

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)



PCT



(10) 国際公開番号
WO 2012/014435 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/38 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/004179
- (22) 国際出願日: 2011年7月25日(25.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-172403 2010年7月30日(30.07.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内2-5-2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 越後 雅敏 (ECHIGO, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2012/014435 A1

(54) Title: COMPOUND, RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 化合物、感放射線性組成物及びレジストパターン形成方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a compound which has a high solubility in a safe solvent, is highly sensitive, and produces a good resist pattern shape; a radiation-sensitive composition containing the compound; and a method for forming a resist pattern using the composition. [Solution] A compound (B) obtained by reacting a cyclic polyphenolic compound (A) with a compound (C) having a specific structure; a radiation-sensitive composition containing the compound (B); and a method for forming a resist pattern using the composition.

(57) 要約: 安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ得られるレジストパターン形状が良好な化合物、それを含む感放射線性組成物、及び該組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。ポリフェノール系環状化合物(A)と特定構造を有する化合物(C)との反応により得られる化合物(B)、それを含む感放射線性組成物、及び、該組成物を用いるレジストパターン形成方法を解決手段とする。

明 細 書

発明の名称：

化合物、感放射線性組成物及びレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト材料として有用な化合物、これを用いた感放射線性組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の微細化に伴って、例えば極端紫外光（13.5 nm）や電子線を用いたリソグラフィプロセスの開発が精力的に進められている。それらに対応する化学増感型ポジ型レジストのベースとなる基材としては、高分子系である、ノボラック型フェノール系樹脂や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂（メタ）アクリル酸系樹脂などが主として検討されている。しかしながら、高分子系は分子量が1万～10万程度と大きく、分子量分布も広いため、高分子系レジストを用いるリソグラフィでは、微細パターン表面にラフネスが生じるという問題点がある。そこで最近では、低分子系である、ポリフェノール系化合物、カリックスアレーン系化合物に、酸の作用により分解する酸解離性官能基を導入した化合物の開発が盛んに行われており、高分子系と比較し微細パターンのラフネスを低下させる報告例もある。また低分子系材料としては、カリックスアレーン系化合物が主骨格に剛直な環状構造を有し、パターンを形成するために必要とされる十分な耐熱性を有するため、有望視されている。

[0003] 酸解離性官能基としては、一官能のアルコキシメチル基、アルコキシエチル基及び三級アルコキシ基が、主に用いられている。しかしながら、それらを導入した化合物では、得られる微細パターンに倒れが生じ易いという課題があった（特許文献1）。

[0004] また高分子系材料を用いて得られるパターンのラフネスの低減やパターン倒れ抑制を目的として、多官能の酸解離性官能基を用いた検討も盛んである

(特許文献2～7)。しかしながら、多官能の酸解離性官能基をカリックスアレーン系化合物に導入した報告例はない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2009-173623号公報
特許文献2：特開平11-344808号公報
特許文献3：特開2000-098613号公報
特許文献4：特開2005-308977号公報
特許文献5：特開2006-2073号公報
特許文献6：特開2006-3846号公報
特許文献7：特開2007-206371号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、安全溶媒に対する溶解性が高く、得られるレジストパターンの倒れが抑制できるとともに、レジストパターンのラフネスを低減できる化合物、またそれを含む感放射線性組成物、及び、該感放射線性組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することにある。

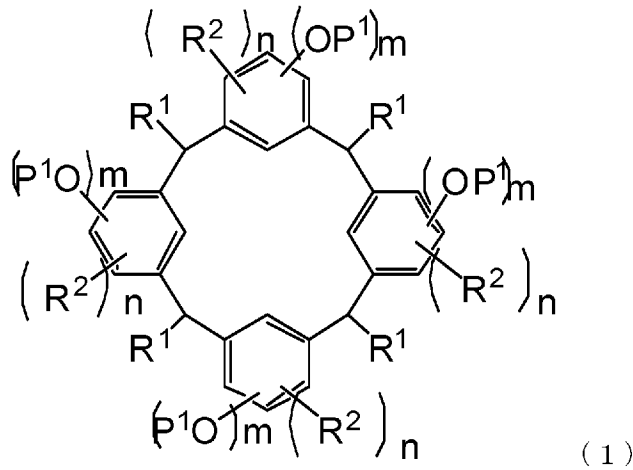
課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは上記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、特定構造を有する化合物がレジストパターンの倒れを抑制できるとともに、ラフネスの小さいレジストパターンを実現できることを見出し、本発明の完成に到った。

すなわち、本発明はつぎの通りである。

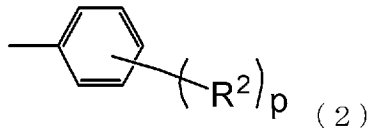
1. 下記式(1)で示されるポリフェノール系環状化合物(A)と下記式(3)で示される化合物との反応により得られる化合物(B)。

[化1]



(式(1)中、 R^1 は、独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又は下記式(2)で表わされる基であり、

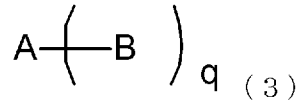
[化2]



R^2 は、独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、ハロゲン原子及び炭素数1～20のアルキルシリル基からなる群から選択される官能基、又は炭素数2～20の置換メチル基、炭素数3～20の1-置換エチル基、炭素数4～20の1-置換-n-プロピル基、炭素数3～20の1-分岐アルキル基、炭素数1～20のシリル基、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20の1-置換アルコキシアルキル基、炭素数2～20の環状エーテル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基及びアルコキシカルボニルアルキル基からなる群から選択される酸解離性官能基であり、 P^1 は、独立して、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基であり、 m は1～4の整数であり、 n は0～3の整数であり、 p は0～5の整数である。但し、化合物(A)は少なくとも1つのフェノール性水酸基又はカルボキシル基を有

する。)

[化3]

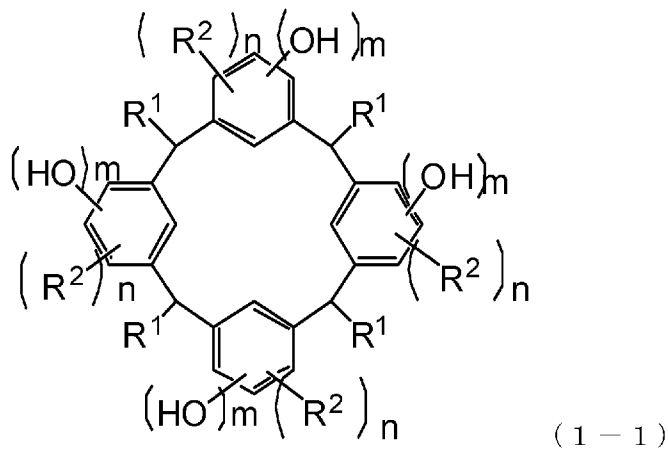


(式(3)中、Aは炭素数1~18の脂肪族炭化水素基、炭素数3~18の脂環族炭化水素基又は炭素数6~24の芳香族炭化水素基であり、Bは酸架橋性反応基であり、qは2~4の整数である。)

2. 前記酸架橋性反応基が、ビニルオキシ基、ハロメチル基、ハロカルボニル基及びカルボキシル基からなる群から選ばれるいずれかひとつである第1項記載の化合物(B)。

3. 前記化合物(A)が下記式(1-1)で示される化合物である第1項記載の化合物(B)。

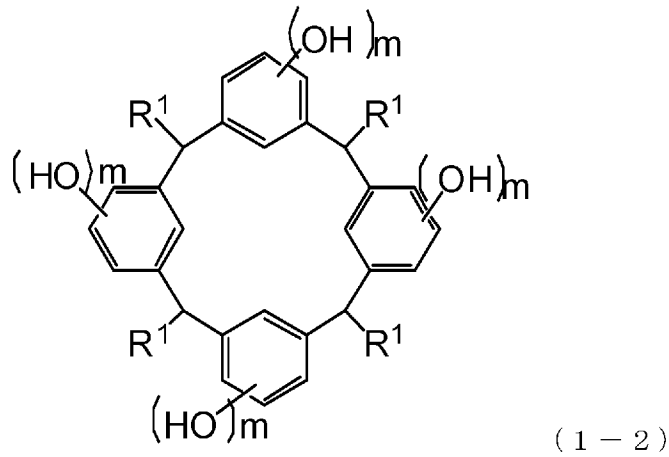
[化4]



(式(1-1)中、R¹、R²、m、nは前記と同様である。)

4. 前記化合物(A)が下記式(1-2)で示される化合物である第3項記載の化合物(B)。

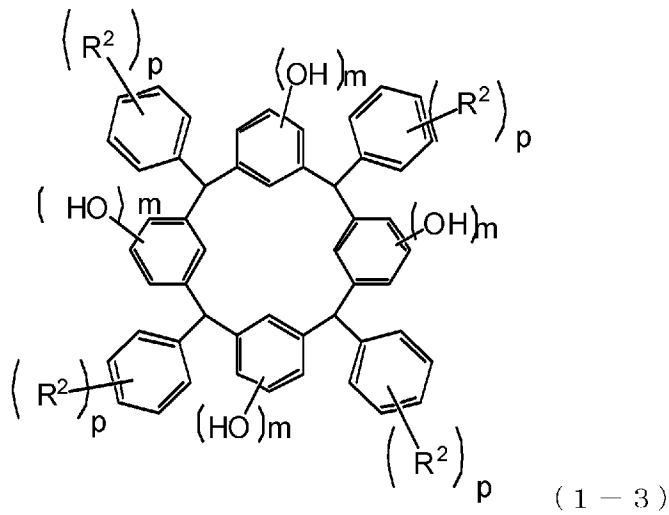
[化5]



(式 (1-2) 中、R¹、mは前記と同様である。)

5. 前記化合物 (A) が下記式 (1-3) で示される化合物である第4項記載の化合物 (B)。

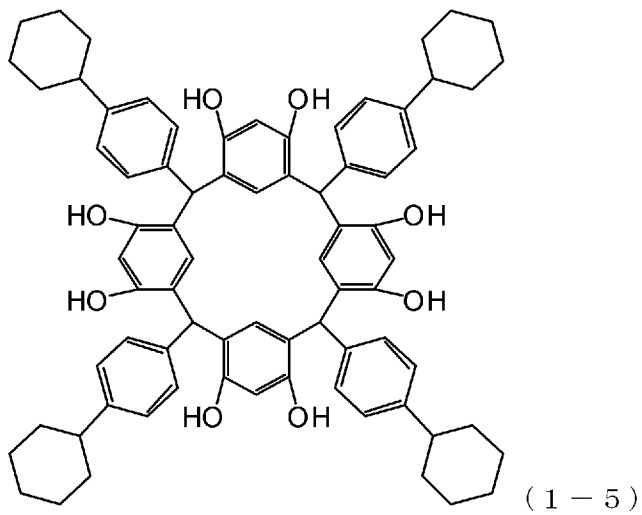
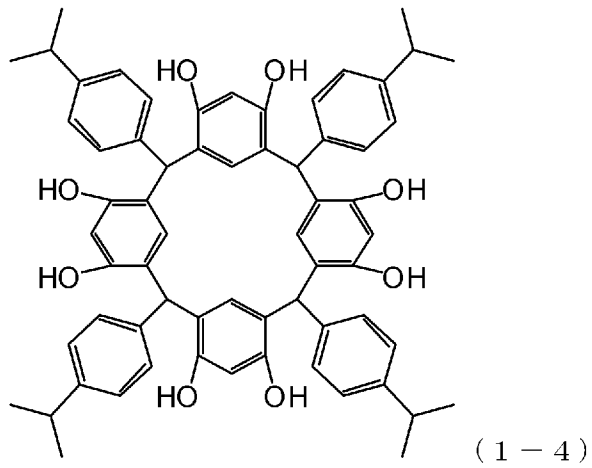
[化6]



(式 (1-3) 中、R²、m、pは前記と同様である。)

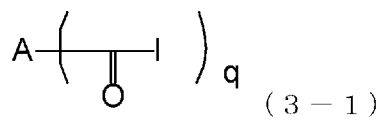
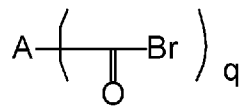
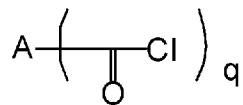
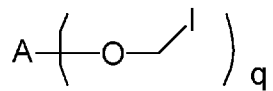
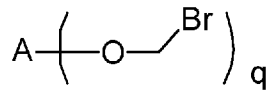
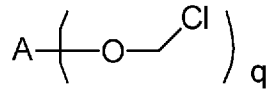
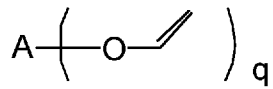
6. 前記化合物 (A) が下記式 (1-4) 又は式 (1-5) で示される化合物である第5項記載の化合物 (B)。

[化7]



7. 前記化合物 (C) が下記式 (3-1) で示される化合物群から選ばれる
いずれかの化合物である第1項記載の化合物 (B)。

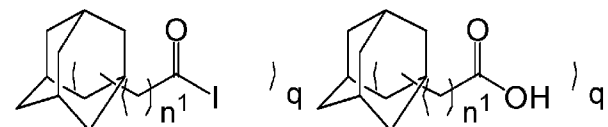
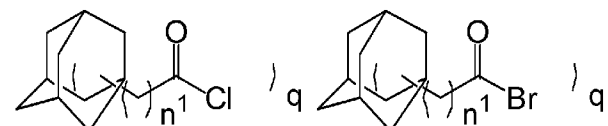
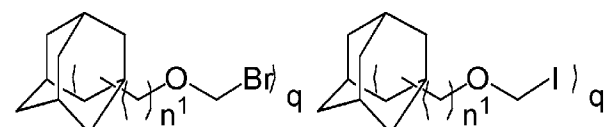
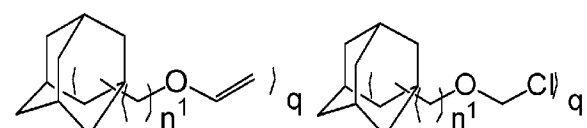
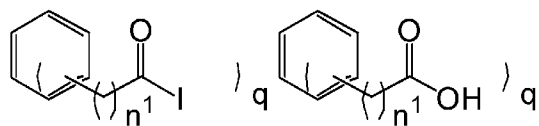
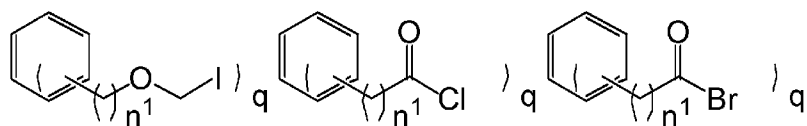
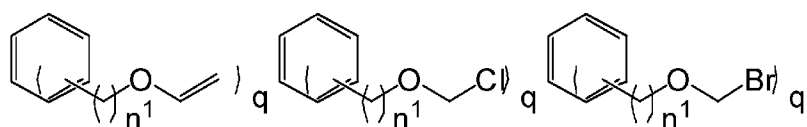
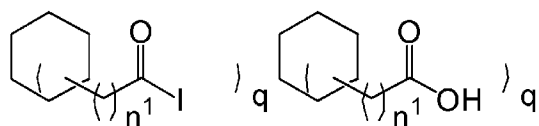
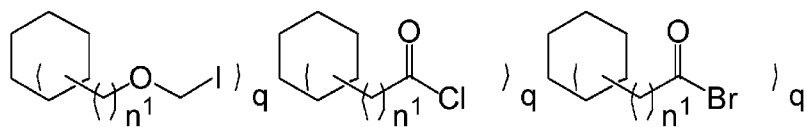
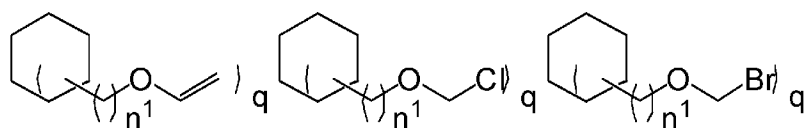
[化8]

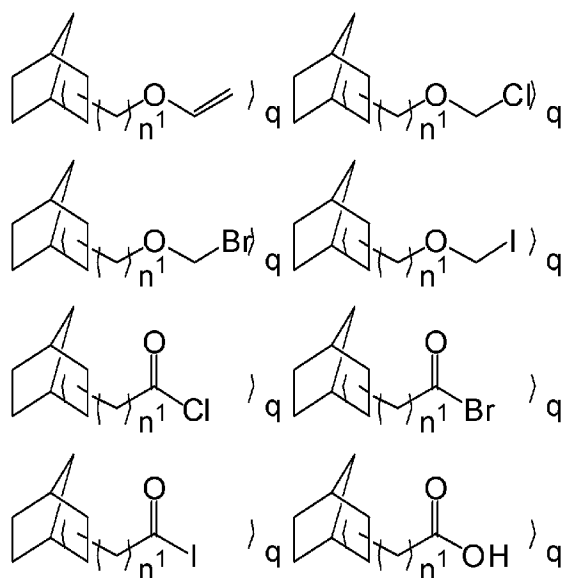


(式(3-1)中、A、qは前記と同様である。)

8. 前記化合物(C)が下記式(3-2)で示される化合物群から選ばれるいずれかの化合物である第7項記載の化合物(B)。

[化9]



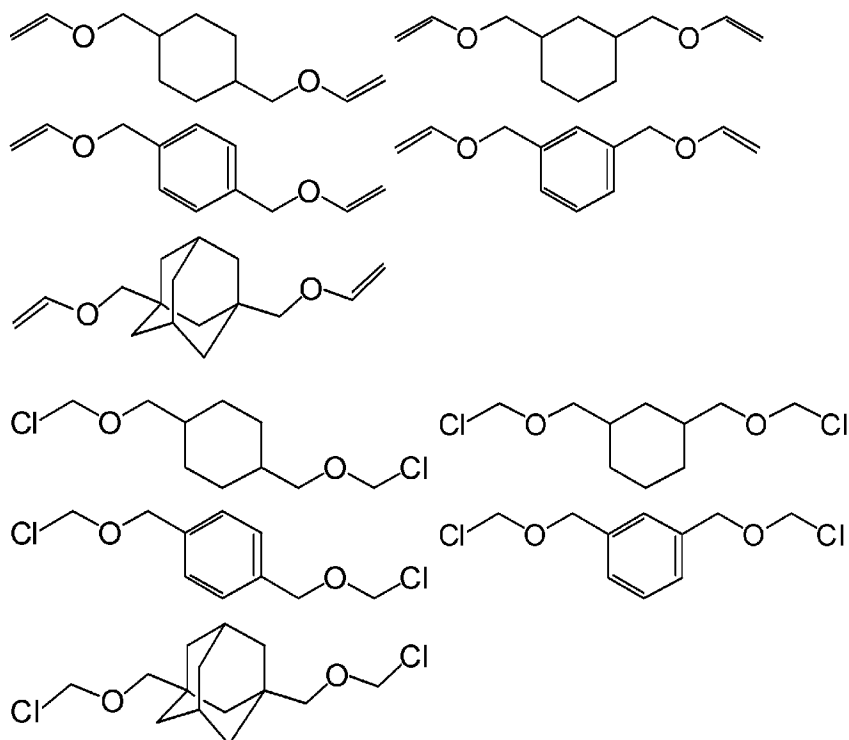


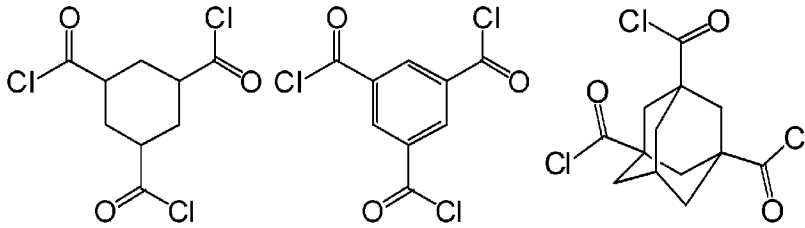
(3-2)

(式(3-2)中、 n^1 は0~2の整数であり、 q は2~4の整数である。)

9. 前記化合物(C)が下記式(3-3)で示される化合物群から選ばれるいずれかの化合物である第8項記載の化合物(B)。

[化10]





(3-3)

10. 第1項～第9項のいずれかに記載の化合物(B)と、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線(EUV)、X線及びイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤(D)と、酸拡散制御剤(E)と、溶媒とを含むポジ型感放射線性組成物。

11. 前記組成物が固形成分1～80重量%及び溶媒20～99重量%である第10項記載のポジ型感放射線性組成物。

12. 第10項又は第11項記載のポジ型感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えるレジストパターン形成方法。

発明の効果

[0008] 本発明により、安全溶媒に対する溶解性が高く、得られるレジストパターンの倒れを抑制できるとともに、ラフネスを低減できる化合物、それを含むポジ型感放射線性組成物、及び該感放射線性組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

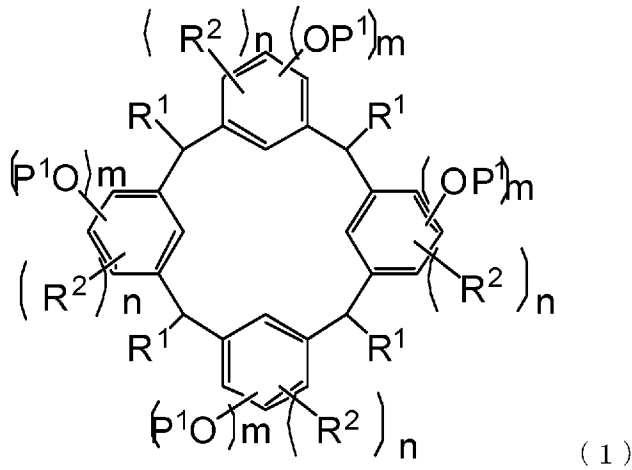
[0009] [化合物]

以下、本発明による化合物についてを詳細に説明する。

本発明は、下記式(1)で示されるポリフェノール系環状化合物(A)と、下記式(3)で示される化合物(C)との反応によって得られる化合物(B)である。

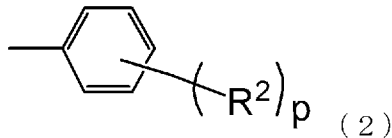
[0010]

[化11]



(式 (1) 中、 R^1 は独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又は下記式 (2) で表わされる基であり、

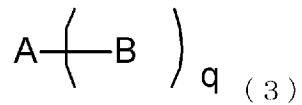
[化12]



R^2 は、独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、ハロゲン原子及び炭素数1～20のアルキルシリル基からなる群から選択される官能基、又は炭素数2～20の置換メチル基、炭素数3～20の1-置換エチル基、炭素数4～20の1-置換-n-プロピル基、炭素数3～20の1-分岐アルキル基、炭素数1～20のシリル基、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20の1-置換アルコキシアルキル基、炭素数2～20の環状エーテル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基及びアルコキシカルボニルアルキル基からなる群から選択される酸解離性官能基であり、 P^1 は、独立して、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基であり、 m は1～4の整数であり、 n は0～3の整数であり、 p は0～5の整数である。但し、化合物 (A) は少なくとも1つのフェノール性水酸基又はカルボキシル基を有

する。)

[0011] [化13]



(式(3)中、Aは炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、炭素数3～18の脂環族炭化水素基又は炭素数6～24の芳香族炭化水素基であり、Bは酸架橋性反応基であり、qは2～4の整数である。)

[0012] 前記炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がさらに好ましい。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、ウンデシル基等を挙げることができる。

前記炭素数3～20のシクロアルキル基としては、炭素数3～12のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3～6のシクロアルキル基がさらに好ましい。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、シクロドデシル基、シクロウンデシル基等を挙げることができる。

前記炭素数6～20のアリール基としては、炭素数6～12のアリール基が好ましく、炭素数6のアリール基がさらに好ましい。例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラシル基、フェナントシル基、ピレニル基等を挙げることができる。

前記炭素数1～20のアルコキシ基としては、炭素数1～12のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～6のアルコキシ基がさらに好ましい。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、ドデシルオキシ基、ウンデシルオキシ基等を挙げることができる。

前記複素環基としては、環構成原子としてN、OおよびSからなる群より

選ばれるヘテロ原子を1～4個含む複素環基を含む炭素数1～12の複素環基が好ましく、炭素数1～6の複素環基がさらに好ましい。例えば、キノリル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリル基、ベンゾイミダゾリル基、フリル基、チエニル基、チアゾリル基、ピリジル基もしくはピリミジル基等を挙げることができる。

前記ハロゲン原子としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等を挙げることができる。

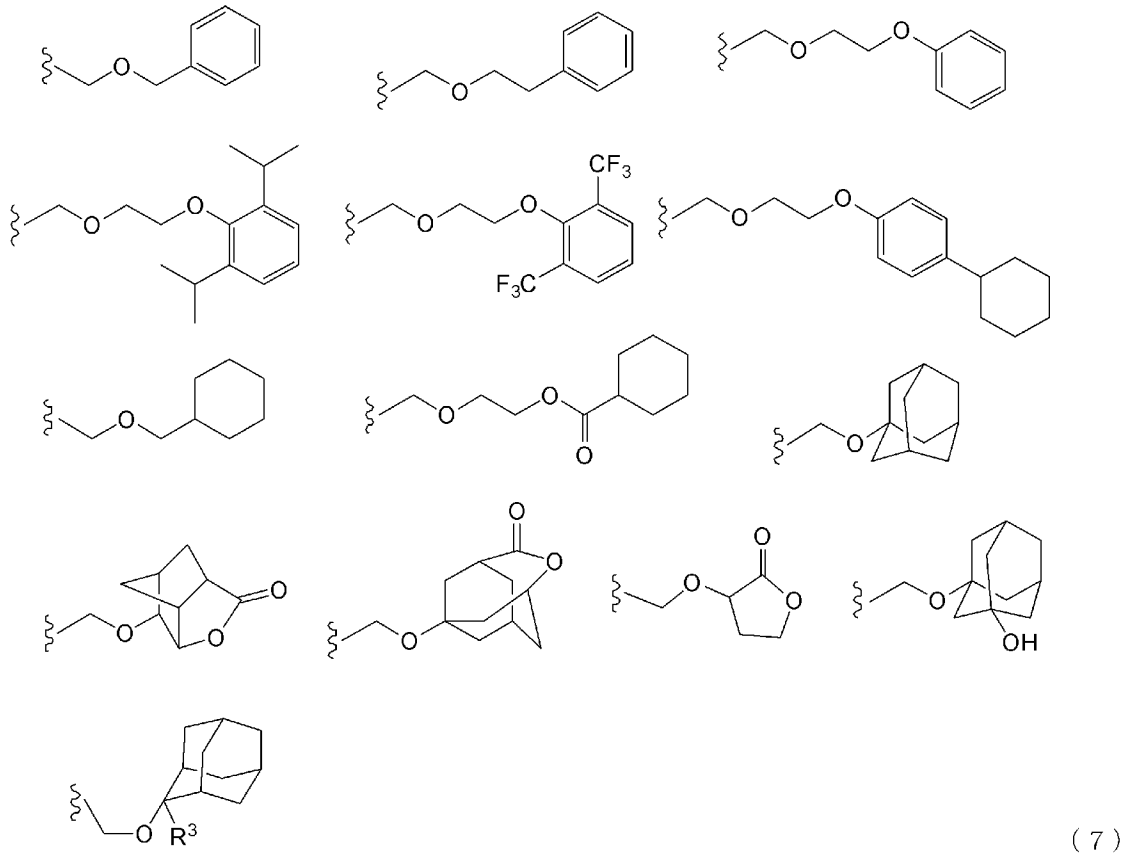
炭素数1～20のアルキルシリル基としては、炭素数1～12のアルキルシリル基が好ましく、炭素数1～6のアルキルシリル基がさらに好ましい。例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、デシルシリル基、ドデシルシリル基、ウンデシルシリル基等を挙げることができる。

[0013] 前記酸解離性官能基は、K r FやA r F用の化学増幅型レジスト組成物に用いられるヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂等において提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基、環状エーテル基、およびアルコキシカルボニル基などが好ましく挙げられる。前記酸解離性官能基は、架橋性官能基を有さないことが好ましい。

[0014] 置換メチル基としては、通常、炭素数2～20の置換メチル基であり、炭素数4～18の置換メチル基が好ましく、炭素数6～16の置換メチル基がさらに好ましい。例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基、2-メチルプロポキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、フェニルオキシメチル基、1-シクロペンチルオキシメチル基、1-シクロヘキシルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メト

キシフェナシル基、ピペロニル基、および下記式（7）で示される置換基等を挙げることができる。

[0015] [化14]

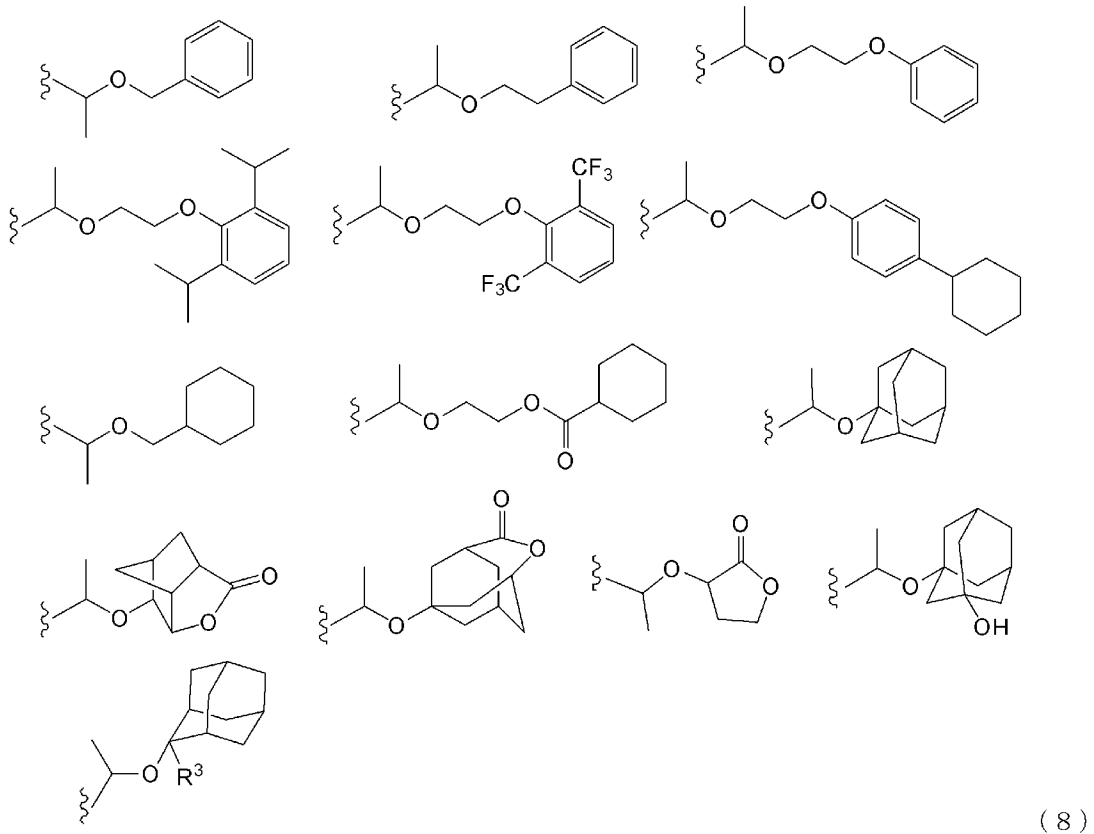


(式（7）中、 R^3 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。)

[0016] 1-置換エチル基としては、通常、炭素数3～20の1-置換エチル基であり、炭素数5～18の1-置換エチル基が好ましく、炭素数7～16の置換エチル基がさらに好ましい。例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、*t*-ブトキシエチル基、2-メチルプロポキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-シクロペンチルオキ

シエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、および下記式(8)で示される置換基等を挙げることができる。

[0017] [化15]



(式(8)中、 R^3 は、前記と同様である。)

[0018] 1-置換-n-プロピル基としては、通常、炭素数4~20の1-置換-n-プロピル基であり、炭素数6~18の1-置換-n-プロピル基が好ましく、炭素数8~16の1-置換-n-プロピル基がさらに好ましい。例えば、1-メトキシ-n-プロピル基および1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げることができる。

1-分岐アルキル基としては、通常、炭素数3~20の1-分岐アルキル基であり、炭素数5~18の1-分岐アルキル基が好ましく、炭素数7~16の分岐アルキル基がさらに好ましい。例えば、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチル

ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2-メチルアダマンチル基、および2-エチルアダマンチル基等を挙げることができる。

[0019] シリル基としては、通常、炭素数1~20のシリル基であり、炭素数3~18のシリル基が好ましく、炭素数5~16のシリル基がさらに好ましい。例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジエチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基およびトリフェニルシリル基等を挙げることができる。

アシル基としては、通常、炭素数2~20のアシル基であり、炭素数4~18のアシル基が好ましく、炭素数6~16のアシル基がさらに好ましい。例えば、アセチル基、フェノキシアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、アダマンチルカルボニル基、ベンゾイル基およびナフトイル基等を挙げることができる。

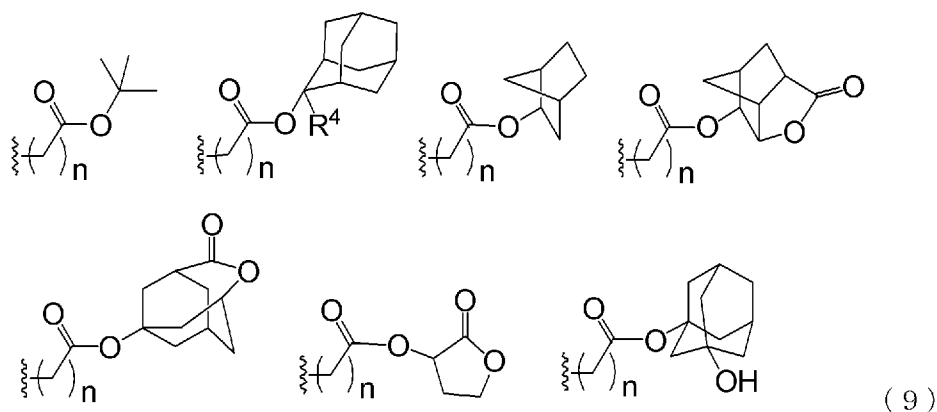
[0020] 1-置換アルコキシアルキル基としては、通常、炭素数2~20の1-置換アルコキシアルキル基であり、炭素数4~18の1-置換アルコキシアルキル基が好ましく、炭素数6~16の1-置換アルコキシアルキル基がさらに好ましい。例えば、1-シクロペンチルメトキシメチル基、1-シクロペンチルエトキシメチル基、1-シクロヘキシルメトキシメチル基、1-シクロヘキシルエトキシメチル基、1-シクロオクチルメトキシメチル基および1-アダマンチルメトキシメチル基等を挙げることができる。

環状エーテル基としては、通常、炭素数2~20の環状エーテル基であり、炭素数4~18の環状エーテル基が好ましく、炭素数6~16の環状エーテル基がさらに好ましい。例えば、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基および4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基等を挙げることができる。

[0021] アルコキシカルボニル基としては、通常、炭素数 2～20 のアルコキシカルボニル基であり、炭素数 4～18 のアルコキシカルボニル基が好ましく、炭素数 6～16 のアルコキシカルボニル基がさらに好ましい。例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基または下記式 (9) の $n=0$ で示される酸解離性官能基等を挙げることができる。

[0022] アルコキシカルボニルアルキル基としては、通常、炭素数 2～20 のアルコキシカルボニルアルキル基であり、炭素数 4～18 のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、炭素数 6～16 のアルコキシカルボニルアルキル基がさらに好ましい。例えば、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基または下記式 (9) の $n=1\sim 4$ で示される酸解離性官能基等を挙げるすることができる。

[0023] [化16]



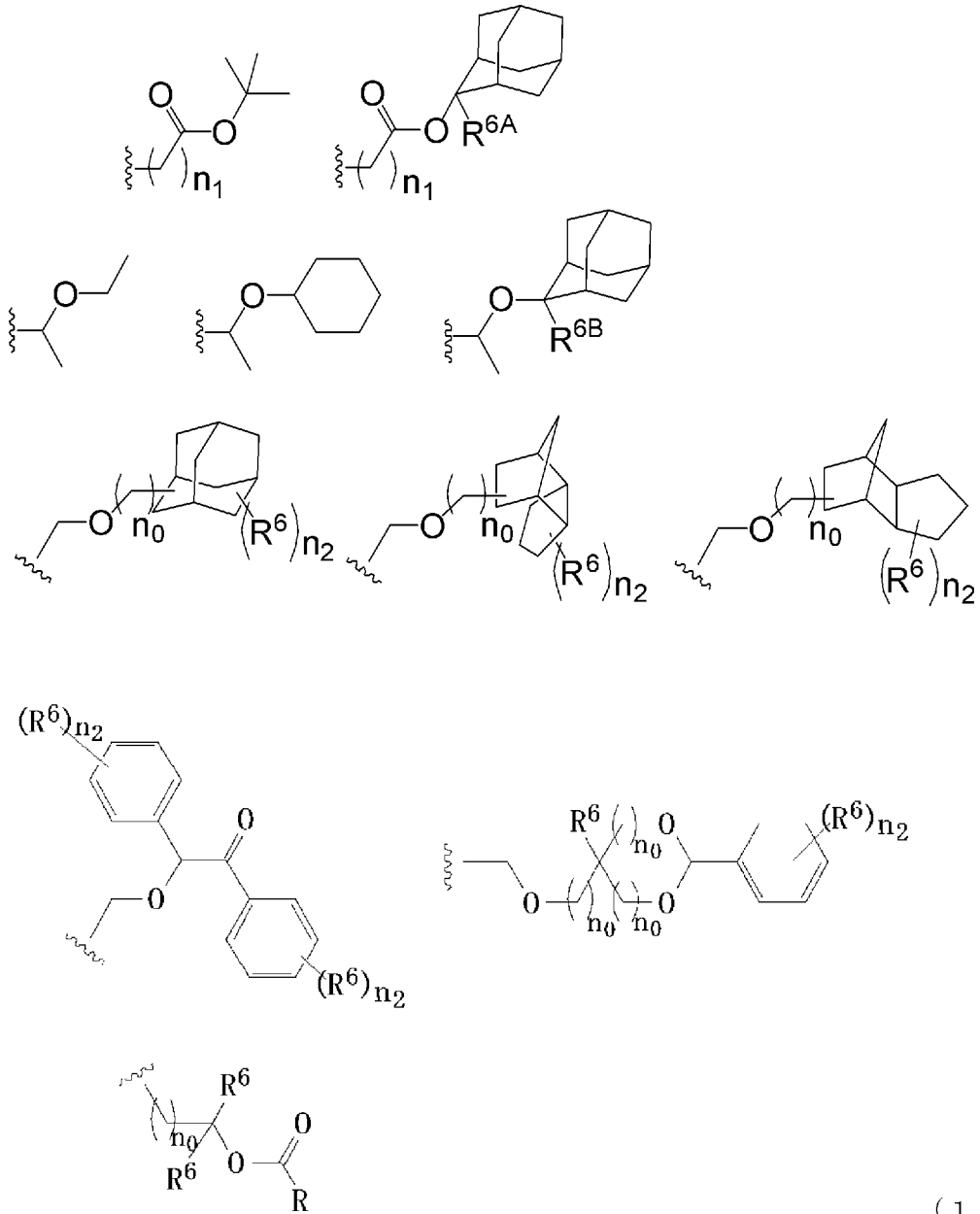
(式 (9) 中、 R^4 は炭素数 1～4 の直鎖又は分岐アルキル基であり、炭素数 1～4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。 n は 0～4 の整数である。)

[0024] これらの酸解離性官能基のうち、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換アルコキシアルキル基、環状エーテル基、アルコキシカルボニル基、お

よびアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、置換メチル基、1-置換エチル基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシカルボニルアルキル基が高感度であるためより好ましく、さらに炭素数3~12のシクロアルカン、ラクトンおよび6~12の芳香族環から選ばれる構造を有する酸解離性官能基がより好ましい。炭素数3~12のシクロアルカンとしては、単環でも多環でも良いが、多環であることがより好ましい。具体例には、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等が挙げられ、より具体的には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等のポリシクロアルカンが挙げられる。これらの中でも、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンが好ましく、特にアダマンタン、トリシクロデカンが好ましい。炭素数3~12のシクロアルカンは置換基を有しても良い。ラクトンとしては、ブチロラクトンまたはラクトン基を有する炭素数3~12のシクロアルカン基が挙げられる。6~12の芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環等が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、特にナフタレン環が好ましい。

[0025] 前記酸解離性官能基の中でも、特に下記式(10)で示される各基からなる群から選ばれる酸解離性官能基が、解像性が高く好ましい。

[化17]



(10)

(式(10)中、 R^{6A} は、水素原子或いは炭素数1~4の直鎖又は分岐アルキル基であり、 R^{6B} は、炭素数1~4の直鎖又は分岐アルキル基であり、 R^6 は、水素原子、炭素数1~4の直鎖または分岐アルキル基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、ハロゲン原子、カルボキシル基であり、 n_1 は0~4の整数、 n_2 は1~5の整数、 n_0 は0~4の整数である。)

[0026] 上記式(1)で示されるポリフェノール系環状化合物(A)と上記式(3)で示される化合物との反応により合成される化合物(B)は、ポリフェノ

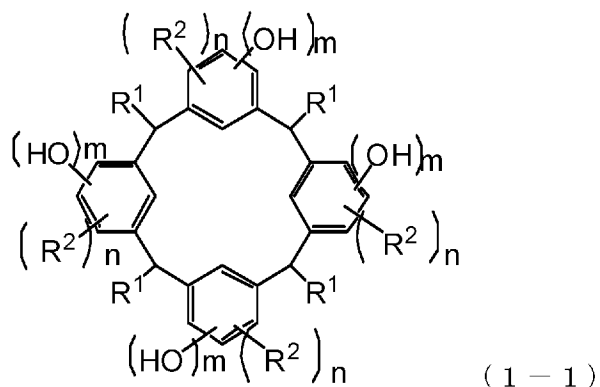
ール系環状化合物（A）のフェノール性水酸基又はカルボキシル基と、上記式（3）で示される化合物（C）の酸架橋性反応基とが反応し、オリゴマー体乃至高分子量体となる。例えば、ポリフェノール系環状化合物（A）2分子と上記式（3）で示される化合物2分子から得られるオリゴマー体となる。単量体からオリゴマー乃至高分子量体になることにより、得られるレジストパターンの強度や基材への密着性が向上するので、低分子系で見られたパターン倒れの問題を抑制できる。上記化合物（B）の分子量は1600～50000であり、好ましくは1600～10000、より好ましくは1600～5000である。上記範囲であるとレジストに必要な成膜性を保持しつつ、パターン倒れを抑制し、解像性が向上する。

また、露光部分は酸解離性官能基の脱離により分子量が低下し、低分子系同様、レジストパターンのラフネスを低減する。また耐熱性が高く、アモルファス性を有するため製膜性にも優れ、昇華性を持たず、アルカリ現像性、エッチング耐性等に優れ、レジスト材料、特にレジスト材料の主成分（基材）として好適に用いられる。

[0027] また、製造面においても工業的に製造されている芳香族アルデヒドをはじめとする各種アルデヒド類とレゾルシノール、ピロガロール、*m*-アルコキシベンゼン、1,3-ジアアルコキシベンゼン等のフェノール類又はフェノール誘導体を原料として、塩酸等の非金属触媒により脱水縮合反応させて得られるポリフェノール系環状化合物（A）と、容易に工業製品を入手しうる2～4価の酸解離性官能基を導入するための化合物とを、公知の方法で反応することにより、高収率で製造できることから、実用性にも極めて優れる。

[0028] 上記式（1）で表される環状化合物（A）として、好ましくは以下の化合物が挙げられる。

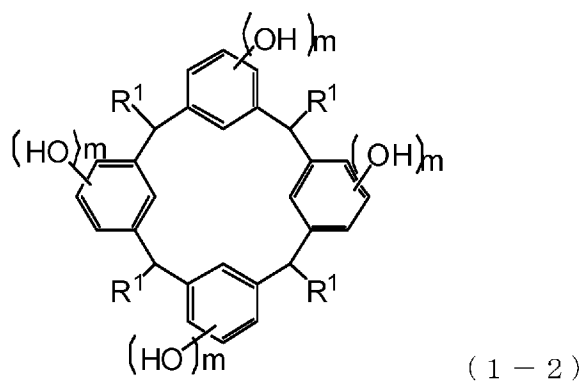
[化18]



(式(1-1)中、 R^1 、 R^2 、 m 、 n は前記に同じである。)

[0029] 上記式(1-1)で表される環状化合物(A)として、より好ましくは以下の化合物が挙げられる。

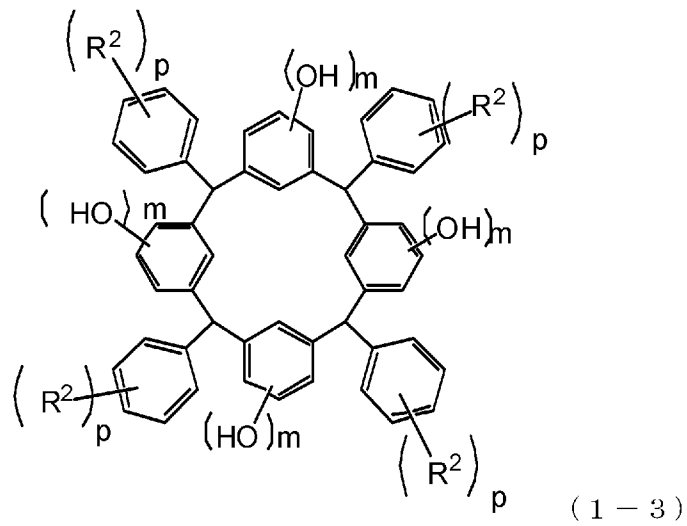
[化19]



(式(1-2)中、 R^1 、 m は前記と同様である。)

[0030] 上記式(1-2)で表される環状化合物(A)として、さらに好ましくは以下の化合物があげられる。

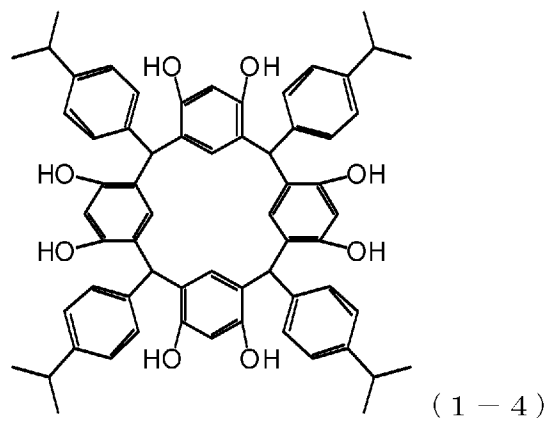
[化20]

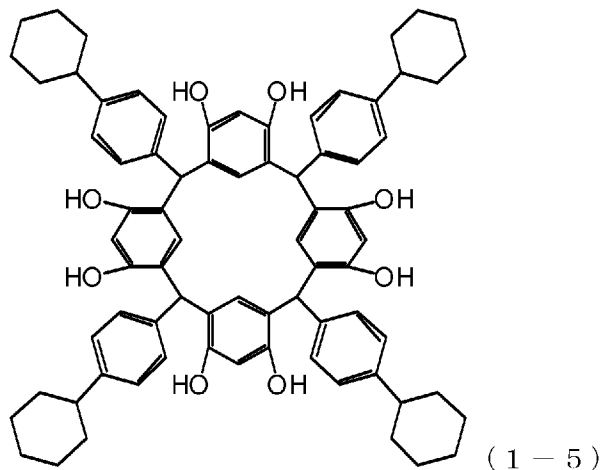


(式 (1-3) 中、 R^2 、 m 、 p は前記と同様である。)

[0031] 上記式 (1-3) で表される環状化合物 (A) として、特に好ましくは以下の化合物があげられる。

[化21]





[0032] 上記式（１）で示される環状化合物（Ａ）は、カルボニル化合物（Ａ１１）からなる群より選ばれる１種以上、及びフェノール類又はフェノール誘導体（Ａ１２）からなる群より選ばれる１種以上を縮合反応して得られる。

[0033] 前記カルボニル化合物（Ａ１１）は、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンズアルデヒド、ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、エチルメチルベンズアルデヒド、イソプロピルメチルベンズアルデヒド、ジエチルベンズアルデヒド、アニスアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラアルデヒド、シクロプロピルベンズアルデヒド、シクロブタンベンズアルデヒド、シクロペンタンベンズアルデヒド、シクロヘキサンベンズアルデヒド、フェニルベンズアルデヒド、ナフチルベンズアルデヒド、アダマンチルベンズアルデヒド、ノルボルニルベンズアルデヒド、ラクチルベンズアルデヒド、イソプロピルベンズアルデヒド、ノルマルプロピルベンズアルデヒド、ブロモベンズアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒド、シクロプロピルベンズアルデヒド、シクロブタンベンズアルデヒド、シクロペンタンベンズアルデヒド、シクロヘキサンベンズアルデヒド、フェニルベンズアルデヒド、ナフチルベンズアルデヒド、アダマンチルベンズアルデヒド、ノルボルニルベンズアルデヒド、ラクチルベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド及びジヒドロキシベンズアルデヒド

等が挙げられ、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、フェニルベンズアルデヒドが好ましく、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド及びフェニルベンズアルデヒドがより好ましく、プロピルベンズアルデヒド及びシクロヘキシルベンズアルデヒドがさらに好ましい。

[0034] 前記カルボニル化合物 (A 1 1) は、本発明の効果を損ねない範囲で炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐アルキル基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子等を有していても良い。カルボニル化合物 (A 1 1) は、単独で又は二種以上組み合わせ使用することができるが、2 種以上の芳香族カルボニル化合物 (A 1 1) を用いることがより好ましい。2 種以上の芳香族カルボニル化合物 (A 1 1) を用いることにより、得られる環状化合物の半導体安全溶媒に対する溶解性が向上する。

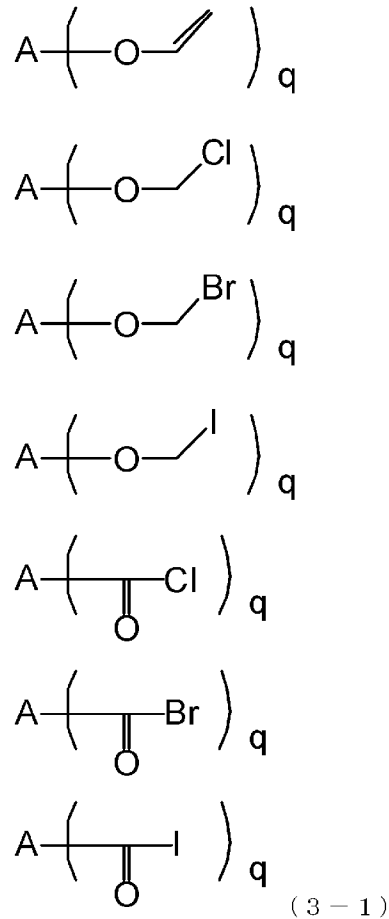
[0035] 前記フェノール類及び／又はフェノール誘導体 (A 1 2) は、後述する置換基を有していても良いフェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、*m*-アルコキシフェノール、1, 3-ジアルコキシベンゼン等が挙げられ、*m*-アルコキシフェノール、1, 3-ジアルコキシベンゼン、レゾルシノール、ピロガロールが好ましく、*m*-メトキシフェノール、1, 3-ジメトキシベンゼン、レゾルシノール、ピロガロールがより好ましく、レゾルシノール、ピロガロールが更に好ましく、レゾルシノールが特に好ましい。フェノール類及び／又はフェノール誘導体 (A 1 2) は本発明の効果を損ねない範囲で炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数 1 ~ 20 の環状アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子等を有していても良い。フェノール類及び／又はフェノール誘導体 (A 1 2) は、単独で又は二種以上組み合わせ使用してもよい。

[0036] 上記式 (1) で示される環状化合物 (A) は、公知の方法によって製造できる。例えば、メタノール、エタノール等の有機溶媒中、カルボニル化合物

(A 1 1) 1 モルに対し、フェノール類及び／又はフェノール誘導体 (A 1 2) を 0. 1 ~ 1 0 モル量、酸触媒 (塩酸、硫酸又はパラトルエンスルホン酸等) を使用し、6 0 ~ 1 5 0 °C で 0. 5 ~ 2 0 時間程度反応させ、濾過後、メタノール等のアルコール類で洗浄後、水洗し、濾過を行い分離し、乾燥させることにより得られる。酸触媒の代わりに、塩基性触媒 (水酸化ナトリウム、水酸化バリウム又は 1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン - 7 等) を使用し、同様に反応することによっても得られる。さらに上記式 (1) で示される化合物は、上記カルボニル化合物 (A 1 1) をハロゲン化水素若しくはハロゲンガスでジハロゲン化物とし、単離したジハロゲン化物とフェノール類及び／又はフェノール誘導体 (A 1 2) を反応させて製造することも出来る。

[0037] 下記式 (3) で示される化合物 (C) については、好ましくは以下の化合物があげられる。

[化22]



上記式(3-1)中、Aは炭素数1~18の脂肪族炭化水素基、炭素数3~18の脂環族炭化水素基又は炭素数6~24の芳香族炭化水素基であり、qは2~4の整数である。

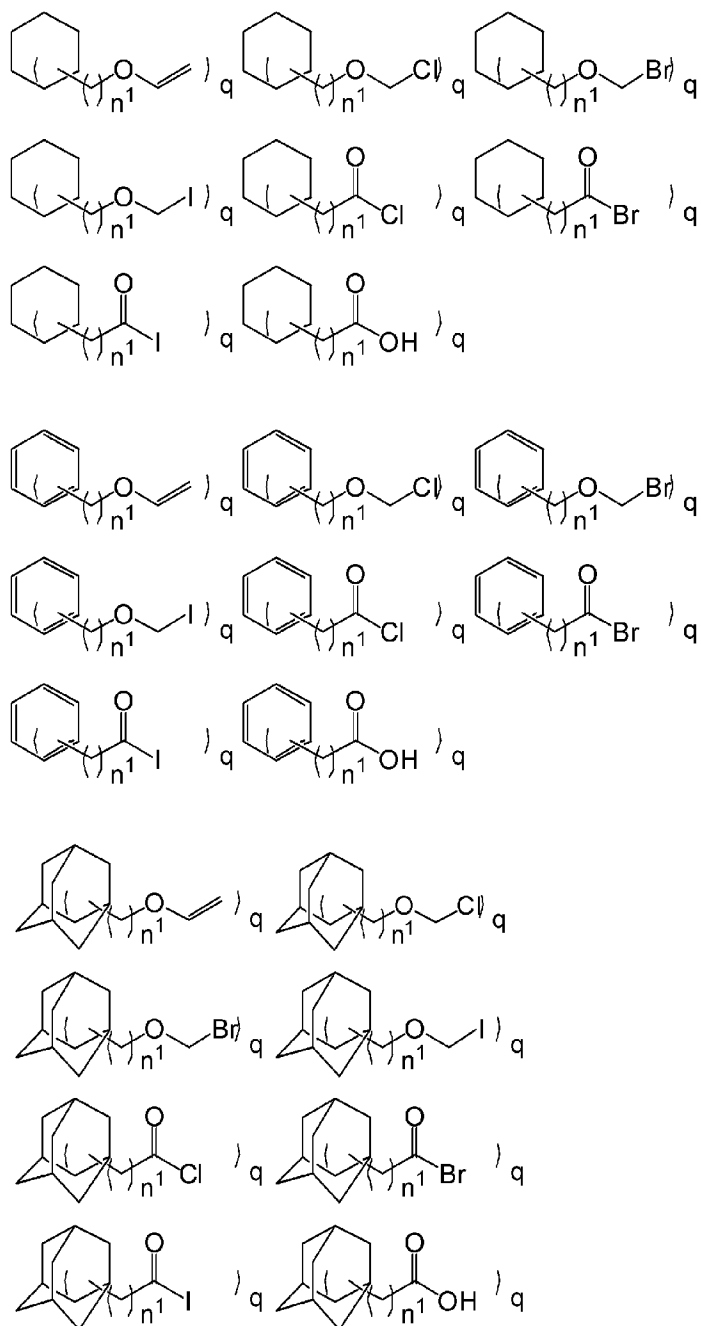
[0038] 前記炭素数1~18の脂肪族炭化水素基としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン又はウンデカンを有する2~4価の基が挙げられる。

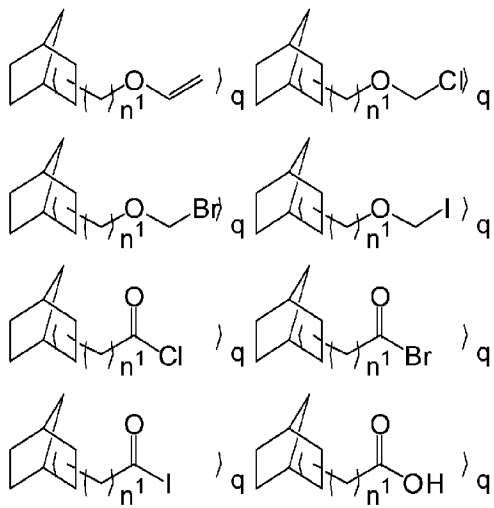
前記炭素数3~18の脂環族炭化水素基としては、シクロペンタン環、シクロブタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ジシクロペンタン環又はトリシクロデカン環を有する2~4価の基が挙げられ、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ジシクロペンタン環又はトリシクロデカン環を有する2~4価の基が好ましく、シクロヘキサン環又はアダマンタン環がさらに好ましい。

前記炭素数6～24の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環又はピレン環を有する2～4価の基が挙げられ、ベンゼン環又はナフタレン環を有する2～4価の基が好ましく、ベンゼン環を有する2～4価の基がさらに好ましい。

[0039] 上記式(3-1)で示される化合物としては、より好ましくは以下の化合物があげられる。

[化23]

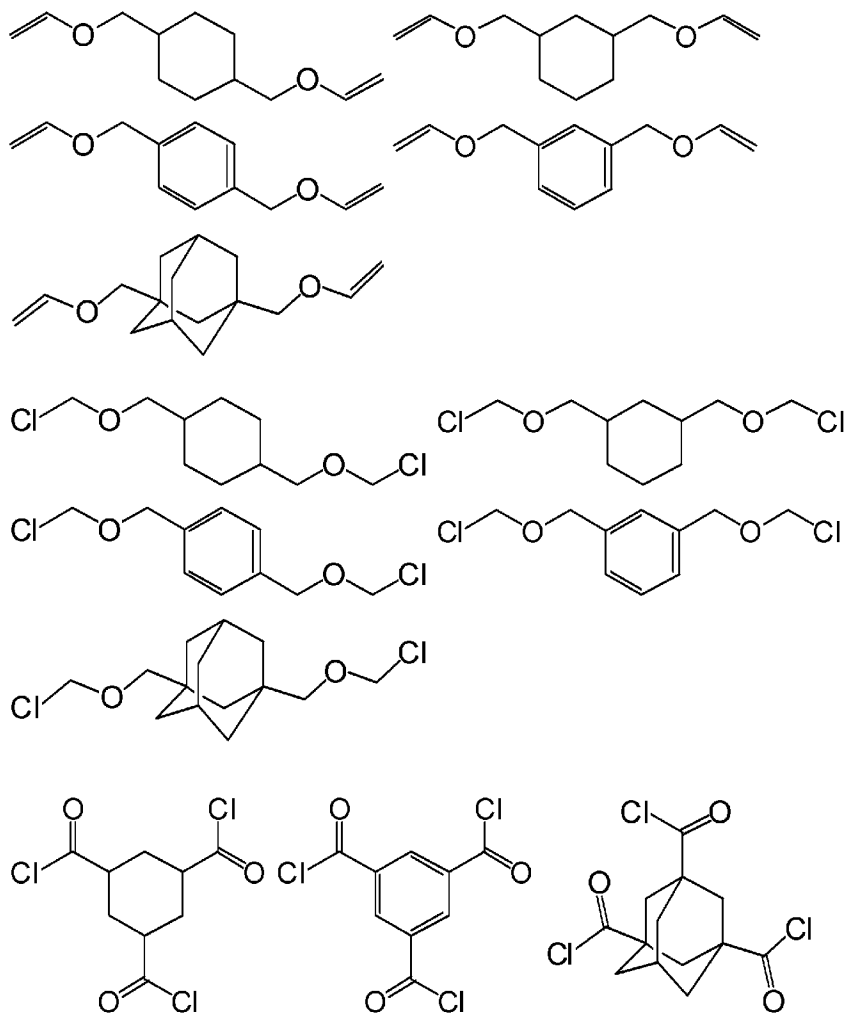




(式(3-2)中、 n^1 は0~2の整数であり、 q は2~4の整数である。)

[0040] 上記式(3-2)で示される化合物としては、さらに好ましくは以下の化合物があげられる。

[化24]

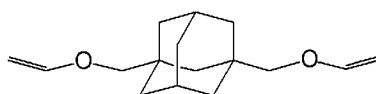
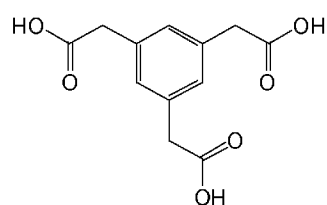
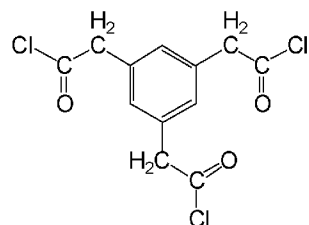
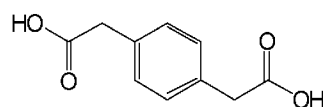
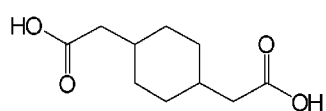
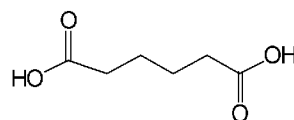
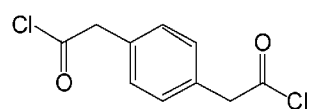
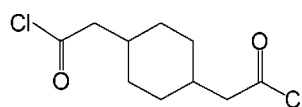
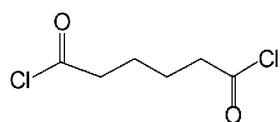
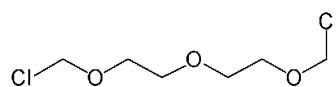
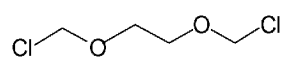
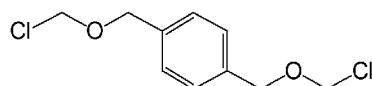
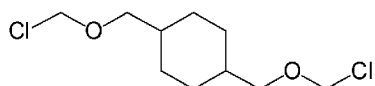
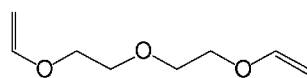
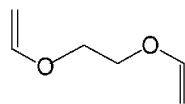
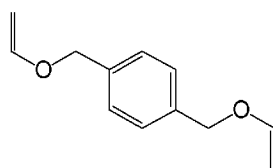
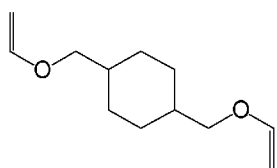


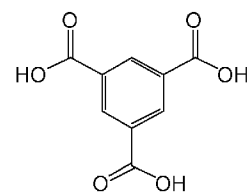
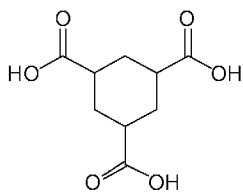
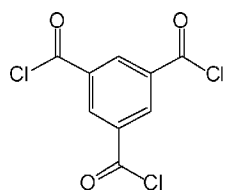
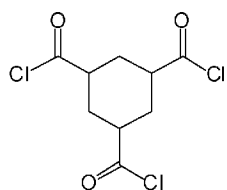
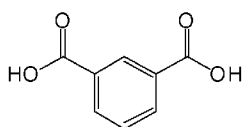
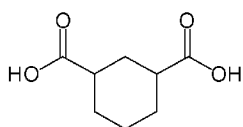
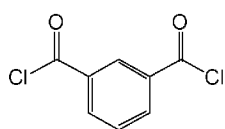
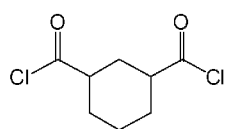
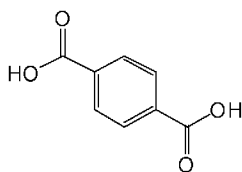
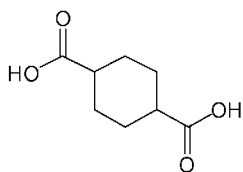
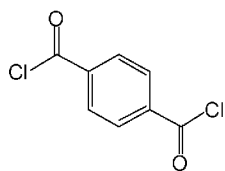
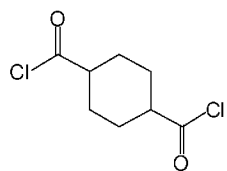
(3-3)

[0041] 上記式(3)で示される化合物(C)は、公知の方法で合成もしくは容易に入手でき、例えば、下記式(3-4)で示される化合物が挙げられるが、特に限定されない。

[0042]

[化25]





(3-4)

[0043] 化合物 (B) は、環状化合物 (A) の少なくとも 1 つのフェノール性水酸基又はカルボキシル基に化合物 (C) を、公知の方法にて反応させることで得られる。例えば以下のようにして、化合物 (A) の少なくとも 1 つのフェノール性水酸基又はカルボキシル基に化合物 (C) を反応させることができる。

[0044] 例えば、アセトン、テトラヒドロフラン (THF)、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非プロトン性溶媒に化合物（A）を溶解又は懸濁させる。続いて、ジビニルオキシメチルシクロヘキサン等のジビニルアルキルエーテルを加え、トリフルオロ酢酸やピリジニウム p -トルエンスルホナート等の酸触媒の存在下、常圧で、 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、 $6\sim 72$ 時間反応させる。反応液をアルカリ化合物で中和し、蒸留水に加え白色固体を析出させた後、分離した白色固体を蒸留水で洗浄し、乾燥することにより化合物（B）を得ることができる。

[0045] また、アセトン、THF、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非プロトン性溶媒に化合物（A）を溶解又は懸濁させる。続いて、ベンゼントリカルボン酸クロライドを加え、炭酸カリウム等のアルカリ触媒の存在下、常圧で、 $20\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、 $6\sim 72$ 時間反応させる。反応液を塩酸等の酸で中和し、蒸留水に加え白色固体を析出させた後、分離した白色固体を蒸留水で洗浄し、乾燥することにより化合物（B）を得ることができる。

[0046] 化合物（B）の残存金属量を低減するために、必要に応じて精製してもよい。また酸触媒が残存すると、一般に、ポジ型感放射線性組成物の保存安定性が低下する、又は塩基性触媒が残存すると、一般に、ポジ型感放射線性組成物の感度が低下するので、その低減を目的とした精製を行ってもよい。精製は、化合物（B）が変性しない限り公知の方法により行うことができ、特に限定されないが、例えば、水で洗浄する方法、酸性水溶液で洗浄する方法、塩基性水溶液で洗浄する方法、イオン交換樹脂で処理する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理する方法などが挙げられる。

[0047] これら精製方法は2種以上を組み合わせる方がより好ましい。酸性水溶液、塩基性水溶液、イオン交換樹脂及びシリカゲルカラムクロマトグラフィーは、除去すべき金属、酸性化合物及び／又は塩基性化合物の量や種類、精製する溶解抑制剤の種類などに応じて、最適なものを適宜選択することが可能である。例えば、酸性水溶液として、濃度が $0.01\sim 10\text{mol/L}$ の塩酸、硝酸、酢酸水溶液、塩基性水溶液として、濃度が $0.01\sim 10$

m o l / L のアンモニア水溶液、イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂、例えばオルガノ製 Amberlyst 15 J-HG Dry などが挙げられる。

また、精製後に乾燥を行っても良い。乾燥は公知の方法により行うことができ、特に限定されないが、化合物 (B) が変性しない条件で真空乾燥、熱風乾燥する方法などが挙げられる。

[0048] 本発明の化合物 (B) の原料である化合物 (A) は、シス体及びトランス体を取りうるが、いずれかの構造若しくは混合物でもよい。ポジ型感放射線性組成物のレジスト成分として用いる場合は、シス体及びトランス体のいずれかの構造のみを有する方が、レジスト膜中成分の均一性が高いので好ましい。シス体及びトランス体のいずれかの構造のみを有する化合物 (A) を得る方法は、カラムクロマトや分取液体クロマトグラフィによる分離や製造時における反応溶媒及び反応温度等の最適化等、公知の方法で行うことができる。

[0049] 本発明の化合物 (B) のガラス転移温度は、好ましくは 100°C 以上、より好ましくは 120°C 以上、さらに好ましくは 140°C 以上、特に好ましくは 150°C 以上である。ガラス転移温度が上記範囲内であることにより、半導体リソグラフィプロセスにおいて、パターン形状を維持し得る耐熱性を有し、高解像度などの性能を付与し得る。

本発明の化合物 (B) のガラス転移温度の示差走査熱量分析により求めた結晶化発熱量は 20 J/g 未満であることが好ましい。また、(結晶化温度) - (ガラス転移温度) は好ましくは 70°C 以上、より好ましくは 80°C 以上、さらに好ましくは 100°C 以上、特に好ましくは 130°C 以上である。結晶化発熱量が 20 J/g 未満、又は (結晶化温度) - (ガラス転移温度) が上記範囲内であると、ポジ型感放射線性組成物をスピンコートすることにより、アモルファス膜を形成しやすく、かつレジストに必要な成膜性が長期に渡り保持でき、解像性を向上することができる。

[0050] 本発明において、前記結晶化発熱量、結晶化温度及びガラス転移温度は、

島津製作所製DSC/TA-50WSを用いて次のように測定及び示差走査熱量分析により求めることができる。試料約10mgをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス気流中(50ml/min)昇温速度20°C/minで融点以上まで昇温する。急冷後、再び窒素ガス気流中(30ml/min)昇温速度20°C/minで融点以上まで昇温する。さらに急冷後、再び窒素ガス気流中(30ml/min)昇温速度20°C/minで400°Cまで昇温する。ベースラインに不連続部分が現れる領域の midpoint (比熱が半分に変化したところ)の温度をガラス転移温度(Tg)、その後に現れる発熱ピークの温度を結晶化温度とする。発熱ピークとベースラインに囲まれた領域の面積から発熱量を求め、結晶化発熱量とする。

[0051] 化合物(B)は、常圧下、100°C以下、好ましくは120°C以下、より好ましくは130°C以下、さらに好ましくは140°C以下、特に好ましくは150°C以下において、その昇華性が低いことが好ましい。ここで、昇華性が低いとは、熱重量分析において、所定温度で10分保持した際の重量減少が10%、好ましくは5%、より好ましくは3%、さらに好ましくは1%、特に好ましくは0.1%以下であることが好ましい。昇華性が低いことで、露光時のアウトガスによる露光装置の汚染を防止することができる。また、低LERで良好なパターン形状を与えることができる。

[0052] 化合物(B)は、好ましくは $F < 3.0$ (Fは、全原子数/(全炭素原子数-全酸素原子数)を表す)、より好ましくは $F < 2.5$ を満たす。上記条件を満たしていることにより、耐ドライエッチング性が優れる。

[0053] 化合物(B)は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、シクロヘキサノン(CHN)、シクロペンタノン(CPN)、2-ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、及び乳酸エチルから選ばれ、かつ、化合物(B)に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、23°Cで、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上、特に好ましくは、PGMEA、PGME、CHNから選ば

れ、かつ、化合物（B）に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、23℃で、20重量%以上溶解する。上記条件を満たしていることにより、実生産における半導体製造工程での使用が可能となり、保存安定性も良好となる。

[0054] 本発明の効果を損ねない範囲で、化合物（B）の少なくとも1つのフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基に非酸解離性官能基を導入しても良い。非酸解離性官能基とは、酸の存在下で開裂せず、アルカリ可溶性基を生じない特性基をいう。例えば、酸の作用により分解することの無い、C1～20のアルキル基、C3～20のシクロアルキル基、C6～20のアリール基、C1～20のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基、ハロゲン原子、カルボキシル基、C1～20のアルキルシリル基、これらの誘導体からなる群から選択される官能基等が挙げられる。

[0055] [ポジ型環放射線性組成物]

本発明による化合物（B）を用いて、スピンコートによってアモルファス膜を形成することができる。また一般的な半導体製造プロセスに用いることができる。

[0056] 本発明のポジ型感放射線性組成物は、前記化合物（B）と、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（EUV）、X線及びイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤（D）と、酸拡散制御剤（E）と、溶媒とを含むことを特徴とする。

このポジ型感放射線性組成物を用いることで、得られたレジストパターンの倒れを抑制できるとともに、レジストパターンのラフネスを低減できる。

[0057] また、本発明のポジ型感放射線性組成物は、スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる。本発明のポジ型感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の23℃における2.38質量% TMAH水溶液に対する溶解速度は、 $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がより好ましく、 $0.0005 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がさらに好ましい。 $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であるとアルカリ現像液に不溶で、レジストとすること

ができる。また $0.0005 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、環状化合物の露光前後の溶解性の変化により、アルカリ現像液に溶解する未露光部と、アルカリ現像液に溶解しない露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。またLERの低減、ディフェクトの低減効果がある。

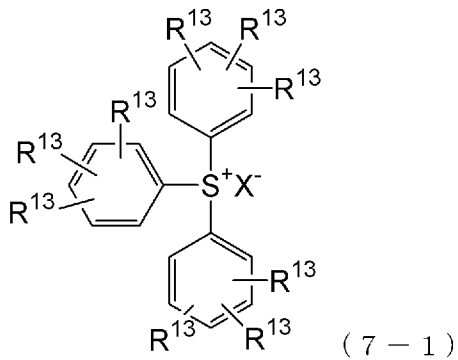
[0058] さらに、本発明のポジ型感放射線性組成物の固形成分をスピコートして形成したアモルファス膜のKrFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により露光した部分の 23°C における2.38質量%TMAH水溶液に対する溶解速度は、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上が好ましく、 $10 \sim 10000 \text{ \AA} / \text{sec}$ がより好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ \AA} / \text{sec}$ がさらに好ましい。 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であると、アルカリ現像液に溶解し、レジストとすることができる。また $10000 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記環状化合物のミクロの表面部位が溶解し、LERを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

[0059] また、ポジ型感放射線性組成物は、固形成分 $1 \sim 80$ 重量%及び溶媒 $20 \sim 99$ 重量%からなる。好ましくは固形成分 $1 \sim 50$ 重量%及び溶媒 $50 \sim 99$ 重量%、さらに好ましくは固形成分 $2 \sim 40$ 重量%及び溶媒 $60 \sim 98$ 重量%であり、特に好ましくは固形成分 $2 \sim 10$ 重量%及び溶媒 $90 \sim 98$ 重量%である。

[0060] さらに、前記化合物(B)は、固形成分全重量の $50 \sim 99$ 重量%であり、好ましくは $65 \sim 80$ 重量%、より好ましくは $60 \sim 70$ 重量%である。上記配合割合であると、高解像度が得られ、ラインエッジラフネスが小さくなる。

[0061] ここで、前記酸発生剤(D)については、下記式(7-1)～(7-8)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

[化26]

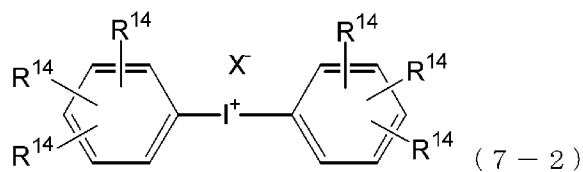


(式(7-1)中、 R^{13} は、同一でも異なっても良く、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状もしくは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子であり； X^- は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基もしくはハロゲン置換アリール基を有するスルホン酸イオン又はハロゲン化物イオンである。)

[0062] 前記式(7-1)で示される化合物は、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンズルホネート、ジフェニルトリルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンズルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -オクタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、ジフェニル-4- t -ブトキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、ジフェニル-4- t -ブトキシフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンズルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンズルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、トリ(

4-フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム *p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニル-*p*-トルエンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム-2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルナフチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム-*p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート及びシクロ(1, 3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミデートからなる群から選択される少なくとも1種類であることが好ましい。

[0063] [化27]

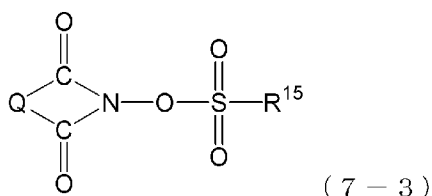


(式(7-2)中、R¹⁴は、同一でも異なっても良く、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状もしくは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表す。X⁻は前記と同様である。)

[0064] 前記式(7-2)で示される化合物は、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム *p*-トルエンスルホネート、ビス

(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム-2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンズルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンズルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンズルホネート、ジフェニルヨードニウム *p*-トルエンズルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンズルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンズルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンズルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウム *p*-トルエンズルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート及びジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネートからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

[0065] [化28]

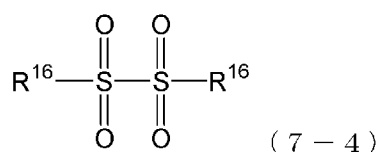


(式(7-3)中、Qはアルキレン基、アリーレン基又はアルコキシレン基であり、R¹⁵はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基又はハロゲン置換アリール基である。)

[0066] 前記式(7-3)で示される化合物は、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-トルエンシルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンシルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンシルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンシルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンシルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンシルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(パーフルオロベンゼンシルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンシルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(1-ナフタレンシルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-ナフ

タレンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド及び N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミドからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

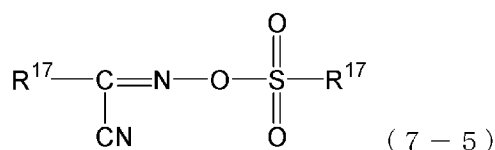
[0067] [化29]



(式(7-4)中、R¹⁶は、同一でも異なっても良く、それぞれ独立に、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基又は任意に置換されたアラールキル基である。)

[0068] 前記式(7-4)で示される化合物は、ジフェニルジスルフォン、ジ(4-メチルフェニル)ジスルフォン、ジナフチルジスルフォン、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ジスルフォン、ジ(4-ヒドロキシフェニル)ジスルフォン、ジ(3-ヒドロキシナフチル)ジスルフォン、ジ(4-フルオロフェニル)ジスルフォン、ジ(2-フルオロフェニル)ジスルフォン及びジ(4-トルフルオロメチルフェニル)ジスルフォンからなる群から選択される少なくとも1種類であることが好ましい。

[0069] [化30]

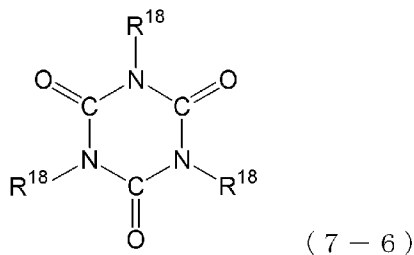


(式(7-5)中、R¹⁷は、同一でも異なっても良く、それぞれ独立に

、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基又は任意に置換されたアラルキル基である。)

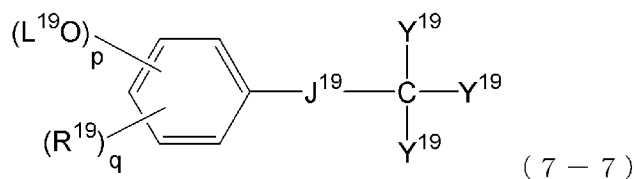
[0070] 前記式(7-5)で示される化合物は、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) -フェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) -4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) -フェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) -4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) -4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) -4-メチルフェニルアセトニトリル及び α - (メチルスルホニルオキシイミノ) -4-ブロモフェニルアセトニトリルからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

[0071] [化31]

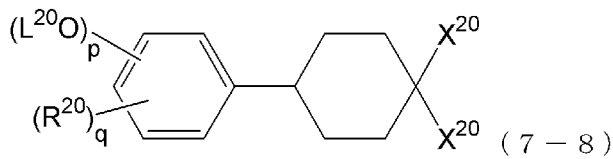


(式(7-6)中、 R^{18} は、同一でも異なっても良く、それぞれ独立に、1以上の塩素原子及び1以上の臭素原子を有するハロゲン化アルキル基である。ハロゲン化アルキル基の炭素原子数は1~5が好ましい。)

[0072] [化32]



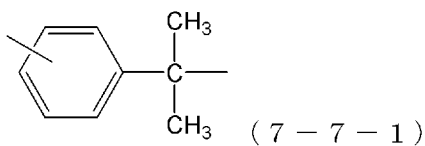
[化33]



(式(7-7)及び(7-8)中、 R^{19} 及び R^{20} はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等の炭素原子数1~3のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素原子数1~3のアルコキシ基、又はフェニル基、トルイル基、ナフチル基等アリール基、好ましくは、炭素原子数6~10のアリール基である。 L^{19} 及び L^{20} はそれぞれ独立に1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する有機基である。)

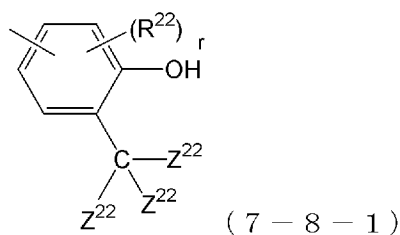
[0073] 1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する有機基としては、具体的には、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1, 2-キノンジアジドスルホニル基を好ましいものとして挙げる事ができる。特に、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基及び1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基が好ましい。 p は1~3の整数、 q は0~4の整数、かつ $1 \leq p + q \leq 5$ である。 J^{19} は単結合、炭素原子数1~4のポリメチレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、下記式(7-7-1)で表わされる基、カルボニル基、エステル基、アミド基又はエーテル基であり、 Y^{19} は水素原子、アルキル基又はアリール基であり、 X^{20} は、それぞれ独立に下記式(7-8-1)で示される基である。

[0074] [化34]



[0075]

[化35]



(式(7-8-1)中、 Z^{22} はそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、 R^{22} はアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシル基であり、 r は0~3の整数である。)

[0076] その他の酸発生剤として、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルアゾメチルスルホニル)プロパン、1,4-ビス(フェニルスルホニルアゾメチルスルホニル)ブタン、1,6-ビス(フェニルスルホニルアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルアゾメチルスルホニル)デカンなどのビススルホニルジアゾメタン類、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、トリス(2,3-ジブromopropyl)-1,3,5-トリアジン、トリス(2,3-ジブromopropyl)イソシアヌレートなどのハロゲン含有トリアジン誘導体等が挙げられる。

[0077] 上記酸発生剤のうち、芳香環を有する酸発生剤が好ましく、式(7-1)又は(7-2)で示され酸発生剤がより好ましい。式(7-1)又は(7-2)のX⁻が、アリール基もしくはハロゲン置換アリール基を有するスルホン

酸イオンを有する酸発生剤がさらに好ましく、アリアル基を有するスルホン酸イオンを有する酸発生剤が特に好ましく、ジフェニルトリメチルフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム ノナフルオロメタンスルホネートが特に好ましい。該酸発生剤を用いることで、LERを低減することができる。

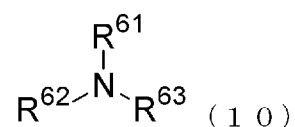
なお、上記酸発生剤（D）は、単独で、又は2種以上を使用することができる。

[0078] 本発明のポジ型感放射線性組成物では、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡散を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を阻止する作用等を有する酸拡散制御剤（E）を含む。このような酸拡散制御剤（E）を含むことにより、ポジ型感放射線性組成物の貯蔵安定性が向上する。また解像度が向上するとともに、電子線照射前の引き置き時間、電子線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

[0079] このような酸拡散制御剤（E）としては、窒素原子含有塩基性化合物、塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物等の電子線放射分解性塩基性化合物が挙げられる。酸拡散制御剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0080] 前記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式（10）：

[化36]



で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、

「含窒素化合物（111）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、及び含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。なお、上記酸拡散制御剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0081] 上記一般式（10）中の、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} は、相互に独立した水素原子、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。また、上記アルキル基、アリール基、又はアラルキル基は、非置換でもよく、ヒドロキシル基等の他の官能基で置換されていてもよい。ここで、上記直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基としては、例えば、炭素数1～15、好ましくは1～10のものが挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、テキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。また、上記アリール基としては、炭素数6～12のものが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等が挙げられる。更に、上記アラルキル基としては、炭素数7～19、好ましくは7～13のものが挙げられ、具体的には、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0082] 上記含窒素化合物（1）として具体的には、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、メチル-*n*-ドデシルアミン、ジ-*n*-ドデシルメチル、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリー-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、トリー-*n*-ペンチルアミン、トリー-*n*-ヘキシルアミン、トリー-*n*-ヘプチルアミン、トリー-*n*-オク

チルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、ジメチル-*n*-ドデシルアミン、ジ-*n*-ドデシルメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

[0083] 上記含窒素化合物（I I）として具体的には、例えば、エチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）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'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン等を挙げることができる。

[0084] 上記含窒素化合物（I I I）として具体的には、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、*N*-（2-ジメチルアミノエチル）アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

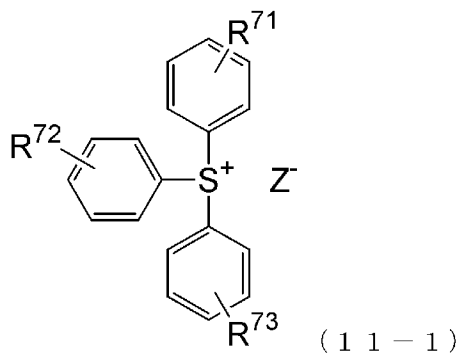
上記アミド基含有化合物として具体的には、例えば、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。

[0085] 上記ウレア化合物として具体的には、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリー-n-ブチルチオウレア等を挙げるができる。

[0086] 上記含窒素複素環式化合物として具体的には、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；及び、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げるができる。

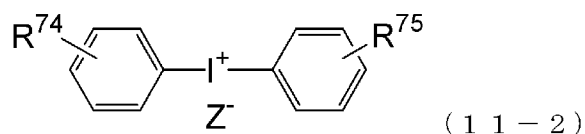
[0087] また、上記露光により分解する塩基性化合物としては、例えば、下記一般式(11-1)：

[化37]



で表されるスルホニウム化合物、及び下記一般式(11-2)：

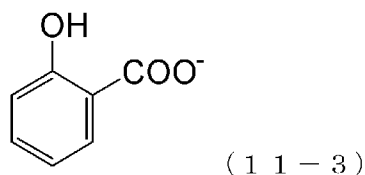
[化38]



で表されるヨードニウム化合物等を挙げるができる。

[0088] 上記一般式 (1 1 - 1) 及び (1 1 - 2) 中、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 及び R^{75} は相互に独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を示す。 Z^- は HO^- 、 $R-COO^-$ (但し、 R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアリール基若しくは炭素数 1 ~ 6 のアルカリール基を示す。) 又は下記一般式 (1 1 - 3) :

[化39]



で表されるアニオンを示す。

[0089] 上記露光により分解する塩基性化合物として具体的には、例えば、トリフェニルスルホニウムヒドロオキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヒドロオキシド、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロオキシド、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロオキシド、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-*t*-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムヒドロオキシド、4-*t*-ブチルフェ

ニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、4-t-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート等が挙げられる。

[0090] 酸拡散制御剤 (E) の配合量は、固形成分全重量の 0.001~50 重量%が好ましく、0.001~10 重量%がより好ましく、0.001~5 重量%がさらに好ましく、0.001~3 重量%が特に好ましい。上記範囲内であると、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等の劣化を防止することができる。さらに、電子線照射から放射線照射後加熱までの引き置き時間が長くなっても、パターン上層部の形状が劣化することがない。また、配合量が 10 重量%以下であると、感度、未露光部の現像性等の低下を防ぐことができる。またこの様な酸拡散制御剤を使用することにより、ポジ型感放射線組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

[0091] 本発明のポジ型感放射線組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、その他の成分 (F) として、a. 溶解促進剤、b. 溶解制御剤、c. 増感剤、d. 界面活性剤、e. 有機カルボン酸若しくはリンのオキソ酸、又は、f. その誘導体等の各種添加剤を 1 種又は 2 種以上添加することができる。

[0092] a. 溶解促進剤

低分子量溶解促進剤は、レジスト基材のアルカリ等の現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、現像時の環状化合物の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分であり、本発明の効果を損なわない範囲で使用することができる。前記溶解促進剤としては、例えば、低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、例えば、ビスフェノール類、トリス (ヒドロキシフェニル) メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。溶解促進剤

の配合量は、使用するレジスト基材の種類に応じて適宜調節されるが、レジスト基材（化合物（B）、以下、レジスト基材（R）という。）100重量部当たり、0～100重量部が好ましく、好ましくは0～30重量部であり、より好ましくは0～10重量部、更に好ましくは0～2重量部である。

[0093] b. 溶解制御剤

溶解制御剤は、レジスト基材がアルカリ等の現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

溶解制御剤の配合量は、使用するレジスト基材（R）の種類に応じて適宜調節されるが、レジスト基材（R）100重量部当たり、0～100重量部が好ましく、好ましくは0～30重量部であり、より好ましくは0～10重量部、更に好ましくは0～2重量部である。

[0094] c. 増感剤

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（D）に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ピアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。

これらの増感剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。増感剤の配合量は、使用するレジスト基材（R）の種類に応じて適宜調節されるが、レジスト基材（R）100重量部当たり、0～100重量部が好ましく、好ましくは0～30重量部であり、より好ましくは0～10重量部、更に好

ましくは0～2重量部である。

[0095] d. 界面活性剤

界面活性剤は、本発明のポジ型感放射線性組成物の塗布性やストリエーション、レジストの現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでもよい。好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤は、ポジ型感放射線性組成物の製造に用いる溶媒との親和性がよく、より効果がある。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等が挙げられるが、特に限定はされない。市販品としては、以下商品名で、エフトップ（ジェムコ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業社製）、フロラード（住友スリーエム社製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子社製）、ペポール（東邦化学工業社製）、KP（信越化学工業社製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業社製）等を挙げるができる。

界面活性剤の配合量は、使用するレジスト基材（R）の種類に応じて適宜調節されるが、レジスト基材（R）100重量部当たり、0～100重量部が好ましく、好ましくは0～30重量部であり、より好ましくは0～10重量部、更に好ましくは0～2重量部である。

[0096] e. 有機カルボン酸又はリンのオキソ酸もしくはその誘導体

感度劣化防止又はレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸もしくはその誘導体を含有させることができる。なお、酸拡散制御剤と併用することも出来るし、単独で用いても良い。有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。リンのオキソ酸もしくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジエーテル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン

酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルなどの誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

有機カルボン酸又はリンのオキソ酸もしくはその誘導体は、単独で又は2種以上を使用することができる。有機カルボン酸又はリンのオキソ酸もしくはその誘導体の配合量は、使用するレジスト基材（R）の種類に応じて適宜調節されるが、レジスト基材（R）100重量部当たり、0～100重量部が好ましく、好ましくは0～30重量部であり、より好ましくは0～10重量部、更に好ましくは0～2重量部である。

[0097] f. 上記溶解制御剤、増感剤、界面活性剤、及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸もしくはその誘導体以外のその他の添加剤

更に、本発明のポジ型感放射線性組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、上記溶解制御剤、増感剤、及び界面活性剤以外の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。そのような添加剤としては、例えば、染料、顔料、及び接着助剤等が挙げられる。例えば、染料又は顔料を配合すると、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できるので好ましい。また、接着助剤を配合すると、基板との接着性を改善することができるので好ましい。更に、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

[0098] 本発明のポジ型感放射線性組成物の配合比率（レジスト基材（R）／酸発生剤（D）／酸拡散制御剤（E）／その他の成分（F））は、固形物基準の重量％で、好ましくは

10～90／0.001～50／0.01～50／0～50、

より好ましくは

30～90／0.001～50／0.01～5／0～15、

さらに好ましくは

58.5～80/10～37.5/0.01～3/0～1

特に好ましくは

70～75/10～30/0.01～3/0である。上記配合にすると、感度、解像度、アルカリ現像性等の性能に優れる。

[0099] 本発明のポジ型感放射線性組成物は、通常は、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば孔径0.2 μm程度のフィルター等でろ過することにより調製される。

[0100] 本発明のポジ型感放射線性組成物の調製に使用される前記溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メ

トキシ-3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； γ -ラクトン等のラクトン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0101] 本発明の感放射線組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、アルカリ水溶液に可溶である樹脂を含むことができる。アルカリ水溶液に可溶である樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸樹脂、及びアクリル酸、ビニルアルコール、又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体、あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。アルカリ水溶液に可溶である樹脂の配合量は、使用する環状化合物の種類に応じて適宜調節されるが、上記環状化合物100重量部当たり、0~30重量部が好ましく、より好ましくは0~10重量部、さらに好ましくは0~5重量部、特に好ましくは0重量部である。

[0102] [レジストパターンの形成方法]

本発明は、上述した本発明のポジ型感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜を露光する工程と、該レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えるレジストパターン形成方法に関する。本発明により得られるレジストパターンは多層レジストプロセスにおける上層レジストとして形成することもできる。

[0103] レジストパターンを形成するには、まず、従来公知の基板上に前記本発明のポジ型感放射線性組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布手段によって塗布することによりレジスト膜を形成する。従来公知の基板とは、特に限定されず、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パター

ンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウエハー、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が挙げられる。また必要に応じて、前述基板上に無機系及び／又は有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）が挙げられる。ヘキサメチレンジシラザン等による表面処理を行ってもよい。

必要に応じて、塗布した基板の加熱を行う。加熱条件は、ポジ型感放射線性組成物の配合組成等により変わるが、20～250℃が好ましく、より好ましくは20～150℃である。加熱することによって、レジストの基板に対する密着性が向上する場合があります。

[0104] 次いで、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（EUV）、X線、及びイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線により、レジスト膜を所望のパターンに露光する。露光条件等は、ポジ型感放射線性組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本発明においては、露光における高精度の微細パターンを安定して形成するために、放射線照射後に加熱するのが好ましい。加熱条件は、ポジ型感放射線性組成物の配合組成等により変わるが、20～250℃が好ましく、より好ましくは20～150℃である。

[0105] その後、露光されたレジスト膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、モノー、ジーあるいはトリアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリン等のアルカリ性化合物の1種以上を、好ましくは1～10質量%、より好ましくは1～5質量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。上記アルカリ性水溶液の濃度が10質量%以下とすると、露光部が現像液に溶解することを抑制することが出来る

ので好ましい。

また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類や前記界面活性剤を適量添加することもできる。これらのうちイソプロピルアルコールを10～30質量%添加することが特に好ましい。これにより、レジストに対する現像液の濡れ性を高めることができるので好ましい。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

[0106] レジストパターンを形成した後、エッチングすることによりパターン配線基板が得られる。エッチングの方法はプラズマガスを使用するドライエッチング及びアルカリ溶液、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液等によるウェットエッチングなど公知の方法で行うことができる。

レジストパターンを形成した後、めっき処理を行うことも可能である。上記めっき法としては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、金めっきなどがある。

[0107] エッチング後の残存レジストパターンは、有機溶剤や現像に用いたアルカリ水溶液より強アルカリ性の水溶液で剥離することが出来る。上記有機溶剤として、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、EL（乳酸エチル）等が挙げられ、強アルカリ水溶液としては、例えば1～20質量%の水酸化ナトリウム水溶液や1～20質量%の水酸化カリウム水溶液が挙げられる。上記剥離方法としては、例えば、浸漬方法、スプレー方式等が挙げられる。またレジストパターンが形成された配線基板は、多層配線基板でも良く、小径スルーホールを有していても良い。

本発明で得られる配線基板は、レジストパターン形成後、金属を真空中で蒸着し、その後レジストパターンを溶液で溶かす方法、すなわちリフトオフ法により形成することもできる。

実施例

[0108] 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

但し、本発明は、これらの実施例に限定はされない。

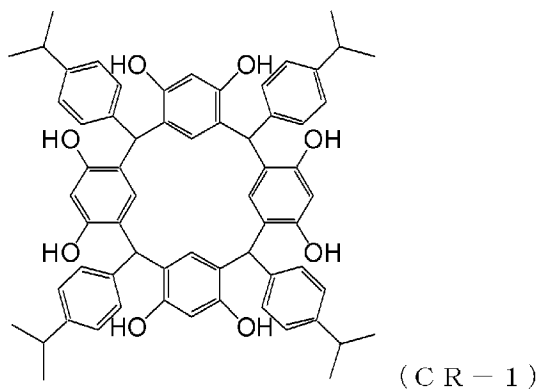
[0109] <合成例> 化合物(A)の合成

合成例1 (CR-1の合成)

十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ(1000ml)に、窒素気流下で、関東化学社製レゾルシノール(22g、0.2mol)と、4-イソプロピルベンズアルデヒド(29.6g、0.2mol)と、脱水エタノール(200ml)を投入し、エタノール溶液を調整した。この溶液を攪拌しながらマントルヒーターで85℃まで加熱した。次いで濃塩酸(35%)75mlを、滴下漏斗により30分かけて滴下した後、引き続き85℃で3時間攪拌した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、淡黄色の目的粗結晶が生成し、これを濾別した。粗結晶をメタノール500mlで2回洗浄し、濾別、真空乾燥させることにより、目的生成物(以下、CR-1と示す)(45.6g、収率95%)を得た。

この化合物の構造は、LC-MSで分析した結果、目的物の分子量960を示した。また重ジメチルスルホキシド溶媒中での¹H-NMRのケミカルシフト値(δppm, TMS基準)は1.1~1.2(m, 24H)、2.6~2.7(m, 4H)、5.5(s, 4H)、6.0~6.8(m, 24H)、8.4, 8.5(d, 8H)であった。

[0110] [化40]

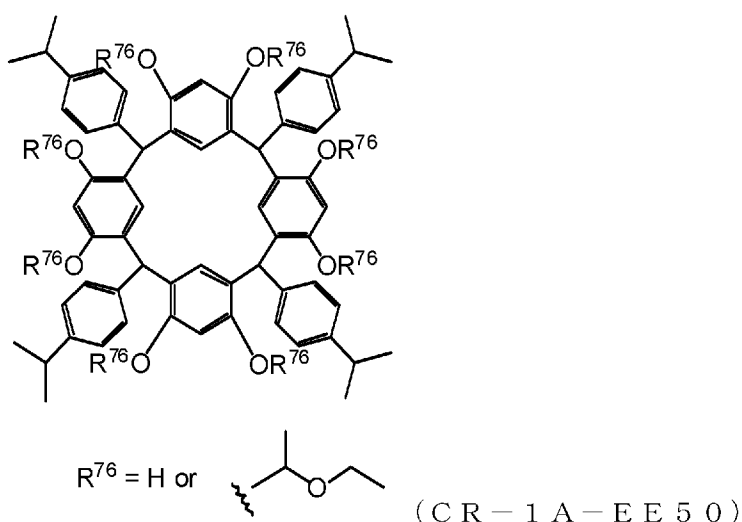


[0111] 合成例2 (CR-1A-EE50の合成)

十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ（1000ml）に、窒素気流下で、CR-1 9.6g（10mmol）と、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム2.5g、400ml アセトンからなる溶液に、エチルビニルエーテル 2.9g（40mmol）を滴下した。反応液を24時間室温で攪拌した。反応終了後、溶媒を除去し、得られた固体を、ヘキサン/酢酸エチル=1/3の混合溶媒を用い、カラムクロマトで精製した。フェノール性水酸基の水素原子の50mol%がエトキシエチル基で置換されたCR-1A-EE50 9.2gを得た。

得られた生成物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での¹H-NMRのケミカルシフト値（ δ ppm, TMS基準）は0.9~1.0（m, 24H）、1.1~1.2（m, 24H）、1.3~1.4（m, 24H）、2.6~2.7（m, 4H）、3.3~3.4（m, 16H）、5.1（m, 8H）、5.5（s, 4H）、6.0~6.8（m, 24H）であった。

[0112] [化41]



（但し、 R^{76} の50mol%がエトキシエチル基である。）

[0113] <合成実施例> 化合物（B）の合成

合成実施例1（CR-1A-CHDVE25の合成）

十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪

拌翼を設置した四つ口フラスコ（1000ml）に、窒素気流下で、化合物（A）であるCR-1を9.6g（10mmol）と、トリフルオロ酢酸を0.1gと、400mlの1,3-ジオキソランとからなる溶液に、化合物（C）である1,4-ジビニルオキシメチルシクロヘキサンを3.92g（20mmol）滴下した。その後、反応液を24時間室温で攪拌した。反応終了後、溶媒を除去し、得られた固体を、ヘキサン/酢酸エチル=1/3の混合溶媒を用い、カラムクロマトで精製した。CR-1のフェノール性水酸基の水素原子の25mol%に酸解離性官能基が導入されたCR-1A-CHDVE25を10.2g得た。

得られたCR-1A-CHDVE25の重ジメチルスルホキシド溶媒中での¹H-NMRのケミカルシフト値（ δ ppm, TMS基準）にて、フェニル基の水素原子数とフェノール性水酸基の水素原子数との比が4:1であることが確認され、CR-1のフェノール性水酸基の水素原子の25mol%に酸解離性官能基が導入されたことを確認した。

CR-1A-CHDVE25のGPCを測定した結果、 $M_w = 2163$ であった。GPCは、GPC測定装置として、（株）島津製作所製の「GPC SYSTEM-21」を用い、検出器として屈折率計（RI）を用い、溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）を用いて標準ポリスチレン換算で求めた。カラムは、昭和電工（株）製カラム「Shodex KF-801」（商品名）、「Shodex KF-802.5」（商品名）、「Shodex KF-801」×2本を直列につないだものを使用し、試料濃度0.5%、サンプル注入量400 μ l、カラム温度40 $^{\circ}$ C、RI温度40 $^{\circ}$ C、溶離液の流速1.0ml/分、分析時間50分の条件で行った。

[0114] 合成実施例2（CR-1A-TMA12.5の合成）

十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ（1000ml）に、窒素気流下で、化合物（A）であるCR-1を9.6g（10mmol）と、4-ジメチルアミノピリジン0.01gと、400mlの1,3-ジオキソランとからなる溶液

を氷冷し、その後、化合物（C）である1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸クロライド0. 87 g（3. 3 mmol）とピリジン10 gとからなる溶液を滴下した。その後、反応液を15分攪拌した。反応終了後、メタノール10 mlを加え、1 N塩酸水溶液1000 mlに加え、得られた固体をろ別し、ヘキサン/酢酸エチル=1/3の混合溶媒を用い、カラムクロマトで精製した。CR-1のフェノール性水酸基の水素原子の12. 5 mol%に酸解離性官能基が導入されたCR-1A-TMA12. 5を10. 0 g得た。

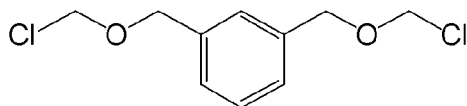
得られたCR-1A-TMA12. 5の重ジメチルスルホキシド溶媒中での¹H-NMRのケミカルシフト値（ δ ppm, TMS基準）にて、フェニル基の水素原子数とフェノール性水酸基の水素原子数との比が25 : 7であることが確認され、CR-1のフェノール性水酸基の水素原子の12. 5 mol%に酸解離性官能基が導入されたことを確認した。

CR-1A-TMA12. 5のGPCを測定した結果、 $M_w = 1325$ であった。

[0115] 合成実施例3（CR-1A-mXG25の合成）

十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ（500 ml）に、窒素気流下で、m-キシリレンジメタノール（アルドリッチ製試薬；27. 6 g）、198 mlのトルエンからなる溶液に、トリオキサン36. 0 gを添加した。その後、氷冷下、塩化水素ガスを2. 5時間吹き込みながら攪拌した。反応終了後、塩化水素ガスの吹き込みを停止し、室温に戻し、分液ロートにて不溶層を分離し、トルエン層に無水硫酸ナトリウムを添加し、室温にて攪拌後、ろ過処理を行った。得られたろ液から溶媒を除去し、その後、減圧下单蒸留にて、下記化学式で示される1, 3-ビス[(クロロメトキシ)メチル]ベンゼン（mXG）を31. 6 g得た。

[化42]



(m X G)

得られた生成物の重クロロホルム溶媒中での $^1\text{H-NMR}$ のケミカルシフト値 (δ ppm, TMS基準) は4.8 (s, 2H)、5.5 (s, 2H)、7.2–7.4 (m, 4H) であった。またGC-MSにより、目的物の分子量である234を確認した。

次に、十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ (1000 ml) に、窒素気流下で、化合物 (A) であるCR-1を9.6 g (10 mmol) と、4-ジメチルアミノピリジン0.01 gと、400 mlの1,3-ジオキソランとからなる溶液に、化合物 (C) であるmXGを0.632 g (20 mmol) とピリジン10 gとからなる溶液を滴下した。その後、反応液を室温にて24時間攪拌した。反応終了後、メタノール10 mlを加え、1 N塩酸水溶液1000 mLに加え、得られた固体をろ別し、ヘキサン/酢酸エチル=1/3の混合溶媒を用い、カラムクロマトで精製した。CR-1のフェノール性水酸基の水素原子の25 mol%に酸解離性官能基が導入されたCR-1A-mXG25を11.8 g得た。

得られたCR-1A-mXG25の重ジメチルスルホキシド溶媒中での $^1\text{H-NMR}$ のケミカルシフト値 (δ ppm, TMS基準) にて、フェニル基の水素原子数とフェノール性水酸基の水素原子数との比が4:1であることが確認され、CR-1のフェノール性水酸基の水素原子の25 mol%に酸解離性官能基が導入されたことを確認した。

CR-1A-mXG25のGPCを測定した結果、 $M_w = 2025$ であった。

[0116] <実施例1～15及び比較例1>

第1表記載の成分を調合し、均一溶液としたのち、孔径0.1 μm のテフロン（登録商標）製メンブランフィルターで濾過して、ポジ型感放射線性組成物を調製し、各々について以下の評価を行った。結果を第3表に示す。

(1) 感度の評価

レジストを清浄なシリコンウエハー上に回転塗布した後、オーブン中で露光前ベーク（PB）して、厚さ60 nmのレジスト膜を形成した。該レジスト膜を電子線描画装置（ELS-7500, (株) エリオニクス社製）を用いて、100 nm間隔の1:1のラインアンドスペース設定の電子線を照射した。照射後に、それぞれ所定の温度で、90秒間加熱し、2.38重量% TMAH水溶液に60秒間現像を行った。その後、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。得られたラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（(株) 日立ハイテクノロジー製S-4800）により観察した。またその際のドーズ量（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を感度とした。

A: ドーズ量 $\leq 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ （優秀な感度）

B: $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2 < \text{ドーズ量} \leq 120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ （良好な感度）

C: $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2 < \text{ドーズ量}$ （感度不良）

[0117] (2) ラインエッジラフネス（LER）の評価

100 nm間隔の1:1のラインアンドスペースの長さ方向（0.75 μm ）の任意の300点において、日立半導体用SEMターミナルPC V5オフライン測長ソフトウェア（(株) 日立サイエンスシステムズ製）を用いて、エッジと基準線との距離を測定した。測定結果から標準偏差（ 3σ ）を算出した。

A: LER（ 3σ ） $\leq 3.5 \text{ nm}$ （良好なLER）

C: $3.5 \text{ nm} < \text{LER}（3\sigma）$ （良好でないLER）

[0118] (3) パターン倒れの評価

(1) 感度の評価と同様の手法で、1 μm^2 のエリアに40 nm間隔の1:1のラインアンドスペースのレジストパターンを形成した。得られたラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（(株) 日立ハイテクノロジー製S-4

800) により観察した。

A : パターン倒れなし

C : 一部でパターン倒れあり

[0119] 上記(1)～(3)の結果から、本発明の化合物(B)を用いたポジ型感放射線性組成物は、比較例の化合物を用いたポジ型感放射線性組成物よりも感度、LERが良好であり、かつ微細なパターンにおける倒れを抑制できることが認められた。

[0120] [表1]

	(B) 化合物 (g)	(D) 酸発生剤 (g)	(E) 酸拡散制御剤 (g)	溶媒 (g)
実施例1	CR-1A-CHDVE25 1.00	P-1 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例2	CR-1A-CHDVE25 1.00	P-2 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例3	CR-1A-CHDVE25 1.00	P-3 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例4	CR-1A-CHDVE25 1.00	P-4 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例5	CR-1A-CHDVE25 1.00	P-4 0.3	Q-1 0.03	S-2 30.0
実施例6	CR-1A-TMA12.5 1.00	P-1 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例7	CR-1A-TMA12.5 1.00	P-2 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例8	CR-1A-TMA12.5 1.00	P-3 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例9	CR-1A-TMA12.5 1.00	P-4 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例10	CR-1A-TMA12.5 1.00	P-4 0.3	Q-1 0.03	S-2 30.0
実施例11	CR-1A-mXG25 1.00	P-1 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例12	CR-1A-mXG25 1.00	P-2 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例13	CR-1A-mXG25 1.00	P-3 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例14	CR-1A-mXG25 1.00	P-4 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0
実施例15	CR-1A-mXG25 1.00	P-4 0.3	Q-1 0.03	S-2 30.0
比較例1	CR-1A-EE50 1.00	P-1 0.3	Q-1 0.03	S-1 30.0

[0121] (D) 酸発生剤

P-1 : トリフェニルベンゼンスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート (みどり化学 (株))

P-2 : トリフェニルベンゼンスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート (みどり化学 (株))

P-3 : ジフェニルベンゼンヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート (みどり化学 (株))

P-4 : ジフェニルベンゼンヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート (みどり化学 (株))

(E) 酸拡散制御剤

Q-1 トリオクチルアミン (東京化成工業 (株))

溶媒

S-1 プロピレングリコールモノメチルエーテル (東京化成工業(株))

S-2 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業(株))

[0122] [表2]

	PEB [※] (°C)	感度	LER(3σ)	パターン 倒れ
実施例1	110	A	A	A
実施例2	110	A	A	A
実施例3	110	A	A	A
実施例4	110	A	A	A
実施例5	110	A	A	A
実施例6	110	A	A	A
実施例7	110	A	A	A
実施例8	110	A	A	A
実施例9	110	A	A	A
実施例10	110	A	A	A
実施例11	110	A	A	A
実施例12	110	A	A	A
実施例13	110	A	A	A
実施例14	110	A	A	A
実施例15	110	A	A	A
比較例1	110	A	C	C

※PEB: 電子線照射後に加熱する際の温度

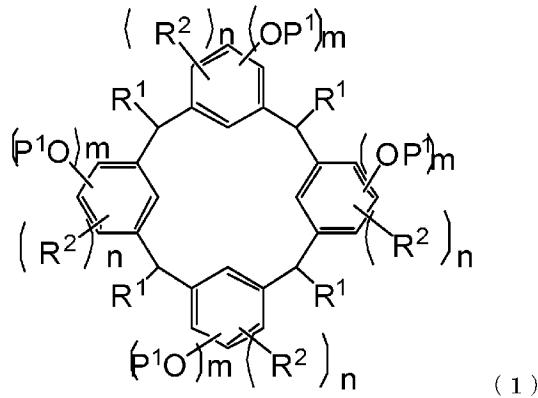
産業上の利用可能性

[0123] 本発明によれば、安全溶媒に対する溶解性が高く、得られるレジストパターンの倒れが抑制できるとともに、レジストパターンのラフネスを低減できる化合物、またそれを含む感放射線性組成物、及び、該感放射線性組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供できる。

請求の範囲

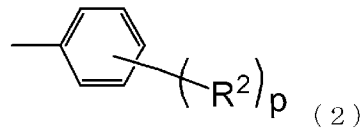
[請求項1] 下記式(1)で示されるポリフェノール系環状化合物(A)と下記式(3)で示される化合物(C)との反応により得られる化合物(B)。

[化1]



(式(1)中、R¹は、独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又は下記式(2)で表わされる基であり、

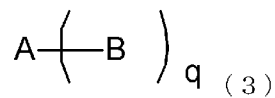
[化2]



R²は、独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、ハロゲン原子及び炭素数1～20のアルキルシリル基からなる群から選択される官能基、又は炭素数2～20の置換メチル基、炭素数3～20の1-置換エチル基、炭素数4～20の1-置換-n-プロピル基、炭素数3～20の1-分岐アルキル基、炭素数1～20のシリル基、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20の1-置換アルコキシアルキル基、炭素数2～20の環状エーテル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基及びアルコキシカルボニル

アルキル基からなる群から選択される酸解離性官能基であり、 P^1 は、独立して、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基であり、 m は1～4の整数であり、 n は0～3の整数であり、 p は0～5の整数である。但し、化合物(A)は少なくとも1つのフェノール性水酸基又はカルボキシル基を有する。)

[化3]

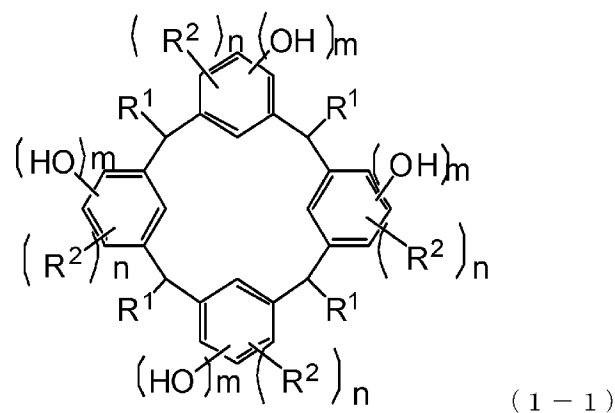


(式(3)中、 A は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、炭素数3～18の脂環族炭化水素基又は炭素数6～24の芳香族炭化水素基であり、 B は酸架橋性反応基であり、 q は2～4の整数である。)

[請求項2] 前記酸架橋性反応基が、ビニルオキシ基、ハロメチル基、ハロカルボニル基及びカルボキシル基からなる群から選ばれるいずれかひとつである請求項1記載の化合物(B)。

[請求項3] 前記化合物(A)が下記式(1-1)で示される化合物である請求項1記載の化合物(B)。

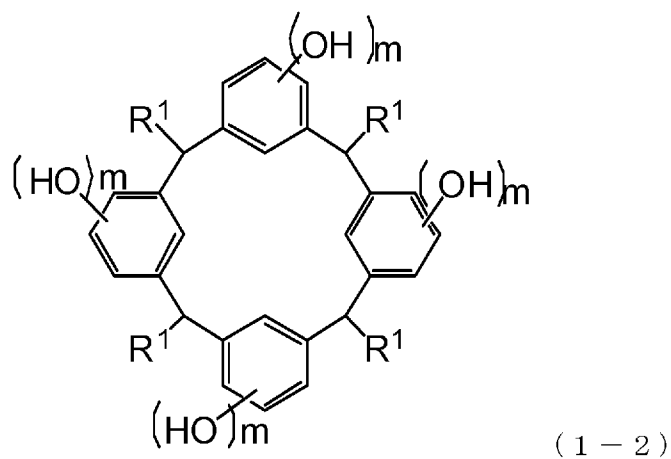
[化4]



(式(1-1)中、 R^1 、 R^2 、 m 、 n は前記と同様である。)

[請求項4] 前記化合物(A)が下記式(1-2)で示される化合物である請求項3記載の化合物(B)。

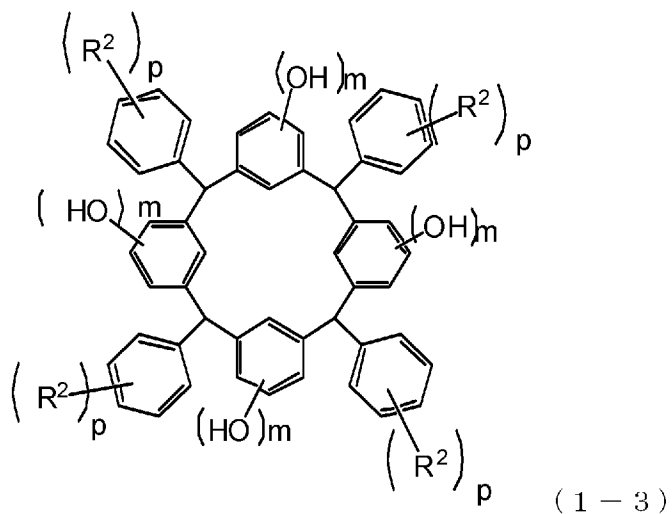
[化5]



(式(1-2)中、 R^1 、 m は前記と同様である。)

[請求項5] 前記化合物(A)が下記式(1-3)で示される化合物である請求項4記載の化合物(B)。

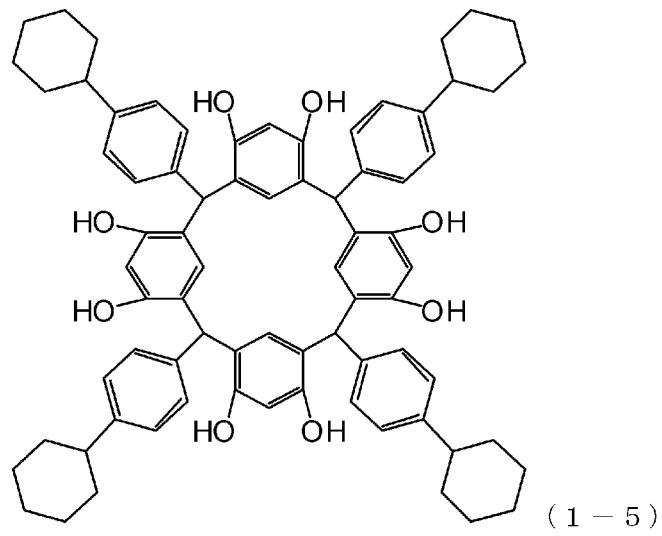
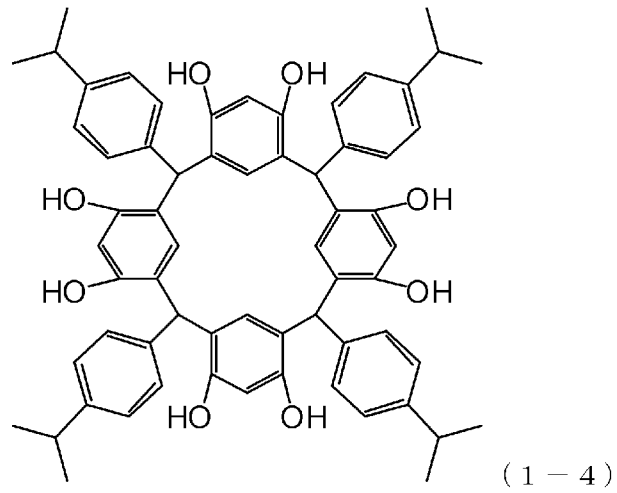
[化6]



(式(1-3)中、 R^2 、 m 、 p は前記と同様である。)

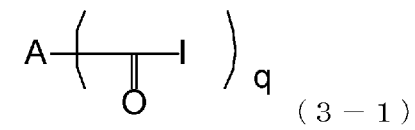
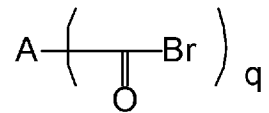
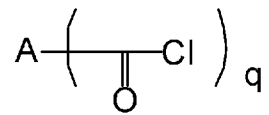
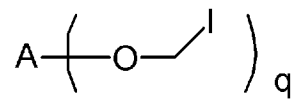
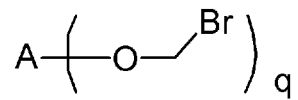
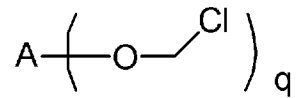
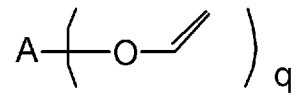
[請求項6] 前記化合物(A)が下記式(1-4)又は式(1-5)で示される化合物である請求項5記載の化合物(B)。

[化7]



[請求項7] 前記化合物 (C) が下記式 (3-1) で示される化合物群から選ばれるいずれかの化合物である請求項1記載の化合物 (B)。

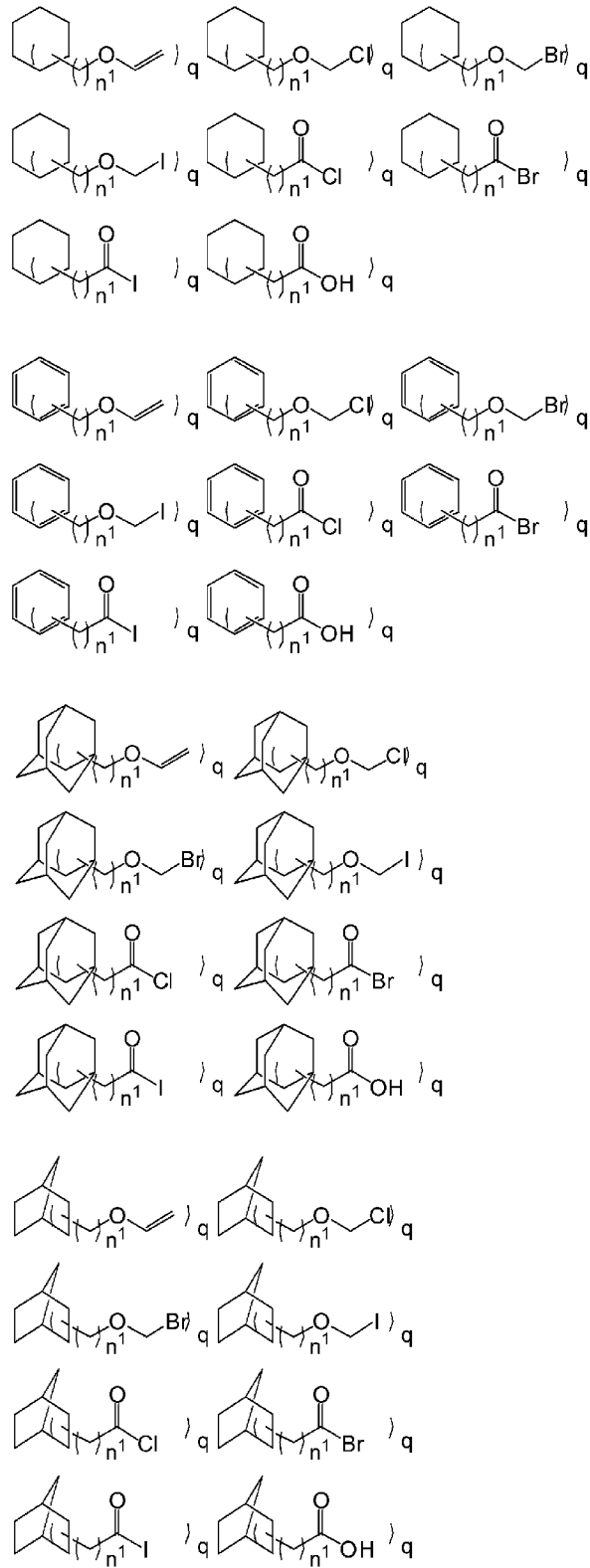
[化8]



(式(3-1)中、A、qは前記と同様である。)

[請求項8] 前記化合物(C)が下記式(3-2)で示される化合物群から選ば
れるいずれかの化合物である請求項7記載の化合物(B)。

[化9]



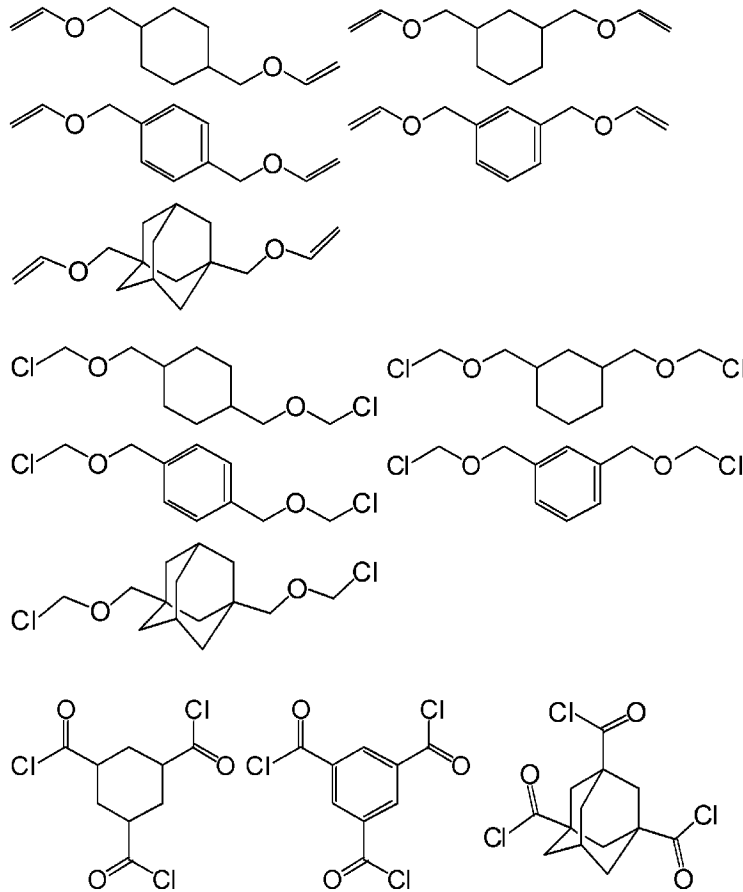
(3-2)

(式(3-2)中、 n^1 は0~2の整数であり、 q は2~4の整数で

ある。)

[請求項9] 前記化合物 (C) が下記式 (3-3) で示される化合物群から選ばれるいずれかの化合物である請求項8記載の化合物 (B)。

[化10]



(3-3)

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の化合物 (B) と、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線 (EUV)、X線及びイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤 (D) と、酸拡散制御剤 (E) と、溶媒とを含むポジ型感放射線性組成物。

[請求項11] 前記組成物が固形成分1～80重量%及び溶媒20～99重量%である請求項10記載のポジ型感放射線性組成物。

[請求項12] 請求項10又は11記載のポジ型感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜を露光する工程と、

該レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備える
レジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/38(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G65/00-67/04, C08F6/00-246/00, C08F301/00, G03F7/004-G03F7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-263560 A (Shin-nakamura Chemical Co., Ltd.), 07 October 1997 (07.10.1997), claims; paragraphs [0011], [0013]; examples (Family: none)	1-4, 7 10-12 5-6, 8-9
X A	JP 2-53749 A (Wakayama-Ken), 22 February 1990 (22.02.1990), claims; examples (Family: none)	1-4, 7 5-6, 8-12
Y	JP 2009-244769 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraphs [0052] to [0110]; examples (Family: none)	10-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 August, 2011 (11.08.11)Date of mailing of the international search report
30 August, 2011 (30.08.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004179

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-322656 A (JSR Corp.), 24 November 1999 (24.11.1999), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	10-12
A	JP 11-43524 A (Shin-nakamura Chemical Co., Ltd.), 16 February 1999 (16.02.1999), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2008-56675 A (Ivoclar Vivadent AG.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; examples & US 2008/0058443 A1 & EP 1970042 A2 & DE 102007035734 A	1-12
A	JP 2004-18421 A (Tokuyama Corp.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims; paragraphs [0034], [0035] (Family: none)	1-12
A	JP 2006-16342 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2-124850 A (Wakayama-Ken), 14 May 1990 (14.05.1990), claims; examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G65/38(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G65/00-67/04, C08F6/00-246/00, C08F301/00, G03F7/004-G03F7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 9-263560 A (新中村化学工業株式会社) 1997. 10. 07, 特許請求の範囲、【0011】、【0013】、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7 10-12 5-6, 8-9
X A	JP 2-53749 A (和歌山県) 1990. 02. 22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7 5-6, 8-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 11. 08. 2011	国際調査報告の発送日 30. 08. 2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 阪野 誠司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-244769 A (大日本印刷株式会社) 2009. 10. 22, 特許請求の範囲、【0052】～【0110】、実施例 (ファミリーなし)	10-12
Y	JP 11-322656 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 11. 24, 特許請求の範囲、【0011】、実施例 (ファミリーなし)	10-12
A	JP 11-43524 A (新中村化学工業株式会社) 1999. 02. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-56675 A (イボクラー ビバデント アクチエンゲゼルシャ フト) 2008. 03. 13, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0058443 A1 & EP 1970042 A2 & DE 102007035734 A	1-12
A	JP 2004-18421 A (株式会社トクヤマ) 2004. 01. 22, 特許請求の範囲、 【0034】、【0035】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-16342 A (日立化成工業株式会社) 2006. 01. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2-124850 A (和歌山県) 1990. 05. 14, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12