

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5365424号
(P5365424)

(45) 発行日 平成25年12月11日 (2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日 (2013.9.20)

(51) Int. Cl.	F I
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 531

請求項の数 1 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2009-200955 (P2009-200955)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成21年8月31日 (2009.8.31)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2011-53369 (P2011-53369A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成23年3月17日 (2011.3.17)	(74) 代理人	100088616
審査請求日	平成24年4月6日 (2012.4.6)		弁理士 渡邊 一平
		(74) 代理人	100089347
			弁理士 木川 幸治
		(74) 代理人	100135987
			弁理士 菅野 重慶
		(74) 代理人	100154379
			弁理士 佐藤 博幸
		(74) 代理人	100154829
			弁理士 小池 成

最終頁に続く

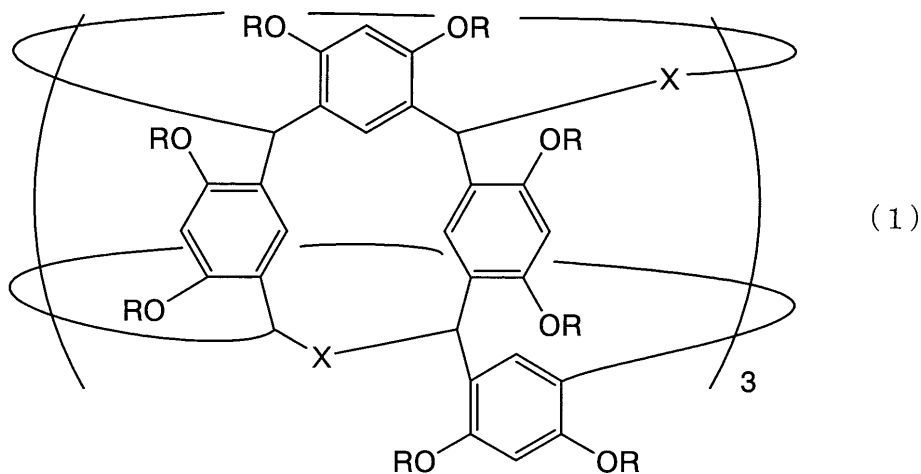
(54) 【発明の名称】 ネガ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

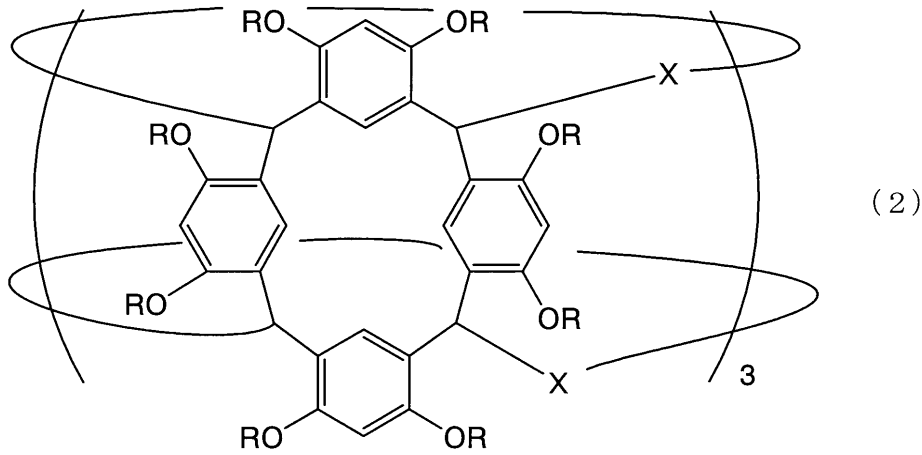
【請求項 1】

下記一般式(1)又は(2)で表されるアレーン系化合物(A)、酸架橋剤(B)、酸発生剤(C)、酸拡散制御剤(D)、及び溶剤(E)を含むネガ型感放射線性樹脂組成物

【化 1】



【化 2】



10

(前記一般式(1)及び(2)中、Rは、相互に独立に、水素原子、又は炭素数1~8の置換若しくは非置換のアルキル基を示し、Xは、相互に独立に、置換若しくは非置換のメチレン基、又は炭素数2~8の置換若しくは非置換のアルキレン基を示す。但し、少なくともいずれかのRは、炭素数1~3の置換若しくは非置換のアルキル基、又は炭素数4~8の置換若しくは非置換の直鎖アルキル基である。)

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線(EB)、又は極紫外線(EUV)による微細パターン形成に好適なネガ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積度のより高い集積回路を得るために、リソグラフィにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、微細加工を安定して行うことができるリソグラフィプロセスの開発が強く推し進められている。

30

【0003】

しかし、従来使用されてきた、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等を用いたリソグラフィプロセスでは、微細パターンを高精度に形成することが困難になってきている。そこで、最近では、微細加工を達成するために、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等に代えて、電子線(EB)又は極紫外線(EUV)を使用するリソグラフィプロセスが提案されている。

【0004】

従来、化学増幅型レジストの基材成分にはポリマーが用いられている。具体的には、ポリヒドロキシスチレン(PHS)やその水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂等のPHS系樹脂、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される共重合体やそのカルボキシ基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂等が、化学増幅型レジストの基材成分として用いられている。しかし、このような化学増幅型レジストを用いてパターンを形成した場合、パターンの上面や側壁の表面に荒れ(ラフネス)が生ずる場合がある。例えば、パターン側壁表面のラフネス(即ち、「Line-Edge Roughness(LER)」)は、ホールパターンにおけるホール周囲の歪みや、ライン・アンド・スペースパターンにおけるライン幅のばらつき(即ち、「Line-Width Roughness(LWR)」)等の原因となるため、微細な半導体素子の形成等に悪影響を与える可能性もある。

40

【0005】

50

このような問題は、パターン寸法が小さいほど重大となる。このため、例えばEBやEUVを使用するリソグラフィーでは、数十nmの微細なパターン形成を目標としていることから、現状のパターンラフネスを超える極低ラフネスが要求される。しかしながら、一般的に基材成分として用いられているポリマーの分子サイズ（一分子当たりの平均自乗半径）は数nm前後と大きい。パターン形成の現像工程において、レジストは通常、基材成分の一分子単位で現像液に対して溶解するため、基材成分としてポリマーを用いる限り、更なるラフネスの低減は極めて困難である。

【0006】

上記のような問題を解消すべく、ポリマーに比して分子量の小さい非重合性のフェノール性化合物（低分子材料）を基材成分として用いたレジストが提案されている。例えば、

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-8875号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】T. Hirayama, D. Shiono, H. Hada and J. Onodera: J. Photopolym. Sci. Technol. 17 (2004)、p. 435

20

【非特許文献2】Jim-Baek Kim, Hyo-Jin Yun and Young-Gil Kwon: Chemistry Letters (2002)、p. 1064~1065

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

非特許文献1及び2等で開示された低分子材料は、低分子量であるが故に分子サイズが小さく、ラフネスを低減できると予想される。しかしながら、現在、レジスト組成物の基材成分として実際に使用できる低分子材料はほとんど知られていないのが現状である。例えば、パターンそのものを形成し難い、パターンを形成できたとしても、ラフネスが十分に低減されない、解像性が低い、或いはその形状を十分に保持できない等、リソグラフィー特性が十分ではないという問題がある。

30

【0010】

このような問題を解消すべく、フェノール性水酸基を有する、レゾルシノールとグルタルアルデヒドとの縮合物の前記フェノール性水酸基に酸解離性基を導入した化合物が、ポジ型レジスト組成物の基材成分として利用可能な材料であることが開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、特許文献1で開示された縮合物であっても、そのポジ型レジスト組成物の基材成分としての特性については未だ改善の余地があった。

【0011】

40

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、EB（電子線）又はEUV（極紫外線）に有効に感応し、ラフネス、エッチング耐性、及び感度に優れ、高精度な微細パターンを安定して形成することのできる化学増幅型のネガ型レジスト膜を成膜可能な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下の構成とすることによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

50

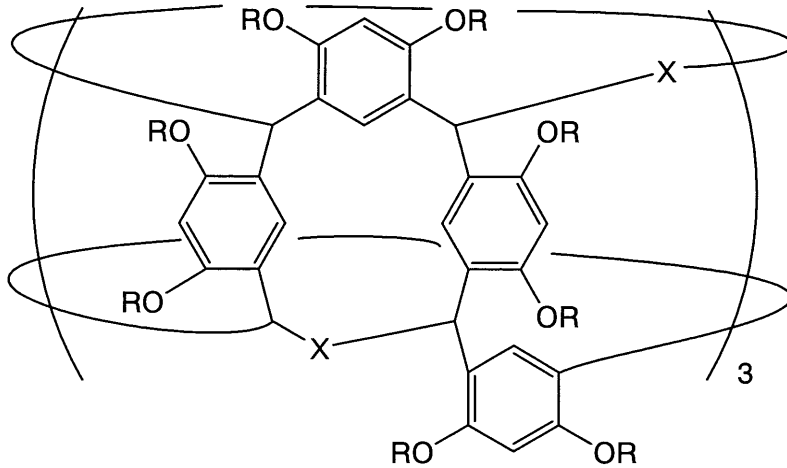
即ち、本発明によれば、以下に示すネガ型感放射線性樹脂組成物が提供される。

【0014】

[1] 下記一般式(1)又は(2)で表されるアレーン系化合物(A)、酸架橋剤(B)、酸発生剤(C)、酸拡散制御剤(D)、及び溶剤(E)を含むネガ型感放射線性樹脂組成物。

【0015】

【化1】

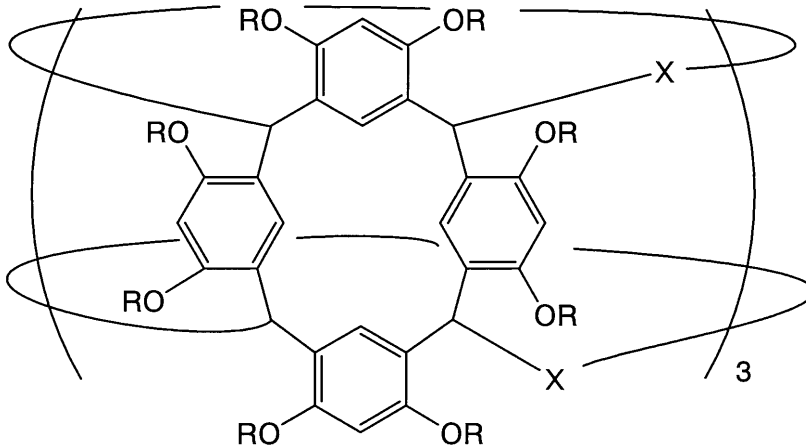


10

20

【0016】

【化2】



30

【0017】

前記一般式(1)及び(2)中、Rは、相互に独立に、水素原子、又は炭素数1~8の置換若しくは非置換のアルキル基を示し、Xは、相互に独立に、置換若しくは非置換のメチレン基、又は炭素数2~8の置換若しくは非置換のアルキレン基を示す。但し、少なくともいずれかのRは、炭素数1~3の置換若しくは非置換のアルキル基、又は炭素数4~8の置換若しくは非置換の直鎖アルキル基である。

40

【発明の効果】

【0018】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、EB(電子線)又はEUV(極紫外線)に有効に感応し、ラフネス、エッチング耐性、及び感度に優れ、高精度な微細パターンを安定して形成することのできる化学増幅型のネガ型レジスト膜を成膜可能であるという効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】合成例1で得た化合物(a)のゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)による分

50

析結果を示すクロマトグラム（溶出チャート）である。

【図2】合成例1で得た化合物（a）の核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ ）の測定結果を示すチャートである。

【図3】合成例1で得た化合物（a）の赤外吸収スペクトル（IR）の測定結果を示すチャートである。

【図4】合成例1で得た化合物（a）の熱重量/示差熱同時分析（TG-DTA）の測定結果を示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

10

【0021】

1. ネガ型感放射線性樹脂組成物：

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、前記一般式（1）又は（2）で表されるアレーン系化合物（A）、酸架橋剤（B）、酸発生剤（C）、酸拡散制御剤（D）、及び溶剤（E）を含む組成物である。以下、その詳細について説明する。

【0022】

1-1. アレーン系化合物（A）：

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に含まれるアレーン系化合物（A）は、前記一般式（1）で表される化合物（以下、単に「化合物（A1）」と記載する。）又は前記一般式（2）で表される化合物（以下、単に「化合物（A2）」と記載する。）である。

20

【0023】

前記一般式（1）及び（2）中、Rで表される「炭素数1～8の置換又は非置換のアルキル基」の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基等を挙げることができる。なかでも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ペンチル基が好ましい。なお、前記一般式（1）及び（2）のそれぞれにおいて、少なくともいずれかのRは、炭素数1～8の置換又は非置換のアルキル基であり、炭素数1～3の置換若しくは非置換のアルキル基、又は炭素数4～8の置換若しくは非置換の直鎖アルキル基であることが好ましい。「炭素数1～3の置換若しくは非置換のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、及びn-プロピル基が好ましい。また、「炭素数4～8の置換若しくは非置換の直鎖アルキル基」としては、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基が好ましい。

30

【0024】

前記一般式（1）及び（2）中、Xで表される「炭素数2～8の置換又は非置換のアルキレン基」の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を挙げることができる。また、前記一般式（1）及び（2）中のXは、高収率で製造可能であるという観点から、炭素数2～6の非置換のアルキレン基が好ましく、炭素数3の非置換のアルキレン基、即ちプロピレン基が好ましい。Xがプロピレン基であるアレーン系化合物（A）は、高収率で安価に製造することができる。

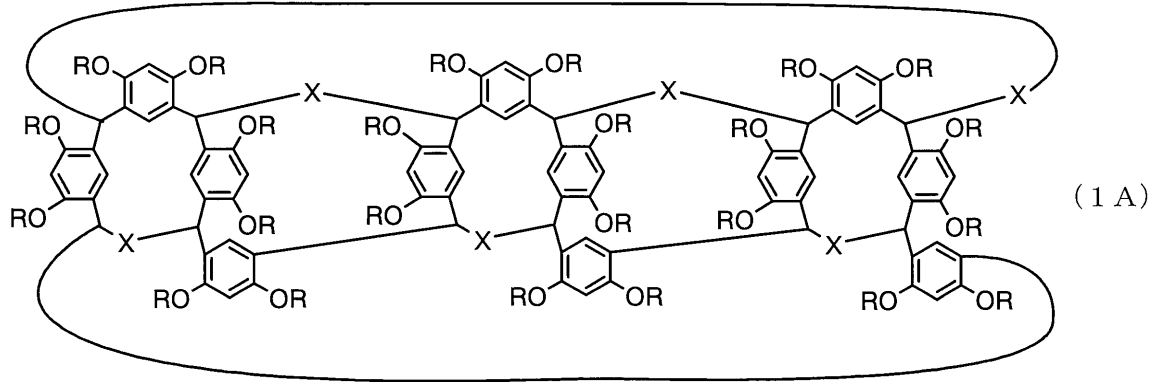
40

【0025】

化合物（A1）及び化合物（A2）は、それぞれ下記一般式（1A）及び（2A）で表すこともできる。

【0026】

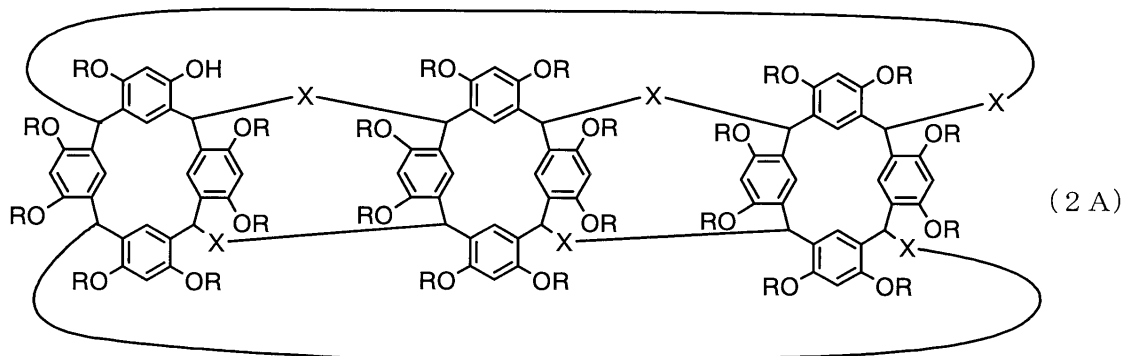
【化 3】



10

【 0 0 2 7 】

【化 4】



20

【 0 0 2 8 】

上記一般式(1A)及び(2A)中、R及びXは、前記一般式(1)及び(2)におけるR及びXと同義である。

【 0 0 2 9 】

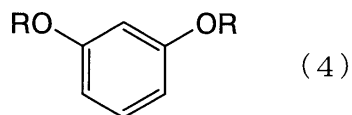
(アレーン系化合物(A)の製造方法)

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に含まれるアレーン系化合物(A)は、下記一般式(4)で表される化合物(以下、単に「原料化合物(a1)」と記載する。)と、下記一般式(5)で表される化合物(以下、単に「原料化合物(a2)」と記載する。)と、を縮合反応させることで製造することができる。

30

【 0 0 3 0 】

【化 5】



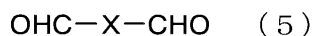
【 0 0 3 1 】

上記一般式(4)中、Rは、相互に独立に、水素原子、又は炭素数1~8の置換若しくは非置換のアルキル基を示す。但し、少なくともいずれかのRは、炭素数1~8の置換又は非置換のアルキル基である。

40

【 0 0 3 2 】

【化 6】



【 0 0 3 3 】

上記一般式(5)中、Xは、置換若しくは非置換のメチレン基、又は炭素数2~8の置換若しくは非置換のアルキレン基を示す。

【 0 0 3 4 】

50

前記一般式(4)中、Rで表される「炭素数1~8の置換又は非置換のアルキル基」の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基等を挙げることができる。なかでも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ペンチル基が好ましい。なお、アレーン系化合物(A)を調製するに際して用いる前記一般式(4)中の二つのRの少なくともいずれかは、炭素数1~8の置換又は非置換のアルキル基であり、炭素数1~3の置換若しくは非置換のアルキル基、又は炭素数4~8の置換若しくは非置換の直鎖アルキル基であることが好ましい。「炭素数1~3の置換若しくは非置換のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、及びn-プロピル基が好ましい。また、「炭素数4~8の置換若しくは非置換の直鎖アルキル基」としては、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基が好ましい。

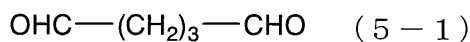
10

【0035】

前記一般式(5)中、Xで表される「炭素数2~8の置換又は非置換のアルキレン基」の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を挙げることができる。また、前記一般式(5)中のXは、高収率で製造可能であるという観点から、炭素数2~6の非置換のアルキレン基が好ましく、炭素数3の非置換のアルキレン基が更に好ましい。即ち、前記一般式(5)で表される化合物としては、下記式(5-1)で表される化合物(グルタルアルデヒド)が好ましい。

【0036】

【化7】



20

【0037】

縮合反応によって主として得られるアレーン系化合物(A)の構造は、前記一般式(5)中のXの炭素数によって決まる。例えば、前記一般式(5)中のXがプロピレン基である場合には、主として化合物(A1)(但し、X=プロピレン基)、又は化合物(A2)(但し、X=プロピレン基)を得ることができる。

【0038】

縮合反応の条件(方法)は特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。具体的には、酸触媒をはじめとする適当な触媒の存在下、適当な反応溶媒中、60~90で6~72時間脱水縮合させる方法等を挙げることができる。

30

【0039】

脱水縮合反応に際して使用する触媒の具体例としては、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、及びペンタフルオロベンゼンスルホン酸等を挙げることができる。なかでも、トリフルオロ酢酸が、より高収率で目的とするアレーン系化合物(A)を得ることができるために好ましい。

【0040】

脱水縮合反応に際して使用する反応溶媒の好適例としては、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の含ハロゲン系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤等を挙げることができる。

40

【0041】

縮合反応させる、原料化合物(a1)と原料化合物(a2)の割合は特に限定されないが、収率を向上させる観点から、原料化合物(a2)1molに対して、原料化合物(a1)が1~8molであることが好ましく、2~6molであることが更に好ましく、3~5molであることが特に好ましい。上記割合の範囲外であると、目的とするアレーン系化合物(A)の収率が低下する場合がある。

【0042】

縮合反応工程における、反応溶液中の基質濃度(原料化合物(a1)と原料化合物(a2)との合計の濃度)は、特に限定されないが、収率向上の観点からは、2mol/L以上であることが好ましく、4mol/L以上であることが更に好ましく、4~10mol/L

50

／Lであることが特に好ましい。基質濃度が2 mol / L未満であると、目的とするアレーン系化合物(A)の収率が低下する場合がある。

【0043】

アレーン系化合物(A)は、縮合反応終了後、縮合物(沈殿物)として得ることができる。得られた縮合物(沈殿物)を、(1)水、(2)有機溶媒、又は(3)水と有機溶媒との混合溶媒、で洗浄して精製することが好ましい。また、得られた縮合物(沈殿物)を有機溶媒に溶解させ、溶解させた有機溶媒を水で洗浄することにより、残存する原料や副生成物を除去することも好ましい。

【0044】

洗浄・精製に用いる有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。なかでも、メチルアルコール、エチルアルコール、ジエチルエーテルが好ましい。また、水及びエーテル系溶媒を含有する有機溶媒の少なくともいずれかで洗浄して精製することが好ましい。なお、これらの有機溶媒は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0045】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に含まれるアレーン系化合物(A)としては、化合物(A1)及び化合物(A2)のいずれかを一種単独で用いても良く、両方を混合して用いても良い。

【0046】

1-2. 酸架橋剤(B)：

酸架橋剤(B)は、例えば、放射線照射により、後述する感放射線性の酸発生剤(C)から生じた酸の存在下、アレーン系化合物(A)を架橋し、レジストとしてアルカリ現像液に対し不溶性又は難溶性にする作用を有する成分である。

【0047】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に含まれる酸架橋剤(B)としては、上記作用を有するものであれば、特に限定されず、例えば、N-アルコキシメチルグリコールウリル化合物、N-アルコキシメチルウレア化合物、N-アルコキシメチルメラミン化合物、N-アルコキシメチルエチレンウレア化合物等のN-アルコキシメチルアミノ化合物；-ヒドロキシイソプロピル基及びその酸解離性誘導体の少なくともいずれかの基を有する化合物等を挙げることができる。

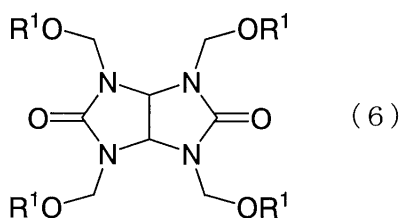
【0048】

1-2-1. N-アルコキシメチルグリコールウリル化合物：

N-アルコキシメチルグリコールウリル化合物は、下記一般式(6)で表される化合物である。

【0049】

【化8】



【0050】

10

20

30

40

50

上記一般式(6)中、 R^1 は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基を示す。

【0051】

N-アルコキシメチルグリコールウリル化合物の具体例としては、N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(エトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(i-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-ブトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(t-ブトキシメチル)グリコールウリル等を挙げることができる。

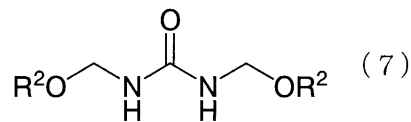
【0052】

1-2-2. N-アルコキシメチルウレア化合物：

N-アルコキシメチルウレア化合物は、下記一般式(7)で表される化合物である。

【0053】

【化9】



【0054】

上記一般式(7)中、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基を示す。

【0055】

N-アルコキシメチルウレア化合物の具体例としては、N,N-ジ(メトキシメチル)ウレア、N,N-ジ(エトキシメチル)ウレア、N,N-ジ(n-プロポキシメチル)ウレア、N,N-ジ(i-プロポキシメチル)ウレア、N,N-ジ(n-ブトキシメチル)ウレア、N,N-ジ(t-ブトキシメチル)ウレア等を挙げることができる。

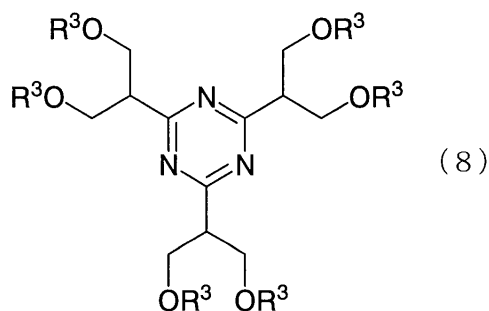
【0056】

1-2-3. N-アルコキシメチルメラミン化合物：

N-アルコキシメチルメラミン化合物は、下記一般式(8)で表される化合物である。

【0057】

【化10】



【0058】

上記一般式(8)中、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基を示す。

【0059】

N-アルコキシメチルメラミン化合物の具体例としては、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(エトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(n-プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(i-プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(n-ブトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(t-ブトキシメチル)メラミン等を挙げることができる。

【0060】

1-2-4. N-アルコキシメチルエチレンウレア化合物：

N-アルコキシメチルエチレンウレア化合物は、下記一般式(9)で表される化合物で

10

20

30

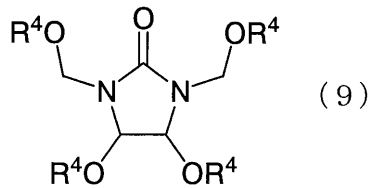
40

50

ある。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 1 】



【 0 0 6 2 】

上記一般式 (9) 中、 R^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。

【 0 0 6 3 】

N - アルコキシメチルエチレンウレア化合物の具体例としては、N, N - ジ (メトキシメチル) - 4, 5 - ジ (メトキシメチル) エチレンウレア、N, N - ジ (エトキシメチル) - 4, 5 - ジ (エトキシメチル) エチレンウレア、N, N - ジ (n - プロポキシメチル) - 4, 5 - ジ (n - プロポキシメチル) エチレンウレア、N, N - ジ (i - プロポキシメチル) - 4, 5 - ジ (i - プロポキシメチルメチル) エチレンウレア、N, N - ジ (n - ブトキシメチル) - 4, 5 - ジ (n - ブトキシメチル) エチレンウレア、N, N - ジ (t - ブトキシメチル) - 4, 5 - ジ (t - ブトキシメチルメチル) エチレンウレア等を挙げる事ができる。

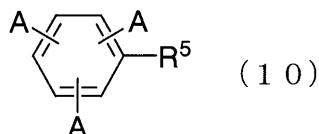
【 0 0 6 4 】

1 - 2 - 5 . - ヒドロキシイソプロピル基及びその酸解離性誘導体の少なくともいずれかの基を有する化合物：

- ヒドロキシイソプロピル基及びその酸解離性誘導体の少なくともいずれかの基を有する化合物としては、例えば、下記一般式 (1 0) ~ (1 3) で表される化合物を挙げる事ができる。

【 0 0 6 5 】

【 化 1 2 】



【 0 0 6 6 】

上記一般式 (1 0) 中、 R^5 は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルカルボニル基、又は炭素数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、A は、それぞれ独立に、水素原子、又は - ヒドロキシイソプロピル基を示す。但し、3つのAのうち、少なくとも1つは - ヒドロキシイソプロピル基である。

【 0 0 6 7 】

上記一般式 (1 0) で表される化合物の具体例としては、- ヒドロキシイソプロピルベンゼン、1, 3 - ビス (- ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1, 4 - ビス (- ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1, 2, 4 - トリス (- ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1, 3, 5 - トリス (- ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン等の - ヒドロキシイソプロピルベンゼン類；3 - - ヒドロキシイソプロピルフェノール、4 - - ヒドロキシイソプロピルフェノール、3, 5 - ビス (- ヒドロキシイソプロピル) フェノール、2, 4, 6 - トリス (- ヒドロキシイソプロピル) フェノール等の - ヒドロキシイソプロピルフェノール類；3 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル・メチルケトン、4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル・メチルケトン、4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル・エチルケトン、4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル・n - プロピルケトン、4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル・イソプロピルケトン、4 - -

10

20

30

40

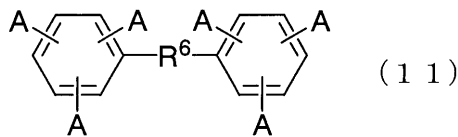
50

ヒドロキシイソプロピルフェニル・n-ブチルケトン、4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル・t-ブチルケトン、4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル・n-ペンチルケトン、3,5-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)フェニル・メチルケトン、3,5-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)フェニル・エチルケトン、2,4,6-トリス(-ヒドロキシイソプロピル)フェニル・メチルケトン等の -ヒドロキシイソプロピルフェニル・アルキルケトン類；3- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、4- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、4- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸エチル、4- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸n-プロピル、4- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸イソプロピル、4- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸n-ブチル、4- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸t-ブチル、4- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸n-ペンチル、3,5-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)安息香酸メチル、3,5-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)安息香酸エチル、2,4,6-トリス(-ヒドロキシイソプロピル)安息香酸メチル等の4- -ヒドロキシイソプロピル安息香酸アルキル類等を挙げることができる。

10

【0068】

【化13】



20

【0069】

上記一般式(11)中、R⁶は、単結合、-O-、-CO-、-COO-、又は炭素数1~5の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を示し、Aは、それぞれ独立に、水素原子、又は -ヒドロキシイソプロピル基を示す。但し、6つのAのうち、少なくとも1つは -ヒドロキシイソプロピル基である。

【0070】

上記一般式(11)で表される化合物の具体例としては、3- -ヒドロキシイソプロピルビフェニル、4- -ヒドロキシイソプロピルビフェニル、3,5-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3,3'-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3,4'-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、4,4'-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2,4,6-トリス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3,3',5-トリス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3,4',5-トリス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2,3',4,6-テトラキス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2,4,4',6-テトラキス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3,3',5,5'-テトラキス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2,3',4,5',6-ペンタキス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2,2',4,4',6,6'-ヘキサキス(-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル等の -ヒドロキシイソプロピルビフェニル類；

30

【0071】

3- -ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、4- -ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、1-(4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルエタン、1-(4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルプロパン、2-(4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルプロパン、1-(4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-3-フェニルプロパン、1-(4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-4-フェニルブタン、1-(4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-5-フェニルペンタン、3,5-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、3,3'-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、3,4'-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、4,4'-ビス(-ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、1,2-ビス(4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル)エタン、1,2-ビス(4- -ヒドロキシイソプロピルフェニル)プロパン、

40

50

2, 2 - ビス(4 - - ヒドロキシプロピルフェニル)プロパン、1, 3 - ビス(4 -
 - ヒドロキシプロピルフェニル)プロパン、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソ
 プロピル)ジフェニルメタン、3, 3', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジ
 フェニルメタン、3, 4', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン
 、2, 3', 4, 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2
 , 4, 4', 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、3, 3
 ', 5, 5' - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2, 3'
 , 4, 5', 6 - ペンタキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2, 2
 ', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン
 等の - ヒドロキシイソプロピルジフェニルアルカン類；

10

【0072】

3 - - ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、4 - - ヒドロキシイソプロピル
 ジフェニルエーテル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル
 、3, 3' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3, 4' - ビス
 (- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス(- ヒドロキシ
 イソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル
)ジフェニルエーテル、3, 3', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニ
 ルエーテル、3, 4', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル
 、2, 3', 4, 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、2
 , 4, 4', 6 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3,
 3', 5, 5' - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、2,
 3', 4, 5', 6 - ペンタキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、
 2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニル
 エーテル等の - ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル類；

20

【0073】

3 - - ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、4 - - ヒドロキシイソプロピルジ
 フェニルケトン、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3,
 3' - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3, 4' - ビス(- ヒ
 ドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、4, 4' - ビス(- ヒドロキシイソプロ
 ピル)ジフェニルケトン、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニル
 ケトン、3, 3', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3,
 4', 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 3', 4, 6
 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 4, 4', 6 - テ
 トラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、3, 3', 5, 5' - テト
 ラキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 3', 4, 5', 6 - ペ
 ンタキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン、2, 2', 4, 4', 6,
 6' - ヘキサキス(- ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルケトン等の - ヒドロキシ
 イソプロピルジフェニルケトン類；

30

【0074】

3 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピル安
 息香酸フェニル、安息香酸3 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸4 - -
 ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香
 酸フェニル、3 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸3 - - ヒドロキシイソプロピル
 フェニル、3 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸4 - - ヒドロキシイソプロピル
 フェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸3 - - ヒドロキシイソプロピル
 フェニル、4 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸4 - - ヒドロキシイソプロピル
 フェニル、安息香酸3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2, 4, 6 - トリ
 ス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸フェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイ
 ソプロピル)安息香酸3 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、3, 5 - ビス(- ヒ
 ドロキシイソプロピル)安息香酸4 - - ヒドロキシイソプロピルフェニル、3 - - ヒ

40

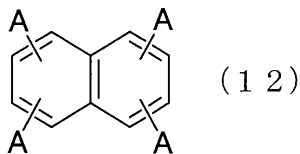
50

ドロキシイソプロピル安息香酸 3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、
 4 - - ヒドロキシイソプロピル安息香酸 3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)
 フェニル、安息香酸 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2,
 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 3 - - ヒドロキシイソプロピ
 ルフェニル、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 4 - - ヒド
 ロキシイソプロピルフェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 3
 , 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、3 - - ヒドロキシイソプロピル
 安息香酸 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、4 - - ヒドロ
 キシイソプロピル安息香酸 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル
 、2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸 3, 5 - ビス(- ヒド
 ロキシイソプロピル)フェニル、3, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)安息香酸
 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)フェニル、2, 4, 6 - トリス(- ヒド
 ロキシイソプロピル)安息香酸 2, 4, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)
)フェニル等の - ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル類等を挙げることができる
 。

10

【0075】

【化14】



20

【0076】

上記一般式(12)中、Aは、それぞれ独立に、水素原子、又は - ヒドロキシイソ
 プロピル基を示す。但し、4つのAのうち、少なくとも1つは - ヒドロキシイソプロピ
 ル基である。

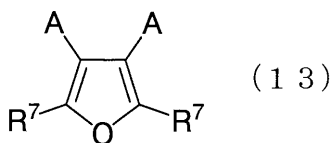
【0077】

上記一般式(12)で表される化合物の具体例としては、1 - (- ヒドロキシイソ
 プロピル)ナフタレン、2 - (- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3 - ビス(-
 ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)
 ナフタレン、1, 5 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 6 - ビス
 (- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 7 - ビス(- ヒドロキシイソプロピ
 ル)ナフタレン、2, 6 - ビス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2, 7 - ビ
 ス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 3, 5 - トリス(- ヒドロキシイ
 ソプロピル)ナフタレン、1, 3, 6 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレ
 ン、1, 3, 7 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4, 6 - トリ
 ス(- ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1, 4, 7 - トリス(- ヒドロキシイ
 ソプロピル)ナフタレン、1, 3, 5, 7 - テトラキス(- ヒドロキシイソプロピル)
 ナフタレン等を挙げることができる。

30

【0078】

【化15】



40

【0079】

上記一般式(13)中、R⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~5の直鎖
 状若しくは分岐状のアルキル基を示し、Aは、それぞれ独立に、水素原子、又は - ヒド
 ロキシイソプロピル基を示す。但し、2つのAのうち、少なくとも1つは - ヒドロキシ
 イソプロピル基である。

50

【0080】

上記一般式(13)で表される化合物の具体例としては、3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-メチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-メチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-エチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-プロピル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-イソプロピル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-ブチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-t-ブチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2-n-ペンチル-4-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2,5-ジメチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2,5-ジエチル-3-(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、3,4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2,5-ジメチル-3,4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン、2,5-ジエチル-3,4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)フラン等を挙げる事ができる。

10

【0081】

なお、前記一般式(10)~(13)で表される α -ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物の製造方法としては、例えば、1,3-ジアセチルベンゼン等のアセチル基含有化合物に、 CH_3MgBr 等のグリニヤール試薬を反応させてメチル化した後、加水分解する方法、1,3-ジイソプロピルベンゼン等のイソプロピル基含有化合物を酸素等で酸化して過酸化物を生成させた後、還元する方法等を挙げる事ができる。

20

【0082】

α -ヒドロキシイソプロピル基の酸解離性誘導体を有する化合物としては、前記一般式(10)~(13)の具体例として挙げた各化合物中の α -ヒドロキシイソプロピル基のヒドロキシ基の一部又は全てを酸解離性基で置換した化合物を挙げる事ができる。

【0083】

酸解離性基としては、 α -ヒドロキシイソプロピル基の酸素原子と共にアセタール基を形成する基(以下、単に「アセタール基」と記載する。)、アシル基、1-分岐アルコキシカルボニル基等を挙げる事ができる。

【0084】

酸解離性基として挙げる事ができるアセタール基の具体例としては、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-i-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-フェニルオキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、2-テトラヒドロフラン基、2-テトラヒドロピラニル基等を挙げる事ができる。

30

【0085】

酸解離性基として挙げる事ができるアシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等を挙げる事ができる。

【0086】

酸解離性基として挙げる事ができる1-分岐アルコキシカルボニル基の具体例としては、イソプロポキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、1,1-ジメチルプロポキシカルボニル基等を挙げる事ができる。

40

【0087】

上記以外の酸解離性基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチル基、トリメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げる事ができる。

【0088】

上述の酸架橋剤(B)は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いる事ができる。

【0089】

本発明のネガ型感光放射線性樹脂組成物中、酸架橋剤(B)の含有割合としては、アレーン系化合物(A)100質量部に対して、0.5~50質量部であることが好ましく、1~30質量部であることが更に好ましく、2~20質量部であることが特に好ましい。酸

50

架橋剤 (B) の含有割合が 0.5 質量部未満であると、アレーン系化合物 (A) の架橋反応が不十分となるため、アルカリ現像液に対する溶解性の抑止効果が小さく、レジストとして残膜率が低下したりパターンの膨潤や蛇行を起こし易くなる傾向がある。一方、酸架橋剤 (B) の含有割合が 50 質量部超であると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0090】

1-3. 酸発生剤 (C) :

酸発生剤 (C) は、例えば、放射線照射により酸を発生させる成分である。この酸発生剤 (C) から酸が生じることにより、酸架橋剤 (B) がアレーン系化合物 (A) を架橋し、レジストとしてアルカリ現像液に対し不溶性又は難溶性にすることができる。

10

【0091】

酸発生剤 (C) としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、オキシムスルホネート化合物等を挙げることができる。

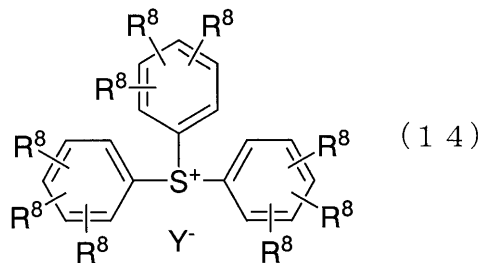
【0092】

1-3-1. オニウム塩化合物 :

オニウム塩化合物としては、下記一般式 (14) で表されるスルホニウム塩、下記一般式 (15) で表されるヨードニウム塩、チオフェニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0093】

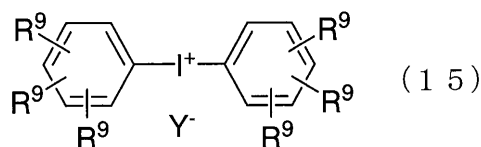
【化16】



20

【0094】

【化17】



30

【0095】

上記一般式 (14) 及び (15) 中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子を示し、 Y^- は、 $R'SO_3^-$ (但し、 R' は、ハロゲン置換されていても良い、アルキル基、又はアリアル基を示す) を示す。

40

【0096】

スルホニウム塩の具体例としては、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、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、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-トルフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-4-トルフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリ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、トリフェニ

50

ルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム - 1 -
 ナフタレンスルホネート、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 - 4 - メチル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 - メチルフェニルパーフルオロ - 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 p - トルエンスルホネート、ジフ
 ェニル - 4 - メチルフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート、ジフェニル -
 2, 4 - ジ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 - ジメチル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 - 2, 4 - ジメチル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 - 2, 4 - ジメチルフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネート、ジフ
 ェニル - 2, 4 - ジメチルフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート、ジフェ
 ニル - 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 - 2, 4, 6 - トリメチル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 - 2, 4, 6 - トリメチル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 - 2, 4, 6 - トリメチルフェニルスルホニウム
 p - トルエンスルホネート、ジフェニル - 2, 4, 6 - トリメチルフェニルスルホニウム
 10 - カンファースルホネート、ジフェニル - 4 - t - ブ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 - ブチル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 - t - ブチル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 - t - ブチルフェニルスルホニ
 ウム p - トルエンスルホネート、ジフェニル - 4 - t - ブチルフェニルスルホニウム - 1
 0 - カンファースルホネート、ジフェニル - 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、ジフェニル - 4 - フルオロ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 - フルオロ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 - フルオロフェニルスルホニウム p - ト
 ルエンスルホネート、ジフェニル - 4 - フルオロフェニルスルホニウム - 10 - カンファ
 ースルホネート、ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウム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、ジフェニル - 4 - ヒドロキシ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 - 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、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、ジフェニル - 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、ジフェニル - 4 - メ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 - メトキシ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 - メトキシフェニルスルホニウム p - トルエンスルホ
 ネート、ジフェニル - 4 - メトキシフェニルスルホニウム - 10 - カンファースルホネ
 ート、ジフェニル - 4 - 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 - t - ブトキシ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 - t - ブトキシフェニルスルホニウム p - トルエン
 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 - 10 - カンファ
 ースルホネート、ビス(4 - フルオロフェニル) - 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、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、ビス(4 - フルオロフェニル) - 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、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、ビス(4 - メトキシ
 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、
 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、トリス

10

20

30

40

50

(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、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 - メトキシフェニル)スルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリス(4 - メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリス(4 - メトキシフェニル)スルホニウム p - トルエンズルホネート、トリス(4 - メトキシフェニル)スルホニウム - 10 - カンファースルホネート等を挙げることができる。

【0097】

ヨードニウム塩の具体例としては、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) p - トルエンズルホネート、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10 - カンファースルホネート、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)ヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(3, 4 - ジメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(3, 4 - ジメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス(3, 4 - ジメチルフェニル)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(3, 4 - ジメチルフェニル)ヨードニウム p - トルエンズルホネート、ビス(3, 4 - ジメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(3, 4 - ジメチルフェニル)ヨードニウム10 - カンファースルホネート、ビス(3, 4 - ジメチルフェニル)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(3, 4 - ジメチルフェニル)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(3, 4 - ジメチルフェニル)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(3, 4 - ジメチルフェニル)ヨードニウムペンタ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 - トルエンズルホネート、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ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4 - ニトロフェニル・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、4 - ニトロフェニル・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、4 - ニトロフェニル・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、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウム p - トルエンズルホネート、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4 - ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10 - カンファースルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)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(3 - ニトロフェニル)ヨードニウム p - トルエンズルホネート、ジ(3 - ニトロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(3 - ニトロフェニル)ヨードニウム10 - カンファースルホネート、4 - メトキシフェニル・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、4 - メトキシフェニル・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、4 - メトキシフェニル・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、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウム p - トルエンズルホネート、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4 - メトキシフェニル・フェニルヨードニウム10 - カンファ-

10

20

30

40

50

スルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)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-クロロフェニル)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-クロロフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、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、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等を挙げることができる。

10

【0098】

チオフェニウム塩の具体例としては、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムN,N'-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等の1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物；1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN,N'-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等の1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物を挙げることができる。

20

30

【0099】

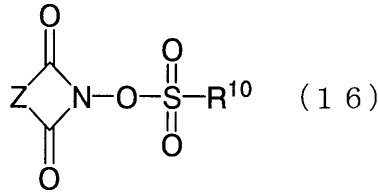
1-3-2.スルホンイミド化合物：

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式(16)で表される化合物を挙げることができる。

40

【0100】

【化 18】



【0101】

上記一般式(16)中、 R^{10} は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の一価の基を示し、Zは、アルキレン基、アリーレン基、アルコキレン基等の二価の基を示す。

10

【0102】

スルホンイミド化合物の具体例としては、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)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-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-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-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)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、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、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)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-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)スクシンイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-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

20

30

40

50

オキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-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)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-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)スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-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-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0103】

1-3-3. ジアゾメタン化合物:

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式(17)で表される化合物を挙げることができる。

【0104】

10

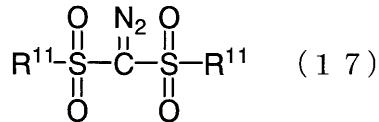
20

30

40

50

【化 19】



【0105】

上記一般式(17)中、 R^{11} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

【0106】

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス(4-t-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル・1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

10

20

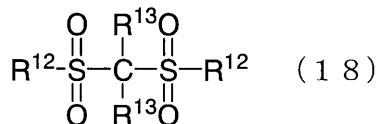
【0107】

1-3-4-ジスルホニルメタン化合物：

ジスルホニルメタン化合物としては、下記一般式(18)で表される化合物を挙げることができる。

【0108】

【化 20】



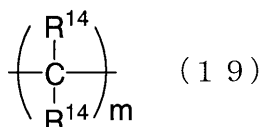
30

【0109】

上記一般式(18)中、 R^{12} は、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を有する1価の基を示し、 R^{13} は、それぞれ独立に、アリール基、水素原子、1価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、又はヘテロ原子を有する1価の有機基を示すか、両方の R^{13} が相互に結合して形成される、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素単環構造又は炭素多環構造を示すか、或いは両方の R^{13} が相互に結合して形成される下記一般式(19)で表される基を示す。

【0110】

【化 21】



40

【0111】

上記一般式(19)中、 R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示すか、或いは両方の R^{14} が相互に結合し、それらが結合している炭素原子と共に形成する炭素単環構造を示し、 m は2~10の整数を示す。

【0112】

50

1 - 3 - 5 . ハロゲン含有化合物 :

ハロゲン化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環指揮化合物等が好ましい。

【 0 1 1 3 】

ハロゲン含有化合物の具体例としては、トリス (2 , 3 - ジブロモプロピル) イソシアヌレート、
 , , - トリブロモメチルフェニルスルホン、トリブロモネオペンチルアルコール、
 2 , 2 - ビス (プロモメチル) - 1 , 3 - プロパンジオール、ペンタエリトリ
 トールテトラプロマイド、2 - (プロモメチル) - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1 , 3 -
 プロパンジオール、ヘキサブロモヘキサン、ヘキサブロモヘプタン、ヘキサブロモシクロ
 ドデカン、テトラブロモ - o - クレゾール、テトラブロモビスフェノール A ビスヒドロキシ
 シエチルエーテル、2 , 4 - ジブロモ - 2 , 4 - ジメチル - 3 - ペンタノンなどの臭素化
 合物、ペンタエリトリールテトラクロライド、フェニル - ビス (トリクロロメチル) -
 s - トリアジン、メトキシフェニル - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、ナフ
 チル - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジンなどの (トリクロロメチル) - s - ト
 リアジン誘導体や、1 , 1 - ビス (4 - クロロフェニル) - 2 , 2 , 2 - トリクロロエタ
 ンなどの塩素化合物、ヘキサヨードヘキサン、p - ジヨードベンゼンなどのヨウ素化合物
 等を挙げるができる。

10

【 0 1 1 4 】

1 - 3 - 6 . スルホン化合物 :

スルホン化合物としては、例えば、
 - ケトスルホン、
 - スルホニルスルホン、これ
 らの
 - ジアゾ化合物等を挙げるができる。

20

【 0 1 1 5 】

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシル
 スルホン、ビス (フェニルスルホニル) メタン、4 - トリスフェナシルスルホン等を挙げ
 ることができる。

【 0 1 1 6 】

1 - 3 - 7 . スルホン酸エステル化合物 :

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアル
 キルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げる
 ことができる。

30

【 0 1 1 7 】

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガノールト
 リストリフレート、ピロガノールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル - 9 ,
 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、
 - メチロールベンゾイントシレ
 ート、
 - メチロールベンゾインオクタンスルホン酸エステル、
 - メチロールベンゾイン
 トリフルオロメタンスルホン酸エステル、
 - メチロールベンゾインドデシルスルホン酸
 エステル等を挙げるができる。

【 0 1 1 8 】

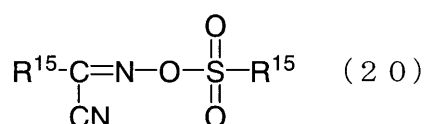
1 - 3 - 8 . オキシムスルホネート化合物 :

オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式 (20) で表される化合物
 を挙げるができる。

40

【 0 1 1 9 】

【 化 2 2 】



【 0 1 2 0 】

上記一般式 (20) 中、R¹⁵ は、それぞれ独立に、置換されていても良い直鎖状、分
 岐状、若しくは環状アルキル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良

50

いヘテロアリール基、又は置換されていても良いアラルキル基を示す。

【0121】

オキシムスルホネート化合物の具体例としては、 -(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、 -(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、 $\text{-(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)}$ - フェニルアセトニトリル、 $\text{-(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)}$ - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 -(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、 $\text{-(プロピルスルホニルオキシイミノ)}$ - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 -(メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - プロモフェニルアセトニトリル等を挙げることができる。

10

【0122】

上述の酸発生剤(C)は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いることができる。

【0123】

上述の酸発生剤(C)のなかでも、オニウム塩、スルホン酸イミドが好ましく、オニウム塩が更に好ましく、フェノール性水酸基含有オニウム塩が特に好ましい。

【0124】

フェノール性水酸基含有オニウム塩の具体例としては、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、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、ジフェニル - 4 - ヒドロキシ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 - 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、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、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、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、ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 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、ビス(4 - メトキシフェニル) - 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、トリス(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を挙げることができる。

20

【0125】

また、フェノール性水酸基含有オニウム塩は、その他のオニウム塩と混合して用いることにより、感度、解像度、欠陥性のバランスに優れたレジストを得ることができる。この場合、フェノール性水酸基含有オニウム塩の含有割合は、酸発生剤(C)全量に対して20 ~ 80質量%であることが好ましい。

30

【0126】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物中、酸発生剤(C)の含有割合としては、アレーン系化合物(A)100質量部に対して、通常、0.1 ~ 20質量部であり、0.5 ~ 15質量部であることが好ましく、1 ~ 10質量部であることが更に好ましい。酸発生剤(C)の含有割合が、0.1質量部未満であると、レジストとしての解像度が低下する傾向にある。一方、酸発生剤(C)の含有割合が、20質量部超であると、レジストパターン形成時のパターン表面の荒れが顕著になる傾向にある。

40

【0127】

1 - 4 . 酸拡散制御剤(D) :

酸拡散制御剤(D)は、例えば、放射線照射により酸発生剤(C)から生じた酸が拡散するのを抑制し、非放射線照射領域におけるアレーン系化合物(A)の架橋反応等好ましくない化学反応が起こるのを防ぐ作用を有する成分である。

【0128】

酸拡散制御剤(D)としては、例えば、窒素原子含有塩基性化合物、塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物等の放射分解性塩基化合物を挙げることができる。

【0129】

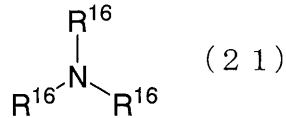
1 - 4 - 1 . 含窒素化合物 :

50

含窒素化合物としては、例えば、下記一般式(21)で表される窒素原子を1個有する化合物(以下、「含窒素化合物(I)」と記載する。)、窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」と記載する。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物又は重合体(以下、これらをまとめて、「含窒素化合物(III)」と記載する。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0130】

【化23】



10

【0131】

上記一般式(21)中、R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。なお、前記アルキル基、アリール基、及びアラルキル基はヒドロキシ基等の官能基で置換されていても良い。

【0132】

含窒素化合物(I)の具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリエタノールアミン、ジメチル-n-ドデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

20

【0133】

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

30

40

【0134】

含窒素化合物(III)の具体例としては、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0135】

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

【0136】

50

ウレア化合物の具体例としては、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0137】

前記含窒素複素環化合物の具体例としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、2,2',2''-トリピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

10

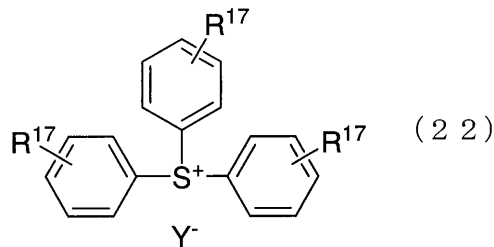
【0138】

1-4-2. 放射分解性塩基化合物：

放射分解性塩基化合物としては、下記一般式(22)及び(23)で表される化合物を挙げることができる。

【0139】

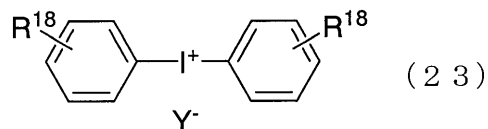
【化24】



20

【0140】

【化25】



30

【0141】

上記一般式(22)及び(23)中、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を示し、 Y^- は水酸化物イオン、サリチレートイオン、 $R^{19}COO^-$ (R^{17} は炭素数1~10のアルキル基、アリール基、又はアルキルアリール基)を示す。

【0142】

放射分解性塩基化合物の具体例としては、トリフェニルスルホニウムヒドロオキシド、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-t-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート等を挙げることができる。なお、これらの放射分解性塩基化合物は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いることができる。

40

【0143】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物中、酸拡散制御剤(D)の含有割合としては、アレーン系化合物(A)100質量部に対して、通常、0.001~15質量部であり、0.005~10質量部であることが好ましく、0.01~5質量部であることが更に好ましい。酸拡散制御剤(D)の含有割合が、15質量部超であると、レジストとしての感度が著しく低下する傾向がある。一方、酸拡散制御剤(D)の含有割合が、0.001質量

50

部以下であると、プロセスの条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【 0 1 4 4 】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、酸拡散制御剤（D）を配合することにより、貯蔵安定性及びレジストとしての解像度が更に向上するとともに、放射線照射から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。また、パターン上部から下部にかけての溶解性のばらつきを抑制することが可能となり、特にパターン上部のブリッジングやパターン下部の溶け残りを抑制することができる。

【 0 1 4 5 】

1 - 5 . 溶剤（E）：

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、全固形分濃度が、好ましくは5～50質量%となるように、溶剤（E）を含むものである。上述の各構成成分を混合した組成物混合液は、例えば、孔径200nm程度のメンブランフィルターで濾過することによって、組成物溶液として調製され、基板上に塗布される。

【 0 1 4 6 】

溶剤（E）の具体例としては、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プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ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、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、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、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、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチルの如き他のエステル類；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。これらの溶剤（E）は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いることができる。

【 0 1 4 7 】

1 - 6 . その他の添加剤：

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、上述の添加剤の他にも、例えば、界面活性剤、増感剤等のその他の添加剤を含んでいても良い。

【 0 1 4 8 】

（界面活性剤）

界面活性剤は、レジストとしての塗布性、現像性等を向上させる作用を有する成分である。

【 0 1 4 9 】

界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下商品名で、KP341（信越化学工業社製）、ポリフローNo.7

10

20

30

40

50

5, 同 No. 95 (共栄社化学社製)、エフトップ EF301, 同 EF303, 同 EF352 (トーケムプロダクツ社製)、メガファックス F171, 同 F173 (大日本インキ化学工業社製)、フロラード FC430, 同 FC431 (住友スリーエム社製)、アサヒガード AG710, サーフロン S-382, 同 SC-101, 同 SC-102, 同 SC-103, 同 SC-104, 同 SC-105, 同 SC-106 (旭硝子社製) 等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いることができる。

【0150】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物中、界面活性剤の含有割合としては、アレーン系化合物(A)100質量部に対して、通常、2質量部以下である。

10

【0151】

(増感剤)

増感剤は、レジストとしての感度を向上させる作用を有する成分である。

【0152】

増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等を挙げることができる。これらの増感剤は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いることができる。

【0153】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物中、増感剤の含有割合としては、アレーン系化合物(A)100質量部に対して、50質量部以下であることが好ましい。

20

【0154】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、上述の添加剤以外にも、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等の添加剤を含んでいても良い。

【0155】

2. ネガ型化学増幅型レジスト

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、ネガ型化学増幅型レジスト用の材料として好適に用いることができる。

【0156】

ネガ型化学増幅型レジストにおいては、放射線照射により感放射線性の酸発生剤(C)から発生した酸の作用によって、酸架橋剤(B)に求電子部位が生成し、生成した求電子部位がアレーン系化合物(A)中の極性基、例えば、ヒドロキシル基に求電子攻撃し、架橋反応が起こる。その結果、レジストの放射線照射領域のアルカリ現像液に対して不溶化又は難溶化する一方、非放射線照射領域はアルカリ現像液によって溶解、除去される。これにより、放射線照射領域がレジストパターンの凸状部を形成するネガ型レジストパターンが得られる。

30

【0157】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、まず、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等、適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト皮膜を形成する。形成されたレジスト皮膜は、必要に応じて予め加熱処理(以下、「PB(Pre-Bake)」と記載する。)を行い、塗膜中の溶媒を揮発させても良い。PBの加熱条件としては、第一のポジ型感放射線性樹脂組成物の配合組成によって適宜選択されるが、通常、30~200 で30~120秒であり、50~150 で40~100秒であることが好ましい。

40

【0158】

次に、前記レジスト皮膜に、所定のレジストパターンを形成するようにマスクを介して放射線照射する。照射に使用される放射線としては、例えば、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、F₂エキシマレーザー(波長157nm)、EUV(極紫外線、波長13nm等)等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用することができるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。また

50

、放射線照射量等の照射条件は、ネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0159】

次いで、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処理（以下、「PEB（Post-Exposure Bake）」と記載する。）を行うことが好ましい。PEBにより、放射線照射領域における架橋反応を円滑に進行させることができる。PEBの加熱条件としては、ネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成によって適宜選択されるが、通常、30～200 で30～120秒であり、50～170 で40～100秒であることが好ましい。

【0160】

ネガ型感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこと、又は環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト皮膜上に保護膜を設けること、或いはこれらの技術を併用することもできる。

【0161】

最後に、放射線照射されたレジスト皮膜を、アルカリ現像液を用いて現像することにより、所定のレジストパターンが形成される。

【0162】

アルカリ現像液の好適例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。これらのアルカリ性化合物は一種単独で、又は二種以上を混合して用いても良い。

【0163】

現像液中のアルカリ性化合物の濃度は、通常、10質量%以下である。アルカリ性化合物の濃度が10質量%超であると、放射線照射領域も現像液に溶解するおそれがある。

【0164】

また、現像液には、有機溶媒を添加することもできる。有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類の他、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。なお、これらの有機溶媒は一種単独で、又は二種以上を混合して用いても良い。

【0165】

現像液中の有機溶媒の使用割合は、アルカリ性水溶液100体積部に対して、100体積部以下であることが好ましい。前記有機溶媒の使用割合が100体積部超であると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなる場合がある。また、現像液には、更に界面活性剤等を適量添加しても良い。

【実施例】

【0166】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法、及び諸特性の評価方法を以下に示す。

【0167】

[ゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）]：

10

20

30

40

50

以下に示す条件で分析を行った。

システム：東ソー社製、型番「HLC-8220」

検出器：型番「HLC-8200」、内蔵RI・UV-8200(280nm)

カラムオープン温度：40

サンプルポンプ：流速0.600mL/min、ポンプ圧14.5mPa

リファレンスポンプ：流速0.600mL/min、ポンプ圧2.5mPa

カラム：昭和電工社製、商品名「Shodex Asahipak GF-510 HQ」+商品名「GF-310 HQ」×2

ガードカラム：昭和電工社製、商品名「Shodex Asahipak GF-1 G 7B」

10

【0168】

[¹H-NMR]：

日本電子社製の型番「JMN-ECA-600」(600MHz)を使用してスペクトルを測定した。

【0169】

[IR]：

Thermo ELECTRON社製の型番「NICOLET 380 FT-IR」を使用してスペクトルを測定した。

【0170】

[熱重量/示差熱同時分析(TG-DTA)]：

20

Seiko社製の商品名「EXSTAR6000 TG/DTA 6200」を使用し、窒素気流下で昇温速度：10/min、温度：80~600の条件下で測定した。

【0171】

[溶解度の測定]：

2mgの各種化合物を2mLの溶媒中に入れて攪拌した後、以下に示す基準に従って溶解度を評価した。

「++(可溶)」：溶液の着色が観察され、室温で化合物が溶解して残存しない状態

「+(可溶)」：溶液の着色が観察され、加熱状況下で化合物が溶解して残存しない状態

「+- (一部可溶)」：溶液の着色が観察されるとともに、化合物が溶解せずに一部残存した状態

30

「-(不溶)」：溶液の着色が観察されず、化合物が残存した状態

【0172】

[感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)]：

150nmの1L1Sパターンを与えるマスクを用いて形成したレジストパターンにおいて、150nmの1L1Sパターンが形成される際の露光量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)を最適露光量とし、この最適露光量を感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)として評価した。ライン部の線幅及び隣り合う2つのライン部の間(スペース部)の距離の測定は、走査型電子顕微鏡(「S-9380」、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いた。

【0173】

40

なお、本明細書中、「150nmの1L1Sパターン」とは、ライン部の線幅が150nmであり、隣り合う2つのライン部の間(スペース部)の距離が150nmであるレジストパターン、所謂ライン・アンド・スペースパターンのことをいう。

【0174】

[解像度(nm)]：

ライン・アンド・スペースパターン形成において、最適露光量で形成されうるラインパターンのうち線幅が最も小さい(狭い)ラインパターンの線幅(nm)を解像度として評価した。

【0175】

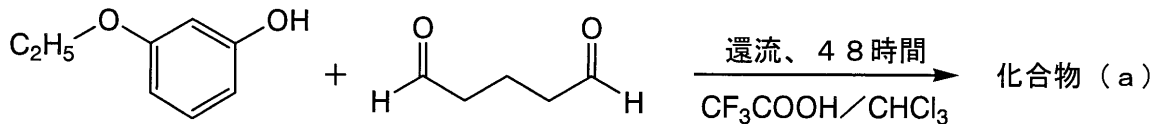
(合成例1) アレーン系化合物(A)(化合物(a))の合成

50

3-エトキシフェノール 1.1 g (8.0 mmol) をクロロホルム 10 mL に溶解させた後、トリフルオロ酢酸 15.35 g (10 mL、134 mmol) を添加して攪拌した。氷浴で十分に冷却した後、1,5-ペンタンジアルの 50% 水溶液 4 g (20 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下終了後、48 時間還流した。反応終了後、20 倍量のメタノールに反応簿液を注いで攪拌し、次いで、しばらく静置した。上澄みを除去するとともに新たなメタノールを添加して再度攪拌した。上澄みの除去、メタノールの添加、及び攪拌のサイクルを 3 回繰り返した後、メンブランフィルターで析出物を濾過し、デシケーター内で減圧乾燥した。次いで、60 °C で 24 時間乾燥することにより、5.2 g の化合物 (a) を得た (収率: 74%)。なお、反応式を以下に示す。また、予想される化合物 (a) の構造を下記式 (a) に示す。

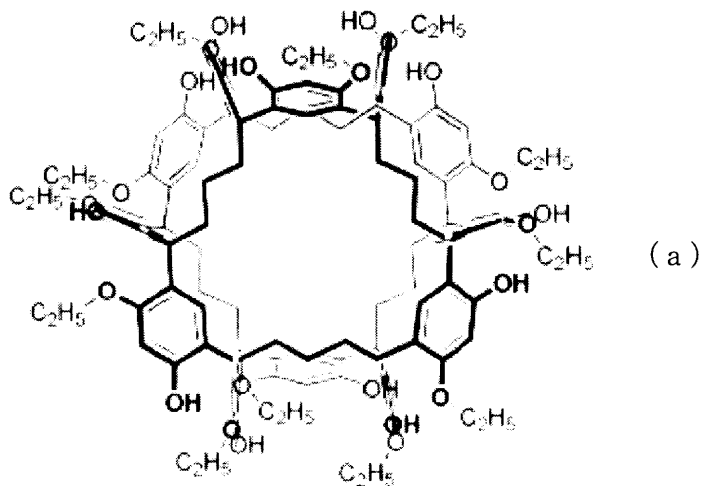
【0176】

【化26】



【0177】

【化27】



【0178】

得られた化合物 (a) のゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) による分析結果を図 1 に示す。図 1 に示すように、メインシグナルの溶出時間は約 33 分であり、ポリスチレンを基準物質として見積もった分子量は 2046、及び分子量分布は 1.01 であった。

【0179】

得られた化合物 (a) 40 mg を DMSO-d₆ 0.5 mL に溶解させ、フィルターで濾過した後、核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) を測定した。測定結果を図 2 に示す。図 2 に示すように、芳香族環のプロトン数を 24 と仮定したところ、それぞれのプロトンの積分値は予想される構造 (上記式 (a)) に近似した値となった。なお、核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) の帰属結果を以下に示す。

【0180】

[¹H-NMR] (ppm):

0.48 - 2.37 (m, 72 H, Ha, Hb, Hh, Hi, Hj)、3.45 - 4.09 (m, 24 H, Hg)、4.09 - 4.65 (m, 12 H, Hc)、5.87 - 7.48 (m, 24 H, He, Hd)、7.75 - 9.64 (m, 12 H, Hf)

【0181】

得られた化合物 (a) の赤外吸収スペクトル (IR、KBr 法) の測定結果を図 3 に示す。なお、図 3 中、 ν_{OH} (3405.9 cm⁻¹)、 ν_{C-H} (aliphatic) (2930.8 cm⁻¹)、 ν_{C-H} (ethoxy) (2861.1 cm⁻¹)、 ν_{C-O}

10

20

30

40

50

= C (a r o m a t i c) (1 6 1 9 . 1 c m ⁻¹、 1 5 8 7 . 8 c m ⁻¹)、 及 び
 O - (e s t e r) (1 2 3 3 . 0 c m ⁻¹、 1 1 0 1 . 2 c m ⁻¹) にそれぞれ帰属され得る吸収 (シグナル) を観察することができる。

【 0 1 8 2 】

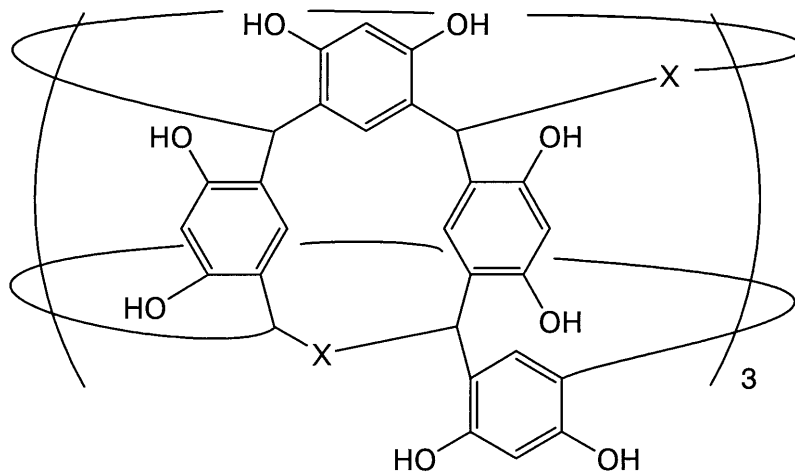
得られた化合物 (a) の熱重量 / 示差熱同時分析 (T G - D T A) の測定結果を図 4 に示す。図 4 に示す結果から、 $T_d (5 \%) = 3 6 2 . 9$ 、 $T_d (1 0 \%) = 3 7 2 . 9$ であると判明した。

【 0 1 8 3 】

また、得られた化合物 (a) 及び下記式 (2 4) で表される化合物 (N o r i a ; 但し、下記式 (2 4) 中、X = プロピレン基) の各種溶媒に対する溶解度の測定結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 8 4 】

【 化 2 8 】



(2 4)

10

20

【 0 1 8 5 】

【表 1】

溶媒	化合物(a)	Noria
水	—	—
ジメチルスルホキシド	++	++
ジメチルアセトアミド	++	++
N, N-ジメチルホルムアミド	++	++
アセトニトリル	—	+
メタノール	—	—
2-プロパノール	—	+-
1, 4-ジオキサン	—	+-
テトラヒドロフラン	+	++
アセトン	+	++
メチルエチルケトン	+	++
o-ジクロロベンゼン	+	++
酢酸エチル	—	+-
乳酸エチル	++	+-
ジエチルエーテル	—	—
クロロホルム	+-	++
アニソール	++	+-
PGMEA* ¹	++	++
PGME* ²	++	+-
クロロベンゼン	+-	+
トルエン	++	+-
シクロヘキサノン	++	++
n-ヘキサン	—	—
ジグリム	++	+-
TMAH* ³ 2. 38%水溶液	++	++
TMAH* ³ 5%水溶液	++	++
Na ₂ CO ₃ 2. 5%水溶液	—	—

* 1: プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート

* 2: プロピレングリコール モノメチルエーテル

* 3: テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

【 0 1 8 6 】

(実施例 1) ネガ型感放射線性樹脂組成物の調製

アレーン系化合物 (A)、酸架橋剤 (B)、酸発生剤 (C)、酸拡散制御剤 (D)、及び溶剤 (E) を、下記表 2 に示す仕込み量にて混合した。得られた混合液を、孔径 200 nm のメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液 (1) を調製した。なお、ネガ型感放射線性樹脂組成物の調製に用いた原料化合物を、以下に記載する。

【 0 1 8 7 】

10

20

30

40

【表 2】

	アレーン系化合物(A)		酸架橋剤(B)		酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(E)		組成物溶液
	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	
実施例1	A-1	100	B-1	15	C-1	10	D-1	2.5	E-1	5400	(1)
実施例2	A-1	100	B-2	15	C-1	10	D-1	2.5	E-1	5400	(2)
実施例3	A-1	100	B-1	15	C-2	10	D-1	2.5	E-1	5400	(3)
実施例4	A-1	100	B-1	15	C-2	10	D-2	2.5	E-1	5400	(4)
実施例5	A-1	100	B-1	15	C-2	10	D-3	2.5	E-1	5400	(5)

10

【0188】

アレーン系化合物(A) :

(A-1) : 前記式(a)で表される、合成例1で得られた化合物(a)

【0189】

酸架橋剤(B) :

(B-1) : N, N, N, N - テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル

(B-2) : 1, 3, 5 - トリス(- ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン

【0190】

酸発生剤(C) :

(C-1) : 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

(C-2) : 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

【0191】

酸拡散制御剤(D) :

(D-1) : ジメチル - n - ドデシルアミン

(D-2) : トリフェニルスルホニウムサリチレート

(D-3) : 2 - フェニルベンズイミダゾール

【0192】

溶剤(E) :

(E-1) : シクロヘキサノン

【0193】

(実施例2~5) ネガ型感放射線性樹脂組成物の調製

上記表2に示す仕込み量としたこと以外は、実施例1と同様にして組成物溶液(2)~(5)を調製した。

【0194】

(実施例6) ネガ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストの性能評価

まず、「CLEAN TRACK ACT8」(東京エレクトロン社製)を用いて、シリコンウェハ-上に実施例1で得られた組成物溶液(1)をスピコートし、下記表3に示す条件にてPBを行い、膜厚60nmのレジスト皮膜を得た。

【0195】

次いで、得られたレジスト皮膜に、簡易型電子線描画装置(日立製作所社製、型式「HL800D」、出力:50KeV、電流密度:5.0A/cm²)を用いて、150nmの1L1Sパターンを与えるマスクを介して、電子線を照射した。照射後、下記表3に示す条件でPEBを行った。次いで、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシ

50

ド水溶液を用いて、23 で1分間パドル法により現像した後、純水で水洗・乾燥して、レジストパターンを形成した。

【0196】

得られたレジストパターンについて、感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 及び解像度 (nm) を評価した。その結果を下記表3に示す。

【0197】

【表3】

	組成物 溶液	PB条件		PEB条件		感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)
		温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)		
実施例6	(1)	110	90	130	90	42.0	70
実施例7	(2)	110	90	130	90	43.0	70
実施例8	(3)	110	90	130	90	40.0	70
実施例9	(4)	110	90	130	90	35.0	70
実施例10	(5)	110	90	130	90	38.0	70

10

20

【0198】

(実施例7~10) ネガ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストの性能評価

上記表3に示す組成物溶液及びPB・PEB条件としたこと以外は、実施例6と同様にしてレジストの性能を評価した。

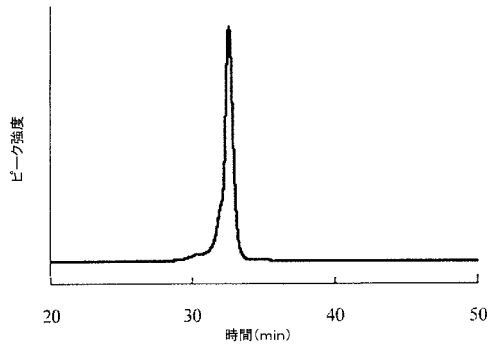
【産業上の利用可能性】

【0199】

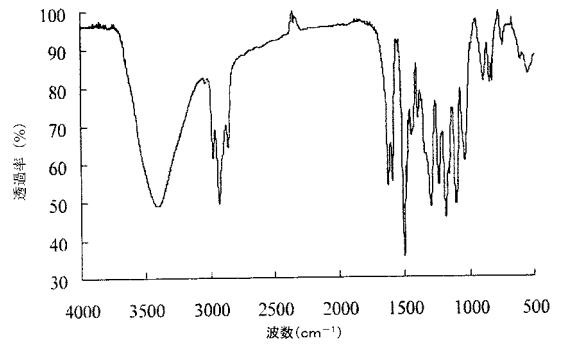
本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、EB(電子線)又はEUV(極紫外線)に有効に感応し、ラフネス、エッチング耐性、及び感度に優れ、高精度な微細パターンを安定して形成することのできる化学増幅型のネガ型レジスト膜の材料として好適に用いることができる。

30

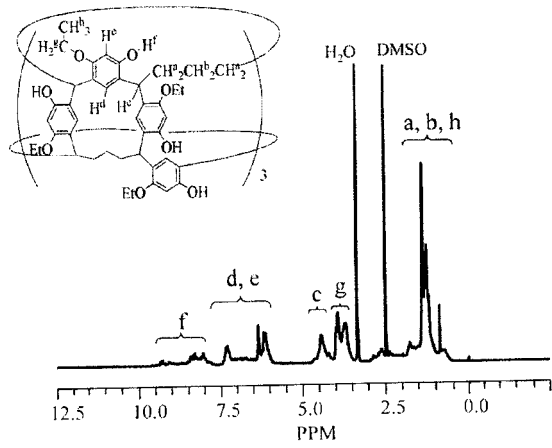
【 図 1 】



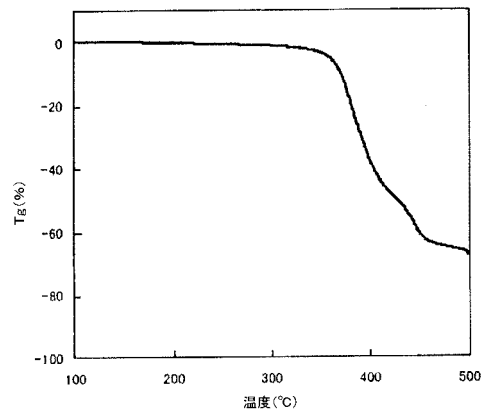
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 下川 努
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 甲斐 敏之
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 丸山 研
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 国際公開第2005/075398(WO, A1)
特開2009-196904(JP, A)
特開2009-215227(JP, A)
国際公開第2009/022540(WO, A1)
国際公開第2008/084786(WO, A1)
特開2008-280269(JP, A)
特開2009-046395(JP, A)
特開2009-173623(JP, A)
国際公開第2009/060869(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18