

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4029558号
(P4029558)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 209/76 (2006.01)

C O 7 D 209/76

C O 7 D 491/18 (2006.01)

C O 7 D 491/18

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

C O 7 D 207/46 (2006.01)

C O 7 D 207/46

請求項の数 3 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2000-336666 (P2000-336666)
 (22) 出願日 平成12年11月2日(2000.11.2)
 (65) 公開番号 特開2001-199955 (P2001-199955A)
 (43) 公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)
 審査請求日 平成15年7月30日(2003.7.30)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-317652
 (32) 優先日 平成11年11月9日(1999.11.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100084308
 弁理士 岩見谷 周志
 (72) 発明者 王 勇
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 小林 英一
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 宮路 正昭
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

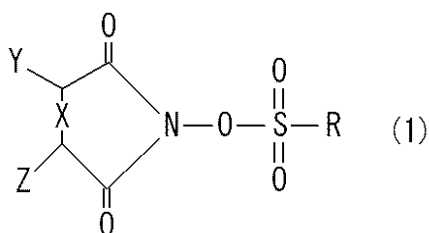
(54) 【発明の名称】 N-スルホニルオキシイミド化合物およびそれを用いた感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

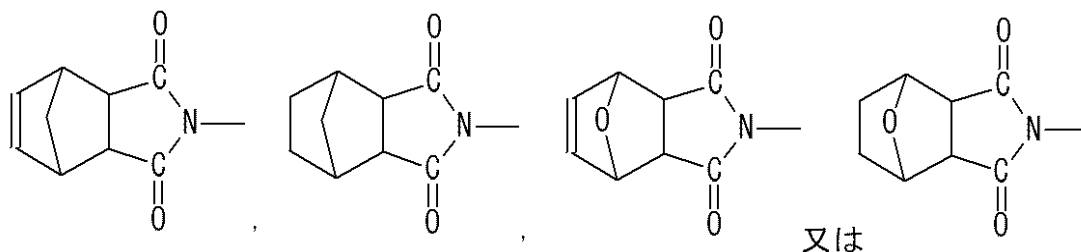
下記一般式(1)：

【化1】



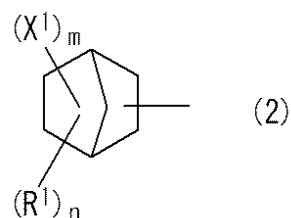
〔式(1)中、Xは単結合を示し、YとZは独立に水素原子を示し、あるいはYとZとは共同してそれらが結合している炭素原子を含めて、上記一般式(1)の左半分の部分を表した下記の式中の脂肪族環状構造または複素環状構造を形成してもよい：

【化 2】



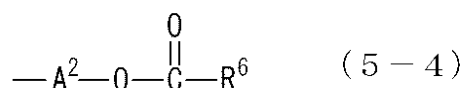
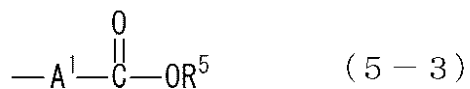
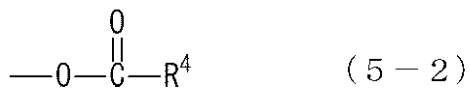
R は下記一般式 (2) :

【化 3】



(式 (2) 中、 X^1 は下記式 (5 - 1) ~ (5 - 4) で表される基から成る群から選ばれる基を示し :

【化 4】



[式 (5 - 1) ~ (5 - 4) において、 $R^3 \sim R^6$ は各々炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、 A^1 および A^2 は各々炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基を示す。]

X^1 が複数存在する場合はそれらの X^1 は相互に同一でも異なってもよく、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシル基を示し、 R^1 が複数存在する場合はそれらの R^1 は相互に同一でも異なってもよく、 m は 1 ~ 11 の整数、 n は 0 ~ 10 の整数で、 $m + n = 11$ を満たす。)]

で示される基である。]

で表される N - スルホニルオキシイミド化合物。

【請求項 2】

(A) 請求項 1 記載の N - スルホニルオキシイミド化合物からなる感放射線性酸発生剤、および (B) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶となる樹脂を含有してなる化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項 3】

10

20

30

40

50

(A)請求項1記載のN-スルホニルオキシイミド化合物からなる感放射線性酸発生剤、(C)アルカリ可溶性樹脂、および(D)酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物を含有してなる化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等の各種放射線による微細加工に適した化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物の感放射線性酸発生剤成分として好適な新規N-スルホニルオキシイミド化合物、並びに該N-スルホニルオキシイミド化合物を用いた化学増幅型のポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.5 μm以下の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィープロセスの開発が強く進められている。

【0003】

しかしながら、従来の可視光線(波長700~400nm)や近紫外線(波長400~300nm)を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルール微細化に有効な短波

20

【0004】

このような短波長の放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができる。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(IBM)社により、「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。

【0005】

化学増幅型レジストは、それに含有される感放射線性酸発生剤への放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト被膜中で化学変化(例えば、極性の変化、化学結合の分解、架橋反応等)を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、レジストパターンを形成するものである。

30

【0006】

このような化学増幅型レジストにおいては、感放射線性酸発生剤がレジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られており、一般に、イオン性・非イオン性ものと二種類に分けられる。非イオン性であるN-スルホニルオキシイミド類からなる感放射線性酸発生剤はレジストに広く使われる非極性、または中程度の極性の溶剤に対する溶解性が良好で、露光後の生成物も水性アルカリ現像液に良く溶ける。化学増幅型レジスト用の感放射

40

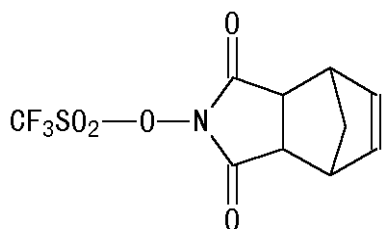
【0007】

ところで、N-スルホニルオキシイミドは、それらに対応するスルホン酸の種類により、以下の3種類に分けられる。

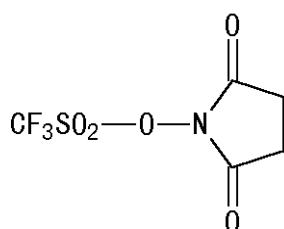
超強酸性スルホニルオキシイミド(3-1)~(3-2)：

【0008】

【化3】



(3-1)



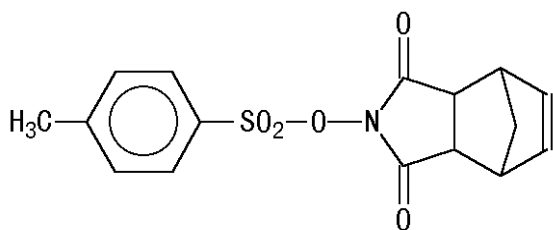
(3-2)

芳香族スルホニルオキシイミド (3-3) ~ (3-4) :

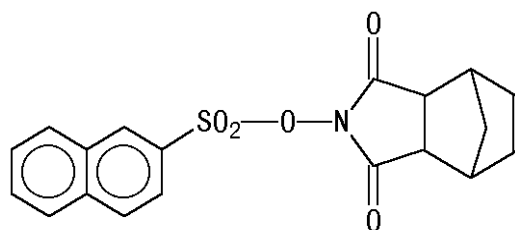
10

【0009】

【化4】



(3-3)



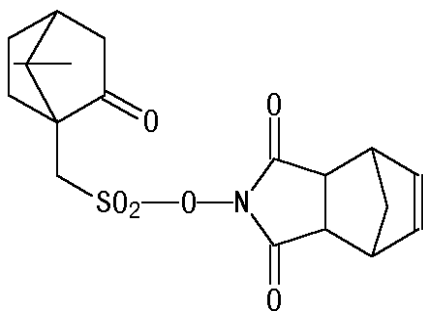
(3-4)

20

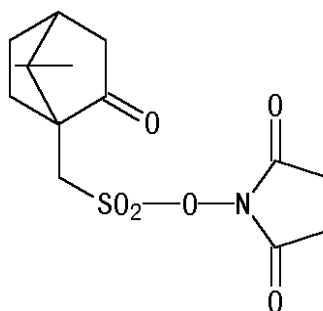
脂肪族スルホニルオキシイミド (3-5) ~ (3-6) :

【0010】

【化5】



(3-5)



(3-6)

30

【0011】

しかし、これらのN-スルホニルオキシイミド類は、化学増幅型レジストに対する全ての要求性能を満足できるわけではない。即ち、超強酸性スルホニルオキシイミド類は、フッ素置換されているため、発生する酸の沸点が低く、ベーク時に酸が揮発して、露光装置を腐食する恐れがあり、また化学活性が高いため、脱保護基反応や架橋反応時の副反応の制御が困難であるという欠点を有する上、超強酸のエステル化合物であるため、安定性も悪い。また芳香族スルホニルオキシイミド類は、遠紫外線の波長領域での吸収が大きく、解像性能が低下し易いという欠点を有する。

40

【0012】

これに対して、脂肪族スルホニルオキシイミド類は、遠紫外線に対する透明性が比較的高く、発生する酸の強度も適当であるため、副反応の制御が比較的容易であることから、1種単独で、あるいは他の感放射線性酸発生剤と混合してその欠点を補うための成分として、N-スルホニルオキシイミド系感放射線性酸発生剤の中では特に有用である。

【0013】

しかしながら、公知の脂肪族スルホン酸、特に商業的に入手し易い脂肪族スルホン酸が少

50

ないために、脂肪族スルホニルオキシイミド化合物については、これまで精力的に検討されていなかった。例外として、長鎖アルキルスルホン酸およびショウノウスルホン酸のN - スルホニルオキシイミド化合物があるが、これらの化合物も、次のような特有の欠点を有する。即ち、長鎖アルキルスルホン酸系のスルホニルオキシイミド化合物は、スルホニルオキシイミド部と長鎖アルキル部とで極性が大きく異なるため、界面活性剤のような作用を示し、感放射線性酸発生剤としての通常の使用量で添加すると、レジスト内に微小な気泡が形成され、塗布欠陥や現像欠陥が増幅される恐れがある。一方、ショウノウスルホン酸系のN - スルホニルオキシイミド化合物はこのような問題はないが、安定性の問題が残されている。もっともN - スルホニルオキシイミド化合物は反応性の高いスルホニルエステルであるため、求核置換反応が起こりやすく、レジスト中の他の成分の求核性基、例えば樹脂成分中のフェノール性ヒドロキシル基や溶剤成分中のヒドロキシル基、あるいはレジスト中に微量に残存する水などと反応して分解してしまい、レジストの感度などの性能を変化させる。ショウノウスルホン酸系のN - スルホニルオキシイミド化合物でもこのような欠点がある。

10

【 0 0 1 4 】

そこで、商業的な生産に適した構造を有し、揮発や副反応の問題がなく、レジスト保存時に暗反応を抑制でき、かつ微細加工に適した高解像度を有する化学増幅型レジストの感放射線性酸発生剤成分として好適なN - スルホニルオキシイミド化合物の開発が強く待ち望まれていた。

【 0 0 1 5 】

20

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、従来技術における前記状況に鑑み、商業的な生産に適した構造を有し、特に遠紫外線や荷電粒子線に対して高感度（低露光エネルギー量）で効率良く酸を発生でき、揮発や副反応の問題がなく、レジスト保存時に暗反応を抑制できる、微細加工に適した高解像度を有する化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物の感放射線性酸発生剤成分として好適な新規N - スルホニルオキシイミド化合物を提供することにある。また、本発明の別の課題は、当該N - スルホニルオキシイミド化合物を用いた、優れた化学増幅型のポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 1 6 】

【 課題を解決するための手段 】

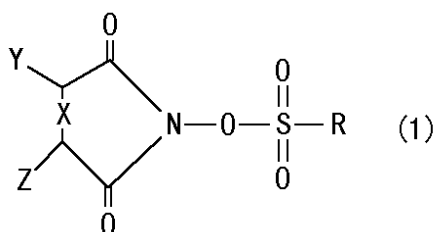
30

本発明によると、前記課題は、第一に

下記一般式（ 1 ）：

【 0 0 1 7 】

【 化 6 】



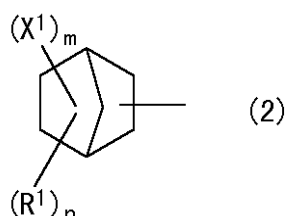
40

〔式（ 1 ）中、Xは単結合または二重結合を示し、YとZは独立に水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 の置換もしくは非置換のアルキル基を示し、あるいはYとZとは共同してそれらが結合している炭素原子を含めて脂肪族環状構造または複素環状構造を形成してもよい；

Rは下記一般式（ 2 ）：

【 0 0 1 8 】

【 化 7 】



(式(2)中、 X^1 は炭素原子数2～10の、エステル結合を有する有機基を示し、 X^1 が複数存在する場合はそれらの X^1 は相互に同一でも異なってもよく、 R^1 は炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数1～10のアルコキシ基を示し、 R^1 が複数存在する場合はそれらの R^1 は相互に同一でも異なってもよく、 m は1～11の整数、 n は0～10の整数で、 $m+n=11$ を満たす。)

で示される基である。]

で表されるN-スルホニルオキシイミド化合物(以下、「第1発明」ともいう。)により達成される。

【0019】

また、本発明によると、前記課題は、第二に

(A)前記一般式(1)で表されるN-スルホニルオキシイミド化合物からなる感放射線性酸発生剤、および(B)酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶となる樹脂を含有してなる化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第2発明」ともいう。)により達成される。

【0020】

さらに、本発明によると、前記課題は、第三に

(A)前記一般式(1)で表されるN-スルホニルオキシイミド化合物からなる感放射線性酸発生剤、(C)アルカリ可溶性樹脂、および(D)酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物を含有してなる化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第3発明」ともいう。)により達成される。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

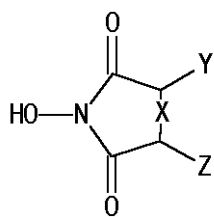
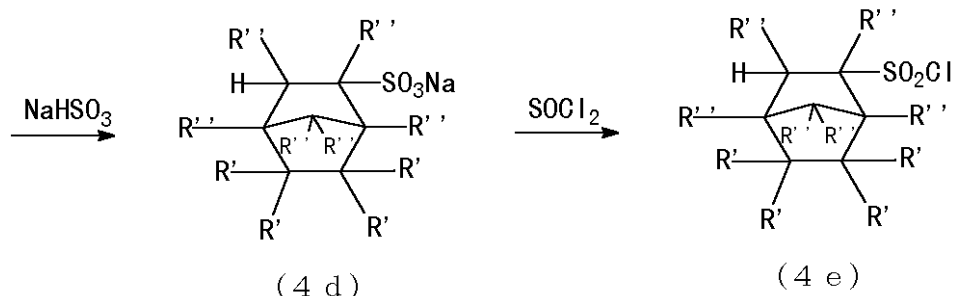
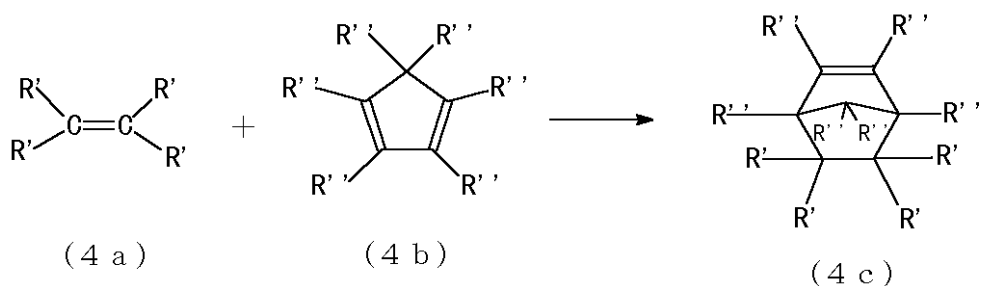
[N-スルホニルオキシイミド化合物]

本発明者らは、前述した課題を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、下記反応式(4)に例示するように、置換もしくは非置換のエチレン(4a)(以下、「エチレン系化合物(4a)」という。)および置換もしくは非置換のシクロペンタジエン(4b)(以下、「シクロペンタジエン系化合物(4b)」という。)を用い(但し、エチレン系化合物(4a)およびシクロペンタジエン系化合物(4b)の少なくとも一方は置換化合物である)、ディールス-アルダー反応により、脂環族オレフィン化合物(4c)を合成し、次いで脂環族オレフィン化合物(4c)と重亜硫酸塩との付加反応により、脂環族スルホン酸塩(4d)を得た。その後、下記反応式(4)に例示するように、この脂環族スルホン酸塩を、チオニルクロライドと反応させることにより、スルホニルクロライド(4e)を合成し、さらに、N-ヒドロキシイミド(4f)と反応させることで、新規な前記式(1)で表されるN-スルホニルオキシイミド化合物を合成した。

【0022】

【化8】

[反応式(4)]



式(1) のN-スルホニルオキシイミド化合物

〔反応式(4)中、R'およびR''は各々水素原子を示すか、または一般式(2)のX¹もしくはR¹と同様の基を示し、かつR'の少なくとも1つおよびR''の少なくとも1つは一般式(2)のX¹と同様の基を示し、またX、YおよびZは一般式(1)に関して定義したとおりである。〕

【0023】

こうして得られたN-スルホニルオキシイミド化合物について、化学増幅型レジスト用感放射線性酸発生剤としての性状および作用を詳細に検討した結果、これらのN-スルホニルオキシイミド化合物は、レジスト中での暗反応を顕著に抑制でき、保存安定性に優れており、かつ微細加工に適した高解像度を与えるものであり、特に遠紫外線や荷電粒子線を用いるリソグラフィーにおいて、優れた性状および作用を発揮でき、化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物の感放射線性酸発生剤成分として極めて好適であることを見出した。

【0024】

既ち、式(1)で表されるN-スルホニルオキシイミド化合物は、リジッドな環状構造とエステル結合とを有し、また場合によりアルコキシル基も有するため、化学増幅型レジスト中の樹脂成分との親和性がよく、疎水性と親水性とのバランスが優れ、また発生する酸の揮発性も低い。さらに、このN-スルホニルオキシイミド化合物は二級スルホン酸エステルであり、ショウノスルホン酸など一級スルホン酸エステルより求核反応が行い難く、保存安定性が優れている。しかも、このN-スルホニルオキシイミド化合物は、商業的な生産に適した構造を有し、半導体に対して有害な作用を及ぼす元素を含有せず、揮発や副反応の問題もないという優れた特性を有する。

【0025】

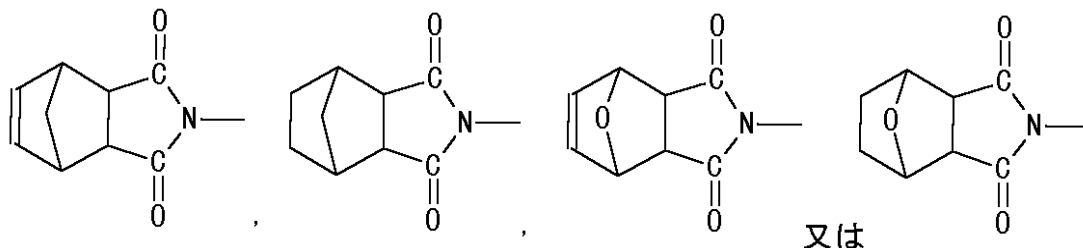
以下、第1発明を構成し、また第2発明の感放射線性樹脂組成物および第3発明の感放射線性樹脂組成物において(A)感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(A)」という。)として使用されるN-スルホニルオキシイミド化合物について詳細に説明する。

【 0 0 2 6 】

一般式 (1) において、X は単結合または二重結合を示し、Y と Z は独立に水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 の置換または非置換のアルキル基を示し、あるいは Y と Z とは共同してそれらが結合している炭素原子を含めて脂肪族環状構造または複素環状構造を形成してもよい。このとき形成される脂肪族環状構造および複素環状構造の例としては例えば、下記の式で挙げられるものがある (一般式 (1) の左半分の部分として示す)。

【 0 0 2 7 】

【 化 9 】

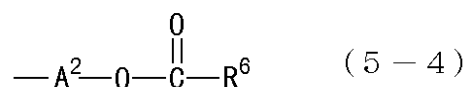
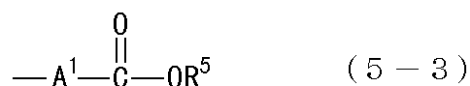


10

一般式 (2) において、X¹ のエステル結合を有する有機基としては、下記式 (5 - 1) ~ (5 - 4) で示される基が好ましく、特に、炭素原子数 2 ~ 5 の基が好ましい。

【 0 0 2 8 】

【 化 1 0 】



20

30

[式 (5 - 1) ~ (5 - 4) において、R³ ~ R⁶ は各々炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基または i - プロピル基を示し、A¹ ~ A² は各々炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基、好ましくはメチレン基、エチレン基、1, 2 - プロピレン基またはトリメチレン基を示す。]

【 0 0 2 9 】

一般式 (2) において、R¹ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数 1 ~ 8 の基が好ましく、特に、メチル基、エチル基、i - プロピル基、t - ブチル基が好ましい。

40

【 0 0 3 0 】

また、R¹ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、i - プロポキシ基、n - ブトキシ基、i - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、t - ブトキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基、n - ヘプチルオキシ基、n - オクチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数 1 ~ 8 の基が好ましく、特に、メトキシ基、エトキシ基、i - プロポキシ基、t - ブトキシ基が好ましい。

【 0 0 3 1 】

50

一般式(2)において、 m は1～11の整数、好ましくは1～6の整数、特に好ましくは1～3の整数である。

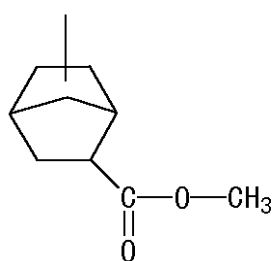
一般式(2)において、 n は0～10の整数、好ましくは0～6の整数、特に好ましくは0～3の整数である。

【0032】

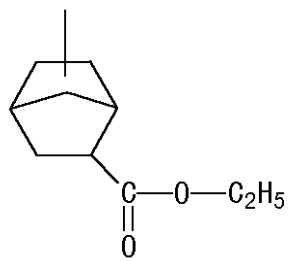
N-スルホニルオキシイミド化合物における好ましいR基の具体例としては、下記式(6-1)～(6-20)で表される化合物等を挙げることができる。

【0033】

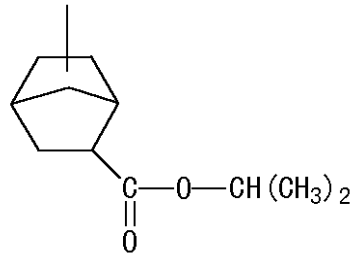
【化11】



(6-1)

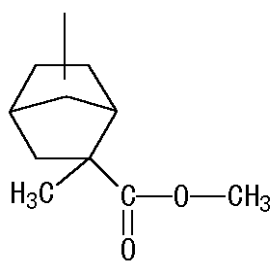


(6-2)

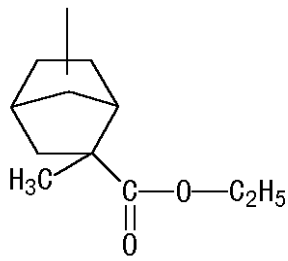


(6-3)

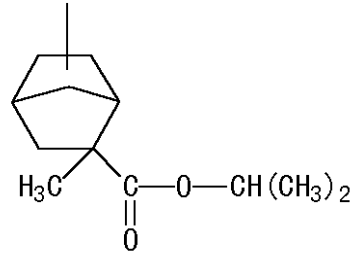
10



(6-4)



(6-5)



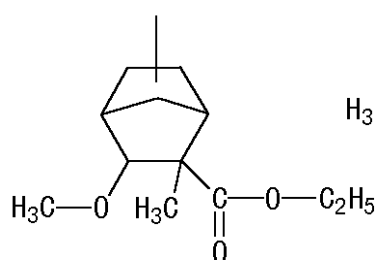
(6-6)

20

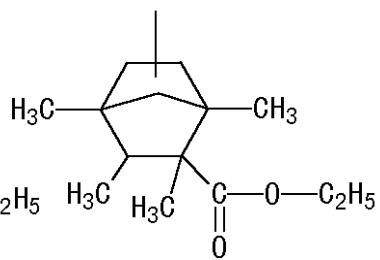
【0034】

【化12】

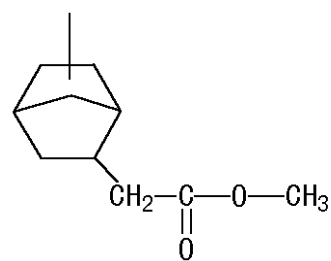
30



(6-7)

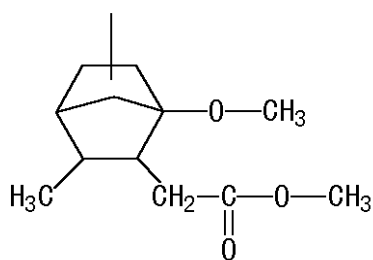


(6-8)

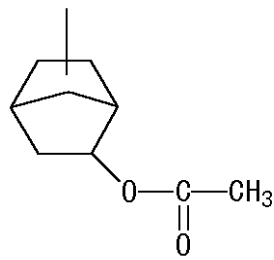


(6-9)

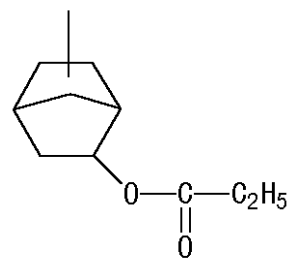
10



(6-10)



(6-11)

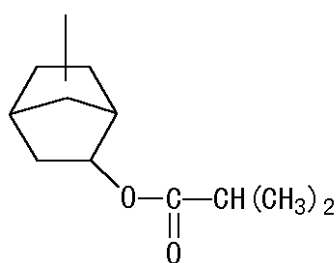


(6-12)

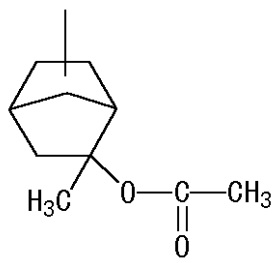
20

【0035】

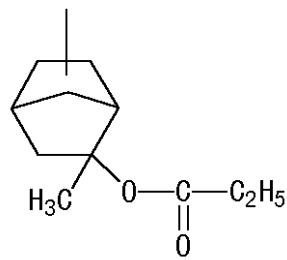
【化13】



(6-13)

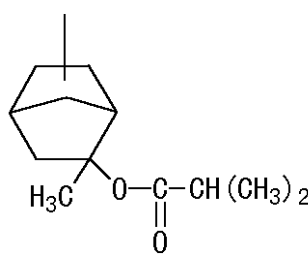


(6-14)

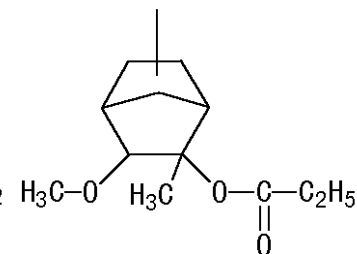


(6-15)

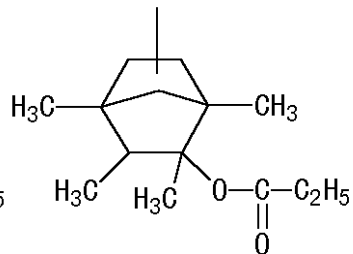
30



(6-16)



(6-17)

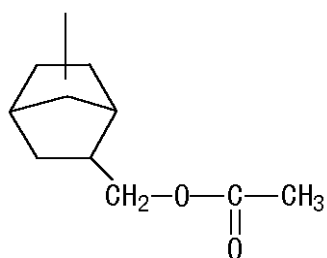


(6-18)

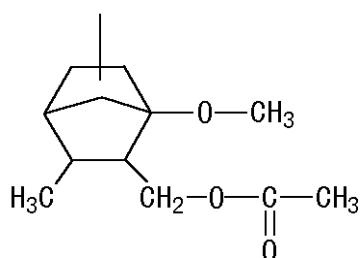
40

【0036】

【化14】



(6-19)



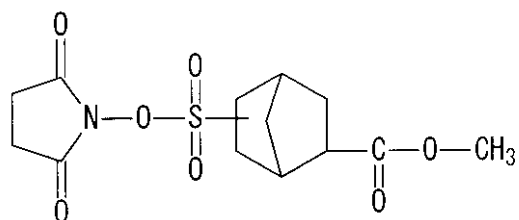
(6-20)

そして、式(1)で表される N - スルホニルオキシイミド化合物の代表的な例としては、下記の化合物が挙げられる。

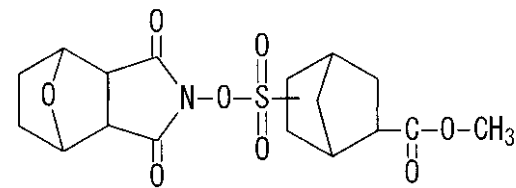
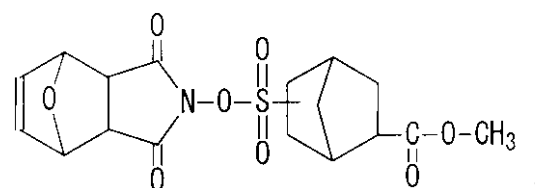
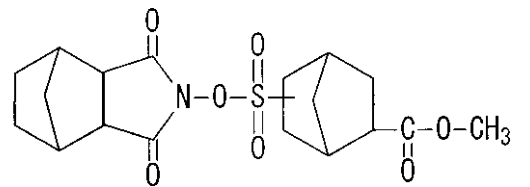
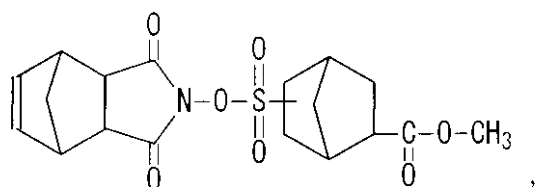
10

【0037】

【化15】



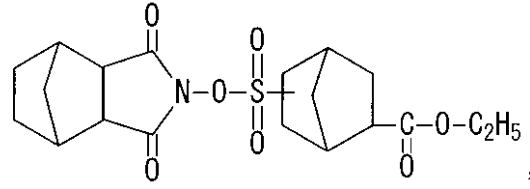
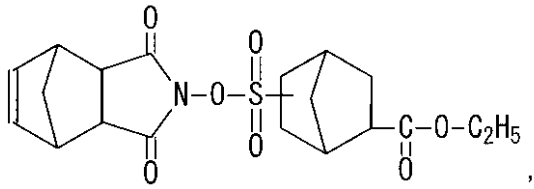
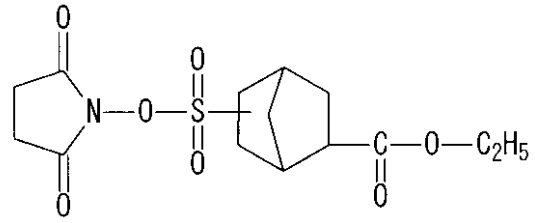
20



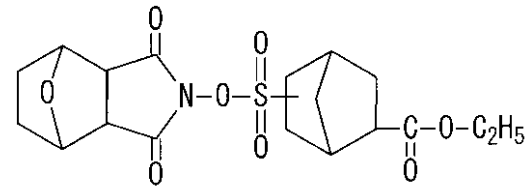
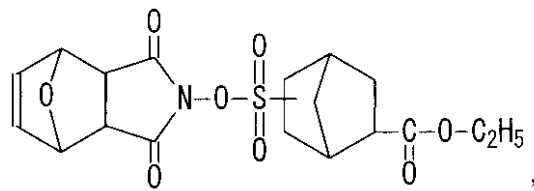
30

【0038】

【化16】



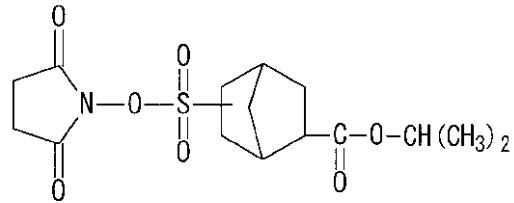
10



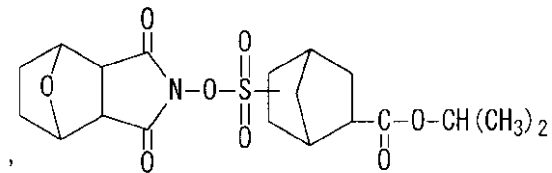
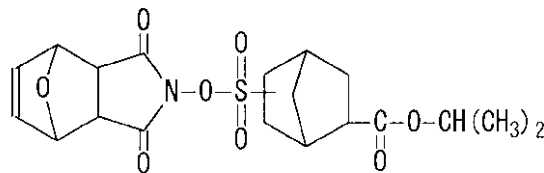
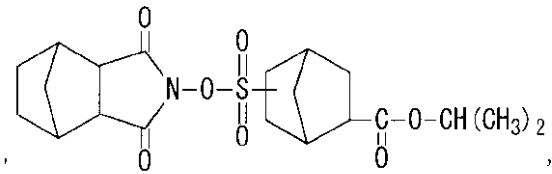
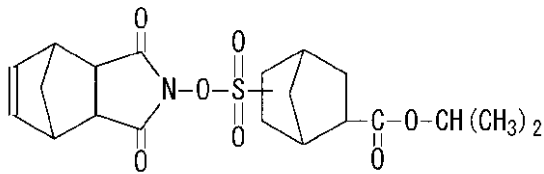
20

【 0 0 3 9 】

【 化 1 7 】



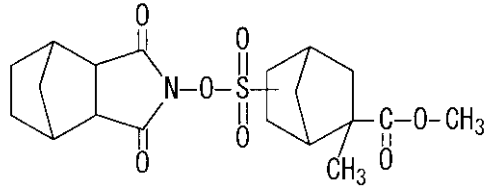
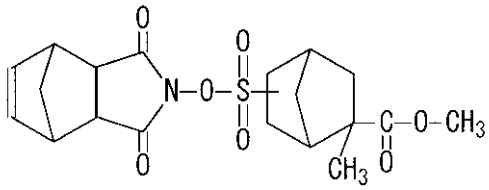
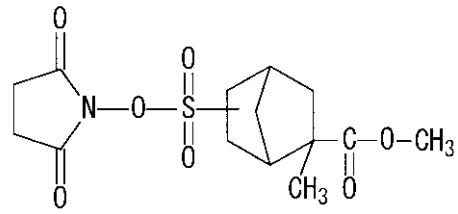
30



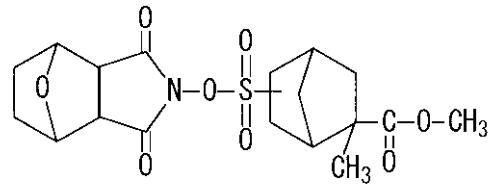
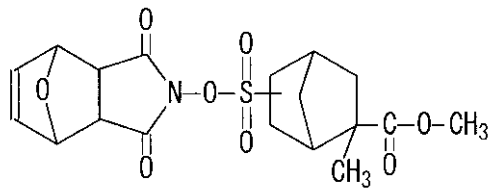
40

【 0 0 4 0 】

【 化 1 8 】



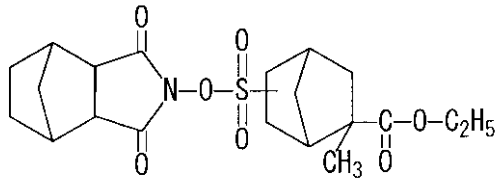
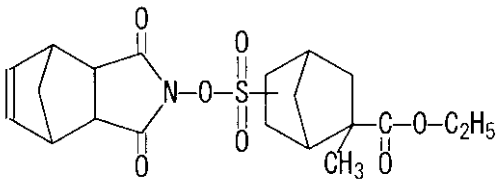
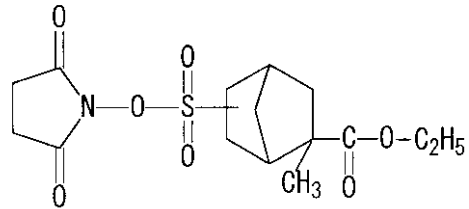
10



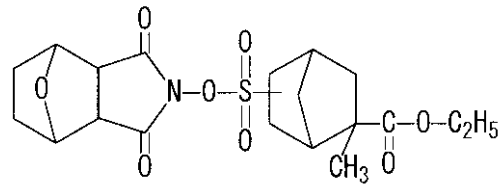
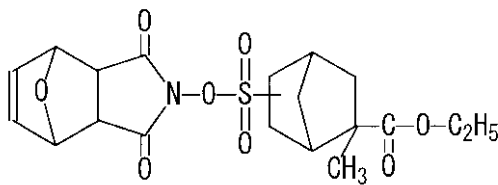
20

【 0 0 4 1 】

【 化 1 9 】



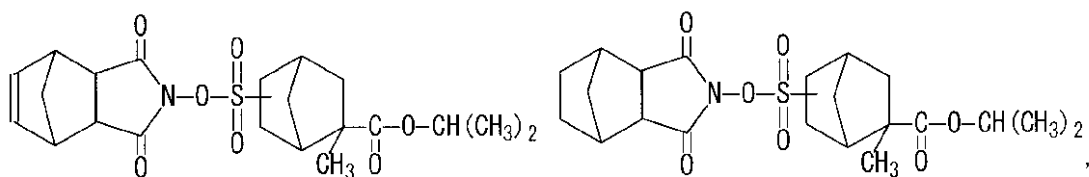
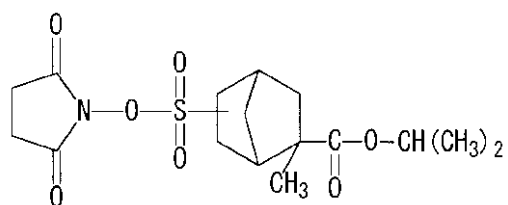
30



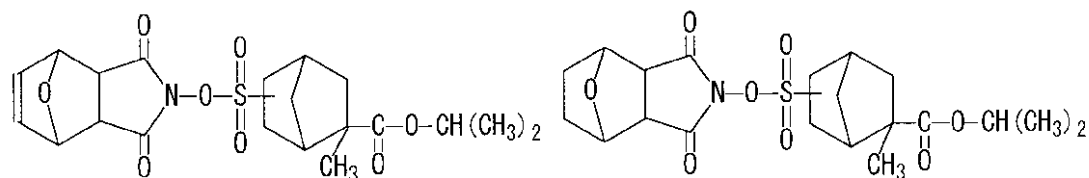
40

【 0 0 4 2 】

【 化 2 0 】



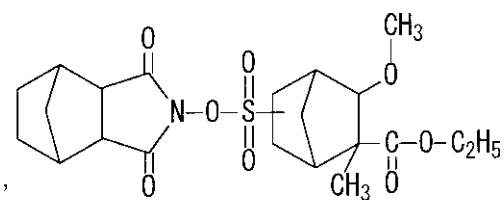
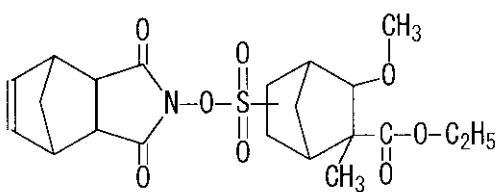
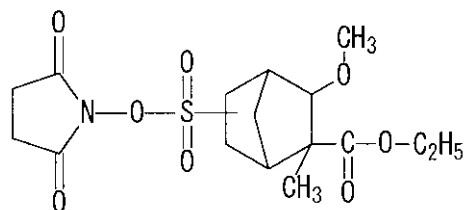
10



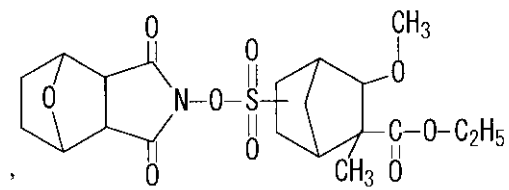
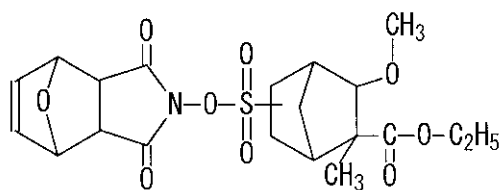
【 0 0 4 3 】

【 化 2 1 】

20



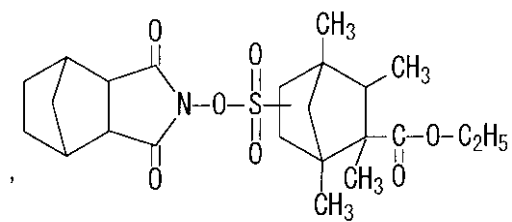
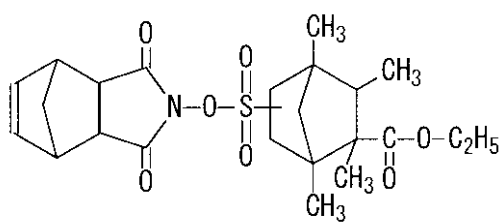
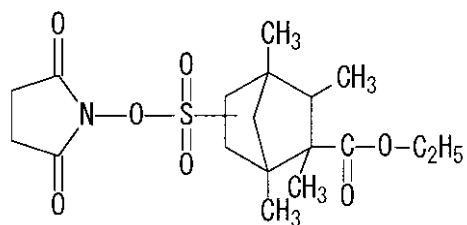
30



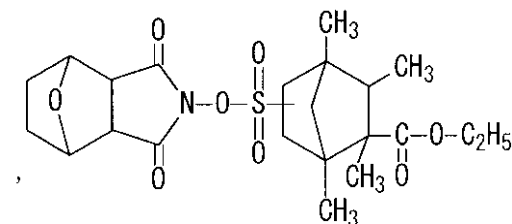
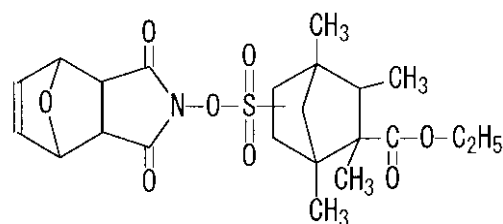
40

【 0 0 4 4 】

【 化 2 2 】



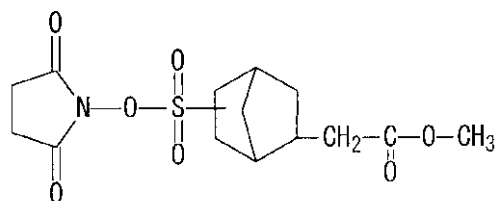
10



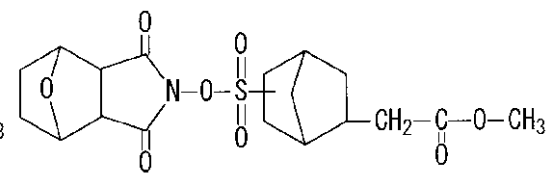
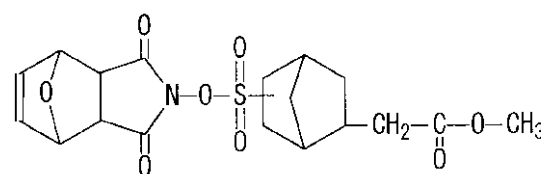
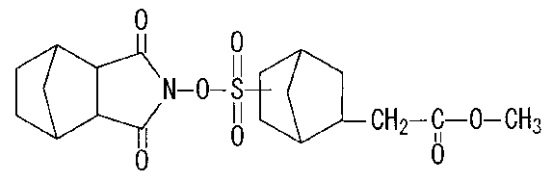
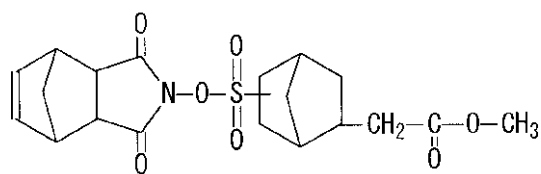
20

【 0 0 4 5 】

【 化 2 3 】



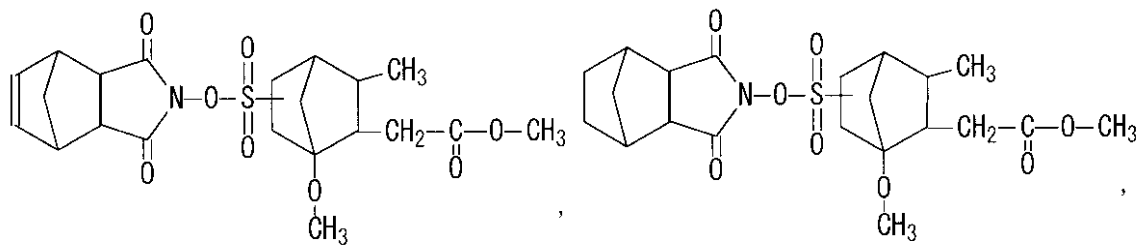
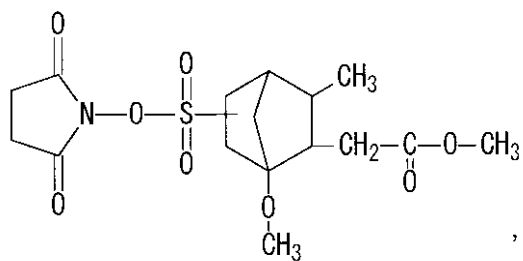
30



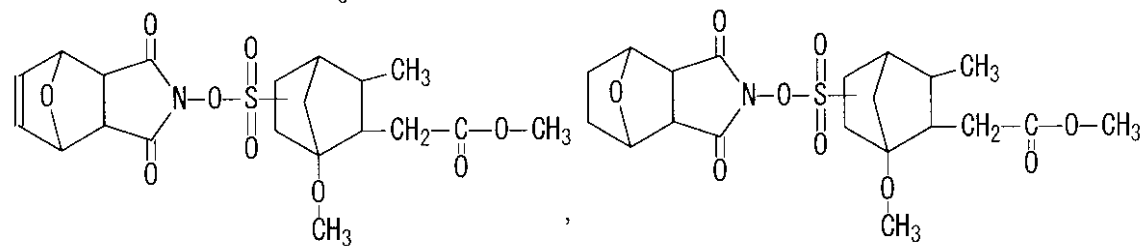
40

【 0 0 4 6 】

【 化 2 4 】



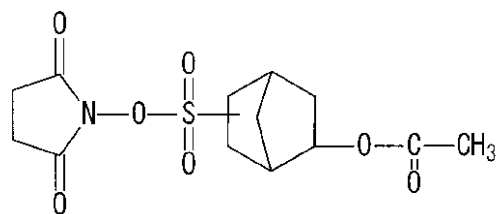
10



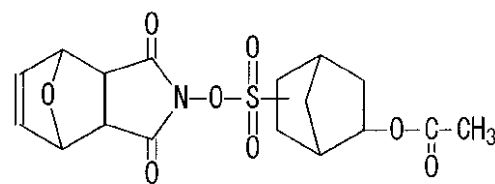
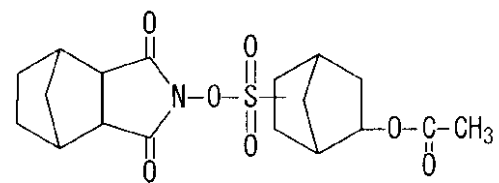
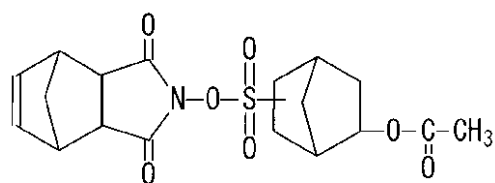
20

【 0 0 4 7 】

【 化 2 5 】



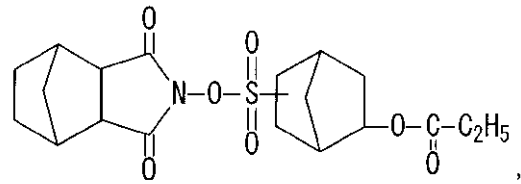
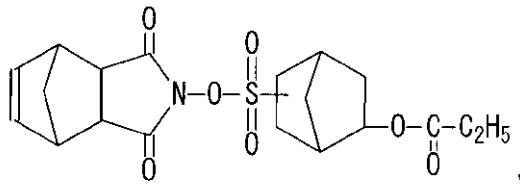
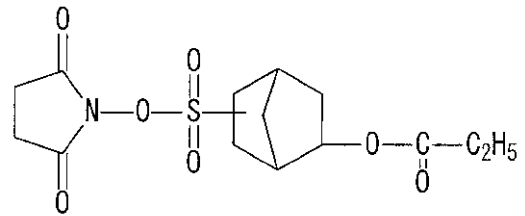
30



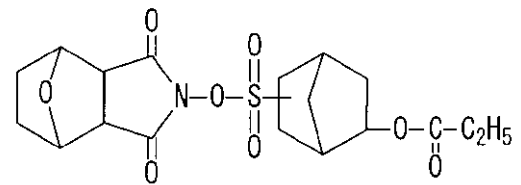
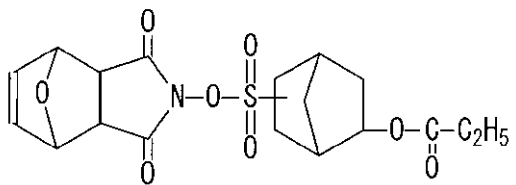
40

【 0 0 4 8 】

【 化 2 6 】



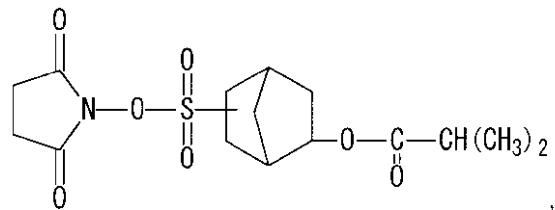
10



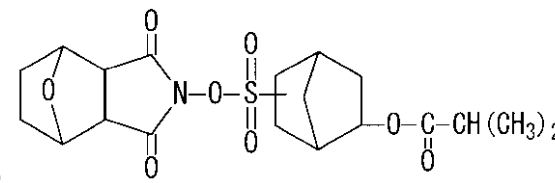
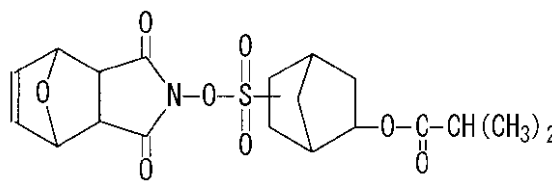
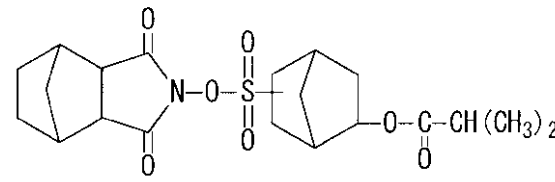
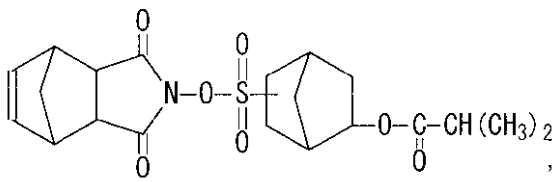
20

【 0 0 4 9 】

【 化 2 7 】



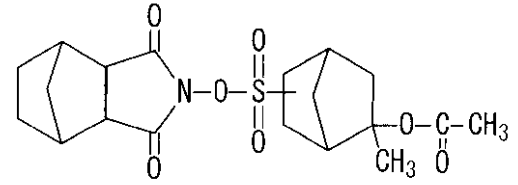
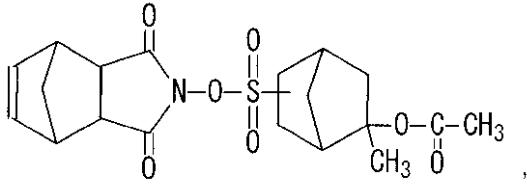
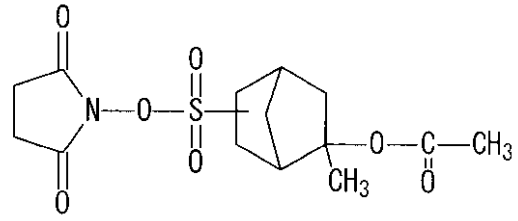
30



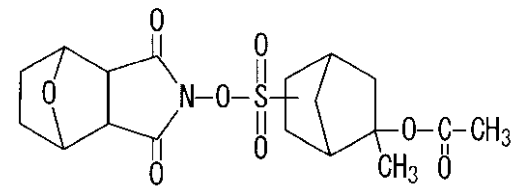
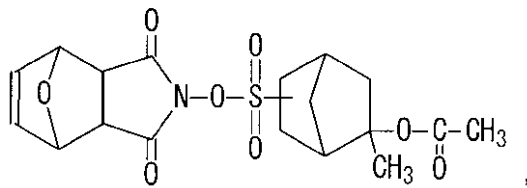
40

【 0 0 5 0 】

【 化 2 8 】



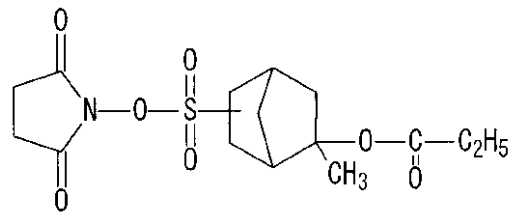
10



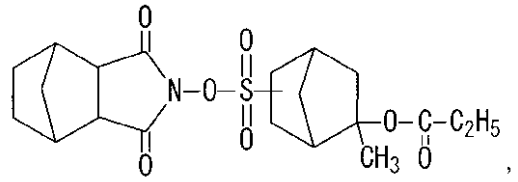
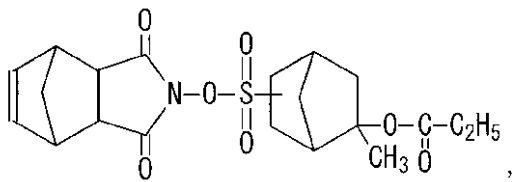
20

【 0 0 5 1 】

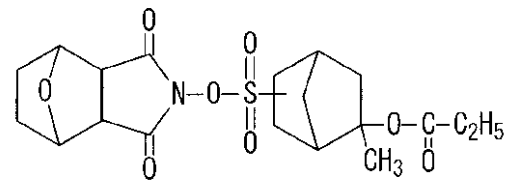
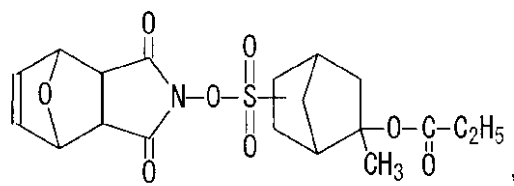
【 化 2 9 】



30

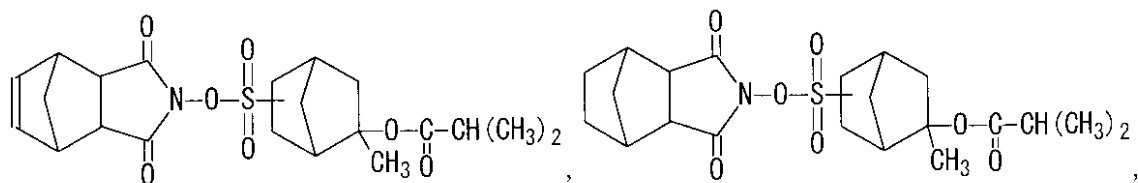
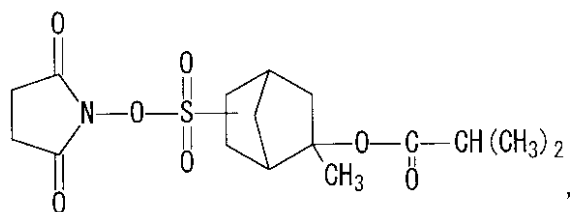


40

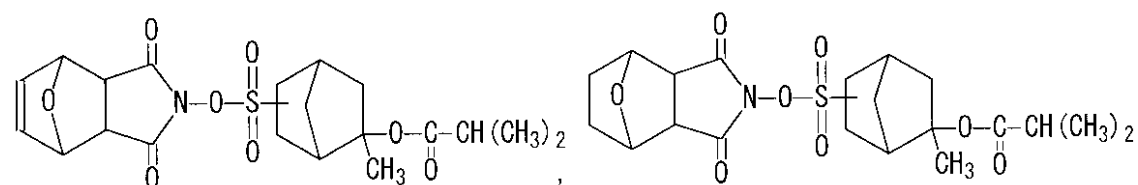


【 0 0 5 2 】

【 化 3 0 】



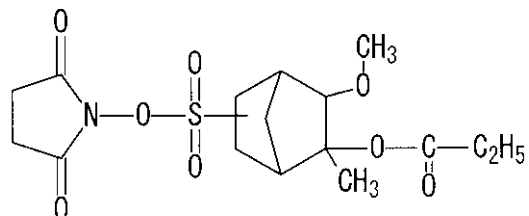
10



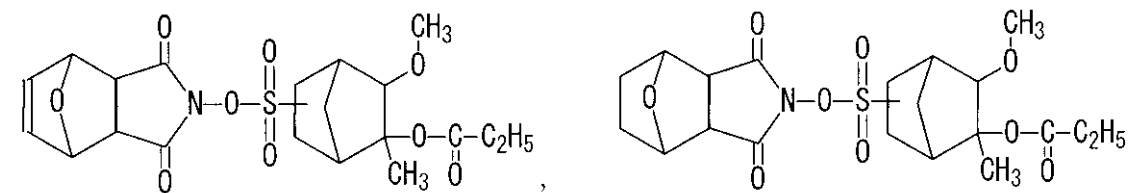
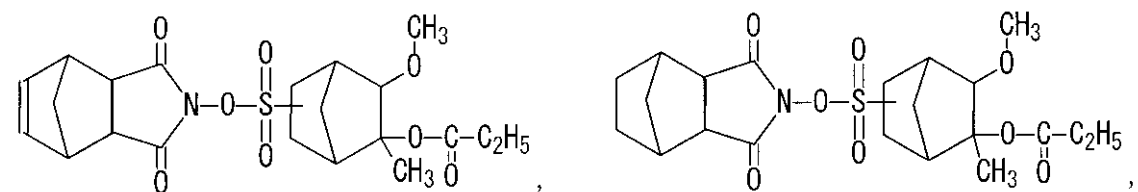
20

【 0 0 5 3 】

【 化 3 1 】



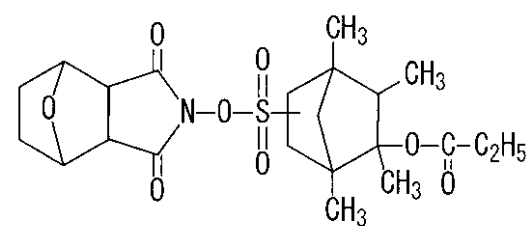
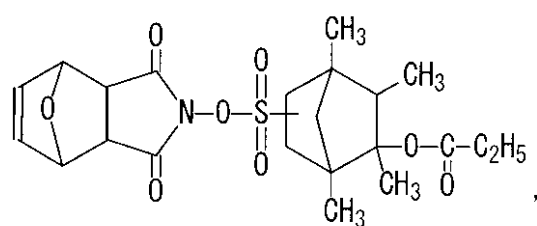
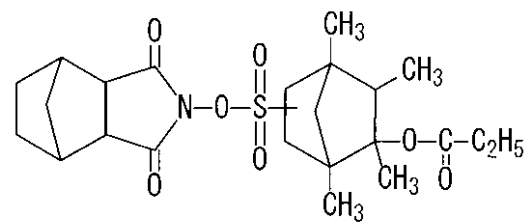
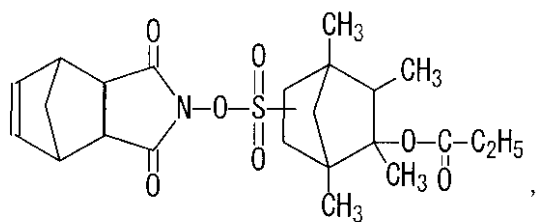
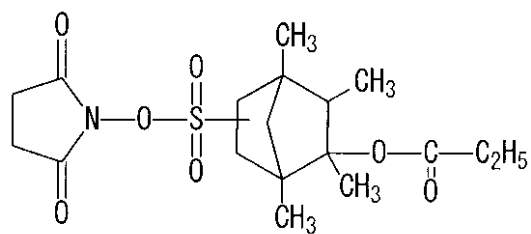
30



40

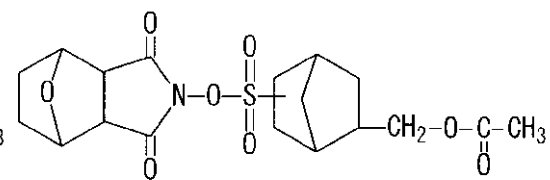
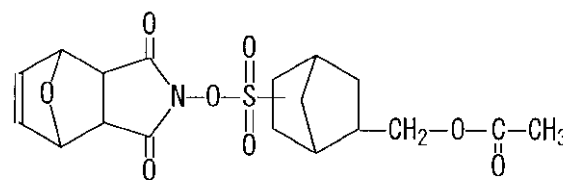
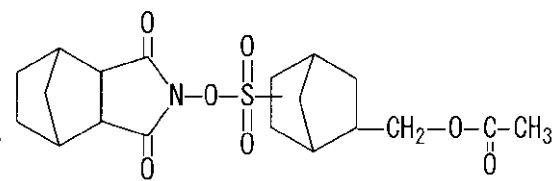
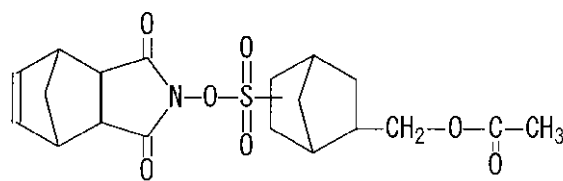
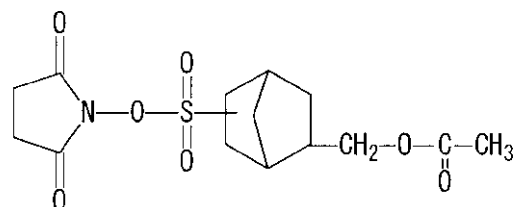
【 0 0 5 4 】

【 化 3 2 】



【 0 0 5 5 】

【 化 3 3 】



【 0 0 5 6 】

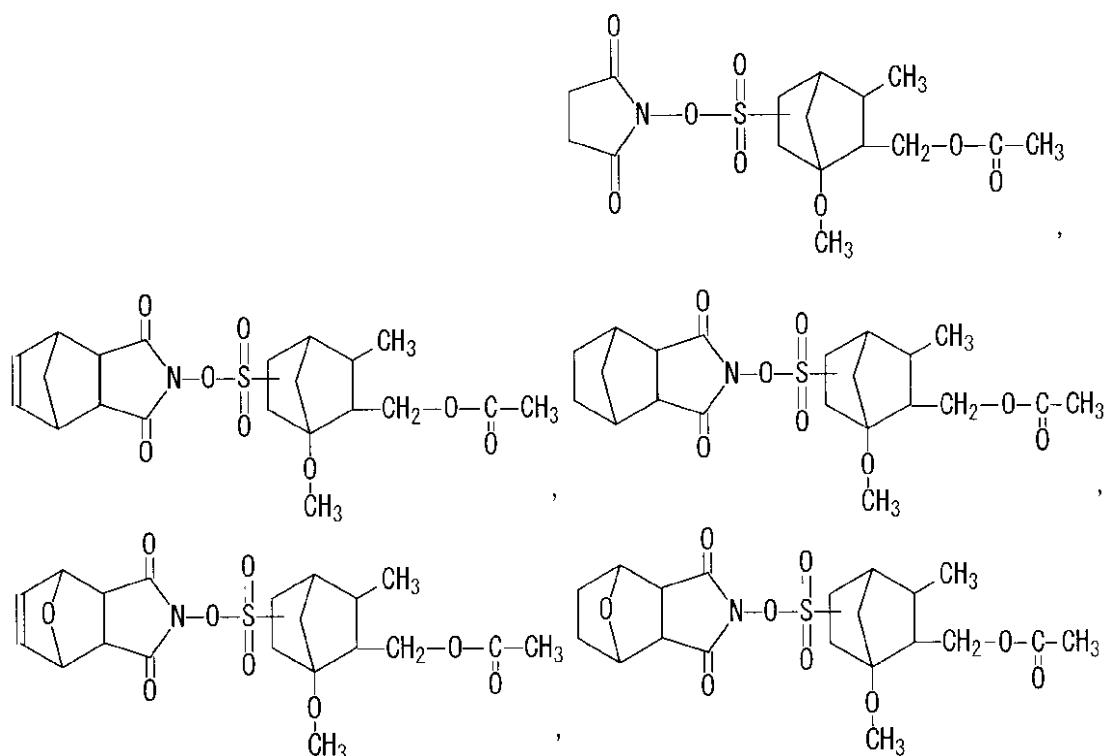
【 化 3 4 】

10

20

30

40



10

20

【0057】

次に、式(1)で表されるN-スルホニルオキシイミド化合物の合成方法について、前記反応式(4)に基づいて、より具体的に説明する。

まず、エチレン系化合物(4a)とシクロペンタジエン系化合物(4b)とを、加熱下でディールス-アルダー反応させることにより、脂環族オレフィン化合物(4c)を合成し、その後、脂環族オレフィン化合物(4c)と重亜硫酸ナトリウムとを、有機溶剤と水との混合溶剤中で付加反応させて、脂環族スルホン酸ナトリウム(4d)を得る。次いで、脂環族スルホン酸ナトリウム(4d)を、チオニルクロライドと反応させることによりスルホニルクロライド(4e)を合成し、さらに、これをN-ヒドロキシイミド(4f)と反応させることにより、新規なN-スルホニルオキシイミド化合物(1)を合成する。前記反応中、エチレン系化合物(4a)とシクロペンタジエン系化合物(4b)とのディールス-アルダー反応は、例えば、「Comprehensive Organic Synthesis, B. M. Trose & I. Fleming, Pergamon Press, New York, 1991, Vol. V, pp 315」に記載されている一般的な方法に準じて行うことができる。

30

【0058】

このディールス-アルダー反応に際して、エチレン系化合物(4a)のシクロペンタジエン系化合物(4b)に対するモル比は、通常、0.01~1.00、好ましくは0.1~1.0である。

反応は、無溶剤下で、あるいはトルエン、キシレン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,2-ジクロロエタン等の溶剤中で行われる。

40

反応温度は、通常、20~250、好ましくは80~180であり、反応時間は、通常、0.5~24時間、好ましくは4~12時間である。反応温度が反応原料あるいは溶剤の沸点より高い場合は、オートクレーブなどの耐圧容器を使用する。

また、脂環族オレフィン化合物(4c)と重亜硫酸ナトリウムとの付加反応は、例えば、「K. H. Pfoertner, Helvetica Chimica Acta, 63 Fasc 3, 664, 1980」に記載されている方法に準じて行うことができる。

【0059】

これらの付加反応に際して、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のラジカル発生剤を添加することにより、反応を促進させることができ、また収率も改善し得

50

ることが、本発明者らにより確認された。ラジカル発生剤の使用量は、重亜硫酸ナトリウム 100 重量部に対して、通常、0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部である。

【0060】

また、反応溶剤として水と共に使用される有機溶剤としては、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等の水との相溶性の良い溶剤が好ましく、さらに好ましくは低級アルコール類、N, N - ジメチルホルムアミドであり、特に好ましくはメタノール、エタノール、i - プロパノール等の低級アルコール類である。有機溶剤の使用割合は、有機溶剤と水との合計 100 重量部に対して、通常、5 ~ 100 重量部、好ましくは 10 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 20 ~ 90 重量部である。

10

【0061】

また、反応温度は、通常、40 ~ 200、好ましくは 60 ~ 120 であり、反応時間は、通常、0.5 ~ 72 時間、好ましくは 2 ~ 24 時間である。反応温度が有機溶剤あるいは水の沸点より高い場合は、オートクレーブなどの耐圧容器を使用する。

【0062】

さらに、脂環族スルホン酸ナトリウム (4d) とチオニルクロライドとの反応は、例えば、後述する合成例 1 に記載した方法に準じて行うことができる。また、スルホニルクロライド (4e) と N - ヒドロキシイミド (4f) との反応は、例えば、後述する合成例 1 に記載した方法に準じて行うことができる。

20

【0063】

以上の反応で使用されるエチレン系化合物 (4a) の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、酢酸 1 - メチルビニル、プロピオン酸 1 - メチルビニル、酪酸 1 - メチルビニル、3 - メトキシ(メタ)アクリル酸メチル、3 - メトキシ(メタ)アクリル酸エチル、3 - メトキシ(メタ)アクリル酸 n - プロピル、3 - メトキシ(メタ)アクリル酸イソプロピル等が挙げられる。

【0064】

シクロペンタジエン系化合物 (4b) の具体例としては、シクロペンタジエン、1 - メチルシクロペンタジエン、1, 4 - ジメチルシクロペンタジエン、1, 4 - ジメトキシシクロペンタジエン、5 - イソプロピルシクロペンタジエン、1, 2, 3, 4 - テトラメチルシクロペンタジエン等が挙げられる。

30

【0065】

また、N - ヒドロキシイミド (4f) の具体例としては、N - ヒドロキシマレイミド、N - ヒドロキシスクシンイミド、Endo - N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、Endo - N - ヒドロキシノルボルナン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、Exo - N - ヒドロキシ - 7 - オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、Exo - N - ヒドロキシ - 7 - オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3 - ジカルボキシイミド等が挙げられる。

【0066】

40

[感放射線性樹脂組成物]

< (A) 感放射線性酸発生剤 >

第 2 発明および第 3 発明において成分 (A) として用いられる酸発生剤 (以下、「酸発生剤 (A) という」) は、上記の式 (1) で表される N - スルホニルオキシイミド化合物からなる。この N - スルホニルオキシイミド化合物は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0067】

< (B) 酸解離性基含有樹脂 >

第 2 発明において成分 (B) として用いられる、酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性と

50

なる樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂（Ｂ）」という。）である。この酸解離性基含有樹脂（Ｂ）は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の１種以上の酸性官能基を含有する樹脂、例えば、後述する式（７－１）～（７－４）で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる１種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。

【００６８】

ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂（Ｂ）を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂（Ｂ）のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の５０％以上が現像後に残存する性質を意味する。

10

【００６９】

酸解離性基含有樹脂（Ｂ）における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、１－置換エチル基、１－分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

【００７０】

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブromoフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブromoベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、*i*-プロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

20

【００７１】

また、前記１－置換エチル基としては、例えば、１－メトキシエチル基、１－メチルチオエチル基、１，１－ジメトキシエチル基、１－エトキシエチル基、１－エチルチオエチル基、１，１－ジエトキシエチル基、１－エトキシプロピル基、１－プロポキシエチル基、１－シクロヘキシルオキシエチル基、１－フェノキシエチル基、１－フェニルチオエチル基、１，１－ジフェノキシエチル基、１－ベンジルオキシエチル基、１－ベンジルチオエチル基、１－シクロプロピルエチル基、１－フェニルエチル基、１，１－ジフェニルエチル基、１－メトキシカルボニルエチル基、１－エトキシカルボニルエチル基、１－*n*-プロポキシカルボニルエチル基、１－イソプロポキシカルボニルエチル基、１－*n*-ブトキシカルボニルエチル基、１－*t*-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

30

【００７２】

また、前記１－分岐アルキル基としては、例えば、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基、１－メチルブチル基、１，１－ジメチルブチル基等を挙げることができる。

40

【００７３】

また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-*i*-プロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-*t*-ブチルシリル基、トリ-*t*-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基を挙げることができる。

【００７４】

また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミ

50

ル基、メチルジ - i - プロピルゲルミル基、トリ - i - プロピルゲルミル基、t - ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ - t - ブチルゲルミル基、トリ - t - ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のトリカルビルゲルミル基を挙げることができる。

【 0 0 7 5 】

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i - プロポキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【 0 0 7 6 】

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピパロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p - トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【 0 0 7 7 】

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4 - メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3 - プロモテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3 - テトラヒドロチオフェン - 1 , 1 - ジオキシド基等を挙げることができる。

【 0 0 7 8 】

これらの酸解離性基のうち、t - ブチル基、ベンジル基、1 - メトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、トリメチルシリル基、t - ブトキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

【 0 0 7 9 】

酸解離性基含有樹脂 (B) における酸解離性基の導入率 (酸解離性基含有樹脂 (B) 中の保護されていない酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合) は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 % 、さらに好ましくは 1 5 ~ 1 0 0 % である。

【 0 0 8 0 】

酸解離性基含有樹脂 (B) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) で測定したポリスチレン換算重量分子量 (以下、 「 M w 」 という。) は、好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 、さらに好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 である。

【 0 0 8 1 】

また、酸解離性基含有樹脂 (B) の M w とゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) で測定したポリスチレン換算数分子量 (以下、 「 M n 」 という。) との比 (M w / M n) は、通常、1 ~ 1 0 、好ましくは 1 ~ 5 である。

【 0 0 8 2 】

酸解離性基含有樹脂 (B) は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に 1 種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また酸解離性基を有する 1 種以上の単体の (共) 重合、酸解離性基を有する 1 種以上の重縮合成分の (共) 重縮合等によって製造することができる。

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

50

第2発明における酸解離性基含有樹脂(B)としては、特に、ポリ(ヒドロキシスチレン)、ヒドロキシスチレン/ヒドロキシ- -メチルスチレン共重合体、ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、あるいはヒドロキシスチレンおよび/またはヒドロキシ- -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体からなる各(共)重合体中のフェノール性水酸基の水素原子あるいはカルボキシル基の水素原子の一部あるいは全部を前記酸解離性基で置換した樹脂等が好ましい。

【0084】

酸解離性基含有樹脂(B)中の酸解離性基は、またアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下でこの酸解離性基が解離して、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するか、または該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を有する。

10

第2発明において、酸解離性基含有樹脂(B)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0085】

<(C)アルカリ可溶性樹脂>

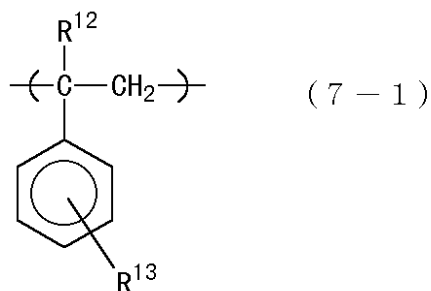
第3発明において成分(C)として使用されるアルカリ可溶性樹脂(以下、「アルカリ可溶性樹脂(C)」という)は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。

アルカリ可溶性樹脂(C)としては、例えば、下記式(7-1)~(7-3)で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式(7-4)で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

20

【0086】

【化35】

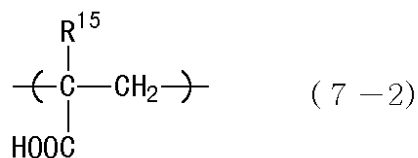


30

〔式(7-1)において、 R^{12} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{13} は $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{14}\text{COOH}$ 、 $-\text{OR}^{14}\text{OOH}$ または $-\text{OCOR}^{14}\text{COOH}$ (但し、 R^{14} は $-(\text{CH}_2)_g$ -を示し、 g は1~4の整数である。)を示す。〕

【0087】

【化36】

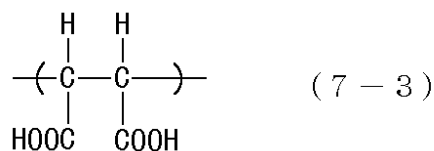


40

〔式(7-2)において、 R^{15} は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0088】

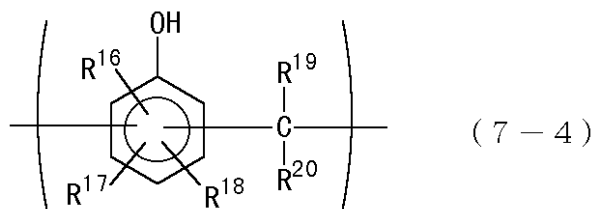
【化37】



50

【 0 0 8 9 】

【 化 3 8 】



〔式(7-4)において、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は独立に水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基を示す。〕

10

【 0 0 9 0 】

アルカリ可溶性樹脂(C)が付加重合系樹脂の場合、前記式(7-1)～(7-3)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。

【 0 0 9 1 】

このような他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、ーメチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する単量体の重合性二重結合部分が付加重合に参加して生成する単位を挙げることができる。

20

【 0 0 9 2 】

前記付加重合系樹脂は、例えば式(7-1)～(7-3)で表される繰返し単位に対応する各単量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する単量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。

【 0 0 9 3 】

これらの(共)重合は、単量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の従来公知である重合方法により実施することができる。

30

【 0 0 9 4 】

また、アルカリ可溶性樹脂(C)が重縮合系樹脂の場合、前記式(7-4)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。

【 0 0 9 5 】

このような重縮合系樹脂は、式(7-4)で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成し得る重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶剤との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

40

【 0 0 9 6 】

前記フェノール類としては、例えば、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

【 0 0 9 7 】

アルカリ可溶性樹脂(C)中の式(7-1)～(7-4)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ま

50

しくは10～100モル%、さらに好ましくは20～100モル%である。

【0098】

アルカリ可溶性樹脂(C)のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変化するが、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。

また、アルカリ可溶性樹脂(C)のMw/Mnは、通常、1～10、好ましくは1～5である。

アルカリ可溶性樹脂(C)は、式(7-1)、式(7-4)等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式(7-1)、式(7-4)等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂(C)のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。

10

【0099】

アルカリ可溶性樹脂(C)としては、特に、ポリ(ヒドロキシスチレン)、ヒドロキシスチレン/ヒドロキシ-メチルスチレン共重合体、ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性樹脂(C)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0100】

20

<架橋剤>

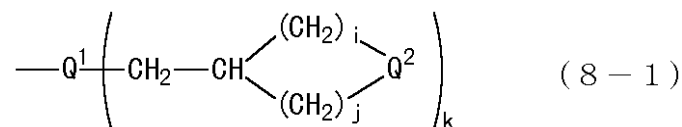
第3発明において成分(D)として使用される、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂(C)を架橋し得る化合物(以下、「架橋剤(D)」という。)である。架橋剤(D)としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂(C)との架橋反応性を有する1種以上の置換基(以下、「架橋性置換基」という。)を有する化合物を挙げることができる。

架橋剤(D)における前記架橋性置換基としては、例えば、下記式(8-1)～(8-5)で表される基を挙げることができる。

【0101】

【化39】

30

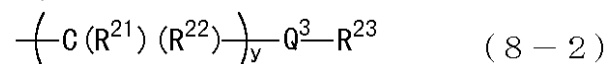


〔式(8-1)において、kは1または2であり、Q¹は、k=1のとき、単結合、-O-、-S-、-COO- もしくは-NH-を示すか、またはk=2のとき、3価の窒素原子を示し、Q²は-O- または-S- を示し、iは0～3の整数、jは1～3の整数で、i+j=1～4である。〕

【0102】

【化40】

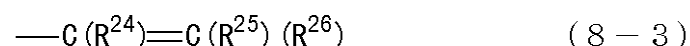
40



〔式(8-2)において、Q³は-O-、-COO- または-CO-を示し、R²¹ およびR²² は独立に水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基を示し、R²³ は炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基または炭素原子数7～14のアラルキル基を示し、yは1以上の整数である。〕

【0103】

【化41】

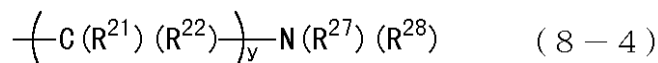


50

〔式(8-3)において、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は独立に水素原子または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。〕

【0104】

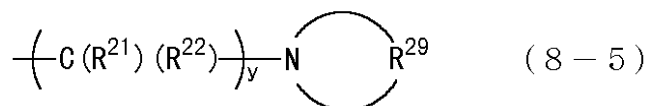
【化42】



〔式(8-4)において、 R^{21} および R^{22} は式(8-2)の R^{21} および R^{22} と同義であり、 R^{27} および R^{28} は独立に炭素原子数 1 ~ 5 のアルキロイル基を示し、 y は 1 以上の整数である。〕

【0105】

【化43】



〔式(8-5)において、 R^{21} および R^{22} は式(8-2)の R^{21} および R^{22} と同義であり、 R^{29} は酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有し、3 ~ 8 員環を形成する 2 価の有機基を示し、 y は 1 以上の整数である。〕

【0106】

このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルオキシ基、グリシジルオキシカルボニル基、グリシジリアルミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチリアルミノメチル基、ジエチリアルミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、ホルホルノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロベニル基等を挙げることができる。

【0107】

架橋剤(D)としては、上記の架橋性置換基を有する、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシステレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【0108】

これら架橋剤(D)のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル(株)製)等の商品名で市販されている。

10

20

30

40

50

【0109】

架橋剤(D)としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂(C)中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤(D)としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂(C)の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂(C)中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。

【0110】

第3発明における架橋剤(D)としては、特に、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物、具体的には、テトラメトキシメチルグリコールウリル、ジメトキシメチルウレア等が好ましい。

第3発明において、架橋剤(D)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0111】

第2発明のポジ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合も第3発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合も、レジストの所望の特性に応じて変化するが、それらの例を示すと、次のとおりである。

【0112】

第2発明における酸発生剤(A)の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)100重量部に対して、通常、0.001～70重量部、好ましくは0.01～50重量部、特に好ましくは0.1～20重量部である。この場合、酸発生剤(A)の配合量が0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0113】

次に、第3発明において、酸発生剤(A)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、通常、0.001～70重量部、好ましくは0.01～50重量部、特に好ましくは0.1～20重量部である。この場合、酸発生剤(A)の配合量が0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0114】

また、架橋剤(D)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、通常、5～95重量部、好ましくは15～85重量部、特に好ましくは20～75重量部である。この場合、架橋剤(D)の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、現像性が低下する傾向がある。

【0115】

<添加剤>

第2発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第3発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸発生剤(A)以外の感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。また、第2発明のポジ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらにアルカリ可溶性樹脂(C)および/または酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤を配合することができ、また第3発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらに酸解離性基含有樹脂(B)を配合することができる。

【0116】

前記他の酸発生剤としては、オニウム塩化合物が好ましく、特に、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-t-

10

20

30

40

50

ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルフォニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルフォニウム10-カンファースルホネート等が好ましい。

【0117】

また、前記オニウム塩化合物の他に、ハロゲン含有化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物等を使用することができる。

これらの他の酸発生剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

【0118】

他の酸発生剤の配合割合は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、酸発生剤(A)と他の酸発生剤との合計100重量部に対して、好ましくは95重量部以下、さらに好ましくは90重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の配合割合が95重量部を超えると、本発明における所期の効果が低下する傾向がある。

【0119】

第2発明および第3発明においては、さらに、露光により酸発生剤(A)あるいは他の酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

【0120】

20

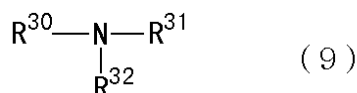
このような酸拡散制御剤を使用することにより、樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(9)

【0121】

【化44】



30

〔式(9)において、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は独立に水素原子、置換もしくは非置換のアシル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

【0122】

含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等

40

50

を挙げることができる。

【0123】

含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルアミン、2, 2' - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2 - (3 - アミノフェニル) - 2 - (4 - アミノフェニル)プロパン、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (3 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4 - ビス[1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル]ベンゼン、1, 3 - ビス[1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

10

【0124】

含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0125】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。

20

【0126】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1 - ジメチルウレア、1, 3 - ジメチルウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチルウレア、1, 3 - ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0127】

前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、N - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4 - メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4 - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

30

【0128】

これら含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環式化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環式化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。

40

前記酸拡散制御剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0129】

酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)またはアルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、好ましくは15重量部以下、さらに好ましくは0.001~10重量部、特に好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下する恐れがある。

【0130】

前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良

50

する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である。

【0131】

前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、K P（信越化学工業製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業製）、エフトップ（トーケムプロダクツ製）、メガファック（大日本インキ化学工業製）、フロラード（住友スリーエム製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子製）等の各シリーズを挙げることができる。

10

【0132】

これらの界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

【0133】

前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（A）あるいは他の酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

【0134】

好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。

20

【0135】

これらの増感剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0136】

また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

30

【0137】

< 溶剤 >

第2発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第3発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、使用時に、固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

【0138】

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、（ハロゲン化）炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、（非）環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、-ラクトン類、（ハロゲン化）脂肪族炭化水素類、（ハロゲン化）芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

40

【0139】

50

このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n - プロピル、乳酸 i - プロピル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

10

【0140】

20

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2 - ヘプタノン、乳酸エステル類、2 - ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3 - アルコキシプロピオン酸エステル類等が好ましい。

前記溶剤は、1 種単独でまたは2 種以上を混合して使用することができる。

【0141】

さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1 種以上添加することでもできる。

30

【0142】

<レジストパターンの形成>

第2 発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第3 発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理（以下、この加熱処理を「PB」という。）を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等が挙げられるが、遠紫外線および荷電粒子線が好ましく、特に、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）および電子線が好ましい。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

40

【0143】

露光後は、レジストの見掛けの感度を向上させるために、加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」という。）を行うことが好ましい。この場合の加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変化するが、通常、30～200℃、好ましく

50

は 50 ~ 150 である。

その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

【0144】

アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0] - 5 - ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1 ~ 10 重量%、好ましくは2 ~ 5 重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

10

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0145】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

[N - スルホニルオキシミド化合物の合成]

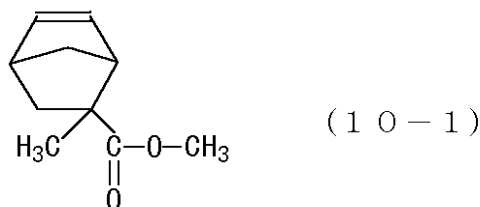
合成例 1

20

等モルのメタクリル酸メチルとシクロペンタジエンとの通常のディールス - アルダー反応により、下記式(10-1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」という。)を合成した。

【0146】

【化45】



30

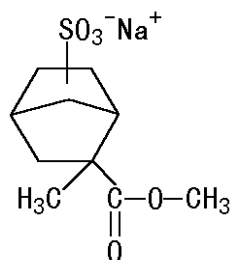
【0147】

化合物(1) 100 g (0.6 モル)、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 8.5 g および重亜硫酸ナトリウム(市販品) 208 g を入れたフラスコに、メタノール 1,000 ミリリットルと蒸留水 300 ミリリットルを添加して、攪拌しながら、2 時間還流させた。その後、反応溶液を室温まで冷却して、蒸留水 1,500 ミリリットルを添加したのち、メタノールを減圧除去した。その後、残りの水溶液をろ過して、エチルエーテル 1,000 ミリリットルで抽出処理したのち、得られた透明水溶液に塩化ナトリウム 420 g を添加し、室温で終夜攪拌した。その後、水溶液を吸引ろ過し、得られた沈殿を少量の塩化ナトリウム飽和水溶液で3回洗浄したのち、沈殿を常圧、55 で12時間乾燥して、粗生成物 225 g を得た。この粗生成物をメタノール 1,800 ミリリットルで抽出処理して固形物を得たのち、さらにメタノール 500 ミリリットルで抽出処理して、下記式(10-2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」という。) 74 g を得た。

40

【0148】

【化46】



(10-2)

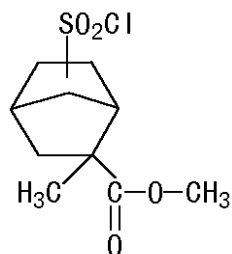
【0149】

次いで、化合物(2) 10 g とジメチルホルムアミド 12 ミリリットルを入れたフラスコに、攪拌しながらチオニルクロリド 4 ミリリットルをゆっくり滴下し、室温で 1.5 時間を攪拌した。その後、200 ミリリットル氷水を反応溶液に素早く注ぎ、析出してきたオイルを攪拌することにより、固化した。つづいて、上層の水溶液を捨て、凝固物を 100 ミリリットルメチレンクロリドに溶解した。その溶液を 100 ミリリットル 10% 炭酸ナトリウム水溶液および 100 ミリリットル 10% 食塩水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、メチレンクロリドを減圧除去し、室温で真空乾燥して、下記式(10-3)で表されるスルホン酸クロリド(以下、「化合物(a3)」という。) 9.2 g を得た。

10

【0150】

【化47】



(10-3)

20

【0151】

次いで、化合物(3) 9.2 g とエンド-N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド 7.4 g を入れたフラスコに、攪拌しながらジメチルホルムアミド 50 ミリリットルを添加した後、トリエチルアミン 10 ミリリットルを滴下し、室温で 8 時間を攪拌した。その後、500 ミリリットルの水を反応溶液に注ぐことにより、オイルが析出した。アイスバス上で冷却した後、上層の水溶液を捨てた。残りのオイルを 100 ミリリットルのメチレンクロリドに溶解し、100 ミリリットルの 10% 食塩水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、このメチレンクロリドを減圧下に濃縮させ、シリカゲルを用い、カラムクロマトグラフィー(溶剤: 3% メタノール/メチレンクロリド)より、下記式(10-4)で表される N-スルホキシイミド化合物(分子式: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_7\text{S}$)(以下、「PAG1」という。) 4.2 g を得た。

30

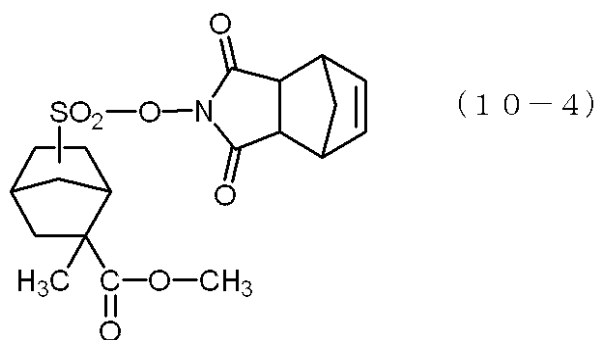
【0152】

PAG1 の炭素および水素の元素分析値(重量%)は、炭素 55.59 (理論値 55.73)、水素 5.75 (理論値 5.66)、窒素 3.51 (理論値 3.42)であった。また、PAG1 の ^1H -NMR 分析(溶剤: アセトン- d_6 、以下同様。)、赤外吸収スペクトルおよび高速原子衝突法質量分析(マトリックス: 3-ニトロベンジルアルコール、以下同様。)(「 $\text{M} + \text{H}^+$ 」= 410)の測定結果を、それぞれ図1、図2および図3に示す。

40

【0153】

【化48】



【0154】

10

合成例 2

N-ヒドロキシスクシンイミド 5 g を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、反応および後処理を行って、下記式 (11) で表されるスルホキシイミド化合物 (1) (分子式: $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_7\text{S}$) (以下、「PAG2」という。) 3.9 g を得た。

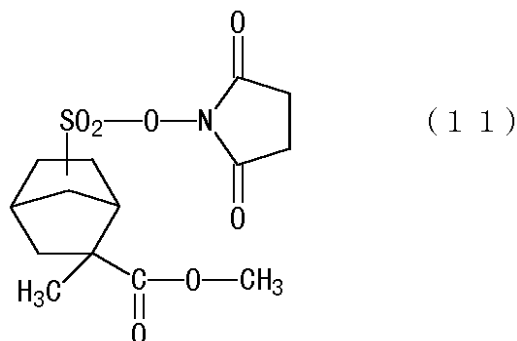
PAG2 の炭素および水素の元素分析値 (重量%) は、炭素 48.77 (理論値 48.69)、水素 5.59 (理論値 5.55)、窒素 4.02 (理論値 4.06) であった。

また、PAG2 の ^1H -NMR 分析、赤外吸収スペクトルおよび高速原子衝突法質量分析 ($[\text{M} + \text{H}^+] = 346$) の測定結果を、それぞれ図 4、図 5 および図 6 に示す。

【0155】

【化 49】

20



30

【0156】

[酸解離性基含有樹脂 (B) の合成]

合成例 3

p-アセトキシスチレン 101 g、スチレン 5 g、p-t-ブトキシスチレン 42 g、AIBN 6 g および t-ドデシルメルカプタン 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 160 g に溶解したのち、窒素雰囲気下、反応温度を 70 に保持して、16 時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加えたのち、さらにメタノール 300 g、トリエチルアミン 80 g および水 15 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50 で一晩乾燥した。

40

【0157】

得られた樹脂は、Mw が 16,000、Mw/Mn が 1.7 であり、 ^{13}C -NMR 分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンと p-t-ブトキシスチレンとの共重合モル比が、72:5:23 であった。この樹脂を、樹脂 (B-1) とする。

【0158】

樹脂 (B-1) および以下の合成例 4 ~ 13 で得た樹脂の Mw および Mn の測定は、東ソー (株) 製 GPC カラム ($\text{G}2000\text{H}_{\text{XL}}$ 2 本、 $\text{G}3000\text{H}_{\text{XL}}$ 1 本、 $\text{G}4000\text{H}_{\text{XL}}$ 1 本) を用い、流量 1.0 ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温

50

度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

【0159】

合成例4

p - アセトキシスチレン100g、アクリル酸 t - ブチル25g、スチレン18g、AIBN6gおよび t - ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70に保持して16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび水15gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50で一晩乾燥した。

10

【0160】

得られた樹脂は、Mwが11,500、Mw/Mnが1.6であり、¹³C - NMR分析の結果、p - ヒドロキシスチレンとアクリル酸 t - ブチルとスチレンとの共重合モル比が、61:19:20であった。この樹脂を、樹脂(B-2)とする。

【0161】

合成例5

p - アセトキシスチレン125g、アクリル酸 t - ブチル20g、スチレン10g、2,5ジメチルヘキサン-2,5ジアクリレート8g、AIBN8gおよび t - ドデシルメルカプタン6gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル170gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70に保持して、16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび水15gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50で一晩乾燥した。

20

【0162】

得られた樹脂は、Mwが40,000、Mw/Mnが2.6であり、¹³C - NMR分析の結果、p - ヒドロキシスチレンとアクリル酸 t - ブチルとスチレンと2,5ジメチルヘキサン-2,5ジアクリレートとの共重合モル比が、72:10:15:3であった。この樹脂を、樹脂(B-3)とする。

30

【0163】

合成例6

p - アセトキシスチレン140g、p - t - ブトキシスチレン50g、2,5ジメチルヘキサン-2,5ジアクリレート9g、AIBN8gおよび t - ドデシルメルカプタン6gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル240gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70に保持して、16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン100gおよび水15gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50で一晩乾燥した。

40

【0164】

得られた樹脂は、Mwが40,000、Mw/Mnが2.6であり、¹³C - NMR分析の結果、p - ヒドロキシスチレンとp - t - ブトキシスチレンと2,5ヘキサンジメタノールジアクリレートとの共重合モル比が、67:30:3であった。この樹脂を、樹脂(B-4)とする。

【0165】

50

合成例 7

p - t - ブトキシスチレン 176 g を、テトラヒドロフラン 500 ミリリットル中、-78 で、s - ブチルリチウムを触媒として、アニオン重合させた。重合後、反応溶液をメタノール中に凝固させて、白色のポリ (p - t - ブトキシスチレン) 150 g を得た。その後、このポリ (p - t - ブトキシスチレン) をジオキサン 600 g に溶解し、希塩酸を加え、70 で2時間加水分解反応を行ったのち、反応生成物を多量の水中に凝固して、白色樹脂を得た。その後、この樹脂をアセトンに溶解し、大量の水中に凝固する操作を繰返したのち、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50 で一晩乾燥した。

【0166】

得られた樹脂は、Mw が 10,400、Mw / Mn が 1.01 であり、¹³C - NMR 分析の結果、ポリ (p - t - ブトキシスチレン) 中の t - ブチル基の一部のみが加水分解した構造を有し、p - t - ブトキシスチレンと p - ヒドロキシスチレンとの共重合モル比が 68 : 32 の共重合体であることが確認された。この樹脂を、樹脂 (B - 5) とする。

10

【0167】

合成例 8

ポリ (p - ヒドロキシスチレン) 12 g およびトリエチルアミン 5 g をジオキサン 50 g に溶解した溶液に、攪拌下で、ジ - t - ブチルカーボネート 7 g を加え、室温で6時間攪拌したのち、しゅう酸を加えて、トリエチルアミンを中和した。その後、反応溶液を、大量の水中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を純水で数回洗浄して、ろ過したのち、減圧下 50 で一晩乾燥した。

20

【0168】

得られた樹脂は、Mw が 9,200、Mw / Mn が 1.8 であり、¹³C - NMR 分析の結果、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 30 モル % が、t - ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、樹脂 (B - 6) とする。

【0169】

合成例 9

p - t - ブトキシスチレン 176 g を、テトラヒドロフラン 500 ミリリットル中、-78 で、s - ブチルリチウムを触媒として、アニオン重合させた。重合後、反応溶液をメタノール中に凝固させて、白色のポリ (p - t - ブトキシスチレン) 150 g を得た。その後、このポリ (4 - t - ブトキシスチレン) をジオキサン 600 g に溶解し、希塩酸を加え、70 で12時間加水分解反応を行ったのち、反応溶液を多量の水中に凝固させて、白色樹脂を得た。その後、この樹脂をアセトンに溶解し、大量の水中に凝固する操作を繰返したのち、生成した白色粉末をろ過し、減圧下 50 で一晩乾燥した。

30

【0170】

得られた樹脂は、Mw が 11,400、Mw / Mn が 1.01 のポリ (p - ヒドロキシスチレン) であった。

次いで、このポリ (p - ヒドロキシスチレン) 24 g を、酢酸 n - ブチル 100 g に溶解して、窒素ガスにより 30 分間バブリングを行ったのち、シクロヘキシルビニルエーテル 8 g を加え、触媒として p - トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 1 g を添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下し、樹脂を沈殿させて、ろ過したのち、50 の真空乾燥器内で一晩乾燥した。

40

【0171】

得られた樹脂は、Mw が 13,000、Mw / Mn が 1.01 であり、¹³C - NMR 分析の結果、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 23 モル % が 1 - シクロヘキシロキシエチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、樹脂 (B - 7) とする。

【0172】

合成例 10

Mw が 12,000 のポリ (p - ヒドロキシスチレン) 24 g を、ジオキサン 100 g に

50

溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル3g、エチル-1-プロペニルエーテル3g、および触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して、樹脂を沈殿させ、ろ過したのち、50の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

【0173】

得られた樹脂は、Mwが15,000、Mw/Mnが1.6であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の20モル%が1-エトキシエチル基で置換され、かつ15モル%が1-エトキシプロピル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、樹脂(B-8)とする。

10

【0174】

合成例11

Mwが12,000のポリ(p-ヒドロキシスチレン)120gおよびトリエチルアミン15gを、ジオキサン500gに溶解した溶液に、攪拌下で、ジ-t-ブチルカーボネート20gを添加し、室温でさらに6時間攪拌したのち、しゅう酸を添加してトリエチルアミンを中和した。その後、反応溶液を大量の水中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を純水で数回洗浄して、ろ過したのち、50の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

【0175】

この樹脂は、Mwが8,900、Mw/Mnが2.8であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の9モル%がt-ブ

20

【0176】

次いで、この樹脂をジオキサン100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル2g、エチル-1-プロペニルエーテル2g、および触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して、樹脂を沈殿させ、ろ過したのち、50の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

【0177】

得られた樹脂は、Mwが11,000、Mw/Mnが2.8であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の14モル%が1-エトキシエチル基で置換され、11モル%が1-エトキシプロピル基で置換され、かつ9モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、樹脂(B-9)とする。

30

【0178】

合成例12

モル比90:10のp-ヒドロキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン共重合体25gを、酢酸n-ブチル100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル3.3gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下し、樹脂を沈殿させて、ろ過したのち、50の真空乾燥器内で一晚乾燥した。

40

【0179】

得られた樹脂は、Mwが13,000、Mw/Mnが1.01であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%がエトキシエチル基で、10モル%がt-ブチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、樹脂(B-10)とする。

【0180】

合成例13

p-アセトキシスチレン114g、アクリル酸t-ブチル19g、p-t-ブトキシスチレン32g、AIBN6gおよびt-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70に保持して、16時間重合させた。重合後

50

、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび水15gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

【0181】

得られた樹脂は、Mwが11,500、Mw/Mnが1.6であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、p-ヒドロキシシスチレンとアクリル酸t-ブチルとp-t-ブトキシシスチレンとの共重合モル比が、65:15:20であった。この樹脂を、樹脂(B-11)とする。

10

【0182】

[化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物]

実施例1～20および比較例1～4

表1および2(但し、部は重量に基づく)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートしたのち、表3に示す条件でPBを行って、膜厚0.5μmのレジスト被膜を形成した。

【0183】

次いで、実施例1～17および比較例1～4では、(株)ニコン製ステッパーNSR2205 EX12B(開口数0.55)を用い、また実施例18～20では、日立製作所(株)製直描用電子線描画装置HL700(加速電圧30KeV)を加速電圧50KeVに改良した装置を用いて、表3に示す条件で露光を行ったのち、表3に示す条件でPEBを行った。その後、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を用い、23℃で1分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を、表4に示す。

20

【0184】

【表1】

	酸発生剤(部)		樹脂(部)	添加剤 (部)	酸拡散防止剤 (部)	溶剤(部)
実施例 1	PAG1(4)	a-1(2) a-3(2)	B-1(100)	F-3(0.1)	E-4(0.2)	G-1(500)
実施例 2	PAG1(3)	a-4(4)	B-1(100)		E-5(0.15)	G-1(500)
実施例 3	PAG1(6)	a-1(2) a-3(0.5)	B-11(95) C-1(5)		E-5(0.2)	G-1(500)
実施例 4	PAG2(4)	a-1(2) a-3(2)	B-1(100)	F-3(0.1)	E-4(0.2)	G-1(500)
実施例 5	PAG2(3)	a-4(6)	B-1(100)		E-5(0.2)	G-1(500)
実施例 6	PAG2(6)	a-4(2)	B-2(90) C-1(10)		E-5(0.2)	G-1(350) G-3(150)
実施例 7	PAG2(6)	a-4(2)	B-3(100)		E-5(0.2)	G-1(350) G-3(150)
実施例 8	PAG2(2)	a-4(6) A-2(2)	B-4(80) C-2(20)	F-3(0.1)	E-2(0.2)	G-1(350) G-3(150)
実施例 9	PAG2(5)	a-3(4)	B-5(100)		E-5(0.1)	G-1(500)
実施例 10	PAG2(6)		B-6(100)		E-5(0.1)	G-1(500)
実施例 11	PAG2(7)	a-5(1)	B-7(90) C-1(10)		E-2(0.2)	G-1(350) G-2(150)
実施例 12	PAG2(7)	a-5(1)	B-8(90) C-1(10)	F-3(0.2)	E-1(0.2)	G-1(350) G-2(150)
実施例 13	PAG2(7)		B-9(100)	F-3(0.2)	E-1(0.1)	G-1(350) G-2(150)
実施例 14	PAG2(4)	a-6(3)	B-10(80) C-2(20)	F-3(0.2)	E-1(0.1) E-2(0.1)	G-1(350) G-2(150)
実施例 15	PAG2(6)	A-1(2) a-3(0.5)	B-11(95) C-1(5)		E-5(0.2)	G-1(500)
実施例 16	PAG2(3)	a-5(4)	B-1(100)		E-5(0.2)	G-1(500)
実施例 17	PAG1(3)	a-4(4)	B-1(100)		E-5(0.15)	G-1(500)
実施例 18	PAG1(7)	a-6(5) a-6(2)	B-1(100)	F-2(5)	E-5(0.1)	G-1(500)
実施例 19	PAG2(7)		B-1(100)		E-5(0.1)	G-1(500)
実施例 20	PAG2(4)	a-6(5)	B-1(100)		E-5(0.1)	G-1(500)

10

20

30

40

【 0 1 8 5 】

【 表 2 】

	酸発生剤(部)	樹脂(部)	添加剤 (部)	酸拡散防止剤 (部)	溶剤(部)
比較例 1	a-1(2) a-3(2)	B-1(100)	F-3(0.1)	E-4(0.2)	G-1(500)
比較例 2	a-3(8)	B-1(100)		E-5(0.2)	G-1(500)
比較例 3	a-4(6) a-1(2) a-3(0.5)	B-11(95) C-1(5)		E-5(0.2)	G-1(500)
比較例 4	a-7(3) a-4(4)	B-1(100)		E-5(0.15)	G-1(500)

【 0 1 8 6 】

【 表 3 】

	プレベーク		露光光源	露光後ベーク	
	温度(℃)	時間(S)		温度(℃)	時間(S)
実施例 1	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 2	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 3	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 4	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 5	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 6	110	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 7	110	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 8	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 9	110	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例 10	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例 11	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例 12	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例 13	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例 14	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例 15	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 16	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 17	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 18	110	60	電子線	130	60
実施例 19	110	60	電子線	130	60
実施例 20	110	60	電子線	130	60
比較例 1	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
比較例 2	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
比較例 3	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
比較例 4	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60

10

20

30

【 0 1 8 7 】

【 表 4 】

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	現像欠陥	保存安定性
実施例 1	25	0.20	良	良	良
実施例 2	22	0.21	良	良	良
実施例 3	24	0.19	良	良	良
実施例 4	23	0.18	良	良	良
実施例 5	23	0.17	良	良	良
実施例 6	25	0.19	良	良	良
実施例 7	24	0.20	良	良	良
実施例 8	24	0.20	良	良	良
実施例 9	23	0.20	良	良	良
実施例 10	26	0.20	良	良	良
実施例 11	23	0.20	良	良	良
実施例 12	22	0.20	良	良	良
実施例 13	22	0.18	良	良	良
実施例 14	23	0.20	良	良	良
実施例 15	25	0.18	良	良	良
実施例 16	25	0.19	良	良	良
実施例 17	24	0.17	良	良	良
実施例 18	4uC	0.17	良	良	良
実施例 19	3uC	0.17	良	良	良
実施例 20	3uC	0.18	良	良	良
比較例 1	34	0.22	良	不可	良
比較例 2	27	0.22	不可	良	良
比較例 3	26	0.22	不可	良	不可
比較例 4	26	0.22	良	良	不可

【 0 1 8 8 】

[化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物]

実施例 2 1 ~ 2 3 および比較例 5

表 5 (但し、部は重量に基づく) に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径 0 . 2 μm のメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピンコートしたのち、表 6 に示す条件で P B を行って、膜厚 0 . 5 μm のレジスト被膜を形成した。

【 0 1 8 9 】

次いで、(株)ニコン製ステッパー NSR2205 EX12B(開口数 0 . 5 5)を用いて、表 6 に示す条件で露光を行ったのち、表 6 に示す条件で P E B を行った。その後、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を用い、2 3 で 1 分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を、表 7 に示す。

【 0 1 9 0 】

10

20

30

40

50

【表 5】

	酸発生剤(部)		樹脂(部)	添加剤 架橋剤 (部)	酸拡散防止剤 (部)	溶剤(部)
実施例 21	PAG1(1)	a-6(2)	c-2(100)	D-1(7)	E-1(0.5)	E-1(600)
実施例 22	PAG2(1)	a-6(2)	c-1(100)	D-2(7)	E-1(0.5)	E-1(600)
実施例 23	PAG2(1)	a-6(2)	c-2(100)	D-2(7)	E-1(0.5)	E-1(600)
比較例 5	a-6(3)		c-2(100)	D-1(7)	E-1(0.5)	E-1(600)

10

【表 6】

	プレバーク		露光光源	露光後バーク	
	温度(℃)	時間(S)		温度(℃)	時間(S)
実施例 21	90	60	KrF エキシマレーザー	110	60
実施例 22	90	60	KrF エキシマレーザー	110	60
実施例 23	90	60	KrF エキシマレーザー	110	60
比較例 5	90	60	KrF エキシマレーザー	110	60

20

【0191】

【表 7】

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	現像欠陥	保存安定性
実施例 21	30	0.20	良	良	良
実施例 22	29	0.20	良	良	良
実施例 23	29	0.20	良	良	良
比較例 5	30	0.21	不可	良	良

30

【0192】

ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度：

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光し、直ちに PEB を行って、アルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅 0.22 μm のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

40

解像度：

最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン (1L1S) の最小寸法 (μm) を解像度とした。

パターン形状：

線幅 0.22 μm のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) において、パターン断面を走査型電子顕微鏡を用いて測定し、パターン断面の上部の線幅を La、下部の線幅を Lb としたとき、 $0.9 < La / Lb < 1.1$ の場合を“良好”とし、 $0.9 > La / Lb$ の場合を“ラウンドトップ (不良)”とし、 $La / Lb > 1.1$ の場合を“T-型 (不良)”として、評価した。

【0193】

50

現像欠陥：

光学顕微鏡により現像欠陥が目視できず、かつK L A テンコール社のK L A 2 1 1 2 を用いた現像欠陥数の測定において、クラスターとアンクラスターの総数が1 ウエハー当たり10 未満のものを“ 良好 ” とし、光学顕微鏡により現像欠陥が目視できるか、またはK L A 2 1 1 2 を用いた現像欠陥数の測定において、クラスターとアンクラスターの総数が1 ウエハー当たり10 以上のものを、“ 不良 ” とした。

保存安定性：

調製後2 3 で6 ヶ月保管した組成物溶液を用いたときのレジストの評価結果を、調製直後の組成物溶液を用いたときのレジストの評価結果と比較し、感度、解像度、パターン形状に変化が認められず、かつ現像欠陥の発生や前記保管後の組成物溶液中に異物の発生が認められないものを、“ 良好 ” とし、感度、解像度、パターン形状のいずれか一つでも変化しているか、あるいは現像欠陥の発生や前記保管後の組成物溶液中に異物の発生が認められるものを、“ 不良 ” とした。各実施例および比較例において、酸発生剤（A）、他の酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂（C）、酸拡散制御剤、他の添加剤および溶剤は、下記のとおりである。

【0 1 9 4】

酸発生剤（A）：

A-1：P A G 1

A-2：P A G 2

他の酸発生剤：

a-1：ビス（4 - t - ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

a-2：ビス（4 - t - ブチルフェニル）ヨードニウム10 - カンファースルホネート

a-3：ビス（4 - t - ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

a-4：n - トリフルオロメタンスルホニルオキシ - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド

a-5：ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン

a-6：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

a-7：N - （10 - カンファースルフォニルオキシ）スクシンイミド

アルカリ可溶樹脂（C）：

C-1：ポリ（p - ヒドロキシスチレン）（Mw = 7 , 5 0 0、Mw / Mn = 1 . 1）

C-2：p - ヒドロキシスチレン / スチレン共重合体（共重合モル比 = 8 : 2、Mw = 4 , 5 0 0、Mw / Mn = 1 . 1）

【0 1 9 5】

酸拡散制御剤：

E-1：トリ - n - オクチルアミン

E-2：トリエタノールアミン

E-3：2 - フェニルピリジン

E-4：N , N , N , N - テトラキス（2 - ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン

E-5：2 - フェニルベンズイミダゾール

他の添加剤：

F-1：ポリ（p - ヒドロキシスチレン）（Mw = 3 , 0 0 0）

F-2：2 , 2 - ビス（4 - t - ブトキシフェニル）プロパン

F-3：1 - アダマンタンカルボン酸

架橋剤（D）：

D-1：ジメトキシメチルウレア（商品名M X 2 9 0、三和ケミカル（株）製）

D-2：テトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名C Y M E L 1 1 7 4、三井サイアナミッド（株）製）

溶剤：

G-1：乳酸エチル

10

20

30

40

50

G-2: 3 - エトキシプロピオン酸エチル

G-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

G-4: 2 - ヘプタノン

【0196】

【発明の効果】

本発明のN - スルホニルオキシイミド化合物は、商業的な生産に適した構造を有し、特に遠紫外線や荷電粒子線に対して高感度（低露光エネルギー量）で効率良く酸を発生でき、半導体を害することがなく、揮発や副反応の問題がなく、かつレジスト保存時の暗反応や異物発生を来すことがないものであり、微細加工に適した高解像度を有する化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物の感放射線性酸発生剤成分として極めて有用である。

10

したがって、本発明のN - スルホニルオキシイミド化合物を感放射線性酸発生剤とする化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物および化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行し、レジストの品質に対する要求も厳しくなりつつある半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得たN - スルホニルオキシイミド化合物（PAG1）の¹H - NMR分析の測定結果を示す図である。

【図2】合成例1で得たN - スルホニルオキシイミド化合物（PAG1）の赤外吸収スペクトルの測定結果を示す図である。

20

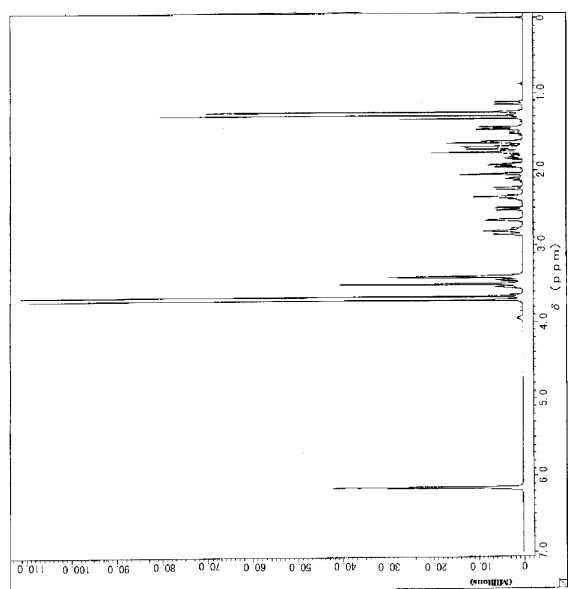
【図3】合成例1で得たN - スルホニルオキシイミド化合物（PAG1）の高速原子衝突法質量分析の測定結果を示す図である。

【図4】合成例2で得たN - スルホニルオキシイミド化合物（PAG2）の¹H - NMR分析の測定結果を示す図である。

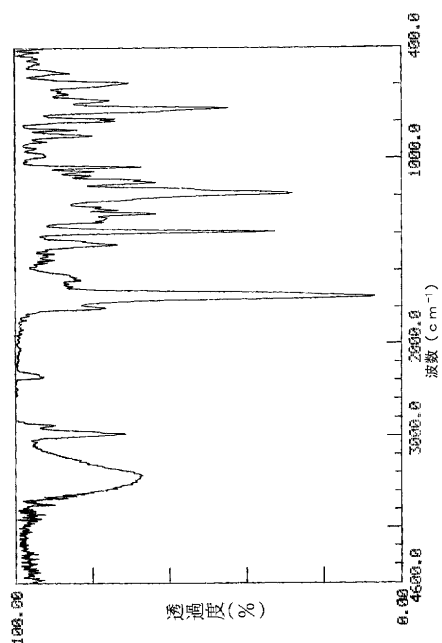
【図5】合成例2で得たN - スルホニルオキシイミド化合物（PAG2）の赤外吸収スペクトルの測定結果を示す図である。

【図6】合成例2で得たN - スルホニルオキシイミド化合物（PAG2）の高速原子衝突法質量分析の測定結果を示す図である。

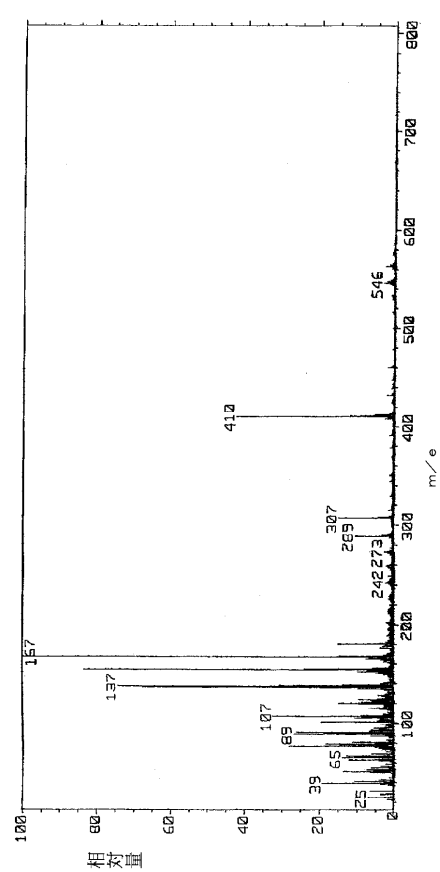
【 図 1 】



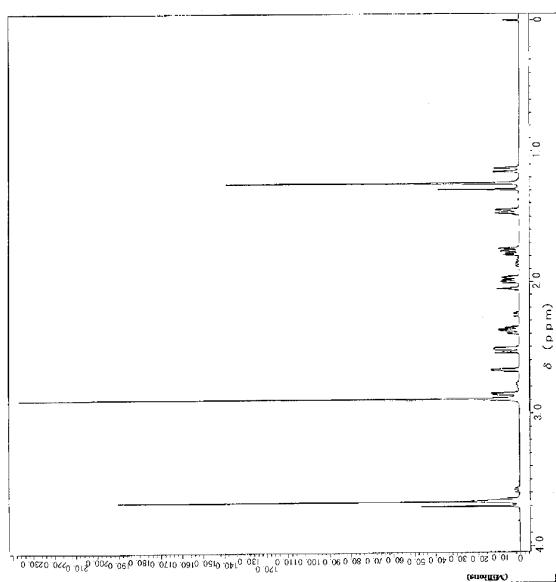
【 図 2 】



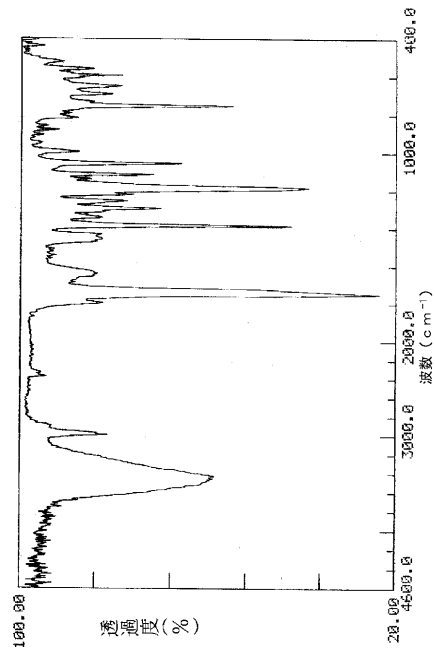
【 図 3 】



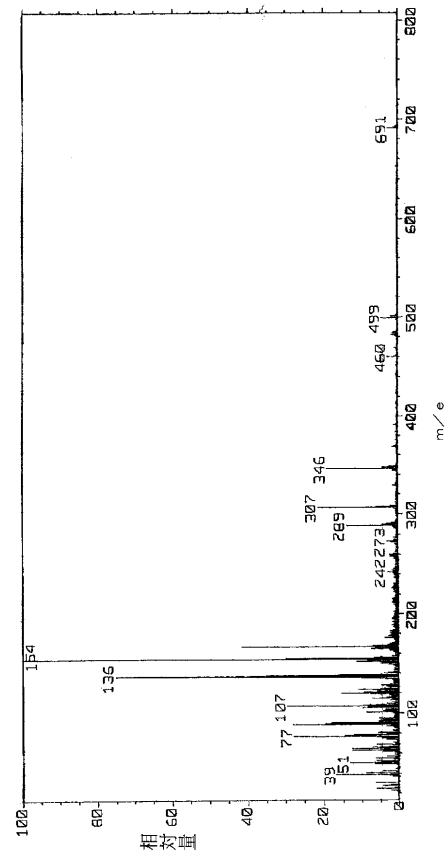
【 図 4 】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 沼田 淳
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 下川 努
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 井上 典之

- (56)参考文献 特開平０８－１７９５０８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０９７０６０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３２７６５４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１４９１６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６０２４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１８４９６５（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２９７５９７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０３８３７６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３５２６７７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２２７２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０１５０６（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07D 209/00 ～ 209/96
C07D 207/00 ～ 207/50
REGISTRY(STN)
CA(STN)