

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4946846号
(P4946846)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int. Cl. F I
G03F 7/039 (2006.01) G O 3 F 7/039 6 O 1
G03F 7/004 (2006.01) G O 3 F 7/004 5 O 3 A

請求項の数 10 (全 81 頁)

(21) 出願番号	特願2007-323137 (P2007-323137)	(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12月14日(2007.12.14)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(65) 公開番号	特開2008-170983 (P2008-170983A)	(74) 代理人	100151909 弁理士 坂元 徹
(43) 公開日	平成20年7月24日(2008.7.24)	(72) 発明者	高田 佳幸 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
審査請求日	平成21年7月13日(2009.7.13)	(72) 発明者	官川 貴行 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-336655 (P2006-336655)		
(32) 優先日	平成18年12月14日(2006.12.14)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			

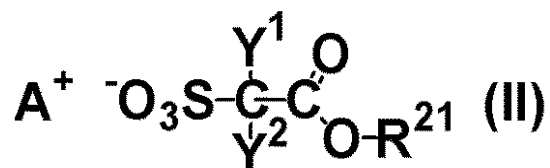
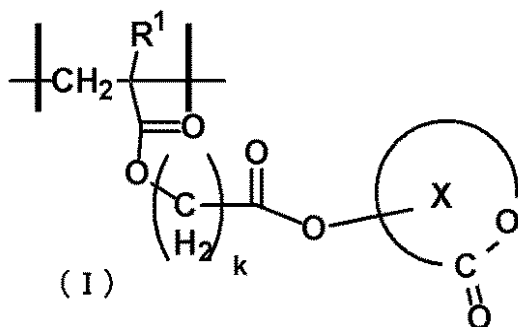
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸に不安定な基を側鎖に有する構造単位を含有し、さらに式(I)で表されるラクトン構造を側鎖に有する構造単位を含有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂並びに式(II)で表される酸発生剤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(ただし、該化学増幅型レジスト組成物は、酸に不安定な基を側鎖に有するユニット、水酸基を側鎖に有するユニット、およびラクトン構造を側鎖に有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種と、フッ素を含む構造を側鎖に有するユニットとを含有する樹脂を含有することはない)。



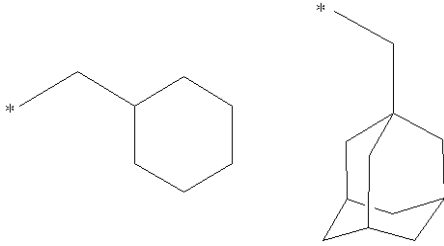
【式(I)中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

環Xは、環内にエステル結合を含む炭素数3~30の置換されていてもよい環状炭化水素

基を表す。

k は、1 ~ 4 の整数を表す。

式 (II) 中、 R^{21} は、以下のいずれかである。



10

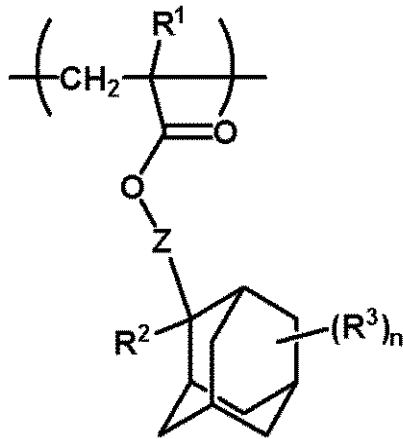
(* は、 $-CO_2-$ の酸素原子との結合手を表す。)

A^+ は、有機対イオンであるカチオンを表す。

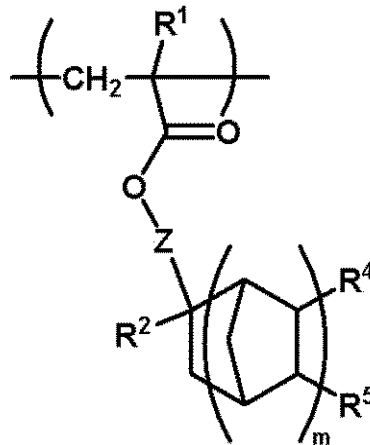
Y^1 及び Y^2 は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。]

【請求項 2】

酸に不安定な基を側鎖に有する構造単位が、式 (III a) 又は (III b) で表される構造単位の 1 種以上の構造単位である請求項 1 記載の化学増幅型レジスト組成物。



(IIIa)



(IIIb)

20

30

[式 (III a) 及び (III b) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

R^2 は、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表す。

R^3 は、メチル基を表す。

n は、0 ~ 14 の整数を表す。

R^4 及び R^5 は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含んでもよい 1 価の炭化水素基を表すか、あるいは R^4 と R^5 で互いに環を形成していてもよく、環を形成する場合には炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含んでもよい 2 価の炭化水素基を表す。又は、 R^4 と R^5 は結合して R^4 が結合する炭素原子と R^5 が結合する炭素原子同士の間で直接結合を表し、 R^4 が結合する炭素原子と R^5 が結合する炭素原子が二重結合を形成してもよい。

40

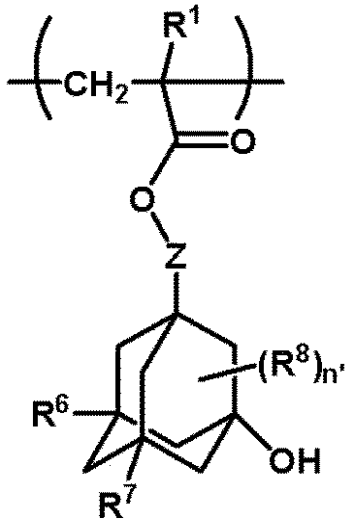
m は、1 ~ 3 の整数を表す。

Z は、単結合又は $[CH_2]_k - COO -$ 基を表す。

k は、1 ~ 4 の整数を表す。]

【請求項 3】

樹脂が、さらに、式 (IV) で表される構造単位を含有する樹脂である請求項 1 又は 2 記載の化学増幅型レジスト組成物。



(IV)

[式(IV)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

R^6 及び R^7 は、互いに独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基を表す。

R^8 は、メチル基を表す。

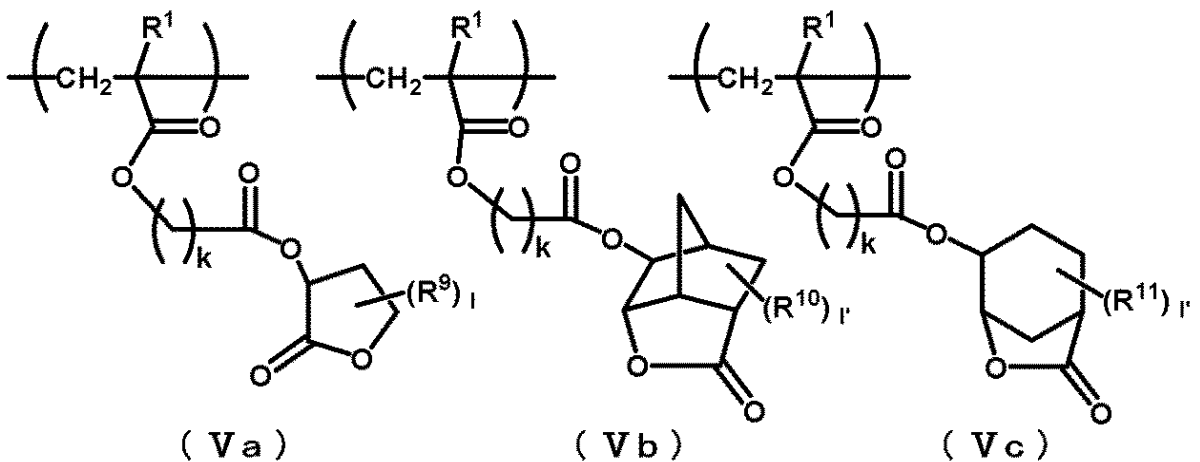
n' は、0～12の整数を表す。

Zは、単結合又は $[CH_2]_k-COO-$ 基を表す。

kは、1～4の整数を表す。]

【請求項4】

式(I)で表されるラクトン構造を側鎖に有する構造単位が、それぞれ、式(Va)、式(Vb)及び式(Vc)で表される構造単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位である請求項1～3のいずれか記載の化学増幅型レジスト組成物。



(Va)

(Vb)

(Vc)

[式(Va)、式(Vb)及び式(Vc)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

R^9 はメチル基を表す。

lは、0～5の整数を表す。

R^{10} 、 R^{11} は、カルボキシル基、シアノ基又は炭素数1～4の炭化水素基を表す。

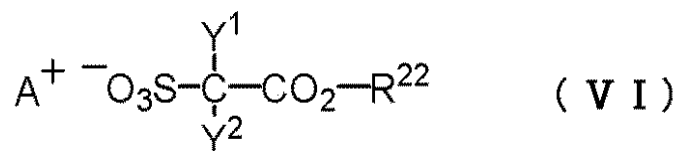
l'は、0～3の整数を表す。

l'が2以上のとき、複数の R^{10} 、 R^{11} は、互いに同一でも異なってもよい。

kは、1～4の整数を表す。]

【請求項5】

式(II)で表される酸発生剤が式(VI)で表されることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載の化学増幅型レジスト組成物。



[式(VI)中、 R^{22} は、直鎖状又は分岐状の置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基、あるいは炭素数3~30の置換されていてもよい環状炭化水素基を表す。

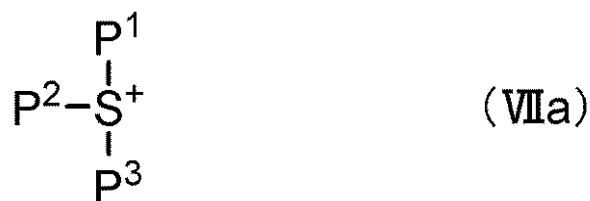
ただし、該炭化水素基、該環状炭化水素基に含まれる炭素原子は、任意に、カルボニル基、酸素原子に置換されていてもよい。

A^+ は有機対イオンを表す。

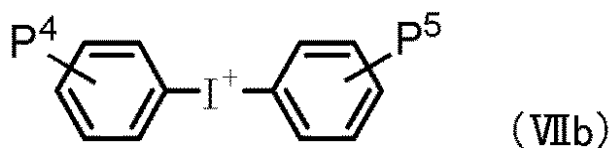
Y^1 及び Y^2 は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表す。]

【請求項6】

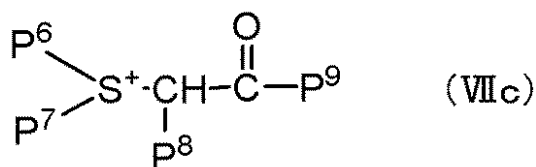
A^+ が、それぞれ、式(VIIa)、式(VIIb)、式(VIIc)及び式(VII d)で表されるカチオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンである請求項1~5のいずれか記載の化学増幅型レジスト組成物。



[式(VIIa)中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、直鎖状、分岐状もしくは環状の炭素数1~30の炭化水素基を表す。当該 $P^1 \sim P^3$ のいずれかが直鎖状又は分岐状である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環状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、環状である場合には、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。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(VIIb)中、 P^4 及び 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(VIIc)中、 P^6 及び P^7 は、互いに独立に、炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を表すか、 P^6 と P^7 とが結合して、 S^+ を含んで形成された炭素数3~12の環を表す。

P^8 は水素原子を表し、 P^9 は炭素数1~12の、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素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、 S^+ を含んで形成された炭素数3~12の環を表す。

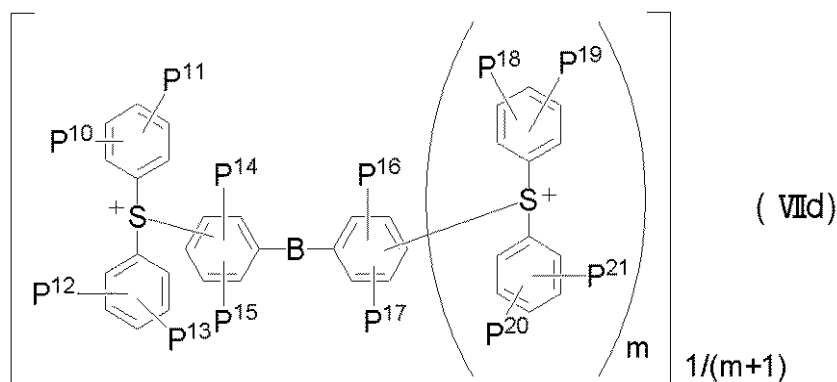
ここで、2価の炭化水素基に含まれる炭素原子は、その一部が任意に、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子に置換されていてもよい。]

10

20

30

40



10

[式 (VII 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 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基を表す。

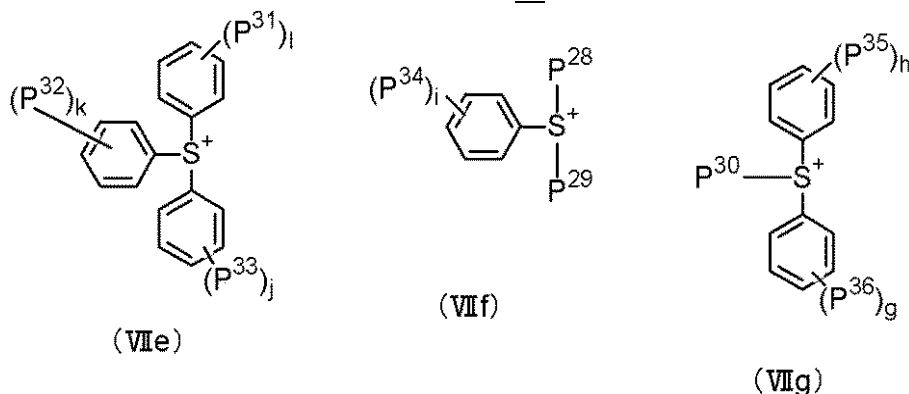
B は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

m は、0 又は 1 を表す。]

【請求項 7】

式 (II) における A^+ が、式 (VII e)、式 (VII f) 又は式 (VII g) のいずれかで表される有機対イオンである請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の化学増幅型レジスト組成物。

20



30

[式 (VII e) ~ (VII g) 中、 $P^{28} \sim P^{30}$ は、互いに独立に、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基を表すか又はフェニル基以外の炭素数 3 ~ 30 の環状炭化水素基を表す。

$P^{28} \sim P^{30}$ が脂肪族炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環状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、 $P^{28} \sim P^{30}$ が環状炭化水素基の場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 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。

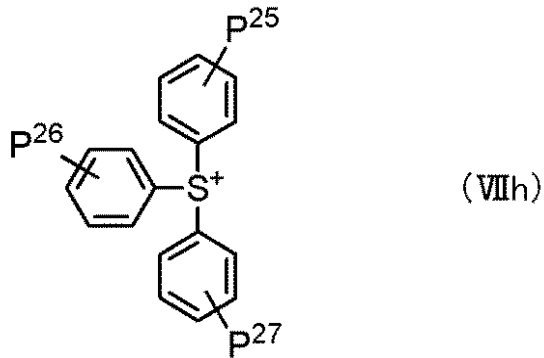
$P^{31} \sim P^{36}$ は、水酸基、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環状炭化水素基を表す。

g、h、i、j、k、及び l は、互いに独立に、0 ~ 5 の整数を表す。]

40

【請求項 8】

式 (II) における A^+ が、式 (VII h) で表される有機対イオンである請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の化学増幅型レジスト組成物。

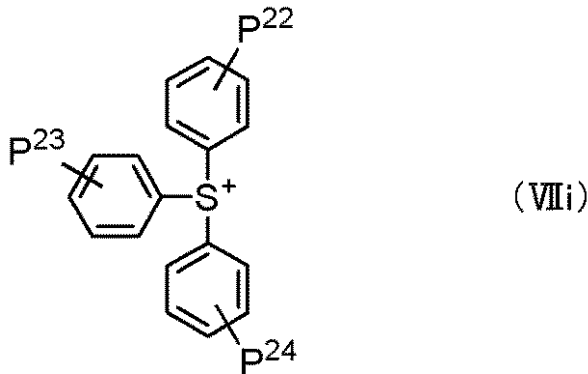


10

[式(VIIh)中、 $P^{25} \sim P^{27}$ 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。]

【請求項9】

式(II)における A^+ が、式(VIIi)で表される有機対イオンである請求項1～8のいずれか記載の化学増幅型レジスト組成物。



20

[式(VIIi)中、 $P^{22} \sim P^{24}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基は、直鎖でも分岐していてもよい。]

【請求項10】

さらに塩基性化合物を含有する請求項1～9のいずれか記載の化学増幅型レジスト組成物。

30

【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関する。

【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。

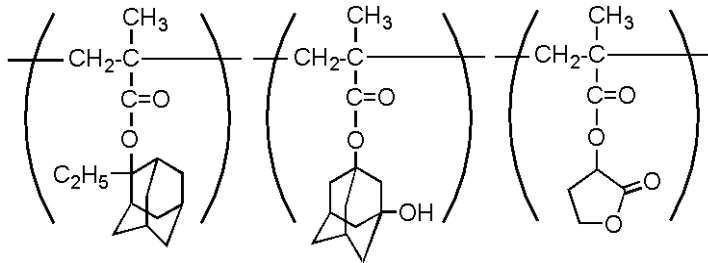
40

半導体の微細加工においては、高い解像度でパターンを形成することが望ましく、化学増幅型レジスト組成物としては、優れた解像度を示すものが求められている。

【0003】

最近、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、重合させてなり、下記式で表される各構造単位からなる樹脂と、

【0004】

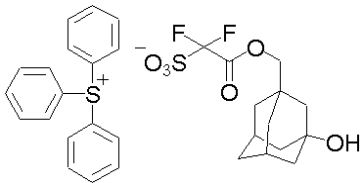


【0005】

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ネート(下記式で表される化合物)からなる酸発生剤と、

10

【0006】



【0007】

2,6 - ジイソプロピルアニリンからなるクエンチャーと溶剤とからなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案されている(特許文献1)。

【0008】

20

【特許文献1】特開2006-257078号公報 実施例2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、より優れた解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

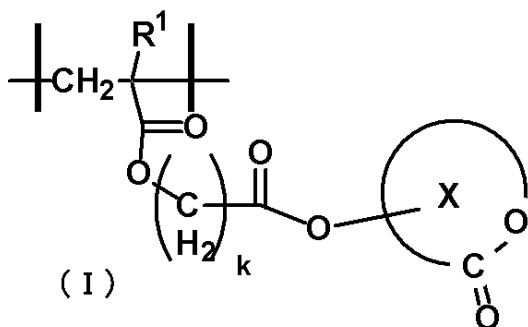
そこで本発明者らは、上記課題を解決するために、化学増幅型レジスト組成物に含まれる樹脂及び酸発生剤について鋭意検討した結果、特定の構造を有する樹脂、並びに特定の構造を有する酸発生剤との組合せが、より優れた解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を与えることを見出し、本発明に至った。

30

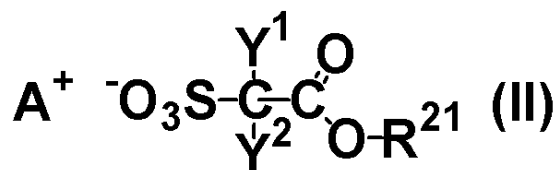
【0011】

すなわち本発明は、酸に不安定な基を側鎖に有する構造単位を含有し、さらに式(I)で表されるラクトン構造を側鎖に有する構造単位を含有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、並びに式(II)で表される酸発生剤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。

【0012】



(I)



(II)

40

【0013】

【式(I)中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

環Xは、環内にエステル結合を含む炭素数3~30の置換されていてもよい環状炭化水素

50

基を表す。

k は、1 ~ 4 の整数を表す。

式 (II) 中、 R^{21} は、炭素数 1 ~ 30 の置換されていてもよい炭化水素基を表す。ただし、該炭化水素基に含まれる炭素原子は、任意に、カルボニル基、酸素原子に置換されていてもよい。

A^+ は、有機対イオンであるカチオンを表す。

Y^1 及び Y^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す。]

【発明の効果】

【0014】

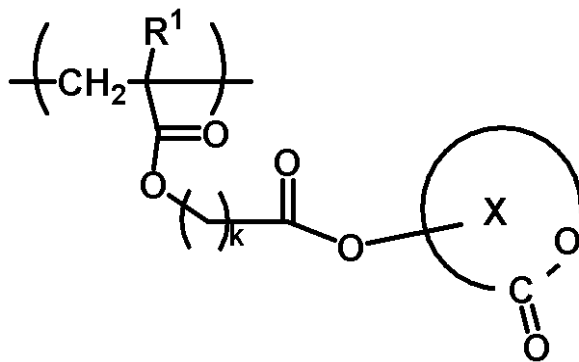
本発明の化学増幅型レジスト組成物は、優れた解像度を示す化学増幅型レジスト組成物であるので、本発明は工業的に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、酸に不安定な基を側鎖に有する構造単位を含有し、式 (I) で表されるラクトン構造を側鎖に有する構造単位を含有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂を含有することを特徴とする。

【0016】



(I)

【0017】

[式 (I) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

環 X は、炭素数 3 ~ 30 の置換されていてもよい環式炭化水素基を表す。

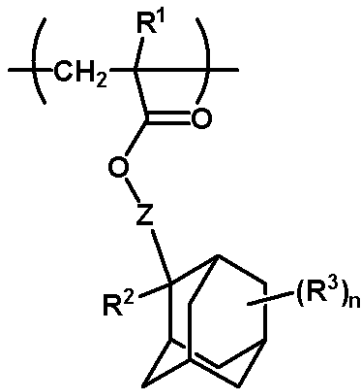
k は、1 ~ 4 の整数を表す。]

【0018】

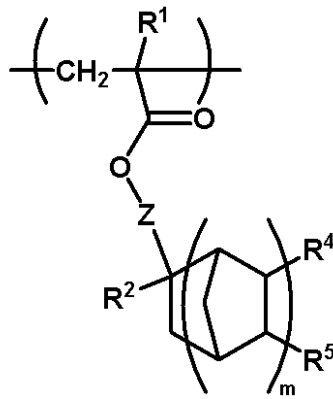
本明細書中、酸に不安定な基とは、酸の作用により脱離し得る基をいう。

酸に不安定な基を側鎖に有する構造単位としては、式 (IIIa) 又は (IIIb) で表される構造単位の 1 種以上からなるものが好ましい。

【0019】



(IIIa)



(IIIb)

10

【 0 0 2 0 】

[式 (III a) 及び式 (III b) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

R^2 は、直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 8 の環状のアルキル基を表す。

R^3 は、水素原子又はメチル基を表す。

n は、1 ~ 14 の整数を表す。 n が 2 以上のとき、複数の R^3 は、互いに同一でも異なってもよい。

20

R^4 及び R^5 は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含んでもよい 1 価の炭化水素基を表す。あるいは R^4 と R^5 で互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含んでもよい 2 価の炭化水素基を表す。又は、 R^4 と R^5 は結合して R^4 が結合する炭素原子と R^5 が結合する炭素原子同士の間で直接結合を表し、 R^4 が結合する炭素原子と R^5 が結合する炭素原子が二重結合を形成してもよい。

m は、1 ~ 3 の整数を表す。

Z は、単結合又は $[CH_2]_k - COO -$ 基を表す。

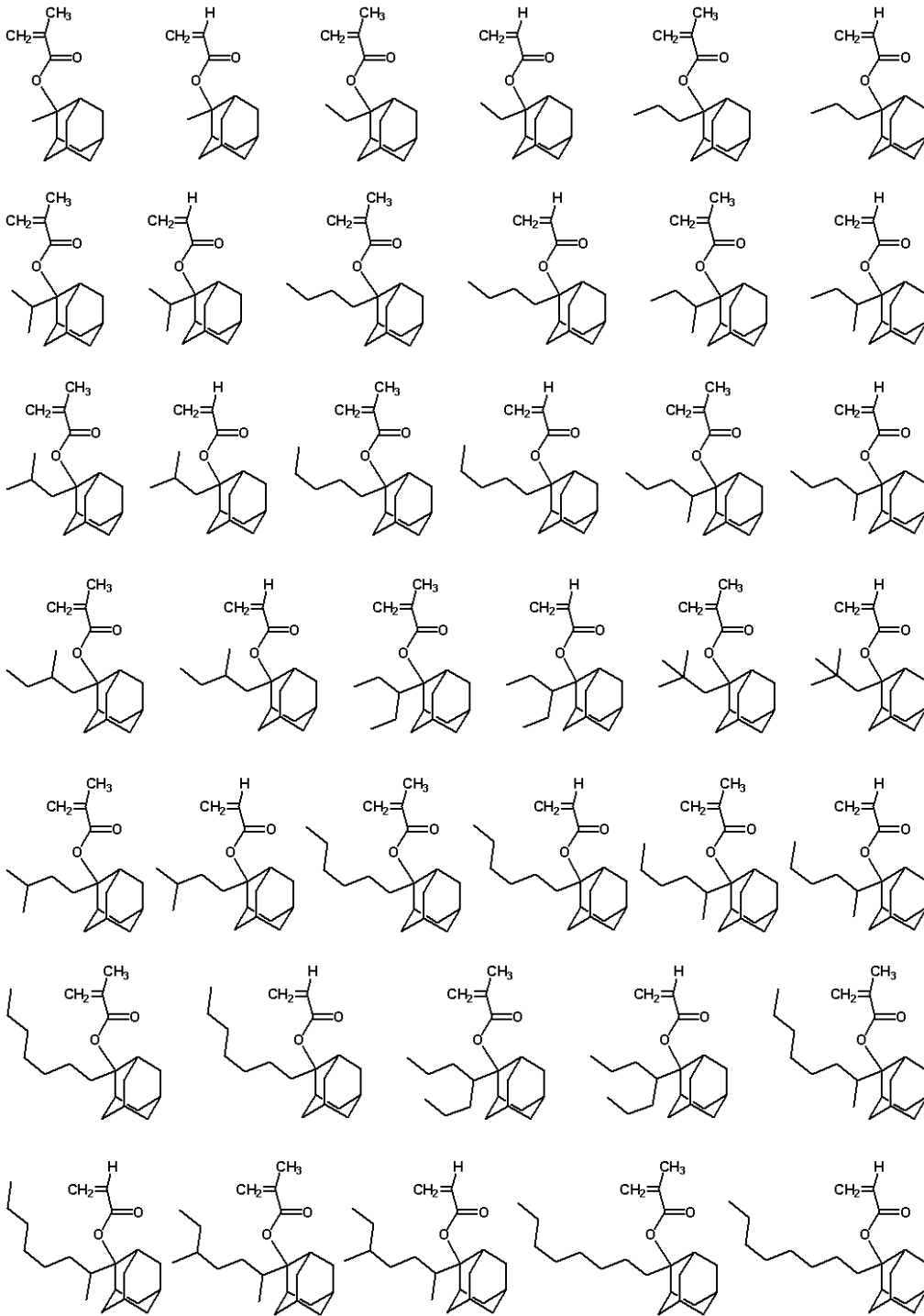
k は、1 ~ 4 の整数を表す。]

【 0 0 2 1 】

式 (III a) で表される構造単位を導くモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

30

【 0 0 2 2 】

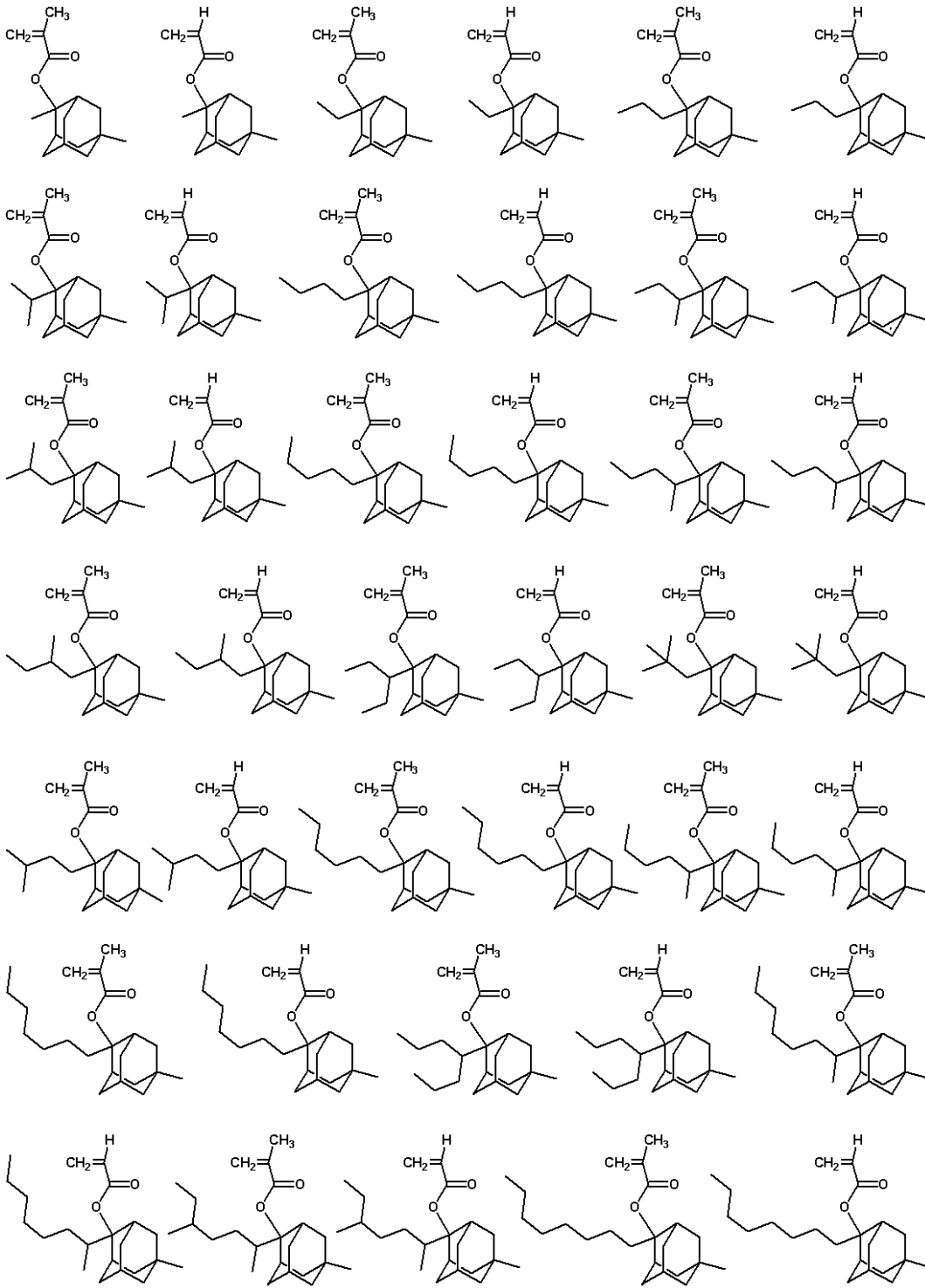


10

20

30

【 0 0 2 3 】

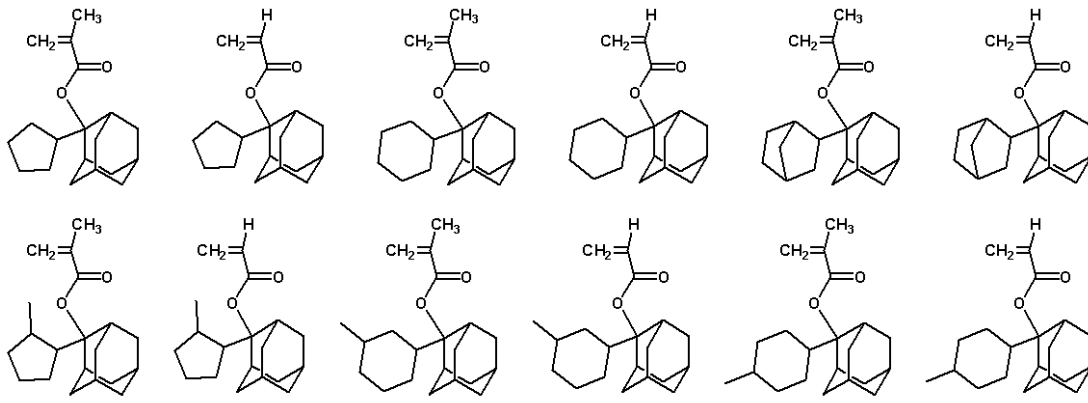


10

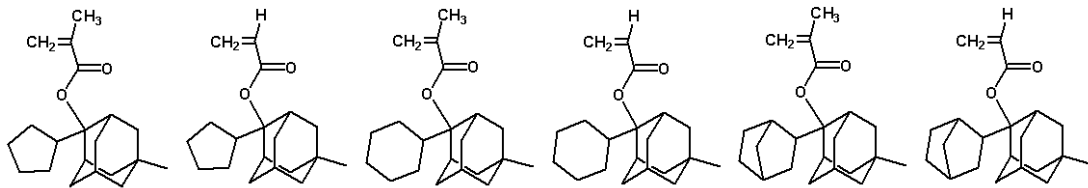
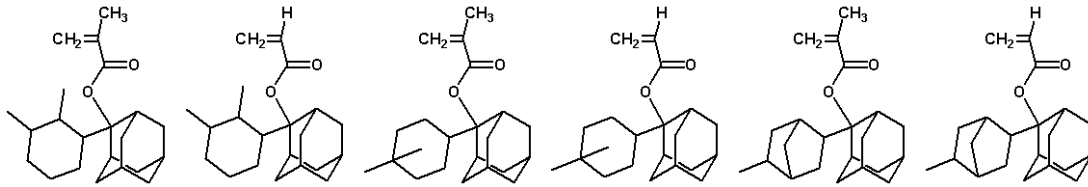
20

30

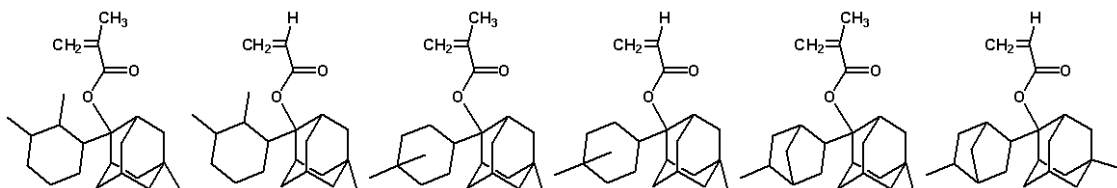
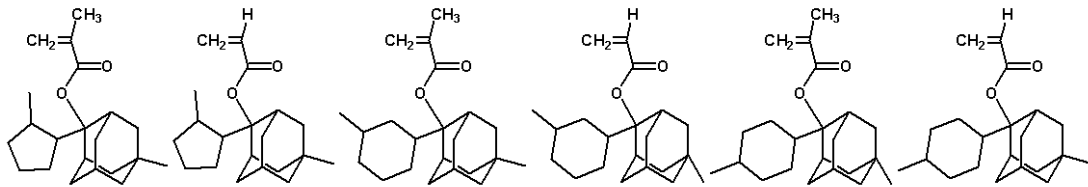
【 0 0 2 4 】



10

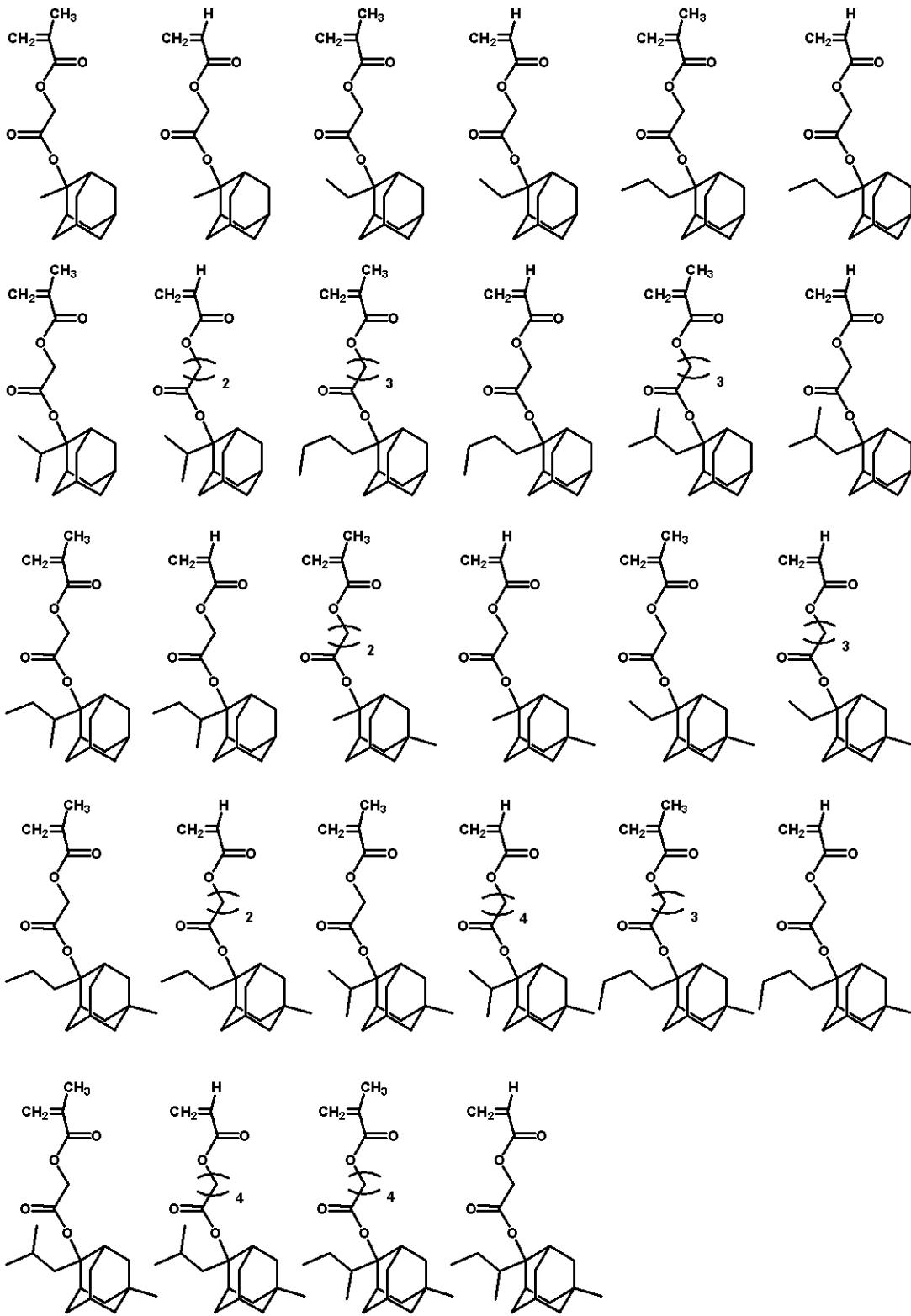


20



30

【 0 0 2 5 】



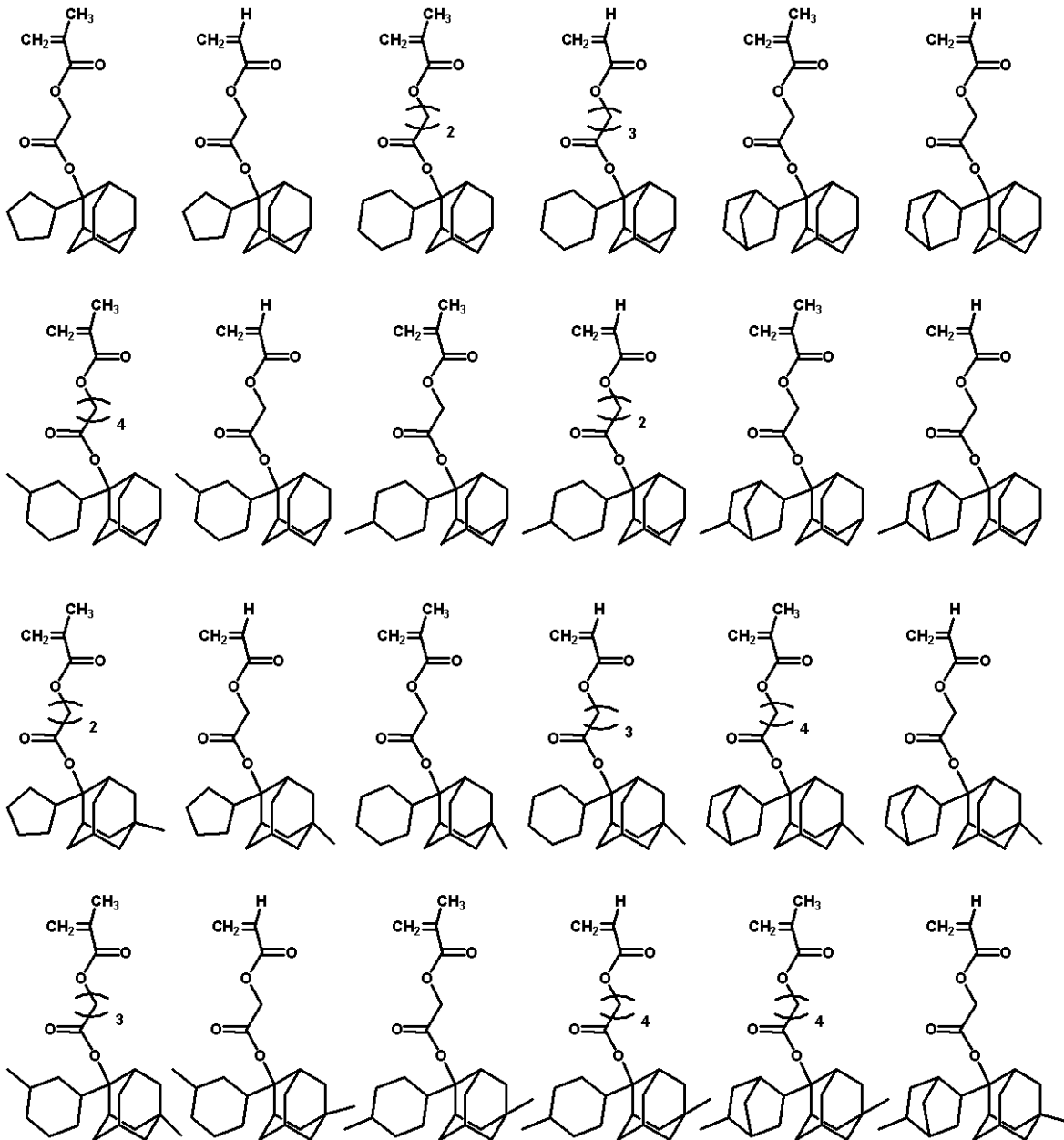
10

20

30

40

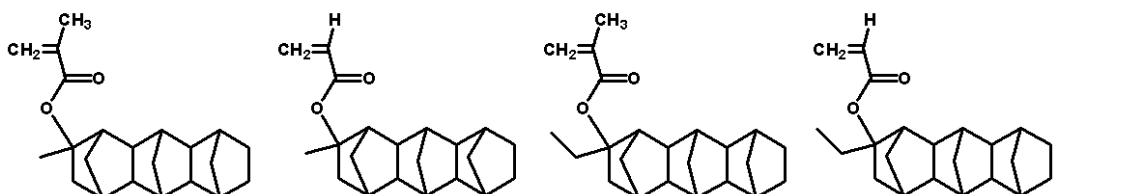
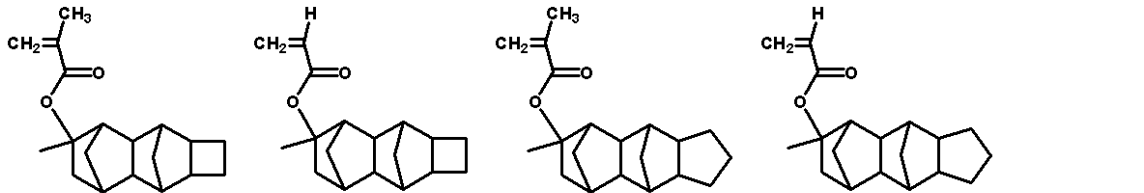
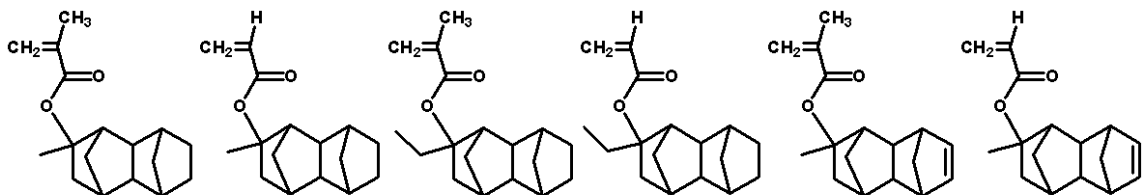
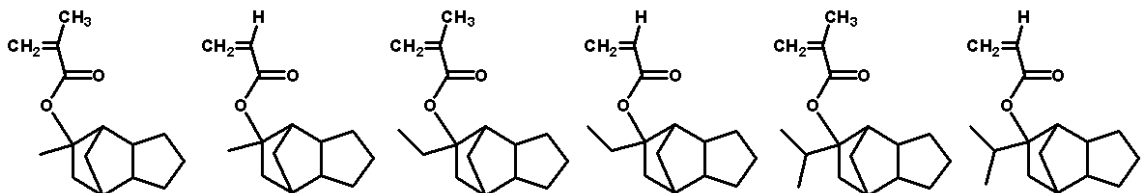
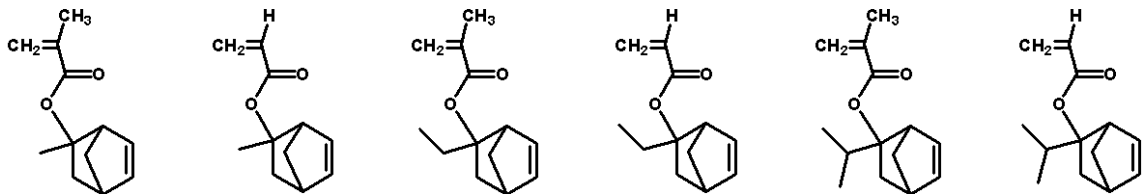
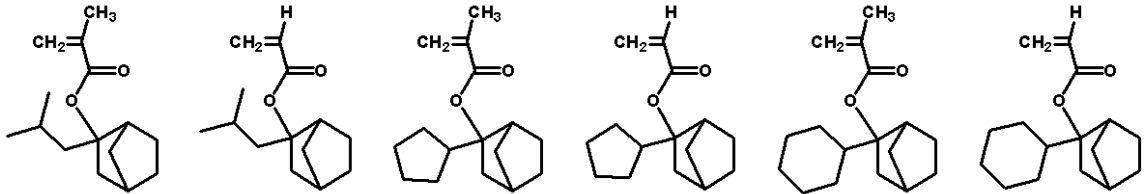
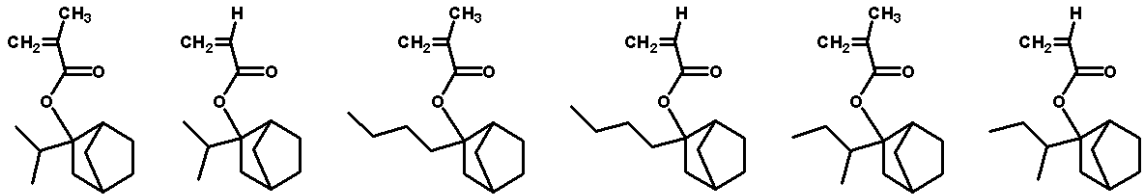
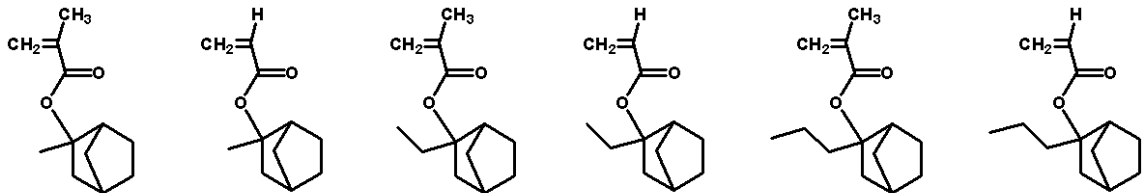
【 0 0 2 6 】



【 0 0 2 7 】

また、式(IIIb)で表される構造単位を導くモノマーとして、以下のモノマーを挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

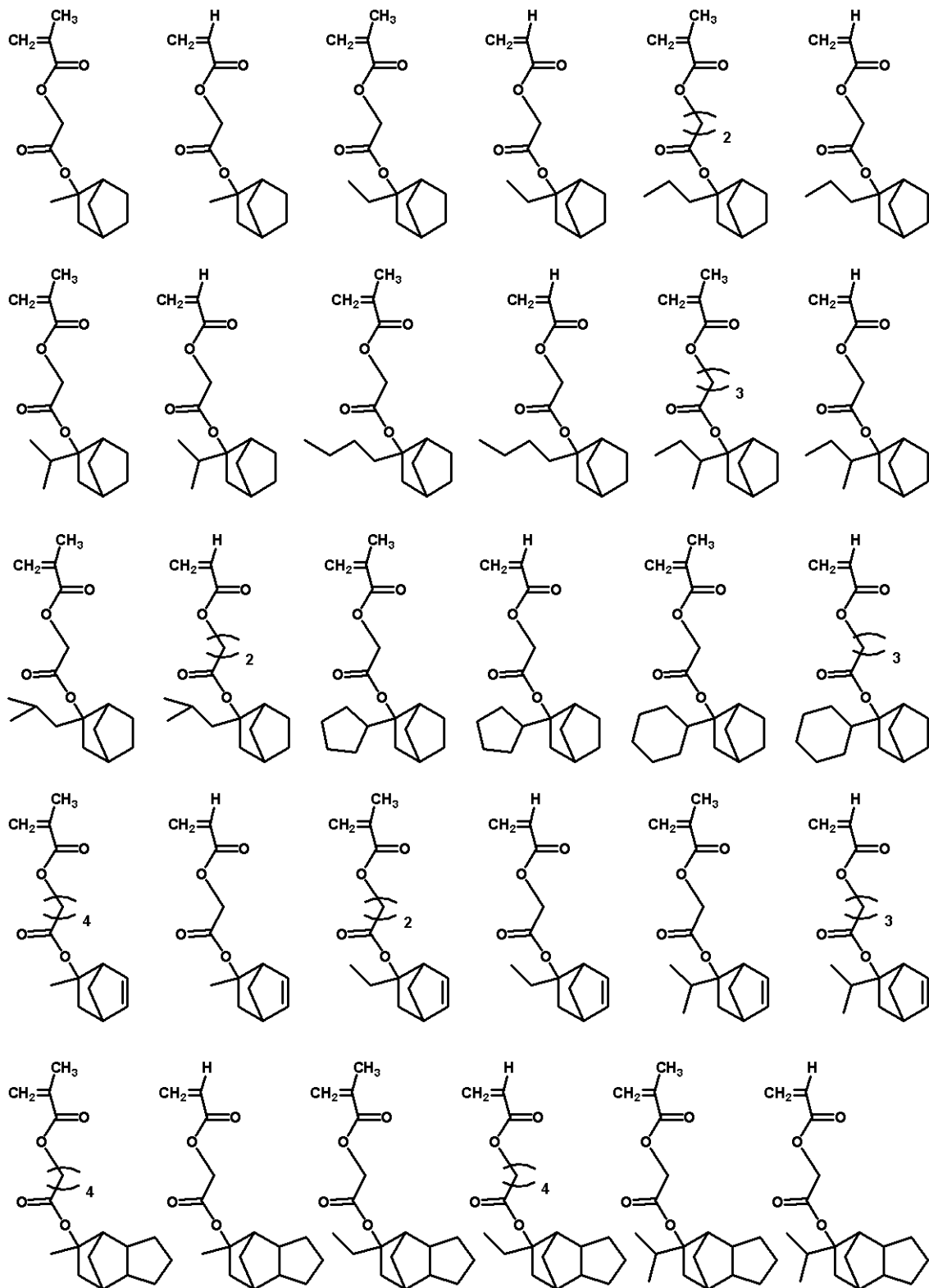


10

20

30

40



【 0 0 3 0 】

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 - アルキルアルキル又は(メタ)アクリル酸 1 - (2 - アルキル - 2 - アダマンチルオキシカルボニル)アルキルに由来する構造単位を含む場合は、樹脂が脂環基を有するために頑丈な構造となり、化学増幅型レジスト組成物のドライエッチング耐性の面で有利であり好ましい。

【 0 0 3 1 】

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

10

20

30

40

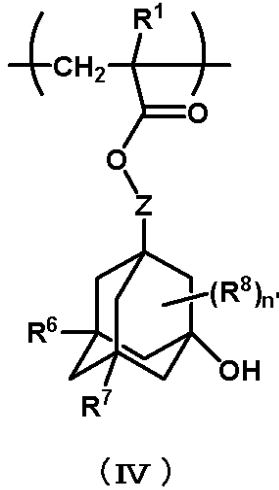
50

酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸 2 - イソプロピル - 2 - アダマンチル又はメタクリル酸 1 - (2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシカルボニル)メチルを用いた場合、得られる化学増幅型レジスト組成物の感度が優れ耐熱性にも優れる傾向があることからさらに好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される樹脂としては、式 (I V) で表される構造単位をさらに有するものが好ましい。

【 0 0 3 3 】



10

20

【 0 0 3 4 】

[式 (I V) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

R^6 及び R^7 は、互いに独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基を表す。

R^8 は、メチル基を表す。

n' は、0 ~ 12 の整数を表す。 n' が 2 以上のとき、複数の R^8 は、互いに同一でも異なってもよい。

Z は、単結合又は $[CH_2]_k - COO -$ 基を表す。

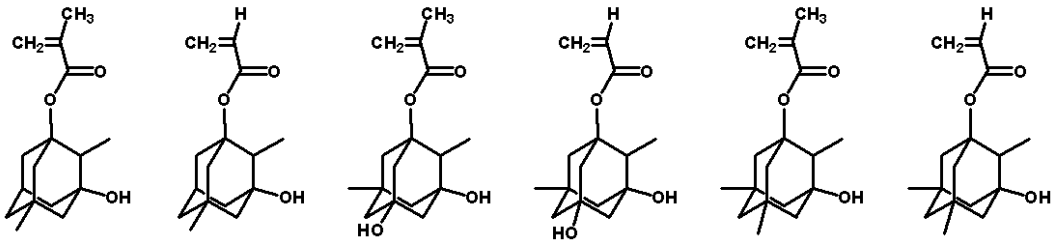
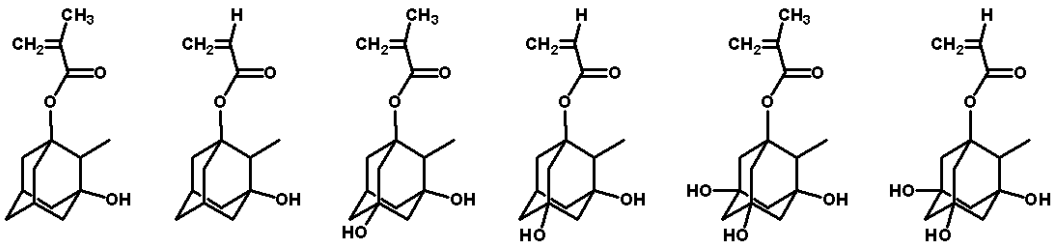
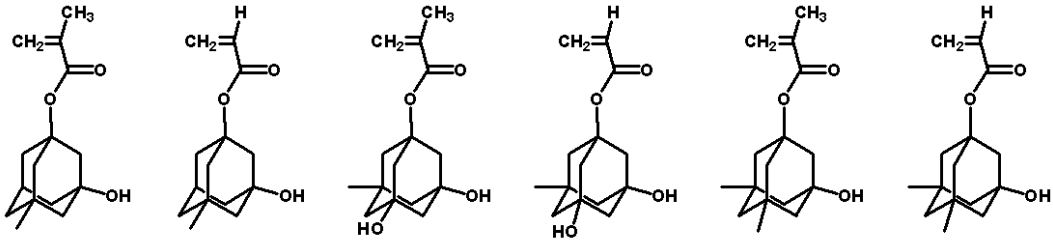
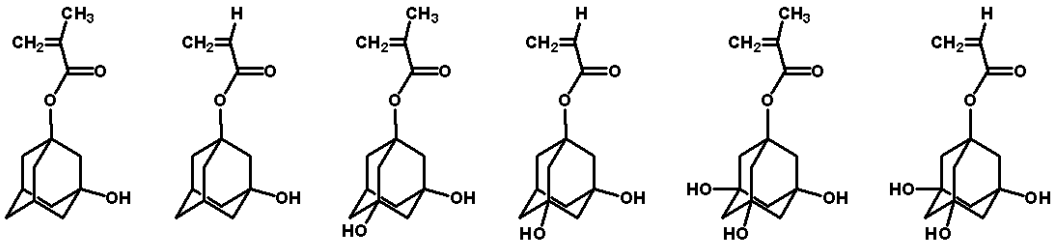
k は、1 ~ 4 の整数を表す。]

30

【 0 0 3 5 】

式 (I V) で表される構造単位を導くモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

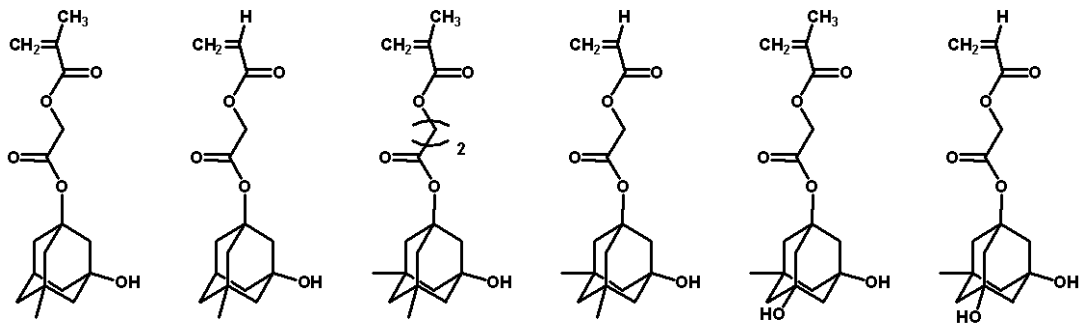
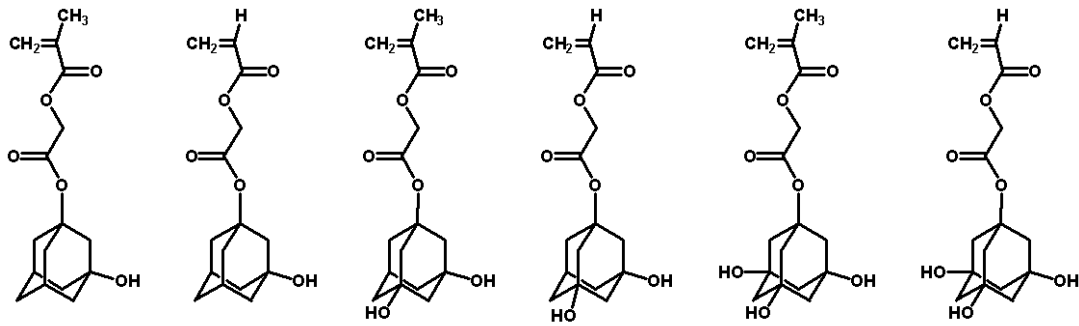


【 0 0 3 7 】

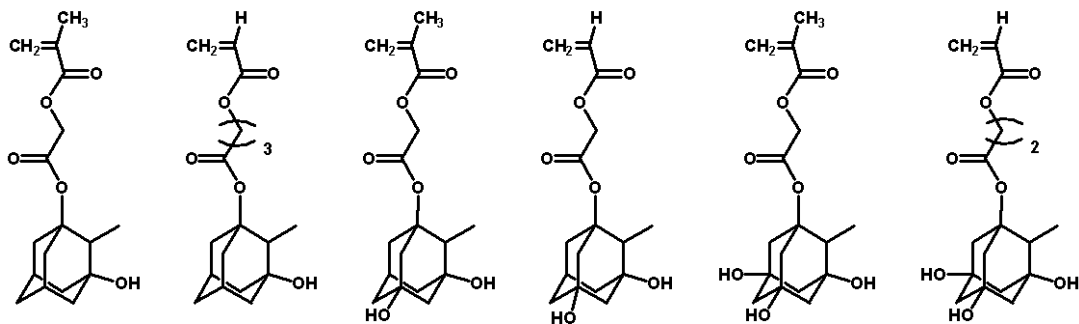
10

20

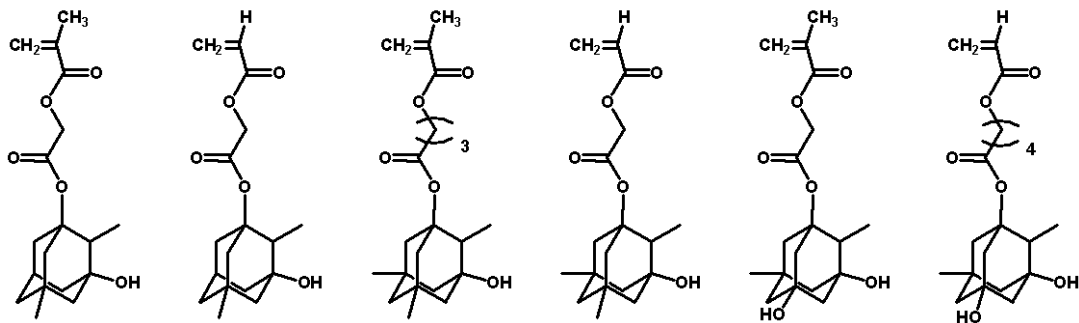
30



10



20



30

【 0 0 3 8 】

これらの中でも、 R^6 及び R^7 が、互いに独立に、水素原子又はヒドロキシル基であり、 $n' = 0$ であるものが好ましく、具体的には(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、メタクリル酸1-(3-ヒドロキシ-1-アダマンチルオキシカルボニル)メチル、メタクリル酸1-(3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルオキシカルボニル)メチルから導かれる構造単位を有する樹脂は、優れた解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を与えることからさらに好ましい。

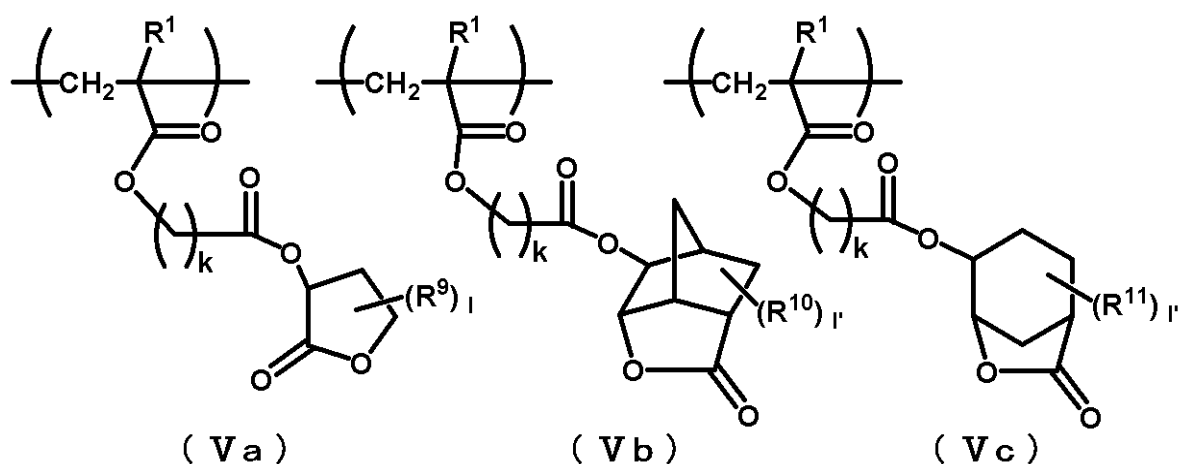
40

【 0 0 3 9 】

式(I)で表されるラクトン構造を側鎖に有する構造単位としては、式(Va)、式(Vb)又は式(Vc)のいずれかで表される構造単位の1種以上からなるものが好ましい。

【 0 0 4 0 】

50



10

【0041】

[式(Va)、式(Vb)及び式(Vc)中、R¹は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。

R⁹は、メチル基を表す。

lは、0～5の整数を表す。lが2以上のとき、複数のR⁹は、互いに同一でも異なってもよい。

R¹⁰及びR¹¹は、互いに独立に、カルボキシル基、シアノ基又は炭素数1～4の炭化水素基を表す。

20

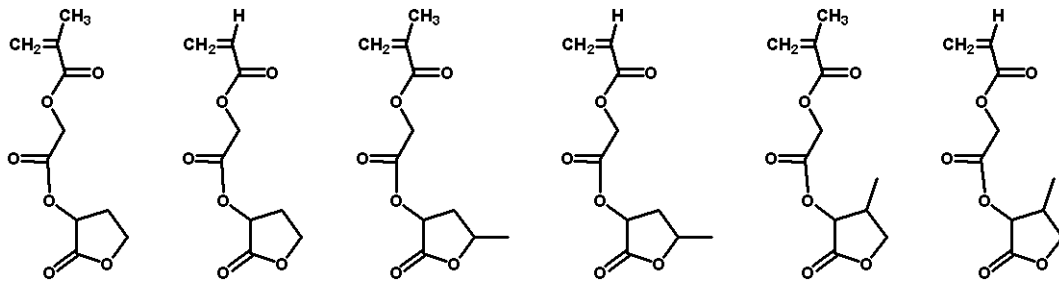
l'は、0～3の整数を表す。l'が2以上のとき、複数のR¹⁰及びR¹¹は、互いに同一でも異なってもよい。

kは、1～4の整数を表す。]

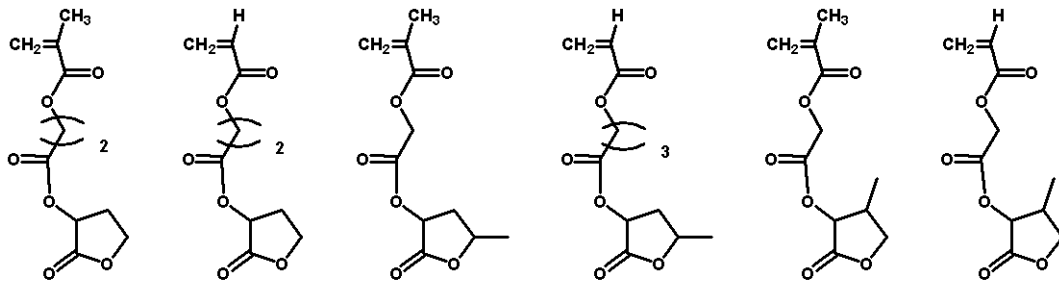
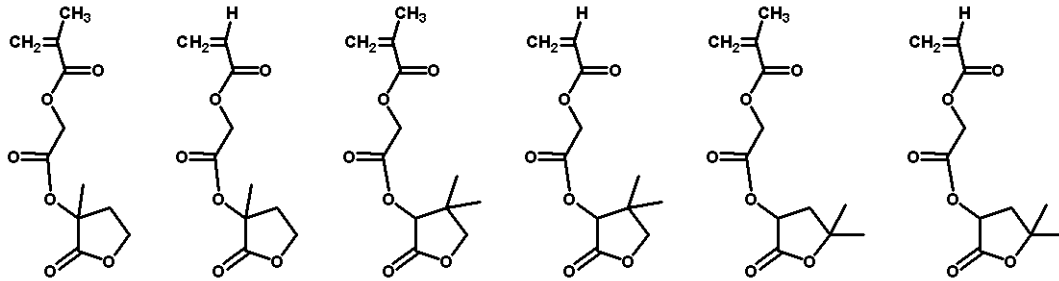
【0042】

式(Va)で表される構造単位を導くモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

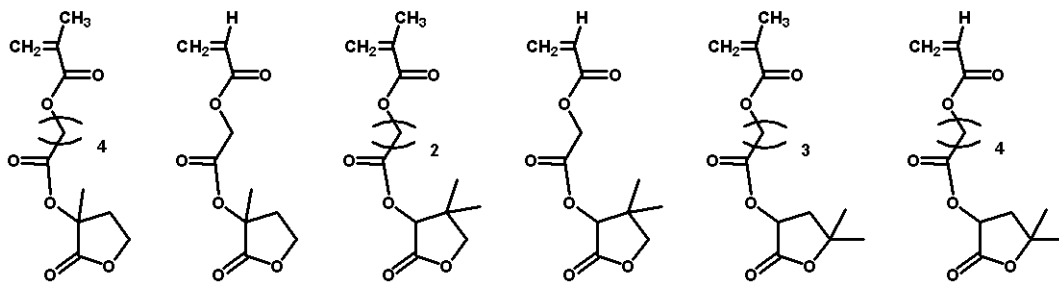
【0043】



10



20



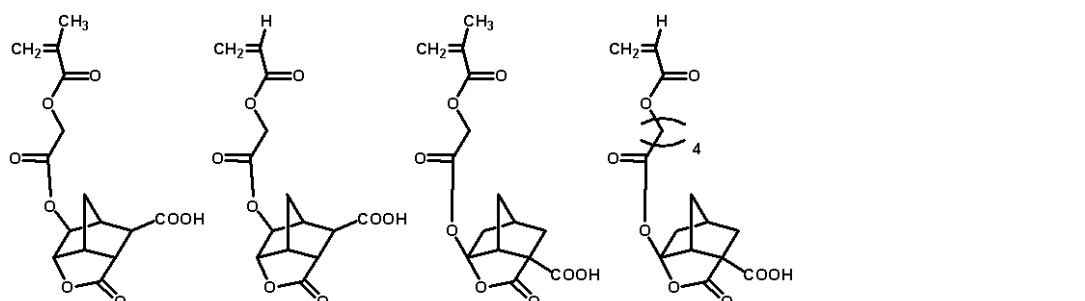
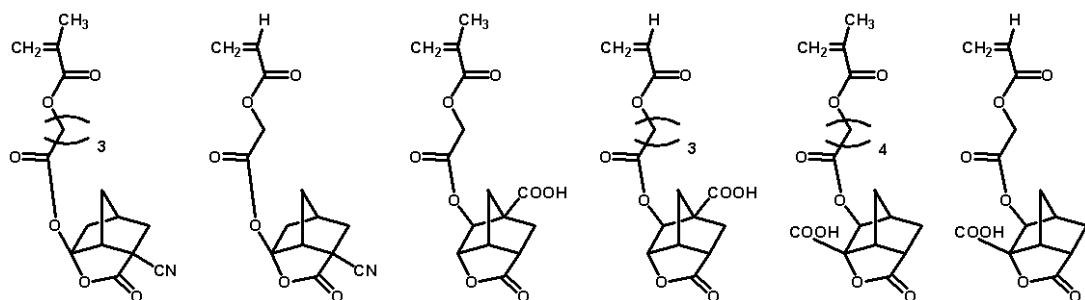
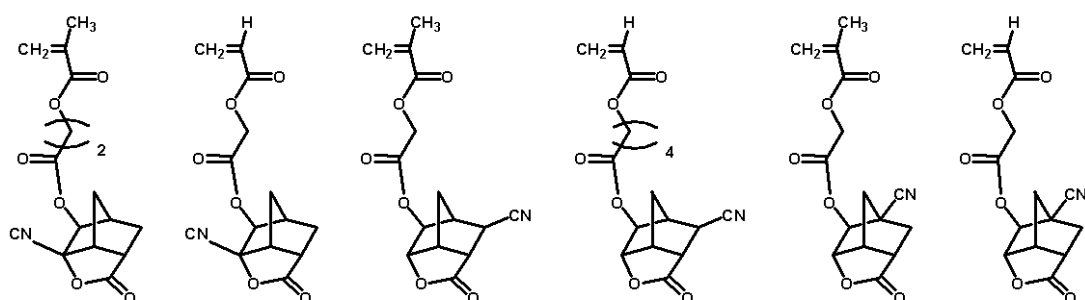
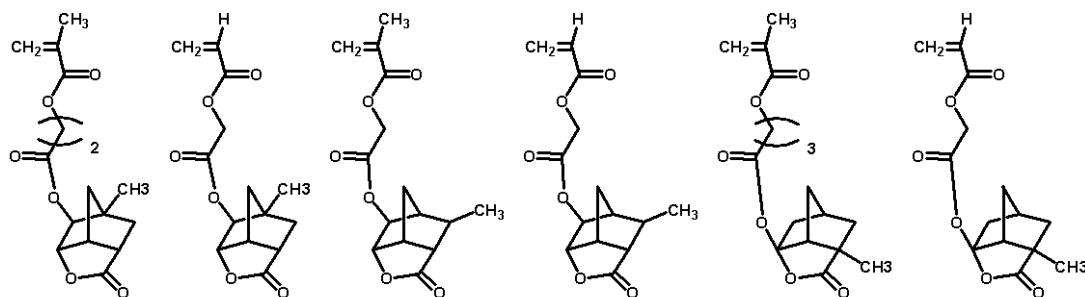
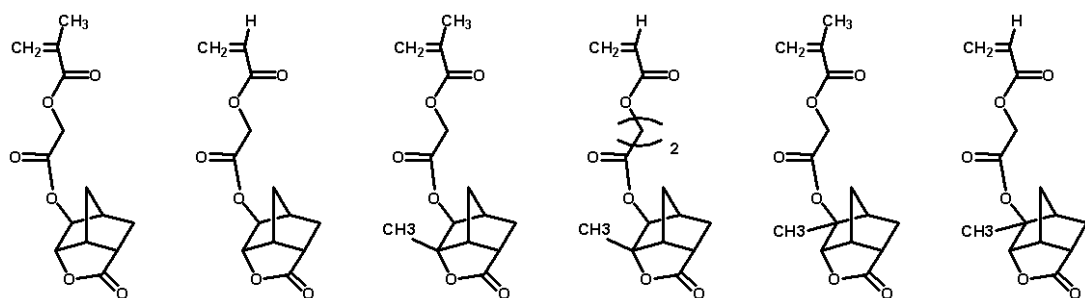
30

40

【 0 0 4 4 】

また、式(Vb)で表される構造単位を導くモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

【 0 0 4 5 】



10

20

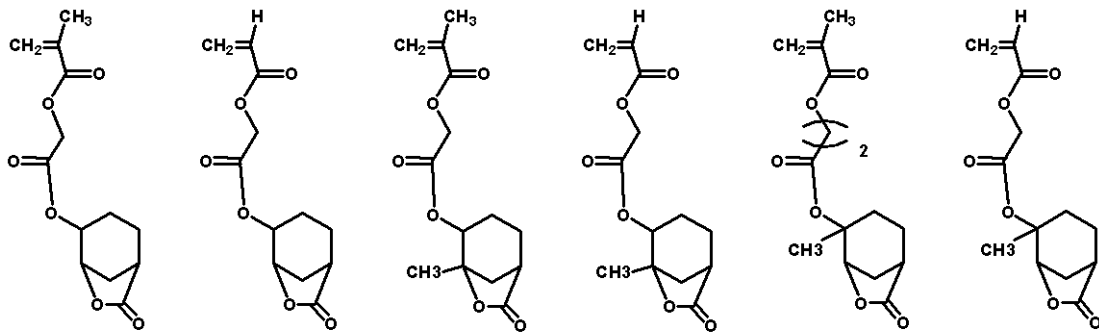
30

40

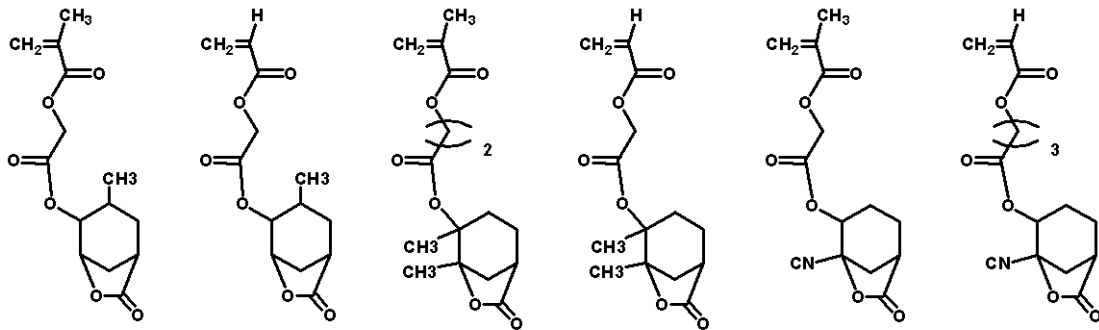
【 0 0 4 6 】

また、式(Vc)で表される構造単位を導くモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

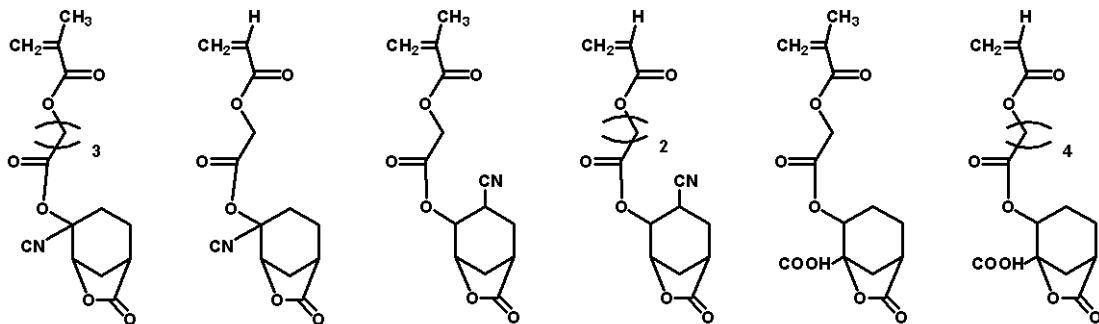
【 0 0 4 7 】



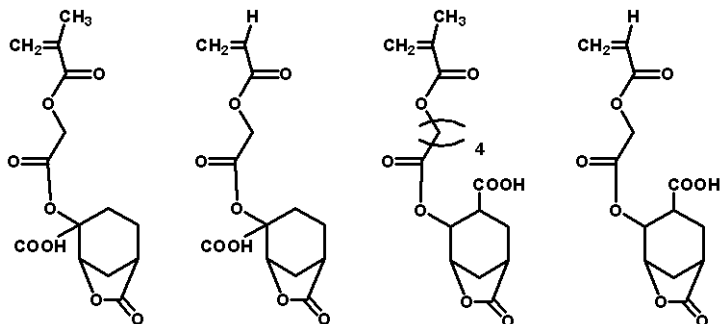
10



20



30



【 0 0 4 8 】

また、本発明において、必要に応じて、従来から知られている酸に不安定な基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

40

該酸に不安定な基としては、式(IIIc)又は(III d)で表される構造単位、カルボン酸エステル構造(-COOY)におけるYが挙げられ、本発明において、例えば、カルボン酸エステル構造(-COOY)を含むモノマーを併用してもよい。ここで、エステルは正確には基名ではなく、化合物名に相当するが、-COO-を、ここではエステルと呼ぶこととし、例えば、-COOCH₃をメチルエステルと呼ぶ。

酸に不安定な基を含むカルボン酸エステル構造として、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル；

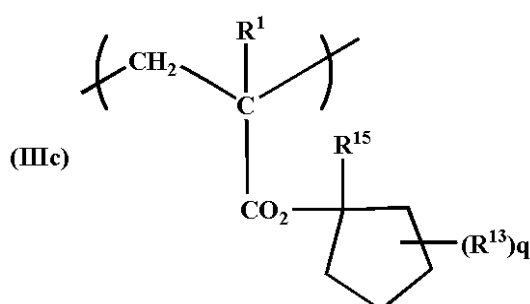
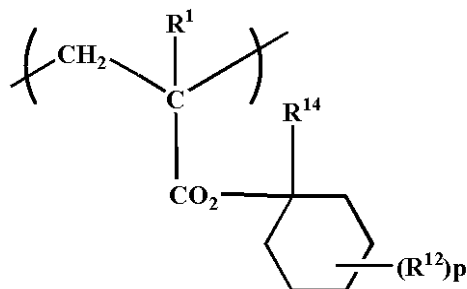
メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエト

50

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-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル；

イソボルニルエステル及び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のような脂環式エステルなどが挙げられる。

【0049】



10

【0050】

[式(IIIc)及び式(III d)中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。

R¹⁴及びR¹⁵は、互いに独立に、炭素数1~8のアルキル基を表す。

R¹²及びR¹³は、互いに独立に、炭素数1~8のアルキル基又は炭素数1~8のアルコキシ基を表す。

20

p及びqは、互いに独立に、0~3の整数である。pが2以上のときは、複数のR¹²は、互いに同一でも異なってよい。qが2以上のときは、複数のR¹³は、互いに同一でも異なってよい。]

【0051】

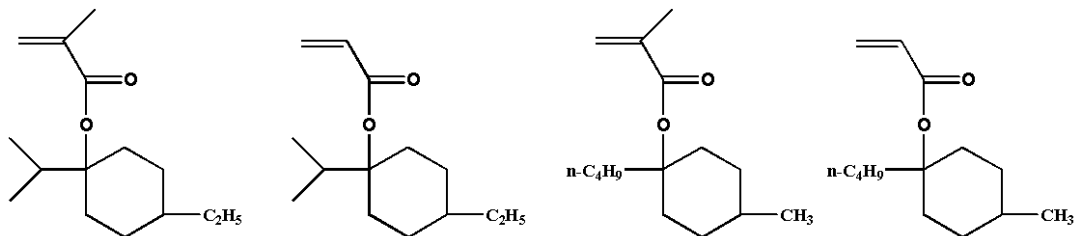
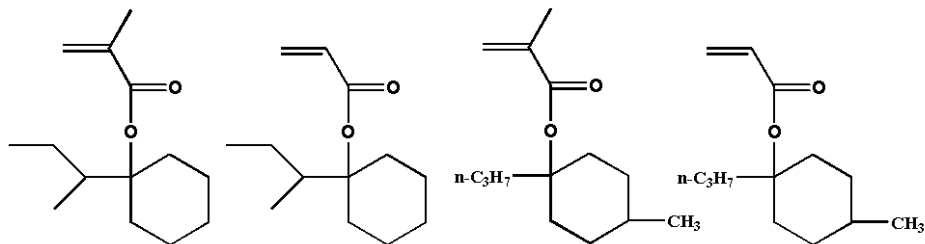
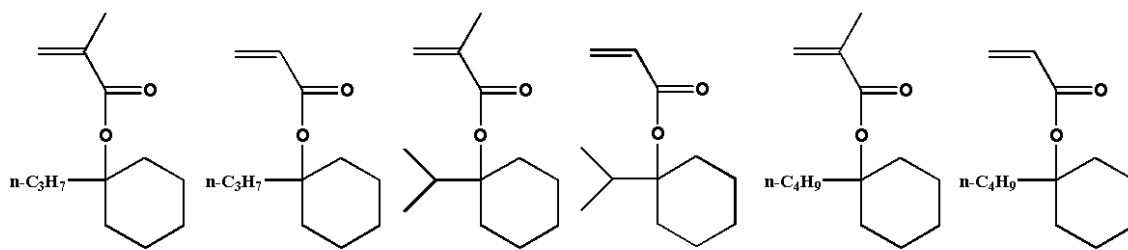
式(IIIc)及び式(III d)において、R¹²及びR¹³で表される炭素数1~8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。

炭素数1~8のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。

30

R¹⁴及びR¹⁵で表される炭素数1~8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基およびが挙げられる。R¹⁴及びR¹⁵が炭素数3~4の分岐してもよいアルキル基の場合、式(IIIc)及び式(III d)で表される重合単位に導くモノマーとして、具体的には下記のようなモノマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

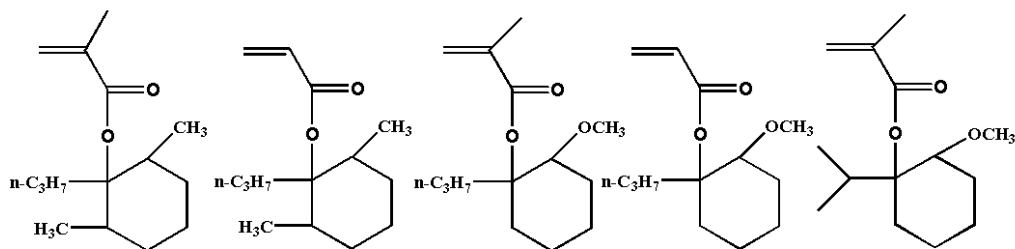
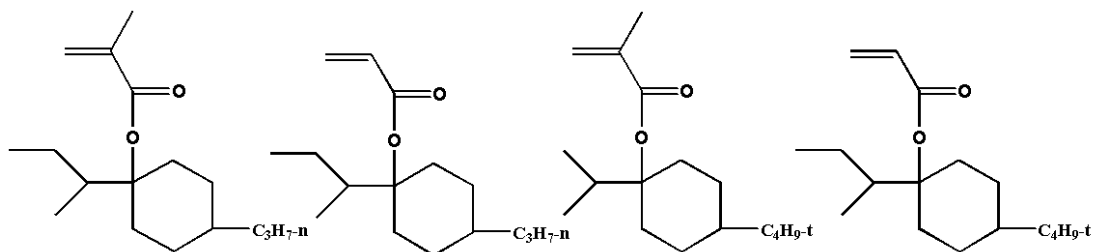
【0052】



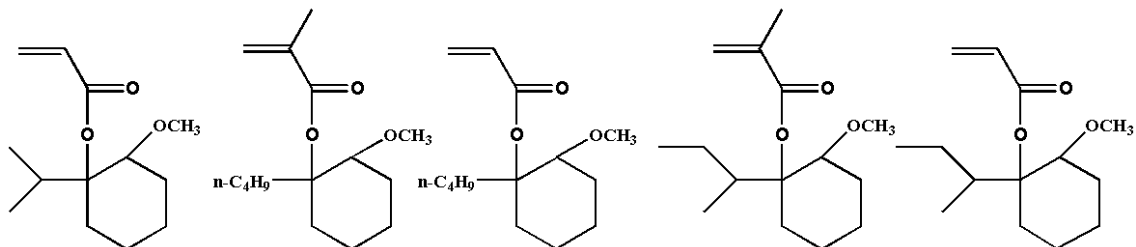
10

20

【 0 0 5 3 】

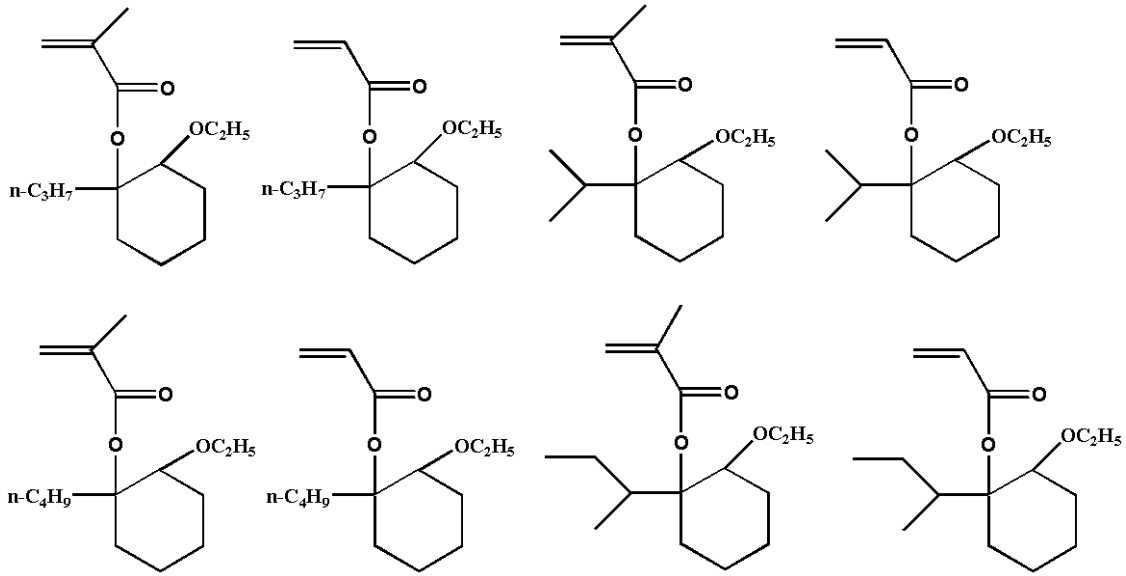


30



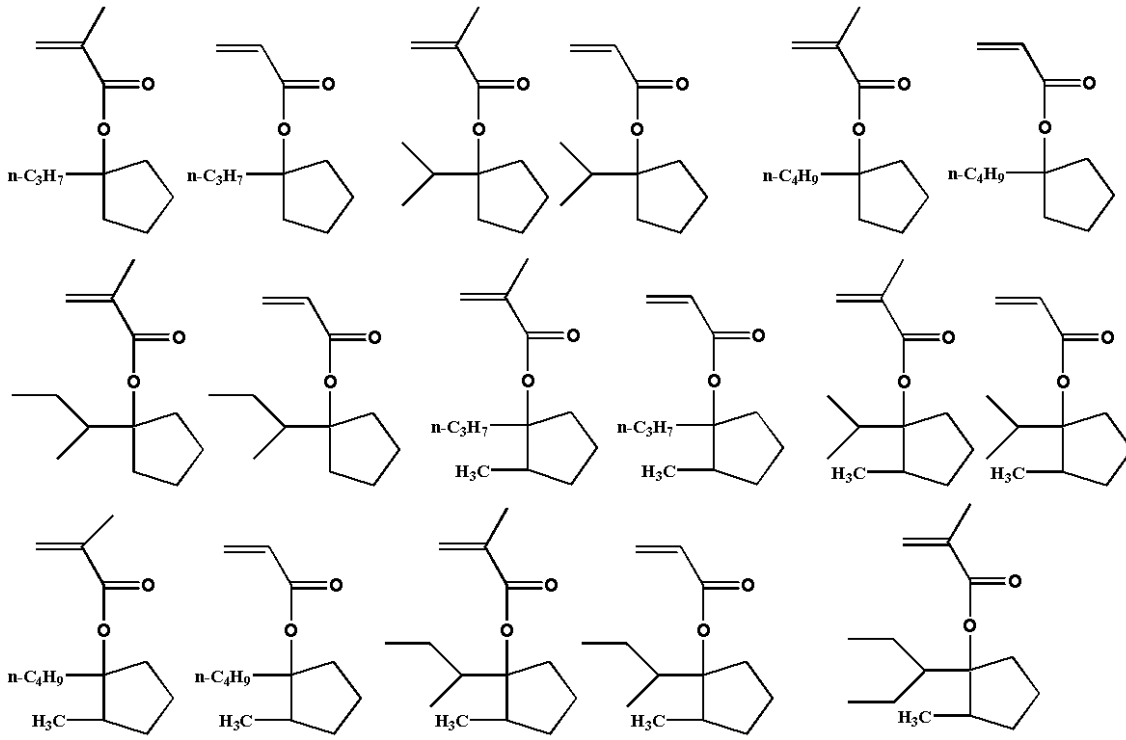
40

【 0 0 5 4 】



10

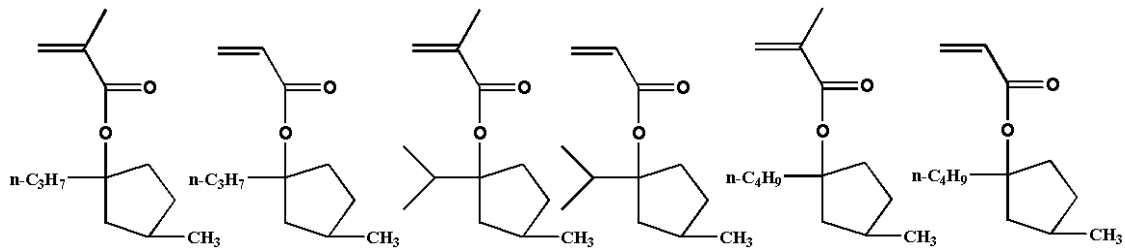
【 0 0 5 5 】



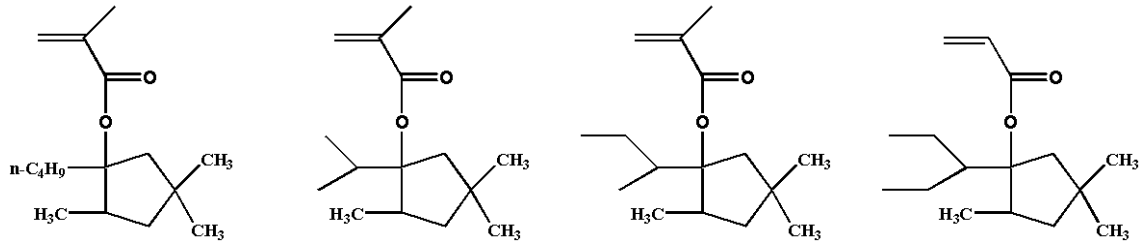
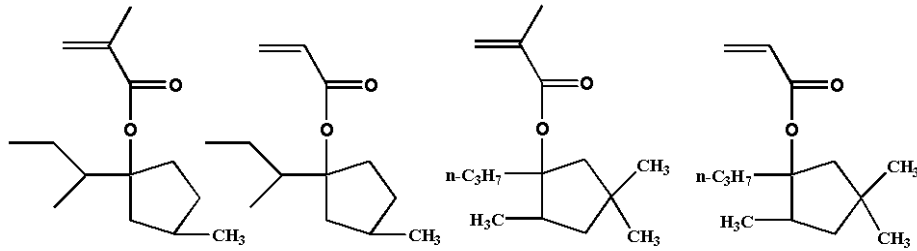
20

30

【 0 0 5 6 】

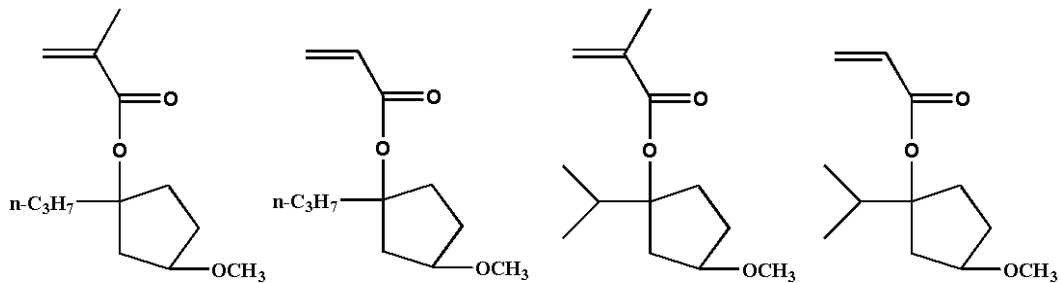


10

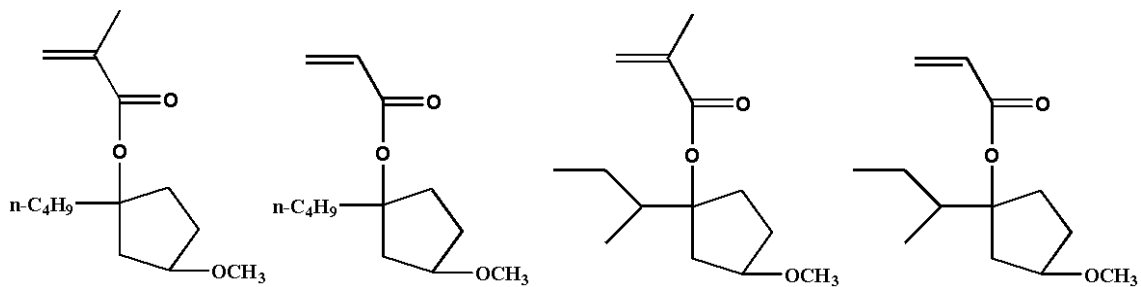


20

【 0 0 5 7 】



30



【 0 0 5 8 】

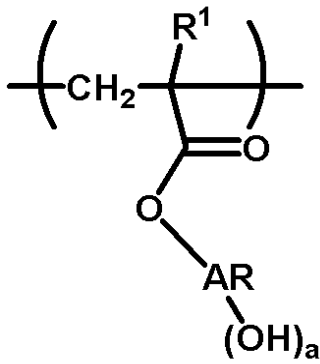
これらの中でも、本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される樹脂としては、 $1 = 0$ 、 $1' = 0$ である樹脂が好ましく、(メタ)アクリル酸 2 - (5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0 3 , 7] ノナン - 2 - イルオキシ) - 2 - オキソエチルから導かれる構造単位を有する樹脂は、リソグラフィプロセス後のレジストパターン形状が良好である化学増幅型レジスト組成物を与えることからさらに好ましい。

40

【 0 0 5 9 】

また本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される樹脂としては、式 (VIII) で表される構造単位をさらに有してもよい。

【 0 0 6 0 】



10

(VIII)

【 0 0 6 1 】

[式 (VIII) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

AR は、炭化水素基であって、その炭素原子は、任意に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子に置換されていてもよく、結合する水素原子の一部又はすべてがフッ素原子に置換された炭素数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐の炭化水素基であるか又は、1 個以上の水素原子がフッ素原子に置換され、アルキル基を置換基として有していてもよい炭素数 3 ~ 30 の単環又は多環式炭化水素基を表す。

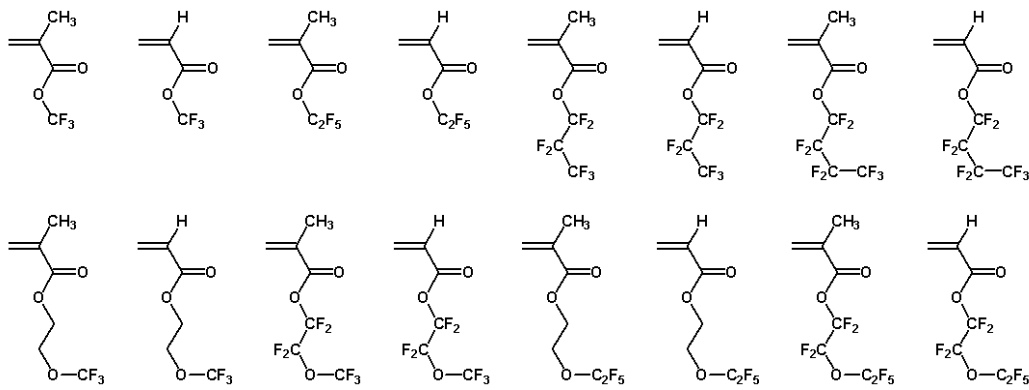
20

a は 0 ~ 5 の整数を表す。 a が 0 の時、末端は水素原子又はフッ素原子である。]

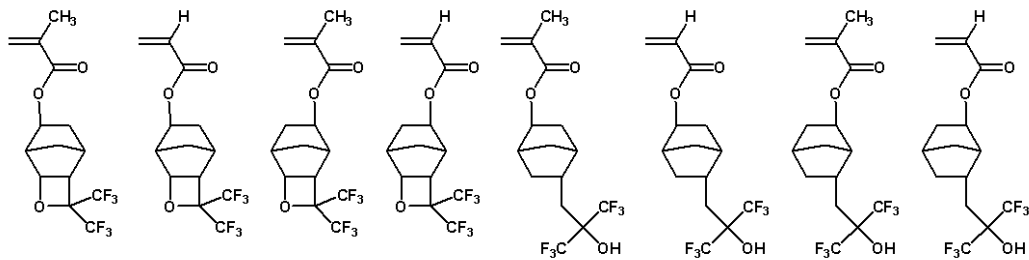
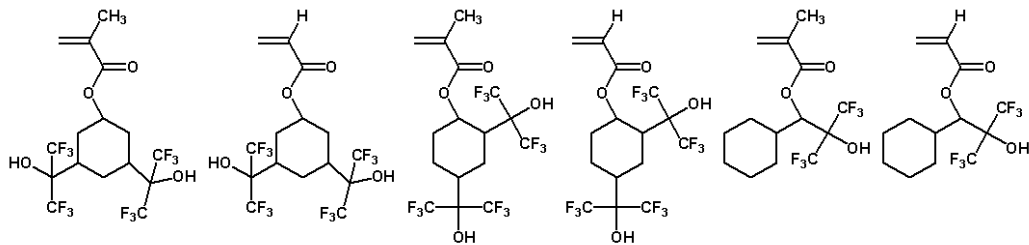
【 0 0 6 2 】

式 (VIII) で表される構造単位を導くモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

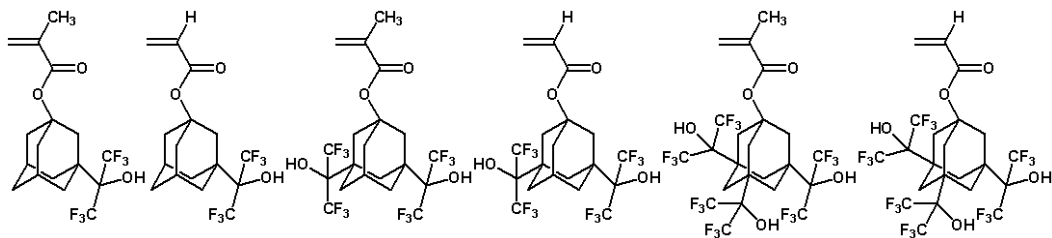
【 0 0 6 3 】



10



20



30

【 0 0 6 4 】

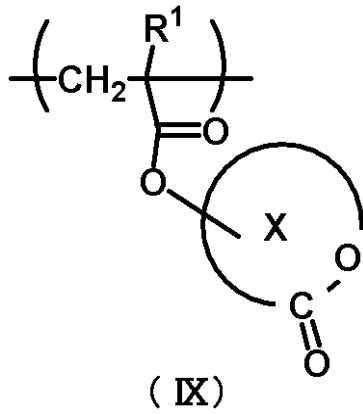
これらの中でも、本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される樹脂としては、A R が 1 個以上の水素原子がフッ素原子に置換された、単環又は多環式炭化水素基である場合が好ましく、中でも(メタ)アクリル酸 5 - (3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - ヒドロキシ - 2 - [トリフルオロメチル] プロピル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル、(メタ)アクリル酸 6 - (3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - ヒドロキシ - 2 - [トリフルオロメチル] プロピル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル、(メタ)アクリル酸 4 , 4 - ビス(トリフルオロメチル) - 3 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0 . 2 , 5] ノニルから導かれる構造単位を有する樹脂は、優れた解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を与えることからさらに好ましい。

40

【 0 0 6 5 】

また本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される樹脂としては、式 (I X) で表される構造単位をさらに有してもよい。

【 0 0 6 6 】



10

【 0 0 6 7 】

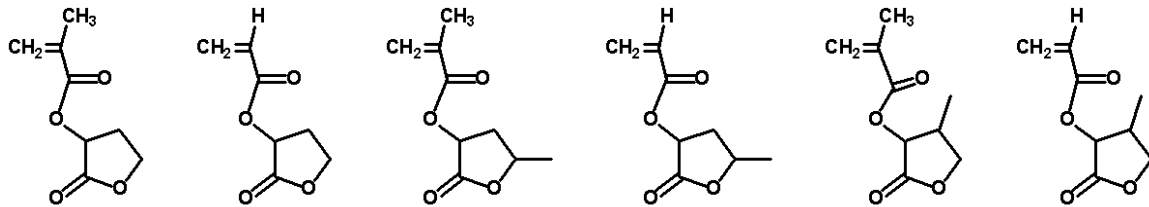
[式 (IX) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。

環 X は、環構造中にエステル結合を有する炭素数 3 ~ 30 の置換されていてもよい環式炭化水素基を表す。]

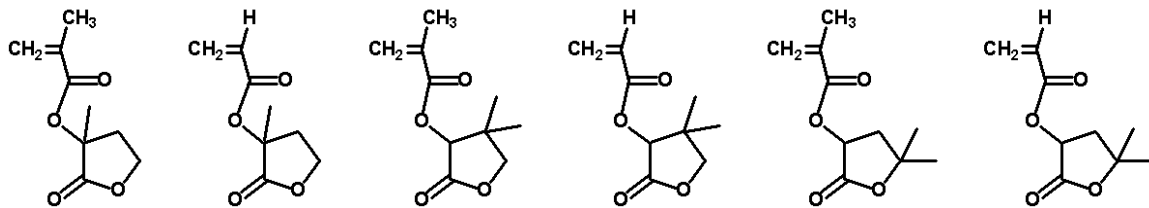
【 0 0 6 8 】

式 (IX) で表される構造単位を導くモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

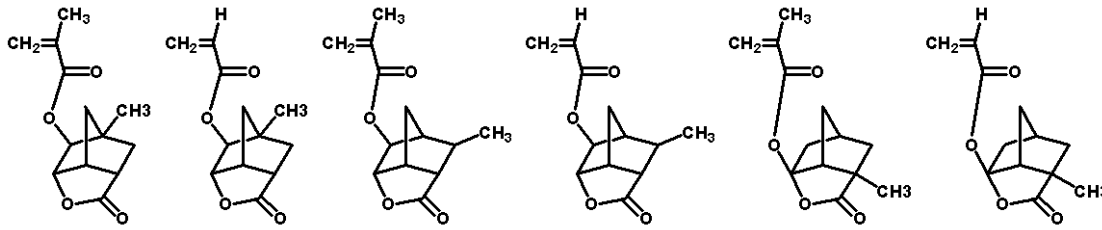
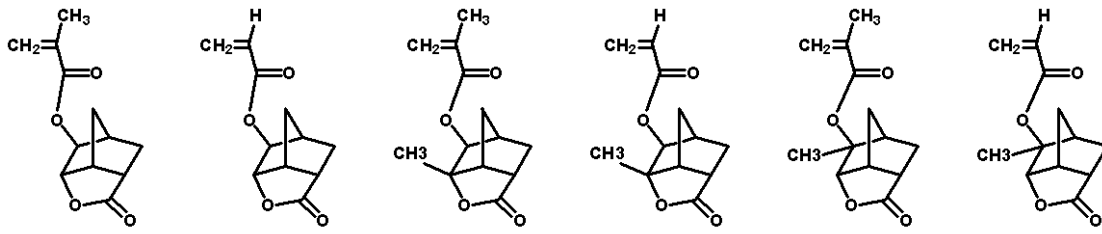


20

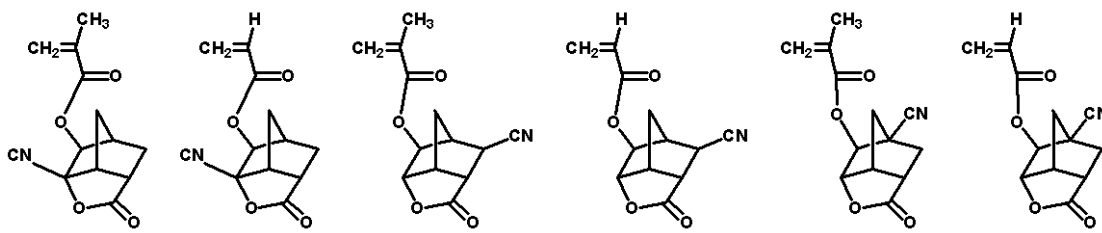


30

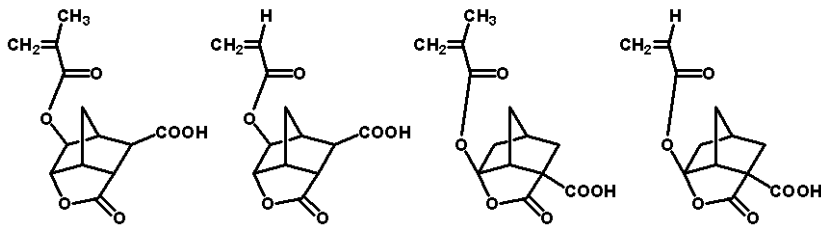
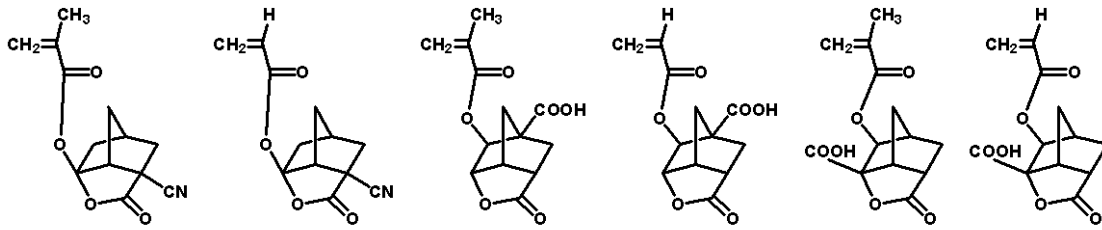
【 0 0 7 0 】



10

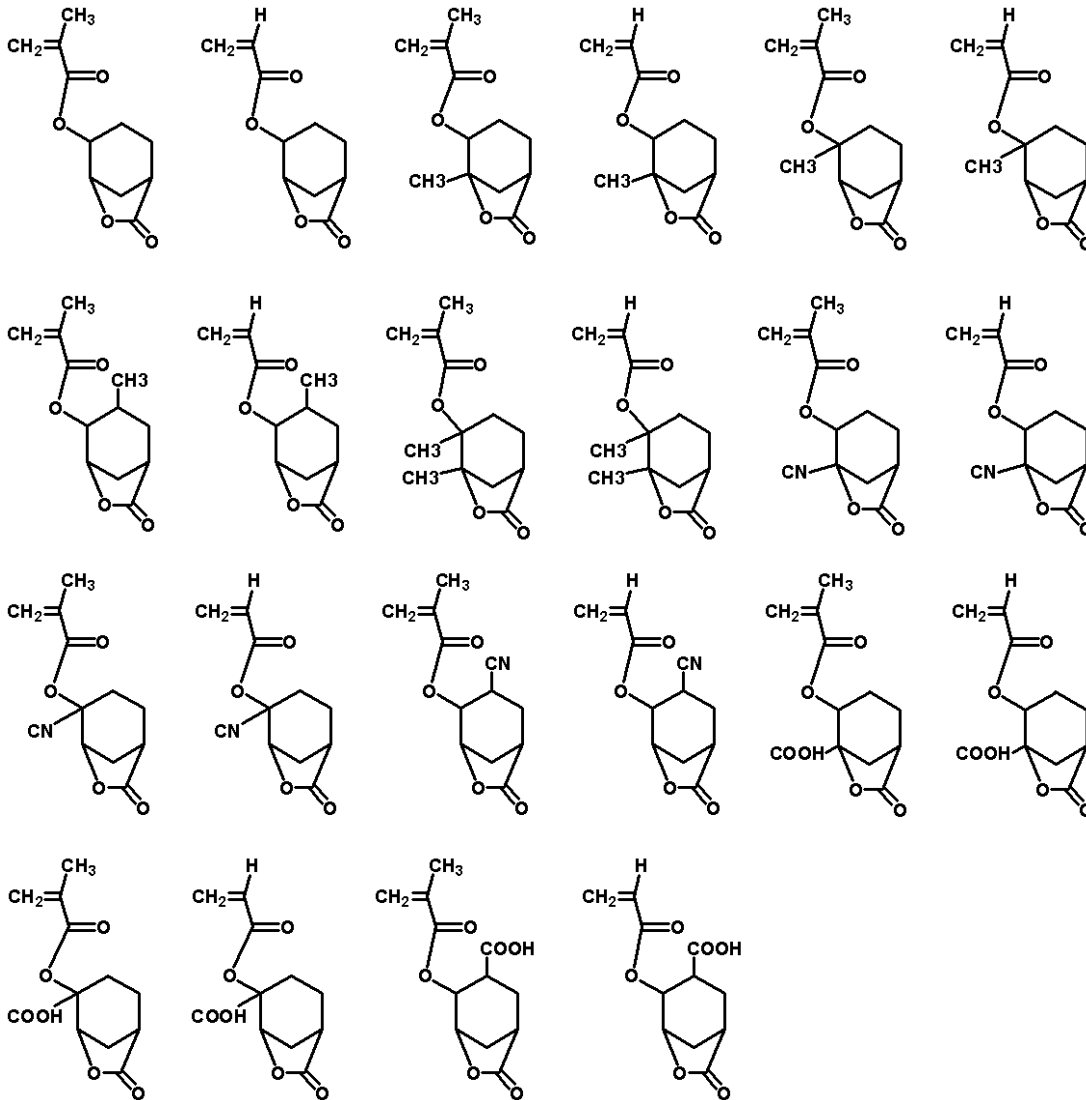


20



30

【 0 0 7 1 】



10

20

【 0 0 7 2 】

本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される樹脂としては、これらの中でも、特に（メタ）アクリル酸 ヘキサヒドロ - 2 - オキシ - 3 , 5 - メタノ - 2 H - シクロペンタ [b] フラン - 6 - イル、（メタ）アクリル酸 テトラヒドロ - 2 - オキシ - 3 - フリル、から導かれる構造単位を有する樹脂を用いてなる化学増幅型レジスト組成物は、レジストの基板への接着性が向上する傾向にあることからさらに好ましい。

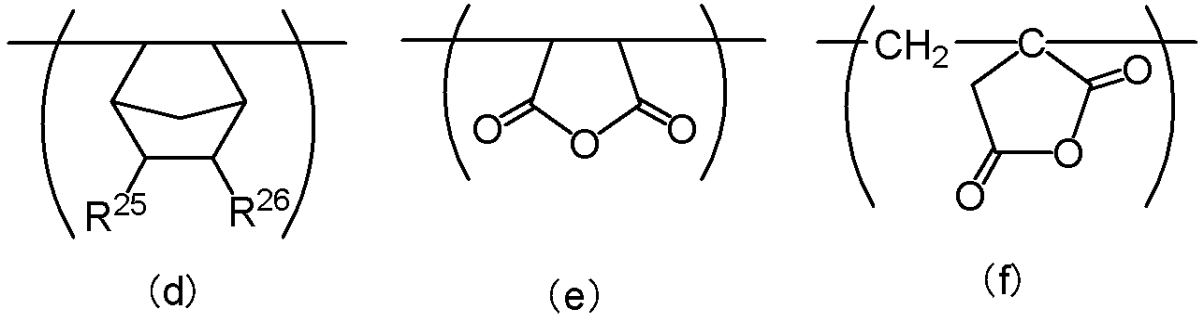
30

【 0 0 7 3 】

また、本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される樹脂としては、2 - ノルボルネンから導かれる構造単位を含んでもよい。2 - ノルボルネンから導かれる構造単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環基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傾向がある。2 - ノルボルネンは、重合の際に、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、2 - ノルボルネンから導かれる構造単位は、ノルボルネン構造の二重結合が開いて形成され、式 (d) で表すことができ、無水マレイン酸及び無水イタコン酸から導かれる構造単位は、無水マレイン酸及び無水イタコン酸の二重結合が開いて形成され、それぞれ式 (e) 及び (f) で表すことができる。

40

【 0 0 7 4 】



【 0 0 7 5 】

[式 (d) 中、 R^{25} 及び R^{26} 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^{25} 及び R^{26} が、一緒になって環を形成し得る $-C(=O)OC(=O)-$ で表されるカルボン酸無水物残基を表す。]

10

【 0 0 7 6 】

前記 $-COOU$ 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、前記のアルキル基の置換基として、水酸基や脂環式炭化水素残基などが結合していてもよい。

R^{25} 及び R^{26} におけるアルキル基としては、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。

20

【 0 0 7 7 】

式 (d) で表されるノルボルネン構造を導くモノマーとしては、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、
- 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。

30

【 0 0 7 8 】

なお、式 (d) 中の前記 $-COOU$ の U について、カルボキシル基の酸素側に結合する炭素原子が 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と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挙げられる。

40

【 0 0 7 9 】

本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される樹脂としては、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、好ましくはモノマー及び / 又はオリゴマーを重合して得られる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 % の範囲に調整したものが用いられる。

50

【 0 0 8 0 】

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、(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、化学増幅型レジスト組成物のドライエッチング耐性の面で有利である。

【 0 0 8 1 】

また、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の樹脂における含有量としては、好ましくは樹脂に対して 20 ~ 90 モル%の範囲である。

10

【 0 0 8 2 】

本発明に用いる樹脂の製造方法としては特に制限はないが、ここではより好ましいラジカル重合について説明する。まず、1種類以上のモノマーを有機溶剤に溶解させる。続いて2種類以上のラジカル重合開始剤を溶解させる。そして、得られた反応溶液を所定反応温度において保温しておくことにより、樹脂が得られる。

【 0 0 8 3 】

なお、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いる樹脂の製造にあたっては、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。

20

【 0 0 8 4 】

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部分が同じであって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あってもオレフィン性二重結合部分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部分との組合せが異なるモノマーを併用してもよい。

【 0 0 8 5 】

本発明に用いる樹脂の製造方法において、重合に用いられる有機溶剤は、モノマーと開始剤、及び得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、トルエン等の炭化水素、1, 4 - ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等が挙げられ、それぞれ単独でもよいし、2種類以上の溶剤を混合して用いてもよい。

30

【 0 0 8 6 】

本発明に用いる樹脂の製造方法における反応温度は、0 ~ 150 の範囲であって、好ましくは 40 ~ 100 の範囲である。

【 0 0 8 7 】

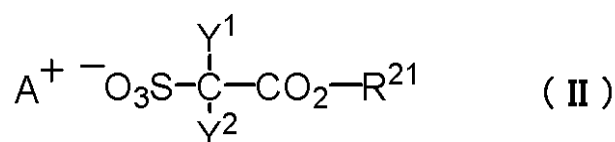
本発明の化学増幅型レジスト組成物を構成する酸発生剤としては、その物質自体に、あるいはその物質を含む化学増幅型レジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生する。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で開裂する基を開裂させることになる。

40

【 0 0 8 8 】

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、さらに式(II)で表される酸発生剤を含有することを特徴とする。

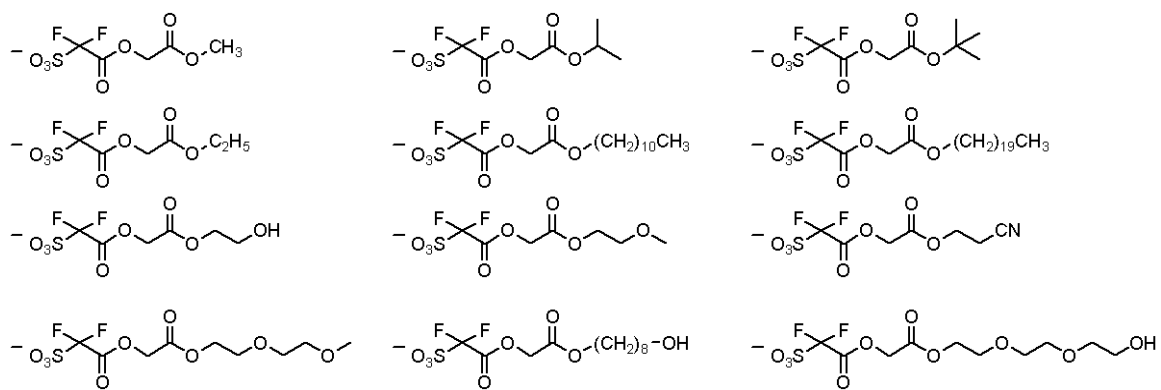
【 0 0 8 9 】



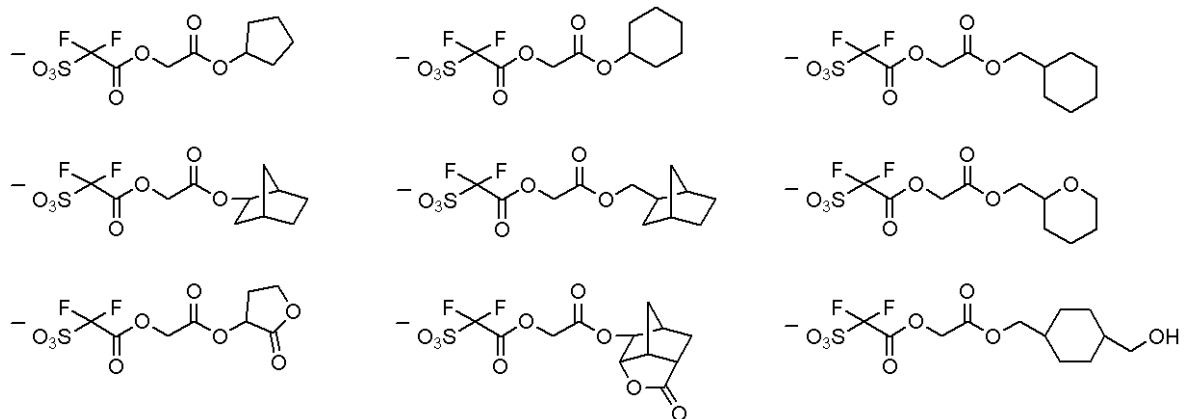
【 0 0 9 0 】

[式(II)中、R²¹は、以下のいずれかである。

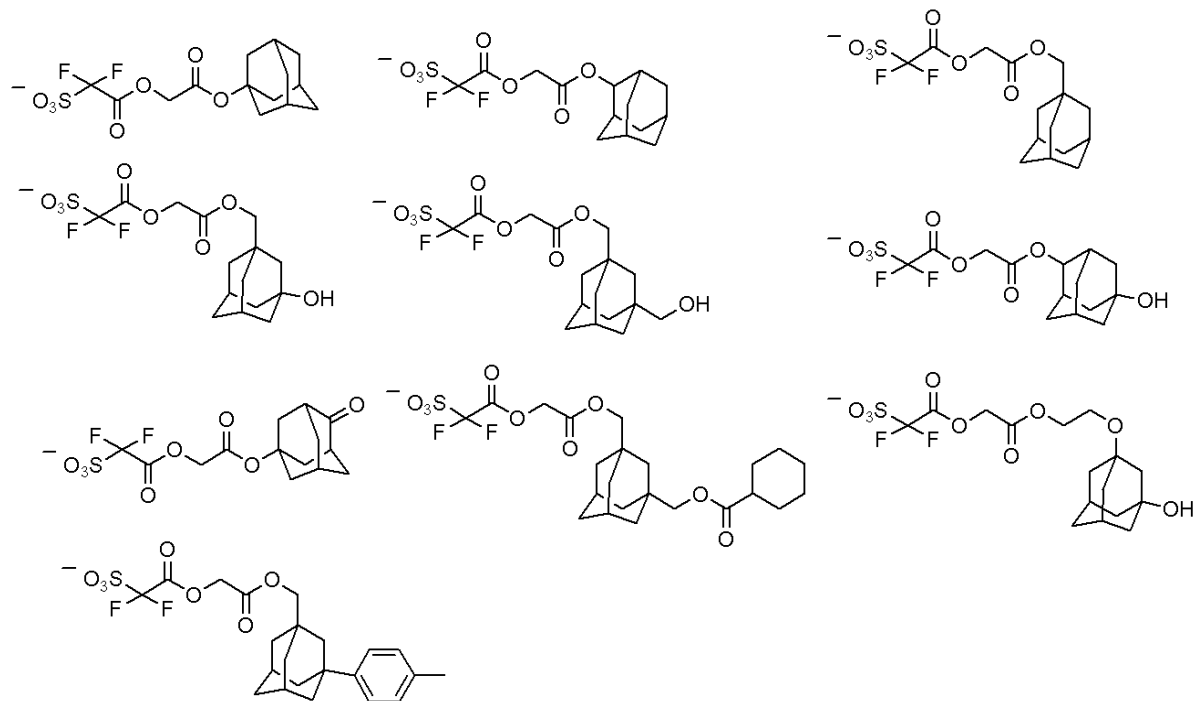
50



【 0 0 9 5 】



【 0 0 9 6 】



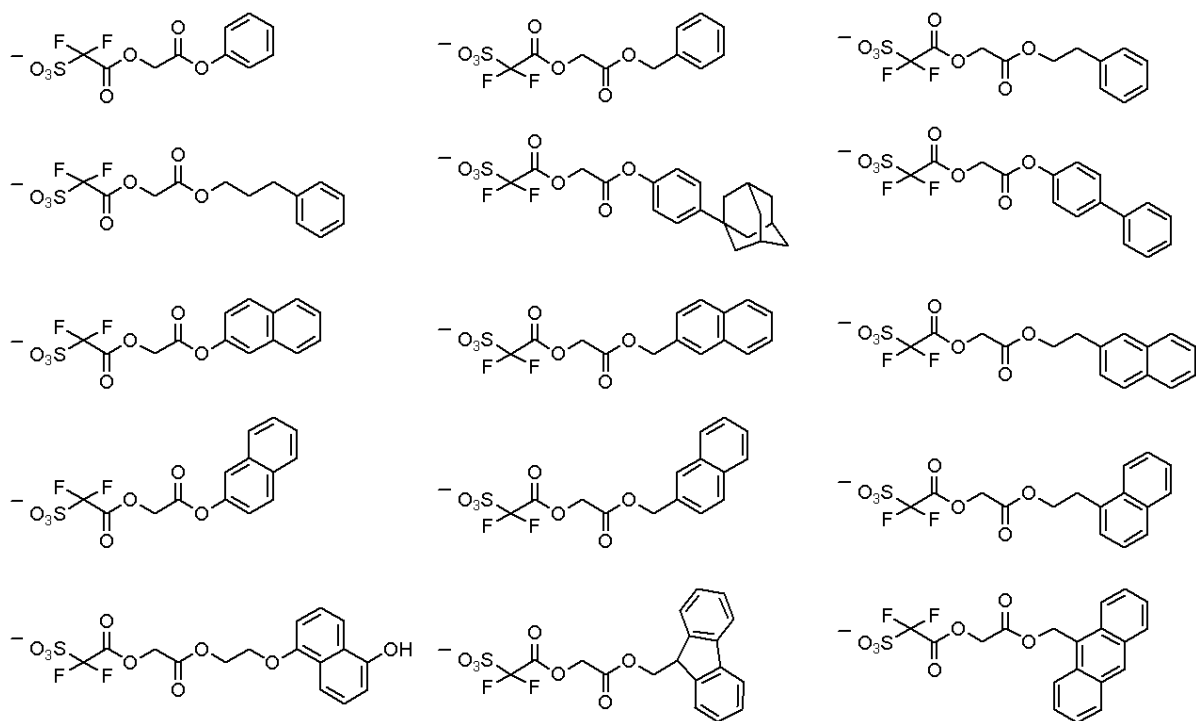
【 0 0 9 7 】

10

20

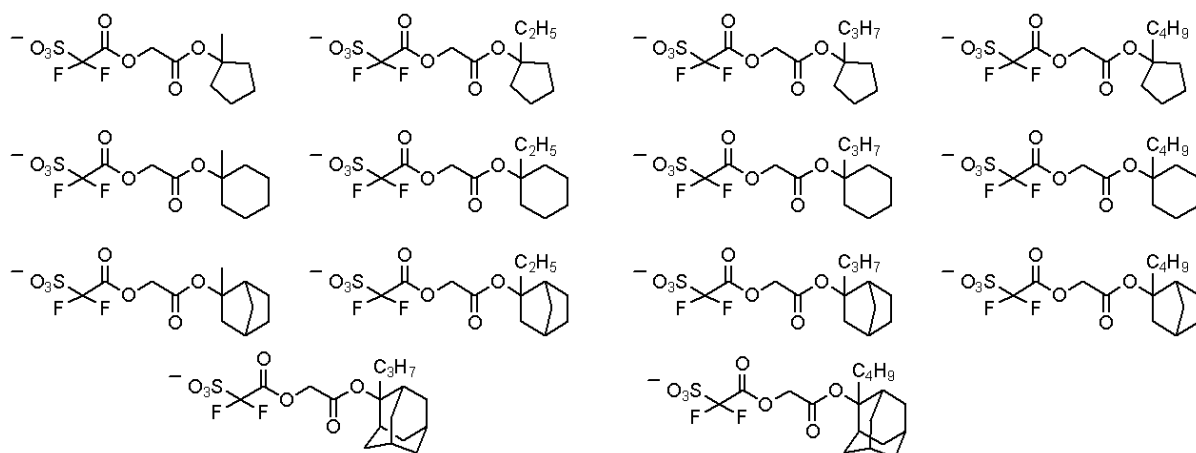
30

40



10

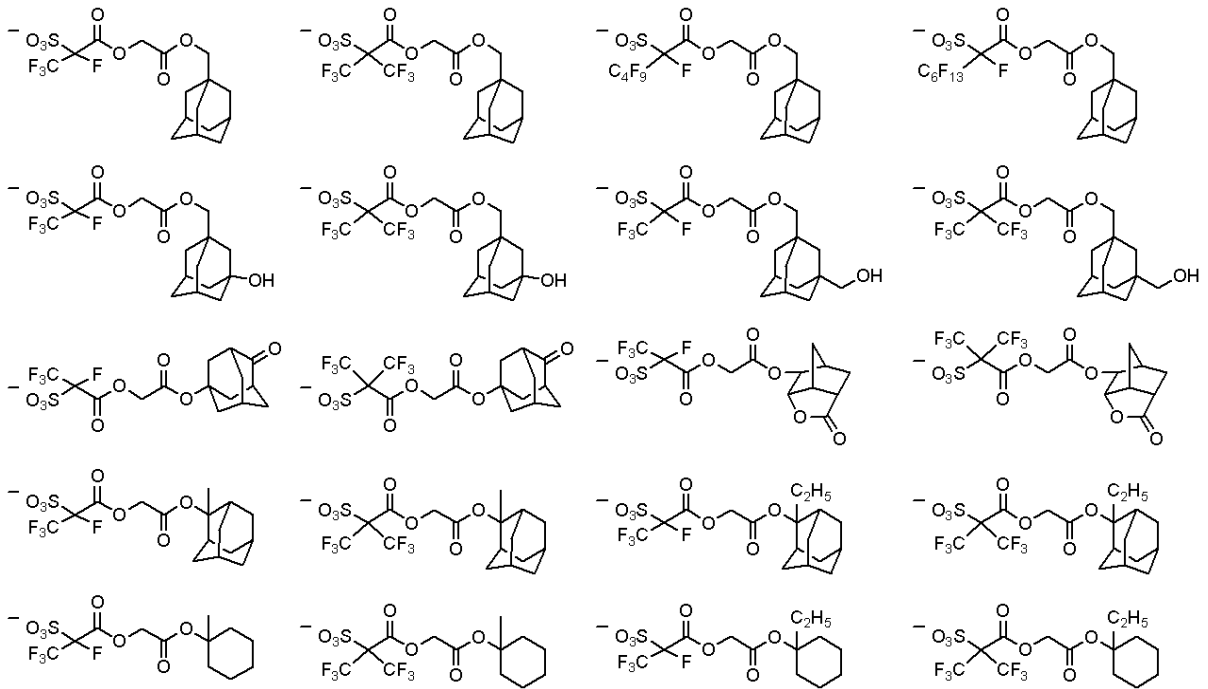
【 0 0 9 8 】



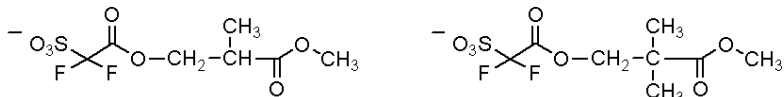
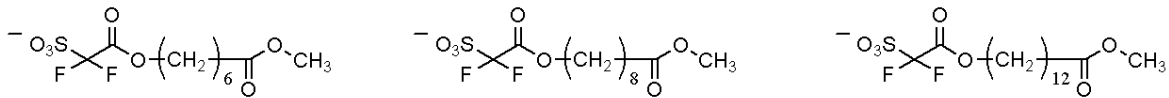
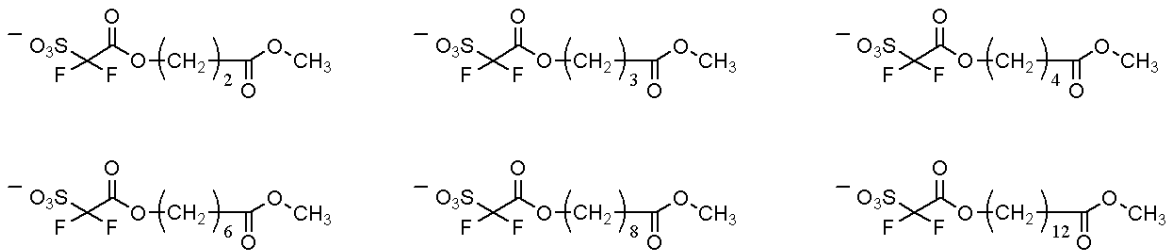
20

30

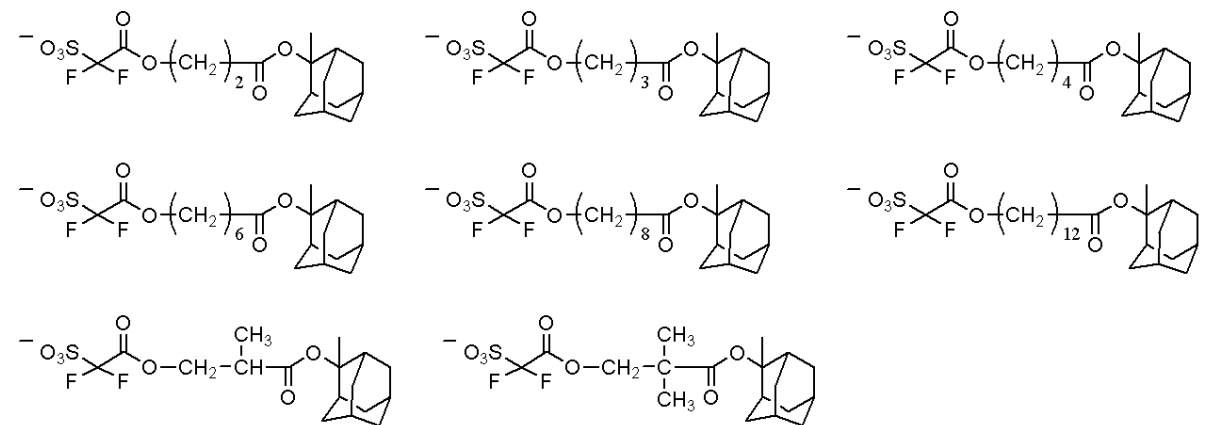
【 0 0 9 9 】

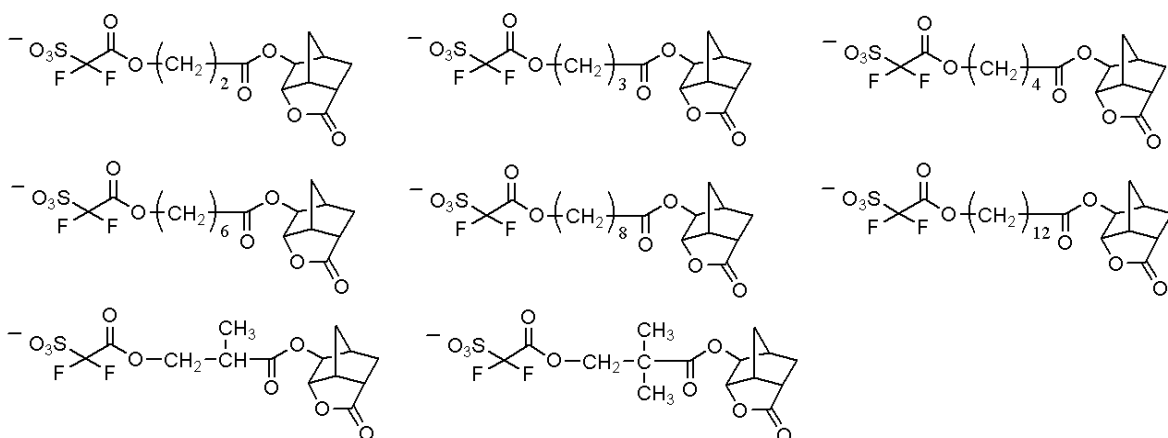
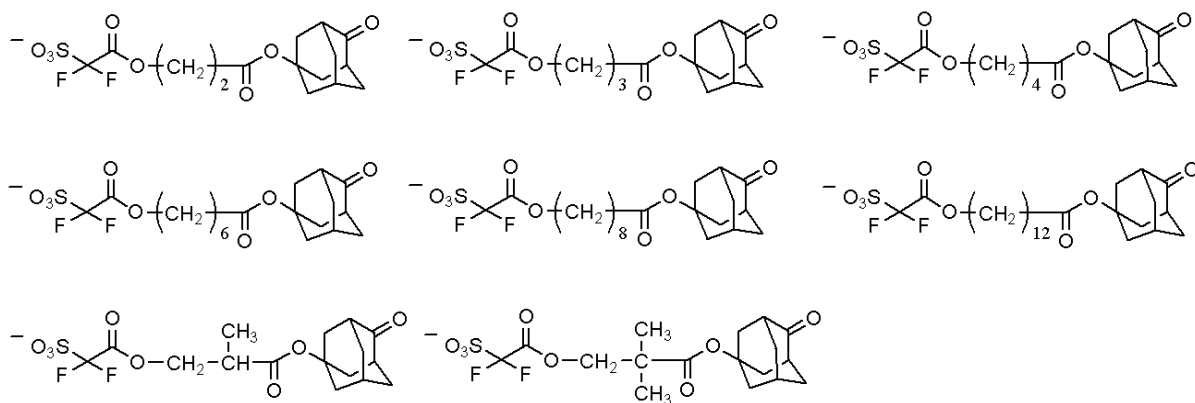


[0 1 0 0]

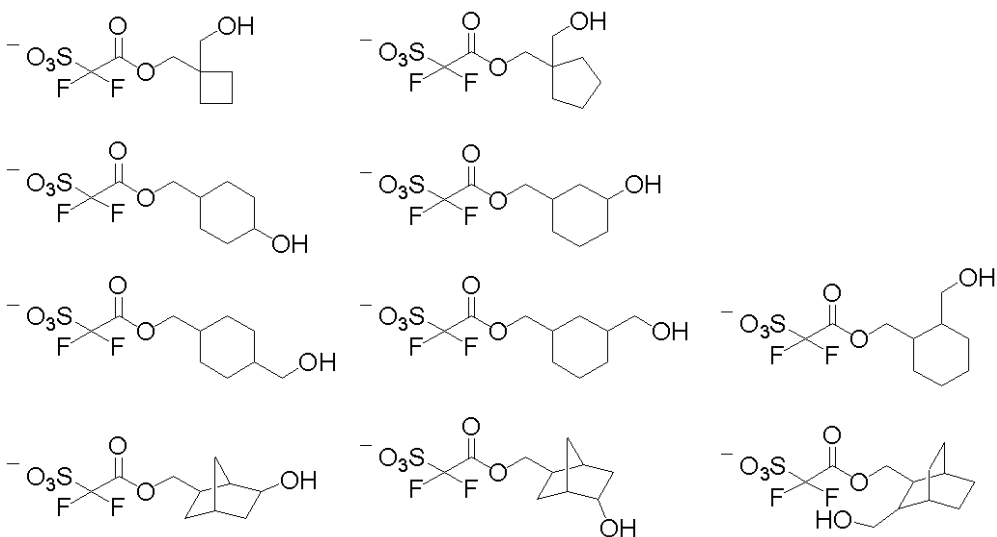


[0 1 0 1]





【 0 1 0 2 】



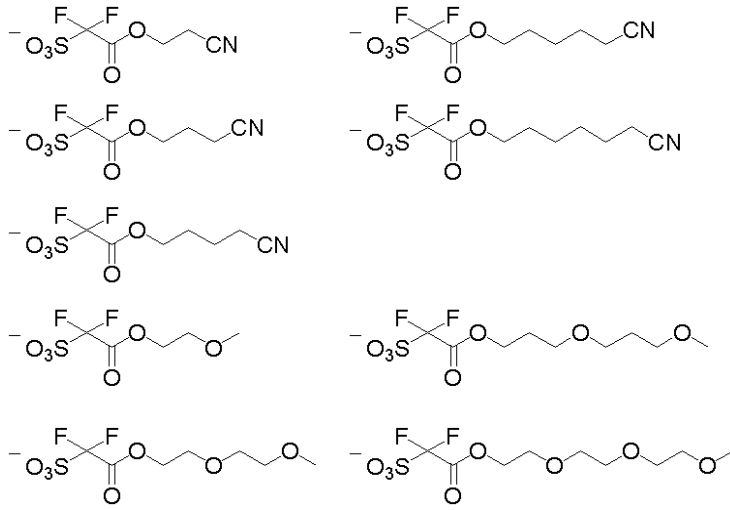
【 0 1 0 3 】

10

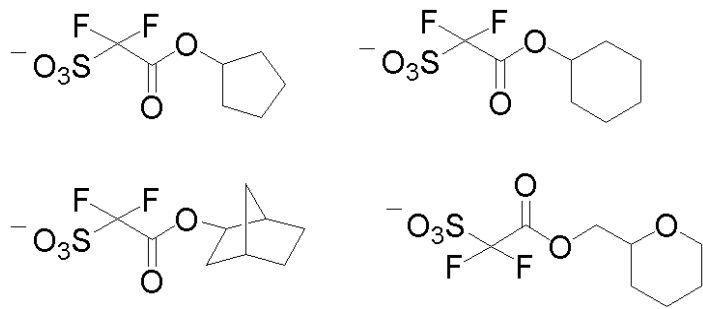
20

30

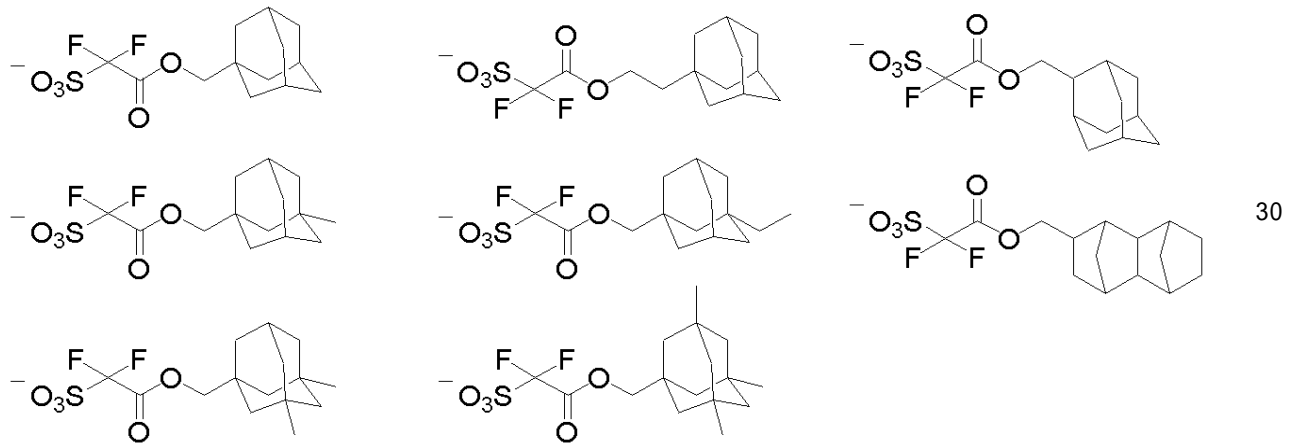
40



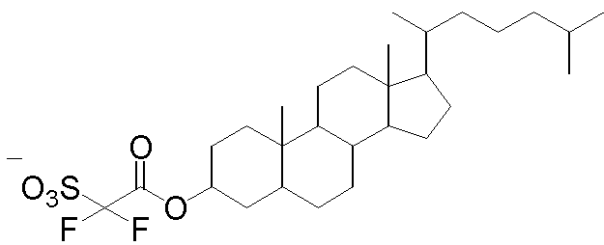
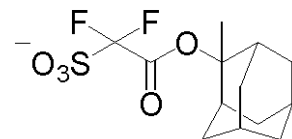
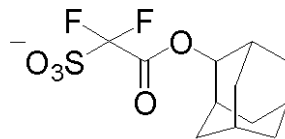
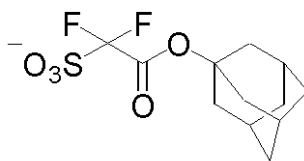
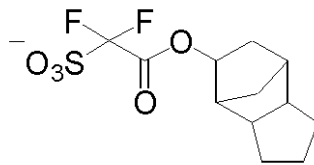
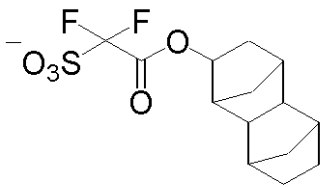
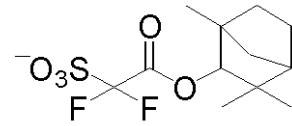
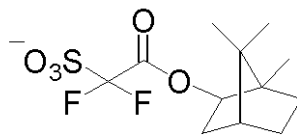
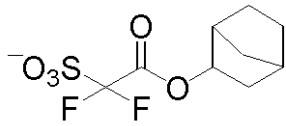
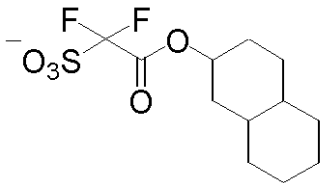
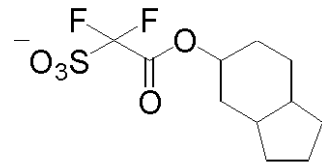
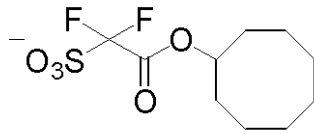
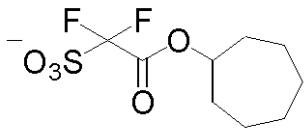
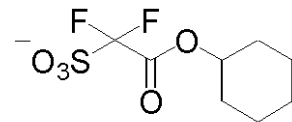
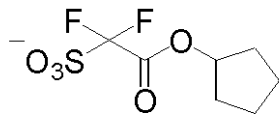
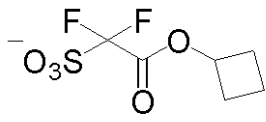
【 0 1 0 4 】



【 0 1 0 5 】



【 0 1 0 6 】



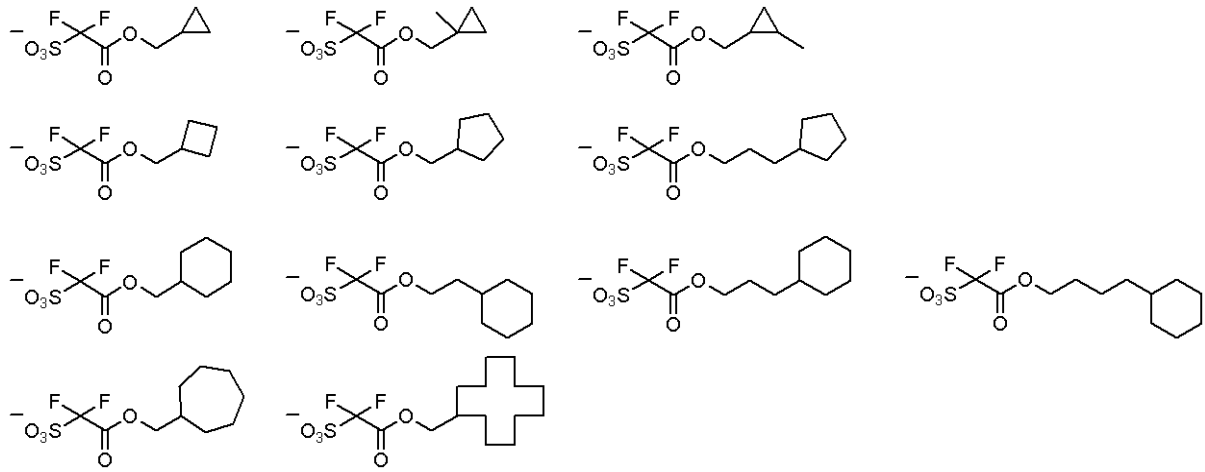
【 0 1 0 7 】

10

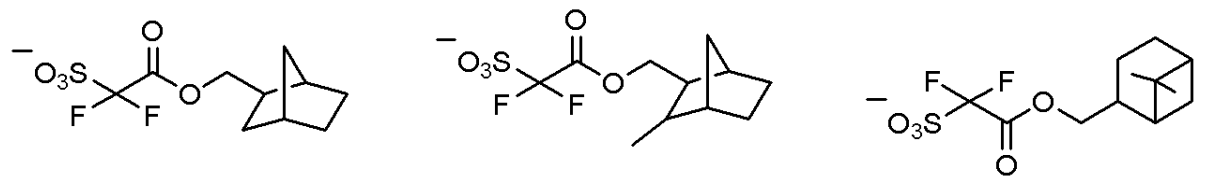
20

30

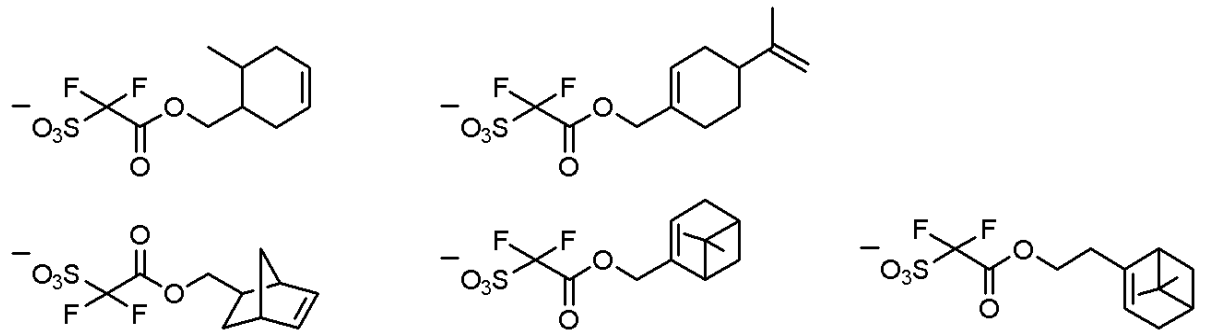
40



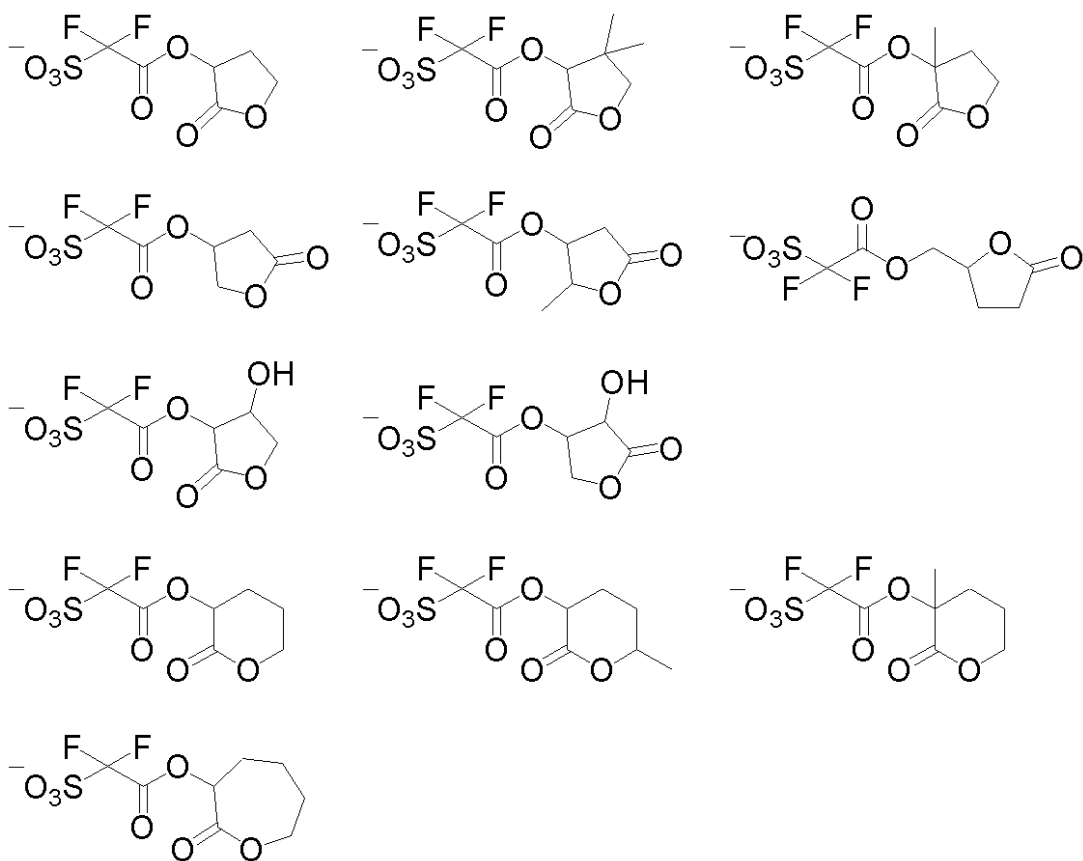
【 0 1 0 8 】



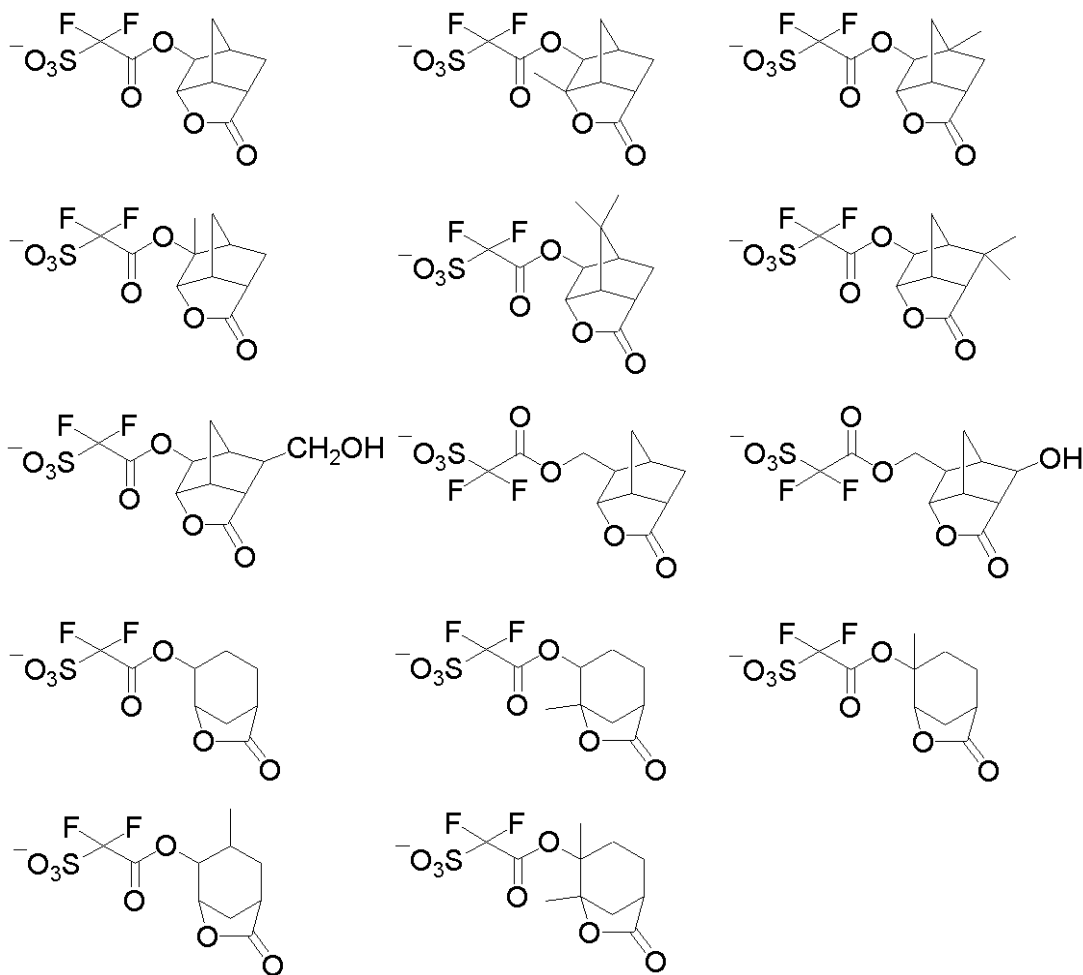
【 0 1 0 9 】



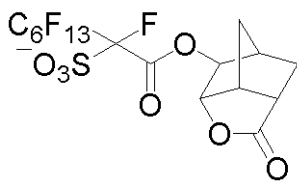
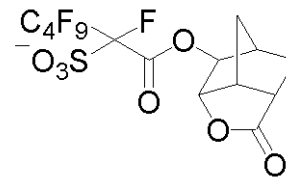
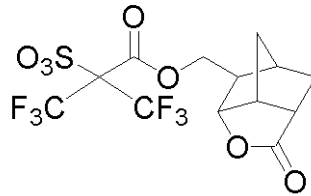
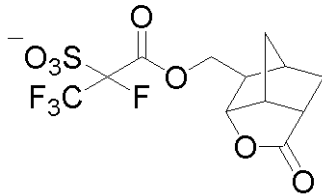
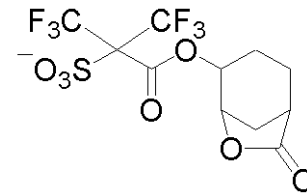
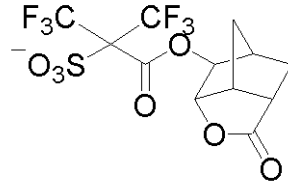
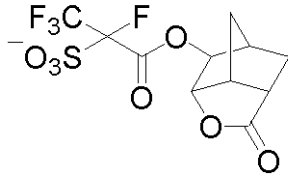
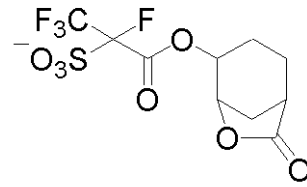
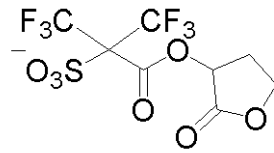
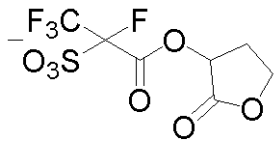
【 0 1 1 0 】



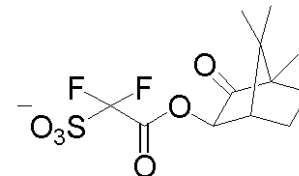
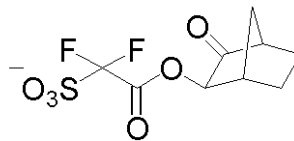
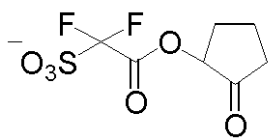
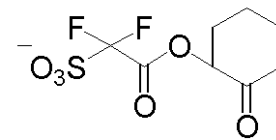
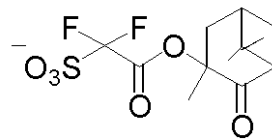
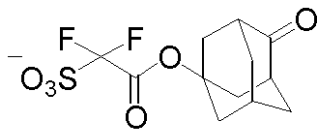
[0 1 1 1]



【 0 1 1 2 】



【 0 1 1 3 】



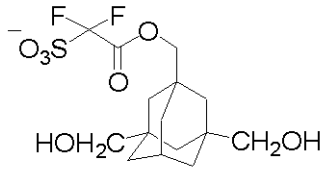
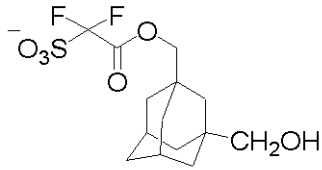
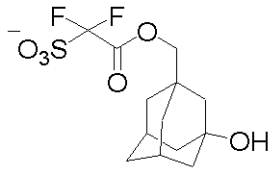
【 0 1 1 4 】

10

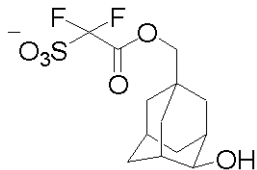
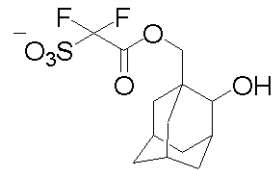
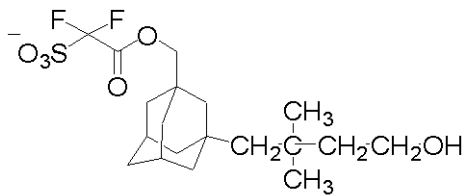
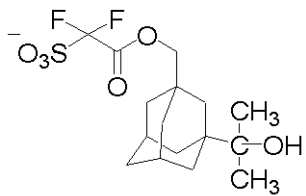
20

30

【 0 1 1 7 】

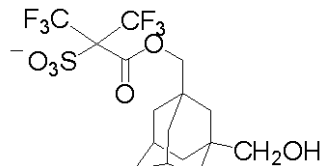
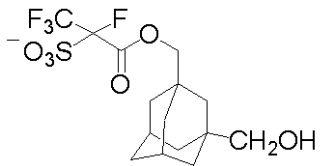
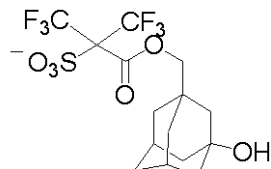
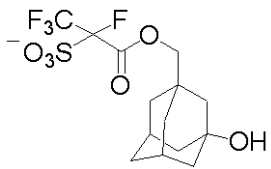


10

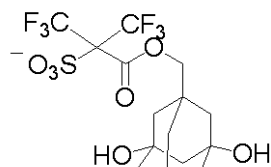
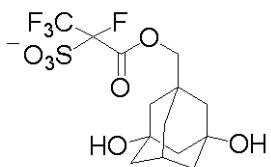


20

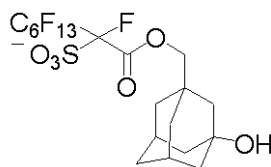
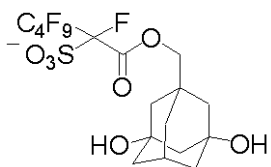
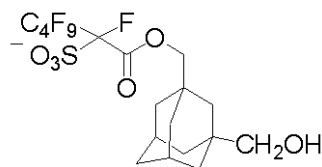
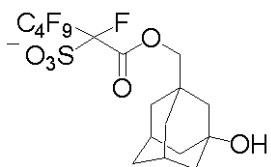
【 0 1 1 8 】



30

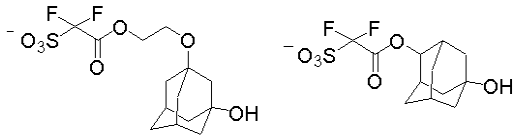


40

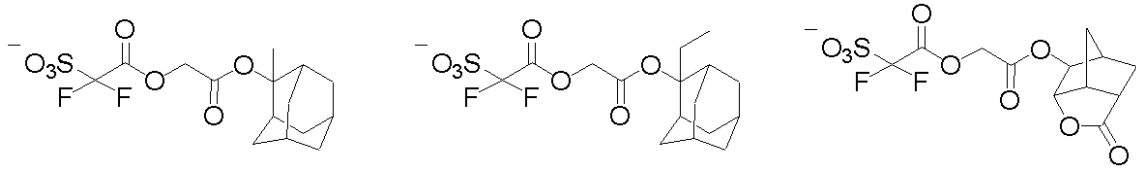


50

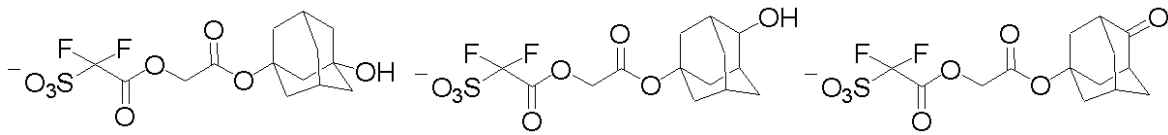
【 0 1 1 9 】



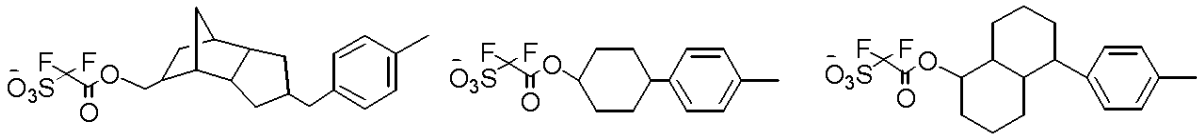
【 0 1 2 0 】



10

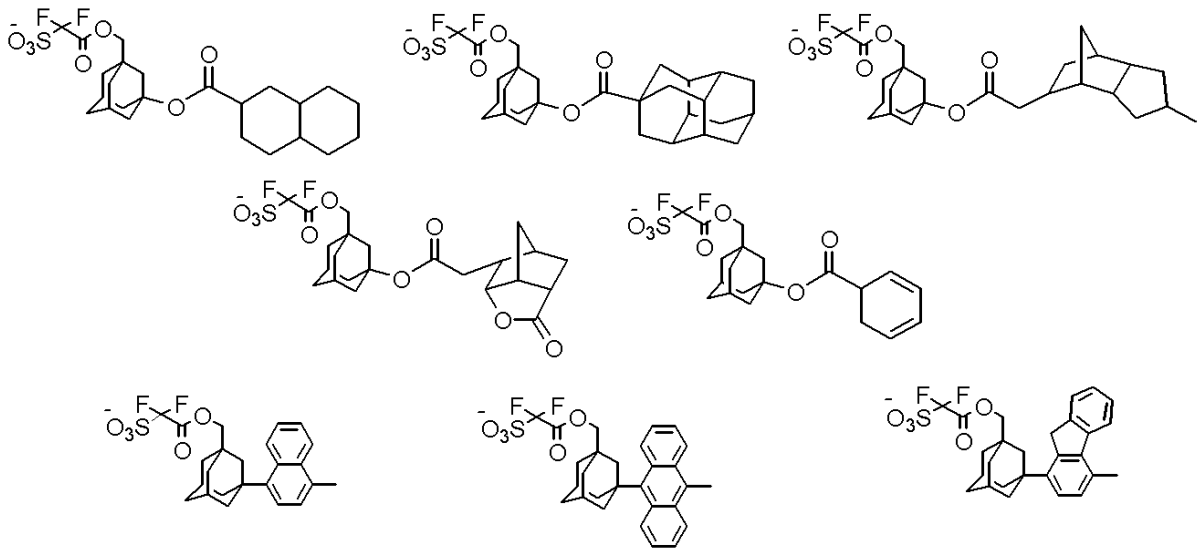


【 0 1 2 1 】



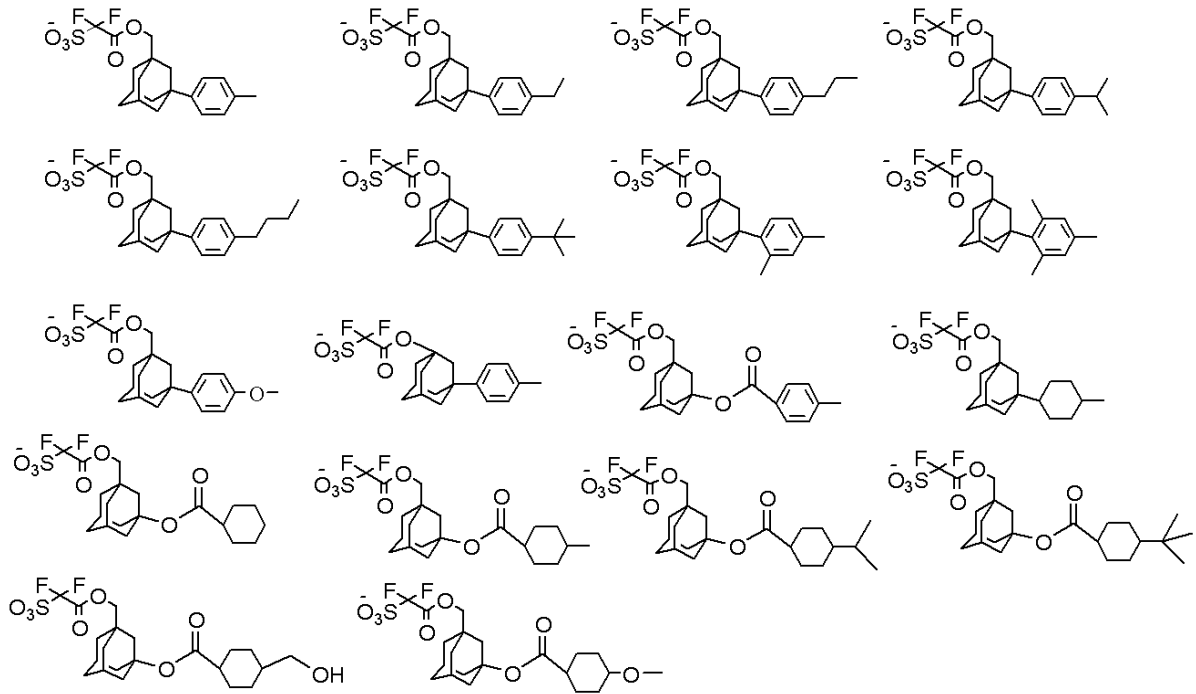
20

【 0 1 2 2 】

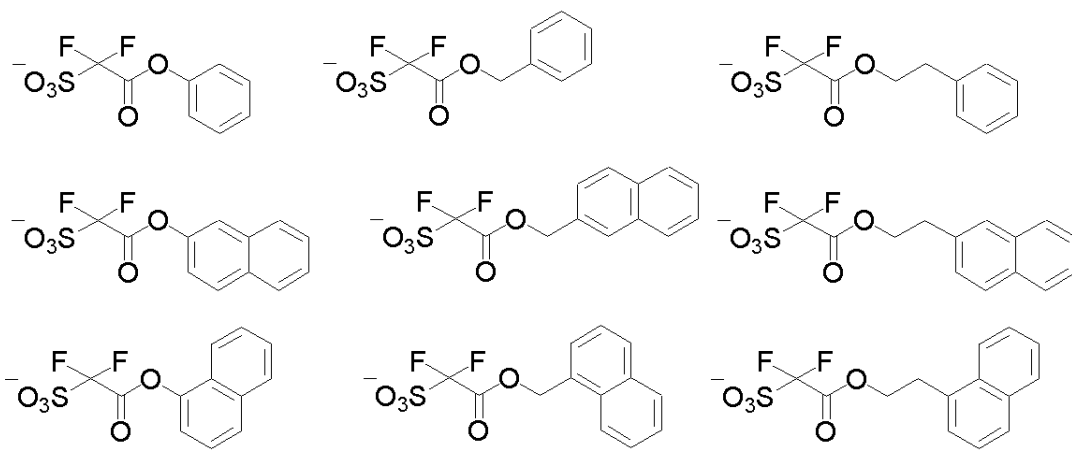


30

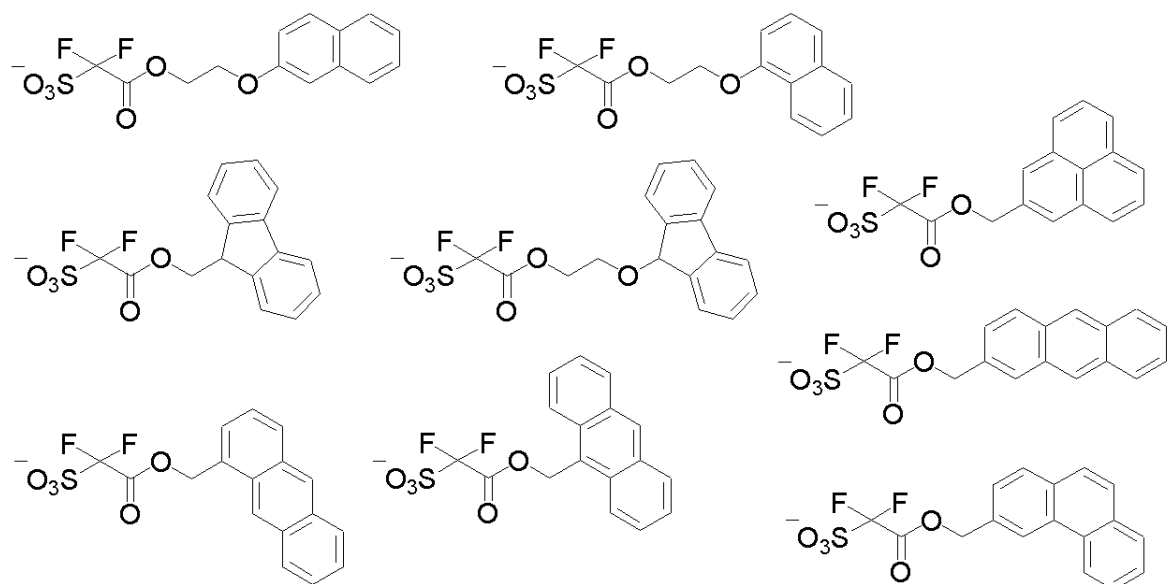
【 0 1 2 3 】



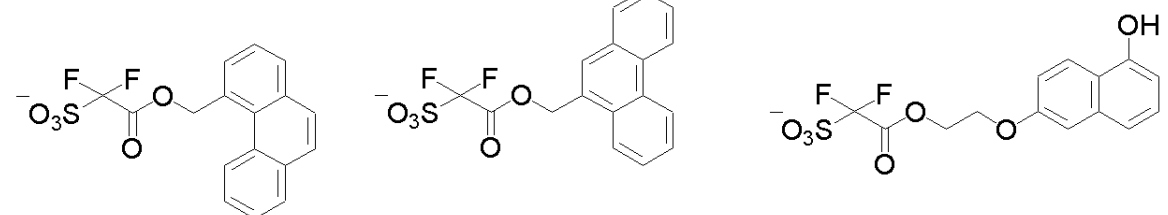
【 0 1 2 4 】



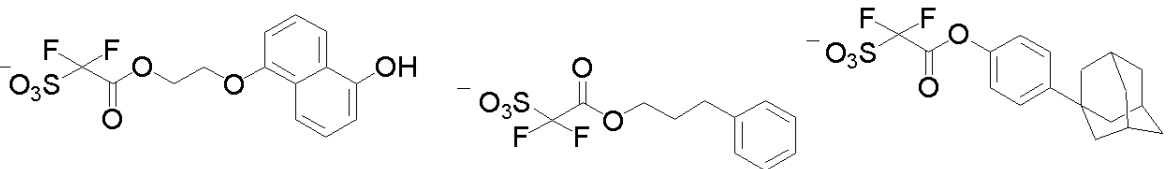
10



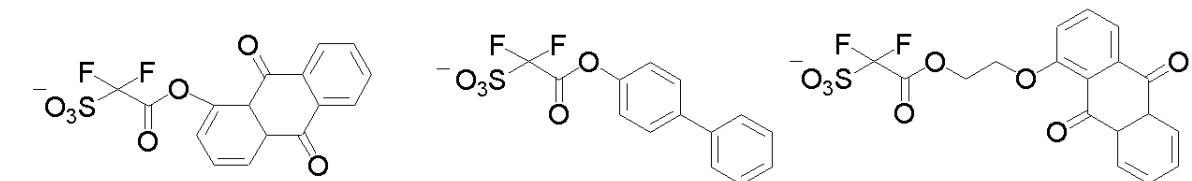
20



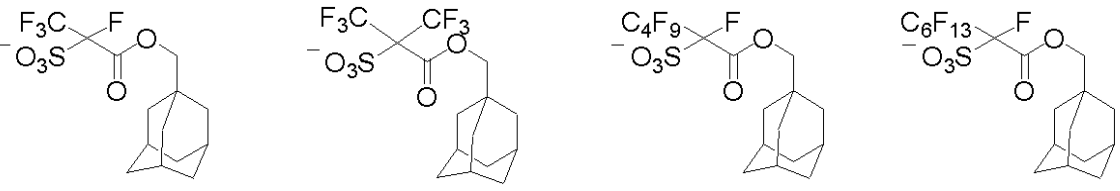
30



40



【 0 1 2 5 】

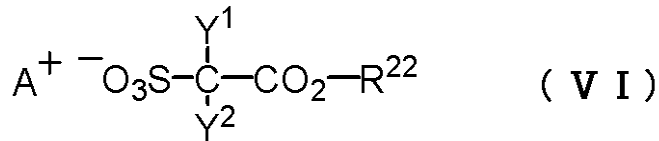


50

【 0 1 2 6 】

本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される式(II)で表される酸発生剤として、下式(VI)で表される化合物が好ましい。

【 0 1 2 7 】



【 0 1 2 8 】

[式(VI)中、R²²は、炭素数1~20の直鎖又は分岐の置換されていてもよい炭化水素基、あるいは炭素数3~30の置換されていてもよい環式炭化水素基を表す。ただし、該炭化水素基及び該環式炭化水素基に含まれる炭素原子は、任意に、カルボニル基、酸素原子に置換されていてもよい。

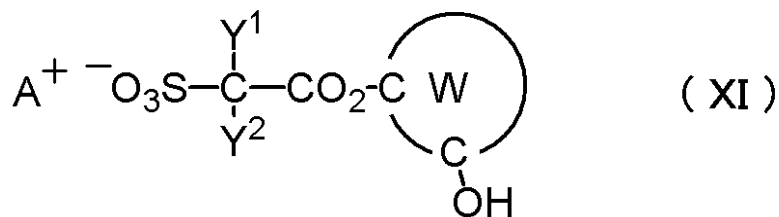
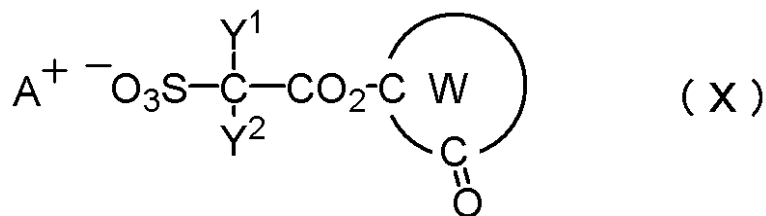
A⁺は、有機対イオンであるカチオンを表す。

Y¹及びY²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す。]

【 0 1 2 9 】

本発明の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はこれらの中でも式(X)又は式(XI)で表される化合物からなる酸発生剤は、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さらに好ましい。

【 0 1 3 0 】



【 0 1 3 1 】

[式(X)及び式(XI)中、環Wは、それぞれ炭素数3~30の単環式又は多環式炭化水素基を表す。

A⁺は、有機対イオンであるカチオンを表す。

Y¹及びY²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す。式(X)及び式(XI)中の環W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を置換基として含んでいてもよい。]

【 0 1 3 2 】

このような環W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を置換基として含んでいてもよい。

【 0 1 3 3 】

式(II)又は式(VI)で表される酸発生剤において、A⁺は、有機対イオンであるカチオンを表し、具体的には、以下に示す式(VIIa)、式(VIIb)、式(VIIc)又は

10

20

30

40

50

式 (VII d) のいずれかで表されるカチオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のカチオンが挙げられる。

【 0 1 3 4 】



10

【 0 1 3 5 】

[式 (VII 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。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、 $\text{P}^1 \sim \text{P}^3$ 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。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。]

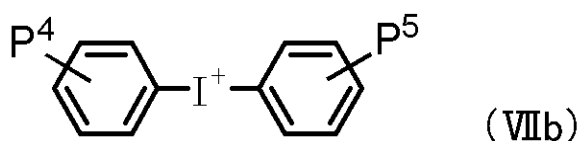
【 0 1 3 6 】

該アルキル基としては、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。

該アルコキシ基としては、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。

該環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ビスシクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル、ピフェニル基などが挙げられる。

【 0 1 3 7 】



30

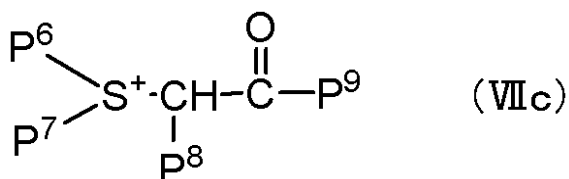
【 0 1 3 8 】

[式 (VII b) 中、 P^4 及び 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。]

【 0 1 3 9 】

該アルキル基及び該アルコキシ基は、式 (VII a) のアルキル基及びアルコキシ基と同じ意味を表す。]

【 0 1 4 0 】



40

【 0 1 4 1 】

[式 (VII c) 中、 P^6 及び P^7 は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基を表すか、 P^6 と P^7 とが結合して、 S^+ を含んで形成された炭素数 3 ~ 12 の環を表す。

P^8 は、水素原子を表す。

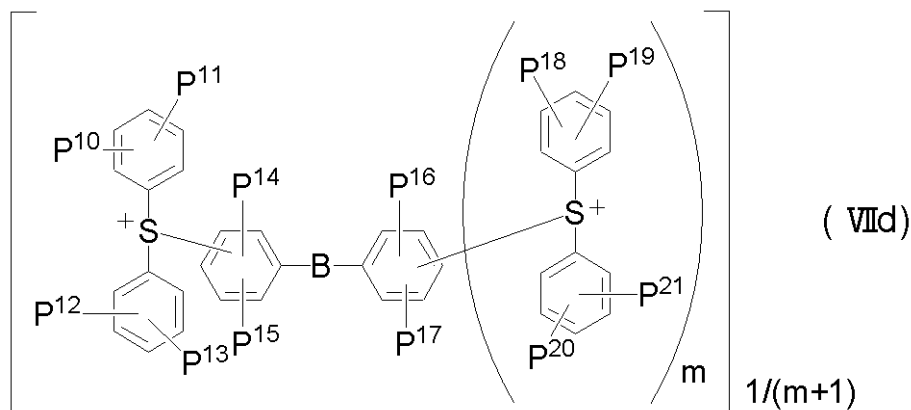
50

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、又はフェニル基、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 とが結合して炭素数3～12の環を表す。]

【0142】

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、 S^+ を含んで形成される炭素数3～12の環であってもよい。 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、又はフェニル基、ベンジル基などの置換されていてもよい芳香環基をあらわすか、 P^8 と P^9 とが結合して、炭素数3～12の環を表す。 P^9 がアルキル基の場合、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(VIIc)における2価の炭化水素基に含まれる炭素原子は、その一部が任意に、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。

【0143】



【0144】

[式(VII 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(VII 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。]

【0145】

式(VII a)で表されるカチオン A^+ としては、下記式で表されるカチオンが挙げられる。

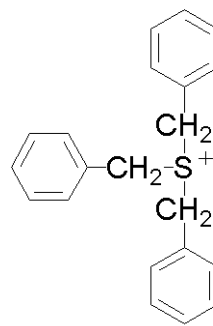
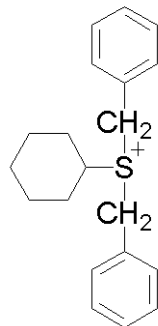
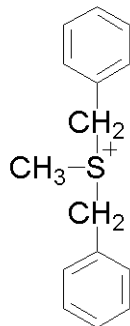
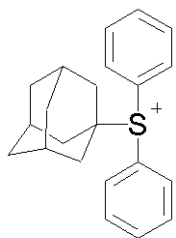
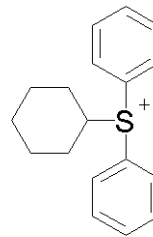
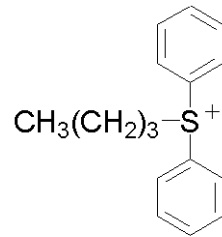
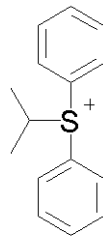
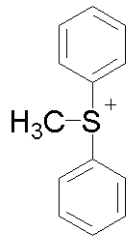
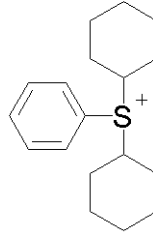
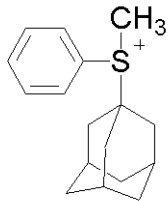
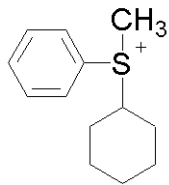
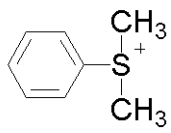
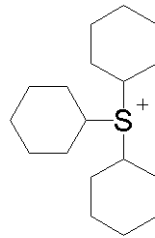
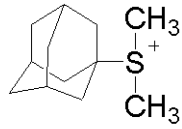
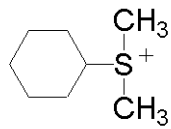
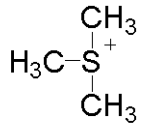
【0146】

10

20

30

40

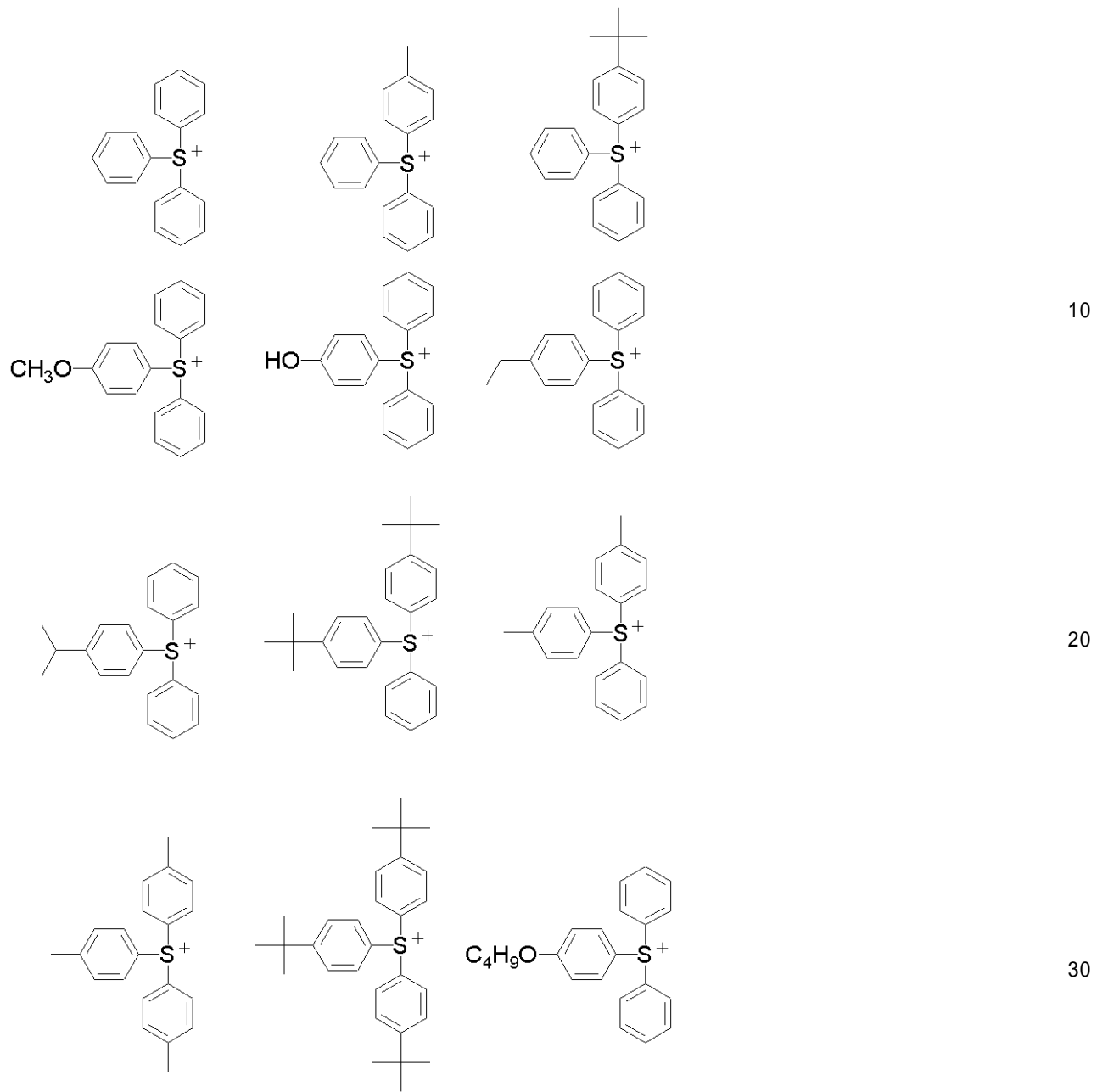


【 0 1 4 7 】

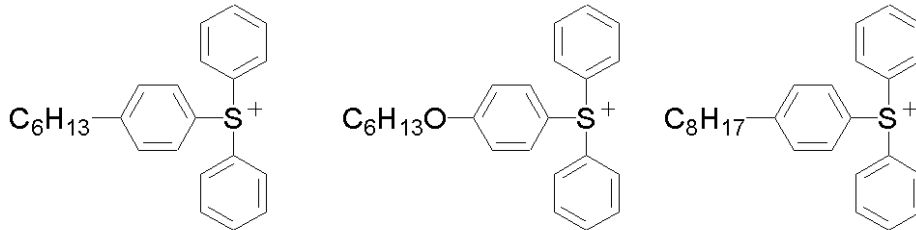
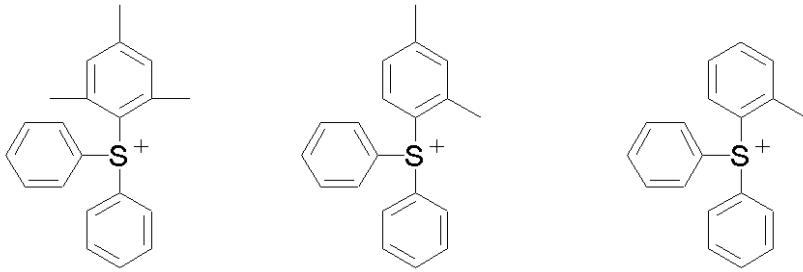
10

20

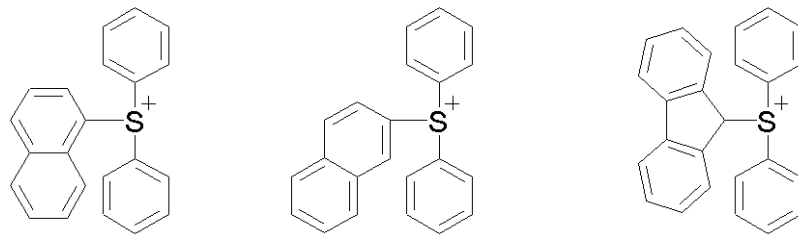
30



【 0 1 4 8 】



10

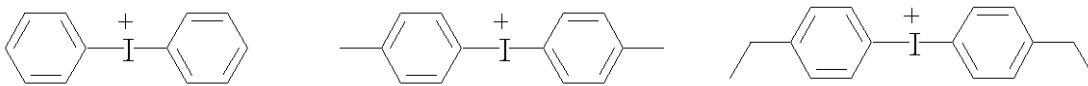


20

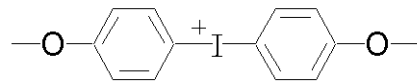
【0149】

式(VIIb)で表されるカチオンA⁺としては、下記式で表されるカチオンが挙げられる。

【0150】



30

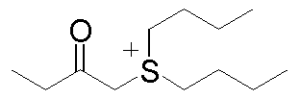
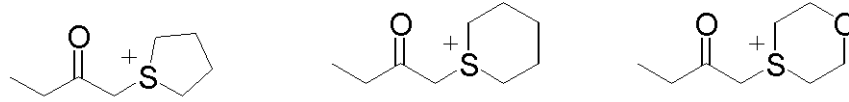
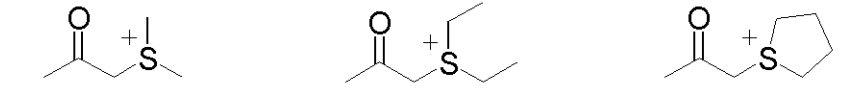


40

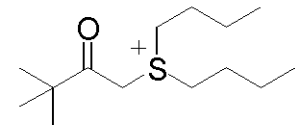
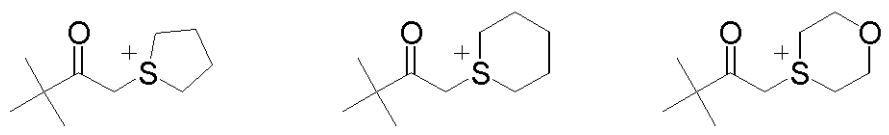
【0151】

式(VIIc)で表されるカチオンA⁺としては、下記式で表されるカチオンが挙げられる。

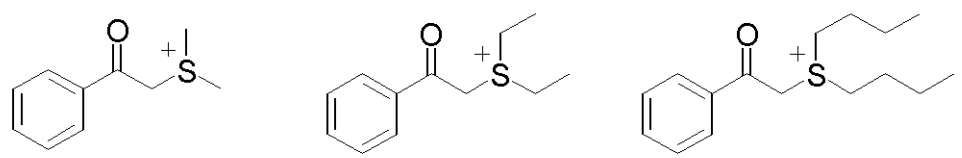
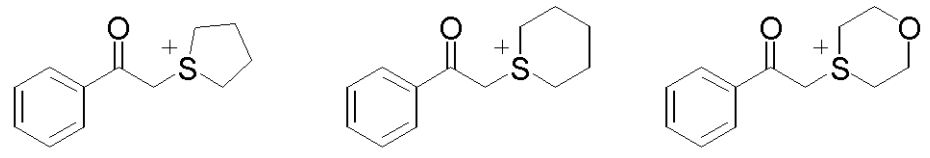
【0152】



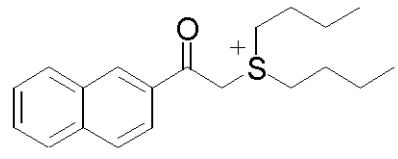
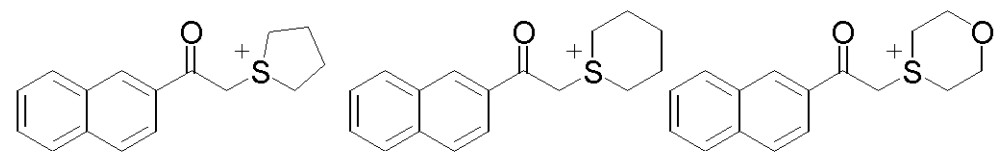
10



20

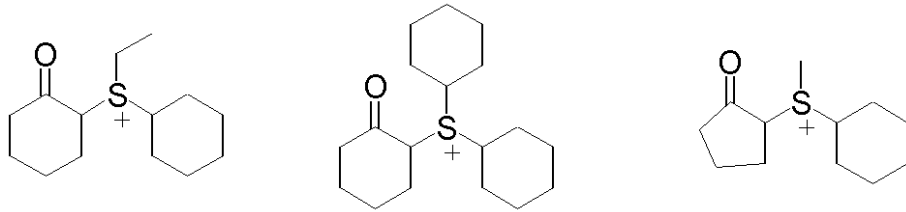
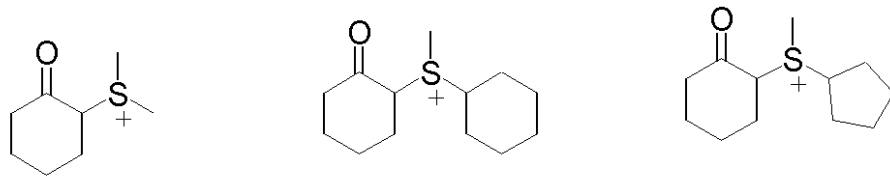


30

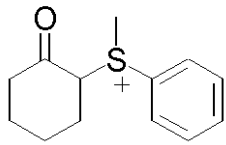


40

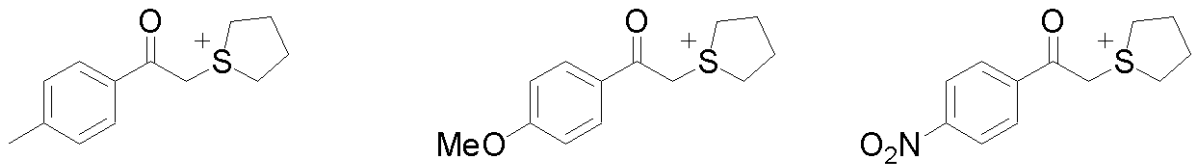
【 0 1 5 3 】



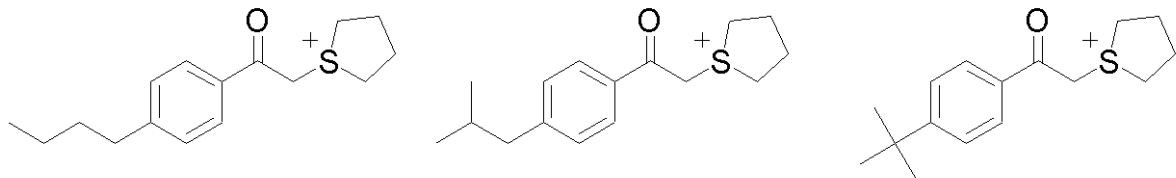
10



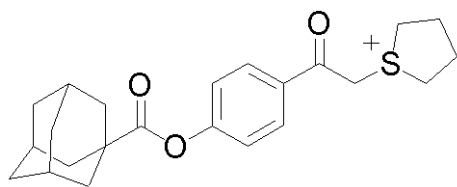
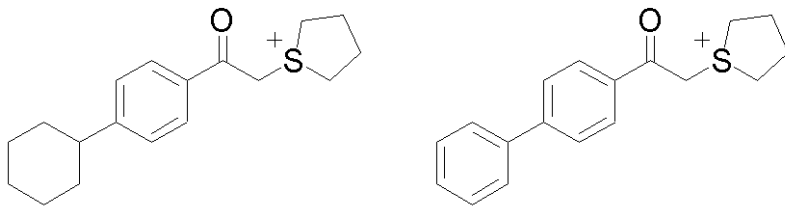
【 0 1 5 4 】



20



30

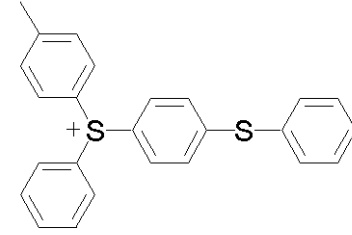
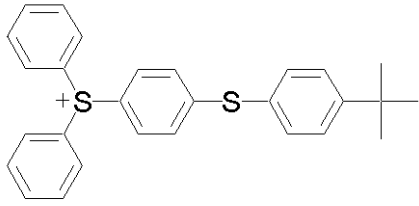
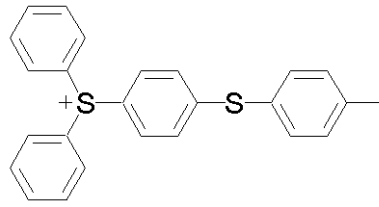
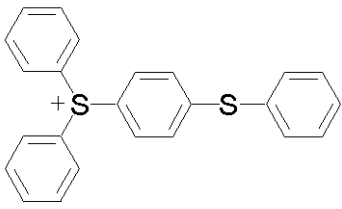


40

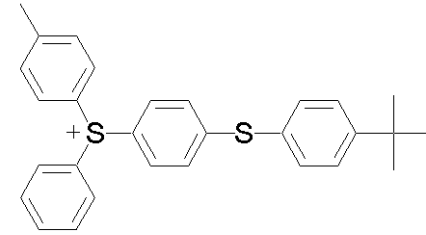
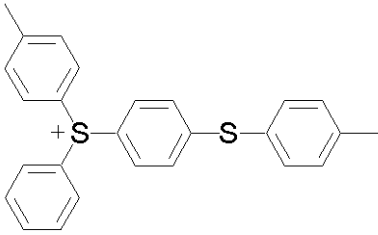
【 0 1 5 5 】

式 (VII d) で表されるカチオン A⁺としては、下記式で表されるカチオンが挙げられる。

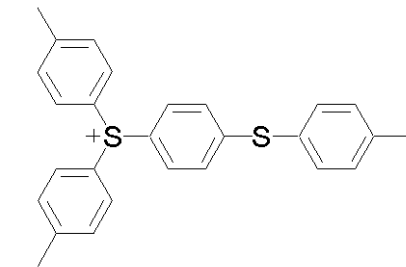
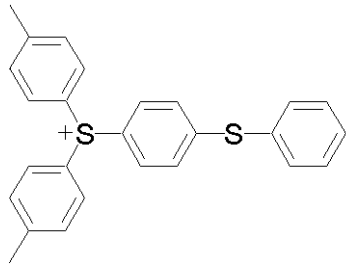
【 0 1 5 6 】



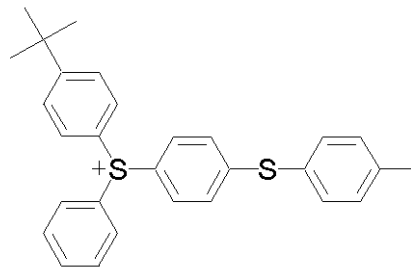
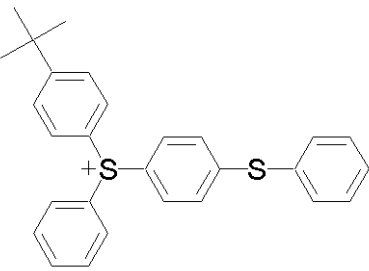
10



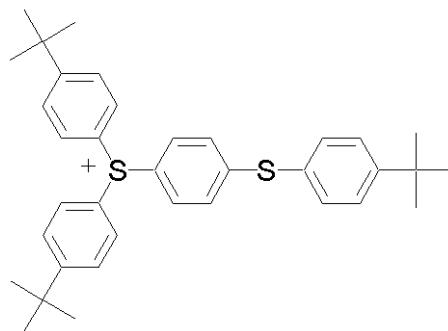
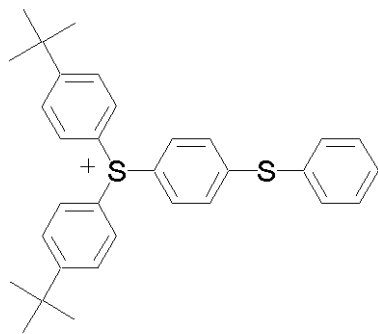
20



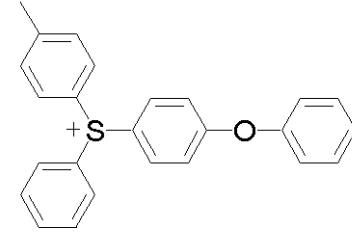
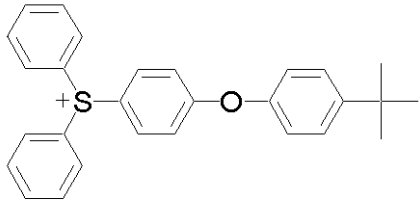
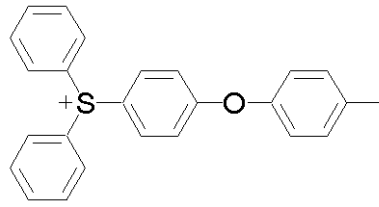
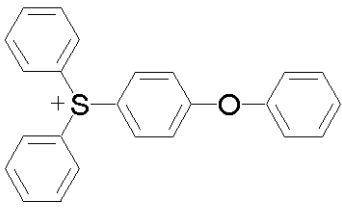
30



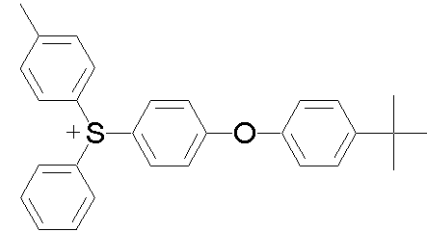
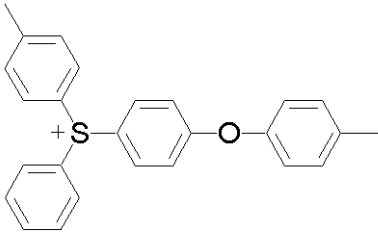
40



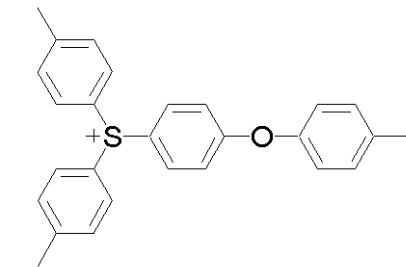
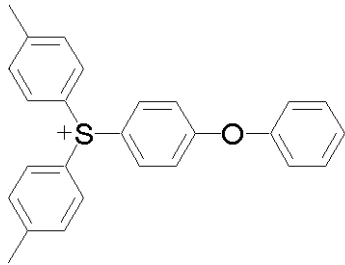
【 0 1 5 7 】



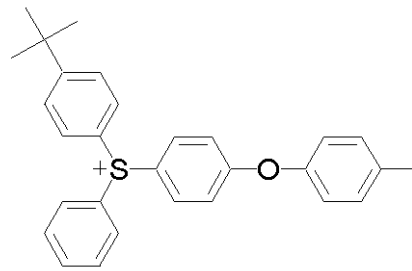
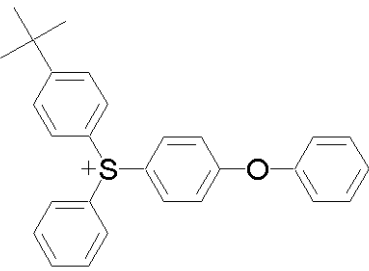
10



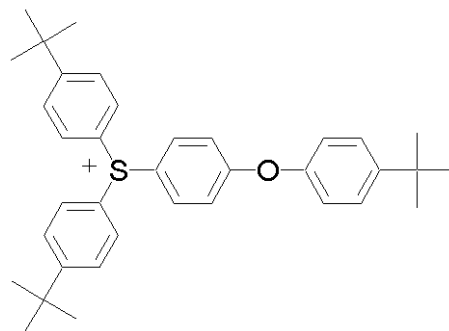
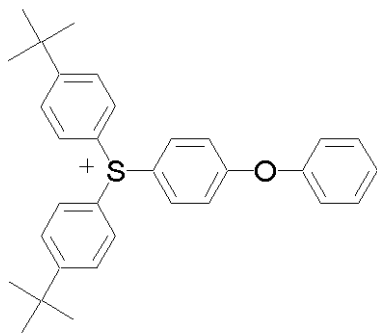
20

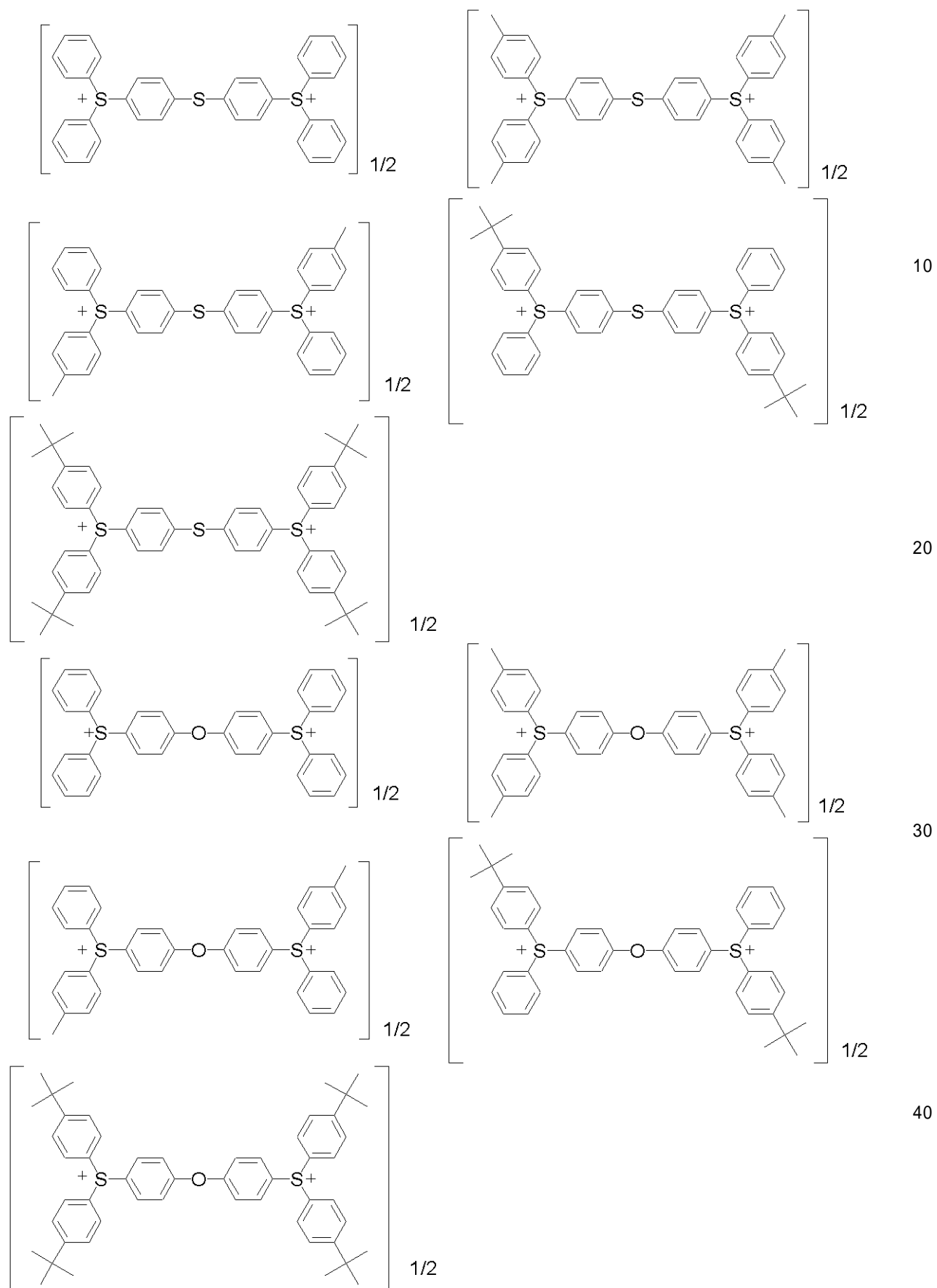


30



40

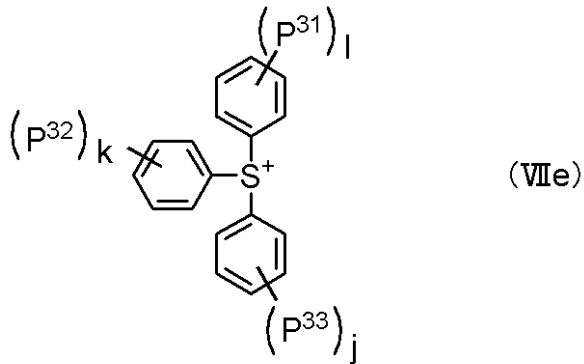




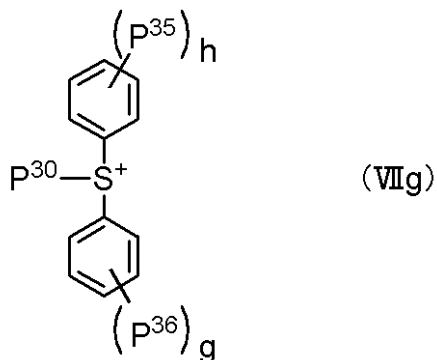
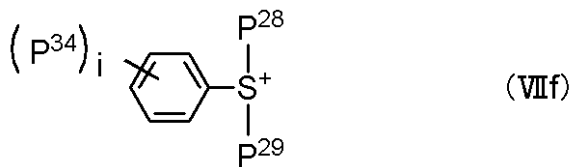
【0159】

A⁺としては、式(VIIe)、式(VII f)又は式(VII g)で表されるカチオンである場合が好ましい。

【 0 1 6 0 】



10



20

【 0 1 6 1 】

[式 (VII e) ~ (VII g) 中、 $P^{28} \sim P^{30}$ は、互いに独立に、直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表すか又はフェニル基以外の炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基を表す。 $P^{28} \sim P^{30}$ 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、 $P^{28} \sim P^{30}$ が環式炭化水素基の場合には、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。

30

$P^{31} \sim P^{36}$ は、互いに独立に、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す。

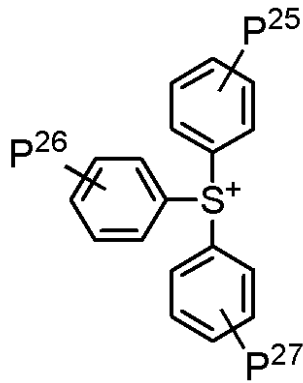
1、k、j、i、h 及び g は、互いに独立に、0 ~ 5 の整数を表す。]

【 0 1 6 2 】

さらに A^+ が、式 (VII h) で表されるカチオンである場合がさらに好ましい。

40

【 0 1 6 3 】



(VIIh)

10

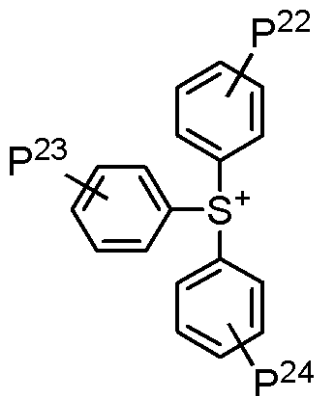
【0164】

[式(VIIh)中、 $P^{25} \sim P^{27}$ 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。]

【0165】

さらに A^+ が、式(VIIi)で表されるカチオンである場合が好ましい。

【0166】



(VIIi)

20

【0167】

[式(VIIi)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。]

30

【0168】

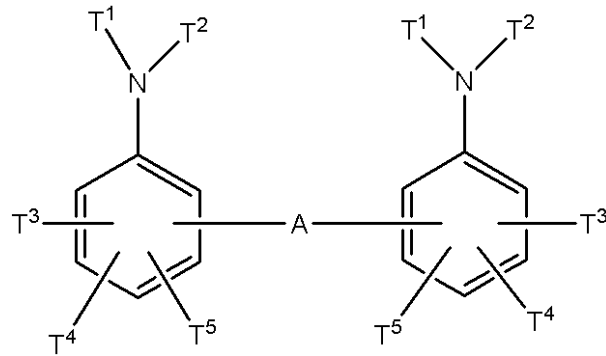
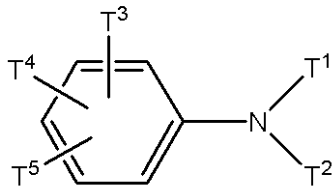
このような酸発生剤をレジスト組成物として用いる場合、酸発生剤は単独で用いても複数種を同時に用いてもよい。

【0169】

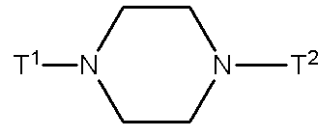
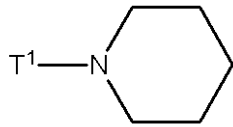
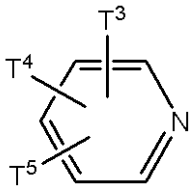
また、本発明の化学増幅型レジスト組成物は、化学増幅型レジスト組成物用樹脂及び酸発生剤とともに、塩基性化合物、好ましくは、塩基性含窒素有機化合物、とりわけ好ましくはアミン又はアンモニウム塩を含有させたものが好ましい。塩基性化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化、露光後加熱処理時の過剰な酸の拡散による性能劣化を防止することができる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で表されるようなものが挙げられる。

40

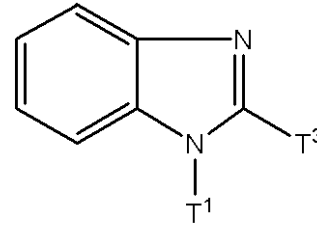
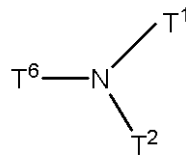
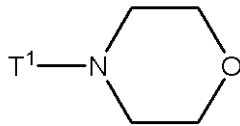
【0170】



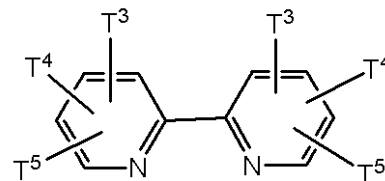
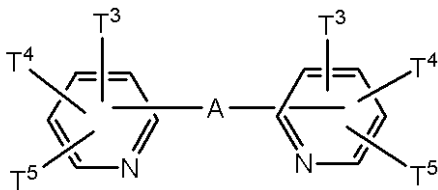
10



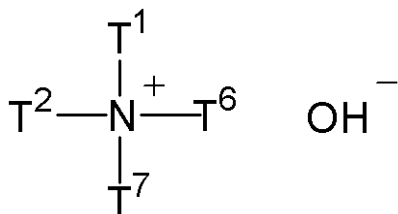
20



30



【 0 1 7 1 】



40

(XII)

【 0 1 7 2 】

[式(XII)中、 T^1 、 T^2 及び T^7 は、互いに独立に、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。該アルキル基の水素原子、シクロアルキル基の水素原子又はアリール基の水素原子は、互いに独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基の水素原子は、炭素数1～4のアルキル

50

基で置換されていてもよい。]

【0173】

該アルキル基は、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキル基は、炭素数5～10程度が好ましく、該アリール基は、炭素数6～10程度が好ましい。

【0174】

T³、T⁴及びT⁵は、互いに独立に、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。該アルキル基の水素原子、シクロアルキル基の水素原子、アリール基の水素原子、又はアルコキシ基の水素原子は、互いに独立に、水酸基、アミノ基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基の水素原子は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキル基は、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキル基は、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシ基は、炭素数1～6程度が好ましい。

10

【0175】

T⁶は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。該アルキル基の水素原子又はシクロアルキル基の水素原子は、互いに独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基の水素原子は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキル基は、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキル基は、炭素数5～10程度が好ましい。

20

【0176】

A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。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。

また、T¹～T⁷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。

【0177】

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-ピリジルスルフィド)エタン、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

30

40

50

実施例及び比較例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり質量基準である。

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。

また、化合物の構造は、NMR（日本電子製GX-270型又はEX-270型）、質量分析（LCはAgilent製1100型、MASSはAgilent製LC/MSD型又はLC/MSD TOF型）で確認した。

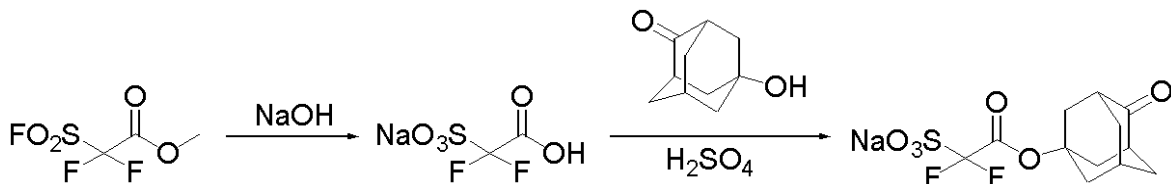
【0187】

酸発生剤合成例1：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サルホナート（酸発生剤B1）の合成

(1) ジフルオロオ（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5.0部（純度62.6%）、4-オキソ-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、tert-ブチルメチルエーテルで洗浄し、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 ナトリウム塩を5.5部得た。¹H-NMRによる純度分析の結果、純度35.6%であった。

【0188】



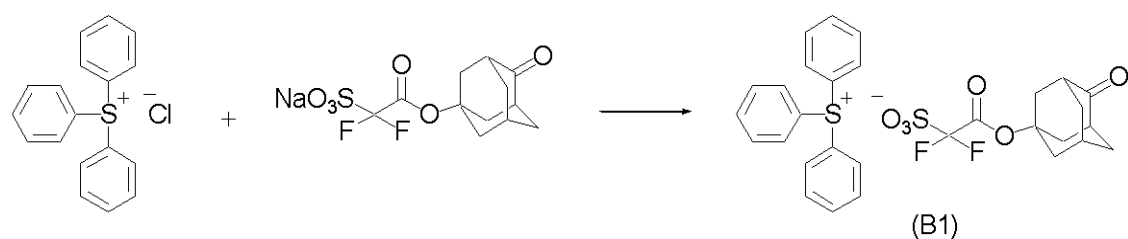
【0189】

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）1.84（d, 2H, J = 13.0 Hz）；2.00（d, 2H, J = 11.9 Hz）；2.29 - 2.32（m, 7H）；2.54（s, 2H）

【0190】

(3) 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（純度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24部でリパルプ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サルホナート（B1）を1.7部得た。

【0191】



【0192】

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）

10

20

30

40

50

m) 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)

【0193】

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 B2) の合成

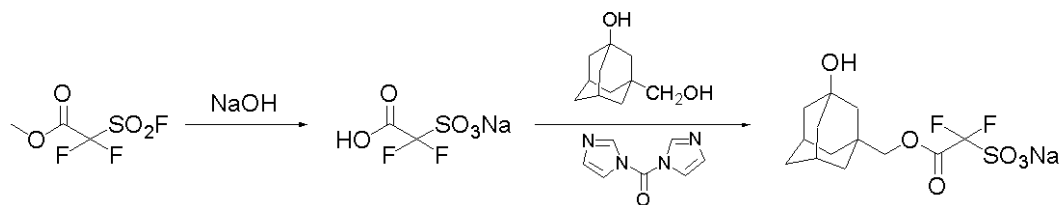
10

(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。

20

【0194】

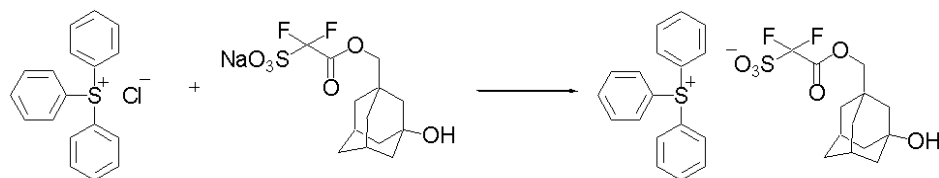


【0195】

(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 (B2) を0.2部得た。

30

【0196】



40

(B2)

【0197】

B2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) 1.38 - 1.51 (m, 12H); 2.07 (s, 2H); 3.85 (s, 2H); 4.41 (s, 1H); 7.75 - 7.89 (m, 15H)

B2のMS (ESI (+) Spectrum): M + 263.07 (C₁₈H₁₅S⁺ = 263.09)

MS (ESI (-) Spectrum): M - 339.10 (C₁₃H₁₇F₂O₆S⁻ = 339.10)

50

39.07)

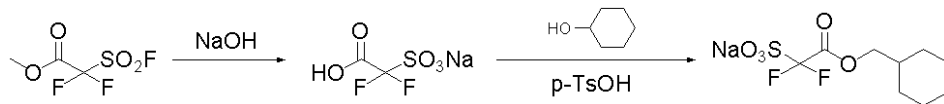
【0198】

酸発生剤合成例3：トリフェニルスルホニウム（1-シクロヘキシ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B4）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2.5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158.4部得た（無機塩含有、純度65.1%）。

（2）ジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩50.0部（純度65.1%）、シクロヘキシルメタノール18.76部、ジクロロエタン377部を仕込み、p-トルエンスルホン酸31.26部を加え、6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、n-ヘプタン200部添加し、リバルブ後、濾過した。残渣にアセトニトリル200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-シクロヘキシルメチルエステルナトリウム塩を39.03部得た。

【0199】



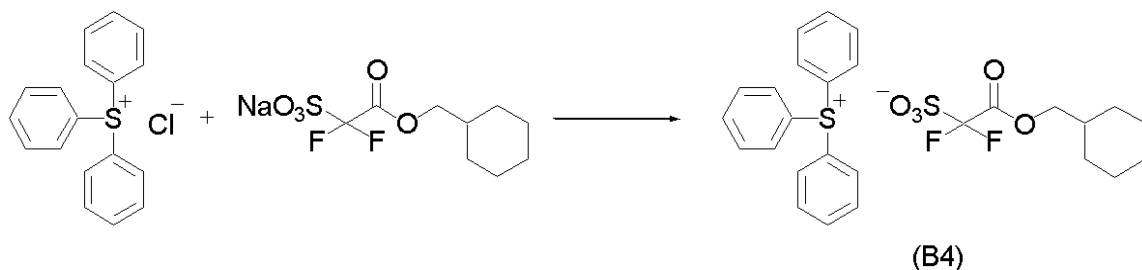
【0200】

$^1\text{H-NMR}$ (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) 0.90 - 1.27 (m, 5H); 1.58 - 1.71 (m, 6H); 4.02 (d, 2H)

【0201】

（3）上記（2）で得られたジフルオロスルホ酢酸-1-シクロヘキシルメチルエステルナトリウム塩39.03部を仕込み、イオン交換水195.2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39.64部、イオン交換水196.4部溶液を添加し、アセトニトリル500部添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム250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200部、でリバルブすることにより、白色固体としてトリフェニルスルホニウム（1-シクロヘキシルメトキシカルボニル）ジフルオロメタンスルホナートジフルオロメタンスルホナート（B4）を40.16部得た。

【0202】



【0203】

$^1\text{H-NMR}$ (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 - 1.28 (m, 5H); 1.56 - 1.71 (m, 6H); 4.01 (d, 2H); 7.75 - 7.90 (m, 15H)

MS (ESI(+)) Spectrum)：M+ 263.1 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263.09$)

MS (ESI(-)) Spectrum)：M- 271.1 ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 271.05$)

10

20

30

40

50

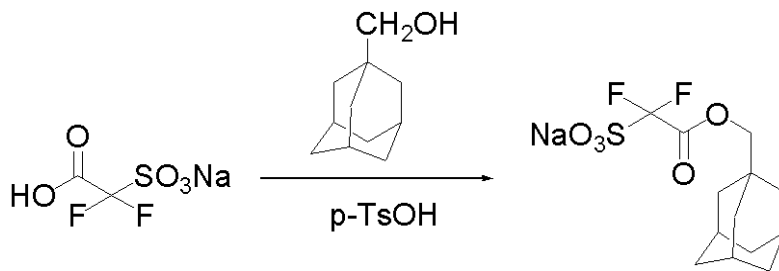
【0204】

酸発生剤合成例4：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B5）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63.5%）。

(2) 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-トルエンサルホン酸（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、リバルブ後、濾過した。残渣にアセトニトリル250部添加撹拌後ろ過し、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。

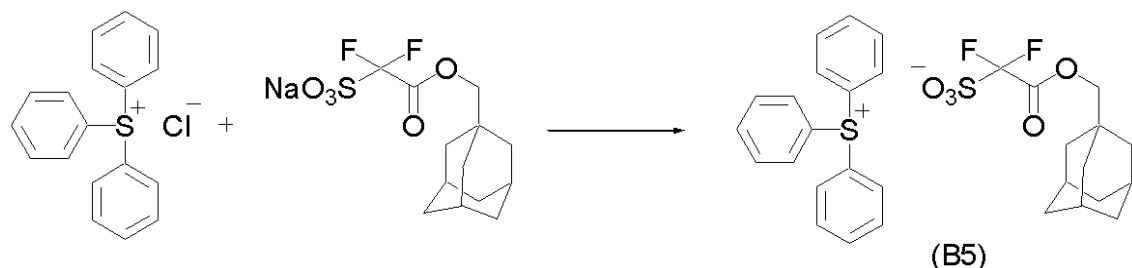
【0205】



【0206】

(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時間撹拌後、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部添加撹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（B5）を39.7部得た。

【0207】



【0208】

$^1\text{H-NMR}$ (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) 1.52 (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 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263.09$)

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

10

20

30

40

50

【0209】

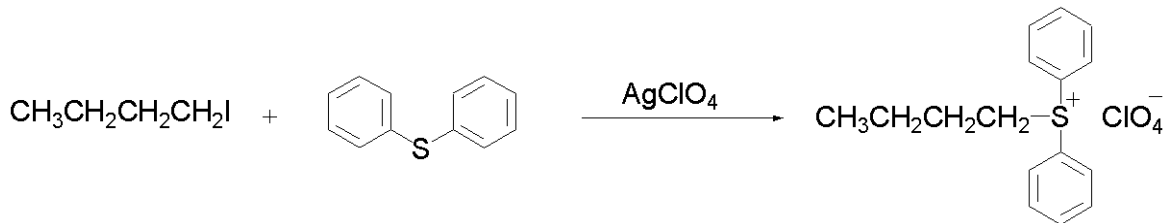
酸発生剤合成例5：n-ブチルジフェニルスルホニウム 1-アダマンチルメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート(酸発生剤B6)の合成

【0210】

(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。

10

【0211】



【0212】

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, 4H)

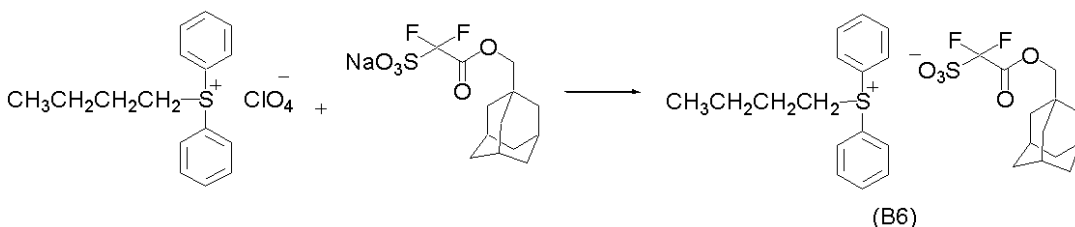
20

【0213】

(2) 酸発生剤B5の酸発生剤合成例(酸発生剤合成例4)(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(B6)を2.89部得た。

30

【0214】



40

【0215】

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); 1.42-1.67(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(C₁₆H₁₉S⁺=243.12)

MS(ESI(-))Spectrum)：M- 323.10(C₁₃H₁₇F₂O₅S⁻=323.08)

50

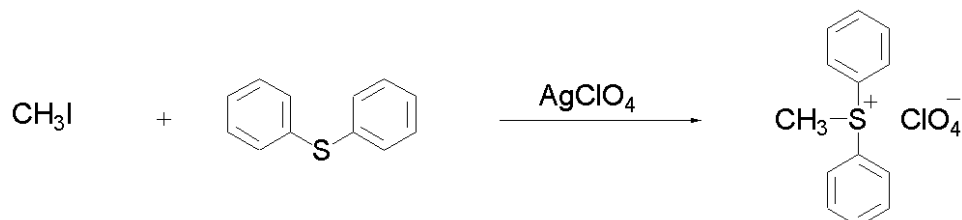
【0216】

酸発生剤合成例6：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B7）の合成

【0217】

(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時間撹拌した。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部を添加撹拌し、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9.38部得た。

【0218】



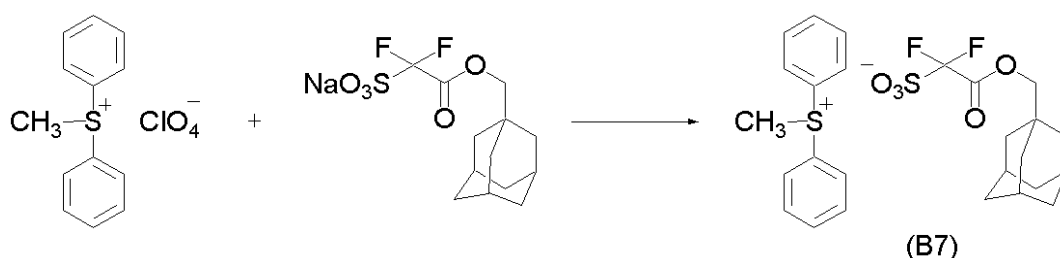
【0219】

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

【0220】

(4) 酸発生剤B5の酸発生剤合成例(酸発生剤合成例4)(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時間撹拌後、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、撹拌後、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(B7)を7.81部得た。

【0221】



【0222】

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)

【0223】

酸発生剤合成例7：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

10

20

30

40

50

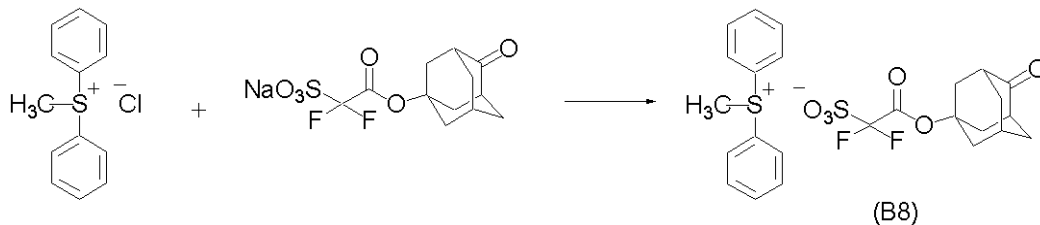
キシカルボニルジフルオロメタンスルホナート（酸発生剤 B 8）の合成

【0224】

(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 - 4 - オキソ - 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（B 8）を 1.6 部得た。

10

【0225】



【0226】

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)

20

【0227】

酸発生剤合成例 8: 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スルホナート（酸発生剤 B 9）の合成

【0228】

(1) 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 を 8.22 部得た。

30

【0229】



【0230】

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

40

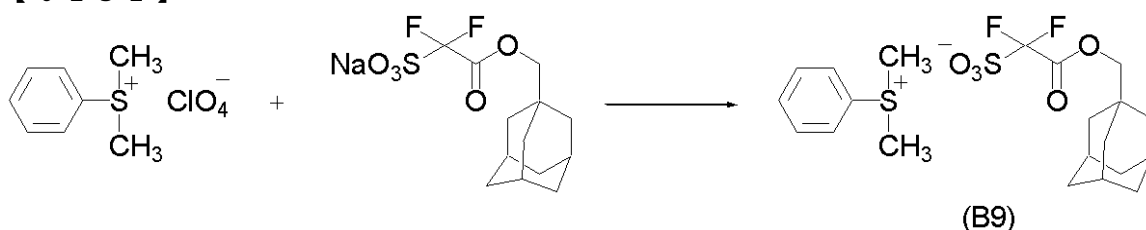
【0231】

(2) 酸発生剤 B 5 の酸発生剤合成例（酸発生剤合成例 4）(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 5.98 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、

50

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スルホナート (B9) を 5.38 部得た。

【0232】



【0233】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキッド - 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 ($C_8H_{11}S^+ = 139.06$)

MS (ESI (-) Spectrum) : M^- 323.0 ($C_{13}H_{17}F_2O_5S^- = 323.08$)

【0234】

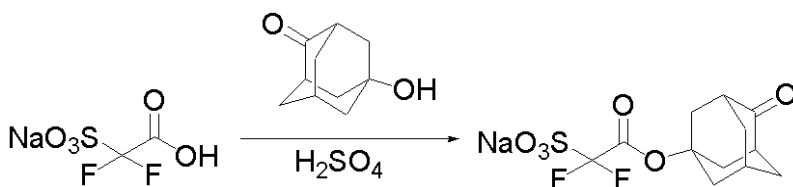
酸発生剤合成例9 : 酸発生剤 B10 の合成

【0235】

(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%)。

(2) (1) 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-オキソ-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-オキソ-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 57.6% であった。

【0236】



【0237】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキッド - 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)

【0238】

(2) 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 4.3 部 (含有量 57.6%) を仕込みクロロホルム 43.0 部を添加した。この懸濁溶液に、スルホニウム塩 (B11) 2.2 部、イオン交換水 11.7 部を添加した。15 時間攪拌後分液し、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 15.0 部添加攪拌後デカンテーションした。残渣を乾燥することにより、白色固体として化合物 B10 を 2.3 部得た。

【0239】

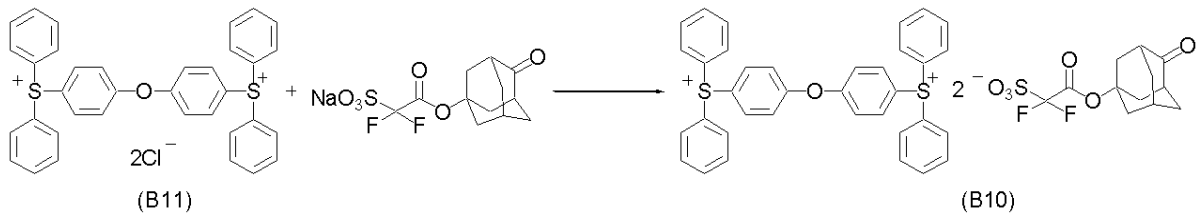
10

20

30

40

50



【 0 2 4 0 】

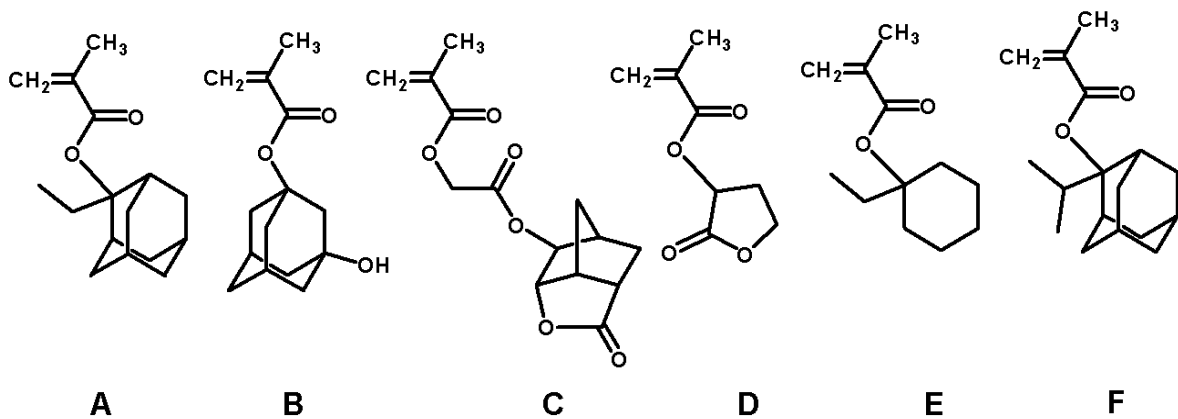
$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド - d_6): (ppm) 1.82 (d, 2H); 1.98 (d, 2H); 2.27 - 2.35 (m, 7H); 2.51 (s, 2H); 7.52 (d, 4H); 7.74 - 7.89 (m, 20H); 7.91 (d, 4H)

10

【 0 2 4 1 】

本実施例に用いたモノマーは、下記の通りである。以下、特に断らない場合は、部は重量部を表す。

【 0 2 4 2 】



20

【 0 2 4 3 】

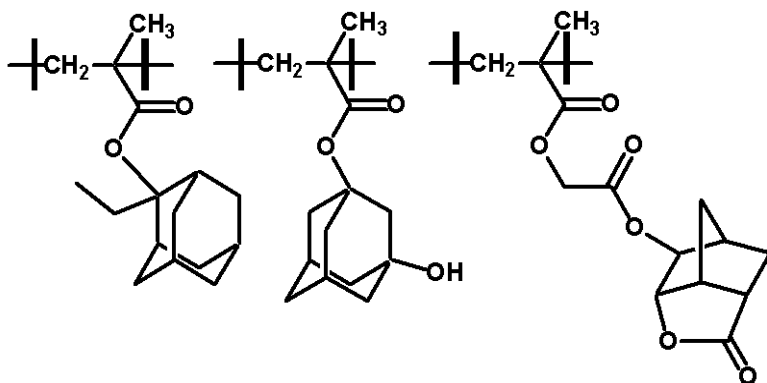
合成例 1

〔樹脂 A 1 の合成〕

モノマー A を 13.50 g、モノマー B を 3.53 g、モノマー C を 18.66 g 仕込み (モル比 40 : 11 : 49)、全モノマー量の 1.5 重量倍のジオキサ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とアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対してそれぞれ 1 mol%、3 mol% 添加し、74 で約 5 時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水の混合溶媒に注いで沈殿させる動作を 3 回行うことで精製し、重量平均分子量が約 9200 の共重合体を収率 80% で得た。この共重合体は、次式の各構造単位を有するものであり、これを樹脂 A 1 とする。

30

【 0 2 4 4 】



40

【 0 2 4 5 】

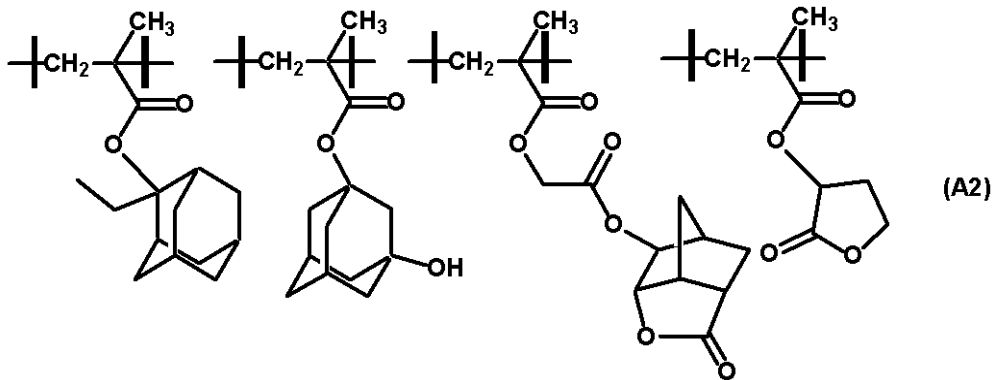
合成例 2

〔樹脂 A 2 の合成〕

50

モノマー-Aを15.00g、モノマー-Bを4.89g、モノマー-Cを11.12g、モノマー-Dを8.81g仕込み(モル比35:12:23:30)、全モノマー量の1.5重量倍のジオキサ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とアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を全モノマー量に対してそれぞれ1mol%、3mol%添加し、77で約5時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水の混合溶媒に注いで沈殿させる動作を3回行うことで精製し、重量平均分子量が約8100の共重合体を収率78%で得た。この共重合体は、次式の各構造単位を有するものであり、これを樹脂A2とする。

【0246】



10

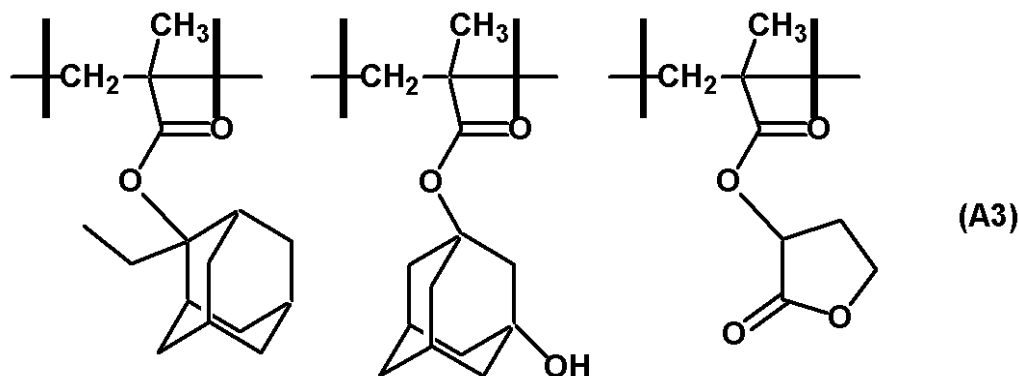
【0247】

合成例3

〔樹脂A3の合成〕

モノマー-Aを30.00g、モノマー-Bを14.27g、モノマー-Dを10.28g仕込み(モル比50:25:25)、全モノマー量の2.6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2mol%添加し、87で約6時間加熱した。その後、反応液を、大量のメタノールと水の混合溶媒に注いで沈殿させる動作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9400の共重合体を収率47%で得た。この共重合体は、次式の各構造単位を有するものであり、これを樹脂A3とする。

【0248】



20

30

40

【0249】

合成例4

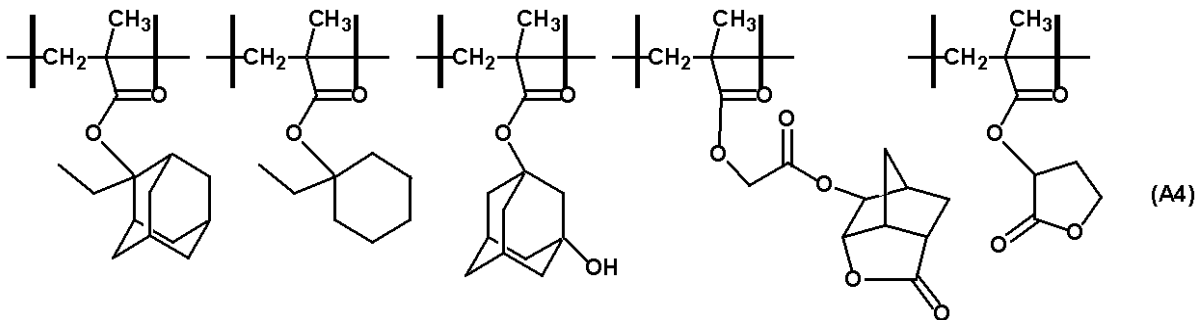
〔樹脂A4の合成〕

温度計、還流管を装着した4つ口フラスコに1,4-ジオキサン77.24部を仕込み、窒素ガスで30分間バブリングを行った。窒素シール下で74まで昇温した後、上記の図で示されるモノマー-A 45.00部、E 8.37部、モノマー-B 10.07部、C 50.78部、モノマー-D 14.51部、アゾビスイソブチロニトリル0.88部、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3.97部、1,4-ジオキサン115.86部を混合した溶液を、74を保ったまま2時間かけて滴下した。滴下終了後7

50

4 で5時間保温した。冷却後、1,4-ジオキサン141.61部で希釈し、その反応液をメタノール1339部、イオン交換水335部の混合液中へ攪拌しながら注ぎ、析出した樹脂を濾取した。濾物をメタノール837部の液に投入し攪拌後濾過を行った。得られた濾過物を同様の液に投入、攪拌、濾過の操作を、更に2回行った。その後減圧乾燥を行い96.4部の樹脂を得た。この樹脂をA4とする。収率：75%、Mw：8924、Mw/Mn：1.87。

【0250】



10

【0251】

合成例5

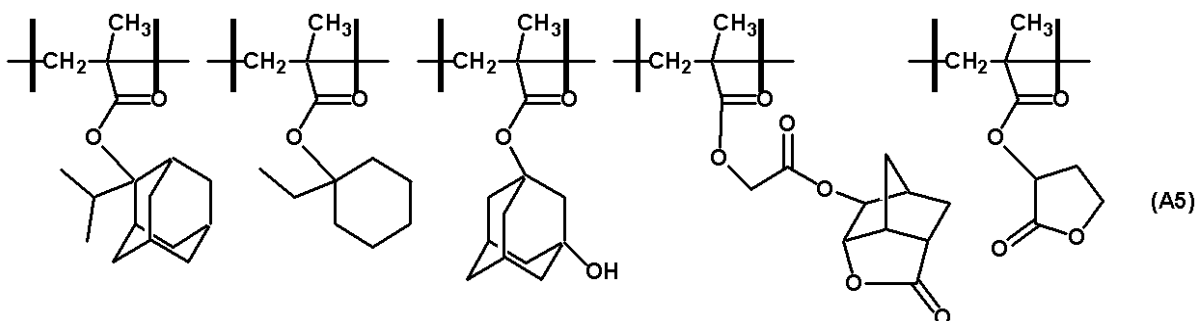
〔樹脂A5の合成〕

温度計、還流管を装着した4つ口フラスコに1,4-ジオキサン83.33部を仕込み、窒素ガスで30分間バブリングを行った。窒素シール下で74℃まで昇温した後、上記の図で示されるモノマーE 16.83部、F 45.00部、モノマーB 8.68部、C 36.05部、モノマーD 32.31部、アゾビスイソブチロニトリル1.01部、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4.56部、1,4-ジオキサン124.99部を混合した溶液を、74℃を保ったまま2時間かけて滴下した。滴下終了後74℃で5時間保温した。冷却後、1,4-ジオキサン152.76部で希釈し、その反応液をメタノール1444部、イオン交換水361部の混合液中へ攪拌しながら注ぎ、析出した樹脂を濾取した。濾物をメタノール903部の液に投入し攪拌後濾過を行った。得られた濾過物を同様の液に投入、攪拌、濾過の操作を、更に2回行った。その後減圧乾燥を行い97.9部の樹脂を得た。この樹脂をA5とする。収率：71%、Mw：7830、Mw/Mn：1.80。

20

30

【0252】



40

【0253】

合成例6

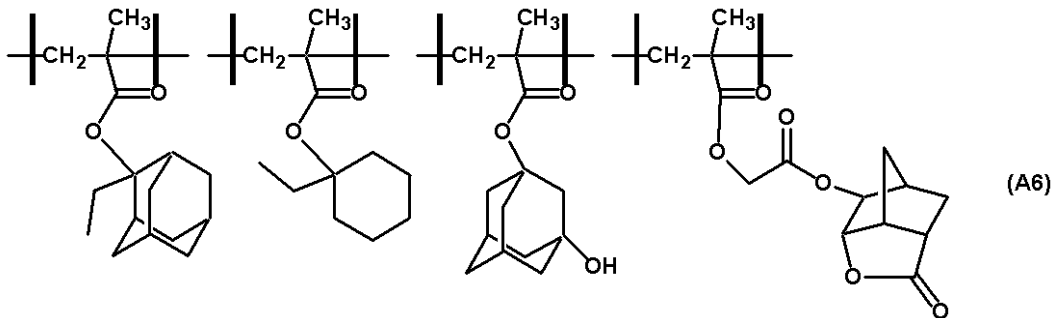
〔樹脂A6の合成〕

温度計、還流管を装着した4つ口フラスコに1,4-ジオキサン82.87部を仕込み、窒素ガスで30分間バブリングを行った。窒素シール下で74℃まで昇温した後、上記の図で示されるモノマーA 45.00部、E 8.37部、モノマーB 10.07部、C 74.68部、アゾビスイソブチロニトリル0.88部、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3.97部、1,4-ジオキサン124.31部を混合した溶液を、74℃を保ったまま2時間かけて滴下した。滴下終了後74℃で5時間保温した。冷却

50

後、1,4-ジオキサン151.93部で希釈し、その反応液をメタノール1436部、イオン交換水359部の混合液中へ攪拌しながら注ぎ、析出した樹脂を濾取した。濾物をメタノール898部の液に投入し攪拌後濾過を行った。得られた濾過物を同様の液に投入、攪拌、濾過の操作を、更に2回行った。その後減圧乾燥を行い101.1部の樹脂を得た。この樹脂をA6とする。収率：73%、Mw：9037、Mw/Mn：1.87。

【0254】



10

【0255】

実施例1～5、参考例1～8、比較例1～2

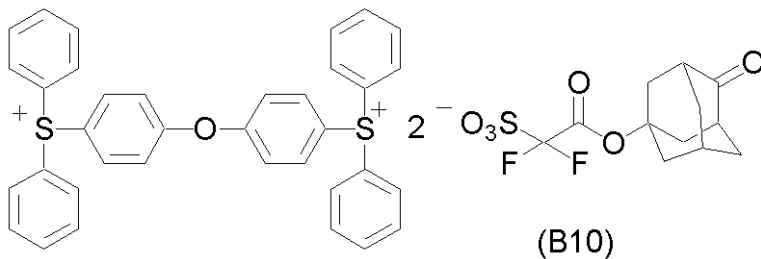
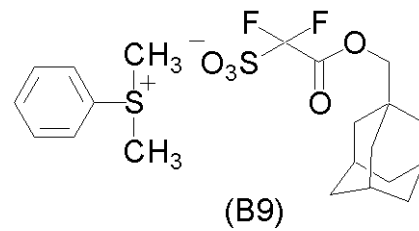
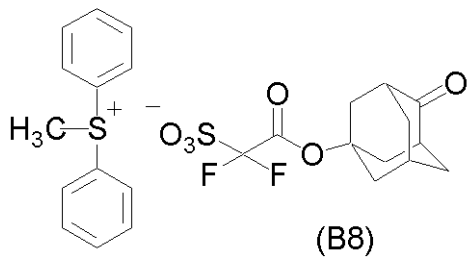
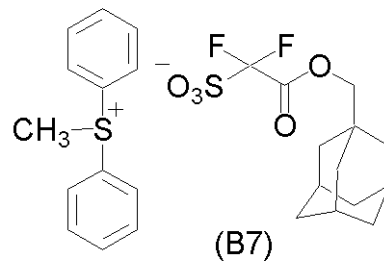
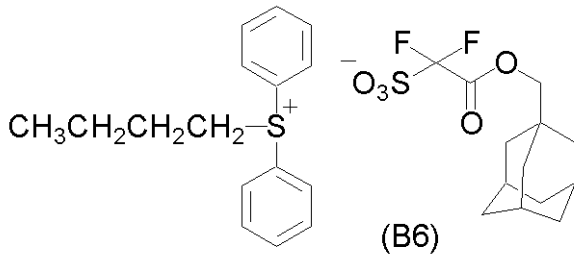
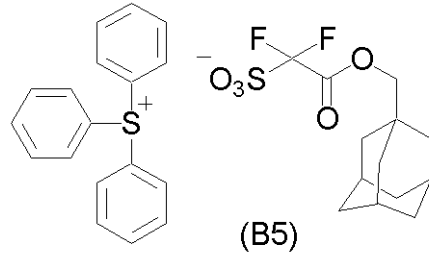
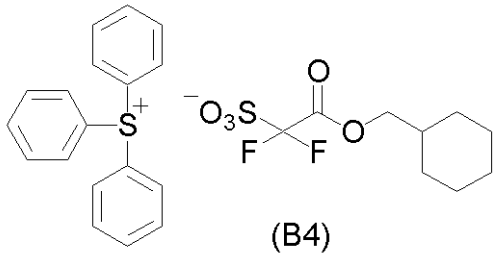
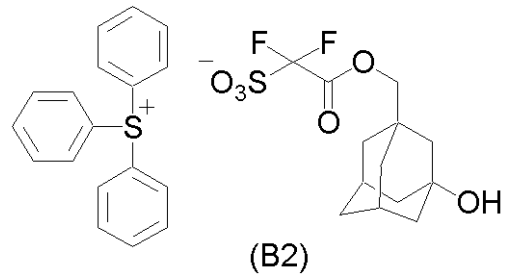
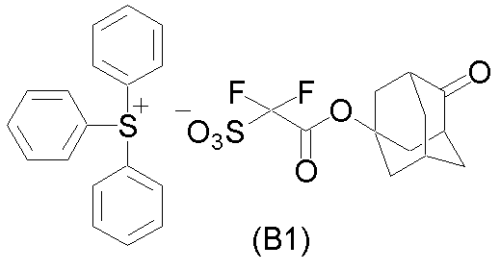
以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0256】

<酸発生剤>

【0257】

20



【 0 2 5 8 】

B 3 : (4 - メチルフェニル) ジ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

【 0 2 5 9 】

< 樹脂 >

種類は、表 1 に記載 : 計 1 0 部

< クエンチャー >

10

20

30

40

50

Q 1 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

< 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	1 4 5 部
2 - ヘプタノン	2 0 . 0 部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2 0 . 0 部
- ブチロラクトン	3 . 5 部

【 0 2 6 0 】

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-29”を塗布して205、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0.15μm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〔FPA5000-AS3; (株)キャノン製、NA=0.75 2/3Annular〕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。

10

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的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。

20

【 0 2 6 1 】

実効感度：100nm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。

【 0 2 6 2 】

〔表1〕

30

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	PB/PEB
参考例 1	A1/10部	B1/0.50部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
参考例 2	A2/10部	B1/0.50部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
参考例 3	A2/10部	B2/0.51部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
実施例 1	A2/10部	B4/0.46部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
実施例 2	A2/10部	B5/0.50部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
実施例 3	A2/10部	B6/0.53部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
実施例 4	A2/10部	B7/0.55部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
参考例 4	A2/10部	B8/0.55部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
実施例 5	A2/10部	B9/0.90部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
参考例 5	A2/10部	B10/0.75部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
参考例 6	A4/10部	B1/0.50部	Q1/0.065部	Y1	100 / 95
参考例 7	A5/10部	B1/0.50部	Q1/0.065部	Y1	100 / 90
参考例 8	A6/10部	B1/0.50部	Q1/0.065部	Y1	100 / 95
比較例 1	A3/10部	B1/0.50部	Q1/0.065部	Y1	100 /105
比較例 2	A2/10部	B3/0.49部	Q1/0.065部	Y1	100 /105

40

【 0 2 6 3 】

50

〔表 2〕

例 No.	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (nm)	
参考例 1	2.9	9.0	
参考例 2	3.2	9.0	
参考例 3	3.9	9.0	
実施例 1	2.6	9.0	
実施例 2	2.9	9.0	10
実施例 3	2.5	9.0	
実施例 4	2.2	9.0	
参考例 4	2.8	9.0	
実施例 5	2.8	9.0	
参考例 5	3.7	9.0	
参考例 6	4.2	9.0	
参考例 7	3.9	9.0	
参考例 8	4.1	9.0	
比較例 1	6.1	9.5	20
比較例 2	2.9	9.5	

【産業上の利用可能性】

【0264】

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、優れた解像度を示すため、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィ並びにArF液浸露光リソグラフィ等に好適な化学増幅型ポジ型レジスト組成物として用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 枝松 邦茂
大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2005-352466(JP,A)
特開2006-257078(JP,A)
特開2006-306856(JP,A)
特開2005-331918(JP,A)
特開2002-193895(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004 - 7/18