

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5898520号
(P5898520)

(45) 発行日 平成28年4月6日(2016.4.6)

(24) 登録日 平成28年3月11日(2016.3.11)

| | | | |
|------------------------------|-------------|------|--|
| (51) Int.Cl. | F I | | |
| G03F 7/039 (2006.01) | G03F 7/039 | 601 | |
| G03F 7/004 (2006.01) | G03F 7/004 | 503A | |
| C08F 20/26 (2006.01) | C08F 20/26 | | |
| C08F 20/24 (2006.01) | C08F 20/24 | | |
| C07D 307/93 (2006.01) | C07D 307/93 | | |

請求項の数 8 (全 94 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2012-33535 (P2012-33535) | (73) 特許権者 | 000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号 |
| (22) 出願日 | 平成24年2月20日(2012.2.20) | (74) 代理人 | 110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人 |
| (65) 公開番号 | 特開2012-190001 (P2012-190001A) | (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 |
| (43) 公開日 | 平成24年10月4日(2012.10.4) | (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 |
| 審査請求日 | 平成27年1月20日(2015.1.20) | (72) 発明者 | 鈴木 雄喜 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 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2011-39452 (P2011-39452) | | |
| (32) 優先日 | 平成23年2月25日(2011.2.25) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

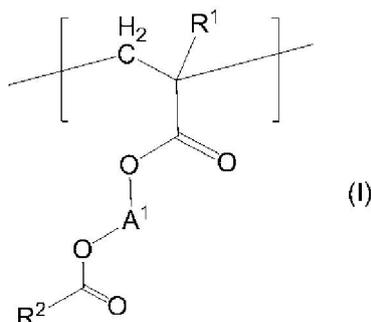
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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】

- (A1) 式(I)で表される構造単位を有する樹脂、
- (A2) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び
- (B) 酸に不安定な基を有する酸発生剤を含有するレジスト組成物。



[式(I)中、

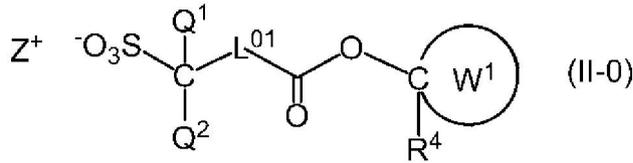
R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

A¹は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

R²は、フッ素原子を有する炭素数1～10の炭化水素基を表す。]

【請求項2】

(B) が式 (II-0) で表される酸発生剤である請求項 1 記載のレジスト組成物。



[式 (II-0) 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。

L⁰¹ は、単結合又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -CH₂- は -CO- 又は -O- で置き換わっていてもよい。

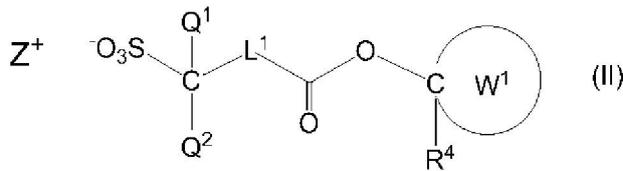
R⁴ は、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。

環 W¹ は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の炭化水素環を表す。

Z⁺ は、有機カチオンを表す。]

【請求項 3】

(B) が式 (II) で表される酸発生剤である請求項 1 記載のレジスト組成物。



[式 (II) 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。

L¹ は、単結合又は炭素数 1 ~ 10 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 -CH₂- は -CO- 又は -O- で置き換わっていてもよい。

R⁴ は、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。

環 W¹ は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の炭化水素環を表す。

Z⁺ は、有機カチオンを表す。]

【請求項 4】

式 (II) において、L¹ が、単結合又は * -CO-O-L¹¹ - (L¹¹ は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、* は -CQ¹Q² - との結合手を表す。) である請求項 3 記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

式 (I) において、R² が、炭素数 1 ~ 6 のフッ化アルキル基である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

式 (I) において、A¹ が、炭素数 2 ~ 4 のアルカンジイル基である請求項 1 ~ 5 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

さらに溶剤を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

- (1) 請求項 1 ~ 7 のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層を露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程及び
- (5) 加熱後の組成物層を現像する工程、を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

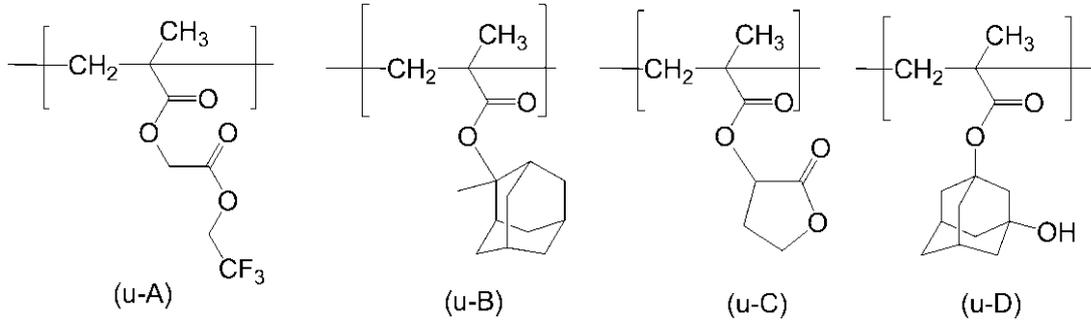
【 0 0 0 1 】

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

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

特許文献 1 には、式 (u - A) で表される構造単位及び式 (u - B) で表される構造単位からなる樹脂と、式 (u - C) で表される構造単位、式 (u - D) で表される構造単位及び式 (u - B) で表される構造単位からなる樹脂と、酸発生剤と、溶剤とを含有するレジスト組成物が記載されている。



10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

20

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 1 9 7 4 1 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

従来のレジスト組成物から製造されるレジストパターンは、ラインエッジラフネス (LER) 及び解像度が必ずしも十分に満足できない場合や、欠陥が発生する場合があった。

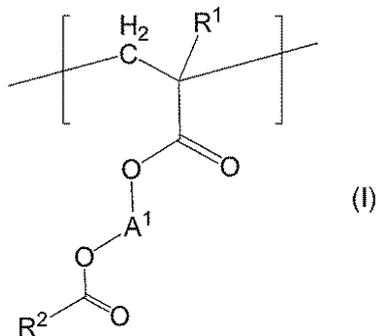
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、以下の発明を含む。

30

- [1] (A 1) 式 (I) で表される構造単位を有する樹脂、
- (A 2) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂及び、
- (B) 酸に不安定な基を有する酸発生剤を含有するレジスト組成物。



40

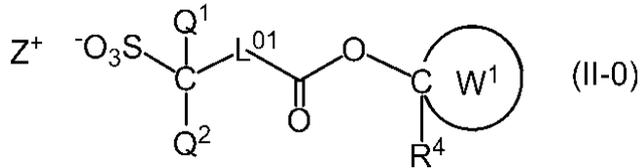
[式 (I) 中、

R¹ は、水素原子又はメチル基を表す。

A¹ は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

R² は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。]

[2] (B) が式 (II - 0) で表される酸発生剤である [1] 記載のレジスト組成物



[式(II-0)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。

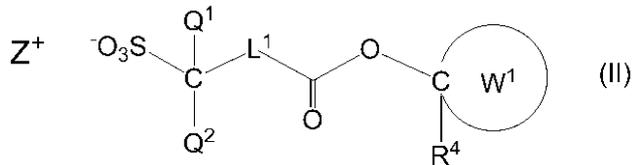
L^{01} は、単結合又は置換基を有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

R^4 は、炭素数1～12の炭化水素基を表す。

環 W^1 は、置換基を有していてもよい炭素数3～18の炭化水素環を表す。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

[3](B)が式(II)で表される酸発生剤である[1]記載のレジスト組成物。



[式(II)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。

L^1 は、単結合又は炭素数1～10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 $-CH_2-$ は $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

R^4 は、炭素数1～12の炭化水素基を表す。

環 W^1 は、置換基を有していてもよい炭素数3～18の炭化水素環を表す。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

[4] R^2 が、炭素数1～6のフッ化アルキル基である[1]～[3]のいずれか記載のレジスト組成物。

[5] A^1 が、炭素数2～4のアルカンジイル基である[1]～[4]のいずれか記載のレジスト組成物。

[6] L^1 が、単結合又は $*-CO-O-L^{11}-$ (L^{11} は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、 $*$ は $-CQ^1Q^2-$ との結合手を表す。)である[3]～[5]のいずれか記載のレジスト組成物。

[7]さらに溶剤を含有する[1]～[6]のいずれか記載のレジスト組成物。

[8](1)上記[1]～[7]のいずれか記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2)塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、

(3)組成物層を露光する工程、

(4)露光後の組成物層を加熱する工程、

(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。

【0006】

本発明は、以下の発明をも含む。

[9]式(I)において、 A^1 が、エチレン基である[1]～[4]のいずれか記載のレジスト組成物。

【発明の効果】

【0007】

本発明のレジスト組成物によれば、優れた解像度及びラインエッジラフネス(LER)

20

30

40

50

を有し、かつ欠陥が少ないレジストパターンを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本明細書では、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」又は「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも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の少なくとも1種」及び「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。「(メタ)アクリロイル」は、「アクリロイル及びメタクリロイルの少なくとも1種」を意味する。

【0009】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、

(A) 樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある)と、

(B) 酸に不安定な基を有する酸発生剤(以下「酸発生剤(B)」という場合がある)とを含有する。

ここで、樹脂(A)は以下の樹脂(A1)及び樹脂(A2)を含む。

(A1) 式(I)で表される構造単位を有する樹脂(以下「樹脂(A1)」という場合がある)及び

(A2) アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸的作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂(以下「樹脂(A2)」という場合がある)。

本発明のレジスト組成物は、さらに溶剤(以下「溶剤(E)」という場合がある)及び/又は塩基性化合物(以下「塩基性化合物(C)」という場合がある)を含有していることが好ましい。

【0010】

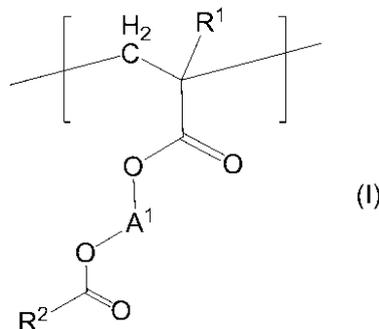
樹脂(A)

本発明のレジスト組成物に含有されている樹脂(A)は、上述した樹脂(A1)及び(A2)を含む。また、後述するような、樹脂(A1)及び(A2)以外の樹脂が含まれていてもよい。

【0011】

樹脂(A1)

樹脂(A1)は、式(I)で表される構造単位(以下「構造単位(I)」という場合がある)を有する。



[式(I)中、

R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

A^1 は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

R^2 は、フッ素原子を有する炭素数1～10の炭化水素基を表す。]

【0012】

式(I)において、 A^1 のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；1-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、2-

10

20

30

40

50

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。

【0013】

R^2 の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせを含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

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

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などのシクロアルキル基が挙げられる。

多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イル基、1 - (アダマンタン - 1 - イル) アルカン - 1 - イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基及びイソボルニル基が挙げられる。

【0014】

R^2 のフッ素原子を有する炭化水素基としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有する脂環式炭化水素基等が好ましい。

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

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

【0015】

式(I)においては、 A^1 としては、炭素数2 ~ 4のアルカンジイル基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

R^2 としては、フッ化アルキル基が好ましく、なかでも、炭素数1 ~ 6のフッ化アルキル基が好ましい。

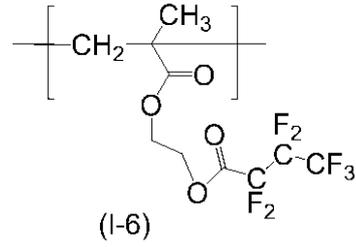
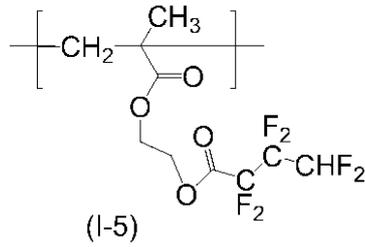
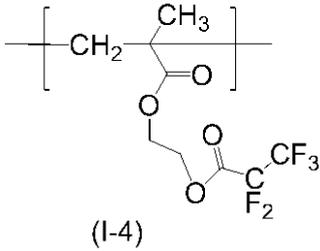
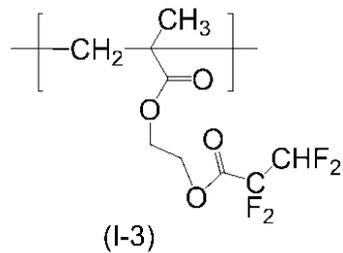
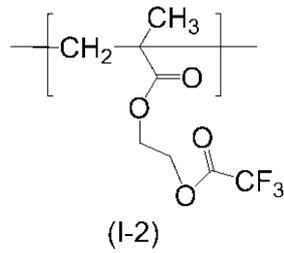
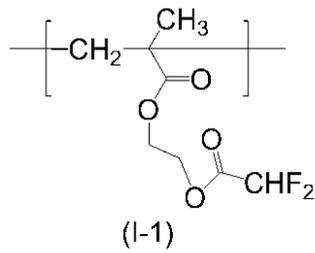
構造単位(I)としては、以下のものが挙げられる。

10

20

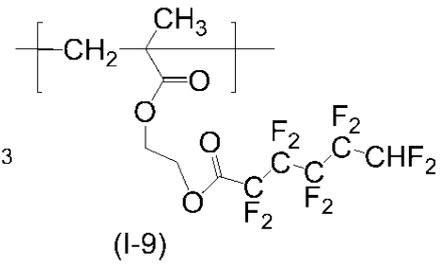
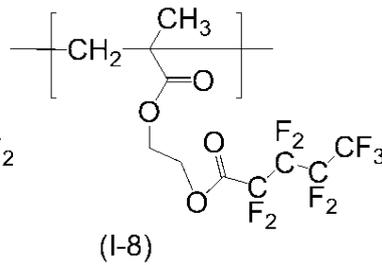
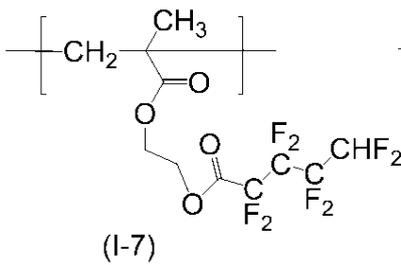
30

40

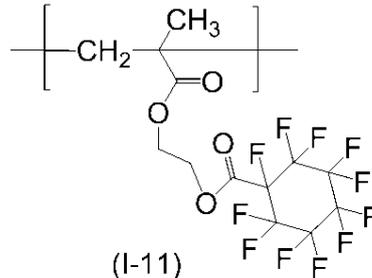
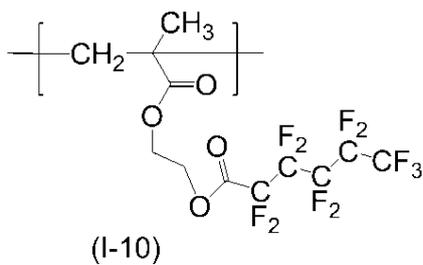


10

【 0 0 1 6 】



20



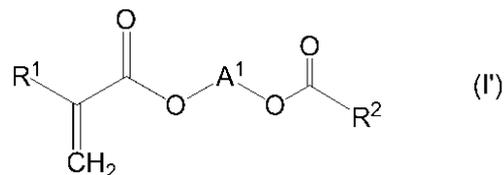
30

【 0 0 1 7 】

上記の構造単位において、R¹に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位(I)の具体例として挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

構造単位(I)は、式(I')で表される化合物(以下「化合物(I')」)という)から誘導される。



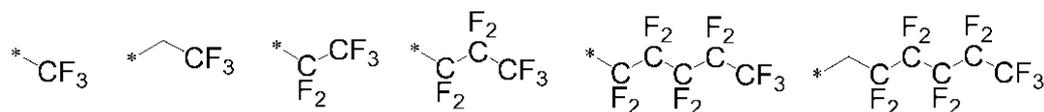
40

[式(I')中、R¹、A¹及びR²は、上記と同じ意味を表す。]

【 0 0 1 9 】

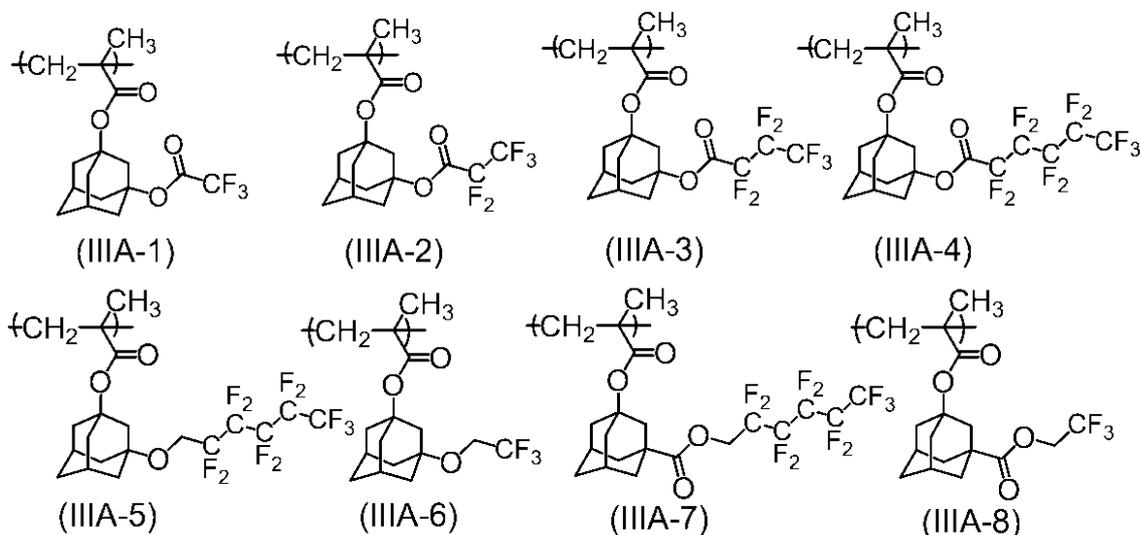
化合物(I')は、例えば以下の反応により製造することができる。

R^{1 2} のフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、下記の基が挙げられる。



【 0 0 2 3 】

式 (I I I A) で表される構造単位としては、以下で表される構造単位が好ましい。



上記の構造単位において、R^{1 1} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位も、構造単位 (I I I A) の具体例として挙げることができる。

中でも、式 (I I I A - 1) で表される構造単位又は R^{1 1} に相当するメチル基が水素原子に置き換わった構造単位が特に好ましい。

【 0 0 2 4 】

樹脂 (A 1) 中の構造単位 (I) の含有割合は、樹脂 (A 1) の全構造単位に対して、5 ~ 100 モル% の範囲が好ましく、10 ~ 100 モル% の範囲がより好ましく、50 ~ 100 モル% の範囲がさらに好ましく、80 ~ 100 モル% の範囲がとりわけ好ましく、実質的に構造単位 (I) のみであることが特に好ましい。構造単位 (I) の含有割合が前記の範囲内であると、優れたラインエッジラフネスを有するとともに、特に、欠陥の発生が少ないレジストパターンを製造できる。

樹脂 (A 1) が構造単位 (I I I A) を有する場合、樹脂 (A 1) 中の構造単位 (I I I A) の含有割合は、樹脂 (A 1) の全構造単位に対して、1 ~ 95 モル% の範囲が好ましく、2 ~ 80 モル% の範囲がより好ましく、5 ~ 70 モル% の範囲がさらに好ましく、5 ~ 50 モル% の範囲がとりわけ好ましい。

このような含有割合で構造単位 (I) 及び / 又は (I I I A) を有する樹脂 (A 1) は、樹脂 (A 1) 製造時に用いる全モノマーの総モル量に対する化合物 (I ') 、構造単位 (I I I A) を誘導するモノマーの使用モル量を調節することにより製造することができる。

【 0 0 2 5 】

樹脂 (A 1) を構成する構造単位 (I) 及び / 又は (I I I A) は、1 種のみ又は 2 種以上を組み合わせ、さらに、任意に、後述する、酸不安定モノマー (a 1) 、酸安定モノマー、当該分野で公知のモノマーの 1 種以上を組み合わせ、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。

【 0 0 2 6 】

樹脂 (A 1) の重量平均分子量は、好ましくは、5,000 以上 (より好ましくは 7,000 以上、さらに好ましくは 10,000 以上) 、80,000 以下 (より好ましくは 50,000 以下、さらに好ましくは 30,000 以下) である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値とし

10

20

30

40

50

て求められるものであり、該分析の詳細な分析条件は、本願の実施例で詳述する。

【 0 0 2 7 】

樹脂 (A 2)

樹脂 (A 2) は、アルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る。ここで、「酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る」とは、酸に不安定な基を有し、酸との接触前ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸との接触後にアルカリ水溶液に可溶となることを意味する。

従って、樹脂 (A 2) は、後述する酸不安定モノマー (a 1) に由来する構造単位の種類又は 2 種以上を有している。

また、樹脂 (A 2) は、上述した性質を備える限り、酸安定モノマー及びノ又は当該分野で公知のモノマーに由来する構造単位、上述した構造単位 (I) 及び式 (I I I A) で表される構造単位の種類以上を含んでいてもよい。

10

【 0 0 2 8 】

つまり、樹脂 (A 2) は、樹脂 (A 1) と互いに異なる別個の樹脂であってもよいし、式 (I) で表される構造単位及び式 (I I I A) で表される構造単位を有し、かつアルカリ水溶液に不溶又は難溶であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であってもよい。

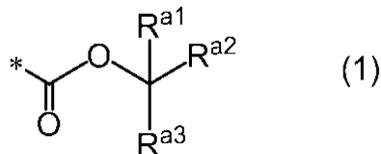
【 0 0 2 9 】

酸不安定基を有するモノマー (a 1)

「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸と接触すると脱離基が脱離して、親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) を形成する基を意味する。酸に不安定な基としては、例えば、式 (1) で表される基、式 (2) で表される基などが挙げられる。

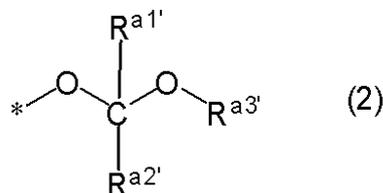
20

【 0 0 3 0 】



[式 (1) 中、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を形成する。* は結合手を表す。]

30



[式 (2) 中、 $\text{R}^{\text{a}1'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 2 の炭化水素基を表し、 $\text{R}^{\text{a}3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}2'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}3'}$ は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を形成し、前記炭化水素基及び前記 2 価の炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ で置き換わってもよい。

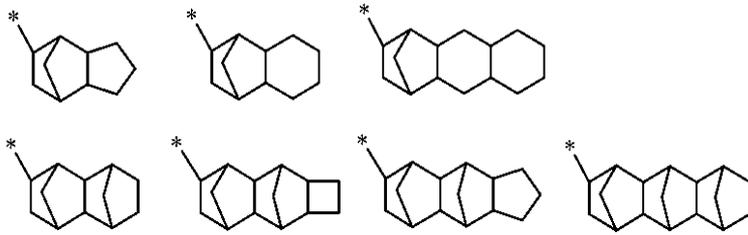
40

【 0 0 3 1 】

式 (1) 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、ヘキシル基等が挙げられる。

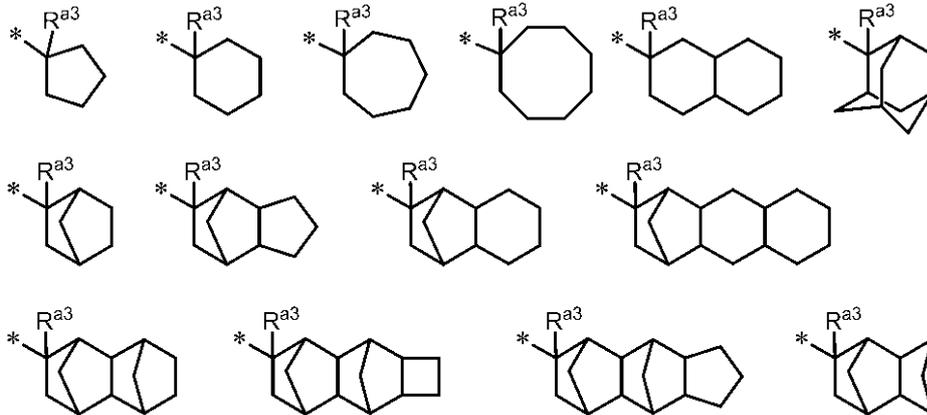
脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。

50



【 0 0 3 2 】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して 2 価の炭化水素基を形成する場合の $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ 基としては、下記の基が挙げられる。2 価の炭化水素基は、例えば、好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。



【 0 0 3 3 】

式 (1) においては、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 16 である。

式 (1) で表される酸に不安定な基としては、例えば、1, 1 - ジアルキルアルコキシカルボニル基 (式 (1) 中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ がアルキル基である基、好ましくは tert - ブトキシカルボニル基)、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イルオキシカルボニル基 (式 (1) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び炭素原子がアダマンチル基を形成し、 R^{a3} がアルキル基である基) 及び 1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 - アルキルアルコキシカルボニル基 (式 (1) 中、 R^{a1} 及び R^{a2} がアルキル基であり、 R^{a3} がアダマンチル基である基) などが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

式 (2) における炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

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

$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が互いに結合して形成する 2 価の炭化水素基としては、式 (I) の R^2 の炭化水素から水素原子を 1 つ取り去った基が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

式 (2) においては、 $R^{a1'}$ 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。

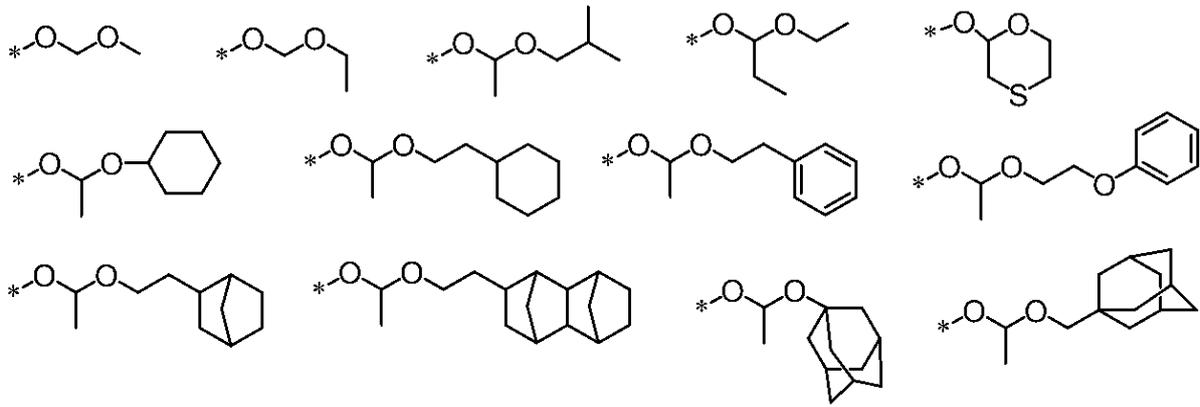
式 (2) で表される基の具体例としては、以下の基が挙げられる。

10

20

30

40



10

【0036】

酸に不安定な基を有するモノマー（a1）は、好ましくは、酸に不安定な基と炭素-炭素二重結合とを有するモノマー、より好ましくは酸に不安定な基を有する（メタ）アクリル系モノマーである。

【0037】

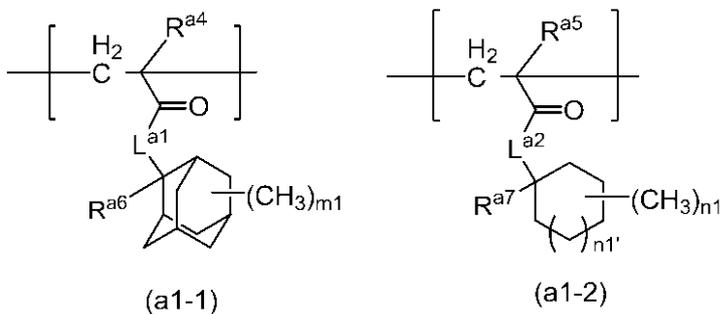
酸に不安定な基を有する（メタ）アクリル系モノマーのうち、好ましくは、炭素数5～20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有するモノマー（a1）を重合して得られる樹脂を使用すれば、レジストの解像度を向上させることができる。

20

【0038】

酸不安定基と脂環式炭化水素基とを有する（メタ）アクリル系モノマーに由来する構造単位として、好ましくは式（a1-1）で表されるモノマー又は式（a1-2）で表されるモノマーに由来する構造単位が挙げられる。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。

【0039】



30

【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 $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ を表し、 $k1$ は1～7の整数を表し、 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

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のアルキル基又は炭素数3～10の脂環式炭化水素基を表す。

40

$m1$ は0～14の整数を表す。

$n1$ は0～10の整数を表す。

$n1'$ は0～3の整数を表す。]

【0040】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ であり、より好ましくは $-O-$ である。 $k1$ は、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1である。

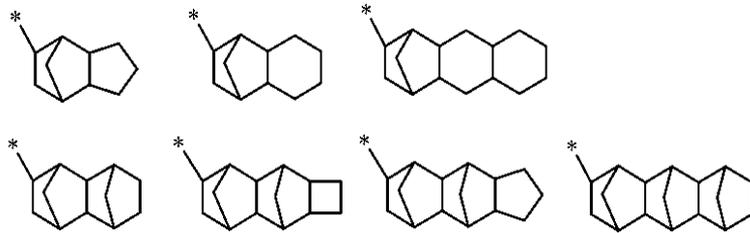
R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} 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

50

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^{a6}及びR^{a7}のアルキル基は、好ましくは炭素数6以下である。

R^{a6}及びR^{a7}の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、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、シクロオクチル基など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、メチルノルボルニル基、下記のような基等が挙げられる。脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数8以下、より好ましくは6以下である。



10

m 1 は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

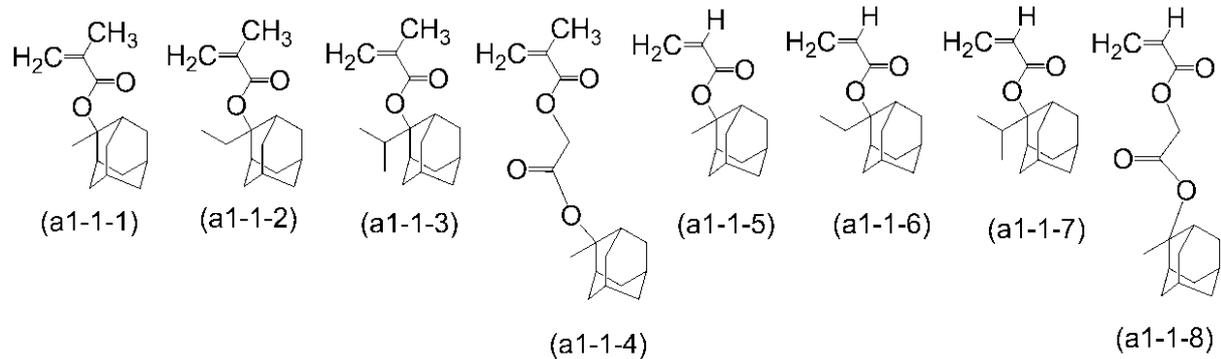
n 1 は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

n 1' は好ましくは0又は1である。

【0041】

20

式(a1-1)で表されるモノマーとしては、例えば、特開2010-204646号公報に記載されたモノマーが挙げられる。下式(a1-1-1)～(a1-1-8)で表されるモノマーが好ましく、下式(a1-1-1)～(a1-1-4)で表されるモノマーがより好ましい。

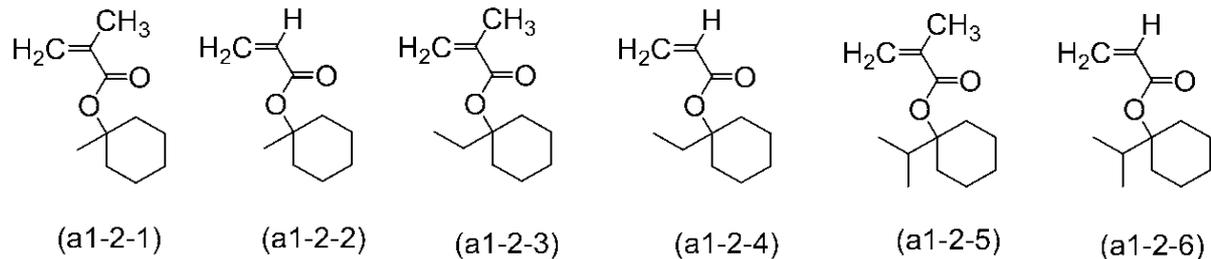


30

【0042】

式(a1-2)で表されるモノマーとしては、例えば、1-エチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘキサン-1-イル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘプタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-メチルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート、1-イソプロピルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。下式(a1-2-1)～(a1-2-6)で表されるモノマーが好ましく、下式(a1-2-3)～(a1-2-4)で表されるモノマーがより好ましく、下式(a1-2-3)で表されるモノマーがさらに好ましい。

40



【0043】

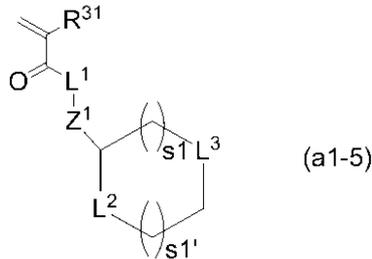
50

樹脂(A2)が式(a1-1)で表されるモノマー及び/又は式(a1-2)で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂(A2)の全構造単位に対して、通常10~95モル%であり、好ましくは15~90モル%であり、より好ましくは20~85モル%である。

【0044】

他のモノマー(a1)としては、例えば、酸不安定基(2)を有する(メタ)アクリル系モノマーである式(a1-5)で表されるモノマー(以下「モノマー(a1-5)」という場合がある)を用いてもよい。本発明のレジスト組成物に、モノマー(a1-5)に由来する構造単位を有する樹脂(A2)を用いると、得られるレジストパターンは、欠陥の発生が少ない傾向がある。

10



式(a1-5)中、

R^{31} 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。

20

$L^1 \sim L^3$ は、酸素原子、硫黄原子又は $* - O - (CH_2)_{k1} - CO - O -$ で表される基を表す。ここで、 $k1$ は1~7の整数を表し、 $*$ はカルボニル基($-CO-$)との結合手である。

Z^1 は、単結合又は炭素数1~6のアルカンジイル基であり、該アルカンジイル基中に含まれるメチレン基は、オキシ基又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

$s1$ 及び $s1'$ は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。

【0045】

式(a1-5)においては、 R^{31} は、水素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましい。

30

L^1 は、酸素原子が好ましい。

L^2 及び L^3 は、一方が酸素原子、他方が硫黄原子であると好ましい。

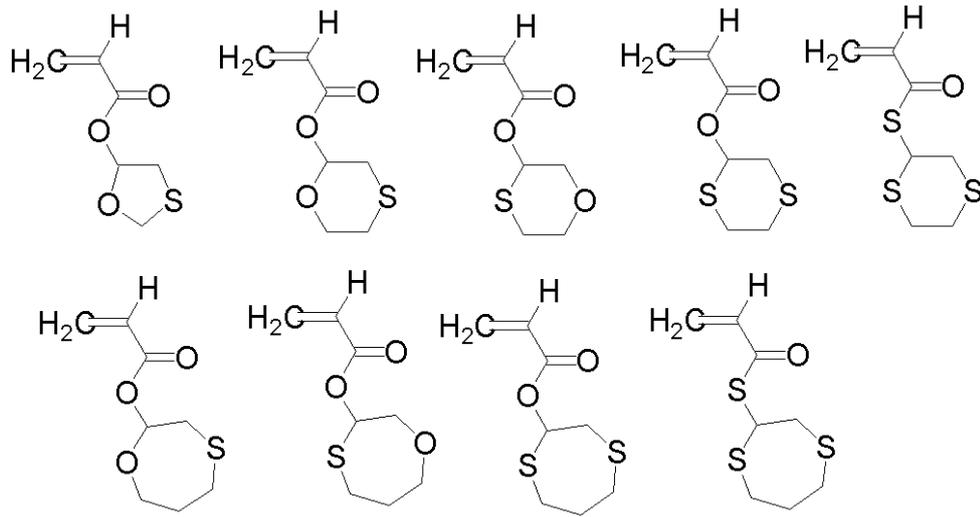
$s1$ は、1が好ましい。

$s1'$ は、0~2の整数が好ましい。

Z^1 は、単結合又は $-CH_2-CO-O-$ が好ましい。

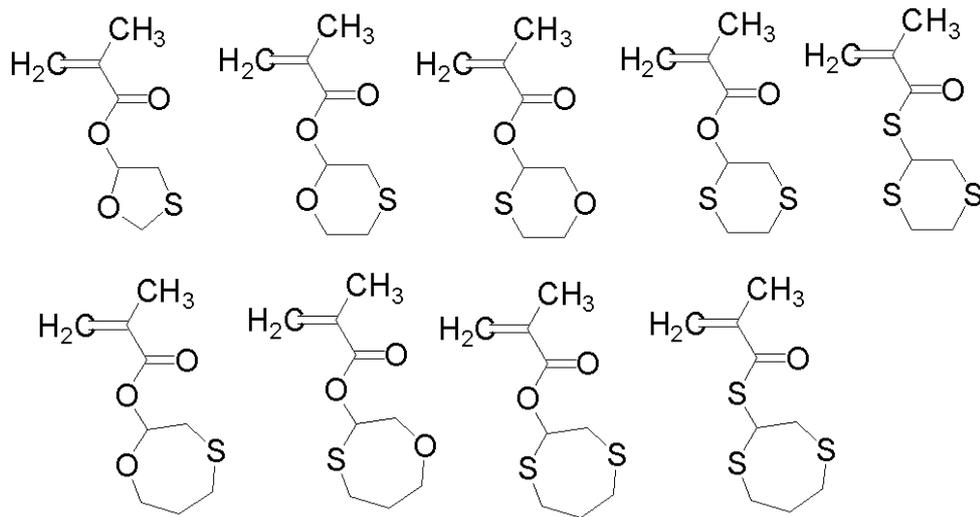
【0046】

モノマー(a1-5)としては、以下のモノマーが挙げられる。



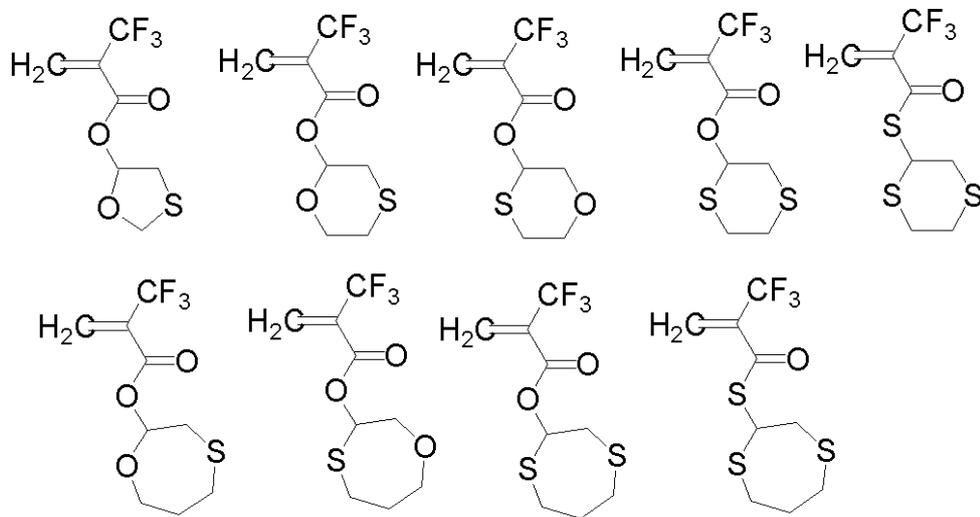
10

【 0 0 4 7 】



20

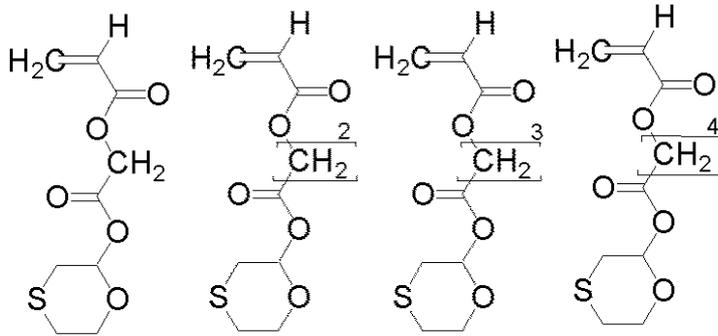
【 0 0 4 8 】



30

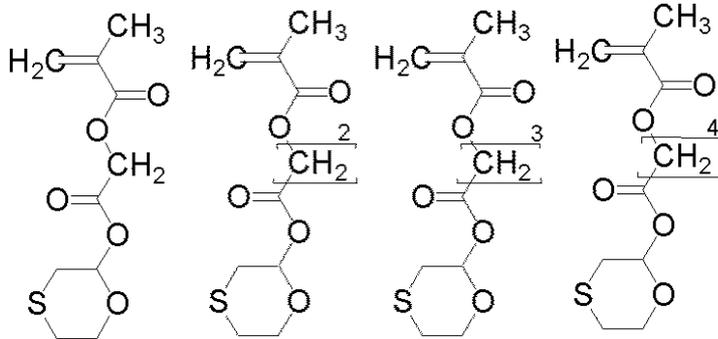
【 0 0 4 9 】

40



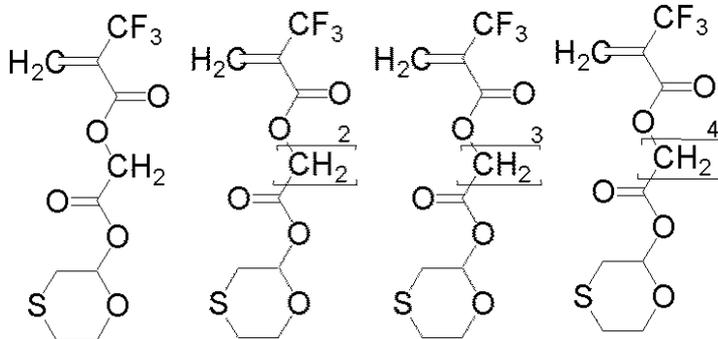
【 0 0 5 0 】

10



【 0 0 5 1 】

20



【 0 0 5 2 】

30

樹脂 (A 2) が、モノマー (a 1 - 5) に由来する構造単位を有する場合、その含有割合は、樹脂 (A 2) の全構造単位 (1 0 0 モル %) に対して、1 ~ 5 0 モル % の範囲が好ましく、3 ~ 4 5 モル % の範囲がより好ましく、5 ~ 4 0 モル % の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 5 3 】

酸安定モノマー

酸安定モノマーとしては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有するモノマーが挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (以下「ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 」という場合がある) 又はラクトン環を含有する酸安定モノマー (以下「ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) 」という場合がある) に由来する構造単位を有する樹脂を使用すれば、レジストの解像度及び基板への密着性を向上させることができる。

40

【 0 0 5 4 】

ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2)

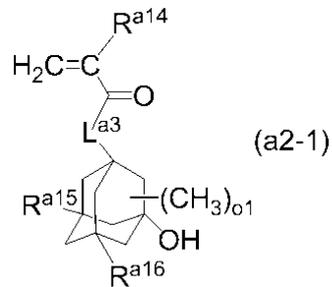
レジスト組成物を Kr F エキシマレーザ露光 (2 4 8 n m) 、電子線又は E U V 光などの高エネルギー線露光に用いる場合、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) として、好ましくは、ヒドロキシスチレン類であるフェノール性ヒドロキシ基を有する酸安定モノマーを使用する。短波長の Ar F エキシマレーザ露光 (1 9 3 n m) などを用いる場合は、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) として、好ましくは、式 (a 2 - 1) で表されるヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーを使用する。ヒドロキシ

50

基を有する酸安定モノマー（a2）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマーとして、式（a2-1）で表されるモノマーが挙げられる。



10

式（a2-1）中、

L^{a3} は、 $-O-$ 又は $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ を表し、

$k2$ は1～7の整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0～10の整数を表す。

【0056】

式（a2-1）では、 L^{a3} は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ であり（前記 $f1$ は、1～4の整数である）、より好ましくは $-O-$ である。

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

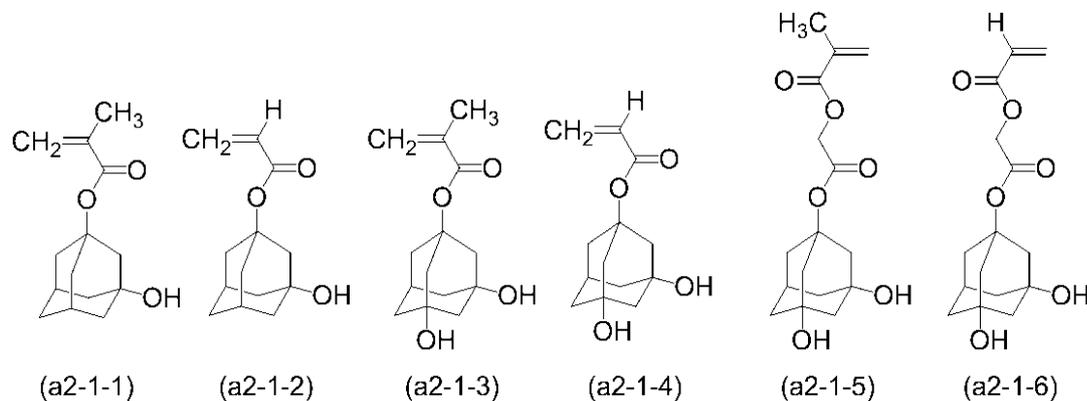
$o1$ は、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1である。

20

【0057】

ヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー（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が挙げられる。下式（a2-1-1）～（a2-1-6）で表されるモノマーが好ましく、下式（a2-1-1）～（a2-1-4）で表されるモノマーがより好ましく、下式（a2-1-1）又は（a2-1-3）で表されるモノマーがさらに好ましい。

30



40

【0058】

樹脂（A2）が式（a2-1）で表されるモノマーに由来する構造単位を含む場合、その含有率は、樹脂（A2）の全構造単位に対して、通常3～40モル%であり、好ましくは5～35モル%であり、より好ましくは5～30モル%であり、さらに好ましくは5～20モル%である。

【0059】

ラクトン環を有する酸安定モノマー（a3）

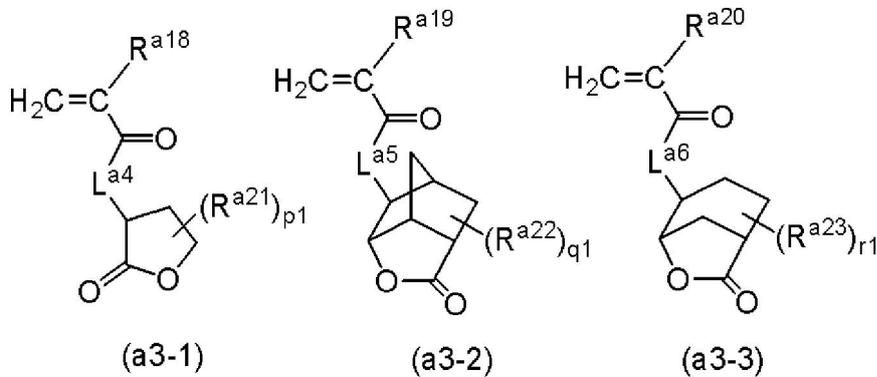
50

酸安定モノマー (a 3) が有するラクトン環は、例えば、 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。これらラクトン環の中で、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、又は、 γ -ブチロラクトン環と他の環との縮合環が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) は、好ましくは、式 (a 3 - 1)、式 (a 3 - 2) 又は式 (a 3 - 3) で表される。これらの 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 6 1 】



10

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) 中、

L^{a4} ~ L^{a6} は、それぞれ独立に、- O - 又は * - O - (C H ₂)_{k3} - C O - O - を表す。

k₃ は 1 ~ 7 の整数を表す。* は - C O - との結合手を表す。

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

R^{a21} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

p₁ は 0 ~ 5 の整数を表す。

R^{a22} 及び R^{a23} は、それぞれ独立に、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

q₁ 及び r₁ は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。p₁ が 2 以上のとき、複数の R^{a21} は同一又は相異なり、q₁ が 2 以上のとき、複数の R^{a22} は同一又は相異なり、r₁ が 2 以上のとき、複数の R^{a23} は同一又は相異なる。

30

【 0 0 6 2 】

式 (a 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3) では、L^{a4} ~ L^{a6} は、それぞれ独立に、- O - 又は * - O - (C H ₂)_{k3} - C O - O - であることが好ましく、より好ましくは - O - である。

k₃ は、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、より好ましくは 1 である。

R^{a18} ~ R^{a21} は、好ましくはメチル基である。

R^{a22} 及び R^{a23} は、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。

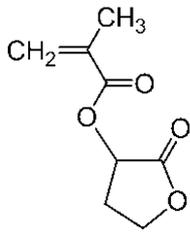
p₁ ~ r₁ は、それぞれ独立に、好ましくは 0 ~ 2、より好ましくは 0 又は 1 である。

40

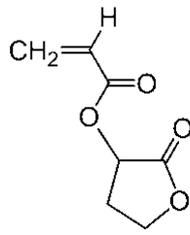
【 0 0 6 3 】

ラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) としては、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が挙げられる。下式 (a 3 - 1 - 1) ~ (a 3 - 1 - 4)、(a 3 - 2 - 1) ~ (a 3 - 2 - 4)、(a 3 - 3 - 1) ~ (a 3 - 3 - 4) で表されるモノマーが好ましく、下式 (a 3 - 1 - 1) ~ (a 3 - 1 - 2)、(a 3 - 2 - 3) ~ (a 3 - 2 - 4) で表されるモノマーがより好ましく、下式 (a 3 - 1 - 1) 又は (a 3 - 2 - 3) で表されるモノマーがさらに好ましい。

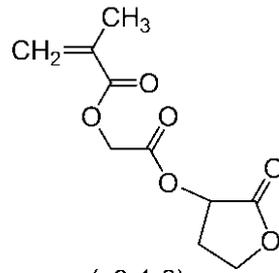
【 0 0 6 4 】



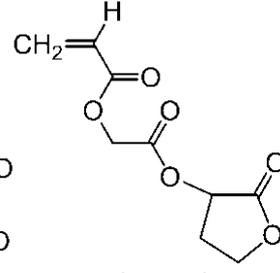
(a3-1-1)



(a3-1-2)

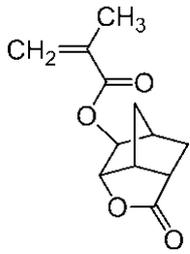


(a3-1-3)

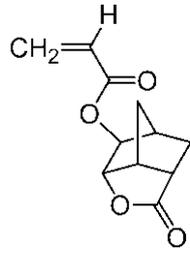


(a3-1-4)

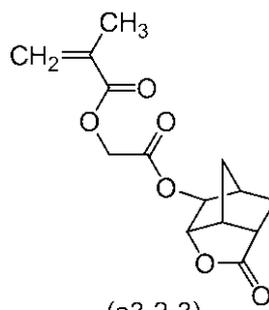
【 0 0 6 5 】



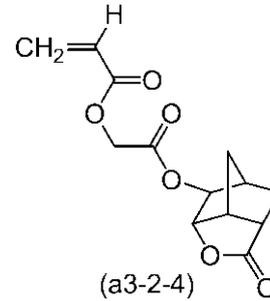
(a3-2-1)



(a3-2-2)

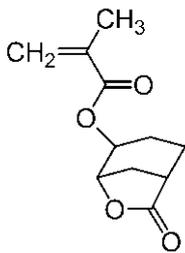


(a3-2-3)

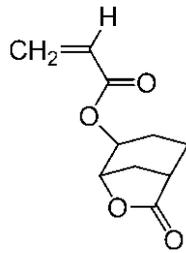


(a3-2-4)

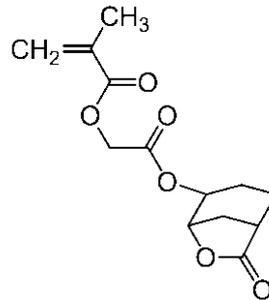
10



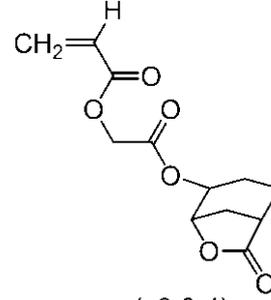
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

20

【 0 0 6 6 】

樹脂 (A 2) がラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) に由来する構造単位を含む場合、その合計含有率は、樹脂 (A 2) 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 15 ~ 60 モル%である。

30

【 0 0 6 7 】

樹脂 (A 2) が、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と酸安定モノマーとの共重合体である場合、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) に由来する構造単位は、全構造単位 100 モル%に対して、好ましくは 10 ~ 80 モル%、より好ましくは 20 ~ 60 モル%である。

アダマンチル基を有するモノマー (特に酸に不安定な基を有するモノマー (a 1 - 1)) に由来する構造単位の含有率は、好ましくは酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) に対して 15 モル%以上である。アダマンチル基を有するモノマーの比率が増えると、レジストのドライエッチング耐性が向上する。

40

【 0 0 6 8 】

樹脂 (A 2) は、好ましくは、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) と、酸安定モノマーとの共重合体である。この共重合体において、酸に不安定な基を有するモノマー (a 1) は、より好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1 - 1) 及びシクロヘキシル基を有するモノマー (a 1 - 2) の少なくとも 1 種 (さらに好ましくはアダマンチル基を有するモノマー (a 1 - 1)) である。また、酸安定モノマーは、好ましくは、ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) 及び/又はラクトン環を有する酸安定モノマー (a 3) である。ヒドロキシ基を有する酸安定モノマー (a 2) は、好ましくはヒドロキシアダマンチル基を有する酸安定モノマー (a 2 - 1) であり、ラクトン環を有する酸安

50

定モノマー (a3) は、より好ましくは - ブチロラクトン環を有する酸安定モノマー (a3-1) 及び - ブチロラクトン環とノルボルナン環との縮合環を有する酸安定モノマー (a3-2) の少なくとも1種である。

【0069】

樹脂 (A2) を構成する各構造単位は、1種のみ又は2種以上を組み合わせ用いてもよく、これら構造単位を誘導するモノマーを用いて、公知の重合法 (例えばラジカル重合法) によって製造することができる。

樹脂 (A2) の重量平均分子量は、好ましくは、2,500以上 (より好ましくは3,000以上、さらに好ましくは4,000以上)、50,000以下 (より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは15,000以下) である。

10

【0070】

樹脂 (A) においては、樹脂 (A1) 及び樹脂 (A2) は、例えば、0.01 : 10 ~ 5 : 10、好ましくは0.05 : 10 ~ 3 : 10、より好ましくは0.1 : 10 ~ 2 : 10、特に好ましくは0.2 : 10 ~ 1 : 10 (質量比) で含有されている。

【0071】

樹脂 (A1) 及び (A2) 以外の樹脂

本発明のレジスト組成物には、上述した樹脂 (A1) 及び (A2) 以外の樹脂、例えば、上述した酸不安定モノマー (a1) に由来する構造単位、酸安定モノマーに由来する構造単位及び/又は当該分野で用いられる公知のモノマーに由来する構造単位を含む樹脂が含有されていてもよい。

20

本発明のレジスト組成物が、樹脂 (A1) 及び (A2) 以外の樹脂を含む場合、これらの含有率は、本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂 (A) の合計量に対して、通常0.1 ~ 50質量%であり、好ましくは0.5 ~ 30質量%であり、より好ましくは1 ~ 20質量%である。

【0072】

本発明のレジスト組成物においては、樹脂 (A) の含有率は、好ましくは、レジスト組成物の固形分中80質量%以上である。本明細書において「組成物中の固形分」とは、後述する溶剤 (E) を除いたレジスト組成物成分の合計を意味する。組成物中の固形分及びこれに対する樹脂 (A) の含有率は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

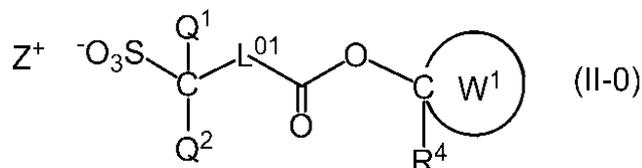
30

【0073】

酸発生剤 (B)

酸発生剤 (B) は、酸に不安定な基を有する。ここで「酸に不安定な基」は、上述したように、酸と接触すると脱離基が開裂して、親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) を形成する基であって、例えば、上述した式 (1) で表される基、式 (2) で表される基などが挙げられる。酸発生剤 (B) としては、例えば、特開2009-145408号公報、特開2009-229603号公報及び特開2010-111660号公報に記載されている酸発生剤、式 (II-0) で表される塩 (以下、塩 (II-0) という場合がある) が挙げられる。

40



[式 (II-0) 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。

L⁰¹ は、単結合又は置換基を有してもよい炭素数1 ~ 20の2価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -CH₂- は -CO- 又は -O- で置き換わっていてもよい。

50

R^4 は、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。

環 W^1 は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 18 の炭化水素環を表す。

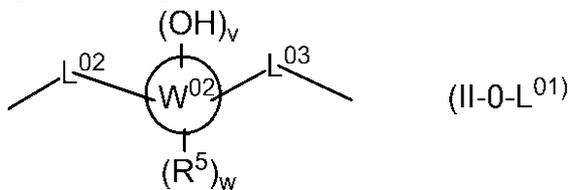
Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【0074】

式 (II-0) において、 Q^1 及び Q^2 のペルフルオロアルキル基としては、例えば、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、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。

【0075】



L^{01} の置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基としては、アルカンジイル基又は式 (II-0-L⁰¹) で表される 2 価の基が挙げられる。

[式 (II-0-L⁰¹) 中、

L^{02} 及び L^{03} は、それぞれ独立に、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 $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

環 W^{02} は、炭素数 3 ~ 12 の飽和炭化水素環を表し、該飽和炭化水素環に含まれる $-CH_2-$ は $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

v は、0 ~ 2 の整数を表す。

R^5 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

w は、0 ~ 2 の整数を表す。 w が 2 である場合、複数の R^5 は同じであっても異なっていてもよい。

ただし、 L^{02} 及び L^{03} のアルカンジイル基に含まれる炭素原子の数と、環 W^{02} の飽和炭化水素環に含まれる炭素原子の数と、及び R^5 のアルキル基に含まれる炭素原子の総数との合計は、20 以下である。]

【0076】

アルカンジイル基としては、上述したアルカンジイル基と同様のものが挙げられる。なかでも、 L^{01} のアルカンジイル基は、炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基が好ましい。

特に、 L^{02} は、 $*-CO-O-L^{04}-$ 、 $*-CO-O-L^{05}-O-$ 又は $*-CO-O-L^{06}-CO-O-$ (L^{04} は、単結合又は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 L^{05} は、炭素数 1 ~ 5 のアルカンジイル基を表し、 L^{06} は、炭素数 1 ~ 4 のアルカンジイル基を表し、 $*$ は $-C(Q^1)(Q^2)-$ との結合手を表す。) であることが好ましい。

【0077】

L^{03} は、 $*-O-L^{07}-$ 又は $*-CO-O-L^{08}-$ (L^{07} は、炭素数 1 ~ 7 のアルカンジイル基を表し、 L^{08} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表し、 $*$ は環 W^{02} との結合手を表す。) であることが好ましい。

【0078】

環 W^{02} の飽和炭化水素環とは、不飽和結合を含まない、炭素及び水素のみからなる環をいう。

飽和炭化水素環としては、例えば、シクロヘキサン環、アダマンタン環等が挙げられ、アダマンタン環が好ましい。

【0079】

R^5 の炭素数 1 ~ 6 の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

10

20

30

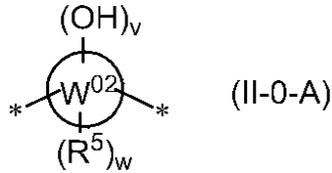
40

50

、イソプロピル基、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、等が挙げられ、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、炭素数1~2のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0080】

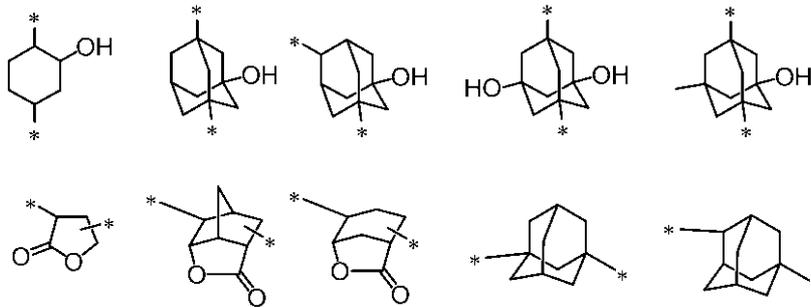
式(II-0-A)で表される2価の基としては、例えば、以下で表される2価の基などが挙げられる。



10

[式(II-0-A)中、 W^{02} 、 R^5 、 v 及び w は、上記と同じ意味を表す。

*は、結合手を表す。]



20

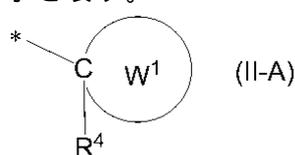
【0081】

R^4 としては、アルキル基が好ましく、特に、炭素数1~6のアルキル基がより好ましい。

環 W^1 における炭化水素環としては、炭素数3~12の炭化水素環が好ましい。なかでも、飽和の炭化水素環がより好ましく、シクロヘキサン環及びアダマンタン環がさらに好ましい。

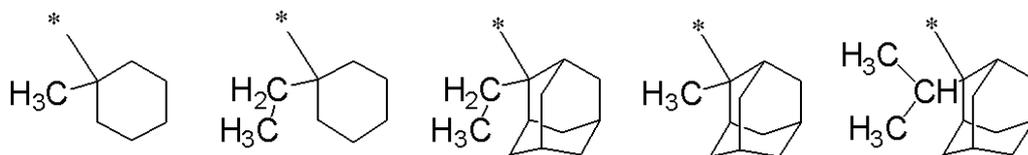
【0082】

式(II-A)で表される基としては、下記の基がより好ましい。*は-O-との結合手を表す。



30

【0083】



40

【0084】

環 W^1 における炭化水素環が有する置換基としては、 R^4 以外に、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炭素数1~6のアルキル基、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炭素数1~6のアルコキシ基、ヒドロキシ基、式(II-1)~式(II-4)で表される基等が挙げられる。なかでも、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1~6のアルキル基、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1~6のアルコキシ基、ヒドロキシ基、式(II-1)~式(II-4)で表される基が好ましく、さらに、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、ヒドロキシ基、式(II-1)~式(II-4)で表される基がより好ましい。*は環 W^1 との結合

50

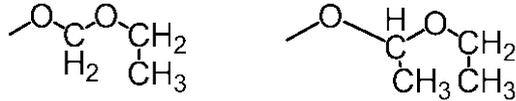
- L⁹ - O -、* - CO - O - L¹⁰ - CO - O -、* - O - CO - L¹¹ - O - 又は * - O - L¹² - O - であることが好ましく、* - O - L⁷ - CO - O - 又は * - CO - O - L¹⁰ - CO - O - がより好ましく、* - O - CH₂ - CO - O - 又は * - O - CH₂ - CO - O - C₂H₄ - O - が特に好ましい。ここで、L⁷ ~ L¹² は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルカンジイル基を表し、* は環 W¹ との結合手を表す。

環 W³ の飽和炭化水素環としては、上述した脂環式炭化水素環と同様のものが挙げられる。

R¹⁴ 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等のアルコキシ基にカルボニル基が結合した基が挙げられる。

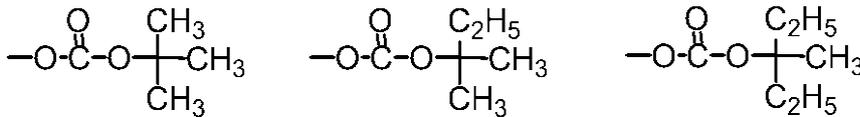
【0088】

式 (II - 1) で表される基としては、以下の基が挙げられる。



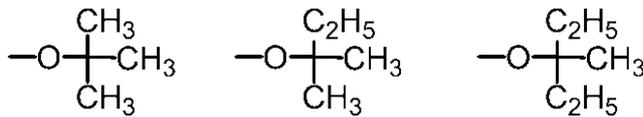
【0089】

式 (II - 2) で表される基としては、以下の基が挙げられる。



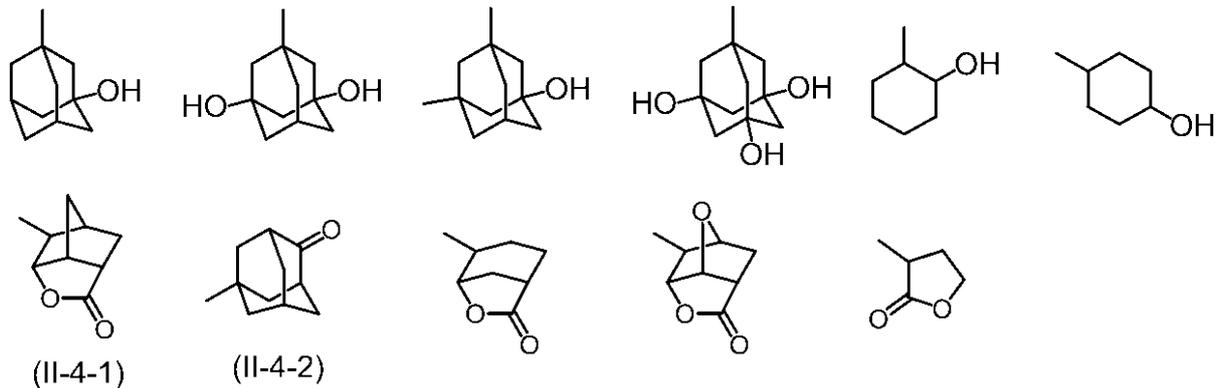
【0090】

式 (II - 3) で表される基としては、以下の基が挙げられる。



【0091】

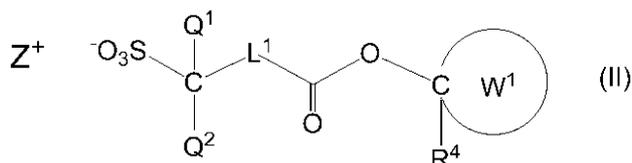
式 (II - 4) で表される基としては、以下の基が挙げられる。



式 (II - 4) で表される基のなかでも、式 (II - 4 - 1) 及び式 (II - 4 - 2) で表される基が好ましい。

【0092】

塩 (II - 0) としては、L⁰¹ が炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基である式 (II) で表される塩 (以下、塩 (II) という場合がある) であることが好ましい。



[式 (II) 中、

10

20

30

40

50

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。

L^1 は、単結合又は炭素数1～10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 $-CH_2-$ は $-CO-$ 又は $-O-$ で置き換わっていてもよい。

R^4 は、炭素数1～12の炭化水素基を表す。

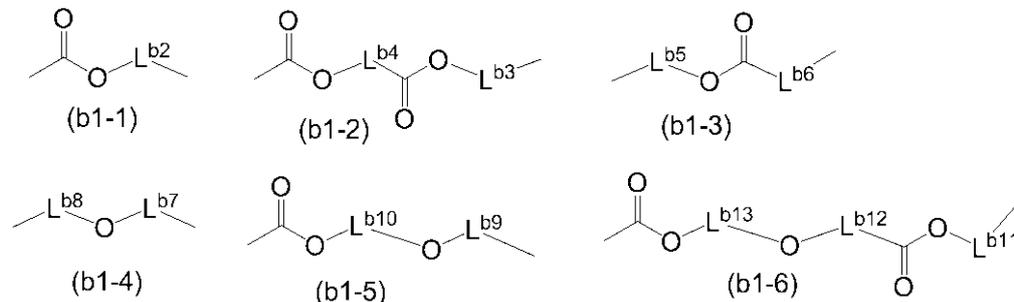
環 W^1 は、置換基を有していてもよい炭素数3～18の炭化水素環を表す。

Z^+ は、有機カチオンを表す。]

【0093】

L^1 のアルカンジイル基における $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、式(b1-1)～式(b1-6)のいずれかが挙げられる。好ましくは式(b1-1)～式(b1-4)のいずれか、より好ましくは式(b1-1)又は式(b1-2)である。なお、式(b1-1)～式(b1-6)は、その左右を式(B1)に合わせて記載しており、左側で $C(Q^1)(Q^2)-$ と結合し、右側で $-Y$ と結合する。以下の式(b1-1)～式(b1-6)の具体例も同様である。

【0094】



[式中、 $L^{b2} \sim L^{b13}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルカンジイル基を表す。

]

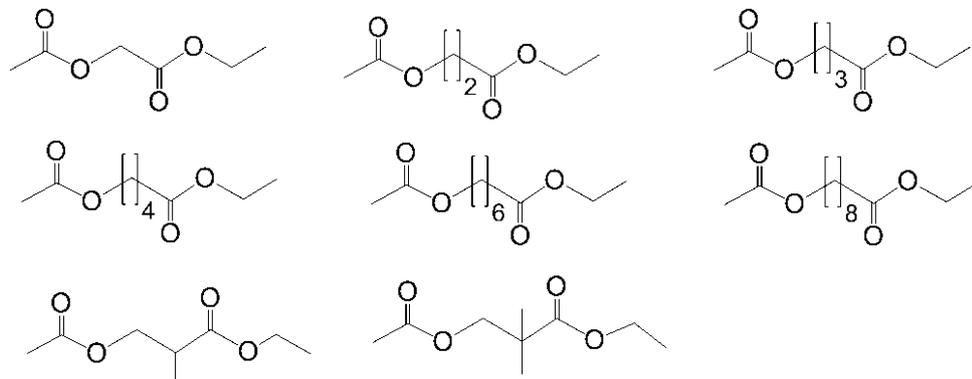
【0095】

式(b1-1)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



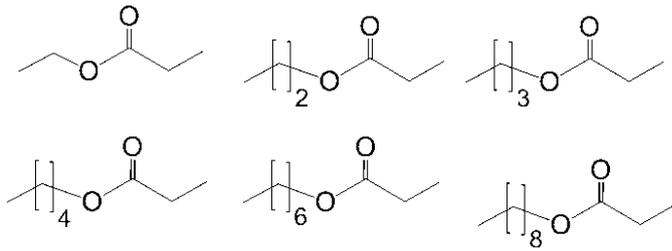
【0096】

式(b1-2)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0097】

式(b1-3)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0098】

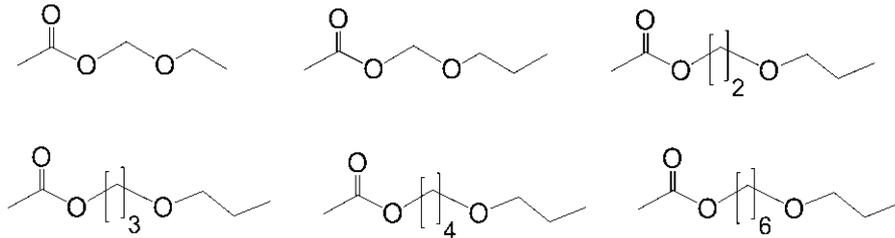
式(b1-4)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



10

【0099】

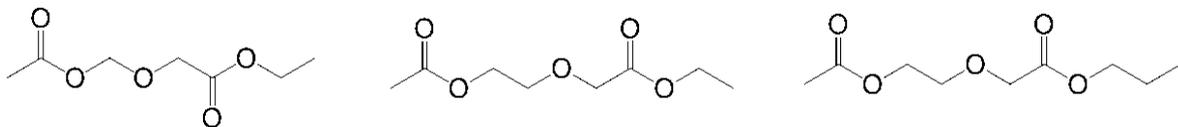
式(b1-5)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



20

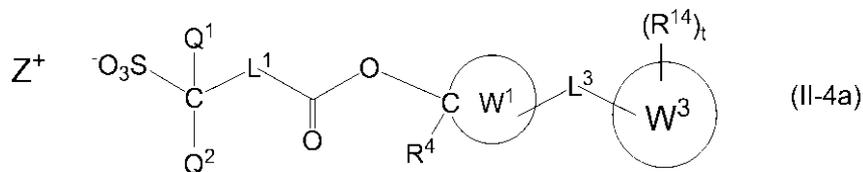
【0100】

式(b1-6)で表される2価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。



【0101】

さらに、塩(II)としては、なかでも、以下の式(II-4a)で表される塩が好ましい。

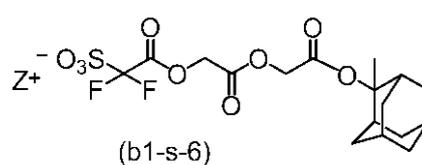
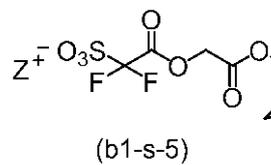
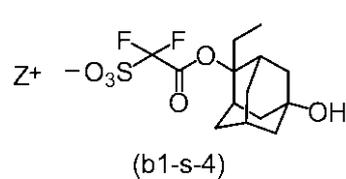
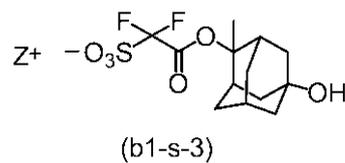
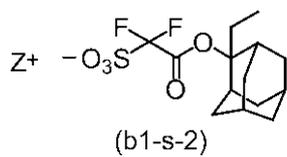
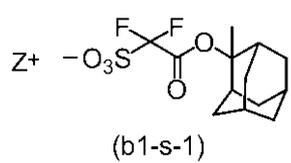


30

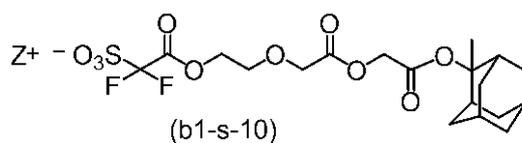
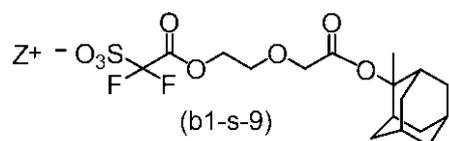
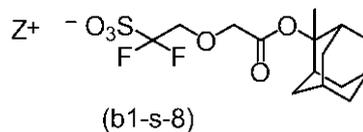
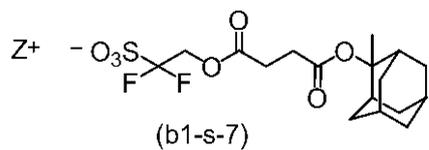
[式(II-4a)中、 Q^1 、 Q^2 、 L^1 、 R^4 、環 W^1 、 L^3 、環 W^3 、 R^{14} 、 t 及び Z^+ は、上記と同じ意味を表す。]

【0102】

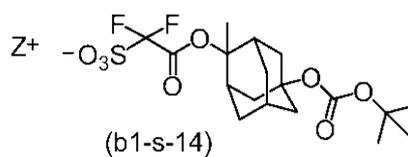
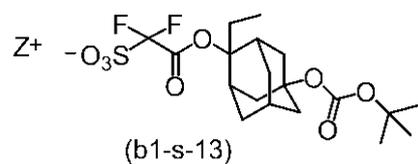
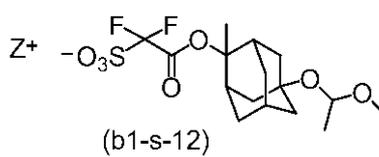
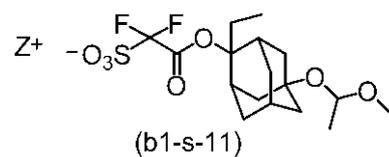
塩(II-0)としては、例えば、以下の塩が挙げられる。



10

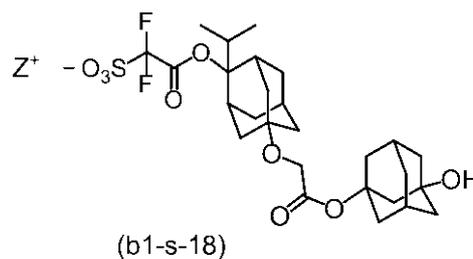
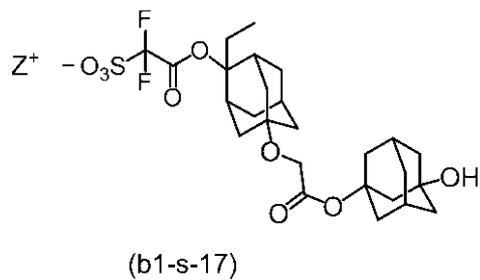
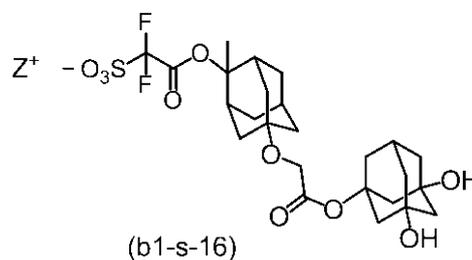
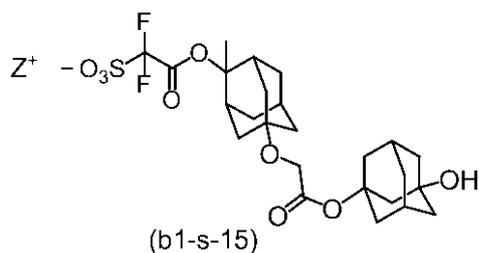


20



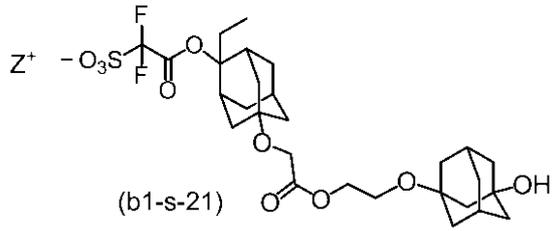
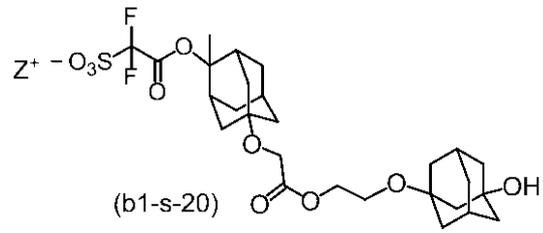
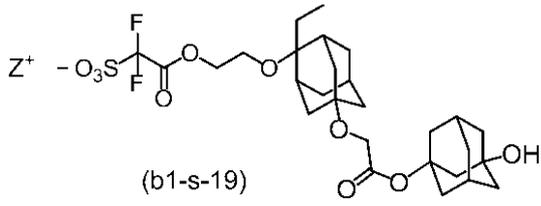
【 0 1 0 3 】

30

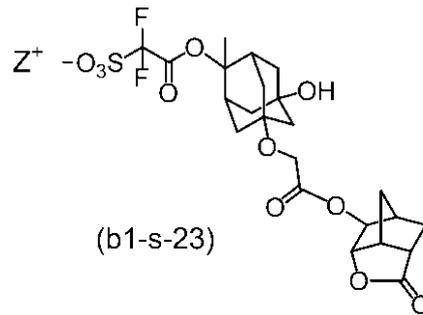
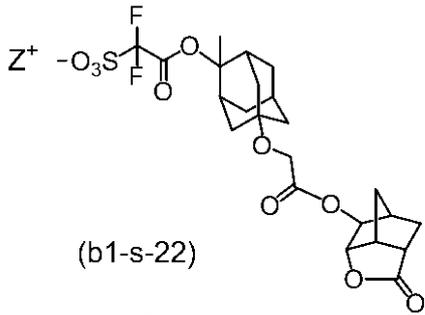


40

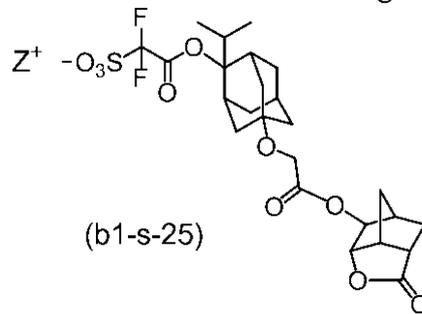
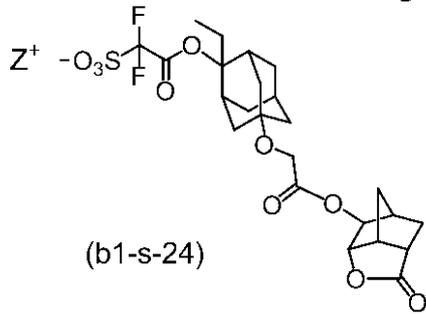
【 0 1 0 4 】



10

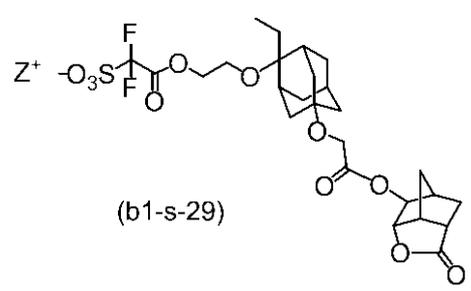
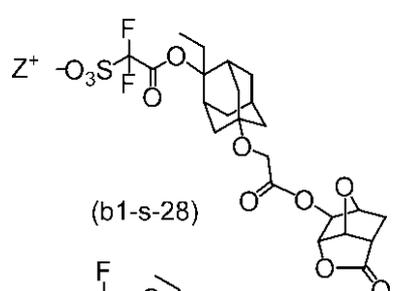
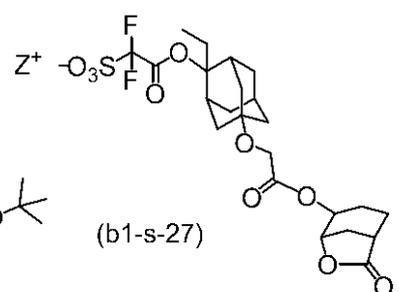
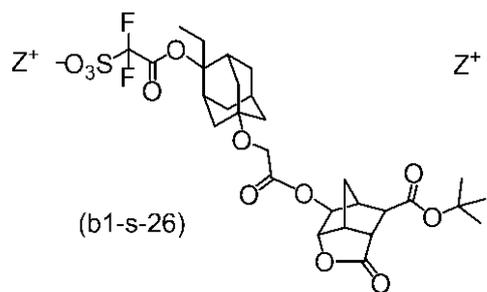


20

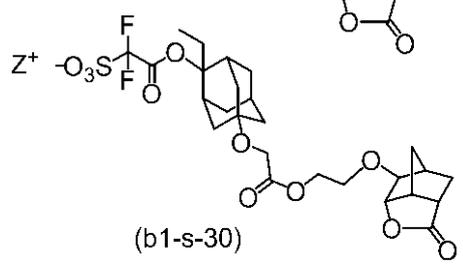


30

【 0 1 0 5 】

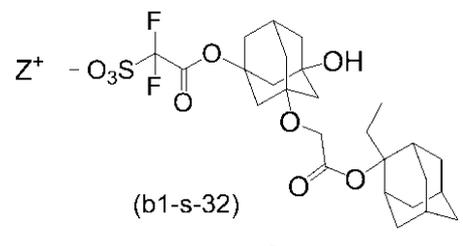
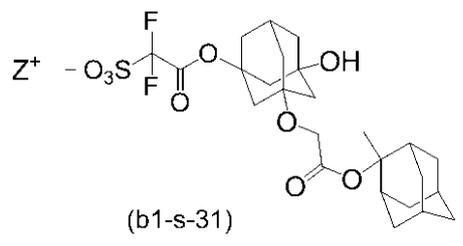


10

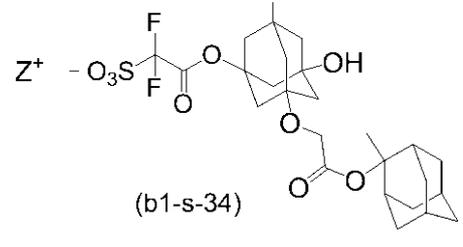
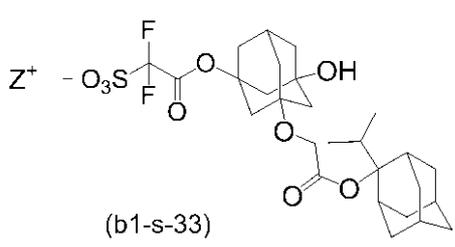


20

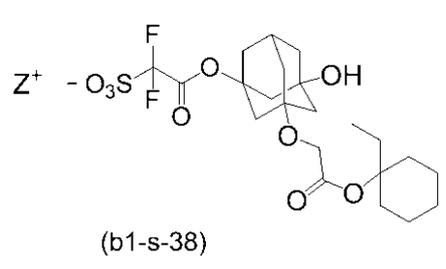
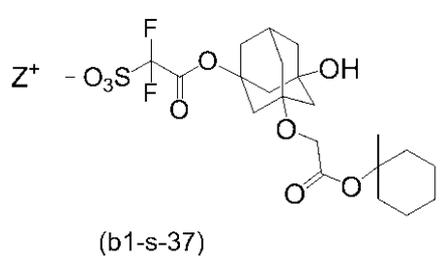
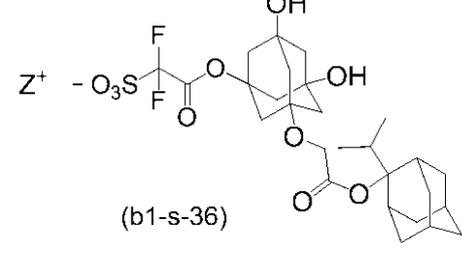
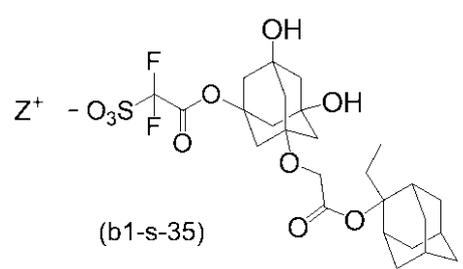
【 0 1 0 6 】



30

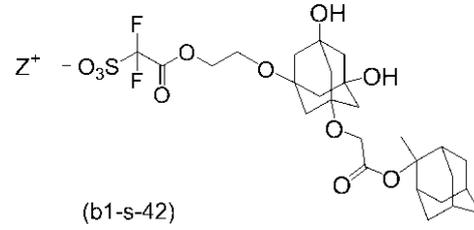
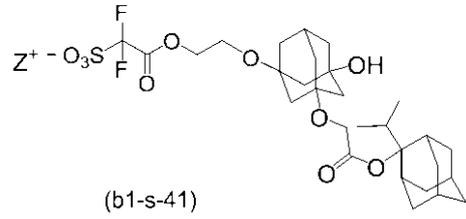
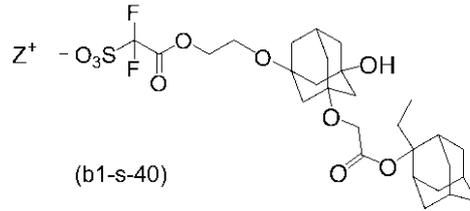
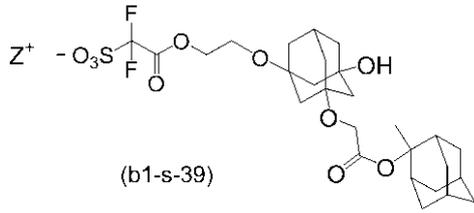


40



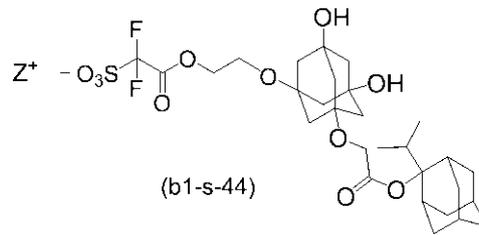
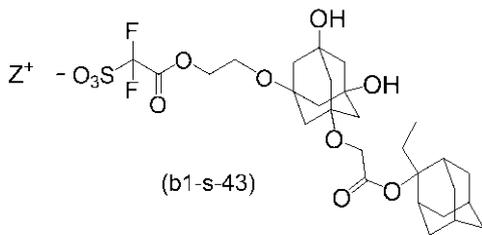
50

【 0 1 0 7 】

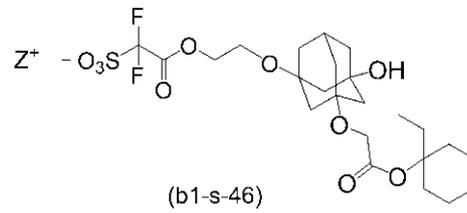
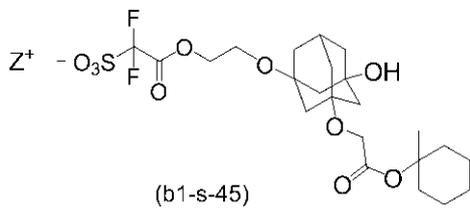


10

【 0 1 0 8 】

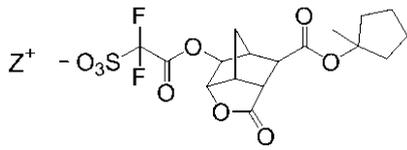


20

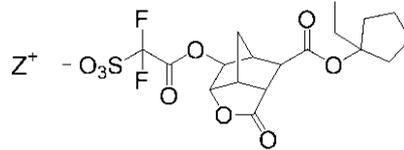


【 0 1 0 9 】

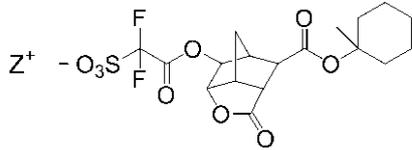
30



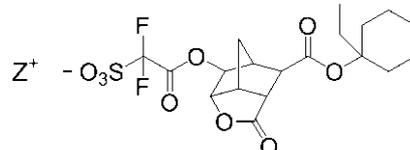
(b1-s-47)



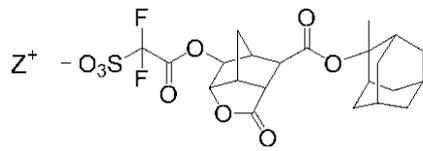
(b1-s-48)



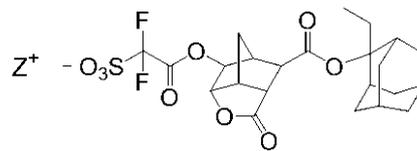
(b1-s-49)



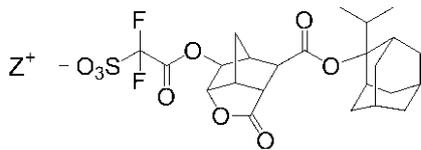
(b1-s-50)



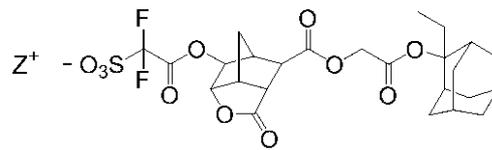
(b1-s-51)



(b1-s-52)

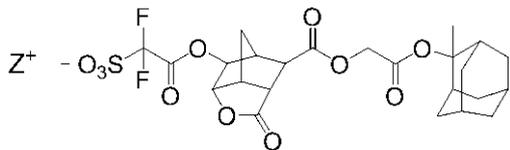


(b1-s-53)

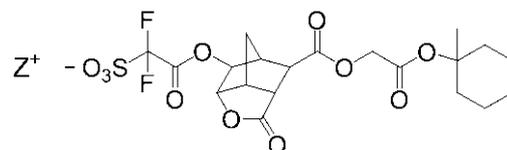


(b1-s-54)

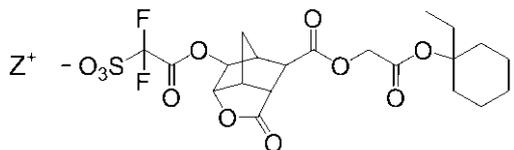
【 0 1 1 0 】



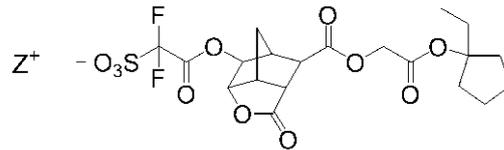
(b1-s-55)



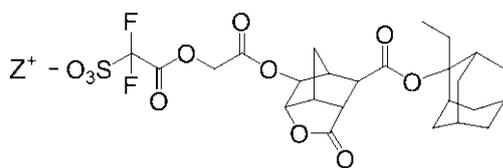
(b1-s-56)



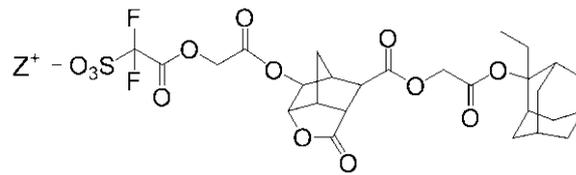
(b1-s-57)



(b1-s-58)



(b1-s-59)



(b1-s-60)

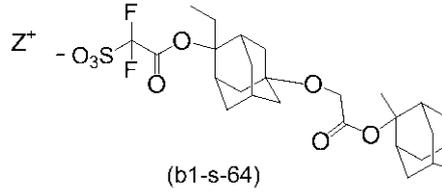
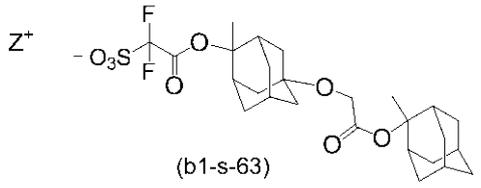
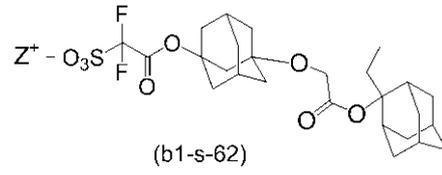
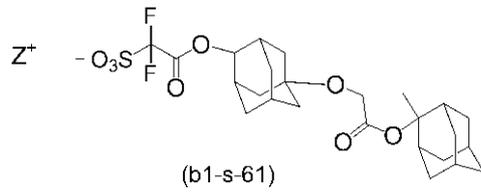
【 0 1 1 1 】

10

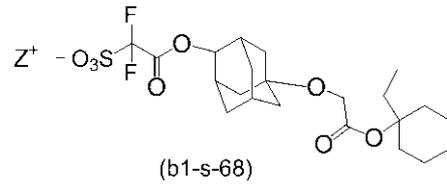
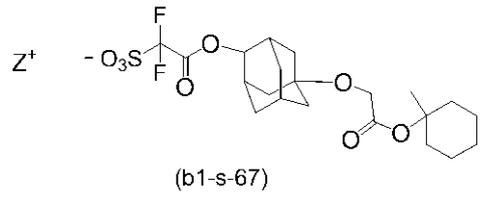
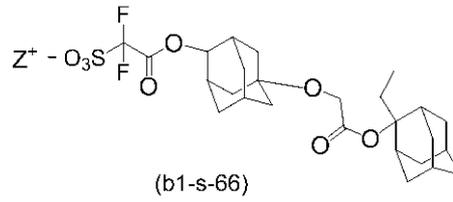
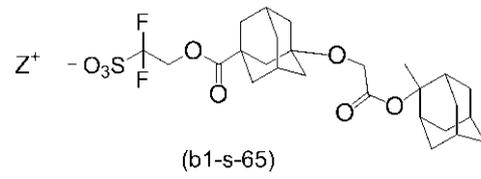
20

30

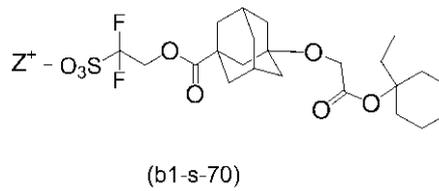
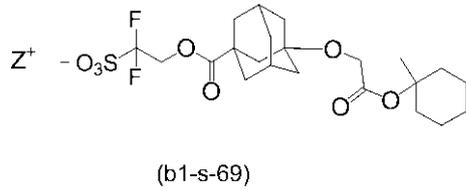
40



10

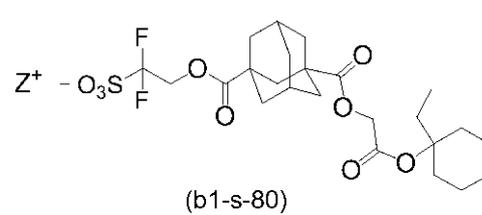
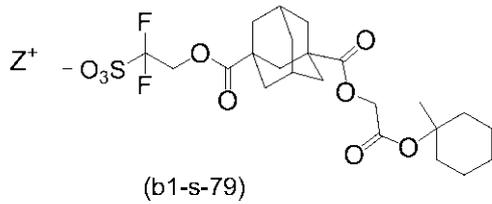
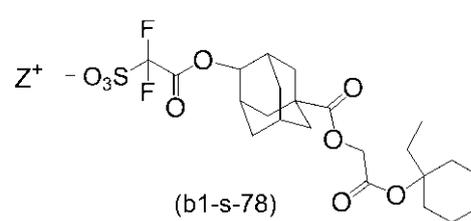
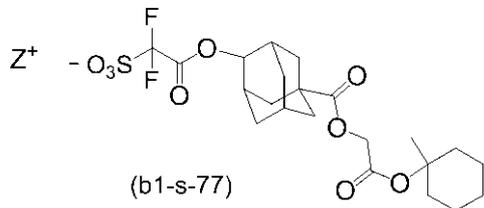
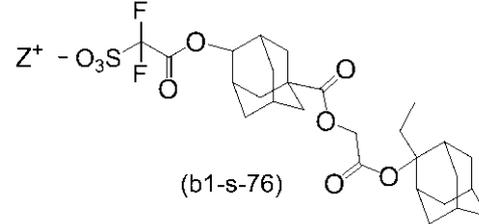
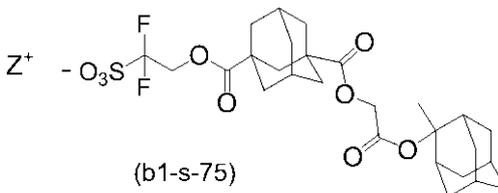
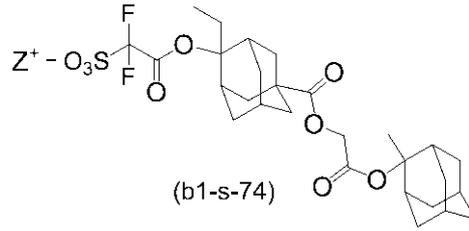
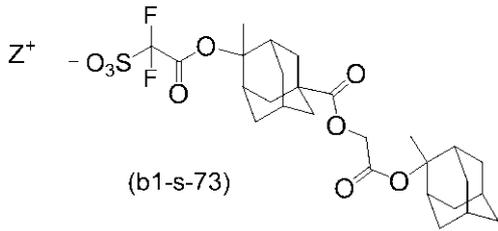
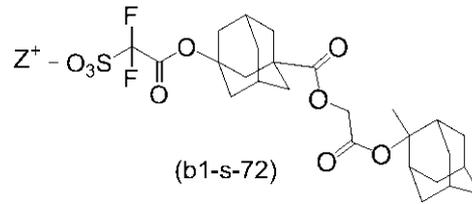
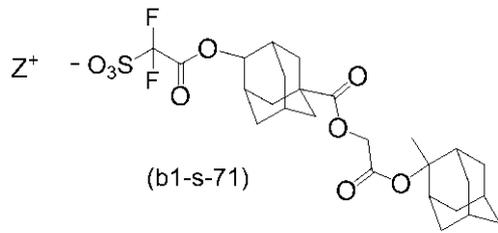


20



【 0 1 1 2 】

30



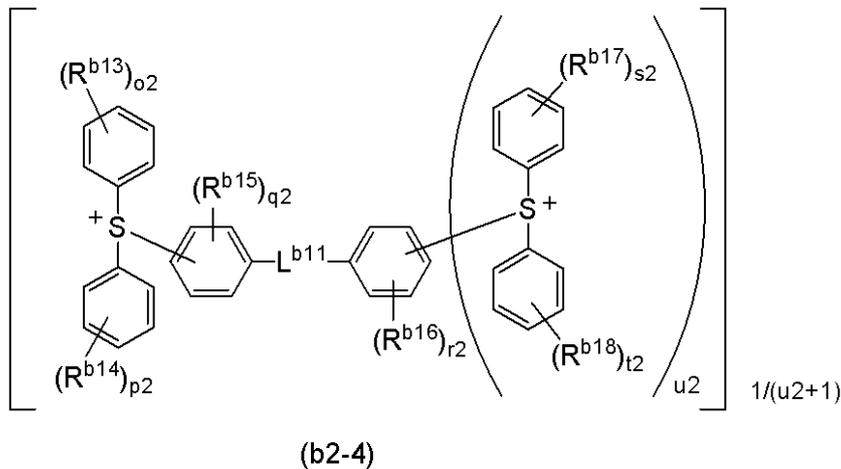
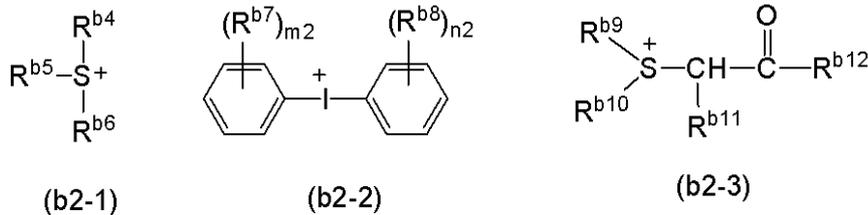
【 0 1 1 3 】

塩 (I I - 0) に含まれるカチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、有機ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、以下の式 (b 2 - 1)、式 (b 2 - 2)、式 (b 2 - 3) 及び式 (b 2 - 4) のいずれかで表される有機カチオンである。

10

20

30



10

20

【 0 1 1 4 】

式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) において、

R^{b4} ~ R^{b6}は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、この炭化水素基のうちでは、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基及び炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基が好ましい。前記アルキル基は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を有していてもよく、前記脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基を有していてもよく、前記芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、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 1 ~ 12 のアルコキシ基を有していてもよい。

30

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 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

m₂及びn₂は、それぞれ独立に0 ~ 5の整数を表し、m₂が2以上であるとき、複数のR^{b7}は同一又は相異なり、n₂が2以上であるとき、複数のR^{b8}は同一又は相異なる。

R^{b9}及びR^{b10}は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表すか、R^{b9}とR^{b10}とは、それらが結合する硫黄原子とともに互いに結合して3員環 ~ 12員環 (好ましくは3員環 ~ 7員環)を形成する。該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

R^{b11}は、水素原子、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 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。

40

R^{b12}は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。該芳香族炭化水素基は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 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、それらが結合する - CH - CO - とともに3員環 ~ 12員環 (好ましくは3員環 ~ 7員環)を形成していてもよい。該環に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基に置き換わってもよい。

【 0 1 1 5 】

R^{b13} ~ R^{b18}は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

50

$L^{b^{11}}$ は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

u_2 は0又は1を表す。

o_2 が2以上であるとき、複数の $R^{b^{13}}$ は同一又は相異なり、 p_2 が2以上であるとき、複数の $R^{b^{14}}$ は同一又は相異なり、 s_2 が2以上であるとき、複数の $R^{b^{15}}$ は同一又は相異なり、 t_2 が2以上であるとき、複数の $R^{b^{18}}$ は同一又は相異なる。

【0116】

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

10

【0117】

R^{b^9} ～ $R^{b^{12}}$ のアルキル基は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基などが好ましい。

R^{b^9} ～ $R^{b^{11}}$ の脂環式炭化水素基は、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、シクロデシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)-1-アルキル基及びイソボルニル基などが好ましい。

20

$R^{b^{12}}$ の芳香族炭化水素基は、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基、ピフェニル基及びナフチル基などが好ましい。

$R^{b^{12}}$ の芳香族炭化水素基とアルキル基が結合したものは、典型的にはアラルキル基である。

R^{b^9} と $R^{b^{10}}$ とが結合して形成する環としては、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-イウム環及び1,4-オキサチアン-4-イウム環などが挙げられる。

$R^{b^{11}}$ と $R^{b^{12}}$ とが結合して形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環及びオキソアダマンタン環などが挙げられる。

30

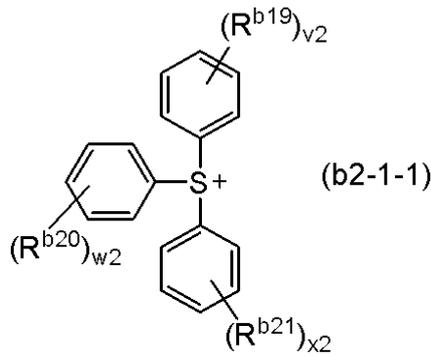
【0118】

式(b2-1)～式(b2-4)で表される有機カチオンの具体例は、特開2010-204646号公報に記載されたものを挙げるができる。

【0119】

例示した有機カチオンの中でも、カチオン(b2-1)が好ましく、以下の式(b2-1-1)で表される有機カチオン〔以下、「カチオン(b2-1-1)」という場合がある〕がより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 0$ である。)、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = 0$ 、 $x_2 = 1$ であり、 $R^{b^{21}}$ がメチル基である。)又はトリトリルスルホニウムカチオン(式(b2-1-1)中、 $v_2 = w_2 = x_2 = 1$ であり、 $R^{b^{19}}$ 、 $R^{b^{20}}$ 及び $R^{b^{21}}$ がいずれもメチル基である。)がさらに好ましい。

40



10

式 (b 2 - 1 - 1) 中、

$R^{b19} \sim R^{b21}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基、アルコキシ基及び脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、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 2 ~ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよい。

$v2$ 、 $w2$ 及び $x2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数（好ましくは 0 又は 1）を表す。

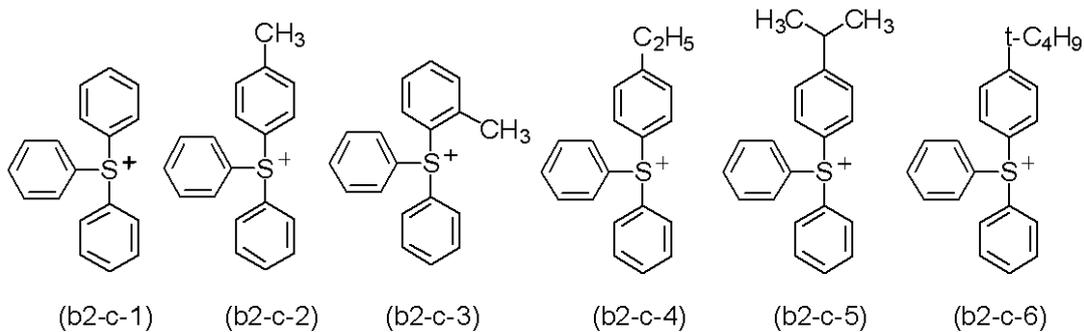
$v2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b19} は同一又は相異なり、 $w2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b20} は同一又は相異なり、 $x2$ が 2 以上のとき、複数の R^{b21} は同一又は相異なる。

なかでも、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基である。

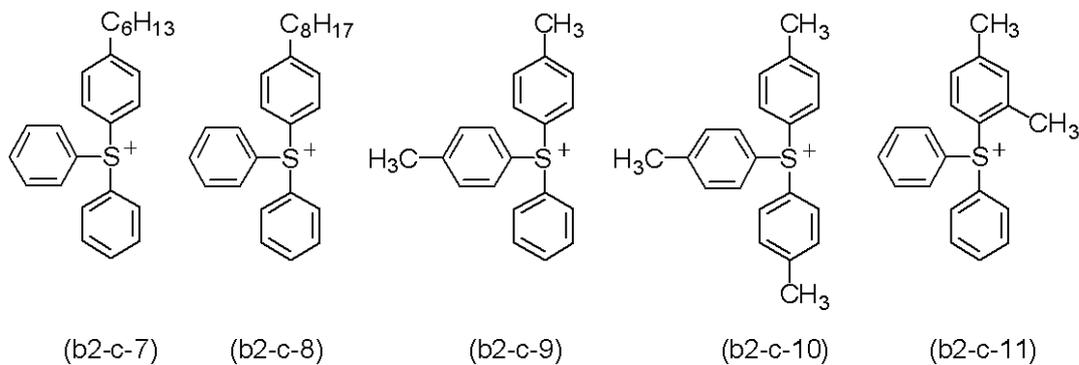
20

【 0 1 2 0 】

カチオン (b 2 - 1 - 1) としては、以下のカチオンが挙げられる。

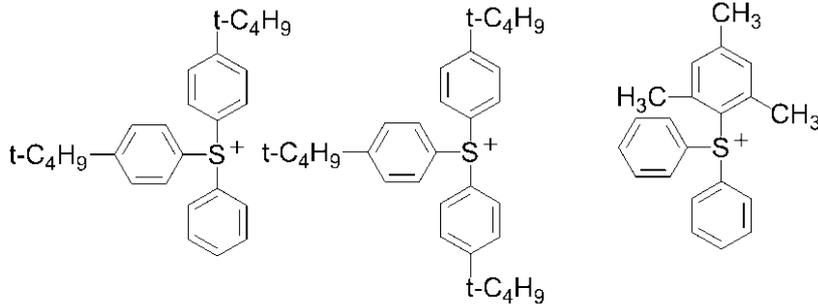


30



40

【 0 1 2 1 】



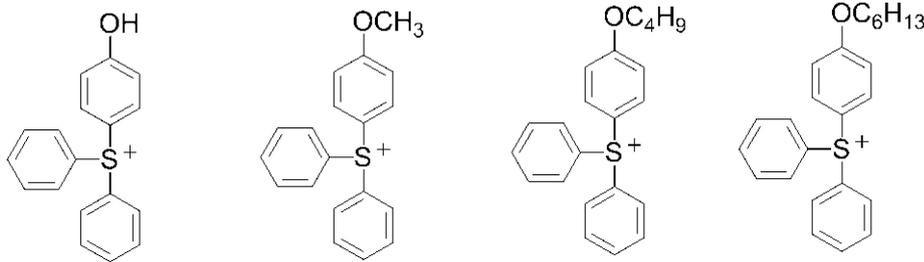
(b2-c-12)

(b2-c-13)

(b2-c-14)

10

【 0 1 2 2 】



(b2-c-15)

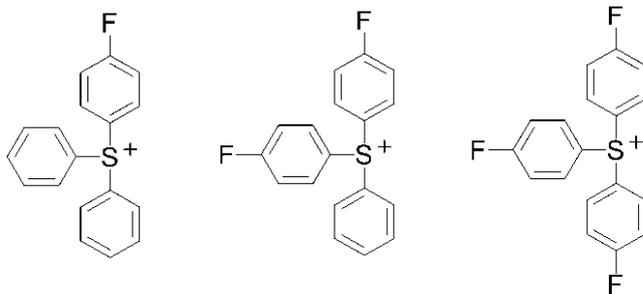
(b2-c-16)

(b2-c-17)

(b2-c-18)

20

【 0 1 2 3 】



(b2-c-25)

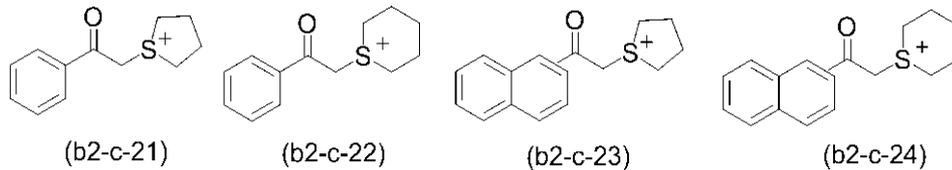
(b2-c-19)

(b2-c-20)

30

【 0 1 2 4 】

カチオン (b 2 - 3) としては、以下のカチオンが挙げられる。



(b2-c-21)

(b2-c-22)

(b2-c-23)

(b2-c-24)

40

【 0 1 2 5 】

塩 (I I - 0) は、スルホン酸アニオン及び有機カチオンの組合せである。スルホン酸アニオンと有機カチオンとは任意に組み合わせることができる。このようなスルホン酸アニオン及び有機カチオンの組み合わせを表 1 に示す。なお、表 1 において、式 (b 1 - s - 1) で表されるスルホン酸アニオンなどを、その式番号に応じて、「 (b 1 - s - 1) 」などと表し、式 (b 2 - c - 1) で表される有機カチオンなどを、その式番号に応じて、「 (b 2 - c - 1) 」などと表す。

【 0 1 2 6 】

【表 1】

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

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

【表 2】

| 塩 | スルホン酸アニオン | 有機カチオン |
|---------------|-------------------|-------------------|
| (I I - 4 1) | (b 1 - s - 1 7) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 4 2) | (b 1 - s - 1 7) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 4 3) | (b 1 - s - 1 7) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 4 4) | (b 1 - s - 1 7) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 4 5) | (b 1 - s - 1 7) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 4 6) | (b 1 - s - 1 7) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 4 7) | (b 1 - s - 1 7) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 4 8) | (b 1 - s - 1 7) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 4 9) | (b 1 - s - 2 4) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 5 0) | (b 1 - s - 2 4) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 5 1) | (b 1 - s - 2 4) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 5 2) | (b 1 - s - 2 4) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 5 3) | (b 1 - s - 2 4) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 5 4) | (b 1 - s - 2 4) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 5 5) | (b 1 - s - 2 4) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 5 6) | (b 1 - s - 2 4) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 5 7) | (b 1 - s - 6) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 5 8) | (b 1 - s - 6) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 5 9) | (b 1 - s - 7) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 6 0) | (b 1 - s - 7) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 6 1) | (b 1 - s - 8) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 6 2) | (b 1 - s - 8) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 6 3) | (b 1 - s - 9) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 6 4) | (b 1 - s - 9) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 6 5) | (b 1 - s - 1 0) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 6 6) | (b 1 - s - 1 0) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 6 7) | (b 1 - s - 1 1) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 6 8) | (b 1 - s - 1 1) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 6 9) | (b 1 - s - 1 2) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 7 0) | (b 1 - s - 1 2) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 7 1) | (b 1 - s - 1 3) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 7 2) | (b 1 - s - 1 3) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 7 3) | (b 1 - s - 1 4) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 7 4) | (b 1 - s - 1 4) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 7 5) | (b 1 - s - 1 5) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 7 6) | (b 1 - s - 1 5) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 7 7) | (b 1 - s - 1 6) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 7 8) | (b 1 - s - 1 6) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 7 9) | (b 1 - s - 1 8) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 8 0) | (b 1 - s - 1 8) | (b 2 - c - 1 0) |

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

【表 3】

| 塩 | スルホン酸アニオン | 有機カチオン |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| (I I - 8 1) | (b 1 - s - 1 9) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 8 2) | (b 1 - s - 1 9) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 8 3) | (b 1 - s - 2 0) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 8 4) | (b 1 - s - 2 0) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 8 5) | (b 1 - s - 2 1) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 8 6) | (b 1 - s - 2 1) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 8 7) | (b 1 - s - 2 2) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 8 8) | (b 1 - s - 2 2) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 8 9) | (b 1 - s - 2 3) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 9 0) | (b 1 - s - 2 3) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 9 1) | (b 1 - s - 2 5) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 9 2) | (b 1 - s - 2 5) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 9 3) | (b 1 - s - 2 6) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 9 4) | (b 1 - s - 2 6) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 9 5) | (b 1 - s - 2 7) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 9 6) | (b 1 - s - 2 7) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 9 7) | (b 1 - s - 2 8) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 9 8) | (b 1 - s - 2 8) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 9 9) | (b 1 - s - 2 9) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 0 0) | (b 1 - s - 2 9) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 0 1) | (b 1 - s - 3 0) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 0 2) | (b 1 - s - 3 0) | (b 2 - c - 1 0) |

10

20

【 0 1 2 9 】

30

【表 4】

| 塩 | スルホン酸アニオン | 有機カチオン |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| (I I - 1 0 3) | (b 1 - s - 3 1) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 0 4) | (b 1 - s - 3 1) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 0 5) | (b 1 - s - 3 1) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 0 6) | (b 1 - s - 3 1) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 0 7) | (b 1 - s - 3 1) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 0 8) | (b 1 - s - 3 1) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 0 9) | (b 1 - s - 3 1) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 1 0) | (b 1 - s - 3 1) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 1 1) | (b 1 - s - 3 2) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 1 2) | (b 1 - s - 3 2) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 1 3) | (b 1 - s - 3 2) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 1 4) | (b 1 - s - 3 2) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 1 5) | (b 1 - s - 3 2) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 1 6) | (b 1 - s - 3 2) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 1 7) | (b 1 - s - 3 2) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 1 8) | (b 1 - s - 3 2) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 1 9) | (b 1 - s - 3 4) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 2 0) | (b 1 - s - 3 4) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 2 1) | (b 1 - s - 3 4) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 2 2) | (b 1 - s - 3 4) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 2 3) | (b 1 - s - 3 4) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 2 4) | (b 1 - s - 3 4) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 2 5) | (b 1 - s - 3 4) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 2 6) | (b 1 - s - 3 4) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 2 7) | (b 1 - s - 3 5) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 2 8) | (b 1 - s - 3 5) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 2 9) | (b 1 - s - 3 5) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 3 0) | (b 1 - s - 3 5) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 3 1) | (b 1 - s - 3 5) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 3 2) | (b 1 - s - 3 5) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 3 3) | (b 1 - s - 3 5) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 3 4) | (b 1 - s - 3 5) | (b 2 - c - 2 3) |

10

20

30

40

【表 5】

| 塩 | スルホン酸アニオン | 有機カチオン |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| (I I - 1 3 5) | (b 1 - s - 3 7) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 3 6) | (b 1 - s - 3 7) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 3 7) | (b 1 - s - 3 7) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 3 8) | (b 1 - s - 3 7) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 3 9) | (b 1 - s - 3 7) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 4 0) | (b 1 - s - 3 7) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 4 1) | (b 1 - s - 3 7) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 4 2) | (b 1 - s - 3 7) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 4 3) | (b 1 - s - 3 8) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 4 4) | (b 1 - s - 3 8) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 4 5) | (b 1 - s - 3 8) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 4 6) | (b 1 - s - 3 8) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 4 7) | (b 1 - s - 3 8) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 4 8) | (b 1 - s - 3 8) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 4 9) | (b 1 - s - 3 8) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 5 0) | (b 1 - s - 3 8) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 5 1) | (b 1 - s - 4 9) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 5 2) | (b 1 - s - 4 9) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 5 3) | (b 1 - s - 4 9) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 5 4) | (b 1 - s - 4 9) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 5 5) | (b 1 - s - 4 9) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 5 6) | (b 1 - s - 4 9) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 5 7) | (b 1 - s - 4 9) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 5 8) | (b 1 - s - 4 9) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 5 9) | (b 1 - s - 5 0) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 6 0) | (b 1 - s - 5 0) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 6 1) | (b 1 - s - 5 0) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 6 2) | (b 1 - s - 5 0) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 6 3) | (b 1 - s - 5 0) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 6 4) | (b 1 - s - 5 0) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 6 5) | (b 1 - s - 5 0) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 6 6) | (b 1 - s - 5 0) | (b 2 - c - 2 3) |

10

20

30

40

【表 6】

| 塩 | スルホン酸アニオン | 有機カチオン |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| (I I - 1 6 7) | (b 1 - s - 5 1) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 6 8) | (b 1 - s - 5 1) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 6 9) | (b 1 - s - 5 1) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 7 0) | (b 1 - s - 5 1) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 7 1) | (b 1 - s - 5 1) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 7 2) | (b 1 - s - 5 1) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 7 3) | (b 1 - s - 5 1) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 7 4) | (b 1 - s - 5 1) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 7 5) | (b 1 - s - 5 2) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 7 6) | (b 1 - s - 5 2) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 7 7) | (b 1 - s - 5 2) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 7 8) | (b 1 - s - 5 2) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 7 9) | (b 1 - s - 5 2) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 8 0) | (b 1 - s - 5 2) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 8 1) | (b 1 - s - 5 2) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 8 2) | (b 1 - s - 5 2) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 8 3) | (b 1 - s - 5 4) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 8 4) | (b 1 - s - 5 4) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 8 5) | (b 1 - s - 5 4) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 8 6) | (b 1 - s - 5 4) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 8 7) | (b 1 - s - 5 4) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 8 8) | (b 1 - s - 5 4) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 8 9) | (b 1 - s - 5 4) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 9 0) | (b 1 - s - 5 4) | (b 2 - c - 2 3) |
| (I I - 1 9 1) | (b 1 - s - 5 5) | (b 2 - c - 1) |
| (I I - 1 9 2) | (b 1 - s - 5 5) | (b 2 - c - 2) |
| (I I - 1 9 3) | (b 1 - s - 5 5) | (b 2 - c - 6) |
| (I I - 1 9 4) | (b 1 - s - 5 5) | (b 2 - c - 1 0) |
| (I I - 1 9 5) | (b 1 - s - 5 5) | (b 2 - c - 1 2) |
| (I I - 1 9 6) | (b 1 - s - 5 5) | (b 2 - c - 1 5) |
| (I I - 1 9 7) | (b 1 - s - 5 5) | (b 2 - c - 2 1) |
| (I I - 1 9 8) | (b 1 - s - 5 5) | (b 2 - c - 2 3) |

10

20

30

40

【表 7】

| 塩 | スルホン酸アニオン | 有機カチオン |
|----------|-----------|-----------|
| (II-199) | (b1-s-61) | (b2-c-1) |
| (II-200) | (b1-s-61) | (b2-c-10) |
| (II-201) | (b1-s-62) | (b2-c-1) |
| (II-202) | (b1-s-62) | (b2-c-10) |
| (II-203) | (b1-s-63) | (b2-c-1) |
| (II-204) | (b1-s-63) | (b2-c-10) |
| (II-205) | (b1-s-64) | (b2-c-1) |
| (II-206) | (b1-s-64) | (b2-c-10) |
| (II-207) | (b1-s-66) | (b2-c-1) |
| (II-208) | (b1-s-66) | (b2-c-10) |
| (II-209) | (b1-s-67) | (b2-c-1) |
| (II-210) | (b1-s-67) | (b2-c-10) |
| (II-211) | (b1-s-68) | (b2-c-1) |
| (II-212) | (b1-s-68) | (b2-c-10) |
| (II-213) | (b1-s-71) | (b2-c-1) |
| (II-214) | (b1-s-71) | (b2-c-10) |
| (II-215) | (b1-s-72) | (b2-c-1) |
| (II-216) | (b1-s-72) | (b2-c-10) |
| (II-217) | (b1-s-73) | (b2-c-1) |
| (II-218) | (b1-s-73) | (b2-c-10) |
| (II-219) | (b1-s-74) | (b2-c-1) |
| (II-220) | (b1-s-74) | (b2-c-10) |
| (II-221) | (b1-s-76) | (b2-c-1) |
| (II-222) | (b1-s-76) | (b2-c-10) |
| (II-223) | (b1-s-77) | (b2-c-1) |
| (II-224) | (b1-s-77) | (b2-c-10) |
| (II-225) | (b1-s-78) | (b2-c-1) |
| (II-226) | (b1-s-78) | (b2-c-10) |

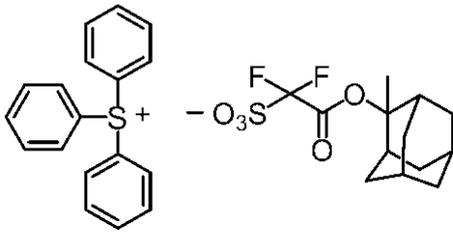
10

20

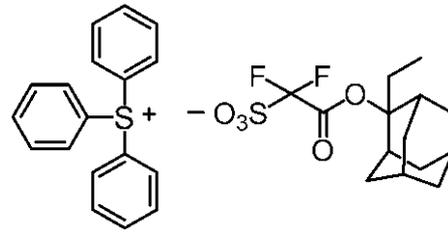
30

【0133】

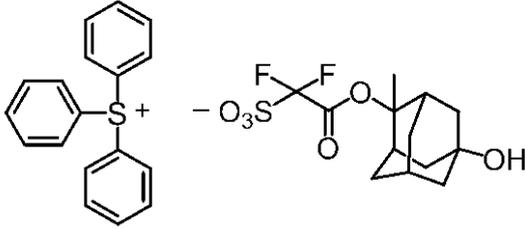
さらに好ましい塩 (II-0) としては、以下のものが挙げられる。



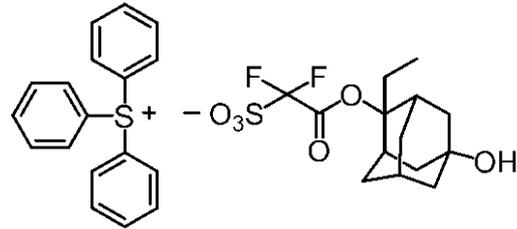
(II-17)



(II-1)

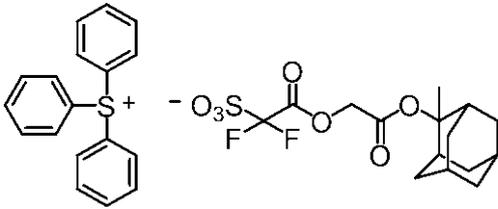


(II-25)

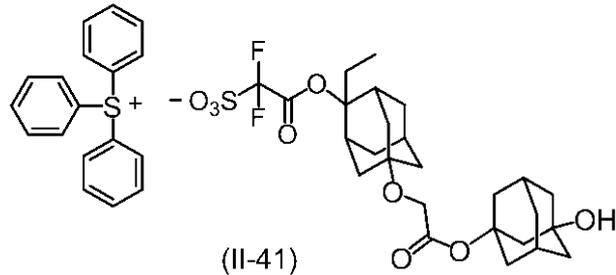


(II-9)

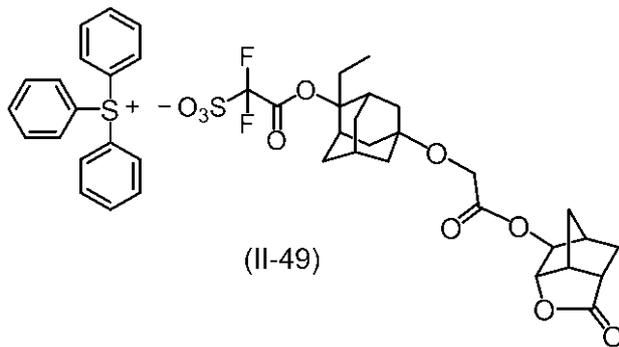
【 0 1 3 4 】



(II-33)



(II-41)



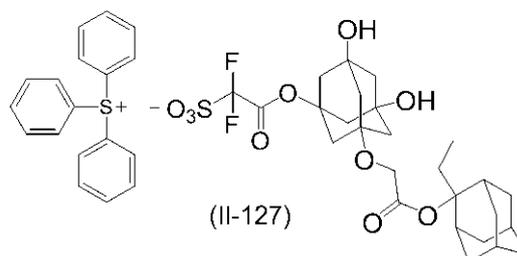
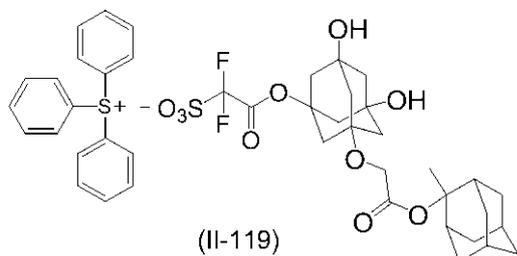
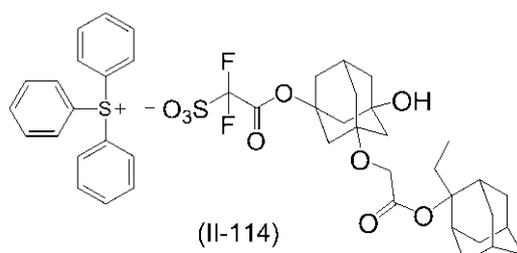
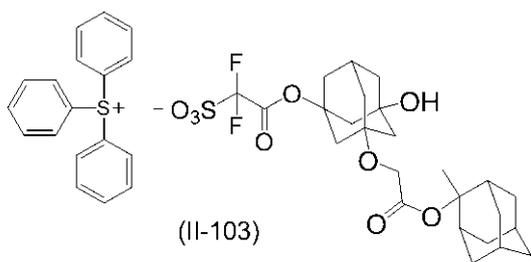
(II-49)

【 0 1 3 5 】

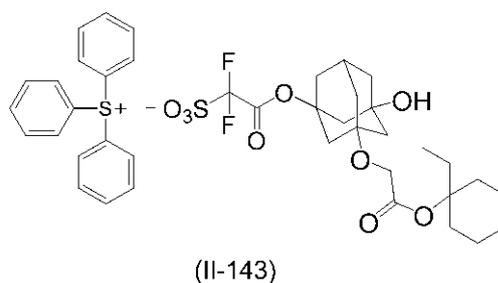
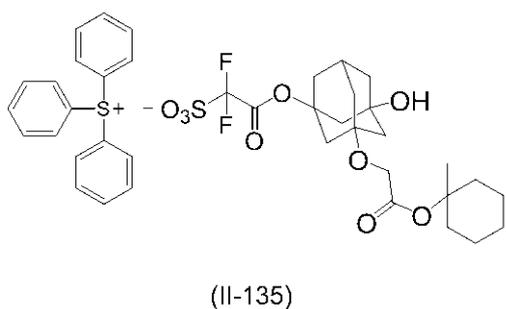
10

20

30

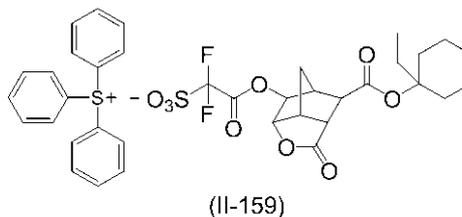
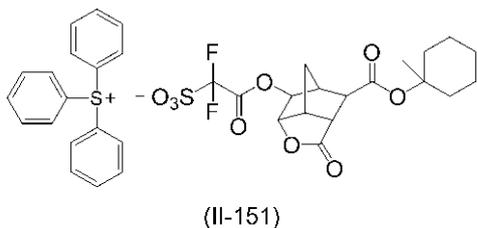


10

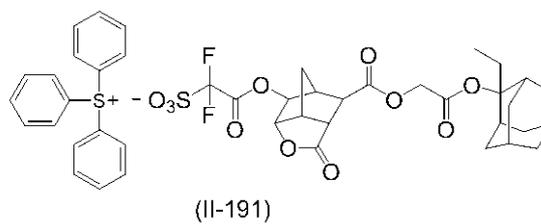
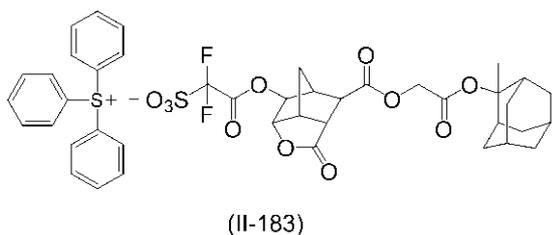
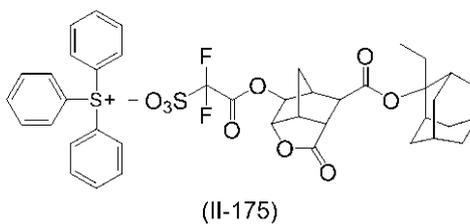
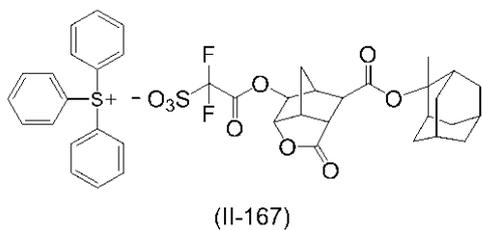


20

【 0 1 3 6 】

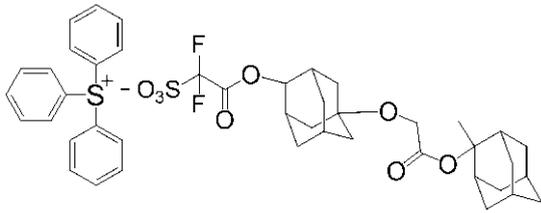


30

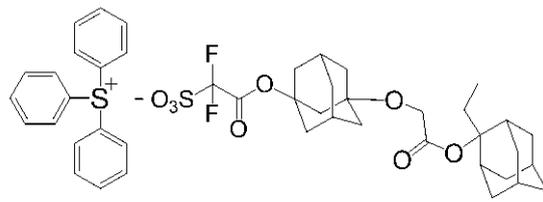


40

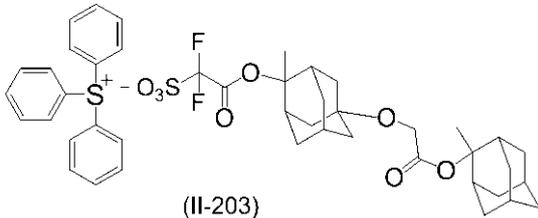
【 0 1 3 7 】



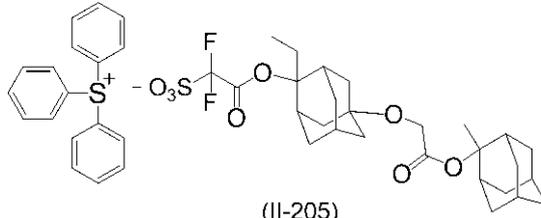
(II-199)



(II-201)

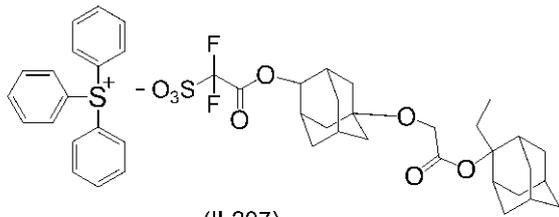


(II-203)

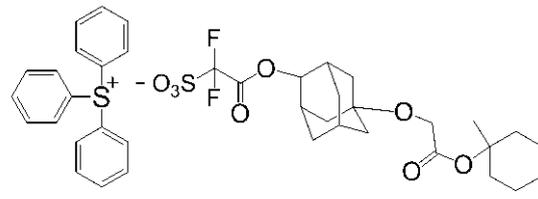


(II-205)

10

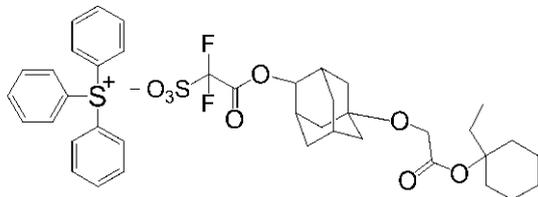


(II-207)



(II-209)

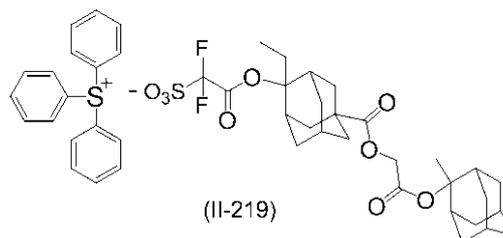
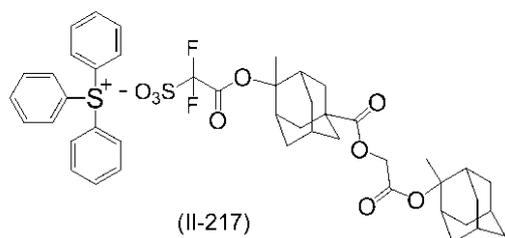
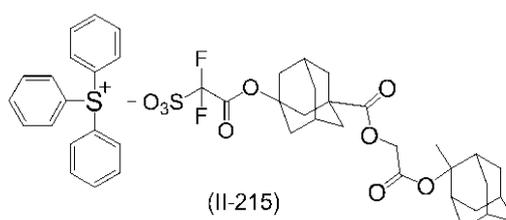
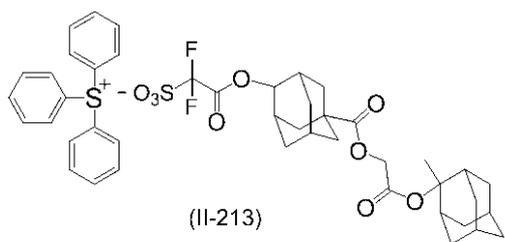
20



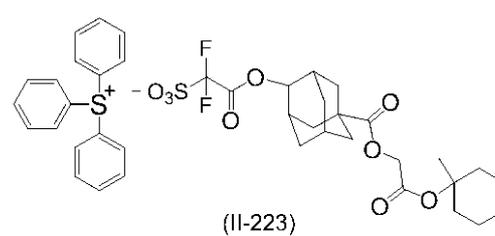
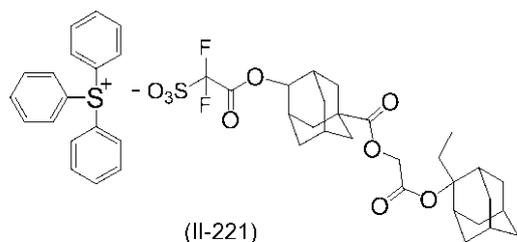
(II-211)

【 0 1 3 8 】

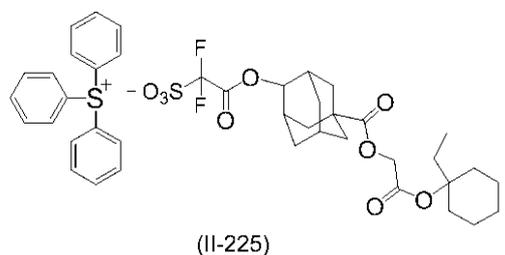
30



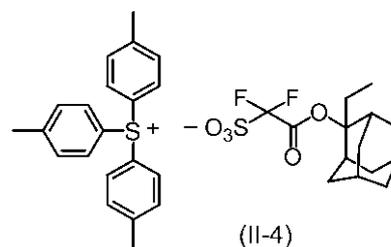
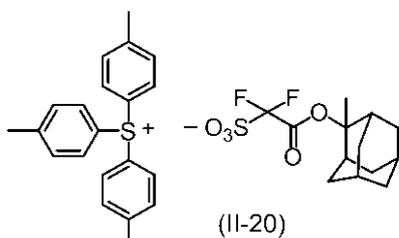
10



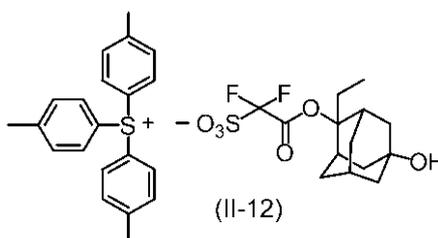
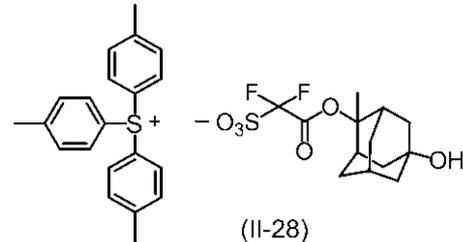
20



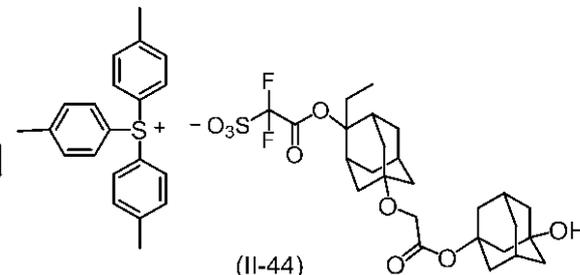
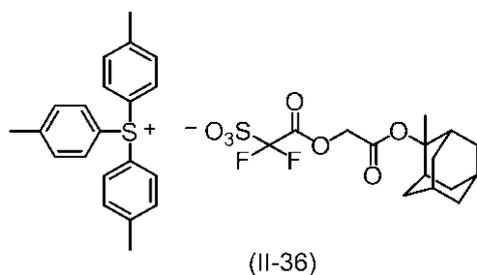
【 0 1 3 9 】



30

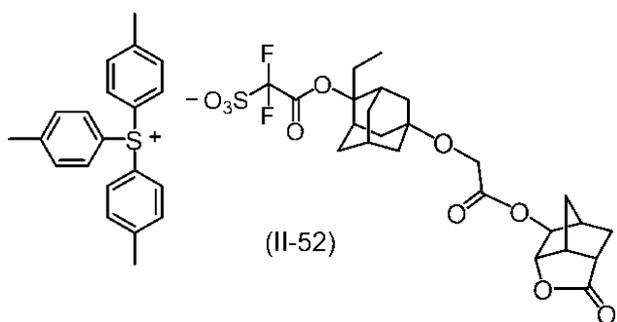


40



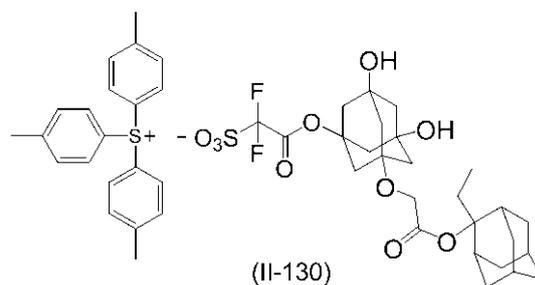
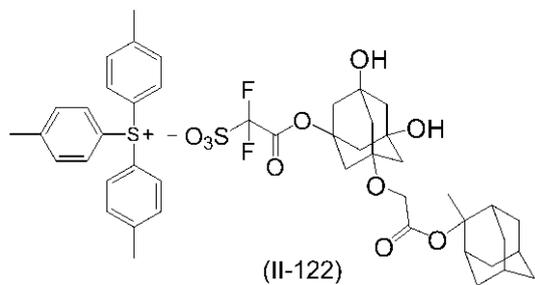
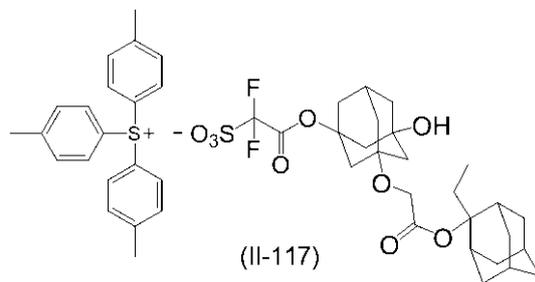
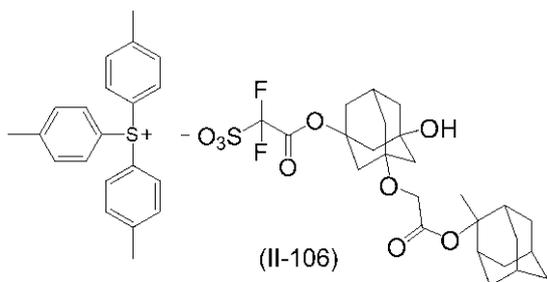
【 0 1 4 0 】

50

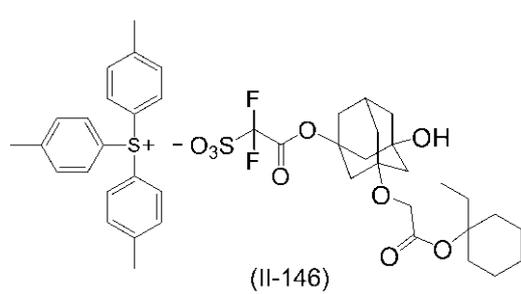
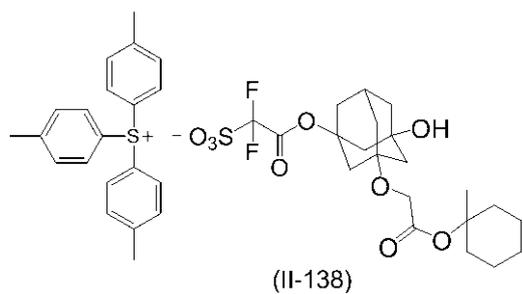


【 0 1 4 1 】

10

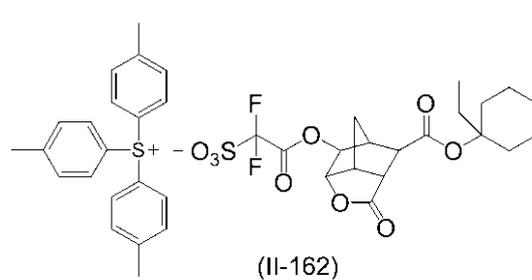
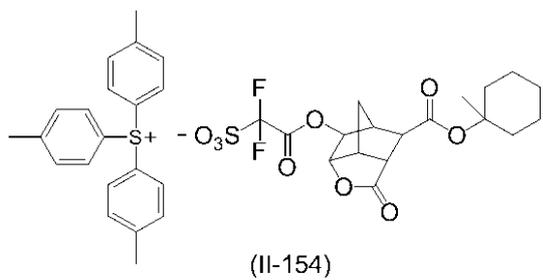


20

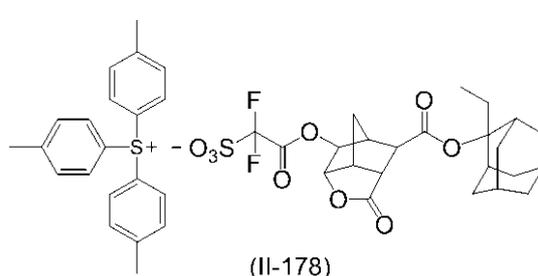
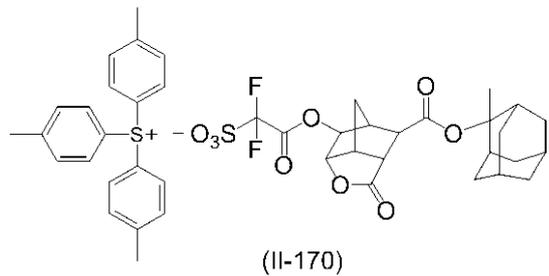


30

【 0 1 4 2 】

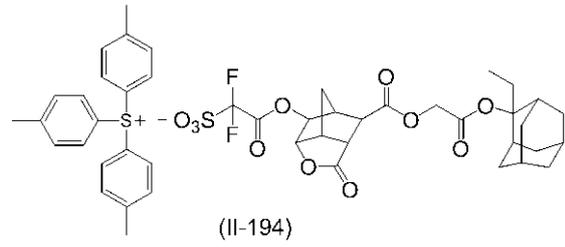
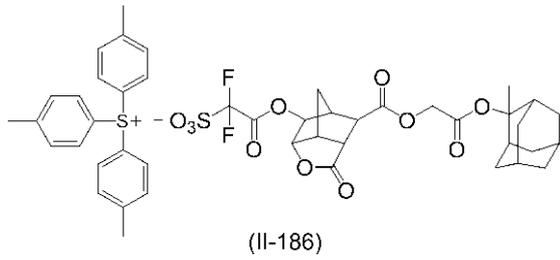


40

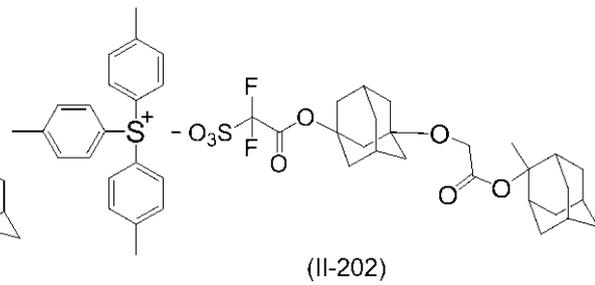
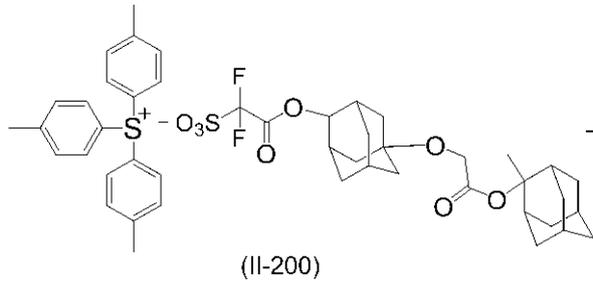


50

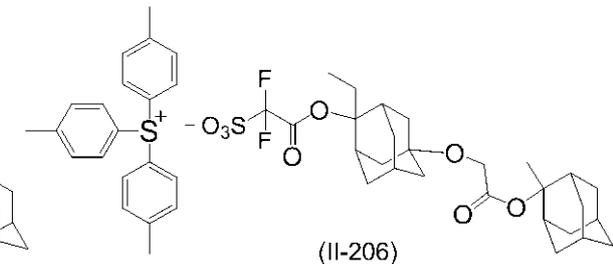
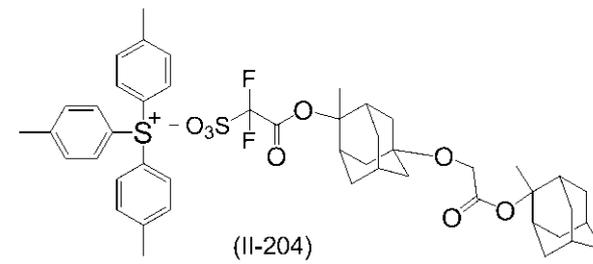
【 0 1 4 3 】



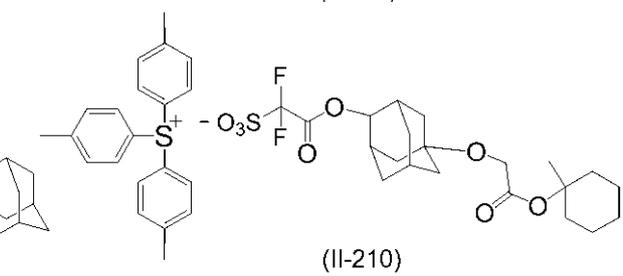
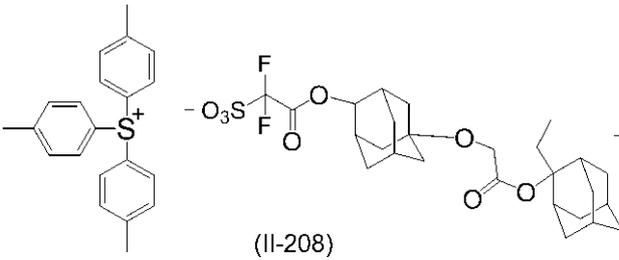
【 0 1 4 4 】



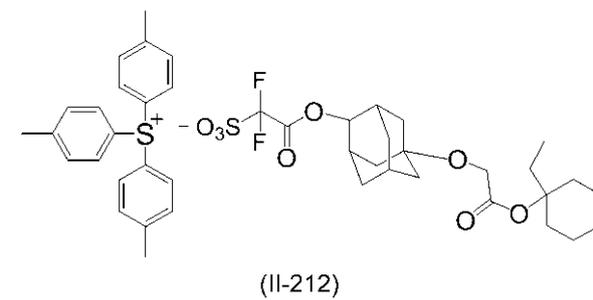
10



20

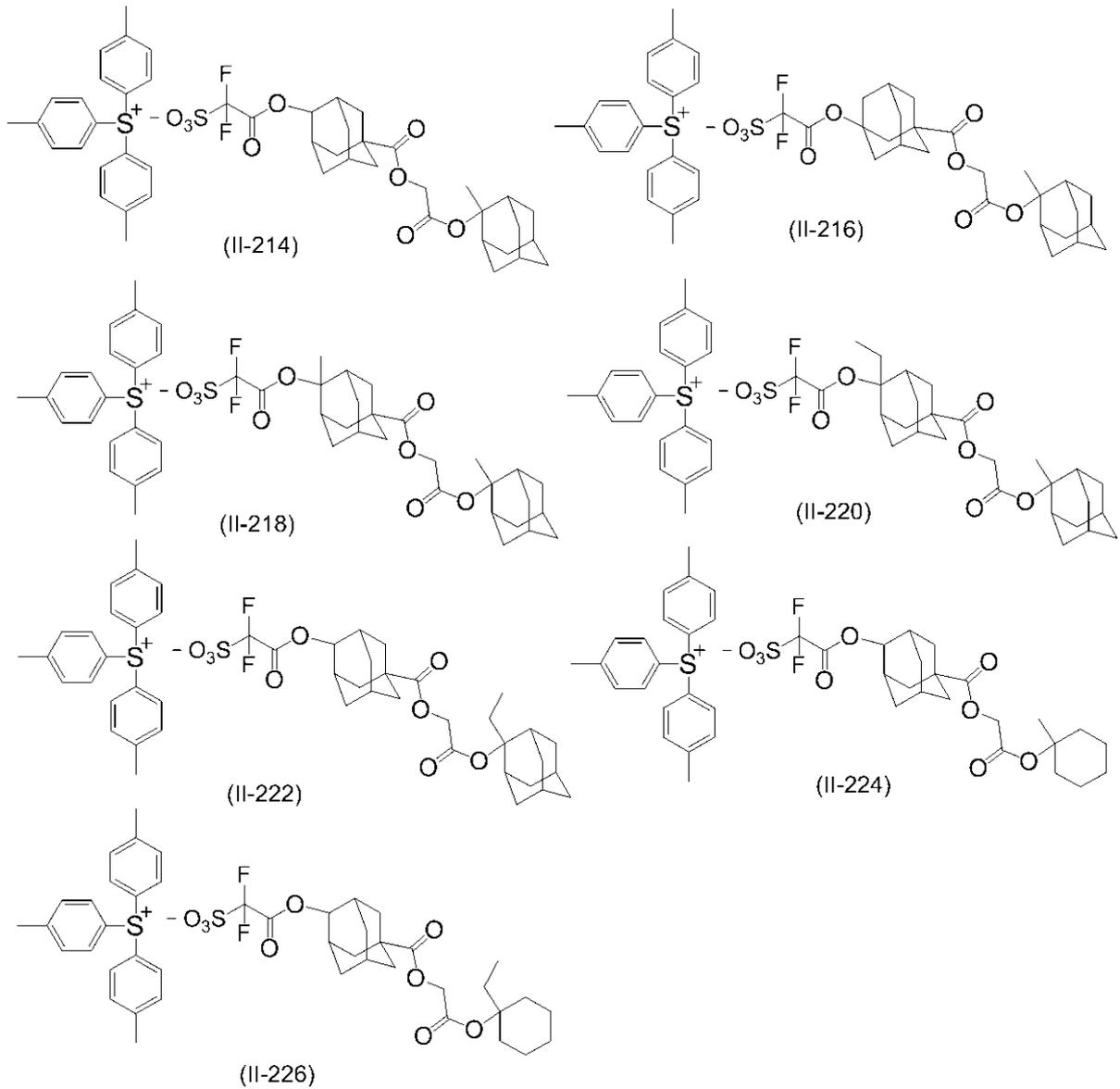


30



【 0 1 4 5 】

40



10

20

30

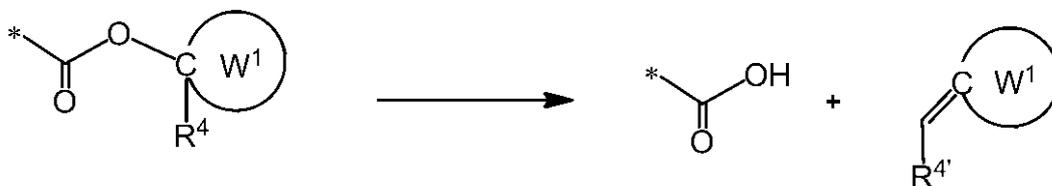
【 0 1 4 6 】

酸発生剤中に含まれる式 (I I a) で表される基は、酸の作用により分解し、カルボン酸を発生する基であることが好ましい。

つまり、式 (I I a) で表される基を有する酸発生剤を、溶剤に溶解し、さらに酸を添加して加熱した場合に、カルボキシル基を含有する化合物と、ビニル化合物とに変換する化合物であることが好ましい。これにより、式 (I I a) で表される基を有する酸発生剤が、酸の作用により分解して、アルカリ可溶の化合物に変換することを確認することができる。

溶剤としては、ジメチルホルムアミドが好ましい。

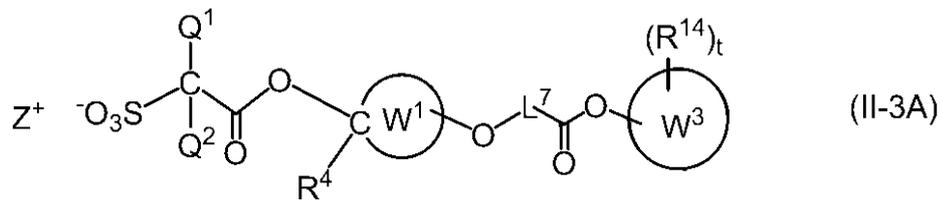
酸としては、塩酸が好ましい。



(R ⁴ は、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 R ⁴ ' は、水素原子又は炭素数 1 ~ 1 の炭化水素基を表す。)

40

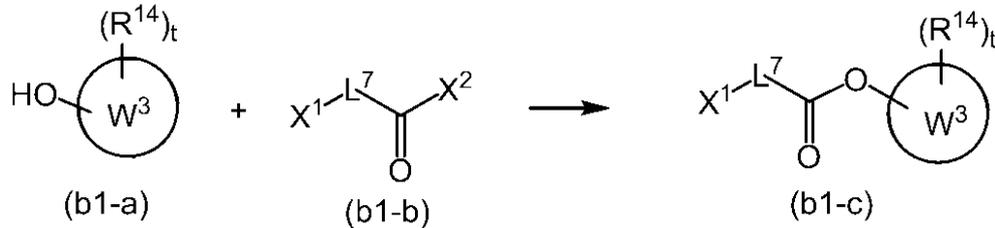
50



【0151】

まず、式 (b1-a) で表される化合物と式 (b1-b) で表される化合物を塩基性触媒下で、反応させることにより、式 (b1-c) で表される化合物を得ることができる。溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。塩基触媒としては、ピリジン等が挙げられる。

10

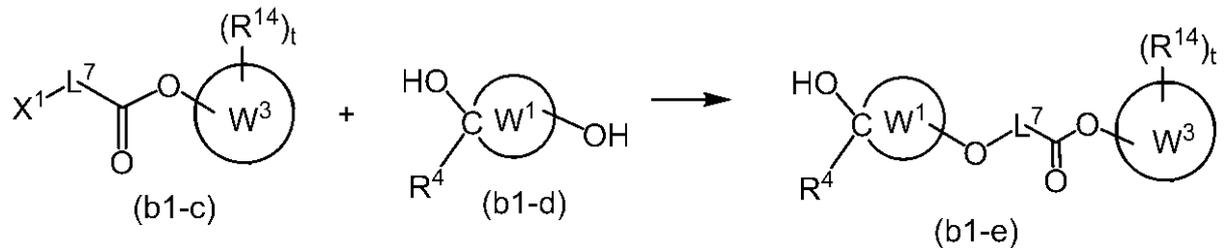


[式中、 X^1 及び X^2 は、上記と同義である。]

【0152】

20

次いで、式 (b1-c) で表される化合物と式 (b1-d) で表される化合物とを触媒下で反応させることにより、式 (b1-e) で表される化合物を得ることができる。溶媒としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。触媒としては、炭酸カリウム、ヨウ化カリウム等が挙げられる。

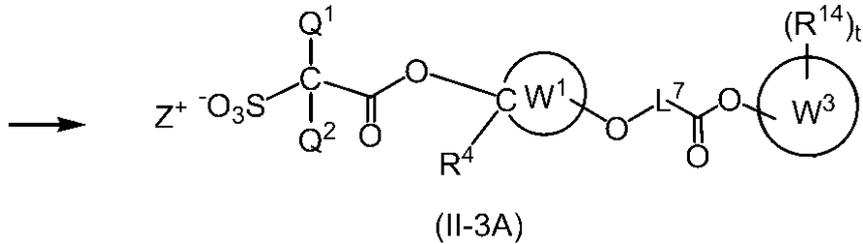
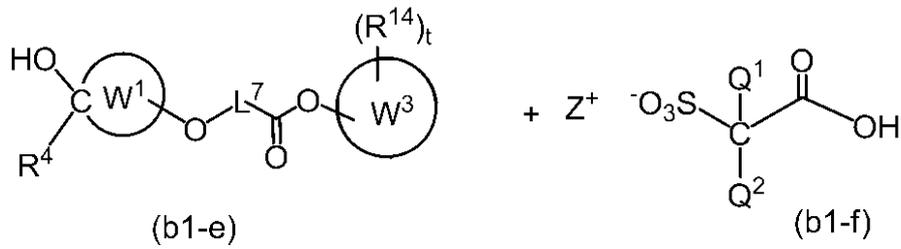


30

【0153】

さらに、式 (b1-e) で表される化合物と式 (b1-f) で表される塩とを触媒下で反応させることにより、式 (II-3A) で表される塩を得ることができる。溶媒としては、モノクロロベンゼン等が挙げられる。触媒としては、硫酸等が挙げられる。

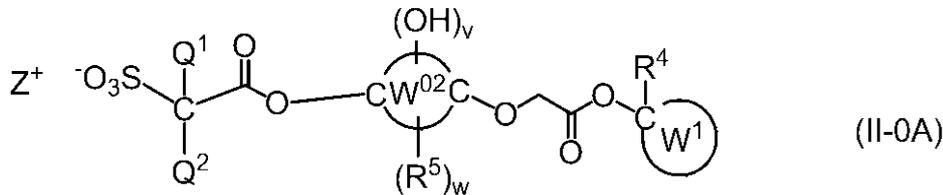
式 (b1-f) で表される塩は、特開 2008-127367 号公報に記載された方法で合成することができる。



10

【 0 1 5 4 】

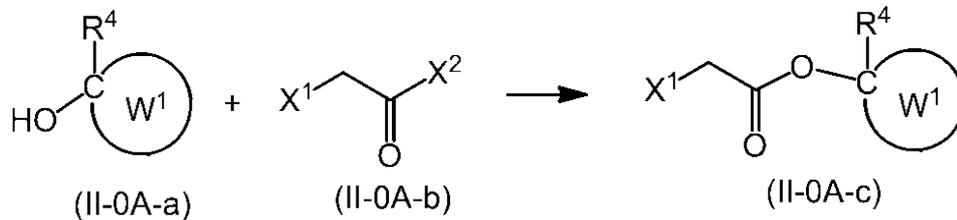
(d) まず、塩 (II-0) のうち、例えば、式 (II-0A) で表される塩の製造方法を下記に示す。



20

【 0 1 5 5 】

式 (II-0A-a) で表される化合物と式 (II-0A-b) で表される化合物を塩基性触媒下で、反応させることにより、式 (II-0A-c) で表される化合物を得ることができる。溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。塩基触媒としては、ピリジン等が挙げられる。



30

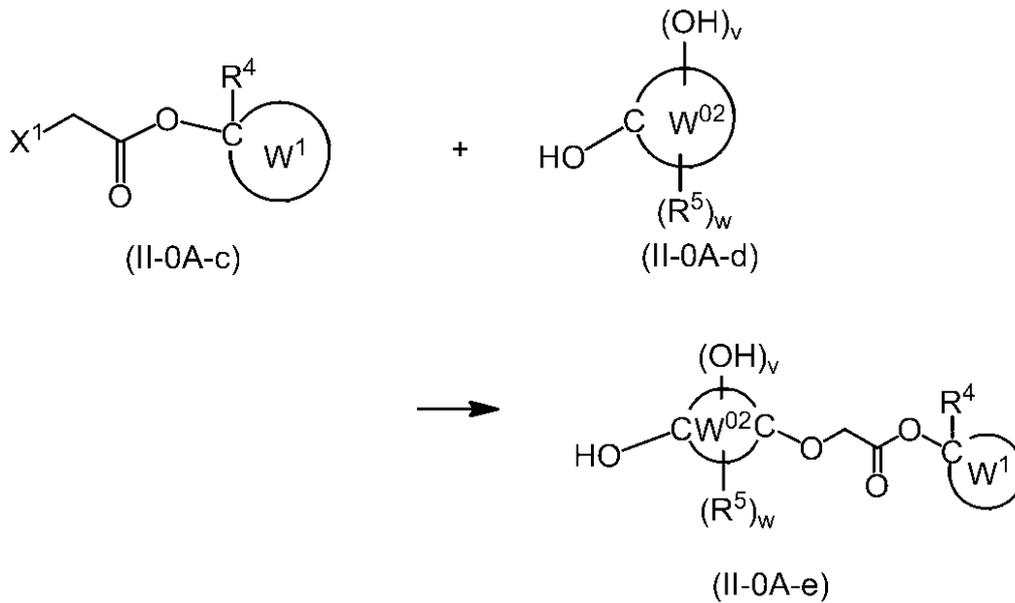
[X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。]

ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

【 0 1 5 6 】

次いで、式 (II-0A-c) で表される化合物と式 (II-0A-d) で表される化合物とを触媒下で反応させることにより、式 (II-0A-e) で表される化合物を得ることができる。溶媒としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。触媒としては、炭酸カリウム、ヨウ化カリウム等が挙げられる。

40



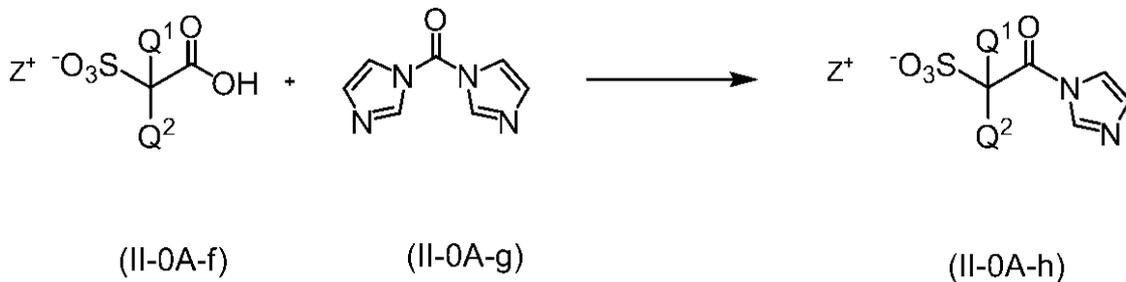
10

【 0 1 5 7 】

さらに、式 (II-0A-f) で表される塩と式 (II-0A-g) で表される化合物とを反応させることにより、式 (II-0A-h) で表される塩を得ることができる。

式 (II-0A-f) で表される塩は、例えば、特開 2008-13551 号公報に記載された方法で合成することができる。

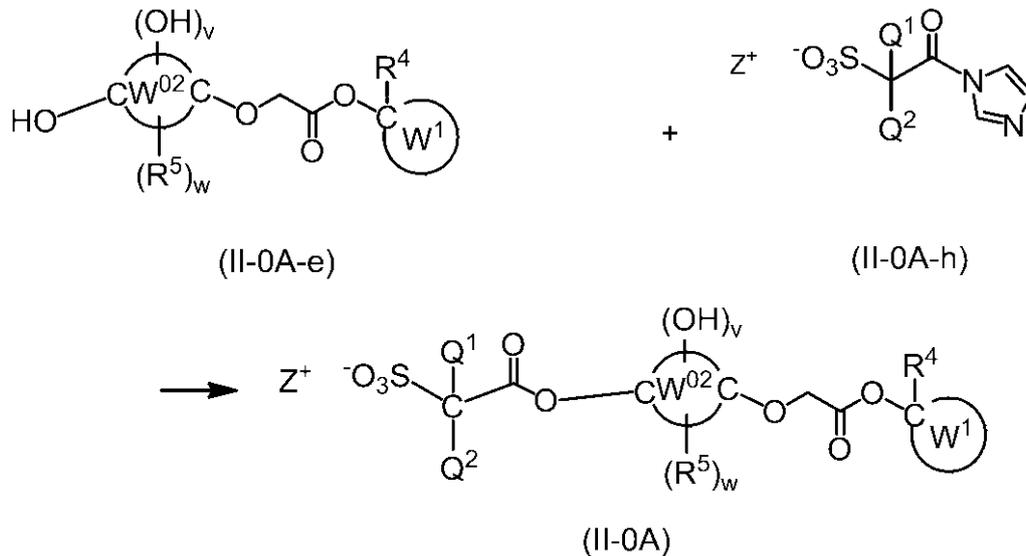
20



【 0 1 5 8 】

続いて、式 (II-0A-e) で表される化合物と式 (II-0A-h) で表される塩とを、溶剤中で反応させることにより、式 (II-0A) で表される塩を得ることができる。溶媒としては、アセトニトリル等が挙げられる。

30

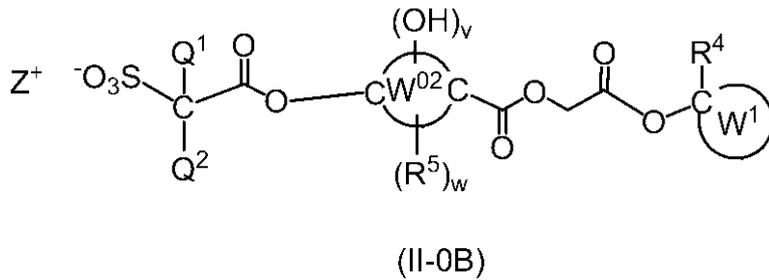


40

【 0 1 5 9 】

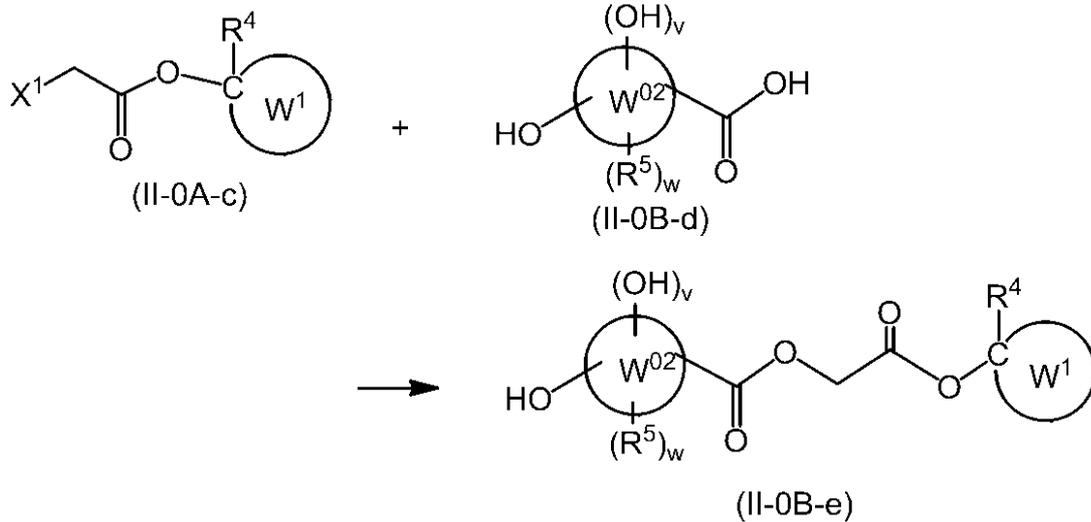
(e) 式 (II-0B) で表される塩は、以下の方法で得ることができる。

50



【 0 1 6 0 】

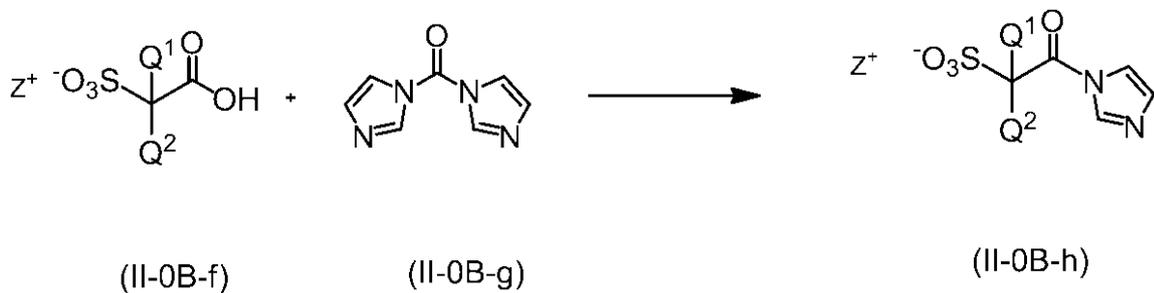
まず、式 (II-0A-c) で表される化合物と式 (II-0B-d) で表される化合物とを触媒下で反応させることにより、式 (II-0B-e) で表される化合物を得ることができる。溶媒としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。触媒としては、炭酸カリウム、ヨウ化カリウム等が挙げられる。



【 0 1 6 1 】

次いで、式 (II-0B-f) で表される塩と式 (II-0B-g) で表される化合物とを反応させることにより、式 (II-0B-h) で表される塩を得ることができる。

式 (II-0B-f) で表される塩は、例えば、特開 2008-13551 号公報に記載された方法で合成することができる。



【 0 1 6 2 】

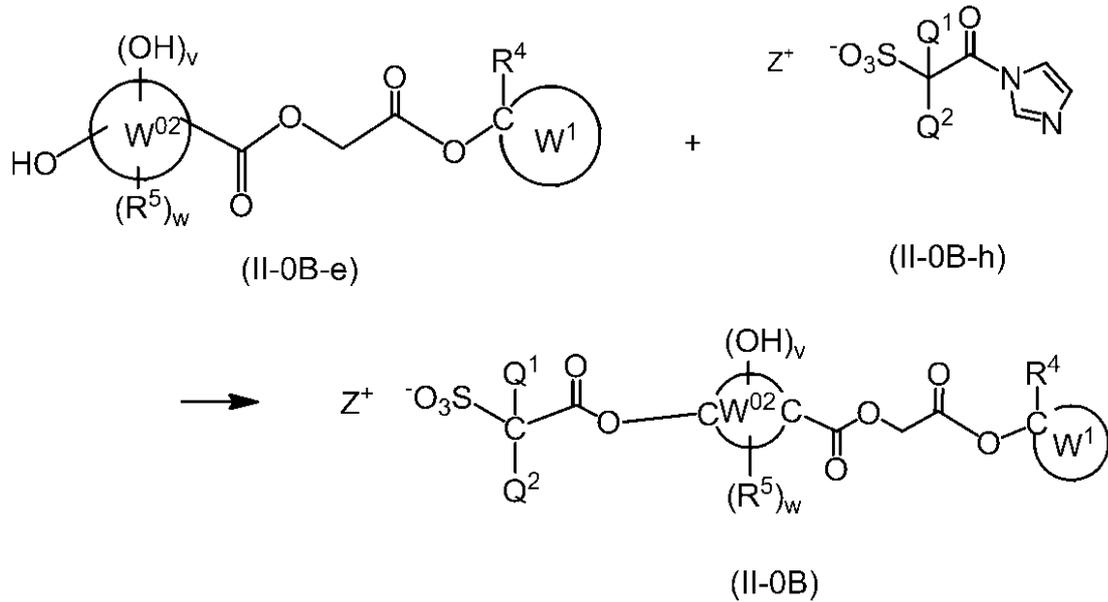
さらに、式 (II-0B-e) で表される化合物と式 (II-0B-h) で表される塩とを、溶剤中で反応させることにより、式 (II-0B) で表される塩を得ることができる。溶媒としては、アセトニトリル等が挙げられる。

10

20

30

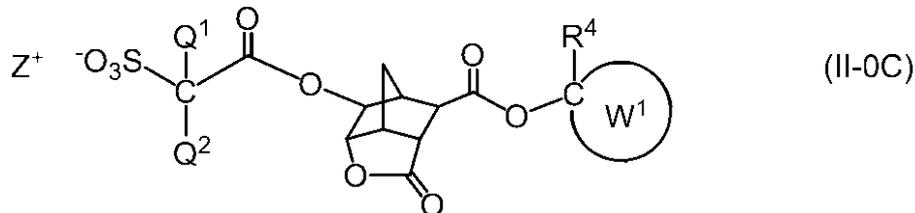
40



10

【0163】

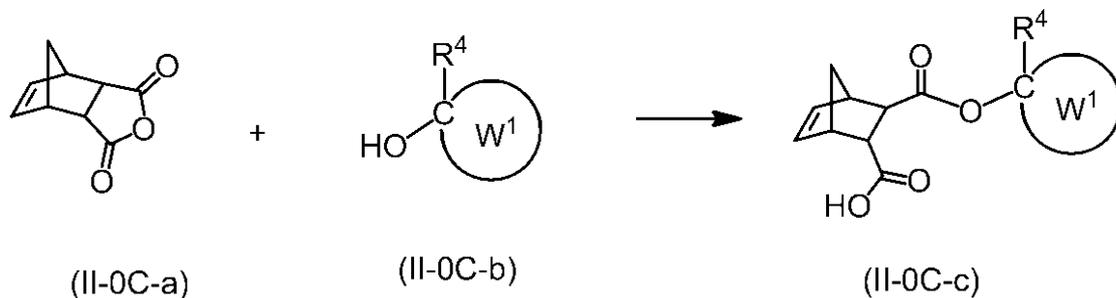
(f) 式 (II-0C) で表される塩は、以下の製造方法で得ることができる。



20

【0164】

まず、式 (II-0C-a) で表される化合物と式 (II-0C-b) で表される化合物を塩基性触媒下で、反応させることにより、式 (II-0C-c) で表される化合物を得ることができる。溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。塩基触媒としては、ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。

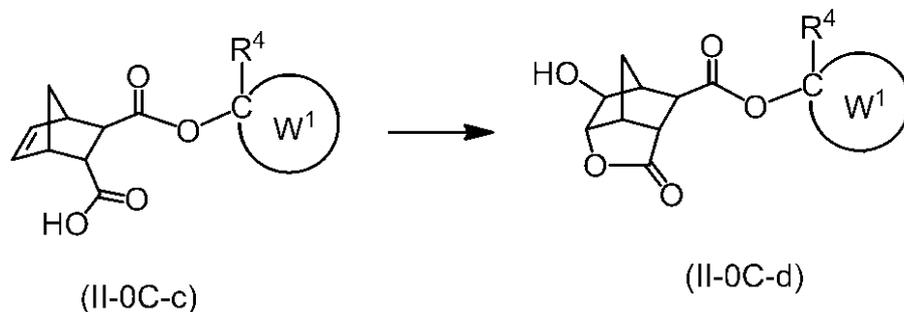


30

【0165】

次いで、式 (II-0C-c) で表される化合物を触媒下、分子内反応させることにより、式 (II-0C-d) で表される化合物を得ることができる。溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。触媒としては、m-クロロ過安息香酸等が挙げられる。

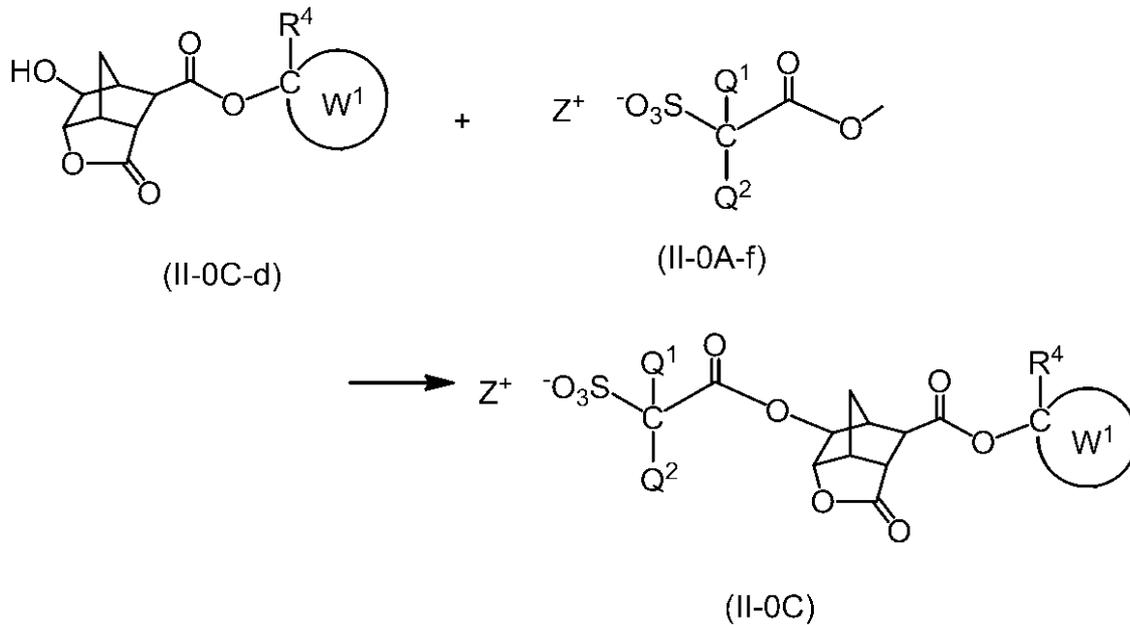
40



50

【 0 1 6 6 】

さらに、式 (II-0C-d) で表される化合物と式 (II-0A-f) で表される塩とを触媒下反応させることにより、式 (II-0C) で表される塩を得ることができる。溶媒としては、クロロホルム等が挙げられる。触媒としては、リチウムアミド等が挙げられる。



10

20

【 0 1 6 7 】

塩 (II-0) は、酸発生剤として使用する時、単独でも複数種を併用してもよい。

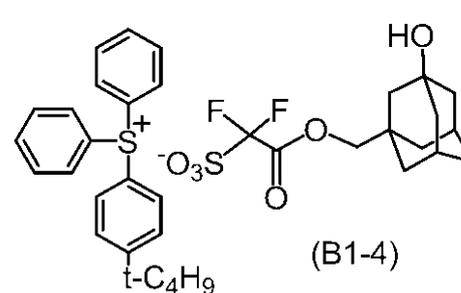
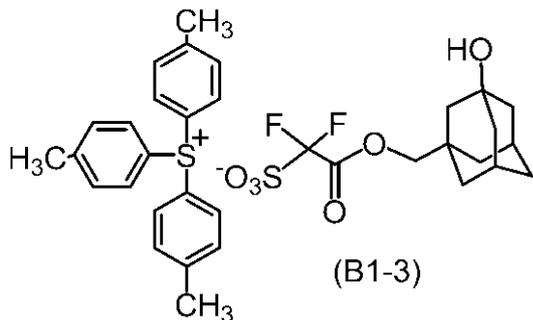
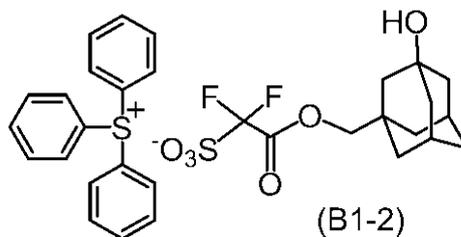
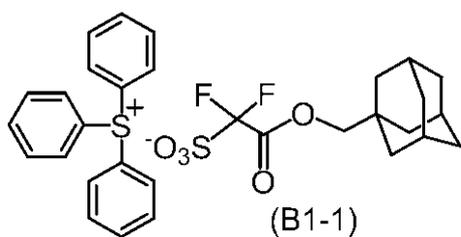
また、本発明のレジスト組成物は、上述した塩 (II-0) に加えて、塩 (II-0) で表される塩以外の酸発生剤として公知の塩 (例えば、塩 (II-0) に含まれる有機カチオン及び公知のアニオン (塩 (II-0) に含まれるスルホン酸アニオン以外のアニオン) からなる塩並びに塩 (II-0) に含まれるスルホン酸アニオン及び公知のカチオン (塩 (II-0) に含まれる有機カチオン以外のカチオン) からなる塩等) を、酸発生剤として含んでいてもよい。

30

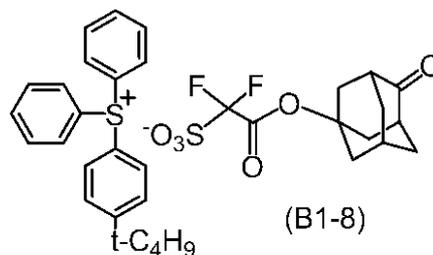
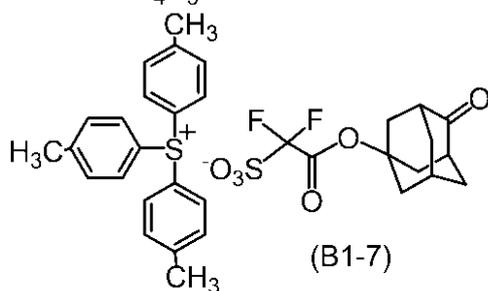
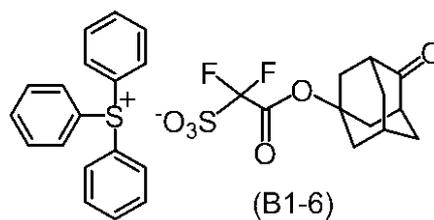
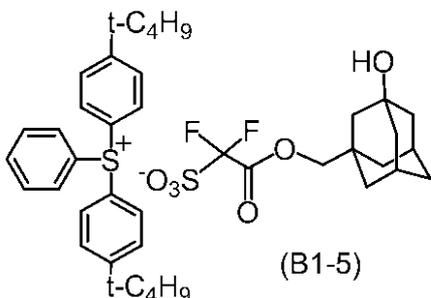
【 0 1 6 8 】

塩 (II-0) と併用する酸発生剤としては、例えば、式 (B1-1) ~ 式 (B1-17) で表される塩が挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオン又はトリトリ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 (B1-2)、式 (B1-3)、式 (B1-6)、式 (B1-7)、式 (B1-11)、式 (B1-12)、式 (B1-13) 及び式 (B1-14) でそれぞれ表される塩がさらに好ましい。

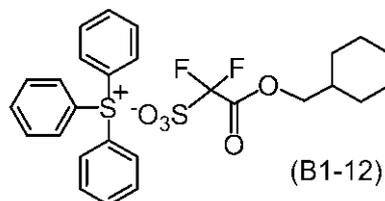
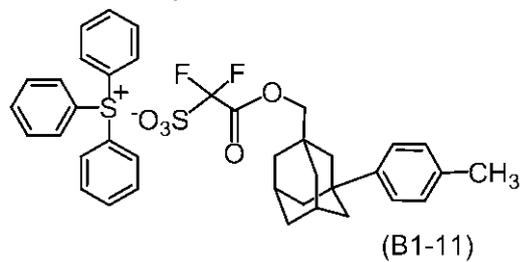
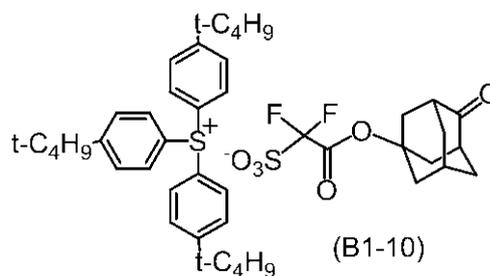
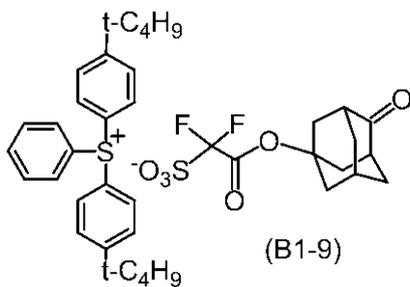
【 0 1 6 9 】



【 0 1 7 0 】



【 0 1 7 1 】



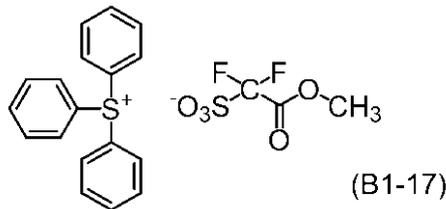
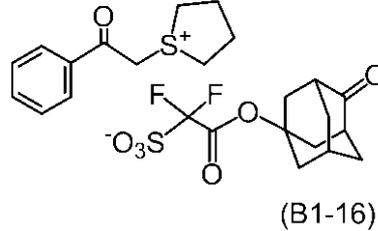
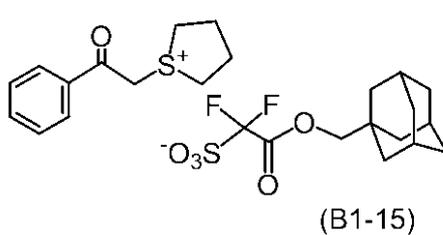
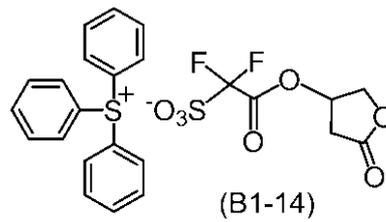
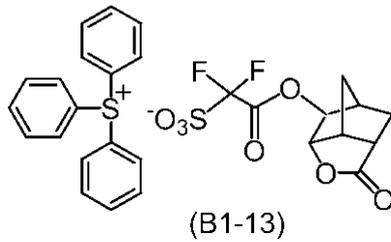
【 0 1 7 2 】

10

20

30

40



【 0 1 7 3 】

本発明のレジスト組成物においては、塩（I I - 0）を酸発生剤（B）として含有する場合、酸発生剤（B）の含有率は、樹脂（A 2）に対して、好ましくは1質量%以上（より好ましくは3質量%以上）、好ましくは30質量%以下（より好ましくは25質量%以下）である。

また、酸発生剤（B）以外の酸発生剤を併用する場合、この酸発生剤と酸発生剤（B）との合計含有率は、樹脂（A 2）に対しては、好ましくは1質量%以上（より好ましくは3質量%以上）、好ましくは40質量%以下（より好ましくは35質量%以下）である。

レジスト組成物が塩（I I - 0）とこの塩以外の酸発生剤を含有する場合、塩（I I）と酸発生剤との含有量の比（質量）は、例えば、5 : 95 ~ 95 : 5、好ましくは10 : 90 ~ 90 : 10、より好ましくは15 : 85 ~ 85 : 15である。

【 0 1 7 4 】

溶剤（E）

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

【 0 1 7 5 】

溶剤（E）としては、例えば、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のような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のような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のようなエステル類；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のようなケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 1 7 6 】

塩基性化合物（以下「塩基性化合物（C）」という場合がある）

塩基性化合物（C）はクエンチャーとして作用する化合物である。

塩基性化合物（C）は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えば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

10

20

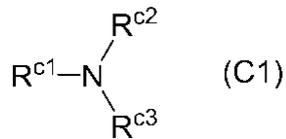
30

40

50

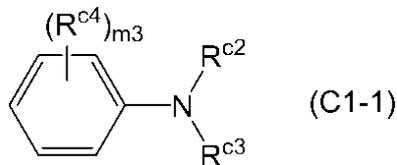
られる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。塩基性化合物(C)として、好ましくは、式(C1)で表される化合物～式(C8)で表される化合物が挙げられ、より好ましくは式(C1-1)で表される化合物が挙げられる。

【0177】



[式(C1)中、 R^{c1} 、 R^{c2} 及び R^{c3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アミノ基又は炭素数1～6のアルコ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、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5～10の脂環式炭化水素又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。]

【0178】

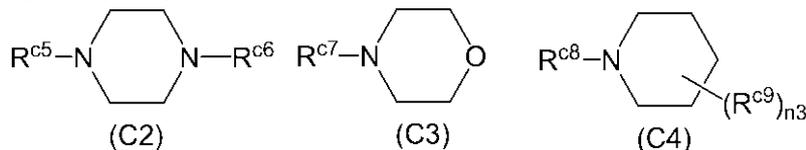


[式(C1-1)中、 R^{c2} 及び R^{c3} は、上記と同じ意味を表す。

R^{c4} は、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5～10の脂環式炭化水素又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。

$m3$ は0～3の整数を表し、 $m3$ が2以上のとき、複数の R^{c4} は同一又は相異なる。]

【0179】



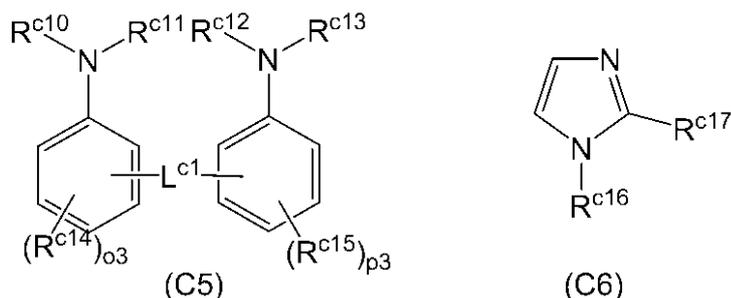
[式(C2)、式(C3)及び式(C4)中、 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

R^{c9} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基又は炭素数2～6のアルカノイル基を表す。

$n3$ は0～8の整数を表し、 $n3$ が2以上のとき、複数の R^{c9} は同一又は相異なる。]

アルカノイル基としては、アセチル基、2-メチルアセチル基、2,2-ジメチルアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ペンタノイル基、2,2-ジメチルプロピオニル基等が挙げられる。

【0180】



[式(C5)及び式(C6)中、 R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 及び R^{c16} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

10

20

30

40

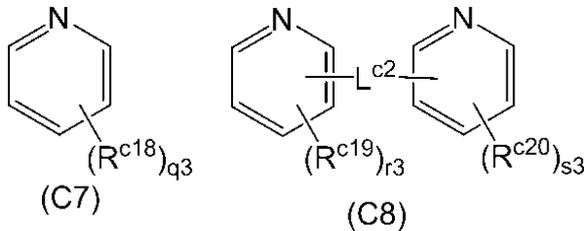
50

R^{c14} 、 R^{c15} 及び R^{c17} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。

o_3 及び p_3 は、それぞれ独立に0～3の整数を表し、 o_3 が2以上であるとき、複数の R^{c14} は同一又は相異なり、 p_3 が2以上であるとき、複数の R^{c15} は、同一又は相異なる。

L^{c1} は、炭素数1～6のアルカンジイル基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$ 又はこれらを組合せた2個の基を表す。]

【0181】



10

[式(C7)及び式(C8)中、 R^{c18} 、 R^{c19} 及び R^{c20} は、それぞれ独立に、 R^{c4} と同じ意味を表す。

q_3 、 r_3 及び s_3 は、それぞれ独立に0～3の整数を表し、 q_3 が2以上であるとき、複数の R^{c18} は同一又は相異なり、 r_3 が2以上であるとき、複数の R^{c19} は同一又は相異なり、及び s_3 が2以上であるとき、複数の R^{c20} は同一又は相異なる。

L^{c2} は、単結合又は炭素数1～6のアルカンジイル基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$ 又はこれらを組合せた2個の基を表す。]

20

【0182】

式(C1)で表される化合物としては、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等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2,6-ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

30

40

【0183】

式(C2)で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式(C3)で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

式(C4)で表される化合物としては、ピペリジン及び特開平11-52575号公報に記載されているピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

式(C5)で表される化合物としては、2,2'-メチレンビスアニリン等が挙げられる。

式(C6)で表される化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

式(C7)で表される化合物としては、ピリジン、4-メチルピリジン等が挙げられる

50

。式(C8)で表される化合物としては、1,2-ジ(2-ピリジル)エタン、1,2-ジ(4-ピリジル)エタン、1,2-ジ(2-ピリジル)エテン、1,2-ジ(4-ピリジル)エテン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ジ(4-ピリジロキシ)エタン、ジ(2-ピリジル)ケトン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルスルフィド、2,2'-ジピリジルアミン、2,2'-ジピコリルアミン、ピピリジン等が挙げられる。

【0184】

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

10

【0185】

塩基性化合物(C)の含有率は、レジスト組成物の固形分量を基準に、好ましくは、0.01~5質量%程度であり、より好ましく0.01~3質量%程度であり、特に好ましく0.01~1質量%程度である。

【0186】

その他の成分(以下「その他の成分(F)」という場合がある)

20

本発明のレジスト組成物は、必要に応じて、その他の成分(F)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。

【0187】

<レジスト組成物の調製>

本発明のレジスト組成物は、樹脂(A1)及び樹脂(A2)を含む樹脂(A)及び酸発生剤(B)、並びに必要に応じて用いられる溶剤(E)、塩基性化合物(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の範囲から、樹脂など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範囲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、攪拌混合などを用いることができる。

30

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。

【0188】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

40

【0189】

レジスト組成物の基体上への塗布は、スピンコーター等、通常、用いられる装置によって行うことができる。

【0190】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること(いわゆるプリベーク)により行うか、あるいは減圧装置を用いて行い、溶剤が除去された組成物層を形成する。この場合の温度は、例えば、50~200程度が好ましい。また、圧力は、1~1

50

、 0×10^5 Pa程度が好ましい。

【0191】

得られた組成物層は、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。この際、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。

【0192】

露光後の組成物層を、脱保護基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ージャーベーク）する。加熱温度としては、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、現像装置を用いて、通常、アルカリ現像液を利用して現像する。ここで用いられ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。

現像後、超純水でリンスし、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。

【0193】

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、特に液浸露光用のレジスト組成物として好適である。

【実施例】

【0194】

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。

樹脂（A）の組成比（樹脂（A）製造に用いた各モノマーに由来する構造単位の、樹脂（A）に対する共重合比）は、重合終了後の反応液における未反応モノマー量を、液体クロマトグラフィーを用いて測定し、得られた結果から重合に用いられたモノマー量を求めることにより算出した。

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により求めた値である。なお、ゲルパーミ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

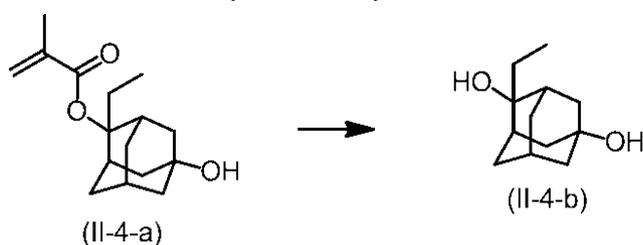
カラム温度：40

注入量：100μl

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

【0195】

合成例1：式（II-4）で表される塩の合成



10

20

30

40

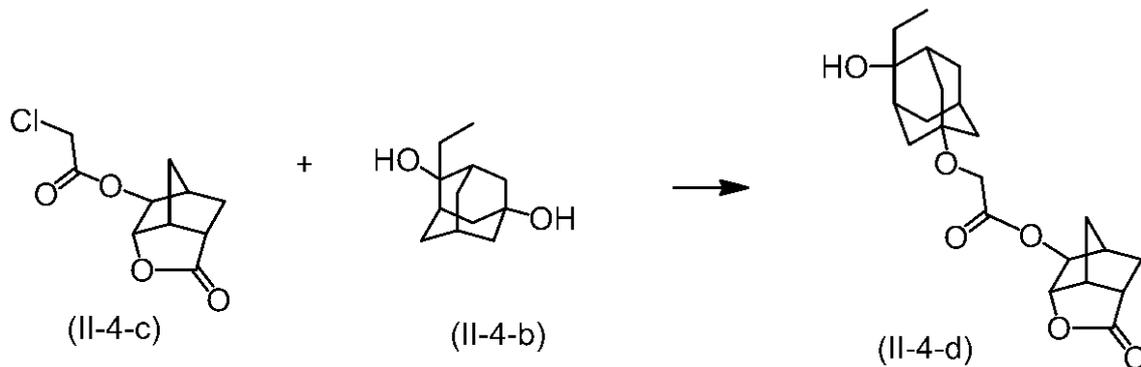
50

式 (II-4-a) で表される化合物 (商品名: HADM、出光製) 26.44部、ジオキサン 80.00部を仕込み、23 で攪拌下、水酸化ナトリウム 4.40部をイオン交換水 80.00部に溶解した水溶液を30分かけて滴下し、90 で36時間攪拌した。反応マスを冷却し、イオン交換水 400.00部、酢酸エチル 500.00部及び塩化ナトリウム 200.00部を添加し、攪拌し、分液を行った。得られた有機層に3N塩酸塩化ナトリウム 400.00部を添加し、攪拌し、分液を行った。得られた有機層にイオン交換水 400.00部を添加し、攪拌し、分液を行った。この水洗を3回行った。回収された有機層を濃縮し、以下の条件でカラム分取することにより、式 (II-4-b) で表される化合物 7.89部を得た。

展開媒体; シリカゲル 60-200メッシュ; メルク社製

展開溶媒: n-ヘプタン/酢酸エチル = 1/1 (容量比)

【0196】



【0197】

式 (II-4-c) で表される化合物 (商品名: CANL クラレ製) 4.61部及び N, N'-ジメチルホルムアミド 25.00部を仕込み、23 で30分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム 1.66部及びヨウ化カリウム 0.84部を仕込み、50 で1時間攪拌した。得られた混合物を、40 まで冷却し、式 (II-4-b) で表される化合物 3.93部を N, N'-ジメチルホルムアミド 25.00部に溶解した溶液を1時間かけて滴下し、75 で5時間攪拌した。得られた混合物を、23 まで冷却し、クロロホルム 60.00部及び1N塩酸 60.00部を加えて攪拌し、分離した。回収された有機層をイオン交換水 60.00部で水層が中性になるまで水洗を繰り返した。回収された有機層を濃縮し、以下の条件でカラム分取することにより、式 (II-4-d) で表される化合物 2.24部を得た。

展開媒体; シリカゲル 60-200メッシュ; メルク社製

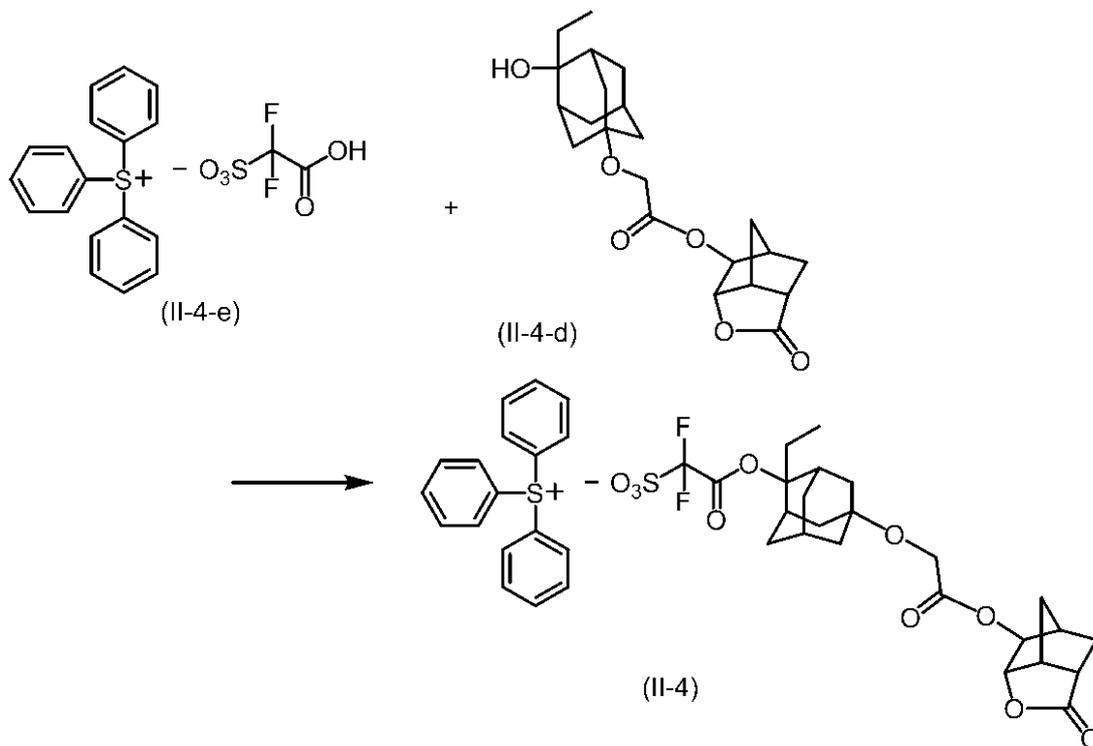
展開溶媒: 酢酸エチル

【0198】

10

20

30



10

20

【0199】

式(II-4-e)で表される塩を特開2008-127367号公報実施例1に記載された方法で合成した。式(II-4-e)で表される塩1.75部、モノクロロベンゼン40.00部及び式(II-4-d)で表される化合物1.87部を仕込み、23で30分間攪拌し、硫酸0.16部及びモレキュラーシーブ(商品名:モレキュラーシーブ4A、和光純薬製)10.00部を仕込み、130で3時間還流脱水した。得られた反応物を濃縮し、クロロホルム100部及びイオン交換水50部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を3回行った。得られた有機層に活性炭1.00部を仕込み、23で30分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル20部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル20部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣にtert-ブチルメチルエーテル20部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮してオイル状物として、式(II-4)で表される塩0.44部を得た。

30

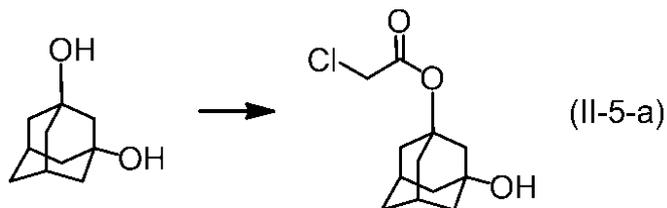
【0200】

MS(ESI(+))Spectrum): M^+ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum): M^- 547.2

【0201】

合成例2:式(II-5)で表される塩の合成



40

【0202】

1,3-アダマンタンジオール250部及びテトラヒドロフラン2000部を仕込み、室温で攪拌し、ピリジン142部を仕込み、40に昇温した。さらに、クロロアセチルクロリド254部及びテトラヒドロフラン500部の混合溶液を80分かけて滴下した。その後、40で8時間攪拌し、5に温度を下げた。5に冷却したイオン交換水1000部を添加、攪拌し、分液により水層を回収した。回収された水層に酢酸エチル600

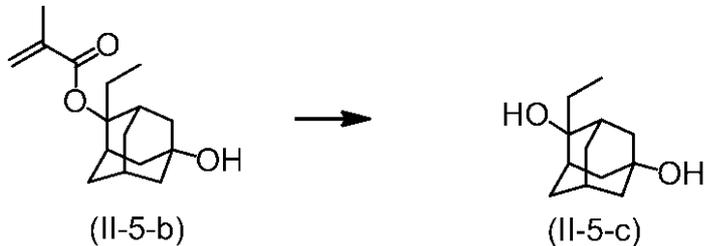
50

部を添加し、分液して有機層を回収した。回収された有機層に、5 の10%炭酸カリウム水溶液600部を添加して洗浄し、分液して有機層を回収した。回収された有機層にさらに、イオン交換水600部を添加して水洗し、分液を行って有機層を回収した。この水洗操作を3回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮後、以下の条件でカラム分取することにより、式(II-5-a)で表される化合物75部を得た。

展開媒体；シリカゲル60-200メッシュ；メルク社製

展開溶媒：n-ヘプタン/酢酸エチル=1/1(容量比)

【0203】



10

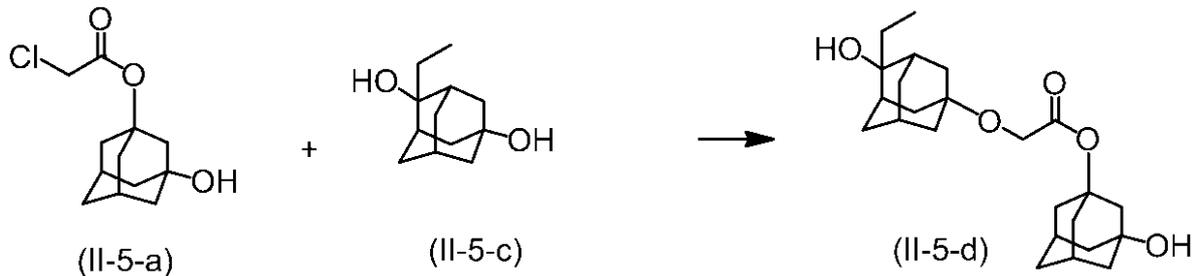
式(II-5-b)で表される化合物(商品名：HADDM、出光製)26.44部、ジオキサン80.00部を仕込み、23 で攪拌下、水酸化ナトリウム4.40部をイオン交換水80.00部に溶解した水溶液を30分かけて滴下し、90 で36時間攪拌した。反応マスを冷却し、イオン交換水400.00部、酢酸エチル500.00部及び塩化ナトリウム200.00部を添加し、攪拌し、分液を行った。得られた有機層に3N塩酸塩化ナトリウム400.00部を添加し、攪拌し、分液を行った。得られた有機層にイオン交換水400.00部を添加し、攪拌し、分液を行った。この水洗を3回行った。回収された有機層を濃縮し、以下の条件でカラム分取することにより、式(II-5-c)で表される化合物7.89部を得た。

20

展開媒体；シリカゲル60-200メッシュ；メルク社製

展開溶媒：n-ヘプタン/酢酸エチル=1/1(容量比)

【0204】



30

【0205】

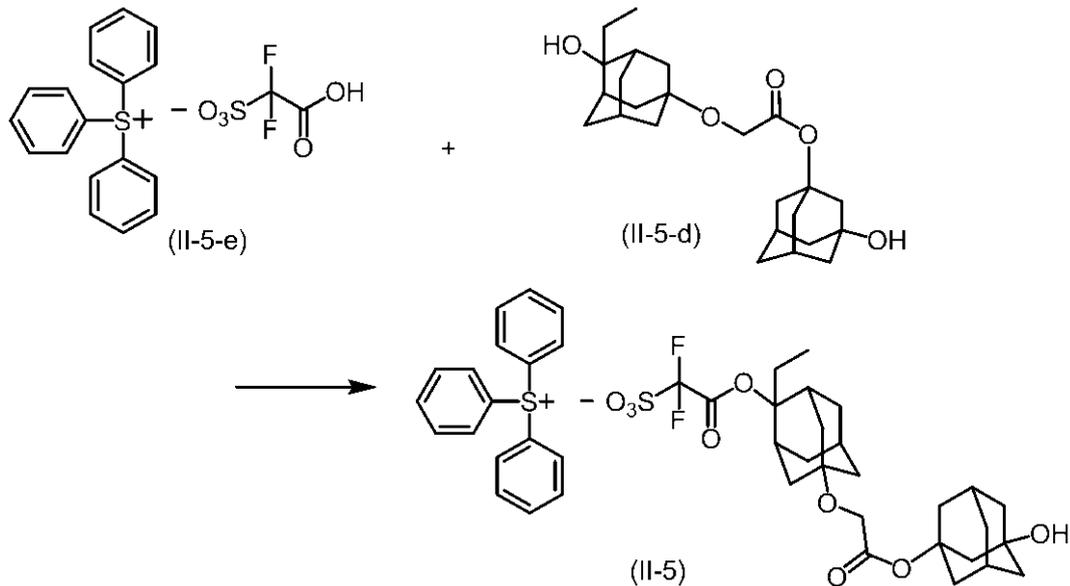
式(II-5-a)で表される化合物4.88部及びN,N'-ジメチルホルムアミド25.00部を仕込み、23 で30分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム1.66部及びヨウ化カリウム0.84部を仕込み、50 で1時間攪拌した。得られた混合物を、40 まで冷却し、式(II-5-c)で表される化合物3.93部をN,N'-ジメチルホルムアミド25.00部に溶解した溶液を1時間かけて滴下し、75 で5時間攪拌した。得られた混合物を、23 まで冷却し、クロロホルム60.00部及び1N塩酸60.00部を加えて攪拌し、分離した。回収された有機層をイオン交換水60.00部で水層が中性になるまで水洗を繰り返した。回収された有機層を濃縮し、以下の条件でカラム分取することにより、式(II-5-d)で表される化合物2.54部を得た。

40

展開媒体；シリカゲル60-200メッシュ；メルク社製

展開溶媒：酢酸エチル

【0206】



10

【0207】

式 (II-5-e) で表される塩を特開 2008-127367 号公報実施例 1 に記載された方法で合成した。式 (II-5-e) で表される塩 2.19 部、モノクロロベンゼン 50.00 部及び式 (II-5-d) で表される化合物 2.43 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、硫酸 0.20 部及びモレキュラーシープ (商品名: モレキュラーシープ 4A、和光純薬製) 10.00 部を仕込み、130 で 3 時間還流脱水した。得られた反応物を濃縮し、クロロホルム 100 部及びイオン交換水 50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 3 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した。得られた濃縮物に、アセトニトリル 20 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 20 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 20 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮してオイル状物として、式 (II-5) で表される塩 0.62 部を得た。

20

【0208】

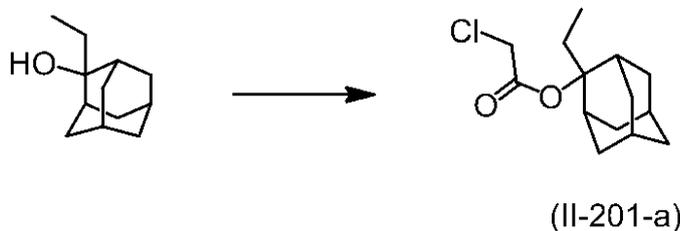
MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 561.2

30

【0209】

合成例 3 : 式 (II-201) で表される塩の合成



40

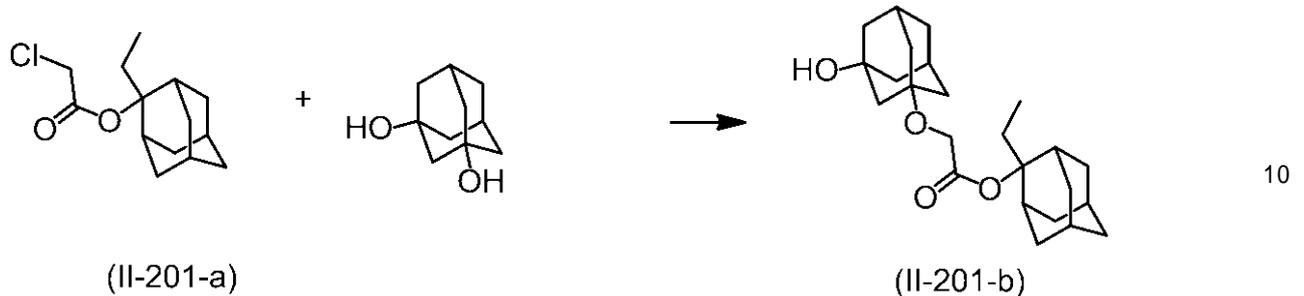
【0210】

2-エチル-2-アダマンタノール 27.11 部及びテトラヒドロフラン 200.00 部を仕込み、室温で攪拌し、2-エチル-2-アダマンタノールの溶解確認後、ピリジン 14.27 部を仕込み、40 に昇温した。さらに、クロロアセチルクロリド 25.47 部及びテトラヒドロフラン 50 部の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、40 で 8 時間攪拌し、5 に温度を下げた。5 に冷却したイオン交換水 100.00 部を添加、攪拌し、分液により水層を回収した。回収された水層に酢酸エチル 65.00 部を添加し、分液して有機層を回収した。回収された有機層に、5 の 10% 炭酸カリウム水溶液 65.00 部を添加して洗浄し、分液して有機層を回収した後、回収された有機層にさら

50

に、イオン交換水65.00部を添加して水洗し、分液を行って有機層を回収した。この水洗操作を3回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物にn-ヘプタン50.00部を添加し、攪拌した後、ろ過後、乾燥して、式(II-201-a)で表される化合物18.98部を得た。

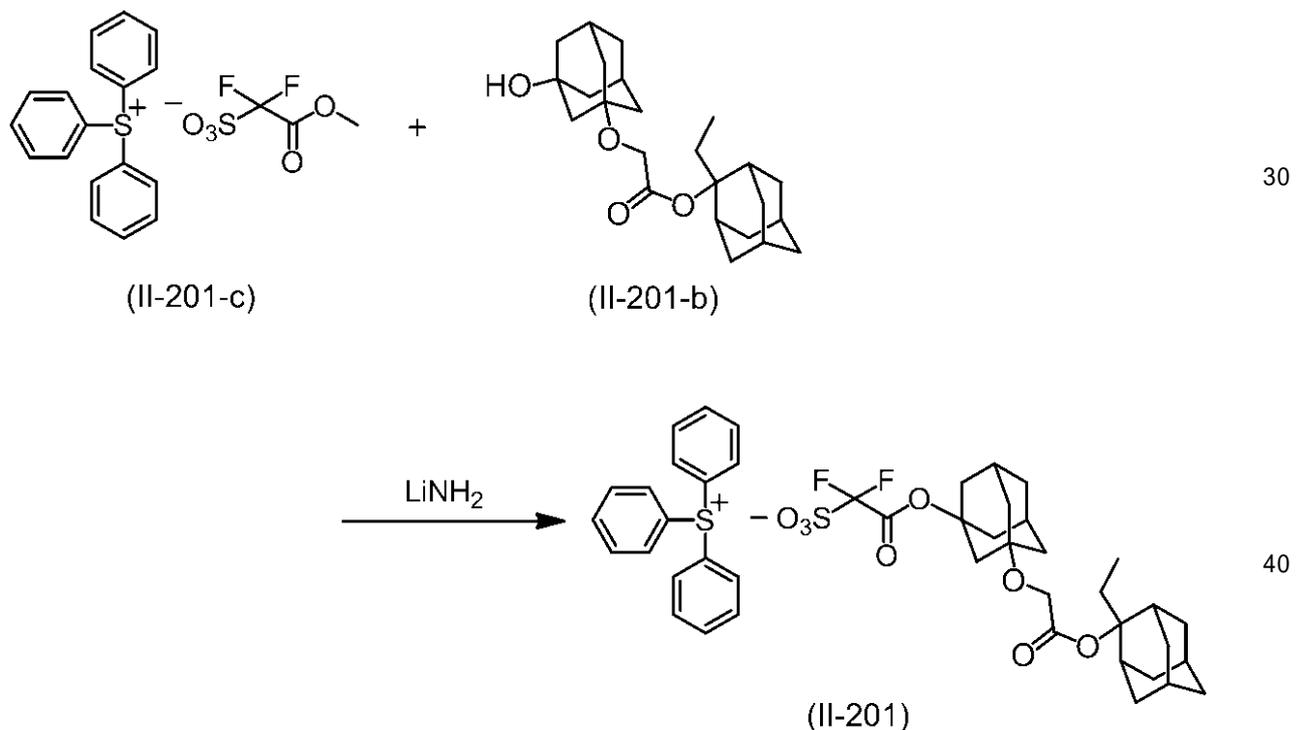
【0211】



【0212】

式(II-201-a)で表される化合物5.12部及びN,N'-ジメチルホルムアミド25.00部を仕込み、23℃で30分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム1.66部及びヨウ化カリウム0.84部を仕込み、50℃で1時間攪拌した。得られた混合物を、40℃まで冷却し、1,3-アダマンタンジオール3.31部をN,N'-ジメチルホルムアミド25.00部に溶解した溶液を1時間かけて滴下し、75℃で5時間攪拌した。得られた混合物を、23℃まで冷却し、クロロホルム60.00部及び1N塩酸60.00部を加えて攪拌し、分離した。回収された有機層をイオン交換水60.00部で水層が中性になるまで水洗を繰り返した。回収された有機層を濃縮した後、以下の条件でカラム(シリカゲル60-200メッシュ;メルク社製 展開溶媒:酢酸エチル)分取することにより、式(II-201-b)で表される化合物2.69部を得た。

【0213】



【0214】

式(II-201-c)で表される塩を、特開2008-13551号公報に記載された方法で合成した。式(II-201-c)で表される化合物2.26部、クロロホルム15.00部、式(II-201-b)で表される化合物2.33部、モレキュラーシーブ(商品名:モレキュラーシーブ5A 和光純薬製)2.50部及びリチウムアミド0.07部を仕込み、80℃で24時間加熱還流した後、ろ過した。得られたろ液に、シュ

ウ酸 0.14 部及びイオン交換水 5.00 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 6 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過した。ろ液を濃縮した後、得られた濃縮物に、アセトニトリル 5.00 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮した後、得られた濃縮物をカラム（メルク シリカゲル 60-200メッシュ 展開溶媒：クロロホルム/メタノール = 5/1）分取することにより、式（II-201）で表される塩 0.11 部を得た。

【0215】

MS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263.1

10

MS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 545.2

【0216】

合成例 4 : 式（II-213）で表される塩の合成



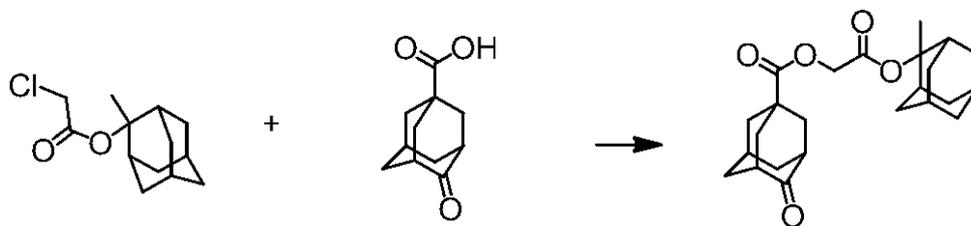
(II-213-a)

2-メチル-2-アダマンタノール 25.00 部及びテトラヒドロフラン 200 部を仕込み、室温で攪拌し、2-メチル-2-アダマンタノールの溶解確認後、ピリジン 14.27 部を仕込み、40 に昇温した。さらに、クロロアセチルクロリド 25.47 部及びテトラヒドロフラン 50 部の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、40 で 8 時間攪拌し、5 に温度を下げた。5 に冷却したイオン交換水 100 部を添加、攪拌し、分液により水層を回収した。回収された水層に酢酸エチル 65 部を添加し、分液して有機層を回収した。回収された有機層に、5 の 10% 炭酸カリウム水溶液 65 部を添加して洗浄し、分液して有機層を回収した後、回収された有機層にさらに、イオン交換水 65 部を添加して水洗し、分液を行って有機層を回収した。この水洗操作を 3 回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に n-ヘプタン 40.00 部を添加し、攪拌した後、ろ過後、乾燥して、式（II-213-a）で表される化合物 17.62 部を得た。

20

30

【0217】



(II-213-a)

(II-213-b)

(II-213-c)

40

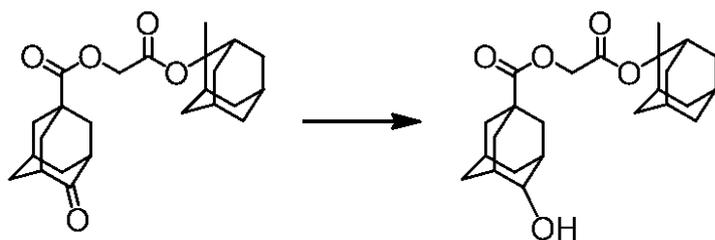
【0218】

式（II-213-b）で表される化合物 15.00 部及び N,N'-ジメチルホルムアミド 75 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム 6.40 部及びヨウ化カリウム 1.92 部を仕込み、50 で 1 時間攪拌した。得られた混合物に、式（II-213-a）で表される化合物 16.87 部を N,N'-ジメチルホルムアミド 33.74 部に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下し、50 で 5 時間攪拌した。得られた混合物を、23 まで冷却し、酢酸エチル 300 部及びイオン交換水 150 部を加えて攪拌し、分離した。回収された有機層をイオン交換水 150 部で水層が中性になるまで水洗を繰り返した。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に n-ヘプタン 150 部を添加し、攪拌した後、ろ過後、乾燥して、式（II-213-c）で表される化

50

合物 22.67部を得た。

【0219】



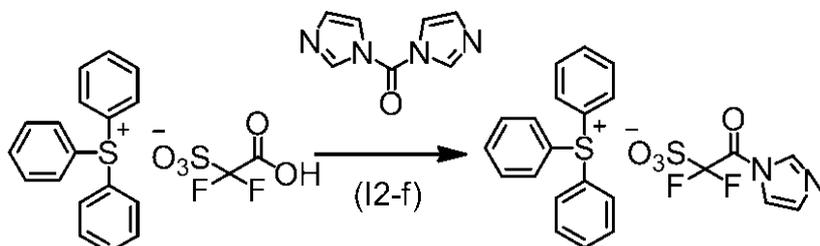
(II-213-c)

(II-213-d)

10

式(II-213-c)で表される化合物15.00部及びアセトニトリル75部を仕込み、23で30分間攪拌した後、5まで冷却した。得られた混合物に、水素化ホウ素ナトリウム0.71部及びイオン交換水10.63部を仕込み、5で3時間攪拌した。得られた混合物に、イオン交換水50部及び酢酸エチル100部を加えて攪拌し、分離した。回収された有機層をイオン交換水50.00部で水層が中性になるまで水洗を繰り返した。回収された有機層を濃縮した後、以下の条件でカラム(シリカゲル60-200メッシュ;メルク社製 展開溶媒:酢酸エチル)分取することにより、式(II-213-d)で表される化合物12.43部を得た。

【0220】



(II-213-e)

(II-213-g)

20

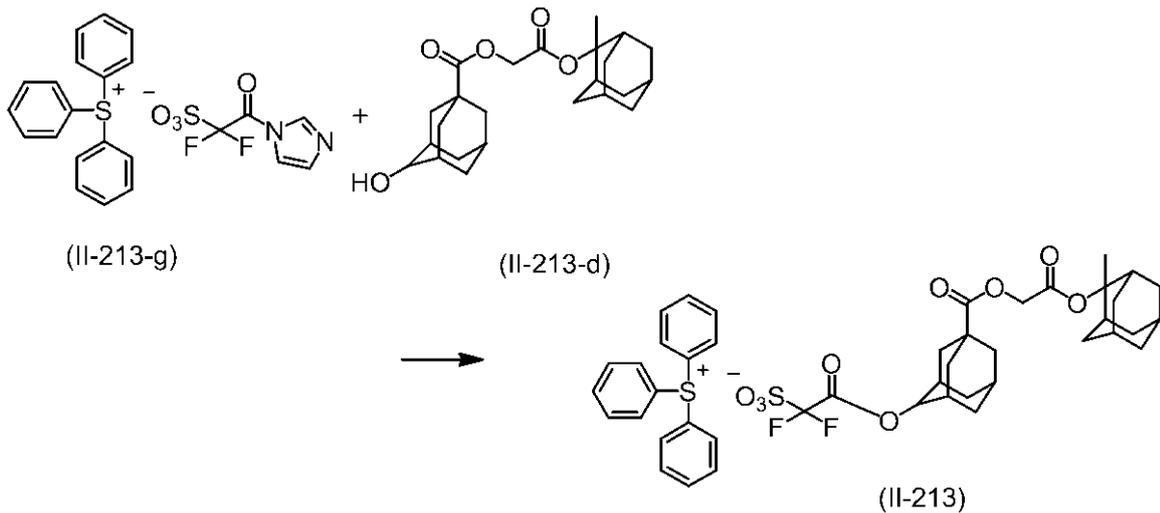
【0221】

式(II-213-e)で表される塩を、特開2008-127367号公報に記載された方法で合成した。

式(II-213-e)で表される塩10.00部及びアセトニトリル60部を仕込み、40で30分間攪拌し、式(12-f)で表される化合物4.44部を仕込み、50で1時間攪拌することにより、式(II-213-g)で表される化合物を含む溶液を得た。

【0222】

30



10

【0223】

得られた式 (II-213-g) で表される化合物を含む溶液に、式 (II-213-d) で表される化合物 9.19 部を仕込み、23 で 1 時間攪拌した。得られた反応マスに、クロロホルム 100 部及びイオン交換水 50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 5 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した後、得られた濃縮物に、アセトニトリル 50 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 50 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 50 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮した後、得られた濃縮物をカラム (メルク シリカゲル 60-200 メッシュ 展開溶媒: クロロホルム / メタノール = 5 / 1) 分取することにより、式 (II-213) で表される塩 16.84 部を得た。

20

【0224】

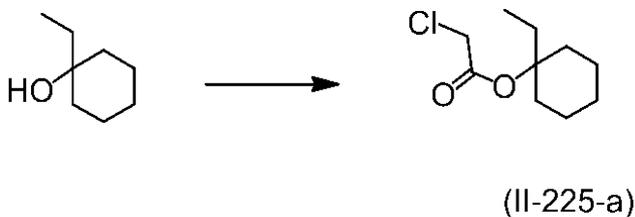
MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 559.2

【0225】

合成例 5 : 式 (II-225) で表される塩の合成

30



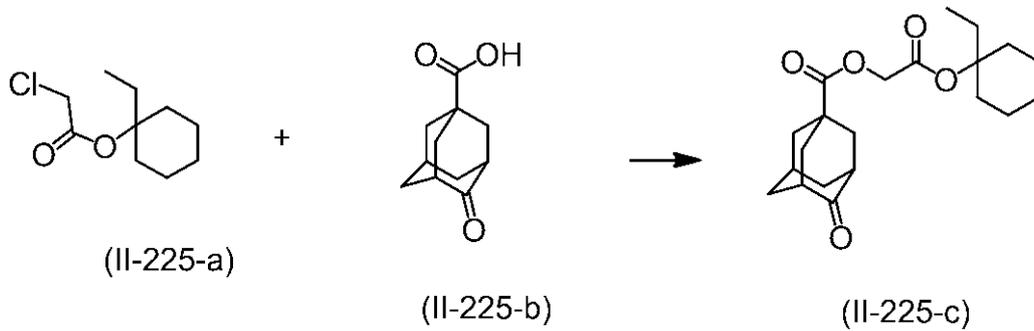
【0226】

1-エチルシクロヘキサノール 19.28 部及びテトラヒドロフラン 150 部を仕込み、室温で攪拌し、1-エチルシクロヘキサノールの溶解確認後、ピリジン 14.27 部を仕込み、40 に昇温した。さらに、クロロアセチルクロリド 25.47 部及びテトラヒドロフラン 50 部の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、40 で 8 時間攪拌し、5 に温度を下げた。5 に冷却したイオン交換水 100 部を添加、攪拌し、分液により水層を回収した。回収された水層に酢酸エチル 80 部を添加し、分液して有機層を回収した。回収された有機層に、5 の 10% 炭酸カリウム水溶液 80 部を添加して洗浄し、分液して有機層を回収した後、回収された有機層にさらに、イオン交換水 80 部を添加して水洗し、分液を行って有機層を回収した。この水洗操作を 3 回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮した後、以下の条件でカラム (メルク シリカゲル 60-200 メッシュ 展開溶媒: n-ヘプタン / 酢酸エチル = 1 / 3) 分取することにより、式 (II-225-a) で表される化合物 14.23 部を得た。

40

【0227】

50

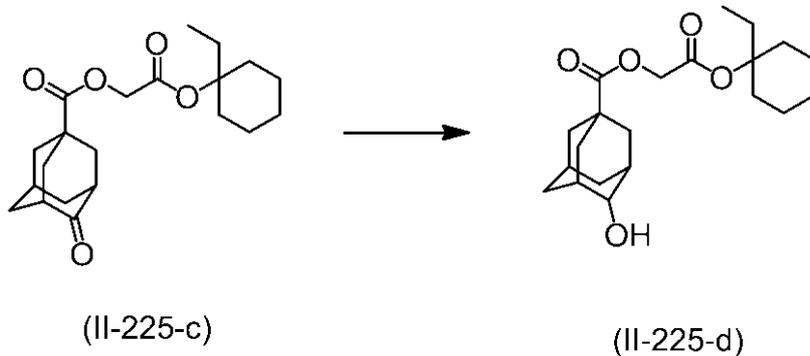


【 0 2 2 8 】

式 (I I - 2 2 5 - b) で表される化合物 1 5 . 0 0 部及び N , N ' - ジメチルホルムアミド 7 5 部を仕込み、 2 3 で 3 0 分間攪拌した。得られた混合物に、炭酸カリウム 6 . 4 0 部及びヨウ化カリウム 1 . 9 2 部を仕込み、 5 0 で 1 時間攪拌した。得られた混合物に、式 (I I - 2 2 5 - a) で表される化合物 1 4 . 2 3 部を N , N ' - ジメチルホルムアミド 3 0 部に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下し、 5 0 で 5 時間攪拌した。得られた混合物を、 2 3 まで冷却し、酢酸エチル 3 0 0 部及びイオン交換水 1 5 0 部を加えて攪拌し、分離した。回収された有機層をイオン交換水 1 5 0 部で水層が中性になるまで水洗を繰り返した。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に n - ヘプタン 1 5 0 部を添加し、攪拌した後、ろ過後、乾燥して、式 (I I - 2 2 5 - c) で表される化合物 1 9 . 9 8 部を得た。

10

【 0 2 2 9 】



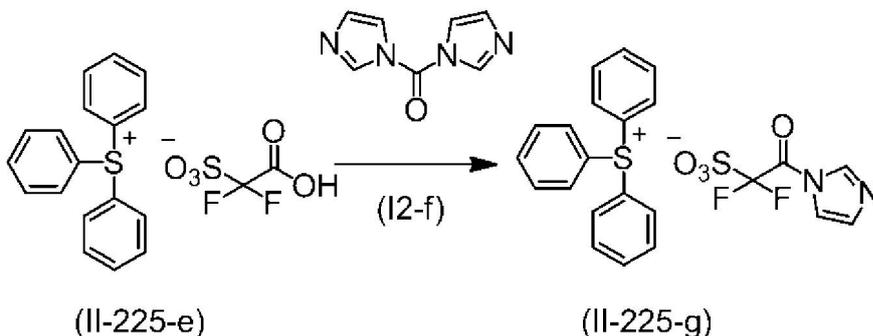
(II-225-c)

(II-225-d)

30

式 (I I - 2 2 5 - c) で表される化合物 1 3 . 5 7 部及びアセトニトリル 7 0 部を仕込み、 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、 5 まで冷却した。得られた混合物に、水素化ホウ素ナトリウム 0 . 7 1 部及びイオン交換水 1 0 . 6 3 部を仕込み、 5 で 3 時間攪拌した。得られた混合物に、イオン交換水 5 0 部及び酢酸エチル 1 0 0 部を加えて攪拌し、分離した。回収された有機層をイオン交換水 5 0 . 0 0 部で水層が中性になるまで水洗を繰り返した。回収された有機層を濃縮した後、以下の条件でカラム (シリカゲル 6 0 - 2 0 0 メッシュ ; メルク社製 展開溶媒 : 酢酸エチル) 分取することにより、式 (I I - 2 2 5 - d) で表される化合物 1 0 . 7 9 部を得た。

【 0 2 3 0 】



(II-225-e)

(II-225-g)

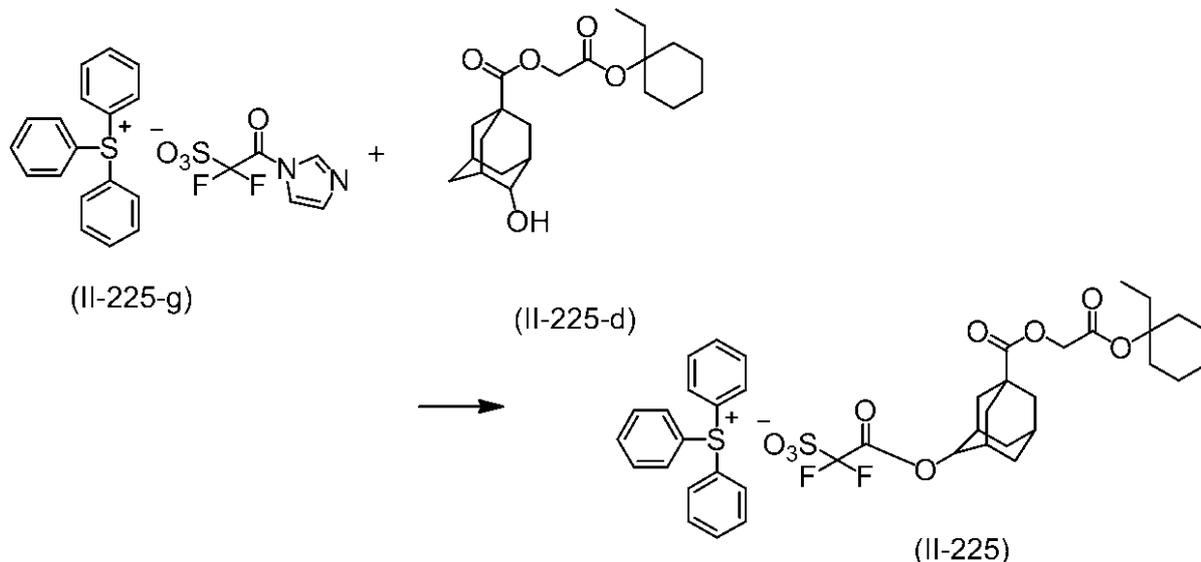
40

式 (I I - 2 2 5 - e) で表される塩 1 0 . 0 0 部及びアセトニトリル 6 0 部を仕込み

50

、 40 で 30 分間攪拌し、式 (I 2 - f) で表される化合物 4 . 4 4 部を仕込み、 50 で 1 時間攪拌することにより、式 (I I - 2 2 5 - g) で表される化合物を含む溶液を得た。

【 0 2 3 1 】



10

得られた式 (I I - 2 2 5 - g) で表される化合物を含む溶液に、式 (I I - 2 2 5 - d) で表される化合物 8 . 3 2 部を仕込み、 23 で 1 時間攪拌した。得られた反応マスに、クロロホルム 100 部及びイオン交換水 50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 5 回行った。得られた有機層に活性炭 1 . 00 部を仕込み、 23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液を濃縮した後、得られた濃縮物に、アセトニトリル 50 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 50 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に t e r t - ブチルメチルエーテル 50 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮することにより、式 (I I - 2 2 5) で表される塩 14 . 8 8 部を得た。

20

【 0 2 3 2 】

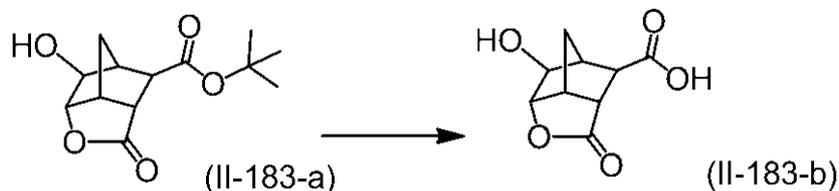
MS (E S I (+) S p e c t r u m) : M ⁺ 263 . 1

MS (E S I (-) S p e c t r u m) : M ⁻ 521 . 2

30

【 0 2 3 3 】

合成例 6 : 式 (I I - 1 8 3) で表される塩の合成



【 0 2 3 4 】

式 (I I - 1 8 3 - a) で表される化合物 (商品名 : N L A - t B u 、 クラレ製) 25 . 43 部、テトラヒドロフラン 100 . 00 部及びトリフルオロ酢酸 1 . 14 部を仕込み、 50 で 2 時間攪拌した。その後、ヨウ化カリウム 0 . 42 部を添加し、 50 で 10 時間攪拌した。得られた混合物にイオン交換水 30 . 00 部及び酢酸エチル 60 . 00 部を添加し、攪拌した後、分液を行い、有機層を回収した。回収された有機層にイオン交換水 30 . 00 部を添加して洗浄し、分液を行って有機層を回収した。この分液水洗操作を 3 回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮後、以下の条件でカラム分取することにより、式 (I I - 1 8 3 - b) で表される化合物 18 . 9 部を得た。

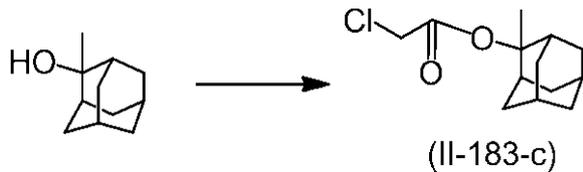
40

展開媒体 ; シリカゲル 60 - 200 メッシュ ; メルク社製

展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 10 / 1 (容量比)

50

【 0 2 3 5 】

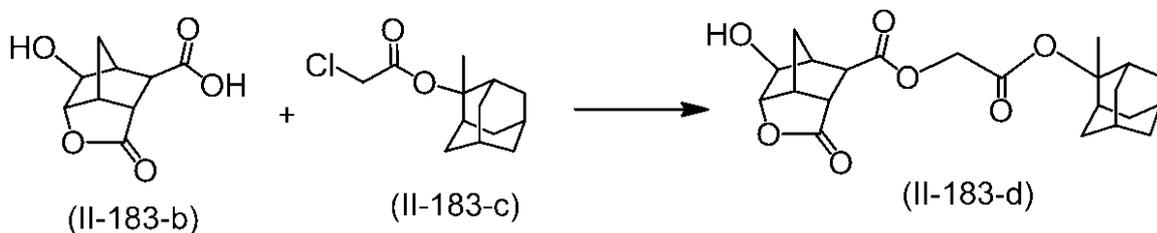


【 0 2 3 6 】

2 - メチル - 2 - アダマンタノール 2 5 0 部及びテトラヒドロフラン 2 0 0 0 部を仕込み、室温で攪拌し、2 - メチル - 2 - アダマンタノールの溶解確認後、ピリジン 1 4 2 . 7 3 部を仕込み、4 0 ℃ に昇温した。さらに、クロロアセチルクロリド 2 5 4 . 7 4 部及びテトラヒドロフラン 5 0 9 部の混合溶液を 8 0 分かけて滴下した。滴下後、4 0 ℃ で 8 時間攪拌し、5 ℃ に温度を下げた。5 ℃ に冷却したイオン交換水 1 0 5 2 部を添加、攪拌し、分液により水層を回収した。回収された水層に酢酸エチル 6 3 1 部を添加し、分液して有機層を回収した。回収された有機層に、5 ℃ の 1 0 % 炭酸カリウム水溶液 6 3 1 部を添加して洗浄し、分液して有機層を回収した後、回収された有機層にさらに、イオン交換水 6 3 1 部を添加して水洗し、分液を行って有機層を回収した。この水洗操作を 3 回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮し、得られた濃縮物に n - ヘプタン 5 0 0 部を添加し、攪拌した後、ろ過後、乾燥して、式 (I I - 1 8 3 - c) で表される化合物 1 9 5 部を得た。

10

【 0 2 3 7 】



20

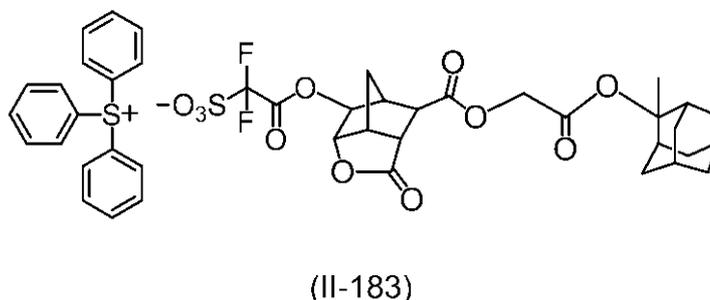
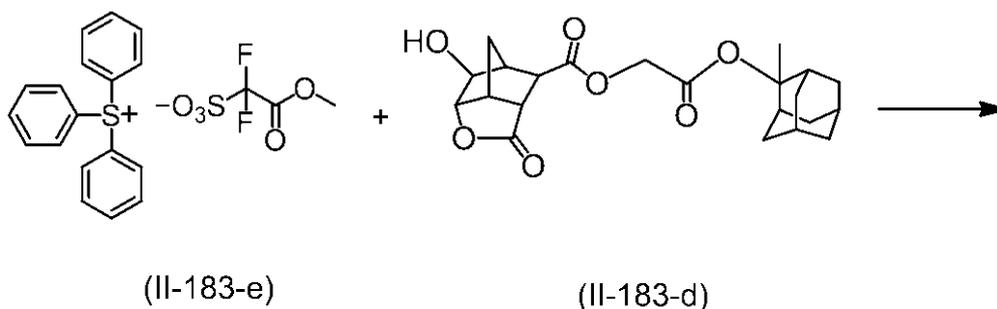
【 0 2 3 8 】

式 (I I - 1 8 3 - b) で表される化合物 1 0 . 2 0 部及びジメチルホルムアミド 1 0 2 . 0 5 部を仕込み、室温で攪拌し、式 (I I - 1 8 3 - b) で表される化合物を溶解した。その後、炭酸カリウム 3 . 5 6 部及びヨウ化カリウム 0 . 8 9 部を添加し、5 0 ℃ に昇温した。さらに 1 時間攪拌した後、1 0 0 ℃ に昇温した。得られた混合物に式 (I I - 1 8 3 - c) で表される化合物 1 2 . 5 0 部及びジメチルホルムアミド 3 7 . 5 0 部の混合溶解液を 6 0 分かけて添加し、1 0 0 ℃ で 3 時間攪拌した。得られた混合物を室温に戻した後、イオン交換水 1 6 6 . 7 0 部及び酢酸エチル 3 3 3 . 4 0 部を添加した後、攪拌し、分液を行って有機層を回収した。回収された有機層に、5 % 炭酸カリウム水溶液 8 3 . 3 5 部を添加して洗浄し、分液を行って有機層を回収した。回収された有機層に、さらにイオン交換水 1 6 6 . 7 0 部を添加して洗浄し、分液を行って有機層を回収した。この水洗操作を 5 回繰り返して行った。回収された有機層に、硫酸マグネシウム 1 部を添加し、攪拌した後、ろ過して有機層を回収した。回収された有機層を濃縮した後、n - ヘプタン 5 5 . 5 部を添加し、室温で 1 時間攪拌した後、析出物をろ過して取り出し、乾燥して、式 (I I - 1 8 3 - d) で表される化合物 1 6 . 8 0 部を得た。

30

40

【 0 2 3 9 】



10

【0240】

式 (II-183-e) で表される塩を、特開 2008-13551 号公報に記載された方法で合成した。式 (II-183-e) で表される塩 4.52 部、クロロホルム 30.00 部、式 (II-183-d) で表される化合物 4.44 部、モレキュラーシーブ (商品名: モレキュラーシーブ 5A、和光純薬製) 5.00 部及びリチウムアミド 0.14 部を仕込み、80 で 5 時間加熱還流した後、ろ過した。得られたろ液に、シュウ酸 0.28 部及びイオン交換水 7.50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 6 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過した。ろ液を濃縮した後、得られた濃縮物に、アセトニトリル 7.00 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮してオイル状物として、式 (II-183) で表される塩 0.89 部を得た。

20

30

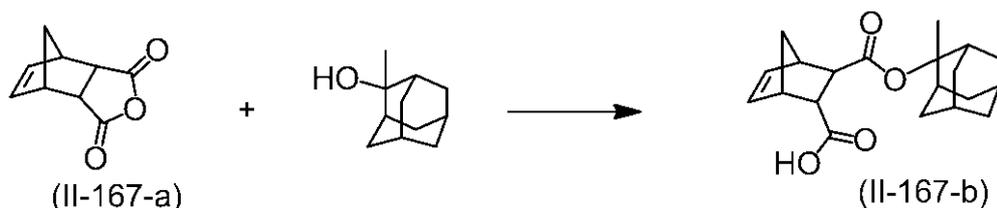
【0241】

MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 561.1

【0242】

合成例 7 : 式 (II-167) で表される塩の合成



40

【0243】

式 (II-167-a) で表される化合物 (5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、和光純薬製) 16.42 部及びテトラヒドロフラン 53.29 部を仕込み、23 で攪拌溶解した。得られた混合物に、23 でジメチルアミノピリジン 2.44 部を添加した後、50 で 30 分間攪拌した。得られた混合物に、さらに、2-メチル-2-アダマンタノール 16.63 部及びテトラヒドロフラン 53.29 部の混合溶液を 1 時間かけて滴下し、50 で 10 時間攪拌した。得られた混合物にイオン交換水 30 部及び酢酸エチル 60 部を添加して洗浄し、分液を行って有機層を回収した。回収された有機層にイ

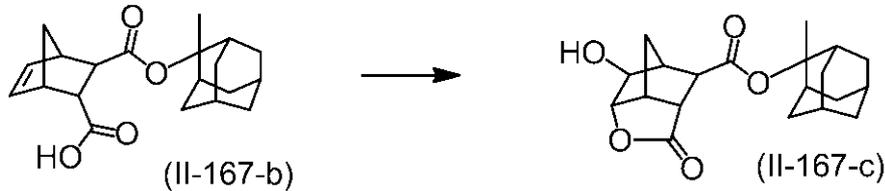
50

オン交換水 30 部を添加して洗浄し、分液を行って有機層を回収した。この分液水洗操作を 3 回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮後、以下の条件でカラム分取することにより、式 (II-167-b) で表される化合物 25.2 部を得た。

展開媒体；シリカゲル 60 - 200 メッシュ；メルク社製

展開溶媒：n - ヘプタン / 酢酸エチル = 20 / 1 (容量比)

【0244】



10

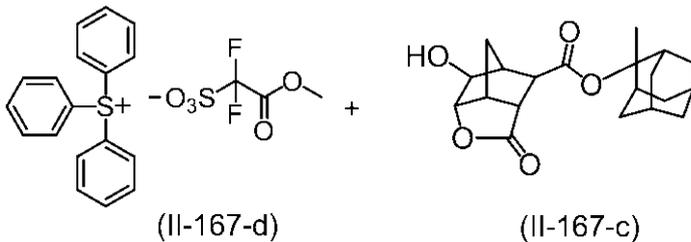
【0245】

式 (II-167-b) で表される化合物 16.50 部及びクロロホルム 200.00 部を仕込み、23 で攪拌し、式 (II-167-b) で表される化合物を溶解した後、23 で m - クロロ過安息香酸 17.30 部を添加し、23 で 6 時間攪拌した。得られた混合物にイオン交換水 30 部及び酢酸エチル 60 部を添加して洗浄し、分液を行って有機層を回収した。回収された有機層にイオン交換水 30 部を添加して洗浄し、分液を行って有機層を回収した。この分液水洗操作を 3 回繰り返して行った。回収された有機層を濃縮した後、以下の条件でカラム分取することにより、式 (II-167-c) で表される

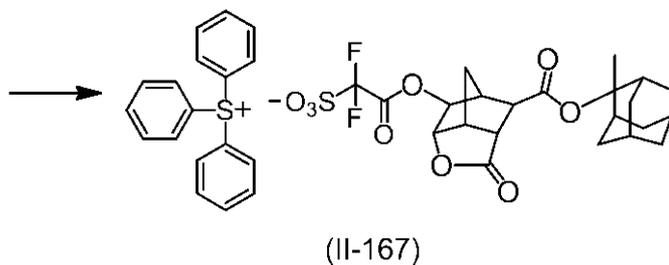
20

展開媒体；シリカゲル 60 - 200 メッシュ；メルク社製

展開溶媒：n - ヘプタン / 酢酸エチル = 20 / 1 (容量比)



30



40

【0246】

式 (II-167-d) で表される塩を、特開 2008 - 13551 号公報に記載された方法で合成した。式 (II-167-d) で表される塩 4.52 部、クロロホルム 30.00 部、式 (II-167-c) で表される化合物 3.81 部、モレキュラーシーブ (商品名：モレキュラーシーブ 5A、和光純薬製) 5.00 部及びリチウムアミド 0.14 部を仕込み、80 で 5 時間加熱還流した後、ろ過した。得られたろ液に、シュウ酸 0.28 部及びイオン交換水 7.50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。水洗を 6 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過した。ろ液を濃縮した後、得られた濃縮物に、アセトニトリル 7.00 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に t e r t

50

- ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮してオイル状物として、式 (II-167) で表される塩 1.12 部を得た。

【0247】

MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 503.1

【0248】

合成例 8 : 式 (II-9) で表される塩の合成

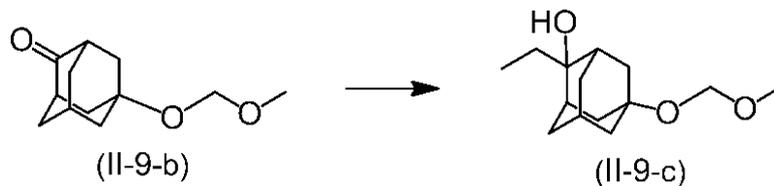


10

温度計及び攪拌装置を備えたフラスコに、水素化ナトリウム 5.78 部及びテトラヒドロフラン 15.00 部を仕込み、0 で 30 分間攪拌した。得られた混合物に、式 (II-9-a) で表される化合物 11.00 部及びテトラヒドロフラン 40.00 部の混合溶液を 0 で 2 時間かけて添加し、0 で 1 時間攪拌した。得られた混合物に、さらに、メトキシメチルクロライド 8.50 部を 0 で 40 分かけて添加し、0 で 2 時間攪拌した。得られた混合物に、イオン交換水 55.00 部及び酢酸エチル 220.00 部を添加し、分液を行って有機層を回収した。回収された有機層にイオン交換水 55.00 部を添加し、分液を行って有機層を回収した。回収された有機層を濃縮することにより、式 (II-9-b) で表される化合物 14.03 部を得た。

20

【0249】



温度計及び攪拌装置を備えたフラスコに、テトラヒドロフラン 6.00 部、塩化リチウム 1.67 部及び塩化亜鉛 0.41 部を添加し、室温で 30 分間攪拌した。得られた混合物に、エチルマグネシウムクロライド 40.76 ml を 23 で 1 時間かけて添加した後、0 に冷却し、式 (II-9-b) で表される化合物 6.00 部及びテトラヒドロフラン 12.00 部の混合溶液を 1 時間かけて添加し、さらに、0 で 30 分間攪拌した。得られた混合物に、酢酸 1.60 部を添加し、30 分間攪拌した。得られた混合物を濃縮した後、酢酸エチル 36.00 部及び飽和塩化アンモニウム水溶液 12.00 部を添加し、分液を行って有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水 12.00 部を添加し、分液を行って有機層を回収した。水洗操作を 3 回行った。回収された有機層に、硫酸マグネシウム 1.00 部を添加し、攪拌した後、ろ過した。回収されたろ液層を濃縮し、以下の条件でカラム分取することにより、式 (II-9-c) で表される化合物 5.00 部を得た。

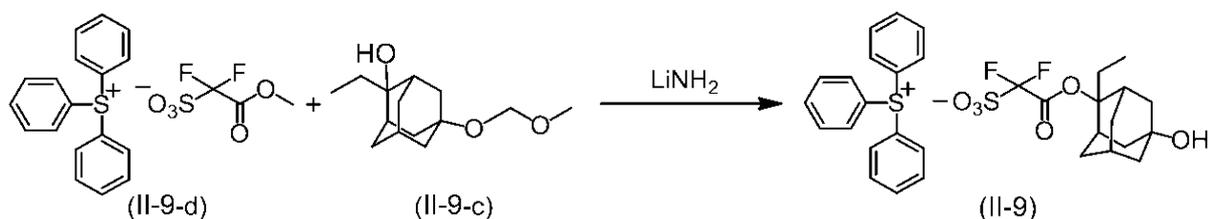
30

40

展開媒体 ; シリカゲル 60 - 200 メッシュ ; メルク社製

展開溶媒 : n - ヘプタン / 酢酸エチル = 1 / 1 (容量比)

【0250】



【0251】

50

特開 2008-13551 に記載された方法で得た式 (II-9-d) で表される化合物 5.00 部、クロロホルム 30.00 部、式 (II-9-c) で表される化合物 3.12 部、モレキュラーシーブ (商品名: モレキュラーシーブ 5A、和光純薬製) 7.00 部及びリチウムアミド 0.14 部を仕込み、80 で 120 時間加熱還流した後、ろ過した。得られたろ液に、シュウ酸 0.28 部及びイオン交換水 7.50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。得られた有機層に塩酸 0.10 部及びイオン交換水 9.06 部を加え、50 程度で 1 時間攪拌した後、分液を行った。得られた有機層にイオン交換水 10 部を仕込み、攪拌、分液を行った。この水洗を 6 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過した。ろ液を濃縮した後、得られた濃縮物に、アセトニトリル 5 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮して、式 (II-9) で表される塩 0.18 部を得た。

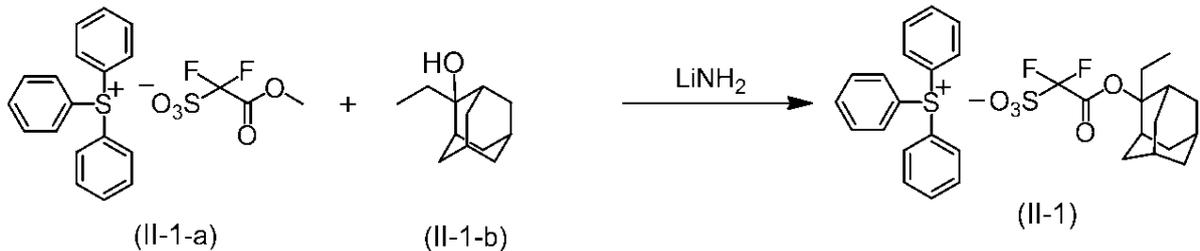
【0252】

MS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 353.1

【0253】

合成例 9 : 式 (II-1) で表される塩の合成



【0254】

特開 2008-13551 に記載された方法で得た式 (II-1-a) で表される化合物 5.00 部、クロロホルム 30.00 部、式 (II-1-b) で表される化合物 2.34 部、モレキュラーシーブ (商品名: モレキュラーシーブ 5A、和光純薬製) 7.00 部及びリチウムアミド 0.14 部を仕込み、80 で 120 時間加熱還流した後、ろ過した。得られたろ液に、シュウ酸 0.28 部及びイオン交換水 7.50 部を仕込み、攪拌、分液を行った。得られた有機層にイオン交換水 10 部を仕込み、攪拌、分液を行った。この水洗を 6 回行った。得られた有機層に活性炭 1.00 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した後、ろ過した。ろ液を濃縮した後、得られた濃縮物に、アセトニトリル 5 部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮して、式 (II-1) で表される塩 0.24 部を得た。

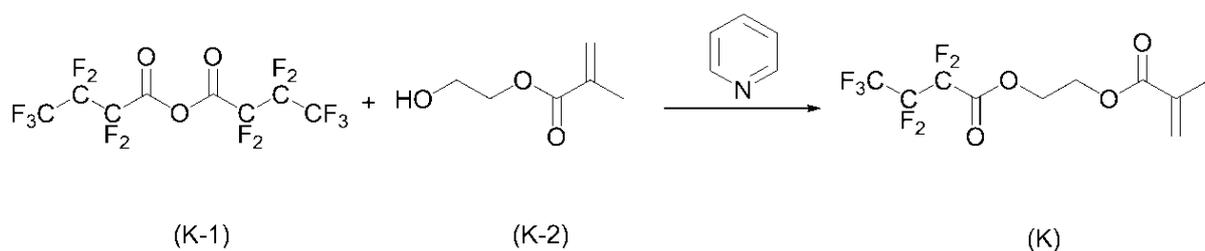
【0255】

MS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 263.1

MS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 337.1

【0256】

合成例 10 : [式 (K) で表される化合物の合成]



10

20

30

40

50

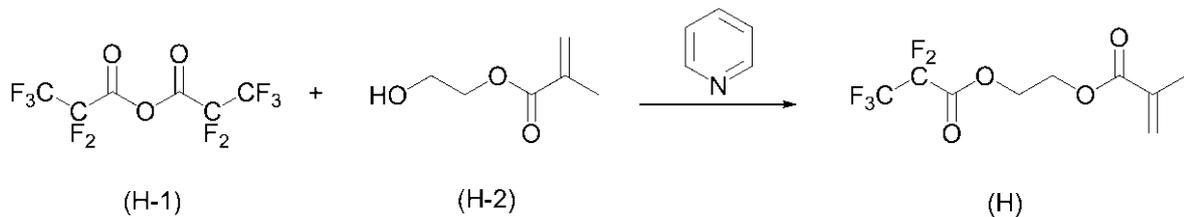
式 (K - 2) で表される化合物 10 . 00 部、テトラヒドロフラン 40 . 00 部及びピリジン 7 . 29 部を反応器に仕込み、23 で 30 分間攪拌した後、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式 (K - 1) で表される化合物 33 . 08 部を、1 時間かけて添加した後、更に、温度を上げ、23 に到達した時点で、同温度で 3 時間攪拌した。得られた反応物に、酢酸エチル 361 . 51 部及び 5 % 塩酸水溶液 20 . 19 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。攪拌後、静置し、分液した。回収された有機層に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 81 . 42 部を加え、23 で 30 分間攪拌した後、静置、分液することにより有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水 90 . 38 部を加え、23 で 30 分間攪拌した後、静置、分液することにより有機層を水洗した。この水洗操作を 5 回繰り返した。水洗後の有機層を濃縮し、式 (K) で表される化合物 23 . 40 部を得た。

10

MS (質量分析) : 326 . 0 (分子イオンピーク)

【 0257 】

合成例 11 : [式 (H) で表される化合物の合成]



(H-1)

(H-2)

(H)

20

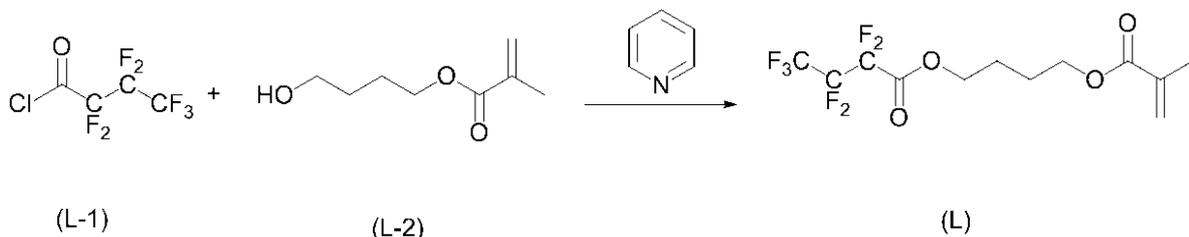
式 (H - 2) で表される化合物 88 . 00 部、メチルイソブチルケトン 616 . 00 部及びピリジン 60 . 98 部を、23 で 30 分間攪拌混合し、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式 (H - 1) で表される化合物 199 . 17 部を、1 時間かけて添加した後、更に、10 程度まで温度を上げ、同温度で 1 時間攪拌した。得られた反応物に、n - ヘプタン 1446 . 22 部及び 2 % 塩酸水溶液 703 . 41 部を加え、23 で 30 分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有機層に、2 % 塩酸水溶液 337 . 64 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。静置、分液することにより有機層を回収した。回収された有機層に、イオン交換水 361 . 56 部を仕込み 23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を水洗した。回収された有機層に、10 % 炭酸カリウム水溶液 443 . 92 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌し、静置、分液することにより有機層を回収した。このような洗浄操作を 2 回繰り返した。回収された有機層に、イオン交換水 361 . 56 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌、静置した後、分液することにより有機層を水洗した。このような水洗操作を 5 回繰り返した。回収された有機層を濃縮し式 (H) で表される化合物 163 . 65 部を得た。

30

MS (質量分析) : 276 . 0 (分子イオンピーク)

【 0258 】

合成例 12 : [式 (L) で表される化合物の合成]



(L-1)

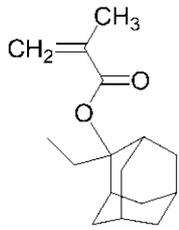
(L-2)

(L)

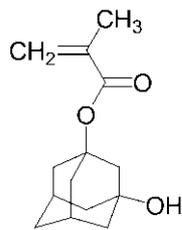
40

式 (L - 2) で表される化合物 30 . 00 部、メチルイソブチルケトン 210 . 00 部及びピリジン 18 . 00 部を、23 で 30 分間攪拌混合した後、0 まで冷却した。同温度を保持したまま、得られた混合物に、式 (L - 1) で表される化合物 48 . 50 部を、1 時間かけて添加した後、更に、5 程度まで温度を上げ、同温度で 1 時間攪拌した。得られた反応物を、酢酸エチル 630 部、5 % 塩酸水溶液 99 . 68 部及びイオン交換水 126 部に添加し、23 で 30 分間攪拌した。静置、分液することにより回収された有

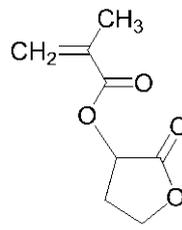
50



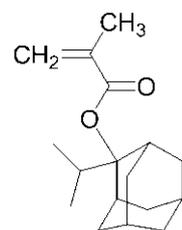
(A)



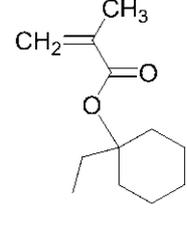
(B)



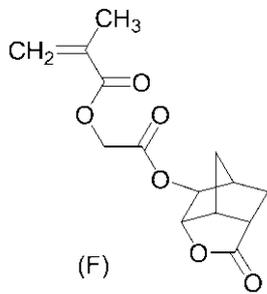
(C)



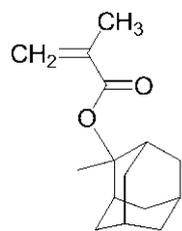
(D)



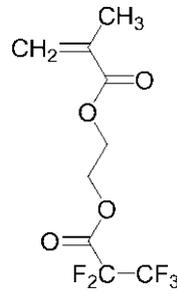
(E)



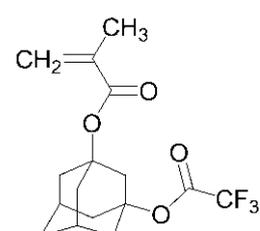
(F)



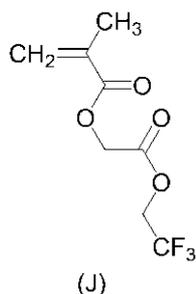
(G)



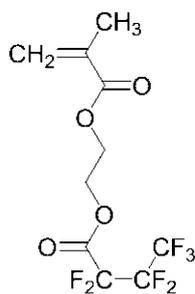
(H)



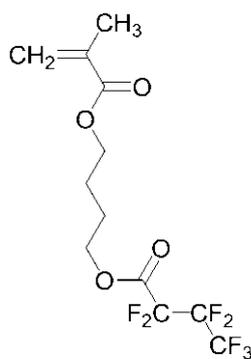
(I)



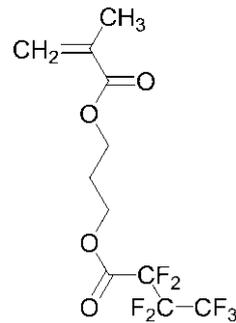
(J)



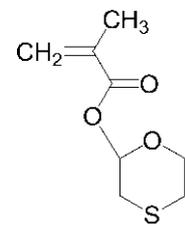
(K)



(L)



(M)



(N)

【 0 2 6 1 】

合成例 14 : [樹脂 A 1 - 1 の合成]

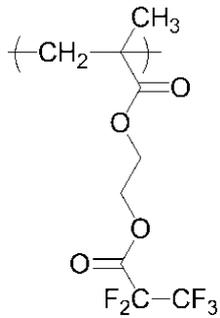
モノマーとして、モノマー (H) を用い、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、0.7 mol%及び2.1 mol%添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 1.8×10^4 の樹脂 A 1 - 1 (共重合体) を収率 77% で得た。この樹脂 A 1 - 1 は、以下の構造単位を有する。

10

20

30

40

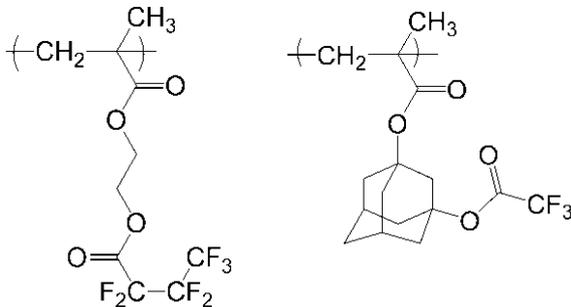


【 0 2 6 2 】

10

合成例 15 : [樹脂 A 1 - 2 の合成]

モノマーとして、モノマー (K) 及びモノマー (I) を用い、そのモル比 (モノマー (K) : モノマー (I)) が 90 : 10 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1 mol % 及び 3 mol % 添加し、これらを 72 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量の n - ヘプタンに注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過し、重量平均分子量 1.3×10^4 の樹脂 A 1 - 2 (共重合体) を収率 70 % で得た。この樹脂 A 1 - 2 は、以下の構造単位を有する。



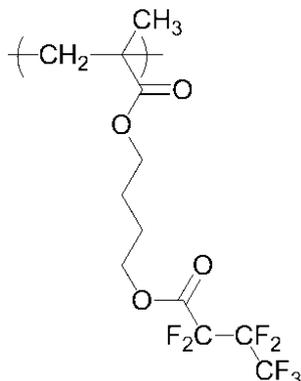
20

【 0 2 6 3 】

合成例 16 : [樹脂 A 1 - 3 の合成]

モノマーとして、モノマー (L) を用い、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、0.7 mol % 及び 2.1 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 1.9×10^4 の樹脂 A 1 - 3 (共重合体) を収率 73 % で得た。この樹脂 A 1 - 3 は、以下の構造単位を有するものである。

30



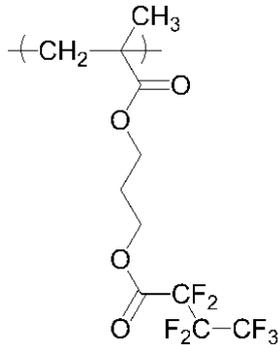
40

【 0 2 6 4 】

合成例 17 : [樹脂 A 1 - 4 の合成]

50

モノマーとして、モノマー（M）を用い、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、0.7mol%及び2.1mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサランに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 1.8×10^4 の樹脂A1-4（共重合体）を収率76%で得た。この樹脂A1-4は、以下の構造単位を有するものである。



10

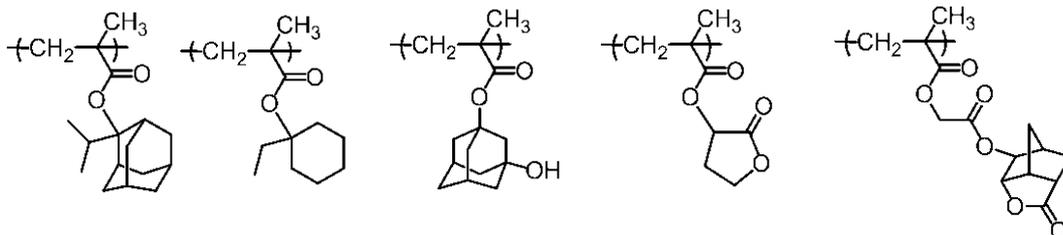
【0265】

合成例18：〔樹脂A2-1の合成〕

20

モノマー（D）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（F）を、そのモル比〔モノマー（D）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（F）〕が、30：14：6：20：30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質量倍のジオキサンを混合した。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とアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%となるように添加し、これを73℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水=4：1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。得られた樹脂を、再度、ジオキサランに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 8.1×10^3 である共重合体を収率65%で得た。この共重合体は、モノマー（D）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（F）に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-1とする。

30



40

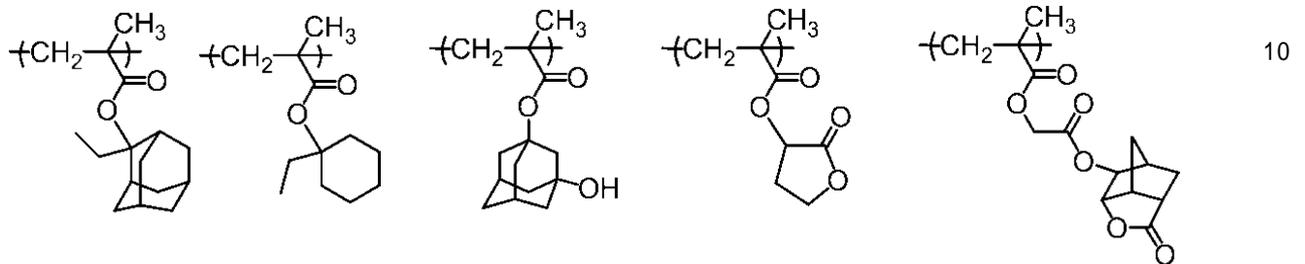
【0266】

合成例19：〔樹脂A2-2の合成〕

モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（F）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（C）：モノマー（F）〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。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とアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00

50

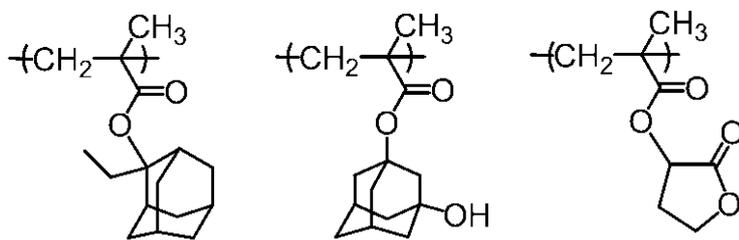
mol%との割合で添加し、これを73 で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水=4：1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキササンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 7.8×10^3 である共重合体を収率68%で得た。この共重合体は、モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（C）及びモノマー（F）に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-2とする。



【0267】

合成例20：〔樹脂A2-3の合成〕

モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（C）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（B）：モノマー（C）〕が、50：25：25となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキササンを混合した。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とアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを80 で約8時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒（質量比メタノール：水=4：1）に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収した。再度、得られた樹脂を、ジオキササンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 9.2×10^3 である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（C）に各々由来する、以下の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-3とする。

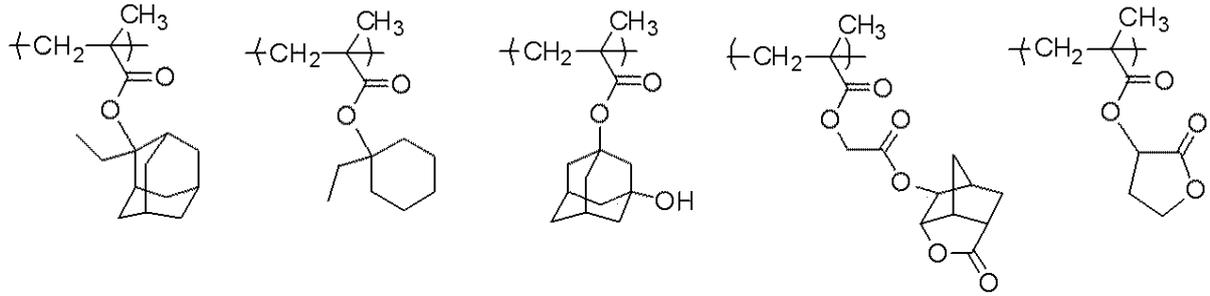


【0268】

合成例21〔樹脂A2-4の合成〕

モノマー（A）、モノマー（E）、モノマー（B）、モノマー（F）及びモノマー（C）を、そのモル比〔モノマー（A）：モノマー（E）：モノマー（B）：モノマー（F）：モノマー（C）〕が、30：14：6：20：30となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキササンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75 で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキササンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.2×10^3 の共重合体を収率78%で得た。この共重合体は、モノマ

ー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(F)及びモノマー(C)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-4とする。



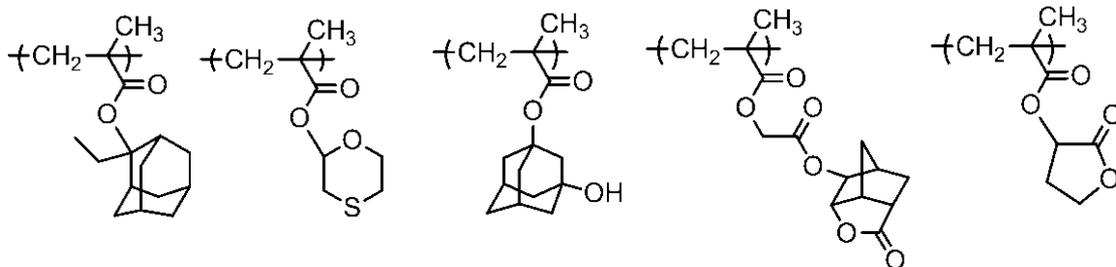
10

【0269】

合成例22〔樹脂A2-5の合成〕

モノマー(A)、モノマー(N)、モノマー(B)、モノマー(F)及びモノマー(C)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(N)：モノマー(B)：モノマー(F)：モノマー(C)〕が、30：14：6：20：30となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1mol%及び3mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.2×10^3 の共重合体を収率78%で得た。この共重合体は、モノマー(A)、モノマー(N)、モノマー(B)、モノマー(F)及びモノマー(C)に各々由来する、以下の構造単位を有するものであり、これを樹脂A2-5とする。

20



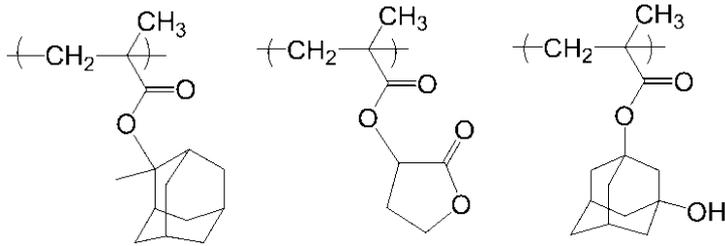
30

【0270】

合成例23：〔樹脂X1の合成〕

モノマーとして、モノマー(G)、モノマー(C)及びモノマー(B)を用い、そのモル比(モノマー(G)：モノマー(C)：モノマー(B))が35：45：20となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対して各々、1.0mol%及び3.0mol%添加し、これらを75℃で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.0×10^3 の樹脂X1(共重合体)を収率75%で得た。この樹脂X1は、以下の構造単位を有するものである。各構造単位のモル比は、構造単位(G)：構造単位(C)：構造単位(B) = 34.7：45.4：19.9。

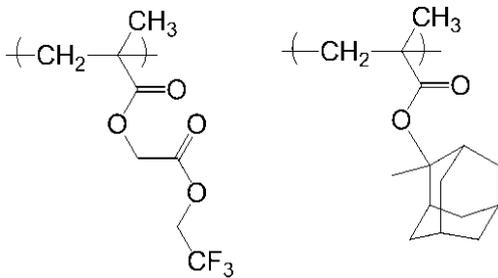
40



【 0 2 7 1 】

合成例 2 4 : [樹脂 X 2 の合成]

モノマーとして、モノマー (J) 及びモノマー (G) を用い、そのモル比 (モノマー (J) : モノマー (G)) が 8 0 : 2 0 となるように混合し、全モノマー量の 1 . 5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、 0 . 5 m o l % 及び 1 . 5 m o l % 添加し、これらを 7 0 ° で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンを溶解させて得られる溶解液をメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 $2 . 8 \times 1 0 ^ 4$ の樹脂 X 2 (共重合体) を収率 7 0 % で得た。この樹脂 X 2 は、以下の構造単位を有するものである。各構造単位のモル比は、構造単位 (J) : 構造単位 (G) = 8 0 . 2 : 1 9 . 8 であった。



【 0 2 7 2 】

< レジスト組成物の調製 >

以下に示す成分の各々を表に示す質量部で溶剤に溶解し、さらに孔径 0 . 2 μ m のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

【 0 2 7 3 】

10

20

30

【表 8】

| | 樹脂 | 酸発生剤 | 塩基性化合物 | P B / P E B |
|--------|-------------------|-------------------|----------|-------------|
| 実施例 1 | A1-1/A2-1=0.7/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 95°C/85°C |
| 実施例 2 | A1-1/A2-2=0.7/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 3 | A1-2/A2-1=0.3/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 95°C/85°C |
| 実施例 4 | A1-2/A2-2=0.3/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 5 | A1-1/A2-1=0.7/10部 | II-9=1.4部 | C1=0.07部 | 95°C/85°C |
| 実施例 6 | A1-1/A2-1=0.7/10部 | II-1=1.4部 | C1=0.07部 | 95°C/85°C |
| 実施例 7 | A1-1/A2-1=0.7/10部 | II-4=1.4部 | C1=0.07部 | 95°C/85°C |
| 実施例 8 | A1-1/A2-1=0.7/10部 | II-5=1.4部 | C1=0.07部 | 95°C/85°C |
| 実施例 9 | A1-1/A2-1=0.7/10部 | II-33/Y1=0.7/0.7部 | C1=0.07部 | 95°C/85°C |
| 実施例 10 | A1-1/A2-3=0.7/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 11 | A1-1/A2-4=0.7/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 12 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 13 | A1-3/A2-5=0.7/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 14 | A1-4/A2-5=0.7/10部 | II-33=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 15 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-9=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 16 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-1=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 17 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-4=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 18 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-5=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 19 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-201=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 20 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-203=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 21 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-215=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 22 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-183=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 実施例 23 | A1-1/A2-5=0.7/10部 | II-167=1.4部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |
| 比較例 1 | X2/X1=0.3/10部 | Y2/Y3=1.0/0.1部 | C1=0.07部 | 110°C/105°C |

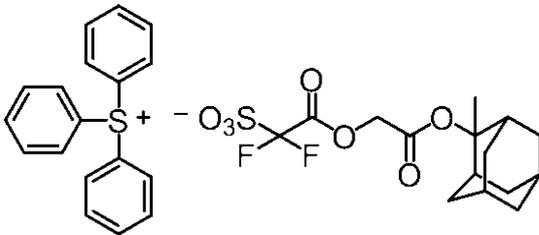
10

20

【0274】

< 酸発生剤 >

II-33 : 特開 2008-69146 号公報の実施例に従って合成



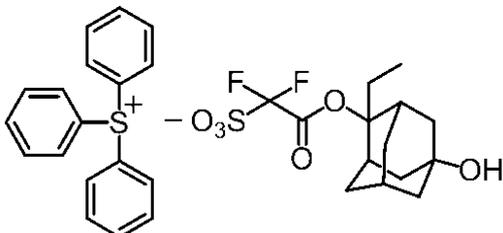
30

なお、酸発生剤 II-33 50 mg を重ジメチルスルホキサイド 0.7935 g に溶解し、20% 重塩酸 0.0216 g を添加し、100 で 1 時間攪拌した後、酸発生剤 II-33 の分解物を、¹H-NMR によって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

40

【0275】

II-9 :



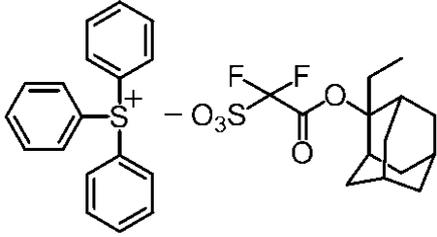
酸発生剤 II-9 50 mg を重ジメチルスルホキサイド 0.7942 g に溶解し、2

50

0%塩酸0.0221gを添加し、100 で1時間攪拌した後、酸発生剤II-9の分解物を、¹H-NMRによって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

【0276】

II-1:

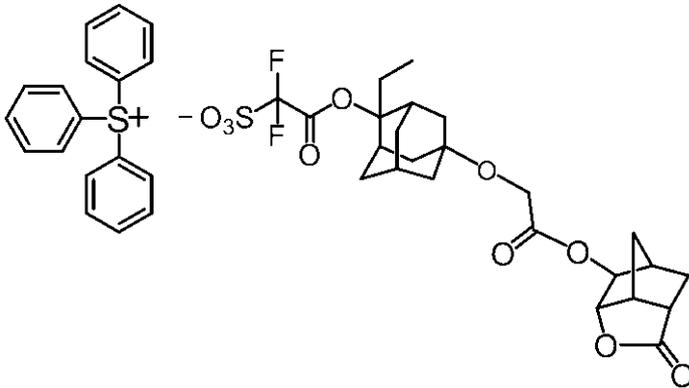


10

酸発生剤II-1 50mgを重ジメチルスルホキサイド0.7921gに溶解し、20%塩酸0.0208gを添加し、100 で1時間攪拌した後、酸発生剤II-1の分解物を、¹H-NMRによって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

【0277】

II-4:

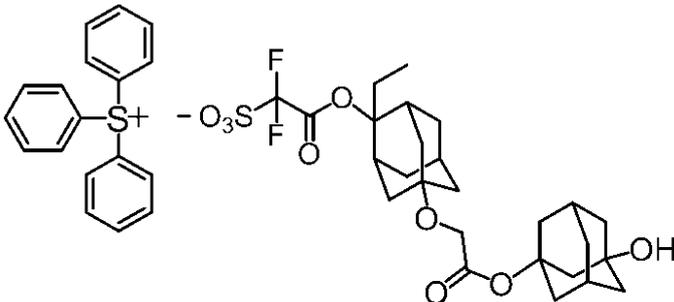


20

酸発生剤II-4 50mgを重ジメチルスルホキサイド0.7948gに溶解し、20%塩酸0.0212gを添加し、100 で1時間攪拌した後、酸発生剤II-4の分解物を、¹H-NMRによって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

【0278】

II-5:

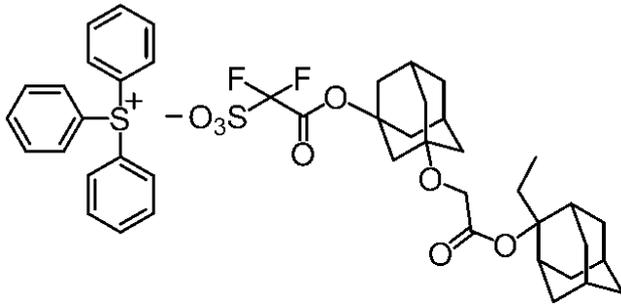


40

酸発生剤II-5 50mgを重ジメチルスルホキサイド0.7958gに溶解し、20%塩酸0.0216gを添加し、100 で1時間攪拌した後、酸発生剤II-5の分解物を、¹H-NMRによって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

【0279】

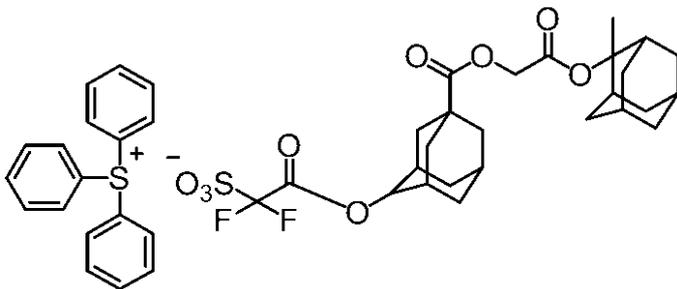
II-201:



酸発生剤 II - 201 50 mg を重ジメチルスルホキサイド 0.7942 g に溶解し、20%塩酸 0.0221 g を添加し、100 で1時間攪拌した後、酸発生剤 II - 201 の分解物を、¹H-NMR によって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

【0280】

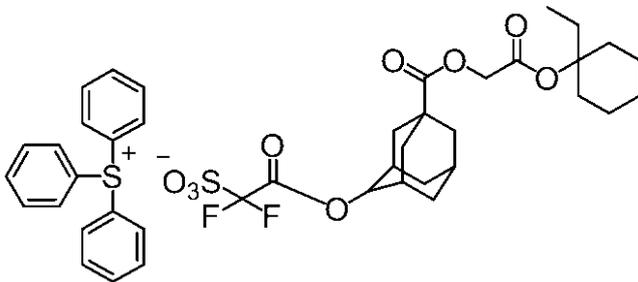
II - 203 :



酸発生剤 II - 203 50 mg を重ジメチルスルホキサイド 0.7946 g に溶解し、20%塩酸 0.0219 g を添加し、100 で1時間攪拌した後、酸発生剤 II - 203 の分解物を、¹H-NMR によって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

【0281】

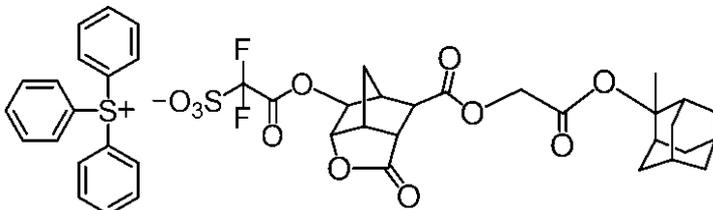
II - 215 :



酸発生剤 II - 215 50 mg を重ジメチルスルホキサイド 0.7977 g に溶解し、20%塩酸 0.0207 g を添加し、100 で1時間攪拌した後、酸発生剤 II - 215 の分解物を、¹H-NMR によって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

【0282】

II - 183 :

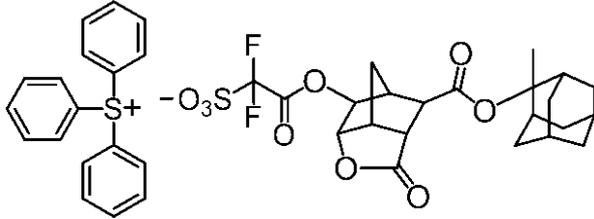


酸発生剤 II - 183 50 mg を重ジメチルスルホキサイド 0.7921 g に溶解し、20%塩酸 0.0204 g を添加し、100 で1時間攪拌した後、酸発生剤 II - 1

83の分解物を、¹H-NMRによって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

【0283】

II-167:

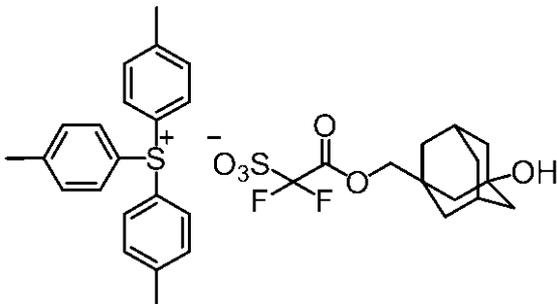


10

酸発生剤II-167 50mgを重ジメチルスルホキサイド0.7933gに溶解し、20%塩酸0.0208gを添加し、100で1時間攪拌した後、酸発生剤II-167の分解物を、¹H-NMRによって分析した。その結果、カルボキシ基及びビニルプロトン(分解物)に帰属するピークが確認された。

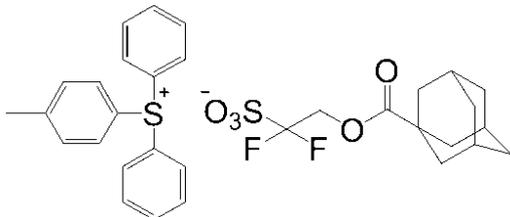
【0284】

Y1: 特開2010-152341号公報の実施例に従って合成



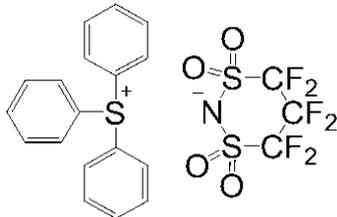
20

Y2: WO2008/99869号の実施例及び、特開2010-26478の実施例に従って合成



30

Y3: 特開2005-221721の実施例に従って合成



【0285】

40

<塩基性化合物:クエンチャー>

C1: 2,6-ジイソプロピルアニリン(東京化成工業(株)製)

【0286】

<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 | 265.0部 |
| プロピレングリコールモノメチルエーテル | 20.0部 |
| 2-ヘプタノン | 20.0部 |
| -ブチロラクトン | 3.5部 |

【0287】

<レジストパターンの製造及びその評価>

50

12インチのシリコン製ウェハ上に、有機反射防止膜用組成物（ARC-29；日産化学（株）製）を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、この有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥（プリベーク）後の膜厚が85nmとなるようにスピコートした。

得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表8の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベーク（PB）した。こうしてレジスト組成物膜を形成したウェハに、液浸露光用ArFエキシマステッパー〔XT：1900Gi；ASML社製、NA=1.35、3/4Annular X-Y偏光〕を用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを液浸露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

10

露光後、ホットプレート上にて、表8の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエキスポジャーベーク（PEB）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い、レジストパターンを得た。

【0288】

得られたレジストパターンにおいて、50nmのラインアンドスペースパターンのライン幅とスペース幅とが1：1となる露光量となる露光量を実効感度とした。

【0289】

<解像度評価>

実効感度において、レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、

43nmを解像しているものを、

45nmを解像しているものを、

45nmを解像していないもの、及び、解像しているがトップが丸いか、裾引きがあるか、パターン倒れが観察されるものは×とした。

20

その結果を表9に示す。表9における括弧内の数値は解像度を示す。

【0290】

<ラインエッジラフネス評価（LER）>

リソグラフィプロセス後のレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの側壁の凹凸の振れ幅が、

4nm以下であるものを

4nmを超え、4.5nm以下であるものを、

4.5nmを超えるものを×とした。その結果を表9に示す。括弧内の数値は振れ幅（nm）を示す。

30

【0291】

<欠陥評価>

12インチのシリコン製ウェハ（基板）に、レジスト組成物を、乾燥後の膜厚が0.15μmとなるように塗布（スピコート）した。塗布後、ダイレクトホットプレート上にて、表8のPB欄に示す温度で60秒間プリベーク（PB）し、ウェハ上に組成物層を形成した。

このようにして組成物層を形成したウェハに、現像機〔ACT-12；東京エレクトロン（株）製〕を用いて、60秒間、水リンスを行った。

40

その後、欠陥検査装置〔KLA-2360；KLAテンコール製〕を用いて、ウェハ上の欠陥数を測定した。その結果を表9に示す。

【0292】

【表 9】

| | 解像度 | LER | 欠陥 |
|--------|-------|---------|-----|
| 実施例 1 | ◎(42) | ◎(3.28) | 180 |
| 実施例 2 | ◎(42) | ◎(3.51) | 210 |
| 実施例 3 | ◎(43) | ◎(3.78) | 230 |
| 実施例 4 | ◎(43) | ◎(3.96) | 260 |
| 実施例 5 | ◎(42) | ◎(3.36) | 220 |
| 実施例 6 | ◎(42) | ◎(3.48) | 240 |
| 実施例 7 | ◎(42) | ◎(3.26) | 190 |
| 実施例 8 | ◎(42) | ◎(3.28) | 230 |
| 実施例 9 | ◎(42) | ◎(3.24) | 190 |
| 実施例 10 | ○(45) | ○(4.22) | 280 |
| 実施例 11 | ◎(42) | ◎(3.33) | 180 |
| 実施例 12 | ◎(42) | ◎(3.28) | 160 |
| 実施例 13 | ◎(44) | ◎(3.42) | 140 |
| 実施例 14 | ◎(43) | ◎(3.35) | 150 |
| 実施例 15 | ◎(42) | ◎(3.31) | 140 |
| 実施例 16 | ◎(42) | ◎(3.38) | 160 |
| 実施例 17 | ◎(42) | ◎(3.24) | 130 |
| 実施例 18 | ◎(42) | ◎(3.25) | 150 |
| 実施例 19 | ◎(43) | ◎(3.36) | 210 |
| 実施例 20 | ◎(43) | ◎(3.35) | 220 |
| 実施例 21 | ◎(43) | ◎(3.41) | 250 |
| 実施例 22 | ◎(43) | ◎(3.29) | 260 |
| 実施例 23 | ◎(43) | ◎(3.24) | 230 |
| 比較例 1 | ×(48) | ×(4.78) | 720 |

10

20

【産業上の利用可能性】

30

【0293】

本発明のレジスト組成物によれば、優れた解像度及びラインエッジラフネス（LER）を有し、且つ欠陥が少ないレジストパターンを得ることができる。

フロントページの続き

| | | | |
|-----------------------|------------------|-----------------------|-------|
| (51)Int.Cl. | | F I | |
| <i>C 0 7 D 233/60</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 D 233/60</i> | 1 0 4 |
| <i>C 0 7 D 307/33</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 D 307/32</i> | Q |
| <i>C 0 7 D 327/06</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 D 327/06</i> | |
| <i>C 0 7 C 309/17</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 C 309/17</i> | |
| <i>C 0 7 C 381/12</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 C 381/12</i> | |

審査官 清水 裕勝

(56)参考文献 国際公開第2011/034176(WO, A1)
特開2011-095623(JP, A)
特開2011-128226(JP, A)
特開2011-126944(JP, A)
特開2012-113302(JP, A)
特開2012-141614(JP, A)
特表2013-513827(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)