup>a50</sup> が結合する炭素原子との結合手を表す。

A<sup>a52</sup>は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

X<sup>a51</sup>及び X<sup>a52</sup>は、それぞれ独立に、- O -、- C O - O - 又は - O - C O - を表す。

n b は、0 又は 1 を表す。

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

## 【 0 0 8 5 】

R<sup>a50</sup>におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

R<sup>a50</sup>におけるハロゲン原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 1 - トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びペルフルオロヘキシル基が挙げられる。

R<sup>a50</sup>は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

R<sup>a51</sup>におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。

R<sup>a51</sup>におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、s e c - ブトキシ基、t e r t - ブトキシ基が挙げられる。炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

R<sup>a51</sup>におけるアルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。

R<sup>a51</sup>におけるアルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基及びブチリルオキシ基が挙げられる。

R<sup>a51</sup>は、メチル基が好ましい。

## 【 0 0 8 6 】

\* - X a 5 1 - ( A a 5 2 - X a 5 2 )<sub>n b</sub> - としては、\* - O - 、\* - C O - O - 、\* - O - C O - 、\* - C O - O - A a 5 2 - C O - O - 、\* - O - C O - A a 5 2 - O - 、\* - O - A a 5 2 - C O - O - 、\* - C O - O - A a 5 2 - O - C O - 、\* - O - C O - A a 5 2 - O - C O - が挙げられる。なかでも、\* - C O - O - 、\* - C O - O - A a 5 2 - C O - O - 又は\* - O - A a 5 2 - C O - O - が好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

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

A a 5 2 は、メチレン基又はエチレン基であることが好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

A a 5 0 は、単結合、\* - C O - O - 又は\* - C O - O - A a 5 2 - C O - O - であることが好ましく、単結合、\* - C O - O - 又は\* - C O - O - C H 2 - C O - O - であることがより好ましく、単結合又は\* - C O - O - であることがさらに好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

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

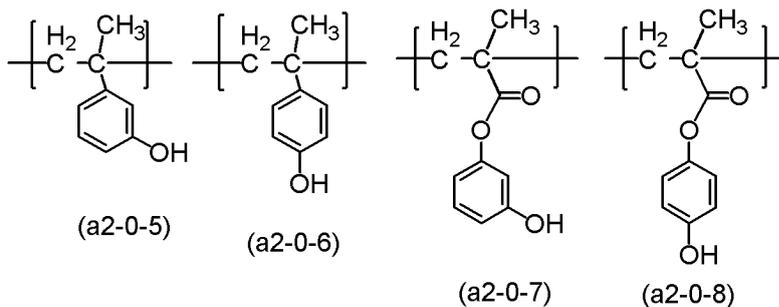
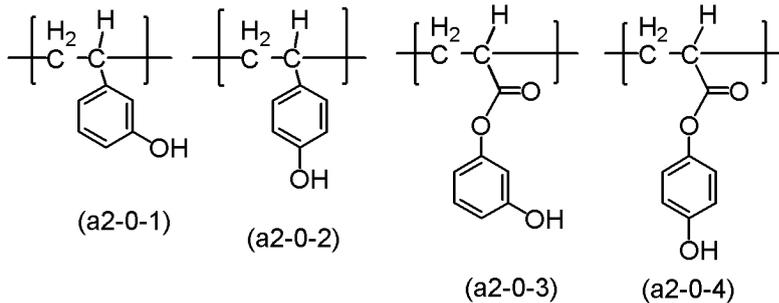
ヒドロキシ基は、ベンゼン環の o - 位又は p - 位に結合することが好ましく、p - 位に結合することがより好ましい。

## 【 0 0 9 0 】

構造単位 ( a 2 - 0 ) としては、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 3 4 号公報、特開 2 0 1 2 - 1 2 5 7 7 号公報に記載されているモノマー由来の構造単位が挙げられる。

## 【 0 0 9 1 】

構造単位 ( a 2 - 0 ) としては、式 ( a 2 - 0 - 1 ) ~ 式 ( a 2 - 0 - 8 ) で表される構造単位が挙げられる。構造単位 ( a 2 - 0 ) は、式 ( a 2 - 0 - 1 ) で表される構造単位 ~ 式 ( a 2 - 0 - 4 ) で表される構造単位であることが好ましい。



## 【 0 0 9 2 】

樹脂 ( A ) が、構造単位 ( a 2 - 0 ) を含む場合、その含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、5 ~ 9 5 モル % が好ましく、5 ~ 5 0 モル % がより好ましく、5 ~ 4 0 モル

10

20

30

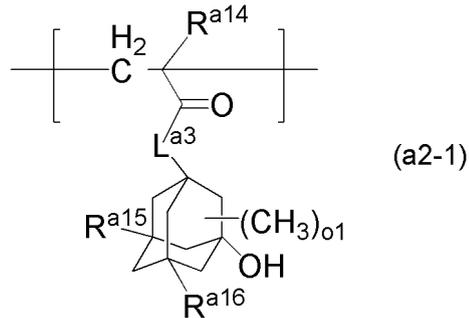
40

50

%がさらに好ましい。

【0093】

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



10

[式(a2-1)中、

La3は、-O-又は\*-O-(CH2)k2-C(=O)-O-を表し、

k2は、1~7のいずれかの整数を表す。\*は-C(=O)-との結合手を表す。

Ra14は、水素原子又はメチル基を表す。

Ra15及びRa16は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシ基を表す。

o1は、0~10のいずれかの整数を表す。]

20

【0094】

式(a2-1)では、La3は、好ましくは、-O-、-O-(CH2)f1-C(=O)-O-であり(前記f1は、1~4のいずれかの整数である)、より好ましくは-O-である。

Ra14は、好ましくはメチル基である。

Ra15は、好ましくは水素原子である。

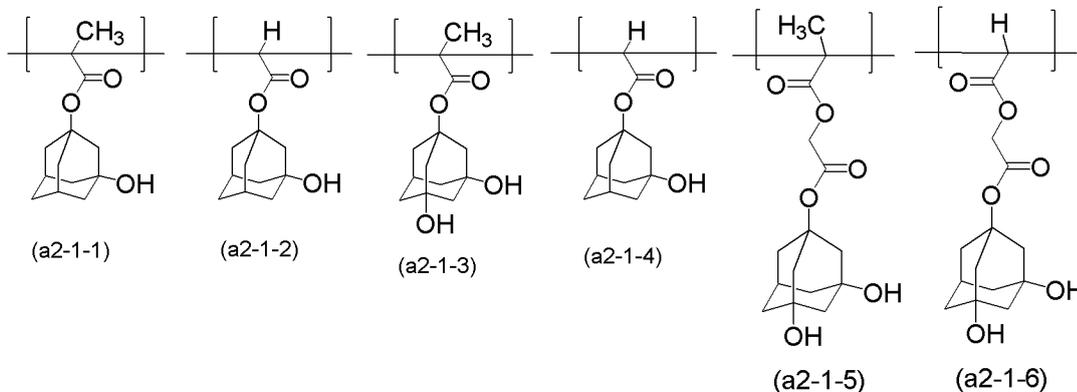
Ra16は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

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

【0095】

構造単位(a2-1)は、式(a2-1-1)~式(a2-1-6)のいずれかで表される構造単位が好ましく、式(a2-1-1)~式(a2-1-4)のいずれかで表される構造単位がより好ましく、式(a2-1-1)又は式(a2-1-3)で表される構造単位がさらに好ましい。

30



40

アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2-1)を誘導するモノマーとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。

【0096】

樹脂(A)がアルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位(a2)を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常1~45モル%であり、好ましくは1~4

50

0 モル%であり、より好ましくは 1 ~ 35 モル%であり、さらに好ましくは 2 ~ 20 モル%である。

【0097】

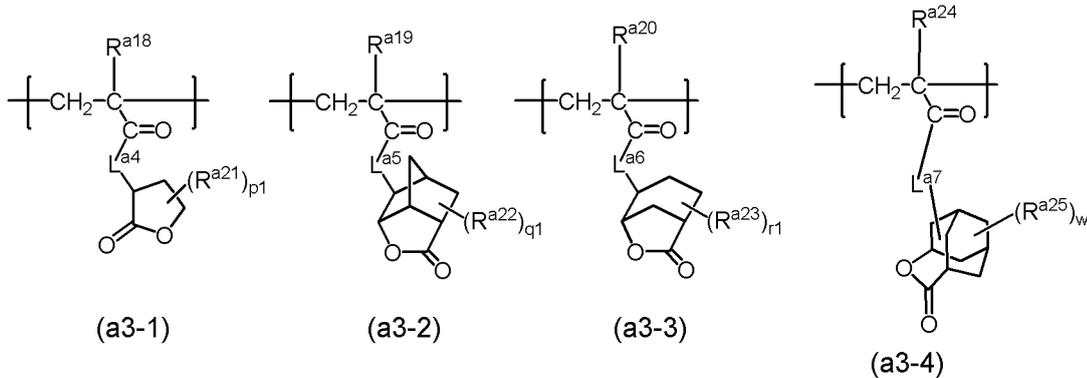
<構造単位(a3)>

構造単位(a3)が有するラクトン環は、 $\gamma$ -プロピオラクトン環、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、 $\gamma$ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよく、該ラクトン環として、好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン環、アダマンタンラクトン環又は、 $\gamma$ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

【0098】

構造単位(a3)は、好ましくは、式(a3-1)、式(a3-2)、式(a3-3)又は式(a3-4)で表される構造単位である。樹脂(A)は、これらから選択される1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

10



20

[式(a3-1)中、

La4は、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k3}-C(=O)-O-$ ( $k3$ は1~7のいずれかの整数を表す。)で表される基を表す。 $*$ は $-C(=O)-$ との結合手を表す。

Ra18は、水素原子又はメチル基を表す。

Ra21は、炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

p1は、0~5のいずれかの整数を表す。p1が2以上のとき、複数のRa21は互いに同一であっても異なってもよい。

30

式(a3-2)中、

La5は、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k3}-C(=O)-O-$ ( $k3$ は1~7のいずれかの整数を表す。)で表される基を表す。 $*$ は $-C(=O)-$ との結合手を表す。

Ra19は、水素原子又はメチル基を表す。

Ra22は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

q1は、0~3のいずれかの整数を表す。q1が2以上のとき、複数のRa22は互いに同一であっても異なってもよい。

式(a3-3)中、

La6は、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k3}-C(=O)-O-$ ( $k3$ は1~7のいずれかの整数を表す。)で表される基を表す。 $*$ は $-C(=O)-$ との結合手を表す。

40

Ra20は、水素原子又はメチル基を表す。

Ra23は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

r1は、0~3のいずれかの整数を表す。r1が2以上のとき、複数のRa23は互いに同一であっても異なってもよい。

式(a3-4)中、

Ra24は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。

Ra25は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

wは、0~8のいずれかの整数を表す。wが2以上のとき、複数のRa25は互いに同一

50

であっても異なってもよい。

L a 7 は、 $-O-$ 、 $*-O-L a 8-O-$ 、 $*-O-L a 8-C(=O)-O-$ 、 $*-O-L a 8-C(=O)-O-L a 9-C(=O)-O-$  又は  $*-O-L a 8-O-C(=O)-L a 9-O-$  を表す。 $*$  は  $-C(=O)-$  との結合手を表す。

L a 8 及び L a 9 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。]

【0099】

R a 2 1、R a 2 2、R a 2 3 及び R a 2 5 の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基及び *tert*-ブチル基等のアルキル基が挙げられる。

R a 2 4 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。 10

R a 2 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び *n*-ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が挙げられ、より好ましくはメチル基又はエチル基が挙げられる。

R a 2 4 のハロゲン原子を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ *sec*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、トリヨードメチル基等が挙げられる。 20

【0100】

L a 8 及び L a 9 のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基及び 2-メチルブタン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。

【0101】

式 ( a 3 - 1 ) ~ 式 ( a 3 - 3 ) において、L a 4 ~ L a 6 は、それぞれ独立に、好ましくは  $-O-$  又は、 $k_3$  が 1 ~ 4 のいずれかの整数である  $*-O-(CH_2)_{k_3}-C(=O)-O-$  で表される基、より好ましくは  $-O-$  及び、 $*-O-CH_2-C(=O)-O-$ 、さらに好ましくは酸素原子である。 30

R a 1 8 ~ R a 2 1 は、好ましくはメチル基である。

R a 2 2 及び R a 2 3 は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

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

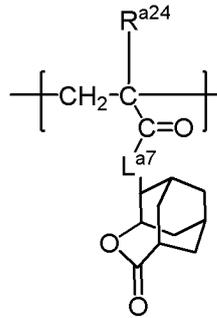
【0102】

式 ( a 3 - 4 ) において、R a 2 4 は、好ましくは水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。 40

L a 7 は、好ましくは  $-O-$  又は  $*-O-L a 8-C(=O)-O-$  であり、より好ましくは  $-O-$ 、 $-O-CH_2-C(=O)-O-$  又は  $-O-C_2H_4-C(=O)-O-$  である。

【0103】

式 ( a 3 - 4 ) は、式 ( a 3 - 4 ) ' が特に好ましい。



(a3-4)'

10

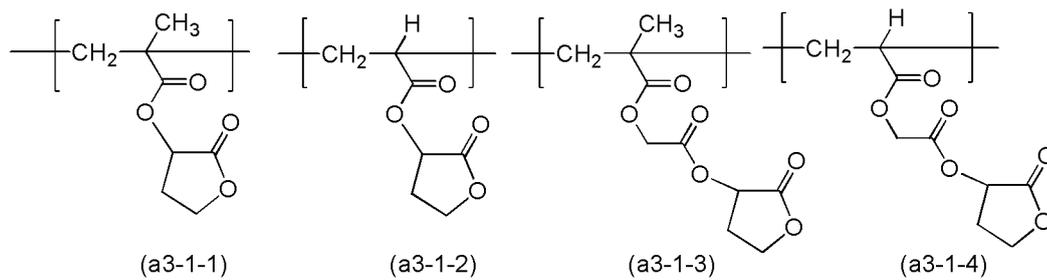
(式中、 $R^{a24}$ 、 $L^{a7}$ は、上記と同じ意味を表す。)

## 【0104】

構造単位(a3)を誘導するモノマーとしては、特開2010-204646号公報に記載されたモノマー、特開2000-122294号公報に記載されたモノマー、特開2012-41274号公報に記載されたモノマーが挙げられる。構造単位(a3)としては、以下の構造単位が挙げられる。構造単位(a3)としては、式(a3-1-1)~式(a3-1-4)、式(a3-2-1)~式(a3-2-4)、式(a3-3-1)~式(a3-3-4)及び式(a3-4-1)~式(a3-4-12)のいずれかで表される構造単位が好ましく、式(a3-1-1)、式(a3-1-2)、式(a3-2-3)~式(a3-2-4)及び式(a3-4-1)~式(a3-4-12)のいずれかで表される構造単位がより好ましく、式(a3-4-1)~式(a3-4-12)のいずれかで表される構造単位がさらに好ましく、式(a3-4-1)~式(a3-4-6)のいずれかで表される構造単位がさらにより好ましい。

20

## 【0105】



(a3-1-1)

(a3-1-2)

(a3-1-3)

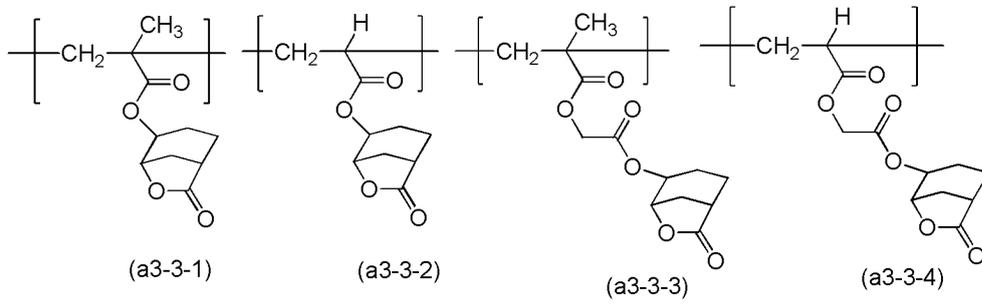
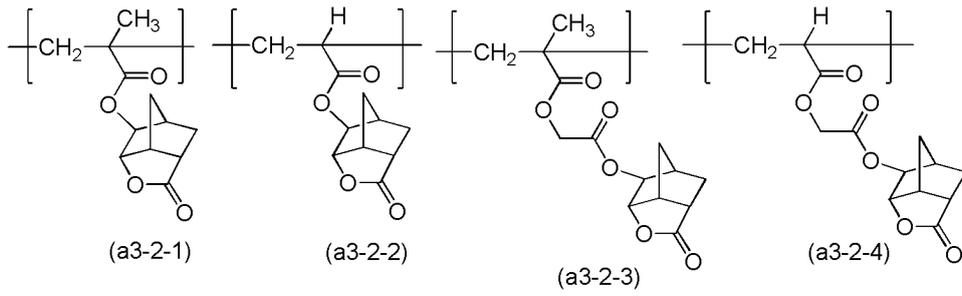
(a3-1-4)

30

## 【0106】

40

50



【 0 1 0 7 】

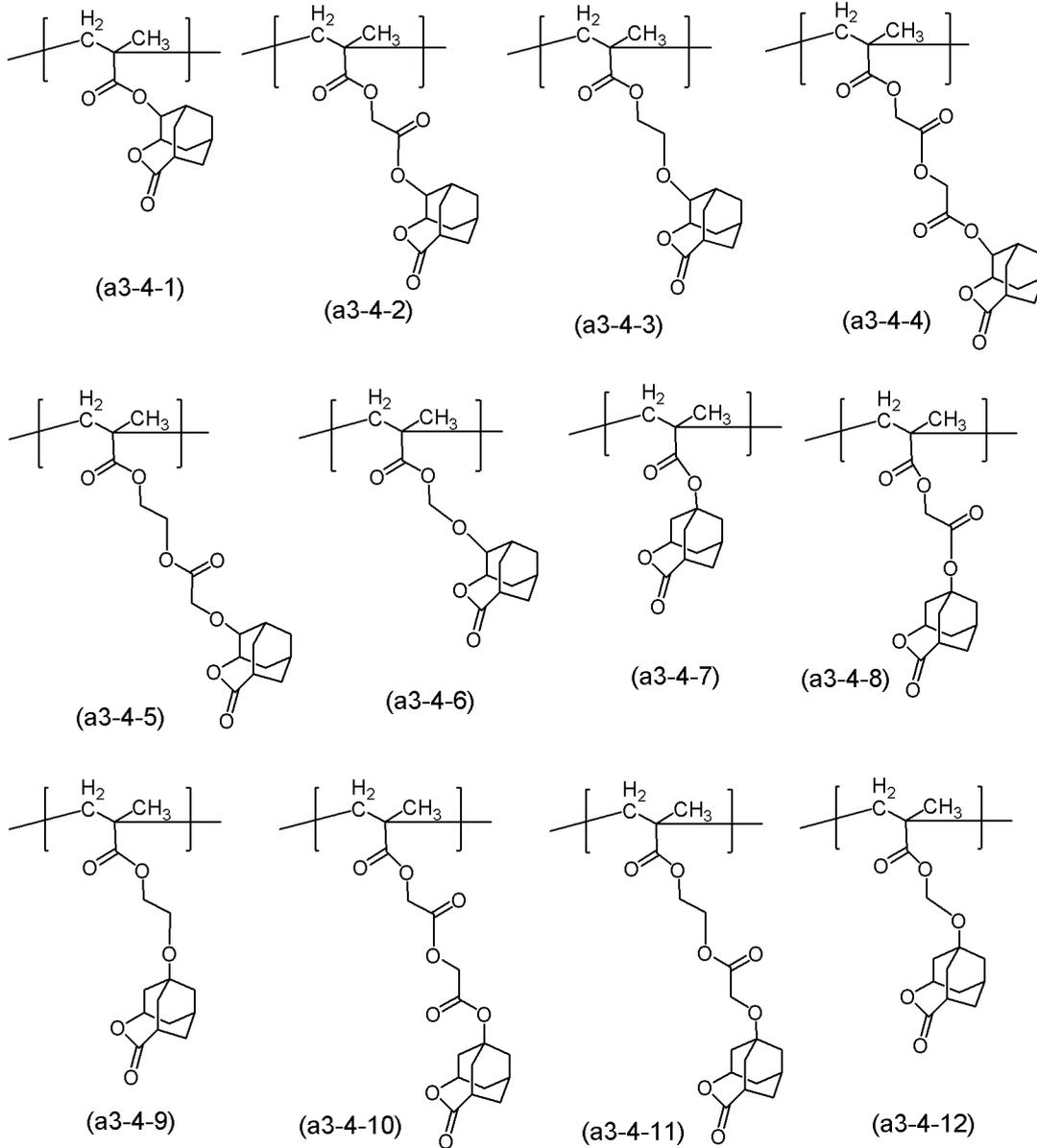
10

20

30

40

50



10

20

30

## 【 0 1 0 8 】

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

## 【 0 1 0 9 】

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

40

式 ( a 3 - 1 ) 、式 ( a 3 - 2 ) 、式 ( a 3 - 3 ) 及び式 ( a 3 - 4 ) で表される構造単位の各含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 6 0 モル % であり、好ましくは 5 ~ 5 0 モル % であり、より好ましくは 1 0 ~ 5 0 モル % である。

## 【 0 1 1 0 】

< 構造単位 ( t ) >

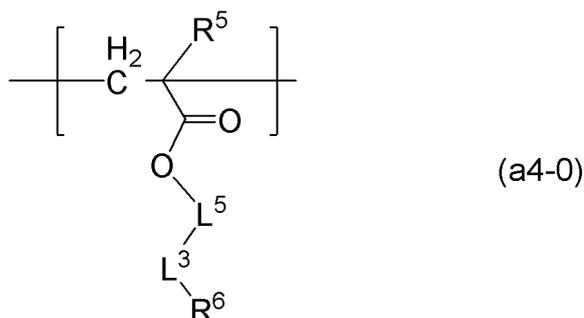
樹脂 ( A ) は、さらに、その他の構造単位 ( t ) を含んでいてもよい。構造単位 ( t ) としては、構造単位 ( a 4 ) 及び構造単位 ( a 5 ) などが挙げられる。

## 【 0 1 1 1 】

50

< 構造単位 ( a 4 ) >

構造単位 ( a 4 ) におけるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。構造単位 ( a 4 ) としては、式 ( a 4 - 0 ) で表される構造単位が挙げられる。



10

[ 式 ( a 4 - 0 ) 中、

R<sup>5</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

L<sup>5</sup> は、単結合又は炭素数 1 ~ 4 の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

L<sup>3</sup> は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルカンジイル基又は炭素数 5 ~ 12 のペルフルオロシクロアルカンジイル基を表す。

R<sup>6</sup> は、水素原子又はフッ素原子を表す。 ]

【 0 1 1 2 】

L<sup>5</sup> の脂肪族飽和炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基が挙げられ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基、直鎖状アルカンジイル基に、アルキル基 ( 中でも、メチル基、エチル基等 ) の側鎖を有するもの、エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基及び 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

20

【 0 1 1 3 】

L<sup>3</sup> のペルフルオロアルカンジイル基としては、ジフルオロメチレン基、ペルフルオロエチレン基、ペルフルオロエチルフルオロメチレン基、ペルフルオロプロパン - 1, 3 - ジイル基、ペルフルオロプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロブタン - 1, 4 - ジイル基、ペルフルオロブタン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロブタン - 1, 2 - ジイル基、ペルフルオロペンタン - 1, 5 - ジイル基、ペルフルオロペンタン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロペンタン - 3, 3 - ジイル基、ペルフルオロヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ペルフルオロヘキサン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロヘキサン - 3, 3 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 1, 7 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 3, 4 - ジイル基、ペルフルオロヘプタン - 4, 4 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 1, 8 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 2, 2 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 3, 3 - ジイル基、ペルフルオロオクタン - 4, 4 - ジイル基等が挙げられる。

30

L<sup>3</sup> のペルフルオロシクロアルカンジイル基としては、ペルフルオロシクロヘキサジイル基、ペルフルオロシクロペンタンジイル基、ペルフルオロシクロヘプタンジイル基、ペルフルオロアダマンタンジイル基等が挙げられる。

40

【 0 1 1 4 】

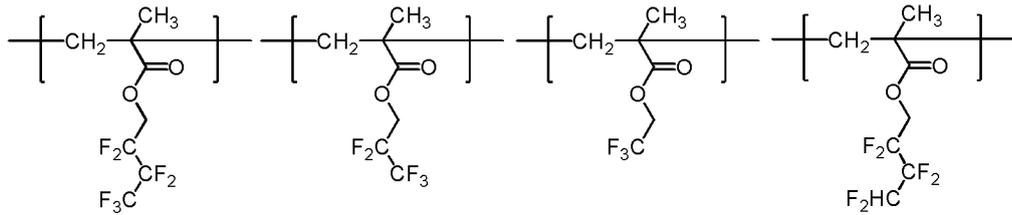
L<sup>5</sup> は、好ましくは単結合、メチレン基又はエチレン基であり、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

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

【 0 1 1 5 】

構造単位 ( a 4 - 0 ) としては、例えば、以下のものが挙げられる。

50



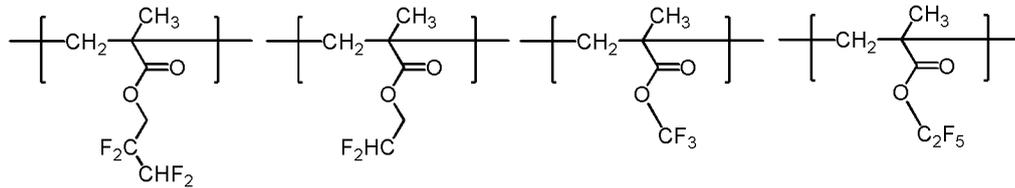
(a4-0-1)

(a4-0-2)

(a4-0-3)

(a4-0-4)

10



(a4-0-5)

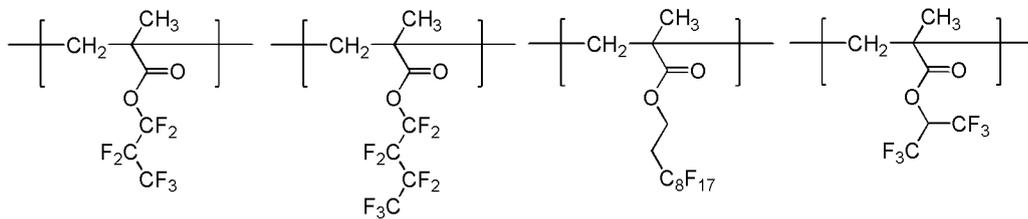
(a4-0-6)

(a4-0-7)

(a4-0-8)

## 【 0 1 1 6 】

20

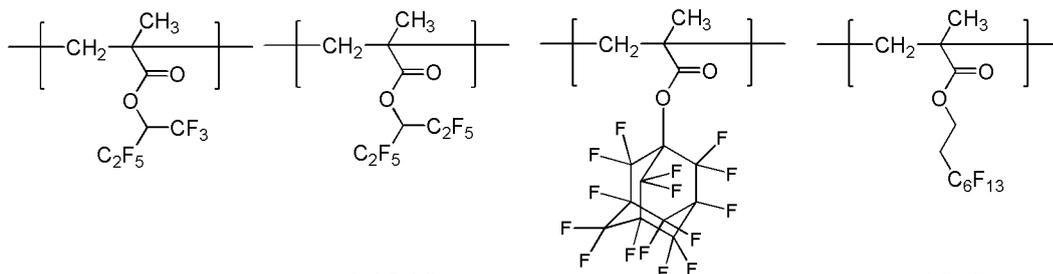


(a4-0-9)

(a4-0-10)

(a4-0-11)

(a4-0-12)



(a4-0-13)

(a4-0-14)

(a4-0-15)

(a4-0-16)

30

## 【 0 1 1 7 】

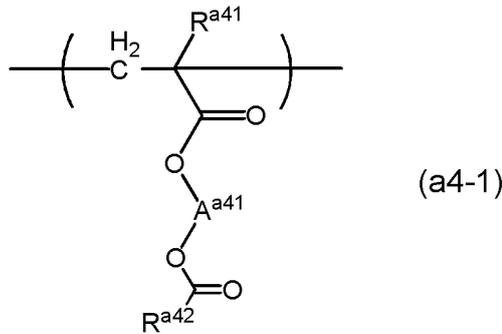
上記の構造単位において、R<sup>5</sup>に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(a4-0)の具体例として挙げることができる。

## 【 0 1 1 8 】

構造単位(a4)としては、式(a4-1)で表される構造単位が挙げられる。

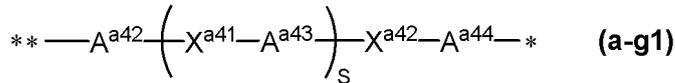
40

50



10

[式(a4-1)中、  
 $R^{a41}$ は、水素原子又はメチル基を表す。  
 $R^{a42}$ は、置換基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-C(=O)-$ に置き換わっていてもよい。  
 $A^{a41}$ は、置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルカンジイル基又は式(a-g1)で表される基を表す。ただし、 $A^{a41}$ 及び $R^{a42}$ のうち少なくとも1つは、置換基としてハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)を有する。



20

[式(a-g1)中、  
 $s$ は0又は1を表す。  
 $A^{a42}$ 及び $A^{a44}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1~5の2価の脂肪族炭化水素基を表す。  
 $A^{a43}$ は、置換基を有していてもよい炭素数1~5の2価の脂肪族炭化水素基又は単結合を表す。  
 $X^{a41}$ 及び $X^{a42}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 又は $-O-C(=O)-$ を表す。  
ただし、 $A^{a42}$ 、 $A^{a43}$ 、 $A^{a44}$ 、 $X^{a41}$ 及び $X^{a42}$ の炭素数の合計は6以下である。  
\*、\*\*は結合手であり、\*が $-O-C(=O)-R^{a42}$ との結合手である。]  
ただし、 $A^{a41}$ 及び $R^{a42}$ のうち少なくとも一方は、置換基としてハロゲン原子を有する基である。]  
 $s$ は0が好ましい。

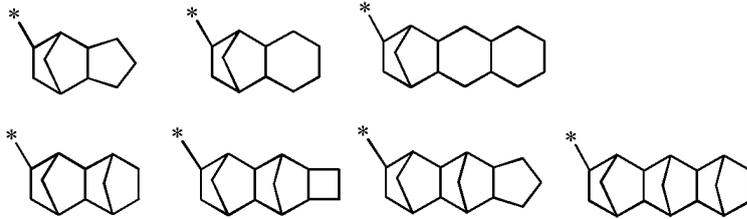
30

【0119】

$R^{a42}$ の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、並びにこれらを組合せることにより形成される基が挙げられる。鎖式の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ペンタデシル基、ヘキシルデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等のアルキル基が挙げられる。環式の脂環脂肪族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基(\*は結合手を表す。)等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。

40

50



芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、フェナントリル基及びフルオレニル基等が挙げられる。

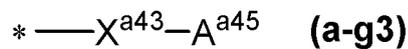
10

【 0 1 2 0 】

R<sup>a42</sup>の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基並びにこれらを組み合わせることにより形成される基が好ましい。これらの基は、炭素 - 炭素不飽和結合を有していてもよいが、鎖式及び環式の脂肪族飽和炭化水素基並びにこれらを組み合わせることにより形成される基がより好ましい。

【 0 1 2 1 】

R<sup>a42</sup>の置換基としては、ハロゲン原子、式 ( a - g 3 ) で表される基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子が挙げられる。



20

[ 式 ( a - g 3 ) 中、

X<sup>a43</sup>は、 - O - 、 - C ( = O ) - 、 - C ( = O ) - O - 又は - O - C ( = O ) - を表す。A<sup>a45</sup>は、少なくとも1つのハロゲン原子を有する炭素数 1 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

\* は R<sup>a42</sup>の炭化水素基との結合手を表す。 ]

【 0 1 2 2 】

A<sup>a45</sup>の脂肪族炭化水素基としては、R<sup>a42</sup>で例示したものと同様の基が挙げられる。

R<sup>a42</sup>は、ハロゲン原子を有してもよい脂肪族炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子を有するアルキル基及び / 又は式 ( a - g 3 ) で表される基を有する脂肪族炭化水素基がより好ましい。

30

【 0 1 2 3 】

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

40

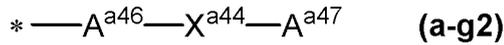
【 0 1 2 4 】

R<sup>a42</sup>が、式 ( a - g 3 ) で表される基を有する脂肪族炭化水素基である場合、式 ( a - g 3 ) で表される基に含まれる炭素数を含めて、脂肪族炭化水素基の総炭素数は、15以下が好ましく、12以下がより好ましい。式 ( a - g 3 ) で表される基を置換基として有する場合、その数は1個が好ましい。

【 0 1 2 5 】

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

50



[ 式 ( a - g 2 ) 中、

A<sup>a46</sup>は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

X<sup>a44</sup>は、- C ( = O ) - O - 又は - O - C ( = O ) - を表す。

A<sup>a47</sup>は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

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

\* は R<sup>a42</sup>の炭化水素基との結合手を表す。 ]

10

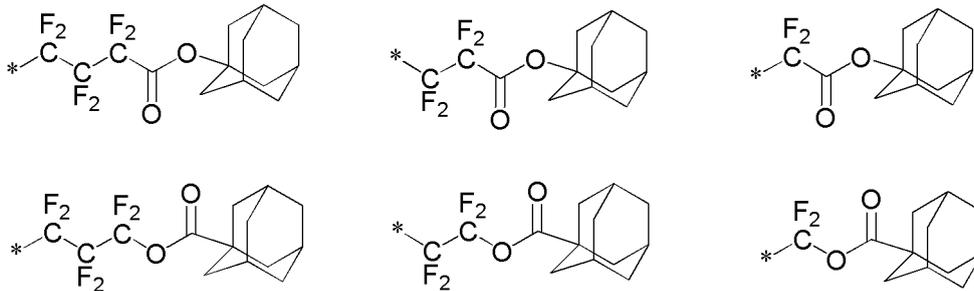
【 0 1 2 6 】

A<sup>a46</sup>の脂肪族炭化水素基の炭素数は 1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。

A<sup>a47</sup>の脂肪族炭化水素基の炭素数は 4 ~ 15 が好ましく、5 ~ 12 がより好ましく、シクロヘキシル基又はアダマンチル基がさらに好ましい。

【 0 1 2 7 】

式 ( a - g 2 ) で表される基としては、以下の基が挙げられる。



20

【 0 1 2 8 】

A<sup>a41</sup>のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、1 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

30

A<sup>a41</sup>のアルカンジイル基における置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基等が挙げられる。

A<sup>a41</sup>は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 のアルカンジイル基であり、さらに好ましくはエチレン基である。

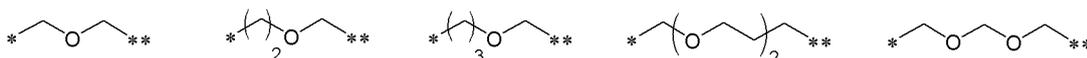
【 0 1 2 9 】

式 ( a - g 1 ) で表される基 ( 以下、場合により「基 ( a - g 1 ) 」という。 ) における A<sup>a42</sup>、A<sup>a43</sup>及びA<sup>a44</sup>の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、1 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基等が挙げられる。これらの置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基等が挙げられる。

40

【 0 1 3 0 】

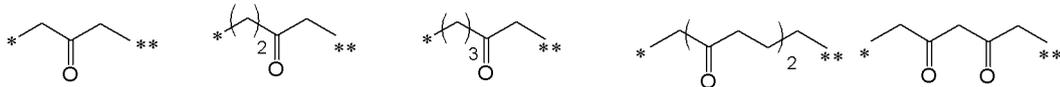
X<sup>a42</sup>が酸素原子である基 ( a - g 1 ) としては、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、\* 及び \*\* はそれぞれ結合手を表し、\*\* が - O - C ( = O ) - R<sup>a42</sup> との結合手である。



50

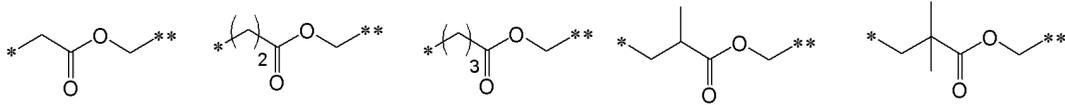
## 【 0 1 3 1 】

X a 4 2 が - C ( = O ) - である基 ( a - g 1 ) としては、以下の基等が挙げられる。



## 【 0 1 3 2 】

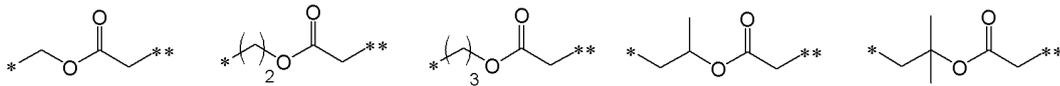
X a 4 2 が - C ( = O ) - O - である基 ( a - g 1 ) としては、以下の基等が挙げられる。



10

## 【 0 1 3 3 】

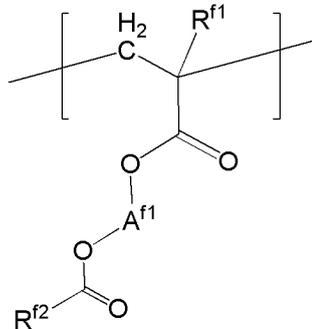
X a 4 2 が - O - C ( = O ) - である基 ( a - g 1 ) としては、以下の基等が挙げられる。



## 【 0 1 3 4 】

式 ( a 4 - 1 ) で表される構造単位としては、式 ( a 4 - 2 ) 及び式 ( a 4 - 3 ) で表される構造単位が好ましい。

20



(a4-2)

30

[ 式 ( a 4 - 2 ) 中、

R<sup>f1</sup> は、水素原子又はメチル基を表す。

A<sup>f1</sup> は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R<sup>f2</sup> は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 ]

## 【 0 1 3 5 】

A<sup>f1</sup> のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1 , 3 - ジイル基、プロパン - 1 , 2 - ジイル基、ブタン - 1 , 4 - ジイル基、ペンタン - 1 , 5 - ジイル基、ヘキサン - 1 , 6 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基 ; 1 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1 , 2 - ジイル基、1 - メチルブタン - 1 , 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1 , 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基が挙げられる。

40

## 【 0 1 3 6 】

R<sup>f2</sup> の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせることにより形成される基を含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n -

50

オクチル基及び 2 - エチルヘキシル基が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘプチル基及びシクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イル基、1 - (アダマンタン - 1 - イル) アルカン - 1 - イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基が挙げられる。

【 0 1 3 7 】

R<sup>f2</sup>のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が挙げられる。

10

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

20

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

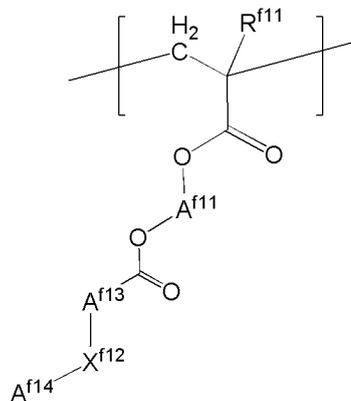
【 0 1 3 8 】

30

式(a4-2)においては、A<sup>f1</sup>は、炭素数 2 ~ 4 のアルカンジイル基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

R<sup>f2</sup>としては、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基が好ましい。

【 0 1 3 9 】



(a4-3)

40

[ 式 ( a 4 - 3 ) 中、

R<sup>f11</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

A<sup>f11</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

A<sup>f13</sup>は、フッ素原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基を表す。

50

X<sup>f</sup>12は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

A<sup>f</sup>14は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～17の脂肪族炭化水素基を表す。ただし、A<sup>f</sup>13及びA<sup>f</sup>14の少なくとも1つは、フッ素原子を有する脂肪族炭化水素基を表す。]

【0140】

A<sup>f</sup>11のアルカンジイル基としては、A<sup>f</sup>1のアルカンジイル基と同様の基が挙げられる。

【0141】

A<sup>f</sup>13の脂肪族炭化水素基は、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わせられることにより形成される2価の脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

10

A<sup>f</sup>13のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルカンジイル基である。

フッ素原子を有していてもよい2価の鎖式の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基及びペンタンジイル基等のアルカンジイル基；ジフルオロメチレン基、ペルフルオロエチレン基、ペルフルオロプロパンジイル基、ペルフルオロブタンジイル基及びペルフルオロペンタンジイル基等のペルフルオロアルカンジイル基等が挙げられる。

20

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

【0142】

A<sup>f</sup>14の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わせることにより形成される脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。A<sup>f</sup>14のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基である。

30

フッ素原子を有していてもよい鎖式の脂肪族炭化水素基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘプチル基、ペルフルオロヘプチル基、オクチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。

フッ素原子を有していてもよい環式の脂肪族炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂肪族炭化水素基を含む基としては、シクロプロピルメチル基、シクロプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂肪族炭化水素基を含む基としては、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、ペルフルオロアダマンチル基、ペルフルオロアダマンチルメチル基等が挙げられる。

40

【0143】

式(a4-3)においては、A<sup>f</sup>11としては、エチレン基が好ましい。

A<sup>f</sup>13の脂肪族炭化水素基は、炭素数1～6が好ましく、2～3がさらに好ましい。

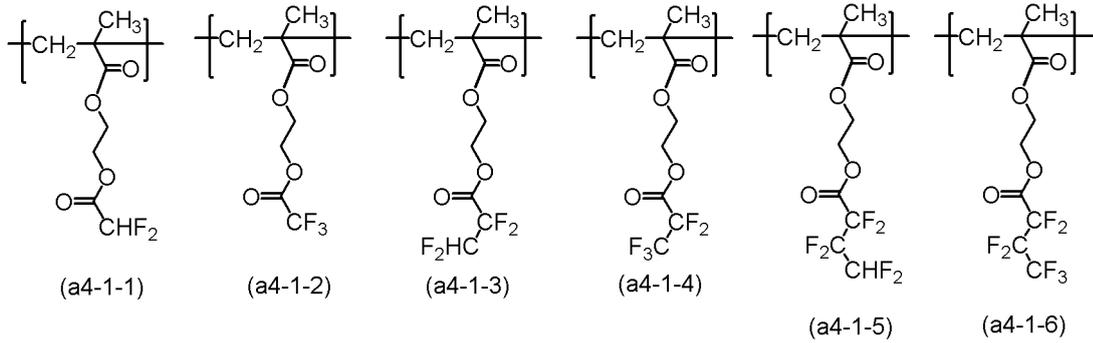
A<sup>f</sup>14の脂肪族炭化水素基は、炭素数3～12が好ましく、3～10がさらに好ましい。中でも、A<sup>f</sup>14は、好ましくは炭素数3～12の脂環式炭化水素基を含む基であり、

50

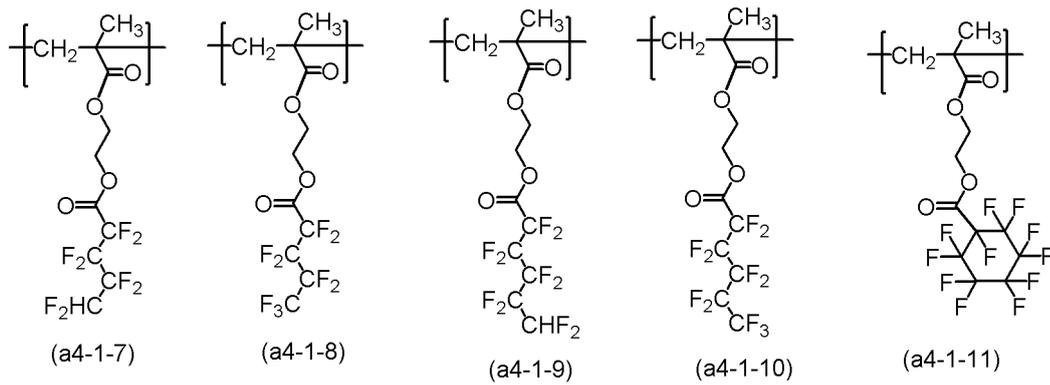
より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

【 0 1 4 4 】

式 ( a 4 - 2 ) で表される構造単位としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の R<sup>f1</sup> に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。



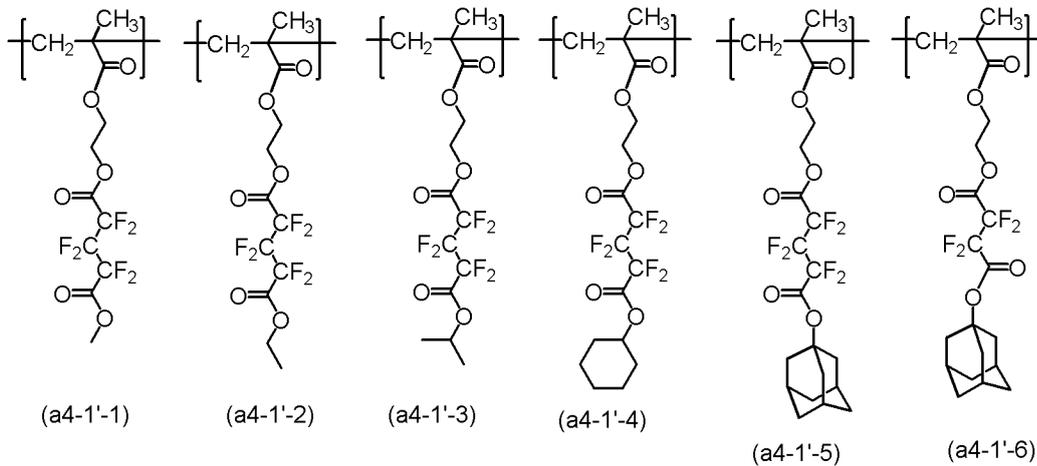
10



20

【 0 1 4 5 】

式 ( a 4 - 3 ) で表される構造単位としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の R<sup>f11</sup> に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。

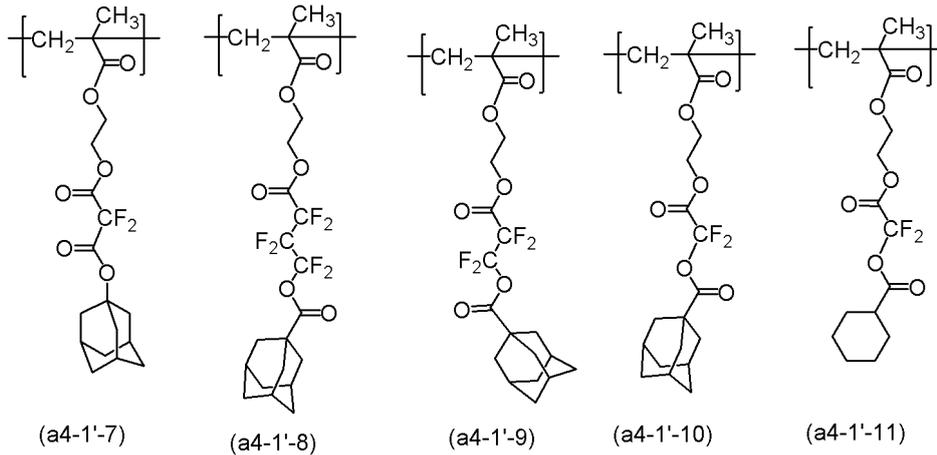


30

40

【 0 1 4 6 】

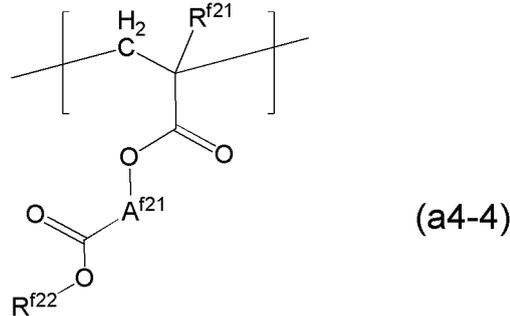
50



10

## 【 0 1 4 7 】

構造単位 ( a 4 ) は、式 ( a 4 - 4 ) で表される構造単位であってもよい。



20

[ 式 ( a 4 - 4 ) 中、

R<sup>f21</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。

A<sup>f21</sup>は、- ( C H 2 )<sub>j 1</sub> -、- ( C H 2 )<sub>j 2</sub> - O - ( C H 2 )<sub>j 3</sub> - 又は - ( C H 2 )<sub>j 4</sub> - C ( = O ) - O - ( C H 2 )<sub>j 5</sub> - を表す。

30

j 1 ~ j 5 は、それぞれ独立に、1 ~ 6 のいずれかの整数を表す。

R<sup>f22</sup>は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表す。]

## 【 0 1 4 8 】

R<sup>f22</sup>のフッ素原子を有する炭化水素基としては、式 ( a 4 - 2 ) における R<sup>f2</sup>の炭化水素基と同じものが挙げられる。R<sup>f22</sup>は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 の脂環式炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましい。

## 【 0 1 4 9 】

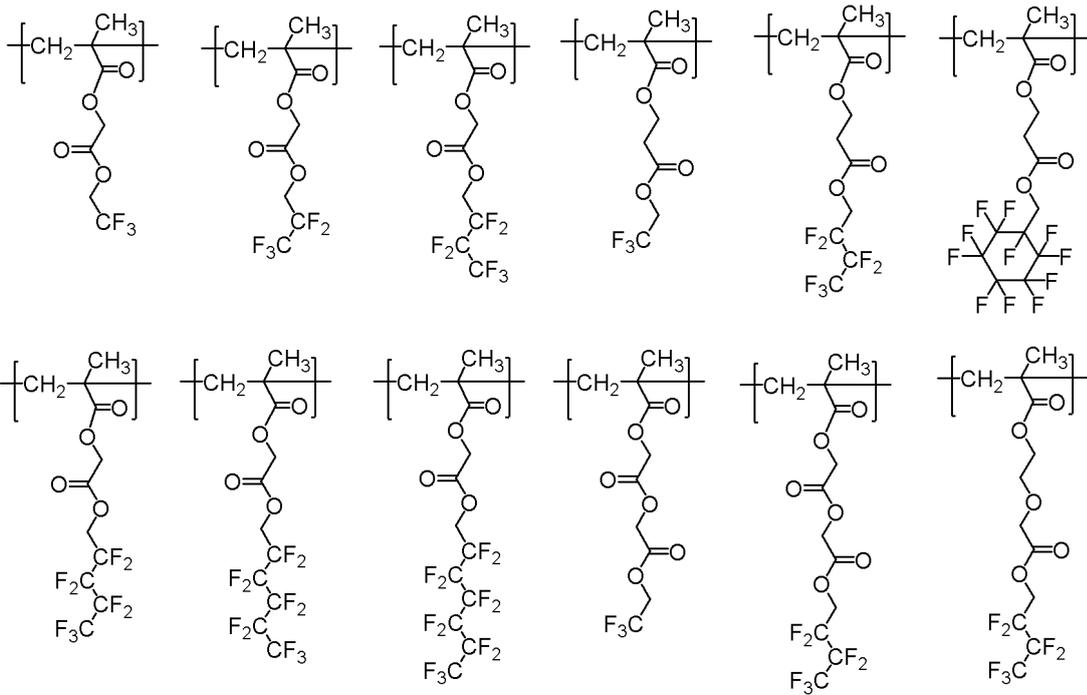
式 ( a 4 - 4 ) では、A<sup>f21</sup>としては、- ( C H 2 )<sub>j 1</sub> - が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

40

## 【 0 1 5 0 】

構造単位 ( a 4 - 4 ) としては、例えば、以下の構造単位及び主鎖と結合しているメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も挙げられる。

50



10

20

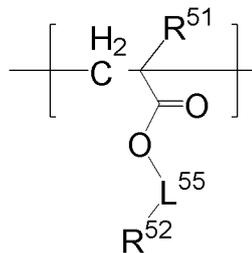
## 【 0 1 5 1 】

樹脂 ( A ) が、構造単位 ( a 4 ) を有する場合、その含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、1 ~ 20 モル% が好ましく、2 ~ 15 モル% がより好ましく、3 ~ 10 モル% がさらに好ましい。

## 【 0 1 5 2 】

< 構造単位 ( a 5 ) >

構造単位 ( a 5 ) が有する非脱離炭化水素基としては、直鎖、分岐又は環状の炭化水素基が挙げられ、好ましくは、脂環式炭化水素基が挙げられる。構造単位 ( a 5 ) としては、例えば、式 ( a 5 - 1 ) で表される構造単位が挙げられる。



(a5-1)

30

[ 式 ( a 5 - 1 ) 中、

R 51 は、水素原子又はメチル基を表す。

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

40

L 55 は、単結合又は炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる - CH2 - は、- O - 又は - C ( = O ) - に置き換わっていてもよい。]

## 【 0 1 5 3 】

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

50

炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び 2 - エチルヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。置換基を有した脂環式炭化水素基としては、3 - メチルアダマンチル基などが挙げられる。R<sup>52</sup>は、好ましくは、無置換の炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基又はシクロヘキシル基である。

## 【0154】

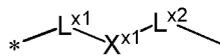
L<sup>55</sup>の 2 価の飽和炭化水素基としては、2 価の脂肪族飽和炭化水素基及び 2 価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、好ましくは 2 価の脂肪族飽和炭化水素基である。

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

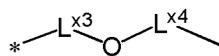
2 価の脂環式飽和炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンタンジイル基及びシクロヘキサンジイル基等のシクロアルカンジイル基が挙げられる。多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基としては、アダマンタンジイル基及びノルボルナンジイル基等が挙げられる。

## 【0155】

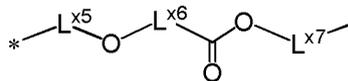
飽和炭化水素基に含まれる - CH<sub>2</sub> - が、- O - 又は - C(=O) - で置き換わった基としては、例えば、式(L1-1) ~ 式(L1-4)で表される基が挙げられる。下記式中、\* は酸素原子との結合手を表す。



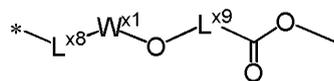
(L1-1)



(L1-2)



(L1-3)



(L1-4)

式(L1-1)中、

X<sup>x1</sup>は、- C(=O) - O - 又は - O - C(=O) - を表す。

L<sup>x1</sup>は、炭素数 1 ~ 16 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、L<sup>x1</sup>及びL<sup>x2</sup>の合計炭素数は、16以下である。

式(L1-2)中、

L<sup>x3</sup>は、炭素数 1 ~ 17 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、L<sup>x3</sup>及びL<sup>x4</sup>の合計炭素数は、17以下である。

式(L1-3)中、

L<sup>x5</sup>は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

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

ただし、L<sup>x5</sup>、L<sup>x6</sup>及びL<sup>x7</sup>の合計炭素数は、15以下である。

式(L1-4)中、

L<sup>x8</sup>及びL<sup>x9</sup>は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。

W<sup>x1</sup>は、炭素数 3 ~ 15 の 2 価の脂環式飽和炭化水素基を表す。

ただし、L<sup>x8</sup>、L<sup>x9</sup>及びW<sup>x1</sup>の合計炭素数は、15以下である。

## 【0156】

L<sup>x1</sup>は、好ましくは、炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メ

チレン基又はエチレン基である。

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

L×3は、好ましくは、炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

L×4は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

L×5は、好ましくは、炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L×6は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

L×7は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基である。

10

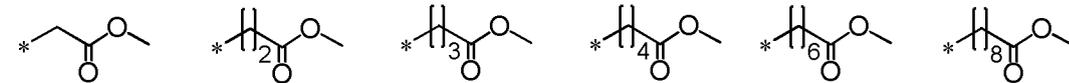
L×8は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

L×9は、好ましくは、単結合又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

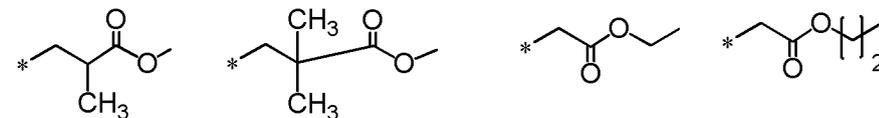
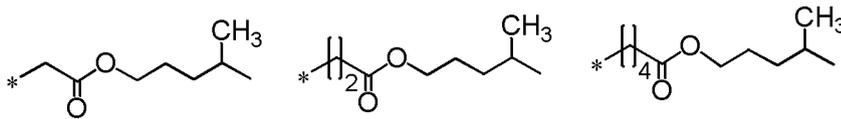
W×1は、好ましくは、炭素数3～10の2価の脂環式飽和炭化水素基、より好ましくは、シクロヘキサンジール基又はアダマンタンジール基である。

【0157】

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



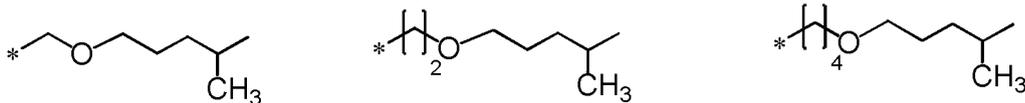
20



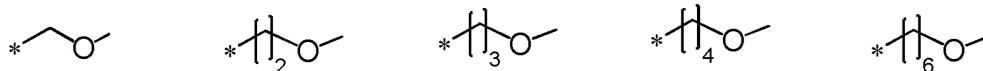
30

【0158】

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



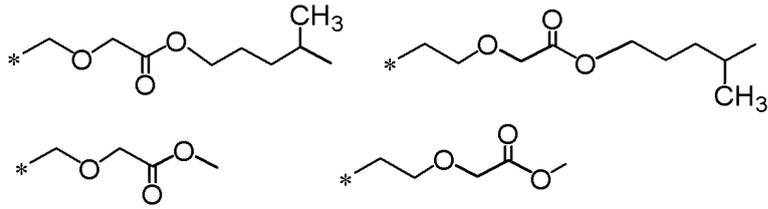
40



【0159】

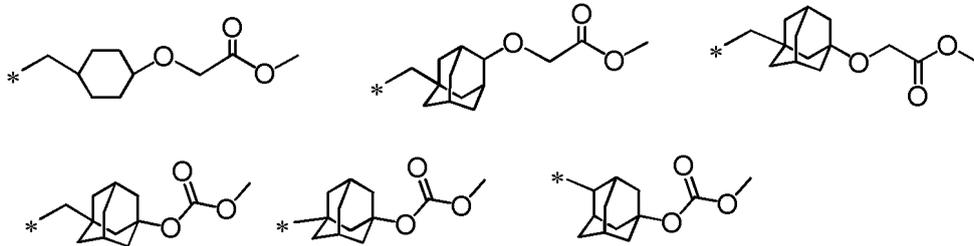
式(L1-3)で表される基としては、例えば、以下に示す2価の基が挙げられる。

50



## 【 0 1 6 0 】

式 ( L 1 - 4 ) で表される基としては、例えば、以下に示す 2 価の基が挙げられる。

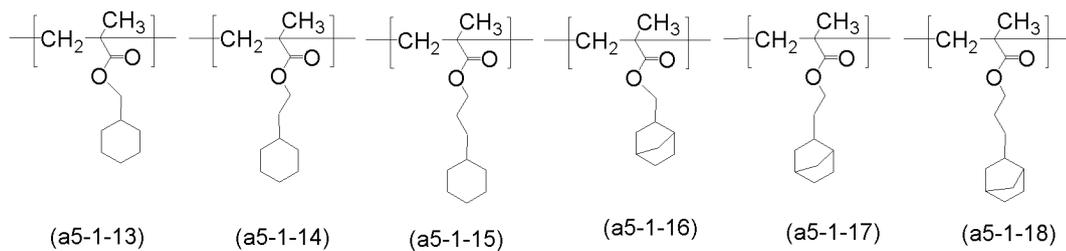
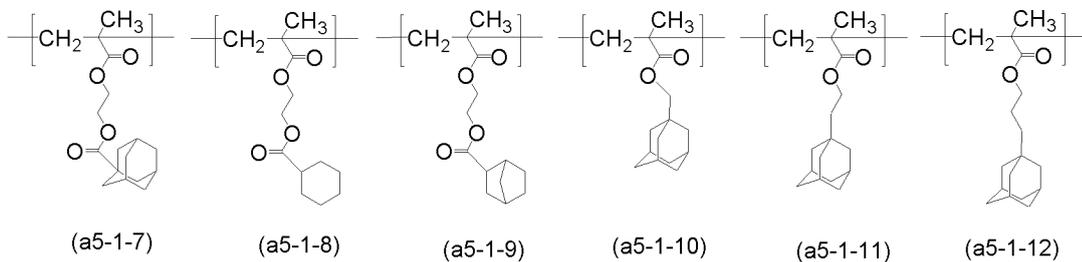
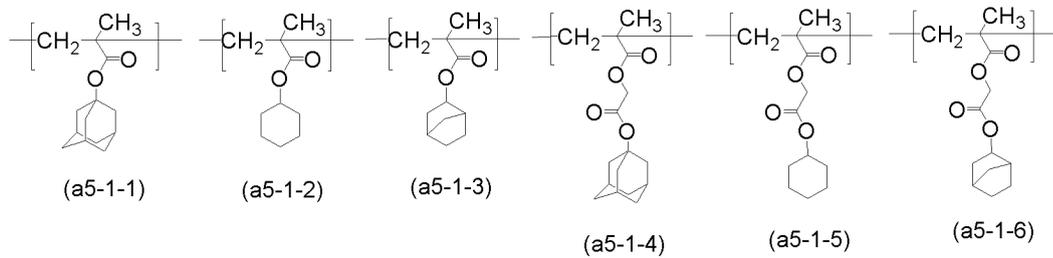


## 【 0 1 6 1 】

L 55 は、好ましくは、単結合、メチレン基、エチレン基又は式 ( L 1 - 1 ) で表される基であり、より好ましくは、単結合又は式 ( L 1 - 1 ) で表される基である。

## 【 0 1 6 2 】

構造単位 ( a 5 - 1 ) としては、以下に示す構造単位及び下記構造単位中の R<sup>51</sup> に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。



## 【 0 1 6 3 】

樹脂 ( A ) が、構造単位 ( a 5 ) を有する場合、その含有率は、樹脂 ( A ) の全構造単位に対して、1 ~ 30 モル% が好ましく、2 ~ 20 モル% がより好ましく、3 ~ 15 モル% がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 4 】

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

## 【 0 1 6 5 】

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

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

10

構造単位 ( s ) は、好ましくは構造単位 ( a 2 ) 及び構造単位 ( a 3 ) の少なくとも一種である。構造単位 ( a 2 ) は、好ましくは式 ( a 2 - 1 ) で表される構造単位である。

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

## 【 0 1 6 6 】

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

20

樹脂 ( A ) の重量平均分子量は、好ましくは、2,000以上 ( より好ましくは2,500以上、さらに好ましくは3,000以上 )、50,000以下 ( より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは15,000以下 ) である。

本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーは、実施例に記載の分析条件により測定することができる。

## 【 0 1 6 7 】

< 樹脂 ( A ) 以外の樹脂 >

本発明のレジスト組成物は、樹脂 ( A ) 以外の樹脂を含んでもよい。このような樹脂としては、例えば、構造単位 ( t ) を含む樹脂等が挙げられる。

30

## 【 0 1 6 8 】

樹脂 ( A ) 以外の樹脂としては、構造単位 ( a 4 ) を含む樹脂 ( ただし、構造単位 ( a 1 ) を含まない。 ; 以下「樹脂 ( X ) 」という場合がある。 ) が好ましい。樹脂 ( X ) において、構造単位 ( a 4 ) の含有率は、樹脂 ( X ) の全構造単位に対して、40モル%以上が好ましく、45モル%以上がより好ましく、50モル%以上がさらに好ましい。

樹脂 ( X ) がさらに有していてもよい構造単位としては、構造単位 ( a 2 )、構造単位 ( a 3 ) 及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

樹脂 ( X ) の重量平均分子量は、好ましくは、8,000以上 ( より好ましくは10,000以上 )、80,000以下 ( より好ましくは60,000以下 ) である。かかる樹脂 ( X ) の重量平均分子量の測定手段は、樹脂 ( A ) の場合と同様である。

40

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

## 【 0 1 6 9 】

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

## 【 0 1 7 0 】

50

## &lt; 酸発生剤 ( B ) &gt;

酸発生剤 ( B ) は、イオン性酸発生剤でも、非イオン性酸発生剤でもよい。非イオン系酸発生剤には、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類 ( 例えば 2 - ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N - スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノン 4 - スルホネート )、スルホン類 ( 例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン ) 等が含まれる。イオン系酸発生剤は、公知のカチオンと公知のアニオンとの組合せからなるイオン性酸発生剤が挙げられ、オニウムカチオンを含むオニウム塩 ( 例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩 ) が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等がある。

10

## 【 0 1 7 1 】

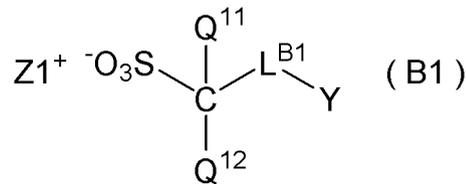
酸発生剤 ( B ) としては、特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号、米国特許第 3 , 7 7 9 , 7 7 8 号、米国特許第 3 , 8 4 9 , 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、欧州特許第 1 2 6 , 7 1 2 号等に記載の放射線によって酸を発生する化合物、特開 2 0 1 3 - 6 8 9 1 4 号公報、特開 2 0 1 3 - 3 1 5 5 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 1 9 0 5 号公報記載の酸発生剤等を使用することができる。また、公知の方法で製造した化合物を使用してもよい。

## 【 0 1 7 2 】

酸発生剤 ( B ) としては、有機スルホン酸塩等が挙げられ、好ましくはフッ素含有酸発生剤が挙げられ、より好ましくは式 ( B 1 ) で表される酸発生剤 ( 以下「酸発生剤 ( B 1 ) 」という場合がある ) が挙げられる。

20

## 【 0 1 7 3 】



30

[ 式 ( B 1 ) 中、

Q<sup>11</sup> 及び Q<sup>12</sup> は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

L<sup>B1</sup> は、炭素数 1 ~ 2 4 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - C H<sub>2</sub> - は - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Y は、置換基を有していてもよいメチル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 1 8 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる - C H<sub>2</sub> - は、- O - 、- S O<sub>2</sub> - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

Z<sup>1+</sup> は、有機カチオンを表す。 ]

40

## 【 0 1 7 4 】

Q<sup>11</sup> 及び Q<sup>12</sup> のペルフルオロアルキル基としては、Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> で表されるペルフルオロアルキル基で挙げられたものと同様の基が挙げられる。

Q<sup>11</sup> 及び Q<sup>12</sup> は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基が好ましく、フッ素原子がより好ましい。Q<sup>11</sup> 及び Q<sup>12</sup> が、ともにフッ素原子であることがさらに好ましい。

## 【 0 1 7 5 】

L<sup>B1</sup> で表される 2 価の飽和炭化水素基としては、L<sup>b1</sup> で表される 2 価の飽和炭化水素基と同じものが挙げられる。

L<sup>B1</sup> で表される 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - C H<sub>2</sub> - が - O - 又は - C O - で置

50

き換わった基としては、L b 1 で表される 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - C H 2 - が - O - 又は - C O - で置き換わった基と同じものが挙げられる。具体的には、上述した式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 3 ) で表される基が挙げられる。なお、L B 1 が式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 3 ) で表される基である場合、式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 3 ) で表される基における \* は Y との結合手を表す。

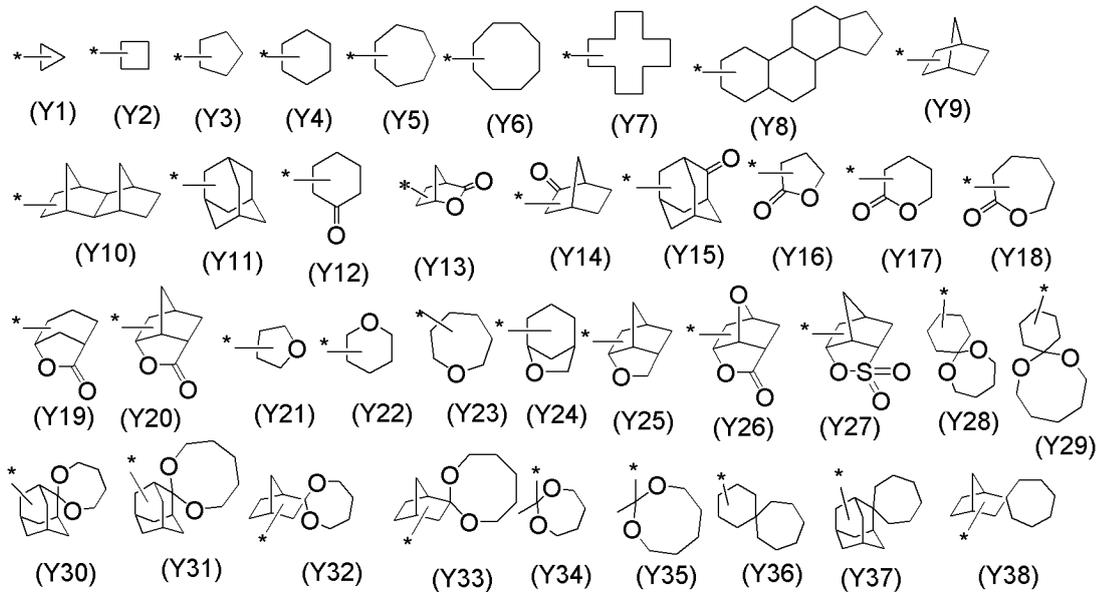
L B 1 は、式 ( b 1 - 1 ) ~ 式 ( b 1 - 3 ) で表される基のいずれかであることが好ましく、\* 2 - C O - O - ( C H 2 ) t 1 - 、\* 2 - ( C H 2 ) t 2 - O - C O - ( t 1 は 0 ~ 6 のいずれかの整数を表す。t 2 は 1 ~ 6 のいずれかの整数を表す。\* 2 は、- C ( Q 1 1 ) ( Q 1 2 ) - との結合手を表す。) であることがより好ましい。

【 0 1 7 6 】

Y で表される 1 価の脂環式炭化水素基としては、単環であってもよいし、多環であってもよいし、スピロ環であってもよい。具体的には、式 ( Y 1 ) ~ 式 ( Y 3 8 ) で表される基が挙げられる。

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

【 0 1 7 7 】



【 0 1 7 8 】

中でも、好ましくは式 ( Y 1 ) ~ 式 ( Y 2 0 ) 、式 ( Y 3 0 ) 又は式 ( Y 3 1 ) のいずれかで表される基が挙げられ、より好ましくは式 ( Y 1 1 ) 、式 ( Y 1 5 ) 、式 ( Y 1 6 ) 、式 ( Y 1 9 ) 、式 ( Y 3 0 ) 又は式 ( Y 3 1 ) で表される基が挙げられ、さらに好ましくは式 ( Y 1 1 ) 、式 ( Y 1 5 ) 又は式 ( Y 3 0 ) で表される基が挙げられる。

【 0 1 7 9 】

Y の脂環式炭化水素基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 2 1 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアルキルカルボニル基、グリシジルオキシ基又は - ( C H 2 ) j a ' - O - C O - R b 1 ' 基 ( 式中、R b 1 ' は、炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基を表す。j a ' は、0 ~ 4 のいずれかの整数を表す) 等が挙げられる。

【 0 1 8 0 】

ヒドロキシ基を有するアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチル

10

20

30

40

50

オキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p - メチルフェニル基、p - tert - ブチルフェニル基、p - アダマンチルフェニル基；トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル等のアリール基等が挙げられる。

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

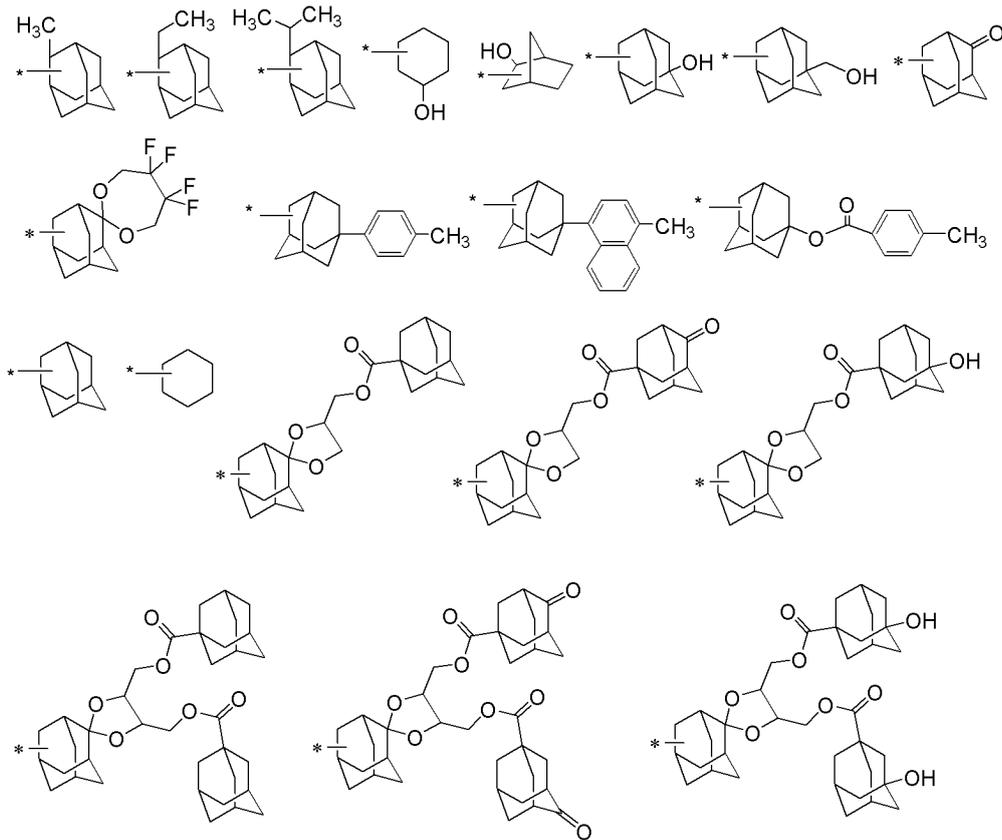
アルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基等が挙げられる。

10

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

【 0 1 8 1 】

Yとしては、以下のものが挙げられる。



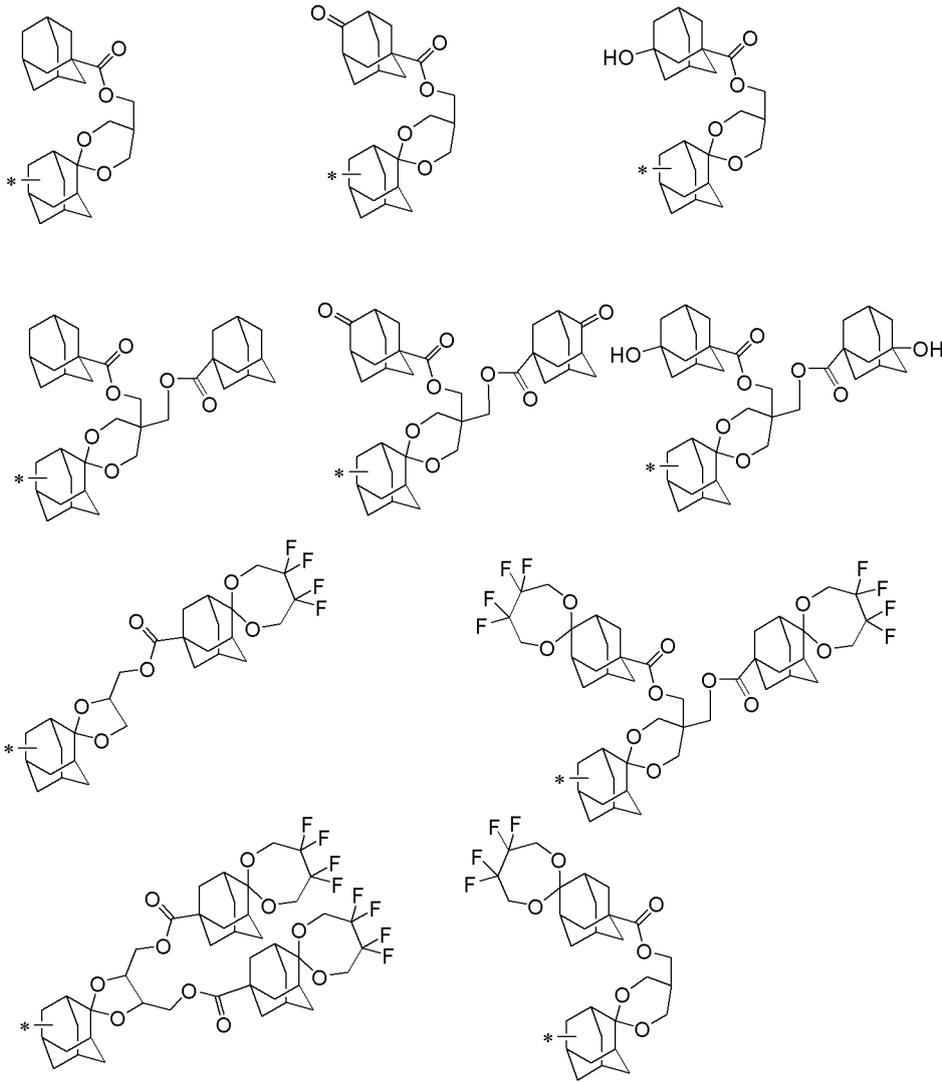
20

30

【 0 1 8 2 】

40

50



10

20

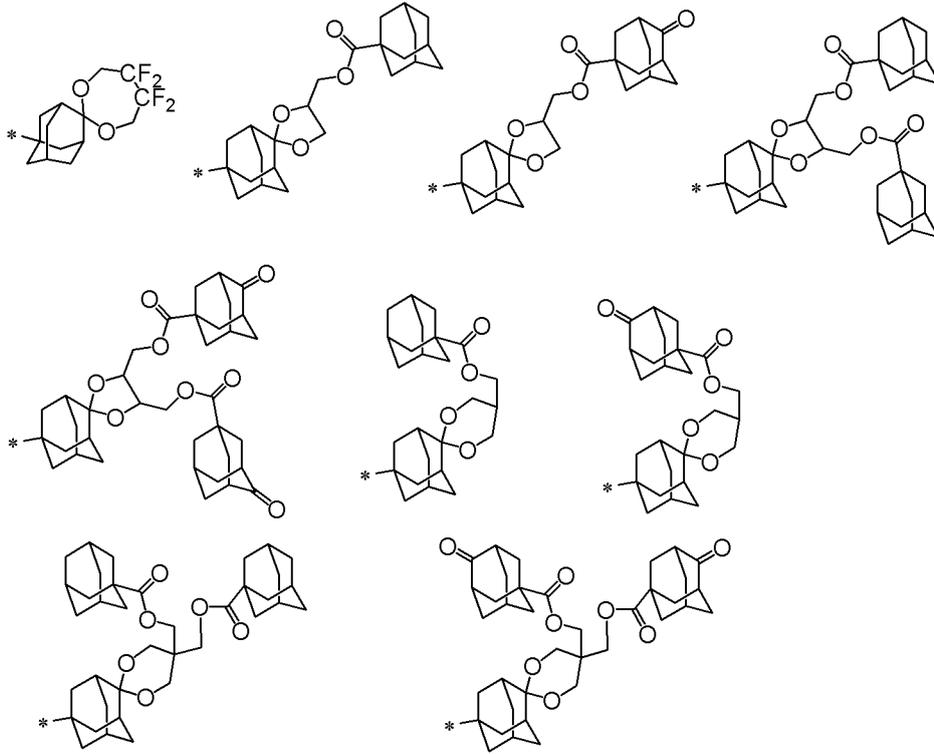
30

## 【 0 1 8 3 】

Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～18の1価の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基を有していてもよいアダマンチル基であり（これらの基を構成する - CH<sub>2</sub> - は、 - O - 、 - SO<sub>2</sub> - 又は - CO - に置き換わっていてもよい。）、さらに好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基又はオキソアダマンチル基又は下記で表される基である。

40

50



10

20

## 【 0 1 8 4 】

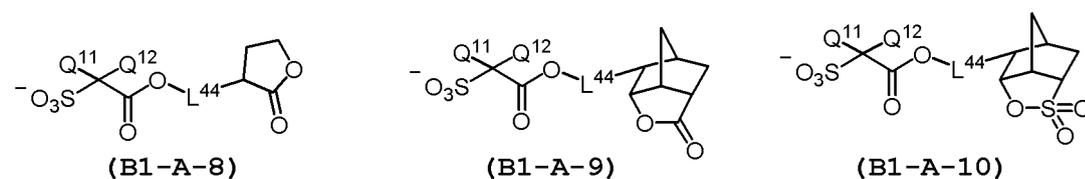
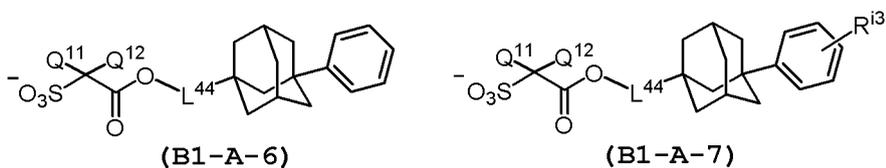
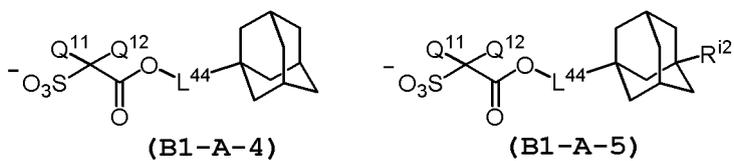
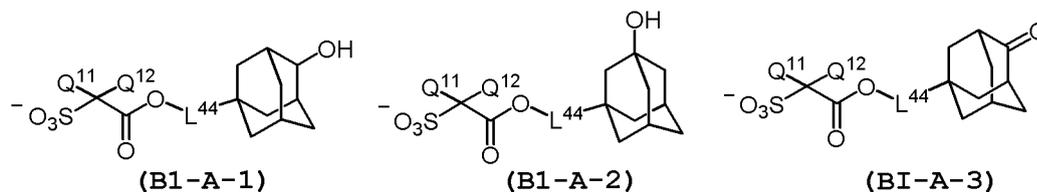
式 ( B 1 ) で表される塩のアニオンとしては、式 ( B 1 - A - 1 ) ~ 式 ( B 1 - A - 5 4 ) が挙げられる。式 ( B 1 - A - 1 ) ~ 式 ( B 1 - A - 5 4 ) で表されるアニオン〔以下、式番号に応じて「アニオン ( B 1 - A - 1 )」等という場合がある。〕が好ましく、式 ( B 1 - A - 1 ) ~ 式 ( B 1 - A - 4 )、式 ( B 1 - A - 9 )、式 ( B 1 - A - 1 0 )、式 ( B 1 - A - 2 4 ) ~ 式 ( B 1 - A - 3 3 )、式 ( B 1 - A - 3 6 ) ~ 式 ( B 1 - A - 4 0 )、式 ( B 1 - A - 4 7 ) ~ 式 ( B 1 - A - 5 5 ) のいずれかで表されるアニオンがより好ましい。

30

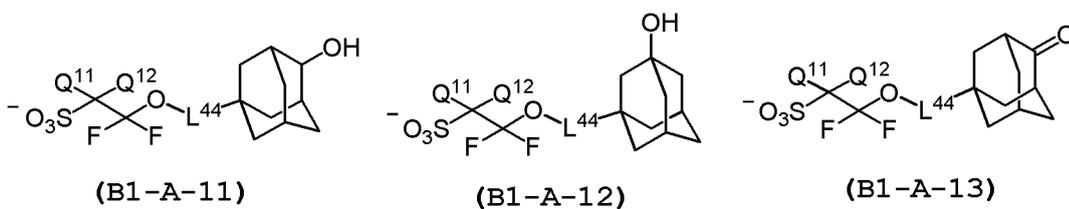
## 【 0 1 8 5 】

40

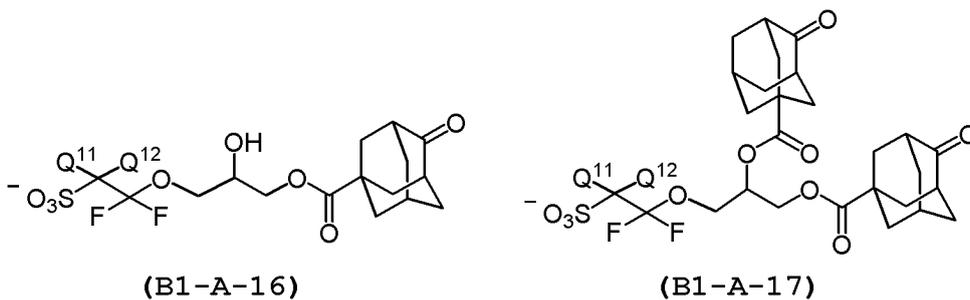
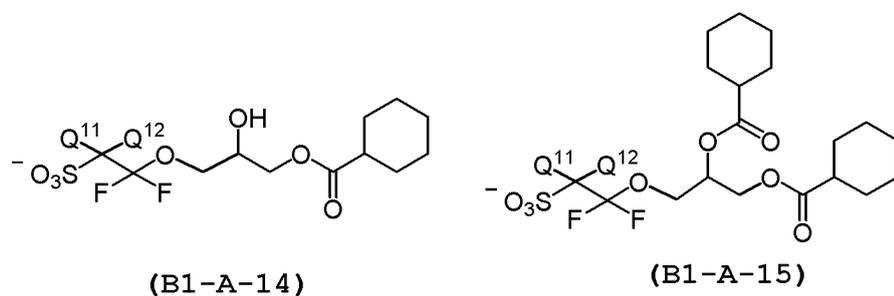
50



【 0 1 8 6 】



【 0 1 8 7 】



10

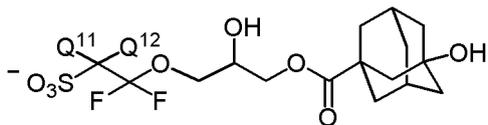
20

30

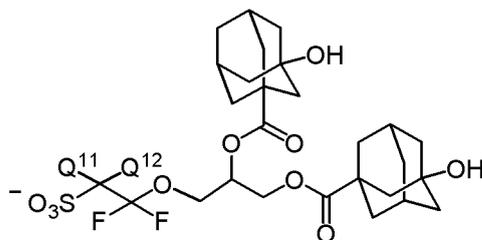
40

50

【 0 1 8 8 】

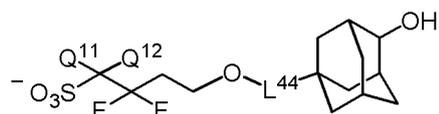


(B1-A-18)

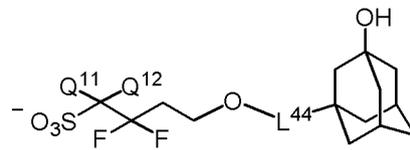


(B1-A-19)

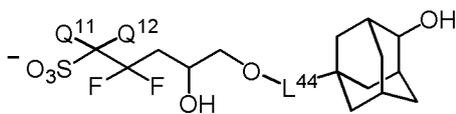
【 0 1 8 9 】



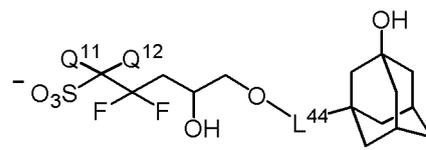
(B1-A-20)



(B1-A-21)

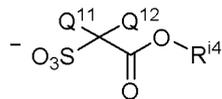


(B1-A-22)

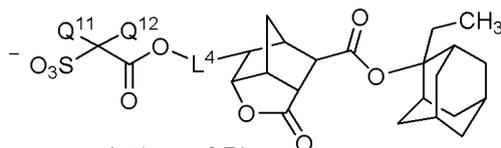


(B1-A-23)

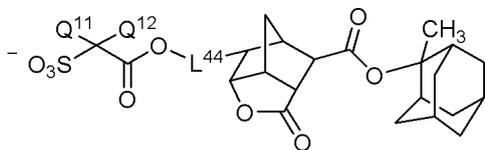
【 0 1 9 0 】



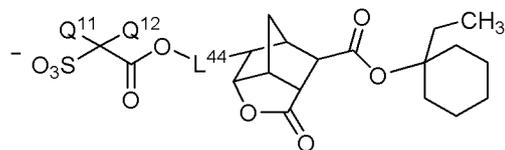
(B1-A-24)



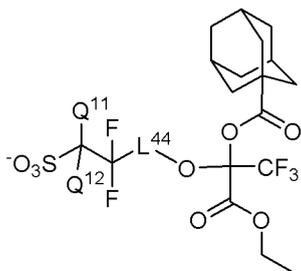
(B1-A-25)



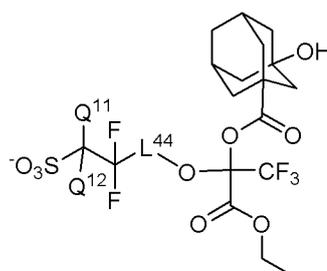
(B1-A-26)



(B1-A-27)



(B1-A-28)



(B1-A-29)

【 0 1 9 1 】

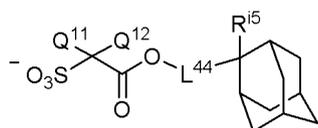
10

20

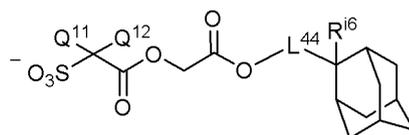
30

40

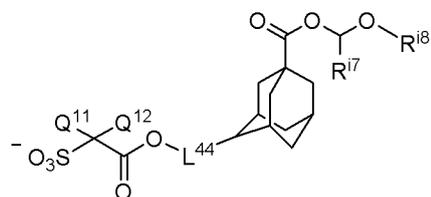
50



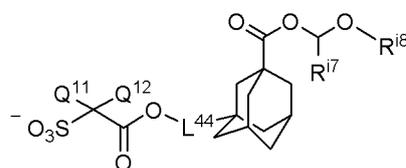
(B1-A-30)



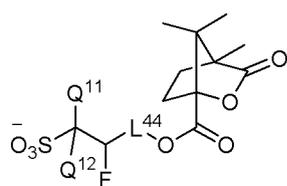
(B1-A-31)



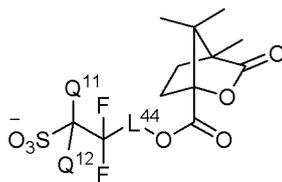
(B1-A-32)



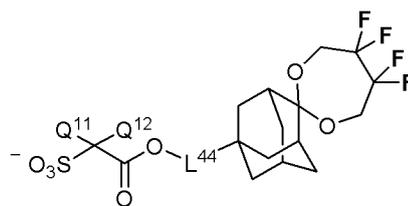
(B1-A-33)



(B1-A-34)

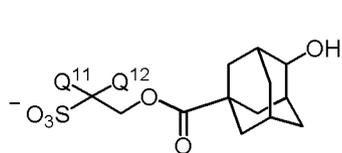


(B1-A-35)

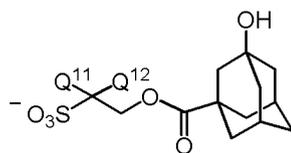


(B1-A-36)

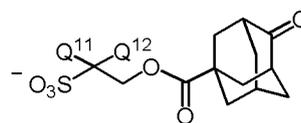
【 0 1 9 2 】



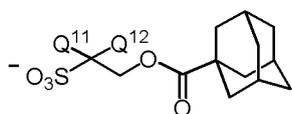
(B1-A-37)



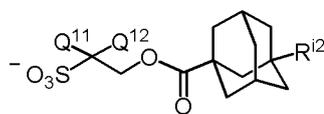
(B1-A-38)



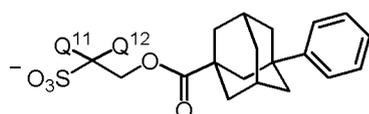
(B1-A-39)



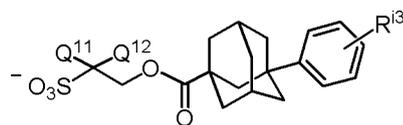
(B1-A-40)



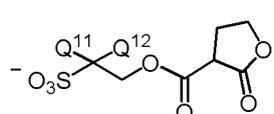
(B1-A-41)



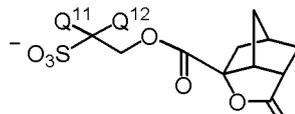
(B1-A-42)



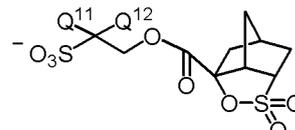
(B1-A-43)



(B1-A-44)



(B1-A-45)



(B1-A-46)

【 0 1 9 3 】

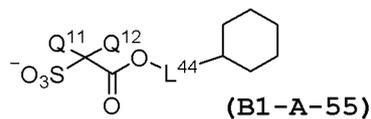
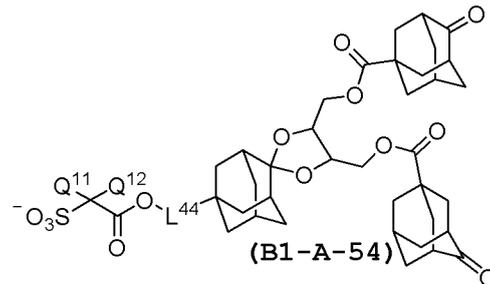
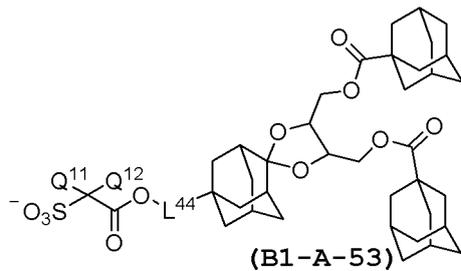
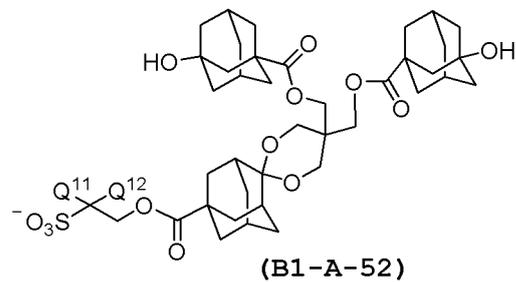
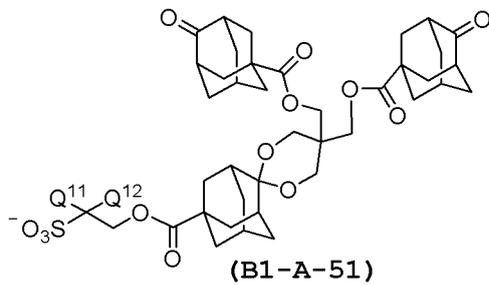
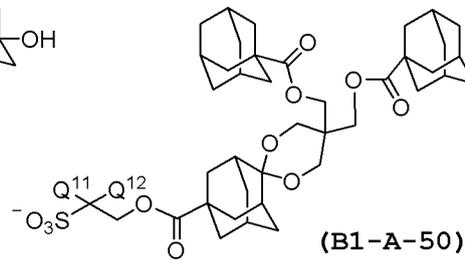
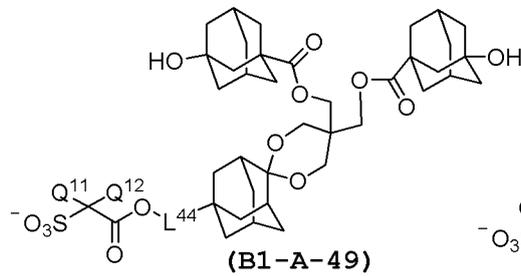
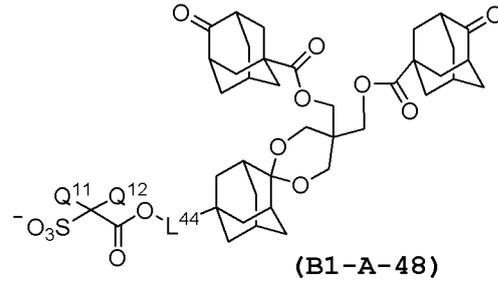
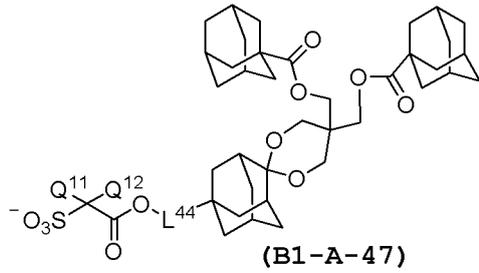
10

20

30

40

50



## 【0194】

ここでR<sup>i</sup><sub>2</sub> ~ R<sup>i</sup><sub>7</sub>は、例えば、炭素数1 ~ 4のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基である。

R<sup>i</sup><sub>8</sub>は、例えば、炭素数1 ~ 12の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数1 ~ 4のアルキル基、炭素数5 ~ 12の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。

L<sub>44</sub>は、単結合又は炭素数1 ~ 4のアルカンジイル基である。

Q<sup>11</sup>及びQ<sup>12</sup>は、上記と同じである。

## 【0195】

式(B1)で表される塩におけるアニオンとしては、式(BIa-1) ~ 式(BIa-34)でそれぞれ表されるアニオンが挙げられる。

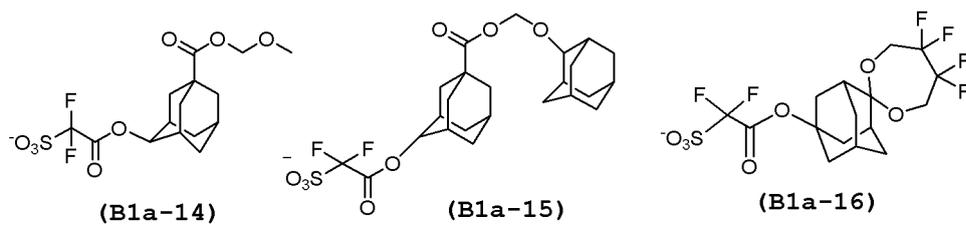
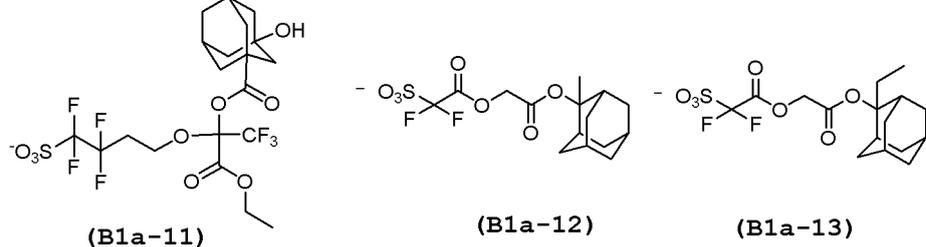
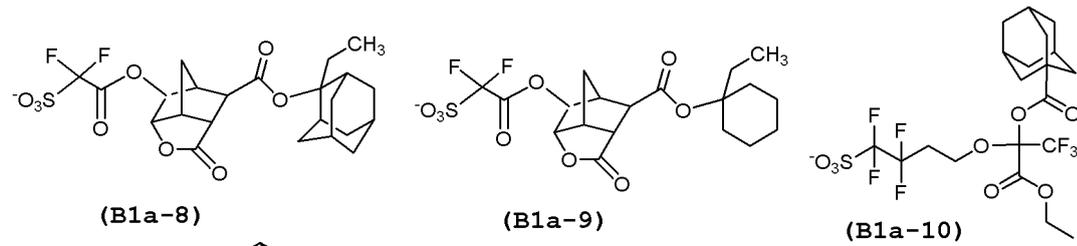
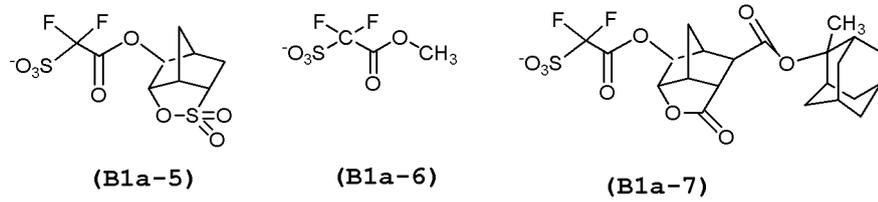
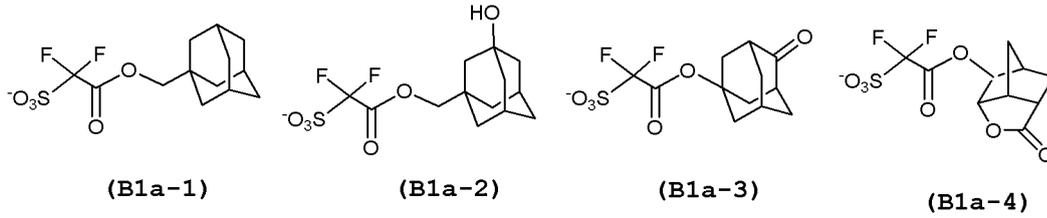
10

20

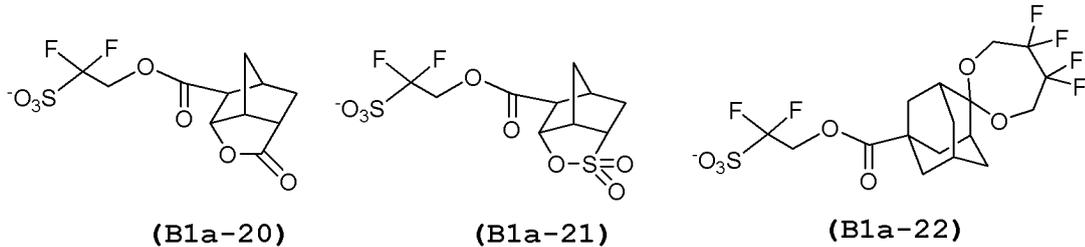
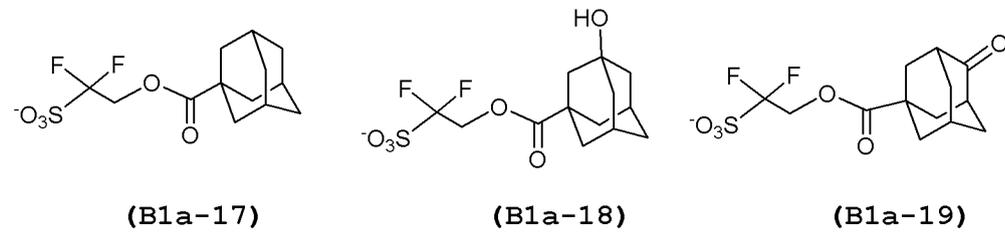
30

40

50



【 0 1 9 6 】



【 0 1 9 7 】

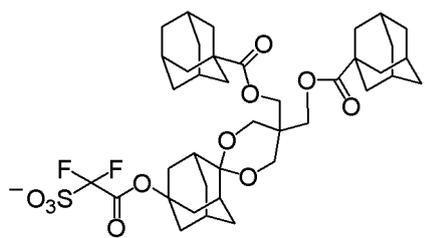
10

20

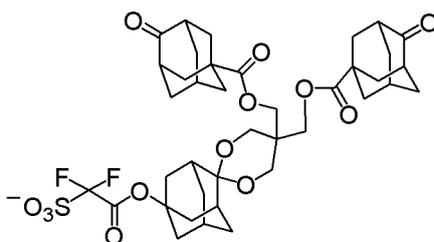
30

40

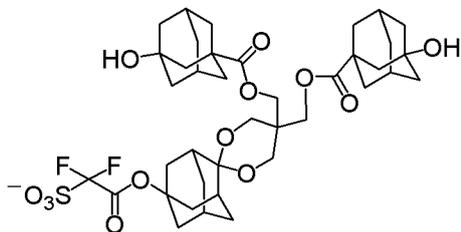
50



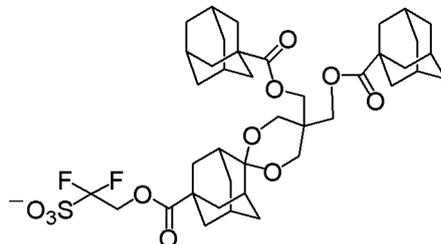
(B1a-23)



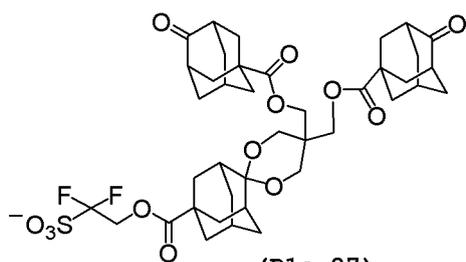
(B1a-24)



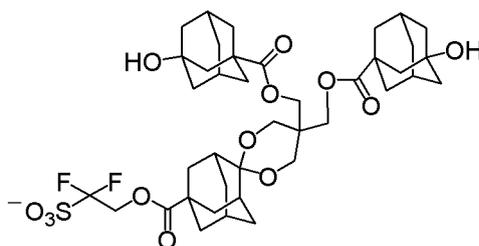
(B1a-25)



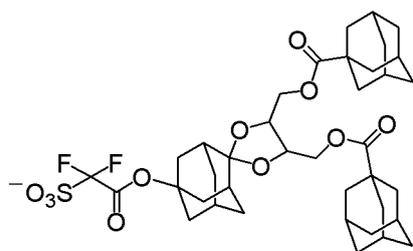
(B1a-26)



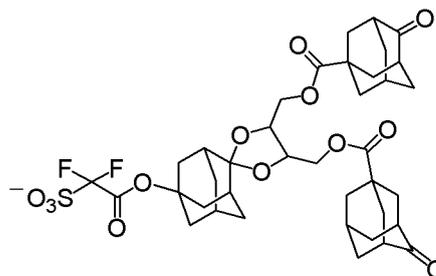
(B1a-27)



(B1a-28)

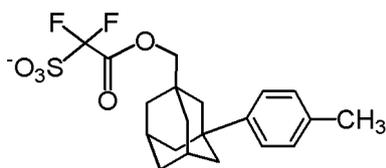


(B1a-29)

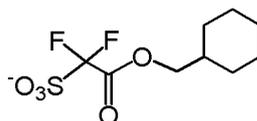


(B1a-30)

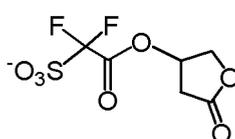
【 0 1 9 8 】



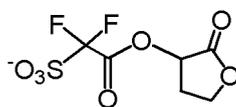
(B1a-31)



(B1a-32)



(B1a-33)



(B1a-34)

【 0 1 9 9 】

10

20

30

40

50

中でも、式(B1a-1)~式(B1a-3)及び式(B1a-7)~式(B1a-16)、式(B1a-18)、式(B1a-19)、式(B1a-22)~式(B1a-34)のいずれかで表されるアニオンが好ましい。

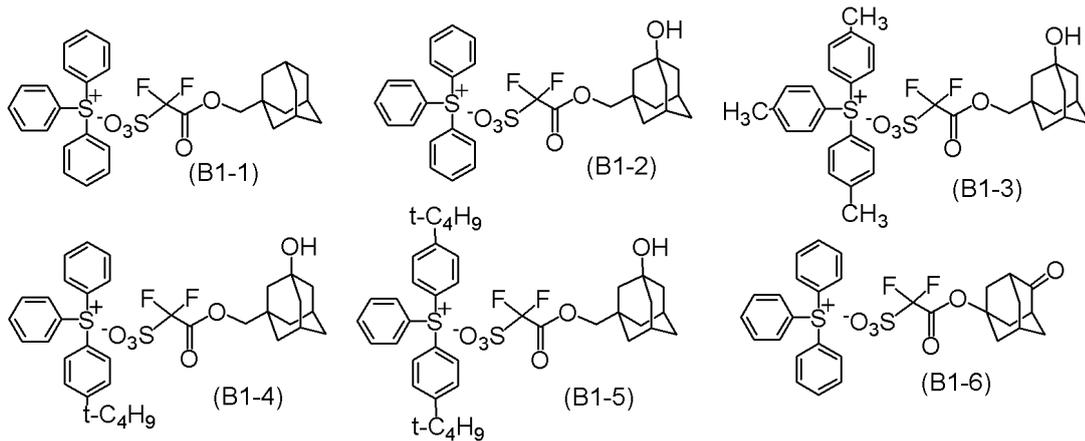
【0200】

Z<sup>1+</sup>の有機カチオンとしては、塩(I)における有機カチオンZ<sup>+</sup>で例示したものと同様のものが挙げられ、アリールスルホニウムカチオンが好ましい。

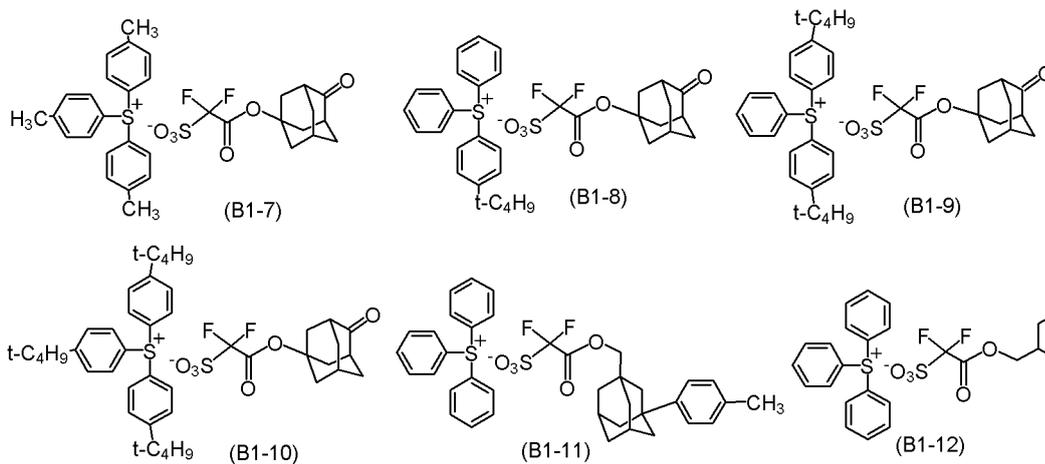
【0201】

酸発生剤(B)としては、具体的には、式(B1-1)~式(B1-48)のいずれかで表される塩が挙げられる。中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式(B1-1)~式(B1-3)、式(B1-5)~式(B1-7)、式(B1-11)~式(B1-14)、式(B1-17)、式(B1-20)~式(B1-26)、式(B1-29)、式(B1-31)~式(B1-48)のいずれかで表される塩がより好ましい。

【0202】



【0203】



【0204】

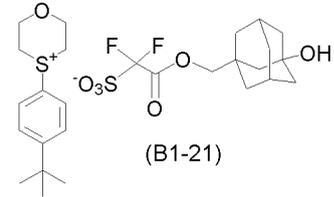
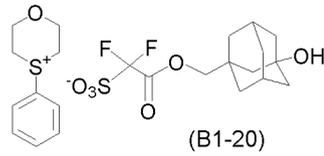
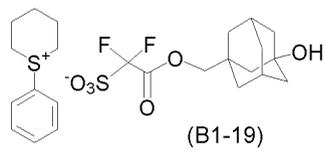
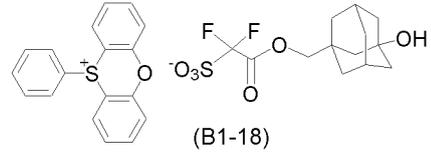
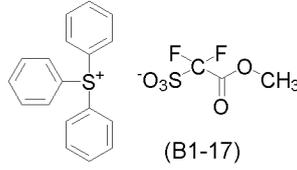
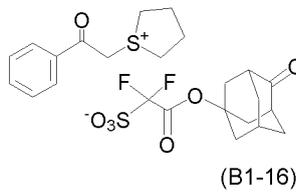
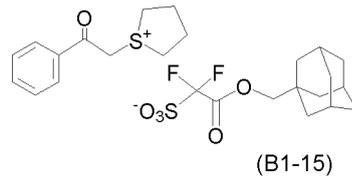
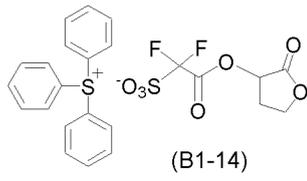
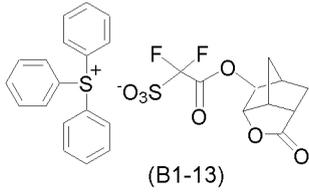
10

20

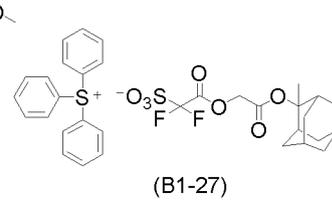
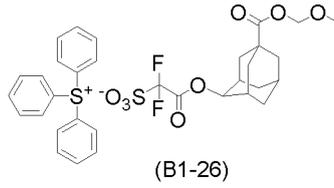
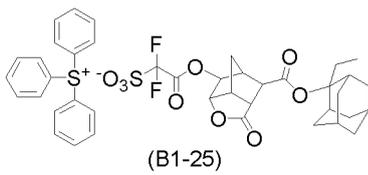
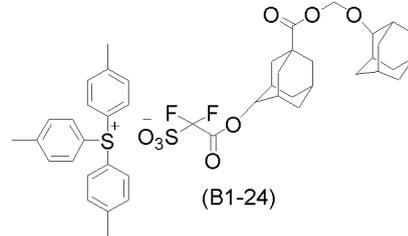
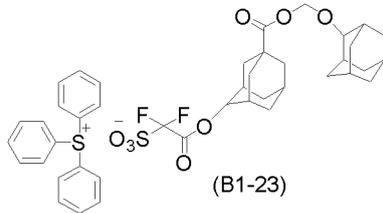
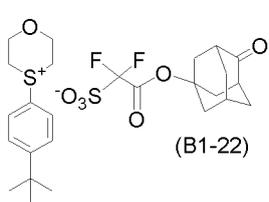
30

40

50



## 【 0 2 0 5 】



## 【 0 2 0 6 】

10

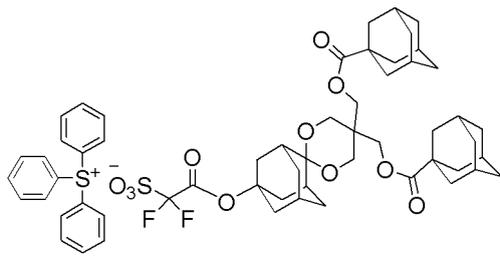
20

30

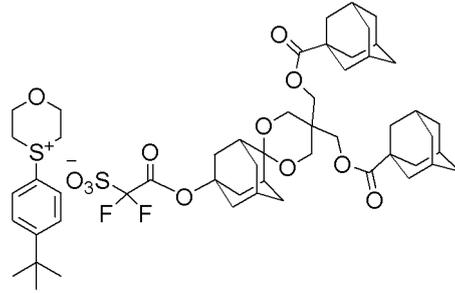
40

50



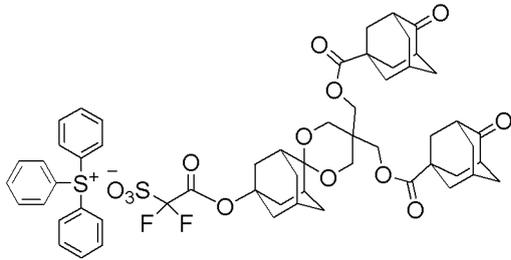


(B1-41)

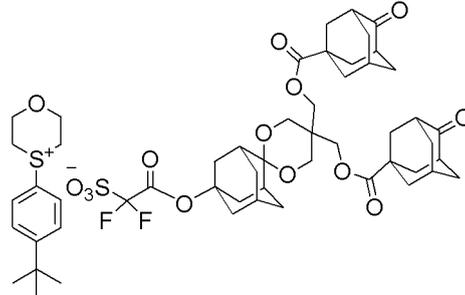


(B1-42)

10

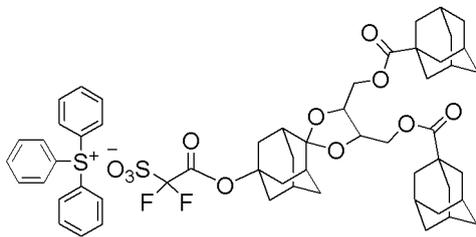


(B1-43)

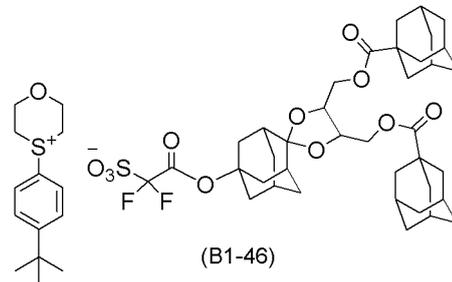


(B1-44)

20

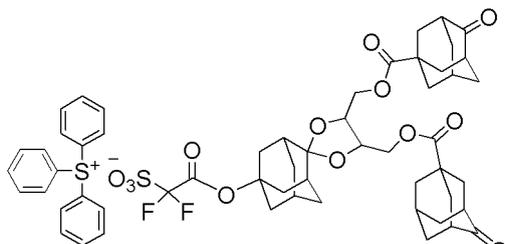


(B1-45)

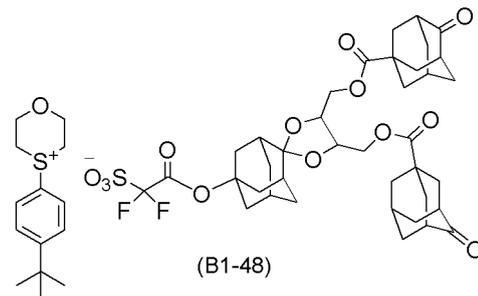


(B1-46)

30



(B1-47)



(B1-48)

## 【 0 2 0 8 】

酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) を 100 質量% とするとき、1 ~ 40 質量% であることが好ましく、3 ~ 35 質量% であることがより好ましい。さらに好ましくは 30 質量% 以下、なおさらに好ましくは 25 質量% 以下である。

40

本発明のレジスト組成物においては、塩 (I) の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、0.1 質量% 以上 35 質量% 以下が好ましく、0.5 質量% 以上 30 質量% 以下がより好ましく、1 質量% 以上 25 質量% 以下がさらに好ましい。

また、酸発生剤 (B) を含む場合には、塩 (I) 及び酸発生剤 (B) の合計含有率は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 1.5 質量部以上 (より好ましくは 3 質量部以上)、好ましくは 4.0 質量部以下 (より好ましくは 3.5 質量部以下) である。レジスト組成物は、1 種又は 2 種以上の酸発生剤 (B) を含有することができる。

## 【 0 2 0 9 】

本発明のレジスト組成物において、塩 (I) と酸発生剤 (B) との含有量の比 (塩 (I) )

50

：酸発生剤（B）は、質量比で、通常1：99～100：0、好ましくは1：99～99：1、より好ましくは2：98～98：2、さらに好ましくは5：95～95：5である。

【0210】

<溶剤（E）>

溶剤（E）の含有率は、レジスト組成物の全質量中、通常90質量%以上であり、好ましくは92質量%以上であり、より好ましくは94質量%以上であり、99.9質量%以下であり、好ましくは99質量%以下である。溶剤（E）の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

【0211】

溶剤（E）としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤（E）の1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

【0212】

<クエンチャー（C）>

クエンチャー（C）は、塩基性の含窒素有機化合物又は酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の低い酸を発生する塩が挙げられる。酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の低い酸を発生する塩とは、酸発生剤として塩（I）のみを含有する場合には、塩（I）から発生する酸よりも酸性度の低い酸を発生する塩を意味し、酸発生剤として塩（I）及び酸発生剤（B）を含有する場合には、塩（I）及び酸発生剤（B）から発生する酸よりも酸性度の低い酸を発生する塩を意味する。

クエンチャー（C）の含有量は、レジスト組成物の固形分量を基準に、0.01～5質量%程度であることが好ましい。

<塩基性の含窒素有機化合物>

塩基性の含窒素有機化合物としては、アミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。

【0213】

アミンとしては、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリエチルプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、2,2'-メチレンビスアニリン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、1,2-ジ(2-ピリジル)エタン、1,2-ジ(4-ピリジル)エタン

10

20

30

40

50

、 1, 2 - ジ ( 2 - ピリジル ) エテン、 1, 2 - ジ ( 4 - ピリジル ) エテン、 1, 3 - ジ ( 4 - ピリジル ) プロパン、 1, 2 - ジ ( 4 - ピリジルオキシ ) エタン、 ジ ( 2 - ピリジル ) ケトン、 4, 4' - ジピリジルスルフィド、 4, 4' - ジピリジルスルフィド、 2, 2' - ジピリジリアミン、 2, 2' - ジピコリリアミン、 ピピリジン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、より好ましくは 2, 6 - ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

【 0 2 1 4 】

アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3 - ( トリフルオロメチル ) フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ - n - ブチルアンモニウムサリチラート及びコリン等が挙げられる。

10

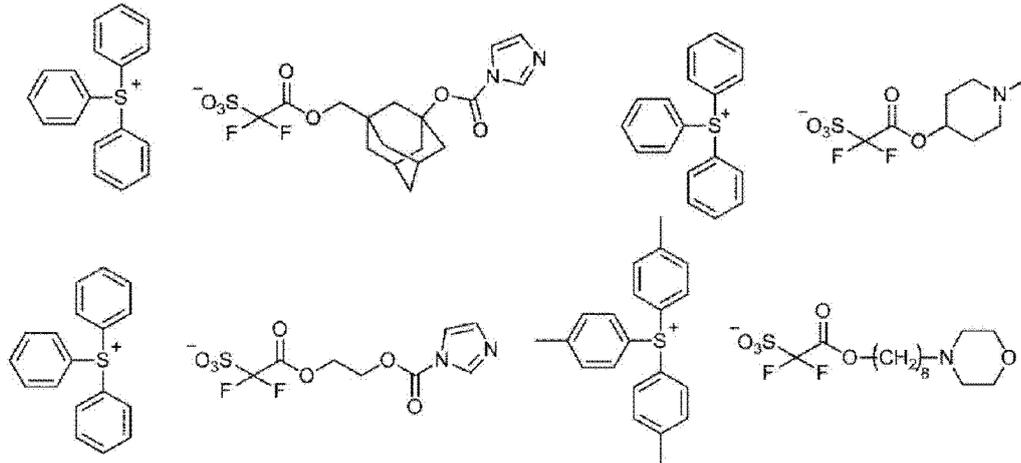
【 0 2 1 5 】

< 酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の低い酸を発生する塩 >

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

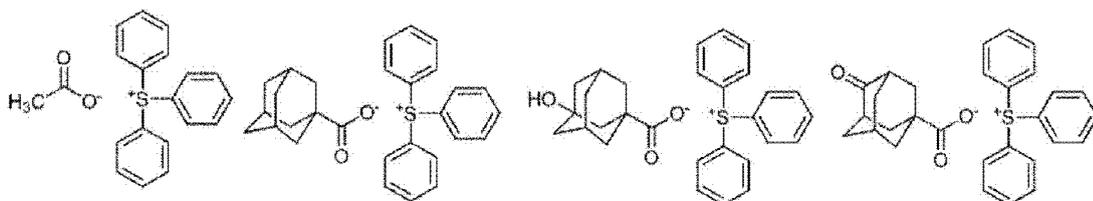
酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の低い酸を発生する塩としては、下記式で表される塩、並びに特開 2012 - 229206 号公報、特開 2012 - 6908 号公報、特開 2012 - 72109 号公報、特開 2011 - 39502 号公報及び特開 2011 - 191745 号公報に記載の塩が挙げられる。

20



30

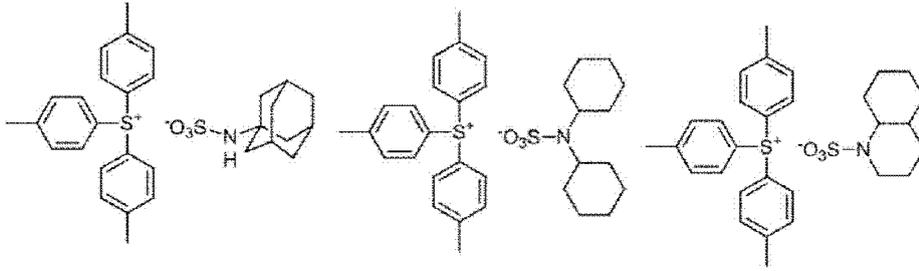
【 0 2 1 6 】



40

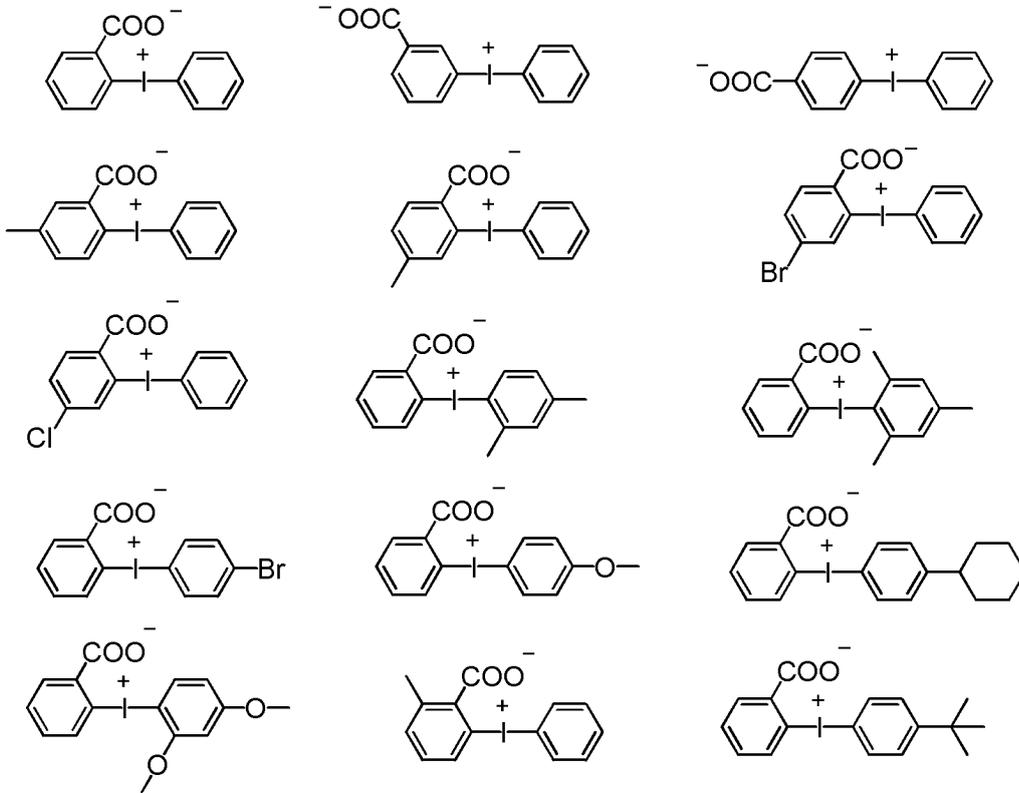
【 0 2 1 7 】

50



【 0 2 1 8 】

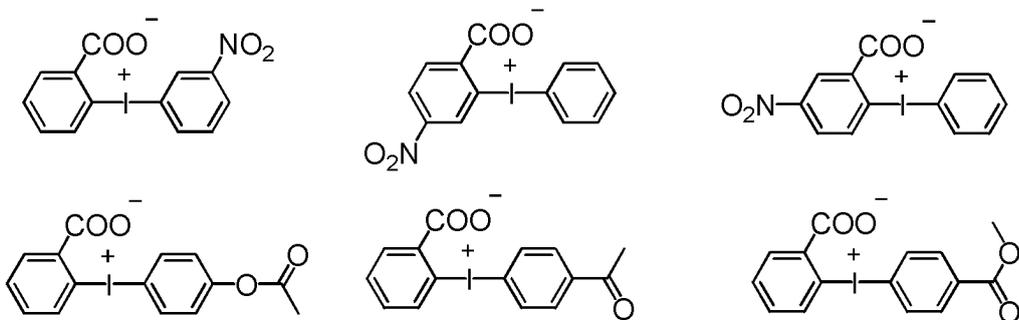
10



20

30

【 0 2 1 9 】



40

【 0 2 2 0 】

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

【 0 2 2 1 】

< その他の成分 >

50

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、上述の成分以外の成分（以下「その他の成分（F）」という場合がある。）を含有していてもよい。その他の成分（F）に特に限定はなく、レジスト分野で公知の添加剤、例えば、増感剤、溶解抑制剤、界面活性剤、安定剤、染料等を利用できる。

#### 【0222】

<レジスト組成物の調製>

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

10

各成分を混合した後は、孔径0.003～0.2 μm程度のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

#### 【0223】

<レジストパターンの製造方法>

本発明のレジストパターンの製造方法は、

- (1) 本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層を露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含む。

20

#### 【0224】

レジスト組成物を基板上に塗布するには、スピンコーター等、通常用いられる装置によって行うことができる。基板としては、シリコンウェハ等の無機基板が挙げられる。レジスト組成物を塗布する前に、基板を洗浄してもよく、基板上に反射防止膜等が形成されていてもよい。

#### 【0225】

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

30

#### 【0226】

得られた組成物層に、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。尚、本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光の際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源が電子線の場合は、マスクを用いずに直接描画により露光してもよい。

40

#### 【0227】

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

#### 【0228】

50

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

【0229】

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

10

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

【0230】

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

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

20

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

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

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

30

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

【0231】

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

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

【0232】

<用途>

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

40

【実施例】

【0233】

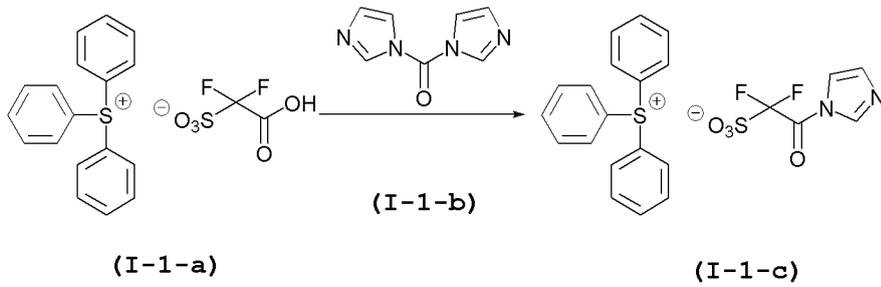
実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。例中、含有量ないし使用量を表す「%」及び「部」は、特記しないかぎり質量基準である。

重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。なお、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーの分析条件は下記のとおりである。

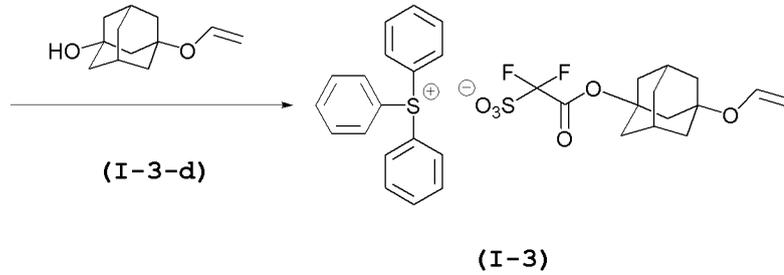
カラム：TSKgel Multipore HXL-M x 3+guardcolumn(東ソー社製)

50





10



式 ( I - 1 - a ) で表される塩 5 部及びアセトニトリル 2.5 部を混合し、40 ℃ で 1 時間  
 攪拌した。得られた混合物に、40 ℃ で、式 ( I - 1 - b ) で表される化合物 2.38 部  
 を添加し、60 ℃ に昇温後、60 ℃ で 2 時間攪拌することにより、式 ( I - 1 - c ) で表  
 される塩を含む溶液を得た。得られた溶液に、式 ( I - 3 - d ) で表される化合物 1.48  
 部及びアセトニトリル 1.48 部の混合溶液を添加し、60 ℃ で 6 時間攪拌した後、濃  
 縮した。得られた濃縮残に、クロロホルム 50 部及び 5 % シュウ酸水 40 部を加え、23  
 ℃ で 30 分間攪拌し、静置、分液した。回収された有機層に、イオン交換水 2.5 部を加え  
 、23 ℃ で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。この水洗操作  
 を 5 回繰り返した。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に、tert-ブチルメ  
 チルエーテル 20 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセトニトリル  
 に溶解し、濃縮することにより、式 ( I - 3 ) で表される塩 4.48 部を得た。

20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 351.1

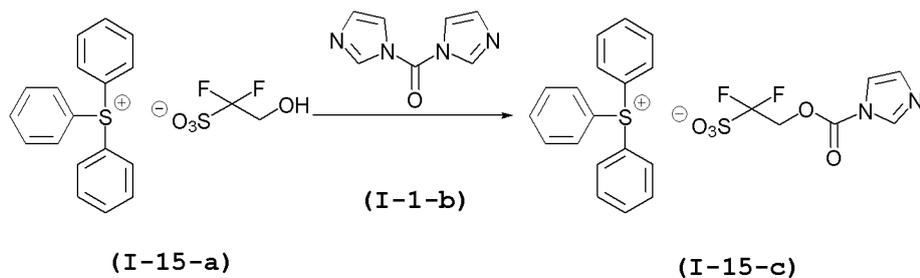
【 0 2 3 7 】

実施例 3 : 式 ( I - 1 5 ) で表される塩の合成

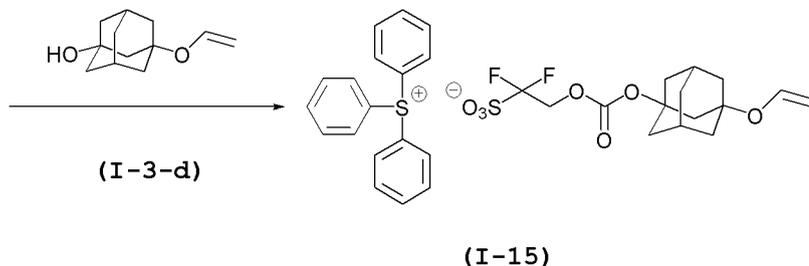
30

40

50



10



式 ( I - 1 5 - a ) で表される塩 4 . 8 4 部及びアセトニトリル 2 5 部を混合し、4 0  
 で 1 時間攪拌した。得られた混合物に、4 0 で、式 ( I - 1 - b ) で表される化合物 2  
 . 3 8 部を添加し、6 0 に昇温後、6 0 で 2 時間攪拌することにより、式 ( I - 1 5  
 - c ) で表される塩を含む溶液を得た。得られた溶液に、式 ( I - 3 - d ) で表される化  
 合物 1 . 4 8 部及びアセトニトリル 1 . 4 8 部の混合溶液を添加し、6 0 で 6 時間攪拌  
 した後、濃縮した。得られた濃縮残に、クロロホルム 5 0 部及び 5 % シュウ酸水 4 0 部を  
 加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液した。回収された有機層に、イオン交換水 2  
 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。こ  
 の水洗操作を 5 回繰り返した。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に、tert  
 - ブチルメチルエーテル 2 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセ  
 トニトリルに溶解し、濃縮することにより、式 ( I - 1 5 ) で表される塩 4 . 1 2 部を得  
 た。

20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 263 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 381 . 1

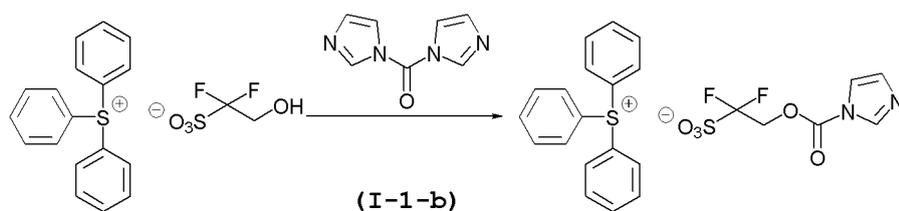
【 0 2 3 8 】

実施例 4 : 式 ( I - 1 6 ) で表される塩の合成

30

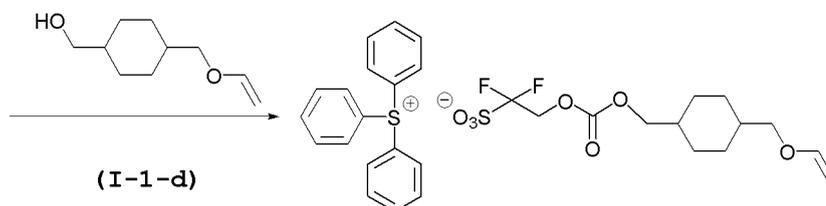
40

50



(I-15-a)

(I-15-c)



(I-1-d)

(I-16)

式 ( I - 1 5 - a ) で表される塩 4 . 8 4 部及びアセトニトリル 2 5 部を混合し、4 0 で 1 時間攪拌した。得られた混合物に、4 0 で、式 ( I - 1 - b ) で表される化合物 2 . 3 8 部を添加し、6 0 に昇温後、6 0 で 2 時間攪拌することにより、式 ( I - 1 5 - c ) で表される塩を含む溶液を得た。得られた溶液に、式 ( I - 1 - d ) で表される化合物 1 . 3 0 部及びアセトニトリル 1 . 3 0 部の混合溶液を添加し、6 0 で 6 時間攪拌した後、濃縮した。得られた濃縮残に、クロロホルム 5 0 部及び 5 % シュウ酸水 4 0 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液した。回収された有機層に、イオン交換水 2 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。この水洗操作を 5 回繰り返した。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に、tert - ブチルメチルエーテル 2 0 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をアセトニトリルに溶解し、濃縮することにより、式 ( I - 1 6 ) で表される塩 4 . 2 6 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M<sup>+</sup> 263 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M<sup>-</sup> 357 . 1

【 0 2 3 9 】

樹脂の合成

樹脂 A 1、樹脂 A 2 及び樹脂 X 1 の合成に使用した化合物 (モノマー) を下記に示す。以下、これらの化合物をその式番号に応じて「モノマー ( a 1 - 1 - 2 ) 」等という。

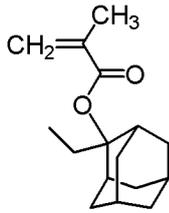
10

20

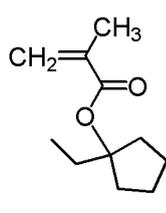
30

40

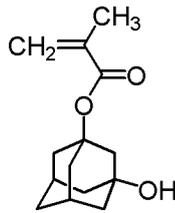
50



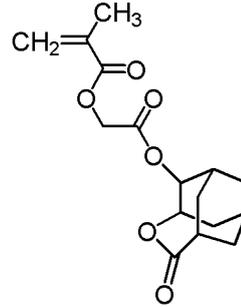
(a1-1-2)



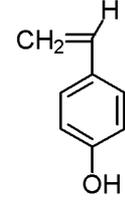
(a1-2-9)



(a2-1-1)

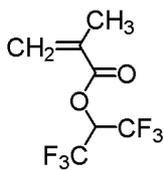


(a3-4-2)

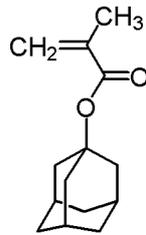


(a2-0-2)

10



(a4-0-12)



(a5-1-1)

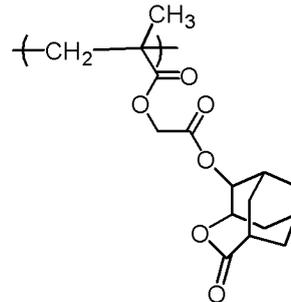
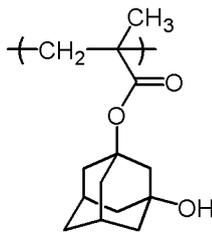
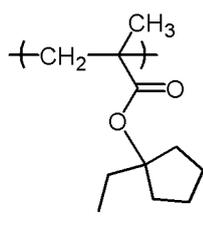
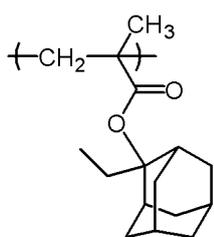
20

## 【 0 2 4 0 】

合成例 1 : 樹脂 A 1 の合成

モノマーとして、モノマー ( a 1 - 1 - 2 )、モノマー ( a 1 - 2 - 9 )、モノマー ( a 2 - 1 - 1 ) 及びモノマー ( a 3 - 4 - 2 ) を用い、そのモル比〔モノマー ( a 1 - 1 - 2 ) : モノマー ( a 1 - 2 - 9 ) : モノマー ( a 2 - 1 - 1 ) : モノマー ( a 3 - 4 - 2 )〕が 3 5 : 2 4 : 2 . 5 : 3 8 . 5 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) を全モノマー量に対して各々、 1 m o l % 及び 3 m o l % 添加し、これらを 7 3 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量  $8 . 6 \times 1 0 ^ 3$  の樹脂 A 1 を収率 7 8 % で得た。この樹脂 A 1 は、以下の構造単位を有するものである。

30



40

## 【 0 2 4 1 】

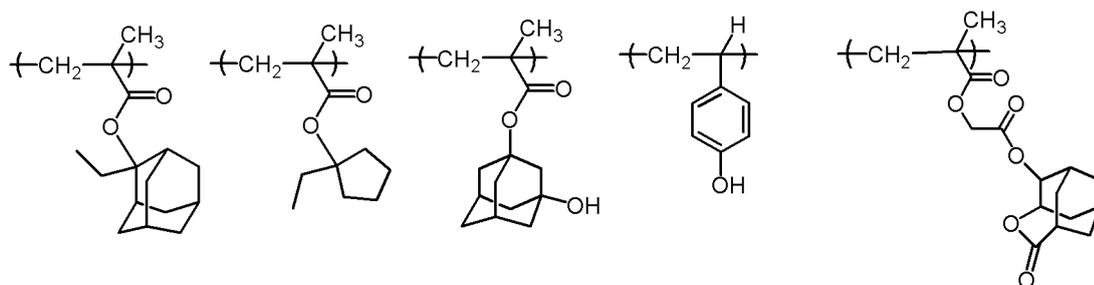
合成例 2 : 樹脂 A 2 の合成

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

50

2-1-1)、モノマー(a2-0-2)及びモノマー(a3-4-2)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-1-2)：モノマー(a1-2-9)：モノマー(a2-1-1)：モノマー(a3-4-2)〕が35：24：2.5：5：33.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを73 で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 $8.9 \times 10^3$ の樹脂A2を収率82%で得た。この樹脂A2は、以下の構造単位を有するものである。

10



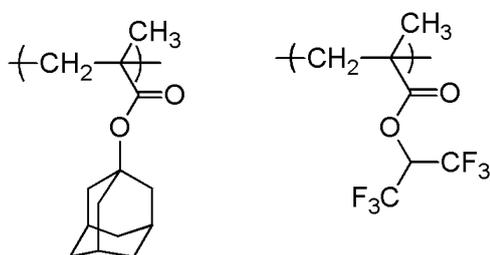
20

## 【0242】

合成例3：樹脂X1の合成

モノマーとして、モノマー(a5-1-1)及びモノマー(a4-0-12)を用い、そのモル比〔モノマー(a5-1-1)：モノマー(a4-0-12)〕が50：50となるように混合し、全モノマー量の1.2質量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して3mol%添加し、70 で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 $1.0 \times 10^4$ の樹脂Xを収率91%で得た。この樹脂X1は、以下の構造単位を有するものである。

30



## 【0243】

<レジスト組成物の調製>

表5に示すように、以下の各成分及び溶剤を混合し、得られた混合物を孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過することにより、レジスト組成物を調製した。

## 【0244】

40

50

【表 5】

成分組成物	樹脂	酸発生剤 (B)	塩 (I)	クエンチャー(C)	PB/PEB
組成物 1	X1/A1 =0.4/10 部	---	I-1=0.90 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 2	X1/A1 =0.4/10 部	B1-21/B1-22 =0.30/0.20 部	I-1=0.40 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 3	X1/A1 =0.4/10 部	B1-21/B1-22 =0.60/0.40 部	I-1=0.20 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 4	X1/A2 =0.4/10 部	B1-21/B1-22 =0.30/0.20 部	I-1=0.40 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 5	X1/A1 =0.4/10 部	---	I-3=0.90 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 6	X1/A2 =0.4/10 部	B1-21/B1-22 =0.30/0.20 部	I-3=0.40 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 7	X1/A1 =0.4/10 部	---	I-15=0.90 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 8	X1/A2 =0.4/10 部	B1-21/B1-22 =0.30/0.20 部	I-15=0.40 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 9	X1/A1 =0.4/10 部	---	I-16=0.90 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
組成物 10	X1/A2 =0.4/10 部	B1-21/B1-22 =0.30/0.20 部	I-16=0.40 部	D1=0.28 部	120°C/110°C
比較組成物 1	X1/A1 =0.4/10 部	IX-1 =0.90 部	---	D1=0.28 部	120°C/110°C
比較組成物 2	X1/A1 =0.4/10 部	IX-2 =0.90 部	---	D1=0.28 部	120°C/110°C
比較組成物 3	X1/A1 =0.4/10 部	IX-3 =0.90 部	---	D1=0.28 部	120°C/110°C

10

20

30

## 【 0 2 4 5 】

&lt; 樹脂 &gt;

A 1、A 2、X 1：樹脂 A 1、樹脂 A 2、樹脂 X 1

&lt; 酸発生剤 ( B ) &gt;

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

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

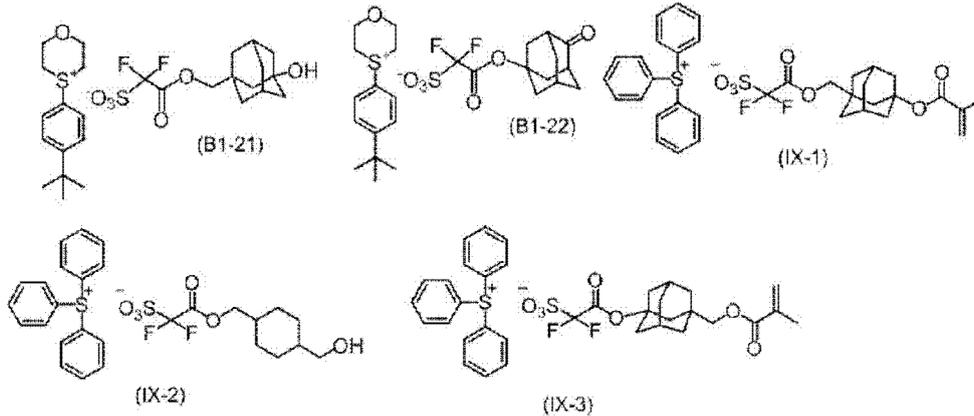
I X - 1：式 ( I X - 1 ) で表される化合物 ( 特開 2 0 0 7 - 1 9 7 7 1 8 号公報の実施例に従って合成 )

I X - 2：式 ( I X - 2 ) で表される化合物 ( 特開 2 0 0 7 - 1 4 5 8 2 2 号公報の実施例に従って合成 )

I X - 3：式 ( I X - 3 ) で表される化合物 ( 特開 2 0 1 3 - 8 2 8 9 3 号公報の実施例に従って合成 )

40

50



10

## &lt; 塩 ( I ) &gt;

I - 1 : 式 ( I - 1 ) で表される塩

I - 3 : 式 ( I - 3 ) で表される塩

I - 15 : 式 ( I - 15 ) で表される塩

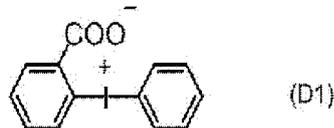
I - 16 : 式 ( I - 16 ) で表される塩

## 【 0 2 4 6 】

## &lt; クエンチャー ( C ) &gt;

D 1 : 下記式 ( D 1 ) で表される化合物 ( 東京化成工業 ( 株 ) 製 )

20



## 【 0 2 4 7 】

## &lt; 溶剤 &gt;

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	265部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20部
2 - ヘプタノン	20部
- ブチロラクトン	3.5部

30

## 【 0 2 4 8 】

## &lt; レジストパターンの製造及びその評価 &gt;

12インチのシリコンウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [ A R C - 29 ; 日産化学 ( 株 ) 製 ] を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 ( プリベーク ) 後の組成物層の膜厚が100nmとなるようにスピンコートした。塗布後、このシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表5の「 P B 」欄に記載された温度で60秒間プリベークして、シリコンウェハ上に組成物層を形成した。

40

シリコンウェハ上に形成された組成物層に、液浸露光用 A r F エキシマレーザステッパー [ X T : 1900Gi ; A S M L 社製、NA = 1.35、Annular out = 0.85、i n = 0.65 X Y - p o l . 照明 ] で、トレンチパターン ( ピッチ 120nm / トレンチ幅 40nm ) を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表5の「 P E B 」欄に記載された温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行った。次いで、このシリコンウェハ上の組成物層を、現像液として酢酸ブチル ( 東京化成工業 ( 株 ) 製 ) を用いて、23で20秒間ダイナミックディスプレイ法によって現像を行うことにより、ネガ型レジストパターンを製造した。

## 【 0 2 4 9 】

50

得られたレジストパターンにおいて、トレンチパターンの幅が40 nmとなる露光量を実効感度とした。

【0250】

<フォーカスマージン評価(DOF)>

実効感度において、フォーカスを段階的に変化させて露光する以外は上記と同様の操作を行ってネガ型レジストパターンを製造した。得られたレジストパターンにおいて、トレンチパターンの幅が $40\text{ nm} \pm 5\%$  (38 ~ 42 nm)となるフォーカス範囲をDOF (nm)とした。結果を表6に示す。

【0251】

【表6】

	レジスト組成物	DOF (nm)
実施例5	組成物1	90
実施例6	組成物2	120
実施例7	組成物3	105
実施例8	組成物4	135
実施例9	組成物5	105
実施例10	組成物6	150
実施例11	組成物7	105
実施例12	組成物8	150
実施例13	組成物9	105
実施例14	組成物10	135
比較例1	比較組成物1	60
比較例2	比較組成物2	45
比較例3	比較組成物3	60

【産業上の利用可能性】

【0252】

本発明の塩を含むレジスト組成物は、良好なフォーカスマージン(DOF)を有するレジストパターンを製造することができるため、半導体の微細加工に好適である。

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

		F I		
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/038(2006.01)</b>	G 0 3 F	7/038	6 0 1
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/20 (2006.01)</b>	G 0 3 F	7/20	5 2 1
<b>C 0 9 K</b>	<b>3/00 (2006.01)</b>	C 0 9 K	3/00	K

## (56)参考文献

特開 2 0 1 0 - 1 9 1 0 1 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 2 - 1 0 8 4 9 6 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 3 - 5 2 0 4 5 8 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 8 - 5 4 5 7 8 9 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 2 1 7 6 5 4 ( U S , A 1 )  
 特開 2 0 1 6 - 0 5 0 3 0 2 ( J P , A )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 7 C 3 0 9 / 0 0  
 C 0 7 C 3 8 1 / 0 0  
 G 0 3 F 7 / 0 0  
 C 0 9 K 3 / 0 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )