(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5374836号
(P5374836)

(45)発行日　平成25年12月25日(2013.12.25)　(24)登録日　平成25年10月4日(2013.10.4)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 381/12	(2006.01)	C07C 381/12	CSP
C07C 309/17	(2006.01)	C07C 309/17	
C07C 303/32	(2006.01)	C07C 303/32	
C08L 101/02	(2006.01)	C08L 101/02	
C08K 5/42	(2006.01)	C08K 5/42	

請求項の数 10　(全 43 頁)

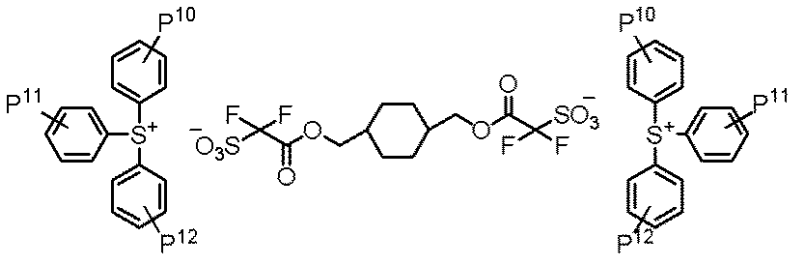
(21)出願番号　特願2007-152533 (P2007-152533)
(22)出願日　平成19年6月8日 (2007.6.8)
(65)公開番号　特開2008-13551 (P2008-13551A)
(43)公開日　平成20年1月24日 (2008.1.24)
審査請求日　平成22年4月5日 (2010.4.5)
(31)優先権主張番号　特願2006-160706 (P2006-160706)
(32)優先日　平成18年6月9日 (2006.6.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
(74)代理人　100113000
弁理士　中山　亨
(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
(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
(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

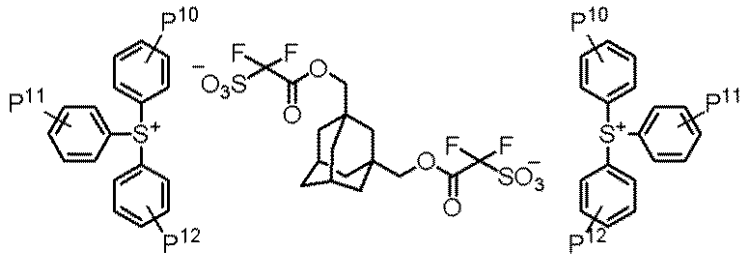
最終頁に続く

(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

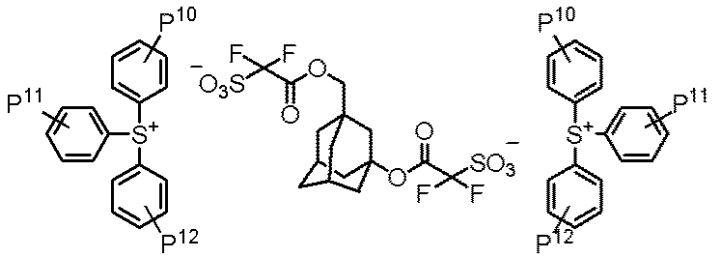
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（IIIａ）、式（IIIｂ）又は式（IIIｃ）で示されることを特徴とする塩。



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

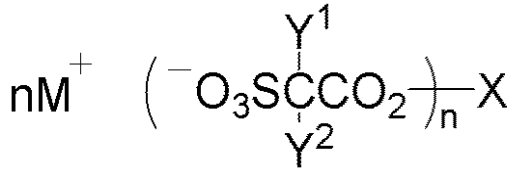
（式（ＩＩＩａ）～（ＩＩＩｃ）中、Ｐ^{10}～Ｐ^{12}は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。）

【請求項２】

請求項１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。

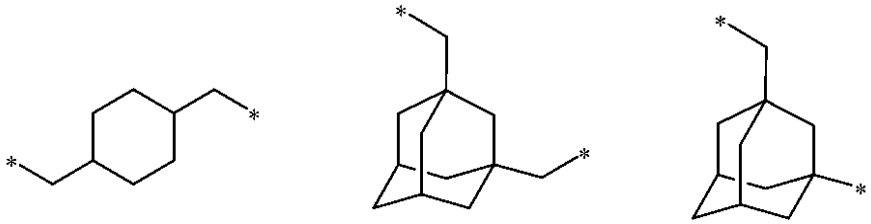
【請求項３】

式（ＩＶ）で示されることを特徴とする塩。



（Ⅳ）

（式（ＩＶ）中、Ｘは下記式



のいずれかで示される２価の連結基（＊は結合手を表す。）を表す。Ｙ^{1}およびＹ^{2}はフッ素原子を表し、ｎは２を表し、Ｍは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ又はＡｇを表す。）

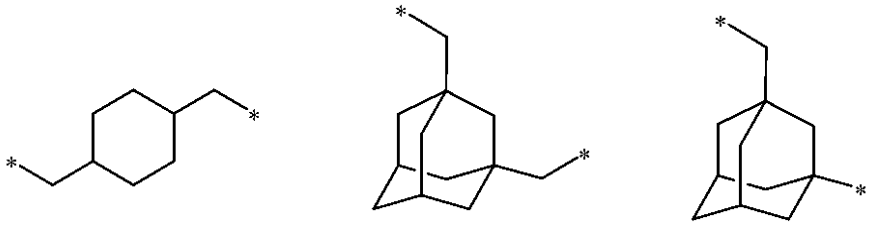
【請求項４】

式（Ｖ）で示されるアルコールと、

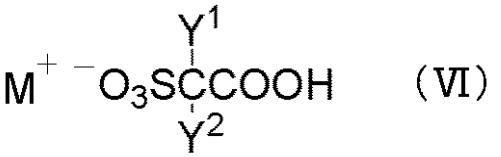


（Ⅴ）

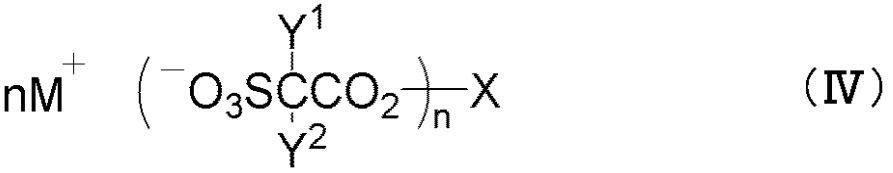
（式（Ｖ）中、Ｘは下記式



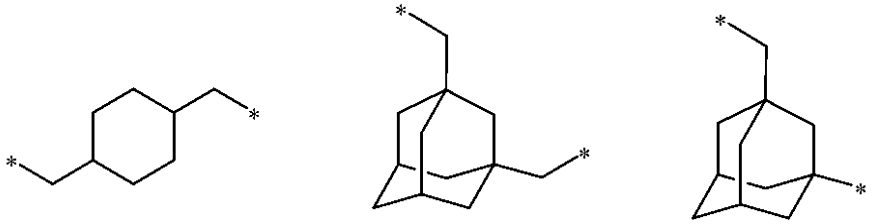
のいずれかで示される２価の連結基（＊は結合手を表す。）を表し、ｎは２を表す。）
式（ＶＩ）



（式（ＶＩ）中、Ｙ[1]およびＹ[2]はフッ素原子を表し、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）



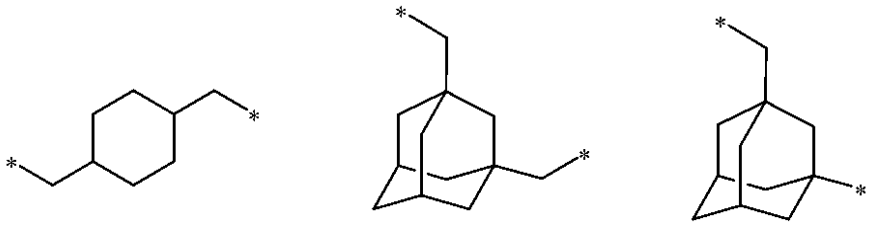
（式（ＩＶ）中、Ｘは下記式



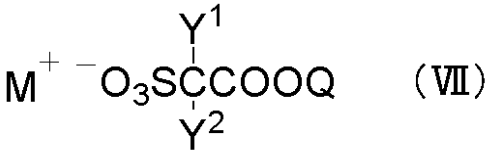
のいずれかで示される２価の連結基（＊は結合手を表す。）を表す。Ｙ[1]およびＹ[2]はフッ素原子を表し、ｎは２を表し、Ｍは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ又はＡｇを表す。）
で示される塩の製造方法。
【請求項５】
式（Ｖ）



（式（Ｖ）中、Ｘは下記式

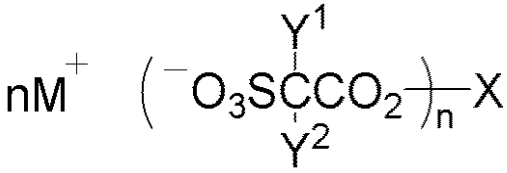


のいずれかで示される２価の連結基（＊は結合手を表す。）を表し、ｎは２を表す。）
で示されるアルコールと、式（ＶＩＩ）



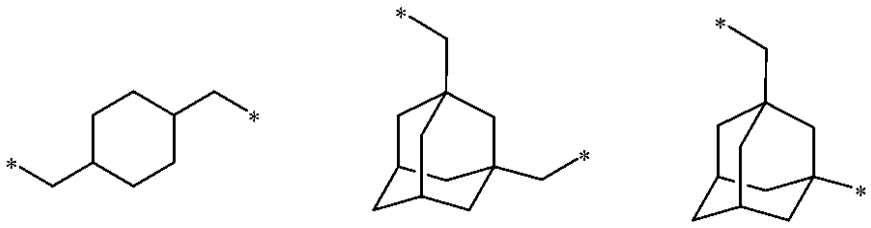
（ＶＩＩ）

（式（ＶＩＩ）中、Ｑは炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｙ[1]およびＹ[2]はフッ素原子を表し、Ｍは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ又はＡｇを表す。）
で示される塩とをエステル交換反応させることを特徴とする式（ＩＶ）

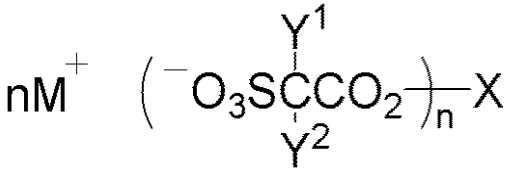


（ＩＶ）

（式（ＩＶ）中、Ｘは下記式

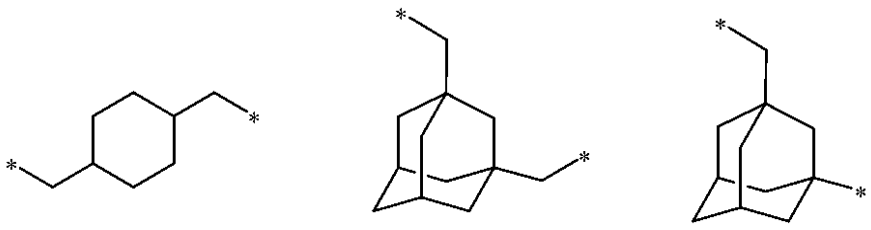


のいずれかで示される２価の連結基（＊は結合手を表す。）を表す。Ｙ[1]およびＹ[2]はフッ素原子を表し、ｎは２を表し、Ｍは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ又はＡｇを表す。）
で示される塩の製造方法。
【請求項６】
式（ＩＶ）で示される塩と式（ＶＩＩＩ）で示される化合物とを反応させることを特徴とする式（ＩＩＩａ）、式（ＩＩＩｂ）又は式（ＩＩＩｃ）で示される塩の製造方法。

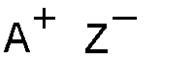


（ＩＶ）

（式（ＩＶ）中、Ｘは下記式

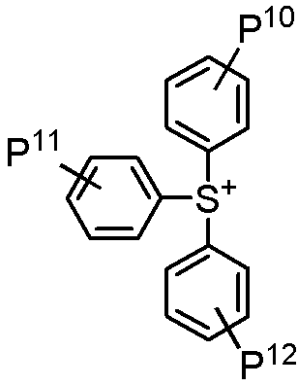


のいずれかで示される２価の連結基（＊は結合手を表す。）を表す。Ｙ[1]およびＹ[2]はフッ素原子を表し、ｎは２を表し、Ｍは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ又はＡｇを表す。）



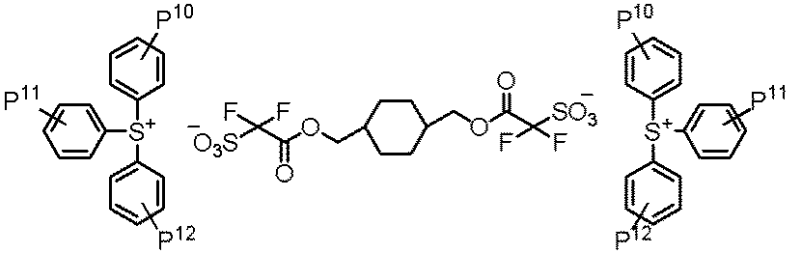
（ＶＩＩＩ）

（式（ＶＩＩＩ）中、Ａ[+]は、式（ＩＩｄ）

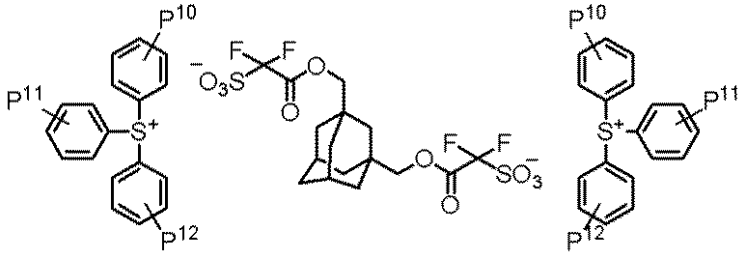


（ＩＩｄ）

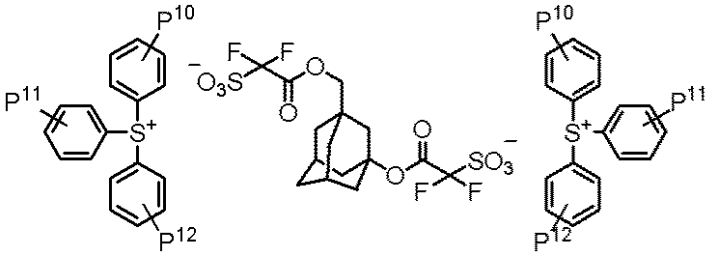
（式（ＩＩｄ）中、Ｐ^{10}～Ｐ^{12}は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。）
で示されるカチオンを表し、ＺはＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、BF_4、AsF_6、SbF_6、PF_6又はClO_4を表す。）



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

（式（ＩＩＩａ）～（ＩＩＩｃ）中、Ｐ^{10}～Ｐ^{12}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。）

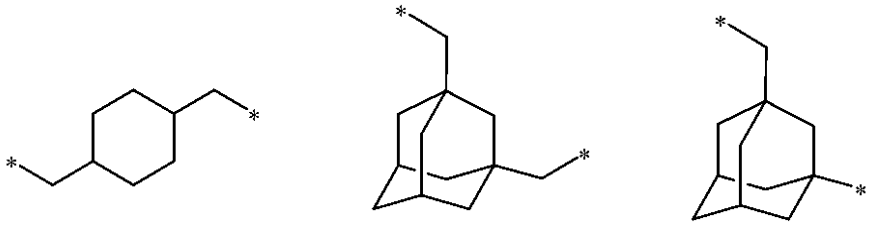
【請求項７】

式（Ｖ）

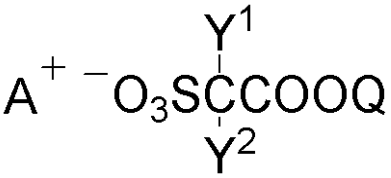


（Ｖ）

（式（Ｖ）中、Ｘは下記式

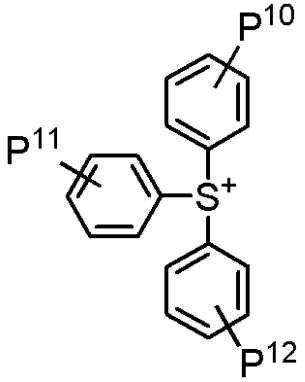


のいずれかで示される２価の連結基（＊は結合手を表す。）を表し、ｎは２を表す。）で示されるアルコールと、式（ＩＸ）



（Ⅸ）

（式（ＩＸ）中、A^+は、式（ＩＩｄ）

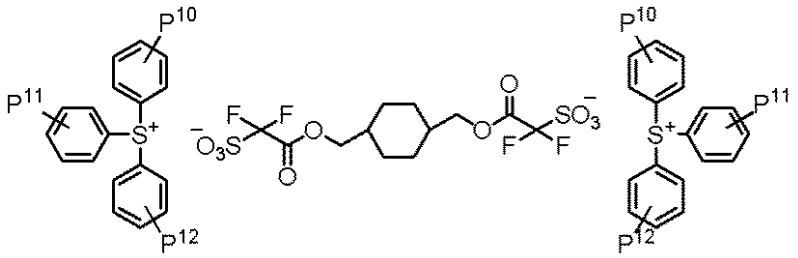


（ⅡＩｄ）

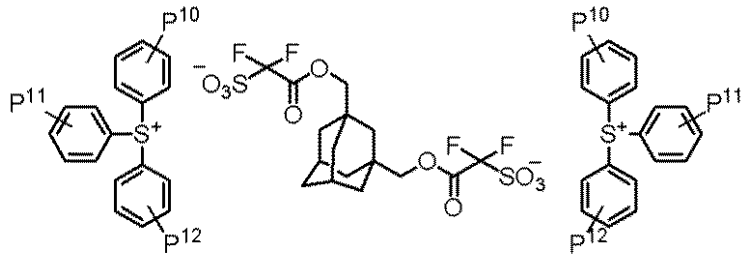
（式（ＩＩｄ）中、P^{10}～P^{12}は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。）

で示されるカチオンを表し、Ｑは炭素数１～４のアルキル基を表し、Y^1およびY^2はフッ素原子を表す。）

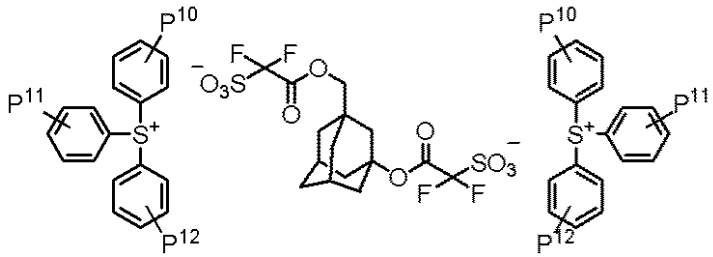
で示される塩とをエステル交換反応させることを特徴とする式（ＩＩＩａ）、式（ＩＩＩｂ）又は式（ＩＩＩｃ）で示される塩の製造方法。



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

（式（ＩＩＩａ）～（ＩＩＩｃ）中、Ｐ^{10}～Ｐ^{12}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】

請求項２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９】

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８に記載の樹脂組成物。

【請求項１０】

請求項８又は９に記載の樹脂組成物と塩基性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】

【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、露光により酸を発生する化合物からなる酸発生剤を含有してなる。

半導体の微細加工においては、高い解像度で良好なパターン形状のパターンを形成することが望ましく、化学増幅型レジスト組成物としては、良好なパターン形状を有するパターンを作製することができ、高い解像度を示すものが求められている。

【０００３】

最近、トリフェニルスルホニウム　１－アダマンタンメトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート（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、さらに良好なパターン形状を有するパターンを形成することができ、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】

【０００５】

本発明の目的は、良好なパターン形状を有するパターンを形成することができ、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。

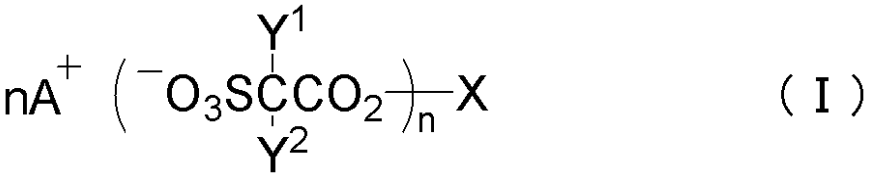
【課題を解決するための手段】

【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、エステル残基を有してなる特定の塩が、良好なパターン形状を有するパターンを形成することができ、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。



（Ｉ）

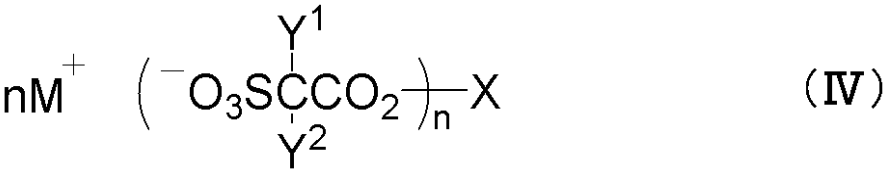
（式（Ｉ）中、Ｘはｎ価の連結基を表す。Y^1およびY^2は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表し、ｎは２又は３を表し、A^+は有機対イオンを表す。）

【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。



（Ⅳ）

（式（ＩＶ）中、Ｘはｎ価の連結基を表す。Y^1およびY^2は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表し、ｎは２又は３を表し、A^+は有機対イオンを表し、Ｍは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ又はＡｇを表す。）

【００１０】

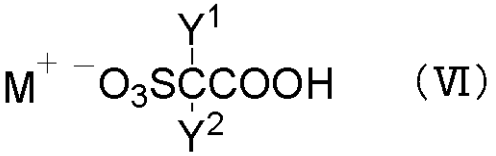
また本発明は、式（Ｖ）で示されるアルコールと、



（Ⅴ）

（式（Ｖ）中、Ｘはｎ価の連結基を表し、ｎは２又は３を表す。）

式（ＶＩ）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。



（式（ＩＶ）中、Ｙ[1]およびＹ[2]は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表し、Ｍは、前記と同じ意味を表す。）

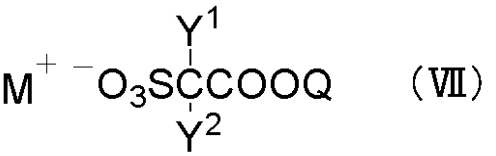
【００１１】

また本発明は、式（Ｖ）で示されるアルコールと、



（式（Ｖ）中、Ｘはｎ価の連結基を表し、ｎは２又は３を表す。）

式（ＶＩＩ）で示される塩とをエステル交換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。



（式（ＶＩＩ）中、Ｑは炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｙ[1]およびＹ[2]は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表し、Ｍは、前記と同じ意味を表す。）

【００１２】

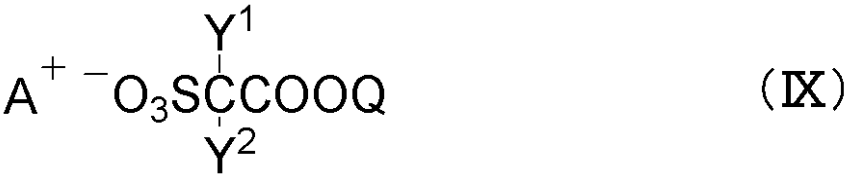
また本発明は、式（ＩＶ）で示される塩と式（ＶＩＩＩ）で示される化合物とを反応させることを特徴とする式（Ｉ）で示される塩の製造方法を提供する。



（式（ＶＩＩＩ）中、Ａ[+]は、有機対イオンを表し、ＺはＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、BF_4、AsF_6、SbF_6、PF_6又はClO_4を表す。）

【００１３】

また本発明は、式（Ｖ）で示されるアルコールと、式（ＩＸ）



（式（ＩＸ）中、Ａ[+]は、有機対イオンを表し、Ｑは炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｙ[1]およびＹ[2]は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表す。）

で示される塩とをエステル交換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。

【００１４】

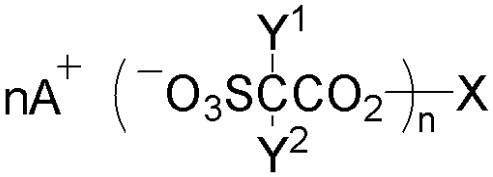
また本発明は、式（Ｉ）で示される塩と樹脂とを含有する樹脂組成物であって、該樹脂は酸に不安定な基を有し、アルカリ水溶液に不溶又は難溶な樹脂であり、酸と作用した該樹脂はアルカリ水溶液で溶解し得る樹脂であることを特徴とする樹脂組成物を提供する。

【００１５】

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】

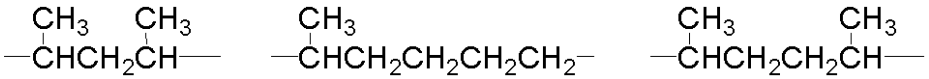
【００１６】
本発明の塩を酸発生剤として用いることにより、良好なパターン形状を有するパターンを作製することができ、高い解像度を示す化学増幅型レジスト組成物を製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１７】
本発明の塩は式（Ｉ）で示されることを特徴とする。

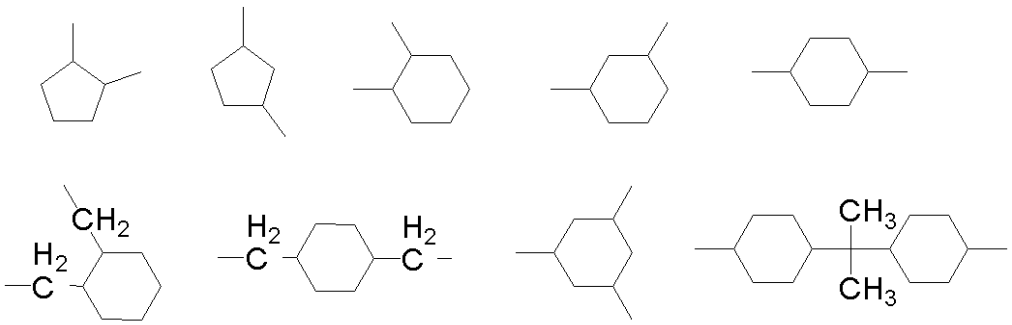


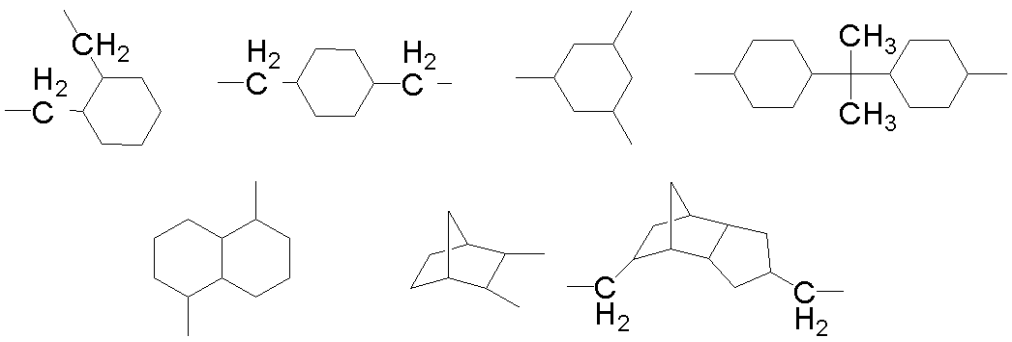
（Ｉ）

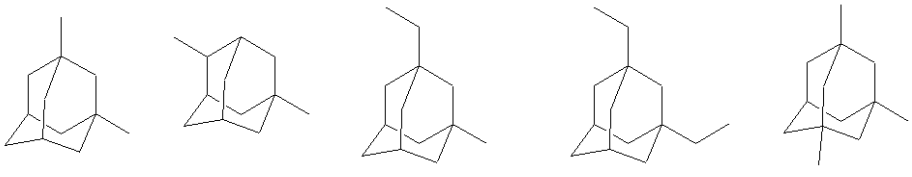
ここで、式中、Ｘはｎ価の連結基を表す。Y^1およびY^2は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表し、ｎは２又は３を表し、A^+は有機対イオンを表す。
Ｘとしては、環（環としては、単環でも多環でもよく、二重結合を含んでいても芳香環でもよい。）を含んでいてもよい炭素数１～３０の炭化水素で、Ｘに含まれる炭素原子はその一部が酸素原子で置換されていてもよく、カルボニル基を形成していてもよい２価又は３価の残基などが挙げられ、いずれの骨格も炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数１～４のペルフルオロアルキル基、炭素数１～６のヒドロキシアルキル基、水酸基又はシアノ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい（Ｘの炭素数には置換基の炭素数、炭素原子と置換した酸素原子の数も含まれる。）。
Y^1およびY^2としてはそれぞれ独立にフッ素原子又は－CF_3である場合が好ましい。
【００１８】
Ｘの具体例としては、下記式で示される構造が挙げられる。



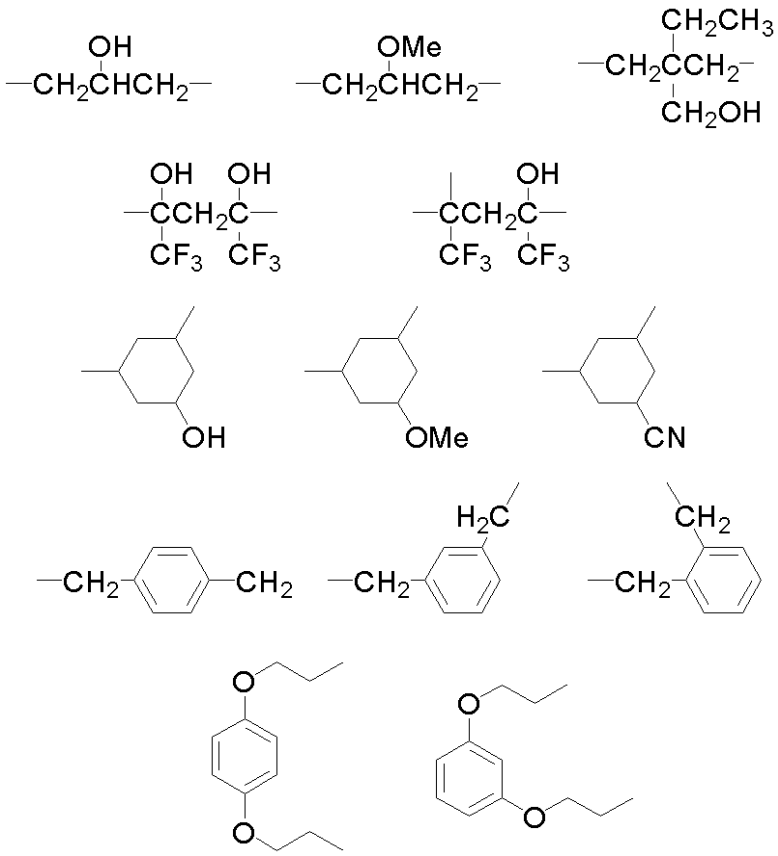






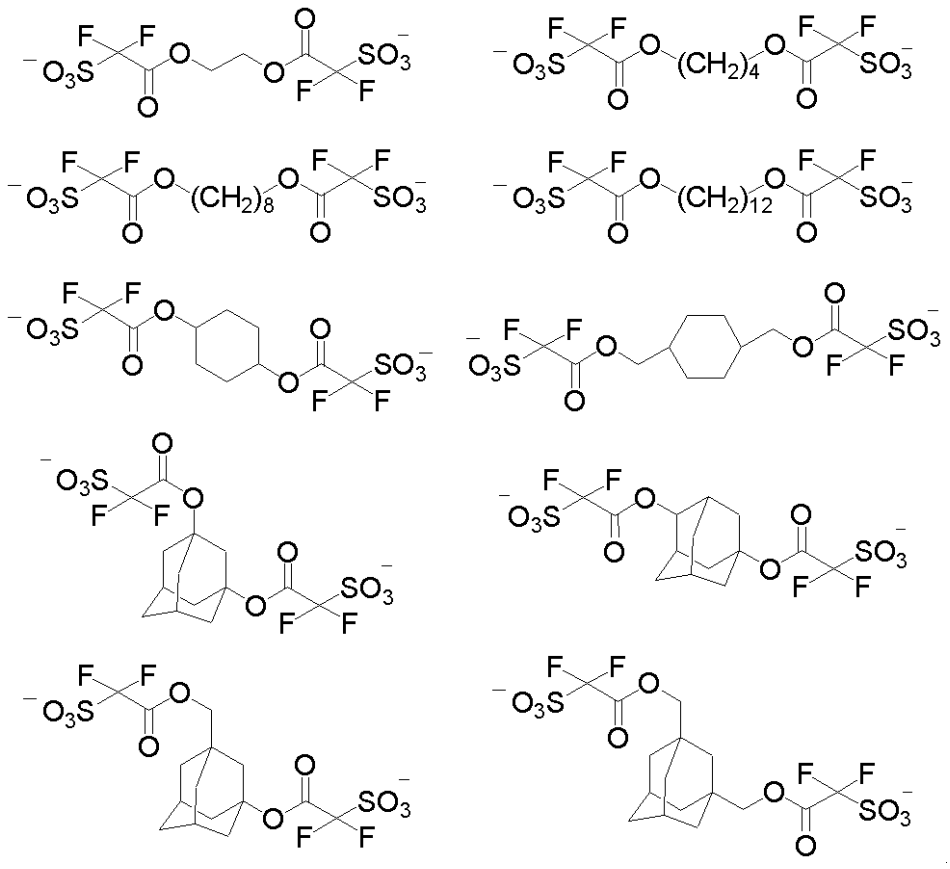


【００１９】

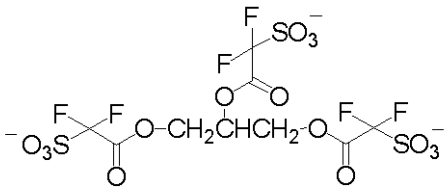


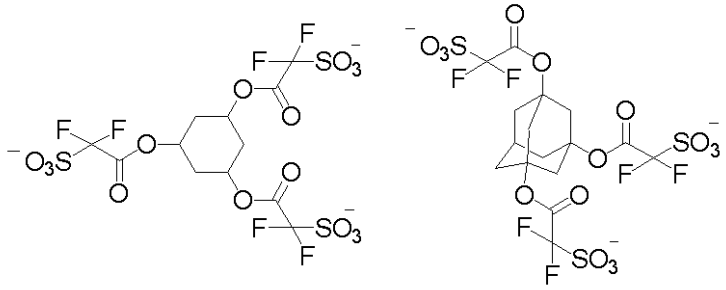
【００２０】

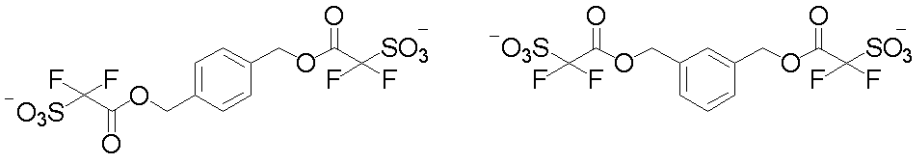
式（Ｉ）で示される塩のアニオン部の具体例としては、下記式で示されるアニオンが挙げられる。

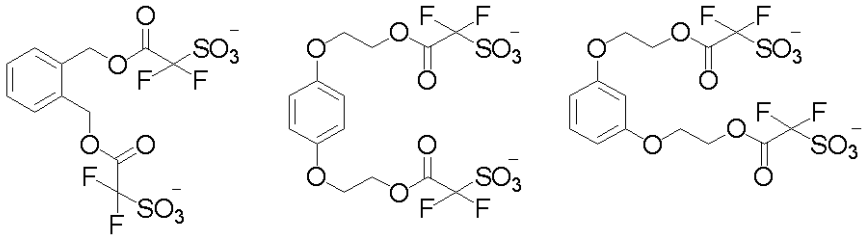


【００２１】

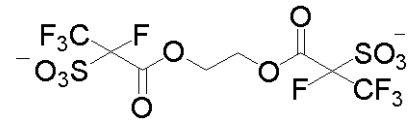
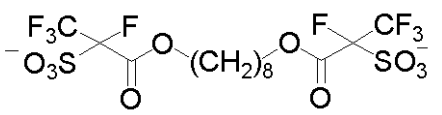
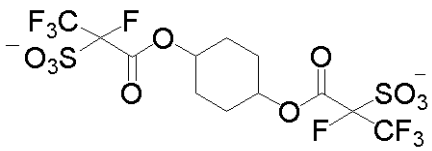
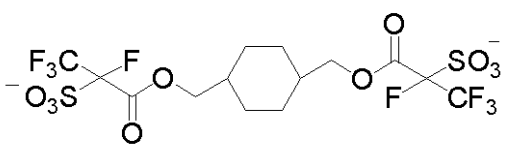
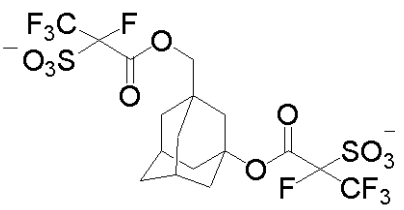
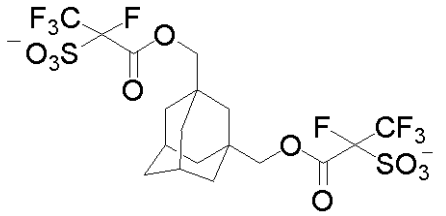
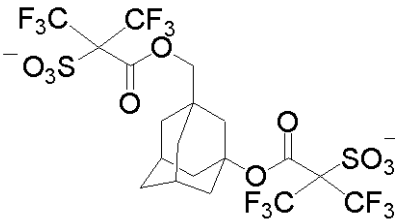
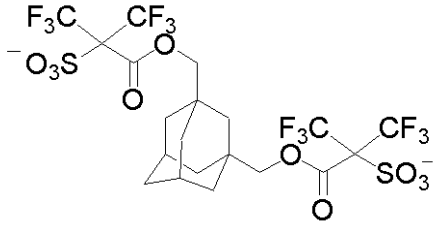
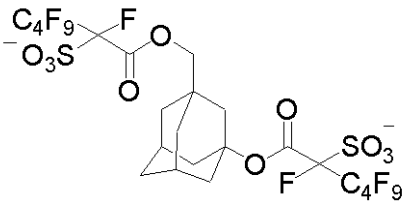
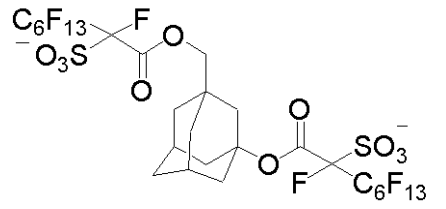








【００２２】

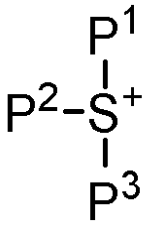











【００２３】

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（ＩＩａ）、式（ＩＩｂ）及び式（ＩＩｃ）で示されるカチオンが挙げられる。

【００２４】

ここで、式（ＩＩａ）は、下記式である。



（ＩＩａ）

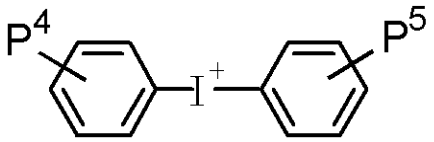
式（ＩＩａ）中、P^1～P^3は、互いに独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数１～３０のアルキル基又は炭素数３～３０の環式炭化水素基（環としては単環でも多環でもよく、二重結合を含んでいても芳香環でもよい。）を表す。P^1～P^3のいずれかがアルキル基である場合には、水酸基、炭素数１～１２のアルコキシ基又は炭素数３～１２の環式炭化水素基の一つ以上を置換基として含んでいてもよく、P^1～P^3のいずれかが環式炭化水素基である場合には、水酸基、炭素数１～１２のアルキル基又は炭素数１～１２のアルコキシ基の一つ以上を置換基として含んでいてもよい。該アルキル基及び該アルコキシ基は、直鎖でも分岐していてもよい（P^1～P^3の炭素数には置換基の炭素数も含まれる。）。

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。

【００２５】

式（ＩＩｂ）は、ヨウ素カチオンを含む下記式である。

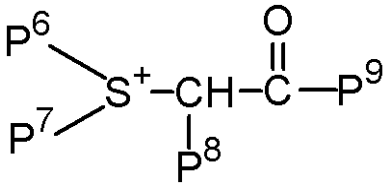


（ＩＩｂ）

式（ＩＩｂ）中、P^4およびP^5は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数１～１２のアルキル基又は炭素数１～１２のアルコキシ基を表す。該アルキル基及び該アルコキシ基は、式（ＩＩａ）のアルキル基及びアルコキシ基と同じ意味を表す。

【００２６】

式（ＩＩｃ）は、下記式である。

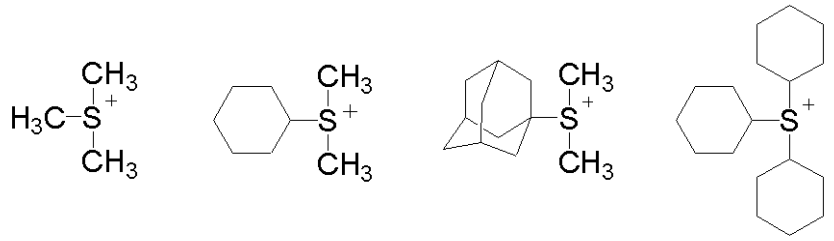


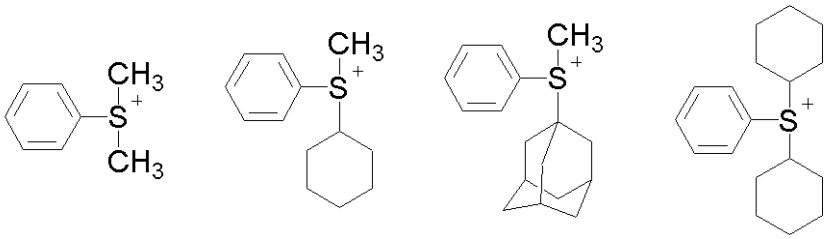
（ＩＩｃ）

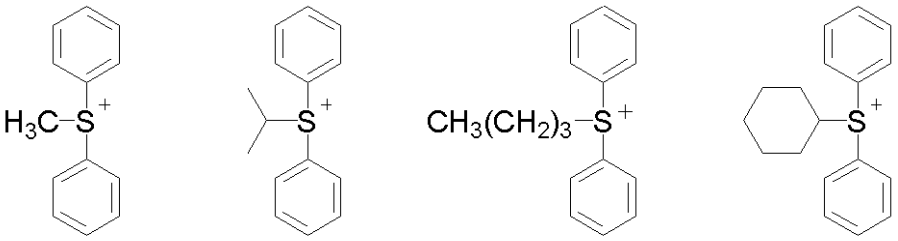
式（ＩＩｃ）中、P^6およびP^7は、互いに独立に、炭素数１～１２のアルキル基又は炭素数３～１２のシクロアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基などが挙げられる。該シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基などが挙げられる。また、P^6とP^7とが結合して、アルキレン基などの炭素数３～１２の２価の炭化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１～１２のアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、またはフェニル基、ベンジル基などの置換されていてもよい芳香環基を表すか、P^8とP^9とが結合して、アルキレン基などの炭素数３～１２の２価の炭化水素基を表す。P^9がアルキル基の場合、該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基などが挙げられる。P^9がシクロアルキル基の場合、該シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基などが挙げられる。ここで、式（ＩＩｃ）における２価の炭化水素基に含まれる炭素原子は、その一部が任意に、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子に置換されていてもよい。

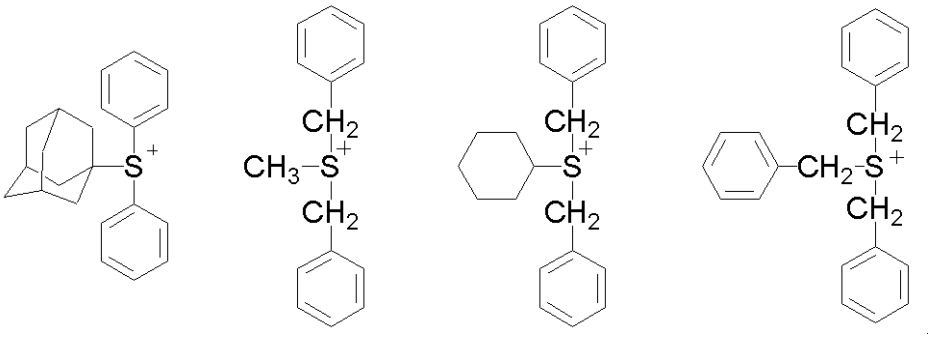
【００２７】

式（ＩＩａ）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。

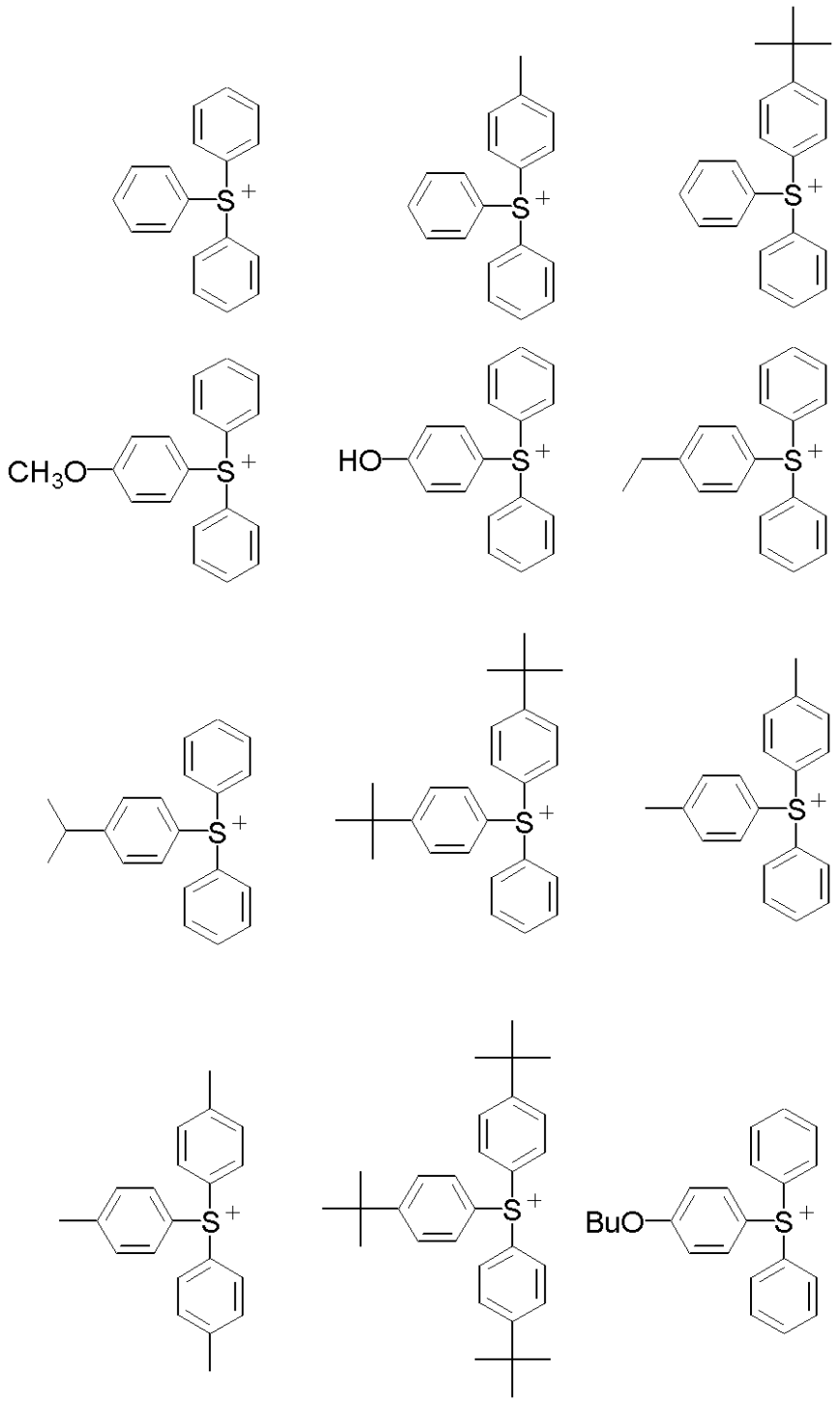




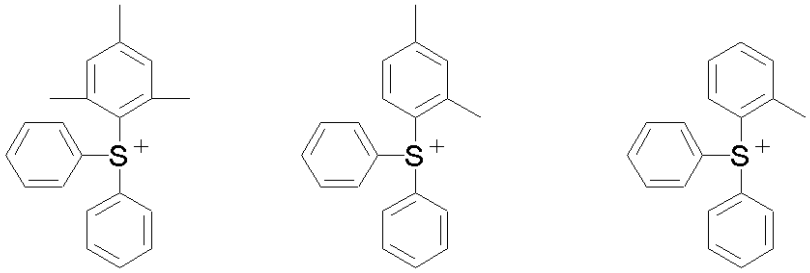


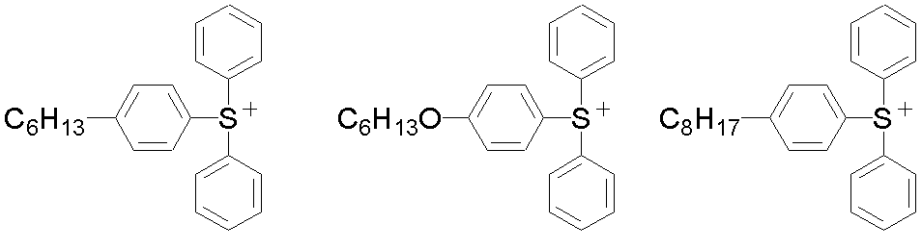


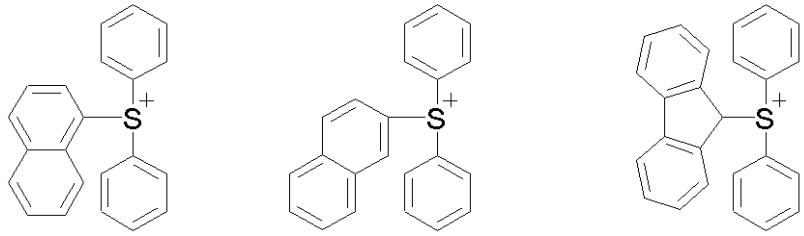
【００２８】



【００２９】

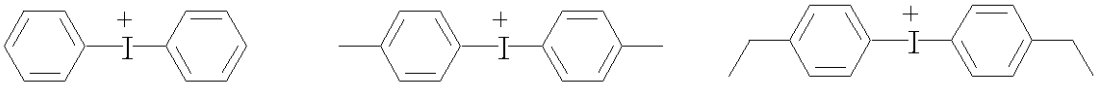


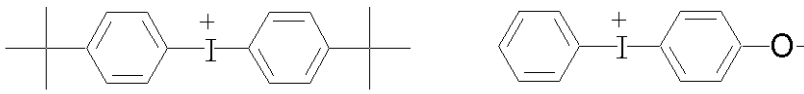


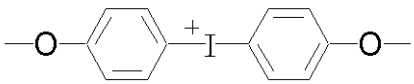


【００３０】

式（ＩＩｂ）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。



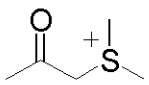
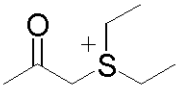
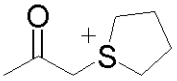
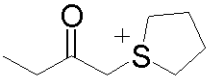
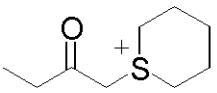
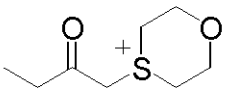
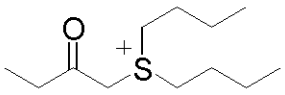
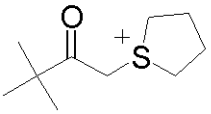
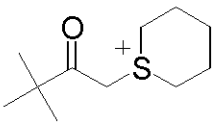
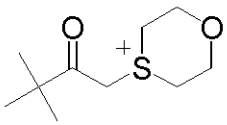
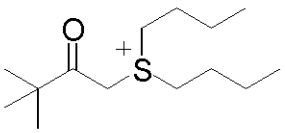
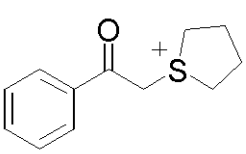
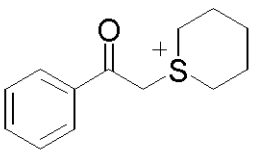
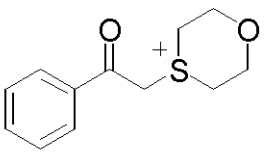
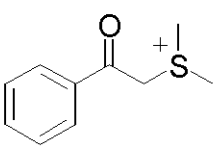
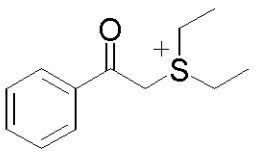
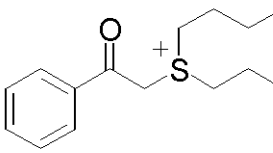
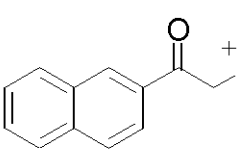
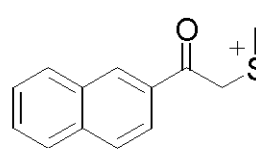
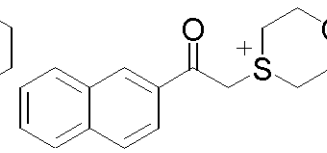
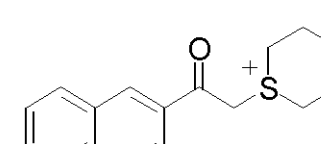


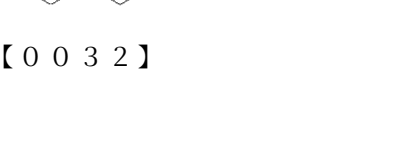




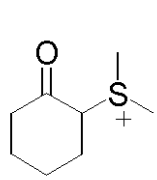
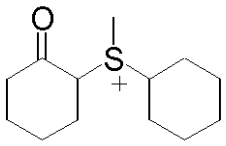
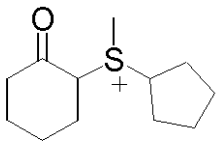
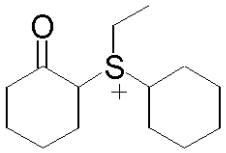
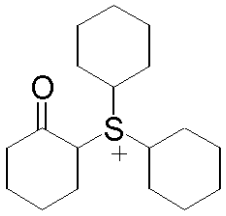
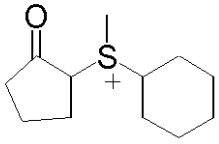
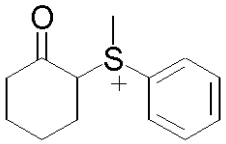
【００３１】

式（ＩＩｃ）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。

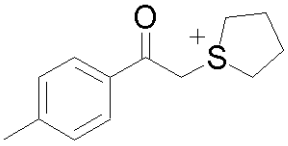
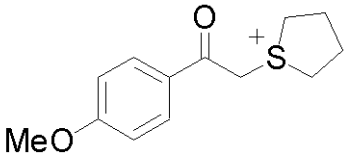
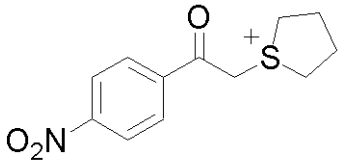
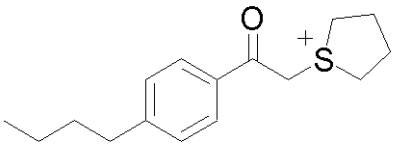
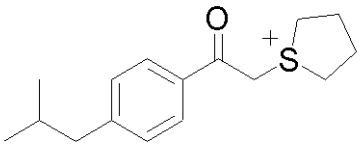
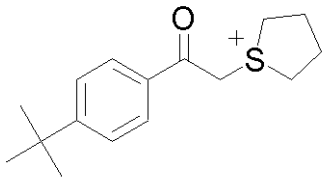
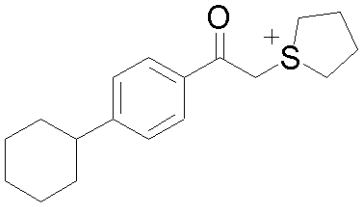
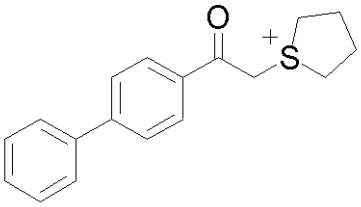
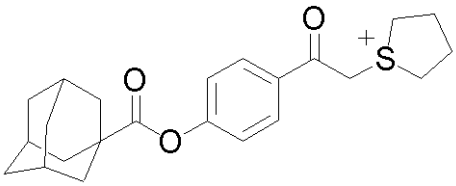






















【００３２】

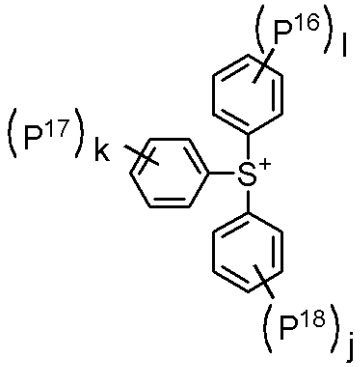








【００３３】

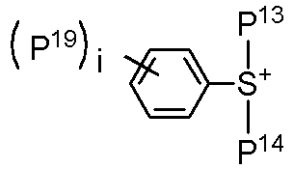










【００３４】

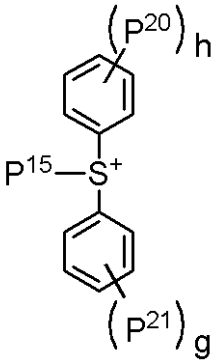
式（ＩＩａ）で示されるカチオンとしては、式（ＩＩｅ）、式（ＩＩｆ）又は式（ＩＩｇ）のいずれかで示されるカチオンであり、A^+が式（ＩＩｅ）、式（ＩＩｆ）、式（ＩＩｇ）、式（ＩＩｂ）又は式（ＩＩｃ）のいずれかで示されるカチオンからなる群から選ばれる少なくとも１種のカチオンである場合が好ましい。



（ＩＩｅ）



（ＩＩｆ）

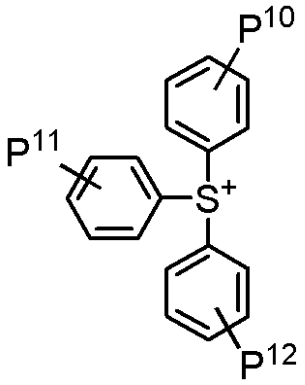


（ＩＩｇ）

式（ＩＩｅ）～（ＩＩｇ）中、Ｐ[13]～Ｐ[15]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[13]～Ｐ[15]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[13]～Ｐ[15]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[16]～Ｐ[21]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。

【００３５】

さらに、式（ＩＩｅ）で示されるカチオンとしては、式（ＩＩａ）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く、Ａ[+]が式（ＩＩａ）、式（ＩＩｂ）又は式（ＩＩｃ）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。

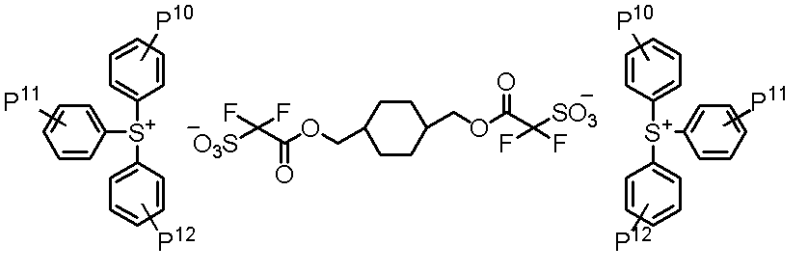


（ＩＩｄ）

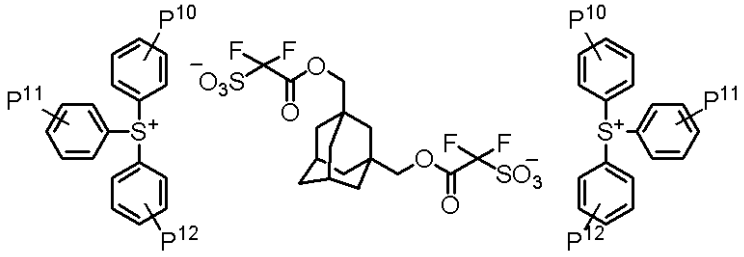
式（ＩＩｄ）中、Ｐ^{10}～Ｐ^{12}は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。

【００３６】

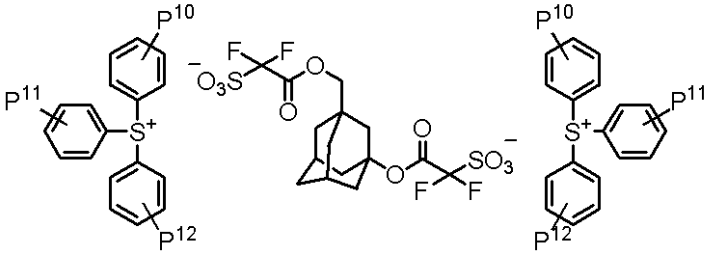
本発明の式（Ｉ）で示される塩としては、中でも（ＩＩＩａ）、式（ＩＩＩｂ）又は式（ＩＩＩｃ）で示される塩が、優れた解像度及びパターン形状を示す化学増幅型レジスト組成物を与える酸発生剤となることから好ましい。



（ＩＩＩａ）



（ＩＩＩｂ）

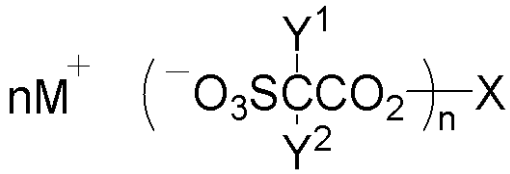


（ＩＩＩｃ）

（式（ＩＩＩａ）～（ＩＩＩｃ）中、Ｐ^{10}～Ｐ^{12}は前記と同じ意味を表す。）

【００３７】

式（Ｉ）の製造方法としては、例えば、式（ＩＶ）で示される塩と



（Ⅳ）

（式（ＩＶ）中、Ｘはｎ価の連結基を表す。Ｙ^{1}およびＹ^{2}は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表し、ｎは２又は３を表し、Ａ$^{+}$は有機対イオンを表し、Ｍは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ又はＡｇを表す。）

式（ＶＩＩＩ）で示されるオニウム塩とを、



（式（ＶＩＩＩ）中、A^+は、有機対イオンを表し、ＺはＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、BF_4、AsF_6、SbF_6、PF_6又はClO_4を表す。）

例えば、アセトニトリル、水、メタノール、クロロホルム、塩化メチレン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撹拌して反応させて、式（Ｉ）で示される塩を得る方法などが挙げられる。

ここで、Y^1およびY^2としてはそれぞれ独立にフッ素原子又は－CF_3である場合が好ましい。

【００３８】

式（ＶＩＩＩ）で示される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モルに対して、０．５～４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。

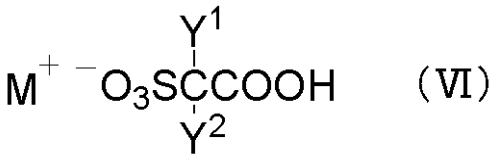
【００３９】

式（Ｉ）で示される塩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）



（式（Ｖ）中、Ｘはｎ価の連結基を表し、ｎは２又は３を表す。）

で示されるアルコールと、式（ＶＩ）



（式（ＶＩ）中、Y^1およびY^2は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表し、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て、式（ＩＶ）で示される塩を得る方法などが挙げられる。

ここで、Y^1およびY^2としてはそれぞれ独立にフッ素原子又は－CF_3である場合が好ましい。

【００４０】

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、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド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℃程度の温度範囲で撹拌して行えばよい。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。あるいは脱水剤として１，１’－カルボニルジイミダゾール、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド等を添加してもよい。

【００４１】

酸触媒を用い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。

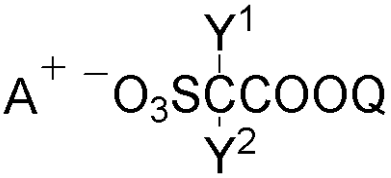
【００４２】

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、０．２～５モル程度、好ましくは０．５～３モル程度である。エステル化反応における酸触媒は式（Ｖ）で示されるアルコール１モルに対して、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。エステル化反応における脱水剤は式（Ｖ）で示されるアルコール１モルに対して、

０．２～５モル程度、好ましくは０．５～３モル程度である。

【００４３】

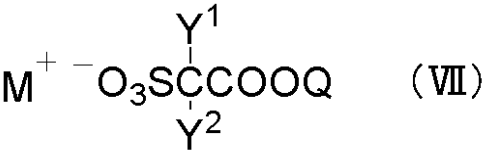
別法としては、式（Ｖ）で示されるアルコールと、式（ＩＸ）



（ＩＸ）

（式（ＩＸ）中、A^+は、有機対イオンを表し、Ｑは炭素数１～４のアルキル基を表し、Y^1およびY^2は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表す。）

で示される塩とをエステル交換反応させて、式（Ｉ）で示される塩を得る方法、さらに、式（Ｖ）で示されるアルコールと、式（ＶＩＩ）



（ＶＩＩ）

（式（ＶＩＩ）中、Ｑは炭素数１～４のアルキル基を表し、Y^1およびY^2は互いに独立にフッ素原子又は炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を表し、Ｍは、前記と同じ意味を表す。）

で示される塩とをエステル交換反応させて、式（ＩＶ）で示される塩を得る方法もある。

【００４４】

ここで、Ｑとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などがあげられ、メチル基である場合が好ましい。Y^1およびY^2としてはそれぞれ独立にフッ素原子又は－CF_3である場合が好ましい。A^+としては前記式（ＩＩａ）、式（ＩＩｂ）及び式（ＩＩｃ）で示されるカチオンが挙げられる。

【００４５】

前記エステル交換反応は、通常、ヘプタン、クロロホルム、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℃程度の温度範囲で撹拌して行えばよい。エステル交換反応においては、通常、酸触媒としては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。塩基触媒としてはカリウムアルコキシド、水酸化リチウム、リチウムアミド、チタン（ＩＶ）アルコキシド等を添加する。

【００４６】

エステル交換反応は、ディーンスターク装置を用いるなどして、生成するアルコールを除去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。

【００４７】

エステル化交換反応における式（ＩＸ）又は式（ＶＩＩ）で示される塩の使用量としては、式（Ｖ）で示されるアルコール１モルに対して、２～５モル程度、好ましくは２～３モル程度である。エステル交換反応における触媒は式（Ｖ）で示されるアルコール１モルに対して、０．００１モル程度～５モル程度、好ましくは０．００１モル程度～３モル程度である。

【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させ、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。

【００５０】

酸に不安定な基としては、酸素原子に隣接する炭素原子が４級炭素原子であるアルキルエステルを有する基、脂環式エステルなどのカルボン酸エステルを有する基、酸素原子に隣接する炭素原子が４級炭素原子であるラクトン環を有する基などが挙げられる。

ここで、４級炭素原子とは、水素原子以外の置換基と結合してい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、酸素原子に隣接する炭素原子が３つの炭素原子と結合した４級炭素原子であることが好ましい。

【００５１】

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（CH_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酸素原子に隣接する炭素原子が４級炭素原子であるアルキルエステル；メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、１－エトキシエチルエステル、１－イソ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酸素原子に隣接する炭素原子が４級炭素原子である脂環式エステルなどが挙げられる。

【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重合して製造することができる。

【００５４】

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。

【００５５】

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、α－クロロアクリル酸２－アルキル－２－アダマンチル、α－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。

【００５６】

とりわけ（メタ）アクリル酸２－アルキル－２－アダマンチルやα－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。

【００５７】

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、α－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、α－クロロアクリル酸２－メチル－２－アダマンチル、α－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。

【００５８】

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。

【００５９】

（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。

【００６０】

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（Ｉ）によって開裂しない構造を意味する。

【００６１】

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、酸素原子に隣接する炭素原子が２級炭素原子または３級炭素原子のアルキルエステルや１－アダマンチルエステルである（メタ）アクリル酸エステル類に由来する構造単位、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てもよい（メタ）アクリロイロキシ－γ－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、酸素原子に隣接する炭素原子が４級炭素原子であるが、酸に安定な基であり、１－アダマンチルエステルには水酸基などが結合していてもよい。

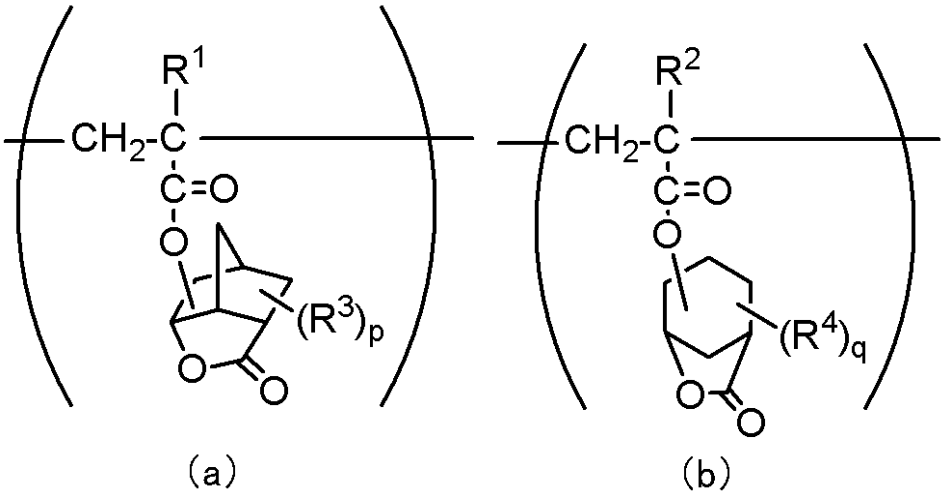
【００６２】

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、α－（メタ）アクリロイロキシ－γ－ブチロラクトン、β－（メタ）アクリロイロキシ－γ－ブチロラクトン、式（ａ）で示される構造単位を導くモノマー、式（ｂ）で示される構造単位を導くモノマー、ヒドロキシスチレン、ノルボルネンなどの分子内にオレフィン性二重結合を有する脂環式化合物、無水マレイン酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸などが例示される。

【００６３】

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）で示される構造単位、式（ｂ）で示される構造単位のいずれかを含む樹脂から得られるレジストは、基板への接着性及びレジストの解像性が向上する傾向にあることから好ましい。

【００６４】



（式中、R^1及びR^2は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、R^3及びR^4は、互いに独立に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子を表し、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。）

【００６５】

（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。

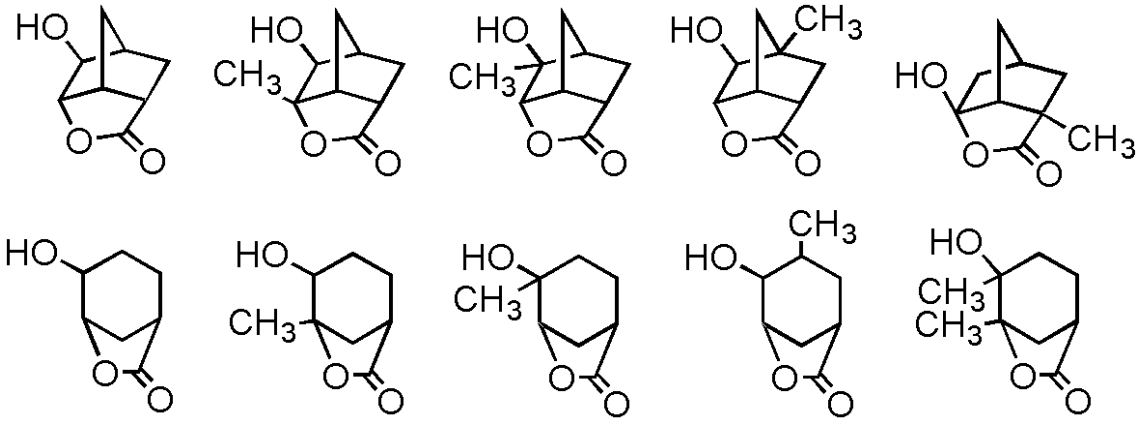
【００６６】

また、（メタ）アクリロイロキシ－γ－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α－もしくはβ－ブロモ－γ－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α－もしくはβ－ヒドロキシ－γ－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。

【００６７】

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２０００－２６４４６号公報）。

【００６８】



【００６９】

ここで、（メタ）アクリロイロキシ－γ－ブチロラクトンとしては、例えば、α－アクリロイロキシ－γ－ブチロラクトン、α－メタクリロイロキシ－γ－ブチロラクトン、α

－アクリロイロキシ－β，β－ジメチル－γ－ブチロラクトン、α－メタクリロイロキシ－β，β－ジメチル－γ－ブチロラクトン、α－アクリロイロキシ－α－メチル－γ－ブチロラクトン、α－メタクリロイロキシ－α－メチル－γ－ブチロラクトン、β－アクリロイロキシ－γ－ブチロラクトン、β－メタクリロイロキシ－γ－ブチロラクトン、β－メタクリロイロキシ－α－メチル－γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。

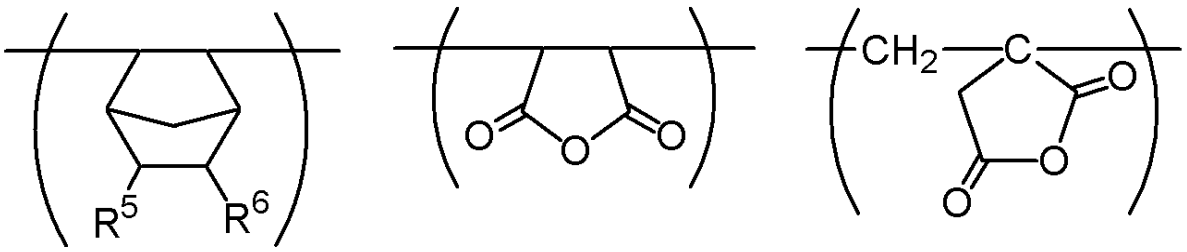
【００７０】

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充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。

【００７１】

また、２－ノルボルネンに由来する構造単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環式骨格を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。２－ノルボルネンに由来する構造単位は、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、ノルボルネン構造の二重結合が開いて形成されるものは式（ｃ）で表すことができ、無水マレイン酸無水物及び無水イタコン酸無水物の二重結合が開いて形成されるものはそれぞれ式（ｄ）及び式（ｅ）で表すことができる。

【００７２】



(c) (d) (e)

【００７３】

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

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

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

【００７４】

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。

【００７５】

なお、式（ｃ）中のR^5及びR^6の－ＣＯＯＵのＵが、酸素原子に隣接する炭素原子が４級炭素原子である脂環式エステルなどの酸に不安定な基であれば、ノルボ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。

【００７６】

本発明の樹脂組成物で用いる樹脂は、パター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。

【００７７】

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。

【００７８】

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。

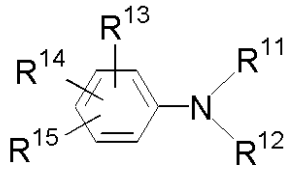
【００７９】

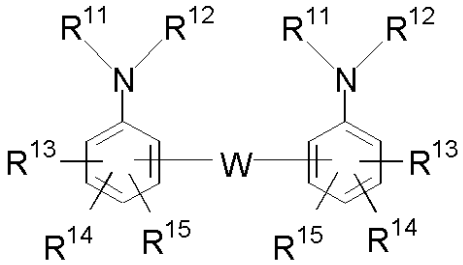
さらに、用いられるモノマーとしてはオレフィン性二重結合が同じでも酸に不安定な基が異なるモノマーを併用してもよいし、酸に不安定な基が同じでもオレフィン性二重結合が異なるモノマーを併用してもよいし、酸に不安定な基とオレフィン性二重結合との組合せが異なるモノマーを併用してもよい。

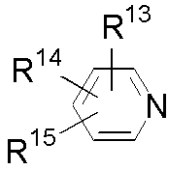
【００８０】

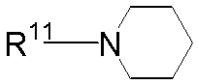
また、本発明の樹脂組成物を化学増幅型レジスト組成物として用いる場合、塩基性化合物、好ましくは、塩基性含窒素有機化合物、とりわけ好ましくはアミン又はアンモニウム塩を含有させる。塩基性化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良することができる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

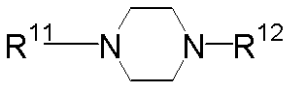
【００８１】

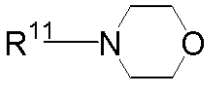


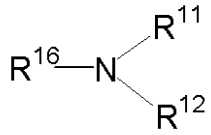


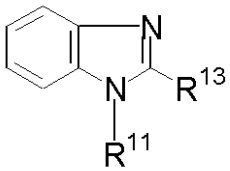


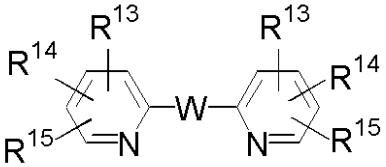


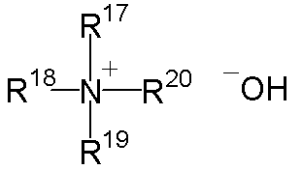












【００８２】

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。

【００８３】

Ｒ^{13}又はＲ^{14}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、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。又は、R^{13}とR^{14}とが結合して芳香環を形成していてもよい。

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。

【００８４】

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、アリール基、アルコキシ基又はニトロ基を表す。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。

【００８５】

R^{16}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。

【００８６】

R^{17}、R^{18}、R^{19}及びR^{20}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。

【００８７】

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、R^{11}～R^{20}において、直鎖構造と分岐構造の両方をとり得るものについては、そのいずれでもよい。

【００８８】

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、トリイソ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、ビピリジン、２，２′－ジピリジルアミン、ジ－２－ピリジルケトン、１，２－ジ（２－ピリジル）エタン、１，２－ジ（４－ピリジル）エタン、１，３－ジ（４－ピリジル）プロパン、１，２－ビス（２－ピリジル）エチレン、１，２－ビス（４－ピリジル）エチレン、１，２－ビス（４－ピリジルオキシ）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。

【００８９】

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。

【００９０】

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。

【００９１】

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。

【００９２】

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種以上組み合わせて用いることができる。

【００９３】

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】

【００９４】

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。

【００９５】

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ＴＳＫｇｅｌ　Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＸＬ－Ｍ３本、溶媒はテトラヒドロフラン）により求めた値である。

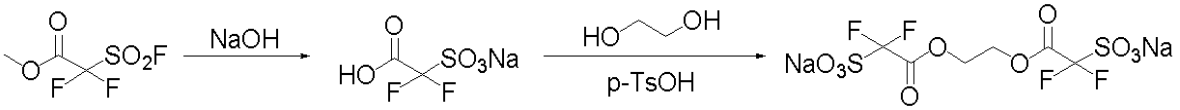
また、化合物の構造はＮＭＲ（日本電子製ＧＸ－２７０型またはＥＸ－２７０型）、質量分析（ＬＣはＡｇｉｌｅｎｔ製１１００型、ＭＡＳＳはＡｇｉｌｅｎｔ製ＬＣ／ＭＳＤ型またはＬＣ／ＭＳＤ　ＴＯＦ型））で確認した。

【００９６】

塩合成例１：ビス（トリフェニルスルホニウム）　１，２－エチレンビス（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１１４０部を滴下した。室温で１５時間撹拌後、濃塩酸３９０部で中和した。得られた溶液にシリカゲル１２部添加撹拌後濾過し、濾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６９０部得た（無機塩含有、純度７０．９％）。

（２）ジフルオロスルホ酢酸　ナトリウム塩１０．０部（純度７０．９％）、エチレングリコール１．１１部、ｐ－トルエンスルホン酸６．８１部にトルエン５０．０部を仕込み、２２時間加熱還流した。その後、濃縮してトルエンを留去した後、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル１０４．２部添加し、撹拌後、濾過した。濾過残渣にアセトニトリル９６．１部添加撹拌後濾過し、濾液濃縮することにより、１，２－エチレンビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウムを６．０７部得た。

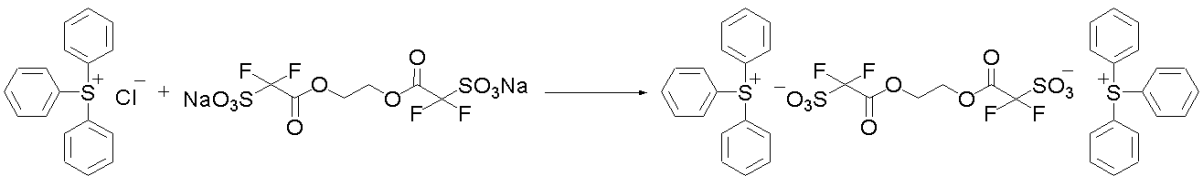


【００９７】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）４．４３（ｓ，４Ｈ）

【００９８】

（３）上記（２）で得られた１，２－エチレンビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウム６．０７部を仕込み、クロロホルム４０．２部を添加した。この懸濁溶液に、トリフェニルスルホニウム　クロライド水溶液６０．５部（純度１４．２％）を添加した。１５時間撹拌後、分液し、水層をクロロホルム２６．８部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液に酢酸エチル２８．７部添加、撹拌後、濾過することにより、白色粘性固体としてビス（トリフェニルスルホニウム）　１，２－エチレンビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（Ｂ１）を８．４２部得た。



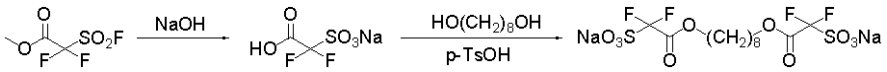
B1

【００９９】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）４．４２（ｓ，４Ｈ）；７．７４－７．８９（ｍ，３０Ｈ）
ＭＳ（ＥＳＩ（＋）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：Ｍ＋　２６３．０（$C_{18}H_{15}S^+$＝２６３．０９）
ＭＳ（ＥＳＩ（－）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：M^{2-}　３７６．０（$C_6H_4F_4O_{10}S_2^{2-}$＝３７５．９２）

【０１００】

塩合成例２：ビス（トリフェニルスルホニウム）　１，８－オクタメチレンビス（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
（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１１４０部を滴下した。室温で１５時間撹拌後、濃塩酸３９０部で中和した。得られた溶液にシリカゲル１２部添加撹拌後濾過し、濾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６９０部得た（無機塩含有、純度７０．９％）。
（２）ジフルオロスルホ酢酸　ナトリウム塩１０．０部（純度７０．９％）、１，８－オクタンジオール２．６２部、ｐ－トルエンスルホン酸６．８１部にジクロロエタン５０．０部を仕込み、２４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９３．２７部添加し、撹拌後、濾過した。濾過残渣にアセトニトリル１１２．４部添加撹拌後濾過し、濾液を濃縮することにより、１，８－オクタメチレンビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウムを７．５０部得た。

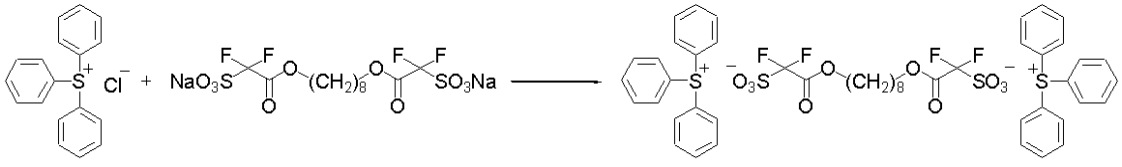


【０１０１】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）１．２７（ｂｒ，８Ｈ）；１．５６－１．６１（ｍ，４Ｈ）；４．１７（ｔ，４Ｈ）

【０１０２】

（３）上記（２）で得られた１，８－オクタメチレンビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウム７．５０部を仕込み、クロロホルム６３．３部を添加した。この懸濁溶液に、トリフェニルスルホニウム　クロライド水溶液６２．４部（純度１４．２％）を添加した。１５時間撹拌後、分液し、水層をクロロホルム４２．２部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液に酢酸エチル５５．９部添加、撹拌後、濾過することにより、白色固体としてビス（トリフェニルスルホニウム）　１，８－オクタメチレンビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（Ｂ２）を９．８９部得た。



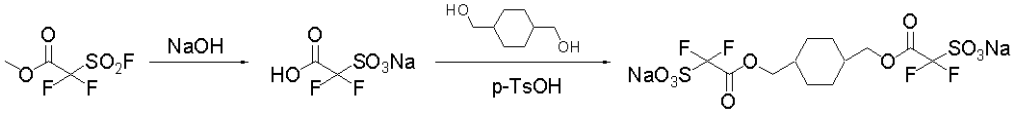
【０１０３】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）１．２４（ｂｒ，８Ｈ）；１．５２－１．５９（ｍ，４Ｈ）；４．１６（ｔ，４Ｈ）；７．７４－７．８９（ｍ，３０Ｈ）
ＭＳ（ＥＳＩ（＋）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：Ｍ＋　２６３．０（$C_{18}H_{15}S^+$＝２６３．０９）
ＭＳ（ＥＳＩ（－）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：M^{2-}　４６０．０（$C_{12}H_{16}F_4O_{10}S_2^{2-}$＝４６０．０１）

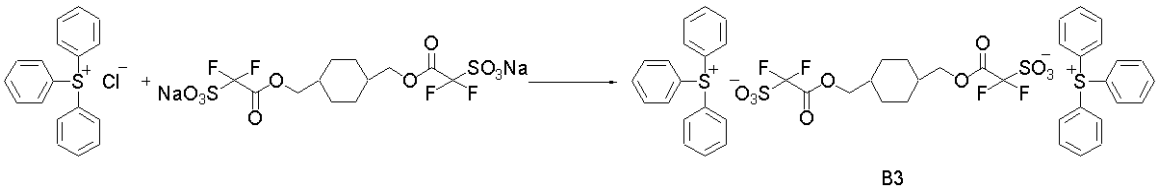
【０１０４】

塩合成例３：ビス（トリフェニルスルホニウム）　（１，４－シクロヘキサンジイル）

ビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（酸発生剤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１１４部を滴下した。室温で１５時間撹拌後、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３．９５部（純度６３．３％）、１，４－シクロヘキサンジメタノール０．５５部、ｐ－トルエンスルホン酸２．４０部にジクロロエタン３１．４部を仕込み、２．５時間加熱還流した。その後、さらにジフルオロスルホ酢酸　ナトリウム塩０．７９部（純度６３．３％）追加して３時間過熱還流した。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部で１回、酢酸エチル１００部で１回添加、撹拌後ろ過した。残渣にメタノール１００部添加撹拌後濾過し、濾液を濃縮することにより、（１，４－シクロヘキサンジイル）ビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウムを４．３２部得た。



【０１０５】
^{1}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)：δ（ｐｐｍ）０．９３－１．０１（ｍ，４Ｈ）；１．５９（ｂｒ，２Ｈ）；１．７４（ｄ，４Ｈ）；４．０３（ｄ，４Ｈ）
【０１０６】
（３）上記（２）で得られた（１，４－シクロヘキサンジイル）ビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウム４．３２部を仕込み、メタノール２１．６部を添加した。この懸濁溶液に、トリフェニルスルホニウム　クロライド５．１２部、メタノール２５．６部溶液を添加し、イオン交換水４０部を添加した。１５時間撹拌後、濃縮てメタノールを留去した。析出した固体を濾過し、水５０部を添加、撹拌後ろ過することにより、白色固体としてビス（トリフェニルスルホニウム）　（１，４－シクロヘキサンジイル）ビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（Ｂ３）を２．０６部得た。



B3

【０１０７】
^{1}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)：δ（ｐｐｍ）０．９２－０．９９（ｍ，４Ｈ）；１．５８（ｂｒ，２Ｈ）；１．７４（ｄ，４Ｈ）；４．０２（ｄ，４Ｈ）；７．７５－７．９０（ｍ，３０Ｈ）
ＭＳ（ＥＳＩ（＋）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：Ｍ＋　２６３．２（$C_{18}H_{15}S^{+}$＝２６３．０９）
ＭＳ（ＥＳＩ（－）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：M^{2-}　４５８．０（$C_{12}H_{14}F_{4}O_{10}S_{2}^{2-}$＝４５８．００）
【０１０８】
塩合成例４：ビス（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）　（１，４－シクロヘキサンジイル）ビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（酸発生剤Ｂ４）の合成
（１）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時間撹拌した後、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。

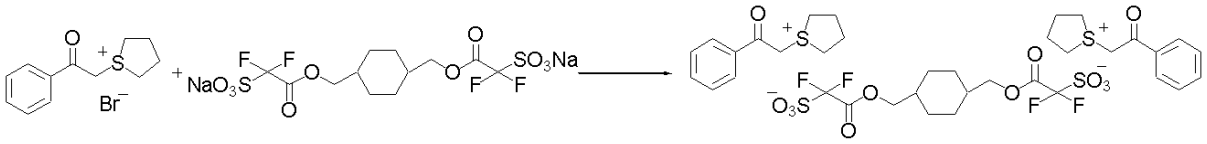


【０１０９】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）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）

【０１１０】

（２）酸発生剤Ｂ３の酸発生剤合成例（酸発生剤合成例３）（２）と同様の合成法で得られた（１，４－シクロヘキサンジイル）ビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウム９．８２部を仕込み、イオン交換水９８．２部に溶解させた。この溶液に、上記（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　ブロマイド１１．２部、メタノール１１２部溶液を添加した。１５時間撹拌後、濃縮し、クロロホルム７５部で２回抽出した。３層分離したため、分液して中間層に酢酸エチル５０部を添加撹拌した。析出した固体を濾過し、水５０部を添加、撹拌後ろ過することにより、白色固体としてビス（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）　（１，４－シクロヘキサンジイル）ビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（Ｂ４）を０．２３部得た。



B4

【０１１１】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）０．９３－１．００（ｍ，４Ｈ）；１．５９（ｂｒ，２Ｈ）；１．７４（ｄ，４Ｈ）２．１８－２．２８（ｍ，８Ｈ）；３．４８－３．６２（ｍ，８Ｈ）；４．０３（ｄ，４Ｈ）；５．３１（ｓ，４Ｈ）；７．６３（ｔ，４Ｈ）；７．７８（ｔ，２Ｈ）；８．０１（ｄ，４Ｈ）

ＭＳ（ＥＳＩ（＋）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：Ｍ＋　２０７．２（$C_{12}H_{15}OS^+$＝２０７．０８）

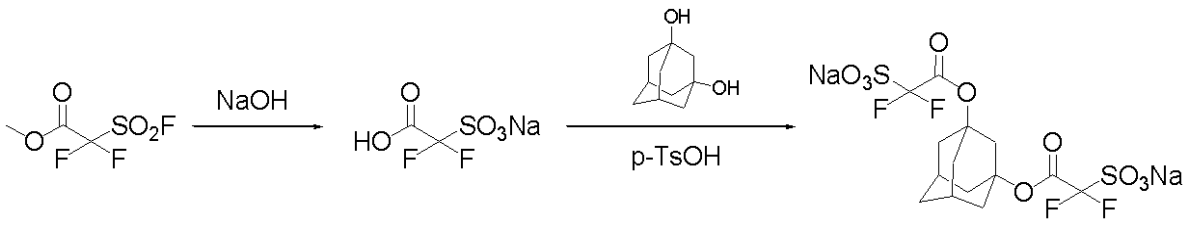
ＭＳ（ＥＳＩ（－）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：M^{2-}　４５８．０（$C_{12}H_{14}F_4O_{10}S_2^{2-}$＝４５８．００）

【０１１２】

塩合成例５：ビス（トリフェニルスルホニウム）　（１，３－アダマンタンジイル）ビス（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１１４０部を滴下した。室温で１５時間撹拌後、濃塩酸３９０部で中和した。得られた溶液にシリカゲル１２部添加撹拌後濾過し、濾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６９０部得た（無機塩含有、純度７０．９％）。

（２）ジフルオロスルホ酢酸　ナトリウム塩１０．０部（純度７０．９％）、１，３－アダマンタンジオール３．０１部、モノクロロベンゼン１００部を仕込み、硫酸１．０５部を添加し３時間加熱還流し、さらに硫酸０．７０部を添加して２１時間加熱還流した。その後、濃縮してモノクロロベンゼンを留去した後、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル５７．９部添加し、撹拌後、濾過した。濾過残渣にアセトニトリル５７．５部添加撹拌後ろ過し、濾液を濃縮することにより、（１，３－アダマンタンジイル）ビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウムを４．２５部得た。

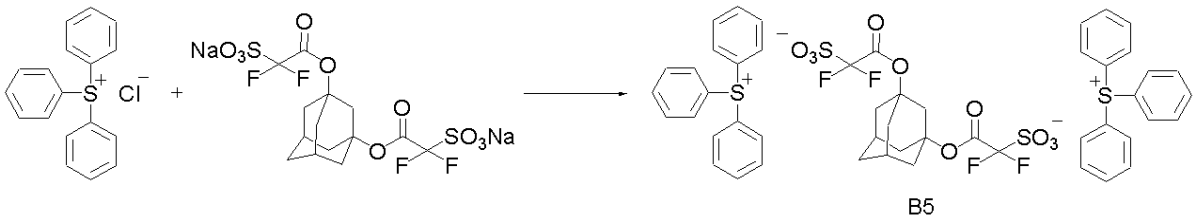


【０１１３】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）１．５２（ｓ，２Ｈ）；２．０１（ｄ，８Ｈ）；２．３４（ｓ，２Ｈ）；２．４２（ｓ，２Ｈ）

【０１１４】

（３）上記（２）で得られた（１，３－アダマンタンジイル）ビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウム４．２５部を仕込み、クロロホルム４２．５部を添加した。この懸濁溶液に、トリフェニルスルホニウム　クロライド水溶液３３．９部（純度１４．２％）を添加した。１５時間撹拌後、分液し、水層をクロロホルム２１．３部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄したところ、クロロホルム層に固体の析出がみられた。濾過することにより、白色固体としてビス（トリフェニルスルホニウム）　（１，３－アダマンタンジイル）ビス（オキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（Ｂ５）を０．６６部得た。



B5

【０１１５】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）１．５０（ｓ，２Ｈ）；２．００（ｄ，８Ｈ）；２．３２（ｓ，２Ｈ）；２．４１（ｓ，２Ｈ）；７．７４－７．８９（ｍ，３０Ｈ）

ＭＳ（ＥＳＩ（＋）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：Ｍ＋　２６３．０（$C_{18}H_{15}S^+$＝２６３．０９）

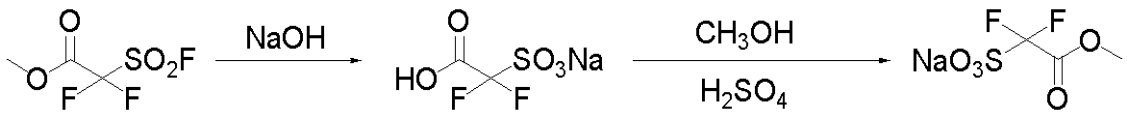
ＭＳ（ＥＳＩ（－）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：M^{2}－　４８２．０（$C_{14}H_{14}F_4O_{10}S_2^{2-}$＝４８２．００）

【０１１６】

塩合成例６：ビス（トリフェニルスルホニウム）　（１－メトキシ－３－オキシアダマンタン）ビス（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

（１）ジフルオロ（フルオロスルホニル）酢酸メチルエステル５２７部、イオン交換水７９０部に、氷浴下、３０％水酸化ナトリウム水溶液１２０７部を滴下した。室温で１５時間撹拌し、濃塩酸４６４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８１８．３部得た（無機塩含有、純度６３．１％）。

（２）ジフルオロスルホ酢酸　ナトリウム塩１２０部（純度６３．１％）にメタノール６００部を仕込み、硫酸１８．８部を加え、２４時間加熱還流した。その後、濃縮してメタノールを留去した後、ｎ－ヘプタン４７７部添加し、撹拌後、濾過した。濾過残渣にアセトニトリル４３４部添加撹拌後濾過し、さらに残渣にアセトニトリル１９７部添加撹拌後濾過した。濾液を合わせて濃縮することにより、ジフルオロスルホ酢酸メチルエステルナトリウム塩を７３．１部得た。

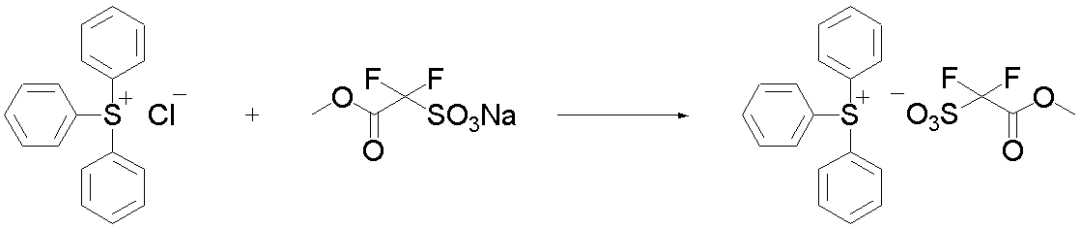


【０１１７】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）３．７７（ｓ，３Ｈ）

【０１１８】

（３）上記（２）で得られたジフルオロスルホ酢酸メチルエステル　ナトリウム塩７３．１部を仕込み、クロロホルム２９２部を添加した。この懸濁溶液に、トリフェニルスルホニウム　クロライド水溶液６９６部（純度１４．８％）を添加した。１５時間撹拌後、分液し、水層をクロロホルム１４６部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液にｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル４４８部添加、撹拌後、濾過することにより、白色固体としてトリフェニルスルホニウム　メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナートを１１１．０部得た。

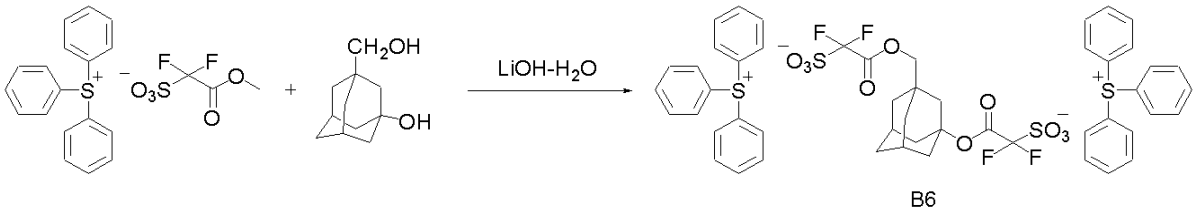


【０１１９】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）３．７６（ｓ，３Ｈ）；７．７５－７．９０（ｍ，１５Ｈ）

【０１２０】

（４）上記（３）で得られたトリフェニルスルホニウム　メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート２．４９部、３－ヒドロキシメチルアダマンタン－１－オール０．５０部、水酸化リチウム０．０２部、トルエン２４．９部を仕込み、１０５℃で加熱還流した。途中でトリフェニルスルホニウム　メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート１．２４部、水酸化リチウム０．２１部を追加し、計１０７時間加熱還流した。濃縮してトルエンを留去した後、クロロホルム５７．９部添加し、イオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液に酢酸エチル１４．３部添加、撹拌後、デカンテーションし、さらに酢酸エチル２０．２部添加撹拌後、濾過、乾燥することにより、白色固体としてビス（トリフェニルスルホニウム）　（１－メトキシ－３－オキシアダマンタン）ビス（カルボニルジフルオロメタンスルホナート）（Ｂ６）を１．６７部得た。



B6

【０１２１】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）１．３８－１．５８（ｍ，６Ｈ）；１．８５（ｓ，２Ｈ）；１．９９（ｄｄ，４Ｈ）；２．１８（ｓ，２Ｈ）；３．９０（ｓ，２Ｈ）；７．７４－７．８９（ｍ，３０Ｈ）

ＭＳ（ＥＳＩ（＋）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：Ｍ＋　２６３．２（$C_{18}H_{15}S^+$＝２６３．０９）

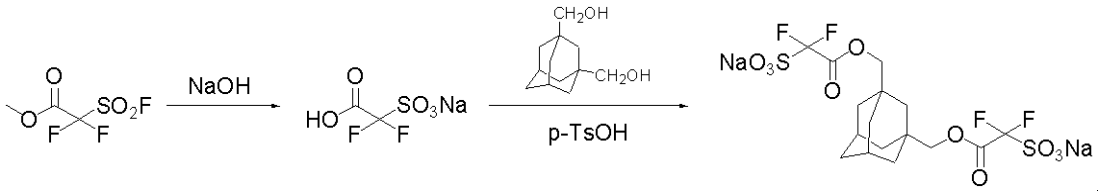
ＭＳ（ＥＳＩ（－）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：M^{2-}　４９６．０（$C_{15}H_{16}F_4O_{10}S_2^{2-}$＝４９６．０１）

【０１２２】

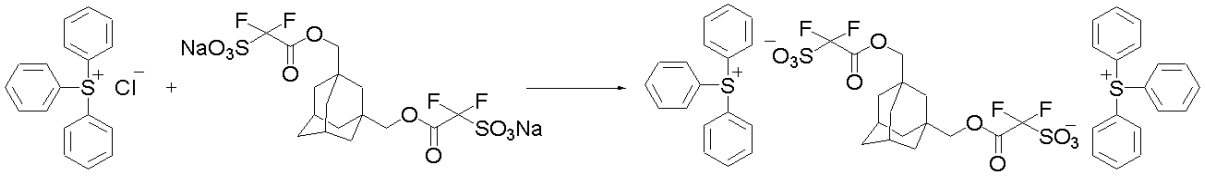
塩合成例７：ビス（トリフェニルスルホニウム）　（１，３－アダマンタンジ）イルビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（酸発生剤Ｂ７）の合成

（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１１４０部を滴下した。室温で１５時間撹拌後、濃塩酸３９０部で中和した。得られた溶液にシリカゲル１２部添加撹拌後濾過

し、濾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６９０部得た（無機塩含有、純度７０．９％）。
（２）ジフルオロスルホ酢酸　ナトリウム塩１０．０部（純度７０．９％）、１，３－アダマンタンジメタノール３．５１部、ｐ－トルエンスルホン酸６．８１部にジクロロエタン５０．０部を仕込み、２０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９６．４部添加し、撹拌後、濾過した。濾過残渣にアセトニトリル９８．４部添加撹拌後濾過し、さらに残渣にアセトニトリル８０．５部添加撹拌後濾過した。濾液を合わせて濃縮することにより、（１，３－アダマンタンジ）イルビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウムを９．７８部得た。

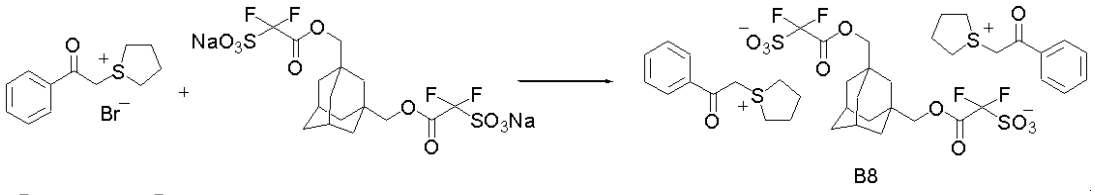


【０１２３】
^{1}Ｈ－ＮＭＲ(ジメチルスルホキシド－ｄ$_{6}$、内部標準物質テトラメチルシラン)：δ（ｐｐｍ）１．２８－１．５５（ｍ，１２Ｈ）；２．００（ｓ，２Ｈ）；３．８３（ｓ，４Ｈ）
【０１２４】
（３）上記（２）で得られた（１，３－アダマンタンジ）イルビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸）　ジナトリウム９．７８部を仕込み、クロロホルム６０．７部を添加した。この懸濁溶液に、トリフェニルスルホニウム　クロライド水溶液７４．０部（純度１４．２％）を添加した。１５時間撹拌後、分液し、水層をクロロホルム４０．４部で抽出した。有機層を合わせてイオン交換水で洗浄し、得られた有機層を濃縮した。濃縮液に酢酸エチル３７．８部添加、撹拌後、濾過することにより、白色固体としてビス（トリフェニルスルホニウム）　（１，３－アダマンタンジ）イルビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（Ｂ７）を１０．５２部得た。



【０１２５】
^{1}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)：δ（ｐｐｍ）１．２７－１．５４（ｍ，１２Ｈ）；１．９７（ｓ，２Ｈ）；３．８２（ｓ，４Ｈ）；７．７４－７．８９（ｍ，３０Ｈ）
ＭＳ（ＥＳＩ（＋）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：Ｍ＋　２６３．０（$C_{18}H_{15}S^{+}$＝２６３．０９）
ＭＳ（ＥＳＩ（－）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：$M^{2}-$　５１０．０（$C_{16}H_{18}F_{4}O_{10}S_{2}^{2-}$＝５１０．０３）
【０１２６】
　塩合成例８：ビス（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）　（１，３－アダマンタンジ）イルビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（酸発生剤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）（２）と同様の合成法で得られた（１，３－アダマンタンジ）イルビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホン０酸）　ジナトリウム７．６２部を仕込み、クロロホルム６０．７部を添加した。この懸濁溶液に、酸発生剤Ｂ４の酸発生剤合成例（酸発生剤合成例４）（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　ブロマイド１４．２６部

、イオン交換水４２．８部溶液を添加した。１５時間撹拌後、３層に分離していたため、分液し、有機層２層を濃縮した。濃縮液に酢酸エチル４８．５部添加、撹拌後、濾過した。濾過残渣にイオン交換水７０．３部を添加撹拌後濾過し、さらに残渣にｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル５３．５部添加撹拌後濾過することにより、白色固体としてビス（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）　（１，３－アダマンタンジ）イルビス（メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート）（Ｂ８）を８．３３部得た。



B8

【０１２７】

^{1}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)：δ（ｐｐｍ）１．２８－１．５４（ｍ，１２Ｈ）；１．９９（ｓ，２Ｈ）；２．１８－２．２９（ｍ，８Ｈ）；３．４６－３．６１（ｍ，８Ｈ）；３．８３（ｓ，４Ｈ）；５．３０（ｓ，４Ｈ）；７．６２（ｔ，４Ｈ）；７．７６（ｔ，２Ｈ）；８．００（ｄ，４Ｈ）

ＭＳ（ＥＳＩ（＋）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：Ｍ＋　２０７．０（$C_{12}H_{15}OS^{+}$＝２０７．０８）

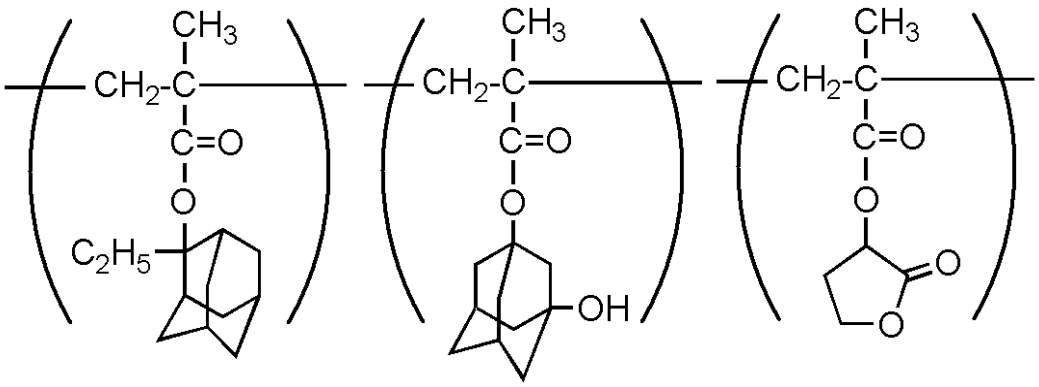
ＭＳ（ＥＳＩ（－）Ｓｐｅｃｔｒｕｍ）：M^{2}－　５１０．０（$C_{16}H_{18}F_{4}O_{10}S_{2}^{2-}$＝５１０．０３）

【０１２８】

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α－メタクリロイロキシ－γ－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。

【０１２９】



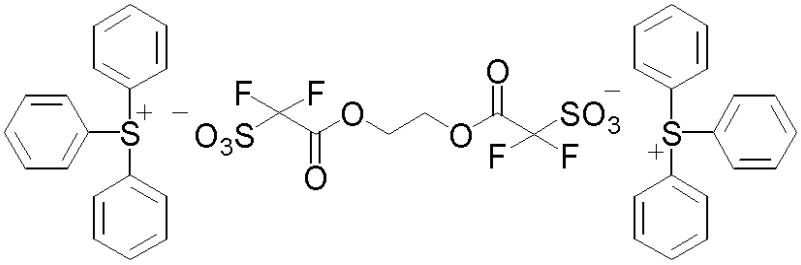
【０１３０】

次に、以上の樹脂合成例で得られた樹脂（Ａ１）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。

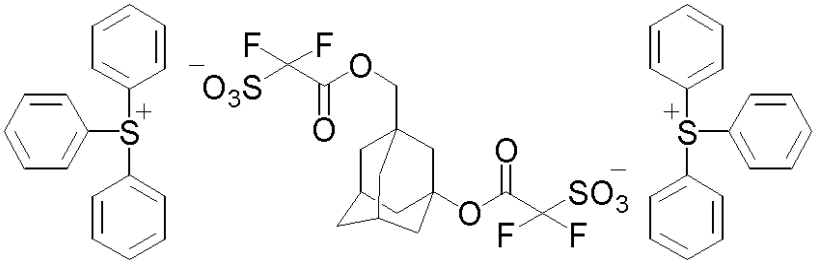
【０１３１】

＜酸発生剤＞

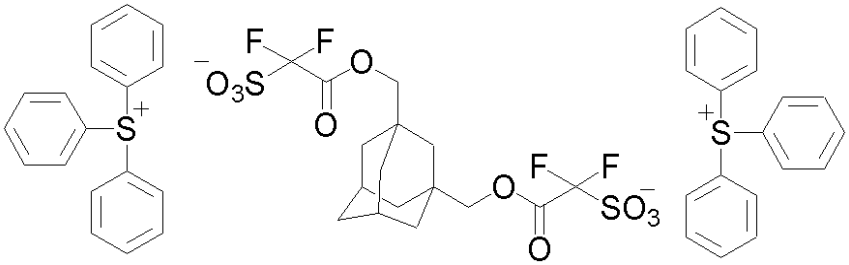
酸発生剤Ｂ１：



酸発生剤Ｂ６：



酸発生剤Ｂ７：



酸発生剤Ｃ１：トリフェニルスルホニウム　パーフルオロブタンスルホナート

＜クエンチャー＞

クエンチャーＱ１：２，６－ジイソプロピルアニリン

＜溶剤＞

溶剤Ｙ１：

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
プロピレングリコールモノメチルエーテル	２０．０部
γ－ブチロラクトン	３．０部

【０１３２】

実施例１～３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０．２μｍ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。

【０１３３】

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）

【０１３４】

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７８０Å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となるようにスピンコートした。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、２／３Ａｎｎｕｌａｒ〕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ダークフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表２に示した。なお、ここでいうダークフィールドパターンとは、外側にクロム層（遮光層）をベースとしてライン状にガラス面（透光部）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲にレジスト層が残るパターンである。

【０１３５】

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、０．１３μｍ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。

プロファイルＴ／Ｂ：０．１３μｍのライン断面の上辺の長さ（Ｔと示す）と底辺（Ｂと示す）の長さの比で表示した。１に近いほどプロファイルが良好であることを表す。

【０１３６】

〔表１〕

例Ｎｏ．	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	ＰＢ／ＰＥＢ
比較例２	A1／10部	B1／0.294部	Q1／0.0325部	Y1	130℃／130℃
実施例１	A1／10部	B6／0.333部	Q1／0.0325部	Y1	130℃／130℃
実施例２	A1／10部	B7／0.338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℃

【０１３７】

〔表２〕

例Ｎｏ．	解像度（μｍ）	実効感度（mJ／ｃｍ^2）	プロファイル Ｔ／Ｂ
比較例２	０．１２	５０．０	０．８３
実施例１	０．１２	５２．５	０．９１
実施例２	０．１２５	５０．０	１．００
比較例１	０．１３	５２．５	０．６２

【０１３８】

従来は、０．１３μｍであっても優れた解像度であったが（比較例１）、実施例１～３によれば、さらに解像度が向上した。また、得られたレジストは上辺と底辺の差が小さく優れたパターン形状を示す結果であった。

【産業上の利用可能性】

【０１３９】

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として用いることができる。

フロントページの続き

審査官　上村　直子

(56)参考文献　特開平１０－０１０７１５（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１３１８９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１１７９５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０９９０２４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－００４５６１（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２６６７６６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００２／０１８３３２（WO，Ａ１）
特開２００３－２６７９４９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　３０１／００－３８１／００
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）