

(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2010-66718

(P2010-66718A)

(43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/039 601	2H025
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 501	4J100
<b>C08F 212/14 (2006.01)</b>	C08F 212/14	
<b>C08F 220/10 (2006.01)</b>	C08F 220/10	
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2008-235367 (P2008-235367)  
 (22) 出願日 平成20年9月12日 (2008.9.12)

(71) 出願人 000220239  
 東京応化工業株式会社  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
 (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 岩下 淳  
 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】ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV又は電子線等によるレジスト膜のリソグラフィにおいて、解像性を損なわずに感度を向上させることができるポジ型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できる。

【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增大する基材成分(A)、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)、およびベンゾジオキソールまたはその誘導体(G)を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

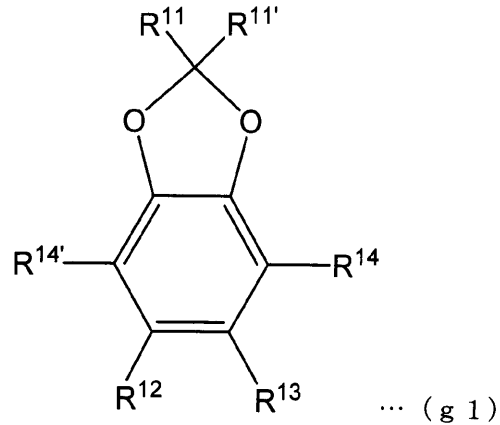
## 【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分 (A)、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B)、およびベンゾジオキソールまたはその誘導体 (G) を含有するポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 2】

前記 (G) が、下記一般式 (g 1)

## 【化 1】



10

20

[式中、 $R^{11}$  は水素原子または置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり； $R^{11'}$  は水素原子または置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり；前記  $R^{11}$ 、 $R^{11'}$  は相互に結合して環を形成しても良く； $R^{12}$  ~  $R^{14}$ 、 $R^{14'}$  は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基であり、相互に結合して環を形成していても良い。]

で表されるベンゾジオキソールまたはその誘導体 (G 1) を含むことを特徴とする、請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 3】

前記 (G 1) の含有量が、前記基材成分 (A) の 100 質量部に対し、5 ~ 150 質量部の範囲であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のポジ型レジスト組成物。

30

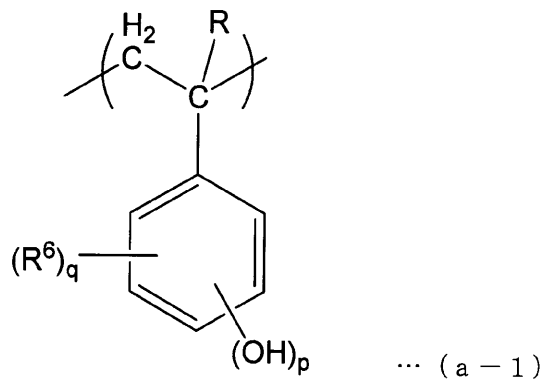
## 【請求項 4】

前記基材成分 (A) は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位 (a 1) と、酸解離性溶解抑制基を含む構成単位 (a 2) とを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 5】

前記構成単位 (a 1) は、下記一般式 (a - 1)

## 【化 2】



40

[式 (a - 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であり； $R^6$  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。

50

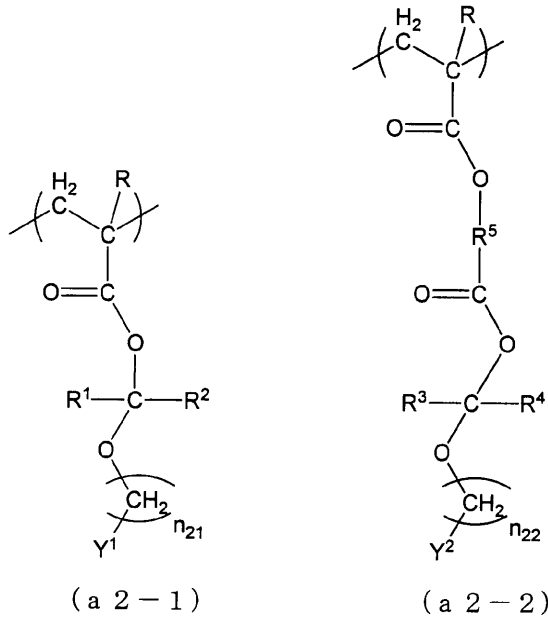
]

で表される構成単位であることを特徴とする、請求項4記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項6】

前記構成単位(a2)は、下記一般式(a2-1)又は一般式(a2-2)

## 【化3】



10

20

[式(a2-1)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であり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基であり；Y<sup>1</sup>は低級アルキル基または1価の脂肪族環式基であり；n<sub>21</sub>は0～3の整数である。式(a2-2)中、Rは前記と同じであり；R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基であり；R<sup>5</sup>はアルキレン基または2価の脂肪族環式基であり；Y<sup>2</sup>は低級アルキル基または1価の脂肪族環式基であり；n<sub>22</sub>は0～3の整数である。]

で表される構成単位であることを特徴とする、請求項4又は5記載のポジ型レジスト組成物。

30

## 【請求項7】

さらに、含窒素有機化合物成分(D)を含有する請求項1～6のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項8】

支持体上に、請求項1～7のいずれか一項に記載のポジ型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当該レジスト組成物を用いた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F<sub>2</sub>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（例えば特許文献1～2参照）。

#### 【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增大する樹脂成分（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增大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

現在、化学増幅型ポジ型レジストとしては、例えば、ポリヒドロキシスチレン系樹脂の水酸基や（メタ）アクリル系樹脂のカルボキシ基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護したものが用いられている（たとえば特許文献3参照）。

ここで、「（メタ）アクリル酸」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸と、2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、1位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、2位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリレート」とは、1位に水素原子が結合したアクリレートと、2位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。

#### 【0004】

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4参照）。

【特許文献1】特開2003-75998号公報

【特許文献2】特開2003-140361号公報

【特許文献3】特開2003-241385号公報

【特許文献4】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】

#### 【0005】

現在、高解像性等のリソグラフィ特性向上の要求に対応できる新規なレジスト材料の提供が求められている。すなわち、さらなる高解像性を実現できる可能性がある電子線やEUVによるリソグラフィに対応できるレジスト材料の提供が望まれている。しかし、

10

20

30

40

50

これら電子線やEUVによるリソグラフィープロセスでは、露光時の減圧操作等を行う必要があることから、エキシマレーザー等を用いたプロセスに比べて時間がかかる。また、特に電子線による直接描画では、パターニングにも長い時間を必要とする。そのため、電子線やEUVを用いたプロセスに用いられるレジスト材料には、スループットを高める観点から、感度の向上が求められる。しかし、従来のレジスト材料は、電子線またはEUVによるリソグラフィーに用いる場合には、感度の点で満足できない。

#### 【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV又は電子線等によるレジスト膜のリソグラフィーにおいて、解像性を損なわずに感度を向上させることができるポジ型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できる。

10

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

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増大する基材成分(A)、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)、およびベンゾジオキソールまたはその誘導体(G)を含有するポジ型レジスト組成物である。

#### 【0008】

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。

20

#### 【0009】

本明細書および本特許請求の範囲において、「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。

「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。

30

「フッ素化アルキル基」又は「フッ素化アルキレン基」は、アルキル基又はアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基をいう。

「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】

#### 【0010】

本発明により、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV又は電子線等によるリソグラフィーにおいて、解像性を損なわずに感度を高めることができ、LWR(ラインワイズラフネス)にも優れたポジ型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できる。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

レジスト組成物

本発明の第一の態様であるポジ型レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分(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。

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

50

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增大する。そのため、かかるポジ型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、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增大する一方で、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、アルカリ現像することにより、露光部が溶解除去されて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においては、これら(A)および(B)成分に加え、さらに、ベンゾジオキソールまたはその誘導体(G)(以下「(G)成分」という。)を含有する。

#### 【0012】

<(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(高分子材料)とに大別される。前記低分子化合物としては、通常、非重合体を用いられる。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。

#### 【0013】

本発明のポジ型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增大する樹脂成分(A1)(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增大する低分子化合物成分(A2)(以下「(A2)成分」ということがある。)であってもよく、又はこれらの混合物であってもよい。

これらのなかでも、(A)成分は、(A1)成分を含有することが好ましい。

#### 【0014】

[(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種以上混合して使用することができる。

本発明において、(A)成分は、後述するヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(a1)と、後述する酸解離性溶解抑制基を含む構成単位(a2)とを含むものであることが好ましい。

#### 【0015】

[構成単位(a1)]

構成単位(a1)は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位である。(A)成分が構成単位(a1)を有することにより、本発明の効果を向上させることができる。さらに、構成単位(a1)は、原料であるヒドロキシスチレンが容易に入手可能で低価格である等の利点も有する。

ここで、「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位の水素原子が、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、ならびにそれらの誘導体を含む概念とする。

「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。

構成単位(a1)の好適なものとしては、下記一般式(a-1)で表される構成単位が

10

20

30

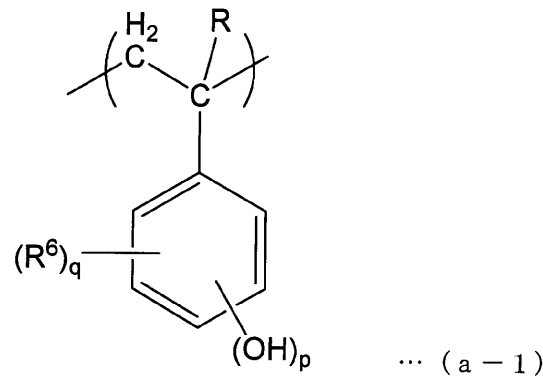
40

50

例示できる。

【0016】

【化1】



10

[式(a-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であり；R<sup>6</sup>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。]

【0017】

一般式(a-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状のアルキル基が挙げられ、これらの中でもメチル基が好ましい。

20

Rのハロゲン化低級アルキル基は、前記低級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であり、なかでもフッ素化低級アルキル基が好ましく、特に、水素原子の全部がフッ素原子で置換された基が好ましい。フッ素化低級アルキル基として、具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

Rとしては、水素原子または低級アルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基が特に好ましい。

【0018】

30

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。

【0019】

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。

R<sup>6</sup>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。

R<sup>6</sup>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の場合は、任意の置換位置を組み合わせることができる。

40

【0020】

構成単位(a1)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)成分中、構成単位(a1)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対し、45～90モル%であることが好ましく、60～90モル%がより好ましく、60～80モル%がさらに好ましい。該範囲内であると、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。

【0021】

[構成単位(a2)]

構成単位(a2)は、酸解離性溶解抑制基を含む構成単位である。構成単位(a2)に

50

おける酸解離性溶解抑制基は、解離前は(A)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)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、ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の一部をアセタール型酸解離性溶解抑制基で置換したもの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、1位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、2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。

10

## 【0022】

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。

なお、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。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。

20

## 【0023】

ここで、「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、たとえば、 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基が挙げられる。式中、 $R^{71} \sim R^{73}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基である。 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基は、炭素数が4~8であることが好ましく、具体的にはtert-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-メチル-2-ペンチル基、3-メチル-3-ペンチル基などが挙げられる。特にtert-ブチル基が好ましい。

30

## 【0024】

「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(a1)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。

40

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。

50



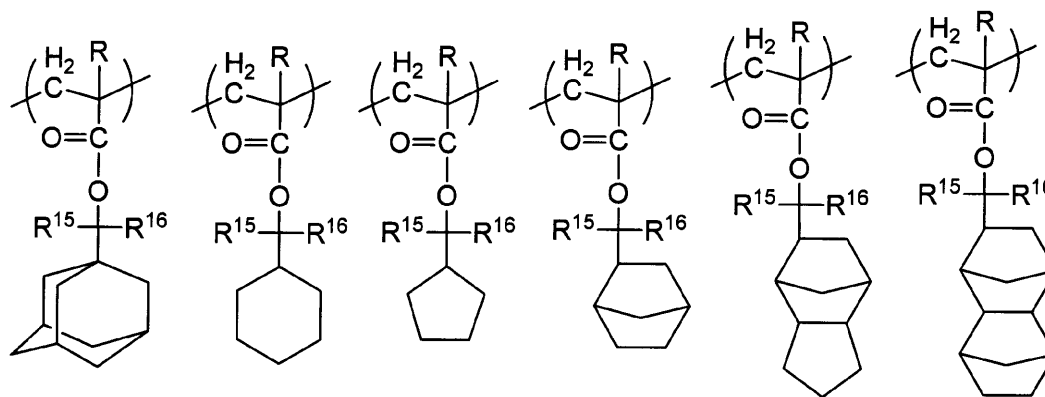
## 【 0 0 2 5 】

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。

## 【 0 0 2 6 】

10

## 【化2】



20

(a1''-1) (a1''-2) (a1''-3) (a1''-4) (a1''-5) (a1''-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；R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>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。]

## 【 0 0 2 7 】

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 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。

30

## 【 0 0 2 8 】

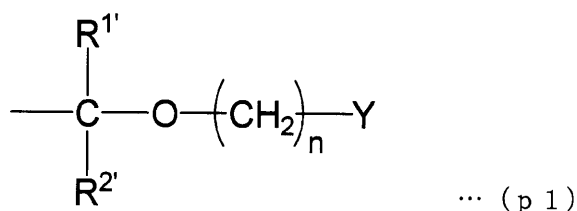
「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

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。

## 【 0 0 2 9 】

40

## 【化3】



[式中、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>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。]

## 【 0 0 3 0 】

50

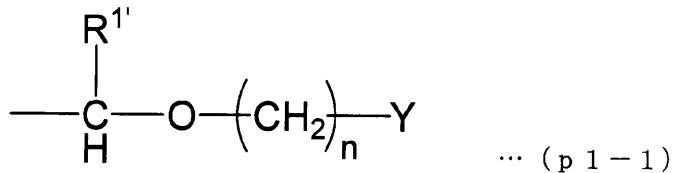
上記式中、 $n$ は、 $0 \sim 2$ の整数であることが好ましく、 $0$ または $1$ がより好ましく、 $0$ が最も好ましい。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 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。

【0031】

【化4】



10

[式中、 $R^{1'}$ 、 $n$ 、 $Y$ は上記と同様である。]

【0032】

$Y$ 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。

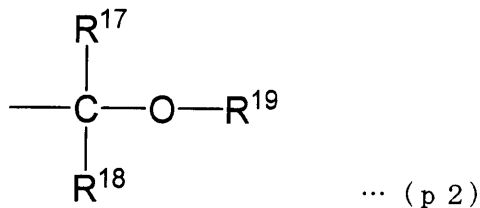
20

【0033】

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。

【0034】

【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。]

【0035】

$R^{17}$ 、 $R^{18}$ において、アルキル基の炭素数は好ましくは $1 \sim 15$ 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。

40

$R^{19}$ 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 $1 \sim 15$ 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 $1 \sim 5$ 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 $4 \sim 15$ であることが好ましく、炭素数 $4 \sim 12$ であることがさらに好ましく、炭素数 $5 \sim 10$ 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

50

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。

10

## 【0036】

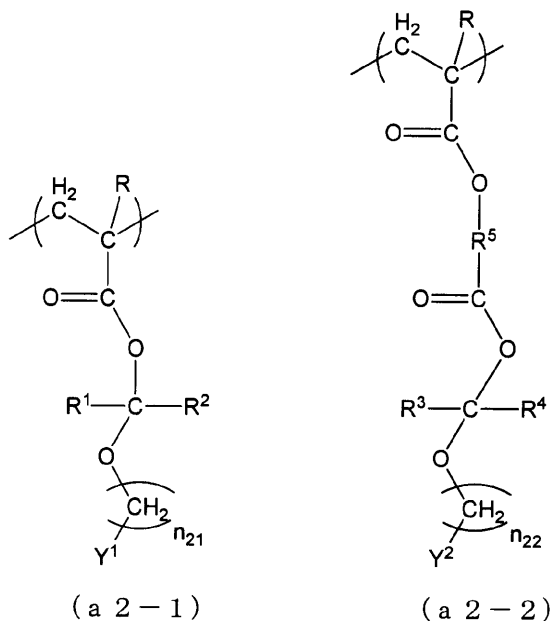
これらの中でも、アセタール型酸解離性溶解抑制基が解像性、パターン形状などのリソグラフィ特性に優れることから好ましく、

下記一般式(a2-1)または(a2-2)で表される構成単位であることがより好ましい。(A)成分が構成単位(a2)と、前記構成単位(a1)とを有することにより、解像性、パターン形状などのリソグラフィ特性を向上させることができる。

## 【0037】

## 【化6】

20



30

[式(a2-1)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であり； $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基であり； $Y^1$ は低級アルキル基または1価の脂肪族環式基であり； $n_{21}$ は0～3の整数である。式(a2-2)中、Rは前記と同じであり； $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基であり； $R^5$ はアルキレン基または2価の脂肪族環式基であり； $Y^2$ は低級アルキル基または1価の脂肪族環式基であり； $n_{22}$ は0～3の整数である。]

40

## 【0038】

以下、一般式(a2-1)で表される構成単位を構成単位(a2-1)と称する。また、一般式(a2-2)で表される構成単位を構成単位(a2-2)と称する。

一般式(a2-1)における式-C( $R^1$ )( $R^2$ )-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n<sub>21</sub></sub>- $Y^1$ で表される基、および一般式(a2-2)における式-C( $R^3$ )( $R^4$ )-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n<sub>22</sub></sub>- $Y^2$ で表される基は、いわゆるアセタール型の酸解離性溶解抑制基である。

50

構成単位 ( a 2 - 1 ) および構成単位 ( a 2 - 2 ) は、該アセタール型の酸解離性溶解抑制基がカルボニルオキシ基 ( - C ( O ) - O - ) 末端の酸素原子に結合した構造を有する点で共通している。かかる構造においては、露光により ( B ) 成分から酸が発生すると、該酸の作用により、当該酸解離性溶解抑制基と前記カルボニルオキシ基末端の酸素原子との間の結合が切断される。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「酸解離性」とは、露光時に ( B ) 成分から発生する酸の作用により ( A ) 成分から解離可能であることを意味する。

「溶解抑制基」とは、解離前は ( A ) 成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後は ( A ) 成分全体をアルカリ可溶性へ変化させる基であることを意味する。

したがって、構成単位 ( a 2 ) を含む ( A ) 成分は、露光前はアルカリ不溶性であり、露光により前記 ( B ) 成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって ( A ) 成分全体のアルカリ溶解性が増大し、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、レジストパターン形成において、ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ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。

#### 【 0 0 3 9 】

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である。該 R としては、上記一般式 ( a - 1 ) 中の R と同様のものが挙げられる。

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して水素原子または低級アルキル基である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の低級アルキル基としては、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、ネオペンチル基等の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。これらの中でも、工業上入手しやすい点で、メチル基、エチル基が好ましい。

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であることがより好ましい。

n<sub>2-1</sub> は 0 ~ 3 の整数であり、0 または 1 であることが好ましく、0 であることが最も好ましい。

#### 【 0 0 4 0 】

Y<sup>1</sup> は、低級アルキル基または 1 価の脂肪族環式基である。

Y<sup>1</sup> 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<sup>1</sup> の脂肪族環式基としては、従来 ArF エキシマレーザ用レジスト用樹脂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る。

ここで、本特許請求の範囲及び明細書において、「脂肪族環式基」とは、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。

Y<sup>1</sup> 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、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、親水性基等が挙げられる。親水性基としては、= O、- C O O R' ( R' はアルキル基 )、アルコール性水酸基、- O R' ( R' はアルキル基 )、イミノ基、アミノ基等が挙げられ、入手が容易であることから、= O またはアルコール性水酸基が好ましい。

脂肪族環式基における置換基を除いた基本の環 ( 基本環 ) の構造は、炭素および水素からなる環 ( 炭化水素環 ) であってもよく、また、炭化水素環を構成する炭素原子の一部が硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された複素環であってもよい。本発明の効果を向上させるには、Y<sup>1</sup> における基本環が炭化水素環であることが好ましい。

炭化水素環としては、ArF エキシマレーザ用、KrF エキシマレーザ用等のレジスト用樹脂において、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、

10

20

30

40

50

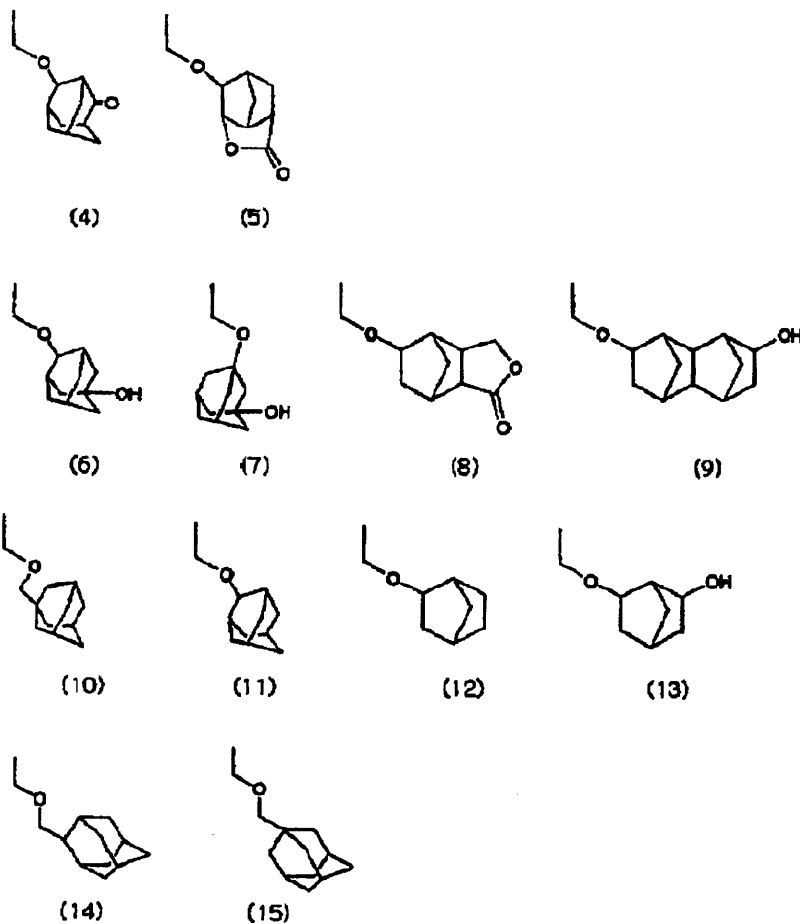
具体的には、モノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンが例示できる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、ポリシクロアルカンとしては、アダマントラン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。これらの中でも、シクロヘキサン、シクロペンタン、アダマントラン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、テトラシクロドデカンが工業上好ましく、アダマントランがさらに好ましい。

## 【0041】

式 - C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>) - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>n<sub>2</sub>-1</sub> - Y<sup>1</sup> で表される基としては、たとえば、下記式(4)~(15)で表される基が好適なものとして挙げられる。

## 【0042】

## 【化7】



## 【0043】

一般式(a2-2)中、Rは前記と同じであり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基であり、Y<sup>2</sup>は低級アルキル基または1個の脂肪族環式基であり、n<sub>2</sub>-2は0~3の整数である。

前記R、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n<sub>2</sub>-2、Y<sup>2</sup>は、それぞれ一般式(a2-1)中のR、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n<sub>2</sub>-1、Y<sup>1</sup>と同様のものが挙げられる。

R<sup>5</sup>は、アルキレン基または2個の脂肪族環式基である。

R<sup>5</sup>のアルキレン基としては、炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。

R<sup>5</sup>の脂肪族環式基は、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、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数

10

20

30

40

50

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。

R<sup>5</sup> の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。R<sup>5</sup> の脂肪族環式基は、多環式基であることが好ましい。

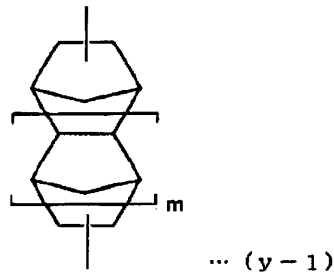
R<sup>5</sup> における脂肪族環式基の具体例としては、たとえば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

10

Y<sup>2</sup> の脂肪族環式基としては、特に、下記一般式 (y - 1) で表される基が好ましい。

【0044】

【化8】



20

[式中、mは0または1であり、好ましくは1である。]

【0045】

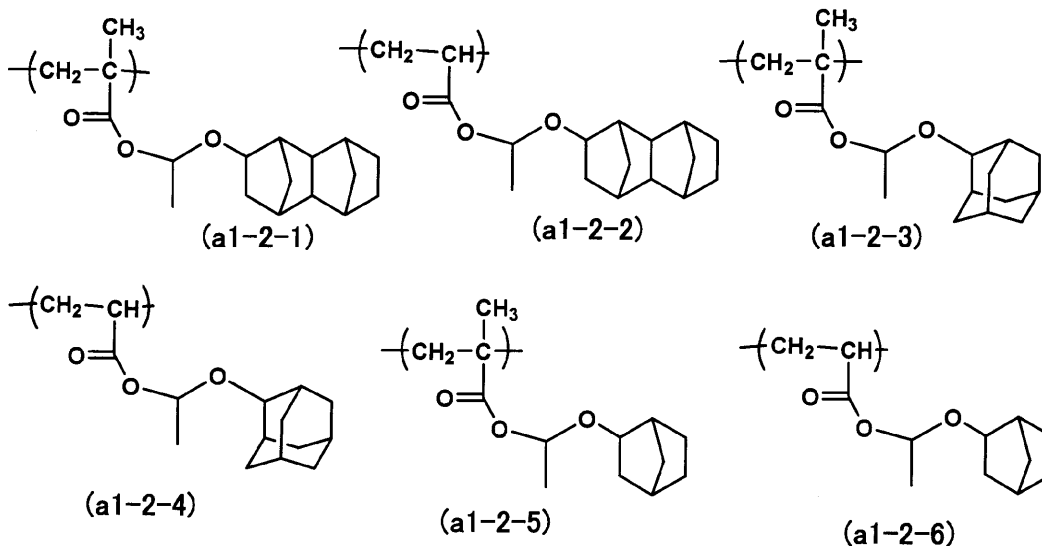
一般式 (a2 - 1) で表される構成単位 (a2 - 1) として、具体的には、たとえば下記式 (a1 - 2 - 1) ~ (a1 - 2 - 43) で表される構成単位が挙げられる。

30

一般式 (a2 - 2) で表される構成単位 (a2 - 2) として、具体的には、たとえば下記式 (a1 - 4 - 1) ~ (a1 - 4 - 30) で表される構成単位が挙げられる。

【0046】

【化9】

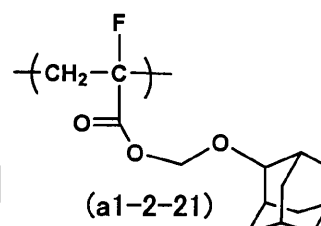
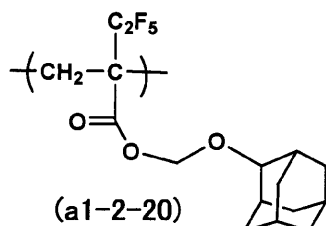
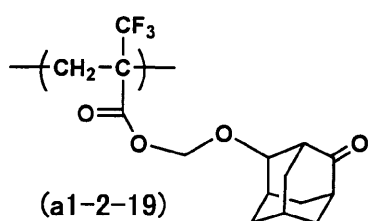
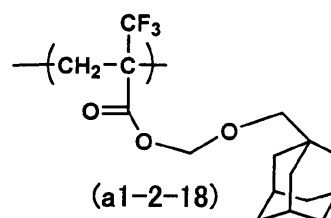
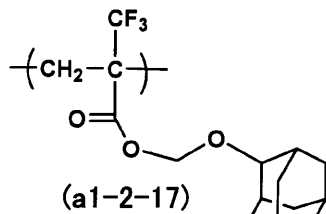
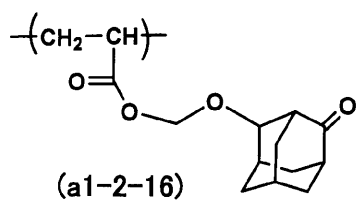
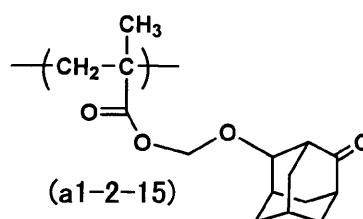
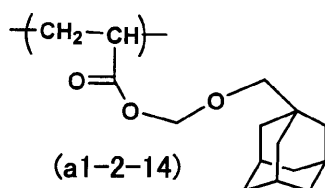
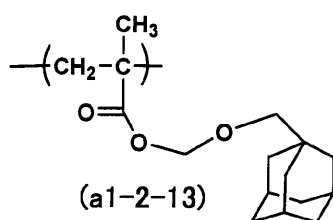
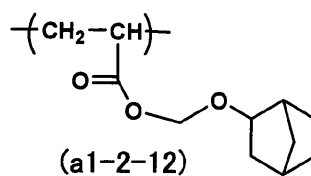
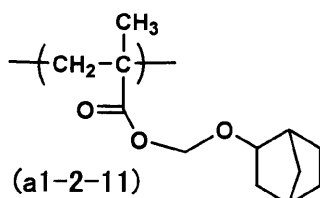
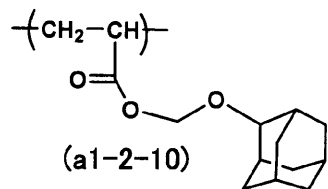
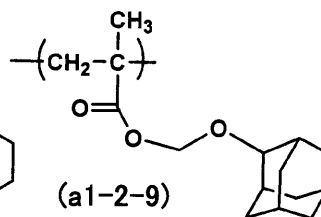
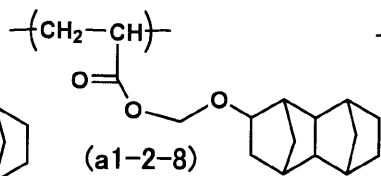
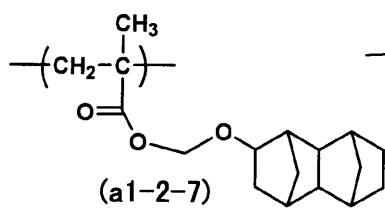


40

50

【 0 0 4 7 】

【 化 1 0 】



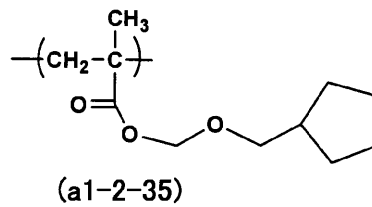
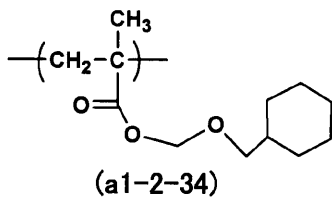
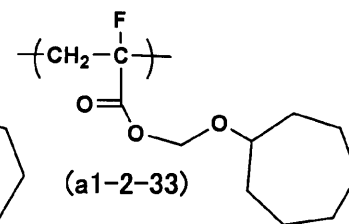
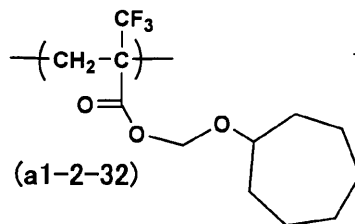
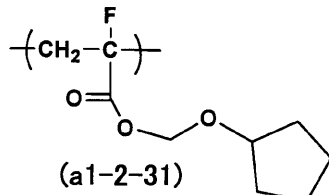
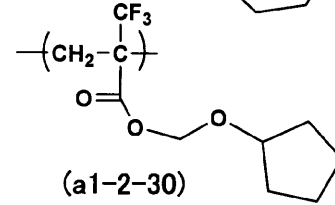
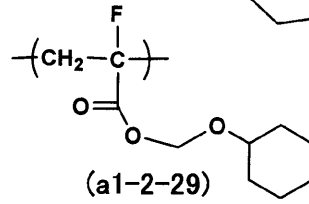
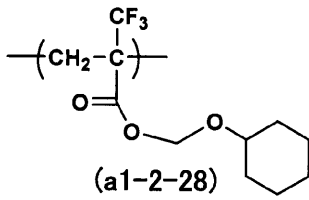
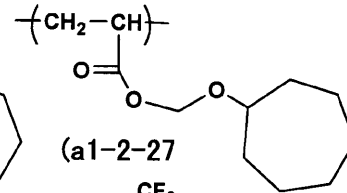
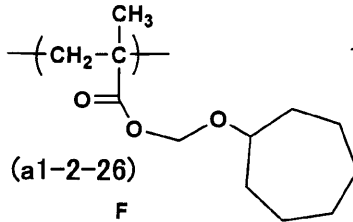
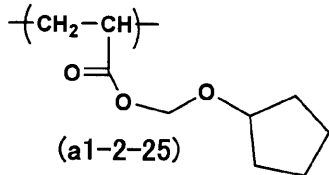
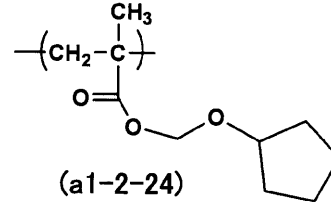
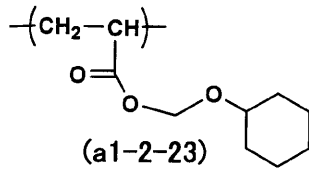
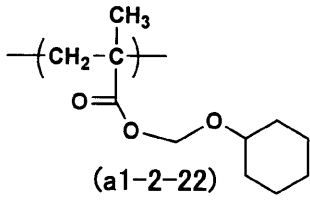
10

20

30

【 0 0 4 8 】

【化 1 1】



10

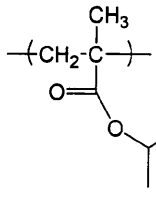
20

30

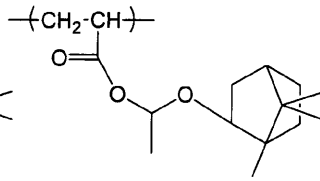
【 0 0 4 9 】



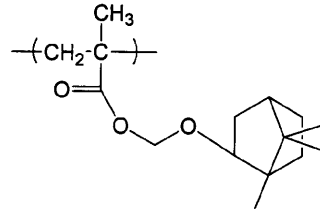
【化 1 2】



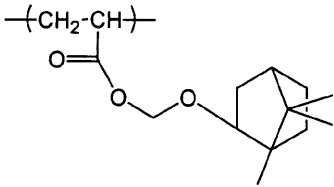
(a1-2-36)



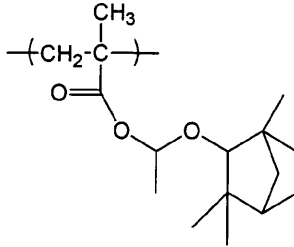
(a1-2-37)



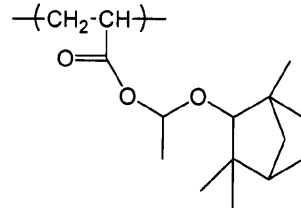
(a1-2-38)



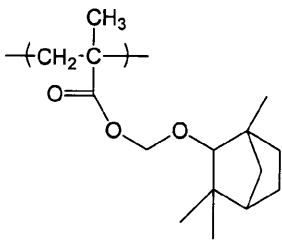
(a1-2-39)



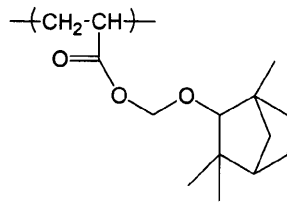
(a1-2-40)



(a1-2-41)



(a1-2-42)



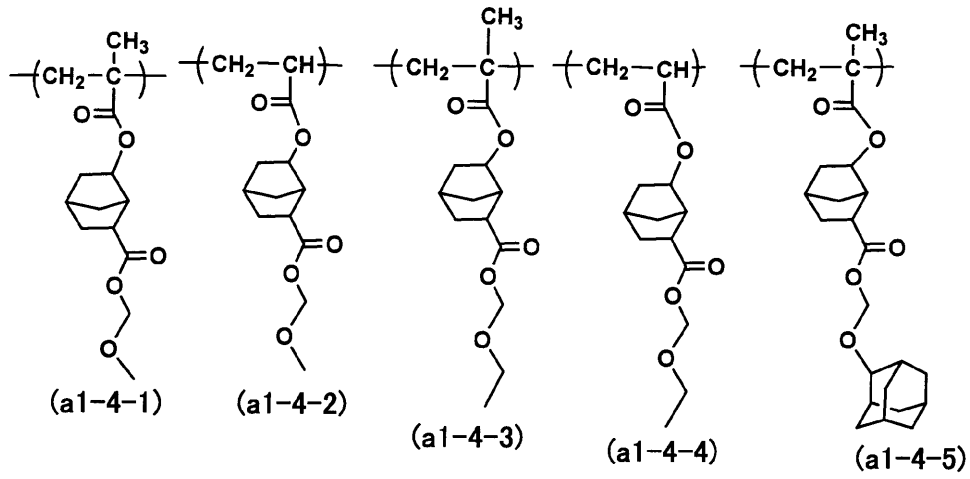
(a1-2-43)

10

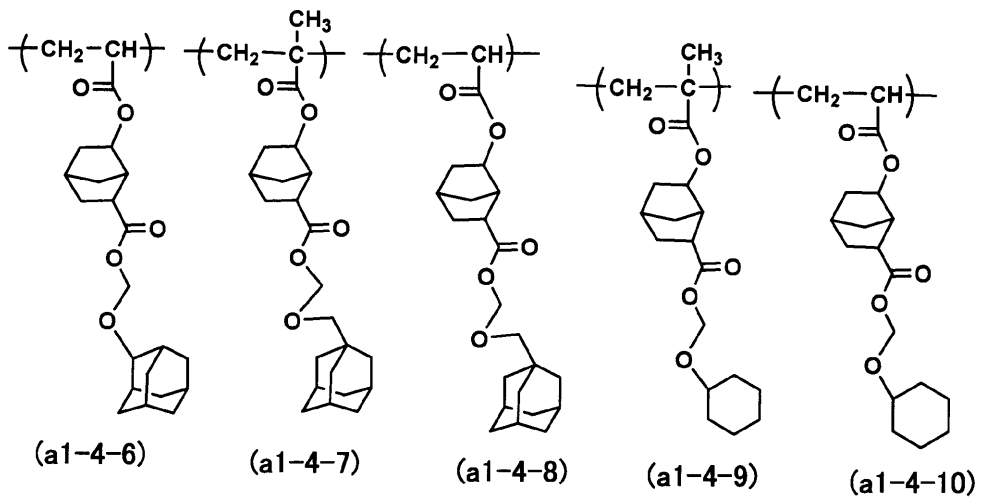
20

【 0 0 5 0 】

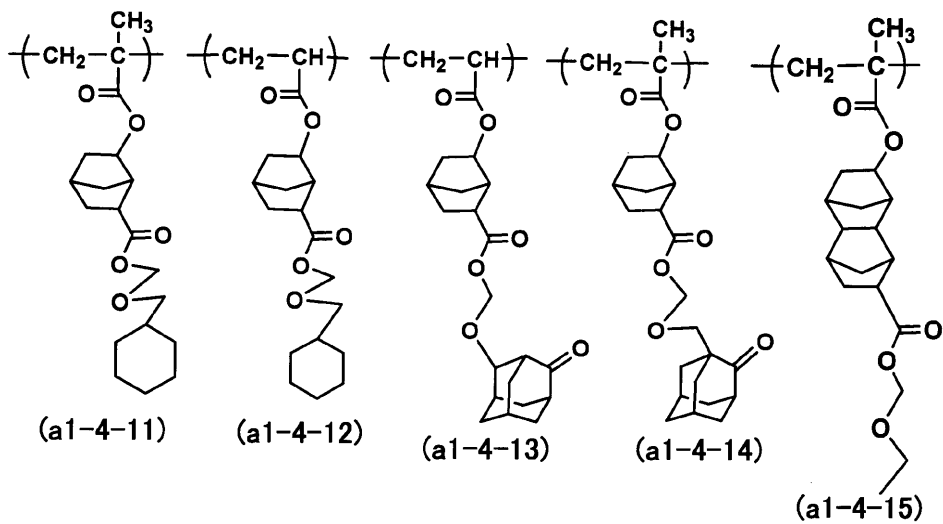
【化 1 3】



10



20

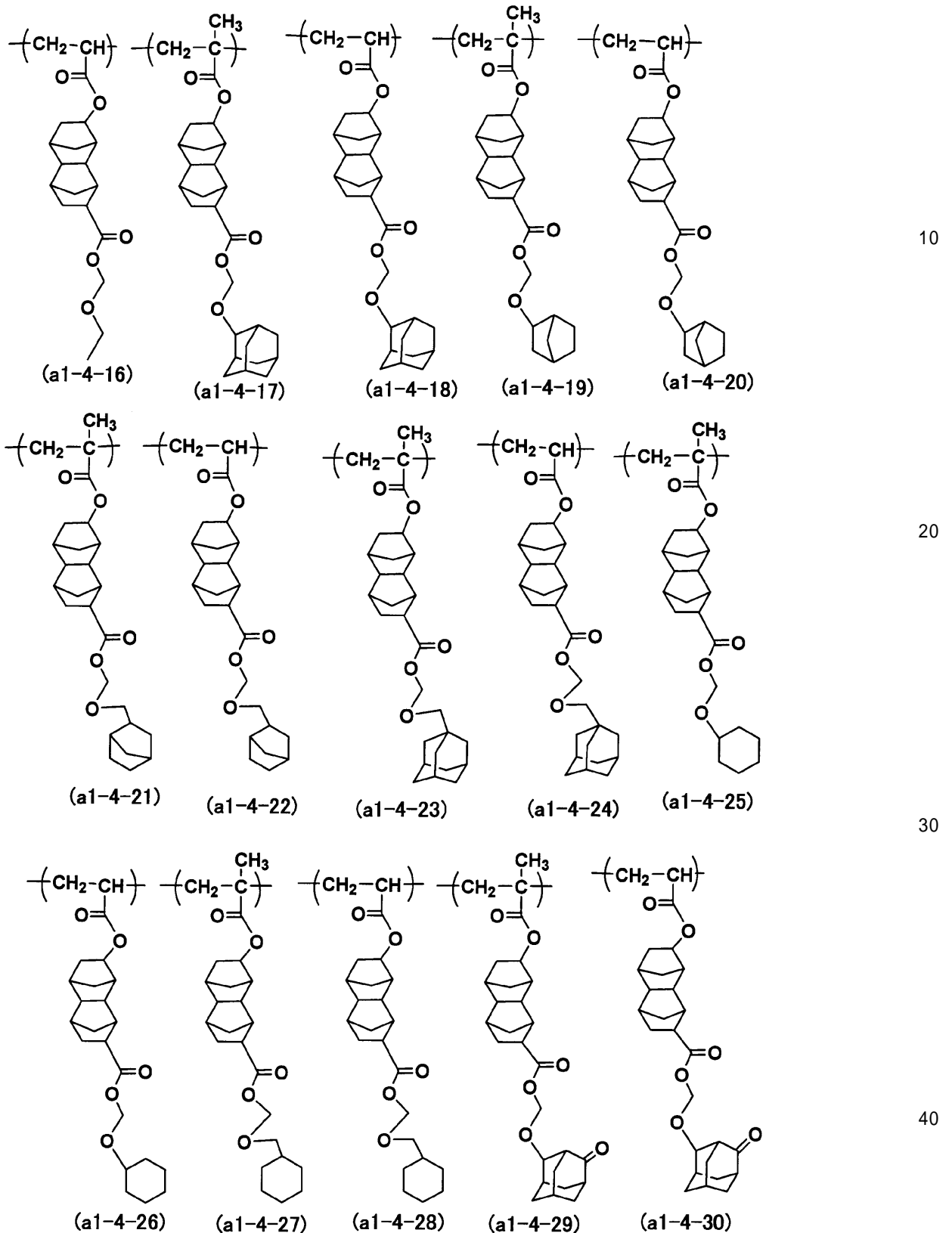


30

40

【 0 0 5 1 】

## 【化 1 4】



## 【0052】

構成単位 (a2) としては、本発明の効果がより優れることから、構成単位 (a2-1) がより好ましい。なかでも、上記の式 (a1-2-9)、式 (a1-2-10)、式 (a1-2-13)、式 (a1-2-14)、式 (a1-2-15)、式 (a1-2-16) で表される構成単位が、本発明の効果が優れるため特に好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

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 ) 成分中、構成単位 ( a 2 ) の割合は、( A ) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 0 ~ 5 5 モル % が好ましく、1 0 ~ 4 0 モル % がより好ましく、2 0 ~ 4 0 モル % がさらに好ましい。該範囲の下限以上であると、ポジ型レジスト組成物とした際にパターンを得ることができ、上限以下であると、他の構成単位とのバランスが良好である。

## 【 0 0 5 4 】

[ 他の構成単位 ]

( A ) 成分は、前記構成単位 ( a 1 )、( a 2 ) のほかに、さらに、スチレンから誘導される構成単位 ( a 4 ) を有していてもよい。

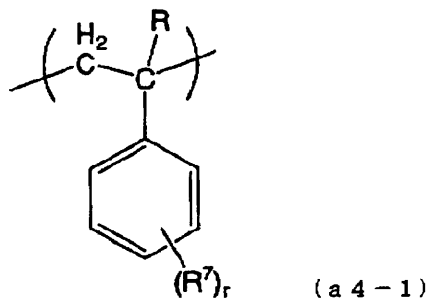
本発明において、構成単位 ( a 4 ) は必須ではないが、これを含有させると、現像液に対する溶解性を調整することができる。また、ドライエッチング耐性が向上する。

ここで、「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの 位の水素原子が、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。「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。スチレンは、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ていてもよい。

構成単位 ( a 4 ) の好適なものとしては、下記一般式 ( a 4 - 1 ) で表される構成単位が例示できる。

## 【 0 0 5 5 】

## 【 化 1 5 】



[ 式中、R は前記と同じであり ; R <sup>7</sup> は低級アルキル基であり ; r は 0 ~ 3 の整数である。 ]

## 【 0 0 5 6 】

一般式 ( a 4 - 1 ) 中、R および R <sup>7</sup> は、それぞれ、上記式 ( a - 1 ) 中の R および R <sup>6</sup> 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、R <sup>7</sup> の置換位置は、フェニル基の o - 位、m - 位、p - 位のいずれでもよく、さらに、r が 2 または 3 の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

## 【 0 0 5 7 】

構成単位 ( a 4 ) 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 ) 成分が構成単位 ( a 4 ) を有する場合、( A ) 成分中の構成単位 ( a 4 ) の割合は、( A ) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 2 0 モル % が好ましく、3 ~ 1 5 モル % がより好ましく、5 ~ 1 5 モル % がさらに好ましい。該範囲の下限以上であると、構成単位 ( a 4 ) を有することによる効果が高く、上限以下であると、他の構成単位とのバランスも良好である。

## 【0058】

(A)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a1)、(a2)、(a4)以外の他の構成単位(a5)を含んでいてもよい。

構成単位(a5)としては、上述の構成単位(a1)、(a2)、(a4)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、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ArF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。

## 【0059】

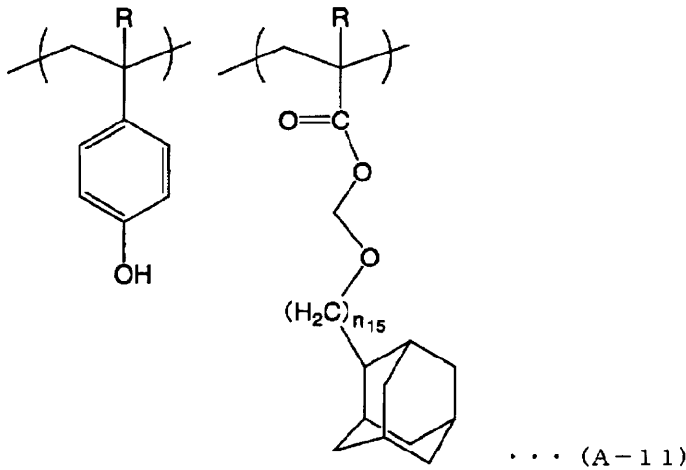
本発明において、(A)成分は、少なくとも前記構成単位(a1)と前記構成単位(a2)とを含む樹脂成分であることが好ましい。係る樹脂成分としては、たとえば、構成単位(a1)と(a2)とを有する共重合体、構成単位(a1)、(a2)および(a4)を有する共重合体等が例示できる。

(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。

かかる(A)成分としては、特に下記一般式(A-11)に示される2種の構成単位を有する共重合体を含むものが好ましい。

## 【0060】

## 【化16】



[式中、Rは前記と同じであり； $n_{15}$ は0または1である。]

## 【0061】

式(A-11)中、Rは、水素原子またはメチル基が好ましい。

$n_{15}$ は、0が特に好ましい。

## 【0062】

(A)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、(A)成分には、上記重合の際に、たとえばHS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-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(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-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、LWR(ラインワイズラフネス：ラインパターンの線幅が不均一になる現象)の低減に有効である。また、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。

## 【0063】

(A)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(GPC)によるポリスチレン換算基準)は、特に限定するものではないが、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、特に限定するものではないが、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。

【0064】

< (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。

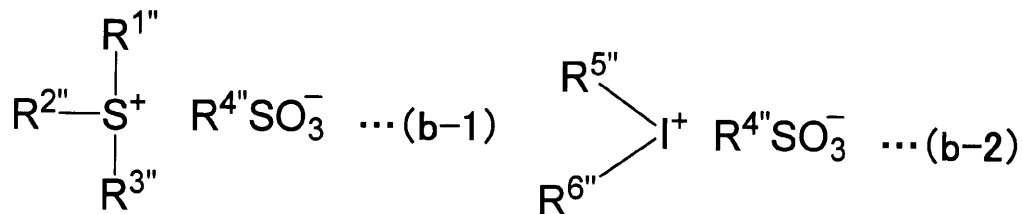
10

【0065】

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。

【0066】

【化17】



20

[ 式中、R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> , R<sup>5''</sup> ~ R<sup>6''</sup> 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 R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> 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；R<sup>4''</sup> 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；R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> のうち少なくとも1つはアリール基を表し、R<sup>5''</sup> ~ R<sup>6''</sup> のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

30

【0067】

式 (b-1) 中、R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> 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 R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> 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、R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> 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。

40

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。

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 ~

50

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。

前記アリア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。

$R^{1''} \sim R^{3''}$  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。

これらの中で、 $R^{1''} \sim R^{3''}$  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。

10

【0068】

式 (b - 1) における  $R^{1''} \sim R^{3''}$  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  $R^{1''} \sim R^{3''}$  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、アリアル基であることが好ましい。前記アリアル基は、前記  $R^{1''} \sim R^{3''}$  のアリアル基と同様のものが挙げられる。

【0069】

$R^{4''}$  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す。

20

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  $R^{1''}$  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。

30

$R^{4''}$  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。

【0070】

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

$R^{5''} \sim R^{6''}$  のアリアル基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$  のアリアル基と同様のものが挙げられる。

40

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

これらの中で、 $R^{5''} \sim R^{6''}$  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。

【0071】

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

50

ネッ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-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。

【0072】

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)。

【0073】

10

20

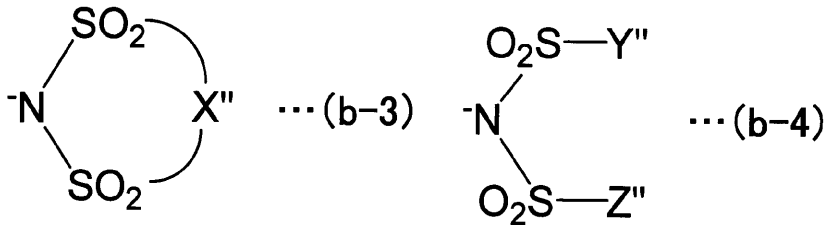
30

40

50



【化 1 8】



[ 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。 ]

10

【 0 0 7 4】

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。

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。

20

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 200 nm 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。

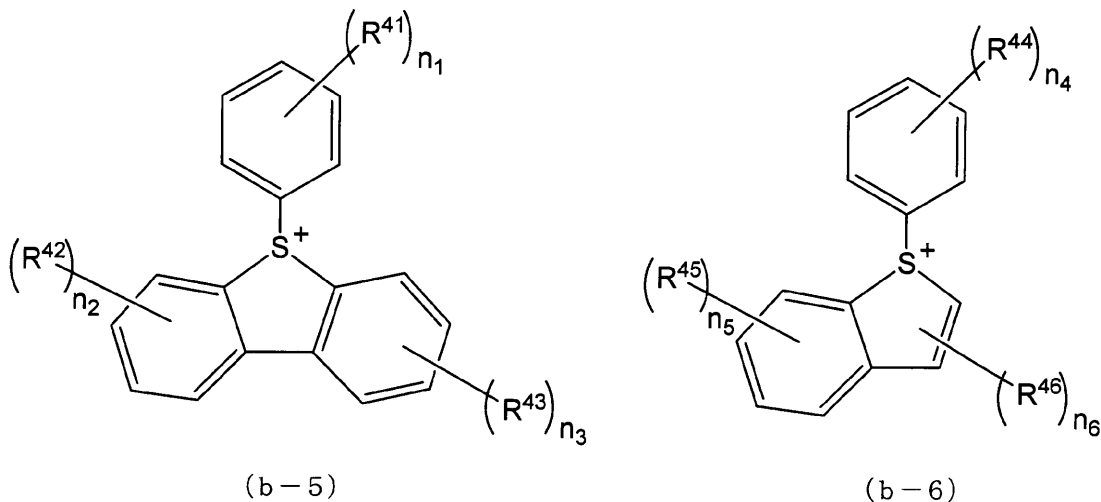
【 0 0 7 5】

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。

30

【 0 0 7 6】

【化 1 9】



40

[ 式中、R<sup>41</sup> ~ R<sup>46</sup> 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； n<sub>1</sub> ~ n<sub>5</sub> はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数であり、n<sub>6</sub> は 0 ~ 2 の整数である。 ]

50

## 【 0 0 7 7 】

R<sup>4 1</sup> ~ R<sup>4 6</sup> 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。

R<sup>4 1</sup> ~ R<sup>4 6</sup> に付された符号 n<sub>1</sub> ~ n<sub>6</sub> が 2 以上の整数である場合、複数の R<sup>4 1</sup> ~ R<sup>4 6</sup> はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。 10

n<sub>1</sub> 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<sub>2</sub> および n<sub>3</sub> 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<sub>4</sub> 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<sub>5</sub> 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<sub>6</sub> は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

## 【 0 0 7 8 】

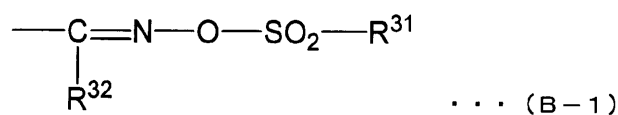
式 ( b - 5 ) または ( b - 6 ) で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式 ( b - 1 ) または ( b - 2 ) で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部 ( R<sup>4</sup> " S O<sub>3</sub> <sup>-</sup> ) 等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式 ( b - 3 ) 又は ( b - 4 ) で表されるアニオン部等が挙げられる。これらの中でも、フッ素化ア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。 20

## 【 0 0 7 9 】

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。 30

## 【 0 0 8 0 】

## 【 化 2 0 】



( 式 ( B - 1 ) 中、R<sup>3 1</sup>、R<sup>3 2</sup> はそれぞれ独立に有機基を表す。 ) 40

## 【 0 0 8 1 】

R<sup>3 1</sup>、R<sup>3 2</sup> 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) ) を有していてもよい。

R<sup>3 1</sup> 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。 50

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<sup>31</sup>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。

【0082】

R<sup>32</sup>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<sup>32</sup>のアルキル基、アリール基としては、前記 R<sup>31</sup>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。

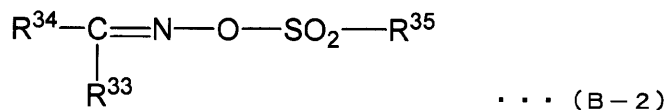
R<sup>32</sup>としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0083】

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。

【0084】

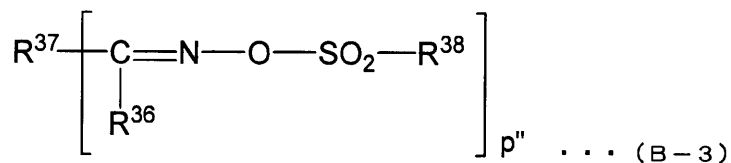
【化21】



〔式（B-2）中、R<sup>33</sup>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<sup>34</sup>はアリール基である。R<sup>35</sup>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。〕

【0085】

【化22】



〔式（B-3）中、R<sup>36</sup>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<sup>37</sup>は2または3個の芳香族炭化水素基である。R<sup>38</sup>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。〕

【0086】

前記一般式（B-2）において、R<sup>33</sup>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。

【0087】

$R^{34}$  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。

$R^{34}$  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。

【0088】

$R^{35}$  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。

$R^{35}$  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。

【0089】

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。

$R^{38}$  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。

【0090】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、  
 - (p-トルエンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、  
 - (p-クロロベンゼンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、  
 - (4-ニトロベンゼンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、  
 - (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ミノ) - ベンジルシアニド、  
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4-クロロベンジルシアニド、  
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 2,4-ジクロロベンジルシアニド、  
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 2,6-ジクロロベンジルシアニド、  
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、  
 - (2-クロロベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、  
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - チエン-2-イルアセトニトリル、  
 - (4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシミノ) - ベンジルシアニド、  
 - [(p-トルエンスルホニルオキシミノ) - 4-メトキシフェニル]アセトニトリル、  
 - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4-メトキシフェニル]アセトニトリル、  
 - (トシルオキシイ

10

20

30

40

50

ミノ) - 4 - チエニルシアニド、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - エチルアセトニトリル、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

10  
20

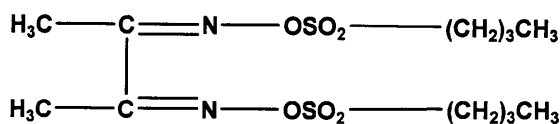
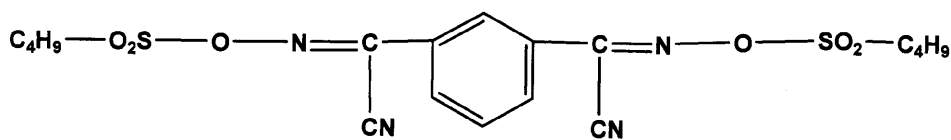
また、特開平 9 - 208554 号公報 (段落 [0012] ~ [0014] の [化18] ~ [化19]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2 (65 ~ 85 頁目の Example 1 ~ 40) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

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。

30

【0091】

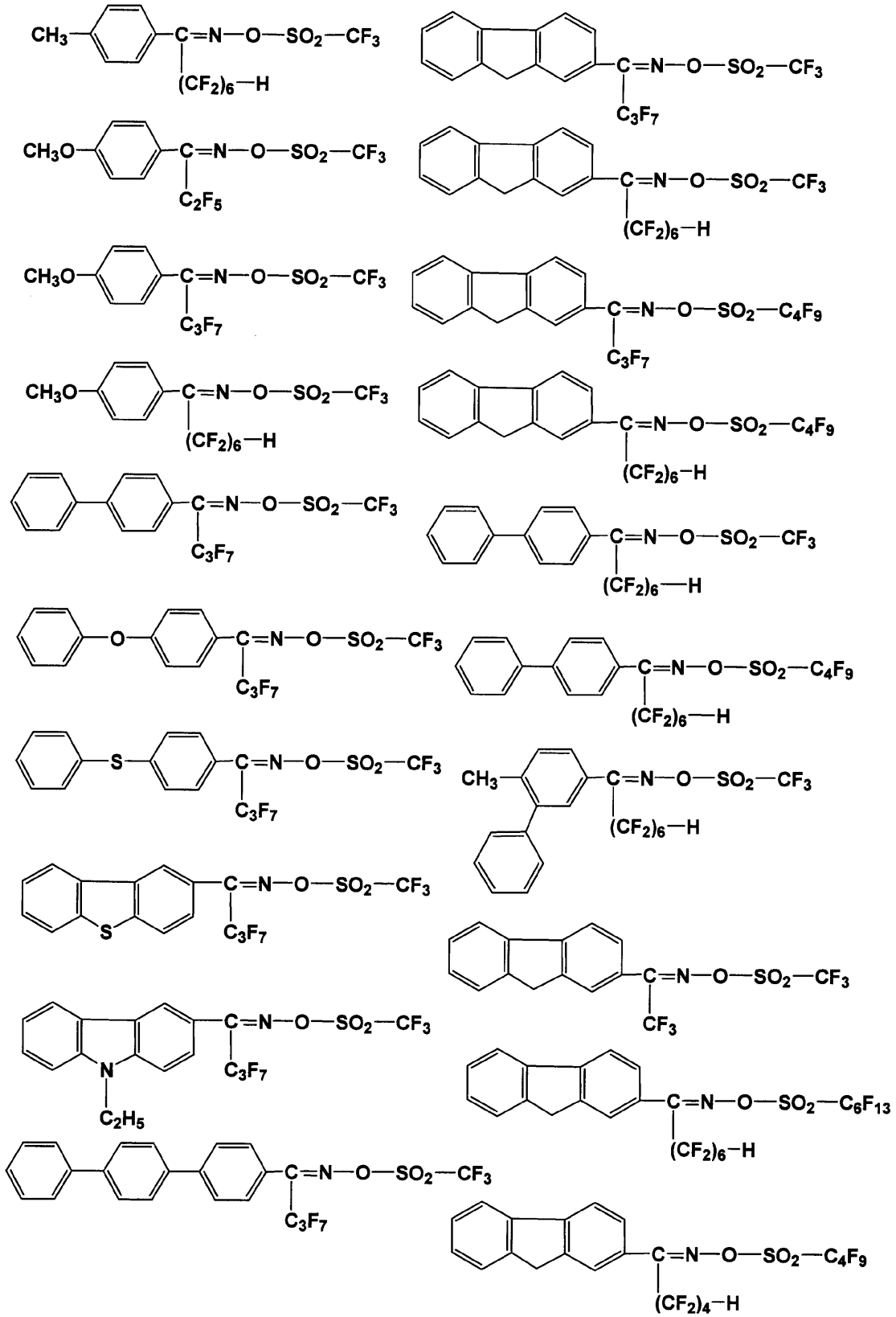
【化23】



40

【0092】

【化 2 4】



10

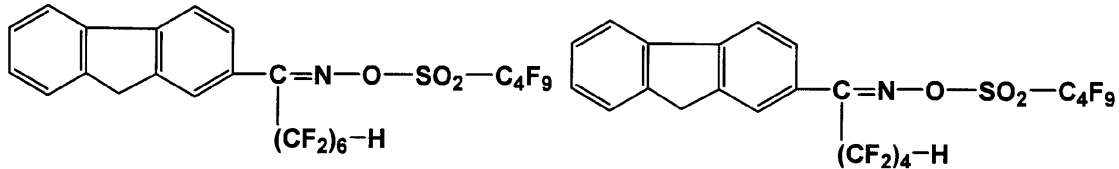
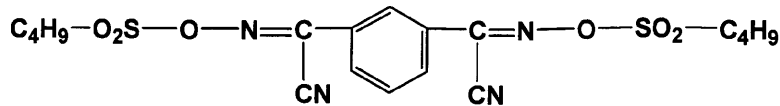
20

30

40

【 0 0 9 3 】

## 【化 2 5】



10

## 【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。

20

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。

30

## 【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。

## 【0096】

本発明のポジ型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、0.5~50質量部が好ましく、1~40質量部がより好ましく、10~40質量部が最も好ましい。

40

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。

## 【0097】

<(G)成分>

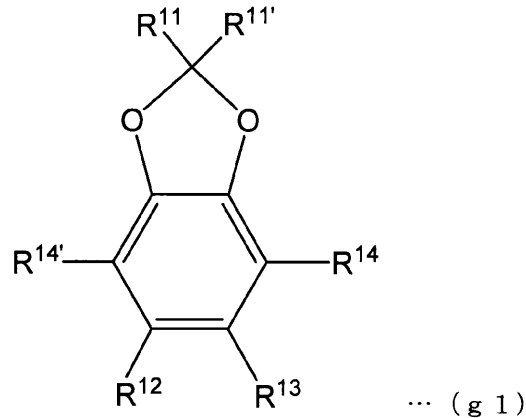
本発明のレジスト組成物は、ベンゾジオキソールまたはその誘導体(G)を含有する。

ベンゾジオキソールまたはその誘導体とは、ベンゾジオキソール骨格を有するものであれば特に限定されないが、下記一般式(g1)で表されるベンゾジオキソールまたはその誘導体(以下「(G1)成分」という。)であることが好ましい。本発明における(G)成分は、感度向上剤として使用することができる。

## 【0098】

50

## 【化 2 6】



10

## 【0099】

前記一般式 (g 1) 中、 $R^{11}$  は水素原子または置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、 $R^{11'}$  は水素原子または置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり；前記  $R^{11}$ 、 $R^{11'}$  は相互に結合して環を形成しても良く； $R^{12} \sim R^{14}$ 、および  $R^{14'}$  は、それぞれ独立に水素原子または置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基であり、相互に結合して環を形成していても良い。

## 【0100】

前記  $R^{11}$  および  $R^{11'}$  における置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 5 のアルキル基のうち、無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。前記「炭素数 1 ~ 5」には置換基の炭素数は含まない。当該置換基としては、低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換されたフッ素化低級アルキル基、酸素原子 (=O)、ヒドロキシ基等が挙げられる。

20

また、当該炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を構成する炭素原子が、ヘテロ原子を含む置換基に置換されていても良い。該ヘテロ原子を含む置換基としては、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)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-等が挙げられる。

30

これらの中でも、 $R^{11}$ 、 $R^{11'}$  の両方が水素原子である場合、 $R^{11}$ 、 $R^{11'}$  の両方が炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である場合、 $R^{11}$  が水素原子、 $R^{11'}$  が炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である場合が、解像性やレジストパターン形状などのリソグラフィ特性が良好であることから好ましい。また感度が良好となることから好ましい。

## 【0101】

前記  $R^{12} \sim R^{14}$ 、および  $R^{14'}$  における置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基としては、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。

## 【0102】

前記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。

40

前記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 ~ 3 で

50



あることがより好ましく、1～2であることが特に好ましい。

前記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。

10

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。

20

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、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。

#### 【0103】

前記一般式(g1)中の $R^{1,2} \sim R^{1,4}$ 、および $R^{1,4'}$ 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。

前記一般式(g1)中の $R^{1,2} \sim R^{1,4}$ 、および $R^{1,4'}$ 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。

30

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。

前記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。

前記脂肪族炭化水素基の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)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-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。

40

前記脂肪族炭化水素基の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。

50

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。

【0104】

前記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。

【0105】

前記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。

【0106】

前記一般式 (g1) 中の  $R^{12} \sim R^{14}$ 、および  $R^{14'}$  における、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 30 の脂肪族環式基である。

前記脂肪族環式基は、当該脂肪族環式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、当該脂肪族環式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。

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。

前記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。

前記脂肪族環式基を構成する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)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-等が挙げられる。これらの置換基は、環構造中に含まれていてもよい。

前記脂肪族環式基の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。

【0107】

前記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 であり、5 ~ 30 であることが好ましく、5 ~ 20 がより好ましく、6 ~ 15 がさらに好ましく、6 ~ 12 が特に好ましい。

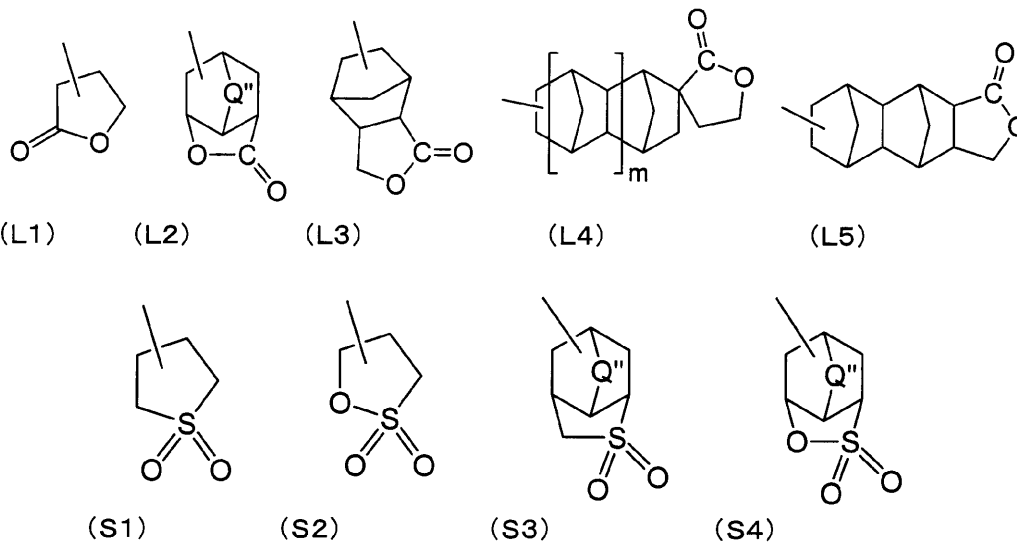
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基；ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

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。

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)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-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。

【0108】

【化27】



[式中、Q'' は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、-O-、-S-、-O-R<sup>9 4</sup>- または -S-R<sup>9 5</sup>- であり、R<sup>9 4</sup> および R<sup>9 5</sup> 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。]

【0109】

式中、Q''、R<sup>9 4</sup> および R<sup>9 5</sup> におけるアルキレン基としては、それぞれ、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 ~ 5 であり、1 ~ 3 であることが好ましい。

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<sub>2</sub>-]；-CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 等のア

ルキルメチレン基；エチレン基 [ - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ]；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、- CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、- CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- 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<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ]；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 [ - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ]；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 [ - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ] 等が挙げられる。

【0110】

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。

【0111】

本発明において、前記一般式 (g1) 中の R<sup>1 2</sup> ~ R<sup>1 4</sup>、および R<sup>1 4'</sup> における、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。

【0112】

前記一般式 (g1) 中の R<sup>1 2</sup> ~ R<sup>1 4</sup>、および R<sup>1 4'</sup> のうち、いずれか 2 つ以上が置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基である場合、これらが相互に結合して環を形成していてもよい。形成される環としては、単環でも多環でもよい。炭素数は (結合した炭素原子を含めて) 5 ~ 30 が好ましく、5 ~ 20 がより好ましい。

具体的には、(結合した炭素原子も環の一部と見なして) 上述した R<sup>1 2</sup> ~ R<sup>1 4</sup>、および R<sup>1 4'</sup> における環状の脂肪族炭化水素基 (脂肪族環式基) のうち、炭素数 5 ~ 30 の脂肪族環式基が挙げられる。

【0113】

本発明において、前記一般式 (g1) 中の R<sup>1 2</sup> ~ R<sup>1 4</sup>、および R<sup>1 4'</sup> は、水素原子または置換基を有していてもよい低級アルキル基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0114】

前記一般式 (g1) で表されるベンゾジオキソールまたはその誘導体の具体例 (g1-1) ~ (g1-13) を以下に挙げる。

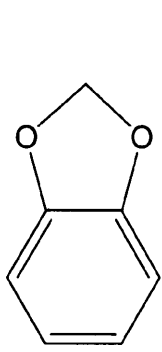
【0115】

10

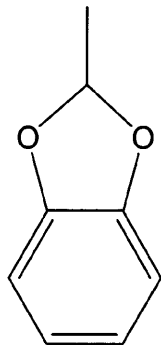
20

30

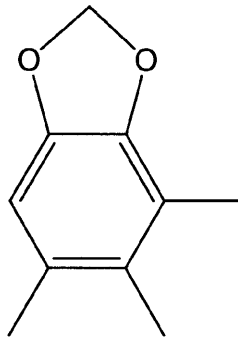
【化 2 8】



(g 1-1)

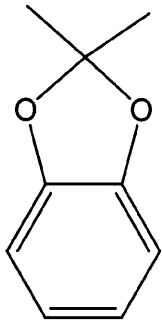


(g 1-2)

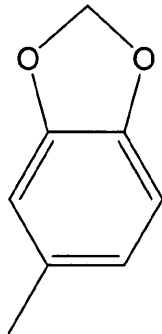


(g 1-3)

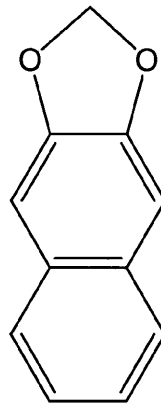
10



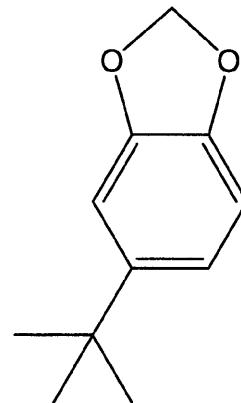
(g 1-4)



(g 1-5)



(g 1-6)

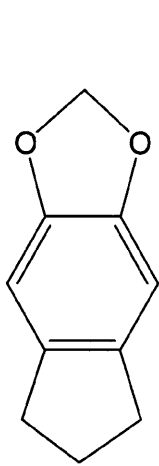


(g 1-7)

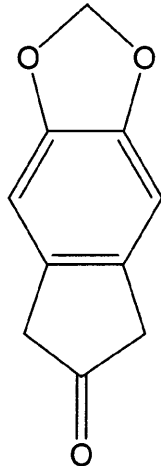
20

【 0 1 1 6】

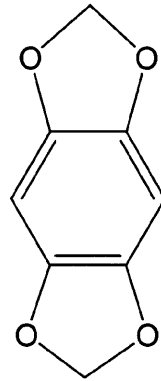
## 【化 2 9】



(g 1-8)

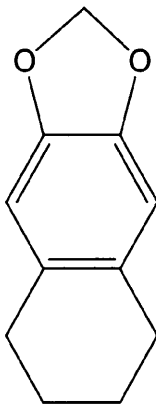


(g 1-9)

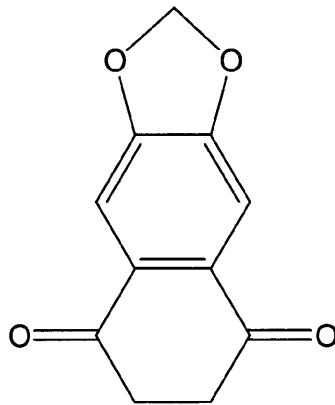


(g 1-10)

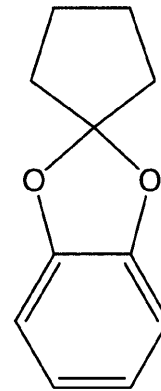
10



(g 1-11)



(g 1-12)



(g 1-13)

20

30

## 【0117】

(G 1) 成分としては、1 種を単独で用いても良いし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(G) 成分中、(G 1) 成分の割合は、(G) 成分の総質量に対し、50 質量%以上が好ましく、60 質量%以上がより好ましく、75 質量%以上がさらに好ましく、100 質量%であってもよく、100 質量%であることが最も好ましい。(G 1) 成分の割合が上記範囲の下限値以上であると、本発明の効果が向上する。

## 【0118】

ベンゾジオキソールまたはその誘導体 (G) は公知の手法 (たとえば特開平 11-29566 号に記載の方法) により合成することもできるし、市販品を用いることもできる。

## 【0119】

[(G 2) 成分]

(G) 成分においては、前記 (G 1) 成分以外のベンゾジオキソールまたはその誘導体 (G 2) (以下「(G 2) 成分」という。) を前記 (G 1) 成分と併用してもよい。

(G 2) 成分としては、本発明の効果を損なわないものであって、前記 (G 1) 成分以外であれば特に限定されない。

## 【0120】

本発明のレジスト組成物における (G) 成分全体の総質量は (A) 成分 100 質量部に

40

50

対し、5～200質量部が好ましく、10～150質量部がさらに好ましく、20～100質量部が最も好ましい。(G)成分の含有量が下限値以上であることにより、本発明の効果が向上する。一方、上限値以下であることにより、本発明のレジスト組成物における(G)成分以外とのバランスを取ることができ、良好なレジストパターンを形成することができる。

#### 【0121】

##### <(D)成分>

ポジ型レジスト組成物には、任意の成分として、含窒素有機化合物成分(D)(以下、(D)成分という)を配合させることができる。

この(D)成分は、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記(B)成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、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。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、アンモニアNH<sub>3</sub>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ル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-ブチルアミン、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、炭素数5～10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-n-オクチ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。

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。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

#### 【0122】

##### <任意成分>

##### [(E)成分]

本発明のポジ型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、特にサリチル酸が好ましい。

( 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。

#### 【 0 1 2 3 】

本発明のポジ型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。

#### 【 0 1 2 4 】

〔 ( S ) 成分 〕

本発明のポジ型レジスト組成物は、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。

例えば、 - 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 ( P G M E A )、プロピレングリコールモノメチルエーテル ( P G M E ) 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 ( E L )、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しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じた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2～20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。

#### 【0125】

以上説明した、本発明のレジスト組成物は、従来知られていない新規なものである。

本発明のレジスト組成物によれば、たとえば、ラインアンドスペースのレジストパターンを形成する際に、解像性を損なうことなく、従来よりも少ない露光量でレジストパターン形成を行うことができる。すなわち、レジスト特性のひとつである「感度」をより向上させることができる。かかる効果が得られる理由としては、定かではないが以下のように推測される。

本発明のポジ型レジスト組成物は、（G）成分としてベンゾジオキソールまたはその誘導体を含む。当該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成において、露光により（B）成分から発生する酸が、当該（G）成分のアセタール基を加水分解することによって、当該（G）成分の芳香環骨格に2つのヒドロキシル基が現れる結果、当該ポジ型レジスト膜がアルカリ現像液に対して溶解することがより容易になると考えられる。すなわち、当該レジスト膜の露光部と未露光部とのアルカリ現像液に対する溶解性の比が、従来のレジスト組成物よりも大きいため、リソグラフィ特性の一つである「感度」が向上し、良好なレジストパターンを形成することができる、という効果を有すると推測される。

#### 【0126】

##### レジストパターン形成方法

本発明の第二の態様であるレジストパターン形成方法は、前記本発明の第一態様のポジ型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。

すなわち、まず支持体上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150の温度条件下、プレベーク（ポストアプライベーク（PAB））を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150の温度条件下、PEB（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）水溶液を用いて現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、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。

#### 【0127】

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、上述のような基板の上に、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。

【0128】

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、F<sub>2</sub>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。上記ポジ型レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV、特にEBまたはEUVに対して有効である。

10

【実施例】

【0129】

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。

【0130】

下記実施例1～10および比較例1～14においては、以下のモノマー(1)および(2)を公知の滴下重合法により共重合することによって合成された高分子化合物(1)を用いた。

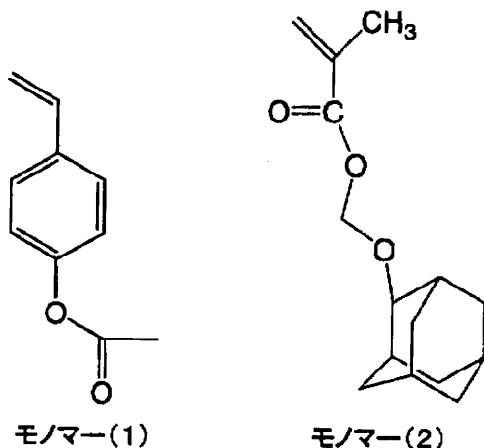
20

すなわち、窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、PGMEAを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。次に、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)と、モノマー(1)/モノマー(2) = 7/3(モル比)とを仕込んだ単量体PGMEA溶液を、滴下装置を用い、一定速度で6時間かけてフラスコ中へ滴下し、その後、80℃で1時間保持した。その後、反応溶液を室温に戻した。次いで、得られた反応溶液を、約30倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、無色の析出物の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、該沈殿を、重合に使用した単量体に対して約30倍量のメタノール中で洗浄した。そして、この沈殿を濾別し、THFに溶解したのち、該溶解液に80質量%ヒドラジン水溶液を滴下し、25℃で1時間攪拌した。反応終了後、大量の水中に滴下して析出物を得た。該析出物を濾別、洗浄、及び減圧下、50℃で約40時間乾燥することにより、高分子化合物(1)を得た。以下に、当該高分子化合物(1)を示す。なお、各構成単位の割合(p1:q1、モル比)、質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を併記する。

30

【0131】

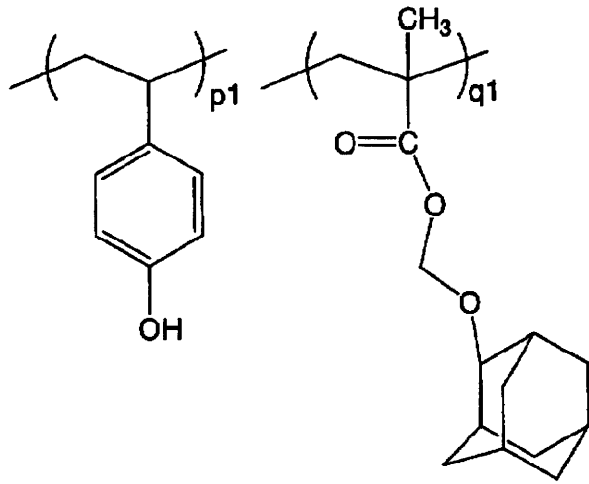
【化30】



40

【0132】

【化 3 1】



10

・・・高分子化合物 (1)

【 0 1 3 3 】

[ 実施例 1 ~ 1 0、比較例 1 ~ 1 4 ]

表 1 ~ 2 に示す各成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を調整した。

【 0 1 3 4 】

20

【表 1】

	組成 [質量部]					Eop ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像性 (nm)	LWR (nm)
	(A)成分	(B)成分	(G)成分	(D)成分	(S)成分			
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-1 [10.0]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	48	50	19.5
実施例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-1 [20.0]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	46	50	18.7
実施例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-1 [50.0]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	46	50	16.2
実施例 4	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-1 [100]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	42	50	15.1
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-2 [10.0]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	50	50	21.0
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-2 [20.0]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	50	50	21.2
比較例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-2 [50.0]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	50	50	20.9
比較例 4	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-2 [100]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	50	50	19.8
比較例 5	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-3 [20.0]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	50	50	21.0
比較例 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-3 [50.0]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	48	50	19.5
比較例 7	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(G)-3 [100]	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	52	50	18.5
比較例 8	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	—	(D)-1 [1.0]	(S)-1 [2400]	50	50	20.5

10

20

30

【 0 1 3 5 】

【表 2】

	組成 [質量部]					E <sub>op</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像性 (nm)	LWR (nm)
	(A)成分	(B)成分	(G)成分	(D)成分	(S)成分			
比較例 9	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	—	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	36	50	20.2
比較例 10	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-2 [100]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	36	50	19.9
実施例 5	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-1 [50.0]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	34	50	15.0
実施例 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-1 [100]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	34	50	15.5
実施例 7	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-4 [50.0]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	32	50	14.4
実施例 8	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-4 [100]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	34	50	15.0
比較例 11	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-5 [50]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	34	50	16.3
比較例 12	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-5 [100]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	32	60	23.8
比較例 13	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-6 [50]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	32	50	20.0
比較例 14	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-6 [100]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	36	-	-
実施例 9	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-7 [50]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	34	50	15.2
実施例 10	(A)-1 [100]	(B)-1 [21.5]	(G)-7 [100]	(D)-1 [1.5]	(S)-1 [3200]	34	50	15.4

10

20

30

## 【0136】

表 1 および表 2 中、[ ] 内の数値は配合量 (質量部) を示す。また、表 1 および表 2 中の記号はそれぞれ以下のものを示す。

(A) - 1 : 前記高分子化合物 (1)。

(B) - 1 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート。

(G) - 1 : 下記化合物 (g 1 - 1) : 1, 3 - ベンゾジオキソール。

(G) - 2 : 下記化合物 (I) : 2, 6 - ジメチルフェノール。

(G) - 3 : 下記化合物 (II) : ペンタフルオロフェノール。

(G) - 4 : 下記化合物 (g 1 - 4) : 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ベンゾジオキソール。

(G) - 5 : 下記化合物 (III) : 1, 4 - ベンゾジオキサソール。

(G) - 6 : 下記化合物 (IV) : 2, 3 - ジヒドロベンゾフラン。

(G) - 7 : 下記化合物 (g 1 - 5) : 3, 4 - (メチレンジオキシ)トルエン。

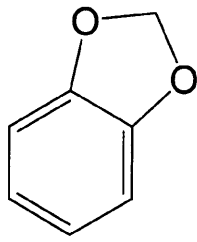
(D) - 1 : トリ - n - オクチルアミン。

(S) - 1 : PGMEA / PGME = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

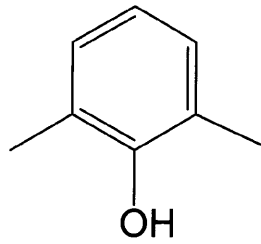
40

## 【0137】

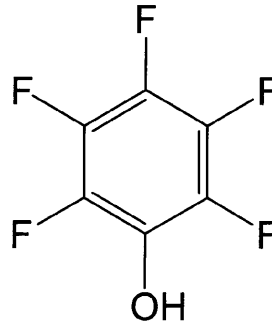
## 【化 3 2】



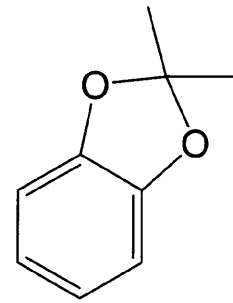
(g1-1)



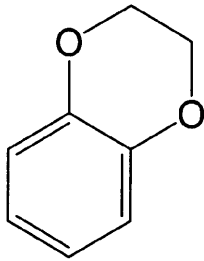
(I)



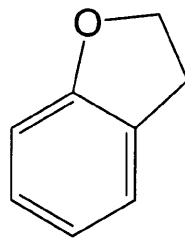
(II)



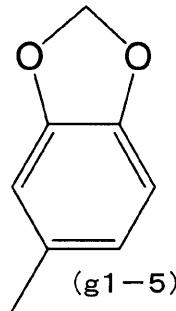
(g1-4)



(III)



(IV)



(g1-5)

10

20

## 【 0 1 3 8 】

得られたレジスト組成物を用い、以下の手順でレジストパターンを形成し、リソグラフィ特性を評価した。

## [ レジストパターンの形成 ]

表面にヘキサメチルシラザン (HMD S) 処理を施した 8 インチシリコン基板上に、上記で得られたポジ型レジスト組成物を均一にそれぞれ塗布し、110 で 60 秒間のプレベーク処理を行って、膜厚 100 nm のレジスト膜を成膜した。

得られたレジスト膜に対し、電子線描画機 (日立製、商品名: HL - 800 D、加速電圧 70 kV) にて描画を行い、100 で 60 秒間の露光後加熱処理を行い、23 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 15 秒間のリンス、振り切り乾燥を行って、100 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。) を形成した。

30

## [ 感度 (最適露光量: Eop) ]

このとき、ライン幅 100 nm、ピッチ 200 nm の L/S パターンが形成される最適露光量 Eop ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) を求めた。その結果を表 1 および 2 に示す。

## [ 解像性 ]

前記 Eop における限界解像性を側長 SEM (日立製作所社製、商品名: S - 9220) により観察した。その結果を表 1 および 2 に示す。

40

## [ LWR (ラインワイズラフネス) 評価 ]

前記 Eop で形成されたライン幅 100 nm、ピッチ 200 nm の L/S パターンにおいて、測長 SEM (走査型電子顕微鏡、加速電圧 800 V、商品名: S - 9220、日立製作所社製) により、ライン幅を、ラインの長手方向に 5 箇所測定し、その結果から標準偏差 (s) の 3 倍値 (3s) を、LWR を示す尺度として算出した。その結果を表 1 および表 2 に示す。この 3s の値が小さいほど線幅のラフネスが小さく、より均一幅の L/S パターンが得られたことを意味する。その結果を表 1 および表 2 に示す。

## 【 0 1 3 9 】

以上の結果から明らかなように、本発明に係る実施例 1 ~ 4 では、L/S パターンの解像性を良好に保ちながら、比較例 1 ~ 8 に比べて感度 (最適露光量: Eop) を向上させ

50

得ることが確認できた。また、LWRにも優れていた。

また、本発明に係る実施例5～10では、比較例9～13に比べて、感度、解像性、LWRのいずれのリソグラフィ特性においても、同等もしくはそれ以上に向上し得ることが確認できた。一方、比較例14はレジストパターンが解像しなかった。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF03 BF15  
BG00 CC20 FA10 FA12 FA17  
4J100 AB07P AL08Q AL16Q AL26Q BA02Q BA03P BA03Q BA04Q BA05Q BA06Q  
BA11Q BA15Q BC02Q BC03Q BC04Q BC08Q BC09Q BC12Q BC53Q CA04  
JA38