

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3865473号  
(P3865473)

(45) 発行日 平成19年1月10日(2007. 1. 10)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006. 10. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 381/14 (2006. 01)

C O 7 C 381/14

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-198955  
 (22) 出願日 平成9年7月24日(1997. 7. 24)  
 (65) 公開番号 特開平11-35552  
 (43) 公開日 平成11年2月9日(1999. 2. 9)  
 審査請求日 平成15年10月23日(2003. 10. 23)

(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 佐藤 和史  
 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

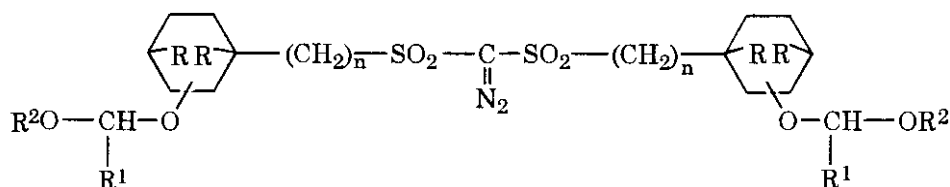
(54) 【発明の名称】 新規なジアゾメタン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式

【化1】



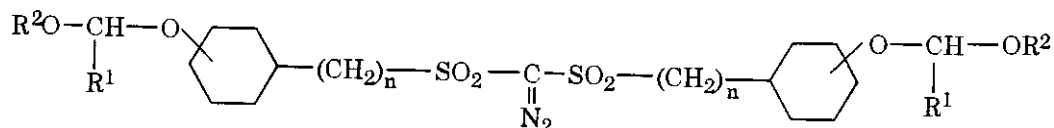
(式中のRはそれぞれ水素原子であるか、又は同一環中の2個のRでジメチルメチレン基を形成する基であり、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ炭素数1～4の低級アルキル基であり、 $n$ は0又は1である)

で表わされるジアゾメタン化合物。

【請求項2】

一般式

## 【化 2】



(式中の  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基であり、 $n$  は 0 又は 1 である)

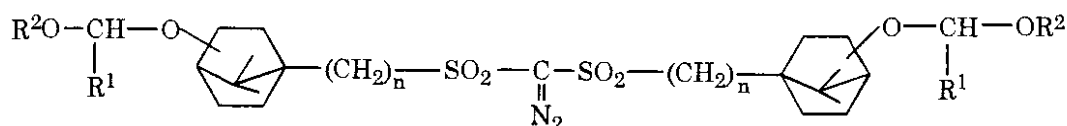
で表わされる請求項 1 記載のジアゾメタン化合物。

10

## 【請求項 3】

一般式

## 【化 3】



(式中の  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基であり、 $n$  は 0 又は 1 である)

20

で表わされる請求項 1 記載のジアゾメタン化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なスルホニル基をもつジアゾメタン化合物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。

30

## 【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。

40

## 【0005】

ところで、このような酸発生剤として、ある種のジアゾメタン化合物が用いられているが(特開平 3 - 103854 号公報、特開平 4 - 210960 号公報、特開平 4 - 217249 号公報)、これらを用いたレジスト組成物は、露光部と未露光部のコントラストに劣るため、残膜率が十分でないという欠点を有している。

## 【0006】

50

## 【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がもつ欠点を克服し、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いた場合、露光部と未露光部のコントラストに優れ、解像性及びパターン形状などが向上したレジストパターンを与えるとともに、高残膜率を示す化学増幅型レジストが得られる新規なジアゾメタン化合物を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0007】

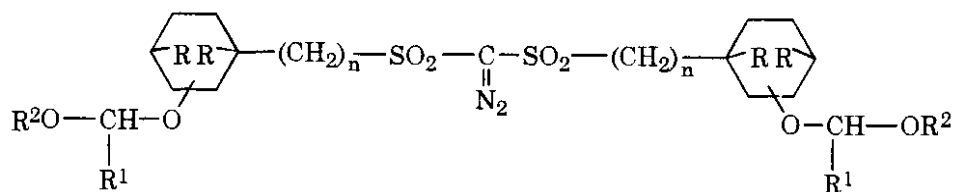
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の優れた機能を有する新規なジアゾメタン化合物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、低級アルコキシアルキルオキシ基を有するシクロヘキサン環又は7,7ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン環を両端にもつ特定構造のビススルホニルジアゾメタンが、文献未載の新規な化合物であって、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【0008】

すなわち、本発明は、一般式

## 【化4】



(I)

(式中のRはそれぞれ水素原子であるか、又は同一環中の2個のRでジメチルメチレン基を形成する基であり、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ炭素数1~4の低級アルキル基であり、 $n$ は0又は1である)

で表わされるジアゾメタン化合物を提供するものである。

## 【0009】

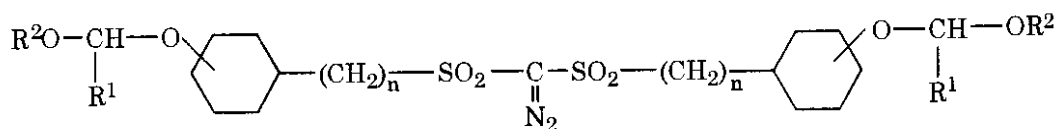
## 【発明の実施の形態】

本発明の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 $R^2$ はそれぞれ炭素数1~4の低級アルキル基であり、このようなものとしては、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、イソブチル基、*sec*ブチル基、*tert*ブチル基などが挙げられる。この $R^1$ 及び $R^2$ は、たがいに同一であってもよいし、異なってもよい。また、 $R^2OCH(R^1)O-$ としては、酸発生剤としての性能及び合成の容易さなどの点から1-エトキシエチルオキシ基が好適である。

## 【0010】

また、前記一般式(I)は、Rがそれぞれ水素原子である場合には、一般式

## 【化5】



(I-a)

(式中の $R^1$ 、 $R^2$ 及び $n$ は前記と同じ意味をもつ)

で表わすことができ、一方、Rが同一環中の2個のRでジメチルメチレン基を形成する場合には、一般式

10

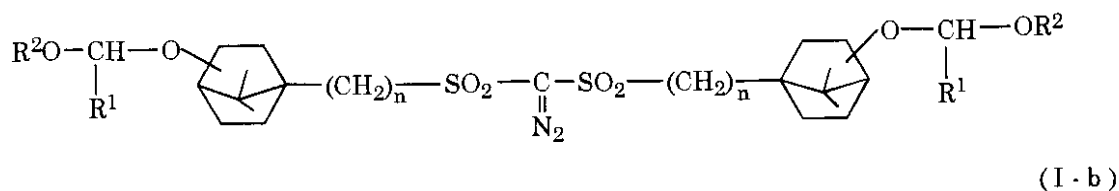
20

30

40

50

## 【化 6】



(式中の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $n$  は前記と同じ意味をもつ)  
で表わすことができる。

10

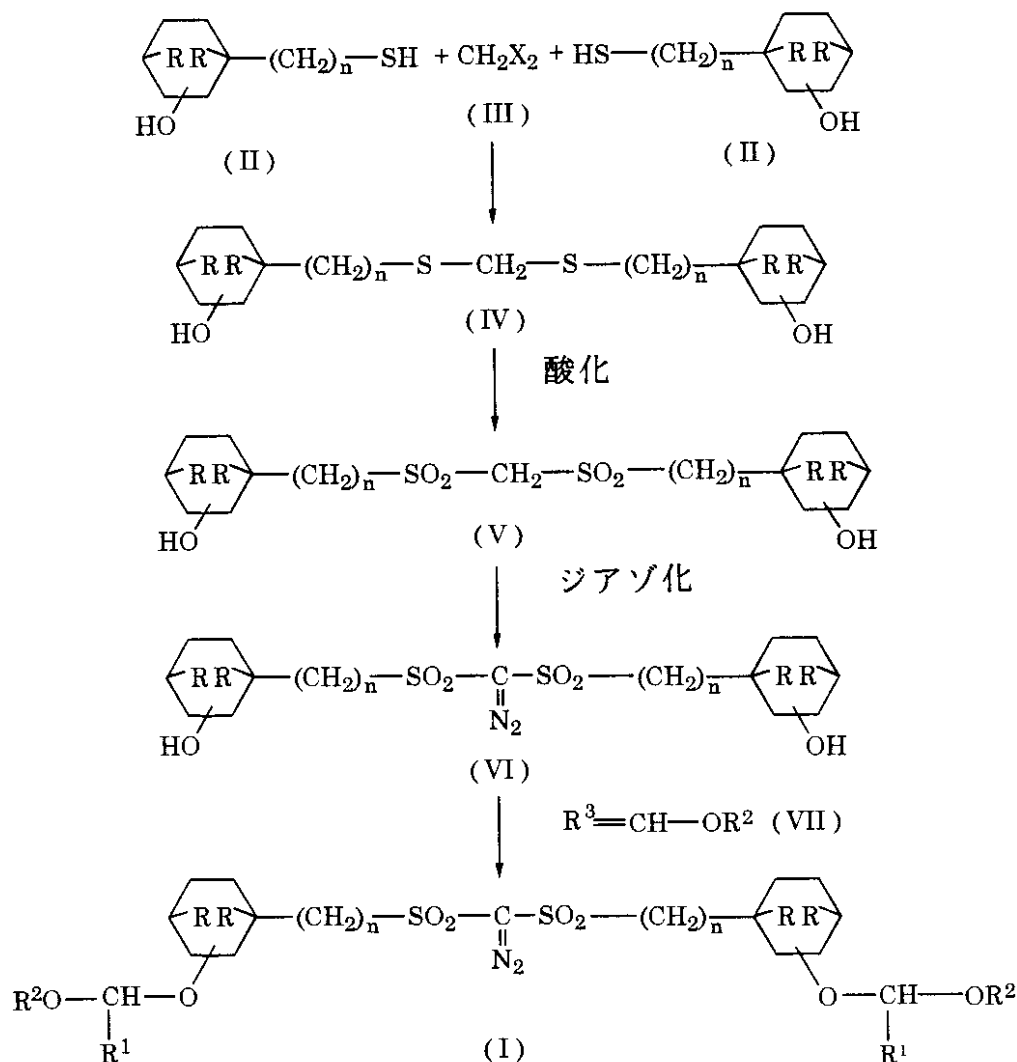
## 【0011】

この一般式 (I) で表わされるジアゾメタン化合物は、化学増幅型レジストの酸発生剤として好適であり、このものを酸発生剤として用いた場合、露光部と未露光部のコントラストに優れ、その結果、解像性、パターン形状、残膜率 (ポジ型の場合は未露光部、ネガ型の場合は露光部) などの向上をもたらすとともに、十分な感度を示す化学増幅型レジストが得られる。

## 【0012】

前記一般式 (I) で表わされるジアゾメタン化合物は、例えば反応式  
【化 7】

20



30

40

(式中の  $\text{R}^3$  は  $\text{R}^1$  の水素原子を 1 個除いた基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $n$  は前記と同じ意味

50

をもつ)

に従い製造することができる。

#### 【0013】

すなわち、まず、チオール化合物(II)とメチレンハライド(III)とを、メタノールやエタノールなどのアルコール類、トルエンなどの芳香族炭化水素などの溶媒中において、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下に反応させて、一般式(IV)で表わされる化合物を得たのち、これを過酸化水素などの酸化剤により酸化して、ビススルホニルメタン体(V)を得る。次いで、このビススルホニルメタン体(V)を、メタノールやエタノールなどのアルコール類、トルエンなどの芳香族炭化水素などの溶媒中において、トシルアジドなどのジアゾ化剤によりジアゾ化して、ビススルホニルジアゾメタン体(VI)を得る。最後に、このビススルホニルジアゾメタン体(VI)を、ジオキサンのようなエーテル類などの溶媒中において、一般式(VII)で表わされるアルコキシアルケンに反応させたのち、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)で表わされるジアゾメタン化合物が得られる。

10

#### 【0014】

この反応において用いるメチレンハライド(III)の例としては、メチレンクロリド、メチレンブロミド、メチレンヨードを挙げることができる。また、この反応で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。

#### 【0015】

一般式(IV)で表わされる化合物を過酸化水素により酸化して、対応するビススルホニルメタン体(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のが有利である。また、ビススルホニルメタン体(V)をトシルアジドでジアゾ化して対応するビススルホニルジアゾメタン体(VI)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。さらに、ビススルホニルジアゾメタン体(VI)の水酸基に、一般式(VII)で表わされるアルコキシアルケンに付加させる反応においては、p-トルエンスルホン酸ピリジニウムなどの触媒を用いるのが好ましい。

20

#### 【0016】

次に、化学増幅型レジストは、前記一般式(I)で表わされるジアゾメタン化合物を酸発生剤として被膜形成成分と混合することにより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。

30

#### 【0017】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により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。

なお、ポジ型レジストの諸物性は、次のようにして求めた。

#### 【0018】

##### (1) 感度

試料をスピンナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90、90秒間乾燥して膜厚0.7μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて1mJ/cm<sup>2</sup>ずつドーズ量を加え露光したのち、110で90秒間加熱し、次いで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秒間現像処理し、さらに30秒間水洗後、乾燥した。この際、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定した。

40

#### 【0019】

##### (2) 解像性

上記(1)と同様な操作を行い、0.25μmのマスキパターンを再現する露光量における限界解像度で示した。

##### (3) レジストパターン形状

50

上記(1)と同様な操作を行い、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ の矩形のレジストパターンが得られた場合を、レジストパターントップがやや細いパターンとなったり、波打ったレジストパターンとなった場合を×として評価した。

#### 【0020】

##### (4) 引き置き経時安定性

上記(1)において、露光までの操作を行ったのち、60分間放置したあと、同様に110で90秒間加熱し、次いで現像処理を行い、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察した。 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のラインアンドスペースが1:1に形成されたものを5、ライン幅(レジストパターン幅)が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ より広くなり、スペース幅が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ より狭くなったものを3、解像しないものを1とし、その中間のものをそれぞれ4及び2として評価した。

10

##### (5) 残膜率

上記(1)と同様の操作を行い、未露光部の残膜率を現像前膜厚に対する現像後膜厚の割合として求めた。

#### 【0021】

##### 実施例1

ビス[2 (1 エトキシエチルオキシ)シクロヘキシルスルホニル]ジアゾメタンの製造

エタノール50gに2 ヒドロキシシクロヘキサントール50g(0.38モル)を溶解し、これに15重量%水酸化カリウムエタノール溶液140g(0.37モル)を加えたのち、メチレンブロミド33g(0.19モル)を室温にて30分間かけて滴下した。この反応混合物をさらに室温で1.5時間かき混ぜたのち、析出した臭化カリウムをろ去し、次いで、タングステン酸ナトリウム0.6g(0.002モル)を加え、さらに35重量%過酸化水素水95g(0.98モル)を50で1時間かけて滴下した。この反応混合物をさらに50で20時間かき混ぜたのち、水300gを加え、酢酸エチル300gで抽出後、溶媒を留去し、ビス(2 ヒドロキシシクロヘキシルスルホニル)メタン36.6gを黄色油状物として得た。

20

#### 【0022】

次に、このビス(2 ヒドロキシシクロヘキシルスルホニル)メタン25g(0.075モル)とトシルアジド15g(0.075モル)をエタノール80gに溶かし、これに10重量%水酸化カリウム水溶液85g(0.15モル)を室温で30分間かけて滴下した。この反応混合物に水125gを加えたのち、室温で1時間かき混ぜ、次いで析出した結晶をろ取し、ビス(2 ヒドロキシシクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン8.1gを得た。

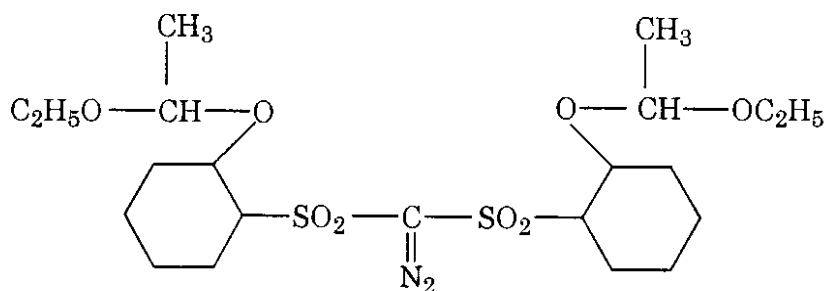
30

#### 【0023】

最後に、このビス(2 ヒドロキシシクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5g(0.014モル)とエチルビニルエーテル3g(0.042モル)をジオキサン50gに溶解し、p トルエンスルホン酸ピリジニウム0.1gを加え、室温にて20時間かき混ぜた。次いで、酢酸エチル30gで抽出後、溶媒を留去し、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離することにより、目的物であるビス[2 (1 エトキシエチル

40

#### 【化8】



10

が 2.0 g 得られた。

#### 【0024】

このものについて、赤外吸収スペクトルを測定した結果、 $2120\text{ cm}^{-1}$  にピークが認められた ( $\text{CN}_2$ )。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H-NMR}$ ) を測定した結果 [溶媒:  $\text{CDCl}_3$ ]、 $1.1 \sim 2.4\text{ ppm}$  (28 H, シクロヘキサン環メチレン、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ )、 $3.4 \sim 4.0\text{ ppm}$  (8 H, シクロヘキサン環メチレン、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ )、 $4.8 \sim 4.9\text{ ppm}$  (2 H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ) にピークが認められた。

赤外吸収スペクトル及びプロトン核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H-NMR}$ ) を、それぞれ図 1 及び図 2 に示す。

20

#### 【0025】

##### 応用例 1

##### ポジ型レジスト組成物の調製

水酸基の 39 モル% が *tert*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換された重量平均分子量 10,000 のポリヒドロキシシチレンと水酸基の 39 モル% がエトキシエトキシ基で置換された重量平均分子量 10,000 のポリヒドロキシシチレンとの重量比 3:7 の混合物 100 重量部、酸発生剤として実施例 1 で得たビス [2 (1-エトキシエチルオキシ)シクロヘキシルスルホニル]ジアゾメタン 7 重量部、トリエチルアミン 0.3 重量部及びサリチル酸 0.2 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 490 重量部に溶解したのち、このものを孔径  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジストを調製した。

30

このポジ型レジストについて、諸特性を評価した結果、感度は  $15\text{ mJ/cm}^2$ 、解像性は  $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 、レジストパターン形状は、引き置き経時安定性は 4、残膜率は 98% であった。

#### 【0026】

##### 実施例 2

ビス [2 (1-エトキシエチルオキシ) 7,7-ジメチルビシクロ [2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル]ジアゾメタンの製造

エタノール 300 g に水酸化カリウム 30 g (0.53 モル) を溶解し、これにメルカプトイソボルネオール 60 g (0.32 モル) を加えたのち、メチレンブロミド 28 g (0.16 モル) を室温にて 30 分間かけて滴下した。この反応混合物をさらに 50℃ で 3 時間かき混ぜたのち、析出した臭化カリウムをろ去し、次いで、希塩酸で中和後、メチレンクロリド 500 g で抽出、溶媒を留去して、ビス [2-ヒドロキシ 7,7-ジメチルビシクロ [2.2.1]ヘプタニルメチルチオ]メタン 67 g を黄色油状物として得た。

40

#### 【0027】

次に、このビス [2-ヒドロキシ 7,7-ジメチルビシクロ [2.2.1]ヘプタニルメチルチオ]メタン 67 g (0.17 モル) をエタノール 300 g に溶解し、タングステン酸ナトリウム 0.6 g を加えたのち、これに、35 重量% 過酸化水素水 200 g (2.06 モル) を 45℃ にて 30 分間かけて滴下した。この反応混合物をさらに 50℃ で 20 時間かき混ぜたのち、水 1000 g を加え、析出したビス [2-ヒドロキシ 7,7-

50

ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル)メタン51gを白色結晶として得た。

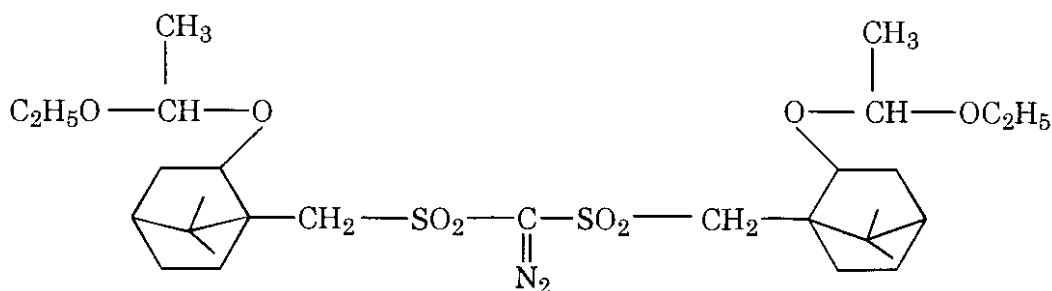
【0028】

次に、このビス[2-ヒドロキシ-7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル)メタン20g(0.045モル)とトシルアジド10g(0.051モル)をエタノール80gに溶解し、これに10重量%水酸化カリウム水溶液300g(0.53モル)を室温で30分間かけて滴下した。この反応混合物をさらに室温で2時間かき混ぜたのち、析出した結晶をろ取し、ビス[2-ヒドロキシ-7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル)ジアゾメタン6.5gを得た。

【0029】

最後に、このビス[2-ヒドロキシ-7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル)ジアゾメタン5g(0.011モル)とエチルビニルエーテル3g(0.042モル)をジオキサン50gに溶かし、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム0.1gを加え、室温にて20時間かき混ぜた。次いで、これに飽和炭酸カリウム水溶液50gを加え、析出した結晶をろ取し、得られた最終生成物をアセトニトリルから繰り返し再結晶することにより、目的物であるビス[2-[1-エトキシエチルオキシ]-7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル)ジアゾメタン

【化9】



が1.7g得られた。

このものの赤外吸収スペクトル及びプロトン核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H}$ -NMR)を、それぞれ図3及び図4に示す。

【0030】

## 応用例2

### ポジ型レジスト組成物の調製

応用例1において、酸発生剤を実施例2で得たビス[2-[1-エトキシエチルオキシ]-7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタニルメチルスルホニル)ジアゾメタン7重量部に変えた以外は、応用例1と同様にしてポジ型レジストを調製した。

このポジ型レジスト組成物について、諸特性を評価した結果、感度は $18\text{ mJ/cm}^2$ 、解像性は $0.21\text{ }\mu\text{m}$ 、レジストパターン形状は、引き置き経時安定性は4、残膜率は98%であった。

【0031】

### 【発明の効果】

本発明のジアゾメタン化合物は、文献未載の新規な化合物であって、化学増幅型レジストの酸発生剤として有用である。また、これを酸発生剤として用いた化学増幅型レジストは、露光部と未露光部のコントラストに優れ、その結果、解像性、パターン形状、残膜率の向上をもたらすとともに、十分な感度を示すという効果を奏する。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたジアゾメタン化合物の赤外吸収スペクトル図。

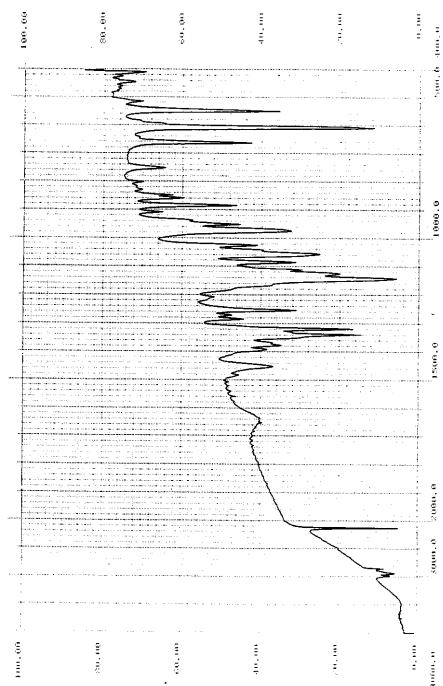
【図2】 実施例1で得られたジアゾメタン化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトル図。

【図3】 実施例2で得られたジアゾメタン化合物の赤外吸収スペクトル図。

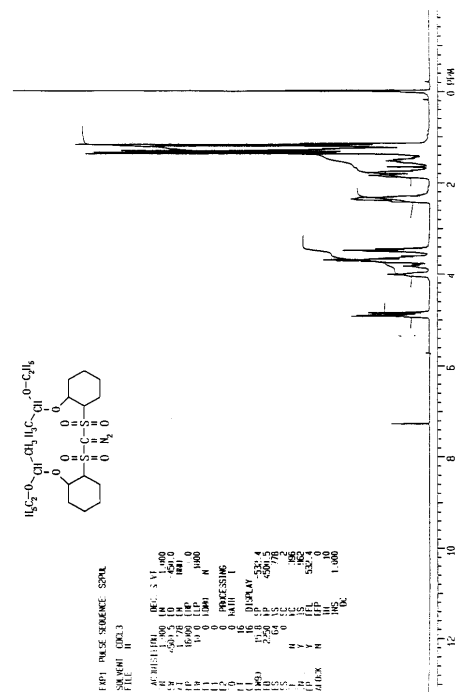
【図4】 実施例2で得られたジアゾメタン化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトル図。



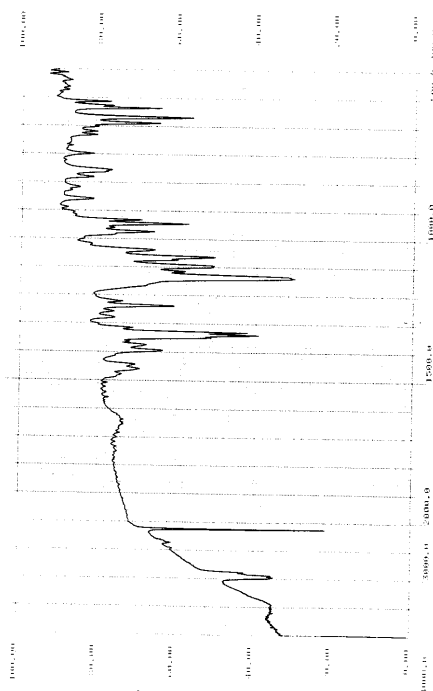
【図 1】



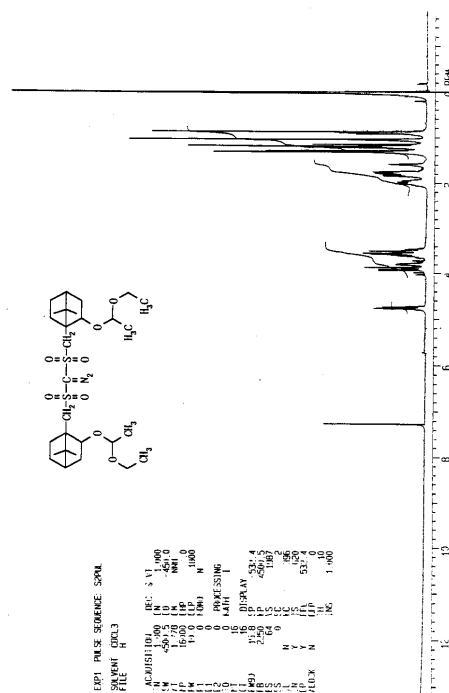
【図 2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 新田 和行  
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 庫本 伸哉  
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 早川 訓男  
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 欧州特許出願公開第00780732(E P, A1)  
特開平08-015864(J P, A)  
特開平08-262721(J P, A)  
特開平02-106751(J P, A)  
特開平02-118655(J P, A)  
特開平11-038604(J P, A)  
特開平10-090884(J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)  
C07C381/00  
G03F 7/00  
CA(STN)  
REGISTRY(STN)