

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4982285号
(P4982285)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年4月27日 (2012. 4. 27)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

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

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

G O 3 F 7/004 5 O 4

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 3 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2007-192261 (P2007-192261)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成19年7月24日 (2007. 7. 24)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-31350 (P2009-31350A)		神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 〇番地
(43) 公開日	平成21年2月12日 (2009. 2. 12)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成22年5月20日 (2010. 5. 20)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子

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) 【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樹脂成分（A）、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）、および含窒素有機化合物（D）を含有するレジスト組成物であって、

前記樹脂成分（A）が、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位（a 0）とスチレンから誘導される構成単位（a 1）とを有し、

前記含窒素有機化合物（D）が、アルキルアルコールアミンであり、

さらに、下記一般式（G 1－0）で表される基を含むアルキレンオキサイド鎖を有するフッ素系界面活性剤（G 1）を含有することを特徴とするレジスト組成物。
【化 1】

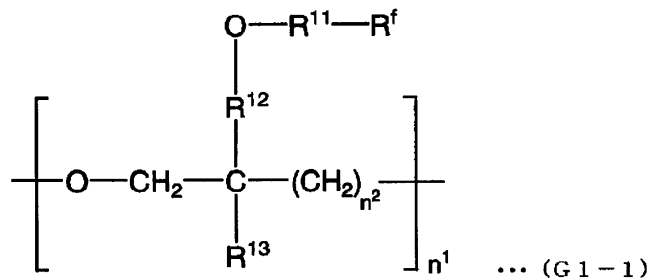


〔式（G 1－0）中、R^fは炭素原子数 1～6 のフッ素化アルキル基であり、R^{1 1}は炭素原子数 1～5 のアルキレン基または単結合である。〕

【請求項 2】

前記フッ素系界面活性剤（G 1）が、下記一般式（G 1－1）で表される構造を有する化合物を含む請求項 1 記載のレジスト組成物。

【化 2】



10

〔式（G1-1）中、 R^f は炭素原子数1～6のフッ素化アルキル基であり、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキレン基または単結合であり、 R^{13} は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基であり、 n^1 は1～50であり、 n^2 は0または1である。〕

【請求項 3】

請求項1または2記載のレジスト組成物を用いて支持体上に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レジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト組成物および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。

30

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。

【0003】

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ベース樹脂と、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が用いられている。たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、ベース樹脂として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂と酸発生剤とを含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

40

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー（248nm）に対する透明性が高いポリヒドロキシシスチレン（PHS）やその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した樹脂（PHS系樹脂）が用いられている。

また、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用されるレジストのベース

50

樹脂としては、193 nm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)が主に用いられている(たとえば特許文献1参照)

【0004】

また、レジスト組成物の支持体への塗布性を向上させるために、界面活性剤としてパーフルオロオクタン酸(PFOA)、パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、またはそれらの誘導体(PFOA類またはPFOS類)を使用することが知られているが、近年は、非PFOA化、非PFOS化への要望が高まっており、非PFOA、非PFOSの界面活性剤への切り替えが望まれている。

【特許文献1】特開2003-241385号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、レジストパターンの微細化はますます進み、レジスト材料には、高解像性への要望がさらに高まるにつれ、レジストパターン形状や種々のリソグラフィ特性の向上が求められている。

そして、微細なパターンニングを精度良く行うためには、レジスト膜の膜厚を均一にすることも重要な課題の一つである。

【0006】

しかしながら、従来のレジスト組成物においては、レジスト組成物を基板等の支持体上に塗布した場合、レジスト膜面にすじ状痕(ストリエーション)が形成される場合がある。このストリエーションの形成は、本発明者らの検討によると、レジスト膜の膜厚不均一の原因になることが確認されている。

20

また、ポジ型ホトレジスト組成物の使用量を抑制(省レジスト化)するため、少ない塗布液量でも均一に支持体上に塗布できるレジスト組成物が望まれている。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、支持体上に塗布した際、塗布液量を少なくすることができると共に、レジスト膜の膜厚の均一性を向上させることができるレジスト組成物および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】

30

【0008】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の界面活性剤を配合した化学増幅型レジスト組成物を用いることにより、前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

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樹脂成分(A)、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)、および含窒素有機化合物(D)を含有するレジスト組成物であって、前記樹脂成分(A)が、ヒドロキシシチレンから誘導される構成単位(a0)とシチレンから誘導される構成単位(a1)とを有し、前記含窒素有機化合物(D)が、アルキルアルコールアミンであり、さらに、下記一般式(G1-0)で表される基を含むアルキレンオキサイド鎖を有するフッ素系界面活性剤(G1)を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

40

【0009】

【化1】



[式(G1-0)中、R^fは炭素原子数1～6のフッ素化アルキル基であり、R¹¹は炭素原子数1～5のアルキレン基または単結合である。]

【0010】

また、本発明の第二の態様は、前記第一の態様のレジスト組成物を用いて支持体上にレ

50

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レジストパターン形成方法である。

【0011】

なお、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。

「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、炭素原子数1～5のアルキル基を意味する。

「露光」とは、光の照射のみならず、電子線等の放射線の照射全般を含む概念とする。

「支持体の塗布面」とは、支持体のうちレジスト組成物が塗布されるべき領域を指しており、一般的には支持体の一面全面を意味する。

「構成単位」とは、樹脂成分（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。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、支持体上に塗布した際の塗布性が良好であって、塗布液量を少なくすることができると共に、レジスト膜の膜厚の均一性を向上させることができるレジスト組成物および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】

【0013】

《レジスト組成物》

本発明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樹脂成分（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。）を含有し、さらに、前記一般式（G1-0）で表される基を含むアルキレンオキサイド鎖を有するフッ素系界面活性剤（G1）（以下、（G1）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。

【0014】

<（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（重合体）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）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現像液に対する溶解性が変化する低分子化合物であってもよく、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0015】

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、さらに当該ネガ型レジスト組成物に架橋剤(C)が配合される。

かかるネガ型レジスト組成物においては、露光により(B)成分から酸が発生すると、当該酸の作用により(A)成分と架橋剤との間で架橋が起こり、(A)成分がアルカリ現像液に対して可溶性から不溶性へと変化する。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不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ので、アルカリ現像することができる。

10

ネガ型レジスト組成物の(A)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。

【0016】

該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が形成でき、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。

20

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。

【0017】

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が用いられる。

かかるポジ型レジスト組成物は、露光前はアルカリ現像液に対して不溶性であり、レジストパターン形成時に、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用によって(A)成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、アルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。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可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不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することができる。

30

【0018】

本発明のレジスト組成物において、(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基材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としては、ポジ型レジスト組成物であることが好ましい。

ポジ型レジスト組成物の(A)成分としては、下記樹脂成分(A1)および/または低分子化合物(A2)が好ましく、樹脂成分(A1)がより好ましい。

40

樹脂成分(A1)：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高分子化合物(高分子材料成分)。

低分子化合物(A2)：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。

【0019】

・(A1)成分

本発明のレジスト組成物において好適に用いられる(A)成分としては、前記樹脂成分(A1)(以下、(A1)成分という。)であって、該(A1)成分が、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(a0)を有するものである。

50

前記(A1)成分は、前記構成単位(a0)に加えて、さらに、スチレンから誘導される構成単位(a1)を有するものがより好ましい。

【0020】

[構成単位(a0)]

構成単位(a0)は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位である。

本明細書および本特許請求の範囲において、「ヒドロキシスチレン」とは、ヒドロキシスチレン、およびヒドロキシスチレンの α 位の水素原子がアルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。具体的には、少なくともベンゼン環と、該ベンゼン環に結合する水酸基が維持されており、たとえば、ヒドロキシスチレンの α 位に結合する水素原子が、炭素数1～5の低級アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、ならびに、ヒドロキシスチレンの水酸基が結合したベンゼン環に、さらに炭素数1～5の低級アルキル基が結合したものや、この水酸基が結合したベンゼン環に、さらに1～2個の水酸基が結合したもの(このとき、水酸基の数の合計は2～3である。)等を包含するものとする。

10

なお、「 α 位(α 位の炭素原子)」とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことである。

「ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン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。

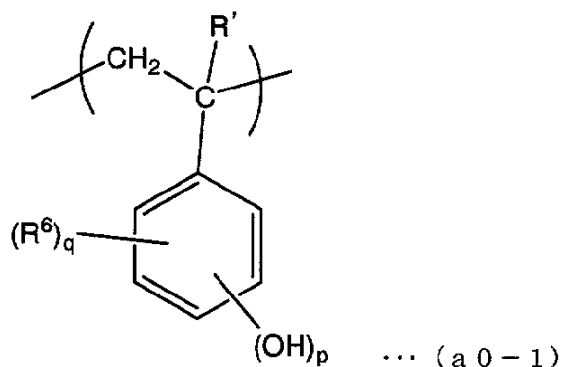
【0021】

構成単位(a0)に含まれる好適なものとしては、下記一般式(a0-1)で表される構成単位が例示できる。

20

【0022】

【化2】



30

[式(a0-1)中、R'は水素原子または低級アルキル基であり；R⁶は低級アルキル基であり；pは1～3の整数であり；qは0～2の整数である。]

【0023】

前記一般式(a0-1)中、R'の低級アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基であり、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直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

40

R'としては、水素原子またはメチル基が特に好ましい。

【0024】

pは1～3の整数であり、好ましくは1である。

水酸基の結合位置は、フェニル基のo-位、m-位、p-位のいずれでもよい。pが1である場合は、容易に入手可能で低価格であることからp-位が好ましい。pが2または3の場合は、任意の置換位置を組み合わせることができる。

【0025】

qは0～2の整数である。これらのうち、qは0または1であることが好ましく、特に工業上、0であることが好ましい。

50

R⁶の低級アルキル基としては、R'の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

R⁶の置換位置は、qが1である場合はo-位、m-位、p-位のいずれでもよい。qが2である場合は、任意の置換位置を組み合わせることができる。複数のR⁶は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0026】

構成単位(a0)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)成分中の構成単位(a0)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、50～90モル%であることが好ましく、55～85モル%であることがより好ましく、60～80モル%であることがさらに好ましい。該範囲内であると、レジスト組成物とした際に適度なアルカリ溶解性が得られるとともに、他の構成単位とのバランスが良好である。

【0027】

[構成単位(a1)]

構成単位(a1)は、スチレンから誘導される構成単位である。構成単位(a1)を有することにより、アルカリ現像液に対する溶解性を調整することができる。また、レジスト組成物とした際に耐熱性やドライエッチング耐性が向上する。

本明細書および本特許請求の範囲において、「スチレン」とは、スチレン、およびスチレンのα位の水素原子がアルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体(ただし、上記ヒドロキシスチレンを除く。)を含む概念とする。したがって、フェニル基の水素原子が炭素数1～5のアルキル基等の置換基で置換されたもの等も包含するものとする。

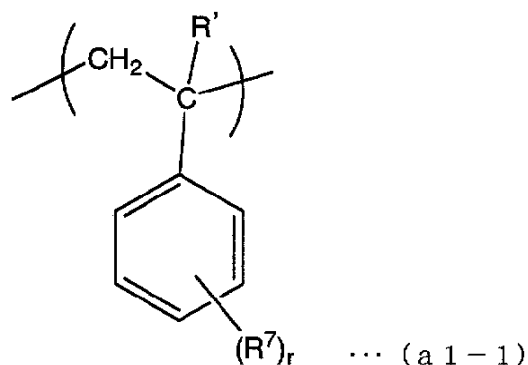
「スチレンから誘導される構成単位」とは、スチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

【0028】

構成単位(a1)に含まれる好適なものとしては、下記一般式(a1-1)で表される構成単位が例示できる。

【0029】

【化3】



[式(a1-1)中、R'は前記と同じであり；R⁷は炭素数1～5の低級アルキル基であり；rは0～3の整数である。]

【0030】

前記一般式(a1-1)中、R⁷は、上記一般式(a0-1)中のR⁶と同様である。

rは0～3の整数であり、0または1であることが好ましく、工業上、0であることが特に好ましい。

rが1である場合、R⁷の置換位置は、フェニル基のo-位、m-位、p-位のいずれでもよい。rが2または3である場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。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。

【0031】

構成単位 (a 1) 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 1) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 40 モル% が好ましく、3 ~ 30 モル% がより好ましく、5 ~ 25 モル% がさらに好ましい。該範囲の下限值以上であると、構成単位 (a 1) を有することによる効果が高く、上限値以下であると、他の構成単位とのバランスも良好である。

【0032】

[構成単位 (a 2)]

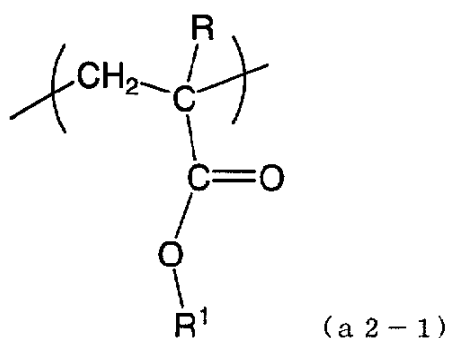
本発明において、(A 1) 成分は、前記構成単位 (a 0) に加えて、または前記構成単位 (a 0) および前記構成単位 (a 1) に加えて、さらに、酸解離性溶解抑制基を含む構成単位 (a 2) を有することが好ましい。

10

構成単位 (a 2) に含まれる好適なものとしては、下記一般式 (a 2-1) で表される構成単位 (a 21)、下記一般式 (a 2-2) で表される構成単位 (a 22) が例示できる。これらのなかでも、構成単位 (a 21) が好ましい。

【0033】

【化4】



20

[式 (a 2-1) 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；R¹ は酸解離性溶解抑制基または酸解離性溶解抑制基を含む有機基を表す。]

【0034】

30

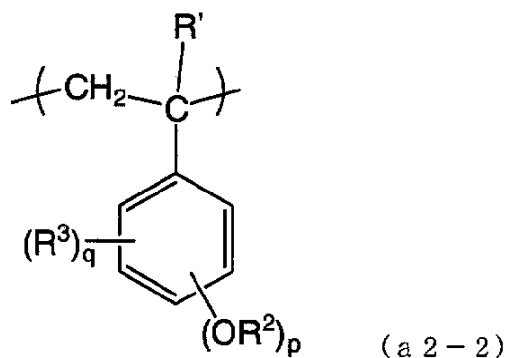
前記一般式 (a 2-1) 中、R は、水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示す。

R 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。

R としては、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特に好ましい。

【0035】

【化 5】



10

[式 (a 2-2) 中、R' は水素原子または低級アルキル基であり；R³ は低級アルキル基であり；p は 1～3 の整数であり；q は 0～2 の整数である。R² は酸解離性溶解抑制基または酸解離性溶解抑制基を含む有機基を表す。]

【0036】

前記一般式 (a 2-2) 中、R'、R³、p および q は、上記一般式 (a 0-1) 中の R'、R⁶、p および q とそれぞれ同様である。

【0037】

前記一般式 (a 2-1)、(a 2-2) 中、R¹ および R² は、いずれも酸解離性溶解抑制基または酸解離性溶解抑制基を含む有機基を表す。

20

ここで、「酸解離性溶解抑制基」とは、露光により (B) 成分から酸が発生した際に、該酸により解離し、露光後に (A 1) 成分から脱離する基を意味する。

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る。

また、「酸解離性溶解抑制基を有する有機基」とは、酸解離性溶解抑制基と、酸で解離しない基又は原子（すなわち酸により解離せず、酸解離性溶解抑制基が解離した後も (A) 成分に結合したままの基又は原子）とから構成される基を意味する。

以下、酸解離性溶解抑制基と、酸解離性溶解抑制基を有する有機基とを総称して「酸解離性溶解抑制基含有基」ということがある。

30

【0038】

酸解離性溶解抑制基としては、特に限定されず、たとえば K r F エキシマレーザ用、A r F エキシマレーザ用等の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。具体的には、下記酸解離性溶解抑制基 (I) および (I I)、ならびに酸解離性溶解抑制基含有基 (I V) に例示する鎖状第 3 級アルコキシカルボニル基、鎖状第 3 級アルコキシカルボニルアルキル基等が挙げられる。

酸解離性溶解抑制基を有する有機基としては、特に限定されず、たとえば K r F エキシマレーザ用、A r F エキシマレーザ用等のレジスト組成物用樹脂において、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。具体的には、上記で挙げた酸解離性溶解抑制基を有する有機基等が挙げられ、たとえば酸解離性溶解抑制基 (I I) を有する有機基として、下記酸解離性溶解抑制基を有する有機基 (I I I) 等が挙げられる。

40

【0039】

・酸解離性溶解抑制基 (I)

酸解離性溶解抑制基 (I) は、鎖状または環状の第 3 級アルキル基である。

鎖状の第 3 級アルキル基の炭素数は 4～10 が好ましく、4～8 がより好ましい。鎖状の第 3 級アルキル基として、より具体的には、t e r t -ブチル基、t e r t -ペンチル基等が挙げられる。

環状の第 3 級アルキル基は、環上に第 3 級炭素原子を含む単環または多環式の 1 価の飽

50

和炭化水素基である。環状の第3級アルキル基の炭素数は4～12が好ましく、5～10がより好ましい。環状第3級アルキル基として、より具体的には、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。

酸解離性溶解抑制基 (I) としては、本発明の効果 (塗布液量、膜厚の均一性) に優れる点で、鎖状の第3級アルキル基が好ましく、tert-ブチル基が特に好ましい。

【0040】

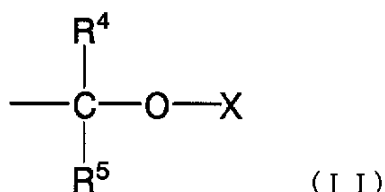
・酸解離性溶解抑制基 (II)

酸解離性溶解抑制基 (II) は、下記一般式 (II) で表される基である。

10

【0041】

【化6】



[式 (II) 中、Xは脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または低級アルキル基を表し；R⁴は水素原子または低級アルキル基を表し、もしくは、XおよびR⁴がそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であって、Xの末端とR⁴の末端とが結合していてもよく；R⁵は低級アルキル基または水素原子を表す。]

20

【0042】

前記一般式 (II) 中、Xは、脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または低級アルキル基を表す。

ここで、本明細書および特許請求の範囲における「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。

「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意味し、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。

30

Xにおける脂肪族環式基は1個の脂肪族環式基である。脂肪族環式基は、たとえば、従来のArFレジスト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。脂肪族環式基の具体例としては、たとえば、炭素数5～7の脂肪族単環式基、炭素数10～16の脂肪族多環式基が挙げられる。炭素数5～7の脂肪族単環式基としては、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が例示でき、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサンなどから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。炭素数10～16の脂肪族多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個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1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましく、特にアダマンチル基が好ましい。

40

Xの芳香族環式炭化水素基としては、炭素数10～16の芳香族多環式基が挙げられる。具体的には、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、1-ピレニル基等が挙げられ、2-ナフチル基が工業上特に好ましい。

Xの低級アルキル基としては、上記一般式 (a0-1) の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より好ましく、エチル基が最も好ましい。

50

【0043】

前記式 (I I) 中、 R^4 の低級アルキル基としては、上記一般式 (a 0-1) の R' の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

R^5 は、低級アルキル基または水素原子を表す。 R^5 の低級アルキル基としては、 R^4 の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。 R^5 は、工業的には水素原子であることが好ましい。

【0044】

また、前記一般式 (I I) においては、X および R^4 が、それぞれ独立に炭素数 1~5 のアルキレン基であって、X の末端と R^4 の末端とが結合していてもよい。

10

この場合、前記一般式 (I I) においては、 R^4 と、X と、X が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^4 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。

【0045】

酸解離性溶解抑制基 (I I) としては、本発明の効果 (塗布液量、膜厚の均一性) に優れることから、 R^5 が水素原子であり、かつ、 R^4 が水素原子または低級アルキル基であることが好ましい。

具体例としては、たとえば X が低級アルキル基である基、すなわち 1-アルコキシアルキル基としては、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-*i*so-プロポキシエチル基、1-*n*-ブトキシエチル基、1-*tert*-ブトキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、*i*so-プロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基等が挙げられる。

20

また、X が脂肪族環式基である基としては、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2-アダマンチル)オキシメチル基、下記式 (I I-a) で表される 1-(1-アダマンチル)オキシエチル基等が挙げられる。

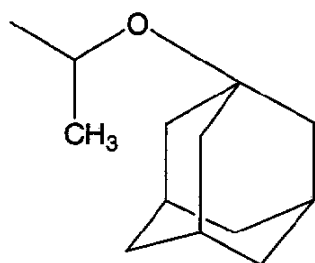
X が芳香族環式炭化水素基である基としては、下記式 (I I-b) で表される 1-(2-ナフチル)オキシエチル基等が挙げられる。

これらの中でも、1-エトキシエチル基が特に好ましい。

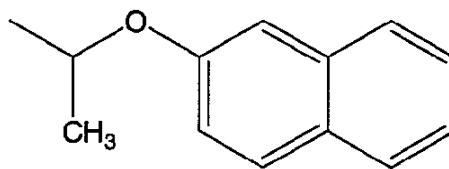
【0046】

30

【化7】



(I I-a)



(I I-b)

40

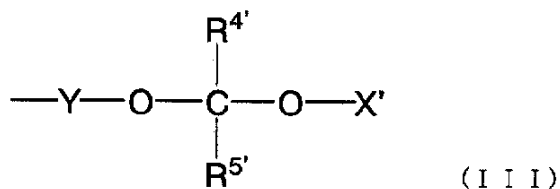
【0047】

・酸解離性溶解抑制基を有する有機基 (I I I)

酸解離性溶解抑制基を有する有機基 (I I I) は、下記一般式 (I I I) で表される基である。かかる構造を有する有機基 (I I I) においては、露光により (B) 成分から酸が発生すると、該酸により、Y に結合した酸素原子と、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ が結合した炭素原子との間の結合が切れて、 $-C(R^{4'}) (R^{5'}) -OX'$ が解離する。

【0048】

【化 8】



〔式（I I I）中、X'は脂肪族環式基、芳香族環式炭化水素基または低級アルキル基を表し；R^{4'}は水素原子または低級アルキル基を表し、もしくは、X'およびR^{4'}がそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であって、X'の末端とR^{4'}の末端とが結合していてもよく；R^{5'}は低級アルキル基または水素原子を表し；Yは脂肪族環式基を表す。〕

10

【0049】

前記一般式（I I I）中、X'、R^{4'}、R^{5'}としては、上記一般式（I I）中のX、R⁴、R⁵とそれぞれ同様のものが挙げられる。

Yの脂肪族環式基としては、上記Xにおける脂肪族環式基からさらに水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

【0050】

・酸解離性溶解抑制基含有基（I V）

20

酸解離性溶解抑制基含有基（I V）は、上記酸解離性溶解抑制基（I）～（I I）および酸解離性溶解抑制基を有する有機基（I I I）（以下、これらをまとめて「酸解離性溶解抑制基等（I）～（I I I）」）といふことがある。）に分類されない酸解離性溶解抑制基含有基である。

酸解離性溶解抑制基含有基（I V）としては、従来公知の酸解離性溶解抑制基含有基のうち、上記酸解離性溶解抑制基等（I）～（I I I）に分類されない任意の酸解離性溶解抑制基含有基が使用できる。

具体的には、たとえば、酸解離性溶解抑制基等（I）～（I I I）に分類されない酸解離性溶解抑制基としては、鎖状第3級アルコキシカルボニル基、鎖状第3級アルコキシカルボニルアルキル基等が挙げられる。

30

鎖状第3級アルコキシカルボニル基の炭素数は4～10が好ましく、4～8がより好ましい。鎖状第3級アルコキシカルボニル基として、具体的には、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

鎖状第3級アルコキシカルボニルアルキル基の炭素数は4～10が好ましく、4～8がより好ましい。鎖状第3級アルコキシカルボニルアルキル基として、具体的には、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ペンチルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0051】

構成単位（a 2）における酸解離性溶解抑制基含有基としては、本発明の効果（塗布液量、膜厚の均一性）に優れることから、酸解離性溶解抑制基等（I）～（I I I）および酸解離性溶解抑制基含有基（I V）からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、酸解離性溶解抑制基（I）を含むことが特に好ましい。

40

【0052】

構成単位（a 2）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、5～70モル%が好ましく、5～65モル%がより好ましく、5～60モル%がさらに好ましく、5～55モル%であることが最も好ましい。該範囲の下限値以上とすることにより、レジスト組成物とした際に良好なレジスト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が良好である。

50

【0053】

また、構成単位（a2）が前記構成単位（a21）を含む場合、構成単位（a21）の割合は、（A1）成分を構成する全構成単位に対し、5～70モル%であることが好ましく、5～50モル%であることがより好ましく、10～45モル%であることがさらに好ましく、10～35モル%であることが最も好ましい。下限値以上とすることにより、レジスト組成物とした際に良好なレジスト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が良好である。

【0054】

また、構成単位（a2）が前記構成単位（a22）を含む場合、構成単位（a22）の割合は、（A1）成分を構成する全構成単位に対し、5～70モル%であることが好ましく、10～65モル%であることがより好ましく、20～60モル%であることがさらに好ましく、30～55モル%であることが最も好ましい。下限値以上とすることにより、レジスト組成物とした際に良好なレジスト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が良好である。

【0055】

[その他の構成単位]

（A1）成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位（a0）、構成単位（a1）および構成単位（a2）以外の他の構成単位（a4）を含んでいてもよい。

構成単位（a4）は、上述の構成単位（a0）、構成単位（a1）および構成単位（a2）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エキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用（好ましくはKrFエキシマレーザー用）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（a4）としては、極性基含有脂肪族炭化水素基（たとえば、水酸基含有環状アルキル基、水酸基含有鎖状アルキル基など）を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位、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、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挙げられる。

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。

「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である。

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特に好ましい。

【0056】

本発明において、（A1）成分に含まれる好適なものとしては、構成単位（a0）を有する重合体、または構成単位（a0）と構成単位（a1）とを有する共重合体が例示できる。かかる（A1）成分としては、たとえば、構成単位（a0）、構成単位（a1）および構成単位（a2）からなる共重合体が好ましく、構成単位（a0）、構成単位（a1）および構成単位（a21）からなる共重合体が最も好ましい。

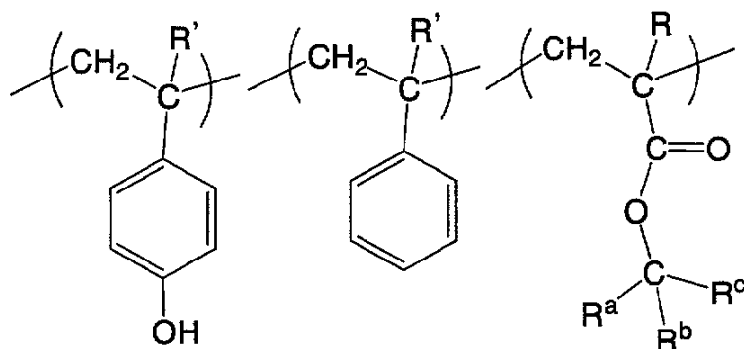
【0057】

本発明において、（A1）成分としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含む

ものが好ましい。

【0058】

【化9】



(A1-11)

[式中、R' および R はそれぞれ上記と同じである。R^a ~ R^c はそれぞれ独立して低級アルキル基である。]

【0059】

前記式 (A1-11) 中、R' および R は、それぞれ上記と同じであり、それぞれ独立して水素原子またはメチル基が好ましく、いずれも水素原子であることが最も好ましい。

R^a ~ R^c 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、R^a ~ R^c がいずれも直鎖状のアルキル基であるもの、R^a ~ R^c の炭素数が同じアルキル基であるものが好ましく、中でも R^a ~ R^c がいずれも直鎖状であって炭素数が同じアルキル基であるものが特に好ましく、R^a ~ R^c がいずれもメチル基 (tert-ブチル基) であるものが最も好ましい。

【0060】

(A1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、たと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、(A1) 成分には、上記重合の際に、たとえば H-S-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂-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 -C(CF₃)₂-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。

【0061】

(A1) 成分の質量平均分子量 (Mw) (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いが、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。この範囲の上限よりも小さいと、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、この範囲の下限よりも大きいと、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 (Mw/Mn) 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、Mn は数平均分子量を示す。

【0062】

(A) 成分中、(A1) 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。

【0063】

・ (A2) 成分

低分子化合物 (A2) (以下、(A2) 成分という。) としては、分子量が 500 以上

10

20

30

40

50

2000未満であって、親水性基と、酸解離性溶解抑制基（たとえば、上述の（A1）成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基 R^1 または R^2 ）とを有する化合物が好ましい。

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を上記酸解離性溶解抑制基 R^1 または R^2 で置換したものが挙げられる。

（A2）成分としては、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。

【0064】

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等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。

なお、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。

（A）成分中、（A2）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。

【0065】

（A）成分は、1種単独であってもよく、2種以上を併用してもよい。

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

【0066】

<（B）成分>

本発明のレジスト組成物において、（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。

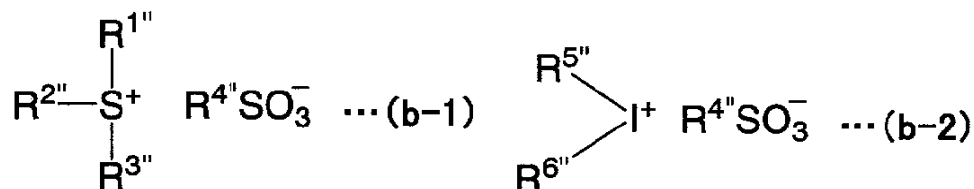
このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【0067】

オニウム塩系酸発生剤として、たとえば、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。

【0068】

【化 10】



〔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、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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。〕

10

【0069】

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。

20

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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。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、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基であることが最も好ましい。

30

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、フッ素原子であることが好ましい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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。

40

これらの中で、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、それぞれフェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

【0070】

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 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

50

【0071】

R⁴ は、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

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、前記R¹で示したような環式基であって、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。

前記フッ素化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。

また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したフッ素化アルキル基（パーフルオロアルキル基）が、酸の強度が強くなるので好ましい。

R⁴ としては、直鎖状もしくは環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

【0072】

式(b-2)中、R⁵～R⁶はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R⁵～R⁶のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R⁵～R⁶のすべてがアリール基であることが好ましい。

R⁵～R⁶のアリール基としては、R¹～R³のアリール基と同様のものが挙げられる。

R⁵～R⁶のアルキル基としては、R¹～R³のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、R⁵～R⁶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R⁴としては上記式(b-1)のR⁴と同様のものが挙げられる。

【0073】

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

10

20

30

40

50

ーナフチル) 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。

10

20

また、これらのオニウム塩のアニオン部が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に置き換えたオニウム塩も用
 いることができる。

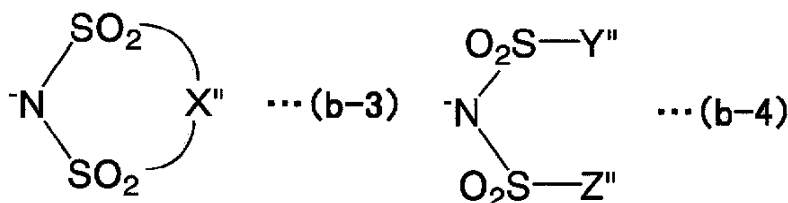
【0074】

また、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) と同様)。

30

【0075】

【化11】



40

[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。]

【0076】

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。

50

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。

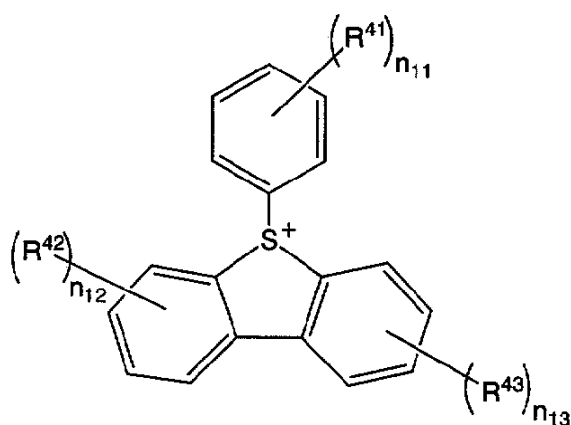
また、X”のアルキレン基またはY”、Z”のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

【0077】

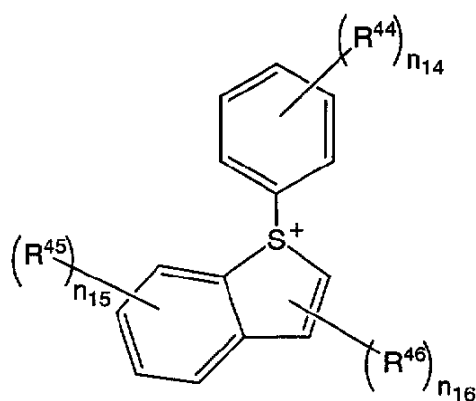
また、下記一般式(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。

【0078】

【化12】



(b-5)



(b-6)

[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、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり；n₁₁～n₁₅はそれぞれ独立して0～3の整数であり、n₁₆は0～2の整数である。]

【0079】

R⁴¹～R⁴⁶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tert-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。

R⁴¹～R⁴⁶に付された符号n₁₁～n₁₆が2以上の整数である場合、複数のR⁴¹～R⁴⁶はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n₁₁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。

n₁₂およびn₁₃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。

n₁₄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。

n₁₅は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

n₁₆は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

【0080】

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 ($R^{4+} SO_3^-$) 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。これらの中でも、フッ素化アルキルスルホン酸イオンが好ましく、炭素数 1～4 のフッ素化アルキルスルホン酸イオンがより好ましく、炭素数 1～4 の直鎖状のパーフルオロアルキルスルホン酸イオンが特に好ましい。具体例としては、トリフルオロメチルスルホン酸イオン、ヘプタフルオロ-n-プロピルスルホン酸イオン、ノナフルオロ-n-ブチルスルホン酸イオン等が挙げられる。

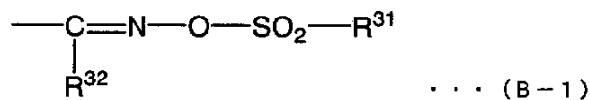
10

【0081】

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。

【0082】

【化 13】



20

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

【0083】

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。

30

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。

40

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。

【0084】

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

50

アルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

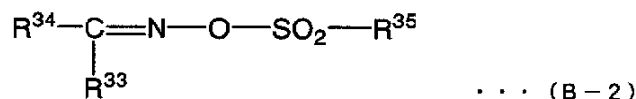
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0085】

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。

【0086】

【化14】

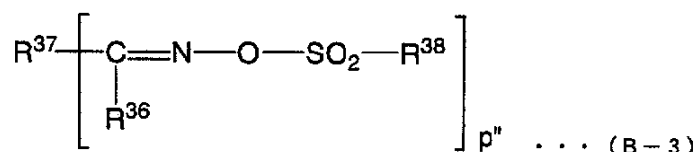


10

[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。]

【0087】

【化15】



20

[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。]

【0088】

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。

30

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。

【0089】

R^{34} のアリール基としては、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ー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。

40

R^{34} のアリール基は、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。

【0090】

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

50

い。

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。

【0091】

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

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。

【0092】

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、

10

20

30

40

50

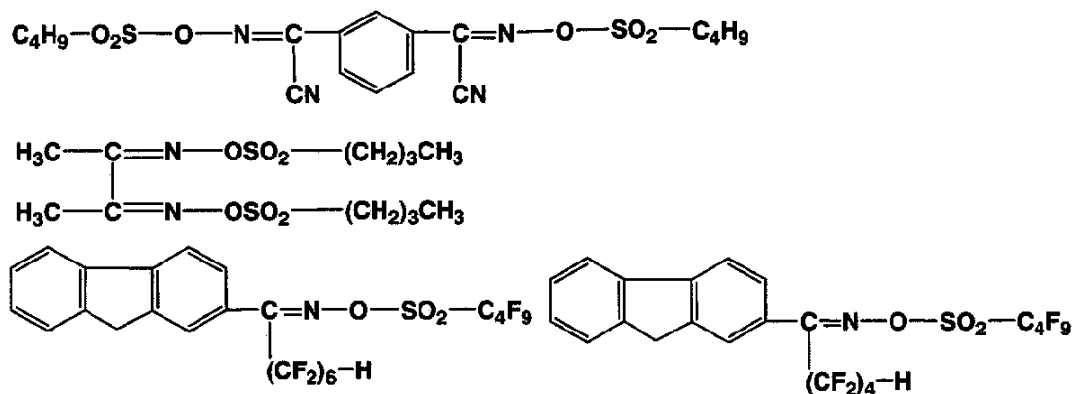
ル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

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、国際公開第04/074242号パンフレット（65～85頁目のExample 1～40）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。

【0093】

【化16】



【0094】

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。

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11-322707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。

【0095】

(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、中でも(B)成分として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、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。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。

【0096】

< (G 1) 成分 >

本発明において、(G 1) 成分は下記一般式 (G 1-0) で表される基を含むアルキレンオキシサイド鎖を有するフッ素系界面活性剤である。

(G 1) 成分を含有することにより、支持体上にレジスト組成物を塗布した際の塗布性が良好であって、塗布液量を少なくすることができると共に、レジスト膜の膜厚の均一性を向上させることができる。さらに、(G 1) 成分は、近年要望が高まりつつある非 P F O A 類・非 P F O S 類のフッ素系界面活性剤である。

従来、レジスト組成物においては、界面活性剤の含有量が多い場合、形成されたレジストパターンの表面に欠陥（ディフェクト）が発生しやすくなるという問題がある。本発明における (G 1) 成分を用いると、レジスト組成物中の含有量が少なくても十分に上記の

10

【0097】

【化17】



[式 (G 1-0) 中、R^f は炭素原子数 1～6 のフッ素化アルキル基であり、R¹¹ は炭素原子数 1～5 のアルキレン基または単結合である。]

【0098】

20

前記式 (G 1-0) 中、R^f は、炭素原子数 1～6 のフッ素化アルキル基である。炭素原子数が 6 以下であるため、いわゆる P F O A 類や P F O S 類には該当しない。

該フッ素化アルキル基としては、炭素数 1～3 であることが好ましく、炭素数 1 または 2 であることが特に好ましい。

また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）は、好ましくは 10～100%、さらに好ましくは 50～100% であり、水素原子をすべてフッ素原子で置換したフッ素化アルキル基（パーフルオロアルキル基）が最も好ましい。

R¹¹ は、炭素原子数 1～5 のアルキレン基または単結合であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましく、メチレン基が最も好ましい。

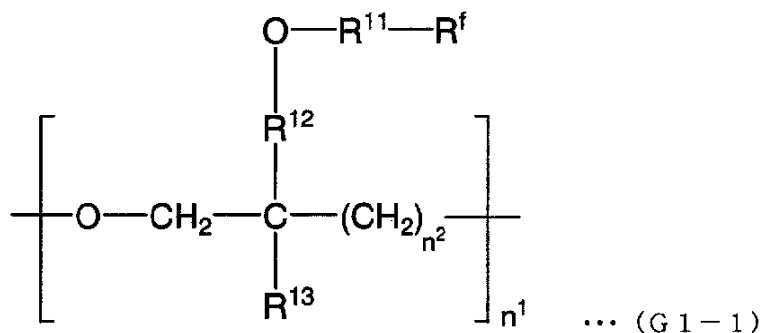
【0099】

30

(G 1) 成分の好適なものとしては、たとえば、下記一般式 (G 1-1) で表される構造を有する化合物が挙げられる。

【0100】

【化18】



40

[式 (G 1-1) 中、R^f は炭素原子数 1～6 のフッ素化アルキル基であり、R¹¹ および R¹² はそれぞれ独立して炭素原子数 1～5 のアルキレン基または単結合であり、R¹³ は水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基であり、n¹ は 1～50 であり、n² は 0 または 1 である。]

【0101】

50

前記式 (G 1-1) 中、 R^f および R^{11} は、前記式 (G 1-0) における R^f および R^{11} とそれぞれ同じである。

R^{12} は、炭素原子数 1~5 のアルキレン基または単結合であり、メチレン基、エチレン基が好ましく、メチレン基が最も好ましい。

R^{13} は、水素原子または炭素原子数 1~5 のアルキル基であり、水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

n^1 は、1~50 であり、本発明の効果がより向上することから、1~40 が好ましく、3~35 がより好ましい。

n^2 は、0 または 1 であり、1 が好ましい。

【0102】

(G 1) 成分の分子量は、200~7000 であることが好ましく、1200~6000 であることがより好ましく、1200~4500 であることがさらに好ましい。

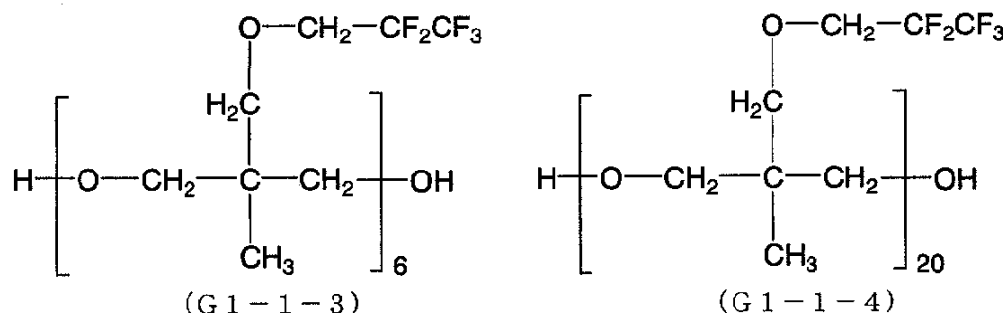
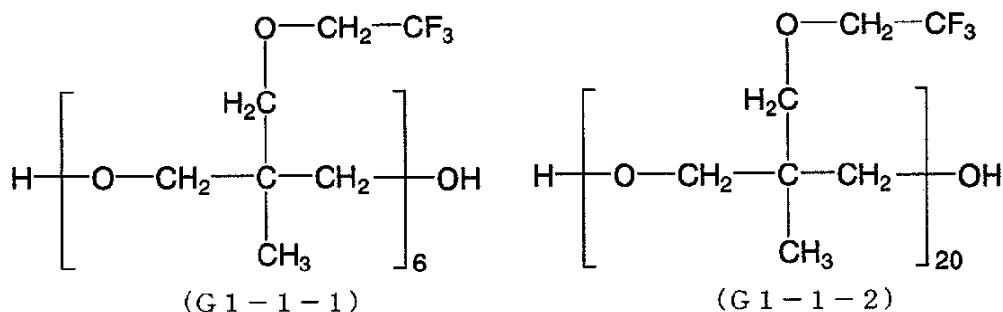
(G 1) 成分の分子量が前記範囲であると、支持体上にレジスト組成物を塗布した際の塗布性が向上し、塗布液量をより少なくすることができる。また、レジスト膜の膜厚の均一性がより向上する。

【0103】

(G 1) 成分の好適な具体例を以下に例示する。

【0104】

【化19】



【0105】

本発明において、(G 1) 成分としては、前記一般式 (G 1-1) で表される構造を有する化合物を含むことが好ましい。

上記のなかでも、(G 1) 成分は、化学式 (G 1-1-1) ~ (G 1-1-4) から選択される少なくとも一種のフッ素系界面活性剤が好ましく、本発明の効果が特に良好なことから、化学式 (G 1-1-2) または化学式 (G 1-1-3) が特に好ましい。

【0106】

(G 1) 成分の好適な具体例としては、たとえば、ポリフォックスシリーズの PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520 (いずれも商品名、オムノバ社製) 等が挙げられる。これらの中でも、特に PF-656、PF-6320 は、支持体上にレジスト組成物を塗布した際の塗布性が良好であって、塗布液量を少なくできると共に、レジスト膜の膜厚の均一性を向上させることができるため、好ましい。

【0107】

(G1)成分は、1種単独で用いてもよく、または2種以上を併用してもよい。

本発明のレジスト組成物における(G1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.001~7質量部であることが好ましく、0.001~3質量部であることがより好ましく、0.01~1質量部であることがさらに好ましい。

(G1)成分の含有量が下限値以上であると、支持体上にレジスト組成物を塗布した際の塗布性が向上し、塗布液量を少なくすることができる。また、レジスト膜の膜厚の均一性が向上する。一方、(G1)成分の含有量が上限値以下であると、他の成分との相溶性が向上する。

【0108】

10

<(D)成分>

本発明のレジスト組成物においては、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という。)を含有することが好ましい。

この(D)成分は、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よいが、環式アミン、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1~12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニウム NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12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)が挙げられる。その具体例としては、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-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、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、トリーイソプロパノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミン等が挙げられる。

20

30

これらの中でも、アルキルアルコールアミン及びトリアルキルアミンが好ましく、アルキルアルコールアミンが最も好ましい。アルキルアルコールアミンの中でもトリエタノールアミンやトリーイソプロパノールアミンが最も好ましい。

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。

40

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。

本発明においては、中でも(D)成分としてアルキルアルコールアミンを用いることが好ましい。

(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。

【0109】

<任意成分>

[(E)成分]

本発明のレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経

50

時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、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。

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。

(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、サリチル酸が特に好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

【0110】

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。

【0111】

[(S)成分]

本発明のレジスト組成物は、材料を有機溶剤(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。

たとえば、 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、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

10

20

30

40

50

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、特に限定しないが、基板等の支持体に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2～25質量%、好ましくは5～20質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0112】

以上説明したように、本発明のレジスト組成物によれば、支持体上に塗布した際の塗布性が良好であって、塗布液量を少なくすることができると共に、レジスト膜の膜厚の均一性を向上させることができる。

【0113】

《レジストパターン形成方法》

本発明のレジストパターン形成方法は、前記レジスト組成物を用いて支持体上に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。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

【0114】

まず、支持体の塗布面全面に、本発明のレジスト組成物を塗布する「塗布工程」を行う。

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。

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。

【0115】

前記支持体へのレジスト組成物の塗布は、特に制限されるものではなく、例えば周知の中央滴下後スピンする塗布方法（以下、中央滴下スピン法という。）により行うことができる。

【0116】

支持体の塗布面全面にレジスト組成物を塗布した後、たとえば、該レジスト組成物が塗布された支持体を80～150℃の温度条件下、プレバーク（ポストアプライバーク（PAB））を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施してレジスト膜を形成する。その後、該レジスト膜に対し、所望のマスクパターンを介して選択的露光を行う。

露光時の波長は、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。上記レジスト組成物は、KrFエ

キシマレーザー、A r Fエキシマレーザー、E BまたはE U Vに対して有効であり、特にK r Fエキシマレーザーに対して有効である。

【0117】

その後、選択的に露光した後のレジスト膜に対して、80～150℃の温度条件下、P E B（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いで、これをアルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液、たとえば1～10質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて現像処理する。

レジスト膜にアルカリ現像液を接触させる方法としては、たとえば支持体の中心付近の上部に設置されたアルカリ現像液滴下ノズルより支持体表面全体にアルカリ現像液を行き渡らせる方法を用いることができる。

そして、50～60秒間程度静置してアルカリ現像した後、レジストパターン表面に残ったアルカリ現像液を純水などのリンス液を用いて洗い落とすリンス工程を行うことによりレジストパターンが得られる。

【0118】

以上説明した本発明のレジストパターン形成方法によれば、支持体上にレジスト組成物を塗布する際の塗布性が良好であって、該レジスト組成物の塗布液量を少なくすることができると共に、レジスト膜の膜厚の均一性を向上させることができる。

【実施例】

【0119】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0120】

（実施例1～2、比較例1～3）

下記表1に示す各成分を混合し、溶解してポジ型レジスト組成物を、固形分濃度が17.79質量％（粘度9mPa・s）となるように調製した。

ポジ型レジスト組成物の粘度は、キャノン・フェンスケ粘度計VMC-252（製品名、離合社製）を用いて25℃の温度条件下で測定した。

【0121】

【表1】

	(A)成分	(B)成分	(G)成分		(D)成分	(E)成分
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.04]	—	—	(D)-1 [0.15]	(E)-1 [0.14]
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.04]	—	(G2)-1 [1.06]	(D)-1 [0.15]	(E)-1 [0.14]
比較例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.04]	—	(G2)-2 [0.05]	(D)-1 [0.15]	(E)-1 [0.14]
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.04]	(G1)-1 [0.1]	—	(D)-1 [0.15]	(E)-1 [0.14]
実施例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.04]	(G1)-2 [0.05]	—	(D)-1 [0.15]	(E)-1 [0.14]

【0122】

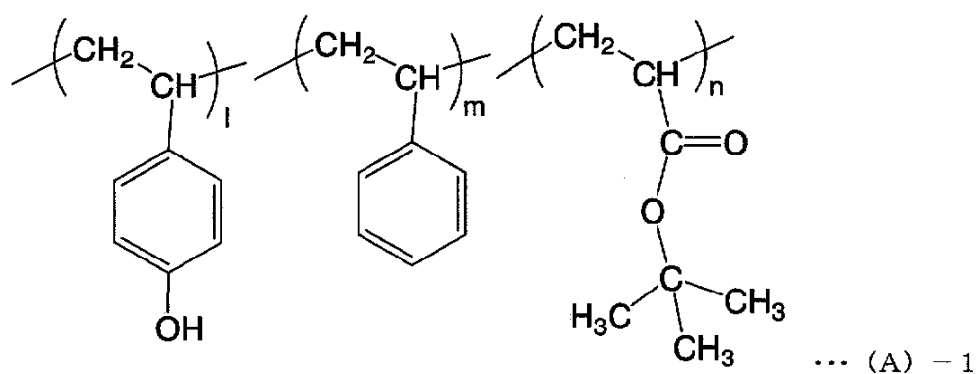
表1中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量（質量部）である。

(A)-1：下記式(A)-1で表される共重合体、 $l:m:n=65:20:15$ （モル比）、 $M_w=10000$ 、 $M_w/M_n=2.3$ 。

なお、 M_w 、 M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算基準で求めた。また、下記式(A)-1中、構成単位()の右下に付した符号l、m、nは、共重合体中の各構成単位の割合（モル％）を示す。共重合体中の各構成単位の割合（組成比；モル％）は、カーボンNMRにより算出した。

【0123】

【化20】

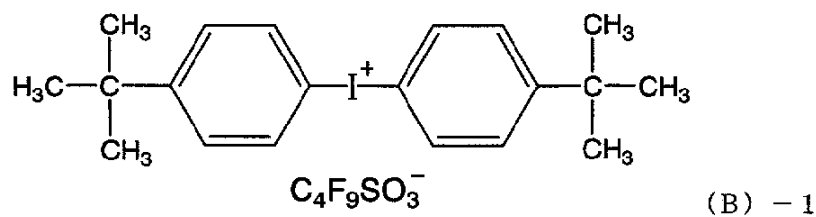


【0124】

(B) - 1 : 下記化学式 (B) - 1 で表される化合物。

【0125】

【化21】

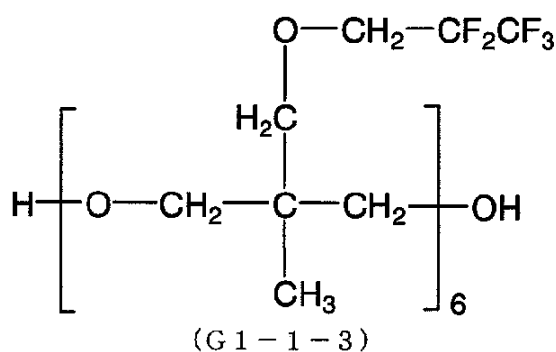


【0126】

(G1) - 1 : 下記化学式 (G1 - 1 - 3) で表される化合物 (商品名 : ポリフォックス PF - 656、オムノバ社製)。

【0127】

【化22】

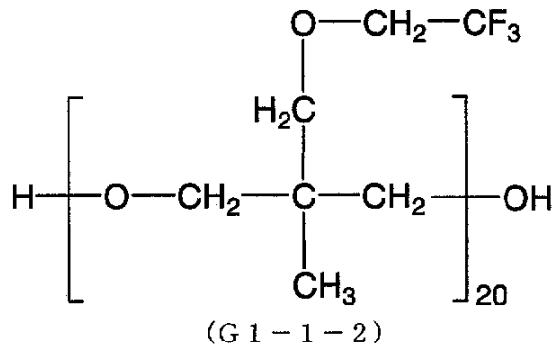


【0128】

(G1) - 2 : 下記化学式 (G1 - 1 - 2) で表される化合物 (商品名 : ポリフォックス PF - 6320、オムノバ社製)。

【0129】

【化 2 3】



10

【0 1 3 0】

(G 2) - 1 : FC-171 (商品名: Fluorad FC-171、スリーエム社製) ; フッ素シリコン系界面活性剤。

(G 2) - 2 : XR-104 (商品名、大日本インキ化学工業製) ; フッ素系界面活性剤。

【0 1 3 1】

(D) - 1 : トリエタノールアミン。

(E) - 1 : サリチル酸。

(S) - 1 : PGMEA。

20

【0 1 3 2】

上記で得られたポジ型レジスト組成物を、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過して「試料」とし、該試料を用いて、以下に示す方法によりレジスト膜を形成して、塗布特性 (膜厚の均一性、塗布液量) の評価、およびリソグラフィ特性 (露光量に対する寸法変化、解像性、焦点深度幅 (DOF)) の評価をそれぞれ行った。

その評価結果を表 2、表 3 に示す。

【0 1 3 3】

<塗布特性の評価>

[レジスト膜の形成]

各試料を、中央滴下スピン塗布法による塗布装置 SK-W80A-AV (製品名、大日本スクリーン社製) を用いて、8 インチシリコン基板 (円板状) 上に塗布して、所定の膜厚 (約 980 nm) の塗布膜をそれぞれ形成した。

塗布方法として具体的には、前記シリコン基板を 1800 rpm で回転させながら、そのシリコン基板上の中心付近に、試料を滴下した後、2000 rpm で回転させてシリコン基板全面に広げた。次いで、該シリコン基板を 1500 rpm で回転させてエッジリンスし、その後、2000 rpm で回転させて振り切り、シリコン基板全面に塗布膜を形成した。

次いで、該塗布膜に対し、ホットプレートの温度を 110℃ とし、約 0.1 mm の間隔をあけたプロキシミティベークにより 90 秒間の乾燥を行い、レジスト膜を形成した。

30

40

【0 1 3 4】

[ストリエーションの形成の評価]

形成されたレジスト膜の表面をナトリウムランプ下で観察し、下記基準にしたがってストリエーションの形成の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

○ : ストリエーションの形成が見られなかった。

× : ストリエーションが大きく形成された。

【0 1 3 5】

[膜厚の均一性の評価]

形成されたレジスト膜について、前記 8 インチシリコン基板の直径の両端の間 27 箇所 (等間隔) における該レジスト膜の膜厚 (Å) を、ナノスペック 7001-0066XP

50

W（製品名、ナノメトリクスジャパン社製）を用いて測定し、27箇所の膜厚の平均値、27箇所の膜厚の標準偏差（ σ ）を求めた。その結果を表2に示す。

ここで、「標準偏差（ σ ）」は、その値が小さいほど膜厚の面内バラツキが小さく、膜厚の均一性の高いレジスト膜が得られたことを意味する。

【0136】

〔塗布液量の評価〕

上記〔レジスト膜の形成〕において、該シリコン基板の塗布面全面にポジ型レジスト組成物の塗布膜が形成されるのに必要な該ポジ型レジスト組成物の最少の使用量（塗布液量）を求めた。塗布液量は、ストリーションの形成が確認されなかった実施例および比較例のそれぞれについて、上記塗布装置における1秒あたりの吐出量および最低吐出秒数から算出した。その結果を表3に示す。

【0137】

【表2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 2-1	実施例 1	実施例 2
界面活性剤		添加なし	FC-171	FC-171	PF-656	PF-6320
配合量（質量部）		0	1.1	0.1	0.1	0.05
ストリーションの形成		×	○	×	○	○
膜厚の 均一性	σ	105.6	11.1	92.3	11.9	9.4
	平均値（Å）	9772.6	9778.2	9832.3	9788.4	9775.9

【0138】

【表3】

	比較例 2	比較例 3	比較例 3-1	実施例 1	実施例 2
界面活性剤	FC-171	XR-104	XR-104	PF-656	PF-6320
配合量（質量部）	1.1	0.05	0.1	0.1	0.05
塗布液量（mL）	1.40	2.25	3.05	1.30	1.20

【0139】

表2の結果から、フッ素系界面活性剤（G1）を含有する本発明に係る実施例1～2は、比較例2と同程度に、レジスト膜の膜厚の均一性を向上させることができることが確認できた。

表3の結果から、本発明に係る実施例1～2は、比較例2、比較例3、および比較例3-1に比べて、塗布液量を少なくすることができることが確認できた。

【0140】

また、本発明に係る実施例1～2は、比較例2、比較例3、および比較例3-1に比べて、界面活性剤の使用量を少なくすることができることが確認できた。界面活性剤の使用量が多いと、レジスト膜の形成において粒状物が析出するおそれがあるため、微細なレジストパターン形成においては特に界面活性剤の使用量が少ないことが好ましい。

なお、比較例1は、レジスト膜面にすじ状痕（ストリーション）の形成が認められ、レジスト膜の膜厚の均一性に劣ることが確認された。

【0141】

＜リソグラフィー特性の評価＞

〔レジストパターン形成〕

表面にヘキサメチルシラザン（HMDS）処理を施した8インチシリコン基板上に、表1に示す実施例および比較例のポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いてそれぞれ塗布して塗布膜を形成した。

次いで、該塗布膜に対し、ホットプレートの温度を 130°C とし、約 0.1 mm の間隔をあけたプロキシミティバークにより 90 秒間のプレバーク（PAB）処理を行って、膜厚 $7840\text{ \AA}$ のレジスト膜を成膜した。

得られたレジスト膜に対し、KrF露光装置NSR-S205C（ニコン社製；NA（開口数） $=0.75$ ， $\sigma=0.85$ ）により、KrFエキシマレーザー（ 248 nm ）を、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。

そして、ホットプレートの温度を 110°C とし、シリコン基板とホットプレートとを接着させて 90 秒間の露光後加熱（PEB）処理を行った。次いで、 23°C で 2.38 質量％TMAH水溶液にて 60 秒間の現像処理を行い、純水にて 30 秒間のリンス、振り切り乾燥を行って下記レジストパターン（1）を形成し、露光量に対する寸法変化、焦点深度幅（DOF）を評価した。

10

【0142】

レジストパターン（1）：ライン幅 250 nm 、ピッチ 500 nm のラインアンドスペース（1：1）のレジストパターン（以下、L/Sパターンという）。

【0143】

〔感度の評価〕

前記レジストパターン（1）が形成される際の最適露光量（単位： mJ/cm^2 （単位面積当たりのエネルギー量））を求め、その値を E_{op} とした。

その結果を表4に示した。

20

【0144】

【表4】

	比較例2	実施例1	実施例2
$E_{op} (\text{mJ}/\text{cm}^2)$	10.82	10.76	10.85

【0145】

〔露光量に対する寸法変化の評価〕

ライン幅 250 nm 、ピッチ 500 nm をターゲット寸法とするL/Sパターンを、露光量を変えて、上記〔レジストパターン形成〕と同様にしてそれぞれ形成した。

露光量は、 $10.2\sim 12.2\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $0.2\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 毎に変化させた。

30

そして、各例のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたL/Sパターンの露光量に対する寸法変化について、横軸を露光量の対数、縦軸をパターン寸法（ nm ）とするグラフ（直線）を描いて評価した。

【0146】

〔解像性の評価〕

上記 E_{op} において、ライン幅 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.28\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.26\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のL/Sパターンを上記〔レジストパターン形成〕と同様にしてそれぞれ形成し、解像性を評価した。

【0147】

〔焦点深度幅（DOF）の評価〕

40

上記 E_{op} において、焦点を $-0.4\text{ }\mu\text{m}\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 毎に上下にずらしてそれぞれL/Sパターンを形成し、形成されたL/Sパターンのサイズ（ライン幅の寸法変化の割合）を測定して焦点深度幅（DOF）を評価した。

【0148】

以上の結果、実施例1～2のポジ型レジスト組成物におけるリソグラフィ特性は、いずれも比較例2のポジ型レジスト組成物に比べて同等レベルであることが確認できた。

フロントページの続き

- (72)発明者 細田 浩
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 菅野 宏次
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 室井 雅昭
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

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開2006-133712 (JP, A)
特開2005-266799 (JP, A)
特開2008-052107 (JP, A)
特開2008-276182 (JP, A)
特開2001-125259 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18