

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4967365号
(P4967365)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int. Cl.

F 1

C07C 381/12	(2006.01)	C07C 381/12	CSP
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	503A
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039	601
H01L 21/027	(2006.01)	G03F 7/004	501
CO8L 101/02	(2006.01)	H01L 21/30	502R

請求項の数 11 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-37622 (P2006-37622)
 (22) 出願日 平成18年2月15日(2006.2.15)
 (65) 公開番号 特開2006-257078 (P2006-257078A)
 (43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)
 審査請求日 平成21年1月21日(2009.1.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-38855 (P2005-38855)
 (32) 優先日 平成17年2月16日(2005.2.16)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (72) 発明者 原田 由香子
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 武元 一樹
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 戸石 好治
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
 住友化学株式会社内

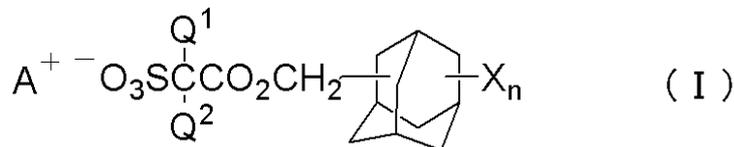
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤用の塩

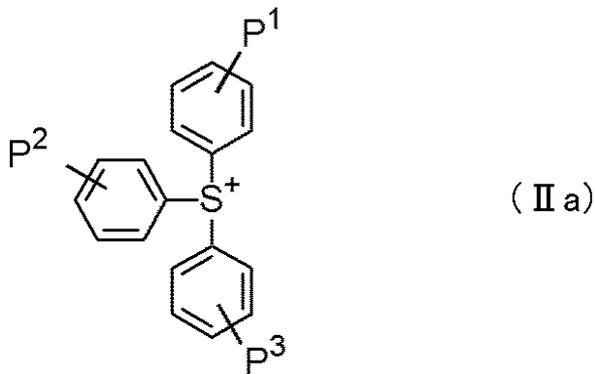
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

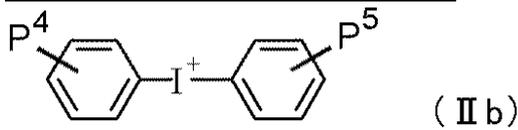
式(I)で示される塩。



(式中、Q¹、Q²はフッ素原子を表し、Xは-OH又は-CH₂OHを表し、nは1又は2を表し、A⁺は式(IIa)、式(IIb)、式(IIc)又は式(IId)のいずれかで示されるカチオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンを表す。)



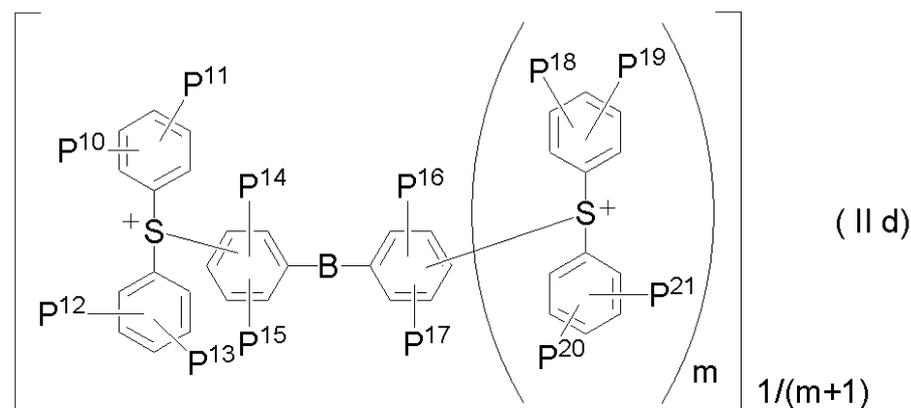
(式(II a)中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)



(式(II b)中、 P^4 、 P^5 は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)



(式(II c)中、 P^6 、 P^7 は、互いに独立に、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。又は P^6 と P^7 とが結合して炭素数3～12の2価の炭化水素基を表す。 P^8 は水素原子を表し、 P^9 は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基もしくは置換されていてもよい芳香環基を表すか、又は P^8 と P^9 が結合して炭素数3～12の2価の炭化水素基を表す。ここで、2価の炭化水素基に含まれる炭素原子は、いずれも、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子に置換されていてもよい。)



(式(II d)中、 $P^{10} \sim P^{21}$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。Bは、硫黄原子又は酸素原子を表す。mは、0又は1を表す。)

【請求項2】

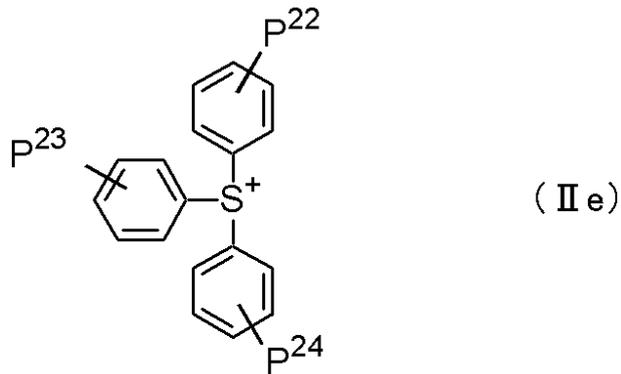
A^+ が、式(II e)で示されるカチオンである請求項1に記載の塩。

10

20

30

40

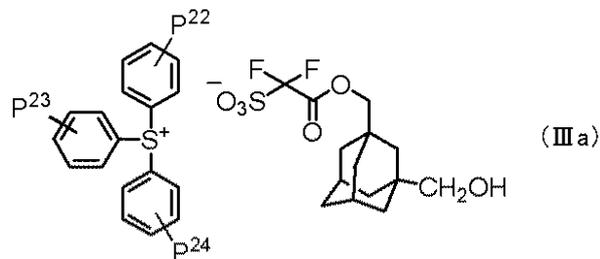


10

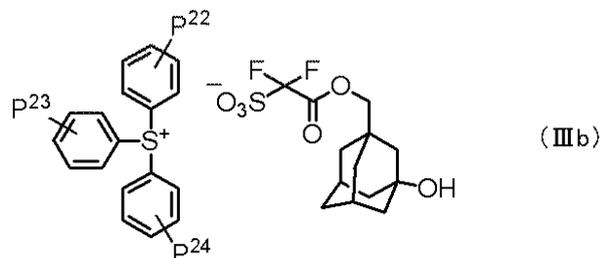
(式中、 $P^{22} \sim P^{24}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。)

【請求項 3】

式 (III a) 又は式 (III b) で示される塩。



20

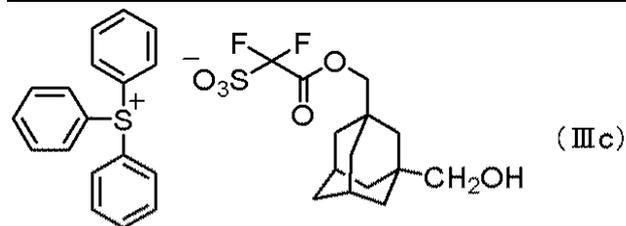


30

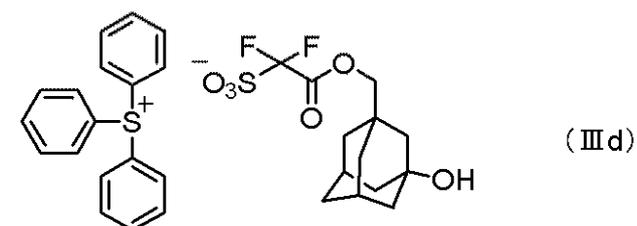
(式中、 $P^{22} \sim P^{24}$ は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 4】

式 (III c) 又は式 (III d) で示される塩。



40



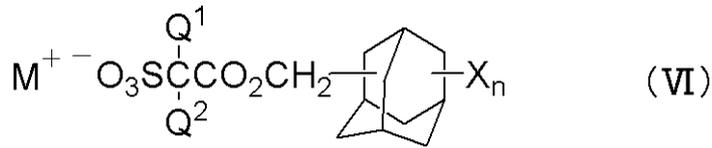
【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の塩を有効成分とすることを特徴とする酸発生剤。

【請求項 6】

式 (VI) で示されることを特徴とするエステル体。

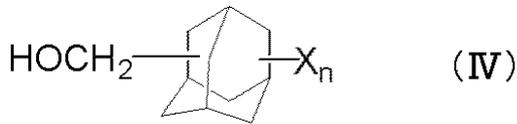
50



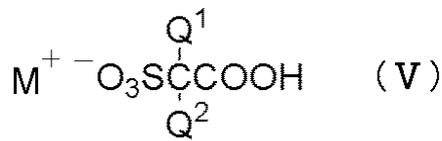
(式中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子を表し、 X は $-OH$ 又は $-CH_2OH$ を表し、 n は 1又は2を表し、 M は、Li、Na、K又はAgを表す。)

【請求項7】

式(IV)で示されるアルコールと、



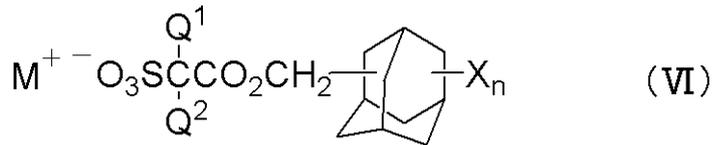
(式中、 X は $-OH$ 又は $-CH_2OH$ を表し、 n は 1又は2を表す。)
式(V)



(式中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子を表し、 M は、Li、Na、K又はAgを表す。)

で示されるカルボン酸とをエステル化反応させることを特徴とする式(VI)

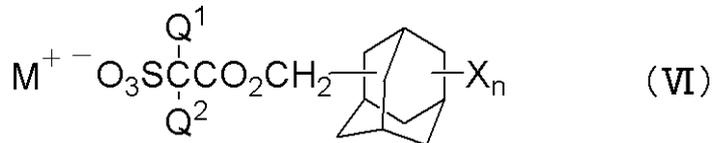
で示されるエステル体の製造方法。



(式中、 Q^1 、 Q^2 、 X 、 n 及び M は前記と同じ意味を表す。)

【請求項8】

式(VI)で示されるエステル体と式(VII)で示される化合物とを反応させることを特徴とする式(I)で示される塩の製造方法。



(式中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子を表し、 X は $-OH$ 又は $-CH_2OH$ を表し、 n は 1又は2を表し、 M は、Li、Na、K又はAgを表す。)



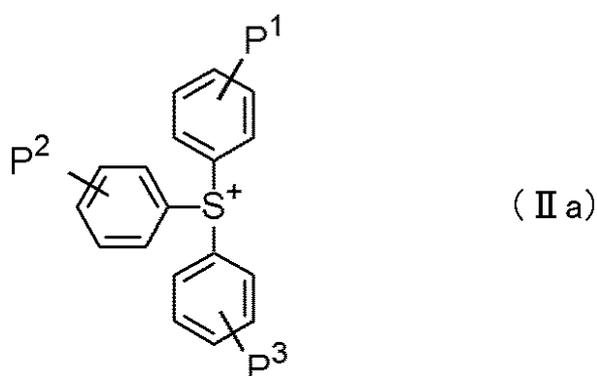
(式中、 A^+ は式(IIa)、式(IIb)、式(IIc)又は式(IId)のいずれかで示されるカチオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンを表し、 Z は F、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆又はClO₄を表す。)

10

20

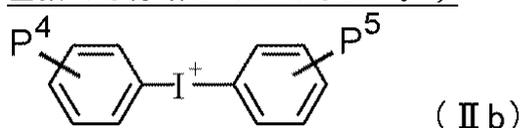
30

40



(式(II a)中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)

10



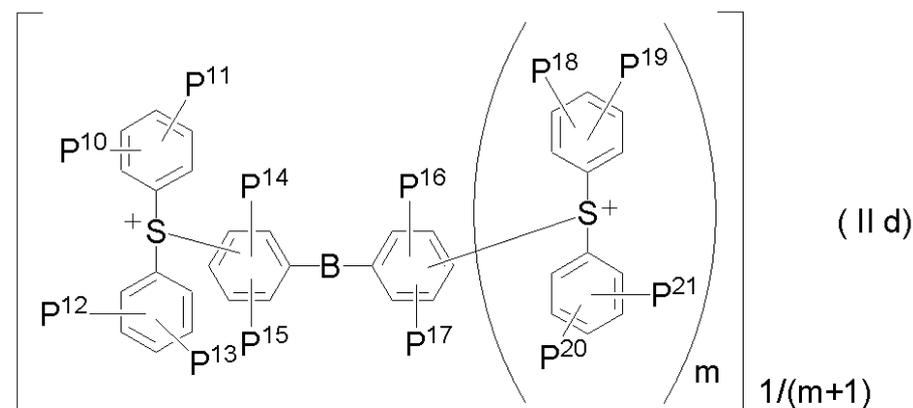
(式(II b)中、 P^4 、 P^5 は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)

20



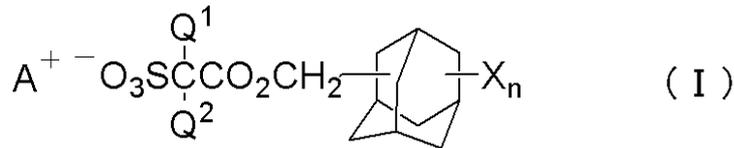
(式(II c)中、 P^6 、 P^7 は、互いに独立に、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。又は P^6 と P^7 とが結合して炭素数3～12の2価の炭化水素基を表す。 P^8 は水素原子を表し、 P^9 は炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基もしくは置換されていてもよい芳香環基を表すか、又は P^8 と P^9 が結合して炭素数3～12の2価の炭化水素基を表す。ここで、2価の炭化水素基に含まれる炭素原子は、いずれも、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子に置換されていてもよい。)

30



40

(式(II d)中、 $P^{10} \sim P^{21}$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。Bは、硫黄原子又は酸素原子を表す。mは、0又は1を表す。)



(式中、 Q^1 、 Q^2 、 X 、 n 及び A^+ は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の塩と樹脂とを含有する化学増幅型レジスト組成物であって、該樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であることを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

10

【請求項 10】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の塩と樹脂と塩基性化合物とを含有する化学増幅型レジスト組成物であって、該樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であることを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項 11】

樹脂が嵩高い基及び酸に不安定な基を有するモノマーに由来する構造単位を含む樹脂である請求項 9 又は 10 に記載の化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型レジストに使用される、酸発生剤に好適な塩及びその製造方法、並びに、該塩を含有する樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体の微細加工には、例えば、アダマンチル基のような脂環式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸樹脂成分等を含むレジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されている(特許文献 1 ~ 4)。

リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源としては、波長 436 nm の g 線、波長 365 nm の i 線が用いられてきたが、最近、波長 248 nm の KrF エキシマレーザー、波長 193 nm の ArF エキシマレーザーと短波長が用いられるようになり、さらに波長 157 nm の F₂ エキシマレーザー、その後は波長 13 nm 以下の軟 X 線(EUV)が光源として提案されている。

30

このような状況下、KrF エキシマレーザー以降の短い波長の光源を用いると、照度が低いため、レジストの感度を高める必要があり、レジスト組成物に酸発生剤を含有させ、該酸発生剤から露光により発生する酸をレジスト組成物中の樹脂に触媒的に作用させる化学増幅型レジストが提案されている。

40

しかしながら、かかる短い波長を用いたリソグラフィプロセスでは、線幅が狭くなるにつれて、レジストの性能面においては、解像度の向上に加えて、パターン形状に対する改良が課題となっている(例えば、非特許文献 1 参照)。

最近、トリフェニルスルホニウム 1-アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート及び p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネートなどを酸発生剤として使用すると、高い透過率、良好な感度及び解像度を有することが例示されている(特許文献 5)。

【0003】

【特許文献 1】特開平 4 - 39665 号公報 [請求項 1]

【特許文献 2】特開平 5 - 346668 号公報 [請求項 1]

50

【特許文献3】特開平7-234511号公報[請求項1]

【特許文献4】特開平10-319595号公報[請求項1]

【特許文献5】特開2004-4561号公報(実施例[0052]~[0062])

【非特許文献1】Proc. of SPIE Vol.5038(2003) p.689~698

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

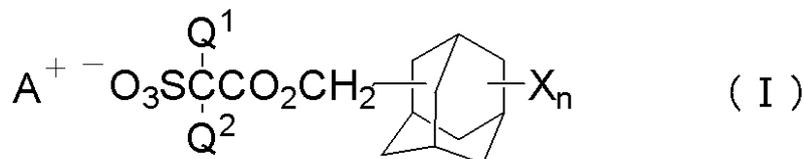
本発明は、微細加工技術のさらなる進歩に対応して、従来よりもさらに優れた解像度を示すとともに、パターン形状が改良されたレジストを与える酸発生剤に好適な塩、該塩を有効成分とする酸発生剤、該塩(I)の合成中間体であるエステル体、該エステル体の製造方法、該塩の製造方法、該塩を含む樹脂組成物及び該樹脂組成物を含有する化学増幅型レジスト樹脂組成物を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち本発明は、式(I)で示されることを特徴とする塩を提供する。



20

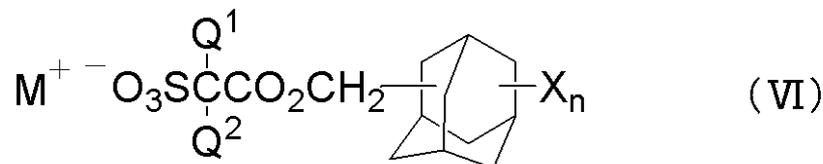
(式中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表し、 X は $-OH$ 又は $-Y-OH$ を表し、 n は1~9の整数を表し、 A^+ は有機対イオンを表す。 Y は炭素数1~6の直鎖もしくは分岐アルキレン基を表す。)

【0006】

また本発明は、式(I)で示される塩を有効成分とする酸発生剤を提供する。

【0007】

また本発明は、式(I)で示される塩の合成中間体である、式(VI)で示されるエステル体を提供する。

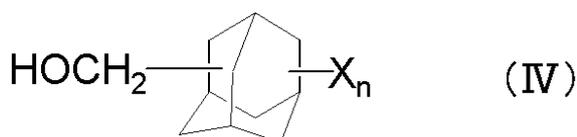


30

(式中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表し、 X は $-OH$ 又は $-Y-OH$ を表し、 n は1~9の整数を表し、 M は、 Li 、 Na 、 K 又は Ag を表す。 Y は炭素数1~6の直鎖もしくは分岐アルキレン基を表す。)

【0008】

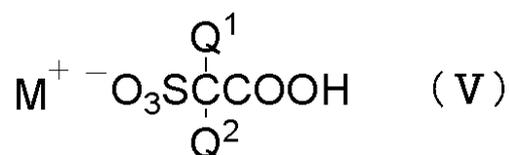
また本発明は、式(IV)で示されるアルコールと、



40

(式中、 X 及び n は前記と同じ意味を表す。)

式(V)で示されるカルボン酸とをエステル化反応させることを特徴とする(VI)で示される塩の製造方法を提供する。



50

(式中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表し、Mは、Li、Na、K又はAgを表す。)

【0009】

また本発明は、式(VI)で示されるエステル体と式(VII)で示される化合物とを反応させることを特徴とする式(I)で示される塩の製造方法を提供する。



(式中、 A^+ は、前記と同じ意味を表し、ZはF、Cl、Br、I、 BF_4 、 AsF_6 、 SbF_6 、 PF_6 又は ClO_4 を表す。)

【0010】

また本発明は、式(I)で示される塩と樹脂とを含有する樹脂組成物であって、該樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であることを特徴とする樹脂組成物を提供する。

【0011】

さらに本発明は、該樹脂組成物と塩基性有機化合物とを含有することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【発明の効果】

【0012】

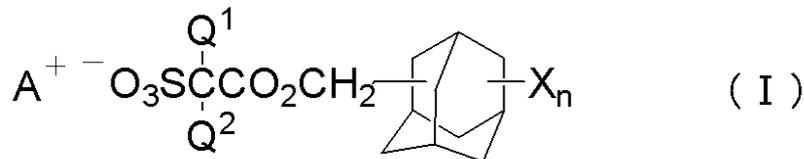
本発明の塩を酸発生剤として用いると、得られるレジストの解像度が一層、向上するとともに、パターン形状として、 $0.13 \mu m$ のライン断面の上辺Tと底辺Bとの比(T/B)がほぼ1に近い優れたパターン形状を示す。

本発明の塩を酸発生剤として用いることにより、上記のとおり良好なパターン形状を有するパターンを作製することができ、高い解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の塩は、式(I)で示されることを特徴とする。



ここで、式中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表し、Xは-OH又は-Y-OHを表し、nは1～9の整数を表し、 A^+ は有機対イオンを表す。Xに含まれる連結基Yは、炭素数1～6の直鎖又は分岐アルキレン基を表す。

Q^1 、 Q^2 としてはフッ素原子である場合が好ましく、nとしては1～2である場合が好ましい。

Yとしては、例えば、次の(Y-1)～(Y-12)などが挙げられ、中でも、(Y-1)及び(Y-2)が、製造が容易であることから好ましい。

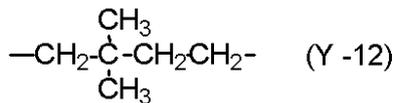
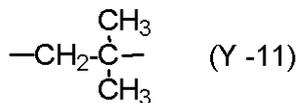
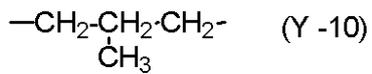
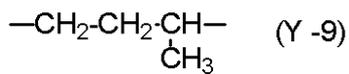
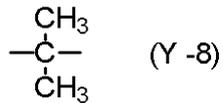
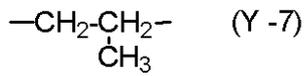
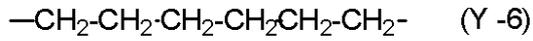
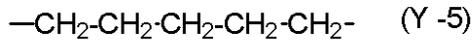
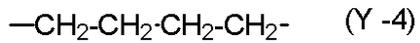
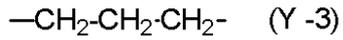
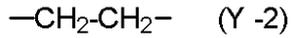
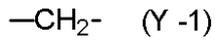
【0014】

10

20

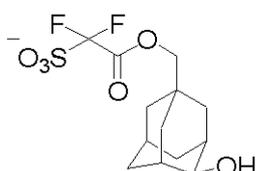
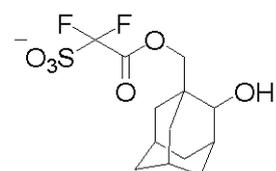
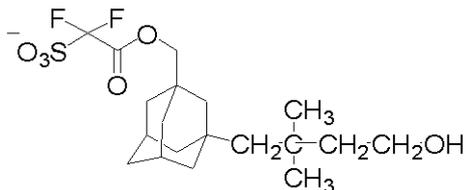
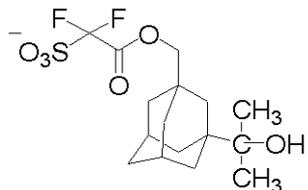
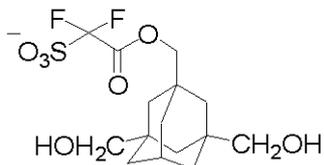
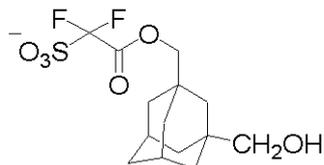
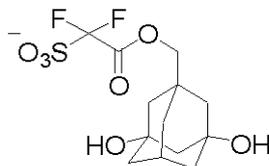
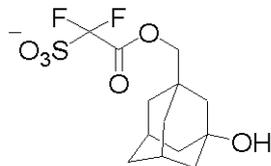
30

40



【 0 0 1 5 】

式 (I) で示される塩のアニオン部の具体例としては、以下のアニオンが挙げられる。



【 0 0 1 6 】

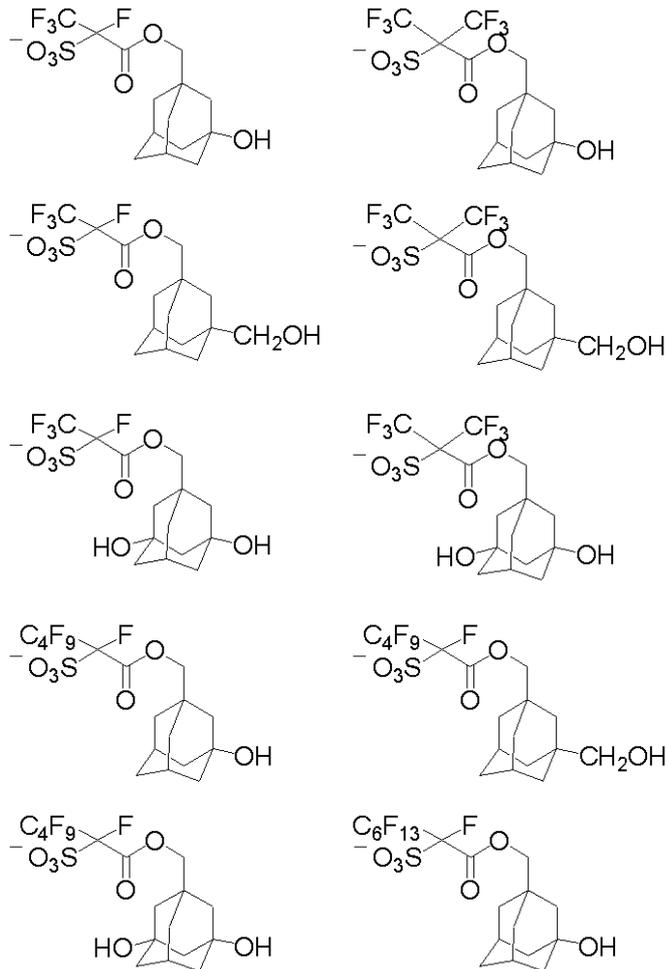
10

20

30

40

50



10

20

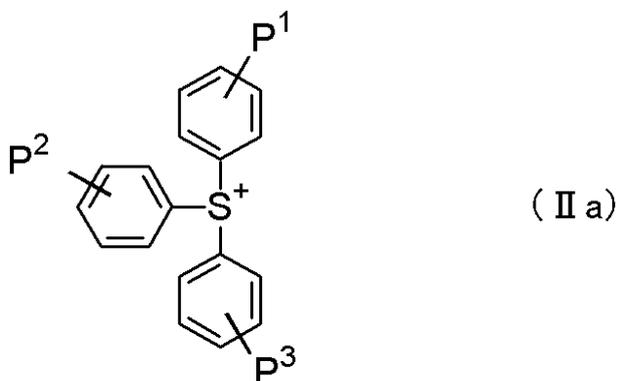
【 0 0 1 7 】

式 (I) で示される塩において、 A^+ は、有機対イオンを表し、具体的には、以下に示す式 (II a)、式 (II b)、式 (II c) 及び式 (II d) で示されるカチオンが挙げられる。

30

【 0 0 1 8 】

ここで、式 (II a) は、下記式である。



40

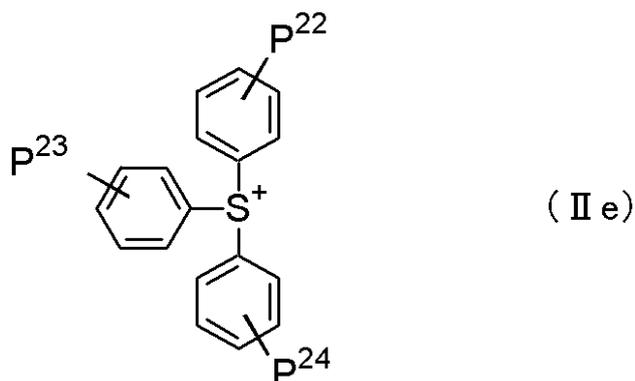
式 (II a) 中、 $P^1 \sim P^3$ は互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。

該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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基などが挙げられる。

50

【0019】

式(IIa)で示されるカチオンの中でも、式(IIe)で示されるカチオンが製造が容易であることから好ましい。

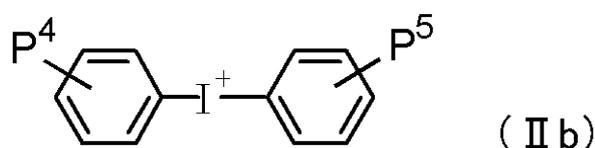


10

式(IIe)中、 $P^{22} \sim P^{24}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~4のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。

【0020】

式(IIb)は、ヨウ素カチオンを含む下記式である。



20

式(IIb)中、 P^4 、 P^5 は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表す。該アルキル基及び該アルコキシ基は、式(IIa)のアルキル基及びアルコキシ基と同じ意味を表す。

【0021】

式(IIc)は、下記式である。



30

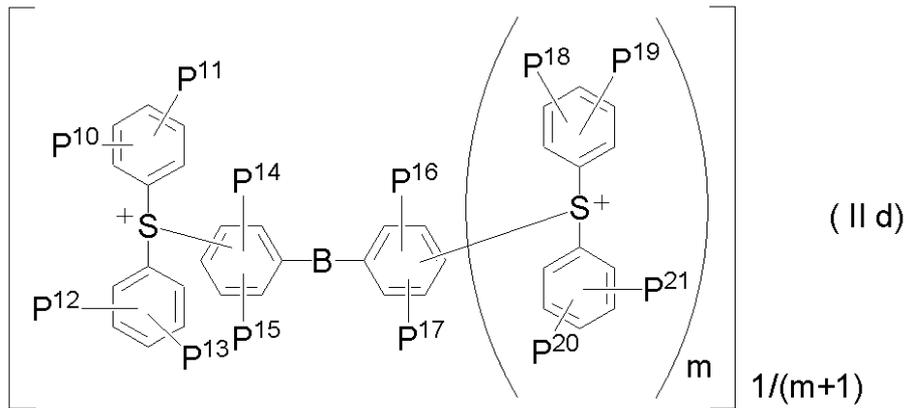
式(IIc)中、 P^6 、 P^7 は、互いに独立に、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。該シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基などが挙げられる。また、 P^6 と P^7 とが結合して、アルキレン基などの炭素数3~12の2価の炭化水素基であってもよい。 P^8 は水素原子を表し、 P^9 は炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、またはフェニル基、ベンジル基などの置換されていてもよい芳香環基を表すか、 P^8 と P^9 とが結合して、アルキレン基などの炭素数3~12の2価の炭化水素基を表す。 P^9 がアルキル基の場合、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。該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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。 P^9 がシクロアルキル基の場合、該シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基などが挙げられる。ここで、式(IIc)における2価の炭化水素基に含まれる炭素原子は、いずれも、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子に置換されていてもよい。

40

【0022】

50

式(II d)は、下記式である。

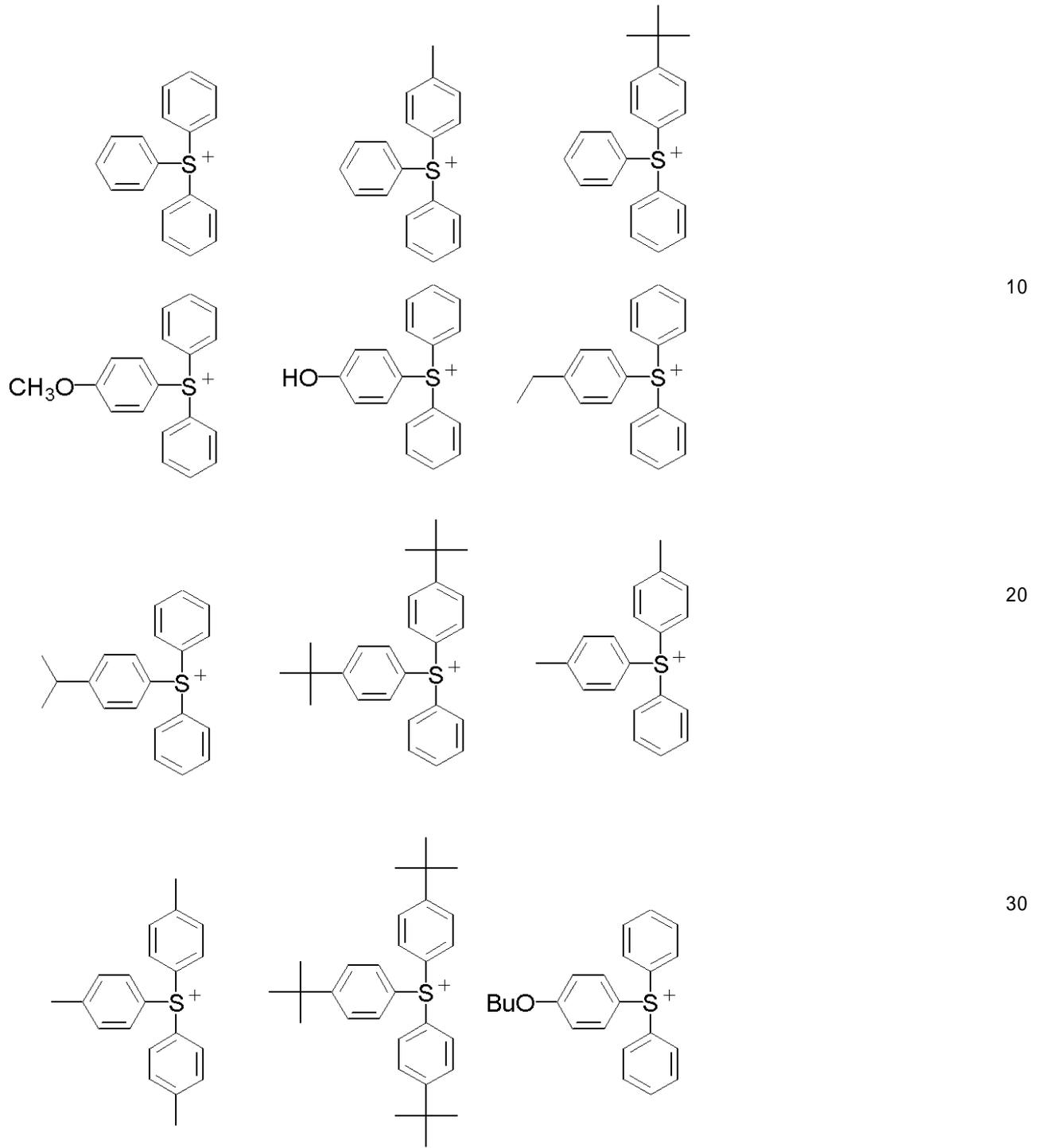


10

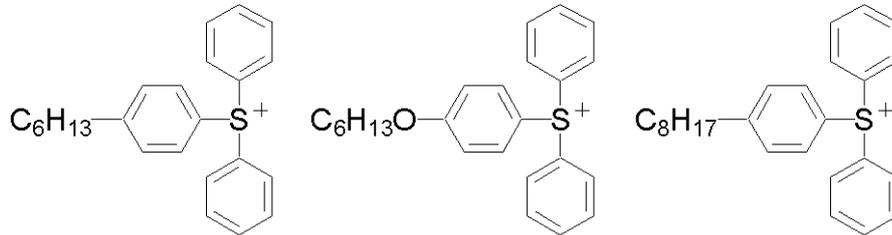
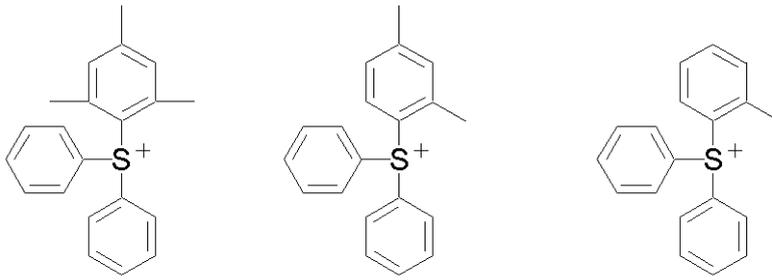
式(II d)中、 $P^{10} \sim P^{21}$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す。該アルキル基及び該アルコキシ基は、式(II a)のアルキル基及びアルコキシ基と同じ意味を表す。Bは、硫黄原子又は酸素原子を表す。mは、0又は1を表す。

【0023】

式(II a)で示されるカチオン A^+ の具体例としては、下記式で示されるカチオンが挙げられる。



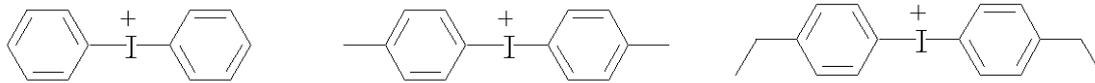
【 0 0 2 4 】



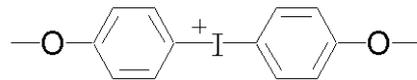
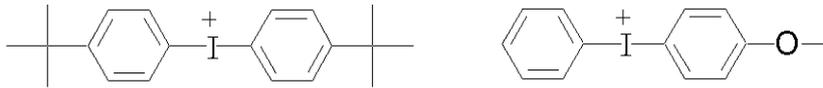
10

【0025】

式(IIb)で示されるカチオンA⁺の具体例としては、下記式で示されるカチオンが挙げられる。



20

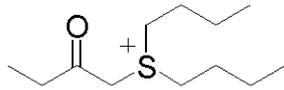
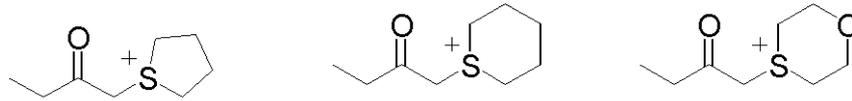
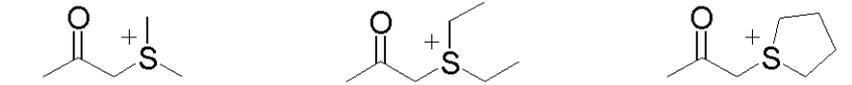


30

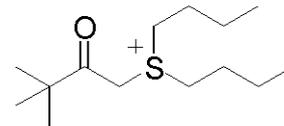
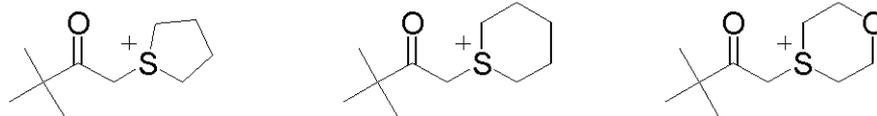


【0026】

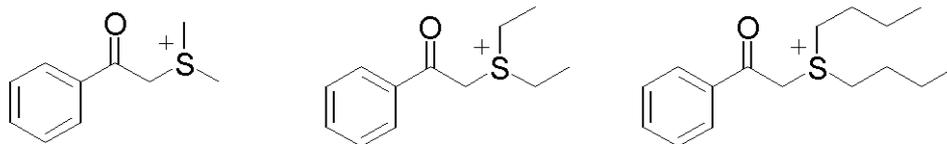
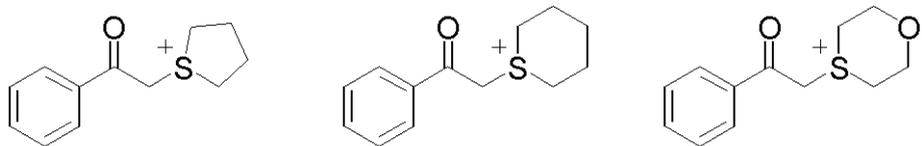
式(IIc)で示されるカチオンA⁺の具体例としては、下記式で示されるカチオンが挙げられる。



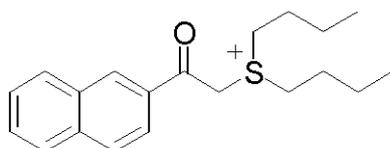
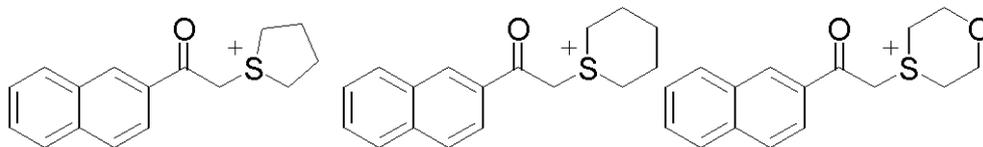
10



20

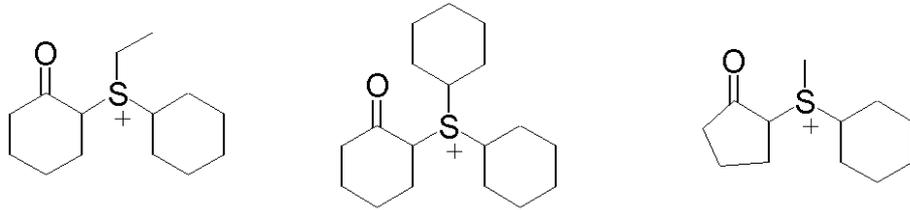
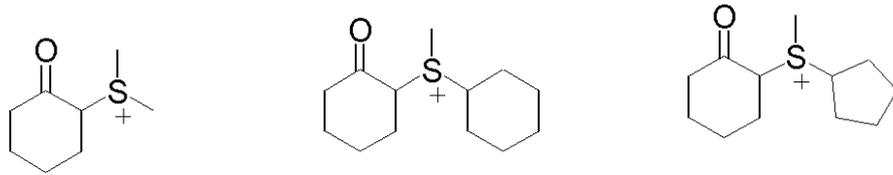


30

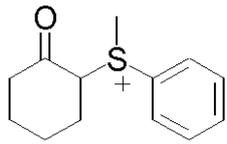


40

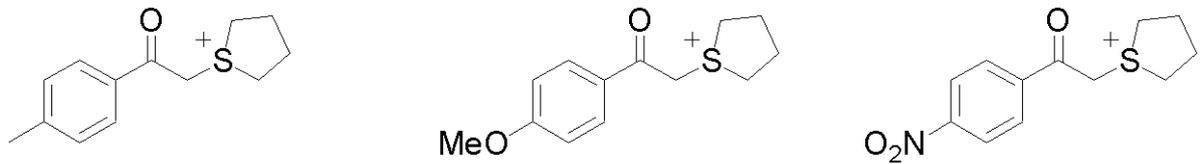
【 0 0 2 7 】



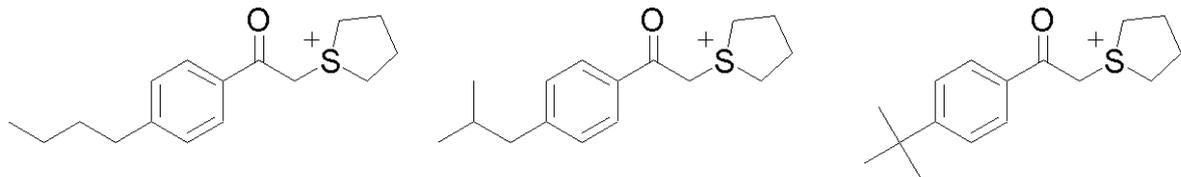
10



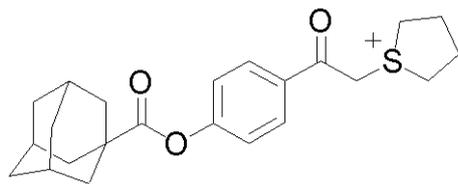
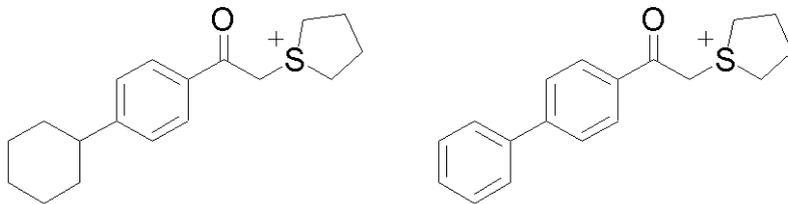
【 0 0 2 8 】



20



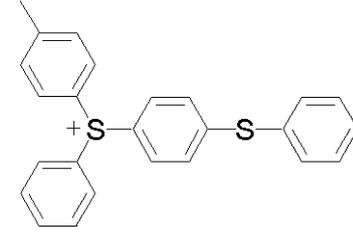
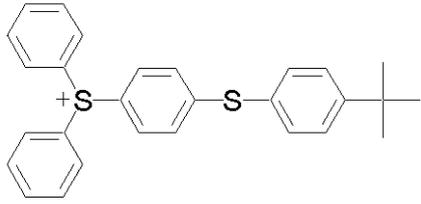
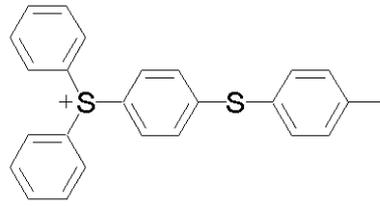
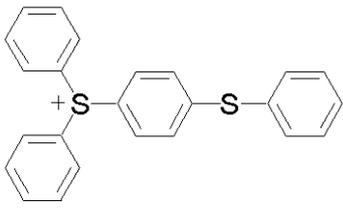
30



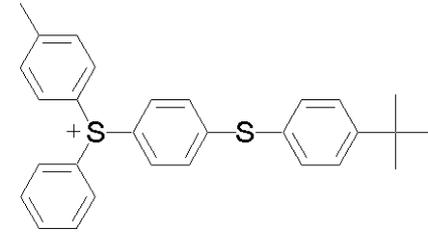
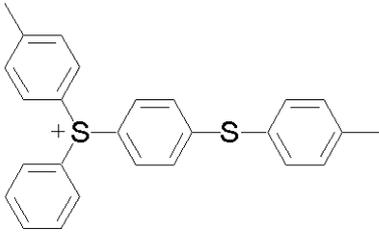
40

【 0 0 2 9 】

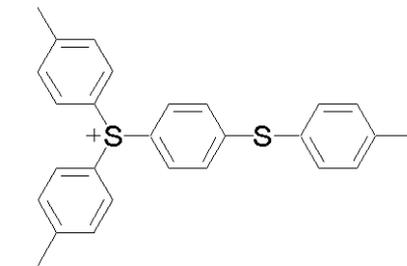
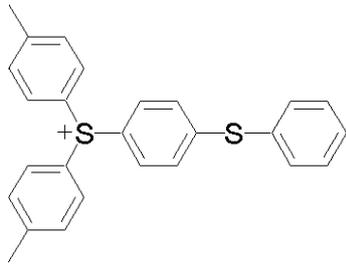
式(11d)で示されるカチオンA⁺の具体例としては、下記式で示されるカチオンが挙げられる。



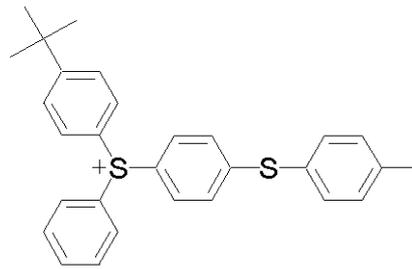
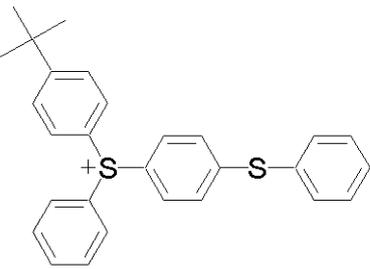
10



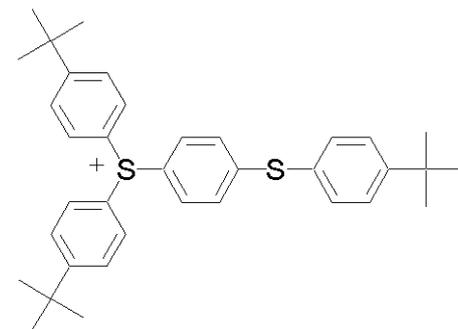
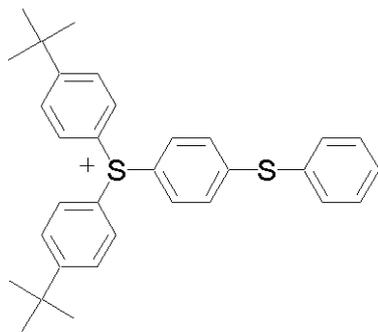
20



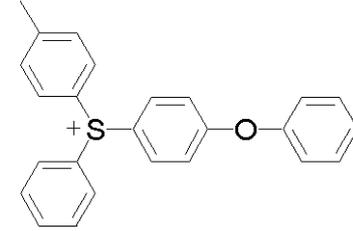
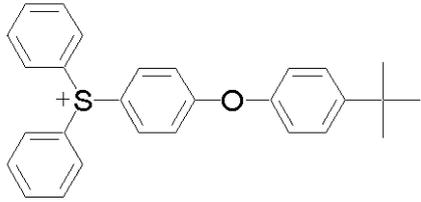
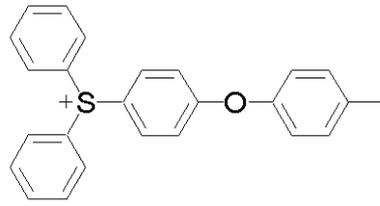
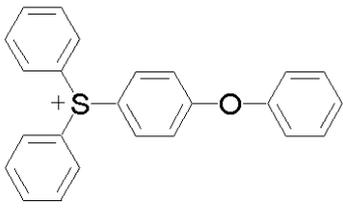
30



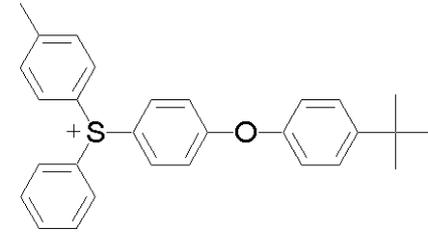
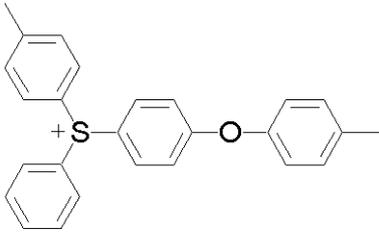
40



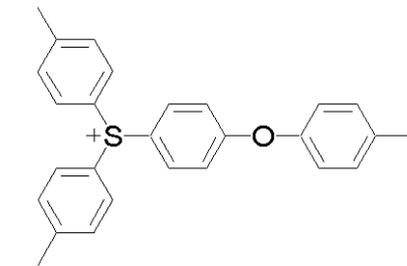
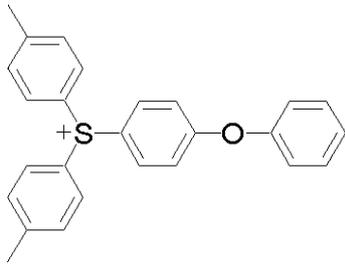
【 0 0 3 0 】



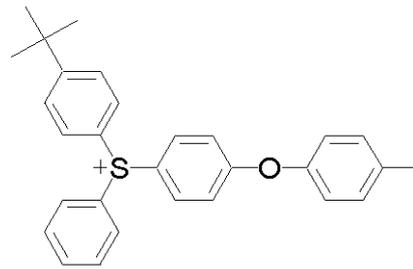
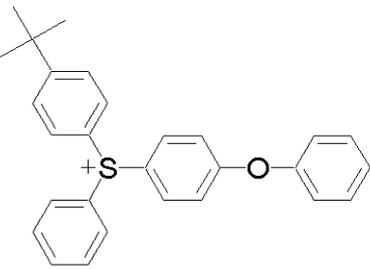
10



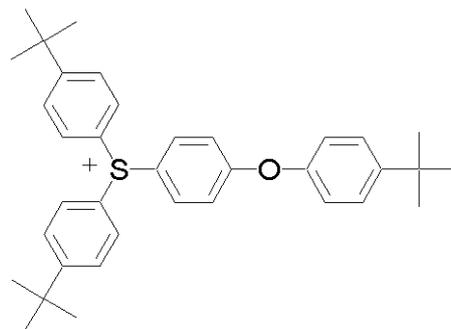
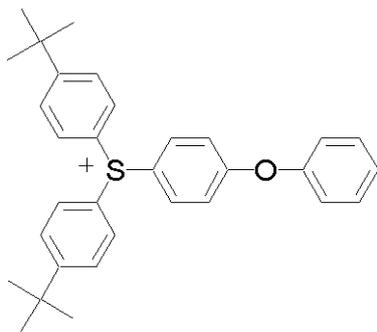
20



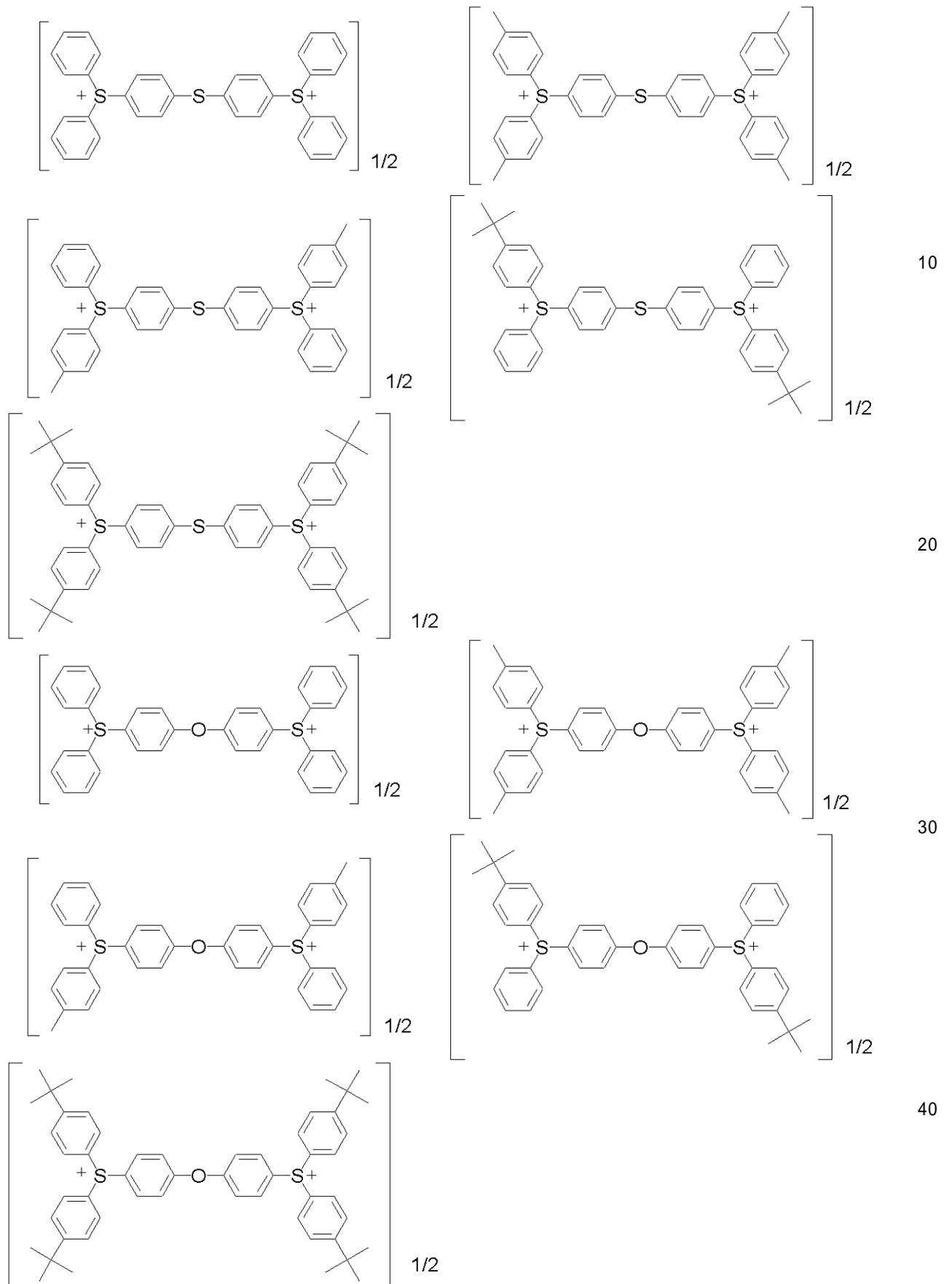
30



40



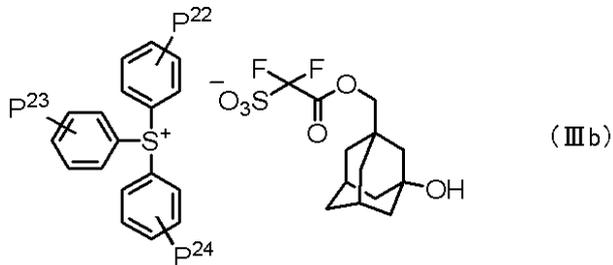
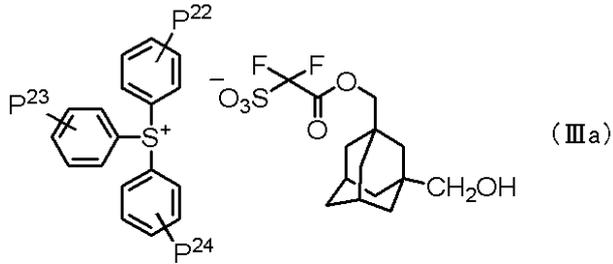
【 0 0 3 1 】



【 0 0 3 2 】

本発明の式 (I) で示される塩としては、中でも式 (III a) 又は式 (III b) で示される塩が、優れた解像度及びパターン形状を示す化学増幅型レジスト組成物を与える酸発生

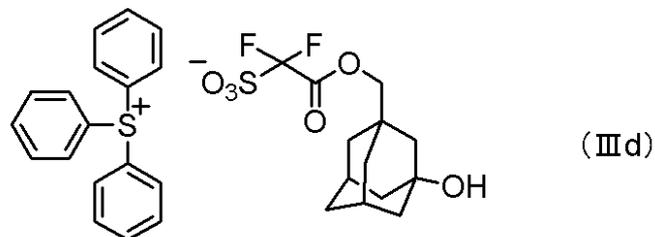
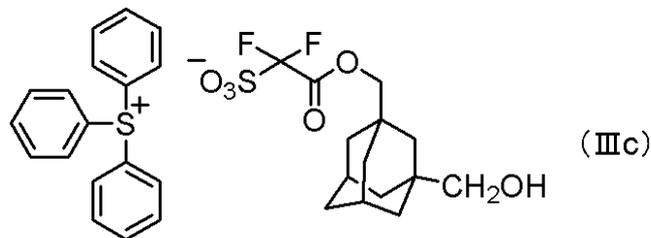
剤となることから好ましい。



(式中、P²² ~ P²⁴は前記と同じ意味を表す。)

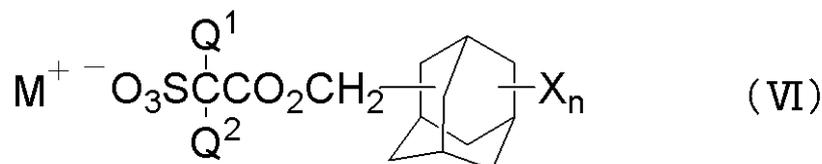
【0033】

本発明の式(I)で示される塩としては、更には式(IIIc)又は式(IIId)で示される塩が、製造が容易であることから好ましい。



【0034】

式(I)の製造方法としては、例えば、式(VI)で示されるエステル体と



(式中、Q¹、Q²は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表し、Xは-OH又は-Y-OHを表し、nは1~9の整数を表し、Mは、Li、Na、K又はAgを表す。Yは炭素数1~6の直鎖もしくは分岐アルキレン基を表す。)

式(VII)で示されるオニウム塩とを、



(式中、A⁺は、有機対イオンを表し、ZはF、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆又はClO₄を表す。)

10

20

30

40

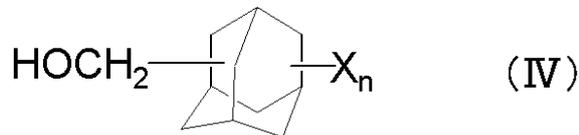
50

例えば、アセトニトリル、水、メタノール、クロロホルム、塩化メチレン等の不活性溶媒中にて、0 ~ 150 程度の温度範囲、好ましくは、0 ~ 100 程度の温度範囲にて攪拌して反応させて、式 (I) で示される塩を得る方法などが挙げられる。

式 (V I I) で示されるオニウム塩の使用量としては、通常、式 (V I) で示されるエステル体 1 モルに対して、0.5 ~ 2 モル程度である。該塩 (I) は再結晶で取り出してもよいし、水洗して精製してもよい。

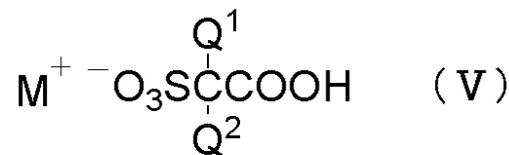
【0035】

式 (I) で示される塩の製造に用いられる式 (V I) で示されるエステル体の製造方法としては、例えば、先ず、式 (I V)



(式中、X は -OH 又は -Y-OH を表し、n は 1 ~ 9 の整数を表す。Y は炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐アルキレン基を表す。)

で示されるアルコールと、式 (V)



(式中、Q¹、Q² は互いに独立にフッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表し、M は、Li、Na、K 又は Ag を表す。)

で示されるカルボン酸とをエステル化反応させて、式 (V I) で示されるエステル体塩を得る方法などが挙げられる。

【0036】

前記エステル化反応は、通常、ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒中にて、20 ~ 200 程度の温度範囲、好ましくは、50 ~ 150 程度の温度範囲で攪拌して行えばよい。エステル化反応においては、通常は酸触媒として p - トルエンスルホン酸などの有機酸、及び / 又は、硫酸等の無機酸を添加する。あるいは脱水剤として 1, 1' - カルボニルジイミダゾール、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド等を添加してもよい。

酸触媒を用いたエステル化反応は、ディーンスターク装置を用いるなどして、脱水しながら実施すると、反応時間が短縮化される傾向があることから好ましい。

エステル化反応における式 (V) で示されるカルボン酸の使用量としては、式 (I V) で示されるアルコール 1 モルに対して、0.2 ~ 3 モル程度、好ましくは 0.5 ~ 2 モル程度である。エステル化反応における酸触媒は式 (I V) で示されるアルコール 1 モルに対して、触媒量でも溶媒に相当する量でもよく、通常、0.001 モル程度 ~ 5 モル程度である。エステル化反応における脱水剤は式 (I V) で示されるアルコール 1 モルに対して、0.2 ~ 5 モル程度、好ましくは 0.5 ~ 3 モル程度である。

【0037】

本発明の樹脂組成物は、式 (I) で表される塩と樹脂とを含有する樹脂組成物であって、該樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂である。

【0038】

式 (I) で示される塩は、酸発生剤として用いられ、露光により生じた酸は、樹脂中の基であって酸に不安定な基に対して触媒的に作用して開裂し、樹脂はアルカリ水溶液に可溶なものとなる。かかる樹脂組成物は化学増幅型ポジ型レジスト組成物として好適である。

。

10

20

30

40

50

【0039】

酸に不安定な基としては、エーテル結合の位が4級炭素原子であるアルキルエステルを有する基、脂環式エステルなどのカルボン酸エステルを有する基、エーテル結合の位が4級炭素原子であるラクトン環を有する基などが挙げられる。

ここで、4級炭素原子とは、水素原子以外の置換基と結合して水素とは結合していない炭素原子を意味し、酸に不安定な基としては、エーテル結合の位の炭素原子が3つの炭素原子と結合した4級炭素原子であることが好ましい。

【0040】

酸に不安定な基の1種であるカルボン酸エステルを有する基を-COORのRエステルとして例示すると(-COO-C(CH₃)₃)₃をtert-ブチルエステルという形式で称する。)、tert-ブチルエステルに代表されるエーテル結合の位が4級炭素原子であるアルキルエステル；メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソプロトキシエチルエステル、1-イソプロボキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルなどのアセタール型エステル；イソボルニルエステル及び1-アルキルシクロアルキルエステル、2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルなどのエーテル結合の位が4級炭素原子である脂環式エステルなどが挙げられる。

【0041】

このようなカルボン酸エステルを有する基としては、(メタ)アクリル酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルを有する基が挙げられる。

【0042】

本発明の樹脂組成物の樹脂は、酸に不安定な基とオレフィン性二重結合とを有するモノマーを付加重合して製造することができる。

かかるモノマーとしては、酸に不安定な基として、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル基などのような脂環式構造などの高い基を含むモノマーが、得られるレジストの解像度が優れる傾向があることから好ましい。

具体的な高い基を含むモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、-クロロアクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、-クロロアクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。

【0043】

とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルや-クロロアクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、得られるレジストの解像度が優れる傾向があることから好ましい。

具体的には、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルとしては、例えば、アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられ、-クロロアクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルとしては、例えば、-クロロアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、-クロロアクリル酸2-エチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。

これらの中でも(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル又は(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

ル酸 2 - イソプロピル - 2 - アダマンチルを用いた場合、得られるレジストの感度が優れ耐熱性にも優れる傾向があることから好ましい。

【 0 0 4 4 】

(メタ)アクリル酸 2 - アルキル - 2 - アダマンチルは、通常、2 - アルキル - 2 - アダマンチルアルコール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【 0 0 4 5 】

本発明に用いられる樹脂は、酸に不安定な基を有するモノマーに由来する構造単位に加えて、酸に安定なモノマーに由来する構造単位を含んでいてもよい。ここで、酸に安定なモノマーに由来する構造とは、本発明の塩 (I) によって開裂しない構造を意味する。

具体的には、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーに由来する構造単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物に由来する構造単位、2 - ノルボルネンに由来する構造単位、(メタ)アクリロニトリルに由来する構造単位、エーテル基の 位が 2 級炭素原子または 3 級炭素原子のアルキルエステルや 1 - アダマンチルエステルである (メタ)アクリル酸エステル類に由来する構造単位、p - 又は m - ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーに由来する構造単位、ラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい (メタ)アクリロイロキシ - ブチロラクトンに由来する構造単位などを挙げることができる。尚、1 - アダマンチルエステルは、エーテル結合の 位が 4 級炭素原子であるが、酸に安定な基であり、1 - アダマンチルエステルには水酸基などが結合していてもよい。

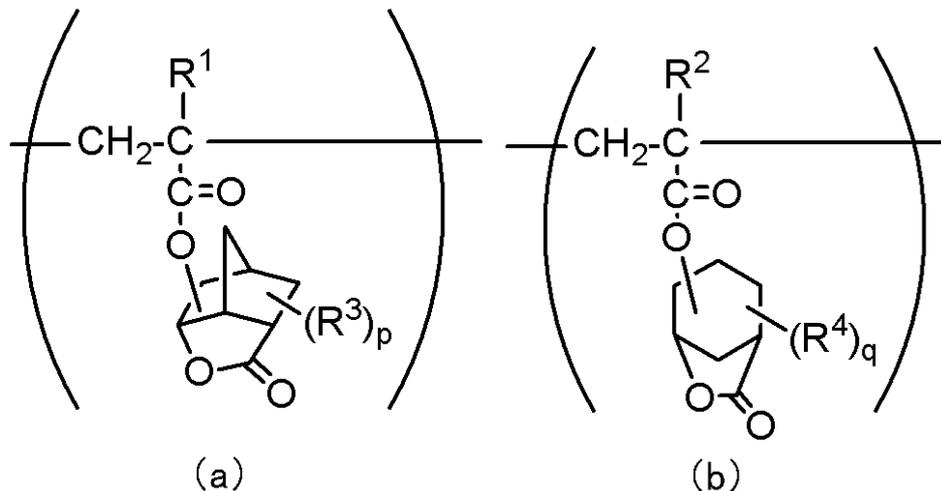
【 0 0 4 6 】

具体的な酸に安定なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸 3, 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリロイロキシ - ブチロラクトン、(メタ)アクリロイロキシ - ブチロラクトン、式 (a)、(b)、ヒドロキシスチレン、ノルボルネン (c) などの分子内にオレフィン性二重結合を有する脂環式化合物、無水マレイン酸 (d) などの脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸 (e) などが例示される。

【 0 0 4 7 】

これらの中でも、特に、p - 又は m - ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーに由来する構造単位、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルに由来する構造単位、(メタ)アクリル酸 3, 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチルに由来する構造単位、式 (a) で示されるモノマーに由来する構造、及び式 (b) で示されるモノマーに由来する構造を含む樹脂から得られるレジストは、基板への接着性及びレジストの解像性が向上する傾向にあることから好ましい。

【 0 0 4 8 】



(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^3 及び R^4 は、互

いに独立に水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表し、p及びqは、1～3の整数を表す。pが2または3のときには、R³は互いに異なる基であってもよく、qが2または3のときには、R⁴は互いに異なる基であってもよい。）

【0049】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルなどのモノマーは、市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。

【0050】

また、(メタ)アクリロイロキシ- -ブチロラクトンなどのモノマーは、ラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい - もしくは - プロモ- - ブチロラクトンにアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させるか、又はラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい - もしくは - ヒドロキシ- - ブチロラクトンにアクリル酸ハライドもしくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。

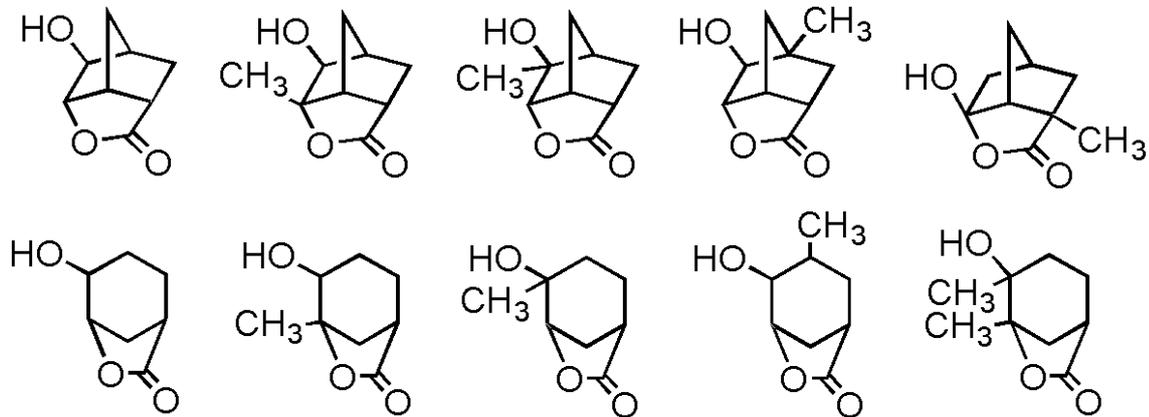
10

【0051】

式(a)、式(b)で示される構造単位を与えるモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)

20

【0052】



30

【0053】

ここで、(メタ)アクリロイロキシ- -ブチロラクトンとしては、例えば、 -アクリロイロキシ- -ブチロラクトン、 -メタクリロイロキシ- -ブチロラクトン、 -アクリロイロキシ- , -ジメチル- -ブチロラクトン、 -メタクリロイロキシ- , -ジメチル- -ブチロラクトン、 -アクリロイロキシ- -メチル- -ブチロラクトン、 -メタクリロイロキシ- -メチル- -ブチロラクトン、 -アクリロイロキシ- -ブチロラクトン、 -メタクリロイロキシ- -ブチロラクトン、 -メタクリロイロキシ- -メチル- -ブチロラクトンなどが挙げられる。

40

【0054】

KrFエキシマレーザー露光の場合は、樹脂の構造単位として、p-又はm-ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーに由来する構造単位を用いても十分な透過率を得ることができる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

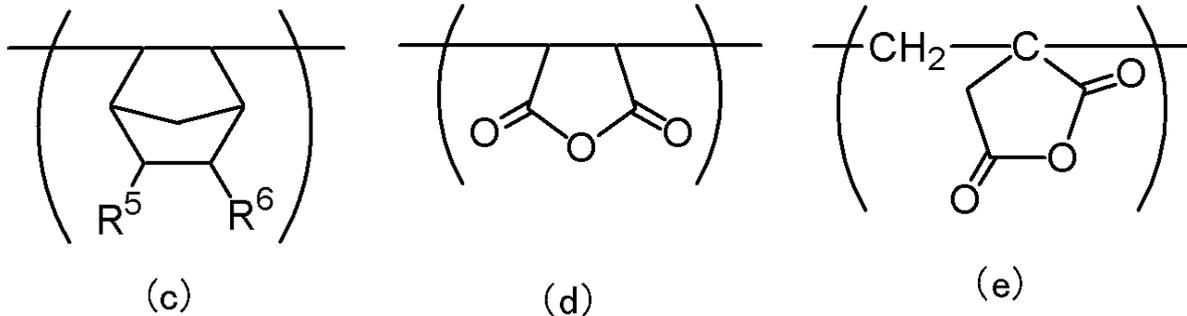
【0055】

また、2-ノルボルネンに由来する構造単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環式骨格を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンに由来する構造単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水マレ

50

イン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、ノルボルネン構造の二重結合が開いて形成されるものは式(c)で表すことができ、無水マレイン酸無水物及び無水イタコン酸無水物の二重結合が開いて形成されるものはそれぞれ式(d)及び(e)で表すことができる。

【0056】



10

【0057】

ここで、式(c)中のR⁵及び/又はR⁶は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~3のアルキル基、カルボキシル基、シアノ基もしくは-COOU(Uはアルコール残基である)を表すか、あるいは、R⁵及びR⁶が結合して、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を表す。

R⁵及び/又はR⁶が-COOUである場合は、カルボキシル基がエステルとなったものであり、Uに相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度のアルキル基、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イル基などを挙げることができる。ここで、該アルキル基は、水酸基や脂環式炭化水素残基などが置換基として結合していてもよい。

20

R⁵及び/又はR⁶がアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、水酸基が結合したアルキル基の具体例としては、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

【0058】

このように、酸に安定な構造単位を与えるモノマーである、式(c)で示されるノルボルネン構造の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

30

- 2-ノルボルネン、
- 2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、
- 5-ノルボルネン-2-メタノール、
- 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物。

【0059】

なお、式(c)中のR⁵及び/又はR⁶の-COOUのUが、エーテル結合の位が4級炭素原子である脂環式エステルなどの酸に不安定な基であれば、ノルボルネン構造を有するといえども、酸に不安定な基を有する構造単位である。ノルボルネン構造と酸に不安定な基を含むモノマーとしては、例えば、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-t-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチルなどが例示される。

40

50

【0060】

本発明の樹脂組成物で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、通常、樹脂における酸に不安定な基を有するモノマーに由来する構造単位の含有量を10～80モル%の範囲に調整する。

【0061】

そして、酸に不安定な基を有するモノマーに由来する構造単位として特に、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルに由来する構造単位を含む場合は、該構造単位が樹脂を構成する全構造単位のうち15モル%以上となると、樹脂が脂環基を有するために頑丈な構造となり、与えるレジストのドライエッチング耐性の面で有利である。

10

【0062】

なお、分子内にオレフィン性二重結合を有する脂環式化合物及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物をモノマーとする場合には、これらは付加重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

【0063】

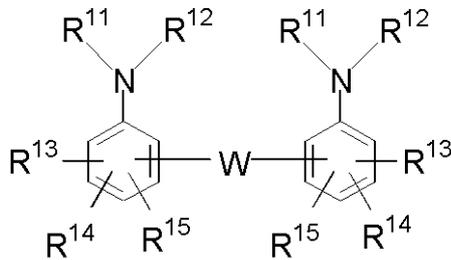
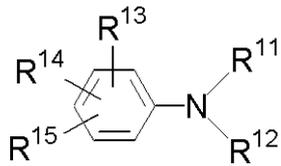
さらに、用いられるモノマーとしてはオレフィン性二重結合が同じでも酸に不安定な基が異なるモノマーを併用してもよいし、酸に不安定な基が同じでもオレフィン性二重結合が異なるモノマーを併用してもよいし、酸に不安定な基とオレフィン性二重結合との組合せが異なるモノマーを併用してもよい。

【0064】

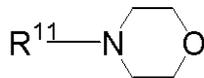
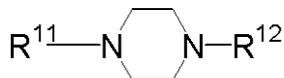
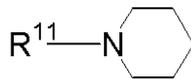
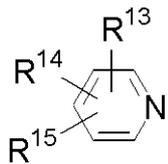
また、本発明の樹脂組成物を化学増幅型レジスト組成物として用いる場合、塩基性化合物、好ましくは、塩基性含窒素有機化合物、とりわけ好ましくはアミン又はアンモニウム塩を含有させる。塩基性化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良することができる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

20

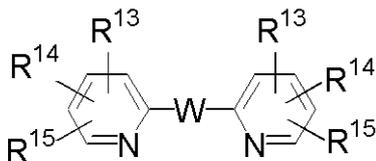
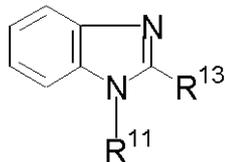
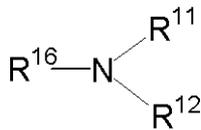
【0065】



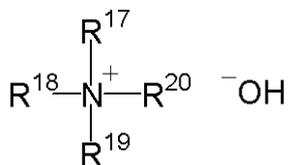
10



20



30



【0066】

式中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有する。更に、該アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アミノ基、又は1～6個の炭素数を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に1～4個の炭素数を有するアルキル基で置換されていてもよい。

40

【0067】

R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原

50

子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有し、該アルコキシ基は、好ましくは1～6個の炭素原子を有する。

更に、該アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、又は1～6個程度の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

【0068】

R¹⁶は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有する。更に該アルキル基又はシクロアルキル基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

10

【0069】

R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹及びR²⁰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を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有する。更に、該アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

20

【0070】

Wは、アルキレン基、カルボニル基、イミノ基、スルフィド基又はジスルフィド基を表す。該アルキレン基は、好ましくは2～6程度の炭素原子を有する。

また、R¹¹～R²⁰において、直鎖構造と分岐構造の両方をとり得るものについては、そのいずれでもよい。

【0071】

このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-, 3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、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-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ペリリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ピピリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1, 2-ジ(2-ピリジル)エタン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジロキシ)エタン、4, 4'-ジピリ

30

40

50

ジルスルフィド、4,4 - ジピリジルジルスルフィド、1,2 - ビス(4 - ピリジル)エチレン、2,2 - ジピコリルアミン、3,3 - ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ - n - ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ - n - オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3 - トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2 - ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称: コリン)などを挙げるができる。

【0072】

さらには、特開平11 - 52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

10

【0073】

本発明の樹脂組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80 ~ 99.9重量%程度、そして酸発生剤を0.1 ~ 20重量%程度の範囲で含有することが好ましい。

また、化学増幅型レジスト組成物としてクエンチャーである塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01 ~ 1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。

レジスト組成物としては、さらに、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0074】

20

本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの通常工業的に用いられている方法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。

例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート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のようなグリコールエーテルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルピン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、 γ - ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げるができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせ用いることができる。

30

【0075】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2 - ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【実施例】

40

【0076】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0077】

実施例および比較例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(東ソー株式会社製HLC - 8120GPC型、カラムはTSK gel Multipore HXL - M3本、溶媒はテトラヒドロフラン)により求めた値である。

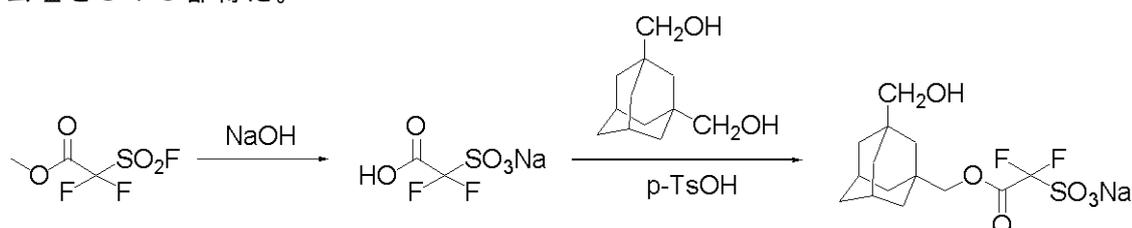
また、化合物の構造はNMR(日本電子製GX - 270型またはEX - 270型)、質

50

量分析 (LCはAgilent製1100型、MASSはAgilent製LC/MSD型またはLC/MSD TOF型)で確認した。

【0078】

酸発生剤合成実施例1：トリフェニルスルホニウム 1 - ((3 - ヒドロキシメチルアダマンチル) メトキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホナート (酸発生剤 B 1) の合成 (1) ジフルオロ (フルオロスルホニル) 酢酸メチルエステル 100部、イオン交換水 250部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液 230部を滴下した。100 で3時間還流し、冷却後、濃塩酸 88部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩を 164.8部得た (無機塩含有、純度 62.6%) 。 (2) ジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩 2.5部 (純度 62.6%) 、 1, 3 - アダマンタンジメタノール 3.1部、ジクロロエタン 62部を仕込み、p - トルエンスルホン酸 (p - TsOH) 1.5部を加え、5時間加熱還流した。その後、濃縮してジクロロエタンを留去した後、アセトニトリル 100部添加撹拌後ろ過し、濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸 - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - アダマンチルメチルエステル ナトリウム塩を 3.5部得た。

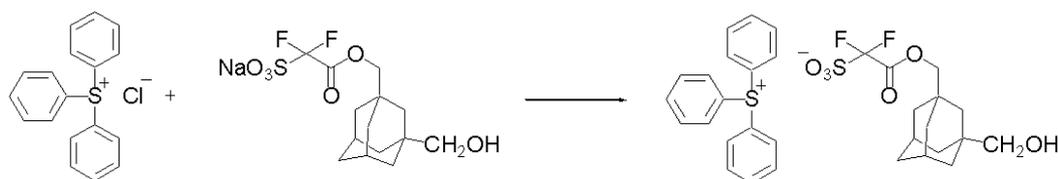


【0079】

ジフルオロスルホ酢酸 - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - アダマンチルメチルエステル ナトリウム塩の¹H - NMR (ジメチルスルホキシド - d₆、内部標準物質テトラメチルシラン) : (ppm) 1.22 - 1.53 (m , 12 H) ; 1.98 (s , 2 H) ; 2.98 (d , 2 H) ; 3.82 (s , 2 H) ; 4.35 (t , 1 H)

【0080】

(3) 上記 (2) で得られたジフルオロスルホ酢酸 - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - アダマンチルメチルエステル ナトリウム塩 3.5部を仕込み、アセトニトリル 35部に溶解させた。この溶液に、トリフェニルスルホニウム クロライド 2.8部、イオン交換水 28部溶液を添加した。15時間撹拌後、濃縮し、クロロホルム 100部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液をtert - ブチルメチルエーテル 50部、酢酸エチル 50部でそれぞれリパルプした後、酢酸エチル 200部添加撹拌後ろ過し、濃縮することにより淡黄色油状物としてトリフェニルスルホニウム 1 - ((3 - ヒドロキシメチルアダマンチル) メトキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホナート (B 1) を 0.5部得た。



B1

【0081】

B 1 の¹H - NMR (ジメチルスルホキシド - d₆、内部標準物質テトラメチルシラン) : (ppm) 1.22 - 1.53 (m , 12 H) ; 1.98 (s , 2 H) ; 2.98 (d , 2 H) ; 3.82 (s , 2 H) ; 4.35 (t , 1 H) ; 7.74 - 7.88 (m , 15 H)

B 1 のMS (ESI (+) Spectrum) : M + 263.0 (C₁₈H₁₅S⁺ = 263.09)

MS (ESI (-) Spectrum) : M - 353.0 (C₁₄H₁₉F₂O₆S⁻ = 353.09)

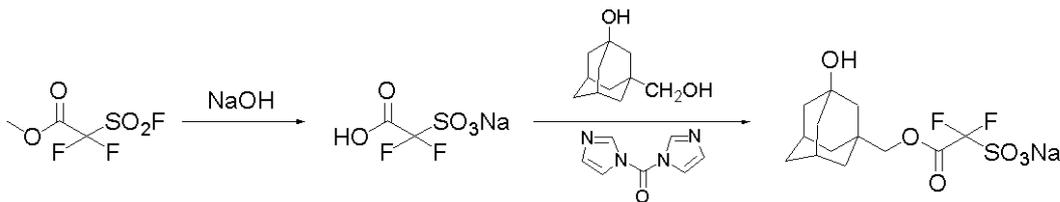
3.09)

【0082】

酸発生剤合成実施例2：トリフェニルスルホニウム 1 - ((3 - ヒドロキシアダマンチル) メトキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホナート (酸発生剤 B 2) の合成

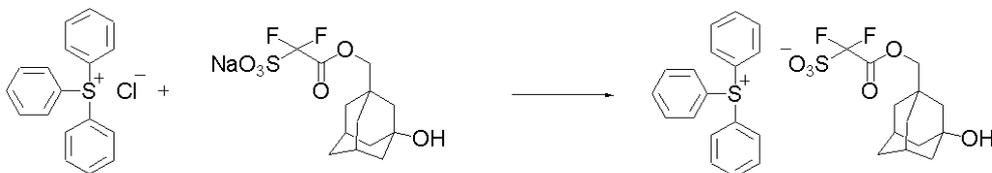
(1) ジフルオロ (フルオロスルホニル) 酢酸メチルエステル 100 部、イオン交換水 150 部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液 230 部を滴下した。100 で3時間還流し、冷却後、濃塩酸 88 部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩を 164.4 部得た (無機塩含有、純度 62.7%)。

(2) ジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩 1.9 部 (純度 62.7%)、N, N - ジメチルホルムアミド 9.5 部に、1, 1' - カルボニルジイミダゾール 1.0 部を添加し2時間攪拌した。この溶液を、3 - ヒドロキシアダマンチルメタノール 1.1 部、N, N - ジメチルホルムアミド 5.5 部に、水素化ナトリウム 0.2 部を添加し、2時間攪拌した溶液に添加した。15時間攪拌後、生成したジフルオロスルホ酢酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルメチルエステル ナトリウム塩をそのまま次の反応に用いた。



【0083】

(3) 上記 (2) で得られたジフルオロスルホ酢酸 - 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルメチルエステル ナトリウム塩の溶液に、クロロホルム 17.2 部、14.8%トリフェニルスルホニウム クロライド水溶液 2.9 部添加した。15時間攪拌後、分液し、水層をクロロホルム 6.5 部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液に tert - ブチルメチルエーテル 5.0 部を添加し、攪拌後濾過することにより白色固体としてトリフェニルスルホニウム 1 - ((3 - ヒドロキシアダマンチル) メトキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホナート (B 2) を 0.2 部得た。



B2

【0084】

B 2 の ^1H - NMR (ジメチルスルホキシド - d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン) :
(ppm) 1.38 - 1.51 (m , 12 H) ; 2.07 (s , 2 H) ; 3.85 (s , 2 H) ; 4.41 (s , 1 H) ; 7.75 - 7.89 (m , 15 H)

B 2 の MS (ESI (+) Spectrum) : M^+ 263.07 ($C_{18}H_{15}S^+ = 263.09$)

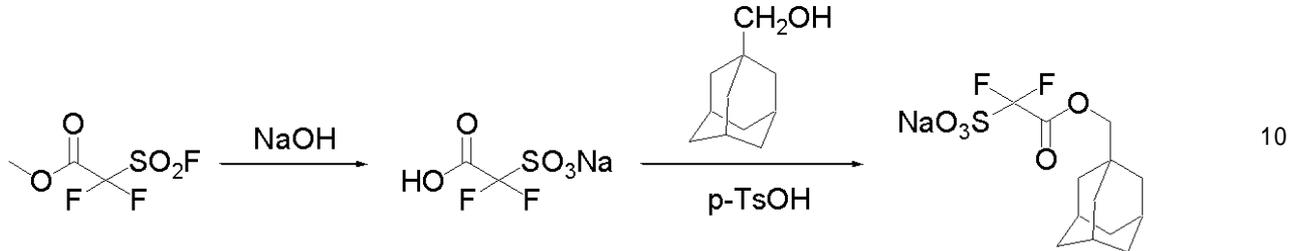
MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 339.10 ($C_{13}H_{17}F_2O_6S^- = 339.07$)

【0085】

比較対照酸発生剤の合成参考例1：トリフェニルスルホニウム 1 - アダマンチルメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート (酸発生剤 C 1) の合成

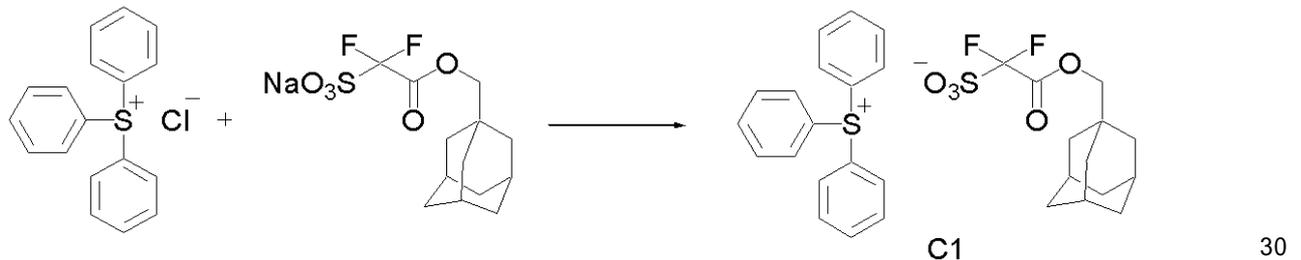
(1) ジフルオロ (フルオロスルホニル) 酢酸メチルエステル 100 部、イオン交換水 250 部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液 230 部を滴下した。100 で3時間還流し、冷却後、濃塩酸 88 部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩を 164.8 部得た (無機塩含有、純度 62.6%)。

(2) ジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩 39.4部 (純度62.6%)、1-アダマンタンメタノール 21.0部、ジクロロエタン 200部を仕込み、p-トルエンスルホン酸 24.0部を加え、7時間加熱還流した。その後、濃縮してジクロロエタンを留去し、tert-ブチルメチルエーテル 250部添加し、リパルプ後、濾過した。残渣にアセトニトリル 250部添加攪拌後ろ過し、濃縮することにより、ジフルオロスルホ酢酸-1-アダマンチルメチルエステル ナトリウム塩を32.8部得た。



【0086】

(3) 上記(2)で得られたジフルオロスルホ酢酸-1-アダマンチルメチルエステル ナトリウム塩 32.8部を仕込み、イオン交換水 100部に溶解させた。この溶液に、トリフェニルスルホニウム クロライド 28.3部、メタノール 140部溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム 200部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液を tert-ブチルメチルエーテル 300部添加攪拌後ろ過し、減圧乾燥することにより白色結晶としてトリフェニルスルホニウム 1-アダマンチルメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート (C1) を39.7部得た。



【0087】

C1の¹H-NMR (ジメチルスルホキシド-d₆、内部標準物質テトラメチルシラン) : (ppm) 1.52 (d, 6H) ; 1.63 (dd, 6H) ; 1.93 (s, 3H) ; 3.81 (s, 2H) ; 7.76 - 7.90 (m, 15H)

MS (ESI(+)) Spectrum : M+ 263.2 (C₁₈H₁₅S⁺ = 263.09)

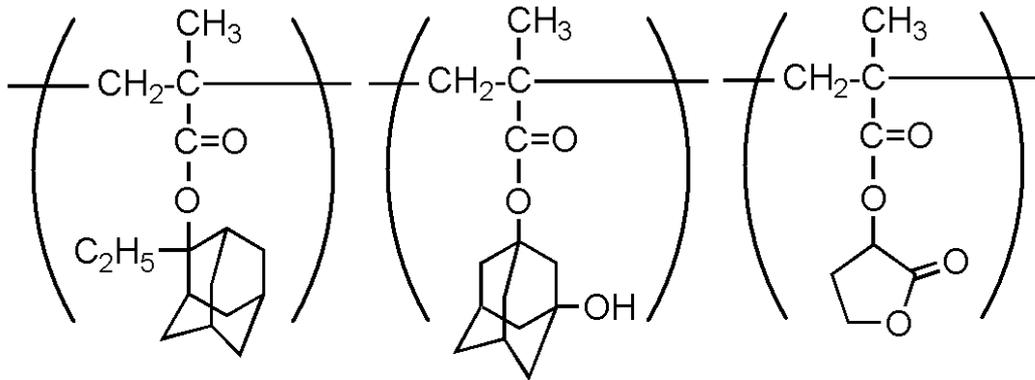
C1のMS (ESI(-)) Spectrum : M- 323.0 (C₁₃H₁₇F₂O₅S⁻ = 323.08)

【0088】

樹脂合成例 1 : 樹脂 A 1 の合成

メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び -メタクリロイロキシ- -ブチロラクトンを、5 : 2.5 : 2.5のモル比で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。

【0089】



10

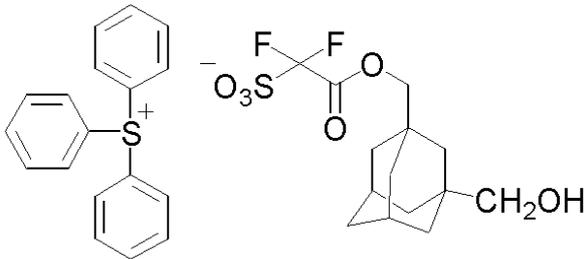
【0090】

次に、以上の樹脂合成例で得られた樹脂（A1）のほか、以下に示す原料を用いてレジスト組成物を調製し評価を行った。

【0091】

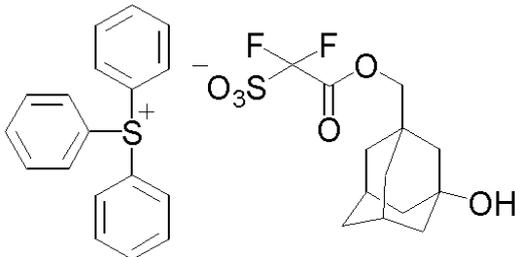
< 酸発生剤 >

酸発生剤 B 1 :



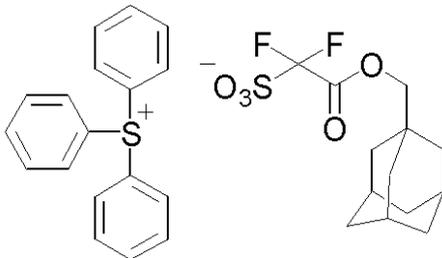
20

酸発生剤 B 2 :



30

酸発生剤 C 1 :



40

酸発生剤 C 2 : トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート

< クエンチャー >

クエンチャー Q 1 : 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

< 溶剤 >

溶剤 Y 1 :

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

5 1 . 5 部

2 - ヘプタノン

3 5 . 0 部

- ブチロラクトン

3 . 5 部

50

【 0 0 9 2 】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【 0 0 9 3 】

樹脂（種類及び量は表 1 記載）

酸発生剤（種類及び量は表 1 記載）

クエンチャー（種類及び量は表 1 記載）

溶剤（種類は表 1 記載）

【 0 0 9 4 】

シリコンウェハーに Brewer 社製の有機反射防止膜用組成物である「ARC - 29 A - 8」を塗布して 215、60 秒の条件でベークすることによって厚さ 780 の有機反射防止膜を形成させ、次いでこの上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が 0.25 μm となるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、表 1 の「PB」の欄に示す温度で 60 秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーに、ARF エキシマステッパー〔（株）ニコン製の「NSR ARF」、NA = 0.55、2/3 Annular〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。

露光後は、ホットプレート上にて表 1 の「PEB」の欄に示す温度で 60 秒間ポストエキスポージャーベークを行い、さらに 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間のパドル現像を行った。

有機反射防止膜基板上のもので現像後のダークフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表 2 に示した。なお、ここでいうダークフィールドパターンとは、外側にクロム層（遮光層）をベースとしてライン状にガラス面（透光部）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が残されるパターンである。

【 0 0 9 5 】

解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。ここでいう実効感度とは、0.13 μm のラインアンドスペースパターンが 1 : 1 となる露光量で表示している。

プロファイル T / B : 0.13 μm のライン断面の上辺の長さ（T と示す）と底辺（B と示す）の長さの比で表示した。1 に近いほどプロファイルが良好であることを表す。

【 0 0 9 6 】

〔表 1〕

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	PB / PEB
実施例 1	A1 / 10部	B1 / 0.27部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 130
実施例 2	A1 / 10部	B2 / 0.27部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 130
比較例 1	A1 / 10部	C1 / 0.26部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 130
比較例 2	A1 / 10部	C2 / 0.25部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 130

【 0 0 9 7 】

〔表 2〕

例 No.	解像度 (μm)	プロファイル T / B
実施例 1	0.12	1.00

実施例 2	0 . 1 2	0 . 9 5
比較例 1	0 . 1 3	0 . 8 3
比較例 2	0 . 1 3	0 . 7 1

【 0 0 9 8 】

従来は、0 . 1 3 μm であっても優れた解像度であったが（比較例 1 及び 2 ）、実施例 1 及び 2 によれば、0 . 1 2 μm と、さらに解像度が向上した。また、得られたレジストは上辺と底辺がほぼ等しいという優れたパターン形状を示す結果であった。

【 産業上の利用可能性 】**【 0 0 9 9 】**

本発明の塩は、優れた解像度及びパターン形状を与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物用の酸発生剤として好適に用いられ、中でも、A r F や K r F などのエキシマレーザーリソグラフィならびに A r F 液浸露光リソグラフィに好適な化学増幅型ポジ型レジスト組成物用の酸発生剤として用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/42 (2006.01) C 0 8 L 101/02
C 0 8 K 5/42

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2004 - 004561 (JP, A)
特開2004 - 002252 (JP, A)
特開2002 - 131897 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 3 8 1 / 0 0
C 0 8 K 5 / 0 0
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
G 0 3 F 7 / 0 0
H 0 1 L 2 1 / 0 0
CA/REGISTRY (STN)