

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3980124号
(P3980124)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月6日(2007.7.6)

(51) Int.C1.

F 1

C07D 309/10 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)C07D 309/10
G03F 7/004 503A

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-198954

(22) 出願日

平成9年7月24日(1997.7.24)

(65) 公開番号

特開平11-35573

(43) 公開日

平成11年2月9日(1999.2.9)

審査請求日

平成15年10月23日(2003.10.23)

(73) 特許権者 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(73) 特許権者 394004860

ダイトーヶミックス株式会社

大阪府大阪市鶴見区茨田大宮三丁目1番7号

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明

(74) 代理人 100095153

弁理士 水口 崇敏

(72) 発明者 佐藤 和史

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

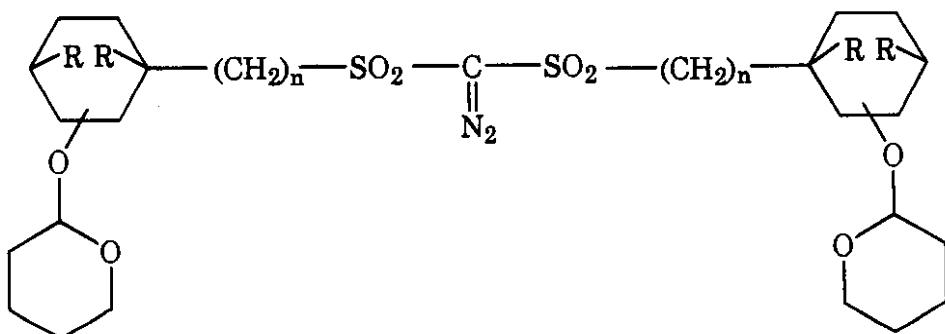
(54) 【発明の名称】新規ビススルホニルジアゾメタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式

【化 1】



10

(式中の R はそれぞれ水素原子であるか、又は同一環内の 2 個の R でジメチルメチレン基を形成する基であり、n は 0 又は 1 である)
で表わされるビススルホニルジアゾメタン。

20

【請求項 2】

一般式中のRが水素原子である請求項1記載のビススルホニルジアゾメタン。

【請求項 3】

一般式中の同一環内にある2個のRがそれぞれジメチルメチレン基を形成する基である請求項1記載のビススルホニルジアゾメタン。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は化学增幅型レジストの酸発生剤として好適な新規ビススルホニルジアゾメタン化合物に関するものである。 10

【0002】**【従来の技術】**

近年、半導体素子や液晶素子などの製造においては、化学增幅型レジスト組成物が使用されるようになってきた。この化学增幅型レジスト組成物は、放射線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、放射線の照射により酸を発生する化合物すなわち酸発生剤の使用量が少なくてよいという利点を有している。

【0003】

この化学增幅型レジストにはポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、これらは、一般に、酸発生剤と、発生する酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分とを基本成分としている。 20

【0004】

前記ポジ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常tert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基などの溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレンなどが用いられており、一方、ネガ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常上記溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシスチレン、あるいはポリヒドロキシスチレンやノボラック樹脂などの樹脂成分に、メラミン樹脂や尿素樹脂などの酸架橋性物質を組み合わせたものが用いられている。

【0005】

ところで、このような酸発生剤として、ある種のジアゾメタン化合物が用いられているが（特開平3-103854号公報、特開平4-210960号公報、特開平4-217249号公報）、これらを用いたレジスト組成物は、露光部と未露光部のコントラストに劣るため、残膜率が低くなるという欠点がある。 30

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、従来のジアゾメタン化合物がもつ欠点を克服し、化学增幅型レジストの酸発生剤として用いた場合、露光部と未露光部のコントラストに優れ、高残膜率を示す新規なビススルホニルジアゾメタンを提供することを目的としてなされたものである。

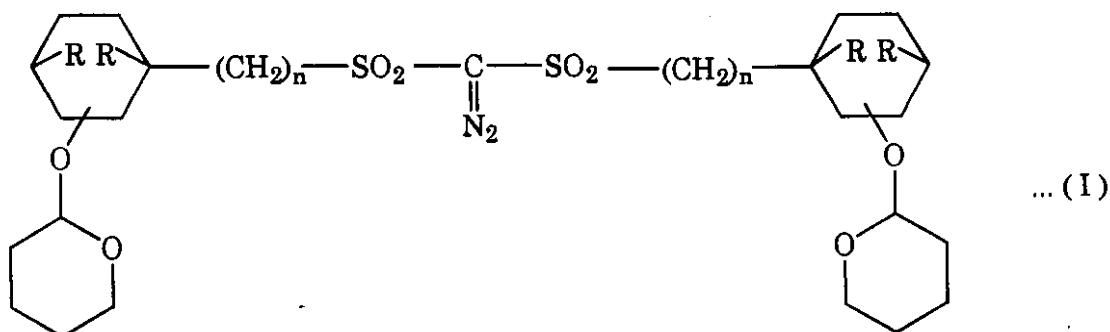
【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、化学增幅型レジストの酸発生剤として用いたときに、露光部と未露光部のコントラストに優れ、高残膜率を示す新規なビススルホニルジアゾメタン化合物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、2個のテトラヒドロピラニルオキシ基置換脂環式基をもつ化合物が、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。 40

【0008】

すなわち、本発明は、一般式

【化2】



(式中の R はそれぞれ水素原子であるか、又は同一環内の 2 個の R でジメチルメチレン基を形成する基であり、n は 0 又は 1 である)

で表わされるビススルホニルジアゾメタンを提供するものである。

【0009】

この一般式 (I) 中の脂環式基は、2 個の R が水素原子の場合はシクロヘキシル基であり、2 個の R が一緒になってジメチルメチレン基を形成している場合は、7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプチル基である。

この脂環式基に結合しているテトラヒドロピラニルオキシ基は、2 位置、3 位置、4 位置のいずれの位置に結合していてもよい。

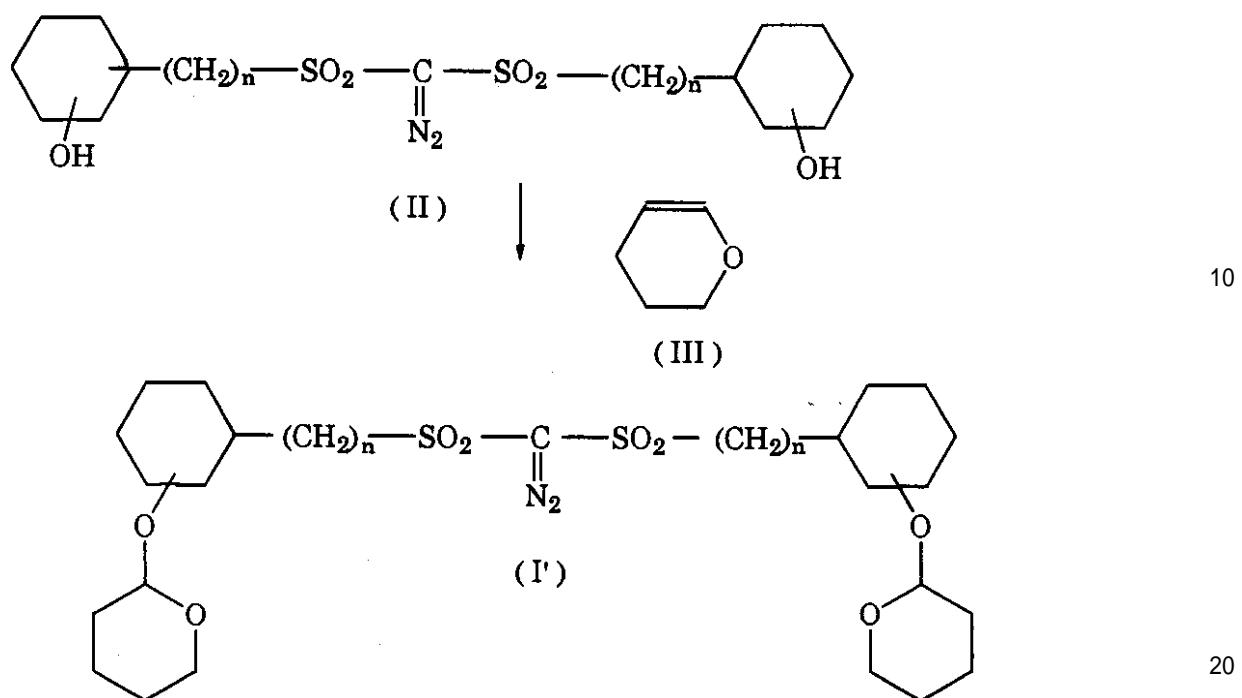
【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の化合物の中で前記一般式 (I) 中の R が水素原子であるもの、すなわち脂環式基がシクロヘキシル基である場合は、例えば次に示す反応式に従い、ビス(ヒドロキシシクロヘキシル)スルホニルジアゾメタン又はビス(ヒドロキシシクロヘキシルメチル)スルホニルジアゾメタン (II) に、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (III) を反応させることにより製造することができる。

【0011】

【化3】



(式中の n は前記と同じ意味をもつ)

【0012】

この反応は、不活性溶媒例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンのような環状エーテル中、 p -トルエンスルホン酸ピリジニウムの存在下で行われる。

また、前記一般式 (I) の同一環中の 2 個の R がジメチルメチレン基を形成しているもの、すなわち 7,7-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプチル基である場合は、次の反応式に従い、対応するヒドロキシ置換脂環式メルカプタン (IV) とメチレンハライド (V) とを縮合させて対応するビス(ヒドロキシ置換脂環式チオ)メタン (VI) を形成させ、これを酸化して対応するビススルホニルメタン (VII) に変換したのち、ジアゾ化して、ビス(ヒドロキシ置換脂環式スルホニル)ジアゾメタン (VIII) を製造し、これに 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (IX) を反応させることによって得ることができる。

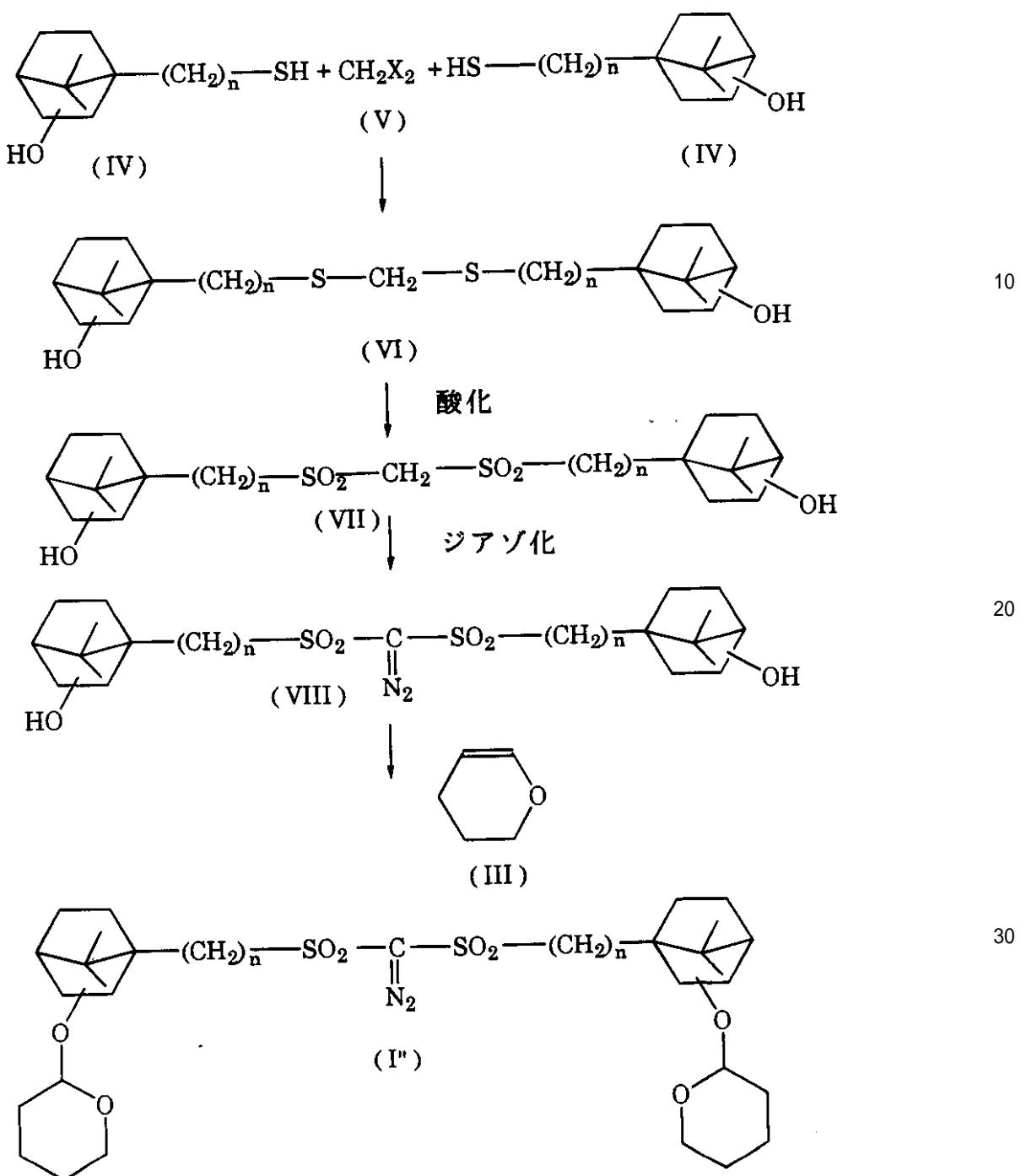
【0013】

【化4】

10

20

30



(ただし、Xはハロゲン原子、nは前記と同じ意味をもつ)

【0014】

この反応において用いるメチレンハライド(V)の例としては、メチレンクロリド、メチレンブロミド、メチレンヨージドを挙げることができる。

前記反応式においてヒドロキシ置換脂環式メルカプタン(I')とメチレンハライドとの縮合は、不活性溶媒例えはエタノール中において、水酸化カリウムのような塩基の存在下で行われる。

【0015】

次に、このようにして得たビス(ヒドロキシ置換脂環式チオ)メタン(VI)を酸化して対応するビススルホニルメタン(VII)に変換する反応は、例えはエタノールのような不活性溶媒中、タングステン酸アルカリを触媒として過酸化水素によって行うことができ

る。

【0016】

さらに、このようにして変換したビススルホニルメタン(ⅤⅠ)のジアゾ化は、例えば、エタノールのような不活性溶媒中、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムのような塩基の存在下でトシリアルジドを反応させることによって行われる。そして、最後のビス(ヒドロキシ置換脂環式スルホニル)ジアゾメタン(ⅤⅠⅠ)と3,4ジヒドロ-2Hピラン(ⅠⅠⅠ)との反応は、シクロヘキシル基の場合と同様に、pトルエンスルホン酸ピリジニウムの存在下で行われる。このようにして得た生成物は、常法に従い再結晶などの手段により精製することができる。

【0017】

このようにして得られる前記一般式(I)のビススルホニルジアゾメタン化合物は、文献未載の新規化合物であって、光の照射により酸を発生すると同時に、テトラヒドロピラニルオキシ基が発生した酸により解離する性質を有している。

【0018】

【実施例】

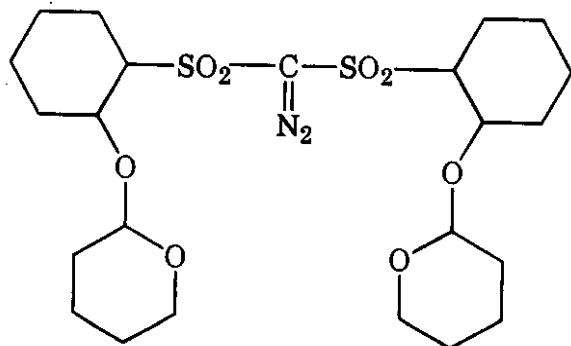
次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0019】

実施例1

ビス(2ヒドロキシシクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5g(0.014モル)と3,4ジヒドロ-2Hピラン3.5g(0.042モル)をジオキサン50gに溶かし、pトルエンスルホン酸ピリジニウム0.1gを加え、室温で40時間かきませた。次いで、水50gを加え、酢酸エチル30gで抽出後、溶媒を留去し、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィにより分解、精製することにより、式

【化5】



で表わされるビス[2(2テトラヒドロピラニル)オキシシクロヘキシルスルホニル]ジアゾメタン2.0gを得た。

このものの赤外吸収スペクトル及びプロトン核磁気共鳴スペクトルを図1及び図2に示す。

【0020】

実施例2

水酸化カリウム30g(0.53モル)をエタノール300gに溶かし、これにメルカプトイソボルネオール60g(0.32モル)を加えた。次いで、メチレンブロミド28g(0.16モル)を室温にて30分にわたって滴下した。この反応混合物をさらに50で3時間かき混ぜたのち、析出した臭化カリウムをろ別し、次いで、希塩酸で中和し、さらにメチレンクロリド500gで抽出、溶媒を留去し、ビス[2ヒドロキシ-7,7ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルチオ]メタン67gを黄色油状物として得た。

10

20

30

40

50

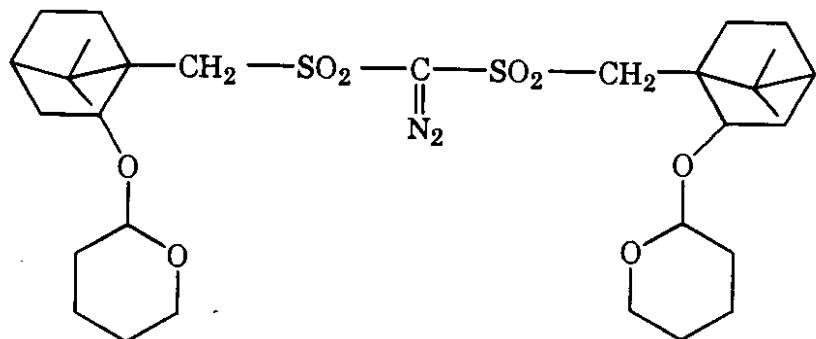
次いで、このビス〔2-ヒドロキシ-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルチオ〕メタン67g(0.17モル)をエタノール300gに溶かし、タングステン酸ナトリウム0.6gを加えた。これに、35%過酸化水素水200g(2.06モル)を45において30分にわたって滴下した。この反応混合物をさらに50で20時間かきませた。次いで、水1000gを加え、析出したビス〔2-ヒドロキシ-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル〕メタン51gを白色結晶として得た。

次に、このビス〔2-ヒドロキシ-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル〕メタン20g(0.045モル)とトシリアルアジド10g(0.051モル)をエタノール80gに溶かし、これに10%水酸化カリウム水溶液300g(0.53モル)を室温で30分にわたって滴下した。この反応混合物をさらに室温で2時間かきませた。次いで、析出した結晶をろ取し、ビス〔2-ヒドロキシ-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル〕ジアゾメタン6.5gを得た。

【0021】

このようにして得たビス〔2-ヒドロキシ-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル〕ジアゾメタン5.0g(0.011モル)と3,4-ジヒドロ-2H-ピラン2.9g(0.033モル)をジオキサン50gに溶かし、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム0.1gを加え、室温で40時間かきませた。次いで水50gを加え、酢酸エチル30gで抽出後、溶媒を留去し、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィにより分離精製することにより、式

【化6】



10

20

30

で表わされるビス〔2-[2-テトラヒドロピラニル]オキシ-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル〕ジアゾメタン1.5gを得た。

【0022】

参考例

水酸基の水素原子の39モル%がtert-ブチルオキシカルボニル基で置換された重量平均分子量10,000のポリヒドロキシスチレンと水酸基の水素原子の39モル%がエトキシエチル基で置換された重量平均分子量10,000のポリヒドロキシスチレンとを重量比3:7の割合で含む樹脂混合物100重量部に、酸発生剤として実施例1で得たビス〔2-(2-テトラヒドロピラニル)オキシシクロヘキシルスルホニル〕ジアゾメタン7重量部又は実施例2で得たビス〔2-[2-テトラヒドロピラニル]オキシ-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル〕ジアゾメタン7重量部とトリエチルアミン0.3重量部とサリチル酸0.2重量部を配合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート490重量部に溶解し、この溶液を孔径0.2μmのメンプランフィルターを通してろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

次に、このポジ型レジスト組成物について以下に示す方法で物性を求め、その結果を表1

40

50

に示す。

なお、比較のために、公知の酸発生剤であるビス(シクロヘキシリスルホニル)ジアゾメタン5重量部を用いたポジ型レジスト組成物についての物性を求め、その結果を表1に併記した。

【0023】

(1) 感度：

試料をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90、90秒間乾燥して膜厚0.7μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置N S R - 2 0 0 5 E X 8 A(ニコン社製)を用いて、1mJ/cm²ずつドーズ量を加え露光したのち、110、90秒間のP E B(P O S T E X P O S U R E B A K E)を行い、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23にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感じ度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定した。10

【0024】

(2) 解像性：

上記(1)と同様な操作を行い、0.25μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像度を示した。

【0025】

(3) レジストパターン形状：

上記(1)と同様な操作を行い、0.25μmの矩形のレジストパターンが得られた場合を、レジストパタントップがやや細いパターンとなったり、波打ったレジストパターンとなった場合を×として評価した。20

【0026】

(4) 引き置き経時安定性：

上記(1)において、露光までの操作を行ったのち、60分間放置したあと、同様にP E B処理、現像を行い、0.25μmのレジストパターンの断面形状をS E M(走査型電子顕微鏡)写真により観察し、0.25μmのラインアンドスペースが1:1に形成されたものを5、ライン幅(レジストパターン幅)が0.25μmより広くなり、スペース幅が0.25μmより狭くなったものを3、解像しないものを1とし、それぞれの中間を4,2として評価した。30

【0027】

(5) 残膜率：

上記(1)と同様な操作を行い、未露光部の残膜率を現像前膜厚に対する現像後膜厚の割合として求めた。

【0028】

【表1】

No.	酸発生剤	感度 (mJ/cm ²)	解像性 (μm)	レジストパターン 形状	引置経時 安定性	残膜率 (%)
1	実施例1	23	0.21	○	4	98
2	実施例2	25	0.22	○	4	98
3	ビス(シクロヘキシリスルホニル) ジアゾメタン	15	0.21	○	4	96

【0029】

【発明の効果】

本発明化合物は新規化合物であって、これを化学增幅型レジストの酸発生剤として用いる50

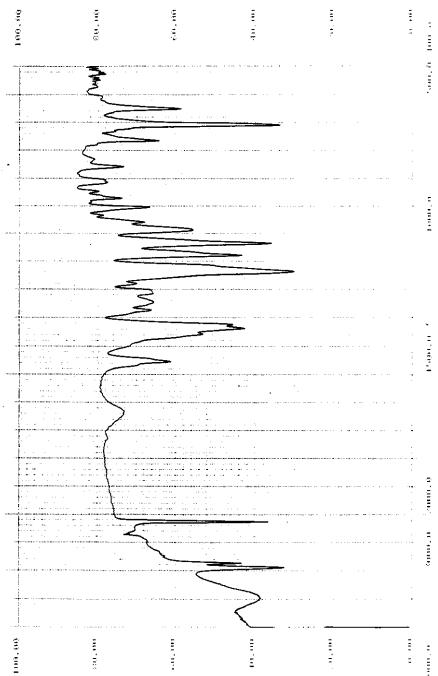
と、露光部と未露光部のコントラストに優れるため、残膜率が高くプロファイル形状の優れたパターンを与える。

【図面の簡単な説明】

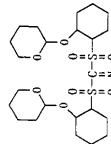
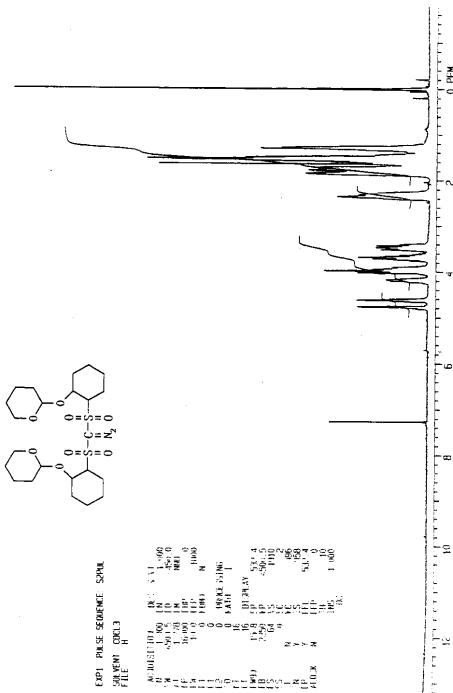
【図 1】 実施例 1 で得た化合物の赤外吸収スペクトル図。

【図 2】 実施例 1 で得た化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトル図。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 和行
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 島巻 利治
大阪府大阪市福島区福島7丁目15-26 ダイトーケミックス株式会社内

(72)発明者 庫本 伸哉
大阪府大阪市福島区福島7丁目15-26 ダイトーケミックス株式会社内

(72)発明者 早川 訓男
大阪府大阪市福島区福島7丁目15-26 ダイトーケミックス株式会社内

審査官 渕野 留香

(56)参考文献 特開平9-006001(JP,A)
特開平10-90884(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 309/10

G03F 7/004

CA(STN)

REGISTRY(STN)