

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5070814号
(P5070814)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.	F I
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12 C S P
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 5 O 3 A
C08L 101/02 (2006.01)	C08L 101/02
C08K 5/42 (2006.01)	C08K 5/42
C07C 309/17 (2006.01)	C07C 309/17

請求項の数 14 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-311244 (P2006-311244)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成18年11月17日(2006.11.17)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(65) 公開番号	特開2007-161707 (P2007-161707A)	(72) 発明者	山口 訓史 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学株式会社内
(43) 公開日	平成19年6月28日(2007.6.28)	(72) 発明者	原田 由香子 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学株式会社内
審査請求日	平成21年10月2日(2009.10.2)	(72) 発明者	吉田 勲 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-335361 (P2005-335361)		
(32) 優先日	平成17年11月21日(2005.11.21)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

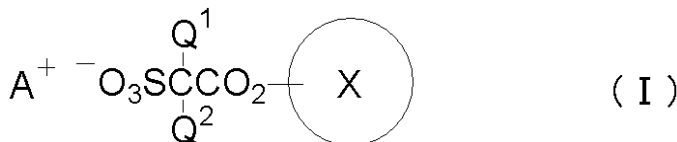
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤用の塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で示されることを特徴とする塩。

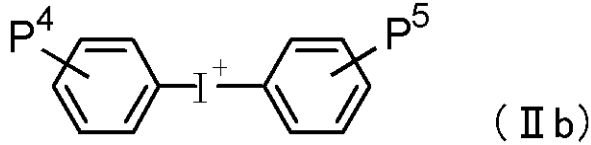


(式(I)中、Q¹、Q²は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表し、環Xは炭素数3~30の単環式又は多環式炭化水素基を表し、A⁺は式(I f)、式(II b)又は式(II d)のいずれかで示されるカチオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のカチオンを表す。式中の環Xは炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基又はシアノ基を置換基として含んでいてもよい。)



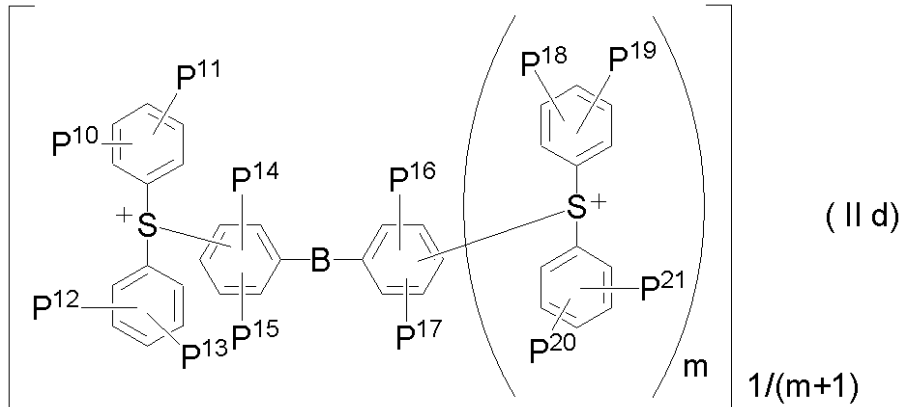
(式(II f)中、P²⁵~P²⁷は、互いに独立に、直鎖状又は分岐状の炭素数1~30のア

ルキル基又は炭素数 3 ~ 30 の環式炭化水素基を表す。P²⁵ ~ P²⁷ がアルキル基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又は炭素数 3 ~ 12 の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、P²⁵ ~ P²⁷ が環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)



10

(式 (IIb) 中、P⁴、P⁵ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)



20

(式 (II d) 中、P¹⁰ ~ P²¹ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。B は、硫黄原子又は酸素原子を表す。m は、0 又は 1 を表す。)

【請求項 2】

Q¹、Q² がそれぞれ独立にフッ素原子または -CF₃ である請求項 1 に記載の塩。

30

【請求項 3】

Q¹、Q² がフッ素原子である請求項 1 に記載の塩。

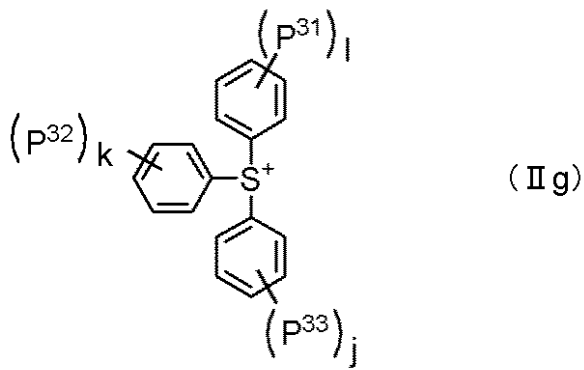
【請求項 4】

環 X がアダマンチル骨格、ノルボルナン骨格、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル骨格 (いずれの骨格も炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のヒドロキシアルキル基又はシアノ基を置換基として含んでいてもよい。) のいずれかを有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の塩。

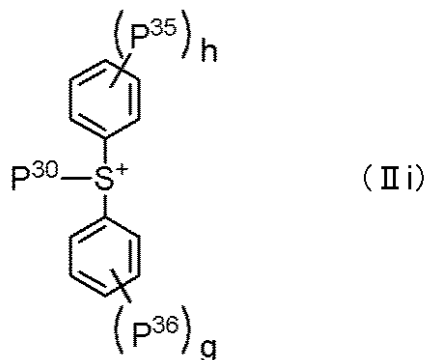
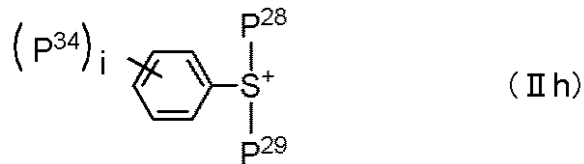
【請求項 5】

式 (II f) で示されるカチオンが、式 (II g)、式 (II h) または式 (II i) のいずれかで示されるカチオンである請求項 1 に記載の塩。

40



10



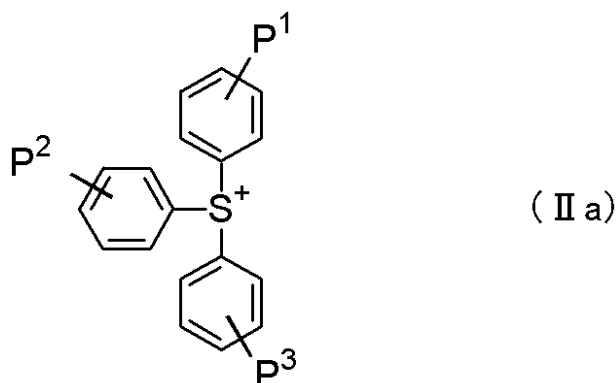
20

(式(IIg)~(IIi)中、 $P^{28} \sim P^{30}$ は互いに独立に、直鎖状又は分岐状の炭素数1~20のアルキル基を表すか又はフェニル基以外の炭素数3~30の環式炭化水素基を表す。 $P^{28} \sim P^{30}$ がアルキル基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、 $P^{28} \sim P^{30}$ が環式炭化水素基の場合には、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。式中の $P^{31} \sim P^{36}$ は、水酸基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基を表し、 l, k, j, i, h, g は、互いに独立に0~5の整数を表す。)

30

【請求項6】

式(II f)で示されるカチオンが、式(II a)で示されるカチオンである請求項1または6に記載の塩。



40

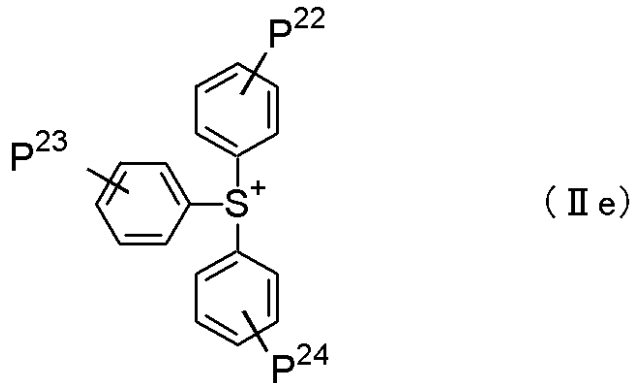
(式(IIa)中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1~12のアル

50

キル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)

【請求項 7】

A⁺が、式 (II e) で示されるカチオンである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の塩。

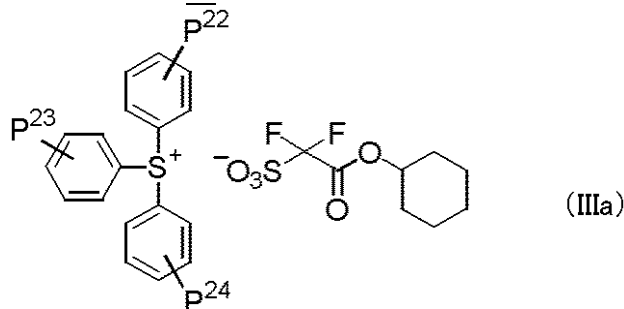


10

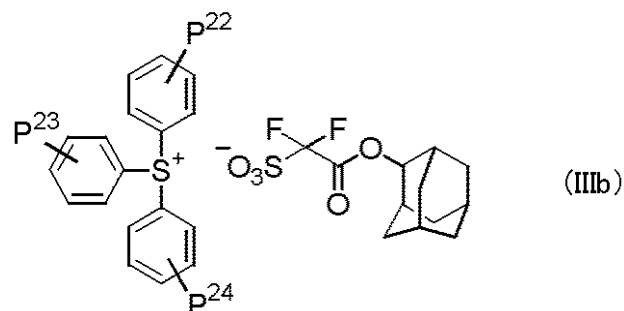
(式 (II e) 中、P²² ~ P²⁴ は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。)

【請求項 8】

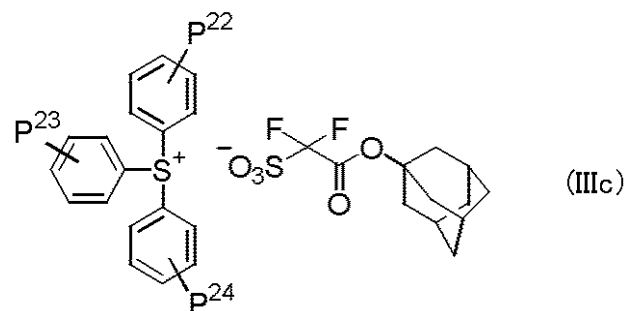
式 (I) で示される塩が式 (III a)、式 (III b) 又は式 (III c) で示される塩である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の塩。



20



30



40

(式 (III a) ~ (III c) 中、P²² ~ P²⁴ は前記と同じ意味を表す。)

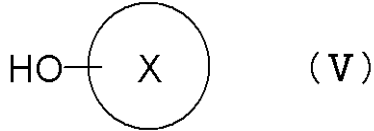
【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の塩を有効成分とすることを特徴とする酸発生剤。

【請求項 10】

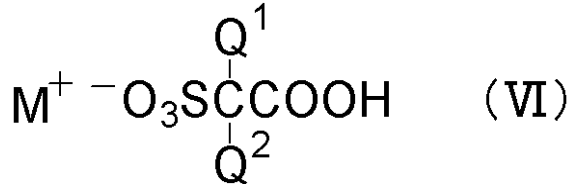
50

式(V)で示されるアルコールと、



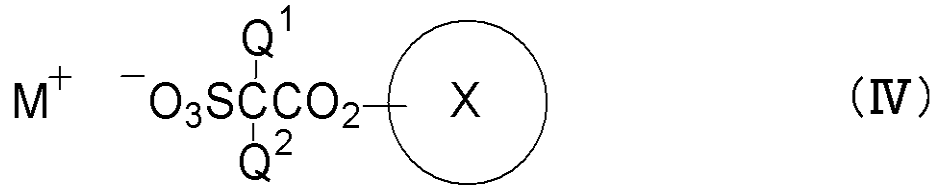
(式(V)中、環Xは炭素数3~30の単環式又は多環式炭化水素基を表す。式中の環Xは炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基又はシアノ基を置換基として含んでいてもよい。)

式(VI)



(式(VI)中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表し、MはLi、Na、K又はAgを表す。)

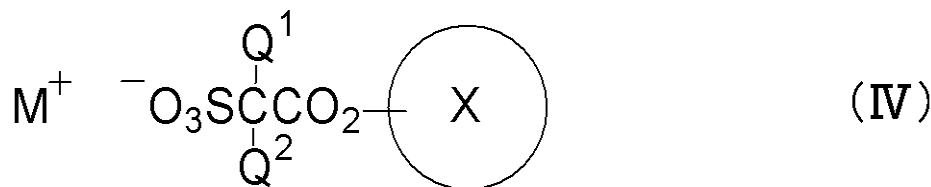
で示されるカルボン酸とをエステル化反応させることを特徴とする式(IV)で示される塩の製造方法。



(式(IV)中、 Q^1 、 Q^2 およびXは前記と同じ意味を表し、Mは、Li、Na、K又はAgを表す。)

【請求項11】

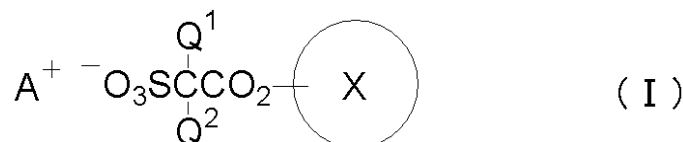
式(IV)で示される塩と式(VII)で示される化合物とを反応させることを特徴とする式(I)で示される塩の製造方法。



(式(IV)中、 Q^1 、 Q^2 およびXは前記と同じ意味を表し、Mは、Li、Na、K又はAgを表す。)



(式(VII)中、 A^+ は式(II f)、式(II b)又は式(II d)のいずれかで示されるカチオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンを表し、ZはF、Cl、Br、I、 BF_4 、 AsF_6 、 SbF_6 、 PF_6 又は ClO_4 を表す。)



(式(I)中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表し、環Xは炭素数3~30の単環式又は多環式炭化水素基を表し、 A^+ は式(I

10

20

30

40

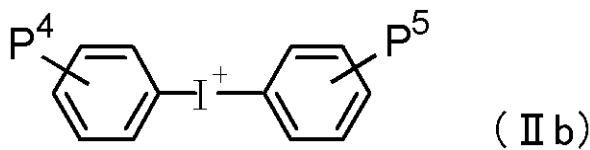
50

1 f)、式(11 b)又は式(11 d)のいずれかで示されるカチオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のカチオンを表す。式中の環Xは炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、炭素数1~10のヒドロキシルアルキル基又はシアノ基を置換基として含んでいてもよい。)



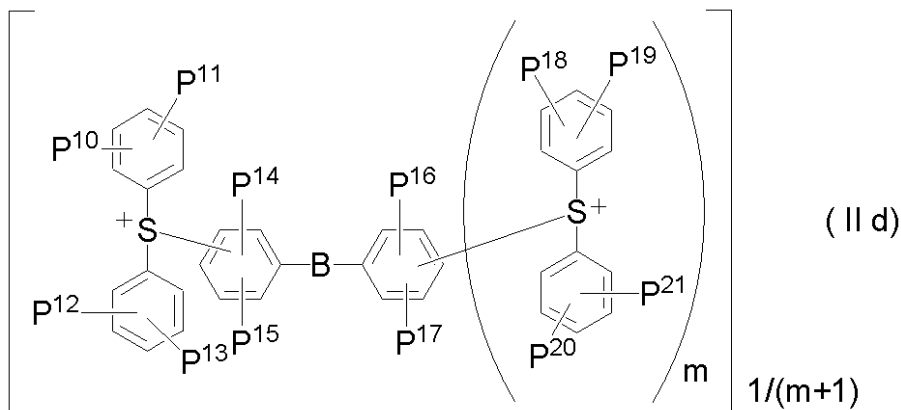
10

(式(11 f)中、 $\text{P}^{25} \sim \text{P}^{27}$ は、互いに独立に、直鎖状又は分岐状の炭素数1~30のアルキル基又は炭素数3~30の環式炭化水素基を表す。 $\text{P}^{25} \sim \text{P}^{27}$ がアルキル基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、 $\text{P}^{25} \sim \text{P}^{27}$ が環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)



20

(式(11 b)中、 P^4 、 P^5 は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。)



30

(式(11 d)中、 $\text{P}^{10} \sim \text{P}^{21}$ 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し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。Bは、硫黄原子又は酸素原子を表す。mは、0又は1を表す。)

【請求項12】

40

請求項9に記載の酸発生剤と樹脂とを含有する樹脂組成物であって、該樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項13】

樹脂が嵩高い基及び酸に不安定な基を有するモノマーに由来する構造単位を含む樹脂である請求項12に記載の樹脂組成物。

【請求項14】

請求項12又は13に記載の樹脂組成物と塩基性有機化合物とを含有することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型レジスト組成物に使用される化学増幅型レジスト組成物に含有される酸発生剤として用いられる塩に関する。

【背景技術】

【0002】

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

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

10

【0003】

最近、トリフェニルスルホニウム（アダマンチル-1-イルメチル）オキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート（塩）及びp-トリルジフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート（塩）を酸発生剤として含有してなる化学増幅型レジスト組成物が提案されているが、さらに高い解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を与える酸発生剤となる塩が求められていた（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

【特許文献1】特開2004-4561号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

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

【課題を解決するための手段】

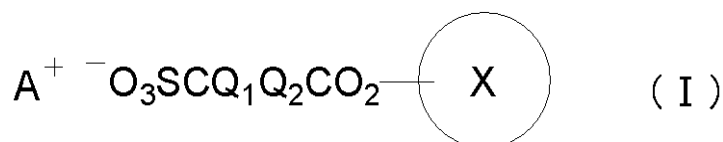
【0006】

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

【0007】

すなわち本発明は、式(I)で示されることを特徴とする塩を提供する。

30



(式(I)中、Q¹、Q²は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を表し、環Xは炭素数3～30の単環式又は多環式炭化水素基を表し、A⁺は有機対イオンを表す。式中の環Xは炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基又はシアノ基を置換基として含んでいてもよい。)

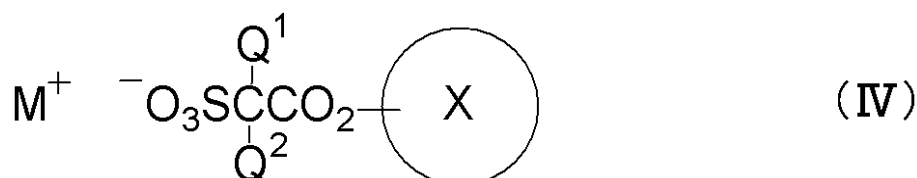
40

【0008】

また本発明は、式(I)で示される塩を有効成分とする酸発生剤を提供する。

【0009】

また本発明は、式(I)で示される塩の合成中間体である、式(IV)で示される塩を提供する。

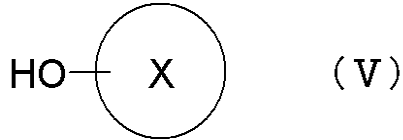


50

(式(IV)中、 Q^1 、 Q^2 およびXは前記と同じ意味を表し、Mは、Li、Na、K又はAgを表す。)

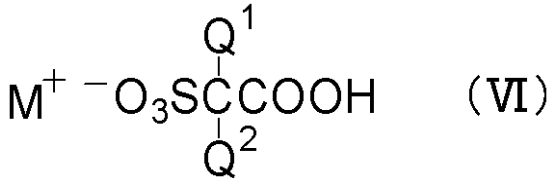
【0010】

また本発明は、式(V)で示されるアルコールと、



(式中、Xは前記と同じ意味を表す。)

式(VI)



(式(VI)中、 Q^1 、 Q^2 およびMは、前記と同じ意味を表す。)

で示されるカルボン酸とをエステル化反応させることを特徴とする式(IV)で示される塩の製造方法を提供する。

【0011】

また本発明は、式(IV)で示される塩と式(VII)で示される化合物とを反応させることを特徴とする式(I)で示される塩の製造方法を提供する。



(式中、 A^+ は、前記と同じ意味を表し、ZはF、Cl、Br、I、 BF_4 、 AsF_6 、 SbF_6 、 PF_6 又は ClO_4 を表す。)

【0012】

また本発明は、式(I)で示される塩を有効成分とする酸発生剤を提供する。

また本発明は、前記酸発生剤と樹脂とを含有する樹脂組成物であって、該樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であることを特徴とする樹脂組成物を提供する。

【0013】

さらに本発明は、該樹脂組成物と塩基性有機化合物とを含有することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【発明の効果】

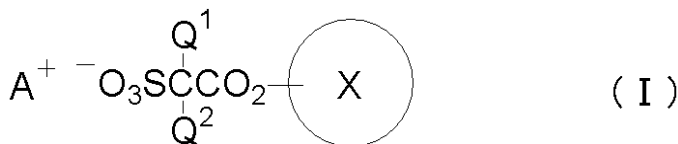
【0014】

本発明の塩を酸発生剤として用いることにより、高い解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の塩は、式(I)で示されることを特徴とする。



ここで、式(I)中、 Q^1 、 Q^2 は互いに独立にフッ素原子又は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を表し、環Xは炭素数3~30の単環式又は多環式炭化水素基を表し、 A^+ は有機対イオンを表す。式中の環Xは炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基又はシアノ基を置換基として含んでいてもよい。

【0016】

10

20

30

40

50

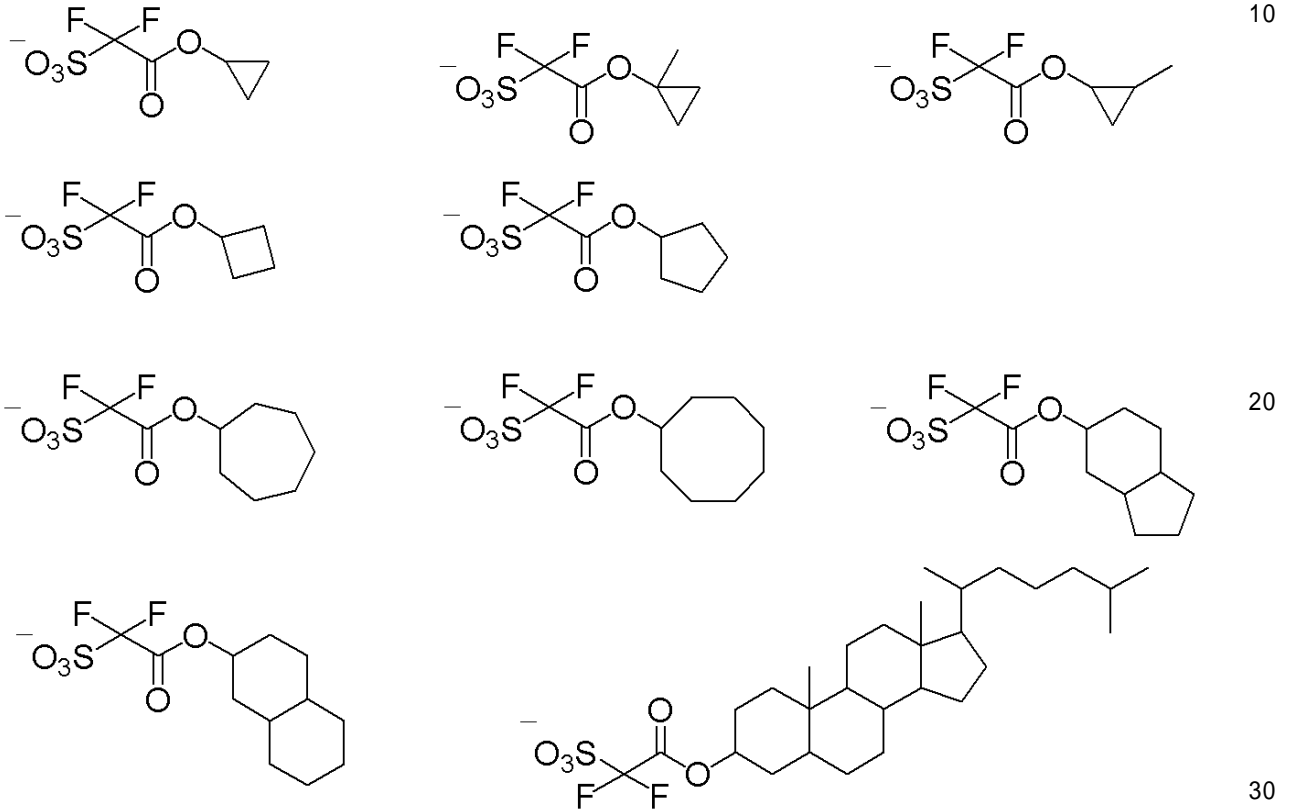
このような環Xとしては、アダマンチル骨格、ノルボルナン骨格、炭素数3～8のシクロアルキル骨格が好ましい。このいずれの骨格も炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシルアルキル基又はシアノ基を置換基として含んでいてもよい。

【0017】

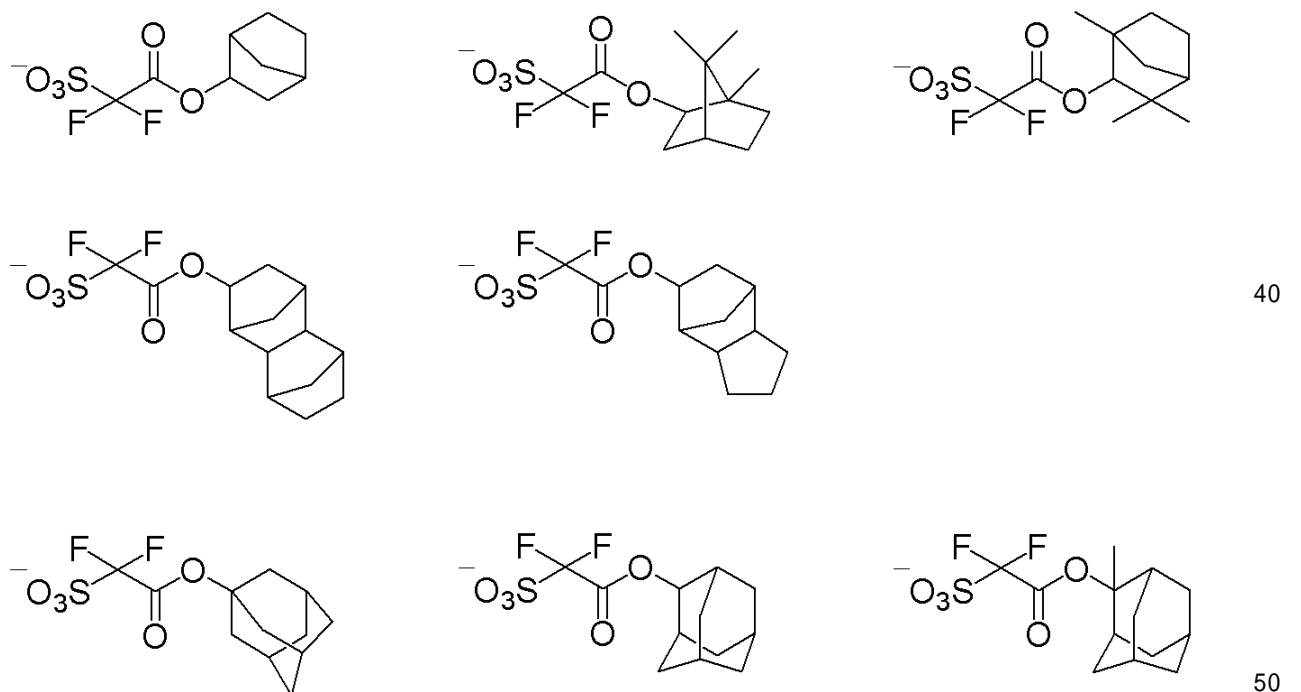
Q¹、Q²としては、それぞれ独立にフッ素原子または-CF₃である場合が好ましく、Q¹およびQ²がフッ素原子である場合がさらに好ましい。

【0018】

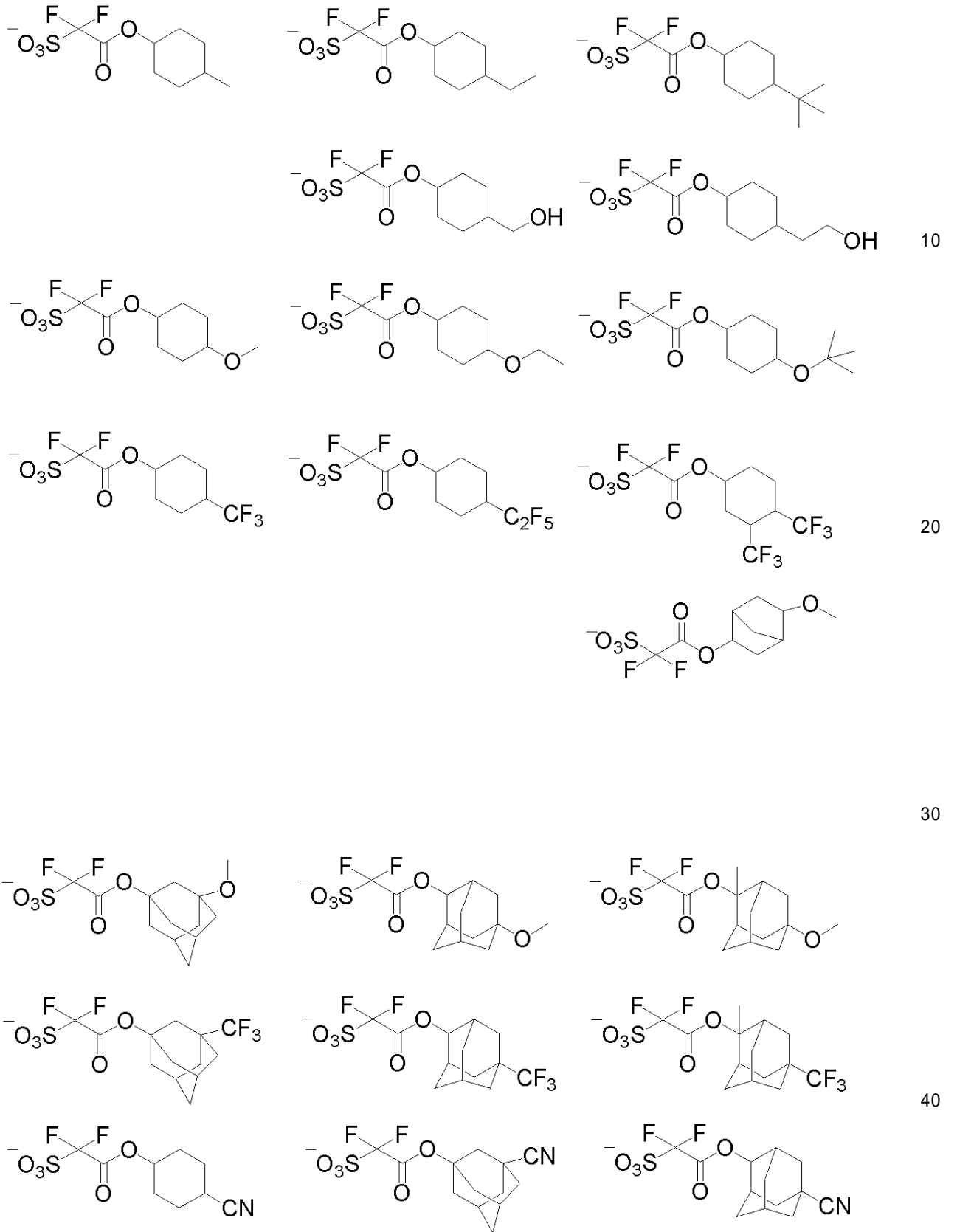
式(I)で示される塩のアニオン部の具体例としては、以下のアニオンが挙げられる。



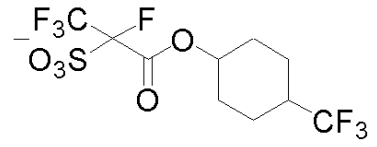
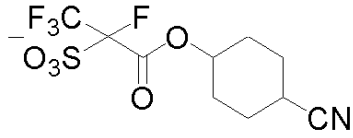
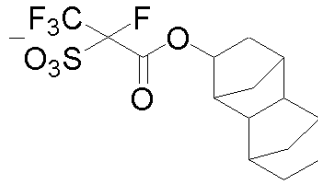
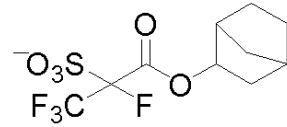
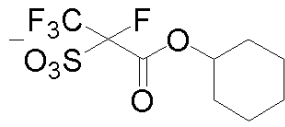
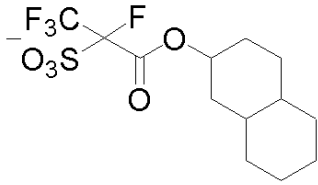
【0019】



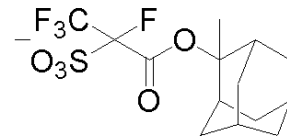
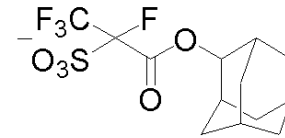
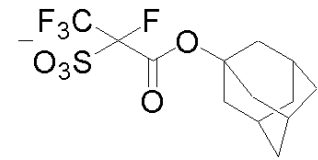
[0 0 2 0]



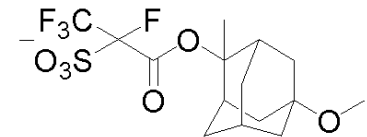
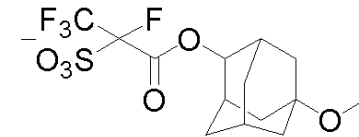
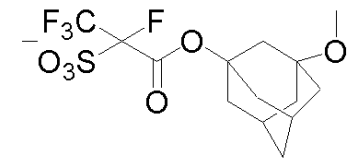
[0 0 2 1]



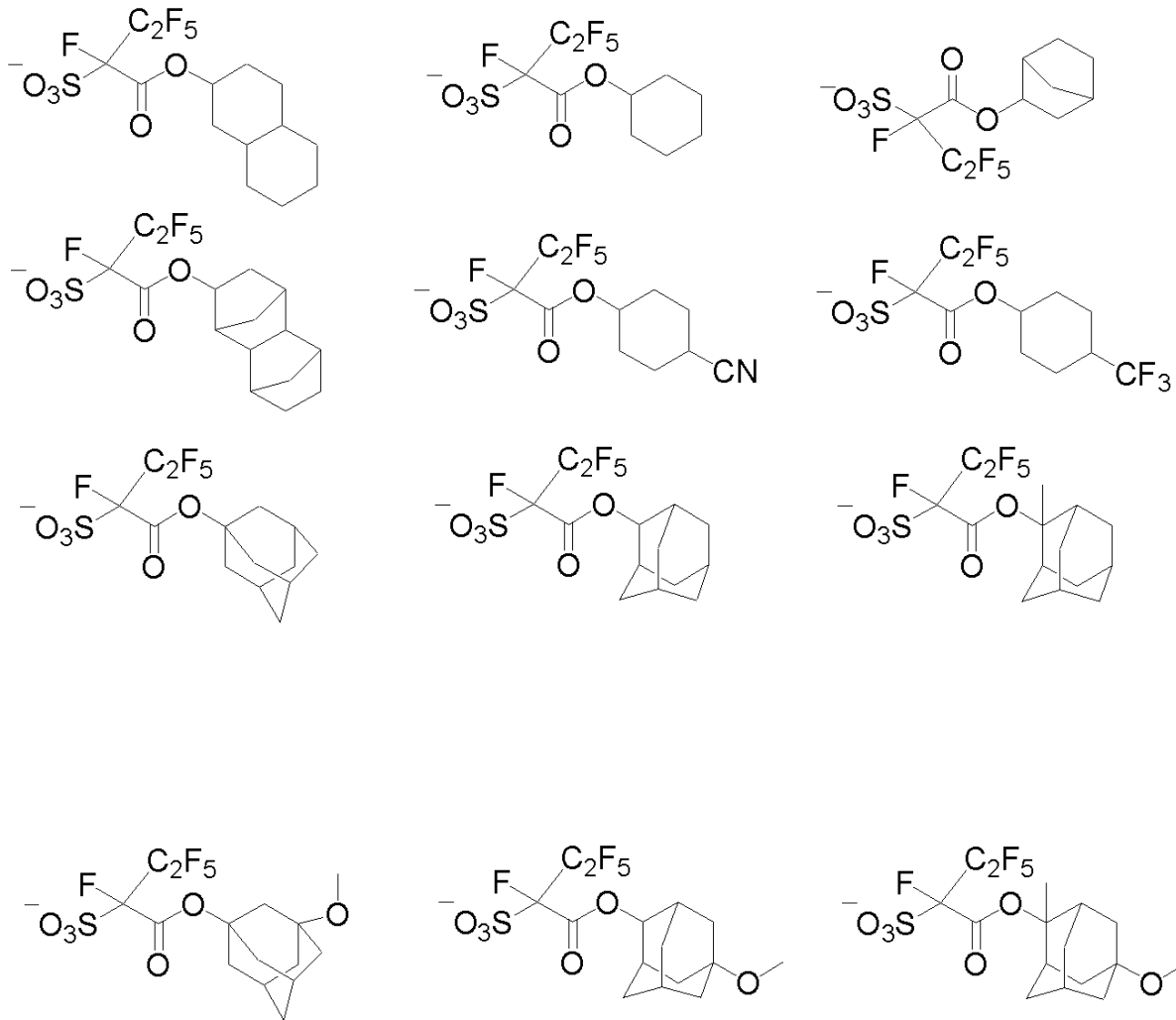
10



20



【 0 0 2 2 】



10

20

【0023】

式(I)で示される塩において、 A^+ は、有機対イオンを表し、具体的には、以下に示す式(II f)、式(II b)、式(II c)及び式(II d)で示されるカチオンが挙げられる。

30

【0024】

ここで、式(II f)は、下記式である。



式(II f)中、 $P^{25} \sim P^{27}$ は、互いに独立に、直鎖状又は分岐状の炭素数1～30のアルキル基又は炭素数3～30の環式炭化水素基を表す。 $P^{25} \sim P^{27}$ がアルキル基である場合には、水酸基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数3～12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでもよく、 $P^{25} \sim P^{27}$ が環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでもよい。該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。

40

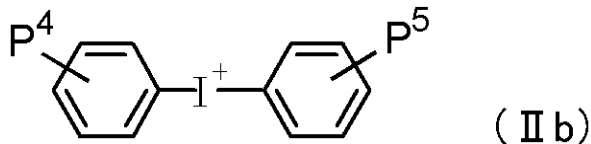
該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エ

50

チルヘキシルオキシ基などが挙げられる。

【0025】

式(IIb)は、ヨウ素カチオンを含む下記式である。



式(IIb)中、 P^4 、 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。該アルキル基及び該アルコキシ基は、式(II f)のアルキル基及びアルコキシ基と同じ意味を表す。

10

【0026】

式(IIc)は、下記式である。



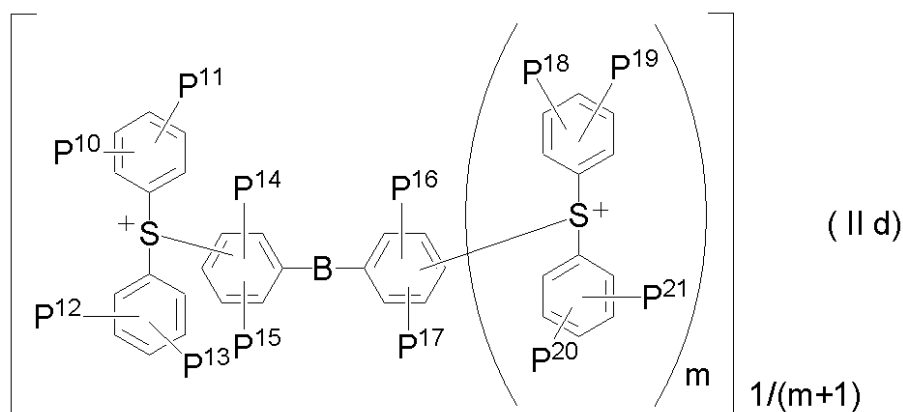
式(IIc)中、 P^6 、 P^7 は、互いに独立に、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数3~12のシクロアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。該シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基などが挙げられる。また、 P^6 と P^7 とが結合して、アルキレン基などの炭素数3~12の2価の炭化水素基であってもよい。 P^8 は水素原子を表し、 P^9 は炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。該シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基などが挙げられる。また、 P^9 は、フェニル基、ベンジル基などの置換されていてもよい芳香環基、若しくは P^8 と P^9 とが結合して、アルキレン基などの炭素数3~12の2価の炭化水素基であってもよい。ここで、式(IIc)における2価の炭化水素基に含まれる炭素原子は、任意に、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子に置換されていてもよい。

20

30

【0027】

式(II d)は、下記式である。



40

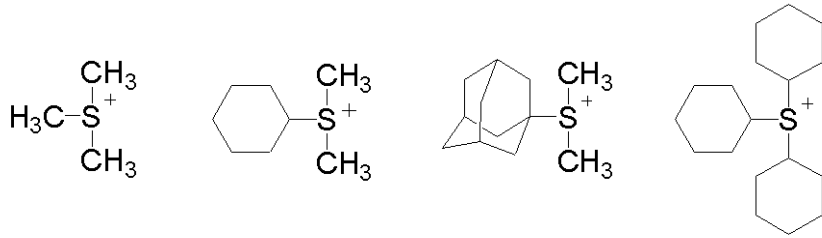
式(II d)中、 P^{10} ~ P^{21} は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表す。該アルキル基及び該アルコキシ基は

50

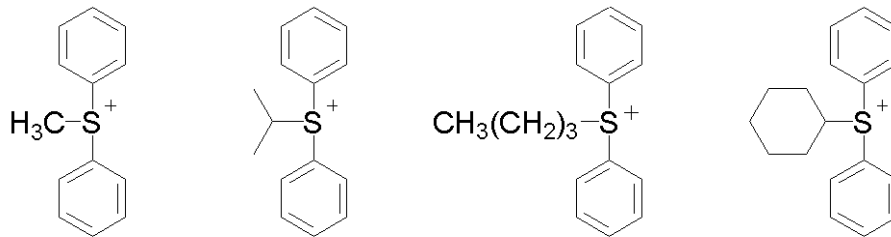
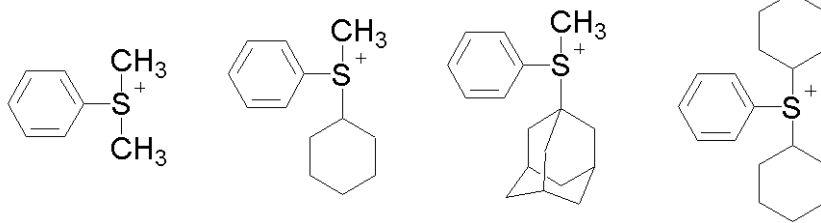
、式(II f)のアルキル基及びアルコキシ基と同じ意味を表す。Bは、硫黄原子又は酸素原子を表す。mは、0又は1を表す。

【0028】

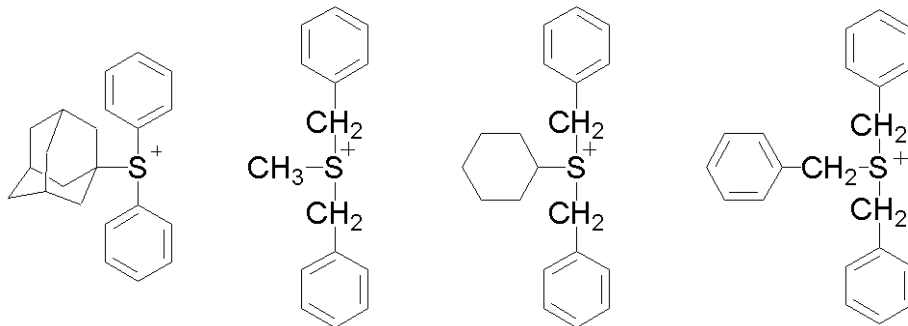
式(II f)で示されるカチオンA⁺の具体例としては、下記式で示されるカチオンが挙げられる。



10

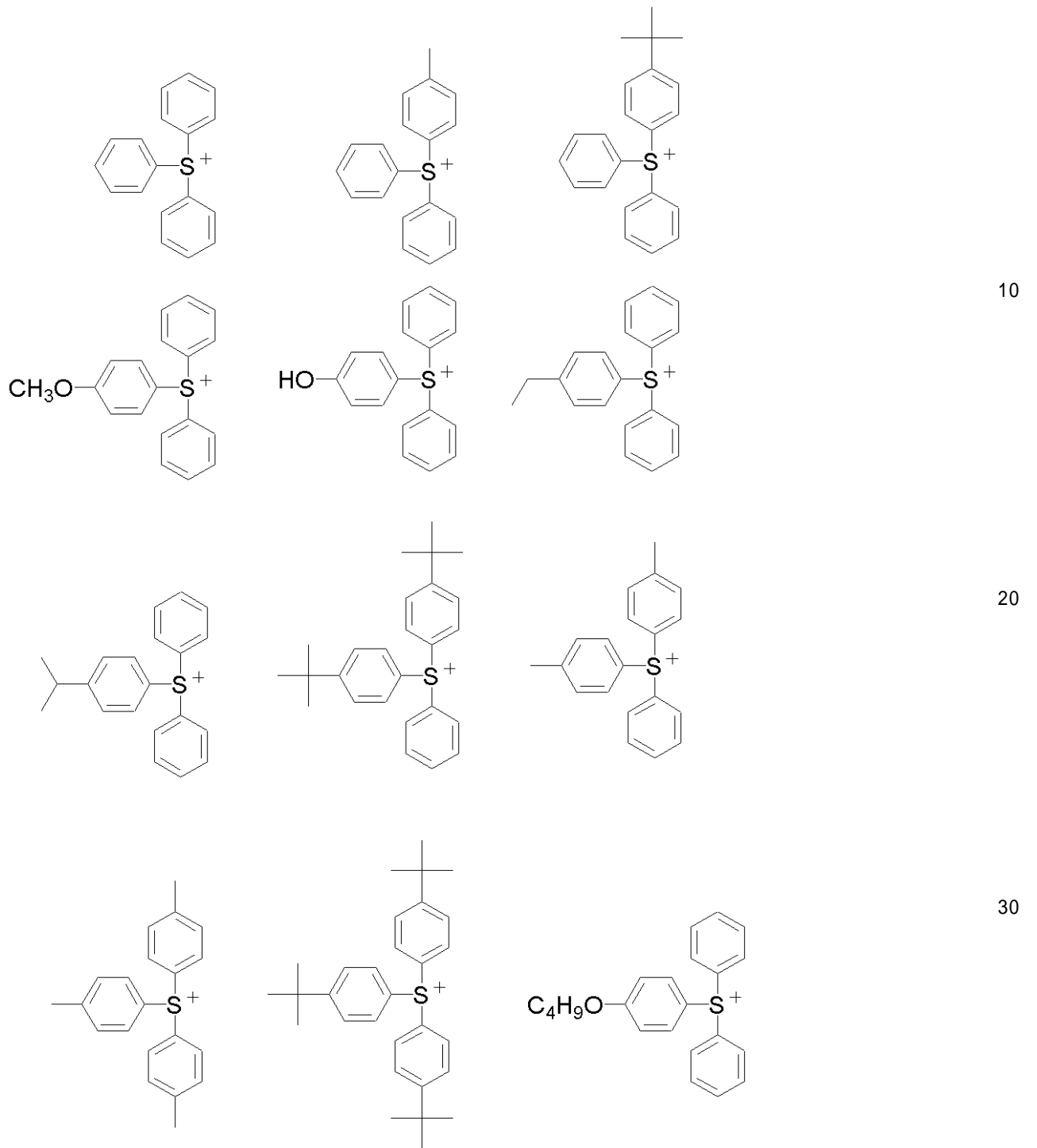


20

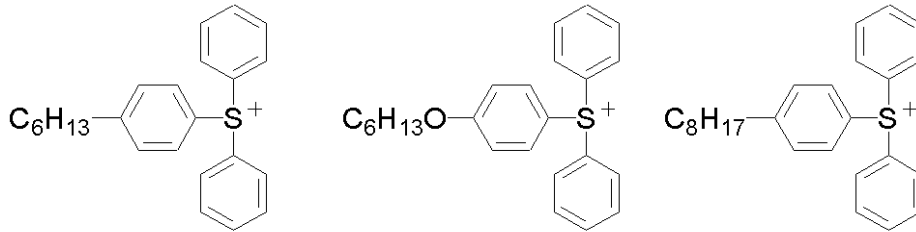
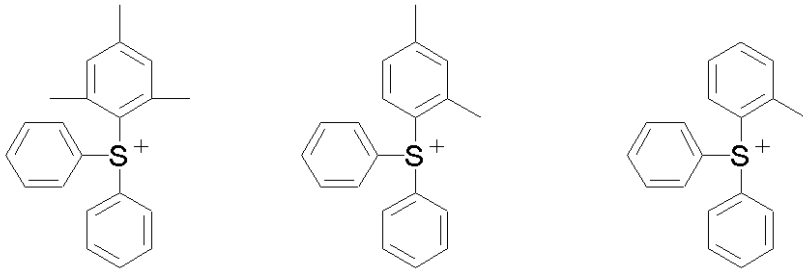


30

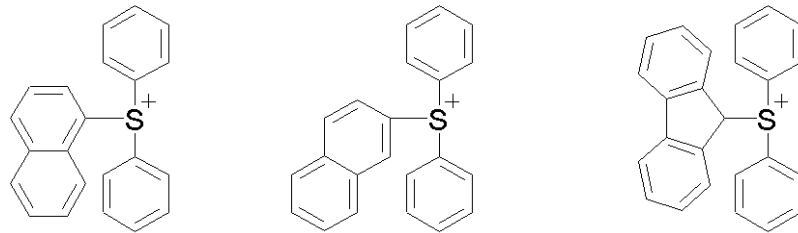
【0029】



【 0 0 3 0 】



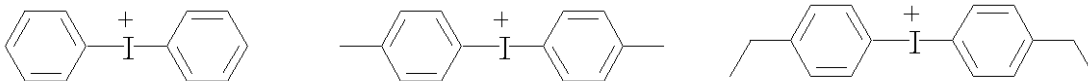
10



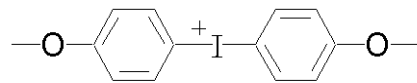
20

【 0 0 3 1 】

式(IIb)で示されるカチオンA⁺の具体例としては、以下のカチオンが挙げられる。



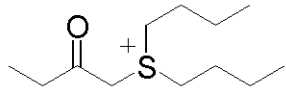
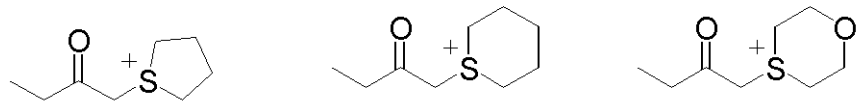
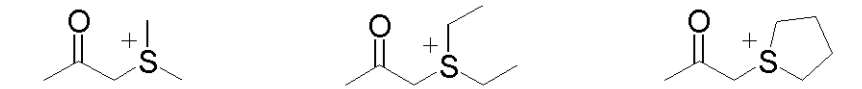
30



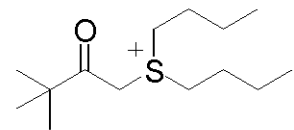
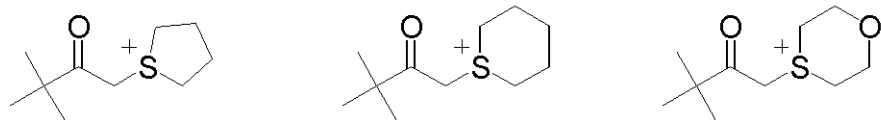
40

【 0 0 3 2 】

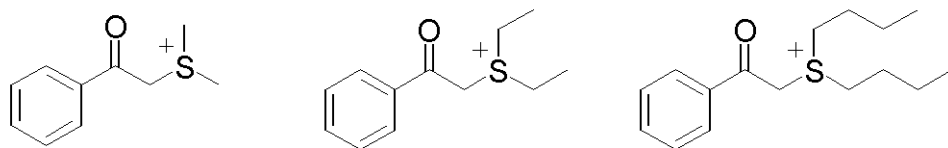
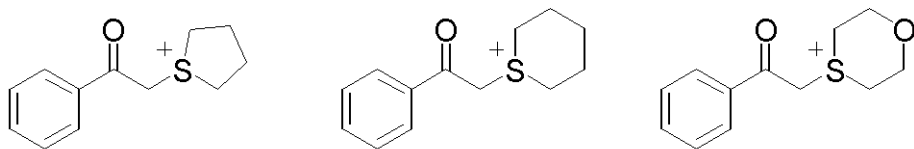
式(IIc)で示されるカチオンA⁺の具体例としては、以下のカチオンが挙げられる。



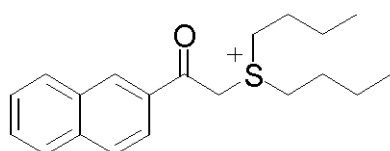
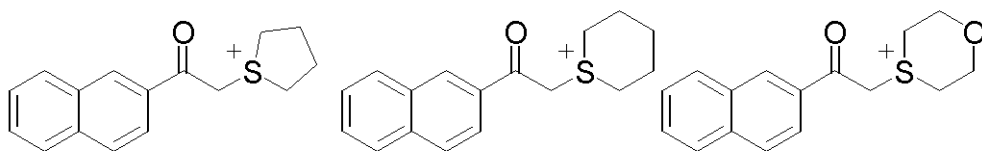
10



20

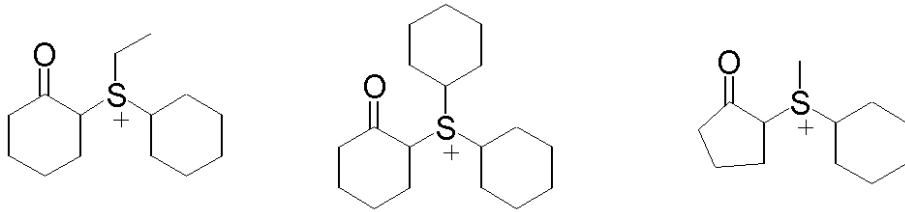
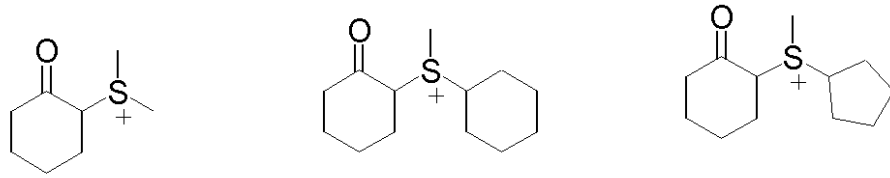


30

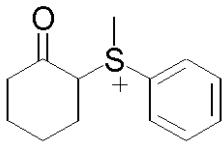


40

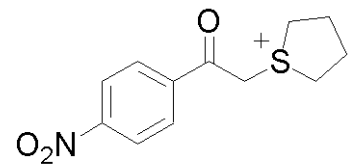
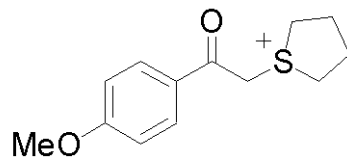
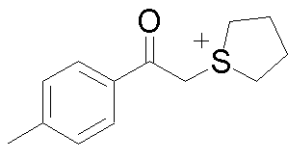
【 0 0 3 3 】



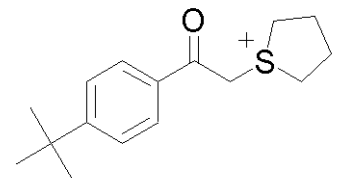
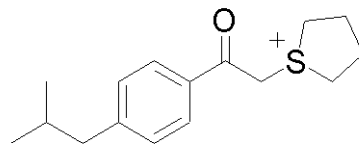
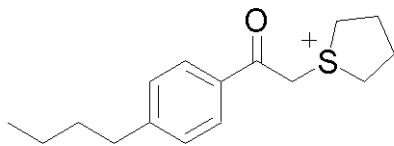
10



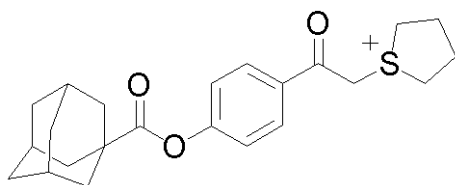
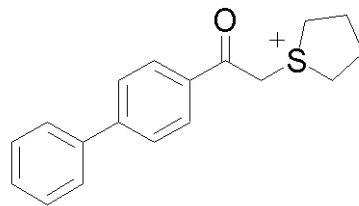
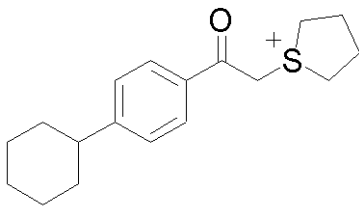
【 0 0 3 4 】



20



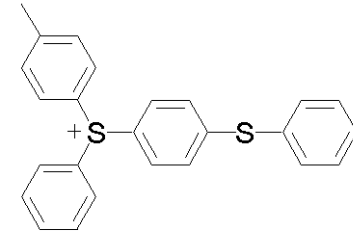
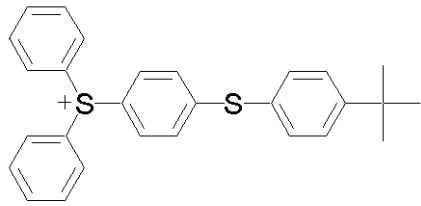
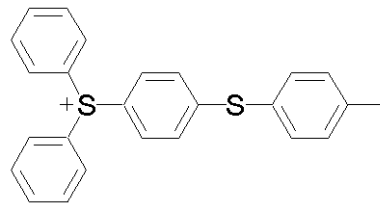
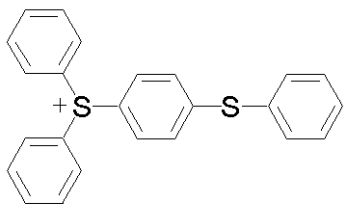
30



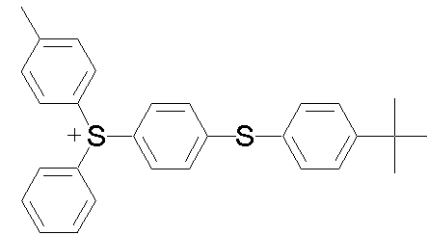
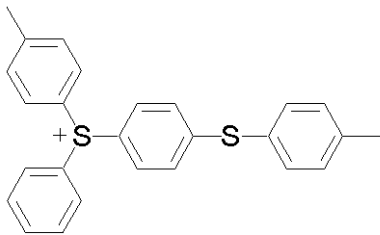
40

【 0 0 3 5 】

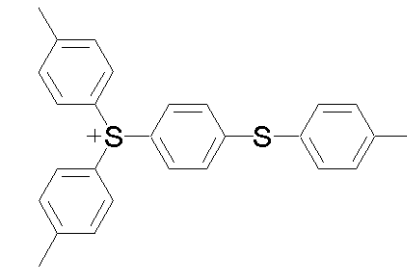
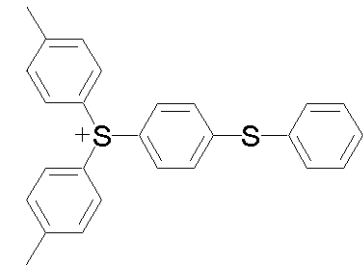
式(11d)で示されるカチオンA⁺の具体例としては、以下のカチオンが挙げられる。



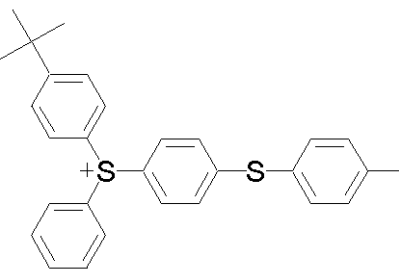
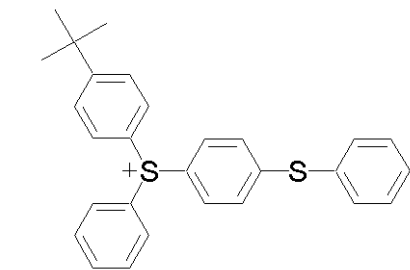
10



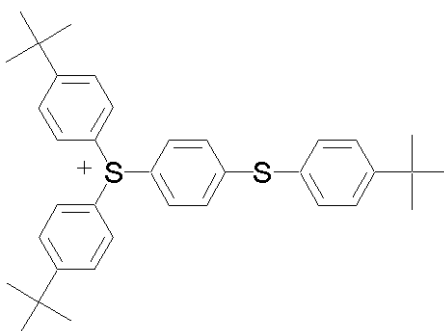
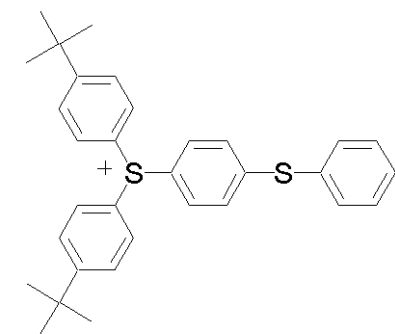
20

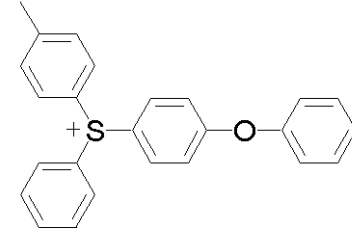
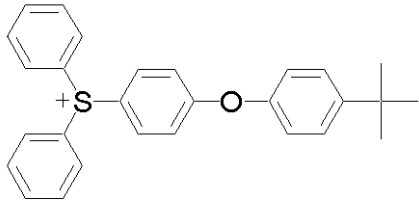
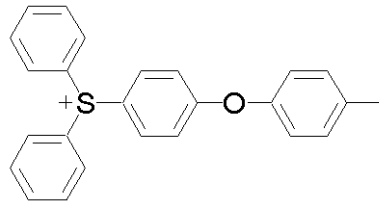
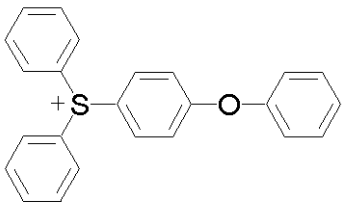


30

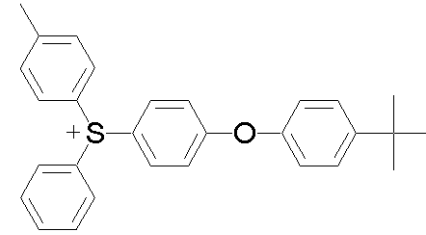
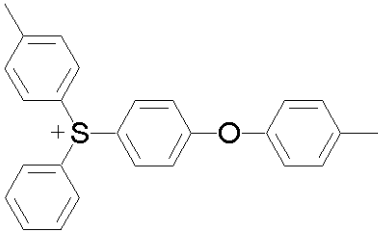


40

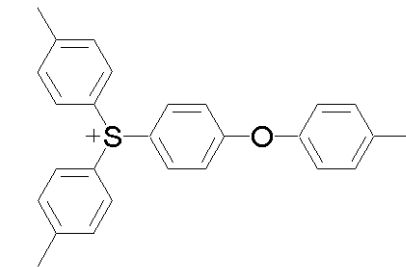
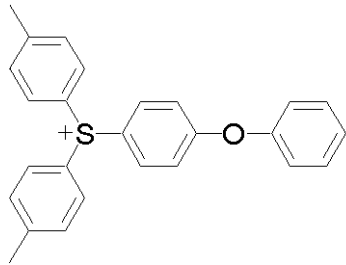




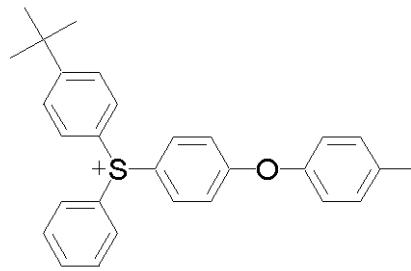
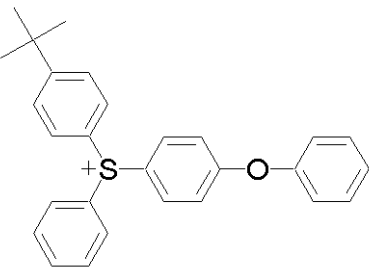
10



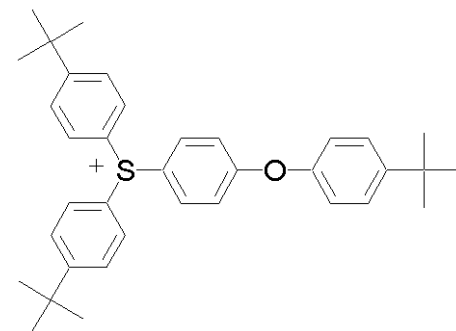
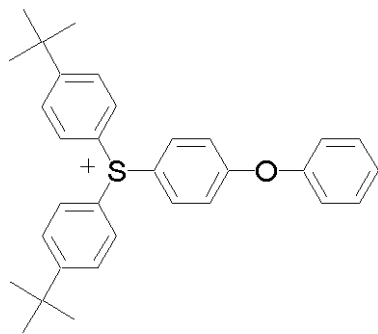
20

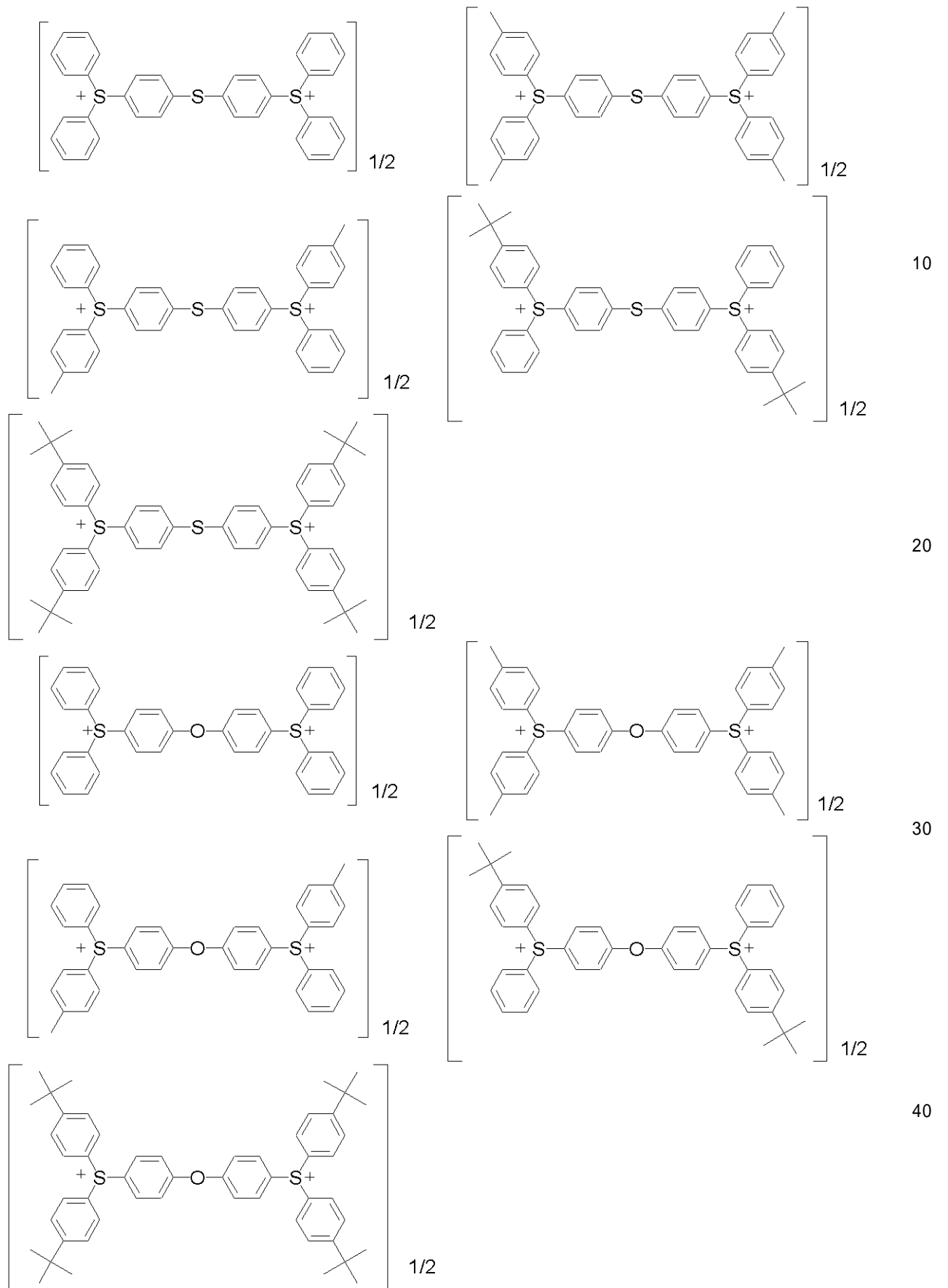


30



40

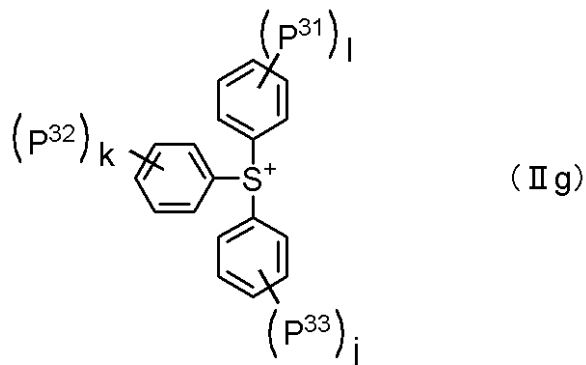




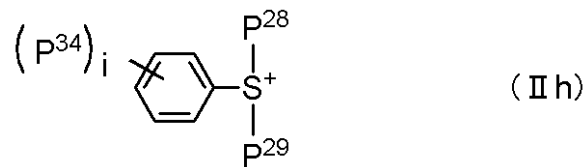
【 0 0 3 8 】

式(II f)で示されるカチオンとしては、式(II g)、式(II h)又は式(II i)のいずれかで示されるカチオンであり、A⁺が式(II g)、式(II h)、式(II i)、式(II

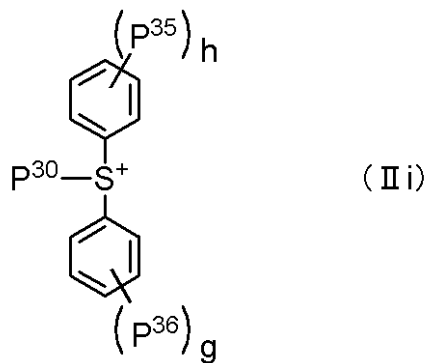
b)、式(IIc)又は式(IId)のいずれかで示されるカチオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンである場合が好ましい。



10



20



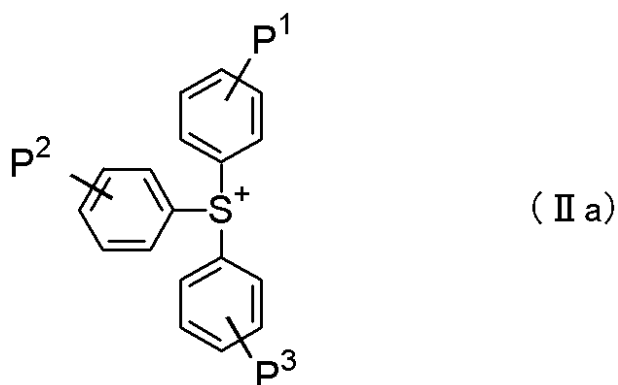
式(IIg)~(IIi)中、 $P^{28} \sim P^{30}$ は互いに独立に、直鎖状又は分岐状の炭素数1~20のアルキル基を表すか又はフェニル基以外の炭素数3~30の環式炭化水素基を表す。 $P^{28} \sim P^{30}$ がアルキル基である場合には、水酸基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでもよく、 $P^{28} \sim P^{30}$ が環式炭化水素基の場合には、水酸基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでもよい。式中の $P^{31} \sim P^{36}$ は、水酸基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基又は炭素数3~12の環式炭化水素基を表し、 l, k, j, i, h および g は、互いに独立に0~5の整数を表す。

30

【0039】

さらに、式(II f)で示されるカチオンとしては、式(II a)で示されるカチオンであり、 A^+ が式(II a)、式(II b)、式(II c)又は式(II d)のいずれかで示されるカチオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンである場合が好ましい。そして A^+ としては、式(II e)で示されるカチオンが製造が容易であることからより好ましい。

40



10

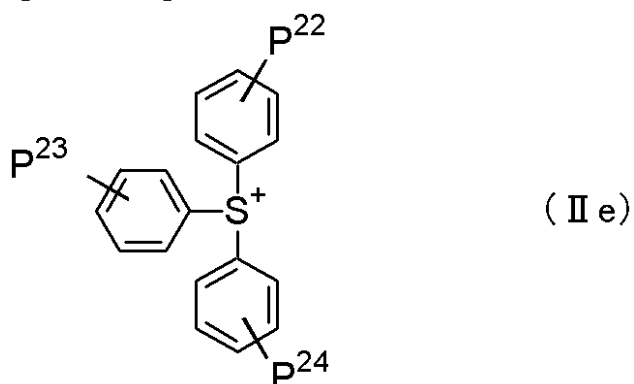
式(IIa)中、 $P^1 \sim P^3$ は互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい。

【0040】

該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基などが挙げられる。

【0041】

20

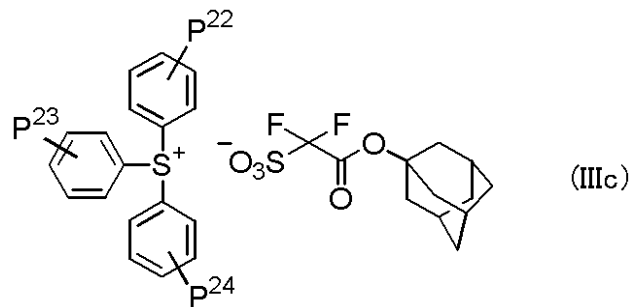
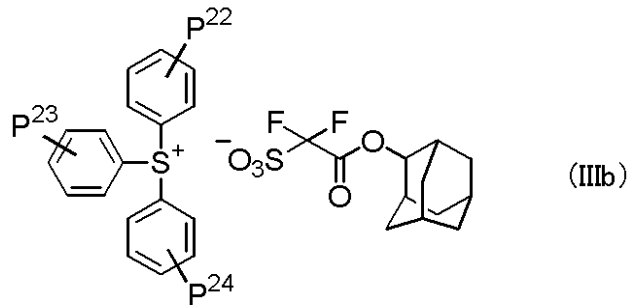
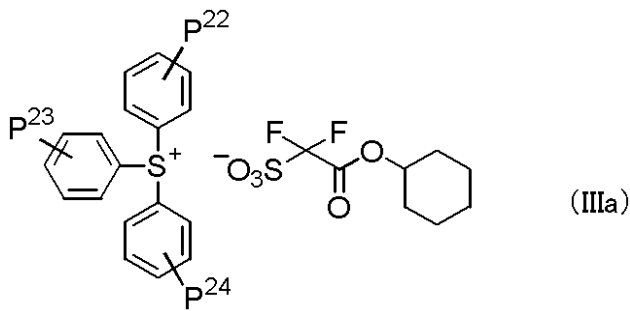


30

式(IIe)中、 $P^{22} \sim P^{24}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。

【0042】

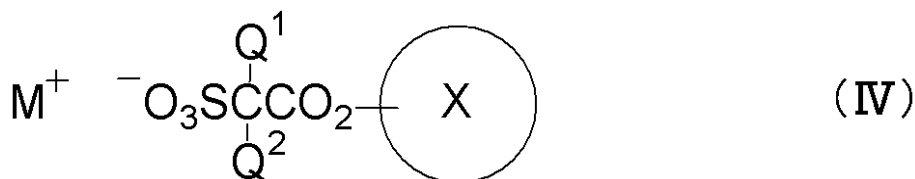
そして、本発明の式(I)で示される塩としては、中でも式(IIIa)、式(IIIb)又は式(IIIc)で示される塩が、優れた解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を与える酸発生剤となることから好ましい。



(式中、P²² ~ P²⁴は前記と同じ意味を表す。)

【0043】

式(I)の製造方法としては、例えば、式(IV)で示される塩と



(式(IV)中、Q¹、Q²およびXは前記と同じ意味を表し、Mは、Li、Na、K又はAgを表す。)

式(VII)で示されるオニウム塩とを、



(式中、A⁺は、前記と同じ意味を表し、ZはF、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆又はClO₄を表す。)

例えば、アセトニトリル、水、メタノール等の不活性溶媒中にて、0 ~ 150 程度の温度範囲、好ましくは0 ~ 100 程度の温度範囲にて攪拌して反応させて、式(I)で示される塩を得る方法などが挙げられる。

【0044】

ここで、Q¹、Q²としてはそれぞれ独立にフッ素原子または-CF₃である場合が好ましく、フッ素原子である場合がさらに好ましい。

【0045】

式(VII)のオニウム塩の使用量としては、通常、式(IV)で示される塩1モルに対

10

20

30

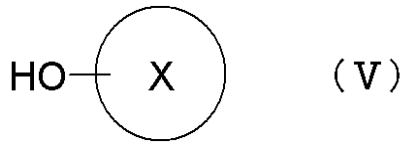
40

50

して、0.5～2モル程度である。該塩(I)は再結晶で取り出してもよいし、水洗して精製してもよい。

【0046】

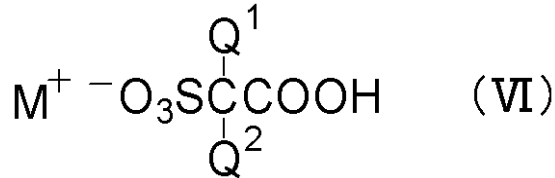
式(I)の製造に用いられる式(IV)で示される塩の製造方法としては、例えば、先ず、式(V)で示されるアルコールと、



(式(V)中、Xは前記と同じ意味を表す。)

10

式(VI)



(式(VI)中、Q¹、Q²およびMは、前記と同じ意味を表す。)

で示されるカルボン酸とをエステル化反応で、式(IV)で示される塩を得る方法などが挙げられる。

ここで、Q¹、Q²としてはそれぞれ独立にフッ素原子または-CF₃である場合が好ましく、フッ素原子である場合がさらに好ましい。

20

【0047】

前記エステル化反応は、通常、ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、アセトニトリル等の非プロトン性溶媒中にて、20～200程度の温度範囲、好ましくは、50～150程度の温度範囲で攪拌して行えばよい。エステル化反応においては、通常は酸触媒としてp-トルエンスルホン酸などの有機酸及び/又は硫酸等の無機酸を添加する。

また、エステル化反応は、ディーンスターク装置を用いるなどして、脱水しながら実施すると、反応時間が短縮化される傾向があることから好ましい。

エステル化反応における式(VI)で示されるカルボン酸の使用量としては、式(V)で示されるアルコール1モルに対して、0.2～3モル程度、好ましくは0.5～2モル程度である。エステル化反応における酸触媒は触媒量でも溶媒に相当する量でもよく、通常、0.001モル程度～5モル程度である。

30

【0048】

本発明の樹脂組成物は、式(I)で示される塩と樹脂とを含有する樹脂組成物であって、該樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂である。

【0049】

式(I)で示される塩は、酸発生剤として用いられ、露光により生じた酸は、樹脂中の基であって酸に不安定な基に対して触媒的に作用して開裂し、樹脂はアルカリ水溶液に可溶なものとなる。かかる樹脂組成物は化学増幅型ポジ型レジスト組成物として好適である。

40

【0050】

酸に不安定な基としては、エーテル結合の位が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、エーテル結合の位が4級炭素原子であるラクトン環を有する基などが挙げられる。

ここで、4級炭素原子とは、水素原子以外の置換基と結合して水素とは結合していない炭素原子を意味し、酸に不安定な基としては、エーテル結合の位の炭素原子が3つの炭素原子と結合した4級炭素原子であることが好ましい。

【0051】

50

酸に不安定な基の1種であるカルボン酸エステルを有する基を-COORのRエステルとして例示すると、(-COO-C(CH₃)₃)₃をtert-ブチルエステルという形式で称する。)tert-ブチルエステルに代表されるエーテル結合の位が4級炭素原子であるアルキルエステル;メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルなどのアセタール型エステル;イソボルニルエステル及び1-アルキルシクロアルキルエステル、2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルなどのエーテル結合の位が4級炭素原子である脂環式エステルなどが挙げられる。

10

【0052】

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。

【0053】

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

20

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

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

30

【0054】

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。

【0055】

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

40

【0056】

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。

【0057】

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

50

【 0 0 5 8 】

本発明に用いられる樹脂は、酸に不安定な基を有するモノマーに由来する構造単位に加えて、酸に安定なモノマーに由来する構造単位を含んでいてもよい。ここで、酸に安定なモノマーに由来する構造とは、本発明の塩(1)によって開裂しない構造を意味する。

具体的には、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーに由来する構造単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物に由来する構造単位、2-ノルボルネンに由来する構造単位、(メタ)アクリロニトリルに由来する構造単位、エーテ結合の位が2級炭素原子または3級炭素原子のアルキルエステルや1-アダマンチルエステルである(メタ)アクリル酸エステル類に由来する構造単位、p-又はm-ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーに由来する構造単位、ラクトン環がアルキル基で置換されている(メタ)アクリロイロキシ-
-ブチロラクトンに由来する構造単位などを挙げることができる。尚、1-アダマンチルエステルは、エーテル結合の位が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。

10

【 0 0 5 9 】

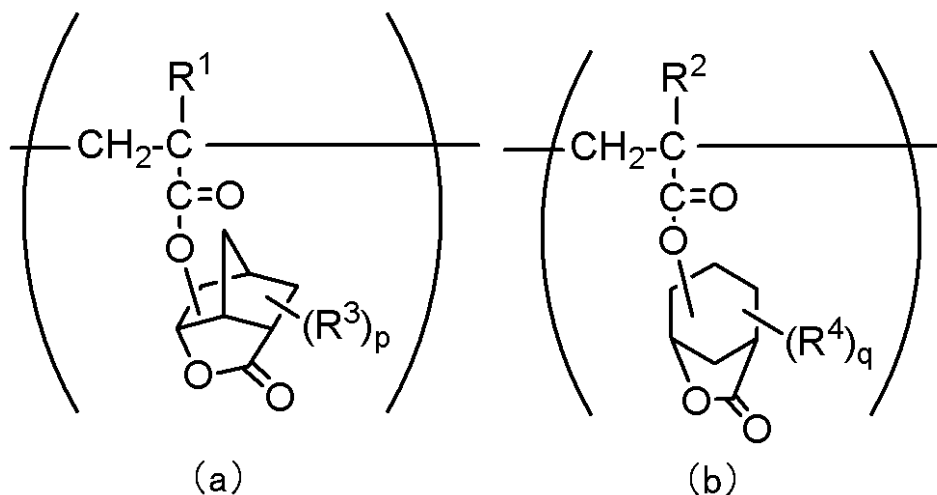
具体的な酸に安定なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリロイロキシ-
-ブチロラクトン、(メタ)アクリロイロキシ-
-ブチロラクトン、式(a)、(b)、ヒドロキシスチレン、ノルボルネン(c)などの分子内にオレフィン性二重結合を有する脂環式化合物、無水マレイン酸(d)などの脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸(e)などが例示される。

20

【 0 0 6 0 】

これらの中でも、特に、p-又はm-ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーに由来する構造単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルに由来する構造単位、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルに由来する構造単位、式(a)で示されるモノマーに由来する構造、及び式(b)で示されるモノマーに由来する構造単位含む樹脂から得られるレジストは、基板への接着性及びレジストの解像性が向上する傾向にあることから好ましい。

【 0 0 6 1 】



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、メチル基又はトリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表し、p及びqは、1~3の整数を表す。pが2または3のときには、 R^3 は互いに異なる基であってもよく、qが2または3のときには、 R^4 は互いに異なる基であってもよい。)

【 0 0 6 2 】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルなどのモノマーは、市販されているが、例えば対応する

50

ヒドロキシアダマンタンを(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。

【0063】

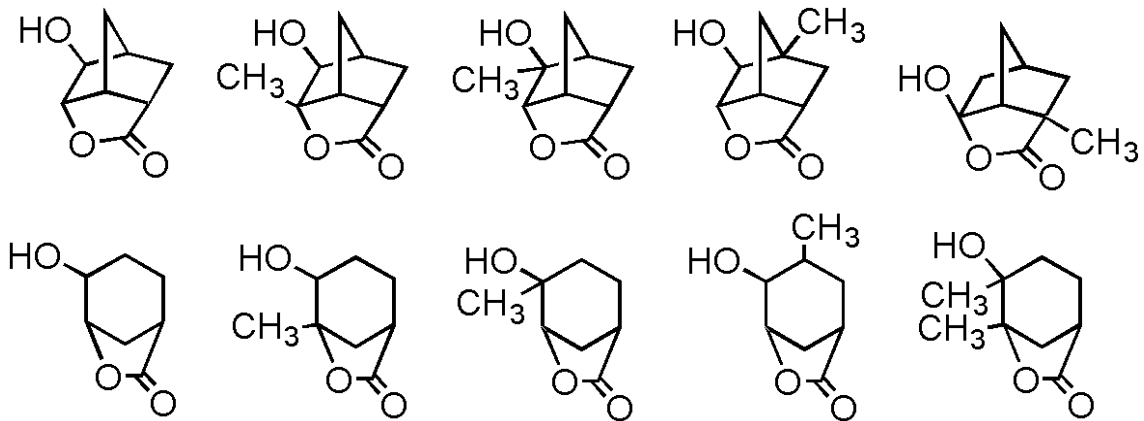
また、(メタ)アクリロイロキシ - -ブチロラクトンなどのモノマーは、ラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい - もしくは - ブロモ - -ブチロラクトンにアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させるか、又はラクトン環がアルキル基で置換されていてもよい - もしくは - ヒドロキシ - -ブチロラクトンにアクリル酸ハライドもしくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。

【0064】

式(a)、式(b)で示される構造単位を与えるモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-264446号公報)。

10

【0065】



20

【0066】

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。

30

【0067】

KrFエキシマレーザー露光の場合は、樹脂の構造単位として、p-又はm-ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーに由来する構造単位を用いても十分な透過率を得ることができる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

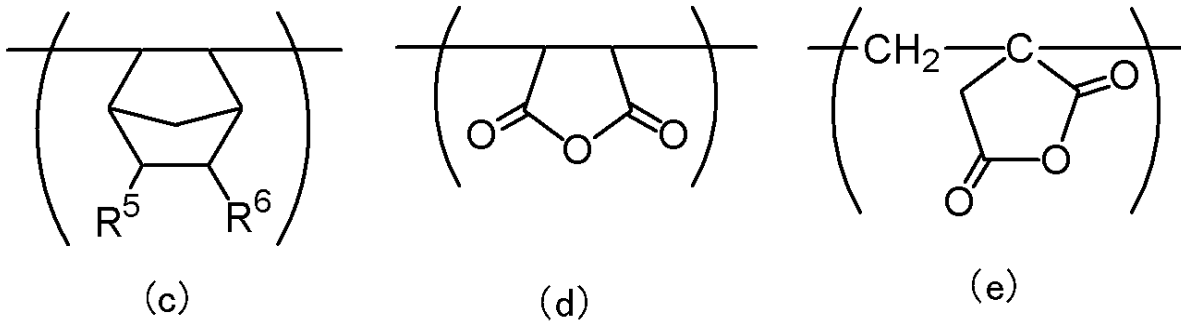
40

【0068】

また、2-ノルボルネンに由来する構造単位を含む樹脂は、その主鎖にノルボルナン骨格を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンに由来する構造単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、ノルボルナ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。

【0069】

50



【0070】

10

ここで、式(c)中の R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、カルボキシル基、シアノ基もしくは基-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。

20

【0071】

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

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

30

【0072】

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

40

【0073】

本発明の樹脂組成物で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、通常、樹脂における酸に不安定な基を有するモノマーに由来する構造単位の含有量を10～80モル%の範囲に調整する。

【0074】

50

そして、酸に不安定な基を有するモノマーに由来する構造単位として特に、(メタ)アクリル酸 2 - アルキル - 2 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸 1 - (1 - アダマンチル) - 1 - アルキルアルキルに由来する構造単位を含む場合は、該構造単位が樹脂を構成する全構造単位のうち 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。

【0075】

なお、分子内にオレフィン性二重結合を有する脂環式化合物及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物をモノマーとする場合には、これらは付加重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

【0076】

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

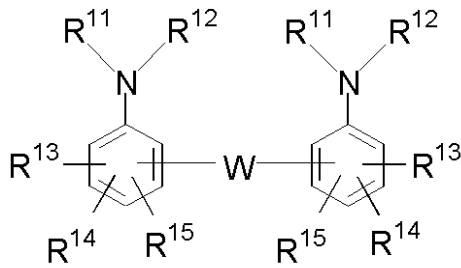
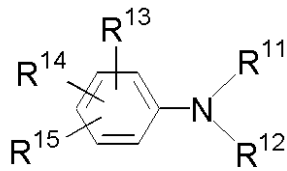
【0077】

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

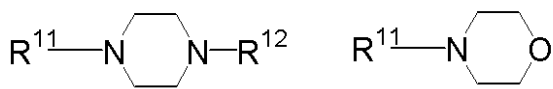
【0078】

10

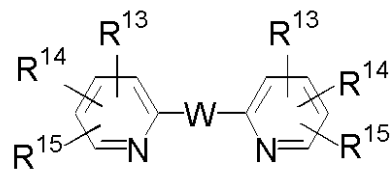
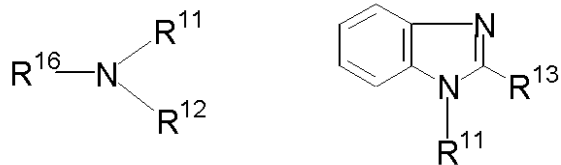
20



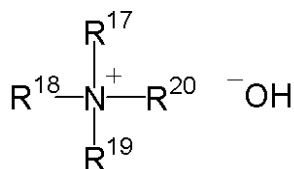
10



20



30



【0079】

40

式中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有する。更に、該アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、又は1～6個の炭素数を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に1～4個の炭素数を有するアルキル基で置換されていてもよい。

【0080】

R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、

50

アリール基又はアルコキシ基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有し、該アルコキシ基は、好ましくは1～6個の炭素原子を有する。

更に、該アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、又は1～6個程度の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

【0081】

R¹⁶は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有する。更に該アルキル基又はシクロアルキル基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

【0082】

R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹及びR²⁰は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。該アルキル基は、好ましくは1～6個程度の炭素原子を有し、該シクロアルキル基は、好ましくは5～10個程度の炭素原子を有し、該アリール基は、好ましくは6～10個程度の炭素原子を有する。更に、該アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アミノ基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてもよい。

【0083】

Wは、アルキレン基、カルボニル基、イミノ基、スルフィド基又はジスルフィド基を表す。該アルキレン基は、好ましくは2～6程度の炭素原子を有する。

また、R¹¹～R²⁰において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0084】

このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4-ジアミノ-3,3-ジメチルジフェニルメタン、4,4-ジアミノ-3,3-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、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、トリエチルプロパノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、2,6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ピペリジン、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)エチレン、1,2-ビス(4

10

20

30

40

50

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

【0085】

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

【0086】

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

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

レジスト組成物としては、さらに、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0087】

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

【0088】

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

【0089】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2 - ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【実施例】

【0090】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0091】

実施例および比較例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(東ソー株式会社製HLC - 8120GPC型、カラムはTSK gel Multipore HXL - M3本、溶媒はテトラヒドロフラン)により求めた

10

20

30

40

50

値である。

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

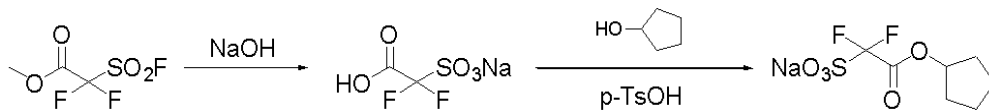
【0092】

酸発生剤合成例1：トリフェニルスルホニウム（シクロペンチルオキシカルボニル）ジフルオロメタンスルホナート（酸発生剤B1）の合成

(1) ジフルオロ（フルオロスルホニル）酢酸メチルエステル100部、イオン交換水250部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液230部を滴下した。100で3時間還流し、冷却後、濃塩酸88部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフル

10

オロスルホ酢酸 ナトリウム塩を158.4部得た（無機塩含有、純度65.1%）。
(2) ジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩5.0部（純度65.1%）、シクロペンタノール1.42部、ジクロロエタン60部を仕込み、p-トルエンスルホン酸（p-TsOH）3.13部を加え、4時間加熱還流した。その後、濃縮してジクロロエタンを留去した後、tert-ブチルメチルエーテル100部添加し、リバルブ後、濾過した。残渣にアセトニトリル100部添加攪拌後ろ過し、濃縮することにより、ジフルオロスルホ酢酸シクロペンチルエステル ナトリウム塩を2.40部得た。



20

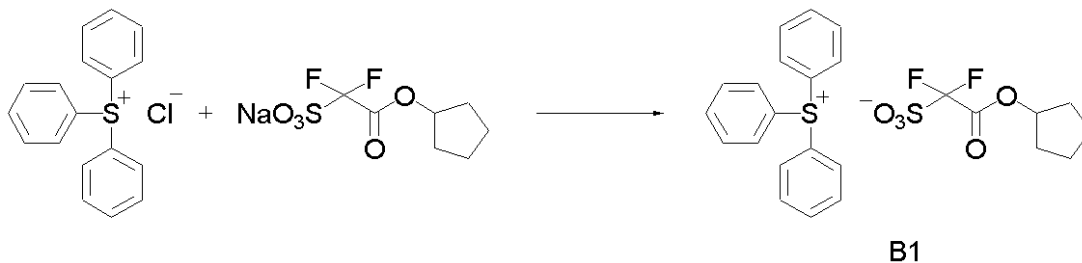
【0093】

$^1\text{H-NMR}$ （ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン）：（ppm）1.54 - 1.69（m, 6H）；1.77 - 1.89（m, 2H）；5.17 - 5.22（m, 1H）

【0094】

(3) 上記(2)で得られたジフルオロスルホ酢酸シクロペンチルエステル ナトリウム塩2.40部を仕込み、アセトニトリル24.0部に溶解させた。この溶液に、トリフェニルスルホニウム クロライド2.69部、イオン交換水26.9部溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム50部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液をtert-ブチルメチルエーテル50部でリバルブすることにより、白色固体としてトリフェニルスルホニウム（シクロペンチルオキシカルボニル）ジフルオロメタンスルホナート（B1）を0.85部得た。

30



B1

【0095】

$^1\text{H-NMR}$ （ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン）：（ppm）1.51 - 1.71（m, 6H）；1.76 - 1.89（m, 2H）；5.17 - 5.23（m, 1H）；7.75 - 7.90（m, 15H）

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

MS（ESI（-）Spectrum）：M- 243.0（ $\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 243.01$ ）

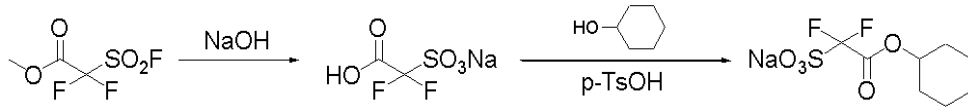
【0096】

酸発生剤合成例2：トリフェニルスルホニウム（シクロヘキシルオキシカルボニル）ジフルオロメタンスルホナート（酸発生剤B2）の合成

50

(1) ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸メチルエステル100部、イオン交換水250部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液230部を滴下した。100で3時間還流し、冷却後、濃塩酸88部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩を158.4部得た(無機塩含有、純度65.1%)。

(2) ジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩5.0部(純度65.1%)、シクロヘキサノール1.65部、ジクロロエタン60部を仕込み、p-トルエンスルホン酸3.13部を加え、4時間加熱還流した。その後、濃縮してジクロロエタンを留去した後、tert-ブチルメチルエーテル100部添加し、リバルプ後、濾過した。残渣にアセトニトリル100部添加攪拌後ろ過し、濃縮することにより、ジフルオロスルホ酢酸シクロヘキシルエステルナトリウム塩を3.06部得た。

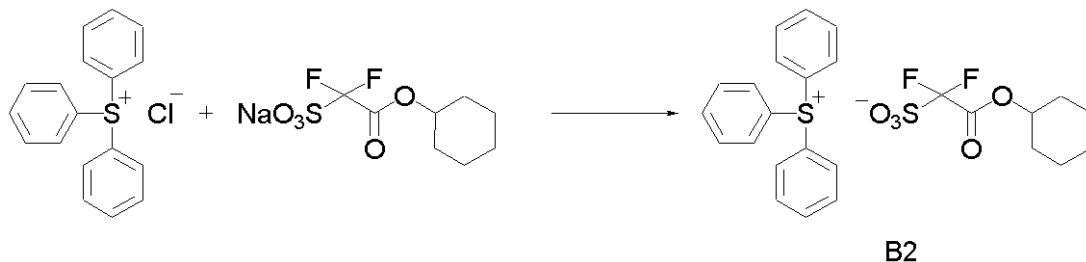


【0097】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン): (ppm) 1.25 - 1.53 (m, 6H); 1.60 - 1.82 (m, 4H); 4.78 - 4.87 (m, 1H)

【0098】

(3) 上記(2)で得られたジフルオロスルホ酢酸シクロヘキシルエステルナトリウム塩3.06部を仕込み、アセトニトリル30.6部に溶解させた。この溶液に、トリフェニルスルホニウムクロライド3.26部、イオン交換水32.6部溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム50部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液をtert-ブチルメチルエーテル50部でリバルプすることにより、白色固体としてトリフェニルスルホニウム(シクロヘキシルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(B2)を1.92部得た。



【0099】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン): (ppm) 1.22 - 1.53 (m, 6H); 1.63 - 1.80 (m, 4H); 4.78 - 4.86 (m, 1H); 7.75 - 7.90 (m, 15H)

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

MS(ESI(-)) Spectrum: M^- 257.0 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 257.03$)

【0100】

酸発生剤合成例3: トリフェニルスルホニウム(1-アダマンチルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(酸発生剤B3)の合成

(1) ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸メチルエステル500部、イオン交換水750部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液424部を滴下した。100で2.5時間還流し、冷却後、濃塩酸440部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩を820.8部得た(無機塩含有、純度62.9%)。

(2) ジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩5.0部(純度62.9%)、1-アダマンタノール2.42部、ジクロロエタン60部を仕込み、p-トルエンスルホン酸3.02

10

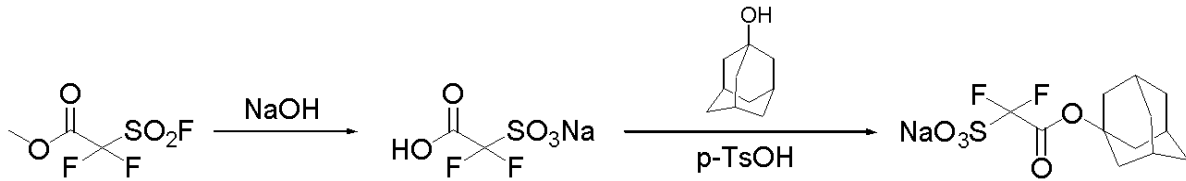
20

30

40

50

部を加え、12時間加熱還流した。その後、濃縮してジクロロエタンを留去した後、tert-ブチルメチルエーテル100部添加し、リバルブ後、濾過した。残渣にアセトニトリル100部添加攪拌後ろ過し、濃縮することにより、ジフルオロスルホ酢酸-1-アダマンチルエステル ナトリウム塩を2.71部得た。

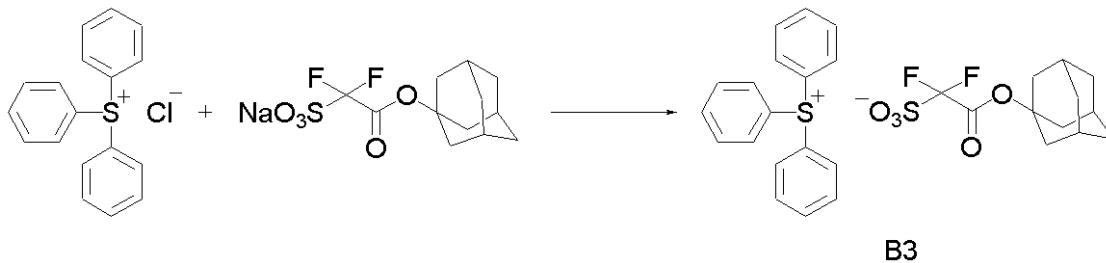


【0101】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン)：(ppm) 1.62 (s, 6H); 2.07 (s, 6H); 2.15 (s, 3H)

【0102】

(3) 上記(2)で得られたジフルオロスルホ酢酸-1-アダマンチルエステル ナトリウム塩1.35部を仕込み、アセトニトリル13.5部に溶解させた。この溶液に、トリフェニルスルホニウム クロライド1.21部、イオン交換水6.1部溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム50部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液をtert-ブチルメチルエーテル30部でリバルブすることにより、白色固体としてトリフェニルスルホニウム (1-アダマンチルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(B3)を1.44部得た。



【0103】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン)：(ppm) 1.60 (s, 6H); 2.04 (d, 6H); 2.12 (s, 3H); 7.74 - 7.90 (m, 15H)

MS (ESI(+)) Spectrum) : M^+ 263.2 ($C_{18}H_{15}S^+ = 263.09$)

MS (ESI(-)) Spectrum) : M^- 309.0 ($C_{12}H_{15}F_2O_5S^- = 309.06$)

【0104】

酸発生剤合成例4：1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)テトラヒドロチオフェニウム (1-アダマンチルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(酸発生剤B4)の合成

(1) 2-ブロモアセトフェノン150部をアセトン375部に溶解し、テトラヒドロチオフェン66.5部を滴下した。室温で24時間攪拌した後、得られた白色析出物をろ過、洗浄、乾燥することにより白色結晶として1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)テトラヒドロチオフェニウム ブロマイドを207.9部得た。



【0105】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン)：(ppm)

10

20

30

40

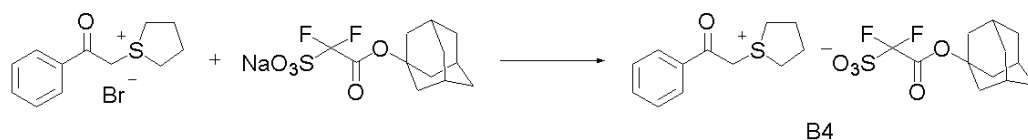
50

m) 2.13 - 2.36 (m, 4H); 3.50 - 3.67 (m, 4H); 5.41 (s, 2H); 7.63 (t, 2H); 7.78 (t, 1H); 8.02 (d, 2H)

【0106】

(2) 酸発生剤 B3 の酸発生剤合成例 (酸発生剤合成例 3) の (2) で得られたジフルオロスルホ酢酸 - 1 - アダマンチルエステル ナトリウム塩 1.35 部を仕込み、アセトニトリル 13.5 部に溶解させた。この溶液に、上記 (1) で得られた 1 - (2 - オキシ - 2 - フェニルエチル) テトラヒドロチオフェニウム ブロマイド 1.17 部、イオン交換水 5.8 部溶液を添加した。15 時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム 50 部で 2 回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液を tert - ブチルメチルエーテル 30 部でリバルブすることにより、白色固体として 1 - (2 - オキシ - 2 - フェニルエチル) テトラヒドロチオフェニウム (1 - アダマンチルオキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホナート (B4) を 1.58 部得た。

10



【0107】

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) 1.61 (s, 6H); 2.05 (s, 6H); 2.13 (s, 3H); 2.17 - 2.31 (m, 4H); 3.47 - 3.61 (m, 4H); 5.30 (s, 2H); 7.62 (t, 2H); 7.76 (t, 1H); 8.00 (d, 2H)

20

MS (ESI (+) Spectrum): M + 207.0 (C₁₂H₁₅O₅S⁺ = 207.08)

MS (ESI (-) Spectrum): M - 309.0 (C₁₂H₁₅F₂O₅S⁻ = 309.06)

【0108】

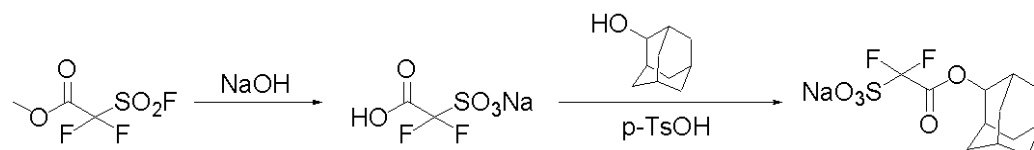
酸発生剤合成例 5: トリフェニルスルホニウム (2 - アダマンチルオキシカルボニル) ジフルオロメタンスルホナート (酸発生剤 B5) の合成

(1) ジフルオロ (フルオロスルホニル) 酢酸メチルエステル 500 部、イオン交換水 750 部に、氷浴下、30% 水酸化ナトリウム水溶液 424 部を滴下した。100 で 2.5 時間還流し、冷却後、濃塩酸 440 部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩を 820.8 部得た (無機塩含有、純度 62.9%)。

30

(2) ジフルオロスルホ酢酸 ナトリウム塩 5.0 部 (純度 62.9%)、2 - アダマンタノール 2.42 部、ジクロロエタン 60 部を仕込み、p - トルエンスルホン酸 3.02 部を加え、12 時間加熱還流した。その後、濃縮してジクロロエタンを留去した後、tert - ブチルメチルエーテル 100 部添加し、リバルブ後、濾過した。残渣にアセトニトリル 100 部添加攪拌後ろ過し、濃縮することにより、ジフルオロスルホ酢酸 - 2 - アダマンチルエステル ナトリウム塩を 2.16 部得た。

40



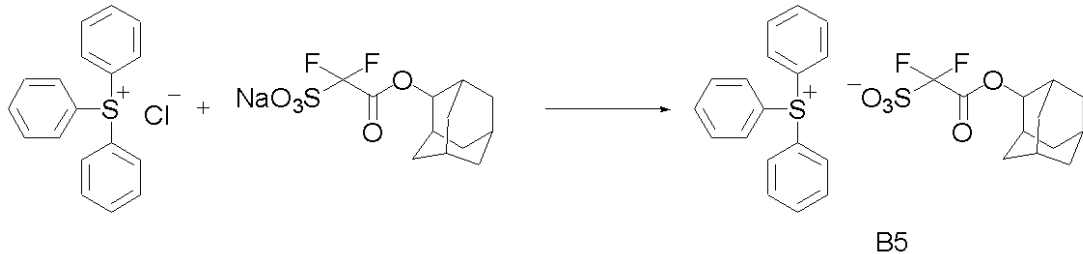
【0109】

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) 1.47 (d, 2H); 1.69 - 1.84 (m, 8H); 1.97 - 2.07 (m, 4H); 4.94 (s, 1H)

【0110】

50

(3) 上記(2)で得られたジフルオロスルホ酢酸-2-アダマンチルエステル ナトリウム塩 1.08部を仕込み、アセトニトリル 10.8部に溶解させた。この溶液に、トリフェニルスルホニウム クロライド 0.97部、イオン交換水 9.7部溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム 50部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液を tert-ブチルメチルエーテル 30部でリパルプすることにより、白色固体としてトリフェニルスルホニウム (2-アダマンチルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート (B5) を 1.43部得た。



【0111】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン): (ppm) 1.47 (d, 2H); 1.69 - 1.84 (m, 8H); 1.97 - 2.07 (m, 4H); 4.94 (s, 1H); 7.75 - 7.91 (m, 15H)

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

20

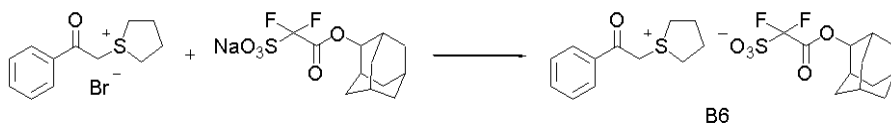
MS (ESI (-) Spectrum): M^- 309.0 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 309.06$)

【0112】

酸発生剤合成例 6: 1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)テトラヒドロチオフェニウム (2-アダマンチルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート (酸発生剤 B6) の合成

酸発生剤 B5 の酸発生剤合成例 (酸発生剤合成例 5) の (2) で得られたジフルオロスルホ酢酸-2-アダマンチルエステル ナトリウム塩 1.08部を仕込み、アセトニトリル 10.8部に溶解させた。この溶液に、酸発生剤 B4 の酸発生剤合成例 (酸発生剤合成例 4) の (1) で得られた 1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)テトラヒドロチオフェニウム プロマイド 0.93部、イオン交換水 9.3部溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム 50部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液を tert-ブチルメチルエーテル 30部でリパルプすることにより、白色固体として 1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)テトラヒドロチオフェニウム (2-アダマンチルオキシカルボニル)ジフルオロメタンスルホナート (B6) を 1.25部得た。

30



【0113】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン): (ppm) 1.46 (d, 2H); 1.68 - 1.83 (m, 8H); 1.96 - 2.06 (m, 4H); 2.13 - 2.32 (m, 4H); 3.45 - 3.63 (m, 4H); 4.93 (s, 1H); 5.30 (s, 2H); 7.62 (t, 2H); 7.76 (t, 1H); 8.00 (d, 2H)

MS (ESI (+) Spectrum): M^+ 207.2 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}\text{S}^+ = 207.08$)

MS (ESI (-) Spectrum): M^- 309.0 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 309.06$)

50

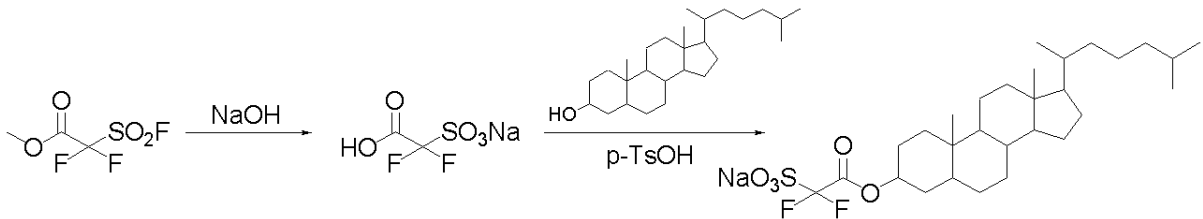
9.06)

【0114】

酸発生剤合成例7：トリフェニルスルホニウム（（ヘキサデカヒドロ-10,13-ジメチル-17-(6-メチルヘプタン-2-イル)-1H-シクロペンタ[a]フェナンスレン-3-イルオキシ)カルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(酸発生剤B7)の合成

(1)ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸メチルエステル50部、イオン交換水250部に、氷浴下、30%水酸化ナトリウム水溶液115部を滴下した。100で3時間還流し、冷却後、濃塩酸44部で中和した。得られた溶液を濃縮することによりジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩を81.44部得た(無機塩含有、純度63.3%)。

(2)ジフルオロスルホ酢酸ナトリウム塩8.0部(純度63.3%)、ヘキサデカヒドロ-10,13-ジメチル-17-(6-メチルヘプタン-2-イル)-1H-シクロペンタ[a]フェナンスレン-3-オール10.0部、ジクロロエタン60部を仕込み、p-トルエンスルホン酸4.89部を加え、2時間加熱還流した。その後、濃縮してジクロロエタンを留去した後、酢酸エチル50部添加攪拌後ろ過し、濃縮することにより、ジフルオロスルホ酢酸-ヘキサデカヒドロ-10,13-ジメチル-17-(6-メチルヘプタン-2-イル)-1H-シクロペンタ[a]フェナンスレン-3-イルエステルナトリウム塩を18.07部得た。

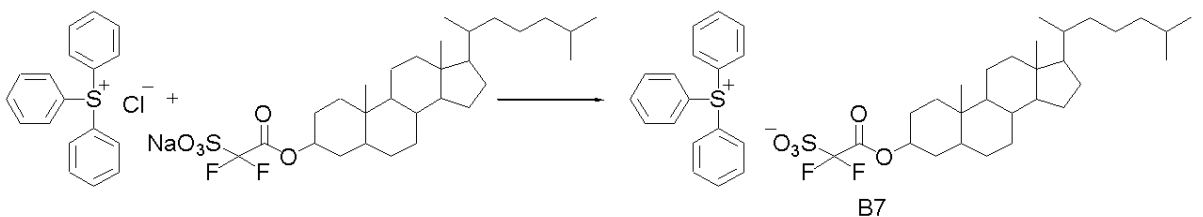


【0115】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン)：(ppm) 0.70(d, 6H); 0.83(d, 6H); 0.86(d, 3H); 0.97-1.93(m, 31H); 4.66-4.76(m, 1H)

【0116】

(3)上記(2)で得られたジフルオロスルホ酢酸-ヘキサデカヒドロ-10,13-ジメチル-17-(6-メチルヘプタン-2-イル)-1H-シクロペンタ[a]フェナンスレン-3-イルエステルナトリウム塩9.0部を仕込み、メタノール90.0部に溶解させた。この溶液に、トリフェニルスルホニウムクロライド4.73部、メタノール47.3部溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム150部で抽出した。有機層をイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液をtert-ブチルメチルエーテル100部、酢酸エチル150部で1回、200部で1回リバルブすることにより、白色固体としてトリフェニルスルホニウム（（ヘキサデカヒドロ-10,13-ジメチル-17-(6-メチルヘプタン-2-イル)-1H-シクロペンタ[a]フェナンスレン-3-イルオキシ)カルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(B7)を3.99部得た。



【0117】

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン)：(ppm) 0.70(d, 6H); 0.84(d, 6H); 0.88(d, 3H); 0.95-1.95(m, 31H); 4.67-4.79(m, 1H); 7.75-7.90(m,

15H)

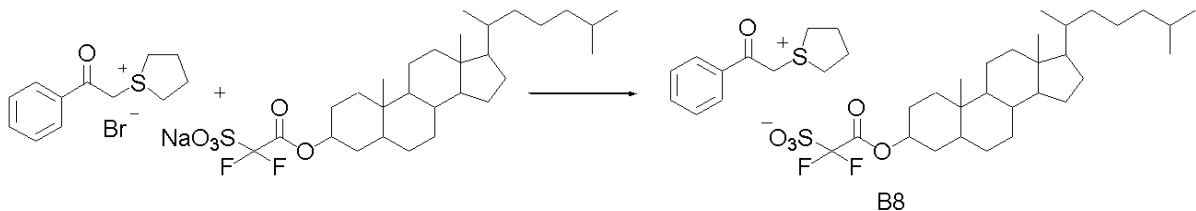
MS (ESI(+)) Spectrum) : M+ 263.2 (C₁₈H₁₅S⁺ = 263.09)

MS (ESI(-)) Spectrum) : M- 545.4 (C₂₉H₄₇F₂O₅S⁻ = 545.31)

【0118】

酸発生剤合成例8 : 1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)テトラヒドロチオフェニウム ((ヘキサデカヒドロ-10,13-ジメチル-17-(6-メチルヘプタン-2-イル)-1H-シクロペンタ[a]フェナンスレン-3-イルオキシ)カルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(酸発生剤B8)の合成

酸発生剤B7の酸発生剤合成例(酸発生剤合成例7)の(2)で得られたジフルオロスルホ酢酸-ヘキサデカヒドロ-10,13-ジメチル-17-(6-メチルヘプタン-2-イル)-1H-シクロペンタ[a]フェナンスレン-3-イルエステルナトリウム塩5.60部を仕込み、メタノール56.0部に溶解させた。この溶液に、酸発生剤B4の酸発生剤合成例(酸発生剤合成例4)の(1)で得られた1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)テトラヒドロチオフェニウムプロマイド2.83部、メタノール28.3部溶液を添加した。15時間攪拌後、濃縮し、クロロホルム150部で抽出した。有機層をイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液をtert-ブチルメチルエーテル100部、酢酸エチル75部で1回、200部で2回、メタノール50部で2回リパルプすることにより、白色固体として1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)テトラヒドロチオフェニウム ((ヘキサデカヒドロ-10,13-ジメチル-17-(6-メチルヘプタン-2-イル)-1H-シクロペンタ[a]フェナンスレン-3-イルオキシ)カルボニル)ジフルオロメタンスルホナート(B8)を1.21部得た。



【0119】

¹H-NMR(ジメチルスルホキシド-d₆、内部標準物質テトラメチルシラン) : (ppm) 0.71(d, 6H); 0.84(d, 6H); 0.88(d, 3H); 0.95-1.95(m, 31H); 2.14-2.32(m, 4H); 3.46-3.64(m, 4H); 4.67-4.79(m, 1H); 7.63(t, 2H); 7.78(t, 1H); 8.01(d, 2H)

MS (ESI(+)) Spectrum) : M+ 207.0 (C₁₂H₁₅O S⁺ = 207.08)

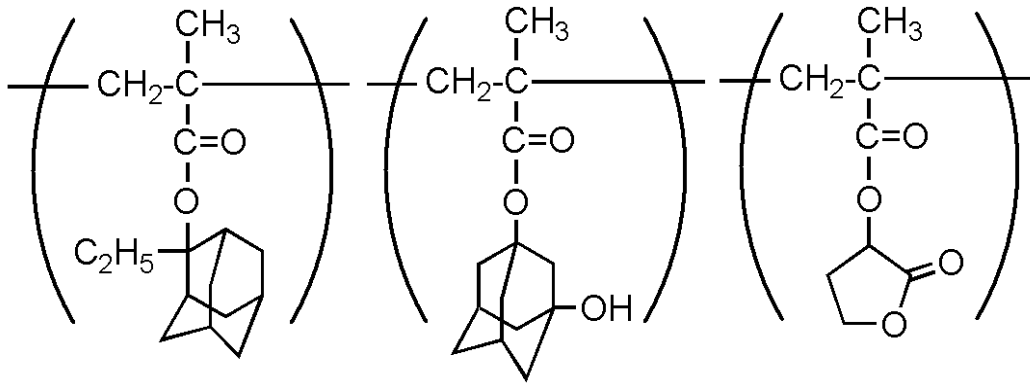
MS (ESI(-)) Spectrum) : M- 545.2 (C₂₉H₄₇F₂O₅S⁻ = 545.31)

【0120】

樹脂合成例1 : 樹脂A1の合成

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び -メタクリロイロキシ- -ブチロラクトンを、5:2.5:2.5のモル比で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80 で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9200の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。

【0121】



10

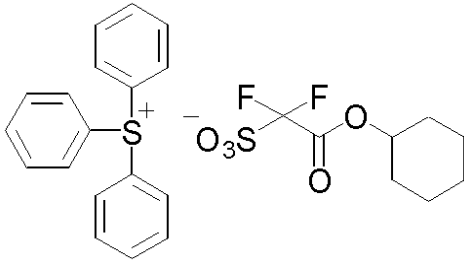
【 0 1 2 2 】

次に、以上の樹脂合成例で得られた樹脂（A 1）のほか、以下に示す原料を用いてレジスト組成物を調製し評価を行った。

【 0 1 2 3 】

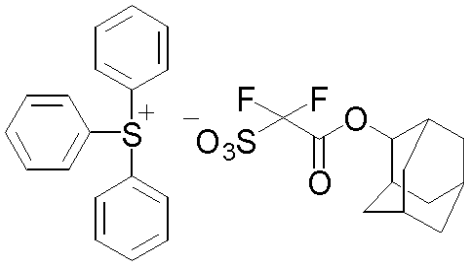
< 酸発生剤 >

酸発生剤 B 2 :



20

酸発生剤 B 5 :



30

酸発生剤 C 1 : トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート

< クエンチャー >

クエンチャー Q 1 : 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

< 溶剤 >

溶剤 Y 1 :

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

80.0部

2 - ヘプタノン

20.0部

- ブチロラクトン

3.0部

40

【 0 1 2 4 】

実施例 1、2 及び比較例 1

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

【 0 1 2 5 】

樹脂（種類及び量は表 1 記載）

酸発生剤（種類及び量は表 1 記載）

クエンチャー（種類及び量は表 1 記載）

溶剤（種類は表 1 記載）

50

【0126】

シリコンウェハーにBrewer社製の有機反射防止膜用組成物である「ARC-29A-8」を塗布して215、60秒の条件でベークすることによって厚さ780の有機反射防止膜を形成させ、次いでこの上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.25 μm となるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」の欄に示す温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーに、ArFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の「NSR ArF」、NA=0.55、2/3 Annular〕を用い、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。

露光後は、ホットプレート上にて表1の「PEB」の欄に示す温度で60秒間ポストエキスポージャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表2に示した。なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外側にガラス面(透光部)をベースとしてライン状にクロム層(遮光層)が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去されるパターンである。

【0127】

解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。ここでいう実効感度とは、0.13 μm のラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示している。

【0128】

〔表1〕

例No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	PB / PEB
実施例1	A1 / 10部	B2 / 0.226部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 130
実施例2	A1 / 10部	B5 / 0.248部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 130
比較例1	A1 / 10部	C1 / 0.244部	Q1 / 0.0325部	Y1	130 / 130

【0129】

〔表2〕

例No.	解像度 (μm)	実効感度 (mJ / cm^2)
実施例1	0.12	27.5
実施例2	0.12	27.5
比較例1	0.13	22.5

【0130】

従来は、0.13 μm であっても優れた解像度であったが(比較例1)、実施例1および2によれば、0.12 μm と、さらに解像度が向上した。

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明の塩は、優れた解像度を与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物用の酸発生剤として好適に用いられ、中でも、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化学増幅型ポジ型レジスト組成物用の酸発生剤

10

20

30

40

50

として用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 303/22	(2006.01)	C 0 7 C 303/22
C 0 7 D 333/46	(2006.01)	C 0 7 D 333/46
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開2002 - 214774 (JP, A)
特開2004 - 004561 (JP, A)
特開2004 - 002252 (JP, A)
特開2004 - 117959 (JP, A)

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