

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-3249

(P2012-3249A)

(43) 公開日 平成24年1月5日 (2012. 1. 5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 O 3 A	2 H 1 2 5
G03F 7/039 (2006.01)	G O 3 F 7/039 6 O 1	4 H O O 6
C07C 381/12 (2006.01)	C O 7 C 381/12	
C07C 25/18 (2006.01)	C O 7 C 25/18	
C09K 3/00 (2006.01)	C O 9 K 3/00 K	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 140 頁) 最終頁に続く		

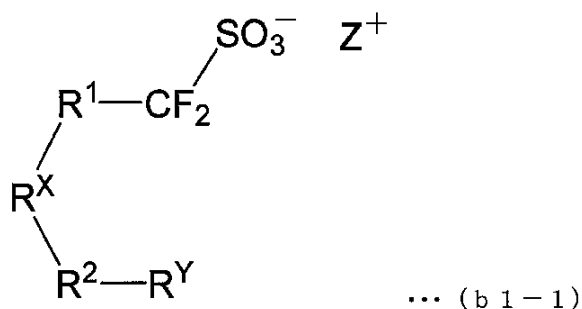
(21) 出願番号	特願2011-108667 (P2011-108667)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成23年5月13日 (2011. 5. 13)		東京応化工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-115452 (P2010-115452)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(32) 優先日	平成22年5月19日 (2010. 5. 19)	(74) 代理人	100106909
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100126882
			弁理士 五十嵐 光永
		(72) 発明者	瀬下 武広
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物、レジストパターン形成方法、新規な化合物及び酸発生剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】レジスト組成物用の酸発生剤として有用な化合物、該化合物からなる酸発生剤、該酸発生剤を含有するレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法の提供。

【解決手段】酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) を含有するレジスト組成物であって、前記酸発生剤成分 (B) は、一般式 (b 1-1) で表される化合物からなる酸発生剤 (B 1) を含有することを特徴とするレジスト組成物。 [化 1]



10

【選択図】 なし

20

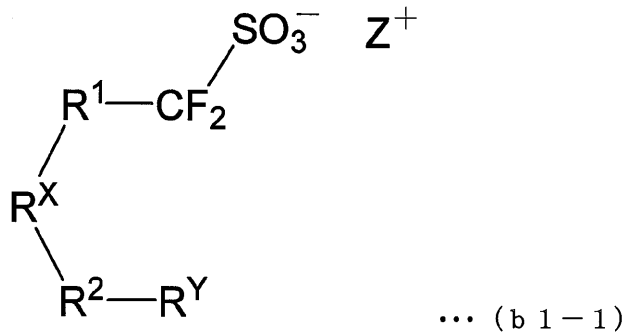
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）、および露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有するレジスト組成物であって、

前記酸発生剤成分（B）は、下記一般式（b 1-1）で表される化合物からなる酸発生剤（B 1）を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化 1】



10

[式中、 R^X は炭素数 3～20 の二価の脂肪族基であり、 R^Y は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を有する炭素数 3～20 の一価の脂肪族基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 Z^+ は一価の有機カチオンである。]

20

【請求項 2】

前記一般式（b 1-1）における R^Y が、環骨格中に $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を含む環式基である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

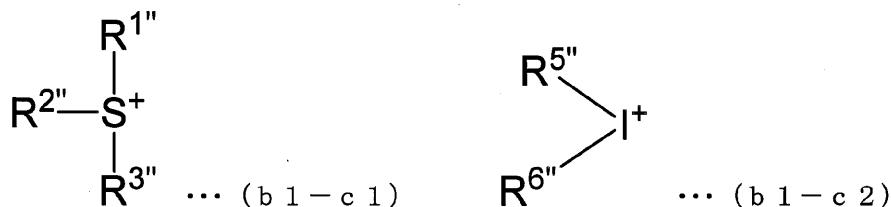
前記一般式（b 1-1）における R^X が、炭素数 3～20 の二価の脂環式基である請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

前記一般式（b 1-1）における Z^+ が、下記的一般式（b 1-c 1）又は一般式（b 1-c 2）で表される有機カチオンである請求項 1～3 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

30

【化 2】



[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表し、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも 1 つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも 1 つはアリール基を表す。式（b 1-c 1）における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。]

40

【請求項 5】

前記酸発生剤（B 1）の含有割合が、前記基材成分（A）の 100 質量部に対して 0.5～50 質量部の範囲内である請求項 1～4 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

前記基材成分（A）が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分である請求項 1～5 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

50

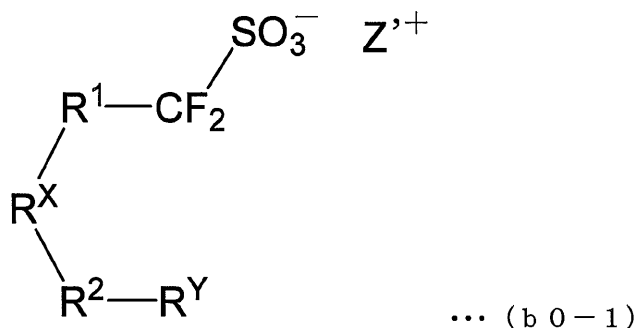
【請求項 7】

支持体上に、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【請求項 8】

下記一般式 (b 0-1) で表される化合物。

【化 3】



10

[式中、 R^x は炭素数 3～20 の二価の脂肪族基であり、 R^y は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を有する炭素数 3～20 の一価の脂肪族基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 Z'^+ は一価のカチオンである。]

20

【請求項 9】

前記一般式 (b 0-1) における Z'^+ が、アルカリ金属イオン又は有機アンモニウムイオンである請求項 8 記載の化合物。

【請求項 10】

前記一般式 (b 0-1) における Z'^+ が有機カチオンである請求項 8 記載の化合物からなる酸発生剤。

【請求項 11】

前記一般式 (b 0-1) における R^y が、環骨格中に $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を含む環式基である請求項 10 記載の酸発生剤。

【請求項 12】

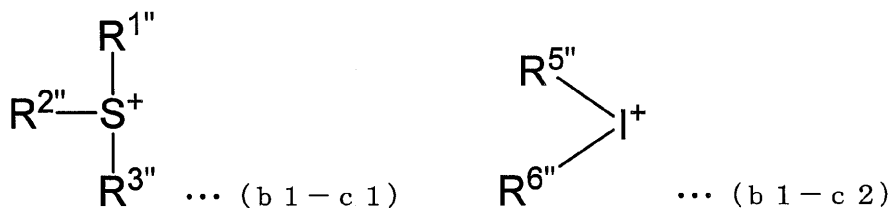
30

前記一般式 (b 0-1) における R^x が、炭素数 3～20 の二価の脂環式基である請求項 10 又は 11 記載の酸発生剤。

【請求項 13】

前記一般式 (b 0-1) における Z'^+ が、下記の一般式 (b 1-c 1) 又は一般式 (b 1-c 2) で表される有機カチオンである請求項 10～12 のいずれか一項に記載の酸発生剤。

【化 4】



40

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表し、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも 1 つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも 1 つはアリール基を表す。式 (b 1-c 1) における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。]

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト組成物、該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、該レジスト組成物用の酸発生剤として有用である新規な化合物及び酸発生剤に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化（高エネルギー化）が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長（高エネルギー）の電子線、EUV（極紫外線）やX線などについても検討が行われている。

【0003】

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィ特性が求められる。

このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。

例えばポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（ベース樹脂）と、酸発生剤成分とを含有するものが一般的に用いられている。かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、露光部において、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸の作用により樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

【0004】

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用されるレジスト組成物のベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている（たとえば、特許文献1参照）。

【0005】

化学増幅型レジスト組成物において使用される酸発生剤としては、これまで多種多様なものが提案されており、たとえばヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。

上記の中でも、酸発生剤としては、特に、カチオン部にトリフェニルスルホニウム等のオニウムイオンを有するオニウム塩系酸発生剤が用いられている。オニウム塩系酸発生剤のアニオン部としては、アルキルスルホン酸イオンやそのアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたフッ素化アルキルスルホン酸イオンが用いられている。

また、露光により下記一般式（1a）で示されるスルホン酸を発生する光酸発生剤も提案されている（特許文献2参照）。

10

20

30

40

50



[式中、 $R^8 O$ は水酸基、又は置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノオキシ基を示す。 R^9 は酸素原子、窒素原子又は硫黄などのヘテロ原子を持つ置換基を有していてもよい炭素数1～20の二価の脂肪族基を示し、 $R^8 O$ と共に単環もしくは多環構造を形成していてもよい。]

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】特開2009-258695号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したオニウム塩系酸発生剤のなかでも、現在、パーフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオン部にもつオニウム塩系酸発生剤が一般的に用いられている。

しかしながら、近年、レジストパターンの微細化がますます進み、パーフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオン部にもつオニウム塩系酸発生剤を含有する従来の化学増幅型レジスト組成物においては、レジストパターン形状や種々のリソグラフィ特性の更なる向上が要望されている。これに対して、レジスト組成物用の酸発生剤として、より有用で新規な化合物に対する要求がある。

20

特許文献2に記載された光酸発生剤を含有するレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成した場合、そのレジストパターンはラフネス、マスク再現性及び露光余裕度などの点が未だ不十分であり、これらの特性のさらなる向上が望まれる。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト組成物用の酸発生剤として有用な化合物、該化合物からなる酸発生剤、該酸発生剤を含有するレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

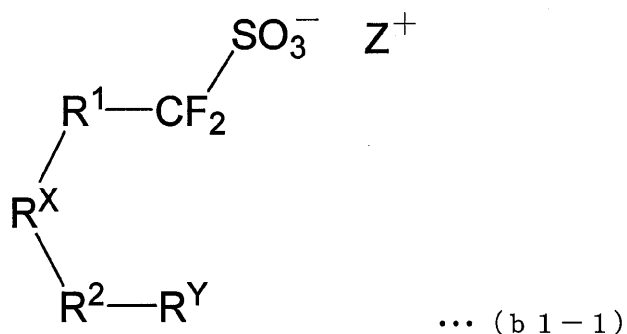
上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

30

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物であって、前記酸発生剤成分(B)は、下記一般式(b1-1)で表される化合物からなる酸発生剤(B1)を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

【0010】

【化1】



40

[式中、 R^X は炭素数3～20の二価の脂肪族基であり、 R^Y は $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ を有する炭素数3～20の一価の脂肪族基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 Z^+ は一価の有機カチオンである。]

50

【0011】

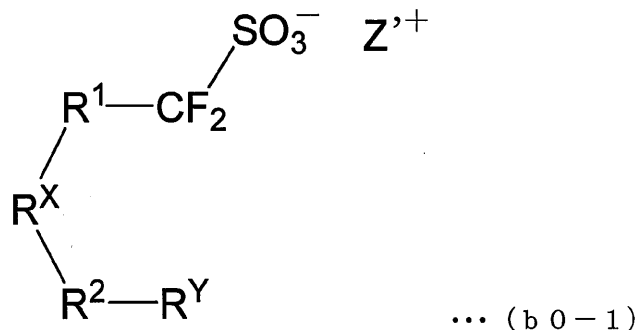
本発明の第二の態様は、支持体上に、前記第一の態様のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

【0012】

本発明の第三の態様は、下記一般式（b0-1）で表される化合物である。

【0013】

【化2】



10

〔式中、 R^X は炭素数3～20の二価の脂肪族基であり、 R^Y は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を有する炭素数3～20の一価の脂肪族基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 Z'^+ は一価のカチオンである。〕

20

【0014】

本発明の第四の態様は、前記一般式（b0-1）における Z'^+ が有機カチオンである前記第三の態様の化合物からなる酸発生剤である。

【0015】

本明細書および本特許請求の範囲において、「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

30

「低級アルキル基」は、炭素原子数1～5のアルキル基である。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「構成単位」とは、高分子化合物（重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【0016】

40

「（メタ）アクリル酸」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。

「（メタ）アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

「（メタ）アクリレート」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリレートと、 α 位にメチル基が結合したメタクリレートの一方あるいは両方を意味する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、レジスト組成物用の酸発生剤として有用な化合物、該化合物からなる酸発生剤、該酸発生剤を含有するレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジスト

50

パターン形成方法を提供できる。

本発明のレジスト組成物及びレジストパターン形成方法によれば、マスク再現性、露光余裕度等のリソグラフィー特性に優れ、かつ、ラフネスが低減された良好な形状のレジストパターンを形成できる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

《レジスト組成物》

本発明の第一の態様であるレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）（以下「（A）成分」という。）、および露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下「（B）成分」という。）を含有する。

かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、（B）成分から酸が発生し、該酸が（A）成分のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させる。その結果、当該レジスト膜の露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部はアルカリ現像液に対する溶解性が変化しないため、アルカリ現像することにより、ポジ型の場合は露光部が、ネガ型の場合は未露光部が溶解除去されてレジストパターンが形成される。

本発明のレジスト組成物は、ネガ型レジスト組成物であってもよく、ポジ型レジスト組成物であってもよい。

【0019】

＜（A）成分＞

（A）成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている有機化合物を1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

ここで、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

前記基材成分として用いられる「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下、分子量が500以上4000未満の非重合体を低分子化合物という。

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。以下、分子量が1000以上の重合体を高分子化合物という。高分子化合物の場合、「分子量」としてはGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。以下、高分子化合物を単に「樹脂」ということがある。

（A）成分としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分を用いることができ、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する低分子化合物成分を用いることもできる。

【0020】

本発明のレジスト組成物が「ネガ型レジスト組成物」である場合、（A）成分としてはアルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに、架橋剤成分が配合される。

かかるネガ型レジスト組成物は、露光により（B）成分から酸が発生すると、当該酸が作用して基材成分と架橋剤成分との間で架橋が起こり、アルカリ現像液に対して難溶性へ変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ネガ型レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

ネガ型レジスト組成物の（A）成分としては、通常、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂（以下「アルカリ可溶性樹脂」という。）が用いられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば特開2000-206694号公報に開示されている、 α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸、または α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸のアルキルエステル（好ましくは炭素数1～5のアルキルエステル）から選ばれる

少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂；米国特許 6 9 4 9 3 2 5 号公報に開示されている、スルホンアミド基を有する（メタ）アクリル樹脂またはポリシクロオレフィン樹脂；米国特許 6 9 4 9 3 2 5 号公報、特開 2 0 0 5 - 3 3 6 4 5 2 号公報、特開 2 0 0 6 - 3 1 7 8 0 3 号公報に開示されている、フッ素化アルコールを含有する（メタ）アクリル樹脂；特開 2 0 0 6 - 2 5 9 5 8 2 号公報に開示されている、フッ素化アルコールを有するポリシクロオレフィン樹脂等が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。

なお、前記 α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸は、カルボキシ基が結合する α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この α 位の炭素原子にヒドロキシアルキル基（好ましくは炭素数 1～5 のヒドロキシアルキル基）が結合している α -ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方または両方を示す。

架橋剤成分としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤、メラミン系架橋剤などを用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。架橋剤成分の配合量は、アルカリ可溶性樹脂 1 0 0 質量部に対し、1～5 0 質量部であることが好ましい。

【0 0 2 1】

本発明のレジスト組成物が「ポジ型レジスト組成物」である場合、（A）成分としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（以下「（A 0）成分」という。）が用いられる。

該（A 0）成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により前記（B）成分から酸が発生すると、該酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

【0 0 2 2】

本発明のレジスト組成物において、（A）成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（（A 0）成分）であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であることが好ましい。

該（A 0）成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（A 1）（以下「（A 1）成分」ということがある。）であってもよく、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物成分（A 2）（以下「（A 2）成分」ということがある。）であってもよく、又はこれらの混合物であってもよい。

【0 0 2 3】

〔（A 1）成分〕

（A 1）成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている樹脂成分（ベース樹脂）を 1 種単独で、又は 2 種以上混合して使用することができる。

本発明において、（A 1）成分としては、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有するものが好ましい。

ここで、本明細書および本特許請求の範囲において、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、 α 位の炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合しているものも含む概念とする。置換基としては、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

アクリル酸エステルにおいて、 α 位の置換基としての炭素数 1～5 のアルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソ

10

20

30

40

50

ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記「α位の置換基としての炭素数1～5のアルキル基」の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

本発明において、アクリル酸エステルのα位に結合しているのは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

10

【0024】

本発明のレジスト組成物においては、特に、(A1)成分が、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、又は構成単位(a1)と(a2)に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。

また、本発明においては、(A1)成分が、前記構成単位(a1)～(a3)以外のその他の構成単位を有していてもよい。

20

【0025】

(構成単位(a1))

構成単位(a1)は、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基は、解離前は(A1)成分全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの(A1)成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものであり、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。

30

【0026】

ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基(-C(=O)-O-)の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

40

【0027】

第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

ここで、本特許請求の範囲及び明細書における「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。

「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。

また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

50

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数 4～8 の第 3 級アルキル基が好ましく、具体的には *tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘプチル基等が挙げられる。

【0028】

「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位 (a 1) における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1～5 の低級アルキル基、炭素数 1～5 の低級アルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1～5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。

また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。「脂肪族環式基」は、多環式基であることが好ましい。

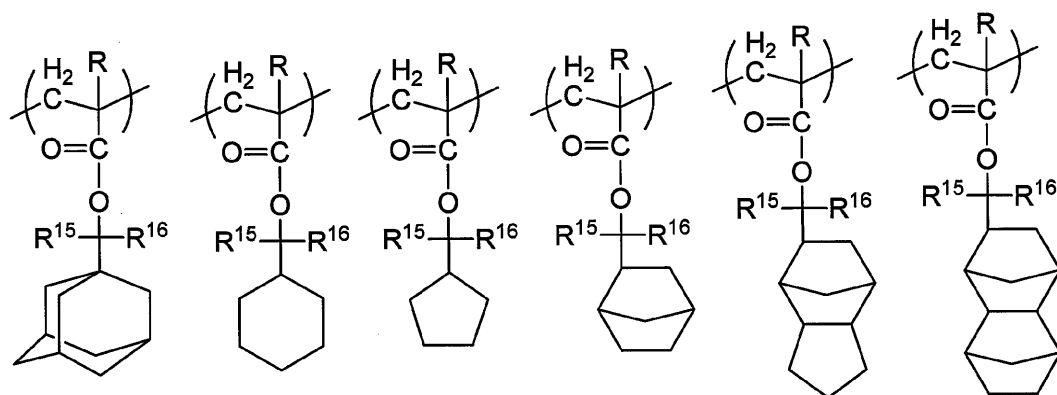
脂肪族環式基としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

【0029】

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第 3 級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には 2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式 (a 1''-1)～(a 1''-6) で示す構成単位において、カルボニルオキシ基 (-C(O)-O-) の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第 3 級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

【0030】

【化 3】



(a 1''-1) (a 1''-2) (a 1''-3) (a 1''-4) (a 1''-5) (a 1''-6)

[式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；R¹⁵、R¹⁶ はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数 1～5 である）を示す。]

【0031】

一般式 (a 1''-1)～(a 1''-6) において、R の低級アルキル基またはハロゲン

化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステル α 位の炭素に結合している炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基と同様である。

【0032】

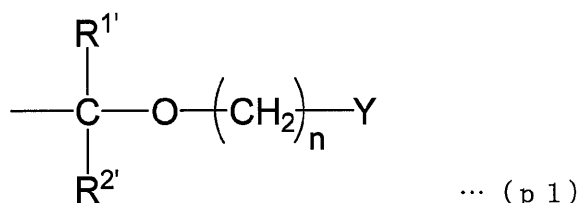
「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

【0033】

10

【化4】



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し、 n は0～3の整数を表し、 Y は低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

20

【0034】

上記式中、 n は、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

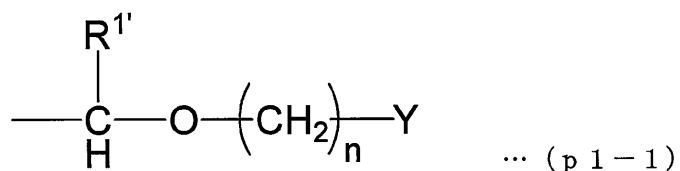
$\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基(p1)が、下記一般式(p1-1)で表される基であることが好ましい。

【0035】

30

【化5】



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同様である。]

【0036】

Y の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

40

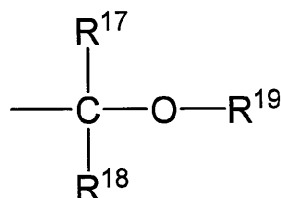
Y の脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

【0037】

また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式(p2)で示される基も挙げられる。

【0038】

【化 6】



… (p 2)

[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、 R^{17} および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} の末端と R^{19} の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

10

【0039】

R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

20

R^{19} が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

30

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～5のアルキレン基）であって R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

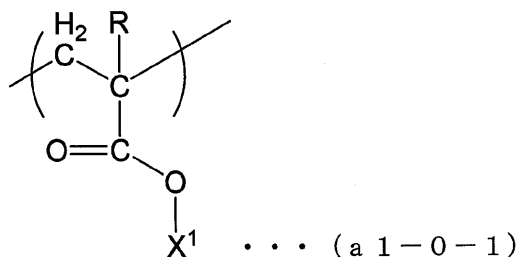
【0040】

構成単位(a1)としては、下記一般式(a1-0-1)で表される構成単位および下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

40

【0041】

【化 7】

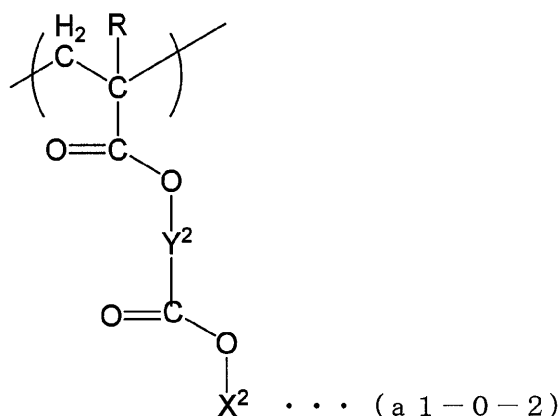


10

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；X¹は酸解離性溶解抑制基を示す。]

【0042】

【化 8】



20

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；X²は酸解離性溶解抑制基を示し；Y²は2価の連結基を示す。]

【0043】

30

一般式(a1-0-1)において、Rの低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルのα位に結合してよい炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基と同様である。

X¹は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定されることはなく、例えば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

【0044】

一般式(a1-0-2)において、Rは上記と同様である。

X²は、式(a1-0-1)中のX¹と同様である。

【0045】

40

Y²の2価の連結基としては、アルキレン基、2価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む2価の連結基が挙げられる。

該脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基が用いられること以外は前記「脂肪族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。

Y²がアルキレン基である場合、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～6であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが特に好ましく、炭素数1～3であることが最も好ましい。

Y²が2価の脂肪族環式基である場合、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が2個以上除かれた基であることが特に好ましい。

50

Y^2 がヘテロ原子を含む 2 価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (H はアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-A-O$ (酸素原子) $-B-$ (ただし、A および B はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。)」等が挙げられる。

【0046】

Y^2 が $-NH-$ の場合における置換基 (アルキル基、アシル基等) の炭素数としては 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることが特に好ましい。

Y^2 が「 $A-O-B$ 」である場合、A および B は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。

炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

【0047】

A における炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

【0048】

A における脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

A における脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【0049】

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、2 ~ 5 がさらに好ましく、2 が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 ($=O$) 等が挙げられる。

【0050】

環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基 (脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基)、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 20 であることが好ましく、3 ~ 12 であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環

10

20

30

40

50

式基としては、炭素数 3～6 のモノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式基としては、炭素数 7～12 のポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1～5 の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1～5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

【0051】

A としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数 2～5 の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、エチレン基が最も好ましい。

10

【0052】

A における芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル (biphenyl) 基、フルオレニル (fluorenyl) 基、ナフチル基、アントリル (anthryl) 基、フェナントリル基等の、1 価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに 1 つ除いた 2 価の芳香族炭化水素基；当該 2 価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等で、かつ、その芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに 1 つ除いた芳香族炭化水素基等が挙げられる。

20

芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1～5 のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1～5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

【0053】

B における炭化水素基としては、前記 A で挙げたものと同様の 2 価の炭化水素基が挙げられる。

B としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基またはアルキルメチレン基が特に好ましい。

30

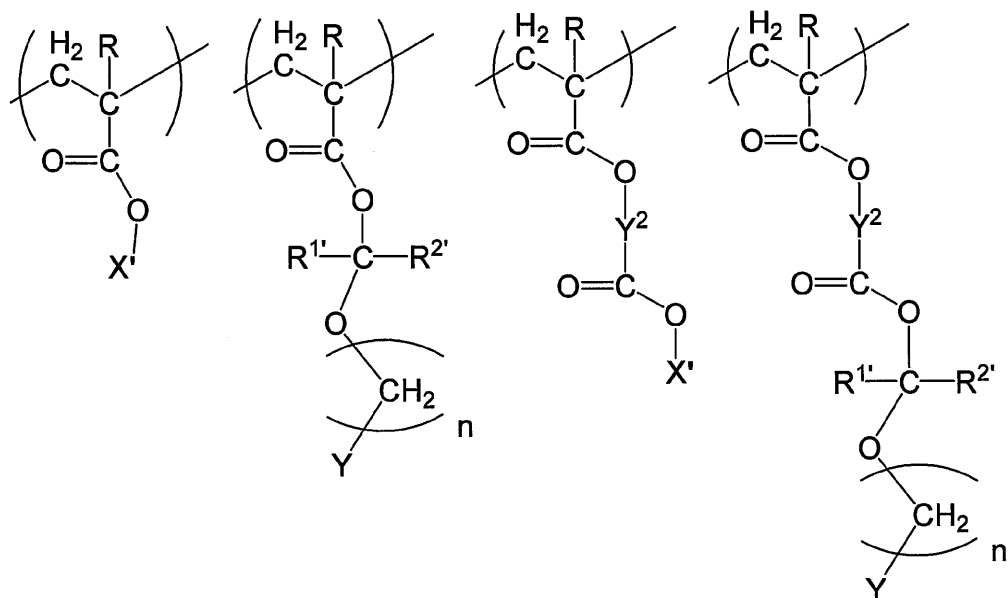
アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 1～3 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【0054】

構成単位 (a1) として、より具体的には、下記一般式 (a1-1)～(a1-4) で表される構成単位が挙げられる。

【0055】

【化 9】



(a 1 - 1)

(a 1 - 2)

(a 1 - 3)

(a 1 - 4)

10

20

〔式中、X' は第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Y は炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し；n は 0 ～ 3 の整数を表し；Y² は 2 価の連結基を表し；R は前記と同じであり、R^{1'}、R^{2'} はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基を表す。〕

【0056】

前記式中、X' は、前記 X¹ において例示した第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

R^{1'}、R^{2'}、n、Y としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性溶解抑制基」の説明において挙げた一般式 (p 1) における R^{1'}、R^{2'}、n、Y と同様のものが挙げられる。

Y² としては、上述の一般式 (a 1 - 0 - 2) における Y² と同様のものが挙げられる。

【0057】

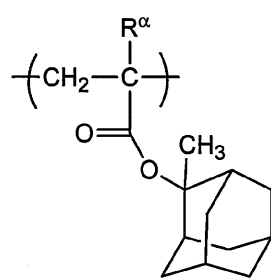
以下に、上記一般式 (a 1 - 1) ～ (a 1 - 4) で表される構成単位的具体例を示す。

以下の各式中、R^a は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

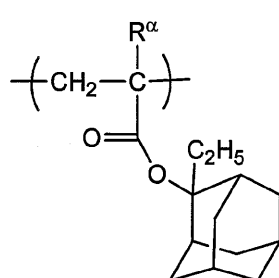
【0058】

30

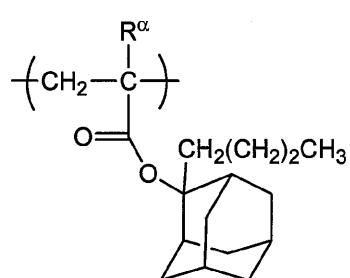
【化 1 0】



(a1-1-1)

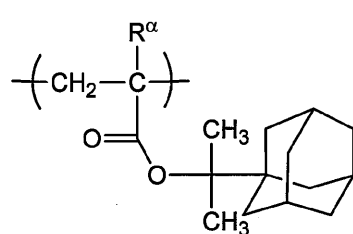


(a1-1-2)

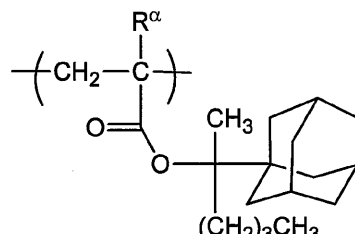


(a1-1-3)

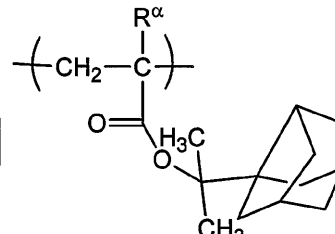
10



(a1-1-4)

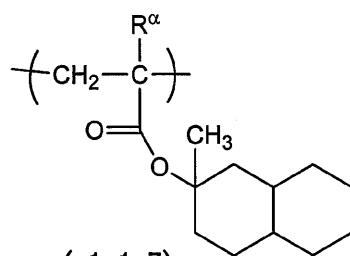


(a1-1-5)

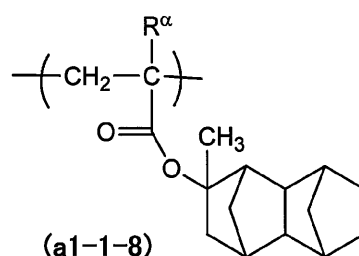


(a1-1-6)

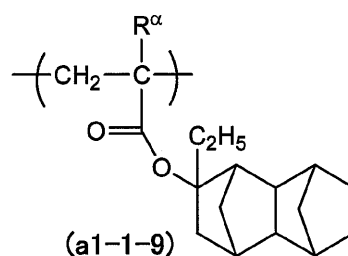
20



(a1-1-7)



(a1-1-8)

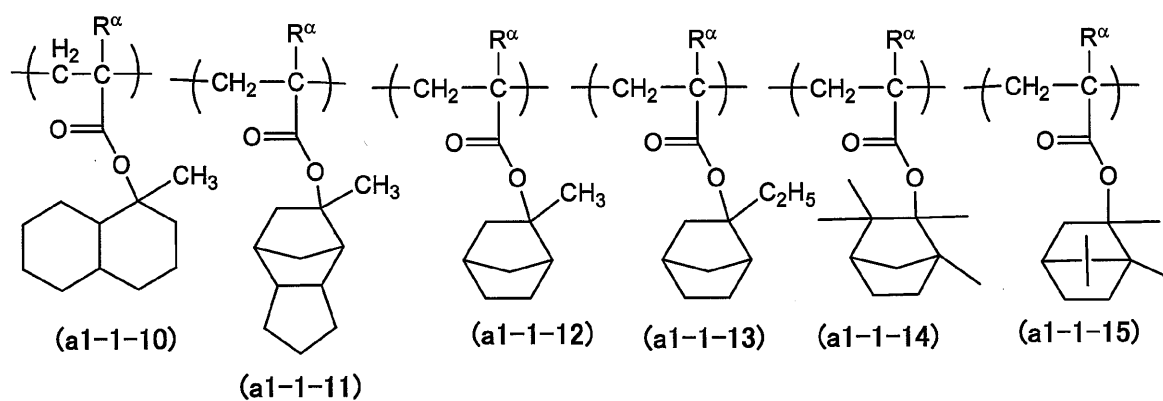


(a1-1-9)

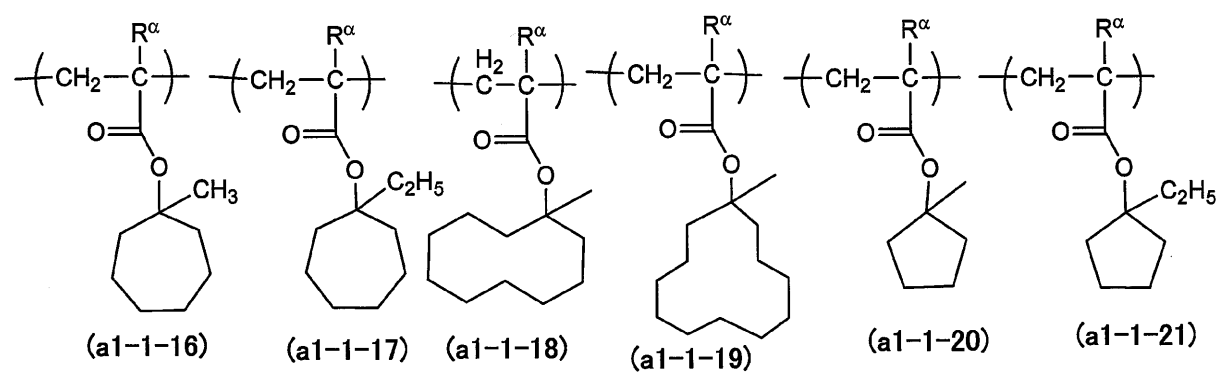
【 0 0 5 9】

30

【化 1 1】



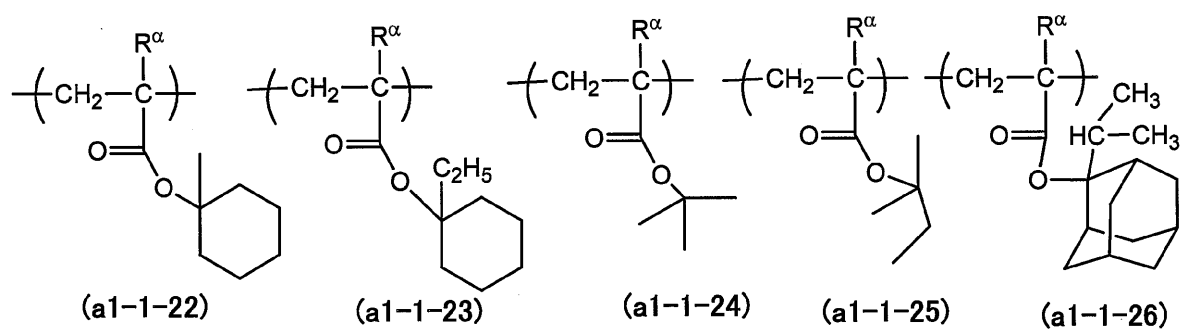
10



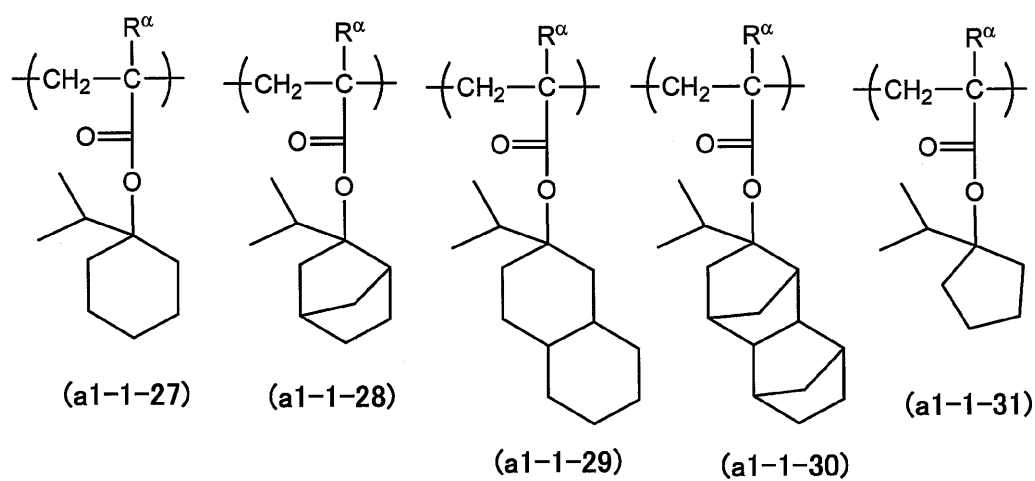
20

【 0 0 6 0 】

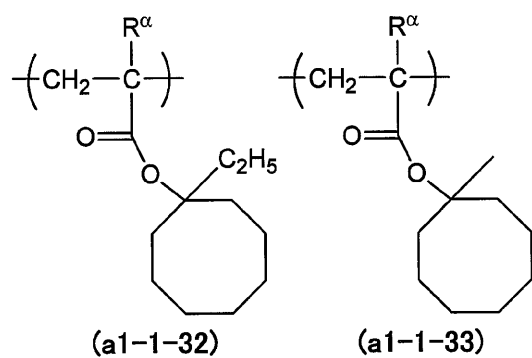
【化 1 2】



10



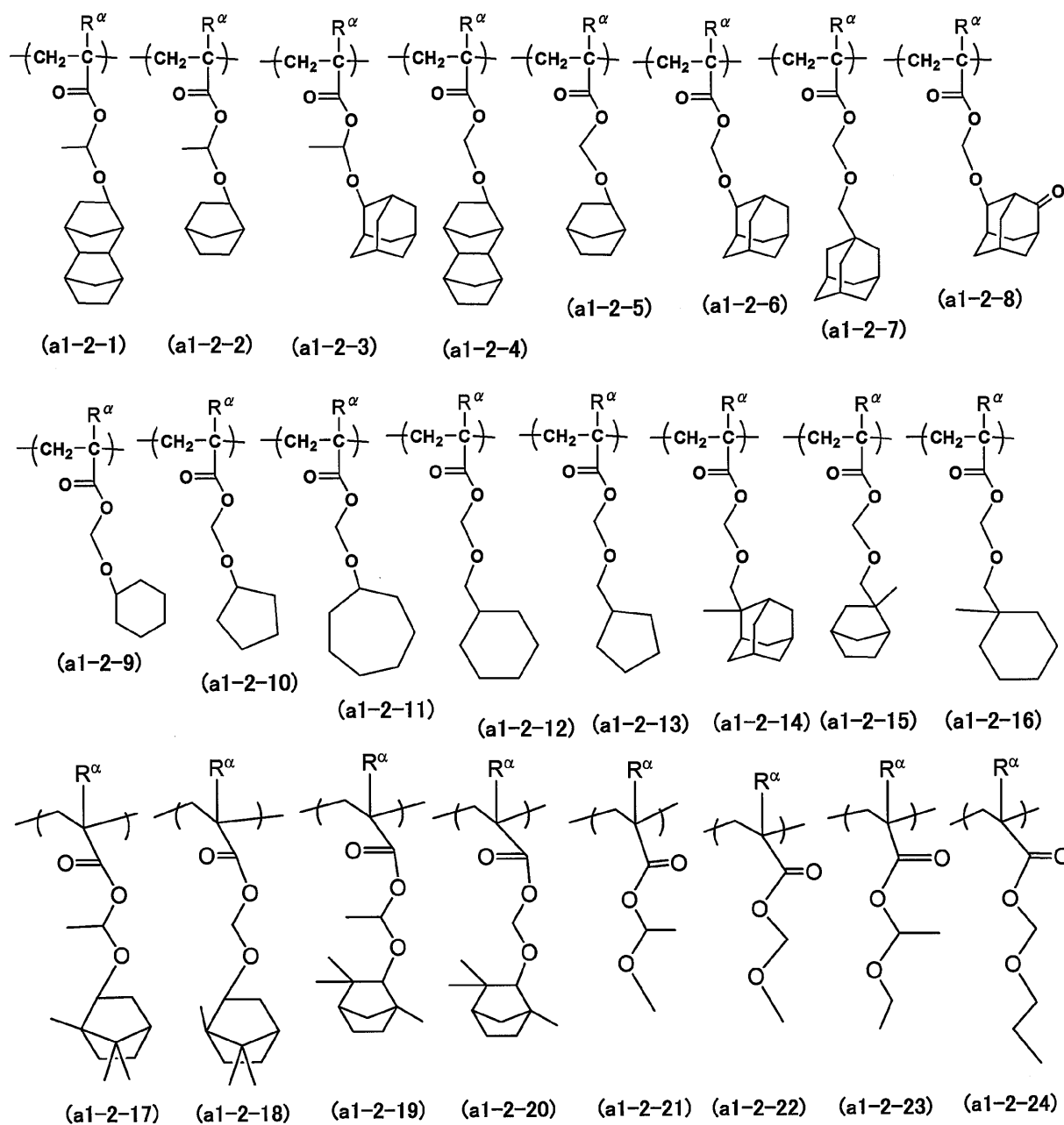
20



30

【 0 0 6 1】

【化 1 3】



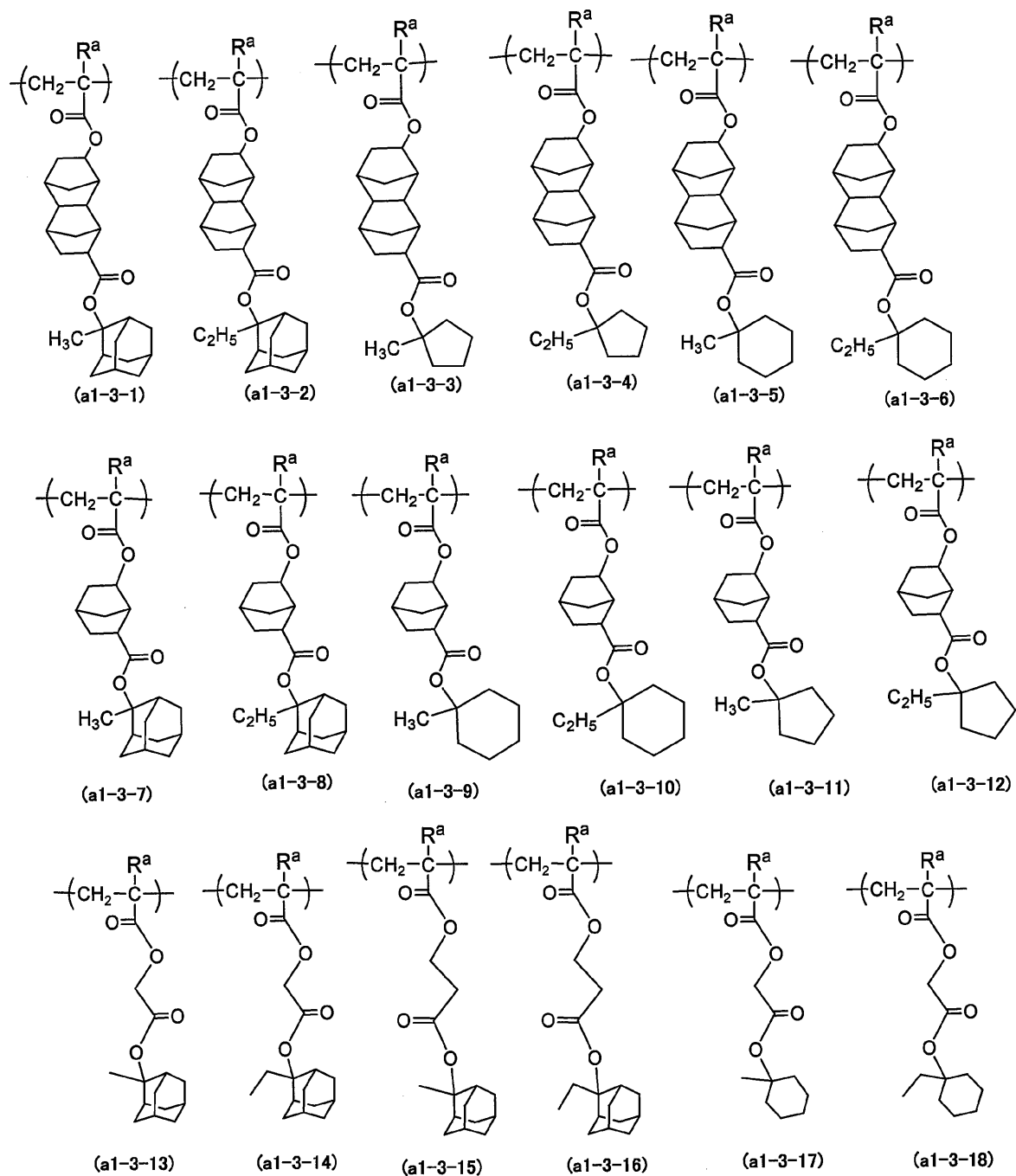
10

20

30

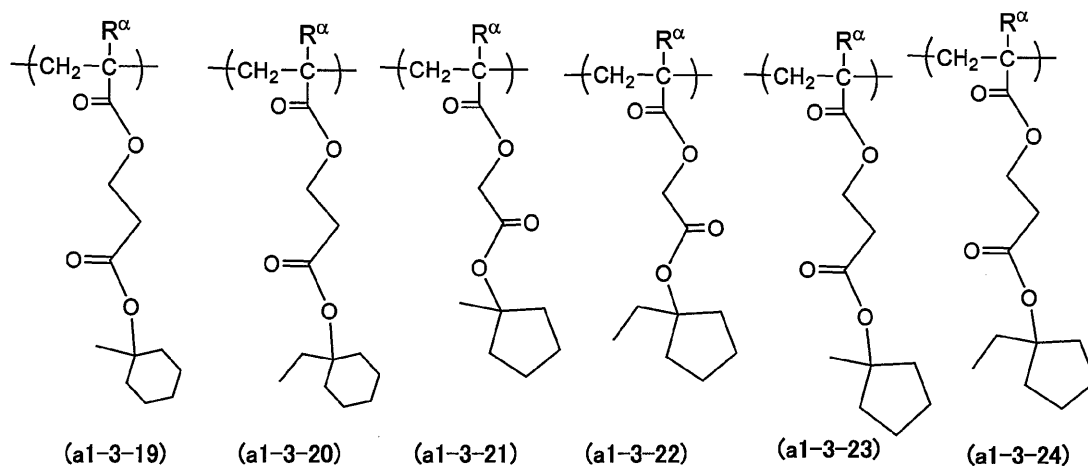
【0062】

【化 1 4】



【 0 0 6 3 】

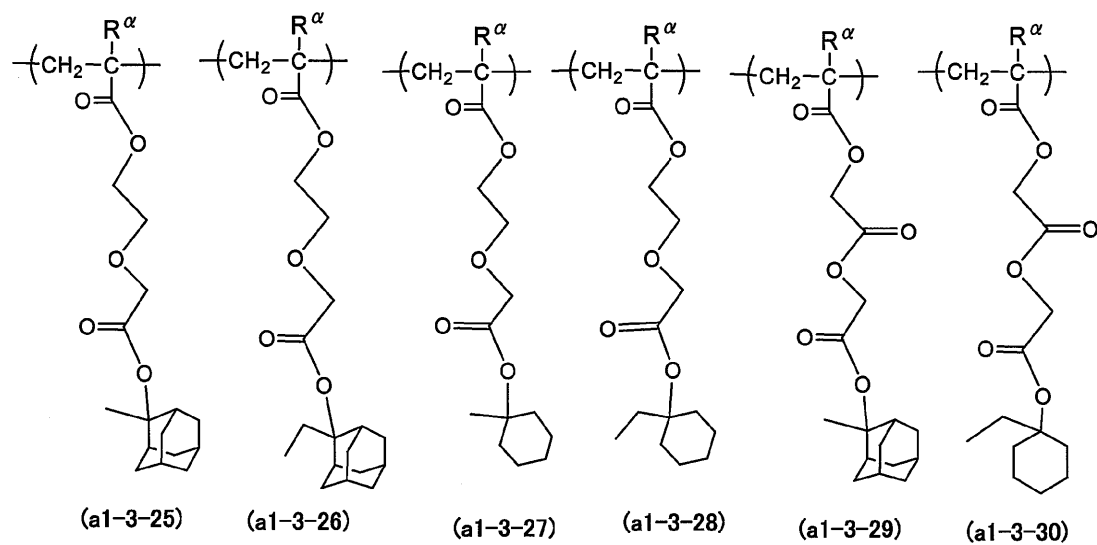
【化 1 5】



10

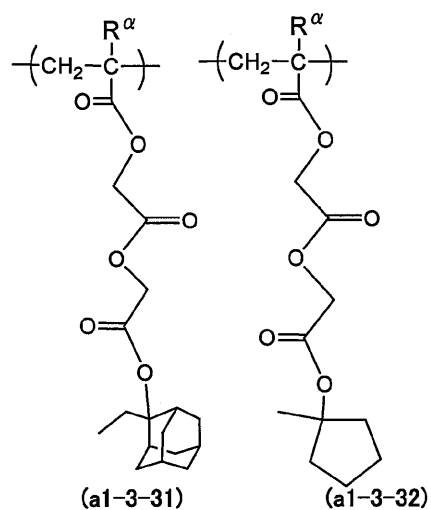
【 0 0 6 4】

【化 1 6】



20

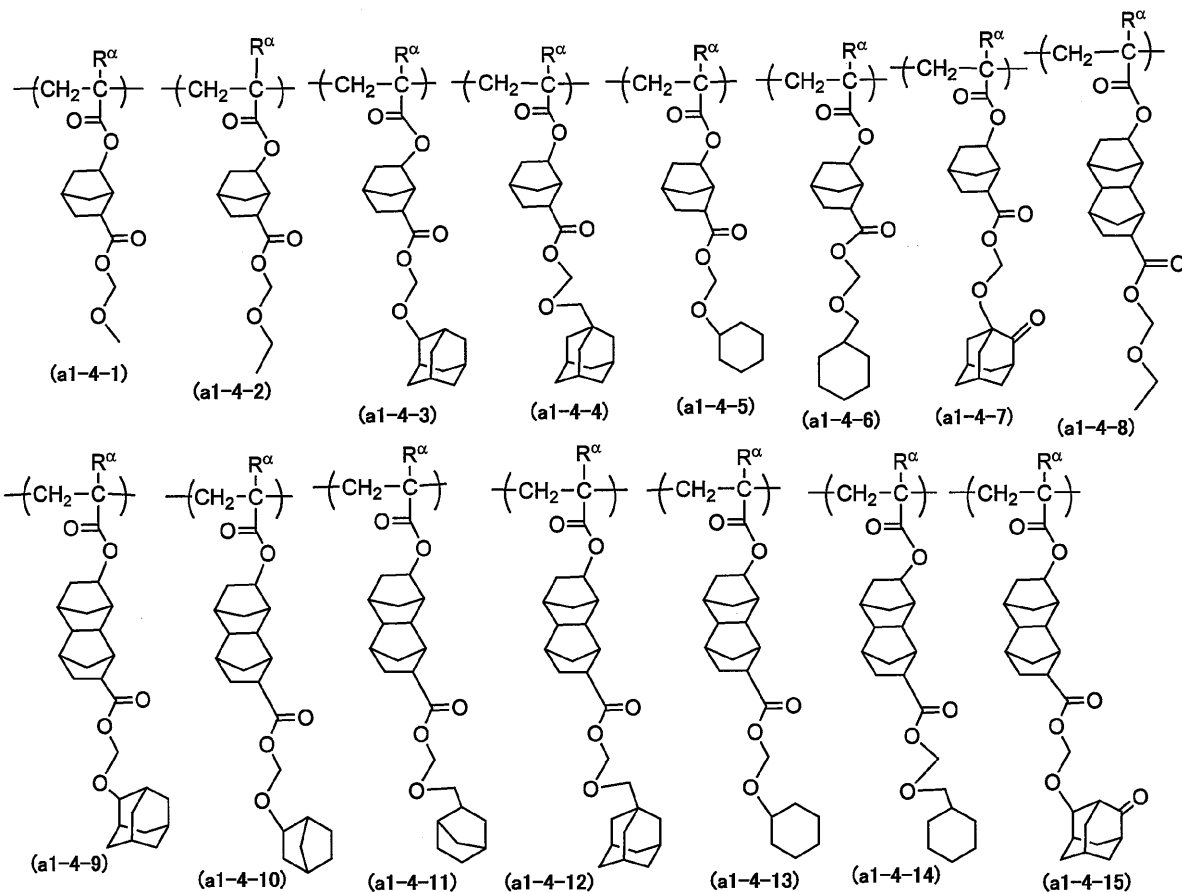
30



40

【 0 0 6 5】

【化 1 7】



10

20

【0066】

構成単位 (a1) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

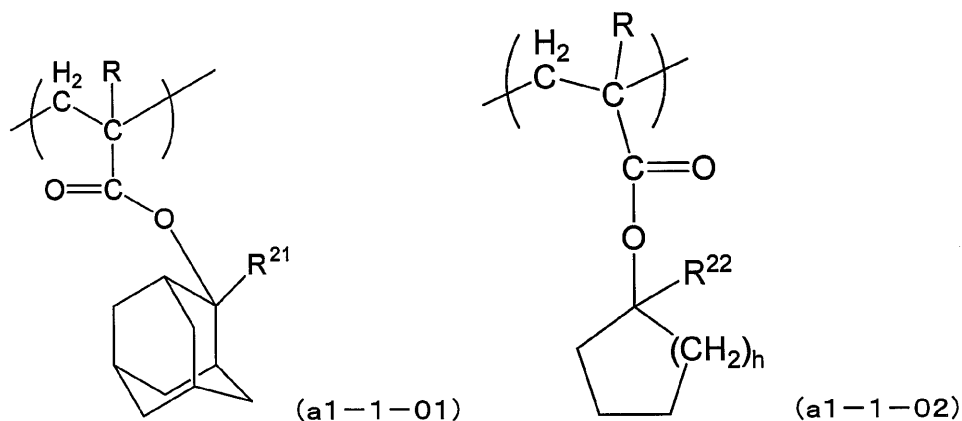
その中でも、一般式 (a1-1) 又は (a1-3) で表される構成単位が好ましく、具体的には、式 (a1-1-1) ~ (a1-1-4)、式 (a1-1-16) ~ (a1-1-17)、式 (a1-1-20) ~ (a1-1-23)、式 (a1-1-26)、式 (a1-1-32) ~ (a1-1-33) および式 (a1-3-25) ~ (a1-3-28) からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位 (a1) としては、特に式 (a1-1-1) ~ (a1-1-3) および式 (a1-1-26) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-1-01) で表されるもの；式 (a1-1-16) ~ (a1-1-17)、式 (a1-1-20) ~ (a1-1-23) および式 (a1-1-32) ~ (a1-1-33) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-1-02) で表されるもの；式 (a1-3-25) ~ (a1-3-26) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-3-01) で表されるもの、又は式 (a1-3-27) ~ (a1-3-28) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-3-02) で表されるものも好ましい。

40

【0067】

【化 1 8】



10

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、 R^{21} は低級アルキル基を示す。 R^{22} は低級アルキル基を示す。hは1～6の整数を表す。)

【0068】

一般式(a1-1-01)において、Rについては上記と同様である。

R^{21} の低級アルキル基は、Rにおける低級アルキル基と同様であり、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基又はイソプロピル基が特に好ましい。

20

【0069】

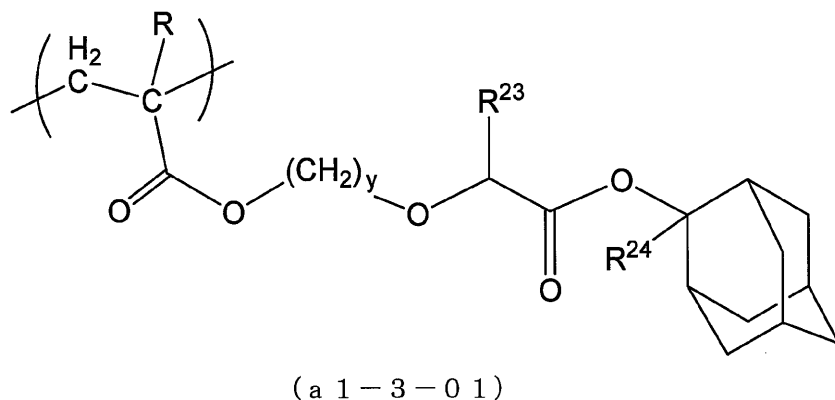
一般式(a1-1-02)において、Rについては上記と同様である。

R^{22} の低級アルキル基は、Rにおける低級アルキル基と同様であり、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

hは、1又は2が好ましい。

【0070】

【化 1 9】



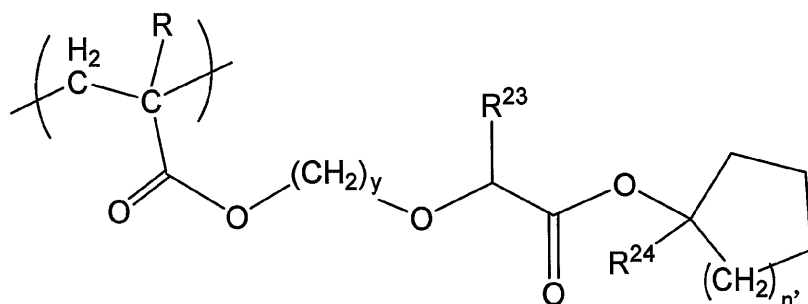
30

40

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； R^{24} は低級アルキル基であり、 R^{23} は水素原子またはメチル基であり、yは1～10の整数である。)

【0071】

【化 20】



(a 1-3-0 2)

10

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； R^{24} は低級アルキル基であり、 R^{23} は水素原子またはメチル基であり、 y は1～10の整数であり、 n' は1～6の整数である。)

【0072】

前記一般式(a 1-3-0 1)または(a 1-3-0 2)において、Rについては上記と同様である。

R^{23} は、水素原子が好ましい。

20

R^{24} の低級アルキル基は、Rにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましい。

y は、1～8の整数が好ましく、2～5の整数が特に好ましく、2が最も好ましい。

【0073】

(A 1)成分中、構成単位(a 1)の割合は、(A 1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0074】

30

(構成単位(a 2))

構成単位(a 2)は、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

構成単位(a 2)のラクトン環式基は、(A 1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含む現像液との親和性を高めたりする上で有効なものである。

40

【0075】

構成単位(a 2)としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4～6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえばβ-プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、γ-ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、δ-バレロラクトンから水素原子を1つ除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

【0076】

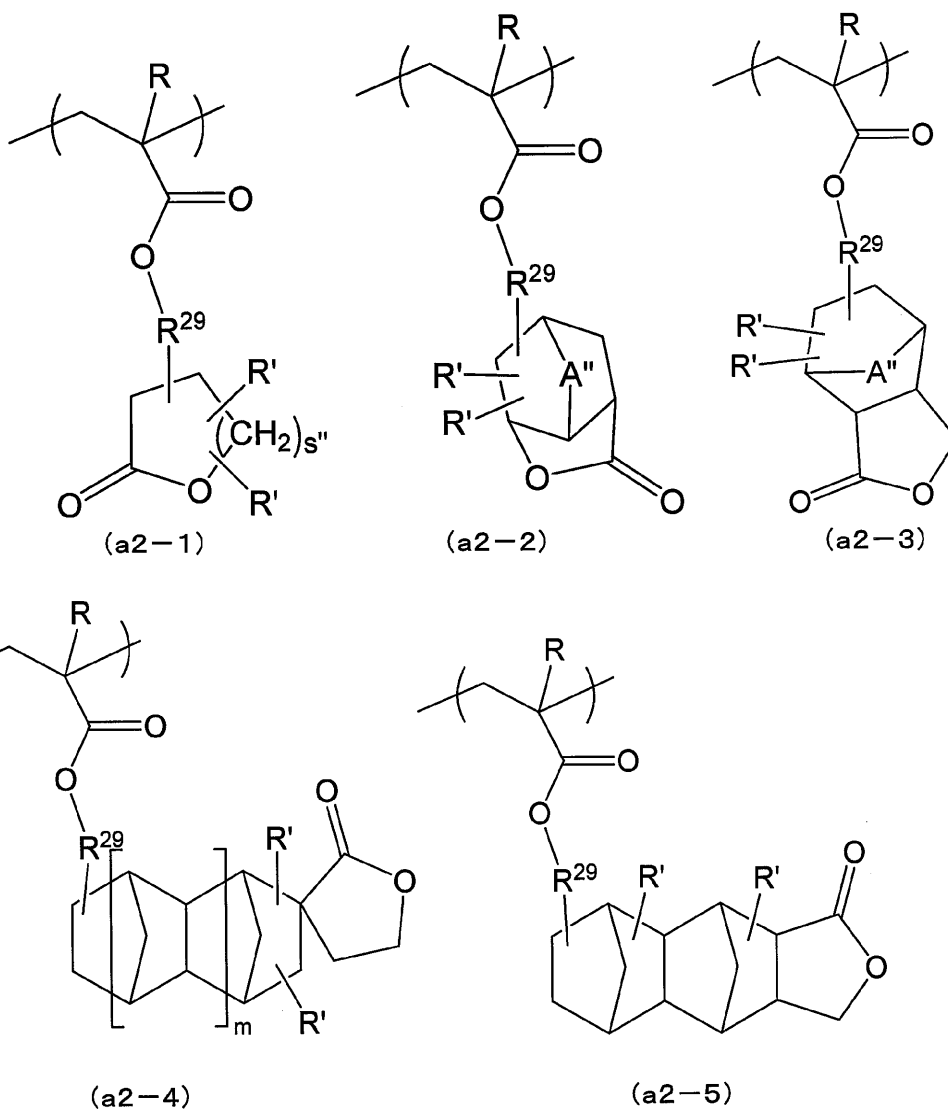
構成単位(a 2)の例として、より具体的には、下記一般式(a 2-1)～(a 2-5

50

)で表される構成単位が挙げられる。

【0077】

【化21】



10

20

30

〔式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；R'はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または-COOR''であり、R''は水素原子またはアルキル基であり；R²⁹は単結合または2価の連結基であり、s''は0または1～2の整数であり；A''は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；mは0または1の整数である。〕

40

【0078】

一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは、前記構成単位(a1)におけるRと同様である。

R'の炭素数1～5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、n-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。

R'の炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。

R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

R''は、水素原子または炭素数1～15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基

50

であることが好ましい。

R² が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数 1～10 であることが好ましく、炭素数 1～5 であることがさらに好ましい。

R² が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3～15 であることが好ましく、炭素数 4～12 であることがさらに好ましく、炭素数 5～10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

10

A² としては、炭素数 1～5 のアルキレン基または—O—が好ましく、炭素数 1～5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

R²⁻⁹ は単結合または 2 価の連結基である。2 価の連結基としては、前記一般式 (a 1-0-2) 中の Y² で説明した 2 価の連結基と同様であり、それらの中でも、アルキレン基、エステル結合 (—C(=O)—O—)、もしくはそれらの組み合わせであることが好ましい。R²⁻⁹ における 2 価の連結基としてのアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。具体的には、前記 Y² のうち A における脂肪族炭化水素基で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

s² は 1～2 の整数が好ましい。

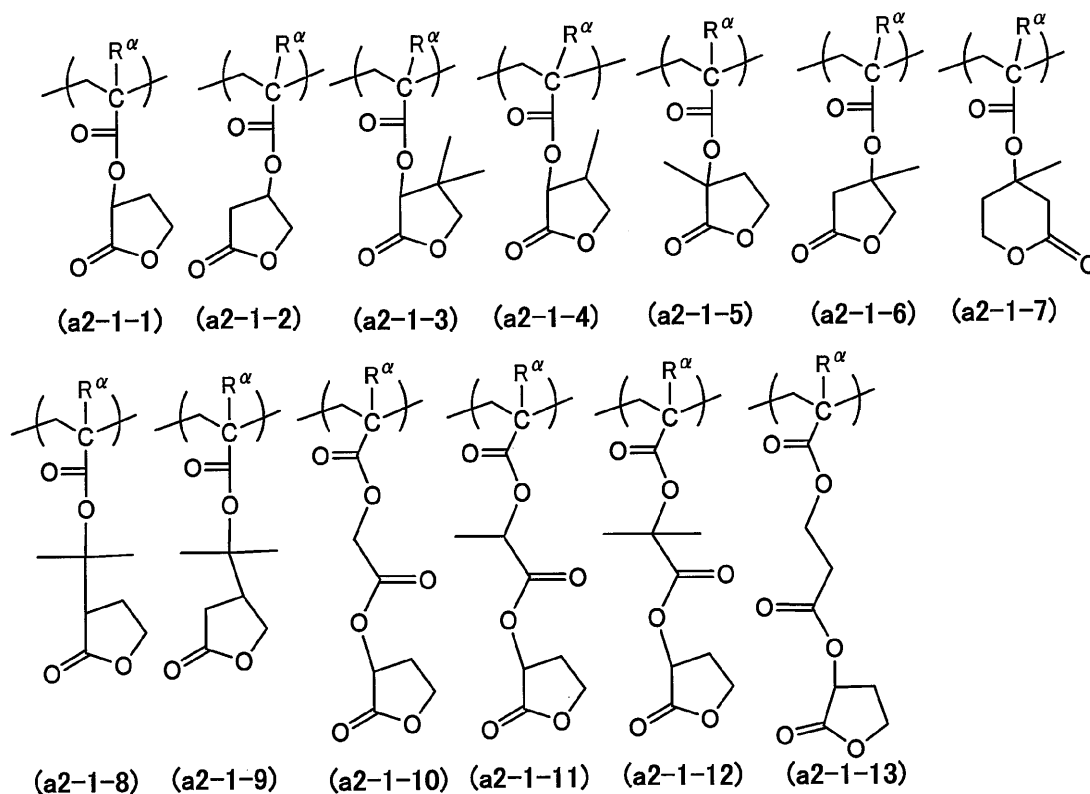
20

以下に、前記一般式 (a 2-1)～(a 2-5) で表される構成単位的具体例をそれぞれ例示する。

以下の各式中、R^α は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0079】

【化 22】

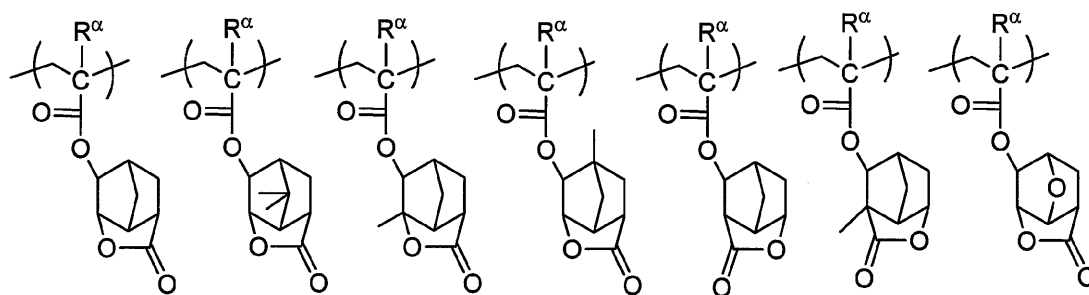


30

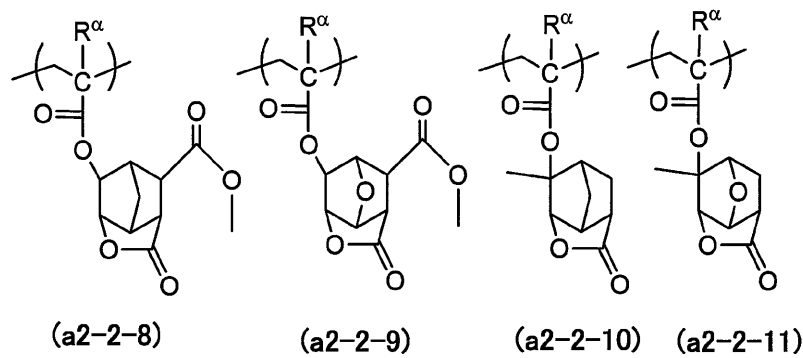
40

【0080】

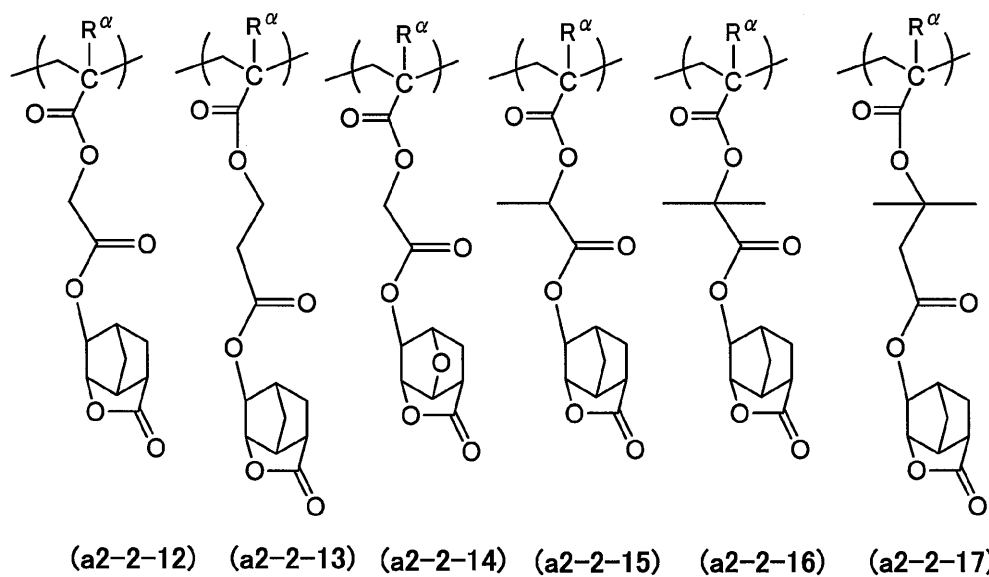
【化 2 3】



10



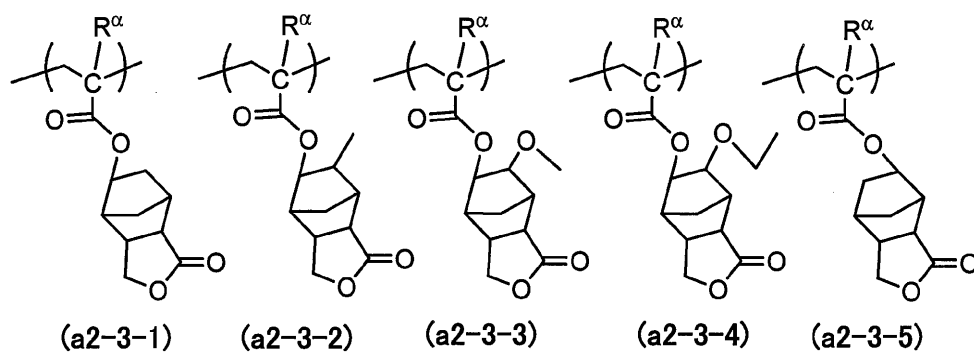
20



30

【 0 0 8 1 】

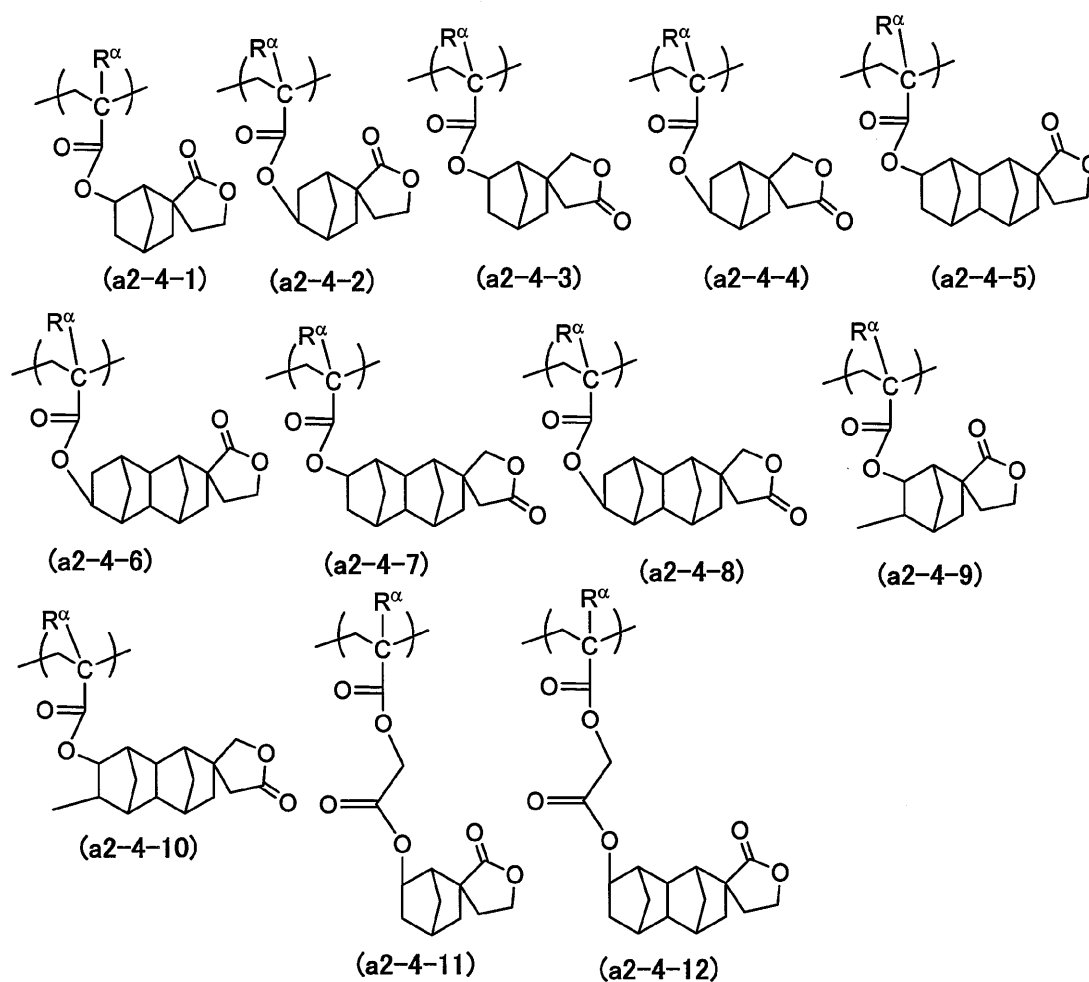
【化 2 4】



10

【 0 0 8 2】

【化 2 5】



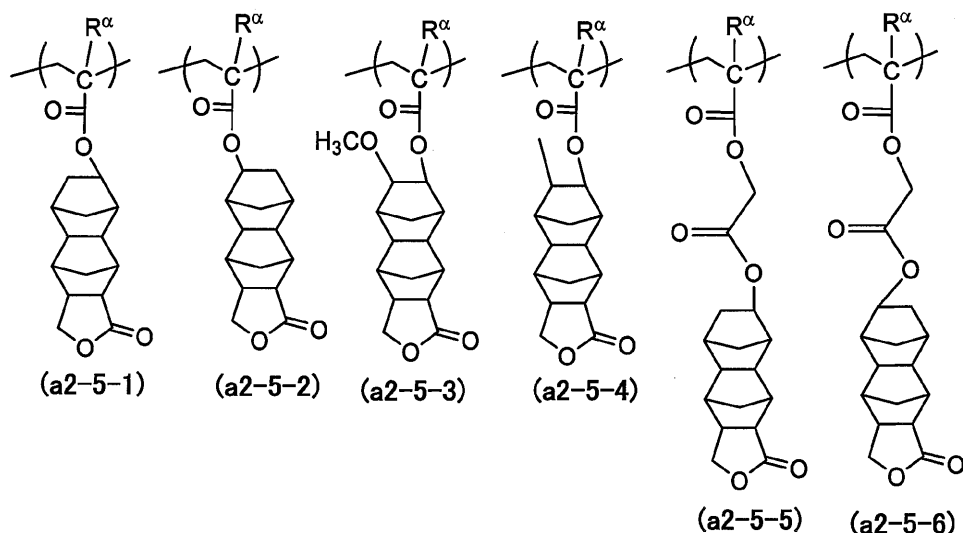
20

30

40

【 0 0 8 3】

【化 26】



10

【0084】

(A1)成分において、構成単位(a2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

構成単位(a2)としては、前記一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、一般式(a2-1)～(a2-3)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。なかでも、化学式(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-7)、(a2-3-1)および(a2-3-5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0085】

(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、5～60モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましく、20～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

30

【0086】

(構成単位(a3))

構成単位(a3)は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

(A1)成分が構成単位(a3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

40

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、環状の脂肪族炭化水素基(環式基)が挙げられる。該環式基としては、単環式基でも多環式基でもよく、例えばArFエキシマレーザ用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該環式基としては多環式基であることが好ましく、炭素数は7～30であることがより好ましい。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスクロアル

50

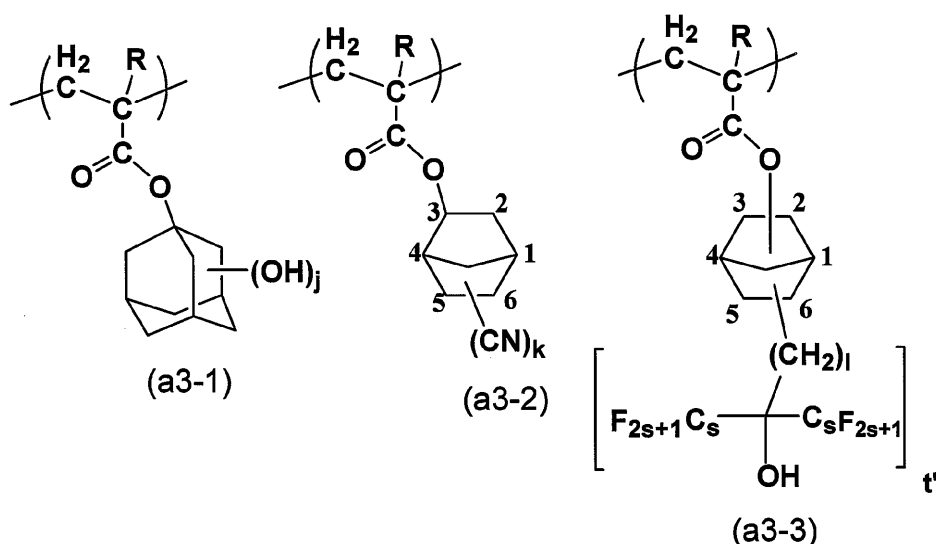
カン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから2個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

【0087】

構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記の式(a3-1)で表される構成単位、式(a3-2)で表される構成単位、式(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0088】

【化27】



(式中、Rは前記と同じであり、jは1~3の整数であり、kは1~3の整数であり、t'は1~3の整数であり、lは1~5の整数であり、sは1~3の整数である。)

【0089】

式(a3-1)中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合、水酸基が、アダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合、水酸基が、アダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

jは1であることが好ましく、特に、水酸基が、アダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

【0090】

式(a3-2)中、kは1であることが好ましい。シアノ基は、ノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

【0091】

式(a3-3)中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらは、アクリル酸のカルボキシ基の末端に、2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールは、ノルボルニル基の5又は6位に結合していることが好ましい。

【0092】

構成単位(a3)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A1)成分中、構成単位(a3)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位

の合計に対し、5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%がより好ましく、5～25モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0093】

(その他の構成単位)

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a1)～(a3)以外の他の構成単位を含んでいてもよい。

かかる他の構成単位は、上述の構成単位(a1)～(a3)に分類されない構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArFエキシマレーザ用、KrFエキシマレーザ用(好ましくはArFエキシマレーザ用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

かかる他の構成単位としては、たとえば、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a4)、サルトン構造を側鎖に有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a5)、ヒドロキシスチレンまたはビニル(ヒドロキシナフタレン)から誘導される構成単位(a6)、スチレンまたはビニルナフタレンから誘導される構成単位(a7)等が挙げられる。

【0094】

・構成単位(a4)について

構成単位(a4)は、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

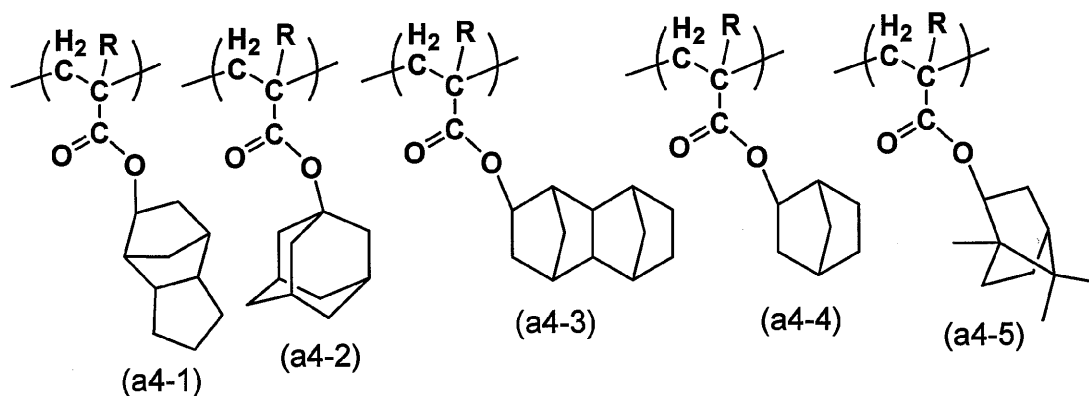
構成単位(a4)において、該多環式基は、たとえば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザ用、KrFエキシマレーザ用(好ましくはArFエキシマレーザ用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特に、トリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位(a4)として、具体的には、下記一般式(a4-1)～(a4-5)で表される構造のものを例示することができる。

【0095】

【化28】



(式中、Rは前記と同じである。)

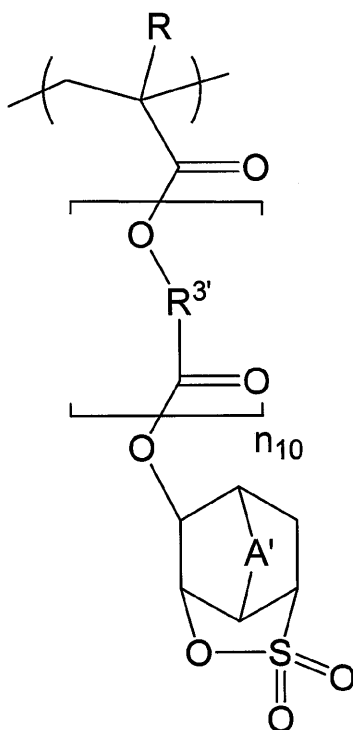
【0096】

かかる構成単位(a4)を(A1)成分に含有させる際には、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位(a4)を1～30モル%含有させることが好ましく、10～20モル%含有させることがより好ましい。

・構成単位（a 5）について

【 0 0 9 8 】

【化 2 9】



(a 5 - 1)

10

20

30

【 0 0 9 9 】

A' はメチレン基、酸素原子 (—O—) または硫黄原子 (—S—) であることが好ましい。

n_{10} は 0 又は 1 が好ましい。

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

構成単位（a 5）は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位（a 5）を（A 1）成分に含有させる場合、構成単位（a 5）の割合は、（A 1）成分を構成する全構成単位の合計に対して、1～60モル％が好ましく、5～55モル％がより好ましく、10～50モル％がさらに好ましい。

【 0 1 0 1 】

・構成単位（a 6）について

「ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

50

ヒドロキシスチレンは、ベンゼン環に、1つのビニル基と、少なくとも1つの水酸基とが結合した化合物である。ベンゼン環に結合する水酸基の数は、1～3が好ましく、1が特に好ましい。ベンゼン環における水酸基の結合位置は特に限定されない。水酸基の数が1つである場合は、ビニル基の結合位置に対してパラ位（4位）が好ましい。水酸基の数が2以上の整数である場合は、任意の結合位置を組み合わせることができる。

本明細書において、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたヒドロキシスチレンを「 α 置換ヒドロキシスチレン」ということがある。また、ヒドロキシスチレンと α 置換ヒドロキシスチレンとを包括して「（ α 置換）ヒドロキシスチレン」ということがある。

α 置換ヒドロキシスチレンの α 位の炭素原子に結合する置換基としては、前記 α 置換アクリル酸エステルの α 位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

（ α 置換）ヒドロキシスチレンのベンゼン環に結合してもよい、水酸基以外の置換基としては、特に限定されず、たとえば、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

【0102】

「ビニル（ヒドロキシナフタレン）から誘導される構成単位」とは、ビニル（ヒドロキシナフタレン）のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

ビニル（ヒドロキシナフタレン）は、ナフタレン環に、1つのビニル基と、少なくとも1つの水酸基とが結合した化合物である。ビニル基は、ナフタレン環の1位に結合していてもよく、2位に結合していてもよい。ナフタレン環に結合する水酸基の数は、1～3が好ましく、1が特に好ましい。ナフタレン環における水酸基の結合位置は特に限定されない。ナフタレン環の1位または2位にビニル基が結合している場合、水酸基の結合位置はナフタレン環の5～8位のいずれかが好ましい。特に、水酸基の数が1つである場合は、ナフタレン環の5～7位のいずれかが好ましく、5または6位がより好ましい。水酸基の数が2以上の整数である場合は、任意の結合位置を組み合わせることができる。

本明細書において、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたビニル（ヒドロキシナフタレン）を「 α 置換ビニル（ヒドロキシナフタレン）」ということがある。また、ビニル（ヒドロキシナフタレン）と α 置換ビニル（ヒドロキシナフタレン）とを包括して「（ α 置換）ビニル（ヒドロキシナフタレン）」ということがある。

α 置換ビニル（ヒドロキシナフタレン）の α 位の炭素原子に結合する置換基としては、 α 置換アクリル酸エステルの α 位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

（ α 置換）ビニル（ヒドロキシナフタレン）のナフタレン環に結合してもよい、水酸基以外の置換基としては、（ α 置換）ヒドロキシスチレンのベンゼン環に結合してもよい、水酸基以外の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0103】

構成単位（a6）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位（a6）を（A1）成分に含有させる場合、構成単位（a6）の割合は、（A1）成分を構成する全構成単位の合計に対して、10～90モル%が好ましく、20～85モル%がより好ましく、30～80モル%がさらに好ましい。

【0104】

・構成単位（a7）について

「スチレンから誘導される構成単位」とは、スチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

本明細書において、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたスチレンを「 α 置換スチレン」ということがある。

α 置換スチレンの α 位の炭素原子に結合する置換基としては、前記 α 置換アクリル酸エ

10

20

30

40

50

ステルの α 位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

α 置換スチレンのベンゼン環は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、たとえば、フッ素原子、炭素数 1～5 のアルキル基またはフッ素化アルキル基、炭素数 3～20 の環状アルキル基等が挙げられる。

【0105】

「ビニルナフタレンから誘導される構成単位」とは、ビニルナフタレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

本明細書において、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたビニルナフタレンを「 α 置換ビニルナフタレン」ということがある。

α 置換ビニルナフタレンの α 位の炭素原子に結合する置換基としては、前記 α 置換アクリル酸エステルの α 位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

10

α 置換ビニルナフタレンのナフタレン環は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、たとえば、フッ素原子、炭素数 1～5 のアルキル基またはフッ素化アルキル基、炭素数 3～15 の環状アルキル基等が挙げられる。

【0106】

構成単位 (a7) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位 (a7) を (A1) 成分に含有させる場合、構成単位 (a7) の割合は、(A1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、1～40 モル%が好ましく、1～30 モル%がより好ましい。

20

【0107】

本発明のレジスト組成物において、(A1) 成分は、構成単位 (a1) を有する高分子化合物であることが好ましい。

かかる (A1) 成分としては、たとえば、構成単位 (a1)、(a2) および (a3) からなる共重合体；構成単位 (a1)、(a2)、(a3) および (a4) からなる共重合体；構成単位 (a1)、(a2)、(a3) および (a5) からなる共重合体；構成単位 (a1) および (a6) からなる共重合体等が例示できる。

【0108】

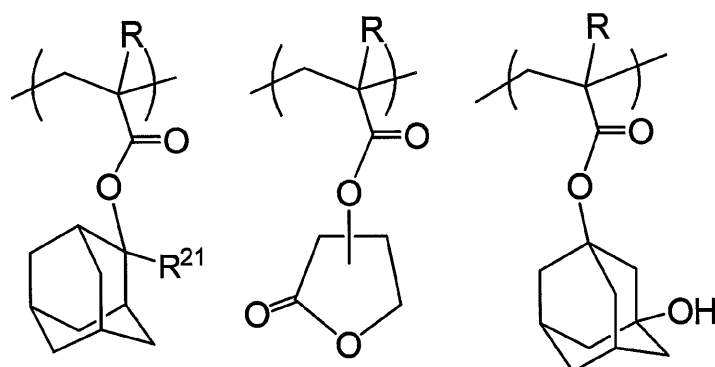
(A) 成分中、(A1) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

30

本発明において、(A1) 成分としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。

【0109】

【化30】



(A1-11)

40

[式中、R、R²¹ はそれぞれ前記と同じである。複数の R はそれぞれ同じであっても異

50

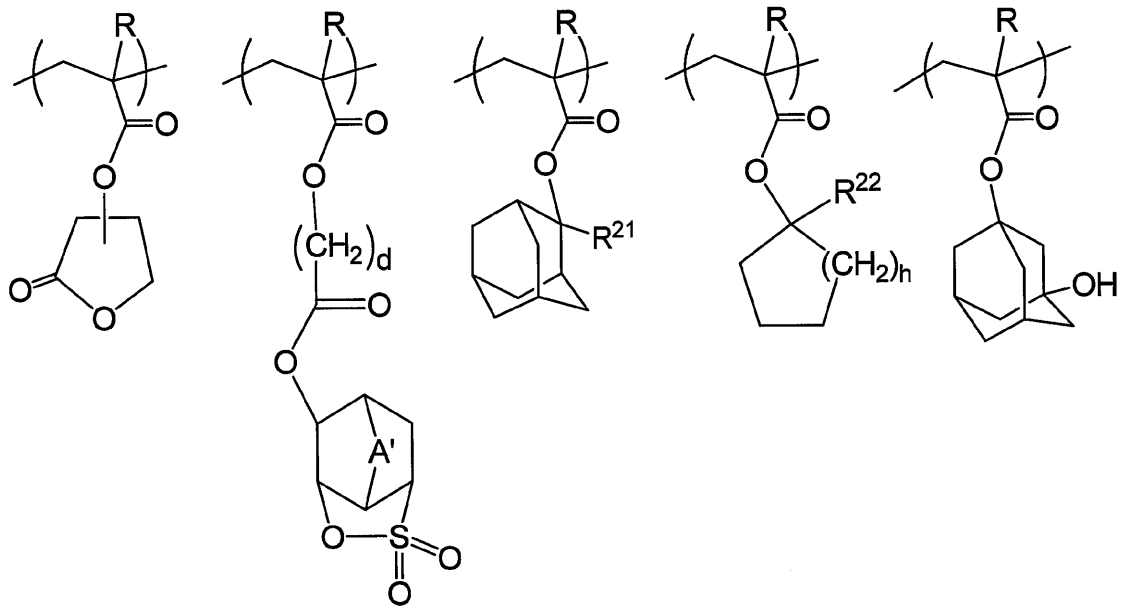
なっているもよい。]

【0110】

式(A1-11)中、 R^{21} の低級アルキル基は、Rの低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【0111】

【化31】



(A1-12)

[式中、R、 R^{21} 、 R^{22} 、h、A'はそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同じであっても異なっているもよい。dは1～5である。]

【0112】

式(A1-12)中、 R^{21} の低級アルキル基は、Rの低級アルキル基と同様であり、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が特に好ましく、イソプロピル基が最も好ましい。

R^{22} の低級アルキル基は、Rの低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。

hは、1又は2が好ましい。

dは1～3であることが好ましく、1又は2であることが特に好ましい。

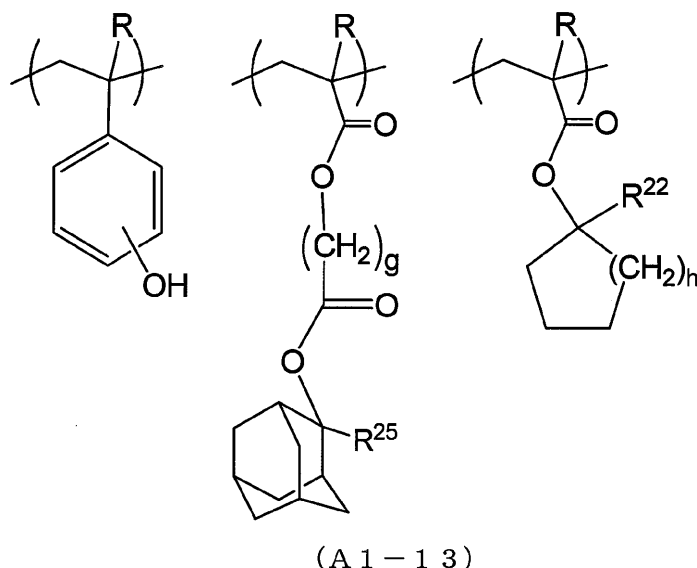
【0113】

10

20

30

【化 3 2】



10

[式中、R、R²²、hはそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。R²⁵は低級アルキル基であり、gは1～5である。]

20

【0114】

式(A1-13)中、R²²の低級アルキル基は、Rの低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が特に好ましく、エチル基が最も好ましい。

hは、1～4が好ましい。

R²⁵の低級アルキル基は、Rの低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。

gは1～3であることが好ましく、1又は2であることが特に好ましい。

【0115】

(A1)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

30

また、(A1)成分には、上記重合の際に、たとえばHS-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂-OHのような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に-C(CF₃)₂-OH基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

【0116】

(A1)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、1000～50000が好ましく、1500～30000がより好ましく、2500～20000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

40

また(A1)成分の分散度(Mw/Mn)は1.0～5.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましく、1.0～2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

【0117】

本発明のレジスト組成物は、(A)成分として前記(A1)成分に該当しない、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分を含有してもよい。

前記(A1)成分に該当しない基材成分としては、特に限定されず、化学増幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの、たとえばノボラック樹脂

50

、ポリヒドロキシスチレン（PHS）系樹脂等のベース樹脂、低分子化合物成分（（A2）成分）から任意に選択して用いることができる。

（A2）成分としては、たとえば、分子量が500以上4000未満であって、上述の（A1）成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基と親水性基とを有する低分子化合物が挙げられる。当該低分子化合物として具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物における水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性溶解抑制基で置換されたもの等が挙げられる。

【0118】

本発明のレジスト組成物において、（A）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

（A）成分中の（A1）成分の割合は、（A）成分の総質量に対し、25質量%以上が好ましく、50質量%がより好ましく、75質量%がさらに好ましく、100質量%であってもよい。該割合が25質量%以上であると、高解像性で、矩形性のより高いレジストパターンが形成されやすくなる。

本発明のレジスト組成物中、（A）成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

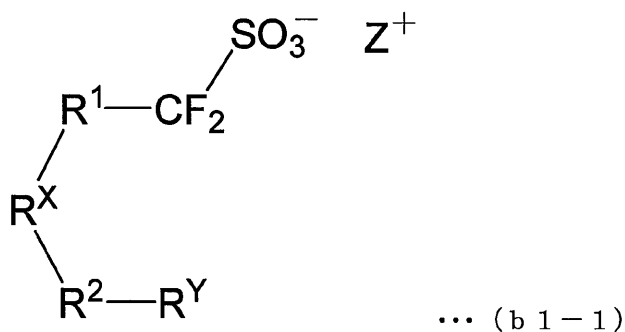
【0119】

<（B）成分>

本発明のレジスト組成物において、（B）成分は、下記一般式（b1-1）で表される化合物からなる酸発生剤（B1）（以下「（B1）成分」という。）を含有する。

【0120】

【化33】



[式中、 R^X は炭素数3～20の二価の脂肪族基であり、 R^Y は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を有する炭素数3～20の一価の脂肪族基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 Z^+ は一価の有機カチオンである。]

【0121】

・（B1）成分のアニオン部について

前記式（b1-1）式中、 R^X は、炭素数3～20の二価の脂肪族基である。

本発明において「脂肪族基」とは、芳香族性を持たない基を意味し、脂肪族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基中にヘテロ原子を有するものを包含する。

R^X における脂肪族基の炭素数は3～20であり、3～16が好ましく、3～12がより好ましく、3～10が特に好ましい。

R^X における脂肪族基の好適なものとしては、炭素数3～20の二価の炭化水素基が挙げられる。該炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよい。

該炭化水素基が「置換基を有する」とは、炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

【0122】

R^X における脂肪族基としての炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であっても

よい。この炭化水素基として具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（鎖式基）、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【0123】

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（鎖式基）の炭素数は3～12が好ましく、3～10がより好ましく、3～8が特に好ましい。

鎖式基として具体的には、メチレン基、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等の直鎖状のアルキレン基；アルキルアルキレン基等の分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

10

該アルキルアルキレン基としては、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2C(CH_3)(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などが挙げられる。

鎖式基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、炭素数1～5のアルコキシアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。また、鎖式基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよい。

20

【0124】

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子2個を除いた基：二価の脂環式基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖式基の末端に結合するか又は鎖式基の途中に介在する基などが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基（二価の脂環式基）は、炭素数が3～16であることが好ましく、3～12であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基（二価の脂環式基）は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。二価の単環式基としては、炭素数3～6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。二価の多環式基としては、炭素数7～12のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

30

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基、炭素数1～5のアルコキシアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。また、脂環式基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよい。

40

【0125】

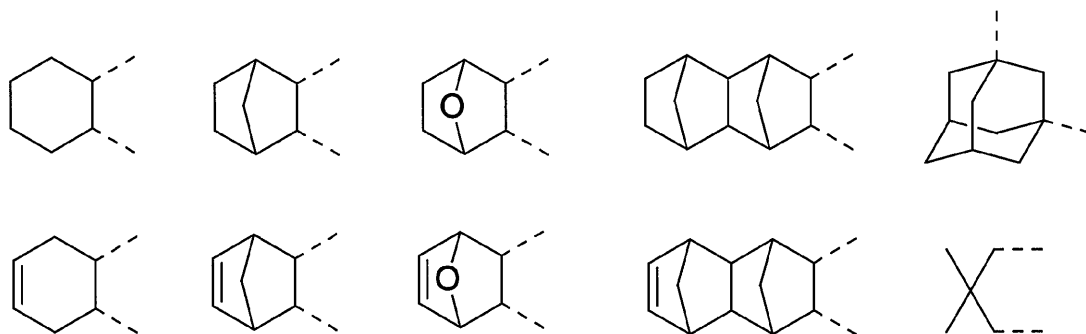
上記のなかでも、 R^X としては、有機溶剤への溶解性がより高まることから、炭素数3～20の二価の脂環式基であることが好ましく、炭素数3～20の二価の多環式基であることが特に好ましい。

【0126】

以下に、 R^X の炭素数3～20の二価の脂肪族基の具体例を示す。なお、1つの脂肪族基から伸びる2本の破線（結合手）はそれぞれ R^1 、 R^2 と結合する。

【0127】

【化 3 4】



10

【0128】

前記式 (b 1-1) 式中、 R^Y は、 $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ を有する炭素数 3～20 の一価の脂肪族基である。

R^Y における脂肪族基の炭素数は 3～16 が好ましく、3～12 がより好ましく、4～9 が特に好ましい。

R^Y における脂肪族基の好適なものとしては、炭素数 3～20 の一価の炭化水素基等が挙げられる。該炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよい。

20

該炭化水素基が「置換基を有する」とは、炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

【0129】

R^Y における脂肪族基としての炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。

この炭化水素基として具体的には、上述した R^X の脂肪族基についての説明の中で例示した炭化水素基の一価のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（鎖式基）、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

R^Y が構造中に環を含む脂肪族炭化水素基である場合、 $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ は、脂環式基の環骨格中に含まれていてもよく、含まれていなくてもよい。

30

「 $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ が、脂環式基の環骨格中に含まれている」とは、脂環式基を構成する炭素原子の一部が $-C(=O)-O-$ もしくは $-S(=O)_2-$ 又はこれらのいずれか一つを含む基で置換されていること、脂環式基の水素原子の少なくとも一部が $-C(=O)-O-$ もしくは $-S(=O)_2-$ 又はこれらのいずれか一つを含む基で置換されていること、を意味する。

「 $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ が、脂環式基の環骨格中に含まれていない」とは、脂環式基と R^2 との間に、 $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ が存在していることを意味する。

【0130】

R^Y として具体的には、単環式基の環骨格を構成する「 $-CH_2-$ 」が「 $-SO_2-$ 」で置換されたモノシクロアルカンから水素原子 1 つを除いた基、単環式基の環骨格を構成する「 $-CH_2-CH_2-$ 」が「 $-O-SO_2-$ 」で置換されたモノシクロアルカンから水素原子 1 つを除いた基、「(モノシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基) $-R^{9,8}-S(=O)_2-O-$ 」で表される基等が挙げられる。

40

また、多環式基の環骨格を構成する「 $-CH_2-$ 」が「 $-SO_2-$ 」で置換されたポリシクロアルカン（ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等）から水素原子 1 つを除いた基、多環式基の環骨格を構成する「 $-CH_2-CH_2-$ 」が「 $-O-SO_2-$ 」で置換されたポリシクロアルカンから水素原子 1 つを除いた基、多環式基の環骨格を構成する「 $-CH_2-CH_2-$ 」が「 $-O-C(=O)-$ 」で置換されたポリシクロアルカンから水素原子 1 つを除いた基、「(ポリシクロアルカンから 1 個の水素原

50

子を除いた基) $-R^{99}-S(=O)_2-O-$ で表される基等が挙げられる。

なお、 R^{98} 、 R^{99} は、それぞれ独立に単結合又はアルキレン基を示す。該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3(メチレン基、エチレン基、プロピレン基)が特に好ましい。

【0131】

上記のなかでも、 R^Y としては、露光により発生する酸の拡散が制御され、リソグラフィ特性がより向上することから、環骨格中に $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ を含む環式基であることが特に好ましい。

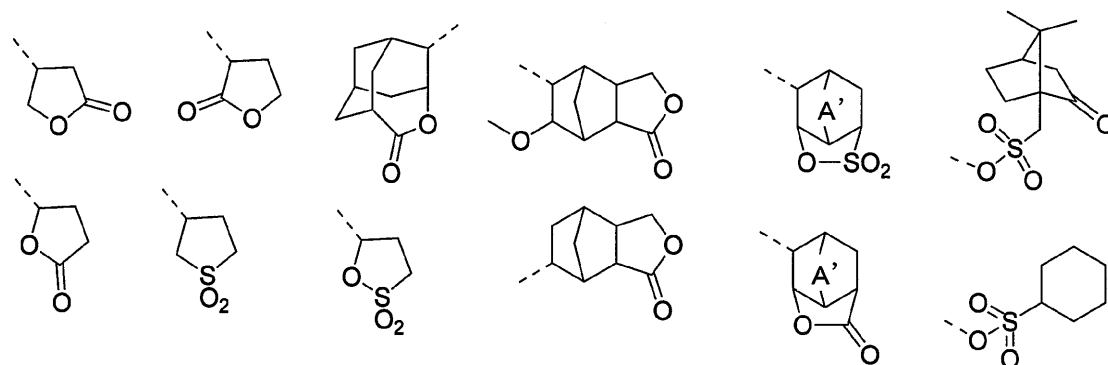
【0132】

以下に、 R^Y の $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ を有する炭素数3～20の一価の脂肪族基の具体例を示す。なお、1つの脂肪族基から伸びる1本の破線(結合手)は R^2 と結合する。

10

【0133】

【化35】



20

【0134】

前記式中、 A' は、酸素原子($-O-$)若しくは硫黄原子($-S-$)を含んでいてもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子である。

A' における炭素数1～5のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に $-O-$ または $-S-$ が介在する基が挙げられ、たとえば $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。

30

A' としては、炭素数1～5のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

【0135】

前記式(b1-1)式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、二価の連結基である。

R^1 、 R^2 における二価の連結基は、上記一般式(a1-0-2)における Y^2 の二価の連結基と同様であり、アルキレン基、二価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む二価の連結基が好適なものとして挙げられる。

40

R^1 、 R^2 における二価の連結基としては、エーテル結合($-O-$)、エステル結合($-C(=O)-O-$)、アミド結合($-C(=O)-NH-$)、カルボニル基($-C(=O)-$)、カーボネート結合($-O-C(=O)-O-$)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；又は該酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が好ましい。

該組み合わせとしては、たとえば、 $-R^{91}-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{92}-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ (式中、 $R^{91} \sim R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。)等が挙げられる。

$R^{91} \sim R^{93}$ におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基

50

が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～8が好ましく、1～5がより好ましく、1～3（メチレン基、エチレン基、プロピレン基）が特に好ましい。

上記のなかでも、 R^1 、 R^2 としては、それぞれ、エステル結合、エステル結合を含む二価の連結基が好ましく、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{9,2}-$ がより好ましい。特に好ましくは、 R^1 が $-C(=O)-O-R^{9,2}-$ 、 R^2 が $-C(=O)-O-$ となる組合せである。

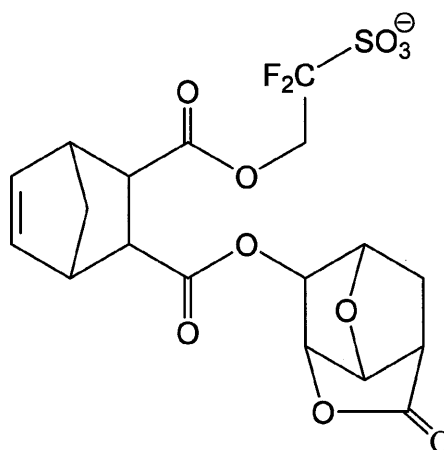
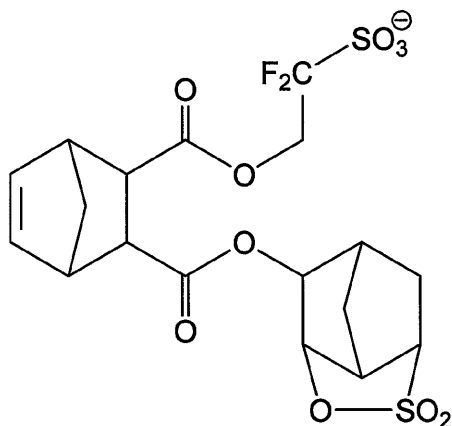
【0136】

以下に、(B1)成分のアニオン部の具体例を示す。

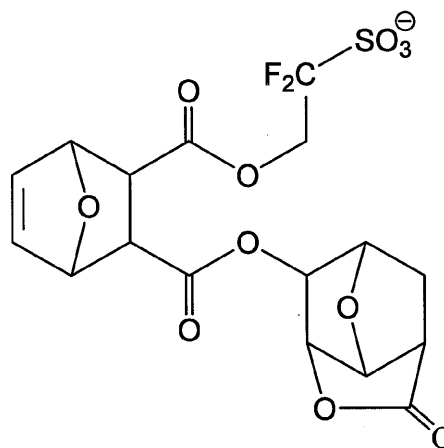
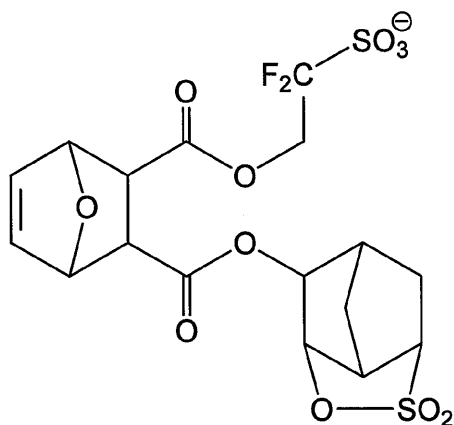
【0137】

【化36】

10



20



30

【0138】

・(B1)成分のカチオン部について

前記式(b1-1)中、 Z^+ の一価の有機カチオンとしては、特に限定されず、従来、オニウム塩系酸発生剤のカチオン部として知られているものを適宜用いることができる。

かかるカチオン部としては、スルホニウムイオン又はヨードニウムイオンが好ましく、特にスルホニウムイオンが好ましい。

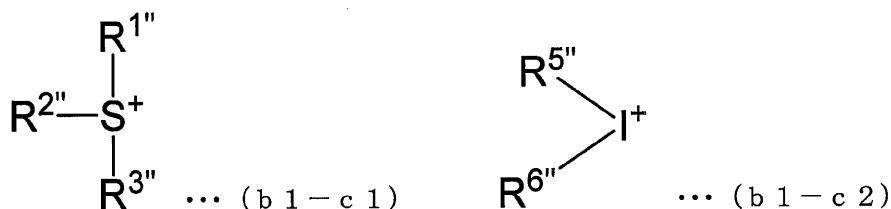
40

【0139】

Z^+ の一価の有機カチオンのなかで特に好適なものとしては、下記の一般式(b1-c1)又は一般式(b1-c2)で表される有機カチオンが挙げられる。

【0140】

【化 3 7】



〔式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表し、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。式 (b1-c1) における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。〕

10

【0141】

前記式 (b1-c1) 中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

また、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

20

【0142】

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基としては、たとえば、炭素数6～20の無置換のアリール基；該無置換のアリール基の水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基 (=O)、アリール基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ 等で置換された置換アリール基； $-(R^{4'})-C(=O)-R^{5'}$ が挙げられる。

$R^{4'}$ は炭素数1～5のアルキレン基である。 $R^{5'}$ はアリール基である。 $R^{5'}$ のアリール基としては、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

30

【0143】

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ は、それぞれ、炭素数1～15の直鎖状、分岐鎖状若しくは炭素数3～20の環状の飽和炭化水素基、又は、炭素数2～5の直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基である。

直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素基は、炭素数1～15であり、4～10であることが好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

分岐鎖状の飽和炭化水素基としては、第3級アルキル基を除き、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

40

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 (=O)、シアノ基、カルボキシ基等が挙げられる。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i s o-プロポキシ基、n-ブトキシ基、t e r t-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基

50

、エトキシ基が最も好ましい。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0144】

R^6 、 R^7 、 R^8 における炭素数3～20の環状の飽和炭化水素基としては、多環式基、単環式基のいずれでもよく、例えば、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

該環状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該環状のアルキル基が有する環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該環状のアルキル基が有する環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンの環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された複素シクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。また、前記環の構造中にエステル結合($-C(=O)-O-$)を有していてもよい。具体的には、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基等のラクトン含有単環式基や、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基等のラクトン含有多環式基等が挙げられる。

後者の例における置換基としては、上述した直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が有してもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0145】

また、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と、環状アルキル基との組み合わせであってもよい。

直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と環状アルキル基との組合せとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基に置換基として環状のアルキル基が結合した基、環状のアルキル基に置換基として直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が結合した基等が挙げられる。

【0146】

R^6 、 R^7 、 R^8 における直鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。

R^6 、 R^7 、 R^8 における分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

該直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0147】

R^1 ～ R^3 において、無置換のアリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

【0148】

R^1 ～ R^3 の置換アリール基におけるアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

置換アリール基におけるアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキ

10

20

30

40

50

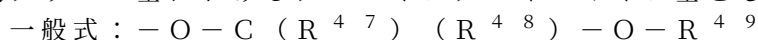
シ基、tert-ブトキシ基であることが最も好ましい。

置換アリール基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

置換アリール基におけるアリール基としては、前記R¹～R³のアリール基と同様のものが挙げられ、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～10のアリール基がより好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。

【0149】

置換アリール基におけるアルコキシアルキルオキシ基としては、たとえば、



[式中、R⁴⁷、R⁴⁸はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、R⁴⁹はアルキル基である。]で表される基が挙げられる。

10

R⁴⁷、R⁴⁸において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～5であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

R⁴⁷、R⁴⁸は、少なくとも一方が水素原子であることが好ましい。特に、一方が水素原子であり、他方が水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

R⁴⁹のアルキル基としては、好ましくは炭素数が1～15であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

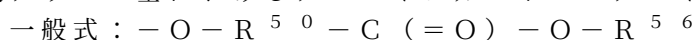
R⁴⁹における直鎖状、分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が1～5であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。

R⁴⁹における環状のアルキル基としては、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的には炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等が挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

20

【0150】

置換アリール基におけるアルコキシカルボニルアルキルオキシ基としては、たとえば、



30

[式中、R⁵⁰は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基であり、R⁵⁶は第3級アルキル基である。]で表される基が挙げられる。

R⁵⁰における直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基としては、炭素数が1～5であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基などが挙げられる。

R⁵⁶における第3級アルキル基としては、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルペンチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基などが挙げられる。

40

さらに、前記一般式中のR⁵⁶をR^{56'}で置き換えた基も挙げられる。R^{56'}は、水素原子、フッ素化アルキル基又は環構造中にヘテロ原子を含む脂肪族環式基である。環

50

構造中にヘテロ原子を含む脂肪族環式基として具体的には、後述の式 (L 1) ~ (L 6)、(S 1) ~ (S 4) で表される基等が挙げられる。

【0151】

R^1 ~ R^3 のアリール基としては、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが好ましい。

【0152】

R^1 ~ R^3 のアルキル基としては、たとえば、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。なかでも、解像性に優れる点から、炭素数 1 ~ 5 であることが好ましい。具体的には、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、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

【0153】

R^1 ~ R^3 のアルケニル基としては、たとえば、炭素数 2 ~ 10 であることが好ましく、2 ~ 5 がより好ましく、2 ~ 4 がさらに好ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基 (アリル基)、ブチニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

【0154】

R^1 ~ R^3 のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて 3 ~ 10 員環を形成していることが好ましく、5 ~ 7 員環を形成していることが特に好ましい。

R^1 ~ R^3 のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの 1 つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記 R^1 ~ R^3 のアリール基と同様のものが挙げられる。

【0155】

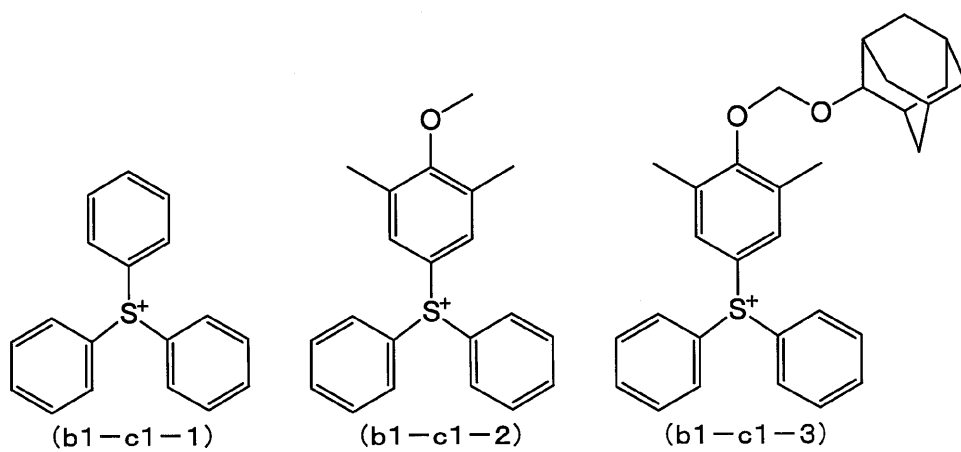
前記式 (b 1 - c 1) で表される有機カチオンの具体例としては、たとえば、トリフェニルスルホニウム、(3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-アダマントキシメチルオキシ)-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-アダマントキシメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウム、モノフェニルジメチルスルホニウム、ジフェニルモノメチルスルホニウム、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウム、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウム、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウム、1-フェニルテトラヒドロチオフェニウム、1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム、1-フェニルテトラヒドロチオピラニウム、1-(4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオピラニウム等が挙げられる。

【0156】

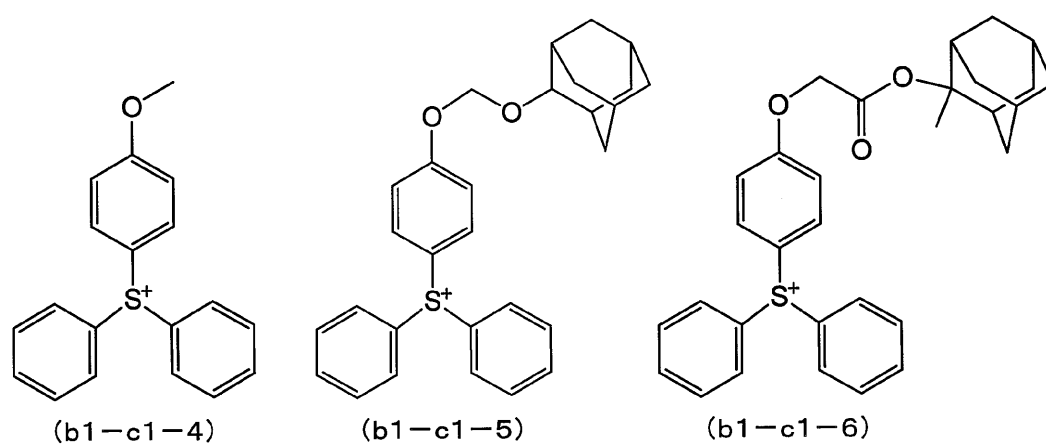
また、前記式 (b 1 - c 1) で表される有機カチオンの好適なものとしては、以下に示すものが挙げられる。

【 0 1 5 7 】

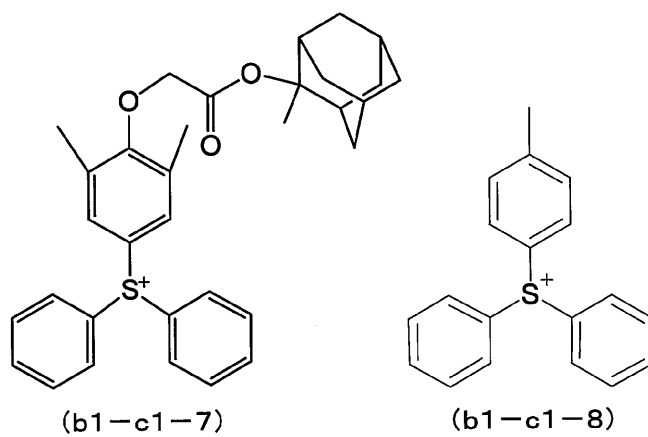
【 化 3 8 】



10



20

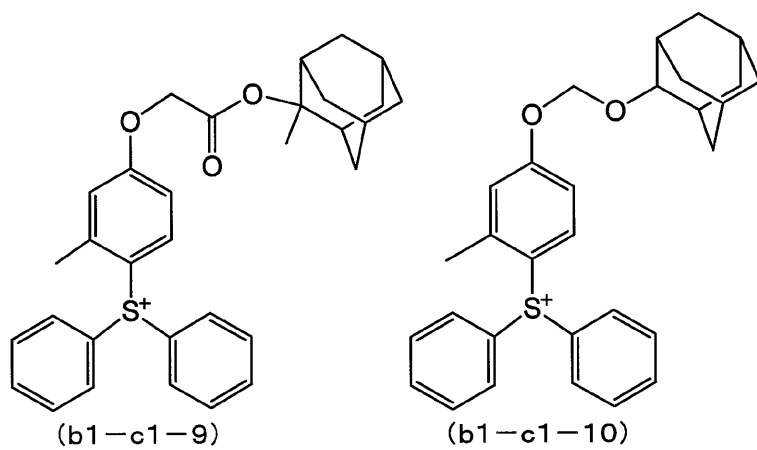


30

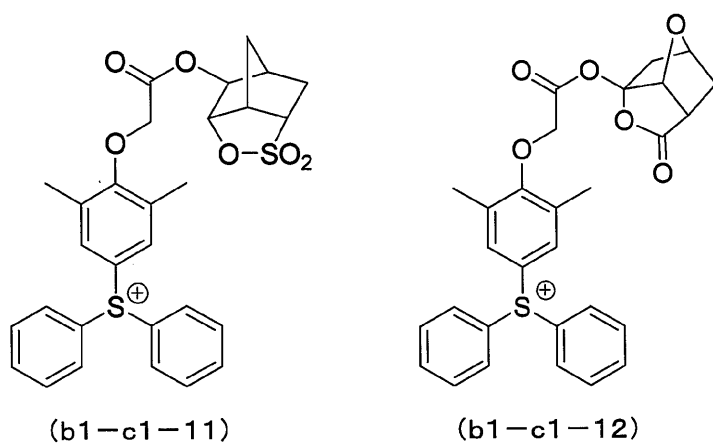
40

【 0 1 5 8 】

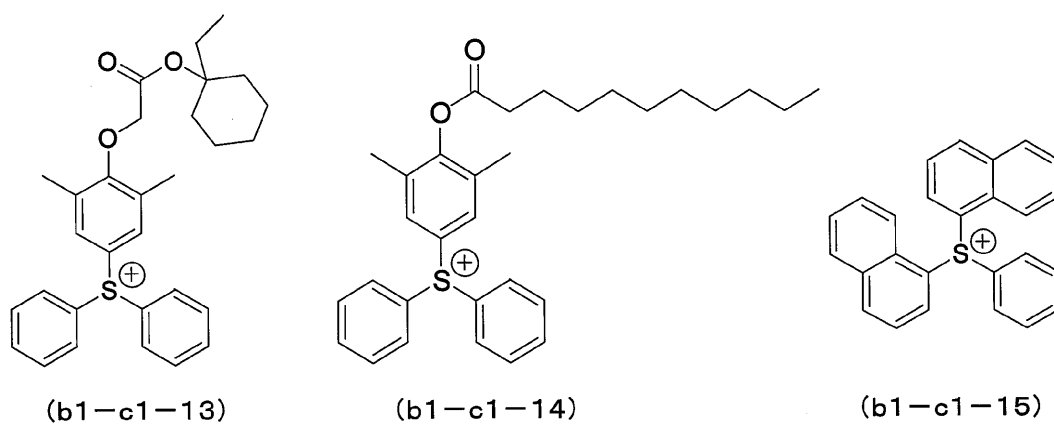
【化 3 9】



10



20

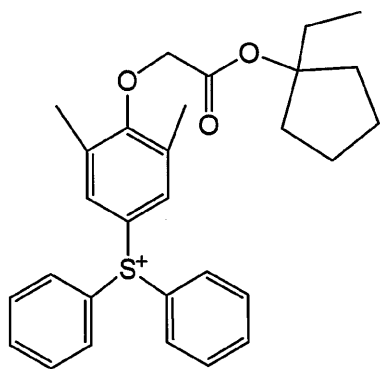


30

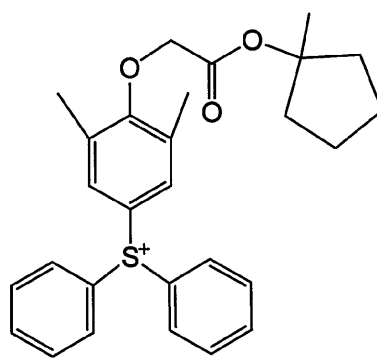
【 0 1 5 9】

40

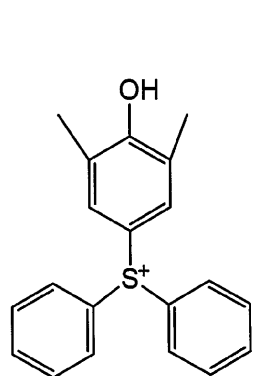
【化 40】



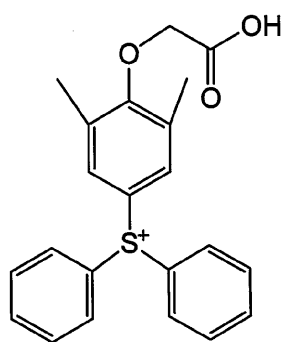
(b1-c1-16)



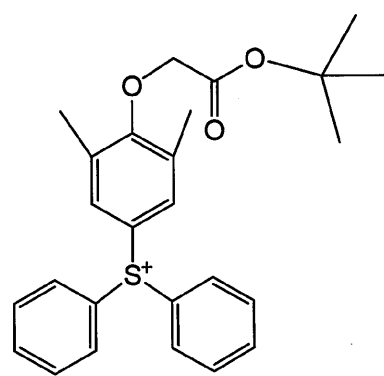
(b1-c1-17)



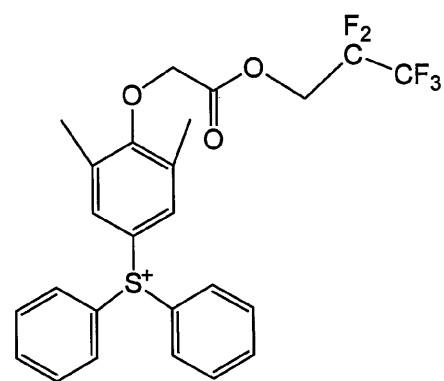
(b1-c1-18)



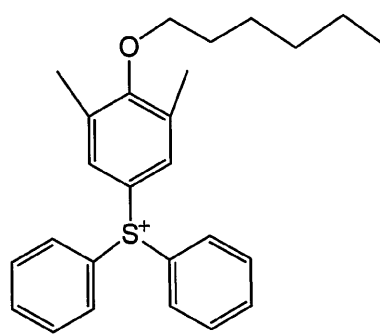
(b1-c1-19)



(b1-c1-20)



(b1-c1-21)



(b1-c1-22)

【0160】

前記式 (b1-c2) 中、 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。

$R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のいずれもアリール基であることが好ましい。

$R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

$R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のアルキル基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

$R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のアルケニル基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアルケニル基と同様のもの

10

20

30

40

50

が挙げられる。

これらの中でも、 $R^5 \sim R^6$ は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

前記式 (b 1 - c 2) で表されるカチオン部の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、ビス (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウム等が挙げられる。

【0161】

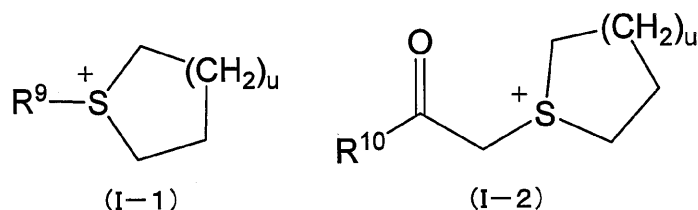
また、 Z^+ の一価の有機カチオンの好適なものとしては、たとえば、下記の一般式 (I - 1) 又は一般式 (I - 2) で表されるカチオンも挙げられる。

式 (I - 1)、(I - 2) 中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、水酸基である。

u は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が最も好ましい。

【0162】

【化 4 1】

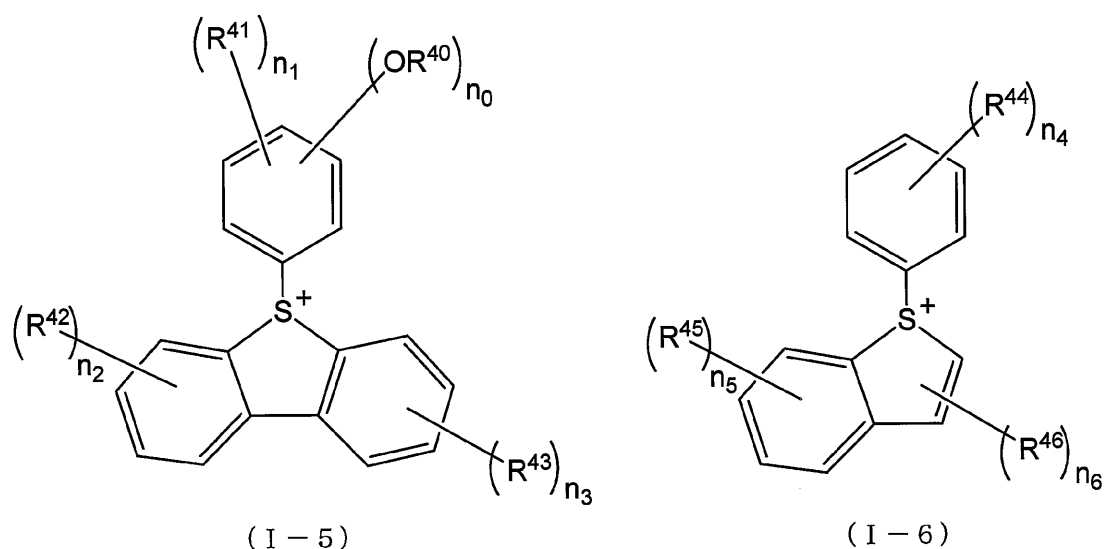


【0163】

また、 Z^+ の一価の有機カチオンの好適なものとしては、たとえば、下記の一般式 (I - 5) 又は一般式 (I - 6) で表されるカチオンも挙げられる。

【0164】

【化 4 2】



[式中、 R^{40} は水素原子またはアルキル基であり、 R^{41} はアルキル基、アセチル基、カルボキシ基、またはヒドロキシアルキル基であり、 $R^{42} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、またはヒドロキシアルキル基であり； $n_0 \sim n_5$ はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数であり、ただし、 $n_0 + n_1$ は 5 以下であり、 n_6 は 0 ~ 2 の整数である。]

【0165】

一般式 (I - 5) 中、 R^{40} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基が好ましく

、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 4 ～ 10 のアルキル基がさらに好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基が特に好ましい。

一般式 (I-5) または (I-6) 中の $R^{4\ 1} \sim R^{4\ 6}$ において、アルキル基は、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、又は *tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

10

$OR^{4\ 0}$ に付された符号 n_0 が 2 以上の整数である場合、複数の $OR^{4\ 0}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

$R^{4\ 1} \sim R^{4\ 6}$ に付された符号 $n_1 \sim n_6$ が 2 以上の整数である場合、複数の $R^{4\ 1} \sim R^{4\ 6}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n_0 は、好ましくは 0 又は 1 である。

n_1 は、好ましくは 0 ～ 2 である。

n_2 および n_3 は、好ましくはそれぞれ独立して 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

n_4 は、好ましくは 0 ～ 2 であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

20

n_5 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

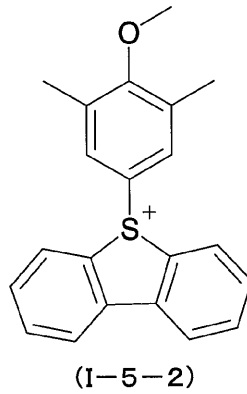
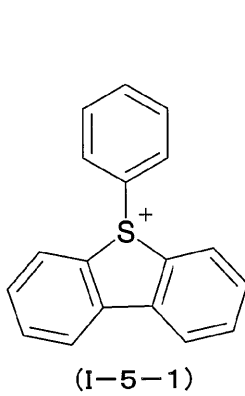
n_6 は、好ましくは 0 又は 1 である。

【0166】

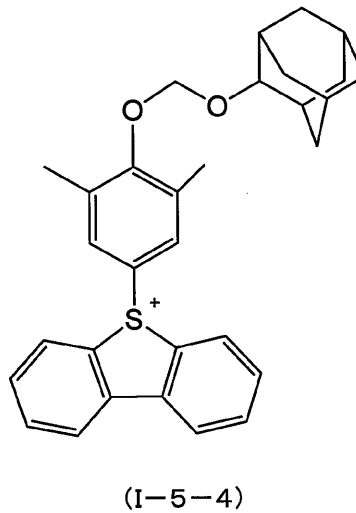
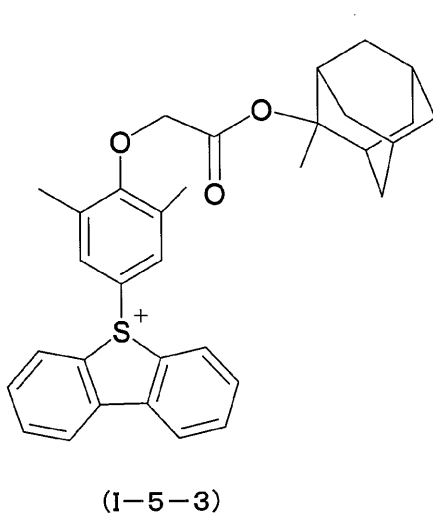
前記式 (I-5) 又は式 (I-6) で表される有機カチオンの好適なものとしては、以下に示すものが挙げられる。

【0167】

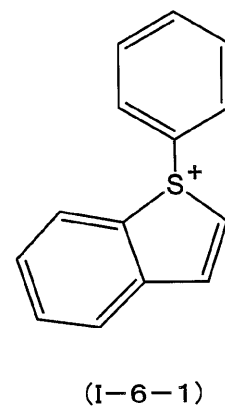
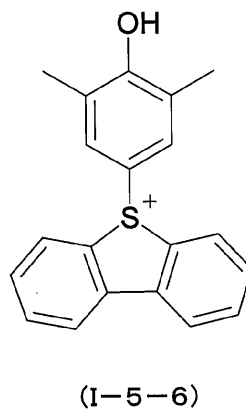
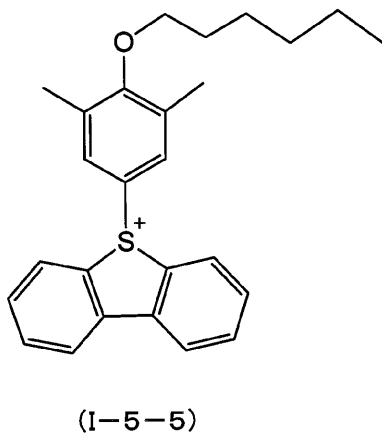
【化 4 3】



10



20



30

40

【0168】

本発明において、 Z^+ の一価の有機カチオンとしては、上述したものの以外のものでもよく、たとえば、後述の実施例の＜新規な化合物の合成＞で示されている有機カチオン等も挙げられる。

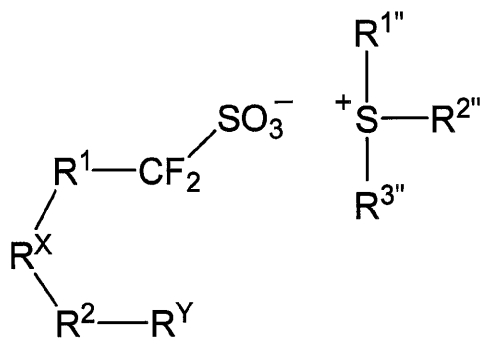
【0169】

上記のなかでも、(B1)成分としては、レジスト組成物とした際、リソグラフィー特性とレジストパターン形状がより良好であることから、下記一般式(b1-1-0)で表される化合物が特に好ましい。

【0170】

50

【化 4 4】



... (b 1 - 1 - 0)

10

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 R^X 、 R^Y 、 R^1 、 R^2 はそれぞれ前記と同じである。]

【0171】

(B1)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明のレジスト組成物における(B1)成分の含有割合は、(A)成分の100質量部に対して0.5～65質量部の範囲内であることが好ましく、0.5～50質量部の範囲内であることがより好ましく、0.5～40質量部の範囲内であることがさらに好ましく、1～30質量部の範囲内であることが特に好ましい。

20

上記範囲の下限値以上であると、レジスト組成物とした際、リソグラフィ特性がより向上する。また、より良好なレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

(B)成分中、(B1)成分の割合は、(B)成分の総質量に対して20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。最も好ましくは100質量%である。(B1)成分の含有割合が前記範囲の下限値以上であることにより、レジスト組成物とした際、リソグラフィ特性がより向上する。また、より良好なレジストパターン形状が得られる。

【0172】

[(B2)成分]

30

本発明のレジスト組成物は、(B)成分として、必要に応じて、上記(B1)成分以外の酸発生剤(以下「(B2)成分」という。)を含有してもよい。

(B2)成分としては、上記(B1)成分に該当しないものであれば特に限定されず、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

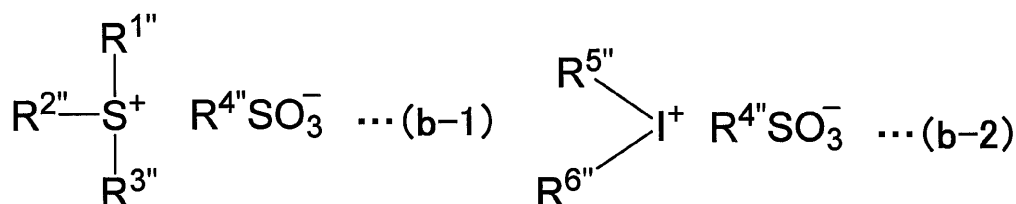
【0173】

上記(B1)成分に該当しないオニウム塩系酸発生剤としては、たとえば下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物を用いることができる。

40

【0174】

【化 4 5】



50

〔式中、 R^1 ～ R^3 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基であり、 R^1 ～ R^3 のうち少なくとも1つは前記アリール基であり、 R^1 ～ R^3 のうちの2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよい。式中、 R^5 ～ R^6 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基であり、 R^5 ～ R^6 のうち少なくとも1つは前記アリール基である。 R^4 は、置換基を有していてもよいハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。〕

【0175】

式 (b-1) 中、 R^1 ～ R^3 は、それぞれ前記式 (b1-c1) 中の R^1 ～ R^3 と同じである。

10

式 (b-2) 中、 R^5 ～ R^6 は、それぞれ前記式 (b1-c2) 中の R^5 ～ R^6 と同じである。

【0176】

式 (b-1) および式 (b-2) 中、 R^4 は、置換基を有していてもよいハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいアルケニル基を表す。

R^4 におけるハロゲン化アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

20

ハロゲン化アルキル基におけるアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である場合、炭素数は1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましく；環状のアルキル基である場合、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合（ハロゲン化率（％））が、10～100％であることが好ましく、50～100％であることが好ましく、100％が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるため好ましい。

前記 R^4 におけるアリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

30

前記 R^4 におけるアルケニル基は、炭素数2～10のアルケニル基であることが好ましい。

前記 R^4 において、「置換基を有していてもよい」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていてもよいことを意味する。

R^4 における置換基の数は、1つであってもよく、2つ以上であってもよい。

【0177】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式： $X-Q^2$ —〔式中、 Q^2 は酸素原子を含む2価の連結基であり、 X は置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基である。〕で表される基等が挙げられる。

40

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 R^4 において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0178】

$X-Q^2$ —で表される基において、 Q^2 は、酸素原子を含む2価の連結基である。

Q^2 は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、酸素原子（エーテル結合；—O—）

50

、エステル結合 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、アミド結合 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)、カルボニル基 ($-\text{C}(=\text{O})-$)、カーボネート結合 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。

該組み合わせとしては、たとえば、 $-\text{R}^{91}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{92}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{93}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ （式中、 $\text{R}^{91} \sim \text{R}^{93}$ は上記と同じであり、それぞれ独立にアルキレン基である。）等が挙げられる。

$\text{R}^{91} \sim \text{R}^{93}$ におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 $[-\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（ n -プロピレン基） $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ 等が挙げられる。

Q^2 としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、 $-\text{R}^{91}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{92}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{93}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ が好ましい。

【0179】

$\text{X}-\text{Q}^2$ で表される基において、 X の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

【0180】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ビフェニル（biphenyl）基、フルオレニル（fluorenyl）基、ナフチル基、アントリル（anthryl）基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いたアリール基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

【0181】

該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記アリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（ $=\text{O}$ ）等が挙げられる。

10

20

30

40

50

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

10

【0182】

Xにおける脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

Xにおいて、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

Xにおける「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

20

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-(Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、シアノ基等が挙げられる。

30

前記アルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

40

【0183】

脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基(脂肪族環式基)が好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基(アルキル基)としては、炭素数が1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～10が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

50

分岐鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が3～20であることが好ましく、3～15であることがより好ましく、3～10が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

【0184】

不飽和炭化水素基としては、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5が好ましく、2～4が好ましく、3が特に好ましい。直鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロ

10

ペニル基などが挙げられる。

【0185】

脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。

具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

20

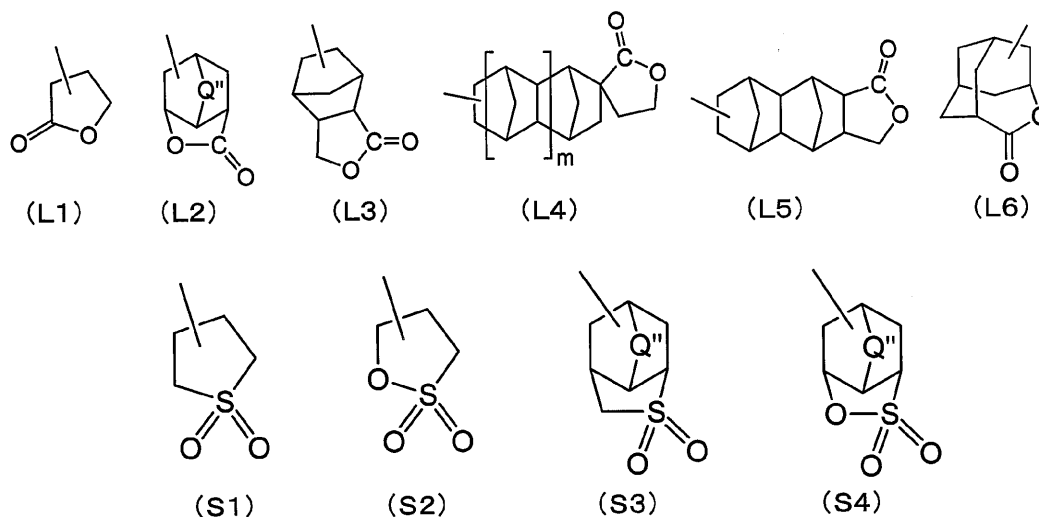
脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式(L1)～(L6)、(S1)～(S4)等が挙げられる。

30

【0186】

【化46】



40

[式中、Q''は炭素数1～5のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{9,4}-$ または $-S-R^{9,5}-$ であり、 $R^{9,4}$ および $R^{9,5}$ はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基

50

であり、 m は0または1の整数である。]

【0187】

式中、 Q^m 、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記 $R^{91} \sim R^{93}$ におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記アルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基であることが特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

10

【0188】

上記のなかでも、かかる X としては、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

前記芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよいナフチル基、または置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

置換基を有していてもよい脂肪族環式基としては、置換基を有していてもよい多環式の脂肪族環式基が好ましい。該多環式の脂肪族環式基としては、前記ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、前記(L2)~(L5)、(S3)~(S4)等が好ましい。

20

【0189】

また、本発明において、 X は、リソグラフィー特性、レジストパターン形状がより向上することから、極性部位を有するものが特に好ましい。

極性部位を有するものとしては、たとえば、上述した X の脂肪族環式基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基、すなわち、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等、で置換されたものが挙げられる。

30

【0190】

本発明において、 R^{4m} は、置換基として $X-Q^2-$ を有することが好ましい。この場合、 R^{4m} としては、 $X-Q^2-Y^3-$ [式中、 Q^2 および X は前記と同じであり、 Y^3 は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数1~4のフッ素化アルキレン基である。]で表される基が好ましい。

$X-Q^2-Y^3-$ で表される基において、 Y^3 のアルキレン基としては、前記 Q^2 で挙げたアルキレン基のうち炭素数1~4のものと同様のものが挙げられる。

Y^3 のフッ素化アルキレン基としては、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

Y^3 として、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)(CF_2CF_3)-$ 、 $-CHF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CF_3)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CH_2-$ ； $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2$

40

50

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等が挙げられる。

【0191】

Y^3 としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等を挙げることができる。

10

これらの中でも、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましく、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ がより好ましく、 $-\text{CF}_2-$ が特に好ましい。

【0192】

前記アルキレン基またはフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該アルキレン基またはフッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

20

アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

【0193】

式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-フェニルテトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオ

30

40

50

ロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1－（3，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1－（4－メトキシナフタレン－1－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1－（4－エトキシナフタレン－1－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1－（4－n－ブトキシナフタレン－1－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1－フェニルテトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1－（4－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1－（3，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1－（4－メチルフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

10

【0194】

20

また、これらのオニウム塩のアニオン部を、メタンスルホネート、n－プロパンスルホネート、n－ブタンスルホネート、n－オクタンスルホネート、1－アダマンタンスルホネート、2－ノルボルナンスルホネート等のアルキルスルホネート；d－カンファー－10－スルホネート、ベンゼンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、p－トルエンスルホネート等のスルホネートにそれぞれ置き換えたオニウム塩も用いることができる。

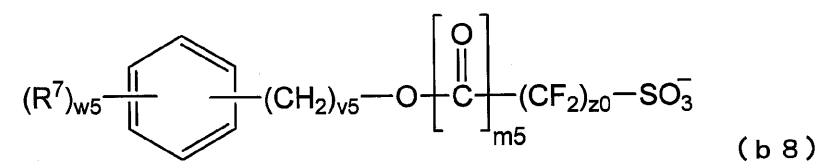
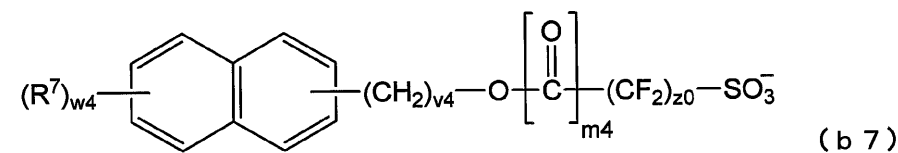
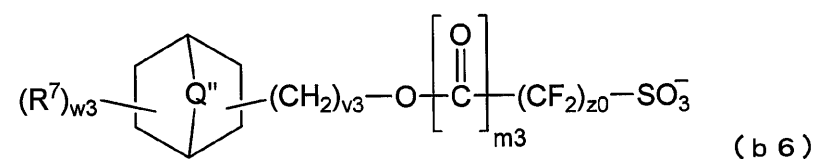
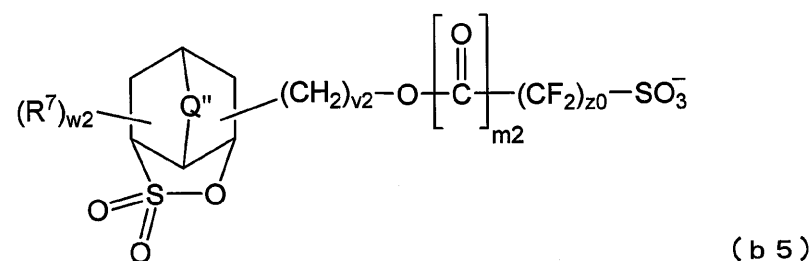
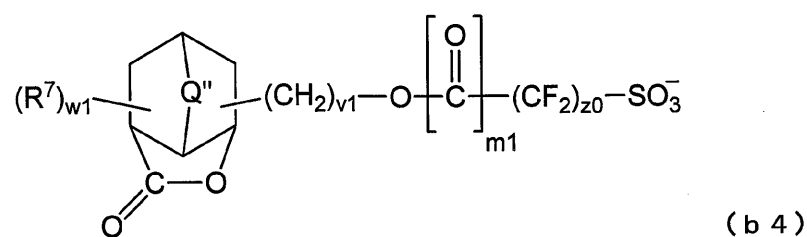
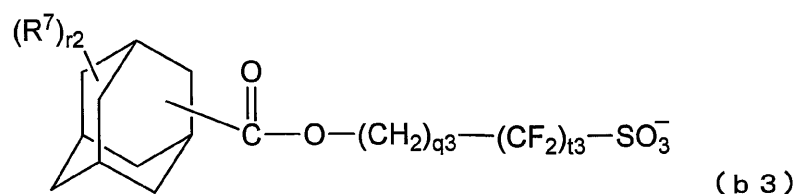
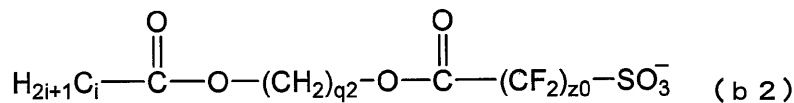
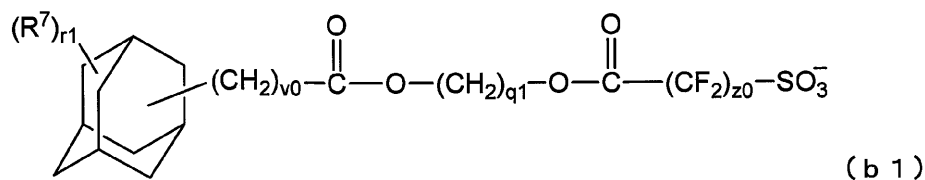
【0195】

また、これらのオニウム塩のアニオン部を、下記式（b1）～（b8）のいずれかで表されるアニオンに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0196】

30

【化 4 7】



〔式中、 z_0 は 1 ～ 3 の整数であり、 $q_1 \sim q_2$ はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数であり、 q_3 は 1 ～ 12 の整数であり、 t_3 は 1 ～ 3 の整数であり、 $r_1 \sim r_2$ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、 i は 1 ～ 20 の整数であり、 R^7 は置換基であり、 $m_1 \sim m_5$ はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 $v_0 \sim v_5$ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、 $w_1 \sim w_5$ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、 Q'' は前記と同じである。〕

10

20

30

40

50

【0197】

R⁷の置換基としては、前記Xにおいて、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R⁷に付された符号(r¹～r²、w¹～w⁵)が2以上の整数である場合、当該化合物中の複数のR⁷はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0198】

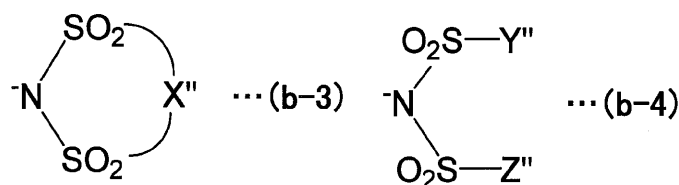
上記のなかでも、式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤は、本発明の効果が特に良好であることから、オニウム塩のアニオン部が、 —SO_3^- における硫黄原子に隣接する炭素原子にフッ素原子が結合しているものであることが好ましく；R⁴が置換基を有していてもよいハロゲン化アルキル基であるものがより好ましく、上記式(b-1)～(b-8)のいずれかで表されるアニオンをアニオン部とするオニウム塩が特に好ましい。

【0199】

また、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を下記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

【0200】

【化48】



[式中、X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表す。]

【0201】

X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

X''のアルキレン基の炭素数またはY''、Z''のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、X''のアルキレン基またはY''、Z''のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。

該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

【0202】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部(R⁴ SO_3^-)を、R^a—COO⁻ [式中、R^aはアルキル基又はフッ素化アルキル基である。]に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カ

10

20

30

40

50

チオン部は前記式 (b-1) 又は (b-2) におけるカチオン部と同様)。

前記式中、 R^a としては、前記 R^4 と同様のものが挙げられる。

上記「 R^a-COO^- 」の具体例としては、たとえばトリフルオロ酢酸イオン、酢酸イオン、1-アダマンタンカルボン酸イオン等が挙げられる。

【0203】

また、カチオン部が前記一般式 (I-5) 又は (I-6) で表されるカチオンである場合において、アニオン部を、前記一般式 (b-1) もしくは式 (b-2) におけるアニオン部 ($R^4-SO_3^-$) 等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン、前記一般式 (b-3) 又は式 (b-4) で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる。

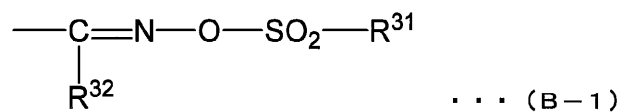
10

【0204】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式 (B-1) で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射 (露光) によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

【0205】

【化49】



20

(式 (B-1) 中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に有機基を表す。)

【0206】

R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子 (たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子等) 等) を有していてもよい。

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部若しくは全部が置換基で置換されていることを意味する。

30

アルキル基としては、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がより好ましく、炭素数1~8がさらに好ましく、炭素数1~6が特に好ましく、炭素数1~4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基 (以下、ハロゲン化アルキル基ということがある) が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

40

アリール基は、炭素数4~20が好ましく、炭素数4~10がより好ましく、炭素数6~10が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1~4のフッ素化アルキル基が好ましい。

R^{32} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げ

50

たアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

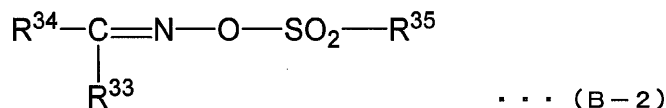
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0207】

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

【0208】

【化50】

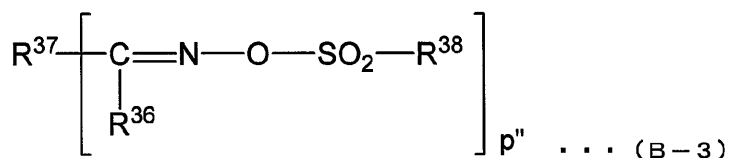


10

[式(B-2)中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

【0209】

【化51】



20

[式(B-3)中、 R^{36} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{37} は2または3個の芳香族炭化水素基である。 R^{38} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 p'' は2または3である。]

【0210】

前記一般式(B-2)において、 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

30

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{33} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

R^{34} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

40

R^{34} のアリール基は、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～8であることが好ましく、炭素数1～4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{35} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好まし

50

い。

R^{35} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

【0211】

前記一般式(B-3)において、 R^{36} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{37} の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p"は、好ましくは2である。

【0212】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -(トシルオキシイミノ)-4-チエニルシアニド、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-プロピルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、

10

20

30

40

50

ル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

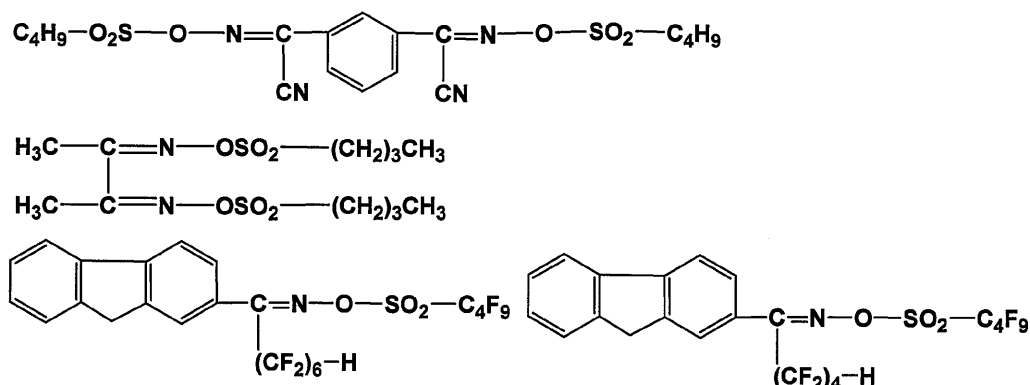
また、特開平 9-208554 号公報（段落 [0012]～[0014] の [化18]～[化19]）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第 04/074242 号パンフレット（65～85 頁目の Example 1～40）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0213】

【化52】

10



20

【0214】

ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平 11-035551 号公報、特開平 11-035552 号公報、特開平 11-035573 号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

30

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、特開平 11-322707 号公報に開示されている、1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン、1,6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカンなどを挙げることができる。

40

【0215】

(B2) 成分は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0216】

本発明のレジスト組成物における(B)成分全体の含有量は、(A)成分 100 質量部に対し、0.5～50 質量部が好ましく、1～40 質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0217】

<任意成分>

50

〔(D)成分〕

本発明のレジスト組成物においては、任意の成分として、さらに、含窒素有機化合物成分(D) (以下「(D)成分」という。)を含有することが好ましい。

この(D)成分は、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記(B)成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミン、芳香族アミンが好ましい。

【0218】

脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~12であることが好ましい。

10

脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5~10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-*n*-ペンチルアミン又はトリ-*n*-オクチルアミンが特に好ましい。

20

【0219】

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの(脂肪族単環式アミン)であっても多環式のもの(脂肪族多環式アミン)であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

30

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

【0220】

また、上述した以外の他の脂肪族アミンを用いてもよい。該他の脂肪族アミンとしては、たとえば、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン等が挙げられる。

40

【0221】

また、芳香族アミンとしては、アニリン、*N*, *N*-*n*-ヘプチル-アニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、*N*-イソプロピルアニリン、3-イソプロポキシアニリン、*N*-エチルアニリン等のアニリン系化合物；ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロー、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン等が挙げられる。

【0222】

(D)成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

50

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

【0223】

[(E)成分]

本発明のレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、並びにリンのオキソ酸及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E)（以下「(E)成分」という。）を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、たとえば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でもホスホン酸が特に好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分としては、有機カルボン酸が好ましく、サリチル酸が特に好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

【0224】

[(F)成分]

本発明のレジスト組成物には、レジスト膜に撥水性を付与するために、フッ素添加剤（以下「(F)成分」という。）を含有させることができる。(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

(F)成分のなかで好適なものとしては、下記一般式(f1-1)で表される構成単位を有する重合体が挙げられる。

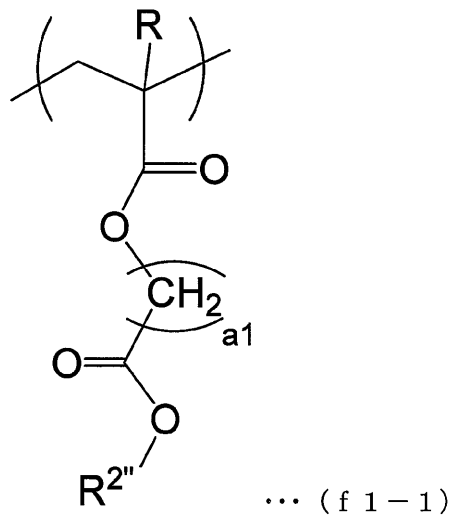
【0225】

10

20

30

【化 5 3】



10

〔式中、Rは前記と同様であり、a 1は1～5の整数であり、R^{2''}はフッ素原子を含む有機基である。〕

【0 2 2 6】

20

前記式 (f 1 - 1) 中、R^{2''}はフッ素原子を含む有機基であって、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基（好ましくは直鎖状のアルキル基）の水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換された基が挙げられる。

なかでも、R^{2''}としては、「- (CH₂)_o - CF₃」で表される基が好ましい（式中、oは1～3の整数である）。

式 (f 1 - 1) 中、a 1は1～5の整数であり、1～3の整数が好ましく、1又は2であることがより好ましい。

式 (f 1 - 1) 中、Rは前記と同様である。Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

30

【0 2 2 7】

(F)成分として具体的には、前記式 (f 1 - 1) で表される構成単位のみからなる重合体（ホモポリマー）；前記式 (f 1 - 1) で表される構成単位と、前記構成単位 (a 1) との共重合体；前記式 (f 1 - 1) で表される構成単位と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位 (a 1) との共重合体、が好適に挙げられる。ここで、前記式 (f 1 - 1) で表される構成単位と共重合される前記構成単位 (a 1) としては、前記式 (a 1 - 1 - 3 2) で表される構成単位が特に好ましい。

【0 2 2 8】

(F)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(F)成分は、(A)成分100質量部あたり0.1～10質量部の割合で用いられることが好ましい。

40

【0 2 2 9】

本発明のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、たとえばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

【0 2 3 0】

〔(S)成分〕

本発明のレジスト組成物は、レジスト組成物に配合される成分を有機溶剤（以下「(S)成分」という。）に溶解させて製造することができる。

50

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

(S)成分は、たとえば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン(CH)、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

【0231】

(S)成分は、単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

なかでも、シクロヘキサノン(CH)、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル(EL)が好ましく、 γ -ブチロラクトン、PGMEA、PGMEが特に好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよく、1:9~9:1の範囲内とすることが好ましく、2:8~8:2の範囲内とすることがより好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。また、極性溶剤としてシクロヘキサノン(CH)を配合する場合は、PGMEA:CHの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~9:1である。

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者との質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

【0232】

(S)成分の使用量は、特に限定されるものではなく、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定され、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が0.5~20質量%が好ましく、より好ましくは1~15質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0233】

レジスト組成物に配合される成分の(S)成分への溶解は、たとえば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでも行うことができ、また、必要に応じてディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0234】

以上説明したように、本発明のレジスト組成物によれば、リソグラフィー特性に優れ、

10

20

30

40

50

かつ、良好な形状のレジストパターンを形成できる、という効果が得られる。

本発明のレジスト組成物は、一般式（b 1 - 1）で表される新規な化合物からなる酸発生剤（B 1）を含有する。

（B 1）成分は、そのアニオン部に、2つの脂肪族基（ R^X ， R^Y ）を有する。

該アニオン部の一方の末端には、極性基として $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ を有する炭素数3～20の一価の脂肪族基（ R^Y ）が位置している。これにより、露光により発生する酸の拡散が制御されるため、形成されるレジストパターンのリソグラフィ特性が向上するようになる。

また、該アニオン部においては、連結基（ R^1 ， R^2 ）間に、炭素数3～20の二価の脂肪族基が位置している。これにより、脂肪族基（ R^Y ）における極性基の影響で有機溶剤に対する溶解性が低下するのを防ぐことができ、さらに有機溶剤に対する溶解性が高まるため、使用できる有機溶剤の選択の幅が広がる。

さらに、該アニオン部は、連結基（ R^1 ， R^2 ）を有し、非常に嵩高い構造をもつため、露光により発生する酸の拡散が制御される。

これら理由により、本発明のレジスト組成物によれば、上述した効果が得られると推測される。

【0235】

当該（B 1）成分を含有する本発明のレジスト組成物は、矩形性の高い、良好な形状のレジストパターンを形成でき、また、ラインワイズラフネス（LWR）等のラフネスが低減され、マスクエラーファクタ（MEF）等のマスク再現性、露光余裕度（ELマージン）等のプロセスマージンに優れる。

【0236】

《レジストパターン形成方法》

本発明の第二の態様であるレジストパターン形成方法は、支持体上に、前記本発明の第一の態様のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、前記レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベーク（ポストアプライベーク（PAB））を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えば電子線描画機などにより、電子線（EB）を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いで、これをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いてアルカリ現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行う。また、場合によっては、上記アルカリ現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

【0237】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）が挙げられる。

【0238】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子

10

20

30

40

50

線)、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EB又はEUVに対してより有効であり、EB又はEUVに対して特に有効である。

【0239】

レジスト膜の露光は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光(ドライ露光)であってもよく、液浸露光であってもよい。

液浸露光では、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒(液浸媒体)で満たした状態で露光を行う。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られたレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒(液浸媒体)で満たし、その状態で、所望のマスクパターンを介して露光(浸漬露光)することによって実施できる。

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ当該浸漬露光によって露光されるレジスト膜の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70~180℃のものが好ましく、80~160℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2-ブチル-テトラヒドロフラン)(沸点102℃)を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン(沸点174℃)を挙げることができる。

【0240】

本発明のレジストパターン形成方法は、二重露光法、ダブルパターンニング法にも用いることが可能である。

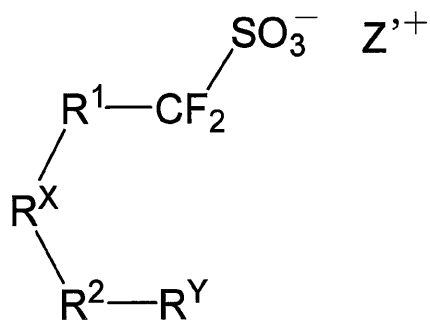
【0241】

《化合物》

本発明の第三の態様である化合物は、下記一般式(b0-1)で表される化合物である。

【0242】

【化 5 4】



... (b 0-1)

10

〔式中、 R^X は炭素数 3～20 の二価の脂肪族基であり、 R^Y は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を有する炭素数 3～20 の一価の脂肪族基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 Z'^+ は一価のカチオンである。〕

【0 2 4 3】

前記式 (b 0-1) 中、 R^X 、 R^Y 、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、前記式 (b 1-1) における R^X 、 R^Y 、 R^1 及び R^2 と同じである。

Z'^+ は一価のカチオンであり、アルカリ金属イオン、有機アンモニウムイオンその他の有機カチオン等が挙げられる。

20

【0 2 4 4】

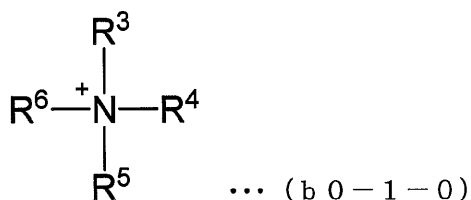
アルカリ金属イオンとしては、たとえばナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン、リチウムイオンが好ましい。

【0 2 4 5】

有機アンモニウムイオンとしては、たとえば下記一般式 (b 0-1-0) で表されるものが挙げられる。

【0 2 4 6】

【化 5 5】



... (b 0-1-0)

30

〔式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ のうちの少なくとも 1 つは前記炭化水素基であり、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ のうちの少なくとも 2 つがそれぞれ結合して環を形成していてもよい。〕

【0 2 4 7】

式 (b 0-1-0) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ のうちの少なくとも 1 つは前記炭化水素基である。

40

$\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ における炭化水素基としては、上述した (B 2) 成分のなかで説明した X における炭化水素基と同様のものが挙げられる。

該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、該脂肪族炭化水素基としては、特に、置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基が好ましい。

$\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ のうち、少なくとも 1 つは前記炭化水素基であり、2 または 3 つが前記炭化水素基であることが好ましい。

【0 2 4 8】

50

$R^3 \sim R^6$ のうちの少なくとも2つが、それぞれ結合して環を形成していてもよい。たとえば、 $R^3 \sim R^6$ のうちの2つが結合して1つの環を形成していてもよく、 $R^3 \sim R^6$ のうちの3つが結合して1つの環を形成していてもよく、 $R^3 \sim R^6$ のうちの2つずつがそれぞれ結合して2つの環を形成していてもよい。

$R^3 \sim R^6$ のうちの少なくとも2つがそれぞれ結合し、式中の窒素原子とともに形成する環（ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環）としては、脂肪族複素環であってもよく、芳香族複素環であってもよい。また、該複素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

【0249】

式 (b0-1-0) で表される有機アンモニウムイオンの具体例としては、アミンから誘導されるアンモニウムイオンが挙げられる。

10

ここで、「アミンから誘導されるアンモニウムイオン」とは、アミンの窒素原子に水素原子が結合してカチオンとなったもの、アミンの窒素原子に、さらに置換基が1つ結合した第4級アンモニウムイオンである。

上記アンモニウムイオンを誘導するアミンは、脂肪族アミンであってもよく、芳香族アミンであってもよい。

脂肪族アミンとしては、特に、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが好ましい。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デシルアミン、トリ- n -ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ- n -オクタノールアミン、トリ- n -オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。

20

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

30

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン (DMA P)、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾール等が挙げられる。

第4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

40

【0250】

有機アンモニウムイオン以外の有機カチオンとしては、前記式 (b1-1) における Z^+ の一価の有機カチオンと同様のものが挙げられる。

【0251】

上述した本発明の化合物は、レジスト組成物用の酸発生剤、又は該酸発生剤となる化合物の前駆体を誘導する化合物として有用な新規化合物である。

【0252】

《酸発生剤》

本発明の第四の態様である酸発生剤は、前記一般式 (b0-1) における Z^+ が有機

50

カチオンである前記本発明の第三の態様の化合物からなるものである。

本発明の酸発生剤についての説明は、上記（B 1）成分についての説明と同じである。

本発明の酸発生剤においては、前記一般式（b 0 - 1）における R^Y が、環骨格中に $-C(=O)-O-$ 又は $-S(=O)_2-$ を含む環式基であることが好ましい。

また、本発明の酸発生剤においては、前記一般式（b 0 - 1）における R^X が、炭素数 3 ～ 20 の二価の脂環式基であることが好ましい。

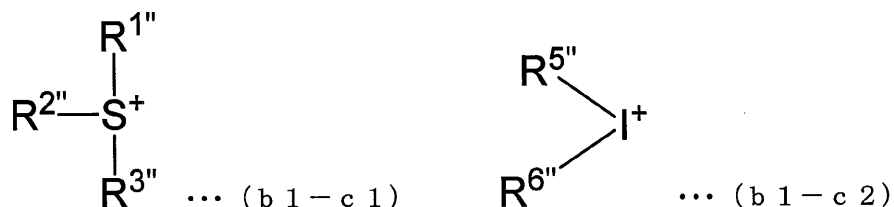
【0253】

本発明の酸発生剤においては、 Z'^{+} のなかで好適なものとして、下記の一般式（b 1 - c 1）又は一般式（b 1 - c 2）で表される有機カチオンが挙げられる。

【0254】

10

【化56】



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表し、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。式（b 1 - c 1）における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。]

20

【0255】

前記式（b 1 - c 1）、式（b 1 - c 2）で表される有機カチオンについての説明は、上記（B 1）成分における式（b 1 - c 1）、式（b 1 - c 2）で表される有機カチオンについての説明と同じである。

【0256】

本発明の酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤、たとえば上記本発明の第一の態様であるレジスト組成物の酸発生剤成分（B）として有用である。

30

【0257】

（酸発生剤の製造方法）

本発明の酸発生剤（B 1 - 1 - 0）は、たとえば、

下記化合物（I）と下記化合物（II）とを反応させて下記化合物（III）を得るエステル反応工程（R 1）と、

前記エステル反応工程（R 1）で得られた化合物（III）と下記化合物（IV）とを、ピリジン及びジイソプロピルカルボジイミドの存在下で反応させてジエステル体を得るエステル反応工程（R 2）と、

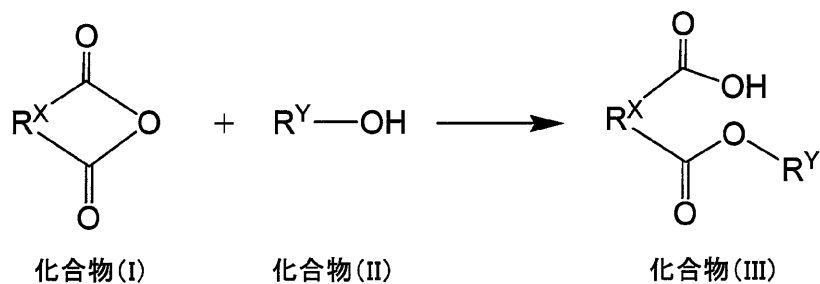
前記エステル反応工程（R 2）で得られたジエステル体の塩交換を行う塩交換工程とを経ることにより製造できる。

40

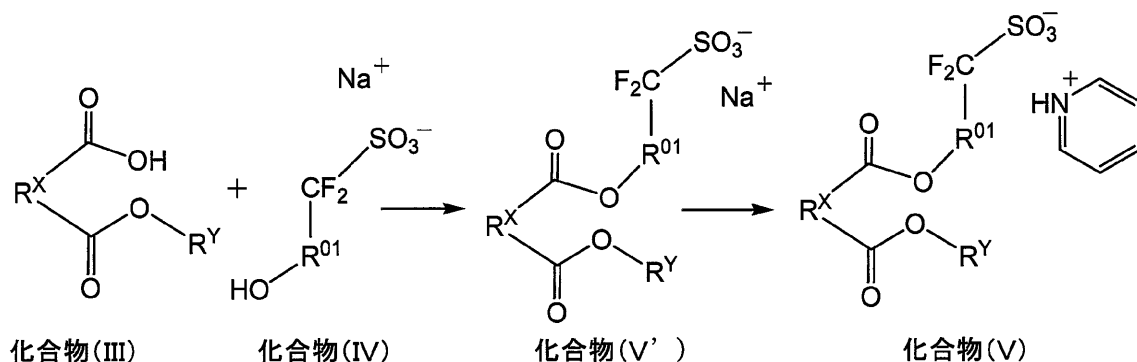
このように2段階目の反応（エステル反応工程（R 2））にて、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミド、溶媒としてピリジンをそれぞれ用いることにより、エステル反応性がより向上し、高い純度でジエステル体を得られる。

【0258】

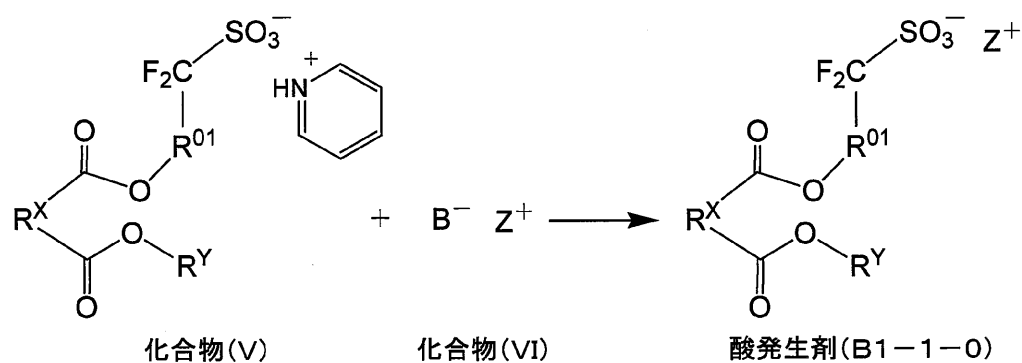
【化 5 7】



10



20



30

〔式中、 R^{X} は炭素数3～20の二価の脂肪族基であり、 R^{Y} は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を有する炭素数3～20の一価の脂肪族基であり、 R^{01} はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基である。 B^- は非求核性イオンであり、 Z^+ は前記一般式(b1-1)における Z^+ と同じである。〕

【0259】

・エステル反応工程(R1)

エステル反応工程(R1)は、一例として以下のようにして行うことができる。

40

化合物(I)と化合物(II)とを、適当な有機溶剤(ジクロロメタン、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン等)に溶解し、冷却しながら攪拌等することにより反応を行う。次いで、該反応により得られた反応液へ塩基を滴下し、熟成を行う。熟成時間は1～6時間が好ましく、2～4時間がより好ましい。ここでの塩基としては、たとえば水素化ナトリウム、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 等の無機塩基；トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)等の有機塩基等が挙げられる。その後、酸処理を行うことにより化合物(III)を得る。

【0260】

・エステル反応工程(R2)

エステル反応工程(R2)は、一例として以下のようにして行うことができる。

前記エステル反応工程(R1)で得られた化合物(III)をピリジンに溶解し、そこ

50

へ、ジイソプロピルカルボジイミドを加え、冷却しながら攪拌を行う。該冷却を続けながら、化合物（I V）を滴下し、熟成を行う。

冷却の温度は、10℃以下とすることが好ましく、3～7℃とすることがより好ましい。熟成時間は6～48時間が好ましく、8～24時間がより好ましい。

次いで、熟成後に得られる反応液を、水、tert-ブチルメチルエーテル（TBME）等の溶媒で洗浄する。

エステル反応工程（R2）においては、ピリジン及びジイソプロピルカルボジイミドを用いることで、エステル反応工程（R1）で得られた化合物（III）が分解することなく、選択的に2段階目のエステル反応が良好に進行する。さらにエステル反応後、ジイソプロピルカルボジイミドは反応系から除去するのが容易である。また、化合物（IV）は、ピリジンに対する溶解性が高い。そのため、溶媒としてピリジンを用いることにより、化合物（III）と化合物（IV）とのエステル反応を溶解混合により行うことができる。

10

ピリジン及びジイソプロピルカルボジイミドの存在下、化合物（III）と化合物（IV）との反応終了段階では、ジエステル体として、ナトリウム塩である化合物（V'）が得られる。次いで、ピリジン塩酸塩を添加し、抽出等の操作を行うことにより、ピリジン塩である化合物（V）を得る。

ジエステル体として前記化合物（V'）を次の塩交換工程に用いてもよいが、該塩交換工程で塩交換反応が進行しやすいことから、ピリジン塩である化合物（V）を用いることがより好ましい。

20

【0261】

・塩交換工程

塩交換工程は、一例として以下のようにして行うことができる。

化合物（VI）を、適当な有機溶剤（ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノール、クロロホルム、塩化メチレン等）に溶解し、そこへ化合物（V）を加えて攪拌等することにより塩交換反応を行う。

反応温度は、10～30℃程度が好ましく、15～25℃程度がより好ましい。

反応時間は、0.5～3時間が好ましく、0.5～2時間がより好ましい。

B⁻は非求核性イオンであり、たとえば臭素イオン、塩素イオン等のハロゲンイオン、化合物（V）よりも酸性度が低い酸になり得るイオン、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、PF₆⁻またはClO₄⁻等が挙げられる。該酸性度が低い酸になり得るイオンとしては、p-トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオンが挙げられる。

30

【0262】

上記のようにして各工程後に得られる化合物の構造は、¹H-核磁気共鳴（NMR）スペクトル法、¹³C-NMRスペクトル法、¹⁹F-NMRスペクトル法、赤外線吸収（IR）スペクトル法、質量分析（MS）法、元素分析法、X線結晶回折法等の一般的な有機分析法により確認できる。

【実施例】

【0263】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

本実施例では、化学式（1）で表される化合物を「化合物（1）」と記載し、他の式で表される化合物についても同様に記載する。

【0264】

<新規な化合物の合成>

本発明における新規な化合物は、下記実施例に示す方法により合成した。また、比較の化合物を、下記比較例に示す方法により合成した。

なお、NMRによる分析において、¹H-NMRの内部標準はテトラメチルシラン（TMS）であり、¹⁹F-NMRの内部標準はヘキサフルオロベンゼンである（但し、ヘキ

40

50

サフルオロベンゼンのピークを -160 ppm とした)。

【0265】

[実施例1：化合物(B1-1-1)の合成]

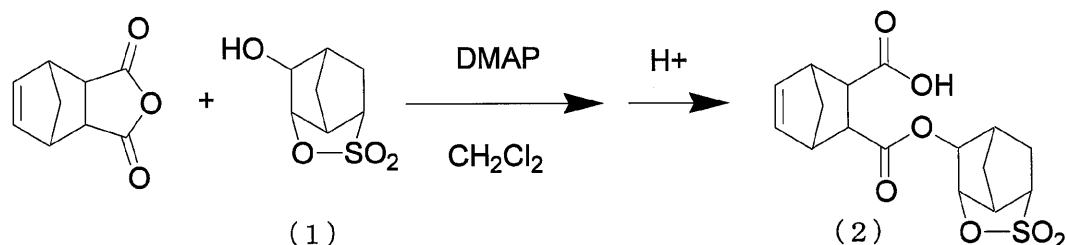
i) 化合物(2)の合成

窒素雰囲気下、化合物(1) (5.00 g)と無水ハイミック酸 (5.61 g)を塩化メチレンに溶解して 10°C 以下に冷却した後、そこに、4-ジメチルアミノピリジン (3.53 g)の塩化メチレン溶液を滴下した。3時間熟成を行った後、ろ過を行い、得られたろ液に純水を加えて水抽出を行った。得られた水溶液に5質量%塩酸水溶液 (31.67 g)を加え、ろ過によりろ物を回収し、さらに純水にて分散洗浄を行うことで、白色固体として化合物(2) (5.12 g)を得た。

10

【0266】

【化58】



20

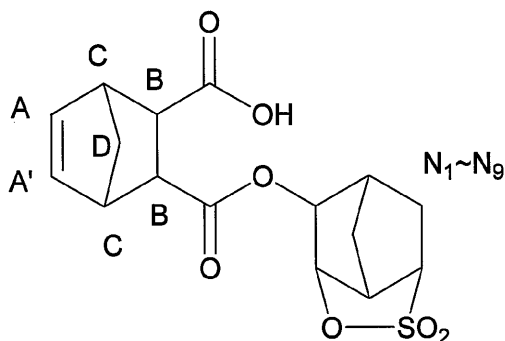
【0267】

得られた化合物(2)について、 $^1\text{H-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 6.23(m, 1H, A), 6.06(m, 1H, A'), 4.78(m, 1H, N1), 4.43(m, 1H, N2), 3.81(m, 1H, N3), 3.42-3.21(m, 3H, B+N4), 3.07-3.01(m, 2H, C), 2.38(m, 1H, N5), 2.11(m, 1H, N6), 1.84-1.72(m, 3H, N7~9), 1.31-1.28(m, 2H, D)

【0268】

【化59】



40

【0269】

ii) 化合物(4)の合成

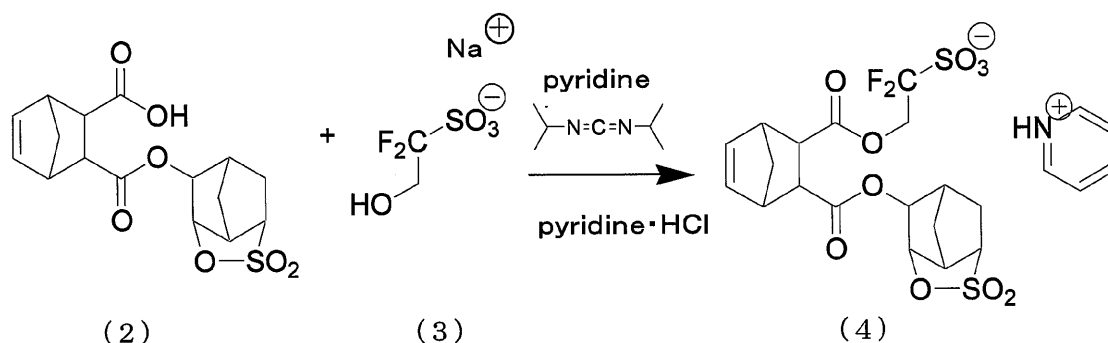
窒素雰囲気下、化合物(2) (5.00 g)をピリジンに溶解し、そこに、ジイソプロピルカルボジイミド (2.32 g)を加えた後、液温が 10°C 以下になるように冷却を行った。液温を 10°C 以下に保ちながら、化合物(3) (1.30 g)のピリジン溶液をゆっくり滴下した。 10°C 以下で15時間熟成を行った後、ろ過にてろ液を回収し、そのろ液に、水とtert-ブチルメチルエーテル(TBME)を加えてTBME洗浄を行った。その後、ピリジン塩酸塩 (1.63 g)を加え、塩化メチレンにて抽出を行い、得られた塩化メチレン層を水洗、濃縮することで、白色固体として化合物(4) (2.20 g)

50

を得た。

【0270】

【化60】



10

【0271】

得られた化合物(4)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

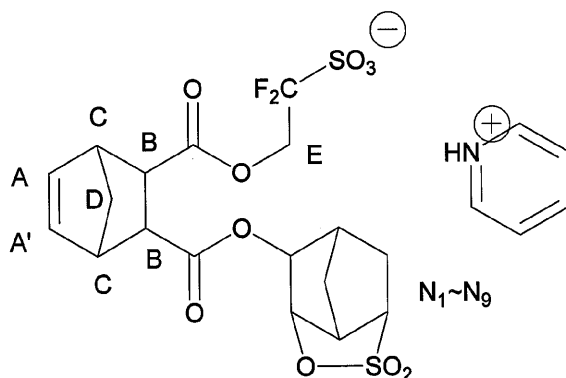
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.94(d, 2H, Pr), 8.63(t, 1H, Pr), 8.09(t, 2H, Pr), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.39(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

20

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5-118.9(m, 2F)

【0272】

【化61】



30

【0273】

i i i) 化合物(B1-1-1)の合成

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイド(1.03g)を塩化メチレンに溶解し、そこに、化合物(4)(2.00g)と純水(PW)を加え、室温で1時間攪拌を行った。その後、有機層を1質量%塩酸水溶液及び水にて洗浄し、得られた有機層を濃縮することで、白色固体として化合物(B1-1-1)(2.20g)を得た。

40

【0274】

得られた化合物(B1-1-1)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

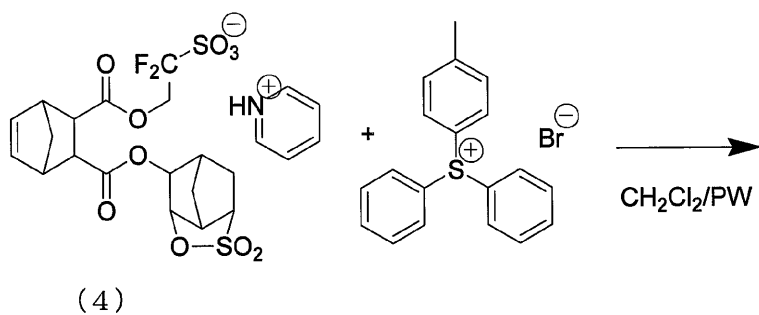
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.84-7.72(m, 12H, ArH), 7.56(d, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.54(s, 3H, CationCH3), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5-118.9(m, 2F)

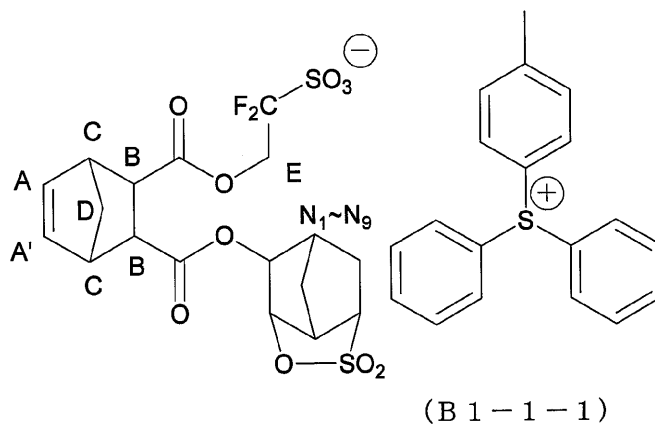
50

【0275】

【化62】



10



20

【0276】

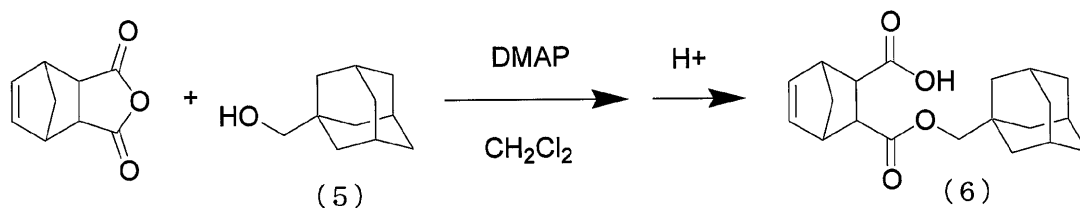
[比較例1：化合物(B2-1)の合成]

i) 化合物(6)の合成

実施例1のi)において、化合物(1)の代わりに化合物(5)の1-アダマンタンメタノールを用いた以外は、実施例1のi)と同様にして、白色固体として化合物(6)を得た。

【0277】

【化63】



30

【0278】

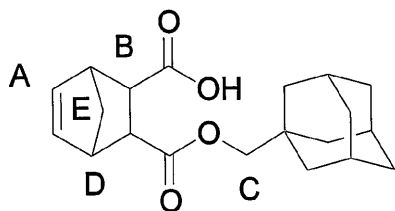
得られた化合物(6)について、 $^1\text{H}-\text{NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

40

$^1\text{H}-\text{NMR}$ (400MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 6.13(m, 2H, A), 3.59-3.40(m, 4H, B+C), 3.08(m, 2H, D), 1.97(s, 3H, Ad), 1.72-1.27(m, 14H, E+Ad)

【0279】

【化 6 4】



【0280】

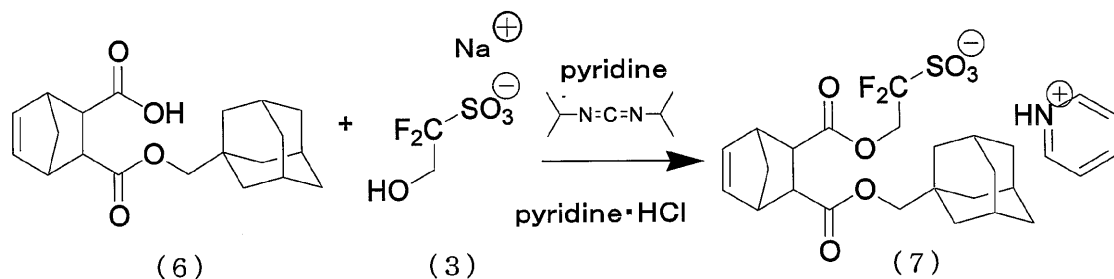
10

i i) 化合物 (7) の合成

実施例 1 の i i) において、化合物 (2) の代わりに化合物 (6) を用いた以外は、実施例 1 の i i) と同様にして、白色固体として化合物 (7) を得た。

【0281】

【化 6 5】



20

【0282】

得られた化合物 (7) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

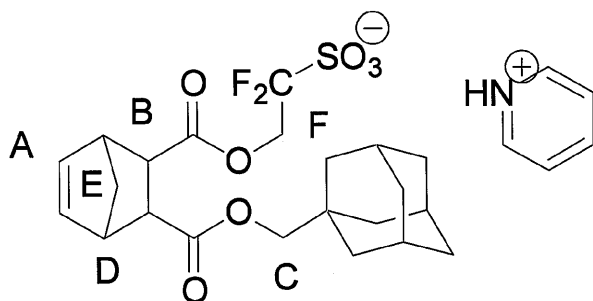
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.94(d, 2H, Pr), 8.63(t, 1H, Pr), 8.09(t, 2H, Pr), 6.13(m, 2H, A), 4.63-4.40(m, 2H, F), 3.59-3.40(m, 4H, B+C), 3.08(m, 2H, D), 1.97(s, 3H, Ad), 1.72-1.27(m, 14H, E+Ad)

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -111.1 - -111.5(m, 2F)

【0283】

【化 6 6】



40

【0284】

i i i) 化合物 (B2-1) の合成

実施例 1 の i i i) において、化合物 (4) の代わりに化合物 (7) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B2-1) を得た。

【0285】

得られた化合物 (B2-1) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.85-7.72(m, 12H, ArH), 7.56(d, 2H, ArH), 6.13

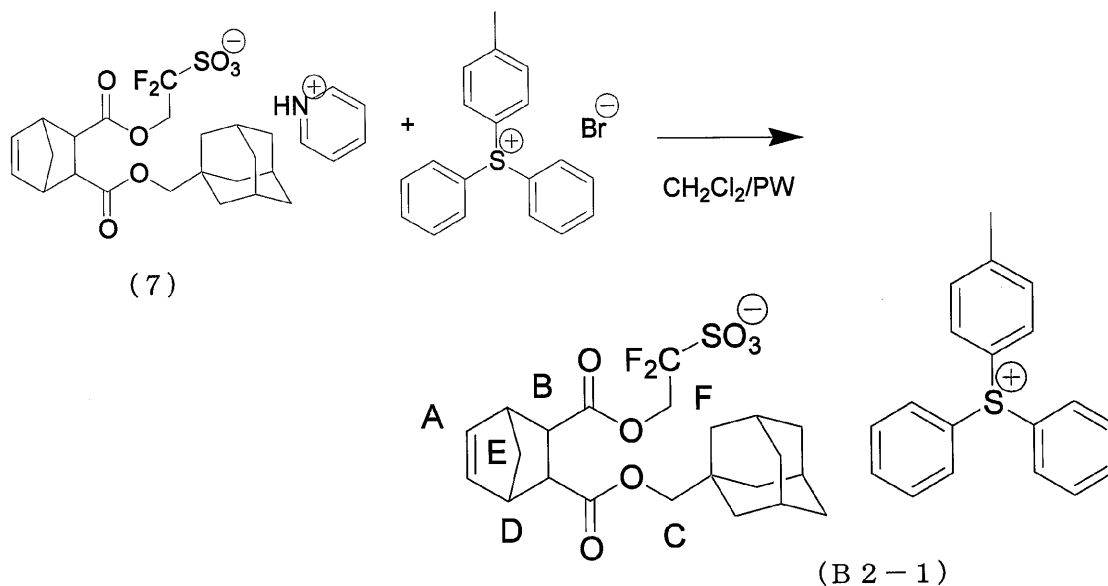
50

(m, 2H, A), 4.63-4.40(m, 2H, F), 3.59-3.40(m, 4H, B+C), 3.08(m, 2H, D), 2.45(s, 3H, CationCH₃), 1.97(s, 3H, Ad), 1.72-1.27(m, 14H, E+Ad)

¹⁹F-NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= -111.1 - -111.5(m, 2F)

【 0 2 8 6 】

【化 6 7 】



10

20

【 0 2 8 7 】

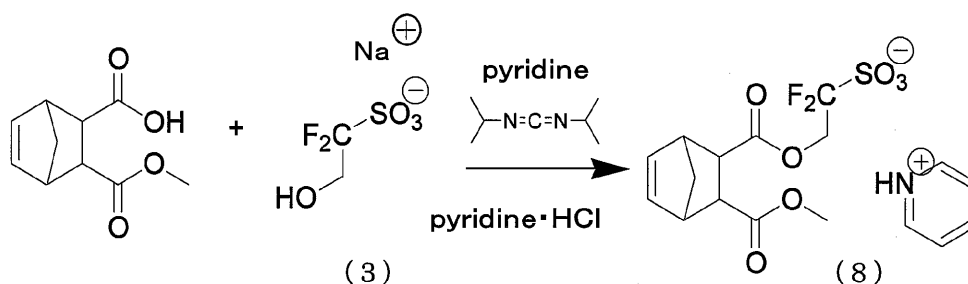
[比較例 2 : 化合物 (B 2-2) の合成]

i) 化合物 (8) の合成

実施例 1 の i i) において、化合物 (2) の代わりにハイミック酸モノメチルを用いた以外は、実施例 1 の i i) と同様にして、白色固体として化合物 (8) を得た。

【 0 2 8 8 】

【化 6 8 】



30

【 0 2 8 9 】

得られた化合物 (8) について、¹H-NMR と ¹⁹F-NMR による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

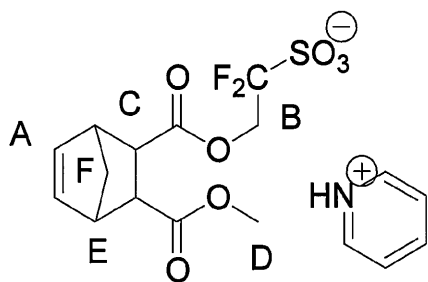
¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.94(d, 2H, Pr), 8.63(t, 1H, Pr), 8.09(t, 2H, Pr), 6.14(m, 2H, A), 4.61-4.42(m, 2H, B), 3.52-3.39(m, 5H, C+D), 3.12(m, 2H, E), 1.46-1.21(m, 2H, F)

¹⁹F-NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= -111.2 - -111.4(m, 2F)

【 0 2 9 0 】

40

【化 6 9】



10

【0291】

i i i) 化合物 (B2-2) の合成

実施例1の i i i) において、化合物 (4) の代わりに化合物 (8) を用いた以外は、実施例1の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B2-2) を得た。

【0292】

得られた化合物 (B2-2) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

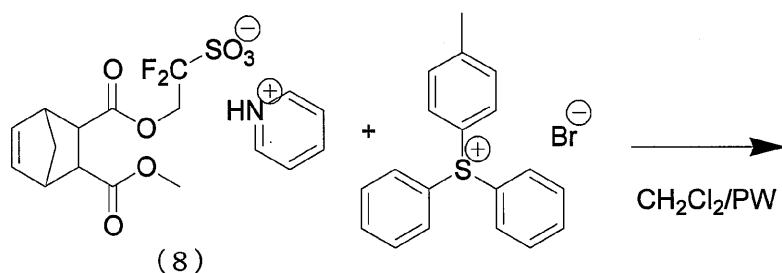
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.84-7.73(m, 12H, ArH), 7.56(d, 2H, ArH), 6.14(m, 2H, A), 4.61-4.42(m, 2H, B), 3.52-3.39(m, 5H, C+D), 3.12(m, 2H, E), 2.45(m, 3H, CationCH₃), 1.46-1.21(m, 2H, F)

20

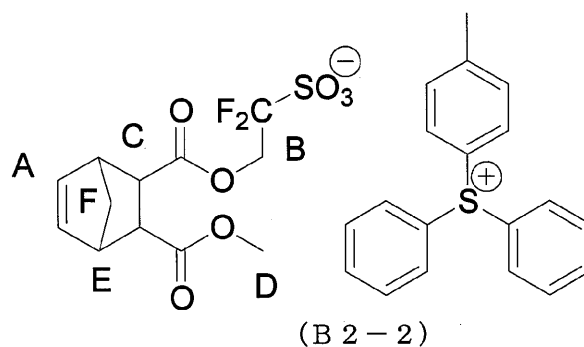
$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -111.2 - -111.4(m, 2F)

【0293】

【化 7 0】



30



40

【0294】

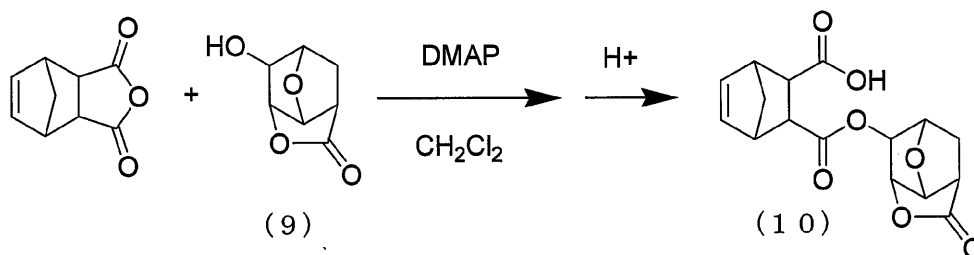
[実施例2：化合物 (B1-1-2) の合成]

i) 化合物 (10) の合成

実施例1の i) において、化合物 (1) の代わりに化合物 (9) を用いた以外は、実施例1の i) と同様にして、白色固体として化合物 (10) を得た。

【0295】

【化 7 1】



【0 2 9 6】

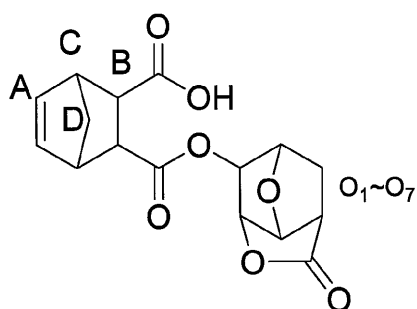
10

得られた化合物 (10) について、 $^1\text{H-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 6.22(m, 1H, A), 6.06(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.66(m, 3H, O2~4), 3.33-3.22(m, 2H, B), 3.08-3.01(m, 2H, C), 2.72(m, 1H, O5), 2.11-2.04(m, 2H, O6~7), 1.31-1.28(m, 2H, D)

【0 2 9 7】

【化 7 2】



20

【0 2 9 8】

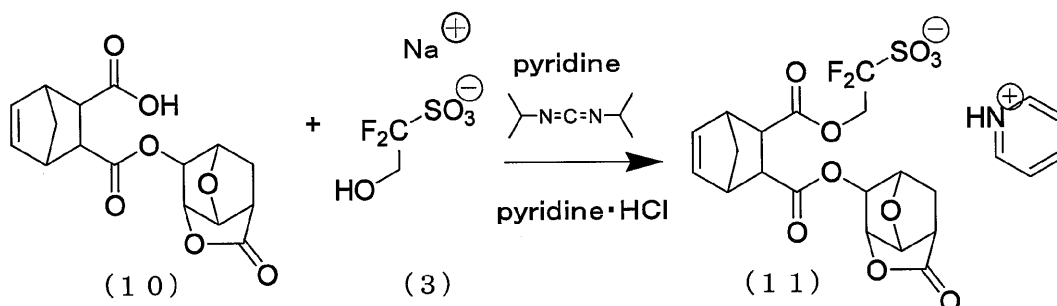
ii) 化合物 (11) の合成

実施例 1 の ii) において、化合物 (2) の代わりに化合物 (10) を用いた以外は、
実施例 1 の ii) と同様にして、白色固体として化合物 (11) を得た。

30

【0 2 9 9】

【化 7 3】



40

【0 3 0 0】

得られた化合物 (11) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

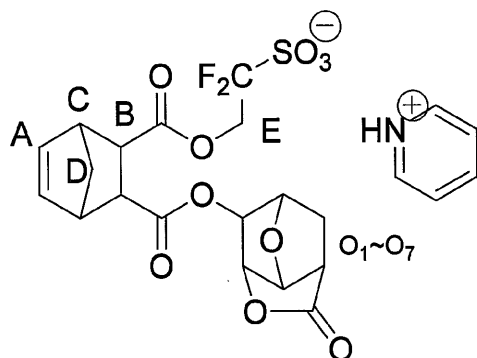
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 8.94(d, 2H, Pr), 8.63(t, 1H, Pr), 8.09(t, 2H, Pr), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.67-4.33(m, 5H, E+O2~4), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.74(m, 1H, O5), 2.11-2.05(m, 2H, O6~7), 1.33-1.29(m, 2H, D)

50

^{19}F -NMR(376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.6 - -118.9(m, 2F)

【0301】

【化74】



10

【0302】

i i i) 化合物 (B1-1-2) の合成

実施例1の i i i) において、化合物 (4) の代わりに化合物 (11) を用いた以外は、実施例1の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-2) を得た。

【0303】

得られた化合物 (B1-1-2) について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

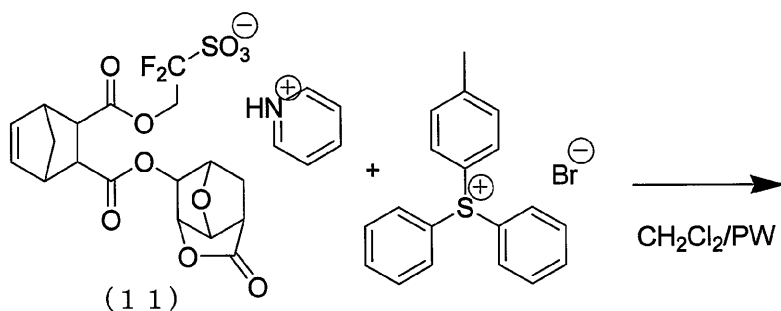
20

^1H -NMR(400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.84-7.72(m, 12H, ArH), 7.56(d, 2H, ArH), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.67-4.34(m, 5H, E+O2~4), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.74(m, 1H, O5), 2.54(s, 3H, CationCH3), 2.11-2.05(m, 2H, O6~7), 1.33-1.29(m, 2H, D)

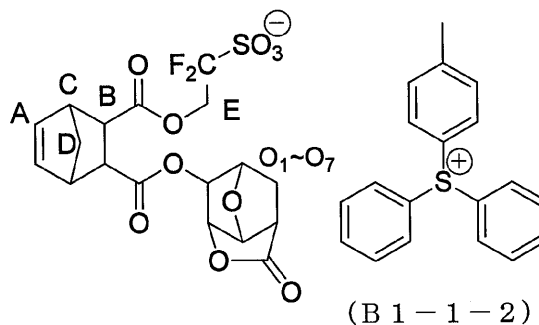
^{19}F -NMR(376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.6 - -118.9(m, 2F)

【0304】

【化75】



30



40

【0305】

[実施例3：化合物 (B1-1-3) の合成]

i) 化合物 (12) の合成

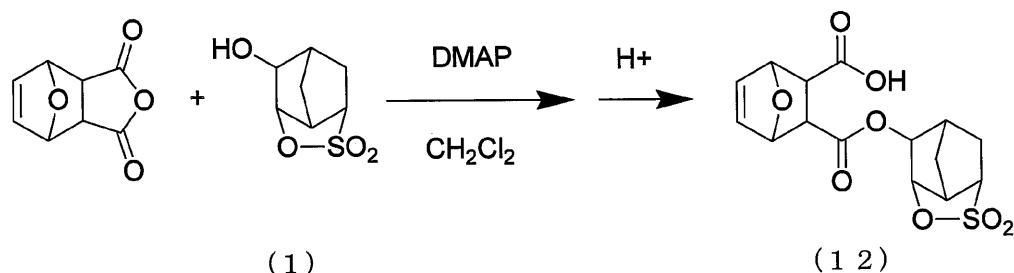
実施例1の i) において、無水ハイミック酸の代わりに exo-3, 6-エポキシ-1

50

、2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物を用いた以外は、実施例1のi)と同様にして、白色固体として化合物(12)を得た。

【0306】

【化76】



10

【0307】

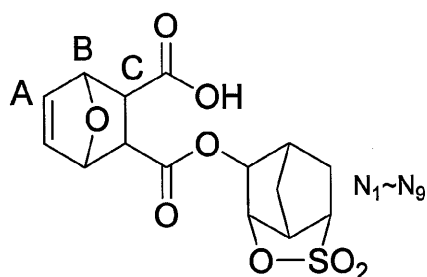
得られた化合物(12)について、 $^1\text{H-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 6.44(m, 2H, A), 5.12-5.06(m, 2H, B), 4.74(m, 1H, N1), 4.47(m, 1H, N2), 3.86(m, 1H, N3), 3.42(m, 1H, N4), 2.73(m, 2H, C), 2.42(m, 1H, N5), 2.14(m, 1H, N6), 1.87-1.74(m, 3H, N7~9)

20

【0308】

【化77】



30

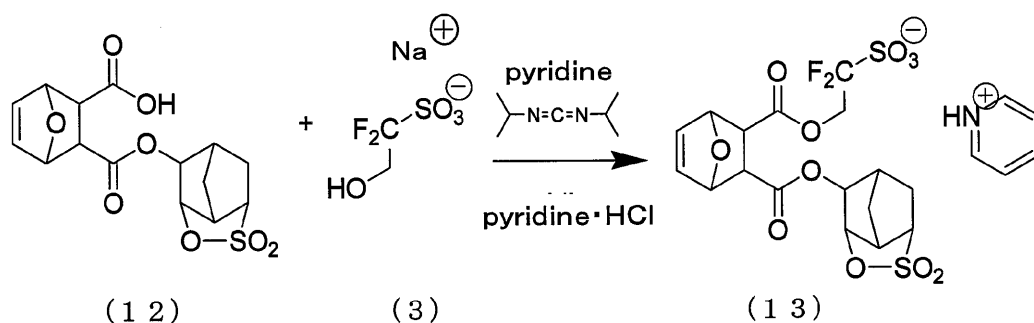
【0309】

ii) 化合物(13)の合成

実施例1のii)において、化合物(2)の代わりに化合物(12)を用いた以外は、実施例1のii)と同様にして、白色固体として化合物(13)を得た。

【0310】

【化78】



40

【0311】

50

得られた化合物（１３）について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

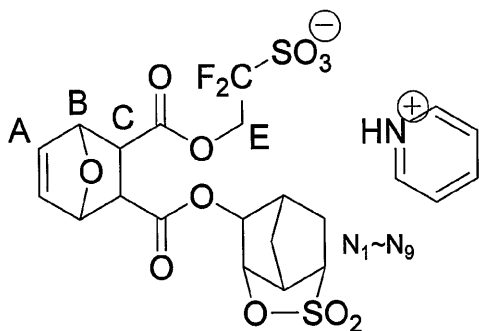
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.94(d, 2H, Pr), 8.63(t, 1H, Pr), 8.09(t, 2H, Pr), 6.46(m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 3H, E+N2), 3.86(m, 1H, N3), 3.43(m, 1H, N4), 2.72(m, 2H, C), 2.42(m, 1H, N5), 2.13(m, 1H, N6), 1.87-1.76(m, 3H, N7~9)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【 0 3 1 2 】

【化 7 9】

10



20

【 0 3 1 3 】

i i i) 化合物（B 1 - 1 - 3）の合成

実施例 1 の i i i) において、化合物（４）の代わりに化合物（１３）を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物（B 1 - 1 - 3）を得た。

【 0 3 1 4 】

得られた化合物（B 1 - 1 - 3）について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

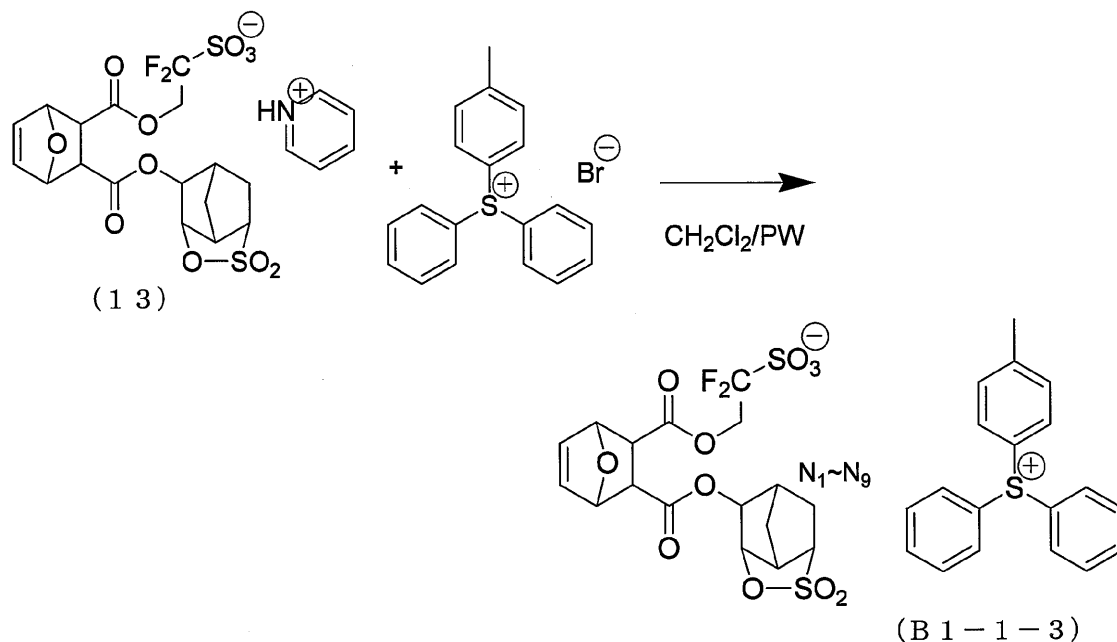
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.84-7.72(m, 12H, ArH), 7.56(d, 2H, ArH), 6.46(m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 3H, E+N2), 3.86(m, 1H, N3), 3.43(m, 1H, N4), 2.72(m, 2H, C), 2.54(s, 3H, CationCH3), 2.42(m, 1H, N5), 2.13(m, 1H, N6), 1.87-1.76(m, 3H, N7~9)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【 0 3 1 5 】

30

【化 8 0】



10

20

【0316】

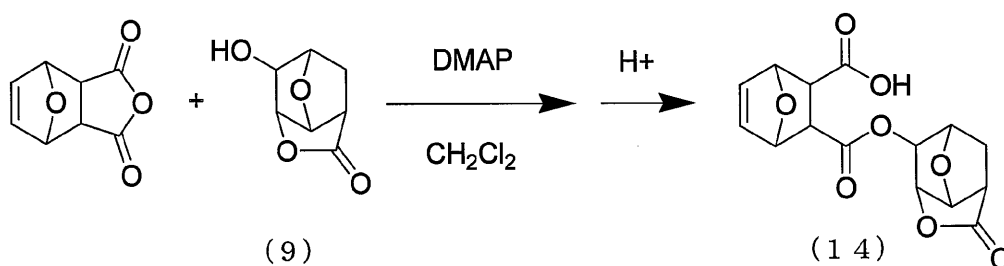
[実施例4：化合物(B1-1-4)の合成]

i) 化合物(14)の合成

実施例2のi)において、無水ハイミック酸の代わりにexo-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物を用いた以外は、実施例2のi)と同様にし、白色固体として化合物(14)を得た。

【0317】

【化 8 1】



30

【0318】

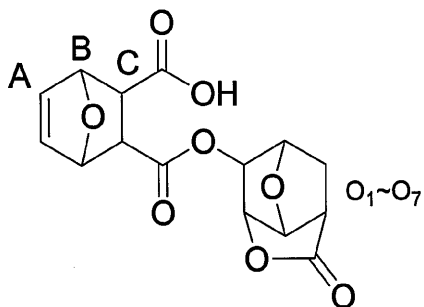
得られた化合物(14)について、 $^1\text{H-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

40

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 6.45(m, 2H, A), 5.41(m, 1H, O1), 5.13-5.08(m, 2H, B), 4.66(m, 3H, O2~4), 2.75-2.71(m, 3H, C+O5), 2.13-2.04(m, 2H, O6~7)

【0319】

【化 8 2】



10

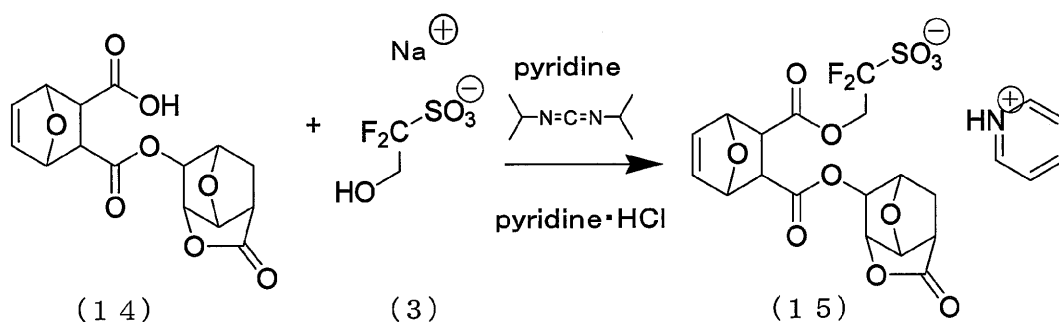
【 0 3 2 0】

i i) 化合物 (15) の合成

実施例 1 の i i) において、化合物 (2) の代わりに化合物 (14) を用いた以外は、実施例 1 の i i) と同様にして、白色固体として化合物 (15) を得た。

【 0 3 2 1】

【化 8 3】



20

【 0 3 2 2】

得られた化合物 (15) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

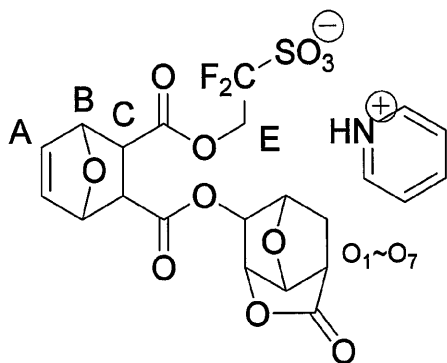
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.94(d, 2H, Pr), 8.63(t, 1H, Pr), 8.09(t, 2H, Pr), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 5H, E+O2~4), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.16-2.04(m, 2H, O6~7)

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【 0 3 2 3】

【化 8 4】



40

【 0 3 2 4】

i i i) 化合物 (B1-1-4) の合成

実施例 1 の i i i) において、化合物 (4) の代わりに化合物 (15) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-4) を得た。

50

【0325】

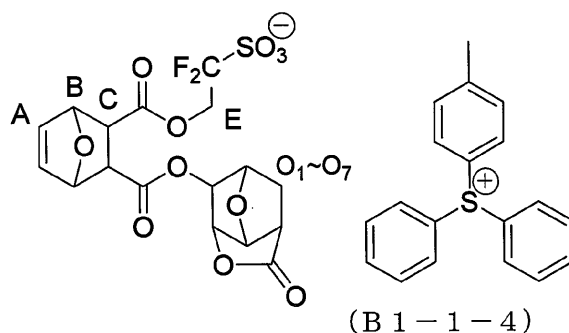
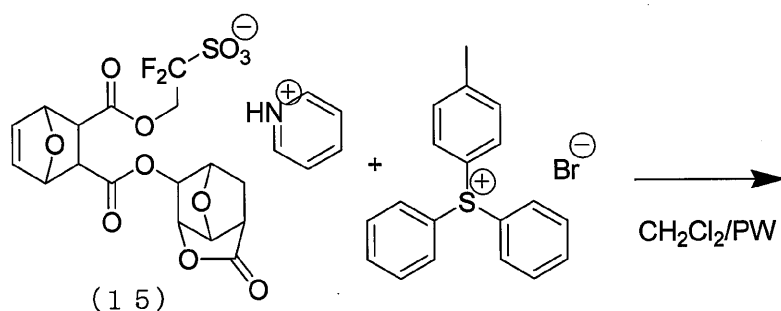
得られた化合物 (B 1-1-4) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.83-7.72(m, 12H, ArH), 7.56(d, 2H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 5H, E+O2~4), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.54(s, 3H, CationCH3), 2.16-2.04(m, 2H, O6~7)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0326】

【化85】



【0327】

【実施例5：化合物 (B 1-1-5) の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(16)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B 1-1-5)を得た。

【0328】

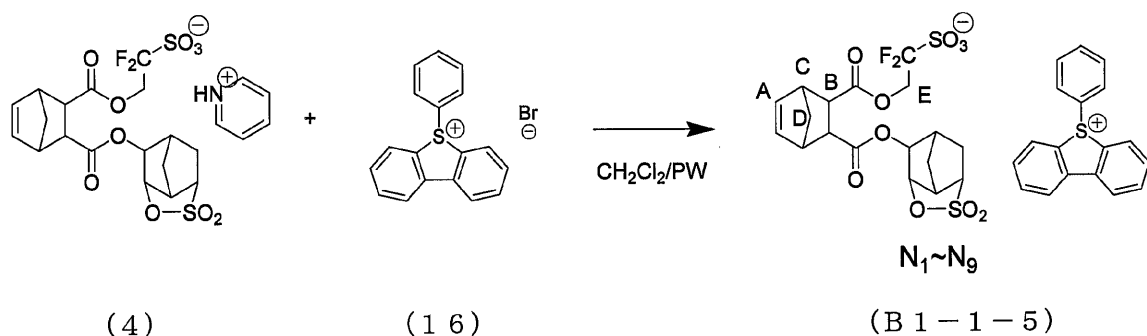
得られた化合物 (B 1-1-5) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.50(d, 2H, ArH), 8.37(d, 2H, ArH), 7.93(t, 2H, ArH), 7.75-7.55(m, 7H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.39(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0329】

【化 8 6】



10

【0 3 3 0】

[実施例 6：化合物 (B 1-1-6) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (17) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-6) を得た。

【0 3 3 1】

得られた化合物 (B 1-1-6) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

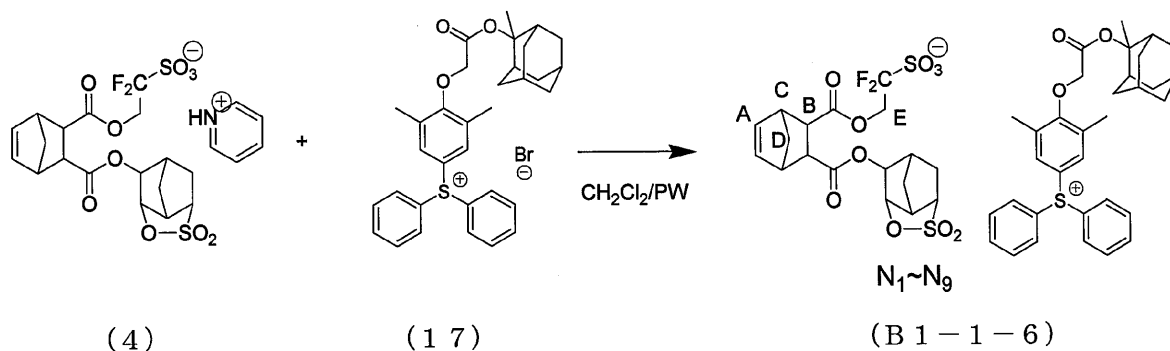
20

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.86-7.75 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.22 (m, 1H, A), 6.07 (m, 1H, A'), 4.76 (m, 1H, N1), 4.65-4.34 (m, 5H, E+N2+ CationCH2), 3.87 (m, 1H, N3), 3.58-3.39 (m, 3H, B+N4), 3.11 (m, 2H, C), 2.37 (m, 1H, N5), 2.31 (s, 6H, CationCH3), 2.16 (m, 1H, N6), 1.98-1.21 (m, 22H, D+N7~9+ Adamantane)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9 (m, 2F)

【0 3 3 2】

【化 8 7】



30

【0 3 3 3】

[実施例 7：化合物 (B 1-1-7) の合成]

40

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (18) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-7) を得た。

【0 3 3 4】

得られた化合物 (B 1-1-7) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.82-7.76 (m, 10H, ArH), 7.59 (s, 2H, ArH), 6.22 (m, 1H, A), 6.07 (m, 1H, A'), 4.76 (m, 1H, N1), 4.65-4.34 (m, 5H, E+N2+ CationCH2), 3.87 (m, 1H, N3), 3.58-3.39 (m, 3H, B+N4), 3.11 (m, 2H, C), 2.37 (m, 1H, N5), 2.29 (m, 6H, CationCH3), 2.16 (m, 1H, N6), 1.89-1.50 (m, 13H, N7~9+CationCH2+ cyclopent

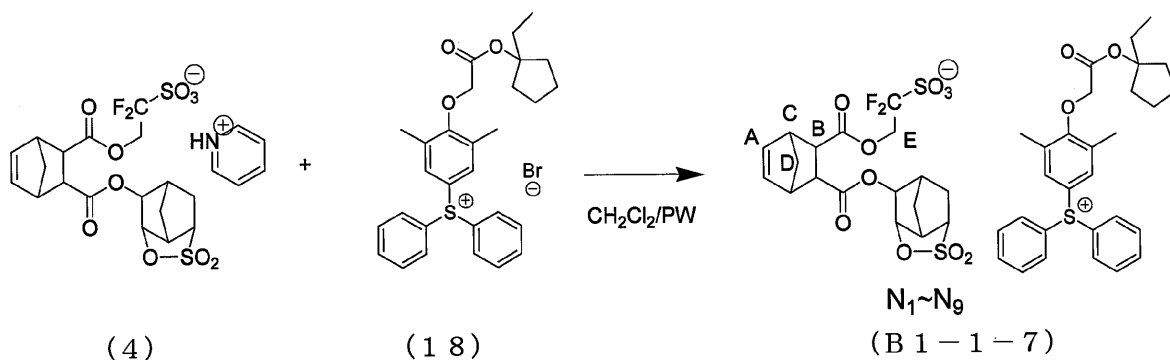
50

tyl), 1.44-1.21(m, 2H, D), 0.81-0.77(t, 3H, CationCH₃)

¹⁹F-NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0335】

【化88】



10

【0336】

[実施例8：化合物(B1-1-8)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(19)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-8)を得た。

20

【0337】

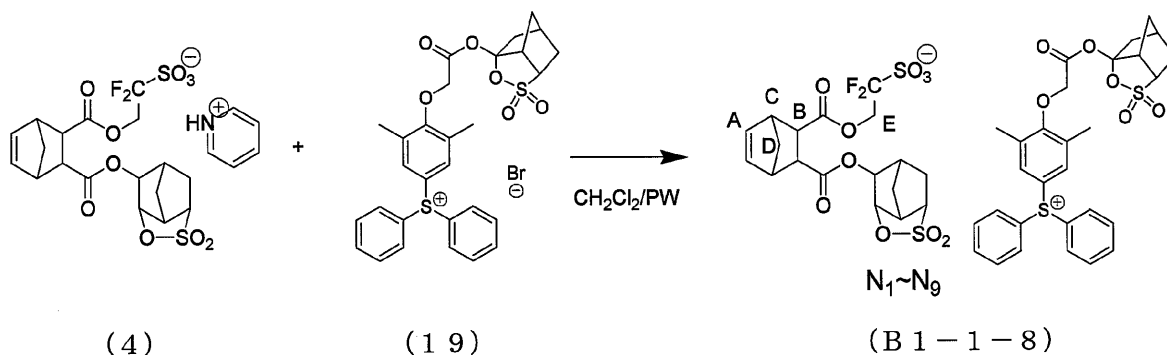
得られた化合物(B1-1-8)について、¹H-NMRと¹⁹F-NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 7.83-7.73(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.90(m, 1H, Cationsultone), 4.76(m, 1H, N1), 4.68-4.34(m, 6H, E+N2 +Cationsultone), 3.87(m, 2H, N3+ Cationsultone), 3.58-3.39(m, 4H, B+N4+ Cationsultone), 3.11(m, 2H, C), 2.49-1.66(m, 16H, N5~9+ Cationsultone+ CationCH₃), 1.44-1.21(m, 2H, D)

¹⁹F-NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0338】

【化89】



40

【0339】

[実施例9：化合物(B1-1-9)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(20)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-9)を得た。

【0340】

得られた化合物(B1-1-9)について、¹H-NMRと¹⁹F-NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

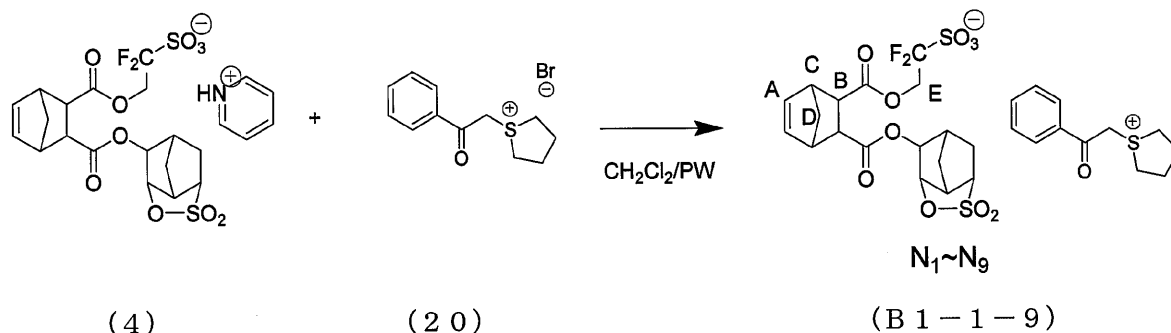
50

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.01-7.99(d, 2H, Ar), 7.76-7.73(t, 1H, Ar), 7.61-7.58(t, 2H, Ar), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.31 (s, 2H, SCH₂C=O), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.63-3.39(m, 7H, B+N4+CationCH₂), 3.11(m, 2H, C), 2.49-2.16(m, 6H, N5~6+CationCH₂S), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0341】

【化90】



10

【0342】

[実施例10：化合物(B1-1-10)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(21)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-10)を得た。

20

【0343】

得られた化合物(B1-1-10)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

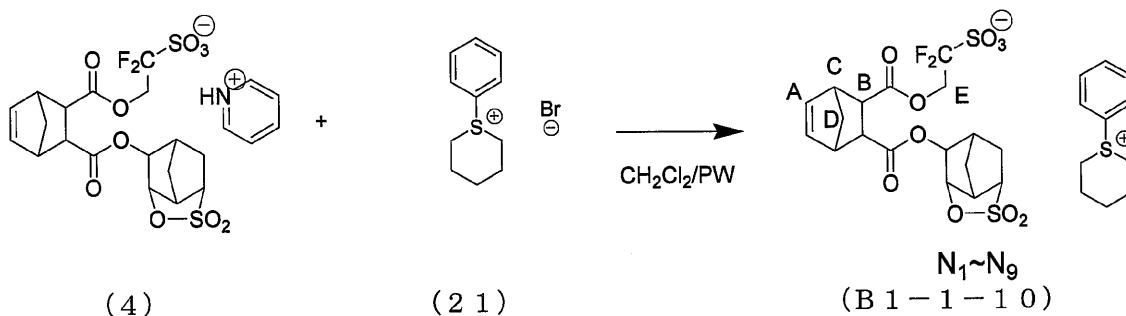
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.06-8.02(m, 2H, ArH), 7.73-7.63(m, 3H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87-3.76(m, 5H, N3+SCH₂), 3.58-3.39(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16-2.11(m, 3H, N6+CationCH₂), 1.94-1.60(m, 7H, N7~9+CationCH₂), 1.44-1.21(m, 2H, D)

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0344】

【化91】



40

【0345】

[実施例11：化合物(B1-1-11)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(22)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体

50

として化合物 (B 1 - 1 - 1 1) を得た。

【0346】

得られた化合物 (B 1 - 1 - 1 1) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

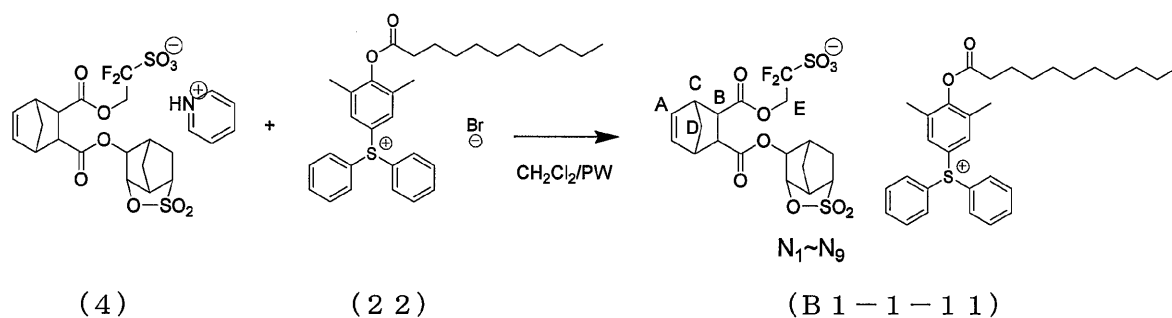
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.93-7.79(m, 12H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.39(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.73(t, 2H, CationCH₂), 2.20-2.16(m, 7H, N6+CationCH₃), 1.89-1.66(m, 5H, N7~9+CationCH₂), 1.44-1.20(m, 16H, D+CationCH₂), 0.85(t, 3H, CationCH₃)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

10

【0347】

【化92】



20

【0348】

[実施例12：化合物 (B 1 - 1 - 1 2) の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(23)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B 1 - 1 - 1 2)を得た。

【0349】

得られた化合物 (B 1 - 1 - 1 2) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

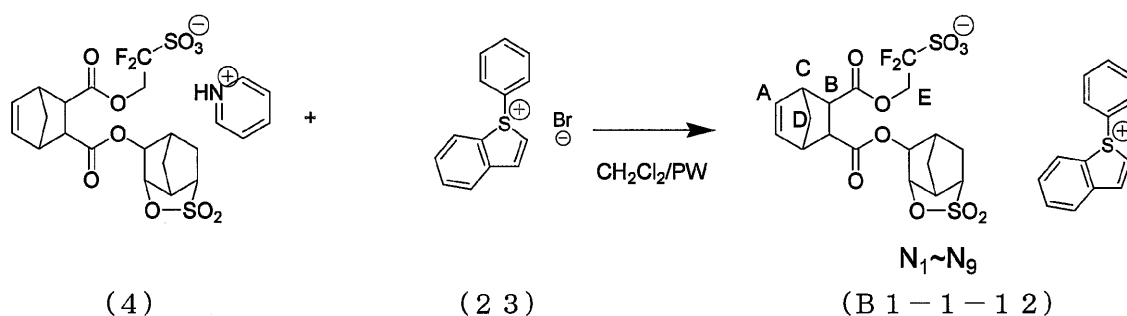
30

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.28 (d, 2H, ArH), 8.11 (d, 1H, ArH), 7.86(t, 1H, ArH), 7.81-7.64(m, 7H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.39(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0350】

【化93】



40

【0351】

[実施例13：化合物 (B 1 - 1 - 1 3) の合成]

50

実施例 2 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (16) を用いた以外は、実施例 2 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-13) を得た。

【0352】

得られた化合物 (B1-1-13) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

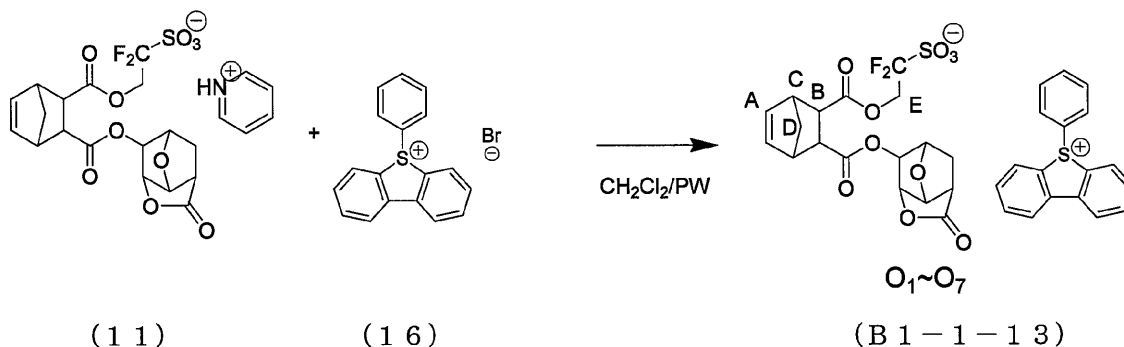
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.50(d, 2H, ArH), 8.37(d, 2H, ArH), 7.93(t, 2H, ArH), 7.75-7.56(m, 7H, ArH), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.67-4.34(m, 5H, E+O2~4), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.74(m, 1H, O5), 2.11-2.05(m, 2H, O6~7), 1.33-1.29(m, 2H, D)

10

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.6 - -118.9(m, 2F)

【0353】

【化94】



20

【0354】

[実施例 14: 化合物 (B1-1-14) の合成]

実施例 2 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (17) を用いた以外は、実施例 2 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-14) を得た。

【0355】

30

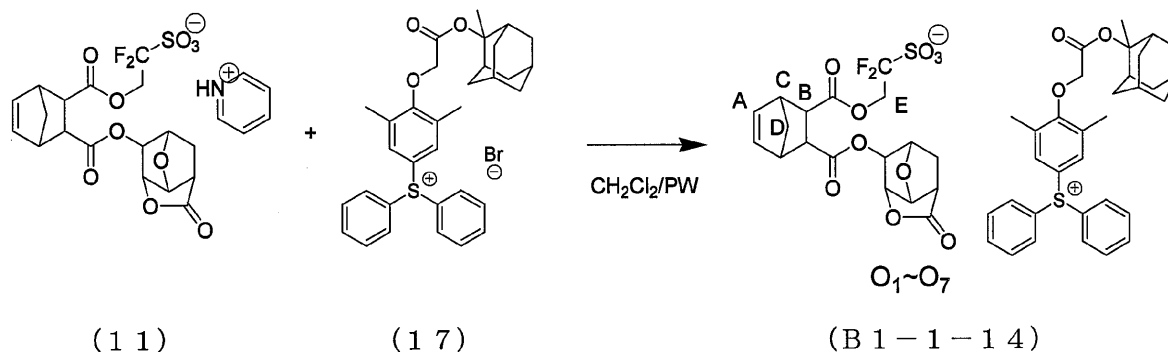
得られた化合物 (B1-1-14) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.86-7.76 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.67-4.34(m, 7H, E+O2~4+Cation CH2), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.31 (s, 6H, CationCH3), 2.74(m, 1H, O5), 2.11-1.50(m, 19H, O6~7+ Adamantane), 1.33-1.29(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.6 - -118.9(m, 2F)

【0356】

【化95】



40

50

【0357】

[実施例15：化合物(B1-1-15)の合成]

実施例2のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(18)を用いた以外は、実施例2のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-15)を得た。

【0358】

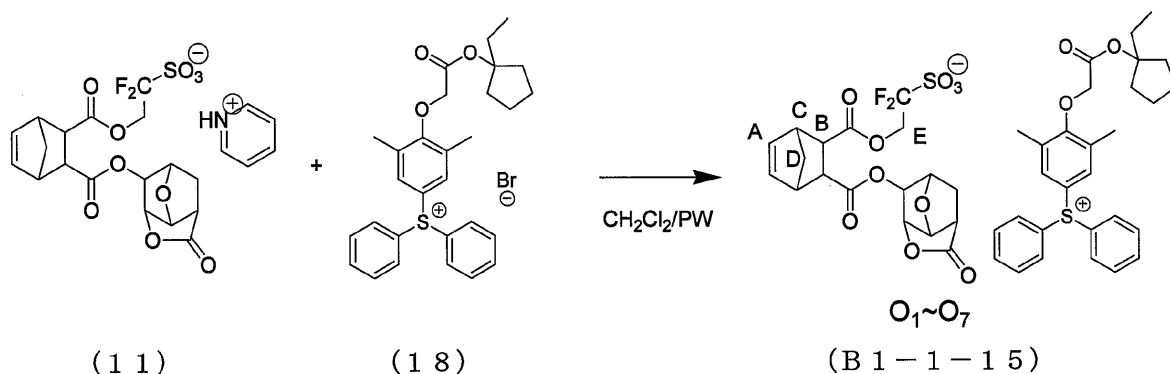
得られた化合物(B1-1-15)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.81-7.76(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.67-4.33(m, 7H, E+O2~4+ CationCH2), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.74(m, 1H, O5), 2.29(m, 6H, CationCH3), 2.11-2.05(m, 2H, O6~7), 1.95-1.90(m, 4H, CationCH2+cyclopentyl), 1.78-1.42(m, 6H, cyclopentyl), 1.33-1.29(m, 2H, D), 0.81-0.76(t, 3H, CationCH3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.6~-118.9(m, 2F)

【0359】

【化96】



【0360】

[実施例16：化合物(B1-1-16)の合成]

実施例2のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(19)を用いた以外は、実施例2のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-16)を得た。

【0361】

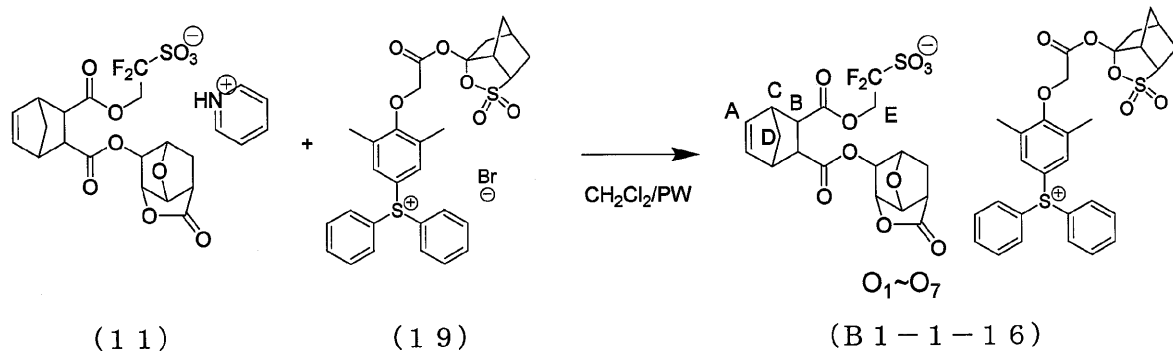
得られた化合物(B1-1-16)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.83-7.74(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.90(m, 1H, Cationsultone), 4.70-4.34(m, 8H, E+O2~4+ CH2O+Cationsultone), 3.88-3.82(m, 1H, Cationsultone), 3.44-3.24(m, 3H, B+ Cationsultone), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.74(m, 1H, O5), 2.50-1.77(m, 13H, O6~7+ Cationsultone+CationCH3), 1.33-1.29(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.6~-118.9(m, 2F)

【0362】

【化 9 7】



10

【0363】

[実施例 17：化合物 (B1-1-17) の合成]

実施例 2 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (20) を用いた以外は、実施例 2 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-17) を得た。

【0364】

得られた化合物 (B1-1-17) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

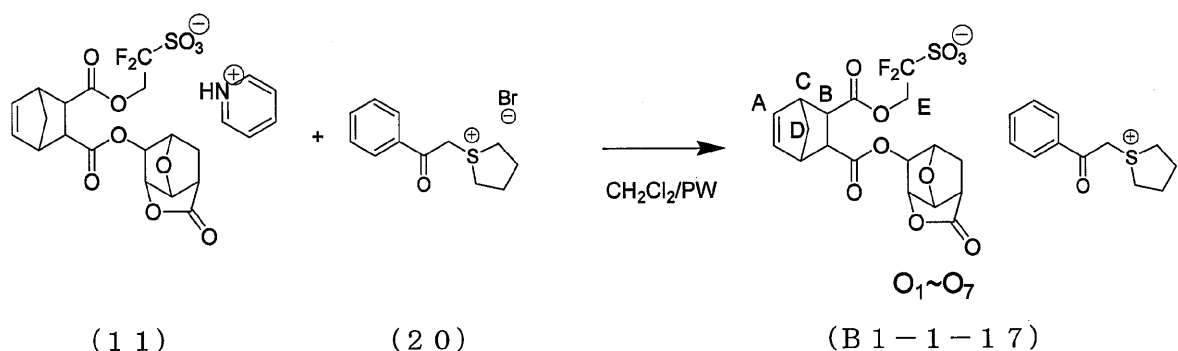
20

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.01-7.98(d, 2H, ArH), 7.76-7.73(t, 1H, ArH), 7.61-7.58(t, 2H, Ar), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 5.31 (s, 2H, SCH₂C=O), 4.67-4.33(m, 5H, E+O2~4), 3.61-3.51(m, 4H, CationCH₂), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.74(m, 1H, O5), 2.51-2.06(m, 6H, O6~7+CH₂S), 1.33-1.29(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.6 - -118.9(m, 2F)

【0365】

【化 9 8】



30

【0366】

[実施例 18：化合物 (B1-1-18) の合成]

実施例 2 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (21) を用いた以外は、実施例 2 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-18) を得た。

【0367】

得られた化合物 (B1-1-18) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

40

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.05-8.02(m, 2H, ArH), 7.73-7.61(m, 3H, ArH), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.67-4.33(m, 5H, E+O2~4), 3.88-3.76(m, 4H, SCH₂), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.74(m, 1H, O5),

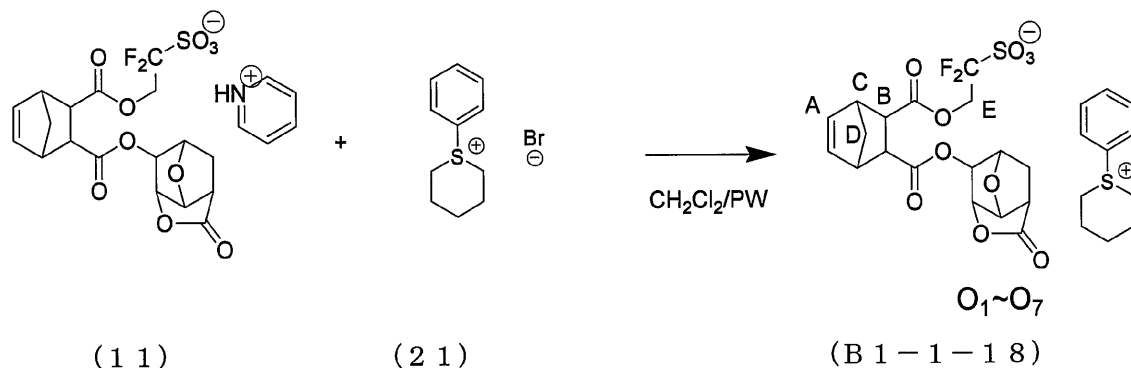
50

2.15-2.05(m, 4H, O6~7+CationCH₂), 1.92-1.84(m, 2H, CationCH₂), 1.71-1.60 (m, 2H, CationCH₂) 1.33-1.29(m, 2H,D)

¹⁹F-NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.6 - -118.9(m,2F)

【0368】

【化99】



10

【0369】

【実施例19：化合物(B1-1-19)の合成】

実施例2のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(22)を用いた以外は、実施例2のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-19)を得た。

20

【0370】

得られた化合物(B1-1-19)について、¹H-NMRと¹⁹F-NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

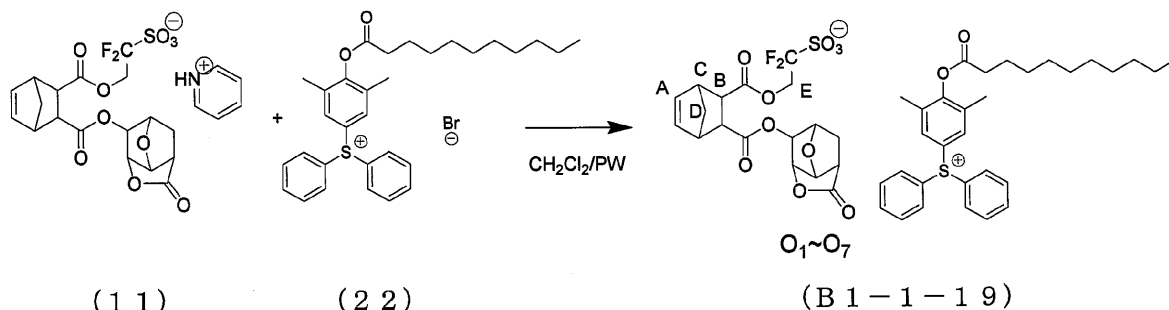
¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 7.93-7.73(m, 12H, ArH), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.67-4.33(m, 5H, E+O2~4), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.76-2.73(m, 3H, O5+ CationCH₂), 2.18-2.05(m, 8H, O6~7+CationCH₃), 1.71-1.65(m, 2H, CationCH₂), 1.39-1.29(m, 16H,D+ CationCH₂), 0.85(t, 3H, CationCH₃)

¹⁹F-NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.6 - -118.9(m,2F)

30

【0371】

【化100】



40

【0372】

【実施例20：化合物(B1-1-20)の合成】

実施例2のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(23)を用いた以外は、実施例2のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-20)を得た。

【0373】

得られた化合物(B1-1-20)について、¹H-NMRと¹⁹F-NMRによる分

50

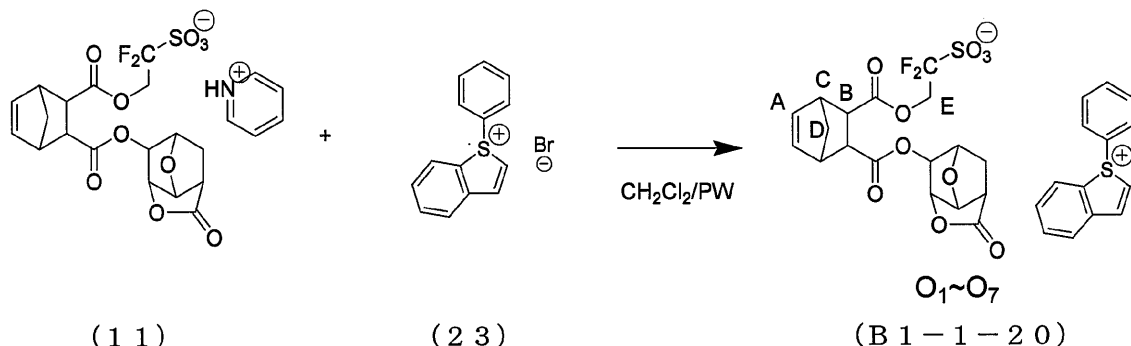
析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.28 (d, 2H, ArH), 8.11 (d, 1H, ArH), 7.86(t, 1H, ArH), 7.82-7.64(m, 7H, ArH), 6.24(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.41(m, 1H, O1), 4.67-4.33(m, 5H, E+O2~4), 3.36-3.24(m, 2H, B), 3.09-3.03(m, 2H, C), 2.74(m, 1H, O5), 2.11-2.05(m, 2H, O6~7), 1.33-1.29(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.6 - -118.9(m, 2F)

【0374】

【化101】



10

【0375】

[実施例21：化合物(B1-1-21)の合成]

実施例3のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(16)を用いた以外は、実施例3のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-21)を得た。

【0376】

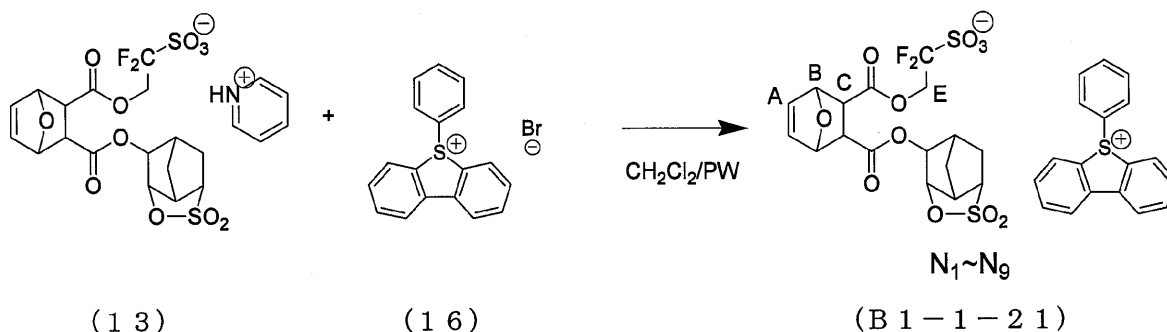
得られた化合物(B1-1-21)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.50(d, 2H, ArH), 8.37(d, 2H, ArH), 7.93(t, 2H, ArH), 7.75-7.55(m, 7H, ArH), 6.46(m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 3H, E+N2), 3.86(m, 1H, N3), 3.43(m, 1H, N4), 2.72(m, 2H, C), 2.42(m, 1H, N5), 2.13(m, 1H, N6), 1.87-1.76(m, 3H, N7~9)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0377】

【化102】



40

【0378】

[実施例22：化合物(B1-1-22)の合成]

実施例3のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(17)を用いた以外は、実施例3のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-22)を得た。

50

【0379】

得られた化合物 (B 1-1-22) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

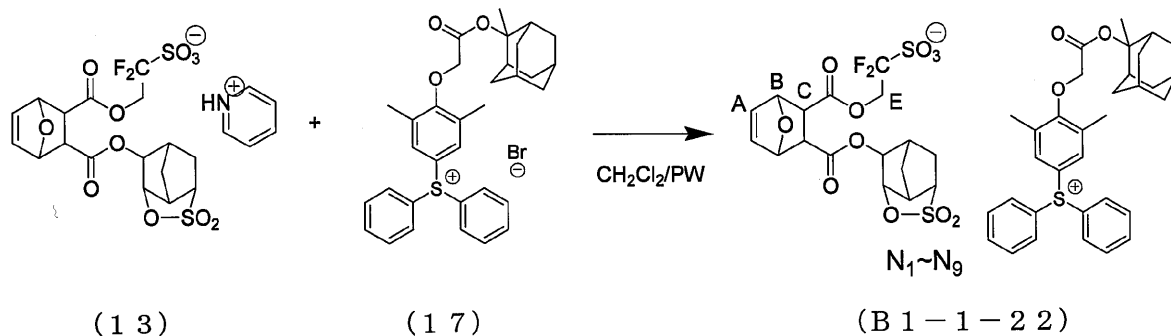
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.86-7.75 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.46(m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 5H, E+N2+CationCH2), 3.86(m, 1H, N3), 3.43(m, 1H, N4), 2.72(m, 2H, C), 2.42(m, 1H, N5), 2.31 (s, 6H, CationCH3), 2.13(m, 1H, N6), 1.97-1.49(m, 20H, N7~9+ Adamantane)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0380】

【化103】

10



20

【0381】

[実施例23：化合物 (B 1-1-23) の合成]

実施例3のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(18)を用いた以外は、実施例3のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B 1-1-23)を得た。

【0382】

得られた化合物 (B 1-1-23) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

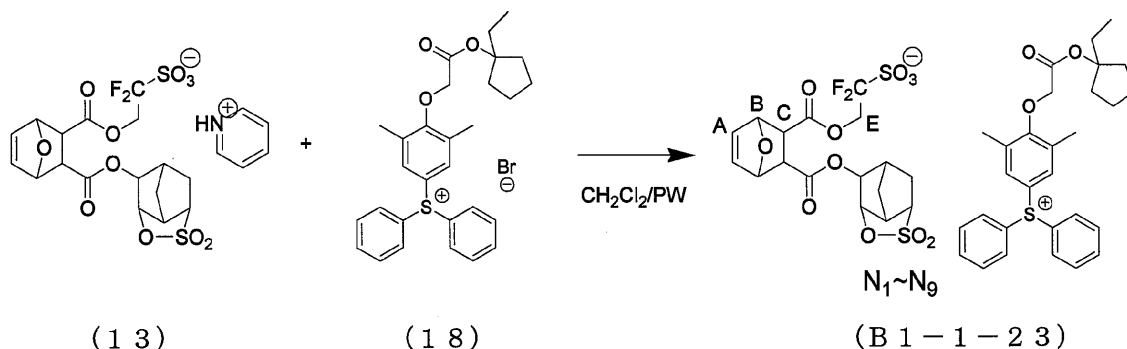
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.82-7.76(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.46 (m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 5H, E+N2+CationCH2), 3.86(m, 1H, N3), 3.43(m, 1H, N4), 2.72(m, 2H, C), 2.42(m, 1H, N5), 2.29(m, 6H, CationCH3), 2.13(m, 1H, N6), 1.94-1.45(m, 13H, N7~9+CationCH2+ cyclopentyl), 0.81-0.75(t, 3H, CationCH3)

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0383】

【化104】



40

【0384】

[実施例24：化合物 (B 1-1-24) の合成]

50

実施例 3 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (19) を用いた以外は、実施例 3 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-24) を得た。

【0385】

得られた化合物 (B1-1-24) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

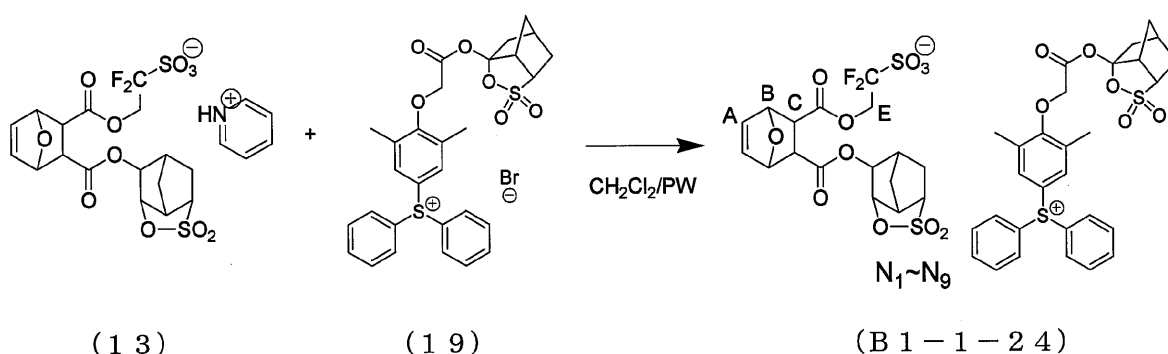
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.83-7.72(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.46(m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.90(m, 1H, Cationsultone), 4.75(m, 1H, N1), 4.69-4.33(m, 6H, E+N2+CationCH2O+Cationsultone), 3.90-3.83(m, 2H, N3+Cationsultone), 3.44-3.42(m, 2H, N4+Cationsultone), 2.72(m, 2H, C), 2.49-1.76(m, 16H, N5~9+Cationsultone+CationCH3)

10

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0386】

【化105】



20

【0387】

[実施例 25: 化合物 (B1-1-25) の合成]

実施例 3 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (20) を用いた以外は、実施例 3 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-25) を得た。

30

【0388】

得られた化合物 (B1-1-25) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

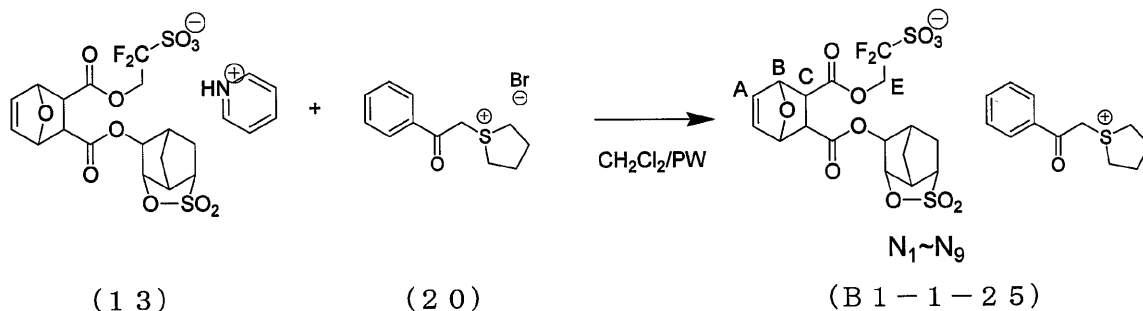
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.02-7.99(d, 2H, ArH), 7.76-7.73(t, 1H, ArH), 7.61-7.56(t, 2H, ArH), 6.46(m, 2H, A), 5.31(s, 2H, SCH2C=O), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 3H, E+N2), 3.86(m, 1H, N3), 3.62-3.49(m, 4H, CationCH2), 3.43(m, 1H, N4), 2.72(m, 2H, C), 2.49-2.19(m, 5H, N5+CationCH2S), 2.13(m, 1H, N6), 1.87-1.76(m, 3H, N7~9)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0389】

40

【化 1 0 6】



10

【0390】

[実施例 26：化合物 (B1-1-26) の合成]

実施例 3 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (21) を用いた以外は、実施例 3 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-26) を得た。

【0391】

得られた化合物 (B1-1-26) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

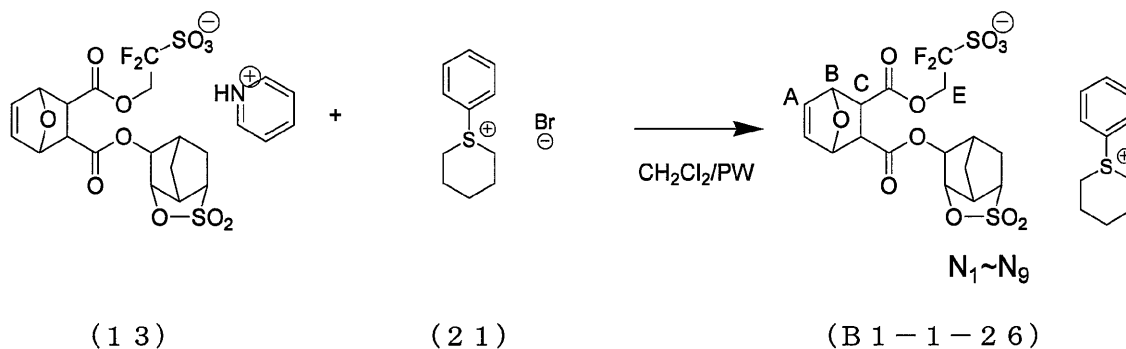
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.05-8.02(m, 2H, ArH), 7.73-7.61(m, 3H, ArH), 6.46(m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 3H, E+N2), 3.87-3.76(m, 5H, N3+CationSCH2), 3.43(m, 1H, N4), 2.72(m, 2H, C), 2.42(m, 1H, N5), 2.15-2.09(m, 3H, N6+CationCH2), 1.94-1.76(m, 5H, N7~9+CationCH2), 1.71-1.60 (m, 2H, CationCH2)

20

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0392】

【化 1 0 7】



30

【0393】

[実施例 27：化合物 (B1-1-27) の合成]

実施例 3 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (22) を用いた以外は、実施例 3 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-27) を得た。

40

【0394】

得られた化合物 (B1-1-27) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.93-7.79(m, 12H, ArH), 6.46(m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 3H, E+N2), 3.86(m, 1H, N3), 3.43(m, 1H, N4), 2.74-2.71(m, 4H, C+CationCH2), 2.42(m, 1H, N5), 2.19(s, 6H, CationCH3), 2.13(m, 1H, N6), 1.87-1.76(m, 3H, N7~9), 1.71-1.65(m, 2H, CationCH2) 1.38-1.2

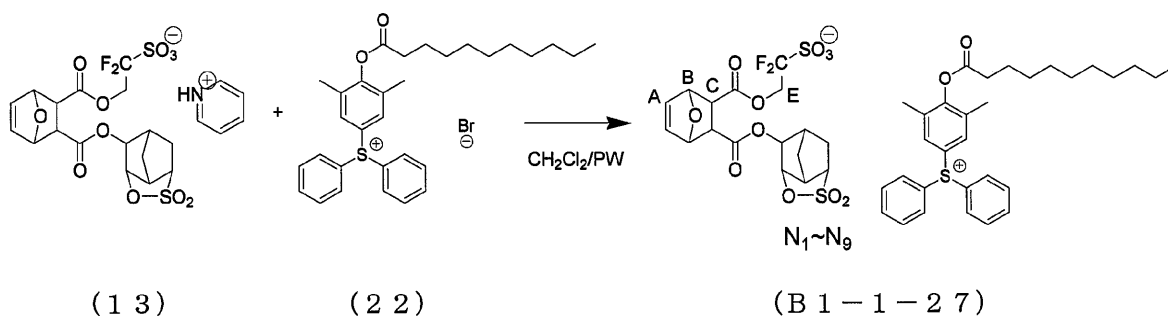
50

6(m, 14H, CationCH₂), 0.85(t, 3H, CationCH₃)

¹⁹F-NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【 0 3 9 5 】

【 化 1 0 8 】



10

【 0 3 9 6 】

[実施例 2 8 : 化合物 (B 1-1-2 8) の合成]

実施例 3 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (2 3) を用いた以外は、実施例 3 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-2 8) を得た。

20

【 0 3 9 7 】

得られた化合物 (B 1-1-2 8) について、¹H-NMR と ¹⁹F-NMR による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

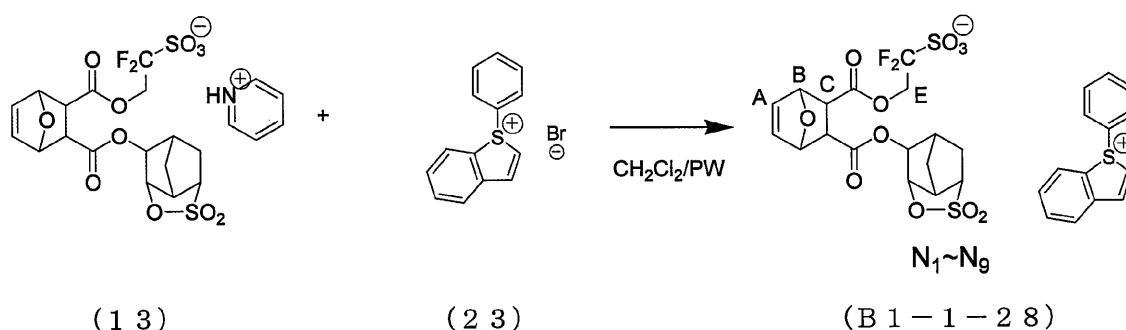
¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.28 (d, 2H, ArH), 8.11 (d, 1H, ArH), 7.86(t, 1H, ArH), 7.81-7.63(m, 7H, ArH), 6.46(m, 2H, A), 5.14-5.07(m, 2H, B), 4.75(m, 1H, N1), 4.66-4.33(m, 3H, E+N2), 3.86(m, 1H, N3), 3.43(m, 1H, N4), 2.72(m, 2H, C), 2.42(m, 1H, N5), 2.13(m, 1H, N6), 1.87-1.76(m, 3H, N7~9)

¹⁹F-NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【 0 3 9 8 】

【 化 1 0 9 】

30



40

【 0 3 9 9 】

[実施例 2 9 : 化合物 (B 1-1-2 9) の合成]

実施例 4 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (1 6) を用いた以外は、実施例 4 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-2 9) を得た。

【 0 4 0 0 】

得られた化合物 (B 1-1-2 9) について、¹H-NMR と ¹⁹F-NMR による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

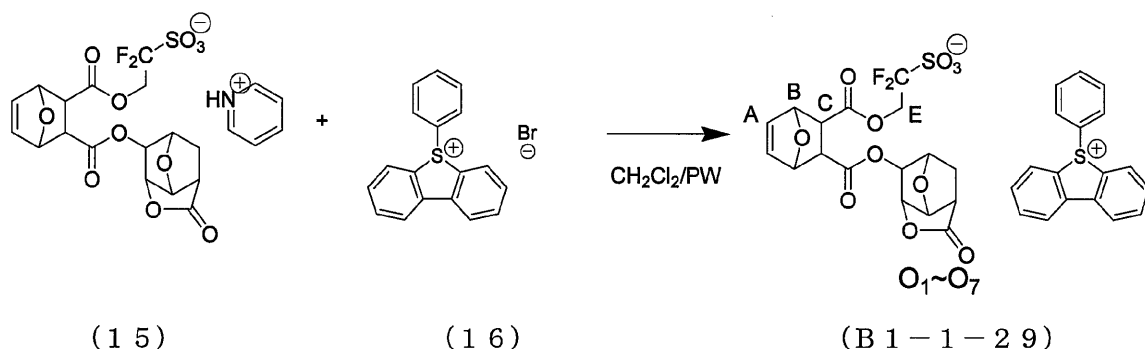
¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.50(d, 2H, ArH), 8.37(d, 2H, ArH), 7.93(t, 2H

50

, ArH), 7.75-7.55(m, 7H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 5H, E+O2~4), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.16-2.04(m, 2H, O6~7)
 ^{19}F -NMR(376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0401】

【化110】



10

【0402】

〔実施例30：化合物(B1-1-30)の合成〕

実施例4のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(17)を用いた以外は、実施例4のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-30)を得た。

20

【0403】

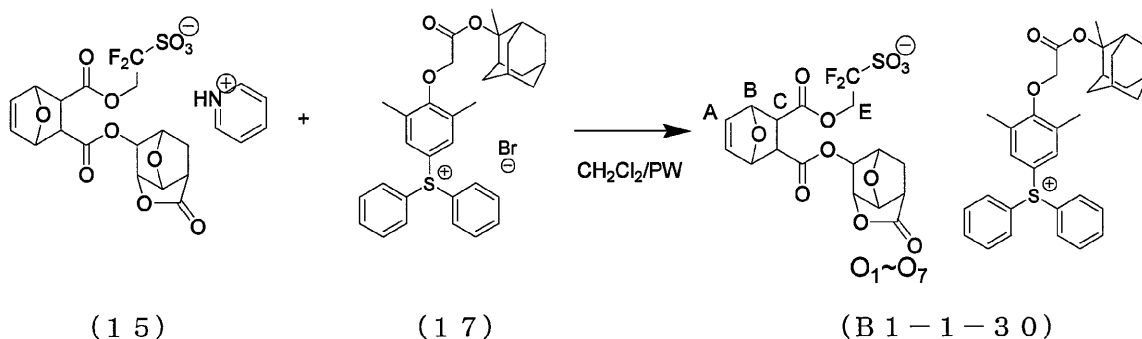
得られた化合物(B1-1-30)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

^1H -NMR(400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.88-7.75 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 7H, E+O2~4+Cat ionCH2), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.31 (s, 6H, CH3), 2.16-2.04(m, 2H, O6~7), 1.97-1.48 (m, 17H, Adamantane)

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0404】

【化111】



40

【0405】

〔実施例31：化合物(B1-1-31)の合成〕

実施例4のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(18)を用いた以外は、実施例4のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-31)を得た。

【0406】

得られた化合物(B1-1-31)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

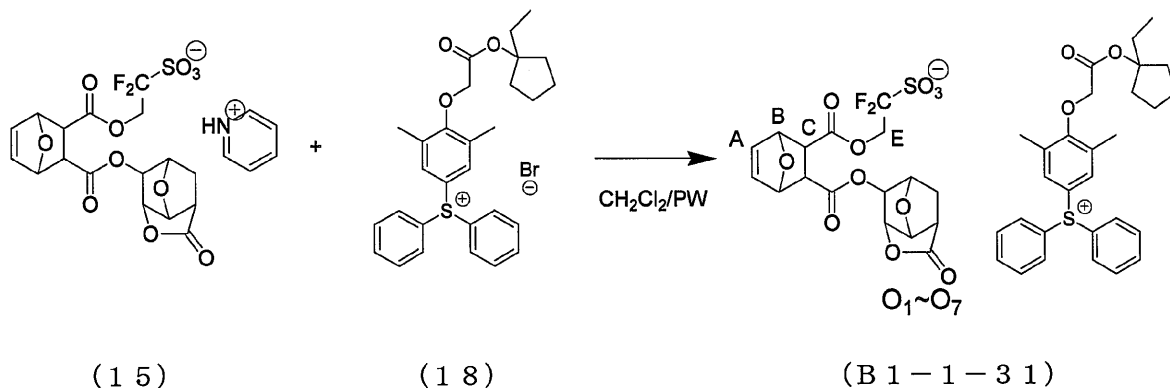
50

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.83-7.77(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 2H, E+O2~4+CationCH2), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.29(m, 6H, CationCH3), 2.16-2.04(m, 2H, O6~7), 1.95-1.91(m, 4H, CH2, cyclopentyl), 1.77-1.50(m, 6H, cyclopentyl), 0.81-0.76(t, 3H, CationCH3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【 0 4 0 7 】

【 化 1 1 2 】



10

20

【 0 4 0 8 】

[実施例 3 2 : 化合物 (B1-1-32) の合成]

実施例 4 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (19) を用いた以外は、実施例 4 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-32) を得た。

【 0 4 0 9 】

得られた化合物 (B1-1-32) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

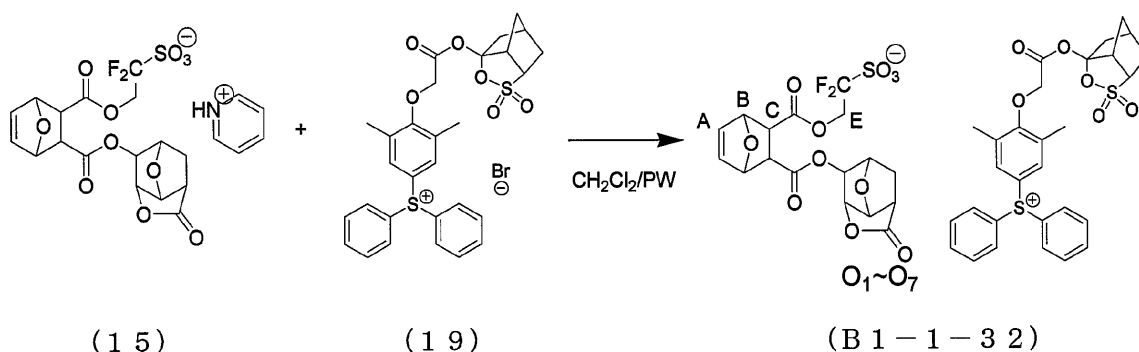
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.82-7.73(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.90(m, 1H, Cationsultone), 4.68-4.35(m, 8H, E+O2~4+CationCH2+Cationsultone), 3.89-3.83(m, 1H, Cationsultone), 3.43(m, 1H, Cationsultone), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.49-1.76(m, 13H, O6~7+Cationsultone+CationCH3)

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【 0 4 1 0 】

【 化 1 1 3 】



40

【 0 4 1 1 】

[実施例 3 3 : 化合物 (B1-1-33) の合成]

実施例 4 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイド

50

の代わりに化合物(20)を用いた以外は、実施例4のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-33)を得た。

【0412】

得られた化合物(B1-1-33)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

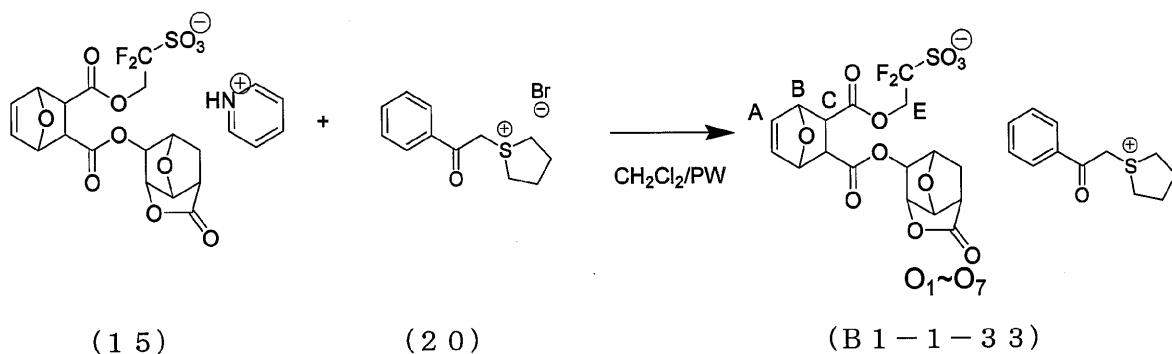
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.01-7.99(d, 2H, ArH), 7.76-7.73(t, 1H, ArH), 7.62-7.58(t, 2H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.31 (s, 2H, CationSCH2C=O), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 5H, E+O2~4), 3.62-3.49(m, 4H, CationCH2), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.49-2.04(m, 6H, O6~7+CationCH2S)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

10

【0413】

【化114】



20

【0414】

[実施例34：化合物(B1-1-34)の合成]

実施例4のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(21)を用いた以外は、実施例4のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-34)を得た。

【0415】

得られた化合物(B1-1-34)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

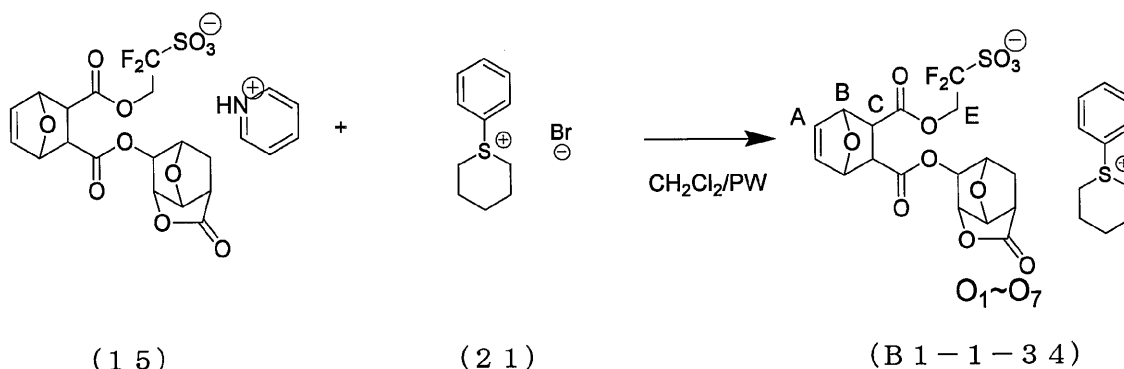
30

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.05-8.02(m, 2H, ArH), 7.73-7.61(m, 3H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 5H, E+O2~4), 3.86-3.76(m, 4H, CationSCH2), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.16-2.04(m, 4H, O6~7+CationCH2), 1.94-1.83(m, 2H, CationCH2), 1.71-1.60 (m, 2H, CationCH2)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0416】

【化115】



40

50

【0417】

[実施例35：化合物(B1-1-35)の合成]

実施例4のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(22)を用いた以外は、実施例4のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-35)を得た。

【0418】

得られた化合物(B1-1-35)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

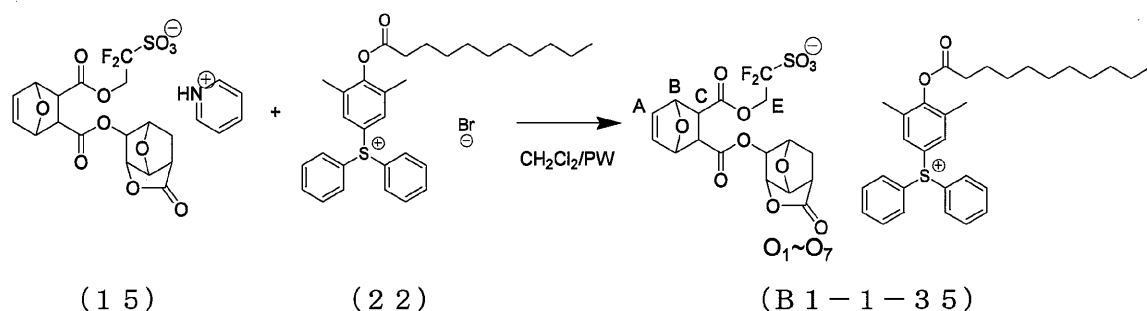
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.93-7.79(m, 12H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 5H, E+O2~4), 2.75-2.70(m, 5H, C+O5 + CationCH2), 2.20-2.04(m, 8H, O6~7+CationCH3), 1.71-1.65(m, 2H, CH2), 1.38-1.26(m, 14H, CH2), 0.85(t, 3H, CH3)

10

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0419】

【化116】



20

【0420】

[実施例36：化合物(B1-1-36)の合成]

実施例4のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(23)を用いた以外は、実施例4のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-36)を得た。

30

【0421】

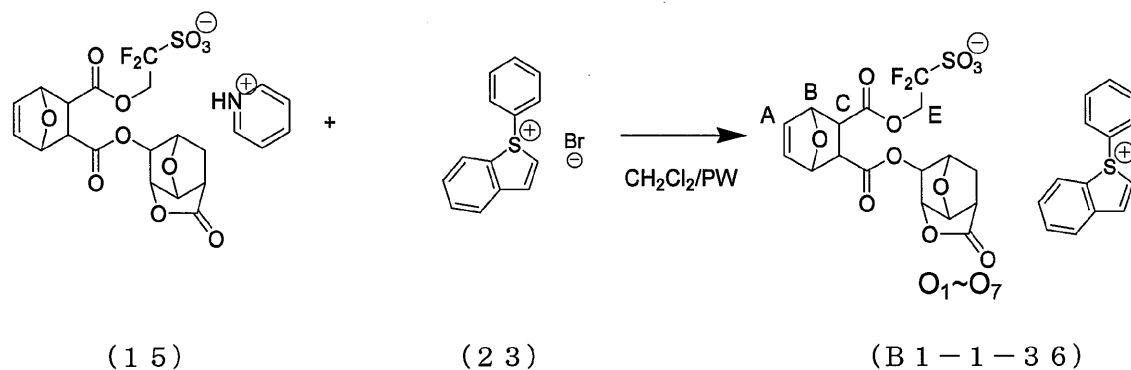
得られた化合物(B1-1-36)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.28 (d, 2H, ArH), 8.11 (d, 1H, ArH), 7.86(t, 1H, ArH), 7.81-7.64(m, 7H, ArH), 6.44(m, 2H, A), 5.42(m, 1H, O1), 5.12-5.08(m, 2H, B), 4.67-4.35(m, 5H, E+O2~4), 2.75-2.70(m, 3H, C+O5), 2.16-2.04(m, 2H, O6~7)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -119.0(m, 2F)

【0422】

【化 1 1 7】



10

【0 4 2 3】

[実施例 37：化合物 (B1-1-37) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (24) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-37) を得た。

【0 4 2 4】

得られた化合物 (B1-1-37) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

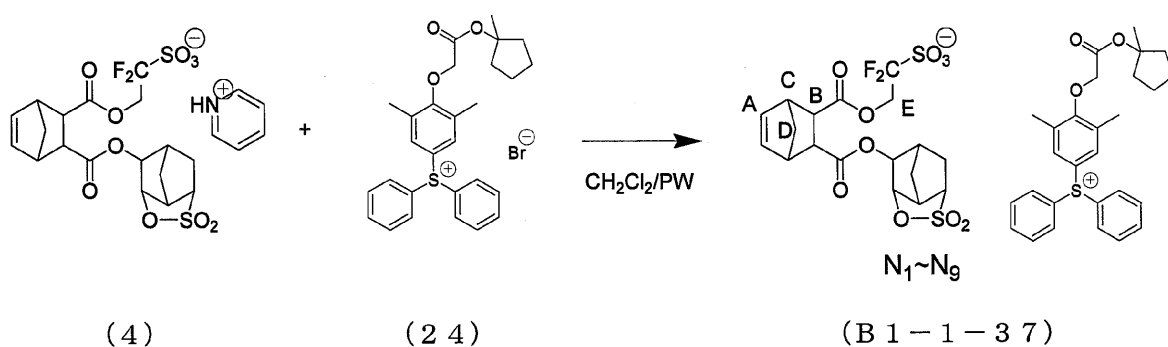
20

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.82-7.76(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 5H, E+N2+CationCH2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.29(m, 6H, CH3), 2.16(m, 1H, N6), 2.09-1.22(m, 7H, N7~9+D+CationCH3+cyclopentyl)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0 4 2 5】

【化 1 1 8】



30

【0 4 2 6】

[実施例 38：化合物 (B1-1-38) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (25) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-38) を得た。

【0 4 2 7】

得られた化合物 (B1-1-38) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 10.05(s, 1H, OH), 7.87-7.64(m, 10H, ArH), 7.56(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3

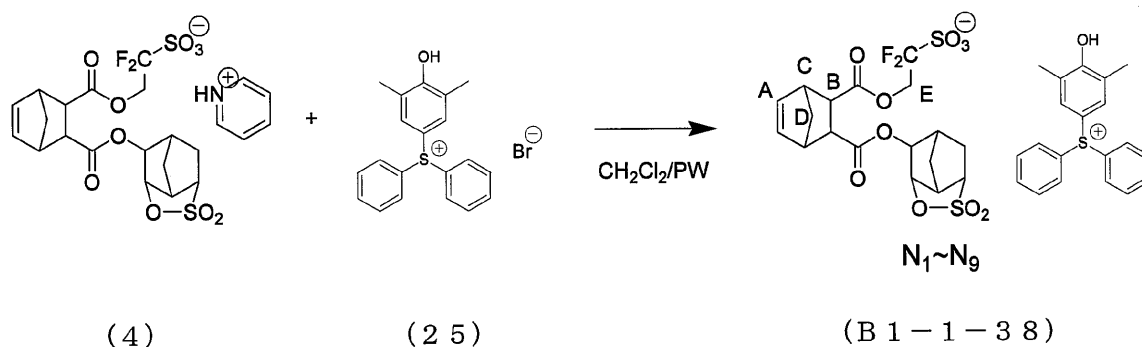
50

H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.22(m, 6H, CH3), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0428】

【化119】



10

【0429】

[実施例39：化合物(B1-1-39)の合成]

20

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(26)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-39)を得た。

【0430】

得られた化合物(B1-1-39)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

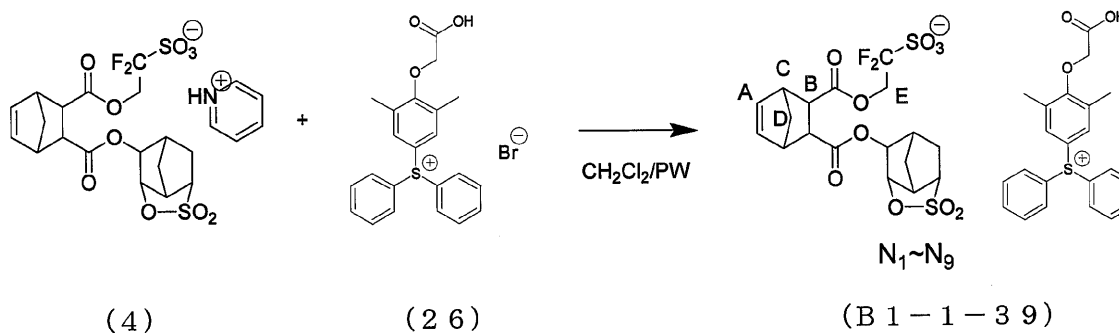
^1H -NMR(400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= 7.89-7.72(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 5H, E+N2+CationCH₂), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.30(d, 6H, CationCH₃), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

30

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0431】

【化120】



40

【0432】

[実施例40：化合物(B1-1-40)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(27)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-40)を得た。

50

【0433】

得られた化合物 (B 1-1-40) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

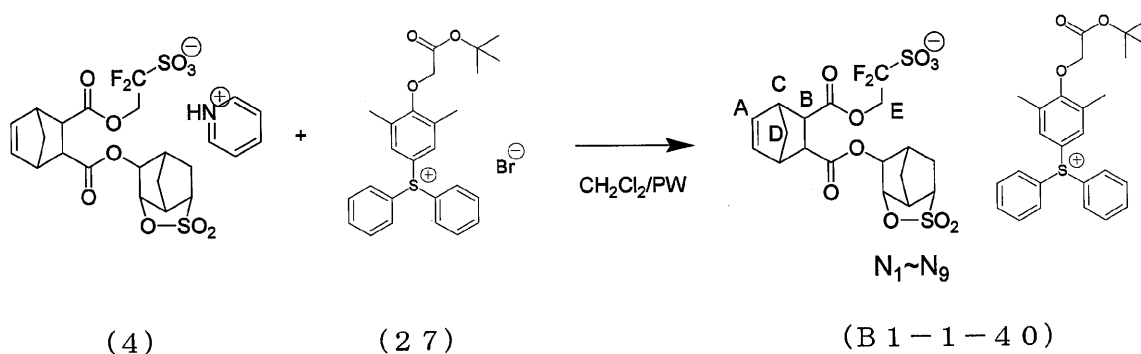
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.86-7.76 (m, 10H, ArH), 7.63(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 5H, E+N2+CationCH2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.30(s, 6H, CationCH3), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 11H, D+t-Butyl)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0434】

10

【化121】



20

【0435】

[実施例41：化合物 (B 1-1-41) の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(28)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B 1-1-41)を得た。

【0436】

得られた化合物 (B 1-1-41) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

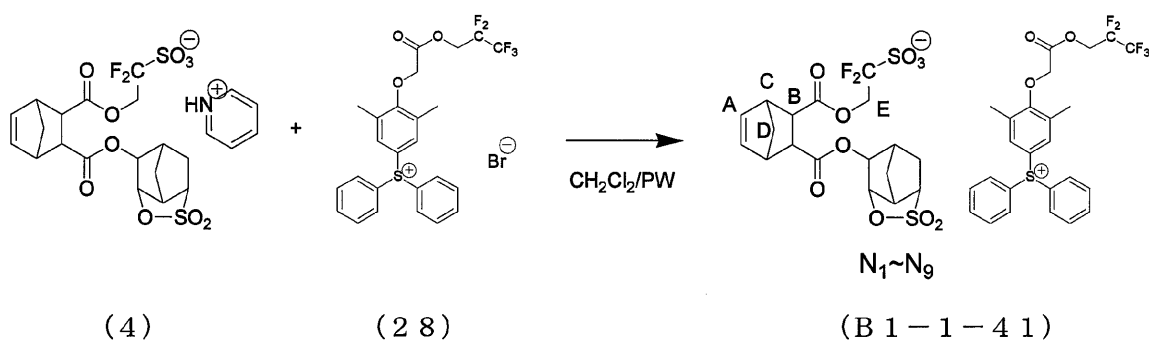
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.87-7.77(m, 10H, ArH), 7.63(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.94(t, 2H, CationOCH2CF2), 4.84(s, 2H, CationOCH2), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 7H, N5+CationCH3), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= -119.7(m, 2F), -118.5 - -118.9(m, 2F), -80.4(t, 3F)

【0437】

30

【化 1 2 2】



10

【0 4 3 8】

[実施例 4 2 : 化合物 (B 1-1-4 2) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (29) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-4 2) を得た。

【0 4 3 9】

得られた化合物 (B 1-1-4 2) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

20

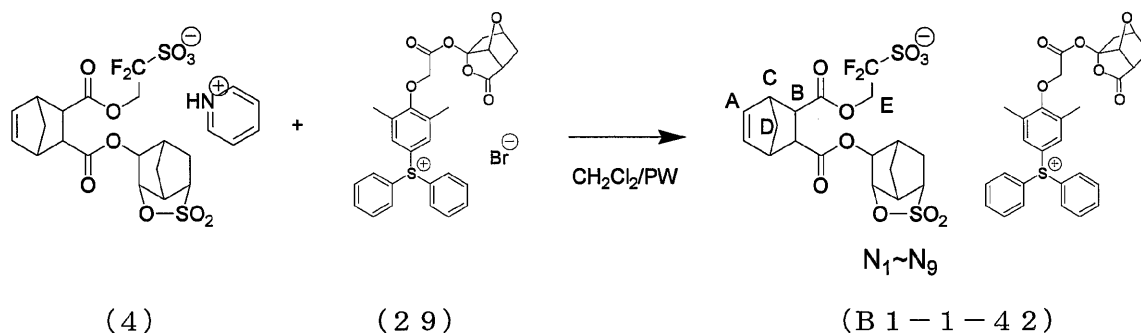
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.84-7.74(m, 10H, ArH), 7.61(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.42(t, 1H, oxo-norbornane), 4.97(s, 1H, oxo-norbornane), 4.76-4.67(m, 5H, N1+CationCH2+ oxo-norbornane), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.73-2.69(m, 1H, oxo-norbornane), 2.37(m, 1H, N5), 2.32 (s, 6H, CationCH3), 2.16-2.06(m, 3H, N6+ oxo-norbornane), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0 4 4 0】

【化 1 2 3】

30



40

【0 4 4 1】

[実施例 4 3 : 化合物 (B 1-1-4 3) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (30) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-4 3) を得た。

【0 4 4 2】

得られた化合物 (B 1-1-4 3) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.85-7.73(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.22(m,

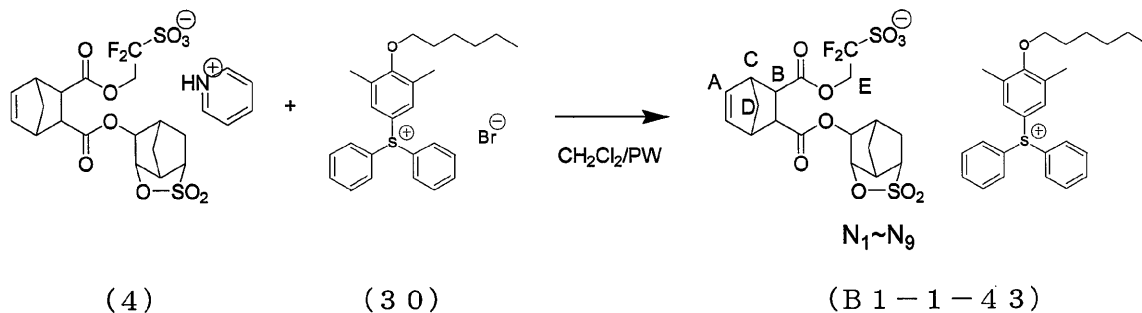
50

1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87-3.83(m, 3H, N3+ CationOCH2), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37-2.33(m, 7H, N5 +CationCH3), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.47-1.21(m, 10H, D+CationCH2), 0.87(t, 3H, CationCH3)

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0443】

【化124】



10

【0444】

【実施例44：化合物(B1-1-44)の合成】

20

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(31)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-44)を得た。

【0445】

得られた化合物(B1-1-44)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

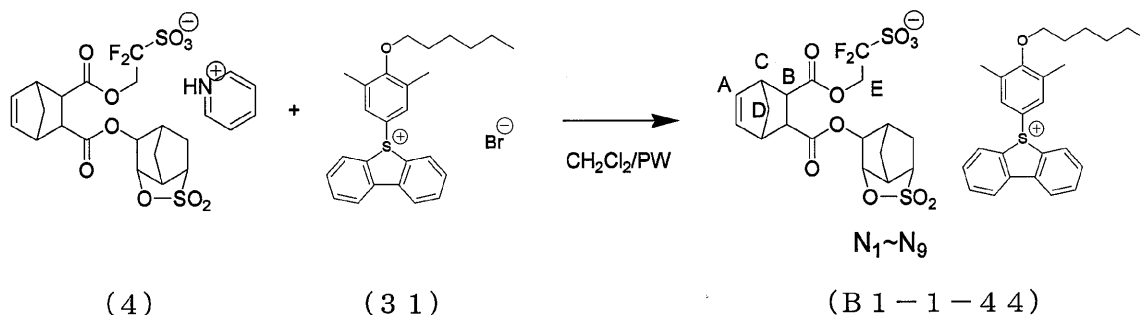
^1H -NMR(400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.53(d, 2H, ArH), 8.27(d, 2H, ArH), 7.95(t, 2H, ArH), 7.74(t, 2H, ArH), 7.20(s, 1H, ArH), 6.38(s, 1H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 4.05(t, 2H, cationOCH2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.86(s, 3H, CationCH3), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.65(m, 8H, N7~9+CationCH3+CationCH2), 1.44-1.21(m, 4H, D+CationCH2), 1.26-1.23(m, 4H, CH2), 0.82(t, 3H, CH3)

30

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0446】

【化125】



40

【0447】

【実施例45：化合物(B1-1-45)の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(32)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体

50

として化合物 (B 1 - 1 - 4 5) を得た。

【 0 4 4 8 】

得られた化合物 (B 1-1-45) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

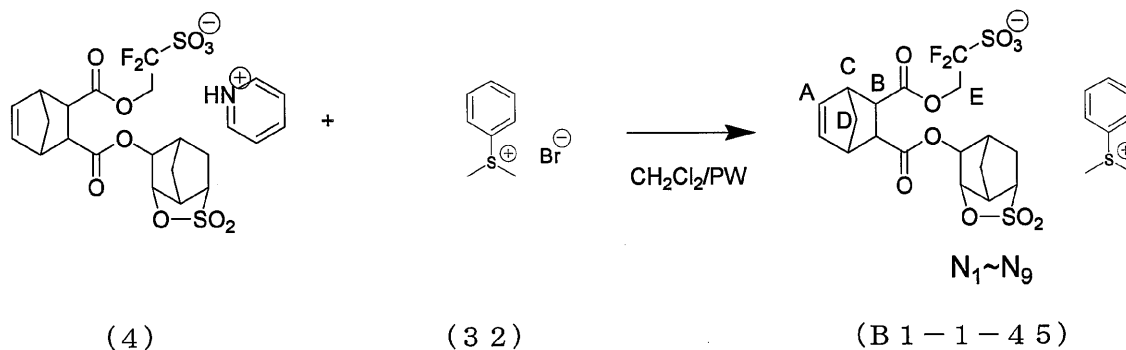
¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.09-8.04(m,2H, ArH), 7.79-7.69(m, 3H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.29 (s, 6H, CationCH₃), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 – -118.9 (m, 2F)

【 0 4 4 9 】

【化 1 2 6】

10



【 0 4 5 0 】

[実施例 46：化合物（B1-1-46）の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (33) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-46) を得た。

【 0 4 5 1 】

得られた化合物 (B 1-1-46) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

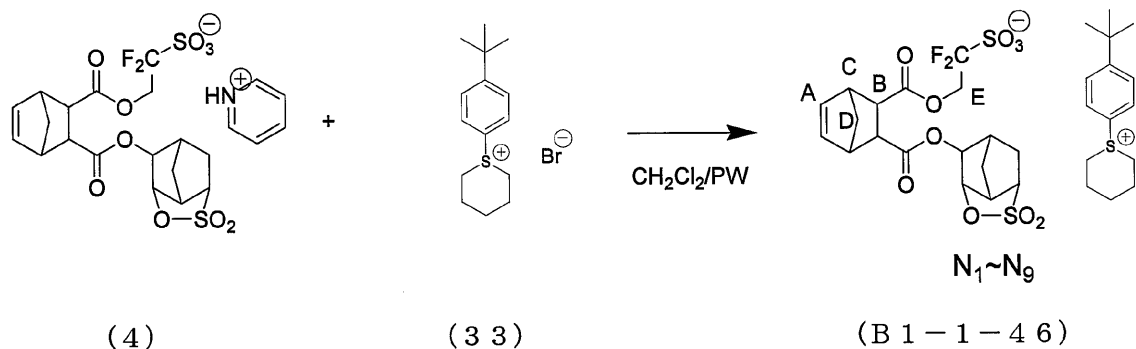
¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.07(d, 2H, ArH), 7.81(d, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 4.10(t, 2H, CationCH₂), 3.87(m, 1H, N3), 3.61-3.38(m, 5H, B+N4+CationCH₂), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.20-1.66(m, 10H, N6~9+CationCH₂), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 11H, D+t-Butyl)

¹⁹F-NMR (376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 – -118.9 (m, 2F)

【 0 4 5 2 】

30

【化 1 2 7】



10

【0 4 5 3】

[実施例 4 7：化合物 (B 1-1-4 7) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (3 4) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-4 7) を得た。

【0 4 5 4】

得られた化合物 (B 1-1-4 7) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

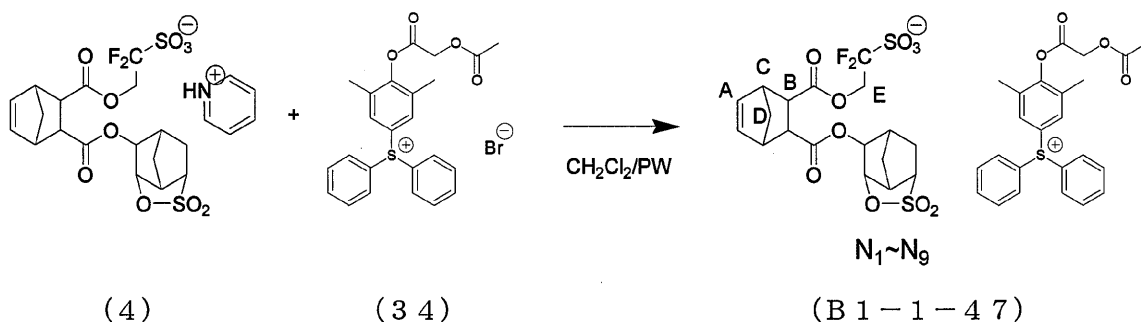
20

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.89-7.77(m, 10H, ArH), 7.70(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.10(s, 2H, OCOCH₂O), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.19-2.07(m, 10H, N6+CationCH₃), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0 4 5 5】

【化 1 2 8】



30

【0 4 5 6】

[実施例 4 8：化合物 (B 1-1-4 8) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (3 5) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-4 8) を得た。

【0 4 5 7】

得られた化合物 (B 1-1-4 8) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.84(d, 6H, ArH), 7.78(d, 6H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3)

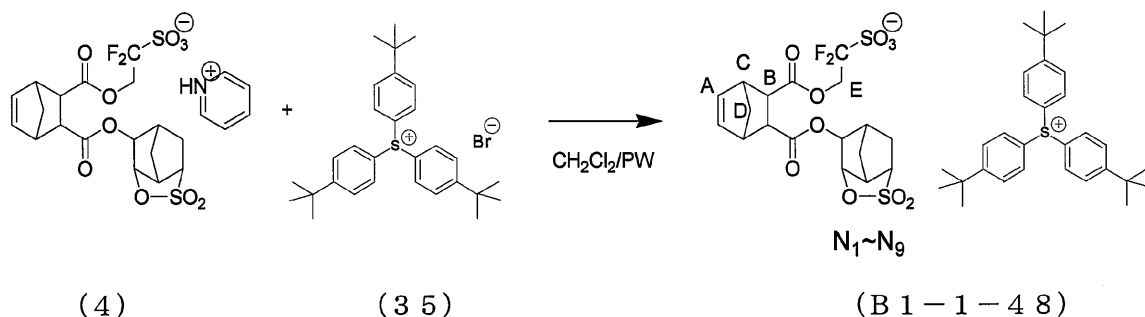
50

, 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 29H, D+t-Butyl)

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0458】

【化129】



10

【0459】

【実施例49：化合物(B1-1-49)の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(36)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-49)を得た。

20

【0460】

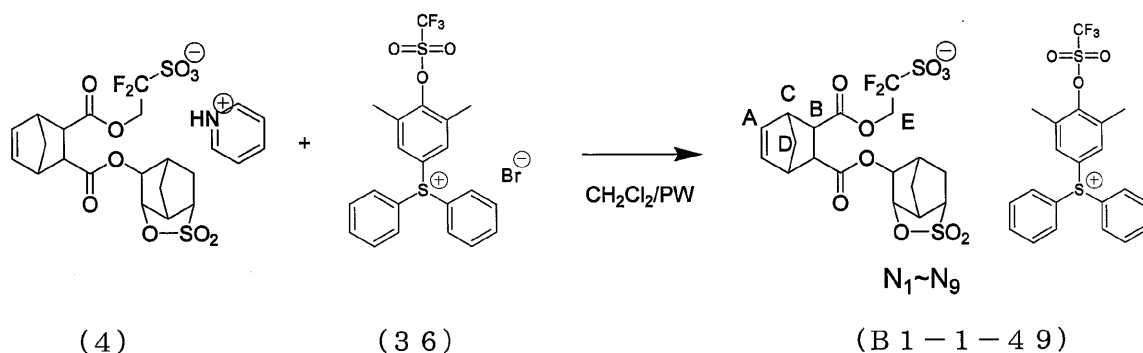
得られた化合物(B1-1-49)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

^1H -NMR(400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.89-7.73(m, 12H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.39-2.36(m, 7H, N5+CationCH₃), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F), -70.2(s, 3F)

【0461】

【化130】



30

40

【0462】

【実施例50：化合物(B1-1-50)の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(37)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-50)を得た。

【0463】

得られた化合物(B1-1-50)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分

50

析を行い、以下の結果より構造を同定した。

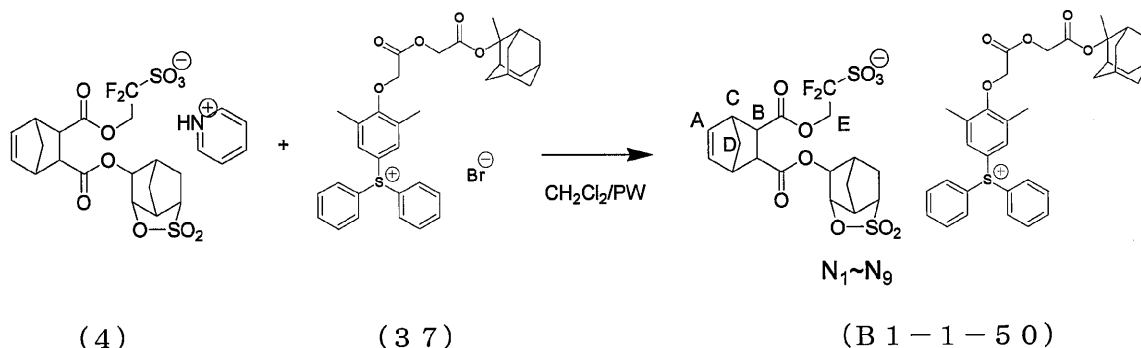
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.85-7.69(m, 10H, ArH), 7.56(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.78-4.74(m, 5H, N1+CationCH₂), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37-2.30(m, 7H, N5+CationCH₃), 2.20-2.14(m, 3H, N6+Adamantane), 1.98-1.20(m, 20H, N7~9+D+Adamantane)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0464】

【化131】

10



20

【0465】

[実施例51：化合物(B1-1-51)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(38)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-51)を得た。

【0466】

得られた化合物(B1-1-51)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

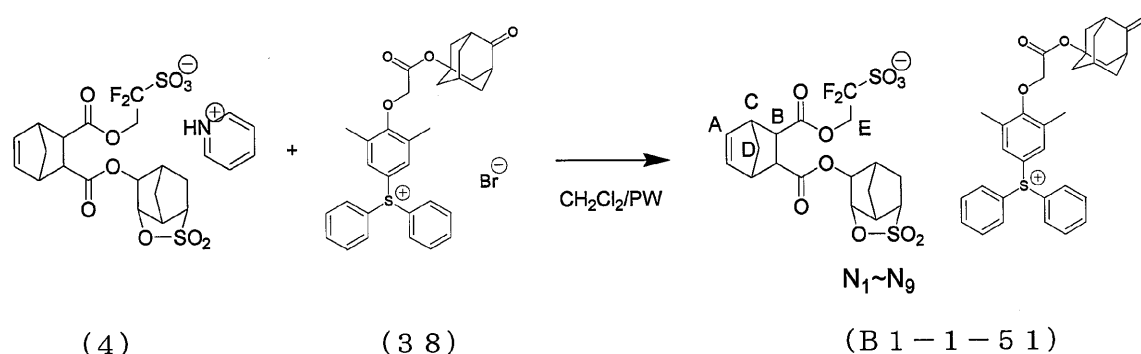
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.84-7.72 (m, 10H, ArH), 7.59 (s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 5H, E+N2+CationCH₂), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.49 (m, 2H, Adamantane), 2.37-2.25(m, 14H, N5+ Adamantane), 2.16(m, 1H, N6), 1.99-1.66(m, 7H, N7~9 + Adamantane), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0467】

【化132】

30



40

【0468】

[実施例52：化合物(B1-1-52)の合成]

50

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (39) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-52) を得た。

【0469】

得られた化合物 (B1-1-52) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

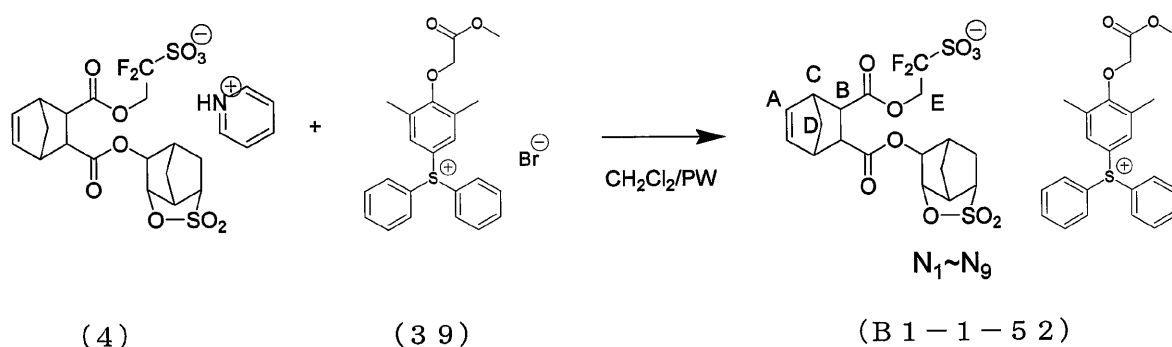
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.84-7.73 (m, 10H, ArH), 7.59 (s, 2H, ArH), 6.22 (m, 1H, A), 6.07 (m, 1H, A'), 4.76 (m, 1H, N1), 4.65-4.34 (m, 5H, E+N2+CationCH2), 3.87 (m, 1H, N3), 3.70 (s, 3H, OCH3), 3.58-3.38 (m, 3H, B+N4), 3.11 (m, 2H, C), 2.37 (m, 1H, N5), 2.29 (s, 6H, CationCH3) 2.16 (m, 1H, N6), 1.89-1.66 (m, 3H, N7~9), 1.44-1.21 (m, 2H, D)

10

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9 (m, 2F)

【0470】

【化133】



20

【0471】

[実施例 53: 化合物 (B1-1-53) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (40) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-53) を得た。

30

【0472】

得られた化合物 (B1-1-53) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

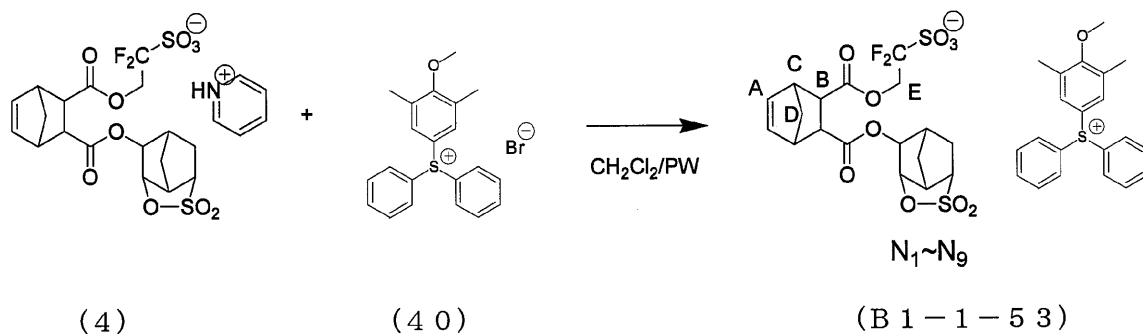
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.89-7.78 (m, 10H, ArH), 7.64 (s, 2H, ArH), 6.22 (m, 1H, A), 6.07 (m, 1H, A'), 4.76 (m, 1H, N1), 4.65-4.34 (m, 3H, E+N2), 3.87 (m, 1H, N3), 3.79 (s, 3H, OCH3), 3.58-3.38 (m, 3H, B+N4), 3.11 (m, 2H, C), 2.37 (m, 1H, N5), 2.32 (s, 6H, CationCH3), 2.16 (m, 1H, N6), 1.89-1.66 (m, 3H, N7~9), 1.44-1.21 (m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9 (m, 2F)

【0473】

40

【化 1 3 4】



10

【0 4 7 4】

[実施例 5 4 : 化合物 (B 1-1-5 4) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (4 1) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-5 4) を得た。

【0 4 7 5】

得られた化合物 (B 1-1-5 4) について、¹H-NMR と ¹⁹F-NMR による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

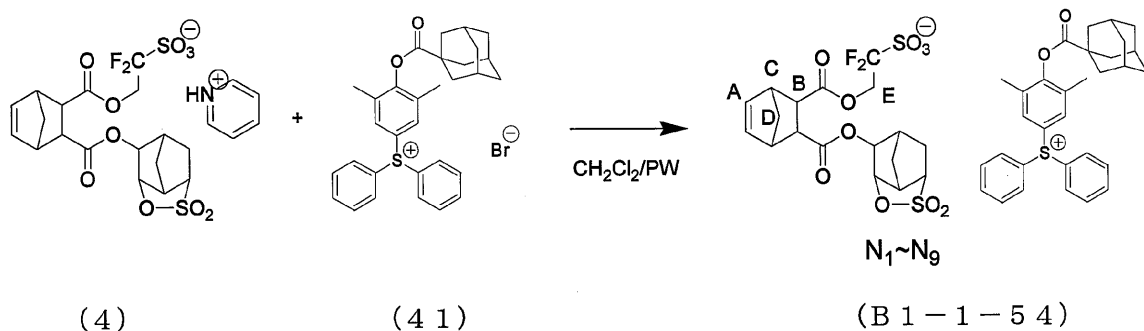
20

¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 7.87-7.76 (m, 10H, ArH), 7.69 (s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.17-2.10(m, 7H, N6+CationCH₃), 2.04-1.66(m, 18H, N7~9+ Adamantane), 1.44-1.21(m, 2H, D)

¹⁹F-NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0 4 7 6】

【化 1 3 5】



30

【0 4 7 7】

[実施例 5 5 : 化合物 (B 1-1-5 5) の合成]

40

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (4 2) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-5 5) を得た。

【0 4 7 8】

得られた化合物 (B 1-1-5 5) について、¹H-NMR と ¹⁹F-NMR による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.76(s, 1H, ArH), 8.64-8.59(m, 1H, ArH), 8.42(t, 2H, ArH), 8.19-8.30(m, 5H, ArH), 7.81(t, 1H, ArH), 7.69(t, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.

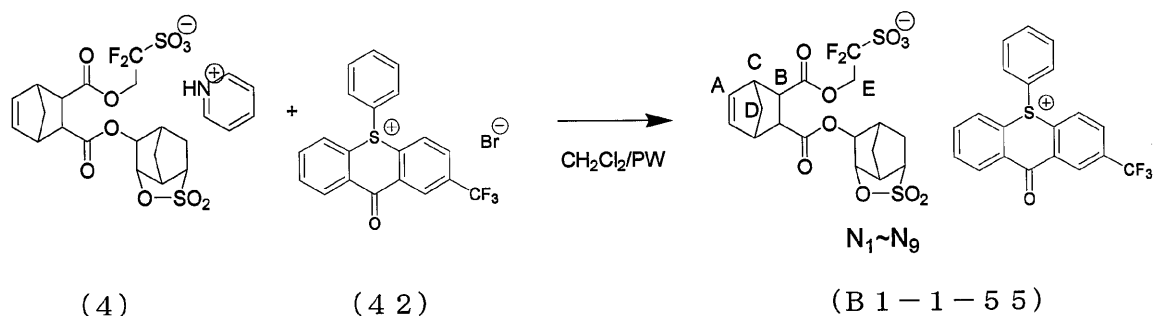
50

89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

^{19}F -NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F), -62.1(s, 3F)

【0479】

【化136】



10

【0480】

[実施例56：化合物(B1-1-56)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(43)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-56)を得た。

20

【0481】

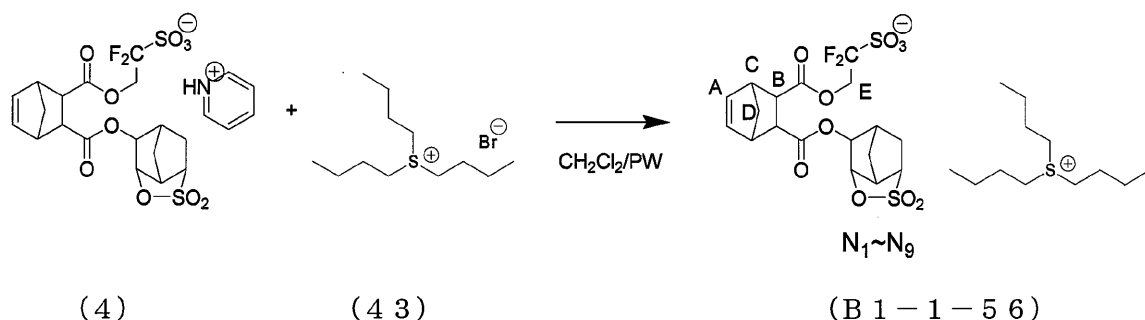
得られた化合物(B1-1-56)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

^1H -NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.35(m, 9H, B+N4+CationCH2), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 9H, N7~9+CationCH2), 1.44-1.21(m, 8H, D+CationCH2), 0.93-0.80(m, 9H, CationCH3)

^{19}F -NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0482】

【化137】



30

40

【0483】

[実施例57：化合物(B1-1-57)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(44)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-57)を得た。

【0484】

得られた化合物(B1-1-57)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

^1H -NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.29(d, 4H, ArH), 8.09-7.93(m, 6H, ArH), 6.22(

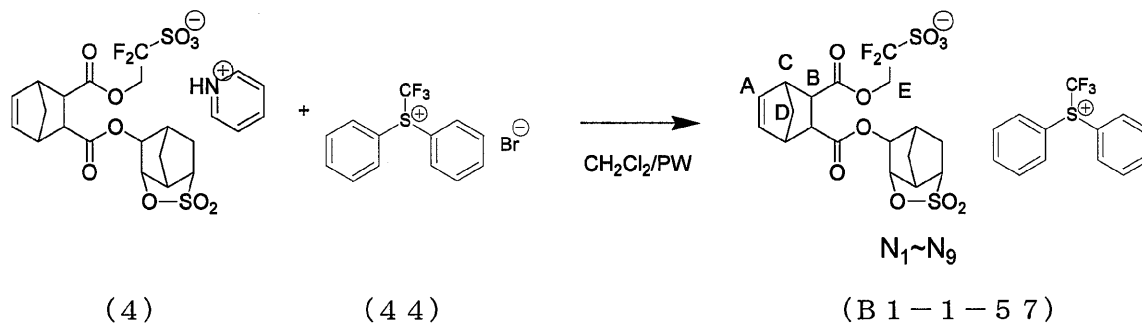
50

m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F), -47.9(s, 3F)

【0485】

【化138】



10

【0486】

【実施例58：化合物(B1-1-58)の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(45)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-58)を得た。

20

【0487】

得られた化合物(B1-1-58)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

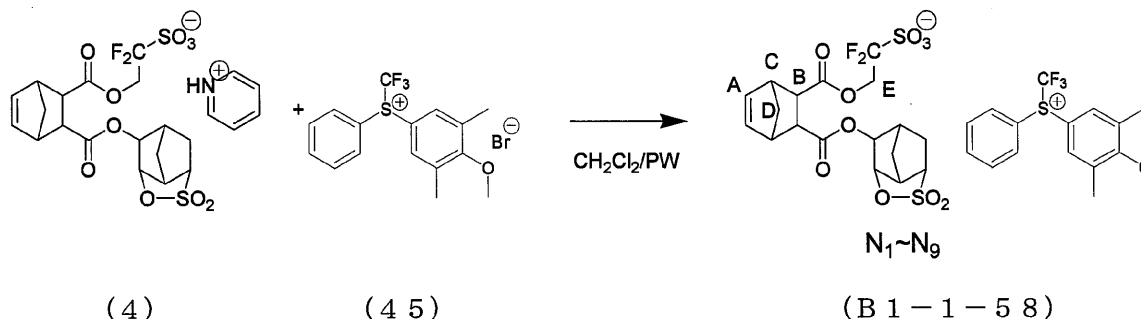
^1H -NMR(400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.24-7.90(m, 7H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87-3.84(m, 4H, N3+OCH₃), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.41-2.37(m, 7H, N5+CationCH₂), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F), -48.8(s, 3F)

30

【0488】

【化139】



40

【0489】

【実施例59：化合物(B1-1-59)の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(46)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-59)を得た。

【0490】

得られた化合物(B1-1-59)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分

50

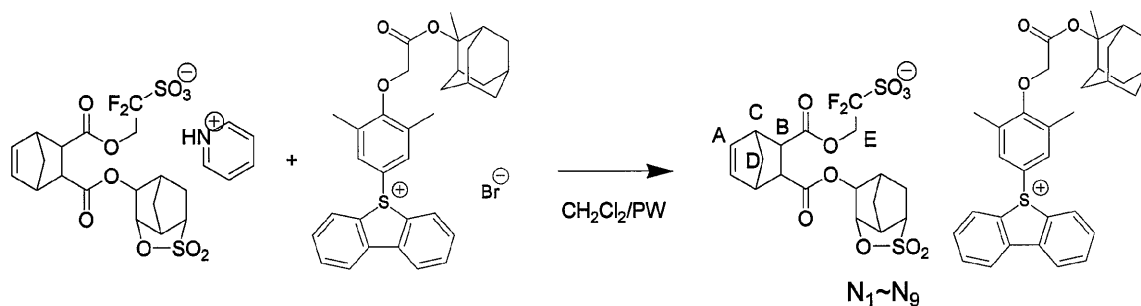
析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.49(d, 2H, ArH), 8.30(d, 2H, ArH), 7.93(t, 2H, ArH), 7.73(t, 2H, ArH), 7.30(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 5H, E+N2+OCH₂), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.25-2.16(m, 9H, N6+CationCH₃+ Adamantane), 1.93-1.21(m, 20H, N7~9+D+ Adamantane+CationCH₃)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0491】

【化140】



(4)

(46)

(B1-1-59)

10

20

【0492】

[実施例60：化合物(B1-1-60)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(47)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-60)を得た。

【0493】

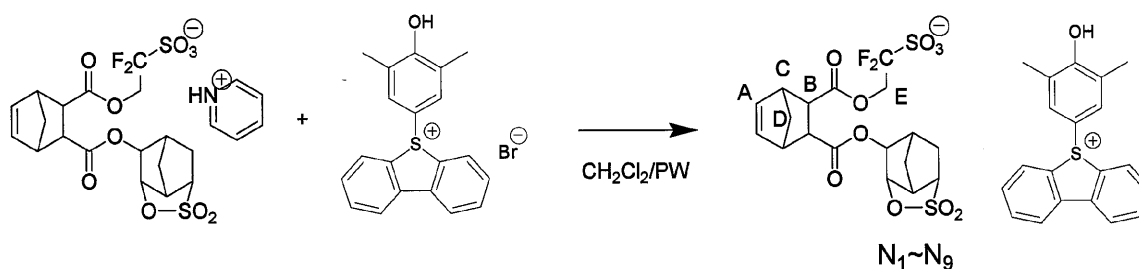
得られた化合物(B1-1-60)について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 9.73(s, 1H, OH), 8.47(d, 2H, ArH), 8.24(d, 2H, ArH), 7.91(t, 2H, ArH), 7.71(t, 2H, ArH), 7.18(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 2.10(s, 6H, CationCH₃) 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0494】

【化141】



(4)

(47)

(B1-1-60)

40

【0495】

50

〔実施例 6 1 : 化合物 (B 1 - 1 - 6 1) の合成〕

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (4 8) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1 - 1 - 6 1) を得た。

【0 4 9 6】

得られた化合物 (B 1 - 1 - 6 1) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

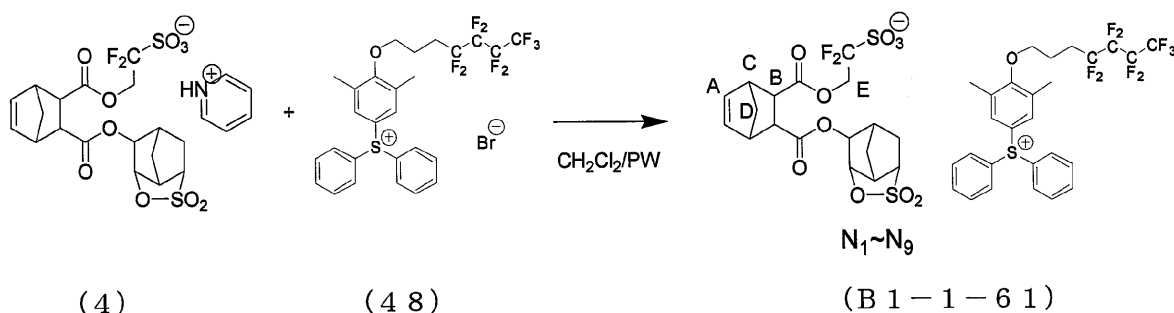
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.87-7.75(m, 10H, ArH), 7.62(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.97(t, 2H, CationCH2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.57-2.03(m, 12H, N5~6+CationCH2+CationCH3), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

10

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F), -123.5(m, 2F), -121.8(m, 2F), -111.6(m, 2F), -78.3(t, 3F)

【0 4 9 7】

【化 1 4 2】



20

【0 4 9 8】

〔実施例 6 2 : 化合物 (B 1 - 1 - 6 2) の合成〕

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (4 9) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1 - 1 - 6 2) を得た。

30

【0 4 9 9】

得られた化合物 (B 1 - 1 - 6 2) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

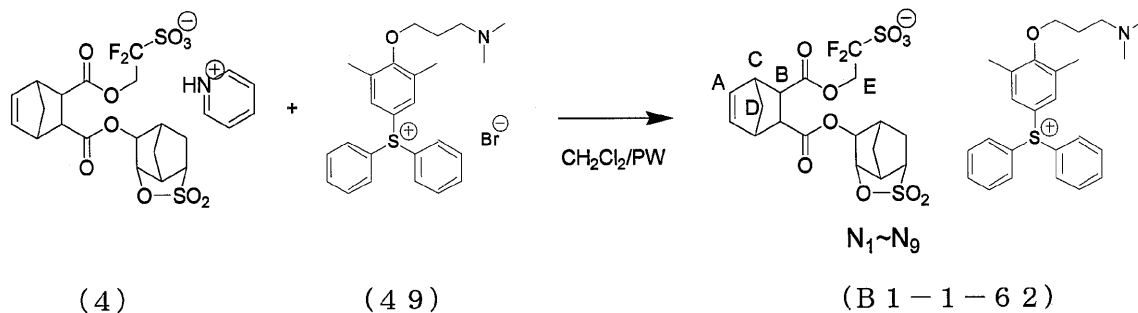
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.86-7.76(m, 10H, ArH), 7.60(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 3H, N3+CationCH2), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.41-2.24(m, 9H, N5+CationCH2), 2.16-2.11(m, 7H, N6+N-CH3), 1.89-1.66(m, 5H, N7~9+CationCH2), 1.44-1.21(m, 2H, D)

40

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0 5 0 0】

【化 1 4 3】



10

【0 5 0 1】

[実施例 6 3 : 化合物 (B 1 - 1 - 6 3) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (50) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1 - 1 - 6 3) を得た。

【0 5 0 2】

得られた化合物 (B 1 - 1 - 6 3) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

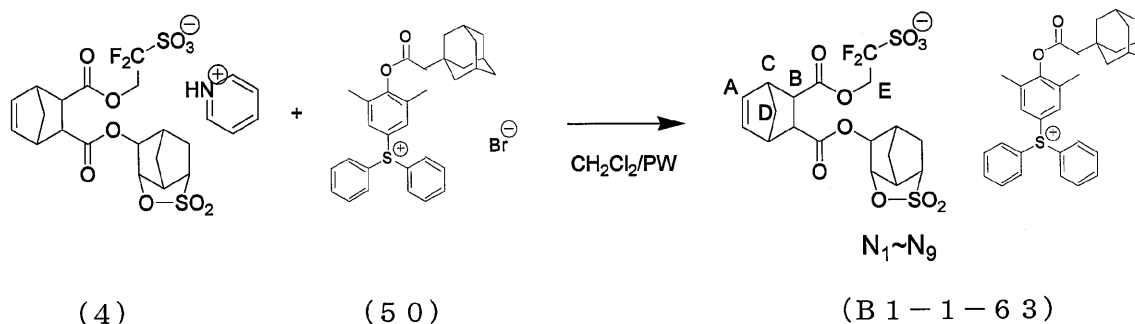
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.89-7.77(m, 10H, ArH), 7.71(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.51(s, 2H, CationCH2), 2.37(m, 1H, N5), 2.21-2.15(m, 7H, N6+CationCH3), 1.97(s, 3H, Adamantane), 1.89-1.62(m, 15H, N7~9+ Adamantane), 1.44-1.21(m, 2H, D)

20

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0 5 0 3】

【化 1 4 4】



30

【0 5 0 4】

[実施例 6 4 : 化合物 (B 1 - 1 - 6 4) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (51) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1 - 1 - 6 4) を得た。

40

【0 5 0 5】

得られた化合物 (B 1 - 1 - 6 4) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

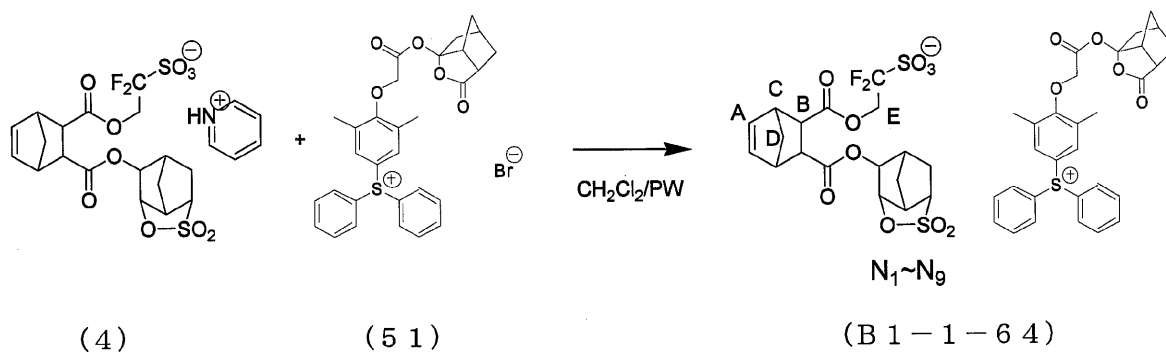
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.84-7.74(m, 10H, ArH), 7.61(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.67-4.34(m, 7H, E+N2+ norbornane +OCH2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.24(m, 1H, norbornane), 3.11(m, 2H, C), 2.54-2.44(m, 2H, norbornane), 2.37(m, 7H, N5+CationCH3), 2.16(m, 1H, N6), 2.08-1.64(m, 7H, N7~9+ norbornane), 1.44-1.21(m, 2H, D)

50

^{19}F -NMR (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9 (m, 2F)

【0506】

【化145】



10

【0507】

[実施例65：化合物(B1-1-65)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(52)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-65)を得た。

【0508】

20

得られた化合物(B1-1-65)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

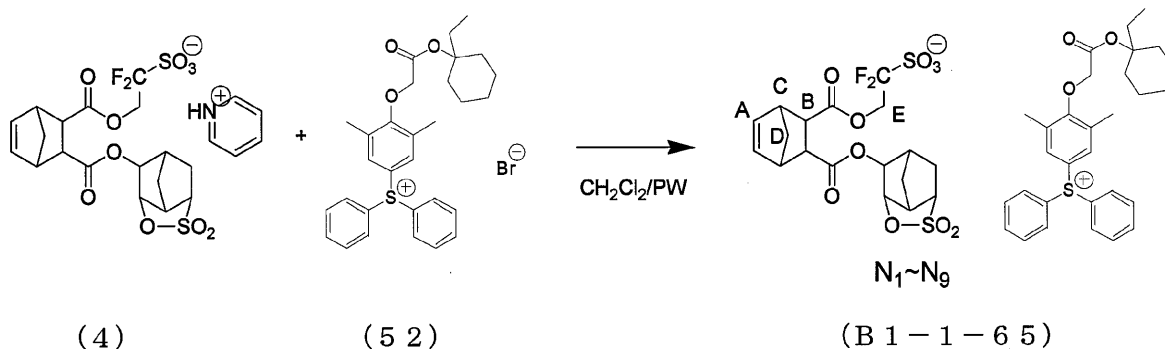
^1H -NMR (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.92-7.80 (m, 10H, ArH), 7.67 (s, 2H, ArH), 6.22 (m, 1H, A), 6.07 (m, 1H, A'), 4.76 (m, 1H, N1), 4.67-4.34 (m, 5H, E+N2+CationCH2), 3.87 (m, 1H, N3), 3.58-3.38 (m, 3H, B+N4), 3.11 (m, 2H, C), 2.39-2.35 (m, 7H, N5+CationCH3), 2.17-2.12 (m, 3H, N6+cyclohexyl), 1.95-1.66 (m, 5H, N7~9+CationCH2), 1.57-1.14 (m, 2H, D+cyclohexyl), 0.84 (t, 3H, CationCH3)

^{19}F -NMR (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9 (m, 2F)

【0509】

【化146】

30



40

【0510】

[実施例66：化合物(B1-1-66)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(53)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-66)を得た。

【0511】

得られた化合物(B1-1-66)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

^1H -NMR (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.44 (d, 1H, ArH), 8.22 (m, 2H, ArH), 7.89-7.73 (

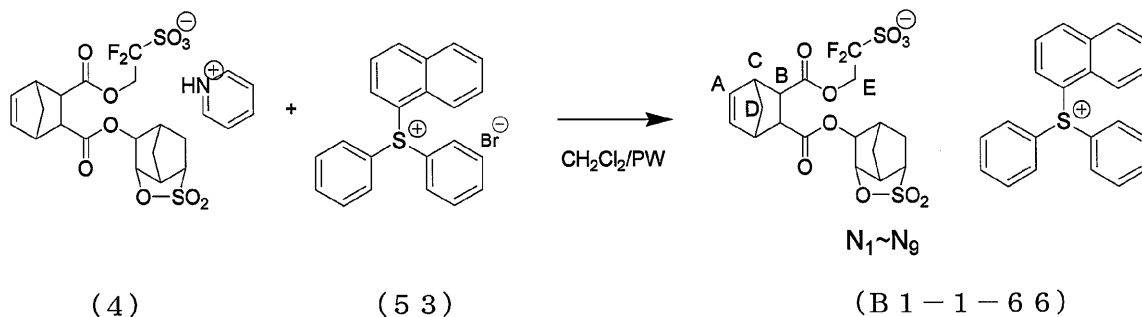
50

m, 13H, ArH), 7.50(d, 1H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0512】

【化147】



10

【0513】

【実施例67：化合物(B1-1-67)の合成】

20

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(54)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-67)を得た。

【0514】

得られた化合物(B1-1-67)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

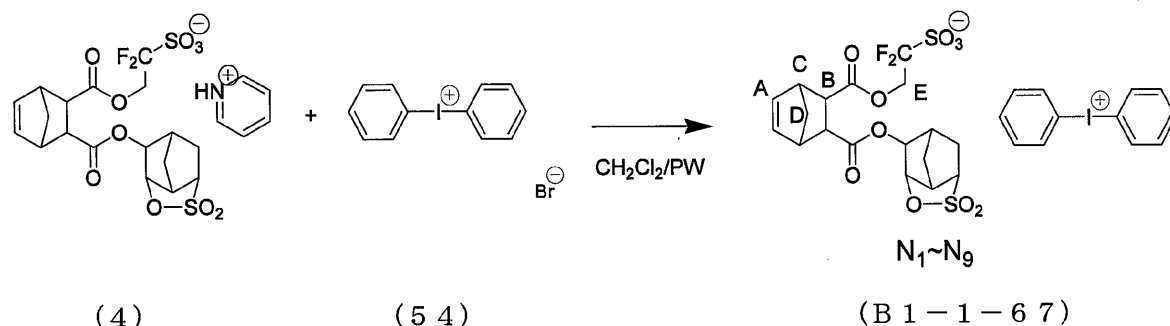
^1H -NMR(400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.24(d, 4H, ArH), 7.59(t, 2H, ArH), 7.47(t, 4H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

30

^{19}F -NMR(376MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0515】

【化148】



40

【0516】

【実施例68：化合物(B1-1-68)の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(55)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-68)を得た。

【0517】

50

得られた化合物 (B 1-1-68) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

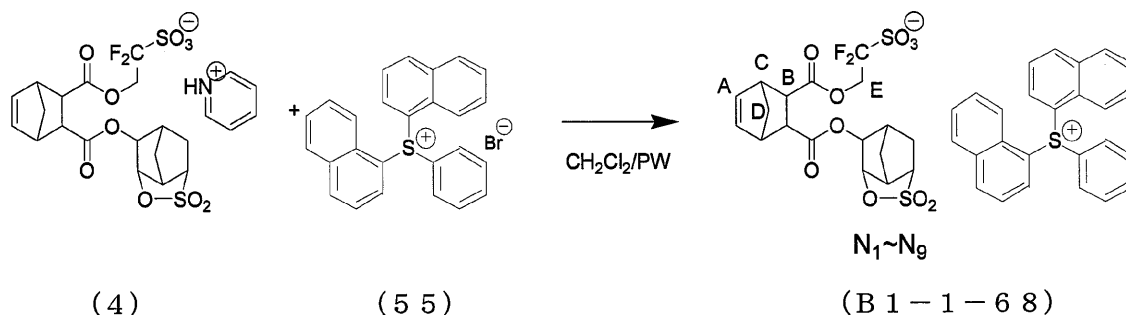
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.55(d, 2H, ArH), 8.38(d, 2H, ArH), 8.32(d, 2H, ArH), 8.03(d, 2H, ArH), 7.97-7.93(m, 1H, ArH), 7.88-7.82(m, 8H, ArH), 7.55(d, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0518】

【化149】

10



20

【0519】

【実施例69：化合物 (B 1-1-69) の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (56) を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-69) を得た。

【0520】

得られた化合物 (B 1-1-69) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

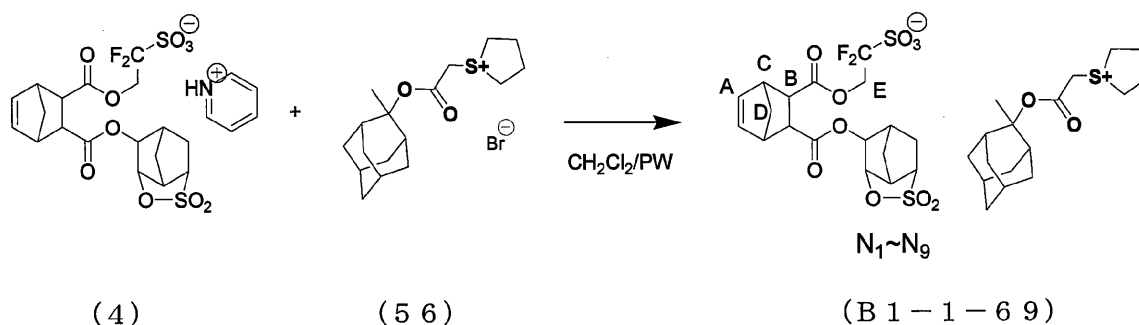
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 5H, E+N2+ CationCH2(C=O)), 3.87(m, 1H, N3), 3.59-3.36(m, 7H, B+N4+ CationSCH2), 3.11(m, 2H, C), 2.37-1.56(m, 26H, N5~9+ Adamantane +CationCH2), 1.44-1.21(m, 2H, D)

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0521】

【化150】



40

【0522】

【実施例70：化合物 (B 1-1-70) の合成】

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (57) を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体

50

として化合物 (B 1 - 1 - 7 0) を得た。

【 0 5 2 3 】

得られた化合物 (B 1 - 1 - 7 0) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

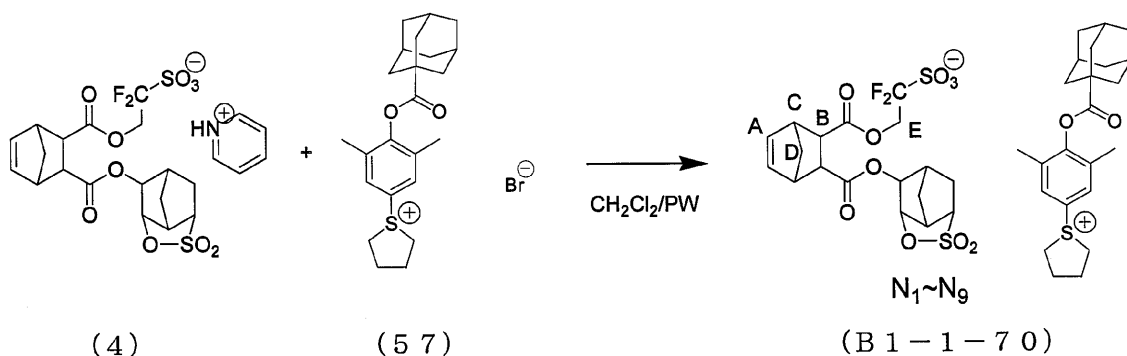
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 7.75(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.97-3.87(m, 3H, N3+ CationCH₂), 3.79-3.72(m, 2H,CationCH₂), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.41-2.29(m, 5H, N5+CationCH₂), 2.19-1.64(m, 25H, N6~9+ CationCH₃+Adamantane), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m,2F)

10

【 0 5 2 4 】

【化 1 5 1】



20

【 0 5 2 5 】

[実施例 7 1 : 化合物 (B 1 - 1 - 7 1) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (5 8) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1 - 1 - 7 1) を得た。

【 0 5 2 6 】

得られた化合物 (B 1 - 1 - 7 1) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

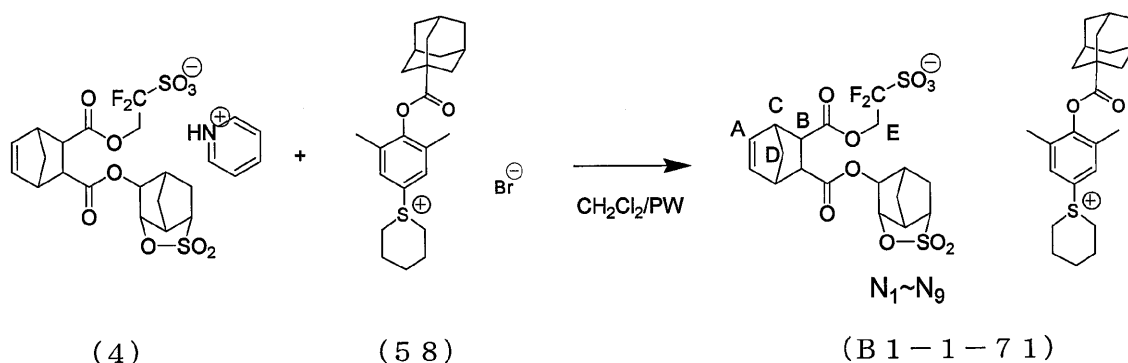
30

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 7.82(m, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.92-3.73(m, 5H, N3+CationCH₂), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.44-1.55(m, 32H, N5~9+CationCH₃+CationCH₂+adamantane), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m,2F)

【 0 5 2 7 】

【化 1 5 2】



40

【 0 5 2 8 】

50

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (59) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-72) を得た。

得られた化合物 (B 1-1-72) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

10

【化 1 5 3】



実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (60) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B1-1-73) を得た。

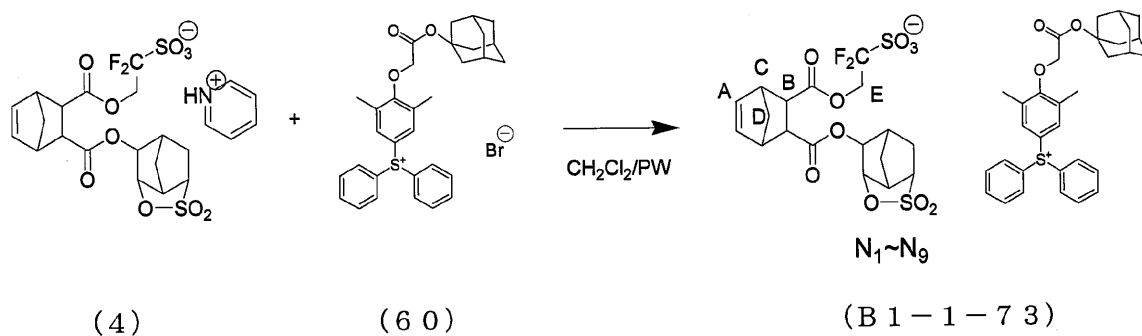
30

得られた化合物 (B 1 - 1 - 7 3) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

【 0 5 3 3 】

40

【化 1 5 4】



10

【0 5 3 4】

[実施例 7 4 : 化合物 (B 1-1-74) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (61) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-74) を得た。

【0 5 3 5】

得られた化合物 (B 1-1-74) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

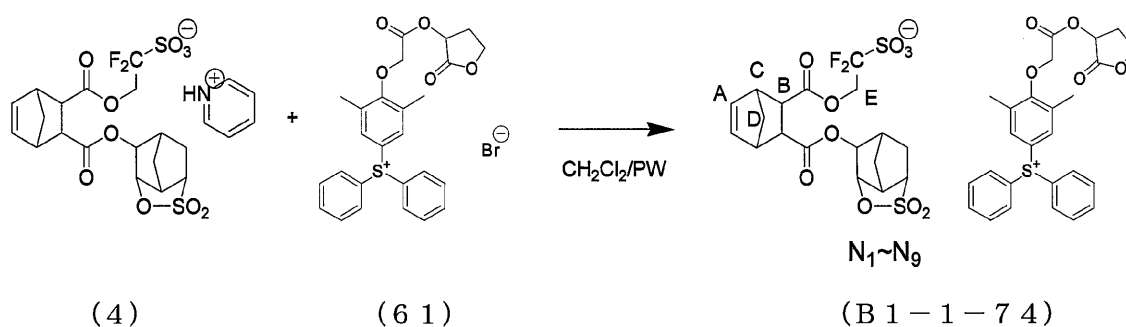
20

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.89-7.77(m, 10H, ArH), 7.64(s, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.70(t, 1H, OCHC=O), 4.82-4.76(m, 3H, N1+ArOCH2), 4.65-4.30(m, 5H, E+N2+OCOCH2), 3.87(m, 1H, N3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.71-2.64(m, 1H, OCH2CH2), 2.37-2.24(m, 8H, N5+CationCH3+OCH2CH2), 2.16(m, 1H, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0 5 3 6】

【化 1 5 5】



30

【0 5 3 7】

[実施例 7 5 : 化合物 (B 1-1-75) の合成]

実施例 1 の i i i) において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物 (62) を用いた以外は、実施例 1 の i i i) と同様にして、白色固体として化合物 (B 1-1-75) を得た。

【0 5 3 8】

得られた化合物 (B 1-1-75) について、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{19}\text{F-NMR}$ による分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

40

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.05(d, 2H, ArH), 7.74(d, 2H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 3.89-3.84(m, 4H, N3+S-CH3), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.37(m, 1H, N5), 2.16(m, 1H

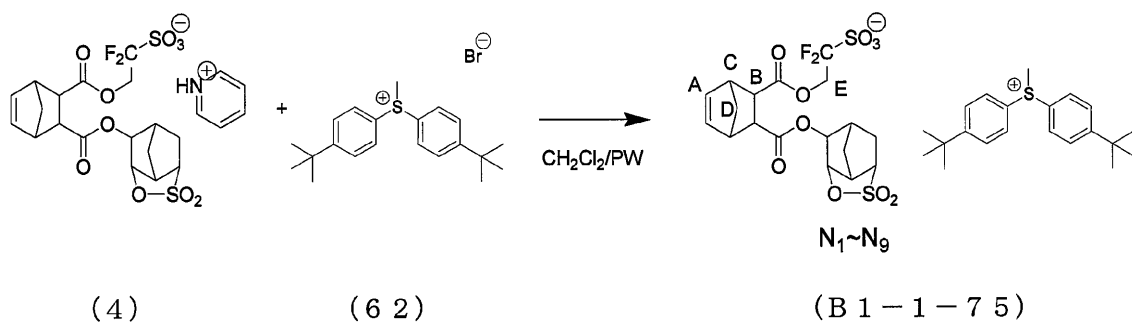
50

, N6), 1.89-1.66(m, 3H, N7~9), 1.44-1.21(m, 20H, D+t-Butyl)

^{19}F -NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

【0539】

【化156】



10

【0540】

[実施例76：化合物(B1-1-76)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(63)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-76)を得た。

20

【0541】

得られた化合物(B1-1-76)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分析を行い、以下の結果より構造を同定した。

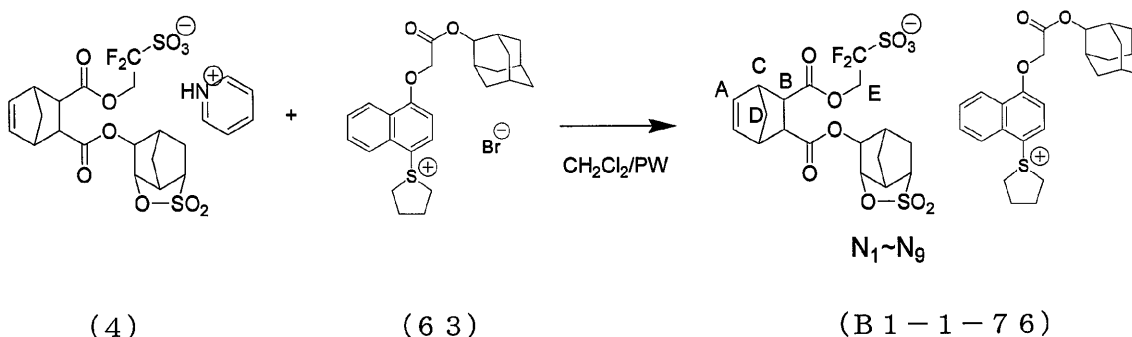
^1H -NMR(400MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.41(m, 2H ArH), 8.12(d, 1H, ArH), 7.73-7.93(m, 2H, ArH), 7.19(d, 1H, ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.23(s, 2H, CationCH₂), 4.95(m, 1H, Adamantane), 4.76(m, 1H, N1), 4.65-4.34(m, 3H, E+N2), 4.03(m, 2H, CH₂S), 3.87(m, 1H, N3), 3.75(m, 2H, CH₂S), 3.58-3.38(m, 3H, B+N4), 3.11(m, 2H, C), 2.43-2.25(m, 5H, N5+CationCH₂), 2.16(m, 1H, N6), 1.99-1.21(m, 19H, N7~9+D+Adamantane)

^{19}F -NMR(376MHz,DMSO-d₆): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m, 2F)

30

【0542】

【化157】



40

【0543】

[実施例77：化合物(B1-1-77)の合成]

実施例1のiii)において、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドの代わりに化合物(64)を用いた以外は、実施例1のiii)と同様にして、白色固体として化合物(B1-1-77)を得た。

【0544】

得られた化合物(B1-1-77)について、 ^1H -NMRと ^{19}F -NMRによる分

50

析を行い、以下の結果より構造を同定した。

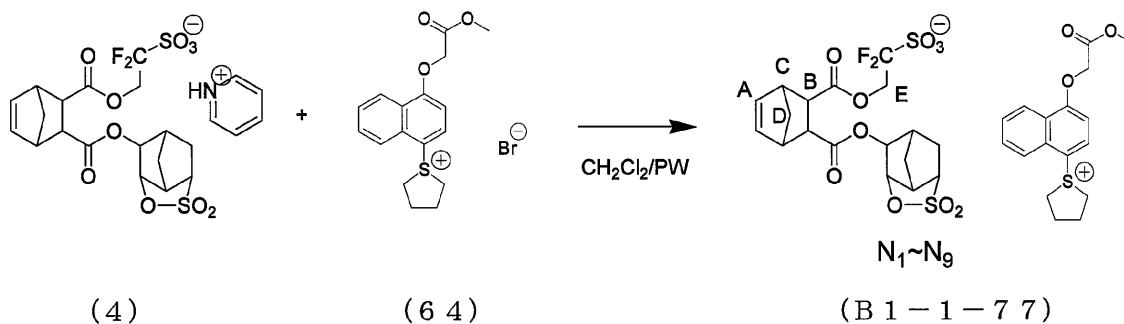
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= 8.42(m, 2H ArH), 8.17(d,1H,ArH), 7.91-7.78(m,2H,ArH), 7.23(d,1H,ArH), 6.22(m, 1H, A), 6.07(m, 1H, A'), 5.26(s,2H, CationCH₂), 4.76(m, 1H, N₁), 4.65-4.34(m, 3H, E+N₂), 4.19-3.75(m, 8H, N₃+SCH₂+CationCH₃), 3.58-3.38(m, 3H, B+N₄), 3.11(m, 2H, C), 2.60-2.29(m, 5H, N₅+CationCH₂), 2.16(m, 1H, N₆), 1.89-1.66(m, 3H, N₇~9), 1.44-1.21(m, 2H, D)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz,DMSO- d_6): δ (ppm)= -118.5 - -118.9(m,2F)

【0545】

【化158】

10



20

【0546】

<化合物の有機溶剤に対する溶解性の評価>

以下に示す化合物と有機溶剤とを用いて、下記評価方法により、化合物の有機溶剤に対する溶解性の評価を行った。

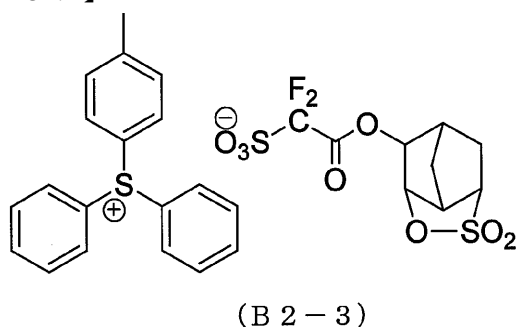
・化合物

前記化合物 (B1-1-1)。

下記化学式で表される化合物 (B2-3)。

【0547】

【化159】



30

【0548】

40

・有機溶剤

(S)-1: プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)。

(S)-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)。

(S)-3: シクロヘキサノン。

(S)-4: 4-ヒドロキシ酪酸 γ -ラクトン。

(S)-5: PGMEA / PGME = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

【0549】

[評価方法]

各有機溶剤に、化合物 (B1-1-1)、化合物 (B2-3) をそれぞれ添加して混合し、室温 (23℃) 条件で溶解するか否かについて確認した。その結果を表1に示す。

50

表 1 中、「10 wt %」は、その化合物の濃度 10 質量%溶液を調製できたことを示す。「3 wt %」は、その化合物の濃度 3 質量%溶液を調製できたことを示す。「<1 wt %」は、化合物全部が溶解せずに溶け残り、その化合物の濃度 1 質量%溶液を調製できなかったことを示す。

【0550】

【表 1】

	化合物(B1-1-1)	化合物(B2-3)
(S)-1	10 wt%	<1 wt%
(S)-2	<1 wt%	<1 wt%
(S)-3	10 wt%	3 wt%
(S)-4	10 wt%	10 wt%
(S)-5	10 wt%	<1 wt%

10

【0551】

表 1 の結果から、化合物 (B 1 - 1 - 1) は、化合物 (B 2 - 3) に比べて、有機溶剤 (S) - 1、(S) - 3、(S) - 5 に対する溶解性が良好であることが分かる。

このように、化合物 (B 1 - 1 - 1) の溶解性が良好である理由については、化合物 (B 1 - 1 - 1) においては、アニオン部の構造中に、二価の脂肪族基が導入されているため、と推測される。

20

【0552】

<レジスト組成物の調製>

(実施例 78 ~ 81、比較例 3 ~ 4)

表 2 に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

【0553】

【表 2】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分	
実施例78	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.75]	(D)-1 [1.20]	(E)-1 [1.32]	(S)-6 [10.00]	(S)-5 [2120]
比較例3	(A)-1 [100]	(B)-2 [10.42]	(D)-1 [1.20]	(E)-1 [1.32]	(S)-6 [10.00]	(S)-5 [2120]
比較例4	(A)-1 [100]	(B)-3 [8.56]	(D)-1 [1.20]	(E)-1 [1.32]	(S)-6 [10.00]	(S)-5 [2120]
実施例79	(A)-1 [100]	(B)-4 [10.28]	(D)-1 [1.20]	(E)-1 [1.32]	(S)-6 [10.00]	(S)-5 [2120]
実施例80	(A)-1 [100]	(B)-5 [10.78]	(D)-1 [1.20]	(E)-1 [1.32]	(S)-6 [10.00]	(S)-5 [2120]
実施例81	(A)-1 [100]	(B)-6 [10.31]	(D)-1 [1.20]	(E)-1 [1.32]	(S)-6 [10.00]	(S)-5 [2120]

30

40

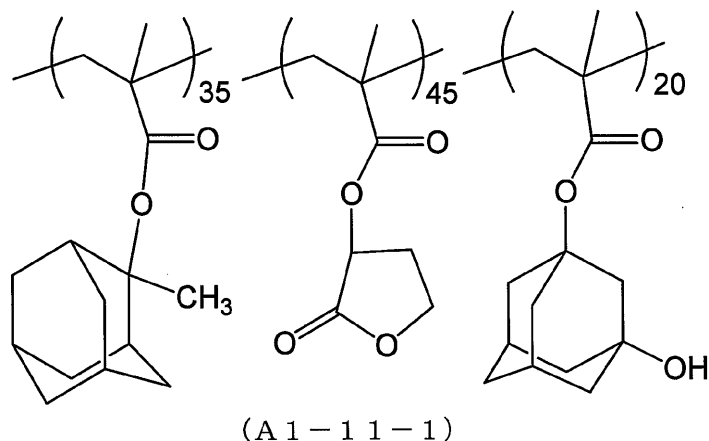
【0554】

表 2 中の各略号は以下の意味を有する。また、[] 内の数値は配合量 (質量部) である。

(A) - 1 : 下記化学式 (A 1 - 1 1 - 1) で表される共重合体。Mw 7000, Mw / Mn 1.80。該化学式中、構成単位 () の右下の数値はその構成単位の割合 (モル%) を示す。

【0555】

【化 1 6 0】



10

【0 5 5 6】

- (B) - 1 : 前記化合物 (B 1 - 1 - 1)。
- (B) - 2 : 前記化合物 (B 2 - 1)。
- (B) - 3 : 前記化合物 (B 2 - 2)。
- (B) - 4 : 前記化合物 (B 1 - 1 - 2)。
- (B) - 5 : 前記化合物 (B 1 - 1 - 3)。
- (B) - 6 : 前記化合物 (B 1 - 1 - 4)。
- (D) - 1 : トリ-*n*-ペンチルアミン。
- (E) - 1 : サリチル酸。
- (S) - 6 : γ -ブチロラクトン。
- (S) - 5 : PGMEA / PGME = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

20

【0 5 5 7】

<リソグラフィ特性及びレジストパターン形状の評価>

得られたポジ型のレジスト組成物を用いて、以下の手順に従ってレジストパターンを形成し、以下に示す評価をそれぞれ行った。

30

【0 5 5 8】

[レジストパターンの形成]

8 インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC-29A」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 205℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。

次いで、該反射防止膜上に、上記ポジ型のレジスト組成物をそれぞれ、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、110℃で 60 秒間のプレバーク (PAB) 処理を行い、乾燥することにより、膜厚 150 nm のレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、ArF 露光装置 NSR-S302A (ニコン社製; NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明) により、マスクを介して、前記レジスト膜に対して、ArF エキシマレーザー (193 nm) を選択的に照射した。

40

そして、110℃で 60 秒間の露光後加熱 (PEB) 処理を行い、さらに 23℃にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液「NMD-3」(商品名、東京応化工業社製) で 30 秒間のアルカリ現像処理を行い、その後 30 秒間、純水リンスし、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、スペース幅 120 nm のスペースが等間隔 (ピッチ 240 nm) に配置されたスペースアンドラインのレジストパターン (以下「SL パターン」という。) が形成された。

かかる SL パターンが形成される最適露光量 E_{op} (mJ/cm²)、すなわち感度を

50

求めた。その結果を表 3 に示す。

【0559】

〔LWR（ラインワイズラフネス）の評価〕

上記レジストパターンの形成と同じ手順に従い、前記 Eop にて形成されたスペース幅 120 nm、ピッチ 240 nm の SL パターンにおいて、測長 SEM（走査型電子顕微鏡、加速電圧 800 V、商品名：S-9220、日立製作所社製）により、スペース幅を、スペースの長手方向に 400 箇所測定し、その結果から標準偏差（s）の 3 倍値（3s）を求め、そのなかで 5 箇所の 3s について平均化した値を、LWR を示す尺度として算出した。その結果を表 3 に示す。

この 3s の値が小さいほど、その線幅のラフネスが小さく、より均一幅の SL パターンが得られたことを意味する。

【0560】

〔マスクエラーファクタ（MEF）の評価〕

上記レジストパターンの形成と同じ手順に従い、前記 Eop において、スペース幅 120 nm、ピッチ 260 nm の SL パターンをターゲットとするマスクパターンと、スペース幅 130 nm、ピッチ 260 nm の SL パターンをターゲットとするマスクパターンとを用いてそれぞれ SL パターンを形成し、以下の式から MEF の値を求めた。その結果を表 3 に示す。

$$MEF = |CD_{130} - CD_{120}| / |MD_{130} - MD_{120}|$$

上記式中、 CD_{130} 、 CD_{120} は、それぞれ、スペース幅 120 nm、130 nm をターゲットとするマスクパターンを用いて形成された SL パターンの実際のスペース幅（nm）である。 MD_{130} 、 MD_{120} は、それぞれ、当該マスクパターンがターゲットとするスペース幅（nm）であり、 $MD_{130} = 130$ 、 $MD_{120} = 120$ である。この MEF の値が 1 に近いほど、マスクパターンに忠実なレジストパターンが形成されたことを示す。

【0561】

〔露光余裕度（EL マージン）の評価〕

前記 Eop で、SL パターンのスペースがターゲット寸法（スペース幅 120 nm）の ±5%（114 nm～126 nm）の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式により EL マージン（単位：%）を求めた。その結果を表 3 に示す。

$$EL \text{ マージン (\%)} = (|E1 - E2| / Eop) \times 100$$

E1：スペース幅 114 nm の SL パターンが形成された際の露光量（mJ/cm²）

E2：スペース幅 126 nm の SL パターンを形成された際の露光量（mJ/cm²）

なお、EL マージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さいことを示す。

【0562】

【表 3】

	実施例 78	比較例 3	比較例 4	実施例 79	実施例 80	実施例 81
Eop (mJ/cm ²)	57.5	48.3	39.9	55.0	54.1	53.1
LWR (nm)	9.3	11.6	12.2	9.6	10.1	10.3
MEF	1.58	2.30	2.35	1.78	1.74	1.82
EL マージン (%)	9.14	7.74	7.29	8.81	8.77	8.56

【0563】

表 3 の結果から、実施例 78～81 のレジスト組成物は、比較例 3、4 のレジスト組成物に比べて LWR、MEF 及び EL マージンのいずれも良好であり、リソグラフィー特性

に優れ、かつ、ラフネスが低減された良好な形状のレジストパターンを形成できることが分かる。

【0564】

＜レジスト組成物の調製＞

（実施例82、比較例5～6）

表4に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

【0565】

【表4】

	(A)成分	(B)成分		(E)成分	(F)成分	(S)成分	
実施例 82	(A)－2 [100]	(B)－7 [11.06]	(B)－10 [3.4]	(E)－1 [0.25]	(F)－1 [3.0]	(S)－6 [25]	(S)－5 [2400]
比較例 5	(A)－2 [100]	(B)－8 [8.91]	(B)－10 [3.4]	(E)－1 [0.25]	(F)－1 [3.0]	(S)－6 [25]	(S)－5 [2400]
比較例 6	(A)－2 [100]	(B)－9 [9.4]	(B)－10 [3.4]	(E)－1 [0.25]	(F)－1 [3.0]	(S)－6 [25]	(S)－5 [2400]

10

【0566】

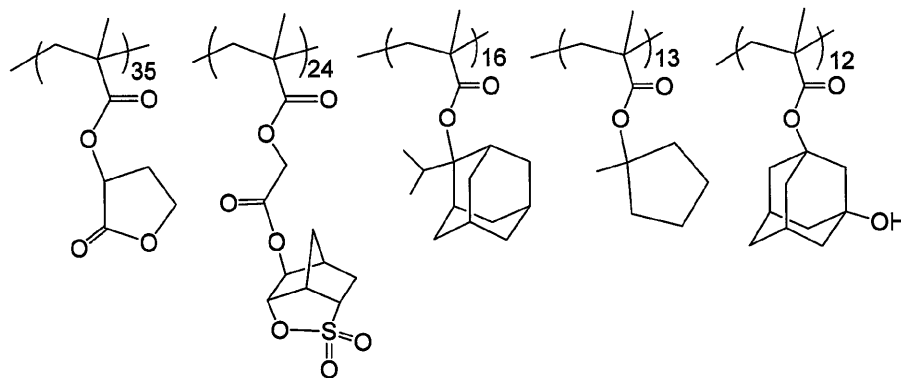
表4中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量（質量部）である。なお、(E)－1、(S)－5、(S)－6は上記と同様である。

20

(A)－2：下記化学式(A1-12-1)で表される共重合体。Mw6900，Mw/Mn1.61。該化学式中、構成単位()の右下の数値はその構成単位の割合（モル％）を示す。

【0567】

【化161】



(A1-12-1)

30

【0568】

(B)－7：前記化合物(B1-1-5)。

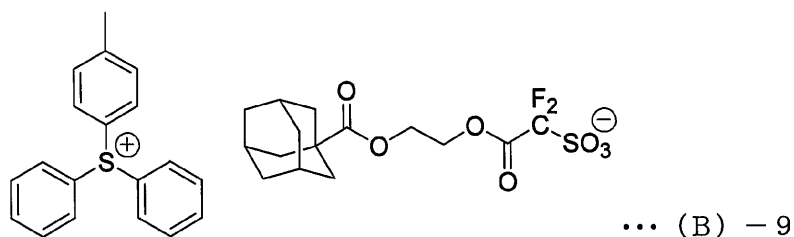
(B)－8：前記化合物(B2-3)。

(B)－9：下記化学式(B)－9で表される化合物。

【0569】

40

【化 1 6 2】



10

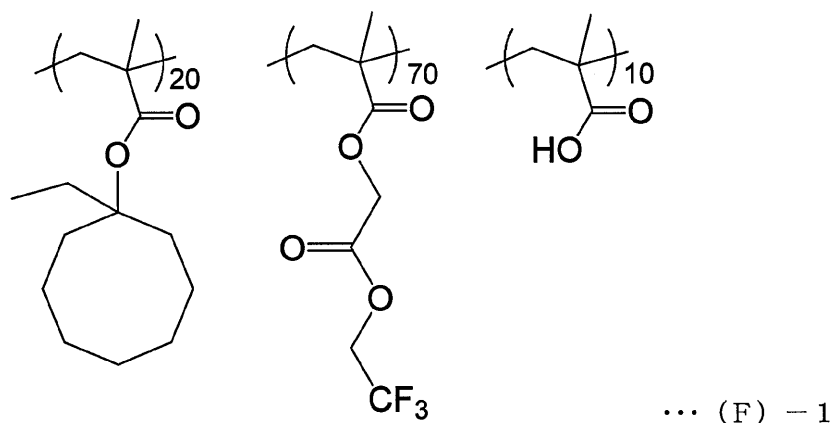
【 0 5 7 0】

(B) - 10 : トリフェニルスルホニウム d-カンファ-10-スルホネート。

(F) - 1 : 下記化学式 (F) - 1 で表される共重合体。Mw 20000, Mw/Mn 1.5。該化学式中、構成単位 () の右下の数値はその構成単位の割合 (モル%) を示す。

【 0 5 7 1】

【化 1 6 3】



20

30

【 0 5 7 2】

[液浸露光によるレジストパターンの形成]

12 インチのシリコンウェハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC 95」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 205℃、90 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 90 nm の有機系反射防止膜を形成した。

そして、該有機系反射防止膜上に、実施例 82、比較例 5～6 のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 120℃、60 秒間の条件でプレバーク (PAB) 処理を行い、乾燥することにより、膜厚 100 nm のレジスト膜を形成した。

40

次に、ArF 液浸露光装置 NSR-S609B（尼康社製；NA（開口数）= 1.07；Crosspole w/ POLANO；液浸媒体：水）により、マスクパターンを介して、前記レジスト膜に対して、ArF エキシマレーザー（193 nm）を選択的に照射した。

そして、85℃、60 秒間の PEB 処理を行い、さらに 23℃ にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で 40 秒間、アルカリ現像処理を行い、その後、純水を用いて水リンス 30 秒間を行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においても、ライン幅 55 nm、スペース幅 55 nm の 1:1 ラインアンドスペースパターン (LS パターン) が得られた。

50

該LSパターンが形成される最適露光量Eop (mJ/cm² ; 感度) を求めた。その結果を表5に示す。

また、LWRの評価を前記同様に行った。その結果を表5に示す。EL、MEFについては下記のようにしてそれぞれ評価した。それらの結果を表5に示す。

【0573】

[露光余裕度 (ELマージン) の評価]

55nmLSパターンについて、露光量を一定間隔で変化させ、上記と同様にレジストパターン形成を行った。横軸に露光量、縦軸に形成されたラインの寸法をとり、線形回帰直線の傾きを求め、さらに上記Eopで割った値の絶対値をとり、1mJ/cm²あたりの寸法変化量を求めた。この値が小さいほど、露光量の変化による影響を受けにくく、良好であるといえる。表5中、ELマージンと記載する。

【0574】

[マスクエラーファクタ (MEF) の評価]

55nmLSパターンについて、上記Eopにて、ラインパターンのターゲットサイズを50～60nm (1nm刻み、計11点)、とするマスクパターンをそれぞれ用い、ピッチ110nmのLSパターンを形成した。このとき、ターゲットサイズ (nm) を横軸に、各マスクパターンを用いてレジスト膜に形成されたラインパターンのライン幅 (nm) を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEFとして算出した。MEF (直線の傾き) は、その値が1に近いほど、マスク再現性が良好であることを意味する。

【0575】

【表5】

	Eop (mJ/cm ²)	ELマージン (nm/(mJ/cm ²))	LWR (nm)	MEF
実施例 82	36.4	1.49	4.37	2.52
比較例 5	28.3	1.90	4.59	2.63
比較例 6	22.4	2.86	4.94	3.03

【0576】

<レジスト組成物の調製>

(実施例83、比較例7)

表6に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

【0577】

【表6】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分	ELマージン (%)
実施例 83	(A)-3 [100]	(B)-11 [46.0]	(D)-2 [2.0]	(E)-1 [0.8]	(S)-5 [3000]	14
比較例 7	(A)-3 [100]	(B)-12 [39.2]	(D)-2 [2.0]	(E)-1 [0.8]	(S)-5 [3000]	8

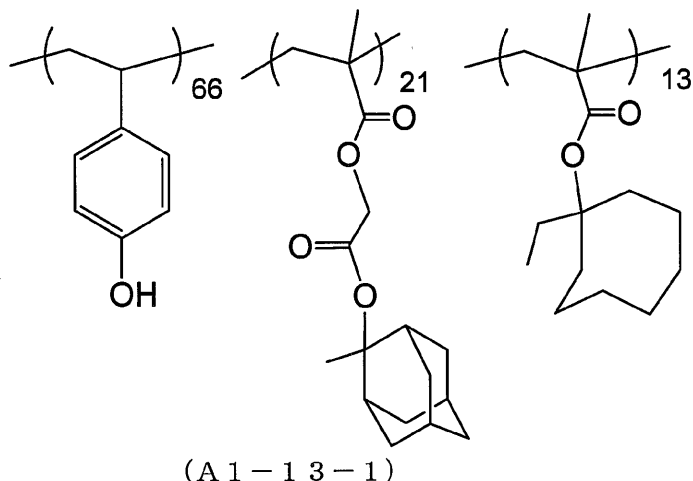
【0578】

表6中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量 (質量部) である。なお、(E)-1、(S)-5は上記と同様である。

(A) - 3 : 下記化学式 (A 1 - 1 3 - 1) で表される共重合体。M_w 7 0 0 0, M_w/M_n 1. 7。該化学式中、構成単位 () の右下の数値はその構成単位の割合 (モル%) を示す。

【0 5 7 9】

【化 1 6 4】



10

20

【0 5 8 0】

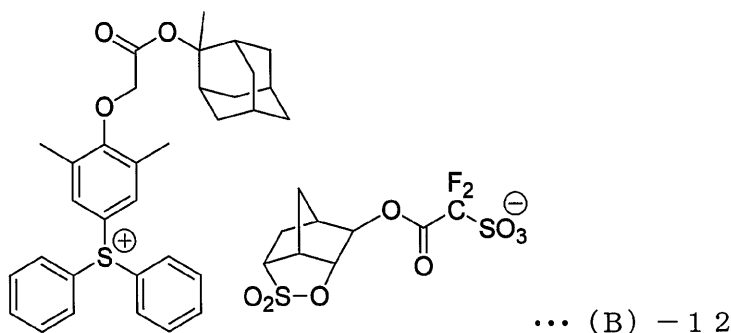
(B) - 1 1 : 前記化合物 (B 1 - 1 - 6)。

(B) - 1 2 : 下記化学式 (B) - 1 2 で表される化合物。

(D) - 2 : トリ-n-オクチルアミン。

【0 5 8 1】

【化 1 6 5】



30

【0 5 8 2】

[EB露光によるレジストパターンの形成]

40

90℃で36秒間のヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した8インチシリコン基板上に、実施例83、比較例7のレジスト組成物をそれぞれ、スピンナーを用いて均一に塗布し、100℃で60秒間のバーク処理 (PAB) を行ってレジスト膜 (膜厚100nm) を成膜した。該レジスト膜に対し、電子線描画機HL800D (VSB) (Hitachi社製) を用い、加速電圧70keVにて描画 (露光) を行い、90度で60秒間のバーク処理 (PEB) を行い、さらに23℃にてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の2.38質量%水溶液 (商品名: NMD-3、東京応化工業 (株) 製) を用いて60秒間の現像を行った。

その結果、いずれの例においても、スペース幅50nm、ピッチ200nmのスペースアンドラインのレジストパターン (SLパターン) が形成された。

50

そして、E L マージンの評価を下記のようにして行った。その結果を表 6 に併記した。

【0583】

[露光余裕度 (E L マージン) の評価]

前記 S L パターンを形成した際の最適露光量 E_{op} ($\mu C/cm^2$; 感度) にて、スペースがターゲット寸法 (スペース幅 50 nm) の $\pm 10\%$ (45 ~ 55 nm) の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式により E L マージン (単位: %) を求めた。

$$E L \text{ マージン } (\%) = (|E_3 - E_4| / E_{op}) \times 100$$

E 3 : スペース幅 45 nm の S L パターンが形成された際の露光量 ($\mu C/cm^2$)

E 4 : スペース幅 55 nm の S L パターンを形成された際の露光量 ($\mu C/cm^2$)

【0584】

表 5、表 6 の結果から、本発明に係るレジスト組成物は、液浸露光および E B 露光においても良好なリソグラフィー特性を得られることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 内海 義之
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 道谷 和茂
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF13P AF16P AF18P AF20P AF21P AF22P AF26P AF38P AF70P AH16
AH17 AH19 AH23 AH24 AH29 AJ12Y AJ14X AJ14Y AJ48Y AJ63X
AJ64X AJ65X AJ69X AL03 AL11 AN02P AN38P AN39P AN54P AN63P
BA02P BA26P BA28P CA12 CB09 CB16 CC03 CC15 FA03
4H006 AA01 AA03 AB99