

(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
2015年11月12日(12.11.2015)



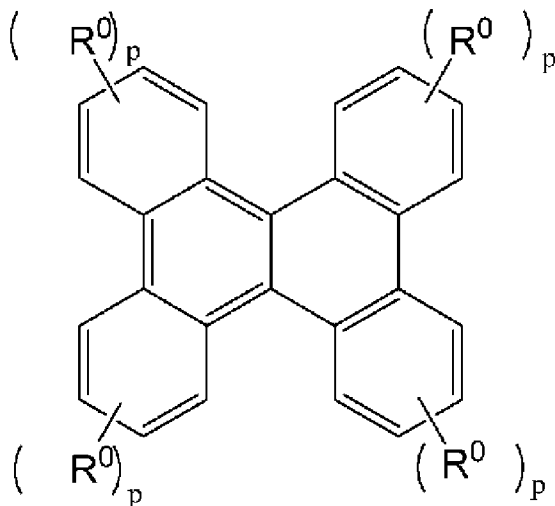
(10) 国際公開番号
WO 2015/170734 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063272
- (22) 国際出願日: 2015年5月8日(08.05.2015)
- (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 2014-096999 2014年5月8日(08.05.2014) JP
- (71) 出願人: 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二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 樋田 匠(TOIDA, Takumi); 〒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). 佐藤 隆(SATO, Takashi); 〒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). 越後 雅敏(ECHIGO, Masatoshi); 〒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: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RESIST MATERIAL, RESIST COMPOSITION, AND RESIST PATTERN FORMATION METHOD

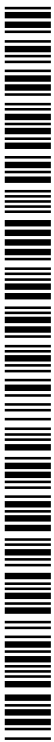
(54) 発明の名称: レジスト材料、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法



(1)

(57) Abstract: The resist material according to the present invention comprises a compound represented by formula (1). (In formula (1), each R⁰ is independently a monovalent group containing an oxygen atom; a monovalent group containing a sulfur atom; a monovalent group containing a nitrogen atom; a hydrocarbon group; or a halogen atom. Each p is independently an integer of 0 to 4).

(57) 要約: 本発明に係るレジスト材料は、下記式(1)で表される化合物を含有する。(式(1)中、R⁰は各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、pは、各々独立して、0~4の整数である。)



WO 2015/170734 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

レジスト材料、レジスト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、該材料を含むレジスト組成物、及び該組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] これまでの一般的なレジスト材料は、アモルファス薄膜を形成可能な高分子系材料である。例えば、ポリメチルメタクリレート、酸解離性反応基を有するポリヒドロキシスチレン又はポリアルキルメタクリレート等の高分子レジスト材料の溶液を基板上に塗布することにより作製したレジスト薄膜に紫外線、遠紫外線、電子線、極端紫外線（EUV）、X線などを照射することにより、45～100nm程度のラインパターンを形成している。

[0003] しかしながら、高分子系レジストは分子量が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、パターン寸法を制御することが困難となり、歩留まりが低下する。従って、従来高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。より微細なパターンを作製するために、種々の低分子量レジスト材料が提案されている。

[0004] 例えば、低分子量多核ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物（特許文献1及び特許文献2参照）が提案されている。

[0005] 高耐熱性を有する低分子量レジスト材料の候補として、低分子量環状ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物（特許文献3及び非特許文献1参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-326838号公報

特許文献2：特開2008-145539号公報

特許文献3：特開2009-173623号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：T. Nakayama, M. Nomura, K. Haga, M. Ueda: Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2979 (1998)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1及び2に記載の技術では、得られる組成物の耐熱性が十分ではなく、得られるレジストパターンの形状が悪くなるという欠点がある。また、上記低分子量環状ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物は、高耐熱性を有するものの、半導体製造プロセスに用いられる安全溶媒に対する溶解性が低い、感度が低い、及び得られるレジストパターン形状が悪い等の問題点がある。すなわち、特許文献3及び非特許文献1に記載の技術には、半導体製造プロセスに用いられる安全溶媒に対する溶解性が低い、感度が低い、及び得られるレジストパターン形状が悪い等の問題点がある。このように、従来技術で得られる低分子量レジスト材料には依然として改良の余地がある。

本発明は、上記の従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであり、耐熱性及びエッチング耐性に優れ、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ良好なレジストパターン形状を付与できるレジスト材料、該材料を含有するレジスト組成物、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。

[0009] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、レジスト組成物中に特定構造を有する化合物を有することで、耐熱性及びエッチング耐性に優れ、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ、良好なレジストパターン形状を付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

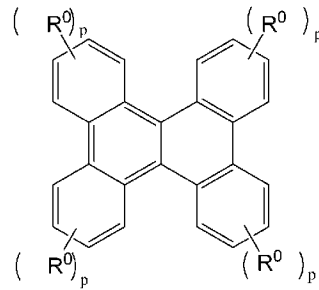
課題を解決するための手段

[0010] すなわち、本発明は次のとおりである。

[1]

下記式（1）で表される化合物を含有する、レジスト材料。

[化1]



(1)

（式（1）中、 R^0 は各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、 p は、各々独立して、0～4の整数である。）

[2]

前記 p の少なくとも1つが1～4の整数である、[1]に記載のレジスト材料。

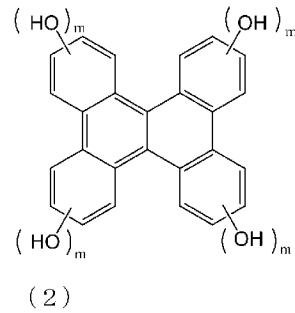
[3]

前記 R^0 の少なくとも1つが、酸素原子を含む1価の基である、[1]又は[2]に記載のレジスト材料。

[4]

前記式（1）で表される化合物が、下記式（2）で表される化合物である、[1]に記載のレジスト材料。

[化2]

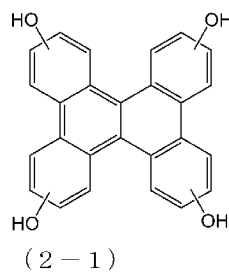


(式(2)中、 m は、各々独立して、0~4の整数であり、ここで、少なくとも1つの m は1~4の整数である。)

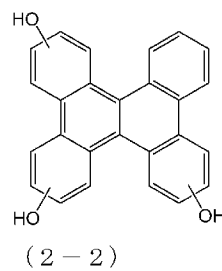
[5]

前記式(2)で表される化合物が、下記式(2-1)~(2-6)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1種である、[4]に記載のレジスト材料。

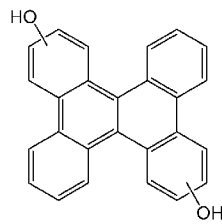
[化3]



[化4]

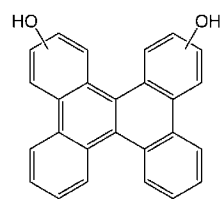


[化5]



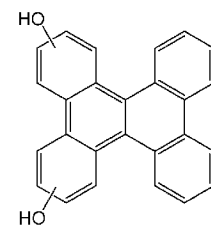
(2-3)

[化6]



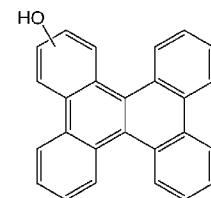
(2-4)

[化7]



(2-5)

[化8]

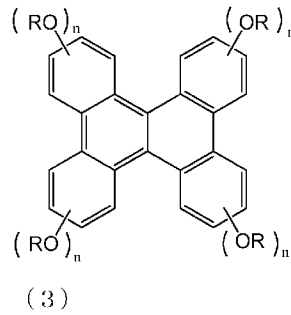


(2-6)

[6]

前記式(1)で表される化合物が、下記式(3)で表される化合物である、[1]に記載のレジスト材料。

[化9]

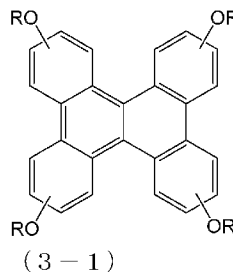


(式(3)中、Rは、各々独立して、水素原子又は酸解離性反応基であり、Rの少なくとも一つは酸解離性反応基であり、nは、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも一つのnは1～4の整数である。)

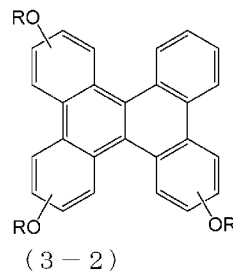
[7]

前記式(3)で表される化合物が、下記式(3-1)～(3-6)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1種である、[6]に記載のレジスト材料。

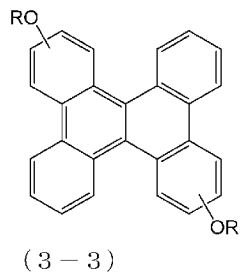
[化10]



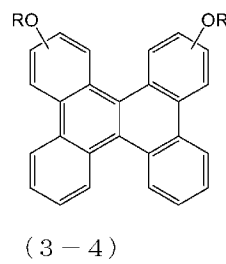
[化11]



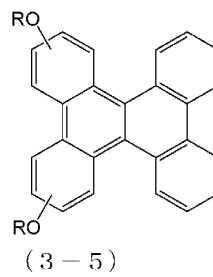
[化12]



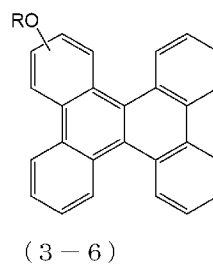
[化13]



[化14]



[化15]



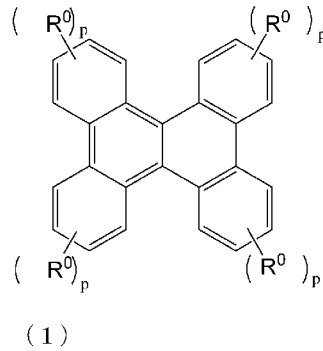
(式(3-1)～(3-6)中、Rは、前記式(3)において定義したものと同一である。)

キシル基であり、 n_1 は0～4の整数であり、 n_2 は1～5の整数であり、 n_0 は0～4の整数である。)

[10]

少なくとも下記式(1)で表される化合物と架橋反応性のある化合物との反応によって得られる樹脂を含有する、レジスト材料。

[化17]



(式(1)中、 R^0 は各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、 p は、各々独立して、0～4の整数である。)

[11]

前記架橋反応性のある化合物が、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート又は不飽和炭化水素基含有化合物である、[10]に記載のレジスト材料。

[12]

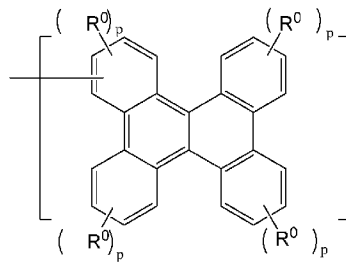
前記樹脂が、ノボラック系樹脂、アラルキル系樹脂、ヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である、[10]又は[11]に記載のレジスト材料。

[13]

前記樹脂が下記式(4-1)～(4-16)で表される構造からなる群が

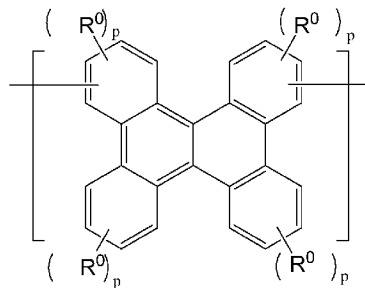
ら選ばれる少なくとも1種の構造を有する、[10]～[12]のいずれかに記載のレジスト材料。

[化18]



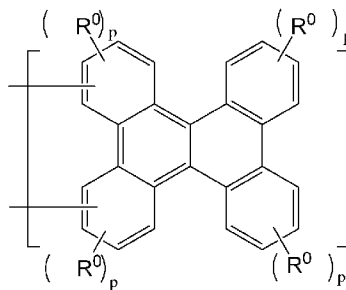
(4-1)

[化19]



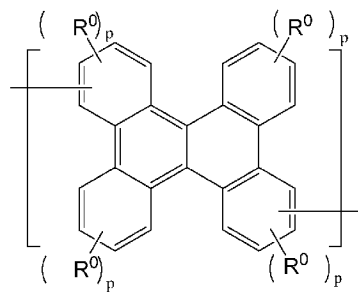
(4-2)

[化20]



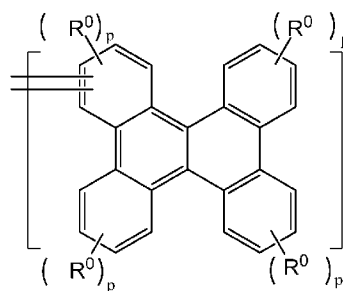
(4-3)

[化21]



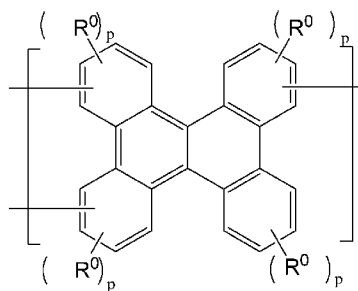
(4-4)

[化22]



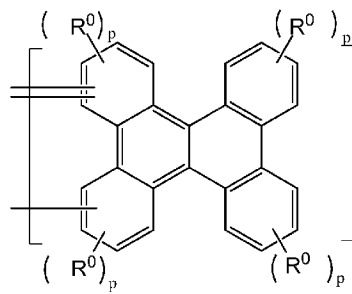
(4-5)

[化23]



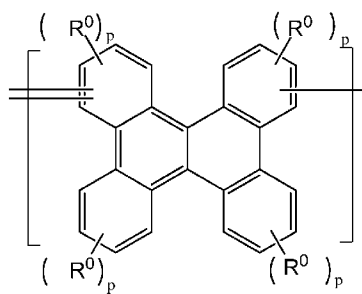
(4-6)

[化24]



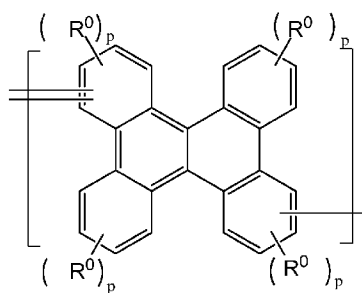
(4-7)

[化25]



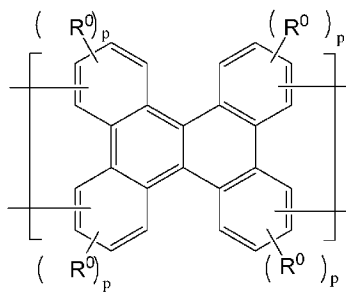
(4-8)

[化26]



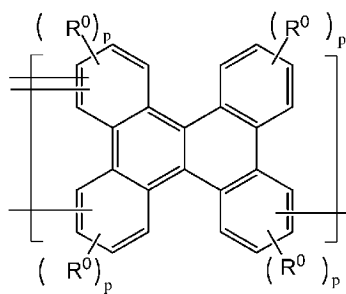
(4-9)

[化27]



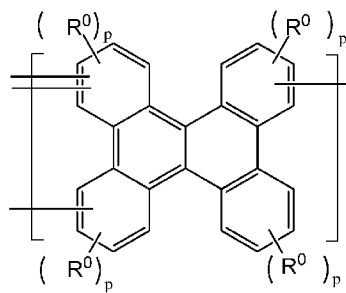
(4-10)

[化28]



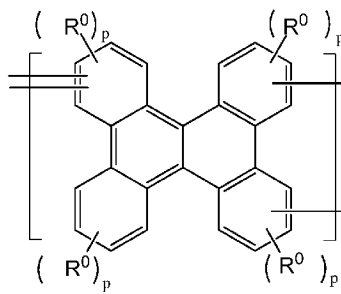
(4-11)

[化29]



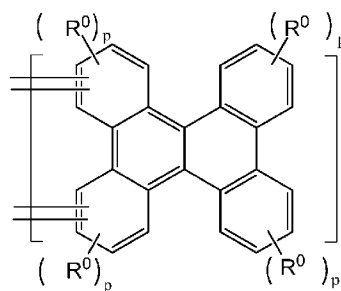
(4-12)

[化30]



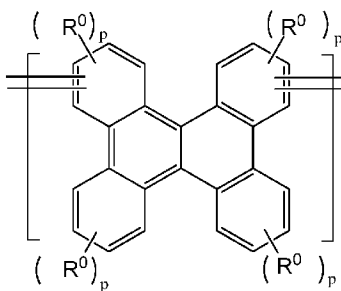
(4-13)

[化31]



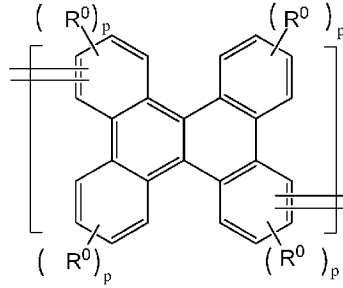
(4-14)

[化32]



(4-15)

[化33]



(4-16)

(式(4-1)～(4-16)中、 R^0 、 p は、前記式(1)において定義したものと同一である。)

[14]

[1]～[13]のいずれかに記載のレジスト材料と溶媒とを含有する、レジスト組成物。

[15]

酸発生剤をさらに含有する、[14]に記載のレジスト組成物。

[16]

酸架橋剤をさらに含有する、[14]又は[15]に記載のレジスト組成物。

[17]

[14]～[16]のいずれかに記載のレジスト組成物を基板上に塗布して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、

露光した前記レジスト膜を現像する工程と、

を含む、レジストパターン形成方法。

発明の効果

[0011] 本発明のレジスト材料は、耐熱性及びエッチング耐性に優れ、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ良好なレジストパターン形状を付与できる。

発明を実施するための形態

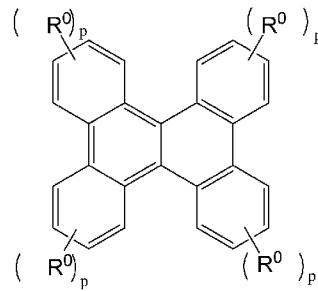
[0012] 以下、本発明の実施の形態（以下、本実施形態と称する）について説明する。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

[0013] [レジスト材料]

本実施形態のレジスト材料は、下記式（1）で表される化合物を含有する。

。

[0014] [化34]



(1)

[0015] 式（1）中、 R^0 は各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子である。 p は、各々独立して、0～4の整数である。

[0016] 上記のように構成されているため、本実施形態のレジスト材料は、耐熱性及びエッチング耐性に優れ、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ良好なレジストパターン形状を付与できる。なお、本実施形態のレジスト材料は、多環芳香族構造（ジベンゾ [g, p] クリセン骨格）に由来する高い耐熱性を有し、高温ベーク条件でも使用可能である。また、高温ベークが可能なことから高感度であり、良好なレジストパターン形状を付与できる。さらに、本実施形態のレジスト材料は、上述の多環芳香族構造を有しているため、エッチング耐性にも優れる。さらにまた、本実施形態のレジスト材料は、多環芳香族構造を有しているにもかかわらず、有機溶媒に対する溶解性が高く、安全溶媒に対する溶解性が高く、また製品品質の安定性が良好であ

る。

[0017] ここで、酸素原子を含む1価の基としては、以下に限定されないが、例えば、炭素数1～20のアシル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状アルキルオキシ基、炭素数3～20の分岐状アルキルオキシ基、炭素数3～20の環状アルキルオキシ基、炭素数2～6の直鎖状アルケニルオキシ基、炭素数3～6の分岐状アルケニルオキシ基、炭素数3～10の環状アルケニルオキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数1～20のアシルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルアルキル基、炭素数2～20の1-置換アルコキシメチル基、炭素数2～20の環状エーテルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシアルキルオキシ基、グリシジルオキシ基、アリルオキシ基、(メタ)アクリル基、グリシジルアクリレート基、グリシジルメタクリレート基及び水酸基等が挙げられる。

[0018] 炭素数1～20のアシル基としては、以下に限定されないが、例えば、メタノイル基(ホルミル基)、エタノイル基(アセチル基)、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0019] 炭素数2～20のアルコキシカルボニル基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0020] 炭素数1～6の直鎖状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

[0021] 炭素数3～20の分岐状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

- [0022] 炭素数3～20の環状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロデシルオキシ基等が挙げられる。
- [0023] 炭素数2～6の直鎖状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、1-ブテニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基等が挙げられる。
- [0024] 炭素数3～6の分岐状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロペニルオキシ基、イソブテニルオキシ基、イソペンテニルオキシ基、イソヘキセニルオキシ基等が挙げられる。
- [0025] 炭素数3～10の環状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロペニルオキシ基、シクロブテニルオキシ基、シクロペンテニルオキシ基、シクロヘキセニルオキシ基、シクロオクテニルオキシ基、シクロデシニルオキシ基等が挙げられる。
- [0026] 炭素数6～10のアリールオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニルオキシ基（フェノキシ基）、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。
- [0027] 炭素数1～20のアシルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。
- [0028] 炭素数2～20のアルコキシカルボニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロポキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基、オクチルオキシカルボニルオキシ基、デシルオキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。
- [0029] 炭素数2～20のアルコキシカルボニルアルキル基としては、以下に限定されないが、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等が挙げられる。

[0030] 炭素数2～20の1-置換アルコキシメチル基としては、以下に限定されないが、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及び1-アダマンチルメトキシメチル基等が挙げられる。

[0031] 炭素数2～20の環状エーテルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロチオピラニルオキシ基、テトラヒドロチオフラニルオキシ基、4-メトキシテトラヒドロピラニルオキシ基及び4-メトキシテトラヒドロチオピラニルオキシ基等が挙げられる。

[0032] 炭素数2～20のアルコキシアルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシエトキシ基、フェノキシメトキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられる。

[0033] (メタ)アクリル基としては、以下に限定されないが、例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等が挙げられる。また、グリシジルアクリレート基は、グリシジルオキシ基にアクリル酸を反応させて得ることができるものであれば特に限定されず、後述の実施例における合成例11に示す化合物の置換基が例示される。さらに、グリシジルメタクリレート基としては、グリシジルオキシ基にメタクリル酸を反応させて得ることができるものであれば特に限定されず、後述の実施例における合成例12に示す化合物の置換基が例示される。

[0034] 硫黄原子を含む1価の基としては、以下に限定されないが、例えば、チオール基等が挙げられる。硫黄原子を含む1価の基としては、ジベンゾ[g, p]クリセン骨格を構成する炭素原子に硫黄原子が直接結合した基であることが好ましい。

[0035] 窒素原子を含む1価の基としては、以下に限定されないが、例えば、ニト

口基、アミノ基、ジアゾ基等が挙げられる。窒素原子を含む1価の基としては、ジベンゾ [g, p] クリセン骨格を構成する炭素原子に窒素原子が直接結合した基であることが好ましい。

[0036] 炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分岐状アルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基、炭素数2～6の直鎖状アルケニル基、炭素数3～6の分岐状アルケニル基、炭素数3～10の環状アルケニル基、炭素数6～10のアリール基等が挙げられる。

[0037] 炭素数1～6の直鎖状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。

[0038] 炭素数3～6の分岐状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基等が挙げられる。

[0039] 炭素数3～10の環状アルキル基としては、以下に限定されないが、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、シクロオクチル基、シクロデシル基等が挙げられる。

[0040] 炭素数2～6の直鎖状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。

[0041] 炭素数3～6の分岐状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、イソヘキセニル基等が挙げられる。

[0042] 炭素数3～10の環状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、シクロデシニル基等が挙げられる。

[0043] 炭素数6～10のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

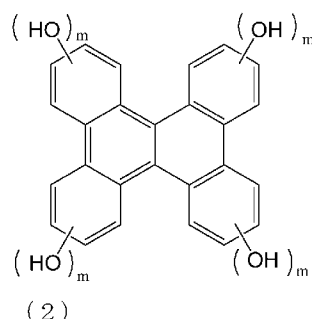
[0044] ハロゲン原子としては、以下に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0045] 本実施形態において、溶媒に対する溶解性の観点から、上記式(1)中のpの少なくとも1つが、1～4の整数であることが好ましい。

[0046] 本実施形態において、溶媒に対する溶解性と架橋性の導入の観点から、上記式(1)中のR⁰の少なくとも1つが、酸素原子を含む1価の基であることが好ましい。

[0047] 上記式(1)で表される化合物は、高耐熱性と高溶解性との兼備の観点から式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[化35]



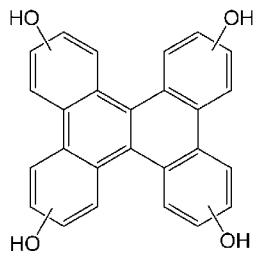
[0048] 式(2)中、mは、各々独立して、0～4の整数である。ここで、少なくとも1つのmは1～4の整数である。

[0049] 上記式(2)で表される化合物は、低分子量であるにもかかわらず高い耐熱性を有し、高温ベークが可能なることから高感度であり、さらに、良好なレジストパターン形状を付与できる。またフェノール性水酸基を有することにより、有機溶媒に対する溶解性をさらに高めることができる。さらには、放射線の作用により酸を増幅させる効果を期待できる。

[0050] 上記式(2)で表される化合物を含むレジスト材料は、例えば、ネガ型レジストの基材として好適に用いられる他、ポジ型及びネガ型レジストの感度調整剤として好適に用いられる。

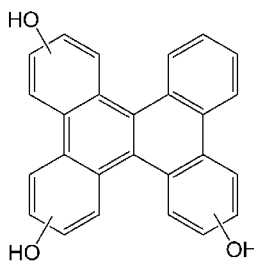
[0051] 上記式(2)で表される化合物は、高感度で、かつ良好なレジストパターン形状を付与できる観点から式(2-1)～(2-6)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[化36]



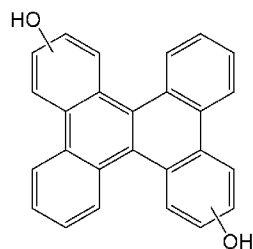
(2-1)

[化37]



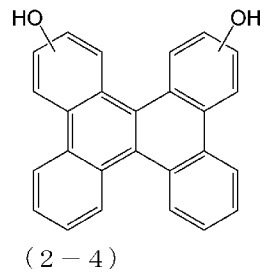
(2-2)

[化38]

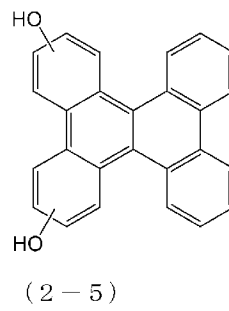


(2-3)

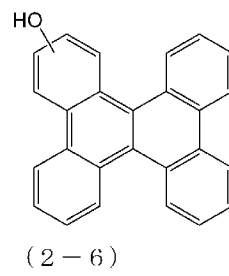
[化39]



[化40]

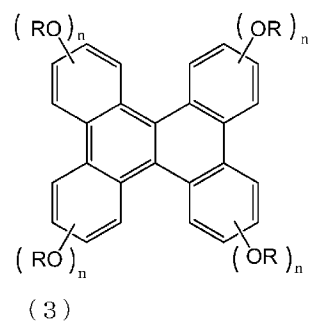


[化41]



[0052] また、上記式（1）で表される化合物は、高耐熱性と高溶解性との兼備の観点から式（3）で表される化合物であることが好ましい。

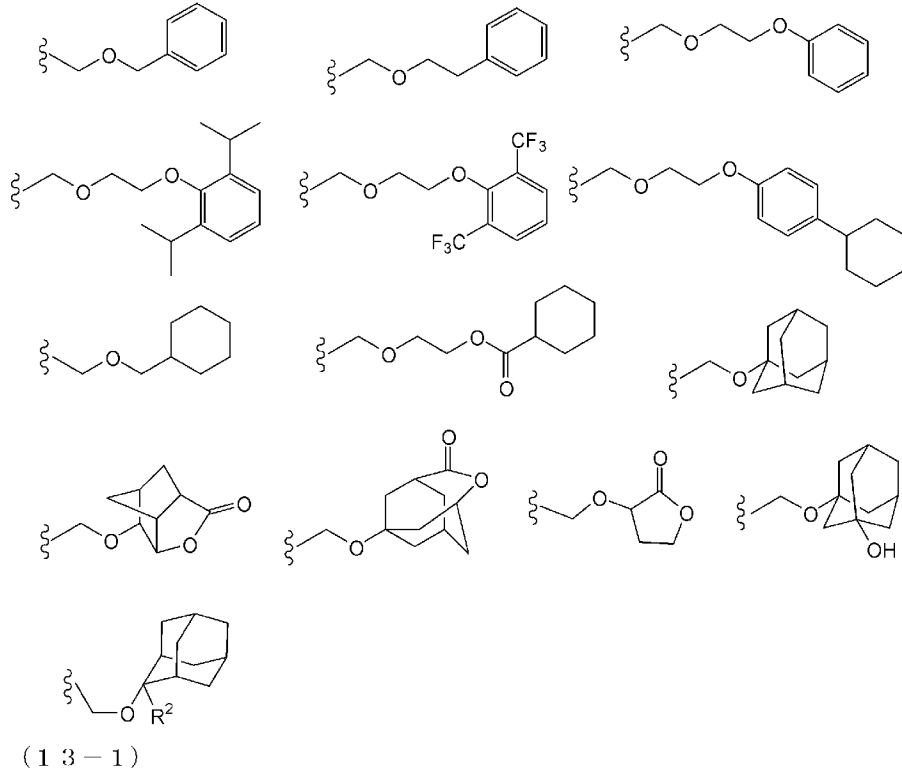
[0053] [化42]



- [0054] 上記式(3)中、Rは、各々独立して、水素原子又は酸解離性反応基であり、Rの少なくともひとつは酸解離性反応基であり、nは、各々独立して、0~4の整数である。ここで、少なくとも1つのnは1~4の整数である。
- [0055] 本明細書において酸解離性反応基とは、酸の存在下で開裂して、アルカリ可溶性基等の変化を生じる特性基をいう。アルカリ可溶性基としては、以下に限定されないが、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基などが挙げられ、フェノール性水酸基及びカルボキシル基が好ましく、フェノール性水酸基がより好ましい。
- [0056] 前記酸解離性反応基としては、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から適宜選択して用いることができる。前記酸解離性反応基の好ましい例としては、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、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より選ばれる基が挙げられる。なお、前記酸解離性反応基は、架橋性官能基を有さないことが好ましい。
- [0057] 置換メチル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2~20の置換メチル基とすることができ、炭素数4~18の置換メチル基が好ましく、炭素数6~16の置換メチル基がより好ましい。置換メチル基の具体例としては、以下に限定されないが、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、及び下記式(13-1)で表される

置換基等を挙げることができる。なお、下記式(13-1)中の R^2 の具体例としては、以下に限定されないが、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。

[0058] [化43]

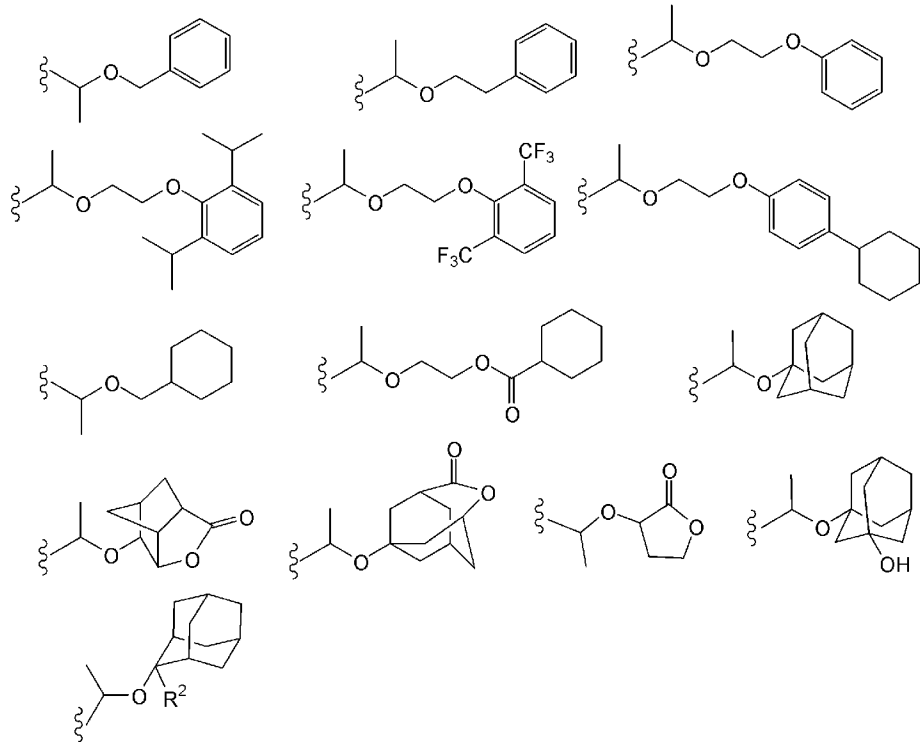


[0059] 上記式(13-1)中、 R^2 は、炭素数1~4のアルキル基である。

[0060] 1-置換エチル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数3~20の1-置換エチル基とすることができ、炭素数5~18の1-置換エチル基が好ましく、炭素数7~16の置換エチル基がより好ましい。1-置換エチル基の具体例としては、以下に限定されないが、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、及び下記式(13-2)で表される置換基等を挙げることができる。

[0061] [化44]



(13-2)

[0062] 上記式(13-2)中、 R^2 は、前記と同様である。

[0063] 1-置換-n-プロピル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数4~20の1-置換-n-プロピル基とすることができ、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-プロピル基がより好ましい。1-置換-n-プロピル基の具体例としては、以下に限定されないが、1-メトキシ-n-プロピル基及び1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げるすることができる。

[0064] 1-分岐アルキル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数3~20の1-分岐アルキル基とすることができ、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より好ましい。1-分岐アルキル基の具体例としては、以下に限定されないが、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、及び2-エチルアダマンチル基等を挙げることができる。

[0065] シリル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数1~20のシリル基とすることができ、炭素数3~18のシリル基が好ましく、炭素数5~16のシリル基がより好ましい。シリル基の具体例としては、以下に限定されないが、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*-ブチルシリル基及びトリフェニルシリル基等を挙げることができる。

[0066] アシル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2~20のアシル基とすることができ、炭素数4~18のアシル基が好ましく、炭素数6~16のアシル基がより好ましい。アシル基の具体例としては、以下に限定されないが、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、ベンゾイル基及びナフトイル基等を挙げることができる。

[0067] 1-置換アルコキシメチル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2~20の1-置換アルコキシメチル基とすることができ、炭素数4~18の1-置換アルコキシメチル基が好ましく、炭素数6~16の1-置換アルコキシメチル基がより好ましい。1-置換アルコキシメチル基の具体例としては、以下に限定されないが、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及び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。

[0068] 環状エーテル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2~20の環状エーテル基とすることができ、炭素数4~18の環状エーテル基が好ま

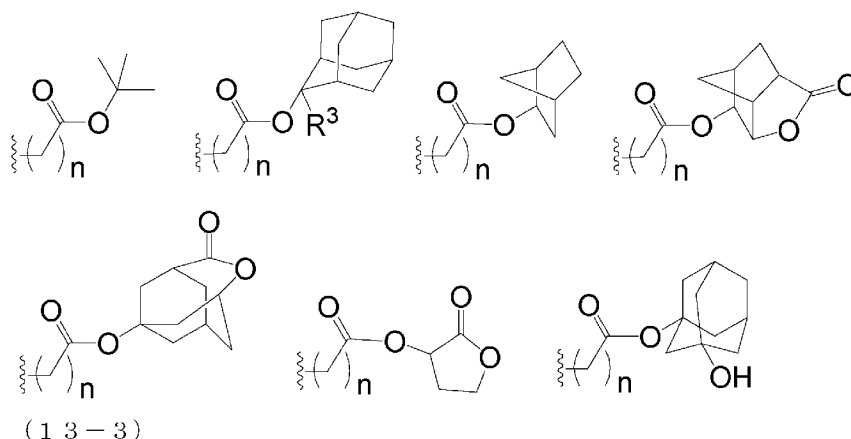
しく、炭素数6～16の環状エーテル基がより好ましい。環状エーテル基の具体例としては、以下に限定されないが、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基及び4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基等を挙げるができる。

[0069] 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とすることができ、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。アルコキシカルボニル基の具体例としては、以下に限定されないが、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又は下記式(13-3)の $n=0$ で表される酸解離性反応基等を挙げるができる。

[0070] アルコキシカルボニルアルキル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2～20のアルコキシカルボニルアルキル基とすることができ、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。アルコキシカルボニルアルキル基の具体例としては、以下に限定されないが、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又は下記式(13-3)の $n=1\sim 4$ で表される酸解離性反応基等を挙げるができる。

[0071]

[化45]



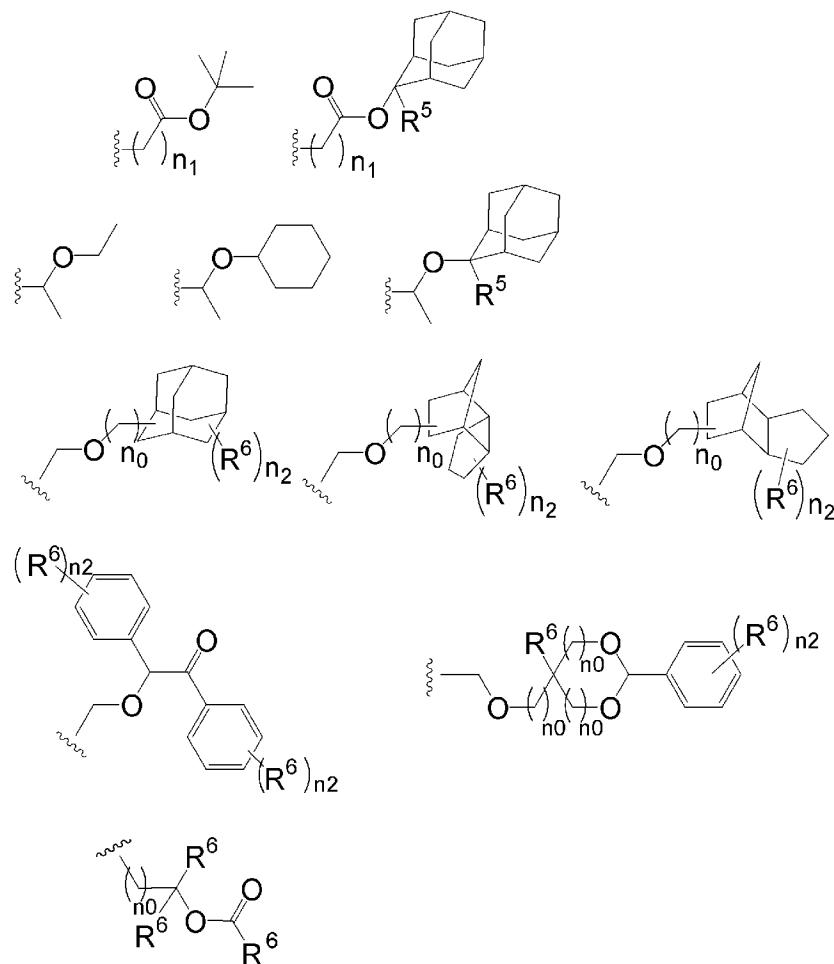
[0072] 上記式(13-3)中、 R^3 は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であり、 n は0~4の整数である。

[0073] これらの酸解離性反応基のうち、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換アルコキシメチル基、環状エーテル基、アルコシカルボニル基、及びアルコシカルボニルアルキル基が好ましく、より高い感度を発現する観点から、置換メチル基、1-置換エチル基、アルコシカルボニル基及びアルコシカルボニルアルキル基がより好ましく、さらに炭素数3~12のシクロアルカン、ラクトン及び6~12の芳香族環から選ばれる構造を有する酸解離性反応基がさらに好ましい。炭素数3~12のシクロアルカンとしては、単環でも多環でもよいが、多環であることが好ましい。炭素数3~12のシクロアルカンの具体例としては、以下に限定されないが、モノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、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、以下に限定されないが、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、アダマンタン、トリシクロデカンがより好ましい。炭素数3~12のシクロアルカンは置換基を有してもよい。ラクトンとしては、以下に限定されないが、例えば、ブ

チロラクトン又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、以下に限定されないが、例えば、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、ナフタレン環がより好ましい。

特に下記式(13-4)で表される各基からなる群から選ばれる酸解離性反応基が、解像性が高く好ましい。

[0074] [化46]



(13-4)

[0075] 上記式(13-4)中、R⁵は、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であり、R⁶は、水素原子、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、ハロゲン原子又はカ

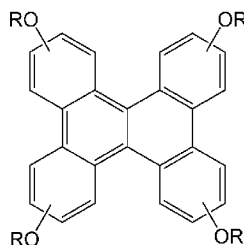
ルポキシル基であり、 n_1 は0～4の整数であり、 n_2 は1～5の整数であり、 n_0 は0～4の整数である。

[0076] 上記式(3)で表される化合物は、低分子量であるにもかかわらず高い耐熱性を有し、高温ベークが可能なことから高感度であり、さらに、良好なレジストパターン形状を付与できる。また、酸解離性反応基を有することにより、有機溶媒に対する溶解性をさらに高めることができる。

上記式(3)で表される化合物を含むレジスト材料は、例えば、ポジ型レジストの基材として好適に用いられる他、ポジ型及びネガ型レジストの感度調整剤として好適に用いられる。

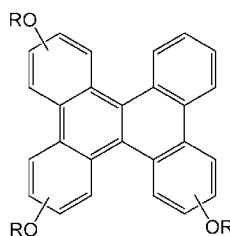
[0077] 上記式(3)で表される化合物は、高感度で、かつ良好なレジストパターン形状を付与できる観点から式(3-1)～(3-6)で表される化合物であることがより好ましい。

[化47]



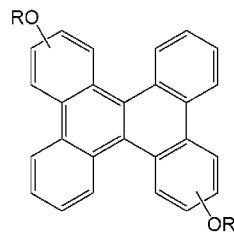
(3-1)

[化48]

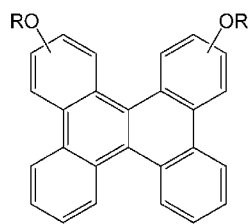


(3-2)

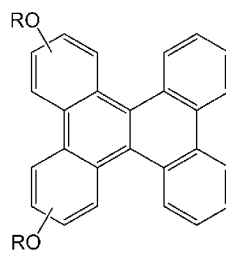
[化49]



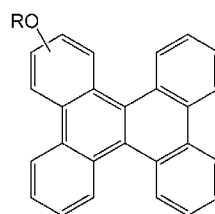
[化50]



[化51]



[化52]



[0078] 上記式(1)で表される化合物は、公知の方法で製造することができる。
上記方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開2013-227

307号公報に記載された方法が挙げられる。また、例えば、上記式(2)で表される化合物は、ジベンゾ[g, p]クリセンをスルホン化した後、得られたジベンゾ[g, p]クリセンスルホン酸塩をヒドロキシル化して得ることができる。また、アミノジベンゾ[g, p]クリセンのアミノ基をジアゾ化してジアゾニウム塩を得た後に、得られたジアゾニウム塩を分解して得ることができる。

[0079] 上記式(2)で表される化合物は、純度向上、及び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、酸触媒及び助触媒が残存すると、一般に、レジスト組成物の保存安定性が低下する傾向にあり、また、塩基性触媒が残存すると、一般に、レジスト組成物の感度が低下する傾向にあるため、これらの触媒の残存量の低減を目的とした精製を行ってもよい。精製は、式(2)で表される化合物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。これら精製方法は2種以上を組み合わせる行うことが好ましい。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、精製する式(2)で表される化合物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。具体的には、酸性水溶液として、濃度が0.01~10mol/Lの塩酸、硝酸又は酢酸水溶液が、塩基性水溶液として、濃度が0.01~10mol/Lのアンモニア水溶液が、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 15J-HG Dryなど)が、それぞれ例示される。精製後に乾燥を行ってもよい。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、例えば、式(2)で表される化合物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。

[0080] また、例えば、上記式(3)で表される化合物は、式(2)で表される化

合物と酸解離性反応基導入試剤（B）とを、触媒存在下にて反応させて製造することができる。

[0081] 上記酸解離性反応基導入試剤（B）としては、特に限定されず、例えば、酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物、アルキルハライド、ビニルアルキルエーテル、ジヒドロピラン、ハロカルボン酸アルキルエステル等、公知のものが用いられる。酸解離性反応基導入試剤（B）の具体例としては、以下に限定されないが、ジ-*t*-ブチルジカルボネート、ブromo酢酸-*t*-ブチル、ブromo酢酸2-メチル-2-アダマンチル、ブromo酢酸1-アダマンチルが挙げられる。これらは公知の方法で合成して、あるいは試薬にて、容易に入手可能である。また、酸解離性反応基導入試剤（B）として1種類又は2種類以上を用いることができる。

[0082] 上記式（3）で表される化合物を得るべく、上記式（2）で表される化合物の少なくとも1つのフェノール性水酸基に酸解離性反応基を導入する際、例えば、以下のようにして、式（2）で表される化合物の少なくとも1つのフェノール性水酸基に酸解離性反応基を導入することができる。

[0083] 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式（2）で表される化合物を溶解又は懸濁させる。続いて、エチルビニルエーテル等のビニルアルキルエーテル又はジヒドロピランを加え、ピリジニウム-*p*-トルエンсульホナート等の酸触媒の存在下、常圧で、20～60℃、6～72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、本実施形態のレジスト材料を得ることができる。

[0084] また、以下の方法により本実施形態のレジスト材料を得ることもできる。まず、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式（2）で表される化合物を溶解又は懸濁させる。続いて、エチルクロロメチルエーテル等のアルキルハライド又はブromo酢酸メチルアダマンチル等のハロカルボン酸アルキルエステルを加え、炭酸

カリウム等のアルカリ触媒の存在下、常圧で、20～110℃、6～72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本実施形態のレジスト材料を得ることができる。

[0085] 本実施形態のレジスト材料の純度向上、及び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。精製は前記式(2)で表される化合物と同様に実施できる。

[0086] また、本実施形態のレジスト材料は、少なくとも上記式(1)で表される化合物と架橋反応性のある化合物とを反応させることにより得られる樹脂を含む。

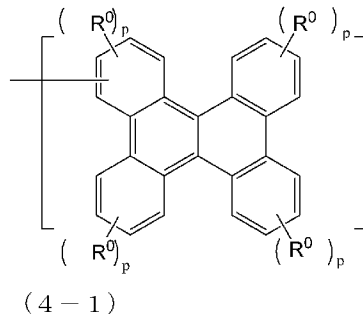
[0087] 架橋反応性のある化合物としては、上記式(1)で表される化合物をオリゴマー化又はポリマー化し得るものであれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。その具体例としては、以下に限定されないが、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられる。

[0088] 上記樹脂は、高耐熱性と高溶解性との兼備の観点からノボラック系樹脂、アラルキル系樹脂、ヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

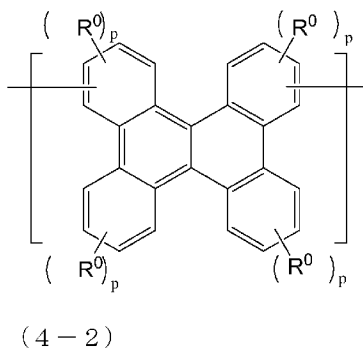
[0089] また、上記樹脂は、高感度で、かつ良好なレジストパターン形状を付与できる観点から上記式(4-1)～(4-16)で表される構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有することが好ましい。

[0090]

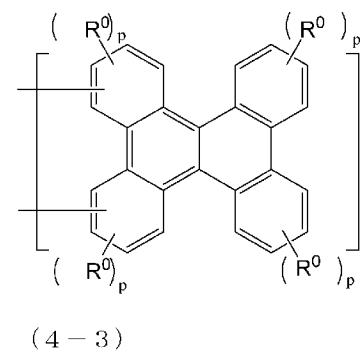
[化53]



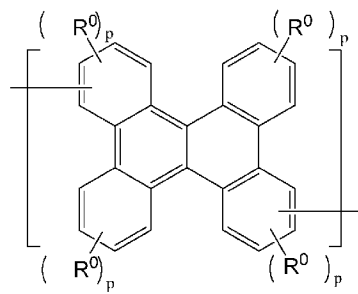
[化54]



[化55]

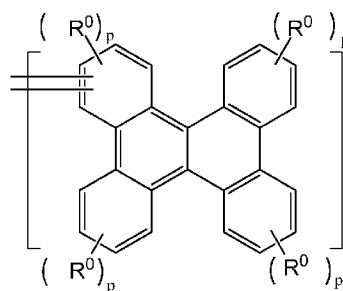


[化56]



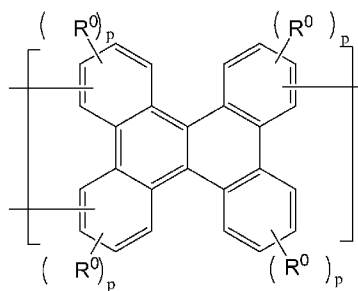
(4-4)

[化57]



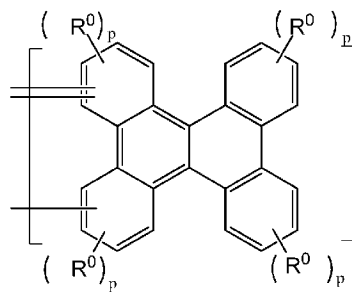
(4-5)

[化58]



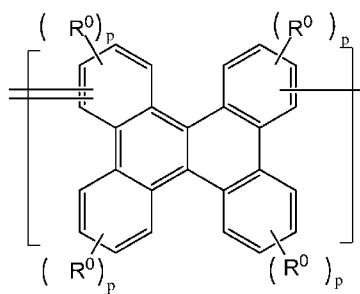
(4-6)

[化59]



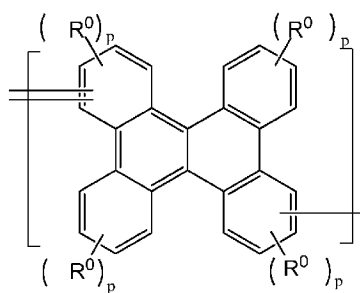
(4-7)

[化60]



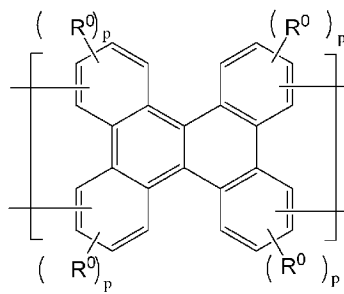
(4-8)

[化61]



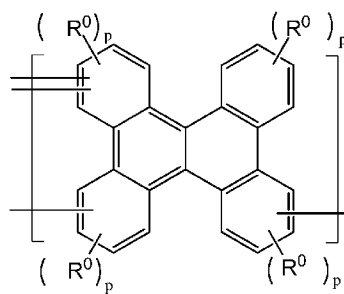
(4-9)

[化62]



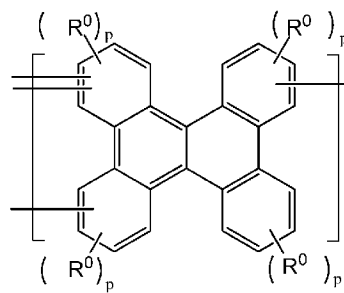
(4-10)

[化63]



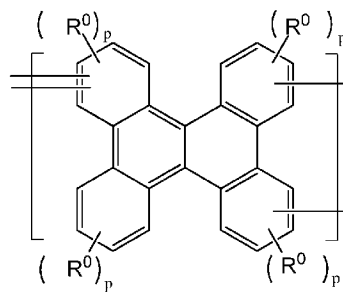
(4-11)

[化64]



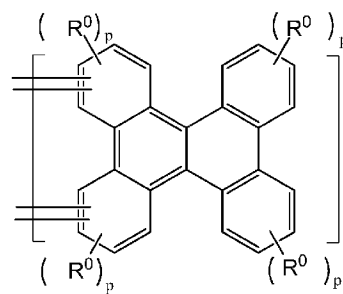
(4-12)

[化65]



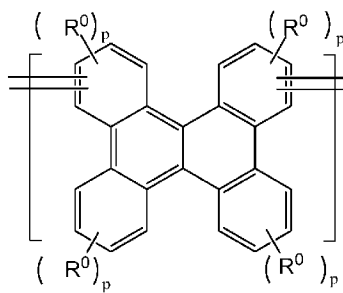
(4-13)

[化66]



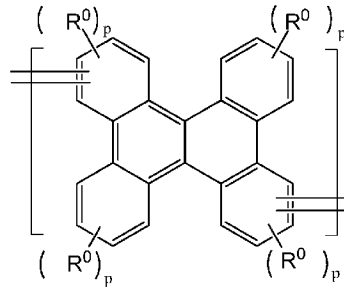
(4-14)

[化67]



(4-15)

[化68]



(4-16)

[0091] 上記式(4-1)～(4-16)中、 R^0 、 p は、前記式(1)において定義したものと同一である。

[0092] 上記式(4-1)～(4-16)で表される構造を有する樹脂の具体例としては、例えば、上記式(2)で表される化合物を架橋反応性のある化合物であるアルデヒドとの縮合反応等によってノボラック化した樹脂が挙げられる。

[0093] ここで、上記式(2)で表される化合物をノボラック化の際に用いるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中でも、ホルムアルデヒドが好ましい。なお、これらのアルデヒド類は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記アルデヒド類の使用量は、特に限定されないが、上記式(2)で表される化合物1モルに対して、0.2～5モルが好ましく、より好ましくは0.5～2モルである。

[0094] 上記式(2)で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、触媒

を用いることもできる。ここで使用する酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸及び固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸が好ましい。なお、酸触媒については、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0095] また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して、0.01~100質量部であることが好ましい。なお、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどの非共役二重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類を用いなくてもよい。

[0096] 上記式(2)で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、反応溶媒を用いることもできる。この重縮合における反応溶媒としては、公知のものの中から適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒等が挙げられる。なお、上記反応

溶媒は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらの反応溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して0～2000質量部の範囲であることが好ましい。

[0097] 反応温度については、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができる、特に限定されないが、通常10～200℃の範囲である。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、例えば、上記式(2)で表される化合物、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、上記式(2)で表される化合物やアルデヒド類を触媒存在下で滴下していく方法がある。

[0098] 重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や触媒等を除去するために、反応釜の温度を130～230℃にまで上昇させ、1～50mmHg程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物であるノボラック化した樹脂を得ることができる。

[0099] ここで、上記式(4-1)～(4-16)で表される構造を有する樹脂は、上記式(2)で表される化合物の単独重合体であってもよいが、他のフェノール類との共重合体であってもよい。ここで共重合可能なフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ジフェニルフェノール、ナフチルフェノール、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、カテコール、ブチルカテコール、メトキシフェノール、メトキシフェノール、プロピルフェノール、ピロガロール、チモール等が挙げるが、これらに限定されない。

[0100] また、上記式(4-1)～(4-16)で表される構造を有する樹脂は、上述した他のフェノール類以外に、重合可能なモノマーと共重合させたものであってもよい。かかる共重合モノマーとしては、例えば、ナフトール、メ

チルナフトール、メトキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルナエン、ピネン、リモネン等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、上記式(4-1)～(4-16)で表される構造を有する樹脂は、上記式(2)で表される化合物と上述したフェノール類との2元以上の(例えば、2～4元系)共重合体であっても、上記式(2)で表される化合物と上述した共重合モノマーとの2元以上(例えば、2～4元系)共重合体であっても、上記式(2)で表される化合物と上述したフェノール類と上述した共重合モノマーとの3元以上の(例えば、3～4元系)共重合体であっても構わない。

[0101] 上記式(4-1)～(4-16)で表される構造を有する樹脂の分子量は、特に限定されないが、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が500～300,000であることが好ましく、より好ましくは750～200,000である。また、架橋効率を高めるとともにベーク中の揮発成分を抑制する観点から、上記式(4-1)～(4-16)で表される構造を有する樹脂は、分散度(重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn)が1.1～7の範囲内のものが好ましい。なお、上記Mw、Mn及び分散度(Mw/Mn)は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0102] 本実施形態のレジスト材料は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、レジスト材料(化合物及び/又は樹脂)は、1-メトキシ-2-プロパノール(PGME)及び/又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)を溶媒とする場合、当該溶媒に対する溶解度が10質量%以上であることが好ましい。ここで、PGME及び/又はPGMEAに対する溶解度は、「樹脂の質量÷(樹脂の質量+溶媒の質量)×100(質量%)」と定義される。例えば、レジスト材料10gがPGMEA9

0 g に対して溶解すると評価されるのは、レジスト材料の P G M E A に対する溶解度が「10 質量%以上」となる場合であり、溶解しないと評価されるのは、当該溶解度が「10 質量%未満」となる場合である。

[0103] [レジスト組成物]

本実施形態のレジスト組成物は、本実施形態のレジスト材料と溶媒とを含有する。それぞれの含有量としては、好ましくは固形成分（本実施形態のレジスト材料を含む）1～80 質量%及び溶媒20～99 質量%であり、より好ましくは固形成分1～50 質量%及び溶媒50～99 質量%、さらに好ましくは固形成分2～40 質量%及び溶媒60～98 質量%であり、よりさらに好ましくは固形成分2～10 質量%及び溶媒90～98 質量%である。

[0104] 式（2）で表される化合物（以下、化合物（A）とも表す）をネガ型レジスト組成物の基材として使用する際、本実施形態に用いる化合物（A）の量は、固形成分全重量（化合物（A）、酸発生剤（C）、酸架橋剤（G）、酸拡散制御剤（E）及びその他の成分（F）などの任意に使用される固形成分の総和、以下同様。）の5～99.4 質量%であることが好ましく、より好ましくは8～90 質量%である。上記配合割合の場合、高解像度が得られ、ラインエッジラフネスが小さくなる傾向にある。

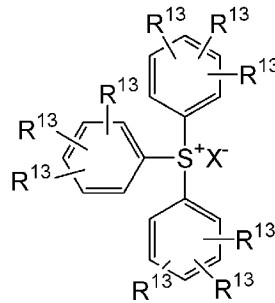
[0105] 式（3）で表される化合物（以下、化合物（A'）とも表す）をポジ型レジスト組成物の基材として使用する際、本実施形態に用いる化合物（A'）の量は、固形成分全重量（化合物（A'）、酸発生剤（C）、酸拡散制御剤（E）及びその他の成分（F）などの任意に使用される固形成分の総和、以下同様）の5～99.4 質量%であることが好ましく、より好ましくは8～90 質量%である。上記配合割合の場合、高解像度が得られ、ラインエッジラフネスが小さくなる傾向にある。

[0106] 本実施形態のレジスト組成物は、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（C）を一種以上含むことが好ましい。酸発生剤（C）の使用量は、固形成分全重量

の0.001～49質量%が好ましく、1～40質量%がより好ましく、3～30質量%がさらに好ましく、10～25質量%がよりさらに好ましい。上記範囲内で使用することにより、より高感度でかつ低エッジラフネスのパターンプロファイルが得られる傾向にある。本実施形態において、系内での酸の発生方法は特に限定されない。g線、i線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であるし、また高エネルギー線として電子線、極端紫外線、X線、イオンビームを使用すればさらに微細加工が可能である。

[0107] 前記酸発生剤(C)としては、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69]



(7-1)

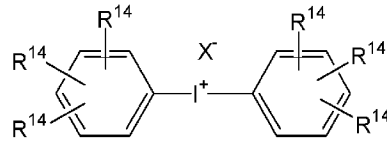
(式(7-1)中、R¹³は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分枝状若しくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状若しくは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子であり；X⁻は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基若しくはハロゲン置換アリール基を有するスルホン酸イオン又はハロゲン化物イオンである。)

[0108] 前記式(7-1)で表される化合物は、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルトリルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、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

メタンスルホネート、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スルホネート、ジフェニル-4-tert-ブトキシ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、ジフェニル-4-tert-ブトキシフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、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ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、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スルホネート、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スルホネート、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一種類であることが好ましい。

[0109]

[化70]



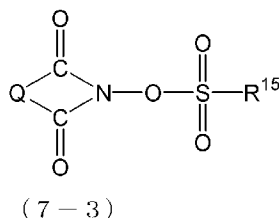
(7-2)

(式(7-2)中、 R^{14} は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分枝状若しくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状若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を表す。 X^- は前記と同様である。)

[0110] 前記式(7-2)で表される化合物は、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スルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム *p*-トルエンスルホネート、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)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム 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。

[0111] [化71]

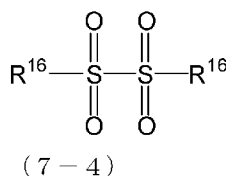


(式(7-3)中、Qはアルキレン基、アリーレン基又はアルコキシレン基であり、R¹⁵はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基又はハロゲン置換アリール基である。)

[0112] 前記式(7-3)で表される化合物は、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) ビシクロ [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) ビシクロ [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-(p-トルエンスルホニルオキシ) 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-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) 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-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) 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-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(1-ナフタレ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-(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。

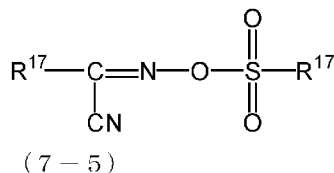
[0113] [化72]



(式(7-4)中、R¹⁶は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、任意に置換された直鎖、分枝若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。)

[0114] 前記式(7-4)で表される化合物は、ジフェニルジスルホン、ジ(4-メチルフェニル)ジスルホン、ジナフチルジスルホン、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ジスルホン、ジ(4-ヒドロキシフェニル)ジスルホン、ジ(3-ヒドロキシナフチル)ジスルホン、ジ(4-フルオロフェニル)ジスルホン、ジ(2-フルオロフェニル)ジスルホン及びジ(4-トルフルオロメチルフェニル)ジスルホン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。

[0115] [化73]

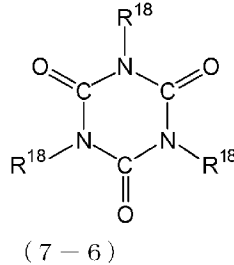


(式(7-5)中、R¹⁷は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、任意に置換された直鎖、分枝若しくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基又は任意に置換されたアラルキル基である。)

[0116] 前記式(7-5)で表される化合物は、 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

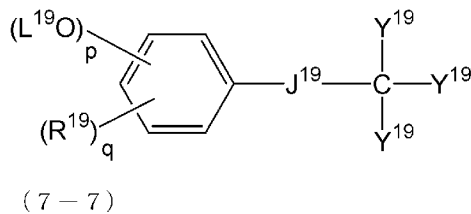
リル及び α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - ブロモフェニルアセトニトリルからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

[0117] [化74]

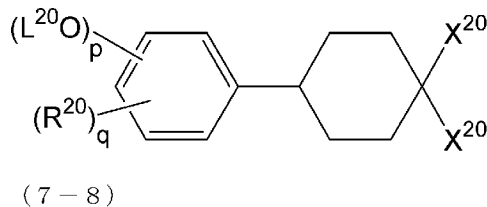


(式(7-6)中、 R^{18} は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、1以上の塩素原子及び1以上の臭素原子を有するハロゲン化アルキル基である。ハロゲン化アルキル基の炭素原子数は1~5が好ましい。)

[0118] [化75]



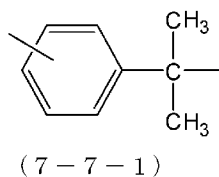
[化76]



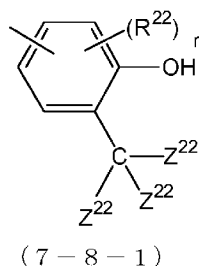
[0119] 式(7-7)及び(7-8)中、 R^{19} 及び R^{20} はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等の炭素原子数1~3のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素原子数1~3のアルコキシル

基、又はフェニル基、トルイル基、ナフチル基等のアリール基であり、好ましくは、炭素原子数6～10のアリール基である。L¹⁹及びL²⁰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。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。これらの中でも、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-スルホニル基がより好ましい。pは1～3の整数、qは0～4の整数、かつ1 ≤ p + q ≤ 5である。J¹⁹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、Y¹⁹は水素原子、アルキル基又はアリール基であり、X²⁰は、それぞれ独立に下記式(7-8-1)で示される基である。

[0120] [化77]



[0121] [化78]



[0122] 式(7-8-1)中、Z²²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。

[0123] その他の酸発生剤としては、以下に限定されないが、例えば、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。

[0124] 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)で表される酸発生剤がより好ましい。これらの中でも、式(7-1)又は(7-2)のX⁻が、アリール基若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、式(7-1)又は(7-2)のX⁻が、アリール基を有するスルホン酸イオンである酸発生剤がよりさらに好ましく、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をより低減できる傾向にある。

上記酸発生剤（C）は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0125] 本実施形態のレジスト組成物は、酸架橋剤（G）を一種以上含むことが好ましい。酸架橋剤（G）とは、酸発生剤（C）から発生した酸の存在下で、式（1）で示される化合物を分子内又は分子間架橋し得る化合物である。このような酸架橋剤（G）としては、例えば式（1）で表される化合物を架橋し得る1種以上の基（以下、「架橋性基」という。）を有する化合物を挙げることができる。

[0126] このような架橋性基の具体例としては、以下に限定されないが、例えば（i）ヒドロキシ（C1-C6アルキル基）、C1-C6アルコキシ（C1-C6アルキル基）、アセトキシ（C1-C6アルキル基）等のヒドロキシアルキル基又はそれらから誘導される基；（ii）ホルミル基、カルボキシ（C1-C6アルキル基）等のカルボニル基又はそれらから誘導される基；（iii）ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等の含窒素基含有基；（iv）グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基等のグリシジル基含有基；（v）ベンジルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基等の、C1-C6アリルオキシ（C1-C6アルキル基）、C1-C6アラルキルオキシ（C1-C6アルキル基）等の芳香族基から誘導される基；（vi）ビニル基、イソプロペニル基等の重合性多重結合含有基等を挙げることができる。本実施形態の酸架橋剤（G）の架橋性基としては、ヒドロキシアルキル基及びアルコキシアルキル基等が好ましく、アルコキシメチル基がより好ましい。

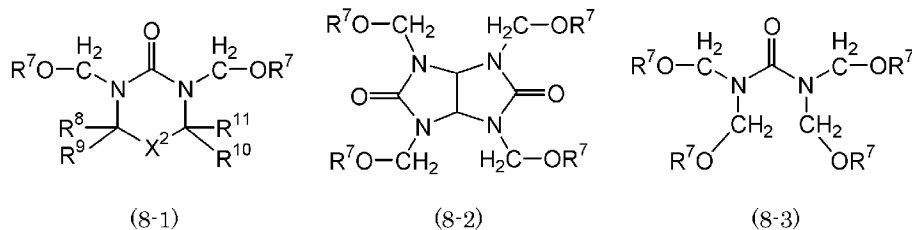
[0127] 前記架橋性基を有する酸架橋剤（G）としては、以下に限定されないが、例えば（i）メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有ウレア化合物、メチロール基含有グリコールウリル化合物、メチロール基含有フェノール化合物等のメチロール基含有化合物；（ii）アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有ウレア

化合物、アルコシアルキル基含有グリコールウリル化合物、アルコシアルキル基含有フェノール化合物等のアルコシアルキル基含有化合物；（i i i）カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有ウレア化合物、カルボキシメチル基含有グリコールウリル化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等のカルボキシメチル基含有化合物；（i v）ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシスチレン）系エポキシ化合物等のエポキシ化合物等を挙げることができる。

[0128] 酸架橋剤（G）としては、さらに、フェノール性水酸基を有する化合物、並びにアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性基を導入し、架橋性を付与した化合物及び樹脂を使用することができる。その場合の架橋性基の導入率は、フェノール性水酸基を有する化合物、及びアルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～100モル%、好ましくは10～60モル%、より好ましくは15～40モル%に調節される。上記範囲であると、架橋反応が十分に進行する傾向にあり、残膜率の低下、パターンの膨潤現象や蛇行等が避けられる傾向にあるため好ましい。

[0129] 本実施形態のレジスト組成物において酸架橋剤（G）は、アルコシアルキル化ウレア化合物若しくはその樹脂、又はアルコシアルキル化グリコールウリル化合物若しくはその樹脂が好ましい。より好ましい酸架橋剤（G）としては、下記式（8-1）～（8-3）で示される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物を挙げることができる（酸架橋剤（G1））。

[0130] [化79]

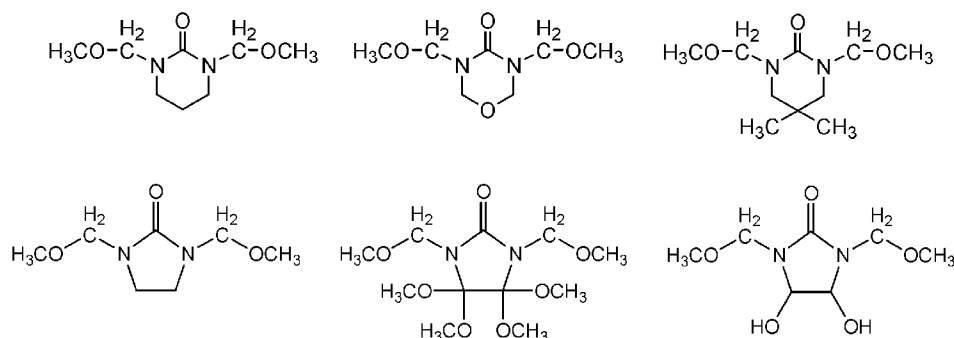


[0131] 上記式(8-1)～(8-3)中、 R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアシル基を表し； $R^8 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシル基を示し； X^2 は、単結合、メチレン基又は酸素原子を示す。

[0132] R^7 が表すアルキル基は、炭素数1～6が好ましく、炭素数1～3がより好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。 R^7 が表すアシル基は、炭素数2～6が好ましく、炭素数2～4がより好ましく、例えばアセチル基、プロピオニル基が挙げられる。 $R^8 \sim R^{11}$ が表すアルキル基は、炭素数1～6が好ましく、炭素数1～3がより好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。 $R^8 \sim R^{11}$ が表すアルコキシル基は、炭素数1～6が好ましく、炭素数1～3がより好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が挙げられる。 X^2 は単結合又はメチレン基であるのが好ましい。 $R^7 \sim R^{11}$ 、 X^2 は、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。複数個の R^7 、 $R^8 \sim R^{11}$ は、各々同一でも異なってもよい。

[0133] 式(8-1)で表される化合物の具体例としては、以下に示される化合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[化80]

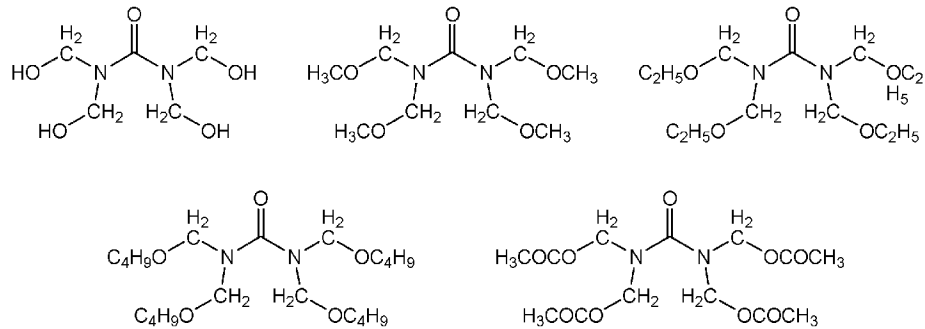


[0134] 式(8-2)で表される化合物の具体例としては、以下に限定されないが

、N, N, N, N-テトラ（メトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（エトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（n-プロポキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（イソプロポキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（n-ブトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ（t-ブトキシメチル）グリコールウリル等を挙げることができる。これらの中でも、N, N, N, N-テトラ（メトキシメチル）グリコールウリルが好ましい。

[0135] 式（8-3）で表される化合物の具体例としては、以下に示される化合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[化81]



[0136] アルコキシメチル化メラミン化合物の具体例としては、以下に限定されないが、N, N, N, N, N, N-ヘキサ（メトキシメチル）メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ（エトキシメチル）メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ（n-プロポキシメチル）メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ（イソプロポキシメチル）メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ（n-ブトキシメチル）メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ（t-ブトキシメチル）メラミン等を挙げることができる。これらの中でも、N, N, N, N, N, N-ヘキサ（メトキシメチル）メラミンが好ましい。

前記酸架橋剤（G1）は、例えば尿素化合物又はグリコールウリル化合物、及びホルマリンを縮合反応させてメチロール基を導入した後、さらにメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール

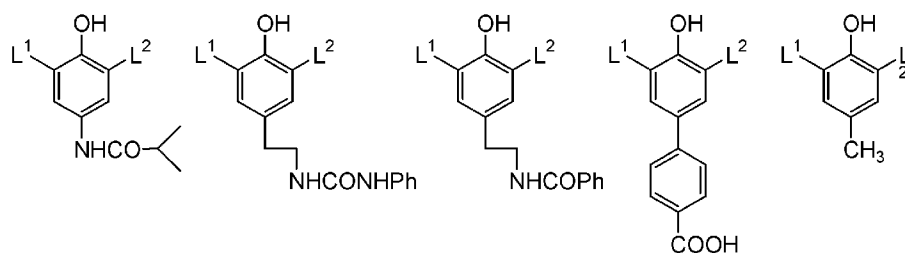
等の低級アルコール類でエーテル化し、次いで反応液を冷却して析出する化合物又はその樹脂を回収することで得られる。また前記酸架橋剤（G1）は、CYMEL（商品名、三井サイアナミッド製）、ニカラック（三和ケミカル（株）製）のような市販品としても入手することができる。

[0137] また、他の好ましい酸架橋剤（G）として、分子内にベンゼン環を1～6有し、ヒドロキシアルキル基及び／又はアルコキシアルキル基を分子内全体に2以上有し、該ヒドロキシアルキル基及び／又はアルコキシアルキル基が前記いずれかのベンゼン環に結合しているフェノール誘導体を挙げることができる（酸架橋剤（G2））。より好ましくは、分子量が1500以下、分子内にベンゼン環を1～6有し、ヒドロキシアルキル基及び／又はアルコキシアルキル基を合わせて2以上有し、該ヒドロキシアルキル基及び／又はアルコキシアルキル基が前記ベンゼン環のいずれか一、又は複数のベンゼン環に結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。

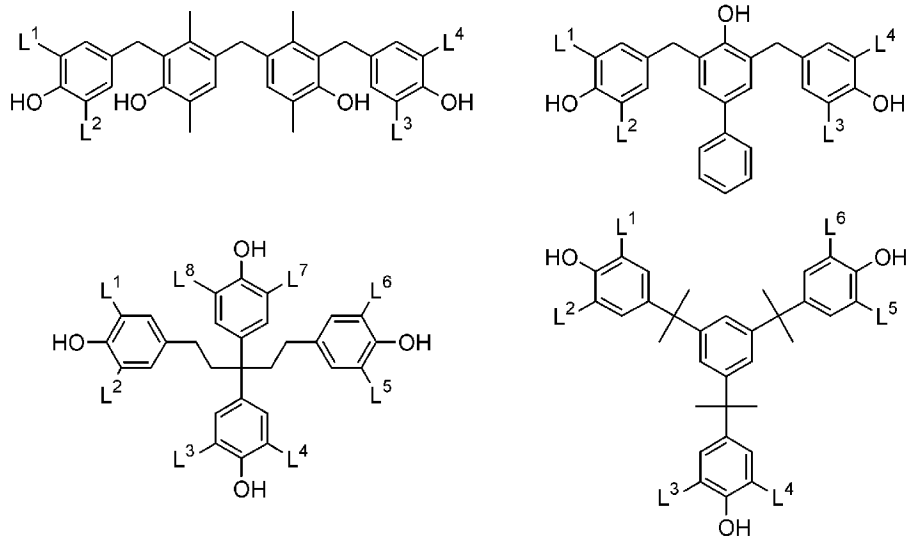
[0138] ベンゼン環に結合するヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシ-1-プロピル基などの炭素数1～6のものが好ましい。ベンゼン環に結合するアルコキシアルキル基としては、炭素数2～6のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基、2-メトキシエチル基又は2-メトキシ-1-プロピル基が好ましい。

[0139] これらのフェノール誘導体のうち、特に好ましいものを以下に挙げる。

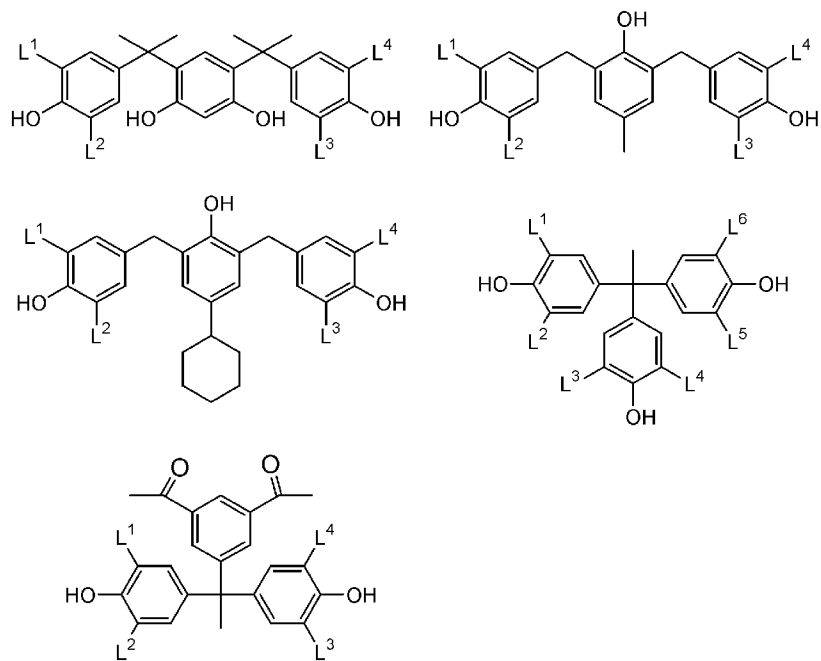
[化82]



[0140] [化83]

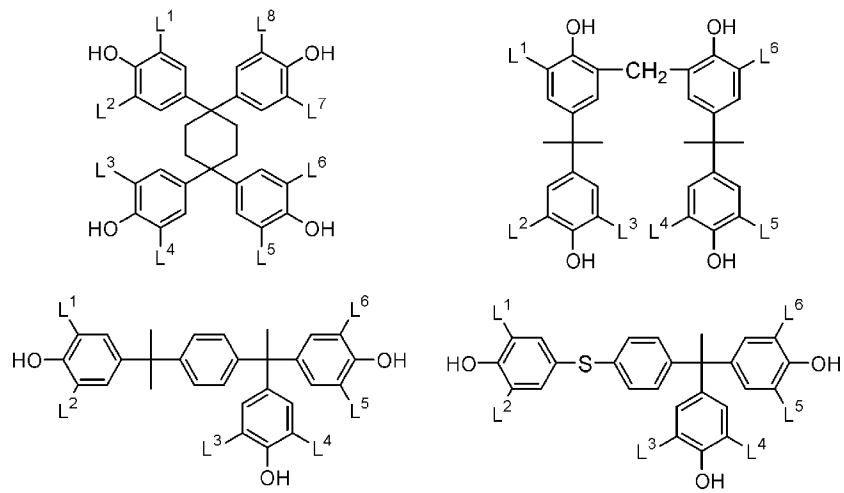


[0141] [化84]

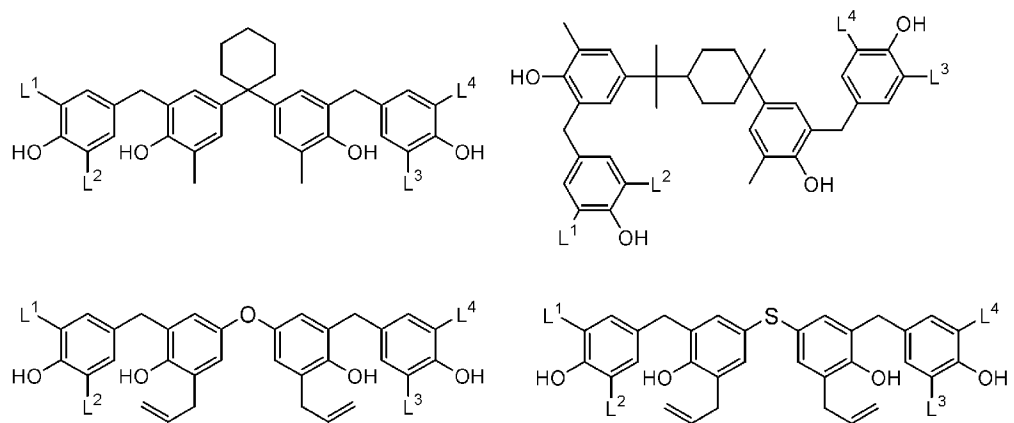


[0142]

[化85]

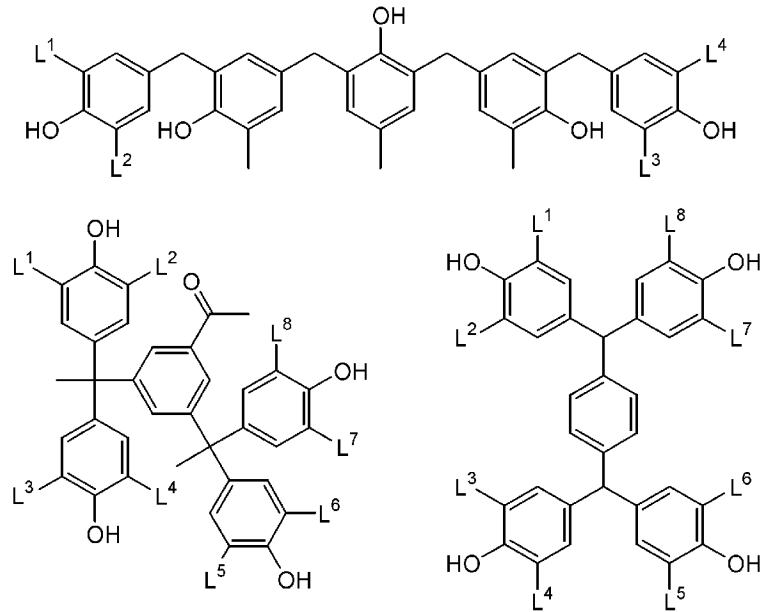


[0143] [化86]



[0144]

[化87]



[0145] 上記式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、それぞれ独立して、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号公報、特開平7-64285号公報等に記載されている方法にて合成することができる。

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。

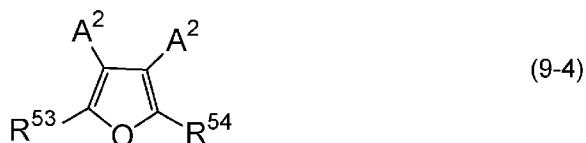
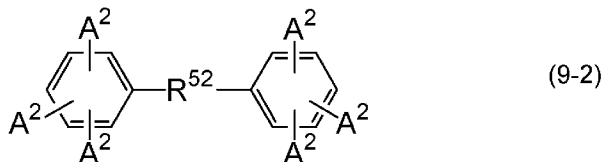
[0146] このようにして合成されたヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アル

コキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。酸架橋剤（G2）は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0147] また、他の特に好ましい酸架橋剤（G）として、少なくとも一つの α -ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物を挙げることができる（酸架橋剤（G3））。 α -ヒドロキシイソプロピル基を有する限り、その構造に特に限定はない。また、上記 α -ヒドロキシイソプロピル基中のヒドロキシル基の水素原子を1種以上の酸解離性反応基（R-COO-基、R-SO₂-基等、Rは、炭素数1～12の直鎖状炭化水素基、炭素数3～12の環状炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～12の1-分岐アルキル基及び炭素数6～12の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる置換基を表す）で置換されていてもよい。上記 α -ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物としては、以下に限定されないが、例えば、少なくとも1つの α -ヒドロキシイソプロピル基を含有する置換又は非置換の芳香族系化合物、ジフェニル化合物、ナフタレン化合物、フラン化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。具体的には、例えば、下記一般式（9-1）で表される化合物（以下、「ベンゼン系化合物（1）」という。）、下記一般式（9-2）で表される化合物（以下、「ジフェニル系化合物（2）」という。）、下記一般式（9-3）で表される化合物（以下、「ナフタレン系化合物（3）」という。）、下記一般式（9-4）で表される化合物（以下、「フラン系化合物（4）」という。）等が挙げられる。

[0148]

[化88]



[0149] 上記一般式(9-1)～(9-4)中、各A²は独立にα-ヒドロキシイソプロピル基又は水素原子を示し、かつ少なくとも1のA²がα-ヒドロキシイソプロピル基である。また、一般式(9-1)中、R⁵¹は水素原子、ヒドロキシル基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルカルボニル基又は炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。さらに、一般式(9-2)中、R⁵²は単結合、炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、-O-、-CO-又は-COO-を示す。また、一般式(9-4)中、R⁵³及びR⁵⁴は、相互に独立に水素原子又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。

[0150] 上記ベンゼン系化合物(1)の具体例としては、以下に限定されないが、α-ヒドロキシイソプロピルベンゼン、1,3-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1,2,4-トリス(α-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1,3,5-トリス(α-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン等のα-ヒドロキシイソプロピルベンゼン類；3-α-ヒドロキシイソプロピルフェノール、4

− α −ヒドロキシイソプロピルフェノール、3, 5−ビス (α −ヒドロキシイソプロピル) フェノール、2, 4, 6−トリス (α −ヒドロキシイソプロピル) フェノール等の α −ヒドロキシイソプロピルフェノール類；3− α −ヒドロキシイソプロピルフェニルメチルケトン、4− α −ヒドロキシイソプロピルフェニルメチルケトン、4− α −ヒドロキシイソプロピルフェニルエチルケトン、4− α −ヒドロキシイソプロピルフェニル−*n*−プロピルケトン、4− α −ヒドロキシイソプロピルフェニルイソプロピルケトン、4− α −ヒドロキシイソプロピルフェニル−*n*−ブチルケトン、4− α −ヒドロキシイソプロピルフェニル−*t*−ブチルケトン、4− α −ヒドロキシイソプロピルフェニル−*n*−ペンチルケトン、3, 5−ビス (α −ヒドロキシイソプロピル) フェニルメチルケトン、3, 5−ビス (α −ヒドロキシイソプロピル) フェニルエチルケトン、2, 4, 6−トリス (α −ヒドロキシイソプロピル) フェニルメチルケトン等の α −ヒドロキシイソプロピルフェニルアルキルケトン類；3− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、4− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、4− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸エチル、4− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸*n*−プロピル、4− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸イソプロピル、4− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸*n*−ブチル、4− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸*t*−ブチル、4− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸*n*−ペンチル、3, 5−ビス (α −ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸メチル、3, 5−ビス (α −ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸エチル、2, 4, 6−トリス (α −ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸メチル等の4− α −ヒドロキシイソプロピル安息香酸アルキル類等が挙げられる。

[0151] また、上記ジフェニル系化合物 (2) の具体例としては、以下に限定されないが、3− α −ヒドロキシイソプロピルビフェニル、4− α −ヒドロキシイソプロピルビフェニル、3, 5−ビス (α −ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、3, 3′−ビス (α −ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、3, 4′−ビス (α −ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、4, 4′−ビス

(α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、3, 3', 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、3, 4', 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、2, 3', 4, 6, -テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、2, 4, 4', 6, -テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、3, 3', 5, 5' -テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、2, 3', 4, 5', 6-ペンタキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル、2, 2', 4, 4', 6, 6' -ヘキサキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ビフェニル等の α -ヒドロキシイソプロピルビフェニル類；3- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、4- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルエタン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルプロパン、2-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルプロパン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-3-フェニルプロパン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-4-フェニルブタン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-5-フェニルペンタン、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、3, 3'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、3, 4'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、4, 4'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、1, 2-ビス (4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル) エタン、1, 2-ビス (4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル) プロパン、1, 3-ビス (4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル) プロパン、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、3, 3', 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、3, 4', 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、2, 3', 4, 6-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフ

エニルメタン、2, 4, 4', 6-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、2, 3', 4, 5', 6-ペンタキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン、2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルメタン等の α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルアルカン類; 3- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、4- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、3, 3'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、3, 3', 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、3, 4', 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、2, 3', 4, 6-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、2, 4, 4', 6-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、2, 3', 4, 5', 6-ペンタキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルエーテル等の α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル類; 3- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、3, 3'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、3, 4'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、4, 4'-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、3, 3', 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、3, 4', 5-トリ

ス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、2, 3', 4, 6-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、2, 4, 4', 6-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、3, 3', 5, 5'-テトラキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、2, 3', 4, 5', 6-ペンタキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン、2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサキス (α -ヒドロキシイソプロピル) ジフェニルケトン等の α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン類; 3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、安息香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸フェニル、3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェニル、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸フェニル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェニル、安息香酸2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェニル、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェニル

ル、3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸2,4,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸2,4,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2,4,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸3,5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、3,5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸2,4,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2,4,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)安息香酸2,4,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)フェニル等の α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル類等が挙げられる。

[0152] さらに、上記ナフタレン系化合物(3)の具体例としては、以下に限定されないが、1-(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2-(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,6-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,7-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2,6-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2,7-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3,5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3,7-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,4,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,4,7-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3,5,7-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン等が挙げられる。

[0153] また、上記フラン系化合物(4)の具体例としては、以下に限定されないが、3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-メチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-メチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-エチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-プロピル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-

イソプロピル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-ブチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-t-ブチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-ペンチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2,5-ジメチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2,5-ジエチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、3,4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2,5-ジメチル-3,4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2,5-ジエチル-3,4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン等を挙げることができる。

[0154] 上記酸架橋剤(G3)としては、遊離の α -ヒドロキシイソプロピル基を2以上有する化合物が好ましく、 α -ヒドロキシイソプロピル基を2以上有する前記ベンゼン系化合物(1)、 α -ヒドロキシイソプロピル基を2以上有する前記ジフェニル系化合物(2)、 α -ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有する前記ナフタレン系化合物(3)がより好ましく、 α -ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有する α -ヒドロキシイソプロピルビフェニル類、 α -ヒドロキシイソプロピル基を2個以上有するナフタレン系化合物(3)がさらに好ましい。

[0155] 上記酸架橋剤(G3)は、通常、1,3-ジアセチルベンゼン等のアセチル基含有化合物に、 CH_3MgBr 等のグリニヤール試薬を反応させてメチル化した後、加水分解する方法や、1,3-ジイソプロピルベンゼン等のイソプロピル基含有化合物を酸素等で酸化して過酸化物を生成させた後、還元する方法により得ることができる。

[0156] 本実施形態において酸架橋剤(G)の使用量は、固形成分全重量の0.5~49質量%が好ましく、0.5~40質量%がより好ましく、1~30質量%がさらに好ましく、2~20質量%がよりさらに好ましい。上記酸架橋剤(G)の配合割合を0.5質量%以上とすると、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性の抑制効果が向上する傾向にあり、残膜率の低下や、パターンの膨潤や蛇行の発生を抑制できる傾向にあるため好ましく、一方、5

0質量%以下とすると、レジストとしての耐熱性の低下を抑制できる傾向にあるため好ましい。

[0157] また、上記酸架橋剤（G）中の上記酸架橋剤（G1）、酸架橋剤（G2）、酸架橋剤（G3）から選ばれる少なくとも1種の化合物の配合割合も特に限定はなく、レジストパターンを形成する際に使用される基板の種類等によって種々の範囲とすることができる。

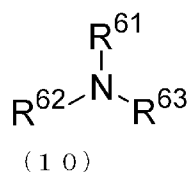
[0158] 全酸架橋剤成分において、上記アルコキシメチル化メラミン化合物及び／又は（9-1）～（9-3）で表される化合物が50～99質量%であることが好ましく、より好ましくは60～99質量%であり、さらに好ましくは70～98質量%であり、よりさらに好ましくは80～97質量%であることが好ましい。アルコキシメチル化メラミン化合物及び／又は（9-1）～（9-3）で表される化合物を全酸架橋剤成分の50質量%以上とすることにより、より解像度が向上する傾向にあり、99質量%以下とすることにより、パターン断面形状として矩形状の断面形状とし易くなる傾向にあるため好ましい。

[0159] 本実施形態においては、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）をレジスト組成物に配合してもよい。このような酸拡散制御剤（E）を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上する傾向にある。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傾向にある。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放射線分解性塩基性化合物が挙げられる。酸拡散制御剤（E）は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0160] 上記酸拡散制御剤としては、以下に限定されないが、例えば、含窒素有機化合物や、露光により分解する塩基性化合物等が挙げられる。上記含窒素有

機化合物としては、以下に限定されないが、例えば、下記一般式（10）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（1）」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（11）」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、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。なお、酸拡散制御剤（E）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0161] [化89]



[0162] 上記一般式（10）中、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} は相互に独立に水素原子、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。さらに、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。

[0163] 上記含窒素化合物（1）の具体例としては、以下に限定されないが、*n*-

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。

[0165] 上記含窒素化合物 (111) の具体例としては、以下に限定されないが、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。

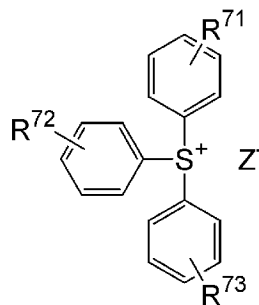
[0166] 上記アミド基含有化合物の具体例としては、以下に限定されないが、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。

[0167] 上記ウレア化合物の具体例としては、以下に限定されないが、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 - n - ブチルチオウレア等を挙げることができる。

[0168] 上記含窒素複素環式化合物の具体例としては、以下に限定されないが、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ことができる。

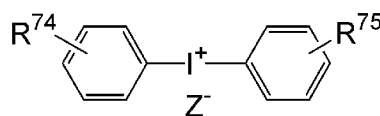
[0169] また、上記放射線分解性塩基性化合物としては、例えば、下記一般式 (11-1) で表されるスルホニウム化合物、及び下記一般式 (11-2) で表されるヨードニウム化合物等を挙げることができる。

[0170] [化90]



(11-1)

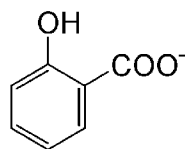
[0171] [化91]



(11-2)

[0172] 上記一般式 (11-1) 及び (11-2) 中、R⁷¹、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴ 及び R⁷⁵ 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⁻ (ここで、R は炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～11 のアリール基若しくは炭素数 7～12 のアルカリール基を示す。) 又は下記一般式 (11-3) で表されるアニオンを示す。

[0173] [化92]



(11-3)

[0174] 上記放射線分解性塩基性化合物の具体例としては、以下に限定されないが、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-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムハイドロオキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムハイドロオキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-tert-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムハイドロオキシド、4-tert-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-tert-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。

[0175] 酸拡散制御剤(E)の配合量は、固形成分全重量の0.001~49質量%が好ましく、0.01~10質量%がより好ましく、0.01~5質量%がさらに好ましく、0.01~3質量%がよりさらに好ましい。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できる傾向にある。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劣化が抑制される傾向にある。また、配合量が10質量%以下であると、感度、未露光部の現像性等の低下を防止できる傾向にある。またこの様な酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト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傾向にある。

[0176] 本実施形態のレジスト組成物には、本実施形態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、溶解促進剤、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若しくは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。

[0177] [溶解促進剤]

溶解促進剤は、式(1)で表される化合物の現像液に対する溶解性が低す

ざる場合に、その溶解性を高めて、現像時の前記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、本実施形態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、以下に限定されないが、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、具体的には、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン、カリックスレゾルシナレ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、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節される。

[0178] [溶解制御剤]

溶解制御剤は、式（1）で表される化合物が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。

[0179] 溶解制御剤としては、以下に限定されないが、例えば、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、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節される。

[0180] [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（C）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、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節される。

[0181] [界面活性剤]

界面活性剤は、本実施形態のレジスト組成物の塗布性やストリーション、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、レジスト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）等を挙げることができる。界面活性剤の配合量は、使用前記化合物の種類に応じて適宜調節される。

[0182] [有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体]

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若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、単独で用いてもよい。有機カルボン酸としては、特に限定されないが、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。リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、以下に限定されないが、例えば、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、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若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若しくはその誘導体の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節される。

[0183] [上述した添加剤（溶解促進剤、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若しくはその誘導体等）以外のその他添加剤]

さらに、本実施形態のレジスト組成物には、本実施形態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、界面活性剤及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等）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傾向にあるため好ましい。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傾向にあるため好ましい。さらに、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'-メチルカルボン等を挙げることができる。

[0184] 任意成分（F）の合計量は、固形成分全質量の0～94質量%が好ましい。

[0185] 本実施形態のレジスト組成物をネガ型レジストとして用いる際の配合（化合物（A）／酸発生剤（C）／酸架橋剤（G）／酸拡散制御剤（E）／任意成分（F））は、固形物基準の質量%で、好ましくは5～99.4／0.001～94／0.5～94／0.001～94／0～94、より好ましくは8～90／1～50／0.5～50／0.01～10／0～94である。各成分の配合割合は、その総和が100質量%になるように各範囲から選ばれる。上記配合にすると、感度、解像度、現像性等の性能に優れる傾向にある。

- [0186] 本実施形態のレジスト組成物をポジ型レジストとして用いる際の配合（化合物（A'）／酸発生剤（C）／酸拡散制御剤（E）／任意成分（F））は、固形物基準の質量％で、好ましくは5～99.4／0.001～94／0.001～94／0～94、より好ましくは8～90／1～50／0.01～50／0～94である。各成分の配合割合は、その総和が100質量％になるように各範囲から選ばれる。上記配合にすると、感度、解像度、現像性等の性能に優れる傾向にある。
- [0187] 本実施形態のレジスト組成物は、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。
- [0188] 本実施形態のレジスト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。

[0189] 本実施形態のレジスト組成物は、本実施形態の目的を阻害しない範囲で、所定の樹脂を含むことができる。上記所定の樹脂としては、特に限定されないが、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や、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。上記所定の樹脂の配合量は、使用する式(1)の化合物の種類に応じて適宜調節されるが、該化合物100質量部当たり、30質量部以下が好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下、よりさらに好ましくは0質量部である。

[0190] [レジストパターンの形成方法]

本実施形態によるレジストパターンの形成方法は、上述した本実施形態のレジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、形成された上記レジスト膜を露光する工程と、露光した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。本実施形態に係るレジストパターン形成方法により形成されたレジストパターンは、その形状に優れるものであり、多層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。

[0191] 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本実施形態

のレジスト組成物を、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、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェハー、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、特に限定されないが、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、特に限定されないが、例えば、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、特に限定されないが、例えば、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。

[0192] 次に、必要に応じて、塗布した基板を加熱する。加熱条件は、レジスト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。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、レジスト組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本実施形態においては、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、レジスト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。

[0193] 次いで、露光されたレジスト膜を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。前記現像液としては、使用する式（1）の化合物に対して溶解度パラメーター（SP値）の近い溶剤を選択することが好ましく、例えば、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、炭化水素系溶剤又はアルカリ水溶液

を用いることができる。

[0194] ケトン系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

[0195] エステル系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピ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、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、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、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

[0196] アルコール系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、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、イソプロピルアルコール（2-プロパノール）、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、n-ヘプチルアルコール、n-オクタールアルコール、n-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等の

グリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0197] エーテル系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0198] アミド系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

[0199] 炭化水素系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0200] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、性能を有する範囲内で、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。なお、本実施形態の所望の効果を十分に奏するためには、現像液全体としての含水率が70質量%未満であることが好ましく、50質量%未満であることがより好ましく、30質量%未満であることがさらに好ましく、10質量%未満であることがよりさらに好ましく、実質的に水分を含有しないことが特に好ましい。すなわち、現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、30質量%以上100質量%以下であることが好ましく、50質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、70質量%以上100質量%以下であることがさらに好ましく、90質量%以上100質量%以下であることがよりさらに好ましく、95質量%以上100質量%以下であることが特に好ましい。

[0201] アルカリ水溶液としては、以下に限定されないが、例えば、モノ-、ジ-あるいはトリアルキルアミン類、モノ-、ジ-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ッド (TMAH)、コリン等のアルカリ性化合物が挙げられる。

[0202] 特に、現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を含有する現像液が、レジストパターンの解像性やラフネス等のレジスト性能を

改善する傾向にあるため好ましい。

[0203] 現像液の蒸気圧は、20℃において、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下がより好ましく、2 kPa以下がさらに好ましい。現像液の蒸気圧を5 kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制される傾向にあり、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良好となる傾向にある。

[0204] 5 kPa以下の蒸気圧を有する現像液の具体的な例としては、以下に限定されないが、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピ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、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、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、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドのA

ミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0205] 特に好ましい範囲である2 kPa以下の蒸気圧を有する現像液の具体的な例としては、以下に限定されないが、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピ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、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、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、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0206] 現像液には、必要に応じて界面活性剤を適量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば、特開昭62-

36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることがより好ましい。

[0207] 界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001~5質量%とすることができ、好ましくは0.005~2質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%である。

[0208] 現像方法としては、特に限定されないが、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。パターンの現像を行う時間は特に限定されないが、好ましくは10秒~90秒である。

[0209] また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0210] 現像の後には、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

[0211] 現像後のリンス工程に用いるリンス液としては、架橋により硬化したレジストパターンを溶解しなければ特に限定されず、一般的な有機溶剤を含む溶液又は水を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤

、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。より好ましくは、現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。さらに好ましくは、現像の後に、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。よりさらに好ましくは、現像の後に、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。特に好ましくは、現像の後に、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。パターンのリンスを行う時間は特に限定されないが、好ましくは10秒～90秒である。

[0212] ここで、現像後のリンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体例としては、以下に限定されないが、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、炭素数5以上の1価アルコールとしては、以下に限定されないが、例えば、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

[0213] 前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

[0214] リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、より良好な現像特性が得られる傾向にある。

[0215] 現像後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃において0.05kPa以上

5 k P a以下が好ましく、0. 1 k P a以上5 k P a以下がより好ましく、0. 1 2 k P a以上3 k P a以下がさらに好ましい。リンス液の蒸気圧を0. 0 5 k P a以上5 k P a以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性がより向上する傾向にあり、さらにはリンス液の浸透に起因した膨潤がより抑制され、ウェハ面内の寸法均一性がより良好となる傾向にある。

- [0216] リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。
- [0217] リンス工程においては、現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2 0 0 0 r p m～4 0 0 0 r p mの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。
- [0218] 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出来る。
- [0219] レジストパターンを形成した後、めっきを行うこともできる。上記めっき法としては、以下に限定されないが、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。
- [0220] エッチング後の残存レジストパターンは有機溶剤で剥離することが出来る。上記有機溶剤として、P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、P G M E（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、E L（乳酸エチル）等が挙げられる。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、多層配線基板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

[0221] 本実施形態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

[0222] 以下、実施例を挙げて、本実施形態をさらに具体的に説明する。但し、本実施形態は、これらの実施例に限定はされない。以下の合成実施例及び比較例において、化合物の構造は¹H-NMR測定で確認した。

[0223] [分子量]

LC-MS分析により、Water社製Acquity UPLC/MA
LDI-Synapt HDMSを用いて測定した。

[ポリスチレン換算分子量]

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析により、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) を求め、分散度 (M_w/M_n) を求めた。

装置 : Shodex GPC-101型 (昭和電工(株)製)

カラム : KF-80M×3

溶離液 : THF 1 mL/min

温度 : 40℃

[0224] (合成例1) ジベンゾクリセン (DBC) の合成

特開2013-227307号公報における実施例1の記載に基づいて合成することにより、ジベンゾ [g, p] クリセン (DBC) 6.8 gを褐色粉状固体として得た。液体クロマトグラフ分析の結果、得られた固体の純度は99.8%であった。

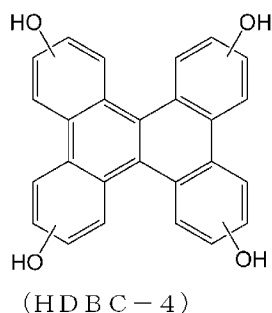
[0225] (合成例2) ヒドロキシジベンゾクリセン (HDBC) の合成

特開2013-227307号公報における実施例7の記載に基づき、同一スケールにてジベンゾ [g, p] クリセンをスルホン化した後、得られたジベンゾ [g, p] クリセンスルホン酸塩をヒドロキシル化することにより、ヒドロキシジベンゾクリセン (HDBC) 1.6 gを褐色粉状固体として

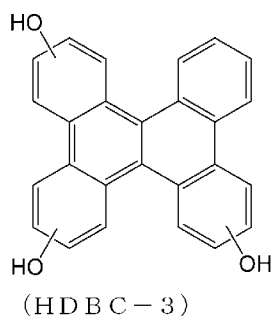
得た。

液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS分析）の結果、98%は4置換ヒドロキシジベンゾクリセン（HDBC-4）であり、残部は3置換ヒドロキシジベンゾクリセンで（HDBC-3）であった。なお、上記LC/MS分析には、Water社製Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMSを用いた。

[0226] [化93]



[化94]



[0227] (合成例3) R-DBCの合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mLの容器に、DBC 10g (30mmol)と、パラホルムアルデヒド0.7g (42mmol)、氷酢酸50mLとPGME 50mLとを仕込み、95%の硫酸8mLを加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、メタノール1000mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、目的樹脂（R-

DBC) 6.4 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 698、 M_w : 1563、 M_w/M_n : 2.24であった。

[0228] <実施例1~3>

表1に示す組成となるように、上記合成例1~3で得られた化合物又は樹脂、及び次の材料を用いて、実施例1~3に対応するレジスト組成物を各々調製した。

酸発生剤：みどり化学社製 ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウムノナフルオロメタンスルホナート (DTDP1)

架橋剤：三和ケミカル社製 ニカラックMX270 (ニカラック)

有機溶媒：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)

[0229] 次に、実施例1~3のレジスト組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、110℃で90秒間ベークして、膜厚200nmのレジスト膜を各々作製した。次いで、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0230] [エッチング試験]

エッチング装置：サムコインターナショナル社製 RIE-10NR

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量=50：5：5 (sccm)

[0231] [エッチング耐性の評価]

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。

まず、実施例1~3における化合物又は樹脂に代えてノボラック (群栄化学社製 PSM4357) を用いること以外は、実施例1~3と同様の条件で、ノボラックのレジスト膜を作製した。そして、このノボラックのレジス

ト膜を対象として、上記のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

次に、実施例1～3のレジスト膜を対象として、上記エッチング試験を同様に行い、そのときのエッチングレートを測定した。

そして、ノボラックのレジスト膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準でエッチング耐性を評価した。

[0232] <評価基準>

A : ノボラックのレジスト膜に比べてエッチングレートが、-10%未満

B : ノボラックのレジスト膜に比べてエッチングレートが、-10%～+5%

C : ノボラックのレジスト膜に比べてエッチングレートが、+5%超

[0233] [表1]

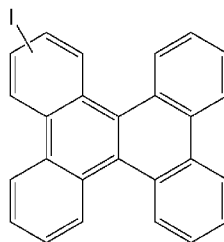
	化合物 又は樹脂 (質量部)	有機溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	エッチング 耐性の評価
実施例1	DBC (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例2	HD BC (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例3	R-DBC (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A

[0234] (合成例4) ヨードジベンゾクリセンの合成

特開2013-227307の記載に基づき、メカニカル攪拌装置及び環流冷却管を備えた容量5Lの四つ口フラスコに、合成例1で得られたDBC 30g (0.0913mol) と、クロロホルム900g (和光純薬工業株式会社製) と、を仕込み、室温で攪拌してDBCをクロロホルム中に溶解した。氷塩浴(-5℃)を用いて2℃まで冷却し、その状態において、5% I₂-CHCl₃溶液(ヨウ素のクロロホルム溶液)950gを、滴下ポンプ(PTFEダイヤフラムポンプ)を用いて1時間かけて滴下した。攪拌を継続し

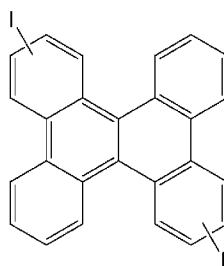
ながら、滴下終了後から1時間毎にHPLC分析を用いて反応追跡を行い、1Nの NaHSO_3 水溶液(1mol/Lの NaHSO_3 水溶液)を620g添加して反応を停止した。その後、9% NaHCO_3 水溶液526.6gを加えて内容物を中和し、得られた内容物を三回水洗した。次いで、エバポレーターで減圧濃縮して、この有機相から溶媒を除去し、白色固体41.2gを得た。液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS分析)の結果、モノヨードジベンゾクリセン(IDBC-1)が7.0%、ジヨードジベンゾクリセン(IDBC-2)が80%、トリヨードジベンゾクリセン(IDBC-3)が13%含まれたヨードジベンゾクリセン混合物であった。

[化95]



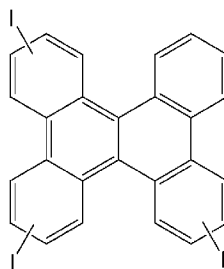
(IDBC-1)

[化96]



(IDBC-2)

[化97]



(IDBC-3)

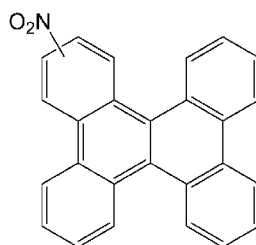
[0235] (合成例5) ジニトロジベンゾクリセンの合成

特開2013-227307の記載に基づき、メカニカル攪拌装置及び環流冷却管を備えた容量300mLの四つ口フラスコに、合成例1で得られたDBC6.67g(0.0203mol)と、クロロホルム200g(和光純薬工業株式会社製)と、を仕込み、水浴(26℃)中で攪拌してDBCをクロロホルム中に完全に溶解させた。その後、67.5%HNO₃水溶液(硝酸水溶液)7.58g(HNO₃を0.0812mol含有)を、ピペットで5分間かけて滴下した。この滴下で内容物は発熱し、液温は28℃に上昇した。更に、滴下終了から約10分間で液色は微黄色から黒褐色へと変化した。内容物の温度が26~27℃の状態では攪拌を継続し、滴下終了から約15分後には黄橙色固体が析出し始め、時間経過とともに析出物は増加し、滴下終了から2時間で内容物はスラリー状となった。次いで、水浴を温度65℃の湯浴に替え、還流反応(内温59℃)を4時間行った。内容物は、黄色のスラリー粒子が微細化とともに、LCMS分析により検出されるジニトロジベンゾクリセン(NO₂DBC-2)の比率が増加し、生成が進行していることが確認された。

[0236] ジニトロジベンゾクリセンの生成を促進させるために、67.5%HNO₃水溶液(硝酸水溶液)1.89g(HNO₃を0.0203mol含有)を更に追加し、還流反応を1時間継続し、反応を終了した。次いで、攪拌しながら、上記の操作を行った内容物の温度が25℃となるまで冷却した後、ブナローと桐山ろ紙とを用いて固液分離を行い、固形物を取り出した。次

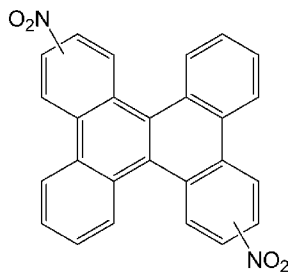
いで、得られた固形物から酸分を除去する目的でメタノール50gを利用し洗淨を行った後、温度60℃の減圧下で12時間乾燥し、黄色粉末6gを得た。液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS分析）の結果、上記黄色粉末はモノニトロジベンゾクリセン（NO2DBC-1）が2.0%含まれたジニトロジベンゾクリセン（NO2DBC-2）であることが確認された。

[化98]



(NO2DBC-1)

[化99]



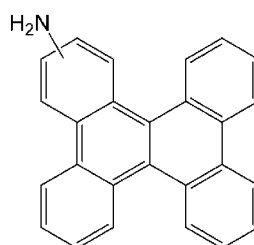
(NO2DBC-2)

[0237] (合成例6) ジアミノジベンゾクリセンの合成

特開2013-227307の記載に基づき、マグネット式攪拌装置及び環流冷却管を備えた容量200mLの三つ口フラスコに、上記合成例5で得られたニトロジベンゾクリセンの混合物2.0gと、5%Pd/C（50%水湿潤パラジウム炭素）0.2g（乾燥質量換算）と、テトラヒドロフラン（THF）30gと、を仕込み、湯浴（65℃）中で攪拌して、内容物を60℃まで昇温させた。次いで、80%ヒドラジン水溶液2.39g、すなわち、ヒドラジン（NH₂NH₂）を0.0382mol含有する水溶液を、ピペットで5分間かけて滴下した。この滴下により、内容物は黄色スラリー状

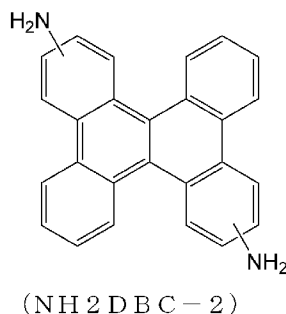
態から赤褐色の液体に緩やかに変化した。また、この際に窒素ガスの発生と、発熱（還流）が観測された。その後、内容物の温度が63℃の状態において、攪拌をしながら2時間還流を継続し、反応を終了した。その後、Pd/Cの除去を目的として、ブフナーロートとNo. 5Cろ紙と少量のラヂオライト（ろ過助剤）と、を用い、温度約30℃で固液分離を行って、赤褐色の液体を取り出した。次いで、この赤褐色溶液を、濃縮装置を備えた容量100mLの三口フラスコに仕込み、内温約45℃においてアスピレーターで減圧しながら液量（テトラヒドロフラン）が約半分となるまで減容し、濃縮した赤褐色溶液を得た。更に、室温において、容量300mLのビーカー内で攪拌している蒸留水120gに、上記までに得られた赤褐色溶液をピペットで滴下した。この滴下によって黄赤色の固形分が析出された。内容物をブフナーロートと桐山ろ紙とを用いて固液分離し、黄橙色の固形分を得た。得られた固形分を、温度60℃且つ10mmHgの減圧下で12時間乾燥して黄橙色粉末1.4gを得た。液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS分析）の結果、上記黄橙色粉末はモノアミノジベンゾクリセン（NH2DBC-1）が4.0%含まれたジアミノジベンゾクリセン（NH2DBC-2）であることが確認された。

[化100]



(NH2DBC-1)

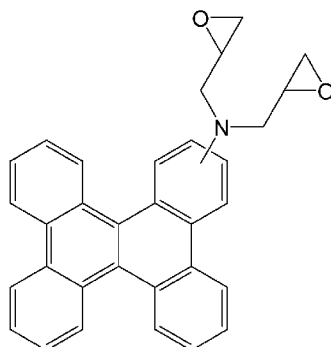
[化101]



[0238] (合成例7) アミノジグリシジルジベンゾクリセンの合成

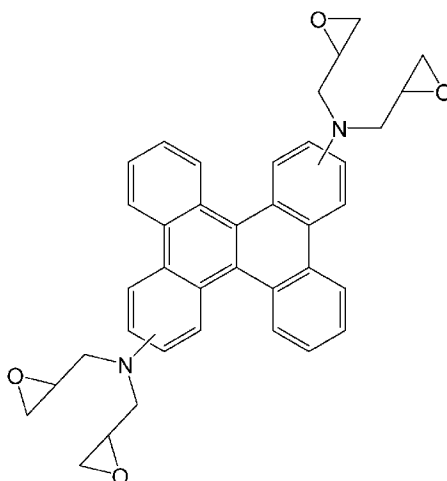
特開2013-227307の記載に基づき、マグネット式攪拌装置及び環流冷却管を備えた容量300mLの四つ口フラスコに、合成例6で得られたアミノジベンゾクリセンの混合物10.85gと、エタノール（和光純薬工業株式会社製）27gと、エピクロロヒドリン（関東化学株式会社製）67.2g（0.726mol）と、を仕込み、湯浴を用いて保温しながら、内温80℃で6時間攪拌を行いながら反応させた。これにより、内容物は赤褐色の溶液に変化した。次いで、湯浴中で攪拌を継続しながら内温を60℃まで降温させた後、50%NaOH水溶液（水酸化ナトリウム水溶液）10.67g（NaOHを0.267mol含有）を、ピペットで5時間かけて滴下した。その後、攪拌を3時間継続して停止した。次いで、アスピレーターで減圧しながら溶媒（エタノール+水）を除去した後、トルエン100gを添加して内容物を溶解して、蒸留水50gを用いた水洗を三回行い、水洗浄後の有機相を、温度100℃且つ1mmHgの減圧下で溶媒を除去して、赤褐色塊状物12.3gを得た。液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS分析）の結果、上記黄橙色粉末はモノアミノジグリシジルジベンゾクリセン（AGDBC-1）が4.0%含まれたジアミノジグリシジルジベンゾクリセン（AGDBC-2）であることが確認された。

[化102]



(AGDBC-1)

[化103]



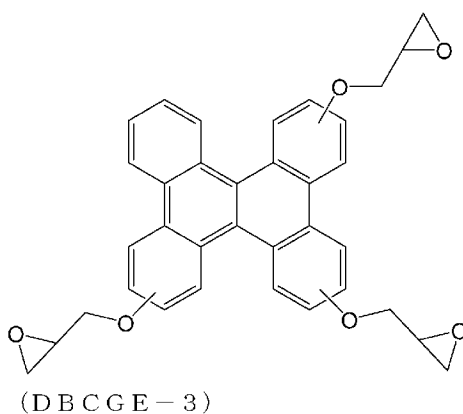
(AGDBC-2)

[0239] (合成例8) ジベンゾクリセングリシジルエーテルの合成

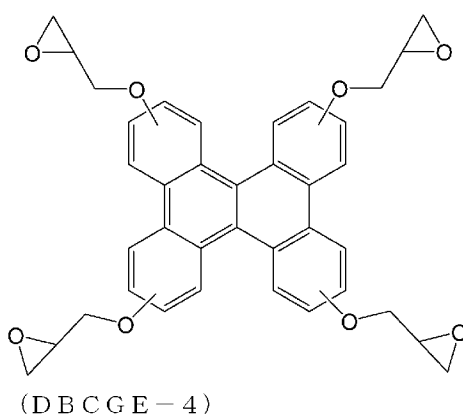
特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例2で得られたヒドロキシジベンゾクリセン10g(約0.255mol)と、エタノール100gと、エピクロロヒドリン(関東化学株式会社製)300g(3.24mol)と、を仕込んで40℃で攪拌・混合した。内温40℃を維持しながら、先の内容物に水酸化ナトリウム粉末4.3g(0.11mol含有)を添加して溶液を得た。その後、溶媒(エタノール及びエピクロロヒドリン)を減圧除去した。次いで、溶媒が除去された内容物にメチルイソブチルケトン(MIBK)100gを添加・攪拌した後、不溶物を除去することによ

リジベンゾクリセングリシジルエーテル（DBCGE）1.2gを黄色油状物として得た。液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS分析）の結果、下記式で表される3置換ジベンゾクリセングリシジルエーテル（DBCGE-3）が2.0%含まれた4置換ジベンゾクリセングリシジルエーテル（DBCGE-4）であることが確認された。

[化104]



[化105]

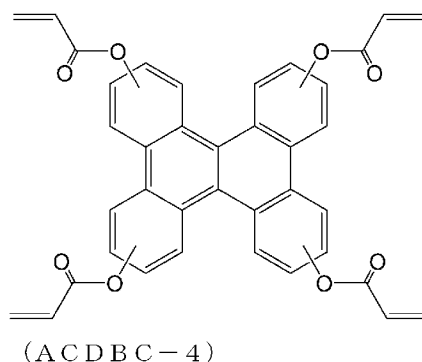


[0240] (合成例9) ジベンゾクリセンアクリル化合物の合成

特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例2で得られたヒドロキシジベンゾクリセン10g（0.026mol、及び、フェノチアジン（関東化学株式会社）50mgをアセトニトリル（和光純薬工業株式会社製）200gに溶解した。その後、アクリロイルクロライド（和光純薬工業製）18.5g（0.2mol）及びトリエチルアミン（関東化学株式会

社製) 26 g (0.26 mol) を滴下し、25℃で6時間攪拌した。その後、メタノール10 g を滴下した。反応液に酢酸エチル800 g、及び、蒸留水150 g を加えて洗浄した。蒸留水による洗浄を2回繰り返した後、減圧下エバポレーターにより溶媒を留去した。得られた油状物をトルエン/酢酸エチル=10/1の混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、減圧乾燥を行って褐色粉状固体9.4 g を得た。液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS分析)の結果、下記式で表される4置換ジベンゾクリセンアクリル化合物(ACDBC-4)であることが確認された。

[化106]

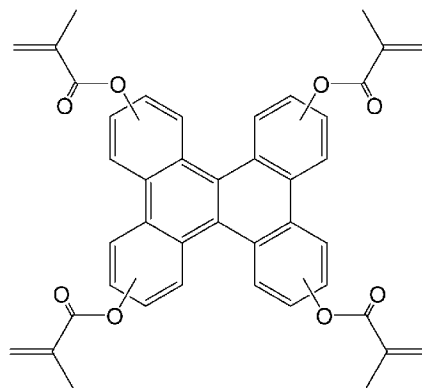


[0241] (合成例10) ジベンゾクリセンメタクリル化合物の合成

特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例2で得られたヒドロキシジベンゾクリセン10 g (0.026 mol)、及び、フェノチアジン(関東化学株式会社)50 mg をアセトニトリル(和光純薬工業株式会社製)200 g に溶解した。その後、メタクリロイルクロライド(和光純薬工業製)20.9 g (0.2 mol) 及びトリエチルアミン(関東化学株式会社製)26 g (0.26 mol) を滴下し、25℃で6時間攪拌した。その後、メタノール10 g を滴下し、得られた反応液に酢酸エチル800 g 及び蒸留水150 g を加えて洗浄した。蒸留水による洗浄を2回繰り返した後、減圧下エバポレーターにて溶媒を留去した。得られた油状物をトルエン/酢酸エチル=10/1の混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、減圧乾燥を行って、褐色粉状固体11.3 g を得た。液

体クロマトグラフ質量分析（LC/MS分析）の結果、下記式で表される4置換ジベンゾクリセンメタクリル化合物（MCDBC-4）であることが確認された。

[化107]

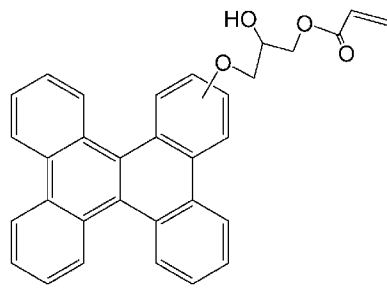


(MCDBC-4)

[0242] (合成例11) アクロイルオキシジベンゾクリセン化合物の合成

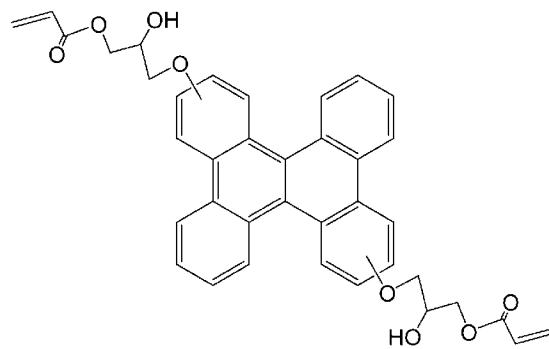
特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例8で得られたジベンゾクリセングリシジルエーテル5.0g(0.0081mol)、フェノチアジン(関東化学株式会社)30mg、及びトリフェニルホスフィン(和光純薬工業株式会社製)60mg、をアクリル酸(関東化学株式会社製)50.0g(0.7mol)に溶解した。その後、トルエン(和光純薬工業株式会社製)100gを加え、油浴上で90℃にて10時間反応させた。得られた反応液に、酢酸エチル400g及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチル相を分取した。次いで、不溶解物をろ別した後、酢酸エチル相を蒸留水100gで洗浄し、更に、減圧下濃縮後、乾燥させて茶褐色固体3.1gを得た。液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS分析)の結果、下記式で表されるアクロイルオキシジベンゾクリセン(AODBC)の混合物であることが確認された。

[化108]



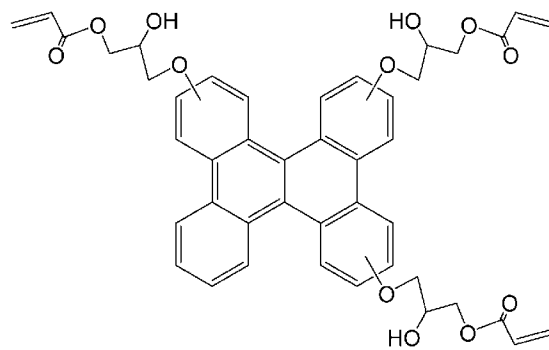
(AODBC-1)

[化109]



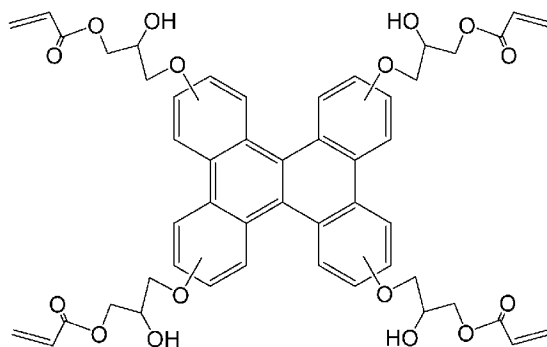
(AODBC-2)

[化110]



(AODBC-3)

[化111]

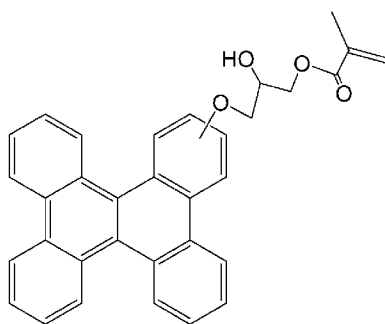


(AODBC-4)

[0243] (合成例12) メタクリロイルオキシジベンゾクリセン化合物の合成

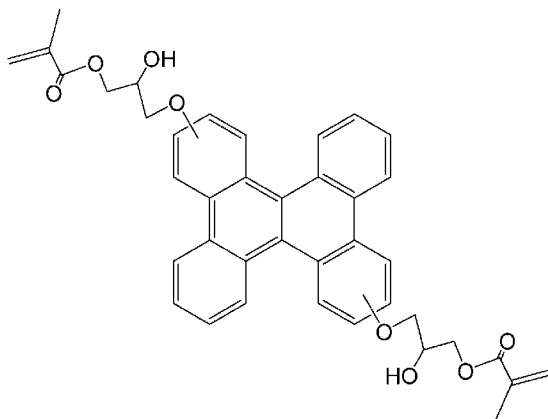
特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例8で得られたジベンゾクリセングリシジルエーテル5.0g (0.0081mol)、フェノチアジン(関東化学株式会社)30mg及びトリフェニルホスフィン(和光純薬工業株式会社製)60mgをメタクリル酸(和光純薬工業株式会社製)60.3g (0.7mol)に溶解した後、トルエン(和光純薬工業株式会社製)100gを加えた。油浴上で90℃にて10時間反応させた。得られた反応液に、酢酸エチル400g及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチル相を分取した。次いで、不溶解物をろ別した後、酢酸エチル相を蒸留水100gで洗浄し、減圧下濃縮後、乾燥させて茶褐色固体3.6gを得た。液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS分析)の結果、下記式で表されるメタクリロイルオキシジベンゾクリセン(MAODBC)の混合物であることが確認された。

[化112]



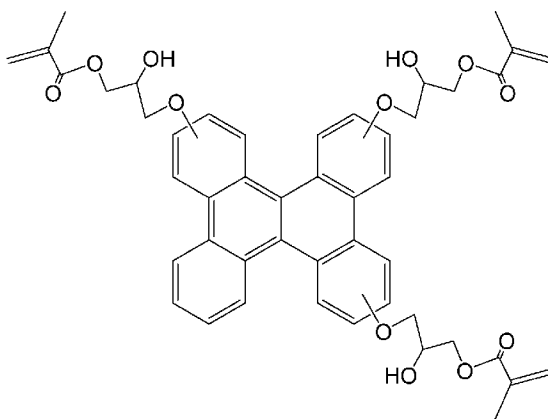
(MAODBC-1)

[化113]



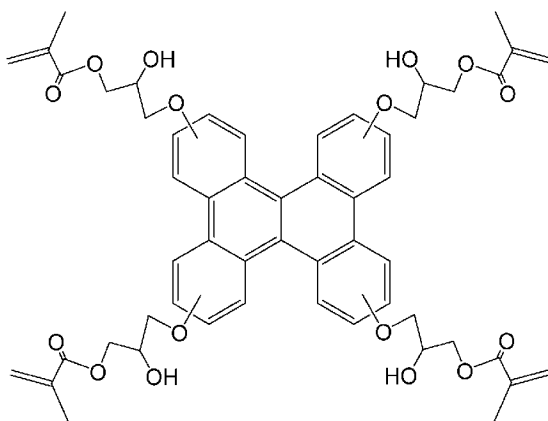
(MAODBC-2)

[化114]



(MAODBC-3)

[化115]

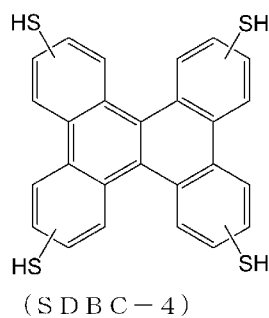


(MAODBC-4)

[0244] (合成例13) テトラチオールジベンゾクリセンの合成

特開2013-227307号公報の記載に基づき、ジベンゾクリセンをスルホン化した後、得られた化合物のスルホン酸基を、スルホニルハロゲン基 ($-SO_2X$) にし、更に、得られた化合物のスルホニルハロゲン基をチオール基にしてテトラチオールジベンゾクリセン8.6gを得た。液体クロマトグラフ質量分析 (LC/MS分析) の結果、下記式で表されるテトラチオールジベンゾクリセン (SDBC-4) であることが確認された。

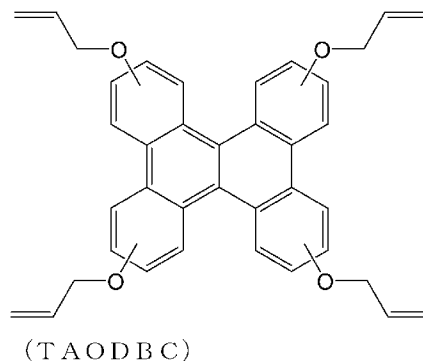
[化116]



[0245] (合成例14) テトラアリルオキシジベンゾクリセンの合成

特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例2で得られたヒドロキシジベンゾクリセン5g (0.013mol)、アリルブロマイド (東京化成工業株式会社製) 12.3g (0.10mol) をジメチルスルホキシド (和光純薬工業株式会社製) 50g に溶解した。その後、水酸化ナトリウム (東ソー株式会社製 品名: 東ソーパール) 2.54g (0.064mol)、窒素気流下中、80°Cで18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル300g、及び、蒸留水80gを加えて洗浄した。蒸留水による洗浄を2回繰り返した後、減圧下エバポレーターにて溶媒を留去した。トルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、減圧乾燥を行って、褐色粉状固体4.6gを得た。液体クロマトグラフ質量分析 (LC/MS分析) の結果、下記式で表されるテトラアリルオキシジベンゾクリセン (TAODBC) であることが確認された。

[化117]



[0246] (合成例15) HD BC-4-BOCの合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積200 mLの容器において、合成例2で得られた化合物(HD BC-4) 4.9 g (12.5 mmol)とジ-tert-ブチルジカーボネート(アルドリッチ社製) 5.5 g (25 mmol)とをアセトン100 mLに仕込み、炭酸カリウム(アルドリッチ社製) 3.45 g (25 mmol)を加えて、内容物を20°Cで6時間攪拌して反応を行って反応液を得た。次に反応液を濃縮し、濃縮液に純水100 gを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。

得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことで、下記式(HD BC-4-BOC)で示される目的化合物(HD BC-4-BOC)を2 g得た。

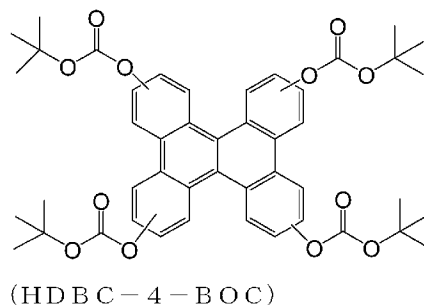
得られた化合物(HD BC-4-BOC)について、前記方法により分子量を測定した結果、792であった。

得られた化合物(HD BC-4-BOC)について、前記測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式(HD BC-4-BOC)の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.0~10.0 (12H, Ph-H)、1.6 (36H, C-CH₃)

[0247]

[化118]



[0248] (合成例16) HDBC-4-MeBOCの合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積200mLの容器において、合成例2で得られた化合物(HDBC-4) 4.9g (12.5mmol)とブromo酢酸t-ブチル(アルドリッチ社製) 5.4g (27mmol)とをアセトン100mLに仕込み、炭酸カリウム(アルドリッチ社製) 3.8g (27mmol)及び18-クラウン-6 0.8gを加えて、内容物を還流下で3時間攪拌して反応を行って反応液を得た。次に反応液を濃縮し、濃縮液に純水100gを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。

得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことで、下記式(HDBC-4-MeBOC)で示される目的化合物(HDBC-4-MeBOC)を1.8g得た。

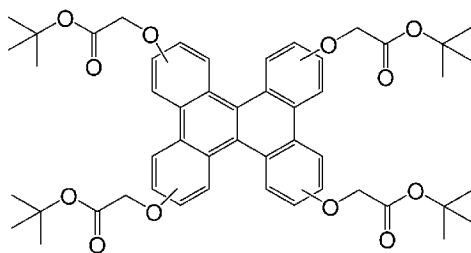
得られた化合物(HDBC-4-MeBOC)について、前記方法により分子量を測定した結果、848であった。

得られた化合物(HDBC-4-MeBOC)について、前記測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式(HDBC-4-MeBOC)の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.0~10.0 (12H, Ph-H)、4.7~4.8 (8H, C-CH₂-C)、1.3~1.4 (36H, C-CH₃)

[0249]

[化119]



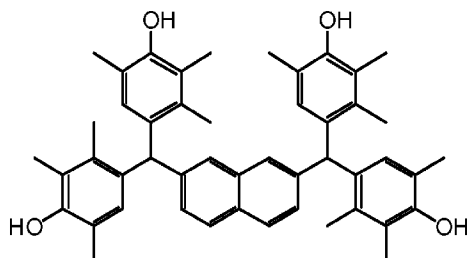
(HDBC-4-MeBOC)

[0250] (合成例17) Tet P-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、本州化学工業社製2,3,6-トリメチルフェノール108.8g/0.8mol及び三菱瓦斯化学社製2,7-ナフタレンジカルボキシアルデヒド18.4g/0.1molを混合し、約60℃に加熱して溶解した後、硫酸0.1mL、3-メルカプトプロピオン酸0.8mL、トルエン10mLを加え、攪拌しながら反応した。

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。その後60℃温水で攪拌洗浄し、再結晶を行うことで、下記式の目的生成物(Tet P-1)を8.99g得た。

[0251] [化120]



(Tet P-1)

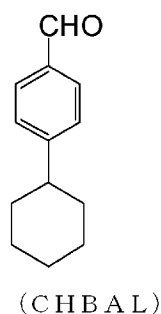
[0252] (合成例18) CR-1の合成

温度を制御できる内容積500mLの電磁攪拌装置付オートクレーブ(S

US316L製)に、無水HF 74.3g (3.71モル)、BF₃ 50.5g (0.744モル)を仕込み、内容物を攪拌し、液温を-30℃に保ったまま一酸化炭素により2MPaまで昇圧した。その後、圧力を2MPa、液温を-30℃に保ったまま、4-シクロヘキシルベンゼン57.0g (0.248モル)とn-ヘプタン50.0gとを混合した原料を供給し、1時間保った後、氷の中に内容物を採取し、ベンゼンで希釈後、中和処理をして得られた油層をガスクロマトグラフィーで分析して反応成績を求めたところ、4-シクロヘキシル)ベンゼン転化率100%、4-シクロヘキシルベンズアルデヒド選択率97.3%であった。

単蒸留により目的成分を単離し、GC-MSで分析した。すなわち、Agilent社製Agilent 5975/6890Nを用いて測定した。その結果、下記式の4-シクロヘキシルベンズアルデヒド(CHBAL)の分子量188を示した。また重クロロホルム溶媒中での¹H-NMRのケミカルシフト値(δppm, TMS基準)は、1.0~1.6(m, 10H)、2.6(m, 1H)、7.4(d, 2H)、7.8(d, 2H)、10.0(s, 1H)であった。

[0253] [化121]

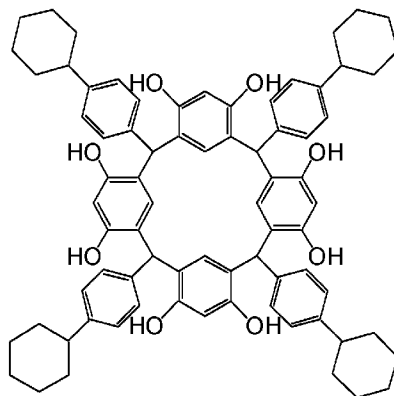


[0254] 十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ(1000mL)に、窒素気流下で、関東化学社製レゾルシノール(22g、0.2mol)と、前記4-シクロヘキシルベンズアルデヒド(46.0g、0.2mol)と、脱水エタノール(200mL)を投入し、エタノール溶液を調製した。この溶液を攪拌しながら

マントルヒーターで85℃まで加熱した。次いで濃塩酸（35%）75 mL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500 mLで2回洗浄し、濾別、真空乾燥させることにより、生成物を50 g得た。

この生成物の構造LC-MSで分析した結果、分子量1121を示した。また、この生成物の重クロロホルム溶媒中での¹H-NMRのケミカルシフト値（ δ ppm, TMS基準）は0.8~1.9 (m, 44 H)、5.5, 5.6 (d, 4 H)、6.0~6.8 (m, 24 H)、8.4, 8.5 (m, 8 H)であった。これらの結果から、得られた生成物を目的化合物（CR-1）と同定した（収率91%）。

[0255] [化122]



(CR-1)

[0256] <実施例4~19及び比較例1~2>

合成例2及び合成例18で得られた化合物を質量比1:9で用いたものを実施例4、合成例2及び合成例18で得られた化合物を質量比9:1で用いたものを実施例5、合成例2及び合成例18で得られた化合物を質量比5:5で用いたものを実施例6、合成例4~16で得られた化合物を用いたものを実施例7~19、合成例17で得られた化合物を用いたものを比較例1、合成例18で得られた化合物を用いたものを比較例2として、以下の試験を

行った。

[0257] (1) 化合物の安全溶媒溶解度試験

上記合成例 2, 4 ~ 18 で得られた化合物のプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 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 (PGMEA) への溶解度を試験し、評価を行った。

評価は、以下の規準に従って行われ、結果を表 1 に示す。

A : 10.0 wt% \leq 溶解量

B : 3.0 wt% \leq 溶解量 < 10.0 wt%

C : 溶解量 < 3.0 wt%

[0258] (2) レジスト性能試験

表 1 に従って各成分を調合し、均一溶液としたのち、孔径 0.1 μ m のテフロン製メンブランフィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。

[0259] なお、上記各成分のうち、酸発生剤 (C)、酸架橋剤 (G)、酸拡散制御剤 (E) 及び溶媒については、以下のものを用いた。

酸発生剤 (C)

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))

酸架橋剤 (G)

C-1 : ニカラック MW-100LM (三和ケミカル (株))

酸拡散制御剤 (E)

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))

[0260] 調製した各レジスト組成物について、以下の手順で耐熱性評価を行った。

レジストを清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、110°C のオーブン中でベークして、厚さ 60 nm のレジスト膜を形成した。それらの膜を目視で観察した。

その結果、いずれの膜も欠陥の無い良好な膜であり、耐熱性は良好であることを確認した（評価：○）。

[0261] その後、各レジスト組成物について、以下の手順でパターンング評価を行った。

レジストを清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、 110°C のオーブン中で露光前ベーク（PB）して、厚さ 60nm 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、 $5\mu\text{m}$ 、 50nm 、 40nm 及び 25nm 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、TMAH 2.38wt%アルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、超純水で30秒間洗浄し、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。

[0262] 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。

そして、各解像度のパターンについて、パターン形状、ラインエッジラフネス及び感度が良好であるか否かについて評価を行った。それらがいずれについても良好である場合には○、レジストパターンを形成できなかった場合は×と評価した。まず、解像度 $5\mu\text{m}$ のパターンについては、実施例4～19、比較例1～2のいずれもが○と評価された。次に、解像度 25nm のパターンについて、実施例4、比較例1、比較例2の評価を行った。表2に評価結果を示す。

なお、パターンの解像度は形成できたパターンの最小線幅のものとした。パターン形状は矩形であれば良好と判断し、ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が 5nm 未満を良好と判断し、その際のドーズ量（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を感度とし、 $150\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満を良好と判断した。

[0263] 実施例4のレジストは、解像度 25nm の良好なレジストパターンを、良好な感度で得ることができた。またそのパターンのラフネスも小さく、形状も良好であった。

一方、比較例 1 及び 2 のレジストは、解像度 40 nm の良好なレジストパターンを得ることができたが、25 nm ではレジストパターンを得ることはできなかった。

[0264]

[表2]

	(1) 化合物の安全溶解度試験		(2) レジスト性能評価						
	PGME	PGMEA	合成物 化合物 (g)	レジスト組成物			耐熱性 評価	パターン 評価 (解像度 5 μm)	
				酸発生剤 (P-1) (g)	酸架橋剤 (C-1) (g)	酸拡散抑制剤 (Q-1) (g)			溶媒 (S-1) (g)
実施例 4 (HDBC : CR-1 = 1 : 9 [質量比])	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 5 (HDBC : CR-1 = 9 : 1 [質量比])	B	B	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 6 (HDBC : CR-1 = 5 : 5 [質量比])	A	B	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 7 (合成例 4 で得られた IDBC 混合物)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 8 (合成例 5 で得られた NO2DBC 混合物)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 9 (合成例 6 で得られた NI12DBC 混合物)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 10 (合成例 7 で得られた AGDBC 混合物)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 11 (合成例 8 で得られた DBCGE 混合物)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 12 (合成例 9 で得られた ACDBC-4)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 13 (合成例 10 で得られた MCDBC-4)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 14 (合成例 11 で得られた AODBC 混合物)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 15 (合成例 12 で得られた MAODBC 混合物)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 16 (合成例 13 で得られた SDBC-4)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 17 (合成例 14 で得られた TAODBC)	A	A	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
実施例 18 (合成例 15 で得られた HDHC-4-BOC)	A	A	1	0.375	0	0.0375	30	○	
実施例 19 (合成例 16 で得られた IIDBC-4-McBOC)	A	A	1	0.375	0	0.0375	30	○	
比較例 1 (TetP-I)	B	B	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	
比較例 2 (CR-1)	B	C	1	0.375	0.25	0.0375	30	○	

[0265]

[表3]

(2) レジスト性能評価						
	レジスト組成物					
	合成例 化合物 (g)	酸発生剤 (P-1) (g)	酸架橋剤 (C-1) (g)	酸拡散制御剤 (Q-1) (g)	溶媒 (S-1) (g)	パターン 評価 (解像度 25 nm)
実施例 4 (HDBC : CR-1 = 1 : 9 [質量比])	1	0.375	0.25	0.0375	30	○
比較例 1 (T e t P-1)	1	0.375	0.25	0.0375	30	×
比較例 2 (C R-1)	1	0.375	0.25	0.0375	30	×

[0266] 上記結果から、本発明のレジスト材料は比較レジスト材料（T e t P - 1）、（C R - 1）に比べて安全溶媒への溶解度が高く、さらに本発明のレジスト材料を含むレジスト組成物は、比較レジスト材料（T e t P - 1）、（C R - 1）を含むレジスト組成物に比べて高感度で、ラフネスが小さく、かつ良好な形状のレジストパターンを形成することができる。上記した本実施形態の構成を満たす限り、実施例に記載したもの以外のレジスト材料も同様の効果を示す。

[0267] 本出願は、2014年5月8日出願の日本特許出願（特願2014-096999号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

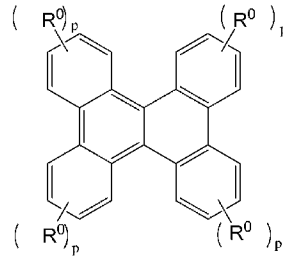
産業上の利用可能性

[0268] 本発明は、レジスト材料として有用な特定の化学構造式で表される化合物を含むレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表される化合物を含有する、レジスト材料。

[化1]



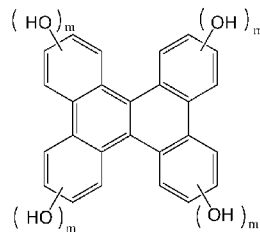
（式（1）中、 R^0 は各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、 p は、各々独立して、0～4の整数である。）

[請求項2] 前記 p の少なくとも1つが1～4の整数である、請求項1に記載のレジスト材料。

[請求項3] 前記 R^0 の少なくとも1つが、酸素原子を含む1価の基である、請求項1又は2に記載のレジスト材料。

[請求項4] 前記式（1）で表される化合物が、下記式（2）で表される化合物である、請求項1に記載のレジスト材料。

[化2]

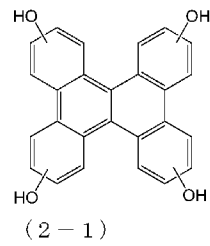


（式（2）中、 m は、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも1つの m は1～4の整数である。）

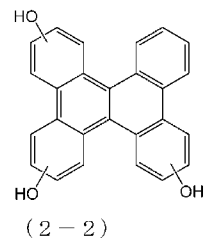
[請求項5] 前記式（2）で表される化合物が、下記式（2-1）～（2-6）

で表される化合物群から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載のレジスト材料。

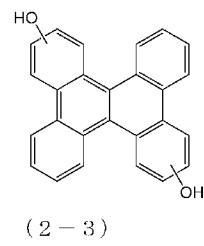
[化3]



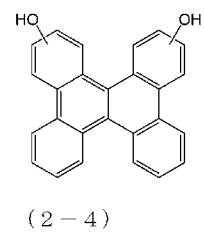
[化4]



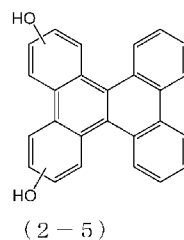
[化5]



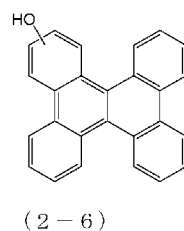
[化6]



[化7]

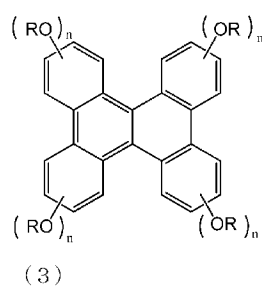


[化8]



[請求項6] 前記式(1)で表される化合物が、下記式(3)で表される化合物である、請求項1に記載のレジスト材料。

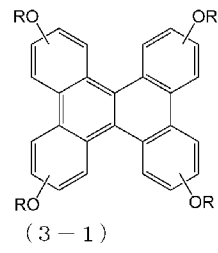
[化9]



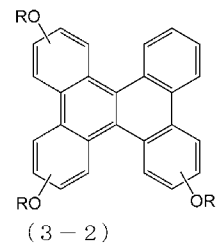
(式(3)中、Rは、各々独立して、水素原子又は酸解離性反応基であり、Rの少なくとも一つは酸解離性反応基であり、nは、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも一つのnは1～4の整数である。)

[請求項7] 前記式(3)で表される化合物が、下記式(3-1)～(3-6)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1種である、請求項6に記載のレジスト材料。

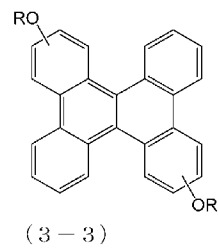
[化10]



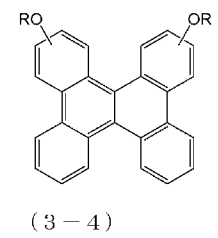
[化11]



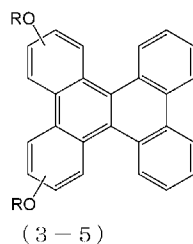
[化12]



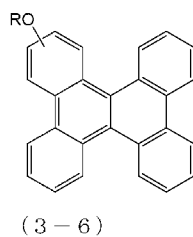
[化13]



[化14]



[化15]

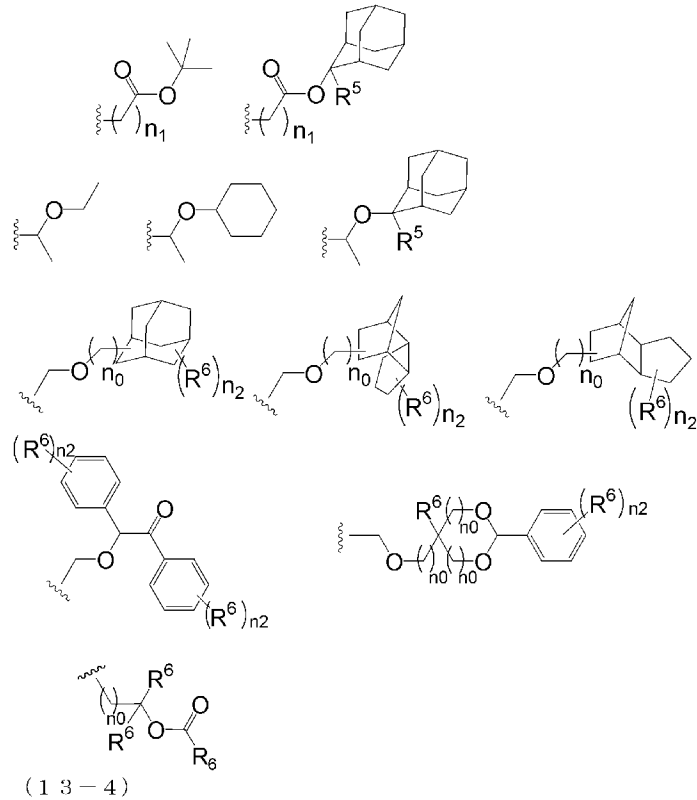


(式(3-1)～(3-6)中、Rは、前記式(3)において定義したものと同一である。)

[請求項8] 前記酸解離性反応基が、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、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より選ばれる基である、請求項6又は7に記載のレジスト材料。

[請求項9] 前記酸解離性反応基が、下記式(13-4)で表される基からなる群より選ばれる基である、請求項6又は7に記載のレジスト材料。

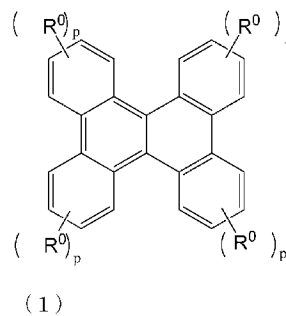
[化16]



(式(13-4)中、 R^5 は、水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であり、 R^6 は、水素原子、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、ハロゲン原子又はカルボキシル基であり、 n_1 は0~4の整数であり、 n_2 は1~5の整数であり、 n_0 は0~4の整数である。)

[請求項10] 少なくとも下記式(1)で表される化合物と架橋反応性のある化合物との反応によって得られる樹脂を含有する、レジスト材料。

[化17]



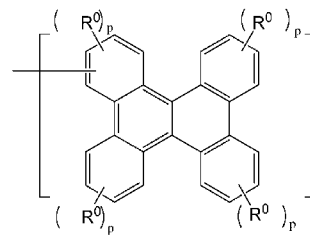
(式(1)中、 R^0 は各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、 p は、各々独立して、0~4の整数である。)

[請求項11] 前記架橋反応性のある化合物が、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート又は不飽和炭化水素基含有化合物である、請求項10に記載のレジスト材料。

[請求項12] 前記樹脂が、ノボラック系樹脂、アラルキル系樹脂、ヒドロキシステレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項10又は11に記載のレジスト材料。

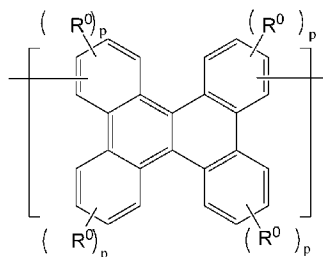
[請求項13] 前記樹脂が下記式(4-1)~(4-16)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種の構造を有する、請求項10~12のいずれか1項に記載のレジスト材料。

[化18]



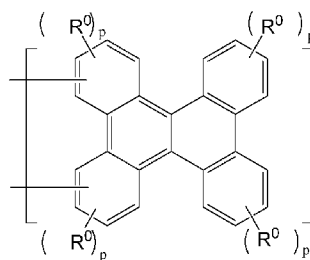
(4-1)

[化19]



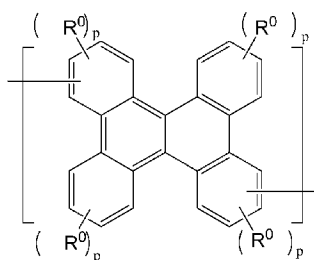
(4-2)

[化20]



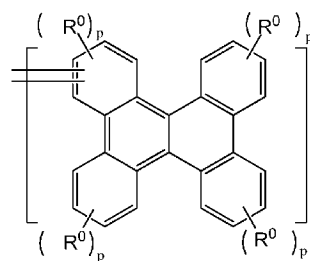
(4-3)

[化21]



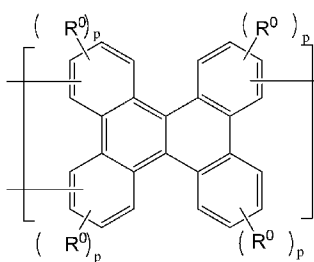
(4-4)

[化22]



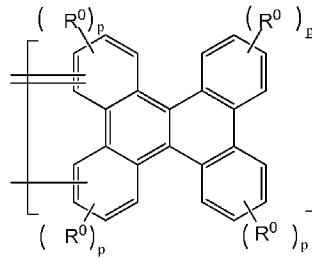
(4-5)

[化23]



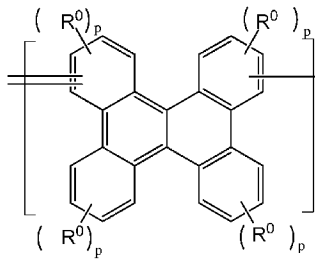
(4-6)

[化24]



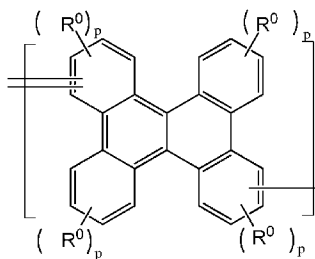
(4-7)

[化25]



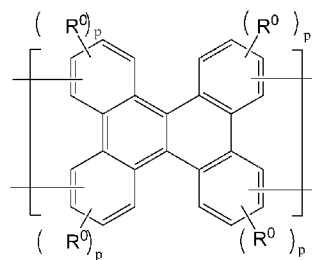
(4-8)

[化26]



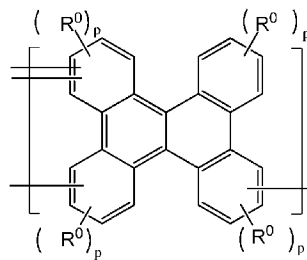
(4-9)

[化27]



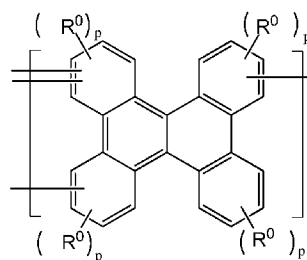
(4-10)

[化28]



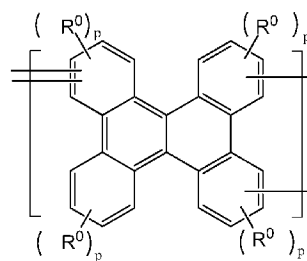
(4-11)

[化29]



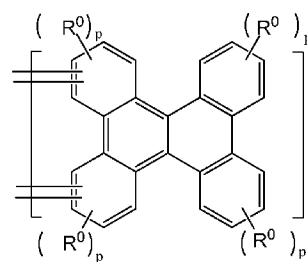
(4-12)

[化30]



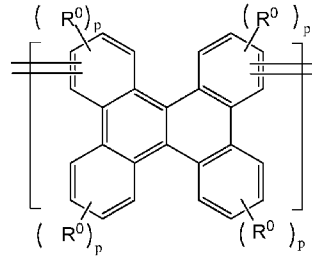
(4-13)

[化31]



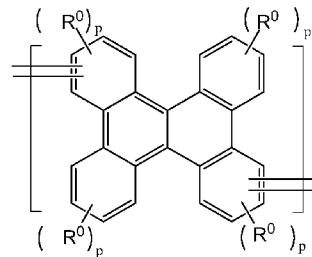
(4-14)

[化32]



(4-15)

[化33]



(4-16)

(式(4-1)～(4-16)中、 R^0 、 p は、前記式(1)において定義したものと同一である。)

[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載のレジスト材料と溶媒とを含有する、レジスト組成物。

[請求項15] 酸発生剤をさらに含有する、請求項14に記載のレジスト組成物。

[請求項16] 酸架橋剤をさらに含有する、請求項14又は15に記載のレジスト組成物。

[請求項17] 請求項14～16のいずれか1項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布して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、

露光した前記レジスト膜を現像する工程と、

を含む、レジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/063272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(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)
G03F7/00-7/18, 7/26-7/42

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-227307 A (Kurogane Kasei Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2006-178083 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 06 July 2006 (06.07.2006), claims; example 7 (Family: none)	1-17
A	JP 2006-162858 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims; example 6 (Family: none)	1-17

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20 May 2015 (20.05.15)	Date of mailing of the international search report 02 June 2015 (02.06.15)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-321587 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), claims; example 6 (Family: none)	1-17
A	JP 2002-231450 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 August 2002 (16.08.2002), claims; paragraphs [0065], [0082]; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2009-511732 A (Yonsei University Industry-Academic Cooperation Foundation), 19 March 2009 (19.03.2009), claims; paragraph [0060]; example 15 & WO 2008/004751 A1 & US 2009/0163693 A1 & KR 10-2008-0004204 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(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. G03F7/00-7/18, 7/26-7/42

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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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/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
A	JP 2013-227307 A（黒金化成株式会社）2013. 11. 07, 【特許請求の 範囲】、【実施例】（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2006-178083 A（日本合成化学工業株式会社）2006. 07. 06, 【特 許請求の範囲】、実施例7（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2006-162858 A（日本合成化学工業株式会社）2006. 06. 22, 【特 許請求の範囲】、実施例6（ファミリーなし）	1-17

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 20.05.2015	国際調査報告の発送日 02.06.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 清水 裕勝 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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
A	JP 2005-321587 A (日本合成化学工業株式会社) 2005. 11. 17, 【特許請求の範囲】, 実施例6 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2002-231450 A (出光興産株式会社) 2002. 08. 16, 【特許請求の範囲】, 段落【0065】, 【0082】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2009-511732 A (ヨンセイ ユニバーシティ インダストリー-アカデミック コーポレーション ファウンデーション) 2009. 03. 19, 【特許請求の範囲】, 段落【0060】, 実施例15 & WO 2008/004751 A1 & US 2009/0163693 A1 & KR 10-2008-0004204 A	1-17