

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7269093号

(P7269093)

(45)発行日 令和5年5月8日(2023.5.8)

(24)登録日 令和5年4月25日(2023.4.25)

(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

C 0 7 D 307/00 (2006.01)

C 0 7 D 307/00

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 1

請求項の数 9 (全95頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-95226(P2019-95226)
 (22)出願日 令和1年5月21日(2019.5.21)
 (65)公開番号 特開2019-206517(P2019-206517
 A)
 (43)公開日 令和1年12月5日(2019.12.5)
 審査請求日 令和4年3月28日(2022.3.28)
 (31)優先権主張番号 特願2018-102137(P2018-102137)
 (32)優先日 平成30年5月29日(2018.5.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
 (74)代理人 110000202
 弁理士法人新樹グローバル・アイピー
 増山 達郎
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72)発明者 山口 訓史
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72)発明者 市川 幸司
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 審査官 鳥居 福代

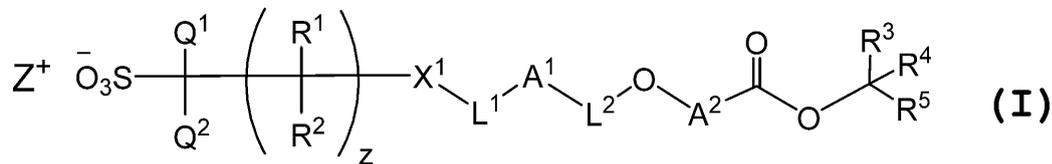
最終頁に続く

(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。



[式(I)中、

Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

R¹及びR²は、水素原子を表す。

zは、0～2の整数を表し、zが2以上のとき、複数のR¹及びR²は互いに同一であっても異なってもよい。

X¹は、* - CO - O -、* - O - CO -、* - O - CO - O - 又は* - O - を表し、*は、C(R¹)(R²)又はC(Q¹)(Q²)との結合部位を表す。

L¹は、単結合又は炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

A¹は、置換基を有してもよい炭素数3～36の脂環式飽和炭化水素基を表し、該脂環式飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O -、- S -、- CO - 又は - SO₂ - に置

10

20

き換わっていてもよい。

L²は、単結合、カルボニル基又は炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

A²は、置換基を有してもよい炭素数1～24の鎖式飽和炭化水素基を表す。

R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数1～6の飽和炭化水素基を表す。

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

【請求項2】

A¹が、2価のノルボルナンラクトン基又はアダマンタンジイル基である請求項1記載の塩。

【請求項3】

A²が、炭素数1～6のアルカンジイル基である請求項1又は2記載の塩。

10

【請求項4】

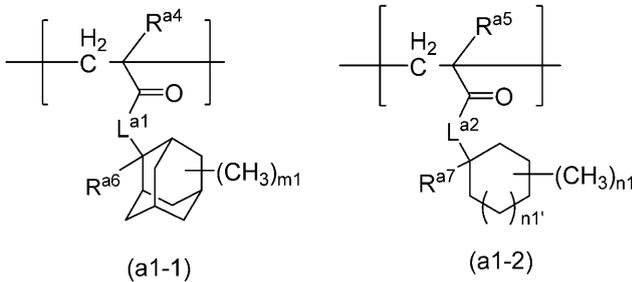
請求項1～3のいずれかに記載の塩を含有する酸発生剤。

【請求項5】

請求項4記載の酸発生剤と酸不安定基を有する樹脂とを含有するレジスト組成物。

【請求項6】

酸不安定基を有する樹脂が、式(a1-1)で表される構造単位及び式(a1-2)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む請求項5記載のレジスト組成物。



20

[式(a1-1)及び式(a1-2)中、

L^{a1}及びL^{a2}は、それぞれ独立に、-O-又は*-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-を表し、k₁は1～7の整数を表し、*は-CO-との結合部位を表す。

30

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

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

m₁は、0～14のいずれかの整数を表す。

n₁は、0～10のいずれかの整数を表す。

n₁'は、0～3のいずれかの整数を表す。]

【請求項7】

酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する請求項5又は6記載のレジスト組成物。

40

【請求項8】

さらに、フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂を含有する請求項5～7のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項9】

(1) 請求項5～8のいずれかに記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程、

を含むレジストパターンの製造方法。

50

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2009-191054号公報

特開2011-046694号公報

特開2011-126869号公報

特開2017-019997号公報

特開2012-229206号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

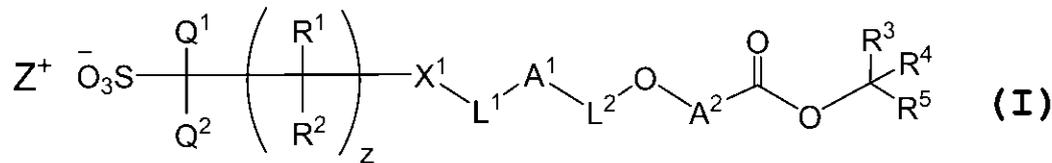
本発明は、上記のレジスト組成物から形成されたレジストパターンよりも、良好なCD均一性(CDU)でレジストパターンを製造することができる塩を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

[1]式(I)で表される塩。



[式(I)中、

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

R^1 及び R^2 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の整数を表し、 z が2以上のとき、複数の R^1 及び R^2 は互いに同一であっても異なってもよい。

X^1 は、* - CO - O -、* - O - CO -、* - O - CO - O - 又は* - O - を表し、* は、C(R^1)(R^2)又はC(Q^1)(Q^2)との結合部位を表す。

L^1 は、単結合又は炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

A^1 は、置換基を有してもよい炭素数3~36の2価の環状炭化水素基を表し、該環状炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O -、- S -、- CO - 又は - SO₂ - に置き換わっていてもよい。

L^2 は、単結合、カルボニル基又は炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

A^2 は、置換基を有してもよい炭素数1~24の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - CO - に置き換わっていてもよい。

R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、炭素数1~6の飽和炭化水素基を表す。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

[2] A^1 が、2価のノルボルナンラクトン基又はアダマンタンジイル基である[1]記載の塩。

[3] A^2 が、炭素数1~6のアルカンジイル基である[1]又は[2]記載の塩。

[4] [1]~[3]のいずれかに記載の塩を含有する酸発生剤。

[5] [4]記載の酸発生剤と酸不安定基を有する樹脂とを含有するレジスト組成物。

[6] 酸不安定基を有する樹脂が、式(a1-1)で表される構造単位及び式(a1-2)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む[5]記載のレジスト組成物。

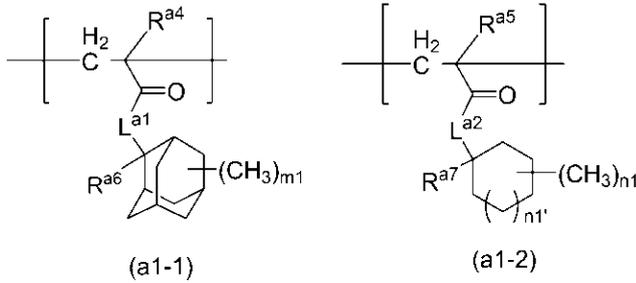
10

20

30

40

50



[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、

L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 の整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合部位を表す。

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

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

$m1$ は、0 ~ 14 のいずれかの整数を表す。

$n1$ は、0 ~ 10 のいずれかの整数を表す。

$n1'$ は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。]

[7] 酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩をさらに含有する [5] 又は [6] 記載のレジスト組成物。

[8] さらに、フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂を含有する [5] ~ [7] のいずれかに記載のレジスト組成物。

[9] (1) [5] ~ [8] のいずれかに記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明のレジスト組成物を用いることにより、良好な CD 均一性 (CDU) でレジストパターンを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本明細書において、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「 $CH_2=CH-CO-$ 」の構造を有するモノマー及び「 $CH_2=C(CH_3)-CO-$ 」の構造を有するモノマーからなる群より選ばれる少なくとも 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クリレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種」及び「アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種」を意味する。「 $CH_2=C(CH_3)-CO-$ 」又は「 $CH_2=CH-CO-$ 」を有する構造単位が例示されている場合には、双方の基を有する構造単位が同様に例示されているものとする。また、本明細書中に記載する基において、直鎖構造と分岐構造の両方をとり得るものについては、そのいずれでもよい。「組み合わせた基」とは、例示した基を 2 種以上結合させた基を意味し、それら基の価数は結合形態によって適宜変更してもよい。立体異性体が存在する場合は、全ての立体異性体を含む。

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

【0008】

< 式 (I) で表される塩 >

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

10

20

30

40

50

塩 (I) のうち、負電荷を有する側を「アニオン (I)」、正電荷を有する側を「カチオン (I)」と称することがある。

【 0 0 0 9 】

Q^1 、 Q^2 、 R^1 及び R^2 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^1 及び Q^2 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^1 及び R^2 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。

10

【 0 0 1 0 】

X^1 は、 $*-CO-O-$ 、 $*-O-CO-$ 又は $*-O-CO-O-$ ($*$ は $C(R^1)(R^2)$ 又は $C(Q^1)(Q^2)$ との結合部位を表す。) であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

L^1 及び L^2 の炭素数 1 ~ 6 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；

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

シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基が挙げられる。

L^1 としては、単結合又は炭素数 1 ~ 3 のアルカンジイル基であることが好ましく、単結合又はメチレン基であることがより好ましく、単結合であることがさらに好ましい。

L^2 としては、単結合、カルボニル基又は炭素数 1 ~ 3 のアルカンジイル基であることが好ましく、単結合、カルボニル基又はメチレン基であることがより好ましく、単結合又はカルボニル基であることがさらに好ましい。

20

30

【 0 0 1 2 】

A^1 の炭素数 3 ~ 36 の 2 価の環状炭化水素基としては、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 価の環状炭化水素基であってもよい。

【 0 0 1 3 】

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、ピフェニレン基、フェナントリレン基等の 2 価のアリール基等が挙げられる。芳香族炭化水素基は、後述のように、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有していてもよく、鎖式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基 (トリレン基、キシリレン基、クメニレン基、メシチレン基、エチルフェニレン基、*tert*-ブチルフェニレン基、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) 及び脂環式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基 (シクロヘキシルフェニレン基、アダマンチルフェニレン基等) 等が挙げられる。

40

2 種以上を組み合わせた 2 価の環状炭化水素基としては、脂環式飽和炭化水素基と芳香

50

族炭化水素基との縮合基等が挙げられる。

【0014】

A¹の環状炭化水素基が有する置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基及びこれらの基のうち2種以上を組み合わせさせた基が挙げられる。

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等が挙げられる。

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

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、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

2種以上を組み合わせさせた基としては、炭素数2～13のアルコキシカルボニル基、炭素数2～13のアルキルカルボニル基及び炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。

炭素数2～13のアルコキシカルボニル基、炭素数2～13のアルキルカルボニル基及び炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基は、上述したアルキル基又はアルコキシ基にカルボニル基又はカルボニルオキシ基が結合した基を表す。

炭素数2～13のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられ、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等が挙げられ、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。

A¹で表される炭素数3～36の2価の環状炭化水素基は、1つの置換基又は複数の置換基を有していてもよい。

【0015】

A¹の炭素数3～36の2価の環状炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-、-S-、-CO-又は-SO₂-に置き換わっていてもよい。

A¹で表される炭素数3～36の2価の環状炭化水素基が置換基を有する場合、置換基を有する前の炭素数を該環状炭化水素基の炭素数とする。

A¹で表される炭素数3～36の2価の環状炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-、-S-、-CO-又は-SO₂-に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該環状炭化水素基の炭素数とする。

【0016】

A¹で表される炭素数3～36の2価の環状炭化水素基は、炭素数3～18の2価の脂環式炭化水素基（該脂環式炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-、-S-、-CO-又は-SO₂-に置き換わっていてもよい。）又は炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基であることが好ましく、シクロヘキサンジイル基、炭素数7～18の2価の多環式の脂環式炭化水素基又はフェニレン基であることがより好ましく、炭素数7～12の2価の三環式の脂環式炭化水素基（例えばアダマンタンジイル基及びノルボルナンラクトン基）であることがさらに好ましい。

【0017】

A²における2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐状アルカンジイル基、単環式又は多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組合せることにより形成される基でもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1

10

20

30

40

50

、10 - ジイル基、ウンデカン - 1、11 - ジイル基、ドデカン - 1、12 - ジイル基、トリデカン - 1、13 - ジイル基、テトラデカン - 1、14 - ジイル基、ペンタデカン - 1、15 - ジイル基、ヘキサデカン - 1、16 - ジイル基及びヘプタデカン - 1、17 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

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

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

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

【0018】

A²の飽和炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコ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。

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。

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

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、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

2種以上を組み合わせた基としては、炭素数2～13のアルコキシカルボニル基、炭素数2～13のアルキルカルボニル基及び炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。

炭素数2～13のアルコキシカルボニル基、炭素数2～13のアルキルカルボニル基及び炭素数2～13のアルキルカルボニルオキシ基は、上述したアルキル基又はアルコキシ基にカルボニル基又はカルボニルオキシ基が結合した基を表す。

炭素数2～13のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられ、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等が挙げられ、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。

A²で表される炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基は、1つの置換基又は複数の置換基を有していてもよい。

【0019】

A²の炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - は、- O -、- S -、- CO - 又は - SO₂ - に置き換わっていてもよい。

A²で表される炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基が置換基を有する場合、置換基を有する前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。

A²で表される炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基に含まれる - CH₂ - が - O -、- S -、- CO - 又は - SO₂ - に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。

【0020】

A²で表される炭素数1～24の2価の飽和炭化水素基は、炭素数1～6のアルカンジ

10

20

30

40

50

イル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルカンジイル基であることがさらに好ましい。

【 0 0 2 1 】

R³、R⁴及びR⁵の炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基；及び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。

R³、R⁴及びR⁵の合計の炭素数は 3 ~ 6 であることが好ましく、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基であることがより好ましく、R³、R⁴及びR⁵は、全てがメチル基又はエチル基であることがさらに好ましく、R³、R⁴及びR⁵は、全てがメチル基であることがより一層好ましい。

10

【 0 0 2 2 】

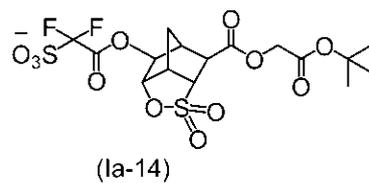
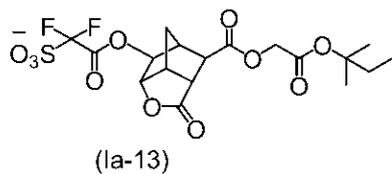
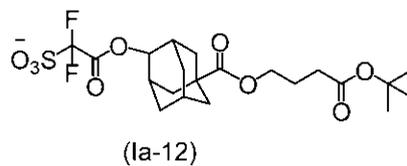
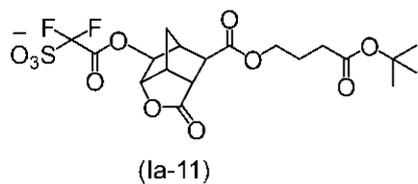
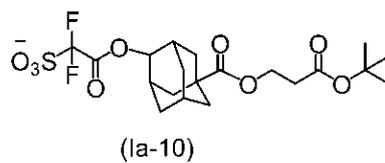
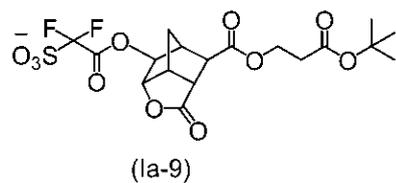
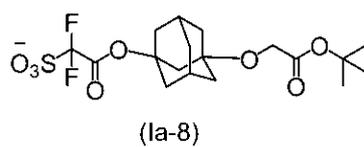
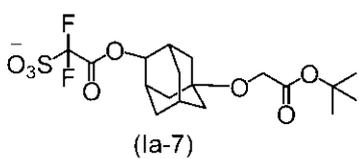
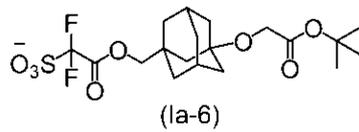
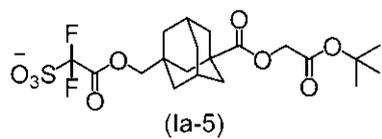
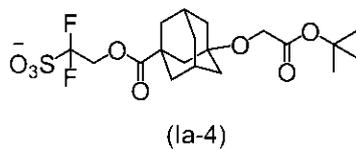
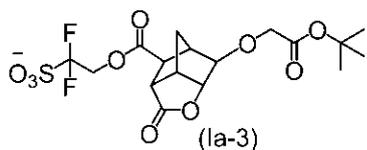
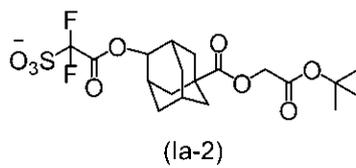
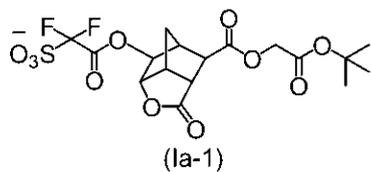
塩 (I) におけるアニオンとしては、例えば、以下の式 (I a - 1) ~ 式 (I a - 2 2) で表されるアニオンが挙げられる。中でも、式 (I a - 1) ~ 式 (I a - 8)、式 (I a - 1 3)、式 (I a - 1 9) ~ 式 (I a - 2 2) で表されるアニオンが好ましく、式 (I a - 1)、式 (I a - 2)、式 (I a - 7)、式 (I a - 8)、式 (I a - 1 3)、式 (I a - 1 9) ~ 式 (I a - 2 2) で表されるアニオンがより好ましい。

20

30

40

50



【 0 0 2 3 】

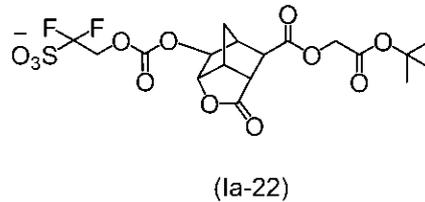
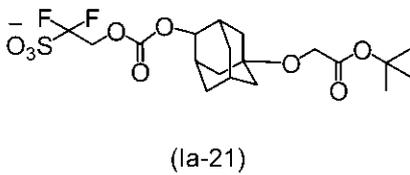
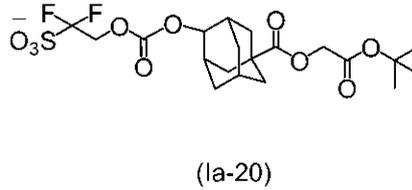
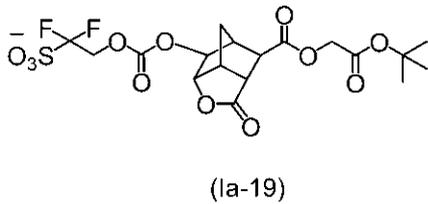
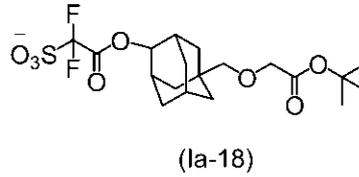
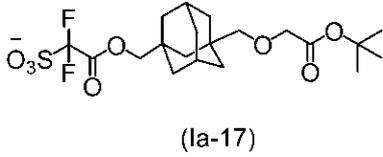
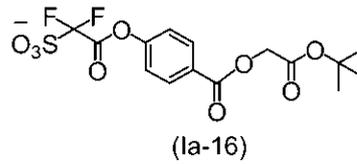
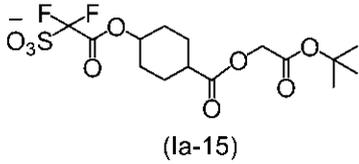
10

20

30

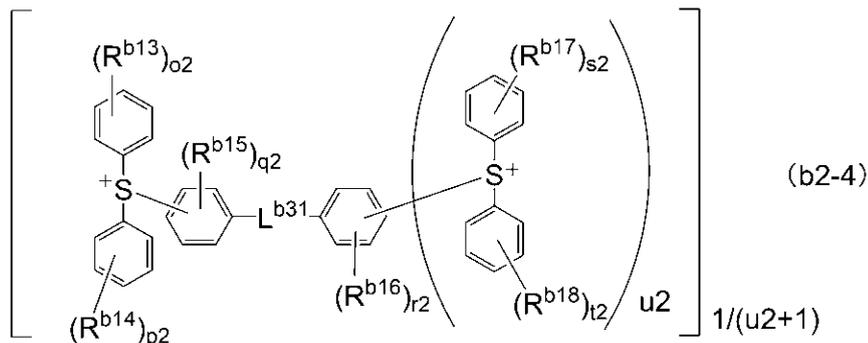
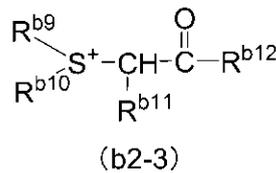
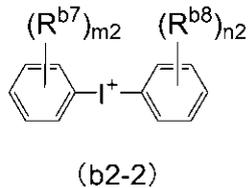
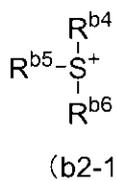
40

50



【 0 0 2 4 】

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



式(b2-1)～式(b2-4)において、

R^{b4}～R^{b6}は、それぞれ独立に、炭素数1～30の鎖式炭化水素基、炭素数3～36の脂環式炭化水素基又は炭素数6～36の芳香族炭化水素基を表し、該鎖式炭化水素基に含

10

20

30

40

50

まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 12 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基、炭素数 2 ~ 4 のアルキルカルボニル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

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

R^{b7} 及び R^{b8} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。 10

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

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

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

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

R^{b11} は、水素原子、炭素数 1 ~ 36 の鎖式炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。 20

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

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

$R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。 30

L^{b31} は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

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

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

u_2 は 0 又は 1 を表す。

o_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b13} は同一又は相異なり、 p_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b14} は同一又は相異なり、 q_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b15} は同一又は相異なり、 r_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b16} は同一又は相異なり、 s_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b17} は同一又は相異なり、 t_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b18} は同一又は相異なる。

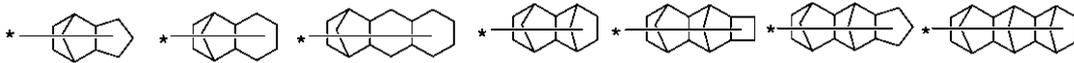
【0025】

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。 40

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

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

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。 50



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

【0026】

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

【0027】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等のアリール基が挙げられる。芳香族炭化水素基は、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有していてもよく、鎖式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、p-エチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等）及び脂環式炭化水素基を有する芳香族炭化水素基（p-シクロヘキシルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基等）等が挙げられる。なお、芳香族炭化水素基が、鎖式炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有する場合は、炭素数1～18の鎖式炭化水素基及び炭素数3～18の脂環式炭化水素基が好ましい。

20

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。

【0028】

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

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

30

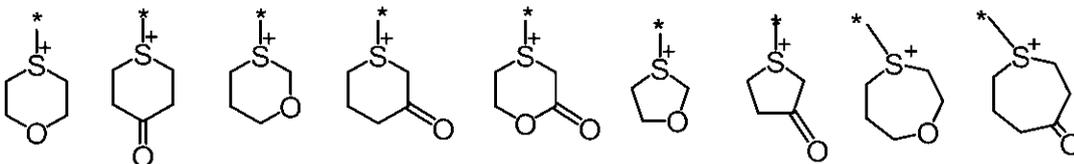
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

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。

【0029】

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

40



50

【 0 0 3 0 】

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、オキサダマンタン環等が挙げられる。

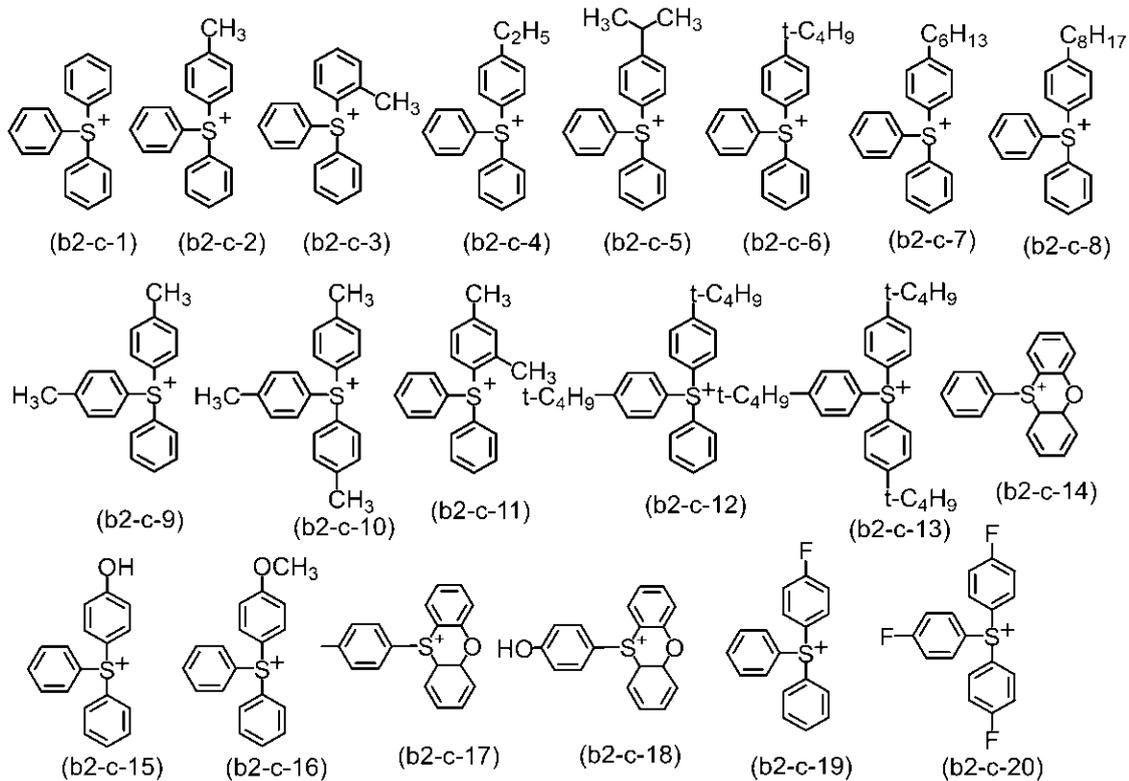
10

【 0 0 3 1 】

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

【 0 0 3 2 】

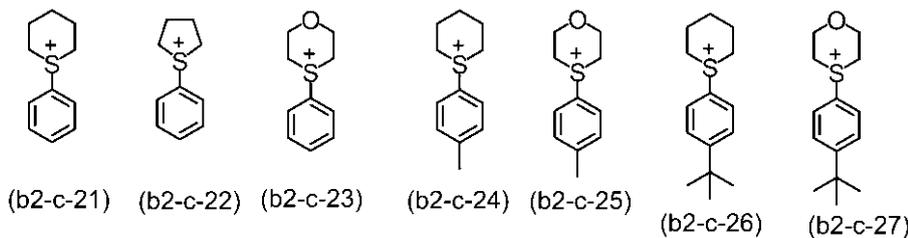
カチオン(b2-1)としては、以下のカチオンが挙げられる。



20

30

【 0 0 3 3 】

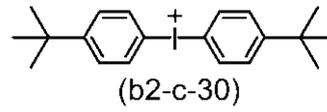
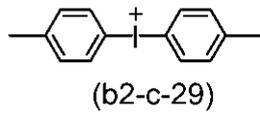
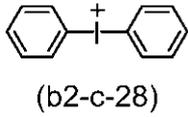


40

【 0 0 3 4 】

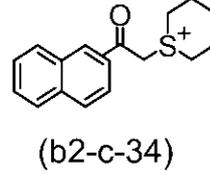
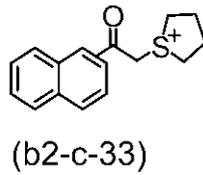
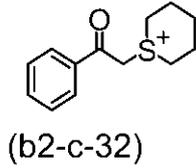
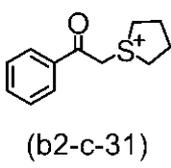
カチオン(b2-2)としては、以下のカチオン等が挙げられる。

50



【 0 0 3 5 】

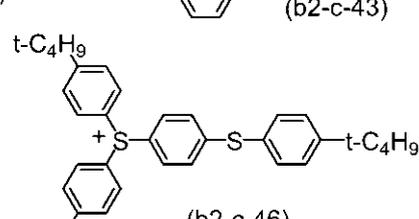
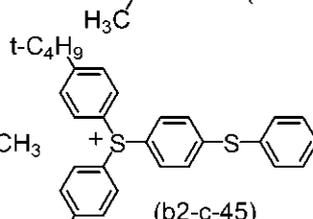
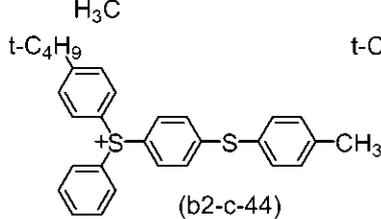
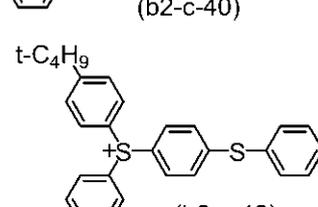
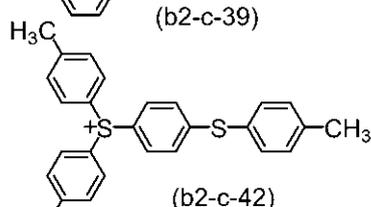
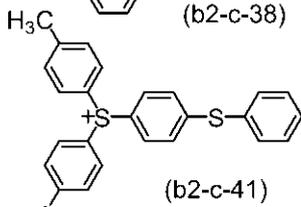
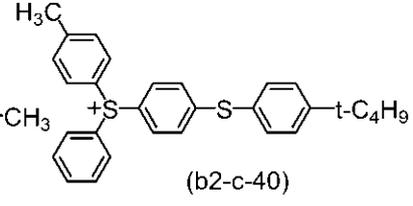
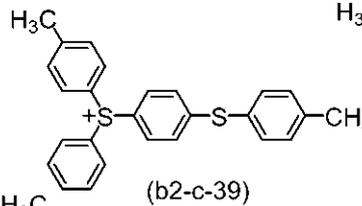
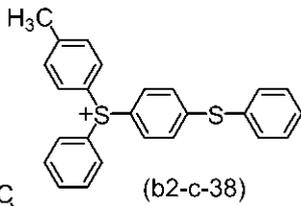
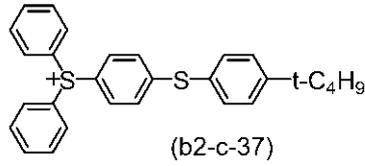
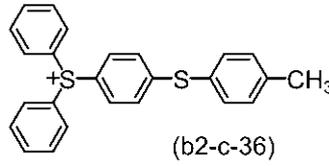
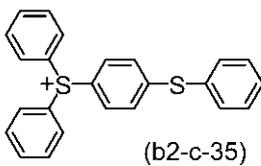
カチオン (b 2 - 3) としては、以下のカチオン等が挙げられる。



10

【 0 0 3 6 】

カチオン (b 2 - 4) としては、以下のカチオン等が挙げられる。



20

30

【 0 0 3 7 】

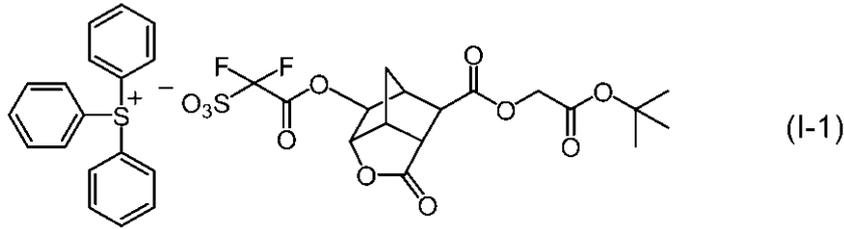
塩 (I) は、上述のアニオン及び上述の有機カチオンの組合せであり、これらは任意に組合せることができる。塩 (I) としては、好ましくは式 (I a - 1) ~ 式 (I a - 8) 、式 (I a - 13) 、式 (I a - 19) ~ 式 (I a - 22) のいずれかで表されるアニオンと、カチオン (b 2 - 1) 又はカチオン (b 2 - 3) との組合せが挙げられる。

40

【 0 0 3 8 】

塩 (I) としては、表 1 に記載の塩が挙げられる。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) で表されるカチオンとからなる塩を意味し、以下に示す塩を表す。

50



【表 1】

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

10

20

30

40

50

(I-41)	(Ia-13)	(b2-c-19)
(I-42)	(Ia-14)	(b2-c-19)
(I-43)	(Ia-1)	(b2-c-20)
(I-44)	(Ia-2)	(b2-c-20)
(I-45)	(Ia-3)	(b2-c-20)
(I-46)	(Ia-4)	(b2-c-20)
(I-47)	(Ia-5)	(b2-c-20)
(I-48)	(Ia-6)	(b2-c-20)
(I-49)	(Ia-7)	(b2-c-20)
(I-50)	(Ia-8)	(b2-c-20)
(I-51)	(Ia-9)	(b2-c-20)
(I-52)	(Ia-10)	(b2-c-20)
(I-53)	(Ia-11)	(b2-c-20)
(I-54)	(Ia-12)	(b2-c-20)
(I-55)	(Ia-13)	(b2-c-20)
(I-56)	(Ia-14)	(b2-c-20)
(I-57)	(Ia-1)	(b2-c-27)
(I-58)	(Ia-2)	(b2-c-27)
(I-59)	(Ia-3)	(b2-c-27)
(I-60)	(Ia-4)	(b2-c-27)
(I-61)	(Ia-5)	(b2-c-27)
(I-62)	(Ia-6)	(b2-c-27)
(I-63)	(Ia-7)	(b2-c-27)
(I-64)	(Ia-8)	(b2-c-27)
(I-65)	(Ia-9)	(b2-c-27)
(I-66)	(Ia-10)	(b2-c-27)
(I-67)	(Ia-11)	(b2-c-27)
(I-68)	(Ia-12)	(b2-c-27)
(I-69)	(Ia-13)	(b2-c-27)
(I-70)	(Ia-14)	(b2-c-27)
(I-71)	(Ia-1)	(b2-c-30)
(I-72)	(Ia-2)	(b2-c-30)
(I-73)	(Ia-3)	(b2-c-30)
(I-74)	(Ia-4)	(b2-c-30)
(I-75)	(Ia-5)	(b2-c-30)
(I-76)	(Ia-6)	(b2-c-30)
(I-77)	(Ia-7)	(b2-c-30)
(I-78)	(Ia-8)	(b2-c-30)
(I-79)	(Ia-9)	(b2-c-30)
(I-80)	(Ia-10)	(b2-c-30)

10

20

30

40

50

(I-81)	(Ia-11)	(b2-c-30)
(I-82)	(Ia-12)	(b2-c-30)
(I-83)	(Ia-13)	(b2-c-30)
(I-84)	(Ia-14)	(b2-c-30)
(I-85)	(Ia-1)	(b2-c-31)
(I-86)	(Ia-2)	(b2-c-31)
(I-87)	(Ia-3)	(b2-c-31)
(I-88)	(Ia-4)	(b2-c-31)
(I-89)	(Ia-5)	(b2-c-31)
(I-90)	(Ia-6)	(b2-c-31)
(I-91)	(Ia-7)	(b2-c-31)
(I-92)	(Ia-8)	(b2-c-31)
(I-93)	(Ia-9)	(b2-c-31)
(I-94)	(Ia-10)	(b2-c-31)
(I-95)	(Ia-11)	(b2-c-31)
(I-96)	(Ia-12)	(b2-c-31)
(I-97)	(Ia-13)	(b2-c-31)
(I-98)	(Ia-14)	(b2-c-31)
(I-99)	(Ia-15)	(b2-c-1)
(I-100)	(Ia-16)	(b2-c-1)
(I-101)	(Ia-17)	(b2-c-1)
(I-102)	(Ia-18)	(b2-c-1)
(I-103)	(Ia-15)	(b2-c-10)
(I-104)	(Ia-16)	(b2-c-10)
(I-105)	(Ia-17)	(b2-c-10)
(I-106)	(Ia-18)	(b2-c-10)
(I-107)	(Ia-15)	(b2-c-19)
(I-108)	(Ia-16)	(b2-c-19)
(I-109)	(Ia-17)	(b2-c-19)
(I-110)	(Ia-18)	(b2-c-19)
(I-111)	(Ia-15)	(b2-c-20)
(I-112)	(Ia-16)	(b2-c-20)
(I-113)	(Ia-17)	(b2-c-20)
(I-114)	(Ia-18)	(b2-c-20)
(I-115)	(Ia-15)	(b2-c-27)
(I-116)	(Ia-16)	(b2-c-27)
(I-117)	(Ia-17)	(b2-c-27)
(I-118)	(Ia-18)	(b2-c-27)
(I-119)	(Ia-15)	(b2-c-30)
(I-120)	(Ia-16)	(b2-c-30)

10

20

30

40

50

(I-121)	(Ia-17)	(b2-c-30)
(I-122)	(Ia-18)	(b2-c-30)
(I-123)	(Ia-15)	(b2-c-31)
(I-124)	(Ia-16)	(b2-c-31)
(I-125)	(Ia-17)	(b2-c-31)
(I-126)	(Ia-18)	(b2-c-31)
(I-127)	(Ia-19)	(b2-c-1)
(I-128)	(Ia-20)	(b2-c-1)
(I-129)	(Ia-21)	(b2-c-1)
(I-130)	(Ia-22)	(b2-c-1)
(I-131)	(Ia-19)	(b2-c-10)
(I-132)	(Ia-20)	(b2-c-10)
(I-133)	(Ia-21)	(b2-c-10)
(I-134)	(Ia-22)	(b2-c-10)
(I-135)	(Ia-19)	(b2-c-19)
(I-136)	(Ia-20)	(b2-c-19)
(I-137)	(Ia-21)	(b2-c-19)
(I-138)	(Ia-22)	(b2-c-19)
(I-139)	(Ia-19)	(b2-c-20)
(I-140)	(Ia-20)	(b2-c-20)
(I-141)	(Ia-21)	(b2-c-20)
(I-142)	(Ia-22)	(b2-c-20)
(I-143)	(Ia-19)	(b2-c-27)
(I-144)	(Ia-20)	(b2-c-27)
(I-145)	(Ia-21)	(b2-c-27)
(I-146)	(Ia-22)	(b2-c-27)
(I-147)	(Ia-19)	(b2-c-30)
(I-148)	(Ia-20)	(b2-c-30)
(I-149)	(Ia-21)	(b2-c-30)
(I-150)	(Ia-22)	(b2-c-30)
(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

40

【0039】

中でも、塩(I)は、塩(I-1)～塩(I-8)、塩(I-13)、塩(I-15)～塩(I-22)、塩(I-27)、塩(I-29)～塩(I-36)、塩(I-41)、塩(I-43)～塩(I-50)、塩(I-55)、塩(I-57)～塩(I-64)、塩(I-69)、塩(I-71)～塩(I-78)、塩(I-83)、塩(I-85)～塩(I-92)、塩(I-97)、塩(I-127)～塩(I-154)であることが好ましい。

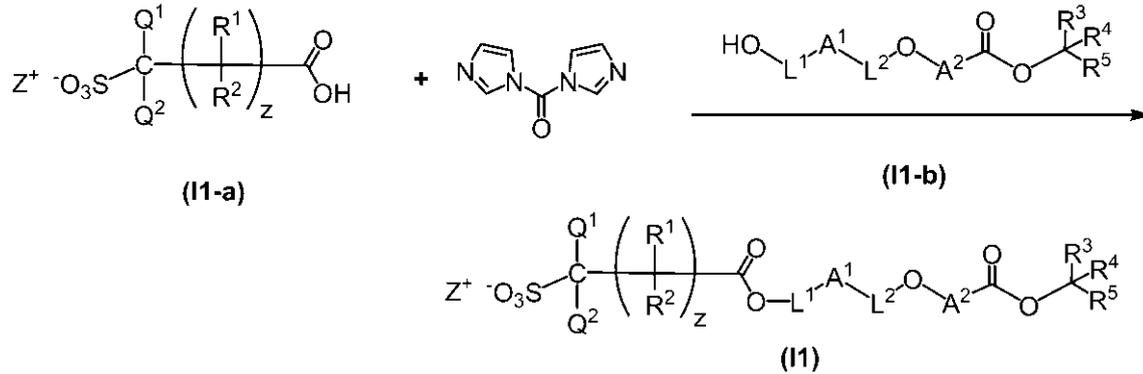
【0040】

<塩(I)の製造方法>

【0041】

50

塩 (I) において、 X^1 が、 $* - CO - O -$ ($*$ は、 $C(R^1)(R^2)$ 又は $C(Q^1)(Q^2)$ との結合部位を表す。) である塩 (式 (I 1) で表される塩) は、例えば、式 (I 1 - a) で表される塩とカルボニルジイミダゾールとを溶剤中で反応させた後、さらに、式 (I 1 - b) で表される化合物と反応させることにより製造することができる。



10

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

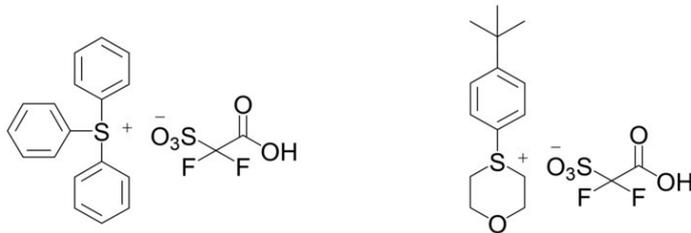
この反応における溶剤としては、クロロホルム、アセトニトリル等が挙げられる。

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。

【0042】

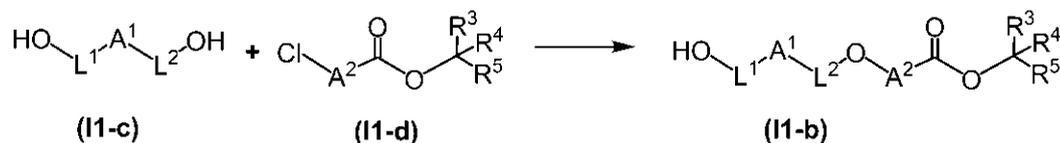
20

式 (I 1 - a) 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 2008 - 127367 号公報、特開 2011 - 046694 号公報に記載された方法で製造することができる。



30

式 (I 1 - b) で表される化合物は、例えば、式 (I 1 - d) で表される化合物と式 (I 1 - c) で表される化合物とを、塩基存在下、溶剤中で反応させることにより製造することができる。



40

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

この反応における溶剤としては、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルム、アセトニトリル等が挙げられる。

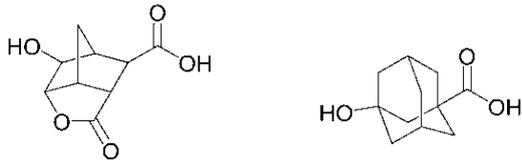
この反応における塩基としては、炭酸カリウム、ヨウ化カリウム、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。

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。

【0043】

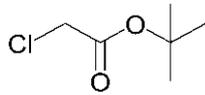
式 (I 1 - c) で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。

50



【 0 0 4 4 】

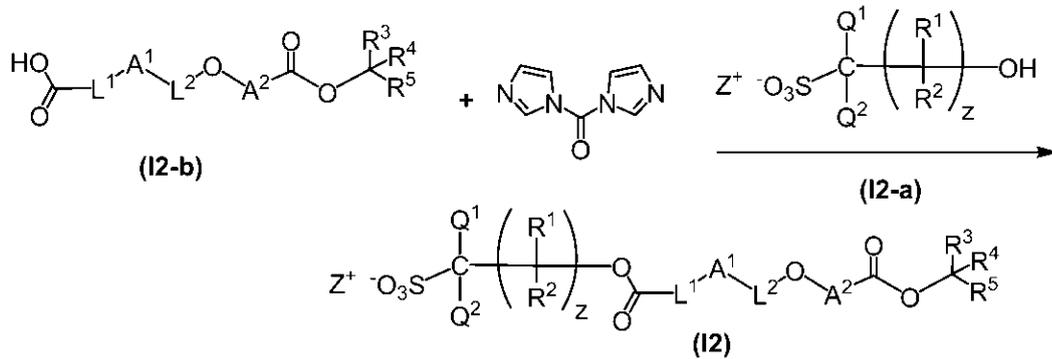
式 (I 1 - d) で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



10

【 0 0 4 5 】

塩 (I) において、 X^1 が、 $* - O - C O -$ ($*$ は、 $C (R^1) (R^2)$ 又は $C (Q^1) (Q^2)$) との結合部位を表す。) である塩 (式 (I 2) で表される塩) は、例えば、式 (I 2 - b) で表される化合物とカルボニルジイミダゾールとを溶剤中で反応させた後、さらに、式 (I 2 - a) で表される塩と反応させることにより製造することができる。



20

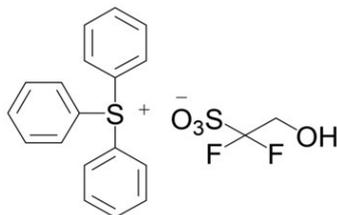
(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

この反応における溶剤としては、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。

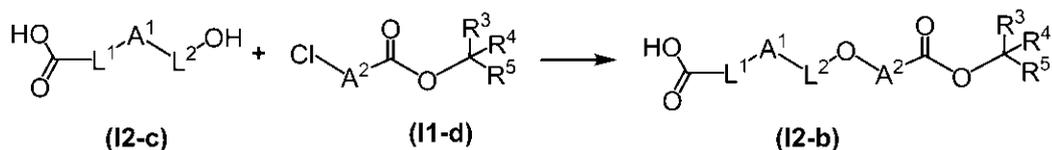
【 0 0 4 6 】

式 (I 2 - a) 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 2 0 1 2 - 1 9 3 1 7 0 号公報に記載された方法で製造することができる。



40

式 (I 2 - b) で表される化合物は、例えば、式 (I 1 - d) で表される化合物と式 (I 2 - c) で表される化合物とを、塩基存在下、溶剤中で反応させることにより製造することができる。



50

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

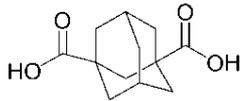
この反応における溶剤としては、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルム、アセトニトリル等が挙げられる。

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、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。

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。

【0047】

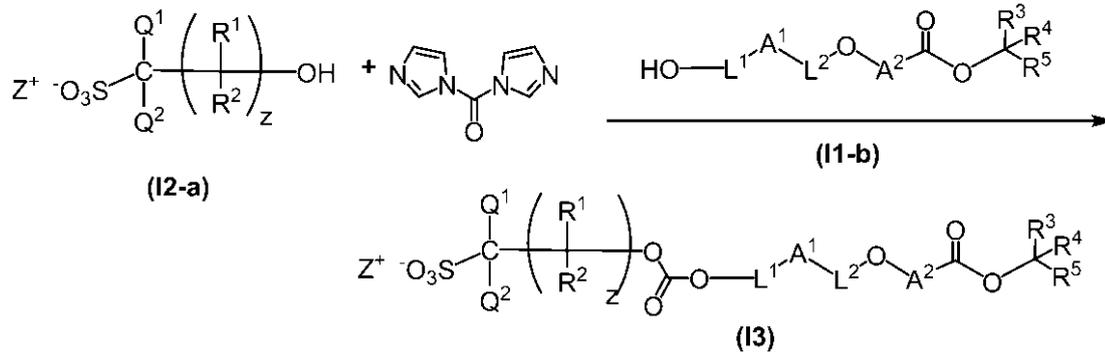
式(I2-c)で表される化合物としては、下記式で表される化合物等が挙げられ、市場より容易に入手することができる。



10

【0048】

塩(I)において、X¹が、* - O - CO - O - (*は、C(R¹)(R²)又はC(Q¹)(Q²)との結合部位を表す。)である塩(式(I3)で表される塩)は、例えば、式(I2-a)で表される塩とカルボニルジイミダゾールとを溶剤中で反応させた後、さらに、式(I1-b)で表される化合物と反応させることにより製造することができる。



20

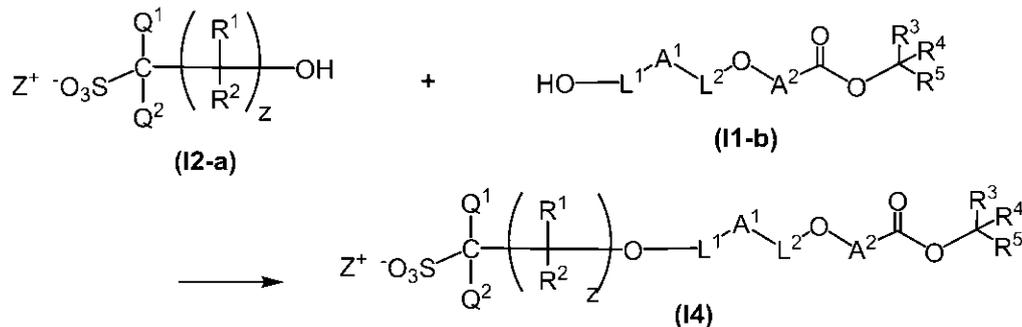
(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

この反応における溶剤としては、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。

【0049】

塩(I)において、X¹が、* - O - (*は、C(R¹)(R²)又はC(Q¹)(Q²)との結合部位を表す。)である塩(式(I4)で表される塩)は、例えば、式(I2-a)で表される塩と式(I1-b)で表される化合物とを塩基触媒下、溶剤中で反応させることにより製造することができる。



40

(式中、全ての符号は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

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剤としては、クロロホルム、アセトニトリル、テトラヒドロフラン

50

、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

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。

【0050】

<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。塩(I)を1種含んでいてもよいし、塩(I)を2種以上含んでいてもよい。

本発明の酸発生剤は、塩(I)に加えて、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)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0051】

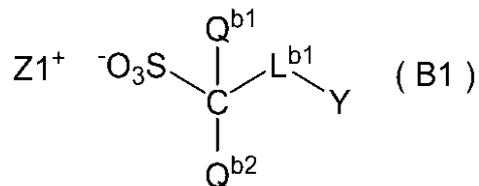
酸発生剤(B)は、非イオン系又はイオン系のいずれを用いてもよい。非イオン系酸発生剤としては、スルホネートエステル類(例えば2-ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N-スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノ 4-スルホネート)、スルホン類(例えばジスルホン、ケトスルホン、スルホニルジアゾメタン)等が挙げられる。イオン系酸発生剤としては、オニウムカチオンを含むオニウム塩(例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩)が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等が挙げられる。

【0052】

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

【0053】

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



[式(B1)中、

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

$\text{L}^{\text{b}1}$ は、炭素数1~24の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

Yは、置換基を有していてもよいメチル基又は置換基を有していてもよい炭素数3~18の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-、-S(O)₂-又は-CO-に置き換わっていてもよい。

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

【0054】

$\text{Q}^{\text{b}1}$ 及び $\text{Q}^{\text{b}2}$ の表すペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフル

オロペンチル基及びペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

Q^{b1}及びQ^{b2}は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましく、ともにフッ素原子であることがより好ましい。

【0055】

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

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

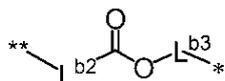
エタン-1,1-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、ペンタン-2,4-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,2-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基、2-メチルブタン-1,4-ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；

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

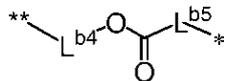
ノルボルナン-1,4-ジイル基、ノルボルナン-2,5-ジイル基、アダマンタン-1,5-ジイル基、アダマンタン-2,6-ジイル基等の多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

【0056】

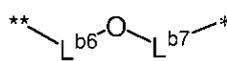
L^{b1}で表される2価の飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、式(b1-1)～式(b1-3)のいずれかで表される基が挙げられる。なお、式(b1-1)～式(b1-3)で表される基及びそれらの具体例である式(b1-4)～式(b1-11)で表される基において、*及び**は結合部位を表し、*は-Yとの結合手を表す。



(b1-1)



(b1-2)



(b1-3)

[式(b1-1)中、

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

L^{b3}は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わっていてもよい。

ただし、L^{b2}とL^{b3}との炭素数合計は、22以下である。

式(b1-2)中、

L^{b4}は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b5}は、単結合又は炭素数1～22の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わっていてもよい。

ただし、L^{b4}とL^{b5}との炭素数合計は、22以下である。

式(b1-3)中、

10

20

30

40

50

L^{b6}は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 3 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

L^{b7}は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 3 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる - C H₂ - は、- O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

ただし、L^{b6}とL^{b7}との炭素数合計は、2 3 以下である。]

【 0 0 5 7 】

式 (b 1 - 1) ~ 式 (b 1 - 3) で表される基においては、飽和炭化水素基に含まれる - C H₂ - が - O - 又は - C O - に置き換わっている場合、置き換わる前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。

2 価の飽和炭化水素基としては、L^{b1}の 2 価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

L^{b2}は、好ましくは単結合である。

L^{b3}は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基である。

L^{b4}は、好ましくは炭素数 1 ~ 8 の 2 価の飽和炭化水素基であり、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

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

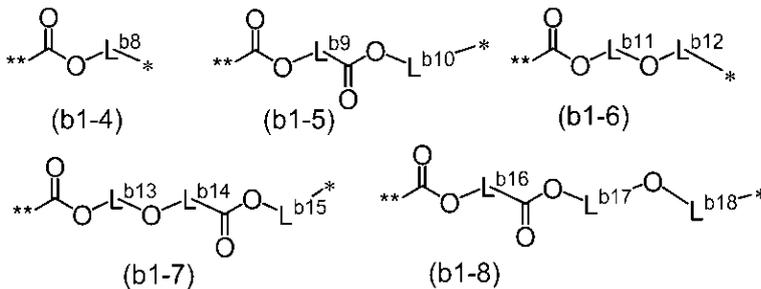
L^{b6}は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 4 の 2 価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

L^{b7}は、好ましくは単結合又は炭素数 1 ~ 1 8 の 2 価の飽和炭化水素基であり、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子はフッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよく、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - C H₂ - は - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

L¹で表される 2 価の飽和炭化水素基に含まれる - C H₂ - が - O - 又は - C O - で置き換わった基としては、式 (b 1 - 1) 又は式 (b 1 - 3) で表される基が好ましい。

【 0 0 5 8 】

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



[式 (b 1 - 4) 中、

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

式 (b 1 - 5) 中、

L^{b9}は、炭素数 1 ~ 2 0 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 H₂ - は - O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

L^{b10}は、単結合又は炭素数 1 ~ 1 9 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

ただし、L^{b9}及びL^{b10}の合計炭素数は 2 0 以下である。

式 (b 1 - 6) 中、

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

L^{b12}は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該 2 価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基に置換されていてもよい。

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

式(b1-7)中、

L^{b13} は、炭素数1~19の2価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b14} は、単結合又は炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

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

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

式(b1-8)中、

L^{b16} は、炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表し、該2価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよい。

L^{b17} は、炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表す。

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

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

【0059】

L^{b8} は、好ましくは炭素数1~4の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b9} は、好ましくは炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b10} は、好ましくは単結合又は炭素数1~19の2価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b11} は、好ましくは炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b12} は、好ましくは単結合又は炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b13} は、好ましくは炭素数1~12の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b14} は、好ましくは単結合又は炭素数1~6の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b15} は、好ましくは単結合又は炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数1~8の2価の飽和炭化水素基である。

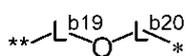
L^{b16} は、好ましくは炭素数1~12の2価の飽和炭化水素基である。

L^{b17} は、好ましくは炭素数1~6の2価の飽和炭化水素基である。

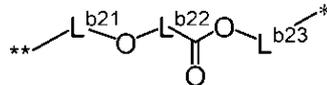
L^{b18} は、好ましくは単結合又は炭素数1~17の2価の飽和炭化水素基であり、より好ましくは単結合又は炭素数1~4の2価の飽和炭化水素基である。

【0060】

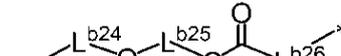
式(b1-3)で表される基としては、式(b1-9)~式(b1-11)でそれぞれ表される基が挙げられる。



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

式(b1-9)中、

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

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

ただし、 L^{b19} 及び L^{b20} の合計炭素数は23以下である。

式(b1-10)中、

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

10

20

30

40

50

L^{b22}は、単結合又は炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b23}は、単結合又は炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基に置換されていてもよい。該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよく、該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

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

式 (b1-11) 中、

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

10

L^{b25}は、炭素数 1 ~ 21 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b26}は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、ヒドロキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基に置換されていてもよい。該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよく、該アルキルカルボニルオキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基に置換されていてもよい。

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

【0061】

なお、式 (b1-9) で表される基から式 (b1-11) で表される基においては、飽和炭化水素基に含まれる水素原子がアルキルカルボニルオキシ基に置換されている場合、置き換わる前の炭素数を該飽和炭化水素基の炭素数とする。

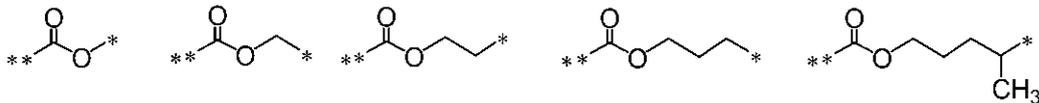
20

【0062】

アルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、アダマンチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0063】

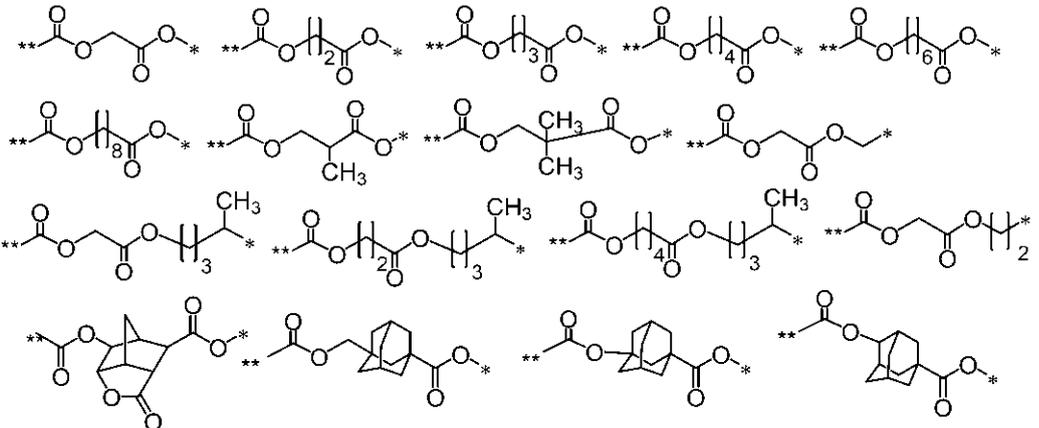
式 (b1-4) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【0064】

式 (b1-5) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

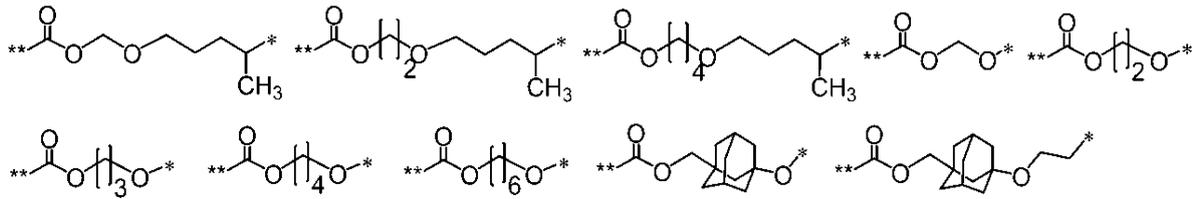


40

【0065】

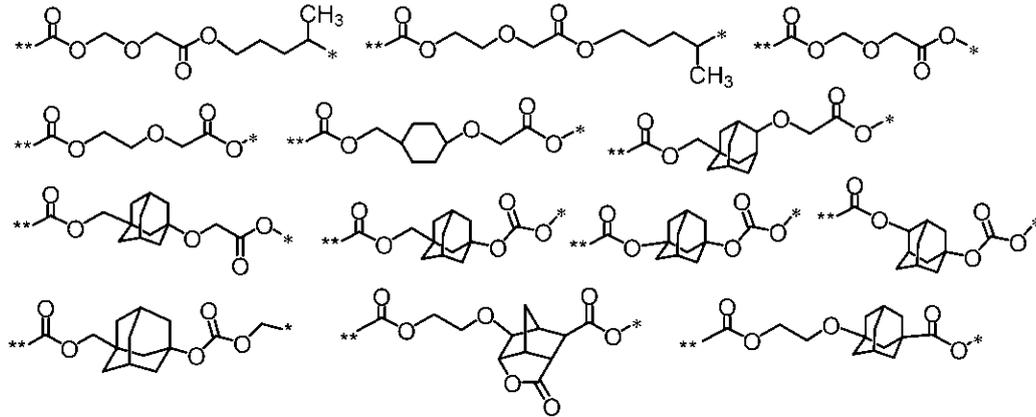
式 (b1-6) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

50



【 0 0 6 6 】

式 (b 1 - 7) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

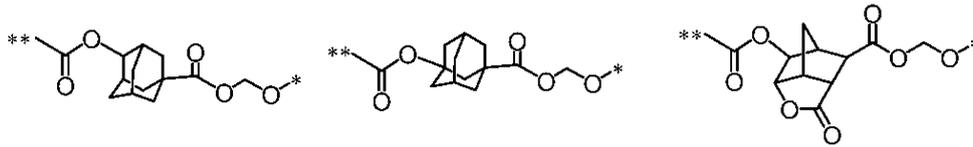


10

20

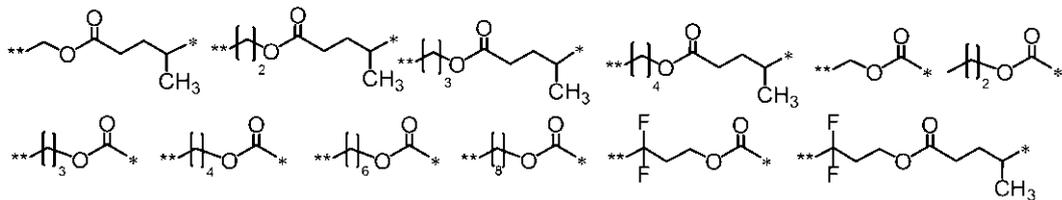
【 0 0 6 7 】

式 (b 1 - 8) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



【 0 0 6 8 】

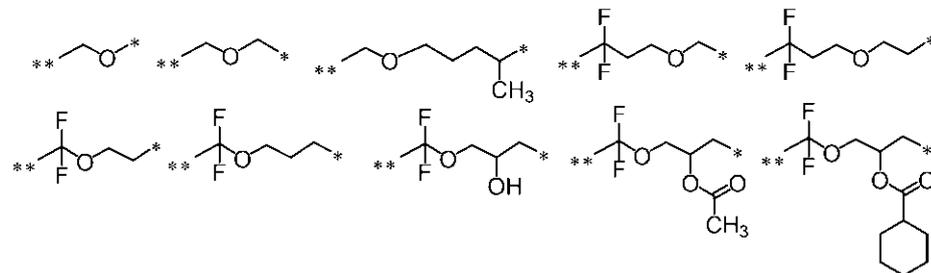
式 (b 1 - 2) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【 0 0 6 9 】

式 (b 1 - 9) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

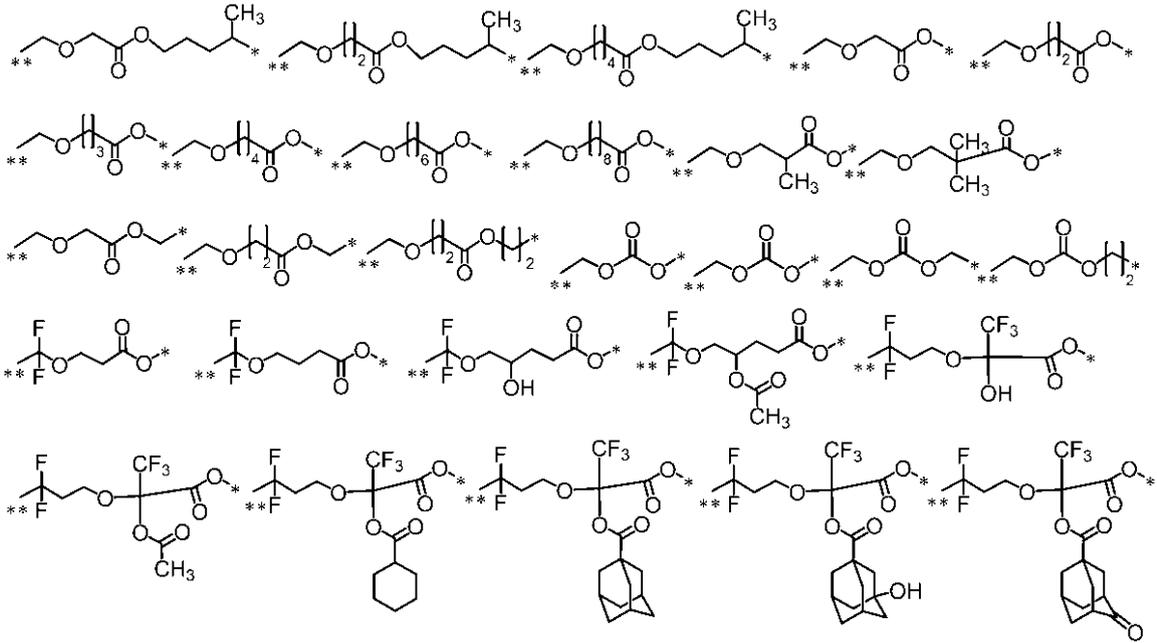


40

【 0 0 7 0 】

50

式 (b 1 - 1 0) で表される基としては、以下のものが挙げられる。

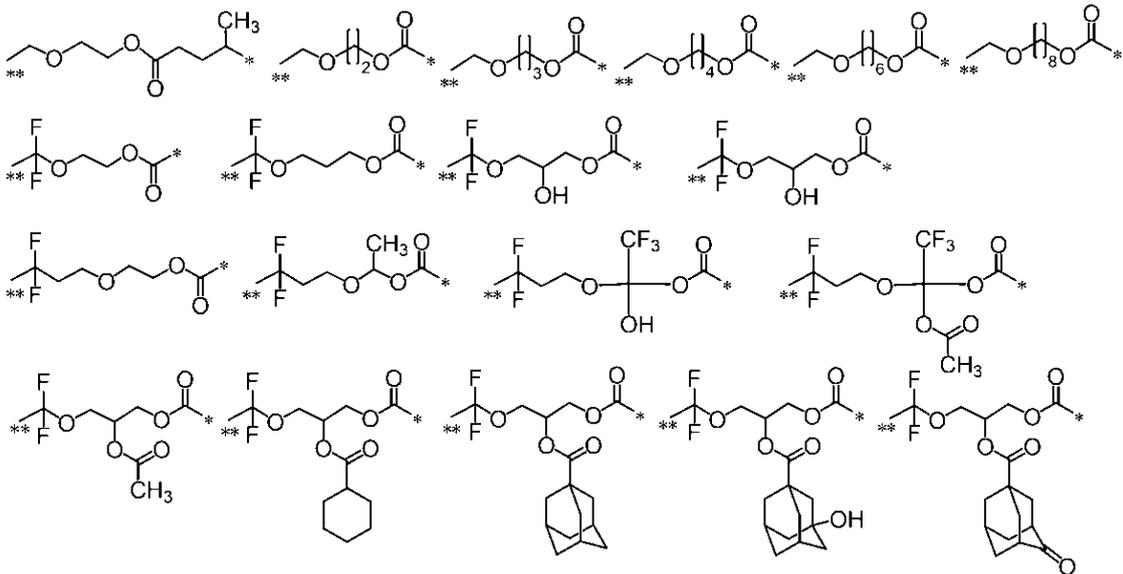


10

20

【 0 0 7 1 】

式 (b 1 - 1 1) で表される基としては、以下のものが挙げられる。



30

【 0 0 7 2 】

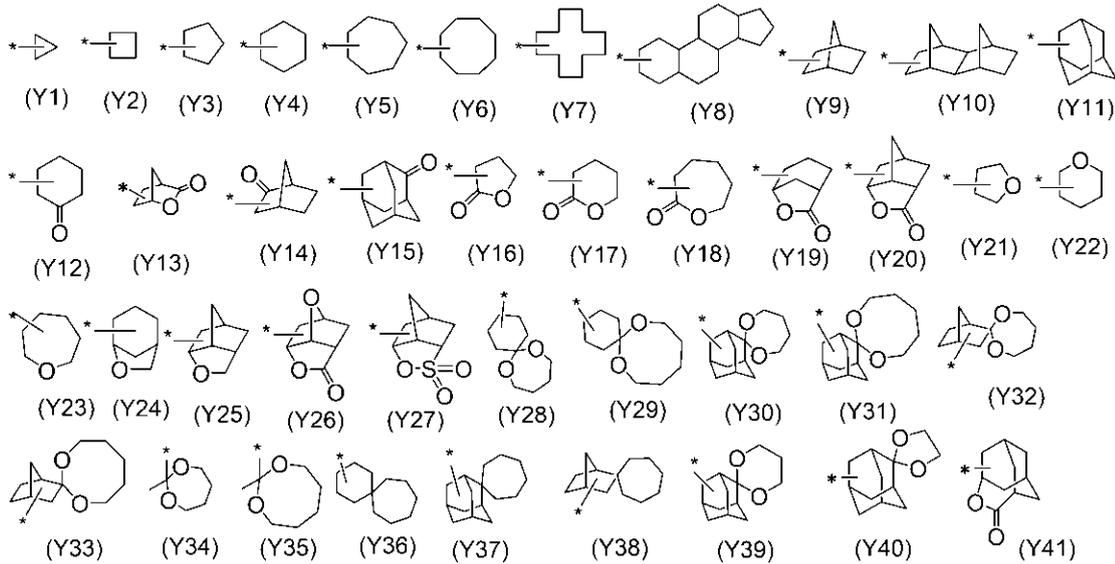
Y で表される脂環式炭化水素基としては、式 (Y 1) ~ 式 (Y 1 1) 、式 (Y 3 6) ~ 式 (Y 3 8) で表される基が挙げられる。

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

【 0 0 7 3 】

40

50



10

Yで表される脂環式炭化水素基としては、好ましくは式(Y1)~式(Y20)、式(Y26)、式(Y27)、式(Y30)、式(Y31)、式(Y39)~式(Y41)のいずれかで表される基であり、より好ましくは式(Y11)、式(Y15)、式(Y16)、式(Y20)、式(Y26)、式(Y27)、式(Y30)、式(Y31)、式(Y39)又は式(Y40)で表される基であり、さらに好ましくは式(Y11)、式(Y15)、式(Y20)、式(Y30)、式(Y39)又は式(Y40)で表される基である。

20

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

【0074】

Yで表されるメチル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシ基、 $-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$ 基又は $-(CH_2)_{ja}-O-CO-R^{b1}$ 基(式中、 R^{b1} は、炭素数1~16のアルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。 ja は、0~4のいずれかの整数を表す。炭素数1~16のアルキル基、及び炭素数3~16の脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。)等が挙げられる。

30

Yで表される脂環式炭化水素基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基、炭素数7~21のアラルキル基、炭素数2~4のアルキルカルボニル基、グリシジルオキシ基、 $-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$ 基又は $-(CH_2)_{ja}-O-CO-R^{b1}$ 基(式中、 R^{b1} は、炭素数1~16のアルキル基、炭素数3~16の脂環式炭化水素基又は炭素数6~18の芳香族炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。 ja は、0~4のいずれかの整数を表す。炭素数1~16のアルキル基、及び炭素数3~16の脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。)等が挙げられる。

40

【0075】

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

脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノ

50

ルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

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

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。

10

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

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

ア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。

20

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

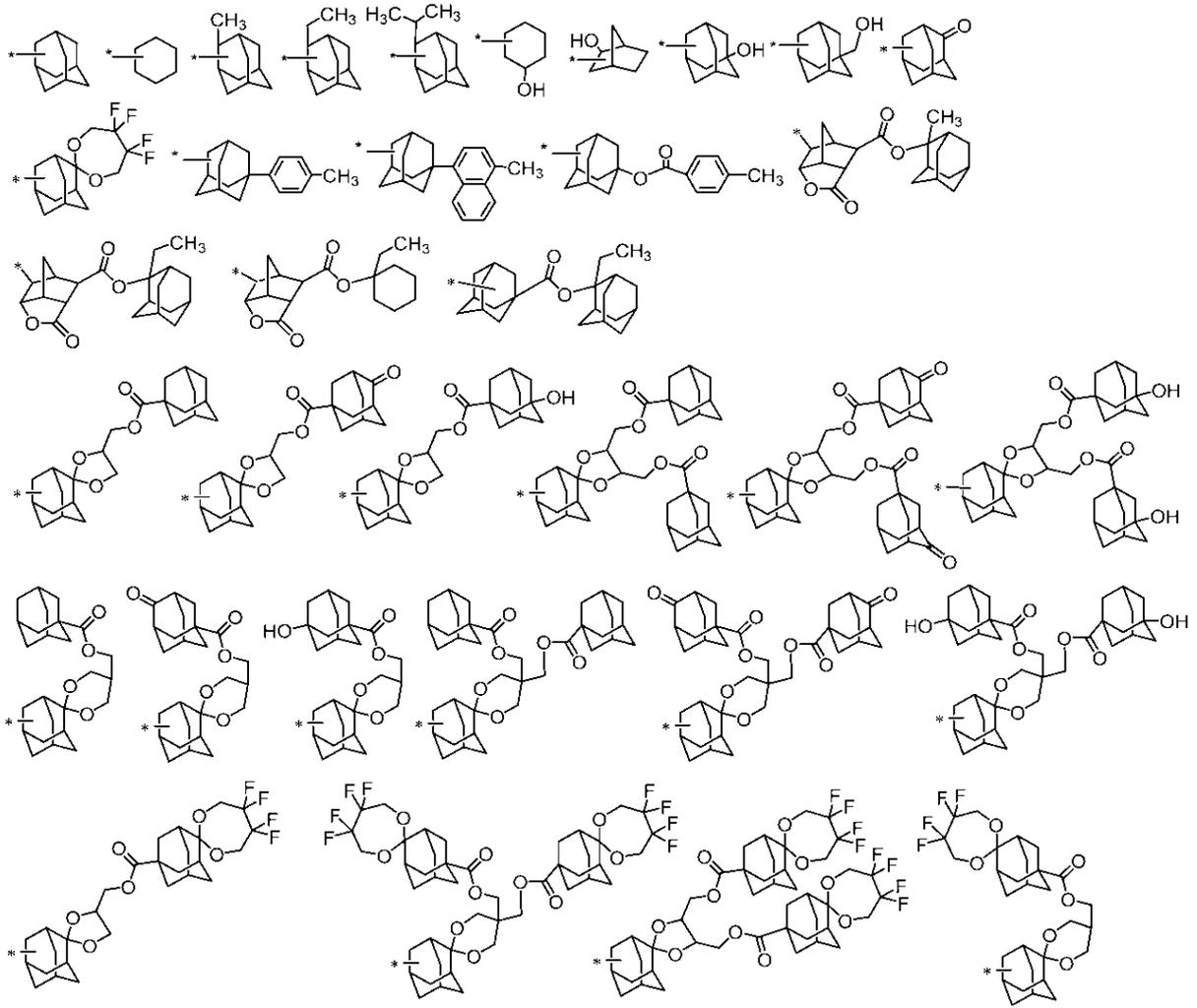
【 0 0 7 6 】

Y としては、以下のものが挙げられる。

30

40

50



10

20

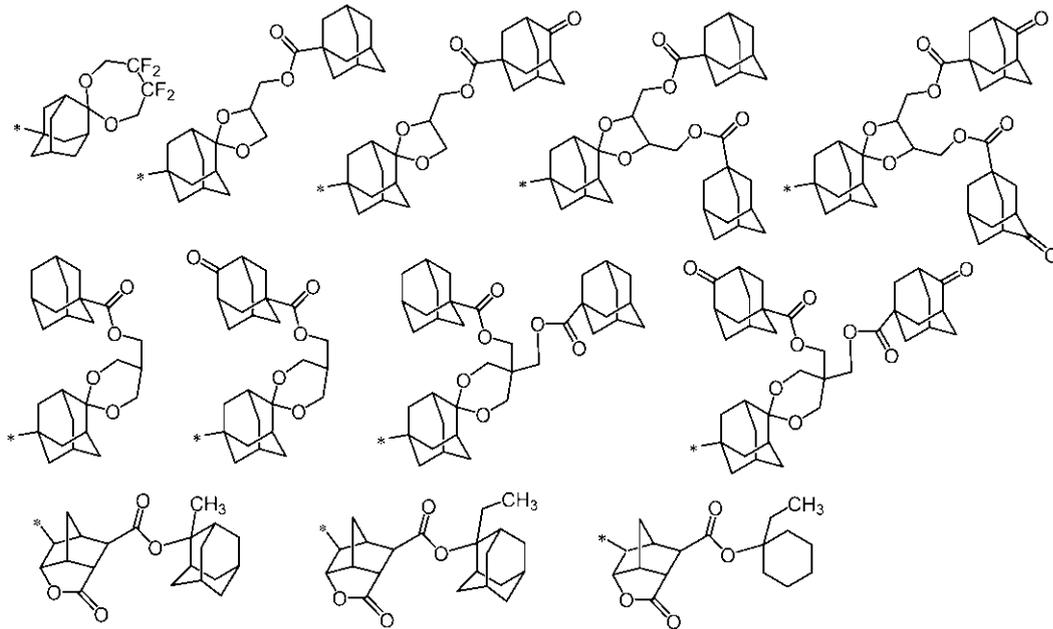
【 0 0 7 7 】

30

Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基を有していてもよいアダマンチル基であり、該脂環式炭化水素基又はアダマンチル基を構成する -CH₂- は -CO-、-S(O)₂- 又は -C(O)- に置き換わっていてもよい。Yは、さらに好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基、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

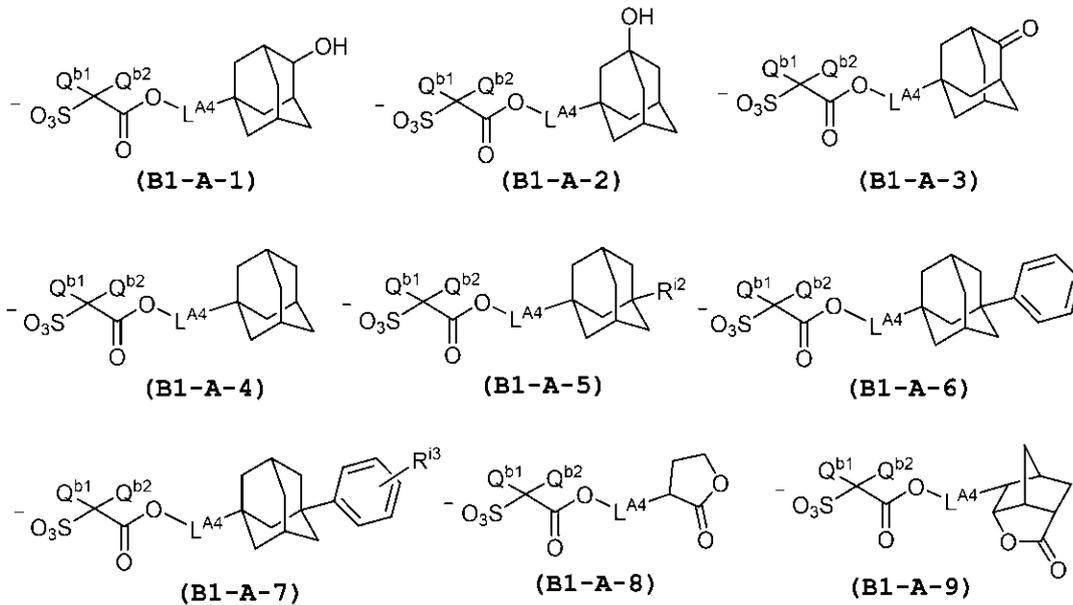


10

【 0 0 7 8 】

式 (B 1) で表される塩におけるアニオンとしては、式 (B 1 - A - 1) ~ 式 (B 1 - A - 5 5) 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。

20

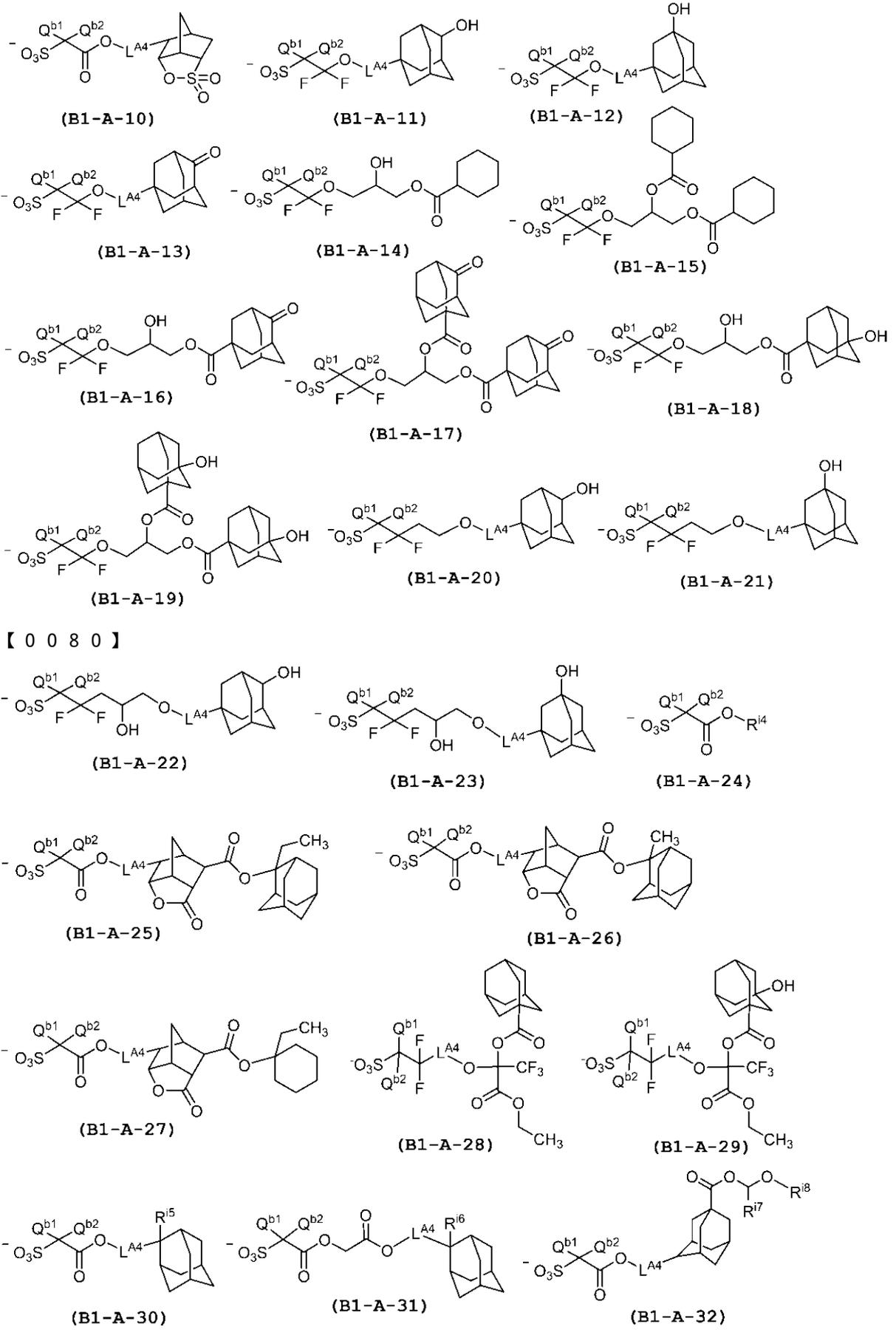


30

40

【 0 0 7 9 】

50



10

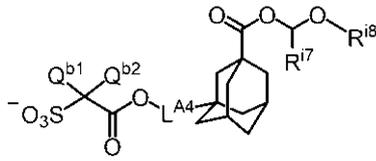
20

30

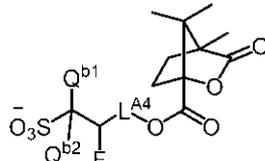
40

50

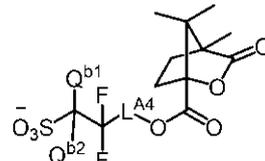
【 0 0 8 1 】



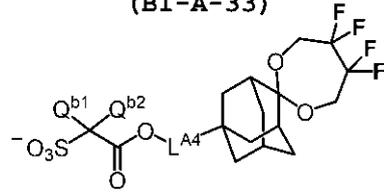
(B1-A-33)



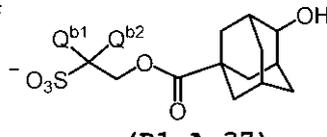
(B1-A-34)



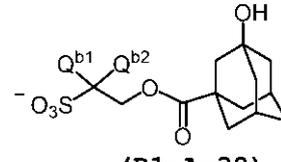
(B1-A-35)



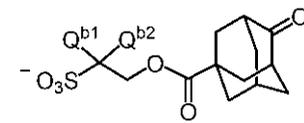
(B1-A-36)



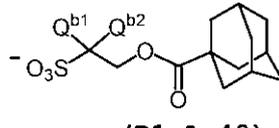
(B1-A-37)



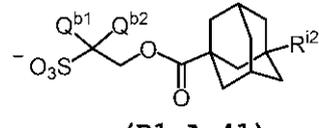
(B1-A-38)



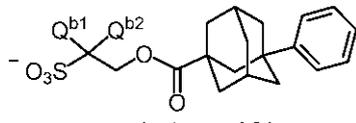
(B1-A-39)



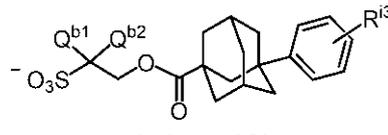
(B1-A-40)



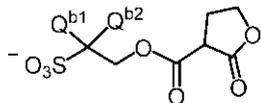
(B1-A-41)



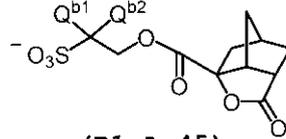
(B1-A-42)



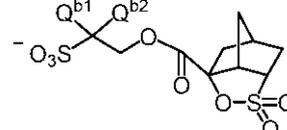
(B1-A-43)



(B1-A-44)



(B1-A-45)



(B1-A-46)

【 0 0 8 2 】

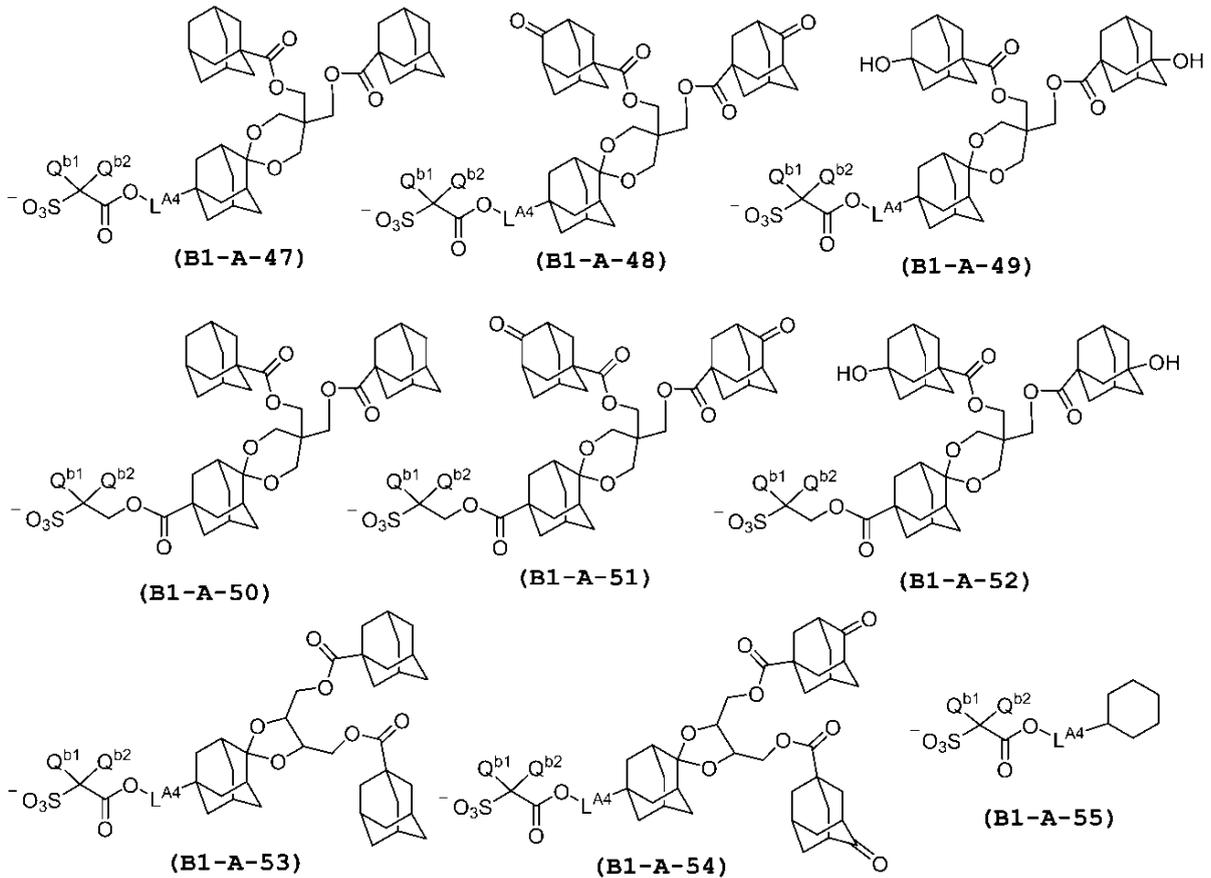
10

20

30

40

50



10

20

ここで $R^{i2} \sim R^{i7}$ は、互いに独立に、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基である。 R^{i8} は、例えば、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 5 ~ 12 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせることにより形成される基、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。 L^{A4} は、単結合又は炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基である。

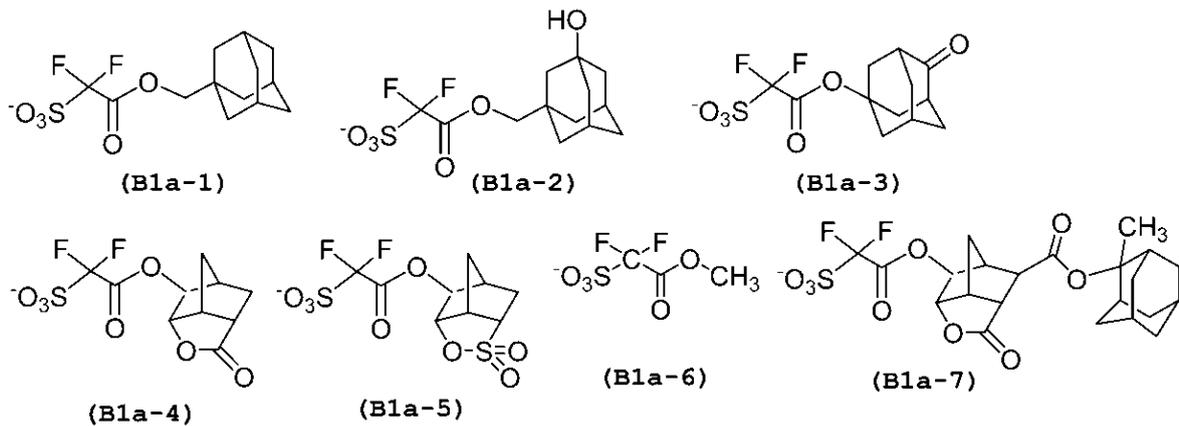
30

Q^{b1} 及び Q^{b2} は、上記と同じ意味を表す。

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

【0083】

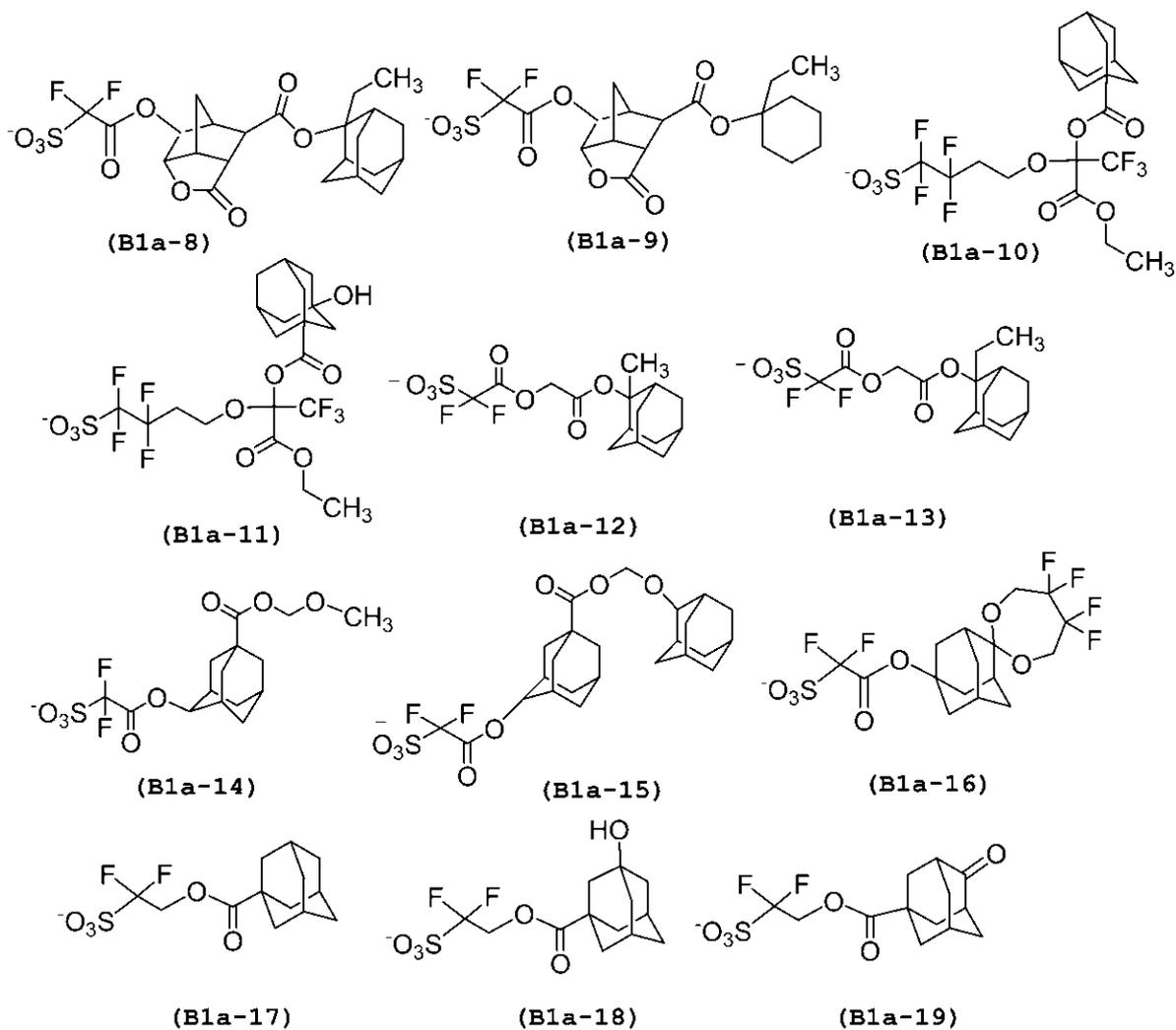
好ましい式 (B1) で表される塩におけるアニオンとしては、式 (B1a-1) ~ 式 (B1a-34) でそれぞれ表されるアニオンが挙げられる。



40

50

【 0 0 8 4 】

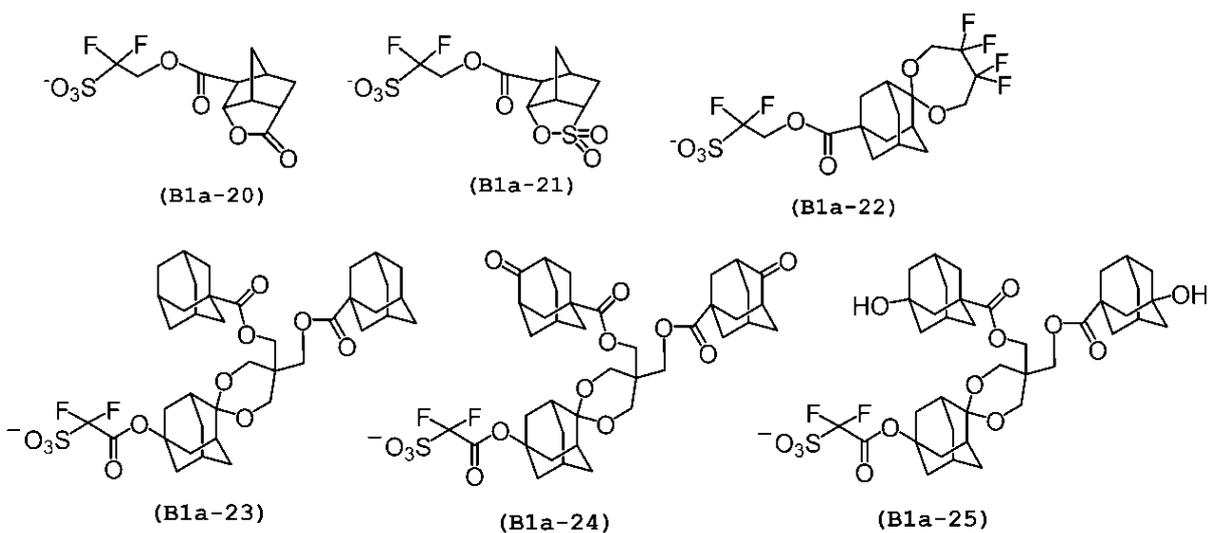


10

20

30

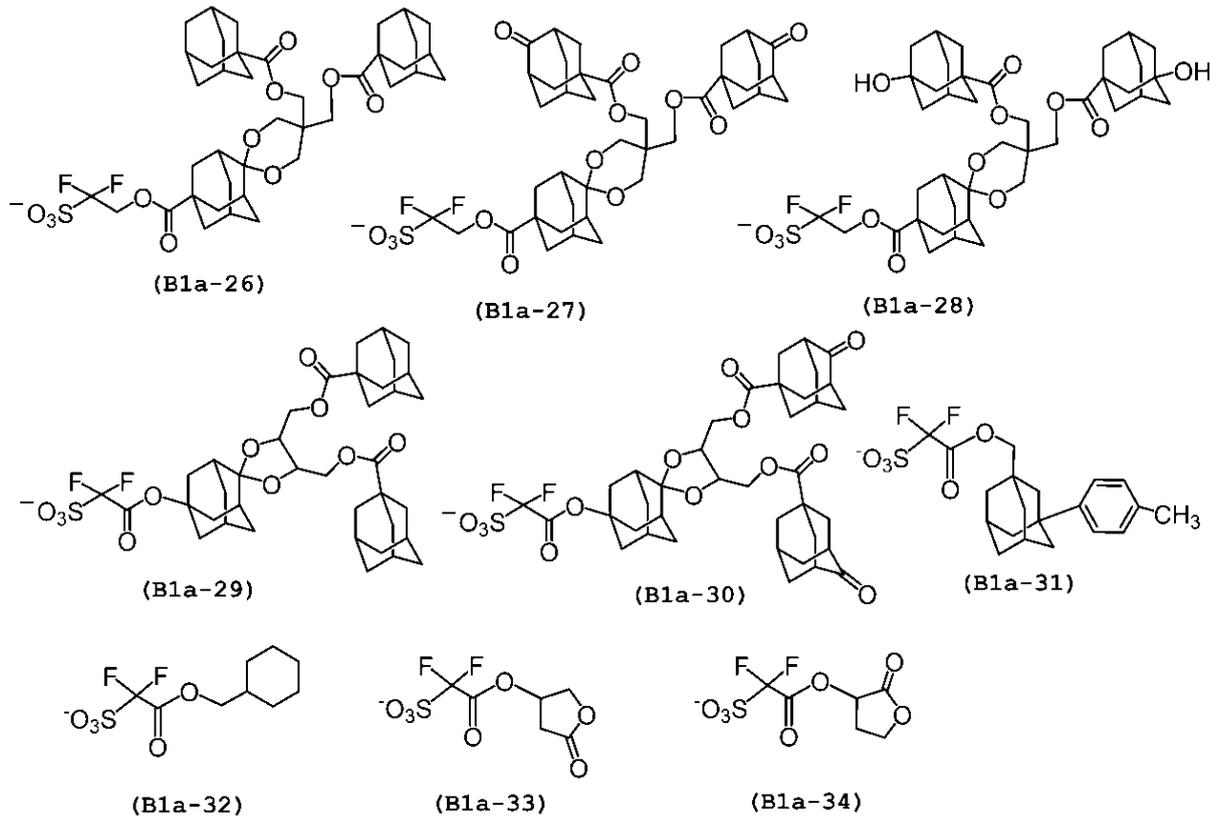
【 0 0 8 5 】



40

【 0 0 8 6 】

50



10

20

【0087】

なかでも、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。

【0088】

Z¹⁺の有機カチオンとしては、有機オニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及び有機ホスホニウムカチオン等が挙げられ、塩(I)におけるカチオンZ⁺と同じものが挙げられる。

30

【0089】

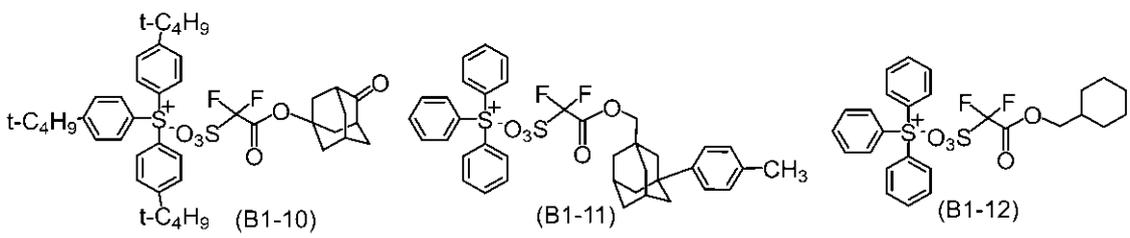
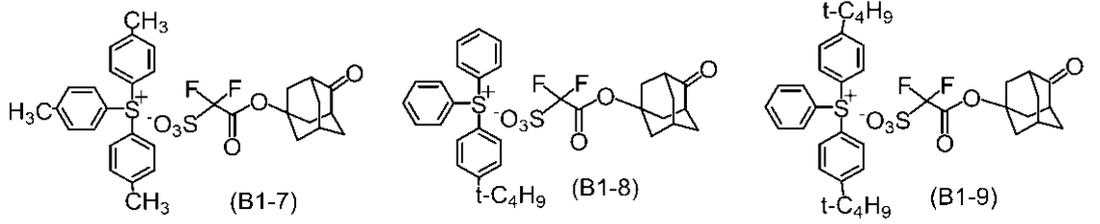
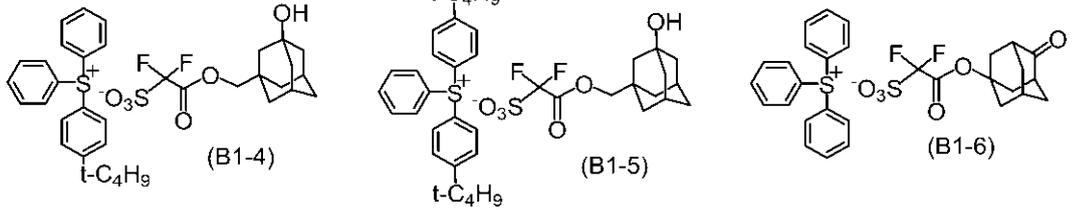
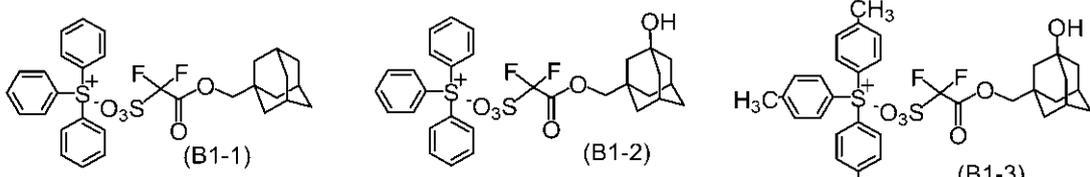
酸発生剤(B)は、上述のアニオン及び上述の有機カチオンの組合せであり、これらは任意に組合せることができる。酸発生剤(B)としては、好ましくは式(B1a-1)~式(B1a-3)及び式(B1a-7)~式(B1a-16)、式(B1a-18)、式(B1a-19)、式(B1a-22)~式(B1a-34)のいずれかで表されるアニオンと、カチオン(b2-1)又はカチオン(b2-3)との組合せが挙げられる。

【0090】

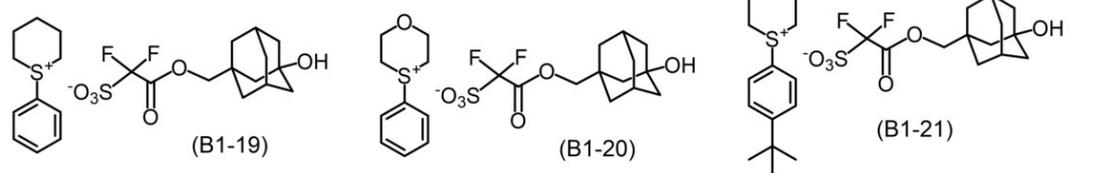
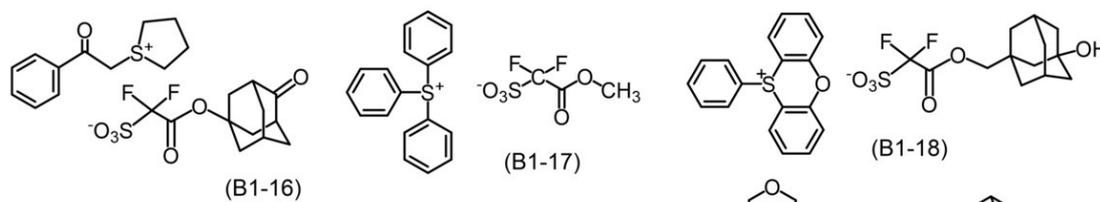
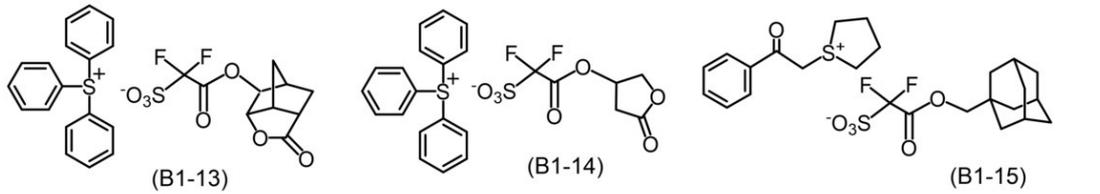
酸発生剤(B)としては、好ましくは式(B1-1)~式(B1-48)でそれぞれ表されるものが挙げられる。中でもアリールスルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式(B1-1)~式(B1-3)、式(B1-5)~式(B1-7)、式(B1-11)~式(B1-14)、式(B1-20)~式(B1-26)、式(B1-29)、式(B1-31)~式(B1-48)で表されるものがとりわけ好ましい。

40

50



【 0 0 9 1 】



【 0 0 9 2 】

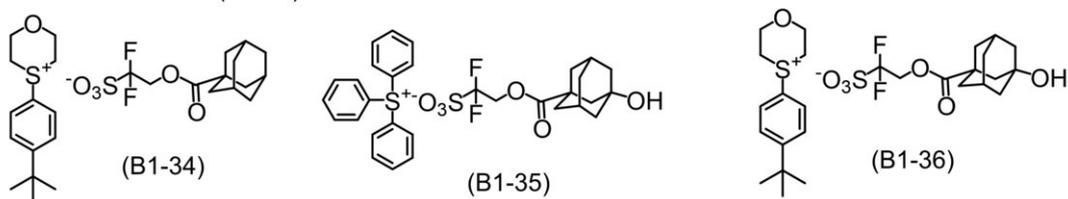
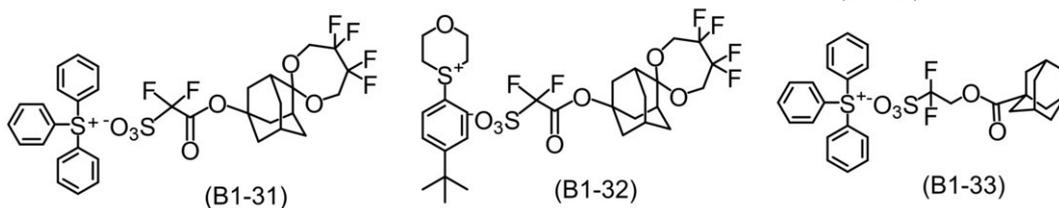
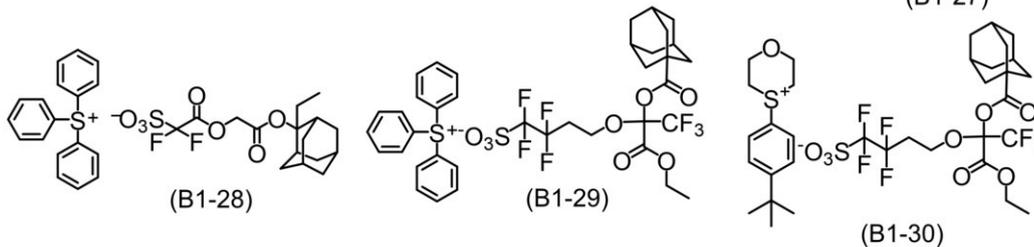
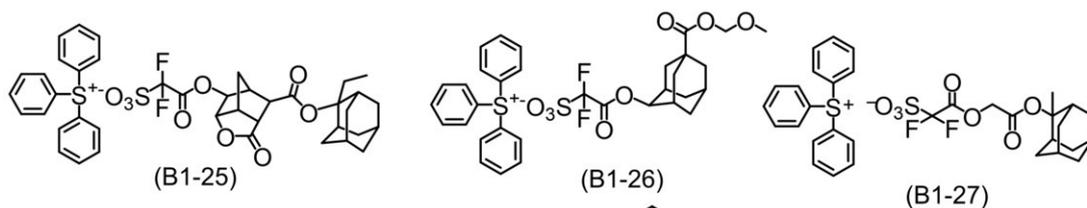
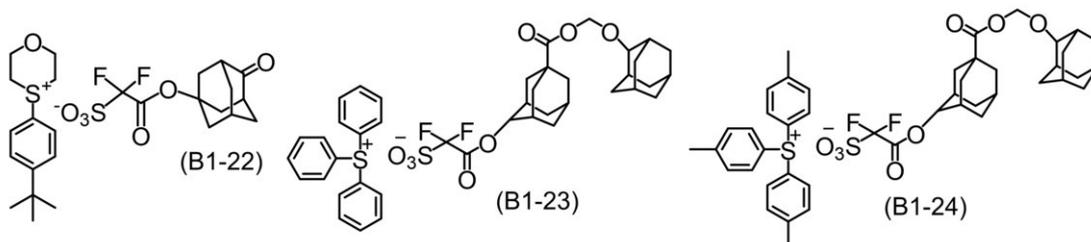
10

20

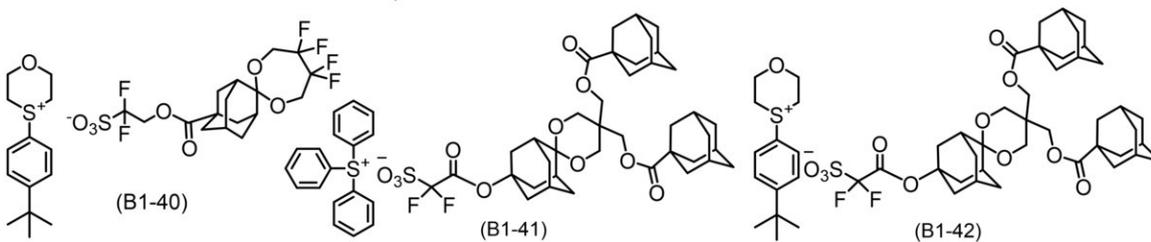
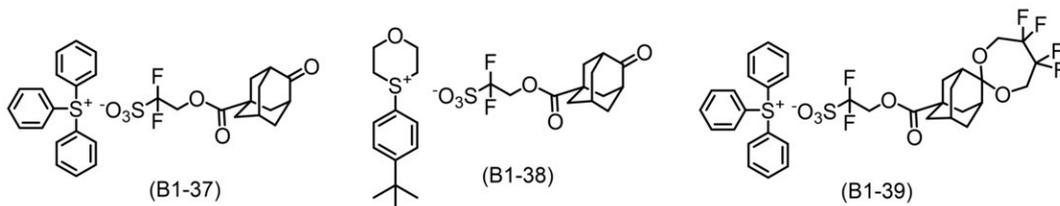
30

40

50



【 0 0 9 3 】



【 0 0 9 4 】

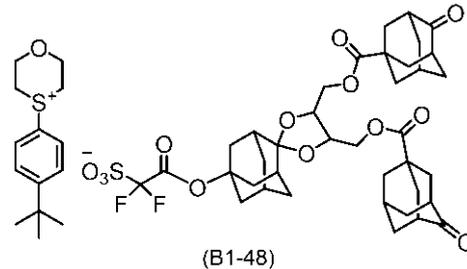
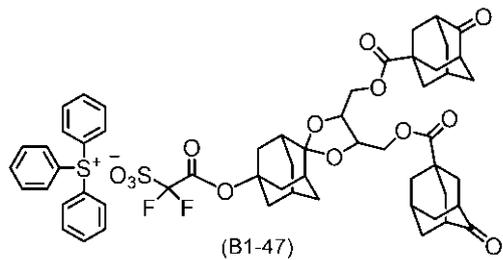
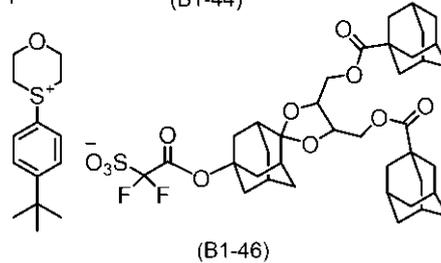
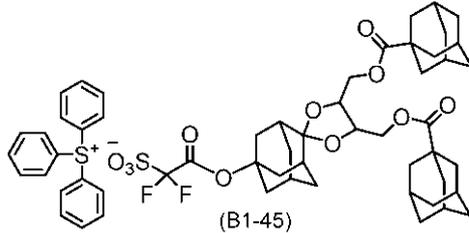
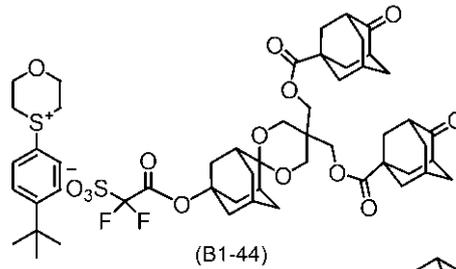
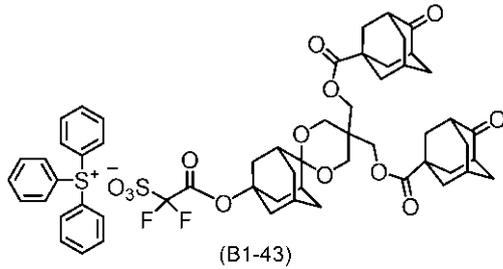
10

20

30

40

50



【0095】

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（質量比；塩（I）：酸発生剤（B））は、通常、1：99～99：1であり、好ましくは2：98～98：2であり、より好ましくは5：95～95：5であり、さらに好ましくは10：90～90：10であり、特に好ましくは15：85～85：15である。

本発明のレジスト組成物においては、酸発生剤の合計の含有率は、後述の樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以上40質量部以下、より好ましくは3質量部以上35質量部以下、さらに好ましくは10質量部以上35質量部以下である。

【0096】

<レジスト組成物>

本発明のレジスト組成物は、塩（I）を含む酸発生剤と、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、「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、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、酸発生剤から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩等のクエンチャー（以下「クエンチャー（C）」という場合がある）を含有することが好ましく、溶剤（以下「溶剤（E）」という場合がある）を含有することが好ましい。

【0097】

<樹脂（A）>

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

10

20

30

40

50

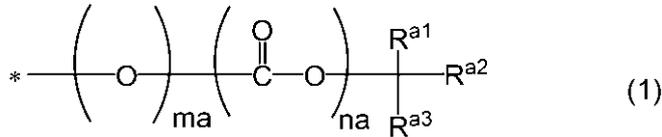
が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

構造単位 (a 1)

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

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

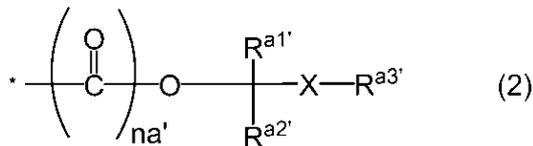


10

[式 (1) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表すか、 R^{a1} 及び R^{a2} は互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基を形成する。

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

* は結合手を表す。]



20

[式 (2) 中、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 $R^{a3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ は互いに結合してそれらが結合する炭素原子及び X とともに炭素数 3 ~ 20 の複素環基を形成し、該炭化水素基及び該複素環基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - S - で置き換わってもよい。

X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

na' は、0 又は 1 を表す。

* は結合手を表す。]

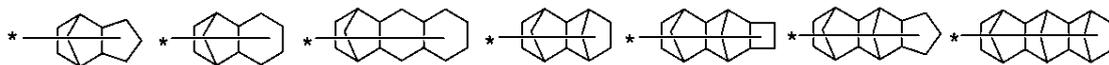
30

【 0 0 9 9 】

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} における脂環式炭化水素基は、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基 (* は結合手を表す。) 等が挙げられる。 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3 ~ 16 である。

40



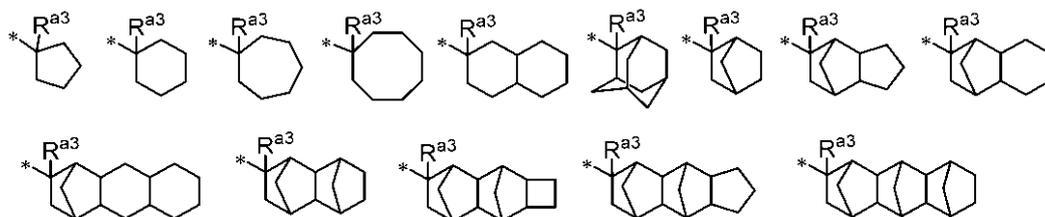
アルキル基と脂環式炭化水素基とを組み合わせた基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルジメチル基、ノルボルニルエチル基等が挙げられる。

好ましくは、 ma は 0 であり、 na は 1 である。

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して非芳香族炭化水素環を形成する場合の - C (R^{a1}) (R

50

a²) (R^{a3})としては、下記の環が挙げられる。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-との結合部位を表す。



【0100】

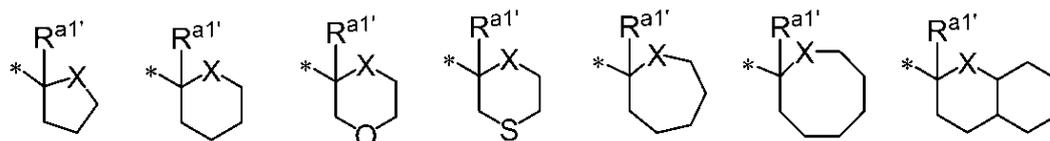
R^{a1'}、R^{a2}及びR^{a3}における炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

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

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

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

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



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

n_{a'}は、好ましくは0である。

【0101】

基(1)としては、以下の基が挙げられる。

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

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

式(1)において、R^{a1}及びR^{a2}がそれぞれ独立してアルキル基であり、R^{a3}がアダマンチル基であり、m_a=0であり、n_a=1である基。

基(1)としては、具体的には以下の基が挙げられる。*は結合手を表す。

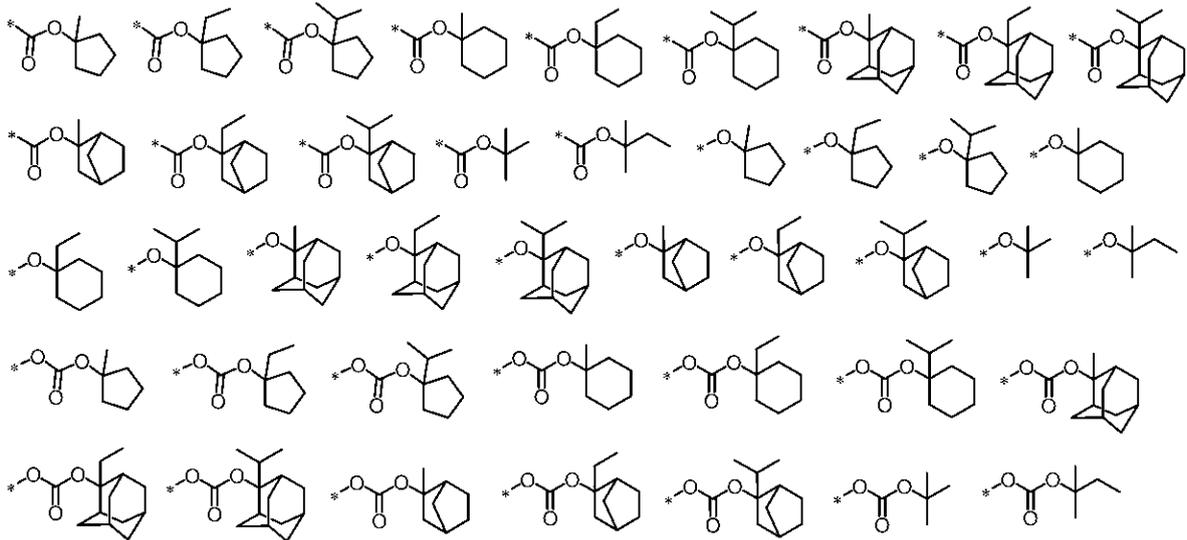
10

20

30

40

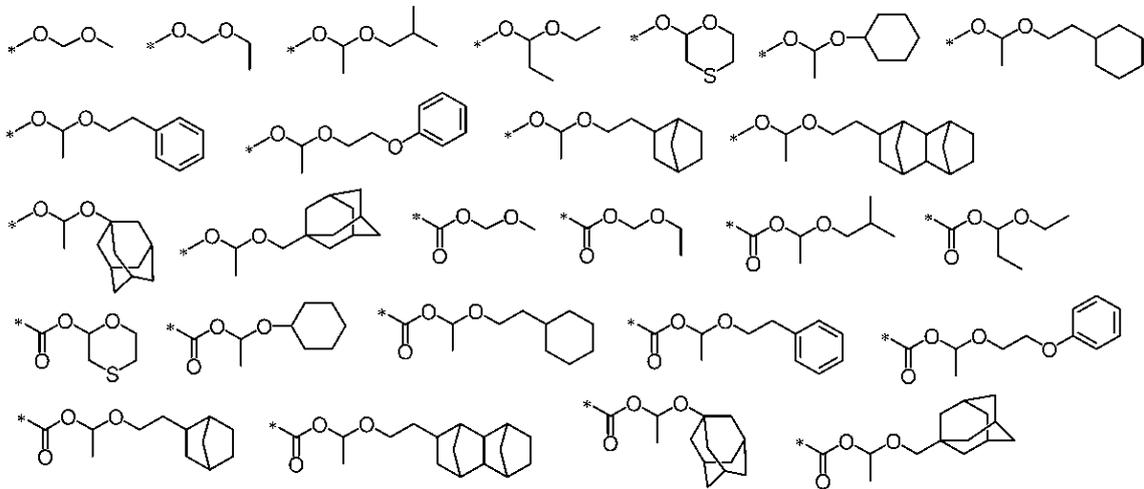
50



10

【0102】

基(2)の具体例としては、以下の基が挙げられる。*は結合部位を表す。



20

30

【0103】

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。

【0104】

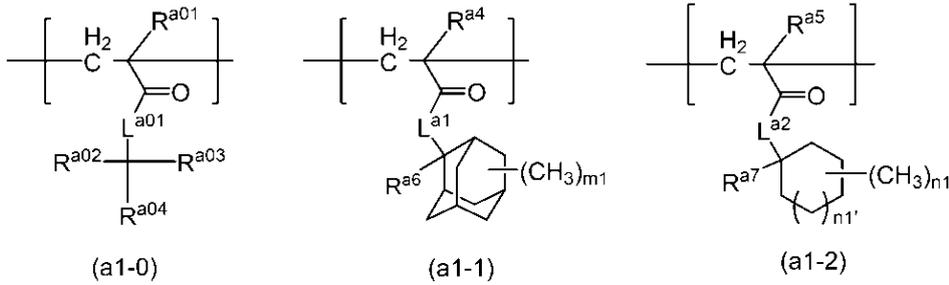
酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような高い構造を有するモノマー(a1)に由来する構造単位を有する樹脂(A)をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

40

【0105】

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

50



[式 (a 1 - 0) 、 式 (a 1 - 1) 及び 式 (a 1 - 2) 中、
 L^{a01} 、 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表し、 $k1$ は 1 ~ 7 のいずれかの整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。
 R^{a01} 、 R^{a4} 及び R^{a5} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。
 R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組み合わせた基を表す。
 R^{a6} 及び R^{a7} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又はこれらを組合せることにより形成される基を表す。
 $m1$ は 0 ~ 14 のいずれかの整数を表す。
 $n1$ は 0 ~ 10 のいずれかの整数を表す。
 $n1'$ は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。]

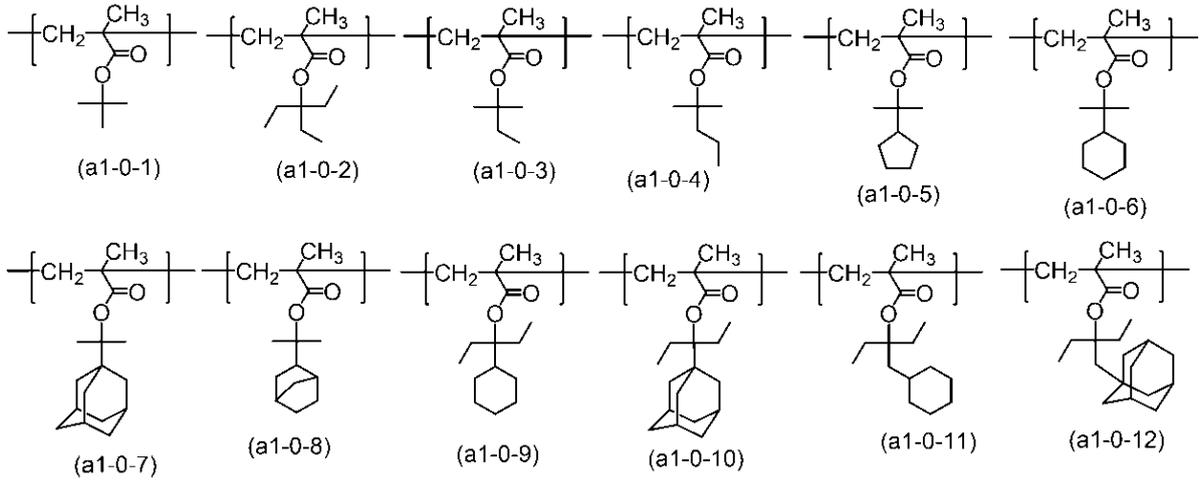
【 0 1 0 6 】

R^{a01} 、 R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。
 L^{a01} 、 L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは酸素原子又は $^*-O-(CH_2)_{k01}-CO-O-$ であり (但し、 $k01$ は、好ましくは 1 ~ 4 のいずれかの整数、より好ましくは 1 である。)、より好ましくは酸素原子である。
 R^{a02} 、 R^{a03} 、 R^{a04} 、 R^{a6} 及び R^{a7} におけるアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組合せた基としては、式 (1) の R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} で挙げた基と同様の基が挙げられる。
 R^{a02} 、 R^{a03} 、及び R^{a04} におけるアルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 6 であり、より好ましくはメチル基又はエチル基であり、さらに好ましくはメチル基である。
 R^{a6} 及び R^{a7} におけるアルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 6 であり、より好ましくはメチル基、エチル基又はイソプロピル基であり、さらに好ましくはエチル基又はイソプロピル基である。
 R^{a02} 、 R^{a03} 及び R^{a04} の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 5 ~ 12 であり、より好ましくは 5 ~ 10 である。
アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた基は、これらアルキル基と脂環式炭化水素基とを組合せた合計炭素数が、18 以下であることが好ましい。
 R^{a02} 及び R^{a03} は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。
 R^{a04} は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 5 ~ 12 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はアダマンチル基である。
 R^{a6} 及び R^{a7} は、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基又はイソプロピル基であり、さらに好ましくはエチル基又はイソプロピル基である。
 $m1$ は、好ましくは 0 ~ 3 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。
 $n1$ は、好ましくは 0 ~ 3 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。
 $n1'$ は好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 1 0 7 】

構造単位 (a 1 - 0) としては、例えば、式 (a 1 - 0 - 1) ~ 式 (a 1 - 0 - 1 2)

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

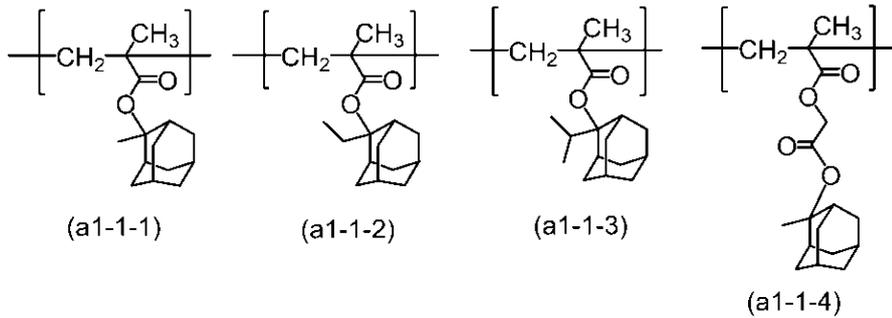


10

【 0 1 0 8 】

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

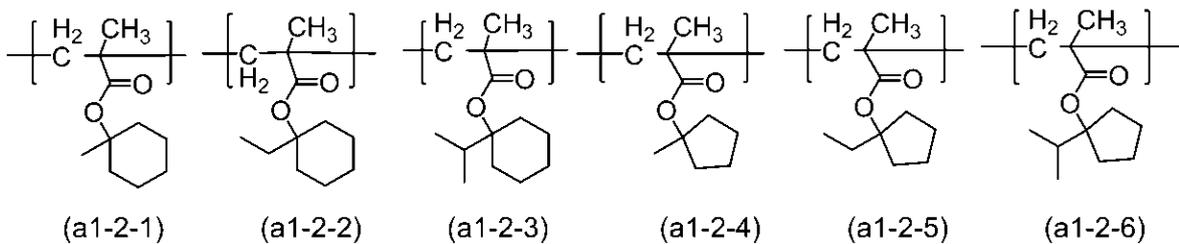
20



30

【 0 1 0 9 】

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



40

【 0 1 1 0 】

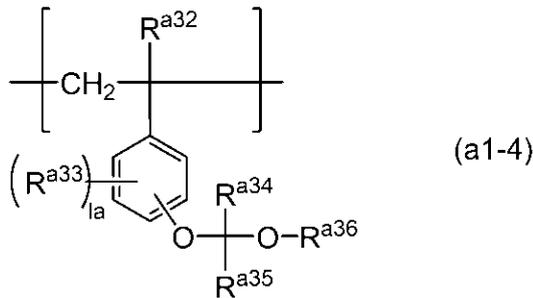
樹脂 (A) が構造単位 (a 1 - 0) 及び / 又は構造単位 (a 1 - 1) 及び / 又は構造単位 (a 1 - 2) を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 1 0 ~ 9 5 モル % であり、好ましくは 1 5 ~ 9 0 モル % であり、より好ましくは 2 0

50

～ 85 モル%であり、さらに好ましくは 25 ～ 80 モル%であり、さらにより好ましくは 30 ～ 75 モル%である。

【 0 1 1 1 】

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



10

[式 (a 1 - 4) 中、

R^{a32} は、水素原子、ハロゲン原子、又は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。

R^{a33} は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 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。

20

1 a は 0 ～ 4 のいずれかの整数を表す。1 a が 2 以上である場合、複数の R^{a33} は互いに同一でも異なってもよい。

R^{a34} 及び R^{a35} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表し、 R^{a36} は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表すか、 R^{a34} 及び R^{a35} 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。]

【 0 1 1 2 】

R^{a32} 及び R^{a33} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基等が挙げられる。該アルキル基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

30

R^{a32} 及び R^{a33} におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

40

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基及びヘキシルオキシ基等が挙げられる。なかでも、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

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

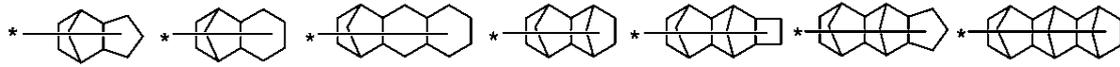
アルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等が挙げられる。

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

50

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

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



10

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

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

20

【0113】

式(a1-4)において、 R^{a32} としては、水素原子が好ましい。

R^{a33} としては、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

1aとしては、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

R^{a34} は、好ましくは、水素原子である。

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

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

30

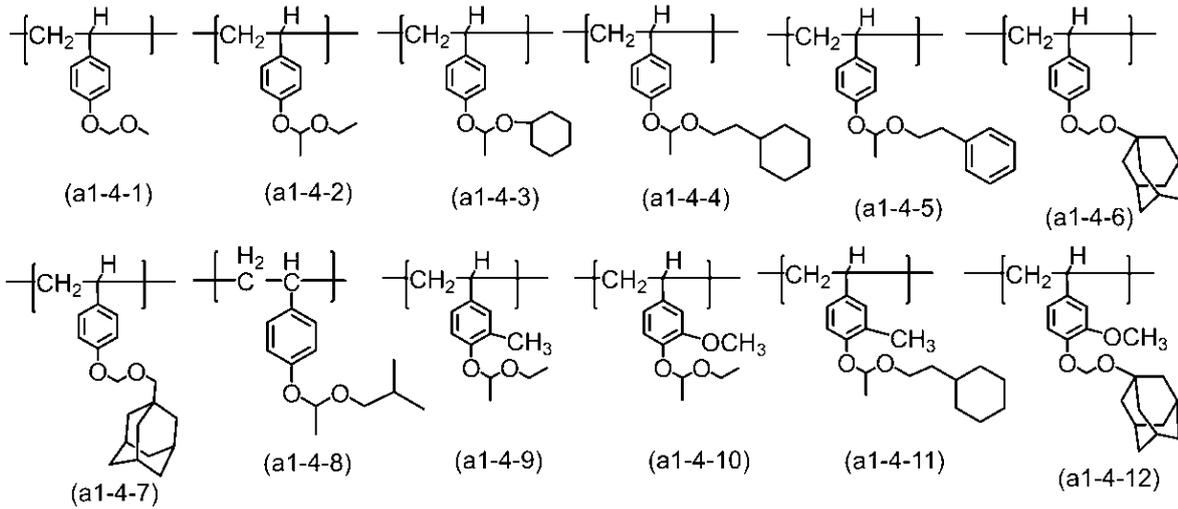
【0114】

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

【0115】

構造単位(a1-4)としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマー由来の構造単位が挙げられる。好ましくは、式(a1-4-1)~式(a1-4-12)でそれぞれ表される構造単位及び構造単位(a1-4)における R^{a32} に相当する水素原子がメチル基に置き換わった構造単位が挙げられ、より好ましくは、式(a1-4-1)~式(a1-4-5)、式(a1-4-10)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。

40



10

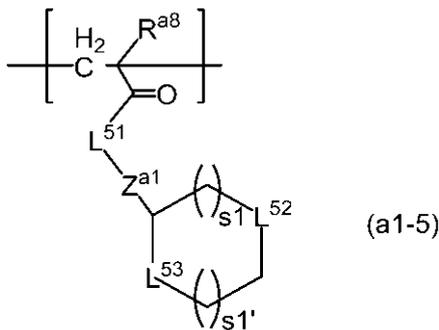
【 0 1 1 6 】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 1 - 4) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位の合計に対して、10 ~ 95 モル%であることが好ましく、15 ~ 90 モル%であることがより好ましく、20 ~ 85 モル%であることがさらに好ましく、20 ~ 70 モル%であることがさらに好ましく、20 ~ 60 モル%であることが特に好ましい。

20

【 0 1 1 7 】

基 (2) を有する (メタ) アクリル系モノマーに由来する構造単位としては、式 (a 1 - 5) で表される構造単位 (以下「構造単位 (a 1 - 5) 」という場合がある) も挙げられる。



30

式 (a 1 - 5) 中、

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

Z^{a1} は、単結合又は $*(CH_2)_{h3}-CO-L^{54}$ を表し、 $h3$ は 1 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 $*$ は、 L^{51} との結合部位を表す。

L^{51} 、 L^{52} 、 L^{53} 及び L^{54} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。

40

$s1$ は、1 ~ 3 のいずれかの整数を表す。

$s1'$ は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。

【 0 1 1 8 】

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

式 (a 1 - 5) においては、 R^{a8} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。

L^{51} は、酸素原子が好ましい。

50

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

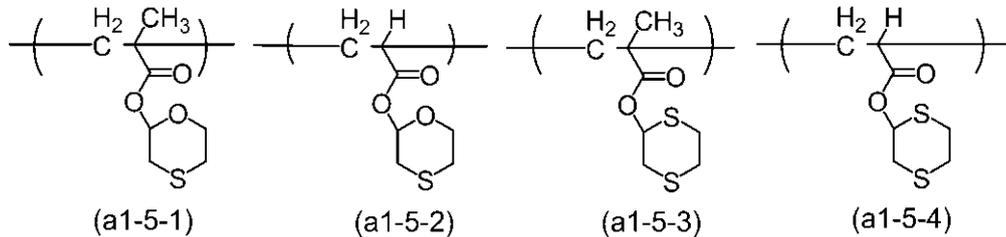
s 1 は、1 が好ましい。

s 1' は、0 ~ 2 のいずれかの整数が好ましい。

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

【0119】

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



10

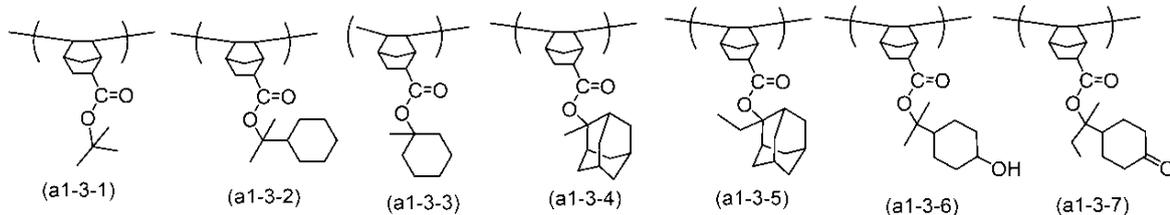
【0120】

樹脂 (A) が、構造単位 (a 1 - 5) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 ~ 5 0 モル % が好ましく、3 ~ 4 5 モル % がより好ましく、5 ~ 4 0 モル % がさらに好ましく、5 ~ 3 0 モル % がさらにより好ましい。

20

【0121】

また、構造単位 (a 1) としては、以下の構造単位も挙げられる。



30

【0122】

樹脂 (A) が上記、(a 1 - 3 - 1) ~ (a 1 - 3 - 7) のような構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、1 0 ~ 9 5 モル % が好ましく、1 5 ~ 9 0 モル % がより好ましく、2 0 ~ 8 5 モル % がさらに好ましく、2 0 ~ 7 0 モル % がさらにより好ましく、2 0 ~ 6 0 モル % が特に好ましい。

【0123】

構造単位 (s)

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

40

構造単位 (s) としては、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するのが好ましい。ヒドロキシ基を有し、かつ酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (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。

【0124】

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。

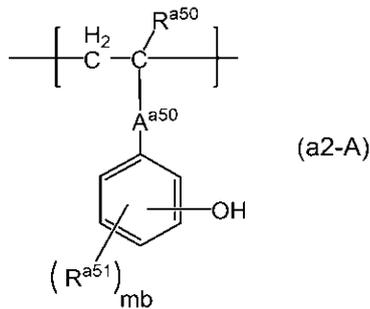
本発明のレジスト組成物からレジストパターンを製造するとき、露光光源として K r F

50

エキシマレーザ（248 nm）、電子線又はEUV（超紫外光）等の高エネルギー線を用いる場合には、構造単位（a2）として、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位（a2）を用いることが好ましい。また、ArFエキシマレーザ（193 nm）等を用いる場合には、構造単位（a2）として、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位（a2）が好ましく、後述する構造単位（a2-1）を用いることがより好ましい。構造単位（a2）としては、1種を単独で含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。

【0125】

構造単位（a2）においてフェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位としては式（a2-A）で表される構造単位（以下「構造単位（a2-A）」という場合がある）が挙げられる。



[式（a2-A）中、

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

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

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

A^{a52} は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

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

nb は、0又は1を表す。

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

【0126】

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

R^{a50} におけるハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びペルフルオロヘキシル基が挙げられる。

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

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

R^{a51} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

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

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

R^{a51}は、メチル基が好ましい。

【0127】

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

10

【0128】

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

A^{a52}は、メチレン基又はエチレン基であることが好ましい。

20

【0129】

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

【0130】

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。

【0131】

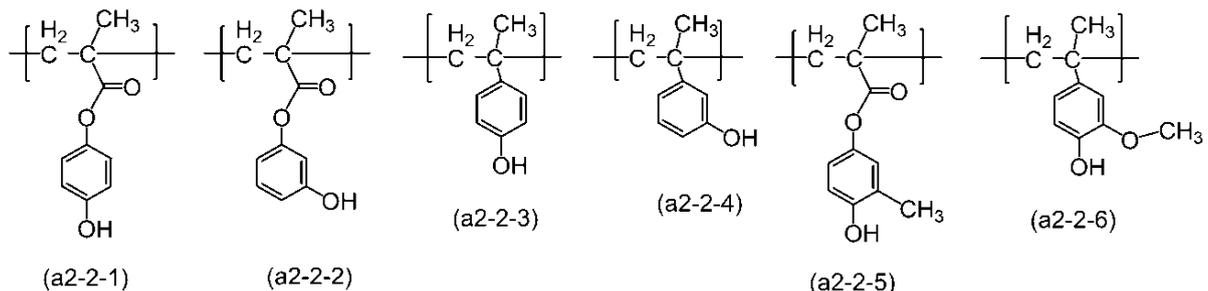
構造単位(a2 - A)としては、特開2010 - 204634号公報、特開2012 - 12577号公報に記載されているモノマー由来の構造単位が挙げられる。

30

【0132】

構造単位(a2 - A)としては、式(a2 - 2 - 1) ~ 式(a2 - 2 - 6)で表される構造単位及び、式(a2 - 2 - 1) ~ 式(a2 - 2 - 6)で表される構造単位において構造単位(a2 - A)におけるR^{a50}に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。構造単位(a2 - A)は、式(a2 - 2 - 1)で表される構造単位、式(a2 - 2 - 3)で表される構造単位、式(a2 - 2 - 6)で表される構造単位及び式(a2 - 2 - 1)で表される構造単位、式(a2 - 2 - 3)で表される構造単位又は式(a2 - 2 - 6)で表される構造単位において、構造単位(a2 - A)におけるR^{a50}に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位であることが好ましい。

40



【0133】

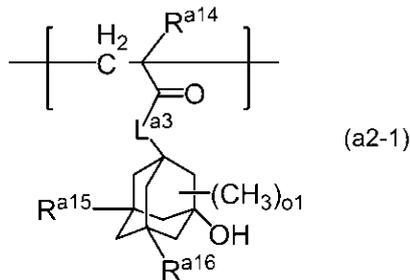
50

樹脂(A)中に構造単位(a2-A)が含まれる場合の構造単位(a2-A)の含有率は、全構造単位に対して、好ましくは5~80モル%であり、より好ましくは10~70モル%であり、さらに好ましくは15~65モル%であり、さらにより好ましくは20~65モル%である。

構造単位(a2-A)は、例えば構造単位(a1-4)を用いて重合した後、p-トルエンスルホン酸等の酸で処理することにより、樹脂(A)に含ませることができる。また、アセトキシスチレン等を用いて重合した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリで処理することにより、構造単位(a2-A)を樹脂(A)に含ませることができる。

【0134】

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



式(a2-1)中、

L^{a3}は、-O-又は*-O-(CH₂)_{k2}-CO-O-を表し、

k₂は1~7のいずれかの整数を表す。*は-CO-との結合部位を表す。

R^{a14}は、水素原子又はメチル基を表す。

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

o₁は、0~10のいずれかの整数を表す。

【0135】

式(a2-1)では、L^{a3}は、好ましくは、-O-、-O-(CH₂)_{f1}-CO-O-であり(前記f₁は、1~4のいずれかの整数を表す)、より好ましくは-O-である。

R^{a14}は、好ましくはメチル基である。

R^{a15}は、好ましくは水素原子である。

R^{a16}は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

o₁は、好ましくは0~3のいずれかの整数、より好ましくは0又は1である。

【0136】

構造単位(a2-1)としては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーに由来する構造単位が挙げられる。式(a2-1-1)~式(a2-1-6)のいずれかで表される構造単位が好ましく、式(a2-1-1)~式(a2-1-4)のいずれかで表される構造単位がより好ましく、式(a2-1-1)又は式(a2-1-3)で表される構造単位がさらに好ましい。

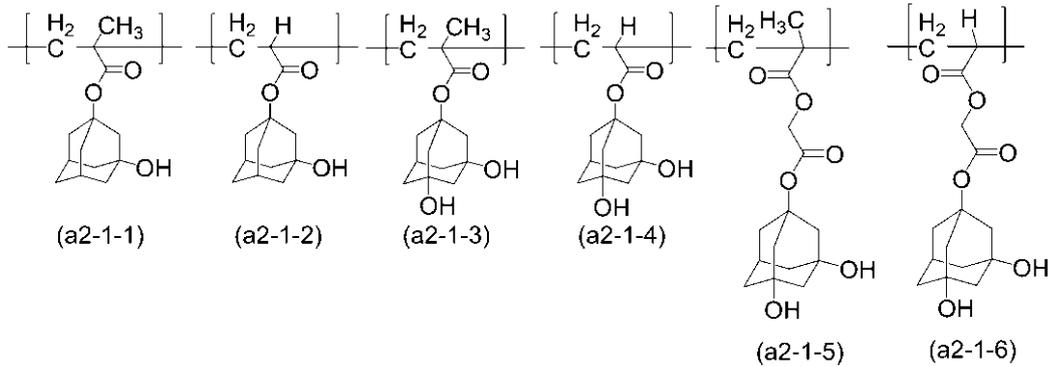
10

20

30

40

50



10

【0137】

樹脂(A)が構造単位(a2-1)を含む場合、その含有率は、樹脂(A)の全構造単位に対して、通常1~45モル%であり、好ましくは1~40モル%であり、より好ましくは1~35モル%であり、さらに好ましくは2~20モル%である。

【0138】

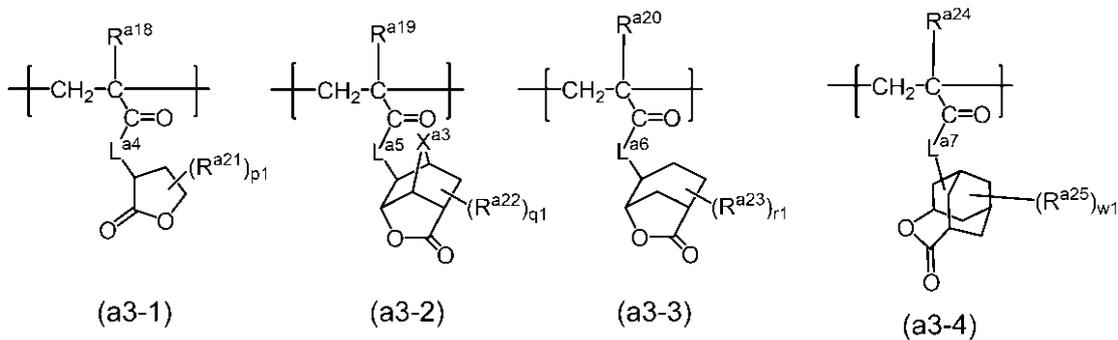
構造単位(a3)

構造単位(a3)が有するラクトン環は、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 γ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の環との縮合環でもよい。好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、アダマンタンラクトン環、又は、 γ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環(例えば下式(a3-2)で表される構造単位)が挙げられる。

20

【0139】

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



30

[式(a3-1)、式(a3-2)、式(a3-3)及び式(a3-4)中、 L^{a4} 、 L^{a5} 及び L^{a6} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ($k3$ は1~7のいずれかの整数を表す。)で表される基を表す。

40

L^{a7} は、 $-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-CO-O-$ 、 $*-O-L^{a8}-CO-O-L^{a9}-CO-O-$ 又は $*-O-L^{a8}-O-CO-L^{a9}-O-$ を表す。

L^{a8} 及び L^{a9} は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

*はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a18} 、 R^{a19} 及び R^{a20} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

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

X^{a3} は、 $-CH_2-$ 又は酸素原子を表す。

R^{a21} は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

R^{a22} 、 R^{a23} 及び R^{a25} は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1~

50

4 の脂肪族炭化水素基を表す。

p_1 は 0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

q_1 は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。

r_1 は、0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。

w_1 は、0 ~ 8 のいずれかの整数を表す。

p_1 、 q_1 、 r_1 及び / 又は w_1 が 2 以上のとき、複数の R^{a21} 、 R^{a22} 、 R^{a23} 及び / 又は R^{a25} は互いに同一であってもよく、異なってもよい。]

【0140】

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

10

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

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

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

20

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

【0141】

式 (a3-1) ~ 式 (a3-3) において、 L^{a4} ~ L^{a6} は、それぞれ独立に、好ましくは -O- 又は、* - O - (CH₂)_{k3} - CO - O - において、 k_3 が 1 ~ 4 のいずれかの整数である基、より好ましくは -O- 及び、* - O - CH₂ - CO - O -、さらに好ましくは酸素原子である。

30

R^{a18} ~ R^{a21} は、好ましくはメチル基である。

R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

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

【0142】

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

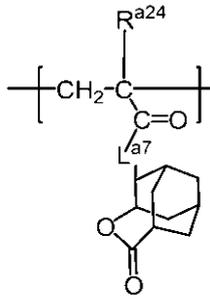
40

R^{a25} は、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

L^{a7} は、好ましくは -O- 又は * - O - L^{a8} - CO - O - であり、より好ましくは -O-、-O-CH₂-CO-O- 又は -O-C₂H₄-CO-O- である。

w_1 は、好ましくは 0 ~ 2 のいずれかの整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

特に、式 (a3-4) は、式 (a3-4)' が好ましい。

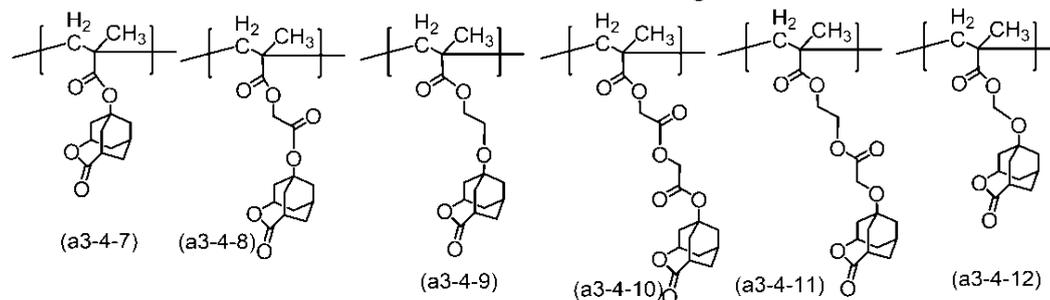
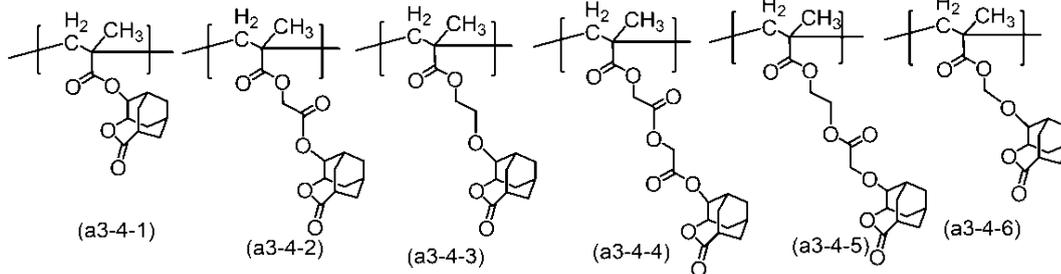
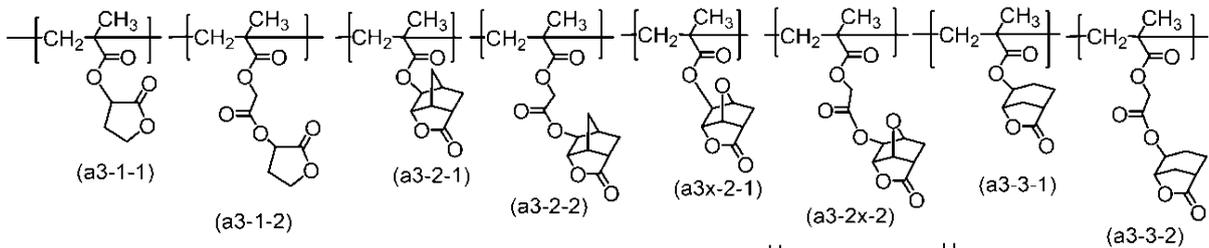


(a3-4)'

(式中、 R^{a24} 、 L^{a7} は、上記と同じ意味を表す。)

【0143】

構造単位(a3)としては、特開2010-204646号公報に記載されたモノマー、特開2000-122294号公報に記載されたモノマー、特開2012-41274号公報に記載されたモノマーに由来の構造単位が挙げられる。構造単位(a3)としては、式(a3-1-1)、式(a3-1-2)、式(a3-2-1)、式(a3-2-2)、式(a3-3-1)、式(a3-3-2)及び式(a3-4-1)~式(a3-4-12)のいずれかで表される構造単位及び、前記構造単位において、式(a3-1)~式(a3-4)における R^{a18} 、 R^{a19} 、 R^{a20} 及び R^{a24} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が好ましい。



【0144】

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

また、構造単位(a3-1)、構造単位(a3-2)、構造単位(a3-3)又は構造単位(a3-4)の含有率は、それぞれ、樹脂(A)の全構造単位に対して、5~60モ

10

20

30

40

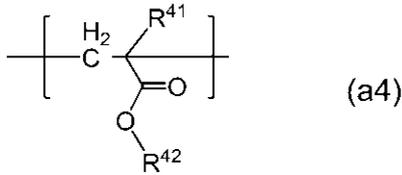
50

ル%が好ましく、5～50モル%がより好ましく、10～50モル%がさらに好ましい。

【0145】

構造単位(a4)

構造単位(a4)としては、以下の構造単位が挙げられる。



10

[式(a4)中、

R⁴¹は、水素原子又はメチル基を表す。

R⁴²は、炭素数1～24のハロゲン原子を有する飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-又は-COに置き換わっていてもよい。]

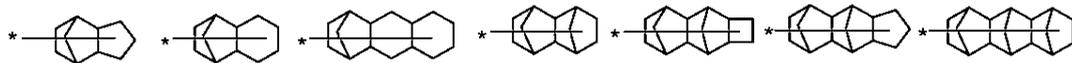
R⁴²で表される飽和炭化水素基は、鎖式飽和炭化水素基及び単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基、並びに、これらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

【0146】

鎖式飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基が挙げられる。

20

単環又は多環の脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基(*は結合部位を表す。)等の多環式の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。

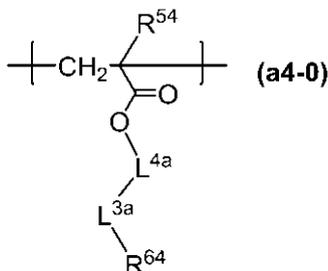


組み合わせにより形成される基としては、1以上のアルキル基又は1以上のアルカンジイル基と、1以上の脂環式飽和炭化水素基とを組み合わせることにより形成される基が挙げられ、-アルカンジイル基-脂環式飽和炭化水素基、-脂環式飽和炭化水素基-アルキル基、-アルカンジイル基-脂環式飽和炭化水素基-アルキル基等が挙げられる。

30

【0147】

構造単位(a4)としては、式(a4-0)で表される構造単位、式(a4-1)で表される構造単位、及び式(a4-4)で表される構造単位が挙げられる。



40

[式(a4-0)中、

R⁵⁴は、水素原子又はメチル基を表す。

L^{4a}は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基を表す。

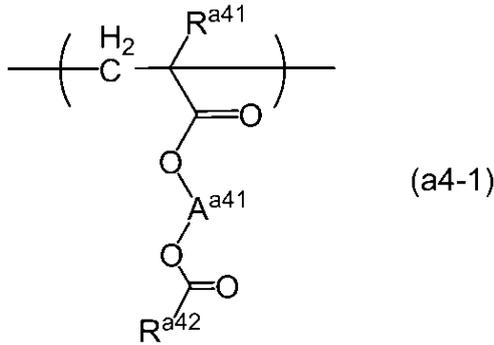
L^{3a}は、炭素数1～8のペルフルオロアルカンジイル基又は炭素数3～12のペルフルオロシクロアルカンジイル基を表す。

R⁶⁴は、水素原子又はフッ素原子を表す。]

【0148】

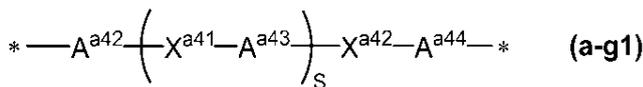
50

【 0 1 5 2 】



10

〔式 (a 4 - 1) 中、

R^{a41}は、水素原子又はメチル基を表す。R^{a42}は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる - C H₂ - 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 - g 1) で表される基を表す。ただし、A^{a41}及びR^{a42}のうち少なくとも1つは、置換基としてハロゲン原子 (好ましくはフッ素原子) を有する。

20

〔式 (a - g 1) 中、

s は 0 又は 1 を表す。

A^{a42}及びA^{a44}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の2価の飽和炭化水素基を表す。A^{a43}は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の2価の飽和炭化水素基を表す。X^{a41}及びX^{a42}は、それぞれ独立に、- O -、- C O -、- C O - O - 又は - O - C O - を表す。

30

ただし、A^{a42}、A^{a43}、A^{a44}、X^{a41}及びX^{a42}の炭素数の合計は7以下である。]* は結合部位を表し、右側の * が - O - C O - R^{a42}との結合部位を表す。]

【 0 1 5 3 】

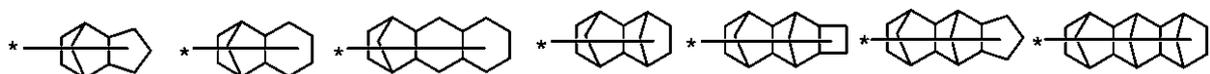
R^{a42}における飽和炭化水素基としては、鎖式炭化水素基及び単環又は多環の飽和脂環式炭化水素基、並びに、これらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

【 0 1 5 4 】

鎖式炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。

40

単環又は多環の飽和脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基 (* は結合部位を表す。) 等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。



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

50

げられ、 - アルカンジイル基 - 飽和脂環式炭化水素基、 - 飽和脂環式炭化水素基 - アルキル基、 - アルカンジイル基 - 飽和脂環式炭化水素基 - アルキル基等が挙げられる。

【 0 1 5 5 】

R^{a42} が有していてもよい置換基として、ハロゲン原子及び式 (a - g 3) で表される基からなる群から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。



[式 (a - g 3) 中、

X^{a43} は、酸素原子、カルボニル基、* - O - C O - 又は * - C O - O - を表す (* は R^{a42} との結合部位を表す。) 。

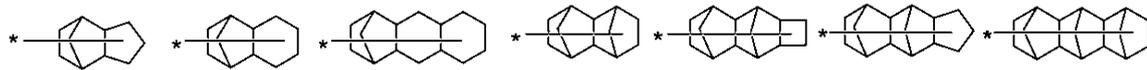
A^{a45} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表す。

* は結合部位を表す。]

ただし、 $R^{a42} - X^{a43} - A^{a45}$ において、 R^{a42} がハロゲン原子を有しない場合は、 A^{a45} は、少なくとも 1 つのハロゲン原子を有する炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表す。

【 0 1 5 6 】

A^{a45} における飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の単環式の脂環式炭化水素基；並びにデカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基 (* は結合手を表す。) 等の多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。



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

【 0 1 5 7 】

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

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

R^{a42} が、式 (a - g 3) で表される基を有する飽和炭化水素基である場合、式 (a - g 3) で表される基に含まれる炭素数を含めて、 R^{a42} の総炭素数は、15 以下が好ましく、12 以下がより好ましい。式 (a - 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 5 8 】

R^{a42} が式 (a - g 3) で表される基を有する飽和炭化水素基である場合、 R^{a42} は、さらに好ましくは式 (a - g 2) で表される基である。

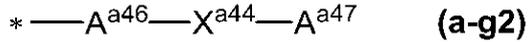
10

20

30

40

50



[式 (a - g 2) 中、

A^{a46} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 17 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

X^{a44} は、* - O - CO - 又は * - CO - O - を表す (* は A^{a46} との結合部位を表す) 。

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

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

* はカルボニル基との結合部位を表す。]

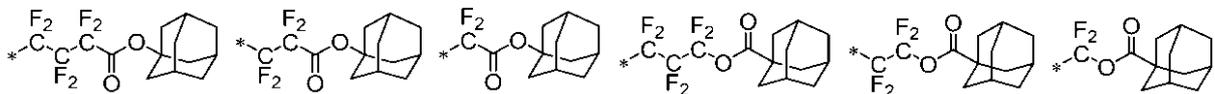
【 0 1 5 9 】

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

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

【 0 1 6 0 】

式 (a - g 2) で表される基の好ましい構造は、以下の構造である (* はカルボニル基との結合部位を表す) 。



【 0 1 6 1 】

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

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

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

【 0 1 6 2 】

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

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

s は、0 であることが好ましい。

【 0 1 6 3 】

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

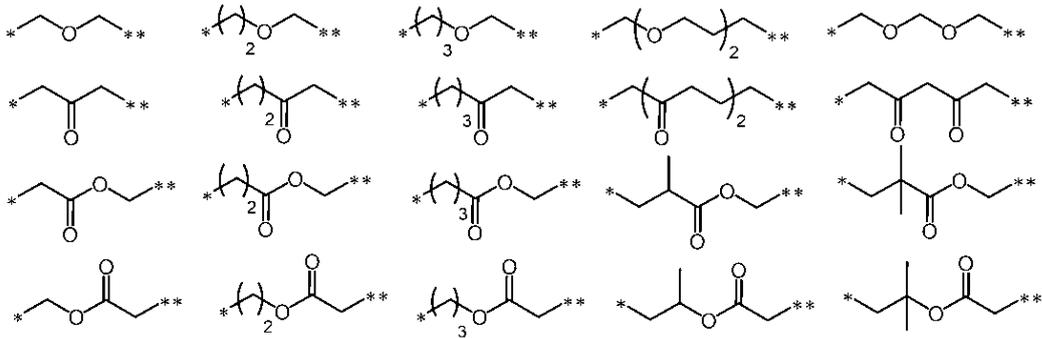
10

20

30

40

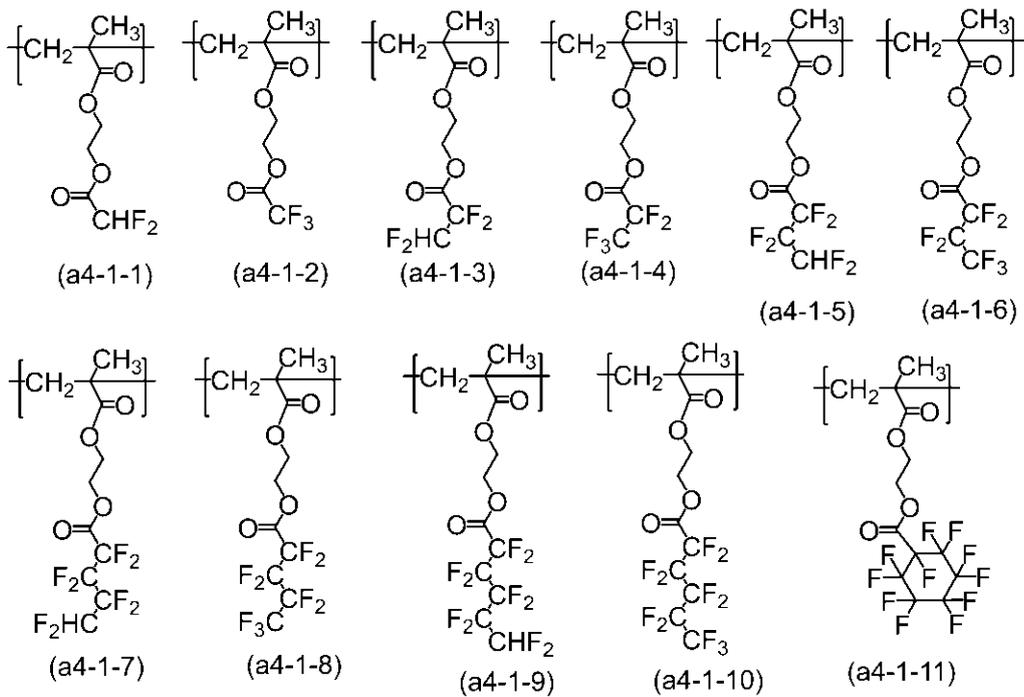
50



10

【 0 1 6 4 】

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



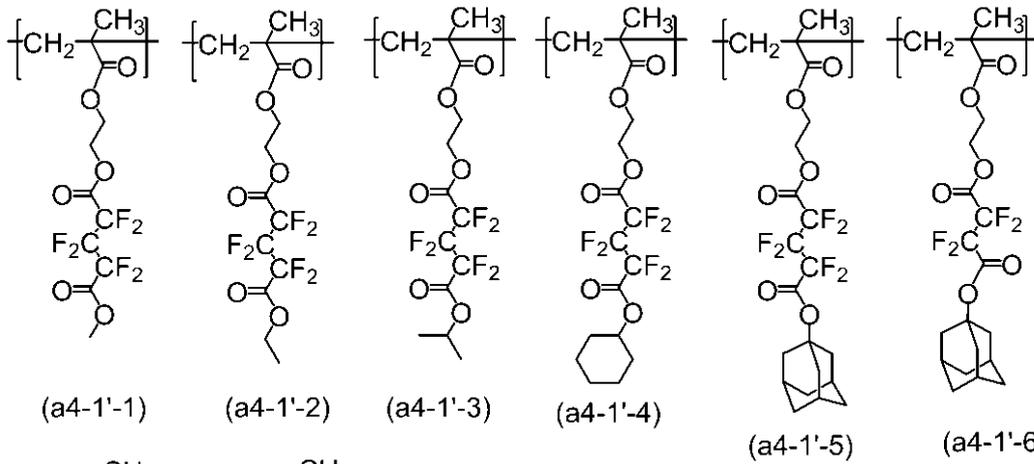
20

30

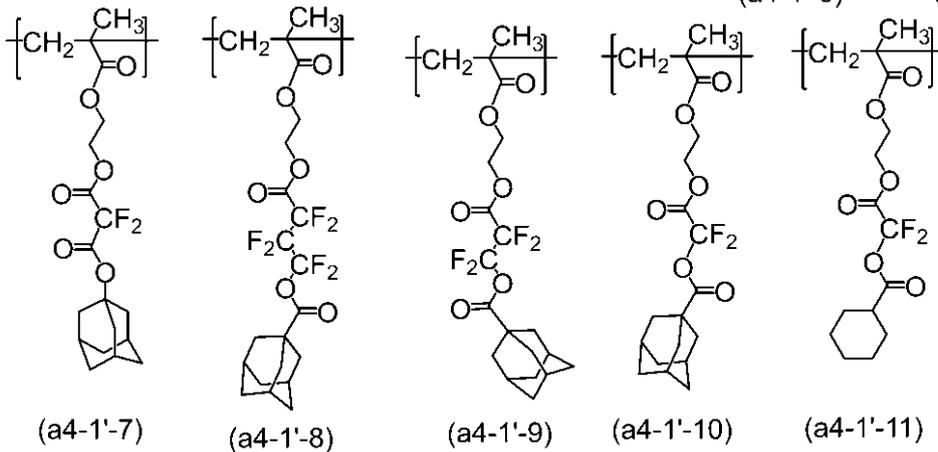
【 0 1 6 5 】

40

50



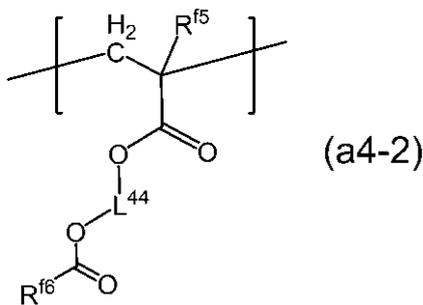
10



20

【 0 1 6 6 】

式 (a 4 - 1) で表される構造単位としては、式 (a 4 - 2) で表される構造単位及び式 (a 4 - 3) で表される構造単位が挙げられる。



30

[式 (a 4 - 2) 中、

R^{f5} は、水素原子又はメチル基を表す。

L⁴⁴ は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる - C H₂ - は、- O - 又は - C O - に置き換わっていてもよい。

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

ただし、L⁴⁴ 及び R^{f6} の合計炭素数の上限は 2 1 である。]

【 0 1 6 7 】

L⁴⁴ の炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基は、A^{a41} で例示したものと同様の基が挙げられる。

R^{f6} の飽和炭化水素基は、R⁴² で例示したものと同様の基が挙げられる。

L⁴⁴ におけるアルカンジイル基としては、炭素数 2 ~ 4 のアルカンジイル基が好ましく

40

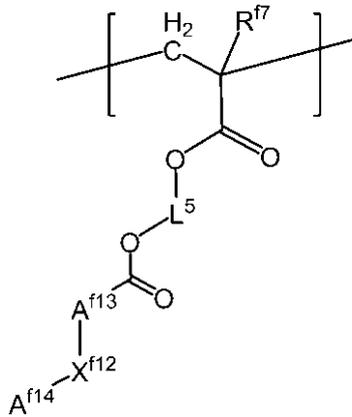
50

、エチレン基がより好ましい。

【0168】

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

【0169】



(a4-3)

[式(a4-3)中、

R^{f7} は、水素原子又はメチル基を表す。

L^5 は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

A^{f13} は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~18の2価の飽和炭化水素基を表す。

。

X^{f12} は、* - O - CO - 又は * - CO - O - を表す (*は A^{f13} との結合部位を表す)。

A^{f14} は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1~17の飽和炭化水素基を表す。

但し、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも1つは、フッ素原子を有し、 L^5 、 A^{f13} 及び A^{f14} の合計炭素数の上限は20である。]

【0170】

L^5 におけるアルカンジイル基としては、 A^{a41} のアルカンジイル基で例示したものと同様の基が挙げられる。

【0171】

A^{f13} におけるフッ素原子を有していてもよい2価の飽和炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい2価の鎖式飽和炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい2価の脂環式飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルカンジイル基である。

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

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

【0172】

A^{f14} の飽和炭化水素基及びフッ素原子を有していてもよい飽和炭化水素基は、 R^{a42} で例示したものと同様の基が挙げられる。なかでも、トリフルオロメチル基、ジフルオロメ

チル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘプチル基、ペルフルオロヘプチル基、オクチル基及びペルフルオロオクチル基等のフッ化アルキル基、シクロプロピルメチル基、シクロプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルジメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、ペルフルオロアダマンチル基、ペルフルオロアダマンチルメチル基等が好ましい。

10

【0173】

式(a4-3)において、L⁵は、エチレン基が好ましい。

A^{f13}の2価の飽和炭化水素基は、2価の炭素数1~6の鎖式飽和炭化水素基及び2価の炭素数3~12の脂環式飽和炭化水素基を含む基が好ましく、2価の炭素数2~3の鎖式飽和炭化水素基がさらに好ましい。

A^{f14}の飽和炭化水素基は、炭素数3~12の鎖式飽和炭化水素基及び炭素数3~12の脂環式飽和炭化水素基を含む基が好ましく、炭素数3~10の鎖式飽和炭化水素基及び炭素数3~10の脂環式飽和炭化水素基を含む基がさらに好ましい。なかでも、A^{f14}は、好ましくは炭素数3~12の脂環式飽和炭化水素基を含む基であり、より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

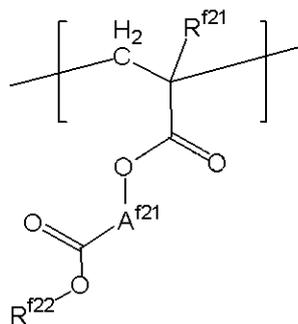
20

【0174】

式(a4-3)で表される構造単位としては、例えば、式(a4-1'-1)~式(a4-1'-11)でそれぞれ表される構造単位が挙げられる。構造単位(a4-3)におけるR^{f7}に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も式(a4-3)で表される構造単位として挙げられる。

【0175】

構造単位(a4)としては、式(a4-4)で表される構造単位も挙げられる。



(a4-4)

30

[式(a4-4)中、

R^{f21}は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f21}は、-(CH₂)_{j1}-、-(CH₂)_{j2}-O-(CH₂)_{j3}-又は-(CH₂)_{j4}-C-O-O-(CH₂)_{j5}-を表す。

j₁~j₅は、それぞれ独立に、1~6のいずれかの整数を表す。

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

40

【0176】

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

50

【 0 1 8 1 】

R⁵²における脂環式炭化水素基としては、単環式及び多環式のいずれでもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンチル基及びノルボルニル基等が挙げられる。

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

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

R⁵²は、好ましくは、無置換の炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基又はシクロヘキシル基である。

【 0 1 8 2 】

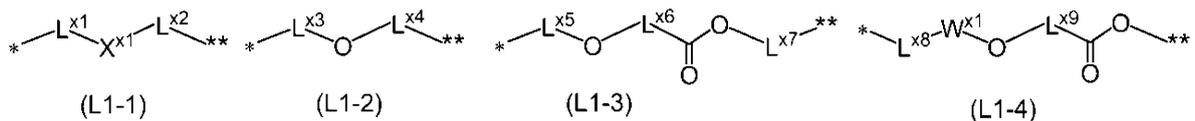
L⁵⁵における 2 価の飽和炭化水素基としては、2 価の鎖式飽和炭化水素基及び 2 価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、好ましくは 2 価の鎖式飽和炭化水素基である。

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

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

【 0 1 8 3 】

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



式 (L1-1) 中、

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

)。

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

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

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

式 (L1-2) 中、

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

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

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

式 (L1-3) 中、

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

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

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

式 (L1-4) 中、

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

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

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

L^{x1} は、好ましくは、炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、

10

20

30

40

50

メチレン基又はエチレン基である。

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

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

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

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

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

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

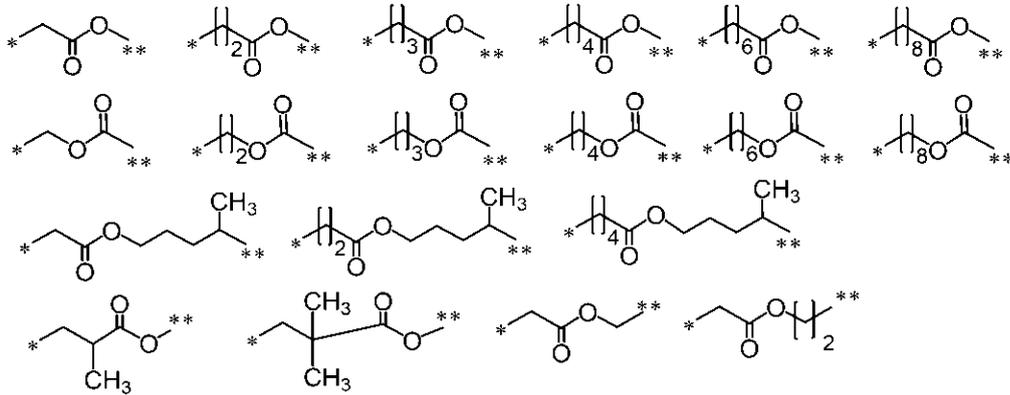
L^{x8} は、好ましくは、単結合又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、より好ましくは、単結合又はメチレン基である。

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

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

【 0 1 8 4 】

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

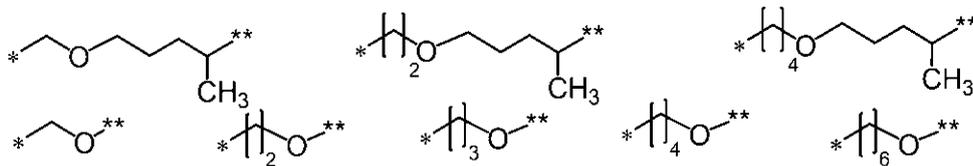


20

30

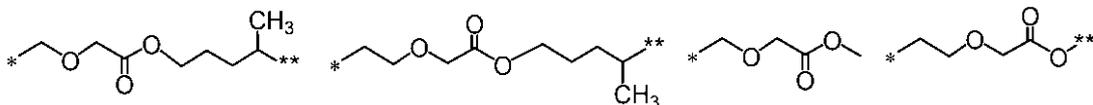
【 0 1 8 5 】

式 (L 1 - 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。



【 0 1 8 6 】

式 (L 1 - 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。

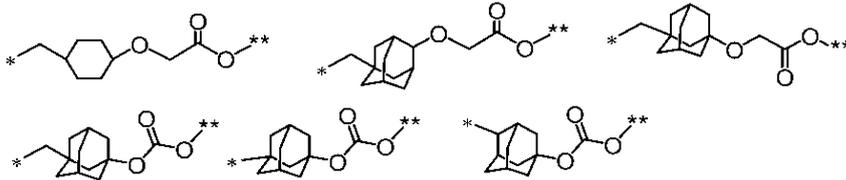


40

【 0 1 8 7 】

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。

50

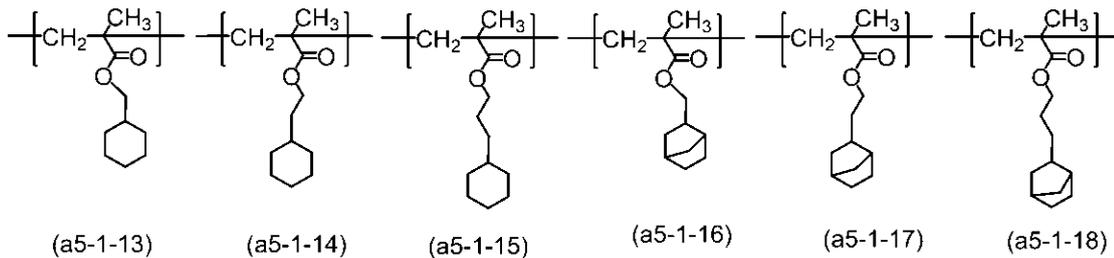
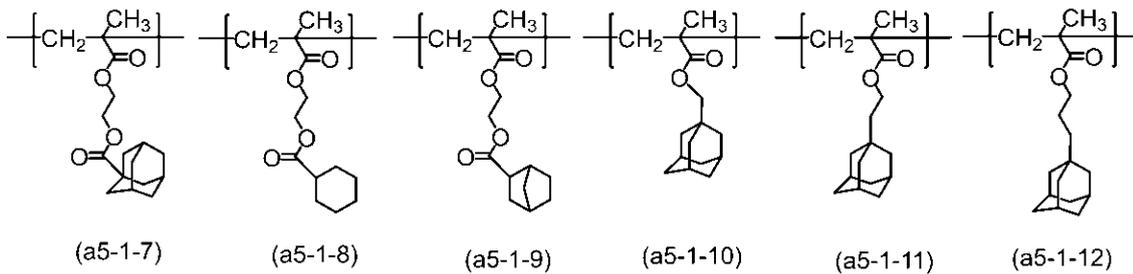
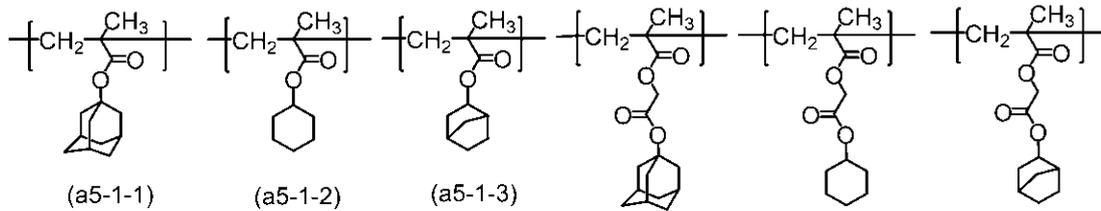


【 0 1 8 8 】

L⁵⁵は、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 8 9 】

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構造単位(a 5 - 1)におけるR⁵¹に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が挙げられる。



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。

【 0 1 9 0 】

< 構造単位(II) >

樹脂(A)は、さらに、露光により分解して酸を発生する構造単位(以下、「構造単位(II)」という場合がある)を含有していてもよい。構造単位(II)としては、具体的には特開2016-79235号公報に記載の構造単位が挙げられ、側鎖にスルホナート基若しくはカルボキシレート基と有機カチオンとを有する構造単位又は側鎖にスルホニオ基と有機アニオンとを有する構造単位であることが好ましい。

【 0 1 9 1 】

側鎖にスルホナート基若しくはカルボキシレート基と有機カチオンとを有する構造単位は、式(II-2-A')で表される構造単位であることが好ましい。

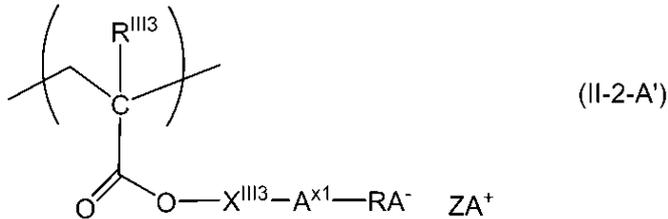
10

20

30

40

50



[式 (I I - 2 - A ') 中、

X^{III3} は、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はヒドロキシ基で置き換わっていてもよい。

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

RA^- は、スルホナート基又はカルボキシレート基を表す。

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

$Z A^+$ は、有機カチオンを表す。]

【 0 1 9 2 】

R^{III3} で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

R^{III3} で表されるハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、 R^{a8} で表されるハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と同じものが挙げられる。

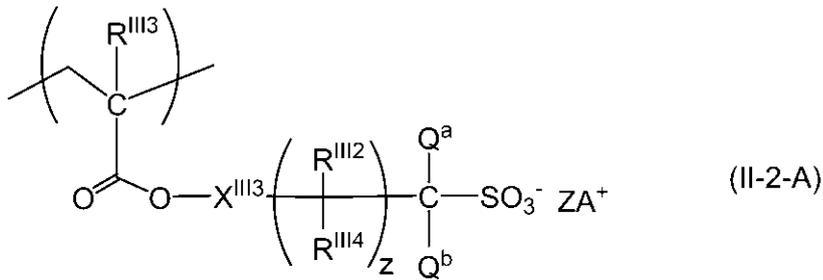
A^{x1} で表される炭素数 1 ~ 8 のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、ペンタン - 2, 4 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等が挙げられる。

A^{x1} に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基等が挙げられる。

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

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基、ウンデカン - 1, 11 - ジイル基、ドデカン - 1, 12 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐状アルカンジイル基；シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基；ノルボルナン - 1, 4 - ジイル基、ノルボルナン - 2, 5 - ジイル基、アダマンタン - 1, 5 - ジイル基、アダマンタン - 2, 6 - ジイル基等の 2 価の多環式脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ で置き換わった



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

10

z は、0～6のいずれかの整数を表す。

R^{III2} 及び R^{III4} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表し、 z が2以上のとき、複数の R^{III2} 及び R^{III4} は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

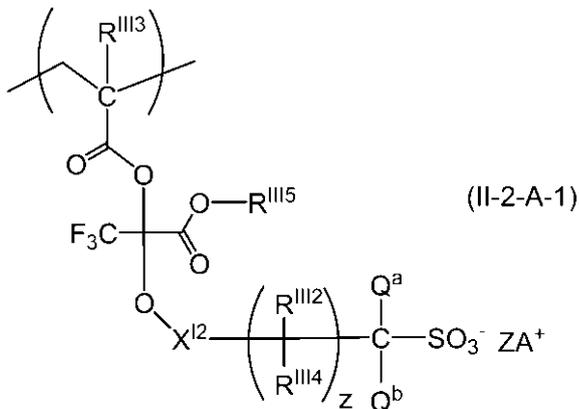
Q^a 及び Q^b は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。]

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

【0196】

20

式(II-2-A)で表される構造単位は、式(II-2-A-1)で表される構造単位であることが好ましい。



30

[式(II-2-A-1)中、

R^{III2} 、 R^{III3} 、 R^{III4} 、 Q^a 、 Q^b 及び $Z A^+$ は、上記と同じ意味を表す。

R^{III5} は、炭素数1～12の飽和炭化水素基を表す。

z は、0～6のいずれかの整数を表す。

X^{I2} は、炭素数1～11の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-、-S-又は-CO-に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。]

40

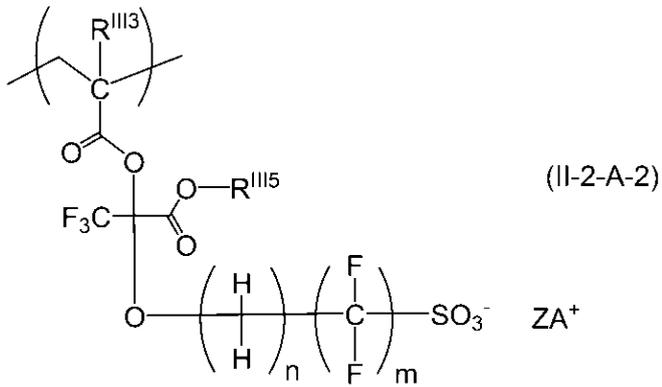
R^{III5} で表される炭素数1～12の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基及びドデシル基等の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。

X^{I2} で表される2価の飽和炭化水素基としては、 X^{III3} で表される2価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0197】

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

50



10

[式(II-2-A-2)中、R^{III3}、R^{III5}及びZA⁺は、上記と同じ意味を表す。m及びnは、互いに独立に、1又は2を表す。]

【0198】

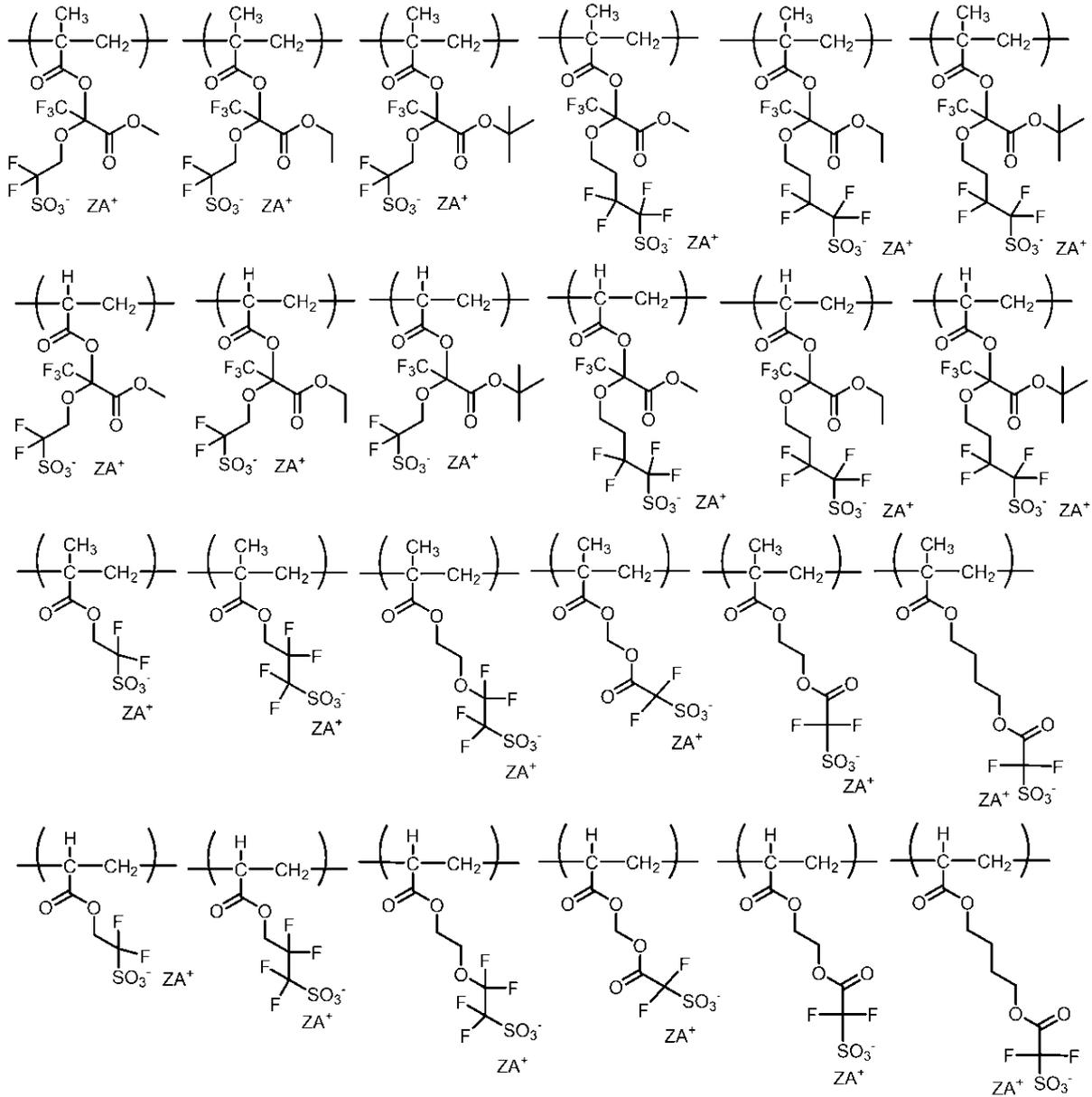
式(II-2-A')で表される構造単位としては、例えば、以下の構造単位及び国際公開第2012/050015号記載の構造単位が挙げられる。ZA⁺は、有機カチオンを表す。

20

30

40

50



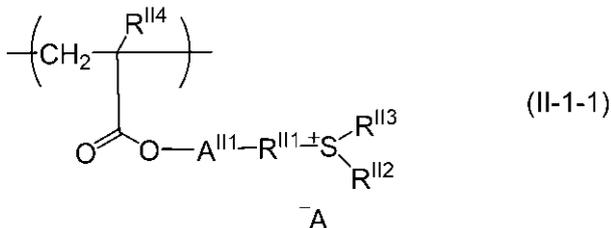
10

20

30

【 0 1 9 9 】

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



40

[式 (II-1-1) 中、

A^{II1}は、単結合又は2価の連結基を表す。

R^{II1}は、炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{II2}及びR^{II3}は、それぞれ独立して、炭素数1～18の炭化水素基を表し、R^{II2}及びR^{II3}は互いに結合してそれらが結合する硫黄原子とともに環を形成していてもよい。

50

R¹¹⁴は、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

A⁻は、有機アニオンを表す。]

R¹¹¹で表される炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基及びナフチレン基等が挙げられる。

R¹¹²及びR¹¹³で表される炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせることにより形成される基等が挙げられる。

R¹¹⁴で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

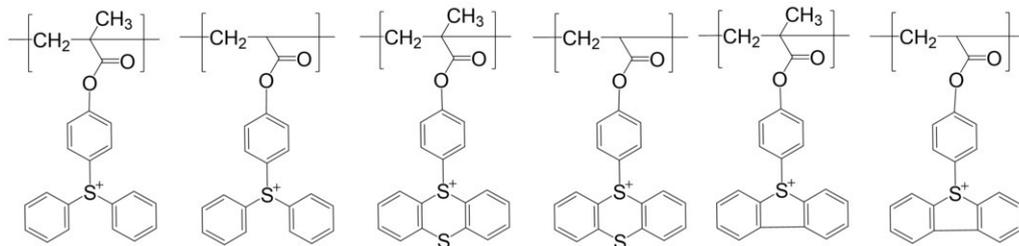
R¹¹⁴で表されるハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、R^{a8}で表されるハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基と同じものが挙げられる。

10

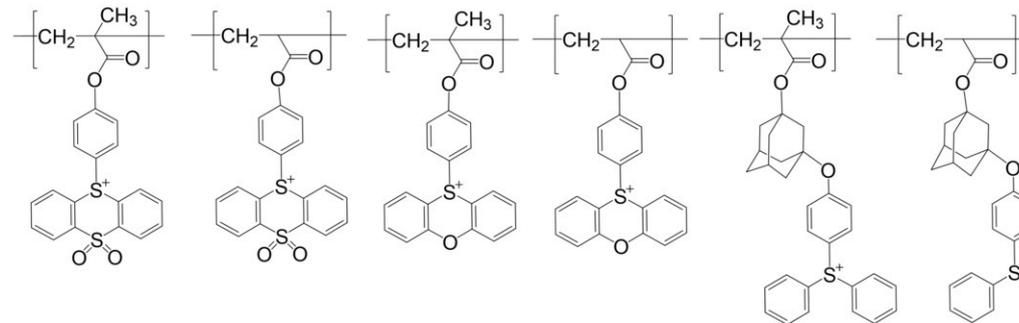
A¹¹¹で表される2価の連結基としては、例えば、炭素数1～18の2価の飽和炭化水素基が挙げられ、該2価の飽和炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-S- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。具体的には、X¹¹³で表される炭素数1～18の2価の飽和炭化水素基と同じものが挙げられる。

【0200】

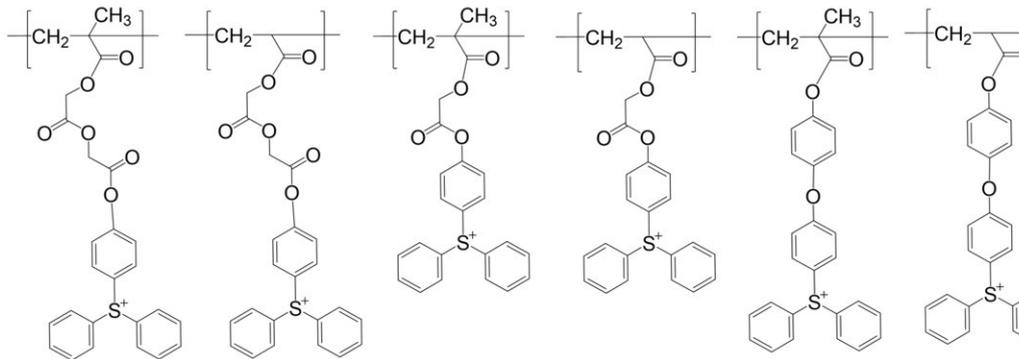
式(II-1-1)中のカチオンを含む構造単位としては、以下で表される構造単位などが挙げられる。



20



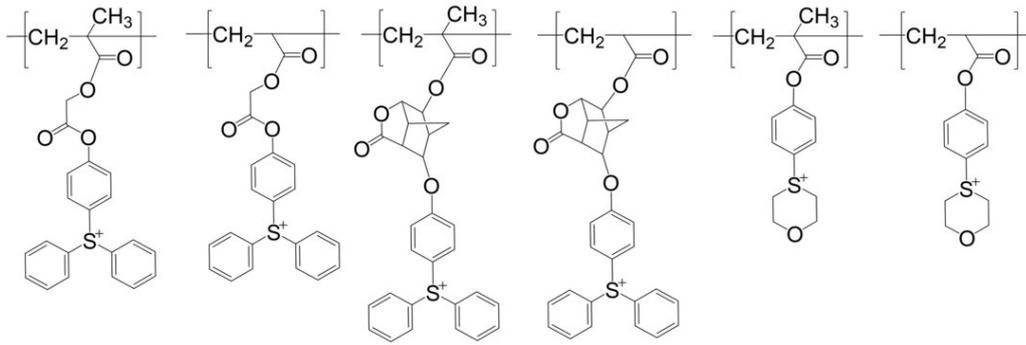
30



40

【0201】

50



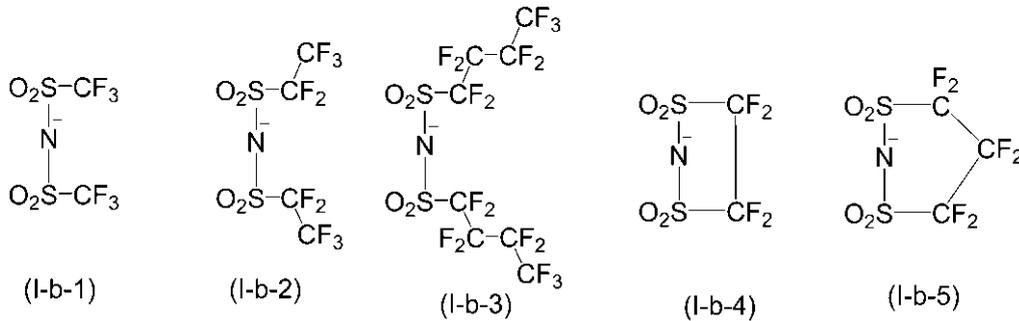
10

【0202】

A⁻で表される有機アニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン及びカルボン酸アニオン等が挙げられる。A⁻で表される有機アニオンは、スルホン酸アニオンが好ましい。スルホン酸アニオンとしては、前述する酸発生剤(B1)におけるアニオンと同様のものが挙げられる。

【0203】

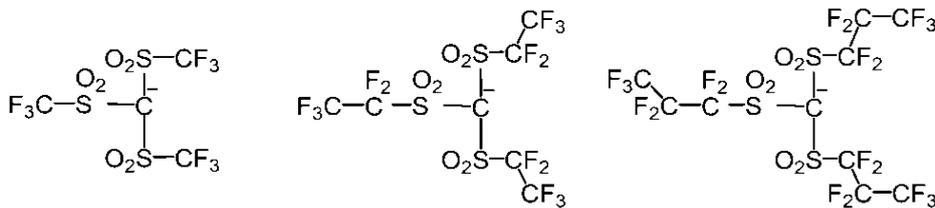
A⁻で表されるスルホニルイミドアニオンとしては、以下のものが挙げられる。



20

【0204】

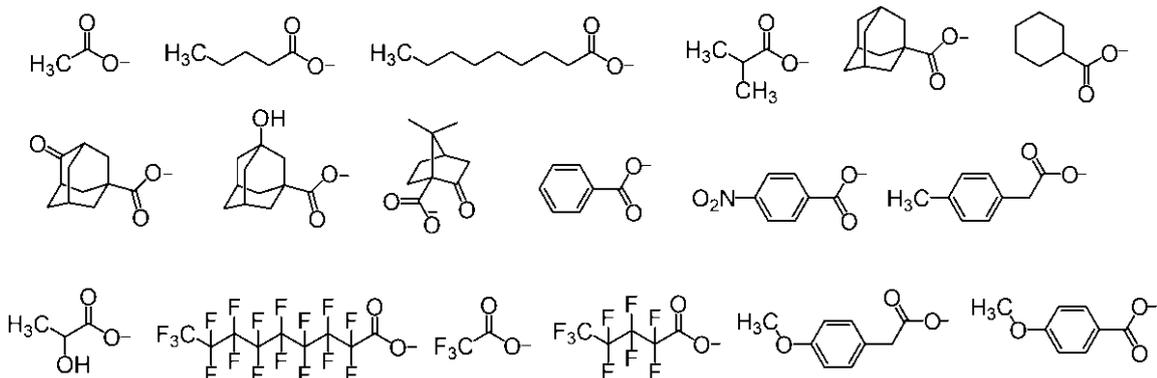
スルホニルメチドアニオンとしては、以下のものが挙げられる。



30

【0205】

カルボン酸アニオンとしては、以下のものが挙げられる。

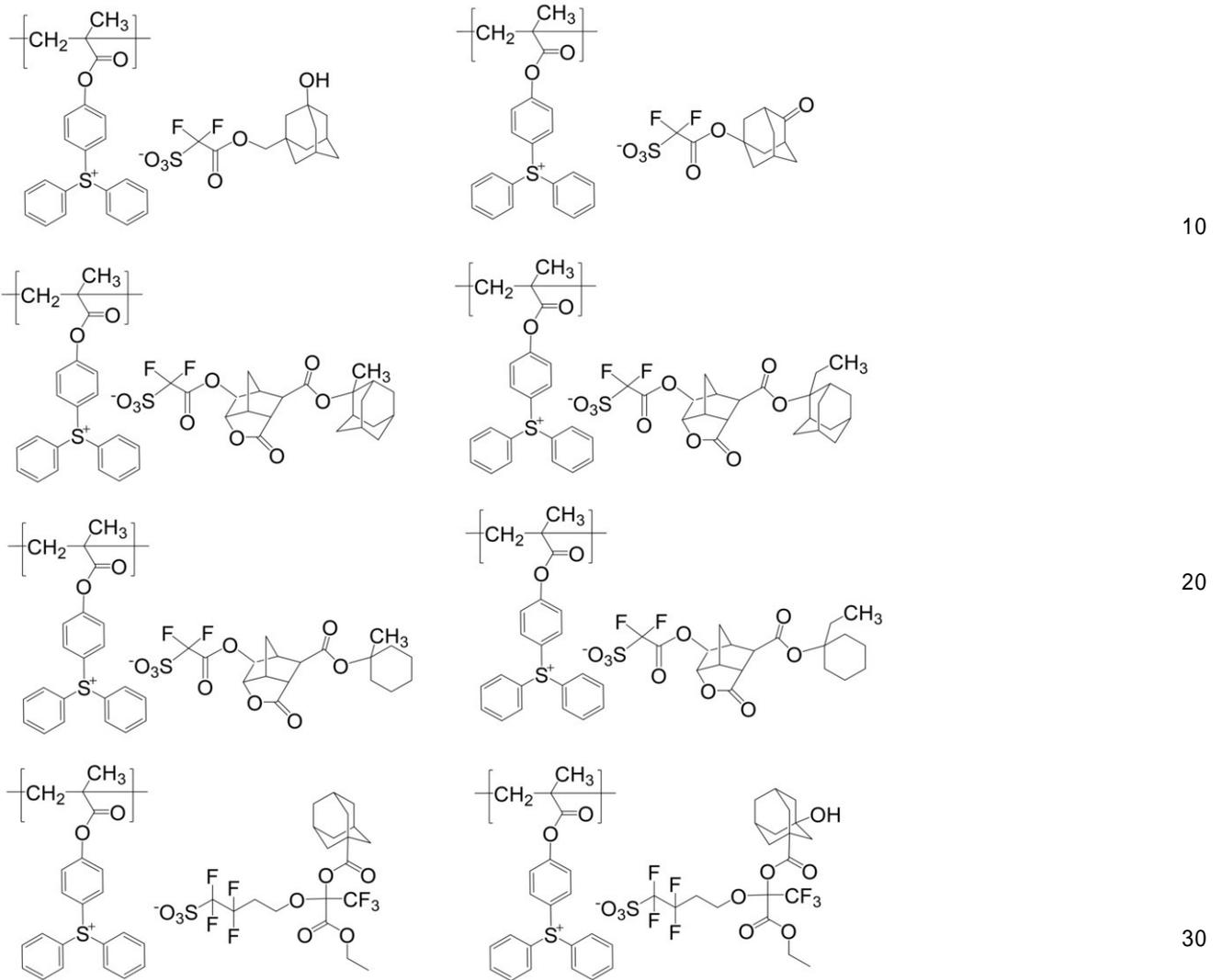


40

50

【0206】

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



【0207】

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

【0208】

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。

【0209】

樹脂(A)は、好ましくは、構造単位(a1)と構造単位(s)とからなる樹脂である。

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

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

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

【 0 2 1 0 】

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

樹脂 (A) の重量平均分子量は、好ましくは、 2 , 0 0 0 以上 (より好ましくは 2 , 5 0 0 以上、さらに好ましくは 3 , 0 0 0 以上)、 5 0 , 0 0 0 以下 (より好ましくは 3 0 , 0 0 0 以下、さらに好ましくは 1 5 , 0 0 0 以下) である。本明細書では、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで実施例に記載の条件により求めた値である。

10

【 0 2 1 1 】

< 樹脂 (A) 以外の樹脂 >

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

【 0 2 1 2 】

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

樹脂 (X) において、構造単位 (a 4) の含有率は、樹脂 (X) の全構造単位の合計に対して、 3 0 モル % 以上であることが好ましく、 4 0 モル % 以上であることがより好ましく、 4 5 モル % 以上であることがさらに好ましい。

20

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

【 0 2 1 3 】

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

30

樹脂 (X) の重量平均分子量は、好ましくは 6 , 0 0 0 以上 (より好ましくは 7 , 0 0 0 以上)、 8 0 , 0 0 0 以下 (より好ましくは 6 0 , 0 0 0 以下) である。樹脂 (X) の重量平均分子量の測定手段は、樹脂 (A) の場合と同様である。

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) 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 6 0 質量部であり、より好ましくは 1 ~ 5 0 質量部であり、さらに好ましくは 1 ~ 4 0 質量部であり、特に好ましくは 1 ~ 3 0 質量部であり、特に好ましくは 1 ~ 8 質量部である。

【 0 2 1 4 】

レジスト組成物における樹脂 (A) の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、 8 0 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下であることが好ましく、 9 0 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下がより好ましい。また、樹脂 (A) 以外の樹脂を含む場合は、樹脂 (A) と樹脂 (A) 以外の樹脂との合計含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、 8 0 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下であることが好ましく、 9 0 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下がより好ましい。レジスト組成物の固形分及びこれに対する樹脂の含有率は、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定することができる。

40

【 0 2 1 5 】

< 溶剤 (E) >

溶剤 (E) の含有率は、レジスト組成物中、通常 9 0 質量 % 以上 9 9 . 9 質量 % 以下であり、好ましくは 9 2 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下であり、より好ましくは 9 4 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下である。溶剤 (E) の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガス

50

クロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

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

【0216】

<クエンチャー（C）>

クエンチャー（C）としては、塩基性の含窒素有機化合物、及び酸発生剤（B）から発生する酸よりも酸性度の弱い酸を発生する塩が挙げられる。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。

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、1,2-ジ(2-ピリジル)エテン、1,2-ジ(4-ピリジル)エテン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ジ(4-ピリジロキシ)エタン、ジ(2-ピリジル)ケトン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルジスルフィド、2,2'-ジピリジルアミン、2,2'-ジピコリルアミン、ビピリジン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリン等の芳香族アミンが挙げられ、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。

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。

【0217】

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

10

20

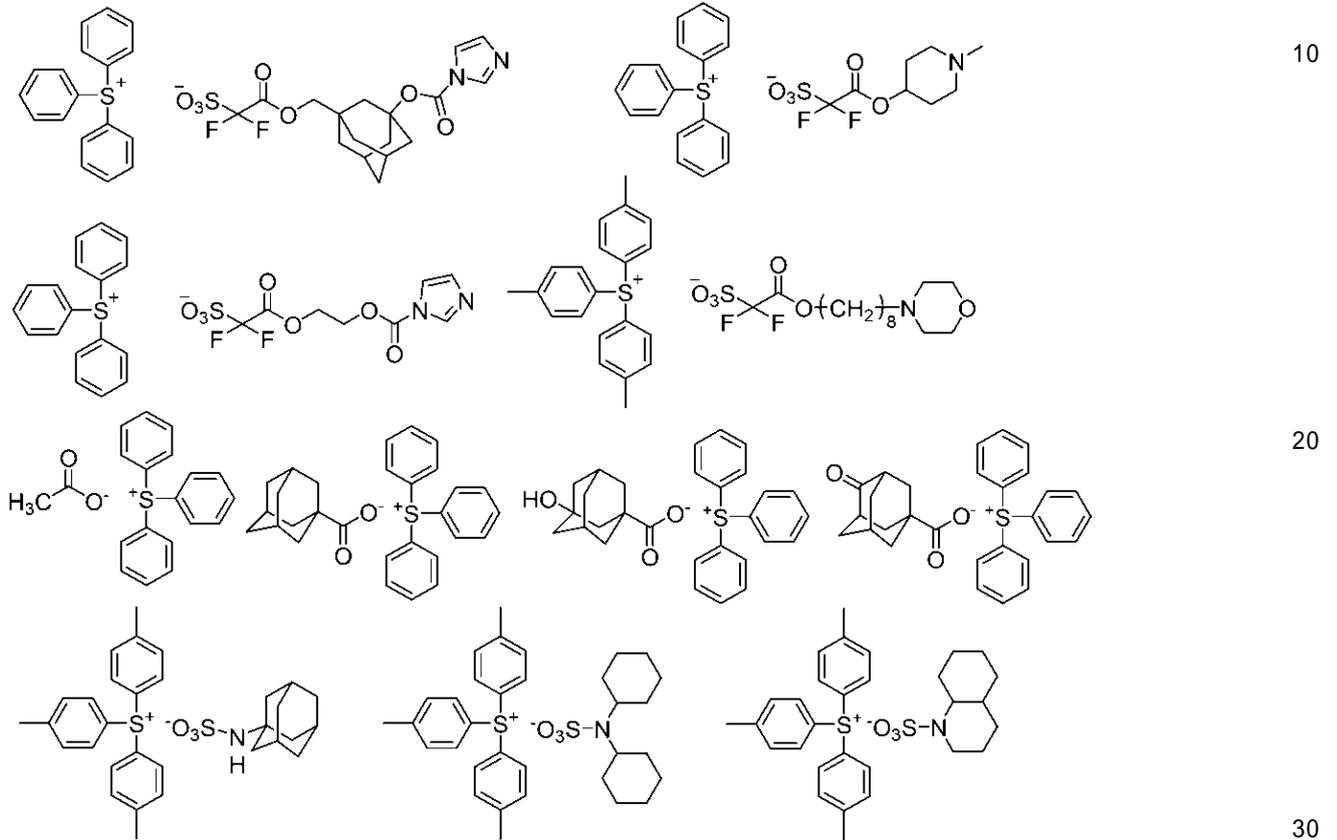
30

40

50

ましくは $-1 < pK_a < 7$ の塩であり、より好ましくは $0 < pK_a < 5$ の塩である。

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

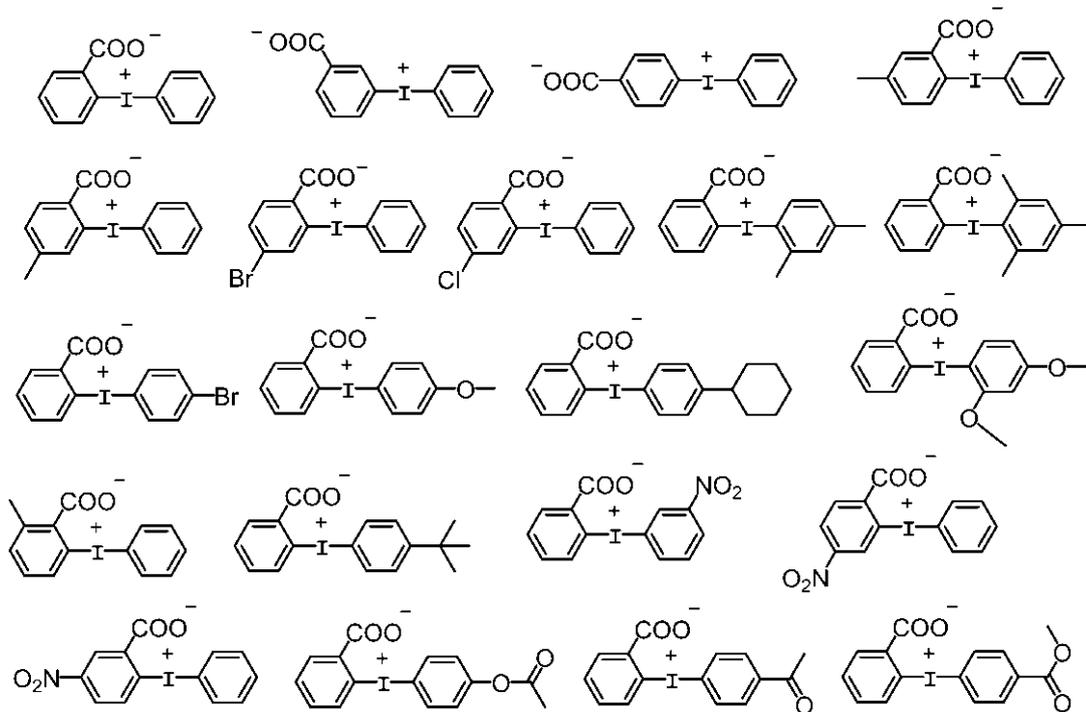


【 0 2 1 8 】

弱酸分子内塩 (D) としては、以下の塩が挙げられる。

40

50



10

20

【0219】

レジスト組成物がクエンチャー（C）を含有する場合、クエンチャー（C）の含有率は、レジスト組成物の固形分中、通常、0.01～5質量%であり、好ましくは0.01～3質量%である。

【0220】

その他の成分

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

30

【0221】

レジスト組成物の調製

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

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

40

【0222】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

レジスト組成物を基板上に塗布するには、スピンドーター等、通常、用いられる装置に

50

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。

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（いわゆるブリーベーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は、50～200 であることが好ましく、加熱時間は、10～180秒間であることが好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度であることが好ましい。

得られた組成物層に、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。尚、本明細書において、これらの放射線を照射することを総称して「露光」という場合がある。露光の際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源が電子線の場合は、マスクを用いずに直接描画により露光してもよい。

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

加熱後の組成物層を、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を選択することにより、ポジ型レジストパターン又はネガ型レジストパターンを製造できる。

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

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

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

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

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

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

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

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

10

20

30

40

50

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。

【0223】

用途

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

10

【実施例】

【0224】

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）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100μl

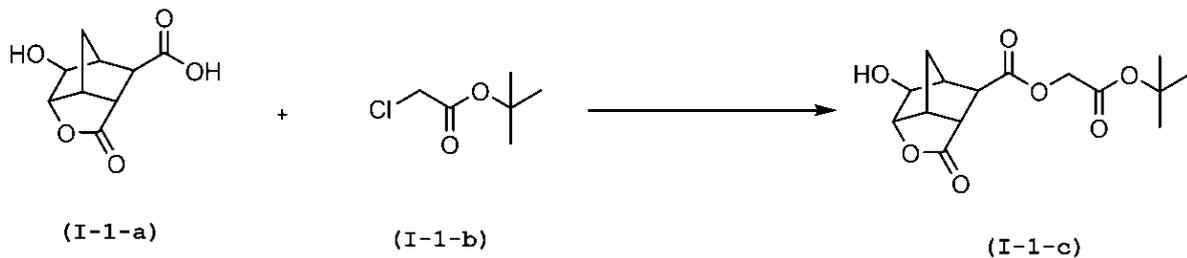
分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

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

20

【0225】

実施例1：式（I-1）で表される塩の合成

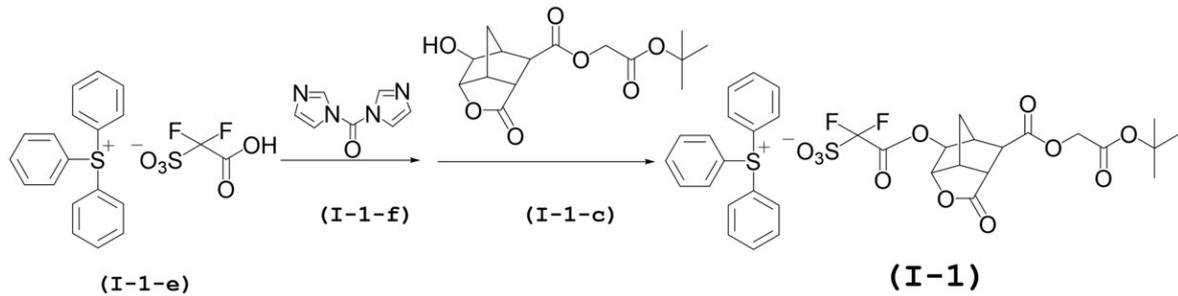


30

式（I-1-a）で表される化合物10部、ジメチルホルムアミド20部、炭酸カリウム3.49部及びヨウ化カリウム4.19部を混合し、23℃で30分間攪拌した後、式（I-1-b）で表される化合物7.60部を添加し、その後、23℃で18時間攪拌した。得られた反応混合物に、tert-ブチルメチルエーテル200部及びイオン交換水70部を加えて23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水70部を添加し、23℃で30分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を3回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮混合物をカラム（シリカゲル60N（球状、中性）100-210μm；関東化学（株）製、展開溶媒：n-ヘプタン/酢酸エチル=3/1）を用いて分取することにより、式（I-1-c）で表される化合物12.59部を得た。

40

50



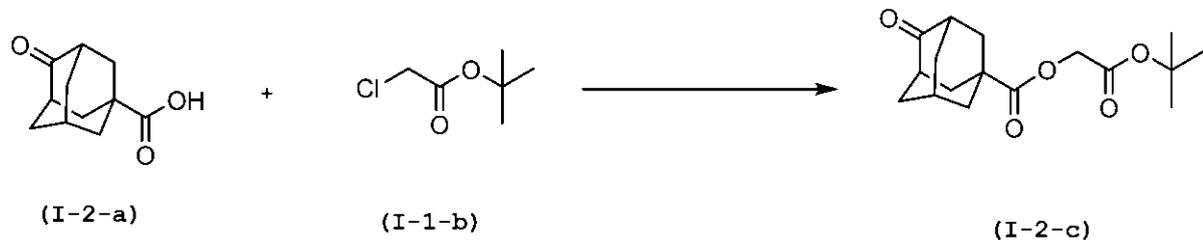
式 (I - 1 - e) で表される塩 10 部及びアセトニトリル 90 部を混合し、23 ℃ で 30 分間攪拌した後、式 (I - 1 - f) で表される化合物 4.66 部を添加し、50 ℃ に昇温後、50 ℃ で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I - 1 - c) で表される化合物 8.55 部を添加し、50 ℃ で 10 時間攪拌した。得られた反応混合物を 23 ℃ まで冷却した後、クロロホルム 250 部及びイオン交換水 75 部を加えて 23 ℃ で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 75 部を添加し、23 ℃ で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層に、5% シュウ酸水 75 部を添加し、23 ℃ で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 75 部を添加し、23 ℃ で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、アセトニトリル 22 部及び tert - ブチルメチルエーテル 220 部を加えて、23 ℃ で 30 分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた濃縮残渣に、n - ヘプタン 200 部を添加し、23 ℃ で 30 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 1) で表される塩 14.87 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 469.1

【0226】

実施例 2 : 式 (I - 2) で表される塩の合成



式 (I - 2 - a) で表される化合物 9.80 部、ジメチルホルムアミド 20 部、炭酸カリウム 3.49 部及びヨウ化カリウム 4.19 部を混合し、23 ℃ で 30 分間攪拌した後、式 (I - 1 - b) で表される化合物 7.60 部を添加し、その後、23 ℃ で 18 時間攪拌した。得られた反応混合物に、tert - ブチルメチルエーテル 200 部及びイオン交換水 70 部を加えて 23 ℃ で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 70 部を添加し、23 ℃ で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 3 回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮混合物をカラム (シリカゲル 60N (球状、中性) 100 - 210 μm ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 3 / 1) を用いて分取することにより、式 (I - 2 - c) で表される塩 11.01 部を得た。

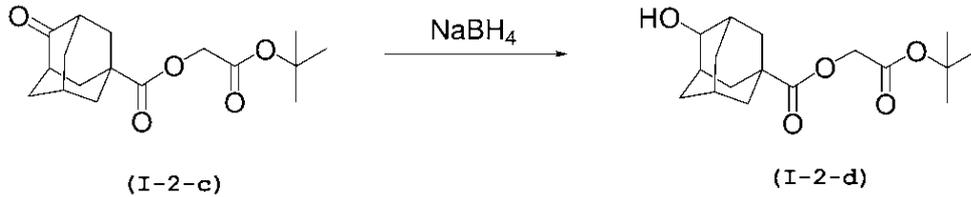
10

20

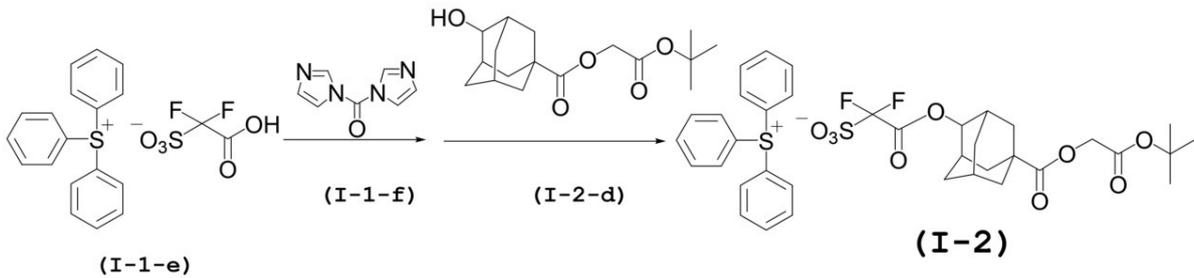
30

40

50



式 (I - 2 - c) で表される化合物 11.01 部及びアセトニトリル 60 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、5 に冷却した。得られた混合物に、5 で、水素化ホウ素ナトリウム 0.69 部及びイオン交換水 6.78 部を添加し、さらに、5 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、イオン交換水 20 部を添加した後、5 で 30 分間攪拌した。得られた反応混合物に、酢酸エチル 100 部及びイオン交換水 50 部を添加し、23 で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮混合物をカラム (シリカゲル 60 N (球状、中性) 100 - 210 μm ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 1 / 1) を用いて分取することにより、式 (I - 2 - d) で表される化合物 3.19 部を得た。



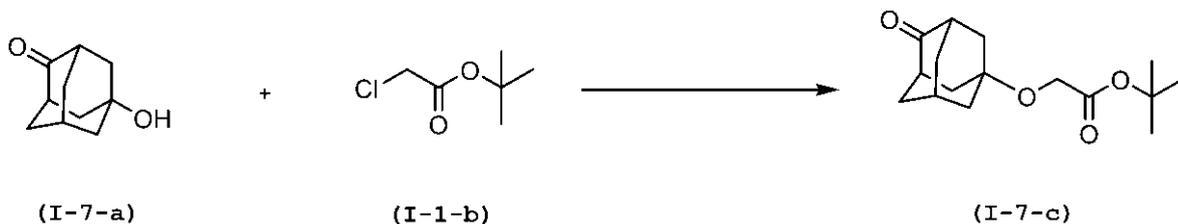
式 (I - 1 - e) で表される塩 3.34 部及びアセトニトリル 30 部を混合し、23 で 30 分間攪拌した後、式 (I - 1 - f) で表される化合物 1.55 部を添加し、50 に昇温後、50 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I - 2 - d) で表される化合物 2.83 部を添加し、50 で 3 時間攪拌した。得られた反応混合物を 23 まで冷却した後、クロロホルム 60 部及びイオン交換水 30 部を加えて 23 で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 30 部を添加し、23 で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層に、5% シュウ酸水 30 部を添加し、23 で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 30 部を添加し、23 で 30 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 50 部を加えて、23 で 30 分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I - 2) で表される塩 1.69 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 467.1

【0227】

実施例 3 : 式 (I - 7) で表される塩の合成



10

20

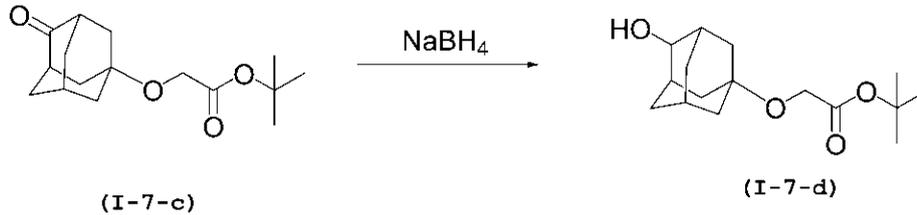
30

40

50

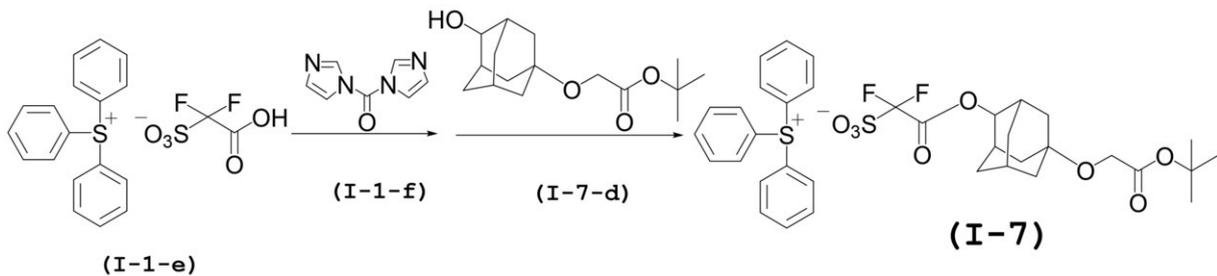
式 (I - 7 - a) で表される化合物 8 . 3 9 部、ジメチルホルムアミド 2 0 部及びピリジン 4 . 7 9 部を混合し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、式 (I - 1 - b) で表される化合物 7 . 6 0 部を添加し、その後、5 0 で 1 8 時間攪拌した後、2 3 まで冷却した。得られた反応混合物に、tert - ブチルメチルエーテル 2 0 0 部及びイオン交換水 7 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 7 0 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 3 回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮混合物をカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 3 / 1) を用いて分取することにより、式 (I - 7 - c) で表される塩 8 . 2 4 部を得た。

10



式 (I - 7 - c) で表される化合物 5 . 0 0 部及びアセトニトリル 3 0 部を混合し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、5 に冷却した。得られた混合物に、5 で、水素化ホウ素ナトリウム 0 . 3 5 部及びイオン交換水 3 , 3 9 部を添加し、さらに、5 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、イオン交換水 1 0 部を添加した後、5 で 3 0 分間攪拌した。得られた反応混合物に、酢酸エチル 5 0 部及びイオン交換水 5 0 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層を濃縮し、濃縮混合物をカラム (シリカゲル 6 0 N (球状、中性) 1 0 0 - 2 1 0 μ m ; 関東化学 (株) 製、展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 1 / 1) を用いて分取することにより、式 (I - 7 - d) で表される化合物 2 . 6 9 部を得た。

20



30

式 (I - 1 - e) で表される塩 3 . 3 4 部及びアセトニトリル 3 0 部を混合し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、式 (I - 1 - f) で表される化合物 1 . 5 5 部を添加し、5 0 に昇温後、5 0 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I - 7 - d) で表される化合物 2 . 5 7 部を添加し、5 0 で 3 時間攪拌した。得られた反応混合物を 2 3 まで冷却した後、クロロホルム 6 0 部及びイオン交換水 3 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 3 0 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層に、5 % シュウ酸水 3 0 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 3 0 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 5 0 部を加えて、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I - 7) で表される塩 0 . 9 9 部を得た。

40

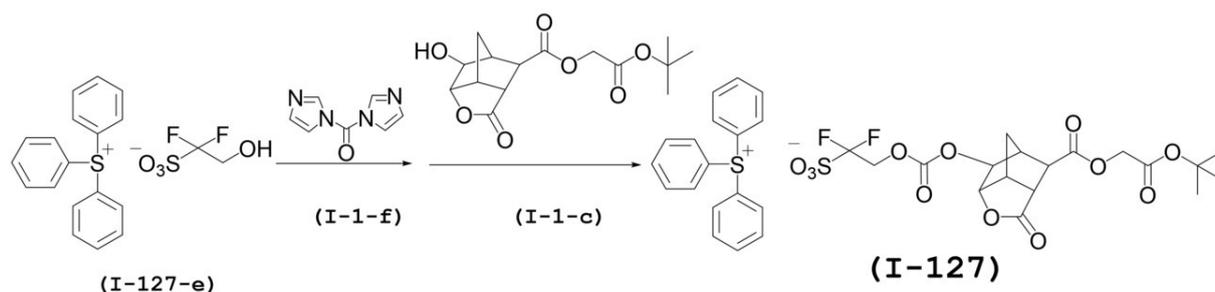
MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 439 . 1

50

【 0 2 2 8 】

実施例 4：式 (I - 1 2 7) で表される塩の合成



10

式 (I - 1 2 7 - e) で表される塩 9 . 6 8 部及びアセトニトリル 9 0 部を混合し、23 で 3 0 分間攪拌した後、式 (I - 1 - f) で表される化合物 4 . 6 6 部を添加し、50 に昇温後、50 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I - 1 - c) で表される化合物 8 . 5 5 部を添加し、50 で 1 0 時間攪拌した。得られた反応混合物を 23 まで冷却した後、クロロホルム 2 5 0 部及びイオン交換水 7 5 部を加えて 23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 7 5 部を添加し、23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層に、5 % シュウ酸水 7 5 部を添加し、23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 7 5 部を添加し、23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 1 0 0 部を加えて、23 で 3 0 分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I - 1 2 7) で表される塩 1 2 . 1 1 部を得た。

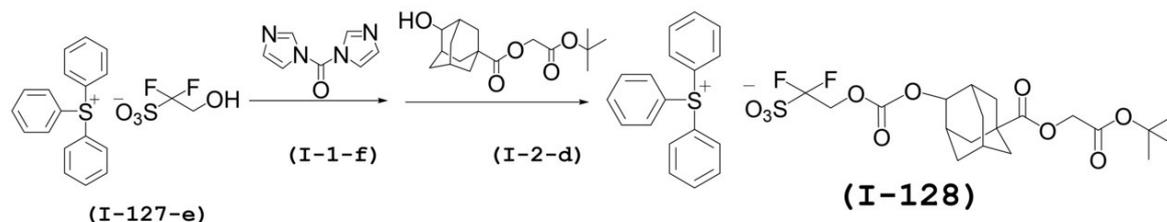
20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 499 . 1

【 0 2 2 9 】

実施例 5：式 (I - 1 2 8) で表される塩の合成



30

式 (I - 1 2 7 - e) で表される塩 3 . 2 3 部及びアセトニトリル 3 0 部を混合し、23 で 3 0 分間攪拌した後、式 (I - 1 - f) で表される化合物 1 . 5 5 部を添加し、50 に昇温後、50 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I - 2 - d) で表される化合物 2 . 8 3 部を添加し、50 で 3 時間攪拌した。得られた反応混合物を 23 まで冷却した後、クロロホルム 6 0 部及びイオン交換水 3 0 部を加えて 23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 3 0 部を添加し、23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層に、5 % シュウ酸水 3 0 部を添加し、23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 3 0 部を添加し、23 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 5 0 部を加えて、23 で 3 0 分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I - 1 2 8) で表される塩 1 . 1 2 部を得た。

40

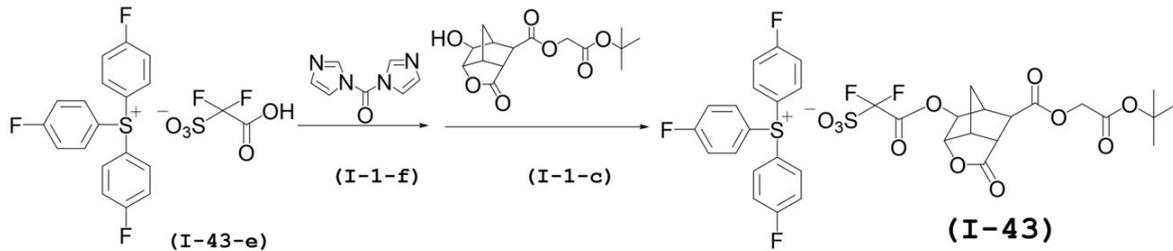
MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263 . 1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 497 . 1

50

【 0 2 3 0 】

実施例 6：式 (I - 4 3) で表される塩の合成



10

式 (I - 4 3 - e) で表される塩 1 1 . 2 3 部及びアセトニトリル 9 0 部を混合し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、式 (I - 1 - f) で表される化合物 4 . 6 6 部を添加し、5 0 に昇温後、5 0 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I - 1 - c) で表される化合物 8 . 5 5 部を添加し、5 0 で 1 0 時間攪拌した。得られた反応混合物を 2 3 まで冷却した後、クロロホルム 2 5 0 部及びイオン交換水 7 5 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 7 5 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層に、5 % シュウ酸水 7 5 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 7 5 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 1 0 0 部を加えて、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I - 4 3) で表される塩 1 3 . 9 6 部を得た。

20

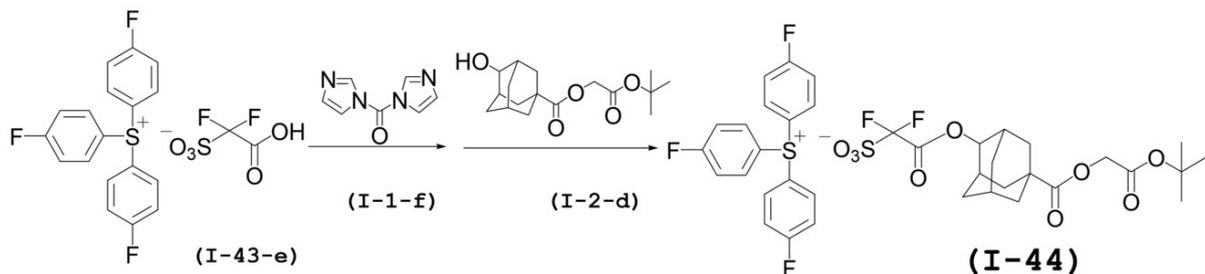
【 0 2 3 1 】

MASS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 317.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 469.1

【 0 2 3 2 】

実施例 7：式 (I - 4 4) で表される塩の合成



30

式 (I - 4 3 - e) で表される塩 3 . 7 5 部及びアセトニトリル 3 0 部を混合し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、式 (I - 1 - f) で表される化合物 1 . 5 5 部を添加し、5 0 に昇温後、5 0 で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、式 (I - 2 - d) で表される化合物 2 . 8 3 部を添加し、5 0 で 3 時間攪拌した。得られた反応混合物を 2 3 まで冷却した後、クロロホルム 6 0 部及びイオン交換水 3 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 3 0 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。この水洗操作を 5 回繰り返した。得られた有機層に、5 % シュウ酸水 3 0 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層に、イオン交換水 3 0 部を添加し、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、分液して有機層を取り出した。得られた有機層を濃縮し、濃縮残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 5 0 部を加えて、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、上澄み液を除去し、濃縮することにより、式 (I - 4 4) で表される塩 1 . 2 8 部を得た。

40

50

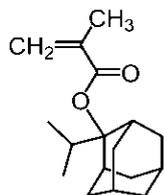
MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 317.1

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 467.1

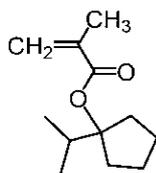
【0233】

樹脂の合成

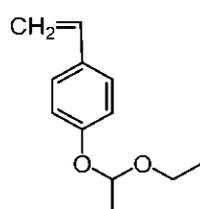
樹脂(A)の合成に使用した化合物(モノマー)を下記に示す。以下、これらの化合物をその式番号に応じて、「モノマー(a1-1-3)」等という。



(a1-1-3)



(a1-2-6)



(a1-4-2)

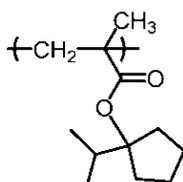
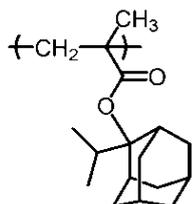
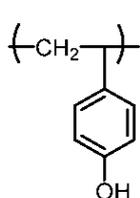
10

【0234】

合成例1〔樹脂A1の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-4-2)、モノマー(a1-1-3)及びモノマー(a1-2-6)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-4-2)：モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-6)〕が、38：24：38の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの合計モル数に対して、7mol%となるように添加し、これを85で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液に、p-トルエン sulfonic acid水溶液を加え、6時間攪拌した後、分液した。得られた有機層を、大量のn-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.3×10^3 である樹脂A1(共重合体)を収率78%で得た。この樹脂A1は、以下の構造単位を有するものである。

20



A1

30

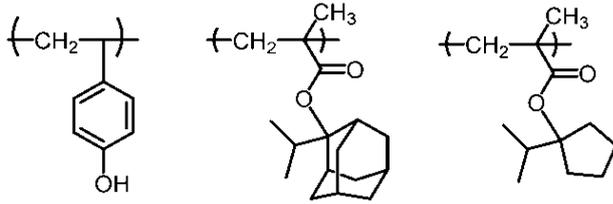
【0235】

合成例2〔樹脂A2の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-4-2)、モノマー(a1-1-3)及びモノマー(a1-2-6)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-4-2)：モノマー(a1-1-3)：モノマー(a1-2-6)〕が、49：21：30の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの合計モル数に対して、7mol%となるように添加し、これを85で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液に、p-トルエン sulfonic acid水溶液を加え、6時間攪拌した後、分液した。得られた有機層を、大量のn-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.8×10^3 である樹脂A2(共重合体)を収率84%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。

40

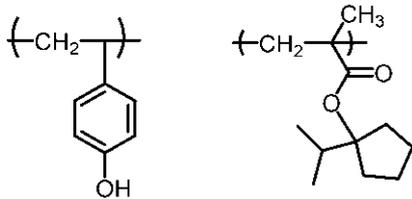
50

**A2**

【0236】

合成例3〔樹脂A3の合成〕

モノマーとして、モノマー(a1-4-2)及びモノマー(a1-2-6)を用い、そのモル比〔モノマー(a1-4-2)：モノマー(a1-2-6)〕が、49：51の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のメチルイソブチルケトンを混合した。得られた混合物に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの合計モル数に対して、7mol%となるように添加し、これを85℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液に、p-トルエンスルホン酸水溶液を加え、6時間攪拌した後、分液した。得られた有機層を、大量のn-ヘプタンに注ぎ樹脂を析出させ、ろ過・回収することにより、重量平均分子量が約 5.9×10^3 である樹脂A3(共重合体)を収率88%で得た。この樹脂A3は、以下の構造単位を有するものである。

**A3**

【0237】

<レジスト組成物の調製>

表2に示すように、以下の各成分を混合し、得られた混合物を孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過することにより、レジスト組成物を調製した。

10

20

30

40

50

【表 2】

リスト組成物	樹脂	酸発生剤	塩 (I)	クエンチャー(C)	PB/PEB
組成物 1	A1=10部	---	I-1=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
組成物 2	A1=10部	---	I-2=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
組成物 3	A2=10部	---	I-1=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
組成物 4	A3=10部	---	I-1=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
組成物 5	A1=10部	---	I-7=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
組成物 6	A1=10部	---	I-43=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
組成物 7	A1=10部	---	I-44=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
組成物 8	A1=10部	---	I-127=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
組成物 9	A1=10部	---	I-128=1.5部	C1=0.35部	100°C/130°C
比較組成物 1	A1=10部	IX-1=1.5部	---	C1=0.35部	100°C/130°C
比較組成物 2	A1=10部	IX-2=1.5部	---	C1=0.35部	100°C/130°C
比較組成物 3	A1=10部	IX-3=1.5部	---	C1=0.35部	100°C/130°C
比較組成物 4	A1=10部	IX-4=1.5部	---	C1=0.35部	100°C/130°C
比較組成物 5	A1=10部	IX-5=1.5部	---	C1=0.35部	100°C/130°C
比較組成物 6	A1=10部	IX-6=1.5部	---	C1=0.35部	100°C/130°C
比較組成物 7	A1=10部	IX-7=1.5部	---	C1=0.35部	100°C/130°C

10

20

【 0 2 3 8 】

< 樹脂 >

A 1 ~ A 3 : 樹脂 A 1 ~ 樹脂 A 3

< 塩 (I) >

I - 1 : 式 (I - 1) で表される塩

I - 2 : 式 (I - 2) で表される塩

I - 7 : 式 (I - 7) で表される塩

I - 4 3 : 式 (I - 4 3) で表される塩

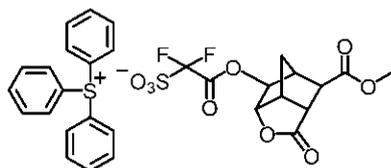
I - 4 4 : 式 (I - 4 4) で表される塩

I - 1 2 7 : 式 (I - 1 2 7) で表される塩

I - 1 2 8 : 式 (I - 1 2 8) で表される塩

< 酸発生剤 >

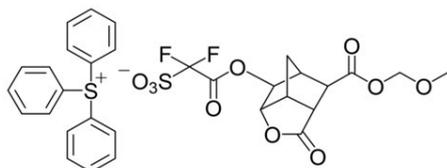
IX - 1 : 式 (IX - 1) で表される塩 (特開 2 0 0 9 - 1 9 1 0 5 4 号公報記載の方法で合成)



30

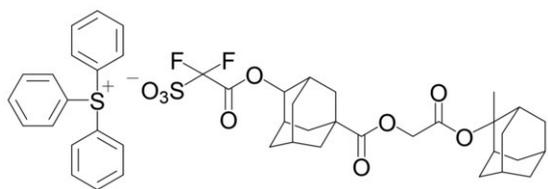
40

IX - 2 : 式 (IX - 2) で表される塩 (特開 2 0 1 1 - 0 4 6 6 9 4 号公報記載の方法で合成)

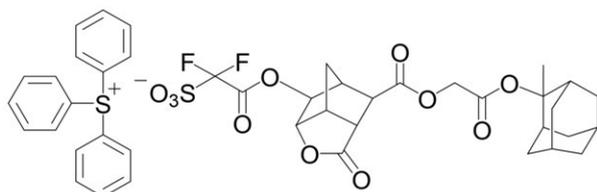


50

IX - 3 : 式 (IX - 3) で表される塩 (特開 2 0 1 1 - 0 4 6 6 9 4 号公報記載の方法で合成)

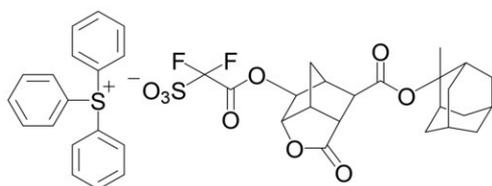


IX - 4 : 式 (IX - 4) で表される塩 (特開 2 0 1 1 - 1 2 6 8 6 9 号公報記載の方法で合成)



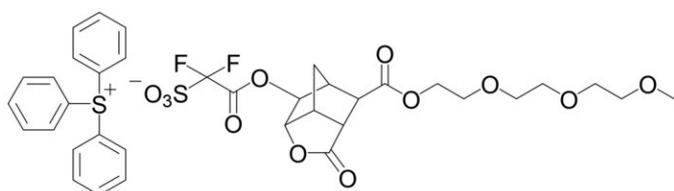
10

IX - 5 : 式 (IX - 5) で表される塩 (特開 2 0 1 1 - 1 2 6 8 6 9 号公報記載の方法で合成)



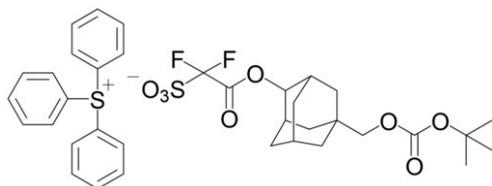
20

IX - 6 : 式 (IX - 6) で表される塩 (特開 2 0 1 7 - 0 1 9 9 9 7 号公報記載の方法で合成)



30

IX - 7 : 式 (IX - 7) で表される塩 (特開 2 0 1 2 - 2 2 9 2 0 6 号公報記載の方法で合成)

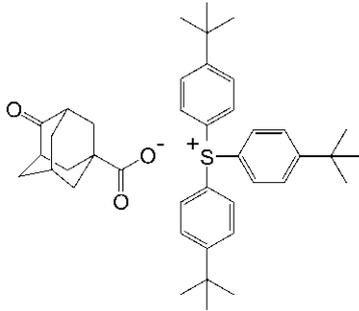


40

< クエンチャー (C) >

C 1 : 特開 2 0 1 1 - 3 9 5 0 2 号公報記載の方法で合成

50



10

< 溶剤 >

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

【0239】

(レジスト組成物の電子線露光評価)

6インチのシリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上で、ヘキサメチルジシラザンを用いて90℃で60秒処理した。このシリコンウェハに、レジスト組成物を、組成物層の膜厚が0.04μmとなるようにスピコートした。その後、ダイレクトホットプレート上で、表2の「PB」欄に示す温度で60秒間プリバークして組成物層を形成した。ウェハ上に形成された組成物層に、電子線描画機〔(株)エリオニクス製の「ELS-F125 125keV」〕を用い、露光量を段階的に変化させてコンタクトホールパターン(ホールピッチ40nm/ホール径17nm)を直接描画した。

20

露光後、ホットプレート上にて表2の「PEB」欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーバークを行い、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行うことにより、レジストパターンを得た。

【0240】

現像後に得られたレジストパターンにおいて、前記マスクを用いて形成したホール径が17nmとなる露光量を実効感度とした。

【0241】

< CD均一性(CDU)評価 >

実効感度において、ホール径17nmのマスクで形成したパターンのホール径を、一つのホールにつき24回測定し、その平均値を一つのホールの平均ホール径とした。同一ウェハ内の、ホール径55nmのマスクで形成したパターンの平均ホール径を400箇所測定したものを母集団として標準偏差を求めた。

30

その結果を表3に示す。括弧内の数値は標準偏差(nm)を示す。

40

50

【表 3】

	レジスト組成物	CDU
実施例 8	組成物 1	2.92
実施例 9	組成物 2	3.12
実施例 10	組成物 3	2.99
実施例 11	組成物 4	3.18
実施例 12	組成物 5	3.15
実施例 13	組成物 6	2.88
実施例 14	組成物 7	2.99
実施例 15	組成物 8	2.91
実施例 16	組成物 9	3.08
比較例 1	比較組成物 1	3.77
比較例 2	比較組成物 2	3.37
比較例 3	比較組成物 3	3.41
比較例 4	比較組成物 4	3.29
比較例 5	比較組成物 5	3.32
比較例 6	比較組成物 6	3.58
比較例 7	比較組成物 7	3.42

10

20

比較組成物 1 ~ 7 と比較して、組成物 1 ~ 9 での標準偏差が小さく、CD 均一性 (CDU) 評価が良好であった。

【産業上の利用可能性】

【0242】

本発明のレジスト組成物は、良好な CD 均一性 (CDU) を有するレジストパターンを得られるため、半導体の微細加工に好適であり、産業上極めて有用である。

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- | | | F I | | |
|----------------|-----------------------|---------|-------|---------|
| G 0 3 F | 7/039(2006.01) | G 0 3 F | 7/004 | 5 0 3 A |
| G 0 3 F | 7/20 (2006.01) | G 0 3 F | 7/039 | 6 0 1 |
| | | G 0 3 F | 7/20 | 5 2 1 |
- (56)参考文献
- 特開 2 0 1 5 - 1 0 7 9 5 5 (J P , A)
 - 国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 5 1 3 8 (W O , A 1)
 - 特開 2 0 1 3 - 1 1 6 8 8 5 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 1 - 1 2 6 8 7 2 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 2 - 0 7 2 1 0 8 (J P , A)
 - 特許第 7 1 4 6 5 8 6 (J P , B 2)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- C 0 7 C
 - C 0 7 D
 - C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)