

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5223260号
(P5223260)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int. Cl.	F 1		
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12	CSP	
C07C 309/17 (2006.01)	C07C 309/17		
C07D 493/08 (2006.01)	C07D 493/08	C	
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004	503A	
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039	601	
請求項の数 5 (全 42 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2007-201692 (P2007-201692)	(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
(22) 出願日	平成19年8月2日(2007.8.2)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(65) 公開番号	特開2008-56668 (P2008-56668A)	(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
(43) 公開日	平成20年3月13日(2008.3.13)	(72) 発明者	吉田 勲 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
審査請求日	平成22年6月2日(2010.6.2)	(72) 発明者	高田 佳幸 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
(31) 優先権主張番号	特願2006-210688 (P2006-210688)		
(32) 優先日	平成18年8月2日(2006.8.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

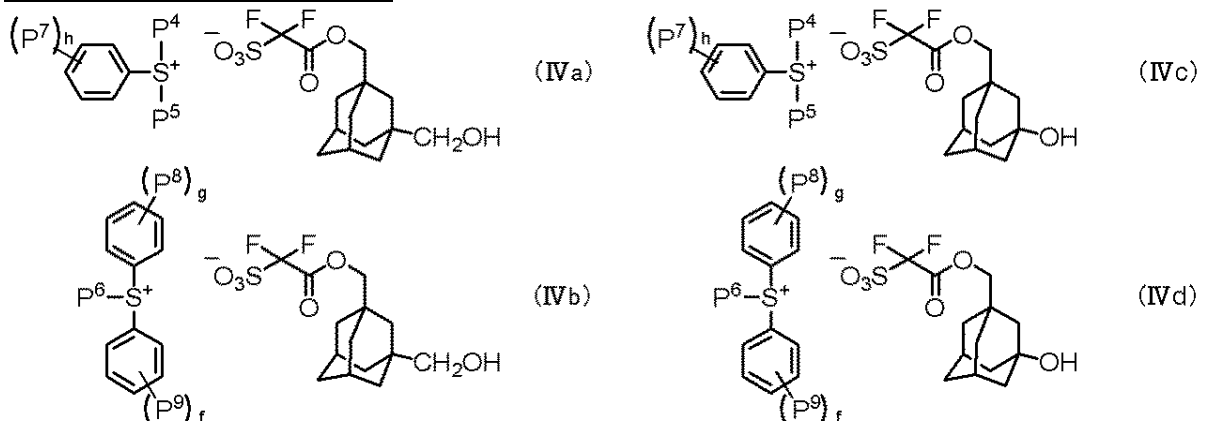
最終頁に続く

(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

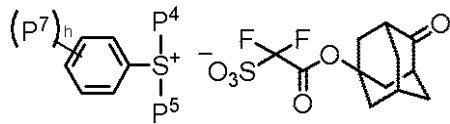
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

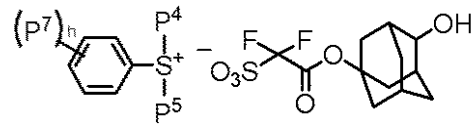
式(IVa)~式(IVd)、式(IVe)~式(IVh)、式(IVi)~式(IVl)、式(IVm)又は式(IVn)で示される塩。



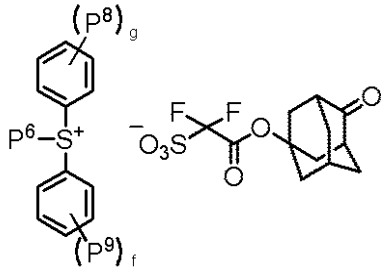
(式(IVa)~式(IVd)中、P⁴~P⁶は互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~20のアルキル基を表す。式中のP⁷~P⁹は、炭素数1~12のアルキル基を表し、h、g、fはそれぞれ0~5の整数を表す。)



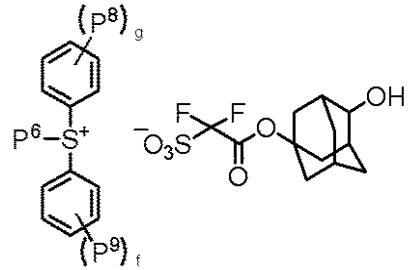
(IVe)



(IVg)



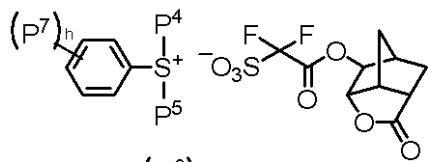
(IVf)



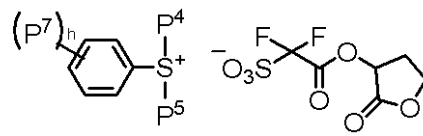
(IVh)

10

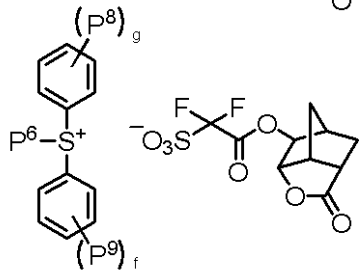
(式(IVe)~式(IVh)中、 $P^4 \sim P^6$ は互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~20のアルキル基を表す。式中の $P^7 \sim P^9$ は、炭素数1~12のアルキル基を表し、 h, g, f はそれぞれ0~5の整数を表す。)



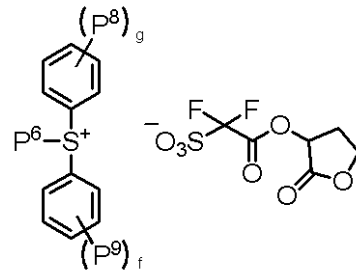
(IVi)



(IVk)



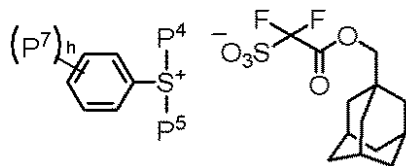
(IVj)



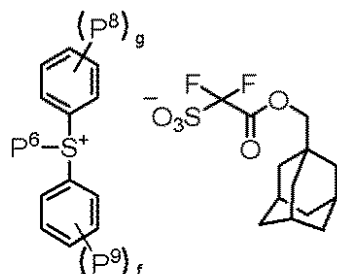
(IVl)

20

(式(IVi)~式(IVl)中、 $P^4 \sim P^6$ は互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~20のアルキル基を表す。式中の $P^7 \sim P^9$ は、炭素数1~12のアルキル基を表し、 h, g, f はそれぞれ0~5の整数を表す。)



(IVm)



(IVn)

30

40

(式(IVm)および式(IVn)中、 $P^4 \sim P^6$ は互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~20のアルキル基を表す。式中の $P^7 \sim P^9$ は、炭素数1~12のアルキル基を表し、 h, g, f はそれぞれ0~5の整数を表す。)

【請求項2】

請求項1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3】

請求項2記載の酸発生剤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。

50

【請求項 4】

樹脂が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 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 記載の樹脂組成物と塩基性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。

【発明の詳細な説明】

【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組成物に使用される化学増幅型レジスト組成物に含有される酸発生剤として用いられる塩に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術を用いた半導体の微細加工に用いられる化学増幅型レジスト組成物は、露光により酸を発生する化合物からなる酸発生剤を含有してなる。

半導体の微細加工においては、高い解像度で、高感度であることが望ましく、化学増幅型レジスト組成物としては、高い解像度を示し、高感度であるものが求められている。

【0003】

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ネート（塩）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（塩）を酸発生剤として含有してなる化学増幅型レジスト組成物が提案されているが、さらに高い解像度を示し、高感度である化学増幅型レジスト組成物を与える酸発生剤となる塩が求められていた（例えば、特許文献 1 参照）。

20

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 4561 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高い解像度を示し、高感度である化学増幅型レジスト組成物を与える酸発生剤となる塩を提供することにある。

30

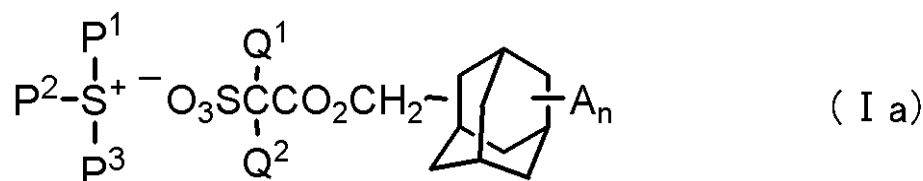
【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで本発明者らは、上記課題を解決するために、化学増幅型レジスト組成物に含有される酸発生剤として用いられる塩について鋭意検討した結果、エステル残基を有してなる特定の塩が、高い解像度を示し、高感度である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を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち本発明は、式 (I a) で示されることを特徴とする塩を提供する。



40

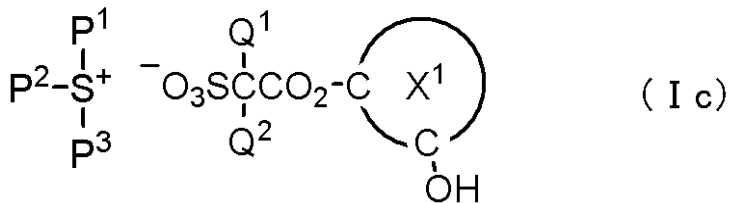
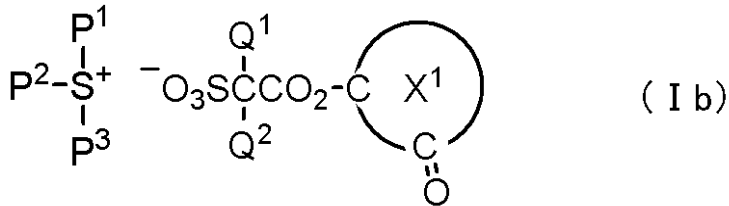
(式 (I a) 中、 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。当該 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ のいずれかが環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 の

50

ペルフルオロアルキル基を表し、Aは-OH又は-Y¹-OHを表し、nは1~9の整数を表す。Y¹は直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~6のアルキレン基を表す。)

【0008】

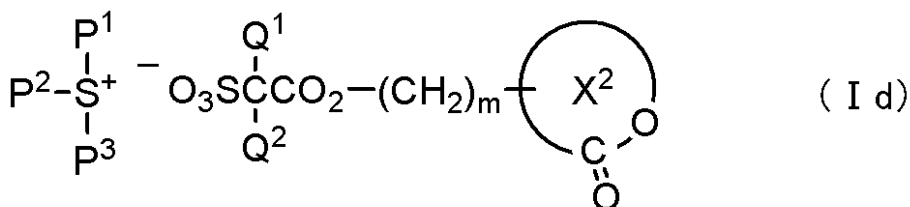
また本発明は、式(Ib)又は式(Ic)で示されることを特徴とする塩を提供する。



(式(Ib)および式(Ic)中、P¹~P³は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~30のアルキル基又は炭素数3~30の環式炭化水素基を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。当該P¹~P³のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、P¹~P³のいずれかが環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。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、環X¹は環X¹の一部を形成するように記載された二つの炭素原子とともに形成する炭素数3~30の、式(Ib)においては=Oと結合している、式(Ic)においては-OHと結合している単環式または多環式炭化水素基を表す。式(Ib)および式(Ic)中の環X¹は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、水酸基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。)

【0009】

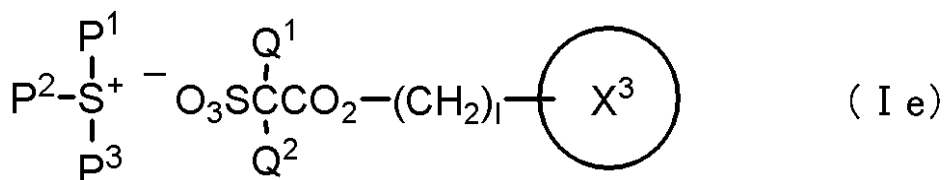
また本発明は、式(Id)で示されることを特徴とする塩を提供する。



(式(Id)中、P¹~P³は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~30のアルキル基又は炭素数3~30の環式炭化水素基を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。当該P¹~P³のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、P¹~P³のいずれかが環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。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、環X²は炭素数3~30の単環式または多環式炭化水素基を表し、環構造中にエステル結合を有する。mは0~12の整数を表し、式(Id)中の環X²は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、水酸基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。)

【 0 0 1 0 】

また本発明は、式 (I e) で示されることを特徴とする塩を提供する。



(式 (I e) 中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。当該 $P^1 \sim P^3$ のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、 $P^1 \sim P^3$ のいずれかが環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。 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、環 X^3 は炭素数 6 ~ 30 の 3 環以上の多環式炭化水素基を表す。 l は 1 ~ 12 の整数を表し、式 (I e) 中の環 X^3 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。)

10

【 0 0 1 1 】

また本発明は、式 (I a) ~ 式 (I e) のいずれかで示される塩を有効成分とする酸発生剤を提供する。

20

【 0 0 1 2 】

また本発明は、式 (I a) ~ 式 (I e) のいずれか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。

【 0 0 1 3 】

さらに本発明は、該樹脂化合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 】

30

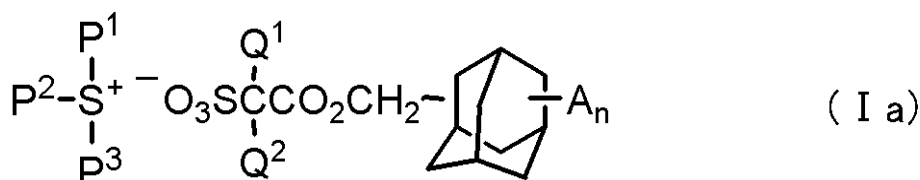
【 0 0 1 4 】

本発明の塩を酸発生剤として用いることにより、高い解像度を示し、高感度である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 】

【 0 0 1 5 】

本発明の第一の塩は、式 (I a) で示されることを特徴とする。



40

ここで式 (I a) 中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基 (環としては、単環でも多環でもよく、二重結合を含んでいても芳香環でもよい。)を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。当該 $P^1 \sim P^3$ のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、 $P^1 \sim P^3$ のいずれかが環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい ($P^1 \sim P^3$ の炭素数には置換基の炭素数も含まれる。)

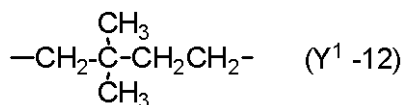
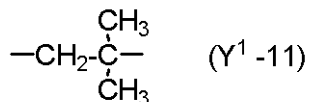
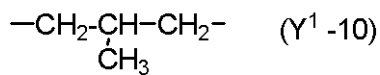
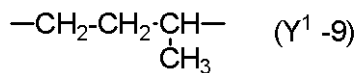
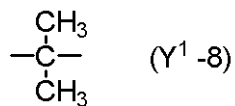
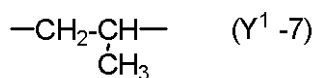
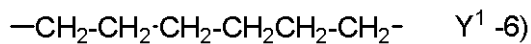
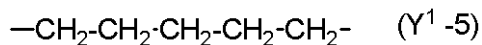
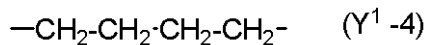
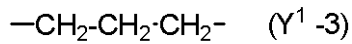
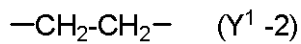
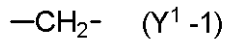
50

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、 A は $-OH$ 又は $-Y^1-OH$ を表し、 n は 1 ~ 9 の整数を表す。 Y^1 は直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す。

Q^1 、 Q^2 としてはそれぞれ独立にフッ素原子または $-CF_3$ 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^1 としては、例えば、次の $(Y^1-1) \sim (Y^1-12)$ などが挙げられ、中でも、 (Y^1-1) 及び (Y^1-2) が、製造が容易であることから好ましい。

【 0 0 1 6 】



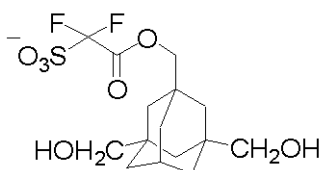
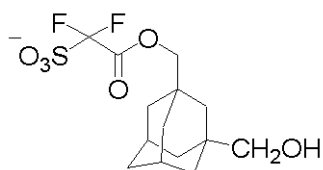
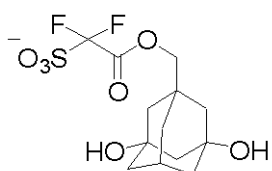
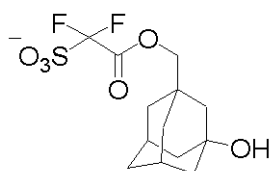
【 0 0 1 7 】

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

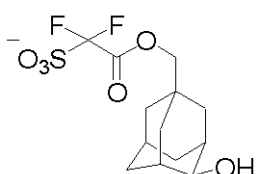
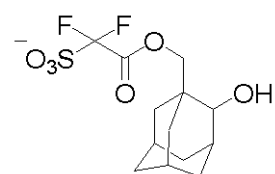
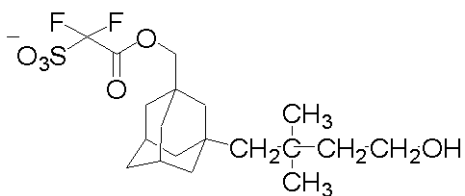
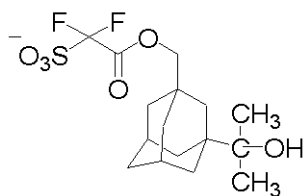
10

20

30

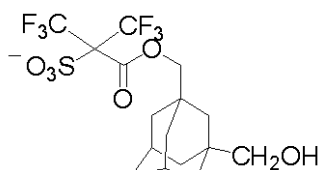
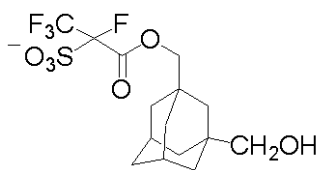
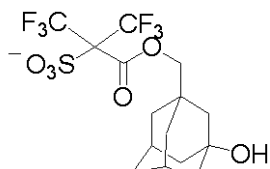
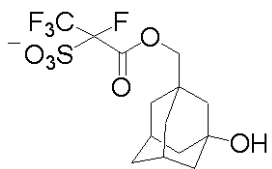


10

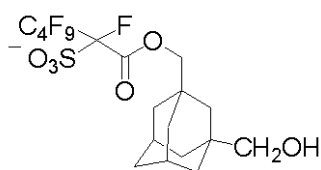
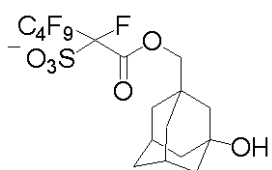
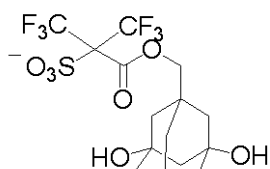
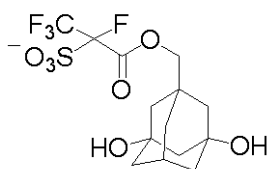


20

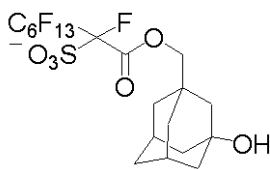
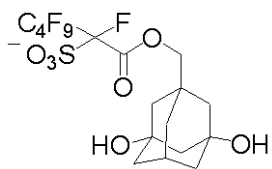
【 0 0 1 8 】



30



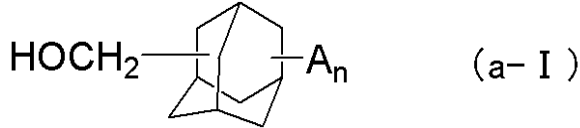
40



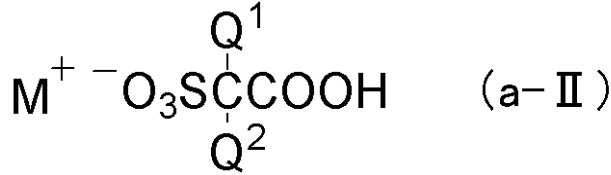
【 0 0 1 9 】

50

式 (I a) で示される塩は、式 (a - I) で示されるアルコールと

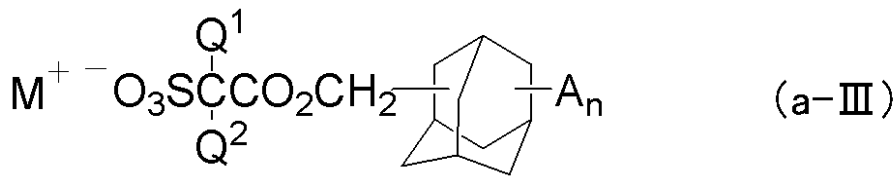


(式 (a - I) 中、A 及び n は前記と同じ意味を表す。)、式 (a - II)



10

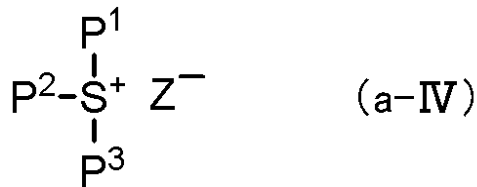
(式 (a - II) 中、Q¹、Q² は前記と同じ意味を表し、M は、Li、Na、K、又は Ag を表す。) で示されるカルボン酸とをエステル化反応させ、得られた式 (a - III) で示される塩と、



(式 (a - III) 中、Q¹、Q²、A、n および M は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

20

式 (a - IV) で示される化合物とを反応させて製造することができる。

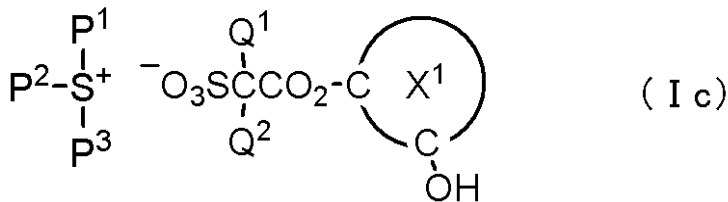
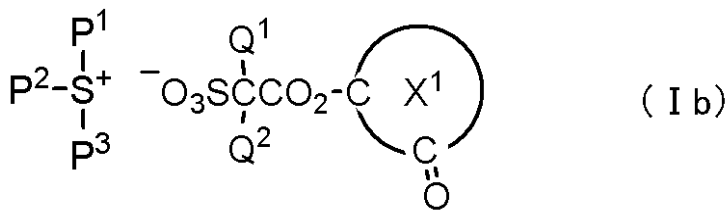


(式 (a - IV) 中、P¹ ~ P³ は前記と同じ意味を表し、Z は F、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆ 又は ClO₄ を表す。)

【0020】

30

また本発明の第二の塩は、式 (I b) 又は式 (I c) で示されることを特徴とする。



40

ここで式 (I b) および式 (I c) 中、P¹ ~ P³ は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基 (環としては、単環でも多環でもよく、二重結合を含んでも芳香環でもよい。) を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。当該 P¹ ~ P³ のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでもよく、P¹ ~ P³ のいずれかが環式炭化水素基である場合には、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

50

シ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい ($P^1 \sim P^3$ の炭素数には置換基の炭素数も含まれる。)。 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、環 X^1 は環 X^1 の一部を形成するように記載された二つの炭素原子とともに形成する炭素数3～30の、式(I b)においては=Oと結合している、式(I c)においては-OHと結合している単環式または多環式炭化水素基を表す。式(I b)および式(I c)中の環 X^1 は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、水酸基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。

Q^1 、 Q^2 としてはそれぞれ独立にフッ素原子または $-CF_3$ である場合が好ましい。

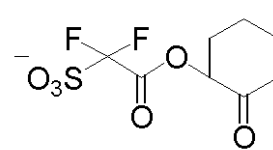
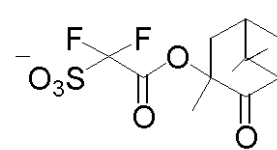
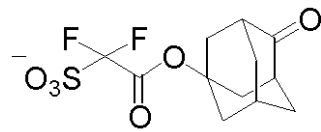
【0021】

10

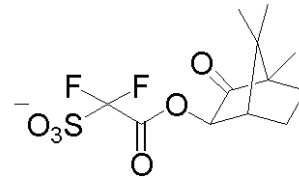
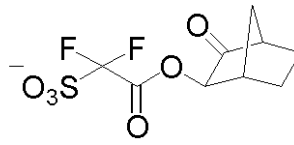
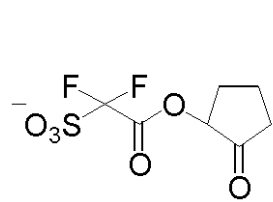
このような環 X^1 としては、炭素数4～8のシクロアルキル骨格、アダマンチル骨格、ノルボルナン骨格を含む単環式または多環式炭化水素基などが挙げられる。このいずれの骨格も炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、水酸基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。

【0022】

式(I b)又は式(I c)で示される塩のアニオン部の具体例としては、下記式で示されるアニオンが挙げられる。

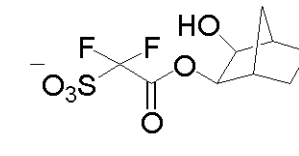
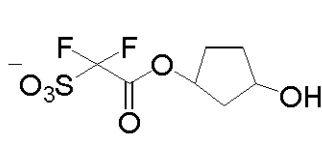
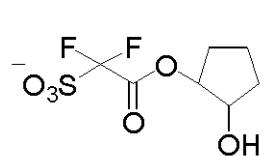
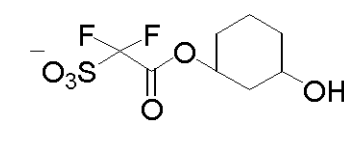
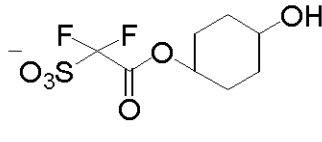
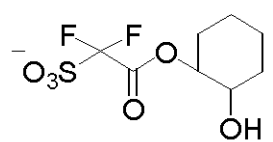
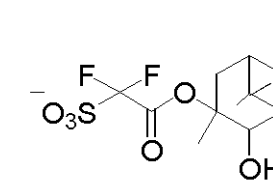
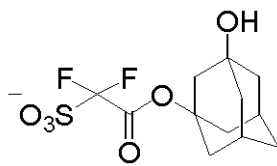
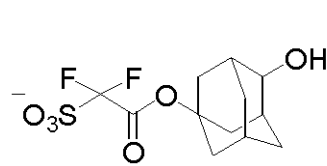


20

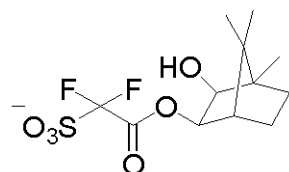


【0023】

30

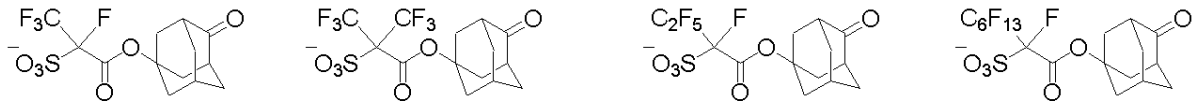


40



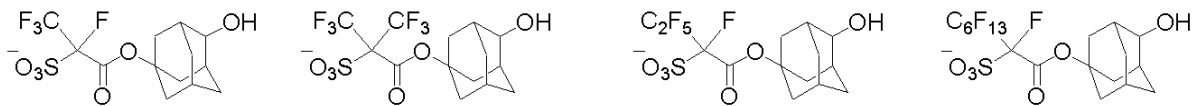
【0024】

50

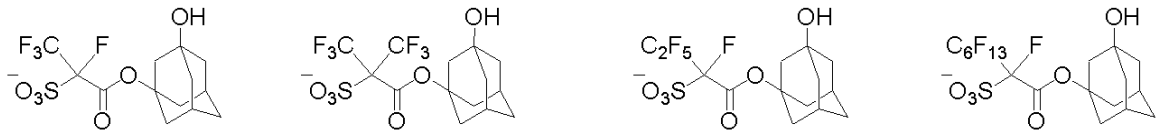


10

【 0 0 2 5 】



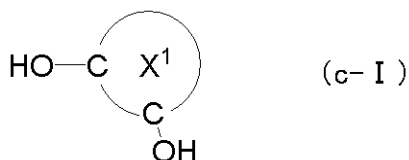
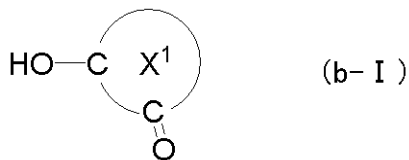
20



【 0 0 2 6 】

30

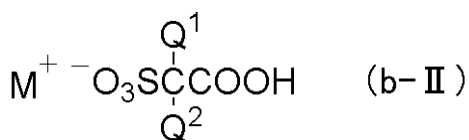
式 (I b) で示される塩と式 (I c) で示される塩はそれぞれ、式 (b - I) または式 (c - I) で示されるアルコールと、



40

(式 (b - I) および式 (c - I) 中、環 X¹ は前記と同じ意味を表す。)

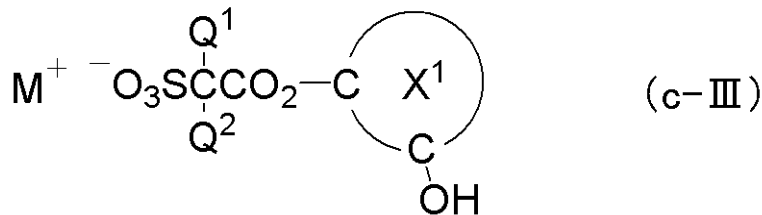
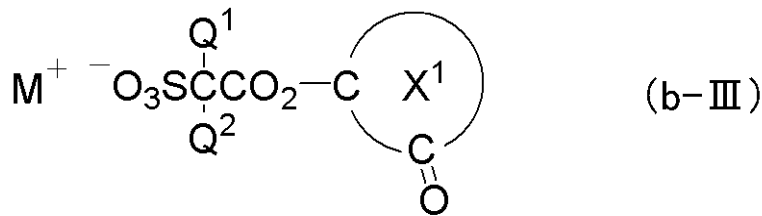
式 (b - II)



(式 (b - II) 中、Q¹、Q²およびMは前記と同じ意味を表す。)

で示されるカルボン酸とをエステル化反応させ、得られたそれぞれ式 (b - III) または式 (c - III) で示される塩と、

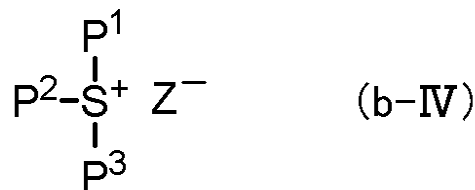
50



10

(式(b-III)および式(c-III)中、 Q^1 、 Q^2 、 X^1 およびMは、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

式(b-IV)で示される化合物とを反応させて製造することができる。

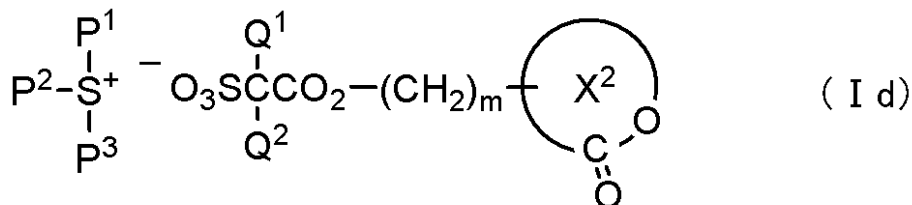


20

(式(b-IV)中、 $P^1 \sim P^3$ は前記と同じ意味を表し、Zは前記と同じ意味を表す。)

【0027】

また本発明の第三の塩は、式(I d)で示されることを特徴とする。



30

ここで式(I d)中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~30のアルキル基又は炭素数3~30の環式炭化水素基(環としては、単環でも多環でもよく、二重結合を含んでも芳香環でもよい。)を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。当該 $P^1 \sim P^3$ のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでもよく、 $P^1 \sim P^3$ のいずれかが環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでもよい($P^1 \sim P^3$ の炭素数には置換基の炭素数も含まれる。)。 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、環 X^2 は炭素数3~30の単環式または多環式炭化水素基を表し、環構造中にエステル結合を有する。mは0~12の整数を表す。式(I d)中の環 X^2 は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、水酸基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでもよい。

40

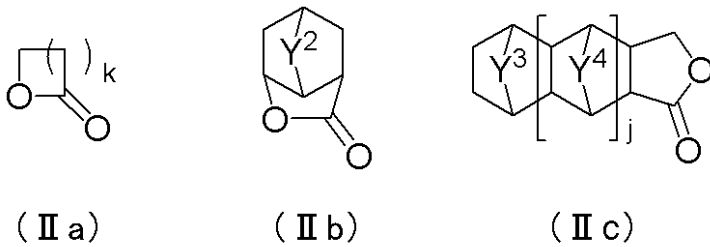
なお、環Yの炭素数にはエステル結合(-CO-O-)の炭素を含む(以下も同じ)。

Q^1 、 Q^2 としてはそれぞれ独立にフッ素原子または $-\text{CF}_3$ である場合が好ましい。

【0028】

このような環 X^2 としては、式(II a)、式(II b)又は式(II c)で示される化合物の1価の残基などが挙げられる。

50

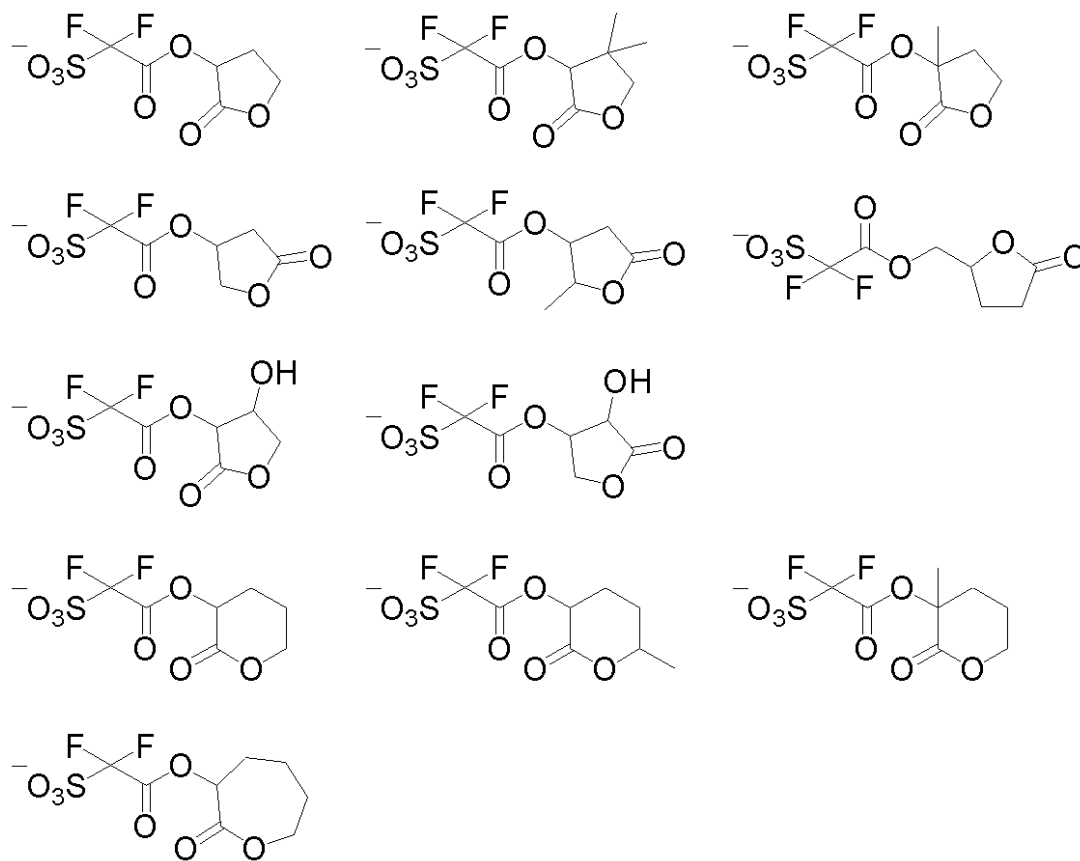


式(IIa)、式(IIb)および式(IIc)中、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 はそれぞれ独立に、アルキレン基又は無結合を表し、 k は1~4の整数を表し、 j は0~2の整数を表す。式(IIa)、式(IIb)又は式(IIc)中の環は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、水酸基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。

10

【0029】

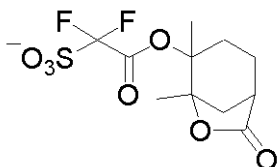
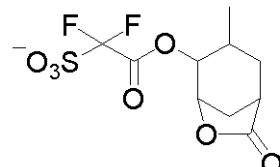
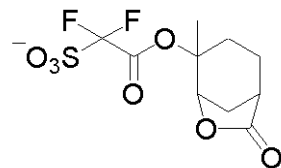
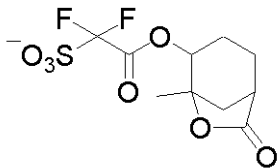
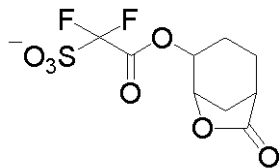
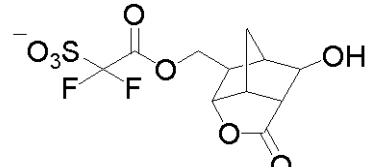
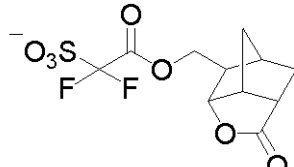
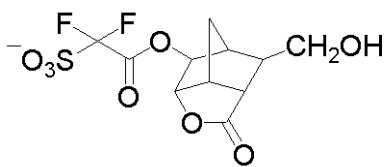
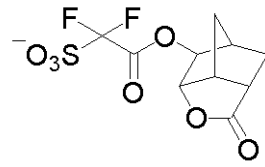
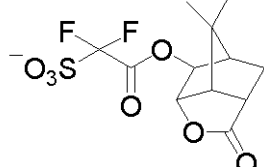
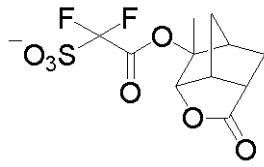
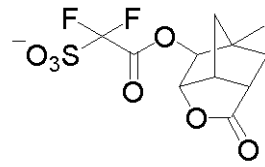
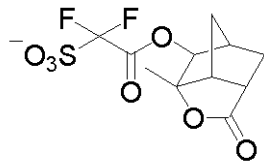
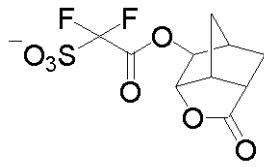
式(I d)で示される塩のアニオン部の具体例としては、下記式で示されるアニオンが挙げられる。



20

30

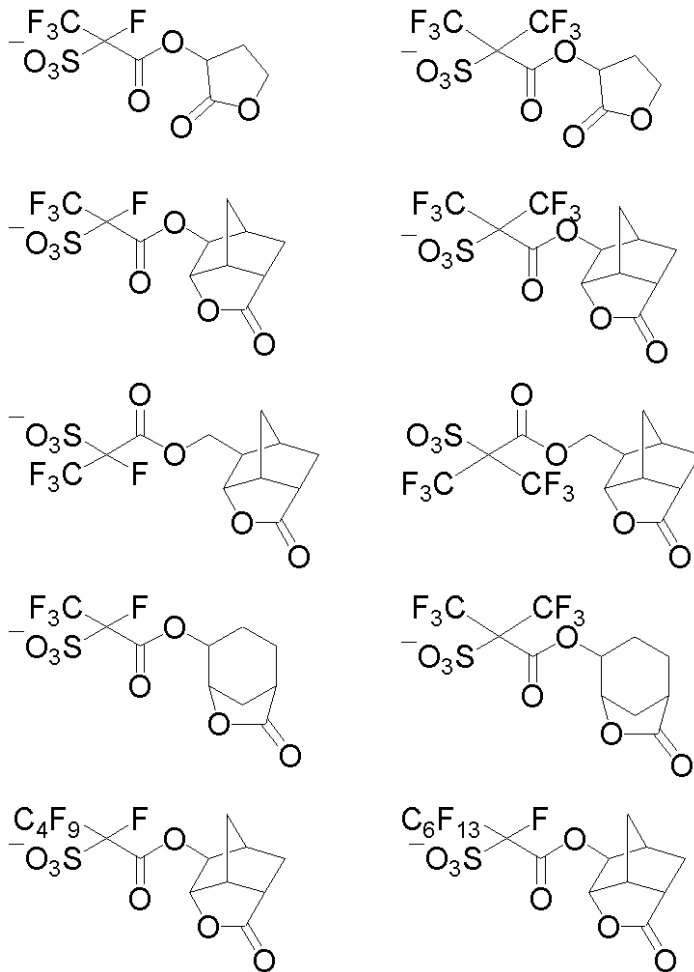
【0030】



10

20

【 0 0 3 1 】

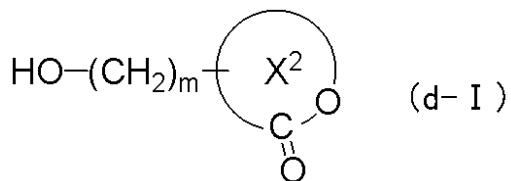


10

20

【 0 0 3 2 】

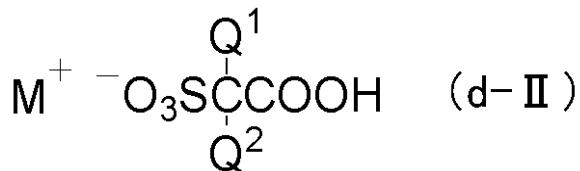
式 (I d) で示される塩は、式 (d - I) で示されるアルコールと、



30

(式 (d - I) 中、環 X^2 、 m は前記と同じ意味を表す。)

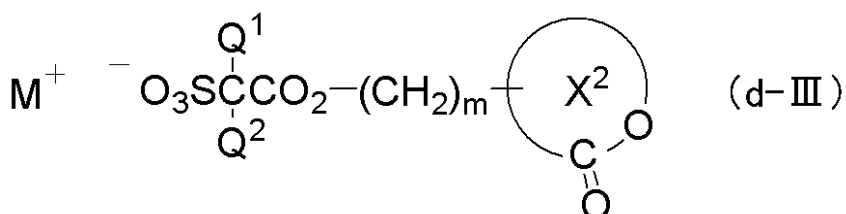
式 (d - II)



40

(式 (d - II) 中、 Q^1 、 Q^2 および M は前記と同じ意味を表す。)

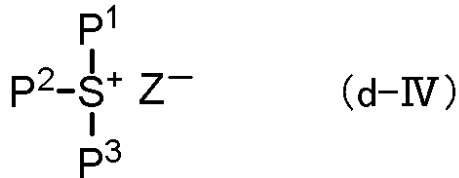
で示されるカルボン酸とをエステル化反応させ、得られた式 (d - III) で示される塩と



(式 (d - III) 中、 Q^1 、 Q^2 、 m 、 X^2 および M はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

50

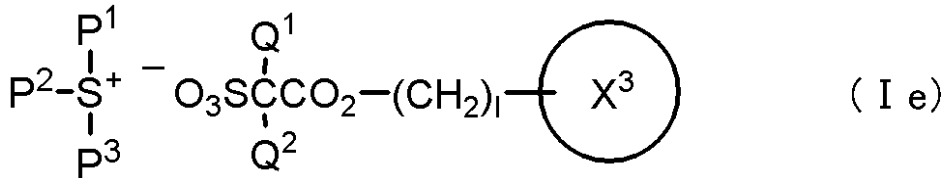
式 (d - IV) で示される化合物とを反応させて製造することができる。



(式 (d - IV) 中、 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ は前記と同じ意味を表し、 Z は前記と同じ意味を表す。)

【0033】

また本発明の第四の塩は、式 (I e) で示されることを特徴とする。



10

ここで式 (I e) 中、 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基 (環としては、単環でも多環でもよく、二重結合を含んでいても芳香環でもよい。) を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。当該 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ のいずれかが環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい ($\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ の炭素数には置換基の炭素数も含まれる。)。 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、環 X^3 は炭素数 6 ~ 30 の 3 環以上の多環式炭化水素基を表す。 l は 1 ~ 12 の整数を表す。式 (I e) 中の環 X^3 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。

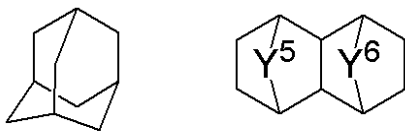
20

Q^1 、 Q^2 としてはそれぞれ独立にフッ素原子または $-\text{CF}_3$ である場合が好ましい。

【0034】

このような環 X^3 としては、式 (III a) 又は式 (III b) で示される化合物の 1 価の残基が好ましい。

30



(III a)

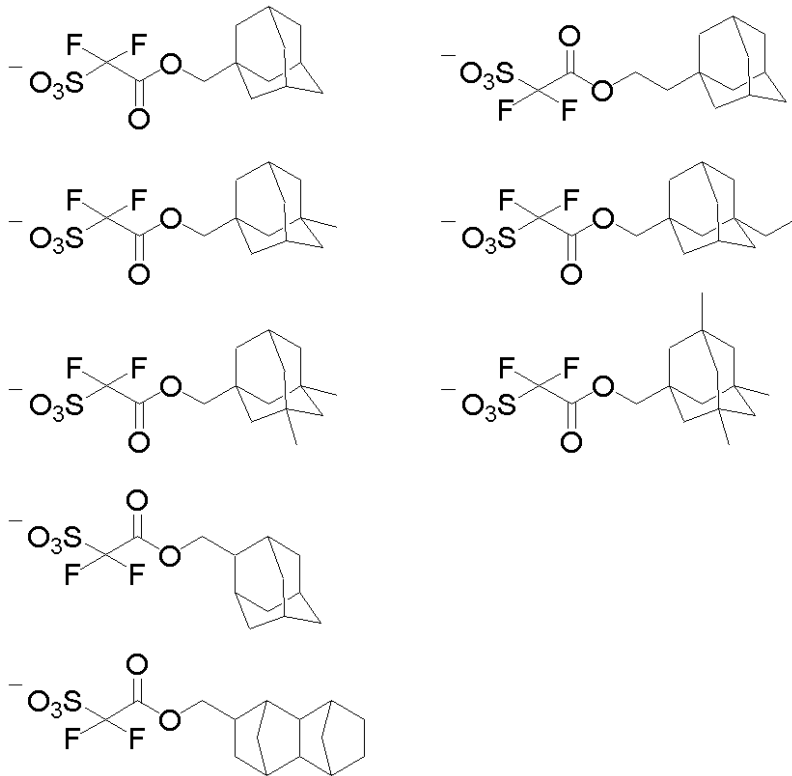
(III b)

式 (III a) および式 (III b) 中、 Y^5 、 Y^6 はそれぞれ独立に、アルキレン基又は酸素原子を表し、 Y^6 は無結合でもよい。式 (III a) 又は式 (III b) 中の環は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。

40

【0035】

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

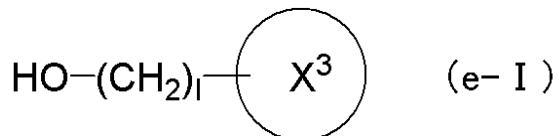


10

20

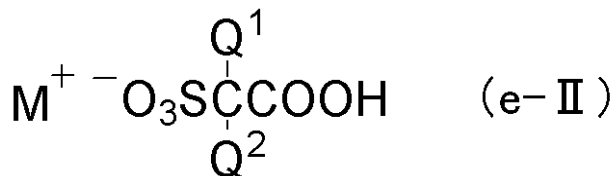
【 0 0 3 6 】

式 (I e) で示される塩は、式 (e - I) で示されるアルコールと、



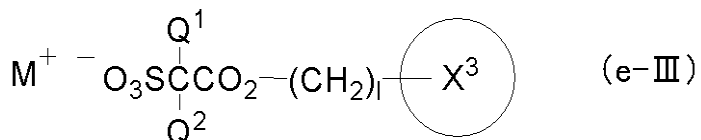
(式 (e - I) 中、 X^3 及び l は前記と同じ意味を表す。)

式 (e - II)



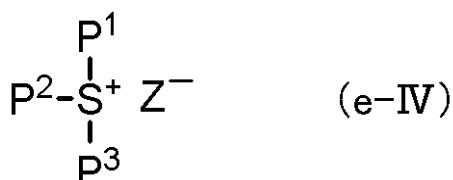
(式 (e - II) 中、 Q^1 、 Q^2 および M は前記と同じ意味を表す。)

で示されるカルボン酸とをエステル化反応させ、得られた式 (e - III) で示される塩と



(式 (e - III) 中、 Q^1 、 Q^2 、 M 、 l および X^3 は前記と同じ意味を表す。)

式 (e - IV) で示される化合物とを反応させて製造することができる。



(式 (e - IV) 中、 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ は前記と同じ意味を表し、 Z は前記と同じ意味を表す。)

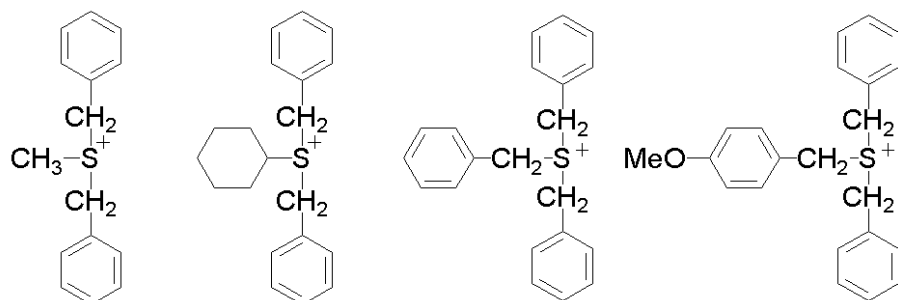
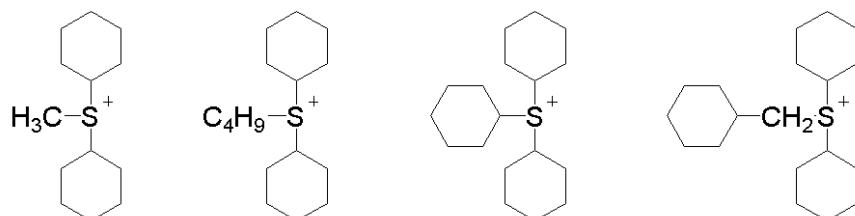
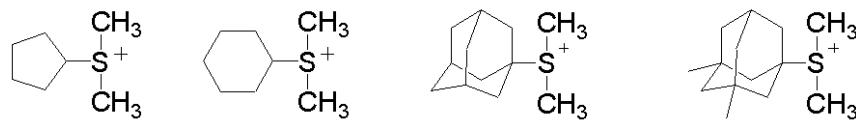
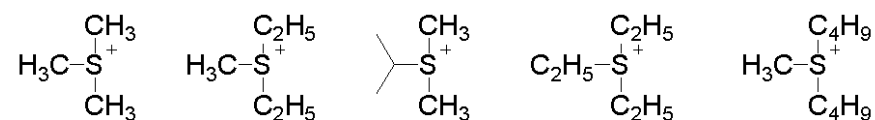
【 0 0 3 7 】

30

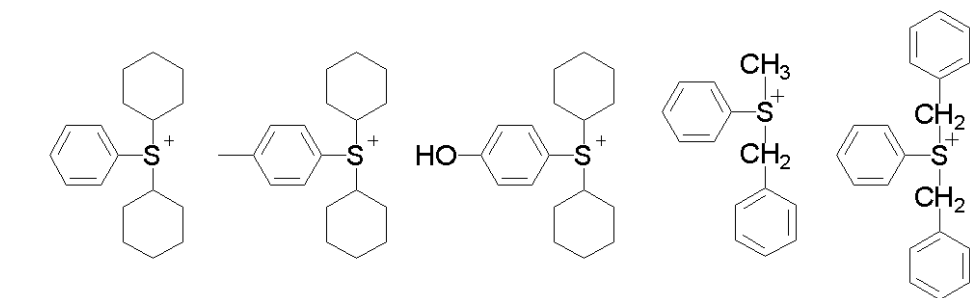
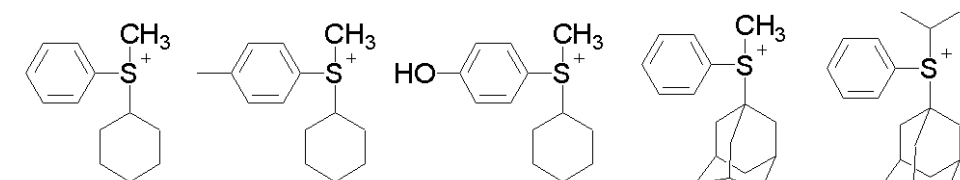
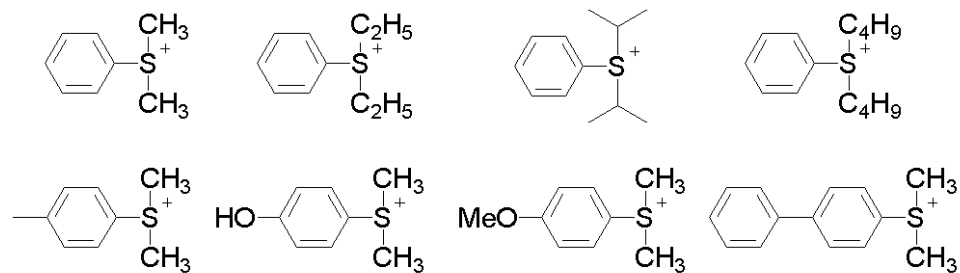
40

50

式 (I a) ~ 式 (I e) で示される塩のカチオン部の具体例としては、下記式で示されるカチオンが挙げられる。



【 0 0 3 8 】



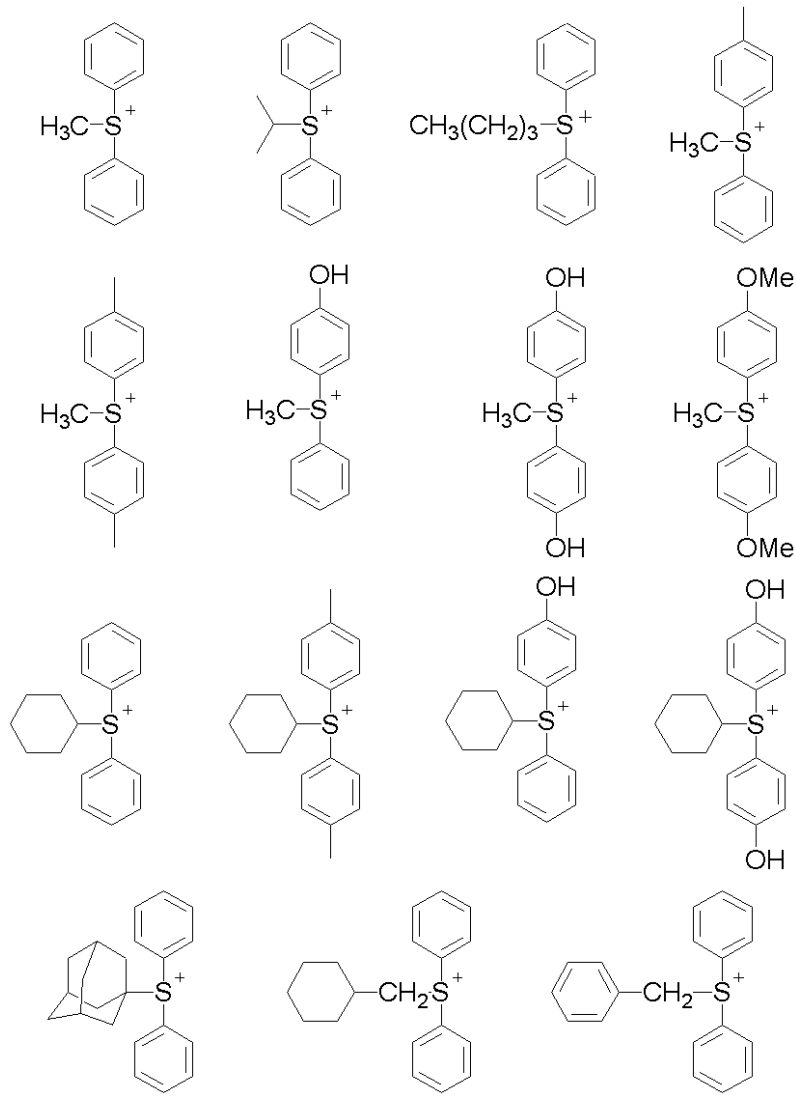
【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

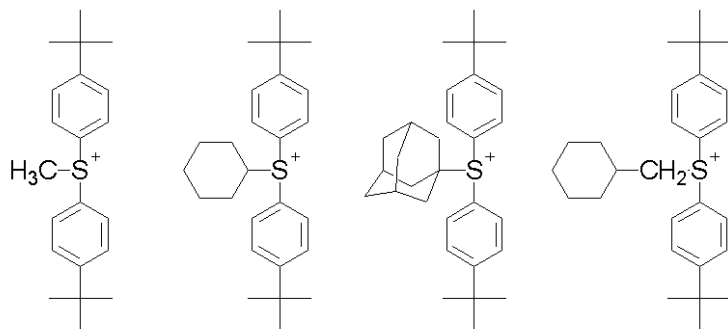


10

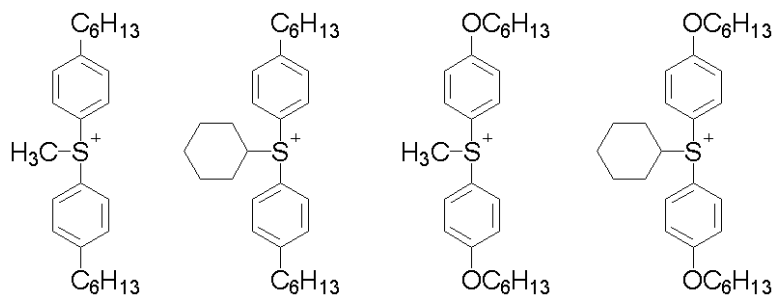
20

【 0 0 4 0 】

30



40



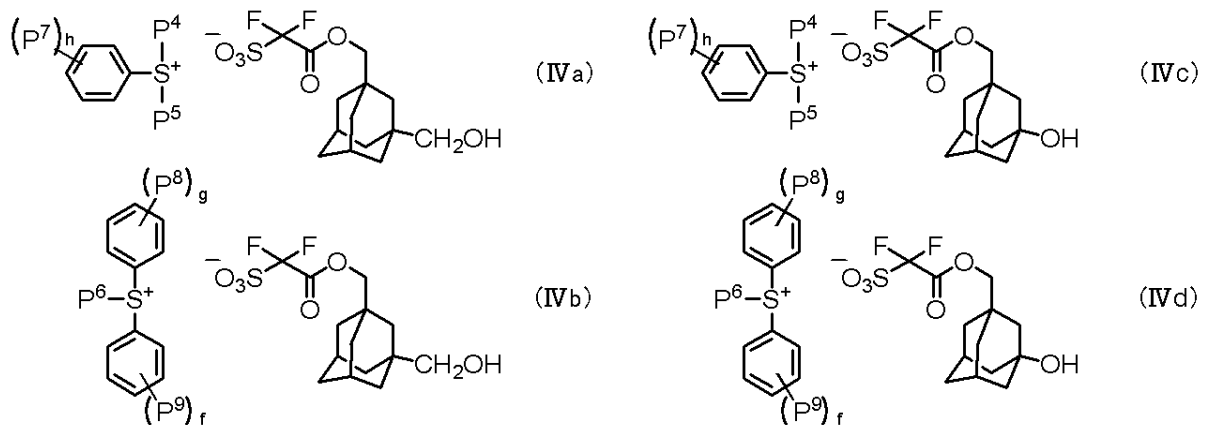
【 0 0 4 1 】

上記式のカチオンの中でも、1つまたは2つがアリール基である場合が好ましい。

【 0 0 4 2 】

50

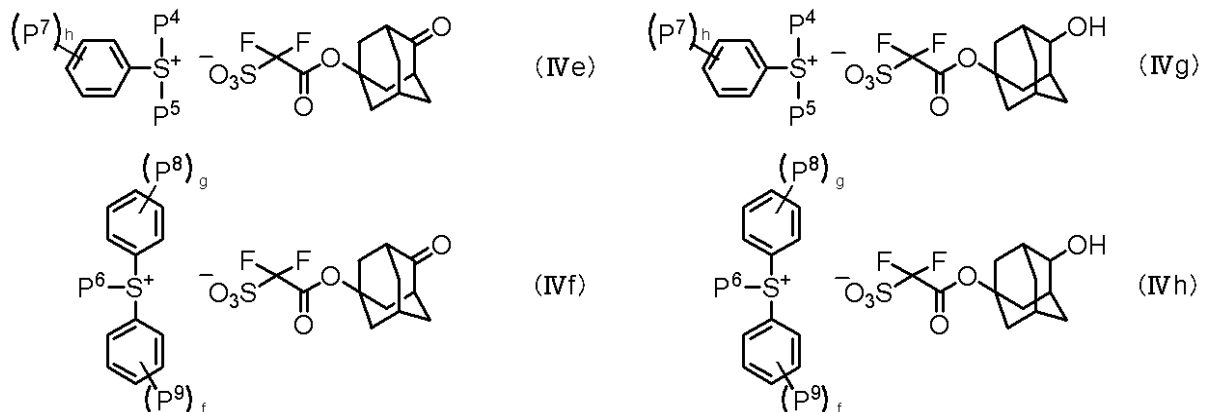
本発明の式 (I a) で示される塩としては、中でも式 (IV a) ~ 式 (IV d) で示される塩が、高い解像度を示し、高感度である化学増幅型レジスト組成物を与える酸発生剤となることから好ましい。



(式 (IV a) ~ 式 (IV d) 中、 $P^4 \sim P^6$ は互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。式中の $P^4 \sim P^6$ は、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでもよい。式中の $P^7 \sim P^9$ は、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基を表し、 h, g, f はそれぞれ 0 ~ 5 の整数を表す。)

【0043】

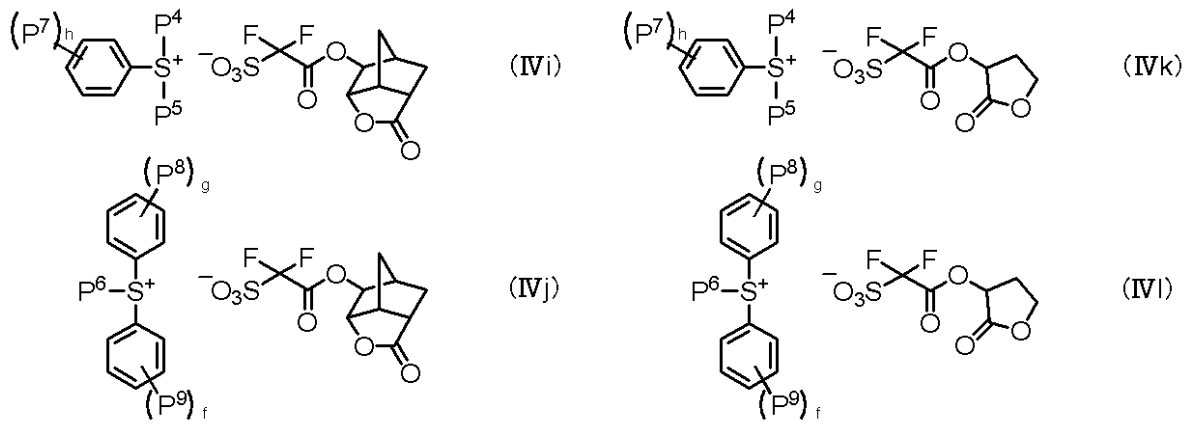
また、本発明の式 (I b) 又は式 (I c) で示される塩としては、中でも式 (IV e) ~ 式 (IV h) で示される塩が、高い解像度を示し、高感度である化学増幅型レジスト組成物を与える酸発生剤となることから好ましい。



(式 (IV e) ~ 式 (IV h) 中、 $P^4 \sim P^6$ は互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。式中の $P^4 \sim P^6$ は、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでもよい。式中の $P^7 \sim P^9$ は、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基を表し、 h, g, f はそれぞれ 0 ~ 5 の整数を表す。)

【0044】

また、本発明の式 (I d) で示される塩としては、中でも式 (IV i) ~ 式 (IV l) で示される塩が、高い解像度を示し、高感度である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。



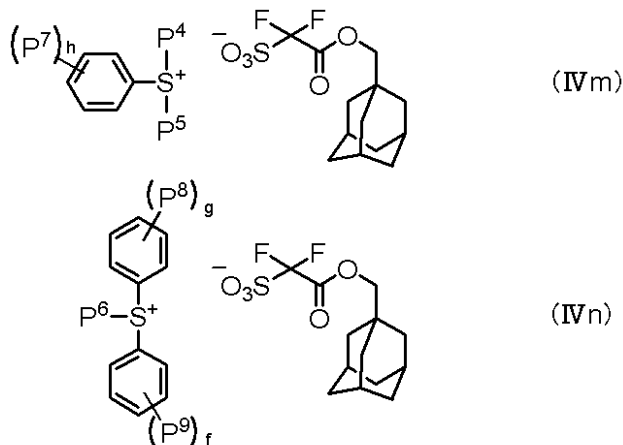
10

(式(IVi)~式(IVl)中、P⁴~P⁶は互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数3~30の環式炭化水素基を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。式中のP⁴~P⁶は、水酸基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。式中のP⁷~P⁹は、水酸基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基を表し、h、g、fはそれぞれ0~5の整数を表す。)

【0045】

20

また、本発明の式(Ie)で示される塩としては、中でも式(IVm)又は式(IVn)で示される塩が、高い解像度を示し、高感度である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。



30

(式(IVm)および式(IVn)中、P⁴~P⁶は互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数3~30の環式炭化水素基を表す。ただし、硫黄原子に直接結合するフェニル基は二つ以下とする。式中のP⁴~P⁶は、水酸基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。式中のP⁷~P⁹は、水酸基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基を表し、h、g、fはそれぞれ0~5の整数を表す。)

40

【0046】

本発明の樹脂組成物は、式(Ia)~式(Ie)のいずれか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性樹脂であり、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。

【0047】

式(Ia)~式(Ie)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させ、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

50

として好適である。

【0048】

酸に不安定な基としては、酸素原子に隣接する炭素原子が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、酸素原子に隣接する炭素原子が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、酸素原子に隣接する炭素原子が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。

【0049】

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酸素原子に隣接する炭素原子が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-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポ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酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子である脂環式エステルなどが挙げられる。

【0050】

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。

【0051】

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嵩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。

具体的な嵩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。

【0052】

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。

【0053】

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

10

20

30

40

50

れる。

【 0 0 5 4 】

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 5 5 】

(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-アダマンタノ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 5 6 】

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(1)によって開裂しない構造を意味する。

【 0 0 5 7 】

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、酸素原子に隣接する炭素原子が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、酸素原子に隣接する炭素原子が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 5 8 】

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)で示される構造単位を導くモノマー、(b)で示される構造単位を導くモノマー、ヒドロキシスチレン、ノルボルネン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、無水イタコン酸などが例示される。

【 0 0 5 9 】

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)で示される構造単位、及び式(b)で示される構造単位のいずれか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。

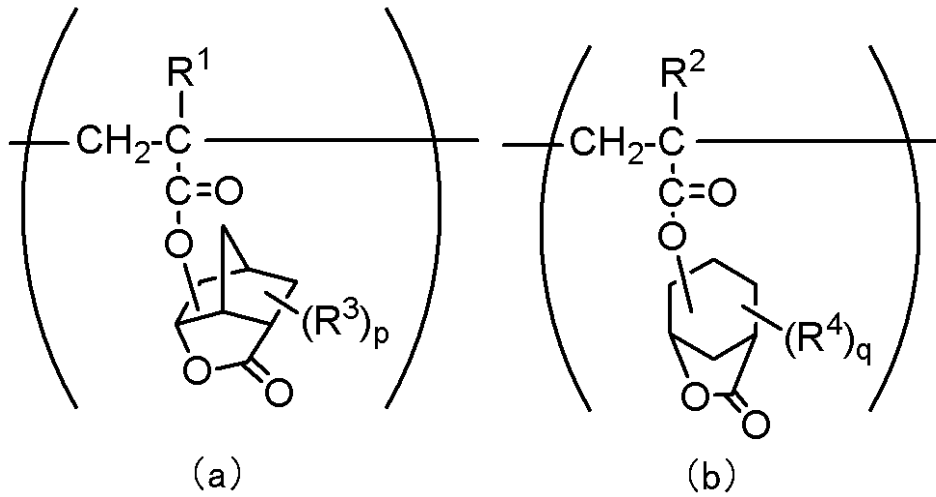
【 0 0 6 0 】

10

20

30

40



10

(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、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、互いに独立に1~3の整数を表す。 p が2または3のときには、 R^3 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、 R^4 は互いに異なる基であってもよい。)

20

【0061】

(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。

【0062】

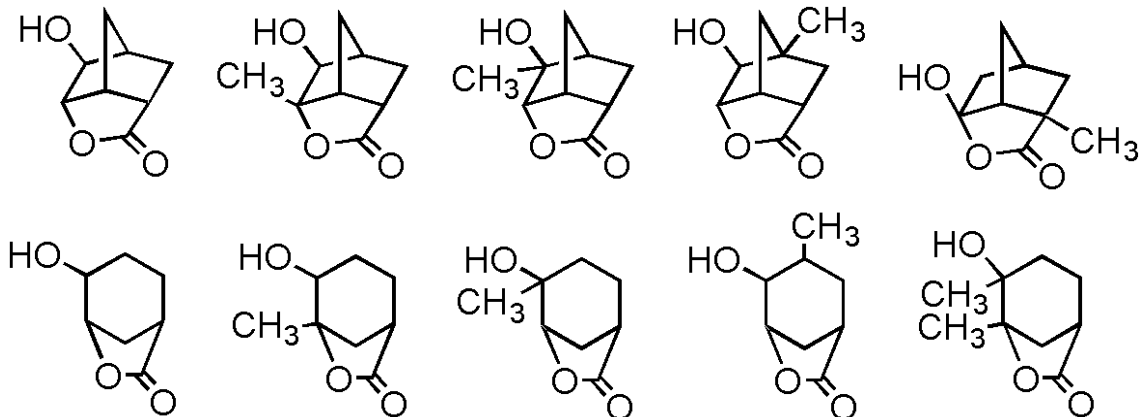
また、(メタ)アクリロイロキシ- -ブチロラクトンなどのモノマーは、ラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい - もしくは - プロモ- -ブチロラクトンにアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させるか、又はラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい - もしくは - ヒドロキシ- -ブチロラクトンにアクリル酸ハライドもしくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。

30

【0063】

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)

【0064】



40

【0065】

50

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。

【0066】

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。

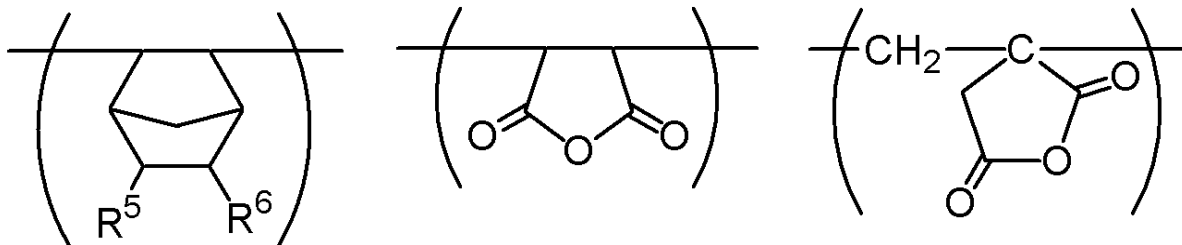
10

【0067】

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)及び式(e)で表すことができる。

20

【0068】



(c)

(d)

(e)

30

【0069】

ここで、式(c)中の R^5 及び R^6 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、 R^5 及び R^6 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。

R^5 及び R^6 が基 $-COOU$ である場合は、カルボキシル基がエステル基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

40

していてもよい。
 R^5 及び R^6 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。

【0070】

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。

- 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、

50

- 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。

【 0 0 7 1 】

なお、式 (c) 中の R^5 及び R^6 の - C O O U の U が、酸素原子に隣接する炭素原子が 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。

10

【 0 0 7 2 】

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 1 0 ~ 8 0 モル % の範囲に調整する。

20

【 0 0 7 3 】

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 1 5 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。

【 0 0 7 4 】

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。

30

【 0 0 7 5 】

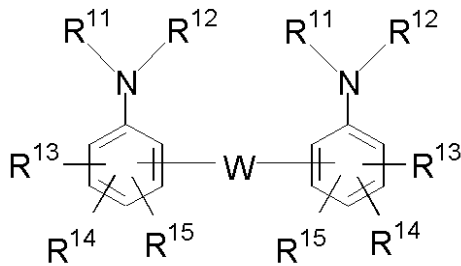
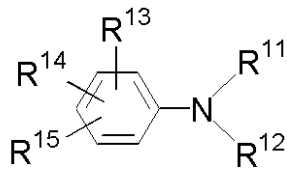
さらに、用いられるモノマーとしてはオレフィン性二重結合が同じでも酸に不安定な基が異なるモノマーを併用してもよいし、酸に不安定な基が同じでもオレフィン性二重結合が異なるモノマーを併用してもよいし、酸に不安定な基とオレフィン性二重結合との組合せが異なるモノマーを併用してもよい。

【 0 0 7 6 】

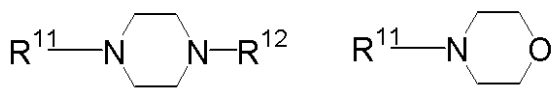
また、本発明の樹脂組成物を化学増幅型レジスト組成物として用いる場合、塩基性化合物、好ましくは塩基性含窒素有機化合物、とりわけ好ましくはアミン又はアンモニウム塩を含有させる。塩基性化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良することができる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

40

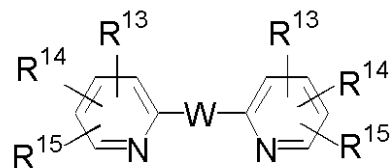
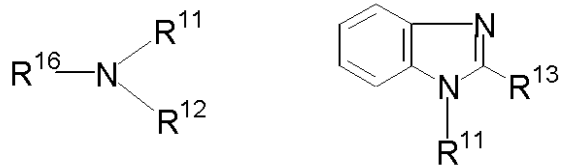
【 0 0 7 7 】



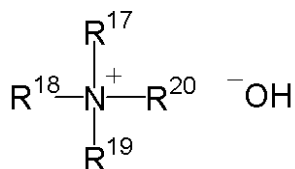
10



20



30



【0078】

40

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、ヒドロキシル基、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。

【0079】

R^{13} 又は R^{14} 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

50

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。又は、 R^{13} と R^{14} とが結合して芳香環を形成していてもよい。

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。

【0080】

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、アルコキシ基又はニトロ基を表す。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。

【0081】

R^{16} 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。

【0082】

R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} 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。

【0083】

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、 R^{11} ～ R^{20} において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0084】

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、ピペリジン、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

10

20

30

40

50

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、トリスプロパノールアミン、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'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルジスルフィド、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。

10

【0085】

20

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。

【0086】

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。

30

【0087】

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、この分野で通常工業的に用いられている溶剤が使用しうる。

【0088】

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ビ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。

40

【0089】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニ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

50

ることが多い。

【実施例】

【0090】

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。

【0091】

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TSKgel 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。

10

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。

【0092】

酸発生剤合成例1：ジメチル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サルホナート（酸発生剤B1）の合成

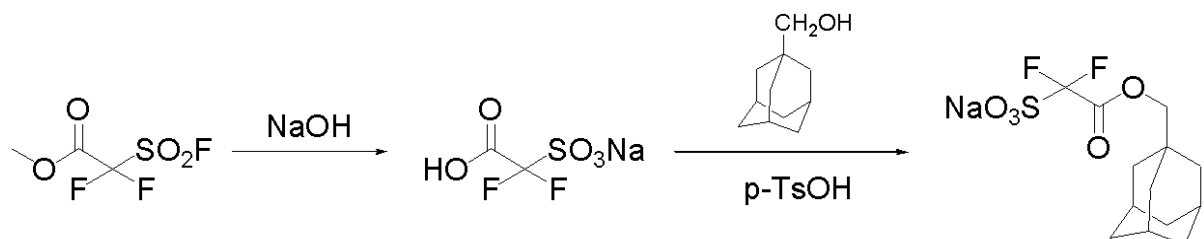
【0093】

(1) ジフルオロ（フルオロスルホニル）酢酸メチルエステル200部、イオン交換水300部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液460部を滴下した。100で2.5時間還流し、冷却後、濃塩酸175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328.19部得た（無機塩を除去していないため、含有量62.8%）。

20

(2) ジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩123.3部（含有量62.8%）、1-アダマンタンメタノール65.7部、ジクロロエタン600部を仕込み、p-トルエンスルホン酸75.1部を加え、12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400部添加し、リパルプ後、濾過した。残渣にアセトニトリル400部添加攪拌後ろ過を2回繰り返し、濾液を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99.5部得た。

30



【0094】

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) 1.51(d, 6H); 1.62(dd, 6H); 1.92(s, 3H); 3.80(s, 2H)

40

【0095】

(3) チオアニソール5.0部をアセトニトリル15.0部に溶解し、過塩素酸銀(I) 8.35部を添加し、ヨウ化メチル5.71部のアセトニトリル11.4部溶液を添加し、24時間攪拌した。析出した固体を濾過で除去した後、濾液を濃縮してアセトニトリルを留去した。濃縮液にtert-ブチルメチルエーテル36.8部を添加攪拌し、濾過することにより白色結晶としてジメチルフェニルスルホニウム パークロレート8.22部得た。

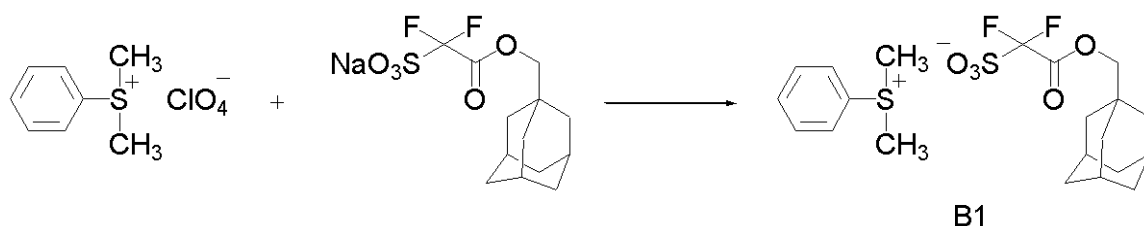


【0096】

^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) 3.25 (s, 6H); 7.67-7.80 (m, 3H); 8.03-8.08 (m, 2H)

【0097】

(4) 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 5.98部を仕込み、クロロホルム 35.9部を添加した。この懸濁溶液に、上記(3)で得られたジメチルフェニルスルホニウム パークロレート 4.23部、イオン交換水 12.7部溶液を添加した。4時間攪拌後、分液し、水層をクロロホルム 23.9部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で中性になるまで洗浄を繰り返し、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 31.8部添加、攪拌後、濾過することにより、白色固体としてジメチル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サルホナート(B1)を 5.38部得た。



【0098】

^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) 1.51 (d, 6H); 1.62 (dd, 6H); 1.92 (s, 3H); 3.26 (s, 6H); 3.80 (s, 2H); 7.68-7.80 (m, 3H); 8.03-8.06 (m, 2H)

MS (ESI(+)) Spectrum): M^+ 139.0 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{S}^+ = 139.06$)

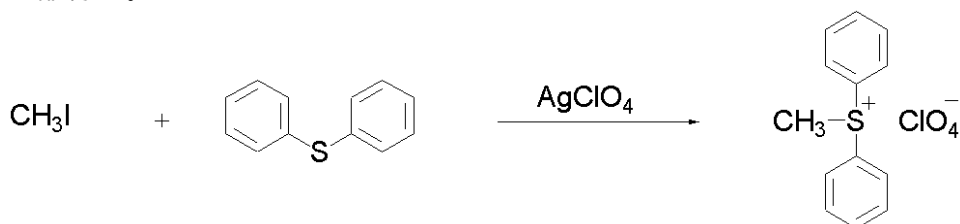
MS (ESI(-)) Spectrum): M^- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323.08$)

【0099】

酸発生剤合成例2: メチルジ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サルホナート(酸発生剤B2)の合成

【0100】

(1) ジフェニルスルフィド 6.56部をアセトニトリル 19.7部に溶解し、過塩素酸銀(I) 7.30部を添加し、ヨウ化メチル 5.00部のアセトニトリル 10.0部溶液を添加し、24時間攪拌した。析出した固体を濾過で除去した後、濃縮してアセトニトリルを留去した。濃縮液に tert-ブチルメチルエーテル 39.2部を添加攪拌し、濾過することにより白色結晶としてメチルジフェニルスルホニウム パークロレートを 9.38部得た。



【0101】

^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) 3.25 (s, 3H); 7.67-7.80 (m, 6H); 8.03-8.08 (m, 2H)

10

20

30

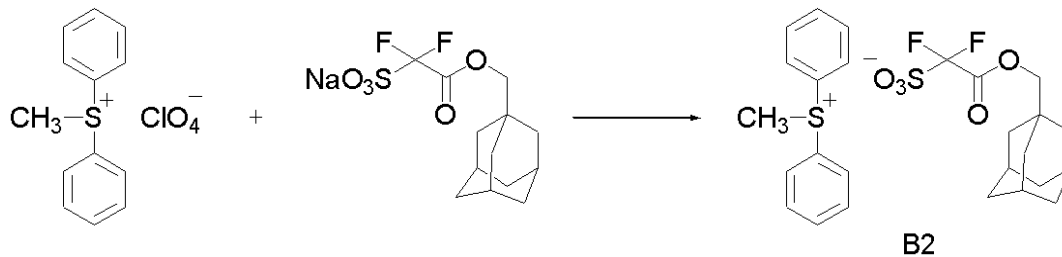
40

50

m) 3.81 (s, 3H); 7.67 - 7.79 (m, 6H); 8.01 - 8.04 (m, 4H)

【0102】

(2) 酸発生剤 B 1 の酸発生剤合成例 (酸発生剤合成例 1) (2) と同様の合成法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 8.29 部を仕込み、クロロホルム 49.7 部を添加した。この懸濁溶液に、上記 (1) で得られたメチルジフェニルスルホニウム パークロレート 9.38 部、イオン交換水 28.14 部懸濁溶液を添加した。15 時間攪拌後、分液し、水層をクロロホルム 33.1 部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で中性になるまで洗浄を繰り返し、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 33.8 部添加、攪拌後、デカンテーションすることにより、無色液体としてメチルジ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サルホナート (B 2) を 7.81 部得た。



【0103】

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) 1.50 (d, 6H); 1.61 (dd, 6H); 1.91 (s, 3H); 3.80 (s, 2H) 3.82 (s, 3H); 7.67 - 7.79 (m, 6H); 8.02 - 8.05 (m, 4H)

MS (ESI (+) Spectrum): M + 201.0 (C₁₃H₁₃S⁺ = 201.07)

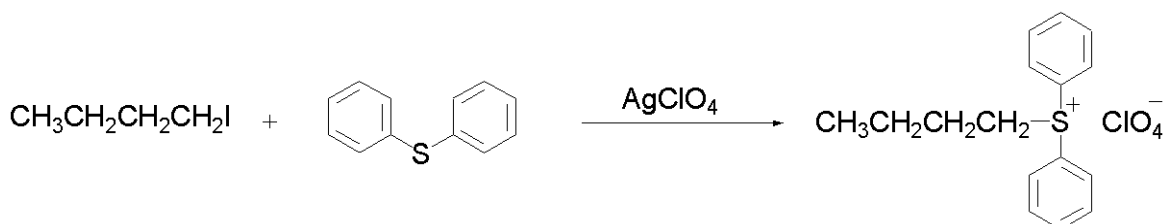
MS (ESI (-) Spectrum): M - 323.0 (C₁₃H₁₇F₂O₅S⁻ = 323.08)

【0104】

酸発生剤合成例 3: n - ブチルジ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サルホナート (酸発生剤 B 3) の合成

【0105】

(1) ジフェニルスルフィド 26.5 部をアセトニトリル 79.4 部に溶解し、過塩素酸銀 (I) 29.5 部を添加し、ヨウ化 n - ブチル 26.2 部のアセトニトリル 52.3 部溶液を添加し、24 時間攪拌した。析出した固体を濾過で除去した後、濾液を濃縮してアセトニトリルを留去した。濃縮液に tert - ブチルメチルエーテル 135.9 部を添加攪拌し、濾過した。さらに残渣に tert - ブチルメチルエーテル 101.7 部を添加攪拌後濾過することにより白色結晶として n - ブチルジフェニルスルホニウム パークロレートを 14.8 部得た。



【0106】

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) 0.88 (t, 3H); 1.41 - 1.49 (m, 2H); 1.52 - 1.64 (m, 2H); 4.31 (t, 2H); 7.69 - 7.82 (m, 6H); 8.08 (d, 4

10

20

30

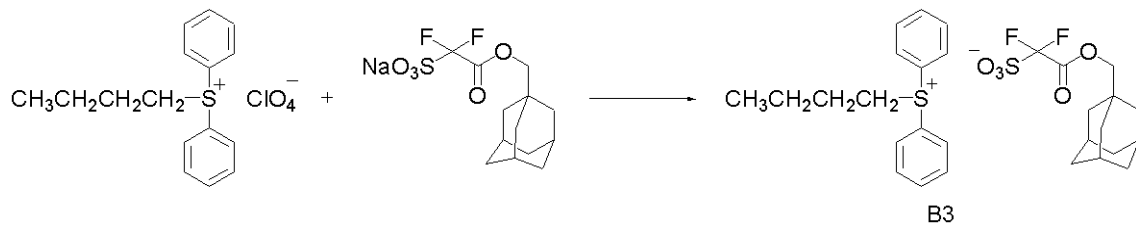
40

50

H)

【0107】

(2) 酸発生剤 B 1 の酸発生剤合成例 (酸発生剤合成例 1) (2) と同様の合成法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 5.00部を仕込み、クロロホルム 50.0部を添加した。この懸濁溶液に、上記 (1) で得られた n - ブチルジフェニルスルホニウム パークロレート 13.94部、イオン交換水 41.82部懸濁溶液を添加した。15時間攪拌後、分液し、水層をクロロホルム 10.0部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で中性になるまで洗浄を繰り返し、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 37.6部添加攪拌し、濾過した。さらに残渣に酢酸エチル 16.8部を添加攪拌後濾過することにより白色結晶として n - ブチルジ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 (B 3) を 2.89部得た。



【0108】

$^1\text{H-NMR}$ (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) 0.88 (t, 3H); 1.42 - 1.67 (m, 16H); 1.91 (s, 3H); 3.80 (s, 2H); 4.33 (t, 2H); 7.71 - 7.83 (m, 6H); 8.09 (d, 4H)

MS (ESI (+) Spectrum): M^+ 243.11 ($C_{16}H_{19}S^+ = 243.12$)

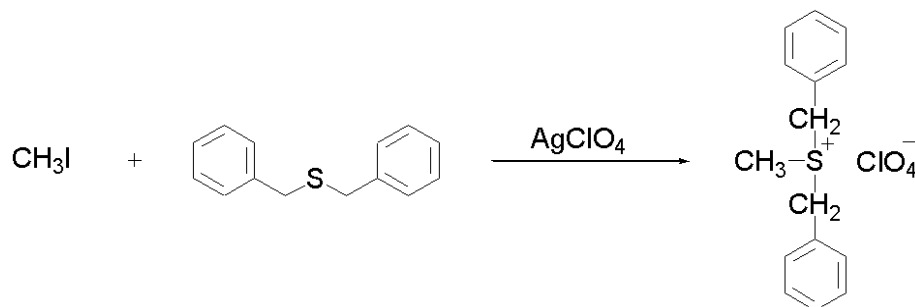
MS (ESI (-) Spectrum): M^- 323.10 ($C_{13}H_{17}F_2O_5S^- = 323.08$)

【0109】

酸発生剤合成例 4: メチルジベンジルスルホニウム 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 B 4) の合成

【0110】

(1) ベンジルスルフィド 5.0部をアセトニトリル 15.0部に溶解し、過塩素酸銀 (I) 4.84部を添加し、ヨウ化メチル 3.31部のアセトニトリル 6.6部溶液を添加し、24時間攪拌した。析出した固体を濾過で除去した後、濾液を濃縮してアセトニトリルを留去した。濃縮液に tert - ブチルメチルエーテル 25.9部を添加攪拌し、濾過することにより白色結晶としてメチルジベンジルスルホニウム パークロレートを 5.89部得た。



【0111】

$^1\text{H-NMR}$ (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) 2.67 (s, 3H); 4.59 (d, 2H); 4.77 (d, 2H); 7.45 (s, 10H)

【0112】

10

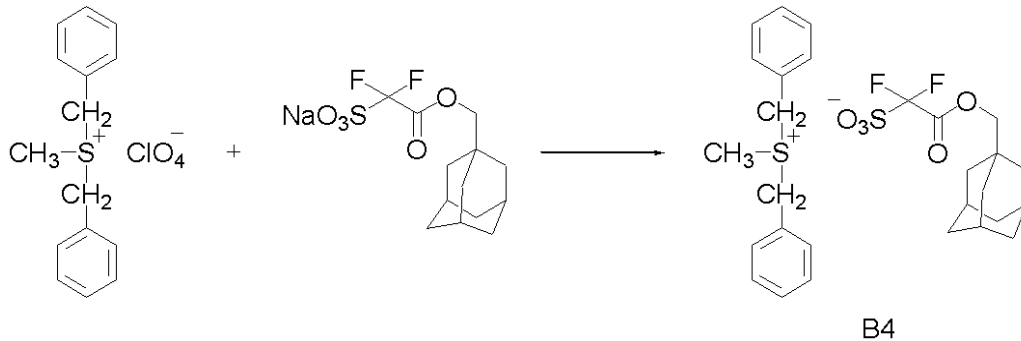
20

30

40

50

(2) 酸発生剤 B 1 の酸発生剤合成例 (酸発生剤合成例 1) (2) と同様の合成法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 3.11 部を仕込み、クロロホルム 31.1 部を添加した。この懸濁溶液に、上記 (1) で得られたメチルジベンジルスルホニウム パークロレート 3.18 部、イオン交換水 9.54 部懸濁溶液を添加した。4 時間攪拌後、分液し、水層をクロロホルム 15.5 部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で中性になるまで洗浄を繰り返し、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 19.4 部添加攪拌し、濾過することにより白色結晶としてメチルジベンジルスルホニウム 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 (B 4) を 3.65 部得た。



10

【0113】

$^1\text{H-NMR}$ (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) 1.50 (d, 6H); 1.62 (dd, 6H); 1.92 (s, 3H); 2.67 (s, 3H); 3.80 (s, 2H); 4.59 (d, 2H); 4.77 (d, 2H); 7.45 (s, 10H)

MS (ESI (+) Spectrum): M^+ 229.2 ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{S}^+ = 229.10$)

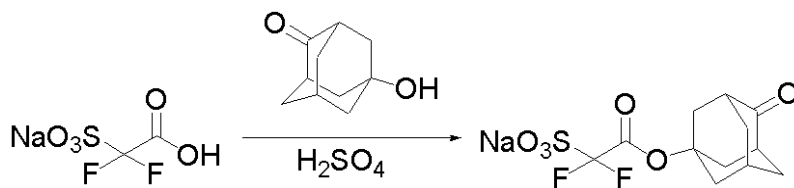
MS (ESI (-) Spectrum): M^- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323.08$)

【0114】

酸発生剤合成例 5: メチルジフェニルスルホニウム 4 - オキシ - 1 - アダマンチルオ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 5) の合成

【0115】

(1) 酸発生剤 B 1 の酸発生剤合成例 (酸発生剤合成例 1) (1) と同様の合成法で得られたジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩 5.0 部 (含有量 62.8%)、4 - オキシ - 1 - アダマンタノール 2.6 部、エチルベンゼン 100 部を仕込み、濃硫酸 0.8 部を加え、30 時間加熱還流した。冷却後濾過し、濾過残渣を tert - ブチルメチルエーテルで洗浄することによりジフルオロスルホ酢酸 - 4 - オキシ - 1 - アダマンチルエステル ナトリウム塩を 5.5 部得た。 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、無機塩を除去していないため含有量は 49.1% であった。



40

【0116】

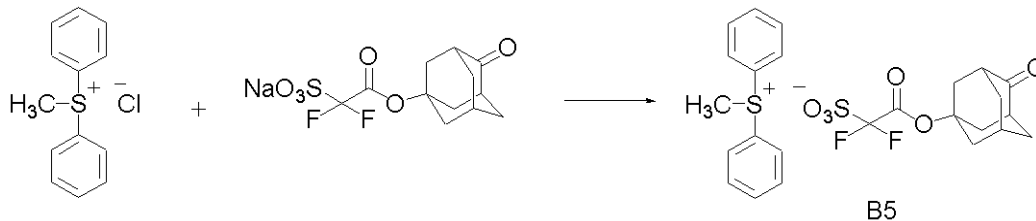
$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド - d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン): (ppm) 1.84 (d, 2H); 2.00 (d, 2H); 2.29 - 2.32 (m, 7H); 2.54 (s, 2H)

【0117】

(2) ジフルオロスルホ酢酸 - 4 - オキシ - 1 - アダマンチルエステル ナトリウム塩 5.0 部 (含有量 49.1%) を仕込みクロロホルム 50.0 部を添加した。この懸濁溶液

50

に、メチルジフェニルスルホニウム クロライド水溶液 42.0部（濃度 5.0%）を添加した。15時間攪拌後分液し、水層をクロロホルム 25.0部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で中性になるまで洗浄を繰り返し、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 29.6部添加攪拌後デカンテーションした。残渣に酢酸エチル 16.6部添加攪拌後デカンテーションすることにより、淡黄色液体としてメチルジフェニルスルホニウム 4-オキソ-1-アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート（B5）を 1.6部得た。



10

【0118】

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド-d₆): (ppm) 1.82 (d, 2H); 1.99 (d, 2H); 2.21 - 2.35 (m, 7H); 2.52 (s, 2H); 3.81 (s, 3H); 7.67 - 7.79 (m, 6H); 8.01 - 8.06 (m, 4H)

【0119】

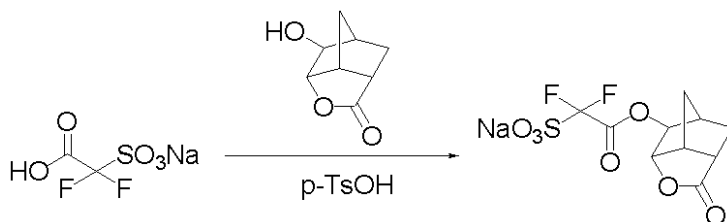
酸発生剤合成例 6: メチルジフェニルスルホニウム 1-(ヘキサヒドロ-2-オキソ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-6-イルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート (酸発生剤 B6) の合成

20

【0120】

(1) 酸発生剤 B1 の酸発生剤合成例 (酸発生剤合成例 1) (1) と同様の合成法で得られたジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩 30.0部 (含有量 62.8%)、ヘキサヒドロ-6-ヒドロキシ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-2-オン 14.7部、トルエン 300部を仕込み、*p*-トルエンスルホン酸 (*p*-TsOH) 18.1部を加え、12時間加熱還流した。その後、濾過した後、残渣にアセトニトリル 100部添加攪拌後濾過し、濾液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸ヘキサヒドロ-2-オキソ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-6-イルエステル ナトリウム塩を 26.7部得た。

30



【0121】

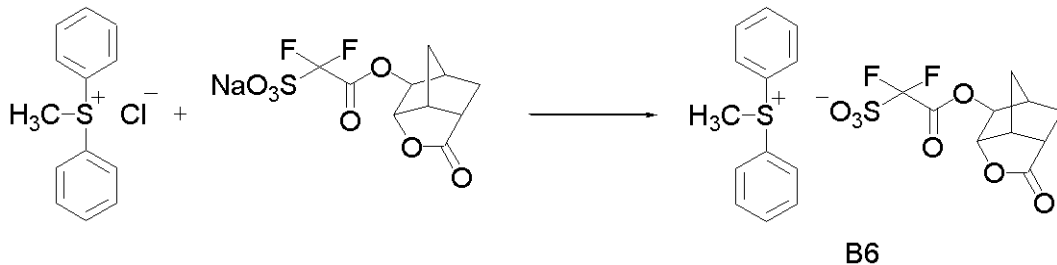
¹H-NMR (ジメチルスルホキシド-d₆、内部標準物質テトラメチルシラン): (ppm) 1.57 - 1.67 (m, 2H); 1.91 - 2.06 (m, 2H); 2.53 (dd, 1H); 3.21 (td, 1H); 4.51 (d, 1H); 4.62 (s, 1H)

40

【0122】

(2) ジフルオロスルホ酢酸ヘキサヒドロ-2-オキソ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-6-イルエステル ナトリウム塩 2.5部を仕込みクロロホルム 50.0部を添加した。この懸濁溶液に、メチルジフェニルスルホニウム クロライド水溶液 43.5部（濃度 5.0%）を添加した。15時間攪拌後分液し、水層をクロロホルム 25.0部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で中性になるまで洗浄を繰り返し、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 24.2部添加攪拌後デカンテーションした。残渣に酢酸エチル 11.9部添加攪拌後デカンテーションすることにより、淡黄色液体としてメチルジフェニルスルホニウム 4-オキソ-1-アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート（B5）を 1.1部得た。

50



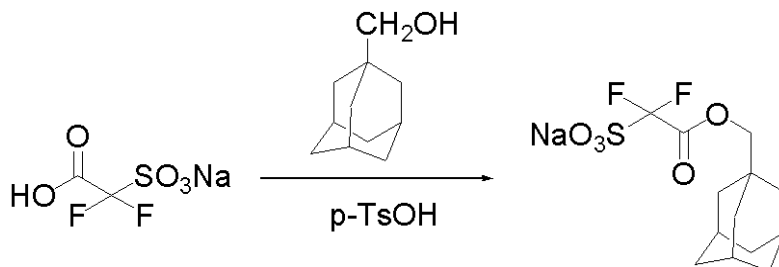
【 0 1 2 3 】

^1H -NMR (ジメチルスルホキシド- d_6): (ppm) 1.55 - 1.66 (m, 2H); 1.89 - 2.07 (m, 2H); 2.52 (dd, 1H); 3.21 (td, 1H); 3.81 (s, 3H); 4.49 (d, 1H); 4.61 (s, 1H); 7.67 - 7.79 (m, 6H); 8.01 - 8.05 (m, 4H) 10

【 0 1 2 4 】

比較対照酸発生剤の合成例 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サルホナート (酸発生剤 C1) の合成

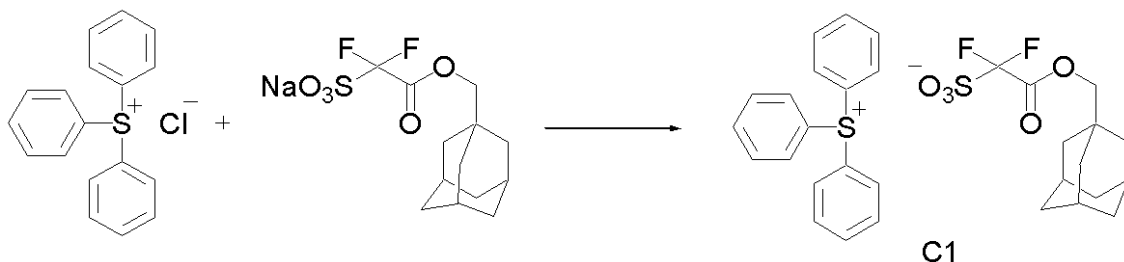
(1) 酸発生剤合成例 3 の (2) と同様の合成法で得られたジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩 39.4 部 (含有量 63.5%)、1-アダマンタンメタノール 21.0 部、ジクロロエタン 200 部を仕込み、*p*-トルエンスルホン酸 (*p*-TsOH) 24.0 部を加え、7 時間加熱還流した。その後、濃縮してジクロロエタンを留去し、濃縮残渣に *tert*-ブチルメチルエーテル 250 部添加し、リパルプ後、濾過した。残渣にアセトニトリル 250 部添加攪拌後ろ過し、濾液を濃縮することにより、ジフルオロスルホ酢酸 - 1-アダマンチルメチルエステル ナトリウム塩を 32.8 部得た。 20



30

【 0 1 2 5 】

(2) 上記 (1) 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中性になるまで洗浄を繰り返し、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 部添加攪拌後得られた白色析出物をろ過し、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サルホナート (C1) を 39.7 部得た。 40



【 0 1 2 6 】

^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) 1.52 (d, 6H); 1.63 (dd, 6H); 1.93 (s, 3H); 3.81 50

(s, 2H); 7.76 - 7.90 (m, 15H)

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

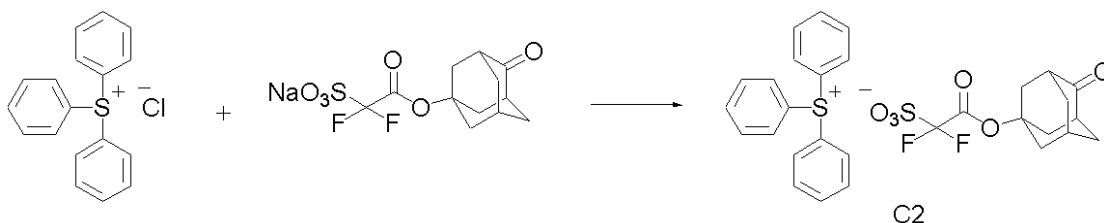
MS (ESI(-)) Spectrum: M- 323.0 (C₁₃H₁₇F₂O₅S⁻ = 323.08)

【0127】

比較対照酸発生剤の合成例2: トリフェニルスルホニウム 4-オキソ-1-アダマンチルオ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C2)の合成

【0128】

酸発生剤B5の酸発生剤合成例(酸発生剤合成例5)(1)と同様の合成法で得られたジフルオロスルホ酢酸-4-オキソ-1-アダマンチルエステル ナトリウム塩5.4部(含有量35.6%)を仕込み、アセトニトリル16部、イオン交換水16部の混合溶媒を加えた。これに、トリフェニルスルホニウム クロライド1.7部、アセトニトリル5部、イオン交換水5部の溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム142部で抽出した。有機層をイオン交換水で中性になるまで洗浄を繰り返し、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24部を添加攪拌後、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 4-オキソ-1-アダマンチルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート(C2)を1.7部得た。



【0129】

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) 1.83 (d, 2H, J = 12.7 Hz); 2.00 (d, 2H, J = 12.0 Hz); 2.29 - 2.32 (m, 7H); 2.53 (s, 2H); 7.75 - 7.91 (m, 15H)

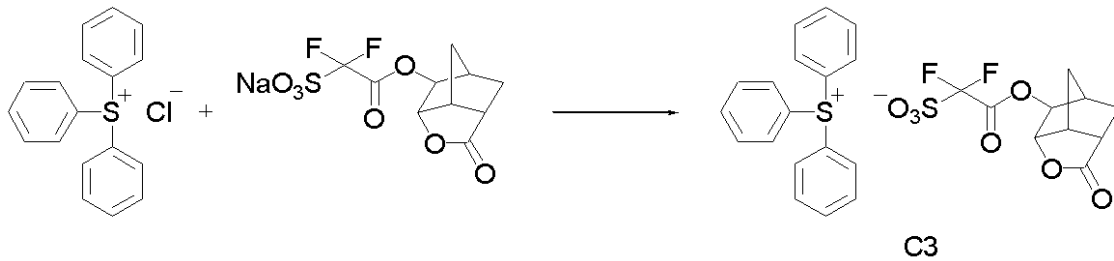
MS (ESI(+)) Spectrum: M+ 263.2 (C₁₈H₁₅S⁺ = 263.09)

MS (ESI(-)) Spectrum: M- 323.0 (C₁₂H₁₃F₂O₆S⁻ = 323.04)

比較対照酸発生剤の合成例3: 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C3)の合成

【0130】

酸発生剤B6の酸発生剤合成例(酸発生剤合成例6)(1)と同様の合成法で得られたジフルオロスルホ酢酸ヘキサヒドロ-2-オキソ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-6-イルエステル ナトリウム塩26.7部を仕込み、アセトニトリル267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23.9部、イオン交換水239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中性になるまで洗浄を繰り返し、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200部を添加攪拌後、濾過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-(ヘキサヒドロ-2-オキソ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-6-イルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(C3)を37.7部得た。



【 0 1 3 1 】

^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) 1.57 - 1.67 (m, 2H)； 1.91 - 2.06 (m, 2H)； 2.53 (dd, 1H)； 3.21 (td, 1H)； 4.51 (d, 1H)； 4.62 (s, 1H)； 7.91 - 7.76 (m, 15H)

MS (ESI (+) Spectrum)： M+ 263.2 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263.09$)

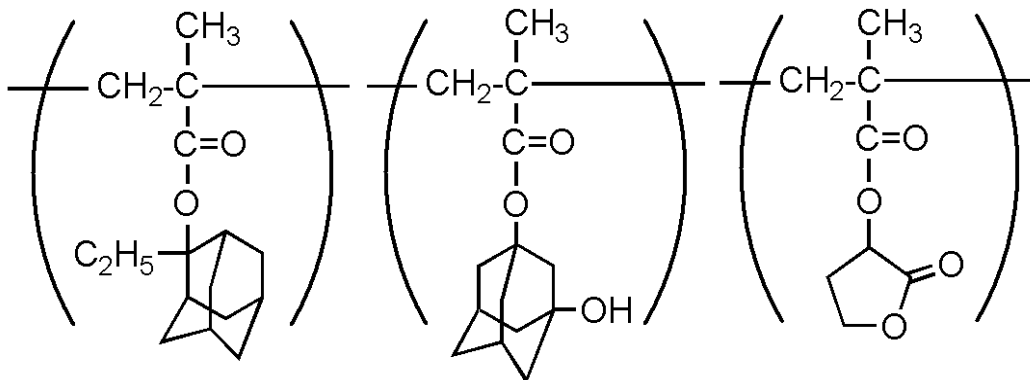
MS (ESI (-) Spectrum)： M- 311.0 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_2\text{O}_7\text{S}^- = 311.00$)

【 0 1 3 2 】

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톤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、次式で示される各構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。

【 0 1 3 3 】



【 0 1 3 4 】

次に、以上の樹脂合成例で得られた樹脂 (A 1) 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。

【 0 1 3 5 】

< 酸発生剤 >

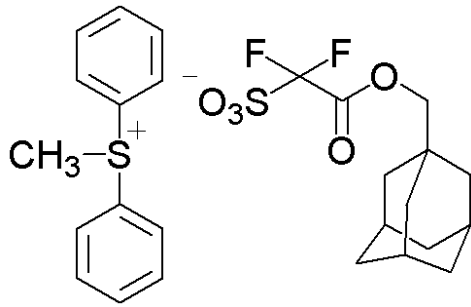
酸発生剤 B 2：

10

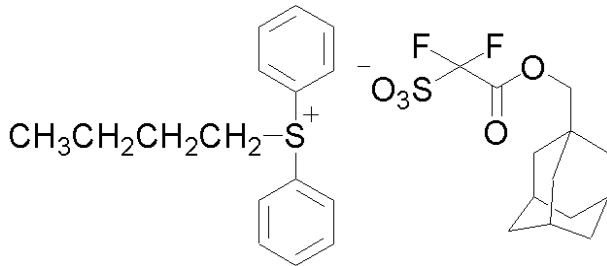
20

30

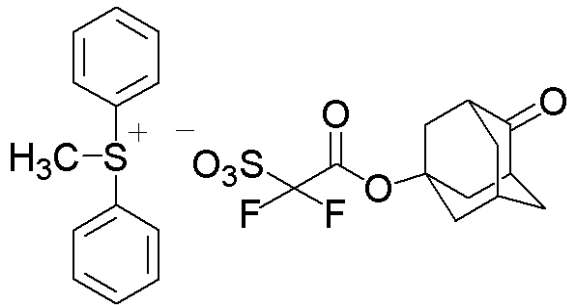
40



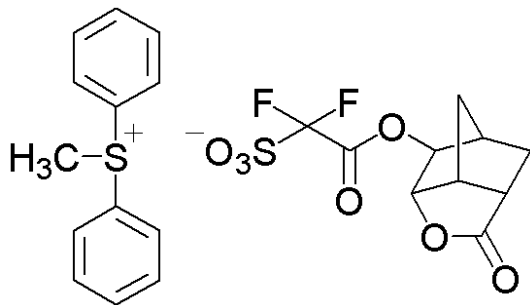
酸発生剤 B 3 :



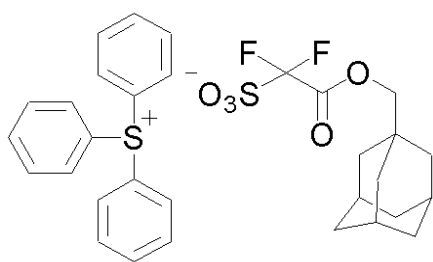
酸発生剤 B 5 :



酸発生剤 B 6 :



酸発生剤 C 1 :



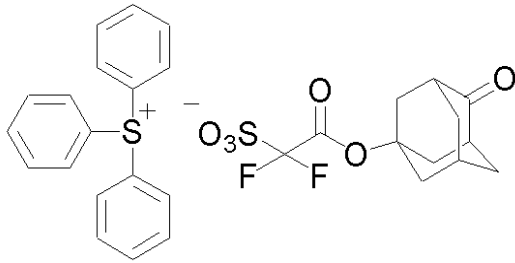
酸発生剤 C 2 :

10

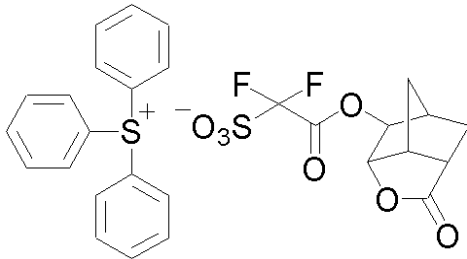
20

30

40



酸発生剤 C 3 :



10

<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 >

20

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

【 0 1 3 6 】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径 0 . 2 μ m 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 1 3 7 】

樹脂 (種類及び量は表 1 記載)

30

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 1 3 8 】

シリコンウェハーに日産化学社製の有機反射防止膜用組成物である「ARC - 29A - 8」を塗布して 2 1 5 、 6 0 秒の条件でベークすることによって厚さ 7 8 0 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 . 2 5 μ m 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、表 3 の「PB」の欄に示す温度で 6 0 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、表 1 では、ArF エキシマステッパー〔(株)ニコン製の「NSR ArF」、NA = 0 . 5 5、2 / 3 Annular〕を用い、表 3 では、ArF エキシマステッパー〔(株)キャノン製の「FPA 5000 - AS3」、NA = 0 . 7 5 2 / 3 Annular〕を用いて、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。

40

【 0 1 3 9 】

露光後は、ホットプレート上にて表 1、表 3 の「PEB」の欄に示す温度で 6 0 秒間ポストエキスポージャーベークを行い、さらに 2 . 3 8 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 6 0 秒間のパドル現像を行った。

【 0 1 4 0 】

表 1 の条件では、有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターン

50

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、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外側にガラス部（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）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除去されるパターンである。

【0141】

表3の条件では、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4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。

10

【0142】

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。表2でいう実効感度とは、 $0.13 \mu\text{m}$ 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、表4でいう実効感度とは、 $0.10 \mu\text{m}$ 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た。

【0143】

〔表1〕

例No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	P B / P E B
実施例1	A1 / 10部	B2 / 0.23部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 120
実施例2	A1 / 10部	B3 / 0.25部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 120
比較例1	A1 / 10部	C1 / 0.26部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 120

20

【0144】

〔表2〕

例No.	実効感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)
実施例1	36.0	0.12
実施例2	24.0	0.12
比較例1	39.0	0.12

30

【0145】

〔表3〕

例No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	P B / P E B
実施例3	A1 / 10部	B5 / 0.23部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 120
実施例4	A1 / 10部	B6 / 0.23部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 120
比較例2	A1 / 10部	C2 / 0.26部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 120
比較例3	A1 / 10部	C3 / 0.25部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 120

40

【0146】

〔表4〕

50

例 No.	実効感度 (mJ/ c m ²)	解像度 (μ m)
実施例 3	3 6 . 0	0 . 0 9
実施例 4	3 5 . 0	0 . 0 9
比較例 2	3 7 . 0	0 . 0 9
比較例 3	4 2 . 0	0 . 0 9

【 0 1 4 7 】

10

実施例 1 ~ 2 によれば、比較例と同じ 0 . 1 2 μ m の解像度が得られ、さらに感度が向上している結果であった。

また、実施例 3 ~ 4 によれば、比較例と同じ 0 . 0 9 μ m の解像度が得られ、さらに感度が向上している結果であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 8 】

本発明の塩は、優れた解像度及び感度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。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開2004-004261(JP,A)
特許第5018439(JP,B2)
特開2008-299069(JP,A)
特開2008-209917(JP,A)
特開2008-181119(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 3 8 1 / 1 2
C 0 7 C 3 0 9 / 1 7
C 0 7 D 4 9 3 / 0 8
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 0 3 9
H 0 1 L 2 1 / 0 2 7
CAplus/REGISTRY(STN)