明　細　書

発明の名称 ： レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト組成物、及び当該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] これまでの一般的なレジスト材料は、アモルファス薄膜を形成可能な高分子系材料である。例えば、ポリメチルメタクリレート、酸解離性反応基を有するポリヒドロキシスチレン又はポリアルキルメタクリレート等の高分子レジスト材料の溶液を基板上に塗布することにより作製したレジスト薄膜に紫外線、遠紫外線、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線などを照射することにより、４５～１００ｎｍ程度のラインパターンを形成している。

[0003] しかしながら、高分子系レジストは分子量が１万～１０万程度と大きく、分子量分布も広いため、高分子系レジストを用いるリソグラフィでは、微細パターン表面にラフネスが生じ、パターン寸法を制御することが困難となり、歩留まりが低下する。従って、従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。より微細なパターンを作製するために、種々の低分子量レジスト材料が提案されている。

[0004] 例えば、低分子量多核ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物（特許文献１及び特許文献２参照）が提案されている。

[0005] 高耐熱性を有する低分子量レジスト材料の候補として、低分子量環状ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物（特許文献３及び非特許文献１参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－３２６８３８号公報

特許文献2：特開２００８－１４５５３９号公報

特許文献3：特開２００９－１７３６２３号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ｔ．Ｎａｋａｙａｍａ，Ｍ．Ｎｏｍｕｒａ，Ｋ．Ｈａｇａ，Ｍ．Ｕｅｄａ：Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊｐｎ．，７１，２９７９（１９９８）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献１及び２に記載の技術では、得られる組成物の耐熱性が十分ではなく、得られるレジストパターンの形状が悪くなるという欠点がある。また、特許文献３及び非特許文献１に記載の技術では、半導体製造プロセスに用いられる安全溶媒に対する溶解性が低い、感度が低い、及び得られるレジストパターン形状が悪い等の問題点がある。このように、従来技術で得られる低分子量レジスト材料には依然として改良の余地がある。

[0009] 本発明は、上記の従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであり、耐熱性に優れ、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ良好なレジストパターン形状を付与できるレジスト組成物、及び当該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

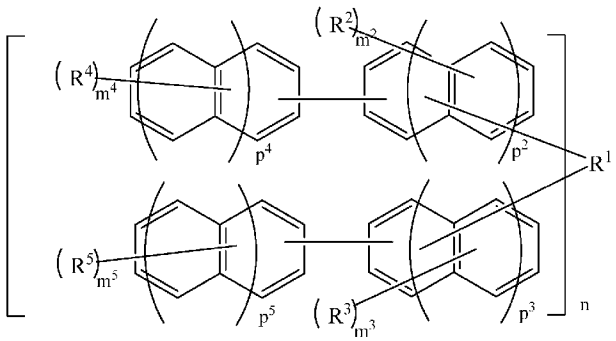
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造を有する化合物を含むレジスト組成物とすることで、耐熱性に優れ、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ、良好なレジストパターン形状を付与できることを見出し、本発明を完成するに到った。すなわち、本発明は次のとおりである。

［１］

下記式（１）で表される化合物を含む、レジスト組成物。

[化1]



（1）

（式（１）中、Ｒ[1]は、炭素数１～３０の２ｎ価の基であり、Ｒ[2]～Ｒ[5]は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基であり、ここで、Ｒ[4]の少なくとも１つ及び／又はＲ[5]の少なくとも１つは、水酸基及び／又はチオール基であり、ｍ[2]及びｍ[3]は、各々独立して０～８の整数であり、ｍ[4]及びｍ[5]は、各々独立して０～９の整数であり、ここで、ｍ[4]及びｍ[5]の少なくとも１つは１～９の整数であり、ｎは、１～４の整数であり、ｐ[2]～ｐ[5]は各々独立して０～２の整数である。）

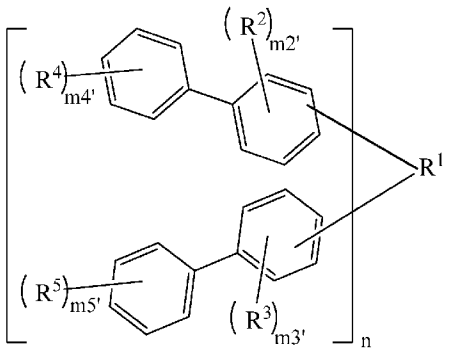
［２］

Ｒ[2]の少なくとも１つ及び／又はＲ[3]の少なくとも１つが水酸基及び／又はチオール基である、［１］に記載のレジスト組成物。

［３］

前記式（１）で表される化合物が、下記式（１ａ）で表される化合物である、［１］又は［２］に記載のレジスト組成物。

[化2]



（１ａ）

（式（１ａ）中、Ｒ[1]～Ｒ[5]及びｎは、前記式（１）で説明したものと同義であり、ｍ[2']及びｍ[3']は各々独立して０～４の整数であり、ｍ[4']及びｍ[5']は各々独立して０～５の整数であり、ここで、ｍ[4']及びｍ[5']の少なくとも１つは１～５の整数である。）

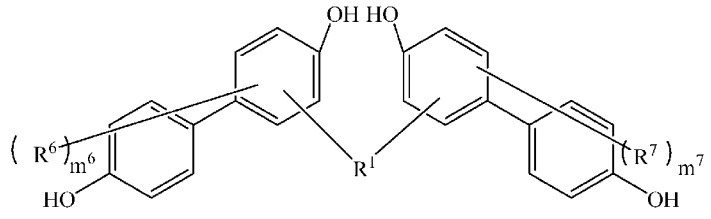
［４］

前記ｎが１であり、前記Ｒ[1]が、Ｒ[A]－Ｒ[B]で表される基であり、ここで、当該Ｒ[A]はメチン基であり、当該Ｒ[B]は炭素数が７以上のアリール基である、［１］～［３］のいずれかに記載のレジスト組成物。

［５］

前記式（１ａ）で表される化合物が、下記式（１ｂ）で表される化合物である、［３］に記載のレジスト組成物。

[化3]



（１ｂ）

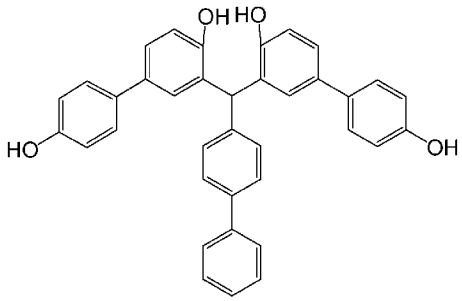
（式（１ｂ）中、Ｒ[1]は前記式（１）で説明したものと同義であり、Ｒ[6]及びＲ[7]は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基であり、ｍ[6]及びｍ[7]は、各々独立して０～７の整数であ

る。）

［６］

前記式（１ｂ）で表される化合物が、下記式（ＢｉＦ－１）で表される化合物である、［５］に記載のレジスト組成物。

[化4]



（ＢｉＦ－１）

［７］

溶媒をさらに含有する、［１］～［６］のいずれかに記載のレジスト組成物。

［８］

酸発生剤をさらに含有する、［１］～［７］のいずれかに記載のレジスト組成物。

［９］

酸架橋剤をさらに含有する、［１］～［８］のいずれかに記載のレジスト組成物。

［１０］

［１］～［９］のいずれかに記載の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と、

形成された前記レジスト膜を露光する工程と、

露光した前記レジスト膜を現像する工程と、

を含む、レジストパターン形成方法。

発明の効果

[0011] 本発明のレジスト組成物を用いることにより、耐熱性に優れ、安全溶媒に

対する溶解性が高く、高感度で、かつ、良好なレジストパターン形状を付与できる。

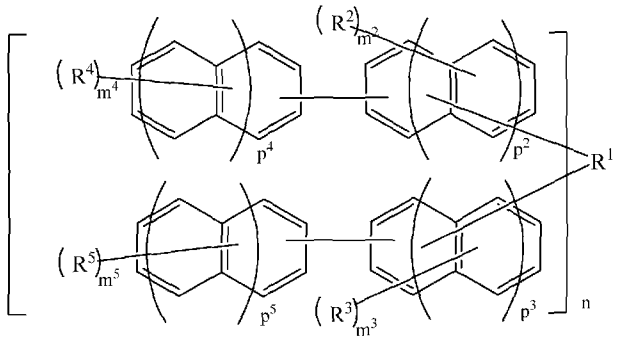
発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態（以下、本実施形態と称する）について説明する。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

[0013] ［レジスト組成物］

本実施形態のレジスト組成物は、下記式（１）で表される化合物（以下、化合物（Ａ）という場合がある）を含む。

[0014] [化5]



（１）

[0015] 上記式（１）中、R^1は、炭素数１～３０の２ｎ価の基である。本実施形態における化合物（Ａ）は、このR^1を介して各々の芳香環が結合した構成を有する。

R^2～R^5は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基及び水酸基からなる群より選択される１価の基である。ここで、R^4の少なくとも１つ及び／又はR^5の少なくとも１つは水酸基及び／又はチオール基である。

m^2及びm^3は、各々独立して０～８の整数であり、m^4及びm^5は、各々独立して０～９の整数である。ここで、m^4及びm^5の少なくとも１つは１～９の整数である。すなわち、m^4及びm^5は同時に０とはならない。

ｎは、１～４の整数である。

p^2～p^5は各々独立して０～２の整数である。

[0016] 上記のように構成されているため、本実施形態のレジスト組成物は、耐熱性に優れ、安全溶媒に対する溶解性が高く、高感度で、かつ、良好なレジストパターン形状を付与できる。すなわち、本実施形態のレジスト組成物は、酸増幅型非高分子系レジスト材料として有用である。

[0017] なお、前記２ｎ価の基とは、ｎ＝１のときには、炭素数１～３０のアルキレン基、ｎ＝２のときには、炭素数１～３０のアルカンテトライル基、ｎ＝３のときには、炭素数２～３０のアルカンヘキサイル基、ｎ＝４のときには、炭素数３～３０のアルカンオクタイル基のことを表す。前記２ｎ価の基としては、例えば、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基又は環式炭化水素基を有するもの等が挙げられる。ここで、前記環式炭化水素基については、有橋環式炭化水素基も含まれる。また、前記２ｎ価の基は炭素数６～３０の芳香族基を有していてもよい。

[0018] 前記２ｎ価の基は、二重結合を有していてもよい。また、該基はヘテロ原子を有していてもよい。

[0019] 本実施形態において、前記ｎが１であり、前記R^1が、R^A-R^Bで表される基であり、ここで、当該R^Aはメチン基であり、当該R^Bは炭素数が７以上のアリール基であることが好ましい。上記の場合、エッチング耐性がより高くなる傾向にあり、レジスト層のさらなる薄膜化が可能になると共にレジストパターンのさらなる微細化が可能となる傾向にある。炭素数が７以上のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、ビフェニル基、ナフタレン基、アントラセン基、ピレン基等が挙げられる。

一方、本実施形態において、耐熱性の観点からは、前記ｎが２～４の整数であることが好ましい。

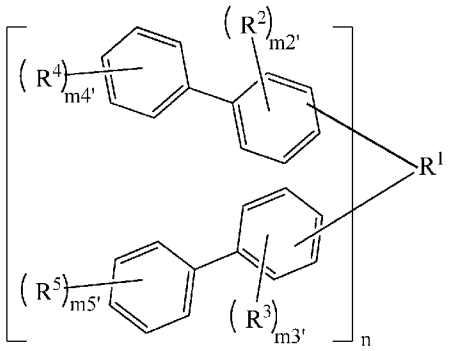
[0020] 上記式（１）で表される化合物は、低分子量ながらも、その高芳香族性骨格により高い耐熱性を有し、高温ベーク条件でも使用可能である。また、低分子量であり、高温ベークが可能なことから高感度であり、良好なレジスト

パターン形状を付与できる。さらには、溶媒溶解性が優れ、厚膜レジスト用途に適しており、レジスト溶液としての保存安定性が良好である。高芳香族性骨格を有しながらも溶媒溶解性が優れる理由としては、以下に限定する趣旨ではないが、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環が単結合で結合しており、溶媒に対する親和性が高いからと推測される。ここで、本実施形態の化合物の分子量としては、５０００以下であることが好ましく、４０００以下がより好ましく、３０００以下がさらに好ましい。なお、上記分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0021] 上記式（１）で表される化合物は、有機溶媒への溶解性の観点から、R^2の少なくとも１つ及び／又はR^3の少なくとも１つが水酸基及び／又はチオール基であることが好ましい。

[0022] 上記式（１）で表される化合物は、原料の供給性の観点から下記式（１ａ）で表される化合物であることがより好ましい。

[0023] [化6]



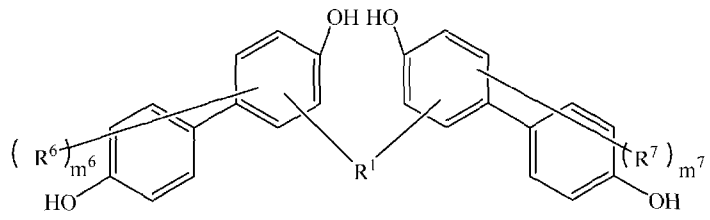
（１ａ）

[0024] 上記式（１ａ）中、R^1～R^5及びｎは、上記式（１）で説明したものと同義である。

$m^{2'}$及び$m^{3'}$は各々独立して０～４の整数であり、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は各々独立して０～５の整数である。ここで、$m^{4'}$及び$m^{5'}$の少なくとも１つは１～５の整数である。すなわち、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は同時に０とはならない。

[0025] また、上記式（１ａ）で表される化合物は、さらなる有機溶媒への溶解性の観点から下記式（１ｂ）で表される化合物であることがさらに好ましい。

[0026] [化7]



（１ｂ）

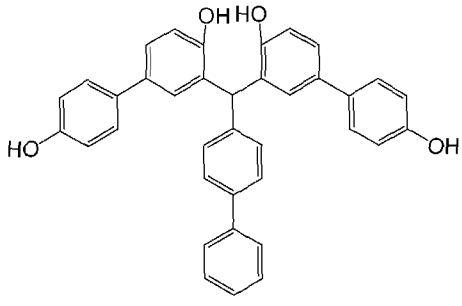
[0027] 上記式（１ｂ）中、Ｒ[1]は、上記式（１）で説明したものと同義である。

Ｒ[6]及びＲ[7]は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基である。

ｍ[6]及びｍ[7]は、各々独立して０～７の整数である。

[0028] 上記式（１ｂ）で表される化合物は、さらなる有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（ＢｉＦ－１）で表される化合物であることがよりさらに好ましい。

[0029] [化8]

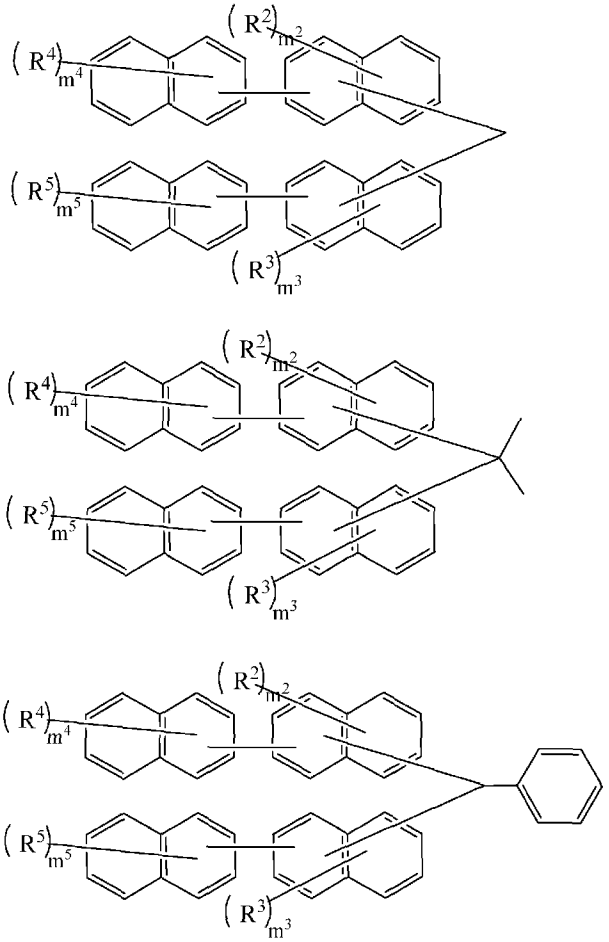


（ＢｉＦ－１）

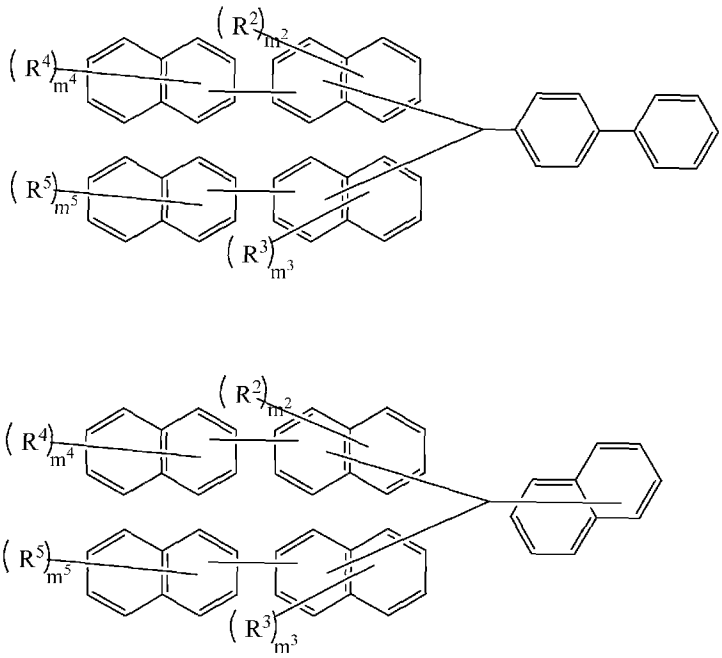
[0030] 上記式（１）で表される化合物の具体例を、以下に例示するが、ここで列挙した限りではない。

[0031]

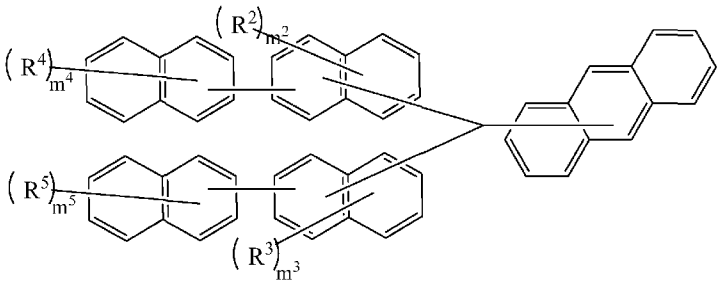
[化9]

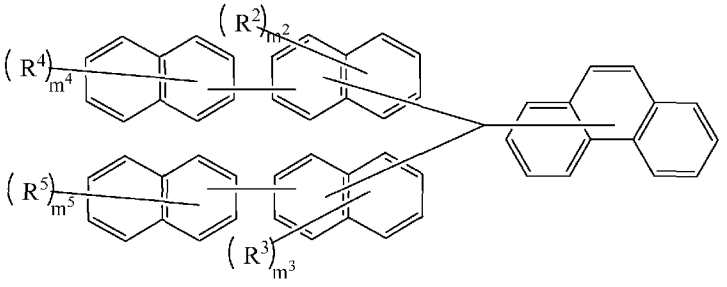


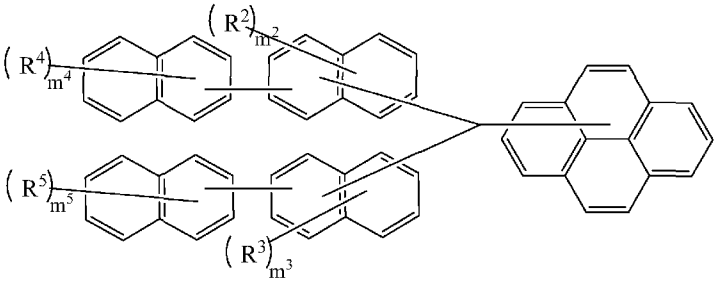
[0032] [化10]



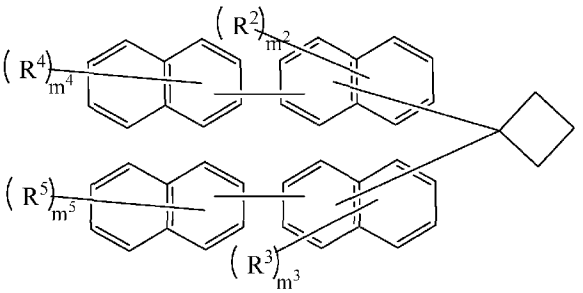
[0033] [化11]

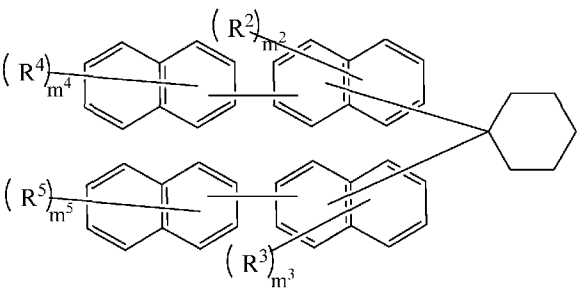




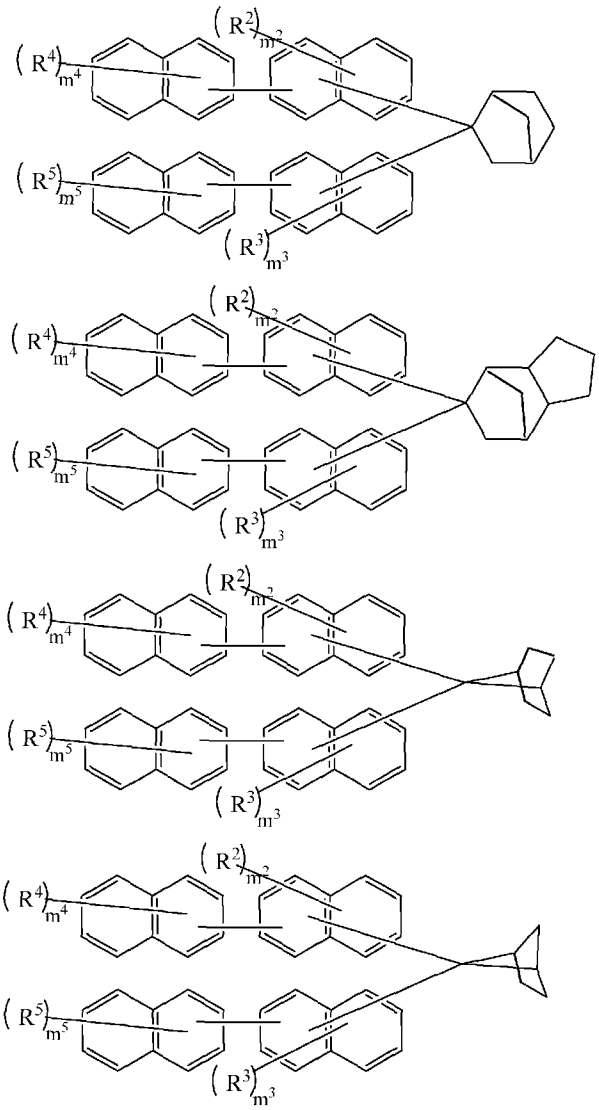


[0034] [化12]



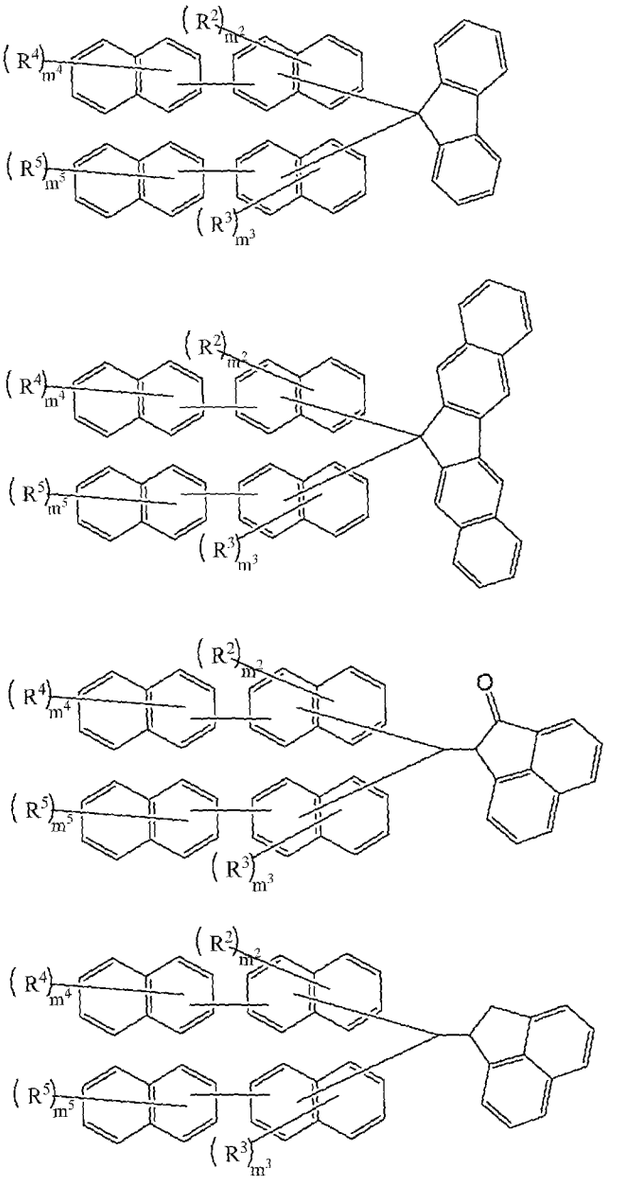


[0035] [化13]



[0036]

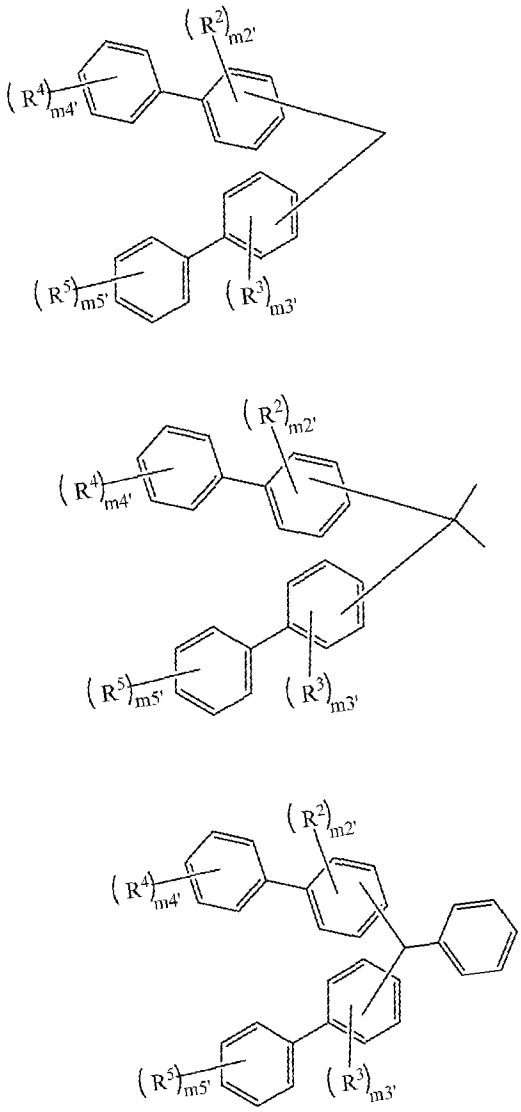
[化14]



[0037] 上記化合物中、R^2～R^5、m^2～m^5は、上記式（１）で説明したものと同義である。

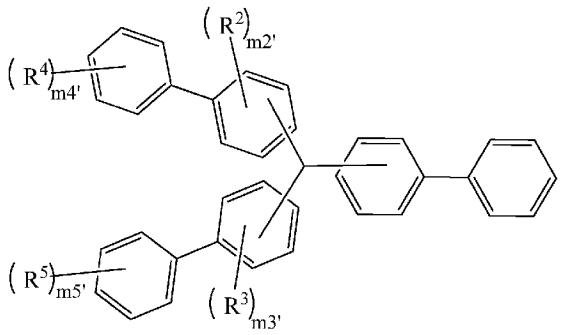
[0038]

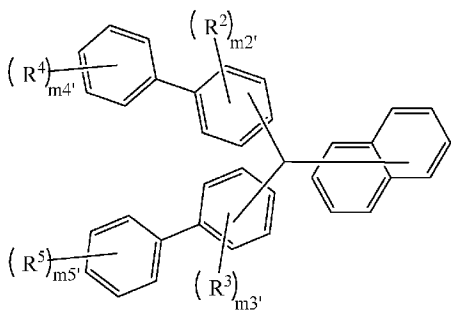
[化15]

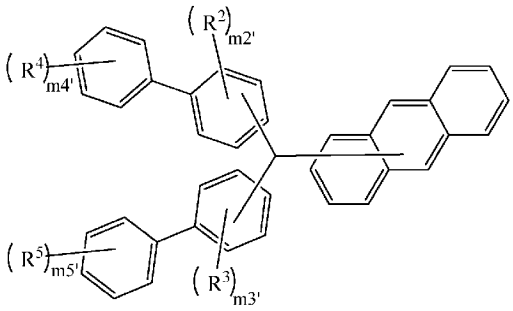


[0039]

[化16]

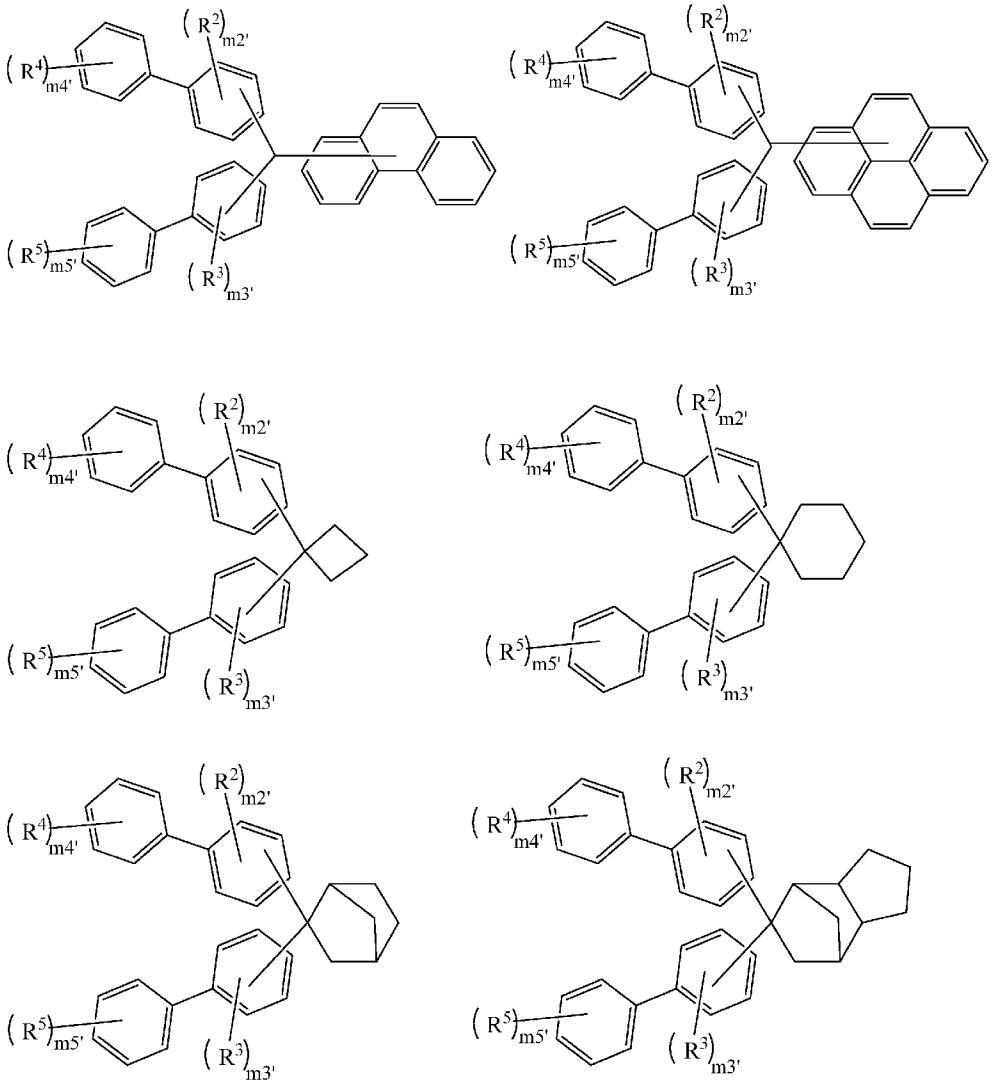






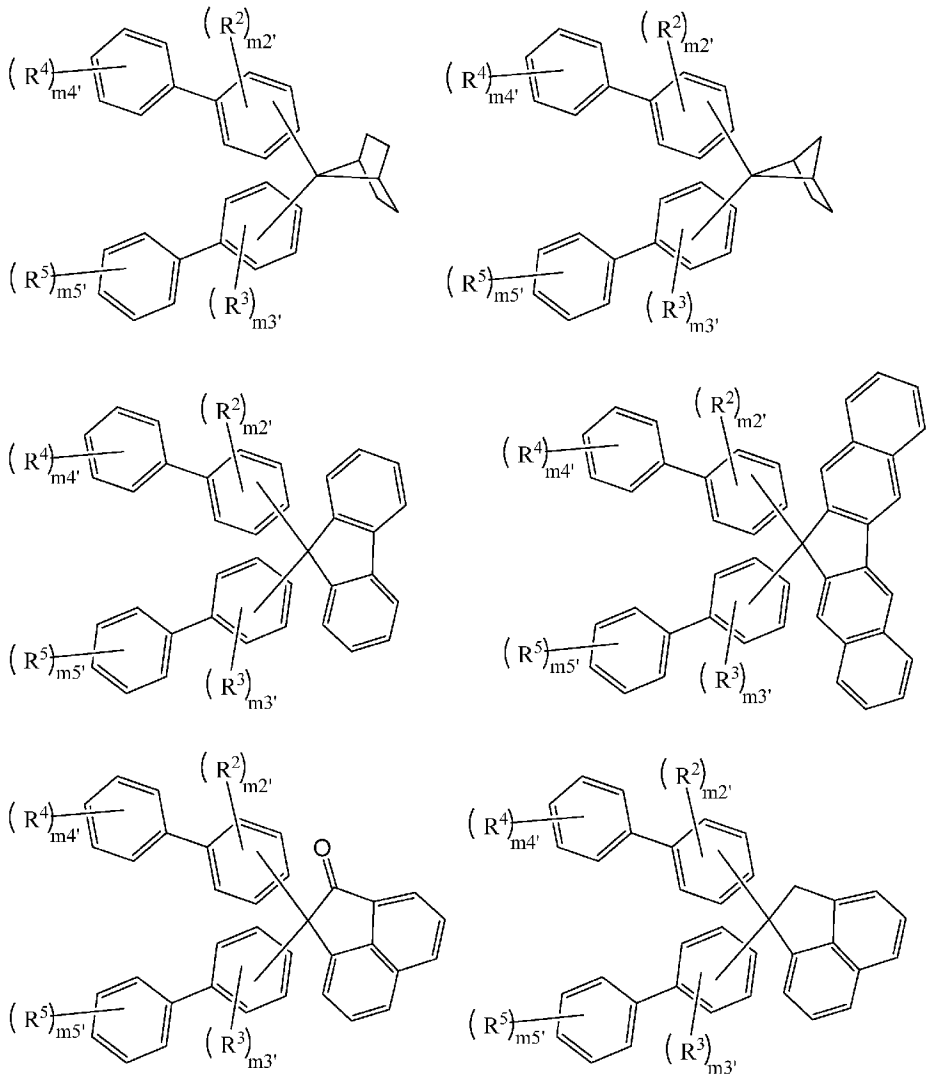
[0040]

[化17]



[0041]

[化18]

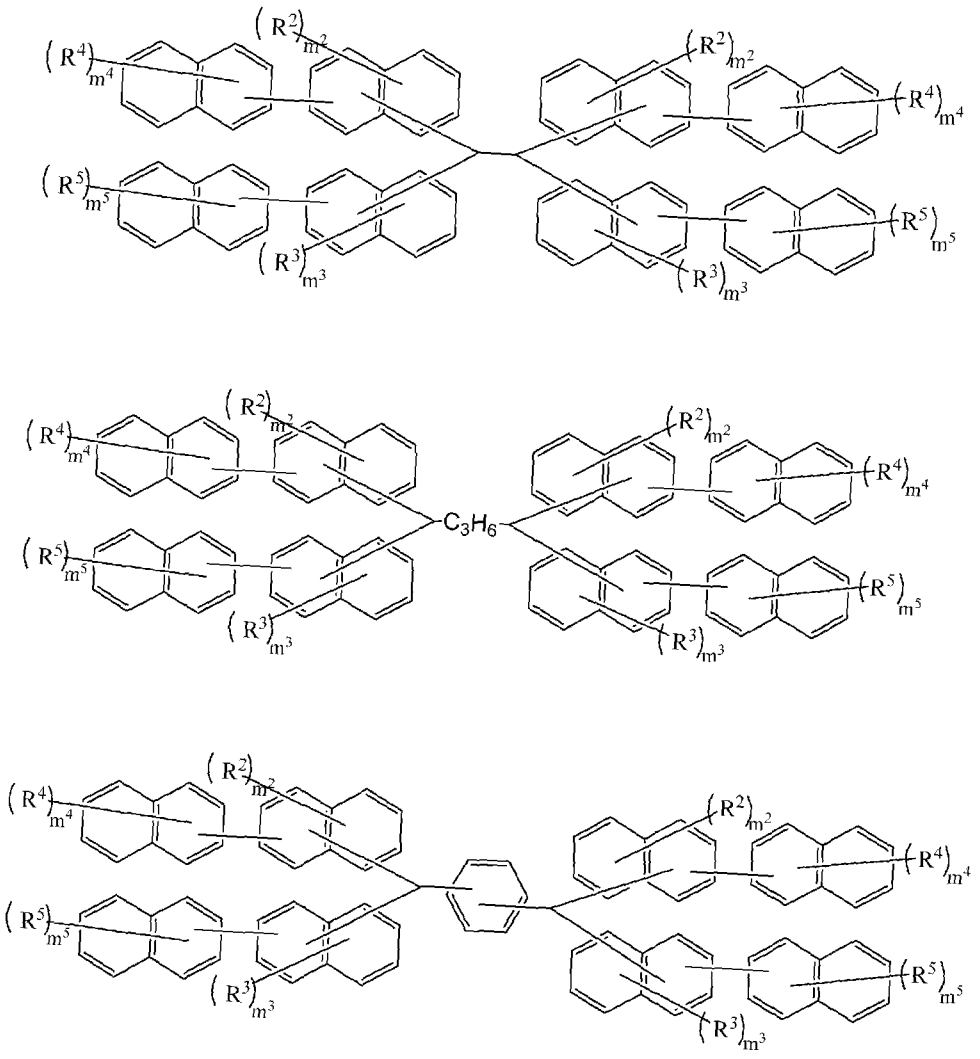


[0042] 上記化合物中、R^2～R^5は、上記式（１）で説明したものと同義である。

$m^{2'}$及び$m^{3'}$は各々独立して０～４の整数であり、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は各々独立して０～５の整数である。ここで、$m^{4'}$及び$m^{5'}$の少なくとも１つは１～５の整数である。すなわち、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は同時に０とはならない。

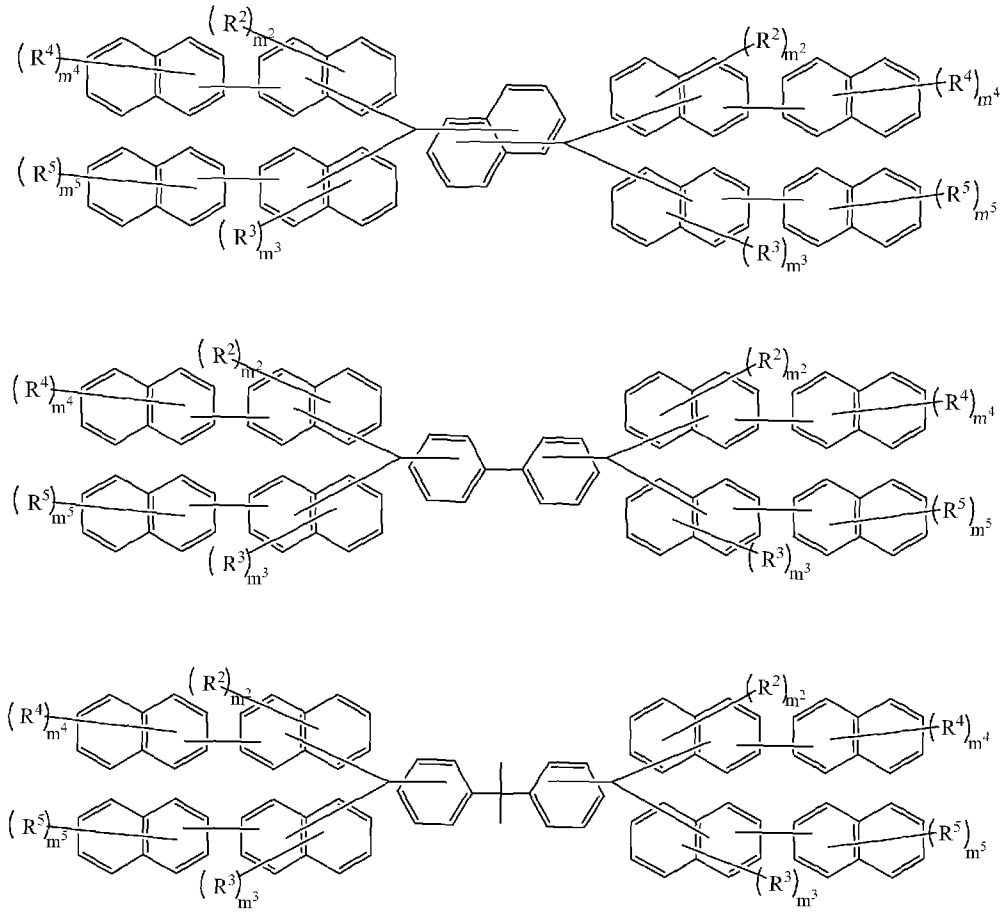
[0043]

[化19]

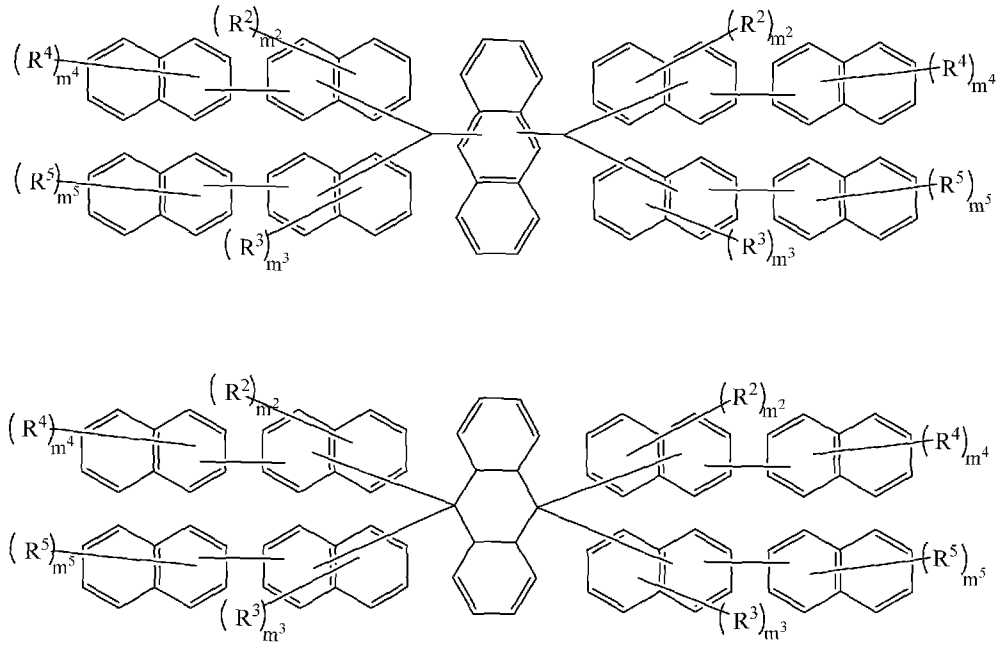


[0044]

[化20]



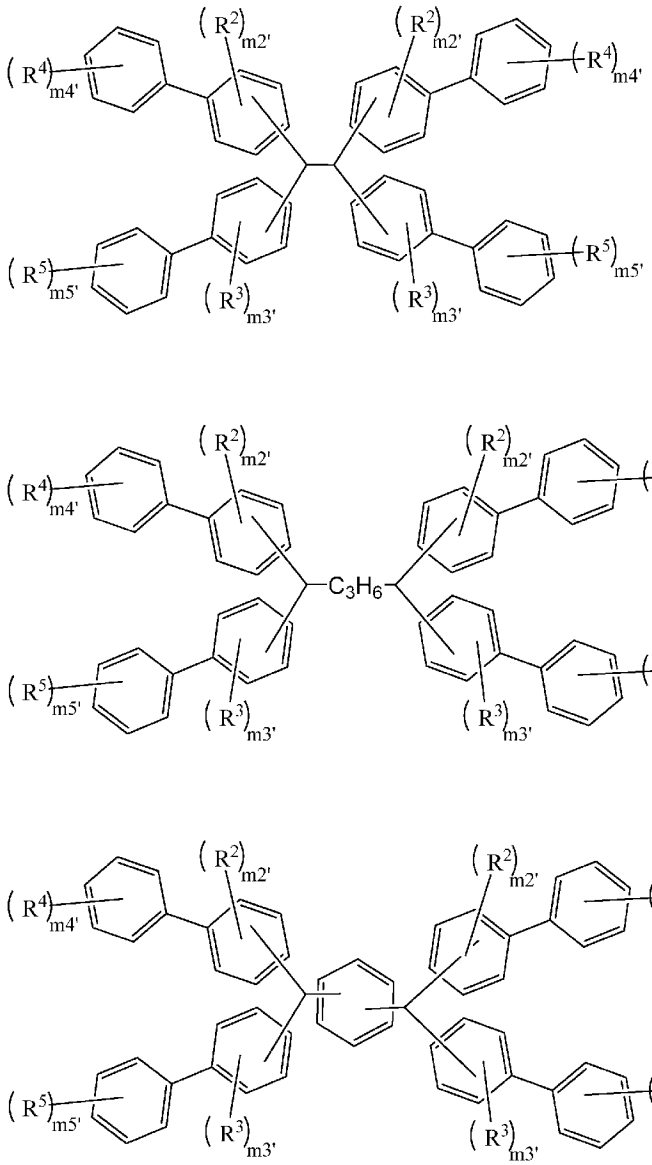
[化21]



[0045] 上記化合物中、R²～R⁵、m²～m⁵は、上記式（１）で説明したものと同

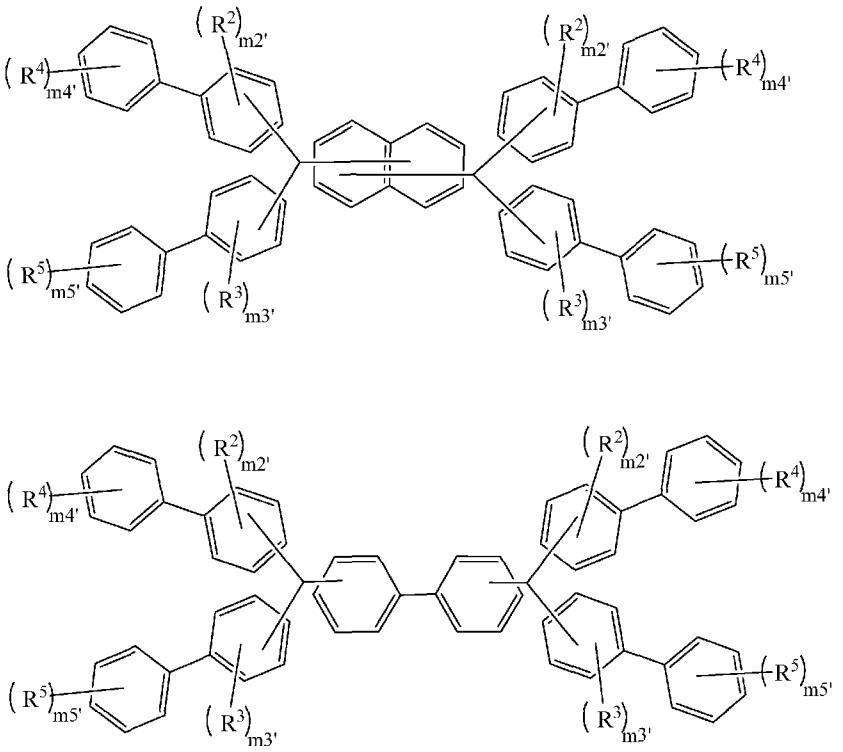
義である。

[0046] [化22]



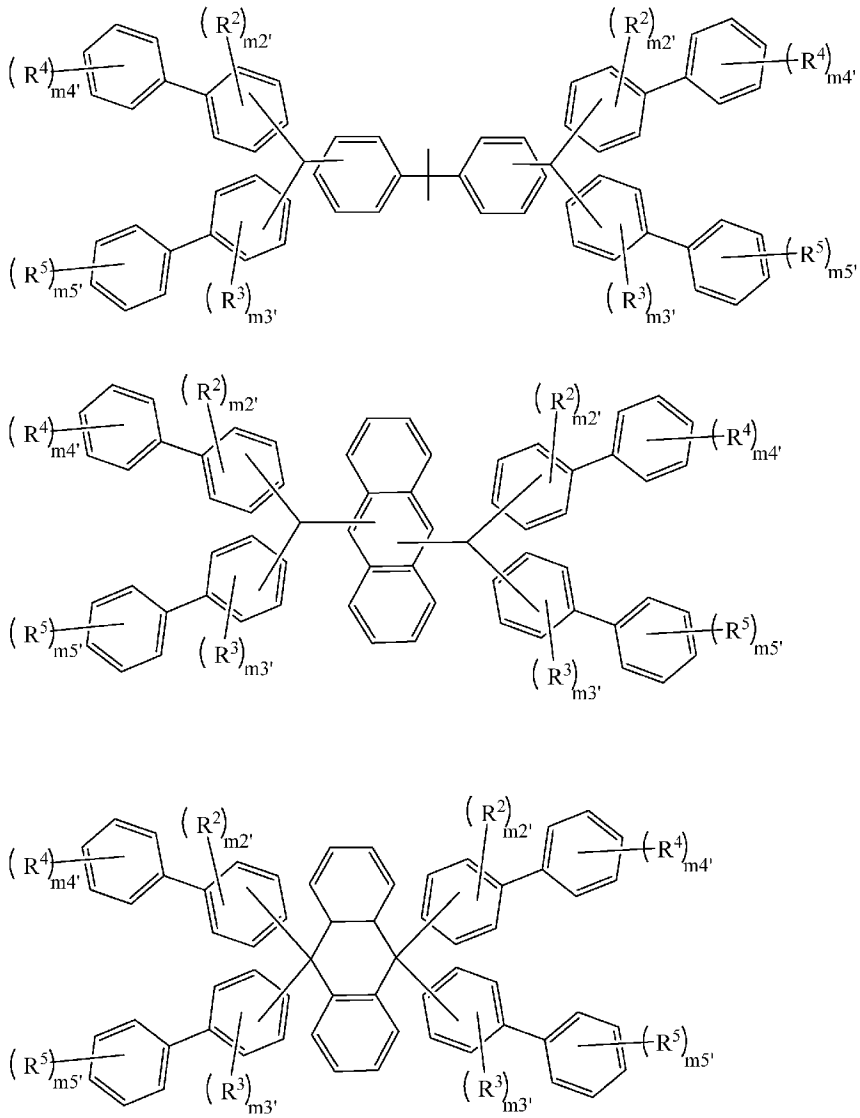
[0047]

[化23]



[0048]

[化24]

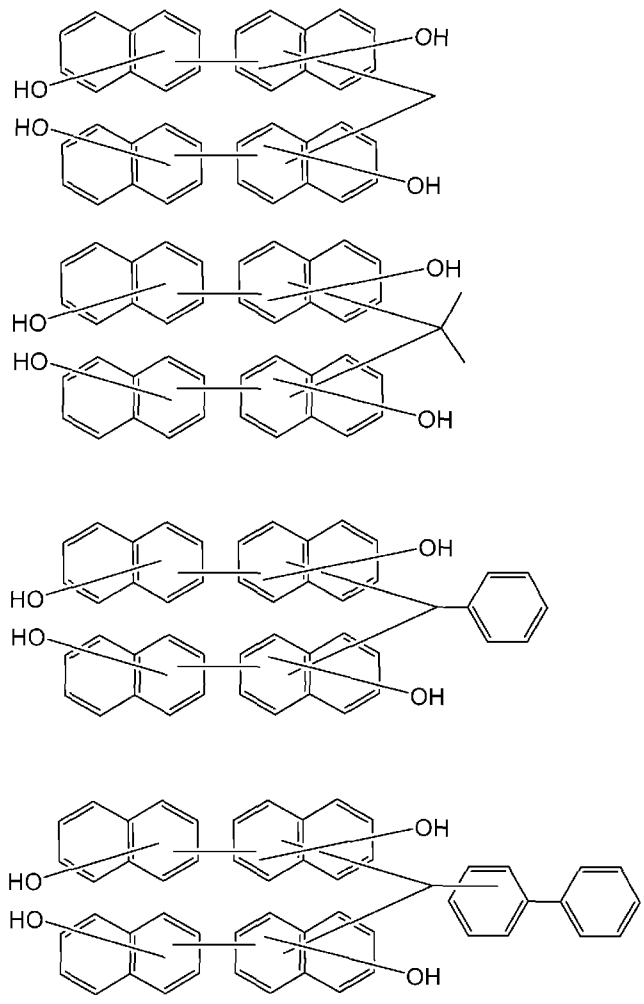


[0049] 上記化合物中、R^2～R^5は、上記式（１）で説明したものと同義である。

$m^{2'}$及び$m^{3'}$は各々独立して０～４の整数であり、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は各々独立して０～５の整数である。ここで、$m^{4'}$及び$m^{5'}$の少なくとも１つは１～５の整数である。すなわち、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は同時に０とはならない。

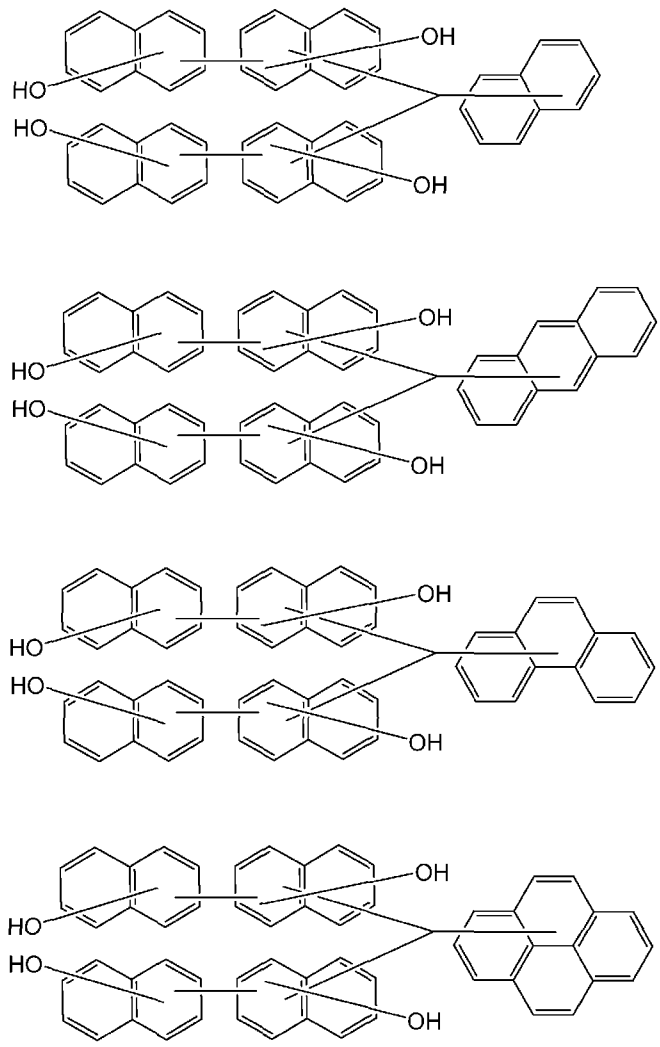
[0050]

[化25]



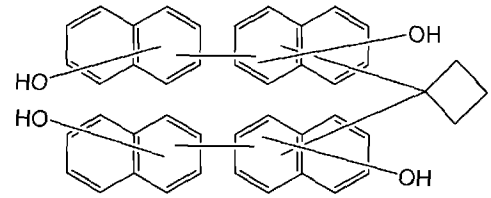
[0051]

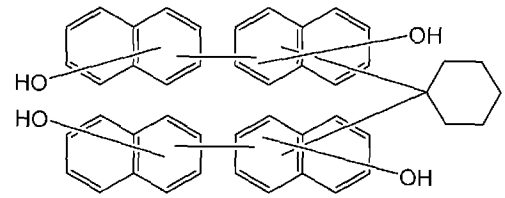
[化26]

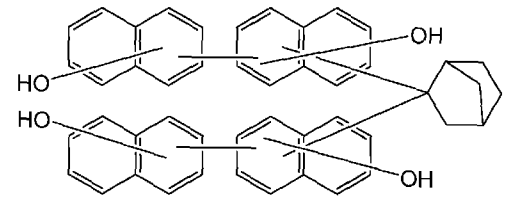


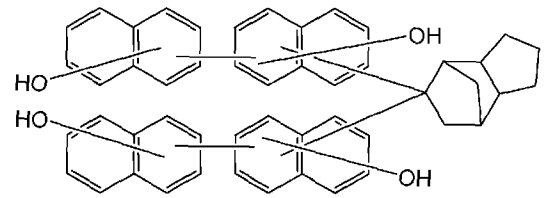
[0052]

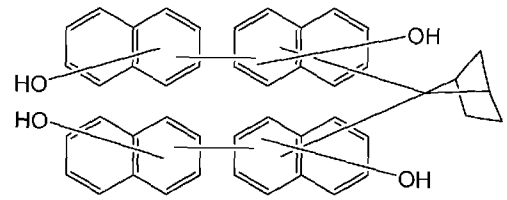
[化27]





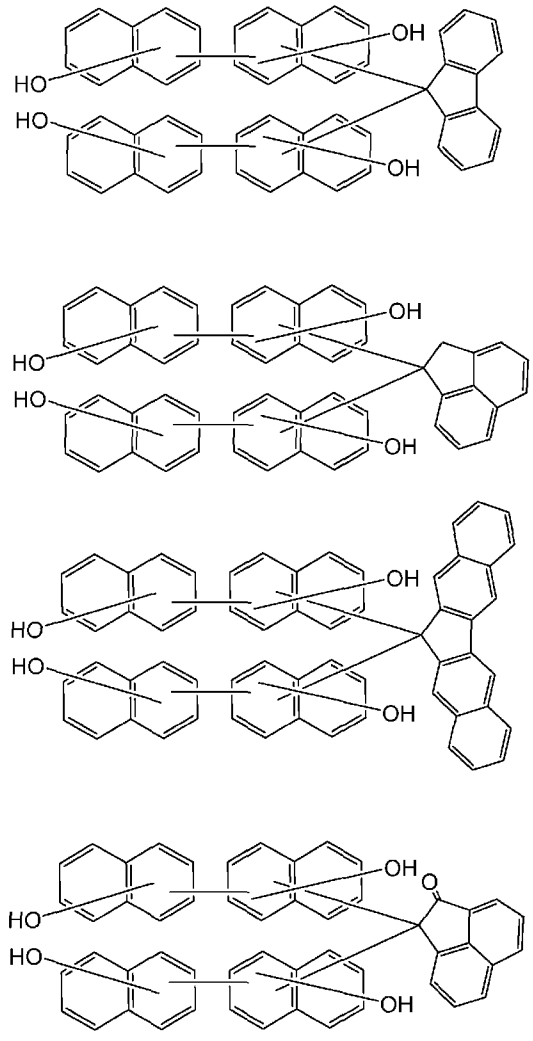






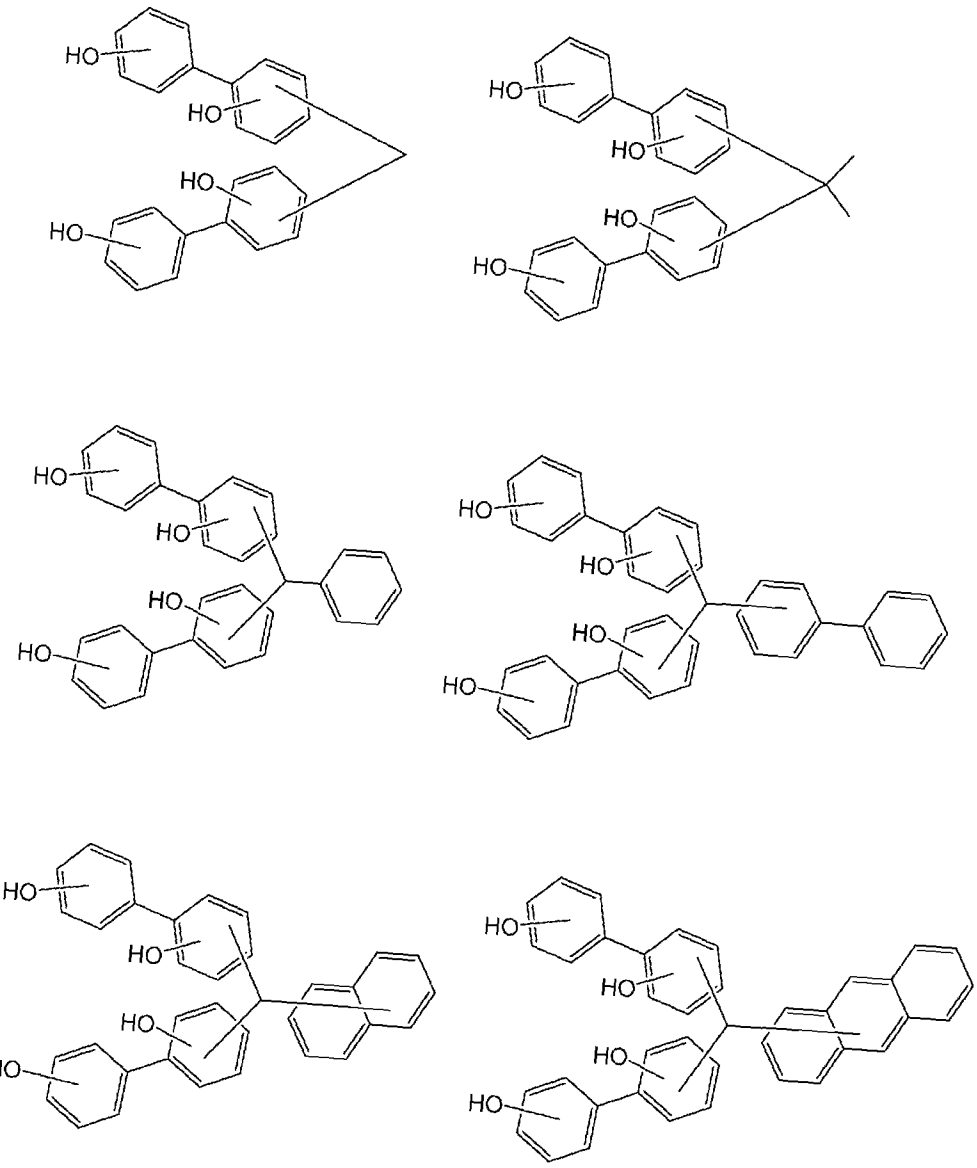
[0053]

[化28]



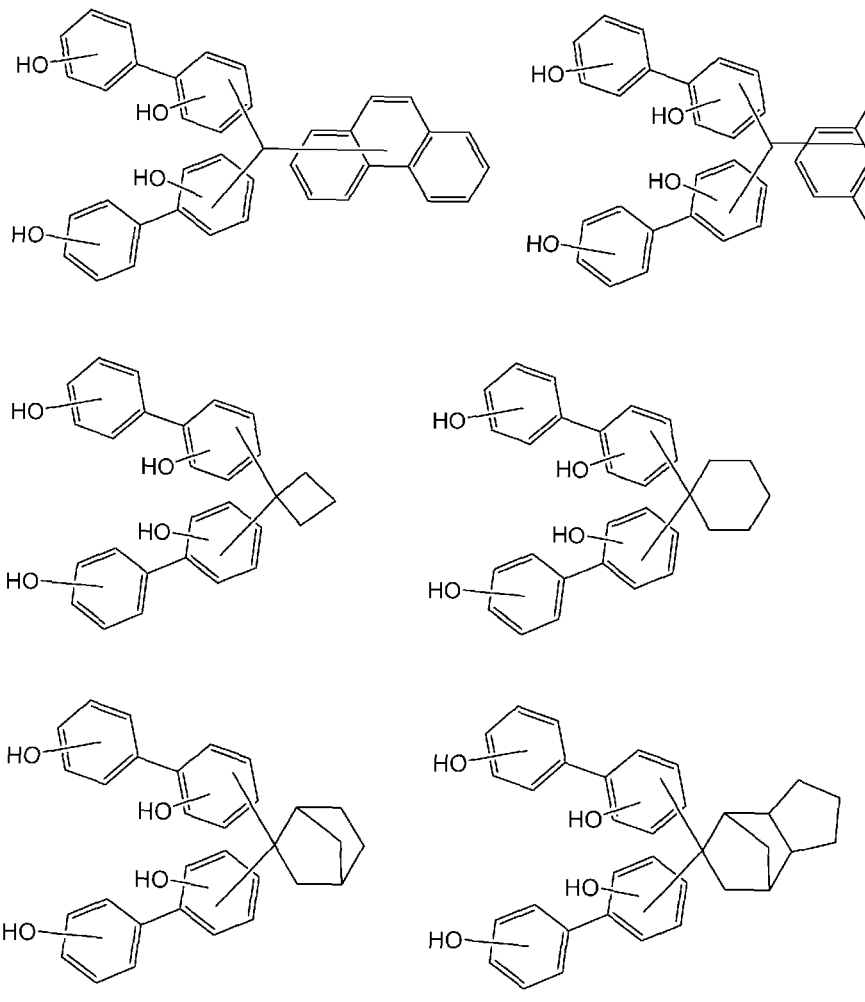
[0054]

[化29]



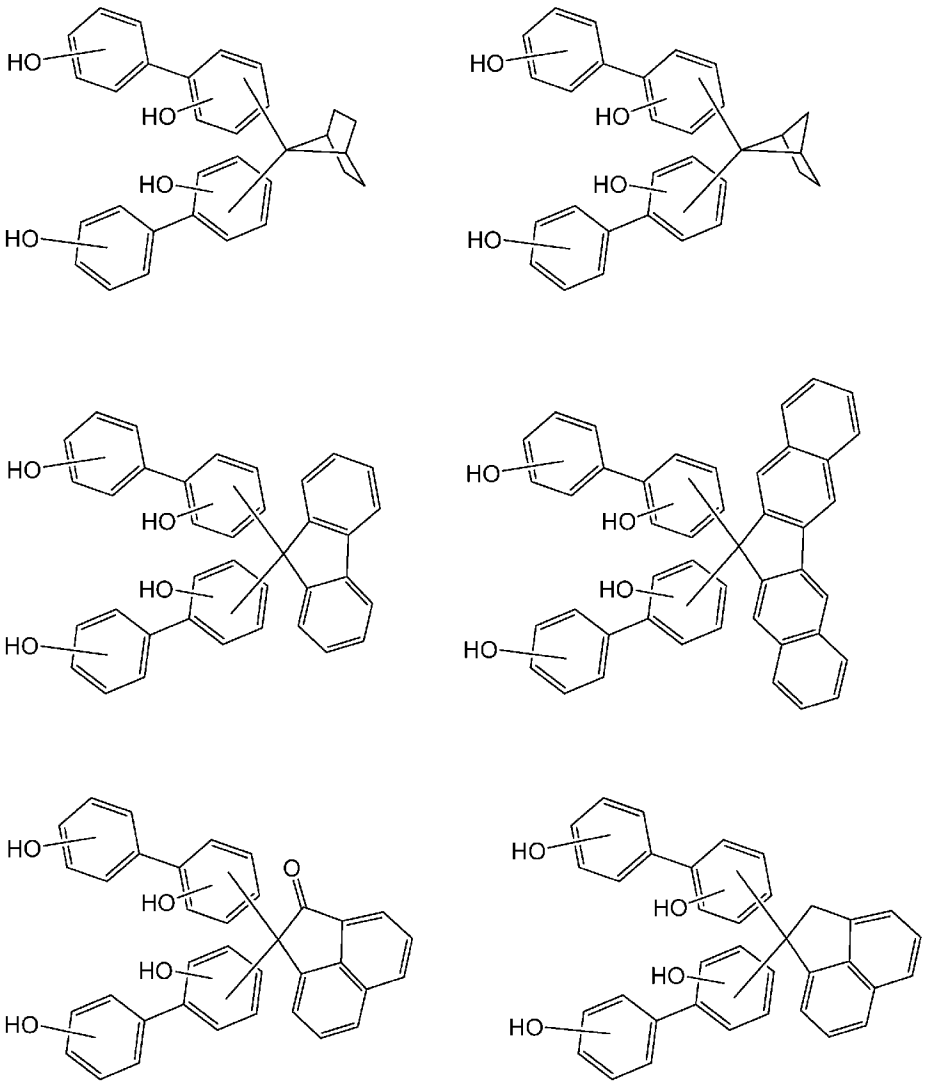
[0055]

[化30]



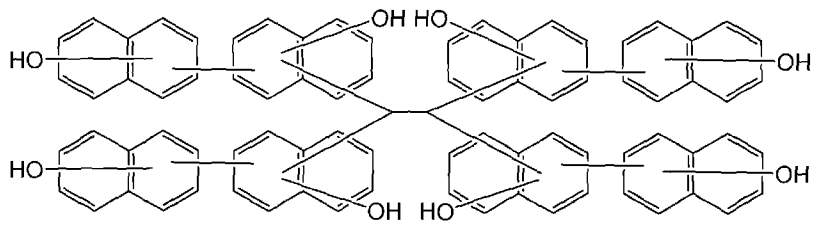
[0056]

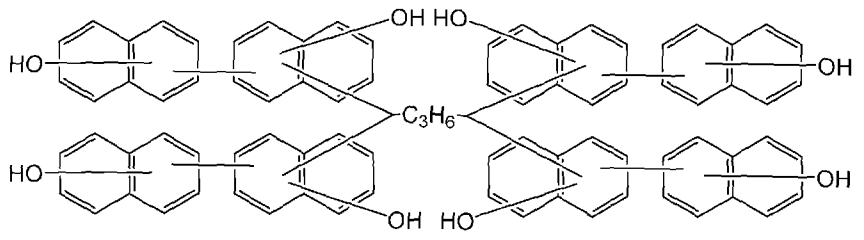
[化31]

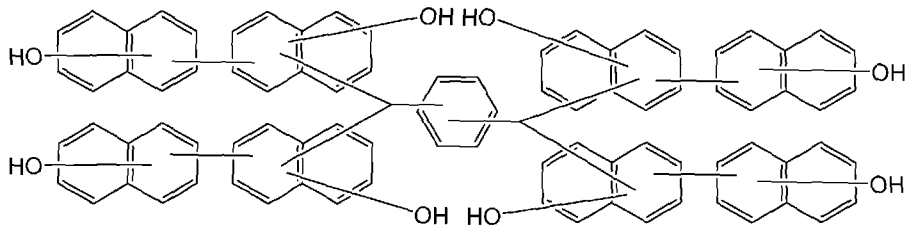


[0057]

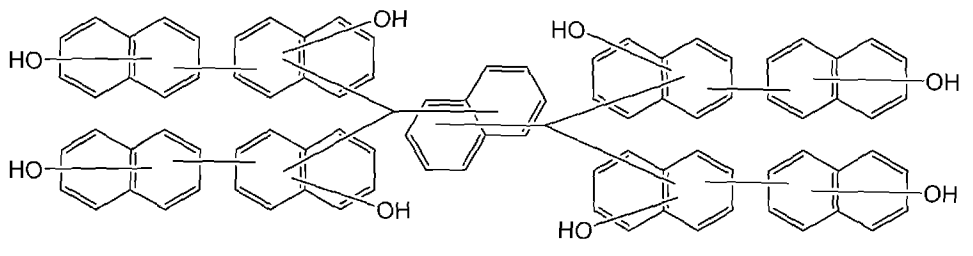
[化32]

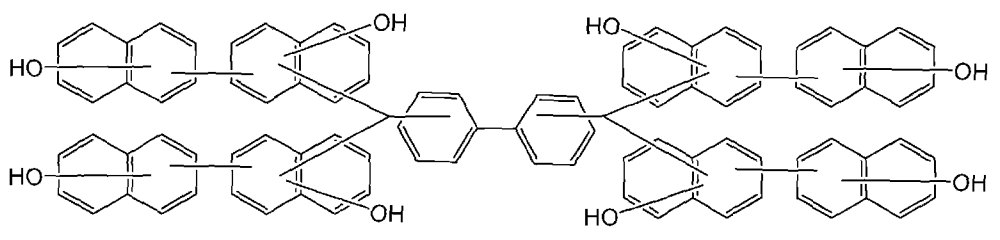


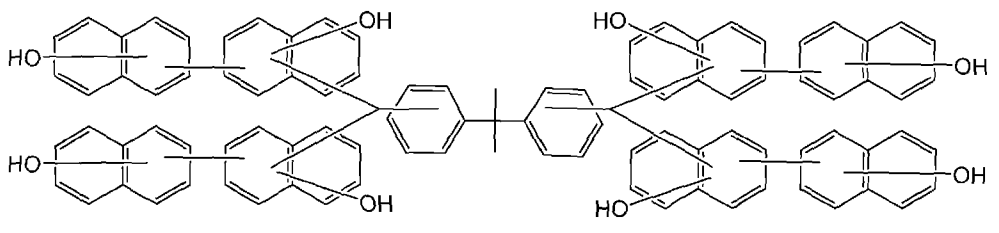




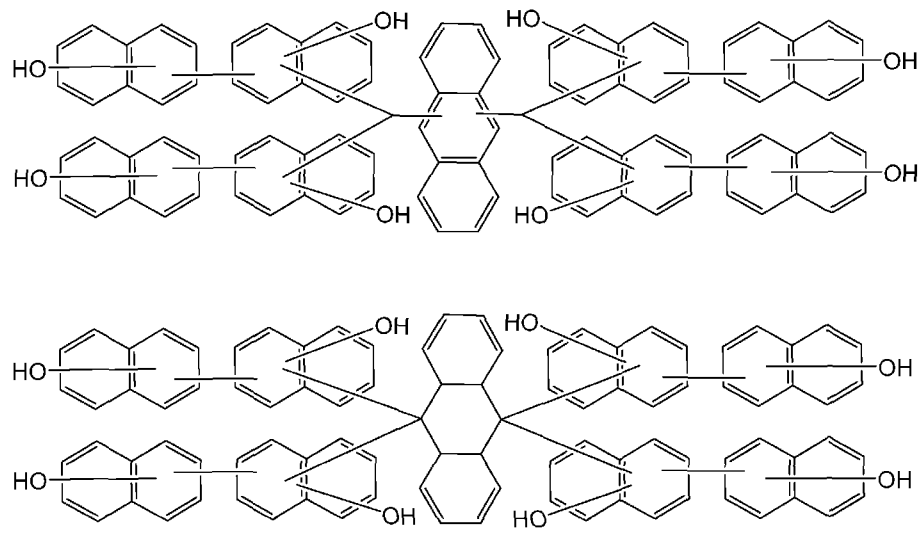
[0058] [化33]





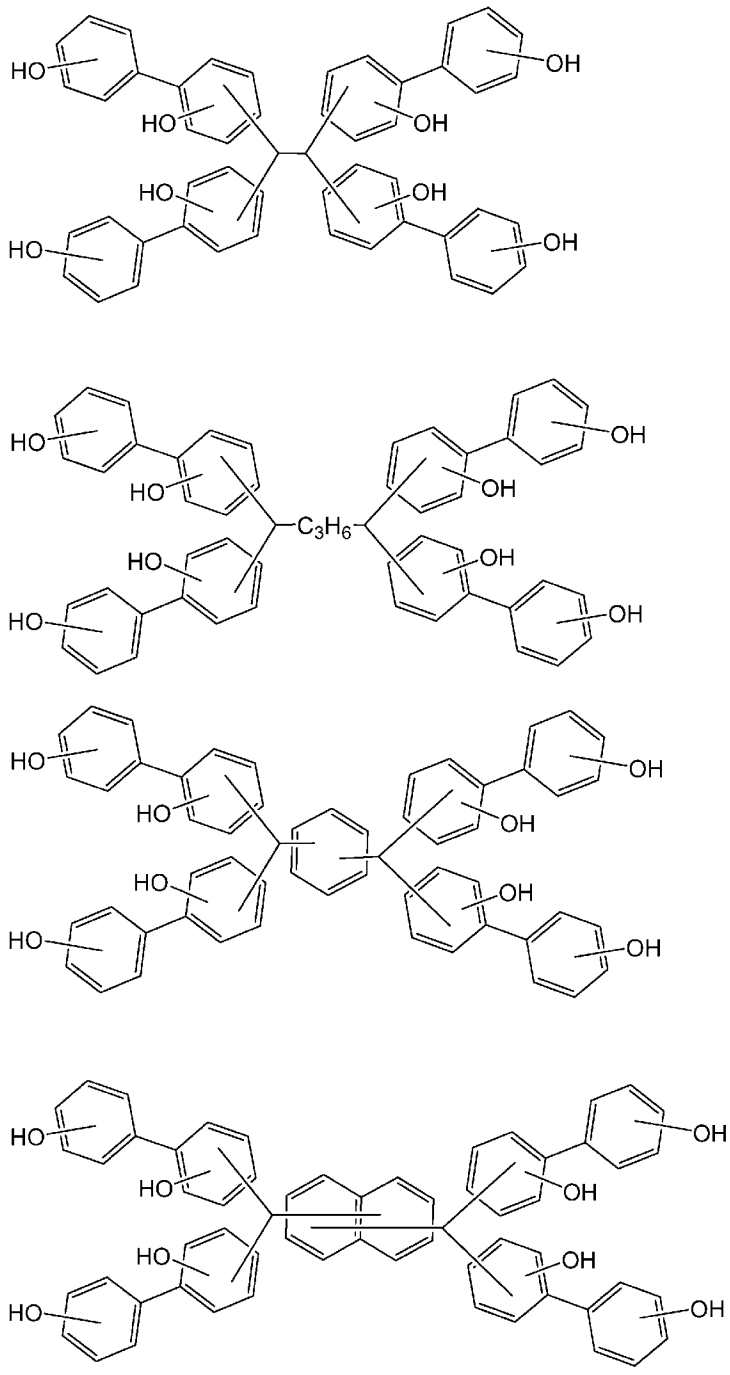


[0059] [化34]



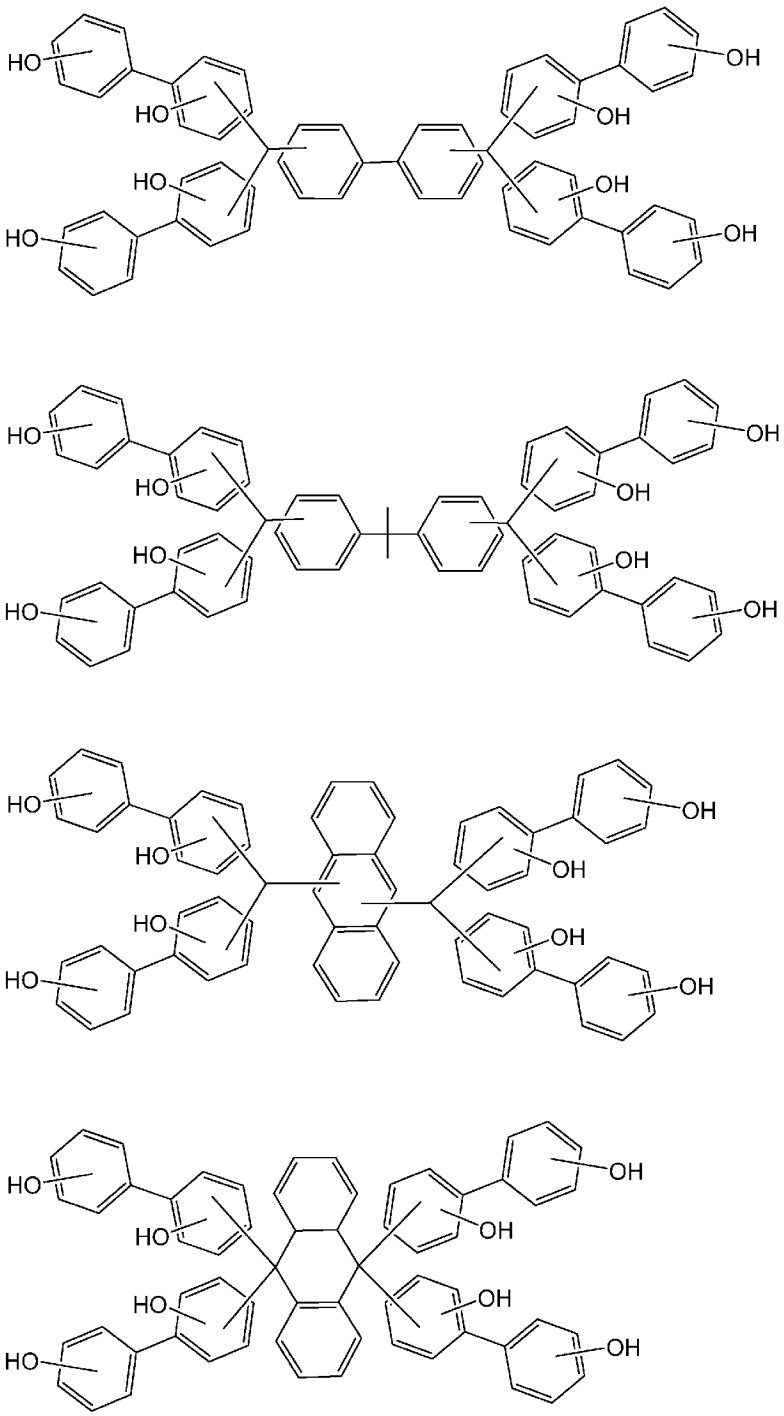
[0060]

[化35]



[0061]

[化36]



[0062] 本実施形態で使用される式（１）で表される化合物は、公知の手法を応用して適宜合成することができ、その合成手法は特に限定されない。例えば、常圧下、ビフェノール類、ビチオフェノール類、ビナフトール類、ビチオナフトール類又はビアントラセンジオール類と、対応するアルデヒド類又はケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させることによって、上記式（１）で表

される化合物を得ることができる。また、必要に応じて、加圧下で行うこともできる。

[0063] 前記ビフェノール類としては、例えば、ビフェノール、メチルビフェノール、メトキシビナフトール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビフェノールを用いることが原料の安定供給性の観点から好ましい。

[0064] 前記チオフェノール類としては、例えば、ビチオフェノール、メチルビチオフェノール、メトキシビチオフェノール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビチオフェノールを用いることが原料の安定供給性の観点から好ましい。

[0065] 前記ビナフトール類としては、例えば、ビナフトール、メチルビナフトール、メトキシビナフトール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビナフトールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる観点から好ましい。

[0066] 前記ビチオナフトール類としては、例えば、ビチオナフトール、メチルビチオナフトール、メトキシビチオナフトール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビチオナフトールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる観点から好ましい。

[0067] 前記ビアントラセンオール類としては、例えば、ビアントラセンオール、メチルビアントラセンオール、メトキシビアントラセンオール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビアントラセンオールを用いることが原料の安定供給性の観点から好ましい。

[0068] 前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、

パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、デシルアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボキシアルデヒド、フェナントレンカルボキシアルデヒド、ピレンカルボキシアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、ナフタレンジカルボキシアルデヒド、ビフェニルジカルボキシアルデヒド、ビス（ジホルミルフェニル）メタン、ビス（ジホルミルフェニル）プロパン、ベンゼントリカルボキシアルデヒド等が挙げられ、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボキシアルデヒド、フェナントレンカルボキシアルデヒド、ピレンカルボキシアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、ナフタレンジカルボキシアルデヒド、ビフェニルジカルボキシアルデヒド、アントラセンジカルボキシアルデヒド、ビス（ジホルミルフェニル）メタン、ビス（ジホルミルフェニル）プロパン、ベンゼントリカルボキシアルデヒドを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0069] 前記ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノン

等が挙げられ、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノンを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0070] 用いる酸触媒については、周知の無機酸、有機酸より適宜選択することができる。すなわち、酸触媒の具体例としては、以下に限定されないが、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、ふっ酸等の無機酸や、シュウ酸、蟻酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、あるいはケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸が挙げられる。入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることが好ましい。また酸触媒については、１種類又は２種類以上を用いることができる。

[0071] 上記反応の際には、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるアルデヒド類あるいはケトン類と、ビフェノール類、ビナフトール類、ビアントラセンジオール類、ビチオフェノール類、ビナフタレンジチオール類あるいはビアントラセンジチオール類との反応が進行すれば特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒を用いることができる。これらの溶媒の使用量としては、特に限定されないが、例えば、反応原料１００質量部に対して０～２０００質量部の範囲である。反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができるが、通常１０～２００℃の範囲である。本実施形態の式（１）で表される化合物を選択性よく合成するには、温度が低い方が好ましく、具体的には１０～６０℃の範囲が好ましい。ビフェノール類、ビナフトール類、ビアントラセンジオール類、ビチオフェノール類、ビナフタレンジチオール類あるいはビアントラセンジチオール

類と、アルデヒド類あるいはケトン類と、触媒とを一括で仕込む方法や、触媒存在下で、ナフトール類、ビフェノール類、ビナフトール類、ビアントラセンジオール類、ビチオフェノール類、ビナフタレンジチオール類あるいはビアントラセンジチオール類、アルデヒド類あるいはケトン類を滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、触媒等を除去するために、反応釜の温度を１３０～２３０℃にまで上昇させ、１～５０ｍｍＨｇ程度で揮発分を除去することができる。

[0072] 上述した反応は、以下に限定されないが、例えば、アルデヒド類あるいはケトン類１モルに対し、ビフェノール類、ビナフトール類、ビアントラセンジオール類、ビチオフェノール類、ビナフタレンジチオール類あるいはビアントラセンジチオール類を２モル～過剰量、及び酸触媒を０．００１～１モル使用し、常圧で、２０～６０℃で２０分～１００時間程度反応させることにより進行する。

[0073] 反応終了後、公知の方法により目的物を単離する。例えば、反応液を濃縮し、純水を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離、得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトにより、副生成物と分離精製し、溶媒留去、濾過、乾燥を行って目的化合物が得られる。

[0074] また、本実施形態のレジスト組成物は、スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる。本実施形態のレジスト組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、１０Å／ｓｅｃ以上が好ましく、１０～１００００Å／ｓｅｃがより好ましく、１００～１０００Å／ｓｅｃがさらに好ましい。１０Å／ｓｅｃ以上であると、現像液に良好に溶解する傾向にあり、良好なレジストが得られる傾向にある。また１００００Å／ｓｅｃ以下の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、上記式（１）で表される化合物の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解する未露光部と、現像液に溶解しない露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。また、上記の溶

解速度である場合、ＬＥＲの低減、ディフェクトの低減効果の観点からも好ましい。

[0075] 本実施形態のレジスト組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜のＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線等の放射線により露光した部分の２３℃における現像液に対する溶解速度は、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。５Å／ｓｅｃ以下であると上記部分は現像液に不溶となる傾向にあり、良好なレジストが得られる傾向にある。また０．０００５Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、上記式（１）で表される化合物のミクロの表面部位が溶解し、ＬＥＲを低減するからと推測される。また、上記の溶解速度である場合、ディフェクトの低減効果の観点からも好ましい。

[0076] 本実施形態のレジスト組成物は、さらに溶媒を含有することが好ましい。それぞれの含有量としては、好ましくは固形成分１～８０質量％及び溶媒２０～９９質量％であり、より好ましくは固形成分１～５０質量％及び溶媒５０～９９質量％であり、さらに好ましくは固形成分２～４０質量％及び溶媒６０～９８質量％であり、よりさらに好ましくは固形成分２～１０質量％及び溶媒９０～９８質量％である。

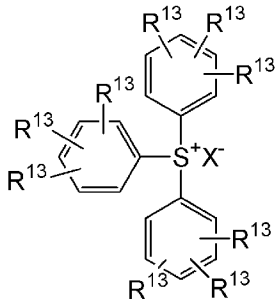
[0077] 本実施形態に用いる化合物（Ａ）の量は、固形成分全質量（化合物（Ａ）、酸発生剤（Ｃ）、酸架橋剤（Ｇ）、酸拡散制御剤（Ｅ）及びその他の成分（Ｆ）などの任意に使用される固形成分の総和、以下同様）の５０～９９．４質量％であることが好ましく、より好ましくは５５～９０質量％、さらに好ましくは６０～８０質量％、よりさらに好ましくは６０～７０質量％である。上記配合割合の場合、より高い解像度が得られる傾向にあり、ラインエッジラフネスが小さくなる傾向にある。

[0078] 本実施形態のレジスト組成物は、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線及びイオンビームから選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤（Ｃ）を

一種以上含むことが好ましい。酸発生剤（Ｃ）の使用量は、固形成分全重量の０．００１～４９質量％が好ましく、１～４０質量％がより好ましく、３～３０質量％がさらに好ましく、１０～２５質量％がよりさらに好ましい。上記範囲内で使用することにより、より高感度でかつ低エッジラフネスのパターンプロファイルが得られる傾向にある。本実施形態において、系内での酸の発生方法は特に限定されない。ｇ線、ｉ線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であるし、また高エネルギー線として電子線、極端紫外線、Ｘ線、イオンビームを使用すればさらに微細加工が可能である。

[0079] 前記酸発生剤（Ｃ）としては、下記式（７－１）～（７－８）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

[0080] [化37]



（７－１）

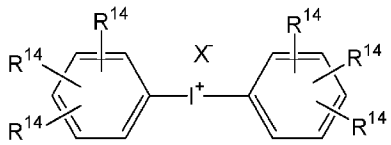
[0081] 式（７－１）中、Ｒ^{13}は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分枝状若しくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状若しくは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子であり；Ｘ$^{-}$は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基若しくはハロゲン置換アリール基を有するスルホン酸イオン又はハロゲン化物イオンである。

[0082] 前記式（７－１）で表される化合物は、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルトリルスルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ジフェニル－４－メチルフェニルスルホニウムトリフルオロ

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

[0083]

[化38]



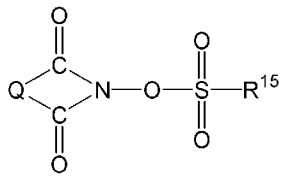
（７－２）

[0084] 式（７－２）中、Ｒ^{14}は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分枝状若しくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状若しくは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を表す。Ｘ$^{-}$は前記と同様である。

[0085] 前記式（７－２）で表される化合物は、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム　ｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム－２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム－４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム－２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム　ｐ－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム－２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム－４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム－２，４－ジフ

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

[0086] [化39]



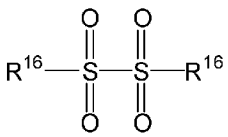
（７－３）

[0087] 式（７－３）中、Ｑはアルキレン基、アリーレン基又はアルコキシレン基であり、Ｒ[15]はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基又はハロゲン置換アリール基である。

[0088] 前記式（７－３）で表される化合物は、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カン

ファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（４－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（1－ナフタレンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（1－ナフタレンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド及び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。

[0089] [化40]



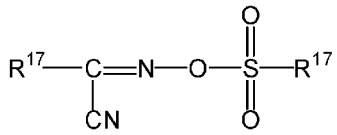
（７－４）

[0090] 式（７－４）中、Ｒ[16]は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立に、任意に置換された直鎖、分枝若しくは環状アルキル基、任意に置換された

アリール基、任意に置換されたヘテロアリール基又は任意に置換されたアラルキル基である。

[0091] 前記式（７－４）で表される化合物は、ジフェニルジスルフォン、ジ（４－メチルフェニル）ジスルフォン、ジナフチルジスルフォン、ジ（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジスルフォン、ジ（４－ヒドロキシフェニル）ジスルフォン、ジ（３－ヒドロキシナフチル）ジスルフォン、ジ（４－フルオロフェニル）ジスルフォン、ジ（２－フルオロフェニル）ジスルフォン及びジ（４－トルフルオロメチルフェニル）ジスルフォンからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

[0092] [化41]



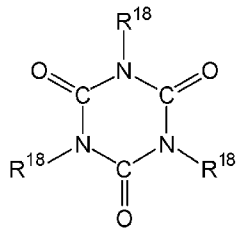
（７－５）

[0093] 式（７－５）中、Ｒ^{17}は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立に、任意に置換された直鎖、分枝若しくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基又は任意に置換されたアラルキル基である。

[0094] 前記式（７－５）で表される化合物は、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及びα－（メチルスルホニルオキシイミノ）－４－ブロモフェニルアセトニトリルからなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

[0095]

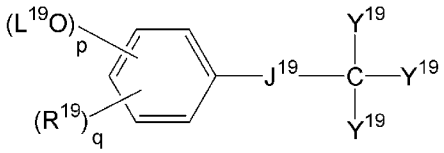
[化42]



（７－６）

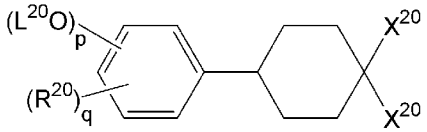
[0096] 式（７－６）中、Ｒ^{18}は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立に、１以上の塩素原子及び１以上の臭素原子を有するハロゲン化アルキル基である。ハロゲン化アルキル基の炭素原子数は１～５が好ましい。

[0097] [化43]



（７－７）

[0098] [化44]

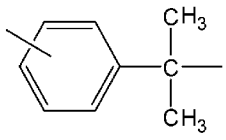


（７－８）

[0099] 上記式（７－７）及び（７－８）中、Ｒ^{19}及びＲ^{20}はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基等の炭素原子数１～３のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素原子数１～３のアルコキシル基、又はフェニル基、トルイル基、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^{19}及びＬ^{20}はそれぞれ独立に１，２－ナフトキノンジアジド基を有する有機基である。１，２－ナフトキノンジアジド基を有する有機基としては、具体的には、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホニル基、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホニル基、１，２－ナフトキノンジアジド－６－スルホニル基等の１，２－キノンジアジドスルホニル基を好ましいものとして挙げることが

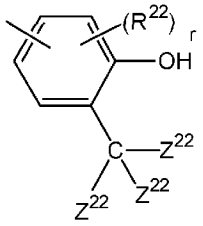
できる。これらの中でも、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホニル基及び１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホニル基がより好ましい。ｐは１～３の整数、ｑは０～４の整数、かつ１≦ｐ＋ｑ≦５である。Ｊ[19]は単結合、炭素原子数１～４のポリメチレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、下記式（７－７－１）で表わされる基、カルボニル基、エステル基、アミド基又はエーテル基であり、Ｙ[19]は水素原子、アルキル基又はアリール基であり、Ｘ[20]は、それぞれ独立に下記式（７－８－１）で表される基である。

[0100] [化45]



（７－７－１）

[0101] [化46]



（７－８－１）

[0102] 上記式（７－８－１）中、Ｚ[22]はそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、Ｒ[22]はアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシル基であり、ｒは０～３の整数である。

[0103] その他の酸発生剤としては、以下に限定されないが、例えば、ビス（ｐ-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｔｅｒｔ-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｎ-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｎ-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、１、３－ビス（シク

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

[0104] 上記酸発生剤のうち、芳香環を有する酸発生剤が好ましく、式（７－１）又は（７－２）で表される酸発生剤がより好ましい。これらの中でも、式（７－１）又は（７－２）のX^-が、アリール基若しくはハロゲン置換アリール基を有するスルホン酸イオンである酸発生剤がさらに好ましく、式（７－１）又は（７－２）のX^-が、アリール基を有するスルホン酸イオンである酸発生剤がよりさらに好ましく、ジフェニルトリメチルフェニルスルホニウム　ｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム　ｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム　トリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム　ノナフルオロメタンスルホナートが一層好ましい。該酸発生剤を用いることで、ＬＥＲをより低減できる傾向にある。

上記酸発生剤（Ｃ）は、単独で又は２種以上を使用することができる。

[0105] 本実施形態のレジスト組成物は、酸架橋剤（Ｇ）を一種以上含むことが好ましい。酸架橋剤（Ｇ）とは、酸発生剤（Ｃ）から発生した酸の存在下で、式（１）で表される化合物を分子内又は分子間架橋し得る化合物である。このような酸架橋剤（Ｇ）としては、例えば式（１）で表される化合物を架橋し得る１種以上の基（以下、「架橋性基」という。）を有する化合物を挙げることができる。

[0106] このような架橋性基の具体例としては、以下に限定されないが、（ｉ）ヒドロキシ（Ｃ１－Ｃ６アルキル基）、Ｃ１－Ｃ６アルコキシ（Ｃ１－Ｃ６ア

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

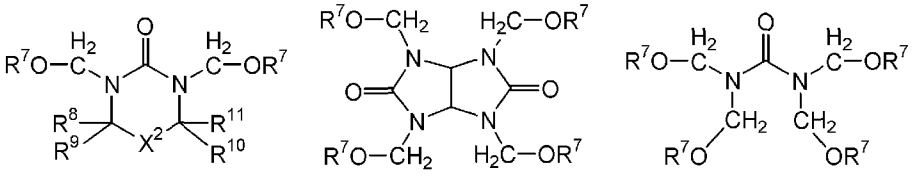
[0107] 前記架橋性基を有する酸架橋剤（Ｇ）としては、以下に限定されないが、例えば、（ｉ）メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有ウレア化合物、メチロール基含有グリコールウリル化合物、メチロール基含有フェノール化合物等のメチロール基含有化合物；（ｉｉ）アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有ウレア化合物、アルコキシアルキル基含有グリコールウリル化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物等のアルコキシアルキル基含有化合物；（ｉｉｉ）カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有ウレア化合物、カルボキシメチル基含有グリコールウリル化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等のカルボキシメチル基含有化合物；（ｉｖ）ビスフェノールＡ系エポキシ化合物、ビスフェノールＦ系エポキシ化合物、ビスフェノールＳ系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシスチレン）系エポキシ化合物等のエポキシ化合

物等を挙げることができる。

[0108] 酸架橋剤（Ｇ）としては、さらに、フェノール性水酸基を有する化合物、並びにアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性基を導入し、架橋性を付与した化合物及び樹脂を使用することができる。その場合の架橋性基の導入率は、フェノール性水酸基を有する化合物、及びアルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、５～１００モル％、好ましくは１０～６０モル％、より好ましくは１５～４０モル％に調節される。上記範囲であると、架橋反応が十分に進行する傾向にあり、残膜率の低下、パターンの膨潤現象や蛇行等が避けられる傾向にあるため好ましい。

[0109] 本実施形態のレジスト組成物において酸架橋剤（Ｇ）は、アルコキシアルキル化ウレア化合物若しくはその樹脂、又はアルコキシアルキル化グリコールウリル化合物若しくはその樹脂が好ましい。より好ましい酸架橋剤（Ｇ）としては、下記式（８－１）～（８－３）で表される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物を挙げることができる（酸架橋剤（Ｇ１））。

[0110] [化47]



(8-1) (8-2) (8-3)

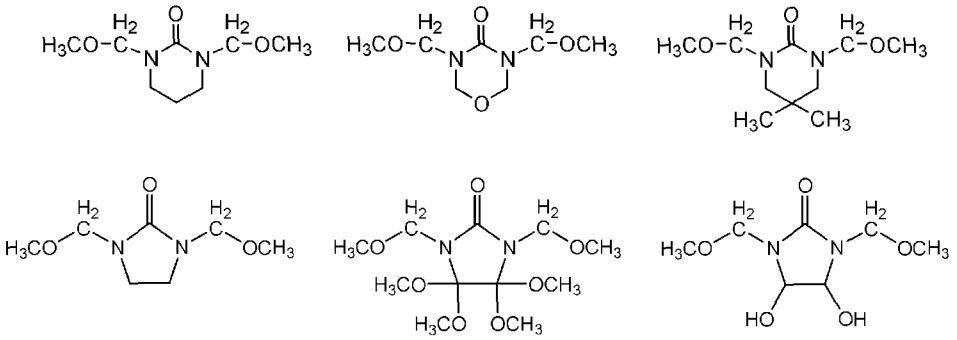
[0111] 上記式（８－１）～（８－３）中、R^7はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアシル基を表し；R^8～R^{11}はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシル基を表し；X^2は、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。

[0112] R^7が表すアルキル基は、炭素数１～６が好ましく、炭素数１～３がより好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。R^7が表すアシル基は、炭素数２～６が好ましく、炭素数２～４がより好ましく、例えばアセチル基、プロピオニル基が挙げられる。R^8～R^{11}が表すアルキル基は、炭素数１～６が好ましく、炭素数１～３がより好ましく、例えばメチル基、

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

[0113] 式（８－１）で表される化合物の具体例としては、以下に表される化合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。

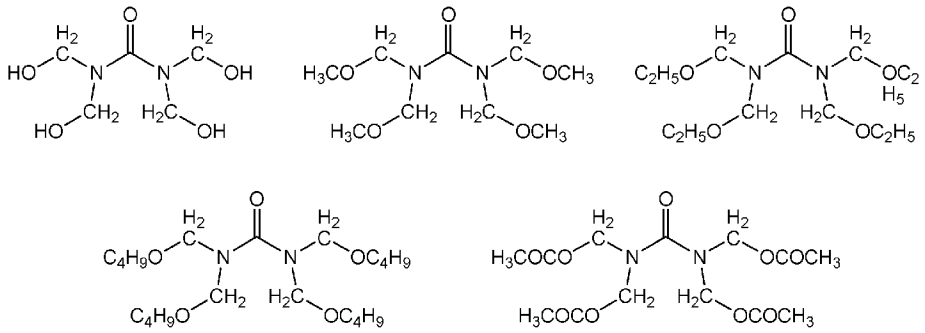
[化48]



[0114] 式（８－２）で表される化合物の具体例としては、以下に限定されないが、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（メトキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（エトキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（ｎ－プロポキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（イソプロポキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（ｎ－ブトキシメチル）グリコールウリル、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（ｔ－ブトキシメチル）グリコールウリル等を挙げることができる。これらの中でも、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラ（メトキシメチル）グリコールウリルが好ましい。

[0115] 式（８－３）で表される化合物の具体例としては、以下に表される化合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[化49]



[0116] アルコキシメチル化メラミン化合物の具体例としては、以下に限定されないが、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（メトキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（エトキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（ｎ－プロポキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（イソプロポキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（ｎ－ブトキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（ｔ－ブトキシメチル）メラミン等を挙げることができる。これらの中でも、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－ヘキサ（メトキシメチル）メラミンが好ましい。

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

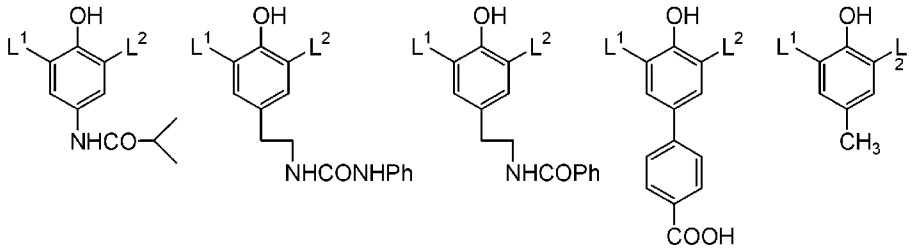
[0117] また、他の好ましい酸架橋剤（Ｇ）として、分子内にベンゼン環を１～６有し、ヒドロキシアルキル基及び／又はアルコキシアルキル基を分子内全体に２以上有し、該ヒドロキシアルキル基及び／又はアルコキシアルキル基が前記いずれかのベンゼン環に結合しているフェノール誘導体を挙げることができる（酸架橋剤（Ｇ２））。より好ましくは、分子量が１５００以下、分子内にベンゼン環を１～６有し、ヒドロキシアルキル基及び／又はアルコキ

シアルキル基を合わせて２以上有し、該ヒドロキシアルキル基及び／又はアルコキシアルキル基が前記ベンゼン環のいずれか一、又は複数のベンゼン環に結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。

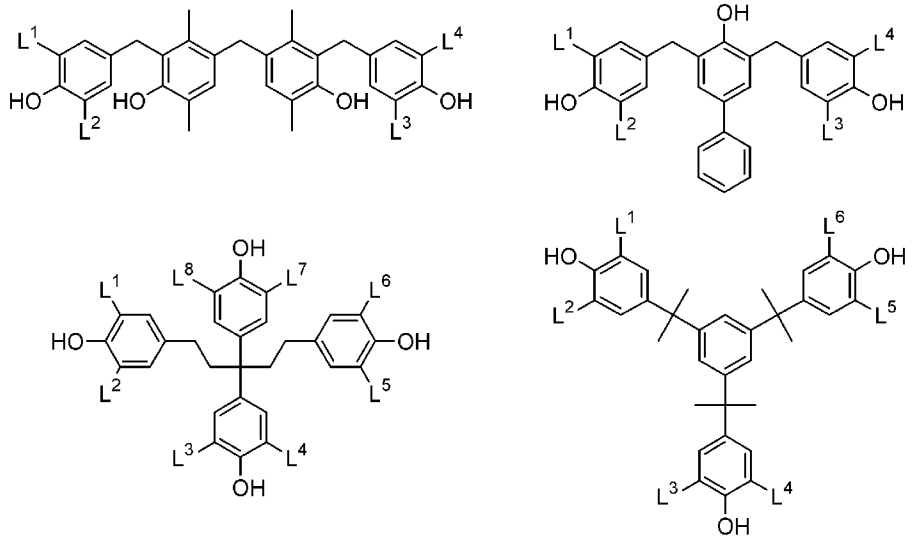
[0118] ベンゼン環に結合するヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、２－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシ－１－プロピル基などの炭素数１～６のものが好ましい。ベンゼン環に結合するアルコキシアルキル基としては、炭素数２～６のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、ｎ－プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、ｎ－ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、ｓｅｃ－ブトキシメチル基、ｔ－ブトキシメチル基、２－メトキシエチル基又は２－メトキシ－１－プロピル基が好ましい。

[0119] これらのフェノール誘導体のうち、特に好ましいものを以下に挙げる。

[0120] [化50]

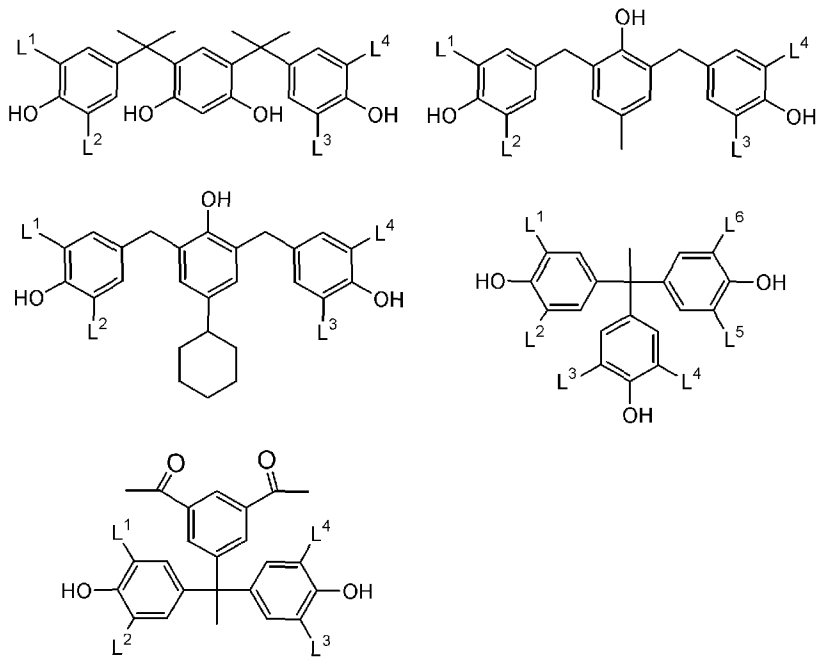


[0121] [化51]

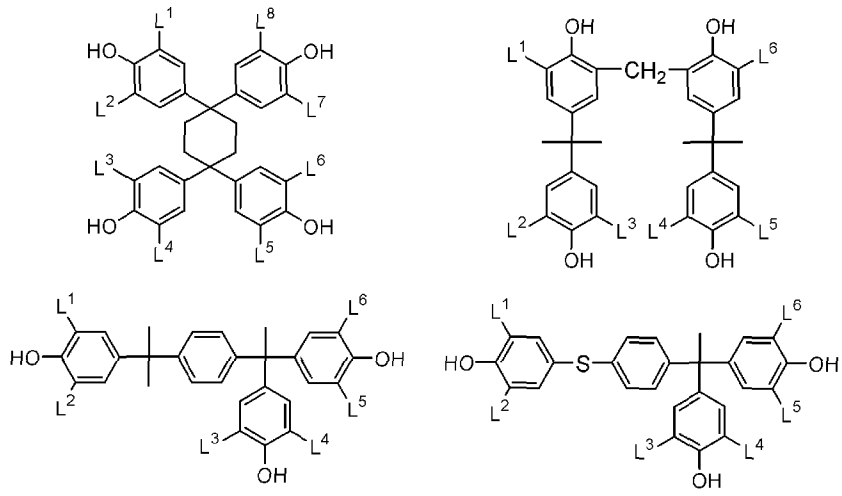


[0122]

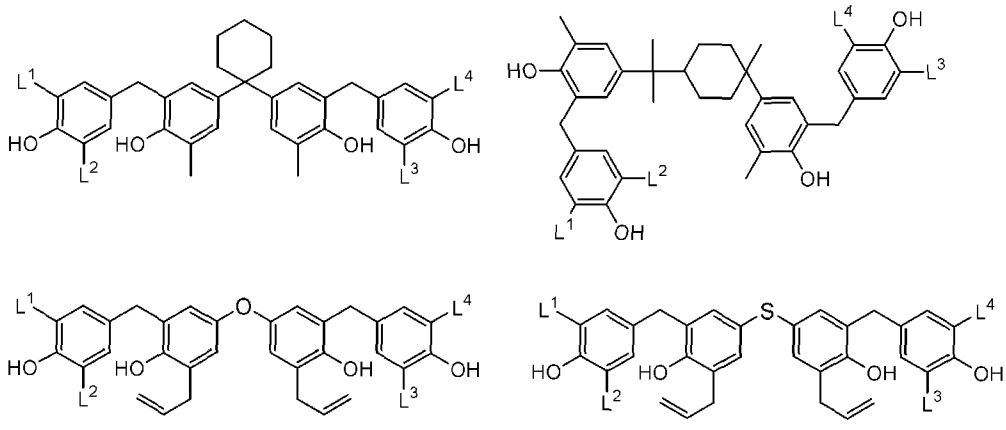
[化52]



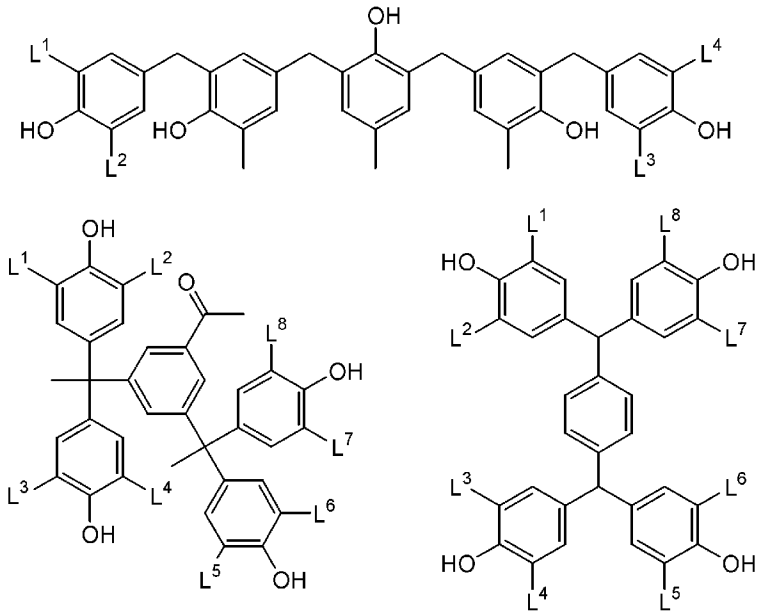
[0123] [化53]



[0124] [化54]



[0125] [化55]



[0126] 上記式中、Ｌ[1]～Ｌ[8]は、同じであっても異なっていてもよく、それぞれ独立して、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を表す。ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式においてＬ[1]～Ｌ[8]が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を６０℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平６－２８２０６７号公報、特開平７－６４２８５号公報等に記載されている方法にて合成することができる。

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

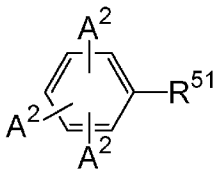
[0127] このようにして合成されたヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に

好ましい。酸架橋剤（Ｇ２）は、単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

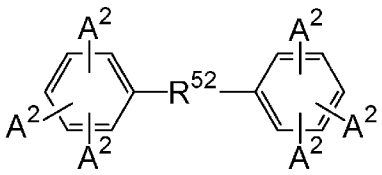
[0128] また、他の特に好ましい酸架橋剤（Ｇ）として、少なくとも一つのα－ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物を挙げることができる（酸架橋剤（Ｇ３））。α－ヒドロキシイソプロピル基を有する限り、その構造に特に限定はない。また、上記α－ヒドロキシイソプロピル基中のヒドロキシル基の水素原子を１種以上の酸解離性基（Ｒ－ＣＯＯ－基、Ｒ－SO_2－基等、Ｒは、炭素数１～１２の直鎖状炭化水素基、炭素数３～１２の環状炭化水素基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数３～１２の１－分岐アルキル基及び炭素数６～１２の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる置換基を表す）で置換されていてもよい。上記α－ヒドロキシイソプロピル基を有する化合物としては、以下に限定されないが、例えば、少なくとも１つのα－ヒドロキシイソプロピル基を含有する置換又は非置換の芳香族系化合物、ジフェニル化合物、ナフタレン化合物、フラン化合物等の１種又は２種以上が挙げられる。具体的には、例えば、下記式（９－１）で表される化合物（以下、「ベンゼン系化合物（１）」という。）、下記式（９－２）で表される化合物（以下、「ジフェニル系化合物（２）」という。）、下記式（９－３）で表される化合物（以下、「ナフタレン系化合物（３」という。）、下記式（９－４）で表される化合物（以下、「フラン系化合物（４）」という。）等が挙げられる。

[0129]

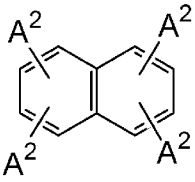
[化56]



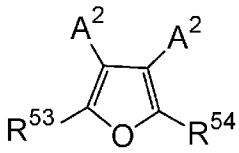
(9-1)



(9-2)



(9-3)



(9-4)

[0130] 上記式（９－１）～（９－４）中、各Ａ^{2}は独立にα－ヒドロキシイソプロピル基又は水素原子を表し、かつ少なくとも１のＡ^{2}がα－ヒドロキシイソプロピル基である。また、式（９－１）中、Ｒ^{51}は水素原子、ヒドロキシル基、炭素数２～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキルカルボニル基又は炭素数２～６の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を表す。さらに、式（９－２）中、Ｒ^{52}は単結合、炭素数１～５の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、－Ｏ－、－ＣＯ－又は－ＣＯＯ－を表す。また、式（９－４）中、Ｒ^{53}及びＲ^{54}は、相互に独立に水素原子又は炭素数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す。

[0131] 上記ベンゼン系化合物（１）の具体例としては、以下に限定されないが、α－ヒドロキシイソプロピルベンゼン、１，３－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、１，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、１，２，４－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、１，３，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン等のα－ヒドロキシイソプロピルベンゼン類；３－α－ヒドロキシイソプロピルフェノール、４

－α－ヒドロキシイソプロピルフェノール、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェノール、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェノール等のα－ヒドロキシイソプロピルフェノール類；３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニルメチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニルメチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニルエチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル－ｎ－プロピルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニルイソプロピルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル－ｎ－ブチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル－ｔ－ブチルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル－ｎ－ペンチルケトン、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニルメチルケトン、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニルエチルケトン、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニルメチルケトン等のα－ヒドロキシイソプロピルフェニルアルキルケトン類；３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸エチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸ｎ－プロピル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸イソプロピル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸ｎ－ブチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸ｔ－ブチル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸ｎ－ペンチル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸メチル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸エチル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸メチル等の４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸アルキル類等が挙げられる。

[0132] また、上記ジフェニル系化合物（２）の具体的としては、以下に限定されないが、３－α－ヒドロキシイソプロピルビフェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピルビフェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，３’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，４’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、４，４’－ビス（α

－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，３’，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，４’，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，３’，４，６，－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，４，４’，６，－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、３，３’，５，５’－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，３’，４，５’，６－ペンタキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル、２，２’，４，４’，６，６’－ヘキサキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ビフェニル等のα－ヒドロキシイソプロピルビフェニル類；３－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、４－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－２－フェニルエタン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－２－フェニルプロパン、２－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－２－フェニルプロパン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－３－フェニルプロパン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－４－フェニルブタン、１－（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）－５－フェニルペンタン、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、３，３’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、３，４’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、４，４’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、１，２－ビス（４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル）エタン、１，２－ビス（４－α－ヒドロキシプロピルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－α－ヒドロキシプロピルフェニル）プロパン、１，３－ビス（４－α－ヒドロキシプロピルフェニル）プロパン、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、３，３’，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、３，４’，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、２，３’，４，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、２，４，４’，６－テ

トラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、３，３’，５，５’－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、２，３’，４，５’，６－ペンタキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン、２，２’，４，４’，６，６’－ヘキサキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルメタン等のα－ヒドロキシイソプロピルジフェニルアルカン類；３－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、４－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，３’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，４’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、４，４’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，３’，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，４’，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，３’，４，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，４，４’，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、３，３’，５，５’－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，３’，４，５’，６－ペンタキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，２’，４，４’，６，６’－ヘキサキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルエーテル等のα－ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル類；３－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、４－α－ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，３’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，４’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、４，４’－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，３’，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，４’，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，３’，４，６－テトラキ

ス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，４，４’，６－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、３，３’，５，５’－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，３’，４，５’，６－ペンタキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン、２，２’，４，４’，６，６’－ヘキサキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ジフェニルケトン等のα－ヒドロキシイソプロピルジフェニルケトン類；３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル、安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸フェニル、３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸フェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸３－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸４－α－ヒドロキシイソプロピルフェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、３－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル

）フェニル、４－α－ヒドロキシイソプロピル安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、３，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル、２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）安息香酸２，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）フェニル等のα－ヒドロキシイソプロピル安息香酸フェニル類等が挙げられる。

[0133] さらに、上記ナフタレン系化合物（３）の具体的としては、以下に限定されないが、１－（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、２－（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，５－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，６－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，７－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、２，６－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、２，７－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３，５－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３，７－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，４，６－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，４，７－トリス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン、１，３，５，７－テトラキス（α－ヒドロキシイソプロピル）ナフタレン等が挙げられる。

[0134] また、上記フラン系化合物（４）の具体的としては、以下に限定されないが、３－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－メチル－３－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－メチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－エチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－ｎ－プロピル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－イソプロピル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－ｎ－ブチ

ル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－ｔ－ブチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２－ｎ－ペンチル－４－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２，５－ジメチル－３－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２，５－ジエチル－３－（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、３，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２，５－ジメチル－３，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン、２，５－ジエチル－３，４－ビス（α－ヒドロキシイソプロピル）フラン等を挙げることができる。

[0135] 上記酸架橋剤（Ｇ３）としては、遊離のα－ヒドロキシイソプロピル基を２以上有する化合物が好ましく、α－ヒドロキシイソプロピル基を２以上有する前記ベンゼン系化合物（１）、α－ヒドロキシイソプロピル基を２以上有する前記ジフェニル系化合物（２）、α－ヒドロキシイソプロピル基を２個以上有する前記ナフタレン系化合物（３）がより好ましく、α－ヒドロキシイソプロピル基を２個以上有するα－ヒドロキシイソプロピルビフェニル類、α－ヒドロキシイソプロピル基を２個以上有するナフタレン系化合物（３）がさらに好ましい。

[0136] 上記酸架橋剤（Ｇ３）は、通常、１，３－ジアセチルベンゼン等のアセチル基含有化合物に、CH_3MgBr等のグリニヤール試薬を反応させてメチル化した後、加水分解する方法や、１，３－ジイソプロピルベンゼン等のイソプロピル基含有化合物を酸素等で酸化して過酸化物を生成させた後、還元する方法により得ることができる。

[0137] 本実施形態において酸架橋剤（Ｇ）の使用量は、固形成分全重量の０．５～４９質量％が好ましく、０．５～４０質量％がより好ましく、１～３０質量％がさらに好ましく、２～２０質量％がよりさらに好ましい。上記酸架橋剤（Ｇ）の配合割合を０．５質量％以上とすると、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性の抑制効果が向上する傾向にあり、残膜率の低下やパターンの膨潤や蛇行の発生を抑制できる傾向にあるため好ましく、一方、５０質量％以下とすると、レジストとしての耐熱性の低下を抑制できる傾向にあ

るため好ましい。

[0138] また、上記酸架橋剤（Ｇ）中の上記酸架橋剤（Ｇ１）、酸架橋剤（Ｇ２）、酸架橋剤（Ｇ３）から選ばれる少なくとも１種の化合物の配合割合も特に限定はなく、レジストパターンを形成する際に使用される基板の種類等によって種々の範囲とすることができる。

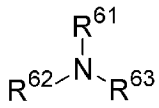
[0139] 全酸架橋剤成分において、上記アルコキシメチル化メラミン化合物及び／又は式（９－１）～式（９－３）で表される化合物が５０～９９質量％であることが好ましく、より好ましくは６０～９９質量％であり、さらに好ましくは７０～９８質量％であり、よりさらに好ましくは８０～９７質量％である。アルコキシメチル化メラミン化合物及び／又は式（９－１）～式（９－３）で表される化合物を全酸架橋剤成分の５０質量％以上とすることにより、より解像度が向上する傾向にあり、９９質量％以下とすることにより、パターン断面形状として矩形状の断面形状とし易くなる傾向にあるため好ましい。

[0140] 本実施形態においては、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡散を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を阻止する作用等を有する酸拡散制御剤（Ｅ）をレジスト組成物に配合してもよい。この様な酸拡散制御剤（Ｅ）を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上する傾向にある。また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる傾向にある。このような酸拡散制御剤（Ｅ）としては、窒素原子含有塩基性化合物、塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物等の放射線分解性塩基性化合物が挙げられる。酸拡散制御剤（Ｅ）は、単独で又は２種以上を使用することができる。

[0141] 上記酸拡散制御剤としては、以下に限定されないが、例えば、含窒素有機化合物や、露光により分解する塩基性化合物等が挙げられる。上記含窒素有機化合物としては、以下に限定されないが、例えば、下記式（１０）で表さ

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

[0142] [化57]



（１０）

[0143] 上記式（１０）中、R^{61}、R^{62}及びR^{63}は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、上記アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、非置換でもよく、ヒドロキシル基等で置換されていてもよい。ここで、上記直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基としては、例えば、炭素数１～１５、好ましくは１～１０のものが挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、テキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－エチルヘキシル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。また、上記アリール基としては、炭素数６～１２のものが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、１－ナフチル基等が挙げられる。さらに、上記アラルキル基としては、炭素数７～１９、好ましくは７～１３のものが挙げられ、具体的には、ベンジル基、α－メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0144] 上記含窒素化合物（Ｉ）の具体例としては、以下に限定されないが、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミン、ｎ－ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン等の

モノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、ジ－ｎ－ヘキシルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジ－ｎ－ノニルアミン、ジ－ｎ－デシルアミン、メチル－ｎ－ドデシルアミン、ジ－ｎ－ドデシルメチル、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デシルアミン、ジメチル－ｎ－ドデシルアミン、ジ－ｎ－ドデシルメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；アニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、４－ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、１－ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

[0145] 上記含窒素化合物（ＩＩ）の具体例としては、以下に限定されないが、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。

[0146] 上記含窒素化合物（ＩＩＩ）の具体例としては、以下に限定されないが、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、Ｎ－（２－ジメチルアミノエチル）アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

[0147] 上記アミド基含有化合物の具体例としては、以下に限定されないが、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。

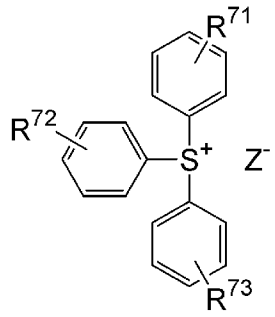
[0148] 上記ウレア化合物の具体例としては、以下に限定されないが、尿素、メチルウレア、１，１－ジメチルウレア、１，３－ジメチルウレア、１，１，３，３－テトラメチルウレア、１，３－ジフェニルウレア、トリ－ｎ－ブチルチオウレア等を挙げることができる。

[0149] 上記含窒素複素環式化合物の具体例としては、以下に限定されないが、イミダゾール、ベンズイミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール、２－フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、２－メチル－４－フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、８－オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；及び、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、４－メチルモルホリン、ピペラジン、１，４－ジメチルピペラジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等を挙げることができる。

[0150] また、上記放射線分解性塩基性化合物としては、例えば、下記式（１１－１）で表されるスルホニウム化合物、下記式（１１－２）で表されるヨードニウム化合物等を挙げることができる。

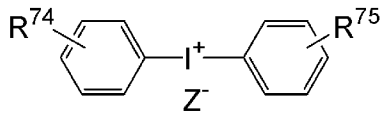
[0151]

[化58]



（１１－１）

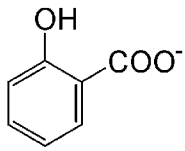
[0152] [化59]



（１１－２）

[0153] 上記式（１１－１）及び（１１－２）中、R^{71}、R^{72}、R^{73}、R^{74}及びR^{75}は相互に独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシル基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を表す。Z^-はHO^-、$R-COO^-$（ここで、Ｒは炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１１のアリール基若しくは炭素数７～１２のアルカリール基を表す。）又は下記式（１１－３）で表されるアニオンを表す。

[0154] [化60]



（１１－３）

[0155] 上記放射線分解性塩基性化合物の具体例としては、以下に限定されないが、トリフェニルスルホニウムハイドロオキサイド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムハイドロオキサイド、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムハイドロオキサイド、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム

アセテート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムハイドロオキサイド、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムアセテート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムサリチレート、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムハイドロオキサイド、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート等が挙げられる。

[0156] 酸拡散制御剤（Ｅ）の配合量は、固形成分全質量の０．００１～４９質量％が好ましく、０．０１～１０質量％がより好ましく、０．０１～５質量％がさらに好ましく、０．０１～３質量％がよりさらに好ましい。上記範囲内であると、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等の劣化を防止できる傾向にある。さらに、電子線照射から放射線照射後加熱までの引き置き時間が長くなっても、パターン上層部の形状劣化が抑制される傾向にある。また、配合量が１０質量％以下であると、感度、未露光部の現像性等の低下を防止できる傾向にある。またこの様な酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる傾向にある。

[0157] 本実施形態のレジスト組成物には、本実施形態の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、その他の成分（Ｆ）として、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等の各種添加剤を１種又は２種以上添加することができる。

[0158] ［溶解促進剤］

溶解促進剤は、式（１）で表される化合物の現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、現像時の前記化合物の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分であり、本実施形態の効果を損なわない範囲で使用することができる。前記溶解促進剤としては、例えば、低分子量のフェ

ノール性化合物を挙げることができ、具体的には、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。溶解促進剤の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の０～４９質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましく、０～１質量％がさらに好ましく、０質量％がよりさらに好ましい。

[0159] ［溶解制御剤］

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

[0160] 溶解制御剤としては、以下に限定されないが、例えば、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独で又は２種以上を使用することができる。

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

[0161] ［増感剤］

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（Ｃ）に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ビアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの増感剤は、単独で又は２種以上を使用することができる。増感剤の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の

０～４９質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましく、０～１質量％がさらに好ましく、０質量％がよりさらに好ましい。

[0162] ［界面活性剤］

界面活性剤は、本実施形態のレジスト組成物の塗布性やストリエーション、レジストの現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでもよい。好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤は、レジスト組成物の製造に用いる溶媒との親和性がよく、より効果がある。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等が挙げられるが、特に限定はされない。市販品としては、以下商品名で、エフトップ（ジェムコ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業社製）、フロラード（住友スリーエム社製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子社製）、ペポール（東邦化学工業社製）、ＫＰ（信越化学工業社製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業社製）等を挙げることができる。界面活性剤の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の０～４９質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましく、０～１質量％がさらに好ましく、０質量％がよりさらに好ましい。

[0163] ［有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体］

感度劣化防止又はレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。なお、酸拡散制御剤と併用することもできるし、単独で用いてもよい。有機カルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好ましい。リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、以下に限定されないが、例えば、リン酸、リン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、

ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルなどの誘導体が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体は、単独で又は２種以上を使用することができる。有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の０～４９質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましく、０～１質量％がさらに好ましく、０質量％がよりさらに好ましい。

[0164] ［上述した添加剤（溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等）以外のその他添加剤］

さらに、本実施形態のレジスト組成物には、本実施形態の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、上記溶解制御剤、増感剤、及び界面活性剤以外の添加剤を１種又は２種以上配合することができる。そのような添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、染料、顔料、及び接着助剤等が挙げられる。例えば、染料又は顔料を配合すると、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できる傾向にあるため好ましい。また、接着助剤を配合すると、基板との接着性を改善できる傾向にあるため好ましい。さらに、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。

[0165] 任意成分（Ｆ）の合計量は、固形成分全質量の０～４９質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましく、０～１質量％がさらに好ましく、０質量％がよりさらに好ましい。

[0166] 本実施形態のレジスト組成物の配合（化合物（Ａ）／酸発生剤（Ｃ）／酸架橋剤（Ｇ）／酸拡散制御剤（Ｅ）／任意成分（Ｆ））は、固形物基準の質

量％で、好ましくは５０～９９．４／０．００１～４９／０．５～４９／０．００１～４９／０～４９、より好ましくは５５～９０／１～４０／０．５～４０／０．０１～１０／０～５、さらに好ましくは６０～８０／３～３０／１～３０／０．０１～５／０～１、よりさらに好ましくは６０～７０／１０～２５／２～２０／０．０１～３／０である。各成分の配合割合は、その総和が１００質量％になるように各範囲から選ばれる。上記配合にすると、感度、解像度、現像性等の性能に優れる傾向にある。

[0167] 本実施形態のレジスト組成物は、通常は、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば孔径０．２μｍ程度のフィルター等でろ過することにより調製される。

[0168] 本実施形態のレジスト組成物の調製に使用される前記溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－プロピル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸ｎ－アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｎ－アミル、酢酸ｎ－ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン

酸エチル、３－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メトキシ－３－メチルプロピオン酸ブチル、３－メトキシ－３－メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；γ－ラクトン等のラクトン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの溶媒は、単独で又は２種以上を使用することができる。

[0169] 本実施形態のレジスト組成物は、本実施形態の目的を阻害しない範囲で、樹脂を含むことができる。樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン－無水マレイン酸樹脂や、アクリル酸、ビニルアルコール又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。樹脂の配合量は、使用する式（１）の化合物の種類に応じて適宜調節されるが、該化合物１００質量部当たり、３０質量部以下が好ましく、より好ましくは１０質量部以下、さらに好ましくは５質量部以下、よりさらに好ましくは０質量部である。

[0170] ［レジストパターンの形成方法］

本実施形態に係るレジストパターン形成方法は、上述した本実施形態の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と、形成された前記レジスト膜を露光する工程と、露光した前記レジスト膜を現像する工程と、を含む。本実施形態に係るレジストパターン形成方法により形成されたレジストパターンは、その形状に優れるものである。なお、本実施形態におけるレジストパターンは、多層プロセスにおける上層レジストとして形成することもできる。

[0171] レジストパターンを形成するには、まず、従来公知の基板上に本実施形態

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膜を形成する。従来公知の基板とは、特に限定されず、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェハー、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、特に限定されないが、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、金等が挙げられる。また必要に応じて、前述基板上に無機系及び／又は有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、特に限定されないが、例えば、無機反射防止膜（無機ＢＡＲＣ）が挙げられる。有機系の膜としては、特に限定されないが、例えば、有機反射防止膜（有機ＢＡＲＣ）が挙げられる。ヘキサメチレンジシラザン等による表面処理を行ってもよい。

[0172] 次に、必要に応じて、塗布した基板を加熱する。加熱条件は、レジスト組成物の配合組成等により変わるが、２０～２５０℃が好ましく、より好ましくは２０～１５０℃である。加熱することによって、レジストの基板に対する密着性が向上する場合があり好ましい。次いで、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線、及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、レジスト組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本実施形態においては、露光における高精度の微細パターンを安定して形成するために、放射線照射後に加熱するのが好ましい。加熱条件は、レジスト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。

[0173] 次いで、露光されたレジスト膜を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。前記現像液としては、使用する式（１）の化合物に対して溶解度パラメーター（ＳＰ値）の近い溶剤を選択することが好ましく、例えば、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、炭化水素系溶剤又はアルカリ水溶液

を用いることができる。

[0174] ケトン系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、アセトン、４－ヘプタノン、１－ヘキサノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

[0175] エステル系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピ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、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、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、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

[0176] アルコール系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、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、イソプロピルアルコール（２－プロパノール）、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等の

グリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0177] エーテル系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0178] アミド系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が使用できる。

[0179] 炭化水素系溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0180] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、性能を有する範囲内で、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。なお、本実施形態の所望の効果を十分に奏するためには、現像液全体としての含水率が７０質量％未満であることが好ましく、５０質量％未満であることがより好ましく、３０質量％未満であることがさらに好ましく、１０質量％未満であることがよりさらに好ましく、実質的に水分を含有しないことが一層好ましい。すなわち、現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、３０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、５０質量％以上１００質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以上１００質量％以下であることがさらに好ましく、９０質量％以上１００質量％以下であることがよりさらに好ましく、９５質量％以上１００質量％以下であることが一層好ましい。

[0181] アルカリ水溶液としては、以下に限定されないが、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が挙げられる。

[0182] 特に、現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の溶剤を含有する現像液が、レジストパターンの解像性やラフネス等のレジスト性能を

改善する傾向にあるため好ましい。

[0183] 現像液の蒸気圧は、２０℃において、５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下がより好ましく、２ｋＰａ以下がさらに好ましい。現像液の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制される傾向にあり、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良好となる傾向にある。

[0184] ５ｋＰａ以下の蒸気圧を有する現像液の具体的な例としては、以下に限定されないが、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピ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、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、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、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドのア

ミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0185] 特に好ましい範囲である２ｋＰａ以下の蒸気圧を有する現像液の具体的な例としては、以下に限定されないが、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピ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、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、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、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0186] 現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば、特開昭６２－

３６６６３号公報、特開昭６１－２２６７４６号公報、特開昭６１－２２６７４５号公報、特開昭６２－１７０９５０号公報、特開昭６３－３４５４０号公報、特開平７－２３０１６５号公報、特開平８－６２８３４号公報、特開平９－５４４３２号公報、特開平９－５９８８号公報、米国特許第５４０５７２０号明細書、同５３６０６９２号明細書、同５５２９８８１号明細書、同５２９６３３０号明細書、同５４３６０９８号明細書、同５５７６１４３号明細書、同５２９４５１１号明細書、同５８２４４５１号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることがより好ましい。

[0187] 界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常０．００１～５質量％、好ましくは０．００５～２質量％、より好ましくは０．０１～０．５質量％である。

[0188] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。パターンの現像を行なう時間には特に限定されないが、好ましくは１０秒～９０秒である。

[0189] また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0190] 現像の後には、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

[0191] 現像後のリンス工程に用いるリンス液としては、架橋により硬化したレジストパターンを溶解しなければ特に限定されず、一般的な有機溶剤を含む溶液又は水を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエ

ーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。より好ましくは、現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。さらに好ましくは、現像の後に、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。よりさらに好ましくは、現像の後に、１価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。一層好ましくは、現像の後に、炭素数５以上の１価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。パターンのリンスを行なう時間には特に限定されないが、好ましくは１０秒～９０秒である。

[0192] ここで、現像後のリンス工程で用いられる１価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の１価アルコールが挙げられ、具体例としては、以下に限定されないが、１－ブタノール、２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、４－メチル－２－ペンタノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－ヘキサノール、シクロペンタノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール、４－オクタノールなどを用いることができ、炭素数５以上の１価アルコールとしては、以下に限定されないが、例えば、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、４－メチル－２－ペンタノール、１－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノールなどを用いることができる。

[0193] 前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

[0194] リンス液中の含水率は、１０質量％以下が好ましく、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは３質量％以下である。含水率を１０質量％以下にすることで、より良好な現像特性が得られる傾向にある。

[0195] 現像後に用いるリンス液の蒸気圧は、２０℃において０．０５ｋＰａ以上５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上５ｋＰａ以下がより好ましく、

０．１２ｋＰａ以上３ｋＰａ以下がさらに好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上５ｋＰａ以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性がより向上する傾向にあり、さらにはリンス液の浸透に起因した膨潤がより抑制され、ウェハ面内の寸法均一性がより良好となる傾向にある。

[0196] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0197] リンス工程においては、現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

[0198] 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及びアルカリ溶液、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液等によるウェットエッチングなど公知の方法で行うことが出来る。

[0199] レジストパターンを形成した後、めっきを行うこともできる。上記めっき法としては、以下に限定されないが、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。

[0200] エッチング後の残存レジストパターンは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、スプレイ方式等が挙げられる。またレジストパターンが形成された配線基板は、多層配線基板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

[0201] 本実施形態で得られる配線基板は、レジストパターン形成後、金属を真空

中で蒸着し、その後レジストパターンを溶液で溶かす方法、すなわちリフトオフ法により形成することもできる。

実施例

[0202] 以下、実施例を挙げて、本実施形態をさらに具体的に説明する。但し、本実施形態は、これらの実施例に限定はされない。以下の実施例及び比較例において、化合物の構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定で確認した。

[0203] （炭素濃度及び酸素濃度）

有機元素分析により炭素濃度及び酸素濃度（質量％）を測定した。

装置：ＣＨＮコーダーＭＴ－６（ヤナコ分析工業(株)製）

（分子量）

ＬＣ－ＭＳ分析により、Ｗａｔｅｒ社製Ａｃｑｕｉｔｙ　ＵＰＬＣ／ＭＡＬＤＩ－Ｓｙｎａｐｔ　ＨＤＭＳを用いて測定した。

（溶解度）

２３℃にて、化合物の１－メトキシ－２－プロパノール（ＰＧＭＥ）及び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）に対する溶解量を測定し、その結果を以下の基準で評価した。

評価Ａ：２０ｗｔ％以上

評価Ｂ：１０ｗｔ％以上２０ｗｔ％未満

評価Ｃ：１０ｗｔ％未満

[0204] （合成例１）　ＢｉＦ－１の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積２００ｍＬの容器を準備した。この容器に、４，４－ビフェノール（東京化成社製試薬）３０ｇ（１６１ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１５ｇ（８２ｍｍｏｌ）と、酢酸ブチル１００ｍＬとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）３．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で３時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、ヘプタン５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、

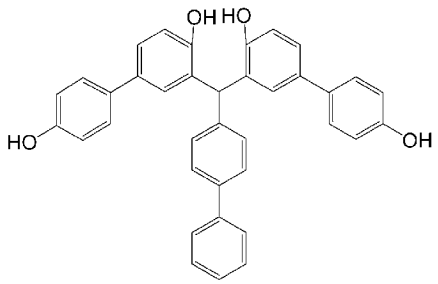
カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式（ＢｉＦ－１）で表される目的化合物５．８ｇを得た。

なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（２２Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0205] [化61]



（ＢｉＦ－１）

[0206] 有機元素分析の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－１）の炭素濃度は８２．９％、酸素濃度は１１．８％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＢｉＦ－１）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、５３６であった。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－１）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＢｉＦ－１）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＢｉＦ－１）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[0207] （合成例２）　ＢｉＦ－２の合成

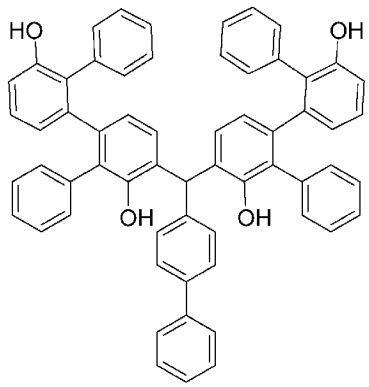
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積３００ｍＬの容器を準備した。この容器に、ＯＰＰ－ＢＰ（本州化学社製）６０ｇ（１７８ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１６ｇ（８９ｍｍｏｌ）と、酢酸ブチル１００ｍＬとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）３．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で５時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、ヘプタン１００ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＢｉＦ－２）７．５ｇを得た。

なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．１（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～８．２（３９Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．５（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0208] [化62]



（ＢｉＦ－２）

[0209] 有機元素分析の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－２）の炭素濃度は８７．１％、酸素濃度は７．６％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＢｉＦ－２）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、８４０であった。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－２）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＢｉＦ－２）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＢｉＦ－２）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[0210] 有機元素分析の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－１）の炭素濃度は８２．９％、酸素濃度は１１．８％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、該化合物（ＢｉＦ－１）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、５３６であった。

[0211]（合成例３） ＴｅＦ－１の合成

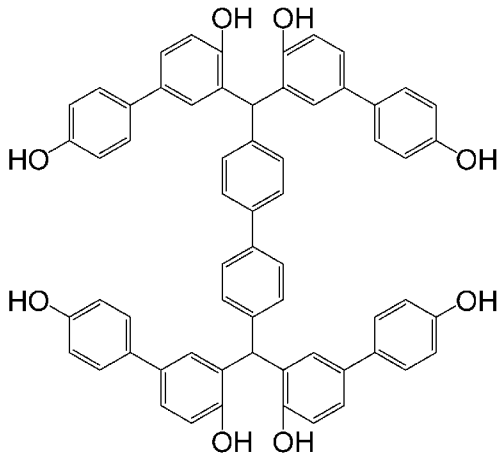
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器を準備した。この容器に、４，４－ビフェノール（東京化成社製試薬）３０ｇ（１６１ｍｍｏｌ）と、４，４’－ビフェニルジカルボキシアルデヒド（東京化成社製試薬）８．５ｇ（４０ｍｍｏｌ）と、エチルグライム（東京化成工業（株）製試薬特級）３００ｇとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）３．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で３時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、ヘプタン５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＴｅＦ－１）４．０ｇを得た。

なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（８Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（３６Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（２Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0212] [化63]



（ＴｅＦ－１）

[0213] 有機元素分析の結果、得られた化合物（ＴｅＦ－１）の炭素濃度は８１．０３％、酸素濃度は１３．９３％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＴｅＦ－１）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、９１８であった。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＴｅＦ－１）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＴｅＦ－１）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＴｅＦ－１）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[0214] （合成例４）　ＴｅＦ－２の合成

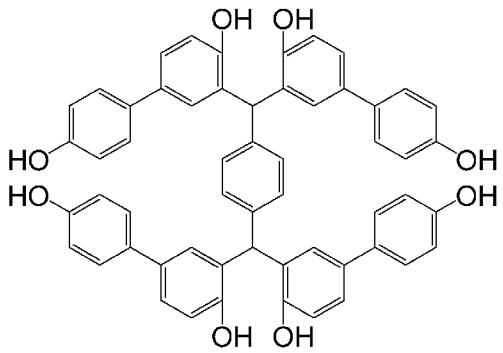
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器を準備した。この容器に、４，４－ビフェノール（東京化成社製試薬）３０ｇ（１６１ｍｍｏｌ）と、テレフタルアルデヒド（東京化成社製試薬）５．４ｇ（４０ｍｍｏｌ）と、エチルグライム（東京化成工業（株）製試薬特級）３００ｇとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）３．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で３時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、ヘプタン５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＴｅＦ－２）３．２ｇを得た。

なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（８Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（３２Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（２Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0215] [化64]



（ＴｅＦ－２）

[0216] 有機元素分析の結果、得られた化合物（ＴｅＦ－２）の炭素濃度は７９．７９％、酸素濃度は１５．１８％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＴｅＦ－２）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、８４２

であった。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＴｅＦ－２）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

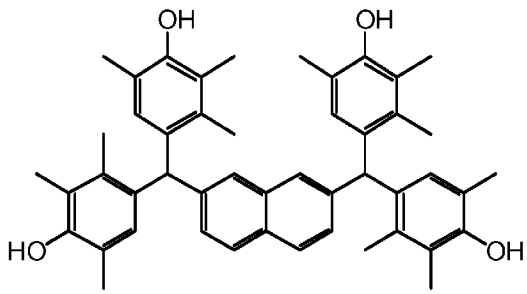
ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＴｅＦ－２）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＴｅＦ－２）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[0217] （合成例５）　ＴｅｔＰ－１の合成

十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ（１０００ｍＬ）に、窒素気流下で、本州化学工業社製２，３，６－トリメチルフェノール１０８．８ｇ／０．８ｍｏｌ及び三菱瓦斯化学社製２，７－ナフタレンジカルボキシアルデヒド１８．４ｇ／０．１ｍｏｌを混合し、約６０℃に加熱して溶解した後、硫酸０．１ｍＬ、３－メルカプトプロピオン酸０．８ｍＬ、トルエン１０ｍＬを加え、撹拌しながら反応した。

反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。１時間静置後、淡黄色の目的粗結晶が生成し、これを濾別した。その後６０℃温水で撹拌洗浄し、再結晶を行うことで、下記式（ＴｅｔＰ－１）で表される生成物を８．９９ｇ得た。

[0218] [化65]



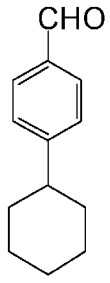
（ＴｅｔＰ－１）

[0219] （合成例６）　ＣＲ－１の合成

温度を制御できる内容積５００ｍＬの電磁撹拌装置付オートクレーブ（ＳＵＳ３１６Ｌ製）に、無水ＨＦ　７４．３ｇ（３．７１モル）、BF_3　５０．５ｇ（０．７４４モル）を仕込み、内容物を撹拌し、液温を－３０℃に保ったまま一酸化炭素により２ＭＰａまで昇圧した。その後、圧力を２ＭＰａ、液温を－３０℃に保ったまま、４－シクロヘキシルベンゼン５７．０ｇ（０．２４８モル）とｎ－ヘプタン５０．０ｇとを混合した原料を供給し、１時間保った後、氷の中に内容物を採取し、ベンゼンで希釈後、中和処理をして得られた油層をガスクロマトグラフィーで分析して反応成績を求めたところ、４－シクロヘキシル）ベンゼン転化率１００％、４－シクロヘキシルベンズアルデヒド選択率９７．３％であった。

単蒸留により目的成分を単離し、ＧＣ－ＭＳで分析した。すなわち、Ａｇｉｌｅｎｔ社製Ａｇｉｌｅｎｔ５９７５／６８９０Ｎを用いて測定した。その結果、下記式の４－シクロヘキシルベンズアルデヒド（ＣＨＢＡＬ）の分子量１８８を示した。また重クロロホルム溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は、１．０～１．６（ｍ，１０Ｈ）、２．６（ｍ，１Ｈ）、７．４（ｄ，２Ｈ）、７．８（ｄ，２Ｈ）、１０．０（ｓ，１Ｈ）であった。

[0220] [化66]



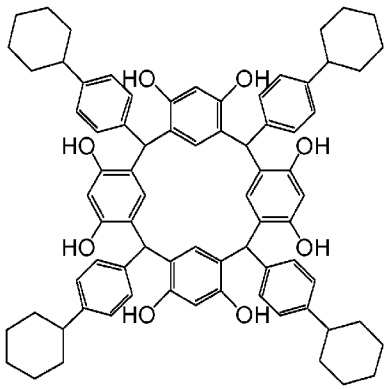
（ＣＨＢＡＬ）

[0221] 十分乾燥し、窒素置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ（１０００ｍＬ）に、窒素気流下で、関東化学社製レゾルシノール（２２ｇ、０．２ｍｏｌ）と、前記４－シクロヘキシ

ルベンズアルデヒド（４６．０ｇ，０．２ｍｏｌ）と、脱水エタノール（２００ｍＬ）を投入し、エタノール溶液を調製した。この溶液を攪拌しながらマントルヒーターで８５℃まで加熱した。次いで濃塩酸（３５％）７５ｍＬを、滴下漏斗により３０分かけて滴下した後、引き続き８５℃で３時間攪拌した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。１時間静置後、淡黄色の目的粗結晶が生成し、これを濾別した。粗結晶をメタノール５００ｍＬで２回洗浄し、濾別、真空乾燥させることにより、下記式（ＣＲ－１）で表される生成物を５０ｇ得た。

この生成物をＬＣ－ＭＳで分析した結果、分子量１１２１を示した。また、この生成物の重クロロホルム溶媒中での^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフト値（δｐｐｍ，ＴＭＳ基準）は０．８～１．９（ｍ，４４Ｈ）、５．５，５．６（ｄ，４Ｈ）、６．０～６．８（ｍ，２４Ｈ）、８．４，８．５（ｍ，８Ｈ）であった。これらの結果から、得られた生成物を目的化合物（ＣＲ－１）と同定した（収率９１％）。

[0222] [化67]



（ＣＲ－１）

[0223] ＜実施例１～２及び比較例１～２＞

合成例１で得られた化合物を用いたものを実施例１、合成例２で得られた化合物を用いたものを実施例２、合成例３で得られた化合物を用いたものを実施例３、合成例４で得られた化合物を用いたものを実施例４、合成例５で得られた化合物を用いたものを比較例１、合成例６で得られた化合物を用いたものを比較例２として、以下の試験を行った。

[0224] （２）レジスト性能試験

表１に従って各成分を調合し、均一溶液としたのち、孔径０．１μｍ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。

[0225] なお、上記各成分のうち、酸発生剤（Ｃ）、酸架橋剤（Ｇ）、酸拡散制御剤（Ｅ）及び溶媒については、以下のものを用いた。

酸発生剤（Ｃ）

Ｐ－１：トリフェニルベンゼンスルホニウム　トリフルオロメタンスルホネート（みどり化学（株））

酸架橋剤（Ｇ）

Ｃ－１：ニカラックＭＷ－１００ＬＭ(三和ケミカル（株））

酸拡散制御剤（Ｅ）

Ｑ－１：トリオクチルアミン（東京化成工業（株））

溶媒

Ｓ－１：プロピレングリコールモノメチルエーテル（東京化成工業（株））

[0226] 調製した各レジスト組成物について、以下の手順で耐熱性評価を行った。レジストを清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、１１０℃のオーブン中でベークして、厚さ６０ｎｍのレジスト膜を形成した。それらの膜を目視で観察した。

その結果、いずれの膜も欠陥のない良好な膜であり、耐熱性は良好であることを確認した（評価：〇）。

[0227] その後、各レジスト組成物について、以下の手順でパターニング評価を行った。

レジストを清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、１１０℃のオーブン中で露光前ベーク（ＰＢ）して、厚さ６０ｎｍのレジスト膜を形成した。該レジスト膜を電子線描画装置（ＥＬＳ－７５００，（株）エリオニクス社製）を用いて、５０ｎｍ、４０ｎｍ及び２５ｎｍ間隔の１：１のラインアンドスペース設定の電子線を照射した。照射後に、それぞれ所定の温度で、

９０秒間加熱し、ＴＭＡＨ２．３８ｗｔ％アルカリ現像液に６０秒間浸漬して現像を行った。その後、超純水で３０秒間洗浄し、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。

[0228] 得られたラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製Ｓ－４８００）により観察した。

そして、解像度２５ｎｍのパターンについて、パターン形状、ラインエッジラフネス及び感度が良好であるか否かについて評価を行った。すなわち、それらがいずれについても良好である場合には○、レジストパターンを形成できなかった場合は×と評価した。表１に評価結果を示す。

なお、パターンの解像度は形成できたパターンの最小線幅のものとした。パターン形状は矩形であれば良好と判断し、ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が５ｎｍ未満を良好と判断し、その際のドーズ量（μＣ／ｃｍ^2）を感度とし、１５０μＣ／ｃｍ^{2}未満を良好と判断した。

[0229] 表１からわかるように、実施例１～４のレジストは、解像度２５ｎｍの良好なレジストパターンを、良好な感度で得ることができた。また、そのパターンのラフネスも小さく、形状も良好であった。

一方、比較例１及び２のレジストは、解像度４０ｎｍの良好なレジストパターンを得ることができたが、２５ｎｍではレジストパターンを得ることはできなかった。

[0230]

[表1]

	レジスト性能評価									
	化合物の安全溶解度試験		レジスト組成物						耐熱性評価	レジストパターン評価
	PGME	PGMEA	合成例化合物 (g)	酸発生剤 (P-1) (g)	酸架橋剤 (C-1) (g)	酸拡散制御剤 (Q-1) (g)	溶媒 (S-1) (g)			
実施例1 (BiF-1)	A	A	1	0.3	0.3	0.03	30		○	○
実施例2 (BiF-2)	A	A	1	0.3	0.3	0.03	30		○	○
実施例3 (TeF-1)	A	A	1	0.3	0.3	0.03	30		○	○
実施例4 (TeF-2)	A	A	1	0.3	0.3	0.03	30		○	○
比較例1 (TetP-1)	B	B	1	0.3	0.3	0.03	30		○	×
比較例2 (CR-1)	B	C	1	0.3	0.3	0.03	30		○	×

[0231] 上記結果から、本実施形態に用いる化合物（ＢｉＦ－１）、（ＢｉＦ－２）、（ＴｅＦ－１）及び（ＴｅＦ－２）を含むレジスト組成物は、化合物（ＴｅｔＰ－１）及び（ＣＲ－１）を含むレジスト組成物に比べて高感度で、ラフネスが小さく、かつ良好な形状のレジストパターンを形成することができることがわかる。上記した本実施形態の構成を満たす限り、実施例に記載

したもの以外の化合物も同様の効果を示す。

[0232] 本出願は、２０１４年３月１３日出願の日本特許出願（特願２０１４－０５０７６７号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

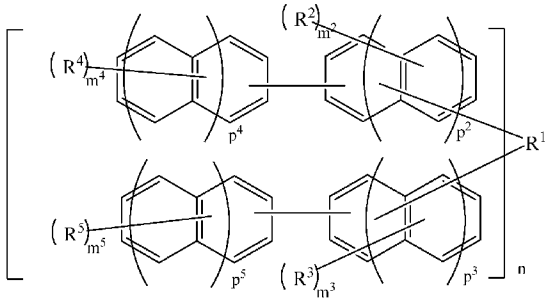
産業上の利用可能性

[0233] 本発明は、レジスト材料として有用な特定の化学構造式で表される化合物を含むレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物を含む、レジスト組成物。

[化1]



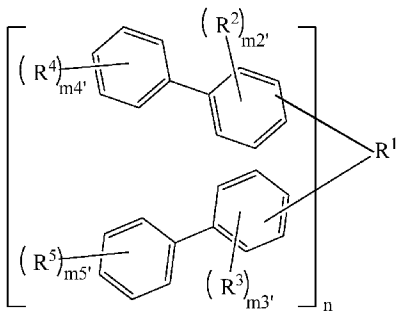
（１）

（式（１）中、Ｒ[1]は、炭素数１～３０の２ｎ価の基であり、Ｒ[2]～Ｒ[5]は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基であり、ここで、Ｒ[4]の少なくとも１つ及び／又はＲ[5]の少なくとも１つは、水酸基及び／又はチオール基であり、ｍ[2]及びｍ[3]は、各々独立して０～８の整数であり、ｍ[4]及びｍ[5]は、各々独立して０～９の整数であり、ここで、ｍ[4]及びｍ[5]の少なくとも１つは１～９の整数であり、ｎは、１～４の整数であり、ｐ[2]～ｐ[5]は各々独立して０～２の整数である。）

[請求項2] Ｒ[2]の少なくとも１つ及び／又はＲ[3]の少なくとも１つが水酸基及び／又はチオール基である、請求項１に記載のレジスト組成物。

[請求項3] 前記式（１）で表される化合物が、下記式（１ａ）で表される化合物である、請求項１又は２に記載のレジスト組成物。

[化2]



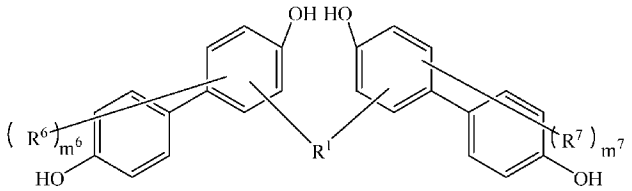
（１ａ）

（式（１ａ）中、Ｒ[1]～Ｒ[5]及びｎは、前記式（１）で説明したものと同義であり、ｍ[2']及びｍ[3']は各々独立して０～４の整数であり、ｍ[4']及びｍ[5']は各々独立して０～５の整数であり、ここで、ｍ[4']及びｍ[5']の少なくとも１つは１～５の整数である。）

[請求項4] 前記ｎが１であり、前記Ｒ[1]が、Ｒ[A]－Ｒ[B]で表される基であり、ここで、当該Ｒ[A]はメチン基であり、当該Ｒ[B]は炭素数が７以上のアリール基である、請求項１～３のいずれか１項に記載のレジスト組成物。

[請求項5] 前記式（１ａ）で表される化合物が、下記式（１ｂ）で表される化合物である、請求項３に記載のレジスト組成物。

[化3]

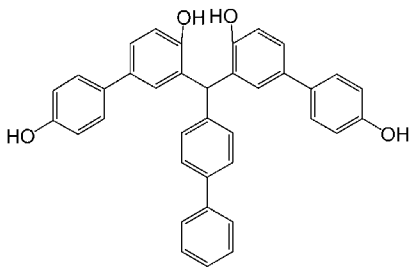


（１ｂ）

（式（１ｂ）中、Ｒ[1]は前記式（１）で説明したものと同義であり、Ｒ[6]及び２[7]は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基であり、ｍ[6]及びｍ[7]は、各々独立して０～７の整数である。）

[請求項6] 前記式（１ｂ）で表される化合物が、下記式（ＢｉＦ－１）で表される化合物である、請求項５に記載のレジスト組成物。

[化4]



（ＢｉＦ－１）

[請求項7] 溶媒をさらに含有する、請求項１～６のいずれか１項に記載のレジスト組成物。

[請求項8] 酸発生剤をさらに含有する、請求項１～７のいずれか１項に記載のレジスト組成物。

[請求項9] 酸架橋剤をさらに含有する、請求項１～８のいずれか１項に記載のレジスト組成物。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の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と、

形成された前記レジスト膜を露光する工程と、

露光した前記レジスト膜を現像する工程と、

を含む、レジストパターン形成方法。