

(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
2010年8月5日(05.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/087339 A1

- (51) 国際特許分類:
C07J 9/00 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) C09D 199/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050977
- (22) 国際出願日: 2010年1月26日(26.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-020592 2009年1月30日(30.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 慎司 (TANAKA, Shinji) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 村上 未来 (MURAKAMI, Miki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 福島 主也 (FUKUSHIMA, Kazuya) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 河野 直弥 (KAWANO, Naoya) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ALICYCLIC COMPOUND, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, COMPOSITION CONTAINING SAME AND RESIST PATTERN FORMATION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 脂環式化合物、その製造方法、それを含む組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

(57) Abstract: Disclosed are an alicyclic compound in which a cholic acid ester structure-containing group is bound to an adamantane skeleton, method for manufacturing the same, composition containing the same, and resist pattern formation method using the same, that provide an alicyclic compound which has superior solvent properties, light exposure sensitivity, resolution, roughness, and heat resistance, etc., and especially excellent dissolution inhibiting effect against development fluids, and is useful as a positive photoresist monomer or dissolution inhibitor used in semiconductor device fabrication, and that provide a method for manufacturing the same, composition containing the same, and resist pattern formation method using the same.

(57) 要約: アダマンタン骨格にコール酸類エステル構造含有基が結合した脂環式化合物、その製造方法、それを含む組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法により、半導体装置製造に用いられるポジ型フォトリソレジスト用モノマーあるいは溶解抑制剤などとして有用な、溶解特性、露光感度、解像度、ラフネス、耐熱性等に優れ、特に現像液に対する溶解抑制効果に優れた脂環式化合物、その製造方法、それを含む組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法を提供する。



WO 2010/087339 A1

明 細 書

発明の名称：

脂環式化合物、その製造方法、それを含む組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、脂環式化合物、その製造方法、それを含む組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法に関し、さらに詳しくは、ポジ型フォトレジストとして機能する脂環式化合物、すなわち、通常はアルカリ溶液への溶解抑止効果を有するが、光酸発生剤などにより酸分解を受けることにより、アルカリ可溶性となりうる脂環式化合物、その製造方法、それを含む組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子の微細化が進むに伴い、その製造におけるフォトリソグラフィ工程において、さらなる微細化が要求されており、KrF、ArFあるいはF₂エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応したフォトレジスト材料を用いて、微細パターンを形成させる方法が種々検討されている。そして、前記エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応できる新しいフォトレジスト材料の出現が望まれている。

フォトレジスト材料として、従来はフェノール樹脂をベースとするポリマーが数多く開発されてきたが、これらの材料は芳香族環を含むために光の吸収が大きく、微細化に対応できるだけのパターン精度を得ることができない。

また、溶解抑止効果を有する化合物として、ジアゾナフトキノン（DNQ）に代表されるフェノール系化合物も使用されてはいるが、上記ポリマーと同様に短波長の照射光では光の吸収のため、微細パターンの形成には限界がある。

[0003] このため、ArFエキシマレーザーによる半導体製造における感光性レジ

ストとしては、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートのような脂環式骨格を持った重合性化合物を共重合したポリマーが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

しかしながら、微細加工技術の更なる進歩に伴い、現時点では32 nm以下の線幅を実現しようとしているものの、従来の技術だけでは、露光感度、解像度、パターン形状、露光深度、表面荒れなどの種々の要求性能をクリアすることができていない。具体的には、LER、LWRと呼ばれるパターン表面の粗さ（ラフネス）やうねりといった平滑性の問題が顕在化してきた。また、近年の液浸露光による方法では、液浸媒体に起因するレジストパターンのディフェクト＝欠陥などの現像不良も散見される。さらには、13.5 nmの極端紫外線（EUV）を使用した半導体製造工程においては、スループットの向上の為に、より高感度のレジスト開発が望まれている。

従来技術を駆使することにより、それぞれの要求性能を改善することは可能になってきているものの、互いにトレードオフの関係にある「露光感度、解像度、表面荒れ」を同時に達成することが困難と言われている。その中で、低分子レジストといわれる単分子化合物は、従来のポリマー系化合物と異なり、露光感度と解像度のみならず、その分子サイズに由来する表面荒れが大きく低減できる材料として期待されている。

[0004] 低分子レジストとしては、例えば特許文献2～7には、リソグラフィーによる半導体製造用材料としてカリックスアレーン、カリックスレゾルシナレンなどのポリフェノール系の低分子化合物が開発されている。これらは合成が容易であるものの、芳香環を有するためにKrFやArFといった短波長の光源には、光の吸収により使用できない。通常、露光に使用できる波長は高圧水銀灯のg線またはi線、あるいは軟X線に限られる。

そこで現行の最先端の量産用露光技術であるArFエキシマレーザーに適用すべく、種々の脂環式低分子化合物がいくつか提案されている（特許文献8～11参照）。更には本発明者らも全脂環式の低分子化合物を開発している（特許文献12参照）。これらに記載の化合物群は全脂環式化合物である

ため高い透明性を有し、任意の光源でのリソグラフィーが可能である。さらには、アダマンタン骨格を有した熱安定性に優れた材料で熱的に余裕のあるプロセスを組むことができる。しかしながら、特定の化合物（特許文献12の化合物番号GR-5参照）においては現像液への溶解性が高く、膜減りしてしまい、希釈した現像液を使用する必要があるという課題があった。

一方で既存のポリマー系レジストによるリソグラフィー技術では溶解抑止剤として、各種の低分子化合物が提案されてきた（特許文献13～15参照）しかしながら、これらの化合物は分子量が小さすぎるため耐熱性が低く、昨今の高温化された半導体製造プロセスには不向きな材料と言える。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平4-39665号公報

特許文献2：米国特許第6,093,517号明細書

特許文献3：特開2004-191913号公報

特許文献4：特開2005-075767号公報

特許文献5：特開2007-197389号公報

特許文献6：特許第4076789号

特許文献7：特開2008-089709号公報

特許文献8：特開2007-191468号公報

特許文献9：特開2007-193328号公報

特許文献10：特開2007-210996号公報

特許文献11：特開2007-316508号公報

特許文献12：国際公開WO2007/094784号

特許文献13：特開2001-183839号公報

特許文献14：特開2005-055864号公報

特許文献15：特開2008-116720号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記のような状況下で、半導体装置製造に用いられるポジ型フォトリソスト用モノマーあるいは溶解抑制剤などとして有用な、溶解特性、露光感度、解像度、ラフネス、耐熱性等に優れ、特に現像液に対する溶解抑制効果に優れた脂環式化合物、その製造方法、それを含む組成物及びそれを用いた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ものである。

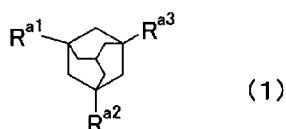
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、アダマンタン骨格にコール酸類エステル構造含有基が結合した脂環式化合物を用いることで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

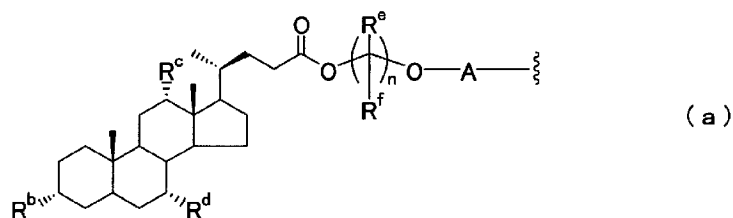
1. 下記一般式（1）で表される脂環式化合物、

[化1]



（式中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立に、下記一般式（a）で表わされるコール酸類エステル構造含有基である。）

[化2]



（式中、 R^b は、水酸基又は下記一般式（b1）～（b5）のいずれかで示される炭素数2～30の酸素含有有機基を示す。 R^c 及び R^d は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基又は下記一般式（b1）～（b5）のいずれかで示される炭素数2～30の酸素含有有機基を示し、 R^e 及び R^f は、それぞれ独立に、

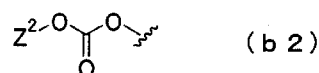
水素原子、あるいは、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、n は、1 又は 2 を示す。A は、単結合又は炭素数 1 ～ 5 の二価の炭化水素基を示す。但し、R^b、R^c及び R^dが 3 つ同時に水酸基である場合はない。)

[化3]



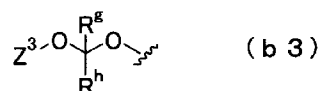
(式中、Z¹は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[化4]



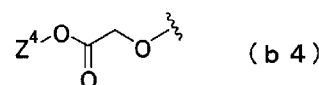
(式中、Z²は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[化5]



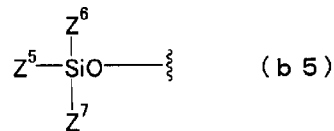
(式中、Z³は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 9 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基であり、R^g及び R^hは、それぞれ独立に、水素原子あるいはヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[化6]



(式中、Z⁴は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

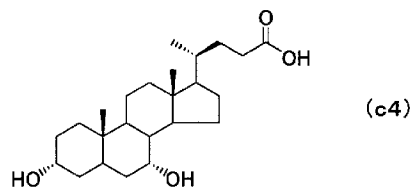
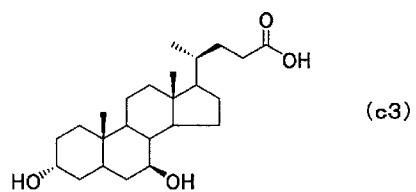
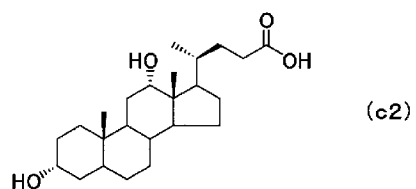
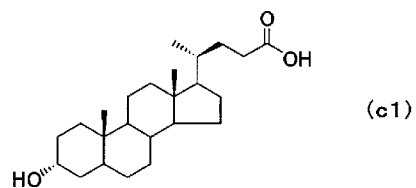
[化7]



(式中、 $Z^5 \sim Z^7$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

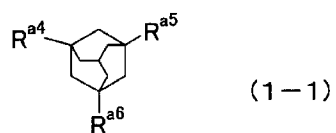
- [0008] 2. 前記一般式 (a) における R^e 及び R^f が水素原子であり、かつ、A が単結合である上記1記載の脂環式化合物、
3. 前記一般式 (a) における n が1であり、 R^e 及び R^d が、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基である上記1又は2記載の脂環式化合物、
4. 前記一般式 (a) における R^b が、前記一般式 (b1) で表わされる酸素含有有機基であって、 R^e 及び R^d が水酸基である上記1～3のいずれかに記載の脂環式化合物、
5. 前記一般式 (a) における R^b が水酸基である上記1～3のいずれかに記載の脂環式化合物、
- [0009] 6. 下記一般式 (c1) ～ (c4) のいずれかで示されるコール酸類と、1, 3, 5-トリス (ビニルオキシ) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (ハロゲノメトキシ) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (ビニルオキシメチル) アダマンタン及び1, 3, 5-トリス (メチルチオメトキシ) アダマンタンから選択される1種以上とを反応させることを特徴とする上記1、2、3又は5記載の脂環式化合物の製造方法、

[化8]



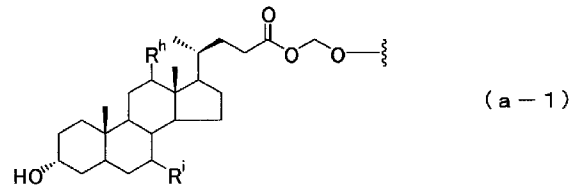
[0010] 7. 下記一般式（1-1）で示される脂環式化合物と、下記一般式（d1）～（d5）のいずれかで示される酸素含有有機化合物1種以上とを反応させることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の脂環式化合物の製造方法、

[化9]



（式中、 $R^{a4} \sim R^{a6}$ は、それぞれ独立に、下記一般式（a-1）で表わされるコール酸類エステル構造含有基である。）

[化10]



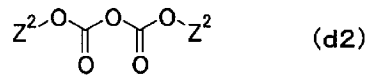
(式中、 R^h 及び R^i は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基である。)

[化11]



(式中、 Z^1 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[化12]



(式中、 Z^2 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[化13]



(式中、 Z^3 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～9の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基であり、 R^g 及び R^h は、それぞれ独立に、水素原子あるいはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[化14]



(式中、 Z^4 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

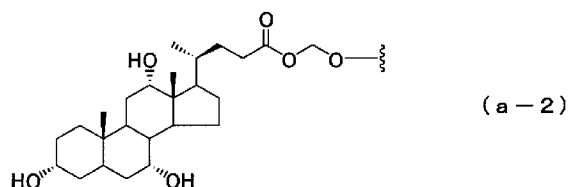
[化15]



(式中、 $Z^5 \sim Z^7$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[0011] 8. 前記一般式 (1-1) における $R^{a4} \sim R^{a6}$ が、下記一般式 (a-2) で表わされるコール酸類エステル構造含有基である上記 7 記載の脂環式化合物の製造方法、

[化16]



9. 上記 1 ～ 5 のいずれかに記載の脂環式化合物を含有することを特徴とする組成物、

10. さらに溶媒及び酸発生剤を含有する上記 9 記載の組成物、

11. さらにクエンチャーを含有する上記 9 又は 10 記載の組成物、

12. ポジ型レジスト組成物である上記 9 ～ 11 のいずれかに記載の組成物、及び

13. 上記 9 ～ 12 のいずれかに記載の組成物をポジ型レジストとして用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜を露光する工程と、該レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法、

を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明の脂環式化合物は、溶解特性、露光感度、解像度、ラフネス、耐熱性等に優れ、特に現像液に対する溶解抑止効果に優れる。

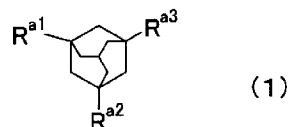
図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例 7 ～ 12 及び比較例 1 で形成されたレジスト膜における溶解抑止効果を比較する図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、下記一般式 (1) で表される脂環式化合物を提供する。

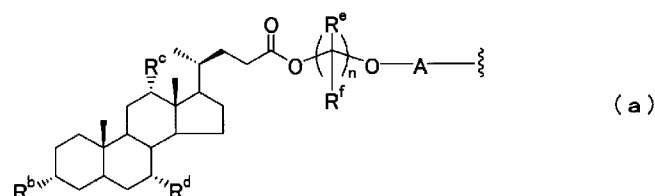
[化17]



(式中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立に、下記一般式 (a) で表わされるコール酸類エステル構造含有基である。)

上記一般式 (1) における $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、互いに同一であっても異なってもよいが、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ が全て同一のコール酸類エステル構造含有基であることが好ましい。

[0015] [化18]



[0016] 上記一般式 (a) における R^b は、水酸基又は下記一般式 (b 1) ～ (b 5) のいずれかで示される炭素数 2 ～ 30 の酸素含有有機基を示し、好ましくは水酸基又は下記一般式 (b 1) ～ (b 5) のいずれかで示される炭素数 2 ～ 30 の酸素含有有機基であり、より好ましくは水酸基又は下記一般式 (b 1) で示される炭素数 2 ～ 15 の酸素含有有機基である。

上記一般式 (a) における R^e 及び R^d は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基又は下記一般式 (b 1) ~ (b 5) のいずれかで示される炭素数 2 ~ 30 の酸素含有有機基を示し、好ましくは水素原子、水酸基又は下記一般式 (b 1) ~ (b 5) のいずれかで示される炭素数 2 ~ 15 の酸素含有有機基であり、より好ましくは水素原子又は水酸基である。

上記一般式 (a) における R^e 及び R^f は、それぞれ独立に、水素原子、あるいは、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、好ましくは水素原子、あるいは、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基であり、より好ましくは水素原子である。

上記一般式 (a) における n は、1 又は 2 を示し、好ましくは 1 を示す。

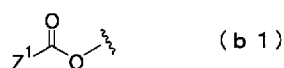
上記一般式 (a) における A は、単結合又は炭素数 1 ~ 5 の二価の炭化水素基を示し、好ましくは単結合を示す。

但し、上記一般式 (a) において、 R^b 、 R^e 及び R^d が 3 つ同時に水酸基である場合はない。

[0017] 上記一般式 (a) において R^e 及び R^f で示されるヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基の具体例としては、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、 n -ヘプチル基等の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐状炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の環状炭化水素基が挙げられる。 R^e 及び R^f が有するヘテロ原子の具体例としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

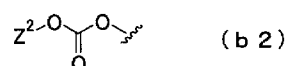
上記一般式 (a) において A で示される炭素数 1 ~ 5 の二価の炭化水素基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基及びペンタメチレン基が挙げられる。

[0018] [化19]



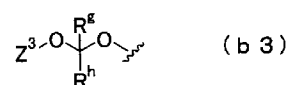
[0019] 上記一般式 (b 1) における Z^1 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、好ましくは、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。

[0020] [化20]



[0021] 上記一般式 (b 2) における Z^2 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、好ましくは、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。

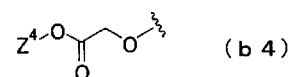
[0022] [化21]



[0023] 上記一般式 (b 3) における Z^3 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 9 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、好ましくは、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。

上記一般式 (b 3) における R^g 及び R^h は、それぞれ独立に、水素原子あるいはヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、好ましくは、水素原子あるいは炭素数 1 ～ 5 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。

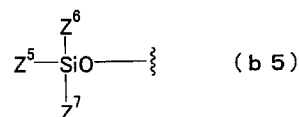
[0024] [化22]



[0025] 上記一般式 (b 4) における Z^4 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、好ましくは、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。

[0026]

[化23]



[0027] 上記一般式（b5）における $Z^5 \sim Z^7$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、好ましくは、炭素数1～5の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。

[0028] 上記一般式（b1）において Z^1 で示されるヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基、上記一般式（b2）において Z^2 で示されるヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基、上記一般式（b3）において Z^3 で示されるヘテロ原子を有してもよい炭素数1～9の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基、上記一般式（b3）において R^g 及び R^h で示されるヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基、上記一般式（b4）において Z^4 で示されるヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基、及び上記一般式（b5）において $Z^5 \sim Z^7$ で示されるヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基の具体例としては、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、*n*-ヘプチル基等の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐状炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の環状炭化水素基が挙げられる。 $Z^1 \sim Z^7$ が有するヘテロ原子の具体例としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0029] 本発明の脂環構造含有化合物は、種々の方法により製造可能であり、代表的な例としては以下の製造方法A～Dが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

製造方法 A :

アダマンタン構造含有アルコールをアルデヒド類の存在下、ハロゲン化水素ガスで反応させることによりハロゲン化アルキルエーテル体を得て、このハロゲン化アルキルエーテル体と、コール酸類とのエステル化反応を行う方法。

製造方法 B :

アダマンタン構造含有アルコールをアルキルスルホキシド及び酸無水物の存在下でアルキルチオアルキルエーテル体を得て、ハロゲン化剤によりハロゲン化アルキルエーテル体とし、さらに、このハロゲン化アルキルエーテル体と、コール酸類とのエステル化反応を行う方法。

製造方法 C :

酸触媒存在下、アダマンタン構造含有ビニルエーテルと、コール酸類とのエステル化反応を行う方法。

製造方法 D :

酸素含有有機化合物を用いて、前記製造方法 A ～ C で得られた脂環式化合物の水酸基保護反応を行う方法。

[0030] (製造方法 A)

上記製造方法 A におけるアダマンタン構造含有アルコールとしては、例えば、1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3, 5-トリス(ヒドロキシメチル)アダマンタンなどが挙げられる。

製造方法 A におけるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドなどの直鎖状または分岐状の脂肪族アルデヒドが挙げられ、1 種または 2 種以上を用いることができる。

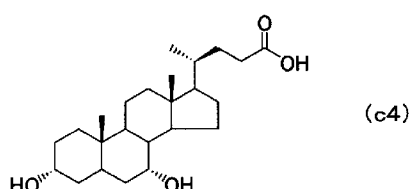
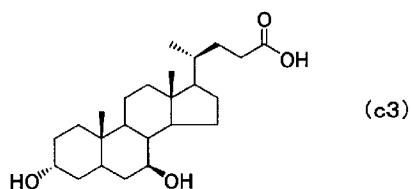
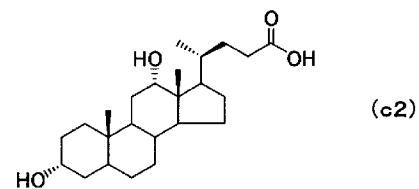
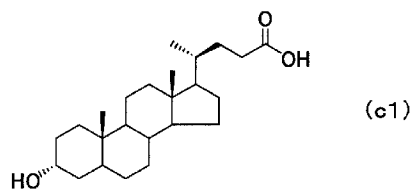
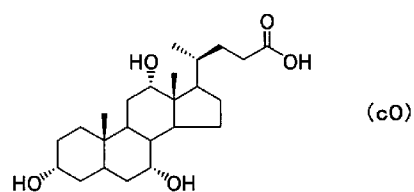
製造方法 A におけるハロゲン化水素ガスとしては、例えば、フッ化水素ガス、塩化水素ガス、臭化水素ガスのような単体ガスまたはこれらの混合ガスが挙げられる。

製造方法 A におけるコール酸類としては、例えば、下記式 (c O) で示さ

れるコール酸、下記式（c1）で示されるリトコール酸、下記式（c2）で示されるデオキシコール酸、下記式（c3）で示されるウルソデオキシコール酸、下記式（c4）で示されるケノデオキシコール酸などの飽和コール酸類縁体が挙げられ、1種または2種以上を用いることができる。

但し、コール酸類として、下記式（c0）で示されるコール酸を用いた場合、上記一般式（a）を満たす本発明の脂環式化合物が得られないため、さらに後述の製造方法Dを行う必要がある。

[0031] [化24]



[0032] 製造方法Aにおけるハロゲン化アルキルエーテル体は、アダマンタン構造含有アルコールをアルデヒド類の存在下、ハロゲン化水素ガスで反応させることにより得られる。このとき、有機溶媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、有機溶媒を使用する場合には、アダマンタン構造含有アルコー

ルの飽和溶解度以下であれば特に限定はしないが、基質濃度が0.1モル／リットル～10モル／リットルとなるように調節することが好ましい。基質濃度が0.1モル／リットル以上であると、通常の反応器で必要な量が得られるため、経済的に好ましく、基質濃度が10モル／リットル以下であると、反応液の温度制御が容易となり好ましい。

使用できる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、などの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）などのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒が挙げられ、ハロゲン化水素ガスの溶存量が高いハロゲン系溶媒が好ましく、これらを1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

また、反応温度は任意の温度をとれるが、高すぎるとハロゲン化水素ガスの溶解度が低下し、低すぎると反応自体の進行が遅くなるので、0℃～40℃が好ましい。

圧力は任意の圧力をとれるが、加圧条件では副反応の制御も必要となるため、常圧が好ましい。また、圧力が高すぎる場合は特別な耐圧装置が必要となり、経済的でない。

このようにして得られるハロゲン化アルキルエーテル体の具体例としては、1, 3, 5-トリス（ハロゲノメトキシ）アダマンタン等が挙げられる。

[0033] 製造方法Aにおけるエステル化反応は、ハロゲン化アルキルエーテル体と、コール酸類とを反応させることにより行うことができる。また、有機溶媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、有機溶媒を使用する場合には、基質濃度が0.1モル／リットル～10モル／リットルとなるように調節することが好ましい。基質濃度が0.1モル／リットル以上であると、通常の反応器で必要な量が得られるため、経済的に好ましく、基質濃度が10モル／リットル以下であると、反応液の温度制御が容易となり好ましい。使用できる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチルシ

クロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）、などのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒、DMF（N，N－ジメチルホルムアミド）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N－メチル－2－ピロリドン（NMP）、ヘキサメチルリン酸トリアミド（HMPA）、ヘキサメチル亜リン酸トリアミド（HMPT）、二硫化炭素などの非プロトン極性溶媒が挙げられ、これらを1種又は2種以上を混合して用いてもよい。上記塩基としては水素化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酸化銀、燐酸ナトリウム、燐酸カリウム、燐酸一水素二ナトリウム、燐酸一水素二カリウム、燐酸二水素一ナトリウム、燐酸二水素一カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムt－ブトキシド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N，N－ジメチルアミノピリジン、1，5－ジアザビシクロ〔4，3，0〕ノナー5－エン（DBN）、1，8－ジアザビシクロ〔5，4，0〕ウンデカー7－エン（DBU）などの無機塩基および有機アミンが用いられる。

上記エステル化反応後、反応生成液は水と有機層に分離し、必要に応じて水層から生成物を抽出する。反応液から溶媒を減圧留去することで、本発明の脂環式化合物が得られる。必要に応じて精製してもよいし、精製することなく反応液を次の反応に供してもよい。精製方法としては、蒸留、抽出洗浄、晶析、再沈、活性炭吸着、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなど一般的な精製方法の中から、製造スケール、必要な純度を考慮して、選択することができるが、比較的低温での取扱いが可能であり、一度に多量のサンプルを処理できるため、抽出洗浄、晶析または再沈による方法が好ましい。特に使用した原料を、本発明である脂環式化合物から除去する方法としては種々の方法が採用され得るが、操作性や経済的な視点から、脂環式化合物に対する貧溶媒を用いて原料を洗浄する方法が好ましい。脂環式化合物に対する貧

溶媒の中でも、沸点が低いものが好ましく、代表的にはジエチルエーテル、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどが挙げられる。

[0034] (製造方法B)

上記製造方法Bにおけるアダマンタン構造含有アルコール及びコール酸類としては、前記製造方法Aと同様のものが用いられる。

製造方法Bにおけるアルキルスルホキシドとしては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジ-*n*-プロピルスルホキシド、ジイソプロピルスルホキシド、ジ-*n*-ブチルスルホキシド、ジイソブチルスルホキシド、ジ-*sec*-ブチルスルホキシド、ジ-*tert*-ブチルスルホキシド、ジイソペンチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、メチル-*tert*-ブチルスルホキシドなどの対称または非対称の脂肪族スルホキシドが挙げられ、1種または2種以上を用いることができるが、反応生成物の単一性を考慮すると、好ましくは、対称脂肪族スルホキシドがよく、短鎖長アルキル基のジメチルスルホキシドがより好ましい。

製造方法Bにおける酸無水物としては、例えば、無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、イソ酪酸無水物、吉草酸無水物、ピバリン酸無水物、安息香酸無水物、クロロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物などの脂肪族または芳香族カルボン酸無水物が挙げられ、1種または2種以上を用いることができる。

製造方法Bにおけるハロゲン化剤としては、例えば、塩化チオニル、塩化スルフリル、臭化チオニル、臭化スルフリル、塩化臭化チオニル、塩化臭化スルフリル、などのハロゲン化硫黄化合物や、三塩化リン、三臭化リン、三ヨウ化リン、三塩化リン酸、三臭化リン酸、五塩化リン、五臭化リンなどのハロゲン化リン化合物が挙げられ、1種または2種以上を用いることができる。

[0035] 製造方法Bにおけるアルキルチオアルキルエーテル体は、アダマンタン構造含有アルコールをアルキルスルホキシドおよび酸無水物の存在下、反応させることにより得られる。このとき、有機溶媒の存在下又は不存在下で行う

ことができるが、通常はアルキルスルホキシドおよび酸無水物を反応試剤かつ溶媒として大過剰使用することにより反応は進行する。別途、有機溶媒を使用する場合には、基質濃度が1モル／リットル～10モル／リットルとなるように調節することが好ましい。基質濃度が1モル／リットル以上であると、通常の反応器で必要な量が得られるため、経済的に好ましく、基質濃度が10モル／リットル以下であると、反応液の温度制御が容易となり好ましい。使用できる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、THF（テトラヒドロフラン）、ジオキサン、DME（ジメトキシエタン）などのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒が挙げられ、これらを1種又は2種以上を混合して用いてもよい。反応温度は任意の温度をとれるが、高すぎると副反応による選択率低下がおき、低すぎると反応自体の進行が遅くなるので、室温～60℃が好ましい。圧力は任意の圧力をとれるが、加圧条件では副反応の制御も必要となるため、常圧が好ましい。圧力が高すぎる場合は特別な耐圧装置が必要となり、経済的でない。

このようにして得られるアルキルチオアルキルエーテル体の具体例としては、1, 3, 5-トリス（メチルチオメトキシ）アダマンタン等が挙げられる。

[0036] 製造方法Bにおけるハロゲン化アルキルエーテル体は、上記アルキルチオアルキルエーテル体をハロゲン化剤と反応させることにより得られる。このとき、有機溶媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、ハロゲン化剤を反応試剤かつ溶媒として大過剰使用してもよい。別途、有機溶媒を使用する場合には、基質濃度が0.1モル／リットル～10モル／リットルとなるように調節することが好ましい。基質濃度が0.1モル／リットル以上であると、通常の反応器で必要な量が得られるため、経済的に好ましく、基質濃度が10モル／リットル以下であると、反応液の温度制御が容易となり好ましい。使用できる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン

、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）などのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒が挙げられ、これらを1種又は2種以上を混合して用いてもよい。反応温度は任意の温度をとれるが、高すぎると副反応による選択率低下がおき、低すぎると反応自体の進行が遅くなるので、室温～100℃が好ましい。圧力は任意の圧力をとれるが、加圧条件では副反応の制御も必要となるため、常圧が好ましい。圧力が高すぎる場合は特別な耐圧装置が必要となり、経済的でない。

このようにして得られるハロゲン化アルキルエーテル体の具体例としては、1, 3, 5-トリス（ハロゲノメトキシ）アダマンタン等が挙げられる。

製造方法Bにおけるエステル化反応は、前記製造方法Aにおけるエステル化反応と同様にして行うことができる。

[0037] （製造方法C）

上記製造方法Cにおけるアダマンタン構造含有ビニルエーテルとしては、例えば、1, 3, 5-トリス（ビニルオキシ）アダマンタン、1, 3, 5-トリス（ビニルオキシメチル）アダマンタンなどが挙げられる。

製造方法Cにおけるコール酸類としては、上記製造方法Aと同様のものが用いられる。

製造方法Cにおける酸触媒としては、ルイス酸、ブレンステッド酸、アレニウス酸などで定義される任意の有機および無機の酸が挙げられるが、好ましくは、ギ酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのブレンステッド酸が挙げられる。

[0038] 上記製造方法Cでは、酸触媒存在下、アダマンタン構造含有ビニルエーテルと、コール酸類とを反応させる。このとき、有機溶媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、有機溶媒を使用する場合には、アダマンタン構造含有ビニルエーテルの飽和溶解度以下であれば特に限定はしないが、基質濃

度が0.1モル／リットル～10モル／リットルとなるように調節することが好ましい。基質濃度が0.1モル／リットル以上であると、通常の反応器で必要な量が得られるため、経済的に好ましく、基質濃度が10モル／リットル以下であると、反応液の温度制御が容易となり好ましい。

使用できる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、などの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）などのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒が挙げられ、ハロゲン化水素ガスの溶存量が高いハロゲン系溶媒が好ましく、これらを1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

また、反応温度は任意の温度をとれるが、高すぎるとアダマンタン構造含有ビニルエーテル同士が重合する副反応が起きてしまい、低すぎると反応自体の進行が遅くなるので、0℃～40℃が好ましい。

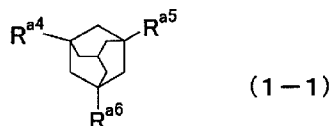
圧力は任意の圧力をとれるが、加圧条件では副反応の制御も必要となるため、常圧が好ましい。また、圧力が高すぎる場合は特別な耐圧装置が必要となり、経済的でない。

[0039] （製造方法D）

上記製造方法A～Cによって得られた脂環式化合物に対して、以下に示す水酸基保護反応を行ってもよい。特に、上記製造方法A～Cにおいて、コール酸類として上記式（c0）で示されるコール酸を用いた場合等、脂環式化合物の上記一般式（a）におけるR^b、R^c及びR^dが3つ同時に水酸基である場合には、以下の水酸基保護反応を行う必要がある。

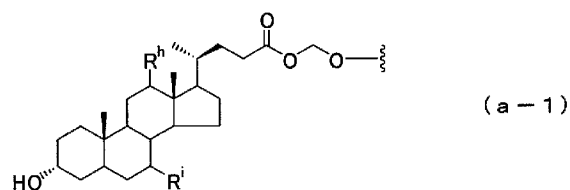
[0040] 製造方法Dに用いられる脂環式化合物としては、下記一般式（1-1）で示されるものが好ましい。

[化25]



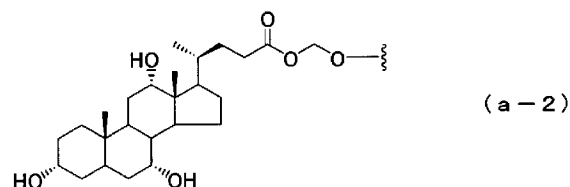
(式中、 $R^{a4} \sim R^{a6}$ は、それぞれ独立に、下記一般式 (a-1) で表わされる
 コール酸類エステル構造含有基であり、好ましくは下記式 (a-2) で表わ
 されるコール酸類エステル構造含有基である。)

[0041] [化26]



明細 (式中、 R^h 及び R^i は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基である。)

[0042] [化27]



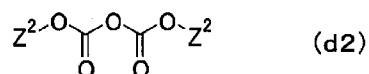
[0043] 製造方法Dにおける酸素含有有機化合物は、下記一般式 (d 1) で示され
 るカルボン酸ハライド類、下記一般式 (d 2) で示される炭酸エステル無水
 物、下記一般式 (d 3) で示されるハロゲン化アルキルエーテル類、下記一
 般式 (d 4) で示されるハロゲン化酢酸エステル類および下記一般式 (d 5
) で示されるシリルハライド類から選択される1種以上が用いられる。

[0044] [化28]



(式中、 Z^1 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状
 または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[0045] [化29]



(式中、 Z^2 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[0046] [化30]



(式中、 Z^3 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～9の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基であり、 R^g 及び R^h は、それぞれ独立に、水素原子あるいはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[0047] [化31]



(式中、 Z^4 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[0048] [化32]



(式中、 $\text{Z}^5 \sim \text{Z}^7$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[0049] 上記製造方法Dにおける水酸基保護反応では、上記製造方法A～Cで得られた脂環式化合物の水酸基に対して、酸素含有有機化合物を反応させる。こ

のとき、有機溶媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、有機溶媒を使用する場合には、脂環式化合物の飽和溶解度以下であれば特に限定はしないが、基質濃度が0.1モル／リットル～10モル／リットルとなるように調節することが好ましい。基質濃度が0.1モル／リットル以上であると、通常の反応器で必要な量が得られるため、経済的に好ましく、基質濃度が10モル／リットル以下であると、反応液の温度制御が容易となり好ましい。

使用できる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、などの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）などのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒が挙げられ、ハロゲン化水素ガスの溶存量が高いハロゲン系溶媒が好ましく、これらを1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

また、反応温度は任意の温度をとれるが、高すぎると既存のエステル結合やアセタール結合の分解が起きてしまい、低すぎると反応自体の進行が遅くなるので、0℃～40℃が好ましい。

圧力は任意の圧力をとれるが、加圧条件では副反応の制御も必要となるため、常圧が好ましい。また、圧力が高すぎる場合は特別な耐圧装置が必要となり、経済的でない。

[0050] 本発明はまた、上記本発明の脂環式化合物を含有する組成物も提供する。

本発明の組成物は、さらに溶媒、酸発生剤、クエンチャー、各種添加剤等を含有することが好ましい。

本発明の組成物は、種々の用途、例えば、回路形成材料（半導体製造用レジスト、プリント配線板など）、画像形成材料（印刷版材、レリーフ像など）などに利用できるが、特にフォトリソグラム組成物として用いることが好ましく、ポジ型フォトリソグラム組成物として用いることがより好ましい。

[0051] 本発明はさらに、上記本発明の組成物からなるポジ型レジスト組成物をも提供する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、本発明の脂環構造含有化合物を含有するものであれば特に限定されないが、本発明のポジ型レジスト組成物の全量基準で、本発明の脂環構造含有化合物を2～50質量%含有するものが好ましく、5～15質量%含有するものがより好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記脂環構造含有化合物以外に、光酸発生剤（PAG）や有機アミンなどのクエンチャー、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを添加することができる。

[0052] 光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントレートなどが挙げられる。

これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。さらにこれらの光酸発生剤は熱酸発生剤としても使用できる。

本発明のポジ型レジスト組成物における光酸発生剤の使用量は、光照射

により生成する酸の強度や前記脂環構造含有化合物の含有量などに応じて適宜選択できるが、例えば、前記脂環構造含有化合物の全量 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 30 質量部、より好ましくは 1 ~ 25 質量部、さらに好ましくは 2 ~ 20 質量部の光酸発生剤を含有する。

[0053] クエンチャーは、脂肪族アミン、環式アミン、芳香族アミン等の公知のものから任意に用いれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1 つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が 1 ~ 20 であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも 1 つを、炭素数 20 以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

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

に好ましい。

[0054] 環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

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

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

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミンなどが挙げられる。

その他の脂肪族アミンとしては、トリス（2-メトキシメトキシエチル）アミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシメトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-エトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-エトキシプロポキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-〔2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕エチル〕アミン等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明のレジスト組成物中におけるクエンチャーの使用量は、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるため適宜選択できるが、例えば、前記脂環式化合物100質量部に対して、好ましくは0～10質量部、より好ましくは0.01～5.0質量部のクエンチャーを含有する。

[0055] 本発明のポジ型レジスト組成物は、前記脂環構造含有化合物と光酸発生剤

、クエンチャー及び必要に応じて前記有機溶媒等を混合し、必要に応じて夾雑物をフィルターなどの慣用の固体分離手段により除去することにより調製できる。このポジ型レジスト組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

本発明は、必要に応じて支持体上に疎水化処理をする工程と、上記ポジ型レジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜を選択露光する工程と、選択露光されたレジスト膜をアルカリ現像処理してレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法をも提供する。

上記疎水化処理に使用される疎水化処理剤は、公知のものから任意に用いれば良く、例えば、好ましくはビス（アルキルシリル）アミン、より好ましくはヘキサメチルジシラザン（HMDS）である。

上記支持体としては、シリコンウエハー、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトリソレジスト組成物の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば、好ましくは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

レジスト膜を選択露光する工程には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）、軟X線などが使用される。露光エネルギーは、例えば $0.1 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度である。

上記ポジ型レジスト組成物に含まれる脂環式化合物は、アセタール構造を有するため、酸分解機能を有する。従って、上記選択露光により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により前記脂環式化合物に基づく構造のうちアセタール構造部分が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基や水酸

基が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液を用いて現像処理を行なうことで、所定のパターンを精度よく形成できる。

実施例

[0056] 以下、本発明について実施例及び比較例を示してより具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

なお、各種分析方法は以下に示すようにして行った。

[ガスクロマトグラフ（GC）]

アジレント社製 6850シリーズを使用して分析した。

[核磁気共鳴分光法（NMR）]

溶媒としてクロロホルム- d またはジメチルスルホキシド- d_6 を使用し、日本電子株式会社製 JNM-ECA500で測定した。

[ガスクロマトグラフー質量分析（GC-MS）]

株式会社島津製作所製 GCMS-QP2010を使用してEI法にて測定した。

[減衰全反射赤外分光法（ATR-FTIR）]

パーキンエルマー社製 Spectrum Oneを使用して、フーリエ変換ー全反射法（FT-ATR）にて測定した。

[ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）]

東ソー株式会社製 HLC-8220GPCで測定した。

[示差走査熱量分析（DSC）]

エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 EXSTAR DSC7020を用いて測定した。

[熱重量／示差熱分析（TG／DTA）]

エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 EXSTAR TG／DTA7200を用いて測定した。

[膜厚及び規格化膜厚]

光学式膜厚計（フィルメトリクス株式会社製 F20-UV、または、大塚電子株式会社製 FE-3000）または接触式膜厚計（株式会社小坂研

究所製 E T - 4 0 0 0 A) を用いて膜厚を測定し、現像前の膜厚を 1. 0 0 として規格化膜厚を算出した。

[0057] 実施例 1 (トリリトコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの合成)

50 ミリリットルニロフラスコに、国際公開公報 WO 2007094784 A に記載の方法で合成した 1, 3, 5-トリリス (メチルチオメトキシ) アダマンタン [式量: 364. 59, 1823 mg, 5 mmol] を入れ、塩化チオニル [式量: 118. 97, 1. 32 ミリリットル, 18 mmol] をゆっくり滴下した後 2 時間攪拌した。残った塩化チオニルを真空ポンプにて除去した。

テトラヒドロフラン (THF) 20 ミリリットルに溶かしたリトコール酸 [式量: 376. 57, 5649 mg, 15 mmol, 1. 0 当量] をキャヌラーを使用して滴下し、さらに THF 5 ミリリットル 2 回で洗い込んだ。続いて、トリエチルアミン [式量: 101. 19, $d=0. 726$, 2. 51 ミリリットル, 18. 0 mmol, 1. 2 当量] を滴下すると、速やかに反応液が白濁し、わずかに発熱がみられた。引き続き 20 時間攪拌の後、水 50 ミリリットルを加えて反応を止めた。反応混合液に THF 20 ミリリットルとジエチルエーテル 100 ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。水層に再びジエチルエーテル 50 ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。これをさらに 2 回繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過の後、溶媒を留去した。溶媒を除去した残渣を THF 20 ミリリットルに溶かし、ジエチルエーテル 500 ミリリットルに滴下すると目的物であるトリリトコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの白色固体 [3. 051 mg, 2. 26 mmol, 単離収率 45. 2%] を得た。

[0058] <物性データ>

熱重量/示差熱分析法 (TG/DTA): $T_{d_5}=164. 8^{\circ}\text{C}$

減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR): 3313. 6, 2926

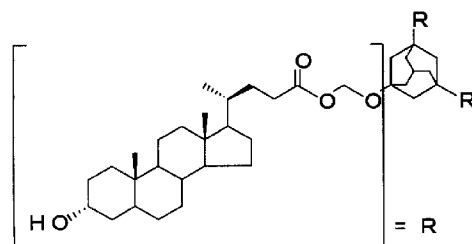
. 6, 2863.3, 1706.1, 1100.3, 1034.5

核磁気共鳴分光法 (NMR) :

$^1\text{H-NMR}$: 0.62 (s, 9H) 0.87~0.89 (m, 18H),
1.06~2.21 (m, 97H), 3.42~3.52 (br-s, 3H),
3.60~3.63 (m, 3H), 4.58~4.80 (m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$: 11.81 (a2), 18.07 (a1), 20.40,
23.16 (a3), 23.79, 25.13, 26.86,
27.70, 29.50, 30.64, 30.68, 34.27,
34.79, 35.33, 39.65, 39.94, 41.48,
42.26, 43.00, 52.30, 55.53, 56.04,
65.70, 67.01, 75.56, 81.98 (e),
174.78 (d)

[0059] [化33]



[0060] 実施例2 (トリス (3-アセチルコール酸) アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの合成)

200ミリリットルニロフラスコに国際公開公報WO2007094784Aに記載の方法で合成したトリコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチル [式量: 1445.98, 4340mg, 3mmol] を入れ、THF45ミリリットルに溶解させた。

上記溶液にアセチルクロライド [式量: 78.50, d=1.104, 0.64ミリリットル, 9mmol] をゆっくり滴下した。続いて、トリエチルアミン [式量: 101.19, d=0.726, 1.5ミリリットル, 1

0. 8 mmol, 1. 2 当量] を滴下すると、速やかに反応液が白濁し、わずかに発熱がみられた。引き続き 20 時間攪拌の後、水 50 ミリリットルを加えて反応を止めた。反応混合液に THF 50 ミリリットルとジエチルエーテル 100 ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。水層に再びジエチルエーテル 50 ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。これをさらに 2 回繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過の後、溶媒を留去した。溶媒を除去した残渣を THF 60 ミリリットルに溶かし、ジエチルエーテル 500 ミリリットルに滴下すると目的物であるトリス（3-アセチルコール酸） アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの白色固体を得た [4233 mg, 2. 693 mmol, 単離収率 89. 8%]。

[0061] <物性データ>

熱重量／示差熱分析法（TG／DTA）： $T_{d5}=249. 8^{\circ}\text{C}$

減衰全反射赤外分光法（ATR-FTIR）： 3450. 1, 2935. 0, 2859. 6, 1725. 5, 1090. 7, 1034. 1

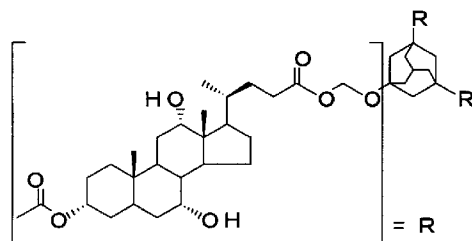
核磁気共鳴分光法（NMR）：

$^1\text{H-NMR}$ ： 0. 59~0. 64 (s, 9H), 0. 82 (s, 9H), 0. 93 (s, 9H), 1. 10~2. 40 (m, 87H), 2. 50 (s, 1H), 3. 19 (br-s, 3H), 3. 33 (br-s, 3H), 3. 62 (br-s, 3H), 3. 78 (br-s, 3H), 4. 09 (m, 6H), 4. 65 (m, 3H), 5. 22 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ： 10. 58, 12. 24, 16. 86, 22. 52, 22. 72, 26. 13, 26. 69, 27. 20, 28. 43, 30. 35, 30. 50, 30. 80, 34. 30, 34. 42, 34. 80, 34. 89, 35. 25, 36. 02, 41. 28, 41. 47, 45. 50, 45. 71, 46. 01, 66. 19, 70. 39, 70. 95, 76. 57, 86. 47, 1

72.64, 174.89

[0062] [化34]



[0063] 実施例3（トリス（3-（1-アダマンチルカルボニル）コール酸） アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの合成）

200ミリリットルニロフラスコに国際公開公報WO2007094784Aに記載の方法で合成したトリコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチル〔式量：1445.98, 2895mg, 2mmol〕を入れ、THF45ミリリットルに溶解させた。

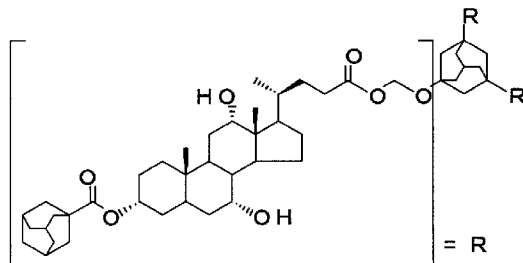
上記溶液に1-アダマンチルカルボニルクロライド〔式量：198.69, 1788mg, 9mmol〕をゆっくり滴下した。続いて、トリエチルアミン〔式量：101.19, d=0.726, 1.5ミリリットル, 10.8mmol, 1.2eq〕を滴下すると、速やかに反応液が白濁し、わずかに発熱がみられた。引き続き20時間攪拌の後、水50ミリリットルを加えて反応を止めた。反応混合液にTHF50ミリリットルとジエチルエーテル100ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。水層に再びジエチルエーテル50ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。これをさらに2回繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過の後、溶媒を留去した。溶媒を除去した残渣をTHF60ミリリットルに溶かし、ジエチルエーテル500ミリリットルに滴下すると目的物であるトリス（3-（1-アダマンチルカルボニル）コール酸） アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの白色固体〔2389mg, 1.24mmol, 単離収率61.8%〕を得た。

[0064] <物性データ>

熱重量／示差熱分析法 (TG/DTA): $T_{d_5}=270.5^{\circ}\text{C}$

減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR) : 3460.1, 2935.6, 2870.6, 1727.2, 1090.7, 1033.9

[0065] [1435]



[0066] 実施例 4 (トリス (3-シクロヘキシルカルボニルコール酸) アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの合成)

200ミリリットル二口フラスコに国際公開公報WO2007094784Aに記載の方法で合成したトリコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチル [式量: 1445.98, 2904 mg, 2 mmol] を入れ、THF 45ミリリットルに溶解させた。

上記溶液にシクロヘキシルカルボニルクロライド〔式量：146.61， $d=1.096$ ，1.2ミリリットル，9mmol〕をゆっくり滴下した。続いて、トリエチルアミン〔式量：101.19， $d=0.726$ ，1.5ミリリットル，10.8mmol，1.2当量〕を滴下すると、速やかに反応液が白濁し、わずかに発熱がみられた。引き続き20時間攪拌の後、水50ミリリットルを加えて反応を止めた。反応混合液にTHF50ミリリットルとジエチルエーテル100ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。水層に再びジエチルエーテル50ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。これをさらに2回繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過の後、溶媒を留去した。溶媒を除去した残渣をTHF60ミリリットルに溶かし、ジエチルエーテル500ミリリットルに滴下すると目的物であるトリス（3-シクロヘキシルカルボニルコール酸）アダマンタン-1，3，5-トリイルトリスオキシ

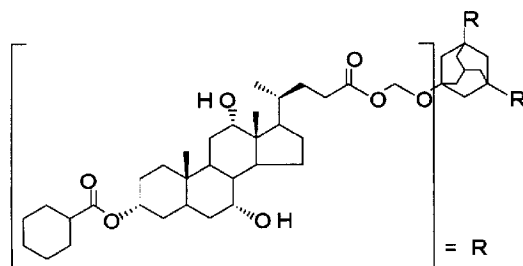
メチルの白色固体[2200mg, 1.24mmol, 単離収率61.7%]
を得た。

[0067] <物性データ>

熱重量／示差熱分析法 (TG/DTA): $T_{d5} = 165.3^{\circ}\text{C}$

減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR): 3425.4, 2935.
.8, 2868.3, 1713.0, 1091.7, 1034.1

[0068] [化36]



[0069] 実施例5 (トリデオキシコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの合成)

50ミリリットル二口フラスコに国際公開公報WO2007094784Aに記載の方法で合成した1, 3, 5-トリリス(メチルチオメトキシ)アダマンタン[式量: 364.59, 1823mg, 5mmol]を入れ、塩化チオニル[式量: 118.97, 1.2ミリリットル, 16.5mmol]をゆっくり滴下した後2時間撹拌した。残った塩化チオニルを真空ポンプにて除去した。

THF10ミリリットルに溶かしたデオキシコール酸[式量: 392.57, 5889mg, 15mmol, 1.0当量]をキャヌラーを使用して滴下し、さらにTHF5ミリリットル2回で洗い込んだ。続いて、トリエチルアミン[式量: 101.19, $d = 0.726$, 2.3ミリリットル, 16.5mmol, 1.1当量]を滴下すると、速やかに反応液が白濁し、わずかに発熱がみられた。引き続き20時間撹拌の後、水100ミリリットルを加えて反応を止めた。反応混合液にTHF100ミリリットルとジエチルエーテル200ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分け

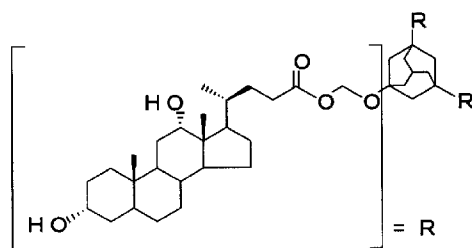
た。水層に再びジエチルエーテル50ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。これをさらに2回繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過の後、溶媒を留去した。溶媒を除去した残渣をTHF30ミリリットルに溶かし、ジエチルエーテル750ミリリットルに滴下すると目的物であるトリデオキシコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの白色固体を得た〔3939mg, 2.82mmol, 単離収率56.4%〕。

[0070] <物性データ>

熱重量／示差熱分析法 (TG/DTA): $Td_5 = 122.7^{\circ}\text{C}$

・減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR): 3423.8, 2933.3, 2863.0, 1709.6, 1090.1, 1033.0, 1017.3

[0071] [化37]



[0072] 実施例6 (トリウルソデオキシコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの合成)

50ミリリットル二口フラスコに国際公開公報WO2007094784Aに記載の方法で合成した1, 3, 5-トリス (メチルチオメトキシ) アダマンタン [式量: 364.59, 1823mg, 5mmol] を入れ、塩化チオニル [式量: 118.97, 1.2ミリリットル, 16.5mmol] をゆっくり滴下した後2時間攪拌した。残った塩化チオニルを真空ポンプにて除去した。THF10ミリリットルに溶かしたウルソデオキシコール酸 [式量: 392.57, 5889mg, 15mmol, 1.0当量] をキャヌーラーを使用して滴下し、さらにTHF5ミリリットル2回で洗い込んだ。続

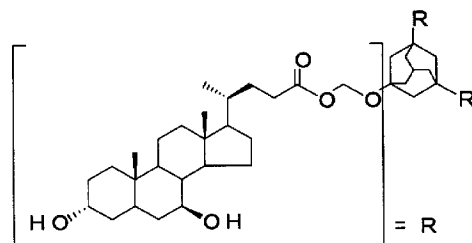
いて、トリエチルアミン〔式量：101.19， $d=0.726$ ，2.3ミリリットル，16.5mmol，1.1当量〕を滴下すると、速やかに反応液が白濁し、わずかに発熱がみられた。引き続き20時間攪拌の後、水100ミリリットルを加えて反応を止めた。反応混合液にTHF100ミリリットルとジエチルエーテル200ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。水層に再びジエチルエーテル50ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。これをさらに2回繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過の後、溶媒を留去した。溶媒を除去した残渣をTHF25ミリリットルに溶かし、ジエチルエーテル800ミリリットルに滴下すると目的物であるトリデオキシコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの白色固体を得た〔5230mg，3.74mmol，単離収率74.8%〕。

[0073] <物性データ>

熱重量／示差熱分析法（TG／DTA）： $T_{d_5}=118.6^{\circ}\text{C}$

・減衰全反射赤外分光法（ATR-FTIR）： 3423.8， 2932.0， 2864.7， 1709.1， 1092.6， 1013.6

[0074] [化38]



[0075] 実施例7（トリス（3-（オキシメトキシ-2，6-ノルボルナンカルボラクトンカルボニル）コール酸） アダマンタン-1，3，5-トリイルトリスオキシメチルの合成）

攪拌器，温度計及び塩化水素ガス導入用のノズルを取付けた2リットル3つ口フラスコに3-ヒドロキシ-2，6-ノルボルナンカルボラクトン〔式

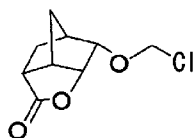
量：154.16, 1.297mol, 200g], パラホルムアルデヒド
 [式量：30.03, 1.687mol, 50.64g], 硫酸マグネシウム
 [式量：120.37, 1.297mmol, 156.1g] 及びジクロ
 ロメタン1, 300ミリリットルを加え、0℃に保ちながら攪拌した。塩化
 ナトリウム1, 070gと濃硫酸900ミリリットルを混合して発生させた
 塩化水素ガスをジクロロメタン溶液にノズルを通して5時間吹き込んだ。3
 時間攪拌後、反応液のGC-MS分析を行ったところ3-ヒドロキシー2,
 6-ノルボルナンカルボラクトンは完全に転化し、選択率96%で、3-クロ
 ロメトキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトンが得られていることを
 確認した。

<物性データ>

ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) :

204 (M^+ (^{37}Cl)), 1.83%), 202 (M^+ (^{35}Cl)), 5.39%
), 174 (9.29%), 167 (4.01%), 144 (15.
 11%), 138 (25.31%), 119 (13.04%), 10
 5 (100%), 80 (60.96%), 66 (44.62%), 5
 5 (16.02%)

[0076] [化39]



[0077] 50ミリリットル二口フラスコに、国際公開公報WO200709478
 4Aに記載の方法で合成したトリコール酸 アダマンタン-1, 3, 5-トリ
 イルトリスオキシメチル [式量：1445.98, 1000mg, 0.6
 9mmol] と、上述のようにして合成した3-クロロメトキシ-2, 6-
 ノルボルナンカルボラクトン [式量：202.63, 558mg, 2.48
 mmol, 1.2当量] を入れ、THF10ミリリットルに溶解させた。続
 いて、トリエチルアミン [式量：101.19, d=0.726, 0.4ミ

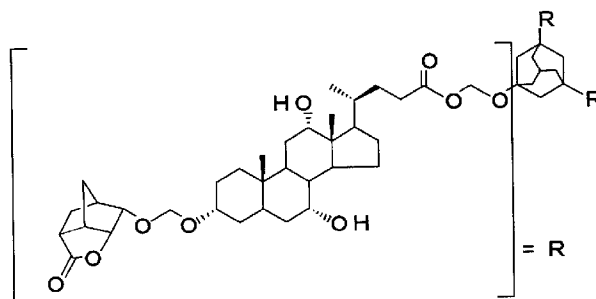
リリットル, 3. 1 mmol, 1. 25 当量] を滴下すると、速やかに反応液が白濁し、わずかに発熱がみられた。引き続き 20 時間攪拌の後、水 50 ミリリットルを加えて反応を止めた。反応混合液に THF 30 ミリリットルとジエチルエーテル 100 ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。水層に再びジエチルエーテル 50 ミリリットルを加え、震とう、静置の後、水層と有機層を分けた。これをさらに 2 回繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過の後、溶媒を留去した。溶媒を除去した残渣を THF 20 ミリリットルに溶かし、ジエチルエーテル 400 ミリリットルに滴下すると目的物であるトリス (3- (オキシメトキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトンカルボニル) コール酸) アダマンタン-1, 3, 5-トリイルトリスオキシメチルの白色固体 [1048 mg, 0. 54 mmol, 単離収率 78. 2%] を得た。

[0078] <物性データ>

熱重量/示差熱分析法 (TG/DTA) : $T_{d5} = 243. 3^{\circ}\text{C}$

減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR) : 3455. 1, 2937. 0, 2869. 3, 1780. 9, 1709. 1, 1089. 5, 1037. 4

[0079] [化40]



[0080] 実施例 8 (組成物の調製)

実施例 1 で得られた脂環式化合物 100 質量部に対し、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを 5 質量部加え、これらが 5 質量%になるようにシクロヘキサノンで溶解し、組成物を調製

した。ヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理したシリコンウエハー上に、調製した組成物を塗布し、110℃で、60秒間ベークを行い、レジスト膜を形成した。こうして得られたウエハーを水で希釈したテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液（2.38質量%）で30秒間現像した。このときのTMAH濃度に対する膜厚の変化を第1表及び図1に示す。

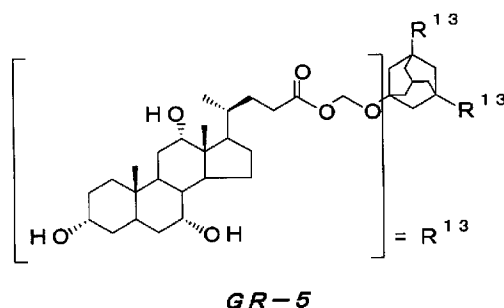
[0081] 実施例9～14（組成物の調製）

実施例1で得られた脂環式化合物に代えて、実施例2～7で得られた脂環式化合物をそれぞれ使用して組成物を調製し、調製した組成物を未処理のシリコンウエハー又はHMDS処理したシリコンウエハー上に塗布した以外は実施例8と同様にしてレジスト膜を形成し、現像した。このときのTMAH濃度に対する膜厚の変化を第1表及び図1に示す。

[0082] 比較例1（比較組成物の調製）

実施例8において、実施例1で得られた脂環式化合物に代えて、下記式で示される化合物GR-5を用い、シクロヘキサノンの代わりに乳酸エチルを用いて比較組成物を調製し、調製した比較組成物を未処理のシリコンウエハー上に塗布した以外は実施例8と同様にしてレジスト膜を形成し、現像した。このときのTMAH濃度に対する膜厚の変化を第1表及び図1に示す。

[0083] [化41]



[0084]

[表1]

第1表

		TMAH濃度 [質量%]											Siウエハー 処理
		希釈度 [—]											
		現像前	0.02	0.04	0.07	0.15	0.30	0.60	1.19	2.38			
脂環式 化合物		1/128	1/64	1/32	1/16	1/8	1/4	1/2	1/1				
実施例8	(実施例1)	119	119	118	117	116	121	116	118	117	HMDS		
実施例9	(実施例2)	125	125	126	128	128	120	126	128	125	HMDS		
実施例10	(実施例3)	110	113	114	115	112	110	110	109	108	HMDS		
実施例11	(実施例4)	105	108	110	109	106	108	107	106	5	未処理		
実施例12	(実施例5)	120	120	120	120	120	0	0	0	0	未処理		
実施例13	(実施例6)	115	118	119	118	116	117	0	0	0	未処理		
実施例14	(実施例7)	140	146	146	146	146	146	146	146	147	未処理		
比較例1	GR-5	130	133	128	2	0	0	0	0	0	未処理		
実施例8	(実施例1)	100	100	0.99	0.98	0.97	1.02	0.97	0.99	0.98	HMDS		
実施例9	(実施例2)	100	100	1.01	1.02	1.02	0.96	1.01	1.02	1.00	HMDS		
実施例10	(実施例3)	100	1.03	1.04	1.05	1.02	1.00	1.00	0.99	0.98	HMDS		
実施例11	(実施例4)	100	1.03	1.05	1.04	1.01	1.03	1.02	1.01	0.05	未処理		
実施例12	(実施例5)	100	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	未処理		
実施例13	(実施例6)	100	1.03	1.03	1.03	1.01	1.02	0.00	0.00	0.00	未処理		
実施例14	(実施例7)	100	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.05	未処理		
比較例1	GR-5	100	1.02	0.98	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	未処理		

[0085] このように本発明の実施例8～14で調製された組成物を用いて形成されたレジスト膜は、比較例1で調製された比較組成物を用いて形成されたレジスト膜と比較して、より高濃度のTMAH溶液においても、膜厚が維持され

ることが確認された。特に実施例 1 ～ 3 及び 7 で調製された組成物を用いて形成されたレジスト膜は、TMAH標準濃度（2.38質量%）においても膜厚が維持された。

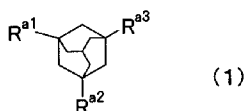
産業上の利用可能性

[0086] 以上詳細に説明したように、本発明の脂環式化合物は、ポジ型レジスト組成物用途に有用である。

請求の範囲

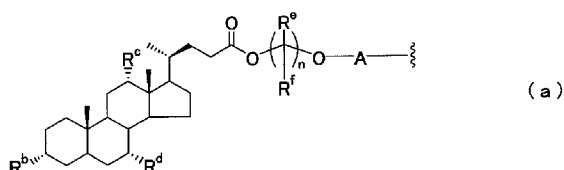
[請求項1] 下記一般式（１）で表される脂環式化合物。

[化1]



（式中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立に、下記一般式（a）で表わされるコール酸類エステル構造含有基である。）

[化2]



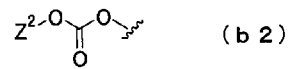
（式中、 R^b は、水酸基又は下記一般式（b 1）～（b 5）のいずれかで示される炭素数 2 ～ 30 の酸素含有有機基を示す。 R^c 及び R^d は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基又は下記一般式（b 1）～（b 5）のいずれかで示される炭素数 2 ～ 30 の酸素含有有機基を示し、 R^e 及び R^f は、それぞれ独立に、水素原子、あるいは、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 n は、1 又は 2 を示す。 A は、単結合又は炭素数 1 ～ 5 の二価の炭化水素基を示す。但し、 R^b 、 R^c 及び R^d が 3 つ同時に水酸基である場合はない。）

[化3]



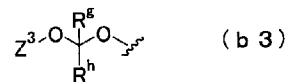
（式中、 Z^1 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。）

[化4]



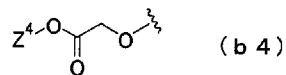
(式中、 Z^2 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[化5]



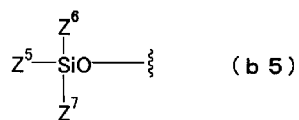
(式中、 Z^3 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～9の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基であり、 R^g 及び R^h は、それぞれ独立に、水素原子あるいはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[化6]



(式中、 Z^4 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[化7]



(式中、 $\text{Z}^5 \sim \text{Z}^7$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[請求項2] 前記一般式(a)における R^e 及び R^f が水素原子であり、かつ、Aが単結合である請求項1記載の脂環式化合物。

[請求項3] 前記一般式(a)におけるnが1であり、 R^e 及び R^d が、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基である請求項1又は2記載の脂環式化合

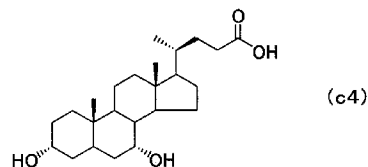
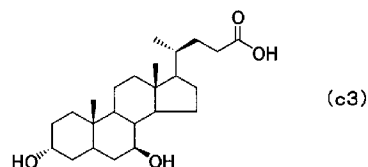
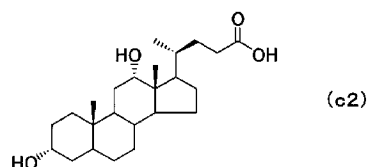
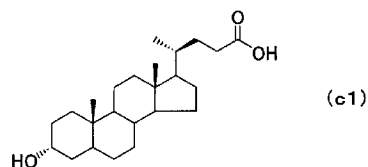
物。

[請求項4] 前記一般式（a）における R^b が、前記一般式（b 1）で表わされる酸素含有有機基であって、 R^c 及び R^d が水酸基である請求項1～3のいずれかに記載の脂環式化合物。

[請求項5] 前記一般式（a）における R^b が水酸基である請求項1～3のいずれかに記載の脂環式化合物。

[請求項6] 下記一般式（c 1）～（c 4）のいずれかで示されるコール酸類と、1, 3, 5-トリス（ビニルオキシ）アダマンタン、1, 3, 5-トリス（ハロゲノメトキシ）アダマンタン、1, 3, 5-トリス（ビニルオキシメチル）アダマンタン及び1, 3, 5-トリス（メチルチオメトキシ）アダマンタンから選択される1種以上とを反応させることを特徴とする請求項1、2、3又は5記載の脂環式化合物の製造方法。

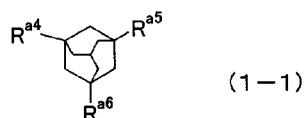
[化8]



[請求項7] 下記一般式（1-1）で示される脂環式化合物と、下記一般式（d

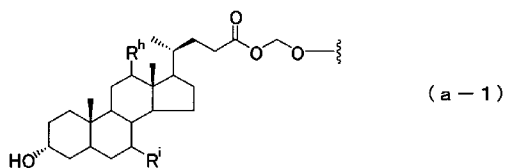
1) ~ (d 5) のいずれかで示される酸素含有有機化合物 1 種以上とを反応させることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の脂環式化合物の製造方法。

[化9]



(式中、 $R^{a4} \sim R^{a6}$ は、それぞれ独立に、下記一般式 (a-1) で表わされるコール酸類エステル構造含有基である。)

[化10]



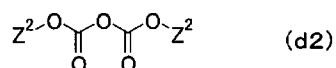
(式中、 R^h 及び R^i は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基である。)

[化11]



(式中、 Z^1 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[化12]



(式中、 Z^2 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示す。)

[化13]



(式中、 Z^3 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～9の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基であり、 R^g 及び R^h は、それぞれ独立に、水素原子あるいはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[化14]



(式中、 Z^4 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[化15]

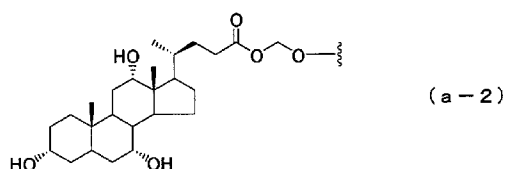


(式中、 $\text{Z}^5 \sim \text{Z}^7$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

[請求項8]

前記一般式(1-1)における $\text{R}^{a4} \sim \text{R}^{a6}$ が、下記一般式(a-2)で表わされるコール酸類エステル構造含有基である請求項7記載の脂環式化合物の製造方法。

[化16]



- [請求項9] 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の脂環式化合物を含有することを特徴とする組成物。
- [請求項10] さらに溶媒及び酸発生剤を含有する請求項 9 記載の組成物。
- [請求項11] さらにクエンチャーを含有する請求項 9 又は 1 0 記載の組成物。
- [請求項12] ポジ型レジスト組成物である請求項 9 ～ 1 1 のいずれかに記載の組成物。
- [請求項13] 請求項 9 ～ 1 2 のいずれかに記載の組成物をポジ型レジストとして用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜を露光する工程と、該レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法。

[illegible]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07J9/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, C09D199/00(2006.01)n

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)

C07J9/00, G03F7/004, G03F7/039, C09D199/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TANAKA, S. et al., Proc. of SPIE, 2006, Vol.6153, 61532B, p.1-12, particularly, compound GR-5, p.3	1-3, 5, 9-13
X	TANAKA, S. et al., Proc. of SPIE, 2008, Vol.6923, 69231J, p.1-8, particularly, compounds GR-5, GR-6, pages 3, 6	1-4, 6-13
A	KIM. J. B., PROCEEDINGS OF SPIE, 2005, V5753, P603-610	1-13
A	JP 2007-193328 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 02 August 2007 (02.08.2007), & US 2007/166644 A1 & KR 679589 B1	1-13

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2010 (26.04.10)Date of mailing of the international search report
11 May, 2010 (11.05.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050977

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/094784 A1 (CORNELL RES FOUND INC., US), 23 August 2007 (23.08.2007), & EP 1991910 A1 & US 2008/318156 A1 & KR 2008104313 A & CN 101390015 A & JP 2009-527019 A	1-13
A	JP 2007-316508 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 06 December 2007 (06.12.2007), & US 2007/275328 A1 & EP 1862854 A1 & KR 2007114639 A & TW 200800884 A & KR 870855 B1	1-13
A	JP 2006-003781 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 05 January 2006 (05.01.2006), & WO 2005/124463 A1 & KR 2007022334 A & TW 292083 B1 & TW 200617599 A & KR 910147 B1	1-13
P,X	JP 2009-265623 A (HITACHI CHEM CO., LTD.), 12 November 2009 (12.11.2009), all references; particularly, page 16; page 42, compounds B21, B31, B41, B51 & US 2009/251652 A1 & CN 101551589 A & KR 2009104649 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07J9/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, C09D199/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07J9/00, G03F7/004, G03F7/039, C09D199/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	TANAKA, S. et al., Proc. of SPIE, 2006, Vol.6153, 61532B, p.1-12 特に化合物G R - 5、p.3などを参照。	1 - 3, 5, 9 - 13
X	TANAKA, S. et al., Proc. of SPIE, 2008, Vol.6923, 69231J, p.1-8 特に化合物G R - 5、G R - 6、p.3、p.6などを参照。	1 - 4, 6 - 13
A	KIM. J. B., PROCEEDINGS OF SPIE, 2005, V5753, P603-610	1 - 13

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵

4 P

9 1 6 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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 2007-193328 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 2007.08.02, & US 2007/166644 A1 & KR 679589 B1	1 - 1 3
A	WO 2007/094784 A1 (CORNELL RES FOUND INC, US) 2007.08.23, & EP 1991910 A1 & US 2008/318156 A1 & KR 2008104313 A & CN 101390015 A & JP 2009-527019 A	1 - 1 3
A	JP 2007-316508 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 2007.12.06, & US 2007/275328 A1 & EP 1862854 A1 & KR 2007114639 A & TW 200800884 A & KR 870855 B1	1 - 1 3
A	JP 2006-003781 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 2006.01.05, & WO 2005/124463 A1 & KR 2007022334 A & TW 292083 B1 & TW 200617599 A & KR 910147 B1	1 - 1 3
P X	JP 2009-265623 A (HITACHI CHEM CO LTD) 2009.11.12, 全文献、特 に 1 6 頁及び 4 2 頁の化合物 B 2 1, B 3 1, B 4 1, B 5 1 など を参照。 & US 2009/251652 A1 & CN 101551589 A & KR 2009104649 A	1 - 1 3