

(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2014-40407

(P2014-40407A)

(43) 公開日 平成26年3月6日 (2014. 3. 6)

| | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| C O 7 D 333/46 (2006.01) | C O 7 D 333/46 | 2 H 1 2 5 |
| C O 7 C 62/06 (2006.01) | C O 7 C 62/06 C S P | 4 H O O 6 |
| G O 3 F 7/004 (2006.01) | G O 3 F 7/004 5 O 3 A | |
| G O 3 F 7/039 (2006.01) | G O 3 F 7/039 6 O 1 | |
| G O 3 F 7/038 (2006.01) | G O 3 F 7/038 6 O 1 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 89 頁) 最終頁に続く | | |

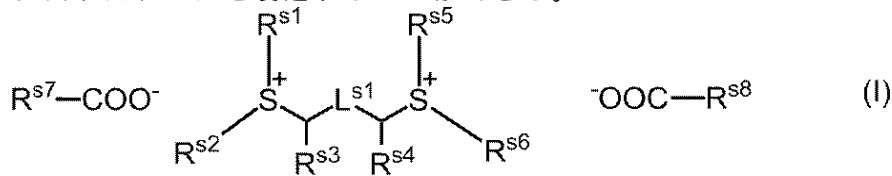
| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|-----------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-127958 (P2013-127958) | (71) 出願人 | 000002093 |
| (22) 出願日 | 平成25年6月18日 (2013. 6. 18) | | 住友化学株式会社 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2012-167578 (P2012-167578) | | 東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号 |
| (32) 優先日 | 平成24年7月27日 (2012. 7. 27) | (74) 代理人 | 100075409 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 弁理士 植木 久一 |
| | | (74) 代理人 | 100129757 |
| | | | 弁理士 植木 久彦 |
| | | (74) 代理人 | 100115082 |
| | | | 弁理士 菅河 忠志 |
| | | (74) 代理人 | 100125243 |
| | | | 弁理士 伊藤 浩彰 |
| | | (72) 発明者 | 市川 幸司 |
| | | | 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9 号 住友化学株式会社内 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 塩、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】半導体の微細加工に用いる酸発生剤用の塩、及びその塩を使用した優れたラインエッジラフネス (LER) のレジストパターンを製造できる組成物を提供する。

【解決手段】式 (I) で表される塩を含むレジスト組成物を用いれば、優れた LER でレジストパターンを製造することができる。



(式中、 $\text{R}^{\text{s}1}$ 、 $\text{R}^{\text{s}2}$ 、 $\text{R}^{\text{s}5}$ 、 $\text{R}^{\text{s}6}$ は、アルキル基、アリール基等を表し、又は硫黄原子と共に複素環を形成しても良い。 $\text{R}^{\text{s}3}$ 、 $\text{R}^{\text{s}4}$ は、水素原子、アルキル基等を、 $\text{L}^{\text{s}1}$ は単結合又は2価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。 $\text{R}^{\text{s}7}$ 、 $\text{R}^{\text{s}8}$ は、置換基を有しても良い脂環式炭化水素基等をあらわす。)

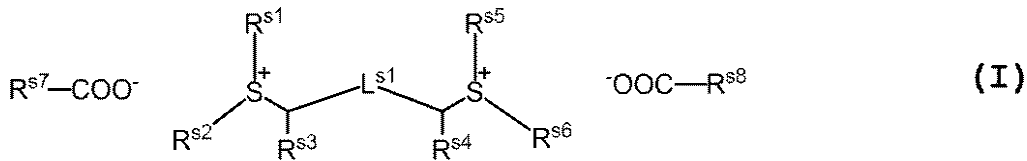
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表される塩。

【化 1】



[式 (I) 中、

10

$\text{R}^{\text{s}1}$ 、 $\text{R}^{\text{s}2}$ 、 $\text{R}^{\text{s}5}$ 及び $\text{R}^{\text{s}6}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる - CH_2 - は、- O - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。 $\text{R}^{\text{s}1}$ と $\text{R}^{\text{s}2}$ とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環を形成してもよく、 $\text{R}^{\text{s}5}$ と $\text{R}^{\text{s}6}$ とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環を形成してもよく、これらの環に含まれる - CH_2 - は、- O - 又は - CO - に置き換わっていてもよい。

$\text{R}^{\text{s}3}$ 及び $\text{R}^{\text{s}4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。

$\text{L}^{\text{s}1}$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 36 の 2 価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる - CH_2 - は、- O - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。

20

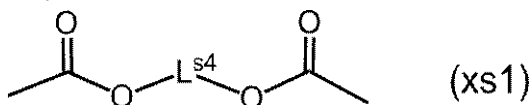
$\text{R}^{\text{s}7}$ 及び $\text{R}^{\text{s}8}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 24 の脂環式炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 24 の複素環基を表す。該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる - CH_2 - は、- O - 、- SO_2 - 又は - CO - で置き換わっていてもよい。]

【請求項 2】

$\text{L}^{\text{s}1}$ が、単結合、カルボニル基、フェニレン基、炭素数 1 ~ 18 のアルカンジイル基又は式 (xs1) で表される基である請求項 1 記載の塩。

【化 2】

30



[式 (xs1) 中、 $\text{L}^{\text{s}4}$ は、炭素数 1 ~ 32 の 2 価の炭化水素基を表す。]

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の塩を含有する酸発生剤。

【請求項 4】

請求項 3 記載の酸発生剤と、放射線の作用により有機スルホン酸、有機スルホニルイミド酸又は有機スルホニルメチド酸を発生する酸発生剤と、酸不安定基を有する樹脂とを含有するレジスト組成物。

40

【請求項 5】

さらに塩基性化合物を含有する請求項 4 記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

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

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる酸発生剤用の塩、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

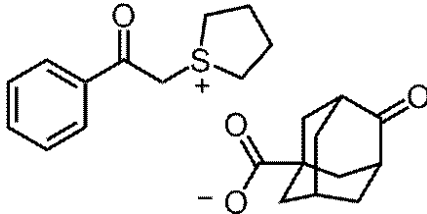
【背景技術】

【0002】

特許文献1には、酸発生剤用の塩として、下記式で表される塩を含有するレジスト組成物が記載されている。

【0003】

【化1】



【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-39502号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来から知られる上記の塩を酸発生剤として含むレジスト組成物では、レジストパターンのラインエッジラフネス（LER）が必ずしも十分に満足できない場合があった。

【課題を解決するための手段】

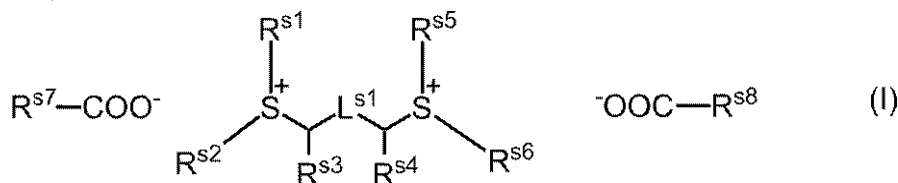
【0006】

本発明は、以下の発明を含む。

〔1〕式（I）で表される塩。

【0007】

【化2】



【0008】

〔式（I）中、

R^{s1} 、 R^{s2} 、 R^{s5} 及び R^{s6} は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよく、 R^{s1} と R^{s2} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに3員環～12員環を形成してもよく、 R^{s5} と R^{s6} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに3員環～12員環を形成してもよい。該環に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わってもよい。

R^{s3} 及び R^{s4} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18の脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の芳香族炭化水素基を表す。

L^{s1} は、単結合又は炭素数1～36の2価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

10

20

30

40

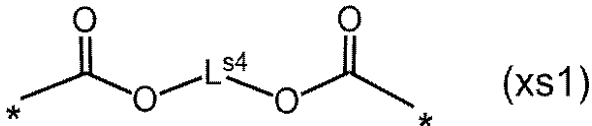
50

R^{s7} 及び R^{s8} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 24 の脂環式炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 36 の芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 24 の複素環基を表す。該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-SO_2$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。]

〔2〕 L^{s1} が、単結合、カルボニル基、フェニレン基、炭素数 1 ~ 18 のアルカンジイル基、又は式 (xs1) で表される基である前記〔1〕記載の塩。

【0009】

【化3】



10

【0010】

〔式 (xs1) 中、

L^{s4} は、炭素数 1 ~ 32 の 2 価の炭化水素基を表す。* は結合手を表す。]

〔3〕前記〔1〕又は前記〔2〕に記載の塩を含有する酸発生剤。

〔4〕前記〔3〕記載の酸発生剤と、放射線の作用により有機スルホン酸、有機スルホニルイミド酸又は有機スルホニルメチド酸を発生する酸発生剤と、酸不安定基を有する樹脂とを含有するレジスト組成物。

20

〔5〕さらに塩基性化合物を含有する前記〔4〕記載のレジスト組成物。

〔6〕(1) 前記〔4〕又は前記〔5〕記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物を乾燥させて組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、及び

(5) 加熱後の組成物層を現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

酸発生剤として本発明の塩を含むレジスト組成物を用いれば、優れたラインエッジラフネス (LER) でレジストパターンを製造することができる。

30

【発明を実施するための形態】

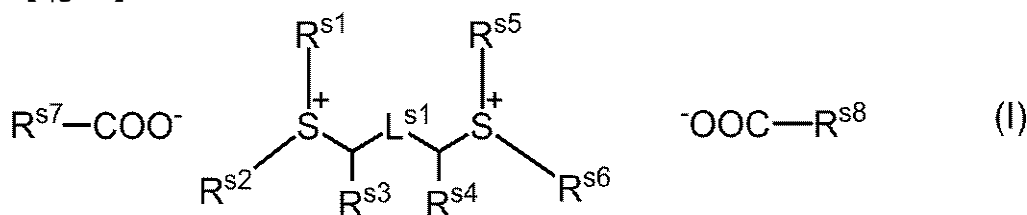
【0012】

< 塩 >

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

【0013】

【化4】



40

【0014】

〔式 (I) 中、

R^{s1} 、 R^{s2} 、 R^{s5} 及び R^{s6} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよく、 R^{s1} と R^{s2} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環を形成してもよく、 R^{s5} と R^{s6} は、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12

50

員環を形成してもよい。該環に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わってもよい。

R^{s3} 及び R^{s4} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。

L^{s1} は、単結合又は炭素数 1 ~ 36 の 2 価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。

R^{s7} 及び R^{s8} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 24 の脂環式炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 36 の芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 24 の複素環基を表す。該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-
、-SO₂- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。]

10

以下の説明において、塩 (I) のうち、正電荷を有する側を「有機カチオン」、負電荷を有する側を「有機アニオン」という場合がある。

【0015】

<有機アニオン>

式 (I) で表される塩の有機アニオンは、式 (I-A1) 又は式 (I-A2) で表されるカルボン酸アニオンである。

【0016】

【化5】



20

(I-A1)

(I-A2)

【0017】

[式 (I-A1) 及び式 (I-A2) 中、

R^{s7} 及び R^{s8} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 24 の脂環式炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 36 の芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 24 の複素環基を表す。該脂肪族炭化水素基及び該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-
、-SO₂- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。]

30

【0018】

R^{s7} 及び R^{s8} の脂肪族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、オクチル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基である。

【0019】

R^{s7} 及び R^{s8} の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子などが挙げられる。

炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基、などが挙げられる。これらのアリール基は、さらにヒドロキシ基、アルコキシ基、ニトロ基等の置換基を有していてもよい。置換基を有するアリール基としては、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、ニトロフェニル基等が挙げられる。

40

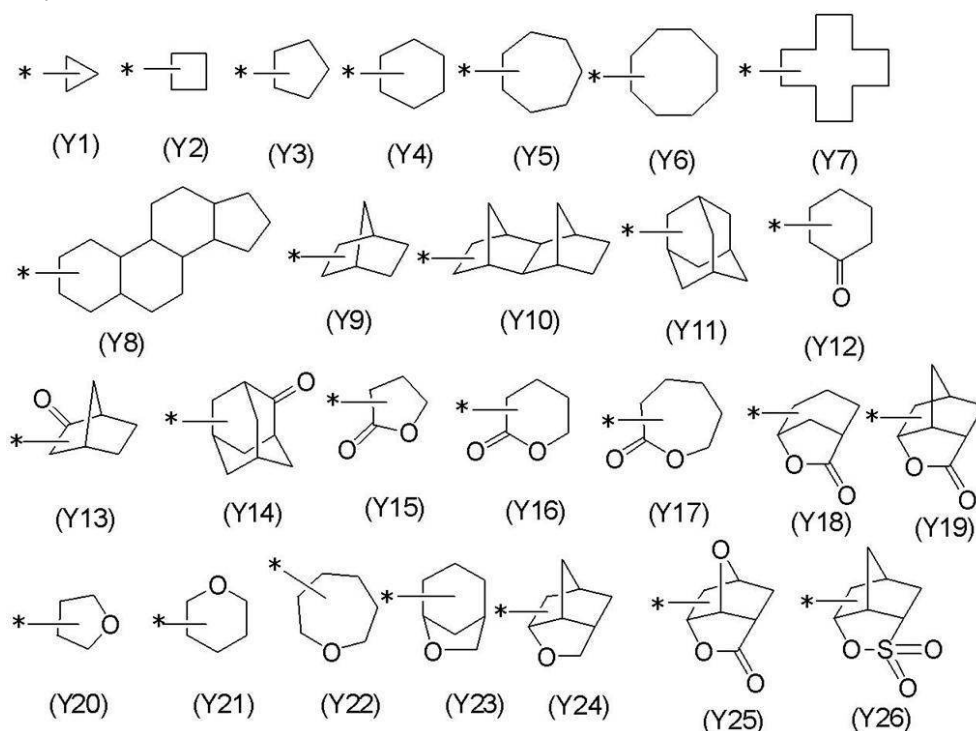
【0020】

R^{s7} 及び R^{s8} の脂環式炭化水素基としては、例えば、式 (Y1) ~ 式 (Y11) で表される基が挙げられる。また、該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- が、-O-、-SO₂- 又は -CO- に置き換わった基としては、例えば、式 (Y12) ~ 式 (Y26) で表される基が挙げられる。

【0021】

50

【化 6】



10

20

【0022】

脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは式 (Y1) ~ 式 (Y19) のいずれかで表される基であり、さらに好ましくは式 (Y11)、式 (Y14)、式 (Y15) 又は式 (Y19) で表される基であり、特に好ましくは式 (Y11) 又は式 (Y14) で表される基である。

【0023】

R^{s7} 及び R^{s8} の脂環式炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子などが挙げられる。

30

炭素数 1 ~ 12 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、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、ドデシル基などが挙げられる。

炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1 - ナフチル基などが挙げられる。

【0024】

R^{s7} 及び R^{s8} の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、p - メチルフェニル基、p - tert - ブチルフェニル基、p - アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル基等のアリール基などが挙げられる。

40

【0025】

R^{s7} 及び R^{s8} の芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基

50

などが挙げられる。

炭素数 2 ～ 4 のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

R^{s7} 及び R^{s8} の複素環基としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、インドリル基、ベンゾフリル基及びカルバゾリル基等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

R^{s7} 及び R^{s8} の複素環基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 7 ～ 13 のアラルキル基又は炭素数 2 ～ 4 のアシル基等が挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、特に、フッ素原子が好ましい。

10

【 0 0 2 8 】

R^{s7} 及び R^{s8} としては、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基又は式 (I - R) で表される基であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

【 化 7 】



(I-R)

20

【 0 0 3 0 】

[式 (I - R) 中、

環に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 7 ～ 13 のアラルキル基又は炭素数 2 ～ 4 のアシル基で置換されていてもよく、環に含まれる - C H₂ - は、- C O - 又は - O - で置換されていてもよい。

* は、酸素原子との結合手を表す。]

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子などが挙げられる。

30

炭素数 1 ～ 12 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、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、ドデシル基などが挙げられる。

炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基などが挙げられる。

炭素数 2 ～ 4 のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などが挙げられる。

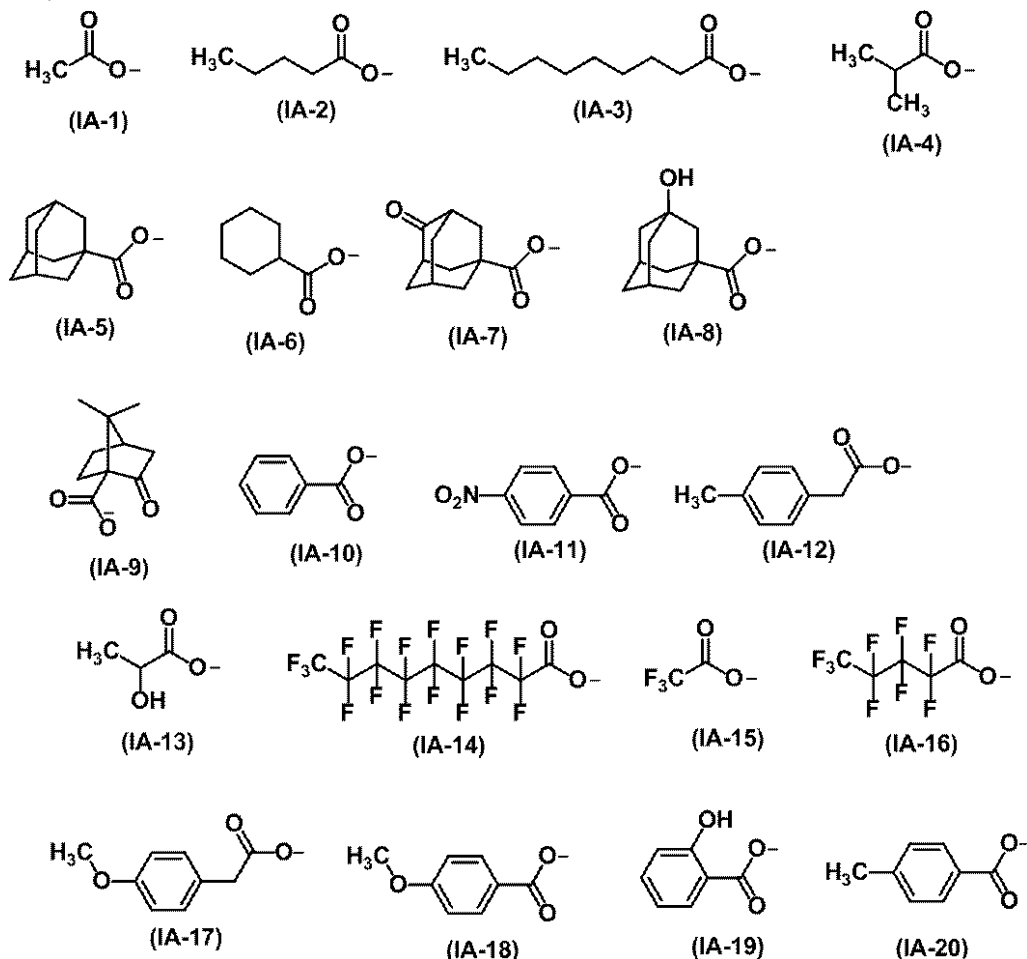
【 0 0 3 1 】

式 (I - A 1) 又は式 (I - A 2) で表されるカルボン酸アニオンとしては、例えば、式 (I A - 1) ～ 式 (I A - 2 0) で表されるアニオン等が挙げられる。

40

【 0 0 3 2 】

【化 8】



10

20

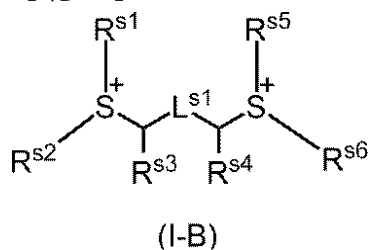
【 0 0 3 3 】

< 有機カチオン >

式 (I) で表される塩の有機カチオンは、式 (I - B) で表される。

【 0 0 3 4 】

【化 9】



30

【 0 0 3 5 】

[式 (I - B) 中、

R^{s1} 、 R^{s2} 、 R^{s5} 及び R^{s6} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。 R^{s1} と R^{s2} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環を形成してもよく、 R^{s5} と R^{s6} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環を形成してもよく、これらの環に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。

40

R^{s3} 及び R^{s4} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基を表す。

L^{s1} は、単結合又は炭素数 1 ~ 36 の 2 価の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれ

50

る -CH₂- は、-O- 又は -CO- で置き換わっていてもよい。]

【0036】

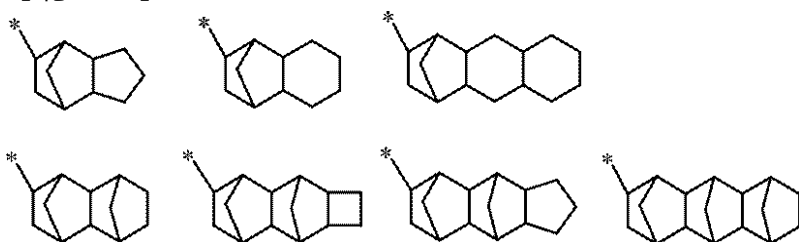
R^{s1}、R^{s2}、R^{s3}、R^{s4}、R^{s5}及びR^{s6}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。特に、アルキル基は、好ましくは炭素数1~12である。

R^{s1}、R^{s2}、R^{s3}、R^{s4}、R^{s5}及びR^{s6}の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、アルキル基で置換されていてもよい。この場合、該脂環式炭化水素基の炭素数は、アルキル基の炭素数も含めて18以下である。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。以下、各基の例示における*は結合手を表す。

10

【0037】

【化10】



20

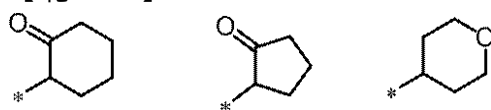
【0038】

特に、脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数3~15、より好ましくは炭素数4~12である。

該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- が -O- 又は -CO- で置き換わった基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

【0039】

【化11】



30

【0040】

R^{s1}とR^{s2}が一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに形成する環としては、3員環~7員環が好ましく、R^{s5}とR^{s6}が一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに形成する環としては、3員環~7員環が好ましい。該環に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わってもよい。該環としては、以下で表される環が挙げられる。

【0041】

【化12】



40

【0042】

R^{s1}、R^{s2}、R^{s3}、R^{s4}、R^{s5}及びR^{s6}の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、p-エチルフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、p-アダマンチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等が挙げられる。

50

【 0 0 4 3 】

L^{s1} の2価の炭化水素基としては、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基又はこれらの基を2つ以上組み合わせた2価の基などが挙げられる。2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基及びこれらの基を2つ以上組み合わせた2価の基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

【 0 0 4 4 】

2価の脂肪族炭化水素基には、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基、ウンデカン - 1, 11 - ジイル基、ドデカン - 1, 12 - ジイル基、トリデカン - 1, 13 - ジイル基、テトラデカン - 1, 14 - ジイル基、ペンタデカン - 1, 15 - ジイル基及びヘプタデカン - 1, 17 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基、及びこれら直鎖状アルカンジイル基に、アルキル基が置換した分岐鎖状アルカンジイル基が挙げられる。

2価の脂環式炭化水素基には、シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 1 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 2 - ジイル基、1 - メチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 2 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等の単環式の2価の脂環式炭化水素基；

ノルボルナン - 2, 3 - ジイル基、ノルボルナン - 1, 4 - ジイル基、ノルボルナン - 2, 5 - ジイル基、アダマンタン - 1, 2 - ジイル基、アダマンタン - 1, 5 - ジイル基、アダマンタン - 2, 6 - ジイル基等の多環式の2価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

2価の芳香族炭化水素基には、1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、1, 4 - フェニレン基、1 - フェニルエタン - 1, 1 - ジイル基、ナフタレン - 1, 2 - ジイル基、ナフタレン - 1, 3 - ジイル基、ナフタレン - 1, 4 - ジイル基、ナフタレン - 1, 5 - ジイル基、ナフタレン - 1, 6 - ジイル基、ナフタレン - 1, 7 - ジイル基、ナフタレン - 1, 8 - ジイル基、ナフタレン - 2, 3 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、ナフタレン - 2, 7 - ジイル基等の単環式又は縮環式の2価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

これらを組み合わせた基としては、例えば、脂環式炭化水素基と脂肪族炭化水素基とを組み合わせた2価の基、芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基とを組み合わせた2価の基（基A）、芳香族炭化水素基と脂環式炭化水素基とを組合せた2価の基などが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

R^{s1} と R^{s2} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに環を形成することが好ましく、 R^{s5} と R^{s6} も、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに環を形成することが好ましい。

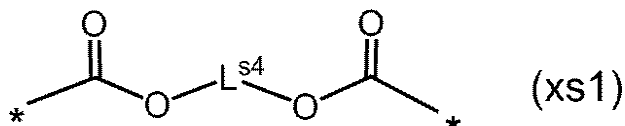
R^{s3} 及び R^{s4} は、好ましくは水素原子である。

【 0 0 4 6 】

L^{s1} は、単結合、カルボニル基、フェニレン基、炭素数1～18のアルカンジイル基又は式(xs1)で表される基が好ましい。

【 0 0 4 7 】

【 化 1 3 】



【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

[式 (x s 1) 中、 L^{s4} は、炭素数 1 ~ 32 の 2 価の炭化水素基を表す。* は結合手を表す。]

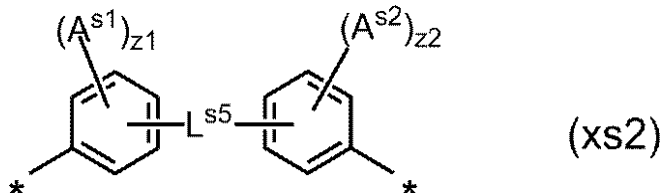
【 0 0 4 9 】

L^{s4} の 2 価の炭化水素基は、 L^{s1} で例示したもののうち、炭素数が 1 ~ 32 の基と同様の基が例示できる。

L^{s4} は、好ましくは式 (x s 2) で表される基又は炭素数 1 ~ 32 の 2 価の飽和炭化水素基である。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 5 1 】

[式 (x s 2) 中、 L^{s5} は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を表す。

A^{s1} 及び A^{s2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

$z1$ 及び $z2$ は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、 $z1$ が 2 以上のとき、複数の A^{s1} は互いに同一でも異なってもよく、 $z2$ が 2 以上のとき、複数の A^{s2} は互いに同一でも異なってもよい。

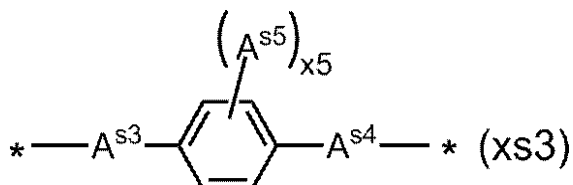
20

ただし、 L^{s5} 、 A^{s1} 及び A^{s2} の合計炭素数は 20 以下である。]

好ましい L^{s5} は、式 (x s 3) で表される。

【 0 0 5 2 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 5 3 】

[式 (x s 3) 中、 A^{s3} 及び A^{s4} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルカンジイル基を表す。

A^{s5} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

$x5$ は 0 ~ 4 の整数を表し、 $x5$ が 2 以上のとき、複数の A^{s5} は互いに同一でも異なってもよい]

【 0 0 5 4 】

L^{s4} の炭素数 1 ~ 32 の 2 価の飽和炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等のアルカンジイル基；シクロブタン - 1, 3 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロオクタン - 1, 5 - ジイル基等のシクロアルカンジイル基等；下記式で表される基等が挙げられる。

40

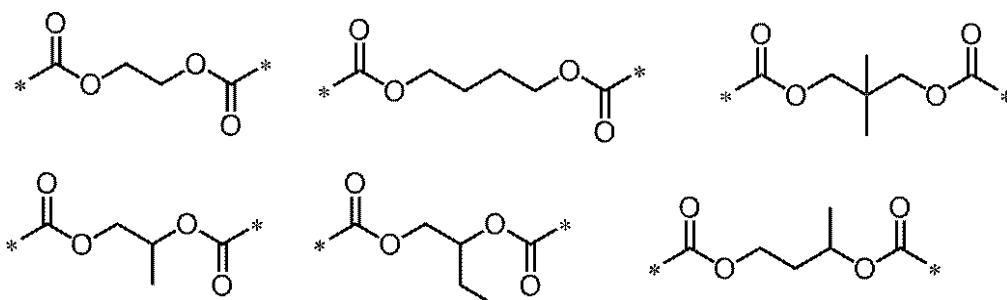
【 0 0 5 5 】

The image shows two chemical structures. The left structure is 1,4-bis(alkenyl)benzene, consisting of a central benzene ring with two alkenyl groups attached at the 1 and 4 positions. The alkenyl groups are represented as $-CH_2-CH=CH_2$, with the terminal carbon of the double bond marked with an asterisk (*). The bond connecting the alkenyl group to the benzene ring is labeled s6, and the terminal carbon of the double bond is labeled s7. The right structure is a derivative of 1,4-bis(alkenyl)benzene, where the central benzene ring is replaced by a biphenyl system (two benzene rings connected by a single bond). The alkenyl groups are attached at the 1 and 4 positions of the biphenyl system. The bond connecting the alkenyl group to the biphenyl system is labeled s8, and the terminal carbon of the double bond is marked with an asterisk (*).

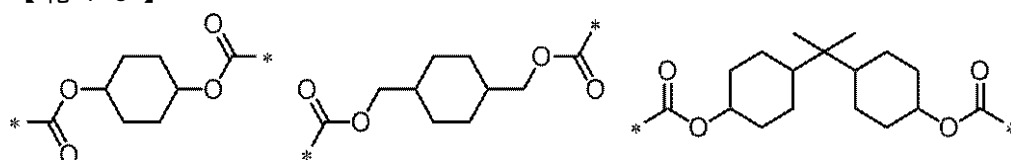
L^{s8} は、好ましくはプロパン - 2 , 2 - ジイル基である。

10

【化 1 7】

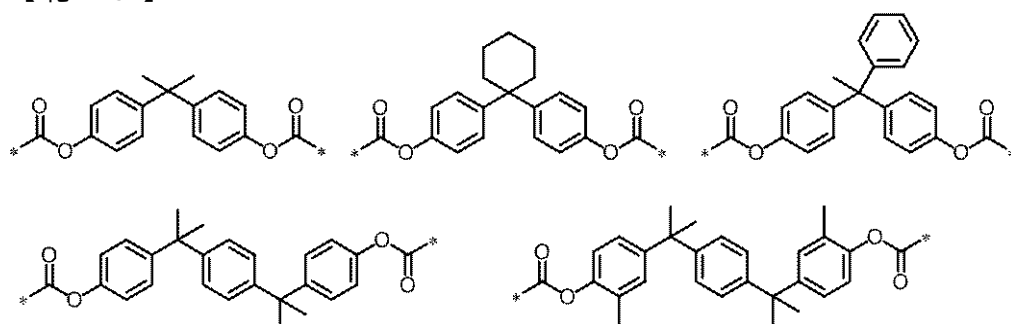


【化 1 8】

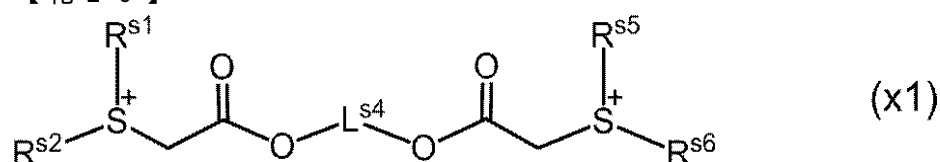


30

【化 1 9】



【化 20】



【 0 0 6 4 】

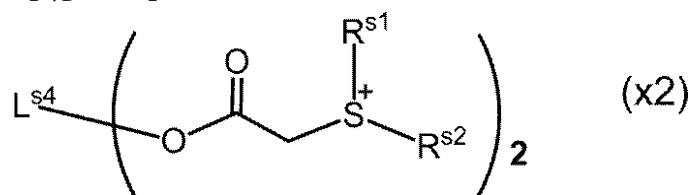
[式 (x 1) 中、 R^{s1} 、 R^{s2} 、 R^{s5} 、 R^{s6} 及び L^{s4} は、前記と同じ意味である]

【 0 0 6 5 】

式 (I - B) で表される有機カチオンは、より好ましくは式 (x 2) で表される。

【 0 0 6 6 】

【 化 2 1 】



10

【 0 0 6 7 】

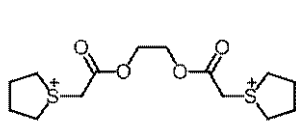
[式 (x 2) 中、 R^{s1} 、 R^{s2} 、及び L^{s4} は、前記と同じ意味である]

【 0 0 6 8 】

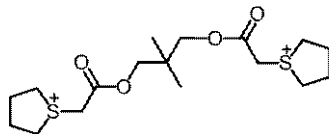
有機カチオンは、例えば、以下のカチオン等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

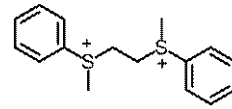
【化 2 2】



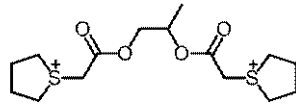
(I-c-1)



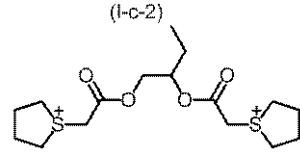
(I-c-2)



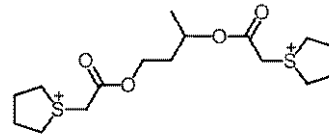
(I-c-3)



(I-c-4)

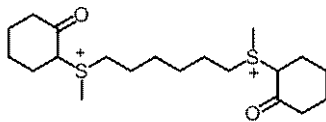


(I-c-5)

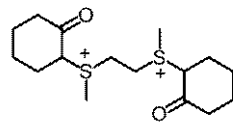


(I-c-6)

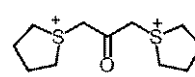
10



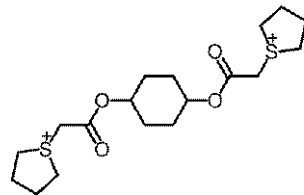
(I-c-7)



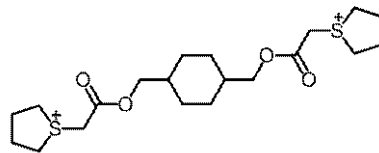
(I-c-8)



(I-c-9)

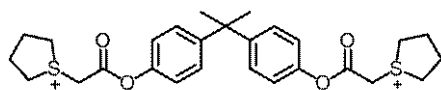


(I-c-10)

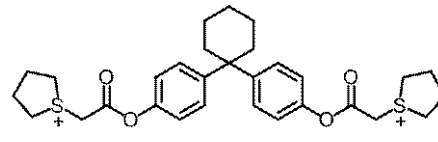


(I-c-11)

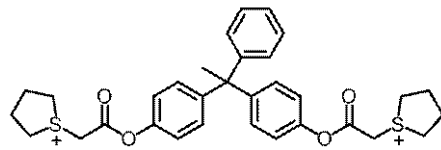
20



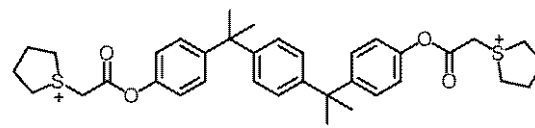
(I-c-12)



(I-c-13)

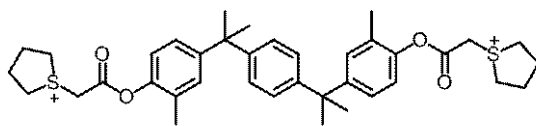


(I-c-14)

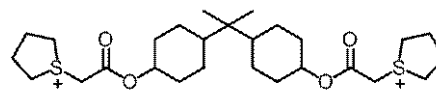


(I-c-15)

30



(I-c-16)



(I-c-17)

40

【0070】

塩 (I) としては、例えば、下記表 1 ~ 9 記載のカルボン酸アニオンと有機カチオンとからなる塩が挙げられる。

【0071】

【表 1】

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

10

20

30

40

【 0 0 7 2 】

【表 2】

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

10

20

30

40

【 0 0 7 3 】

【表 3】

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

10

20

30

40

【 0 0 7 4 】

【表 4】

| 塩(I) | カルボン酸アニオン | 有機カチオン |
|---------|-----------|---------|
| (I-121) | (IA-1) | (I-c-7) |
| (I-122) | (IA-2) | (I-c-7) |
| (I-123) | (IA-3) | (I-c-7) |
| (I-124) | (IA-4) | (I-c-7) |
| (I-125) | (IA-5) | (I-c-7) |
| (I-126) | (IA-6) | (I-c-7) |
| (I-127) | (IA-7) | (I-c-7) |
| (I-128) | (IA-8) | (I-c-7) |
| (I-129) | (IA-9) | (I-c-7) |
| (I-130) | (IA-10) | (I-c-7) |
| (I-131) | (IA-11) | (I-c-7) |
| (I-132) | (IA-12) | (I-c-7) |
| (I-133) | (IA-13) | (I-c-7) |
| (I-134) | (IA-14) | (I-c-7) |
| (I-135) | (IA-15) | (I-c-7) |
| (I-136) | (IA-16) | (I-c-7) |
| (I-137) | (IA-17) | (I-c-7) |
| (I-138) | (IA-18) | (I-c-7) |
| (I-139) | (IA-19) | (I-c-7) |
| (I-140) | (IA-20) | (I-c-7) |
| (I-141) | (IA-1) | (I-c-8) |
| (I-142) | (IA-2) | (I-c-8) |
| (I-143) | (IA-3) | (I-c-8) |
| (I-144) | (IA-4) | (I-c-8) |
| (I-145) | (IA-5) | (I-c-8) |
| (I-146) | (IA-6) | (I-c-8) |
| (I-147) | (IA-7) | (I-c-8) |
| (I-148) | (IA-8) | (I-c-8) |
| (I-149) | (IA-9) | (I-c-8) |
| (I-150) | (IA-10) | (I-c-8) |
| (I-151) | (IA-11) | (I-c-8) |
| (I-152) | (IA-12) | (I-c-8) |
| (I-153) | (IA-13) | (I-c-8) |
| (I-154) | (IA-14) | (I-c-8) |
| (I-155) | (IA-15) | (I-c-8) |
| (I-156) | (IA-16) | (I-c-8) |
| (I-157) | (IA-17) | (I-c-8) |
| (I-158) | (IA-18) | (I-c-8) |
| (I-159) | (IA-19) | (I-c-8) |
| (I-160) | (IA-20) | (I-c-8) |

10

20

30

40

【 0 0 7 5 】

【表 5】

| 塩(I) | カルボン酸アニオン | 有機カチオン |
|---------|-----------|----------|
| (I-161) | (IA-1) | (I-c-9) |
| (I-162) | (IA-2) | (I-c-9) |
| (I-163) | (IA-3) | (I-c-9) |
| (I-164) | (IA-4) | (I-c-9) |
| (I-165) | (IA-5) | (I-c-9) |
| (I-166) | (IA-6) | (I-c-9) |
| (I-167) | (IA-7) | (I-c-9) |
| (I-168) | (IA-8) | (I-c-9) |
| (I-169) | (IA-9) | (I-c-9) |
| (I-170) | (IA-10) | (I-c-9) |
| (I-171) | (IA-11) | (I-c-9) |
| (I-172) | (IA-12) | (I-c-9) |
| (I-173) | (IA-13) | (I-c-9) |
| (I-174) | (IA-14) | (I-c-9) |
| (I-175) | (IA-15) | (I-c-9) |
| (I-176) | (IA-16) | (I-c-9) |
| (I-177) | (IA-17) | (I-c-9) |
| (I-178) | (IA-18) | (I-c-9) |
| (I-179) | (IA-19) | (I-c-9) |
| (I-180) | (IA-20) | (I-c-9) |
| (I-181) | (IA-1) | (I-c-10) |
| (I-182) | (IA-2) | (I-c-10) |
| (I-183) | (IA-3) | (I-c-10) |
| (I-184) | (IA-4) | (I-c-10) |
| (I-185) | (IA-5) | (I-c-10) |
| (I-186) | (IA-6) | (I-c-10) |
| (I-187) | (IA-7) | (I-c-10) |
| (I-188) | (IA-8) | (I-c-10) |
| (I-189) | (IA-9) | (I-c-10) |
| (I-190) | (IA-10) | (I-c-10) |
| (I-191) | (IA-11) | (I-c-10) |
| (I-192) | (IA-12) | (I-c-10) |
| (I-193) | (IA-13) | (I-c-10) |
| (I-194) | (IA-14) | (I-c-10) |
| (I-195) | (IA-15) | (I-c-10) |
| (I-196) | (IA-16) | (I-c-10) |
| (I-197) | (IA-17) | (I-c-10) |
| (I-198) | (IA-18) | (I-c-10) |
| (I-199) | (IA-19) | (I-c-10) |
| (I-200) | (IA-20) | (I-c-10) |

10

20

30

40

【 0 0 7 6 】

【表 6】

| 塩(I) | カルボン酸アニオン | 有機カチオン |
|---------|-----------|----------|
| (I-201) | (IA-1) | (I-c-11) |
| (I-202) | (IA-2) | (I-c-11) |
| (I-203) | (IA-3) | (I-c-11) |
| (I-204) | (IA-4) | (I-c-11) |
| (I-205) | (IA-5) | (I-c-11) |
| (I-206) | (IA-6) | (I-c-11) |
| (I-207) | (IA-7) | (I-c-11) |
| (I-208) | (IA-8) | (I-c-11) |
| (I-209) | (IA-9) | (I-c-11) |
| (I-210) | (IA-10) | (I-c-11) |
| (I-211) | (IA-11) | (I-c-11) |
| (I-212) | (IA-12) | (I-c-11) |
| (I-213) | (IA-13) | (I-c-11) |
| (I-214) | (IA-14) | (I-c-11) |
| (I-215) | (IA-15) | (I-c-11) |
| (I-216) | (IA-16) | (I-c-11) |
| (I-217) | (IA-17) | (I-c-11) |
| (I-218) | (IA-18) | (I-c-11) |
| (I-219) | (IA-19) | (I-c-11) |
| (I-220) | (IA-20) | (I-c-11) |
| (I-221) | (IA-1) | (I-c-12) |
| (I-222) | (IA-2) | (I-c-12) |
| (I-223) | (IA-3) | (I-c-12) |
| (I-224) | (IA-4) | (I-c-12) |
| (I-225) | (IA-5) | (I-c-12) |
| (I-226) | (IA-6) | (I-c-12) |
| (I-227) | (IA-7) | (I-c-12) |
| (I-228) | (IA-8) | (I-c-12) |
| (I-229) | (IA-9) | (I-c-12) |
| (I-230) | (IA-10) | (I-c-12) |
| (I-231) | (IA-11) | (I-c-12) |
| (I-232) | (IA-12) | (I-c-12) |
| (I-233) | (IA-13) | (I-c-12) |
| (I-234) | (IA-14) | (I-c-12) |
| (I-235) | (IA-15) | (I-c-12) |
| (I-236) | (IA-16) | (I-c-12) |
| (I-237) | (IA-17) | (I-c-12) |
| (I-238) | (IA-18) | (I-c-12) |
| (I-239) | (IA-19) | (I-c-12) |
| (I-240) | (IA-20) | (I-c-12) |

10

20

30

40

【 0 0 7 7 】

【表 7】

| 塩(I) | カルボン酸アニオン | 有機カチオン |
|---------|-----------|----------|
| (I-241) | (IA-1) | (I-c-13) |
| (I-242) | (IA-2) | (I-c-13) |
| (I-243) | (IA-3) | (I-c-13) |
| (I-244) | (IA-4) | (I-c-13) |
| (I-245) | (IA-5) | (I-c-13) |
| (I-246) | (IA-6) | (I-c-13) |
| (I-247) | (IA-7) | (I-c-13) |
| (I-248) | (IA-8) | (I-c-13) |
| (I-249) | (IA-9) | (I-c-13) |
| (I-250) | (IA-10) | (I-c-13) |
| (I-251) | (IA-11) | (I-c-13) |
| (I-252) | (IA-12) | (I-c-13) |
| (I-253) | (IA-13) | (I-c-13) |
| (I-254) | (IA-14) | (I-c-13) |
| (I-255) | (IA-15) | (I-c-13) |
| (I-256) | (IA-16) | (I-c-13) |
| (I-257) | (IA-17) | (I-c-13) |
| (I-258) | (IA-18) | (I-c-13) |
| (I-259) | (IA-19) | (I-c-13) |
| (I-260) | (IA-20) | (I-c-13) |
| (I-261) | (IA-1) | (I-c-14) |
| (I-262) | (IA-2) | (I-c-14) |
| (I-263) | (IA-3) | (I-c-14) |
| (I-264) | (IA-4) | (I-c-14) |
| (I-265) | (IA-5) | (I-c-14) |
| (I-266) | (IA-6) | (I-c-14) |
| (I-267) | (IA-7) | (I-c-14) |
| (I-268) | (IA-8) | (I-c-14) |
| (I-269) | (IA-9) | (I-c-14) |
| (I-270) | (IA-10) | (I-c-14) |
| (I-271) | (IA-11) | (I-c-14) |
| (I-272) | (IA-12) | (I-c-14) |
| (I-273) | (IA-13) | (I-c-14) |
| (I-274) | (IA-14) | (I-c-14) |
| (I-275) | (IA-15) | (I-c-14) |
| (I-276) | (IA-16) | (I-c-14) |
| (I-277) | (IA-17) | (I-c-14) |
| (I-278) | (IA-18) | (I-c-14) |
| (I-279) | (IA-19) | (I-c-14) |
| (I-280) | (IA-20) | (I-c-14) |

10

20

30

40

【 0 0 7 8 】

【表 8】

| 塩(I) | カルボン酸アニオン | 有機カチオン |
|---------|-----------|----------|
| (I-281) | (IA-1) | (I-c-15) |
| (I-282) | (IA-2) | (I-c-15) |
| (I-283) | (IA-3) | (I-c-15) |
| (I-284) | (IA-4) | (I-c-15) |
| (I-285) | (IA-5) | (I-c-15) |
| (I-286) | (IA-6) | (I-c-15) |
| (I-287) | (IA-7) | (I-c-15) |
| (I-288) | (IA-8) | (I-c-15) |
| (I-289) | (IA-9) | (I-c-15) |
| (I-290) | (IA-10) | (I-c-15) |
| (I-291) | (IA-11) | (I-c-15) |
| (I-292) | (IA-12) | (I-c-15) |
| (I-293) | (IA-13) | (I-c-15) |
| (I-294) | (IA-14) | (I-c-15) |
| (I-295) | (IA-15) | (I-c-15) |
| (I-296) | (IA-16) | (I-c-15) |
| (I-297) | (IA-17) | (I-c-15) |
| (I-298) | (IA-18) | (I-c-15) |
| (I-299) | (IA-19) | (I-c-15) |
| (I-300) | (IA-20) | (I-c-15) |
| (I-301) | (IA-1) | (I-c-16) |
| (I-302) | (IA-2) | (I-c-16) |
| (I-303) | (IA-3) | (I-c-16) |
| (I-304) | (IA-4) | (I-c-16) |
| (I-305) | (IA-5) | (I-c-16) |
| (I-306) | (IA-6) | (I-c-16) |
| (I-307) | (IA-7) | (I-c-16) |
| (I-308) | (IA-8) | (I-c-16) |
| (I-309) | (IA-9) | (I-c-16) |
| (I-310) | (IA-10) | (I-c-16) |
| (I-311) | (IA-11) | (I-c-16) |
| (I-312) | (IA-12) | (I-c-16) |
| (I-313) | (IA-13) | (I-c-16) |
| (I-314) | (IA-14) | (I-c-16) |
| (I-315) | (IA-15) | (I-c-16) |
| (I-316) | (IA-16) | (I-c-16) |
| (I-317) | (IA-17) | (I-c-16) |
| (I-318) | (IA-18) | (I-c-16) |
| (I-319) | (IA-19) | (I-c-16) |
| (I-320) | (IA-20) | (I-c-16) |

10

20

30

40

【 0 0 7 9 】

【表 9】

| 塩(I) | カルボン酸アニオン | 有機カチオン |
|---------|-----------|----------|
| (I-321) | (IA-1) | (I-c-17) |
| (I-322) | (IA-2) | (I-c-17) |
| (I-323) | (IA-3) | (I-c-17) |
| (I-324) | (IA-4) | (I-c-17) |
| (I-325) | (IA-5) | (I-c-17) |
| (I-326) | (IA-6) | (I-c-17) |
| (I-327) | (IA-7) | (I-c-17) |
| (I-328) | (IA-8) | (I-c-17) |
| (I-329) | (IA-9) | (I-c-17) |
| (I-330) | (IA-10) | (I-c-17) |
| (I-331) | (IA-11) | (I-c-17) |
| (I-332) | (IA-12) | (I-c-17) |
| (I-333) | (IA-13) | (I-c-17) |
| (I-334) | (IA-14) | (I-c-17) |
| (I-335) | (IA-15) | (I-c-17) |
| (I-336) | (IA-16) | (I-c-17) |
| (I-337) | (IA-17) | (I-c-17) |
| (I-338) | (IA-18) | (I-c-17) |
| (I-339) | (IA-19) | (I-c-17) |
| (I-340) | (IA-20) | (I-c-17) |

10

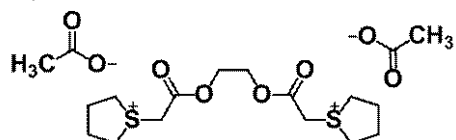
20

【0080】

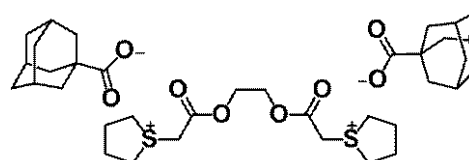
なかでも、以下に示す塩が好ましい。

【0081】

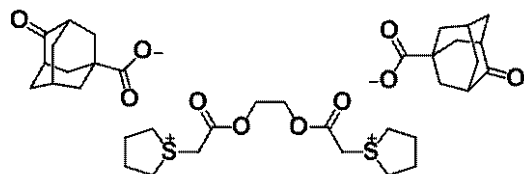
【化 2 3】



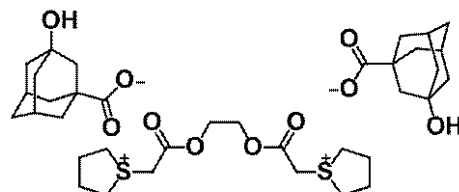
(I-1)



(I-5)

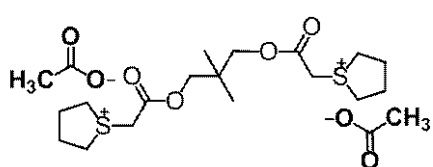


(I-7)

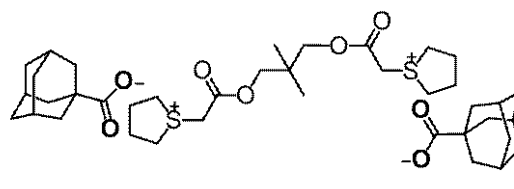


(I-8)

10

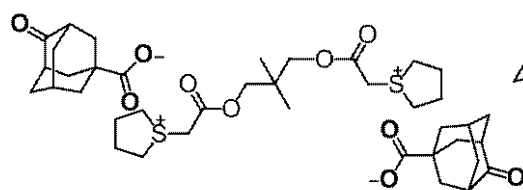


(I-21)

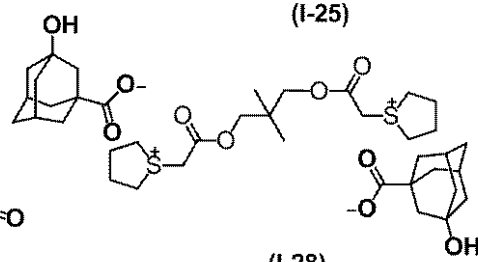


(I-25)

20



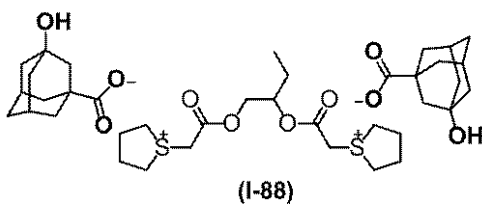
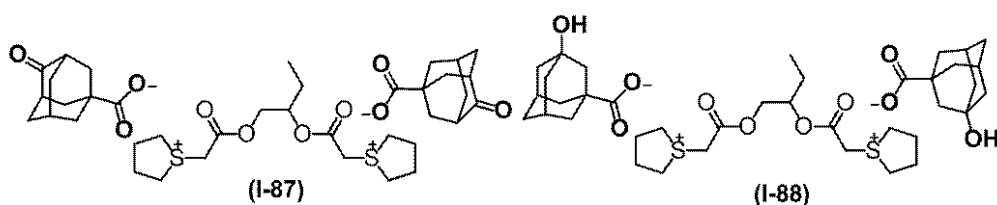
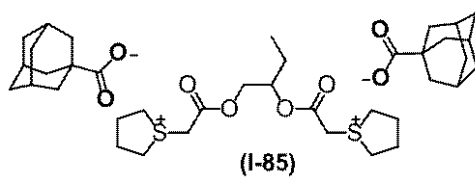
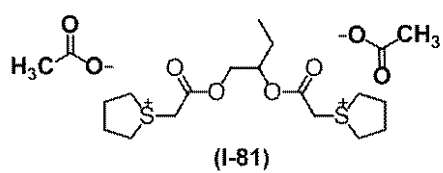
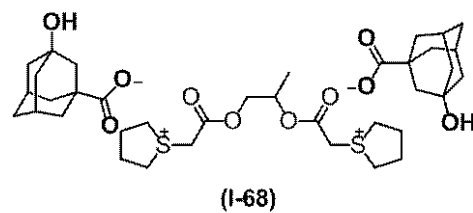
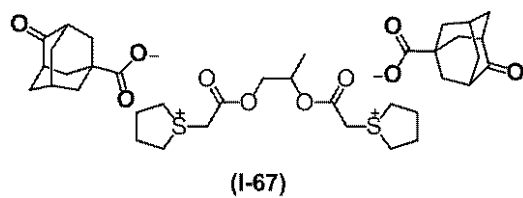
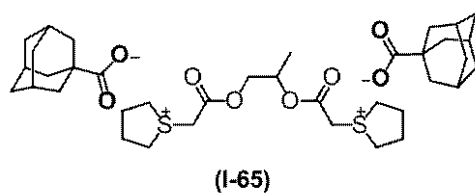
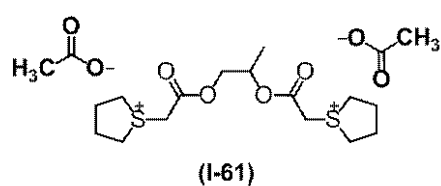
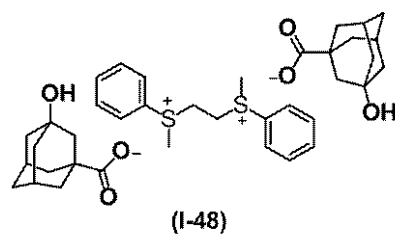
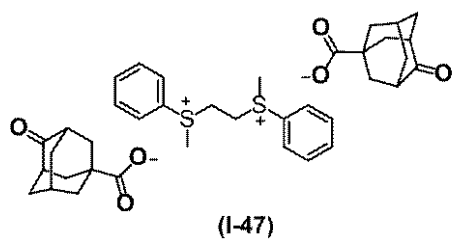
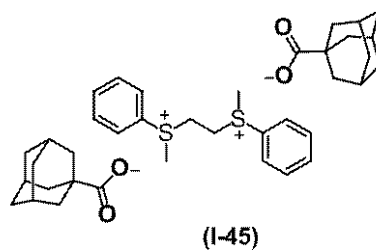
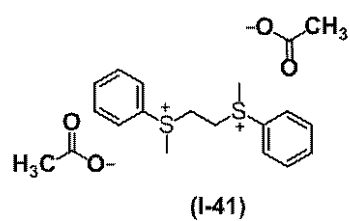
(I-27)



(I-28)

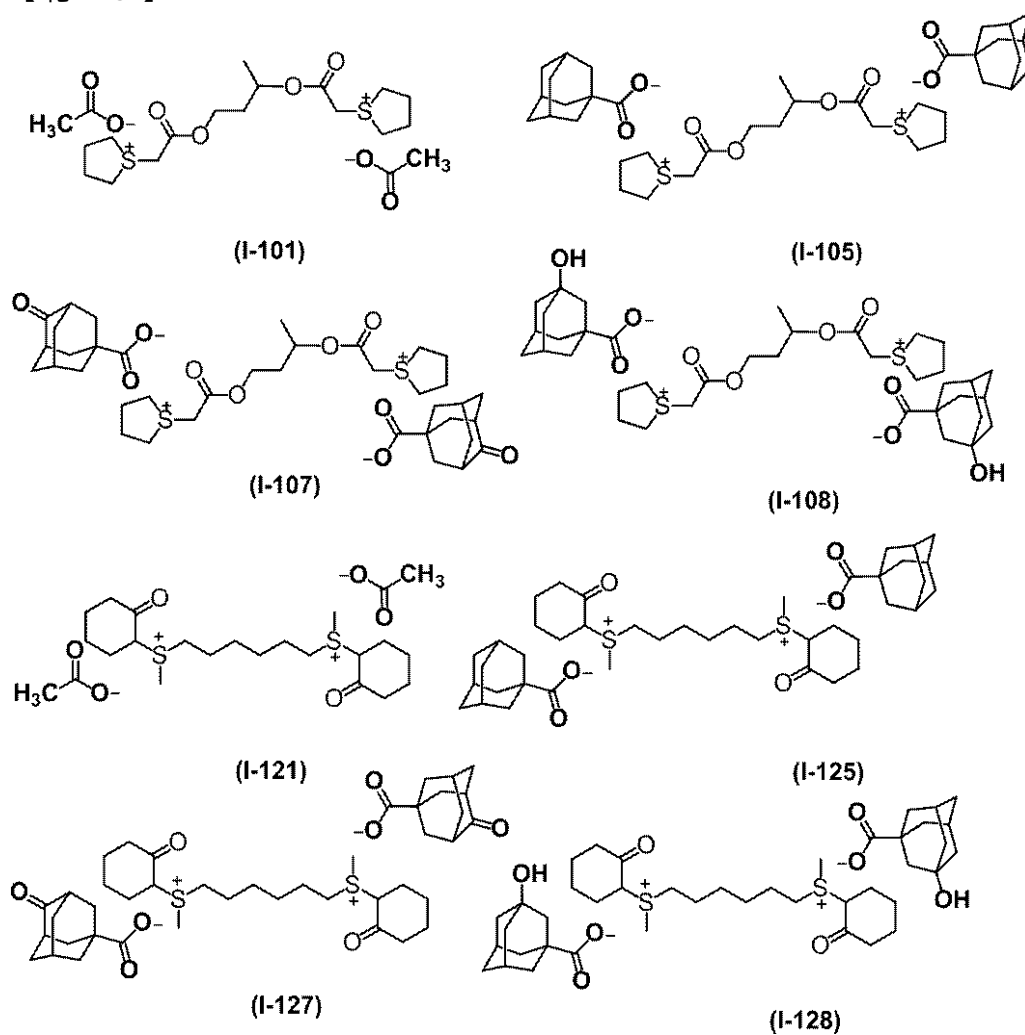
【 0 0 8 2 】

【化 2 4】



【 0 0 8 3 】

【化 2 5】



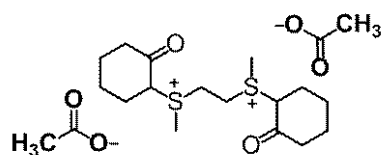
10

20

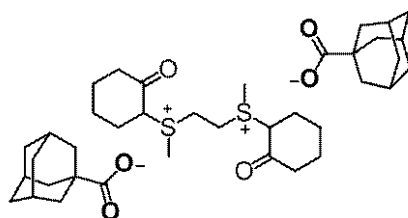
【 0 0 8 4 】

30

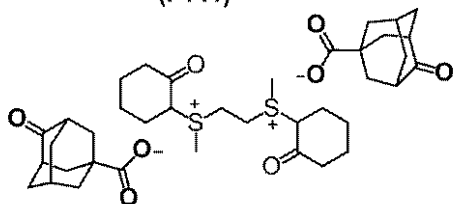
【化 2 6】



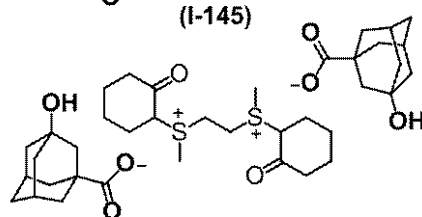
(I-141)



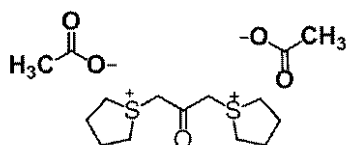
(I-145)



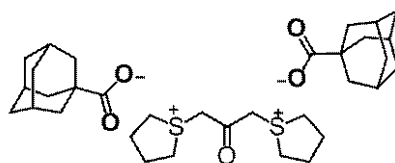
(I-147)



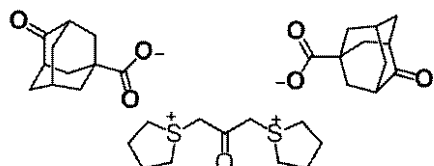
(I-148)



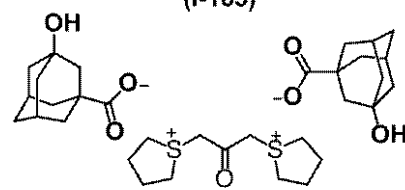
(I-161)



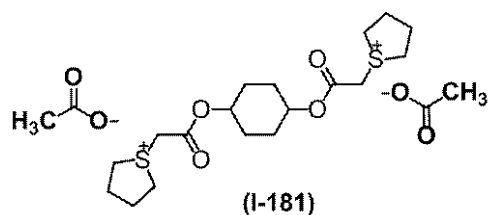
(I-165)



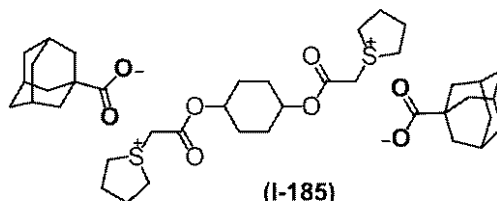
(I-167)



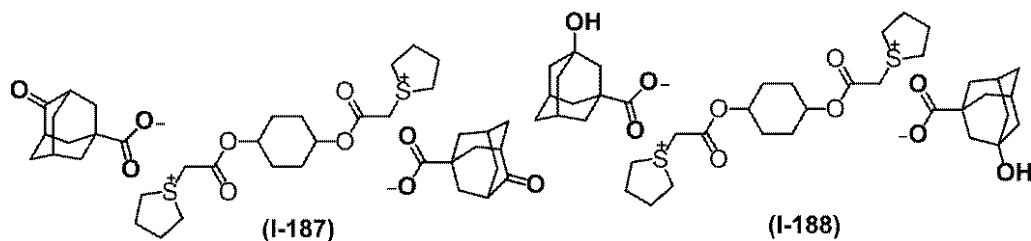
(I-168)



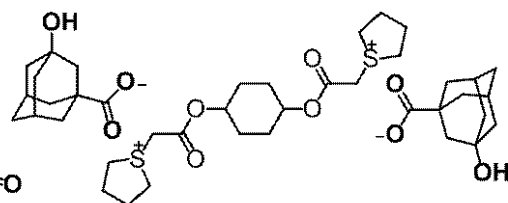
(I-181)



(I-185)



(I-187)



(I-188)

【 0 0 8 5 】

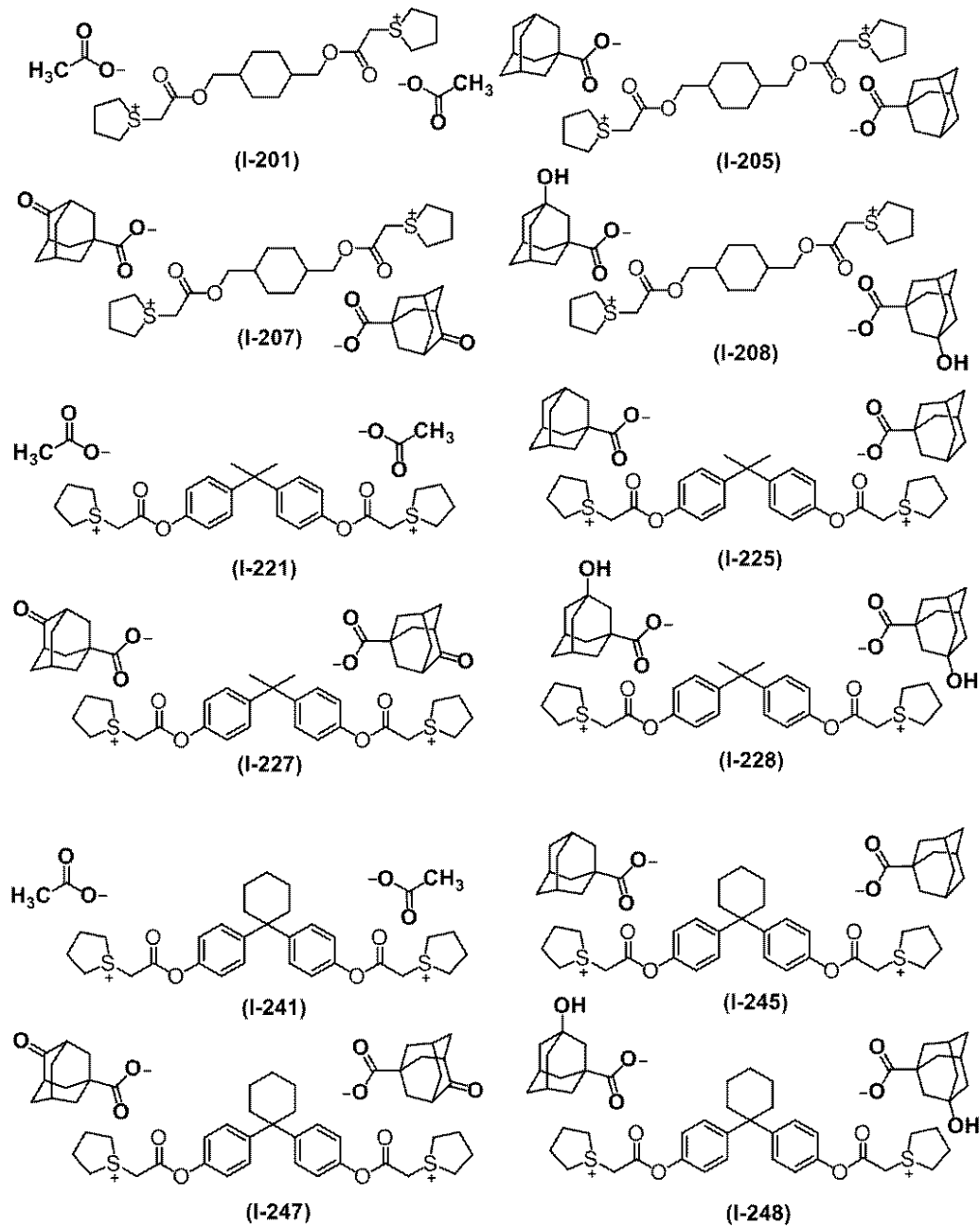
10

20

30

40

【化 27】



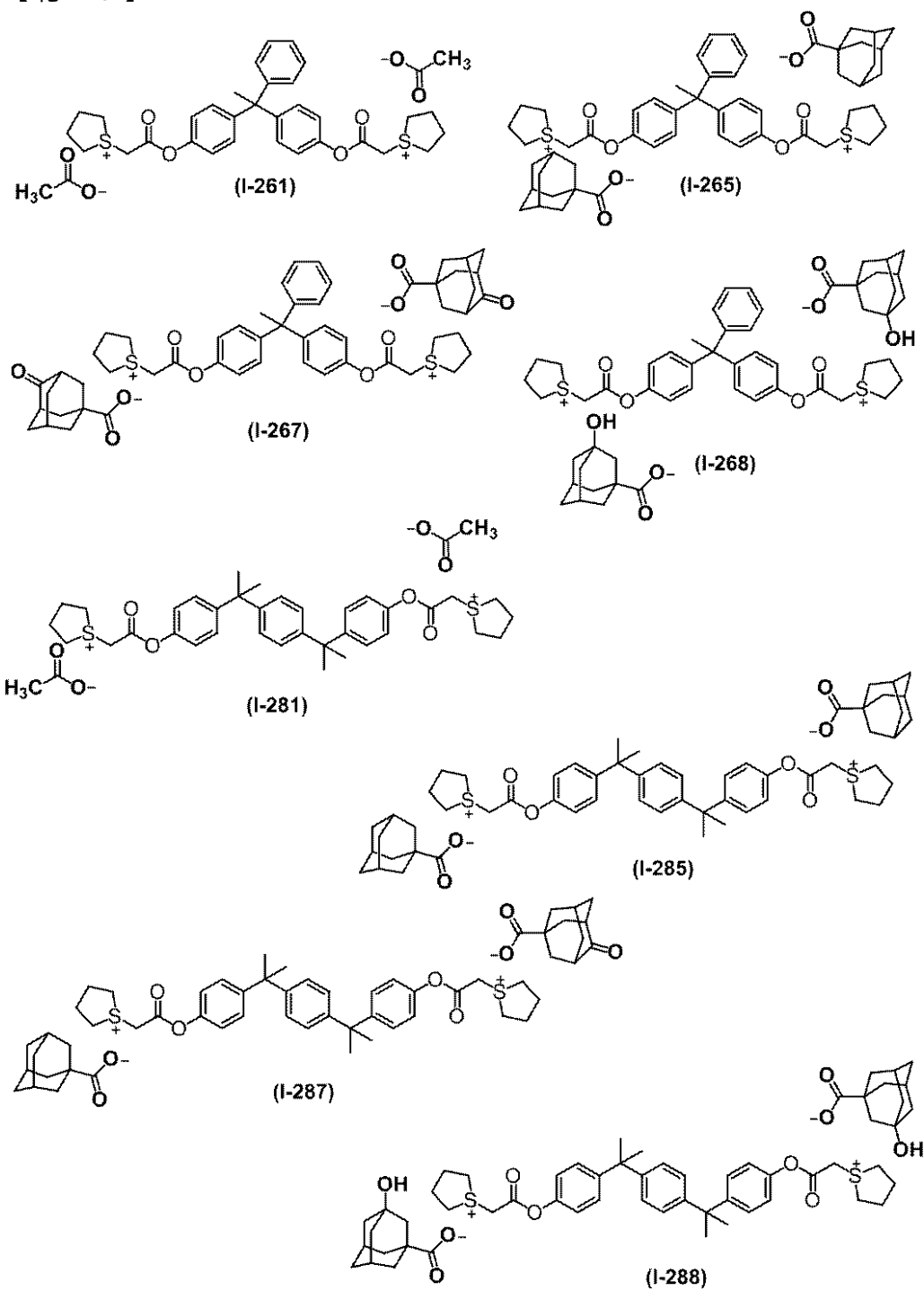
10

20

30

【 0 0 8 6 】

【化 2 8】



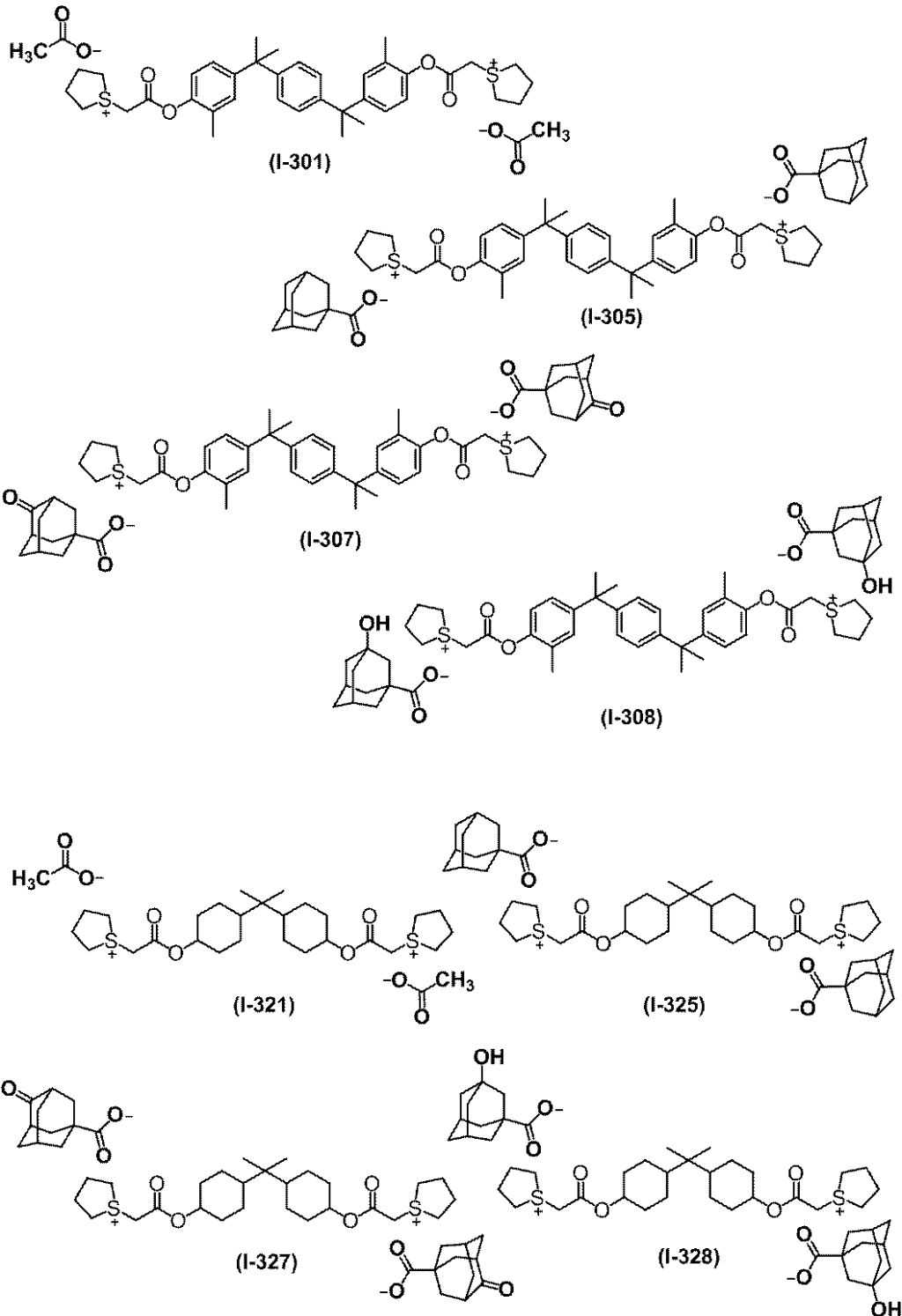
10

20

30

【 0 0 8 7 】

【化 29】



【0088】

後述するレジスト組成物において、酸発生剤としての塩（I）の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上、特に好ましくは0.7質量%以上である。また、20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。本発明のレジスト組成物において、酸発生剤としての塩（I）の含有率が前記の範囲内にあると、ラインエッジラフネス（LER）の特性が良好である。

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

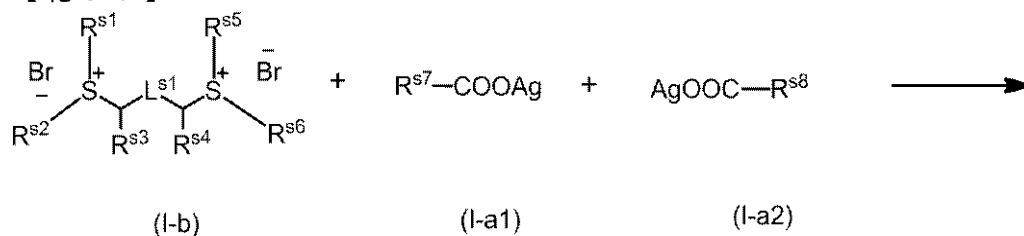
する樹脂の含有率は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定することができる。

【 0 0 8 9 】

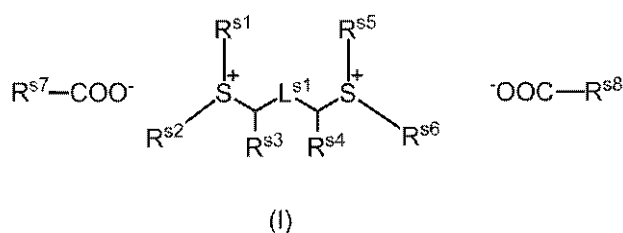
式 (I) で表される塩は、例えば、式 (I - a 1) で表される塩と式 (I - a 2) で表される塩と式 (I - b) で表される塩とを、溶剤中で反応させることにより製造することができる。

【 0 0 9 0 】

【 化 3 0 】



10



20

【 0 0 9 1 】

(式中、 $\text{R}^{\text{s}1}$ 、 $\text{R}^{\text{s}2}$ 、 $\text{R}^{\text{s}3}$ 、 $\text{R}^{\text{s}4}$ 、 $\text{R}^{\text{s}5}$ 、 $\text{R}^{\text{s}6}$ 、 $\text{L}^{\text{s}1}$ 、 $\text{R}^{\text{s}7}$ 及び $\text{R}^{\text{s}8}$ は、それぞれ前記と同義である。)

溶剤としては、クロロホルム / イオン交換水、アセトニトリル / メタノール等が挙げられる。

式 (I - a 1) 及び式 (I - a 2) で表される塩としては、例えば、以下で表される化合物などが挙げられる。

【 0 0 9 2 】

【 化 3 1 】

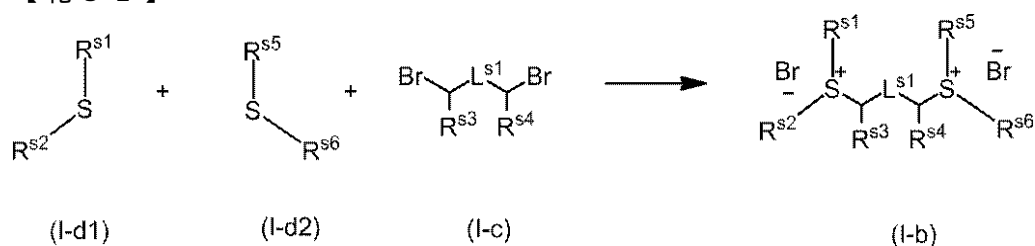


【 0 0 9 3 】

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

【 0 0 9 4 】

【 化 3 2 】



40

【 0 0 9 5 】

溶剤としては、アセトニトリル等が挙げられる。

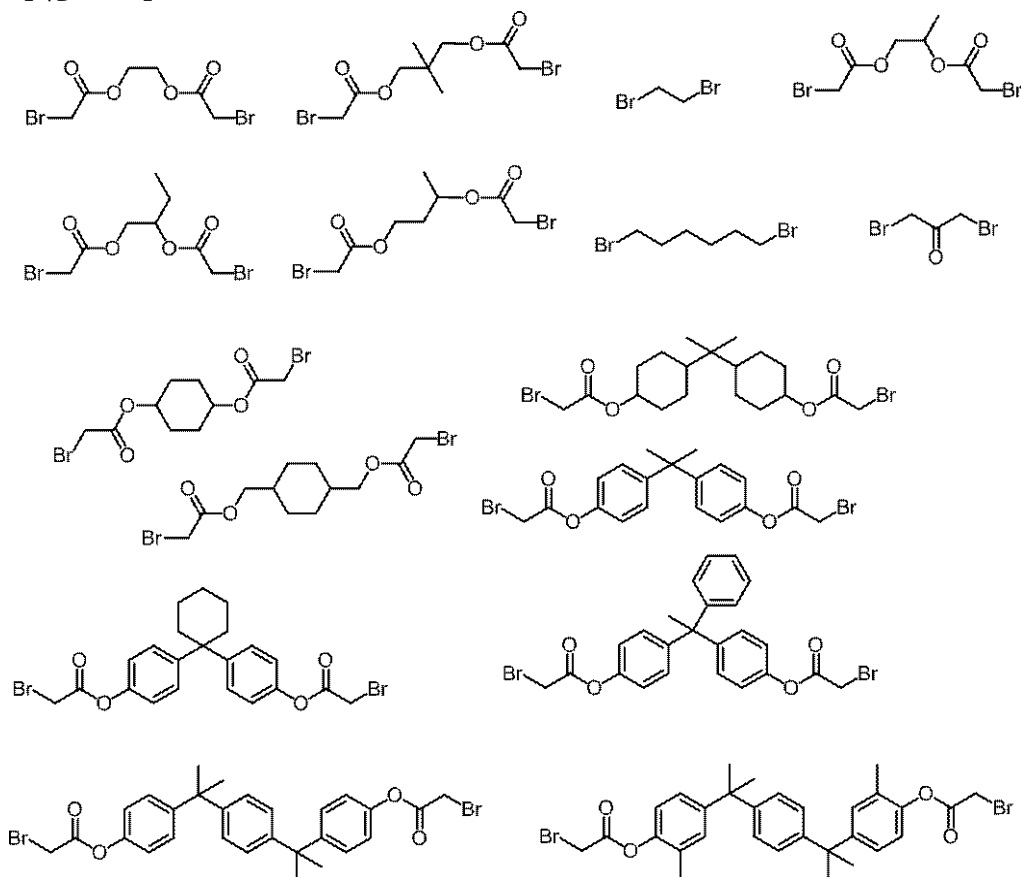
50

【 0 0 9 6 】

式 (I - c) で表される化合物としては、例えば、以下で表される化合物などが挙げられる。

【 0 0 9 7 】

【 化 3 3 】



10

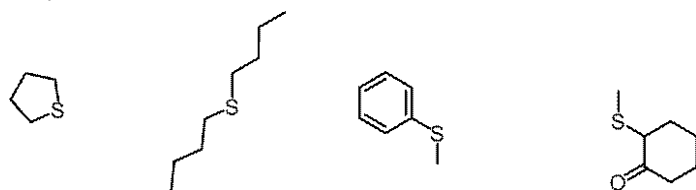
20

【 0 0 9 8 】

式 (I - d 1) 及び式 (I - d 2) で表される化合物としては、例えば、以下で表される化合物などが挙げられる。

【 0 0 9 9 】

【 化 3 4 】



30

【 0 1 0 0 】

< 酸発生剤 >

本発明の酸発生剤は少なくとも前記塩 (I) を含有する。また該酸発生剤は、放射線的作用により有機スルホン酸、有機スルホニルイミド酸又は有機スルホニルメチド酸を発生する酸発生剤 (以下、場合により「酸発生剤 (B) 」という。) をさらに含有していてもよい。

酸発生剤 (B) としては、公知の酸発生剤が利用でき、イオン性酸発生剤でも、非イオン性酸発生剤でもよいが、イオン性酸発生剤が好ましい。非イオン性酸発生剤には、有機ハロゲン化物、スルホネートエステル類 (例えば 2 - ニトロベンジルエステル、芳香族スルホネート、オキシムスルホネート、N - スルホニルオキシイミド、N - スルホニルオキシイミド、スルホニルオキシケトン、ジアゾナフトキノ - 4 - スルホネート)、スルホン類 (例えばジスルホン、ケツスルホン、スルホニルジアゾメタン) 等が含まれる。イオ

40

50

ン性酸発生剤は、オニウムカチオンを含むオニウム塩（例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩）が代表的である。オニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、スルホニルメチドアニオン等がある。好ましい酸発生剤（B）は、放射線の作用により有機スルホン酸、有機スルホニルイミド酸又は有機スルホニルメチド酸発生する酸発生剤である。

【0101】

酸発生剤（B）としては、例えば特開昭63-26653号公報、特開昭55-164824号公報、特開昭62-69263号公報、特開昭63-146038号公報、特開昭63-163452号公報、特開昭62-153853号公報、特開昭63-146029号公報や、米国特許第3,779,778号明細書、米国特許第3,849,137号明細書、独国特許第3914407号明細書、欧州特許第126,712号明細書等に記載の放射線によって酸を発生する化合物を使用することができる。また、公知の方法で製造した化合物を使用してもよい。

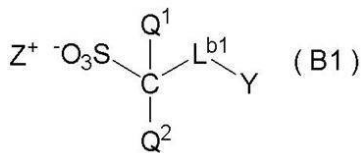
10

【0102】

酸発生剤（B）は、好ましくはフッ素含有酸発生剤であり、より好ましくは式（B1）で表される塩である。

【0103】

【化35】



20

【0104】

[式（B1）中、

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

L^{b1}は、炭素数1～17の2価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置き換わっていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

30

Yは、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表し、該アルキル基及び該脂環式炭化水素基に含まれる -CH₂- は、-O-、-SO₂- 又は -CO- に置き換わっていてもよい。

Z⁺は、有機カチオンを表す。]

【0105】

Q¹及びQ²のペルフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロsec-ブチル基、ペルフルオロtert-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基などが挙げられる。

式（B1）では、Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、好ましくはトリフルオロメチル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

40

【0106】

L^{b1}の2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状アルカンジイル基、分岐鎖状アルカンジイル基、単環式又は多環式の2価の脂環式飽和炭化水素基が挙げられ、これらの基のうち2種以上を組み合わせたものでもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-

50

1, 15 - ジイル基、ヘキサデカン - 1, 16 - ジイル基及びヘプタデカン - 1, 17 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；

直鎖状アルカンジイル基に、アルキル基（特に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基等）の側鎖を有したものの、例えば、エタン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、2 - メチルブタン - 1, 4 - ジイル基等の分岐鎖状アルカンジイル基；

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

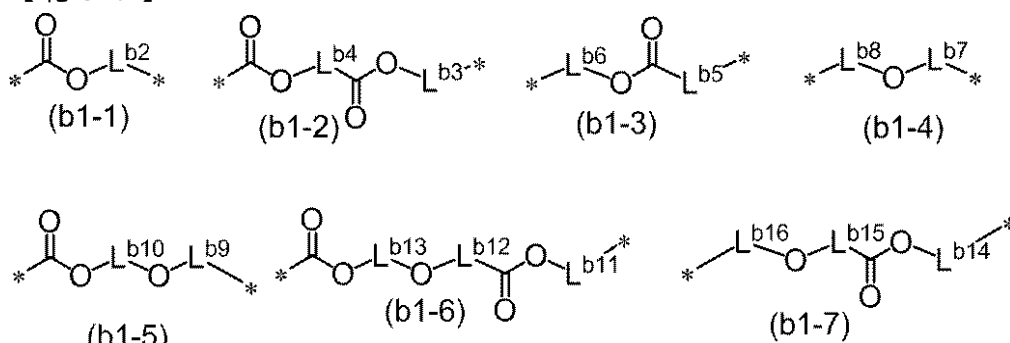
ノルボルナン - 2, 3 - ジイル基、ノルボルナン - 1, 4 - ジイル基、ノルボルナン - 2, 5 - ジイル基、アダマンタン - 1, 2 - ジイル基、アダマンタン - 1, 5 - ジイル基、アダマンタン - 2, 6 - ジイル基等の多環式の 2 価の脂環式飽和炭化水素基等が挙げられる。

【0107】

L^{b1} の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わった基の具体例としては、例えば、式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) のいずれかで表される基が挙げられる。 L^{b1} は、好ましくは式 (b1-1) ~ 式 (b1-4) のいずれかで表される基であり、さらに好ましくは式 (b1-1) 又は式 (b1-3) で表される基である。なお、式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) は、その左右を式 (B1) に合わせて記載しており、それぞれ * で表される 2 つの結合手のうち、左側で $C(Q^1)(Q^2)$ と結合し、右側で Y と結合する。以下に示す式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) の具体例も同様である。

【0108】

【化36】



【0109】

式 (b1-1) ~ 式 (b1-7) 中、

L^{b2} は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b3} は、単結合又は炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b4} は、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b3} 及び L^{b4} の合計炭素数の上限は 13 である。

L^{b5} は、単結合又は炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b6} は、炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b5} 及び L^{b6} の合計炭素数の上限は 15 である。

L^{b7} は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b8} は、炭素数 1 ~ 16 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b7} 及び L^{b8} の合計炭素数の上限は 16 である。

L^{b9} は、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b10} は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b9} 及び L^{b10} の合計炭素数の上限は 14 である。

L^{b11} 及び L^{b12} は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 11 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

L^{b13} は、炭素数 1 ~ 12 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b11} 、 L^{b12} 及び L^{b13} の合計炭素数の上限は 12 である。

L^{b14} 及び L^{b15} は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 13 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。

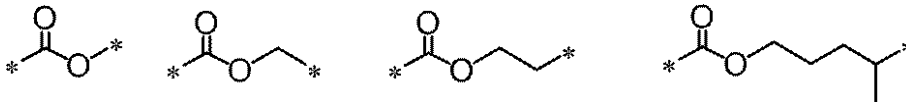
L^{b16} は、炭素数 1 ~ 14 の 2 価の飽和炭化水素基を表す。但し L^{b14} 、 L^{b15} 及び L^{b16} の合計炭素数の上限は 14 である。

【0110】

式 (b1 - 1) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0111】

【化37】

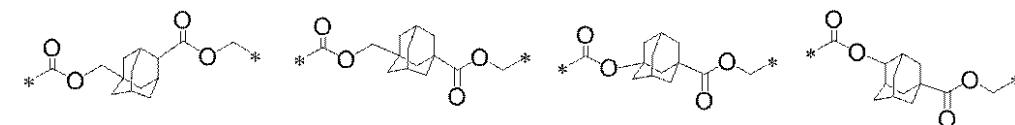
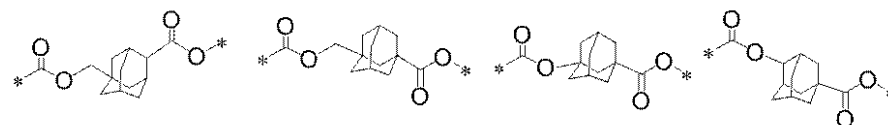
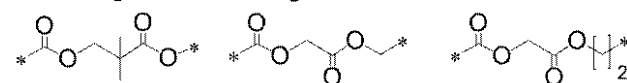
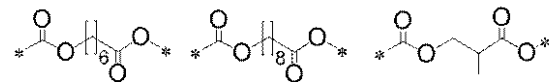
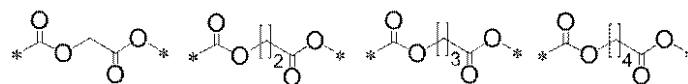
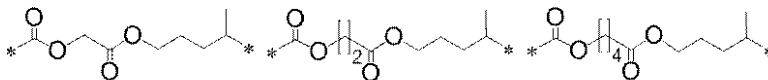


【0112】

式 (b1 - 2) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0113】

【化38】

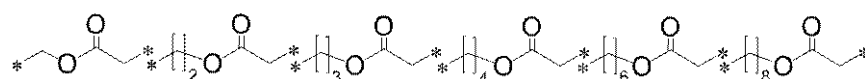
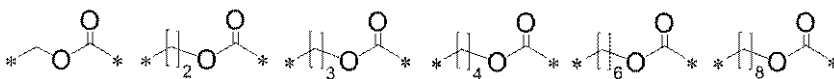
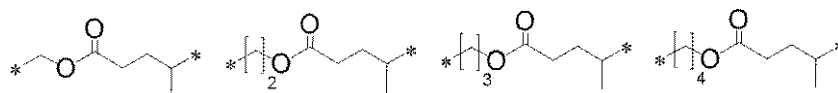


【0114】

式 (b1 - 3) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0115】

【化39】



【0116】

式 (b1 - 4) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 7 】

【 化 4 0 】

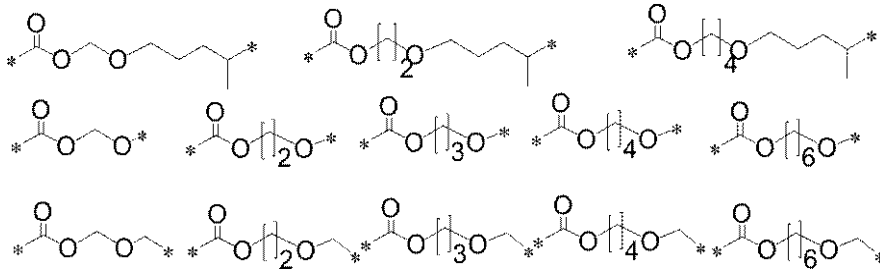


【 0 1 1 8 】

式 (b 1 - 5) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

【 化 4 1 】



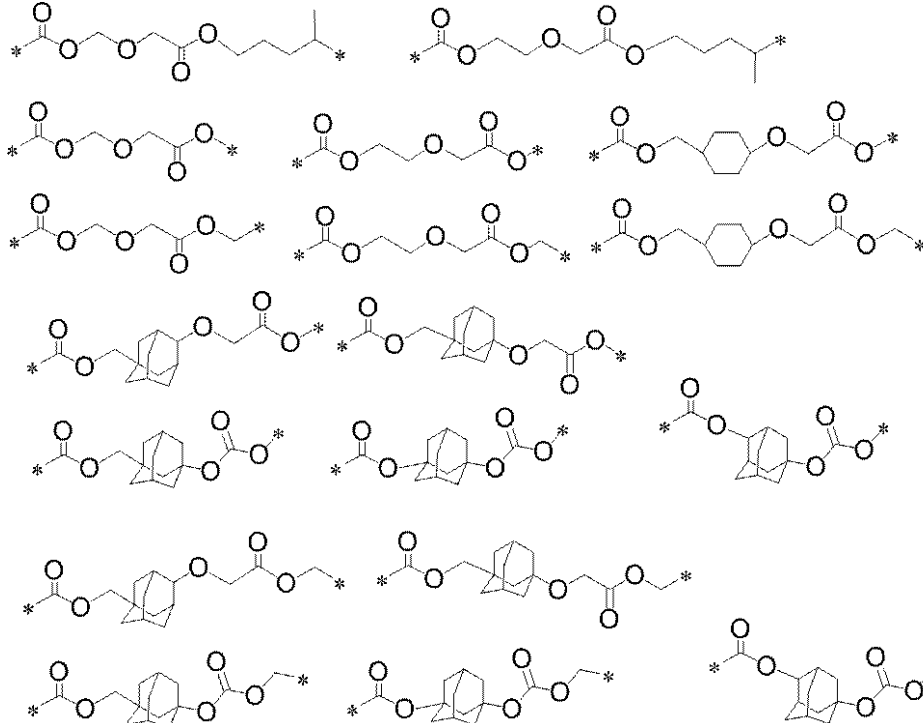
10

【 0 1 2 0 】

式 (b 1 - 6) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 2 1 】

【 化 4 2 】



20

30

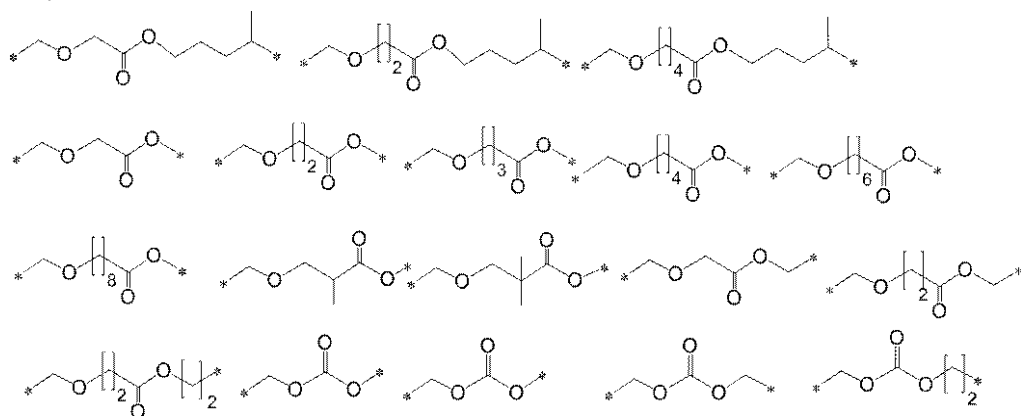
【 0 1 2 2 】

式 (b 1 - 7) で表される 2 価の基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 1 2 3 】

40

【化 4 3】



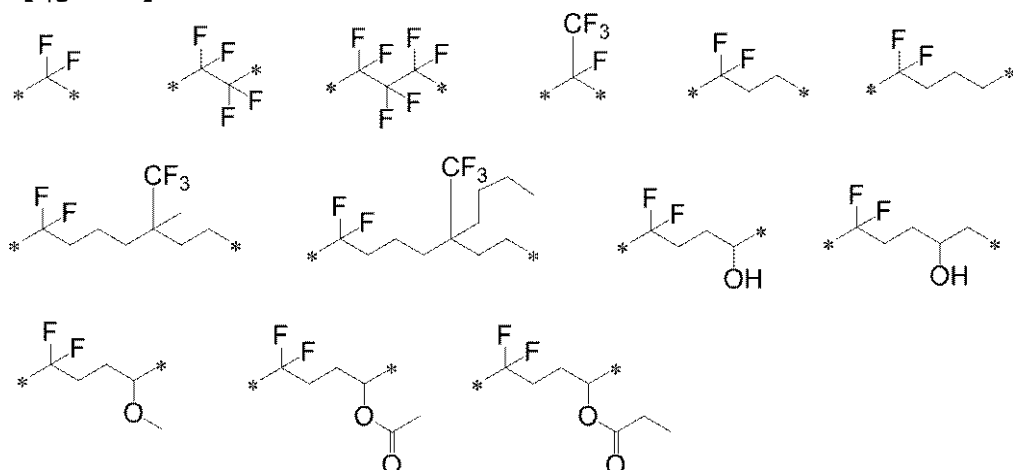
10

【 0 1 2 4 】

L^{b1}の飽和炭化水素基に含まれる水素原子が、フッ素原子又はヒドロキシ基で置換された基としては、例えば、以下に示す2価の基などが挙げられる。

【 0 1 2 5 】

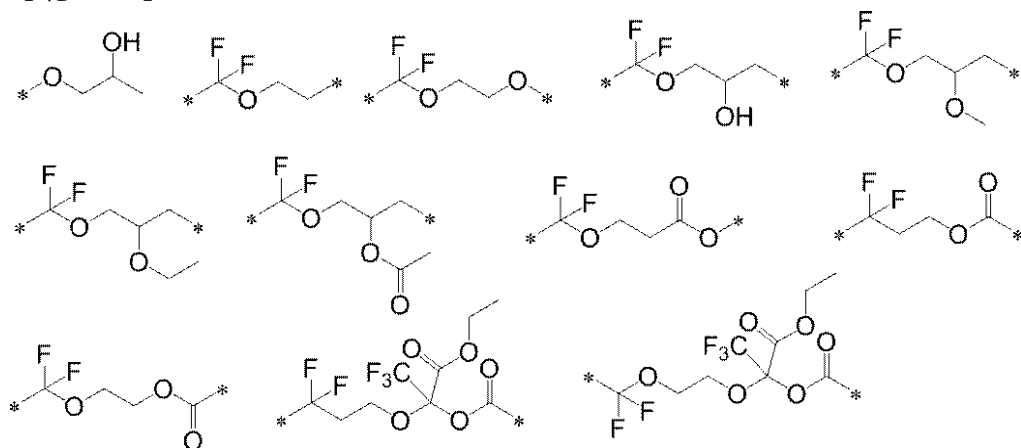
【化 4 4】



20

【 0 1 2 6 】

【化 4 5】



30

【 0 1 2 7 】

Y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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基である。

Yの脂環式炭化水素基としては、例えば、式(Y1)～式(Y11)で表される基が挙げられる。また、該脂環式炭化水素基に含まれる-CH₂-が、-O-、-SO₂-又は-CO-に置き換わった基としては、例えば、式(Y12)～式(Y26)で表される基が

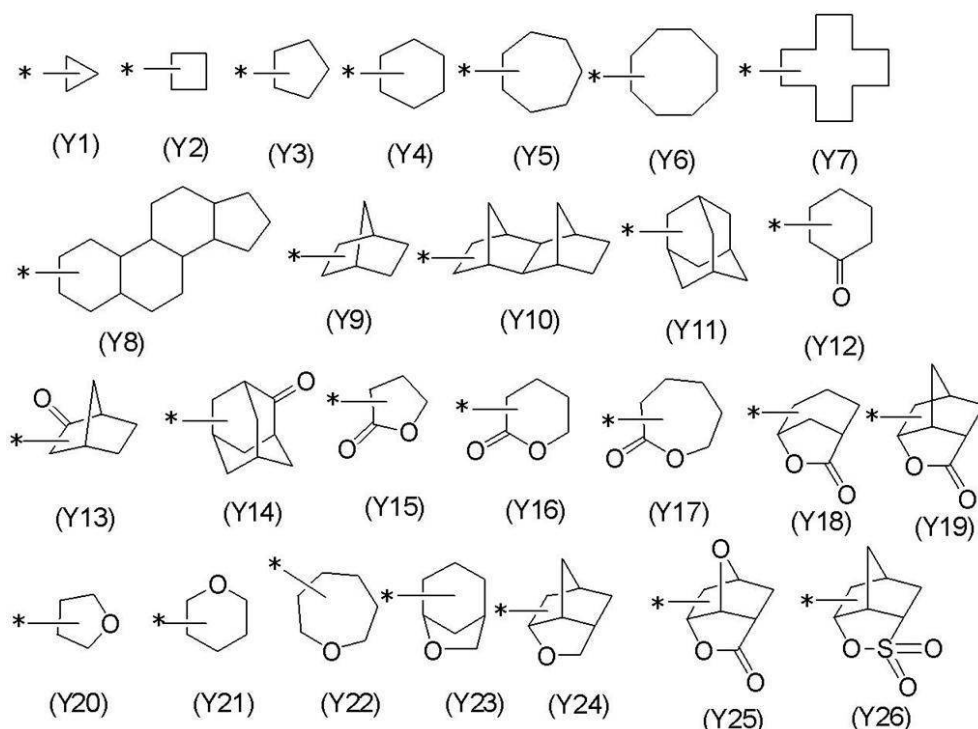
40

50

挙げられる。式中、* は結合手を表す。

【 0 1 2 8 】

【 化 4 6 】



10

20

【 0 1 2 9 】

Y の脂環式炭化水素基は、好ましくは式 (Y 1) ~ 式 (Y 1 9) のいずれかで表される基であり、より好ましくは式 (Y 1 1) 、式 (Y 1 4) 、式 (Y 1 5) 又は式 (Y 1 9) で表される基であり、さらに好ましくは式 (Y 1 1) 又は式 (Y 1 4) で表される基である。

【 0 1 3 0 】

Y のアルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシ基又は - (C H ₂)_h - O - C O - R^{b1} 基 (式中、R^{b1} は、炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基を表す。h は、0 ~ 4 の整数を表す) などが挙げられる。

30

Y の脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、ヒドロキシ基含有炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 2 1 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、グリシジルオキシ基又は - (C H ₂)_h - O - C O - R^{b1} 基 (式中、R^{b1} は、炭素数 1 ~ 1 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素基を表す。h は、0 ~ 4 の整数を表す) などが挙げられる。

40

【 0 1 3 1 】

ヒドロキシ基含有アルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

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

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

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基などが挙げられる。

50

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

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

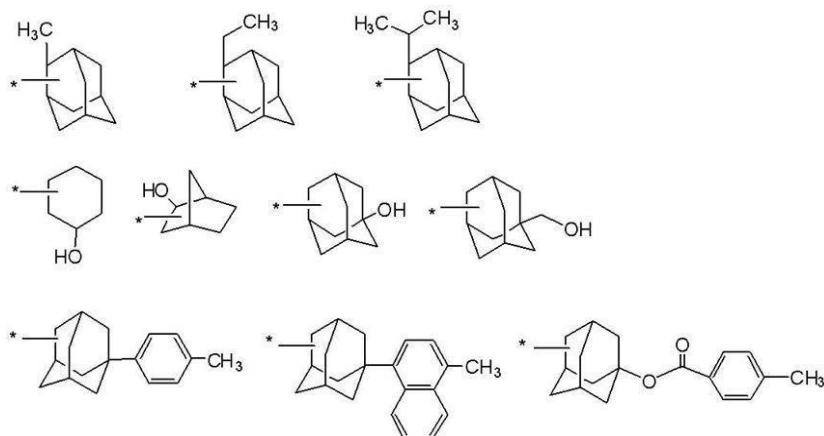
【 0 1 3 2 】

Yとしては、例えば以下のものが挙げられる。式中、* - は結合手を表す。

【 0 1 3 3 】

10

【 化 4 7 】



20

【 0 1 3 4 】

なお、Yがアルキル基であり、かつL^{b1}が炭素数1～17の直鎖状アルカンジイル基又は分岐鎖状アルカンジイル基である場合、Yとの結合位置にある該アルカンジイル基の - C H₂ - は、- O - 又は - C O - に置き換わっていることが好ましい。この場合、Yのアルキル基に含まれる - C H₂ - は、- O - 又は - C O - に置き換わらない。Yのアルキル基及び/又はL^{b1}の2価の直鎖状アルカンジイル基もしくは分岐鎖状アルカンジイル基に含まれる水素原子が置換基で置換されている場合も同様である。

30

【 0 1 3 5 】

Yは、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基であり、より好ましくは置換基（例えば、オキソ基、ヒドロキシ基等）を有していてもよいアダマンチル基であり、さらに好ましくはアダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基又はオキソアダマンチル基である。

【 0 1 3 6 】

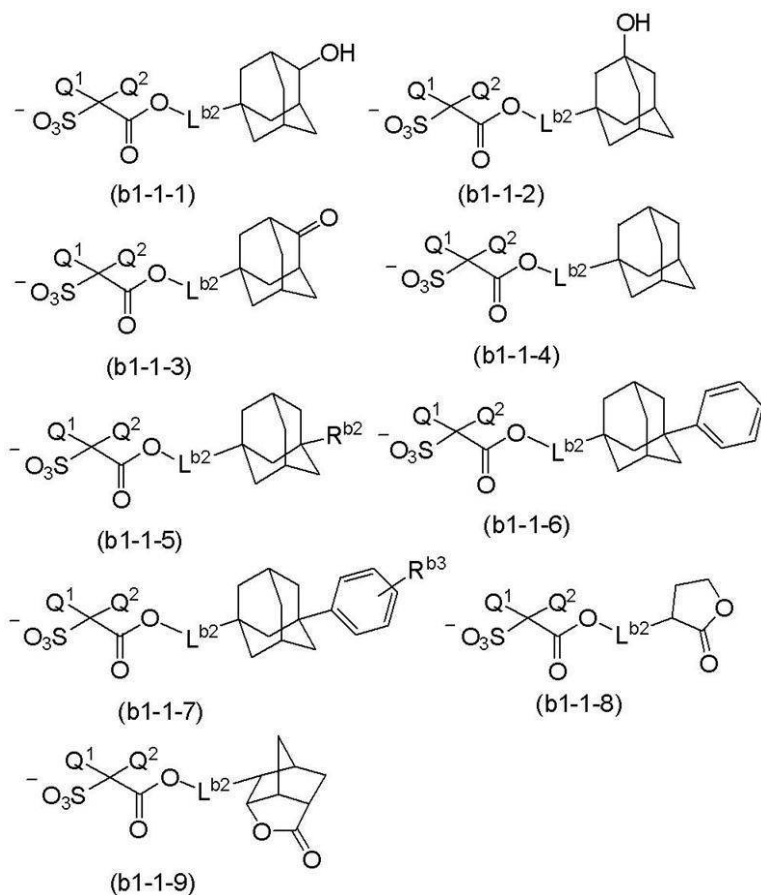
式(B1)で表される塩におけるスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、式(b1-1-1)～式(b1-1-9)で表されるアニオン〔以下、式番号に応じて「アニオン(b1-1-1)」等という場合がある。〕が挙げられる。以下の式においては、Q¹、Q²及びL^{b2}の定義は上記と同義である。R^{b2}は、炭素数1～12のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくはメチル基を表す。R^{b3}は、炭素数1～12のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくはメチル基を表す。

40

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

【 0 1 3 7 】

【化 4 8】



10

20

【 0 1 3 8】

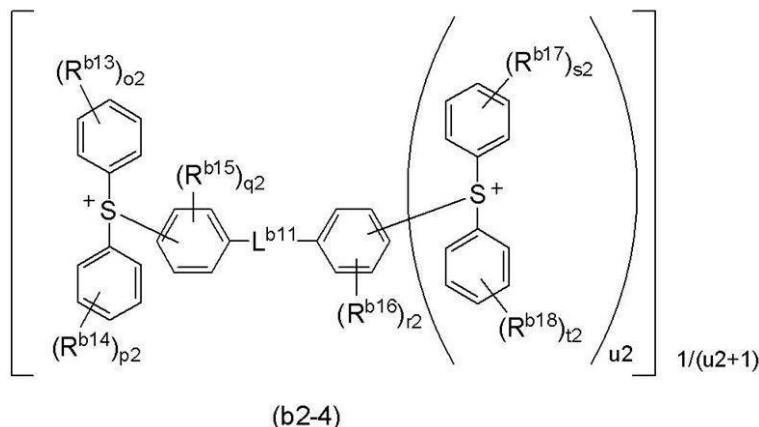
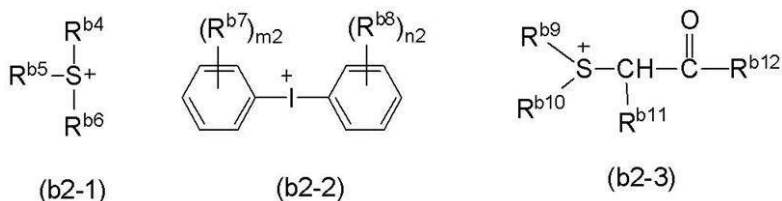
式 (B 1) の酸発生剤 (B) において、 Z^+ の有機カチオンは、有機オニウムカチオン、例えば、有機スルホニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、有機アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられ、好ましくは、有機スルホニウムカチオン又は有機ヨードニウムカチオンであり、より好ましくは、アリールスルホニウムカチオンである。

30

式 (B 1) 中の Z^+ は、好ましくは式 (b 2 - 1) ~ 式 (b 2 - 4) のいずれかで表されるカチオン〔以下、式番号に応じて「カチオン (b 2 - 1)」等という場合がある。〕である。

【 0 1 3 9】

【化 4 9】



10

【 0 1 4 0 】

20

式 (b 2 - 1) において、

$R^{b4} \sim R^{b6}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表す。

R^{b4} と R^{b5} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環 (好ましくは 3 員環 ~ 7 員環) を形成してもよい。

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*n*-ドデシル基、イソドデシル基、ミリスチル基、イソミリスチル基、セチル基、イソセチル基、ステアリル基、イソステアリル基、ベヘニル基、イソベヘニル基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。該アルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基で置換されていてもよい。

30

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられる。

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、*p*-エチルフェニル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、*p*-シクロヘキシルフェニル基、*p*-アダマンチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等が挙げられる。また、水素原子が芳香族炭化水素基で置換されたアルキル基、すなわちアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基などが挙げられる。

40

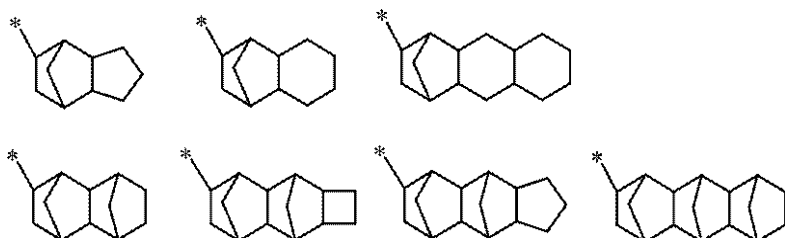
$R^{b4} \sim R^{b6}$ の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基又はグリシジルオキシ基で置換されていてもよい。この場合、該脂環式炭化水素基の炭素数は、該アルキル基の炭素数も含めて好ましくは 20 以下、より好ましくは 18 以下である。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基

50

、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。

【 0 1 4 1 】

【 化 5 0 】



10

【 0 1 4 2 】

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の炭素数3～36の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の炭素数3～36の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよい炭素数1～18のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基及び2-エチルヘキシル基が挙げられ、水素原子がアルキル基で置換された脂環式炭化水素基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられる。

20

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の炭素数3～36の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよい炭素数2～4のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基などが挙げられる。

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の炭素数6～36の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、*p*-エチルフェニル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、*p*-シクロヘキシルフェニル基、*p*-アダマンチルフェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等が挙げられる。該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又は炭素数1～12のアルコキシ基で置換されていてもよい。 $R^{b4} \sim R^{b6}$ の芳香族炭化水素基は、好ましくは炭素数6～24である。

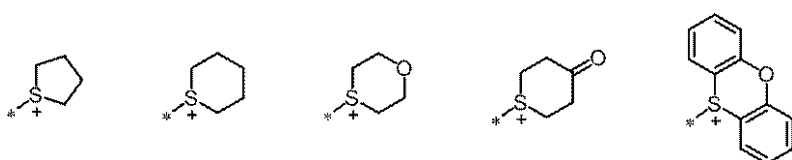
30

R^{b4} と R^{b5} とが一緒になって形成してもよい硫黄原子を含む環としては、単環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及び不飽和のいずれの環であってもよく、硫黄原子を1以上含むものであれば、さらに、1以上の硫黄原子及び/又は1以上の酸素原子を含んでもよい。該環としては、炭素数3～18の環が好ましく、炭素数4～18の環がより好ましい。該環に含まれる-CH₂-は、-O-又は-CO-に置き換わってもよい。該環としては、以下で表される環が挙げられる。

40

【 0 1 4 3 】

【 化 5 1 】



【 0 1 4 4 】

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の炭素数6～36の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げら

50

れる。

$R^{b4} \sim R^{b6}$ の炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられ、水素原子がアルコキシ基で置換された芳香族炭化水素基としては、例えば、p - メトキシフェニル基等が挙げられる。

【0145】

式 (b2 - 2) において、 R^{b7} 及び R^{b8} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

$m2$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。

R^{b7} 及び R^{b8} の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基及び 2 - エチルヘキシル基が挙げられる。

R^{b7} 及び R^{b8} の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられる。

【0146】

式 (b2 - 3) において、 R^{b9} 及び R^{b10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基を表す。

R^{b9} と R^{b10} とは、一緒になってそれらが結合する硫黄原子とともに 3 員環 ~ 12 員環 (好ましくは 3 員環 ~ 7 員環) を形成してもよい。該環に含まれる - CH_2 - は、- O - 、- SO - 又は - CO - に置き換わってもよい。

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

R^{b12} は、炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表し、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基で置換されていてもよい。

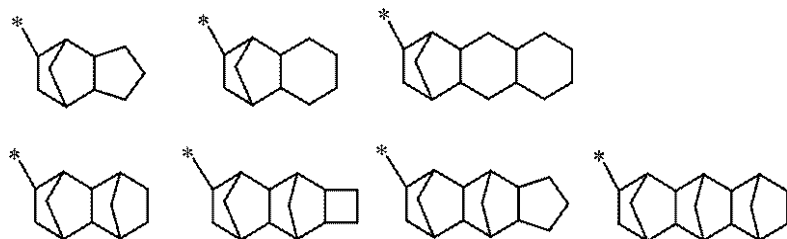
R^{b11} と R^{b12} とは、一緒になってそれらが結合する - CH - CO - とともに 3 員環 ~ 12 員環 (好ましくは 3 員環 ~ 7 員環) を形成していてもよい。該環に含まれる - CH_2 - は、- O - 、- SO - 又は - CO - に置き換わってもよい。

$R^{b9} \sim R^{b12}$ の炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基、n - テトラデシル基、n - ヘキサデシル基、n - オクタデシル基及び 2 - エチルヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基などが挙げられる。 $R^{b9} \sim R^{b12}$ の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 18、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 である。

$R^{b9} \sim R^{b12}$ の炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、アルキル基で置換されていてもよい。この場合、該脂環式炭化水素基の炭素数は、アルキル基の炭素数も含めて 20 以下である。単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などのシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基等が挙げられる。

【0147】

【化 5 2】



【 0 1 4 8 】

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

$R^{b9} \sim R^{b12}$ の水素原子がアルキル基で置換された脂環式炭化水素基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、2 - アルキルアダマンタン - 2 - イル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられる。

R^{b11} 及び R^{b12} の炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、p - エチルフェニル基、p - tert - ブチルフェニル基、p - シクロヘキシルフェニル基、p - アダマンチルフェニル基、ピフェニリル基、ナフチル基、フェナントリル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2 - メチル - 6 - エチルフェニル基等が挙げられる。 R^{11} 及び R^{12} の芳香族炭化水素基は、好ましくは炭素数 6 ~ 18 である。

R^{b12} の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられ、水素原子がアルコキシ基で置換された芳香族炭化水素基としては、例えば、p - メトキシフェニル基等が挙げられる。

R^{b12} の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子を置換していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n - プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n - ブチルカルボニルオキシ基、sec - ブチルカルボニルオキシ基、tert - ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基及び 2 - エチルヘキシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 1 4 9 】

式 (b 2 - 4) において、 $R^{b13} \sim R^{b18}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す。

L^{b11} は、- S - 又は - O - を表す。

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

q_2 及び r_2 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

u_2 は 0 又は 1 を表す。

o_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b13} は同一でも異なってもよく、 p_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b14} は同一でも異なってもよく、 q_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b15} は同一でも異なってもよく、 r_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b16} は同一でも異なってもよく、 s_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b17} は同一でも異なってもよく、 t_2 が 2 以上のとき、複数の R^{b18} は同一でも異なってもよい。

$R^{b13} \sim R^{b18}$ の炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基及び 2 - エチルヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基などが挙げられる。 $R^{b13} \sim R^{b18}$ の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12 である。

$R^{b13} \sim R^{b18}$ の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オ

クチルオキシ基、デシルオキシ基及びドデシルオキシ基などが挙げられる。

R^{b9} と R^{b10} とが結合する硫黄原子とともに形成する環としては、例えば、チオラン - 1 - イウム環（テトラヒドロチオフェニウム環）、チアン - 1 - イウム環、1, 4 - オキサチアン - 4 - イウム環などが挙げられる。

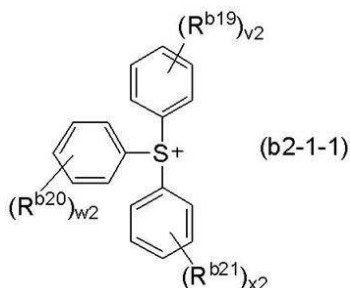
R^{b11} と R^{b12} とが結合する - CH - CO - とともに形成する環としては、例えば、オキソシクロヘプタン環、オキソシクロヘキサン環、オキソノルボルナン環、オキソアダマンタン環などが挙げられる。

【0150】

カチオン（ $b2 - 1$ ）～カチオン（ $b2 - 4$ ）の中でも、好ましくは、カチオン（ $b2 - 1$ ）であり、より好ましくは、式（ $b2 - 1 - 1$ ）で表されるカチオン（以下「カチオン（ $b2 - 1 - 1$ ）」という場合がある。）であり、さらに好ましくは、トリフェニルスルホニウムカチオン（式（ $b2 - 1 - 1$ ）中、 $v2 = w2 = x2 = 0$ ）、ジフェニルトリルスルホニウムカチオン（式（ $b2 - 1 - 1$ ）中、 $v2 = w2 = 0$ 、 $x2 = 1$ であり、 R^{b21} がメチル基である。）、ジフェニル（4 - tert - ブチルフェニル）スルホニウムカチオン（式（ $b2 - 1 - 1$ ）中、 $v2 = w2 = 0$ 、 $x2 = 1$ であり、 R^{b21} がtert - ブチル基である。）、フェニルジ（4 - tert - ブチルフェニル）スルホニウムカチオン（式（ $b2 - 1 - 1$ ）中、 $v2 = 0$ 、 $w2 = x2 = 1$ であり、 R^{b20} 及び R^{b21} がtert - ブチル基である。）、トリトリルスルホニウムカチオン（式（ $b2 - 1 - 1$ ）中、 $v2 = w2 = x2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもメチル基である。）又はトリ（4 - tert - ブチルフェニル）、スルホニウムカチオン（式（ $b2 - 1 - 1$ ）中、 $v2 = w2 = x2 = 1$ であり、 R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} がいずれもtert - ブチル基である。）である。

【0151】

【化53】



【0152】

式（ $b2 - 1 - 1$ ）中、

R^{b19} 、 R^{b20} 及び R^{b21} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表す。また、 $R^{b19} \sim R^{b21}$ から選ばれる2つが一緒になって硫黄原子を含む環を形成してもよい。

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

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

【0153】

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

【0154】

式（ $b2 - 1 - 1$ ）で表されるカチオンとしては、具体的には、特開2010 - 204646号公報に記載されたカチオンが挙げられる。

【0155】

式（B1）で表される塩は、上述のスルホン酸アニオン及び上述の有機カチオンの組合

せである。これらは任意に組み合わせることができ、好ましくは、アニオン（b 1 - 1 - 1）～アニオン（b 1 - 1 - 9）のいずれかとカチオン（b 2 - 1 - 1）との組合せ、並びにアニオン（b 1 - 1 - 3）～アニオン（b 1 - 1 - 5）のいずれかとカチオン（b 2 - 3）との組合せが挙げられる。

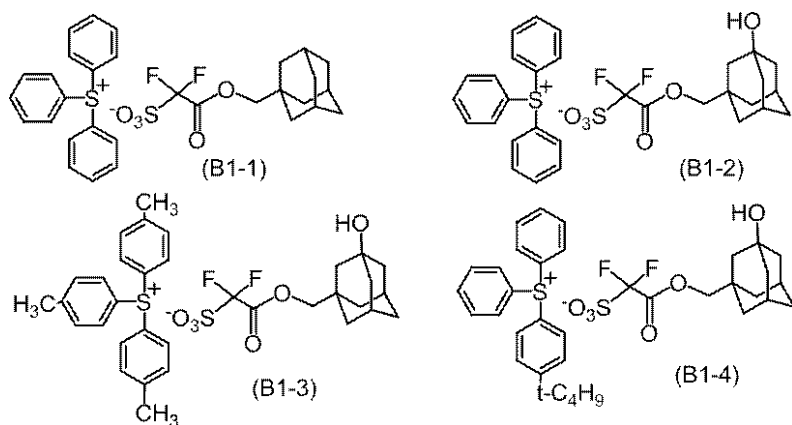
【 0 1 5 6 】

式（B 1）で表される塩としては、好ましくは、式（B 1 - 1）～式（B 1 - 20）で表されるものが挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムカチオン、トリトリルスルホニウムカチオン又はフェニルジ（4 - t e r t - ブチルフェニル）スルホニウムカチオンを含むものが好ましく、式（B 1 - 1）、式（B 1 - 2）、式（B 1 - 3）、式（B 1 - 5）、式（B 1 - 6）、式（B 1 - 7）、式（B 1 - 11）、式（B 1 - 12）、式（B 1 - 13）、式（B 1 - 14）、式（B 1 - 18）、式（B 1 - 19）又は式（B 1 - 20）でそれぞれ表される塩がより好ましい。

10

【 0 1 5 7 】

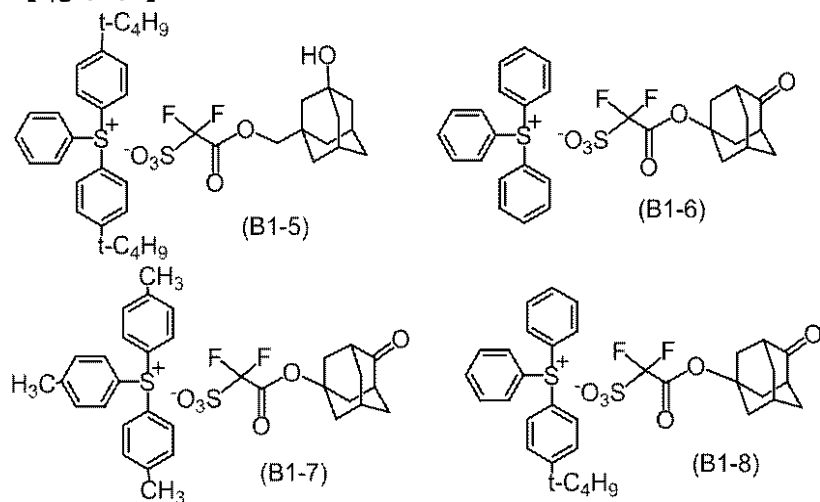
【 化 5 4 】



20

【 0 1 5 8 】

【 化 5 5 】

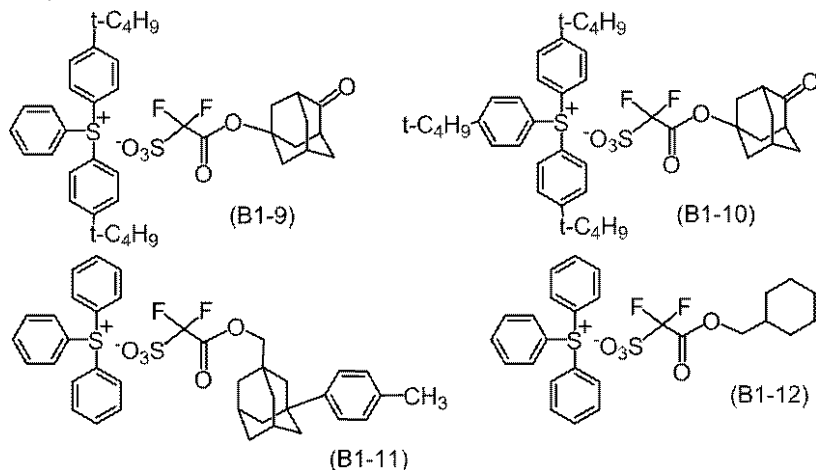


30

40

【 0 1 5 9 】

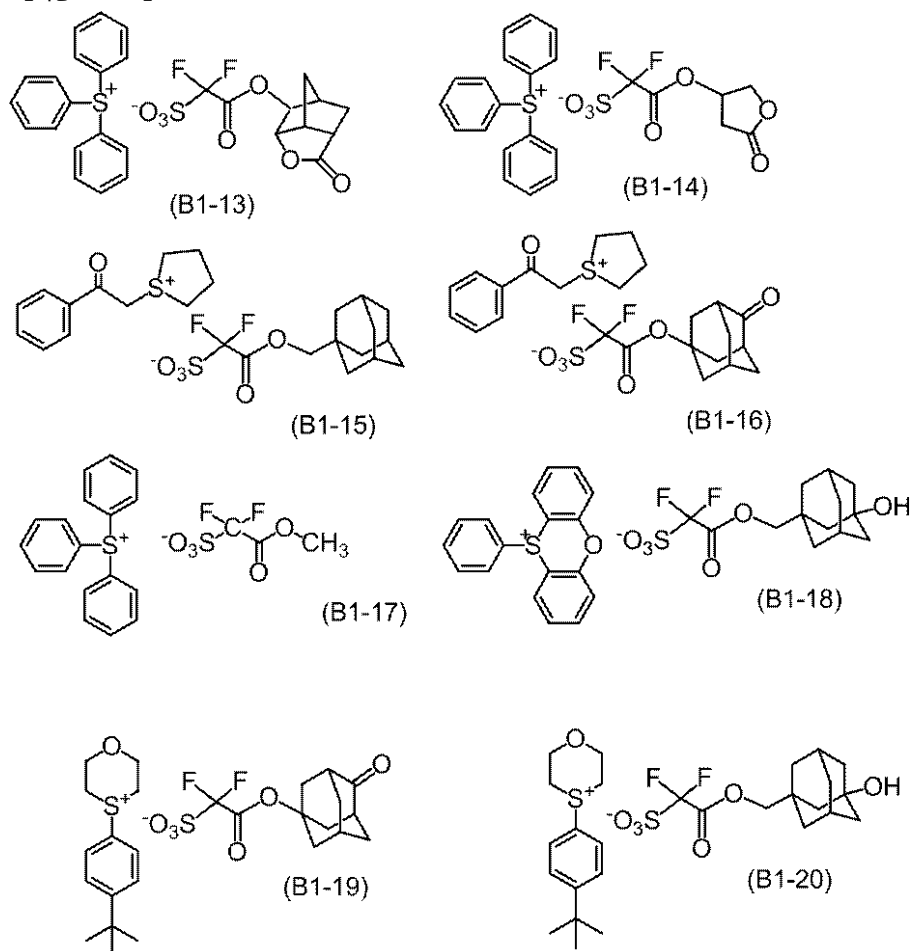
【化 5 6】



10

【 0 1 6 0】

【化 5 7】



20

30

40

【 0 1 6 1】

後述するレジスト組成物において、酸発生剤（B）の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上、特に好ましくは1.5質量%以上である。また、30質量%以下が好ましく、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、特に好ましくは15質量%以下である。

【 0 1 6 2】

また、酸発生剤（B）の量は、塩（I）1質量部に対して、好ましくは、1質量部以上、より好ましくは2質量部以上、特に好ましくは3質量部以上である。またその上限は、好ましくは100質量部以下、より好ましくは50質量部以下、さらに好ましくは30質

50

量部以下、特に好ましくは 10 質量部以下である。レジスト組成物において、酸発生剤としての塩 (I) の含有率が前記の範囲内にあると、ラインエッジラフネス (LER) の特性が良好である。

【0163】

< レジスト組成物 >

本発明のレジスト組成物は、酸発生剤と酸不安定基を有する樹脂 (A) とを含む。前記酸発生剤は、塩 (I) を含む酸発生剤及び酸発生剤 (B) を含有することが好ましく、酸発生剤 (B) は有機スルホン酸をアニオンとする酸発生剤であることがより好ましい。

塩 (I) を含む酸発生剤の含有量は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.1 質量部以上、特に好ましくは 0.5 質量部以上であり、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、特に好ましくは 3 質量部以下である。

【0164】

酸発生剤 (B) の含有量又は有機スルホン酸をアニオンとする酸発生剤の含有量は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 (より好ましくは 3 質量部以上)、好ましくは 30 質量部以下 (より好ましくは 25 質量部以下) である。

本発明のレジスト組成物においては、塩 (I) 及び酸発生剤 (B) は、いずれも 1 種を単独で含有してもよく、複数種を含有してもよいが、塩 (I) 及び酸発生剤 (B) の両方を含有することが好ましい。

【0165】

< 樹脂 (A) >

樹脂 (A) は、酸不安定基を有する構造単位 (以下「構造単位 (a1)」という場合がある) を有する。樹脂 A は、酸の作用により分解し、アルカリ現像液 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液など) に対する溶解性が発現する樹脂、或いは有機溶媒 (酢酸ブチルなど) への溶解性が減少する特性を有する樹脂が好ましい。

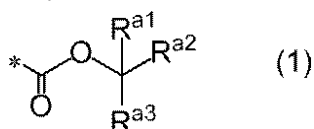
【0166】

< 酸不安定基 >

「酸不安定基」とは、脱離基を有し、酸との接触により脱離基が脱離して、親水性基 (例えば、ヒドロキシ基又はカルボキシ基) を形成する基を意味する。酸不安定基としては、例えば、式 (1) で表される基、式 (2) で表される基等が挙げられる。

【0167】

【化58】

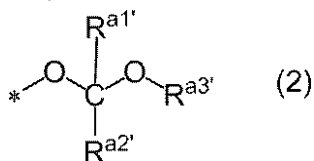


【0168】

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

【0169】

【化59】



【0170】

[式 (2) 中、 $\text{R}^{\text{a}1'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、 $\text{R}^{\text{a}3'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すか、 $\text{R}^{\text{a}2'}$ 及び $\text{R}^{\text{a}3'}$ は互いに結合して炭素数 2 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を形成し、該炭化水素基及び該 2 価の炭

化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ で置き換わってもよい。* は結合手を表す。]

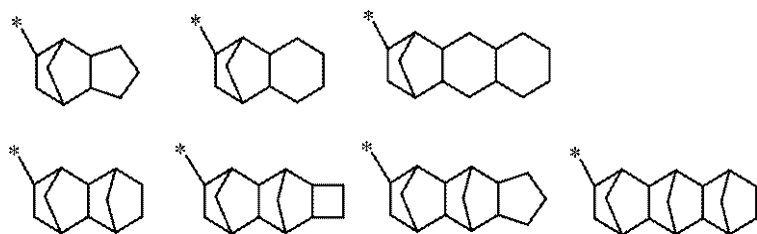
【0171】

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

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

【0172】

【化60】



【0173】

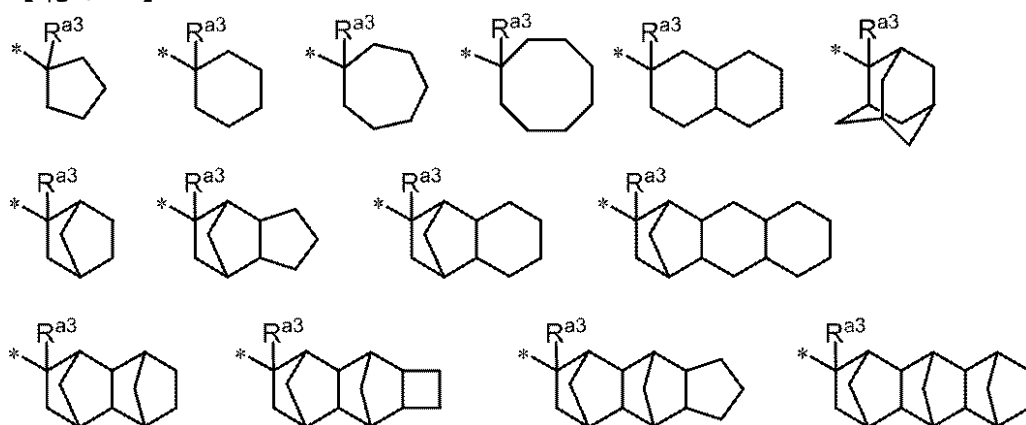
アルキル基と脂環式炭化水素基とを組合わせた基としては、例えば、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。

【0174】

R^{a1} 及び R^{a2} が互いに結合して 2 価の炭化水素基を形成する場合の $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ としては、例えば、下記の基が挙げられる。2 価の炭化水素基は、好ましくは炭素数 3 ~ 12 である。各式中、 R^{a3} は上記と同じ意味であり、* は $-O-$ との結合手を表す。

【0175】

【化61】



【0176】

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

【0177】

$R^{a1'} \sim R^{a3'}$ の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらを組み合わせた基等が挙げられる。

アルキル基及び脂環式炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

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

$R^{a2'}$ 及び $R^{a3'}$ が互いに結合して形成する2価の炭化水素基としては、例えば、 $R^{a1'}$ ~ $R^{a3'}$ の炭化水素基から水素原子を1個取り去った基が挙げられる。

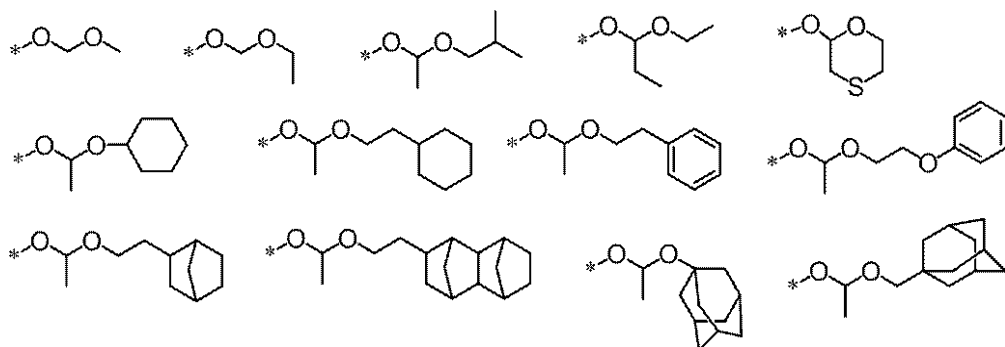
【0178】

式(2)においては、 $R^{a1'}$ 及び $R^{a2'}$ のうち、少なくとも1つは水素原子であることが好ましい。

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

【0179】

【化62】



【0180】

構造単位(a1)は、好ましくは、酸不安定基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー、より好ましくは酸不安定基を有する(メタ)アクリル系モノマーから導かれる。

【0181】

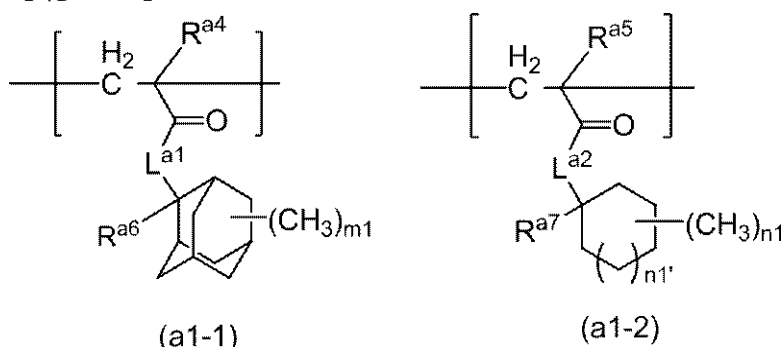
酸不安定基を有する(メタ)アクリル系構造単位(a1)は、好ましくは、炭素数5~20の脂環式炭化水素基を有するものが挙げられる。脂環式炭化水素基のような嵩高い構造を有する構造単位(a1)を有する樹脂(A)をレジスト組成物に使用すれば、レジストパターンの解像度を向上させることができる。

【0182】

式(1)で表される酸不安定基を有する(メタ)アクリル系構造単位として、好ましくは式(a1-1)で表される構造単位、式(a1-2)で表される構造単位、及び式(a1-3)で表される構造単位が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本明細書では、式(a1-1)で表される構造単位、式(a1-2)で表される構造単位及び式(a1-3)で表される構造単位を、それぞれ構造単位(a1-1)、構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-3)という場合がある。

【0183】

【化63】



【0184】

10

20

30

40

50

[式 (a 1 - 1) 及び式 (a 1 - 2) 中、

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

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

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

$m1$ は 0 ~ 14 の整数を表す。

$n1$ は 0 ~ 10 の整数を表す。

$n1'$ は 0 ~ 3 の整数を表す。]

【 0 1 8 5 】

L^{a1} 及び L^{a2} は、好ましくは、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ であり、より好ましくは $-O-$ である。 $k2$ は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 である。

R^{a4} 及び R^{a5} は、好ましくはメチル基である。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基、脂環式炭化水素基及びこれらを組合わせた基としては、式 (1) の $R^{a1} \sim R^{a3}$ で挙げた基と同様の基が挙げられる。

R^{a6} 及び R^{a7} のアルキル基は、好ましくは炭素数 6 以下である。

R^{a6} 及び R^{a7} の脂環式炭化水素基は、好ましくは炭素数 8 以下、より好ましくは 6 以下である。

$m1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

$n1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

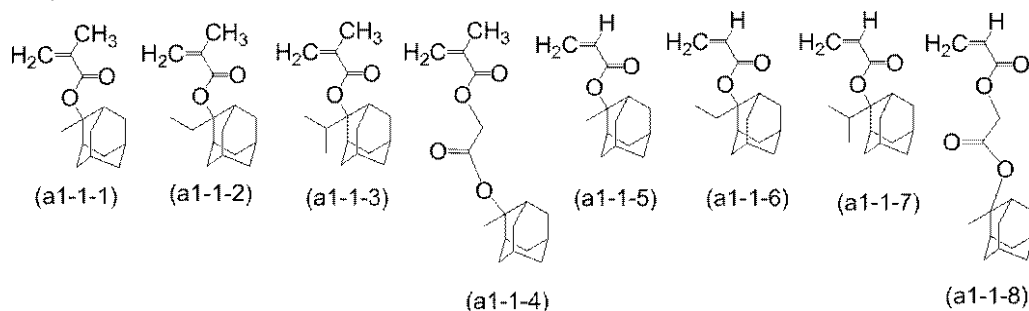
$n1'$ は好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 1 8 6 】

構造単位 (a 1 - 1) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2010 - 204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。中でも、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 8) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 4) のいずれかで表されるモノマーがより好ましい。

【 0 1 8 7 】

【 化 6 4 】

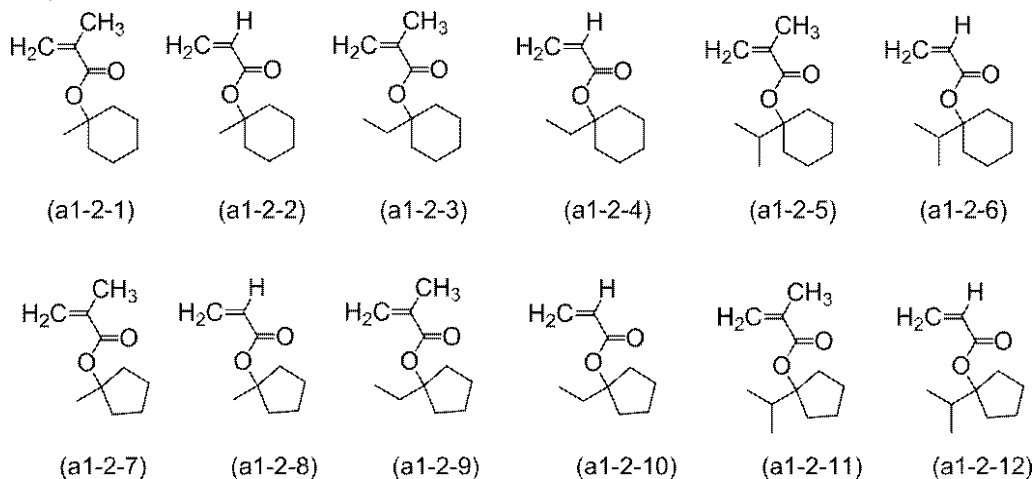


【 0 1 8 8 】

構造単位 (a 1 - 2) を導くモノマーとしては、例えば、1 - エチルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロヘキサン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロヘプタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - メチルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート、1 - イソプロピルシクロペンタン - 1 - イル (メタ) アクリレート等が挙げられる。式 (a 1 - 2 - 1) ~ 式 (a 1 - 2 - 12) で表されるモノマーが好ましく、式 (a 1 - 2 - 3) ~ 式 (a 1 - 2 - 4) 又は式 (a 1 - 2 - 9) ~ 式 (a 1 - 2 - 10) で表されるモノマーがより好ましく、式 (a 1 - 2 - 3) 又は式 (a 1 - 2 - 9) で表されるモノマーがさらに好ましい。

【 0 1 8 9 】

【化 6 5】



10

【0190】

樹脂（A）が構造単位（a1-1）及び／又は構造単位（a1-2）を含む場合、これらの合計含有率は、樹脂（A）の全構造単位に対して、通常10～95モル％であり、好ましくは15～90モル％であり、より好ましくは20～85モル％である。

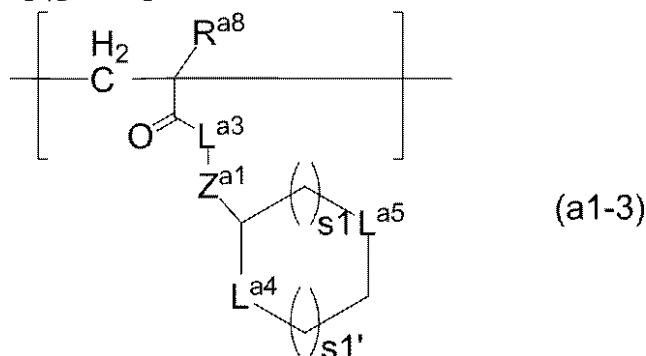
【0191】

式（a1-3）で表される構造単位は、以下の通りである。

20

【0192】

【化 6 6】



30

【0193】

式（a1-3）中、

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

Z^{a1} は、単結合又は $* - (CH_2)_{k3} - CO - L^{a6} -$ を表す。ここで、 $k3$ は1～4の整数を表す。 $*$ は、 L^{a3} との結合手を表す。

L^{a3} 、 L^{a4} 、 L^{a5} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。

$s1$ は、1～3の整数を表す。

$s1'$ は、0～3の整数を表す。

40

【0194】

式（a1-5）においては、 R^{a8} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。

L^{a3} は、 $-O-$ が好ましい。

L^{a4} 及び L^{a5} は、一方が $-O-$ 、他方が $-S-$ が好ましい。

$s1$ は、1が好ましい。

$s1'$ は、0～2の整数が好ましい。

Z^{a1} は、単結合又は $* - CH_2 - CO - O -$ が好ましい。

【0195】

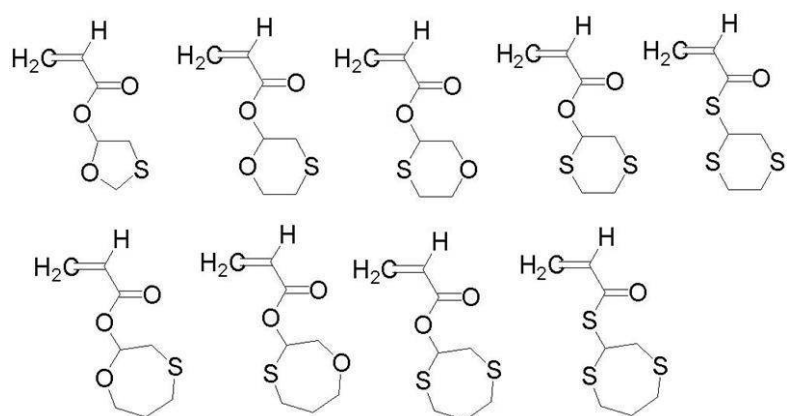
構造単位（a1-3）を導くモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる

50

°

【 0 1 9 6 】

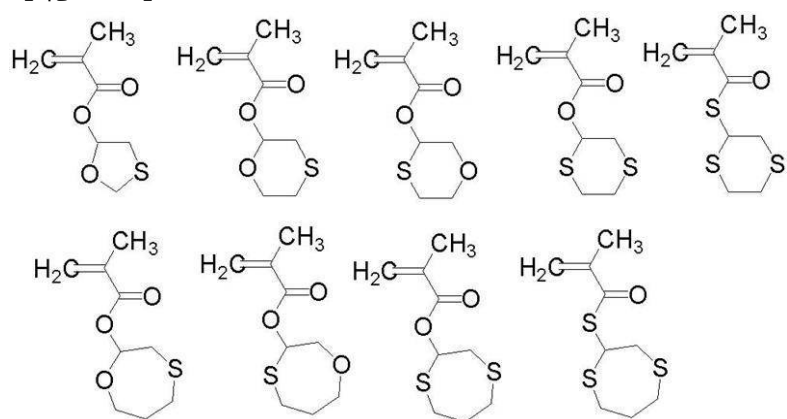
【 化 6 7 】



10

【 0 1 9 7 】

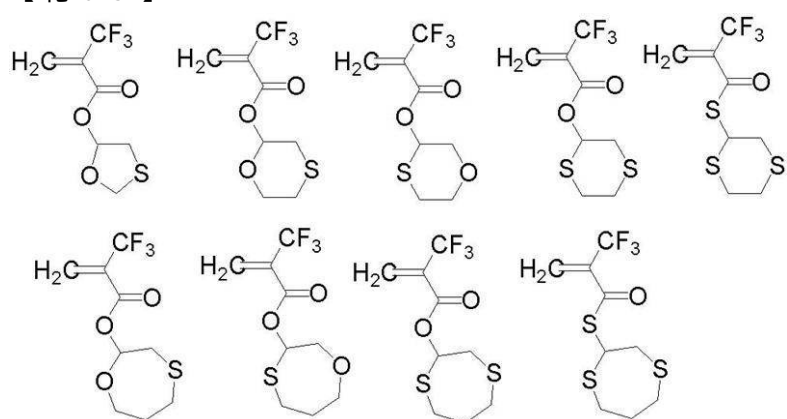
【 化 6 8 】



20

【 0 1 9 8 】

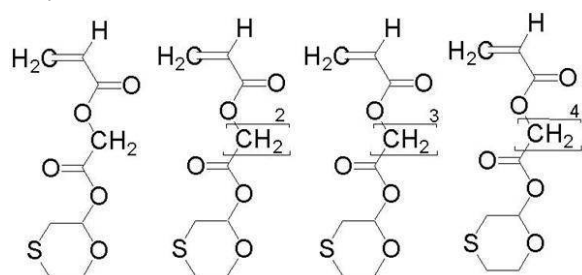
【 化 6 9 】



30

【 0 1 9 9 】

【 化 7 0 】

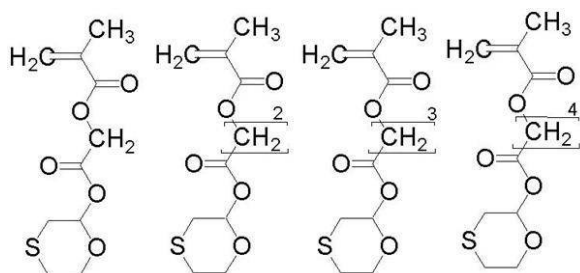


40

50

【 0 2 0 0 】

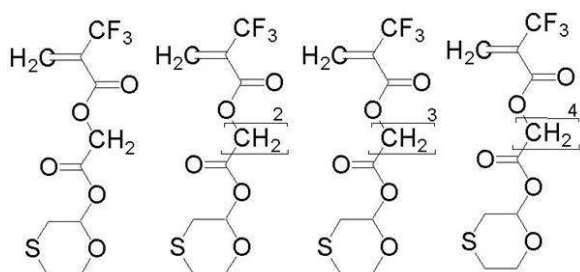
【 化 7 1 】



10

【 0 2 0 1 】

【 化 7 2 】



20

【 0 2 0 2 】

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

【 0 2 0 3 】

樹脂 (A) は構造単位 (a 1) として、構造単位 (a 1 - 1) 及び / 又は構造単位 (a 1 - 2) を含むことが好ましく、構造単位 (a 1 - 1) を含むことがより好ましい。

【 0 2 0 4 】

酸不安定基を有さない構造単位

樹脂 (A) は、酸不安定基を有さない構造単位 (以下「構造単位 (s) 」という場合がある) を有していてもよい。構造単位 (s) を導くモノマーは、酸不安定基を有さないモノマーであれば特に限定されず、レジスト分野で公知のモノマーを使用できる。

30

構造単位 (s) としては、好ましくは、ヒドロキシ基又はラクトン環を有する構造単位が挙げられる。ヒドロキシ基を有する酸安定な構造単位 (以下「構造単位 (a 2) 」という場合がある) 及び / 又はラクトン環を含有する酸安定な構造単位 (以下「構造単位 (a 3) 」という場合がある) を有する樹脂をレジスト組成物の調製に使用すれば、レジストパターンの解像度及び基板との密着性を向上させることができる。

【 0 2 0 5 】

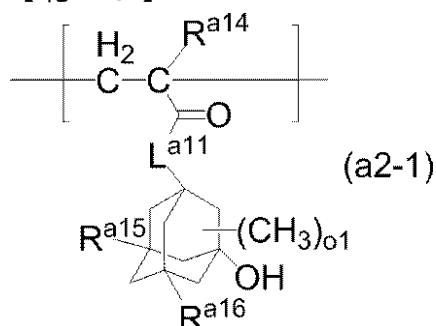
構造単位 (a 2)

構造単位 (a 2) は、ヒドロキシ基を有する構造単位である。レジスト組成物を K r F エキシマレーザ露光 (2 4 8 n m) 、電子線又は E U V (超紫外光) 等の高エネルギー線露光に用いる場合、構造単位 (a 2) としては、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) が好ましい。A r F エキシマレーザ露光 (1 9 3 n m) 等を用いる場合、構造単位 (a 2) としては、アルコール性ヒドロキシ基を有する構造単位 (a 2) が好ましく、式 (a 2 - 1) で表される構造単位 (以下「構造単位 (a 2 - 1) 」という場合がある) がより好ましい。構造単位 (a 2) は、 1 種を単独で使用してもよく、 2 種以上を併用してもよい。

40

【 0 2 0 6 】

【化 7 3】



10

【0207】

式 (a2-1) 中、

L^{a11} は、 $-O-$ 又は $^*-O-(CH_2)_{k4}-CO-O-$ を表し、

$k4$ は 1 ~ 7 の整数を表す。 $*$ は $-CO-$ との結合手を表す。

R^{a14} は、水素原子又はメチル基を表す。

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

$o1$ は、0 ~ 10 の整数を表す。

【0208】

式 (a2-1) では、 L^{a11} は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ であり (前記 $f1$ は、1 ~ 4 の整数である)、より好ましくは $-O-$ である。

20

R^{a14} は、好ましくはメチル基である。

R^{a15} は、好ましくは水素原子である。

R^{a16} は、好ましくは水素原子又はヒドロキシ基である。

$o1$ は、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 又は 1 である。

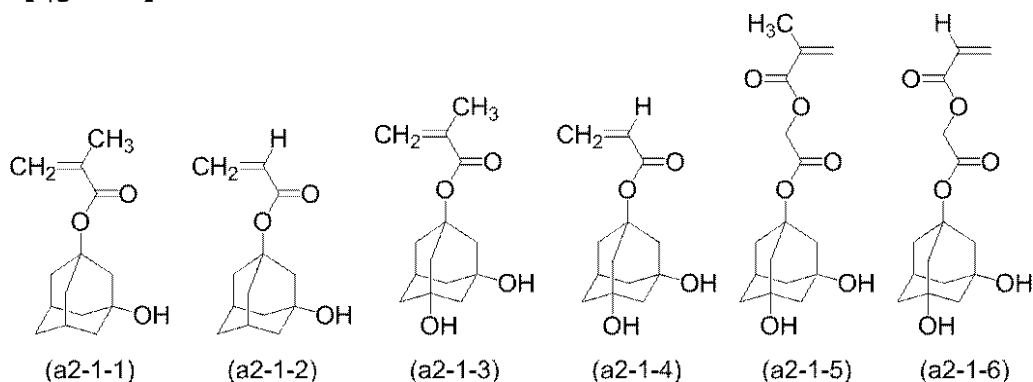
【0209】

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

30

【0210】

【化 7 4】



40

【0211】

樹脂 (A) が構造単位 (a2) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 0.3 ~ 45 モル % であり、好ましくは 1 ~ 40 モル % であり、より好ましくは 1 ~ 35 モル % であり、さらに好ましくは 2 ~ 20 モル % である。

【0212】

構造単位 (a3)

構造単位 (a3) が有するラクトン環は、例えば、 γ -プロピオラクトン環、 γ -ブチロラクトン環、 γ -バレロラクトン環のような単環でもよく、単環式のラクトン環と他の

50

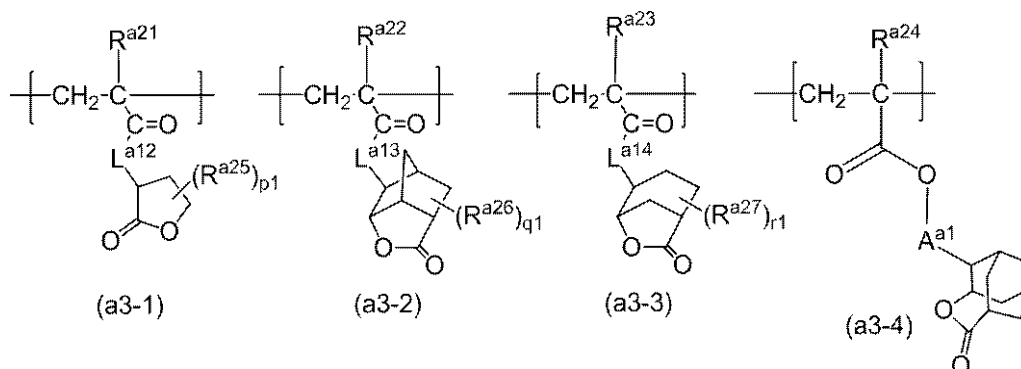
環との縮合環でもよい。これらラクトン環の中で、好ましくは、 γ -ブチロラクトン環、又は、 γ -ブチロラクトン環構造を含む橋かけ環が挙げられる。

【0213】

構造単位(a3)は、好ましくは、式(a3-1)~式(a3-4)のいずれかで表される。これらの1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0214】

【化75】



10

【0215】

式(a3-1)中、

L^{a12} は、酸素原子又は $^*-O-(CH_2)_{k5}-CO-O-$ ($k5$ は1~7の整数を表す)で表される基を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

20

R^{a21} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a25} は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

$p1$ は0~5の整数を表す。 $p1$ が2以上のとき、複数の R^{a25} は互いに同一又は相異なる。

式(a3-2)中、

L^{a13} は、酸素原子又は $^*-O-(CH_2)_{k5}-CO-O-$ ($k5$ は1~7の整数を表す)で表される基を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a22} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a26} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

30

$q1$ は、0~3の整数を表す。 $q1$ が2以上のとき、複数の R^{a26} は互いに同一又は相異なる。

式(a3-3)中、

L^{a14} は、酸素原子又は $^*-O-(CH_2)_{k5}-CO-O-$ ($k5$ は1~7の整数を表す)で表される基を表す。 $*$ はカルボニル基との結合手を表す。

R^{a23} は、水素原子又はメチル基を表す。

R^{a27} は、カルボキシ基、シアノ基又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

$r1$ は、0~3の整数を表す。 $r1$ が2以上のとき、複数の R^{a27} は互いに同一又は相異なる。

式(a3-4)中、

40

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

A^{a1} は、単結合、 $^*-A^{a2}-O-$ 、 $^*-A^{a2}-CO-O-$ 、 $^*-A^{a2}-CO-O-A^{a3}-CO-O-$ 又は $^*-A^{a2}-O-CO-A^{a3}-O-$ を表す。

$*$ は $-O-$ との結合手を表す。

A^{a2} 及び A^{a3} は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。]

【0216】

R^{a21} ~ R^{a23} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 sec -ブチル基等が挙げられる。

【0217】

50

式 (a3-1) ~ 式 (a3-3) では、 $L^{a12} \sim L^{a14}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ であることが好ましく、式 (a3-1) 及び式 (a3-3) では、より好ましくは $-O-$ である。式 (a3-2) では、より好ましくは $-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ である。 $k3$ は、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、より好ましくは 1 である。

$R^{a21} \sim R^{a23}$ は、好ましくはメチル基である。

R^{a24} は、好ましくはメチル基である。

R^{a25} は好ましくはメチル基である。

R^{a26} 及び R^{a27} は、それぞれ独立に、好ましくはカルボキシ基、シアノ基又はメチル基である。

10

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

A^{a2} 及び A^{a3} は、好ましくは、それぞれ独立に、メチレン基又はエチレン基である。

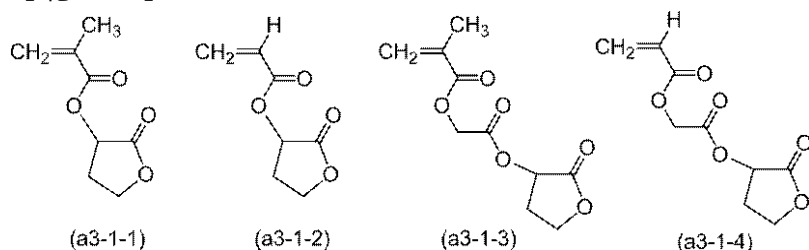
【0218】

構造単位 (a3-1) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式 (a3-1-1) ~ 式 (a3-1-4) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a3-1-1) ~ 式 (a3-1-2) のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式 (a3-1-1) で表されるモノマーがさらに好ましい。

【0219】

【化76】

20



【0220】

樹脂 (A) が構造単位 (a3-1) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 5 ~ 50 モル % であり、好ましくは 10 ~ 40 モル % であり、より好ましくは 12 ~ 35 モル % である。

30

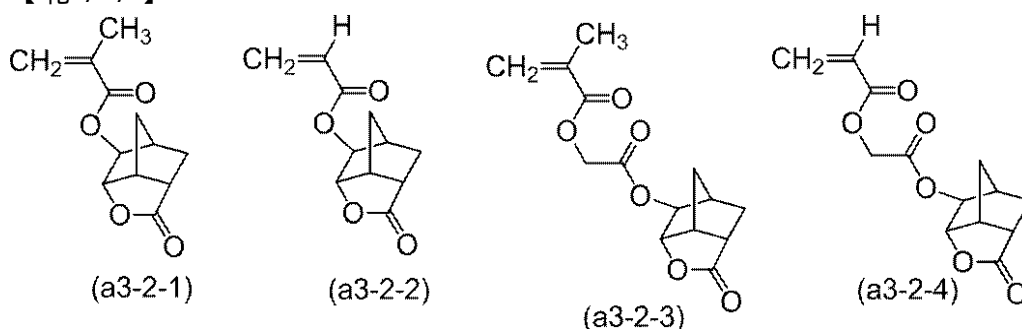
【0221】

構造単位 (a3-2) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2010-204646 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式 (a3-2-1) ~ 式 (a3-2-4) のいずれかで表されるモノマーが好ましく、式 (a3-2-3) ~ 式 (a3-2-4) のいずれかで表されるモノマーがより好ましく、式 (a3-2-3) で表されるモノマーがさらに好ましい。

【0222】

【化77】

40



【0223】

樹脂 (A) が構造単位 (a3-2) を含む場合、その含有率は、樹脂 (A) の全構造単

50

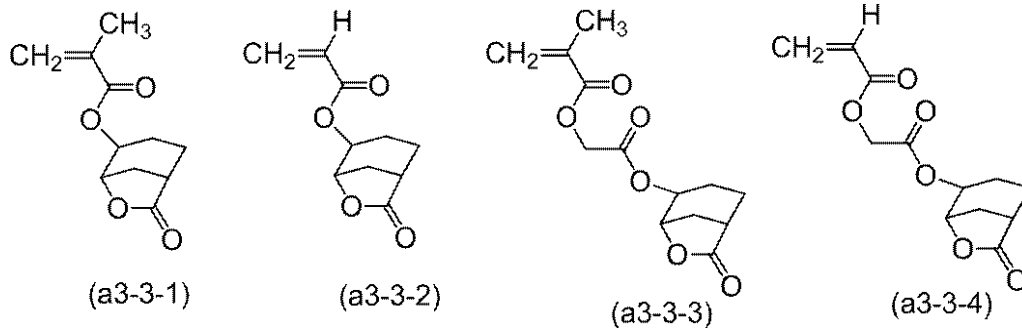
位に対して、通常 10 ~ 50 モル % であり、好ましくは 15 ~ 40 モル % であり、より好ましくは 18 ~ 30 モル % である。

【 0 2 2 4 】

構造単位 (a 3 - 3) を導くモノマーとしては、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 0 4 6 4 6 号公報に記載されたモノマーが挙げられる。式 (a 3 - 3 - 1) ~ 式 (a 3 - 3 - 4) のいずれかで表されるモノマーが好ましい。

【 0 2 2 5 】

【 化 7 8 】



10

【 0 2 2 6 】

樹脂 (A) が構造単位 (a 3 - 3) を含む場合、その含有率は樹脂 (A) の全構造単位に対して、通常 10 ~ 50 モル % であり、好ましくは 15 ~ 40 モル % であり、より好ましくは 18 ~ 30 モル % である。

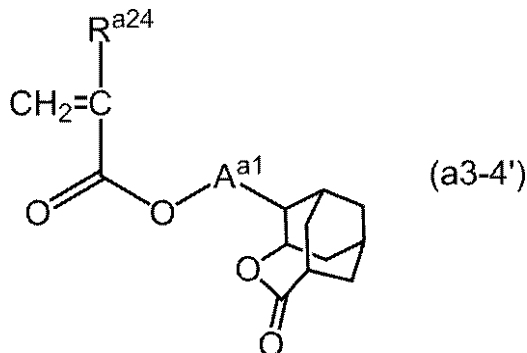
20

【 0 2 2 7 】

構造単位 (a 3 - 4) を導くモノマーは、式 (a 3 - 4 ') で表される。

【 0 2 2 8 】

【 化 7 9 】



30

【 0 2 2 9 】

[式 (a 3 - 4 ') 中、 R^{a24} 及び A^{a1} は上記と同じ意味を表す。]

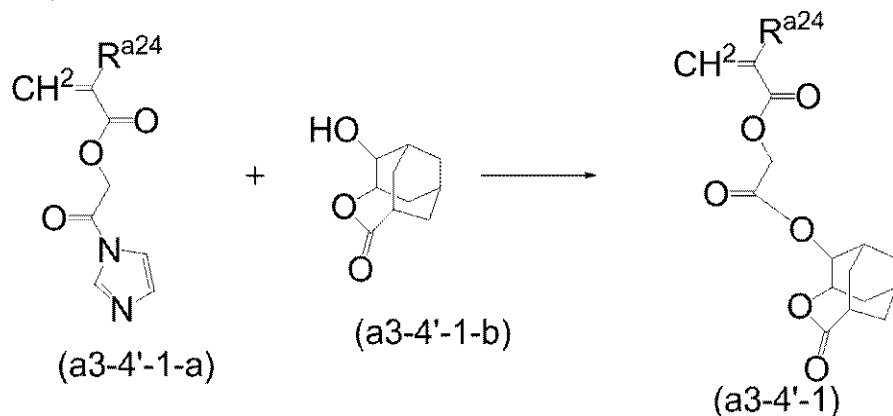
【 0 2 3 0 】

A^{a1} が $* - CH_2 - CO - O -$ (* は $- CO - O -$ との結合手を表す。) である化合物 (a 3 - 4 ') [式 (a 3 - 4 ' - 1) で表される化合物] は、式 (a 3 - 4 ' - 1 - a) で表される化合物と、式 (a 3 - 4 ' - 1 - b) で表される化合物とを溶剤中で反応させることにより製造できる。反応に用いられる溶剤としては、塩化メチレン、テトラヒドロフラン及びアセトニトリルなどが挙げられる。

40

【 0 2 3 1 】

【化 8 0】



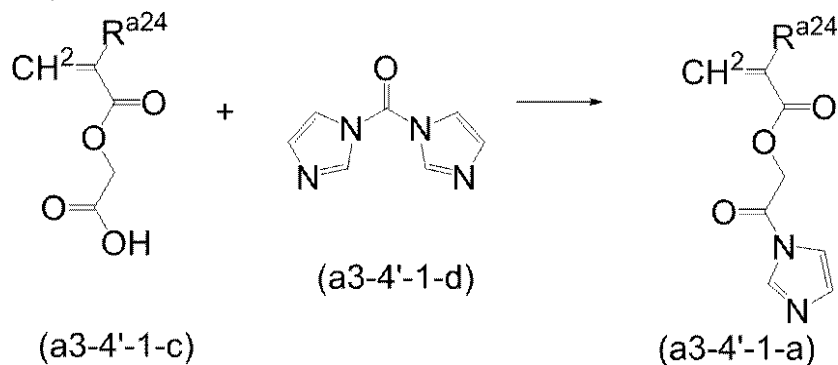
10

【 0 2 3 2】

式 (a 3 - 4 ' - 1 - a) で表される化合物は、式 (a 3 - 4 ' - 1 - c) で表される化合物と、式 (a 3 - 4 ' - 1 - d) で表される化合物とを、反応させることにより製造できる。

【 0 2 3 3】

【化 8 1】



20

【 0 2 3 4】

この反応は、塩化メチレン、テトラヒドロフラン及びアセトニトリルなどの溶媒の存在下で行うことが好ましい。また、この反応には、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどの縮合剤を用いてもよい。

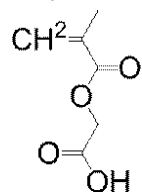
30

【 0 2 3 5】

式 (a 3 - 4 ' - 1 - c) で表される化合物としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。この化合物は、市場から容易に入手できる。

【 0 2 3 6】

【化 8 2】



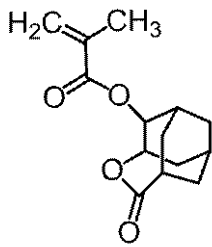
40

【 0 2 3 7】

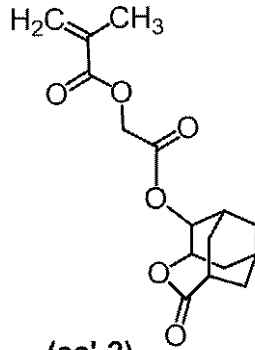
化合物 (a 3 - 4 ') としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【 0 2 3 8】

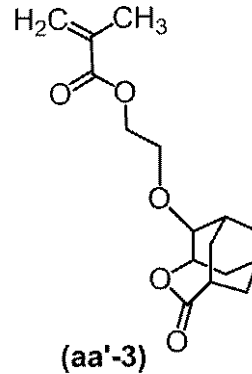
【化 8 3】



(aa'-1)

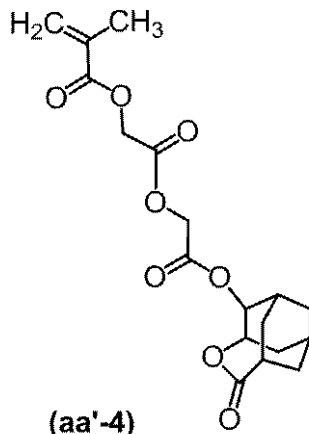


(aa'-2)

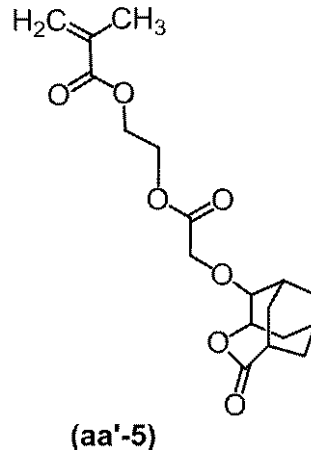


(aa'-3)

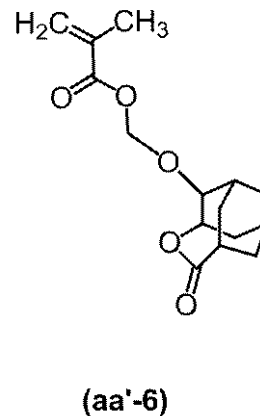
10



(aa'-4)



(aa'-5)



(aa'-6)

20

【0239】

樹脂(A)が構造単位(a3-4)を含む場合、その含有率は樹脂(A)の全構造単位に対して、通常10～50モル%であり、好ましくは15～40モル%であり、より好ましくは18～30モル%である。

【0240】

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

30

また、構造単位(a3-1)、構造単位(a3-2)、構造単位(a3-3)及び構造単位(a3-4)の含有量は、それぞれ、樹脂(A)の全構造単位に対して、5～60モル%が好ましく、5～50モル%がより好ましく、10～50モル%がさらに好ましい。特に構造単位(a3-1)及び構造単位(a3-2)の両方の含有量が、樹脂(A)の全構造単位に対して、5～60モル%となることが好ましく、5～50モル%がより好ましく、10～50モル%がさらに好ましい。

【0241】

<その他の構造単位(s)>

構造単位(s)としては、モノマー(a2)に由来する構造単位及びモノマー(a3)に由来する構造単位以外にハロゲン原子を有する構造単位(以下、場合により「構造単位(a4)」という。)が挙げられる。

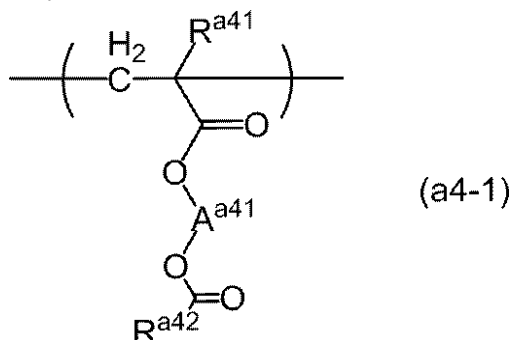
40

【0242】

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

【0243】

【化 8 4】



10

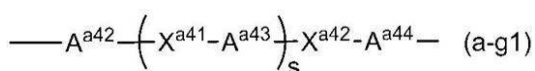
【 0 2 4 4】

〔式 (a 4 - 1) 中、

R^{a41} は、水素原子又はメチル基を表す。A^{a41} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基又は式 (a - g 1)

【 0 2 4 5】

【化 8 5】



【 0 2 4 6】

20

〔式 (a - g 1) 中、

s は 0 又は 1 を表す。

A^{a42} 及び A^{a44} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基を表す。A^{a43} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基又は単結合を表す。X^{a41} 及び X^{a42} は、それぞれ独立に、- O - 、- C O - 、- C O - O - 又は - O - C O - を表す。ただし、A^{a42}、A^{a43}、A^{a44}、X^{a41} 及び X^{a42} の炭素数の合計は 6 以下である。〕

30

R^{a42} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。ただし、A^{a41} 及び R^{a42} のうち少なくとも一方は、ハロゲン原子を有する基である。〕

【 0 2 4 7】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。

脂肪族炭化水素基は、脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。該脂肪族飽和炭化水素基としては、アルキル基（当該アルキル基は直鎖でも分岐していてもよい）及び脂環式炭化水素基、並びに、アルキル基及び脂環式炭化水素基を組み合わせた脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【 0 2 4 8】

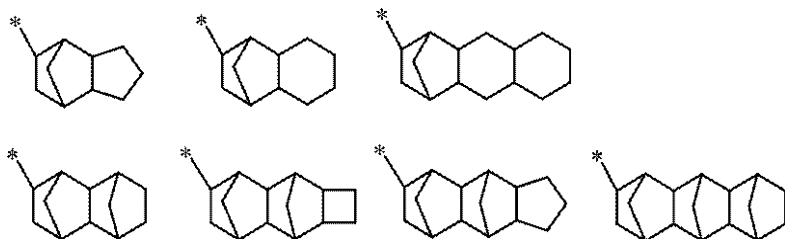
40

R^{a42} の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、並びに、これらが組合わせられた基が挙げられる。鎖式の脂肪族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、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ペンタデシル基、ヘキシルデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等が挙げられる。環式の脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂肪族炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基及び下記の基（* は結合手を表す。）等が挙げられる。

【 0 2 4 9】

50

【化 8 6】



【 0 2 5 0】

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

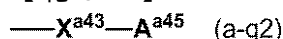
10

【 0 2 5 1】

R^{a42} の炭化水素基としては、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基並びにこれらが組合せられた基が好ましく、鎖式及び環式の脂肪族炭化水素基がより好ましく、ハロゲン原子及び / 又は式 (a - g 2) で表される基を有する脂肪族炭化水素基がさらに好ましい。

【 0 2 5 2】

【化 8 7】



【 0 2 5 3】

[式 (a - g 2) 中、

20

X^{a43} は、酸素原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

A^{a45} は、少なくとも 1 つのハロゲン原子を有する炭素数 3 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。]

R^{a42} が、式 (a - g 2) で表される基を有する脂肪族炭化水素基である場合、式 (a - g 2) で表される基に含まれる炭素数を含めて、脂肪族炭化水素基の総炭素数は、15 以下が好ましく、12 以下がより好ましい。式 (a - g 2) で表される基を置換基として有する場合、その数は 1 個が好ましい。

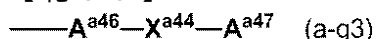
【 0 2 5 4】

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

30

【 0 2 5 5】

【化 8 8】



【 0 2 5 6】

[式 (a - g 3) 中、

A^{a46} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 3 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

X^{a44} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

A^{a47} は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 3 ~ 17 の脂肪族炭化水素基を表す。

40

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

【 0 2 5 7】

好適な R^{a42} である、ハロゲン原子及び式 (a - g 2) で表される基からなる群より選ばれる置換基を有する脂肪族炭化水素基 (式 (a - g 3) で表される基) について詳述する。

【 0 2 5 8】

R^{a42} がハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素基である場合、好ましくはフッ素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオ

50

ロシクロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数が 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基であり、特に好ましくは炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、例えば、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘブチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。ペルフルオロシクロアルキル基としては、例えば、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0259】

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

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

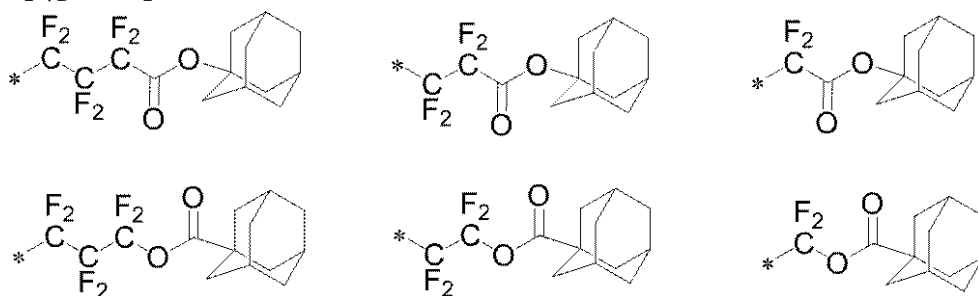
10

【0260】

A^{a46}及びA^{a47}の組み合わせのうち、より好ましいものを、* - A^{a46} - X^{a44} - A^{a47}で表される部分構造(*はカルボニル基との結合手である)で表すと、以下の構造が挙げられる。

【0261】

【化89】



20

【0262】

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

30

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

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

【0263】

A^{a41}の式(a - g 1)で表される基(以下、場合により「基(a - g 1)」という)は、A^{a44}が - O - C O - R^{a42}と結合する。

基(a - g 1)におけるA^{a42}、A^{a43}及びA^{a44}の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、1 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル基、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジイル基等が挙げられる。これらの置換基としては、ヒドロキシ基及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基等が挙げられる。

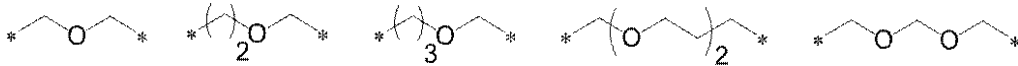
40

【0264】

X^{a42}が酸素原子である基(a - g 1)としては、例えば、以下の基等が挙げられる。以下の例示において、それぞれ*で表される2つの結合手のうち、右側の*が - O - C O - R^{a42}との結合手である。

【0265】

【化 9 0】

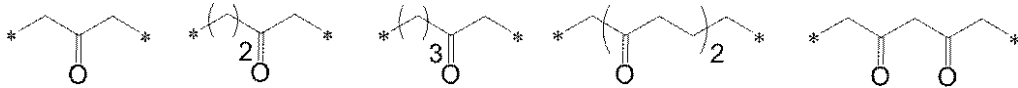


【 0 2 6 6】

X^{a42} がカルボニル基である基 (a - g 1) としては、例えば、以下の基等が挙げられる。

【 0 2 6 7】

【化 9 1】



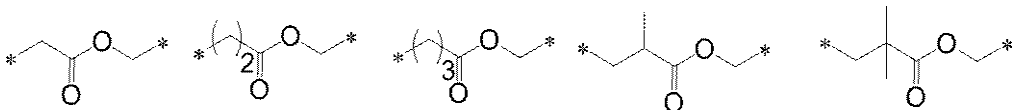
10

【 0 2 6 8】

X^{a42} がカルボニルオキシ基である基 (a - g 1) としては、例えば、以下の基等が挙げられる。

【 0 2 6 9】

【化 9 2】

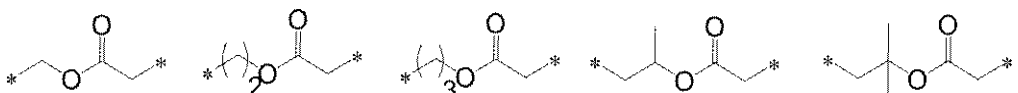


【 0 2 7 0】

X^{a42} がオキシカルボニル基である基 (a - g 1) としては、例えば、以下の基等が挙げられる。

【 0 2 7 1】

【化 9 3】

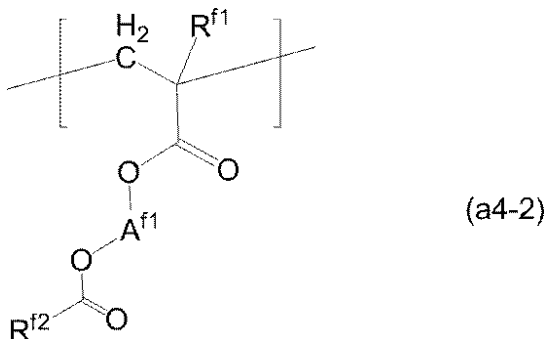


【 0 2 7 2】

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

【 0 2 7 3】

【化 9 4】



30

【 0 2 7 4】

[式 (a 4 - 2) 中、

R^{f1} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f1} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

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

【 0 2 7 5】

A^{f1} のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1 , 3 - ジイル基、ブタン - 1 , 4 - ジイル基、ペンタン - 1 , 5 - ジイル基、ヘキサン - 1 , 6 - ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；プロパン - 1 , 2 - ジイル基、1 - メチルプロパン

50

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

【0276】

R^{f2} の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含し、脂肪族炭化水素基は、鎖式、環式及びこれらの組み合わせを含む。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、脂環式炭化水素基が好ましい。

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

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

【0277】

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

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

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

【0278】

式(a4 - 2)においては、炭素数2 ~ 4のアルカンジイル基が好ましく、 A^{f1} としては、エチレン基がより好ましい。

R^{f2} としては、炭素数1 ~ 6のフッ化アルキル基が好ましい。

【0279】

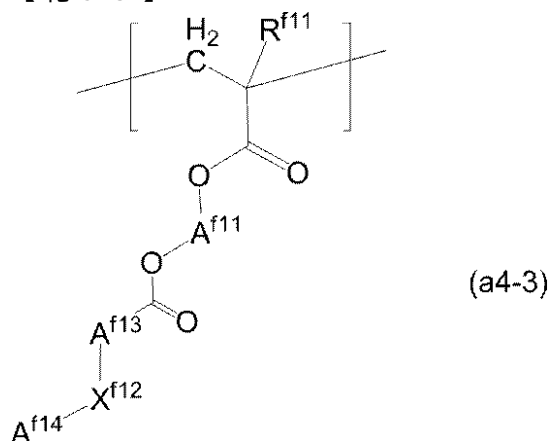
10

20

30

40

【化 9 5】



10

【 0 2 8 0】

[式 (a 4 - 3) 中、

R^{f11} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f11} は、炭素数 1 ～ 6 のアルカンジイル基を表す。

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

X^{f12} は、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を表す。

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

20

ただし、 A^{f13} 及び A^{f14} の少なくとも 1 つは、フッ素原子を有する脂肪族炭化水素基を表す。]

【 0 2 8 1】

A^{f11} のアルカンジイル基としては、 A^{f1} のアルカンジイル基と同様の基が挙げられる。

【 0 2 8 2】

A^{f13} の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わされた 2 価の脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素 - 炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

A^{f13} のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基であり、より好ましくはペルフルオロアルカンジイル基である。

30

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

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

40

【 0 2 8 3】

A^{f14} の脂肪族炭化水素基としては、鎖式及び環式のいずれか、並びに、これらが組み合わされた脂肪族炭化水素基が包含される。この脂肪族炭化水素は、炭素 - 炭素不飽和結合を有していてもよいが、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。

A^{f14} のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、好ましくはフッ素原子を有していてもよい脂肪族飽和炭化水素基である。

フッ素原子を有していてもよい鎖式の脂肪族炭化水素基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、メチル基、ペルフルオロエチル基、1, 1, 1 - トリフルオロ

50

エチル基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル基、エチル基、ペルフルオロプロピル基、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロピル基、プロピル基、ペルフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル基、ブチル基、ペルフルオロペンチル基、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロペンチル基及びペンチル基、ヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、ヘプチル基、ペルフルオロヘプチル基、オクチル基及びペルフルオロオクチル基等が挙げられる。

等が挙げられる。

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

【0284】

式(a4-3)においては、 A^{f11} としては、エチレン基が好ましい。

A^{f13} の脂肪族炭化水素基は、炭素数1~6が好ましく、2~3がさらに好ましい。

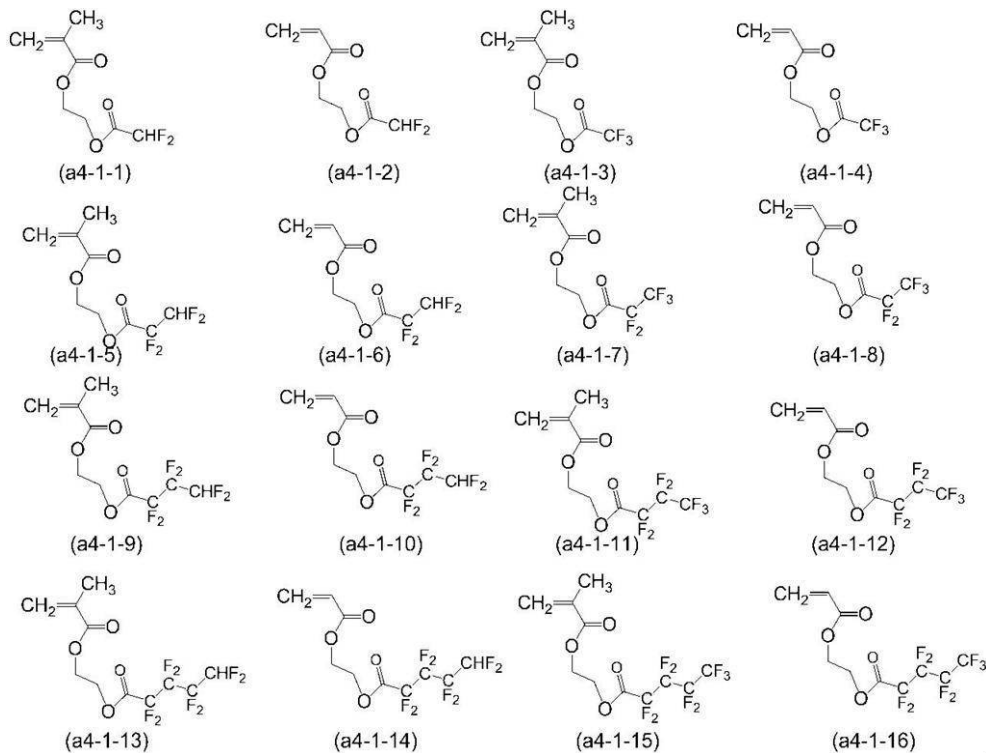
A^{f14} の脂肪族炭化水素基は、炭素数3~12が好ましく、3~10がさらに好ましい。なかでも、 A^{f14} は、好ましくは炭素数3~12の脂環式炭化水素基を含む基であり、より好ましくは、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基である。

【0285】

式(a4-2)で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、式(a4-1-1)~式(a4-1-22)でそれぞれ表されるモノマーが挙げられる。

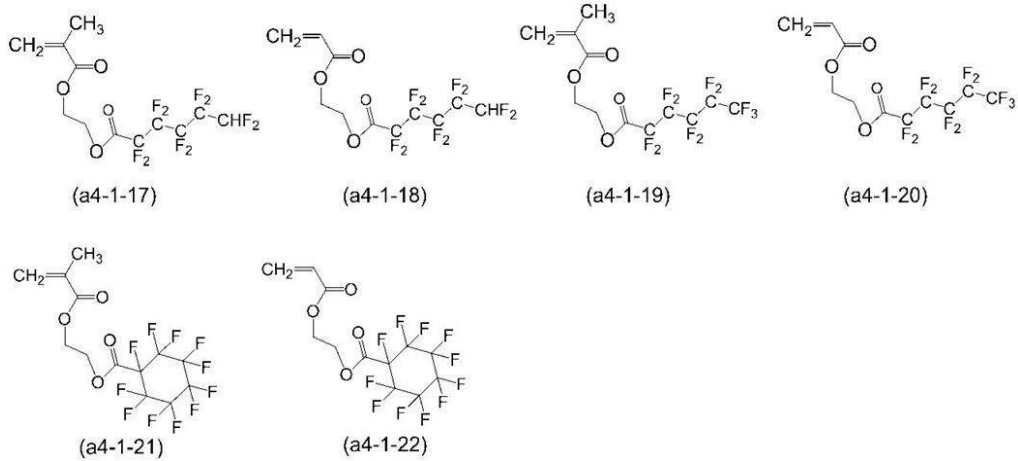
【0286】

【化96】



【0287】

【化 9 7】



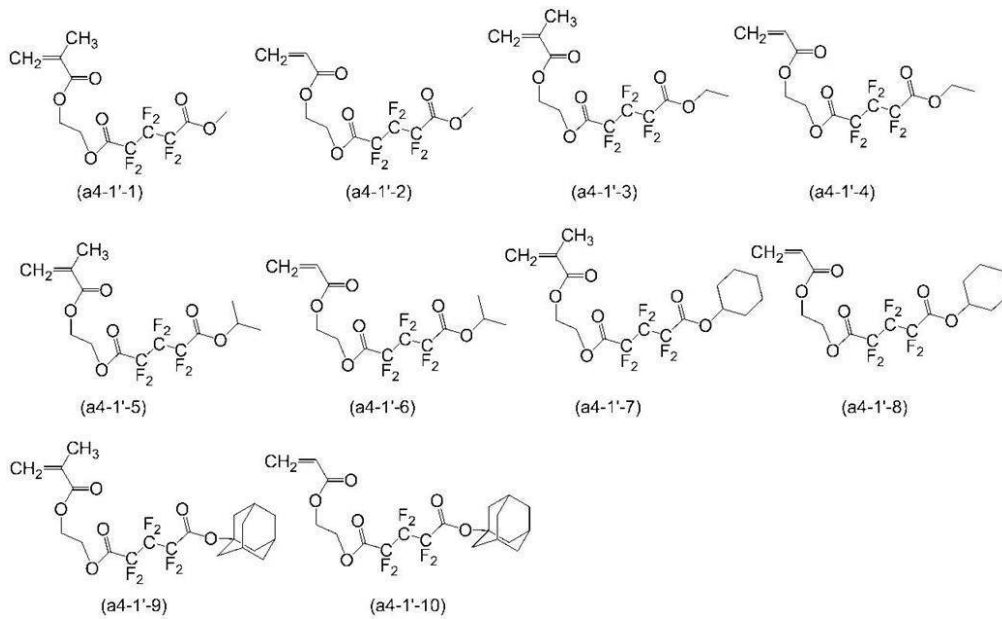
10

【 0 2 8 8】

式 (a 4 - 3) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、式 (a 4 - 1 ' - 1) ~ 式 (a 4 - 1 ' - 2 2) でそれぞれ表されるモノマーが挙げられる。

【 0 2 8 9】

【化 9 8】

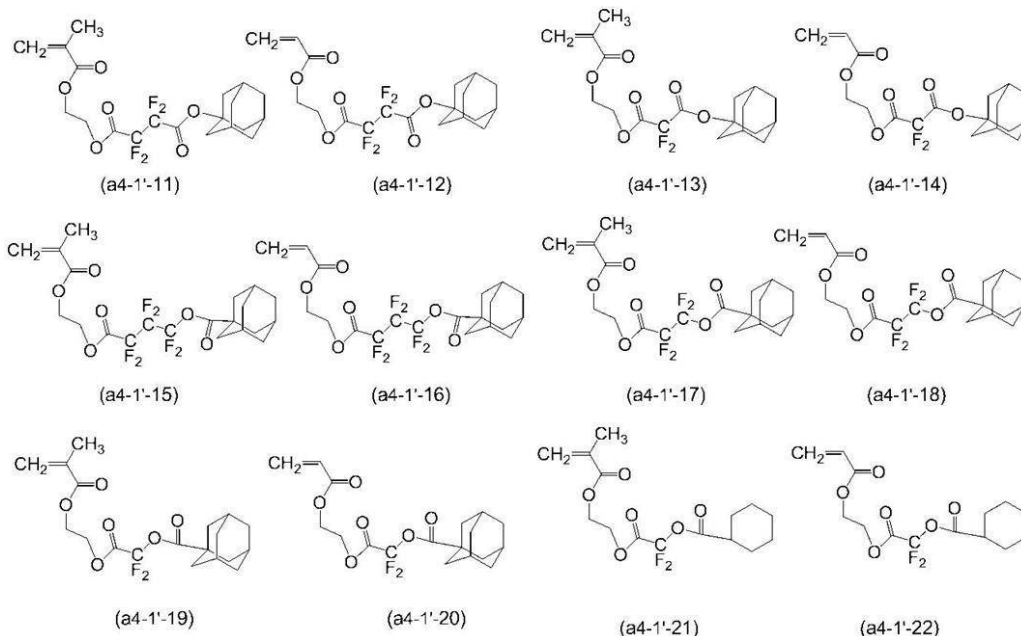


20

30

【 0 2 9 0】

【化 9 9】



10

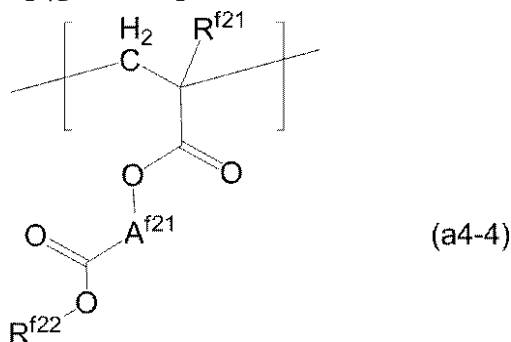
【 0 2 9 1】

構造単位 (a 4) としては、式 (a 4 - 4) で表される構造単位も挙げられる。

20

【 0 2 9 2】

【化 1 0 0】



30

【 0 2 9 3】

[式 (a 4 - 4) 中、

R^{f21} は、水素原子又はメチル基を表す。

A^{f21} は、 $-(CH_2)_{j1}-$ 、 $-(CH_2)_{j2}-O-(CH_2)_{j3}-$ 又は $-(CH_2)_{j4}-CO-O-(CH_2)_{j5}-$ を表す。

$j1 \sim j5$ は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数を表す。

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

【 0 2 9 4】

R^{f22} のフッ素原子を有する炭化水素基としては、式 (a 4 - 2) における R^{f2} の炭化水素基と同じものが挙げられる。 R^{f22} は、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 の脂環式炭化水素基が好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましく、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましい。

40

【 0 2 9 5】

式 (a 4 - 4) では、 A^{f21} としては、 $-(CH_2)_{j1}-$ が好ましく、エチレン基又はメチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

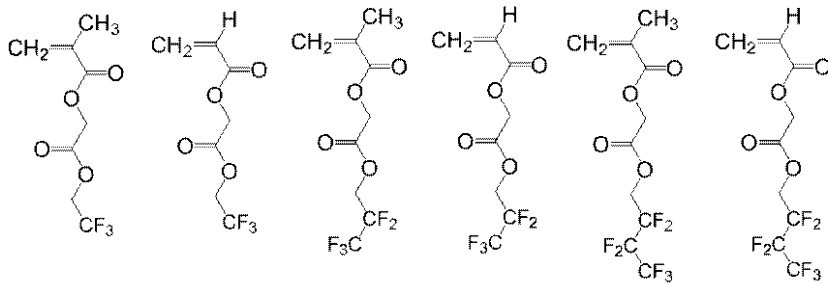
【 0 2 9 6】

式 (a 4 - 4) で表される構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

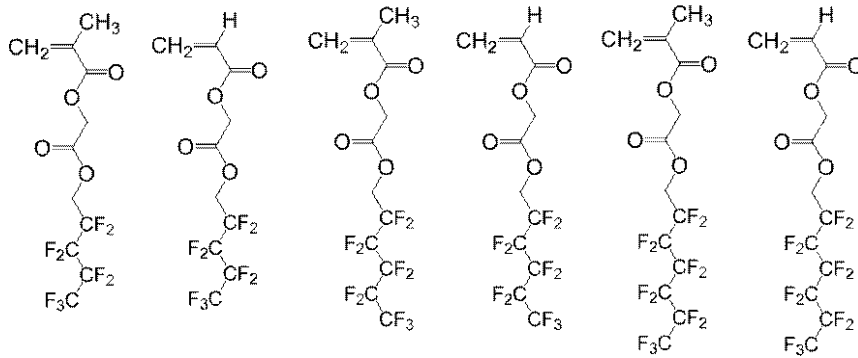
50

【 0 2 9 7 】

【 化 1 0 1 】



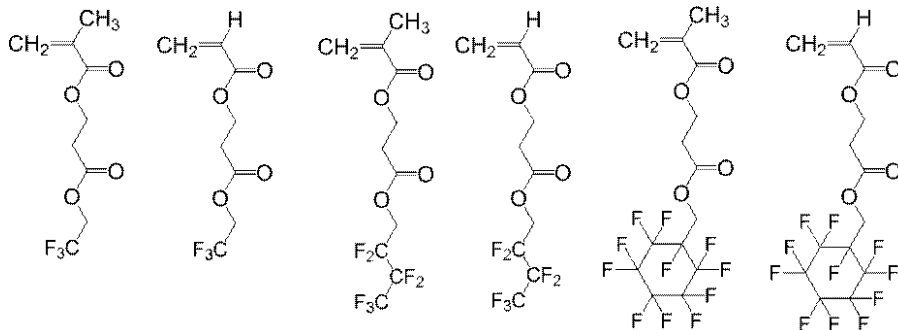
10



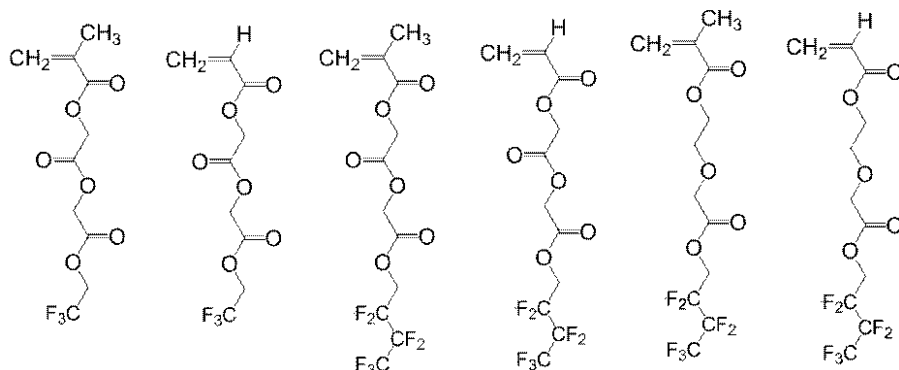
20

【 0 2 9 8 】

【 化 1 0 2 】



30



40

【 0 2 9 9 】

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

【 0 3 0 0 】

樹脂 (A) は、上述の構造単位以外の構造単位を有していてもよく、かかる構造単位としては、当技術分野で周知の構造単位を挙げられる。

【 0 3 0 1 】

レジスト組成物において、樹脂 (A) の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、

50

80質量%以上が好ましく、より好ましくは82質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。また、99質量%以下が好ましく、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは97質量%以下、特に好ましくは96質量%以下である。

本発明のレジスト組成物において、樹脂(A)の含有率が前記の範囲内にあると、ラインエッジラフネス(LEＲ)が良好である。

【0302】

<樹脂(A)の製造方法>

樹脂(A)は、モノマー(a1)及び必要に応じて用いられるモノマー(s)を公知の重合法(例えばラジカル重合法)で重合させることにより製造できる。樹脂(A)が有する各構造単位の含有率は、共重合に用いるモノマーの使用量で調整できる。

【0303】

樹脂(A)の重量平均分子量は、好ましくは、2,500以上(より好ましくは3,000以上)、50,000以下(より好ましくは30,000以下)である。なお、ここでいう重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン基準の換算値として求められるものである。この分析の詳細な分析条件は、本願の実施例に記載する。

【0304】

<樹脂(A)以外の樹脂>

本発明のレジスト組成物は、樹脂(A)以外の樹脂を含んでもよい。このような樹脂としては、構造単位(s)のみからなる樹脂が挙げられる。

中でも、樹脂(A)以外の樹脂としては、構造単位(a4)を有する樹脂(以下「樹脂(X)」という場合がある。)が好ましい。樹脂(X)において、構造単位(a4)の含有割合は、樹脂(X)の全構造単位に対して、80モル%以上が好ましく、85モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。

樹脂(X)がさらに有していてもよい構造単位としては、例えば、構造単位(a2)、構造単位(a3)及びその他の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

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

【0305】

レジスト組成物が樹脂(X)を含む場合、その含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1~60質量部であり、より好ましくは3~50質量部であり、さらに好ましくは4~40質量部であり、特に好ましくは5~30質量部である。

【0306】

樹脂(X)は好ましくは、モノマー(a4-1)〔モノマー(a4-1')〕を公知の重合法に供して重合させたものであり、かかる重合〔樹脂(X)の製造〕には、モノマー(a4-1)〔モノマー(a4-1')〕に加えて、他の酸安定モノマー〔例えば、酸安定構造単位(a2)又は酸安定構造単位(a3)を誘導するモノマー〕を用い、これらを共重合させたものであってもよい。

【0307】

レジスト組成物における樹脂の含有率は、レジスト組成物の固形分に対して、80質量%以上99質量%以下が好ましい。

【0308】

本発明のレジスト組成物は、さらに、溶剤(D)、塩基性化合物(C)などを含有していることが好ましい。

【0309】

溶剤(D)

溶剤(D)の含有率は、例えばレジスト組成物中90質量%以上、好ましくは92質量%以上、より好ましくは94質量%以上であり、例えば99.9質量%以下、好ましくは

10

20

30

40

50

99質量%以下である。溶剤(D)の含有率は、例えば液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定できる。

【0310】

溶剤(D)としては、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類；等を挙げることができる。溶剤(D)は、1種を単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

10

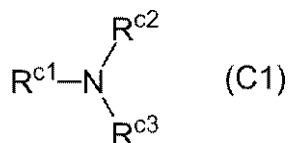
【0311】

塩基性化合物(C)

塩基性化合物(C)は、好ましくは塩基性の含窒素有機化合物であり、例えばアミン及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンとしては、脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンが挙げられる。塩基性化合物(C)として、好ましくは、式(C1)～式(C8)及び式(C1-1)のいずれかで表される化合物が挙げられ、より好ましくは式(C1-1)で表される化合物が挙げられる。

【0312】

【化103】



20

【0313】

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

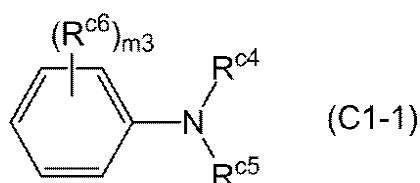
30

【0314】

式(C1)で表される化合物は、好ましくは式(C1-1)で表される化合物である。

【0315】

【化104】



40

【0316】

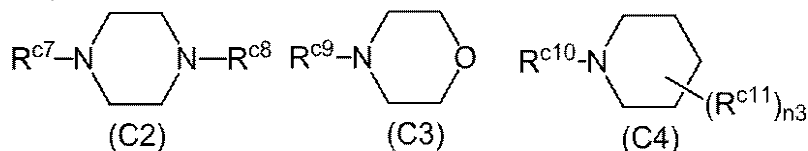
[式(C1-1)中、 R^{c4} 及び R^{c5} は、上記と同じ意味を表す。

R^{c6} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。

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

【0317】

【化 1 0 5】



【 0 3 1 8】

[式 (C 2)、式 (C 3) 及び式 (C 4) 中、 R^{c7} 、 R^{c8} 、 R^{c9} 及び R^{c10} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

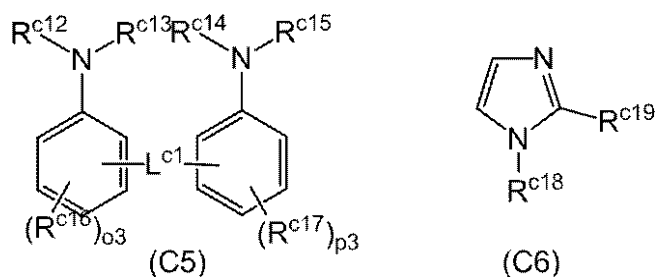
R^{c11} は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 の脂環式炭化水素基又は炭素数 2 ~ 6 のアルカノイル基を表す。

$n3$ は 0 ~ 8 の整数を表し、 $n3$ が 2 以上のとき、複数の R^{c11} は同一又は相異なる。

10

【 0 3 1 9】

【化 1 0 6】



20

【 0 3 2 0】

[式 (C 5) 及び式 (C 6) 中、 R^{c12} 、 R^{c13} 、 R^{c14} 、 R^{c15} 及び R^{c16} は、それぞれ独立に、 R^{c1} と同じ意味を表す。

R^{c16} 、 R^{c17} 及び R^{c19} は、それぞれ独立に、 R^{c6} と同じ意味を表す。

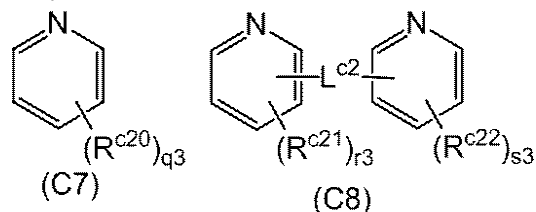
$o3$ 及び $p3$ は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $o3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c16} は同一又は相異なり、 $p3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c17} は、同一又は相異なる。

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

30

【 0 3 2 1】

【化 1 0 7】



【 0 3 2 2】

[式 (C 7) 及び式 (C 8) 中、 R^{c20} 、 R^{c21} 及び R^{c22} は、それぞれ独立に、 R^{c6} と同じ意味を表す。

40

$q3$ 、 $r3$ 及び $s3$ は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $q3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c20} は同一又は相異なり、 $r3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c21} は同一又は相異なり、及び $s3$ が 2 以上であるとき、複数の R^{c22} は同一又は相異なる。

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

【 0 3 2 3】

式 (C 1) ~ 式 (C 8) 及び式 (C 1 - 1) においては、アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アルカンジイル基は、上述したものと同様のものが挙げられる。

50

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

【0324】

式(C1)で表される化合物としては、1 - ナフチルアミン、2 - ナフチルアミン、アニリン、ジイソプロピルアニリン、2 - , 3 - 又は4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、N - メチルアニリン、N , N - ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4 , 4' - ジアミノ - 1 , 2 - ジフェニルエタン、4 , 4' - ジアミノ - 3 , 3' - ジメチルジフェニルメタン、4 , 4' - ジアミノ - 3 , 3' - ジエチルジフェニルメタン等が挙げられ、好ましくはジイソプロピルアニリンが挙げられ、特に好ましくは2 , 6 - ジイソプロピルアニリンが挙げられる。

10

20

【0325】

式(C2)で表される化合物としては、ピペラジン等が挙げられる。

式(C3)で表される化合物としては、モルホリン等が挙げられる。

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

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

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

30

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

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

40

【0326】

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

【0327】

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

50

【0328】

その他の成分

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

【0329】

レジスト組成物の調製

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

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

【0330】

レジストパターンの製造方法

本発明のレジストパターンの製造方法は、

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

【0331】

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

【0332】

塗布後の組成物を乾燥することにより、溶剤を除去し、組成物層を形成する。乾燥は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させること（いわゆるブリーク）により行うか、あるいは減圧装置を用いて行う。加熱温度は、例えば、50～200が好ましく、加熱時間は、例えば、10～180秒間が好ましい。また、減圧乾燥する際の圧力は、1～1.0×10⁵Pa程度が好ましい。

【0333】

得られた組成物層は、通常、露光機を用いて露光する。露光機は、液浸露光機であってもよい。この際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂エキシマレーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの、電子線や、超紫外光（EUV）を照射するもの等、種々のものを用いることができる。

【0334】

露光後の組成物層を、樹脂（A）の脱保護反応を促進するために加熱処理（いわゆるポストエキスポージャーバーク）を行う。加熱温度は、通常50～200程度、好ましくは70～150程度である。

【0335】

加熱後の組成物層を、通常、現像装置を用いて、現像液を利用して現像する。現像方法

としては、ディップ法、パドル法、スプレー法、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。現像温度は、5～60℃が好ましく、現像時間は、5～300秒間が好ましい。

【0336】

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

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

【0337】

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

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

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

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

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

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

【0338】

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

洗浄後は、基板及びパターン上に残ったリンス液を除去することが好ましい。

【0339】

用途

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

【実施例】

【0340】

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

化合物の構造は、MASS(LC:Agilent製1100型、MASS:Agilent製LC/MSD型又はLC/MSD TOF型)で確認した。

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

10

20

30

40

50

重量平均分子量は、下記条件で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

装置：HLC-8120GPC型（東ソー社製）

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

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100 μ l

分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー社製）

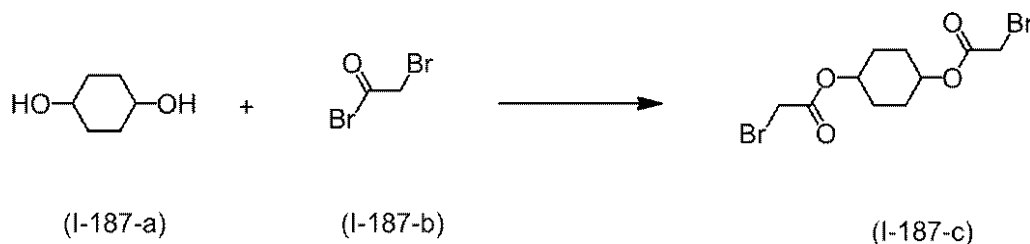
10

【0341】

実施例1〔式（I-187）で表される塩の合成〕

【0342】

【化108】



20

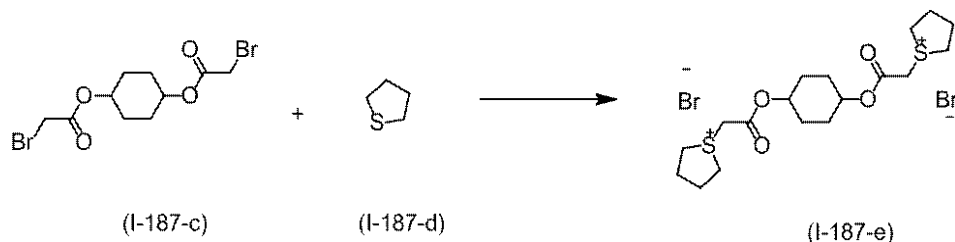
【0343】

式（I-187-a）で表される化合物58.1部、N-メチルピペリジン208.3部及びジオキサン870部を、反応器に仕込み、40℃で30分間攪拌した。その後、式（I-187-b）で表される化合物403.7部を添加し、40℃で40時間攪拌した。得られた反応混合液に、メタノール64部を添加攪拌した後、上澄液を回収した。回収された上澄液を濃縮した後、得られた濃縮物に、メチルイソブチルケトン1500部及びイオン交換水750部を加え、23℃で30分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水750部を加え、23℃で30分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに10回繰り返した。回収された有機層を濃縮した後、得られた濃縮物を、カラム分取（カラム分取条件 固定相：メルク社製シリカゲル60-200メッシュ 展開溶媒：トルエン）することにより、式（I-187-c）で表される化合物15.7部を得た。

30

【0344】

【化109】



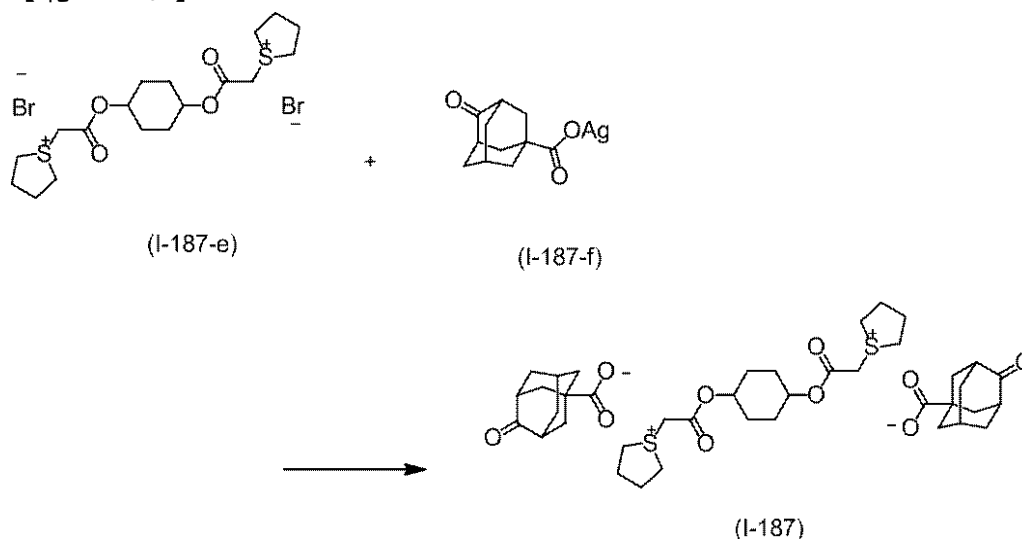
40

【0345】

式（I-187-c）で表される化合物3.58部及びアセトニトリル26.7部を、反応器に仕込み、23℃で30分間攪拌した。その後、式（I-187-d）で表される化合物1.76部を添加し、23℃で12時間攪拌した。得られた反応混合液をろ過することにより、式（I-187-e）で表される塩4.00部を得た。

【0346】

【化 1 1 0】



10

【 0 3 4 7】

特開 2 0 1 1 - 3 9 5 0 2 号公報に記載された方法によって得られた式 (I - 1 8 7 - f) で表される塩 0 . 8 3 部、式 (I - 1 8 7 - e) で表される塩 1 . 4 7 部、クロロホルム 1 0 部及びイオン交換水 5 部を反応器に仕込み、2 3 で 1 5 時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水 5 部を添加し、水洗した。この操作を 5 回繰り返した。クロロホルム層を濃縮し、得られた残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 1 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 1 8 7) で表される塩 0 . 4 8 部を得た。

20

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 374 . 2

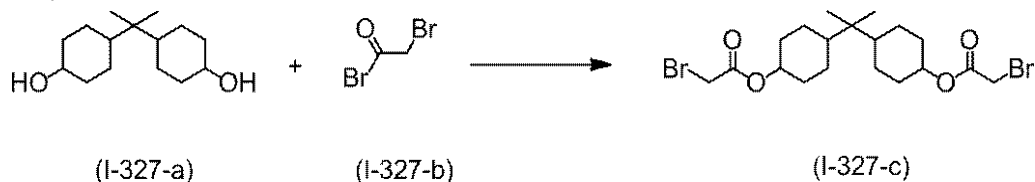
MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 193 . 1

【 0 3 4 8】

実施例 2 [式 (I - 3 2 7) で表される塩の合成]

【 0 3 4 9】

【化 1 1 1】



30

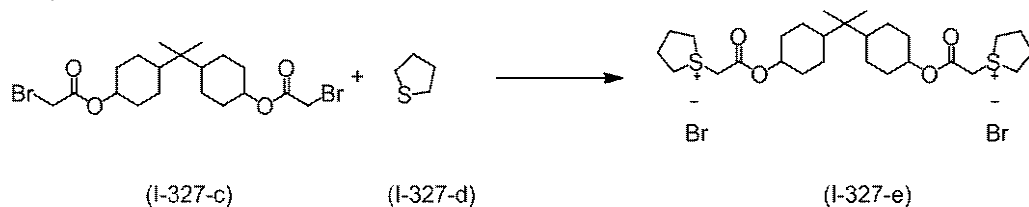
【 0 3 5 0】

式 (I - 3 2 7 - a) で表される化合物 1 2 . 0 2 部、ピリジン 9 . 4 9 部及びテトラヒドロフラン 1 2 9 . 1 部を、反応器に仕込み、4 0 で 3 0 分間攪拌した。その後、式 (I - 3 2 7 - b) で表される化合物 2 4 . 2 2 部を添加し、4 0 で 4 0 時間攪拌した。得られた反応混合液に、メタノール 3 . 8 部を添加攪拌した後、ろ過した。回収された液を濃縮した後、得られた濃縮物に、酢酸エチル 2 0 0 部及びイオン交換水 7 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。得られた有機層に、イオン交換水 7 5 部を加え、2 3 で 3 0 分間攪拌した。その後、静置し、分液して有機層を得た。この水洗操作をさらに 3 回繰り返した。回収された有機層を濃縮した後、得られた濃縮物を、カラム分取 (カラム分取条件 固定相 : メルク社製シリカゲル 6 0 - 2 0 0 メッシュ 展開溶媒 : トルエン / 酢酸エチル = 2 / 1 容量比) することにより、式 (I - 3 2 7 - c) で表される化合物 9 . 4 0 部を得た。

40

【 0 3 5 1】

【化 1 1 2】



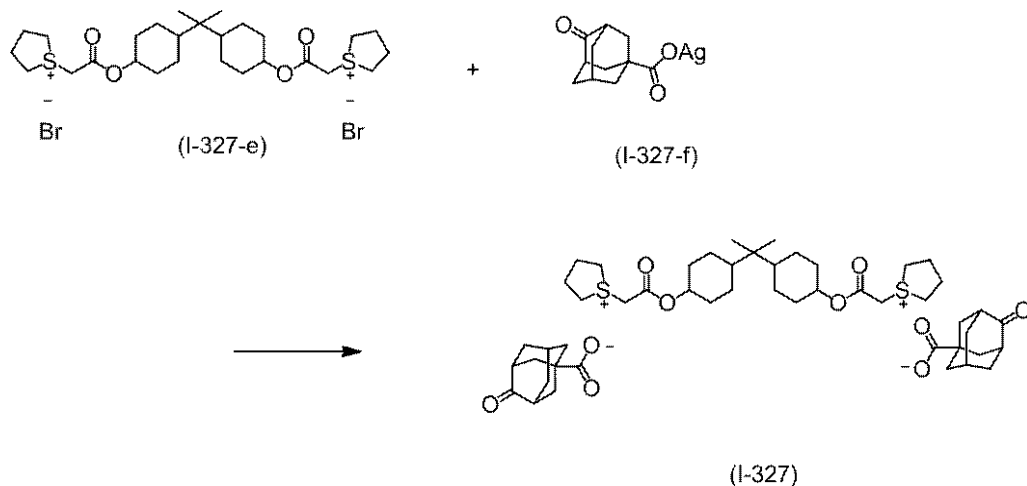
【 0 3 5 2】

式 (I - 3 2 7 - c) で表される化合物 3 . 8 6 部及びアセトニトリル 2 6 . 3 部を、反応器に仕込み、23 で 3 0 分間攪拌した。その後、式 (I - 3 2 7 - d) で表される化合物 1 . 4 1 部を添加し、23 で 2 0 時間攪拌した。得られた反応混合液をろ過することにより、式 (I - 3 2 7 - e) で表される塩 2 . 0 2 部を得た。

10

【 0 3 5 3】

【化 1 1 3】



20

【 0 3 5 4】

特開 2 0 1 1 - 3 9 5 0 2 号公報に記載された方法によって得られた式 (I - 3 2 7 - f) で表される塩 0 . 8 3 部、式 (I - 3 2 7 - e) で表される塩 1 . 8 2 部、クロロホルム 1 0 部及びイオン交換水 5 部を反応器に仕込み、23 で 1 5 時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水 5 部を添加し、水洗した。この操作を 5 回繰り返した。クロロホルム層を濃縮し、得られた残渣に、tert - ブチルメチルエーテル 1 0 部を加えて 23 で 3 0 分間攪拌した後、ろ過することにより、式 (I - 3 2 7) で表される塩 1 . 0 1 部を得た。

30

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 498.3

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 193.1

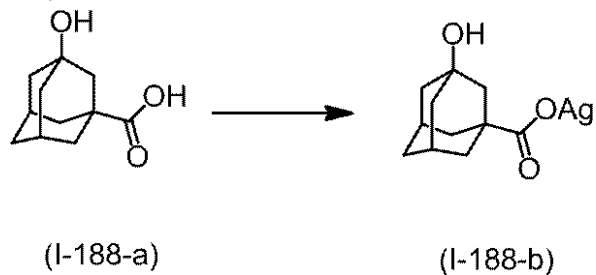
【 0 3 5 5】

実施例 3 [式 (I - 1 8 8) で表される塩の合成]

40

【 0 3 5 6】

【化 1 1 4】



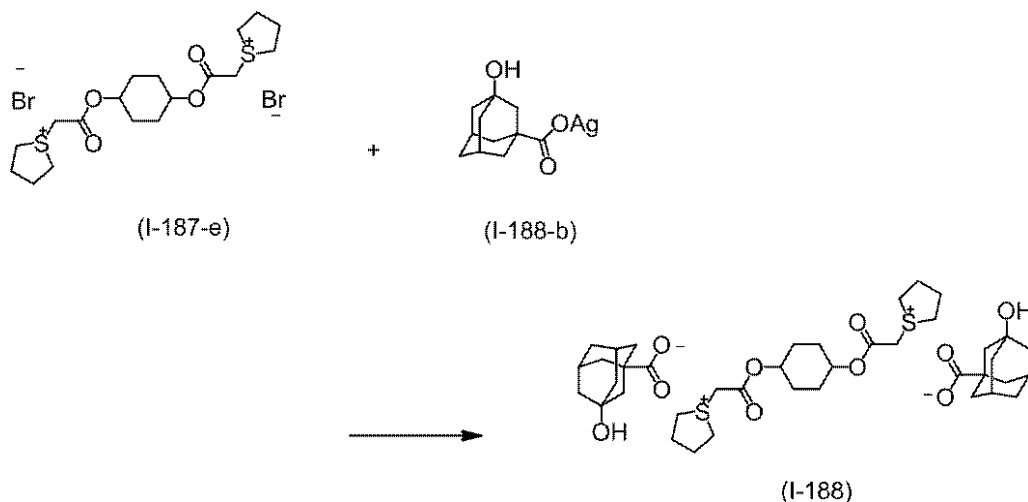
【 0 3 5 7】

50

式 (I - 188 - a) で表される化合物 21.47 部及びアセトニトリル 100 部を仕込み、23 で 30 分間攪拌した。その後、酸化銀 12.42 部を仕込み、23 で 4 時間攪拌し、ろ過した。得られた濾物に、tert - ブチルメチルエーテル 70 部を添加し、23 で 30 分間攪拌し、ろ過した。得られた濾物を乾燥することにより、式 (I - 188 - b) で表される銀塩 33.11 部を得た。

【0358】

【化115】



10

20

【0359】

式 (I - 188 - b) で表される塩 0.84 部、式 (I - 187 - e) で表される塩 1.47 部、クロロホルム 10 部及びイオン交換水 5 部を反応器に仕込み、23 で 15 時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水 5 部を添加し、水洗した。この操作を 5 回繰り返した。クロロホルム層を濃縮することにより、式 (I - 188) で表される塩 0.44 部を得た。

MASS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 374.2

MASS (ESI (-) Spectrum) : M^- 195.1

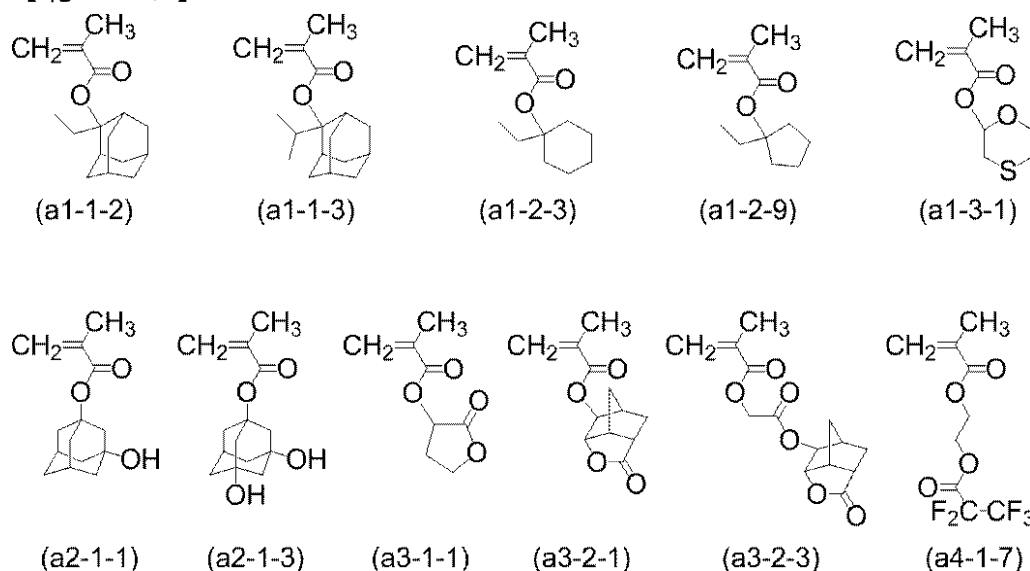
【0360】

樹脂 (A) の合成

樹脂 (A) の合成に使用した化合物を下記に示す。

【0361】

【化116】



40

【0362】

50

以下、これらの化合物をその式番号に応じて、「モノマー（a 1 - 1 - 2）」等という。

【0363】

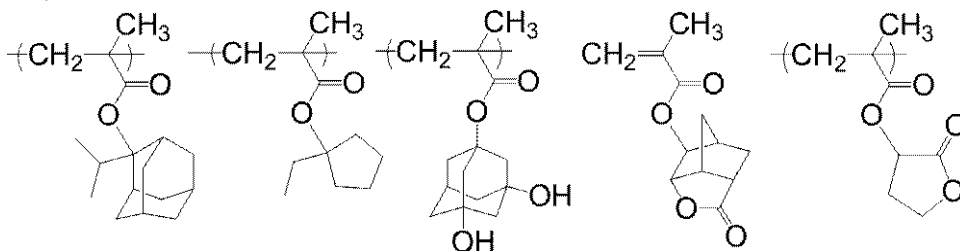
合成例 1〔樹脂 A 1 の合成〕

モノマーとして、モノマー（a 1 - 1 - 3）、モノマー（a 1 - 2 - 9）、モノマー（a 2 - 1 - 3）、モノマー（a 3 - 2 - 1）及びモノマー（a 3 - 1 - 1）を用い、そのモル比〔モノマー（a 1 - 1 - 3）：モノマー（a 1 - 2 - 9）：モノマー（a 2 - 1 - 3）：モノマー（a 3 - 2 - 1）：モノマー（a 3 - 1 - 1）〕が、45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4 - ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、0.95 mol % 及び 2.85 mol % 添加し、これらを73 で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.9×10^3 の樹脂 A 1 を収率73 % で得た。この樹脂 A 1 は、以下の構造単位を有するものである。

10

【0364】

【化117】



20

【0365】

合成例 2〔樹脂 A 2 の合成〕

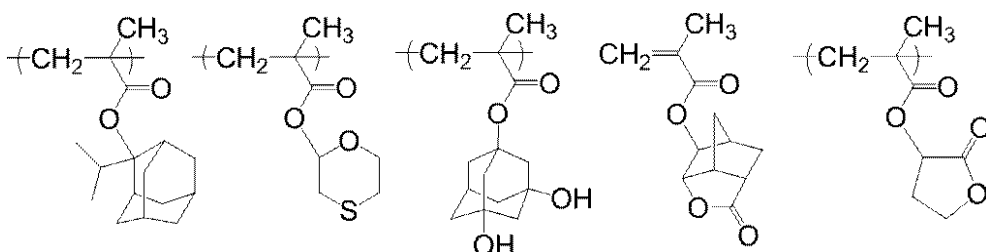
モノマーとして、モノマー（a 1 - 1 - 3）、モノマー（a 1 - 3 - 1）、モノマー（a 2 - 1 - 3）、モノマー（a 3 - 2 - 1）及びモノマー（a 3 - 1 - 1）を用い、そのモル比〔モノマー（a 1 - 1 - 3）：モノマー（a 1 - 3 - 1）：モノマー（a 2 - 1 - 3）：モノマー（a 3 - 2 - 1）：モノマー（a 3 - 1 - 1）〕が、45：14：2.5：22：16.5となるように混合し、全モノマー量の1.5質量倍のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス（2，4 - ジメチルバレロニトリル）を全モノマー量に対して各々、0.95 mol % 及び 2.85 mol % 添加し、これらを73 で約5時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール/水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて得られる溶解液をメタノール溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を2回行い、重量平均分子量 7.6×10^3 の樹脂 A 2 を収率68 % で得た。この樹脂 A 2 は、以下の構造単位を有するものである。

30

40

【0366】

【化118】



50

【 0 3 6 7 】

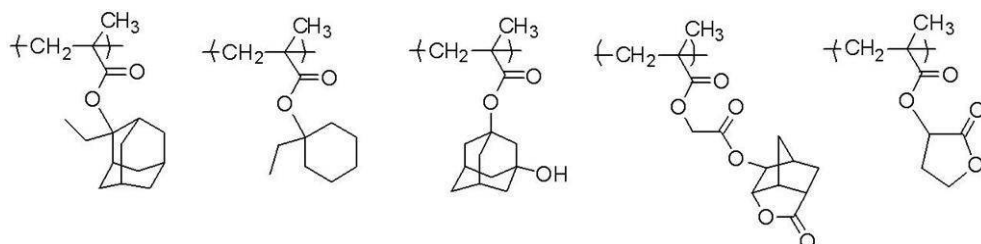
合成例 3〔樹脂 A 3 の合成〕

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

10

【 0 3 6 8 】

【化 1 1 9】



20

【 0 3 6 9 】

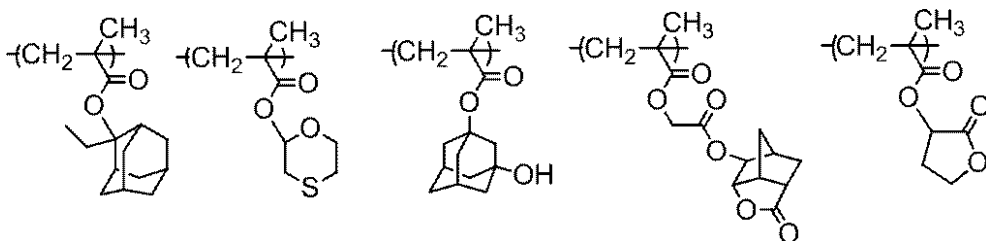
合成例 4〔樹脂 A 4 の合成〕

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

30

【 0 3 7 0 】

【化 1 2 0】



40

【 0 3 7 1 】

合成例 5〔樹脂 A 5 の合成〕

モノマー (a 1 - 1 - 3)、モノマー (a 1 - 2 - 3)、モノマー (a 2 - 1 - 1)、モノマー (a 3 - 2 - 3) 及びモノマー (a 3 - 1 - 1) を、そのモル比〔モノマー (a

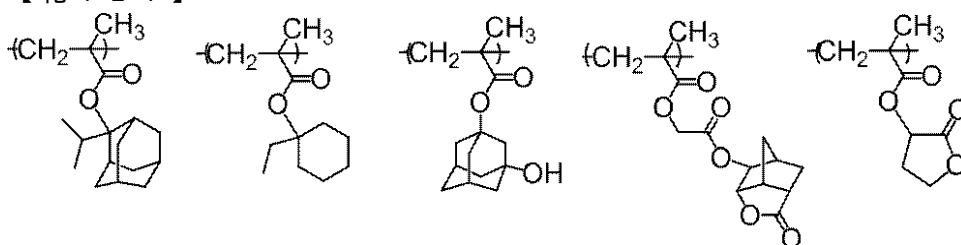
50

1 - 1 - 3) : モノマー (a 1 - 2 - 3) : モノマー (a 2 - 1 - 1) : モノマー (a 3 - 2 - 3) : モノマー (a 3 - 1 - 1) } が、28 : 14 : 6 : 21 : 31 となるように混合し、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。この溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、1 mol % 及び 3 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 8.5×10^3 の共重合体 A 5 を収率 74 % で得た。この樹脂 A 5 は、以下の構造単位を有するものである。

10

【 0 3 7 2 】

【 化 1 2 1 】



【 0 3 7 3 】

20

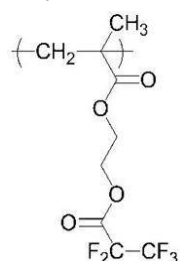
合成例 6 [樹脂 X 1 の合成]

モノマーとして、モノマー (a 4 - 1 - 7) を用い、全モノマー量の 1.5 質量倍のジオキサンを加えて溶液とした。当該溶液に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を全モノマー量に対して各々、0.7 mol % 及び 2.1 mol % 添加し、これらを 75 で約 5 時間加熱した。得られた反応混合物を、大量のメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過した。かくして得られた樹脂を再び、ジオキサンに溶解させて得られる溶解液をメタノール / 水混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、この樹脂をろ過するという再沈殿操作を 2 回行い、重量平均分子量 1.8×10^4 の樹脂 X 1 を収率 77 % で得た。この樹脂 X 1 は、以下の構造単位を有するものである。

30

【 0 3 7 4 】

【 化 1 2 2 】



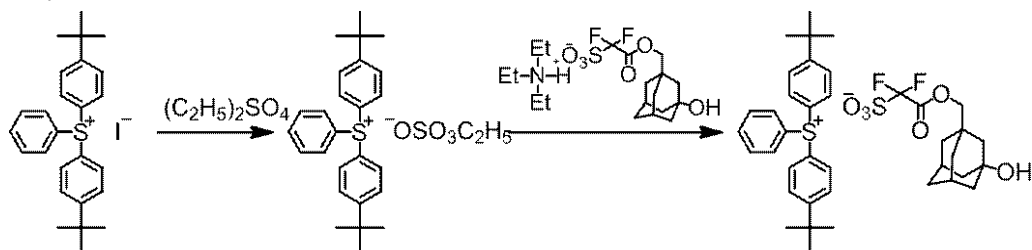
【 0 3 7 5 】

40

合成例 7 : 式 (B 1 - 5) で表される塩の合成

【 0 3 7 6 】

【化 1 2 3】



(B1-5-a)

(B1-5-b)

(B1-5-c)

(B1-5-d)

(B1-5)

10

【 0 3 7 7】

式 (B 1 - 5 - a) で表される塩 5 0 . 4 9 部及びクロロホルム 2 5 2 . 4 4 部を反応器に仕込み、2 3 で 3 0 分間攪拌した後、式 (B 1 - 5 - b) で表される化合物 1 6 . 2 7 部を滴下し、2 3 で 1 時間攪拌することにより、式 (B 1 - 5 - c) で表される塩を含む溶液を得た。得られた式 (B 1 - 5 - c) で表される塩を含む溶液に、式 (B 1 - 5 - d) で表される塩 4 8 . 8 0 部及びイオン交換水 8 4 . 1 5 部を添加し、2 3 で 1 2 時間攪拌した。得られた反応液が 2 層に分離していたので、クロロホルム層を分液して取り出し、更に、該クロロホルム層にイオン交換水 8 4 . 1 5 部を添加し、水洗した。この操作を 5 回繰り返した。得られたクロロホルム層に、活性炭 3 . 8 8 部を添加攪拌し、ろ過した。回収されたる液を濃縮し、得られた残渣に、アセトニトリル 1 2 5 . 8 7 部を添加攪拌し、濃縮した。得られた残渣に、アセトニトリル 2 0 . 6 2 部及び t e r t - プチルメチルエーテル 3 0 9 . 3 0 部を加えて 2 3 で 3 0 分間攪拌し、上澄み液を除去し、濃縮した。得られた残渣に、n - ヘプタン 2 0 0 部を添加、2 3 で 3 0 分間攪拌し、ろ過することにより、式 (B 1 - 5) で表される塩 6 1 . 5 4 部を得た。

20

M A S S (E S I (+) S p e c t r u m) : M⁺ 3 7 5 . 2

M A S S (E S I (-) S p e c t r u m) : M⁻ 3 3 9 . 1

【 0 3 7 8】

< レジスト組成物の調製 >

表 1 0 に示すように、各成分を混合して溶解し、さらに孔径 0 . 2 μ m のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

30

【 0 3 7 9】

【表 10】

| レジスト組成物 | 樹脂 | 塩(I) | 酸発生剤(B) | PB/PEB |
|---------|---------------|------------|-----------|-------------|
| 組成物1 | A3=10部 | I-327=0.1部 | B1-3=0.6部 | 105°C/105°C |
| 組成物2 | A4=10部 | I-187=0.1部 | B1-3=0.6部 | 105°C/105°C |
| 組成物3 | A4=10部 | I-327=0.1部 | B1-3=0.6部 | 105°C/105°C |
| 組成物4 | A4/X1=10/0.7部 | I-187=0.1部 | B1-3=0.6部 | 105°C/105°C |
| 組成物5 | A5/X1=10/0.7部 | I-187=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物6 | A3/X1=10/0.7部 | I-187=0.1部 | B1-3=0.6部 | 105°C/105°C |
| 組成物7 | A4/X1=10/0.7部 | I-327=0.1部 | B1-3=0.6部 | 105°C/105°C |
| 組成物8 | A5/X1=10/0.7部 | I-327=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物9 | A5=10部 | I-187=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物10 | A5=10部 | I-327=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物11 | A1/X1=10/0.7部 | I-187=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物12 | A2/X1=10/0.7部 | I-187=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物13 | A1/X1=10/0.7部 | I-327=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物14 | A2/X1=10/0.7部 | I-327=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物15 | A4/X1=10/0.7部 | I-188=0.1部 | B1-3=0.6部 | 105°C/105°C |
| 組成物16 | A1/X1=10/0.7部 | I-187=0.1部 | B1-5=0.6部 | 90°C/85°C |
| 組成物17 | A1/X1=10/0.7部 | I-188=0.1部 | B1-5=0.6部 | 90°C/85°C |
| 比較組成物1 | A5=10部 | Z1=0.1部 | B1-3=0.6部 | 90°C/85°C |

10

20

【0380】

< 樹脂 >

A 1 : 樹脂 A 1

A 2 : 樹脂 A 2

A 3 : 樹脂 A 3

A 4 : 樹脂 A 4

A 5 : 樹脂 A 5

X 1 : 樹脂 X 1

【0381】

< 塩 (I) >

I - 187 : 式 (I - 187) で表される塩

I - 327 : 式 (I - 327) で表される塩

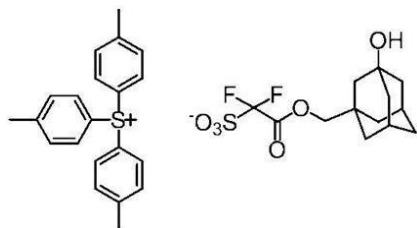
I - 188 : 式 (I - 188) で表される塩

< 酸発生剤 (B) >

B 1 - 3 : 特開 2010 - 152341 号公報の実施例に従って合成

【0382】

【化 124】



40

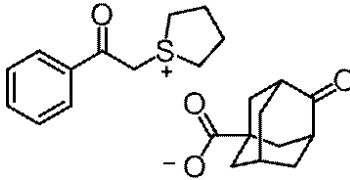
【0383】

B 1 - 5 : 式 (B 1 - 5) で表される塩

Z 1 : 特開 2011 - 39502 号公報の実施例に従って合成

【0384】

【化 1 2 5】



【 0 3 8 5】

< 溶 剤 >

| | |
|--------------------------|---------|
| プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 2 6 5 部 |
| プロピレングリコールモノメチルエーテル | 2 0 部 |
| 2 - ヘプタノン | 2 0 部 |
| - ブチロラクトン | 3 . 5 部 |

10

【 0 3 8 6】

実施例 4 ~ 1 4 及び比較例 1

< ポジ型レジストパターンの製造 >

1 2 インチのシリコン製ウェハ上に、有機反射防止膜用組成物 [A R C - 2 9 ; 日産化学 (株) 製] を塗布して、2 0 5 、 6 0 秒の条件でベークすることによって、厚さ 7 8 n m の有機反射防止膜を形成した。

有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥 (プリベーク) 後の膜厚が 8 5 n m となるようにスピンコートした。

20

得られたシリコンウェハを、ダイレクトホットプレート上にて、表 1 0 の「 P B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間プリベークして、シリコンウェハ上に組成物層を形成した。このようにして形成された組成物層に、液浸露光用 A r F エキシマレーザステッパー [X T : 1 9 0 0 G i ; A S M L 社製、NA = 1 . 3 5 、 3 / 4 A n n u l a r X - Y 偏光] で、ラインアンドスペースパターン (ピッチ 1 0 0 n m / ライン幅 5 0 n m) を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

露光後、ホットプレート上にて、表 1 0 の「 P E B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに 2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 6 0 秒間のパドル現像を行い、レジストパターンを得た。

30

【 0 3 8 7】

得られたレジストパターンにおいて、ラインパターンの幅が 5 0 n m となる露光量を実効感度とした。

【 0 3 8 8】

< ラインエッジラフネス評価 (L E R) >

得られたレジストパターンについて、壁面の凹凸の振れ幅を走査型電子顕微鏡で観察測定した。この振れ幅が、

3 . 5 n m 以下であるものを 、

3 . 5 n m を超えるものを x とした。結果を表 1 1 に示す。括弧内の数値は、振れ幅 (n m) を示す。

40

【 0 3 8 9】

【表 1 1】

| | レジスト組成物 | LER |
|-------|---------|---------|
| 実施例4 | 組成物1 | ○(3.39) |
| 実施例5 | 組成物2 | ○(3.38) |
| 実施例6 | 組成物3 | ○(3.36) |
| 実施例7 | 組成物4 | ○(3.39) |
| 実施例8 | 組成物5 | ○(3.38) |
| 実施例9 | 組成物6 | ○(3.39) |
| 実施例10 | 組成物7 | ○(3.37) |
| 実施例11 | 組成物8 | ○(3.36) |
| 実施例12 | 組成物9 | ○(3.40) |
| 実施例13 | 組成物10 | ○(3.41) |
| 実施例14 | 組成物15 | ○(3.34) |
| 比較例1 | 比較組成物1 | ×(3.68) |

10

【0390】

実施例15～22及び比較例2

<ネガ型レジストパターンの製造>

12インチのシリコンウェハ上に、有機反射防止膜用組成物[ARC-29;日産化学(株)製]を塗布して、205、60秒の条件でベークすることによって、厚さ78nmの有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記のレジスト組成物を乾燥(プリベーク)後の組成物層の膜厚が100nmとなるようにスピンコートした。塗布後、このシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表10の「PB」欄に記載された温度で60秒間プリベークして、シリコンウェハ上に組成物層を形成した。

20

このようにして形成された組成物層に、液浸露光用ArFエキシマレーザステッパー[XT:1900Gi;ASML社製、NA=1.35、Annular、 $\sigma_{out}=0.85$ 、 $\sigma_{in}=0.65$ XY-pol、照明]で、トレンチパターン(ピッチ120nm/トレンチ幅40nm)を形成するためのマスクを用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。なお、液浸媒体としては超純水を使用した。

30

露光後、ホットプレート上にて、表10の「PEB」欄に記載された温度で60秒間ポストエキスポージャーベークを行った。次いで、このシリコンウェハ上の組成物層を、現像液として酢酸ブチル(東京化成工業(株)製)を用いて、23で20秒間ダイナミックディスペンス法によって現像を行うことにより、ネガ型レジストパターンを製造した。

【0391】

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

【0392】

<ラインエッジラフネス評価(LER)>

得られたレジストパターンについて、壁面の凹凸の振れ幅を走査型電子顕微鏡で観察測定した。この振れ幅が、

40

3nm以下であるものを、

3nmを超えるものを×とした。結果を表12に示す。括弧内の数値は、振れ幅(nm)を示す。

【0393】

【表 1 2】

| | レジスト組成物 | LER |
|-------|---------|---------|
| 実施例15 | 組成物9 | ○(2.92) |
| 実施例16 | 組成物10 | ○(2.93) |
| 実施例17 | 組成物11 | ○(2.82) |
| 実施例18 | 組成物12 | ○(2.83) |
| 実施例19 | 組成物13 | ○(2.83) |
| 実施例20 | 組成物14 | ○(2.85) |
| 実施例21 | 組成物16 | ○(2.78) |
| 実施例22 | 組成物17 | ○(2.76) |
| 比較例2 | 比較組成物1 | ×(3.12) |

10

【産業上の利用可能性】

【0394】

本発明の塩によれば、該塩を含むレジスト組成物から、優れたラインエッジラフネスのレジストパターンを製造することができたため、半導体の微細加工に有用である。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | テーマコード(参考) |
|-----------------------|------------------|----------------|------------|
| C 0 7 C 381/12 | (2006.01) | C 0 7 C 381/12 | |
| C 0 7 C 62/24 | (2006.01) | C 0 7 C 62/24 | |
| C 0 9 K 3/00 | (2006.01) | C 0 9 K 3/00 | K |
| H 0 1 L 21/027 | (2006.01) | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |

(72)発明者 古山 文穂

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF14P AF18P AF19P AF21P AF22P AF38P AF41P AF70P AH04 AH17
 AH19 AH23 AJ14X AJ65X AJ68X AJ69X AM22P AM99P AN38P AN39P
 AN45P AN54P BA02P CA12 CB09 CC01 CC03 CC15 FA03 FA05
 FA23
 4H006 AA01 AA03 AB78 BJ30 BM10 BM71 BN20 BR70 BS70