

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 12 月 18 日 (18.12.2008)

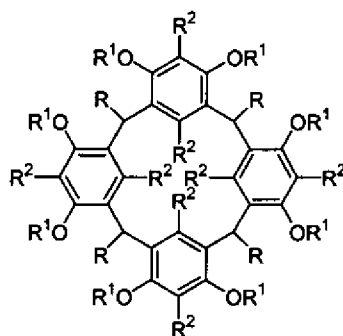
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/153154 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 69/767 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060905
- (22) 国際出願日: 2008 年 6 月 13 日 (13.06.2008)
- (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2007-158898 2007 年 6 月 15 日 (15.06.2007) JP
特願2007-289614 2007 年 11 月 7 日 (07.11.2007) 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): 柴田 充 (SHI-BATA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 大和田 貴紀 (OWADA, Takanori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 蓬田 知行 (YOMOGITA, Akinori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 柏村 孝 (KASHIWAMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 関川 将司 (SEKIKAWA, Masashi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉
- 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 頼津 典夫 (TOMOTSU, Norio) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 石井 宏寿 (ISHII, Hirotooshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: CYCLIC COMPOUND, PHOTORESIST BASE MATERIAL AND PHOTORESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 環状化合物、フォトレジスト基材及びフォトレジスト組成物



(I)

(57) Abstract: Disclosed is a cyclic compound represented by the following formula (I).

(57) 要約: 下記式 (I) で表される環状化合物。

WO 2008/153154 A1

明 細 書

環状化合物、フォトレジスト基材及びフォトレジスト組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体等の電気・電子分野や光学分野等で用いられるフォトレジスト基材、特に超微細加工用フォトレジスト基材に関する。

背景技術

[0002] 極端紫外光(Extream Ultra Violet Light:以下、EUVLと表記する場合がある)又は電子線によるリソグラフィは、半導体等の製造において、高生産性、高解像度の微細加工方法として有用であり、それに用いる高感度、高解像度のフォトレジストが求められている。フォトレジストは、所望する微細パターンの生産性、解像度等の観点から、その感度を向上させることが欠かせない。

[0003] EUVLによる超微細加工の際に用いられるフォトレジストとしては、例えば、公知のKrFレーザーによる超微細加工の際に用いられていた化学増幅型ポリヒドロキシスチレン系フォトレジストがある。このレジストでは、50nm程度までの微細加工が可能であることが知られている。しかしながら、このレジストで極端紫外光による超微細加工をし、極端紫外光による加工の最大の利点である50nm以下のパターンを作製すると、感度及びレジストアウトガスについては実用性を有するものの、最も重要であるラインエッジラフネスを低減させることができなかった。従って、極端紫外光本来の性能を十分に引き出しているとは言えず、より高性能のフォトレジストを開発することが求められていた。

[0004] 上記課題に対し、例えば、他のレジスト化合物と比較して光酸発生剤の濃度が高い化学増幅ポジ型フォトレジストを用いる方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかし、実施例である、ヒドロキシスチレン/スチレン/ｔ-ブチルアクリレートからなるターポリマーからなる基材、全固形分中の少なくとも約5重量%のジ(ｔ-ブチルフェニル)ヨードニウムオルトトリフルオロメチルスルフォネートからなる光酸発生剤、テトラブチルアンモニウムヒドロキッド乳酸塩及び乳酸エチルからなるフォトレジストに関して、ラインエッジラフネスの観点から、電子線を用いた場合で例示された100

nmまでの加工が限界であると考えられる。これは基材として用いる高分子化合物の集合体又は各々の高分子化合物分子が示す立体的形状が大きく、該作製ライン幅及びその表面粗さに影響を及ぼすことがその主原因と推定される。

[0005] 本発明者の一人は既に高感度、高解像度のフォトレジスト材料としてカリックスレゾルシナレン化合物を提案している(特許文献2及び3参照)。しかしながら、さらに、室温にてアモルファス状態である新規な低分子有機化合物が求められている。この際、半導体製造工程で問題となるエッチング耐性の向上等、諸性能の向上が並行して求められている。また、フォトレジスト基材は現行の半導体製造工程では、溶媒に溶解させて製膜工程に進めるため、塗布溶媒に対する高い溶解性が求められている。

[0006] 尚、特許文献4には、カリックスレゾルシナレン化合物が開示されているが、これらの化合物は一部溶解性が不十分と考えられる上、フォトレジスト基材としてではなく、公知の高分子からなるフォトレジスト基材に対する添加剤として加えることを特徴とする用途のみしか記載されていない。

特許文献1:特開2002-055457号公報

特許文献2:特開2004-191913号公報

特許文献3:特開2005-075767号公報

特許文献4:米国特許6093517号

[0007] 本発明の目的は、高感度、高解像度、高微細加工性、高い塗布溶媒溶解性等の特徴を具備するフォトレジスト基材に好適な化合物及び組成物を提供することである。

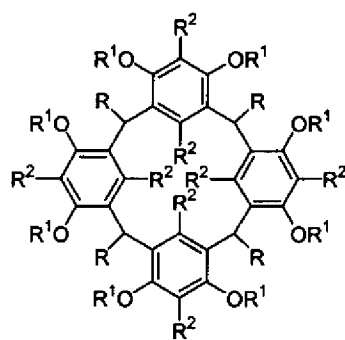
発明の開示

[0008] 本発明者らは、上記課題が高分子化合物からなるフォトレジスト基材の立体的分子形状や分子構造、又はその分子構造中における保護基の構造に基づく反応性に起因することを突き止めた。そして、本発明者らは所定の構造を有する環状化合物がフォトレジスト基材として有用であることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 本発明によれば、以下の環状化合物等が提供される。

1. 下記式(I)で表される環状化合物。

[化1]



(I)

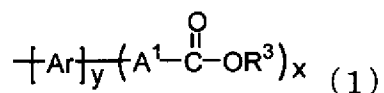
「式中、Rは下記式(1)で表される基である。

R¹はそれぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基、アルコキシアルキル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基(置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のシリレン基、これらの基が2以上結合してなる基、又はこれらの基とエステル基(—CO₂—)、炭酸エステル基(—CO₃—)又はエーテル基(—O—)を2以上組み合わせた基)とが結合した構造を有する基である。

R²はそれぞれ水素、-O-R¹で表される基、炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族基又は酸素原子を含む基である。

式(I)内に複数ある R 、 R^1 及び R^2 は、それぞれ同じであっても異なっても良い。

[化2]



(式中、Arは炭素数の6～10のアリーレン基、炭素数6～10のアリーレン基を2つ以上組み合わせた基;炭素数6～10のアリーレン基と、アルキレン基及びエーテル基の少なくとも一方を、2つ以上組み合わせた基であり、A¹は単結合、アルキレン基、エーテル基、又はアルキレン基とエーテル基を2つ以上組み合わせた基である。

R³はそれぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、置換

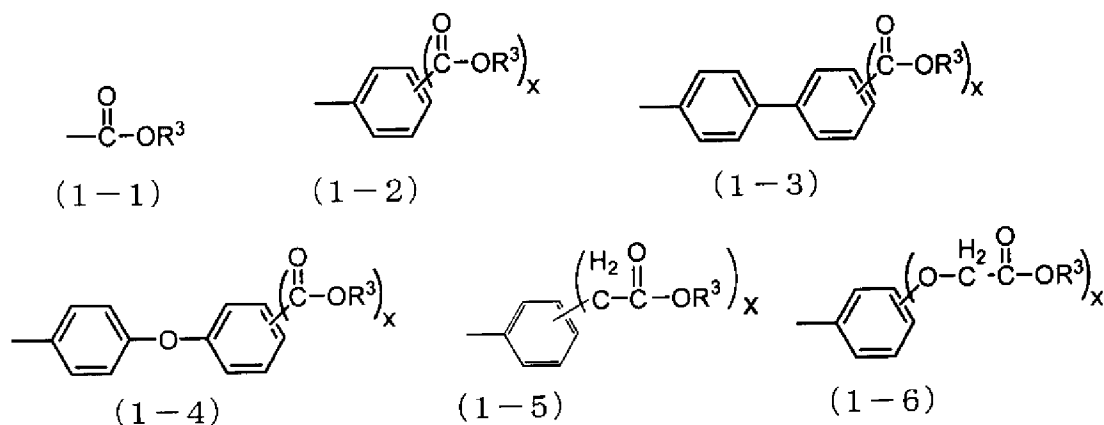
もしくは無置換の炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基、アルコキシアルキル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基(置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のシリレン基、これらの基が2以上結合してなる基、又はこれらの基とエステル基、炭酸エステル基又はエーテル基を2以上組み合わせた基)とが結合した構造を有する基である。xは1～5の整数、yは0～3の整数である。

複数の R^3 、Ar、 A^1 、x及びyは、それぞれ同じであっても異なっても良い。))

ただし、 R^1 及び R^2 の全てが水素であり、かつ、Rが4-カルボキシフェニル基又は4-(カルボキシルメチレンオキシ)フェニル基である場合を除く。]

2. 前記式(1)が、下記式(1-1)～(1-6)で表されるいずれかである1に記載の環状化合物。

[化3]



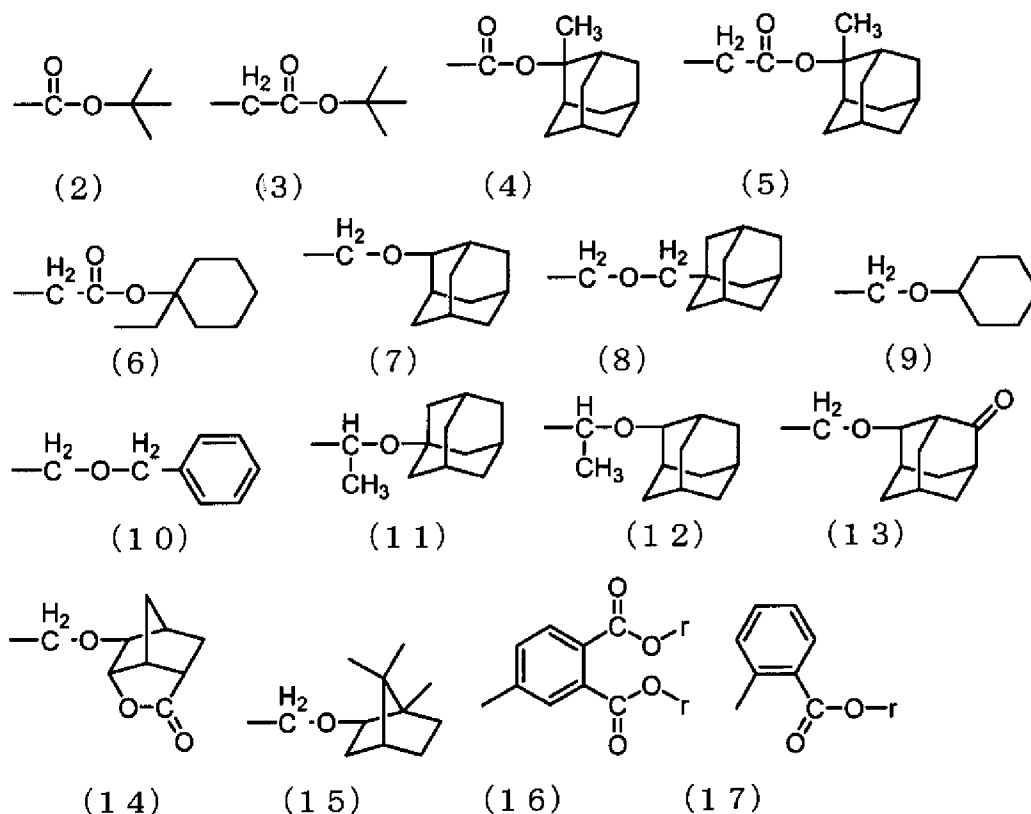
(式中、 R^3 はそれぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基、アルコキシアルキル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基(置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のシリレン基、これらの基が2以上結合してなる基、又はこれらの基とエステル基、炭酸エステル基又はエーテル基を2以上組み合わせた基)とが結合した構造を有する基である。xは1～5の整数である。)

3. 前記 R^1 の少なくとも1つ、又は R^3 の少なくとも1つが酸解離性溶解抑止基であり、

前記酸解離性溶解抑止基がアルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、アルコキシアルキルメチル基、アルコキシアリールメチル基、アルコキシカルボニルフェニル基、ビス(アルコキシカルボニル)フェニル基、及びトリス(アルコキシカルボニル)フェニル基から選ばれる基である、1又は2に記載の環状化合物。

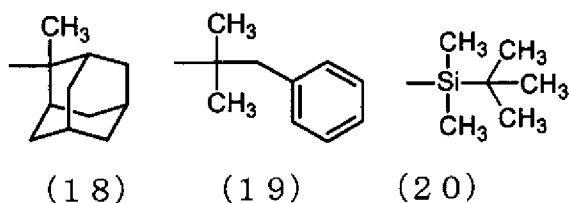
4. 前記酸解離性溶解抑止基が、下記式(2)～(17)から選択される基である3に記載の環状化合物。

[化4]



(式(16)及び(17)中のrは、前記式(2)～(15)、及び下記式(18)～(20)で表される基から選択される一価の基である。)]

[化5]



5. 上記1～4いずれかに記載の環状化合物を含有するフォトレジスト基材。
6. 上記5に記載のフォトレジスト基材と、溶剤を含有するフォトレジスト組成物。
7. さらに、光酸発生剤を含有する6に記載のフォトレジスト組成物。
8. さらに、塩基性有機化合物をクエンチャーとして含有する6又は7に記載のフォトレジスト組成物。
9. 上記6～8のいずれか記載のフォトレジスト組成物を用いた微細加工方法。
10. 上記9に記載の微細加工方法により作製した半導体装置。

[0010] 本発明によれば、塗布溶媒溶解性に優れるフォトレジスト基材及びその組成物を提供することが可能となり、本発明のフォトレジスト基材及びその組成物を用いて極端紫外光や電子線等のリソグラフィーによる超微細加工を行えば、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

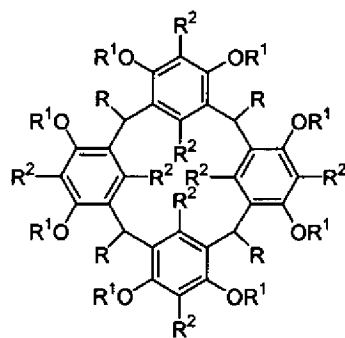
図面の簡単な説明

- [0011] [図1]評価2でパターン化したシリコンウェハの電子顕微鏡写真である。
 [図2]実施例10で合成した化合物(XIV)の ^1H -NMRスペクトルである。
 [図3]実施例11で合成した化合物(XV)の ^1H -NMRスペクトルである。
 [図4]実施例12で合成した化合物(XVI)の ^1H -NMRスペクトルである。
 [図5]実施例13で合成した化合物(XVII)の ^1H -NMRスペクトルである。
 [図6]実施例14で合成した化合物(XVIII)の ^1H -NMRスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の環状化合物は下記式(I)で表される構造を有する。

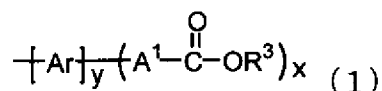
[化6]



(I)

[0013] 式(I)において、Rは下記式(1)で表される基である。

[化7]



[0014] 式(1)のArは置換もしくは無置換の炭素数の6～10のアリーレン基、炭素数6～10のアリーレン基を2つ以上組み合わせた基、炭素数6～10のアリーレン基と、アルキレン基及びエーテル基の少なくとも一方を、2つ以上組み合わせた基である。例えば、フェニレン基、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基、トリメチルフェニレン基、テトラメチルフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、オキシジフェニレン基が好ましい。

なかでもフェニレン基、ビフェニレン基、オキシジフェニレン基が好ましい。

[0015] A^1 は単結合、アルキレン基、エーテル基、又はアルキレン基とエーテル基を2つ以上組み合わせた基である。

アルキレン基としては、メチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等、炭素数1～4のものが好ましい。

アルキレン基とエーテル基を2つ以上組み合わせた基としては、オキシメチレン基、オキシジメチルメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が好ましい。

[0016] A^1 は単結合又はオキシメチレン基($-\text{O}-\text{CH}_2-$)であることが好ましい。

[0017] R^3 はそれぞれ水素、炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族基、アルコキシアルキル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基とが結合した構造を有する基である。

[0018] 炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が好ましい。

炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基としては、*t*-ブチル基、*iso*-プロピル基、*iso*-ブチル基、2-エチルヘキシル基等が好ましい。

炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基としては、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビアダマンチル基、ジアマンチル基等が好ましい。

炭素数6～10の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基等が好ましい。

アルコキシアルキル基としては、メキシメチル基、エトキシメチル基、アダマンチルオキシメチル基等が好ましい。

シリル基としては、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等が好ましい。

尚、上記の各基は置換基を有していてもよく、具体的には、メチル基、エチル基等のアルキル基、ケトン基、エステル基、アルコキシル基、ニトリル基、ニトロ基、水酸基等が挙げられる。

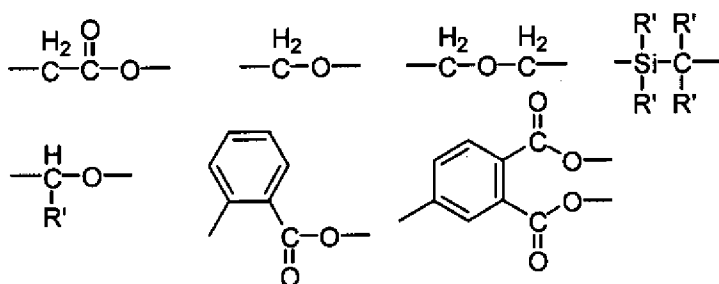
[0019] R^3 は、上記の各基と二価の基が結合した構造を有する基でもよい。

二価の基としては、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のシリレン基、これらの基が2以上結合してなる基、又はこれらの基とエステル基、炭酸エステル基又はエーテル基を2以上組み合わせた基が挙げられる。

アルキレン基としてはメチレン基、メチルメチレン基等が好ましく、アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

[0020] 二価の基としては、下記の構造が好ましい。

[化8]



(式中、 R' はそれぞれH又はアルキル基を示す。)

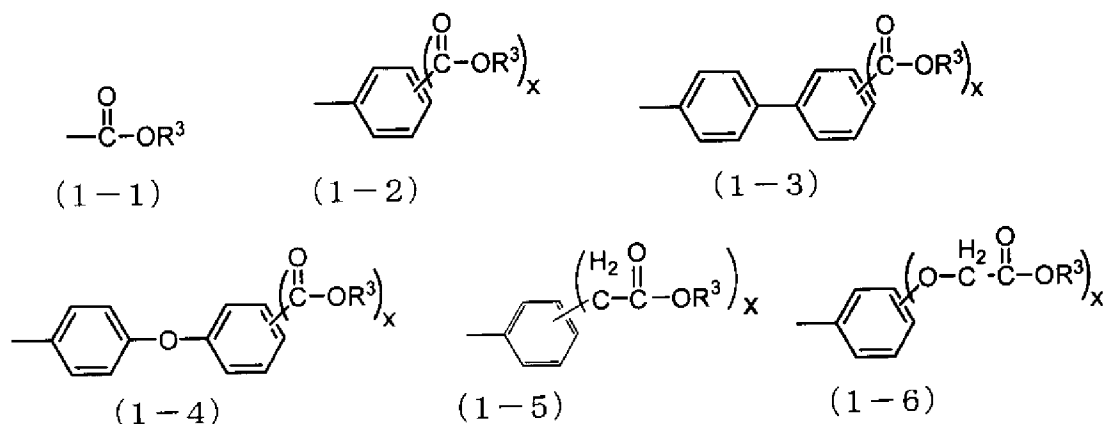
[0021] x は1～5の整数であり、1～3の整数であることが好ましい。

y は0～3の整数であり、1又は2であることが好ましい。

尚、式(I)の中に R は複数存在するが、 R を構成する各 R^3 、 Ar 、 A^1 、 x 及び y は、それぞれ同じであっても異なっても良い。

[0022] 本発明においては、式(1)が下記式(1-1)～(1-6)で表されるいずれかであることが好ましい。

[化9]



(式中、 R^3 は式(1)と同様な基を表し、 x は1～5の整数である。)

[0023] R^1 はそれぞれ水素、炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基、アルコキシアルキル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基(置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のシリレン基、これらの基が2以上結合してなる基、又はこれらの基とエステル基、炭酸エステル基又はエーテル基を2以上組み合わせた基)とが結合した構造を有する基である。

R^1 の各基の好適例は、上述した R^3 と同様である。

[0024] R^2 はそれぞれ水素、 —O—R^1 で表される基、炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族基又は酸素原子を含む基である。

[0025] 炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基及び炭素数6～10の芳香族基の好適例は、上述した R^3 と同様である。

酸素原子を含む基としては、 —O—R^1 で表される基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基等が好ましい。

[0026] 尚、式(I)内に複数ある R 、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ同じであっても異なっても良い。

上記式(I)において、 R^1 及び R^2 の全てが水素であり、かつ、 R が4-カルボキシフェ

ニル基又は4-(カルボキシルメチレンオキシ)フェニル基である場合は、本発明の化合物ではない。

[0027] 上記式(I)で表される環状化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光(波長15nm以下)や電子線等のリソグラフィーによる超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

カルボン酸構造とフェノール構造を共に有する本発明の環状化合物では、中心骨格構造の選択により、保護基の導入部位、導入数の制御が容易であり、結果として、制御された単一構造の基材を容易に得ることができる。

その結果、特に、解像度においては現像液溶解制御性が高いため低ラインエッジラフネスに寄与し、さらに、高基板密着性、高薄膜強度を具備する。

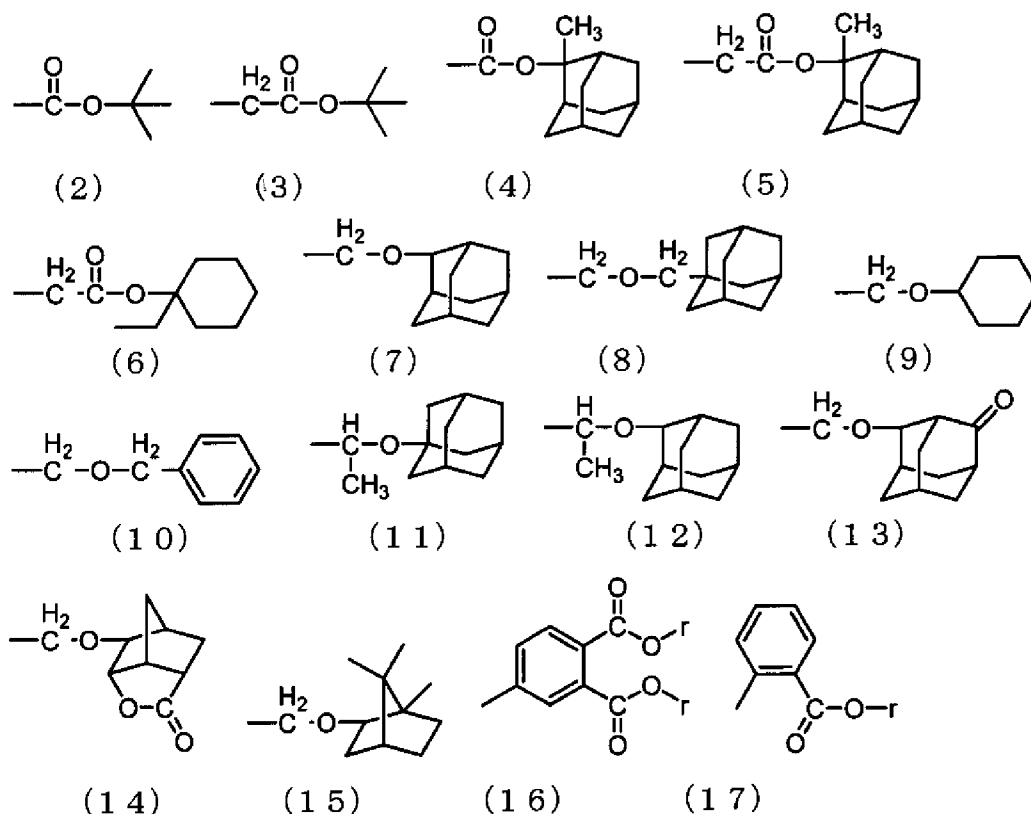
尚、本発明のフォトレジスト基材は、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

[0028] 本発明の化合物では、 R^1 の少なくとも1つ、又は R^3 の少なくとも1つが酸解離性溶解抑止基であることが好ましい。酸解離性溶解抑止基は、EUVL及び電子線に対し、高い反応性を有するため、感度の面で優れており、かつエッチング耐性の面でも優れる。そのため、超微細加工用のフォトレジスト基材として好適に使用できる。

[0029] 酸解離性溶解抑止基としては、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、アルコキシアルキルメチル基、アルコキシアリールメチル基、アルコキシカルボニルフェニル基、ビス(アルコキシカルボニル)フェニル基、又はトリス(アルコキシカルボニル)フェニル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基とが結合した構造を有する基等が例示できる。

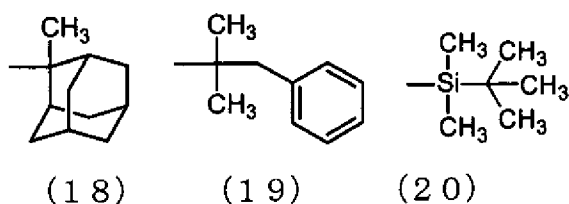
[0030] 特に、下記式(2)～(17)から選択される基であることが好ましい。

[化10]



(式(16)及び(17)中のrは、前記式(2)～(15)、及び下記式(18)～(20)で表される基から選択される一価の基である。)]

[0031] [化11]



[0032] 上記の酸解離性溶解抑止基を有する環状化合物を含有するフォトレジスト基材では、特にレジストアウトガスが低減できる。これは、酸解離性溶解抑止基の分子量が100以上1000以下と比較的大きい分子であり、かつ、主構造が環状構造であるため、レジストアウトガスの構成分子である低分子量化合物が放出され難いためである。

[0033] 本発明の環状化合物は、例えば、公知の方法により、酸触媒存在下、対応する構造のアルデヒド化合物と水酸基を有する芳香族化合物との縮合環化反応により、カリックスレゾルシナレン誘導体(前駆体)を合成し、R等の基に対応する化合物を、エステル化反応、エーテル化反応、アセタール化反応等により前駆体に導入することで

合成できる。具体例は、後述する実施例で説明する。

尚、式(2)～(17)に対応する構造を有する化合物は公知物質、又は、公知の製造方法にて合成が可能な化合物である。

[0034] 本発明の環状化合物は、フォトレジスト基材として使用する条件(通常は室温下)において、アモルファス状態となる。このため、基材として用いると、フォトレジスト組成物としての塗布性やフォトレジスト膜としての強度の点で好ましい。

[0035] また、本発明の基材は、極端紫外光や電子線による超微細加工の特徴である20～50nmの加工に用いたときに、ラインエッジラフネスを2nm以下、好ましくは1nm以下(3σ)に抑制することができる。これは本発明の環状化合物の分子の平均直径が、所望のパターンのサイズ、具体的には、100nm以下、特に50nm以下のサイズにおいて求められているラインエッジラフネスの値(5nm以下)よりも小さいためである。

[0036] 本発明において、環状化合物をフォトレジスト基材として用いる場合、精製して塩基性不純物(例えば、アンモニア、Li、Na、K等のアルカリ金属イオン、Ca、Ba等のアルカリ土類金属イオン等)等を除くことが好ましい。このとき、基材を精製する前に含まれていた不純物の量の1/10以下に減少することが好ましい。具体的には、塩基性不純物の含有量は、好ましくは10ppm以下、より好ましくは2ppm以下である。塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることにより、この化合物からなるフォトレジスト基材の極端紫外光や電子線に対する感度が劇的に向上し、その結果、フォトレジスト組成物のリソグラフィーによる微細加工パターンが好適に作製可能となる。

[0037] 精製方法としては、例えば、酸性水溶液洗浄、イオン交換樹脂、又は超純水を用いた再沈殿で処理する方法が挙げられる。これらの洗浄方法を組み合わせて精製してもよい。例えば、酸性水溶液として酢酸水溶液を用いて洗浄処理した後に、イオン交換樹脂処理又は超純水を用いる再沈殿処理をする。

用いる酸性水溶液の種類、イオン交換樹脂の種類は、除去すべき塩基性不純物の量や種類、又は処理する基材の種類等に応じて、最適なものを適宜選択すればよい。

[0038] 本発明のフォトレジスト組成物は、上述した本発明のフォトレジスト基材とこれを溶解させ液体状組成物とするための溶媒を含む。フォトレジスト組成物は、超微細加工を

施すべき基板等にスピンコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の手法で均一に塗布するために液体状組成物にすることが必要である。

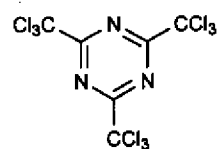
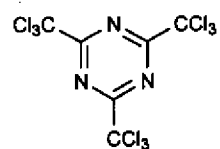
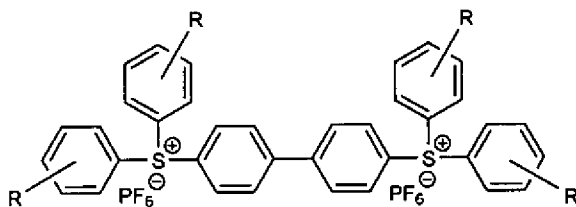
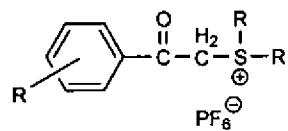
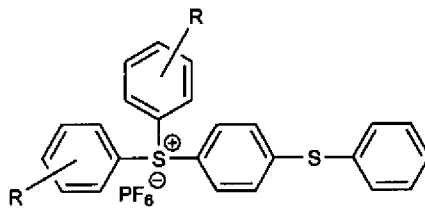
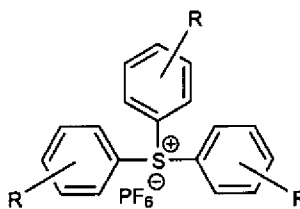
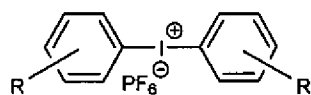
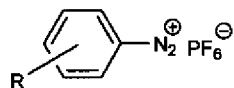
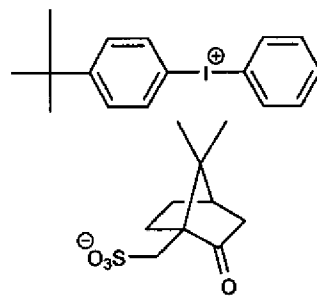
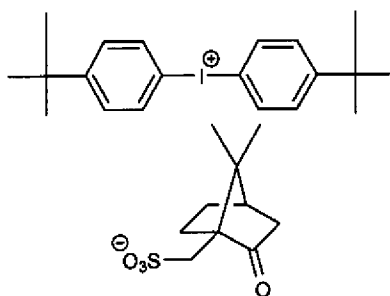
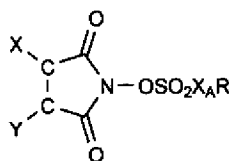
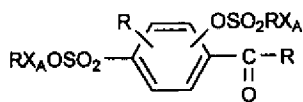
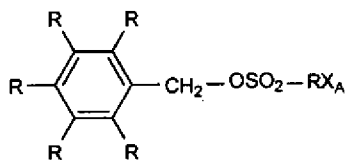
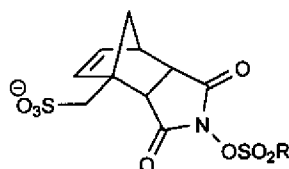
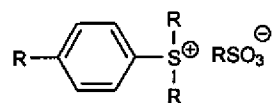
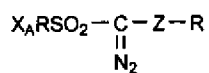
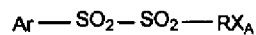
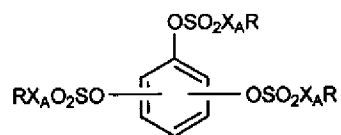
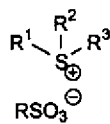
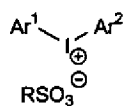
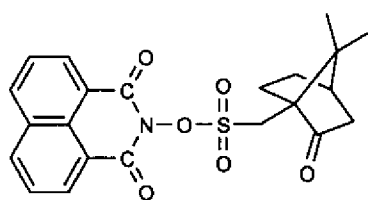
- [0039] 溶媒としては、フォトレジストの分野において一般に用いられているものが使用できる。好ましくは、2-メトキシエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコール類、乳酸エチル、乳酸メチル等の乳酸エステル類、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等のプロピオネート類、メチルセルソルブアセテート等のセルソルブエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類、酢酸ブチル等の単独溶媒、もしくは2種以上の混合溶媒が例示される。

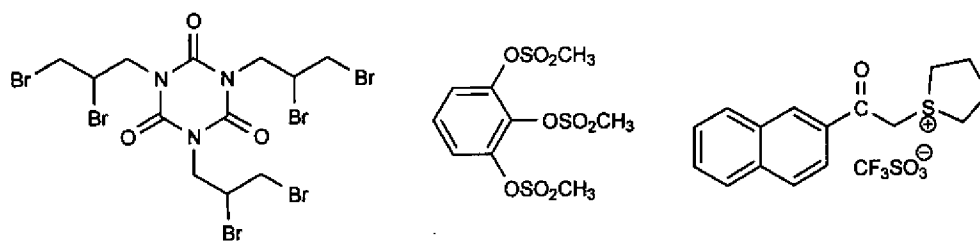
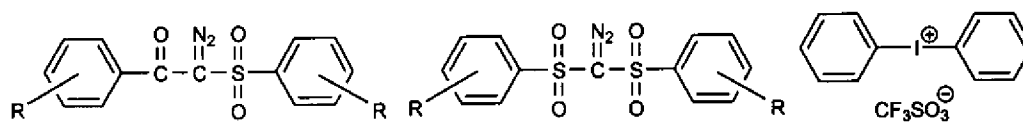
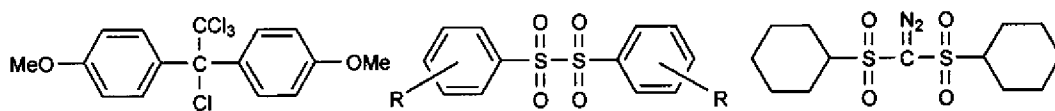
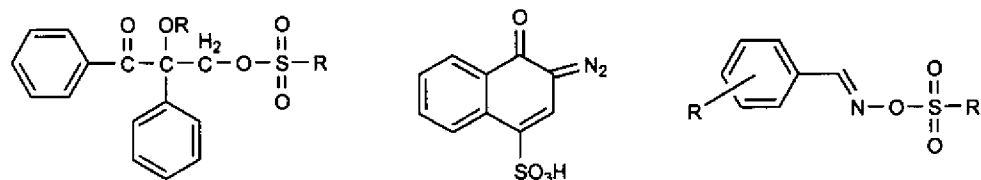
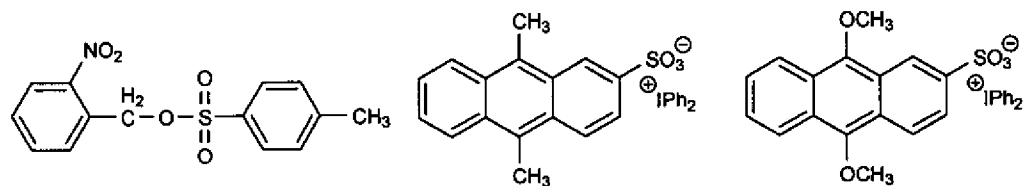
使用する溶媒は、フォトレジスト基材の溶解度や製膜特性等に合わせて適宜選択すればよい。

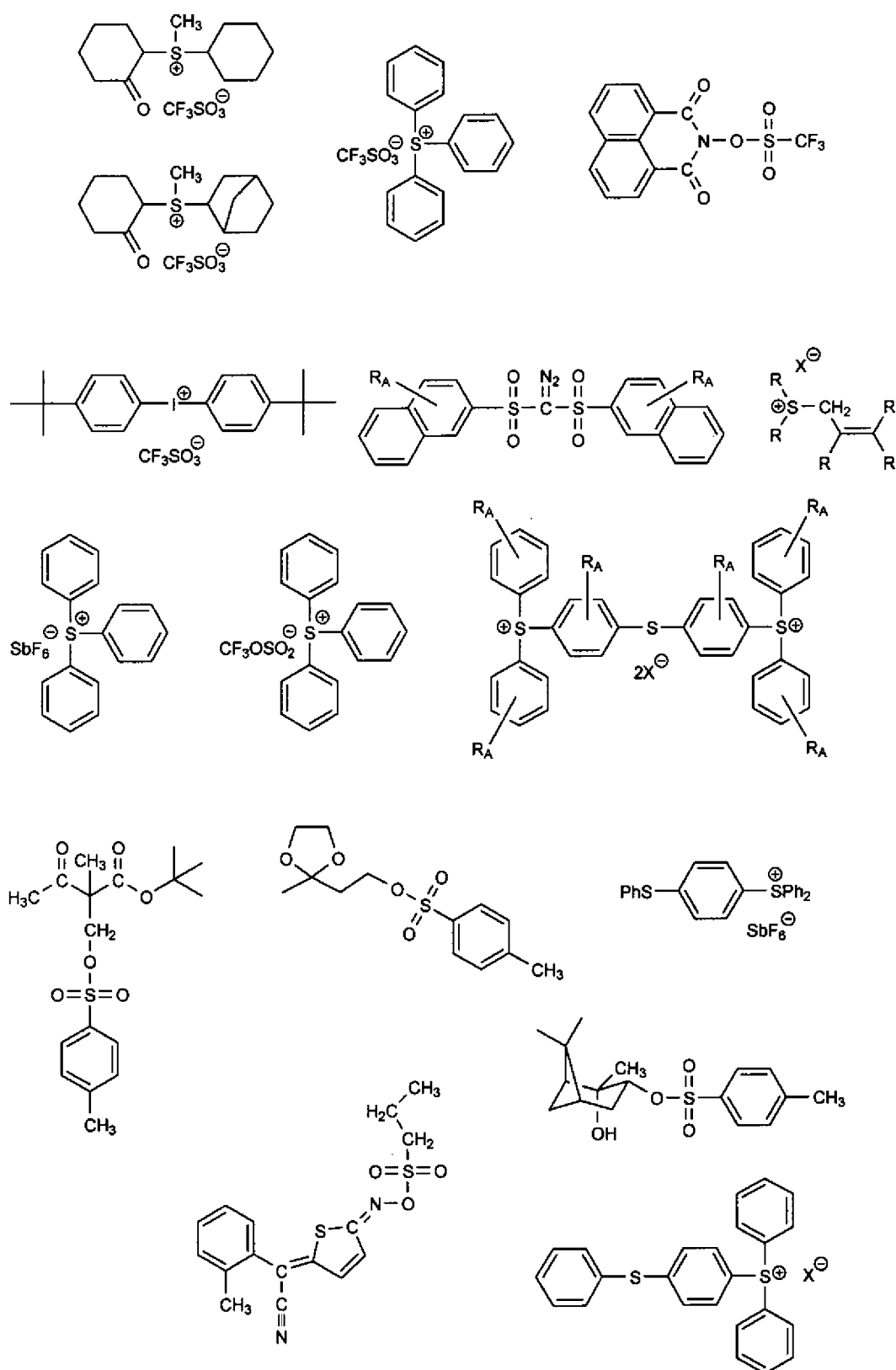
- [0040] 本発明のフォトレジスト組成物は、基材の分子が、EUVL及び／又は電子線に対して活性なクロモフォアを含み単独でフォトレジストとしての能力を示す場合には特に添加剤は必要としない。しかし、フォトレジストとしての性能(感度)を増強する必要がある場合は、必要に応じて、クロモフォアとして光酸発生剤(PAG)等を添加してもよい。

- [0041] 光酸発生剤としては、以下の構造で例示される公知のもの他、同様の作用を持つ他の化合物であっても一般に使用できる。好ましいPAGの種類及び量は、本発明の基材、所望する微細パターンの形状やサイズ等に合わせて規定できる。

- [0042] [化12]







[式中、Ar、Ar¹、Ar²は、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基であり、R、R¹、R²、R³、R_Aは、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基、置換又は非置換の

炭素数1～20の脂肪族基であり、X、X_A、Y、Zは、脂肪族スルホニウム基、フッ素有する脂肪族スルホニウム基、テトラフルオロボレート基、ヘキサフルオロホスホニウム基である。]

[0043] PAGの配合量は、フォトレジスト基材に対して0.1～20重量%の範囲で用いるのが一般的である。

[0044] さらに必要に応じて、PAGの過剰な反応を抑制するクエンチャーを添加してもよい。これにより、対極端紫外光感度や対電子線解像度を向上できる。クエンチャーとしては、従来公知のもの他、同様の作用を持つ他の化合物であっても一般に使用できる。

クエンチャーには、フォトレジスト組成物への溶解度やフォトレジスト層における分散性や安定性の観点から、塩基性有機化合物を用いることが好ましい。具体的には、キノリン、インドール、ピリジン、ビピリジン等のピリジン類の他、ピリミジン類、ピラジン類、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン、トリエチルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族アミン類の他、水酸化テトラブチルアンモニウム等が上げられる。

尚、好ましいクエンチャーの種類及び量は、本発明の基材、PAG、所望する微細パターンの形状やサイズ等に合わせて規定できる。

[0045] クエンチャーの配合量は、フォトレジスト基材に対して $10 \sim 1 \times 10^{-3}$ 重量%、又は、PAGに対して50～0.01重量%の範囲で用いるのが一般的である。

[0046] 本発明のフォトレジスト組成物には、その他、感光助剤、可塑剤、スピード促進剤、感光剤、増感剤、酸増殖機能材料、エッチング耐性増強剤等を添加してもよい。これらは同一の機能を持つ成分の複数の混合物であっても、異なった機能を持つ成分の複数の混合物であっても、これらの前駆体の混合物であってもよい。これらの配合比については、用いる成分の種類により異なるため一概に規定できないが、従来公知のフォトレジストと類似の配合比で用いることが一般的である。

[0047] 組成物中の溶媒以外の成分、即ちフォトレジスト固形分の量は所望のフォトレジスト層の膜厚を形成するために適する量とするのが好ましい。具体的にはフォトレジスト組成物の全重量の0.1～50重量パーセントが一般的であるが、用いる基材や溶媒

の種類、あるいは、所望のフォトレジスト層の膜厚等に合わせて規定できる。

[0048] 本発明のフォトレジスト組成物を用いて微細加工する方法の例を以下に説明する。

本発明のフォトレジスト組成物は、スピンコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の方法により液体コーティング組成物として基板に塗布し、溶媒を除くため、フォトレジストコーティング層が不粘着性になるまで、例えば80℃～160℃に加熱して乾燥するのが一般的である。また、基板との密着性向上等の目的で、例えばヘキサメチルジシラザン(HMDS)等を中間層として用いることができる。これらの条件は、用いる基材や溶媒の種類、あるいは、所望のフォトレジスト層の膜厚等に合わせて規定できる。

[0049] 加熱乾燥後、上記フォトレジストコーティング層が不粘着性になった基板をEUVLによりフォトマスクを用いて露光、あるいは電子線を任意の方法で照射することにより、基材に含まれる保護基を脱離させ、フォトレジストコーティング層の露光及び非露光領域間における溶解度の相違を生じさせる。さらに溶解度の相違を大きくするために露光後ベークする。この後レリーフイメージを形成するため、アルカリ現像液等で現像する。このような操作により、基板上に超微細加工されたパターンが形成される。上記の条件は用いる基材や溶媒の種類、あるいは、所望のフォトレジスト層の膜厚等に合わせて規定できる。

[0050] 本発明のフォトレジスト組成物を用いて極端紫外光や電子線のリソグラフィーによる超微細加工を行えば、100nm以細、特に50nm以細の孤立ライン、ライン/スペース(L/S)=1/1、ホール等のパターンを、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

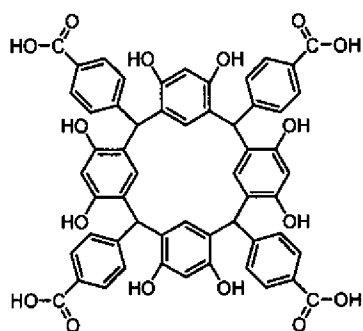
[0051] 本発明の微細加工方法により、例えば、ULSI、大容量メモリデバイス、超高速ロジックデバイス等の半導体装置を製造することができる。

[0052] [実施例]

製造例1

下記式に示す環状化合物の前駆体(1)を合成した。

[化13]



前駆体 (1)

[0053] 窒素導入菅、温度計、メカニカルスターラー及びジムロート氏冷却菅を備えた容量300mlの4口フラスコに、5.51gのレゾルシノール(50ミリモル：和光純薬工業製)、p-ホルミル安息香酸7.51g(50ミリモル：和光純薬工業製)を仕込み、エタノール40mlを加えて攪拌し、窒素を導入して窒素雰囲気とした。続いて滴下ロートから、濃塩酸10mlを、フラスコ内部の温度が35℃を超えない程度にゆっくりと加えた。濃塩酸滴下終了後、フラスコをオイルバスにつけて80℃(フラスコ内部)に加熱し3時間反応させた。加熱を停止して、反応フラスコ内部を室温程度に冷却した後に、反応で生成した固体を、ろ過し、少量のエタノールで洗浄した。

得られた固体を、200～300mlのビーカーに移し、脱イオン水100mlを加え、マグネチックスターラーで10分間程度攪拌した。攪拌の後、再びろ過し、脱イオン水で洗浄した。同じ操作をもう一度繰り返し、ろ液が中性であることを確認した後に真空下で16時間乾燥させた。得られた6.41gの白色の結晶体を300mlのナスフラスコに仕込み、80mlのN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら65℃のオイルバスで加熱して完全に溶かした。

一晩放置した後に、攪拌しながらアセトンを少量ずつ、濁りが消えなくなるまで加え、その後1日放置した。得られた結晶をろ過して取り出し、少量のアセトンで洗浄し、真空下で16時間乾燥させて回収した。

$^1\text{H-NMR}$ の結果から、回収した化合物が上記の前駆体(1)(カリックスレゾルシナレン誘導体)であることを確認した(収量：1.73g(1.79ミリモル)収率：14%)。

$^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータを以下に示す。

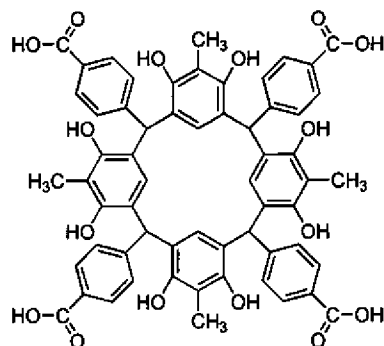
[0054] $^1\text{H-NMR}$ (内部標準テトラメチルシラン：溶媒($\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ：ppm)：5.49(2H, s), 5.58(4H, s), 6.14(2H, s), 6.34(2H, s), 6.40(2H, s), 6.70(8H, d), 7.

4.7 (8H, d), 8.58 (4H, s), 8.77 (4H, s), 12.26 (4H, bs)

[0055] 製造例2

下記式に示す環状化合物の前駆体(2)を合成した。

[化14]



前駆体 (2)

[0056] 窒素導入管、温度計、メカニカルスターラー及びジムロート氏冷却管を備えた容量500mlの4口フラスコに、24.8gの2-メチルレゾルシノール(0.2モル:東京化成工業製)と、p-ホルミル安息香酸30.0g(0.2モル:和光純薬工業製)を仕込み、エタノール160mlを加えて攪拌し、窒素を導入して窒素雰囲気とした。フラスコを氷・水浴にひたして内部温度が5℃となるまで冷却し、滴下ロートから濃塩酸40mlを、フラスコ内部の温度が20℃を超えない程度にゆっくりと加えた。濃塩酸滴下終了後、冷却を停止し、フラスコをオイルバスにつけて80℃(フラスコ内部)に加熱し3時間反応させた。

加熱を停止して、反応フラスコ内部を室温程度に冷却した後に、反応で生成した固体をろ過し、少量のエタノールで洗浄した。得られた固体を、1リットルのビーカーに移し、脱イオン水300mlを加え、マグネチックスターラーで10分間程度攪拌した。攪拌の後、再びろ過し、脱イオン水で洗浄した。同じ操作をもう一度繰り返し、ろ液が中性であることを確認した後に真空下で16時間乾燥させた。

得られた25.1gのベージュ色の結晶体を、1リットルのナスフラスコに仕込み、500mlのDMFを加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら85℃のオイルバスで加熱して溶かし、その後1日放置した。得られた結晶をろ過して取り出し、少量のDMFで洗浄し、真空下で16時間乾燥させた。¹H-NMRの結果から、回収した化合物が上記の前駆体(2)であることを確認した(収量:10.6g(10.3ミリモル)収率:21%)。

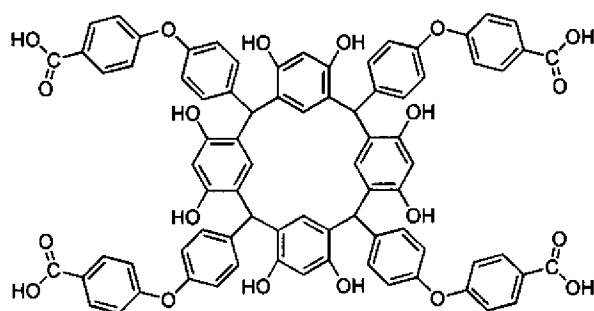
^1H -NMRのスペクトルデータを以下に示す。

[0057] ^1H -NMR (内部標準テトラメチルシラン:溶媒($\text{CD}_3)_2\text{SO}$:ppm): 1. 895(6H, s), 2. 13(6H, s), 5. 36(2H, s), 5. 71(4H, s), 6. 21(2H, s), 6. 75(8H, d), 7. 47(8H, d), 7. 58(4H, bs), 7. 66(4H, bs), 12. 27(4H, bs)

[0058] 製造例3

下記式に示す環状化合物の前駆体(3)を合成した。

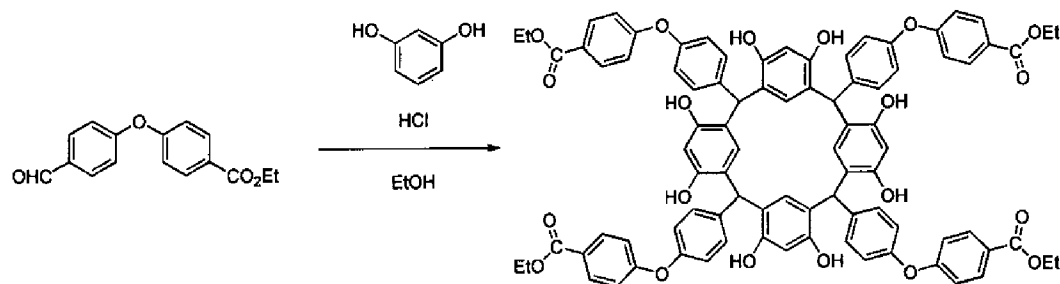
[化15]



前駆体 (3)

[0059] 工程1:前駆体(3)エチルエステルの合成

[化16]

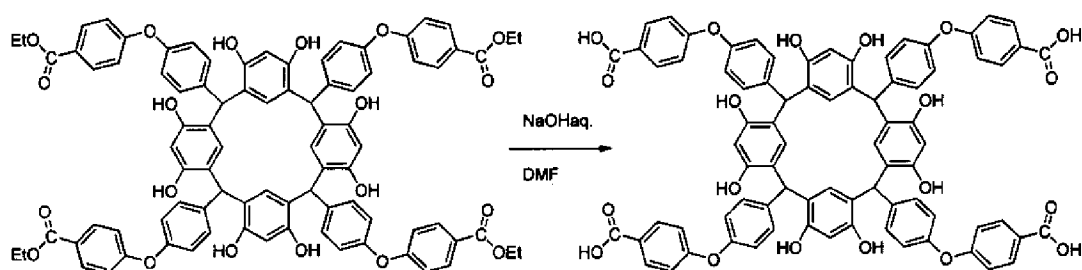


[0060] 窒素導入管、温度計、メカニカルスターラー及びジムロート氏冷却管を備えた容量300mlの4口フラスコに、6. 61gのレゾルシノール(60ミリモル:和光純薬工業)と、4-(4'-ホルミルフェニルオキシ)安息香酸エチル、16. 22g(60ミリモル:SYNTHESIS, 1, 1991, 63-68(「シンセシス」1991年、第1号、63~68頁)記載の方法で合成)を仕込み、エタノール48mlを加えて攪拌し、窒素を導入して、窒素雰囲気とした。続いて、滴下ロートから濃塩酸12mlを、フラスコ内部の温度が35℃を超えない程度にゆっくりと加えた。濃塩酸滴下終了後、フラスコをオイルバスにつけて80℃(フラスコ内部)に加熱し、6時間反応させた。

加熱を停止して、反応フラスコ内部を室温程度に冷却した後に、反応で生成した固体をろ過し、少量のエタノールで洗浄した。得られた固体を、300mlのビーカーに移し、脱イオン水100mlを加え、マグネチックスターラーで10分間程度攪拌した。攪拌の後、再びろ過し、脱イオン水で洗浄した。同じ操作をもう一度繰り返し、ろ液が中性であることを確認した後に真空下で16時間乾燥させた。前駆体(3)のエチルエステル体が20.89gの白色固体として得られた。

[0061] 工程2:加水分解

[化17]



[0062] 上記工程1で得られた前駆体(3)のエチルエステル体20.89gを、1リットルのナスフラスコに仕込み、300mlのDMFを加えて攪拌した。続いて、脱イオン水75mlで溶かした水酸化ナトリウム15gをフラスコに加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら65℃のオイルバスで加熱して6時間反応させた。フラスコを室温程度に冷却した後に、フラスコの内容物を2リットルのビーカー中の脱イオン水、1.2リットルに注ぎ込んで希釈し、10%塩酸水溶液を加えてpHを1とした。生成した固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で乾燥させ、19.6gの白色固体を得た。

得られた白色固体を300mlのナスフラスコに仕込み、80mlのDMFを加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら65℃のオイルバスで加熱して溶かした。一晩放置した後に、攪拌しながら脱イオン水を少量ずつ、濁りが消えなくなるまで加え、その後1日放置した。得られた結晶をろ過して取り出し、少量のDMF・脱イオン水混合溶媒で洗浄後、真空下で16時間乾燥させた。¹H-NMRの結果から、得られた化合物が上記の前駆体(3)であることを確認した(収量:11.46g(8.57ミリモル)収率:57%)。

¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

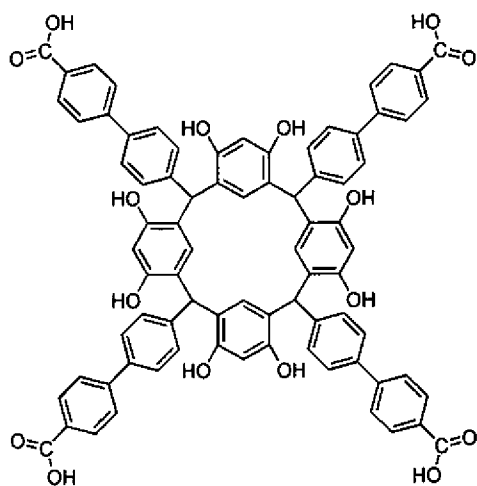
[0063] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm):5.59(4H, s), 5

. 77(2H, s), 6. 18(2H, s), 6. 33(2H, s), 6. 39(2H, s), 6. 75(16H, dd),
6. 84(8H, d), 7. 89(8H, d), 8. 58(4H, bs), 8. 65(4H, bs), 12. 72(4H, b
s)

[0064] 製造例4

下記式に示す環状化合物の前駆体(4)を合成した。

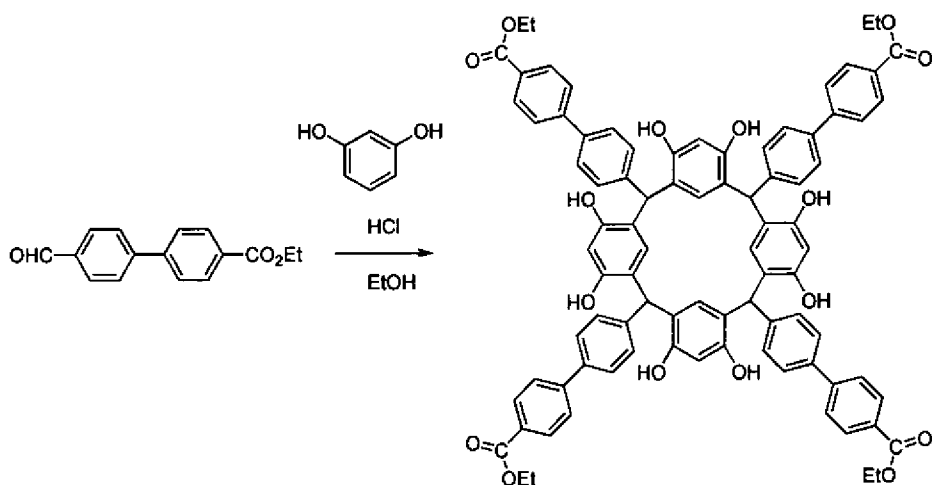
[化18]



前駆体 (4)

[0065] 工程1:前駆体(4)エチルエステルの合成

[化19]



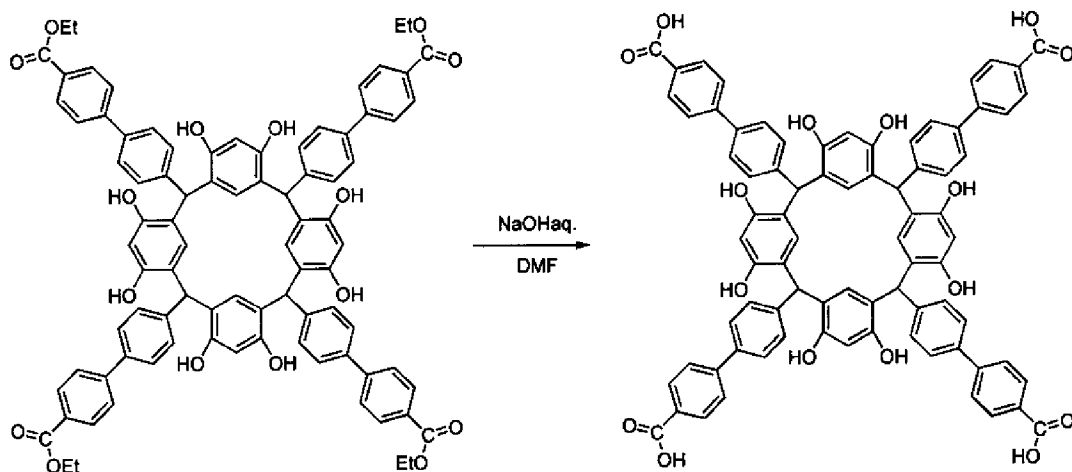
[0066] 窒素導入管、温度計、メカニカルスターラー及びジムロート氏冷却管を備えた容量
300mlの4口フラスコに、7. 36gのレゾルシノール(67ミリモル:和光純薬工業製)と
、4-(4'-ホルミルフェニル)安息香酸エチル、17. 0g(67ミリモル:Bioorganic

& Medicinal Chemistry Letters, 13, 16, 2003, 2651–2654(バイオオーガニック アンド メディシナルケミストリーレターズ、13巻(2003年)16号、2651～2654頁)記載の方法で合成)を仕込み、エタノール55mlを加えて攪拌し、窒素を導入して窒素雰囲気とした。続いて、滴下ロートから濃塩酸13.5mlを、フラスコ内部の温度が35℃を超えない程度にゆっくりと加えた。濃塩酸滴下終了後、フラスコをオイルバスにつけて80℃(フラスコ内部)に加熱し6時間反応させた。

加熱を停止して、反応フラスコ内部を室温程度に冷却した後に、反応で生成した固体をろ過し、少量のエタノールで洗浄した。得られた固体を300mlのビーカーに移し、脱イオン水100mlを加え、マグネチックスターラーで10分間程度攪拌した。攪拌の後、再びろ過し、脱イオン水で洗浄した。同じ操作をもう一度繰り返し、ろ液が中性であることを確認した後に真空下で16時間乾燥させた。前駆体(4)のエチルエステル体が22.21gの白色固体として得られた。

[0067] 工程2:加水分解

[化20]



[0068] 上記工程1で得られた前駆体(4)のエチルエステル体22.21gを、1リットルのナスフラスコに仕込み、320mlのDMFを加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、脱イオン水65mlで溶かした水酸化ナトリウム13gをフラスコに加えた。続いて、フラスコを65℃のオイルバスで加熱して3時間反応させた。フラスコを室温程度に冷却した後に、フラスコの内容物を2リットルのビーカー中の脱イオン水、1.2リットルに注ぎ込んで希釈し、10%塩酸水溶液を加えてpHを1とした。生成した固体をろ過して取り出

し、脱イオン水で洗浄後、真空下で乾燥させ、20.2gの白色固体を得た。

得られた20.2gの白色固体を2リットルのナスフラスコに仕込み、630mlのDMFを加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、85℃のオイルバスで加熱して溶かした。一晩放置した後に、生成した結晶をろ過して取り出し、少量のDMFで洗浄後、真空下で16時間乾燥させた。¹H-NMRの結果から、得られた化合物が上記の前駆体(4)であることを確認した(収量:5.88g(4.62ミリモル)収率:28%)。

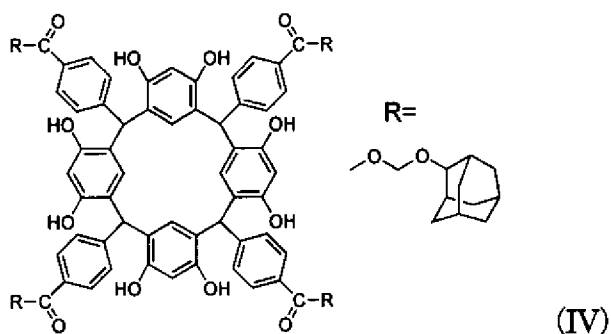
¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

[0069] ¹H-NMR (内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm): 5.63(4H, s), 5.81(2H, s), 6.17(2H, s), 6.44(2H, s), 6.46(2H, s), 6.77(8H, d), 7.21(8H, d), 7.34(8H, d), 7.70(8H, d), 8.56(4H, bs), 8.72(4H, bs), 12.69(4H, bs)

[0070] 実施例1

下記式(IV)に示す環状化合物を合成した。

[化21]



[0071] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量200ml)に、上記製造例1で合成した前駆体(1)0.71g(0.73ミリモル)を仕込み、DMF7ml及びトリエチルアミン、0.37g(3.66ミリモル)を加えて攪拌した。フラスコを氷・水浴で冷却してフラスコ内部の温度を4℃とした後に、2-クロロメトキシアダマンタン、0.735g(3.66ミリモル:SYNTHESIS, 11, 1982, 942-944(「シンセシス」1982年、第11号、942~944頁)記載の方法に準じて合成)をDMF7mlに溶かし、温度が10℃を超えない程度にゆっくりと滴下した。滴下収量後、冷却を停止し、内部の温度が室温程度となった後、窒素雰囲気下で16時間反応させた。反応溶液に、氷水約100mlを注ぎ

込み、さらに1時間攪拌した。生じた黄白色固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で乾燥させた。得られた1.09gの黄白色固体をカラムクロマトグラフィー(Merk シリカゲル60;展開溶媒;塩化メチレン:メタノール=10:1)で精製して、0.576gの白色結晶を得た。 $^1\text{H-NMR}$ の結果、Rがアダマンチル-2-イルオキシメチレンオキシ基である上記式(IV)の環状化合物であることを確認した(収量:0.58g(0.36ミリモル)収率:49%)。

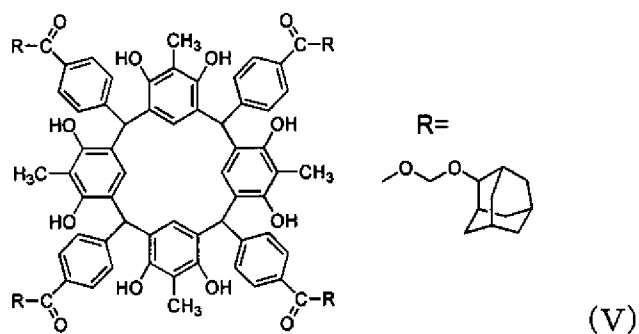
$^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータを以下に示す。

[0072] $^1\text{H-NMR}$ (内部標準テトラメチルシラン:溶媒($\text{CD}_3)_2\text{SO}$:ppm): 1.43–1.46(8H, m), 1.66–1.68(16H, m), 1.74–1.81(16H, m), 1.95–2.00(16H, m), 3.84(4H, s), 5.14(2H, s), 5.52–5.57(12H, m), 6.16(2H, s), 6.27(2H, s), 6.40(2H, s), 6.70(8H, d), 7.45(8H, d), 8.63(4H, s), 8.79(4H, s)

[0073] 実施例2

下記式(V)に示す環状化合物を合成した。

[化22]



[0074] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量500ml)に、上記製造例2で合成した前駆体(2)2.51g(2.44ミリモル)を仕込み、DMF 15ml及びトリエチルアミン、1.23g(12.2ミリモル)を加えて攪拌した。フラスコを氷・水浴で冷却してフラスコ内部の温度を4℃とした後に、2-クロロメトキシアダマンタン、2.45g(12.2ミリモル)をDMF 15mlに溶かし、温度が10℃を超えない程度にゆっくりと滴下した。滴下収量後、冷却を停止し、内部の温度が室温程度となった後、窒素雰囲気下で16時間反応させた。反応溶液に、脱イオン水、約250mlを注ぎ込み、さらに1時間攪

拌した。生じた黄白色固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で乾燥させた。

得られた3.63gの固体を200mlのナスフラスコに仕込み、DMF60mlを加え、65℃のオイルバスで加熱して溶かした。1日放置後、マグネチックスターラーで攪拌しながら、フラスコ内の溶液に脱イオン水を、少しずつ、濁りが消えなくなるまで加えた。1日放置後、生成した結晶をろ過して集め、少量のDMFで洗浄後、真空で1日乾燥させて1.29gの白色結晶を得た。¹H-NMRでの分析の結果、Rがアダマンチル-2-イルオキシメチレンオキシ基である上記式(V)のカリックスレゾルシナレン誘導体であることを確認した(収量:1.29g(0.77ミリモル)収率:32%)。

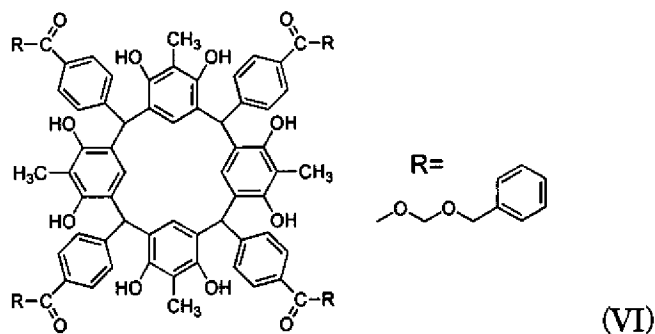
¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

[0075] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm):1.45–1.48(8H, m), 1.68–1.71(16H, m), 1.75–1.83(16H, m), 1.90(6H, s), 1.98–2.04(16H, m), 2.13(6H, s), 3.87(4H, s), 4.98(2H, s), 5.54–5.58(8H, m), 5.70(4H, s), 6.12(2H, s), 6.74(8H, d), 7.45(8H, d), 7.61(4H, s), 7.68(4H, s)

[0076] 実施例3

下記式(VI)に示す環状化合物を合成した。

[化23]



[0077] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量200ml)に、上記製造例2で合成した前駆体(2)2.0g(1.95ミリモル)を仕込み、DMF20ml及びトリエチルアミン0.98g(9.76ミリモル)を加えて攪拌した。フラスコを氷・水浴で冷却してフラスコ内部の温度を4℃とした後に、ベンジルクロロメチルエーテル1.53g(9.76ミリモル)

ル、東京化成工業株式会社製)をDMF10mlに溶かし、温度が10℃を超えない程度にゆっくりと滴下した。滴下収量後、冷却を停止し、内部の温度が室温程度となった後、窒素雰囲気下で16時間反応させた。反応終了後、反応混合物を、約200mlの脱イオン水に注ぎ込んで希釈し、生じた黄白色固体を酢酸エチル約200mlで溶かして抽出した。酢酸エチル層を分離し、脱イオン水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後に、減圧下で溶媒を除去し、さらに真空下で乾燥させた。

得られた2.36gの固体を100mlのナスフラスコに仕込み、DMF30mlを加えて溶かし、続いてマグネチックスターラーで攪拌しながら、脱イオン水を少しずつ、濁りが消えなくなるまで加えた。1日放置後、生成した結晶をろ過して集め、少量のDMF、続いて脱イオン水で洗浄後、真空で1日乾燥させて1.05gの白色結晶を得た。¹H-NMRでの分析の結果、Rがベンジルオキシメチレンオキシ基である上記式(VI)のカリックスレゾルシナレン誘導体であることを確認した(収量:1.05g(0.70ミリモル)収率:36%)。

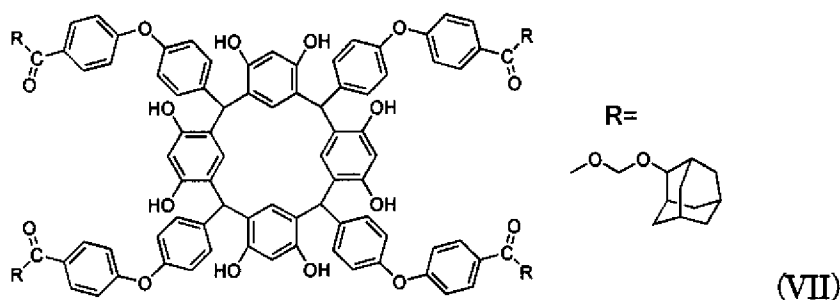
¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

[0078] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm):1.91(6H, s), 2.15(6H, s), 4.73(8H, s), 5.05(2H, s), 5.50–5.54(8H, m), 5.74(4H, s), 6.17(2H, s), 6.77(8H, d), 7.30–7.38(20H, m), 7.51(8H, d), 7.67(4H, s), 7.70(4H, s)

[0079] 実施例4

下記式(VII)に示す環状化合物を合成した。

[化24]



[0080] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量200ml)に、上記製造例3で合成した前駆体(3) 1.2g(0.90ミリモル)を仕込み、DMF 9ml及びトリエチルアミン、0.45g(4.5ミリモル)を加えて攪拌した。フラスコを氷・水浴で冷却してフラスコ内部の温度を4℃とした後に、2-クロロメトキシアダマンタン、0.925g(4.6ミリモル)をDMF 9mlに溶かし、温度が10℃を超えない程度にゆっくりと滴下した。滴下収量後、冷却を停止し、内部の温度が室温程度となった後、窒素雰囲気下で16時間反応させた。反応溶液に、氷水約100mlを注ぎ込み、さらに1時間攪拌した。生じた黄白色固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で16時間乾燥させた。得られた1.75gの固体を100mlのナスフラスコに仕込み、DMF 10mlを加え、75℃のオイルバスで加熱して溶かした。1日放置後、マグネチックスターラーで攪拌しながら、フラスコ内の溶液に脱イオン水を、少しずつ、濁りが消えなくなるまで加えた。1日放置後、生成した結晶をろ過して集め、少量の脱イオン水で洗浄後、真空で1日乾燥させた。¹H-NMRの結果、Rがアダマンチル-2-イルオキシメチレンオキシ基である上記式(VII)の環状化合物であることを確認した(収量:0.90g(0.45ミリモル)収率:50%)。

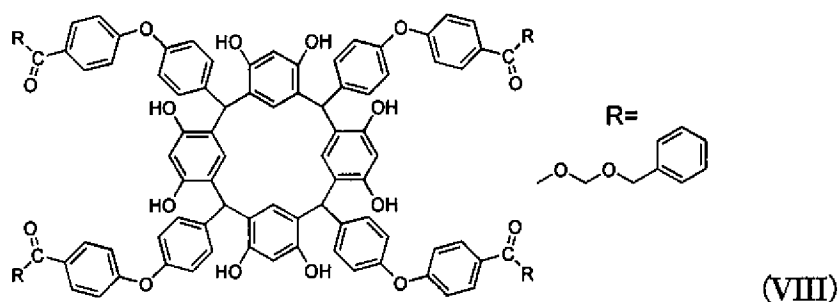
¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

[0081] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm): 1.40–1.43(8H, m), 1.65–1.78(32H, m), 1.91–1.97(16H, m), 3.81(4H, s), 5.53(8H, s), 5.61(4H, s), 5.80(2H, s), 6.19(2H, s), 6.35(2H, s), 6.40(2H, s), 6.77(16H, dd), 6.83(8H, d), 7.90(8H, d), 8.60(4H, s), 8.67(4H, s)

[0082] 実施例5

下記式(VIII)に示す環状化合物を合成した。

[化25]



[0083] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量200ml)に、上記製造例3で合成した前駆体(3) 1.20g(0.90ミリモル)を仕込み、DMF9ml及びトリエチルアミン、0.45g(4.5ミリモル)を加えて攪拌した。フラスコを氷・水浴で冷却してフラスコ内部の温度を4℃とした後に、ベンジルクロロメチルエーテル、0.70g(4.5ミリモル、東京化成工業株式会社製)をDMF7mlに溶かし、温度が10℃を超えない程度にゆっくりと滴下した。滴下収量後、冷却を停止し、内部の温度が室温程度となった後、窒素雰囲気下で16時間反応させた。反応溶液に、氷水約100mlを注ぎ込み、さらに1時間攪拌した。生じた黄白色固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で16時間乾燥させた。¹H-NMRの結果、Rがベンジルオキシメチレンオキシシ基である上記式(VIII)の環状化合物であることを確認した(収量:1.52g(0.83ミリモル)収率:92%)。

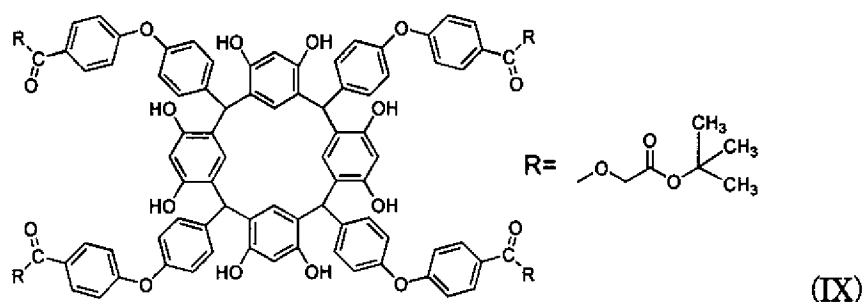
¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

[0084] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm):4.72(8H, s), 5.53(8H, s), 5.61(4H, s), 5.78(2H, s), 6.19(2H, s), 6.35(2H, s), 6.40(2H, s), 6.77(16H, dd), 6.86(8H, d), 7.26-7.36(20H, m), 7.91(8H, d), 8.61(4H, s), 8.67(4H, s)

[0085] 実施例6

下記式(IX)に示す環状化合物を合成した。

[化26]



[0086] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量200ml)に、上記製造例3で合成した前駆体(3) 1.0g(0.75ミリモル)を仕込み、DMF22ml、炭酸水素ナトリウム、0.32g(3.8ミリモル)を加えて攪拌した。続いて、ブromo酢酸t-ブチルエステル、0.64g(3.3ミリモル:東京化成工業(株)製)をDMF7mlに溶かして加え、フラスコを65℃のオイルバスで加熱して6時間反応させた。反応終了後、室温程度に冷却した後に、反応混合物を150mlの脱イオン水に注ぎ込んで希釈し、さらに1時間攪拌した。生じた黄白色固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で16時間乾燥させた。¹H-NMRの結果、Rがt-ブトキシカルボニルメチレンオキシ基である上記式(IX)の環状化合物であることを確認した(収量:1.22g(0.68ミリモル) 収率:91%)。

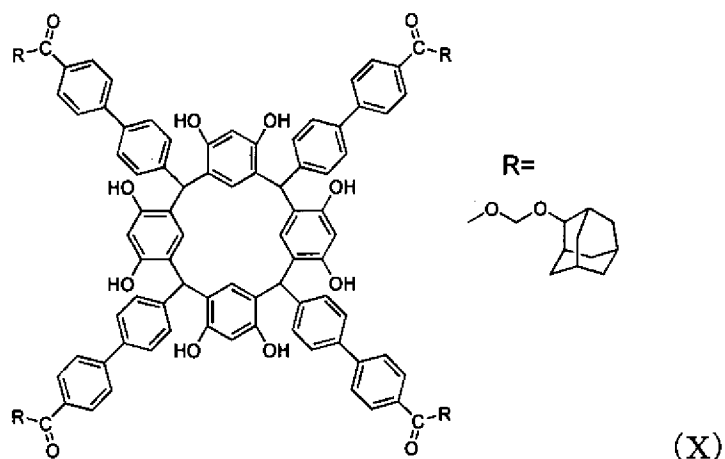
¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

[0087] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm):1.42(36H, s), 4.74(8H, s), 5.60(4H, s), 5.77(2H, s), 6.18(2H, s), 6.34(2H, s), 6.39(2H, s), 6.77(16H, dd), 6.88(8H, d), 7.95(8H, d), 8.60(4H, s), 8.67(4H, s)

[0088] 実施例7

下記式(X)に示す環状化合物を合成した。

[化27]



[0089] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量200ml)に、上記製造例4で合成した前駆体(4)0.80g(0.63ミリモル)を仕込み、DMF5ml及びトリエチルアミン、0.32g(3.14ミリモル)を加えて攪拌した。フラスコを氷・水浴で冷却してフラスコ内部の温度を4℃とした後に、2-クロロメトキシアダマンタン、0.66g(3.3ミリモル)をDMF3mlに溶かし、温度が10℃を超えない程度にゆっくりと滴下した。滴下収量後、冷却を停止し、内部の温度が室温程度となった後、窒素雰囲気下で16時間反応させた。反応溶液に、氷水約100mlを注ぎ込み、さらに1時間攪拌した。生じた黄白色固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で乾燥させた。得られた1.21gの固体を100mlのナスフラスコに仕込み、DMF10mlを加え、80℃のオイルバスで加熱して溶かした。1日放置後、マグネチックスターラーで攪拌しながら、フラスコ内の溶液に脱イオン水を、少しずつ、濁りが消えなくなるまで加えた。1日放置後、生成した結晶をろ過して集め、少量の脱イオン水で洗浄後、真空で1日乾燥させた。¹H-NMRの結果、Rがアダマンチル-2-イルオキシメチレンオキシ基である上記式(X)の環状化合物であることを確認した(収量:0.77g(0.40ミリモル)収率:63%)。

¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

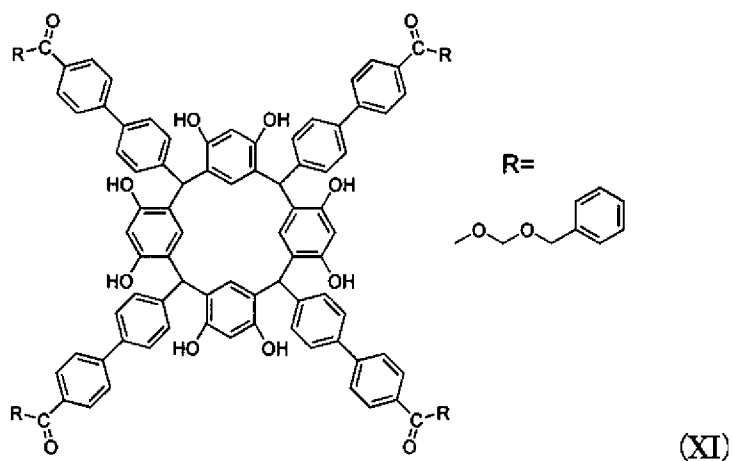
[0090] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm):1.45-1.48(8H, m), 1.68-1.83(32H, m), 1.98-2.05(16H, m), 3.89(4H, s), 5.59(8H, s), 5.63(4H, s), 5.71(2H, s), 6.17(2H, s), 6.44(4H, bs), 6.

7.6 (8H, d), 7.21 (8H, d), 7.33 (8H, d), 7.63 (8H, d), 8.57 (4H, s), 8.73 (4H, s)

[0091] 実施例8

下記式 (XI) に示す環状化合物を合成した。

[化28]



[0092] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量300ml)に、上記製造例4で合成した前駆体(4) 1.54g(1.21ミリモル)を仕込み、DMF15ml及びトリエチルアミン、0.61g(6.06ミリモル)を加えて攪拌した。フラスコを氷・水浴で冷却してフラスコ内部の温度を4℃とした後に、ベンジルククロメチルエーテル、0.95g(6.06ミリモル、東京化成工業株式会社製)をDMF7mlに溶かし、温度が10℃を超えない程度にゆっくりと滴下した。滴下収量後、冷却を停止し、内部の温度が室温程度となった後、窒素雰囲気下で16時間反応させた。反応溶液に、氷水約150mlを注ぎ込み、さらに1時間攪拌した。生じた黄白色固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で16時間乾燥させた。Rがベンジルオキシメチレンオキシ基である上記式(XI)の環状化合物であることを確認した(収量:1.96g(1.12ミリモル)収率:93%)。

¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

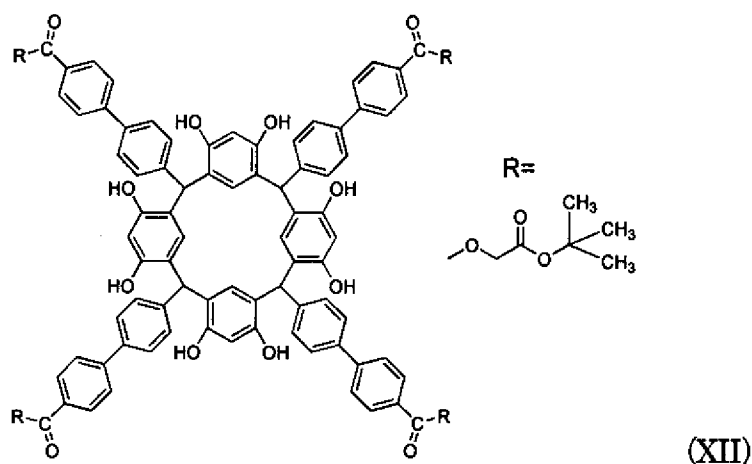
[0093] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm):4.77(8H, s), 5.56(8H, s), 5.64(4H, s), 5.73(2H, s), 6.18(2H, s), 6.45(4H, bs), 6.

. 78(8H, d), 7. 22(8H, d), 7. 28–7. 41(28H, m), 7. 66(8H, d), 8. 57(4H, s), 8. 73(4H, s)

[0094] 実施例9

下記式(XII)に示す環状化合物を合成した。

[化29]



[0095] 窒素ガスにて置換し、温度計を設置した三口フラスコ(容量200ml)に、上記製造例4で合成した前駆体(4) 1. 27g(1. 0ミリモル)を仕込み、DMF30ml及び炭酸水素ナトリウム、0. 42g(5. 0ミリモル)を加えて攪拌した。続いて、ブromo酢酸t-ブチルエステル、0. 86g(4. 4ミリモル:東京化成工業(株)製)をDMF10mlに溶かし、温度が20℃を超えない程度にゆっくりと滴下した。滴下収量後、室温、窒素雰囲気下で16時間反応させた後、オイルバスで65℃に加熱して、さらに6時間反応させた。反応終了後、室温程度に冷却した後に、反応混合物を150mlの脱イオン水に注ぎ込んで希釈し、さらに1時間攪拌した。生じた黄白色固体をろ過して取り出し、脱イオン水で洗浄後、真空下で16時間乾燥させた。¹H-NMRの結果、Rがt-ブトキシカルボニルメチレンオキシ基である上記式(XII)の環状化合物であることを確認した(収量: 1. 47g(0. 85ミリモル)収率:85%)。

¹H-NMRのスペクトルデータを以下に示す。

[0096] ¹H-NMR(内部標準テトラメチルシラン:溶媒(CD₃)₂SO:ppm): 1. 46(36H, s) 4. 77(8H, s), 5. 64(4H, s), 5. 74(2H, s), 6. 17(2H, s), 6. 45(4H, bs), 6. 78(8H, d), 7. 23(8H, d), 7. 37(8H, d), 7. 69(8H, d), 8. 57(4H, s), 8

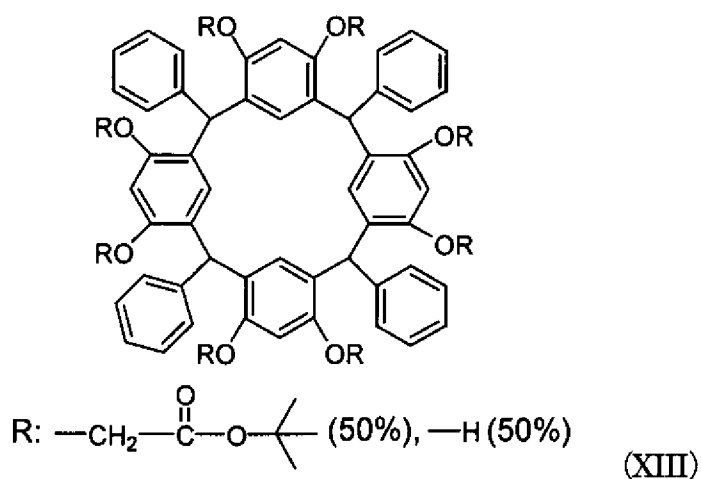
. 74 (4H, s)

[0097] 比較例1

十分乾燥し窒素ガスにて置換した滴下漏斗、ジムロート氏冷却管、温度計を設置した三口フラスコ(容量500ミリリットル)に、窒素気流下でレゾルシノール(33g、300ミリモル)とベンズアルデヒド(31.8g、300ミリモル)を封入した後、窒素微加圧下、蒸留メタノール(300ミリリットル)を投入しメタノール溶液を作成した。このメタノール溶液を油浴中にて攪拌しながら75℃に加熱した。次いで濃塩酸75ミリリットルを滴下漏斗より滴下しながら徐々に加えた後、引き続き2時間、75℃で加熱攪拌を継続した。反応終了後、放冷し室温に到達させた後、氷浴にて冷却した。1時間静置後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を純水(100ミリリットル)で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、カリックスレゾルシナレン化合物(収率82%)を合成した。

十分乾燥し窒素ガスにて置換したジムロート氏冷却管、温度計を設置した二口フラスコ(容量100ミリリットル)に、上記の方法で合成したカリックスレゾルシナレン化合物(3.01g、3.8ミリモル)と炭酸ナトリウム(3.18g、30ミリモル)、15-crown-5(0.77g、3.18ミリモル)を封入し窒素置換した。次いでアセトン38ミリリットルを加えて溶液とした後に、ブromo酢酸tert-ブチル(6.82g、35ミリモル)を加えて、窒素雰囲気下、75℃のオイルバス中において、24時間攪拌しながら加熱還流した。放冷し濾別した後、濾液を室温に到達させ、反応溶液に氷水を注ぎ1時間攪拌することにより白色沈殿として得た。これを濾別し、ジエチルエーテル(10ミリリットル)に溶解し、酢酸水溶液(0.5モル/リットル、300ミリリットル)に注ぎ白色結晶を得た。これを濾別、減圧乾燥することにより、下記式(XIII)に示すカリックスレゾルシナレン化合物を得た(収量2.5g)。このカリックスレゾルシナレン化合物は、 ^1H -NMRにより、構造を確認した。

[化30]



[0098] ・評価1

実施例1～9及び比較例1で合成した化合物について、フォトレジストで一般的に用いられている代表的な塗布溶媒を用いて、溶解性試験を実施した。結果を表1に示す。

[表1]

	実施例									比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
PGMEA(5重量%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
PGMEA(10重量%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
PGMEA(15重量%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
シクロヘキサノ(5重量%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
シクロヘキサノ(10重量%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
シクロヘキサノ(15重量%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

[0099] 尚、溶解性試験の結果は以下のとおり判定した。

- ◎：易溶(加熱せずとも室温で、目視にて透明溶液になる程度の溶解性を示す。)
 - ：50℃加熱で可溶(液を50℃に加熱することにより目視にて透明液体になることを示す。)
 - ×
- ×：不溶(室温下、目視にて固体は残るが液が着色する程度は溶けている状態を示す。)

[0100] ・評価2

フォトレジスト溶液を作製し、電子線及びEUVを使用してシリコンウェハにパターンを形成した。

基材として、実施例5にて合成した化合物(VIII)87重量部、PAGとしてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホンネート10重量部、クエンチャーとして1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン3重量部を使用した。これらの固体成分の濃度が5重量%となるようにプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解することによりフォトレジスト溶液を製造した。

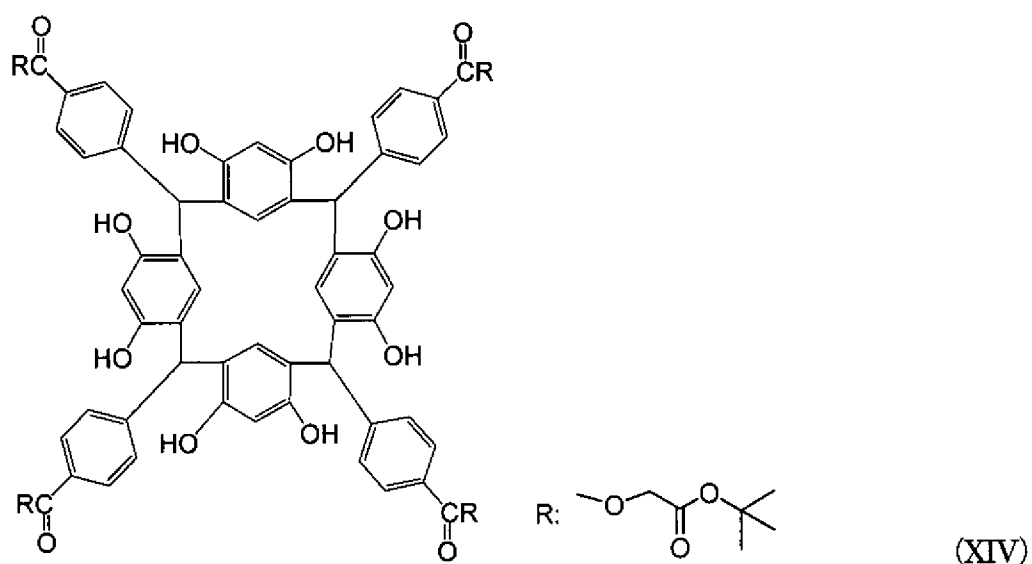
このフォトレジスト溶液を、HMDS処理を施したシリコンウェハ上にスピコートし、100℃で180秒加熱することにより薄膜を形成させた。次いで、この薄膜を有する基板に対して電子線描画装置(加速電圧50kV)を用いて描画し、100℃で60秒ベークした後、濃度が2. 38重量%のテトラブチルアンモニウム水溶液で60秒間現像処理し、純水にて60秒洗浄、その後、窒素気流により乾燥した。結果として、図1に示すような100nmのラインアンドスペースパターンを得ることができた。

[0101] また、上記のフォトレジスト薄膜を有する基板に対して、電子線描画装置に替えてEUV露光装置を用いてEUV光(波長:13. 5nm)を照射した。その後、100℃で90秒ベークし、2. 38wt%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で30秒間、イオン交換水で30秒間リンスすることでパターンを形成した。走査型電子顕微鏡にて観察したところ、電子線描画装置と同様のラインアンドスペースパターンが確認できた。

[0102] 実施例10

前駆体(3)の代わりに、製造例1で合成した前駆体(1)を用いた他は、実施例6と同様にして、下記式(XIV)に示す環状化合物を合成した。

[化31]



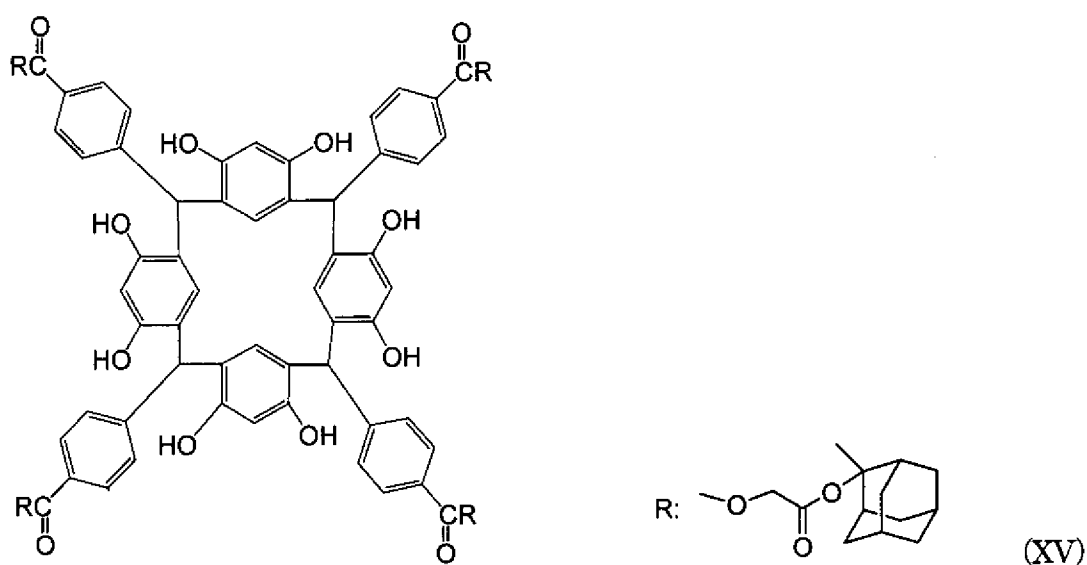
[0103] $^1\text{H-NMR}$ の結果、上記式(XIV)の環状化合物であることを確認した(収率:65%)。

図2に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(溶媒:DMSO)を示す。

[0104] 実施例11

前駆体(3)の代わりに、製造例1で合成した前駆体(1)を、ブromo酢酸t-ブチルエステルの代わりに、ブromo酢酸2-メチル-2-アダマンチルエステルを用いた他は、実施例6と同様にして、下記式(XV)に示す環状化合物を合成した。

[化32]



[0105] $^1\text{H-NMR}$ の結果、上記式(XV)の環状化合物であることを確認した(収率:62%)

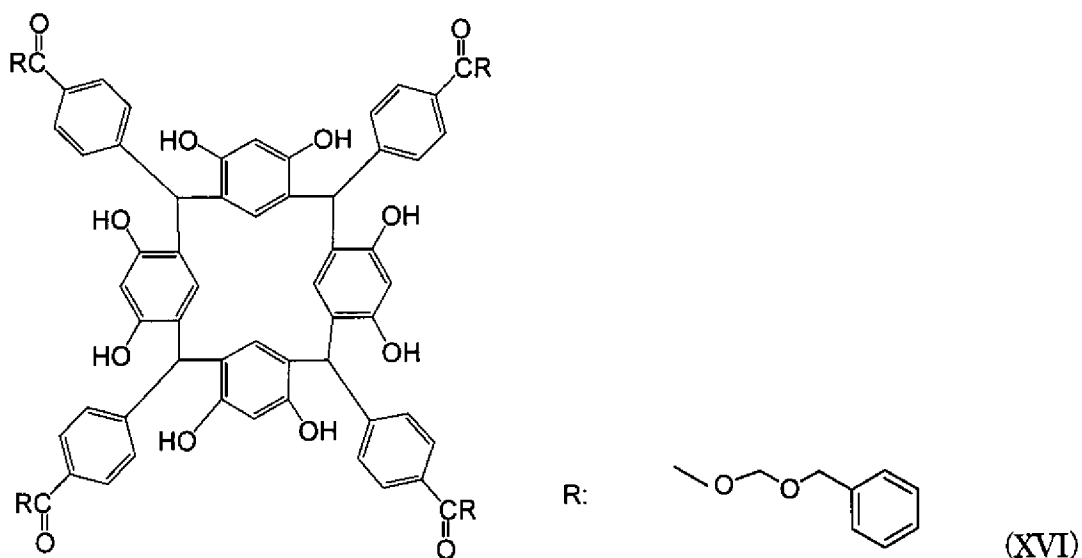
。

図3に、 ^1H -NMRスペクトルを示す。

[0106] 実施例12

前駆体(2)の代わりに、製造例1で合成した前駆体(1)を用いた他は、実施例3と同様にして、下記式(XVI)に示す環状化合物を合成した。

[化33]



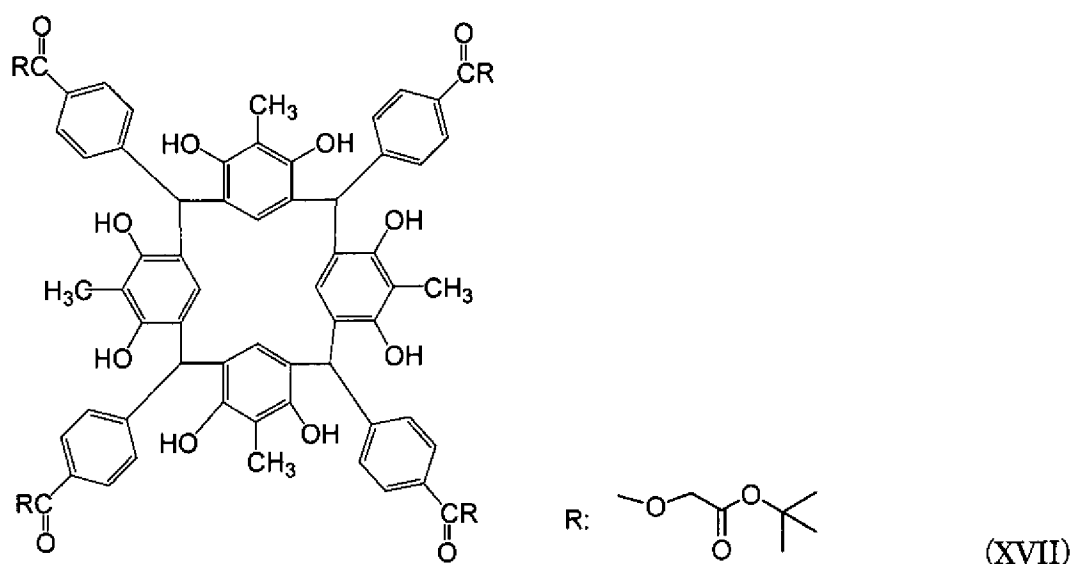
[0107] ^1H -NMRの結果、上記式(XVI)の環状化合物であることを確認した(収率:61%)。

図4に、 ^1H -NMRスペクトルを示す。

[0108] 実施例13

前駆体(3)の代わりに、製造例2で合成した前駆体(2)を用いた他は、実施例6と同様にして、下記式(XVII)に示す環状化合物を合成した。

[化34]



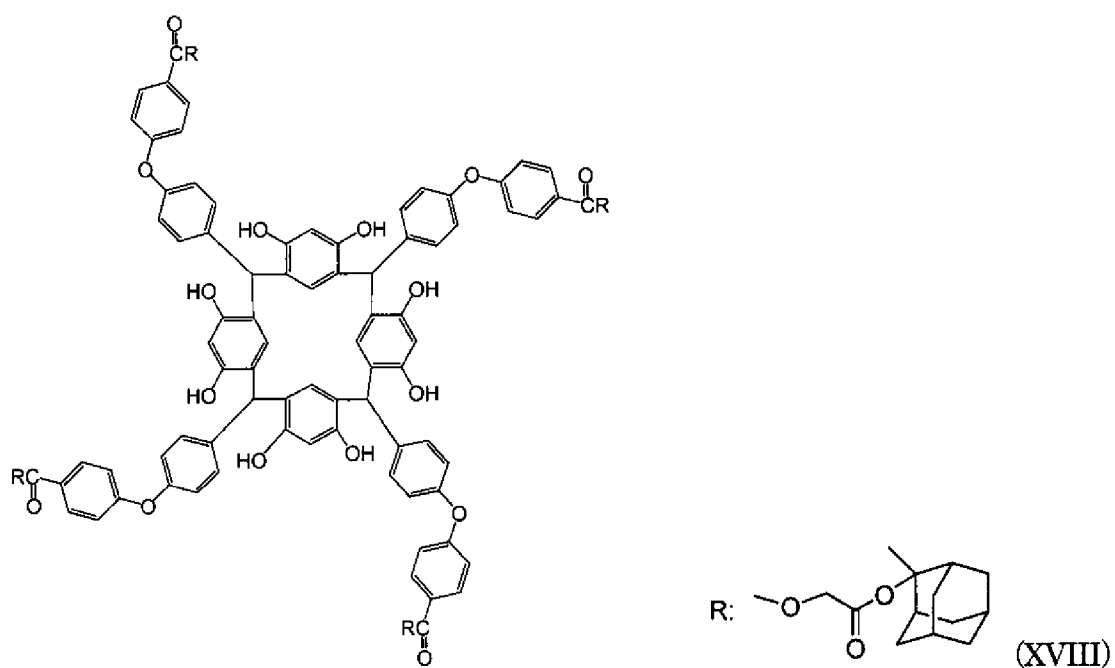
[0109] $^1\text{H-NMR}$ の結果、上記式 (XVII) の環状化合物であることを確認した (収率: 60%)。

図5に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

[0110] 実施例14

ブromo酢酸-*t*-ブチルエステルの代わりに、ブromo酢酸2-メチル-2-アダマンチルエステルを用いた他は、実施例6と同様にして、下記式 (XVIII) に示す環状化合物を合成した。

[化35]



[0111] ^1H -NMRの結果、上記式(XVIII)の環状化合物であることを確認した(収率:76%)。

図6に、 ^1H -NMRスペクトルを示す。

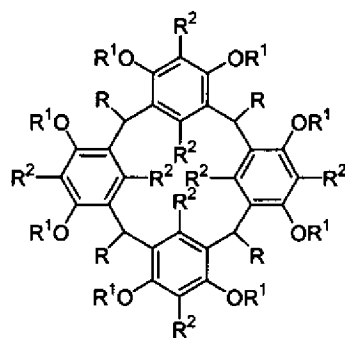
産業上の利用可能性

[0112] 本発明のフォトレジスト基材及びその組成物は、半導体装置等の電気・電子分野や光学分野等において好適に用いられる。これにより、ULSI等の半導体装置の性能を飛躍的に向上させることができる。

請求の範囲

[1] 下記式(I)で表される環状化合物。

[化36]



(I)

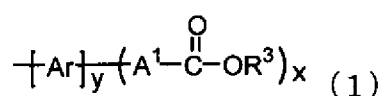
[式中、Rは下記式(1)で表される基である。

R¹はそれぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基、アルコキシアルキル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基(置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のシリレン基、これらの基が2以上結合してなる基、又はこれらの基とエステル基、炭酸エステル基又はエーテル基を2以上組み合わせた基)とが結合した構造を有する基である。

R²はそれぞれ水素、 $-\text{O}-\text{R}^1$ で表される基、炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族基又は酸素原子を含む基である。

式(I)内に複数あるR、R¹及びR²は、それぞれ同じであっても異なっても良い。

[化37]



(式中、Arは炭素数の6～10のアリーレン基、炭素数6～10のアリーレン基を2つ以上組み合わせた基;炭素数6～10のアリーレン基と、アルキレン基及びエーテル基の

少なくとも一方を、2つ以上組み合わせた基であり、 A^1 は単結合、アルキレン基、エーテル基、又はアルキレン基とエーテル基を2つ以上組み合わせた基である。

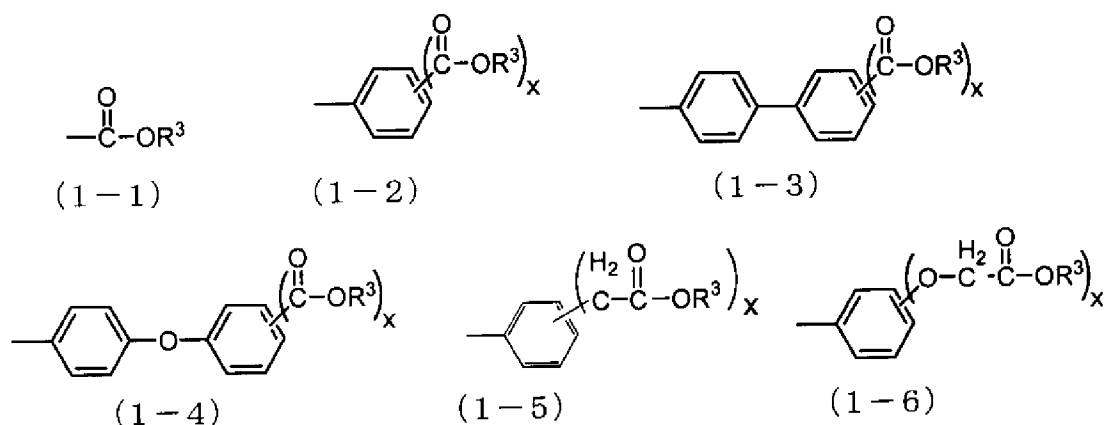
R^3 はそれぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基、アルコキシアルキル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基(置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のシリレン基、これらの基が2以上結合してなる基、又はこれらの基とエステル基、炭酸エステル基又はエーテル基を2以上組み合わせた基)とが結合した構造を有する基である。 x は1～5の整数、 y は0～3の整数である。

複数の R^3 、 Ar 、 A^1 、 x 及び y は、それぞれ同じであっても異なっても良い。))

ただし、 R^1 及び R^2 の全てが水素であり、かつ、 R が4-カルボキシフェニル基又は4-(カルボキシルメチレンオキシ)フェニル基である場合を除く。]

[2] 前記式(1)が、下記式(1-1)～(1-6)で表されるいずれかである請求項1に記載の環状化合物。

[化38]



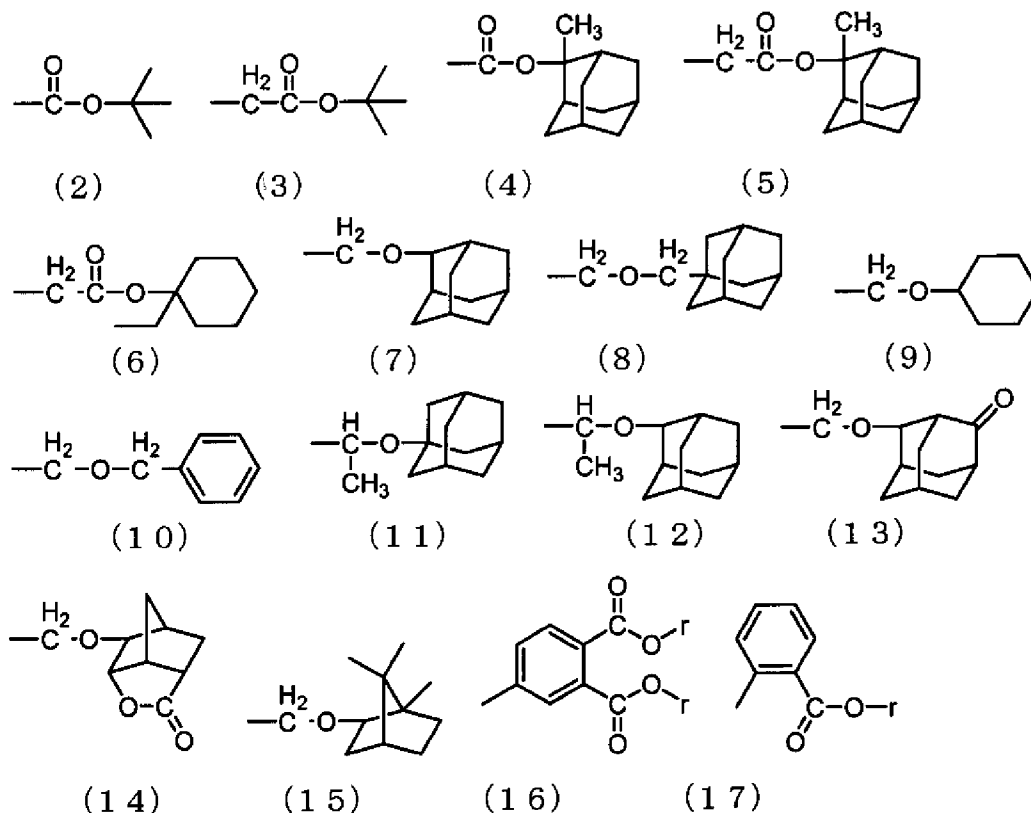
(式中、 R^3 はそれぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～12の分岐を有する脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数6～10の芳香族基、アルコキシアルキル基、シリル基、又はこれらの基と二価の基(置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置

換もしくは無置換のシリレン基、これらの基が2以上結合してなる基、又はこれらの基とエステル基、炭酸エステル基又はエーテル基を2以上組み合わせた基)とが結合した構造を有する基である。xは1～5の整数である。)

- [3] 前記 R^1 の少なくとも1つ、又は R^3 の少なくとも1つが酸解離性溶解抑止基であり、前記酸解離性溶解抑止基がアルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、アルコキシアルキルメチル基、アルコキシアリールメチル基、アルコキシカルボニルフェニル基、ビス(アルコキシカルボニル)フェニル基、及びトリス(アルコキシカルボニル)フェニル基から選ばれる基である、請求項1又は2に記載の環状化合物。

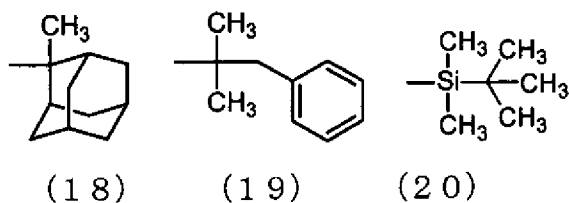
- [4] 前記酸解離性溶解抑止基が、下記式(2)～(17)から選択される基である請求項3に記載の環状化合物。

[化39]



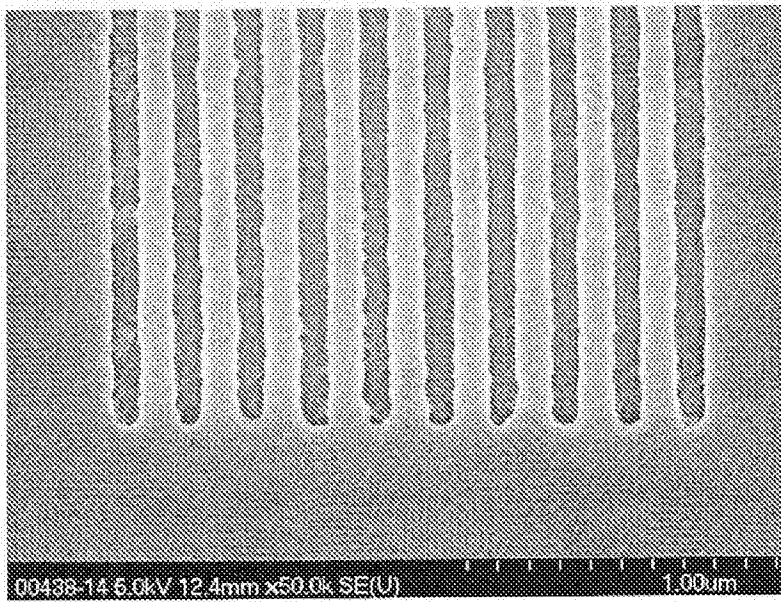
(式(16)及び(17)中のrは、前記式(2)～(15)、及び下記式(18)～(20)で表される基から選択される一価の基である。)]

[化40]

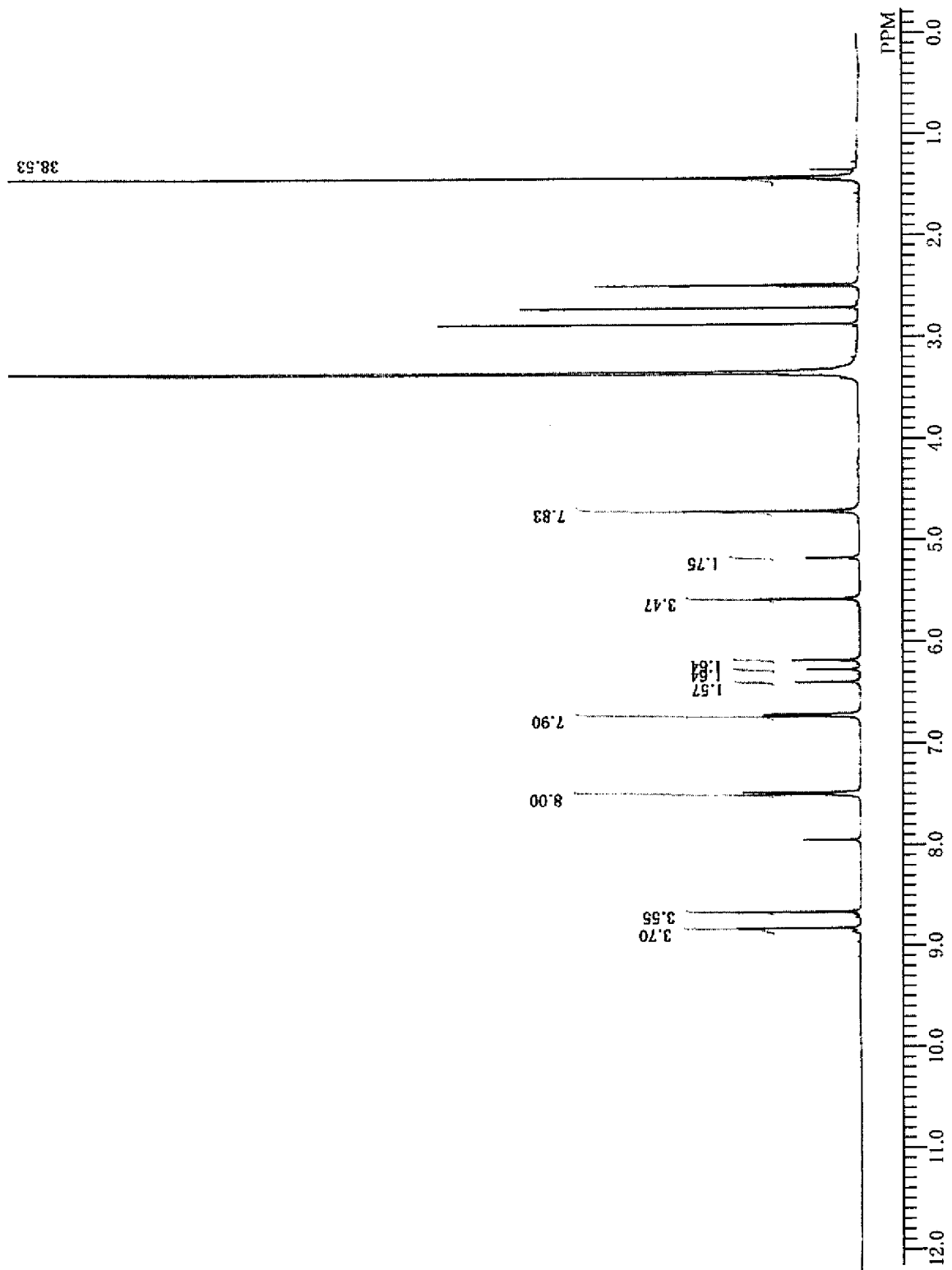


- [5] 請求項1～4いずれかに記載の環状化合物を含有するフォトレジスト基材。
- [6] 請求項5に記載のフォトレジスト基材と、溶剤を含有するフォトレジスト組成物。
- [7] さらに、光酸発生剤を含有する請求項6に記載のフォトレジスト組成物。
- [8] さらに、塩基性有機化合物をクエンチャーとして含有する請求項6又は7に記載のフォトレジスト組成物。
- [9] 請求項6～8のいずれか記載のフォトレジスト組成物を用いた微細加工方法。
- [10] 請求項9に記載の微細加工方法により作製した半導体装置。

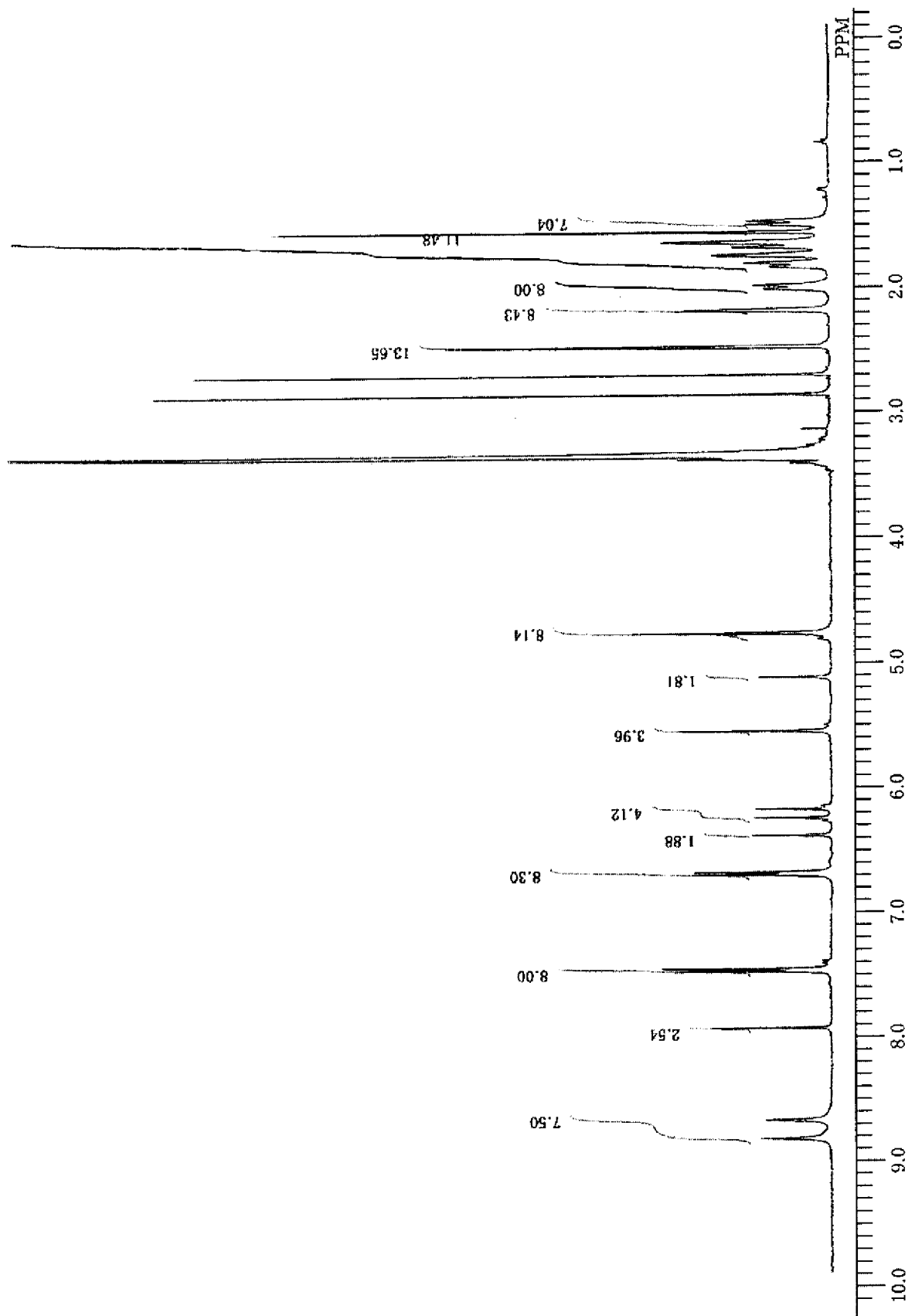
[図1]



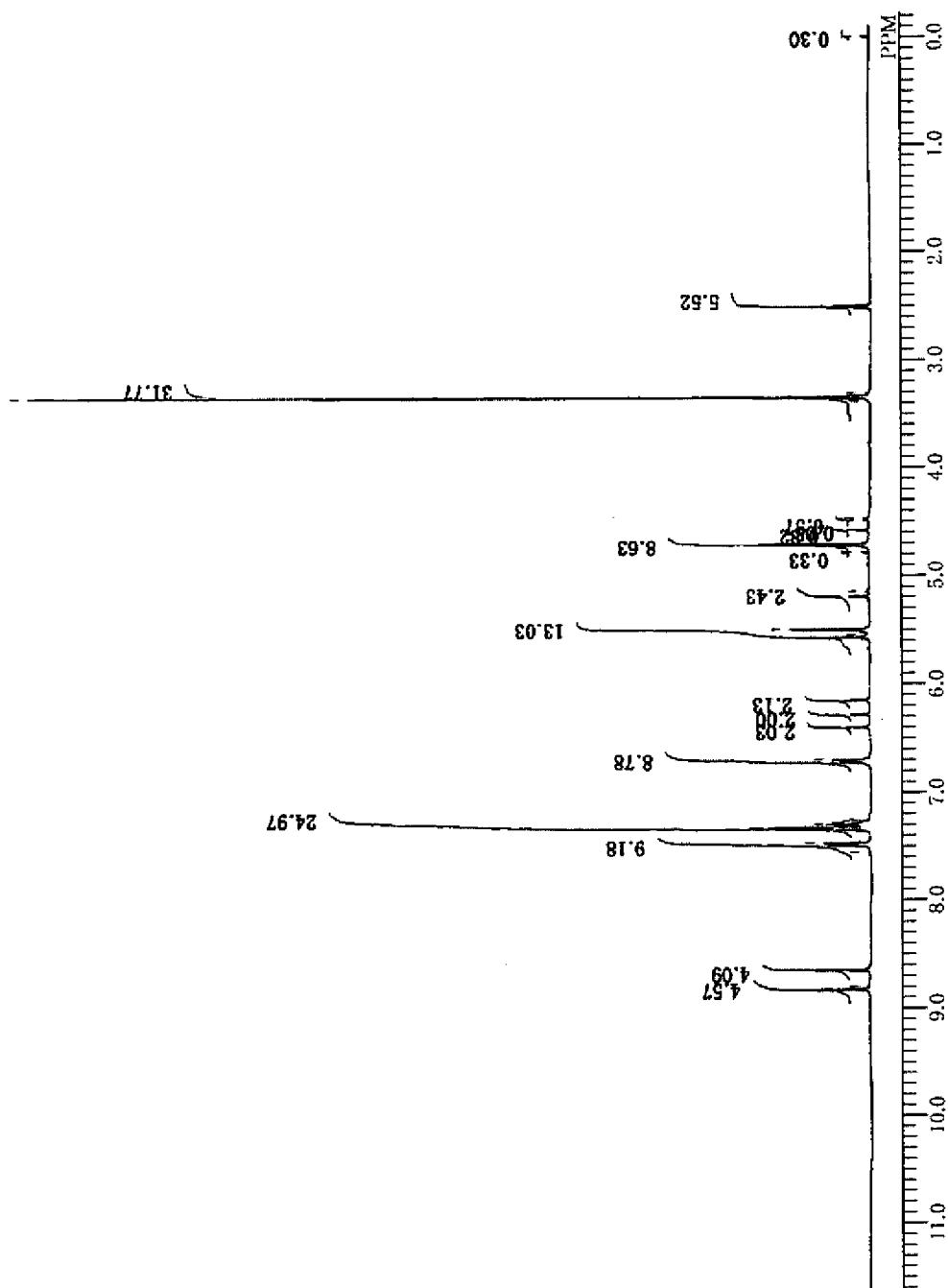
[図2]



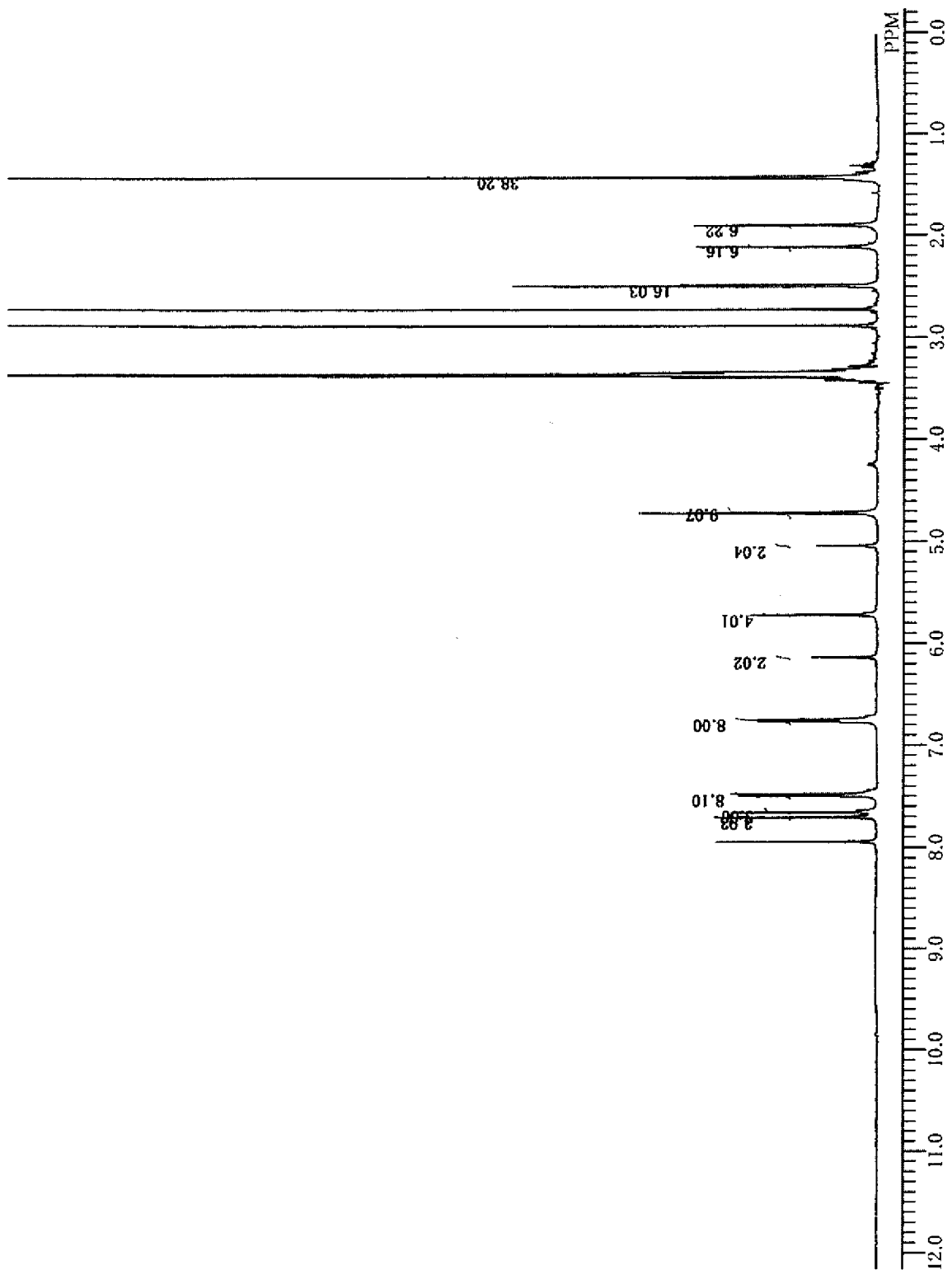
[図3]



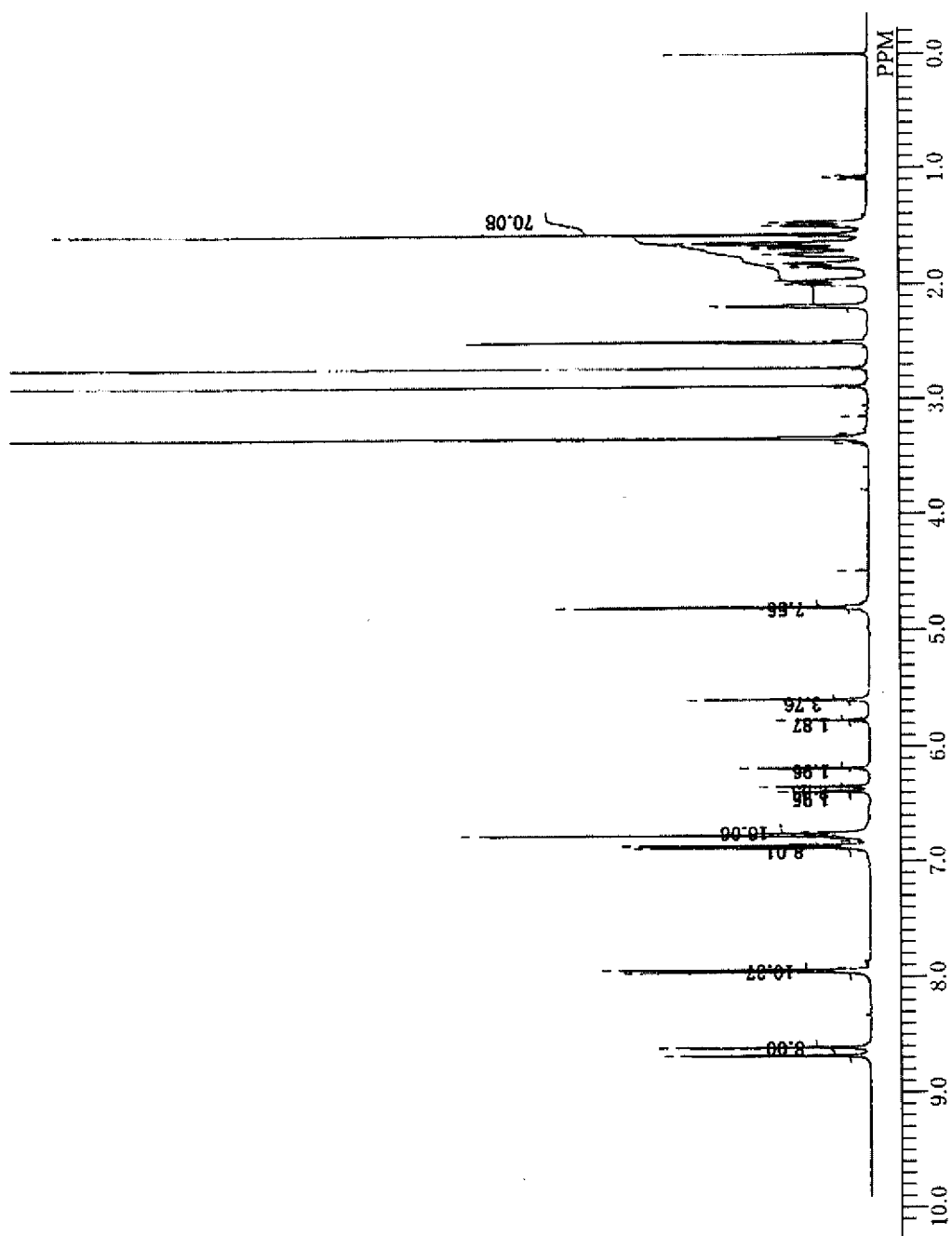
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C69/767(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)

C07C69/767, G03F7/039, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

CA (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	JP 2003-321423 A (JSR Corp., Kanagawa University), 11 November, 2003 (11.11.03), (Family: none)	1-10
X	JP 2005-170902 A (JSR Corp., Kanagawa University), 30 June, 2005 (30.06.05), (Family: none)	1-10
X	Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2004, Vol.77, No.4, p.819-826	1-10
X	WO 02/44121 A1 (AIDS CARE PHARMA LTD.), 06 June, 2002 (06.06.02), & EP 1345884 A1	1

☒ 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
30 June, 2008 (30.06.08)Date of mailing of the international search report
08 July, 2008 (08.07.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060905

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Organic & Biomolecular Chemistry, 2003, Vol.1, No.17, p.3131-3137	1
X	Helvetica Chimica Acta, 2003, Vol.86, p.3648-3670	1
X	WO 2006/136950 A1 (BRITISH AMERICAN TOBACCO ITALIA S.P.A.), 28 December, 2006 (28.12.06), & EP 1738821 A1	1
X	Journal of Organic Chemistry, 1994, Vol.59, No.6, p.1532-1541	1,3
X	Indian Journal of Chemistry, Section B:Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 1996, Vol.35B, No.5, p.409-412	1-3
P,X	WO 2008/053974 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 May, 2008 (08.05.08), & JP 2008-116677 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C69/767 (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 (I P C))

Int.Cl. C07C69/767, G03F7/039, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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)

CA (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 請求の範囲の番号
X	JP 2003-321423 A (J S R株式会社、学校法人神奈川大学) 2003.11.11, (ファミリーなし)	1 - 1 0
X	JP 2005-170902 A (J S R株式会社、学校法人神奈川大学) 2005.06.30, (ファミリーなし)	1 - 1 0
X	Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2004, Vol.77, No.4, p.819-826	1 - 1 0

☒ 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

3 0 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 0 8

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)

吉住 和之

4 H

9 1 6 5

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

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 請求の範囲の番号
X	WO 02/44121 A1 (AIDS CARE PHARMA LIMITED) 2002.06.06, & EP 1345884 A1	1
X	Organic & Biomolecular Chemistry, 2003, Vol.1, No.17, p.3131-3137	1
X	Helvetica Chimica Acta, 2003, Vol.86, p.3648-3670	1
X	WO 2006/136950 A1 (BRITISH AMERICAN TOBACCO ITALIA S.P.A.) 2006.12.28, & EP 1738821 A1	1
X	Journal of Organic Chemistry, 1994, Vol.59, No.6, p.1532-1541	1, 3
X	Indian Journal of Chemistry, Section B:Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 1996, Vol.35B, No.5, p.409-412	1 - 3
P, X	WO 2008/053974 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2008.05.08, & JP 2008-116677 A	1 - 10