

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 1 日 (01.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/114331 A1

- (51) 国際特許分類: **G03F 7/038**, C07C 271/28, 275/40, 275/62, C07D 251/34, 405/14, C07F 9/18, 9/655, G03F 7/027, H01L 21/027
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009249
- (22) 国際出願日: 2005 年 5 月 20 日 (20.05.2005)
- (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2004-151192 2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (84) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小黒 大 (OGURO, Dai) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 越後 雅敏 (ECHIGO, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 林 武夫 (HAYASHI, Takeo) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, 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
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIST COMPOUND AND RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト化合物およびレジスト組成物

(57) Abstract: A resist composition which comprises one or more resist compounds (A) satisfying all of the requirements of (a) having, in the molecule thereof, at least one crosslinking group undergoing a crosslinking reaction directly or indirectly by the irradiation with any radiation selected from the group consisting of a visible light, an ultraviolet ray, an excimer laser, an extreme ultraviolet ray (EUV), an electron beam, an X-ray and an ion beam, (b) having, in the molecule thereof, one or more functional groups selected from the group consisting of a urea group, a urethane group, an amino group and an imido group, (c) having a molecular weight of 500 to 5000, and (d) having a branched structure; and the resist compound. The above resist composition allows the formation of a resist pattern exhibiting an enhanced resolution, which results in the manufacture of a semiconductor element having a higher integration degree.

(57) 要約: (a) 可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線 (EUV)、電子線、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架橋反応を起こす架橋反応性基を分子中に少なくとも 1 個有し、(b) 分子中に、ウレア基、ウレタン基、アミド基、およびイミド基からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を有し、(c) 分子量が 500 ~ 5000 であり、(d) 分岐構造を有する、というすべての条件を満たすレジスト化合物 (A) を一種以上含むレジスト組成物およびレジスト化合物であり、このレジスト組成物を用いると高解像度のレジストパターンを作製することができ、集積度の高い半導体素子を作製することが可能となる。

WO 2005/114331 A1

明 細 書

レジスト化合物およびレジスト組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、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レジスト化合物を含む感放射線性レジスト組成物及びそれに用いるレジスト化合物に関し、特に、紫外線、遠紫外線、極端紫外線(EUV)、電子線、X線等の放射線に感応する感放射線性材料として、エレクトロニクス分野におけるLSI、VLSI製造時のマスクなどに利用され、高解像度のレジストパターンを作製することができ、集積度の高い半導体素子を作製することが可能となるレジスト組成物及びそれに用いるレジスト化合物に関するものである。

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と、それを溶解する溶媒に溶解させたもの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、極端紫外線(EUV)、電子線、X線などを照射することにより、0.1 μm 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、微細加工では、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、レジスト材料の分子量を小さくする種々の方法が開示されている。

- [0003] 非高分子系のレジスト材料の例として、(1)フラーレンから誘導されるポジ及びネガ型レジスト、(2)カリックスアレーンから誘導されるポジ及びネガ型レジスト、(3)スターバースト型化合物から誘導されるポジ型レジスト、(4)デンドリマーから誘導されるポジ型レジスト、(5)デンドリマー／カリックスアレーンから誘導されるポジ型レジスト、(6)高分岐度のスターバースト型化合物から誘導されるポジ型レジスト、及び(7)トリメシ

ン酸を中心骨格とし、エステル結合を有するスターバースト型化合物から誘導されるポジ型レジスト、(8)環状ポリフェノール化合物から誘導されるネガ型レジスト、(9)ポリフェノール化合物から誘導されるネガ型レジスト、および(10)カリックスレゾルシナレンから誘導されるネガ型レジストが挙げられる。

[0004] (1)については、エッチング耐性は良いが、塗布性及び感度が実用レベルに至っていない(特許文献1～5参照)。(2)については、エッチング耐性に優れるが、現像液に対する溶解性が悪いために満足なパターンが得られない(特許文献6～8参照)。(3)については、耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことがある(特許文献9～11参照)。(4)については、製造工程が複雑であり、また耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことがあり、実用性のあるものとはいえない(非特許文献1参照)。(5)についても、製造工程が複雑であり、原料が高価であることから実用性のあるものとはいえない(特許文献12、13参照)。(6)については、製造工程が複雑であり、原料が高価であることから実用性のあるものとはいえない。(7)については耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことがあり、また基板密着性が不十分であり、実用性のあるものとはいえない(特許文献14参照)。(8)、(9)については、アモルファス性、エッチング耐性が十分ではなく、改善が望まれる(特許文献15～17参照)。(10)については、アモルファス性、安全溶媒溶解性が十分でなく、改善が望まれる(特許文献18～19参照)。

[0005] 特許文献1:特開平7-134413号公報
特許文献2:特開平9-211862号公報
特許文献3:特開平10-282649号公報
特許文献4:特開平11-143074号公報
特許文献5:特開平11-258796号公報
特許文献6:特開平11-72916号公報
特許文献7:特開平11-322656号公報
特許文献8:特開平9-236919号公報
特許文献9:特開2000-305270号公報
特許文献10:特開2002-99088号公報

特許文献11:特開2002－99089号公報

特許文献12:特開2002－49152号公報

特許文献13:特開2003－183227号公報

特許文献14:特開2002－328466号公報

特許文献15:特開平11－153863号公報

特許文献16:特開2003－207893号公報

特許文献17:特開2004－334106号公報

特許文献18:特開平9－236919号公報

特許文献19:特開2004－18421号公報

非特許文献1:Proceedings of SPIE vol.3999(2000)P1202～1206

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、i線、g線等の紫外線のみならず、可視光線、KrF等のエキシマレーザー光、極端紫外線(EUV)、電子線、X線、イオンビーム等の放射線にも利用できる感放射線性レジスト組成物及びそれに用いるレジスト化合物を提供することにある。本発明の更に他の目的は、簡単な製造工程で、高解像度、高耐熱性かつ溶剤可溶性の非高分子系感放射線性レジスト組成物及びそれに用いるレジスト化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の条件を満たす化合物を含む組成物が上記課題の解決に有用であることを見出した。

すなわち、本発明は、(a)～(d)のすべての条件を満たすレジスト化合物(A)を一種以上含むレジスト組成物を提供するものである。

(a)可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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架橋反応を起こす架橋反応性基を分子中に少なくとも1個有する。

(b)分子中に、ウレア基、ウレタン基、アミド基、およびイミド基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有する。

(c) 分子量が500～5000である。

(d) 分岐構造を有する。

また、本発明は、前記レジスト化合物(A)に適するレジスト化合物を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明のレジスト化合物およびレジスト組成物を用いると、高解像度のレジストパターンを作製することができ、集積度の高い半導体素子を作製することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のレジスト組成物は、レジスト化合物(A)を含む。本発明におけるレジスト化合物(A)は、以下の(a)～(d)の条件をすべて同時に満たす。

(a) 可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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架橋反応を起こす架橋反応性基を分子中に少なくとも1個有する。

前記架橋反応性基により、該レジスト化合物は、露光部分を選択的に溶剤不溶化させることが可能であり、ネガ型レジスト組成物に利用される。なお、ここで架橋反応とは、レジスト化合物中の複数の反応点を共有結合で連結する化学反応を意味する。前記架橋反応性基は、分子中に少なくとも1個、好ましくは2個、更に好ましくは2～15個、特に好ましくは3～15個有する。このような範囲にすることで、更に解像度、現像性能を向上することが可能となる。

[0010] 前記架橋反応性基として、炭素－炭素多重結合基、シクロプロピル基、エポキシ基、アジド基、ハロゲン化フェニル基、およびハロゲン化メチル基等が挙げられる。

この中で、炭素－炭素多重結合基、エポキシ基、およびハロゲン化メチル基等が好ましく、炭素－炭素多重結合基としては、例えば、ビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)、アリル基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$)、ビニレン基含有基($\text{R}^4-\text{CH}=\text{CH}-$)、アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$)、メタクリロイル基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$)、クロトノイル基($\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$)、フマロイル基(trans型 $\text{R}^4-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$)、マレイノイル基(cis型 $\text{R}^4-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$)等の炭素－炭素二重結合や、プロ

パルギル基($\text{CH}\equiv\text{C}-$)、アセチレン基($\text{R}^4-\text{C}\equiv\text{C}-$)等の炭素-炭素三重結合等が挙げられる。このうち、ビニル基、アリル基、ビニレン基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の炭素-炭素二重結合や、プロパルギル基、アセチレン基等の炭素-炭素三重結合がさらに好適であり、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びプロパルギル基が最も好適である。エポキシ基としては、例えば、グリシジル基($\text{CH}_2(-\text{O}-)\text{CHCH}_2-$)が挙げられる。ハロゲン化メチル基としては、例えば、クロロメチル基(ClCH_2-)、ブロモメチル基(BrCH_2-)、ヨウ化メチル基(ICH_2-)が挙げられる。

なお、前記 R^4 は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、および炭素数6~10のアリール基から選ばれる基である。

[0011] (b) 分子中に、ウレア基、ウレタン基、アミド基、およびイミド基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有する。

レジスト化合物(A)は、ウレア基、アミド基、ウレタン基、およびイミド基からなる群から選ばれる1種以上の官能基、特にウレア基、アミド基、およびウレタン基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を1種以上でかつ3以上含むことが好ましい。また、それ以外の窒素成分を有する官能基を含んでも良い。それ以外の官能基として、3級アミン基;4級アンモニウム基;イミノ基;アジド基;ピリジン、ピロール、イミダゾール、インドール、キノリン、ピリミジン、トリアジン、ピロリジン、モルホリン等の複素環アミンを含む官能基が挙げられるが、これらに限定されない。上記官能基を有することにより、パターン作製に必要な耐熱性、また基板密着性を有することができ、更に解像性を向上させることが出来る。また、分子量500~5000程度の化合物を製造する際のプロセスの簡素化が可能となる。なお、塩基性官能基を含まない方が好ましい。塩基性官能基を有すると、感度が低下するおそれがある。また前記分岐構造における分岐されたそれぞれの分子鎖に前記架橋反応性基を少なくとも1つ有し、かつ、前記それぞれの分子鎖にウレア結合、ウレタン結合、アミド結合、およびイミド結合(好ましくは、ウレア結合、およびウレタン結合)からなる群から選ばれる1種以上を有することが好ましい。上記構造を有することにより、基板密着性を向上することができ、更に解像性を向上させることが出来る。

[0012] (c) 分子量が500～5000である。

分子量は500～5000であり、好ましくは600～3000、更に好ましくは700～2000である。上記の範囲にすることにより良好な成膜性を付与することが可能となり、更に解像性、アルカリ現像性能を向上させることが出来る。

[0013] (d) 分岐構造を有する。

本発明において「分岐構造」とは、下記(1)～(4)のうち少なくとも1つの条件を満たす構造をいう。

(1) 環状構造に含まれない3級炭素原子または3級窒素原子を有する。

(2) 4級炭素原子を有する。

(3) 3以上の置換基を有する芳香環又は脂肪族環を少なくとも一つ含む。

(4) 3級リン原子を有する。

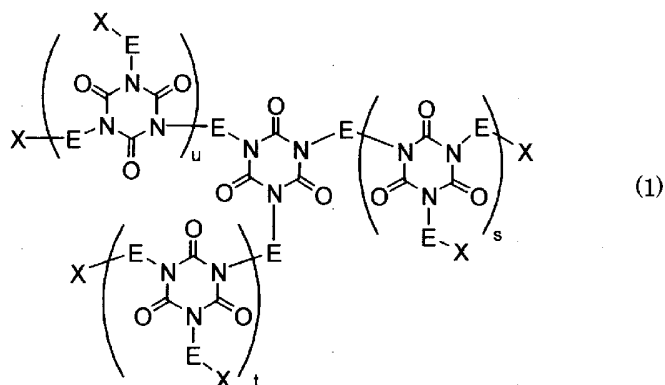
(5) イソシアヌレート環を少なくとも一つ含む。

上記分岐構造を有することにより、長期間にわたって安定なアモルファス性を付与することができ、レジスト材料としての、パターン形成に必要な成膜性、光透過性、溶剤可溶性、エッチング耐性に優れる等の特長を有する。また感光基の数を増加させることが出来るため感度を上げることが可能である。

[0014] 本発明において、前記レジスト化合物(A)が、 $F \leq 5$ を満たす(Fは、全原子数/(全炭素原子数－全酸素原子数)を表す)ことが好ましい。Fが5以下であると、解像度、エッチング耐性等の性能が悪化することがない。

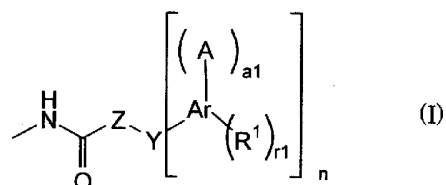
[0015] 本発明におけるレジスト化合物(A)は、下記式(1)で示されるものが好ましい。

[化1]



[0016] [式(1)中、Xは下記式(I)：

[化2]



で表され、式(1)中少なくとも3以上有し；

Eは、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、または炭素数1～12の置換アルキレン基であり；

s、t、uはそれぞれ独立して0～3の整数を表し、複数個のE、X、Z、Yは、各々同一でも異なっているもよい。

(前記式(I)中、R¹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、および炭素数3～12の1-分岐アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり；

Aは、水素原子、またはアリルオキシ基、アクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、およびクロロメチルオキシ基からなる群から選ばれる置換基であり、Aのうち少なくとも一つはアリルオキシ基、アクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、およびクロロメチルオキシ基からなる群から選ばれる置換基であり；

Arは炭素数6～12の芳香族炭化水素基であり；

Yは炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、炭素数1～12の置換アルキレン基、または単結合であり；

Zは単結合、または、-O-、-S-および-NH-からなる群から選ばれる置換基を表し；

a1は1～9の整数であり；

r1は0～8の整数であり；

a1 + r1 ≤ 9であり；

nは1である。ただし、複数個のR¹、A、Ar、a1、r1は、各々同一でも異なっているも

よい。)]

[0017] 式(1)および式(I)において、

炭素数1～12の直鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-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、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等を挙げることができる；

炭素数3～12の環状炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロドデシル基等を挙げることができる；

炭素数1～12のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等を挙げることができる；

炭素数3～12の1-分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチルウンデカン基等を挙げることができる；

炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ジメチルメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、t-ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、ドデシレン基等を挙げることができる；

炭素数3～12の二価の環状炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロドデシレン基等を挙げることができる；

炭素数1～12の置換アルキレン基としては、例えば、アミノメチレン基、ヒドロキシルメチレン基、カルボキシルメチレン基、クロロメチレン基、ブロモメチレン基、ヨードメチレン基、メトキシメチレン基、エトキシメチレン基、プロポキシメチレン基、ブトキシメチレン基、アセチルメチレン基、シアノメチレン基、ニトロメチレン基等を挙げることができる；

炭素数6～12の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等を挙げることができる。

[0018] 式(1)の化合物は、ジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレート、およびアミノ

フェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類を反応させた後、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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導入試剤を反応させることにより製造される。ジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレートを用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

[0019] 本発明で使用する前記レジスト化合物(A)の製造法は特に限定されないが、特に、イソシアネート基を3以上有するポリイソシアネートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類とを反応させた後、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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導入試剤を塩基触媒下で反応させる製造法が同一反応容器で全工程の製造が可能であり、より簡便で実用的であることから好ましい。

[0020] 前記イソシアヌレートは特に限定されないが、トリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)メタン、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、フェニレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メタキシレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレートのいずれかであることが好ましい。その中でもトリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)メタン、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、およびメタキシレンジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレートが好ましく、トリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)メタン、イソホロンジイソシアネート、およびビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンから誘導されたイソシアヌレートが特に好ましい。

[0021] 前記アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、イソシアネートとの反応性がフェノール性水酸基より高い官能基を有してればよく、特に限定されない。

前記アミノフェノール類として、例えばp-アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アミノフェノール、4-アミノカテコール、3-アミノカテコール、2-アミノレゾルシノール、4-アミノレゾルシノール、5-アミノレゾルシノール、2-アミノハイドロキノン、4-アミノピロガロール、5-アミノピロガロール、2-アミノメチルフェノール、3-アミノメチルフェノール、4-アミノメチルフェノール、4-アミノメチルカテコール、3-アミノメチルカテコール、2-アミノメチルレゾルシノール、4-アミノメチルレゾルシノール、5-アミノメチルレゾルシノール、2-アミノメチルハイドロキノン、4-アミノメチルピロガロール、5-アミノメチルピロガロール、2-アミノフロログリシノール、2-アミノメチルフロログリシノール等が挙げられる。特にp-アミノフェノール、およびm-アミノフェノールが好ましい。

[0022] 前記ヒドロキシアシルフェノール類としては、4-ヒドロキシメチルフェノール、3-ヒドロキシメチルフェノール、2-ヒドロキシメチルフェノール、4-ヒドロキシメチルカテコール、3-ヒドロキシメチルカテコール、2-ヒドロキシメチルレゾルシノール、4-ヒドロキシメチルレゾルシノール、5-ヒドロキシメチルレゾルシノール、2-ヒドロキシメチルハイドロキノン、4-ヒドロキシメチルピロガロール、5-ヒドロキシメチルピロガロール等が挙げられる。特に4-ヒドロキシメチルフェノール、および5-ヒドロキシメチルレゾルシノールが好ましい。

[0023] 前記イソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアシルフェノール類、および架橋反応性基導入試剤との反応は、アミノフェノール類またはヒドロキシアシルフェノール類を非プロトン性極性溶媒に溶解後、これに非プロトン性極性溶媒に溶解したイソシアヌレートを添加するか、非プロトン性極性溶媒に溶解したイソシアヌレートに、非プロトン性極性溶媒に溶解したアミノフェノール類またはヒドロキシアシルフェノール類を添加するなどし、次いで5分～24時間程度攪拌して行う。イソシアネート基を3以上有する化合物が液体の場合は、非プロトン性溶媒に溶解しなくても良い。なお、-5℃～100℃程度の温度で、1～150分間程度かけて滴下するのが好ましい。これにより、アミノ基またはヒドロキシアシル基がイソシアネート基と選択的に反応する。無触媒でも反応は進行するが、塩基触媒の1種以上を使用すると反応速度が高まることがある。

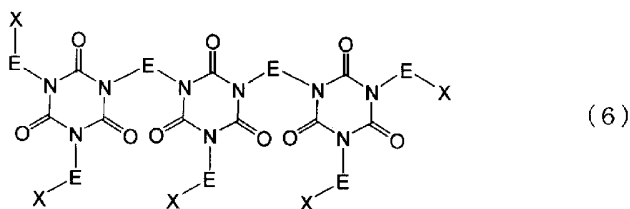
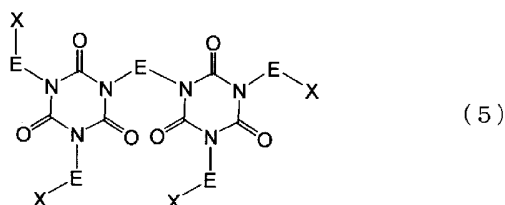
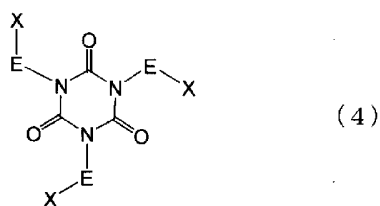
- [0024] 次いで、同じ反応容器中で、アクリロイル基などの架橋反応性基を導入するために、アクリロイルクロライドなどの架橋反応性基導入試剤をトリエチルアミン等の前記塩基触媒存在下で常圧、室温で2～4時間反応させる。反応溶液に蒸留水を加え結晶を析出させた後、蒸留水で洗浄および／またはカラムクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフ等で精製し、乾燥することでレジスト化合物(A)が得られる。
- [0025] ここで云う架橋反応性基導入試剤とは、架橋反応性基を有する酸、酸塩化物、酸無水物、ジカーボネートなどのカルボン酸誘導体化合物、アルキルハライドやエピハロヒドリン等を言い、例えば、メタアクリロイルクロライド、アクリロイルクロライド、ブromoエチレン、ブromoプロペン、1-ブropenilフェニルクロライド、クロロスチレン、ブromoクロロメタン、1-ブromoメチル-4-クロロメチルベンゼンが挙げられ、特にアクリロイルクロライド、3-ブromoプロペン、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、ブromoクロロメタンが好ましい。当該架橋反応性基とは、炭素-炭素多重結合基、シクロプロピル基、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等である。
- [0026] 上記反応に用いる非プロトン性極性溶媒としては、イソシアネート基を3以上有する化合物と、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類、架橋反応性基導入試剤、およびその生成物であるレジスト化合物(A)を溶解できれば、とくに制限は無く、従来公知の非プロトン性極性溶媒を用いることができる。例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等をあげることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。
- [0027] 上記反応に用いる塩基触媒としては、アルカリ性化合物であれば良く、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、アルキルアンモニウム塩、アルコール等の金属化合物の1種以上使用することが好ましい。中でも、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン類が好ましく、特にトリエチルアミンが好ましい。
- [0028] その他の方法としては、前記イソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類を反応させた後、反応液を多量の水に加えて結晶化させ、ろ別した結晶をアセトンに溶解した後、再度、多量の水に加え結晶化させ、中間体であ

るポリフェノール化合物を得る。その後、同じ、または別の容器で、ポリフェノール化合物とアクリロイル基などの架橋反応性基を導入するために、アクリロイルクロライドなどの架橋反応性基導入試剤をトリエチルアミン等の前記塩基触媒存在下で常圧、室温で2～4時間反応させる。反応溶液に蒸留水を加え結晶を析出させた後、蒸留水で洗浄および／またはカラムクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフ等で精製し、乾燥することでレジスト化合物(A)が得られる。

[0029] また、前記イソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類を反応させた後、反応液を多量の水に加えて結晶化させ、ろ別した結晶をアセトンに溶解した後、再度、多量の水に加え結晶化させ、中間体であるポリフェノール化合物を得る。その後、同じ、または別の容器で、ポリフェノール化合物とアリル基などの架橋反応性基を導入するために、3-ブロモプロペンなどの架橋反応性基導入試剤を炭酸カリウム、ヨウ化ナトリウム等の触媒存在下で常圧、室温で2～40時間反応させる。反応溶液から塩を除去し溶媒を濃縮した後、蒸留水で洗浄および／またはカラムクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフ等で精製し、乾燥することでレジスト化合物(A)が得られる。

[0030] 式(1)で示される化合物の中で、さらに下記式(4)～(6)で示されるものが好ましい。

[化3]



式(4)～(6)中、XとEは前記と同様である。

[0031] 式(4)～(6)の化合物は、ジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレート、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類を反応させた後、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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導入試剤を反応させることにより製造される。ジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートを用いることにより、分岐構造を有する分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

ジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートは、前記の化合物を用いることができる。

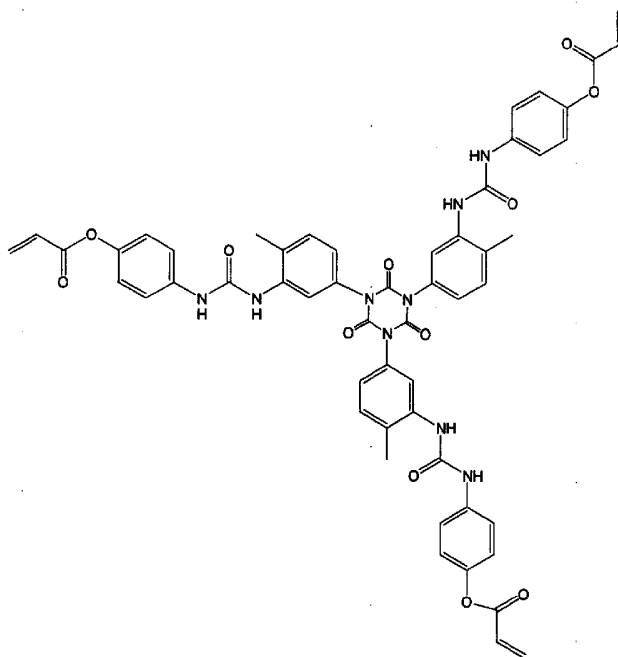
アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

[0032] ジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応は、前記のイソシアネート基を3以上有する化合物と、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類とを反応させることにより製造される。

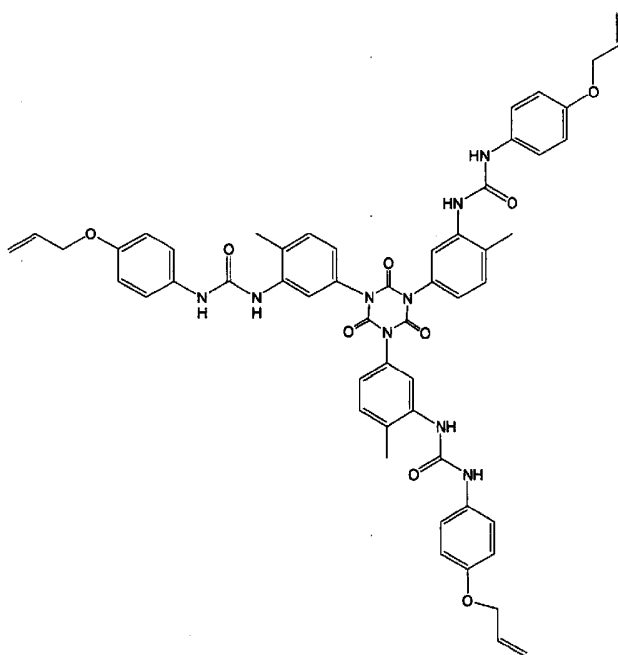
ール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。反応終了後、カラムクロマトにより分離することにより、もしくは、単量体のイソシアヌレート为原料に用いることにより、対応する単量体の式(4)～(6)の化合物を選択的に得ることができる。

[0033] 前記式(4)～(6)で表される化合物のうち特に好ましいのは、下記式(19-1)～(23-4)で表される化合物である。

[化4]

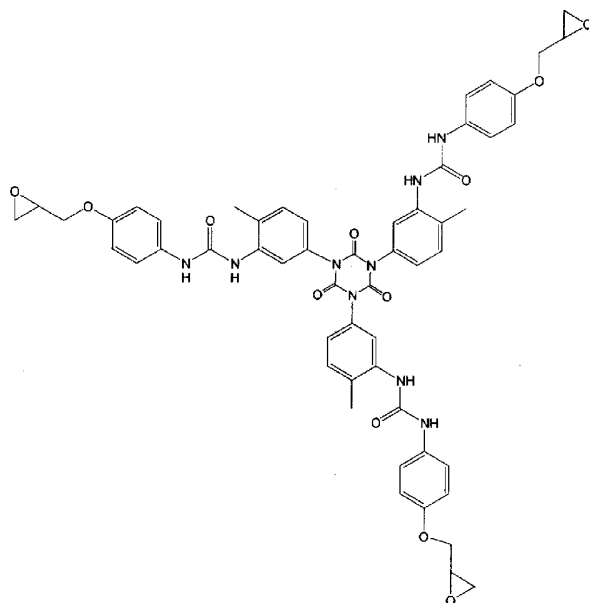


(19-1)

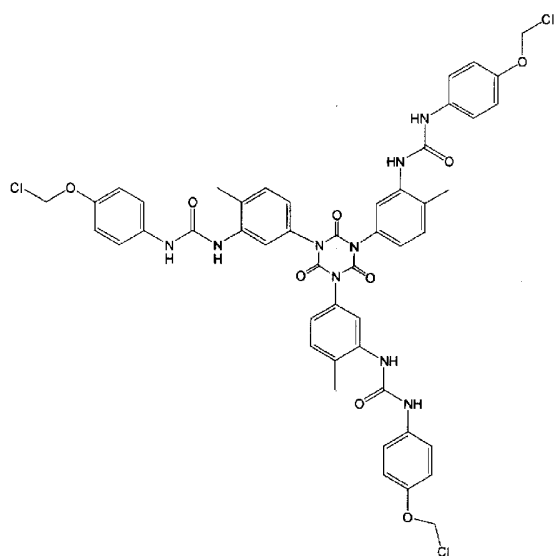


(19-2)

[化5]

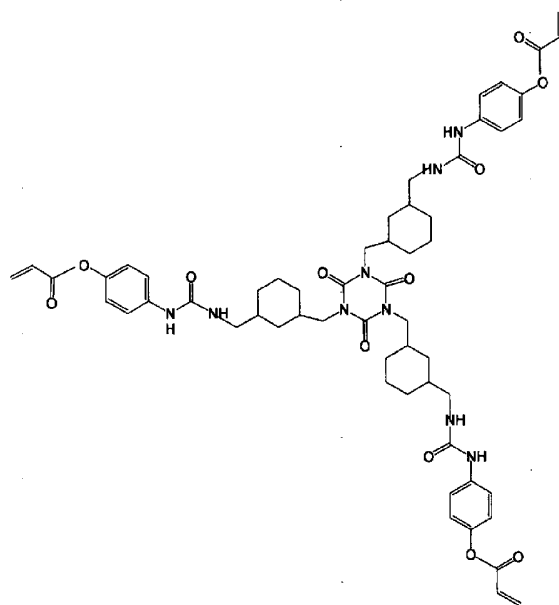


(19-3)

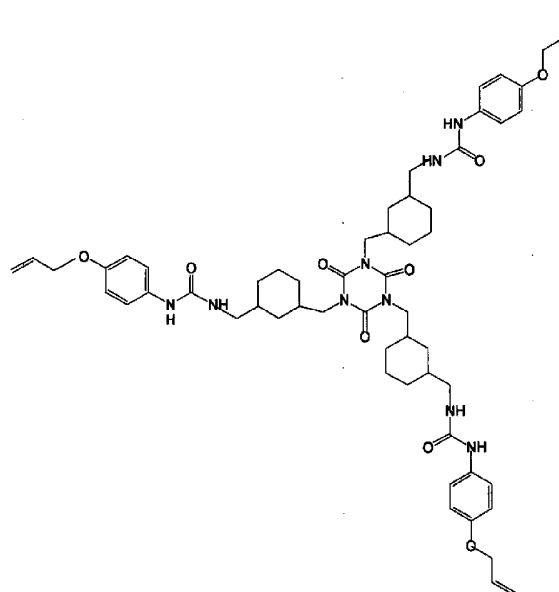


(19-4)

[化6]

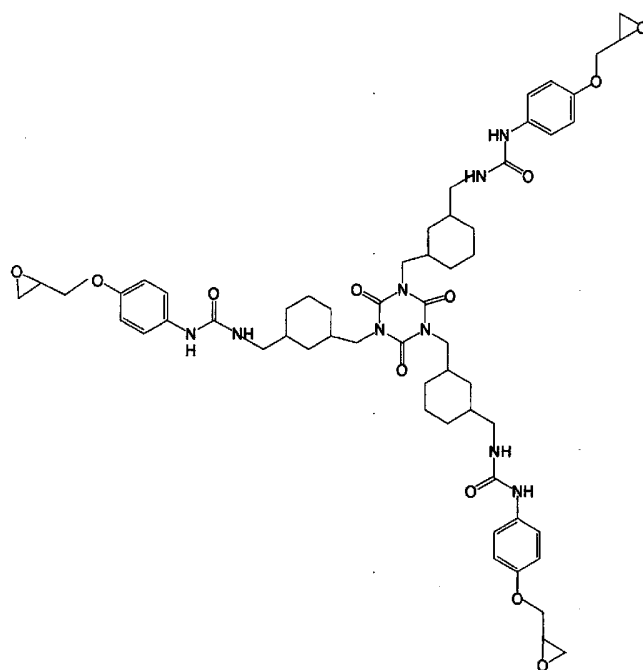


(20-1)

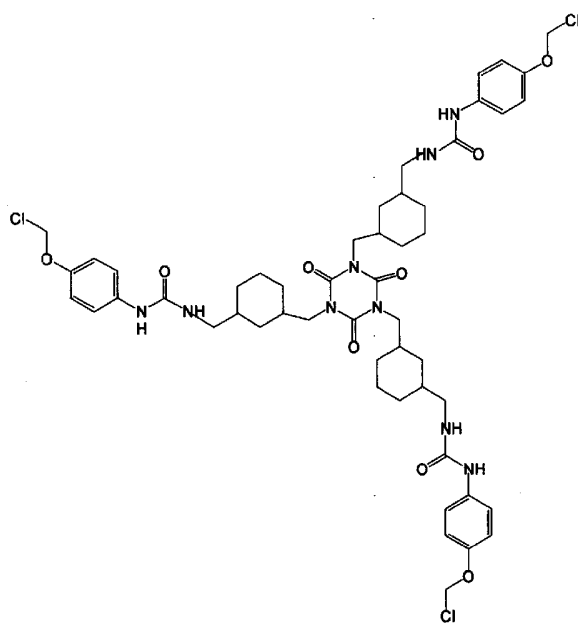


(20-2)

[化7]

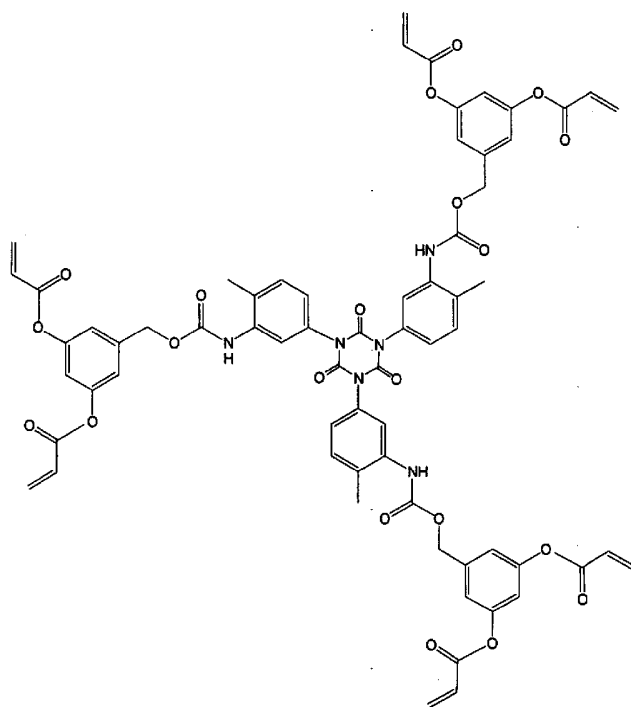


(20-3)

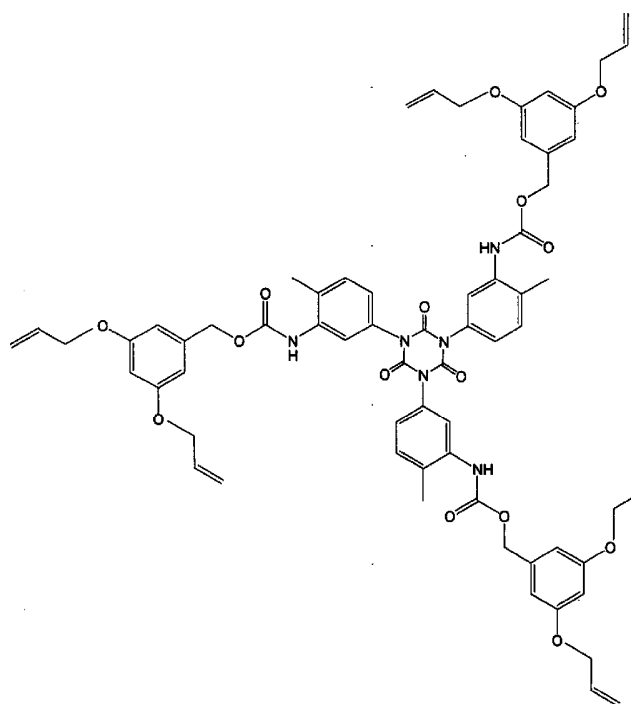


(20-4)

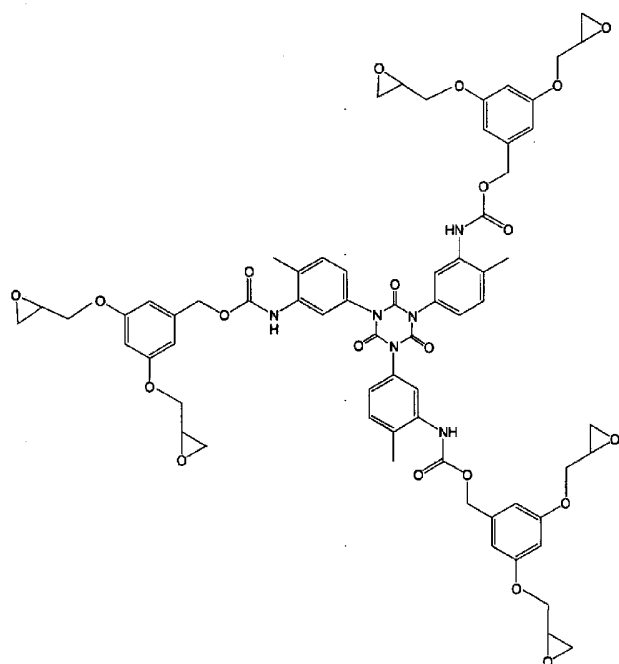
[化8]



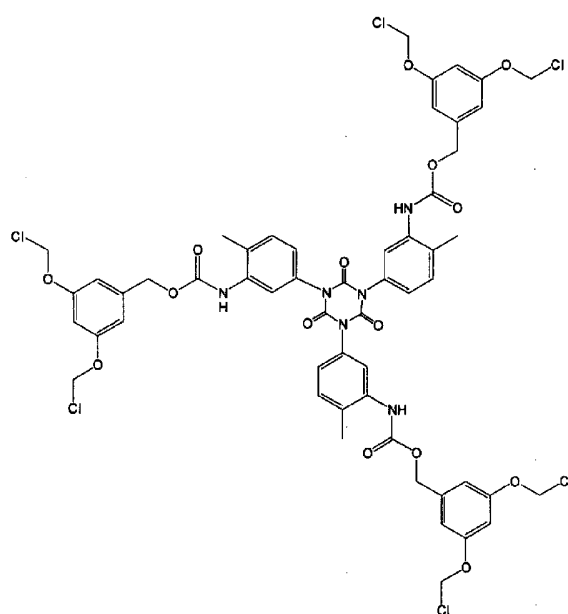
(21-1)



(21-2)

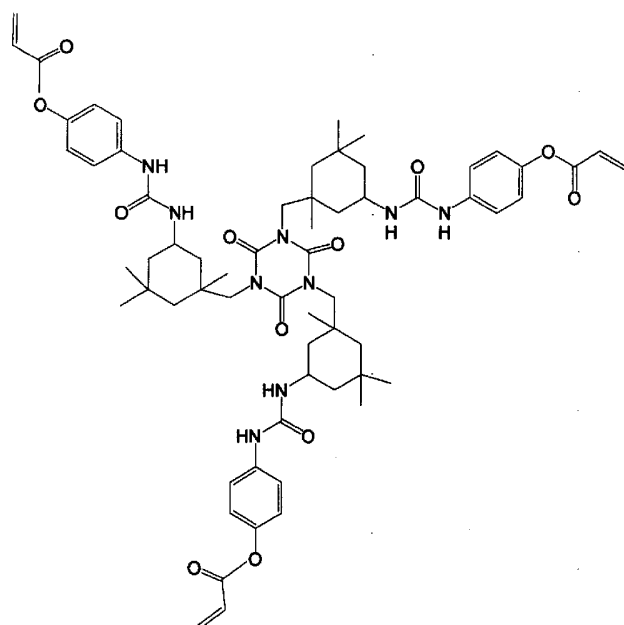


(21-3)

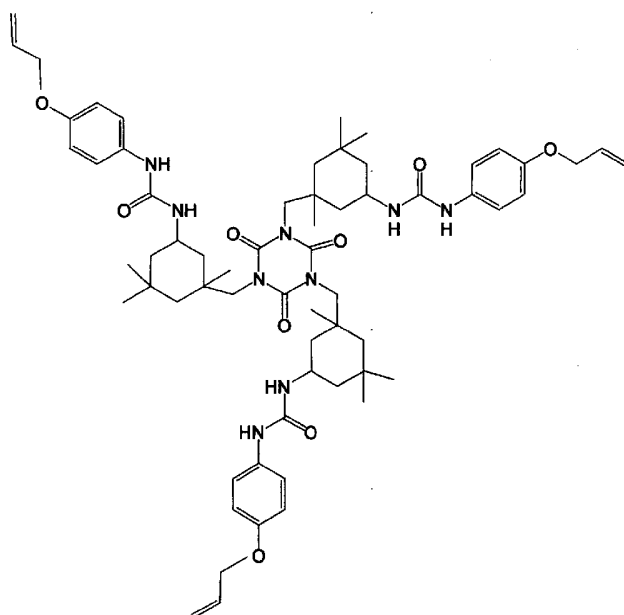


(21-4)

[化10]

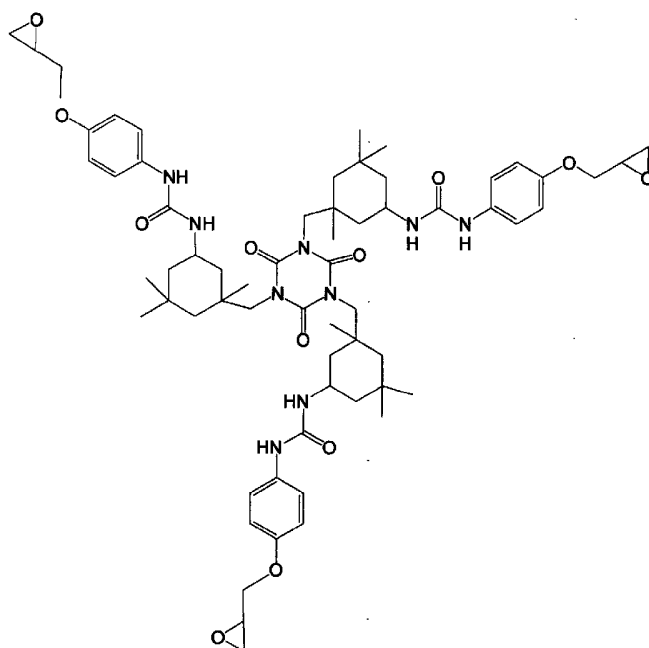


(22-1)

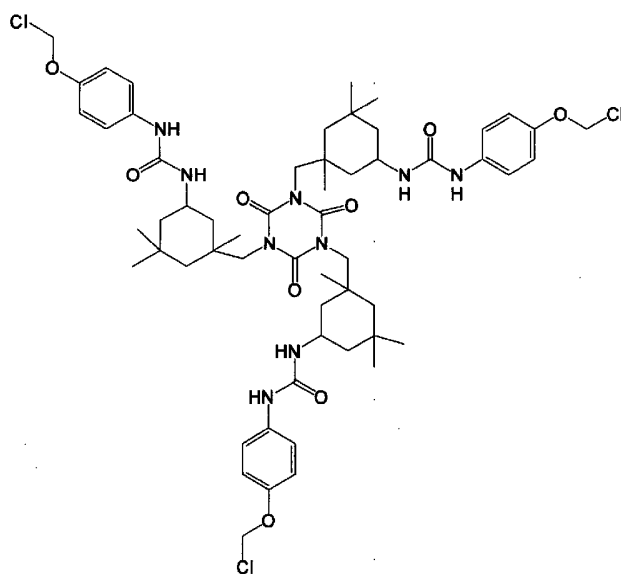


(22-2)

[化11]

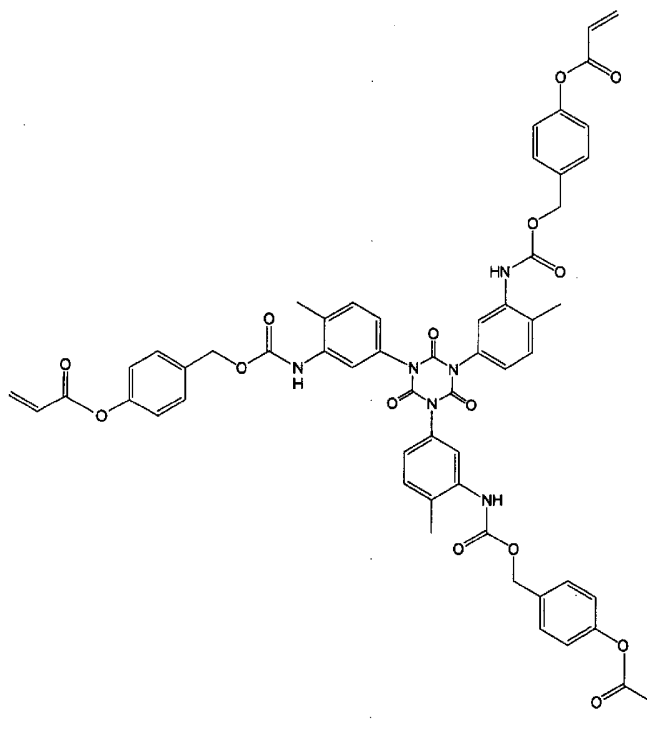


(22-3)

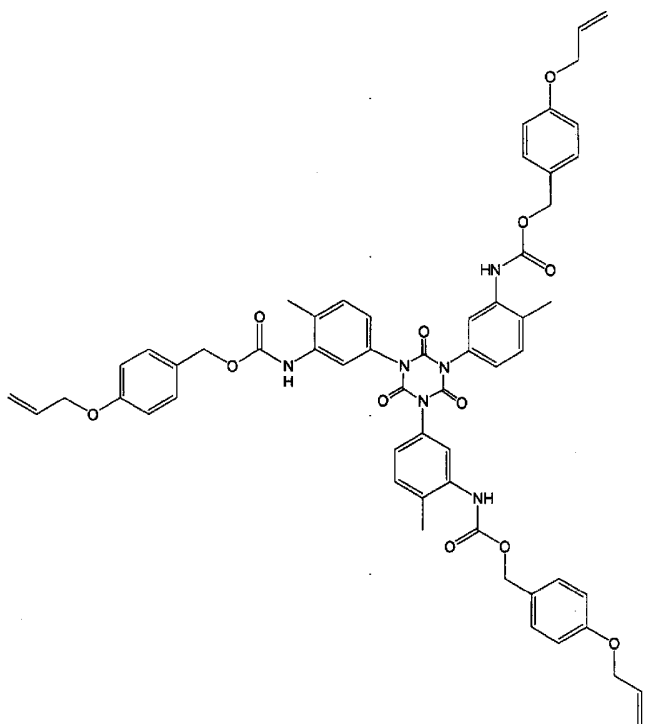


(22-4)

[化12]

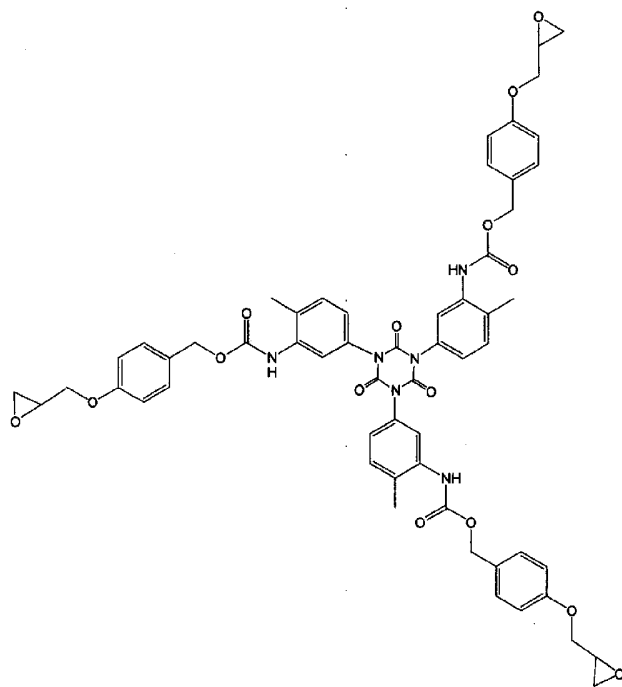


(23-1)

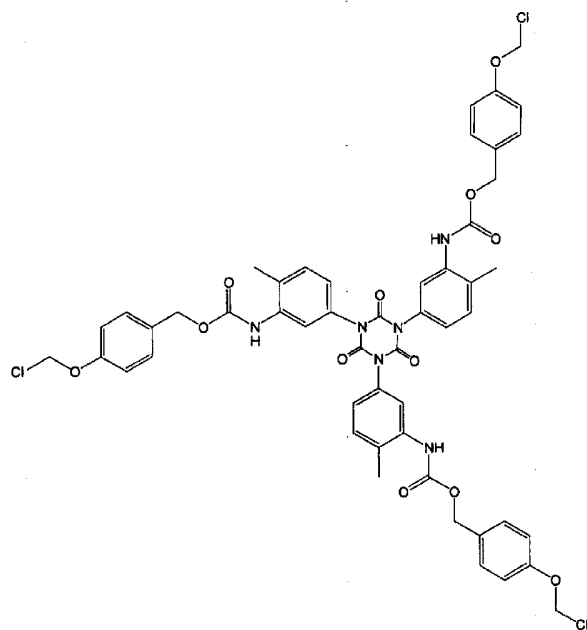


(23-2)

[化13]



(23-3)

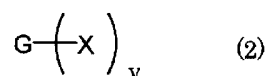


(23-4)

[0034] 本発明におけるレジスト化合物(A)は、さらに下記式(2)で示されるものが好ましい

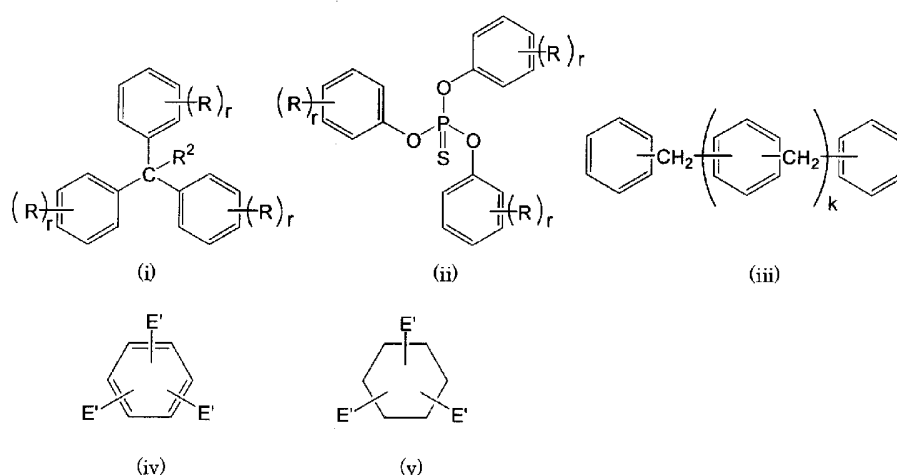
。

[化14]



[式(2) 中、Xは前記と同様であり、複数のXは同一でも異なってもよく、Gは式(i)～(v):

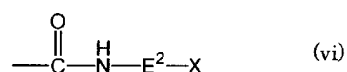
[0035] [化15]



のいずれかの構造から誘導される特性基であり、Xは式(i)～(v)中の芳香環または脂肪族環に3以上結合している。 v は3～15の整数を表す。

[0036] {前記式(i)～(ii) 中、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、および炭素数3～12の1-分岐アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり、 R^2 は水素原子、水酸基、炭素数1～12の非環状炭化水素基、炭素数3～12の環状炭化水素基、炭素数1～12の置換アルキル基、および下記式(vi):

[化16]



(式(vi) 中、 E^2 は炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価

の環状炭化水素基、または炭素数1～12の置換アルキレン基のいずれかである。)の特性基からなる群から選ばれる置換基であり、 r は0～4の整数であり、 k は1～7の整数である。但し、複数個の R 、 r は、各々同一でも異なってもよい。

[0037] 式(iv)～(v)において、 E' は同一でも異なってもよく、それぞれ独立に単結合、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、または炭素数1～12の置換アルキレン基を表し、式(2)の X は E' に結合する。}]

[0038] 式(2)の炭素数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、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、炭素数1～12の置換アルキレン基は、式(1)と同じものが例示できる。

炭素数1～12の置換アルキル基としては、例えば、メキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ニトロメチル基、メキシエチル基、メチルチオエチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、メキシエトキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、ベンジルチオエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基、ニトロエチル基等を挙げることができる。

[0039] 式(2)の化合物は、モノイソシアネートのオリゴマーまたはトリイソシアネート、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類を反応させることにより製造される。モノイソシアネートのオリゴマーまたはトリイソシアネートを用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

[0040] モノイソシアネートのオリゴマーまたはトリイソシアネートは特に限定されないが、イソシアネートフェニルメタンのオリゴマー、トリス(イソシアネートフェニル)メタン、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、メシチレントリイソシアネート、トリイソシアネートベンゼン、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、またはビスクロヘプタントリイソシアネートのいずれかであることが好ましい。その中でもイソシアネートフェニルメタンのオリゴマー、トリス(イソシアネートフェニル)メタン、およびトリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートが特に

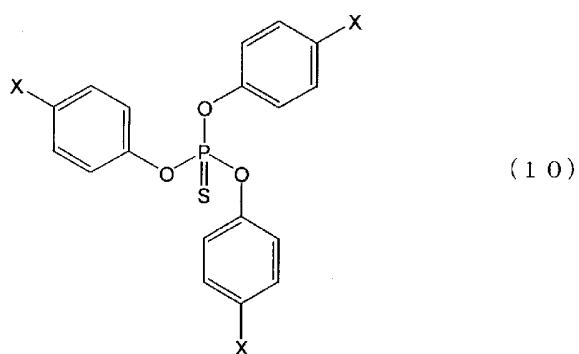
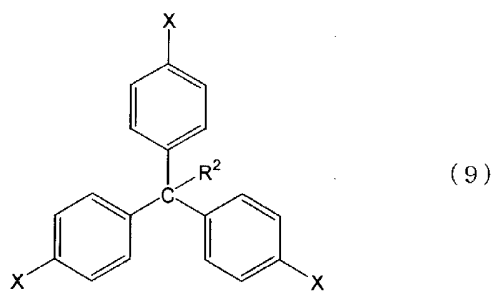
好ましい。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

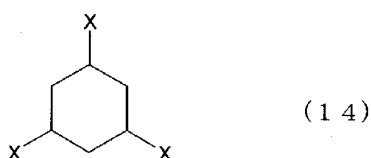
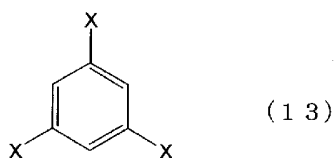
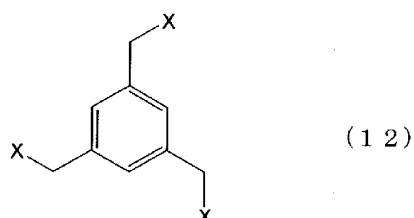
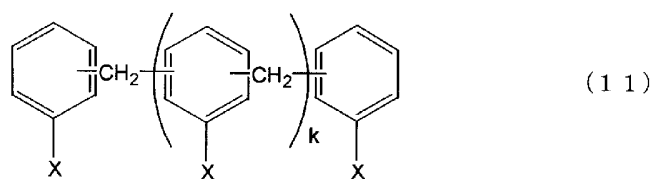
[0041] モノイソシアネートのオリゴマーまたはトリイソシアネートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。

[0042] 式(2)で示される化合物の中で、さらに下記式(9)～(14)で示されるものが好ましい。

[化17]



[化18]



[0043] 式(9)～(14)において、X、 R^2 およびkは前記と同様である。

式(9)の化合物は、トリス(イソシアネートフェニル)メタン、およびアミノフェノール類、ヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。トリス(イソシアネートフェニル)メタンを用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

トリス(イソシアネートフェニル)メタンと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。

[0044] 式(10)の化合物は、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、およびアミノ

フェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類を反応させることにより製造される。トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートを用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応と同様の方法で行うことができる。

[0045] 式(11)の化合物は、イソシアネートフェニルメタンのオリゴマー、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。イソシアネートフェニルメタンのオリゴマーを用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

イソシアネートフェニルメタンのオリゴマーと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。

[0046] 式(12)の化合物は、メシチレントリイソシアネート、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。メシチレントリイソシアネートを用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

メシチレントリイソシアネートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応と同様の方法で行うことがで

きる。

- [0047] 式(13)の化合物は、トリイソシアネートベンゼン、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。トリイソシアネートベンゼンを用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

トリイソシアネートベンゼンと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。

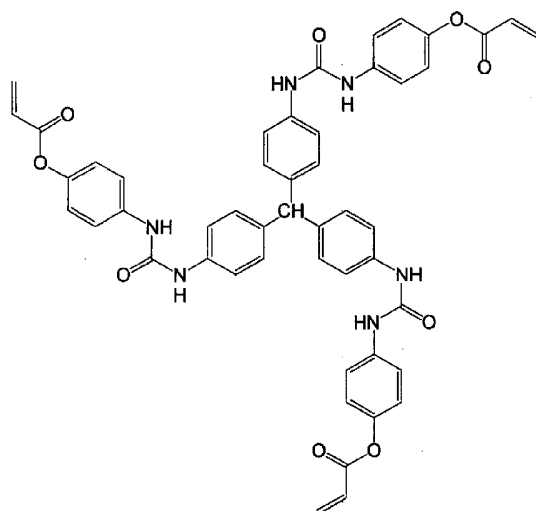
- [0048] 式(14)の化合物は、シクロヘキサントリイソシアネート、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。シクロヘキサントリイソシアネートを用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

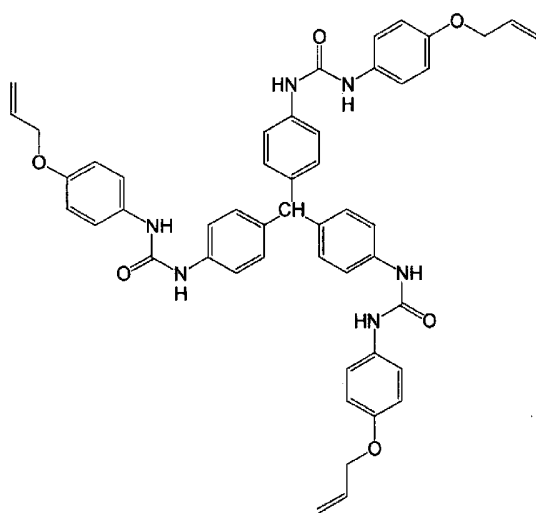
シクロヘキサントリイソシアネートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。

- [0049] 前記式(9)～(14)で表される化合物のうち特に好ましいのは、下記式(26-1)～(32-4)で表される化合物である。

[化19]

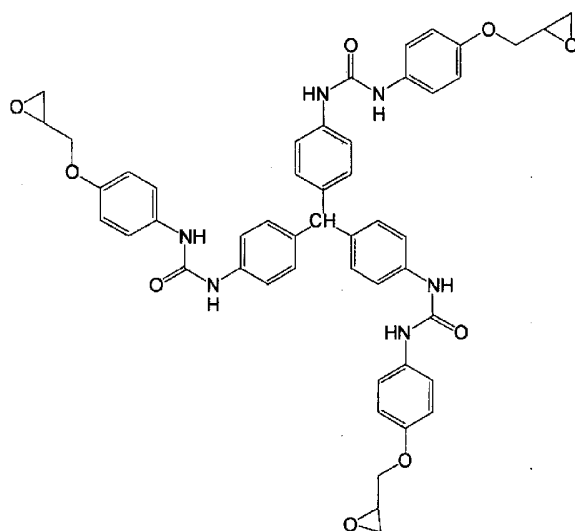


(26-1)

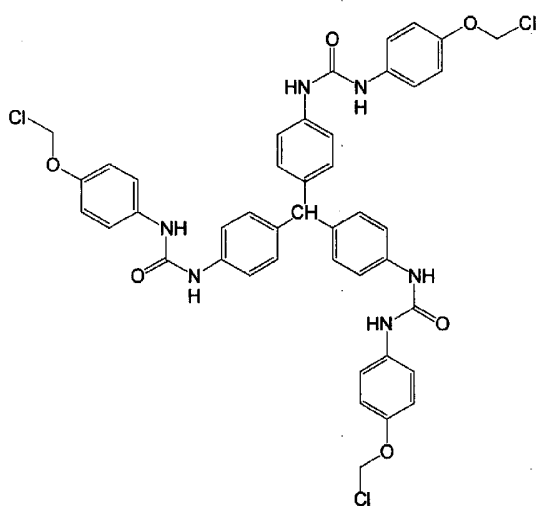


(26-2)

[化20]

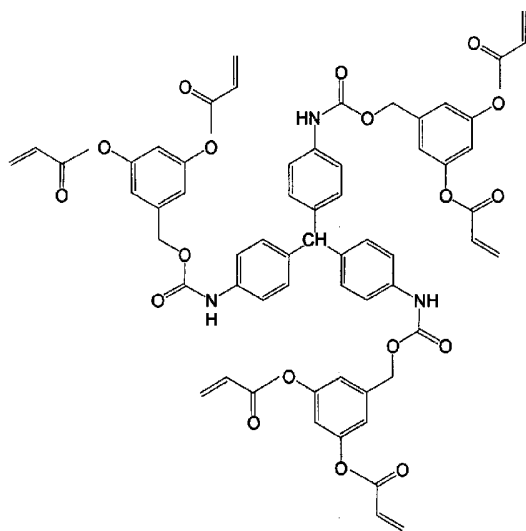


(26-3)

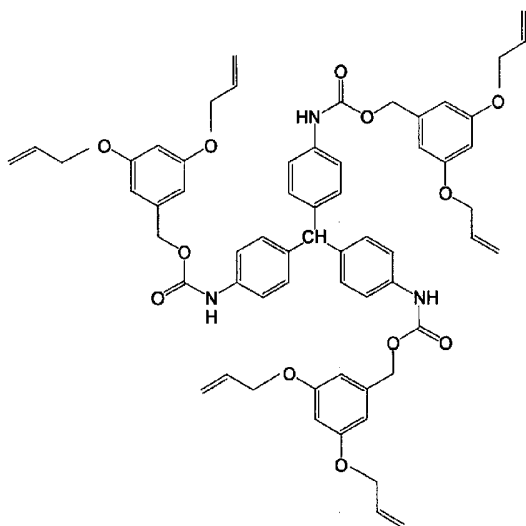


(26-4)

[化21]

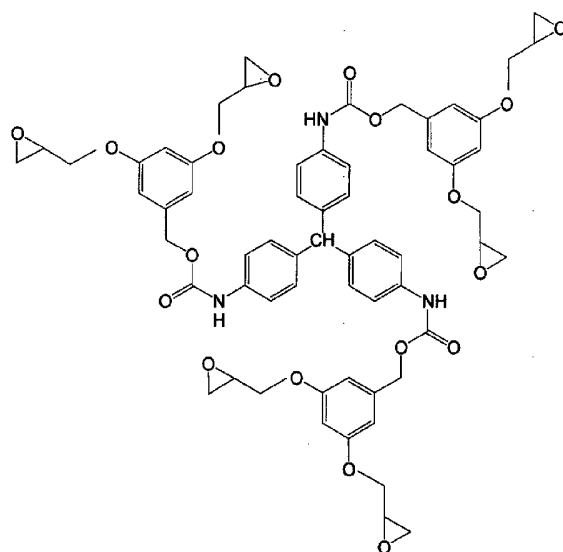


(27-1)

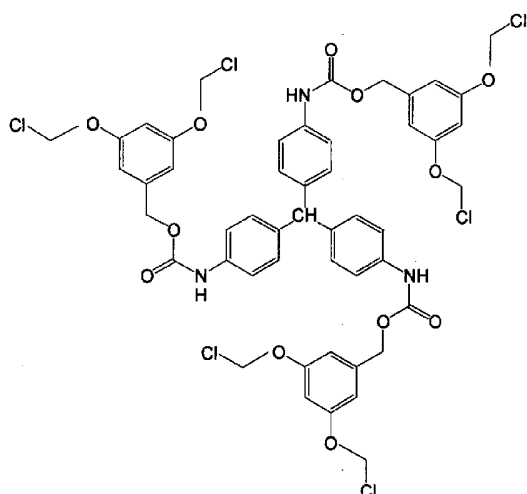


(27-2)

[化22]

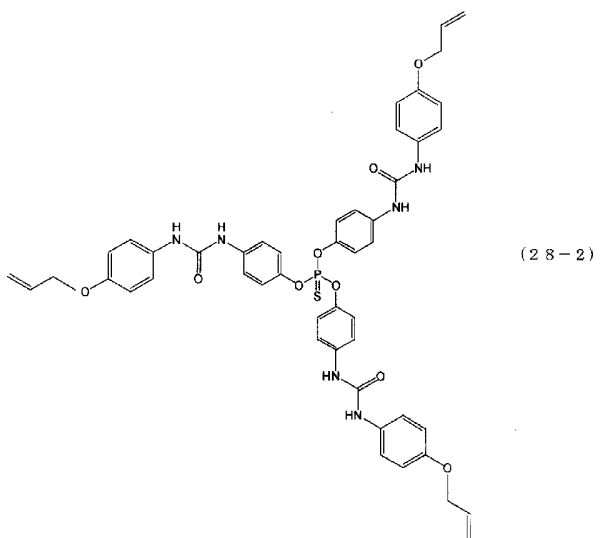
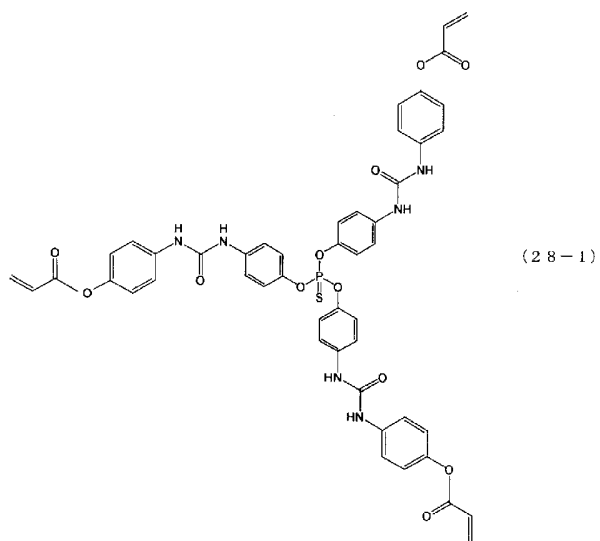


(27-3)

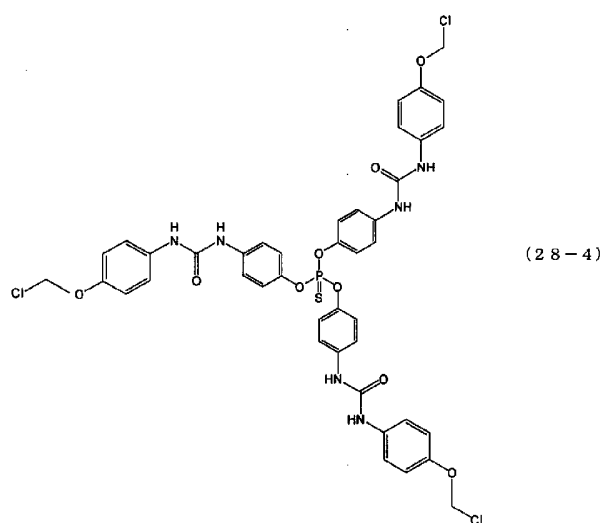
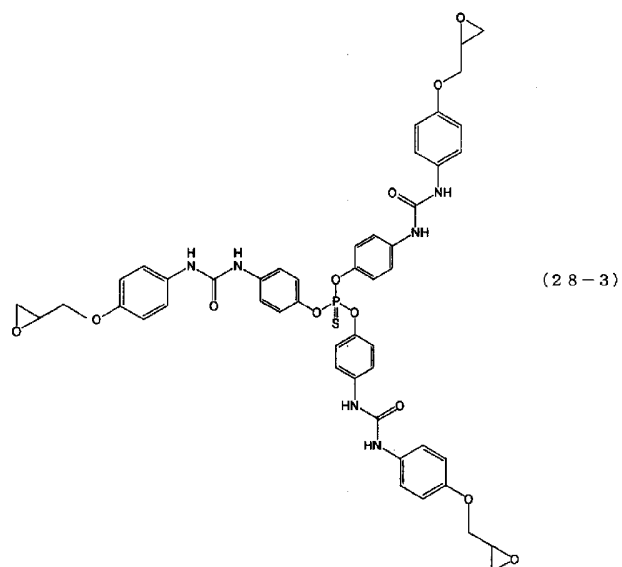


(27-4)

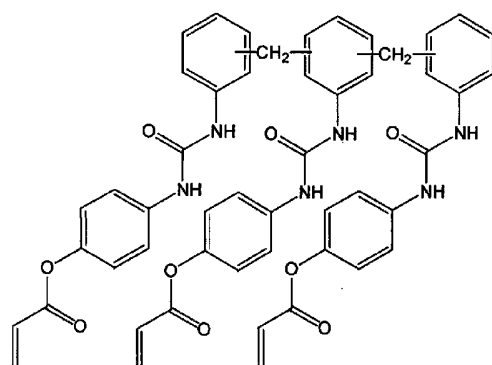
[化23]



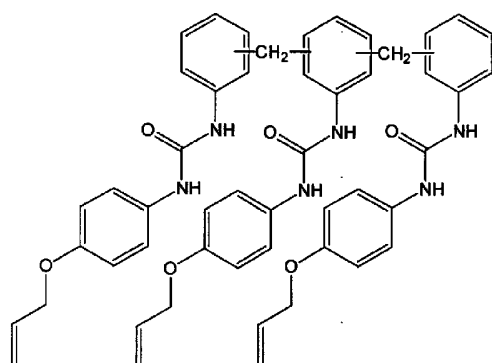
[化24]



[化25]

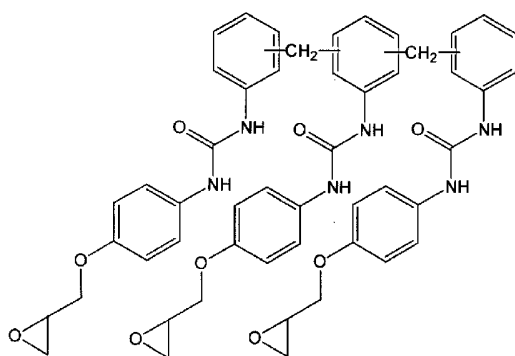


(29-1)

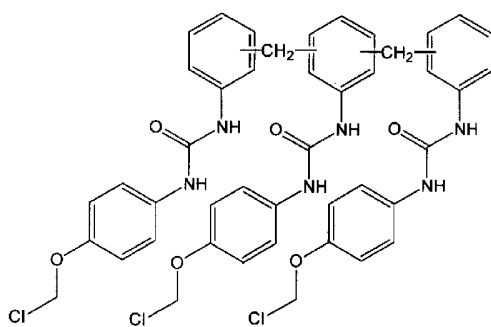


(29-2)

[化26]

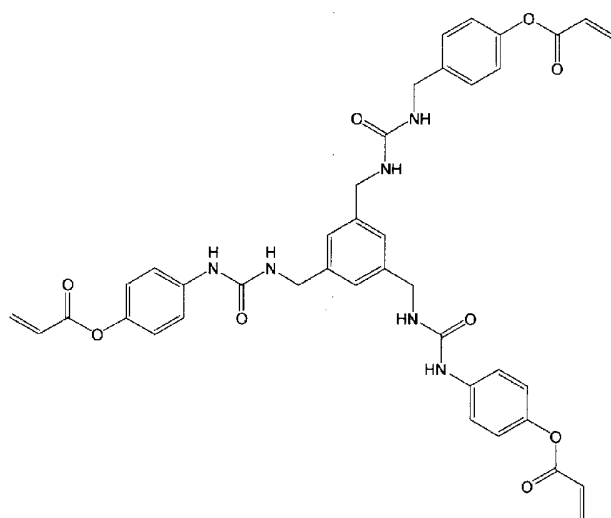


(29-3)

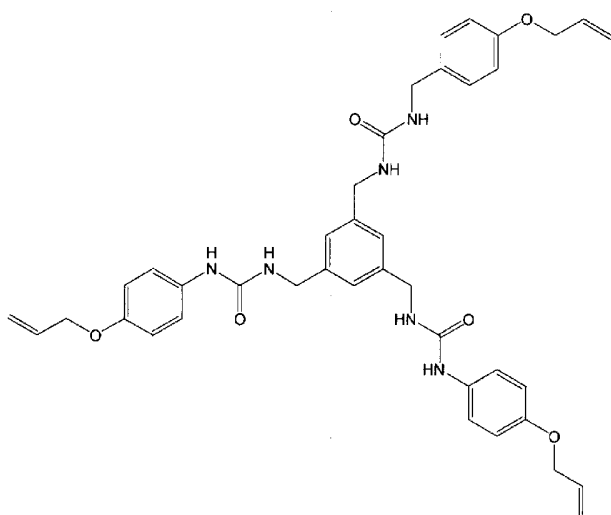


(29-4)

[化27]

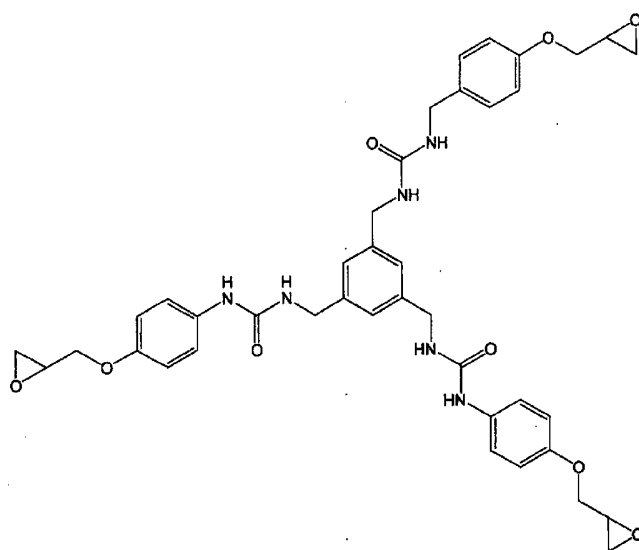


(30-1)

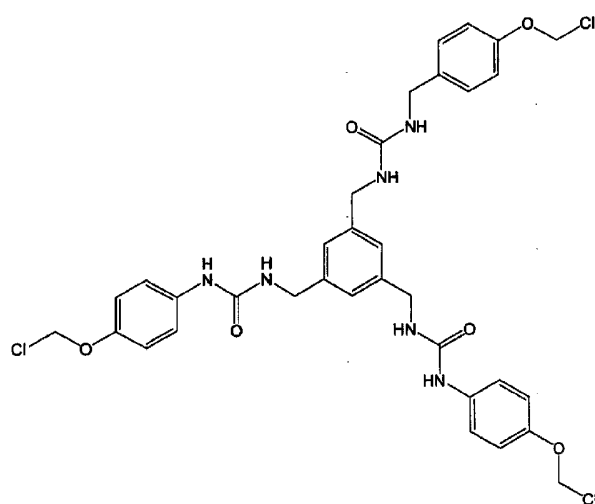


(30-2)

[化28]

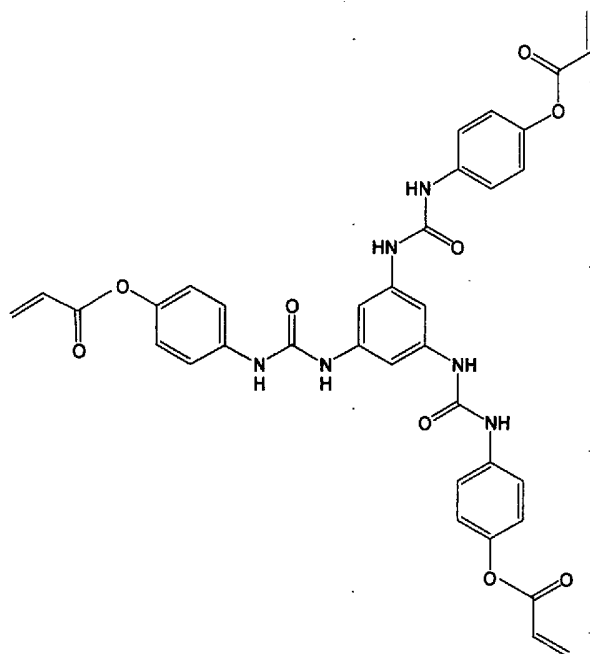


(30-3)

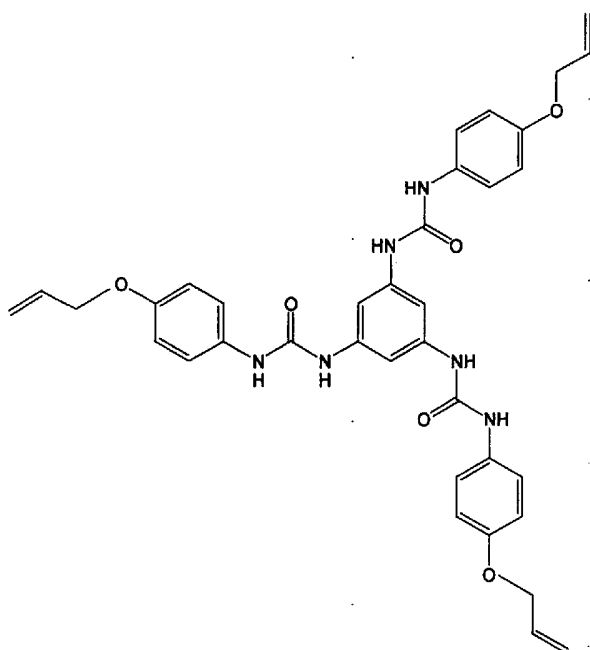


(30-4)

[化29]

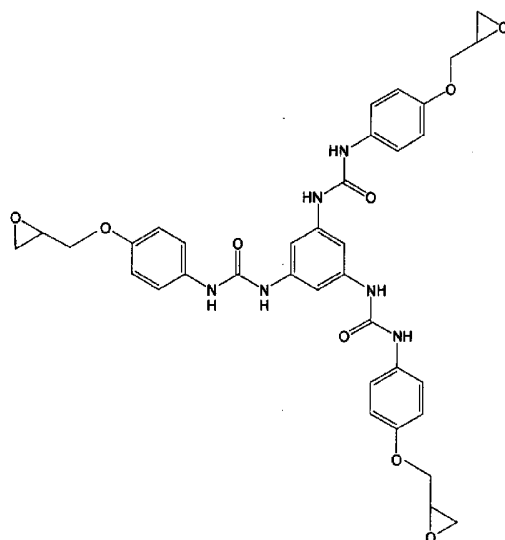


(31-1)

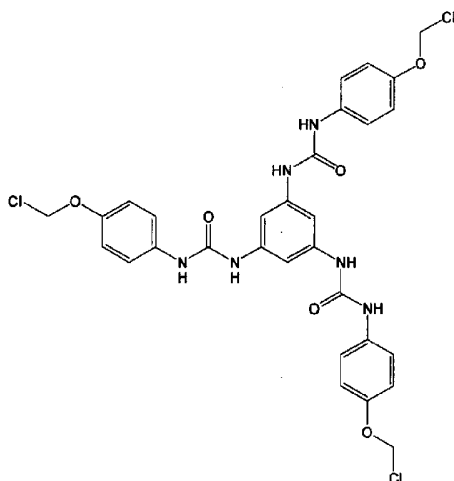


(31-2)

[化30]

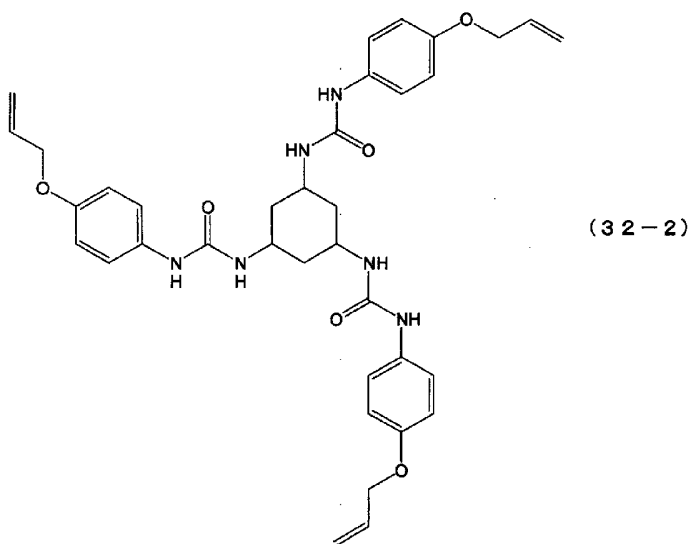
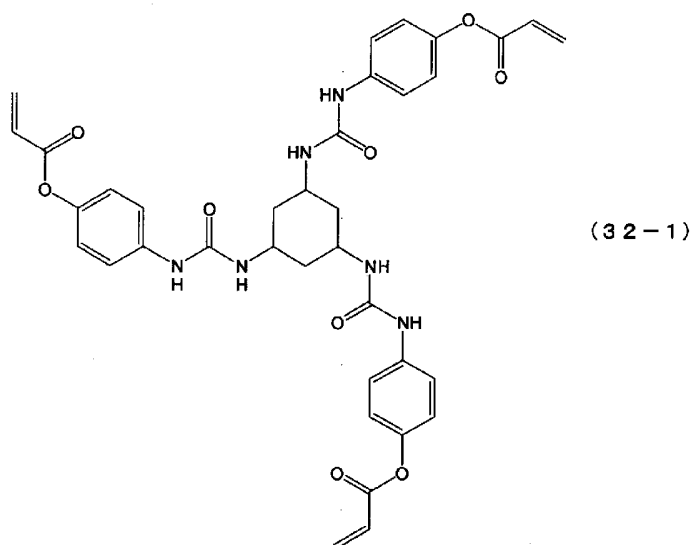


(31-3)

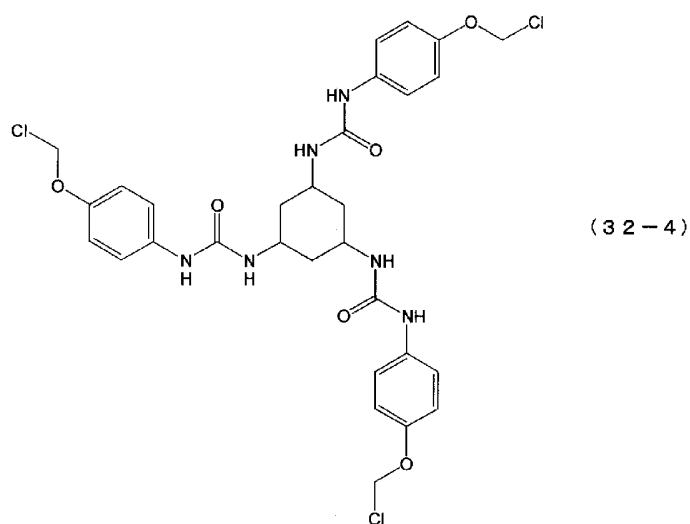
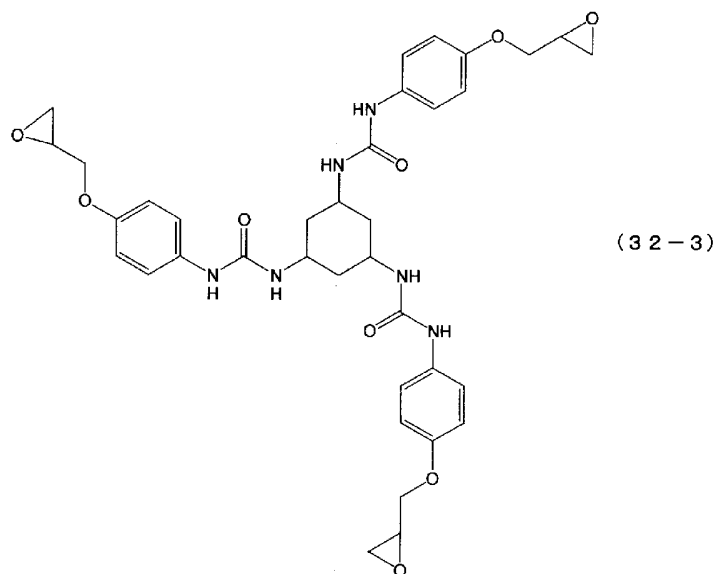


(31-4)

[化31]

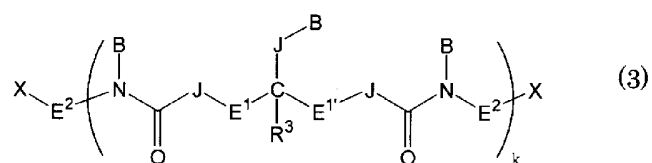


[化32]



[0050] 本発明におけるレジスト化合物(A)は、さらに下記式(3)で示されるものが好ましい。

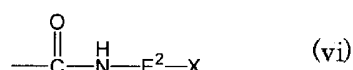
[化33]



[式(3)中、 R^3 は水素原子、炭素数1～12の非環状炭化水素基、炭素数3～12の環状炭化水素基、および炭素数1～12の置換アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり、 X 、 E^2 および k は前記と同様であり、

Bは式(vi)：

[0051] [化34]



(式(vi)中、 X と E^2 は前記と同様である。)

で表される特性基または水素原子であり、 E^1 及び $E^{1'}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立して単結合又は炭素数1～11の2価の炭化水素基を表す。ただし、 E^1 と $E^{1'}$ の炭素数の合計は0～11である。 J は ---O--- 、 ---S--- 、 ---NH--- および単結合からなる群から選ばれる置換基である。但し、複数個の B 、 E^1 、 $E^{1'}$ 、 E^2 、 J は、各々同一でも異なってもよい。]

[0052] 式(3)の R^3 が表す炭素数1～12の非環状炭化水素基、炭素数3～12の環状炭化水素基、および炭素数1～12の置換アルキル基としては、式(1)と同じものが例示できる。

式(3)および(vi)の炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、炭素数1～12の置換アルキレン基は、式(1)と同じものが例示できる。炭素数1～11の2価の炭化水素基(E^1 、 $E^{1'}$)としては、例えば、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、ヘプチレン、オクチレン、デシレン、ウンデシレン等が挙げられる。

[0053] 式(3)の化合物は、ジイソシアネートから誘導されるビューレット体、アロハネート体、またはウレタン体、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。ジイソシアネートから誘導されるビューレット体、アロハネート体、またはウレタン体を用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

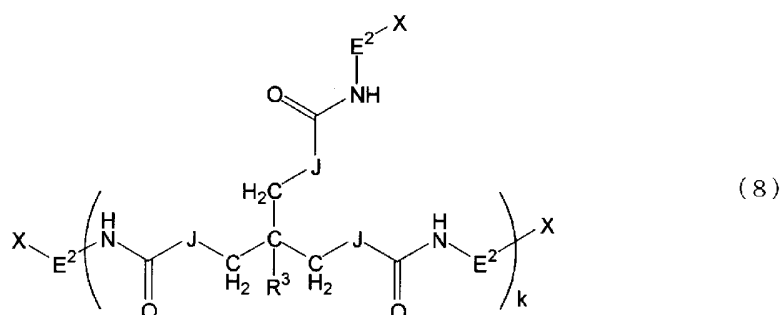
[0054] ジイソシアネートから誘導されるビューレット体、アロハネート体、またはウレタン体は特に限定されないが、トリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)メタン、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、フェニレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メタキシレンジイソシアネート、ノルボルナレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されるビューレット体、アロハネート体、またはウレタン体のいずれかであることが好ましい。その中でもヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されるビューレット体、およびトリレンジイソシアネートから誘導されるウレタン体が特に好ましい。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

[0055] ジイソシアネートから誘導されるビューレット体、アロハネート体、またはウレタン体と、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。

[0056] 式(3)で示される化合物の中で、さらに式(8)で示されるものが好ましい。

[化35]



式(8)中、 R^3 、 E^2 、 X 、 J 、 k は前記と同様である。但し、複数個の R^3 、 E^2 、 X 、 J は、各

々同一でも異なっても良い。

[0057] 式(8)の化合物は、ジイソシアネートから誘導されるウレタン体、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。ジイソシアネートから誘導されるウレタン体を用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

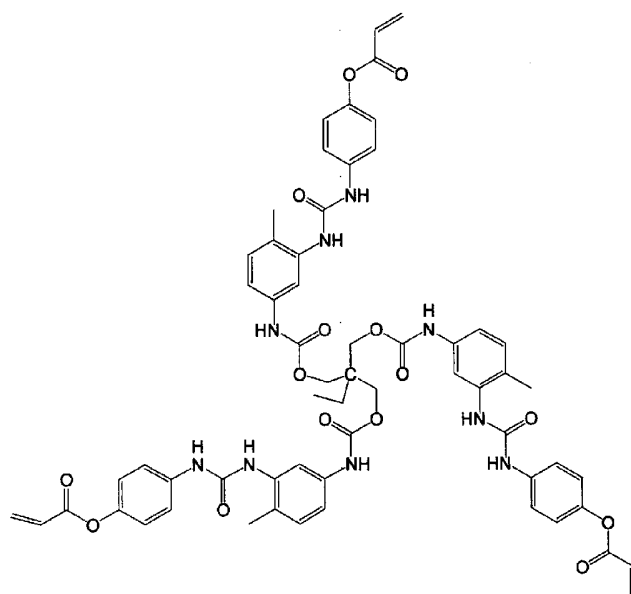
[0058] ジイソシアネートから誘導されるウレタン体は特に限定されないが、トリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)メタン、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、フェニレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メタキシレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されるウレタン体のいずれかであることが好ましい。その中でもトリレンジイソシアネートから誘導されるウレタン体が特に好ましい。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、前記の化合物を用いることができる。

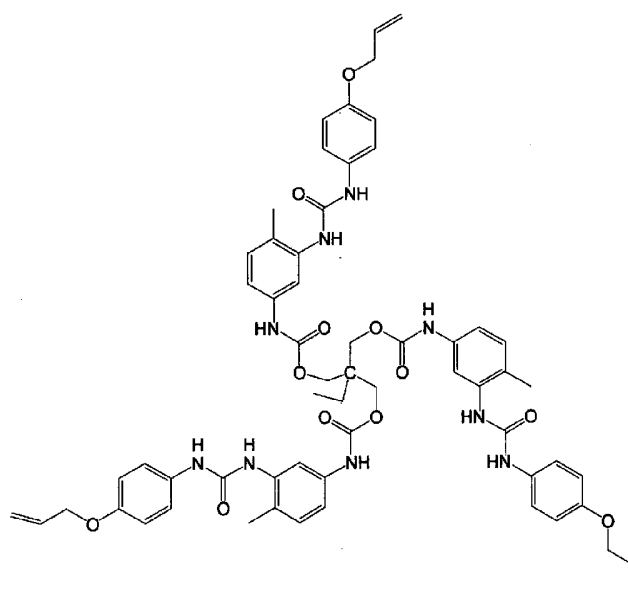
[0059] ジイソシアネートから誘導されるウレタン体と、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。

[0060] 前記式(8)で表される化合物のうち特に好ましいのは、下記式(24-1)～(24-4)で表される化合物である。

[化36]

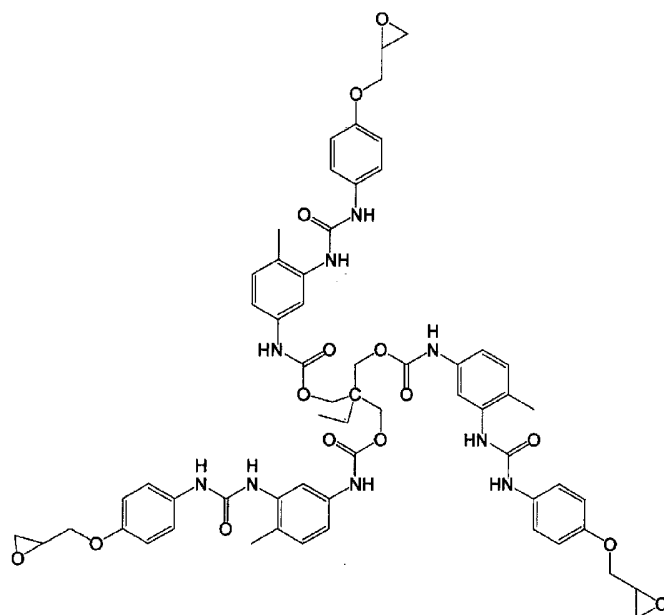


(2 4 - 1)

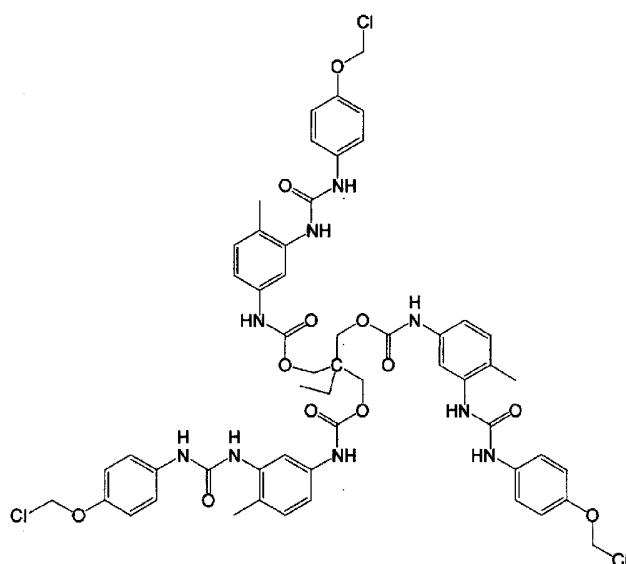


(2 4 - 2)

[化37]



(24-3)

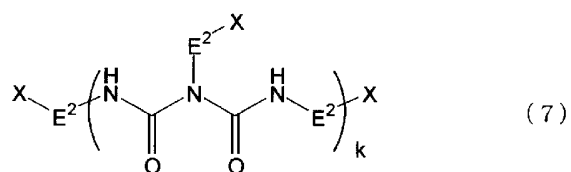


(24-4)

[0061] 本発明におけるレジスト化合物(A)は、さらに下記式(7)で示されるものが好ましい。

。

[化38]



(7)

式(7)中、 E^2 、Xおよびkは前記と同様である。

[0062] 式(7)の化合物は、ジイソシアネートから誘導されるビューレット体、およびアミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。ジイソシアネートから誘導されるビューレット体を用いることにより、分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

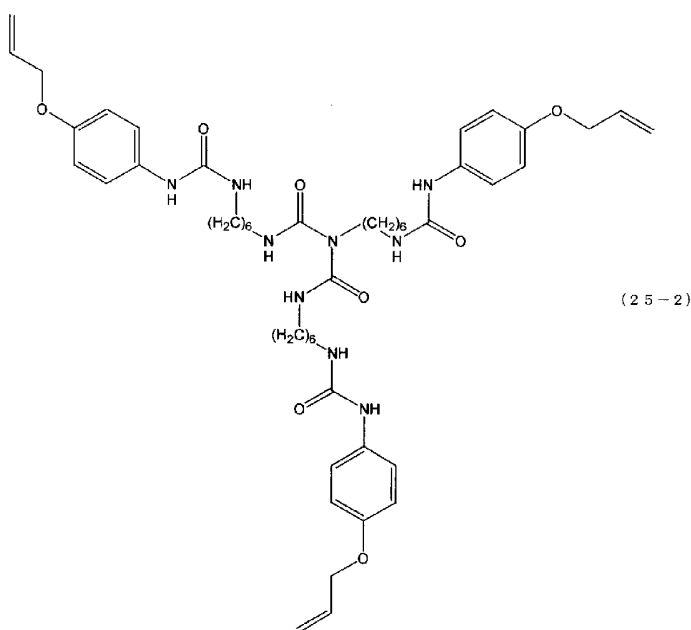
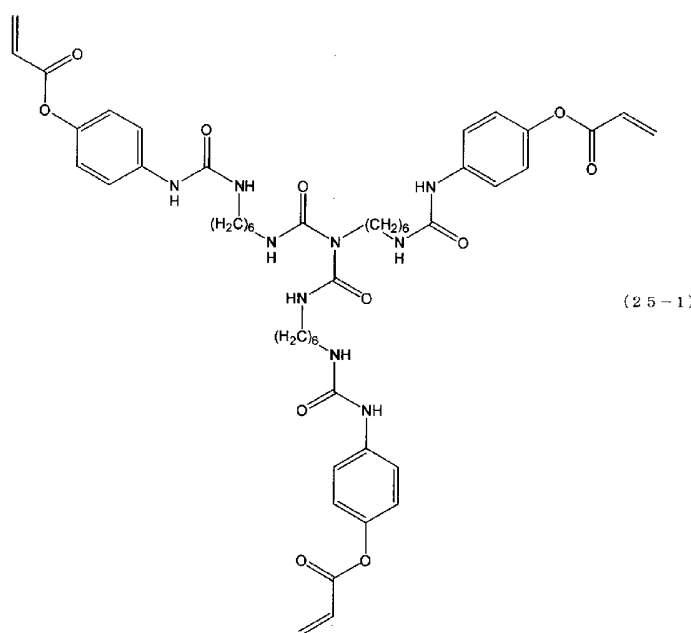
[0063] ジイソシアネートから誘導されるビューレット体は特に限定されないが、トリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)メタン、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、フェニレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メタキシレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されるビューレット体のいずれかであることが好ましい。その中でもヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されるビューレット体が特に好ましい。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類としては、前記の化合物を用いることができる。

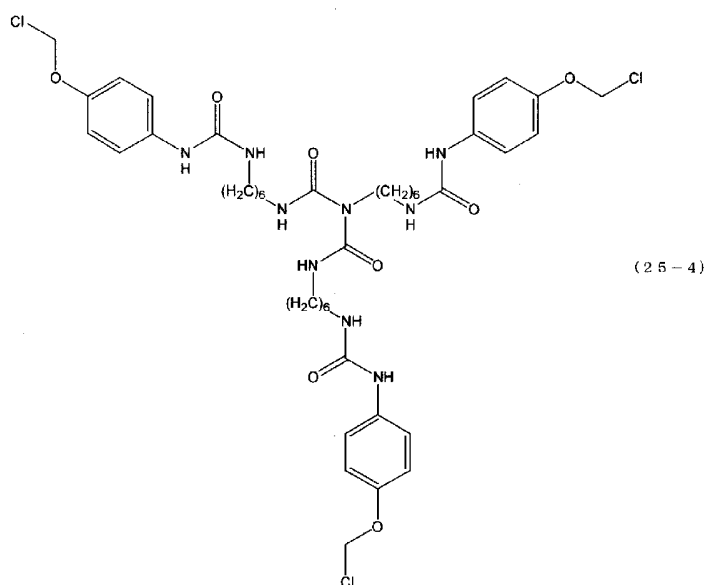
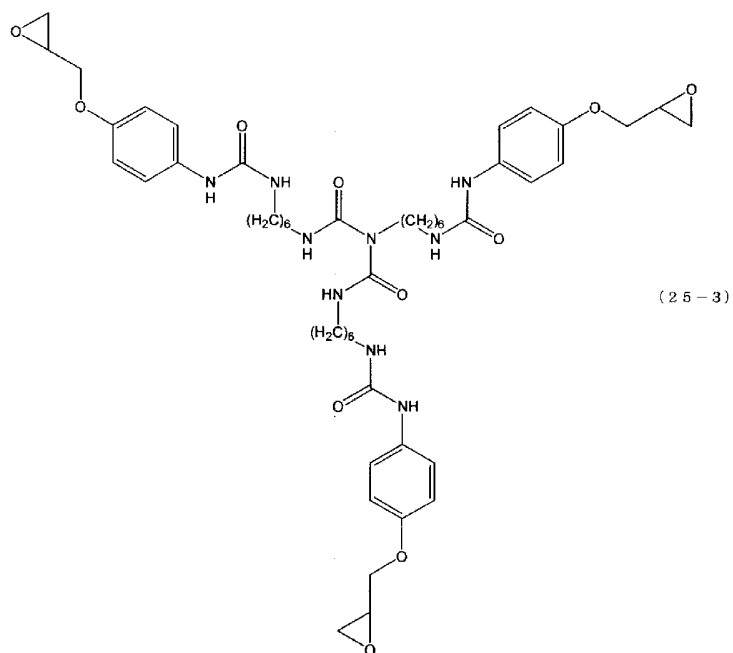
[0064] ジイソシアネートから誘導されるビューレット体と、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記のジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレートと、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類および架橋反応性基導入試剤との反応と同様の方法で行うことができる。

[0065] 前記式(7)で表される化合物のうち特に好ましいのは、下記式(25-1)～(25-4)で表される化合物である。

[化39]

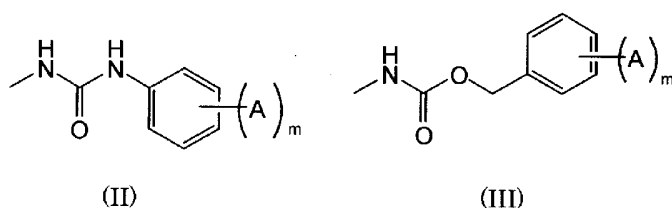


[化40]



[0066] 本発明におけるレジスト化合物(A)は、前記式(1)～(14)中のXが下記式(II)～(III)で表されるものが好ましい。

[化41]



式(II)～(III)中、Aは前記と同様であり、mは1～2の整数である。

[0067] Xが式(II)で表される化合物は、イソシアネート基を3以上有する化合物、およびアミノフェノール類および架橋反応性基導入試剤を反応させることにより製造される。Xが式(III)で表される化合物は、イソシアネート基を3以上有する化合物、およびヒドロキシアルキルフェノール類を反応させることにより製造される。イソシアネート基を3以上有する化合物を用いることにより、分岐構造を有する分岐型ポリフェノール化合物を容易に得ることができる。

イソシアネート基を3以上有する化合物としては、前記の化合物を用いることができる。

アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類は、イソシアネートとの反応性がフェノール性水酸基より高い官能基を有してればよく、特に限定されない。

[0068] Xが式(II)で表される化合物を製造する際に用いられるアミノフェノール類として、例えばp-アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アミノフェノール、4-アミノカテコール、3-アミノカテコール、2-アミノレゾルシノール、4-アミノレゾルシノール、5-アミノレゾルシノール、2-アミノハイドロキノン、4-アミノパイロガロール、5-アミノパイロガロール、2-アミノフロログリシノール等が挙げられる。特にp-アミノフェノール、m-アミノフェノールが好ましい。

[0069] Xが式(III)で表される化合物を製造する際に用いられるヒドロキシアルキルフェノール類としては、4-ヒドロキシメチルフェノール、3-ヒドロキシメチルフェノール、2-ヒドロキシメチルフェノール、4-ヒドロキシメチルカテコール、3-ヒドロキシメチルカテコール、2-ヒドロキシメチルレゾルシノール、4-ヒドロキシメチルレゾルシノール、5-ヒドロキシメチルレゾルシノール、2-ヒドロキシメチルハイドロキノン、4-ヒドロキシメチルパイロガロール、5-ヒドロキシメチルパイロガロール等が挙げられる。特に4-

ヒドロキシメチルフェノール、および5-ヒドロキシメチルレゾルシノールが好ましい。

イソシアネート基を3以上有する化合物と、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類との反応は、前記の方法で行うことができる。

[0070] 前記レジスト化合物(A)の窒素元素含有率は1～30質量%であるのが好ましく、2～15質量%であるのがさらに好ましく、5～15質量%であるのが特に好ましい。窒素元素含有率が上記範囲であると、感度・解像度に優れ、パターン作製に必要な耐熱性および基板密着性を有することが出来る。

[0071] また、前記レジスト化合物(A)は、ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、またはトリヒドロキシ安息香酸を塩基触媒下で架橋反応性基導入試剤と反応して得られた化合物と、アミノ基を3以上有する化合物を縮合することによっても得られる。この方法は、副生成物を抑制出来るので好ましい。

[0072] アミノ基を3以上有する化合物としては、特に限定はされないが、メシチレントリアミン、トリアミノベンゼン、パラローズアニリン、トリス(アミノフェニルメタン)、トリス(アミノフェニル)チオホスフェート、リジンエステルトリアミン、1, 6, 11-ウンデカントリアミン、1, 8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリアミン、ビスクロヘプタントリアミン、ノルボルナントリアミン等が挙げられる。これらの化合物の中でメシチレントリアミン、トリアミノベンゼン、パラローズアニリンが特に好ましい。

[0073] また、前記レジスト化合物(A)は、アミノフェノール類またはヒドロキシアルキルフェノール類を塩基触媒下で架橋反応性基導入試剤と反応して得られた化合物と、カルボキシル基を3以上有する化合物を縮合することによっても得られる。この方法は、副生成物を抑制出来るので好ましい。

カルボキシル基を3以上有する化合物としては、ベンゼンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸等が挙げられ、特にトリメシン酸等のベンゼントリカルボン酸や各水添トリメシン酸等のシクロヘキサントリカルボン酸が好ましい。

[0074] 本発明のレジスト組成物は、上記記載のレジスト化合物(A)を一種以上含む。レジスト化合物(A)を一種用いると高解像度が得られ、2種以上用いると成膜性、基板密着性が向上することがある。

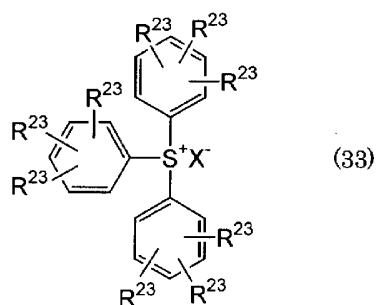
[0075] 本発明のレジスト組成物は、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、X線、およびイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的にラジカルまたはカチオンを発生する化合物(B)を添加するのが望ましい。

[0076] 前記化合物(B)の内、ラジカルを発生する化合物(B-1)として、ラジカル開始剤、光励起された増感剤と何らかの作用を及ぼしあうことによりラジカルを発生する化合物、主に紫外光による増感作用とこれによるラジカル発生能を兼備する化合物が挙げられる。前記ラジカル開始剤として、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等の過酸化物;アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物;過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩;トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等の有機アルミニウム化合物;四エチル鉛、ジエチル亜鉛、ジエチルカドミウム、テトラエチル錫等のその他の有機金属化合物;四塩化チタン、三塩化チタン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化第2錫、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、五フッ化リン等の塩化物等が挙げられる。前記、光励起された増感剤と何らかの作用を及ぼしあうことによりラジカルを発生する化合物として、例えば特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載されている各種チタノセン類(具体的には、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2, 6-ジ-フルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジ-フルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フ

エニ-1-イル等)、Bull. Chem. Soc. Japan. 33, 565(1960)及びJ. Org. Chem. 36[16]2262 (1971)に開示されている方法により容易に合成可能なヘキサリアルビイミダゾール類(具体的には、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-フルオロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-ヨードフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロナフチル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロ-p-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジブロモフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)ビイミダゾール類等のベンゼン環上にハロゲン置換基を有するヘキサリアルビイミダゾール類等)、ハロゲン化炭化水素誘導体、ジアリアルヨードニウム塩、有機過氧化物等が挙げられる。前記、主に紫外光による増感作用とこれによるラジカル発生能を兼備する化合物として、例えば2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-イソプロポキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、(1'-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルケトン、2-メチル-1-(4'-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-(N, N-ジメチルアミノ)-1-(4'-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、1-[4'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等のフェニルケトン誘導体、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸イソアミルエステル、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸エチルエステル等の安息香酸エステル類、(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1, 2, 3, 4, 5, 6- η)-(1-イソプロピルベンゼン)-アイアンヘキサフルオロフォスフェイト等の有機金属化合物、2, 4-ジエチルチオキサントン等の複素芳香環式化合物等が例示できる。

[0077] 前記化合物(B)の内、カチオンを発生する化合物(B-2)として、下記式(33)～(40)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が挙げられる。

[0078] [化42]

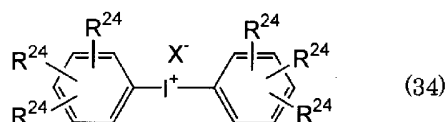


[0079] 式(33)中、 R^{23} は、同一でも異なっても良く、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分枝状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数1～12の直鎖状アルコキシ基、炭素数3～12の分枝状アルコキシ基、炭素数3～12の環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、またはハロゲン原子であり、 X^- は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、もしくは炭素数6～12のハロゲン置換アリール基を有するスルホン酸イオン、またはハロゲン化物イオンである。

[0080] 前記式(33)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、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、ジフェニル-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、トリス(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、トリス(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、およびジフェニル-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。

[0081] [化43]

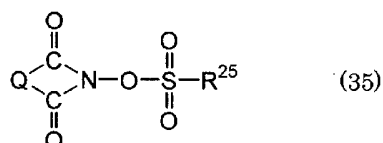


式(34)中、 X^- および R^{24} は、式(33)の X^- および R^{23} と同様である。

[0082] 前記式(34)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、ビス(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、ビス(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、ビス(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、ビス(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、ビス(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、およびビス(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。

[0083] [化44]

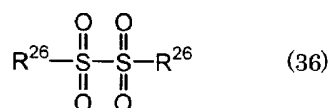


[0084] 式(35)中、Qは炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、または炭素数1～12のアルキレンオキシ基($-\text{R}'-\text{O}-$ 、ただし、 R' は炭素数1～12のアルキレン基)であり、 R^{25} は炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のハロゲン置換アルキル基、または炭素数6～12のハロゲン置換アリール基である。

[0085] 前記式(35)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)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフル

オロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[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)ビスクロ[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)ビスクロ[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)ビスクロ[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)ビスクロ[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)ビスクロ[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-ナフトレンスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-ナフト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)ビスクロ[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)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-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。

[0086] [化45]

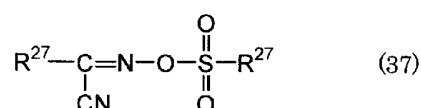


[0087] 式(36)中、R²⁶は、同一でも異なっても良く、それぞれ独立に、炭素数1~12

の直鎖アルキル基、炭素数3～12の分枝アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数3～12のヘテロアリール基、または炭素数7～12のアラルキル基である。前記各置換基は炭素数1～12のアルキル基、水酸基、ハロゲン、炭素数1～12のハロアルキル基で置換されていてもよい。

[0088] 前記式(36)で示される化合物は、ジフェニルジスルホン、ジ(4-メチルフェニル)ジスルホン、ジナフチルジスルホン、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ジスルホン、ジ(4-ヒドロキシフェニル)ジスルホン、ジ(3-ヒドロキシナフチル)ジスルホン、ジ(4-フルオロフェニル)ジスルホン、ジ(2-フルオロフェニル)ジスルホン、およびジ(4-トルフルオロメチルフェニル)ジスルホンからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

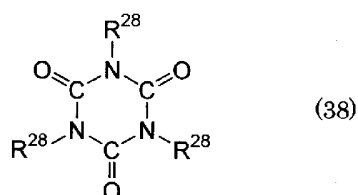
[0089] [化46]



[0090] 式(37)中、 R^{27} は、同一でも異なっても良く、それぞれ独立に、炭素数1～12の直鎖アルキル基、炭素数3～12の分枝アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数3～12のヘテロアリール基、または炭素数7～12のアラルキル基である。前記各置換基は炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～12のアルコキシル基で置換されていてもよい。

[0091] 前記式(37)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romo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。

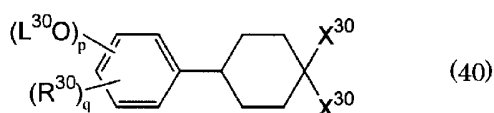
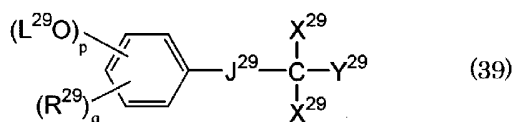
[0092] [化47]



[0093] 式(38)中、 R^{28} は、同一でも異なっても良く、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。

前記式(38)で示される化合物は、モノクロイソシアヌール酸、モノブロモイソシアヌール酸、ジクロイソシアヌール酸、ジブロモイソシアヌール酸、トリクロイソシアヌール酸、およびトリブロモイソシアヌール酸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。

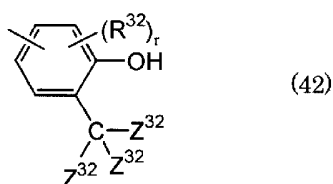
[0094] [化48]



[0095] 式(39)および(40)中、 R^{29} および R^{30} 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炭素原子数3～12のシクロアルキル基；メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素原子数1～3のアルコキシ基；フェニル基、トリイル基、ナフチル基等のアリール基であり、好ましくは、炭素原子数6～10のアリール基である。 L^{29} および L^{30} 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-スルホン基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン基、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン基等の1, 2-キノンジアジドスルホン

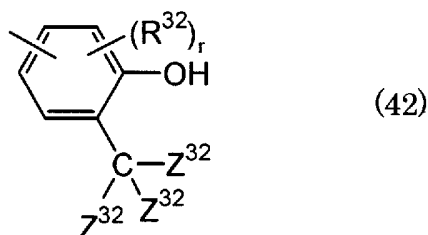
基を好ましいものとして挙げることができる。特に、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基が好ましい。pは1～3の整数、qは0～4の整数、かつ $1 \leq p+q \leq 5$ である。 J^{29} は単結合、炭素原子数2～4のポリメチレン基、炭素原子数3～10のシクロアルキレン基、炭素原子数6～10のフェニレン基、下記式(41)：

[0096] [化49]



[0097] で表わされる置換基、 $-R^a-C(=O)-R^b-$ 、 $-R^a-C(=O)-O-R^b-$ 、 $-R^a-C(=O)-NH-R^b-$ 、又は $-R^c-O-R^d-$ (但し、 R^a と R^b は同一でも異なってもよく、それぞれ独立して単結合又は炭素数1～3のアルキレン基を表し、 R^a と R^b の炭素数の合計は0～3であり; R^c と R^d は同一でも異なってもよく、それぞれ独立して単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を表し、 R^c と R^d の炭素数の合計は0～4である)であり、 Y^{29} は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、または炭素原子数6～10のアリール基であり、 X^{29} および X^{30} は、それぞれ下記式(42)：

[0098] [化50]



[0099] (式(42)中、 Z^{32} はそれぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数3～10のシクロアルキル基、または炭素原子数6～10のアリール基であり、 R^{32} は炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数3～10のシクロアルキル基、または炭素原子

数1～3のアルコキシル基であり、rは0～3の整数である。）

で示される基である。

[0100] その他の化合物(B)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)ジアゾメタンなどのビススルホニルジアゾメタン類、2-(4-メキシフェニル)-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。

[0101] また、上記(B)成分は、単独で、または2種以上を使用することができる。本発明の組成物において、(B)成分の使用量は、レジスト化合物100重量部当り、0.1～30重量部が好ましく、より好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部である。上記範囲であると、感度、解像度、レジストパターンの断面形状が良好であるので好ましい。

[0102] 本発明のレジスト組成物には、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(C)として、架橋剤、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、及び界面活性剤等の各種添加剤を1種又は2種以上添加することができる。

[0103] [1]架橋剤

本発明においては、感度を上げるため、炭素-炭素多重結合基、シクロプロピル基、アジド基、樹脂ビニル基、アリル基、シンナモイル基、ビニルシリル基、エポキシ基、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化フェニル基を有する化合物、または樹脂を添加することもでき、特に、炭素-炭素多重結合基、シクロプロピル基、エポキシ基、アジド基、ハロゲン化フェニル基、およびハロゲン化メチル基を有する化合物、または樹脂が好ましい。

これらの架橋剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。架橋剤の配合量は、レジスト化合物100重量部当たり、50重量部以下が好ましく、より好ましくは25

重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。

[0104] [2]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、そのエネルギーを前記化合物(B)に伝達し、それによりラジカルまたはカチオン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、米国特許第3, 479, 185号明細書に開示されているロイコクリスタルバイオレットやロイコマラカイトグリーンの様なトリフェニルメタン系ロイコ色素、エリスロシンやエオシンYのような光還元性染料、米国特許第3, 549, 367号明細書、米国特許第3, 652, 275号明細書等を開示されているミヒラーズケトンやアミノスチリルケトン、あるいはベンゾフェノン、ピアセチルの様な芳香族ケトン類、米国特許第3, 844, 790号明細書に示される β -ジケトン類、米国特許第4, 162, 162号明細書に見られるインダノン類、特開昭52-112681号公報に示されるケトクマリン類、特開昭59-56403号公報で開示されているアミノスチレン誘導体やアミノフェニルブタジエン誘導体、米国特許第4, 594, 310号明細書に見られるアミノフェニル複素環類、米国特許第4, 966, 830号明細書に示されるジュロリジン複素環類、特開平5-241338号公報に示されるピロメテン系色素、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、レジスト化合物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重量部以下である。

[0105] [3]界面活性剤

界面活性剤は、本発明のレジスト組成物の塗布性やストリーション、レジストとして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としては、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使用することができる。これらのうち、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、感放射線性組成物に用いる溶剤との親和性がよく、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

脂肪酸ジエステル類等の他、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)等の各シリーズを挙げることができるが、特に限定はされない。

界面活性剤の配合量は、レジスト化合物100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、2重量部以下が好ましい。

[0106] [4] 上記架橋剤、増感剤、及び界面活性剤以外のその他の添加剤

更に、本発明のレジスト組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、上記架橋剤、増感剤、及び界面活性剤以外のその他の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。その他の添加剤としては、例えば、溶解促進剤、溶解制御剤、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。

本発明のレジスト組成物は、通常は、使用時に各成分を溶剤に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルター等でろ過することにより調製される。この場合、上記均一溶液中の全固形分濃度は、通常50質量%以下、好ましくは1~50質量%、更に好ましくは1~30質量%、より好ましくは1~10質量%である。

[0107] 本発明のレジスト組成物の調製に使用される前記溶剤としては、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。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。

- [0108] 本発明のレジスト組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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であるビニル基、アリル基、シンナモイル基、ビニルシリル基、エポキシ基、クロロメチル基、ハロゲン化フェニル基を有する化合物および／または樹脂を併用することができる。架橋反応性基を有する化合物および／または樹脂としては、特に限定されないが、前記アルカリ水溶液に可溶である化合物および／または樹脂と、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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導入試剤を塩基触媒下で反応させ、製造される化合物および／または重合体、あるいはこれ

らの誘導体などが挙げられる。ここで云う架橋反応性基導入試剤とは、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化合物やアルキルハライド等を云う。これらの中で、酸塩化物が特に好ましい。当該架橋反応性基とは、ビニル基、アリル基、シンナモイル基、ビニルシリル基、エポキシ基、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化フェニル基である。これらは一種以上を混合して用いても良い。

[0109] 本発明のレジスト組成物の配合は、全固形分中、通常、前記レジスト化合物(A) 40～99.998重量%、前記化合物(B) 0.001～10重量、その他の成分(C) 0.001～50重量が好ましく、全固形分中、レジスト化合物(A) 90～99.999重量%、前記化合物(B) 0.001～10重量がさらに好ましい。上記範囲内にすることで、解像度等の性能に優れる。全固形分中、前記化合物(B)が無くともネガ型レジストとして機能する場合には、レジスト化合物(A) 100重量%が特に好ましい。

[0110] 本発明においてレジスト基板とは、基板上に前記レジスト組成物からなるレジスト膜が形成されているレジスト基板であり、パターン形成基板とは、前記レジスト基板上のレジスト膜を露光、現像して得られるパターン化したレジスト膜を有する基板である。また、「パターン形成材料」とは、レジスト基板上に形成され、光、極端紫外線(EUV)、電子線または放射線の照射等によりパターン形成可能な組成物をいい、「レジスト膜」と同義である。「パターン配線基板」とはパターン形成基板をエッチングして得られたパターン化された配線を有する基板である。

[0111] 本発明のレジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法としては、前記レジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程、必要に応じレジスト膜を加熱処理する工程、レジスト膜を可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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を照射して露光する工程、及び、必要に応じて加熱処理した後、露光レジスト膜をアルカリ現像液を用いて現像する工程とを含む方法が挙げられる。

[0112] レジストパターンを形成するには、まず、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に本発明のレジスト組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布手段によって塗布することによりレジスト被膜を形成する。必要に応じ

て、基板上にヘキサメチレンジシラザン等の表面処理剤を予め塗布してもよい。

- [0113] 次いで、必要に応じ、塗布した基板を加熱する。その加熱条件は、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ます。次いで、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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。その加熱条件は、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。

- [0114] 次いで、露光されたレジスト膜をレジスト可溶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。前記レジスト可溶現像液としては、レジスト溶液を調整した溶剤と同じ物が使用でき、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；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；乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、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。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。

- [0115] また、前記レジスト可溶現像液には、前記界面活性剤を適量添加することもできる。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。

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。

- [0116] また、レジストパターンはレジスト可溶現像液より溶解性の高い有機溶剤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)等が挙げられる。上記剥離方法としては、例えば、浸漬方法、スプレー方式等が挙げられる。またレジストパターンが形成された配線基板は、多層配線基板でも良く、小径スルーホールを有していても良い。

本発明のレジスト組成物を用いて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

- [0117] 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。

<合成例1>～<合成例28>

化合物の構造は元素分析および¹H-NMR測定で確認した。それらの分析結果を第1表および第2表に示す。なお、第1表中、各化合物の原子数を示性式の値として

示し、元素の重量百分率の値を計算値、実測値として示し、 $F = \text{全原子数} / (\text{全炭素原子数} - \text{全酸素原子数})$ の値を算出した値を示す。 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を第2表に示す。

[0118] 合成例1:化合物(26-1)の合成

トリフェニルメタントリイソシアネート(TPMTI)の酢酸エチル/モノクロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液(Bayer製デスモジュールRE、NCO当量:441、不揮発分:27重量%)2.21gにジメチメアセトアミド(DMAc)3mlを加えた溶液を滴下ロートを用いて、p-アミノフェノール(AP)0.55g/5mmol(1.0当量)のDMAc5ml溶液にゆっくり滴下し、室温で1時間攪拌した。更にアクリロイルクロライド(ACROS社製試薬)2.12g(22.5mmol)、トリエチルアミン(関東化学(株)製試薬)2.29gをゆっくり滴下し、室温で3時間攪拌した。反応液を多量の水に加え再沈殿を繰り返したところ、白色粉末が得られた。得られた白色粉末をヘキサン/酢酸エチル/DMAc=3/4/100(体積比)の混合溶媒を用い、カラムクロマトグラフで精製し、主成分を取り出した。最後に減圧乾燥を行い、化合物(26-1)0.89gを得た。

[0119] 合成例2:化合物(26-2)の合成

TPMTIの酢酸エチル/モノクロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液2.21gにDMAc3mlを加えた溶液を滴下ロートを用いて、AP0.55g/5mmol(1.0当量)のDMAc5ml溶液にゆっくり滴下し、室温で1時間攪拌した。反応液を多量の水に加えて結晶化させ、ろ別した結晶をアセトンに溶解した後、再度、多量の水に加えて結晶化させ、白色粉末0.5gを得た。得られた白色粉末をヘキサン/酢酸エチル/DMAc=3/4/100(体積比)の混合溶媒を用い、カラムクロマトグラフで精製し、主成分を取り出した。次にその主成分0.5g、3-ブロモプロペン(ACROS社製試薬)3.02g(25mmol)、炭酸カリウム(関東化学(株)製試薬)3.5g(25mmol)、ヨウ化ナトリウム(関東化学(株)製試薬)0.036g(0.25mmol)、アセトン30mlを加え、窒素気流下中、55℃で24時間攪拌した。反応終了後、塩をろ過し、溶媒を濃縮した後、ヘキサン/酢酸エチル/DMAc=3/4/100(体積比)の混合溶媒を用い、カラムクロマトグラフで精製し、主成分を取り出した。最後に減圧乾燥を行い、化合物(26-2)0.86gを得た。

[0120] 合成例3:化合物(26-3)の合成

TPMTIの酢酸エチル/モノクロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液2.21gにDMAc3mlを加えた溶液を滴下ロートを用いて、AP0.55g/5mmol(1.0当量)のDMAc5ml溶液にゆっくり滴下し、室温で1時間攪拌した。反応液を多量の水に加えて結晶化させ、ろ別した結晶をアセトンに溶解した後、再度、多量の水に加えて結晶化させ、白色粉末0.5gを得た。得られた白色粉末をヘキサン/酢酸エチル/DMAc=3/4/100(体積比)の混合溶媒を用い、カラムクロマトグラフで精製し、主成分を取り出した。次にその主成分0.5g、エピクロルヒドリン1.8g(92.5mmol)、2-プロパノール0.73gを仕込み、40℃に昇温して均一に溶解した後、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液0.32gを90分かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了後には系内が65℃になるようにし、30分攪拌した。次いで、生成物から過剰のエピクロルヒドリンと2-プロパノールを減圧下で留去し、メチルイソブチルケトン2gに溶解させ、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液0.02gを加え、65℃で1時間攪拌した。その後、反応液に第一リン酸ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで完全にメチルイソブチルケトンを除去し、最後に減圧乾燥を行い、化合物(26-3)0.22gを得た。

[0121] 合成例4:化合物(26-4)の合成

TPMTIの酢酸エチル/モノクロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液2.21gにDMAc3mlを加えた溶液を滴下ロートを用いて、AP0.55g/5mmol(1.0当量)のDMAc5ml溶液にゆっくり滴下し、室温で1時間攪拌した。更にブロモクロロメタン3.24g(25mmol)、トリエチルアミン(関東化学(株)製試薬)2.29gをゆっくり滴下し、室温で3時間攪拌した。反応液を多量の水に加えて再沈殿を繰り返したところ、白色粉末が得られた。得られた白色粉末をヘキサン/酢酸エチル/DMAc=3/4/100(体積比)の混合溶媒を用い、カラムクロマトグラフで精製し、主成分を取り出した。最後に減圧乾燥を行い、化合物(26-4)0.67gを得た。

[0122] 合成例5:化合物(27-1)の合成

TPMTIの酢酸エチル/モノクロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液2.21gと3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール(DHBA)0.70g/5mmol(1.0当量)

、およびアクリロイルクロライド4.24g(45.0mmol)の反応を合成例1と同様に反応させ、化合物(27-1)1.02gを得た。

[0123] 合成例6:化合物(27-2)の合成

TPMTIの酢酸エチル/モノクロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液2.21gとDHBA0.70g/5mmol(1.0当量)、および3-ブロモプロペン6.04g(50mmol)の反応を合成例2と同様に反応させ、化合物(27-2)0.99gを得た。

[0124] 合成例7:化合物(27-3)の合成

TPMTIの酢酸エチル/モノクロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液2.21gとDHBA0.70g/5mmol(1.0当量)、およびエピクロルヒドリン7.2g(185.0mmol)の反応を合成例3と同様に反応させ、化合物(27-3)0.55gを得た。

[0125] 合成例8:化合物(27-4)の合成

TPMTIの酢酸エチル/モノクロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液2.21gとDHBA0.70g/5mmol(1.0当量)、およびブロモクロロメタン6.48g(50mmol)の反応を合成例4と同様に反応させ、化合物(27-4)0.67gを得た。

[0126] 合成例9:化合物(28-1)の合成

トリス(フェニルイソシアネート)チオホスフェート(TIPTP)の酢酸エチル/クロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液(Bayer製デスモジュールRFE、NCO当量:581、不揮発分:27重量%)2.91gとAP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびアクリロイルクロライド2.12g(22.5mmol)の反応を合成例1と同様に反応させ、化合物(28-1)0.62gを得た。

[0127] 合成例10:化合物(28-2)の合成

TIPTPの酢酸エチル/クロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液(Bayer製デスモジュールRFE、NCO当量:581、不揮発分:27重量%)2.91gとAP0.55g/5mmol(1.0当量)、および3-ブロモプロペン3.02g(25mmol)の反応を合成例2と同様に反応させ、化合物(28-2)0.65gを得た。

[0128] 合成例11:化合物(28-3)の合成

TIPTPの酢酸エチル/クロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液(Bayer製デスモジュールRFE、NCO当量:581、不揮発分:27重量%)2.91gとAP0.55

g/5mmol(1.0当量)、およびエピクロルヒドリン1.8g(92.5mmol)の反応を合成例3と同様に反応させ、化合物(28-3)0.65gを得た。

[0129] 合成例12:化合物(28-4)の合成

TIPTPの酢酸エチル/クロロベンゼン(70/3(重量比))27重量%溶液(Bayer製デスモジュールRFE、NCO当量:581、不揮発分:27重量%)2.91gとAP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびブロモクロロメタン3.24g(25mmol)の反応を合成例4と同様に反応させ、化合物(28-4)0.61gを得た。

[0130] 合成例13:化合物(29-1)の合成

ポリメチレンポリイソシアネート(MDI)(住化バイエルウレタン(株)製スミジュール44V20、NCO当量:135、不揮発分:100重量%)0.62gにDMAc5mlを加えた溶液を滴下ロートを用いて、AP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびアクリロイルクロライド2.12g(22.5mmol)の反応を合成例1と同様に反応させ、化合物(29-1)0.55gを得た。

[0131] 合成例14:化合物(29-2)の合成

MDI(住化バイエルウレタン(株)製スミジュール44V20、NCO当量:135、不揮発分:100重量%)0.62gとAP0.55g/5mmol(1.0当量)、および3-ブロモプロペン3.02g(25mmol)の反応を合成例2と同様に反応させ、化合物(29-2)0.34gを得た。

[0132] 合成例15:化合物(29-3)の合成

MDI(住化バイエルウレタン(株)製スミジュール44V20、NCO当量:135、不揮発分:100重量%)0.62gとAP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびエピクロルヒドリン1.8g(92.5mmol)の反応を合成例3と同様に反応させ、化合物(29-3)0.65gを得た。

[0133] 合成例16:化合物(29-4)の合成

MDI(住化バイエルウレタン(株)製スミジュール44V20、NCO当量:135、不揮発分:100重量%)0.62gとAP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびブロモクロロメタン3.24g(25mmol)の反応を合成例4と同様に反応させ、化合物(29-4)0.58gを得た。

[0134] 合成例17:化合物(24-1)の合成

トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体(TDITMP)の酢酸エチル75重量%溶液(住化バイエルウレタン(株)製スミジュールL75、NCO当量:324、不揮発分:75重量%)1.58gと、AP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびアクリロイルクロライド2.12g(22.5mmol)の反応を合成例1と同様に反応させ、化合物(24-1)0.58gを得た。

[0135] 合成例18:化合物(24-2)の合成

TDITMPの酢酸エチル75重量%溶液(住化バイエルウレタン(株)製スミジュールL75、NCO当量:324、不揮発分:75重量%)1.58gと、AP0.55g/5mmol(1.0当量)、および3-ブロモプロペン3.02g(25mmol)の反応を合成例2と同様に反応させ、化合物(24-2)0.34gを得た。

[0136] 合成例19:化合物(24-3)の合成

TDITMPの酢酸エチル75重量%溶液(住化バイエルウレタン(株)製スミジュールL75、NCO当量:324、不揮発分:75重量%)1.58gと、AP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびエピクロルヒドリン1.8g(92.5mmol)の反応を合成例3と同様に反応させ、化合物(24-3)0.65gを得た。

[0137] 合成例20:化合物(24-4)の合成

TDITMPの酢酸エチル75重量%溶液(住化バイエルウレタン(株)製スミジュールL75、NCO当量:324、不揮発分:75重量%)1.58gと、AP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびブロモクロロメタン3.24g(25mmol)の反応を合成例4と同様に反応させ、化合物(24-4)0.58gを得た。

[0138] 合成例21:化合物(25-1)の合成

ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体(HDI)のメキシプロピルアセテート/キシレン75重量%溶液(住化バイエルウレタン(株)製スミジュールN75、NCO当量:255、不揮発分:75重量%)1.31gと、AP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびアクリロイルクロライド2.12g(22.5mmol)の反応を合成例1と同様に反応させ、化合物(25-1)0.58gを得た。

[0139] 合成例22:化合物(25-2)の合成

HDIのメキシプロピルアセテート／キシレン75重量％溶液(住化バイエルウレタン(株)製スミジュールN75、NCO当量:255、不揮発分:75重量％)1.31gと、AP0.55g／5mmol(1.0当量)、および3-ブロモプロペン3.02g(25mmol)の反応を合成例2と同様に反応させ、化合物(25-2)0.34gを得た。

[0140] 合成例23:化合物(25-3)の合成

HDIのメキシプロピルアセテート／キシレン75重量％溶液(住化バイエルウレタン(株)製スミジュールN75、NCO当量:255、不揮発分:75重量％)1.31gと、AP0.55g／5mmol(1.0当量)、およびエピクロルヒドリン1.8g(92.5mmol)の反応を合成例3と同様に反応させ、化合物(25-3)0.65gを得た。

[0141] 合成例24:化合物(25-4)の合成

HDIのメキシプロピルアセテート／キシレン75重量％溶液(住化バイエルウレタン(株)製スミジュールN75、NCO当量:255、不揮発分:75重量％)1.31gと、AP0.55g／5mmol(1.0当量)、およびブロモクロメタン3.24g(25mmol)の反応を合成例4と同様に反応させ、化合物(25-4)0.58gを得た。

[0142] 合成例25:化合物(19-1)の合成

トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート(TDI)の酢酸ブチル50重量％溶液(大日本インキ工業製バーノックD-800、NCO当量:592、不揮発分:51重量％)2.89gと、AP0.55g／5mmol(1.0当量)、およびアクリロイルクロライド2.12g(22.5mmol)の反応を合成例1と同様に反応させ、化合物(19-1)0.58gを得た。

[0143] 合成例26:化合物(19-2)の合成

TDIの酢酸ブチル50重量％溶液(大日本インキ工業製バーノックD-800、NCO当量:592、不揮発分:51重量％)2.89gと、AP0.55g／5mmol(1.0当量)、および3-ブロモプロペン3.02g(25mmol)の反応を合成例2と同様に反応させ、化合物(19-2)0.34gを得た。

[0144] 合成例27:化合物(19-3)の合成

TDIの酢酸ブチル50重量％溶液(大日本インキ工業製バーノックD-800、NCO当量:592、不揮発分:51重量％)2.89gと、AP0.55g／5mmol(1.0当量)、およびエピクロルヒドリン1.8g(92.5mmol)の反応を合成例3と同様に反応させ、化合

物(19-3)0.65gを得た。

[0145] 合成例28:化合物(19-4)の合成

TDIの酢酸ブチル50重量%溶液(大日本インキ工業製バーノックD-800、NCO当量:592、不揮発分:51重量%)2.89gと、AP0.55g/5mmol(1.0当量)、およびブロモクロロメタン3.24g(25mmol)の反応を合成例4と同様に反応させ、化合物(19-4)0.58gを得た。

[0146] [表1]

第1表

合成例	化合物	示性式								分子量	計算値								実測値			F
		C	H	Cl	N	O	P	S	C		H	Cl	N	O	P	S	C	H				
1	26 - 1	49	40		6	9			856.9	68.68	4.71			9.81	16.80			68.66	4.73	2.60		
2	26 - 2	49	46		6	6			814.9	72.22	5.69			10.31	11.78			72.20	5.65	2.49		
3	26 - 3	49	46		6	9			862.9	68.20	5.37			9.74	16.69			68.10	5.38	2.75		
4	26 - 4	43	37	3	6	6			840.2	61.47	4.44	12.66	10.00	11.43				61.32	4.42	2.57		
5	27 - 1	61	49		3	18			1112.1	65.88	4.44			3.78	25.90			65.70	4.46	3.05		
6	27 - 2	61	61		3	12			1028.2	71.26	5.98			4.09	18.67			71.26	6.00	2.80		
7	27 - 3	61	61		3	18			1124.2	65.17	5.47			3.74	25.62			65.00	5.43	3.33		
8	27 - 4	49	43	6	3	12			1078.6	54.56	4.02	19.72	3.90	17.80				54.20	3.99	3.05		
9	28 - 1	48	39		6	12	1	1	954.9	60.37	4.12			8.80	20.11	3.24	3.36	60.40	4.08	2.97		
10	28 - 2	48	45		6	9	1	1	913	63.15	4.97			9.21	15.77	3.39	3.51	63.10	4.95	2.82		
11	28 - 3	48	45		6	12	1	1	960.9	59.99	4.72			8.75	19.98	3.22	3.34	59.32	4.70	3.14		
12	28 - 4	42	36	3	6	9	1	1	938.2	53.77	3.87	11.34	8.96	15.35	3.30	3.42		53.70	3.85	2.97		
13	29 - 1	50	42		6	9			870.9	68.96	4.86			9.65	16.53			68.86	4.82	2.61		
14	29 - 2	50	48		6	6			829	72.45	5.84			10.14	11.58			72.35	5.81	2.50		
15	29 - 3	50	48		6	9			877	68.48	5.52			9.58	16.42			68.40	5.50	2.76		
16	29 - 4	44	39	3	6	6			854.2	61.57	4.60	12.45	9.84	11.24				61.57	4.57	2.58		
17	24 - 1	60	59		9	15			1146.2	62.87	5.19			11.00	20.94			62.76	5.23	3.18		
18	24 - 2	60	65		9	12			1104.2	65.26	5.93			11.42	17.39			65.26	5.90	3.04		
19	24 - 3	60	65		9	15			1152.2	62.54	5.69			10.94	20.83			62.54	5.65	3.31		
20	24 - 4	54	56	3	9	12			1129.4	57.43	5.00	9.42	11.16	17.00				59.97	5.18	3.19		
21	25 - 1	50	65		9	11			968.1	62.03	6.77			13.02	18.18			62.03	6.76	3.46		
22	25 - 2	50	71		9	8			926.2	64.84	7.73			13.61	13.82			64.81	7.70	3.29		
23	25 - 3	50	71		9	11			974.2	61.65	7.35			12.94	18.01			61.63	7.32	3.62		
24	25 - 4	44	62	3	9	8			951.4	55.55	6.57	11.18	13.25	13.45				55.25	6.50	3.50		
25	19 - 1	54	45		9	12			1012	64.09	4.48			12.46	18.97			64.22	4.44	2.86		
26	19 - 2	54	51		9	9			970.04	66.86	5.30			13.00	14.84			66.80	5.28	2.73		
27	19 - 3	54	51		9	12			1018	63.71	5.05			12.38	18.86			63.70	5.01	3.00		
28	19 - 4	48	42	3	9	9			995.3	57.93	4.25	10.69	12.67	14.47				57.96	4.25	2.85		

[0147] [表2]

第2表

合成例	化合物	¹ H-NMR
1	26 - 1	8.7-8.8(6H,br), 7.7-7.0(24H,m), 6.1-6.5(9H,d), 5.7(1H,s)
2	26 - 2	8.7-8.9(6H,br), 7.7-6.9(24H,m), 6.0(3H,m), 5.7(1H,s), 5.2-5.4(6H,d), 4.5(d,6H)
3	26 - 3	8.7-8.8(6H,br), 7.7-7.1(24H,m), 5.7(1H,s), 3.4-3.8(6H,m), 3.2(3H,m), 2.7-2.8(6H,m)
4	26 - 4	8.7-8.8(6H,br), 7.6-7.0(24H,m), 5.7(1H,s), 4.0-5.0(6H,s)
5	27 - 1	9.8(3H,br), 6.8-7.4(21H,m), 6.1-6.5(9H,d), 6.1(1H,s)
6	27 - 2	9.7(3H,br), 6.9-7.3(21H,m), 6.1(1H,s), 6.0(3H,m), 5.2-5.4(6H,d), 4.5(d,6H)
7	27 - 3	9.8(3H,br), 6.8-7.3(21H,m), 6.1(1H,s), 3.4-3.8(6H,m), 3.2(3H,m), 2.7-2.8(6H,m)
8	27 - 4	9.7(3H,br), 6.8-7.4(21H,m), 6.1(1H,s), 4.0-5.0(6H,s)
9	28 - 1	8.3-8.7(6H,br), 6.5-7.6(24H,m), 6.1-6.3(9H,d)
10	28 - 2	8.3-8.7(6H,br), 6.4-7.6(24H,m), 5.9(3H,m), 5.2-5.4(6H,d), 4.5(6H,d)
11	28 - 3	8.3-8.7(6H,br), 6.5-7.7(24H,m), 3.4-3.8(6H,m), 3.2(3H,m), 2.7-2.8(6H,m)
12	28 - 4	8.3-8.7(6H,br), 6.4-7.6(24H,m), 3.9-5.0(6H,s)
13	29 - 1	8.3-8.6(6H,br), 6.6-7.4(23H,m), 6.1-6.5(9H,d), 3.8(4H,s)
14	29 - 2	8.2-8.5(6H,br), 6.6-7.4(23H,m), 5.9(3H,m), 5.2-5.4(6H,d), 4.5(6H,d), 3.9(4H,s)
15	29 - 3	8.2-8.4(6H,br), 6.6-7.4(23H,m), 3.9(4H,s), 3.4-3.7(6H,m), 3.2(3H,m), 2.7-2.8(6H,m)
16	29 - 4	8.2-8.5(6H,br), 6.6-7.4(23H,m), 4.0-5.0(6H,s), 3.8(4H,s)
17	24 - 1	9.1-9.6(6H,br), 6.7-7.9(21H,m), 6.1-6.5(9H,d), 4.1(6H,s), 2.2(2H,m), 0.9(12H,s)
18	24 - 2	9.1-9.5(6H,br), 6.8-8.0(21H,m), 6.0(3H,m), 5.2-5.4(6H,d), 4.5(6H,d), 4.1(6H,s), 2.2(2H,m), 0.9(12H,s)
19	24 - 3	9.0-9.5(6H,br), 6.7-8.0(21H,m), 4.1(6H,s), 3.4-3.8(6H,m), 3.2(3H,m), 2.7-2.8(6H,m), 2.2(2H,m), 0.9(12H,s)
20	24 - 4	9.1-9.6(6H,br), 6.7-8.0(21H,m), 4.2-5.0(6H,s), 4.0(6H,s), 2.2(2H,m), 0.9(12H,s)
21	25 - 1	8.0-8.1(6H,br), 6.7-7.2(12H,m), 6.1-6.5(9H,d), 5.9(2H,t), 3.6(12H,m), 1.2-2.0(24H,m)
22	25 - 2	8.0-8.1(6H,br), 6.6-7.2(12H,m), 5.9(2H,t), 6.0(3H,m), 5.2-5.4(6H,d), 4.5(6H,d), 3.6(12H,m), 1.2-2.0(24H,m)
23	25 - 3	8.0-8.2(6H,br), 6.7-7.3(12H,m), 5.8(2H,t), 3.8(12H,m), 3.4-3.8(6H,m), 3.2(3H,m), 2.7-2.8(6H,m), 1.2-2.0(24H,m)
24	25 - 4	8.0-8.1(6H,br), 6.6-7.2(12H,m), 5.9(2H,t), 4.0-5.0(6H,s), 3.6(12H,m), 1.2-2.0(24H,m)
25	19 - 1	8.9-9.1(6H,br), 7.0-8.0(21H,m), 6.1-6.5(9H,d), 2.1-2.4(9H,s)
26	19 - 2	8.9-9.1(6H,br), 7.0-8.1(21H,m), 6.0(3H,m), 5.2-5.4(6H,d), 4.5(6H,d), 2.1-2.4(9H,s)
27	19 - 3	9.0-9.1(6H,br), 6.9-8.1(21H,m), 3.4-3.8(6H,m), 3.2(3H,m), 2.7-2.8(6H,m), 2.0-2.3(9H,s)
28	19 - 4	9.0-9.1(6H,br), 7.0-8.0(21H,m), 4.0-5.0(6H,s), 2.1-2.4(9H,s)

[0148] 実施例1～36、比較例1

第3表記載のレジスト化合物(A)、化合物(B)、溶媒を均一溶液としたのち、孔径0

. 2 μ mのテフロン製メンブランフィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。得られたレジスト組成物をシリコンウェハーに回転塗布し、レジスト膜を形成した。得られた各レジスト膜の成膜性を第5表に示す。

[0149] 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、オープン中で露光前ベーク(PB)して、厚さ0. 2 μ mのレジスト膜を形成した。該レジスト被膜を、実施例1～32は、波長365nmのi線で露光し、実施例33～36、および比較例1は、電子線で露光し、その後、オープン中で露光後ベークした(第4表)。静置法により、23℃で、DMAcで5秒間現像を行った。その後、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。得られた各レジストパターンを下記の方法により評価した。評価結果を第5表に示す。

[0150] (1)化合物の安全溶媒溶解度試験

レジスト化合物(A)の安全溶媒への溶解度試験を23℃で行った。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メチルエーテルおよび乳酸エチルから選択され、かつ、一番溶解する溶媒への溶解量を、下記基準で評価した。

A: 5重量%以上溶解した

B: 0. 1重量%以上～5重量%未満溶解した

C: 溶解しなかった

(2)レジスト膜の成膜性評価

レジスト組成物をシリコンウェハー上にスピナーで回転塗布し、レジスト膜を形成し、その後110℃のホットプレートで60分間加熱し、6インチシリコンウェハーのレジスト被膜を、下記基準で評価した。

A: 表面性良好

C: 一部、白化もしくは表面に凹凸が生じた

(3)レジストパターン評価

(3-1) 5 μ mL&S

現像後のレジストパターンを光学顕微鏡で観察し、5 μ mのラインアンドスペースの形成の有無を確認し、下記基準で評価した。

A:確認

C:確認できず

(3-2) 100nmL&S

現像後のレジストパターンを電子顕微鏡で観察し、100nmL&Sのラインアンドスペースの形成の有無を確認し、下記基準で評価した。

A:確認

C:確認できず

[0151] [表3]

第3表-1

実施例	化合物(A)		化合物(B)		溶媒	
	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)
1	26 - 1	1	R-1	0.1	S-1	18.9
2	26 - 2	1	R-1	0.1	S-1	18.9
3	26 - 3	1	R-1	0.1	S-1	18.9
4	26 - 4	1	R-1	0.1	S-1	18.9
5	27 - 1	1	R-1	0.1	S-1	18.9
6	27 - 2	1	R-1	0.1	S-1	18.9
7	27 - 3	1	R-1	0.1	S-1	18.9
8	27 - 4	1	R-1	0.1	S-1	18.9
9	28 - 1	1	R-1	0.1	S-1	18.9
10	28 - 2	1	R-1	0.1	S-1	18.9
11	28 - 3	1	R-1	0.1	S-1	18.9
12	28 - 4	1	R-1	0.1	S-1	18.9
13	29 - 1	1	R-1	0.1	S-4	18.9
14	29 - 2	1	R-1	0.1	S-4	18.9
15	29 - 3	1	R-1	0.1	S-4	18.9
16	29 - 4	1	R-1	0.1	S-4	18.9
17	24 - 1	1	R-1	0.1	S-1	18.9
18	24 - 2	1	R-1	0.1	S-1	18.9
19	24 - 3	1	R-1	0.1	S-1	18.9
20	24 - 4	1	R-1	0.1	S-1	18.9
21	25 - 1	1	R-1	0.1	S-1	18.9
22	25 - 2	1	R-1	0.1	S-1	18.9
23	25 - 3	1	R-1	0.1	S-1	18.9
24	25 - 4	1	R-1	0.1	S-1	18.9
25	19 - 1	1	R-1	0.1	S-1	18.9
26	19 - 2	1	R-1	0.1	S-1	18.9
27	19 - 3	1	R-1	0.1	S-1	18.9
28	19 - 4	1	R-1	0.1	S-1	18.9
29	19 - 1	1	R-1	0.1	S-2	18.9
30	19 - 2	1	R-1	0.1	S-3	18.9
31	19 - 3	1	R-1	0.1	S-4	18.9
32	19 - 4	1	R-1	0.1	S-1/S-3	18.9
33	26 - 4	1	なし	0	S-1/S-3	18.9
34	28 - 4	1	なし	0	S-1/S-3	18.9
35	26 - 4	1	なし	0	S-1/S-3	18.9
36	19 - 4	1	なし	0	S-1/S-3	18.9

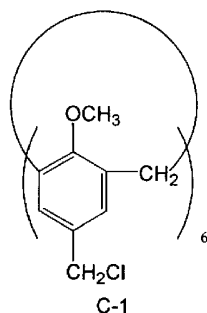
第3表-2

比較例	化合物(A)		化合物(B)		溶媒	
	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)
1	C - 1	1	なし	0	S-5	18.9

[0152] 化合物(A)

C-1:カリックスレゾルシナレン誘導体(製造法:特開平9-236919)

[化51]



[0153] 化合物(B)

R-1:Irgacure 907(2-メチル-1-[(4-メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリ
ノプロパン-1-オン、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

溶媒

S-1:プロピレングリコールモノメチルモノアセテート(東京化成工業(株))

S-2: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))

S-3:乳酸エチル(関東化学(株))

S-4:N, N-ジメチルアセトアミド(関東化学(株))

S-5:塩化メチレン(関東化学(株))

S-1/S-3:S-1/S-3(4/10(重量比))混合溶媒

[0154] [表4]

第4表-1

実施例	露光前ベーク(PB)		露光量 (mJ/cm ²)	露光後ベーク	
	温度(°C)	時間		温度(°C)	時間(sec)
1	100	600	5280	150	600
2	100	600	5280	150	600
3	100	600	5280	150	600
4	100	600	5280	150	600
5	100	600	5280	150	600
6	100	600	5280	150	600
7	100	600	5280	150	600
8	100	600	5280	150	600
9	100	600	5280	150	600
10	100	600	5280	150	600
11	100	600	5280	150	600
12	100	600	5280	150	600
13	100	600	5280	150	600
14	100	600	5280	150	600
15	100	600	5280	150	600
16	100	600	5280	150	600
17	100	600	5280	150	600
18	100	600	5280	150	600
19	100	600	5280	150	600
20	100	600	5280	150	600
21	100	600	5280	150	600
22	100	600	5280	150	600
23	100	600	5280	150	600
24	100	600	5280	150	600
25	100	600	5280	150	600
26	100	600	5280	150	600
27	100	600	5280	150	600
28	100	600	5280	150	600
29	100	600	5280	150	600
30	100	600	5280	150	600
31	100	600	5280	150	600
32	100	600	5280	150	600

第4表-2

実施例	露光前ベーク(PB)		露光量 (μ C/cm ²)	露光後ベーク	
	温度(°C)	時間		温度(°C)	時間(sec)
33	100	600	300	150	600
34	100	600	300	150	600
35	100	600	300	150	600
36	100	600	300	150	600

第4表-3

比較例	露光前ベーク(PB)		露光量 (μ C/cm ²)	露光後ベーク	
	温度(°C)	時間		温度(°C)	時間(sec)
1	150	600	300	150	600

[0155] [表5]

第5表-1

実施例	溶解度試験	成膜性	5 μ mL&S
1	A	A	A
2	A	A	A
3	A	A	A
4	A	A	A
5	A	A	A
6	A	A	A
7	A	A	A
8	A	A	A
9	A	A	A
10	A	A	A
11	A	A	A
12	A	A	A
13	A	A	A
14	A	A	A
15	A	A	A
16	A	A	A
17	A	A	A
18	A	A	A
19	A	A	A
20	A	A	A
21	A	A	A
22	A	A	A
23	A	A	A
24	A	A	A
25	A	A	A
26	A	A	A
27	A	A	A
28	A	A	A
29	A	A	A
30	A	A	A
31	A	A	A
32	A	A	A

第5表-2

実施例	溶解度試験	成膜性	100nmL&S
33	A	A	A
34	A	A	A
35	A	A	A
36	A	A	A

第5表-3

比較例	溶解度試験	成膜性	100nmL&S
1	C	C	C

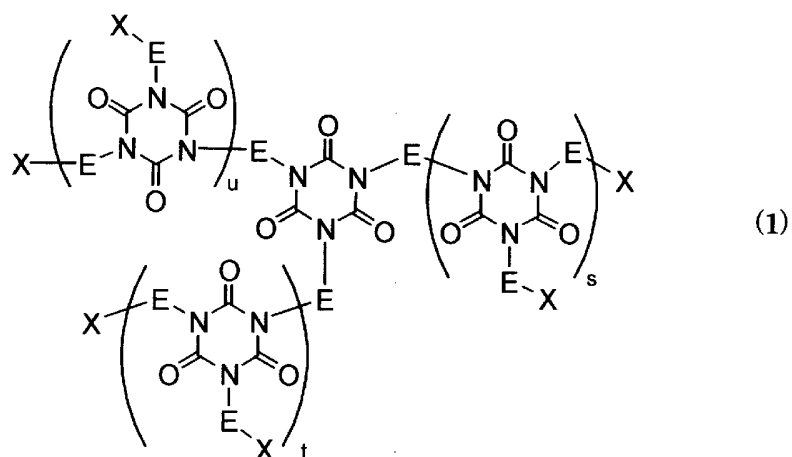
請求の範囲

- [1] (a)～(d)のすべての条件を満たすレジスト化合物(A)を一種以上含むレジスト組成物。
- (a)可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、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架橋反応を起こす架橋反応性基を分子中に少なくとも1個有する。
- (b)分子中に、ウレア基、ウレタン基、アミド基、およびイミド基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有する。
- (c)分子量が500～5000である。
- (d)分岐構造を有する。
- [2] 前記レジスト化合物(A)の分子中に、前記架橋反応性基が2個以上ある請求項1記載のレジスト組成物。
- [3] 前記分岐構造が下記(1)～(5)のうち少なくとも1つの条件を満たす構造である請求項1又は2記載のレジスト組成物。
- (1)環状構造に含まれない3級炭素原子または3級窒素原子を有する。
- (2)4級炭素原子を有する。
- (3)3以上の置換基を有する芳香環又は脂肪族環を少なくとも一つ含む。
- (4)3級リン原子を有する。
- (5)イソシアヌレート環を少なくとも一つ含む。
- [4] 前記レジスト化合物(A)が、
- $F \leq 5$ (Fは、全原子数/(全炭素原子数－全酸素原子数)を表す。)
- を満たす請求項1～3のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [5] 前記レジスト化合物(A)の前記架橋反応性基が、炭素－炭素多重結合基、シクロプロピル基、エポキシ基、アジド基、ハロゲン化フェニル基およびハロゲン化メチル基からなる群から選ばれる1種以上である請求項1～4のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [6] 前記レジスト化合物(A)の前記架橋反応性基が、炭素－炭素多重結合基、エポキシ基およびハロゲン化メチル基からなる群から選ばれる1種以上である請求項1～5

のいずれかに記載のレジスト組成物。

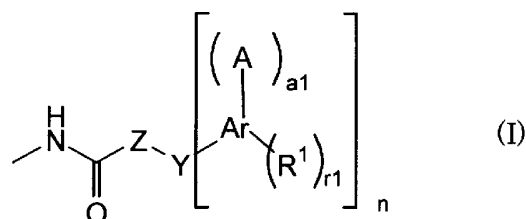
- [7] 前記レジスト化合物(A)が、前記分岐構造における分岐されたそれぞれの分子鎖に前記架橋反応性基を少なくとも1つ有し、かつ、前記それぞれの分子鎖にウレア結合、ウレタン結合、アミド結合、およびイミド結合からなる群から選ばれる1種以上を有する請求項1～6のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [8] 前記レジスト化合物(A)が、前記分岐構造における分岐されたそれぞれの分子鎖に前記架橋反応性基を少なくとも1つ有し、かつ、前記それぞれの分子鎖にウレア結合およびウレタン結合からなる群から選ばれる1種以上を有する請求項1～7のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [9] 前記レジスト化合物(A)の窒素含有率が1～30質量%である請求項1～8のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [10] 前記レジスト化合物(A)が、下記式(1)で表される化合物である請求項1～9のいずれかに記載のレジスト組成物。

[化1]



[式(1)中、Xは下記式(I):

[化2]



で表され、式(1)中少なくとも3以上有し、

Eは、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、または炭素数1～12の置換アルキレン基であり；

s、t、uはそれぞれ独立して0～3の整数を表し、複数個のE、X、Z、Yは、各々同一でも異なっているもよい。

(前記式(I)中、R¹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、および炭素数3～12の1-分岐アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり；

Aは、水素原子、またはアリルオキシ基、アクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、およびクロロメチルオキシ基からなる群から選ばれる置換基であり、Aのうち少なくとも一つはアリルオキシ基、アクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、およびクロロメチルオキシ基からなる群から選ばれる置換基であり；

Arは炭素数6～12の芳香族炭化水素基であり；

Yは炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、炭素数1～12の置換アルキレン基、または単結合であり；

Zは単結合、または、-O-、-S-および-NH-からなる群から選ばれる置換基を表し；

a₁は1～9の整数であり；

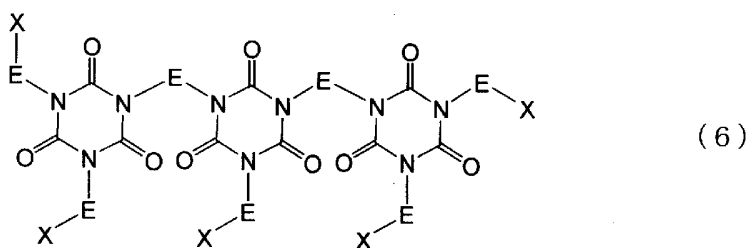
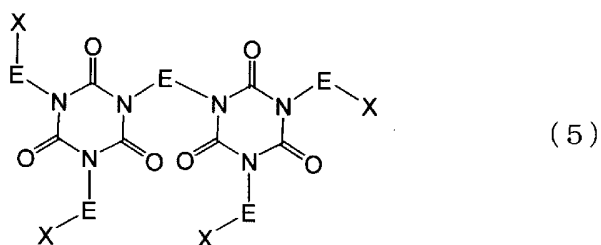
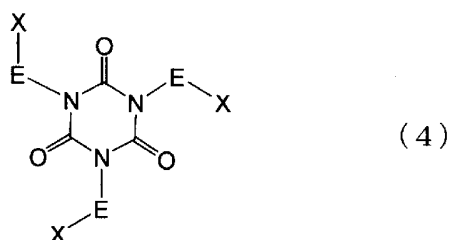
r₁は0～8の整数であり；

a₁ + r₁ ≤ 9であり；

nは1である。ただし、複数個のR¹、A、Ar、a₁、r₁は、各々同一でも異なっているもよい。)]

- [11] 前記式(1)の化合物が、式(4)～(6)のいずれかで表される化合物である請求項10に記載のレジスト組成物。

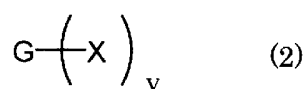
[化3]



(式(4)～(6)中、XとEは前記と同様である)

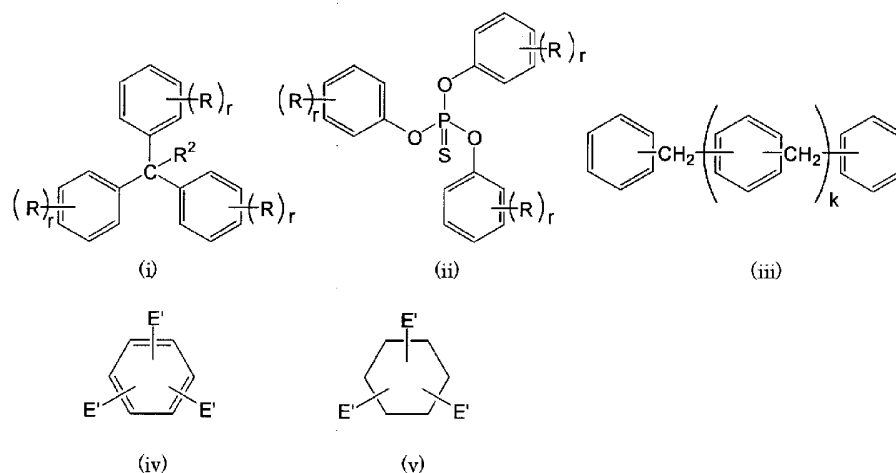
- [12] 前記レジスト化合物(A)が、下記式(2)で表される化合物である請求項1～9のいずれかに記載のレジスト組成物。

[化4]



[式(2)中、Xは前記と同様であり、複数のXは同一でも異なってもよく、Gは下記式(i)～(v):

[化5]



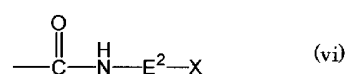
のいずれかの構造から誘導される特性基であり、

Xは式(i)～(v)中の芳香環または脂肪族環に3以上結合しており、

vは3～15の整数を表す。

{前記式(i)～(ii)中、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、および炭素数3～12の1-分岐アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり、R²は水素原子、水酸基、炭素数1～12の非環状炭化水素基、炭素数3～12の環状炭化水素基、炭素数1～12の置換アルキル基、および下記式(vi)：

[化6]

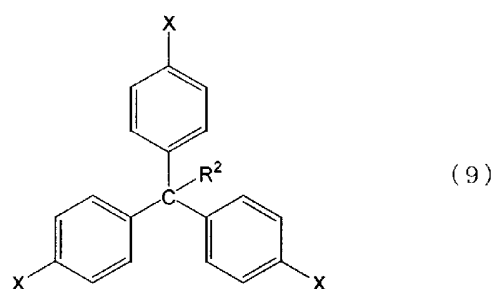


(式(vi)中、E²は、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、または炭素数1～12の置換アルキレン基のいずれかである。)の特性基からなる群から選ばれる置換基であり、rは0～4の整数であり、kは1～7の整数であり、複数個のR、rは、各々同一でも異なってもよく；式(iv)～(v)中、E'は同一でも異なってもよく、それぞれ独立に単結合、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、または炭素数1～12の

置換アルキレン基を表し、XはE'に結合する。}]

- [13] 前記式(2)の化合物が、下記式(9)で表される化合物である請求項12記載のレジスト組成物。

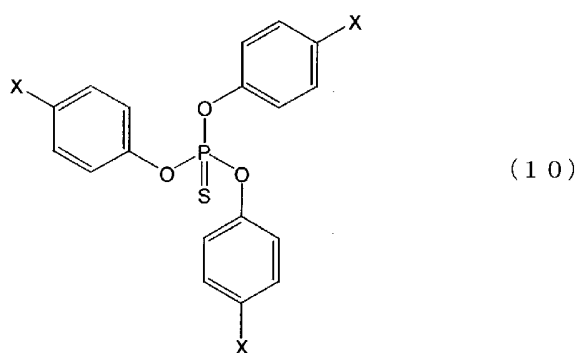
[化7]



(式(9)中、XおよびR²は前記と同様である)

- [14] 前記式(2)の化合物が、下記式(10)で表される化合物である請求項12記載のレジスト組成物。

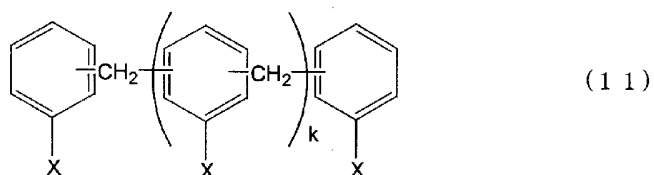
[化8]



(式(10)中、Xは前記と同様である)

- [15] 前記式(2)の化合物が、下記式(11)で表される化合物である請求項12記載のレジスト組成物。

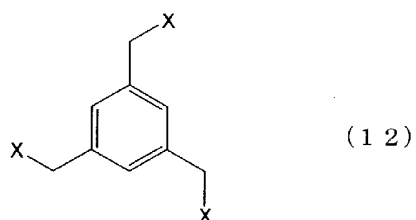
[化9]



(式(11)中、Xおよびkは前記と同様である)

- [16] 前記式(2)の化合物が、下記式(12)で表される化合物である請求項12記載のレジスト組成物。

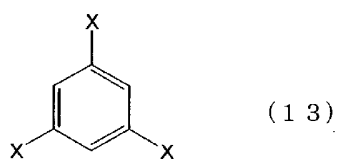
[化10]



(式(12)中、Xは前記と同様である)

- [17] 前記式(2)の化合物が、下記式(13)で表される化合物である請求項12記載のレジスト組成物。

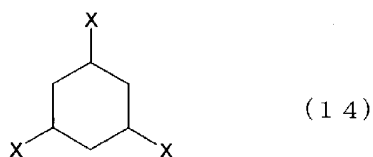
[化11]



(式(13)中、Xは前記と同様である)

- [18] 前記式(2)の化合物が、下記式(14)で表される化合物である請求項12記載のレジスト組成物。

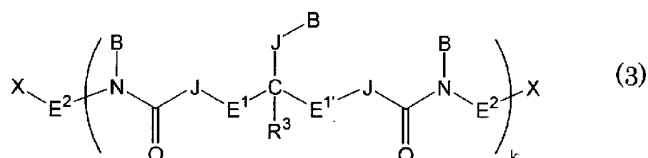
[化12]



(式(14)中、Xは前記と同様である)

- [19] 前記レジスト化合物(A)が下記式(3)で表される化合物である請求項1～9のいずれかに記載のレジスト組成物。

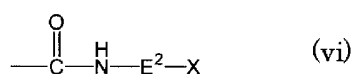
[化13]



[式(3)中、R³は、水素原子、炭素数1～12の非環状炭化水素基、炭素数3～12の環状炭化水素基、および炭素数1～12の置換アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり、X、E²およびkは前記と同様であり、

Bは下記式(vi)：

[化14]

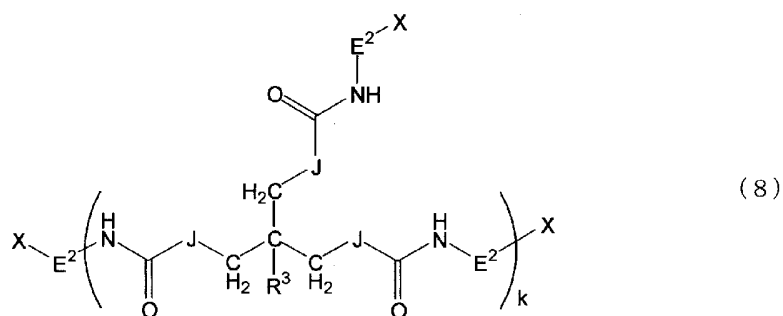


(式(vi)中、XとE²は前記と同様である)

で表される特性基または水素原子であり、E¹及びE^{1'}は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立して単結合又は炭素数1～11の2価の炭化水素基を表す。ただし、E¹とE^{1'}の炭素数の合計は0～11である。Jは—O—、—S—、—NH—および単結合からなる群から選ばれる基である。但し、複数個のB、E¹、E^{1'}、E²、Jは、各々同一でも異なってもよい。]

- [20] 前記式(3)の化合物が、下記式(8)で表される化合物である請求項19記載のレジスト組成物。

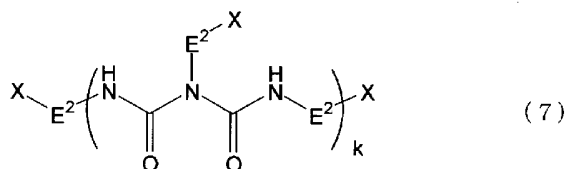
[化15]



(式(8)中、 R^3 、 E^2 、 X 、 J および k は前記と同様であり、複数の R^3 、 E^2 、 X 、 J は、各々同一でも異なってもよい)

- [21] 前記レジスト化合物(A)が、下記式(7)で表される化合物である請求項1～9のいずれかに記載のレジスト組成物。

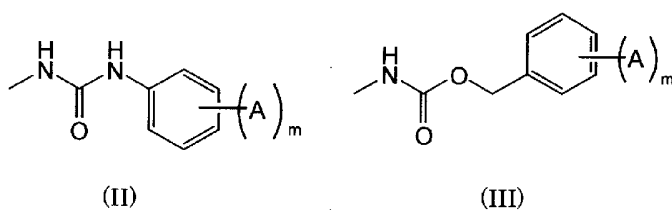
[化16]



(式(7)中、 E^2 、 X および k は前記と同様である。)

- [22] 前記各式(1)～(14)中の X が、下記式(II)または(III)で表される請求項10～21のいずれかに記載のレジスト組成物。

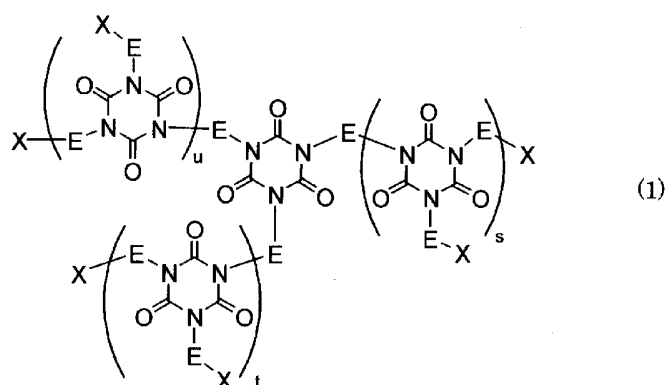
[化17]



(式(II)または(III)中、Aは前記と同様であり、mは1～2の整数である)

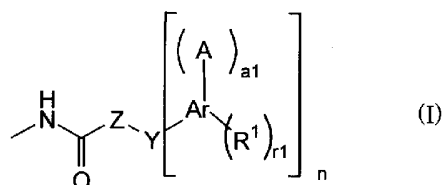
- [23] 前記レジスト化合物(A)を2種以上含む請求項1～22のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [24] さらに、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、極端紫外線(EUV)、電子線、X線、およびイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的にラジカルまたはカチオンを発生する化合物(B)を含む請求項1～23のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [25] さらに炭素－炭素多重結合基、シクロプロピル基、エポキシ基、アジド基、ハロゲン化フェニル基、およびハロゲン化メチル基からなる群から選ばれる1種以上を有する化合物、または樹脂を含む請求項1～24のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [26] 前記レジスト組成物の全固形分中、前記レジスト化合物(A)40～99.998重量%、前記化合物(B)0.001～10重量%、その他の成分(C)0.001～50重量%である請求項24又は25に記載のレジスト組成物。
- [27] 前記レジスト組成物の全固形分中、前記レジスト化合物(A)90～99.999重量%、前記化合物(B)0.001～10重量%である請求項24又は25に記載のレジスト組成物。
- [28] 前記レジスト組成物の全固形分中、レジスト化合物(A)100重量%である請求項1～23のいずれかに記載のレジスト組成物。
- [29] 下記式(1)で表されるレジスト化合物。

[化18]



[式(1)中、Xは下記式(I)：

[化19]



で表され、式(1)中少なくとも3以上有し、

Eは、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、または炭素数1～12の置換アルキレン基であり；

s、t、uはそれぞれ独立して0～3の整数を表し、複数個のE、X、Z、Yは、各々同一でも異なっているもよい。

(前記式(I)中、R¹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、および炭素数3～12の1-分岐アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり；

Aは、水素原子、またはアリルオキシ基、アクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、およびクロロメチルオキシ基からなる群から選ばれる置換基であり、Aのうち少なくとも一つはアリルオキシ基、アクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、およびクロロメチルオキシ基からなる群から選ばれる置換基であり；

Arは炭素数6～12の芳香族炭化水素基であり；

Yは炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、炭素数1～12の置換アルキレン基、または単結合であり；

Zは単結合、または、-O-、-S-および-NH-からなる群から選ばれる置換基を表し；

a1は1～9の整数であり；

r1は0～8の整数であり；

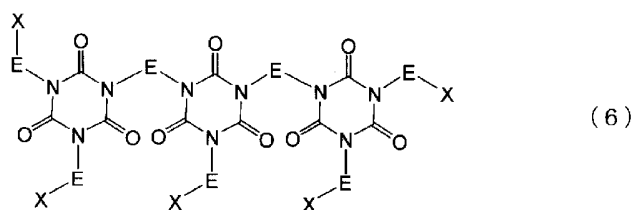
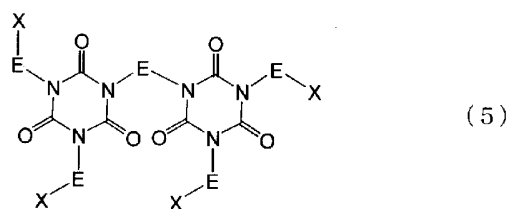
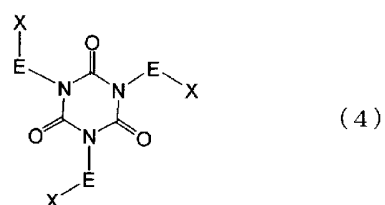
a1+r1≤9であり；

nは1である。ただし、複数個のR¹、A、Ar、a1、r1は、各々同一でも異なっているも

よい。)]

- [30] 前記式(1)の化合物が、式(4)～(6)のいずれかで表される化合物である請求項29に記載のレジスト化合物。

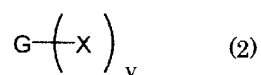
[化20]



(式(4)～(6)中、XとEは前記と同様である)

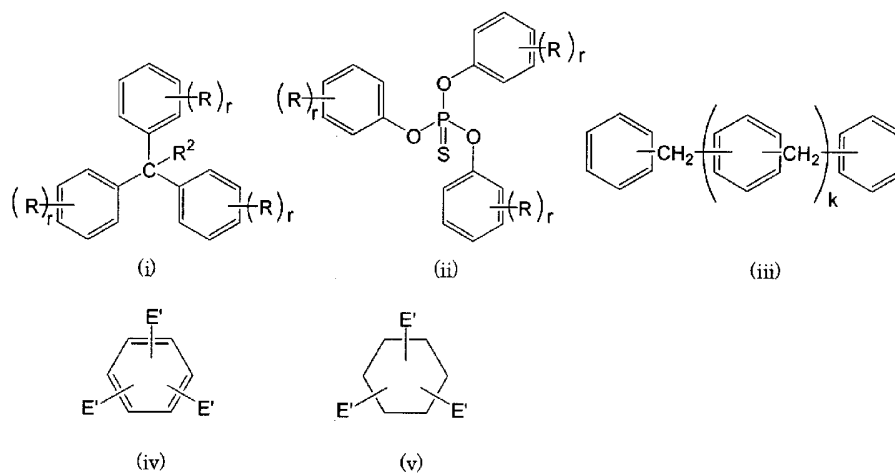
- [31] 下記式(2)で表されるレジスト化合物。

[化21]



[式(2)中、Xは前記と同様であり、複数のXは同一でも異なってもよく、Gは下記式(i)～(v):

[化22]



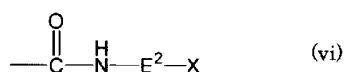
のいずれかの構造から誘導される特性基であり、

Xは式(i)～(v)中の芳香環または脂肪族環に3以上結合しており、

vは3～15の整数を表す。

{前記式(i)～(ii)中、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、および炭素数3～12の1-分岐アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり、R²は水素原子、水酸基、炭素数1～12の非環状炭化水素基、炭素数3～12の環状炭化水素基、炭素数1～12の置換アルキル基、および下記式(vi)：

[化23]

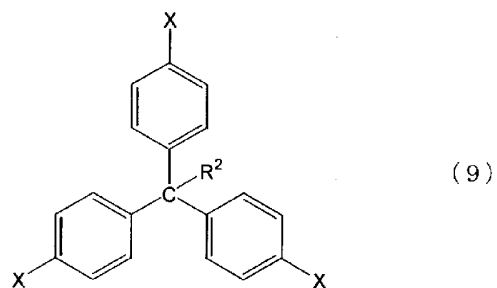


(式(vi)中、E²は、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、または炭素数1～12の置換アルキレン基のいずれかである。)

の特性基からなる群から選ばれる置換基であり、rは0～4の整数であり、kは1～7の整数であり、複数個のR、rは、各々同一でも異なっていてもよく；式(iv)～(v)中、E'は同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立に単結合、炭素数1～12の二価の非環状炭化水素基、炭素数3～12の二価の環状炭化水素基、または炭素数1～12の置換アルキレン基を表し、XはE'に結合する。))]

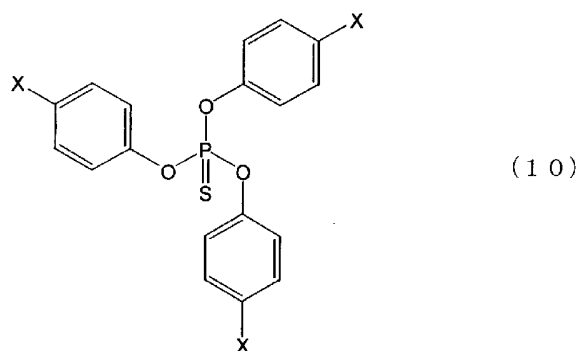
[32] 前記式(2)の化合物が、下記式(9)～(14)のいずれかで表される化合物である請求項31に記載のレジスト化合物。

[化24]



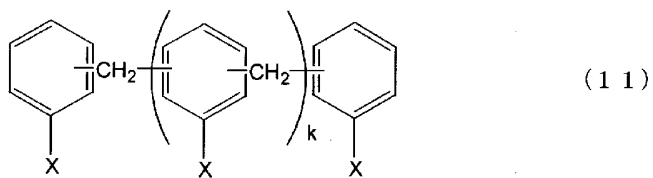
(式(9)中、XおよびR²は前記と同様である)

[化25]



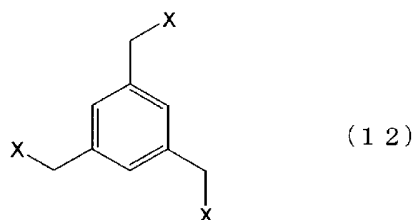
(式(10)中、Xは前記と同様である)

[化26]



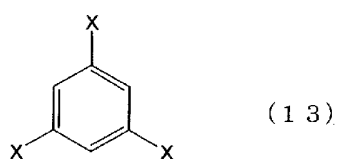
(式(11)中、Xおよびkは前記と同様である)

[化27]



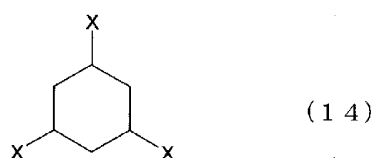
(式(12)中、Xは前記と同様である)

[化28]



(式(13)中、Xは前記と同様である)

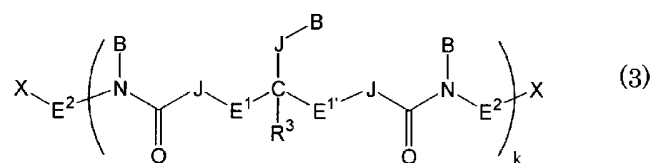
[化29]



(式(14)中、Xは前記と同様である)

[33] 下記式(3)で表されるレジスト化合物。

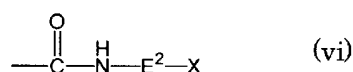
[化30]



[式(3)中、 R^3 は、水素原子、炭素数1～12の非環状炭化水素基、炭素数3～12の環状炭化水素基、および炭素数1～12の置換アルキル基からなる群から選ばれる置換基であり、X、 E^2 およびkは前記と同様であり、

Bは下記式(vi)：

[化31]

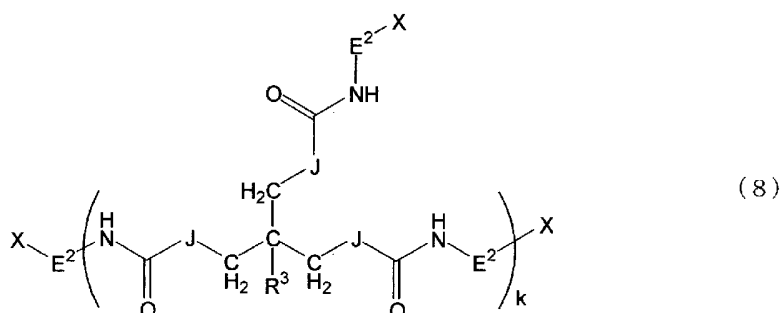


(式(vi)中、XとE²は前記と同様である)

で表される特性基または水素原子であり、E¹及びE^{1'}は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立して単結合又は炭素数1～11の2価の炭化水素基を表す。ただし、E¹とE^{1'}の炭素数の合計は0～11である。Jは－O－、－S－、－NH－および単結合からなる群から選ばれる基である。但し、複数個のB、E¹、E^{1'}、E²、Jは、各々同一でも異なってもよい。]

[34] 前記式(3)の化合物が、下記式(8)で表される化合物である請求項33記載のレジスト化合物。

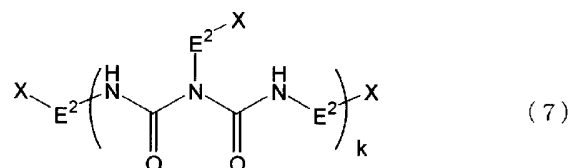
[化32]



(式(8)中、R³、E²、X、Jおよびkは前記と同様であり、複数個のR³、E²、X、Jは、各々同一でも異なってもよい)

[35] 下記式(7)で表されるレジスト化合物。

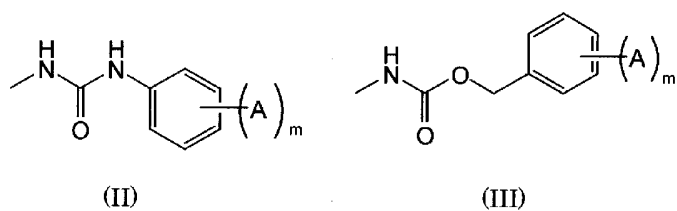
[化33]



(式(7)中、 E^2 、Xおよびkは前記と同様である。)

[36] 前記各式(1)～(14)中のXが、下記式(II)または(III)で表される請求項29～35のいずれかに記載のレジスト化合物。

[化34]



(式(II)または(III)中、Aは前記と同様であり、mは1～2の整数である)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03F7/038, C07C271/28, 275/40, 275/62, C07D251/34, 405/14,
C07F9/18, 9/655, G03F7/027, H01L21/027

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)

Int.Cl.⁷ G03F7/004-7/18, C07C271/28, 275/40, 275/62, C07D251/34,
405/14, C07F9/18, 9/655, 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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-241970 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), Par. Nos. [0023] to [0025] & US 2001/0007736 A1	1-9, 23-25 10, 11, 19-22, 26-36
A	JP 8-41151 A (Pitei Sabu Inc.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims & US 5328805 A	1-15, 19-36
A	JP 5-301959 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 November, 1993 (16.11.93), Claims & US 5472823 A	1-15, 19-36

☒ 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
11 August, 2005 (11.08.05)

Date of mailing of the international search report
30 August, 2005 (30.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-282649 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 23 October, 1998 (23.10.98), Claim 6 & EP 811879 A1 & US 6395447 B1	1-15,19-36
P,A	JP 2004-341482 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 December, 2004 (02.12.04), Full text & EP 1443362 A2 & US 2004/191672 A1	1-15,19-36
A	JP 2003-122002 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claim 1 (Family: none)	1-15,19-36
A	JP 2004-45447 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 12 February, 2004 (12.02.04), Full text (Family: none)	1-15,19-36
A	JP 9-100458 A (National Starch and Chemical Investment Holdings Corp.), 15 April, 1997 (15.04.97), & EP 747371 A1 & US 5717054 A	1-15,19-36
A	JP 2-306955 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 December, 1990 (20.12.90), Full text (Family: none)	1-15,19-36
A	JP 2003-506507 A (The Dow Chemical Co.), 18 February, 2003 (18.02.03), Full text & WO 01/092202 A & US 2002/0091223 A1	1-15,19-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009249

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 16, 17 and 18
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Although the claimed composition is characterized only by "a resist compound (A)", an example wherein "a resist compound (A)" is specifically synthesized, or the like, is not described.
(continued to extra sheet)

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009249

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

Therefore, the above claims have no sufficient support with respect to compounds having these skeletons, and thus are not included in the subjects of the international search.

<with respect to Box No. III, observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)>

Although the inventions according to claims 1 to 15 and 19 to 36 are characterized only by "a resist compound (A)", the inventions are not so limited as to allow the specification of the structure thereof.

And, only compounds having a part of the claimed skeletons and connecting groups are described, and all the claimed compounds are not fully supported.

Further, the claimed compounds have no unified structure also with respect to parts of other terminal crosslinking groups and thus have no unity of invention.

Accordingly, there are six groups of inventions based on the following specifically described compounds, and they are not so linked as to form a single general inventive concept.

invention group 1: of claims 1 to 11, 22 to 30, and 36,
the scope wherein a compound (A) has a skeleton structure represented by the formula (4) in claim 11 and is based on synthesis examples (19-1) to (19-4) [(21-1) to (21-4)];

invention group 2: of claims 12, 13 and 31,
the scope wherein a compound (A) has a skeleton structure represented by the formula (9) in claim 13 and is based on synthesis examples (26-1) to (26-4) and (27-1) to (27-4);

invention group 3: of claims 14, 31 and 32,
the scope wherein a compound (A) has a skeleton structure represented by the formula (10) in claim 14 and is based on synthesis examples (28-1) to (28-4);

invention group 4: of claims 15, (32),
the scope wherein a compound (A) has a skeleton structure represented by the formula (11) in claim 15 and is based on synthesis examples (29-1) to (29-4);

invention group 5: of claims 19, 20, 33 and 34,
the scope wherein a compound (A) has a skeleton structure represented by the formula (3) in claim 16 and is based on synthesis examples (24-1) to (24-4); and

invention group 6: of claims 21 and 35,
the scope wherein a compound (A) has a skeleton structure represented by the formula (7) in claim 21 and is based on synthesis examples (25-1) to (25-4).

<with respect to the limitative search>

In the search of the above invention group 1, with respect to X, the limitative search on the compound which has a structure described in claims 22 and 36, has a skeleton structure represented by the formula (4) in claim 11 and is based on synthesis examples (19-1) to (19-4) [(21-1) to (21-4)] has been carried out.

Similarly, in the search of the invention groups 2 to 6, the search has been carried out with the limitation to the compound having a skeleton specifically described as mentioned above.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/038, C07C271/28, 275/40, 275/62, C07D251/34, 405/14, C07F9/18, 9/655, G03F7/027, H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/004-7/18, C07C271/28, 275/40, 275/62, C07D251/34, 405/14, C07F9/18, 9/655, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-241970 A (三菱化学株式会社) 2000.09.08; [0023]-[0025] &US 2001/0007736 A1	1-9, 23-25 10, 11, 19-22, 26-36
A	JP 8-41151 A (ピーティ・サブ・インコーポレーテッド) 1996.02.13, 請求の範囲 & US 5328805 A	1-15, 19-36
A	JP 5-301959 A (日立化成工業株式会社) 1993.11.16 請求の範囲 & US 5472823 A	1-15, 19-36

☒ 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

11.08.2005

国際調査報告の発送日

30.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

9515

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
A	JP 10-282649 A (日本電信電話株式会社) 1998. 10. 23 請求項 6 & EP 811879 A1 & US 6395447 B1	1-15, 19-36
P, A	JP 2004-341482 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2004. 12. 02, 全文 & EP 1443362 A2 & US 2004/191672 A1	1-15, 19-36
A	JP 2003-122002 A (三菱化学株式会社) 2003. 04. 25, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-15, 19-36
A	JP 2004-45447 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 02. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-15, 19-36
A	JP 9-100458 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベスト メント ホールディング コーポレイション) 全文, 1997. 04. 15 & EP 747371 A1 & US 5717054 A	1-15, 19-36
A	JP 2-306955 A (昭和電工株式会社) 1990. 12. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-15, 19-36
A	JP 2003-506507 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 2003. 02. 18 全文 & WO 01/092202 A & US 2002/0091223 A1	1-15, 19-36

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 16, 17, 18 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
「レジスト化合物（A）」にのみ特徴を有する組成物であるにも係らず、「レジスト化合物（A）」を具体的に合成した例等が記載されておらず、これらの骨格の化合物に関し、十分な裏付けを有しないから、国際調査の対象とはしない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

《第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）に関して》

請求の範囲1-15, 19-36に記載された発明は、「レジスト化合物(A)」にのみ特徴を有する組成物であるにも係らず、その構造が特定できる程度の限定がなされていない。

そして、一部の骨格および連結基の化合物のみしか記載されておらず、全ての範囲には、十分な裏付けを有しない。

その他の末端の架橋基部分に関しても、統一した構造を有しておらず、単一性を有するとは認められない。

したがって、次の具体的に記載された化合物に基づく、6つの発明群が、存在し、それぞれ、単一の一般的発明概念を形成するように関連していない。

発明群1；請求の範囲1-11, 22-30, 36

のうち、化合物(A)が、請求の範囲11の式(4)の骨格構造を有する、合成例(19-1) - (19-4) [(21-1) - (21-4)] に基づくものである場合。

発明群2；請求の範囲12, 13, 31

のうち、化合物(A)が、請求の範囲13の式(9)の骨格構造を有する、合成例(26-1) - (26-4), (27-1) - (27-4) に基づくものである場合。

発明群3；請求の範囲14, 31, 32

のうち、化合物(A)が、請求の範囲14の式(10)の骨格構造を有する、合成例(28-1) - (28-4) に基づくものである場合。

発明群4；請求の範囲15, (32)

のうち、化合物(A)が、請求の範囲15の式(11)の骨格構造を有する、合成例(29-1) - (29-4) に基づくものである場合。

発明群5；請求の範囲19, 20, 33, 34

のうち、化合物(A)が、請求の範囲16の式(3)の骨格構造を有する、合成例(24-1) - (24-4) に基づくものである場合。

発明群6；請求の範囲21, 35

のうち、化合物(A)が、請求の範囲21の式(7)の骨格構造を有する、合成例(25-1) - (25-4) に基づくものである場合。

《限定的調査について》

発明群1の調査にあたり、Xに関し、請求の範囲22, 36の構造であり、請求の範囲11の式(4)の骨格構造を有する、合成例(19-1) - (19-4) [(21-1) - (21-4)] に基づくものであるような化合物に関する限定的調査を行った。

同様に、発明群2-6に関しても、上記のような具体的に記載された骨格構造を有するものに限定して調査を行った。