(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5796490号
(P5796490)

(45)発行日　平成27年10月21日(2015.10.21)　(24)登録日　平成27年8月28日(2015.8.28)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 8/32	(2006.01)	C08G	8/32	
C07C 69/21	(2006.01)	C07C	69/21	CSP
C07C 67/14	(2006.01)	C07C	67/14	
G03F 7/16	(2006.01)	G03F	7/16	502
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501

請求項の数 18　(全 47 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-528878 (P2011-528878)
(86)(22)出願日　平成22年8月27日 (2010.8.27)
(86)国際出願番号　PCT/JP2010/064632
(87)国際公開番号　WO2011/024967
(87)国際公開日　平成23年3月3日 (2011.3.3)
審査請求日　平成25年7月25日 (2013.7.25)
(31)優先権主張番号　特願2009-200633 (P2009-200633)
(32)優先日　平成21年8月31日 (2009.8.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

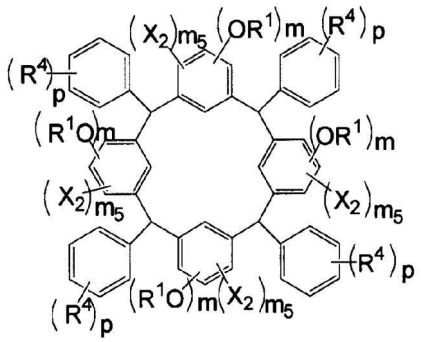
(73)特許権者　000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(72)発明者　越後　雅敏
神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社　平塚研究所内
(72)発明者　林　宏美
神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社　平塚研究所内

審査官　久保田　英樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】環状化合物、その製造方法、感放射線性組成物およびレジストパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（２）で示される環状化合物。
【化３】

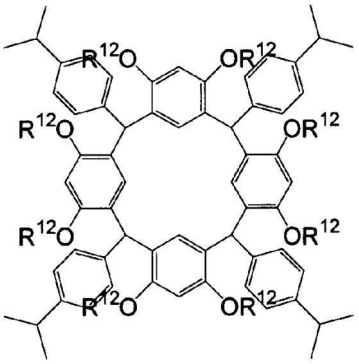


(2)

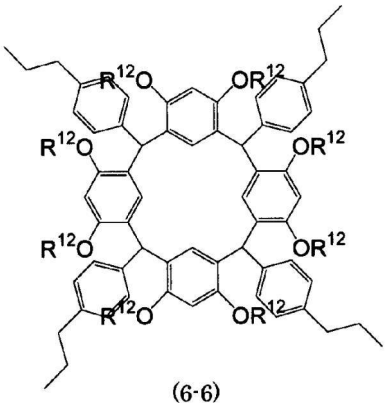
（式（２）中、R^1は炭素数２～２０のアシル基または水素原子である。但し、少なくともひとつのR^1は炭素数２～２０のアシル基であり、また別の少なくともひとつのR^1は水素原子である。各R^4は独立して、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、ｐは０～５の整数であり、ｍは１～４の整数である。X_2は水素又はハロゲン原子であり、m_5は０～３の整数であり、$m+m_5=4$である。）

【請求項２】
分子量が８００～５０００である請求項１に記載の環状化合物。
【請求項３】
アルデヒド性化合物（Ａ１）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とフェノール性化合物（Ａ２）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とを縮合反応させて環状化合物（Ａ）を得る工程、および、該環状化合物（Ａ）とハロゲン化アシル（Ａ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とを脱ハロゲン化水素反応させる工程を含む、請求項１または２に記載の環状化合物の製造方法。
【請求項４】
前記アルデヒド性化合物（Ａ１）が１～４個のホルミル基を有する炭素数が２～５９の化合物であり、前記フェノール性化合物（Ａ２）が１～３個のフェノール性水酸基を有する炭素数６～１５の化合物である請求項３に記載の製造方法。
【請求項５】
前記環状化合物（Ａ）の分子量が７００～５０００である請求項３または４に記載の製造方法。
【請求項６】
前記環状化合物（Ａ）とハロゲン化アシル（Ａ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物との脱ハロゲン化水素反応により、前記環状化合物（Ａ）中の少なくとも１つのフェノール性水酸基を変化させることなく、他の少なくとも１つのフェノール性水酸基をアルキルカルボニルオキシ基に変換する請求項３～５のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項７】
請求項１または２に記載の環状化合物および溶媒を含む感放射線性組成物。
【請求項８】
固形成分１～８０重量％および溶媒２０～９９重量％からなる請求項７に記載の感放射線性組成物。
【請求項９】
前記環状化合物が固形成分全重量の５０～９９．９９９重量％である請求項７または８に記載の感放射線性組成物。
【請求項１０】
さらに、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線、およびイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤（Ｃ）を含む請求項７～９のいずれか１項に記載の感放射線性組成物。
【請求項１１】
さらに、酸架橋剤（Ｇ）を含む請求項７～１０のいずれか１項に記載の感放射線性組成物。
【請求項１２】
さらに、酸拡散制御剤（Ｅ）を含む請求項７～１１のいずれか１項に記載の感放射線性組成物。
【請求項１３】
前記環状化合物が、下記式（６－５）～（６－８）で示される化合物からなる群から選ばれる環状化合物である請求項７～１２のいずれか１項に記載の感放射線性組成物。

【化５】

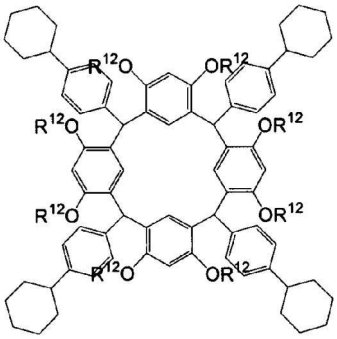


(6-5)

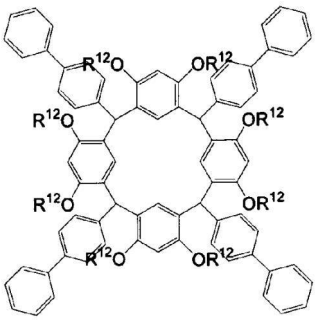


(6-6)

【化６】



(6-7)



(6-8)

（式中、R^{12}は、炭素数２～２０のアシル基または水素原子である。但し、少なくともひとつのR^{12}は炭素数２～２０のアシル基であり、また別の少なくともひとつのR^{12}は水素原子である。）

【請求項１４】

前記固形成分が、環状化合物／酸発生剤（Ｃ）／酸架橋剤（Ｇ）／酸拡散制御剤（Ｅ）／任意成分（Ｆ））を、固形成分基準の重量％で、５０～９９．４／０．００１～４９／０．５～４９／０．００１～４９／０～４９含有する請求項７～１３のいずれか１項に記載の感放射線性組成物。

【請求項１５】

スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる請求項７～１４のいずれか１項に記載の感放射線性組成物。

【請求項１６】

前記アモルファス膜の、２３℃における２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が１０Å／ｓｅｃ以上である請求項７～１５のいずれか１項に記載の感放射線性組成物。

【請求項１７】

ＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線またはＸ線を照射した後の前記アモルファス膜、又は、２０～２５０℃で加熱した後の前記アモルファス膜の２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が５Å／ｓｅｃ以下である請求項１６に記載の感放射線性組成物。

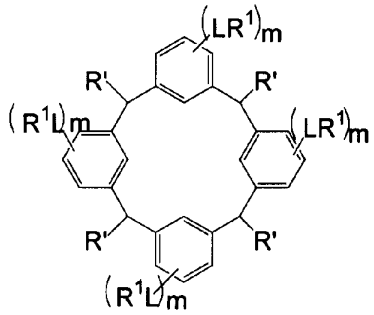
【請求項１８】

請求項７～１７のいずれか１項に記載の感放射線性組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および露光したレジスト膜を現像する工程を含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、酸増幅型非高分子系レジスト材料として有用な、特定の化学構造式で示される環状化合物、これを含む感放射線性組成物、および該組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
これまでの一般的なレジスト材料は、アモルファス薄膜を形成可能な高分子系材料である。例えば、ポリメチルメタクリレート、酸解離性反応基を有するポリヒドロキシスチレンまたはポリアルキルメタクリレート等の高分子レジスト材料の溶液を基板上に塗布することにより作製したレジスト薄膜に紫外線、遠紫外線、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線などを照射することにより、４５～１００ｎｍ程度のラインパターンを形成している。
しかしながら、高分子系レジストは分子量が１万～１０万程度と大きく、分子量分布も広いため、高分子系レジストを用いるリソグラフィでは、微細パターン表面にラフネスが生じ、パターン寸法を制御することが困難となり、歩留まりが低下する。従って、従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。より微細なパターンを作製するために、種々の低分子量レジスト材料が提案されている。
例えば、低分子量多核ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物（特許文献１および特許文献２参照）が提案されているが、これらは耐熱性が十分では無く、得られるレジストパターンの形状が悪くなる欠点があった。
低分子量レジスト材料の候補として、低分子量環状ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物（特許文献３および非特許文献１参照）が提案されている。これらの低分子量環状ポリフェノール化合物は、低分子量であるため、分子サイズが小さく、解像性が高く、ラフネスが小さいレジストパターンを与えることが期待される。また低分子量環状ポリフェノール化合物は、その骨格に剛直な環状構造を有することにより、低分子量ながらも高耐熱性を与える。
しかしながら、現在知られている低分子量環状ポリフェノール化合物は、半導体製造プロセスに用いられる安全溶媒に対する溶解性が低い、感度が低い、および得られるレジストパターン形状が悪い等の問題点があり、低分子量環状ポリフェノール化合物の改良が望まれている。
【０００３】
【特許文献１】特開２００５－３２６８３８号公報
【特許文献２】特開２００８－１４５５３９号公報
【特許文献３】特開２００９－１７３６２３号公報
【非特許文献１】Ｔ．Ｎａｋａｙａｍａ，Ｍ．Ｎｏｍｕｒａ，Ｋ．Ｈａｇａ，Ｍ．Ｕｅｄａ：Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊｐｎ．，７１，２９７９（１９９８）
【発明の開示】
【０００４】
本発明の目的は、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ、良好なレジストパターン形状を与える環状化合物、その製造方法、それを含む感放射線性組成物、および該感放射線性組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することにある。
【０００５】
本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造を有する環状化合物が安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ、良好なレジストパターン形状を与えることを見出し本発明に到った。
【０００６】
すなわち、本発明はつぎの通りである。
１．下記式（１）で示される環状化合物。

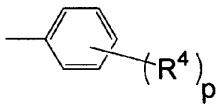
【化１】



(1)

（式中、各Ｌは、独立して、単結合、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数３～２０のシクロアルキレン基、炭素数６～２４のアリーレン基、－Ｏ－、－ＯＣ（＝Ｏ）－、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｎ（Ｒ^{5}）－Ｃ（＝Ｏ）－（Ｒ^{5}は水素又は炭素数１～１０のアルキル基である）、－Ｎ（Ｒ^{5}）－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－（Ｒ^{5}は前記と同様）、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_{2}$－およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される二価の有機基であり、各Ｒ^{1}は独立して、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基、ハロゲン、カルボキシル基、炭素数２～２０のアシル基、炭素数１～２０のアルキルシリル基、または、水素原子である。但し、少なくともひとつのＲ^{1}は炭素数２～２０のアシル基であり、また別の少なくともひとつのＲ^{1}は水素原子である。各Ｒ’は独立して、炭素数２～２０のアルキル基、又は下記式

【化２】



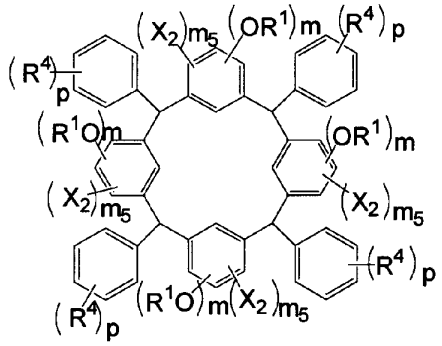
（式中、Ｒ^{4}は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、ハロゲン、カルボキシル基、水酸基、または、炭素数１～２０のアルキルシリル基であり、ｐは０～５の整数である）

で表わされるアリール基であり、ｍは１～４の整数である。）

【０００７】

２．下記式（２）で示される第１項記載の環状化合物。

【化３】



(2)

（式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{4}、ｐ、ｍは前記と同様である。Ｘ$_{2}$は水素又はハロゲン原子であり、ｍ$_{5}$は０～３の整数であり、ｍ＋ｍ$_{5}$＝４である。）

【０００８】

３．分子量が８００～５０００である第１または２項に記載の環状化合物。

【０００９】

４．アルデヒド性化合物（Ａ１）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とフェノール

性化合物（Ａ２）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とを縮合反応させて環状化合物（Ａ）を得る工程、および、該環状化合物（Ａ）とハロゲン化アシル（Ａ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とを脱ハロゲン化水素反応させる工程を含む、第１～３項のいずれかに記載の環状化合物の製造方法。

【００１０】

５．前記アルデヒド性化合物（Ａ１）が１～４個のホルミル基を有する炭素数が２～５９の化合物であり、前記フェノール性化合物（Ａ２）が１～３個のフェノール性水酸基を有する炭素数６～１５の化合物である第４項に記載の製造方法。

【００１１】

６．前記環状化合物（Ａ）の分子量が７００～５０００である第４または５項に記載の製造方法。

【００１２】

７．前記環状化合物（Ａ）とハロゲン化アシル（Ａ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物との脱ハロゲン化水素反応により、前記環状化合物（Ａ）中の少なくとも１つのフェノール性水酸基を変化させることなく、他の少なくとも１つのフェノール性水酸基をアルキルカルボニルオキシ基に変換する第４～６項のいずれかに記載の製造方法。

【００１３】

８．第１～３項のいずれかに記載の環状化合物および溶媒を含む感放射線性組成物。

【００１４】

９．固形成分１～８０重量％および溶媒２０～９９重量％からなる第８項に記載の感放射線性組成物。

【００１５】

１０．前記環状化合物が固形成分全重量の５０～９９．９９９重量％である第８または９項に記載の感放射線性組成物。

【００１６】

１１．さらに、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線、およびイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤（Ｃ）を含む第８～１０項のいずれかに記載の感放射線性組成物。

【００１７】

１２．さらに、酸架橋剤（Ｇ）を含む第８～１１項のいずれかに記載の感放射線性組成物。

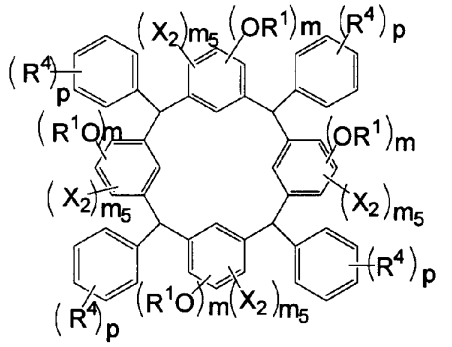
【００１８】

１３．さらに、酸拡散制御剤（Ｅ）を含む第８～１２項のいずれかに記載の感放射線性組成物。

【００１９】

１４．前記環状化合物が、下記式（２）で示される化合物である第８～１３項のいずれかに記載の感放射線性組成物。

【化４】



(2)

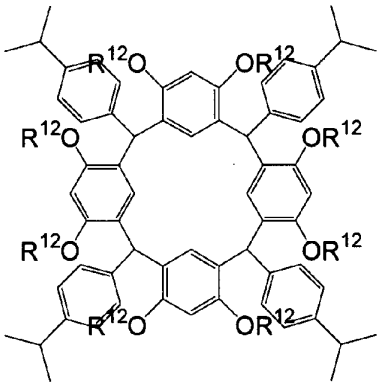
（式中、R^1、R^4、ｐ、ｍは前記と同様である。X_2は水素又はハロゲン原子であり、m_5

は０～３の整数であり、ｍ＋m_5＝４である。）

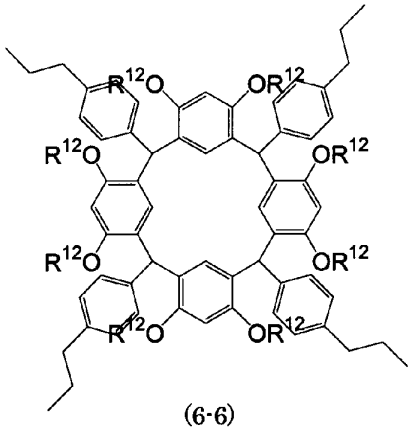
【００２０】

１５．前記環状化合物が、下記式（６－５）～（６－８）で示される化合物からなる群から選ばれる環状化合物である第８～１４項のいずれかに記載の感放射線性組成物。

【化５】

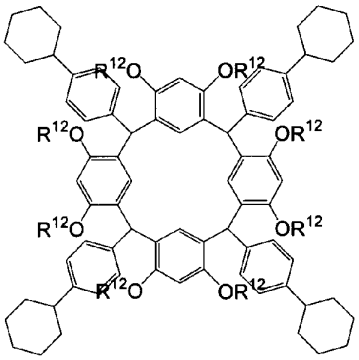


(6-5)

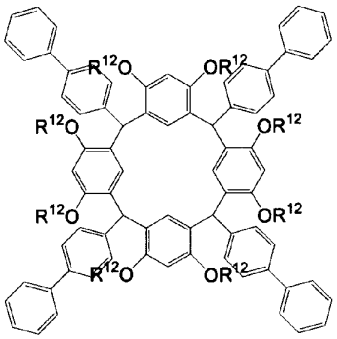


(6-6)

【化６】



(6-7)



(6-8)

（式中、R^{12}は、炭素数２～２０のアシル基または水素原子である。但し、少なくともひとつのR^{12}は炭素数２～２０のアシル基であり、また別の少なくともひとつのR^{12}は水素原子である。）

【００２１】

１６．前記固形成分が、環状化合物／酸発生剤（Ｃ）／酸架橋剤（Ｇ）／酸拡散制御剤（Ｅ）／任意成分（Ｆ））を、固形成分基準の重量％で、５０～９９．４／０．００１～４９／０．５～４９／０．００１～４９／０～４９含有する第８～１５項のいずれかに記載の感放射線性組成物。

【００２２】

１７．スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる第８～１６項のいずれかに記載の感放射線性組成物。

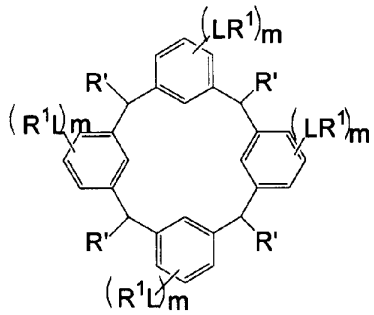
【００２３】

１８．前記アモルファス膜の、２３℃における２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が１０Å／ｓｅｃ以上である第８～１７項のいずれかに記載の感放射線性組成物。

【００２４】

１９．ＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線またはＸ線を照射した後の前記アモルファス膜、又は、２０～２５０℃で加熱した後の前記アモルファス膜の２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が５Å／ｓｅｃ以下である第１８項に記載の感放射線性組成物。

【００２５】
２０．第８～１９項のいずれかに記載の感放射線性組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および露光したレジスト膜を現像する工程を含むレジストパターン形成方法。
【００２６】
本発明により、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ、良好なレジストパターン形状を与える環状化合物、その製造方法、それを含む感放射線性組成物、および該感放射線性組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２７】
以下、本発明を詳細に説明する。
環状化合物およびその製造方法
本発明は、レジスト材料として有用な環状化合物およびその製造方法に関する。
本発明の環状化合物は、下記式（１）で示される。
【００２８】
【化７】



(1)

【００２９】
式中、各Ｌは、独立して、単結合、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基（好ましくはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、メチルメチレン、メチルエチレン、ジメチルメチレン、メチルエチレン）、炭素数３～２０のシクロアルキレン基（好ましくはシクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン）、炭素数６～２４のアリーレン基（好ましくはフェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナントリレン）、－Ｏ－、－ＯＣ（＝Ｏ）－、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｎ（Ｒ^{5}）－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｎ（Ｒ^{5}）－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_{2}$－およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される二価の有機基である。Ｒ^{5}は水素又は炭素数１～１０のアルキル基（好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル）である。
【００３０】
各Ｒ^{1}は独立して、炭素数１～２０のアルキル基（好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル）、炭素数３～２０のシクロアルキル基（好ましくはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数６～２０のアリール基（好ましくはフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリル）、炭素数１～２０のアルコキシル基（好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ｔ－ブトキシ）、シアノ基、ニトロ基、水酸基、複素環基（好ましくはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピラゾリル基、ベンゾフラニル基、モルホリニル基）、ハロゲン（好ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、カルボキシル基、炭素数２～２０のアシル基（好ましくはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基）、および、炭素数１～２０のアルキルシリル基（好ましくはトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジプロピルシリル、メチルシリル、エチルシリル、プロピルシリル）からなる群から選択される官能基、また

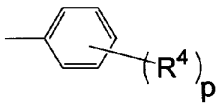
は水素原子である。但し、少なくともひとつのR^1は炭素数２～２０のアシル基であり、また別の少なくともひとつのR^1は水素原子である。

【００３１】

Ｒ’は独立して、炭素数２～２０のアルキル基（好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ウンデシル）、又は下記式

【００３２】

【化８】



【００３３】

で表わされるアリール基である。R^4は、炭素数１～２０のアルキル基（好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル）、炭素数３～２０のシクロアルキル基（好ましくはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数６～２０のアリール基（好ましくはフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリル）、炭素数１～２０のアルコキシ基（好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ｔ－ブトキシ）、シアノ基、ニトロ基、複素環基（好ましくはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピラゾリル基、ベンゾフラニル基、モルホリニル基）、ハロゲン（好ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、カルボキシル基、水酸基、および、炭素数１～２０のアルキルシリル基（好ましくはトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジプロピルシリル、メチルシリル、エチルシリル、プロピルシリル）からなる群から選択される官能基である。ｐは０～５の整数である。

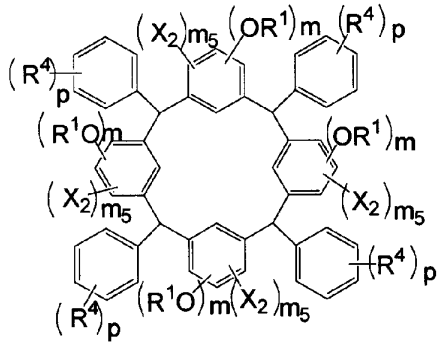
【００３４】

ｍは１～４の整数である。異なるベンゼン環上の－ＬＲ^{1}は同一でも異なっていてもよく、また、ｍが２～４の整数である場合、同一ベンゼン環上の２～４個の－ＬＲ^{1}は同一でも異なっていてもよい。

【００３５】

上記式（１）で表される環状化合物は、好ましくは下記式（２）～（７）のいずれかで表される。

【化９】

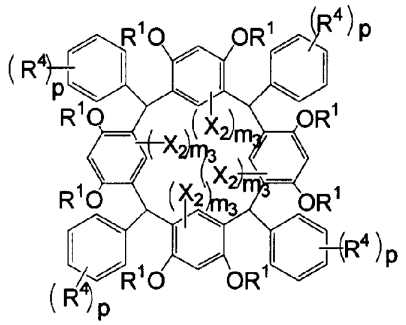


(2)

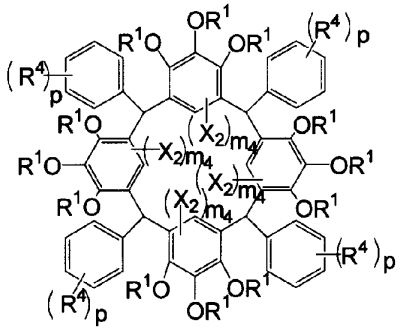
（式中、R^1、R^4、ｐ、ｍは前記と同様である。X_2は水素又はハロゲン原子（好ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であり、m_5は０～３の整数であり、$m+m_5=4$である。）

【００３６】

【化１０】



(3)

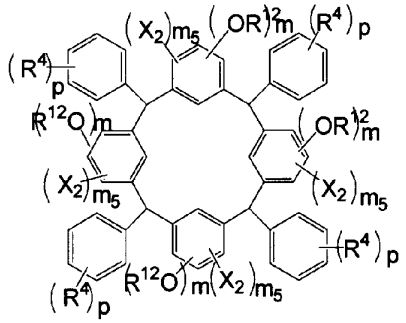


(4)

（式中、R^1、R^4、X_2、ｐは前記と同様である。m_3は１～２の整数であり、m_4は１である。）

【００３７】

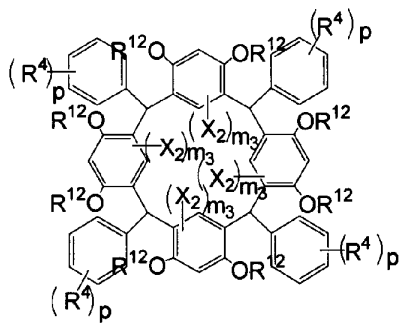
【化１１】



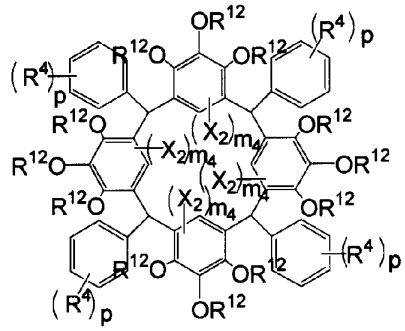
(5)

【００３８】

【化１２】



(6)



(7)

（式中、R^4、X_2、ｐ、ｍ、m_3、m_4、m_5は前記のとおりであり、R^{12}は炭素数２～２０のアシル基または水素原子である。但し、少なくともひとつのR^{12}は炭素数２～２０のアシル基であり、また別の少なくともひとつのR^{12}は水素原子である。）

【００３９】

本発明の環状化合物は耐熱性が高く、アモルファス性を有するため製膜性にも優れ、昇華性を持たず、アルカリ現像性、エッチング耐性等に優れ、レジスト材料、特にレジスト材料の主成分(基材)として好適に用いられる。

また、製造面においても工業的に製造されている芳香族アルデヒドをはじめとする各種アルデヒド類とレゾルシノール、ピロガロール等のフェノール類を原料として、塩酸等の非金属触媒により脱水縮合反応させて得られる前駆体環状化合物と、ハロゲン化アシル類とを脱ハロゲン化水素反応することにより、高収率で製造できることから、実用性にも極

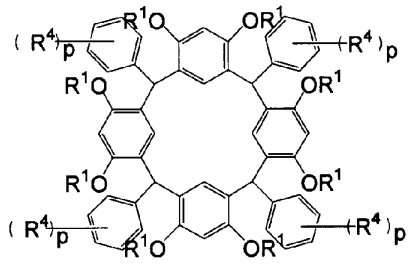
めて優れる。

【００４０】

本発明においては、下記式（５－２）および（５－３）で示される化合物からなる群から選ばれる環状化合物がより好ましい。

【００４１】

【化１３】

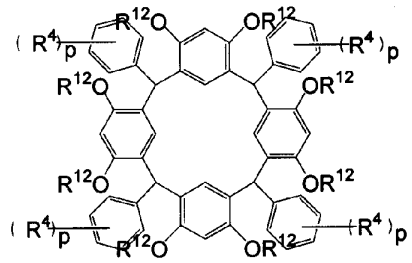


(5-2)

（式中、R^1、R^4、ｐは前記と同様である。）

【００４２】

【化１４】



(5-3)

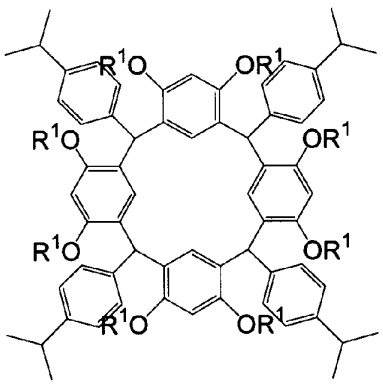
（式中、R^{12}、R^4、ｐは前記と同様である。）

【００４３】

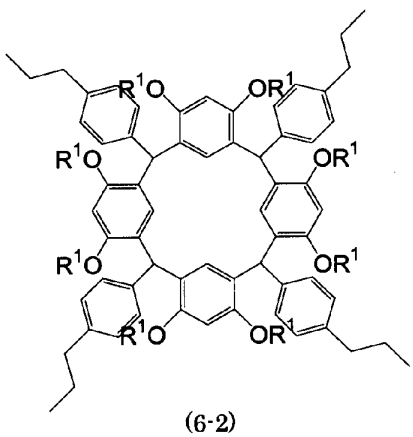
本発明においては、下記式（６－１）～（６－８）で示される化合物からなる群から選ばれる環状化合物がさらに好ましい。

【００４４】

【化１５】



(6-1)

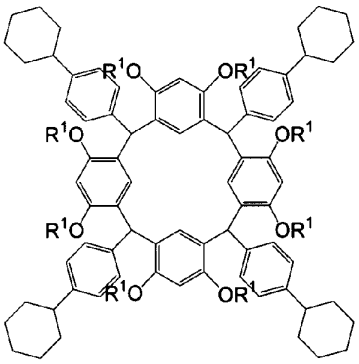


(6-2)

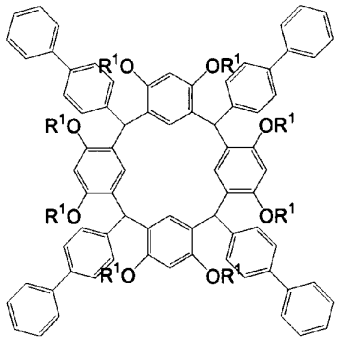
（式中、R^1は前記と同様である。）

【００４５】

【化１６】



(6-3)

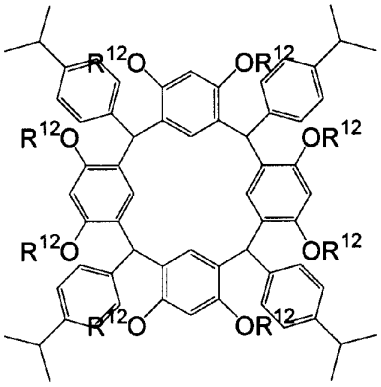


(6-4)

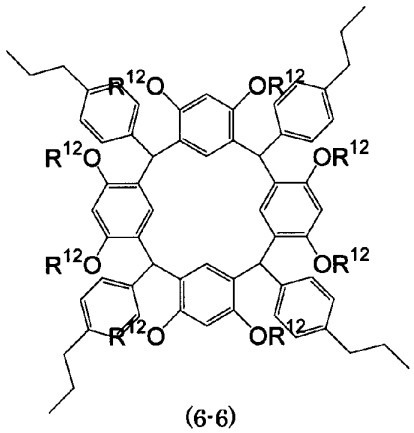
（式中、R^1は前記と同様である。）

【００４６】

【化１７】



(6-5)

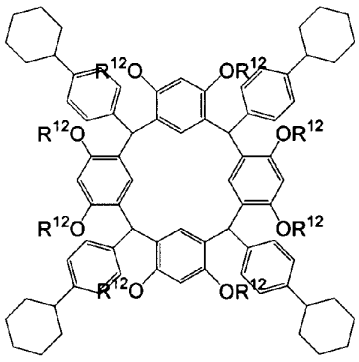


(6-6)

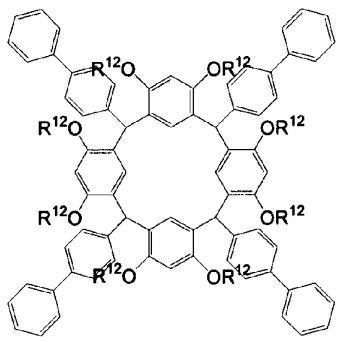
（式中、R^{12}は前記と同様である。）

【００４７】

【化１８】



(6-7)



(6-8)

（式中、R^{12}は前記と同様である。）

【００４８】

上記式（６－１）～（６－８）で示される化合物のうち、式（６－７）で示される化合物から選ばれる環状化合物が特に好ましい。式（６－７）で示される化合物は、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ、良好な形状のレジストパターンを形成することができる。

【００４９】

上記式（１）で示される環状化合物の分子量は８００～５０００であり、好ましくは８００～２０００、より好ましくは１０００～２０００である。上記範囲であるとレジストに必要な成膜性を保持しつつ、解像性が向上する。

【００５０】

本発明における環状化合物は、シス体およびトランス体を取りうるが、いずれかの構造若しくは混合物でもよい。感放射線性組成物のレジスト成分として用いる場合は、シス体およびトランス体のいずれか一方のみを使用するほうが、レジスト膜中成分の均一性が高いので好ましい。シス体およびトランス体の一方のみからなる環状化合物を得る方法は、カラムクロマトや分取液体クロマトグラフィによる分離や製造時における反応溶媒及び反応温度等の最適化等、公知の方法で行うことができる。

【００５１】

上記式（１）で示される環状化合物は、アルデヒド性化合物（Ａ１）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とフェノール性化合物（Ａ２）からなる群より選ばれる１種以上の化合物との縮合反応により前駆体環状化合物（以下、環状化合物（Ａ）ということがある）を得、該前駆体環状化合物とハロゲン化アシル（Ａ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物との脱ハロゲン化水素反応により得られる。

【００５２】

より好ましくは、上記式（１）で示される環状化合物は、芳香族アルデヒド性（Ａ１Ａ）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とフェノール性化合物（Ａ２）からなる群より選ばれる１種以上の化合物との縮合反応により得られる環状化合物（Ａ）と、ハロゲン化アシル（Ａ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物との脱ハロゲン化水素反応により得られる。

【００５３】

また上記式（１）で示される環状化合物は、フェノール性化合物（Ａ２）からなる群より選ばれる１種以上の化合物とハロゲン化アシル（Ａ３）からなる群より選ばれる１種以上の化合物との脱ハロゲン化水素反応により得られるフェノール性化合物（Ａ２Ａ）と、アルデヒド性化合物（Ａ１）からなる群より選ばれる１種以上の化合物との縮合反応により得ることもできる。この場合、フェノール性化合物（Ａ２Ａ）の少なくとも１つのフェノール性水酸基を未反応のまま残す必要がある。その反応の制御は困難で、その結果、環状化合物の収率が低下することになるから、好ましい方法ではない。

【００５４】

アルデヒド性化合物（Ａ１）は炭素数が３～５９であり、１～４個のホルミル基を有し、芳香族アルデヒド性化合物（Ａ１Ａ）と脂肪族アルデヒド性化合物（Ａ１Ｂ）から選択される。芳香族アルデヒド性化合物（Ａ１Ａ）は炭素数７～２４のベンズアルデヒド化合物であるのが好ましく、例えば、ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、エチルメチルベンズアルデヒド、イソプロピルメチルベンズアルデヒド、ジエチルベンズアルデヒド、アニスアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラアルデヒド、シクロプロピルベンズアルデヒド、シクロブチルベンズアルデヒド、シクロペンチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、フェニルベンズアルデヒド、ナフチルベンズアルデヒド、アダマンチルベンズアルデヒド、ノルボルニルベンズアルデヒド、ラクチルベンズアルデヒド、イソプロピルベンズアルデヒド、ノルマルプロピルベンズアルデヒド、ブロモベンズアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンズアルデヒド、トリヒドロキシベンズアルデヒド等が挙げられ、イソプロピルベンズアルデヒド、ノルマルプロピルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒドおよびフェニルベンズアルデヒドが好ましく、シクロヘキシルベンズアルデヒドおよび４－イソプロピルベンズアルデヒドがより好ましい。芳香族アルデヒド性化合物（Ａ１Ａ）は本発明の効果を損ねない範囲で炭素数１～４の直鎖または分岐アルキル基、シアノ基、水酸基、ハロゲン等を有していても良い。芳香族アルデヒド性化合物（Ａ１Ａ）は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５５】
脂肪族アルデヒド性化合物（Ａ１Ｂ）は炭素数３～２４の化合物であるのが好ましく、例えば、プロパナール、イソプロパナール、ブタナール、イソブタナール、ｔ－ブタナール、ペンタナール、イソペンタナール、ネオペンタナール、ヘキサナール、イソヘキサナール、オクタナール、デカナール、ドデカナール、ウンデセナール、シクロプロパンカルボキシアルデヒド、シクロブタンカルボキシアルデヒド、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド等が挙げられ、イソブタナール、ｔ－ブタナール、ペンタナール、イソペンタナール、ネオペンタナール、ヘキサナール、イソヘキサナール、オクタナール、デカナール、ドデカナール、シクロプロパンカルボキシアルデヒド、シクロブタンカルボキシアルデヒド、シクロヘキサンカルボキシアルデヒドが好ましく、オクタナール、デカナール、ドデカナール、シクロヘキサンカルボキシアルデヒドがより好ましい。脂肪族アルデヒド性化合物（Ａ１Ｂ）は本発明の効果を損ねない範囲でシアノ基、水酸基、ハロゲン等を有していても良い。脂肪族アルデヒド性化合物（Ａ１Ｂ）は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５６】
フェノール性化合物（Ａ２）の炭素数は６～１５であるのが好ましく、１～３個のフェノール性水酸基を有することが好ましい。フェノール性化合物（Ａ２）の例としては、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール等が挙げられ、レゾルシノール、ピロガロールが好ましく、レゾルシノールが更に好ましい。フェノール性化合物（Ａ２）は本発明の効果を損ねない範囲で炭素数１～４の直鎖または分岐アルキル基、シアノ基、水酸基、ハロゲン等を有していても良い。フェノール性化合物（Ａ２）は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５７】
ハロゲン化アシル（Ａ３）は、炭素数２～２０のハロゲン化アシルであり、その例としては、塩化アセチル、臭化アセチル、ヨウ化アセチル、塩化プロパノイル、臭化プロパノイル、ヨウ化プロパノイル、塩化ブタノイル、臭化ブタノイル、ヨウ化ブタノイル、塩化ヘプタノイル、臭化ヘプタノイル、ヨウ化ヘプタノイル、塩化ヘキサノイル、臭化ヘキサノイル、ヨウ化ヘキサノイル等が挙げられ、塩化アセチル、臭化アセチル、ヨウ化アセチル、塩化プロパノイル、臭化プロパノイル、ヨウ化プロパノイルが好ましく、塩化アセチル、臭化アセチル、ヨウ化アセチルがより好ましく、塩化アセチルが更に好ましい。ハロゲン化アシル（Ａ３）は本発明の効果を損ねない範囲で炭素数１～４の直鎖または分岐アルキル基、シアノ基、水酸基、ハロゲン等を有していても良い。ハロゲン化アシル（Ａ３）は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５８】
上記式（１）で示される環状化合物は、公知の方法によって製造できる。例えば、メタノール、エタノール等の有機溶媒中、酸触媒（塩酸、硫酸またはパラトルエンスルホン酸等）の存在下で、アルデヒド性化合物（Ａ１）１モルに対し、フェノール性化合物（Ａ２）を０．１～１０モルを６０～１５０℃で０．５～２０時間程度反応させる。次いで、濾過、メタノール等のアルコール類での洗浄、水洗、濾過による分離後、乾燥させることにより分子量が好ましくは７００～５０００の環状化合物（Ａ）が得られる。酸触媒の代わりに、塩基性触媒（水酸化ナトリウム、水酸化バリウムまたは１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７等）を使用し、同様に反応することによっても環状化合物（Ａ）は得られる。さらに環状化合物（Ａ）は、上記アルデヒド性化合物（Ａ１）をハロゲン化水素若しくはハロゲンガスでジハロゲン化物とし、単離したジハロゲン化物とフェノール性化合物（Ａ２）とを反応させて製造することも出来る。

【００５９】
続いて、N－メチル－2－ピロリドン等の有機溶媒中、塩基触媒（トリエチルアミン、アンモニアまたは水酸化ナトリウム等）の存在下で、環状化合物（Ａ）１モルに対し、ハロゲン化アシル（Ａ３）０．１～１０モルを０～１５０℃で０．５～２０時間程度反応させる。この反応により、環状化合物（Ａ）中の少なくとも１つのフェノール性水酸基を変化

させることなく、他の少なくとも１つのフェノール性水酸基をアルキルカルボニルオキシ基に変換することができる。次いで、濾過、メタノール等のアルコール類による洗浄、水洗、濾過による分離後、乾燥させることにより式（１）で示される環状化合物が得られる。

【００６０】

得られる環状化合物の半導体安全溶媒に対する溶解性が向上するので、アルデヒド性化合物（Ａ１）、フェノール性化合物（Ａ２）およびハロゲン化アシル（Ａ３）の少なくともひとつを２種以上用いることがより好ましい。

【００６１】

環状化合物中の残存金属量を低減するために、必要に応じて精製してもよい。また酸触媒および助触媒が残存すると、一般に、感放射線性組成物の保存安定性が低下する、または塩基性触媒が残存すると、一般に、感放射線性組成物の感度が低下するので、その低減を目的とした精製を行ってもよい。精製は、環状化合物が変性しない限り公知の方法により行うことができ、特に限定されないが、例えば、水で洗浄する方法、酸性水溶液で洗浄する方法、塩基性水溶液で洗浄する方法、イオン交換樹脂で処理する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理する方法などが挙げられる。これら精製方法は２種以上を組み合わせて行うことがより好ましい。酸性水溶液、塩基性水溶液、イオン交換樹脂およびシリカゲルカラムクロマトグラフィーは、除去すべき金属、酸性化合物および塩基性化合物の量や種類、精製する環状化合物の種類などに応じて、最適なものを適宜選択することが可能である。例えば、酸性水溶液として、濃度が０．０１～１０ｍｏｌ／Ｌの塩酸、硝酸、酢酸水溶液、塩基性水溶液として、濃度が０．０１～１０ｍｏｌ／Ｌのアンモニア水溶液、イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂、例えばオルガノ製Ａｍｂｅｒｌｙｓｔ　１５Ｊ－ＨＧ　Ｄｒｙなどが挙げられる。精製後に乾燥を行っても良い。乾燥は公知の方法により行うことができ、特に限定されないが、環状化合物が変性しない条件で真空乾燥、熱風乾燥する方法などが挙げられる。

【００６２】

上記式（１）で示される環状化合物は、スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる。また一般的な半導体製造プロセスに適用することができる。

【００６３】

上記式（１）で示される環状化合物は、ＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線またはＸ線を照射することにより、アルカリ現像液に難溶な化合物となるネガ型レジスト用材料として有用である。環状化合物に、ＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線またはＸ線を照射することにより、化合物同士の縮合反応が誘起され、アルカリ現像液に難溶な化合物となるためと考えられる。このようにして得られたレジストパターンは、ＬＥＲが非常に小さい。

【００６４】

上記式（１）で示される本発明の環状化合物は、ネガ型感放射線組成物の主成分として用いることができる他、例えば感度向上や耐エッチング耐性を向上するための添加剤として感放射線性組成物に加えることができる。この場合、環状化合物は感放射線性組成物の固形成分全重量の１～４９．９９９重量％用いられる。

【００６５】

本発明の環状化合物のガラス転移温度は、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上、さらに好ましくは１４０℃以上、特に好ましくは１５０℃以上である。ガラス転移温度が上記範囲内であることにより、半導体リソグラフィープロセスにおいて、パターン形状を維持しうる耐熱性を有し、高解像度などの性能が向上する。

本発明の環状化合物のガラス転移温度の示差走査熱量分析により求めた結晶化発熱量は２０Ｊ／ｇ未満であるのが好ましい。また、（結晶化温度）－（ガラス転移温度）は好ましくは７０℃以上、より好ましくは８０℃以上、さらに好ましくは１００℃以上、特に好ましくは１３０℃以上である。結晶化発熱量が２０Ｊ／ｇ未満、または（結晶化温度）－（ガラス転移温度）が上記範囲内であると、感放射線性組成物をスピンコートすることに

より、アモルファス膜を形成しやすく、かつレジストに必要な成膜性が長期に渡り保持でき、解像性を向上することができる。

【００６６】

本発明において、前記結晶化発熱量、結晶化温度およびガラス転移温度は、島津製作所製ＤＳＣ／ＴＡ－５０ＷＳを用いた示差走査熱量分析により求めることができる。試料約１０ｍｇをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス気流中（５０ｍＬ／ｍｉｎ）昇温速度２０℃／ｍｉｎで融点以上まで昇温する。急冷後、再び窒素ガス気流中（３０ｍＬ／ｍｉｎ）昇温速度２０℃／ｍｉｎで融点以上まで昇温する。さらに急冷後、再び窒素ガス気流中（３０ｍＬ／ｍｉｎ）昇温速度２０℃／ｍｉｎで４００℃まで昇温する。ステップ状に変化したベースラインの段差の中点（比熱が半分に変化したところ）の温度をガラス転移温度（Ｔｇ）、その後に現れる発熱ピークの温度を結晶化温度とする。発熱ピークとベースラインに囲まれた領域の面積から発熱量を求め、結晶化発熱量とする。

【００６７】

本発明の環状化合物は、常圧下、１００℃以下、好ましくは１２０℃以下、より好ましくは１３０℃以下、さらに好ましくは１４０℃以下、特に好ましくは１５０℃以下において、昇華性が低いことが好ましい。昇華性が低いとは、熱重量分析において、所定温度で１０分保持した際の重量減少が１０％、好ましくは５％、より好ましくは３％、さらに好ましくは１％、特に好ましくは０．１％以下であることを示す。昇華性が低いことにより、露光時のアウトガスによる露光装置の汚染を防止することができる。また低ＬＥＲで良好なパターン形状を得ることができる。

【００６８】

本発明の環状化合物は、好ましくはＦ＜３．０（Ｆは、全原子数／（全炭素原子数－全酸素原子数）を表す）、より好ましくはＦ＜２．５を満たす。上記条件を満たしていることにより、耐ドライエッチング性が優れる。

【００６９】

本発明の環状化合物は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、シクロヘキサノン（ＣＨＮ）、シクロペンタノン（ＣＰＮ）、２－ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、および乳酸エチルから選ばれ、かつ、環状化合物に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、２３℃で、好ましくは１重量％以上、より好ましくは５重量％以上、さらに好ましくは１０重量％以上、特に好ましくは、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、ＣＨＮから選ばれ、かつ、環状化合物に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、２３℃で、２０重量％以上、特に好ましくはＰＧＭＥＡに対して、２３℃で、２０重量％以上溶解する。上記条件を満たしていることにより、実生産における半導体製造工程での使用が可能となる。

【００７０】

本発明の効果を損ねない範囲で、本発明の環状化合物にハロゲン原子を導入しても良い。前記環状化合物の全構成原子数に対するハロゲン原子数の割合は０．１～６０％であることが好ましく、０．１～４０％であることがより好ましく、０．１～２０％であることがさらに好ましく、０．１～１０％であることが特に好ましく、１～５％であることが最も好ましい。上記範囲内であると、放射線に対する感度を上げつつ、成膜性を維持することができる。また安全溶媒溶解性を向上しうる。

【００７１】

本発明の効果を損ねない範囲で、本発明の環状化合物に窒素原子を導入しても良い。前記環状化合物の全構成原子数に対する窒素原子数の割合は０．１～４０％であることが好ましく、０．１～２０％であることがより好ましく、０．１～１０％であることがさらに好ましく、０．１～５％であることが特に好ましい。上記範囲内であると、得られるレジストパターンのラインエッジラフネスを減らすことができる。また導入された窒素原子は、二級または三級窒素原子であることが好ましく、三級窒素原子であることがより好ましい。

【００７２】

本発明の効果を損ねない範囲で、本発明における環状化合物に、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線、およびイオンビーム照射あるいはこれにより誘起される化学反応により架橋反応を起こす架橋反応性基を導入してもよい。導入は、例えば、環状化合物と架橋反応性基導入試剤を塩基触媒下で反応させることにより行う。架橋反応性基としては、炭素－炭素多重結合、エポキシ基、アジド基、ハロゲン化フェニル基、およびクロロメチル基が挙げられる。架橋反応性基導入試剤としては、このような架橋反応性基を有する酸、酸塩化物、酸無水物、ジカーボネートなどのカルボン酸誘導体やアルキルハライド等が挙げられる。架橋反応性基を有する環状化合物を含む感放射線性組成物も、高解像度、高耐熱性かつ溶媒可溶性の非高分子系感放射線性組成物として有用である。

【００７３】

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

【００７４】

本発明の効果を損ねない範囲で、本発明の環状化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基にナフトキノンジアジドエステル基を導入しても良い。環状化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基にナフトキノンジアジドエステル基を導入した環状化合物は、ネガ型感放射線組成物の主成分として使用できる他、ポジ型感放射線組成物の主成分として使用でき、酸発生剤や添加剤として感放射線性組成物に加えることができる。

【００７５】

本発明の効果を損ねない範囲で、本発明の環状化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に、放射線の照射により酸を発生する酸発生性官能基を導入しても良い。環状化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に、酸発生性官能基を導入した環状化合物は、ネガ型感放射線組成物の主成分として使用できる他、ポジ型感放射線組成物の主成分として使用でき、酸発生剤や添加剤として感放射線性組成物に加えることができる。

【００７６】

感放射線性組成物

本発明は、前記した式（１）で示される環状化合物と溶媒とを含む感放射線性組成物に関する。また、本発明は、固形成分１～８０重量％および溶媒２０～９９重量％からなる感放射線性組成物であることが好ましく、さらに、該環状化合物が固形成分全重量の５０～９９．９９９重量％であることが好ましい。

【００７７】

本発明の感放射線性組成物は、スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる。本発明の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液に対する溶解速度は、１０Å／ｓｅｃ以上が好ましく、１０～１００００Å／ｓｅｃがより好ましく、１００～１０００Å／ｓｅｃがさらに好ましい。１０Å／ｓｅｃ以上であると、アルカリ現像液に溶解し、レジストとすることができる。また１００００Å／ｓｅｃ以下の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、環状化合物の露光前後の溶解性の変化により、アルカリ現像液に溶解する未露光部と、アルカリ現像液に溶解しない露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。またＬＥＲの低減、ディフェクトの低減効果がある。

【００７８】

本発明の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜のＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線またはＸ線等の放射線により露光した部分の２３℃における２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液に対する溶解速度は、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、

０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。５Å／ｓｅｃ以下であるとアルカリ現像液に不溶で、レジストとすることができる。また０．０００５Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記環状化合物のミクロの表面部位が溶解し、ＬＥＲを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

【００７９】

本発明の感放射線性組成物は、好ましくは固形成分１～８０重量％および溶媒２０～９９重量％であり、より好ましくは固形成分１～５０重量％および溶媒５０～９９重量％、さらに好ましくは固形成分２～４０重量％および溶媒６０～９８重量％であり、特に好ましくは固形成分２～１０重量％および溶媒９０～９８重量％である。

式（１）で示される環状化合物の量は、固形成分全重量（環状化合物、酸発生剤（Ｃ）、酸架橋剤（Ｇ）、酸拡散制御剤（Ｅ）および、その他の成分（Ｆ）などの任意に使用される固形成分の総和、以下同様）の５０～９９．４重量％であり、好ましくは５５～９０重量％、より好ましくは６０～８０重量％、特に好ましくは６０～７０重量％である。上記配合割合であると、高解像度が得られ、ラインエッジラフネスが小さくなる。

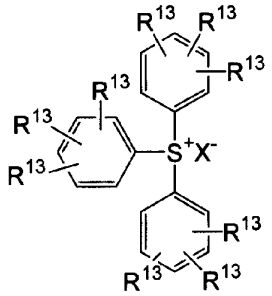
【００８０】

本発明の組成物は、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線、およびイオンビームから選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤（Ｃ）を一種以上含むことが好ましい。酸発生剤（Ｃ）の使用量は、固形成分全重量の０．００１～４９重量％が好ましく、１～４０重量％がより好ましく、３～３０重量％がさらに好ましく、１０～２５重量％が特に好ましい。上記範囲内で使用することにより、高感度でかつ低エッジラフネスのパターンプロファイルが得られる。本発明では、系内に酸が発生すれば、酸の発生方法は限定されない。ｇ線、ｉ線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であるし、また高エネルギー線として電子線、極端紫外線、Ｘ線、イオンビームを使用すれば更に微細加工が可能である。

【００８１】

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

【化１９】



（７－１）

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

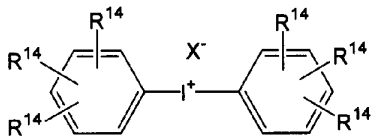
【００８２】

前記式（７－１）で示される化合物は、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルトリルスルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ジフェニル－４－メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ－２，４，６－トリメチルフェニルスルホ

ニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル－４－t－ブトキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル－４－t－ブトキシフェニルスルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－フルオロフェニル）－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ（４－メトキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ（４－フルオロフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリメチルフェニル－ｐ－トルエンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリメチルフェニルスルホニウム－２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリメチルフェニルスルホニウム－４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリメチルフェニルスルホニウム－２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルナフチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウム－ｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネートおよびシクロ（１，３－パーフルオロプロパンジスルホン）イミデートからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

【００８３】

【化２０】



（７－２）

（式（７－２）中、R^{14}は、同一でも異なっていても良く、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状もしくは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子を表す。X^-は前記と同様である。）

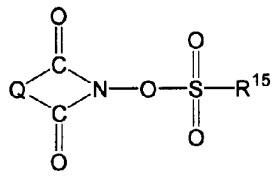
【００８４】

前記式（７－２）で示される化合物は、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウム　ｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウム－２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウム－４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウム－２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ビス（４－t－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム　ｐ－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム－２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム－４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム－２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨード

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

【００８５】

【化２１】



（７－３）

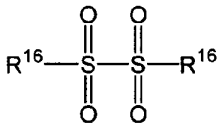
（式（７－３）中、Ｑはアルキレン基、アリーレン基またはアルコキシレン基であり、R^{15}はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基またはハロゲン置換アリール基である。）

【００８６】

前記式（７－３）で示される化合物は、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（４－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（1－ナフタレンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（1－ナフタレンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エンー２，３－ジカルボキシイミドおよびＮ－（パーフルオロ－ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ナフチルイミドからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

【００８７】

【化２２】



（７－４）

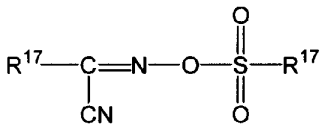
（式（７－４）中、R^{16}は、同一でも異なっていても良く、それぞれ独立に、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基または任意に置換されたアラルキル基である。）

【００８８】

前記式（７－４）で示される化合物は、ジフェニルジスルフォン、ジ（４－メチルフェニル）ジスルフォン、ジナフチルジスルフォン、ジ（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジスルフォン、ジ（４－ヒドロキシフェニル）ジスルフォン、ジ（３－ヒドロキシナフチル）ジスルフォン、ジ（４－フルオロフェニル）ジスルフォン、ジ（２－フルオロフェニル）ジスルフォンおよびジ（４－トルフルオロメチルフェニル）ジスルフォンからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

【００８９】

【化２３】



（７－５）

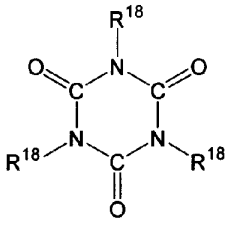
（式（７－５）中、R^{17}は、同一でも異なっていても良く、それぞれ独立に、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基または任意に置換されたアラルキル基である。）

【００９０】

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

【００９１】

【化２４】

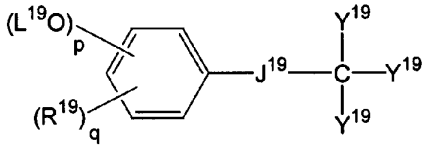


（７－６）

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

【００９２】

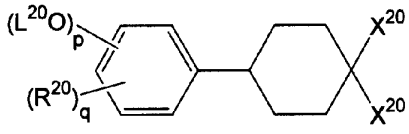
【化２５】



（７－７）

【００９３】

【化２６】



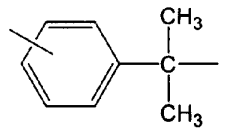
（７－８）

【００９４】

式（７－７）および（７－８）中、R^{19}およびR^{20}はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基等の炭素原子数１～３のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素原子数１～３のアルコキシル基、またはフェニル基、トルイル基、ナフチル基等アリール基、好ましくは、炭素原子数６～１０のアリール基である。L^{19}およびL^{20}はそれぞれ独立に１，２－ナフトキノンジアジド基を有する有機基である。１，２－ナフトキノンジアジド基を有する有機基としては、具体的には、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホニル基、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホニル基、１，２－ナフトキノンジアジド－６－スルホニル基等の１，２－キノンジアジドスルホニル基を好ましいものとして挙げることができる。特に、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホニル基および１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホニル基が好ましい。ｐは１～３の整数、ｑは０～４の整数、かつ$1 \leqq p+q \leqq 5$である。J^{19}は単結合、炭素原子数１～４のポリメチレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、下記式（７－７－１）で表わされる基、カルボニル基、エステル基、アミド基またはエーテル基であり、Y^{19}は水素原子、アルキル基またはアリール基であり、X^{20}は、それぞれ独立に下記式（７－８－１）で示される基である。

【００９５】

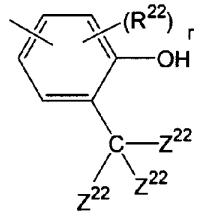
【化２７】



（７－７－１）

【００９６】

【化２８】



（７－８－１）

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

【００９７】

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

【００９８】

上記酸発生剤のうち、芳香環を有する酸発生剤が好ましく、式（７－１）または（７－２）で示され酸発生剤がより好ましい。式（７－１）または（７－２）のX^-が、アリール基もしくはハロゲン置換アリール基を有するスルホン酸イオンを有する酸発生剤がさらに好ましく、アリール基を有するスルホン酸イオンを有する酸発生剤が特に好ましく、ジフェニルトリメチルフェニルスルホニウム　ｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム　ｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム　トリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム　ノナフルオロメタンスルホナートが特に好ましい。該酸発生剤を用いることで、ＬＥＲを低減することができる。

上記酸発生剤（Ｃ）は、単独で、または２種以上を使用することができる。

【００９９】

本発明の感放射線性組成物は、酸架橋剤（Ｇ）を一種以上含むことが好ましい。酸架橋剤（Ｇ）とは、酸発生剤（Ｃ）から発生した酸の存在下で、式（１）の環状化合物を分子内又は分子間架橋し得る化合物である。このような酸架橋剤（Ｇ）としては、例えば式（１）の環状化合物を架橋し得る１種以上の基（以下、「架橋性基」という。）を有する化合物を挙げることができる。

【０１００】

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

【０１０１】

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

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

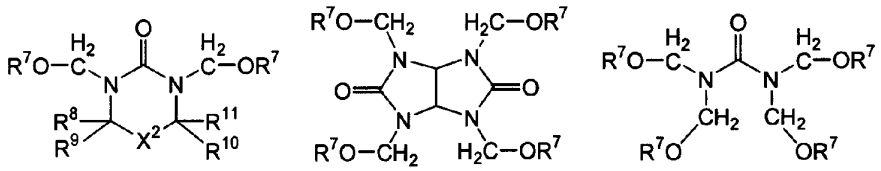
【０１０２】

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

本発明の感放射線性組成物において酸架橋剤（Ｇ）は、アルコキシアルキル化ウレア化合物もしくはその樹脂、またはアルコキシアルキル化グリコールウリル化合物もしくはその樹脂が好ましい。特に好ましい酸架橋剤（Ｇ）としては、下記式（８－１）～（８－３）で示される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物を挙げることができる（酸架橋剤（Ｇ１））。

【０１０３】

【化２９】



(8-1)　(8-2)　(8-3)

（上記式中、R^7はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、またはアシル基を表し；R^8～R^{11}はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、アルキル基、またはアルコキシル基を示し；X^2は、単結合、メチレン基、または酸素原子を示す。）

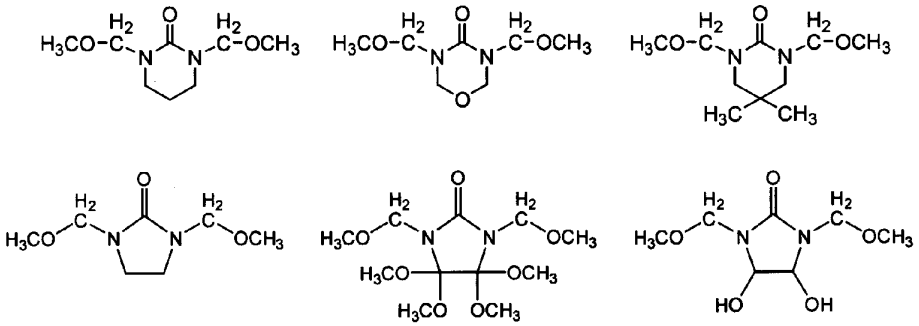
【０１０４】

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

【０１０５】

式（８－１）で表される化合物として具体的には、例えば、以下に示される化合物等を挙げることができる。

【化３０】



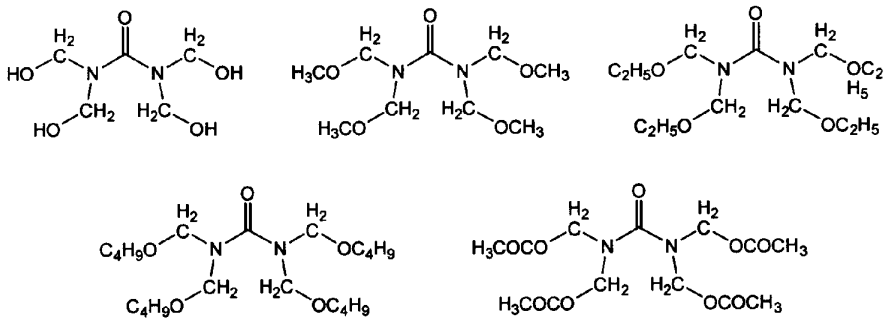
【０１０６】

式（８－２）で表される化合物として具体的には、例えば、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（メトキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（エトキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（ｎ－プロポキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（イソプロポキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（ｎ－ブトキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（ｔ－ブトキシメチル）グリコールウリル等を挙げることができる。この中で、特に、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（メトキシメチル）グリコールウリルが好ましい。

【０１０７】

式（８－３）で表される化合物として具体的には、例えば、以下に示される化合物等を挙げることができる。

【化３１】



【０１０８】

アルコキシメチル化メラミン化合物として具体的には、例えば、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（メトキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（エトキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（ｎ－プロポキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（イソプロポキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（ｎ－ブトキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（ｔ－ブトキシメチル）メラミン等を挙げることができる。この中で特に、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（メトキシメチル）メラミンが好ましい。

前記酸架橋剤（Ｇ１）は、例えば尿素化合物またはグリコールウリル化合物、およびホルマリンを縮合反応させてメチロール基を導入した後、さらにメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類でエーテル化し、次いで反応液を冷却して析出する化合物またはその樹脂を回収することで得られる。また前記酸架橋剤（Ｇ１）は、ＣＹＭＥＬ（商品名、三井サイアナミッド製）、ニカラック（三和ケミカル（株）製）のような市販品としても入手することができる。

【０１０９】

また、他の特に好ましい酸架橋剤（Ｇ）として、分子内にベンゼン環を１～６有し、ヒ

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

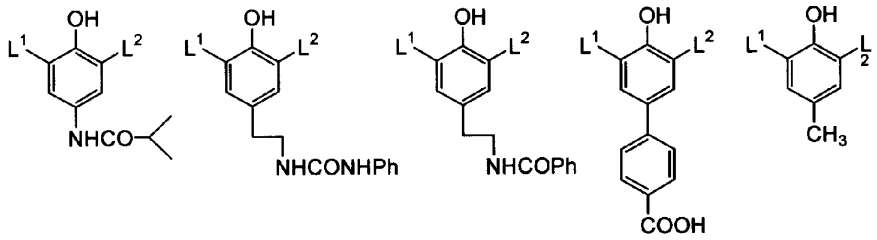
【０１１０】

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

【０１１１】

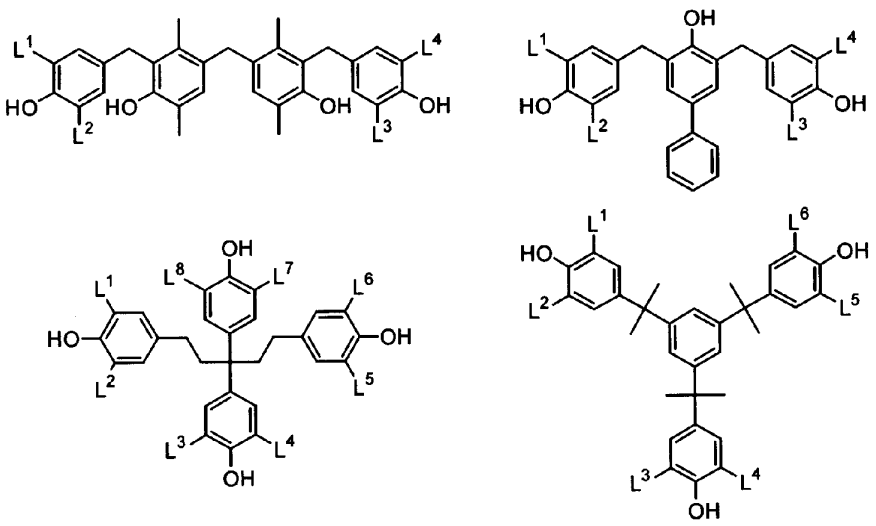
これらのフェノール誘導体のうち、特に好ましいものを以下に挙げる。

【化３２】



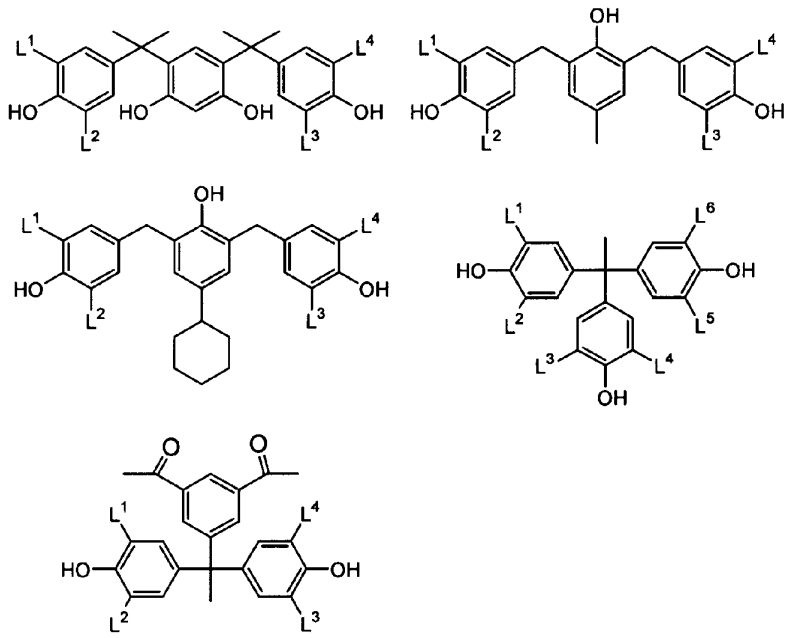
【０１１２】

【化３３】



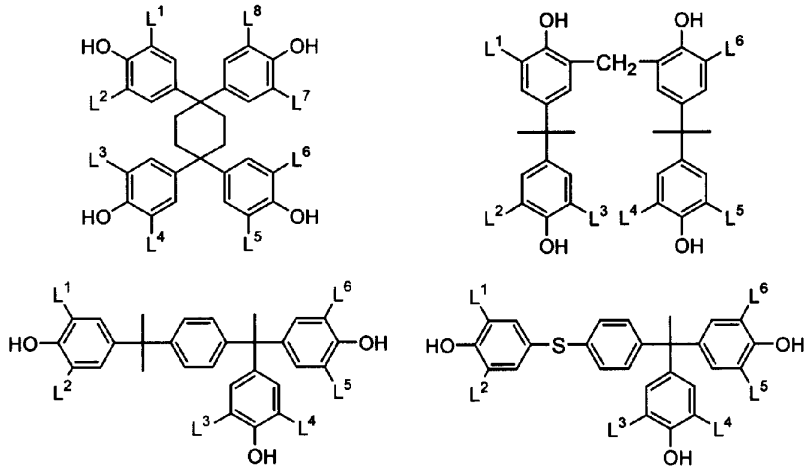
【０１１３】

【化３４】



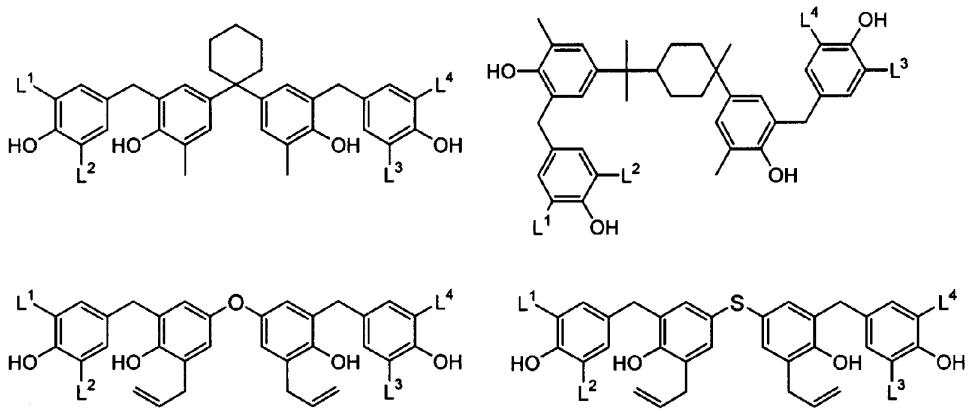
【０１１４】

【化３５】



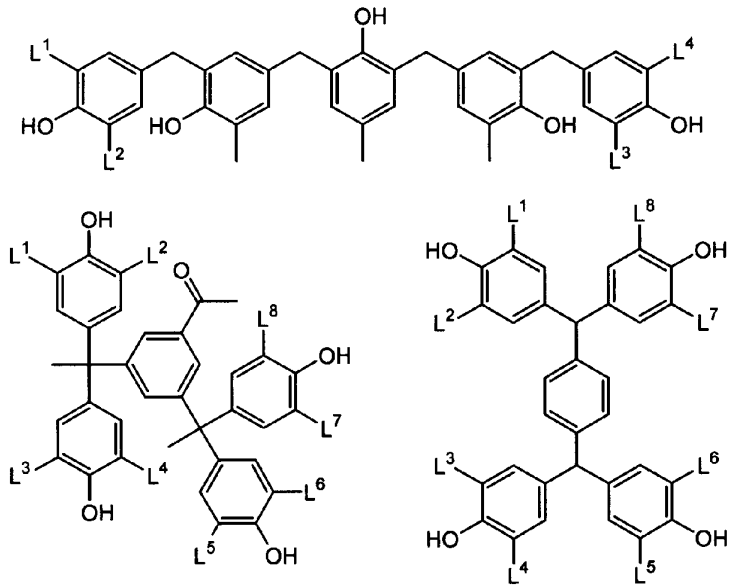
【０１１５】

【化３６】



【０１１６】

【化３７】



【０１１７】

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

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

【０１１８】

このようにして合成されたヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。酸架橋剤（Ｇ２）は、単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

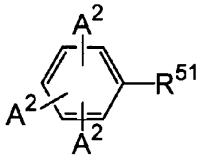
【０１１９】

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

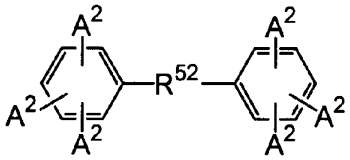
、「フラン系化合物（４）」という。）等が挙げられる。

【０１２０】

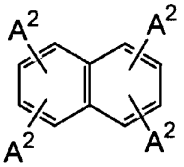
【化３８】



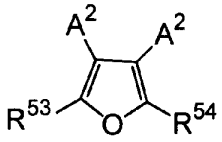
(9-1)



(9-2)



(9-3)



(9-4)

【０１２１】

上記一般式（９－１）～（９－４）中、各A^2は独立にα－ヒドロキシイソプロピル基又は水素原子を示し、かつ少なくとも１のA^2がα－ヒドロキシイソプロピル基である。また、一般式（９－１）中、R^{51}は水素原子、ヒドロキシル基、炭素数２～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキルカルボニル基、又は炭素数２～６の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。更に、一般式（９－２）中、R^{52}は単結合、炭素数１～５の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、－Ｏ－、－ＣＯ－、又は－ＣＯＯ－を示す。また、一般式（９－４）中、R^{53}及びR^{54}は、相互に独立に水素原子又は炭素数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。

【０１２２】

上記ベンゼン系化合物（１）として具体的には、例えば、α－ヒドロキシイソプロピルベンゼン、１，３－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、１，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、１，２，４－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、１，３，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン等のα－ヒドロキシイソプロピルベンゼン類；３－α－ヒドロキシイソプロピルフェノール、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェノール、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェノール、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェノール等のα－ヒドロキシイソプロピルフェノール類；３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル・メチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル・メチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル・エチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル・ｎ－プロピルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル・イソプロピルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル・ｎ－ブチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル・ｔ－ブチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル・ｎ－ペンチルケトン、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル・メチルケトン、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル・エチルケトン、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル・メチルケトン等のα－ヒドロキシイソプロピルフェニル・アルキルケトン類；３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸エ

チル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸ｎ－プロピル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸イソプロピル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸ｎ－ブチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸ｔ－ブチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸ｎ－ペンチル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸メチル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸エチル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸メチル等の４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸アルキル類等が挙げられる。

【０１２３】

また、上記ジフェニル系化合物（２）として具体的には、例えば、３－α－ヒドロキシイソプロピルビフェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピルビフェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，３'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，４'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、４，４'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，３'，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，４'，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，３'，４，６，－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，４，４'，６，－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，３'，５，５'－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，３'，４，５'，６－ペンタキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，２'，４，４'，６，６'－ヘキサキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル等のα－ヒドロキシイソプロピルビフェニル類；３－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、４－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－２－フェニルエタン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－２－フェニルプロパン、２－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－２－フェニルプロパン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－３－フェニルプロパン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－４－フェニルブタン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－５－フェニルペンタン、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、３，３'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、３，４'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、４，４'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、１，２－ビス（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）エタン、１，２－ビス（４－α－ヒドロキシプロピルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－α－ヒドロキシプロピルフェニル）プロパン、１，３－ビス（４－α－ヒドロキシプロピルフェニル）プロパン、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、３，３'，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、３，４'，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、２，３'，４，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、２，４，４'，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、３，３'，５，５'－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、２，３'，４，５'，６－ペンタキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、２，２'，４，４'，６，６'－ヘキサキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン等のα－ヒドロキシイソプロピルジフェニルアルカン類；３－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、４－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，３'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，４'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、４，４'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，３'，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，４'，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，３'，４，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，４，４'，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，３'，５，５'－テトラキス（α－ヒドロキ

シイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，３'，４，５'，６－ペンタキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，２'，４，４'，６，６'－ヘキサキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル等のα－ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル類；３－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，３'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，４'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、４，４'－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，３'，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，４'，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，３'，４，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，４，４'，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，３'，５，５'－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，３'，４，５'，６－ペンタキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，２'，４，４'，６，６'－ヘキサキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン等のα－ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン類；３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸フェニル、３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸フェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル等のα－ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル類等が挙げられる。

【０１２４】

更に、上記ナフタレン系化合物（３）として具体的には、例えば、１－（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、２－（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，６－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，７－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、２，６－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、２，７－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）

ナフタレン、１，３，７－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，４，７－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３，５，７－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン等が挙げられる。

【０１２５】

また、上記フラン系化合物（４）として具体的には、例えば、３－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－メチル－３－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－メチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－エチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－ｎ－プロピル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－イソプロピル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－ｎ－ブチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－ｔ－ブチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－ｎ－ペンチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２，５－ジメチル－３－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２，５－ジエチル－３－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、３，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２，５－ジメチル－３，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２，５－ジエチル－３，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン等を挙げることができる。

【０１２６】

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

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

【０１２７】

本発明において酸架橋剤（Ｇ）の使用量は、固形成分全重量の０．５～４９重量％が好ましく、０．５～４０重量％がより好ましく、１～３０重量％がさらに好ましく、２～２０重量％が特に好ましい。上記酸架橋剤（Ｇ）の配合割合を０．５重量％以上とすると、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性の抑制効果を向上させ、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行が生じたりするのを抑制することができるので好ましく、一方、５０重量％以下とすると、レジストとしての耐熱性の低下を抑制できることから好ましい。

【０１２８】

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

全酸架橋剤成分において、上記アルコキシメチル化メラミン化合物及び／又は（９－１）～（９－３）で示される化合物が５０～９９重量％、好ましくは６０～９９重量％、より好ましくは７０～９８重量％、更に好ましくは８０～９７重量％であることが好ましい。アルコキシメチル化メラミン化合物及び／又は（９－１）～（９－３）で示される化合物を全酸架橋剤成分の５０重量％以上とすることにより、解像度を向上させることができるので好ましく、９９重量％以下とすることにより、パターン断面形状として矩形状の断面形状とし易いので好ましい。

【０１２９】

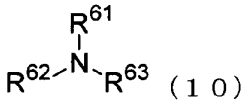
本発明においては、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡

散を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を阻止する作用等を有する酸拡散制御剤（Ｅ）を感放射線性組成物に配合しても良い。この様な酸拡散制御剤（Ｅ）を使用することにより、感放射線性組成物の貯蔵安定性が向上する。また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤（Ｅ）としては、窒素原子含有塩基性化合物、塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物等の放射線分解性塩基性化合物が挙げられる。酸拡散制御剤（Ｅ）は、単独でまたは２種以上を使用することができる。

上記酸拡散制御剤としては、例えば、含窒素有機化合物や、露光により分解する塩基性化合物等が挙げられる。上記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式（１０）：

【０１３０】

【化３９】



（１０）

で表される化合物（以下、「含窒素化合物（Ｉ）」という。）、同一分子内に窒素原子を２個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（ＩＩ）」という。）、窒素原子を３個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、「含窒素化合物（ＩＩＩ）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、及び含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。尚、酸拡散制御剤（Ｅ）は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【０１３１】

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

【０１３２】

上記含窒素化合物（Ｉ）として具体的には、例えば、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミン、ｎ－ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、ジ－ｎ－ヘキシルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジ－ｎ－ノニルアミン、ジ－ｎ－デシルアミン、メチル－ｎ－ドデシルアミン、ジ－ｎ－ドデシルメチル、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デシルアミン、ジメチル－ｎ－ドデシルアミン、ジ－ｎ－ドデシルメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；アニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、４－ニトロアニリン、ジフェ

ニルアミン、トリフェニルアミン、１－ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

【０１３３】

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

【０１３４】

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

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

【０１３５】

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

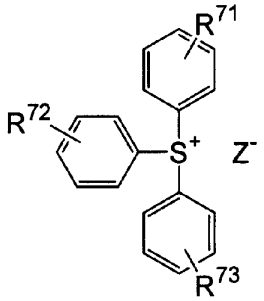
【０１３６】

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

【０１３７】

また、上記放射線分解性塩基性化合物としては、例えば、下記一般式（１１－１）：

【化４０】

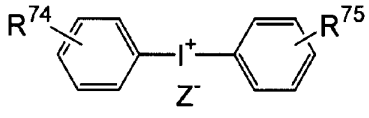


（１１－１）

で表されるスルホニウム化合物、及び下記一般式（１１－２）：

【０１３８】

【化４１】



（１１－２）

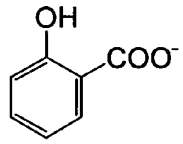
で表されるヨードニウム化合物等を挙げることができる。

【０１３９】

上記一般式（１１－１）及び（１１－２）中、R^{71}、R^{72}、R^{73}、R^{74}及びR^{75}は相互に独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシル基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を示す。Z^-はHO^-、$R-COO^-$（但し、Ｒは炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１１のアリール基若しくは炭素数７～１２のアルカリール基を示す。）又は下記一般式（１１－３）：

【０１４０】

【化４２】



（１１－３）

で表されるアニオンを示す。

【０１４１】

上記放射線分解性塩基性化合物として具体的には、例えば、トリフェニルスルホニウムハイドロオキサイド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムハイドロオキサイド、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムハイドロオキサイド、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムアセテート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムハイドロオキサイド、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムアセテート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムサリチレート、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムハイドロオキサイド、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート等が挙げられる。

【０１４２】

酸拡散制御剤（Ｅ）の配合量は、固形成分全重量の０．００１～４９重量％が好ましく、０．０１～１０重量％がより好ましく、０．０１～５重量％がさらに好ましく、０．０１～３重量％が特に好ましい。上記範囲内であると、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等の劣化を防止することができる。さらに、電子線照射から放射線照射後加熱までの引き置き時間が長くなっても、パターン上層部の形状が劣化することがない。また、配合量が１０重量％以下であると、感度、未露光部の現像性等の低下を防ぐことができる。またこの様な酸拡散制御剤を使用することにより、感放射線性組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

【０１４３】

本発明の組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、その他の成分（Ｆ）として、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤、及び有機カルボン酸またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体等の各種添加剤を１種又は２種以上添加することができる。

【０１４４】

（１）溶解促進剤

低分子量溶解促進剤は、式（１）で示される環状化合物のアルカリ等の現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、現像時の環状化合物の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分であり、本発明の効果を損なわない範囲で使用することができる。前記溶解促進剤としては、例えば、低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、例えば、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。溶解促進剤の配合量は、使用する環状化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の０～４９重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましく、０～１重量％がさらに好ましく、０重量％が特に好ましい。

【０１４５】

（２）溶解制御剤

溶解制御剤は、式（１）で示される環状化合物がアルカリ等の現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独でまたは２種以上を使用することができる。

溶解制御剤の配合量は、使用する環状化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の０～４９重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましく、０～１重量％がさらに好ましく、０重量％が特に好ましい。

【０１４６】

（３）増感剤

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

これらの増感剤は、単独でまたは２種以上を使用することができる。増感剤の配合量は、使用する環状化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の０～４９重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましく、０～１重量％がさらに好ましく、０重量％が特に好ましい。

【０１４７】

（４）界面活性剤

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

界面活性剤の配合量は、使用する環状化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の０～４９重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましく、０～１重量％がさらに好ましく、０重量％が特に好ましい。

【０１４８】
（５）有機カルボン酸またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体
感度劣化防止またはレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体を含有させることができる。なお、酸拡散制御剤と併用することも出来るし、単独で用いても良い。有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。リンのオキソ酸もしくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルなどの誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸またはそれらのエステルなどの誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルなどの誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。
有機カルボン酸またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体は、単独でまたは２種以上を使用することができる。有機カルボン酸またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体の配合量は、使用する環状化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の０～４９重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましく、０～１重量％がさらに好ましく、０重量％が特に好ましい。
【０１４９】
（６）上記溶解制御剤、増感剤、界面活性剤、及び有機カルボン酸またはリンのオキソ酸もしくはその誘導体以外のその他の添加剤
更に、本発明の感放射線性組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、上記溶解制御剤、増感剤、及び界面活性剤以外の添加剤を１種又は２種以上配合することができる。そのような添加剤としては、例えば、染料、顔料、及び接着助剤等が挙げられる。例えば、染料又は顔料を配合すると、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できるので好ましい。また、接着助剤を配合すると、基板との接着性を改善することができるので好ましい。更に、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には４－ヒドロキシ－４'－メチルカルコン等を挙げることができる。
【０１５０】
任意成分（Ｆ）の合計量は、固形成分全重量の０～４９重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましく、０～１重量％がさらに好ましく、０重量％が特に好ましい。
【０１５１】
本発明の感放射線性組成物の配合（環状化合物／酸発生剤（Ｃ）／酸架橋剤（Ｇ）／酸拡散制御剤（Ｅ）／任意成分（Ｆ））は、固形物基準の重量％で、好ましくは５０～９９．４／０．００１～４９／０．５～４９／０．００１～４９／０～４９、より好ましくは５５～９０／１～４０／０．５～４０／０．０１～１０／０～５、さらに好ましくは６０～８０／３～３０／１～３０／０．０１～５／０～１、特に好ましくは６０～７０／１０～２５／２～２０／０．０１～３／０である。
各成分の配合割合は、その総和が１００重量％になるように各範囲から選ばれる。上記配合にすると、感度、解像度、アルカリ現像性等の性能に優れる。
【０１５２】
本発明の感放射線性組成物は、通常は、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば孔径０．２μｍ程度のフィルター等でろ過することにより調製される。
【０１５３】
本発明の感放射線性組成物の調製に使用される前記溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセ

テート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－プロピル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸ｎ－アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｎ－アミル、酢酸ｎ－ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メトキシ－３－メチルプロピオン酸ブチル、３－メトキシ－３－メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；γ－ラクトン等のラクトン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの溶媒は、単独でまたは２種以上を使用することができる。

【０１５４】

本発明の感放射線組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、アルカリ水溶液に可溶である樹脂を含むことができる。アルカリ水溶液に可溶である樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン－無水マレイン酸樹脂、およびアクリル酸、ビニルアルコール、またはビニルフェノールを単量体単位として含む重合体、あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。アルカリ水溶液に可溶である樹脂の配合量は、使用する式（１）の環状化合物の種類に応じて適宜調節されるが、該環状化合物１００重量部当たり、３０重量部以下が好ましく、より好ましくは１０重量部以下、さらに好ましくは５重量部以下、特に好ましくは０重量部である。

【０１５５】

レジストパターンの形成方法

本発明は、上記本発明の感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法に関する。本発明のレジストパターンは多層プロセスにおける上層レジストとして形成することもできる。

レジストパターンを形成するには、まず、従来公知の基板上に前記本発明の感放射線性組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布手段によって塗布することによりレジスト膜を形成する。従来公知の基板とは、特に限定されず、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウエハー、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が挙げられる。また必要に応じて、前述基板上に無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機ＢＡＲＣ）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機ＢＡＲＣ）が挙げられる。ヘキサメチレンジシラザン等による表面処理を行ってもよい。

次いで、必要に応じ、塗布した基板を加熱する。加熱条件は、感放射線性組成物の配合組成等により変わるが、２０～２５０℃が好ましく、より好ましくは２０～１５０℃である。加熱することによって、レジストの基板に対する密着性が向上する場合があり好ましい。次いで、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線、およびイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線により、レジスト膜を

所望のパターンに露光する。露光条件等は、感放射線性組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本発明においては、露光における高精度の微細パターンを安定して形成するために、放射線照射後に加熱するのが好ましい。加熱条件は、感放射線性組成物の配合組成等により変わるが、２０～２５０℃が好ましく、より好ましくは２０～１５０℃である。

【０１５６】

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

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

【０１５７】

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

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

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

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

【実施例】

【０１５８】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に限定はされない。以下の合成例、実施例において、化合物の構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定で確認した。

【０１５９】

合成例１

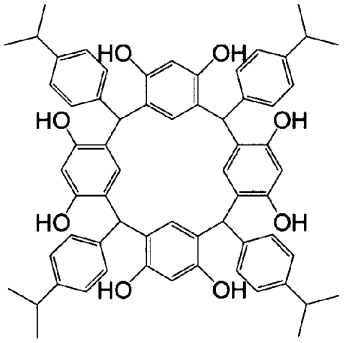
ＣＲ－１Ａ（環状化合物（Ａ））の合成

十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ（１０００Ｌ）に、窒素気流下で、関東化学社製レゾルシノール（２２ｇ、０．２ｍｏｌ）と、４－イソプロピルベンズアルデヒド（２９．６ｇ，０．２ｍｏｌ）と、脱水エタノール（２００ｍＬ）を投入し、エタノール溶液を調整した。この溶液を攪拌しながらマントルヒーターで８５℃まで加熱した。次いで濃塩酸（３５％）７５ｍＬを、滴下漏斗により３０分かけて滴下した後、引き続き８５℃で３時間攪拌した。反応終

了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。１時間静置後、淡黄色の粗結晶が生成し、これを濾別した。粗結晶をメタノール５００ｍＬで２回洗浄し、濾別、真空乾燥させることにより４５．６ｇの化合物を得た。この化合物は、ＬＣ－ＭＳ分析した結果、目的化合物の分子量９６０を示した。また重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は１．１～１．２（ｍ，２４Ｈ）、２．６～２．７（ｍ，４Ｈ）、５．５（ｓ，４Ｈ）、６．０～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４～８．５（ｄ，８Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を目的化合物（ＣＲ－１Ａ）と同定した（収率９５％）。

【０１６０】

【化４３】



(CR-1A)

【０１６１】

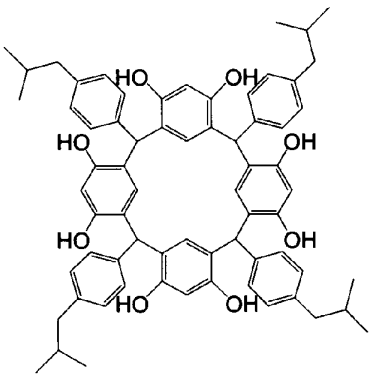
合成例２

ＣＲ－２Ａ（環状化合物（Ａ））の合成

４－イソプロピルベンズアルデヒドをイソブチルベンズアルデヒドに代えた以外は合成例１と同様に合成し、４９．０ｇの化合物を得た。この化合物は、ＬＣ－ＭＳで分析した結果、目的化合物の分子量１０１７を示した。また得られた生成物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は１．０（ｍ，２４Ｈ）、２．２（ｍ，４Ｈ）、２．５（ｍ，８Ｈ）、５．５（ｄ，４Ｈ）、５．８～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４～８．６（ｔ，８Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を目的化合物（ＣＲ－２Ａ）と同定した（収率９６％）。

【０１６２】

【化４４】



(CR-2A)

【０１６３】

合成例３

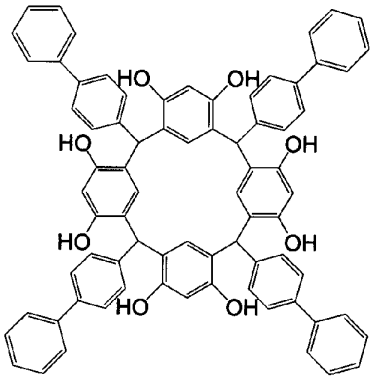
ＣＲ－３Ａ（環状化合物（Ａ））の合成

４－イソプロピルベンズアルデヒドをビフェニルアルデヒドに代えた以外は合成例１と同様に合成し、５３．５ｇの化合物を得た。この化合物は、ＬＣ－ＭＳで分析した結果、目的化合物の分子量１０９６を示した。また得られた生成物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は６．０～７．４（

ｍ，４８Ｈ）、８．６～８．７（ｔ，８Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を目的化合物（ＣＲ－３Ａ）と同定した（収率９８％）。

【０１６４】

【化４５】



(CR-3A)

【０１６５】

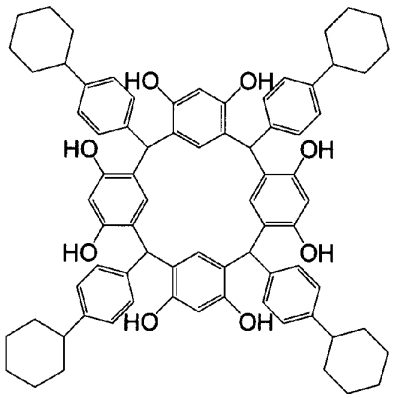
合成例４

ＣＲ－４Ａ（環状化合物（Ａ））の合成

４－イソプロピルベンズアルデヒドを４－シクロヘキシルベンズアルデヒド（４６．０ｇ，０．２ｍｏｌ）に代えた以外は合成例１と同様に合成し、５０ｇの化合物を得た。この化合物は、ＬＣ－ＭＳで分析した結果、目的化合物の分子量１１２１を示した。また重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は０．８～１．９（ｍ，４４Ｈ）、５．５～５．６（ｄ，４Ｈ）、６．０～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４～８．５（ｍ，８Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を目的化合物（ＣＲ－４Ａ）と同定した（収率９１％）。

【０１６６】

【化４６】



(CR-4A)

【０１６７】

合成実施例１

ＣＲ－１（環状化合物）の合成

十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ（１０００Ｌ）に、窒素気流下で、合成例１で合成したＣＲ－１Ａ９．６ｇ（１０ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン４ｇ（４０ｍｍｏｌ）および３００ｍＬのＮ－メチル－2－ピロリドンからなる溶液に、アセチルクロライド３．３ｇ（４０ｍｍｏｌ）を滴下した。反応液を１０時間室温で撹拌した。反応終了後、溶媒を除去し、得られた固体を、ヘキサン／酢酸エチル＝１／３の混合溶媒を用い、カラムクロマトで精製し、１０．２ｇの化合物を得た。

得られた化合物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は１．０（ｍ，２４Ｈ）、２．０～２．２（ｍ，１６Ｈ）、２

．５（ｍ，８Ｈ）、５．５（ｍ，４Ｈ）、５．８～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４～８．６（ｍ，４Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を、ＣＲ－１Ａのフェノール性水酸基の水素原子の５０ｍｏｌ％がアセチル基で置換された化合物（ＣＲ－１）と同定した。

【０１６８】

合成実施例２

ＣＲ－２（環状化合物）の合成

ＣＲ－１ＡをＣＲ－２Ａに代えた以外は合成実施例１と同様に合成して１０．９ｇの化合物を得た。

得られた化合物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は１．０（ｍ，２４Ｈ）、２．０～２．２（ｍ，１６Ｈ）、２．５（ｍ，８Ｈ）、５．５（ｄ，４Ｈ）、５．８～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４～８．６（ｍ，４Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を、ＣＲ－２Ａのフェノール性水酸基の水素原子の５０ｍｏｌ％がアセチル基で置換された化合物（ＣＲ－２）と同定した。

【０１６９】

合成実施例３

ＣＲ－３（環状化合物）の合成

ＣＲ－１ＡをＣＲ－３Ａに代えた以外は合成実施例１と同様に合成して１１．０ｇの化合物を得た。

得られた化合物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は２．０～２．１（ｍ，１２Ｈ）、６．０～７．４（ｍ，４８Ｈ）、８．６～８．７（ｍ，４Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を、ＣＲ－３Ａのフェノール性水酸基の水素原子の５０ｍｏｌ％がアセチル基で置換された化合物（ＣＲ－３）と同定した。

【０１７０】

合成実施例４

ＣＲ－４（環状化合物）の合成

ＣＲ－１ＡをＣＲ－４Ａに代えた以外は合成実施例１と同様に合成して１１．０ｇの化合物を得た。

得られた化合物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は０．８～１．９（ｍ，４４Ｈ）、２．０～２．１（ｍ，１２Ｈ）、５．５，５．６（ｍ，４Ｈ）、６．０～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４～８．５（ｍ，４Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を、ＣＲ－４Ａのフェノール性水酸基の水素原子の５０ｍｏｌ％がアセチル基で置換された化合物（ＣＲ－４）と同定した。

【０１７１】

合成実施例５

ＣＲ－５（環状化合物）の合成

アセチルクロライドの使用量を１．６５ｇ（２０ｍｍｏｌ）に代えた以外は合成実施例４と同様に合成して９．０ｇの化合物を得た。

得られた化合物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は０．８～１．９（ｍ，４４Ｈ）、２．０－２．１（ｍ，６Ｈ）、５．５，５．６（ｍ，４Ｈ）、６．０～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４～８．５（ｍ，６Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を、ＣＲ－４Ａのフェノール性水酸基の水素原子の２５ｍｏｌ％がアセチル基で置換された化合物（ＣＲ－５）と同定した。

【０１７２】

合成実施例６

ＣＲ－６（環状化合物）の合成

アセチルクロライドの使用量を５．０ｇ（８０ｍｍｏｌ）に代えた以外は

合成実施例４と同様に合成して１２．０ｇの化合物を得た。

得られた化合物の重ジメチルスルホキシド溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は０．８～１．９（ｍ，４４Ｈ）、２．０－２．１（ｍ，１８Ｈ）、５．５，５．６（ｍ，４Ｈ）、６．０～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４～８．５（ｍ，２Ｈ）であった。これらの結果から得られた化合物を、ＣＲ－４Ａのフェノール性水酸基の水素原子の７５ｍｏｌ％がアセチル基で置換された化合物（ＣＲ－６）と同定した。

【０１７３】

実施例１～６及び比較例１～４

（１）化合物の安全溶媒溶解度試験

上記合成実施例１～６および合成例１～４で得られた化合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、およびシクロヘキサノン（ＣＨＮ）への溶解量を評価した。結果を第1表に示す。

Ａ：４．０ｗｔ％ ≦ 溶解量

Ｂ：１．０ｗｔ％≦ 溶解量 ＜４．０ｗｔ％

Ｃ：溶解量 ＜１．０ｗｔ％

【０１７４】

【表１】

第１表

	化合物	ＰＧＭＥＡ	ＰＧＭＥ	ＣＨＮ
実施例１	ＣＲ－１	Ｂ	Ｂ	Ａ
実施例２	ＣＲ－２	Ｂ	Ｂ	Ｂ
実施例３	ＣＲ－３	Ｂ	Ｂ	Ｂ
実施例４	ＣＲ－４	Ｂ	Ｂ	Ａ
実施例５	ＣＲ－５	Ｂ	Ｂ	Ｂ
実施例６	ＣＲ－６	Ｂ	Ｂ	Ｂ
比較例１	ＣＲ－１Ａ	Ｃ	Ｂ	Ｂ
比較例２	ＣＲ－２Ａ	Ｃ	Ｃ	Ｂ
比較例３	ＣＲ－３Ａ	Ｃ	Ｃ	Ｂ
比較例４	ＣＲ－４Ａ	Ｃ	Ｂ	Ｂ

【０１７５】

実施例７～１２及び比較例５～８

（２）パターニング試験

第２表記載の成分を調合し、均一溶液としたのち、孔径０．１μｍのテフロン（登録商標）製メンブランフィルターで濾過して、感放射線性組成物を調製し、各々について以下の評価を行った。結果を第３表に示す。

（２－１）解像度の評価

レジストを清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、１１０℃のオーブン中で露光前ベーク（ＰＢ）して、厚さ６０ｎｍのレジスト膜を形成した。該レジスト膜を電子線描画装置（ＥＬＳ－７５００，（株）エリオニクス社製）を用いて、５０ｎｍ間隔の１：１のラインアンドスペース設定の電子線を照射した。照射後に、それぞれ所定の温度で、９０秒間加熱し、２．３８重量％ＴＭＡＨ水溶液に６０秒間浸漬して現像を行った。その後、水で３０秒間洗浄し、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。得られたラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製Ｓ－４８００）により観察した。またその際のドーズ量（μＣ／ｃｍ^{2}）を感度とした。結果を第３表に示

す。
【０１７６】
（２－２）パターン形状の評価
得られた５０ｎｍ間隔の１：１のラインアンドスペースの断面写真を走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製Ｓ－４８００）により観察し、評価した。結果を第３表に示す。
Ａ：矩形パターン（良好なパターン）
Ｂ：ほぼ矩形パターン（ほぼ良好なパターン）
Ｃ：矩形ではないパターン（良好でないパターン）
【０１７７】
（２－３）ラインエッジラフネス（ＬＥＲ）の評価
５０ｎｍ間隔の１：１のラインアンドスペースの長さ方向（０．７５μｍ）の任意の３００点において、日立半導体用ＳＥＭ　ターミナルＰＣ　Ｖ５オフライン測長ソフトウェア（（株）日立サイエンスシステムズ製）を用いて、エッジと基準線との距離を測定した。測定結果から標準偏差（３σ）を算出した。結果を第３表に示す。
Ａ：ＬＥＲ（３σ）≦３．５ｎｍ　（良好なＬＥＲ）
Ｃ：３．５ｎｍ＜ＬＥＲ（３σ）　（良好でないＬＥＲ）
【０１７８】

【表２】

第２表

	化合物 (g)	酸発生剤(C) (g)	酸架橋剤(G) (g)	酸拡散制御剤(E) (g)	溶媒 (g)
実施例7	CR－4	P－1	C－1	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
実施例8	CR－4	P－2	C－1	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
実施例9	CR－4	P－1	C－2	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
実施例10	CR－5	P－1	C－1	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
実施例11	CR－6	P－1	C－1	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
実施例12	CR－1	P－1	C－1	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
比較例5	CR－4A	P－1	C－1	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
比較例6	CR－4A	P－2	C－1	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
比較例7	CR－4A	P－1	C－2	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0
比較例8	CR－1A	P－1	C－1	Q－1	S－1
	1.0	0.3	0.3	0.03	30.0

【０１７９】
酸発生剤（Ｃ）
Ｐ－１：トリフェニルベンゼンスルホニウム　ノナフルオロブタンスルホネート（みどり化学（株））
Ｐ－２：トリフェニルベンゼンスルホニウム　トリフルオロメタンスルホネート（みどり化学（株））
酸架橋剤（Ｇ）
Ｃ－１：ニカラックＭＷ－１００ＬＭ(三和ケミカル(株))
Ｃ－２：ニカラックＭＸ－２７０（三和ケミカル(株))
酸拡散制御剤（Ｅ）
Ｑ－１：トリオクチルアミン（東京化成工業（株））
溶媒
Ｓ－１：プロピレングリコールモノメチルエーテル（東京化成工業(株)）
【０１８０】

【表３】

第３表

	ＰＥＢ (℃)	感度 ($\mu C/cm^2$)	パターン形状	ＬＥＲ（３σ）
実施例７	１１０	２５．０	Ａ	Ａ
実施例８	１１０	２５．０	Ｂ	Ａ
実施例９	１１０	２５．０	Ａ	Ａ
実施例１０	１１０	３０．０	Ａ	Ａ
実施例１１	１１０	２０．０	Ａ	Ａ
実施例１２	１１０	７０．０	Ａ	Ａ
比較例５	１１０	３０．０	Ａ	Ａ
比較例６	１１０	３０．０	Ｂ	Ａ
比較例７	１１０	３０．０	Ａ	Ａ
比較例８	１１０	８０．０	Ａ	Ａ

ＰＥＢ：電子線照射後に加熱する際の温度

【０１８１】

上記のように、本発明の化合物を含む組成物は対応する比較化合物を含む組成物に比べてより高感度で、かつ、良好な形状のレジストパターンを形成することができる。上記した本発明の要件を満たす限り、実施例に記載したもの以外の化合物も同様の効果を示す。

【産業上の利用可能性】

【０１８２】

本発明は、酸増幅型非高分子系レジスト材料として有用な、特定の化学構造式で示される環状化合物、これを含む感放射線性組成物、および該感放射線性組成物を用いるレジストパターン形成方法に好適に使用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
G03F 7/004 503A
G03F 7/004 531

(56)参考文献 特開２００９－１７３６２３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／０５３９７４（WO，Ａ１）
国際公開第２００９／０７２４６５（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ ８／００－１６／０６
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）