

(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
2011 年 6 月 30 日(30.06.2011)

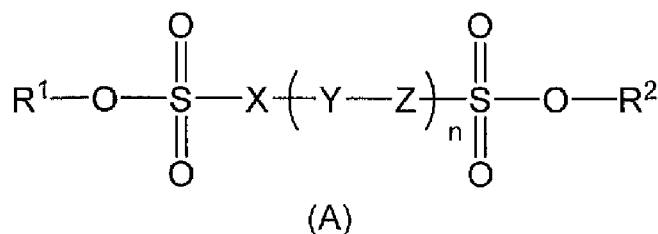
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/077941 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) C07C 309/75 (2006.01)
C07C 303/28 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071890
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 7 日(07.12.2010)
- (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 2009-294433 2009 年 12 月 25 日(25.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 研
(MARUYAMA, Ken) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区
東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内
Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒
1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8
号 第 8 菊星タワービル 3 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))

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND COMPOUND CONTAINED THEREIN

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物及びそれに含まれる化合物



(57) Abstract: A radiation-sensitive resin composition comprising: a compound (A) represented by general formula (A) (wherein R¹ and R² independently represent a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group having 1 to 25 carbon atoms; X and Z independently represent a substituted or unsubstituted bivalent hydrocarbon group having 1 to 25 carbon atoms; Y represents a single bond or the like; and n represents an integer of 0 to 5); a solvent (B); and a resin (C) having an acid-labile group.

(57) 要約: 下記一般式 (A) (R¹、R²は、それぞれ独立に、置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ~ 2 5 の炭化水素基を示し、X 及び Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 2 5 の 2 価の炭化水素基を示し、Y は、単結合などを示し、n は、0 ~ 5 の整数を示す。) で表される化合物 (A) と、溶剤 (B) と、酸解離性基を有する樹脂 (C) と、を含有する感放射線性樹脂組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：感放射線性樹脂組成物及びそれに含まれる化合物 技術分野

[0001] 本発明は、化学増幅型レジストの材料として用いられる感放射線性樹脂組成物及びそれに含まれる化合物に関する。

背景技術

[0002] 従来、I CやL S I等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグرافیを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。

[0003] このような要求に伴い、露光波長の短波長化が検討されている。具体的には、従来はg線が用いられてきたが、近年では、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等が用いられるようになってきている。そして、現在では、上述のエキシマレーザー光以外に、電子線、X線、EUV光等を用いたリソグラフィーの開発が進んでいる。中でも、EUV光を用いたリソグラフィーは、次世代、又は次々世代のパターン形成技術として期待され、高感度かつ高解像性のポジ型レジストの開発が望まれている。

[0004] ポジ型レジストにおいて、高感度化はウェハー処理時間の短縮化を達成するための非常に重要な課題である。しかしながら、EUV用のポジ型レジストにおいて、高感度化を追求すると、解像性が低下することに加え、ナノエッジラフネスも劣化してしまう。そのため、これらの特性を全て満たすレジストの開発が切望されている。

[0005] なお、ナノエッジラフネスとは、ラインエッジラフネス（LER）ともいい、レジストパターンのライン部の側面に生じる凹凸（荒れ）の高さのことである。この凹凸（荒れ）は、レジストをマスクとして用いるエッチング（転写）工程において、転写されてしまうため、集積回路の電気特性を劣化させるものである。特にEUV光を用いたリソグラフィーでは、微細な凹凸（

荒れ)であっても、電気特性を劣化させる原因となりうるため、ナノエッジラフネスを向上させることは極めて重要な課題である。

- [0006] これらの課題、特に高感度化の課題を解決するために、感放射線性酸発生剤から発生した酸を触媒として新たに酸を自己触媒的に発生する酸増殖剤を配合することが開示されている(例えば、特許文献1、2参照)。

先行技術文献

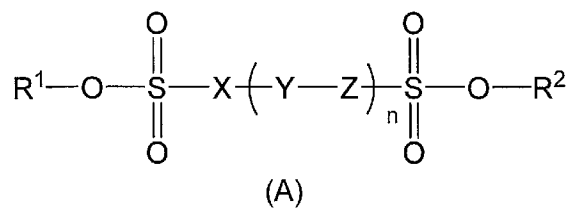
特許文献

- [0007] 特許文献1: 特開2000-35665号公報
特許文献2: 特開2008-96743号公報

発明の概要

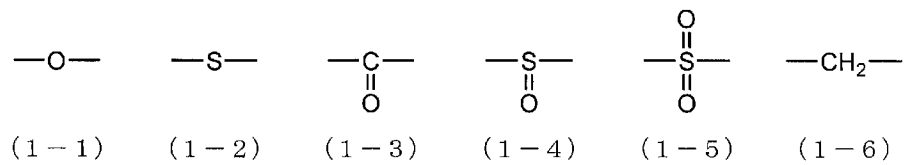
- [0008] しかしながら、特許文献1又は2に記載の感放射線性樹脂組成物であっても、感度が十分ではないという問題が依然として残っている。
- [0009] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、高感度であるとともに、解像性に優れたレジスト被膜を形成可能であり、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成可能な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。
- [0010] また、本発明の課題とするところは、高感度であるとともに、解像性に優れたレジスト被膜を形成可能であり、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成可能な感放射線性樹脂組成物に含まれる化合物(A)を提供することにある。
- [0011] また、本発明の課題とするところは、高感度であるとともに、解像性に優れたレジスト被膜を形成可能であり、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成可能な感放射線性樹脂組成物に含まれる化合物の製造方法を提供することにある。
- [0012] 本発明によれば、以下に示す感放射線性樹脂組成物並びにそれに含まれる化合物(A)及びその製造方法が提供される。
- [0013] [1] 下記一般式(A)で表される化合物(A)と、溶剤(B)と、酸解離性基を有する樹脂(C)と、を含有する感放射線性樹脂組成物。

[0014] [化1]



[0015] 上記一般式（A）中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の1価の炭素数1～25の炭化水素基を示し、X及びZは、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数1～25の2価の炭化水素基を示し、Yは、単結合、又は下記式（1-1）～（1-6）のいずれかで表される基を示し、nは、0～5の整数を示す。

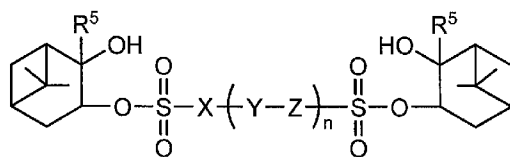
[0016] [化2]



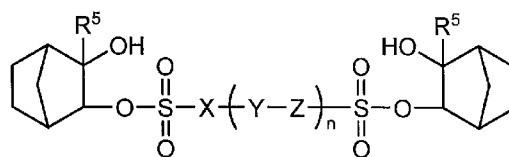
[0017] [2] 前記化合物（A）が、下記一般式（A1）～（A5）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物である前記[1]に記載の感放射線性樹脂組成物。

[0018]

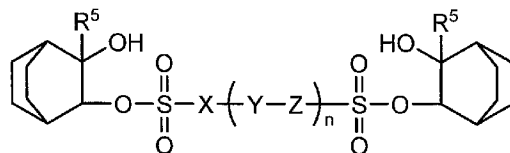
[化3]



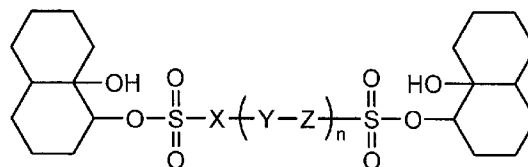
(A 1)



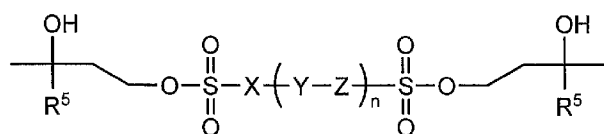
(A 2)



(A 3)



(A 4)



(A 5)

上記一般式 (A 1) ~ (A 5) 中、X 及び Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 25 の 2 価の炭化水素基を示し、Y は、単結合、又は上記式 (1-1) ~ (1-6) のいずれかで表される基を示し、n は、0 ~ 5 の整数を示す。R⁵ は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を示す。

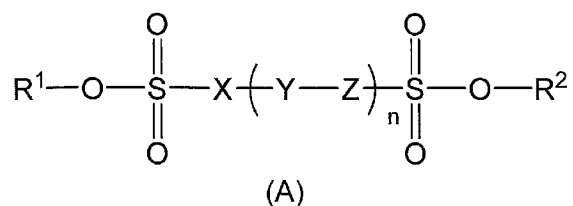
[0019] [3] 前記一般式 (A 1) ~ (A 5) 中の X と Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 25 の 2 価の芳香族基である前記 [2] に記載の感放射線性樹脂組成物。

[0020] [4] 前記一般式 (A 1) ~ (A 5) 中の Y が、単結合、前記式 (1-1) で表される基、又は前記式 (1-6) で表される基である前記 [2] 又は [3] に記載の感放射線性樹脂組成物。

[0021] [5] 前記一般式 (A) 中の R¹ 及び R² が、それぞれ独立に、三級水酸基を有する置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を示す前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

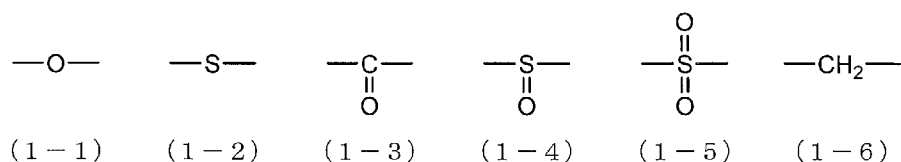
[0022] [6] 下記一般式 (A) で表される化合物。

[0023] [化4]



[0024] 上記一般式 (A) 中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基を示し、X 及び Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 25 の 2 価の炭化水素基を示し、Y は、単結合、又は下記式 (1-1) ～ (1-6) のいずれかで表される基を示し、n は、0 ～ 5 の整数を示す。

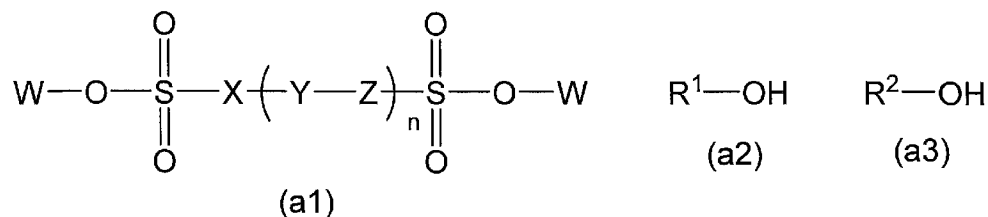
[0025] [化5]



[0026] [7] 前記一般式 (A) 中の R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、三級水酸基を有する置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基を示す前記 [6] に記載の化合物。

[0027] [8] 下記一般式 (a1) で表される化合物 (a1) と、下記一般式 (a2) で表される化合物 (a2) と、下記一般式 (a3) で表される化合物 (a3) とを反応させることを含む化合物の製造方法。

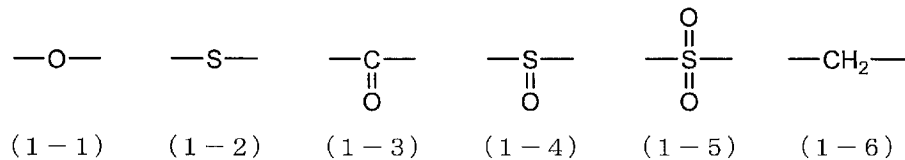
[0028] [化6]



[0029] 上記一般式 (a1) 中、X 及び Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 25 の 2 価の炭化水素基を示し、Y は、単結合、又は下記式 (1-1) ～ (1-6) のいずれかで表される基を示し、W は、それぞれ独立に

、ハロゲン原子を示し、 n は、0～5の整数を示す。上記一般式（a 2）中の R^1 及び上記一般式（a 3）中の R^2 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の1価の炭素数1～25の炭化水素基を示す。

[0030] [化7]



[0031] [9] 前記一般式（a 2）中の R^1 及び前記一般式（a 3）中の R^2 が、それぞれ独立に、三級水酸基を有する置換又は非置換の1価の炭素数1～25の炭化水素基を示す前記[8]に記載の化合物の製造方法。

[0032] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、高感度であるとともに、解像性に優れたレジスト被膜を形成可能であり、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成可能であるという効果を奏するものである。

[0033] 本発明の化合物は、高感度であるとともに、解像性に優れたレジスト被膜を形成可能であり、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成可能な感放射線性樹脂組成物を構成する効果を奏するものである。

[0034] 本発明の化合物の製造方法によれば、高感度であるとともに、解像性に優れたレジスト被膜を形成可能であり、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成可能な感放射線性樹脂組成物に含まれる酸増殖剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1] ライン・アンド・スペースパターンを模式的に示す平面図である。

[図2] 図1に示すA—A'断面を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えら

れたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

[0037] 1. 感放射線性樹脂組成物：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、化合物（A）と、溶剤（B）と、酸解離性基を有する樹脂（以下、「樹脂（C）」とも記載する。）と、を含有するものである。また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、通常、感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（D）」とも記載する。）を更に含有するものである。

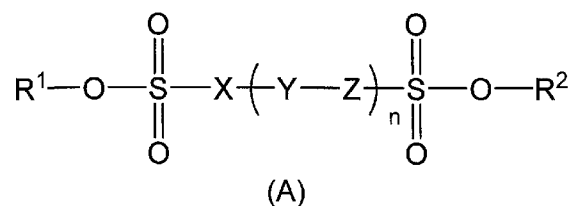
[0038] このような構成の感放射線性樹脂組成物は、高感度であるとともに、解像性に優れたレジスト被膜を形成可能であり、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成可能である。即ち、本発明の感放射線性樹脂組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV等の（極）遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線に有効に感応し、感度に優れ、また、微細パターンを高精度に、かつ、安定して形成可能な化学増幅型のポジ型レジスト被膜を成膜することができるものである。また、良好な感度を有するレジストは、ウェハの処理時間が短くてよいという利点もある。

[0039] 1-1. 化合物（A）：

本発明の化合物（以下、「酸増殖剤（A）」とも記載する。）は、酸増殖剤である。酸増殖剤は、酸の作用により分解され、新たな酸を発生する化合物である。そのため、酸増殖剤（A）は、一度放射線照射により感放射線性酸発生剤から酸が発生すると、その酸の作用により新たな酸を発生し、その後も自己触媒的に反応することで多量の酸を発生させることができる。即ち、酸増殖剤（A）を含有する感放射線性樹脂組成物は、レジストの露光部分のアルカリ現像液に対する溶解性を良好にし、レジストとしての、見かけの感度を向上させることができる。なお、酸増殖剤（A）は、酸が共存しない限り、安定な化合物である。化合物（A）は、従来の感放射線性樹脂組成物に使用される従来公知の酸増殖剤の配合割合と同程度の配合割合で使用するすることができる。

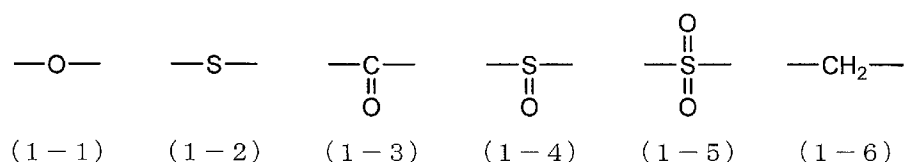
[0040] 酸増殖剤（A）は、下記一般式（A）で表される化合物である。

[0041] [化8]



[0042] 上記一般式（A）中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の1価の炭素数1～25の炭化水素基を示し、X及びZは、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数1～25の2価の炭化水素基を示し、Yは、単結合、又は下記式（1-1）～（1-6）のいずれかで表される基を示し、nは、0～5の整数を示す。なお、nは、ナノエッジラフネスがより良好になるという観点から、1または2の整数であることが好ましい。

[0043] [化9]



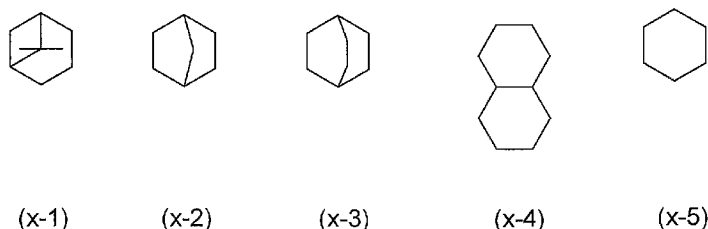
[0044] 前記一般式（A）中、 R^1 、 R^2 で表される1価の非置換の炭素数1～25の炭化水素基としては、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基などを挙げることができる。

[0045] 鎖状炭化水素基としては、例えば、炭素数1～10の直鎖状のアルキル基を挙げることができる。

[0046] 環状炭化水素基としては、例えば、炭素数1～25の単環、多環の脂肪族炭化水素基を挙げることができる。具体的には、炭素数6～10の多環の脂肪族炭化水素基を挙げることができ、更に具体的には、下記式（x-1）～（x-5）で表される基などを挙げることができる。

[0047]

[化10]



[0048] 前記一般式（A）中、 R^1 、 R^2 で表される1価の置換の炭素数1～25の炭化水素基における置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、シアノ基などを挙げることができる。即ち、1価の置換の炭素数1～25の炭化水素基としては、上記1価の非置換の炭化水素基の少なくとも1つの水素原子を上記置換基で置換したものを挙げることができる。

[0049] 特に、 R^1 、 R^2 が水酸基を有すると（即ち、 R^1 及び R^2 が置換基として水酸基を有する場合）、酸増殖剤（A）の保存安定性が良好になるため好ましい。

[0050] 前記一般式（A）中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、三級水酸基を有する置換又は非置換の1価の炭素数1～25の炭化水素基を示すことが好ましい。このような場合、良好な感度及び熱的安定性に優れたレジストを得ることができる。

[0051] 前記一般式（A）中、X及びZで示される置換又は非置換の炭素数1～25の2価の炭化水素基としては、例えば、置換又は非置換の炭素数1～25の2価の、脂肪族基、芳香族基、複素環基等を挙げることができる。

[0052] 脂肪族基としては、例えば、鎖状又は環状（架橋炭素環状を含む）のアルキレン基等を挙げることができる。これらの脂肪族基の炭素数は、1～12であることが好ましく、1～8であることが更に好ましい。

[0053] 脂肪族基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテン基、ヘキセン基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ビスシクロ炭化水素基、トリシクロ炭化水素基等を挙げることができる。

[0054] 芳香族基としては、例えば、アリール基、アリールアルキル基等を挙げる

ことができる。なお、芳香族基は、単環構造でも多環構造でも良い。

[0055] 芳香族基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

[0056] 上述の脂肪族基及び芳香族基は、その水素原子の少なくとも1つが置換されていても良い。即ち、置換の脂肪族基、または、置換の芳香族基であってもよい。水素原子を置換する置換基としては、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～12の直鎖状又は分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～12の直鎖状又は分岐状のアルコキシル基等を挙げることができる。

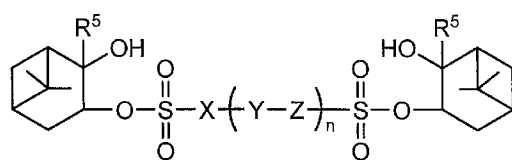
[0057] 複素環基としては、従来公知の各種の複素環化合物に由来する基等を挙げることができる。なお、複素環基は、単環構造でも多環構造でも良い。

[0058] 複素環基の具体例としては、フラン、ピロール、ベンゾフラン、インドール、カルバゾール等の1つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物；オキサゾール、ピラゾール等の2つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物；ピラン、ピロン、クマリン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン等の1つのヘテロ原子を含む六員環化合物とその縮合環化合物；ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、フタルジン等の2つのヘテロ原子を含む六員環化合物とその縮合環化合物等を挙げることができる。

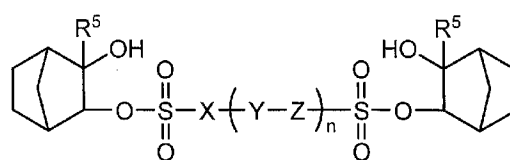
[0059] 酸増殖剤（A）は、良好な感度及び熱的安定性に優れたレジストを得るという観点から、下記一般式（A1）～（A5）で表される化合物（A1）～（A5）からなる群より選択される少なくとも一種の化合物であることが好ましく、一般式（A1）～（A5）中のXとZは、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数1～25の2価の芳香族基であることが更に好ましい。具体的には、これらの化合物（A1）～（A5）のように、その両末端部分（

前記一般式（A）中、 R^1 及び R^2 に相当する部分）が三級水酸基を有し、かつ、同じ構造を持つ化合物であることが好ましい。また、一般式（A1）～（A5）中のYが、単結合、式（1-1）で表される基、または式（1-6）で表される基であることが好ましい。これらの基であると、より良好な感度及び熱的安定性に優れたレジストを得ることができる。

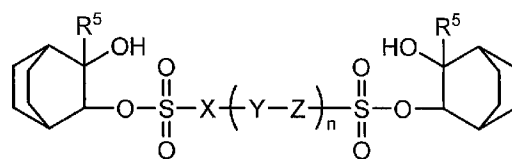
[0060] [化11]



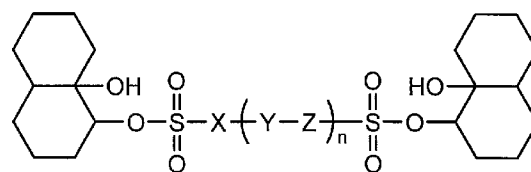
(A1)



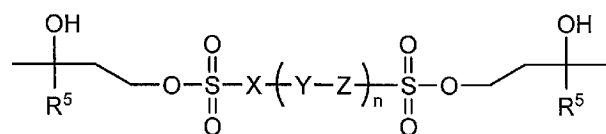
(A2)



(A3)



(A4)



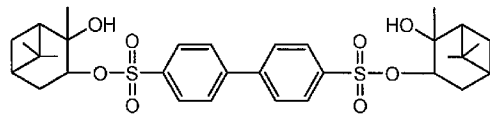
(A5)

[0061] 上記一般式（A1）～（A5）中、 R^5 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数1～25の炭化水素基を示す。なお、X、Y、Z、及びnは、前記一般式（A）におけるものと同義である。 R^5 は、 R^1 、 R^2 で表される1価の置換の（置換された）炭素数1～25の炭化水素基における置換基である。

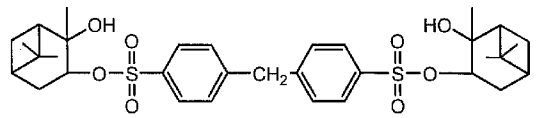
[0062] 酸増殖剤（A）の具体例としては、下記式（A1-1）～（A1-10）、（A2-1）、（A3-1）、（A4-1）、（A5-1）で表される化合物等を挙げることができる。

[0063]

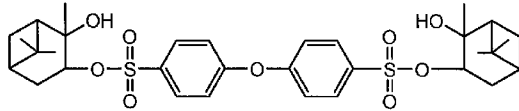
[化12]



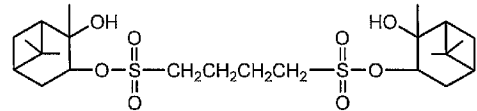
(A 1-1)



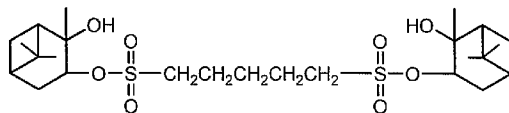
(A 1-2)



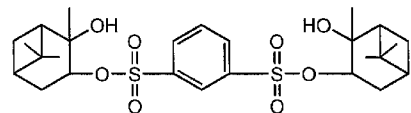
(A 1-3)



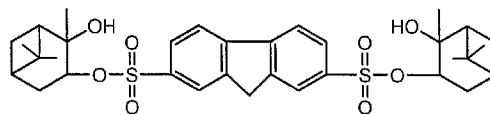
(A 1-4)



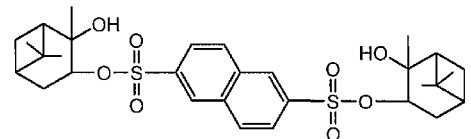
(A 1-5)



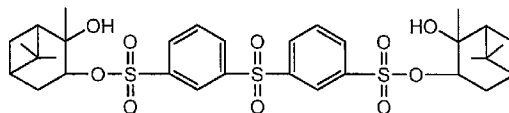
(A 1-6)



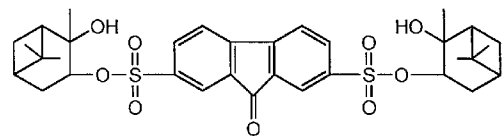
(A 1-7)



(A 1-8)

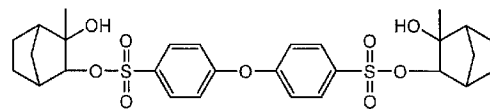


(A 1-9)

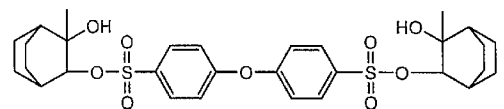


(A 1-10)

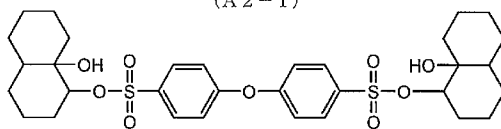
[0064] [化13]



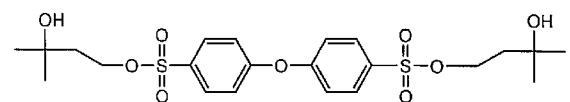
(A 2-1)



(A 3-1)



(A 4-1)



(A 5-1)

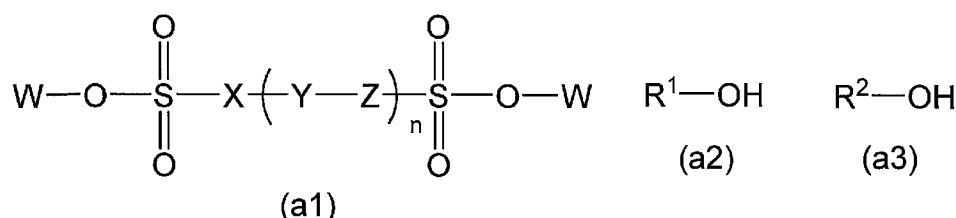
[0065] これらの中でも、更に高感度のレジストを得るという観点から、上記式 (A 1-1)、(A 1-2)、(A 1-3)、(A 2-1)、(A 3-1)、(A 5-1) で表される化合物が好ましい。

[0066] 1-1-1. 酸増殖剤 (A) の製造方法：

本発明の化合物 (酸増殖剤 (A)) の製造方法は、下記一般式 (a 1) で表される化合物 (a 1) と、下記一般式 (a 2) で表される化合物 (a 2)

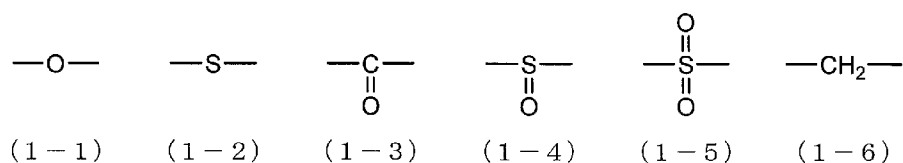
と、下記一般式（a 3）で表される化合物（a 3）とを反応させることを含む方法である。具体的には、下記一般式（a 1）で表されるスルホン酸ハロゲン化物（a 1）と、下記一般式（a 2）で表される化合物（a 2）と、下記一般式（a 3）で表される化合物（a 3）とを、塩基存在下、ジクロロメタン中で反応させることによって、合成することができる。

[0067] [化14]



[0068] 上記一般式（a 1）中、X及びZは、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数1～25の2価の炭化水素基を示し、Yは、単結合、又は下記式（1-1）～（1-6）のいずれかで表される基を示し、Wは、それぞれ独立に、ハロゲン原子を示し、nは、0～5の整数を示す。上記一般式（a 2）中のR¹及び上記一般式（a 3）中のR²は、それぞれ独立に、置換又は非置換の1価の炭素数1～25の炭化水素基を示す。

[0069] [化15]



[0070] なお、上記一般式（a 1）中、X、Y、Z、及びnは、前記一般式（A）におけるものと同義であり、上記一般式（a 2）中のR¹及び上記一般式（a 3）中のR²は、前記一般式（A）におけるR¹及びR²と同義である。

[0071] 前記一般式（a 1）中、Wで示されるハロゲン原子としては、Clが特に好ましい。また、前記一般式（a 1）中、XとZは、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数1～25の2価の芳香族基であるが好ましい。そして、Yが、単結合、式（1-1）で表される基、または式（1-6）で表される

基であることが好ましい。X、Y、Zが上記条件を満たす場合、より良好な感度及び熱的安定性に優れたレジストを得ることができる酸増殖剤（A）を得ることができる。

[0072] 一般式（a 2）中の R^1 及び前記一般式（a 3）中の R^2 は、それぞれ独立に、三級水酸基を有する置換又は非置換の1価の炭素数1～25の炭化水素基を示すことが好ましい。このような場合、良好な感度及び熱的安定性に優れたレジストを得ることができる酸増殖剤（A）を合成することができる。

[0073] 前記一般式（a 2）中の R^1 及び前記一般式（a 3）中の R^2 で表される基は、その水素原子のうちの1つが水酸基で置換されていることが好ましい。即ち、化合物（a 2）及び化合物（a 3）は、ジオールであることが好ましい。

[0074] 更に、化合物（a 2）及び化合物（a 3）がジオールである場合、2つの水酸基のうちの1つが三級水酸基であることが特に好ましい。

[0075] また、前記一般式（a 2）中の R^1 及び前記一般式（a 3）中の R^2 で表される基が同じ構造であること（即ち、 $R^1=R^2$ ）も好ましい。

[0076] 酸増殖剤（A）は、このような製造方法で得られる化合物であることにより、良好な感度及び熱的安定性に優れたレジストを得ることができる。

[0077] 前述の化合物（A 1）～（A 4）を合成する場合の化合物（a 2）及び化合物（a 3）については、環の隣り合う2つの炭素原子にそれぞれ水酸基が結合しているため、シス型及びトランス型の幾何異性体が存在する。本発明においては、シス型の幾何異性体及びトランス型の幾何異性体のいずれを用いてもよいが、熱的に安定であることから、シス型異性体を用いることが好ましい。

[0078] 反応温度や時間等の条件は、特に制限されず、従来公知の条件を適用することができる。

[0079] 反応時の溶媒としては、特に制限されないが、ジクロロメタン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン（THF）等が好ましい。これらの溶媒は一種単独で、又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0080] 反応時の塩基としては、特に制限されないが、4-ジメチルアミノピリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、トリエチルアミン等が好ましい。これらの塩基は一種単独で、又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0081] 1-2. 溶剤 (B) :

溶剤 (B) としては、従来公知のものを特に制限なく用いることができるが、なかでも、直鎖状、分岐状、又は環状のケトン類、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、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、及び γ -ブチロラクトン等からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0082] 溶剤 (B) の配合割合は、感放射線性樹脂組成物の全固形分濃度が、1~20質量%となる量であることが好ましく、1~15質量%となる量であることが更に好ましく、1~10質量%となる量であることが特に好ましい。溶剤 (B) の配合割合が1質量%未満であると、粘度が高すぎるため、塗工が困難になるおそれがある。一方、溶剤 (B) の配合割合が20質量%超であると、十分な厚さのレジスト被膜を形成することが困難になるおそれがある。

[0083] 1-3. 樹脂 (C) :

酸解離性基を有する樹脂 (樹脂 (C)) とは、酸解離性基を有する繰り返し単位を含むアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂である。この酸解離性基が、放射線照射により酸発生剤 (D) から発生する酸の作用により、脱保護 (解離) することにより、樹脂 (C) はアルカリ易溶性となる。

[0084] なお、本明細書中、「アルカリ不溶性又は難溶性」とは、樹脂 (C) を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜にレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、レジスト被膜の代わりに、樹脂 (C) のみを用いた膜厚100nmの被膜を現像処理した場合に、この樹脂 (C) 被膜の初期膜厚の50% (50nm) 以上が現像処理後に残存する性質を意味する。

[0085] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、このような樹脂（C）を含有することにより、リソグラフィプロセスにおいて、電子線や極紫外線に有効に感応し、微細パターンを高精度に、かつ、安定して形成することができる化学増幅型のポジ型レジスト被膜を成膜可能となる。樹脂（C）は、従来の感放射線性樹脂組成物に使用される従来公知の酸解離性基を有する樹脂の配合割合と同程度の配合割合で使用する事ができる。

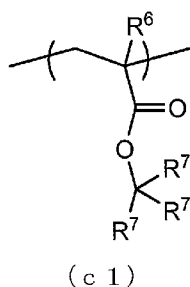
[0086] 1-3-1. 樹脂（C）の構成成分：

樹脂（C）に含まれる酸解離性基を有する繰返し単位としては、酸の作用により酸解離性基が解離するものを特に制限なく用いることができるが、以下の繰返し単位（c1）及び（c2）の少なくともいずれかであることが好ましい。酸解離性基を有する繰返し単位として、繰返し単位（c1）及び（c2）の少なくともいずれかを用いることによって、良好な感度を有するレジストパターンを形成することができるという利点がある。

[0087] （1）繰返し単位（c1）：

繰返し単位（c1）は、下記一般式（c1）で表される繰返し単位である。

[0088] [化16]

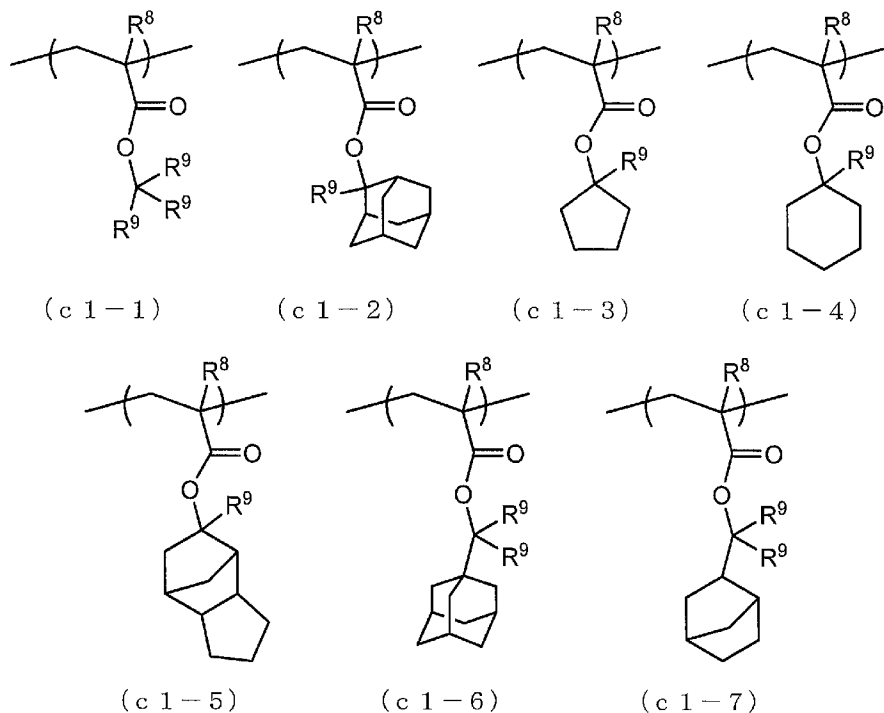


[0089] 上記一般式（c1）中、R⁶は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を示し、R⁷は、それぞれ独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示すか、或いは、いずれか2つのR⁷が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに2価の脂環式炭化水素基を示し、残りの1つが、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直

鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。

- [0090] 前記一般式 (c 1) 中、 R^7 で示される炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基の具体例としては、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基の水素原子のうち少なくとも 1 つを、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基からなる群より選択される少なくとも一種で置換した基等を挙げることができる。
- [0091] 前記一般式 (c 1) 中、 R^7 で示される炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。
- [0092] 前記一般式 (c 1) 中、いずれか 2 つの R^7 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに形成される 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン又はシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基の水素原子のうち少なくとも 1 つを上記炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換した基等を挙げることができる。
- [0093] 繰り返し単位 (c 1) は、下記一般式 (c 1-1) ~ (c 1-7) で表される繰り返し単位であることが好ましい。
- [0094]

[化17]



[0095] 上記一般式 (c 1-1) ~ (c 1-7) 中、R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を示し、R⁹は、それぞれ独立に、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。

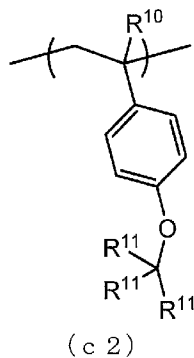
[0096] 繰り返し単位 (c 1) としては、これらのなかでも、前記一般式 (c 1-2)、(c 1-3)、(c 1-4) で表される繰り返し単位が特に好ましい。本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂 (C) が、上記繰り返し単位を含むものであると、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成することができるという利点がある。

[0097] (2) 繰り返し単位 (c 2) :

繰り返し単位 (c 2) は、下記一般式 (c 2) で表される繰り返し単位である。

[0098]

[化18]



[0099] 上記一般式 (c 2) 中、 R^{10} は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を示し、 R^{11} は、それぞれ独立に、炭素数 4 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示すか、或いは、いずれか 2 つの R^{11} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに 2 価の脂環式炭化水素基を示し、残りの 1 つが、炭素数 4 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。

[0100] 前記一般式 (c 2) 中、 R^{11} が示す基の例としては、前記一般式 (c 1) 中の R^7 が示す基について例示したものと同様のものを挙げることができる。なお、繰返し単位 (c 2) としては、 R^{11} で示される基は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状、又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。

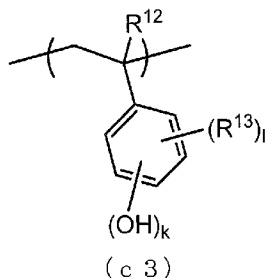
[0101] 樹脂 (C) は、これらの酸解離性基を有する繰返し単位を、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ含んでも良い。

[0102] 樹脂 (C) は、これらの酸解離性基を有する繰返し単位以外に、以下の繰返し単位 (c 3) ～ (c 5) からなる群より選択される少なくとも一種の繰返し単位を更に含有することが好ましい。樹脂 (C) が、これらの繰返し単位を含有することによって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成するレジスト被膜を成膜することができるという利点がある。

[0103] (3) 繰返し単位 (c 3) :

繰返し単位 (c 3) は、下記一般式 (c 3) で表される繰返し単位である。

[0104] [化19]



[0105] 上記一般式 (c 3) 中、 R^{12} は、水素原子又はメチル基を示し、 R^{13} は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基を示し、 k は 0 ～ 3 の整数、 l は 0 ～ 3 の整数を示す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 5$ であり、 l が 2 又は 3 である場合、複数の R^{13} は、それぞれ独立である。

[0106] 前記一般式 (c 3) 中、 R^{13} で示される炭素数 1 ～ 12 の直鎖状又は分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。これらの中でも、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成することができるという観点から、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基が好ましい。

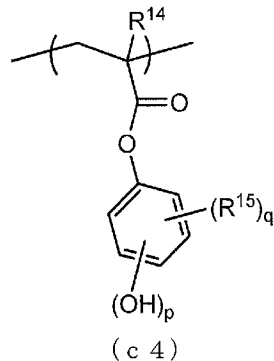
[0107] 前記一般式 (c 3) 中、 R^{13} で示される炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基等を挙げることができる。これらの中でも、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成することができるという観点から、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

[0108] 前記一般式 (c 3) 中、 k は、1 又は 2 であることが好ましい。また、 l は、0 ～ 2 であることが好ましい。

[0109] (4) 繰返し単位 (c 4) :

繰り返し単位 (c 4) は、下記一般式 (c 4) で表される繰り返し単位である。

[0110] [化20]



[0111] 上記一般式 (c 4) 中、 R^{14} は、水素原子又はメチル基を示し、 R^{15} は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基を示し、 p は 1 ～ 3 の整数、 q は 0 ～ 3 の整数を示す。ただし、 $0 \leq p + q \leq 5$ であり、 q が 2 又は 3 である場合、複数の R^{15} は、それぞれ独立である。

[0112] 前記一般式 (c 4) 中、 R^{15} で示される基の具体例としては、それぞれ前記一般式 (c 3) 中の R^{13} が示す基について例示したものと同様のものを挙げることができる。

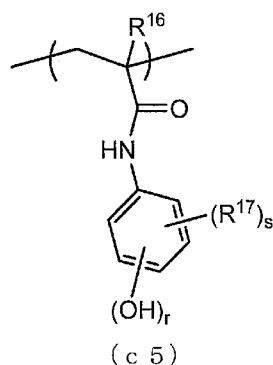
[0113] 前記一般式 (c 4) 中、 p は、1 又は 2 であることが好ましい。また、 q は、0 又は 1 であることが好ましい。

[0114] (5) 繰り返し単位 (c 5) :

繰り返し単位 (c 5) は、下記一般式 (c 5) で表される繰り返し単位である。

[0115]

[化21]



[0116] 上記一般式 (c 5) 中、 R^{16} は、水素原子又はメチル基を示し、 R^{17} は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基を示し、 r は 1 ～ 3 の整数、 s は 0 ～ 3 の整数を示す。ただし、 $0 \leq p + q \leq 5$ であり、 s が 2 又は 3 である場合、複数の R^{17} は、それぞれ独立である。

[0117] 前記一般式 (c 5) 中、 R^{17} で示される基の具体例としては、それぞれ前記一般式 (c 3) 中の R^{13} で示される基について例示したものと同様のものを挙げることができる。

[0118] 前記一般式 (c 5) 中、 p は、1 又は 2 であることが好ましい。また、 q は、0 又は 1 であることが好ましい。

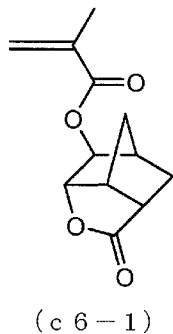
[0119] 樹脂 (C) は、上述の繰り返し単位 (c 1) ～ (c 5) 以外に、非酸解離性化合物に由来する繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (c 6) 」と記載する。) を更に含有していても良い。樹脂 (C) が、繰り返し単位 (c 6) を含有することにより、本発明の感放射線性樹脂組成物は、ナノエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成するレジスト被膜を成膜することができるという利点がある。

[0120] (6) 繰り返し単位 (c 6) :

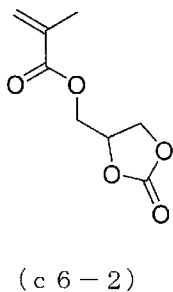
非酸解離性化合物は、酸の作用によっても解離する基 (酸解離性基) を含有しない化合物である。このような繰り返し単位 (c 6) を与える非酸解離性化合物の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、イソボロニルアクリレ

ート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、テトラシクロドデセニル（メタ）アクリレート、下記式（c 6-1）で表される化合物、下記式（c 6-2）で表される化合物等を挙げることができる。これらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、トリシクロデカニルアクリレート、下記式（c 6-1）で表される化合物、下記式（c 6-2）で表される化合物が好ましい。なお、繰返し単位（c 6）は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いても良い。また、本明細書中「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。

[0121] [化22]



[0122] [化23]



[0123] 樹脂（C）中の繰返し単位（c 1）の含有割合は、樹脂（C）中の全繰返し単位100mol%に対して、1mol%以上であることが好ましく、20～70mol%であることが更に好ましく、20～60mol%であることが特に好ましい。上記含有割合が1mol%未満であると、レジストパターンのナノエッジラフネスが悪化するおそれがある。なお、上記含有割合が20mol%以上であると、優れたナノエッジラフネスを発揮するレジ

ストパターンを形成することができる。

[0124] 樹脂（C）中の繰り返し単位（c 2）の含有割合は、樹脂（C）中の全繰り返し単位100mol%に対して、1mol%以上であることが好ましく、20～70mol%であることが更に好ましく、20～60mol%であることが特に好ましい。上記含有割合が1mol%未満であると、レジストパターンのナノエッジラフネスが悪化するおそれがある。なお、上記含有割合が20mol%以上であると、優れたナノエッジラフネスのレジストパターンを形成することができる。

[0125] 樹脂（C）中の繰り返し単位（c 3）～（c 5）の合計の含有割合は、樹脂（C）中の全繰り返し単位100mol%に対して、1mol%以上であることが好ましく、10～95mol%であることが更に好ましく、40～80mol%であることが特に好ましい。上記合計の含有割合が1mol%未満又は95mol%超であると、ナノエッジラフネスが悪化するおそれがある。

[0126] 樹脂（C）中の繰り返し単位（c 1）～（c 5）の合計の含有割合は、樹脂（C）中の全繰り返し単位100mol%に対して、10mol%以上であることが好ましく、40～100mol%であることが更に好ましく、50～100mol%であることが特に好ましい。上記合計の含有割合が10mol%未満であると、ナノエッジラフネスが悪化するおそれがある。なお、10mol%以上であると、優れたナノエッジラフネスのレジストパターンを形成することができる。

[0127] 樹脂（C）中の繰り返し単位（c 6）の含有割合は、樹脂（C）中の全繰り返し単位100mol%に対して、60mol%以下であることが好ましく、0～50mol%であることが更に好ましい。上記含有割合が60mol%超であると、レジストパターンのナノエッジラフネスが悪化するおそれがある。なお、60mol%以下である場合には、解像性能とナノエッジラフネスとの性能のバランスに優れたレジストパターンを形成することができる。

[0128] 1-3-2. 樹脂 (C) の合成 :

樹脂 (C) の合成方法は特に限定されないが、例えば、従来公知のラジカル重合、アニオン重合等により樹脂 (C) を合成することができる。また、上述した繰り返し単位 (c3) ~ (c5) における側鎖のヒドロキシスチレン単位は、得られた樹脂 (C) を有機溶媒中で塩基又は酸の存在下でアセトキシ基等の加水分解を行うことにより得ることができる。

[0129] 樹脂 (C) の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算質量平均分子量 (以下、「 M_w 」と記載する。) は、3,000~100,000であることが好ましく、3,000~40,000であることが更に好ましく、3,000~25,000であることが特に好ましい。

[0130] 樹脂 (C) の M_w と、GPCで測定したポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「 M_n 」と記載する。) との比 (M_w/M_n) は、1~5であることが好ましく、1~3であることが更に好ましく、1~2.5であることが特に好ましい。

[0131] 1-4. 感放射線性酸発生剤 (D) :

酸発生剤 (D) は、リソグラフィープロセスにおいて、レジストに照射される放射線により酸を発生するものである。この酸及び前述の酸増殖剤 (A) により新たに発生した酸の作用により前述の樹脂 (C) 中の酸解離性基を脱保護 (解離) させることができる。

[0132] 酸発生剤 (D) としては、酸発生効率、耐熱性等が良好であるという観点から、例えば、オニウム塩、ジアゾメタン化合物、及びスルホンイミド化合物からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。なお、これらの酸発生剤 (D) は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせてもよい。

[0133] 酸発生剤 (D) の含有割合は、樹脂 (C) 100質量部に対して、0.1~40質量部であることが好ましく、0.5~30質量部であることが更に好ましい。酸発生剤 (D) の含有割合が0.1質量部未満であると、感度及

び現像性が低下するおそれがある。一方、40質量部超であると、放射線に対する透明性、パターン形状、耐熱性等が低下するおそれがある。

[0134] 1-5. 酸拡散制御剤 (E) :

本発明の感放射線性樹脂組成物は、酸拡散制御剤 (E) を更に含有することが好ましい。酸拡散制御剤 (E) は、露光により酸発生剤 (D) から生じる酸の、レジスト被膜中における拡散現象を制御することにより、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

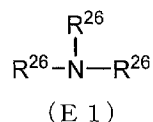
[0135] このような酸拡散制御剤 (E) を含有させることにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性を向上させることができる。また、形成したレジスト被膜の解像度が更に向上させることができるとともに、露光後の加熱処理を行うまでの引き置き時間 (PED) の変動に起因するレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

[0136] 酸拡散制御剤 (E) としては、例えば、含窒素有機化合物、感光性塩基性化合物を挙げることができる。

[0137] (1) 含窒素有機化合物 :

含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式 (E1) で表される化合物、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

[0138] [化24]



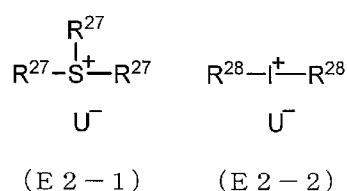
[0139] 上記一般式 (E1) 中、 R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていても良い直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換されていても良いアリール基、又は置換されていても良いアラルキル基を示す。

[0140] (2) 感光性塩基性化合物 :

感光性塩基性化合物は、露光領域において中性の断片に効率よく分解するとともに、未露光部では分解せずにそのまま残る感光性の成分である。このような感光性塩基性化合物は、非感光性の塩基性化合物に比べて、露光部分（即ち、露光領域）に発生する酸を有効活用することができるため、感度を更に向上させることができる。

[0141] 感光性塩基性化合物としては、上記性質を有する限り、特に制限されないが、例えば、下記一般式（E 2-1）、（E 2-2）で表される化合物等を挙げることができる。

[0142] [化25]



[0143] 上記一般式（E 2-1）中、 R^{27} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基を示すか、或いは、いずれか2つの R^{27} が相互に結合してイオウ原子とともに形成する環状構造を示し、残りの1つが置換されていてもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基を示す。

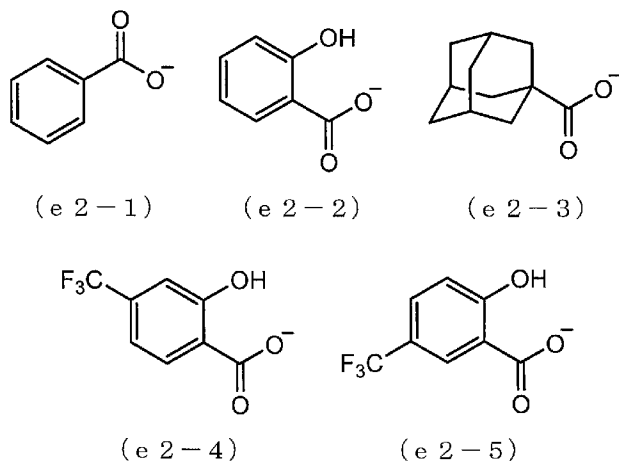
[0144] 上記一般式（E 2-2）中、 R^{28} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数6～18のアリール基を示すか、或いは、2つの R^{28} が相互に結合してヨウ素原子とともに形成する環状構造を示す。

[0145] 前記一般式（E 2-1）及び（E 2-2）中、 U^- は、 OH^- 、 R^- 、又は $\text{R}-\text{COO}^-$ を示す。ただし、 R は1価の有機基を示す。

[0146] U^- としては、 OH^- 、 CH_3COO^- 、下記式（e 2-1）～（e 2-5）で表されるアニオンであることが好ましい。

[0147]

[化26]



[0148] 感光性塩基性化合物としては、トリフェニルスルホニウム化合物であって、そのアニオン部分 (U^-) が、 OH^- 、 CH_3COO^- 、上記式 (e 2-2)、(e 2-3)、(e 2-4) で表されるアニオンである化合物が好ましい。

[0149] なお、これらの酸拡散制御剤 (E) は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0150] 酸拡散制御剤 (E) の配合割合は、樹脂 (C) 100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましく、0.001~30質量部であることが更に好ましく、0.005~20質量部であることが特に好ましい。酸拡散制御剤 (E) の配合割合が30質量部超であると、形成したレジスト被膜の感度や露光部の現像性が低下するおそれがある。なお、0.001質量部未満であると、プロセス条件によっては、形成したレジスト被膜のパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

[0151] 1-6. 添加剤 (F) :

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上述の酸増殖剤 (A)、溶剤 (B)、樹脂 (C)、酸発生剤 (D)、及び酸拡散制御剤 (E) 以外に、界面活性剤、増感剤、脂肪族添加剤、染料、顔料、接着助剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等の添加剤を含有していても良い。

[0152] (1) 界面活性剤 :

界面活性剤は、レジストの塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

[0153] なお、これらの界面活性剤は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせてもよい。

[0154] 界面活性剤の配合割合は、樹脂（C）100質量部に対して、0.001～2質量部であることが好ましい。

[0155] （2）増感剤：

増感剤は、放射線のエネルギーを吸収し、その吸収したエネルギーを酸発生剤（D）に伝達して酸の生成量を増加させる作用を有するものであり、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有するものである。

[0156] 増感剤のとしては、例えば、カルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

[0157] なお、これらの増感剤は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせてもよい。

[0158] 増感剤の配合割合は、樹脂（C）100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましい。

[0159] （3）脂肪族添加剤：

脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を更に改善する作用を有する成分である。

[0160] 脂環族添加剤の具体例としては、1-アダマンタンカルボン酸、2-アダマンタノン、1-アダマンタンカルボン酸 *t*-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸 α -ブチロラクトンエステル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸 *t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ-*t*-ブチル、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ（アダマンチルカルボニルオキシ）ヘキサン等のアダ

マンタン誘導体類；

[0161] デオキシコール酸 *t*-ブチル、デオキシコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 2-エトキシエチル、デオキシコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 *t*-ブチル、リトコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ*n*-ブチル、アジピン酸ジ*t*-ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類や、3-〔2-ヒドロキシー-2, 2-ビス（トリフルオロメチル）エチル〕テトラシクロ〔4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰〕ドデカン等を挙げることができる。

[0162] なお、これらの脂環族添加剤は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0163] 脂環族添加剤の配合割合は、樹脂（C）100質量部に対して、0.5～20質量部であることが好ましい。脂環族添加剤の配合割合が20質量部超であると、形成したレジスト被膜の耐熱性が低下するおそれがある。

[0164] 染料、顔料は、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することができるものである。

[0165] 接着助剤は、レジスト被膜と基板との接着性を改善するためのものである。

[0166] 1-7. 感放射線性樹脂組成物の使用方法：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型ポジ型レジスト被膜を成膜可能な材料として有用であり、所望の形状のポジ型のレジストパターンを形成することができるものである。

[0167] 本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成するには

、まず、本発明の感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布することによってレジスト被膜を形成する。感放射線性樹脂組成物としては、例えば、全固形分濃度を調整した後、孔径 $0.2\mu\text{m}$ 程度のフィルターでろ過したものを用いることができる。基板としては、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等を用いることができる。感放射線性樹脂組成物を塗布する方法としては、従来公知の方法を適宜採用することができ、具体的には、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

[0168] その後、場合によっては $70\sim 160^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で加熱処理（以下、「PB」と記載する。）を行ってもよい。

[0169] 次に、所定のレジストパターンが形成されるように、このレジスト被膜を露光する。この露光に使用することができる放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー（波長 248nm ）、ArFエキシマレーザー（波長 193nm ）、EUV（極紫外線、波長 13.5nm 等）等の（極）遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、EB（電子線）等の荷電粒子線等を挙げることができる。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選定することができる。なお、この露光においては、液浸露光とすることもできる。

[0170] 露光後には、加熱処理（以下、「PEB」と記載する。）を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂（C）中の酸解離性基の脱離を更に円滑に進行させることが可能となる。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって適宜選定することができるが、 $30\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $50\sim 170^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

[0171] 本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば、特公平6-12452号公報（特開昭59-93448号公報）等の開示されているように、基板上に有機系又は無機系の反射防止膜を形成することもできる。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば、特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。なお、これら

の技術は併用することができる。

[0172] 次に、露光されたレジスト被膜を現像する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも一種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

[0173] アルカリ性水溶液の濃度は、10質量%以下であることが好ましい。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%超であると、非露光部も現像液に溶解するおそれがある。また、現像液は、具体的には、pH 8~14であることが好ましく、pH 9~14であることが更に好ましい。

[0174] 上記現像液には、例えば、有機溶媒を添加することもできる。有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0175] 有機溶媒の配合量は、アルカリ性水溶液100体積部に対して、100体積部以下であることが好ましい。上記配合量が100体積部超であると、現

像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

[0176] なお、アルカリ性水溶液からなる現像液によって現像した後は、水で洗浄して乾燥することもできる。

実施例

[0177] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、本実施例においては、レジスト被膜の露光にEB（電子線）を使用しているが、EUV等の短波長放射線を使用した場合でも、基本的なレジスト特性は類似しており、それらの間に相関性があることも知られている。

[0178] なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法、及び諸特性の評価方法を以下に示す。

[0179] [Mw、Mn、及び分散度（Mw/Mn）の測定]：

Mw及びMnの測定は、東ソー社製の商品名「GPCカラム（G2000HXL2本、G3000HXL1本、G4000HXL1本）」を用い、流量1.0ml/分、溶出溶剤としてテトラヒドロフラン、カラム温度を40℃とする分析条件で行い、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。また、分散度（Mw/Mn）は、上記測定結果より算出した。

[0180] [¹H-NMR分析及び¹³C-NMR分析]：

¹H-NMR分析及び¹³C-NMR分析は、日本電子社製の型式「JNM-EX270」を用いた。

[0181] [感度（L/S）]：

露光量を変化させて、ライン部と、隣り合うライン部によって形成されるスペース部（溝部）とからなるレジストパターン（いわゆる、ライン・アンド・スペースパターン（1L1S））を形成した。このとき、線幅150nmのライン部と線幅150nmのスペース部からなるライン・アンド・スペ

ースパターンとなる露光量を最適露光量とし、この最適露光量を、感度として評価した。

[0182] 図1は、ライン・アンド・スペースパターンを上方から見た際の模式的な平面図である。また、図2は、図1に示すA-A'断面を示す断面図である。但し、図1及び図2で示す凹凸は、実際より誇張して描いている。

[0183] [ナノエッジラフネス] :

設計線幅150nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を形成し、その後、ライン・アンド・スペースパターンのライン部を半導体用走査電子顕微鏡(高分解能FEB測長装置、商品名「S-9220」、日立製作所社製)にて観察し、ライン部の横側面から最も突出した凸部の高さを測定した。具体的には、図1及び図2に示すように、シリコンウェハー1上に形成したレジスト被膜のライン部2の横側面2aに生じた最も突出した凸部における線幅(図1中の「X」と、設計線幅150nmとの差(図1及び図2中の「 ΔCD 」)を、CD-SEM(商品名「S-9220」、日立ハイテクノロジーズ社製)にて測定した。この測定値をナノエッジラフネスの評価値とした。

[0184] [解像度(L/S)] :

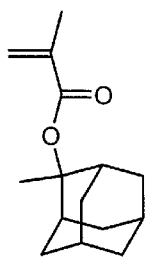
設計線幅150nmから50nmまで、設計線幅を10nmずつ小さくしてライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を形成したときに、形成可能な最小の線幅(nm)を解像度の評価値とした。

[0185] (合成例1:樹脂(C-1)の調製)

p-アセトキシスチレン53g、下記式(M-1)で表される化合物(以下、「化合物(M-1)」と記載する。)48g、アゾビスイソブチロニトリル(以下、「AIBN」と記載する。)7g、及びt-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル150gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、16時間重合させた。重合後、反応溶液を1000gのn-ヘキサン中に滴下して、共重合体を凝固精製した。次いで、この共重合体に、再度プロピレングリコールモノメチル

エーテル 150 g を加えた後、更に、メタノール 150 g、トリエチルアミン 37 g、及び水 7 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた共重合体をアセトン 150 g に溶解した後、2000 g の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50 °C で一晩乾燥した。

[0186] [化27]



(M-1)

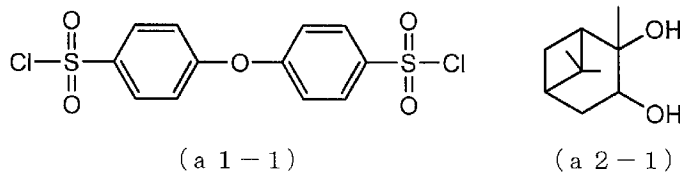
[0187] 得られた共重合体は、 M_w が 6,000 であり、 M_w/M_n が 1.9 であり、 ^{13}C -NMR 分析の結果、p-ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位及び化合物 (M-1) に由来する繰り返し単位の含有比 (mol 比) が 60 : 40 の共重合体であった。以下、この共重合体を、樹脂 (C-1) とする。

[0188] (実施例 1)

下記式 (a1-1) で表される化合物 (a1-1) 10.0 g、下記式 (a2-1) で表される化合物 (a2-1) 12.4 g、トリエチルアミン 8.8 g、及び 4-ジメチルアミノピリジン 2.1 g をジクロロメタン 100 g に溶解させ、室温で 24 時間攪拌し、反応させた。反応終了後、ジクロロメタン 200 g を加え、3 質量% NaHCO_3 水溶液 100 g で 2 回、3 質量% シュウ酸水溶液 100 g で 2 回、水 100 g で 5 回洗浄し、有機層を減圧留去した。得られた粘性液体を水 500 g に注ぐことで、淡黄色固体を得た。

[0189]

[化28]

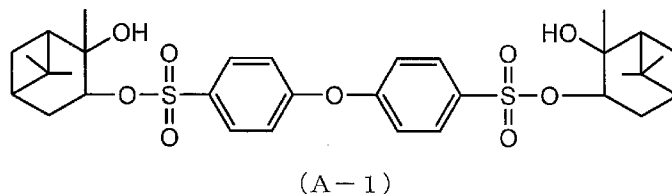


[0190] 得られた化合物の構造確認を、 $^1\text{H-NMR}$ で行った。その結果を以下に示す。

[0191] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz、溶媒DMSO-d6、内部標準TMS) : δ (ppm) = 0.71~1.32 (18.0H)、1.40~1.60 (2.0H)、1.60~1.96 (6.0H)、1.97~2.34 (4.0H)、4.40~4.69 (4.0H)、7.10~7.25 (4.0H)、7.92~8.10 (4.0H)

[0192] 上記の $^1\text{H-NMR}$ の結果より、得られた化合物の構造は、下記式(A-1)で表されるものであることが分かった。以下、この化合物を酸増殖剤(A-1)とする。

[0193] [化29]



[0194] 次いで、樹脂(C)として樹脂(C-1)100部、酸発生剤(D)として酸発生剤(D-1)15部、酸増殖剤(A)として酸増殖剤(A-1)10部、酸拡散制御剤(E)としてトリ-n-オクチルアミン2部、並びに溶剤(B)として乳酸エチル1100部、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2500部を混合して混合液を得た。得られた混合液を孔径200nmのメンブランフィルターでろ過することにより、組成物溶液(感放射線性樹脂組成物)を調製した。

[0195] 調製した組成物溶液を、東京エレクトロン社製の商品名「CLEAN TRACK ACT8」内で、シリコンウェハー上にスピンコートした後、1

10℃で60秒間（下記表2に示す条件）PB（加熱処理）を行い、膜厚50nmのレジスト被膜を形成した。その後、簡易型の電子線描画装置（型式「HL800D」、日立製作所社製、出力：50KeV、電流密度：5.0A/cm²）を用いてレジスト被膜に電子線を照射した。電子線の照射後、110℃で60秒（表2に示す条件）PEBを行った。その後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像した後、純水で水洗し、乾燥して、所定のレジストパターンが形成されたレジストを得た。このようにして得られたレジストについて上述した各評価を行った。

[0196] 本実施例の各評価結果は、感度が33μC/cm²であり、ナノエッジラフネスが11nmであり、解像度が70nmであった。これらの結果を合わせて下記表2に示す。

[0197] （実施例2、3、比較例1）

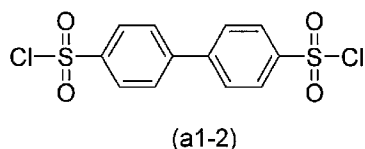
下記表1に示す化合物、及びその配合割合としたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2、3、及び比較例1の組成物溶液（感放射線性樹脂組成物）を調製した。調製した各組成物溶液を用いて実施例1と同様にして所定のレジストパターンが形成されたレジストを得た。得られたレジストについて上述した各評価を行った。評価結果をあわせて下記表2に示す。

[0198] （実施例4）

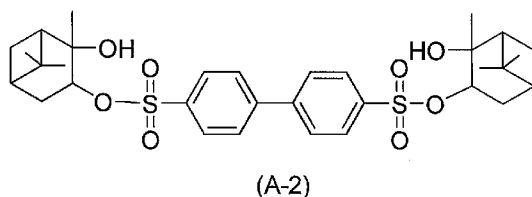
下記式（a1-2）で表される化合物（a1-2）9.6g、前記式（a2-1）で表される化合物（a2-1）12.4g、トリエチルアミン8.8g、及び4-ジメチルアミノピリジン2.1gをジクロロメタン100gに溶解させ、室温で24時間攪拌し、反応させた。反応終了後、ジクロロメタン200gを加え、3質量%NaHCO₃水溶液100gで2回、3質量%シュウ酸水溶液100gで2回、水100gで5回洗浄し、有機層を減圧留去した。得られた粘性液体を水500gに注ぐことで、下記式（A-2）で表される化合物（淡黄色固体（A-2））を得た。このようにして得られた式（A-2）で表される化合物を用いるとともに、表1に示す配合割合とし

たこと以外は、実施例 1 と同様にして、感放射線性樹脂組成物を調製した。調製した組成物溶液を用いて実施例 1 と同様にして所定のレジストパターンが形成されたレジストを得た。得られたレジストについて上述した各評価を行った。評価結果をあわせて下記表 2 に示す。

[0199] [化30]



[0200] [化31]

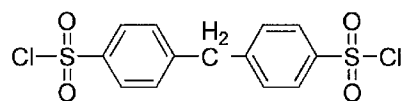


[0201] (実施例 5)

下記式 (a 1 - 3) で表される化合物 (a 1 - 3) 10. 0 g、前記式 (a 2 - 1) で表される化合物 (a 2 - 1) 12. 4 g、トリエチルアミン 8. 8 g、及び 4 - ジメチルアミノピリジン 2. 1 g をジクロロメタン 100 g に溶解させ、室温で 24 時間攪拌し、反応させた。反応終了後、ジクロロメタン 200 g を加え、3 質量% NaHCO₃ 水溶液 100 g で 2 回、3 質量% シュウ酸水溶液 100 g で 2 回、水 100 g で 5 回洗浄し、有機層を減圧留去した。得られた粘性液体を水 500 g に注ぐことで、下記式 (A - 3) で表される化合物 (淡黄色固体 (A - 3)) を得た。このようにして得られた式 (A - 3) で表される化合物を用いるとともに、表 1 に示す配合割合としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、感放射線性樹脂組成物を調製した。調製した組成物溶液を用いて実施例 1 と同様にして所定のレジストパターンが形成されたレジストを得た。得られたレジストについて上述した各評価を行った。評価結果をあわせて下記表 2 に示す。

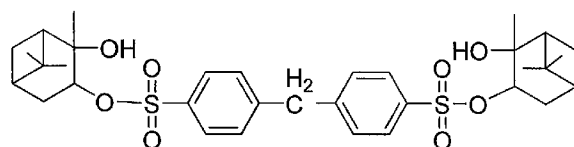
[0202]

[化32]



(a1-3)

[0203] [化33]



(A-3)

[0204] [表1]

	樹脂(C)		酸発生剤(D)		酸増殖剤(A)		酸拡散制御剤(E)		溶剤(B)	
	種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)
実施例1	C-1	100	D-1	15	A-1	10	E-1	2	B-1 B-2	1100 2500
実施例2	C-1	100	D-2	15	A-1	10	E-1	2	B-1 B-2	1100 2500
実施例3	C-1	100	D-3	15	A-1	10	E-1	2	B-1 B-2	1100 2500
実施例4	C-1	100	D-1	15	A-2	10	E-1	2	B-1 B-2	1100 2500
実施例5	C-1	100	D-1	15	A-3	10	E-1	2	B-1 B-2	1100 2500
比較例1	C-1	100	D-1	15	-	-	E-1	2	B-1 B-2	1100 2500

[0205]

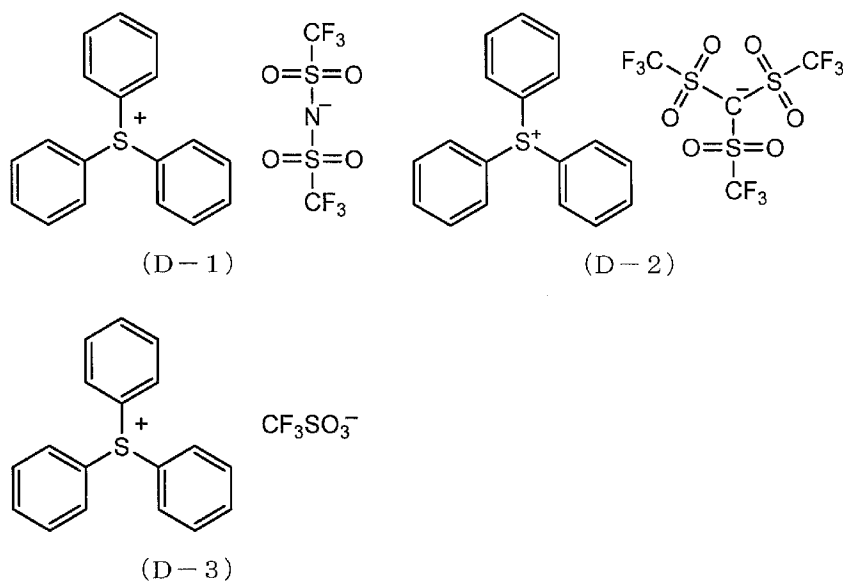
[表2]

	PB条件		PEB条件		感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ナノエッジ ラフネス (nm)	解像度 (nm)
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)			
実施例1	110	60	110	60	33	11	70
実施例2	110	60	110	60	35	11	80
実施例3	110	60	110	60	30	11	70
実施例4	110	60	110	60	35	12	70
実施例5	110	60	110	60	37	12	70
比較例1	110	60	110	60	42	13	80

[0206] 実施例及び比較例に用いた各成分の詳細を以下に示す。

[0207] 酸発生剤 (D) :

[0208] [化34]



[0209] 酸拡散制御剤 (E-1) : トリー n-オクチルアミン

[0210] 溶剤 (B-1) : 乳酸エチル

溶剤 (B-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

[0211] 上記表 2 の評価結果より、実施例 1 ～ 5 の感放射線性樹脂組成物は、比較例 1 の感放射線性樹脂組成物に比べて、感度、ナノエッジラフネス、及び解像度に優れたレジストを形成可能であることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0212] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、EB、EUVやX線を用いるリソグラフィプロセスにおける微細加工、特に半導体デバイスなどの製造に用いられるレジスト被膜の材料として好適であり、今後更に微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストを形成可能なものとして極めて有用である。

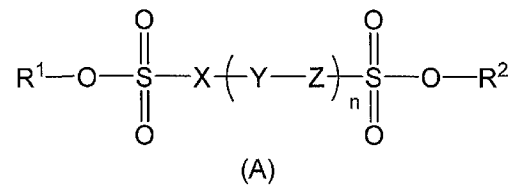
符号の説明

[0213] 1 : シリコンウェハー、2 : ライン部、2 a : 横側面。

請求の範囲

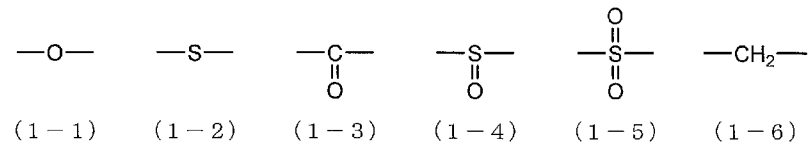
[請求項1] 下記一般式（A）で表される化合物（A）と、
 溶剤（B）と、
 酸解離性基を有する樹脂（C）と、
 を含有する感放射線性樹脂組成物。

[化1]



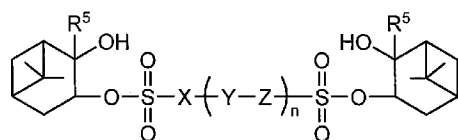
（上記一般式（A）中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の1価の炭素数1～25の炭化水素基を示し、X及びZは、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数1～25の2価の炭化水素基を示し、Yは、単結合、又は下記式（1-1）～（1-6）のいずれかで表される基を示し、nは、0～5の整数を示す。）

[化2]

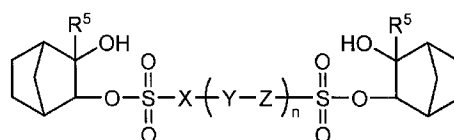


[請求項2] 前記化合物（A）が、下記一般式（A1）～（A5）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

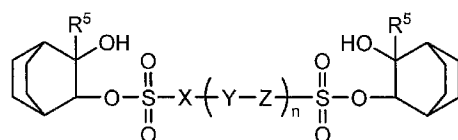
[化3]



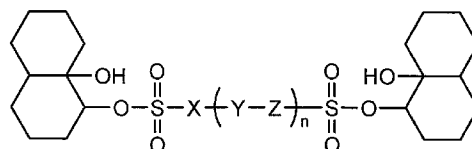
(A 1)



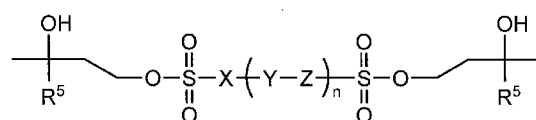
(A 2)



(A 3)



(A 4)



(A 5)

(上記一般式 (A 1) ~ (A 5) 中、X 及び Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 25 の 2 価の炭化水素基を示し、Y は、単結合、又は上記式 (1-1) ~ (1-6) のいずれかで表される基を示し、n は、0 ~ 5 の整数を示す。R⁵ は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を示す。)

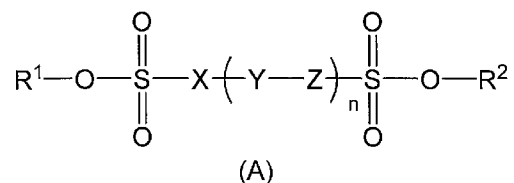
[請求項3] 前記一般式 (A 1) ~ (A 5) 中の X と Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 25 の 2 価の芳香族基である請求項 2 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式 (A 1) ~ (A 5) 中の Y が、単結合、前記式 (1-1) で表される基、または前記式 (1-6) で表される基である請求項 2 または 3 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 前記一般式 (A) 中の R¹ 及び R² が、それぞれ独立に、三級水酸基を有する置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を示す請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物。

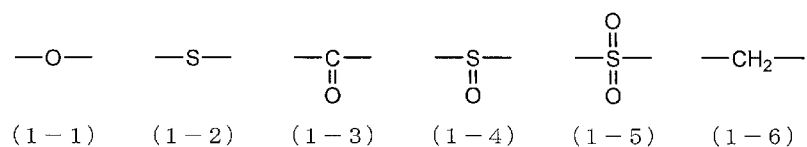
[請求項6] 下記一般式 (A) で表される化合物。

[化4]



(上記一般式 (A) 中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基を示し、X 及び Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 25 の 2 価の炭化水素基を示し、Y は、単結合、又は下記式 (1-1) ～ (1-6) のいずれかで表される基を示し、n は、0 ～ 5 の整数を示す。)

[化5]



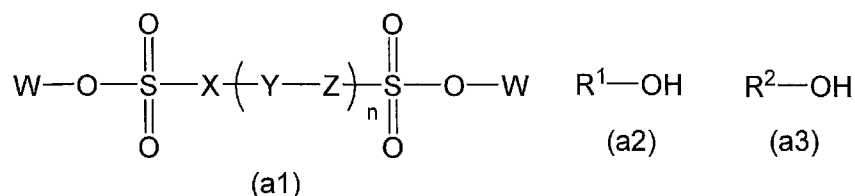
[請求項7]

前記一般式 (A) 中の R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、三級水酸基を有する置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基を示す請求項 6 に記載の化合物。

[請求項8]

下記一般式 (a 1) で表される化合物 (a 1) と、下記一般式 (a 2) で表される化合物 (a 2) と、下記一般式 (a 3) で表される化合物 (a 3) とを反応させることを含む化合物の製造方法。

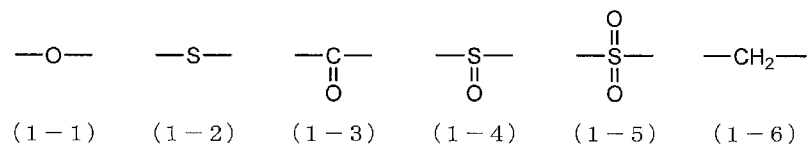
[化6]



(上記一般式 (a 1) 中、X 及び Z は、それぞれ独立に、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 25 の 2 価の炭化水素基を示し、Y は、単結合、又は下記式 (1-1) ～ (1-6) のいずれかで表される基を示し、W は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を示し、n は、0 ～ 5 の整数を示す。)

す。上記一般式 (a 2) 中の R^1 及び上記一般式 (a 3) 中の R^2 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を示す。)

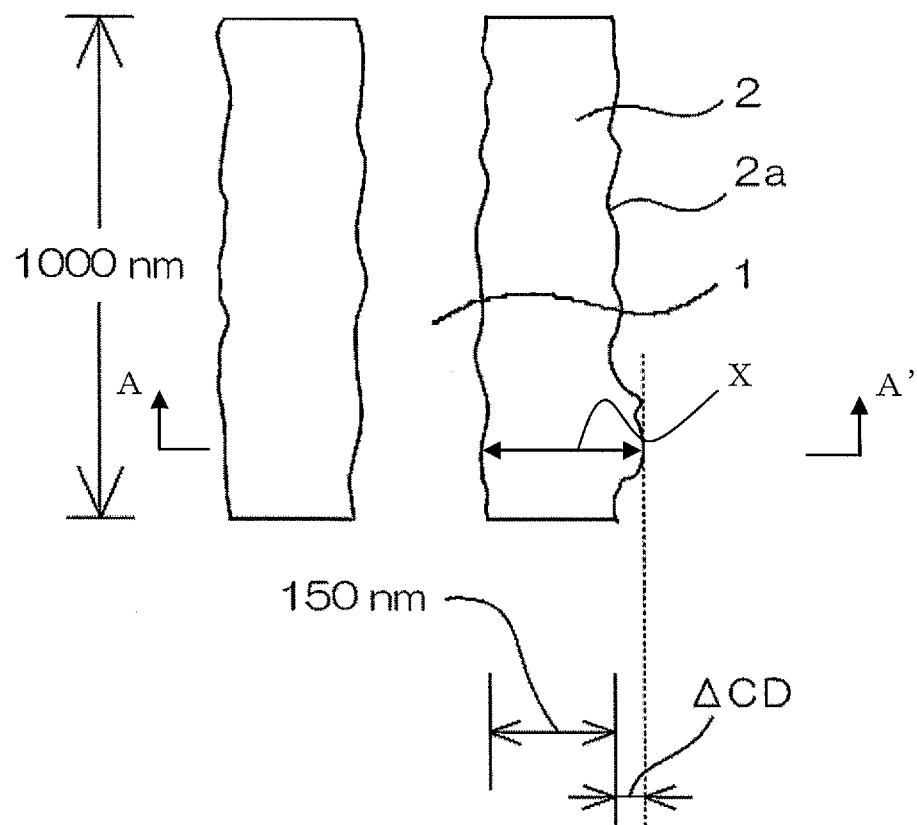
[化7]



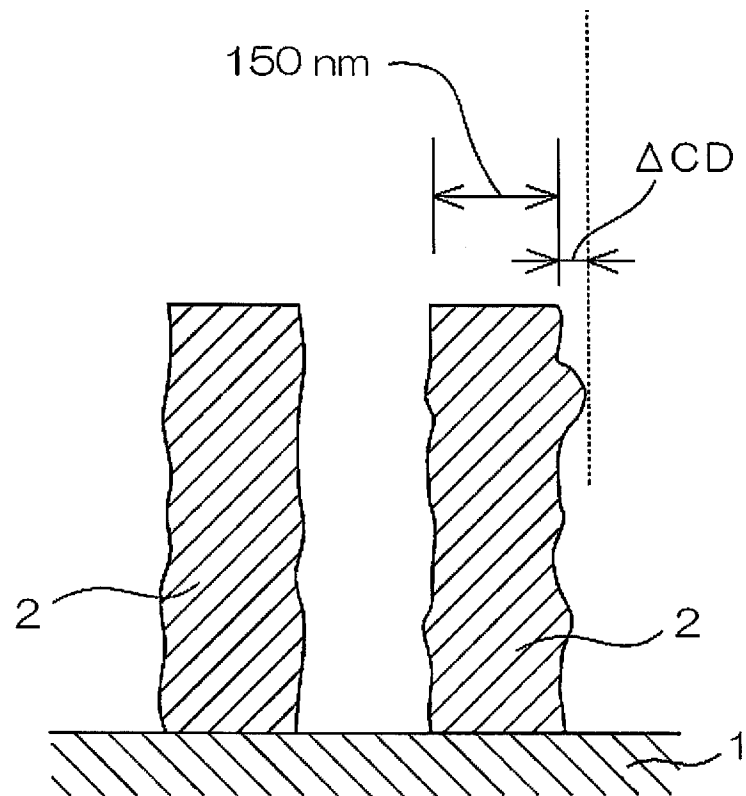
[請求項9]

前記一般式 (a 2) 中の R^1 及び前記一般式 (a 3) 中の R^2 が、それぞれ独立に、三級水酸基を有する置換又は非置換の 1 価の炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を示す請求項 8 に記載の化合物の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C07C303/28(2006.01)i, C07C309/75(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)

G03F7/004, C07C303/28, C07C309/75, H01L21/027

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)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

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 2005-25150 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), claims 1 to 2; paragraphs [0271] to [0289], [0300] (Family: none)	1, 5-7 9 2-4
X Y A	US 3748132 A (Eastman Kodak Co.), 24 July 1973 (24.07.1973), column 3, lines 39 to 51; examples & GB 1425233 A	6, 8 9 2-4
X	JP 54-016562 A (General Electric Co.), 07 February 1979 (07.02.1979), claim 7; examples & US 4143023 A & GB 2002006 A & DE 2828107 A & FR 2396045 A & NL 7807005 A	6

☒ 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
03 March, 2011 (03.03.11)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-88346 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), paragraphs [0029] to [0031] (Family: none)	6
X	JP 2004-216716 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), paragraphs [0033] to [0040] & US 2004/0031408 A1 & EP 1391296 A1 & DE 60319923 D & DE 60319923 T & CN 1485200 A	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C07C303/28(2006.01)i, C07C309/75(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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004, C07C303/28, C07C309/75, H01L21/027

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

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 2005-25150 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.01.27 請求項 1 ~ 2、段落 2 7 1 ~ 2 8 9、3 0 0 (ファミリーなし)	1, 5-7 9 2-4
X Y A	US 3748132 A (Eastman Kodak Company) 1973.07.24 Column 3, Lines 39-51; Examples & GB 1425233 A	6, 8 9 2-4

☒ 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。

* 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

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

国際調査を完了した日

0 3 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

桜田 政美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

3 7 7 1

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
X	JP 54-016562 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 1979.02.07, 請求項7、実施例 & US 4143023 A & GB 2002006 A & DE 2828107 A & FR 2396045 A & NL 7807005 A	6
X	JP 2005-88346 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.04.07 段落29～31 (ファミリーなし)	6
X	JP 2004-216716 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.08.05 段落33～40 & US 2004/0031408 A1 & EP 1391296 A1 & DE 60319923 D & DE 60319923 T & CN 1485200 A	6