

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-26395

(P2010-26395A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503B	4J100
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C08F 220/26 (2006.01)	C08F 220/26	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 66 頁)

(21) 出願番号	特願2008-190031 (P2008-190031)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成20年7月23日 (2008.7.23)		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
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	清水 宏明
			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】 レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

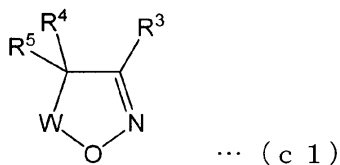
(57) 【要約】

【課題】プロセスウィンドウの向上したレジスト組成物および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)、および露光により塩基を発生する塩基発生剤成分(C)を含有し、前記塩基発生剤成分(C)が、下記一般式(c1)〔式中、Wはカルボニル基またはヒドロキシメチレン基であり、R³は置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁴およびR⁵は共に1つの2価の基を形成していてもよい。〕で表される化合物(C1)を含有する

10

〔化1〕



【選択図】 なし

20

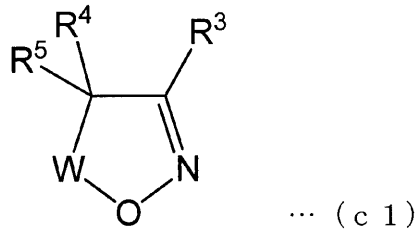
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）、および露光により塩基を発生する塩基発生剤成分（C）を含有し、

前記塩基発生剤成分（C）が、下記一般式（c 1）で表される化合物（C 1）を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化 1】



10

[式中、Wはカルボニル基またはヒドロキシメチレン基であり、R³は置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁴およびR⁵は共に1つの2価の基を形成していてもよい。]

20

【請求項 2】

前記基材成分（A）が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分である請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

前記基材成分（A）が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（A 1）を含有し、該樹脂成分（A 1）が、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 1）を有する請求項 2 に記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

前記樹脂成分（A 1）が、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 2）を有する請求項 3 に記載のレジスト組成物。

30

【請求項 5】

前記樹脂成分（A 1）が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 3）を有する請求項 3 または 4 に記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

支持体上に、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、レジスト組成物および該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分

50

が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、EUV（極紫外線）やX線などについても検討が行われている。

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。

このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。

例えばポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（ベース樹脂）と、酸発生剤成分とを含有するものが一般的に用いられている。かかる、レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、露光部において、酸発生剤から酸が発生し、該酸の作用により樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

【0003】

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるレジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている（たとえば特許文献1参照）。ここで、「（メタ）アクリル酸」とは、α位に水素原子が結合したアクリル酸と、α位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリル酸エステル」とは、α位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、α位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリレート」とは、α位に水素原子が結合したアクリレートと、α位にメチル基が結合したメタクリレートの一方あるいは両方を意味する。

化学増幅型レジスト組成物において使用される酸発生剤としては、これまで多種多様のものが提案されており、たとえばヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。現在、酸発生剤としては、カチオン部にトリフェニルスルホニウム等のオニウムイオンを有するオニウム塩系酸発生剤が用いられている。オニウム塩系酸発生剤のアニオン部としては、アルキルスルホン酸イオンやそのアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたフッ素化アルキルスルホン酸イオンが一般的である（たとえば特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】特開2005-37888号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、レジストパターンの微細化はますます進み、従来のレジスト組成物には、レジストパターン形成において、種々のリソグラフィー特性の更なる向上が要望されている。特に、リソグラフィー工程におけるプロセスウィンドウの向上の観点から、露光余裕度（Exposure Latitude（EL））および焦点深度幅（Depth of Focus（DOF））の向上が重要となっている。ELとは、露光量を変化させて露光した際に、ターゲット寸法に対するずれが所定の範囲内となる寸法でレジストパターンを形成できる露光量の範囲のことである。DOFとは、同一の露光量において、焦点を上下にずらして露光した際に、ターゲッ

10

20

30

40

50

ト寸法に対するずれが所定の範囲内となる寸法でレジストパターンを形成できる焦点深度の範囲のことである。E Lを縦軸、D O Fを横軸として作成されるグラフの曲線下面積が広いほど、プロセスウィンドウが広くなり、プロセス余裕度が向上する。つまり、プロセスウィンドウを広くするには、E LおよびD O Fの両方の特性の向上が求められるが、これらの特性は、一方を向上させると他方が悪化する傾向があり、これらをともに向上させることは難しい。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、プロセスウィンドウの向上したレジスト組成物および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

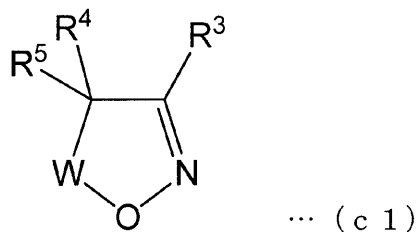
上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）、および露光により塩基を発生する塩基発生剤成分（C）を含有し、

前記塩基発生剤成分（C）が、下記一般式（c 1）で表される化合物（C 1）を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【0006】

【化1】



〔式中、Wはカルボニル基またはヒドロキシメチレン基であり、R³は置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁴およびR⁵は共に1つの2価の基を形成していてもよい。〕

【0007】

本発明の第二の態様は、支持体上に、前記第一の態様のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

【0008】

本明細書および本特許請求の範囲において、「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

また、「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「低級アルキル基」は、炭素数1～5のアルキル基である。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「構成単位」とは、高分子化合物（重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、プロセスウィンドウの向上したレジスト組成物および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

《レジスト組成物》

本発明の第一の態様のレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）（以下、（A）成分という。）、および露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下、（B）成分という。）を含有する。

かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、（B）成分から酸が発生し、該酸が（A）成分のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させる。その結果、当該レジスト膜の露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部はアルカリ現像液に対する溶解性が変化しないため、アルカリ現像により、ポジ型の場合は露光部が、ネガ型の場合は未露光部が溶解除去され、レジストパターンが形成される。

本発明のレジスト組成物は、ネガ型レジスト組成物であってもよく、ポジ型レジスト組成物であってもよい。

【0011】

<（A）成分>

（A）成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている有機化合物を1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

ここで、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

前記分子量が500以上の有機化合物は、分子量が500以上2000未満の低分子量の有機化合物（以下、低分子化合物という。）と、分子量が2000以上の高分子量の樹脂（高分子化合物）とに大別される。前記低分子化合物としては、通常、非重合体が用いられる。樹脂（重合体、共重合体）の場合は、「分子量」としてGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。以下、単に「樹脂」という場合は、分子量が2000以上の樹脂を示すものとする。

（A）成分としては、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する樹脂を用いることができ、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する低分子材料を用いることもできる。

【0012】

本発明のレジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合、（A）成分としては、アルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに、架橋剤が配合される。

かかるネガ型レジスト組成物は、露光により（B）成分から酸が発生すると、当該酸が作用して基材成分と架橋剤との間で架橋が起こり、アルカリ現像液に対して難溶性へ変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ネガ型レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

ネガ型レジスト組成物において、基材成分としては、通常、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂という。）が用いられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、 α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸、または α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が、膨潤の少ない良好なレジストパターンを形成でき、好ましい。なお、 α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸は、カルボキシ基が結合する α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この α 位の炭素原子にヒドロキシアルキル基（好ましくは炭素数1～5のヒドロキシアルキル基）が結合している α -ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方または両方を示す。

架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤を用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、1～50質量部であることが好ましい。

【0013】

本発明のレジスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合、(A)成分としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（以下、(A'）成分という。）が用いられる。

該(A'）成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は、アルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

【0014】

本発明のレジスト組成物において、(A)成分は、(A'）成分であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であることが好ましい。

該(A'）成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（以下、(A1)成分ということがある。）であってもよく、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物（以下、(A2)成分ということがある。）であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0015】

[(A1)成分]

(A1)成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている樹脂成分（ベース樹脂）を1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

本発明において、(A1)成分としては、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有するものが好ましい。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、 α 位の炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合しているものも含む概念とする。置換基としては、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

アクリル酸エステルにおいて、 α 位の置換基としての低級アルキル基として、具体的には、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、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、ハロゲン化低級アルキル基として、具体的には、上記「 α 位の置換基としての低級アルキル基」の水素原子の一部または全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

本発明において、アクリル酸エステルの α 位に結合しているのは、水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であることが好ましく、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

【0016】

(A1)成分は、特に、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される

構成単位 (a 1) を有することが好ましい。

また、(A 1) 成分は、構成単位 (a 1) に加えて、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を有することが好ましい。

また、(A 1) 成分は、構成単位 (a 1) に加えて、または構成単位 (a 1) および (a 2) に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有することが好ましい。

【0017】

・構成単位 (a 1) :

構成単位 (a 1) は、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位 (a 1) における酸解離性溶解抑制基は、解離前は (A 1) 成分全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの (A 1) 成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものであり、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ) アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第 3 級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。なお、「(メタ) アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

ここで、「第 3 級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基 ($-C(O)-O-$) の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第 3 級炭素原子が結合している構造を示す。この第 3 級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第 3 級炭素原子との間で結合が切断される。

前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第 3 級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

【0018】

第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数 4～8 の第 3 級アルキル基が好ましく、具体的には *tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘプチル基等が挙げられる。

【0019】

「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位 (a 1) における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1～5 の低級アルキル基、炭素数 1～5 の低級アルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1～5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 ($=O$)、等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。「脂肪族環式基」は、多環式基であることが好ましい。

脂肪族環式基としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以

10

20

30

40

50

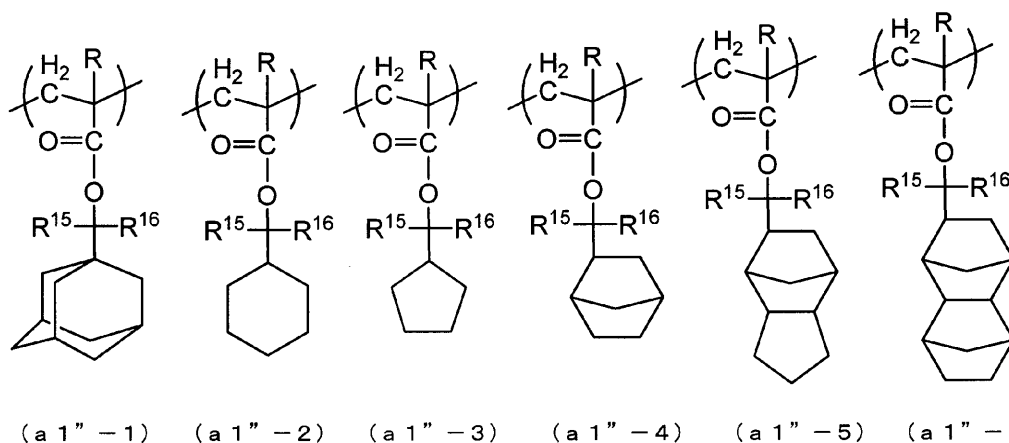
上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1''-1)~(a1''-6)で示す構成単位において、カルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

10

【0020】

【化2】



20

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し；R¹⁵、R¹⁶はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1~5である）を示す。]

30

【0021】

一般式(a1''-1)~(a1''-6)において、Rの低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルのα位に結合してよい低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

【0022】

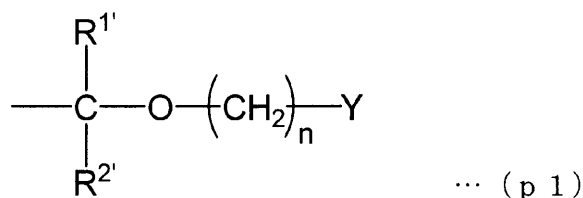
「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

40

【0023】

【化3】



50

[式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し、 n は0～3の整数を表し、 Y は低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0024】

上記式中、 n は、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

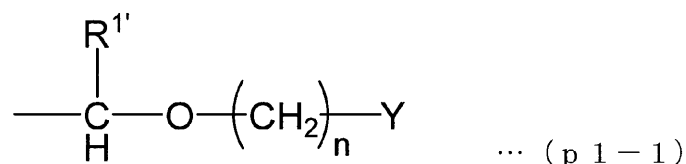
$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基(p1)が、下記一般式(p1-1)で表される基であることが好ましい。

10

【0025】

【化4】



[式中、 $R^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同様である。]

【0026】

20

Y の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

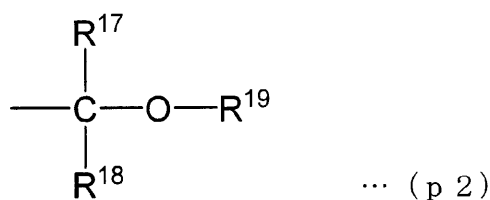
Y の脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

【0027】

また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式(p2)で示される基も挙げられる。

【0028】

【化5】



30

[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、 R^{17} および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} の末端と R^{19} の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

40

【0029】

R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

R^{19} が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ

50

素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～5のアルキレン基）であって R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

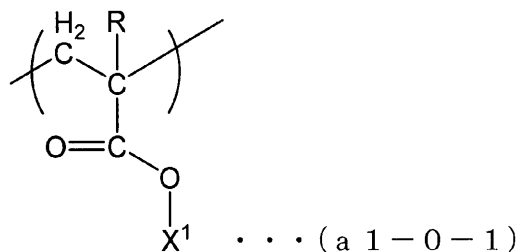
この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0030】

構成単位（a1）としては、下記一般式（a1-0-1）で表される構成単位および下記一般式（a1-0-2）で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

【0031】

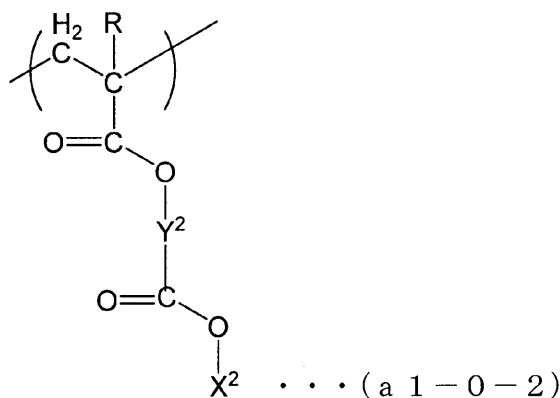
【化6】



[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； X^1 は酸解離性溶解抑制基を示す。]

【0032】

【化7】



[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； X^2 は酸解離性溶解抑制基を示し； Y^2 は2価の連結基を示す。]

【0033】

一般式（a1-0-1）において、Rの低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルのα位に結合していてもよい低級アルキル基またはハロゲン

X¹は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定されることはなく、例えば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

X^2 は、式 (a 1 - 0 - 1) 中の X^1 と同様である。

Y²の2価の連結基としては、アルキレン基、2価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む2価の連結基が挙げられる。

10

Y² は、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が2個以上除かれた基であることが特に好ましい。

20

Y²が-NH-の場合における置換基（アルキル基、アシル基等）の炭素数としては1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～5であることが特に好ましい。

30

Aにおける脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

40

50

H_2CH_3) CH_2 一等のアルキルエチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1～5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 ($=\text{O}$) 等が挙げられる。

【0037】

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 3～20 であることが好ましく、3～12 であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数 3～6 のモノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式基としては、炭素数 7～12 のポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1～5 の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1～5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 ($=\text{O}$) 等が挙げられる。

【0038】

A としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数 2～5 の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、エチレン基が最も好ましい。

【0039】

B における炭化水素基としては、前記 A で挙げたものと同様の 2 価の炭化水素基が挙げられる。

B としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基またはアルキルメチレン基が特に好ましい。

アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 1～3 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【0040】

構成単位 (a1) として、より具体的には、下記一般式 (a1-1)～(a1-4) で表される構成単位が挙げられる。

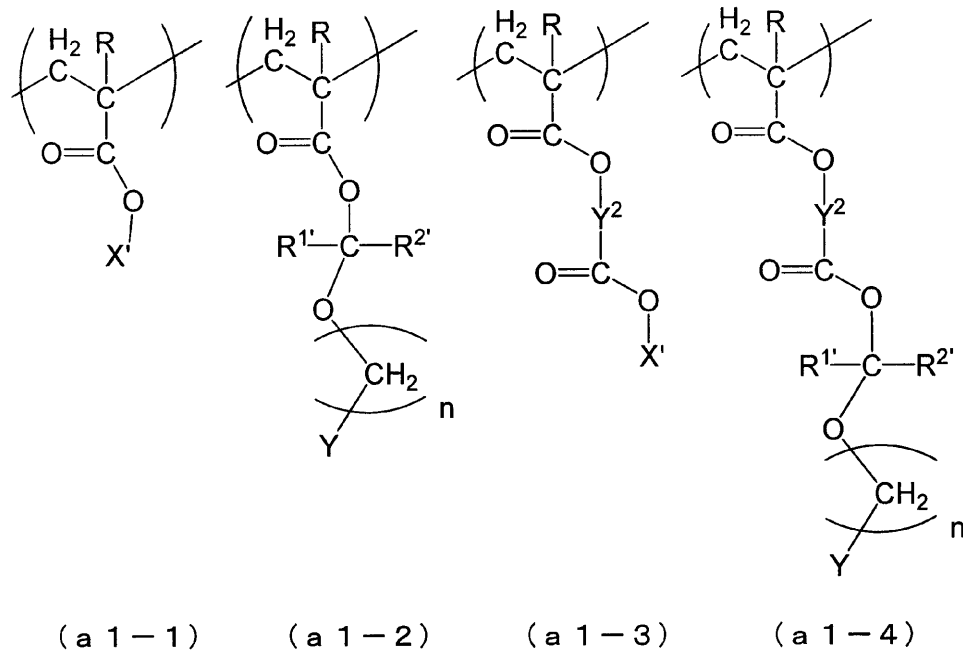
【0041】

10

20

30

【化 8】



10

20

[式中、X' は第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Y は炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し；n は 0 ～ 3 の整数を表し；Y² はアルキレン基、2 価の脂肪族環式基又は「A-O-B」（ただし、A、B は前記と同じである。）を表し；R は前記と同じであり、R^{1'}、R^{2'} はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基を表す。]

【0042】

前記式中、X' は、前記 X¹ において例示した第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

R^{1'}、R^{2'}、n、Y としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性溶解抑制基」の説明において挙げた一般式 (p 1) における R^{1'}、R^{2'}、n、Y と同様のものが挙げられる。

Y² としては、上述の一般式 (a 1 - 0 - 2) における Y² と同様のものが挙げられる。

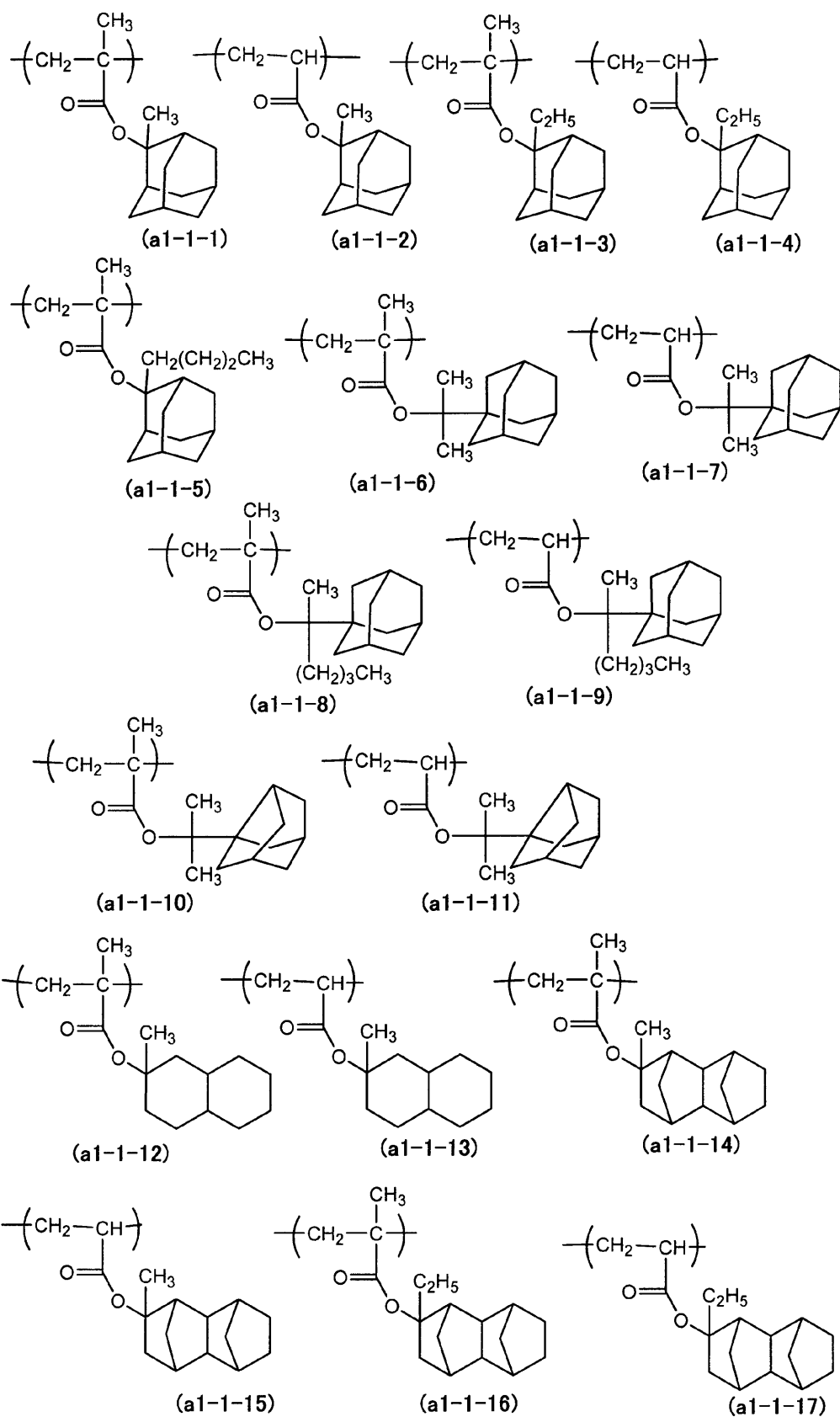
【0043】

以下に、上記一般式 (a 1 - 1) ～ (a 1 - 4) で表される構成単位的具体例を示す。

【0044】

30

【化 9】



10

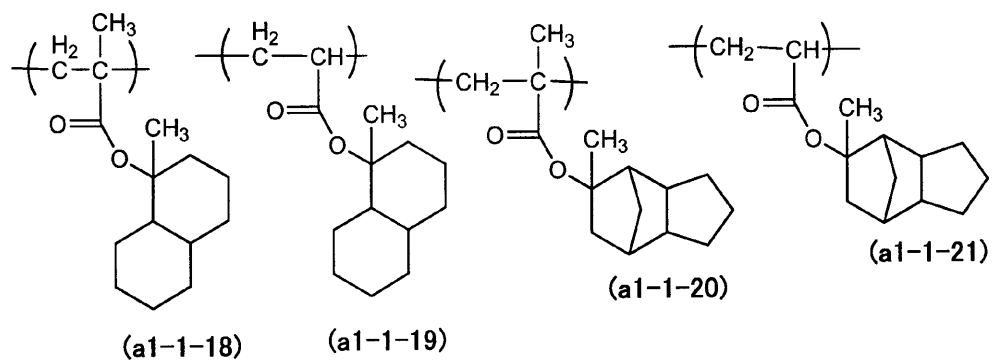
20

30

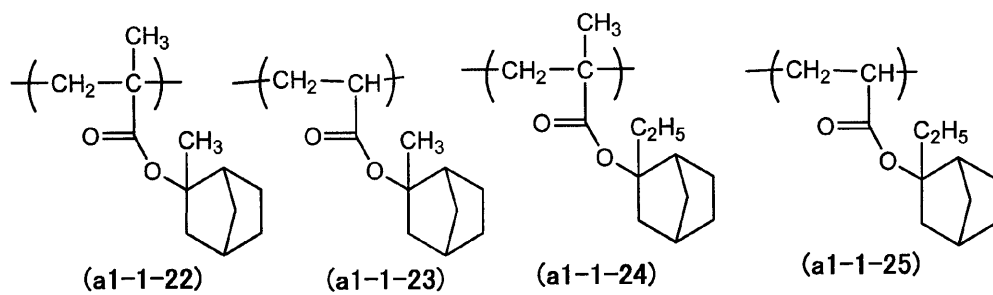
40

【 0 0 4 5 】

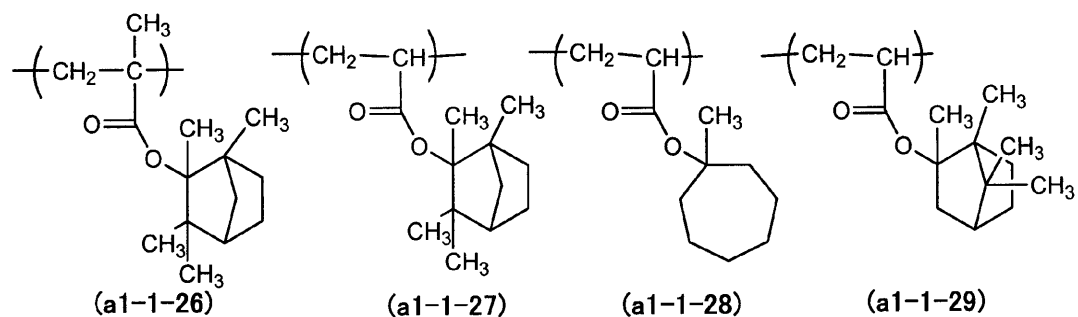
【化 10】



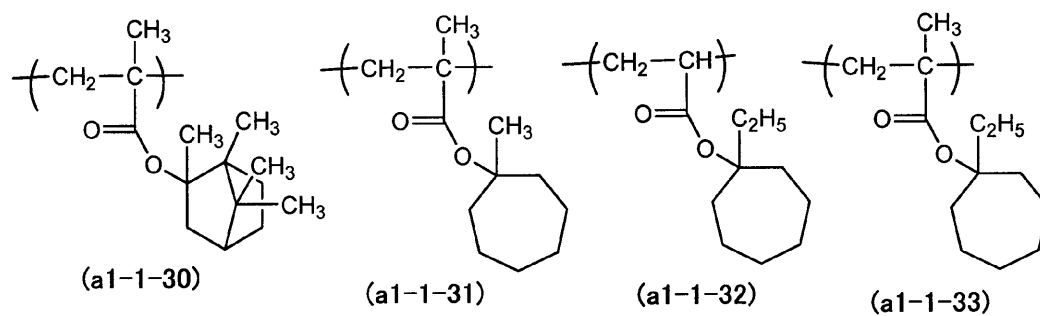
10



20

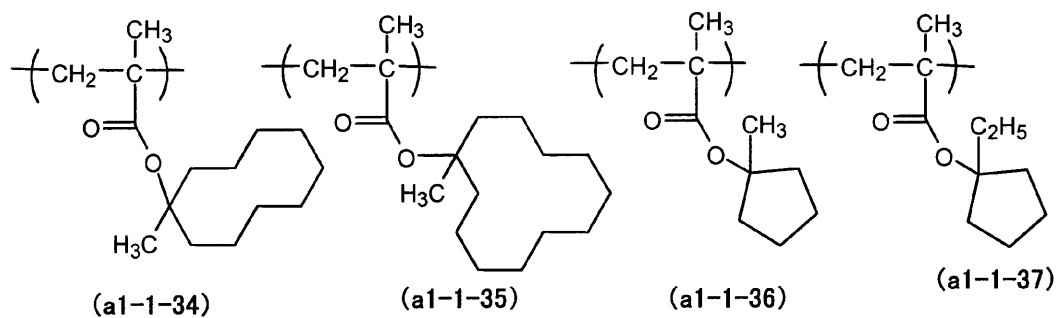


30

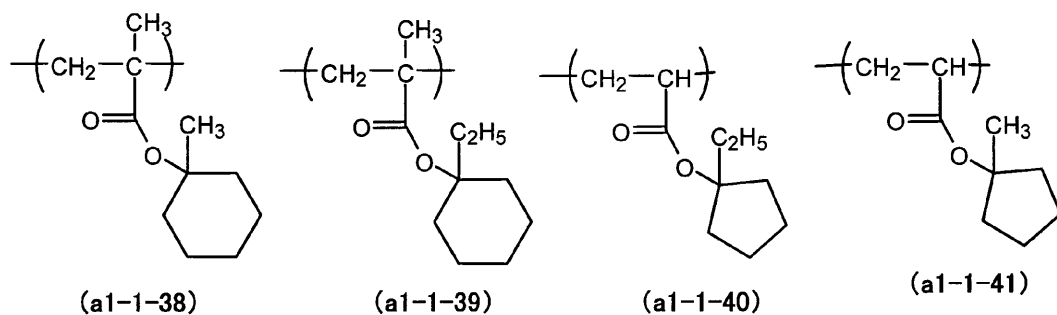


【 0 0 4 6 】

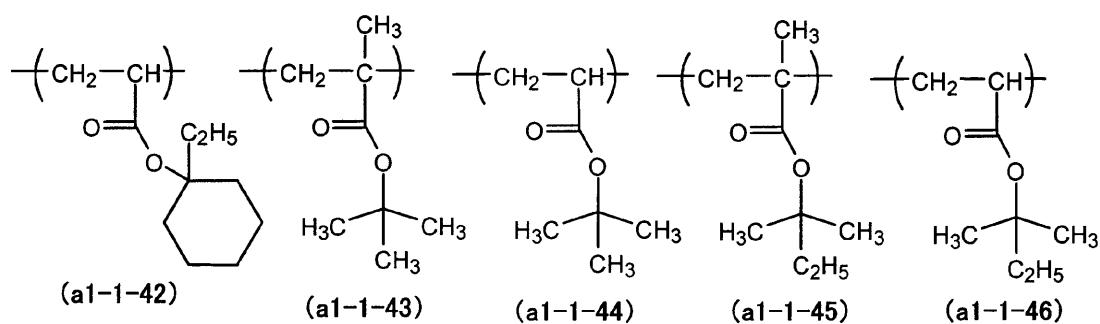
【化 1 1】



10



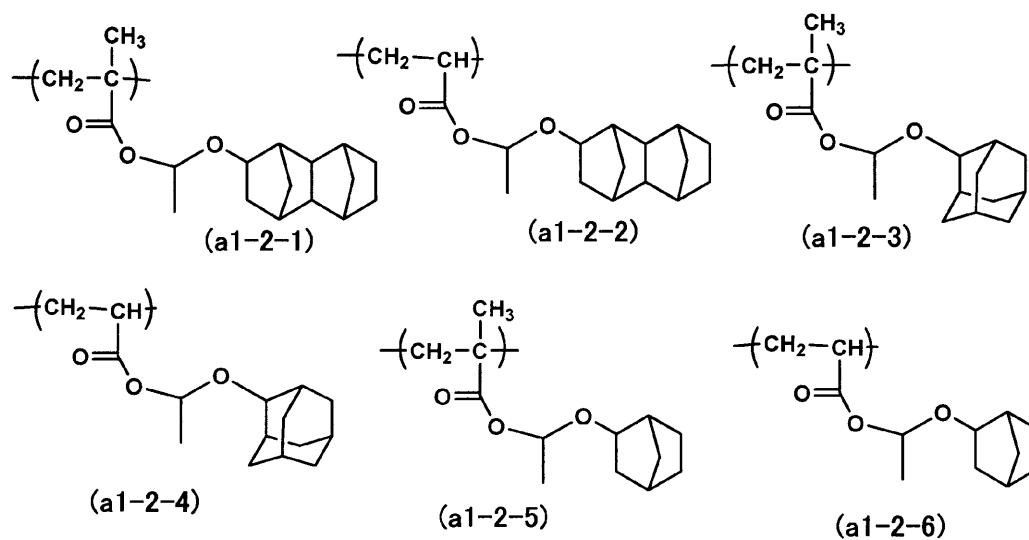
20



【 0 0 4 7】

【化 1 2】

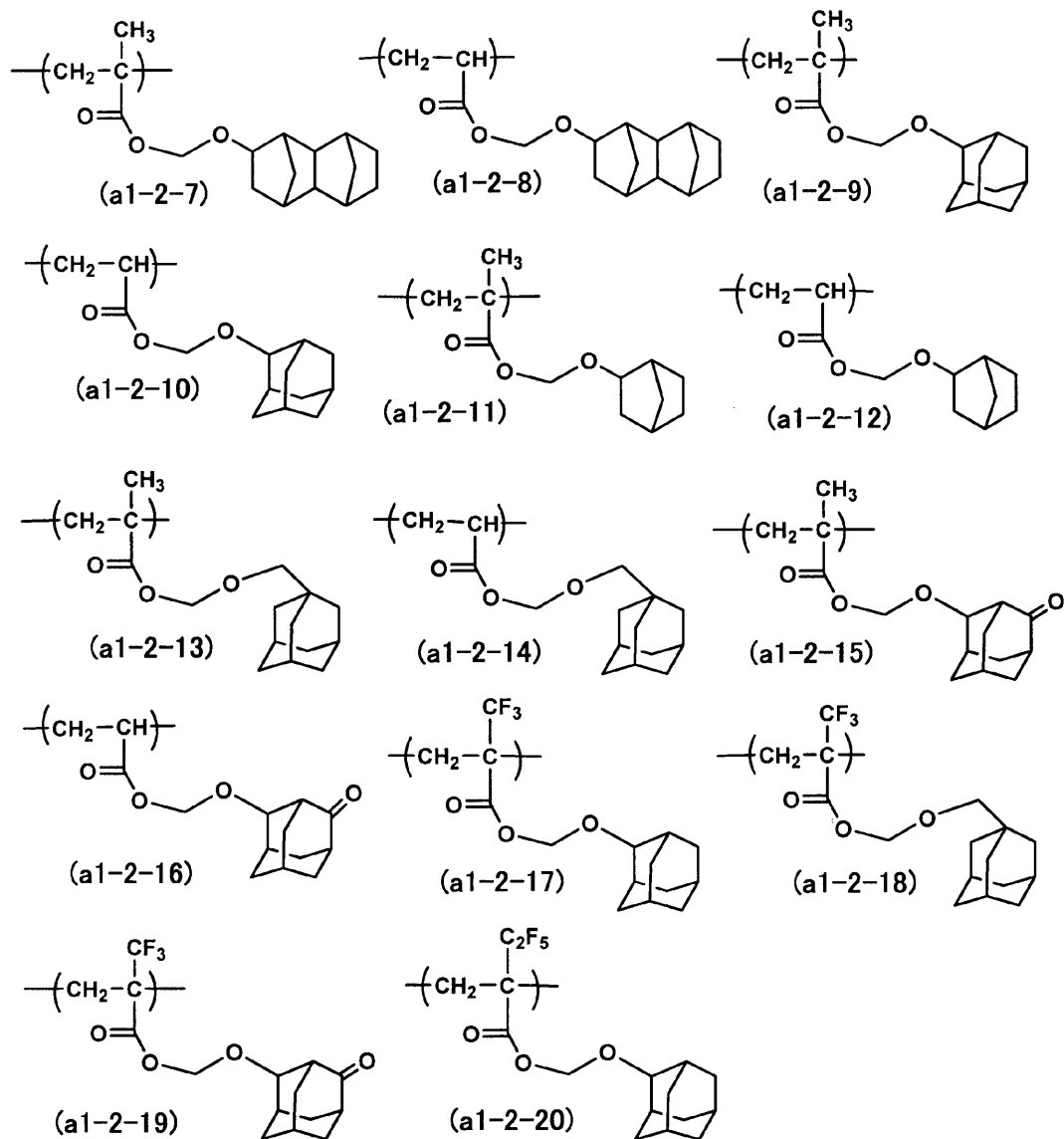
30



40

【 0 0 4 8】

【化 1 3】



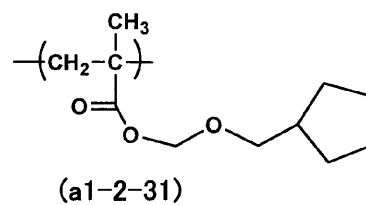
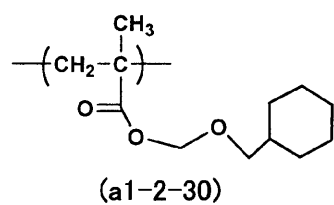
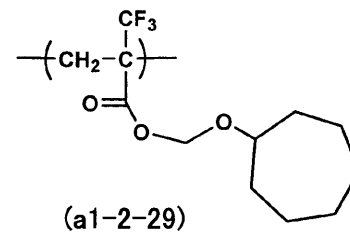
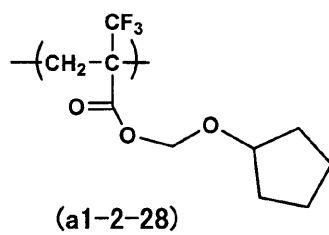
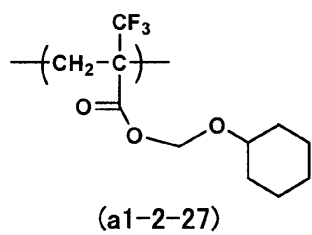
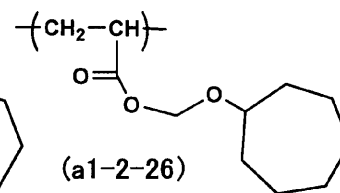
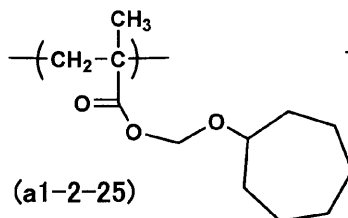
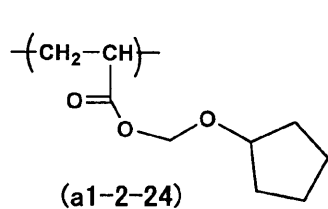
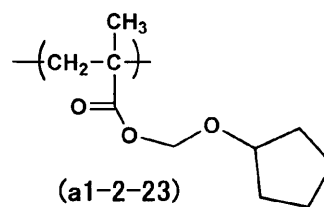
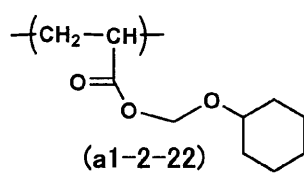
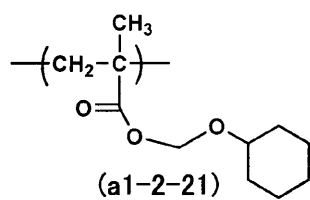
10

20

30

【 0 0 4 9 】

【化 1 4】

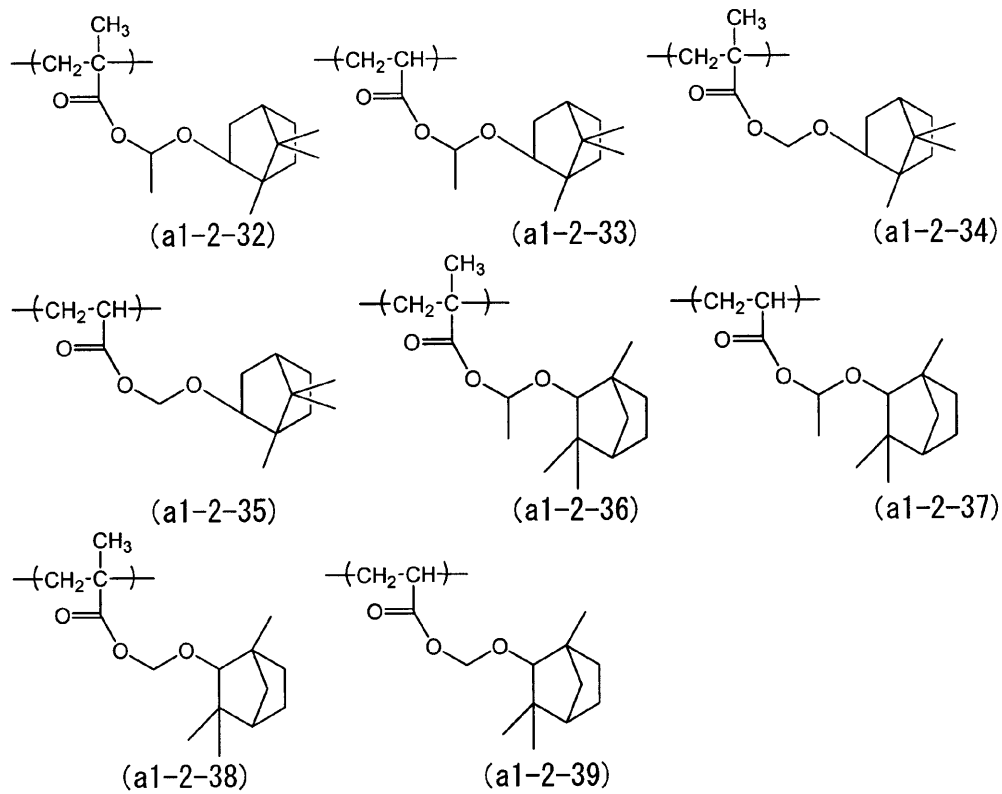


10

20

【 0 0 5 0 】

【化 1 5】

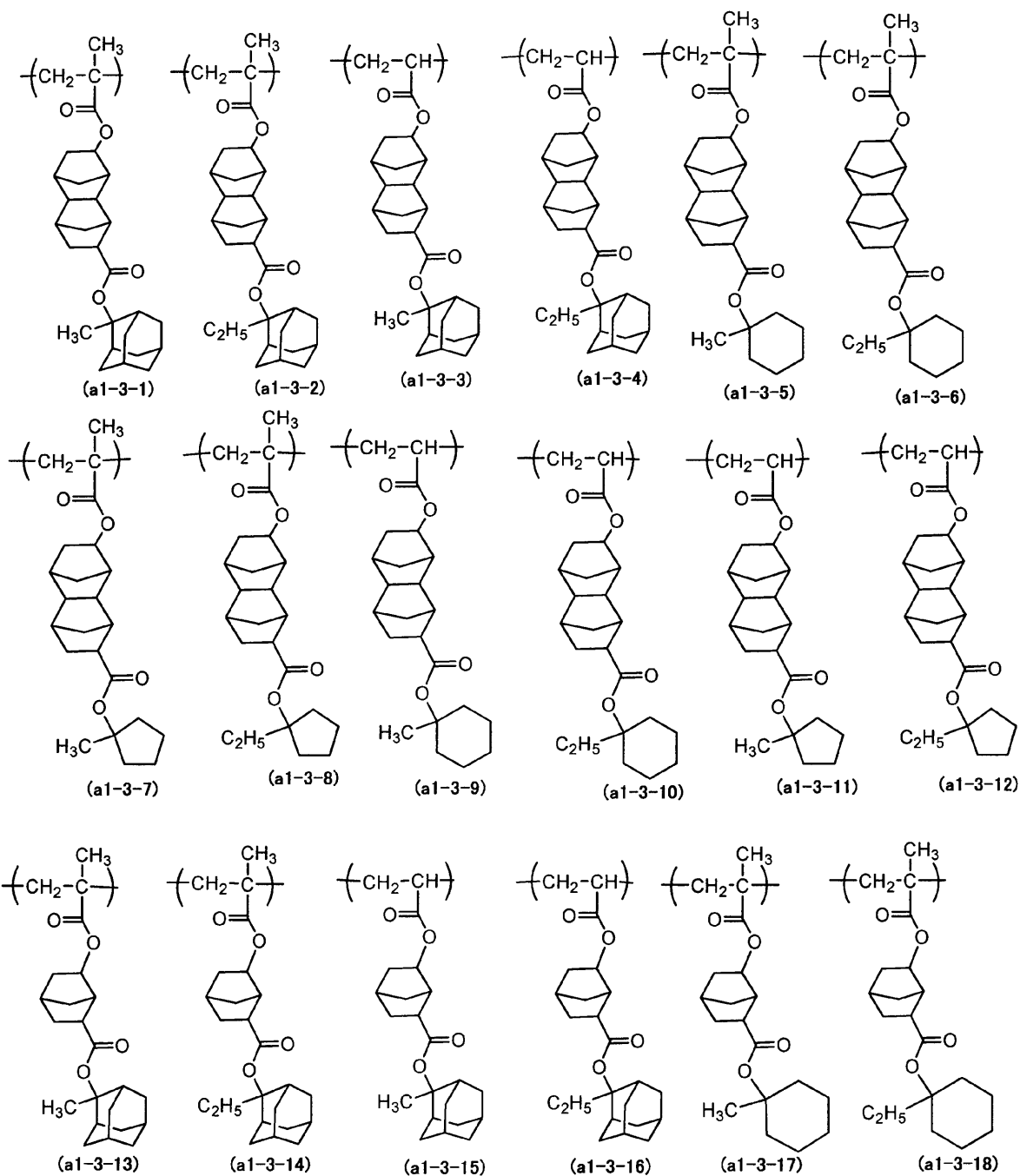


10

20

【 0 0 5 1】

【化 1 6】



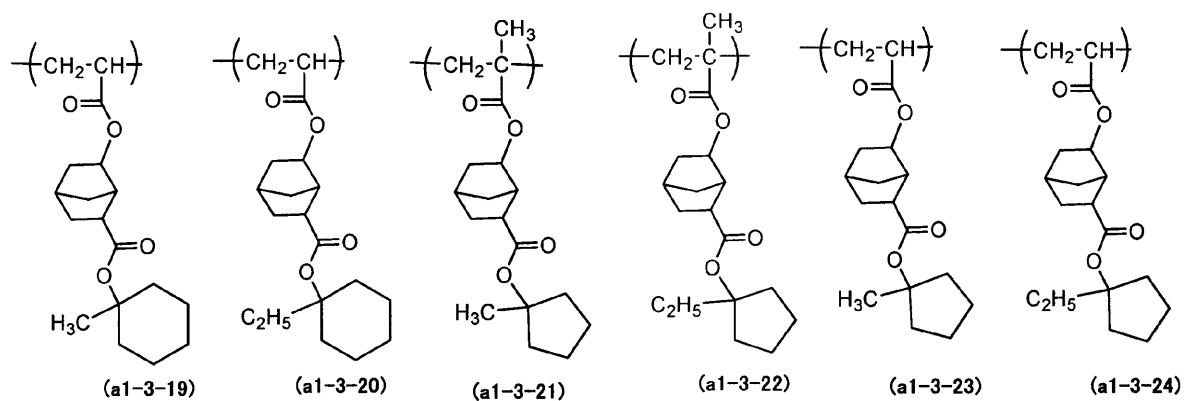
10

20

30

【 0 0 5 2 】

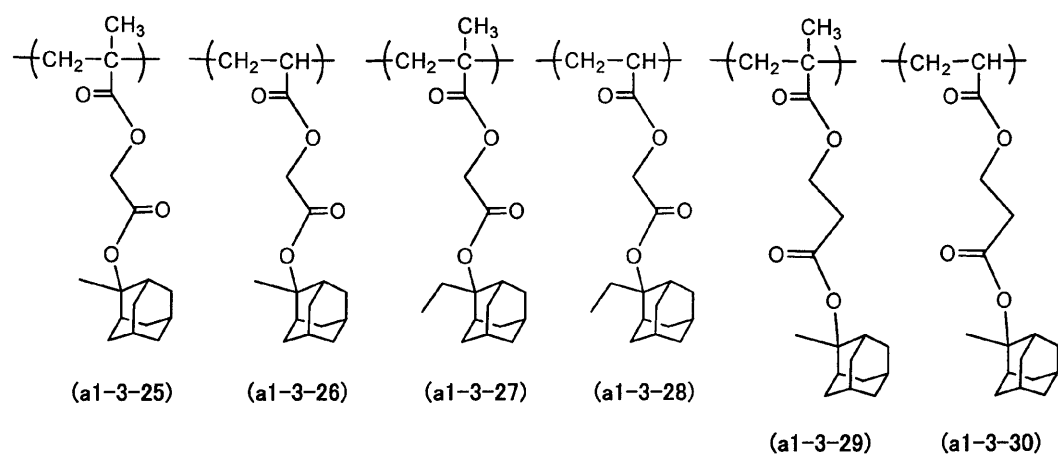
【化 1 7】



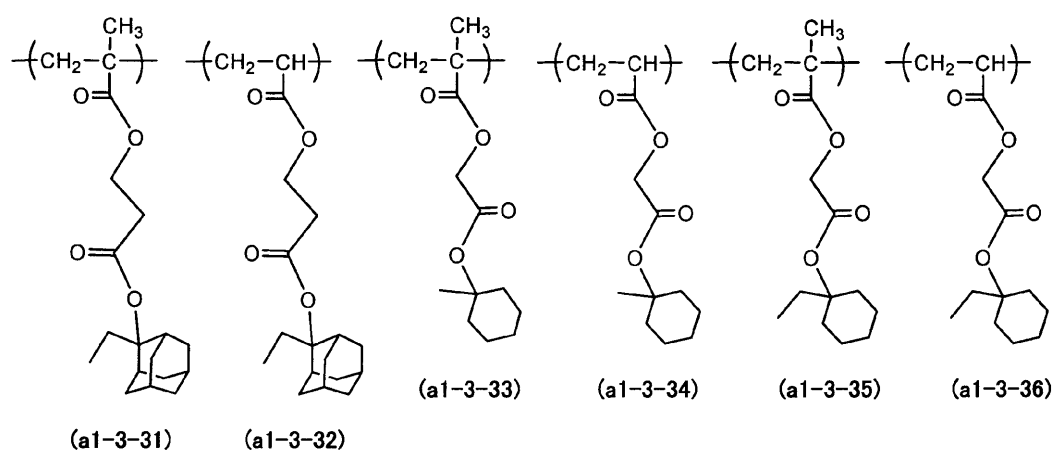
10

【 0 0 5 3】

【化 1 8】



20

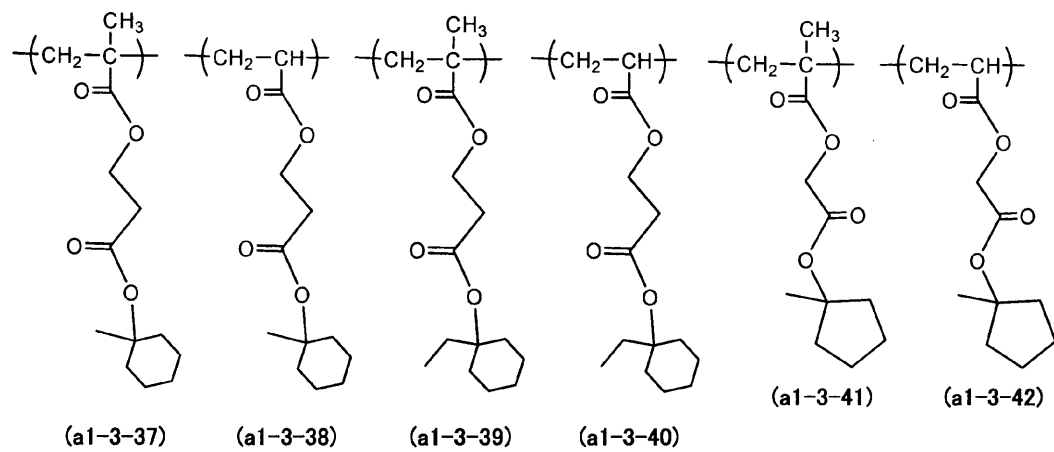


30

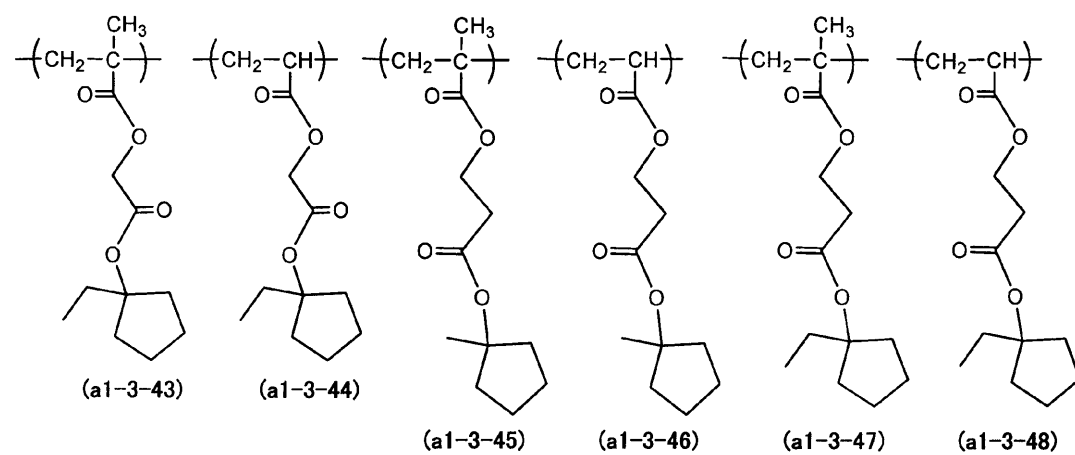
40

【 0 0 5 4】

【化 1 9】



10

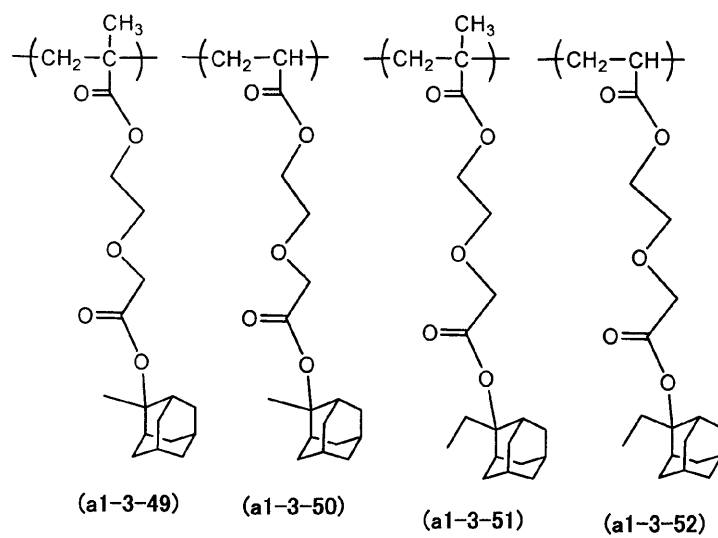


20

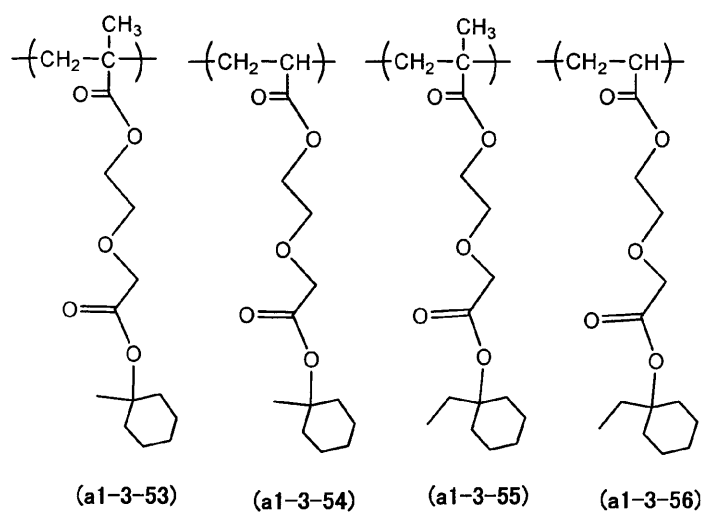
【 0 0 5 5 】

30

【化 2 0】



10



20

30

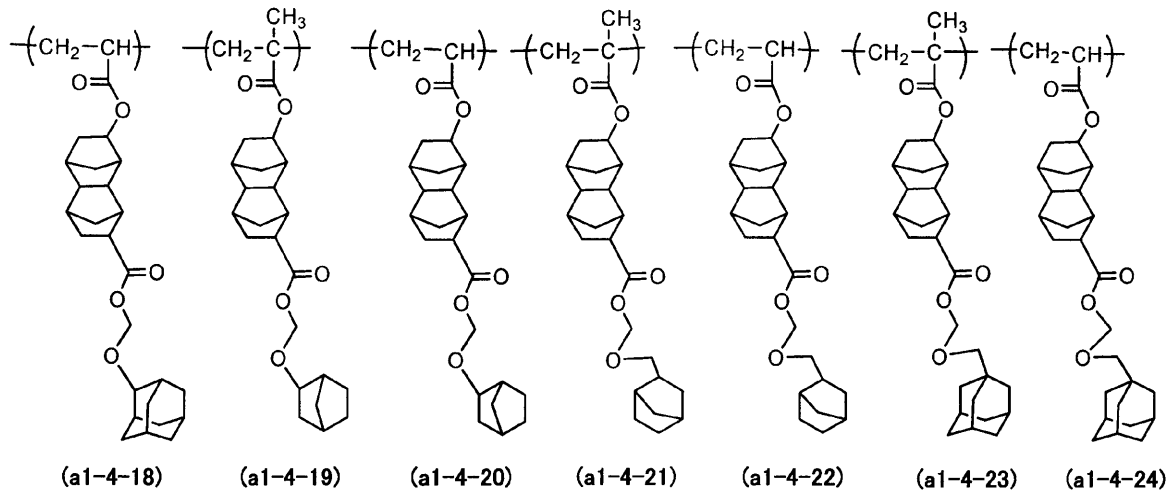
【 0 0 5 6】

10

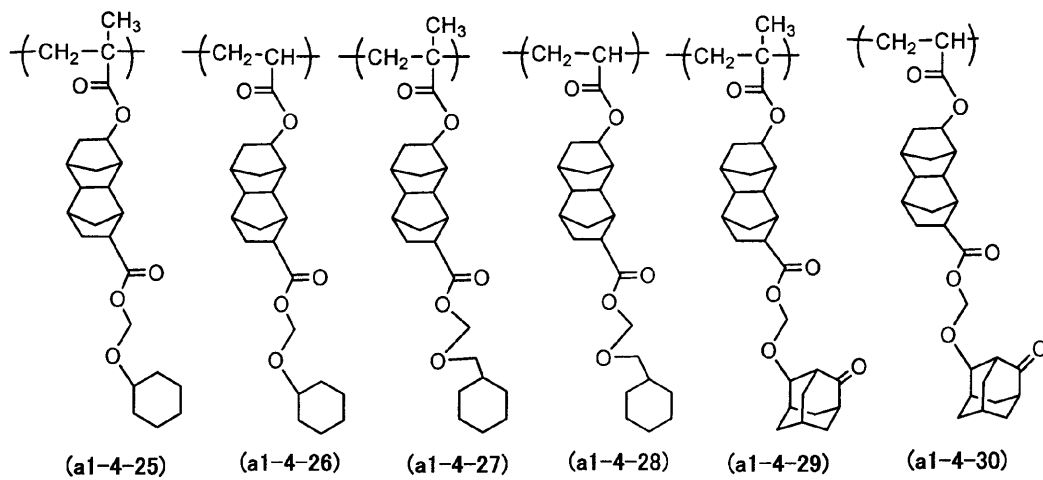


【 0 0 5 7 】

【化 2 2】



10



20

【0058】

30

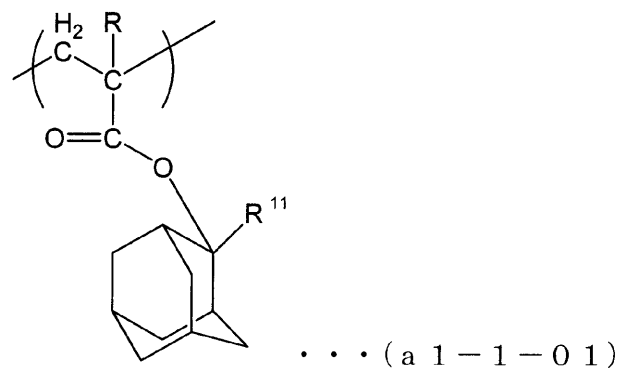
上記の中でも、一般式 (a1-1) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a1-1-1) ~ (a1-1-7) および (a1-1-36) ~ (a1-1-42) からなる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位 (a1) としては、特に式 (a1-1-1) ~ 式 (a1-1-5) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-1-01) で表されるものや、式 (a1-1-36) ~ (a1-1-42) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-1-02) で表されるものも好ましい。

【0059】

【化 2 3】

40

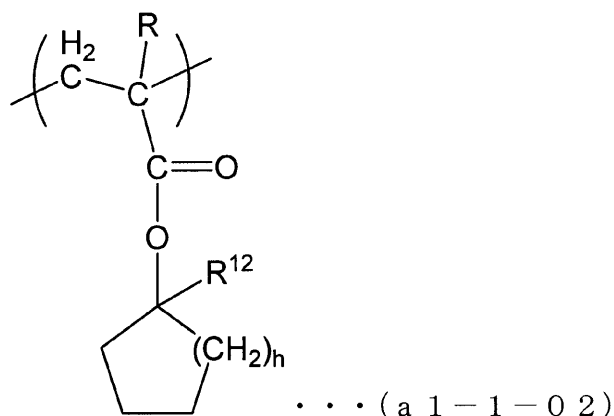


50

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、 R^{11} は低級アルキル基を示す。)

【0060】

【化24】



10

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、 R^{12} は低級アルキル基を示す。hは1～3の整数を表す)

【0061】

20

一般式(a1-1-01)において、Rについては上記と同様である。 R^{11} の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましい。

一般式(a1-1-02)において、Rについては上記と同様である。 R^{12} の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。hは1又は2が好ましく、2が最も好ましい。

【0062】

構成単位(a1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A1)成分中、構成単位(a1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

30

【0063】

・構成単位(a2)：

構成単位(a2)は、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみ場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。構成単位(a2)のラクトン環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含む現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

40

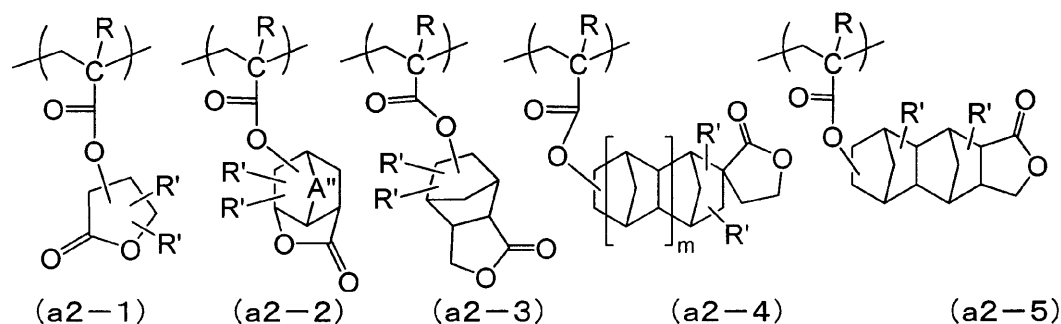
構成単位(a2)としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

構成単位(a2)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

50

【0064】

【化25】



10

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、R'は水素原子、低級アルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または $-\text{COOR}''$ であり、前記R''は水素原子、または炭素数1～15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基であり、mは0または1の整数であり、A''は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。]

【0065】

一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは前記構成単位(a1)におけるRと同様である。

20

R'の低級アルキル基としては、前記構成単位(a1)におけるRの低級アルキル基と同じである。

R''が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の場合は炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～5であることがさらに好ましい。

R''が環状のアルキル基の場合は炭素数3～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

30

一般式(a2-1)～(a2-5)中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

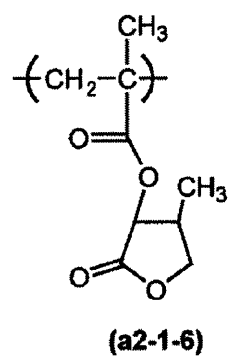
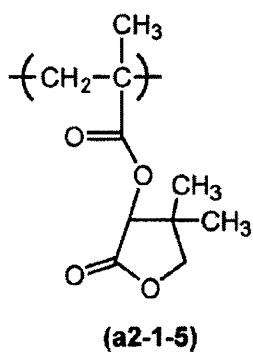
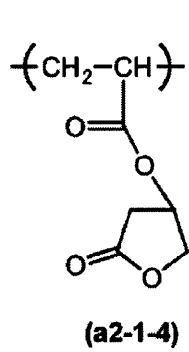
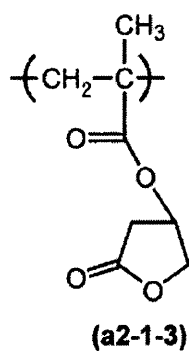
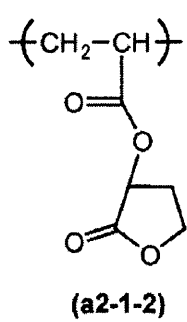
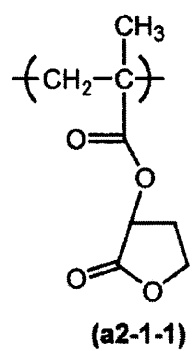
A''の酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1～5のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

以下に、前記一般式(a2-1)～(a2-5)の具体的な構成単位を例示する。

【0066】

40

【化 2 6】

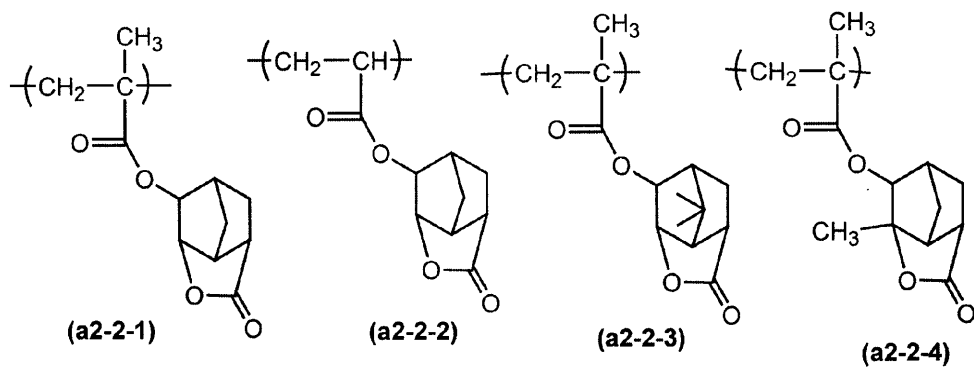


10

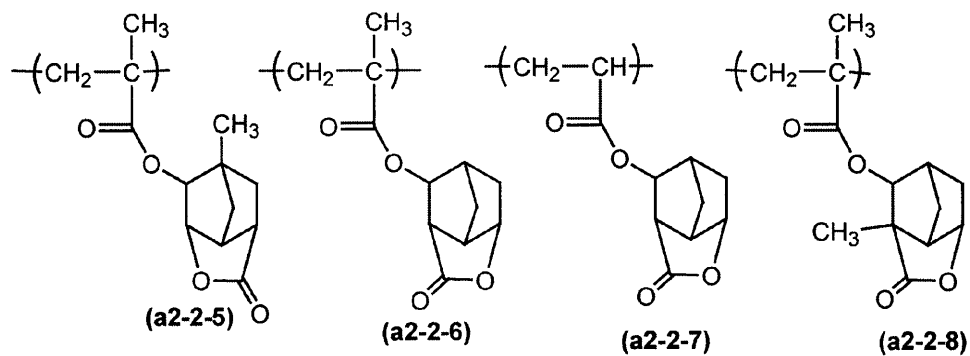
20

【 0 0 6 7 】

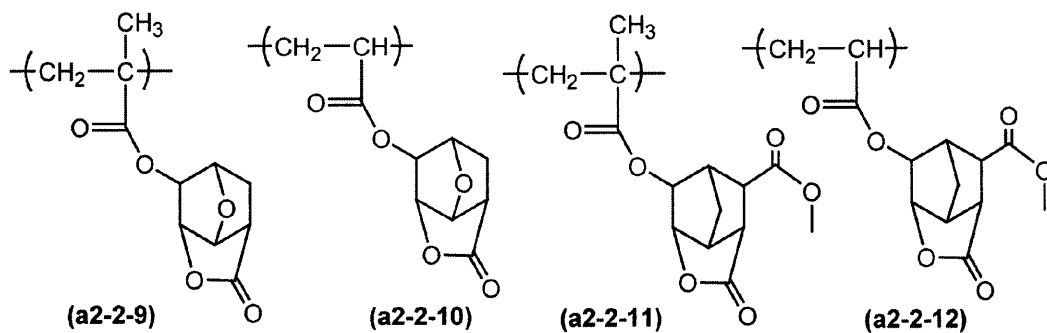
【化 2 7】



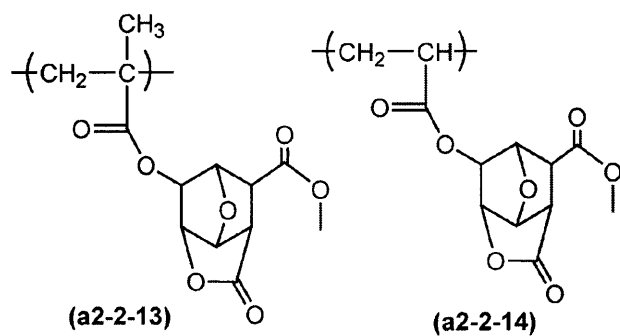
10



20



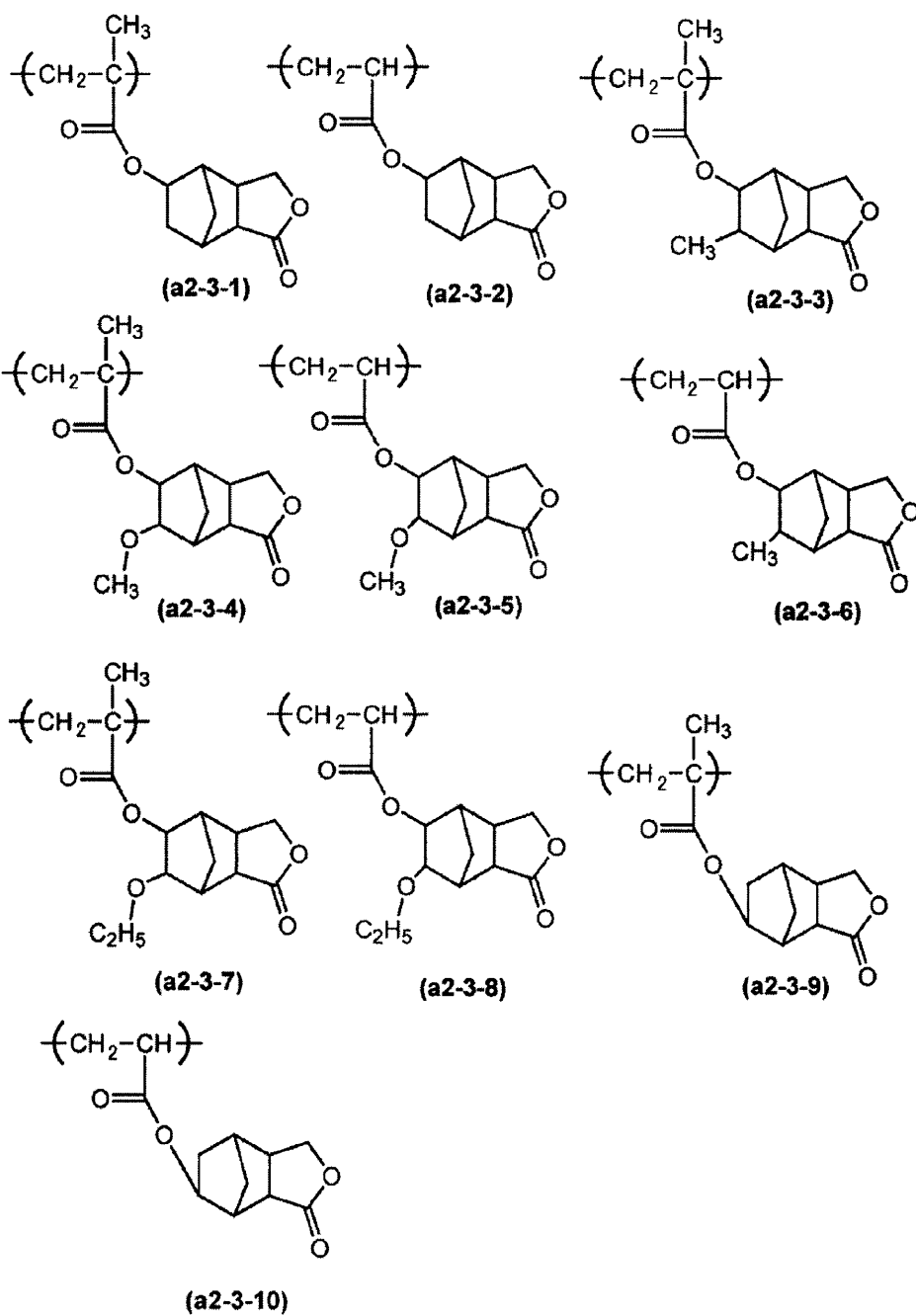
30



40

【 0 0 6 8 】

【化 2 8】



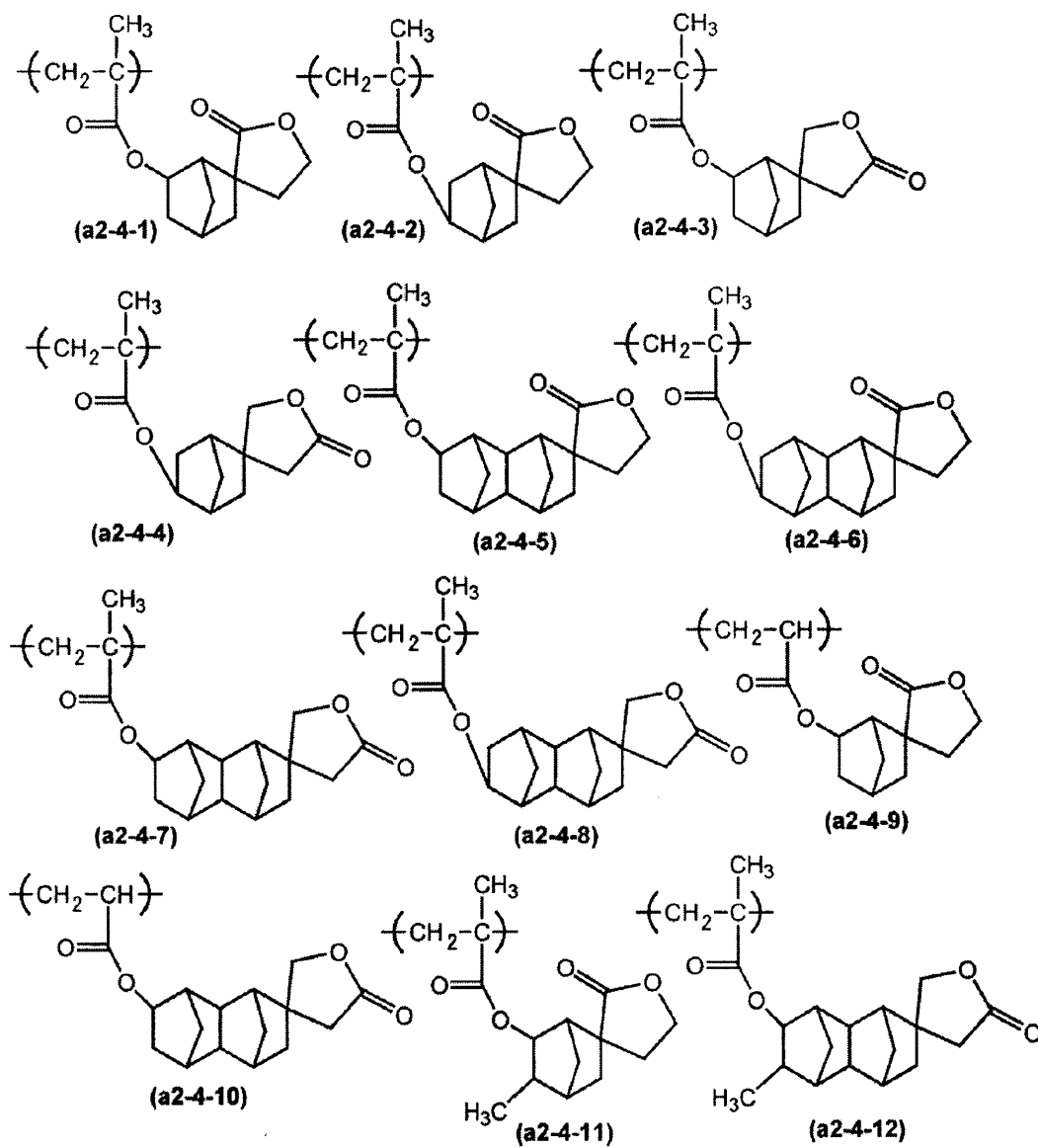
10

20

30

【 0 0 6 9】

【化 2 9】



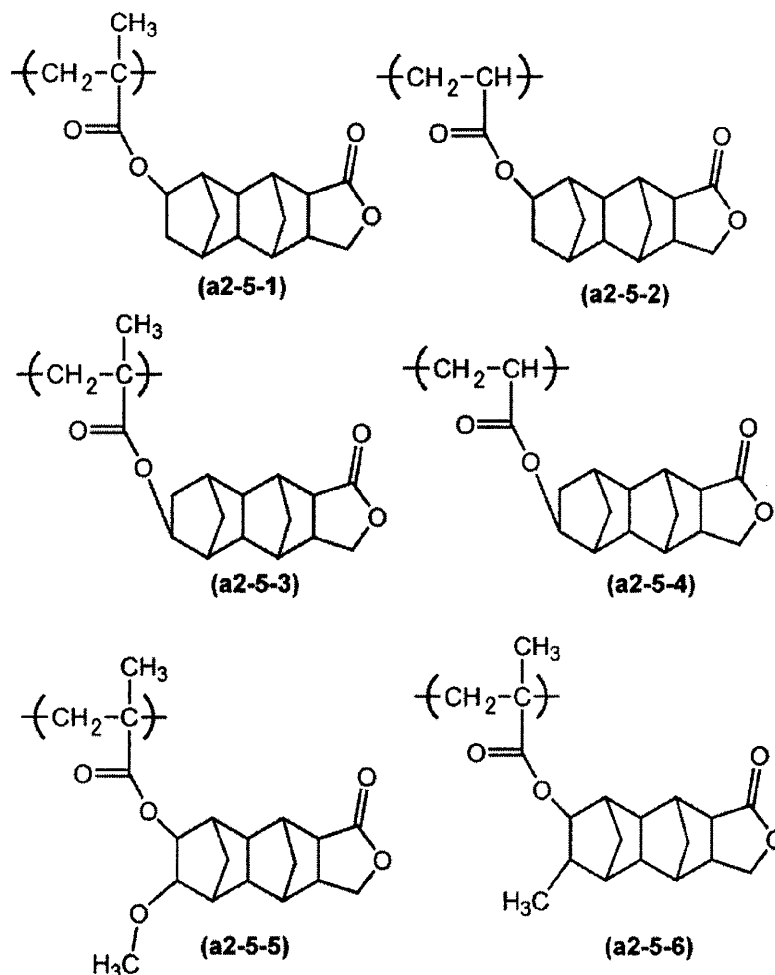
10

20

30

【 0 0 7 0 】

【化 3 0】



10

20

【0071】

構成単位 (a 2) としては、前記一般式 (a 2-1) ~ (a 2-5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、一般式 (a 2-1) ~ (a 2-3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種がより好ましい。なかでも、化学式 (a 2-1-1)、(a 2-1-2)、(a 2-2-1)、(a 2-2-2)、(a 2-2-9)、(a 2-2-10)、(a 2-3-1)、(a 2-3-2)、(a 2-3-9) 及び (a 2-3-10) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

30

【0072】

構成単位 (a 2) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 2) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、5 ~ 60 モル % が好ましく、10 ~ 50 モル % がより好ましく、20 ~ 50 モル % がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

40

【0073】

・構成単位 (a 3) :

構成単位 (a 3) は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A 1) 成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄

50

与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1～10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、多環式の脂肪族炭化水素基（多環式基）が挙げられる。該多環式基としては、例えば A r F エキシマレーザ用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該多環式基の炭素数は 7～30 であることが好ましい。

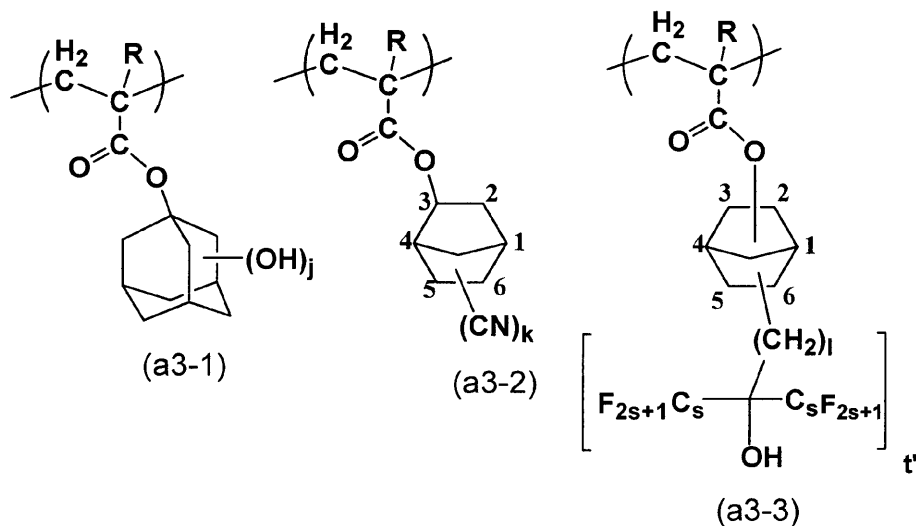
その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含む脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから 2 個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから 2 個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

【0074】

構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数 1～10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式 (a 3-1) で表される構成単位、(a 3-2) で表される構成単位、(a 3-3) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0075】

【化 3 1】



(式中、R は前記に同じであり、j は 1～3 の整数であり、k は 1～3 の整数であり、t' は 1～3 の整数であり、l は 1～5 の整数であり、s は 1～3 の整数である。)

【0076】

式 (a 3-1) 中、j は 1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがさらに好ましい。j が 2 の場合は、水酸基がアダマンチル基の 3 位と 5 位に結合しているものが好ましい。j が 1 の場合は、水酸基がアダマンチル基の 3 位に結合しているものが好ましい。j は 1 であることが好ましく、特に水酸基がアダマンチル基の 3 位に結合しているものが好ましい。

式 (a 3-2) 中、k は 1 であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の 5 位または 6 位に結合していることが好ましい。

式 (a 3-3) 中、 t' は 1 であることが好ましい。1 は 1 であることが好ましい。s は 1 であることが好ましい。これらはアクリル酸のカルボキシ基の末端に 2-ノルボルニル基または 3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の 5 又は 6 位に結合していることが好ましい。

【0077】

構成単位 (a 3) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 3) の割合は、当該 (A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、5~50 モル%であることが好ましく、5~40 モル%がより好ましく、5~25 モル%がさらに好ましい。

【0078】

(A 1) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 1) ~ (a 3) 以外の他の構成単位 (以下、構成単位 (a 4) という。) を含んでもよい。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArF エキシマレーザ用、KrF エキシマレーザ用 (好ましくは ArF エキシマレーザ用) 等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

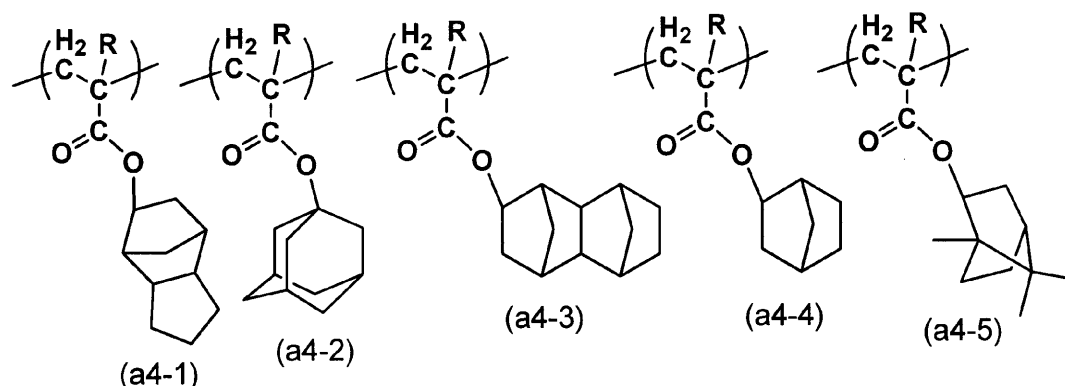
構成単位 (a 4) としては、例えば、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArF エキシマレーザ用、KrF エキシマレーザ用 (好ましくは ArF エキシマレーザ用) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、およびノルボルニル基から選ばれる少なくとも 1 種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数 1~5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4-1) ~ (a 4-5) の構造のものを例示することができる。

【0079】

【化 3 2】



[式中、R は前記と同じである。]

【0080】

構成単位 (a 4) を (A 1) 成分に含有させる場合、(A 1) 成分中の構成単位 (a 4) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、1~30 モル%が好ましく、10~20 モル%がより好ましい。

【0081】

本発明において、(A 1) 成分は、構成単位 (a 1)、(a 2) および (a 3) を有す

る共重合体を含有することが好ましい。該共重合体としては、構成単位 (a 1)、(a 2) および (a 3) からなる共重合体、構成単位 (a 1)、(a 2)、(a 3) および (a 4) からなる共重合体等が挙げられる。なかでも、(A 1) 成分としては、構成単位 (a 1)、(a 2) および (a 3) からなる共重合体が好ましい。

【0082】

(A 1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、(A 1) 成分には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減や LER (ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸) の低減に有効である。

【0083】

(A 1) 成分の質量平均分子量 (M_w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、2000~50000 が好ましく、3000~30000 がより好ましく、5000~20000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また、分散度 (M_w/M_n) は 1.0~5.0 が好ましく、1.0~3.0 がより好ましく、1.2~2.5 が最も好ましい。なお、 M_n は数平均分子量を示す。

【0084】

[(A 2) 成分]

(A 2) 成分としては、分子量が 500 以上 2000 未満であって、上述の (A 1) 成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましい。具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性溶解抑制基で置換されたものが挙げられる。

(A 2) 成分は、たとえば、非化学増幅型の g 線や i 線レジストにおける増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

かかる低分子量フェノール化合物としては、たとえば、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メタン、2- (4-ヒドロキシフェニル) -2- (4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) -2- (2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル) プロパン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の 2、3、4 核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

酸解離性溶解抑制基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

【0085】

(A) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(A) 成分としては、(A 1) 成分を含有することが好ましい。

本発明のレジスト組成物中、(A) 成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

【0086】

< (B) 成分 >

(B) 成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

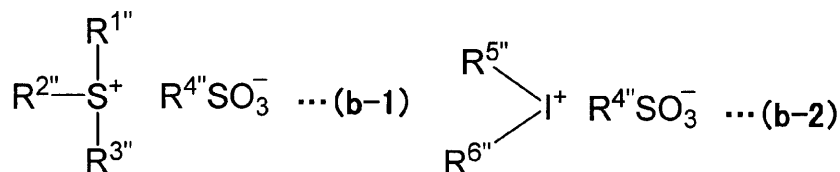
10

【0087】

オニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式 (b-1) または (b-2) で表される化合物を用いることができる。

【0088】

【化33】



20

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式 (b-1) における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく； $\text{R}^{4''}$ は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

30

【0089】

式 (b-1) 中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式 (b-1) における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

また、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

【0090】

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

40

アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、isopropoxy基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ

50

基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

【0091】

R^1 ～ R^3 のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、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、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

10

【0092】

式(b-1)における R^1 ～ R^3 のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて3～10員環を形成していることが好ましく、5～7員環を形成していることが特に好ましい。

式(b-1)における R^1 ～ R^3 のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの1つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記 R^1 ～ R^3 のアリール基と同様のものが挙げられる。

【0093】

R^4 は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。

20

R^4 におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであっても良い。

前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

【0094】

R^4 におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

30

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合(ハロゲン化率(%))が、10～100%であることが好ましく、50～100%であることが好ましく、100%が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるので好ましい。

【0095】

前記 R^4 におけるアリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

前記 R^4 におけるアルケニル基は、炭素数2～10のアルケニル基であることが好ましい。

40

【0096】

前記 R^4 において、「置換基を有していても良い」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基(水素原子以外の他の原子または基)で置換されていても良いことを意味する。

R^4 における置換基の数は1つであってもよく、2つ以上であってもよい。

【0097】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式： $X-Q^1$ — [式中、 Q^1 は酸素原子を含む2価の連結基であり、Xは置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基である。] で表される基等が挙げられる。

50

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 R^4 ”において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたもの同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0098】

$X-Q^1-$ で表される基において、 Q^1 は酸素原子を含む2価の連結基である。

Q^1 は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、酸素原子（エーテル結合； $-O-$ ）、エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）、アミド結合（ $-C(=O)-NH-$ ）、カルボニル基（ $-C(=O)-$ ）、カーボネート結合（ $-O-C(=O)-O-$ ）等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。

10

該組み合わせとしては、たとえば、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ （式中、 $R^{91} \sim R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。）等が挙げられる。

$R^{91} \sim R^{93}$ におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 $[-CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（ n -プロピレン基） $[-CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ 等が挙げられる。

20

Q^1 としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ が好ましい。

30

【0099】

$X-Q^1-$ で表される基において、 X の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ビフェニル（biphenyl）基、フルオレニル（fluorenyl）基、ナフチル基、アントリル（anthryl）基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いたアリール基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

40

該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記アリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原

50

子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0100】

Xにおける脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

Xにおいて、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

Xにおける「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-(Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、シアノ基等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0101】

脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基(脂肪族環式基)が好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基(アルキル基)としては、炭素数が1~20であることが好ま

10

20

30

40

50

しく、1～15であることがより好ましく、1～10が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

分岐鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が3～20であることが好ましく、3～15であることがより好ましく、3～10が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

10

【0102】

不飽和炭化水素基としては、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5が好ましく、2～4が好ましく、3が特に好ましい。直鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【0103】

20

脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。

具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

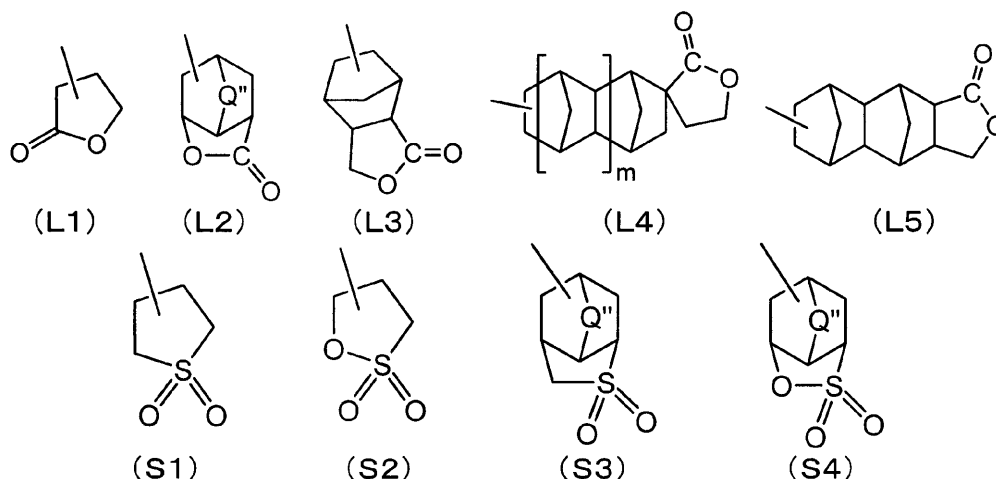
脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

30

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式(L1)～(L5)、(S1)～(S4)等が挙げられる。

【0104】

【化 3 4】



10

〔式中、 Q'' は炭素数 1～5 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}$ —または $S-R^{95}$ —であり、 R^{94} および R^{95} はそれぞれ独立に炭素数 1～5 のアルキレン基であり、 m は 0 または 1 の整数である。〕

【0105】

式中、 Q'' 、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記 R^{91} ～ R^{93} におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

20

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記アルキル基としては、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0106】

本発明において、 X は、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

30

前記芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよいナフチル基、または置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

置換基を有していてもよい脂肪族環式基としては、置換基を有していてもよい多環式の脂肪族環式基が好ましい。該多環式の脂肪族環式基としては、前記ポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基、前記 (L2)～(L5)、(S3)～(S4) 等が好ましい。

【0107】

40

本発明において、 $R^{4''}$ は、置換基として $X-Q^1$ —を有することが好ましい。この場合、 $R^{4''}$ としては、 $X-Q^1-Y^1$ —〔式中、 Q^1 および X は前記と同じであり、 Y^1 は置換基を有していてもよい炭素数 1～4 のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数 1～4 のフッ素化アルキレン基である。〕で表される基が好ましい。

$X-Q^1-Y^1$ —で表される基において、 Y^1 のアルキレン基としては、前記 Q^1 で挙げたアルキレン基のうち炭素数 1～4 のものと同様のものが挙げられる。

フッ素化アルキレン基としては、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

Y^1 として、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2$

50

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等が挙げられる。

10

【0108】

Y^1 としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等を挙げることができる。

20

これらの中でも、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましく、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ がより好ましく、 $-\text{CF}_2-$ が特に好ましい。

【0109】

前記アルキレン基またはフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該アルキレン基またはフッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

30

アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

【0110】

式(b-2)中、 R^5 ～ R^6 はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 R^5 ～ R^6 のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 R^5 ～ R^6 のすべてがアリール基であることが好ましい。

R^5 ～ R^6 のアリール基としては、 R^1 ～ R^3 のアリール基と同様のものが挙げられる。

R^5 ～ R^6 のアルキル基としては、 R^1 ～ R^3 のアルキル基と同様のものが挙げられる。

40

これらの中で、 R^5 ～ R^6 はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式(b-2)中の R^4 としては上記式(b-1)の R^4 と同様のものが挙げられる。

【0111】

式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタン

50

スルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（４－ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（４－メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（４－tert-ブチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル（１－（４－メトキシ）ナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ（１－ナフチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－フェニルテトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－メチルフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－メトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－エトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－n-ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－フェニルテトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－メチルフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

また、これらのオニウム塩のアニオン部をメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネート等のアルキルスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

また、これらのオニウム塩のアニオン部を下記式（b 1）～（b 7）のいずれかで表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0 1 1 2】

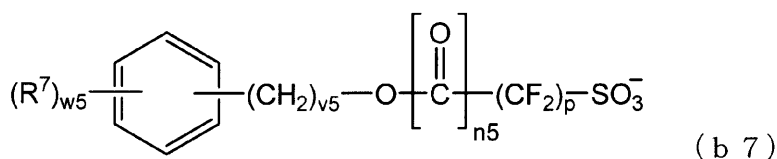
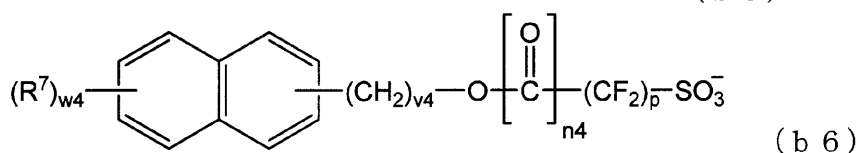
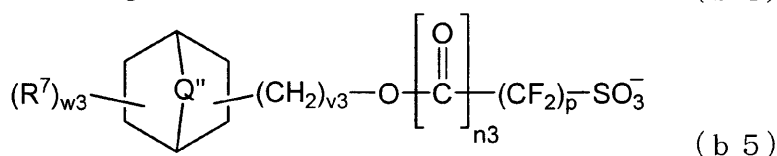
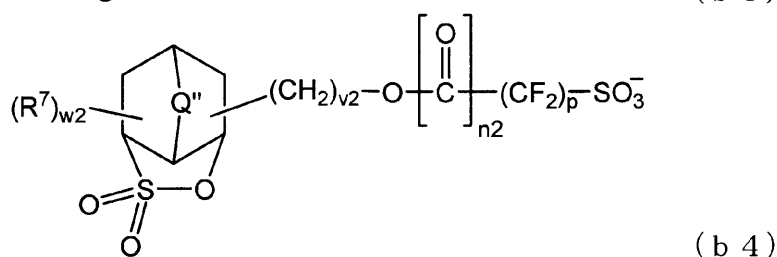
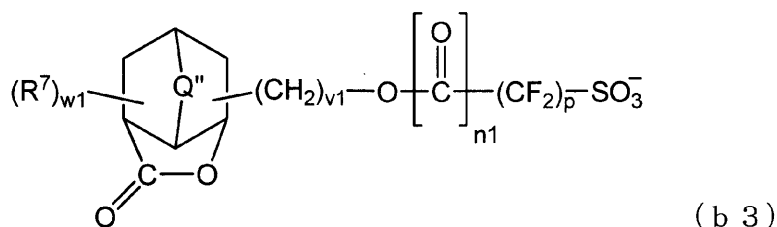
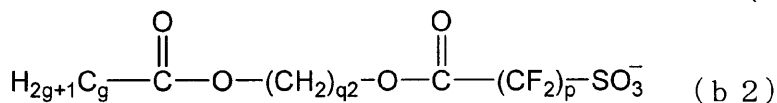
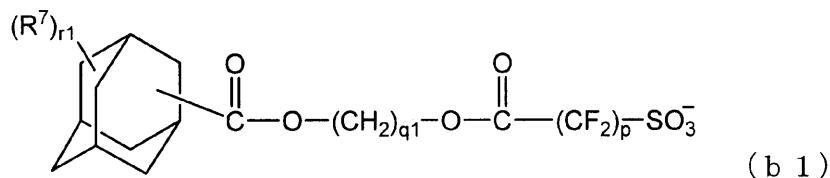
10

20

30

40

【化 3 5】



〔式中、p は 1 ～ 3 の整数であり、q₁ ～ q₂ はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数であり、r₁ は 0 ～ 3 の整数であり、g は 1 ～ 20 の整数であり、R⁷ は置換基であり、n₁ ～ n₅ はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、v₁ ～ v₅ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、w₁ ～ w₅ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、Q'' は前記と同じである。〕

【0113】

R⁷ の置換基としては、前記 X において、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R⁷ に付された符号 (r₁、w₁ ～ w₅) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R⁷ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0114】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b-1) 又は (b-2) において、アニオン部を下記一般式 (b-3) 又は (b-4) で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる (カチオン部は (b-1) 又は (b-2) と

10

20

30

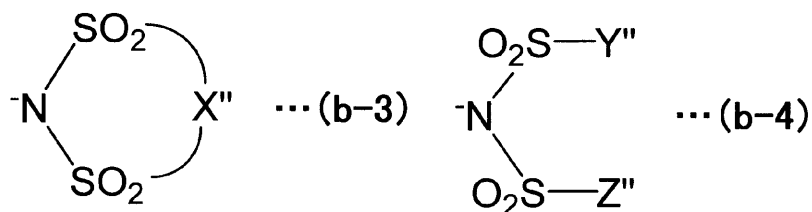
40

50

同様)。

【0115】

【化36】



10

〔式中、X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表す。〕

【0116】

X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

20

X''のアルキレン基の炭素数またはY''、Z''のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、X''のアルキレン基またはY''、Z''のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

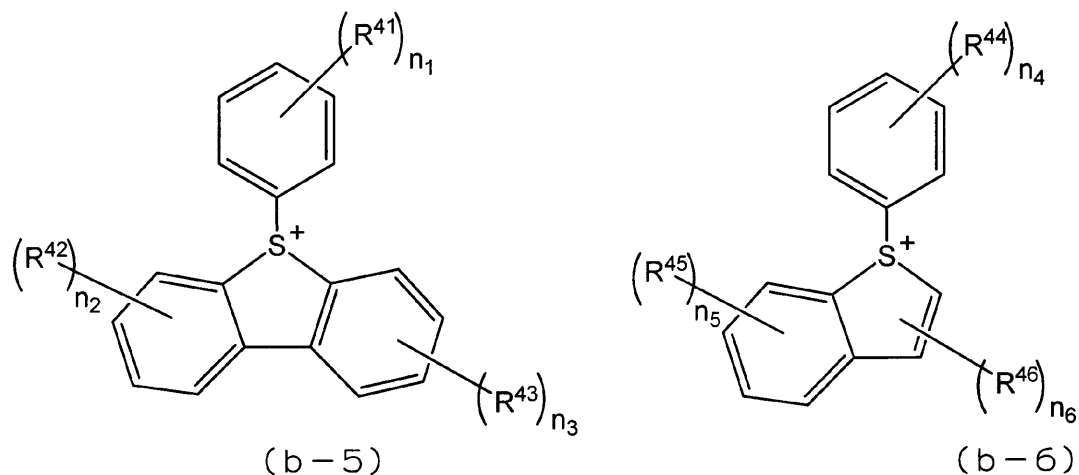
30

【0117】

また、下記一般式(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。

【0118】

【化37】



40

〔式中、R⁴¹～R⁴⁶はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カ

50

ルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立して 0～3 の整数であり、 n_6 は 0～2 の整数である。]

【0119】

$R^{41} \sim R^{46}$ において、アルキル基は、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、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、又は t e r t-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

$R^{41} \sim R^{46}$ に付された符号 $n_1 \sim n_6$ が 2 以上の整数である場合、複数の $R^{41} \sim R^{46}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n_1 は、好ましくは 0～2 であり、より好ましくは 0 又は 1 であり、さらに好ましくは 0 である。

n_2 および n_3 は、好ましくはそれぞれ独立して 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

n_4 は、好ましくは 0～2 であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

n_5 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

n_6 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

【0120】

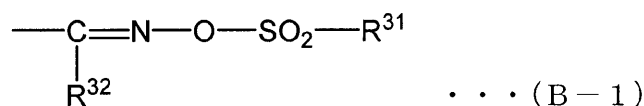
式 (b-5) または (b-6) で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式 (b-1) または (b-2) で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部 ($R^{41} \text{SO}_3^-$) 等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式 (b-3) 又は (b-4) で表されるアニオン部等が挙げられる。

【0121】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式 (B-1) で表される基を少なくとも 1 つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

【0122】

【化 38】



(式 (B-1) 中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に有機基を表す。)

【0123】

R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子（たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等）を有していてもよい。

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数 1～6 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数 1～20 が好ましく、炭素数 1～10 がより好ましく、炭

素数 1～8 がさらに好ましく、炭素数 1～6 が特に好ましく、炭素数 1～4 が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基（以下、ハロゲン化アルキル基ということがある）が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリール基は、炭素数 4～20 が好ましく、炭素数 4～10 がより好ましく、炭素数 6～10 が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0124】

R^{32} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

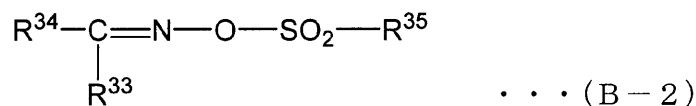
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1～8 のアルキル基、または炭素数 1～8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0125】

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式（B-2）または（B-3）で表される化合物が挙げられる。

【0126】

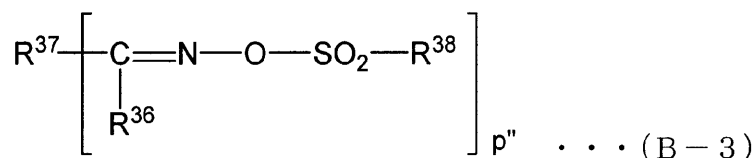
【化39】



〔式（B-2）中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。〕

【0127】

【化40】



〔式（B-3）中、 R^{36} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{37} は 2 または 3 個の芳香族炭化水素基である。 R^{38} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 p'' は 2 または 3 である。〕

【0128】

前記一般式（B-2）において、 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が 1～10 であることが好ましく、炭素数 1～8 がより好ましく、炭素数 1～6 が最も好ましい。

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好まし

い。

R^{33} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

【0129】

R^{34} のアリアル基としては、フェニル基、ビフェニル (biphenyl) 基、フルオレニル (fluorenyl) 基、ナフチル基、アントリル (anthryl) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリアル基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

10

R^{34} のアリアル基は、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

【0130】

R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R^{35} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

20

R^{35} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

【0131】

前記一般式 (B-3) において、 R^{36} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{37} の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} のアリアル基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

30

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p" は好ましくは2である。

【0132】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -(トシルオキシイミノ)-4-チエニルシアニド、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニ

40

50

ルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-プロピルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-ブromoフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

10

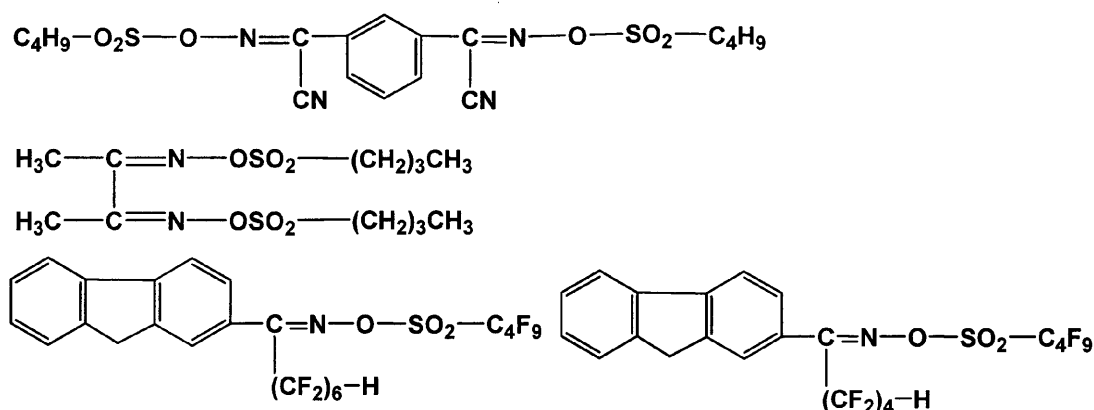
20

また、特開平9-208554号公報(段落[0012]~[0014]の[化18]~[化19])に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2(65~85頁目のExample1~40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0133】

【化41】



30

40

【0134】

ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平11-035551号公報、特開平11-035552号公報、特開平11-035573号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

50

また、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類としては、例えば、特開平 1 1－3 2 2 7 0 7 号公報に開示されている、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、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、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、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、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、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、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、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）デカンなどを挙げることができる。

【0135】

10

（B）成分としては、これらの酸発生剤を 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、（B）成分として、置換基を有していてもよいフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤を用いることが好ましい。

本発明のレジスト組成物における（B）成分の含有量は、（A）成分 100 質量部に対し、0.5～60 質量部が好ましく、1～40 質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0136】

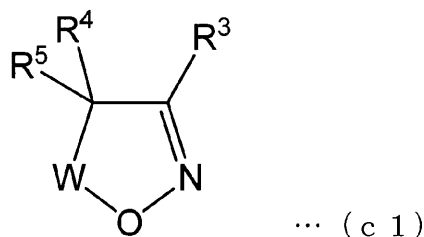
20

<塩基発生剤成分（C）>

本発明のレジスト組成物は、前記（A）成分および（B）成分とともに、露光により塩基を発生する塩基発生剤成分（C）（以下、（C）成分という。）を含有し、該（C）成分として、下記一般式（c1）で表される化合物（C1）を含む。

【0137】

【化42】



30

[式中、Wはカルボニル基またはヒドロキシメチレン基であり、R³は置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁴およびR⁵は共に1つの2価の基を形成していてもよい。]

【0138】

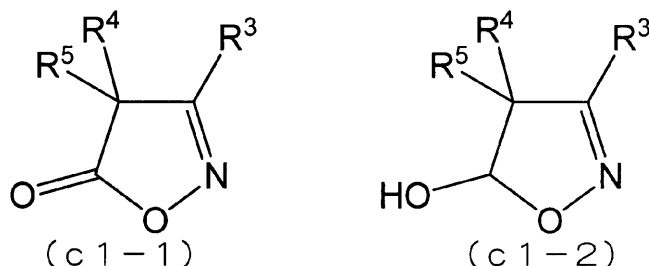
式（c1）中、Wがカルボニル基の場合、化合物（C1）は、下記一般式（c1-1）で表され、Wがヒドロキシメチレン基の場合、化合物（C1）は、下記一般式（c1-2）で表される。

40

Wとしては、カルボニル基が好ましい。

【0139】

【化 4 3】



10

【0140】

R³において、1価の芳香族基としては、炭素原子および水素原子のみから構成される芳香族炭化水素基であってもよく、環を構成する原子として、炭素原子および水素原子以外のヘテロ原子を含む複素芳香族環式基であってもよい。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いたアリール基が挙げられる。

複素芳香族環式基は、環骨格にヘテロ原子を含む複素芳香族環化合物の環から水素原子を1つ除いた基であり、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ヘテロ原子含有芳香族基として、具体的には、上記アリール基の環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された基 (ヘテロアリール基) や、フラニル基、チオフェニル基等の5員複素環式基等が挙げられる。

20

【0141】

R³において、前記芳香族基は置換基を有していてもよい。ここで、芳香族基が置換基を有するとは、無置換の芳香族基の水素原子の一部または全部が置換基 (水素原子以外の基または原子) で置換されていることを意味する。

芳香族基が有していてもよい置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基等が挙げられる。

該置換基としてのアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基が直鎖状または分岐鎖状の場合、その炭素数は1~10であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、1または2がさらに好ましい。具体的には、後述する直鎖状または分岐鎖状の1価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

30

該アルキル基が環状である場合、該環は単環であってもよく、多環であってもよい。その炭素数は3~15であることが好ましく、4~12であることがより好ましく、5~10がさらに好ましい。具体的には、後述する環状の1価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

40

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

該置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子、フッ素原子が好ましい。

該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0142】

R³において、1価の脂肪族基は、飽和脂肪族基であってもよく、不飽和脂肪族基であってもよい。また、脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、それ

50

らの組み合わせであってもよい。

脂肪族基は、炭素原子および水素原子のみからなる脂肪族炭化水素基であってもよく、該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換された基であってもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換された基であってもよい。

前記ヘテロ原子としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む置換基は、ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

10

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ （Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい）、 $=N-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等が挙げられる。脂肪族基が環式基を含む場合、これらの置換基を当該環式基の環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 $(=O)$ 、 $-COOR^{96}$ 、 $-OC(=O)R^{97}$ 、シアノ基等が挙げられる。

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

20

該置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

R^{96} および R^{97} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

R^{96} および R^{97} におけるアルキル基が直鎖状または分岐鎖状の場合、その炭素数は1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1または2がさらに好ましい。具体的には、後述する直鎖状または分岐鎖状の1価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

30

R^{96} および R^{97} におけるアルキル基が環状である場合、該環は単環であってもよく、多環であってもよい。その炭素数は3～15であることが好ましく、4～12であることがより好ましく、5～10がさらに好ましい。具体的には、後述する環状の1価の飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0143】

脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）が好ましい。

40

直鎖状の飽和炭化水素基は、炭素数が1～30であることが好ましく、1～20がより好ましく、1～15がさらに好ましく、1～10が特に好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

分岐鎖状の飽和炭化水素基は、炭素数が3～20であることが好ましく、3～15であることがより好ましく、3～10がさらに最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-

50

メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

これらの飽和炭化水素基は、該飽和炭化水素基を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該飽和炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部が前記ヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

【0144】

不飽和炭化水素基は、炭素数が2~10であることが好ましく、2~5がより好ましく、2~4がさらに好ましく、3が特に好ましい。直鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

10

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、ビニル基またはプロペニル基が好ましい。

これらの不飽和炭化水素基は、該不飽和炭化水素基を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該不飽和炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部が前記ヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

【0145】

脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は3~30であることが好ましく、5~30であることがより好ましく、5~20がさらに好ましく、5~15が特に好ましく、6~12が最も好ましい。具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

20

これらの脂肪族環式基は、環骨格を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよく、環骨格に結合した水素原子の一部または全部が前記ヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

環骨格を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された脂肪族環式基（複素脂肪族環式基）としては、たとえば、モルホリニル基等が挙げられる。

30

【0146】

前記脂肪族基は、置換基を有していてもよい。

脂肪族基が有する置換基としては、置換基を有していてもよい芳香族基が挙げられる。該芳香族基としては、前記R³における置換基を有していてもよい1価の芳香族基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

置換基として、該芳香族基を有する脂肪族基としては、たとえば、アリール基または複素芳香族環式基を有するアルキル基、アリール基または複素芳香族環式基を有するアルケニル基等が挙げられる。

前記アリール基または複素芳香族環式基を有するアルキル基において、アルキル鎖の炭素数は、1~4であることが好ましく、1~2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。該アルキル基として、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等が挙げられる。

40

前記アリール基または複素芳香族環式基を有するアルケニル基におけるアルケニル鎖の炭素数は、2~3が好ましく、2が特に好ましい。該アルケニル基としては、ビニル基の1位が置換基を有していてもよいアリール基または複素芳香族環式基で置換された1-置換ビニル基が好ましい。該1-置換ビニルとしては、たとえば、4-メトキシフェニル基、2-(5-モルホリニル)チオフェニル基等が挙げられる。

【0147】

50

R³としては、置換基を有していてもよい1価の芳香族基が好ましく、特に、置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

該芳香族基が置換基を有する場合、該置換基としては、アルキル基、アルコキシまたはハロゲン原子が好ましく、メチル基、メトキシ基または塩素原子が特に好ましい。

【0148】

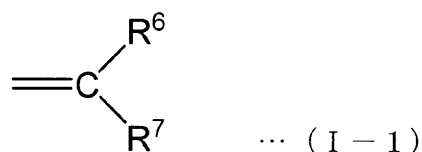
R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基である。

R⁴およびR⁵における置換基を有していてもよい1価の芳香族基、1価の脂肪族基としては、それぞれ、前記R³における置換基を有していてもよい1価の芳香族基、1価の脂肪族基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R⁴およびR⁵は、共に1つの2価の基を形成していてもよい。該2価の基としては、たとえば、下記一般式(I-1)で表される基、下記一般式(I-2)で表される基等が挙げられる。

【0149】

【化44】



[式中、R⁶～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい1価の芳香族基または1価の脂肪族基であり、R⁶およびR⁷は共に1つの2価の基を形成していてもよい。]

【0150】

R⁶～R⁸における置換基を有していてもよい1価の芳香族基、1価の脂肪族基としては、それぞれ、前記R³における置換基を有していてもよい1価の芳香族基、1価の脂肪族基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

本発明において、R⁶、R⁷における前記芳香族基または脂肪族基としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を有するものが好ましい。

ヘテロ原子を有する芳香族基としては、芳香環の環骨格を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されたものであってもよく、芳香環の環骨格にヘテロ原子を含む置換基が結合したものであってもよい。

芳香環の環骨格を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されたものとしては、たとえば、前記複素芳香族環式基と同様のものが挙げられる。

ヘテロ原子を含む置換基としては、前記R³の脂肪族基で挙げた「ヘテロ原子を含む置換基」と同様のものが挙げられる。R⁶、R⁷における前記芳香族基が有するヘテロ原子を含む置換基としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、複素脂肪族環式基等が好ましい。

ヘテロ原子を有する脂肪族基としては、前記R³で挙げた脂肪族基のうち、ヘテロ原子を含むものが挙げられる。好ましい具体例としては、たとえば、-S-R⁹、-C(=O)-O-R¹⁰等が挙げられる。R⁹～R¹⁰はそれぞれ独立にアルキル基である。該アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

R⁶およびR⁷は、共に1つの2価の基を形成していてもよい。該2価の基としては、前記R⁴およびR⁵において挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0151】

化合物(C1)は、露光されることで分解し塩基性が増大する。つまり、露光前は塩基

10

20

30

40

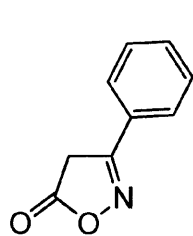
50

性が低く、(B)成分から発生する酸を補足する効果は弱い(無い)が、露光によって分解した後は塩基性が高くなり、前記酸の補足効果が高まる。

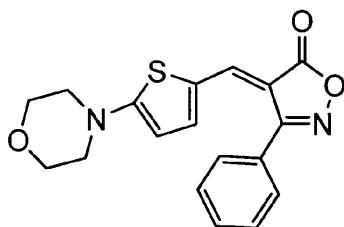
その具体例としては、たとえば以下の化学式(c1-11)～(c1-19)で表される化合物等が例示できる。化学式(c1-11)～(c1-19)の場合、フェニル基が露光光を吸収して分解が進行し塩基性が増大する。

【0152】

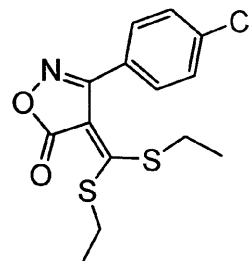
【化45】



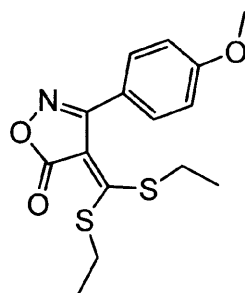
(c1-11)



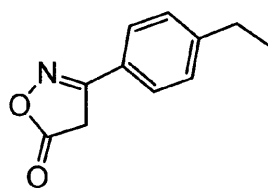
(c1-12)



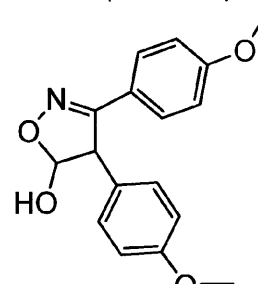
(c1-13)



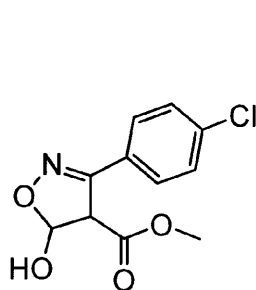
(c1-14)



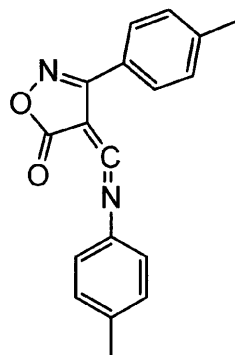
(c1-15)



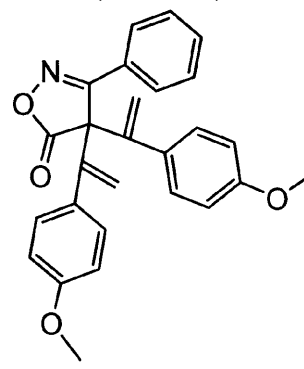
(c1-16)



(c1-17)



(c1-18)



(c1-19)

【0153】

これらの化合物は市販のものを利用できる。

(C)成分中の化合物(C1)の割合は、本発明の効果に優れることから、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。

【0154】

(C)成分は、化合物(C1)以外の、露光により塩基を発生する塩基発生剤成分(以下、(C2)成分という。)を含有してもよい。

(C2)成分としては、公知のものを使用でき、たとえばトリフェニルメタノール、ベンジルカルバメート及びベンゾインカルバメート等の光活性なカルバメート；O-カルバモイルヒドロキシルアミド、O-カルバモイルオキシム、アロマティックスルホンアミド、アルファラクトム及びN-(2-アリルエチニル)アミド等のアミドならびにその他のアミド；オキシムエステル、α-アミノアセトフェノン、コバルト錯体等が挙げられる。

これらのうち、特に限定するものではないが、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカル

バメート、トリフェニルメタノール、*o*-カルバモイルヒドロキシルアミド、*o*-カルバモイルオキシム、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサン1, 6-ジアミン、4-(メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル) ピロリジン、ヘキサアンミンコバルト(III) トリス(トリフェニルメチルボレート)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等が好ましいものとして挙げられる。

【0155】

本発明のレジスト組成物における(C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.1~20質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましく、0.5~1.5質量部がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、本発明の効果が充分に得られ、上限値以下であると、プロセスウィンドウ、マスクエラーファクター(MEEF)が良好である。

【0156】

<任意成分>

本発明のレジスト組成物は、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分以外に、任意成分として、アミン(D)(以下、(D)成分という)を含有してもよい。(D)成分は、露光時に(B)成分から発生する酸を捕捉するクエンチャーとして機能し、レジストパターン形状の向上に寄与する。また、(D)成分を配合することにより、引き置き経時安定性も向上する。

(D)成分としては、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~20であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニアNH₃の水素原子の少なくとも1つを、炭素数20以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デカニルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、トリアルキルアミンおよび/またはアルキルアルコールアミンが好ましい。

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの(脂肪族単環式アミン)であっても多環式のもの(脂肪族多環式アミン)であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、ト

リフェニルアミン、トリベンジルアミンなどが挙げられる。

その他の脂肪族アミンとしては、トリス（２－メトキシメトキシエチル）アミン、トリス〔２－（２－メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔２－（２－メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔２－（１－メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔２－（１－エトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔２－（１－エトキシプロポキシ）エチル〕アミン、トリス〔２－〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕エチルアミン等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

（Ｄ）成分は、（Ａ）成分１００質量部に対して、通常、０．０１～５．０質量部の範囲で用いられる。

10

本発明のレジスト組成物は、クエンチャー成分として、上記（Ｃ）成分、（Ｄ）成分の両成分を含有してもよいが、（Ｃ）成分のみを有することが最も好ましい。

【０１５７】

本発明のレジスト組成物には、さらに、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも１種の化合物（Ｅ）（以下、（Ｅ）成分という）を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

20

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数１～５のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

30

（Ｅ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

（Ｅ）成分としては、有機カルボン酸が好ましく、特にサリチル酸が好ましい。

（Ｅ）成分は、（Ａ）成分１００質量部に対して、通常、０．０１～５．０質量部の範囲で用いられる。

【０１５８】

本発明のレジスト組成物には、さらに、所望により、混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

40

【０１５９】

本発明のレジスト組成物は、材料を有機溶剤（Ｓ）（以下、（Ｓ）成分ということがあ

る）に溶解させて製造することができる。

（Ｓ）成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを１種または２種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、γ－ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル－ｎ－ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、２－ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、

50

ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、ELが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

また、（S）成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

（S）成分の使用量は特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2～20質量%、好ましくは5～15質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0160】

本発明のレジスト組成物は、ELおよびDOFの両方の特性に優れており、プロセスウインドウが大きい。そのため、該レジスト組成物を用いることにより、レジストパターン形成時のプロセス余裕度が向上する。

また、本発明のレジスト組成物によれば、レジストパターンを形成した際のマスク再現性（たとえばマスクリニアリティやマスクエラーファクター（MEEF）、ホールパターンを形成した際の該ホールの真円性）が向上するなど、リソグラフィ特性が良好なレジストパターンが形成できる。

上記効果が得られる理由としては、定かではないが、以下のことが考えられる。すなわち、本発明のレジスト組成物により形成されたレジスト膜を露光すると、露光領域では、（B）成分から酸が発生するとともに、（C）成分から塩基が発生する。たとえば化合物（C1）においては、 R^3 が露光光（放射線）を吸収する光吸収性基として機能し、露光時に R^3 が露光光（放射線）を吸収すると、式（c1）中の R^3 が結合した炭素原子と、該炭素原子に隣接する炭素原子との間の結合が切断されて開環し、開環後、さらに分解が進行し、最終的に塩基が生成する。たとえばWがカルボニル基の場合、開環後、以下のような反応スキームにより分解が進行して塩基（ H_2N-R' ）が生成する。Wがヒドロキシメチレン基の場合も同様である。

この化合物（C1）から発生した塩基は、（B）成分から発生した酸を捕捉するクエンチャーとして機能する。その発生量は、（B）成分からの酸の発生量と同様、照射される放射線のエネルギーに応じて増減する。従って、露光量や焦点深度がばらつくことにより

10

20

30

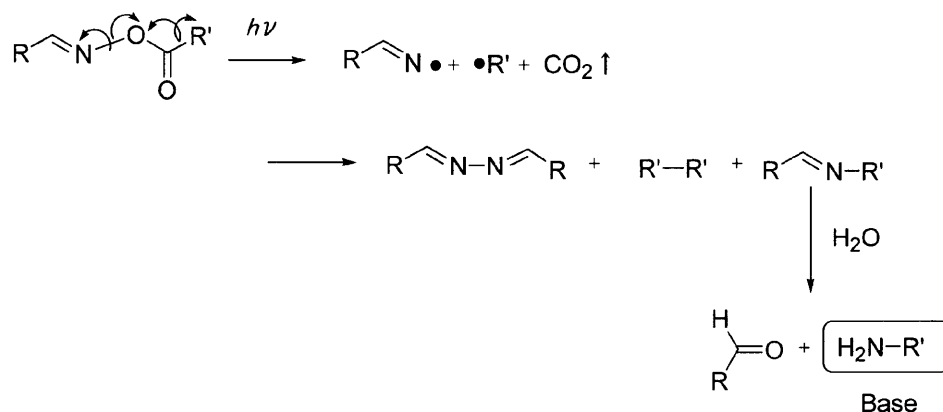
40

50

エネルギー差が発生しても、酸と塩基の発生量のバランスが保たれる。このことによりレジスト諸特性（特にプロセスウインドウ・M E E F）が向上し、良好なレジストパターンが形成できるのではないかと推測される。

【0161】

【化46】



10

【0162】

《レジストパターン形成方法》

20

本発明のレジストパターン形成方法は、支持体上に、前記本発明のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様に行うことができる。

すなわち、まず、支持体上に、上記レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、任意に80～150℃程度の温度条件で40～120秒間、好ましくは60～90秒間のプレベーク（ポストアプライベーク（PAB））を施してレジスト膜を形成する。形成されたレジスト膜を、例えばArF露光装置、電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、マスクパターンを介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等により選択的に露光した後、80～150℃程度の温度条件で40～120秒間、好ましくは60～90秒間のPEB（露光後加熱）を施す。続いて、アルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いてアルカリ現像処理した後、好ましくは純水を用いて水リンス処理を行い、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

30

【0163】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

40

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）が挙げられる。

【0164】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EB、またはEUVに対してより有効で

50

あり、ArFエキシマレーザーに対して特に有効である。

レジスト膜の露光は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光であってもよい。

液浸露光では、上述したように、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光を行う。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られたレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で、所望のマスクパターンを介して露光（浸漬露光）することによって実施できる。

10

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ、当該浸漬露光によって露光されるレジスト膜の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180℃のものが好ましく、80～160℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

20

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（2-ブチル-テトラヒドロフラン）（沸点102℃）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点174℃）を挙げることができる。

30

【実施例】

【0165】

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限定されるものではない。

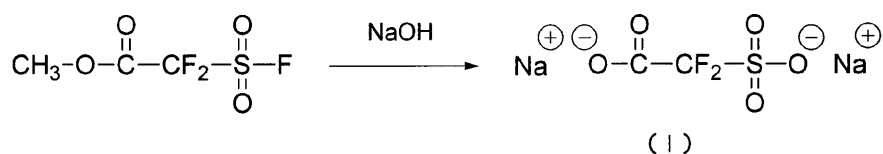
〔合成例1〕

(i) フルオロスルホニル（ジフルオロ）酢酸メチル150g、純水375gに、氷浴中で10℃以下に保ちつつ、30%水酸化ナトリウム水溶液343.6gを滴下した。滴下後、100℃で3時間還流し、冷却後、濃塩酸で中和した。得られた溶液をアセトン888gに滴下し、析出物を濾過、乾燥することによって、白色固体として化合物(I)184.5g（純度：88.9%、収率：95.5%）を得た。

【0166】

40

【化47】



【0167】

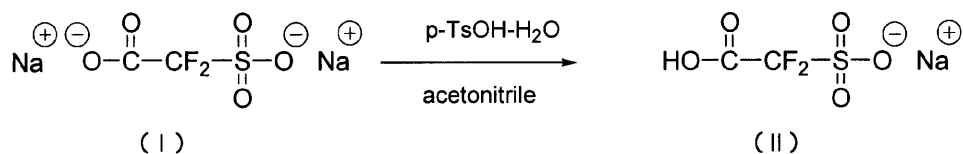
(ii) 化合物(I)56.2g、アセトニトリル562.2gを仕込み、p-トルエンスルホン酸一水和物77.4gを添加し、110℃で3時間還流した。その後、濾過し

50

、濾液を濃縮し、乾燥した。得られた固体に *t*-ブチルメチルエーテル 900 g を添加攪拌した。その後、濾過し、濾過物を乾燥することによって、白色固体として化合物 (I I) 22.2 g (純度: 91.0%、収率: 44.9%) を得た。

【0168】

【化48】



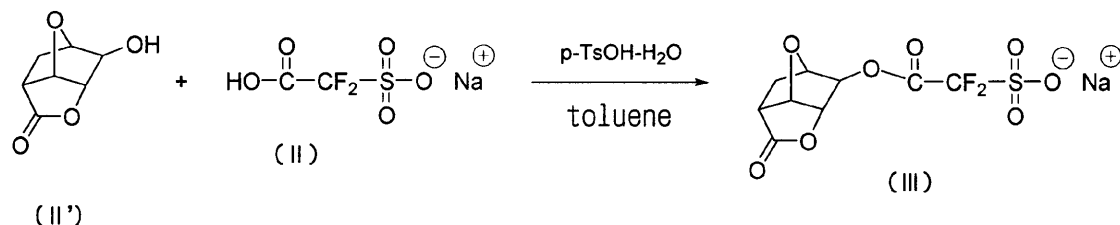
10

【0169】

(i i i) 前記 (i i) で得た化合物 (I I) 17.7 g (純度: 91.0%)、下記式 (I I') で表される化合物 (I I') 13 g、トルエン 88.3 g を仕込み、*p*-トルエンスルホン酸一水和物 5.85 g を添加し、130℃で26時間還流した。その後、濾過し、残渣にメチルエチルケトン 279.9 g を添加攪拌した。その後、濾過し、メタノール 84.0 g を添加攪拌した。再度、濾過を行い、濾過物を乾燥することによって、白色固体として化合物 (I I I) 20.2 g (純度: 99.9%、収率: 72.1%) を得た。

【0170】

【化49】



20

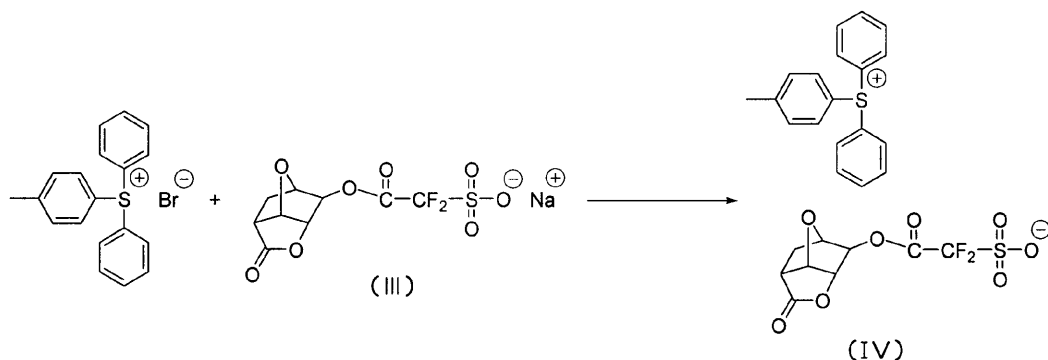
【0171】

(i v) 前記 (i i i) で得た化合物 (I I I) 15.0 g (純度: 99.9%) を純水 66.4 g に溶解させた。この溶液に、4-メチルトリフェニルスルホニウムブロミド 13.3 をジクロロメタン 132.8 g に溶解させて添加し、室温にて3時間攪拌した後、有機相を分液して取り出した。さらに有機相を純水 66.4 g にて水洗いし、有機相を濃縮、乾燥することによって、無色粘性液体として目的の化合物 (I V) 20.2 g (収率: 88.1%) を得た。

30

【0172】

【化50】



40

【0173】

[実施例1～2、比較例1～3]

表1に示す各成分を混合、溶解してポジ型のレジスト組成物を調製した。

50

【 0 1 7 4 】

【 表 1 】

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(S)成分
実施例1	(A)－1 [100]	(B)－1 [10]	(C)－1 [1. 00]	－	(S)－1 [2200]
比較例1	(A)－1 [100]	(B)－1 [10]	－	(D)－1 [0. 24]	(S)－1 [2200]
比較例2	(A)－1 [100]	(B)－1 [10]	－	－	(S)－1 [2200]
比較例3	(A)－1 [100]	(B)－1 [10]	(C)′－1 [1. 00]	－	(S)－1 [2200]
実施例2	(A)－1 [100]	(B)－1 [10]	(C)－1 [1. 00]	(D)－1 [0. 24]	(S)－1 [2200]

10

【 0 1 7 5 】

表 1 中、[] 内の数値は配合量（質量部）を示す。また、表 1 中の記号はそれぞれ以下のものを示す。

(A)－1：下記化学式 (A)－1（式中、 $l/m/n = 40/40/20$ （モル比））で表される $Mw10000$ 、 $Mw/Mn2.0$ の共重合体。 20

(B)－1：下記化学式 (B)－1 で表される化合物（前記化合物 (IV)）。

(C)－1：下記化学式 (C)－1 で表される化合物（3－フェニル－5－イソキサゾロン。アルドリッチより入手。）。

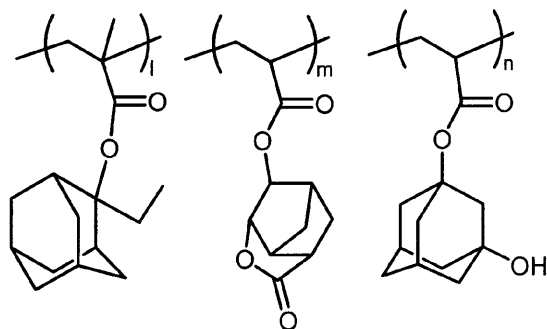
(C)′－1：下記化学式 (C)′－1 で表される化合物（エチル 5－オキソ－2－イソキサゾリン－4－カルボキシレート。アルドリッチより入手。）。

(D)－1：ステアリルジエタノールアミン。

(S)－1：PGMEA/PGME = 6/4（質量比）の混合溶剤。

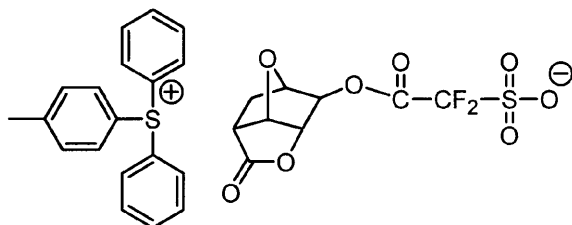
【 0 1 7 6 】

【化 5 1】



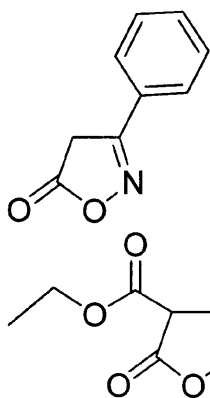
… (A) - 1

10

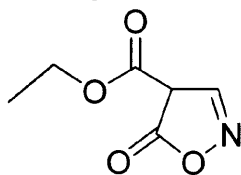


… (B) - 1

20



… (C) - 1



… (C)' - 1

30

【0 1 7 7】

得られたレジスト組成物を用いて以下の評価を行った。

〔解像性・感度〕

12インチのシリコンウェハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29」（商品名、プリューサイエンス社製）を、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、該反射防止膜上に、上記で得られた実施例1～2、比較例1～3のレジスト組成物を、それぞれ、スピンナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で90℃、60秒間の条件のプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。

40

次に、前記レジスト膜上に、保護膜形成用塗布液「TSRC-002」（商品名、東京応化工業株式会社製）を、スピンナーを用いて塗布し、90℃で60秒間加熱することにより、膜厚28nmのトップコートを形成した。

次いで、トップコートが形成された前記レジスト膜に対し、液浸用ArF露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07、2/3輪帯照明、縮小倍率1/4倍、液浸媒体：水）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、ホール直径70nm/ピッチ131nmのコンタクトホールパターン（以下、CHパターンという。）をターゲットとするマスクパターン（6%ハーフトーン）を介して選択的に照射した。

次に、保護膜除去液「TS-Remover-S」（商品名、東京応化工業株式会社製）を用いてトップコートを取り除き、その後、95℃で60秒間のPEB処理を行い

50

、さらに23℃にて2.38質量%のTMAH水溶液NMD-W（商品名、東京応化工業株式会社製）で30秒間の条件でアルカリ現像し、その後25秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

その結果、実施例1、比較例1のいずれの例でも、ホール直径70nm、ピッチ113nmのCHパターンを形成することができた。

【0178】

[プロセスウィンドウ（PW）]

下記測定方法によりELおよびDOFの値を求めた。

（1. EL）

上記「解像性・感度」における露光量を適宜にずらして露光を行った以外は上記「解像性・感度」と同様にしてレジストパターンを形成し、上記CHパターンがターゲット寸法±5%の寸法変化率の範囲内（すなわち66.5～73.5nm）で形成できる範囲を求め、次式によりEL（単位：%）を求めた。

$$EL(\%) = (|E1 - E2| / Eop) \times 100$$

[式中、E1は、ホール直径66.5nmのCHパターンが形成された際の露光量（mJ/cm²）を示し、E2は、ホール直径73.5nmのCHパターンが形成された際の露光量（mJ/cm²）を示す。]

【0179】

（2. DOF）

上記「解像性・感度」においてホール直径70nm、ピッチ131nmのCHパターンが形成される最適露光量Eop（mJ/cm²）にて、焦点を適宜上下にずらして露光を行った以外は上記「解像性・感度」と同様にしてレジストパターンを形成し、上記CHパターンがターゲット寸法±5%の寸法変化率の範囲内（すなわち66.5～73.5nm）で形成できる範囲をDOF（単位：nm）として求めた。

【0180】

上記の結果から、ELを縦軸、DOFを横軸にとってグラフを作成し、EL5%時のDOFの値（DOF@EL5%）を求めた。その結果を表2に示す。

表2に示すように、実施例1～2のDOF@EL5%は、比較例1～3に比べて大幅に大きかった。この結果から、実施例1～2のレジスト組成物はPWが大きいことが確認できた。

【0181】

[マスクエラーファクター（MEEF）]

上記Eopにて、マスクパターンとして、ホール直径のターゲットサイズがそれぞれ95nm、90nm、85nm、83nmのマスクパターン（ピッチはいずれも200nm）を用い、ホール直径85nm、ピッチ200nmのCHパターンが形成される最適露光量Eop（mJ/cm²）にて露光を行った以外は上記「解像性・感度」と同様にしてCHパターンを形成した。

このとき、ターゲットサイズ（nm）を横軸に、各マスクパターンを用いてレジスト膜に形成されたホールパターンの口径（nm）を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEEFとして算出した。MEEFは、その値が1に近いほどマスク再現性が良好であることを意味する。得られた結果を表2に示す。

表2に示すように、実施例1および2のレジスト組成物は比較例1～3に対して、同等以上のMEEFを示した。特に、（D）成分を含まず（C）成分のみを有する実施例1のレジスト組成物はMEEFも良好であった。

【0182】

【表 2】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2
DOF@EL5%(nm)	0.26	0.14	0.20	0.20	0.22
MEEF	4.05	4.63	4.16	4.22	4.20

フロントページの続き

- (72)発明者 中村 剛
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 吉井 靖博
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 内海 義之
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 松沢 賢介
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

Fターム(参考) 2H025 AA04 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02 BG00 CC20
FA10 FA12 FA17
4J100 AL03P AL08P AL08Q AL08R AL26P BA02P BA03R BA11P BA15P BA40R
BB18R BC02P BC03P BC04P BC07P BC08P BC08R BC09P BC09R BC12P
BC53Q CA05 DA01 DA04 DA39 JA38