(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2012-194292
(P2012-194292A)
(43)公開日　平成24年10月11日(2012.10.11)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| G03F | 7/004 | (2006.01) | G03F | 7/004 | 503A | 2H125 |
| G03F | 7/038 | (2006.01) | G03F | 7/038 | 601 | |
| H01L | 21/027 | (2006.01) | G03F | 7/004 | 501 | |
| | | | H01L | 21/30 | 502R | |

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 62 頁）

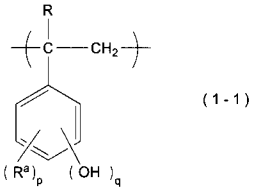
(21)出願番号　特願2011-57313(P2011-57313)
(22)出願日　平成23年3月15日(2011.3.15)

(71)出願人　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都港区東新橋一丁目９番２号
(74)代理人　100120329
弁理士　天野　一規
(74)代理人　100159581
弁理士　藤本　勝誠
(74)代理人　100155527
弁理士　奥谷　優
(74)代理人　100159499
弁理士　池田　義典
(74)代理人　100158540
弁理士　小川　博生
(74)代理人　100106264
弁理士　石田　耕治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フォトレジスト組成物

(57)【要約】　（修正有）
【課題】ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度に優れるフォトレジスト組成物の提供を目的とする。
【解決手段】下記式（１－１）で表される構造単位（Ｉ）を有する重合体及び下記式（２）で表される酸発生剤を含有するフォトレジスト組成物で、式（２）中、$R^1$は、少なくとも１つのエステル結合を有する有機基で、式（２－１ａ）で表されることが好ましい。



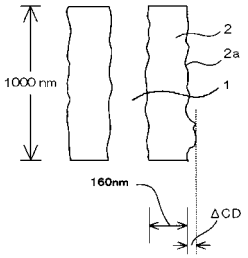
(1-1)

$R^1—SO_3^-\ M^+$　(2)

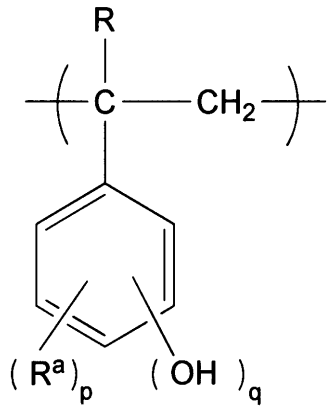


(2-1a)

【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
［Ａ］下記式（１－１）で表される構造単位（Ｉ）を有する重合体、及び
［Ｂ］下記式（２）で表される酸発生剤
を含有するフォトレジスト組成物。
【化１】



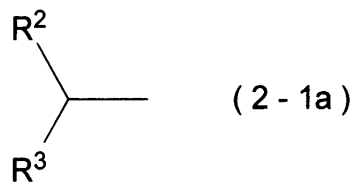
(1-1)

（式（１－１）中、Ｒは、水素原子又はメチル基である。Ｒ$^{a}$は、１価の有機基である。ｐは、０～３の整数である。Ｒ$^{a}$が複数ある場合、複数のＲ$^{a}$は同一でも異なっていてもよい。ｑは、１～３の整数である。但し、ｐ及びｑは、ｐ＋ｑ≦５を満たす。）
【化２】



(2)

（式（２）中、Ｒ$^{1}$は、炭素数５～２０の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の芳香族炭化水素基を含み、炭素数１４以上の１価の有機基である。この鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。Ｍ$^{+}$は、１価のオニウムカチオンである。）
【請求項２】
上記鎖状炭化水素基が分岐状である請求項１に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３】
上記Ｒ$^{1}$が、少なくとも１つのエステル結合を有する有機基である請求項１又は請求項２に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項４】
上記Ｒ$^{1}$が、下記式（２－１ａ）で表される有機基である請求項１、請求項２又は請求項３に記載のフォトレジスト組成物。
【化３】

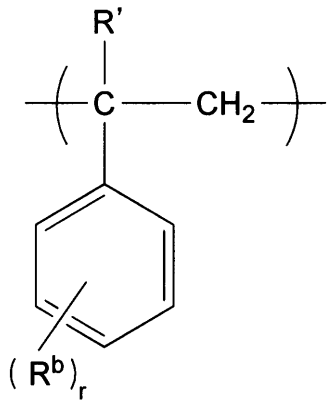


(2-1a)

（式（２－１ａ）中、Ｒ$^{2}$及びＲ$^{3}$は、それぞれ独立して、少なくとも１つのエステル結合を有し、かつ炭素数５～２０の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の芳香族炭化水素基を含む１価の有機基である。この鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。）
【請求項５】

［Ａ］重合体が、下記式（１－２）で表される構造単位（ＩＩ）をさらに有する請求項１から請求項４のいずれか１項に記載のフォトレジスト組成物。

【化４】



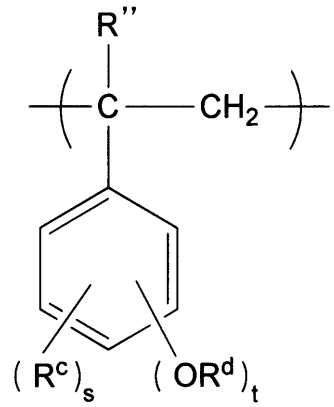
(1-2)

（式（１－２）中、Ｒ’は、水素原子又はメチル基である。Ｒ$^{b}$は、１価の炭化水素基又は酸解離性基を含まない１価のオキシ炭化水素基である。ｒは、０～５の整数である。Ｒ$^{b}$が複数ある場合、複数のＲ$^{b}$は同一でも異なっていてもよい。）

【請求項６】

［Ａ］重合体が、下記式（１－３）で表される構造単位（ＩＩＩ）をさらに有する請求項１から請求項５のいずれか１項に記載のフォトレジスト組成物。

【化５】



(1-3)

（式（１－３）中、Ｒ”は、水素原子又はメチル基である。Ｒ$^{c}$は、酸解離性基を含まない１価の有機基である。ｓは、０～３の整数である。Ｒ$^{d}$は、１価の酸解離性基である。ｔは、１～３の整数である。Ｒ$^{c}$及びＲ$^{d}$がそれぞれ複数ある場合、複数のＲ$^{c}$及びＲ$^{d}$はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。但し、ｓ及びｔは、ｓ＋ｔ≦５を満たす。）

【請求項７】

ポジ型である請求項１から請求項６のいずれか１項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項８】

［Ｅ］架橋剤をさらに含有し、ネガ型である請求項１から請求項５のいずれか１項に記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、フォトレジスト組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

化学増幅型のフォトレジスト組成物は、ＫｒＦエキシマレーザーやＡｒＦエキシマレー

ザーに代表される遠紫外光等の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応により、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度を変化させ、基板上にレジストパターンを形成させる組成物である（特開昭５９－４５４３９号公報参照）。

【０００３】

このような化学増幅型のフォトレジスト組成物に含有される酸発生剤には、露光光に対する透明性に優れると共に、発生する酸の強さ、沸点及びレジスト膜中の拡散距離（以下、「拡散長」ともいう。）が適切であること等の特性が求められる。

【０００４】

上述の特性のうち、適切な酸の強さ、沸点及び拡散長を発揮するためには、イオン性の酸発生剤ではアニオン部分の構造が重要である。例えば、トリフルオロメタンスルホニル構造を有する酸発生剤は、発生する酸が十分強い酸となり、フォトレジストとしての解像性能が高いという特徴がある。また、１０－カンファースルホニル構造のような大きな有機基に結合したスルホニル構造を有する酸発生剤は、発生する酸の沸点が十分高いという特徴があるが、有機溶媒の種類によっては溶解性が低いという不都合がある。

【０００５】

一方、より精密な線幅制御を行う場合、例えば、デバイスの設計寸法がサブハーフミクロン以下であるような場合には、上記フォトレジスト組成物には、解像性能が優れているだけでなく、レジストパターン形成後のパターン表面の平滑性に優れていること、すなわち、ナノエッジラフネスの発生が抑制できること、さらには焦点深度（ＤＯＦ：Ｄｅｐｔｈ　ｏｆ　Ｆｏｃｕｓ）が広いことも要求される。パターン表面の凹凸形状（ナノエッジラフネス）は、その後のエッチング等の処理により被加工基板にレジストパターンを転写する際に基板に転写され、その結果として、被加工基板のパターンの寸法精度が低下してしまうという不都合がある。そこで、上述のような酸発生剤を種々調整することが検討されている。しかし、未だ上記要求を満たすことはできておらず、ナノエッジラフネスの発生を抑制できると共に広い焦点深度を発揮するフォトレジスト組成物が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開昭５９－４５４３９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度に優れるフォトレジスト組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

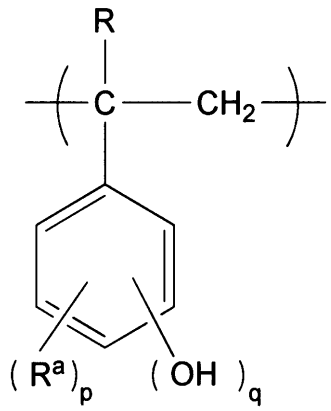
上記課題を解決するためになされた発明は、

［Ａ］下記式（１－１）で表される構造単位（Ｉ）を有する重合体（以下、「［Ａ］重合体」ともいう。）、及び

［Ｂ］下記式（２）で表される酸発生剤（以下、「［Ｂ］酸発生剤」ともいう。）

を含有するフォトレジスト組成物である。

【化１】



(1-1)

（式（１－１）中、Ｒは、水素原子又はメチル基である。Ｒ$^{a}$は、１価の有機基である。ｐは、０～３の整数である。Ｒ$^{a}$が複数ある場合、複数のＲ$^{a}$は同一でも異なっていてもよい。ｑは、１～３の整数である。但し、ｐ及びｑは、ｐ＋ｑ≦５を満たす。）

【化２】



(2)

（式（２）中、Ｒ$^{1}$は、炭素数５～２０の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の芳香族炭化水素基を含み、炭素数１４以上の１価の有機基である。この鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。Ｍ$^{+}$は、１価のオニウムカチオンである。）

【０００９】

本発明のフォトレジスト組成物は、フェノール性水酸基を有する［Ａ］重合体及び［Ｂ］酸発生剤を含有し、この［Ｂ］酸発生剤が、上記特定範囲の炭素数を有する炭化水素基を含み、かつ構成炭素数が上記所定値以上であることで、ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度に優れる。当該フォトレジスト組成物が、上記構成を有することで、ナノエッジラフネス抑制性に優れる理由については必ずしも明らかではないが、例えば、［Ｂ］酸発生剤が、上記特定構造を有することで、発生する酸の嵩高さが増し、［Ａ］重合体を含むレジスト膜中における酸拡散長が十分に短くなること等が考えられる。また、上記酸の酸拡散長が十分に短くなることで、パターン形成の精度が高まり、結果として、当該フォトレジスト組成物の焦点深度が広くなると考えられる。

【００１０】

上記鎖状炭化水素基が分岐状であることが好ましい。上記鎖状炭化水素基が分岐状であることで、［Ｂ］酸発生剤の嵩高さが増し、発生する酸の酸拡散長がより短くなると考えられ、その結果、当該フォトレジスト組成物のナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度がより向上する。

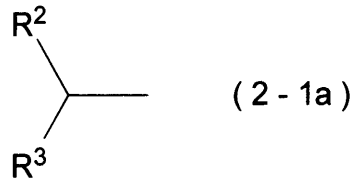
【００１１】

上記Ｒ$^{1}$が、少なくとも１つのエステル結合を有することが好ましい。上記Ｒ$^{1}$が、少なくとも１つのエステル結合を有することで、［Ｂ］酸発生剤の溶媒への溶解性が高まると共に、嵩高い基を有する［Ｂ］酸発生剤とフェノール性水酸基を有する［Ａ］重合体との相溶性が増し、レジスト膜中の［Ｂ］酸発生剤の分散性が向上し、その結果、当該フォトレジスト組成物のナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度がさらに向上する。また、上記Ｒ$^{1}$がエステル結合を有することで、比較的炭素数の多い［Ｂ］酸発生剤の合成が容易になる。

【００１２】

上記Ｒ$^{1}$が、下記式（２－１ａ）で表される有機基であることが好ましい。

【化３】




（式（２－１ａ）中、Ｒ$^{2}$及びＲ$^{3}$は、それぞれ独立して、少なくとも１つのエステル結合を有し、かつ炭素数５～２０の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の芳香族炭化水素基を含む１価の有機基である。この鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。）

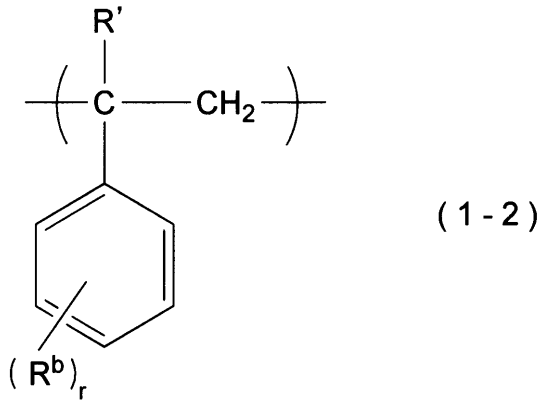
【００１３】

［Ｂ］酸発生剤は上記特定の有機基を有することで、嵩高さがさらに高まり、発生する酸の拡散長がさらに短くなると考えられ、その結果、当該フォトレジスト組成物のナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度がさらに向上する。

【００１４】

［Ａ］重合体が、下記式（１－２）で表される構造単位（ＩＩ）をさらに有することが好ましい。

【化４】




（式（１－２）中、Ｒ’は、水素原子又はメチル基である。Ｒ$^{b}$は、１価の炭化水素基又は酸解離性基を含まない１価のオキシ炭化水素基である。ｒは、０～５の整数である。Ｒ$^{b}$が複数ある場合、複数のＲ$^{b}$は同一でも異なっていてもよい。）

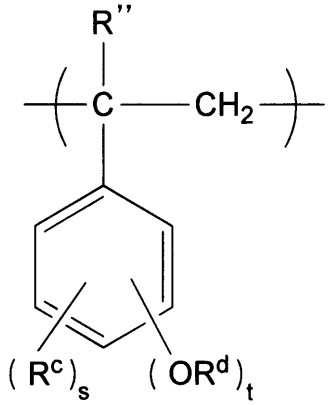
【００１５】

当該フォトレジスト組成物は、［Ａ］重合体が構造単位（ＩＩ）をさらに有することで、ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度がさらに向上する。

【００１６】

［Ａ］重合体が、下記式（１－３）で表される構造単位（ＩＩＩ）をさらに有することが好ましい。

【化５】



(1-3)

（式（１－３）中、Ｒ”は、水素原子又はメチル基である。Ｒ$^{c}$は、酸解離性基を含まない１価の有機基である。ｓは、０～３の整数である。Ｒ$^{d}$は、１価の酸解離性基である。ｔは、１～３の整数である。Ｒ$^{c}$及びＲ$^{d}$がそれぞれ複数ある場合、複数のＲ$^{c}$及びＲ$^{d}$はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。但し、ｓ及びｔは、ｓ＋ｔ≦５を満たす。）

【００１７】

［Ａ］重合体が、酸解離性基を含む構造単位としての構造単位（ＩＩＩ）をさらに有することで、当該フォトレジスト組成物は、ポジ型のレジストパターン形成能を向上させることができる。

【００１８】

当該フォトレジスト組成物は、上述の特性を有しているので、ポジ型のフォトレジスト組成物として好適に用いることができ、ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度に優れるポジ型のレジストパターンを形成することができる。

【００１９】

また、当該フォトレジスト組成物は、上述の特性を有しているので、［Ｅ］架橋剤をさらに含有することで、ネガ型のフォトレジスト組成物として好適に用いることができ、ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度に優れるネガ型のレジストパターンを形成することができる。

【００２０】

本明細書において、「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基を意味し、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の双方を含むものとする。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環式構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基を意味する。但し、脂肪族環状炭化水素の構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として、芳香環構造を含む炭化水素基を意味する。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環式構造を含んでいてもよい。単に「炭化水素基」という場合には、上記鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。

【発明の効果】

【００２１】

本発明のフォトレジスト組成物によれば、ナノエッジラフネスの発生が抑制されたレジストパターンを形成することができ、また広い焦点深度を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】ラインパターンを上方から見た際の模式的な平面図である。

【図２】ラインパターン形状の模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

＜フォトレジスト組成物＞
当該フォトレジスト組成物は、［Ａ］重合体及び［Ｂ］酸発生剤を含有する。また、本発明の効果を損なわない範囲において、任意成分を含有していてもよい。
【００２４】
当該フォトレジスト組成物は、ポジ型のフォトレジスト組成物としても、ネガ型のフォトレジスト組成物としても用いることができる。ポジ型のフォトレジスト組成物とする場合には、上記［Ａ］重合体が酸解離性基を含む構造単位を有することが好ましい。当該フォトレジスト組成物は、［Ａ］重合体が酸解離性基を含む構造単位を有すると、［Ｂ］酸発生剤から発生する酸により、露光部における酸解離性基が解離して極性基を生じ、現像液に可溶となり、ポジ型のレジストパターンを効果的に形成することができる。ここで、「酸解離性基」とは、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の極性基の水素原子を置換する基であって、酸の存在下で解離する基をいう。かかる酸解離性基を含む構造単位としては、例えば後述する構造単位（ＩＩＩ）、構造単位（ＩＶ）等が挙げられる。
【００２５】
一方、ネガ型のフォトレジスト組成物とする場合には、当該フォトレジスト組成物は、後述する［Ｅ］架橋剤をさらに含有することが好ましい。当該フォトレジスト組成物が［Ｅ］架橋剤を含有することで、上記［Ｂ］酸発生剤等から発生する酸により、露光部において、フェノール構造を有する［Ａ］重合体の架橋反応が進行し、現像液に不溶又は難溶となって残存し、ネガ型のレジストパターンを効果的に形成することができる。以下、各構成成分について説明する。
【００２６】
＜［Ａ］重合体＞
［Ａ］重合体は、上記式（１－１）で表される構造単位（Ｉ）を有する重合体である。当該フォトレジスト組成物は、［Ｂ］酸発生剤から発生する酸の作用により、露光部における［Ａ］重合体の現像液に対する溶解性が変化することで、レジストパターンを形成することができる。
【００２７】
［構造単位（Ｉ）］
構造単位（Ｉ）は、上記式（１－１）で表される構造単位である。［Ａ］重合体が構造単位（Ｉ）を有することで、ポジ型のフォトレジスト組成物においては、現像液に対する溶解性を調整することにより、ネガ型のフォトレジスト組成物においては、露光部における架橋反応を効率的に進行させることにより、当該フォトレジスト組成物は優れた解像性を発揮することができる。また、レジストパターンの基板への密着性を向上させることができる。
【００２８】
上記式（１）中、Ｒは、水素原子又はメチル基である。$R^a$は、１価の有機基である。ｐは、０～３の整数である。$R^a$が複数ある場合、複数の$R^a$は同一でも異なっていてもよい。ｑは、１～３の整数である。但し、ｐ及びｑは、ｐ＋ｑ≦５を満たす。
【００２９】
上記Ｒとしては、水素原子が好ましい。
【００３０】
上記$R^a$で表される１価の有機基としては、例えば、炭素数１～１２の１価の鎖状炭化水素基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基、１価の酸素原子含有有機基、１価の窒素原子含有有機基等が上げられる。
【００３１】
上記１価の鎖状炭化水素基としては、例えば、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、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。
【００３２】
上記１価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基

、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

【００３３】

上記１価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、２，４－キシリル基、２，６－キシリル基、３，５－キシリル基、メシチル基、ｏ－クメニル基、ｍ－クメニル基、ｐ－クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基等が挙げられる。

【００３４】

上記１価の酸素原子含有有機基としては、例えば、

カルボキシル基；

ヒドロキシメチル基、１－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシエチル基、１－ヒドロキシプロピル基、２－ヒドロキシプロピル基、３－ヒドロキシプロピル基、１－ヒドロキシブチル基、２－ヒドロキシブチル基、３－ヒドロキシブチル基、４－ヒドロキシブチル基等の炭素数１～８の直鎖状又は分岐状のヒドロキシアルキル基；

３－ヒドロキシシクロペンチル基、４－ヒドロキシシクロヘキシル基等の炭素数３～８のヒドロキシシクロアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、２－メチルプロポキシ基、１－メチルプロポキシ基、ｔ－ブトキシ基等の炭素数１～８の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基；

シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基；

【００３５】

メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、ｎ－プロポキシカルボニルオキシ基、ｎ－ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素数２～９の直鎖状のアルコキシカルボニルオキシ基；

（１－メトキシエトキシ）メチル基、（１－エトキシエトキシ）メチル基、（１－ｎ－プロポキシエトキシ）メチル基、（１－ｎ－ブトキシエトキシ）メチル基、（１－メトキシプロポキシ）メチル基、（１－エトキシプロポキシ）メチル基等の炭素数３～１１の直鎖状又は分岐状の（１－アルコキシアルコキシ）アルキル基；

（１－シクロペンチルオキシエトキシ）メチル基、（１－シクロヘキシルオキシエトキシ）メチル基等の炭素数５～１１の（１－シクロアルキルオキシアルコキシ）アルキル基；

【００３６】

メトキシカルボニルオキシメチル基、エトキシカルボニルオキシメチル基、ｎ－プロポキシカルボニルオキシメチル基、ｉ－プロポキシカルボニルオキシメチル基、ｎ－ブトキシカルボニルオキシメチル基、ｔ－ブトキシカルボニルオキシメチル基等の炭素数３～１０の直鎖状又は分岐状のアルコキシカルボニルオキシアルキル基；

シクロペンチルオキシカルボニルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシメチル基等の炭素数５～１０のシクロアルキルオキシカルボニルオキシアルキル基等が挙げられる。

【００３７】

上記１価の窒素原子含有有機基としては、例えば、

シアノ基；

シアノメチル基、１－シアノエチル基、２－シアノエチル基、１－シアノプロピル基、２－シアノプロピル基、３－シアノプロピル基、１－シアノブチル基、２－シアノブチル基、３－シアノブチル基、４－シアノブチル基等の炭素数２～９の直鎖状又は分岐状のシアノアルキル基；

３－シアノシクロペンチル基、４－シアノシクロヘキシル基等の炭素数４～９のシアノシクロアルキル基等が挙げられる。

【００３８】

$R^a$としては、これらの中で、パターンの矩形性向上の観点から、１価の鎖状炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基及びｉ－プロピル基が好ましい。

【００３９】
上記ｐとしては、０～２が好ましく、０又は１がより好ましく、０がさらに好ましい。上記ｑとしては、１又は２が好ましく、１がより好ましい。
【００４０】
上記構造単位（Ｉ）を与える単量体としては、例えば、２－ヒドロキシスチレン、３－ヒドロキシスチレン、４－ヒドロキシスチレン、２－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、３－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、４－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、２－メチル－３－ヒドロキシスチレン、４－メチル－３－ヒドロキシスチレン、５－メチル－３－ヒドロキシスチレン、２－メチル－４－ヒドロキシスチレン、３－メチル－４－ヒドロキシスチレン、３，４－ジヒドロキシスチレン、２，４，６－トリヒドロキシスチレン等が挙げられる。この中で、得られる構造単位（Ｉ）のフェノール性水酸基の酸性度の観点から、４－ヒドロキシスチレン及び４－ヒドロキシ－α－メチルスチレンが好ましく、４－ヒドロキシスチレンがさらに好ましい。
【００４１】
上記構造単位（Ｉ）の含有割合としては、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して５０～９０モル％が好ましく、６０～８５モル％がより好ましく、６５～８０モル％がさらに好ましい。構造単位（Ｉ）の含有割合が５０モル％未満だと、レジストパターンの基板への密着性が低下するおそれがある。また、ネガ型のフォトレジスト組成物の場合には、パターン形成性が低下するおそれがある。逆に、含有割合が９０モル％を超えると、現像後のコントラストが低下するおそれがある。［Ａ］重合体は、構造単位（Ｉ）を１種又は２種以上有していてもよい。
【００４２】
［Ａ］重合体は、上記構造単位（Ｉ）に加えて、上記構造単位（ＩＩ）をさらに有することが好ましい。当該フォトレジスト組成物によれば、［Ａ］重合体が構造単位（ＩＩ）をさらに有することで、ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度が向上する。
【００４３】
［構造単位（ＩＩ）］
構造単位（ＩＩ）は、上記式（１－２）で表される構造単位である。
【００４４】
上記式（１－２）中、Ｒ’は、水素原子又はメチル基である。$R^b$は、１価の炭化水素基又は酸解離性基を含まない１価のオキシ炭化水素基である。ｒは、０～３の整数である。$R^b$が複数ある場合、複数の$R^b$は同一でも異なっていてもよい。
【００４５】
上記Ｒ’としては、水素原子が好ましい。
【００４６】
上記$R^b$で表される１価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。
【００４７】
上記$R^b$で表される酸解離性基を含まない１価のオキシ炭化水素基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基等の１級又は２級のアルコキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のオキシ芳香族炭化水素基等が挙げられる。
【００４８】
上記$R^b$としては、この中で、アルキル基及びアルコキシ基が好ましく、メチル基、エチル基、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましく、メチル基及びメトキシ基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。
【００４９】

上記ｒとしては、０～２が好ましく、０又は１がより好ましく、０がさらに好ましい。
【００５０】
上記構造単位（ＩＩ）を与える単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２－メトキシスチレン、３－メトキシスチレン、４－メトキシスチレン等が挙げられる。この中で、スチレンが好ましい。
【００５１】
上記構造単位（ＩＩ）の含有割合としては、ポジ型のフォトレジスト組成物の場合には、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、２０モル％以下が好ましく、１～１０モル％がより好ましく、２～８モル％がさらに好ましい。構造単位（ＩＩ）の含有割合が２０モル％を超えると、レジスト膜の現像性が低下するおそれがある。また、ネガ型のフォトレジスト組成物の場合には、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、０～５０モル％が好ましく、１０～４０モル％がより好ましく、２０～３５モル％がさらに好ましい。構造単位（ＩＩ）の含有割合が５０モル％を超えると、パターン形成性が低下するおそれがある。［Ａ］重合体は、構造単位（ＩＩ）を１種又は２種以上有していてもよい。
【００５２】
当該フォトレジスト組成物がポジ型の場合は、［Ａ］重合体は、酸解離性基を含む構造単位としての構造単位（ＩＩＩ）をさらに有することが好ましい。当該フォトレジスト組成物は、［Ａ］重合体が、酸解離性基を含む構造単位として構造単位（ＩＩＩ）を有することで、ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度にさらに優れるポジ型のレジストパターンを形成することができる。
【００５３】
［構造単位（ＩＩＩ）］
構造単位（ＩＩＩ）は、上記式（１－３）で表される構造単位である。
【００５４】
上記式（１－３）中、Ｒ”は、水素原子又はメチル基である。$R^c$は、酸解離性基を含まない１価の有機基である。ｓは、０～３の整数である。$R^d$は、１価の酸解離性基である。ｔは、１～３の整数である。$R^c$及び$R^d$がそれぞれ複数ある場合、複数の$R^c$及び$R^d$はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。但し、ｓ及びｔは、ｓ＋ｔ≦５を満たす。
【００５５】
上記Ｒ”としては、水素原子が好ましい。
【００５６】
上記$R^c$で表される酸解離性基を含まない１価の有機基の例としては、上記式（１－１）の$R^a$で表される１価の有機基において、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、１価の酸素原子含有有機基のうちのカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシシクロアルキル基、アルコキシ基及びシクロアルキルオキシ基、並びに１価の窒素原子含有有機基についての例を挙げることができる。
【００５７】
上記$R^d$で表される１価の酸解離性基としては、例えば、
置換メチル基、１－置換エチル基、１－分岐アルキル基、トリオルガノシリル基、トリオルガノゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、１価の環式酸解離性基等が挙げられる。
【００５８】
上記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、α－メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ｎ－

プロポキシカルボニルメチル基、ｉ－プロポキシカルボニルメチル基、ｎ－ブトキシカルボニルメチル基、ｔ－ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【００５９】

上記１－置換エチル基としては、例えば、１－メトキシエチル基、１－メチルチオエチル基、１，１－ジメトキシエチル基、１－エトキシエチル基、１－エチルチオエチル基、１，１－ジエトキシエチル基、１－プロポキシエチル基、１－シクロヘキシルオキシエチル基、１－フェノキシエチル基、１－フェニルチオエチル基、１，１－ジフェノキシエチル基、１－ベンジルオキシエチル基、１－ベンジルチオエチル基、１－シクロプロピルエチル基、１－フェニルエチル基、１，１－ジフェニルエチル基、１－メトキシカルボニルエチル基、１－エトキシカルボニルエチル基、１－ｎ－プロポキシカルボニルエチル基、１－イソプロポキシカルボニルエチル基、１－ｎ－ブトキシカルボニルエチル基、１－ｔ－ブトキシカルボニルエチル基等が挙げられる。

【００６０】

上記１－分岐アルキル基としては、例えば、ｉ－プロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基、１－メチルブチル基、１，１－ジメチルブチル基等が挙げられる。

【００６１】

上記トリオルガノシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルｉ－プロピルシリル基、メチルジ－ｉ－プロピルシリル基、トリ－ｉ－プロピルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、ジ－ｔ－ブチルメチルシリル基、トリ－ｔ－ブチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

【００６２】

上記トリオルガノゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、ジエチルメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、ジメチルｉ－プロピルゲルミル基、メチルジ－ｉ－プロピルゲルミル基、トリ－ｉ－プロピルゲルミル基、ｔ－ブチルジメチルゲルミル基、ジ－ｔ－ブチルメチルゲルミル基、トリ－ｔ－ブチルゲルミル基、ジメチルフェニルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等が挙げられる。

【００６３】

上記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｉ－プロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

【００６４】

上記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等が挙げられる。

【００６５】

上記１価の環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、４－メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、３－ブロモテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロチオピラニル基、３－テトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキシド基等が挙げられる。

【００６６】

これらの中でも、ｔ－ブチル基、ベンジル基、１－メトキシエチル基、１－エトキシエチル基、トリメチルシリル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基及びテトラヒドロチオピラニル基が好ましく、ｔ－ブチル基がさらに好ましい。

【００６７】

上記構造単位（ＩＩＩ）を与える重合性不飽和化合物としては、例えば、４－ｔ－ブトキシスチレン、４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、４－（２－エチル－２－プロポキシ）スチレン、４－（２－エチル－２－プロポキシ）－α－メチルスチレン、４－（１－エトキシエトキシ）スチレン、４－（１－エトキシエトキシ）－α－メチルスチレン、アセトキシスチレン等が挙げられる。この中で、４－ｔ－ブトキシスチレンが好ましい。

【００６８】

上記構造単位（ＩＩＩ）の含有割合としては、ポジ型のフォトレジスト組成物の場合、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、１５～４０モル％が好ましく、１７～３５モル％がより好ましく、２０～３０モル％がさらに好ましい。構造単位（ＩＩＩ）の含有割合が１５モル％未満だと、解像度が低下するおそれがある。逆に、含有割合が４０モル％を超えると、レジストパターンの基板への密着性が低下するおそれがある。［Ａ］重合体は、構造単位（ＩＩＩ）を１種又は２種以上有していてもよい。

【００６９】

当該フォトレジスト組成物がポジ型である場合、［Ａ］重合体は、酸解離性基を含む構造単位として、構造単位（ＩＶ）を有していてもよい。

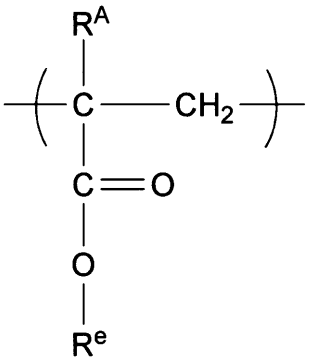
【００７０】

［構造単位（ＩＶ）］

構造単位（ＩＶ）は、下記式（１－４）で表される構造単位である。

【００７１】

【化６】



(1-4)

【００７２】

上記式（１－４）中、$R^A$は、水素原子又はメチル基である。$R^e$は、１価の酸解離性基である。

【００７３】

上記$R^A$としては、水素原子が好ましい。

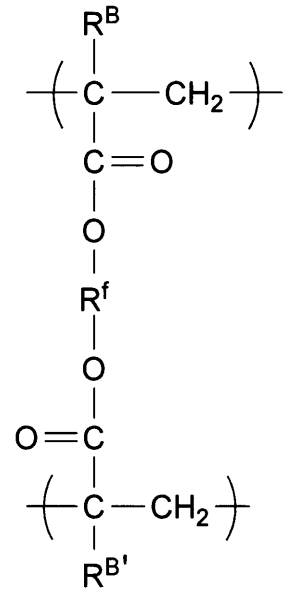
【００７４】

上記$R^e$で表される１価の酸解離性基としては、例えば、ｔ－ブチル基、１－メチルシクロペンチル基、１－エチルシクロペンチル基、２－メチルアダマンチル基、２－エチルアダマンチル基等が挙げられる。

【００７５】

上記構造単位（ＩＶ）を与える単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸１－メチルシクロペンチル、（メタ）アクリル酸１－エチルシクロペンチル、（メタ）アクリル酸２－メチルアダマンチル、（メタ）アクリル酸２－エチルアダマンチル等が挙げられる。

【００７６】
上記構造単位（ＩＶ）の含有割合としては、ポジ型のフォトレジスト組成物の場合、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、１０～４０モル％が好ましく、１０～３０モル％がさらに好ましい。構造単位（ＩＶ）の含有割合が１０モル％未満だと、解像度が低下する場合がある。逆に、含有割合が４０モル％を超えると、ドライエッチング耐性が不十分となる場合がある。［Ａ］重合体は、構造単位（ＩＶ）を１種又は２種以上有していてもよい。
【００７７】
また、［Ａ］重合体は、分子鎖間で２価の酸解離性基を介する架橋構造を形成する下記式（１－４－ａ）で表される構造単位（ＩＶ－ａ）を有することが好ましい。［Ａ］重合体が構造単位（ＩＶ－ａ）を有することで、レジスト膜の現像において、極性基の生成と共に、［Ａ］重合体の分子量が低下するため、ポジ型のフォトレジスト組成物の場合、コントラストを向上させることができる。
【００７８】
【化７】



(1-4-a)

【００７９】
上記式（１－４－ａ）中、$R^B$及び$R^{B'}$は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。$R^f$は、２価の酸解離性基である。
【００８０】
上記$R^B$及び$R^{B'}$としては、水素原子が好ましい。
【００８１】
上記$R^f$で表される２価の酸解離性基としては、例えば、１，１，３，３－テトラメチルプロパンジイル基、１，１，４，４－テトラメチルブタンジイル基、１，１，５，５－テトラメチルペンタンジイル基等が挙げられる。この中で、１，１，４，４－テトラメチルブタンジイル基が好ましい。
【００８２】
上記構造単位（ＩＶ－ａ）を与える単量体としては、例えば、２，４－ジメチルペンタン－２，４－ジアクリレート、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジアクリレート、２，６－ジメチルヘプタン－２，６－ジアクリレート等が挙げられる。この中で、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジアクリレートがより好ましい。
【００８３】
上記構造単位（ＩＶ－ａ）の含有割合としては、ポジ型のフォトレジスト組成物の場合、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、１０モル％以下が好ましく、１～５モル

％がさらに好ましい。構造単位（ＩＶ－ａ）の含有割合が１０モル％を超えると、当該フォトレジスト組成物のパターン形成性が低下する場合がある。［Ａ］重合体は、構造単位（ＩＶ－ａ）を１種又は２種以上有していてもよい。

【００８４】

［その他の構造単位］

［Ａ］重合体は、上記構造単位（Ｉ）～（ＩＶ）以外にもその他の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位としては、例えば、下記単量体に由来する構造単位（Ｖ）が挙げられる。

【００８５】

（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－メチルプロピル、（メタ）アクリル酸１－メチルプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ペンチル、（メタ）アクリル酸ネオペンチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシ－ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシ－ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸１－メチル－２－アダマンチル、（メタ）アクリル酸１－エチル－２－アダマンチル、（メタ）アクリル酸８－メチル－８－トリシクロデシル、（メタ）アクリル酸８－エチル－８－トリシクロデシル、（メタ）アクリル酸３－メチル－３－テトラシクロドデセニル、（メタ）アクリル酸３－エチル－３－テトラシクロドデセニル、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；

【００８６】

（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸（無水物）類；

（メタ）アクリル酸２－カルボキシエチル、（メタ）アクリル酸２－カルボキシ－ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸３－カルボキシ－ｎ－プロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアルキルエステル類；

（メタ）アクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

【００８７】

（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物；

マレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物；Ｎ－ビニル－ε－カプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、２－ビニルピリジン、３－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、２－ビニルイミダゾール、４－ビニルイミダゾール等の含窒素ビニル化合物等。

【００８８】

上記構造単位（Ｖ）の含有割合としては、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、通常、２５モル％以下であり、１５モル％以下が好ましい。構造単位（Ｖ）の含有割合が２５モル％を超えると、解像度が低下する場合がある。［Ａ］重合体は、構造単位（Ｖ）を１種又は２種以上有していてもよい。

【００８９】

［Ａ］重合体の例としては、例えば、４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン／アクリル酸１－メチルシクロペンチル共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン／アクリル酸１－エチルシクロペンチル共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン／スチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／アクリル酸ｔ－ブチル／スチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／アクリル酸１－メチルシクロペンチル／スチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／アクリル酸１－エチルシクロペンチル／スチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン／２，５－ジメチルヘキ

サン－２，５－ジアクリレート共重合体、４－ヒドロキシスチレン／アクリル酸２－エチルアダマンチル／スチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／アクリル酸２－エチルアダマンチル共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－（１－エトキシエトキシ）スチレン／４－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－（１－エトキシエトキシ）スチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－（１－エトキシエトキシ）スチレン／スチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン／Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド共重合体等が挙げられる。この中で、４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン／スチレン共重合体、４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン／２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジアクリレート共重合体及び４－ヒドロキシスチレン／４－ｔ－ブトキシスチレン／Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド共重合体が好ましい。

【００９０】

＜［Ａ］重合体の合成方法＞

［Ａ］重合体を合成する方法は特に制限されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、（ｉ）置換又は非置換ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基を保護基で保護した単量体、例えば、ブトキシカルボニルオキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキスチレン、テトラヒドロピラニルオキシスチレン等と、構造単位（Ｉ）以外の所定の構造単位に対応する単量体と共に付加重合させた後、酸触媒又は塩基性触媒を作用させることにより、保護基を加水分解して脱離させる方法；（ｉｉ）置換又は非置換ヒドロキシスチレンを、構造単位（Ｉ）以外の所定の構造単位に対応する単量体と共に付加重合させる方法等が挙げられる。この中で、［Ａ］重合体を効率良く合成できる観点から、（ｉ）の方法が好ましい。

【００９１】

上記付加重合としては、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等が挙げられるが、アニオン重合又はカチオン重合が、得られる共重合体の分散度（Ｍｗ／Ｍｎ比）を小さくできる点で好ましい。

【００９２】

上記（ｉ）の方法において加水分解反応に使用される酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸が挙げられる。また、塩基性触媒としては、例えば、トリアルキルアミン等の有機塩基、水酸化ナトリウム等の無機塩基等が挙げられる。

【００９３】

［Ａ］重合体の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重量平均分子量（Ｍｗ）は特に限定されないが、１，０００～１５０，０００が好ましく、３，０００～１００，０００がさらに好ましい。また、［Ａ］重合体のＭｗとＧＰＣによるポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常、１～５であり、好ましくは１～３である。

【００９４】

当該フォトレジスト組成物における［Ａ］重合体の含有量としては、全固形分（［Ｆ］溶媒以外の成分の合計質量）に対して、通常、７０質量％以上であり、８０質量％が好ましい。［Ａ］重合体は、１種又は２種以上を用いることができる。

【００９５】

＜［Ｂ］酸発生剤＞

［Ｂ］酸発生剤は、上記式（２）で表される酸発生剤である。当該フォトレジスト組成物は、上記［Ａ］重合体に加え、［Ｂ］酸発生剤を含有することで、ナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度に優れる。

【００９６】

上記式（２）中、$R^1$は、炭素数５～２０の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の芳香族炭化水素基を含み、炭素数１４以上の１価の有機基である。この鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。$M^+$は、１価のオニウムカチオンである。

【００９７】
［Ｂ］酸発生剤は、スルホネートアニオンにおけるＲ$^{1}$で表される１価の有機基が、上記特定範囲の炭素数を有する炭化水素基を含むことに加えて、構成炭素数が１４以上である。当該フォトレジスト組成物が、［Ｂ］酸発生剤を含有することで、ナノエッジラフネス抑制性に優れる理由については必ずしも明らかではないが、例えば、［Ｂ］酸発生剤が、上記特定の炭化水素基を含み、かつ構成炭素数が所定値以上であることで、発生する酸の嵩高さが増し、上記［Ａ］重合体を含むレジスト膜中における酸拡散長が十分に短くなること等が考えられる。また、上記酸の酸拡散長が短くなることで、パターン形成の精度が高まり、結果として、当該フォトレジスト組成物の焦点深度が広くなること等が考えられる。

【００９８】
［Ｂ］酸発生剤のＲ$^{1}$の炭素数が１３以下である場合、又はＲ$^{1}$が上記特定の炭化水素基を有さない場合は、得られるフォトレジスト組成物のナノエッジラフネスの発生を低減することが困難であり、また焦点深度も狭くなる。これについても、Ｒ$^{1}$の炭素数が上記所定値より小さい場合、又はＲ$^{1}$が上記特定の炭化水素基を有さない場合は、構成される酸発生剤の酸拡散長が十分短くならないためと考えられる。

【００９９】
Ｒ$^{1}$で表される有機基の炭素数の下限としては、１５が好ましく、１６がより好ましく、１８がさらに好ましい。一方、Ｒ$^{1}$の炭素数の上限としては、３０が好ましく、２５がより好ましく、２２がさらに好ましい。

【０１００】
上記Ｒ$^{1}$に含まれる炭素数５～２０の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基及び炭素数６～２０の芳香族炭化水素基は１価であっても２価以上であってもよいが１価が好ましい。この中で、鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基が好ましく、脂環式炭化水素基がより好ましい。

【０１０１】
上記Ｒ$^{1}$に含まれる炭素数５～２０の鎖状炭化水素基としては、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、ｎ－ヘキサデカン等の直鎖状炭化水素；
２－メチルブタン、２，２－ジメチルプロパン、２－メチルペンタン、３－メチルペンタン、２，２－ジメチルブタン、２，３－ジメチルブタン、２－エチルブタン、２－メチルヘキサン、３－メチルヘキサン、２，２－ジメチルヘキサン、２，３－ジメチルヘキサン、２，４－ジメチルヘキサン、２，５－ジメチルヘキサン、３，４－ジメチルヘキサン、３－エチルペンタン、２－メチルヘプタン、３－メチルヘプタン、４－メチルヘプタン、２，２－ジメチルヘプタン、２，３－ジメチルヘプタン、３，３－ジメチルヘプタン、４，４－ジメチルヘプタン、３－エチルヘキサン等の分岐状炭化水素の水素原子をｍ個除いたｍ価（ｍは１以上の整数である。）の鎖状炭化水素基等が挙げられる。

【０１０２】
この中で、分岐状の鎖状炭化水素基が好ましい。ここで、「分岐状の鎖状炭化水素基」とは、直鎖状炭化水素の末端炭素原子のみに結合手を有する「直鎖状の鎖状炭化水素基」以外の鎖状炭化水素基を意味する。Ｒ$^{1}$は分岐状の鎖状炭化水素基を含むことでより嵩高くなり、［Ｂ］酸発生剤から発生する酸の拡散長がより短くなると考えられ、当該フォトレジスト組成物のナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度がより向上する。

【０１０３】
１価の鎖状炭化水素基（ｍが１の場合）としては、例えば、直鎖状炭化水素基として、１－ペンチル基、１－ヘキシル基、１－オクチル基、１－デシル基等が挙げられ、分岐状炭化水素基として、２－ペンチル基、３－ペンチル基、２－メチル－１－ブチル基、３－メチル－１－ブチル基、２－ヘキシル基、３－ヘキシル基、２－メチル－１－ペンチル基、３－メチル－１－ペンチル基、２－オクチル基、３－オクチル基、４－オクチル基、２－メチル－１－ヘプチル基、３－メチル－１－ヘプチル基、２－エチル－１－ヘキシル基

、３－エチル－１－ヘキシル基等が挙げられる。この中で、３－メチル－１－ペンチル基、２－オクチル基及び２－エチル－１－ヘキシル基が好ましく、２－エチル－１－ヘキシル基がより好ましい。

【０１０４】

上記Ｒ[1]に含まれる炭素数５～２０の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン等の単環の脂環式炭化水素；ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等の多環の脂環式炭化水素の水素原子をｍ個除いたｍ価（ｍは１以上の整数である。）の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

【０１０５】

１価の脂環式炭化水素基（ｍが１の場合）としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等の単環の脂環式炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環の脂環式炭化水素基等が挙げられる。この中で、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基が好ましく、シクロヘキシル基及びノルボルニル基がより好ましい。

【０１０６】

上記Ｒ[1]に含まれる炭素数６～２０の芳香族炭化水素構造としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素の水素原子をｍ個除いたｍ価（ｍは１以上の整数である。）の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【０１０７】

１価の芳香族炭化水素基（ｍが１の場合）としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。この中で、アリール基が好ましく、フェニル基及びナフチル基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。

【０１０８】

上記Ｒ[1]に含まれる鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、

ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、チオール基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、ヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等）を有する有機基等が挙げられる。また、上記置換基としては、同一炭素原子に結合する２つの水素原子を置換しカルボニル基を形成する酸素原子（＝Ｏ）であってもよく、異なる炭素原子に結合する２つの水素原子を置換する２価の官能基であってもよい。この２価の官能基としては、例えば、置換によりラクトンを形成するエステル基、ラクタムを形成するアミド基、スルトンを形成するスルホニルオキシ基、環状ウレタンを形成するウレタン基、環状ウレアを形成するウレア基、環状カーボネートを形成するカーボネート基、環状スルフィドを形成するスルフィド基等が挙げられる。

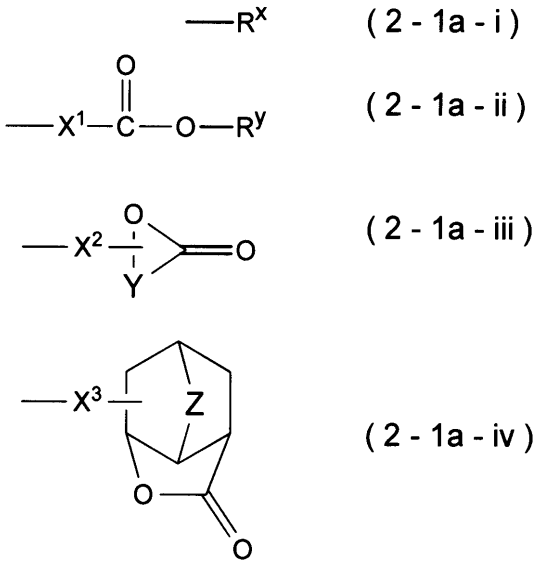
【０１０９】

上記Ｒ[1]で表される１価の有機基としては、少なくとも１つのエステル結合を有することが好ましい。上記Ｒ[1]が、少なくとも１つのエステル結合を有することで、［Ｂ］酸発生剤の溶媒への溶解性が高まると共に、嵩高い基を有する［Ｂ］酸発生剤とフェノール性水酸基を有する［Ａ］重合体との相溶性が増し、レジスト膜中の［Ｂ］酸発生剤の分散性が向上し、その結果、当該フォトレジスト組成物のナノエッジラフネス抑制性及び焦点深度がさらに向上する。また、上記Ｒ[1]がエステル結合を有することで、比較的炭素数の多い［Ｂ］酸発生剤の合成が容易になる。このエステル結合には、ラクトン環を形成するエステル結合も含まれる。上記エステル結合の数は１つでもよく、２つ以上でもよいが、１つ又は２つが好ましく、２つがより好ましい。

【０１１０】

上記Ｒ[1]の好ましい例として、上記式（２－１ａ）で表される有機基が挙げられる。

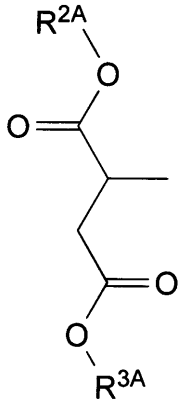
【０１１１】
上記式（２－１ａ）中、Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立して、少なくとも１つのエステル結合を有し、かつ炭素数５～２０の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の芳香族炭化水素基を含む１価の有機基である。この鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。
【０１１２】
上記Ｒ[2]及びＲ[3]で表される１価の有機基に含まれる鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基、並びにこの鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基の例としては、上記Ｒ[1]におけるそれぞれの例が挙げられる。
【０１１３】
上記Ｒ[2]及びＲ[3]でそれぞれ表される１価の有機基としては、下記式（２－１ａ－ｉ）～（２－１ａ－ｉｖ）で表される基が好ましい。
【０１１４】
【化８】




【０１１５】
上記式（２－１ａ－ｉｉ）～（２－１ａ－ｉｖ）中、Ｘ[1]、Ｘ[2]及びＸ[3]は、それぞれ独立して、単結合、炭素数１～１０のアルカンジイル基、炭素数３～３０の２価の脂環式炭化水素基又は炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基である。
上記式（２－１ａ－ｉ）中、Ｒ[x]は、エステル結合を含む置換基を有する炭素数５～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の１価の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基である。
上記式（２－１ａ－ｉｉ）中、Ｒ[y]は、炭素数５～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の１価の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基である。これらの鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。
上記式（２－１ａ－ｉｉｉ）中、Ｙは炭素数５～１０の３価の鎖状炭化水素基である。
上記式（２－１ａ－ｉｖ）中、Ｚは、メタンジイル基、エタンジイル基、酸素原子又は硫黄原子である。
【０１１６】
上記Ｘ[1]、Ｘ[2]及びＸ[3]で表される炭素数１～１０のアルカンジイル基としては、例えば、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ヘキサンジイル基、オクタンジイル基等が挙げられる。

【０１１７】
上記$X^1$、$X^2$及び$X^3$で表される炭素数３～３０の２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロオクタンジイル基、シクロデカンジイル基、シクロペンタンジイルメタンジイル基、シクロヘキサンジイルエタンジイル基等が挙げられる。
【０１１８】
上記$X^1$、$X^2$及び$X^3$で表される炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼンジイル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ベンゼンジイルメタンジイル基、ナフタレンジイルエタンジイル基等が挙げられる。
【０１１９】
上記$R^x$における炭素数５～２０の１価の鎖状炭化水素基、５～２０の１価の脂環式炭化水素基及び炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基の例としては、上記式（２）の$R^1$に含まれる各１価の炭化水素基（ｍが１の場合）の例が挙げられる。
【０１２０】
上記$R^x$が有するエステル基を含む置換基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等のシクロアルキルオキシカルボニル基；フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基；シクロペンチルカルボニルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基等のシクロアルキルカルボニルオキシ基；フェニルカルボニルオキシ基、ナフチルカルボニルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基等が挙げられる。、
【０１２１】
上記$R^y$で表される炭素数５～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の１価の脂環式炭化水素基及び炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基、並びにこれらの炭化水素基が有していてもよい置換基の例としては、上記式（２）の$R^1$におけるそれぞれの例が挙げられる。
【０１２２】
上記Ｙで表される炭素数５～１０の３価の鎖状炭化水素基としては、例えば、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基、オクタントリイル基、デカントリイル基等が挙げられる。
【０１２３】
上記Ｚとしては、メタンジイル基及び酸素原子が好ましく、メタンジイル基がより好ましい。
【０１２４】
上記式（２－１ａ）で表される有機基としては、下記式（２－１－１ａ）で表される有機基が特に好ましい。
【０１２５】

【化９】



(2-1-1a)

【０１２６】

上記式（２－１－１ａ）中、Ｒ$^{2A}$及びＲ$^{3A}$は、それぞれ独立して、炭素数５～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の１価の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基である。これらの鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

【０１２７】

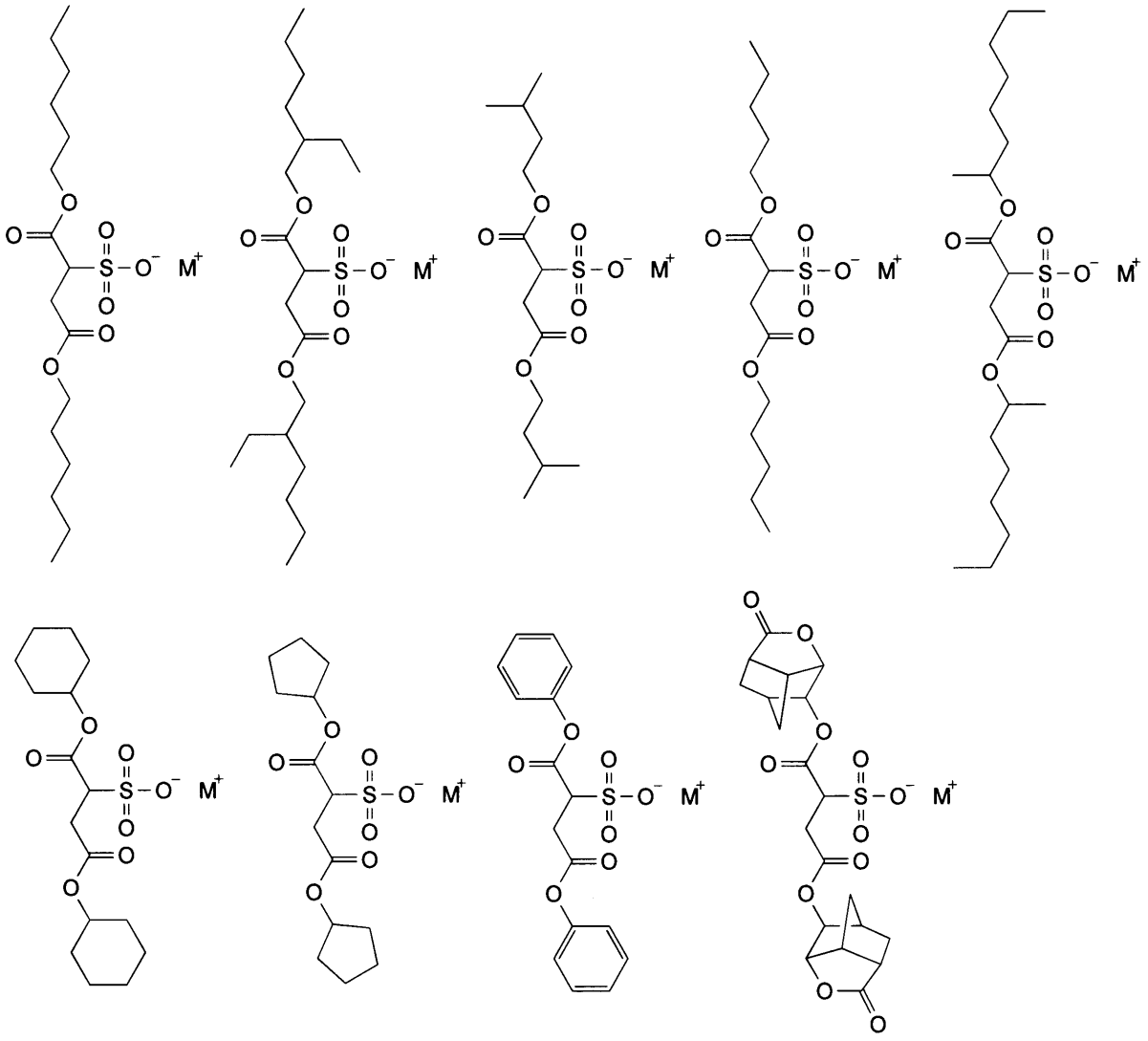
上記Ｒ$^{2A}$及びＲ$^{3A}$で表される炭素数５～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の１価の脂環式炭化水素基及び炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基、並びにこれらの炭化水素基が有していてもよい置換基の例としては、上記式（２）のＲ$^{1}$におけるそれぞれの例が挙げられる。

【０１２８】

上記式（２－１－１ａ）で表される有機基を有する［Ｂ］酸発生剤の具体例としては、例えば、下記式で表される化合物等が挙げられる。

【０１２９】

【化１０】



【０１３０】

上記式中、$M^+$は、１価のオニウムカチオンである。なお、$M^+$で表される１価のオニウムカチオンについては後述する。

【０１３１】

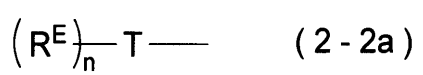
この中で、上記$R^{2A}$及び$R^{3A}$が分岐状の炭化水素基、脂環式炭化水素基又はラクトン基である化合物が好ましく、$R^{2A}$及び$R^{3A}$が、２－エチル－１－ヘキシル基、シクロヘキシル基又はノルボルナンラクトン基である化合物がさらに好ましい。

【０１３２】

また、上記$R^1$の他の好ましい例として、下記式（２－２ａ）で表される有機基が挙げられる。

【０１３３】

【化１１】



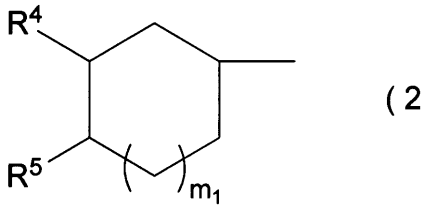
【０１３４】

上記式（２－２ａ）中、$R^E$は、それぞれ独立して、炭素数１～３０の１価の有機基である。ｎは１～４の整数である。Ｔは、炭素数５～２０の（ｎ＋１）価の脂環式炭化水素基である。$R^E$が複数ある場合、複数の$R^E$はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。但し、式（２－２ａ）で表される有機基を構成する炭素原子数は１４以上である。

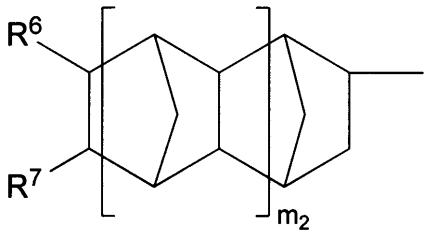
【０１３５】
上記$R^E$で表される炭素数１～３０の１価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基等のアルコキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基；フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等のシクロヘキシルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基等が挙げられる。

【０１３６】
上記式（２－２ａ）で表される有機基の好ましい具体例としては、下記式（２－２ａ－Ａ）及び（２－２ａ－Ｂ）で表される有機基が挙げられる。

【０１３７】
【化１２】




(2-2a-A)




(2-2a-B)

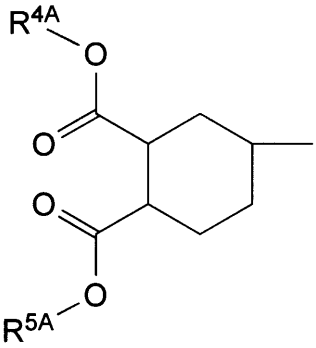
【０１３８】
上記式（２－２ａ－Ａ）及び（２－２ａ－Ｂ）中、$R^4$～$R^7$は、それぞれ独立して、炭素数１～３０の１価の有機基である。この有機基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、上記$R^4$と$R^5$及び$R^6$と$R^7$が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。$m_1$は、０又は１である。$m_2$は、０～２の整数である。但し、上記式（２－２ａ－Ａ）及び（２－２ａ－Ｂ）で表される有機基を構成する炭素数は、それぞれ１４以上である。

【０１３９】
上記$R^4$～$R^7$でそれぞれ表される１価の有機基の例としては、上記式（２－２ａ）の$R^E$で表される１価の有機基における例が挙げられる。

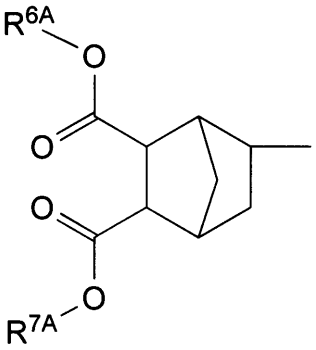
【０１４０】
上記式（２－２ａ－Ａ）で表される有機基としては、下記式（２－２－１ａ－Ａ）で表される有機基が好ましく、上記式（２－２ａ－Ｂ）で表される有機基としては、下記式（２－２－１ａ－Ｂ）で表される有機基が好ましい。

【０１４１】

【化１３】



(2-2-1a-A)



(2-2-1a-B)

【０１４２】

上記式（２－２－１ａ－Ａ）及び（２－２－１ａ－Ｂ）中、Ｒ$^{4A}$、Ｒ$^{5A}$、Ｒ$^{6A}$及びＲ$^{7A}$は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基又は炭素数４～２０の１価の複素環基である。この鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び複素環基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

【０１４３】

上記Ｒ$^{4A}$、Ｒ$^{5A}$、Ｒ$^{6A}$及びＲ$^{7A}$で表される炭素数１～２０の１価の鎖状炭化水素基としては、例えば、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、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、２－エチルヘキシル基、及びｎ－ドデシル基等が挙げられる。

【０１４４】

上記Ｒ$^{4A}$、Ｒ$^{5A}$、Ｒ$^{6A}$及びＲ$^{7A}$で表される炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ボルニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、カンファニル基等が挙げられる。

【０１４５】

上記Ｒ$^{4A}$、Ｒ$^{5A}$、Ｒ$^{6A}$及びＲ$^{7A}$で表されるす炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基、及び１－フェナントリル基等が挙げられる。

【０１４６】

上記Ｒ$^{4A}$、Ｒ$^{5A}$、Ｒ$^{6A}$及びＲ$^{7A}$で表される炭素数４～２０の１価の複素環基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピラニル基、ピロリル基、チアントレニル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、単環式又は多環式ラクトンに由来する基等が挙げられる。

【０１４７】

上記鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び複素環基が有していて

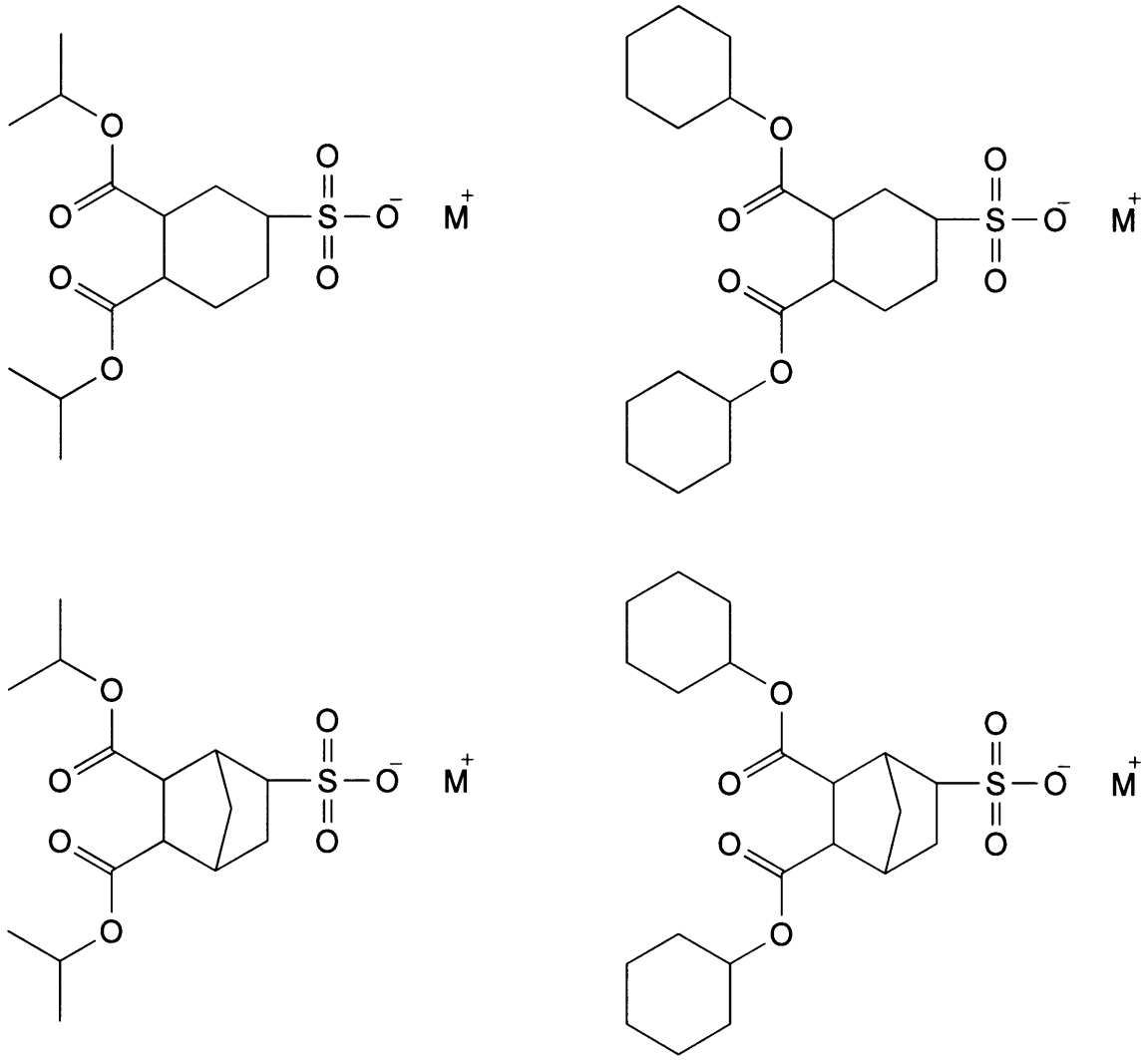
もよい置換基の例としては、上記式（２）のＲ$^{1}$における置換基の例が挙げられる。

【０１４８】

上記式（２－２ａ－Ａ）及び（２－２ａ－Ｂ）でそれぞれ表される有機基を有する［Ｂ］酸発生剤の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【０１４９】

【化１４】



【０１５０】

上記式中、Ｍ$^{+}$は、１価のオニウムカチオンである。

【０１５１】

上記Ｒ$^{1}$の他の好ましい例としては、下記式（２－３ａ）で表される有機基も挙げられる。

【０１５２】

【化１５】



【０１５３】

上記式（２－３ａ）中、Ｒ$^{8}$は、炭素数５～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の１価の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基である。この鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。Ａは、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネ

ート基又はスルフィド基である。$R^9$はフッ素原子を有していてもよい炭素数１～１０のアルカンジイル基である。

【０１５４】

上記$R^8$で表される炭素数５～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基及びこれらの鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基の例としては、上記式（２）の$R^1$におけるそれぞれの例が挙げられる。

【０１５５】

上記Ａとしては、エステル基及びアミド基が好ましく、エステル基がより好ましい。

【０１５６】

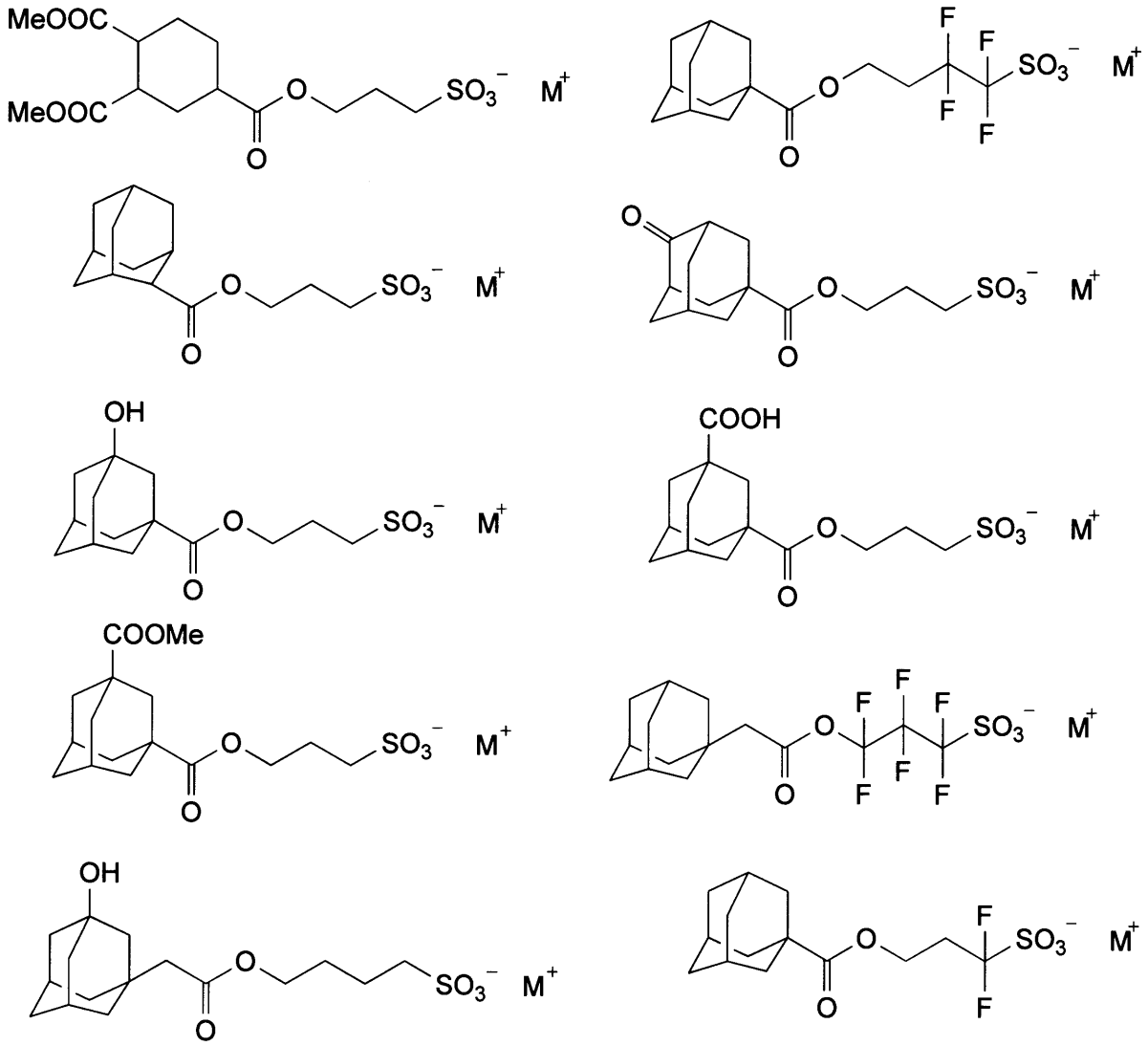
上記$R^9$で表されるフッ素原子を有していてもよい炭素数１～１０のアルカンジイル基としては、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ヘキサンジイル基等のアルカンジイル基；ジフルオロメタンジイル基、ジフルオロエタンジイル基、ジフルオロプロパンジイル基、テトラフルオロエタンジイル基、テトラフルオロプロパンジイル基、ヘキサフルオロプロパンジイル基、オクタフルオロブタンジイル基、パーフルオロオクタンジイル基等のフッ素化アルカンジイル基等が挙げられる。

【０１５７】

上記式（２－３ａ）で表される有機基を有する［Ｂ］酸発生剤の具体例としては、例えば、下記式で表される化合物が挙げられる。

【０１５８】

【化１６】



【０１５９】
上記式中、$M^+$は、１価のオニウムカチオンである。
【０１６０】
上記$R^1$の他の好ましい例として、下記式（２－４ａ）で表される有機基も挙げられる。
【０１６１】
【化１７】

$$R^{10}—E^1—R^{11}—E^2—R^{12}—\qquad (2\text{-}4a)$$

【０１６２】
上記式（２－４ａ）中、$R^{10}$は、１価の有機基である。$R^{11}$は、２価の有機基である。但し、$R^{10}$及び$R^{11}$のいずれかは、炭素数５～２０の鎖状炭化水素基、炭素数５～２０の脂環式炭化水素基又は炭素数６～２０の芳香族炭化水素基を含む。$E^1$及び$E^2$は、それぞれ独立して、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基又はスルフィド基である。$R^{12}$は、フッ素原子を有していてもよい炭素数１～１０のアルカンジイル基である。
【０１６３】
上記$R^{10}$で表される１価の有機基の例としては、上記式（２－２ａ）の$R^E$で表され

る１価の有機基の例が挙げられる。また、上記$R^{11}$で表される２価の有機基の例としては、上記１価の有機基から１個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

【０１６４】

$E^1$及び$E^2$としては、エステル基及びアミド基が好ましく、エステル基がより好ましい。

【０１６５】

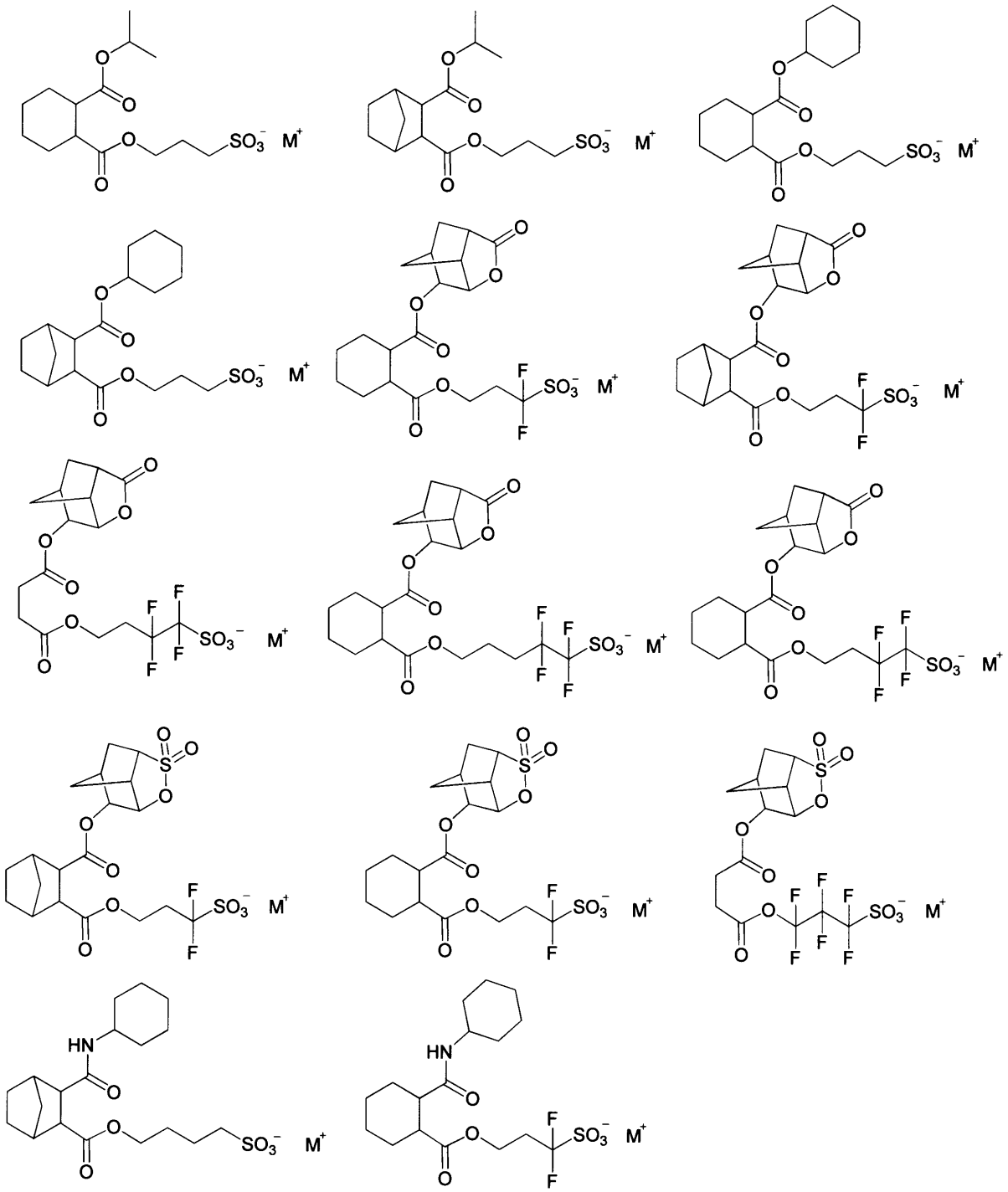
上記$R^{12}$で表されるフッ素原子を有していてもよい炭素数１～１０のアルカンジイル基の例としては、上記$R^9$と同じ例が挙げられる。

【０１６６】

上記式（２－４ａ）で表される有機基を有する［Ｂ］酸発生剤の具体例としては、例えば、下記式で表される化合物が挙げられる。

【０１６７】

【化１８】



【０１６８】

上記式中、$M^+$は、１価のオニウムカチオンである。

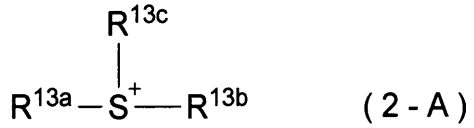
【０１６９】

上記$M^+$の１価のオニウムカチオンとしては、例えば、Ｏ、Ｓ、Ｓｅ、Ｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ等の原子を有するオニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、Ｓ及びＩの各原子を有するオニウムカチオンが好ましい。

【０１７０】

上記Ｓ原子を有するオニウムカチオン（スルホニウムカチオン）の例としては、例えば、下記式（２－Ａ）で表されるカチオンが挙げられる。また、上記Ｉ原子を有するオニウムカチオン（ヨードニウムカチオン）の例としては、例えば、下記式（２－Ｂ）で表されるカチオンが挙げられる。

【０１７１】
【化１９】



（２－Ａ）

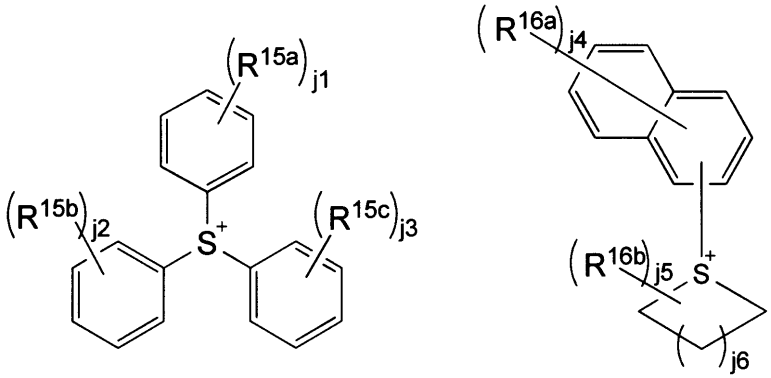
【０１７２】
上記式（２－Ａ）中、$R^{13a}$、$R^{13b}$及び$R^{13c}$は、それぞれ独立して、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数６～１８の芳香族炭化水素基である。上記アルキル基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、$R^{13a}$、$R^{13b}$及び$R^{13c}$のいずれか２つが互いに結合して、それらが結合する硫黄原子と共に環状構造を形成していてもよい。
【０１７３】
【化２０】



（２－Ｂ）

【０１７４】
上記式（２－Ｂ）中、$R^{14a}$及び$R^{14b}$は、それぞれ独立して、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数６～１８の芳香族炭化水素基である。上記アルキル基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、$R^{14a}$及び$R^{14b}$が互いに結合して、それらが結合するヨウ素原子と共に環状構造を形成していてもよい。
【０１７５】
上記$R^{13a}$、$R^{13b}$、$R^{13c}$、$R^{14a}$及び$R^{14b}$で表される炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、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、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。
【０１７６】
上記$R^{13a}$、$R^{13b}$、$R^{13c}$、$R^{14a}$及び$R^{14b}$で表される炭素数６～１８の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基、１－フェナントリル基等が挙げられる。
【０１７７】
また、上記アルキル基及び芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上記式（２）の$R^{1}$における置換基の例を挙げることができる。
【０１７８】
上記式（２－Ａ）で表されるオニウムカチオンの中でも、下記式（２－Ａ－１）又は（２－Ａ－２）でそれぞれ表されるオニウムカチオンが好ましい。
【０１７９】

【化２１】



(2-A-1)　　(2-A-2)

【０１８０】

上記式（２－Ａ－１）中、$R^{15a}$、$R^{15b}$及び$R^{15c}$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数６～１２の芳香族炭化水素基、－ＯＳＯ$_2$－$R^{G1}$、又は－ＳＯ$_2$－$R^{G2}$である。但し、$R^{15a}$、$R^{15b}$及び$R^{15c}$のうちの２個以上が互いに結合して環を形成していてもよい。また、$R^{15a}$、$R^{15b}$及び$R^{15c}$がそれぞれ複数存在する場合、複数の$R^{15a}$、$R^{15b}$及び$R^{15c}$はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。上記アルキル基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

$R^{G1}$及び$R^{G2}$は、それぞれ独立して、炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数５～２５の脂環式炭化水素基又は炭素数６～１２の芳香族炭化水素基である。上記アルキル基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。ｊ１～ｊ３は、それぞれ独立して、０～５の整数である。

【０１８１】

上記式（２－Ａ－２）中、$R^{16a}$は水素原子、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数６～８の芳香族炭化水素基である。上記アルキル基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。但し、$R^{16a}$が複数ある場合、複数の$R^{16a}$はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、複数の$R^{16a}$が互いに結合して環を形成していてもよい。

$R^{16b}$は、水素原子、炭素数１～７の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数６～７の芳香族炭化水素基である。上記アルキル基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。但し、$R^{16b}$が複数ある場合、複数の$R^{16b}$はそれぞれは同一でも異なっていてもよく、複数の$R^{16b}$が互いに結合して環を形成していてもよい。ｊ４は、０～７の整数である。ｊ５は、０～６の整数である。ｊ６は、０～３の整数である。

【０１８２】

上記$R^{15a}$、$R^{15b}$及び$R^{15c}$で表される炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、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、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。

【０１８３】

上記$R^{15a}$、$R^{15b}$及び$R^{15c}$で表される炭素数６～１２の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【０１８４】

上記$R^{G1}$及び$R^{G2}$で表される炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、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、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。

【０１８５】

上記$R^{G1}$及び$R^{G2}$で表される炭素数５～２５の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、ノルボニル基等が挙げられる。

【０１８６】

上記$R^{G1}$及び$R^{G2}$で表される炭素数６～１２の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【０１８７】

上記$R^{16a}$で表される炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、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、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。

【０１８８】

上記$R^{16a}$で表される炭素数６～８の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基等が挙げられる。

【０１８９】

上記$R^{16b}$で表される炭素数１～７の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、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、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基等が挙げられる。

【０１９０】

上記$R^{16b}$で表される炭素数６～７の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基等が挙げられる。

【０１９１】

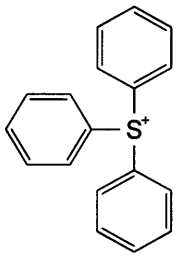
上記式（２－Ａ－１）及び（２－Ａ－２）におけるアルキル基及び芳香族炭化水素基が有してもよい置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、チオール基、芳香族炭化水素基、アルケニル基、ヘテロ原子（例えば、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等）を含むアルキル基、脂環式炭化水素基等の有機基等が挙げられる。さらに、炭化水素基の同一炭素上の２つの水素原子が１つの酸素原子で置換されたケト基を例示することができる。これらの置換基は、構造上可能な範囲内でいくつ存在していても良い。

【０１９２】

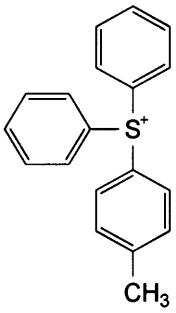
上記式（２－Ａ－１）及び（２－Ａ－２）で表されるスルホニウムカチオンの中でも、下記式（ｉ－１）～（ｉ－１３）で表されるものが好ましい。

【０１９３】

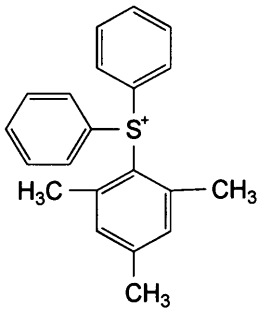
【化２２】



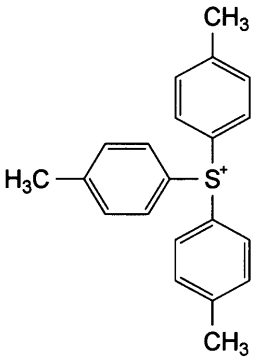
(i-1)



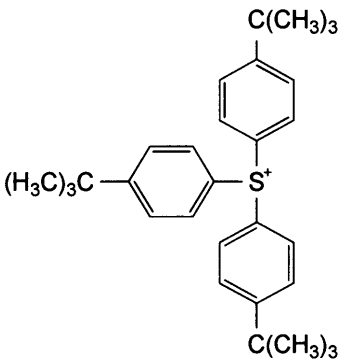
(i-2)



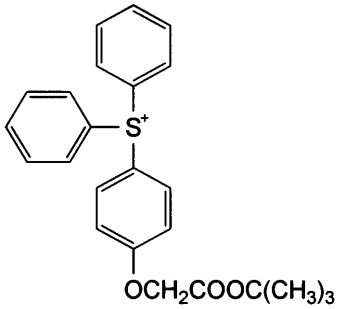
(i-3)



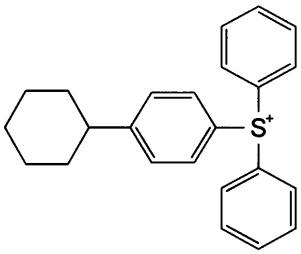
(i-4)



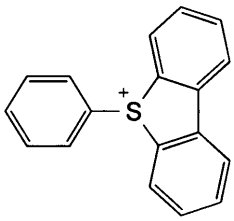
(i-5)



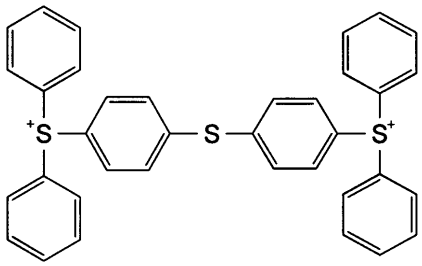
(i-6)



(i-7)



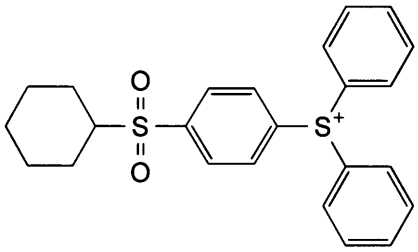
(i-8)



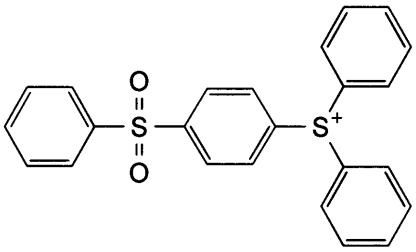
(i-9)

【０１９４】

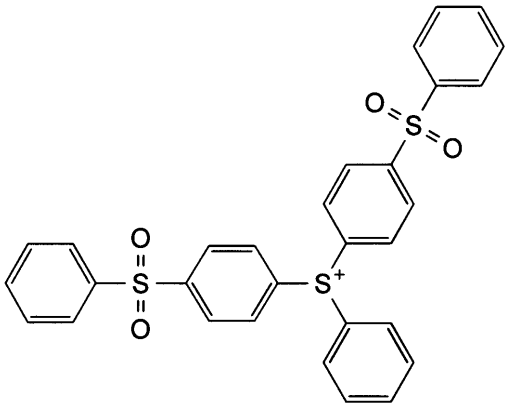
【化２３】



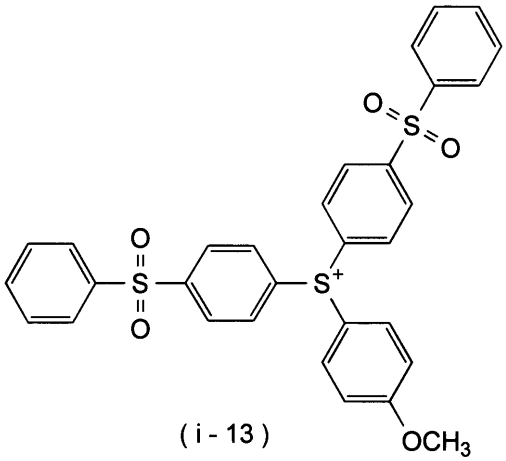
(i-10)



(i-11)



(i-12)

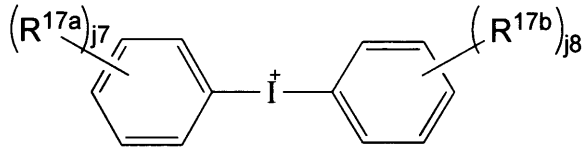


(i-13)

【０１９５】
これらの中で、上記式（ｉ－１）、（ｉ－６）～（ｉ－１３）で表されるカチオンがより好ましい。

【０１９６】
また、上記式（２－Ｂ）で表されるオニウムカチオンの中でも、下記式（２－Ｂ－１）で表されるオニウムカチオンが好ましい。

【０１９７】
【化２４】



(2-B-1)

【０１９８】
上記式（２－Ｂ－１）中、$R^{17a}$及び$R^{17b}$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数６～１２の芳香族炭化水素基である。上記アルキル基及び芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。ｊ７及びｊ８は、それぞれ独立して、０～５の整数である。$R^{17a}$及び$R^{17b}$が複数ある場合、複数の$R^{17a}$及び$R^{17b}$はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。また、$R^{17a}$及び$R^{17b}$のうちの２個以上が互いに結合して環を形成していてもよい。

【０１９９】
上記$R^{17a}$及び$R^{17b}$で表される炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、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、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。

【０２００】
上記$R^{17a}$及び$R^{17b}$で表される炭素数６～１２の芳香族炭化水素基としては、例

えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【０２０１】

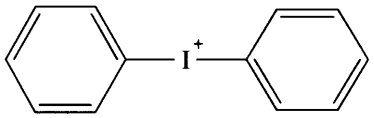
上記式（２－Ｂ－１）におけるアルキル基及び芳香族炭化水素基が有してもよい置換基としては、上記式（２－Ａ－１）及び（２－Ａ－２）におけるアルキル基及び炭化水素基の置換基の例を挙げることができる。

【０２０２】

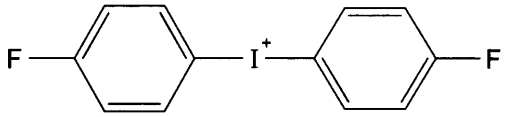
上記式（２－Ｂ－１）で表されるヨードニウムカチオンの中でも、下記式（ｉｉ－１）～（ｉｉ－３）でそれぞれ表されるカチオンが好ましい。

【０２０３】

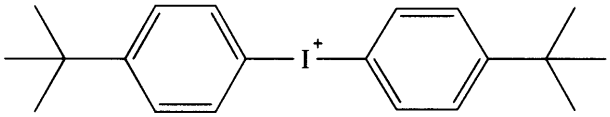
【化２５】



(ii-1)



(ii-2)



(ii-3)

【０２０４】

これらの中で、上記式（ｉｉ－１）又は（ｉｉ－２）で表されるものがより好ましい。

【０２０５】

上記$M^+$で表される１価のオニウムカチオンは、例えば、Ａｄｖａｎｃｅｓ ｉｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｖｏｌ．６２，ｐ．１－４８（１９８４）に記載されている一般的な方法に準じて製造することができる

【０２０６】

［Ｂ］酸発生剤の含有量としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、０．１～２０質量部であることが好ましく、０．５～１５質量部であることが更に好ましい。［Ｂ］酸発生剤の含有量が０．１質量部未満であると、感度及び現像性が低下する場合がある。逆に、２０質量部を超えると、露光光に対する透明性、パターン形状、耐熱性等が低下する場合がある。当該フォトレジスト組成物は、［Ｂ］酸発生剤を１種又は２種以上含有することができる。

【０２０７】

＜［Ｃ］他の酸発生剤＞

当該フォトレジスト組成物は、酸発生剤として上記［Ｂ］酸発生剤を含有しているので、必ずしも必要ではないが、［Ｃ］他の酸発生剤を含有してもよい。［Ｃ］他の酸発生剤としては、酸発生効率、耐熱性等が良好であるという観点から、例えば、オニウム塩、ジアゾメタン化合物、Ｎ－スルホニルオキシイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等が挙げられる。当該フォトレジスト組成物は、［Ｃ］他の酸発生剤を１種又は２種以上含有することができる。

【０２０８】

上記オニウム塩としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。なお、これらのオニウム塩は、１種又は２種以上用いることができる。

【０２０９】

上記スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタン

スルホネート、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、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムｎ－オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート；

【０２１０】

（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジ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、（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジ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、（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウムｎ－オクタンスルホネート；

【０２１１】

トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウム１０－カンファースルホネート；

（４－フルオロフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）ジ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、（４－フルオロフェニル）ジフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート；

【０２１２】

トリス（４－フルオロフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（４－フルオロフェニル）スルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、トリス（４－フルオロフェニル）スルホニウム１０－カンファースルホネート、トリス（４－フルオロフェニル）スルホニウムｐ－トルエンスルホネート、トリス（４－トリフルオロメチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート；

【０２１３】

２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【０２１４】

これらの中でも、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、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、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジ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、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）ジ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、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネートが好ましい。

【０２１５】

上記ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムｎ－オクタンスルホネート；

【０２１６】

ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）フェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）フェニルヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート；

【０２１７】

（４－フルオロフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）フェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）フェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート；

ビス（４－フルオロフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－フルオロフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－フルオロフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート；

【０２１８】

ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート；

【０２１９】

ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【０２２０】

これらの中でも、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、（４－フルオロフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）フェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）フェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート

、ビス（４－フルオロフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－フルオロフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－フルオロフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、トリス（４－トリフルオロメチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネーが好ましい。上記スルホニウム塩は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２２１】

上記ジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）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（３，３－ジメチル－１，５－ジオキサスピロ［５．５］ドデカン－８－スルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，４－ジオキサスピロ［４．５］デカン－７－スルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｔ－ブチルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

【０２２２】

これらの中でも、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（３，３－ジメチル－１，５－ジオキサスピロ［５．５］ドデカン－８－スルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，４－ジオキサスピロ［４．５］デカン－７－スルホニル）ジアゾメタンが好ましい。上記ジアゾメタン化合物は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２２３】

上記Ｎ－スルホニルオキシイミド化合物としては、例えば、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド；

【０２２４】

Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－〔（５－メチル－５－カルボキシメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）スルホニルオキシ〕スクシンイミド；

【０２２５】

Ｎ－（ｎ－オクチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｎ－オクチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロフェニルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド；

【０２２６】

Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド等が挙げられる。

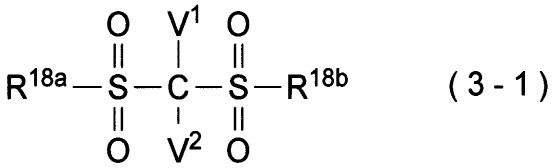
【０２２７】
これらの中でも、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－［（５－メチル－５－カルボキシメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）スルホニルオキシ］スクシンイミドが好ましい。上記Ｎ－スルホニルオキシイミド化合物は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２２８】
上記スルホン化合物としては、例えば、β－ケトスルホン、β－スルホニルスルホンや、これらのα－ジアゾ化合物等が挙げられる。より具体的には、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、４－トリスフェナシルスルホン等が挙げられる。上記スルホン化合物は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２２９】
上記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等が挙げられる。より具体的には、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス（トリフルオロメタンスルホネート）、ピロガロールトリス（ノナフルオロブタンスルホネート）、ピロガロールトリス（メタンスルホネート）、ニトロベンジル－９，１０－ジエトキシアントラセン－２－スルホネート、α－メチロールベンゾイントシレート、α－メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、α－メチロールベンゾインｎ－オクタンスルホネート、α－メチロールベンゾインｎ－ドデカンスルホネート等が挙げられる。上記スルホン酸エステル化合物は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２３０】
上記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記式（３－１）で表される化合物等が挙げられる。

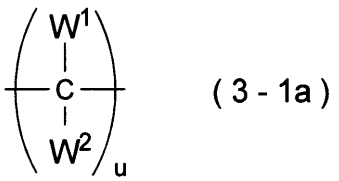
【０２３１】
【化２６】



(3-1)

【０２３２】
上記式（３－１）中、Ｒ$^{18a}$及びＲ$^{18b}$は、それぞれ独立して、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を有する１価の有機基である。Ｖ$^{1}$及びＶ$^{2}$は、それぞれ独立して、水素原子、アリール基、直鎖状若しくは分岐状の１価の鎖状炭化水素基、又はヘテロ原子を有する１価の有機基である。但し、Ｖ$^{1}$及びＶ$^{2}$の少なくとも一方はアリール基である。また、Ｖ$^{1}$及びＶ$^{2}$は互いに結合して、少なくとも１個の不飽和結合を有する炭素単環構造若しくは炭素多環構造を有する基又は下記式（３－１ａ）で表される基を形成していてもよい。

【０２３３】
【化２７】



(3-1a)

【０２３４】

上記式（３－１ａ）中、$W^1$及び$W^2$は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である。但し、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に炭素単環構造を形成していてもよい。ｕは２～１０の整数である。

【０２３５】

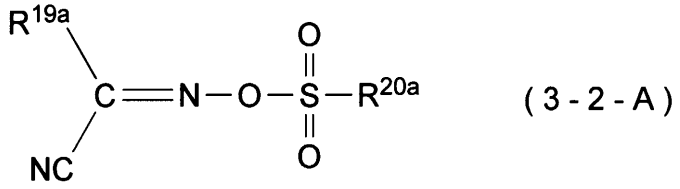
$W^1$及び$W^2$が互いに結合して炭素単環構造を形成する場合、同一の炭素原子に結合している$W^1$及び$W^2$で炭素単環構造を形成してもよく、異なる炭素原子に結合している$W^1$及び$W^2$で炭素単環構造を形成してもよい。上記ジスルホニルメタン化合物は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２３６】

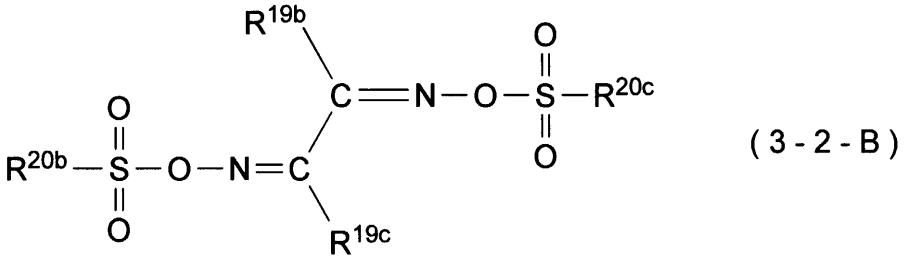
オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記式（３－２－Ａ）及び式（３－２－Ｂ）でそれぞれ表される化合物が挙げられる。

【０２３７】

【化２８】




(3-2-A)




(3-2-B)

【０２３８】

上記式（３－２－Ａ）及び（３－２－Ｂ）中、$R^{19a}$、$R^{19b}$及び$R^{19c}$は、それぞれ独立して、１価の有機基である。$R^{20a}$、$R^{20b}$及び$R^{20c}$は、それぞれ独立して、１価の有機基である。

【０２３９】

上記$R^{19a}$、$R^{19b}$及び$R^{19c}$で表される１価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、フェニル基、トシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

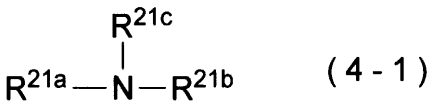
【０２４０】

上記$R^{20a}$、$R^{20b}$及び$R^{20c}$で表される１価の有機基としては、例えば、フェニル基、トシル基、１－ナフチル基等が挙げられる。上記オキシムスルホネート化合物は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２４１】

上記ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス（ベンゼンスルホニル）ヒドラジン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ヒドラジン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ヒドラジン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）ヒドラジン、ビス（ｎ－プロパンスルホニル）ヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、ｐ－トルエンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、ペンタフルオロエタンスルホニルヒドラジン、ｎ－プロパンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニル・ｐ－トルエンスルホニルヒドラジン等が挙げられる。上記ヒドラジンスルホネート化合物は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２４２】
［Ｃ］他の酸発生剤の含有量としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、２０質量部以下が好ましく、１～１５質量部がより好ましい。［Ｃ］他の酸発生剤の含有量が２０質量部を超えると、露光光に対する透明性が低下し、パターン形状、耐熱性等が低下するおそれがある。
【０２４３】
＜［Ｄ］酸拡散制御剤＞
当該感放射線性樹脂組成物は、［Ｄ］酸拡散制御剤を含有することが好ましい。［Ｄ］酸拡散制御剤は、露光により［Ｂ］酸発生剤等から発生した酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する。
【０２４４】
［Ｄ］酸拡散制御剤としては、例えば、含窒素有機化合物又は感光性塩基性化合物が挙げられる。含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（４－１）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（ｉ）」ともいう。）、同一分子内に窒素原子を２個有する化合物（以下、「含窒素化合物（ｉｉ）」ともいう。）、窒素原子を３個以上有するポリアミノ化合物や含窒素重合性化合物の重合体（以下、これらをまとめて「含窒素化合物（ｉｉｉ）」ともいう。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。なお、［Ｄ］酸拡散制御剤は、１種又は２種以上を用いることができる。
【０２４５】
【化２９】



（４－１）

【０２４６】
上記式（４－１）中、$R^{21a}$、$R^{21b}$及び$R^{21c}$は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。
【０２４７】
含窒素化合物（ｉ）としては、例えば、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、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、ジ－ｎ－ヘキシルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジ－ｎ－ノニルアミン、ジ－ｎ－デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；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－デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；トリエタノールアミン等の置換アルキルアミン；アニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、４－ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－ブチル－Ｎ－メチルアニリン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、２，６－ジイソプロピルアニリン等の芳香族アミン類が挙げられる。
【０２４８】
含窒素化合物（ｉｉ）としては、例えば、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、２，２－ビス（４－ア

ミノフェニル）プロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（３－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，４－ビス〔１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル〕ベンゼン、１，３－ビス〔１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル〕ベンゼン、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（２－ジエチルアミノエチル）エーテル、１－（２－ヒドロキシエチル）－２－イミダゾリジノン、２－キノキサリノール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

【０２４９】

含窒素化合物（ｉｉｉ）としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、２－ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等が挙げられる。

【０２５０】

アミド基含有化合物としては、例えば、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルジ－ｎ－オクチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルジ－ｎ－ノニルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルジ－ｎ－デシルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－１－アダマンチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－２－アダマンチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－Ｎ－メチル－１－アダマンチルアミン、（Ｓ）－（－）－１－（ｔ－ブトキシカルボニル）－２－ピロリジンメタノール、（Ｒ）－（＋）－１－（ｔ－ブトキシカルボニル）－２－ピロリジンメタノール、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルピロリジン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルピペラジン、Ｎ，Ｎ－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１－アダマンチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－Ｎ－メチル－１－アダマンチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’Ｎ’－テトラ－ｔ－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，７－ジアミノヘプタン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，８－ジアミノオクタン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，９－ジアミノノナン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，１０－ジアミノデカン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，１２－ジアミノドデカン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－２－メチルベンズイミダゾール、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－２－フェニルベンズイミダゾール等のＮ－ｔ－ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－アセチル－１－アダマンチルアミン、イソシアヌル酸トリス（２－ヒドロキシエチル）等が挙げられる。

【０２５１】

ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、１，１－ジメチルウレア、１，３－ジメチルウレア、１，１，３，３－テトラメチルウレア、１，３－ジフェニルウレア、トリ－ｎ－ブチルチオウレア等が挙げられる。

【０２５２】

含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、２－フェニルベンズイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチル－１Ｈ－イミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、２－メチル－４－フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、４－ヒドロキシキノリン、８－オキシキノリン、アクリジン、２，２’：６’，２”－ターピリジン等のピリジン類；ピペラジン、１－（２－ヒドロキシエチル）ピペラジ

ン等のピペラジン類の他、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペリジンエタノール、３－ピペリジノ－１，２－プロパンジオール、モルホリン、４－メチルモルホリン、１－（４－モルホリニル）エタノール、４－アセチルモルホリン、３－（Ｎ－モルホリノ）－１，２－プロパンジオール、１，４－ジメチルピペラジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等が挙げられる。この中で、イミダゾール類が好ましく、２－フェニルベンズイミダゾールがより好ましい。

【０２５３】

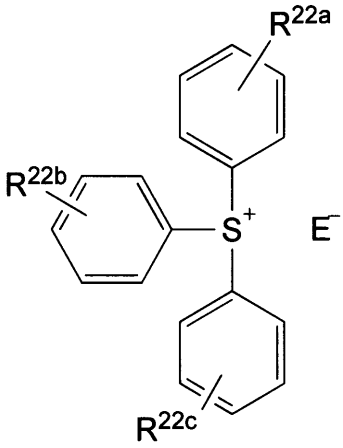
上記感光性塩基性化合物は、露光領域では対応する中性の物質に効率よく分解し、未露光部では分解せずにそのまま残る性質を有する成分である。このような感光性塩基性化合物は、非感光性の塩基性化合物に比べて、露光部に発生する酸を有効活用することができるため、感度を向上させることができる。

【０２５４】

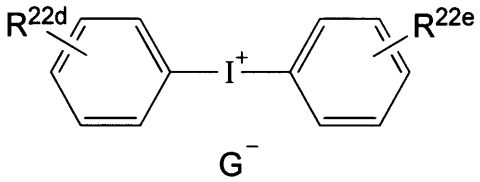
上記感光性塩基性化合物としては、上記性質を有する限り特に限定されないが、下記式（４－２－Ａ）及び式（４－２－Ｂ）で表される化合物が好適に用いられる。

【０２５５】

【化３０】




(4-2-A)




(4-2-B)

【０２５６】

上記式（４－２－Ａ）及び（４－２－Ｂ）中、$R^{22a}$～$R^{22e}$は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０の脂環式炭化水素基又は炭素数１～１０のアルコキシ基である。上記アルキル基、脂環式炭化水素基及びアルコキシ基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。$E^-$及び$G^-$は、それぞれ独立して、$OH^-$、$R^D-O^-$又は$R^D-COO^-$である。但し、$R^D$は、１価の有機基である。

【０２５７】

上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【０２５８】

上記$R^{22a}$～$R^{22e}$で表される炭素数１～１０のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。

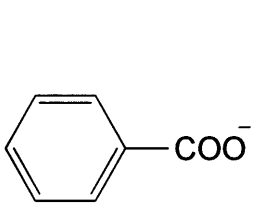
【０２５９】

上記$R^{22a}$～$R^{22e}$で表される炭素数３～１０の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

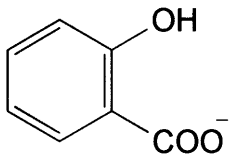
【０２６０】

上記アルキル基及び脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。

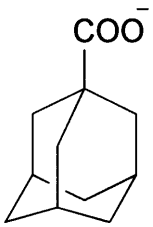
【０２６１】
上記Ｒ$^{22a}$～Ｒ$^{22e}$で表される炭素数１～１０のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、ｔ－ブトキシ基等が挙げられる。
【０２６２】
置換されたアルキル基、脂環式炭化水素基及びアルコキシ基としては、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、パーフルオロシクロペンチル基、ｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシ基等が挙げられる。
【０２６３】
上記Ｒ$^{22a}$～Ｒ$^{22e}$としては、水素原子又はｔ－ブチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。
【０２６４】
上記Ｒ$^{D}$で表される１価の有機基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基等が挙げられる。
【０２６５】
上記Ｅ$^{-}$及びＧ$^{-}$で表されるアニオンは、ＯＨ$^{-}$、$CH_3COO^{-}$、並びに下記式（４－２－ａ）、式（４－２－ｂ）及び式（４－２－ｃ）でそれぞれ表されるアニオンから選択される少なくとも１種のアニオンであることが好ましい。
【０２６６】
【化３１】




(4-2-a)




(4-2-b)



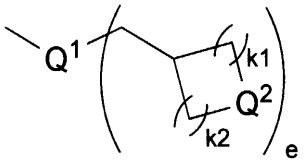

(4-2-c)

【０２６７】
上記感光性塩基性化合物としては、トリフェニルスルホニウム化合物（上記式（４－２ａ）で表される化合物）であって、そのアニオン（Ｅ$^{-}$又はＧ$^{-}$）が、ＯＨ$^{-}$、$CH_3COO^{-}$、並びに上記式（４－２－ｂ）及び式（４－２－ｃ）でそれぞれ表されるアニオンから選択される少なくとも１種のアニオンである化合物が好ましい。
【０２６８】
［Ｄ］酸拡散制御剤の含有量としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、１５質量部以下が好ましく、０．００１～１０質量部がさらに好ましく、０．００５～５質量部が特に好ましい。［Ｄ］酸拡散制御剤の含有量が１５質量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する場合がある。逆に、含有量が０．００１質量部未満だと、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下する場合がある。
【０２６９】
＜［Ｅ］架橋剤＞
当該フォトレジスト組成物が、ネガ型のフォトレジスト組成物である場合、［Ｅ］架橋剤をさらに含有することが好ましい。当該フォトレジスト組成物は、［Ｅ］架橋剤を含有することにより、電磁波等を照射された際、［Ｂ］酸発生剤等から生成する酸の触媒作用により、［Ｅ］架橋剤の架橋反応が進行し、［Ａ］重合体の分子相互間及び同一分子内で架橋し、アルカリ現像液に対する溶解性が低い架橋重合体が形成されるため、現像後にネガ型のレジストパターンを形成することができる。
【０２７０】
上記［Ｅ］架橋剤としては、［Ａ］重合体を架橋することができ、架橋した重合体がア

ルカリ現像液に不溶又は難溶となるものであれば、特に限定されない。［Ｅ］架橋剤としては、例えば、下記式（５－１）～（５－５）でそれぞれ表される架橋性官能基を有する化合物等が挙げられる。

【０２７１】

【化３２】




（５-１）

【０２７２】

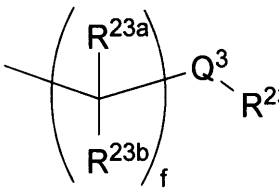
上記式（５－１）中、ｅは１又は２である。$Q^1$は、ｅが１の場合、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニルオキシ基又はアミノ基であり、ｅが２の場合、窒素原子である。$Q^2$は、酸素原子又は硫黄原子である。ｅは、１又は２である。ｋ１は、０～３の整数である。ｋ２は、１～３の整数である。但し、ｋ１及びｋ２は、１≦ｋ１＋ｋ２≦４を満たす。

【０２７３】

上記式（５－１）で表される架橋性官能基としては、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基等が挙げられる。

【０２７４】

【化３３】




（５-２）

【０２７５】

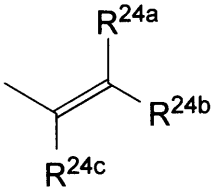
上記式（５－２）中、$Q^3$は、酸素原子、カルボニル基又はカルボニルオキシ基である。$R^{23a}$及び$R^{23b}$は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基である。$R^{23c}$は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基又は炭素数７～１４のアラルキル基である。ｆは、１以上の整数である。

【０２７６】

上記式（５－２）で表される架橋性官能基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基等が挙げられる。

【０２７７】

【化３４】




（５-３）

【０２７８】

上記式（５－３）中、$R^{24a}$、$R^{24b}$及び$R^{24c}$は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基である。

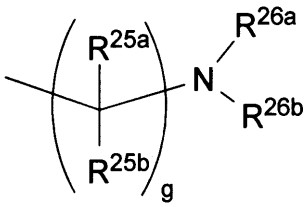
【０２７９】

上記式（５－３）で表される架橋性官能基としては、例えば、ビニル基、イソプロペニ

ル基等が挙げられる。

【０２８０】

【化３５】




（５-４）

【０２８１】

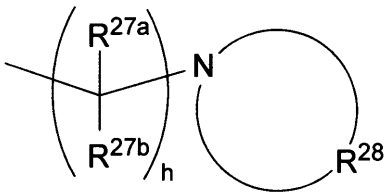
上記式（５－４）中、$R^{25a}$及び$R^{25b}$は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基である。$R^{26a}$及び$R^{26b}$は、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のヒドロキシアルキル基である。ｇは、１以上の整数である。

【０２８２】

上記式（５－４）で表される架橋性官能基としては、例えば、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基等が挙げられる。

【０２８３】

【化３６】




（５-５）

【０２８４】

上記式（５－５）中、$R^{27a}$及び$R^{27b}$は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基である。$R^{28}$は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子のいずれかの原子を含む２価の基であり、結合している窒素原子と共に３～８員環の１価の複素環基を形成する。ｈは、１以上の整数である。

【０２８５】

上記式（５－５）で表される架橋性官能基としては、例えばモノホリルメチル基等が挙げられる。

【０２８６】

上述の架橋性官能基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ系エポキシ化合物、ビスフェノールＦ系エポキシ化合物、ビスフェノールＳ系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシスチレン）系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシルメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシルメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシルメチル基含有尿素樹脂、カルボキシルメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシルメチル基含有メラミン化合物、カルボキシルメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシルメチル基含有尿素化合物、カルボキシルメチル基含有フェノール化合物等が挙げられる。

【０２８７】

これらの架橋性官能基を有する化合物の中でも、メチロール基含有フェノール化合物、

メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物、又はアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、ヘキサメトキシメチルメラミン等のメトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物が更に好ましく、１，３－ビス（メトキシメチル）ウレア、１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリルが特に好ましい。

【０２８８】

上記メトキシメチル基含有メラミン化合物としては、例えば、商品名で、ＣＹＭＥＬ３００、ＣＹＭＥＬ３０１、ＣＹＭＥＬ３０３、ＣＹＭＥＬ３０５（ＣＹＴＥＣ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ社製）等が挙げられる。上記メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物としては、商品名で、ＣＹＭＥＬ１１７４（ＣＹＴＥＣ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ社製）、ＭＸ－２７０（三和ケミカル社製）等が挙げられる。上記メトキシメチル基含有ウレア化合物としては、商品名で、ＭＸ２９０（三和ケミカル社製）等が挙げられる。［Ｅ］架橋剤は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２８９】

［Ｅ］架橋剤としては、上述の架橋性官能基を有する重合体も好ましい。このような重合体としては、例えば、［Ａ］重合体の構造単位（Ｉ）等が有する酸性基の水素原子を、架橋性官能基で置換した重合体が挙げられる。この重合体の場合、架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基の種類や、重合体の種類等に依存し一概には規定することはできないが、全酸性基に対して、５～６０モル％が好ましく、１０～５０モル％がさらに好ましく、１５～４０モル％が特に好ましい。架橋性官能基の導入率が５モル％未満だと、［Ｅ］架橋剤による架橋反応が十分に進行しないため、架橋度が小さくなり、得られるレジストパターンの高さが低下し、蛇行や膨潤等が発生し易くなるおそれがある。逆に、架橋性官能基の導入率が６０モル％を超えると、未露光部の現像性が低下するおそれがある。

【０２９０】

［Ｅ］架橋剤の含有量としては、ネガ型のフォトレジスト組成物の場合、［Ａ］重合体１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、１～１５質量部がより好ましく、３～１０質量部がさらに好ましい。［Ｅ］架橋剤の含有量が０．１質量部未満だと、レジストパターンにおける架橋度が小さくなり、パターン形成性が低下するおそれがある。逆に、［Ｅ］架橋剤の含有量が２０質量部を超えると、未露光部における現像性が低下するおそれがある。

【０２９１】

＜［Ｆ］溶媒＞

当該フォトレジスト組成物は、通常、［Ｆ］溶媒を含有する。［Ｆ］溶媒は、少なくとも上記［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生剤、及び必要に応じて加えられる任意成分を溶解できれば特に限定されない。

【０２９２】

［Ｆ］溶媒としては、例えば、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールジ－ｎ－ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、

プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

【０２９３】

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－プロピル、乳酸ｉ－プロピル等の乳酸エステル類；

ぎ酸ｎ－アミル、ぎ酸ｉ－アミル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、酢酸ｎ－アミル、酢酸ｉ－アミル、プロピオン酸ｉ－プロピル、プロピオン酸ｎ－ブチル、プロピオン酸ｉ－ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

メチルエチルケトン、２－ペンタノン、２－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；

γ－ブチロラクン等のラクトン類等が挙げられる。［Ｆ］溶媒は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２９４】

＜［Ｇ］添加剤＞

当該フォトレジスト組成物は、［Ｇ］添加剤として、必要に応じ、界面活性剤、増感剤、染料、顔料、接着助剤、４－ヒドロキシ－４’－メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を含有することができる。

【０２９５】

［界面活性剤］

界面活性剤は、当該フォトレジスト組成物の塗布性やストリエーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有するものである。

【０２９６】

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンｎ－オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンｎ－ノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等が挙げられる。市販品としては、商品名で、例えば、「エフトップＥＦ３０１」、同ＥＦ３０３、同ＥＦ３５２（以上、トーケムプロダクツ社製）、「メガファック　Ｆ１７１」、同Ｆ１７３（以上、大日本インキ化学工業社製）、「フロラードＦＣ４３０」、同ＦＣ４３１（以上、住友スリーエム社製）、「アサヒガードＡＧ７１０」、「サーフロンＳ－３８２」、同ＳＣ１０１、同ＳＣ１０２、同ＳＣ１０３、同ＳＣ１０４、同ＳＣ１０５、同ＳＣ１０６（以上、旭硝子社製）、「ＫＰ３４１」（信越化学工業社製）、「ポリフローＮｏ．７５」、同Ｎｏ．９５（以上、共栄社化学社製）等が挙げられる。

【０２９７】

界面活性剤の含有量としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、通常、２質量部以下である。界面活性剤は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０２９８】

［増感剤］

増感剤は、［Ｂ］酸発生剤及び［Ｃ］他の酸発生剤の生成量を増加する作用を示すものであり、当該フォトレジスト組成物の「みかけの感度」を向上させる効果を奏する。増感

剤としては、例えば、ローズベンガル類等が挙げられる。増感剤の含有量としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、通常、５０質量部以下である。

【０２９９】

＜フォトレジスト組成物の調製方法＞

当該フォトレジスト組成物は、例えば、［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生剤、必要に応じて加える任意成分及び［Ｆ］溶媒を所定の割合で混合することにより調製できる。当該フォトレジスト組成物は、全固形分濃度が０．１～５０質量％、好ましくは１～４０質量％となるように各成分を溶媒に均一に溶解又は分散させた後、例えば、孔径０．２μｍ程度のフィルターで濾過することによって調製される。

【０３００】

＜レジストパターンの形成方法＞

当該フォトレジスト組成物を用いるレジストパターンの形成方法は、（１）レジスト膜形成工程、（２）露光工程及び（３）現像工程を有する。形成されるパターンがポジ型及びネガ型それぞれの場合に分けて以下説明する。

【０３０１】

［ポジ型レジストパターン］

以下、ポジ型レジストパターンの形成方法について説明する。

【０３０２】

［（１）レジスト膜形成工程］

本工程では、当該ポジ型のフォトレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する。基板としては、例えば、シリコンウェハー、アルミニウム等で被覆されたウェハー等が挙げられる。塗布方法としては、例えば、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等が挙げられる。

【０３０３】

当該フォトレジスト組成物を塗布した後、必要に応じて、７０～１６０℃程度の温度で加熱処理（以下、「プレベーク（ＰＢ）」ともいう。）を行ってもよい。

【０３０４】

なお、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば、特開平５－１８８５９８号公報等に記載の保護膜を、レジスト被膜上に設けることもできる。

［（２）露光工程］

本工程では、（１）工程で形成したレジスト膜に対し、所定のマスクパターンを介して露光を行う。

【０３０５】

、露光に使用される電磁波又は荷電粒子線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、Ｘ線等の電磁波、電子線、α線等の荷電粒子線等を適宜選択することができるが、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）又はＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）で代表される遠紫外線が好ましく、特にＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）が好ましい。露光量等の露光条件は、フォトレジスト組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【０３０６】

なお、高精度で微細なレジストパターンを安定して形成するために、露光後に、７０～１６０℃の温度で３０秒以上加熱処理（以下、「ポストエクスポージャーベーク（ＰＥＢ）」ともいう。）を行なうことが好ましい。ＰＥＢの温度が７０℃未満であると、基板の種類による感度のばらつきが増大するおそれがある。

【０３０７】

［（３）現像工程］

本工程では、（２）工程の露光後に、アルカリ現像液を用いて現像を行い、ポジ型のレジストパターンを形成する。

【０３０８】

アルカリ現像液としては、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、モノ－、ジ－又はトリ

－アルキルアミン類、モノ－、ジ－又はトリ－アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ－［４．３．０］－５－ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、１～１０質量％、好ましくは１～５質量％、特に好ましくは１～３質量％の濃度となるように溶解させたアルカリ性水溶液が好適に用いられる。また、上記アルカリ現像液には、例えば、メタノールやエタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適宜添加することもできる。

【０３０９】

現像工程における処理条件としては、通常、１０℃～５０℃で１０秒～２００秒、好ましくは１５℃～３０℃で１５秒～１００秒、特に好ましくは２０℃～２５℃で１５秒～９０秒である。

【０３１０】

［ネガ型レジストパターン］

以下、ネガ型レジストパターンの形成方法について説明する。

【０３１１】

［（１）レジスト膜形成工程］

本工程では、当該ネガ型のフォトレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する。用いる基板及び塗布方法としては、ポジ型の場合と同様である。また、プレベーク（ＰＢ）及びレジスト膜上の保護膜の形成についてもポジ型の場合と同様である。

【０３１２】

［（２）露光工程］

本工程では、（１）工程で形成したレジスト膜に対し、所定のマスクパターンを介して露光を行う。この際、露光により［Ｂ］酸発生剤等から発生したスルホン酸等の作用により、［Ａ］重合体中の酸性基が［Ｅ］架橋剤と反応して架橋される。このようにして、架橋された［Ａ］重合体を有するレジスト膜の露光部は、アルカリ性の現像液に対する溶解性が低くなる。

【０３１３】

露光後に加熱処理（ＰＥＢ）を行うことが好ましい。このＰＥＢにより、レジスト膜中の［Ｅ］架橋剤の架橋反応が円滑に進行する。ＰＥＢの加熱条件は、フォトレジスト組成物の配合組成によって変わるが、３０～２００℃であることが好ましく、５０～１７０℃であることがさらに好ましい。

【０３１４】

［（３）現像工程］

本工程では、（２）工程の露光後に、アルカリ現像液を用いて現像を行い、ネガ型のレジストパターンを形成する。

【０３１５】

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン、及び１，５－ジアザビシクロ－［４．３．０］－５－ノネン等のアルカリ性化合物からなる群より選択される少なくとも１種を溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。上記アルカリ性水溶液の濃度は、１０質量％以下であることが好ましい。アルカリ性水溶液の濃度が１０質量％を超えると、非露光部も現像液に溶解してしまうおそれがある。

【０３１６】

現像液には、例えば、有機溶媒を添加することもできる。このような有機溶媒としては、例えば、

アセトン、メチルエチルケトン、メチルｉ－ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロ

ヘキサノン、３－メチルシクロペンタノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；
メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ｉ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、１，４－ヘキサンジオール、１，４－ヘキサンジメチロール等のアルコール類；
テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；
酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－アミル等のエステル類；
トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；
フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。なお、これらの有機溶媒は、１種又は２種以上を用いることができる。

【０３１７】
上記現像液中の有機溶媒の含有割合は、上記アルカリ性水溶液１００体積部に対して、１００体積部以下であることが好ましい。有機溶媒の含有割合が１００体積部を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、現像液で現像した後、水で洗浄して乾燥することが好ましい。

【０３１８】
上述の形成方法により、レジスト膜の未露光部が現像液により溶解、除去されることによって、ネガ型のレジストパターンを形成することができる。

【実施例】

【０３１９】
以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各種物性値の測定方法を以下に示す。

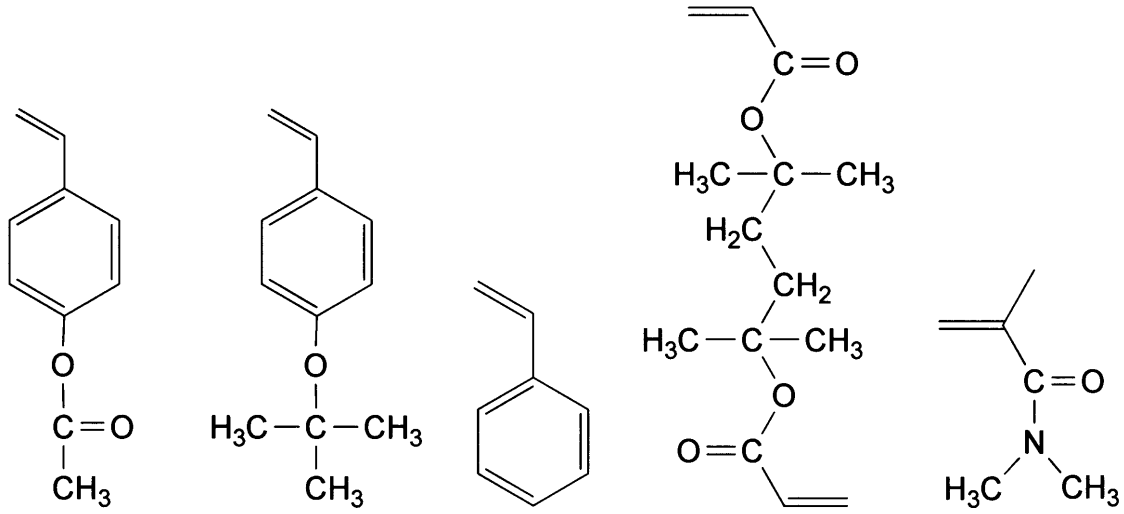
【０３２０】
＜重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）＞
重合体のＭｗ及びＭｎは、東ソー株式会社製ＧＰＣカラム（Ｇ２０００ＨＸＬ　２本、Ｇ３０００ＨＸＬ　１本、Ｇ４０００ＨＸＬ　１本）を用い、流量１．０ｍＬ／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度４０℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した。

【０３２１】
＜$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析＞
重合体の$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析は、核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製「ＪＮＭ－ＥＣＸ４００」）を使用し、測定した。

【０３２２】
＜［Ａ］重合体の合成＞
［Ａ］重合体の合成に用いた単量体（下記式（Ｌ－１）～（Ｌ－５）でそれぞれ表される化合物（以下、「化合物（Ｌ－１）」のように称する。））を以下に表す。

【０３２３】

【化３７】




【０３２４】

［合成例１］（重合体（Ａ－１）の合成）

上記化合物（Ｌ－１）１１７ｇ（７２モル％）、化合物（Ｌ－２）４１ｇ（２３モル％）、化合物（Ｌ－３）５ｇ（５モル％）、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）６ｇ及びｔ－ドデシルメルカプタン１ｇを、プロピレングリコールモノメチルエーテル１６０ｇに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を７０℃に保持して、１６時間重合反応を行った。重合後、反応溶液を大量のｎ－ヘキサン中に滴下し、生成重合体を凝固させて精製した。

【０３２５】

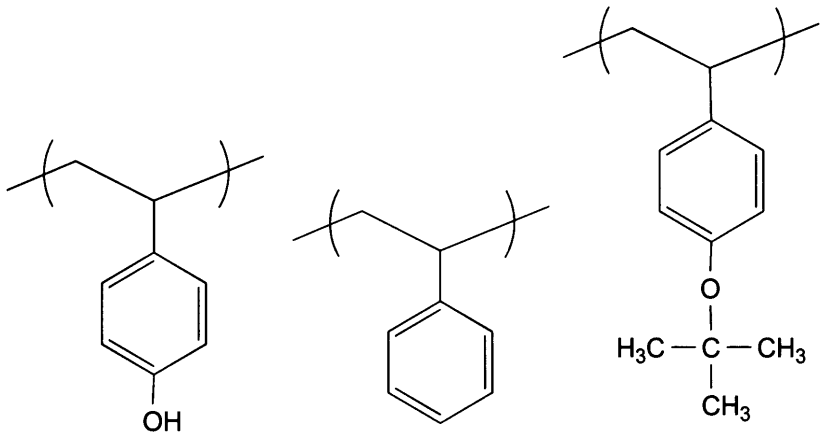
次いで、この精製して得られた重合体に、プロピレングリコールモノメチルエーテル１５０ｇを加えた後、さらにメタノール３００ｇ、トリエチルアミン８０ｇ及び水１５ｇを加えて、沸点にて還流させながら、８時間加水分解反応を行なった。反応後、溶媒およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトンに溶解した後、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下５０℃で一晩乾燥し、重合体（Ａ－１）を得た（９４ｇ、収率７１％）。

【０３２６】

得られた重合体（Ａ－１）は、Ｍｗが１６，０００、Ｍｗ／Ｍｎが１．７であった。また、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、下記式（Ａ１）で表される構造単位：下記式（Ａ２）で表される構造単位：下記式（Ａ３）で表される構造単位の含有割合比（モル比）は、７２：５：２３であった。

【０３２７】

【化３８】




（A1）　（A2）　（A3）

【０３２８】

［合成例２］（重合体（Ａ－２）の合成）

上記化合物（Ｌ－１）１８２ｇ（７３モル％）、化合物（Ｌ－２）６６ｇ（２４モル％）、化合物（Ｌ－４）１１ｇ（重合性基基準で３モル％）、ＡＩＢＮ１４ｇ及びｔ－ドデシルメルカプタン１１ｇを、プロピレングリコールモノメチルエーテル２４０ｇに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を７０℃に保持して、１６時間重合反応を行った。重合後、反応溶液を大量のｎ－ヘキサン中に滴下して、生成重合体を凝固させて精製し、減圧下５０℃で３時間乾燥した。

【０３２９】

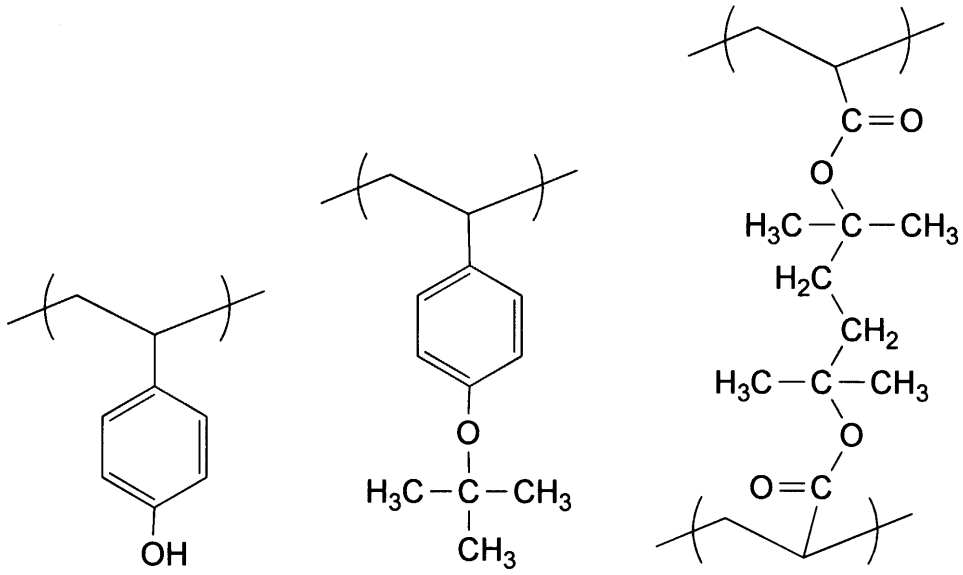
次いで、この精製して得られた重合体１９０ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル１５０ｇを加えた後、さらにメタノール３００ｇ、トリエチルアミン１００ｇ及び水１５ｇを加えて、沸点にて還流させながら、８時間加水分解反応を行なった。反応後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトンに溶解した後、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下５０℃で一晩乾燥し、重合体（Ａ－２）を得た（１５７ｇ、収率７４％）。

【０３３０】

得られた重合体（Ａ－２）は、Ｍｗが２７，０００、Ｍｗ／Ｍｎが２．６であった。また、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、下記式（Ａ１）で表される構造単位：下記式（Ａ３）で表される構造単位：下記式（Ａ４ａ）で表される構造単位の含有割合比（モル比）は、７５：２２：３であった。

【０３３１】

【化３９】




（A1）　（A3）　（A4a）

【０３３２】

［合成例３］（重合体（Ａ－３）の合成）

上記化合物（Ｌ－１）１１４ｇ（６９モル％）、化合物（Ｌ－２）３５ｇ（２０モル％）及び化合物（Ｌ－５）１１ｇ（１１モル％）、ＡＩＢＮ６ｇ及びｔ－ドデシルメルカプタン１ｇを、プロピレングリコールモノメチルエーテル１６０ｇに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を７０℃に保持して、１６時間重合反応を行った。重合後、反応溶液を大量のｎ－ヘキサン中に滴下し、生成重合体を凝固させて精製した。

【０３３３】

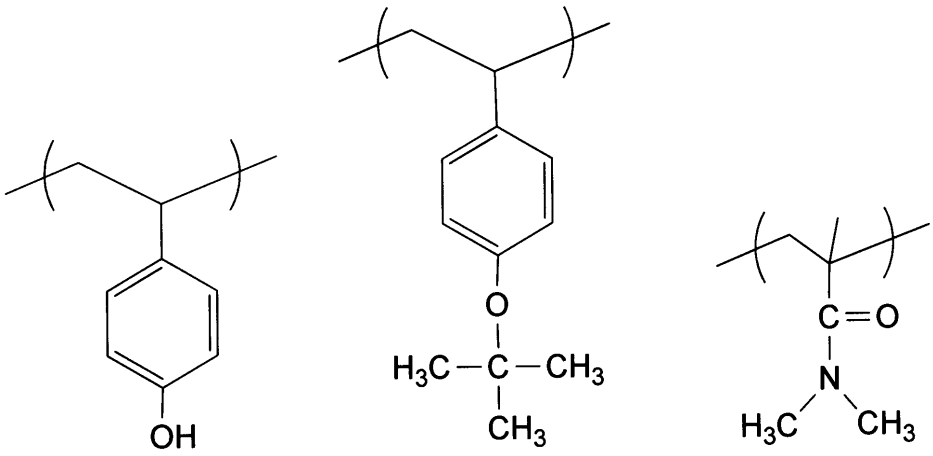
次いで、この精製して得られた重合体に、プロピレングリコールモノメチルエーテル１５０ｇを加えた後、さらにメタノール３００ｇ、トリエチルアミン８０ｇ及び水１５ｇを加えて、沸点にて還流させながら、８時間加水分解反応を行なった。反応後、溶媒およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトンに溶解した後、大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下５０℃で一晩乾燥し、重合体（Ａ－３）を得た（９４ｇ、収率７２％）。

【０３３４】

得られた重合体（Ａ－３）は、Ｍｗが１４，０００、Ｍｗ／Ｍｎが１．７であった。また、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、下記式（Ａ１）で表される構造単位：下記式（Ａ３）で表される構造単位：下記式（Ａ５）で表される構造単位の含有割合比（モル比）が７０：２０：１０であった。

【０３３５】

【化４０】




(A1) (A3) (A5)

【０３３６】

上記合成例１～３で合成した重合体（Ａ－１）～（Ａ－３）それぞれの各構造単位の含有割合比を、表１に示す。

【表１】

| | [A]重合体 | 各構造単位の含有割合(モル%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 構造単位(I) | 構造単位(II) | 構造単位(III) | 構造単位(IV-a) | 構造単位(V) |
| 合成例1 | A−1 | 72 | 5 | 23 | − | − |
| 合成例2 | A−2 | 75 | − | 22 | 3 | − |
| 合成例3 | A−3 | 70 | − | 20 | − | 10 |

【０３３７】

＜フォトレジスト組成物の調製＞

上記合成例で合成した重合体（Ａ－１）～（Ａ－３）以外のフォトレジスト組成物を構成する各成分（［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生剤、［Ｃ］他の酸発生剤、［Ｄ］酸拡散抑制剤、［Ｅ］架橋剤及び［Ｆ］溶媒）について以下に示す。

【０３３８】

［［Ａ］重合体］

（Ａ－４）：ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体（上記化合物（Ｌ－１）と化合物（Ｌ－３）とを共重合（重合仕込みモル比＝８：２）した後、加水分解して得られる重合体であり、Ｍｗ＝４，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５、上記式（Ａ１）で表される構造単位：上記式（Ａ２）で表される構造単位の含有割合比（モル比）は７９：２１であった。）

（Ａ－５）：ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体（上記化合物（Ｌ－１）と化合物（Ｌ－３）とを共重合（重合仕込みモル比＝７：３）した後、加水分解して得られる重合体であり、Ｍｗ＝４，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５、上記式（Ａ１）で表される構造単位：上記式（Ａ２）で表される構造単位の含有割合比（モル比）は６８：３２であった。）

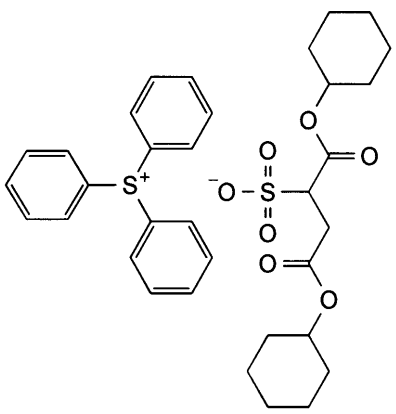
【０３３９】

［［Ｂ］酸発生剤］

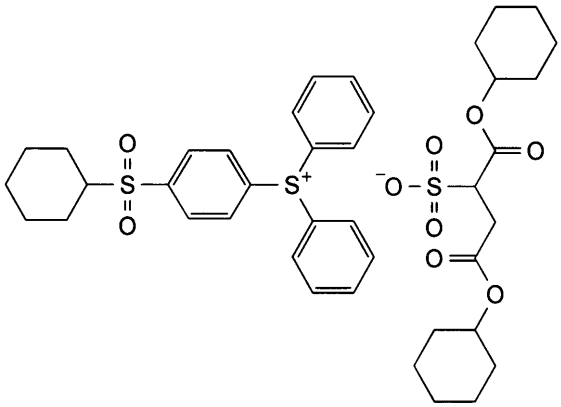
下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）でそれぞれ表される化合物

【０３４０】

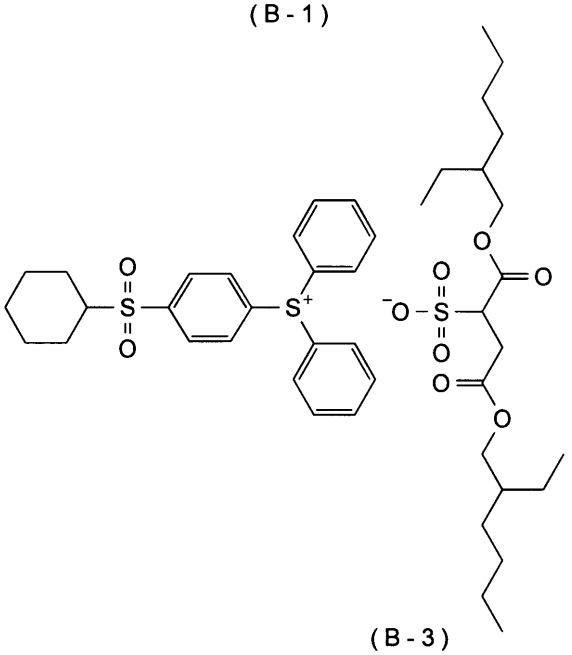
【化４１】



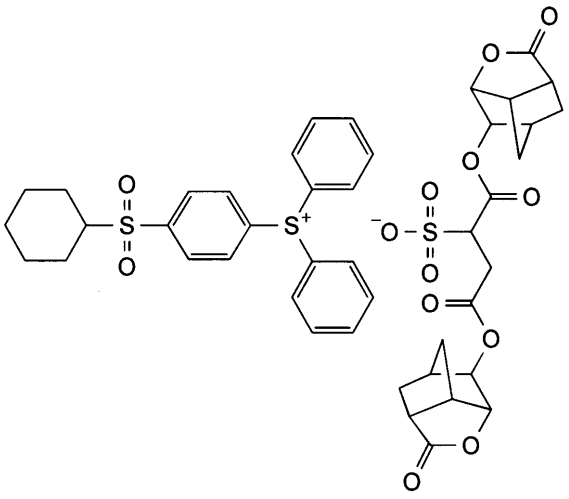
(B-1)



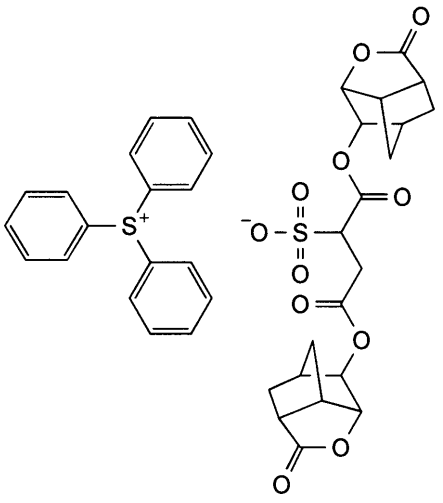
(B-2)



(B-3)



(B-4)



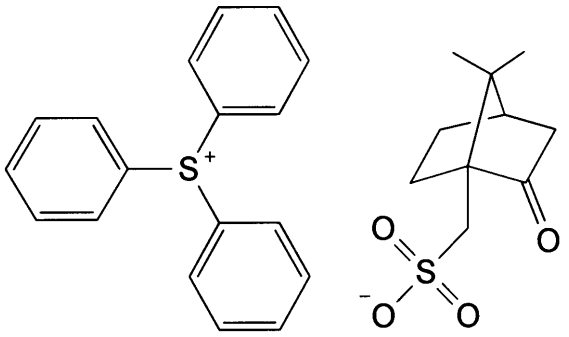
(B-5)

【０３４１】

［［Ｃ］他の酸発生剤］

（Ｃ－１）トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート（下記式（Ｃ－１）で表される化合物）

【０３４２】
【化４２】



(C-1)

【０３４３】
（Ｃ－２）：Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド
（Ｃ－３）：２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート
（Ｃ－４）：トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート
（Ｃ－５）：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート
【０３４４】
［［Ｄ］酸拡散制御剤］
（Ｄ－１）：２－フェニルベンズイミダゾール
【０３４５】
［［Ｅ］架橋剤］
（Ｅ－１）：１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル
【０３４６】
［［Ｆ］溶媒］
（Ｆ－１）：乳酸エチル
（Ｆ－２）：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
【０３４７】
［実施例１］
重合体（Ａ－１）１００質量部、酸発生剤（Ｂ－５）２質量部、他の酸発生剤（Ｃ－２）１０質量部、酸拡散制御剤（Ｄ－１）０．４質量部、並びに溶媒（Ｆ－１）３５０質量部及び溶媒（Ｆ－２）８００質量部を混合し、得られた混合溶液を孔径０．２μｍのテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過することにより、実施例１に係るポジ型のフォトレジスト組成物（Ｊ－１）を調製した。
【０３４８】
［実施例２～１４及び比較例１～４］
表２に示す種類及び配合量の各成分を使用した以外は、実施例１と同様にして、実施例２～１４のフォトレジスト組成物（Ｊ－２）～（Ｊ－１４）及び比較例１～４のフォトレジスト組成物（ＣＪ－１）～（ＣＪ－４）を調製した。表２中の「－」は該当する成分を使用しなかったことを示す。なお、フォトレジスト組成物（Ｊ－２）～（Ｊ－１１）及び（ＣＪ－１）～（ＣＪ－３）はポジ型のフォトレジスト組成物であり、フォトレジスト組成物（Ｊ－１２）～（Ｊ－１４）及び（ＣＪ－４）はネガ型のフォトレジスト組成物である。
【０３４９】

【表２】

| | フォトレジスト組成物 | [A]重合体 | | [B]酸発生剤 | | [C]他の酸発生剤 | | [D]酸拡散制御剤 | | [E]架橋剤 | | [F]溶媒 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 | 種類 | 質量部 |
| 実施例1 | J−1 | A−1 | 100 | B−1 | 2 | C−2 | 10 | D−1 | 0.4 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例2 | J−2 | A−1 | 100 | B−2 | 4 | — | — | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例3 | J−3 | A−1／A−3 | 95／5 | B−1 | 2 | C−2 | 10 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例4 | J−4 | A−1／A−3 | 95／5 | B−2 | 2 | C−2 | 10 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例5 | J−5 | A−1／A−3 | 95／5 | B−2 | 6 | C−2／C−3 | 3／2 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例6 | J−6 | A−1／A−3 | 95／5 | B−3 | 2 | C−2 | 10 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例7 | J−7 | A−1／A−3 | 95／5 | B−4 | 2 | C−2 | 10 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例8 | J−8 | A−1／A−3 | 95／5 | B−5 | 2 | C−2 | 10 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例9 | J−9 | A−1／A−3 | 95／5 | B−2／B−3 | 4／2 | C−4 | 2 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例10 | J−10 | A−2／A−3 | 95／5 | B−1 | 2 | C−2 | 8 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例11 | J−11 | A−2／A−3 | 95／5 | B−2／B−3 | 4／2 | C−4 | 2 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 実施例12 | J−12 | A−4 | 100 | B−2 | 4 | — | — | D−1 | 0.06 | E−1 | 7 | F−1／F−2 | 800／350 |
| 実施例13 | J−13 | A−4／A−5 | 50／50 | B−2 | 4 | — | — | D−1 | 0.06 | E−1 | 7 | F−1／F−2 | 800／350 |
| 実施例14 | J−14 | A−4／A−5 | 50／50 | B−3／B−4 | 3／1 | — | — | D−1 | 0.06 | E−1 | 7 | F−1／F−2 | 800／350 |
| 比較例1 | CJ−1 | A−1 | 100 | — | — | C−2 | 12 | D−1 | 0.4 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 比較例2 | CJ−2 | A−1／A−3 | 95／5 | — | — | C−1／C−2 | 2／12 | D−1 | 0.2 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 比較例3 | CJ−3 | A−1／A−3 | 95／5 | — | — | C−1 | 4 | D−1 | 0.25 | — | — | F−1／F−2 | 350／800 |
| 比較例4 | CJ−4 | A−4／A−5 | 50／50 | — | — | C−1 | 4 | D−1 | 0.06 | E−1 | 7 | F−1／F−2 | 800／350 |

【０３５０】

＜評価＞

上記実施例１～１４のフォトレジスト組成物（Ｊ－１）～（Ｊ－１４）及び比較例１～４のフォトレジスト組成物（ＣＪ－１）～（ＣＪ－４）について、下記方法により、レジストパターンを形成し、感度、ナノエッジラフネス及び焦点深度について評価した。

【０３５１】

［レジストパターンの形成］

各フォトレジスト組成物をシリコンウエハ上に回転塗布した後、１１０℃で９０秒間ＰＢを行なって、膜厚０．２５μｍのレジスト膜を形成した。その後、各レジスト膜に、ＫｒＦエキシマレーザー照射装置（株式会社ニコン製「ＮＳＲ－Ｓ２０３Ｂ」）を用い、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）を、マスクパターンを介し露光量を変えて露光したのち、１１０℃で９０秒間ＰＥＢを行なった。その後、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、２３℃で６０秒間現像した後、水で３０秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

【０３５２】

［感度］

線幅１６０ｎｍのライン部と、隣り合うライン部によって形成される間隔が１６０ｎｍのスペース部（すなわち、溝）とからなるパターン（いわゆる、ライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ））を１対１の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度（単位：ｍＪ／ｃｍ$^2$）とした。

【０３５３】

［ナノエッジラフネス］

設計線幅１６０ｎｍのライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）のラインパターンを、半導体用走査電子顕微鏡（高分解能ＦＥＢ測長装置、日立製作所社製「Ｓ－９２２０」）にて観察した。観察された形状について、図１及び図２に示すように、シリコンウエハー１上に形成したレジスト被膜のライン部２の横側面２ａに沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と、設計線幅１６０ｎｍとの差「ΔＣＤ」を測定することによりナノエッジラフネス（単位：ｎｍ）を評価した。

【０３５４】

［焦点深度（ＤＯＦ）］

線幅１６００ｎｍのライン部と、隣り合うライン部によって形成される間隔が１６０ｎｍのスペース部（すなわち、溝）とからなるパターン（１０ライン１スペースパターン（１０Ｌ１Ｓ））を孤立スペースパターン（ＩＳパターン）とし、このパターンのスペース部が１６０ｎｍで形成される露光量で焦点深度（ＤＯＦ（Ｄｅｐｔｈ　ｏｆ　Ｆｏｃｕｓ））（単位：μｍ）を測定した。焦点深度は０．０５μｍステップで露光されたＩＳパターンを上記半導体用走査電子顕微鏡にて観察し、スペースが基板まで到達している場合を解像していると判断して測定した。

【０３５５】

得られたこれらの評価結果を下記表３に示す。なお、比較例３における「（＊１）」は、レジストパターンを解像できなかったことを示す。

【０３５６】

【表３】

| | フォトレジスト組成物 | ポジ型／ネガ型 | 感度（mJ/cm$^2$） | ナノエッジラフネス（nm） | 焦点深度（μm） |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | J－1 | ポジ型 | 29 | 6.8 | 0.35 |
| 実施例2 | J－2 | ポジ型 | 32 | 6.2 | 0.40 |
| 実施例3 | J－3 | ポジ型 | 34 | 6.9 | 0.35 |
| 実施例4 | J－4 | ポジ型 | 31 | 7.1 | 0.40 |
| 実施例5 | J－5 | ポジ型 | 28 | 6.4 | 0.40 |
| 実施例6 | J－6 | ポジ型 | 33 | 7.2 | 0.35 |
| 実施例7 | J－7 | ポジ型 | 34 | 6.9 | 0.40 |
| 実施例8 | J－8 | ポジ型 | 33 | 7.1 | 0.40 |
| 実施例9 | J－9 | ポジ型 | 27 | 6.3 | 0.35 |
| 実施例10 | J－10 | ポジ型 | 35 | 6.7 | 0.35 |
| 実施例11 | J－11 | ポジ型 | 36 | 6.4 | 0.40 |
| 実施例12 | J－12 | ネガ型 | 20 | 7.3 | 0.25 |
| 実施例13 | J－13 | ネガ型 | 19 | 7.0 | 0.30 |
| 実施例14 | J－14 | ネガ型 | 21 | 7.1 | 0.30 |
| 比較例1 | CJ－1 | ポジ型 | 28 | 8.1 | 0.25 |
| 比較例2 | CJ－2 | ポジ型 | 36 | 8.4 | 0.20 |
| 比較例3 | CJ－3 | ポジ型 | （＊1） | | |
| 比較例4 | CJ－4 | ネガ型 | 25 | 13.5 | 0.15 |

【０３５７】

表３の結果から明らかなように、特定の炭化水素基を有し、かつ所定値以上の炭素数を有する酸発生剤（Ｂ－１）～（Ｂ－５）を含有する実施例１～１４のフォトレジスト組成物は、構成炭素数が所定値未満の他の酸発生剤のみを含有する比較例１～４のフォトレジスト組成物に比べて、ナノエッジラフネス抑制性に優れ、かつ焦点深度にも優れることが示された。

【産業上の利用可能性】

【０３５８】

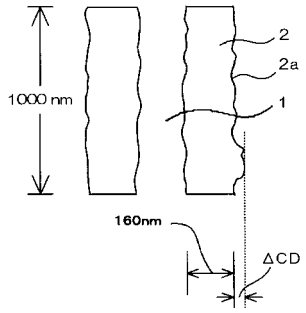
本発明によれば、ナノエッジラフネスを抑制することができ、かつ焦点深度にも優れるフォトレジスト組成物を提供することができる。従って、本発明はリソグラフィーによる微細加工に好適である。

【符号の説明】

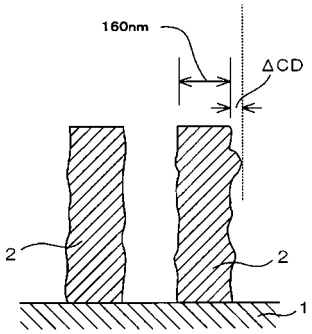
【０３５９】

１　基材
２　レジストパターン
２ａ　レジストパターンの横側面

【図１】




【図２】



フロントページの続き

(74)代理人 100133651
弁理士 森田 慶子
(72)発明者 夏目 紀浩
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 原田 早紀
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 丸山 研
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 中野 孝徳
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内

Ｆターム(参考) 2H125 AE04P AF17P AF18P AF33P AF35P AF38P AF39P AF53P AH02 AH12
AH22 AH29 AJ04X AJ04Y AJ14Y AJ44X AJ48X AJ48Y AJ52Y AM10P
AM13P AM15P AN39P AN57P AN86P BA01P BA22P BA26P CA12 CB08
CC01 CC03 CC15 CC17