

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3935267号
(P3935267)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 381/14 (2006.01)

C O 7 C 381/14

C O 9 K 13/06 (2006.01)

C O 9 K 13/06

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-135492
 (22) 出願日 平成10年5月18日(1998.5.18)
 (65) 公開番号 特開平11-322707
 (43) 公開日 平成11年11月24日(1999.11.24)
 審査請求日 平成16年1月5日(2004.1.5)

(73) 特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (73) 特許権者 394004860
 ダイソーケミックス株式会社
 大阪府大阪市鶴見区茨田大宮三丁目1番7号
 (74) 代理人 100071825
 弁理士 阿形 明
 (74) 代理人 100095153
 弁理士 水口 崇敏
 (72) 発明者 湯川 博人
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なレジスト用酸発生剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式



(式中の R^1 及び R^2 は、たがいに同一又は異なった炭素数6～15のシクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基あるいはハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基又はハロゲン化アルキル若しくはアルコキシ基で置換された炭素数6～15のシクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基、Zは炭素数1～10のアルキレン基である)

で表わされるビス(ジスルホニルジアゾメタン)化合物からなるレジスト用酸発生剤。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なビス(ジスルホニルジアゾメタン)化合物からなるレジスト用酸発生剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体素子や液晶素子などの製造においては、化学増幅型レジスト組成物が使用されるようになってきた。この化学増幅型レジスト組成物は、放射線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、放射線の照射に

20

より酸を発生する化合物すなわち酸発生剤の使用量が少なくてよいという利点を有している。

【0003】

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

【0004】

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

10

【0005】

ところで、近年、化学増幅型ポジ型レジストを用いた $0.25\ \mu\text{m}$ 付近の解像性を必要とするリソグラフィープロセスの実用化が図られる一方、半導体素子の微細化への要求は益々高まり、KrFエキシマレーザー光 (248nm) を用いた $0.25\ \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを必要とする次世代半導体素子の開発が進められている。

【0006】

一方、 $-\text{SO}_2-\text{C}(\text{N}_2)-\text{SO}_2-$ 基1つを有するジアゾメタン化合物は古くから知られており(例えば、米国特許第3332936号明細書、英国特許第1231789号明細書)、そして、このようなジアゾメタン化合物をCEL材(コントラストエンハンスト材料)や化学増幅型レジストの酸発生剤として用いた技術が数多く開示されている(特開平2-118655号公報、特開平2-84648号公報、特開平2-187764号公報、特開平3-103854号公報、特開平4-210960号公報、特開平4-217249号公報)。

20

【0007】

しかしながら、このようなジアゾメタン化合物は、今日の $0.25\ \mu\text{m}$ 以下のレジストパターンを必要とする超微細なリソグラフィーにおいては、該化合物を用いて得られたレジストパターン形状及び解像性では、もはや満足しうるものではなくなっている。

30

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来のジアゾメタン化合物からなるレジスト用酸発生剤がもつ欠点を克服し、解像性に優れると共に、断面形状の良好なレジストパターンを与える新規なレジスト用酸発生剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

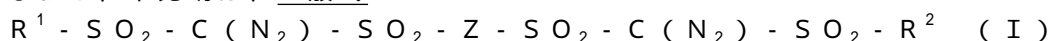
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の優れた機能を有するレジスト用酸発生剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、分子内に少なくとも2つの $-\text{SO}_2-\text{C}(\text{N}_2)-\text{SO}_2-$ 基を有する特定構造のジアゾメタン化合物は、放射線の照射により、従来のジアゾメタン化合物に比べて、より嵩高いスルホン酸を発生するので、このジアゾメタン化合物をレジスト用酸発生剤として用いると、露光後レジスト膜中における露光により発生した酸の移動度が抑制され、その結果、断面形状及び解像性に優れるレジストパターンを与えることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

40

【0010】

すなわち、本発明は、一般式



(式中の R^1 及び R^2 は、たがいに同一又は異なった炭素数6~15のシクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基あるいはハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基又はハロゲン化アルキル若しくはアルコキシ基で置換された炭素数6~1

50

5のシクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基、Zは炭素数1～10のアルキレン基である)

で表わされるビス(ジスルホニルジアゾメタン)化合物からなるレジスト用酸発生剤を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のビス(ジスルホニルジアゾメタン)化合物は、前記一般式(I)で表わされる文献未載の新規な化合物であって、この一般式(I)における R^1 及び R^2 で示される炭素数6～15の環状炭化水素基としては、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を挙げることができる。ここで、シクロアルキル基の例としては、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を、アリール基の例としては、フェニル基やナフチル基などを、またアラルキル基の例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基などを挙げることができる。これらの環状基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のようなハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基のようなアルコキシ基、さらには上記アルキル基やアルコキシ基の水素原子1つ以上がハロゲン原子により置換されたハロゲノアルキル基やハロゲノアルコキシ基などにより置換されていてもよい。

この R^1 及び R^2 の環状炭化水素基としては、特にシクロヘキシル基やフェニル基が好適である。

【0012】

一方、Zは、炭素数1～10のアルキレン基である。このアルキレン基は直鎖状、枝分れ状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好ましい。その例としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基などが挙げられる。

【0013】

この一般式(I)で表わされるビス(ジスルホニルジアゾメタン)化合物としては、例えば、以下に示す構造をもつ1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A、分解点135)、1,4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物B、分解点147)、1,6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物C、融点132、分解点145)、1,10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物D、分解点147)、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン(化合物E、分解点149)、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物F、分解点153)、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物G、融点109、分解点122)、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物H、分解点116)などを挙げることができる。

【0014】

【化1】

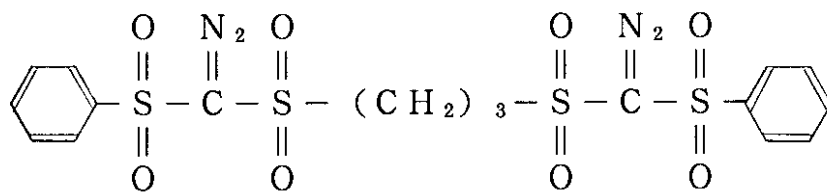
10

20

30

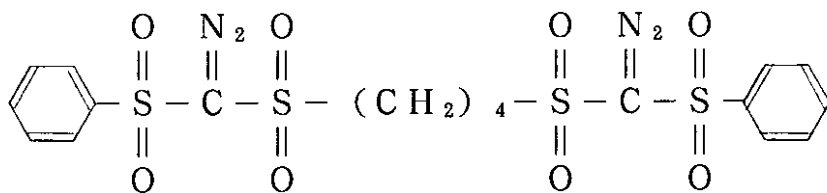
40

化合物 A



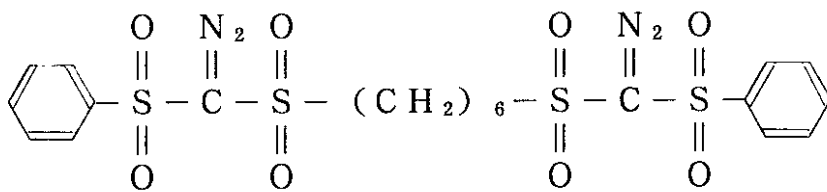
10

化合物 B



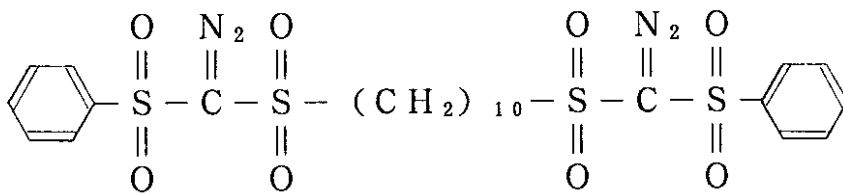
20

化合物 C



30

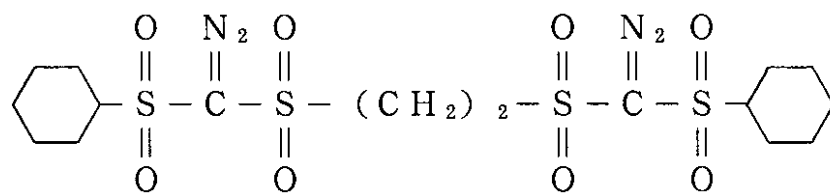
化合物 D



【化 2】

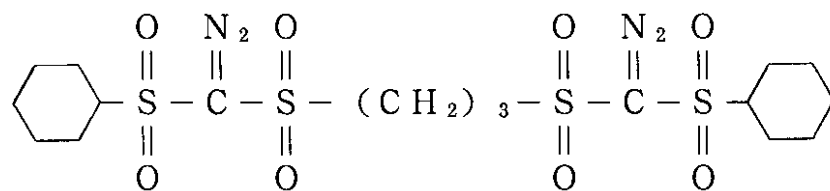
40

化合物 E



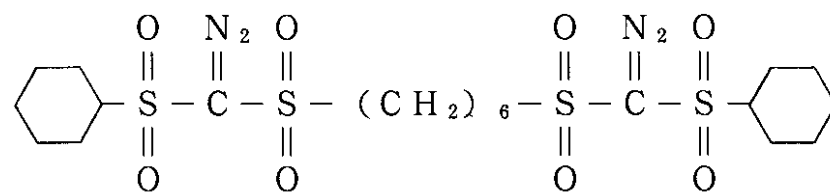
10

化合物 F



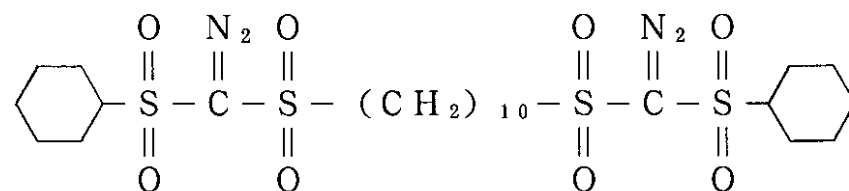
20

化合物 G



30

化合物 H

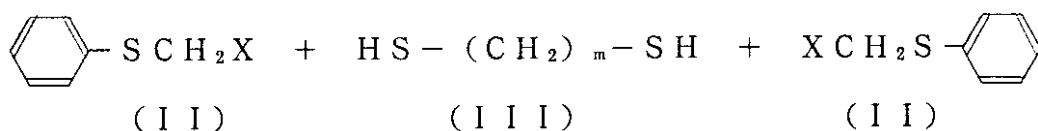


【 0 0 1 5 】

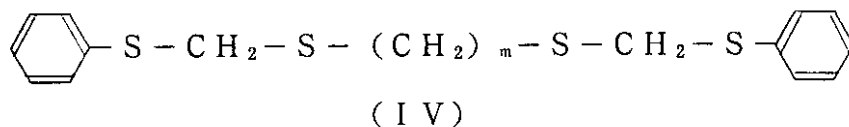
40

次に、前記一般式 (I) で表わされるビス (ジスルホニルジアゾメタン) 化合物の製造方法について、 R^1 及び R^2 が共にフェニル基で、 n が 1 の場合を例として反応式

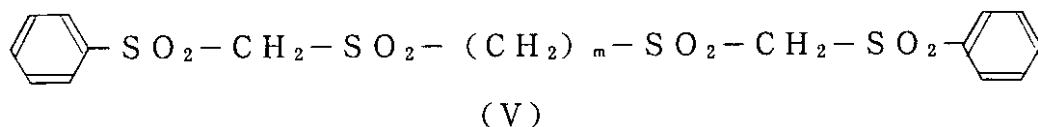
【 化 3 】



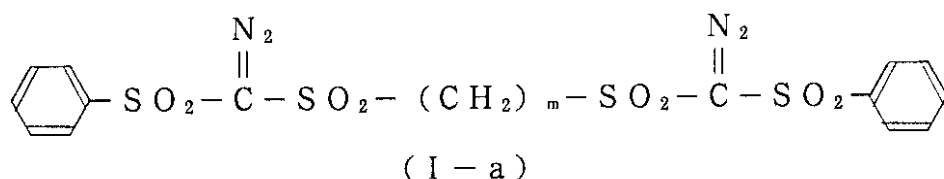
↓



↓ 酸化



↓ ジアゾ化



(式中のXはハロゲン原子、mは1～10の整数である)
に従い説明する。

【0016】

すなわち、まず、ハロゲノチオアニソール(I I)と、アルカンジチオール(I I I)とを、トルエンなどの芳香族炭化水素などの不活性溶媒中において、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下に反応させて、一般式(I V)で表わされる化合物を得たのち、これを適当な溶媒中において、過酸化水素などの酸化剤により酸化して、ビス(フェニルスルホニルメチルスルホニル)アルカン(V)を得る。次に、この化合物(V)を、適当な溶媒中において、トシルアジドなどのジアゾ化剤によりジアゾ化したのち、生成物を公知の方法により、分離、精製することにより、目的の一般式(I - a)で表わされる、ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)アルカンが得られる。

【0017】

この反応において用いるハロゲン化水素捕捉剤としては、水酸化アルカリなどが好適である。また、一般式(I V)で表わされる化合物を過酸化水素により酸化して、ビス(フェニルスルホニルメチルスルホニル)アルカン(V)に変換する場合には、タングステン酸アルカリなどの触媒を使用することができる。また、この化合物(V)をトシルアジドでジアゾ化して、ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)アルカン(I - a)に変換する場合には、通常、水酸化アルカリなどのアルカリの存在下でジアゾ化が行われる。

【0018】

また、R¹、R²が共にシクロヘキシル基で、nが1の場合は、上記ハロゲノチオアニソールに代えて、シクロヘキサントールとブロモクロロメタンを反応させて得られるシクロヘキシルメトキシメチルスルフィドと、アルカンジチオールを硫酸存在下にて反応させて一般式(I V)のフェニル基がシクロヘキシル基に置き換わった化合物を得た後、以下同様にして酸化、ジアゾ化すれば、ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)アルカンが得られる。

【0019】

10

20

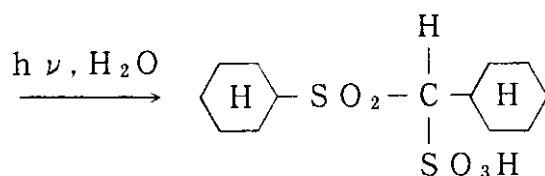
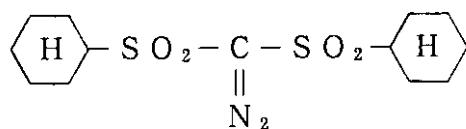
30

40

50

従来、知られているビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンは、放射線の照射により脱窒素化し、水の存在下で、以下に示すように転移反応することにより、スルホン酸を生成することが知られている。

【化4】



10

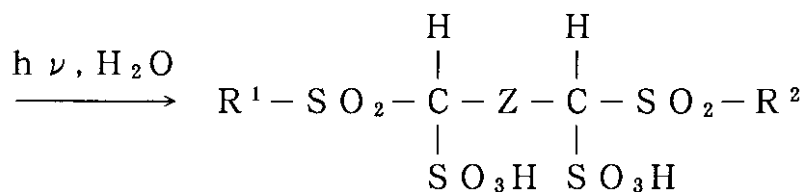
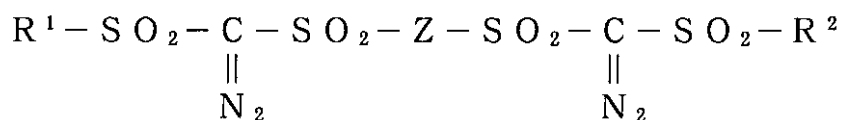
【0020】

これに対し、本発明の一般式(Ⅰ)で表わされるビス(ジスルホニルジアゾメタン)化合物は、例えば、以下に示すような転移反応を起こすと推測される。

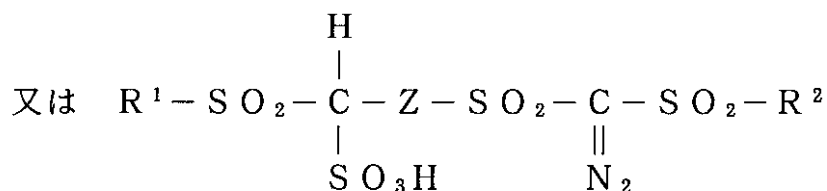
【0021】

【化5】

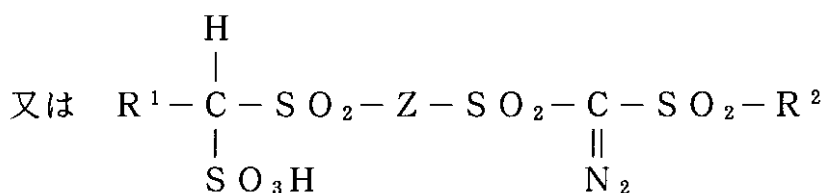
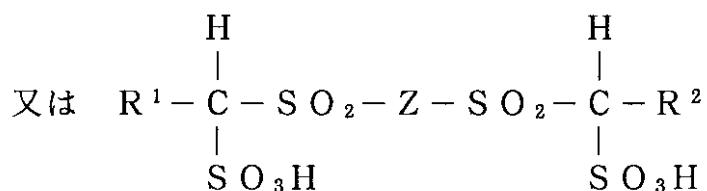
20



10



20



30

【 0 0 2 2 】

【 0 0 2 3 】

このように、ビス(ジスルホニルジアゾメタン)化合物は、従来公知の $-SO_2-C(N_2)-SO_2-$ 基を1つ有するジアゾメタン化合物に比べて、より嵩高いスルホン酸が生成し、その結果、露光後の加熱処理により生成したスルホン酸の移動度が小さくなり、断面形状及び解像性に優れるレジストパターンが得られるものと思われる。

【 0 0 2 4 】

本発明の前記一般式(I)で表わされるビス(ジスルホニルジアゾメタン)化合物からなる酸発生剤は、被膜形成成分と混合し、化学増幅型レジスト組成物を調製することができる。この際の配合量としては、被膜形成成分100重量部に対し、0.5～20重量部が適当である。

40

【 0 0 2 5 】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

実施例 1

1, 3 ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A)の

50

製造

水酸化カリウム 19.5 g (0.35 モル) とエタノール 200 ml の混合物に、1, 3 プロパンジチオール 16.2 g (0.15 モル) を 20 ~ 30 で滴下したのち、同温度で 1 時間かきまぜた。次いで、これに、クロロチオアニソール 47.6 g (0.30 モル) を 30 ~ 50 で 20 分間かけて滴下したのち、同温度で 30 分間かきまぜた。この反応液に水 1000 ml を加えて希釈したのち、酢酸エチル 700 ml で抽出した。有機層を希塩酸、水の順で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで溶媒を留去することにより、1, 3 ビス(フェニルチオメチルチオ)プロパン 49.4 g を淡黄色抽状物として得た(収率 94%)。

【0027】

10

次に、上記 1, 3 ビス(フェニルチオメチルチオ)プロパン 49.4 g (0.14 モル) と酢酸 420 ml の混合物に、35 重量% 過酸化水素水 165.0 g (1.70 モル) を 70 ~ 100 にて 30 分間かけて滴下したのち、90 ~ 100 で 1 時間かきまぜた。その後、この反応液を室温まで冷却したのち、水 700 ml を加えて析出した結晶をろ取し、水洗、乾燥して 1, 3 ビス(フェニルスルホニルメチルスルホニル)プロパン 48.1 g を白色結晶として得た(収率 71%)。

【0028】

このようにして得られた 1, 3 ビス(フェニルスルホニルメチルスルホニル)プロパン 48.1 g (0.10 モル) とアセトニトリル 1000 ml の混合物に、6.2 重量% 水酸化カリウム水溶液 200 g (0.22 モル) を -10 ~ 0 で 5 分間かけて滴下し、同温度で 15 分間かきまぜた。さらにトシルアジド 37.5 g (0.19 モル) を -10 で加えたのち、-10 ~ 0 で 10 分間かきまぜた。次いで、これを水 8000 ml 中に注入し、析出した結晶をろ取したのち、アセトン/水で再結晶することにより、1, 3 ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物 A) 8.7 g を淡黄色結晶として得た(収率 16%)。

20

この化合物 A の分解点は 135 であつた。また、化合物 A のプロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR) 及び赤外吸収スペクトルを、それぞれ図 1 及び図 2 に示す。

【0029】

実施例 2

実施例 1 において、1, 3 プロパンジチオールの代わりに 1, 4 ブタンジチオールを用い、実施例 1 に準じて 1, 4 ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物 B) を製造した。

30

この化合物 B の分解点は 147 であつた。また、化合物 B のプロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR) 及び赤外吸収スペクトルを、それぞれ図 3 及び図 4 に示す。

【0030】

実施例 3

実施例 1 において、1, 3 プロパンジチオールの代わりに 1, 6 ヘキサンジチオールを用い、実施例 1 に準じて 1, 6 ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物 C) を製造した。

この化合物 C の融点は 132、分解点は 146 であつた。また、化合物 C のプロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR) 及び赤外吸収スペクトルを、それぞれ図 5 及び図 6 に示す。

40

【0031】

実施例 4

実施例 1 において、1, 3 プロパンジチオールの代わりに 1, 10 デカンジチオールを用い、実施例 1 に準じて 1, 10 ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物 D) を製造した。

この化合物 D の分解点は 147 であつた。また、化合物 D のプロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR) 及び赤外吸収スペクトルを、それぞれ図 7 及び図 8 に示す。

【0032】

50

実施例 5

ブロモクロロメタン 600 g とメタノール 100 ml との混合液に、シクロヘキサチオール 58.1 g (0.50 モル)、95 重量% ナトリウムメトキシド 71.0 g (1.25 モル)、メタノール 300 ml の混合物を、30 ~ 35 ° で 3 時間かけて滴下し、さらに同温度で 2 時間かきまぜた。この反応液に水 700 ml を注入し、分液したのち、有機層を希水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄した。次いで、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、シクロヘキシルメトキシメチルスルフィド 80.1 g を無色油状物として得た (見かけ収率 100 %、純度 60 %)。

【0033】

次に、上記シクロヘキシルメトキシメチルスルフィド 80.1 g (純度換算 0.30 モル)、1,6-ヘキサンジチオール 22.5 g (0.15 モル)、アセトニトリル 220 ml の混合物に、98 % 硫酸 14.9 g (0.15 モル) を 15 ~ 20 ° で 15 分間かけて滴下し、さらに同温度で 1 時間かきまぜた。この反応液に水 500 ml を加えて希釈し、酢酸エチル 700 ml で抽出した。有機層を希水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで溶媒を留去することにより、1,6-ビス(シクロヘキシルチオメチルチオ)ヘキサン 86.3 g を無色油状物として得た (見かけ収率 142 %、純度 37 %)。

【0034】

次に、上記 1,6-ビス(シクロヘキシルチオメチルチオ)ヘキサン 85.4 g (純度換算 0.08 モル)、タングステン酸ナトリウム 1.0 g、酢酸 1200 ml の混合物に、30 重量% 過酸化水素水 560 g (4.94 モル) を 50 ~ 60 ° で 1.5 時間かけて滴下し、さらに 60 ~ 65 ° で 6 時間かきまぜた。この反応液を室温まで冷却したのち、水 430 ml を加えて析出した結晶をろ取し、水洗、乾燥して粗結晶 60 g を得た。これをクロロホルム、エタノールの順で懸濁精製し、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルメチルスルホニル)ヘキサン 29.0 g を黄色結晶として得た (見かけ収率 70 %、純度 92 %)。

【0035】

このようにして得られた 1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルメチルスルホニル)ヘキサン 26.7 g (0.05 モル)、トシルアジド 19.7 g (0.10 モル)、アセトニトリル 200 ml の懸濁液に水酸化カリウム 6.2 g (0.11 モル) の水溶液を 0 ~ 5 ° で 1 時間かけて滴下し、さらに 5 ~ 15 ° で 3 時間かきまぜた。析出した結晶をろ取し、水洗、乾燥して得た粗結晶 10 g をアセトニトリル/水より再結晶することにより、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン 8.4 g を微黄色結晶として得た (収率 28.7 %、純度 97 %)。

【0036】

この化合物の融点は 109 °、分解点は 122 ° であった。また、この化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR) 及び赤外吸収スペクトルを、それぞれ図 9 及び図 10 に示す。

【0037】

応用例 1

水酸基の水素原子 33 モル% を 1-エトキシエチル基で置換した分散度 (M_w/M_n) 4.0、重量平均分子量 8,000 のポリヒドロキシスチレン 55 重量部、水酸基の水素原子 33 モル% を *tert*-ブトキシカルボニル基で置換した分散度 (M_w/M_n) 4.0、重量平均分子量 8,000 のポリヒドロキシスチレン 45 重量部、実施例 1 で得られた 1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン 3.2 重量部、トリエチルアミン 0.11 重量部、サリチル酸 0.60 重量部及びジメチルアセトアミド 2.3 重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 525 重量部に溶解したのち、孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターをとおしてろ過し、化学増幅型ポジ型レジスト溶液を得た。

【0038】

一方、6インチシリコンウエーハ上に上記ポジ型レジスト溶液をスピンコートし、ホットプレート上90℃で90秒間乾燥することにより、膜厚0.74μmのレジスト層を形成した。

次いで、縮小投影露光装置FPA-3000EX3（キャノン社製）により、KrFエキシマレーザー光（248nm）を選択的に照射したのち、100℃で90秒間加熱（PEB）処理し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間パドル現像した。次いで純水で30秒間リンスし、最後に100℃で60秒間ポストバークし、ポジ型のレジストパターンを得た。

【0039】

このようにして得られた露光部膜厚が0となる最小露光量を感度として評価したところ、8mJ/cm²であり、0.20μmラインアンドスペースパターンが良好な矩形状で形成された。また、0.20μmラインアンドスペースパターンが得られる焦点深度幅は1.0μmであった。

【0040】

応用例2

応用例1において、実施例1で得られた1,3-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパンの代わりに、実施例2で得られた1,4-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ブタンを用いた以外は、応用例1と同様にして、ポジ型のレジストパターンを形成した。その結果、感度は8mJ/cm²であり、0.20μmのラインアンドスペースパターンの形状は矩形状であった。焦点深度幅は1.2μmであった。

【0041】

応用例3

水酸基の水素原子30モル%をテトラヒドロピラニル基で置換した分散度（Mw/Mn）1.2、重量平均分子量8000のポリヒドロキシスチレン30重量部、水酸基の水素原子39モル%を1-エトキシエチル基で置換した分散度（Mw/Mn）1.2、重量平均分子量8000のポリヒドロキシスチレン70重量部、酸発生剤として実施例5で得た1,6-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン5.9重量部、トリブチルアミン0.12重量部、トリイソプロパノールアミン0.12重量部、マロン酸0.053重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート52.5重量部に溶解したのち、孔径0.2μmのメンブレンフィルターをとおしてろ過し、化学増幅型ポジ型レジスト溶液を得た。

【0042】

一方、6インチシリコンウエーハ上に反射防止膜形成用塗布液SWK-EX2（東京応化工業社製）を塗布、乾燥し、その後200℃で90秒間加熱し、膜厚120nmの有機系反射防止膜を設けた。

該反射防止膜の上に上記ポジ型レジスト溶液をスピンコートし、ホットプレート上90℃で90秒間乾燥することにより、膜厚0.63μmのレジスト層を形成した。

次いで、縮小投影露光装置FPA-3000EX3（キャノン社製）により、KrFエキシマレーザー光（248nm）を選択的に照射したのち、110℃で90秒間加熱（PEB）処理し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間パドル現像した。次いで純水で30秒間リンスし、最後に100℃で60秒間ポストバークし、ポジ型のレジストパターンを得た。

【0043】

このようにして0.25μmラインアンドスペースパターンが得られる露光量は61mJ/cm²であり、その際の限界解像度は0.17μmで矩形に近い断面形状であった。また、同じ露光量において、アイソレートパターンを形成したところ、0.17μmのレジストパターンが膜減りが少なく矩形に近い断面形状で得られた。

【0044】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明で用いるビス（ジスルホニルジアゾメチルスルホニル）化合物は、文献未載の化合物であり、これを化学増幅型レジストの酸発生剤として用いることにより、解像性に優れると共に、断面形状の良好なレジストパターンを与える化学増幅型レジストが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得た 1, 3 ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパンのプロトン核磁気共鳴スペクトル図。

【図 2】 実施例 1 で得た 1, 3 ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパンの赤外吸収スペクトル図。

【図 3】 実施例 2 で得た 1, 4 ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ブタンのプロトン核磁気共鳴スペクトル図。

【図 4】 実施例 2 で得た 1, 4 ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ブタンの赤外吸収スペクトル図。

【図 5】 実施例 3 で得た 1, 6 ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサンのプロトン核磁気共鳴スペクトル図。

【図 6】 実施例 3 で得た 1, 6 ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサンの赤外吸収スペクトル図。

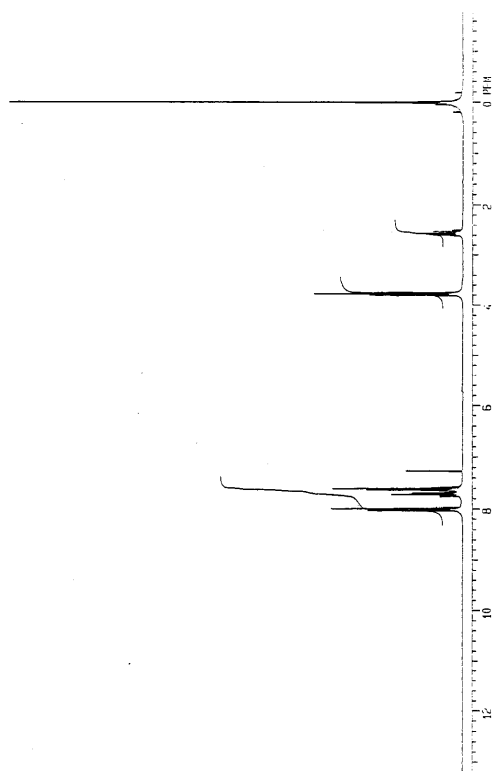
【図 7】 実施例 4 で得た 1, 10 ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカンのプロトン核磁気共鳴スペクトル図。

【図 8】 実施例 4 で得た 1, 10 ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカンの赤外吸収スペクトル図。

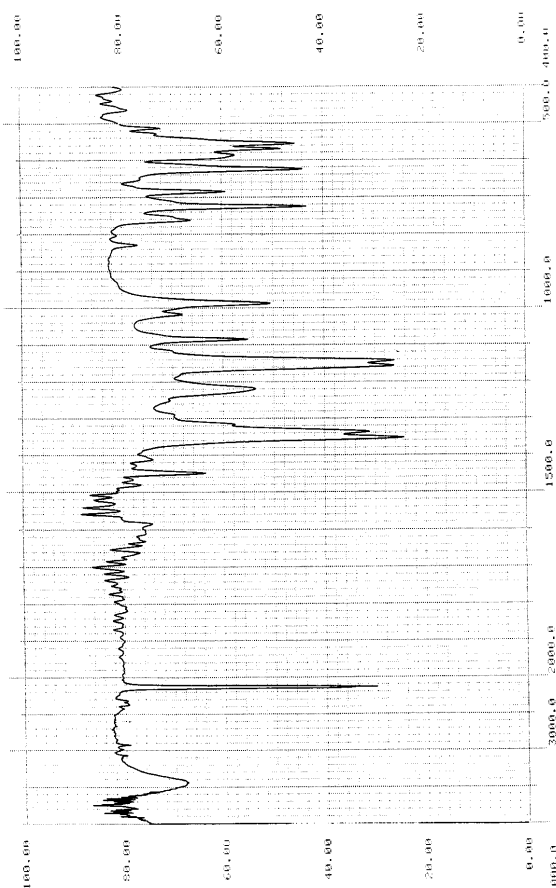
【図 9】 実施例 5 で得た 1, 6 ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサンのプロトン核磁気共鳴スペクトル図。

【図 10】 実施例 5 で得た 1, 6 ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサンの赤外吸収スペクトル図。

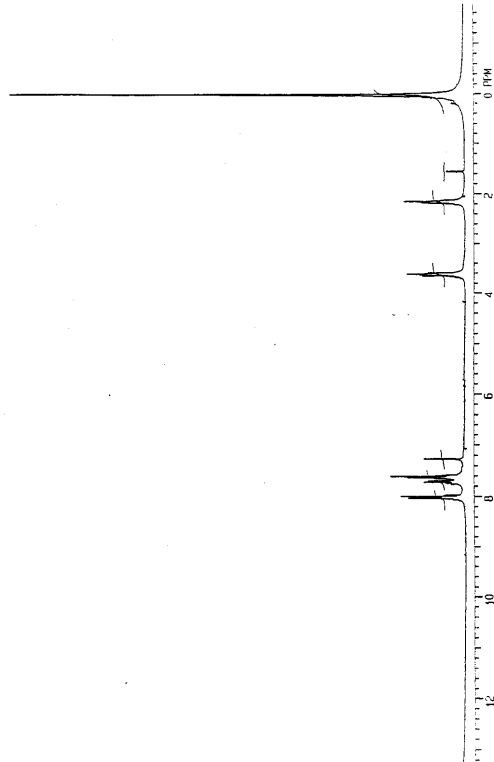
【図 1】



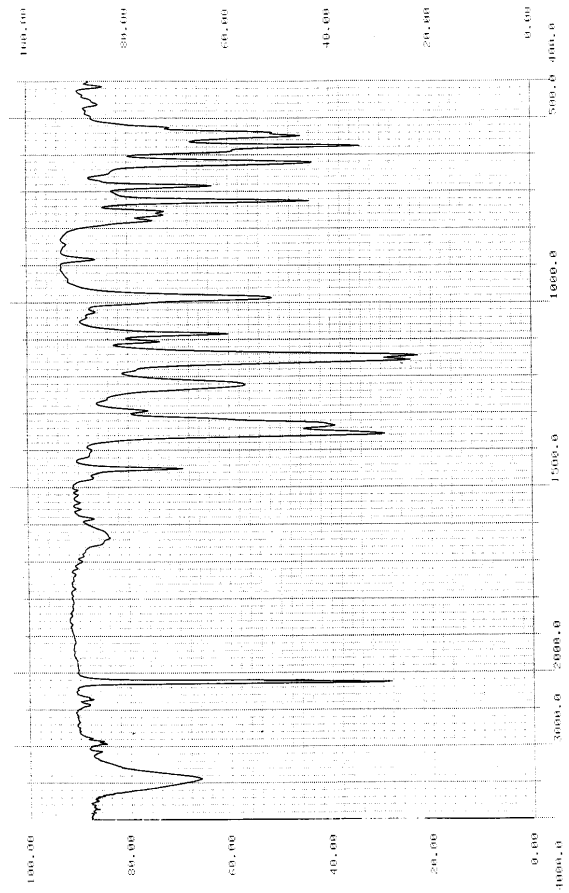
【図 2】



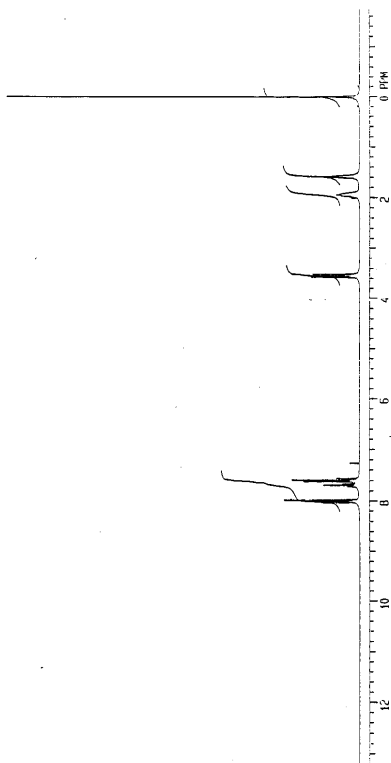
【図 3】



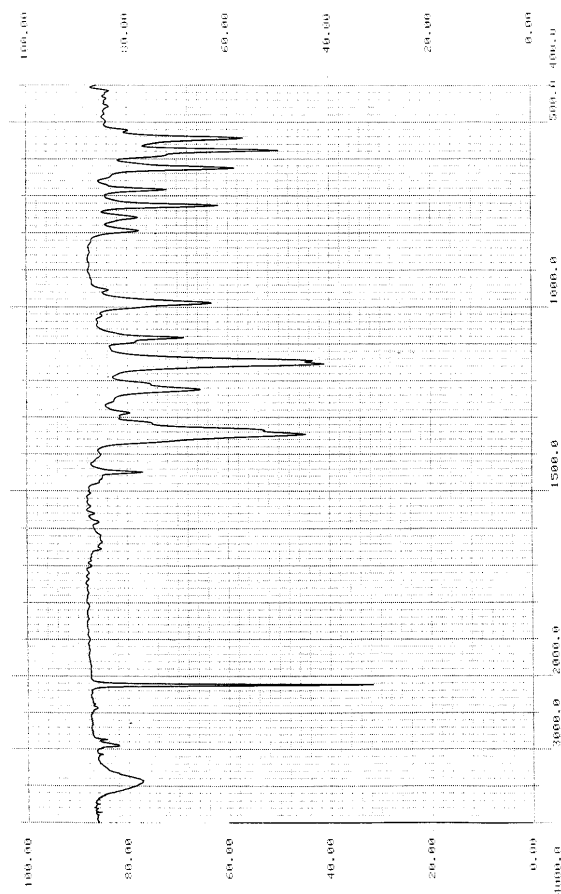
【図 4】



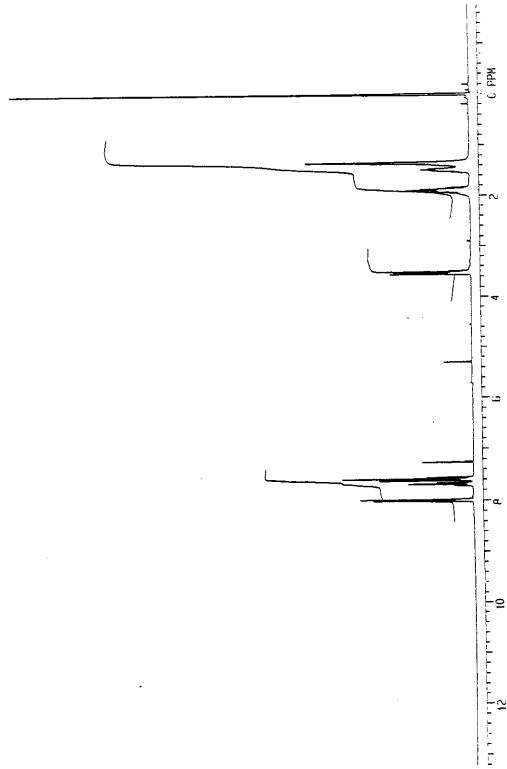
【図 5】



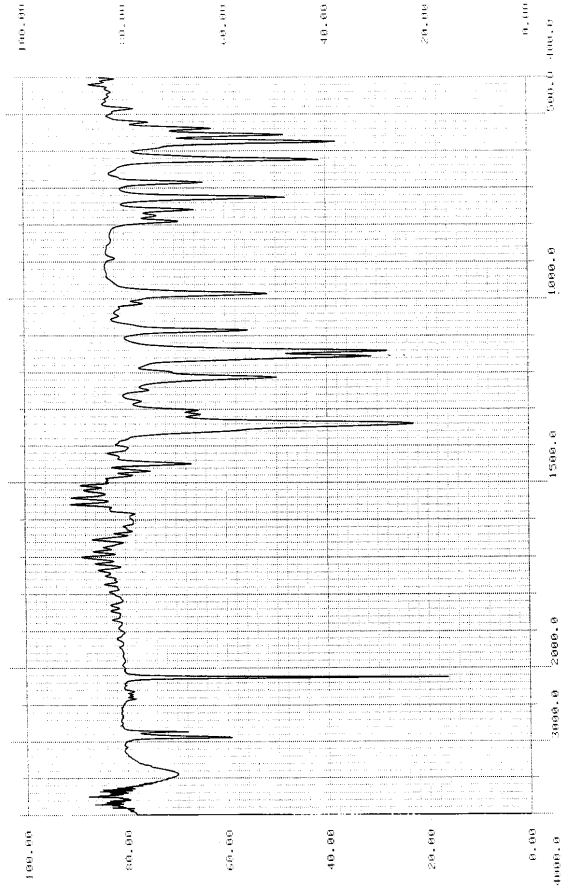
【図 6】



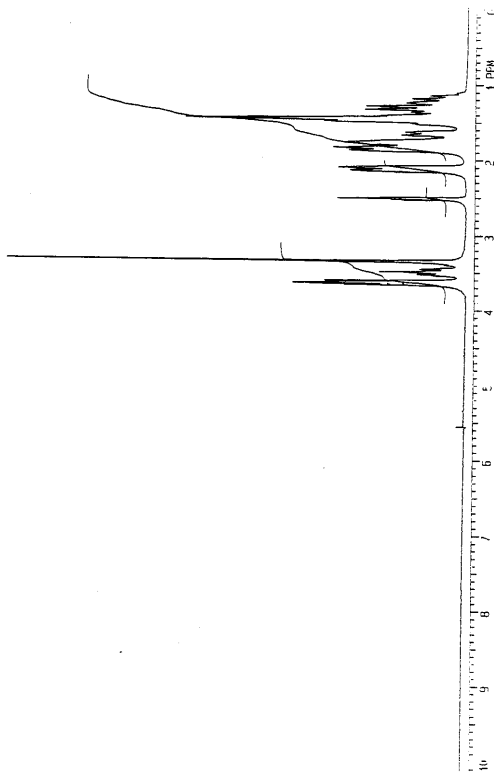
【図 7】



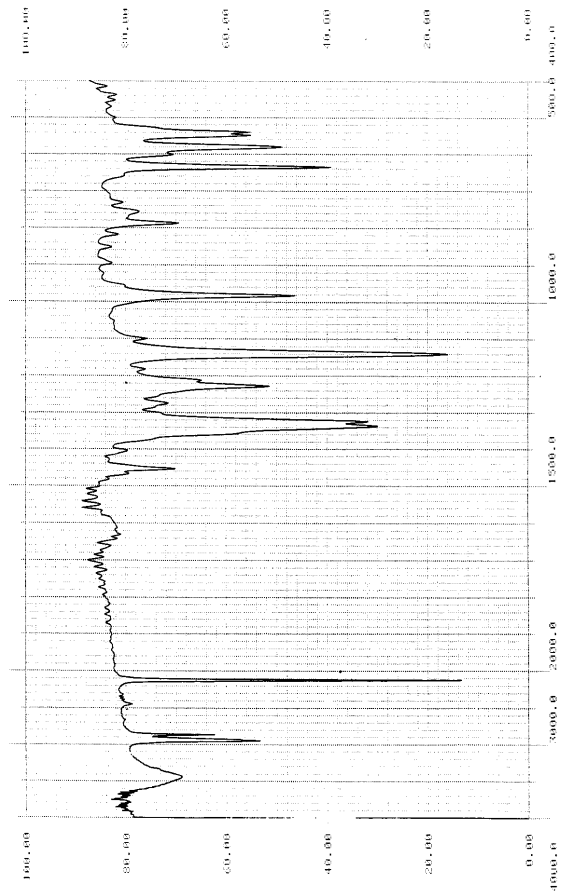
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (72)発明者 大久保 和喜
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 田村 弘毅
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 島巻 利治
大阪府大阪市福島区福島7丁目15-26 ダイソーケミックス株式会社内
- (72)発明者 森 啓
大阪府大阪市福島区福島7丁目15-26 ダイソーケミックス株式会社内

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開平04-210960(JP,A)
特開平10-090883(JP,A)
特開平10-090884(JP,A)
特開平11-035551(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C381/00
C09K 13/00
H01L 21/00
G03F 7/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)