

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-51981

(P2011-51981A)

(43) 公開日 平成23年3月17日(2011.3.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12 CSP	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	4H006
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	
C07C 309/17 (2006.01)	C07C 309/17	
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 K	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2010-176933 (P2010-176933)	(71) 出願人	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22年8月6日(2010.8.6)	(74) 代理人	110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2009-184078 (P2009-184078)	(72) 発明者	市川 幸司 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内
(32) 優先日	平成21年8月7日(2009.8.7)	(72) 発明者	杉原 昌子 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	増山 達郎 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内

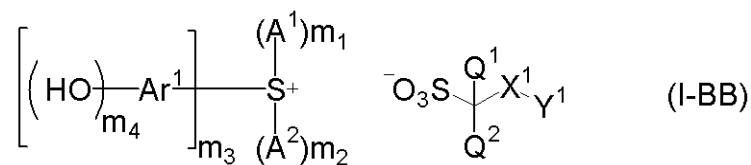
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸発生剤用の塩、レジスト組成物及びレジストパターン製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い解像度、良好な形状及び良好なラインエッジラフネスを示すレジスト組成物を与える酸発生剤となる塩を提供することを目的とする。

【解決手段】 式(I-BB)で表される塩。



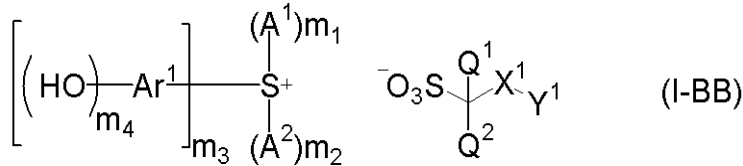
[式中、Q¹及びQ²は、それぞれF又はペルフルオロアルキル基；X¹は、単結合又は2価の飽和炭化水素基、該基中のメチレン基は-O-、-CO-で置換されていてもよい；Y¹は、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基、かつこれらの基中のメチレン基は-O-、-CO-で置換されていてもよい；A¹及びA²は、それぞれ置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基等を表すかA¹とA²とが一緒になって置換基を有していてもよい環を形成し；Ar¹は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基；m₁及びm₂は0~2；m₃は1~3；m₄は1~3の整数、ただしm₁+m₂+m₃=3を表す。]

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I - B B) で表される塩。



[式 (I - B B) 中、

Q¹ 及び Q² は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。 10

X¹ は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

Y¹ は、炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

A¹ 及び A² は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表すか、A¹ と A² とが一緒になって炭素数 3 ~ 20 の環を形成し、該脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び環は、置換基を有していてもよい。 20

Ar¹ は、置換基を有していてもよい (m₄ + 1) 価の炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表す。

m₁ 及び m₂ は、互いに独立に、0 ~ 2 の整数を表す。

m₃ は、1 ~ 3 の整数を表す。ただし、m₁ + m₂ + m₃ = 3 である。

m₄ は、1 ~ 3 の整数を表す。]

【請求項 2】

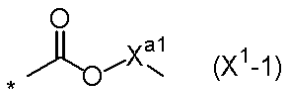
Ar¹ は、フェニレン基である請求項 1 記載の塩。

【請求項 3】

m₁、m₂ 及び m₃ は、1 である請求項 1 又は 2 に記載の塩。 30

【請求項 4】

X¹ が、式 (X¹ - 1) で表される基である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の塩。



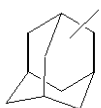
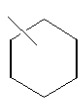
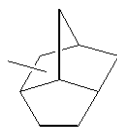
[式 (X¹ - 1) 中、

X^{a1} は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

* は、- C (Q¹) (Q²) - との結合手を表す。]

【請求項 5】

Y¹ が、式 (Y¹ - 1) ~ 式 (Y¹ - 3) のいずれかで表される基である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の塩。 40

(Y¹-1)(Y¹-2)(Y¹-3)

[式 (Y¹ - 1) ~ 式 (Y¹ - 3) 中、

環に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよく、環に含 50

まれる水素原子は、置換されていてもよい。]

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の塩を含有する酸発生剤。

【請求項 7】

請求項 6 記載の酸発生剤と樹脂とを含有し、

該樹脂は酸に不安定な基を有し、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であるレジスト組成物。

【請求項 8】

さらに塩基性化合物を含有する請求項 7 記載のレジスト組成物。

【請求項 9】

(1) 請求項 7 又は 8 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
 (2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、
 (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
 (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
 (5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

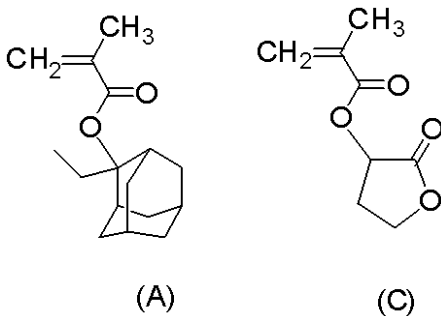
【0001】

本発明は、酸発生剤用の塩、レジスト組成物及びレジストパターンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、酸発生剤用の塩として 3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシ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ナートと、樹脂として、下記、モノマー (A) 及びモノマー (C) を、55 : 45 のモル比で仕込み、重合させて得られる重合体を含有するレジスト組成物が記載されている。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2003 - 140344 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来の塩では、該塩を含有するレジスト組成物から得られるパターンの形状、解像度及びラインエッジラフネス (LER) が必ずしも満足できない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

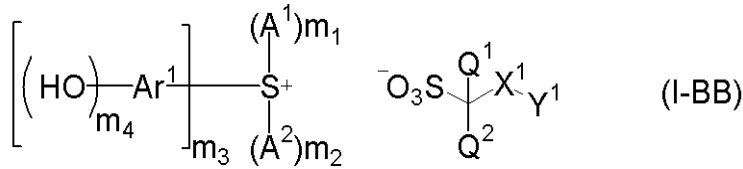
[1] 式 (I - BB) で表される塩。

10

20

30

40



[式(I-BB)中、

Q¹及びQ²は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表す。

X¹は、単結合又は炭素数1～17の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

Y¹は、炭素数1～36の脂肪族炭化水素基、炭素数3～36の脂環式炭化水素基又は炭素数6～36の芳香族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

A¹及びA²は、互いに独立に、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の脂環式炭化水素基又は炭素数6～20の芳香族炭化水素基を表すが、A¹とA²とが一緒になって炭素数3～20の環を形成し、該脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び環は、置換基を有していてもよい。

Ar¹は、置換基を有していてもよい(m₄+1)価の炭素数6～20の芳香族炭化水素基を表す。

m₁及びm₂は、互いに独立に、0～2の整数を表す。

m₃は、1～3の整数を表す。ただし、m₁+m₂+m₃=3である。

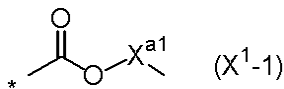
m₄は、1～3の整数を表す。]

【0006】

[2] Ar¹は、フェニレン基である[1]記載の塩。

[3] m₁、m₂及びm₃は、1である[1]又は[2]に記載の塩。

[4] X¹が、式(X¹-1)で表される基である[1]～[3]のいずれか記載の塩

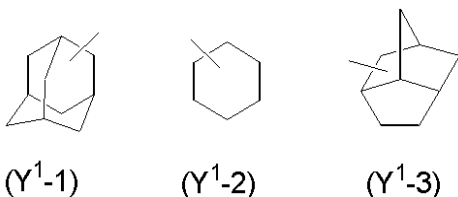


[式(X¹-1)中、

X^{a1}は、単結合又は炭素数1～15の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

*は、-C(Q¹)(Q²)-との結合手を表す。]

[5] Y¹が、式(Y¹-1)～式(Y¹-3)のいずれかで表される基である[1]～[4]のいずれか記載の塩。



[式(Y¹-1)～式(Y¹-3)中、

環に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよく、環に含まれる水素原子は、置換されていてもよい。]

[6] 上記[1]～[5]のいずれか記載の塩を含有する酸発生剤。

[7] 上記[6]記載の酸発生剤と樹脂とを含有し、

該樹脂は酸に不安定な基を有し、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であ

10

20

30

40

50

るレジスト組成物。

[8] さらに塩基性化合物を含有する [7] 記載のレジスト組成物。

[9] (1) 上記 [7] 又は [8] 記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、

(3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、

(4) 露光後の組成物層を加熱する工程、

(5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程を含むレジストパターンの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

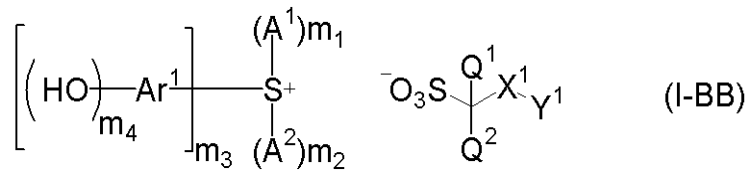
10

本発明の塩によれば、該塩を含有するレジスト組成物から優れた形状、解像度及びラインエッジラフネスを有するパターンを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

本発明の塩は、式 (I - B B) で示される。



20

[式 (I - B B) 中、

Q¹ 及び Q² は、互いに独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。

X¹ は、単結合又は 2 価の炭素数 1 ~ 17 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

Y¹ は、炭素数 1 ~ 36 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

30

A¹ 及び A² は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表すか、A¹ と A² とが一緒になって炭素数 3 ~ 20 の環を形成し、該脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び環は、置換基を有していてもよい。

Ar¹ は、置換基を有していてもよい (m₄ + 1) 価の炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表す。

m₁ 及び m₂ は、互いに独立に、0 ~ 2 の整数を表す。

m₃ は、1 ~ 3 の整数を表す。ただし、m₁ + m₂ + m₃ = 3 である。

m₄ は、1 ~ 3 の整数を表す。]

【 0 0 0 9 】

40

本明細書では、特に断りのない限り、同様の置換基を有するいずれの化学構造式も、炭素数を適宜選択しながら、後述する具体的な各置換基を適用することができる。直鎖状、分岐状又は環状いずれかをとり得るものは、特記ない限りそのいずれをも含み、また、同一の基において、直鎖状、分岐状及び / 又は環状の部分構造が混在していてもよい。立体異性体が存在する場合は、それらの立体異性体の全てを包含する。

さらに、「(メタ)アクリル系モノマー」とは、「CH₂=CH-CO-」又は「CH₂=C(CH₃)-CO-」の構造を有するモノマーの少なくとも1種を意味する。同様に「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」並びに「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

50

【0010】

ペルフルオロアルキル基としては、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロ - *n* - プロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロ - *n* - ブチル基、ペルフルオロ - *sec* - ブチル基、ペルフルオロ - *tert* - ブチル基、ペルフルオロ - *n* - ペンチル基、ペルフルオロ - *n* - ヘキシル基などが挙げられる。なかでも、ペルフルオロメチル基が好ましい。

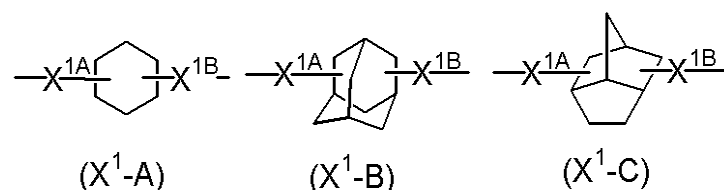
【0011】

2 価の飽和炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基を含む 2 価の基が挙げられる。

アルキレン基としては、例えば、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*sec* - ブチレン基、*tert* - ブチレン基、プロピリデン基等が挙げられる

【0012】

シクロアルキレン基を含む 2 価の基としては、式 (X¹-A) ~ 式 (X¹-C) で表される基が挙げられる。



[式 (X¹-A) ~ 式 (X¹-C) 中、

X^{1A} 及び X^{1B} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す。ただし、式 (X¹-A) ~ 式 (X¹-C) で表される基の炭素数は 1 ~ 17 である。]

【0013】

2 価の飽和炭化水素基に含まれる 1 以上のメチレン基が酸素原子又はカルボニル基で置換された基としては、例えば、-X¹¹-O-、-X¹¹-CO-O-、-X¹¹-O-CO-、-X¹¹-O-X¹²-などが挙げられ、好ましくは -X¹¹-O- 及び -X¹¹-CO-O- が挙げられ、より好ましくは -X¹¹-CO-O- が挙げられる。

ここで、X¹¹ 及び X¹² は、互いに独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基を表す。ただし、当該アルキレン基に含まれるメチレン基が置換された基において、上記の各基の主鎖を構成する原子数は、k と同じ、1 ~ 17 である。

【0014】

脂肪族炭化水素基としては、例えば、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、*n* - ペンチル基、*n* - ヘキシル基、ヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などのアルキル基等が挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、例えば、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、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、イソボルニル基などのシクロアルキル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントニル基等のアリール基等が挙げられる。

【0015】

環としては、硫黄原子を少なくとも 1 つ含有する複素環が挙げられる。例えば、チラン、チアン、チイン、チアゾリン、イアゾリジン、オキサチオラン等が挙げられる。

【0016】

環としては、硫黄原子を少なくとも 1 つ含有する複素環が挙げられる。例えば、チラン、チアン、チイン、チアゾリン、イアゾリジン、オキサチオラン等が挙げられる。

Y^1 が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、オキソ基、グリシジルオキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 7 のアルコキシカルボニル基又は炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基等の炭化水素基が挙げられる。

【0017】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-ヘキトキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、2-エチルヘキトキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

10

【0018】

アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロピポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、トリチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

【0019】

A^1 及び A^2 が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、水酸基を有していてもよい炭素数 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 4 ~ 36 の脂環式炭化水素が挙げられ、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、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、炭素数 6 ~ 12 のアリアル基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、グリシジルオキシ基又は炭素数 2 ~ 4 のアシル基で置換されていてもよい。

20

水酸基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

【0020】

Ar^1 が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、水酸基を有していてもよい炭素数 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 4 ~ 36 の脂環式炭化水素が挙げられ、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、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、炭素数 6 ~ 12 のアリアル基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、グリシジルオキシ基又は炭素数 2 ~ 4 のアシル基で置換されていてもよい。

30

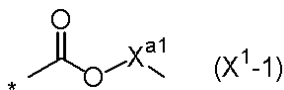
【0021】

式 (I - BB) で表される塩では、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立にフッ素原子または $-CF_3$ であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【0022】

X^1 は、式 ($X^1 - 1$) で表される基であることが好ましい。

40



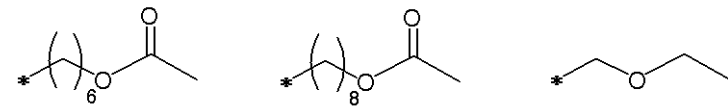
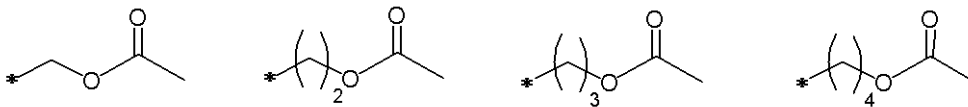
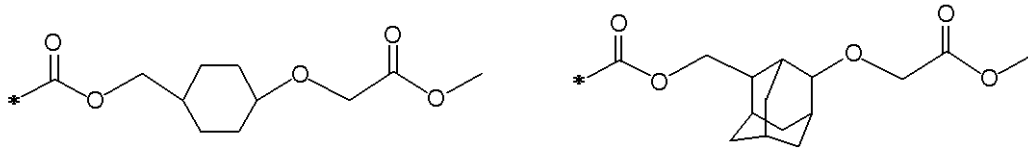
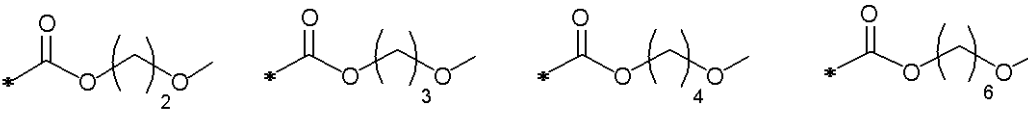
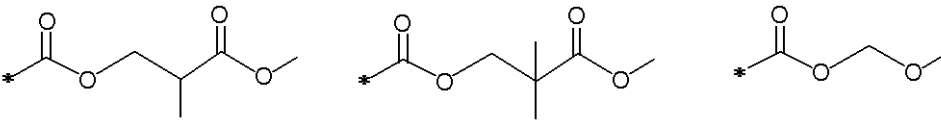
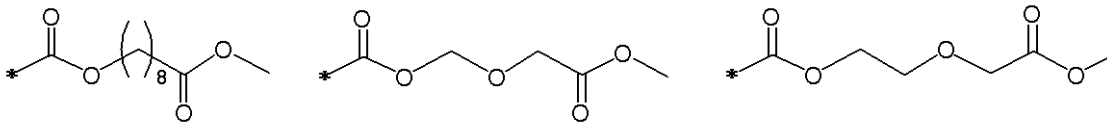
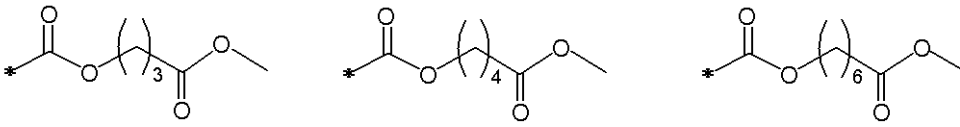
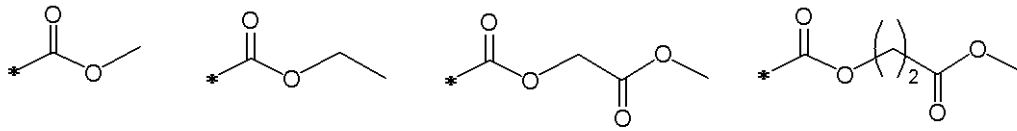
[式 ($X^1 - 1$) 中、

X^{a1} は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよい。

* は、 $-C(Q^1)(Q^2)-$ との結合手を表す。]

【0023】

X^1 としては、具体的には、下記の基が挙げられる。



【 0 0 2 4 】

Y¹ は、好ましくは置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 36 の脂環式炭化水素基である。

Y¹ として、式 (W 1) ~ 式 (W 2 6) で表される基などが挙げられる。

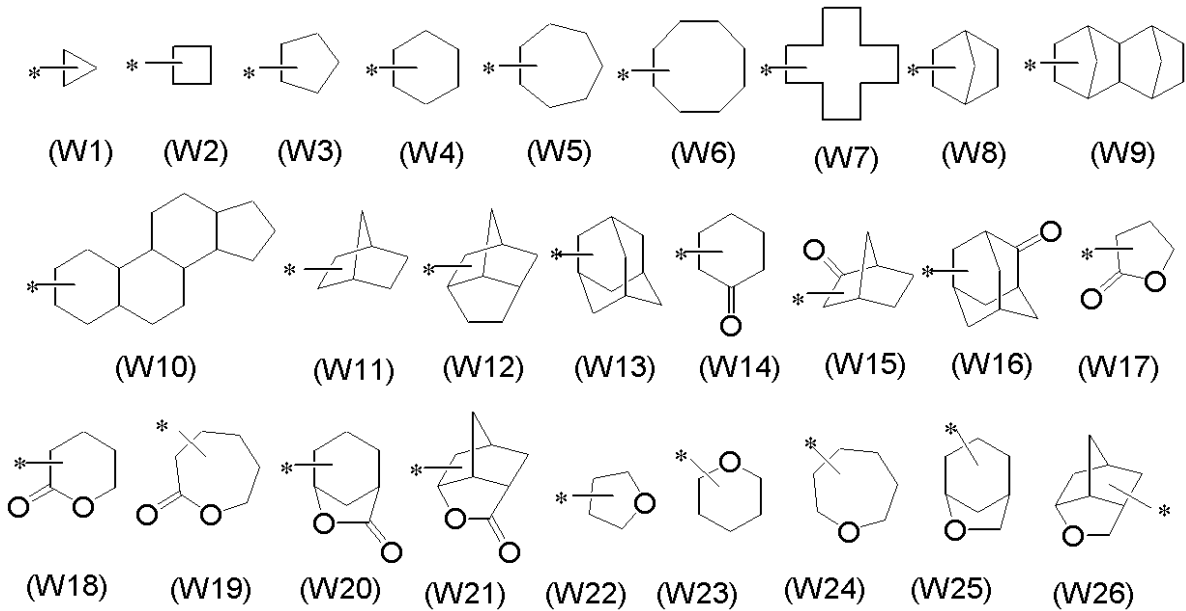
【 0 0 2 5 】

10

20

30

40



10

【 0 0 2 6 】

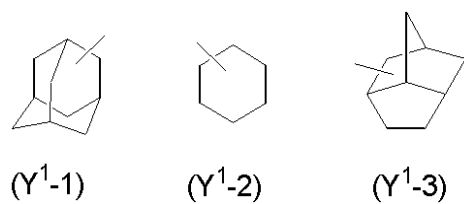
Y^1 としては、さらに、 Y^1 に含まれる水素原子が置換されていないか又は炭化水素基のみで置換された基（ただし、 Y^1 に含まれるメチレン基は、酸素原子で置換されていてもよい。）及び水酸基又は水酸基を含む基で置換された基（ただし、ラクトン構造を有するものを除く）並びに Y^1 に含まれる隣接する2つのメチレン基が酸素原子とカルボニル基とで置換されたラクトン構造を有する基及び Y^1 に含まれる1つのメチレン基がカルボニル基で置換されたケトン構造を有する基、 Y^1 に含まれる水素原子が芳香族炭化水素基又は芳香環を有する基で置換された基、 Y^1 に含まれる1つのメチレン基が酸素原子で置換されたエーテル構造を有する基などが挙げられる。

20

【 0 0 2 7 】

特に、 Y^1 は、式(Y^1-1)~式(Y^1-3)のいずれかで表される基であることが好ましい。

30



[式(Y^1-1)~式(Y^1-3)中、

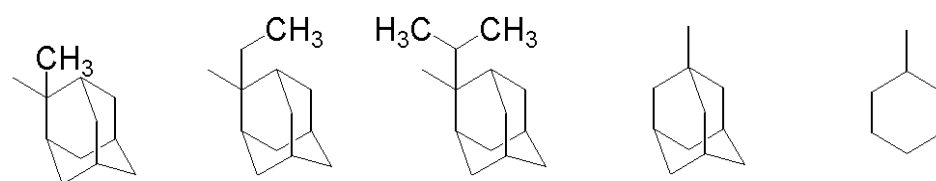
環に含まれるメチレン基は酸素原子又はカルボニル基で置換されていてもよく、環に含まれる水素原子は、置換されていてもよい。]

環に含まれる水素原子が置換されていてもよい置換基としては、 Y^1 の置換基として例示したものが挙げられる。

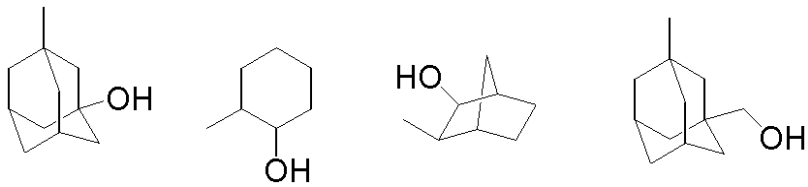
40

【 0 0 2 8 】

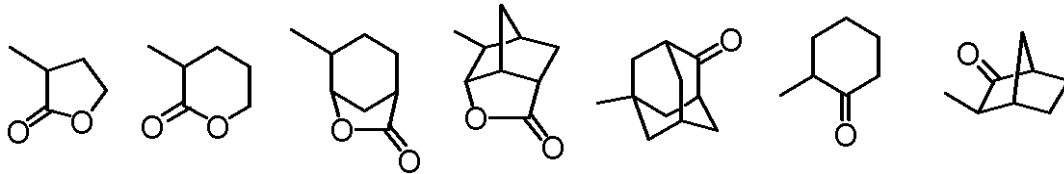
Y^1 としては、例えば、以下の基が挙げられる。



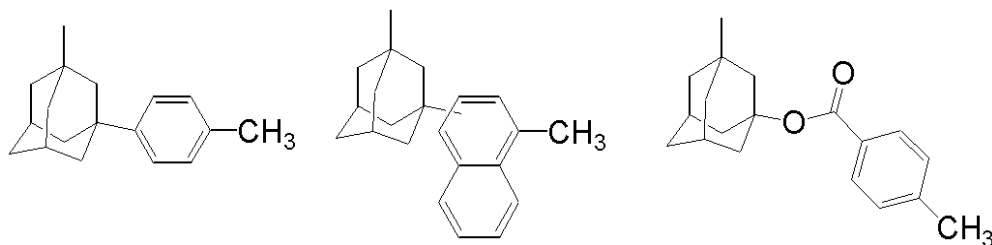
【 0 0 2 9 】



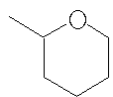
【 0 0 3 0 】



【 0 0 3 1 】



【 0 0 3 2 】



【 0 0 3 3 】

A¹ 及び A² は、芳香族炭化水素基であることが好ましく、フェニル基又はナフチル基であることがより好ましい。

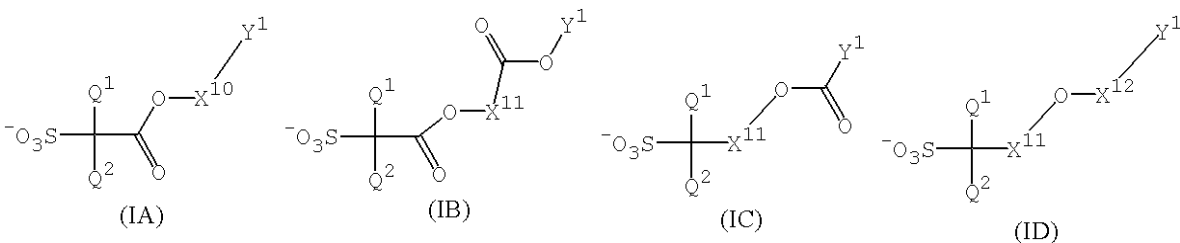
Ar¹ は、フェニレン基であることが好ましく、p-フェニレン基であることがより好ましい。

m₁、m₂、m₃ 及び m₄ は、1 であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

式 (I - B B) で表される塩のアニオンとしては、以下の式 (I A)、式 (I B)、式 (I C) 又は式 (I D) で表されるアニオン等が挙げられ、好ましくは式 (I A) 及び式 (I B) で表されるアニオン等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】



【 0 0 3 6 】

[式 (I A)、式 (I B)、式 (I C) 及び式 (I D) 中、
Q¹、Q² 及び Y¹ は、式 (I - B B) における定義と同じである。

X¹⁰ は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基を表す。

X¹¹ 及び X¹² は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基を表す。]

【 0 0 3 7 】

アニオンとしては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

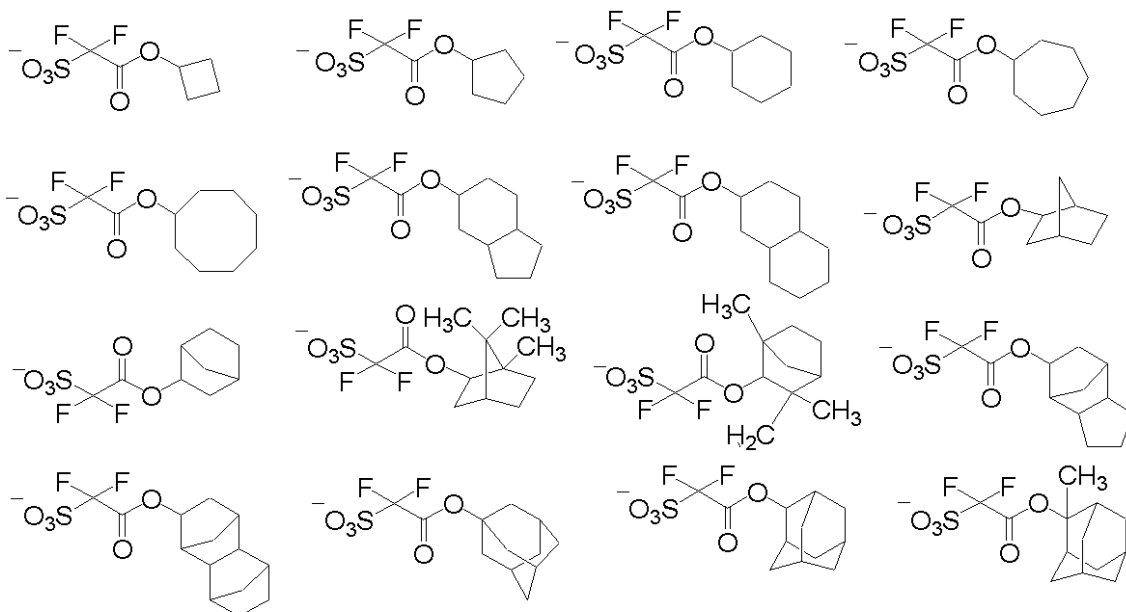
【 0 0 3 8 】

10

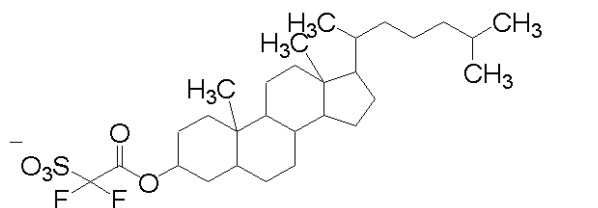
20

30

40

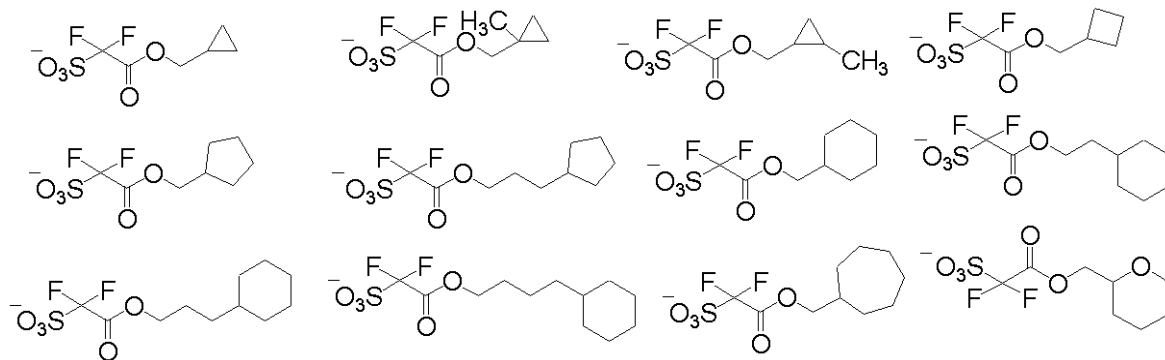


10



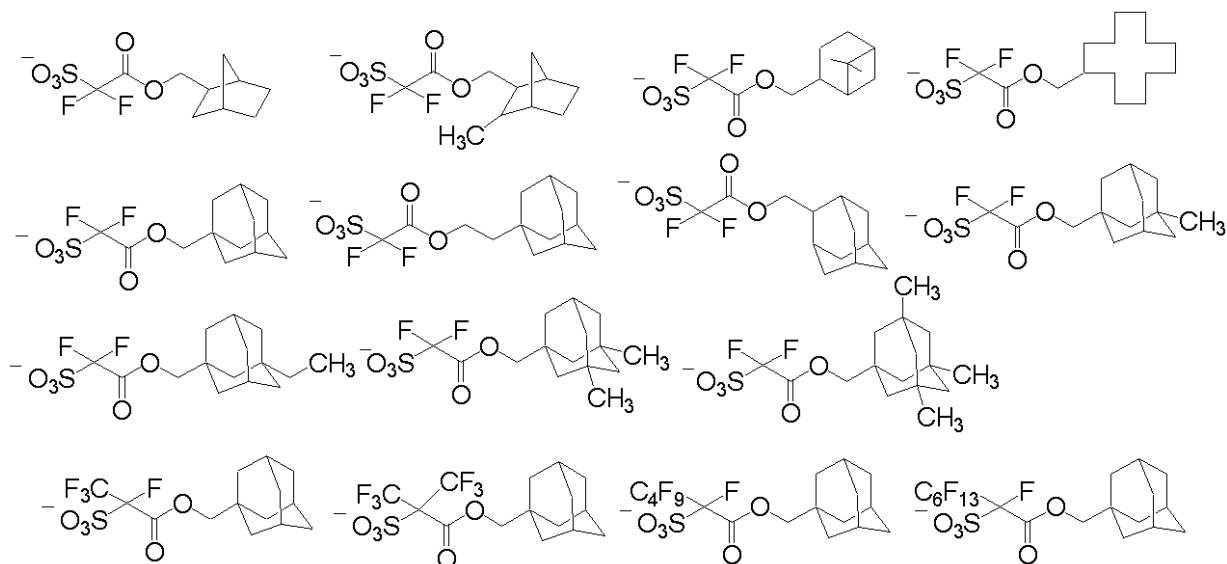
20

【 0 0 3 9 】



30

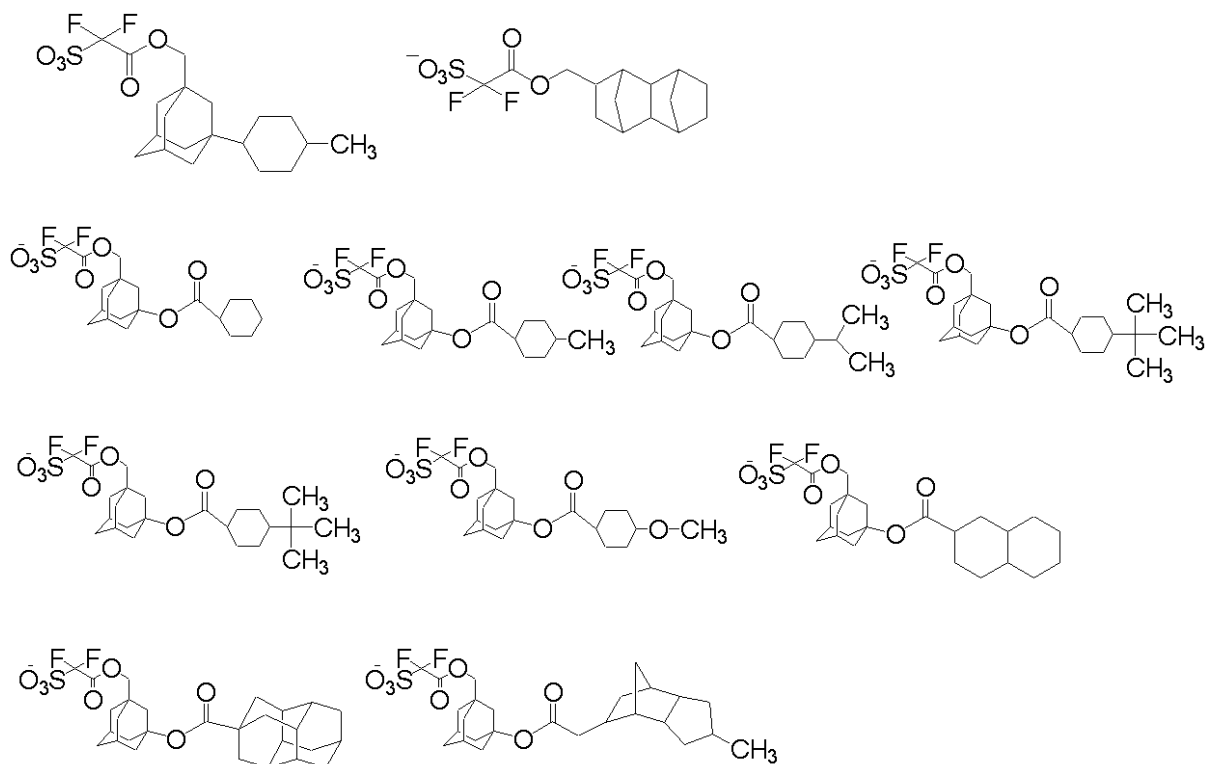
【 0 0 4 0 】



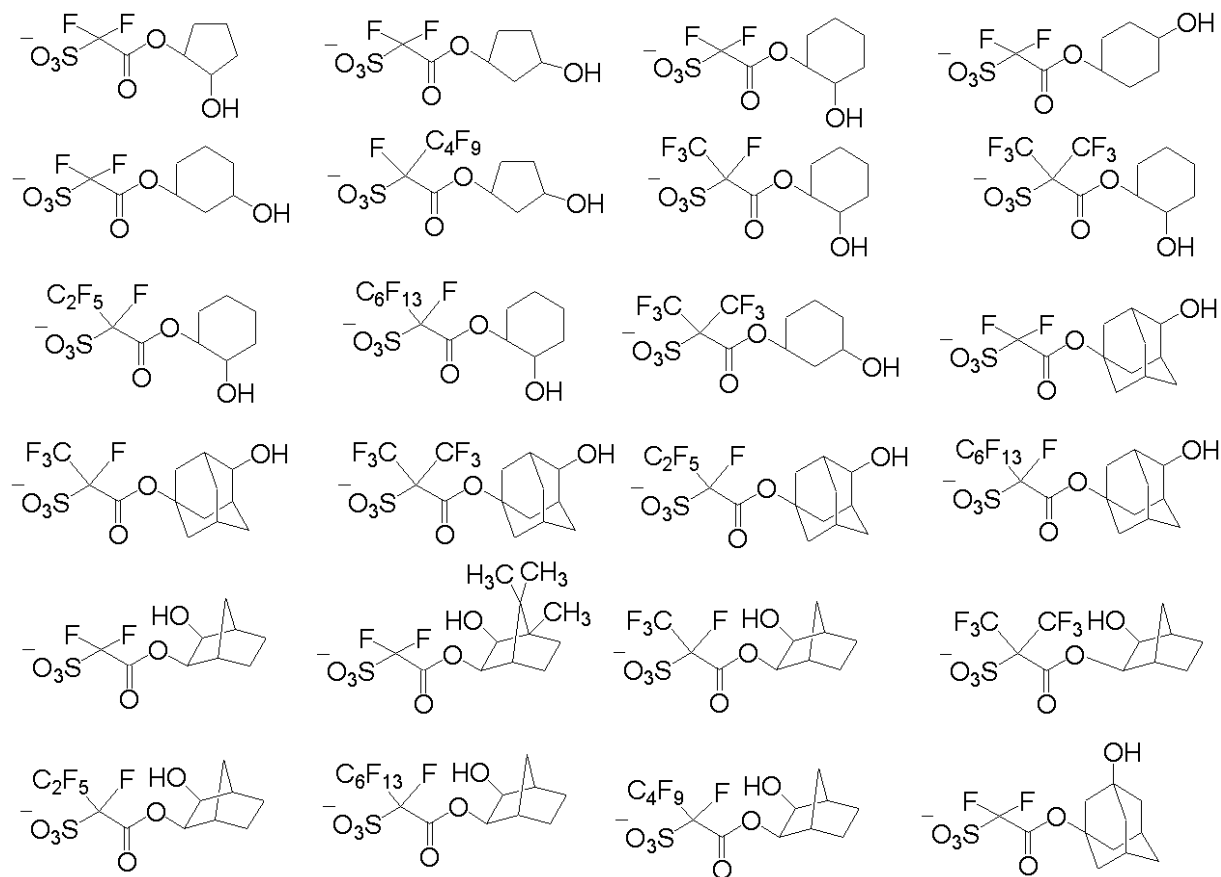
40

【 0 0 4 1 】

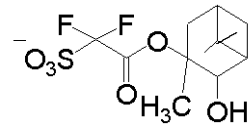
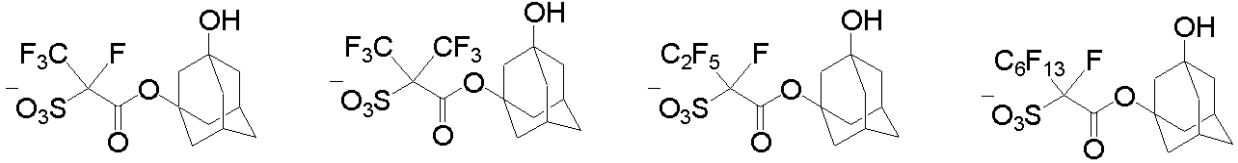
50



【 0 0 4 2 】

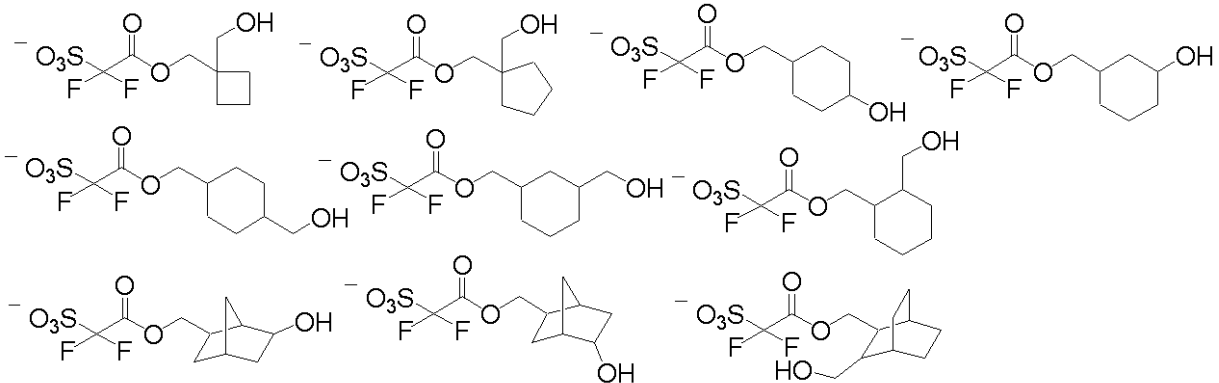


【 0 0 4 3 】

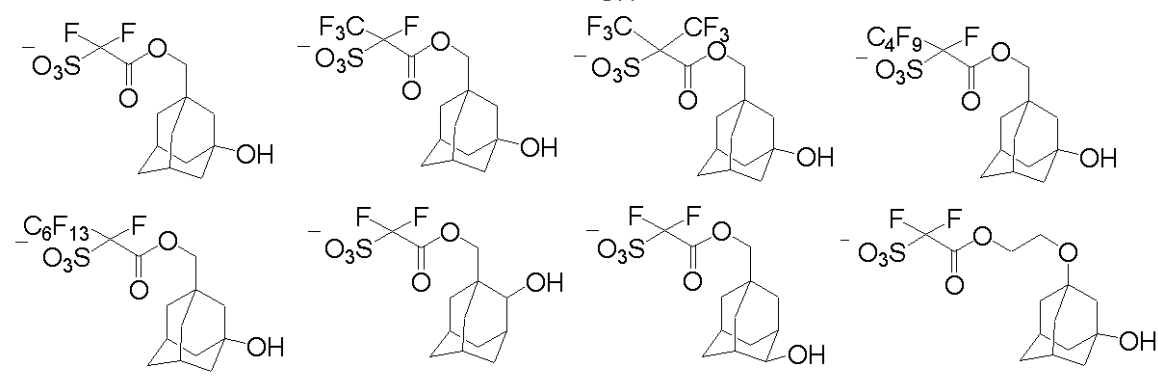


【 0 0 4 4 】

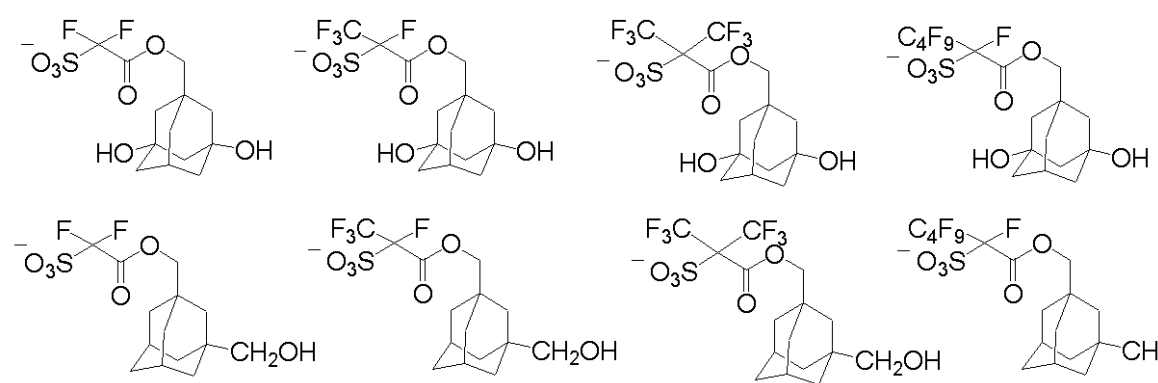
10



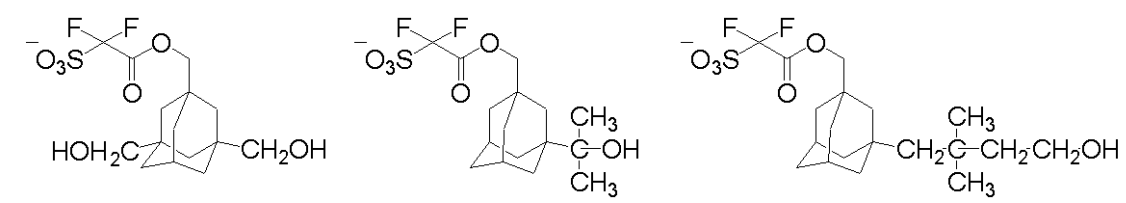
20



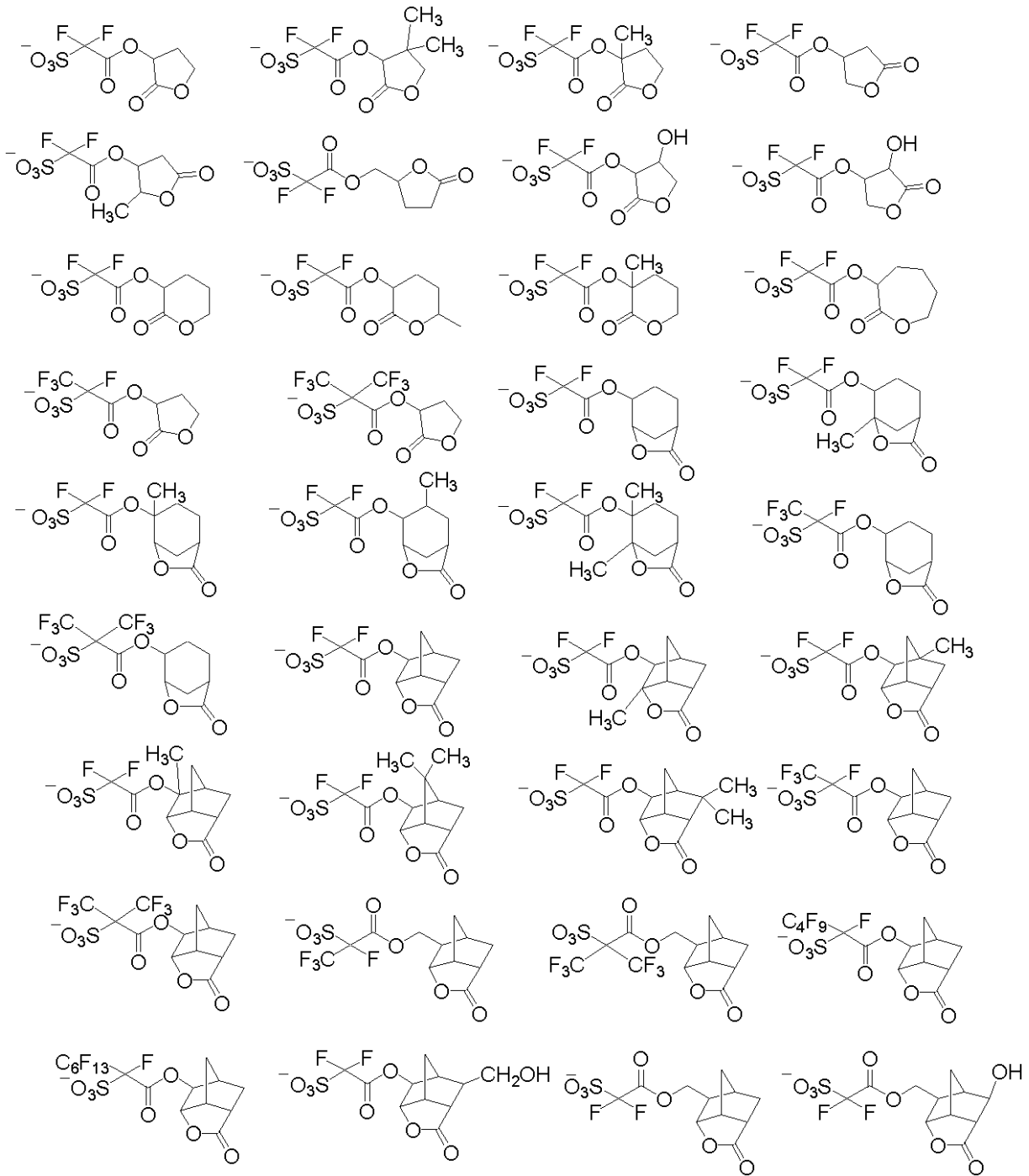
30



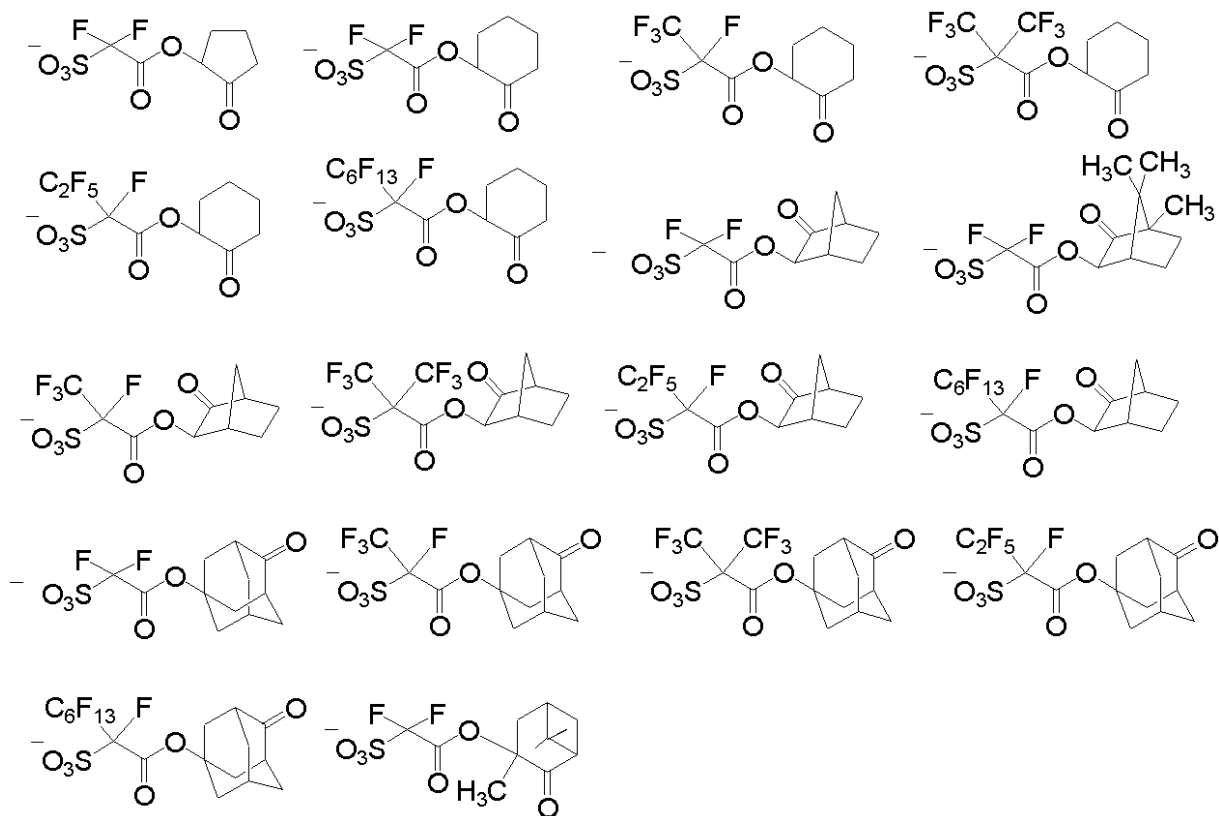
40



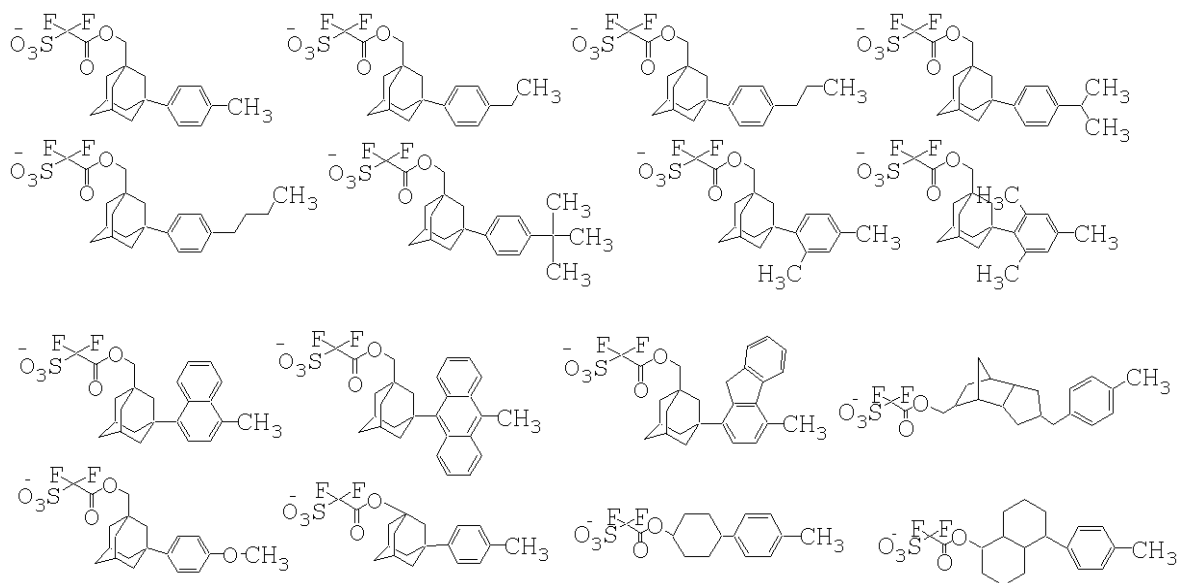
【 0 0 4 5 】



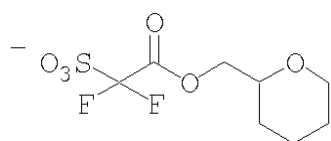
【 0 0 4 6 】



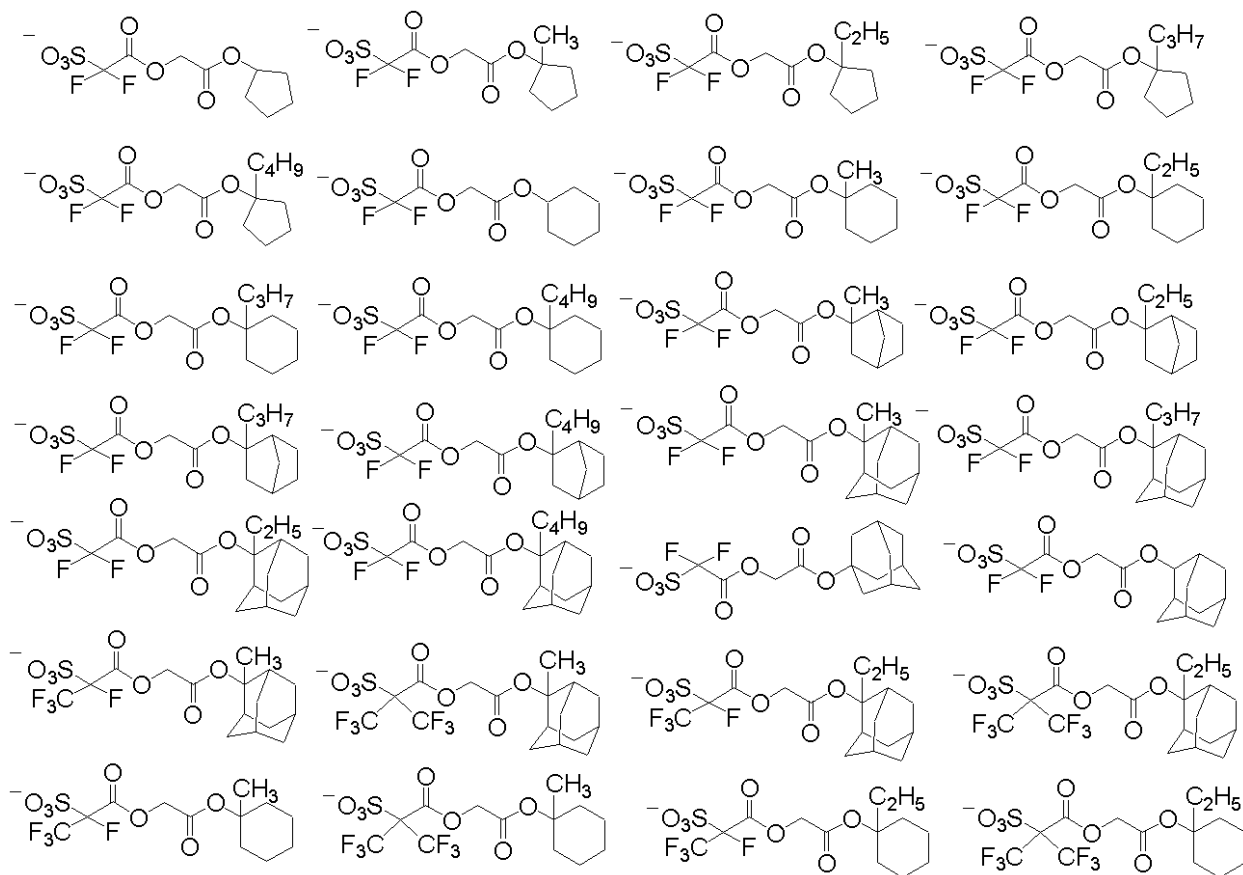
[0 0 4 7]



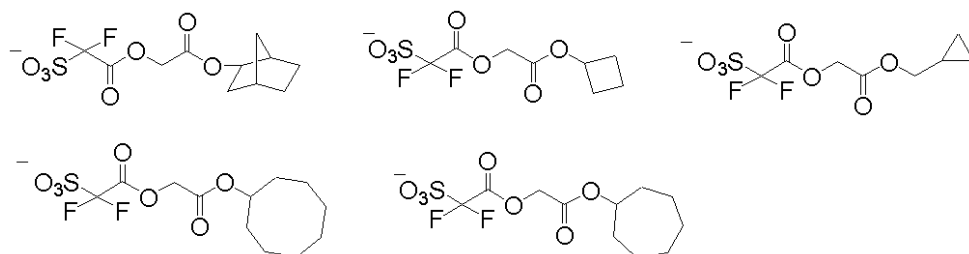
[0 0 4 8]



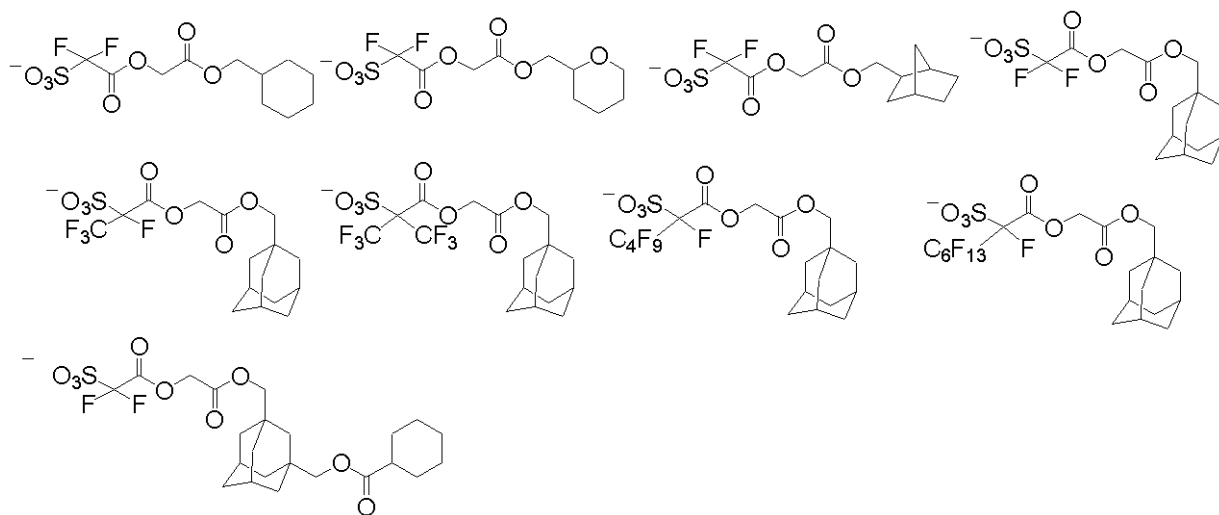
[0 0 4 9]



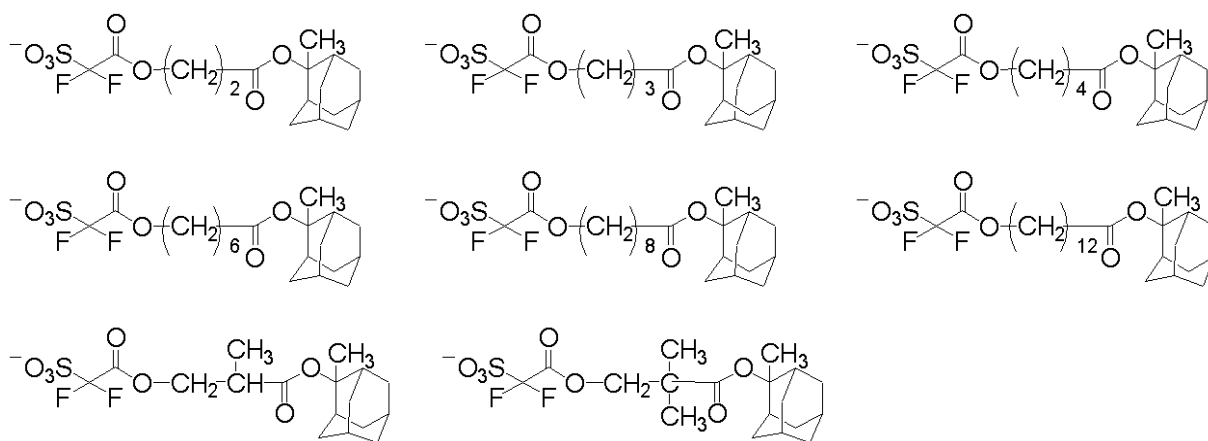
【 0 0 5 0 】



【 0 0 5 1 】

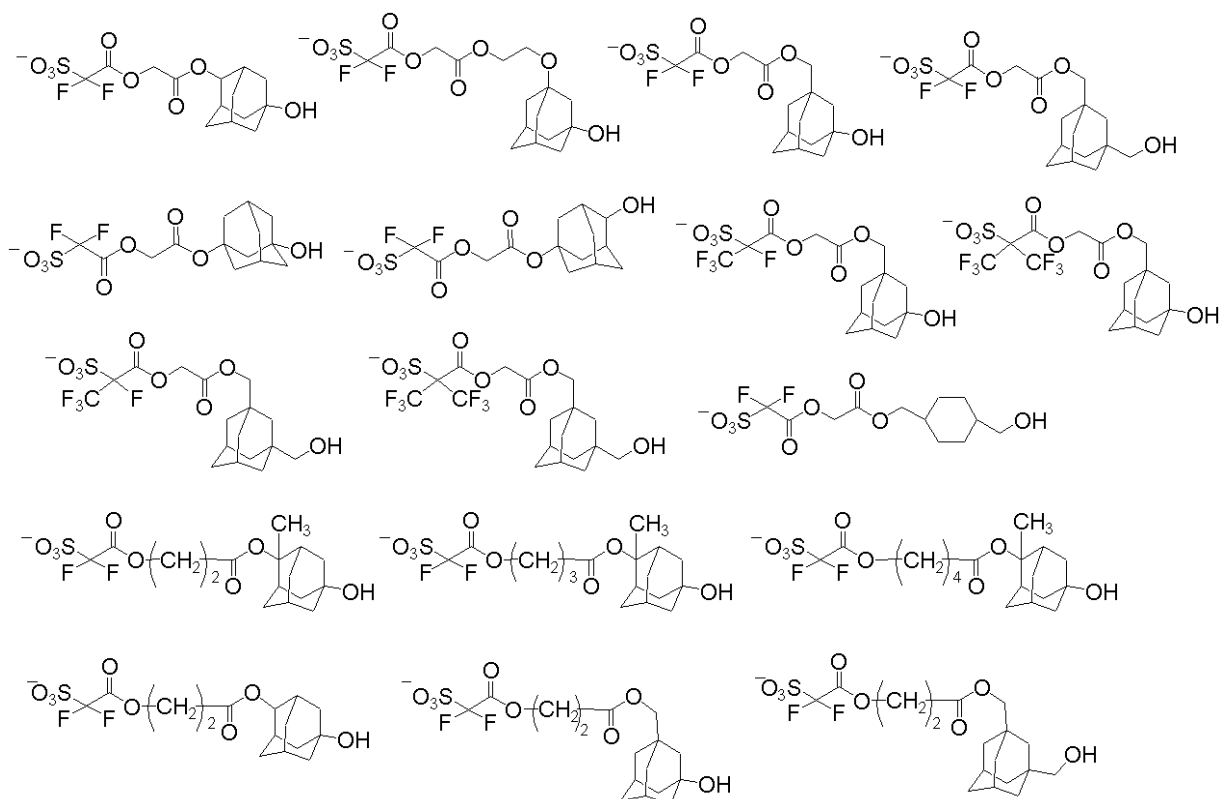


【 0 0 5 2 】



10

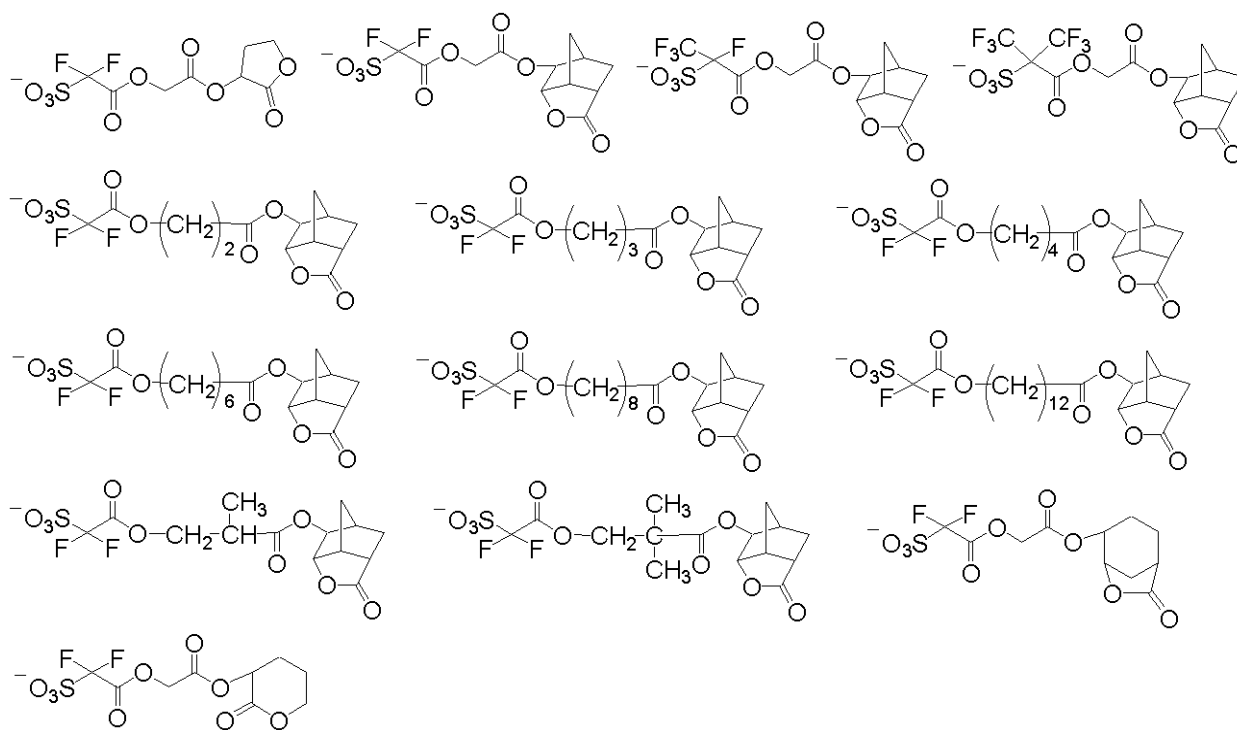
【 0 0 5 3 】



20

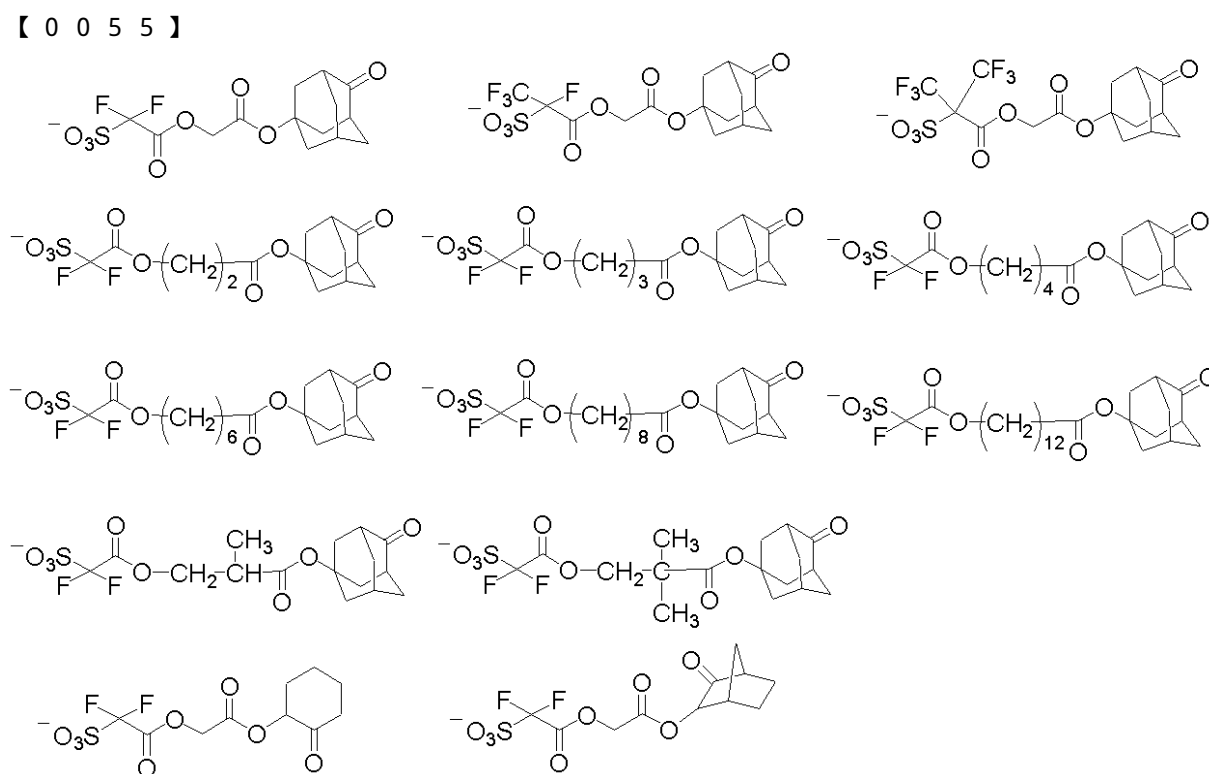
30

【 0 0 5 4 】



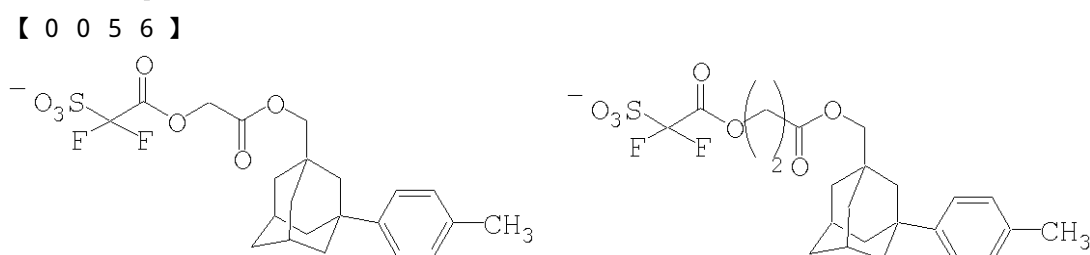
10

20

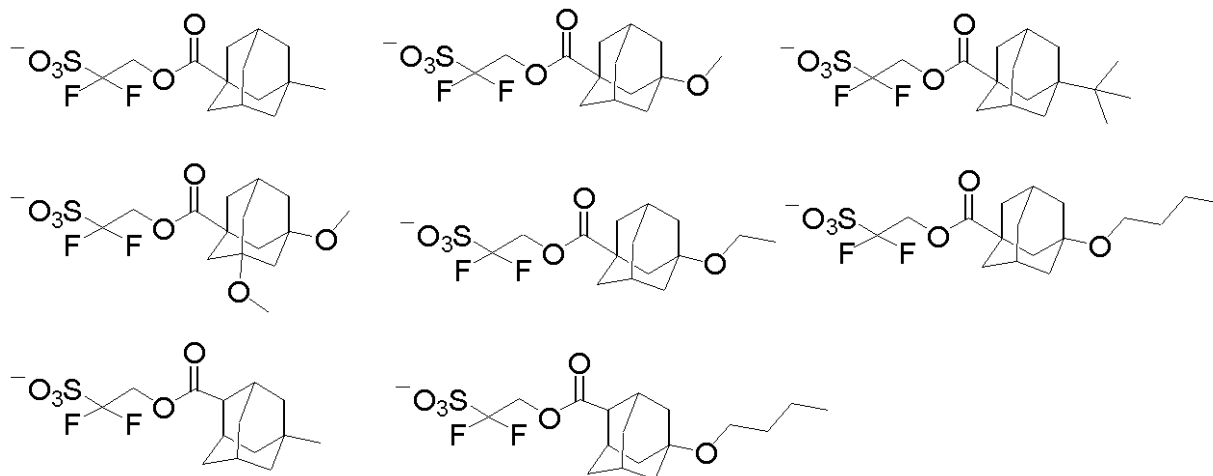


30

40

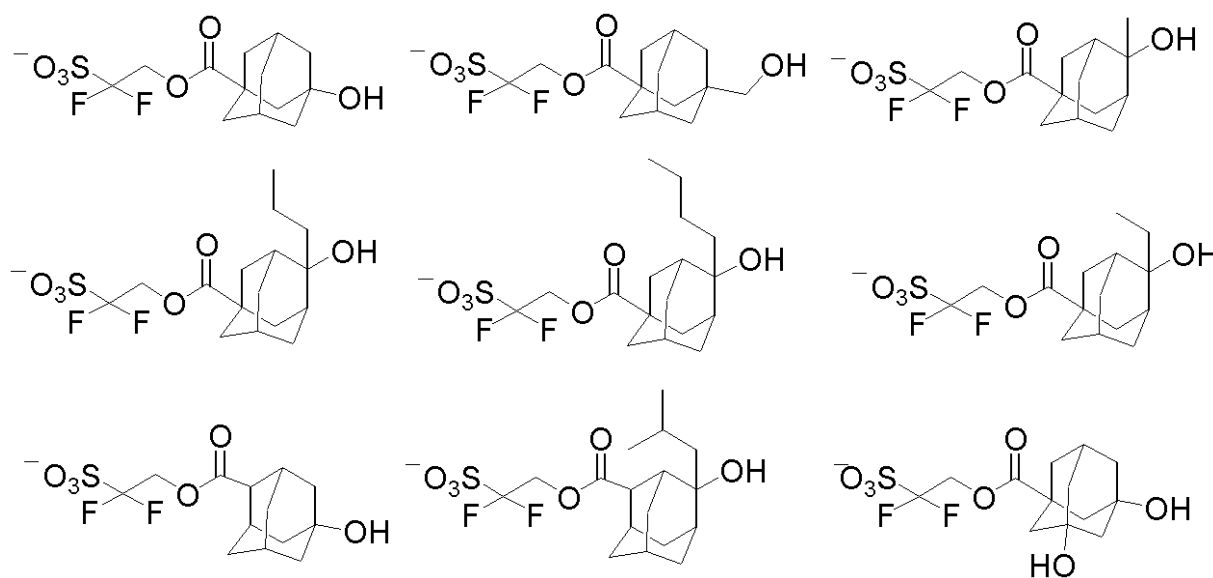


[0 0 5 7]



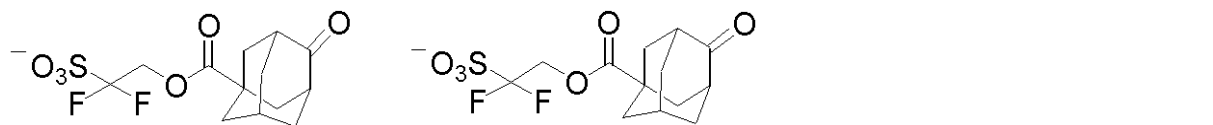
10

[0 0 5 8]



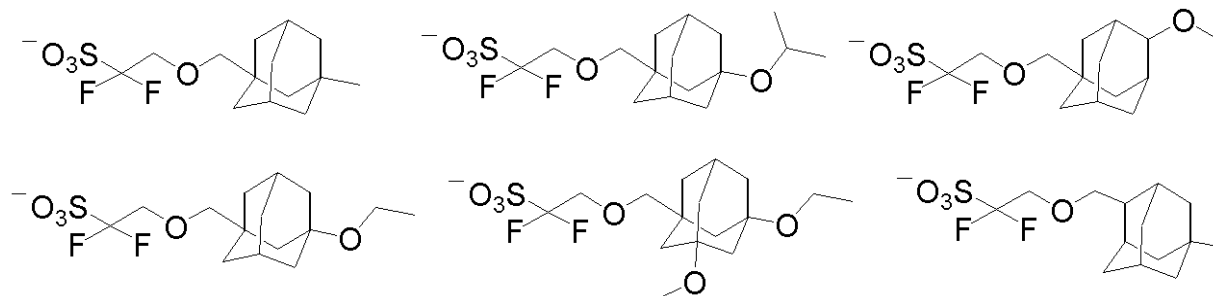
20

[0 0 5 9]



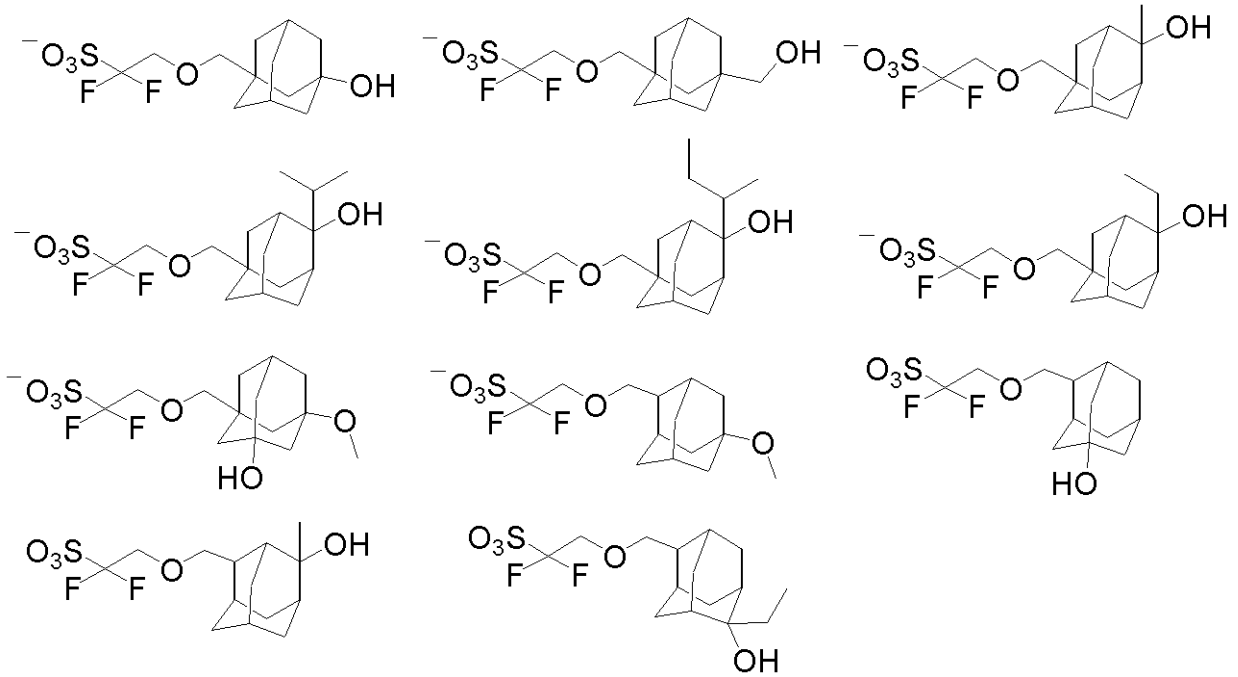
30

[0 0 6 0]



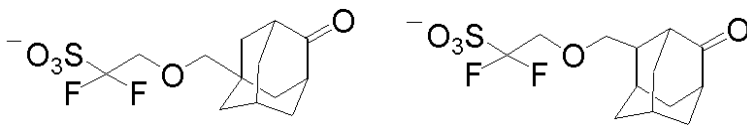
40

[0 0 6 1]



10

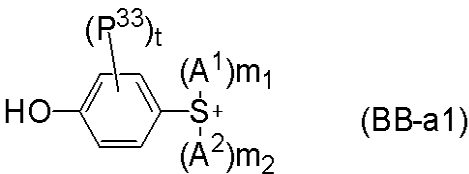
【 0 0 6 2 】



20

【 0 0 6 3 】

式 (I - B B) で表される塩のカチオンとしては、例えば、式 (B B - a 1) で表されるカチオン等が挙げられる。



30

[式 (B B - a 1) 中、

A^1 、 A^2 、 m_1 及び m_2 は、前記と同じ意味を表す。

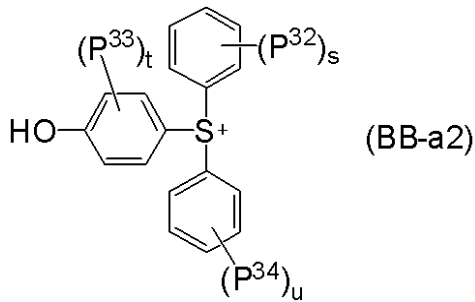
P^{33} は、互いに独立に、水酸基、水酸基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、グリシジルオキシ基又は炭素数 2 ~ 4 のアシル基で置換されていてもよい。

t は、0 ~ 4 の整数である。]

40

【 0 0 6 4 】

式 (I - B B) で表される塩のカチオンとしては、好ましくは、式 (B B - a 2) で表されるカチオン等が挙げられる。



[式 (B B - a 2) 中、

P^{33} 及び t は、前記と同じ意味を表す。

10

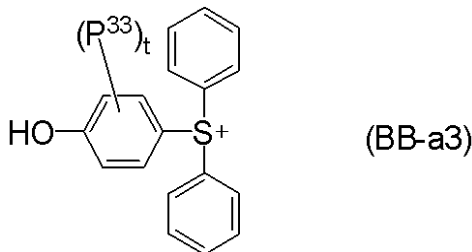
P^{32} 及び P^{34} は、互いに独立に、水酸基、水酸基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 4 ~ 36 の脂環式炭化水素を表し、該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、グリシジルオキシ基又は炭素数 2 ~ 4 のアシル基で置換されていてもよい。

s 及び u は、互いに独立に、0 ~ 5 の整数である。]

【 0 0 6 5 】

式 (I - B B) で表される塩におけるカチオンとして、より好ましくは、例えば、式 (B B - a 3) で表されるカチオン等が挙げられる。

20

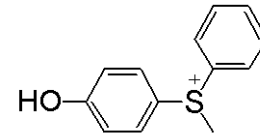
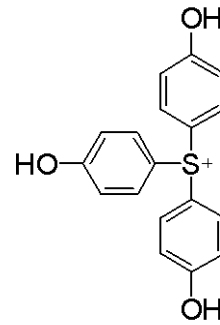
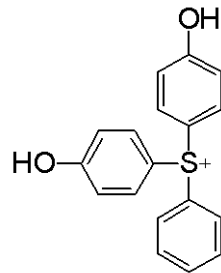
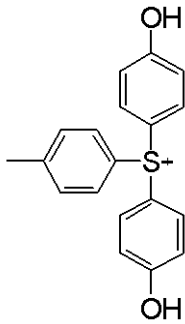
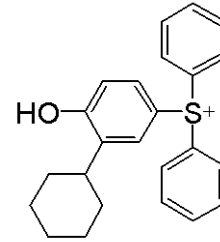
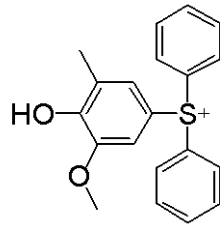
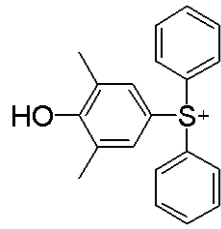
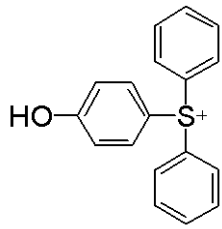


[式 (B B - a 3) 中、 P^{33} 及び t は、前記と同じ意味を表す。]

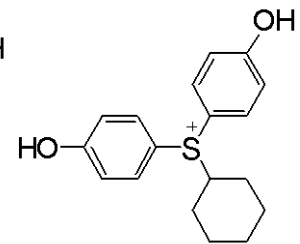
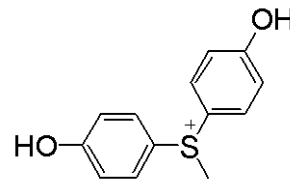
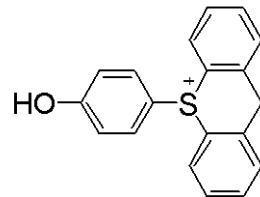
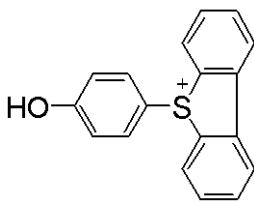
【 0 0 6 6 】

式 (I - B B) で表される塩におけるカチオンとしては、例えば、以下のカチオンが挙げられる。

30



10



20

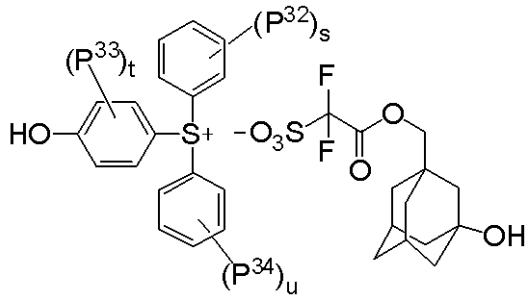
【0067】

本発明の塩では、上述したアニオン及びカチオンを任意に組み合わせることができる。

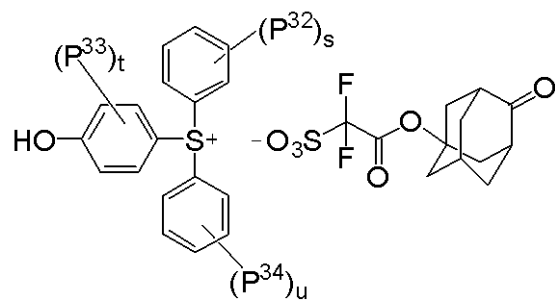
【0068】

式(I-BB)で表される塩としては、式(I-BB-1')～式(I-BB-8')で表される塩が挙げられる。

【0069】

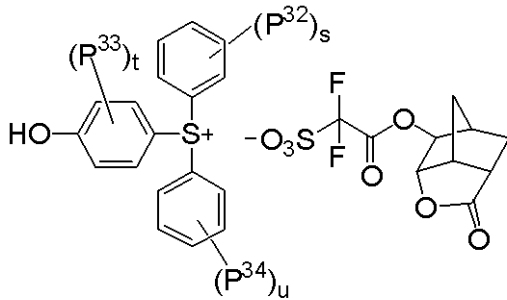


(I-BB-1')

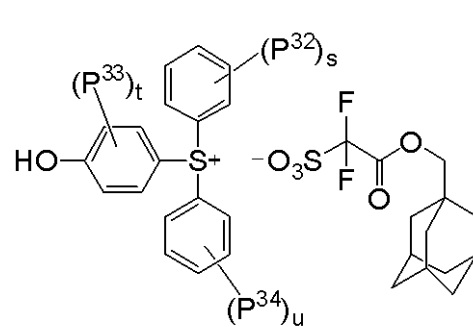


(I-BB-2')

10

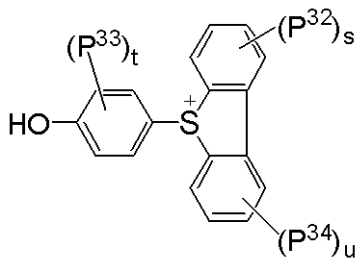


(I-BB-3')

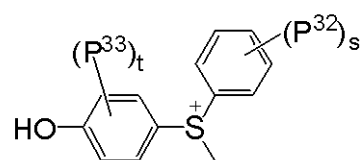


(I-BB-4')

20

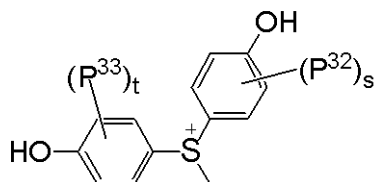


(I-BB-5')

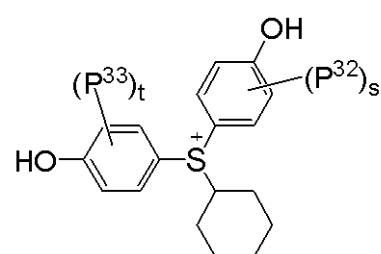


(I-BB-6')

30



(I-BB-7')



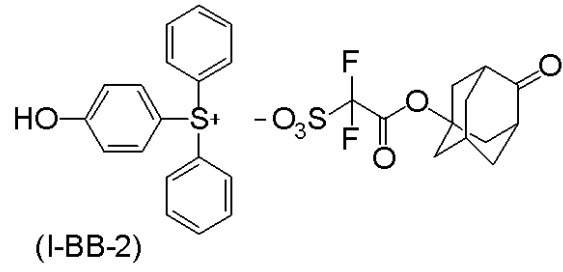
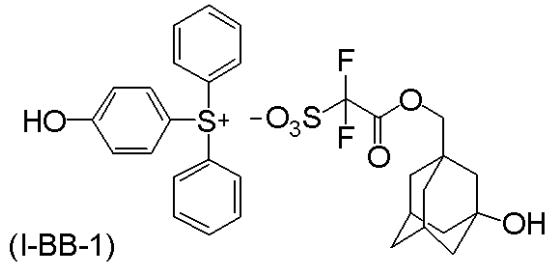
(I-BB-8')

40

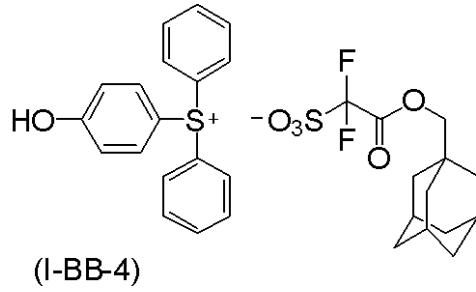
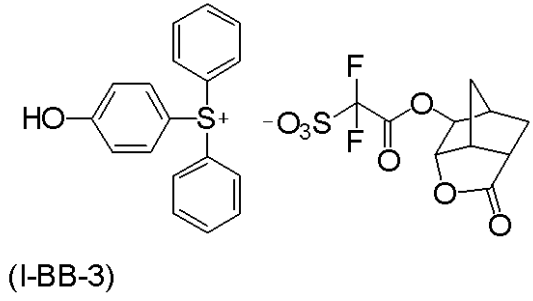
[式 (I - B B - 1 ') ~ 式 (I - B B - 8 ') 中、
 P^{32} 、 P^{33} 、 P^{34} 、 s 、 t 及び u は、前記と同じ意味を表す。]

【 0 0 7 0 】

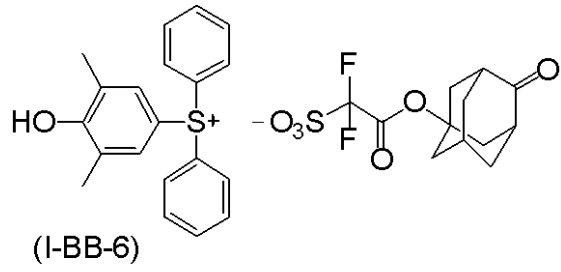
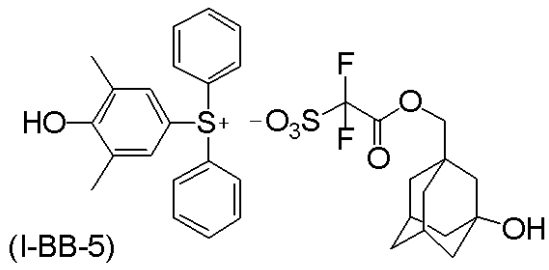
上記の組合せのうち、好ましくは以下の塩が挙げられる。



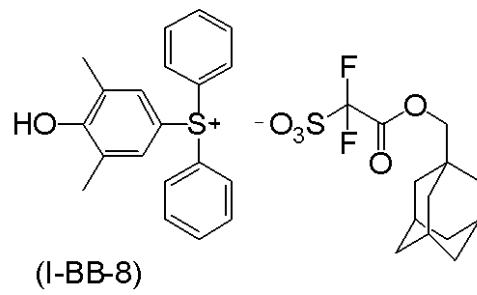
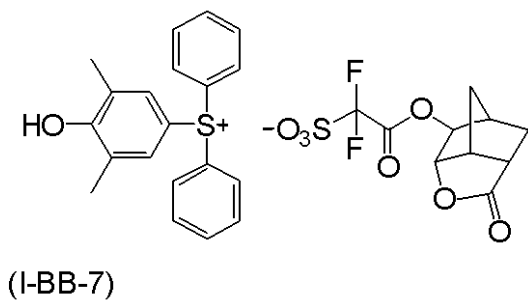
10



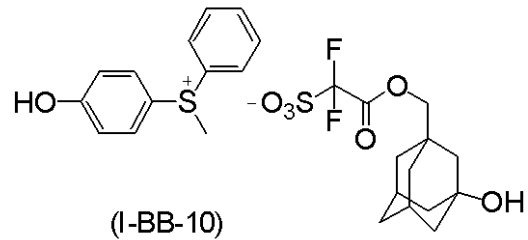
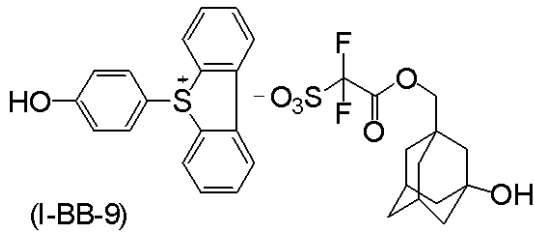
20



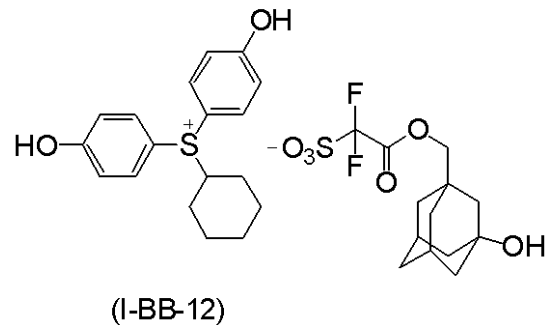
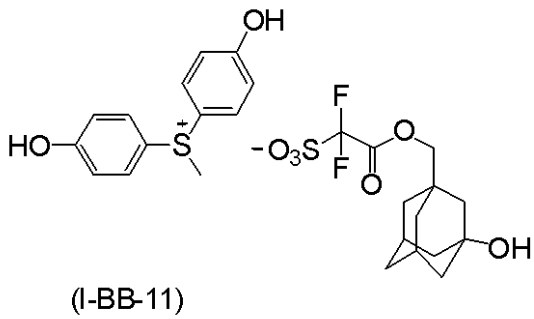
30



40



10

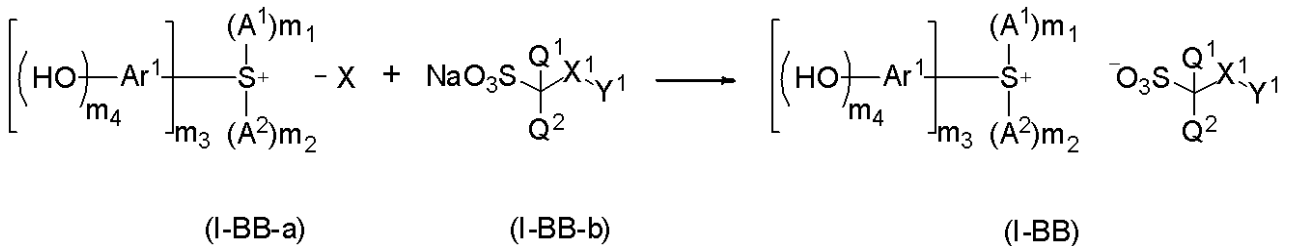


20

中でも、式 (I - B B - 1) ~ 式 (I - B B - 8) で表される塩が好ましい。

【 0 0 7 1 】

塩 (I - B B) は、例えば、式 (I - B B - a) で表される塩と式 (I - B B - b) で表される塩とを溶剤中で反応させることにより得ることができる。



30

溶剤としては、クロロホルム等が挙げられる。

式 (I - B B - a) で表される塩は、例えば、国際公開番号 W O 2 0 0 5 / 1 0 9 1 0 2 号に記載された方法に準じて製造することができる。

式 (I - B B - b) で表される塩は、例えば、特開第 2 0 0 8 - 2 0 9 9 1 7 号公報に記載された方法に準じて製造することができる。

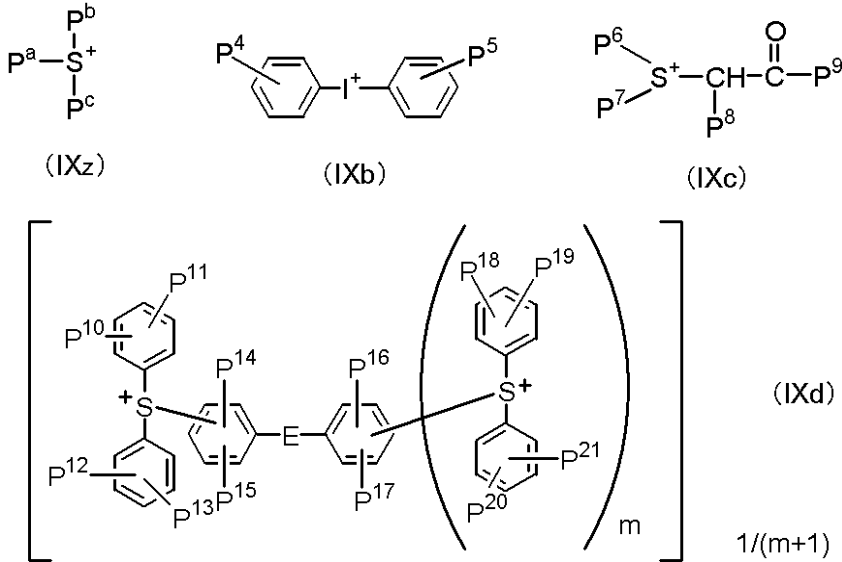
【 0 0 7 2 】

本発明の酸発生剤は、式 (I - B B) で表される塩を含有する。式 (I - B B) で表される塩を酸発生剤として使用する場合、単独でも 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明の酸発生剤は、さらに、式 (I - B B) で表される塩以外の公知の塩、式 (I - B B) で表される塩に含まれるカチオン及び公知のアニオンからなる塩、並びに式 (I - B B) で表される塩に含まれるアニオン及び公知のカチオンからなる塩等と組み合わせ使用されてもよい。

40

【 0 0 7 3 】

公知のカチオンとしては、例えば、式 (I X z)、式 (I X b)、式 (I X c) 又は式 (I X d) で表されるカチオン等が挙げられる。



10

式 (IXz) 中、

P^a 、 P^b 及び P^c は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 3 ~ 30 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基で置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素に含まれる水素原子は、水酸基、ハロゲン原子、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 4 ~ 36 の脂環式炭化水素で置換されていてもよい。

20

式 (IXb) 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。

【0074】

式 (IXc) 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 とが一緒になって、炭素数 3 ~ 12 の環を形成する。

30

P^8 は、水素原子を表し、 P^9 は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を表すか、 P^8 と P^9 とが一緒になって、炭素数 3 ~ 12 の環を形成する。

【0075】

式 (IXd) 中、

P^{10} ~ 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。

E は、硫黄原子又は酸素原子を表す。

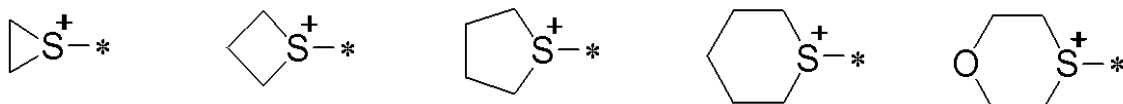
m は、0 又は 1 を表す。]

【0076】

P^6 及び P^7 、又は、 P^8 及び P^9 が一緒になって形成する環としては、芳香族及び非芳香族の環のいずれでもよい。

40

P^6 と P^7 とが互いに結合して形成する環としては、硫黄原子を少なくとも 1 つ含有する複素環が挙げられる。例えば、 $-S^+(P^6)(P^7)$ 基としては、以下で表される基等が挙げられる。

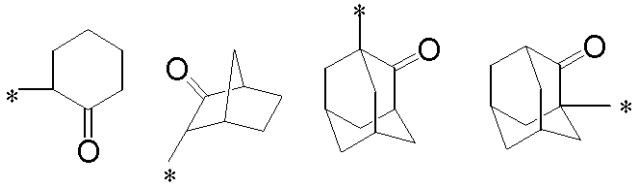


なかでも、テトラヒドロチオフエニウム基が好ましい。

50

P⁸における芳香族炭化水素基の置換基としては、炭素数1~12のアルキル基等が挙げられる。

P⁸とP⁹とが互いに結合して環を形成する場合、-CH(P⁸)-CO-P⁹基としては、以下の基などが挙げられる。

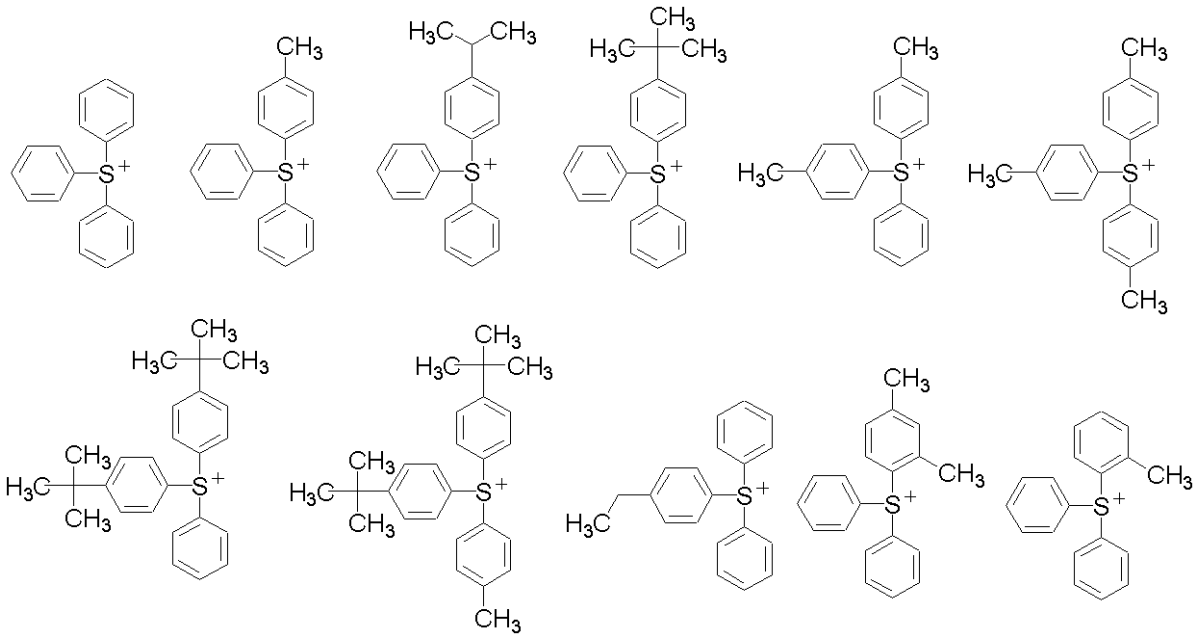


ここで、*は硫黄原子との結合手を示す。

10

【0077】

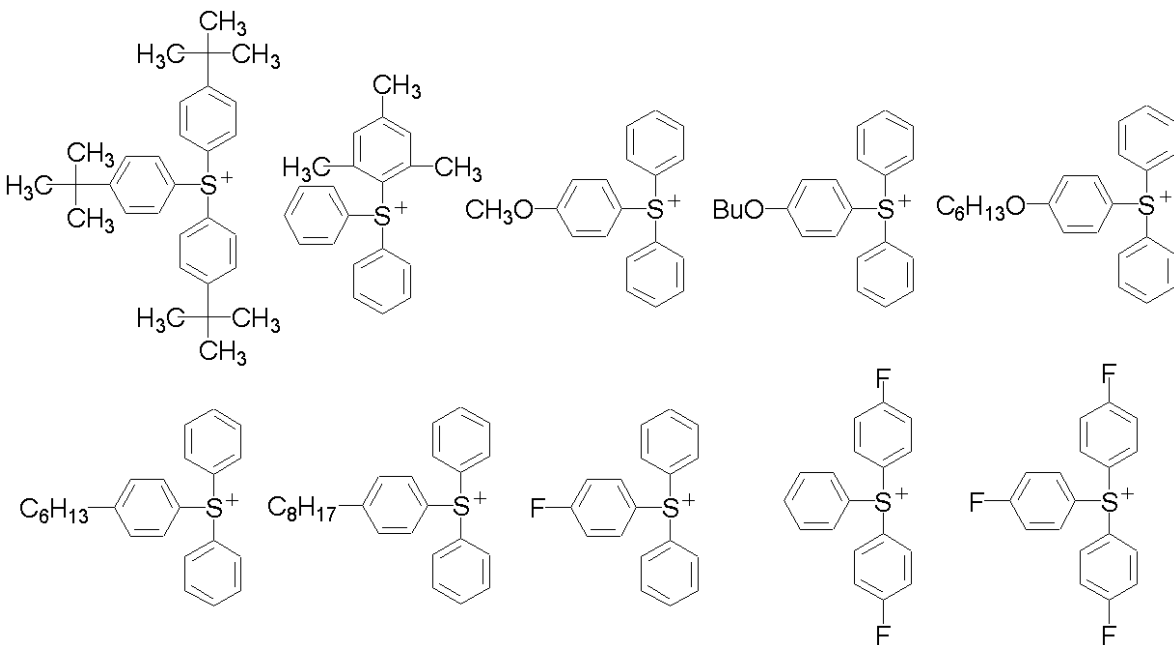
式(IXz)で表されるカチオンの具体例としては、例えば、下記のもの等が挙げられる。



20

30

【0078】



40

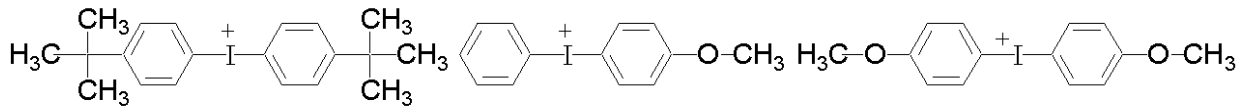
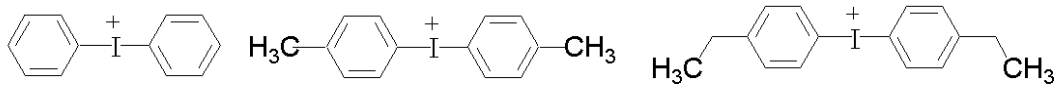
【0079】

前記式(IXb)で表されるカチオンの具体例としては、例えば、下記のもの等が挙げ

50

られる。

【 0 0 8 0 】

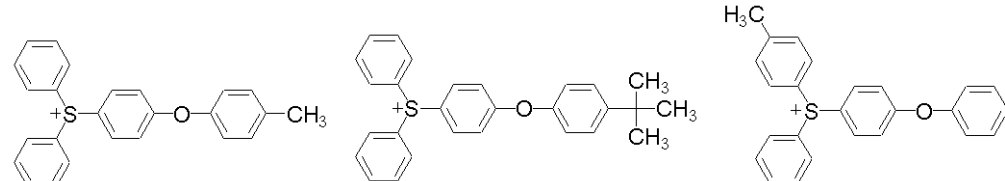
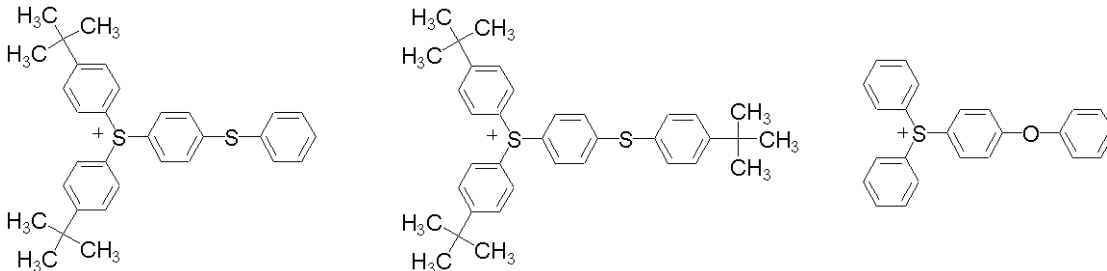
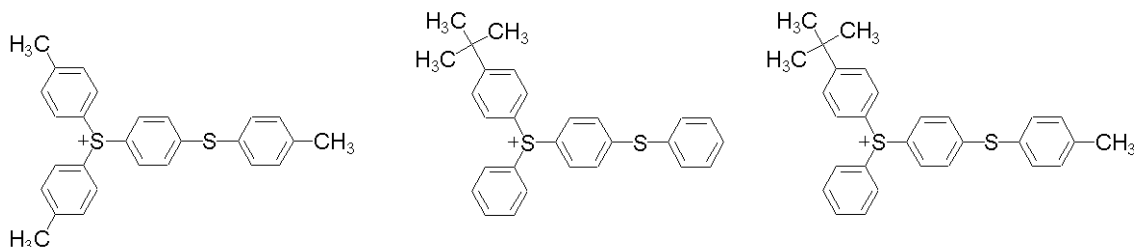
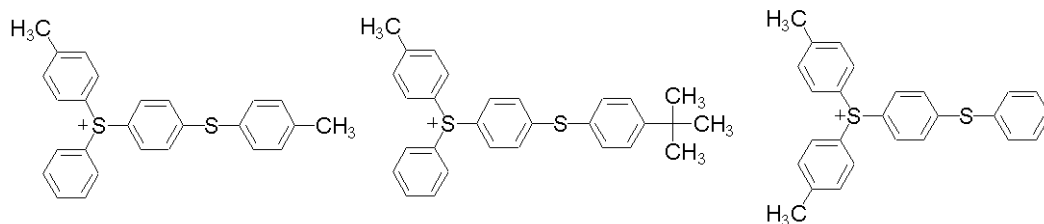
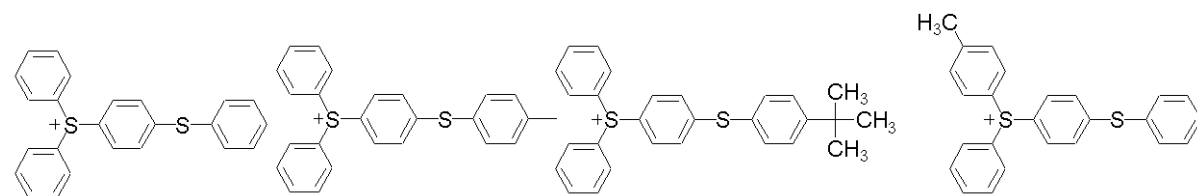


10

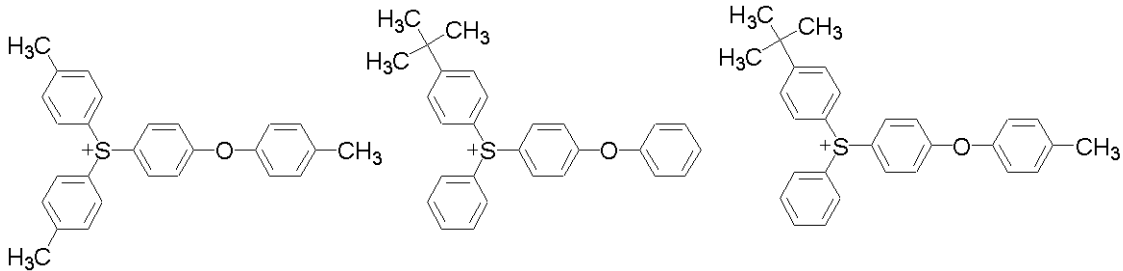
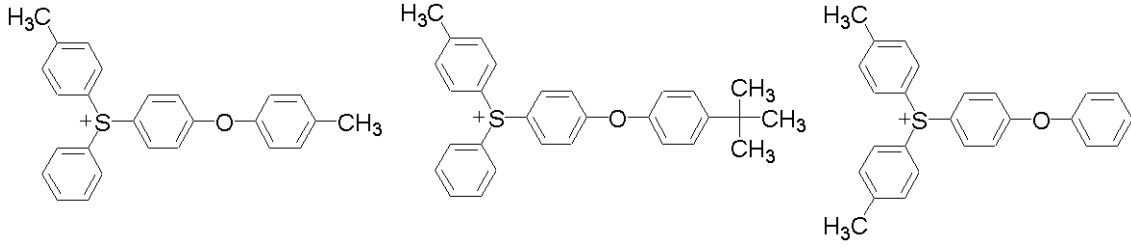
【 0 0 8 1 】

前記式 (I X c) で表されるカチオンの具体例としては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

【 0 0 8 2 】



【 0 0 8 5 】



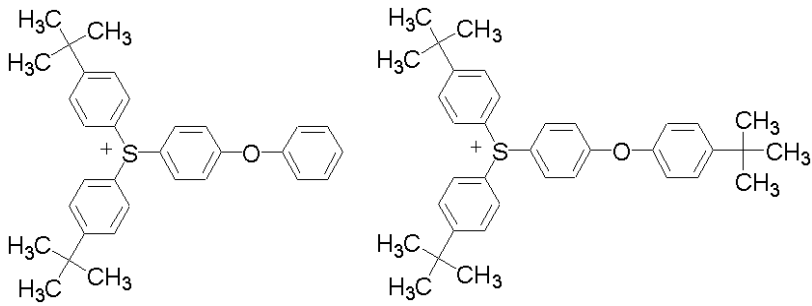
【 0 0 8 6 】

10

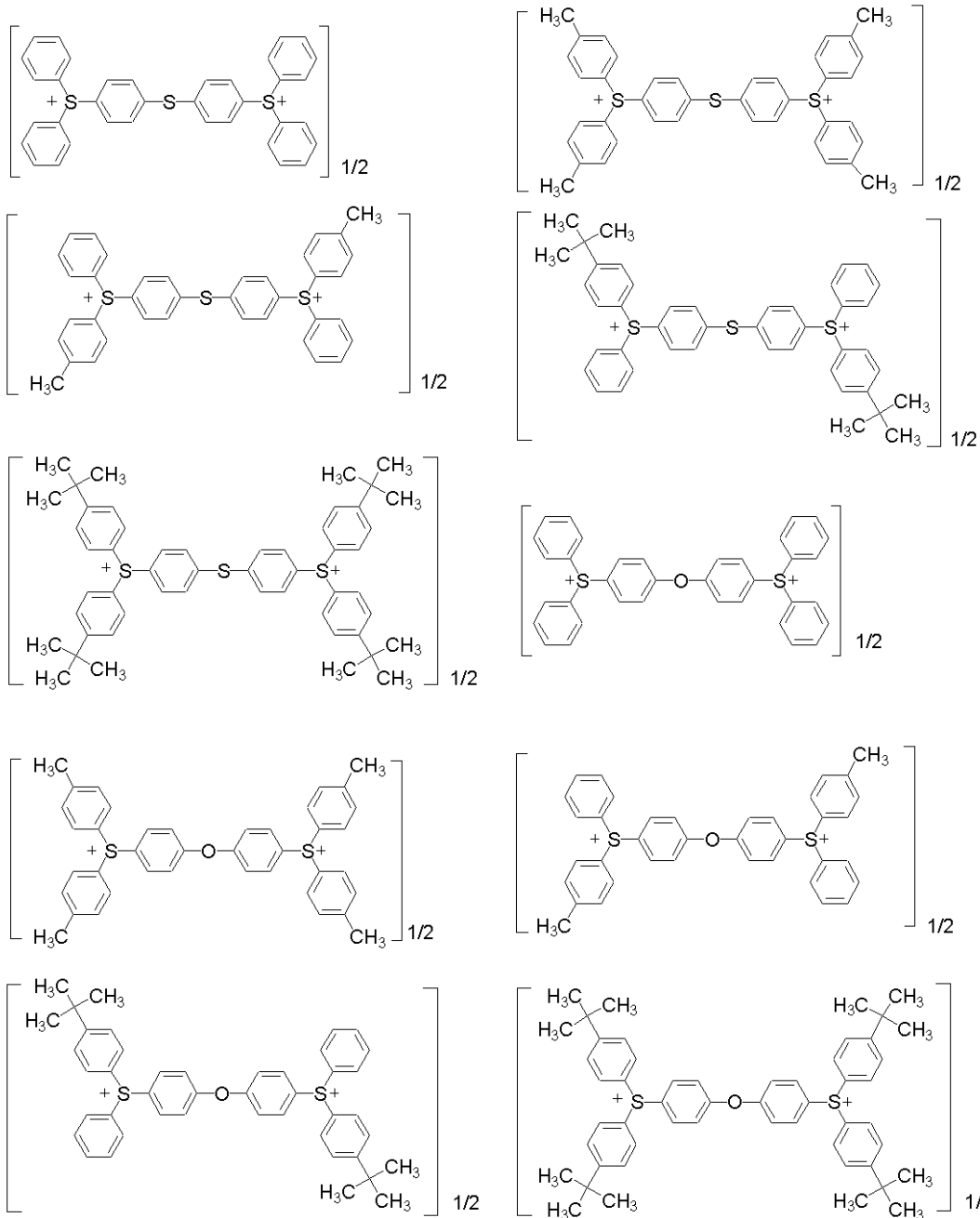
20

30

40



【 0 0 8 7 】



10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

本発明のレジスト組成物は、上述した酸発生剤と、樹脂とを含有する。

樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸の作用によりアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂である。

【 0 0 8 9 】

本発明のレジスト組成物において、酸発生剤である式 (I - B B) で示される塩は、露

50

光により酸を発生し、樹脂中の基であって酸に不安定な基に対して触媒的に作用して開裂させ、樹脂をアルカリ水溶液に可溶なものとする。このようなレジスト組成物は化学増幅型ポジ型レジスト組成物として好適である。

【0090】

酸に不安定な基としては、酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子であるアルキルエステルを有する基、脂環式エステルなどのカルボン酸エステルを有する基、酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子であるラクトン環を有する基などが挙げられる。ここで、4級炭素原子とは、水素原子以外の置換基と結合して水素とは結合していない炭素原子を意味する。酸に不安定な基としては、エーテル結合の酸素原子に隣接する炭素原子が3つの炭素原子と結合した4級炭素原子を有する基であることが好ましい。

10

【0091】

酸に不安定な基は、例えば、カルボン酸エステルを有する基を -COOR の R エステル (-COO - C(CH₃)₃) を tert - ブチルエステルと称する) として例示すると、tert - ブチルエステルに代表される酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子であるアルキルエステル；

メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1 - エトキシエチルエステル、1 - イソプトキシエチルエステル、1 - イソプロポキシエチルエステル、1 - エトキシプロピルエステル、1 - (2 - メトキシエトキシ) エチルエステル、1 - (2 - アセトキシエトキシ) エチルエステル、1 - [2 - (1 - アダマンチルオキシ) エトキシ] エチルエステル、1 - [2 - (1 - アダマンタンカルボニルオキシ) エトキシ] エチルエステル、テトラヒドロ - 2 - フリルエステル及びテトラヒドロ - 2 - ピラニルエステルなどのアセタール型エステル；

20

イソボルニルエステル及び1 - アルキルシクロアルキルエステル、2 - アルキル - 2 - アダマンチルエステル、1 - (1 - アダマンチル) - 1 - アルキルアルキルエステルなどの酸素原子に隣接する炭素原子が4級炭素原子である脂環式エステルなどが挙げられる。

【0092】

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

【0093】

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

30

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

【0094】

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

40

【0095】

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

【0096】

具体的には、(メタ)アクリル酸 2 - アルキル - 2 - アダマンチルとしては、例えば、アクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル、メタクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル

50

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

【 0 0 9 7 】

これらの中でも (メタ)アクリル酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル又は (メタ)アクリル酸 2 - イソプロピル - 2 - アダマンチルを用いた場合、得られるレジストの感度が優れ耐熱性にも優れる傾向があることから好ましい。

【 0 0 9 8 】

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

【 0 0 9 9 】

樹脂は、酸に安定なモノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。ここで、酸に安定なモノマーに由来する構造とは、本発明の酸発生剤によって開裂しない構造を意味する。

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

【 0 1 0 0 】

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

【 0 1 0 1 】

なかでも、特に、p - 又はm - ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーに由来する繰り返し単位、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチルに由来する繰り返し単位、(メタ)アクリル酸 3 , 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチルに由来する繰り返し単位、式 (a) で示される繰り返し単位、式 (b) で示される繰り返し単位のいずれかを含む樹脂から得られるレジストは、基板への接着性及びレジストの解像度が向上する傾向にあることから好ましい。

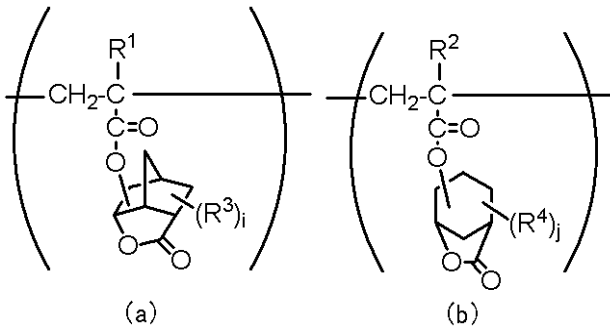
【 0 1 0 2 】

10

20

30

40



(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^3 及び R^4 は、互いに独立に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表し、 i 及び j は、1～3の整数を表す。 i が2または3のときには、 R^3 は互いに異なる基であってもよく、 j が2または3のときには、 R^4 は互いに異なる基であってもよい。)

10

【0103】

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

【0104】

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

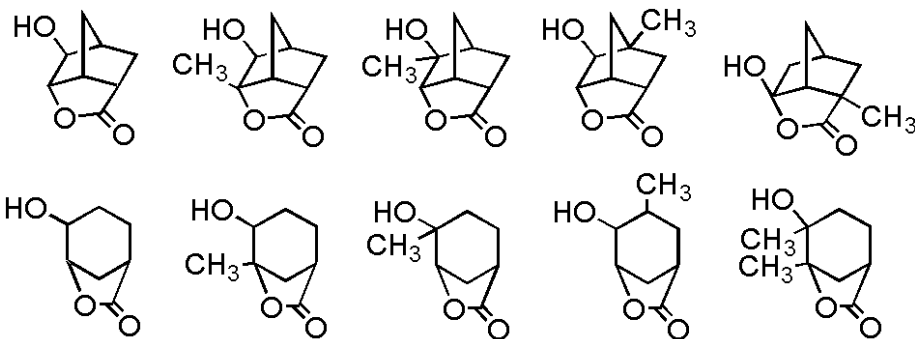
20

【0105】

式(a)、式(b)で示される繰り返し単位を与えるモノマーは、例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば、対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造することができる(例えば、特開2000-26446号公報参照)。

30

【0106】



40

【0107】

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

【0108】

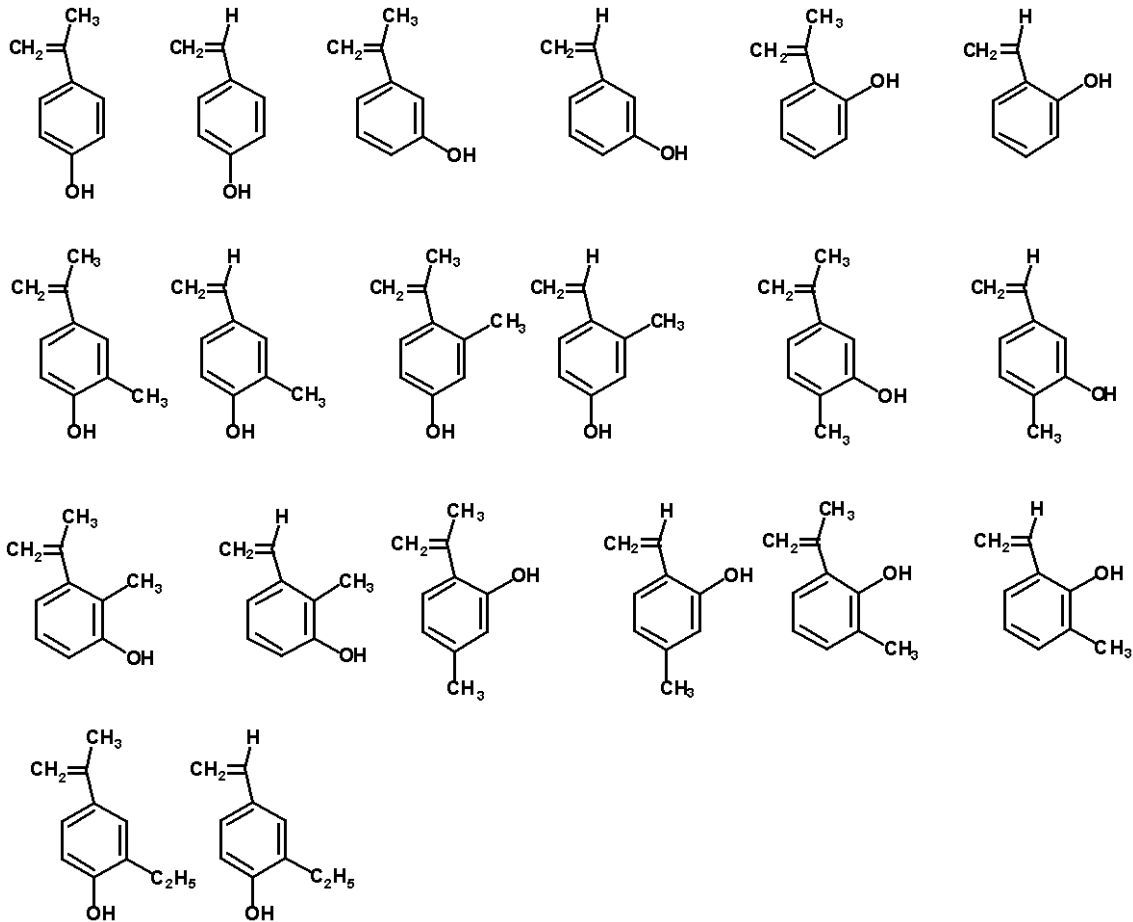
KrFエキシマレーザ露光、EUV露光の場合は、樹脂の繰り返し単位として、p-又

50

は m - ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーに由来する繰り返し単位を用いても十分な透過率を得ることができる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

スチレン系モノマーに由来する繰り返し単位を与えるモノマーとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

【 0 1 0 9 】



10

20

30

【 0 1 1 0 】

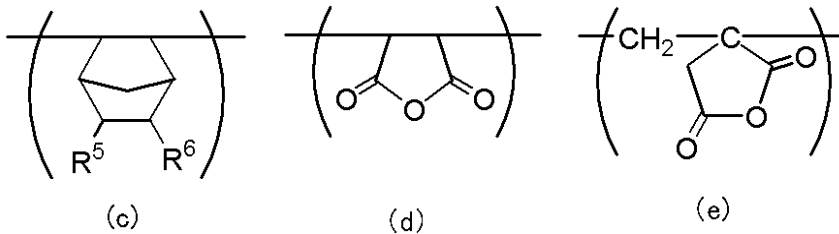
以上のモノマーのうち、4 - ヒドロキシスチレン又は4 - ヒドロキシ - -メチルスチレンが特に好ましい。

【 0 1 1 1 】

また、2 - ノルボルネンに由来する繰り返し単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環式骨格を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2 - ノルボルネンに由来する繰り返し単位は、例えば対応する2 - ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、ノルボルネン構造の二重結合が開いて形成されるものは式(c)で表すことができ、無水マレイン酸無水物及び無水イタコン酸無水物の二重結合が開いて形成されるものはそれぞれ式(d)及び式(e)で表すことができる。

40

【 0 1 1 2 】



【 0 1 1 3 】

ここで、式 (c) 中の R^5 及び R^6 は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、カルボキシル基、シアノ基もしくは $-COOU$ (U はアルコール残基である) を表すか、あるいは、 R^5 及び R^6 が結合して、 $-C(=O)OC(=O)-$ で示されるカルボン酸無水物残基を表す。

R^5 及び R^6 が基 $-COOU$ である場合は、カルボキシル基がエステル基となったものであり、 U に相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 程度のアルキル基、2 - オキソオキソラン - 3 - 又は - 4 - イル基などを挙げることができる。ここで、該アルキル基は、水酸基や脂環式炭化水素残基などが置換基として結合していてもよい。

R^5 及び R^6 がアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、水酸基が結合したアルキル基の具体例としては、ヒドロキシメチル基、2 - ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

【 0 1 1 4 】

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

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

【 0 1 1 5 】

なお、式 (c) 中の R^5 及び R^6 の $-COOU$ の U が、酸素原子に隣接する炭素原子が 4 級炭素原子である脂環式エステルなどの酸に不安定な基であれば、ノルボネン構造を有するといえども、酸に不安定な基を有する繰り返し単位である。ノルボネン構造と酸に不安定な基を含むモノマーとしては、例えば、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 - *t* - ブチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - メチルシクロヘキシル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - (4 - メチルシクロヘキシル) - 1 - メチルエチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - 1 - メチルエチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - メチル - 1 - (4 - オキソシクロヘキシル) エチル、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 1 - (1 - アダマンチル) - 1 - メチルエチルなどが例示される。

【 0 1 1 6 】

さらに、酸に安定な基として、式 (b 1) で表される繰り返し単位及びフッ素原子を含有する繰り返し単位を含有してもよい。

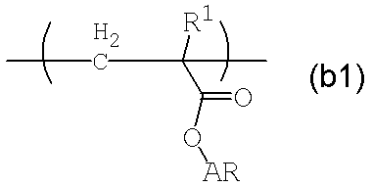
【 0 1 1 7 】

10

20

30

40



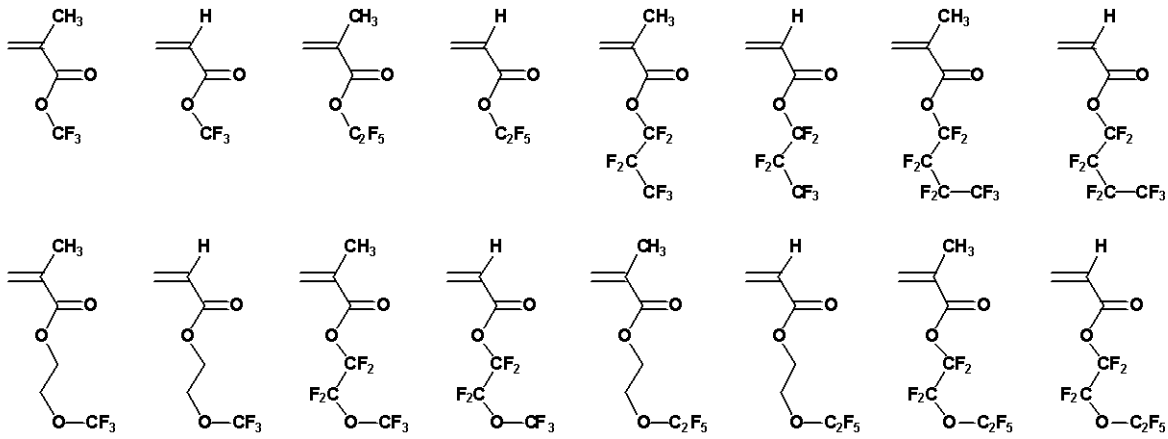
[式 (b 1) 中、 R^1 は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。
 AR は、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる水素原子の少なくとも 1 個以上がフッ素原子に置換されている。該炭化水素基に含まれるメチレン基は、酸素原子、硫黄原子又は $-N(R^c)-$ で置換されていてもよく、該炭化水素基に含まれる水素原子は、水酸基又は炭素数 1 ~ 6 の脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい。 R^c は、上記と同じ意味を表す。]

10

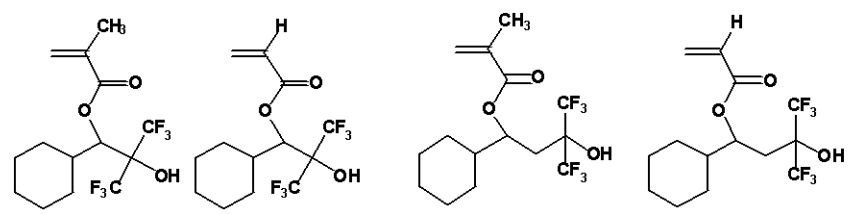
【 0 1 1 8 】

式 (b 1) で表される繰り返し単位を与えるモノマーとしては、具体的には、以下のモノマーを挙げることができる。

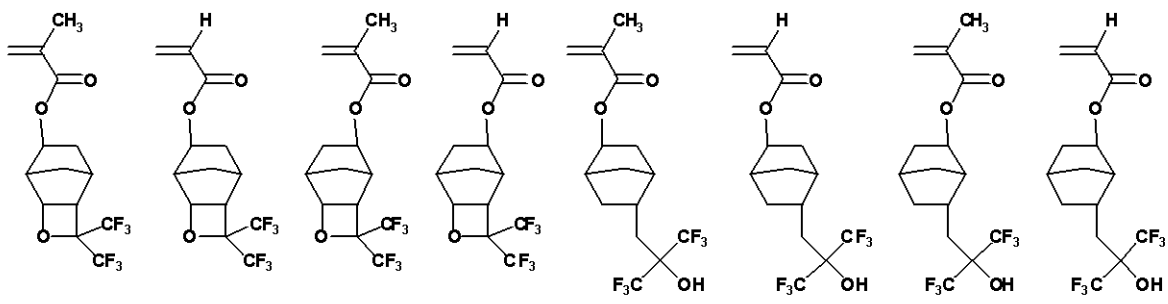
【 0 1 1 9 】



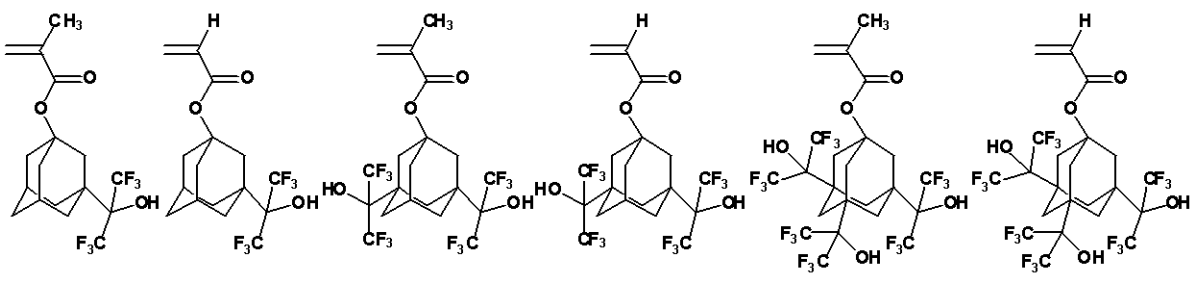
10



20

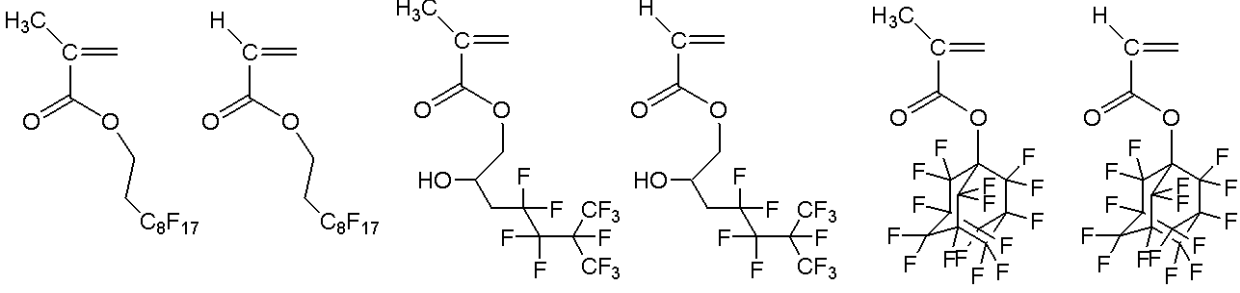


30



40

【 0 1 2 0 】



【 0 1 2 1 】

樹脂は、パターンング露光用の放射線の種類、酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、通常、樹脂における酸に不安定な基を有するモノマーに由来する繰り返し単位の含有量を10～80モル%の範囲に調整する。

【 0 1 2 2 】

50

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

【 0 1 2 3 】

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。

10

【 0 1 2 4 】

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

【 0 1 2 5 】

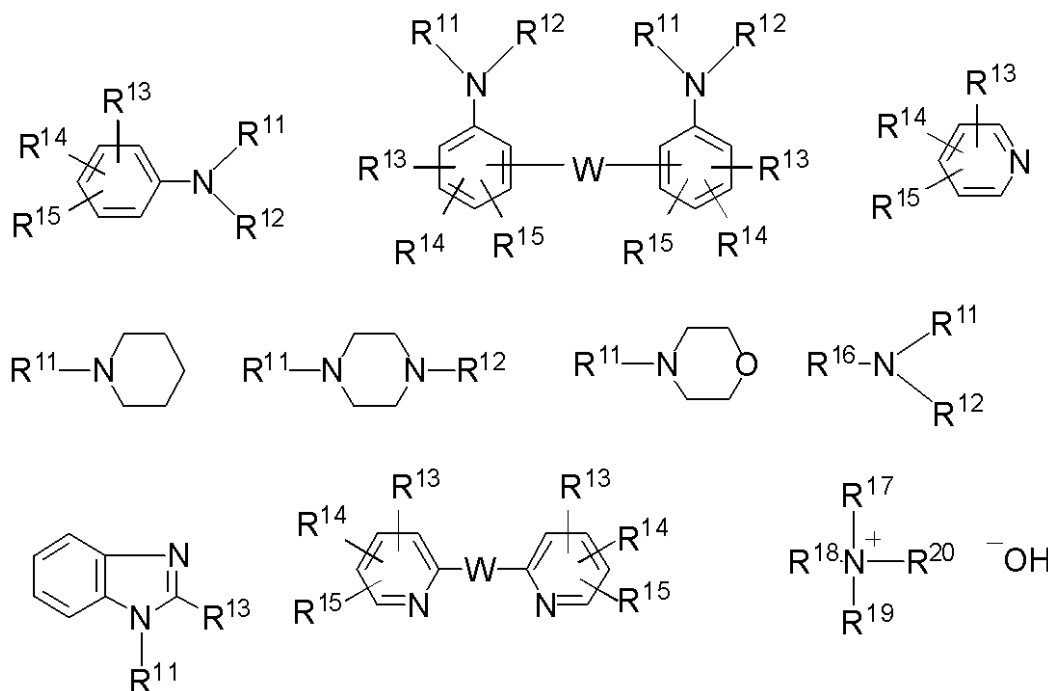
樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 2,500 以上 100,000 以下であり、より好ましくは 2,700 以上 50,000 以下であり、さらに好ましくは 3,000 以上 40,000 以下である。

20

【 0 1 2 6 】

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

【 0 1 2 7 】



30

40

【 0 1 2 8 】

式中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表し、該アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基に含まれる水素原子は、ヒドロキシル基、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く、該アミノ基に含まれる水素

50

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。

【 0 1 2 9 】

R¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表すか、R¹³とR¹⁴とが結合して芳香環を形成し、該アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアルコキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシル基、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く、該アミノ基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。

【 0 1 3 0 】

R¹⁵は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又はニトロ基を表し、該アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアルコキシ基に含まれる水素原子は、ヒドロキシル基、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く、該アミノ基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。

10

【 0 1 3 1 】

R¹⁶は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基を表し、該アルキル基及びシクロアルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシル基、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く、該アミノ基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。

20

【 0 1 3 2 】

R¹⁸、R¹⁹及びR²⁰は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表し、該アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基に含まれる水素原子は、ヒドロキシル基、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く、該アミノ基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。

【 0 1 3 3 】

Wは、炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基、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。

【 0 1 3 4 】

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、ジイソプロピルアミン、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、トリエチルアミン、N , N - ジメチルアニリン、2 , 6 - ジイソプロピルアミン、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、ピペリジン、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)

30

40

50

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

【0135】

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

【0136】

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

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

レジスト組成物としては、さらに、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有してもよい。

【0137】

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

【0138】

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

【0139】

本発明のレジストパターンの製造方法は、

- (1) 上述した本発明のレジスト組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 塗布後の組成物から溶剤を除去して組成物層を形成する工程、
- (3) 組成物層に露光機を用いて露光する工程、
- (4) 露光後の組成物層を加熱する工程、
- (5) 加熱後の組成物層を、現像装置を用いて現像する工程を含む。

【0140】

レジスト組成物の基体上への塗布は、スピンコーターなど、通常、用いられる装置によって行うことができる。

溶剤の除去は、例えば、ホットプレート等の加熱装置を用いて溶剤を蒸発させることにより行われるか、あるいは減圧装置を用いて行われ、溶剤が除去された組成物層が形成される。この場合の温度は、例えば、50~200程度が例示される。また、圧力は、 $1 \sim 1.0 \times 10^5$ Pa程度が例示される。

【0141】

得られた組成物層は、露光機を用いて露光する。ここでの露光機は液浸露光機であって

10

20

30

40

50

もよい。露光の際、通常、求められるパターンに相当するマスクを介して露光が行われる。露光光源としては、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂レーザ（波長157nm）のような紫外域のレーザ光を放射するもの、固体レーザ光源（YAG又は半導体レーザ等）からのレーザ光を波長変換して遠紫外域または真空紫外域の高調波レーザ光を放射するもの等、種々のものを用いることができる。

【0142】

露光後の組成物層は、脱保護基反応を促進するための加熱処理が行われる。加熱温度としては、通常50～200程度、好ましくは70～150程度である。

加熱後の組成物層を、現像装置を用いて、通常、アルカリ現像液を利用して現像する。ここで用いられるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であればよい。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液等が挙げられる。

現像後、超純水でリンスし、基板及びパターン上に残った水を除去することが好ましい。

【0143】

本発明の塩は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型レジスト組成物に使用されるものであり、高い解像度、良好な形状、良好なラインエッジラフネスを示すレジスト組成物用の酸発生剤として好適に用いられ、中でも、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィならびにArF液浸露光リソグラフィに好適なレジスト組成物用の酸発生剤として用いることができる。

【実施例】

【0144】

以下に、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。実施例および比較例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記しないかぎり質量基準である。

【0145】

樹脂の重量平均分子量は、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により求めた値である。

装置；HLC-8120GPC（東ソー（株）製）

カラム：TSKgel Multipore HXL-M 3本+ guard column（東ソー（株）製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL/min

検出器：RI検出器

カラム温度：40

注入量：100μL

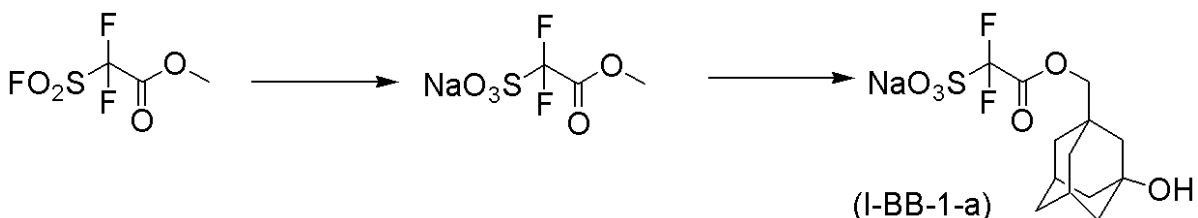
分子量標準：標準ポリスチレン（東ソー（株）製）

【0146】

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

【0147】

実施例1：塩A1の合成



【0148】

10

20

30

40

50

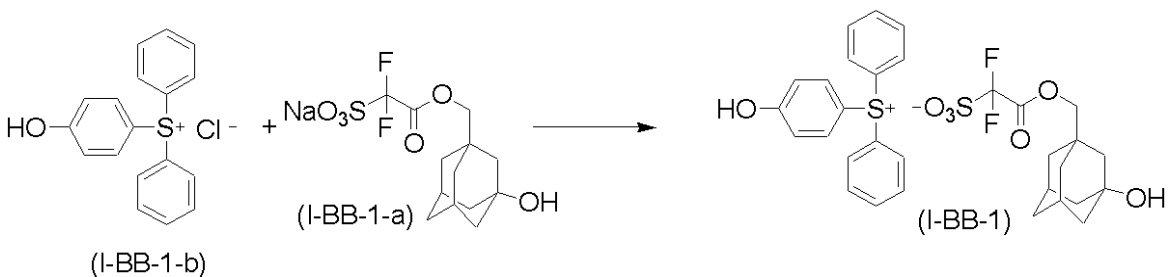
ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸メチルエステル100部及びイオン交換水150部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液230部を滴下した。得られた混合物を100で3時間還流し、23まで冷却し、濃塩酸88部で中和した。得られた混合物を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩164.4部(無機塩含有、純度62.7%)を得た。得られたジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩1.9部(純度62.7%)及びN,N-ジメチルホルムアミド9.5部に、1,1'-カルボニルジイミダゾール1.0部を添加し、2時間攪拌して混合物を調製した。

【0149】

一方、3-ヒドロキシアダマンチルメタノール1.1部及び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。この溶液に、前記の混合物を添加した。得られた混合物を15時間攪拌し、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(式(I-BB-1-a)で表される塩)を含む溶液をそのまま次の反応に用いた。

10

【0150】



20

【0151】

式(I-BB-1-a)で表される塩1.81部を含む溶液に、クロロホルム3.2部及び式(I-BB-1-b)で表される塩1.57部を添加した。得られた混合物を、15時間攪拌し、イオン交換水で洗浄した。得られた混合物に活性炭1.2部を加えて攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、酢酸エチル10部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣にtert-ブチルメチルエーテル10部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮して、橙色オイル状の式(I-BB-1)で表される塩1.22部を得た。式(I-BB-1)で表される塩を塩A1とした。

30

【0152】

MS(ESI(+))Spectrum): M⁺ 279.1

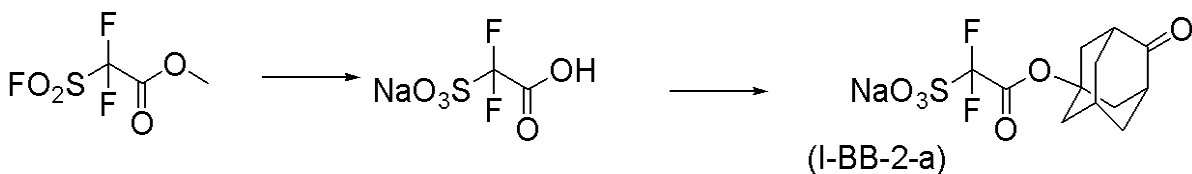
MS(ESI(-))Spectrum): M⁻ 339.1

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) 1.35-1.80(m, 12H)、2.10(m, 2H)、3.31(brs, 1H)、3.85(s, 2H)、4.42(brs, 1H)、7.05-7.14(m, 2H)、7.65-7.90(m, 12H)

【0153】

実施例2: 塩A2の合成

40



【0154】

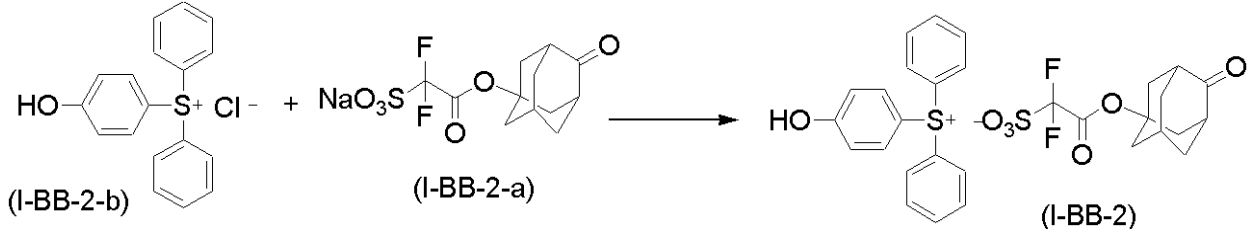
ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸メチルエステル100部及びイオン交換水250部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液230部を滴下した。得られた混合物を100で3時間還流し、23まで冷却し、濃塩酸88部で中和した。得られた混合物を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩164.8部(無機塩含有、純

50

度 62.6%) を得た。得られた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 部及びエチルベンゼン 100 部の混合物に、濃硫酸 0.8 部を加え、30 時間加熱還流した。得られた混合物を冷却し、濾過し、得られた濾過残渣を 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 (式 (I - BB - 2 - a) で表される塩) 5.5 部を得た。

¹H - NMR による純度分析の結果、その純度は 35.6% であった。

【0155】



10

【0156】

得られた式 (I - BB - 2 - a) で表される塩 4.86 部 (純度 35.6%) に、アセトニトリル 15 部及びイオン交換水 15 部を加えた。さらに、式 (I - BB - 2 - b) で表される塩 1.57 部、アセトニトリル 5 部及びイオン交換水 5 部を添加した。得られた混合物を 15 時間攪拌し、濃縮した。得られた混合物をクロロホルム 50 部で抽出することにより有機層を回収した。回収された有機層をイオン交換水で洗浄した。有機層に活性炭 1.2 部を加えて攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、酢酸エチル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert - ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮して、燈色オイル状の式 (I - BB - 2) で表される塩 1.88 部を得た。式 (I - BB - 2) で表される塩を塩 A 2 とした。

20

【0157】

MS (ESI (+) Spectrum) : M⁺ 279.1

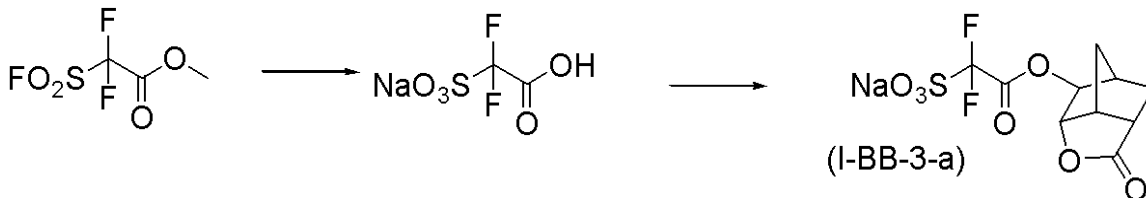
MS (ESI (-) Spectrum) : M⁻ 323.0

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) 1.72 - 2.10 (m, 4H)、2.28 - 2.38 (m, 7H)、2.50 (s, 2H)、3.31 (brs, 1H)、7.05 - 7.14 (m, 2H)、7.65 - 7.90 (m, 12H)

30

【0158】

実施例 3 : 塩 A 3 の合成



40

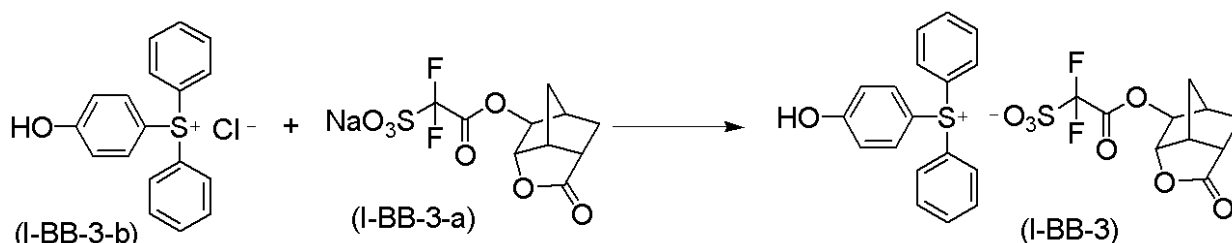
ジフルオロ (フルオロスルホニル) 酢酸メチルエステル 100 部及びイオン交換水 150 部に、氷浴下、30% 水酸化ナトリウム水溶液 230 部を滴下した。得られた混合物を 100 で 3 時間還流し、冷却した。その後、これを濃塩酸 88 部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩 164.4 部 (無機塩含有、純度 62.7%) を得た。得られたジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩 30.0 部 (純度 62.7%)、ヘキサヒドロ - 6 - ヒドロキシ - 3, 5 - メタノ - 2H - シクロペンタ [b] フラン - 2 - オン 14.7 部及びトルエン 300 部を仕込み、さらに p - トルエンスルホン酸 18.1 部を加え、12 時間加熱還流した。その後、得られた混合物を濾過し、残渣にアセトニトリル 100 部を添加し、攪拌した。その溶液を濾過し、得られたろ液

50

を濃縮することにより、式 (I-BB-3-a) で表される塩 26.7 部を得た。

¹H-NMR による純度分析の結果、その純度は 28.6% であった。

【0159】



10

【0160】

得られた式 (I-BB-3-a) で表される塩 5.84 部 (純度 28.6%) に、アセトニトリル 20 部及びイオン交換水 20 部を加えた。さらに、式 (I-BB-3-b) で表される塩 1.57 部、アセトニトリル 5 部及びイオン交換水 5 部を添加した。得られた混合物を 15 時間攪拌し、濃縮した。得られた混合物をクロロホルム 50 部で抽出することにより有機層を回収した。回収された有機層をイオン交換水で洗浄した。回収された有機層に活性炭 1.2 部を加えて攪拌し、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、酢酸エチル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣に tert-ブチルメチルエーテル 10 部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮して、橙色オイル状の式 (I-BB-3) で表される塩 0.66 部を得た。式 (I-BB-3) で表される塩を塩 A3 とした。

20

【0161】

MS (ESI(+)) Spectrum) : M⁺ 279.1

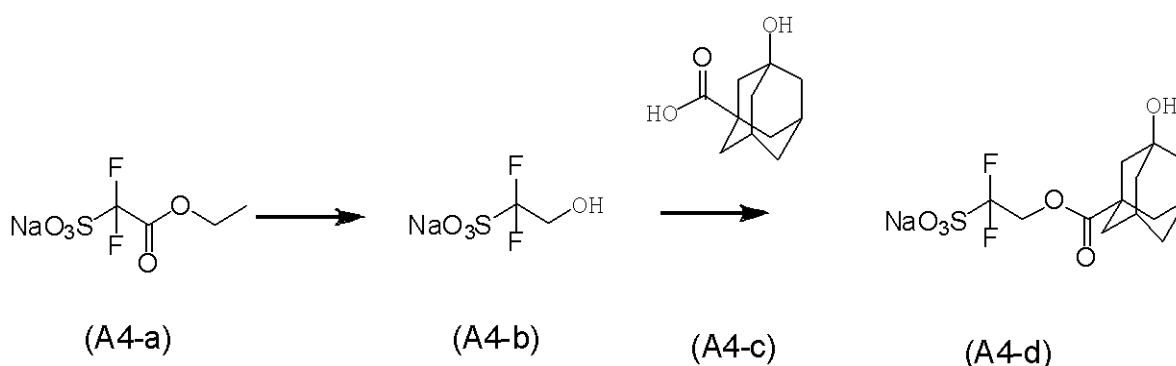
MS (ESI(-)) Spectrum) : M⁻ 311.0

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド-d₆、内部標準物質テトラメチルシラン) : (ppm) 1.57 - 1.67 (m, 2H)、1.91 - 2.06 (m, 2H)、2.53 (m, 2H)、3.21 (m, 1H)、3.31 (brs, 1H)、4.51 (m, 1H)、4.62 (s, 1H)、7.05 - 7.14 (m, 2H)、7.65 - 7.90 (m, 12H)

30

【0162】

実施例 4 : 塩 A4 の合成



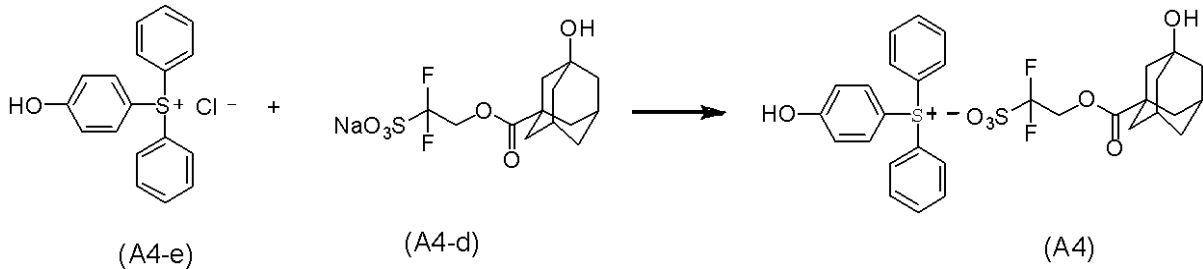
40

リチウムアルミニウムヒドライド 10.4 部、無水テトラヒドロフラン 120 部を仕込み 23 で 30 分間攪拌した。次いで、式 (A4-a) で表される塩 62.2 部を無水 THF 900 部に溶かした溶液を氷冷下で滴下し、23 で 5 時間攪拌した。反応マスに酢酸エチル 50.0 部、6N 塩酸 50.00 部を添加、攪拌後、分液を行った。有機層を濃縮後、カラム (メルク シリカゲル 60 - 200 メッシュ 展開溶媒 : クロロホルム / メタノール = 5 / 1) 分取することにより、式 (A4-b) で表される塩を 84.7 部 (純度 60%) を得た。

式 (A4-c) で表される化合物 3.51 部、無水 THF 75 部を仕込み 23 で 30 分間攪拌した。次いで、カルボニルジイミダゾール 2.89 部、無水 THF 50 部の混合

50

溶液を 23 で滴下し、23 で4時間攪拌した。得られた反応液を、式(A4-b)で表される塩6.04部(純度60%)、無水THF50部の混合液中に54~60で、25分間で滴下し、65で18時間加熱し、冷却後、ろ過した。得られたろ液を濃縮し、濃縮物をカラム(メルクシリカゲル60-200メッシュ 展開溶媒:クロロホルム/メタノール=5/1)分取することにより、式(A4-d)で表される塩2.99部を得た。



10

式(A4-d)で表される塩1.0部、クロロホルム30部を仕込み23で30分間攪拌した。次いで、式(A4-e)で表される塩0.87部を23で12時間攪拌した後、分液を行った。有機層にイオン交換水10部を添加、分液水洗を行った。この操作を3回行った。得られた有機層に活性炭1.00部を仕込み、23で30分間攪拌した後、ろ過した。ろ液を濃縮した後、得られた濃縮物に、アセトニトリル20部を添加して溶解し、濃縮し、酢酸エチル20部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣にtert-ブチルメチルエーテル20部を加えて攪拌し、上澄液を除去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、濃縮した後、得られた濃縮物をカラム(メルクシリカゲル60-200メッシュ 展開溶媒:クロロホルム/メタノール=5/1)分取することにより、式(A4)で表される塩0.69部を得た。式(A4)で表される塩を塩A4とした。

20

【0163】

MS(ESI(+))Spectrum): M⁺ 279.1MS(ESI(-))Spectrum): M⁻ 339.1

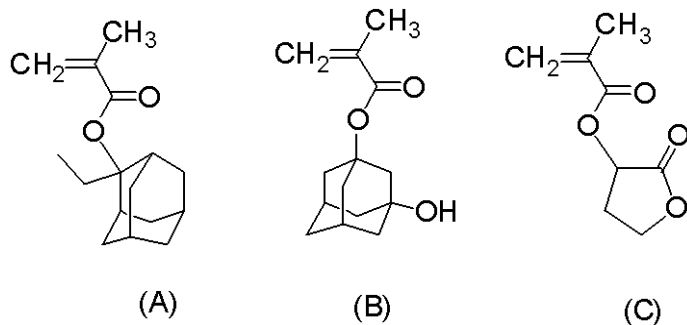
【0164】

合成例:〔樹脂(B1)の合成〕

モノマー(A)、モノマー(B)及びモノマー(C)を、そのモル比〔モノマー(A):モノマー(B):モノマー(C)〕が、50:25:25の割合となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、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)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1mol%と3mol%との割合で添加し、これを77で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール:水=4:1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約8.0×10³である共重合体を収率60%で得た。この共重合体は、次式の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂B1とした。

40

【0165】



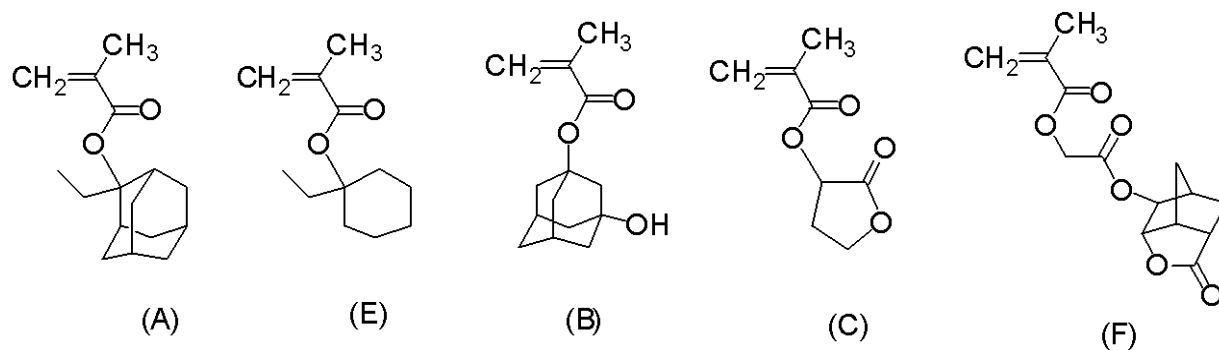
【0166】

10

〔樹脂B2の合成〕

モノマー(A)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)を、そのモル比〔モノマー(A)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(F)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、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)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%との割合で添加し、これを73℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール：水=4：1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を3回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 7.8×10^3 である共重合体を収率68%で得た。この共重合体は、次式の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂B2とした。

20



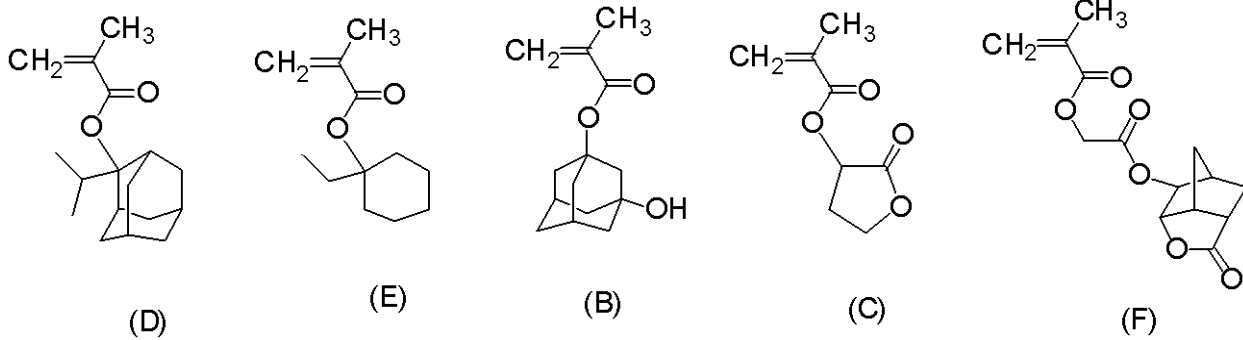
30

【0167】

〔樹脂B3の合成〕

モノマー(D)、モノマー(E)、モノマー(B)、モノマー(C)及びモノマー(F)を、そのモル比〔モノマー(D)：モノマー(E)：モノマー(B)：モノマー(C)：モノマー(F)〕が、30：14：6：20：30の割合となるように混合し、さらに、このモノマー混合物に、全モノマーの合計質量に対して、1.5質量倍のジオキサンを混合した。得られた混合物に、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)とを全モノマーの合計モル数に対して、それぞれ、1.00mol%と3.00mol%となるように添加し、これを73℃で約5時間加熱することで重合を行った。その後、重合反応液を、大量のメタノールと水との混合溶媒(質量比メタノール：水=4：1)に注いで、樹脂を沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンに溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を2回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が約 8.1×10^3 である共重合体を収率65%で得た。この共重合体は、次式の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂B3とした。

40



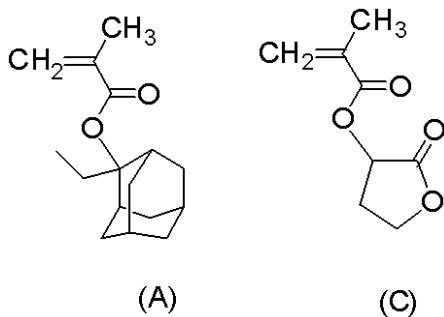
【 0 1 6 8 】

10

〔樹脂 B 4 の合成〕

モノマー A、モノマー C をそのモル比〔モノマー (A) : モノマー (C)〕が、モル比 55 : 45 の割合となるように混合し、さらに、全モノマー量の 1.5 重量倍のジオキサンを加えて混合した。得られた混合物に、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 0.9 mol %、2.7 mol % 添加し、70 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(質量比メタノール : 水 = 4 : 1)に注いで沈殿させた。この樹脂をろ過・回収し、再度、ジオキサンを溶解させ、大量のメタノールと水との混合溶媒に注いで樹脂を沈殿させ、沈殿した樹脂をろ過・回収するという操作を 2 回行うことにより再沈殿精製し、重量平均分子量が 1.1×10^4 の共重合体を収率 68% で得た。この共重合体は、次式の各モノマーから導かれる構造単位を有するものであり、これを樹脂 B 4 とした。

20



30

【 0 1 6 9 】

実施例及び比較例

表 1 に示すように、以下の各成分を混合して溶解することにより得られた混合物を孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルタで濾過することにより、化学増幅型フォトレジスト組成物を調製した。

【 0 1 7 0 】

【表 1】

例No.	樹脂	酸発生剤	塩基性化合物 (クエンチャー)	P B / P E B
実施例 5	B1=10部	A1=0.7部	Q1/0.065部	110°C/105°C
実施例 6	B1=10部	A2=0.7部	Q1/0.065部	110°C/105°C
実施例 7	B1=10部	A3=0.7部	Q1/0.065部	110°C/105°C
実施例 8	B2=10部	A1=0.7部	Q1/0.065部	110°C/105°C
実施例 9	B3=10部	A1=0.7部	Q1/0.065部	100°C/95°C
実施例 10	B2=10部	A4=0.7部	Q1/0.065部	110°C/105°C
実施例 11	B4=10部	A1=0.7部	Q1/0.065部	110°C/105°C
比較例 1	B4/10部	C1=0.7部	Q1/0.065部	110°C/105°C

40

50

【 0 1 7 1 】

< 酸発生剤 >

酸発生剤 C 1 : 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシ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ナート

< 塩基性化合物 (クエンチャー) >

塩基性化合物 (クエンチャー) Q 1 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	2 6 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	10
- ブチロラクトン	3 . 5 部	

【 0 1 7 2 】

シリコンウェハに、有機反射防止膜用組成物 (A R C - 2 9 ; 日産化学 (株) 製) を塗布して、2 0 5 、 6 0 秒の条件でベークすることによって、厚さ 7 8 n m の有機反射防止膜を形成した。次いで、前記の有機反射防止膜の上に、上記の化学増幅型フォトリソレジスト組成物を乾燥後の膜厚が 1 2 0 n m となるようにスピコートした。

【 0 1 7 3 】

レジスト組成物を塗布した後、得られたシリコンウェハをダイレクトホットプレート上にて、表 1 の「 P B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間プリベーク (P B) した。このようにして化学増幅型フォトリソレジスト組成物の膜が形成されたシリコンウェハに、 A r F エキシマステッパー [F P A 5 0 0 0 - A S 3 ; (株) キヤノン製、NA=0.75、2/3Annular] 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。

露光後、ホットプレート上にて、表 1 の「 P E B 」欄に記載された温度で 6 0 秒間ポストエクスポージャーベーク (P E B) を行い、さらに 2 . 3 8 重量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 6 0 秒間のパドル現像を行った。

【 0 1 7 4 】

形状評価 : 1 0 0 n m のラインアンドスペースパターンが 1 : 1 となる露光量で露光し、レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

8 5 n m のラインパターンのトップ形状及び裾形状が矩形に近く良好なものを、トップ形状が丸い又は T 字型に近いもの、または裾引きが見られるものを x として判断した。

【 0 1 7 5 】

解像度評価 : 1 0 0 n m のラインアンドスペースパターンが 1 : 1 となる露光量で露光し、レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

8 5 n m を解像しているものを、解像していないか、解像しているがパターン倒れが観察されるものは x とした。

【 0 1 7 6 】

ラインエッジラフネス評価 (L E R) : リソグラフィプロセス後のレジストパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの側壁の凹凸の触れ幅が、

8 n m 以下であるものを、
8 n m を超え、9 n m 以下であるものを、
9 n m を超え、9 . 5 n m 以下であるものを、
9 . 5 n m を超えるものを x とした。

これらの結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 7 】

10

20

30

40

【表 2】

例No.	形状	解像度	LER
実施例 5	○	○	○
実施例 6	○	○	○
実施例 7	○	○	○
実施例 8	○	○	◎
実施例 9	○	○	○
実施例 10	○	○	◎
実施例 11	○	○	△
比較例 1	×	×	×

10

【産業上の利用可能性】

【0178】

本発明の塩によれば、該塩を含有するレジスト組成物から優れた形状、解像度及びラインエッジラフネスを有するパターンを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H125 AF18P AF36P AF38P AH17 AH19 AJ14X AJ65X AJ69X AN38P AN39P
AN45P AN54P AN65P BA02P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15
4H006 AA01 AA03 AB81 TN30