(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3547047号

(P3547047)

(45)発行日　平成16年7月28日(2004.7.28)　(24)登録日　平成16年4月23日(2004.4.23)

(51)Int.Cl.[7]	F I
G03F 7/039	G03F 7/039 601
C08F 8/12	C08F 8/12
C08L 33/06	C08L 33/06

請求項の数 2　(全 57 頁)

(21)出願番号　特願平11-146775
(22)出願日　平成11年5月26日(1999.5.26)
(65)公開番号　特開2000-338674(P2000-338674A)
(43)公開日　平成12年12月8日(2000.12.8)
審査請求日　平成14年3月29日(2002.3.29)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100105647
弁理士　小栗　昌平
(74)代理人　100108589
弁理士　市川　利光
(74)代理人　100115107
弁理士　高松　猛
(74)代理人　100073874
弁理士　萩野　平
(74)代理人　100066429
弁理士　深沢　敏男
(74)代理人　100093573
弁理士　添田　全一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【特許請求の範囲】

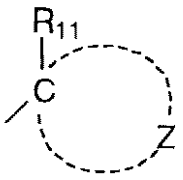
【請求項１】

（イ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに

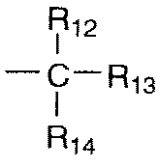
（ロ）下記一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも１つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位、下記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位及び下記一般式（ＩＩＩ）で示される基を有する繰り返し単位（但し、α－又はβ－メタクリロイロキシ－γ－ブチロラクトンの重合単位を除く）を含み、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、

を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

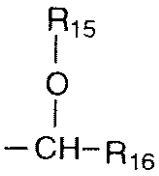
【化１】



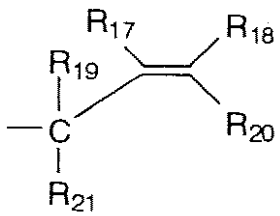
(pI)



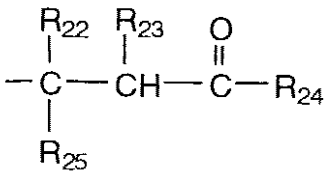
(pII)



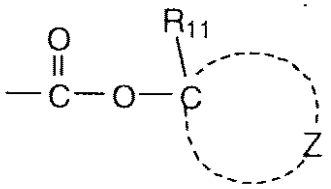
(pIII)



(pIV)



(pV)



(pVI)

一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）中；

R_{11}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、イソブチル基又はｓｅｃ－ブチル基を表し、Ｚは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

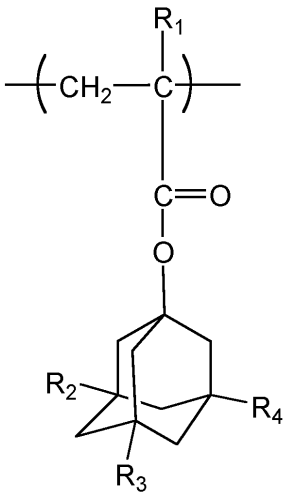
R_{12}～R_{16}は、各々独立に、炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R_{12}～R_{14}のうち少なくとも１つ、もしくはR_{15}、R_{16}のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R_{17}～R_{21}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R_{17}～R_{21}のうち少なくとも１つは脂環式炭化水素基を表す。また、R_{19}、R_{21}のいずれかは炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

R_{22}、R_{23}及びR_{25}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４個の、直鎖もしくは

分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、R_{24}は炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R_{22}～R_{25}のうち少なくとも１つは脂環式炭化水素基を表す。

【化２】

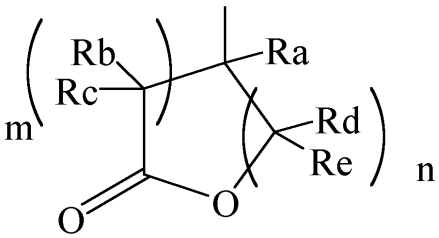


(II)

一般式（ＩＩ）中；

R_1は、水素原子、ハロゲン原子又は１～４個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R_2～R_4は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_2～R_4のうち少なくとも１つは、水酸基を表す。

【化３】



(III)

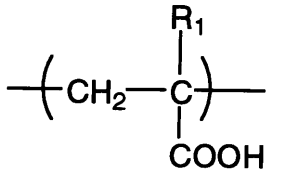
一般式（ＩＩＩ）中；

Ｒａ～Ｒｅは各々独立に、水素原子、炭素数１～４個のアルキル基を表す。ｍ、ｎは、各々独立に０から３の整数を表し、ｍ＋ｎは、２以上６以下である。

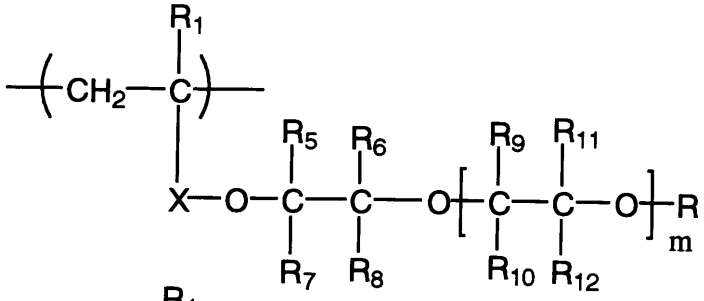
【請求項２】

前記（ロ）の樹脂が、更に下記一般式(III-a)～(III-d)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項１に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

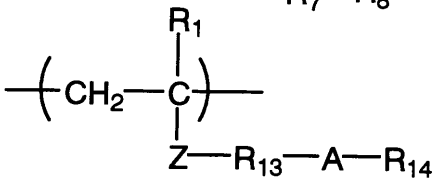
【化４】



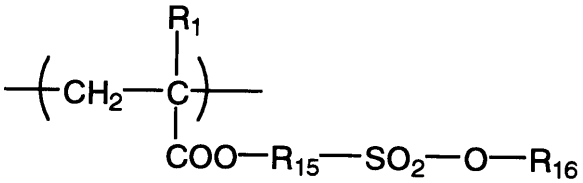
(III-a)



(III-b)



(III-c)



(III-d)

R_1は、水素原子、ハロゲン原子又は１～４個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

R_5～R_{12}は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Rは、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

mは、１～１０の整数を表す。

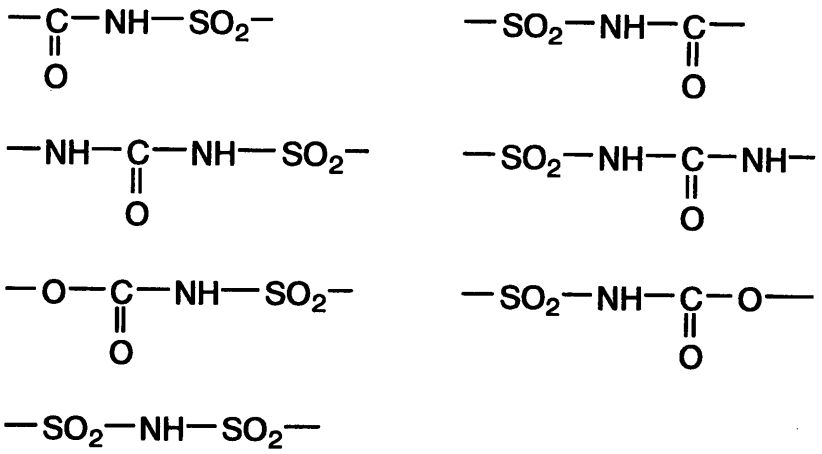
Xは、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも２つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない２価の基を表す。

Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。R_{13}は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。R_{14}は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{15}は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。R_{16}は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Aは、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【化５】



【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域、特に２５０ｎｍの波長の光を使用して高精細化したパターンを形成しうるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超ＬＳＩ等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光（ＸｅＣｌ、ＫｒＦ、ＡｒＦ等）を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【０００３】

一般に化学増幅系レジストは、通称２成分系、２．５成分系、３成分系の３種類に大別することができる。２成分系は、光分解により酸を発生する化合物（以後、光酸発生剤という）とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。２．５成分系はこうした２成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。３成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【０００４】

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、ＫｒＦエキシマレーザーの２４８ｎｍの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。特開平２－１９８４７号、特開平４－２１９７５７号、特開平５－２８１７４５号各公報等がその例である。そのほかｔ－ブトキシカルボニルオキシ基やｐ－テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平２－２０９９７７号、特開平３－２０６４５８号、特開平２－１９８４７号各公報等に提案されている。

これらは、ＫｒＦエキシマレーザーの２４８ｎｍの光を用いる場合には適していても、Ａ

ｒＦエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的になお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化等の問題があり、なお改善を要する点が多い。

【０００５】

ＡｒＦ光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。そのような樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体や水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させた樹脂が挙げられる。

【０００６】

一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性付与する方法も検討されている。

【０００７】

また、特開平９－７３１７３号、特開平９－９０６３７号、特開平１０－１６１３１３号各公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

特開平１１－１０９６３２号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

【０００８】

以上のように、遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。上記の技術では未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【０００９】

最近のデバイスの傾向として様々なパターンが含まれるため、レジストには種々の性能が求められており、その一つに孤立ラインパターンのデフォーカスラチチュードが広いことがある。デバイスには孤立ラインが存在する。このため、孤立ラインを高い再現性をもって解像することは重要である。しかし、孤立ラインを再現させることは、光学的な要因により必ずしも容易ではなく、レジストによるその解決方法は明確ではないのが現状である。特に、前述の脂環基を含有するレジスト系においては、孤立パターンのデフォーカスラチチュードが狭く、改善が望まれている。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにＡｒＦエキシマレーザー光を使用する上記ミクロフォトファブリケーション本来の性能向上技術の課題を解決されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにあり、具体的には、孤立ラインパターンのデフォーカスラチチュードが広い、優れた遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。

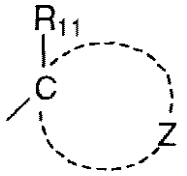
即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【００１２】

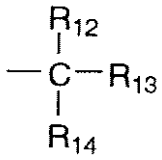
（１）（イ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに

（ロ）下記一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも１つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位、下記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位及び下記一般式（ＩＩＩ）で示される基を有する繰り返し単位（但し、α－又はβ－メタクリロイロキシ－γ－ブチロラクトンの重合単位を除く）を含み

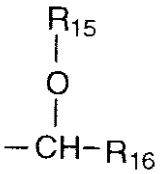
、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、
を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。
【００１３】
【化４】



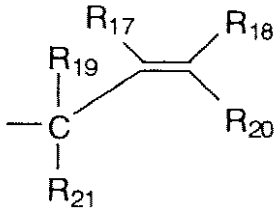
(pI)



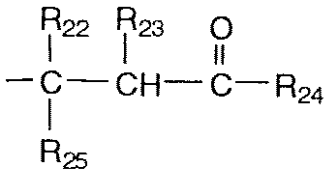
(pII)



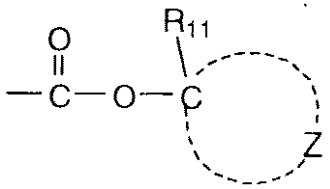
(pIII)



(pIV)



(pV)



(pVI)

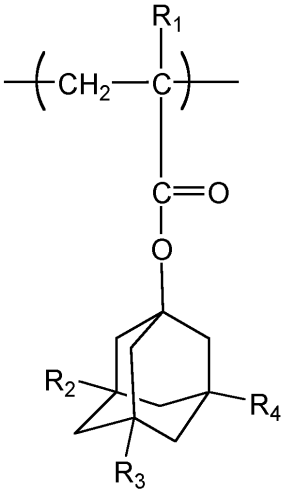
【００１４】
一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）中；
R_{11}は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基又はｓｅｃ－ブチル基を表し、Ｚは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。
R_{12}～R_{16}は、各々独立に、炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R_{12}～R_{14}のうち少なくとも１つ、もしくはR_{15}、R_{16}のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。
R_{17}～R_{21}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアル

キル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R_{17}～R_{21}のうち少なくとも１つは脂環式炭化水素基を表す。また、R_{19}、R_{21}のいずれかは炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

R_{22}、R_{23}及びR_{25}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、R_{24}は炭素数１～４個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R_{22}～R_{25}のうち少なくとも１つは脂環式炭化水素基を表す。

【００１５】

【化５】



(II)

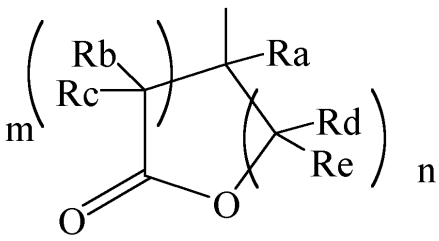
【００１６】

一般式（ＩＩ）中；

R_1は、水素原子、ハロゲン原子又は１～４個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R_2～R_4は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_2～R_4のうち少なくとも１つは、水酸基を表す。

【００１７】

【化６】



(III)

【００１８】

一般式（ＩＩＩ）中；

Ｒａ～Ｒｅは各々独立に、水素原子、炭素数１～４個のアルキル基を表す。ｍ、ｎは、各々独立に０から３の整数を表し、ｍ＋ｎは、２以上６以下である。

【００１９】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

＜（イ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）＞

本発明で用いられる（イ）光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（４００～２００ｎｍの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー光）、ＡｒＦエキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【００２０】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、ｏ－ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【００２１】

さらにＶ．Ｎ．Ｒ．Ｐｉｌｌａｉ，Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ，（１），１（１９８０）、Ａ．Ａｂａｄ　ｅｔａｌ，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　Ｌｅｔｔ．，（４７）４５５５（１９７１）、Ｄ．Ｈ．Ｒ．Ｂａｒｔｏｎ　ｅｔａｌ，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，（Ｃ），３２９（１９７０）、米国特許第３，７７９，７７８号、欧州特許第１２６，７１２号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

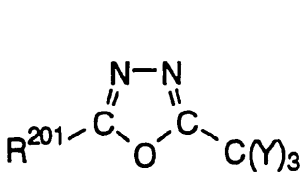
【００２２】

上記電子線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

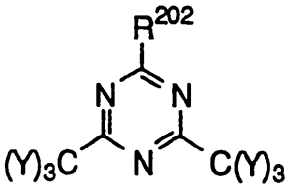
（１）トリハロメチル基が置換した下記一般式（ＰＡＧ１）で表されるオキサゾール誘導体または一般式（ＰＡＧ２）で表されるＳ－トリアジン誘導体。

【００２３】

【化７】



(PAG1)



(PAG2)

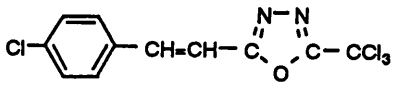
【００２４】

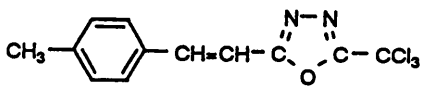
式中、R^{201}は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R^{202}は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、－Ｃ（Ｙ）$_3$をしめす。Ｙは塩素原子または臭素原子を示す。

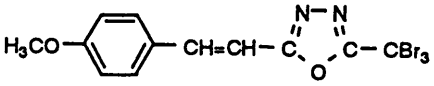
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

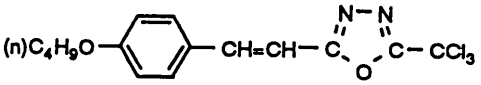
【００２５】

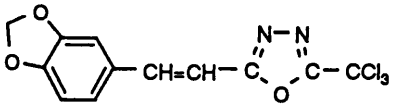
【化８】

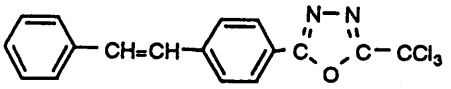

(PAG1-1)

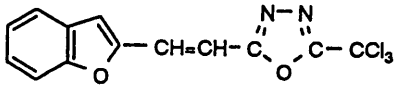

(PAG1-2)

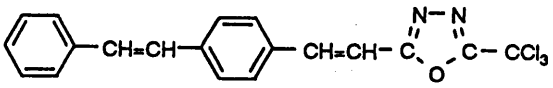

(PAG1-3)

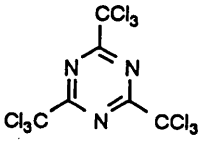

(PAG1-4)

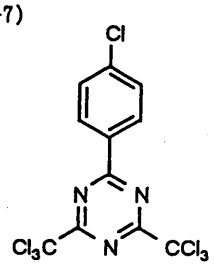

(PAG1-5)

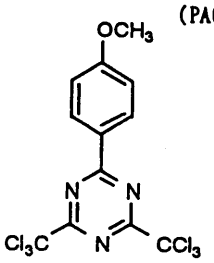

(PAG1-6)

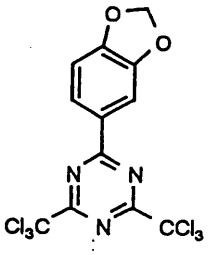

(PAG1-7)

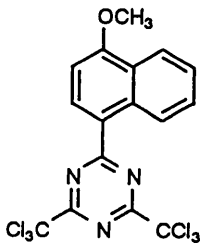

(PAG1-8)

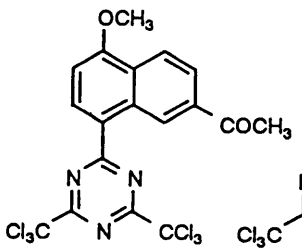

(PAG2-1)

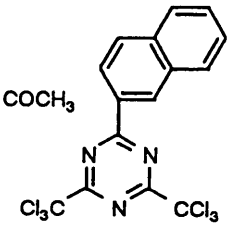

(PAG2-2)

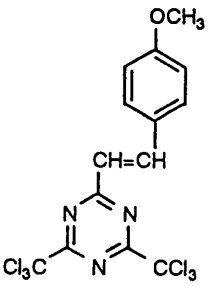

(PAG2-3)

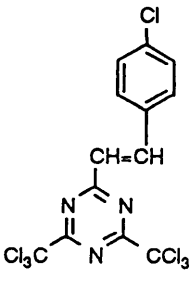

(PAG2-4)

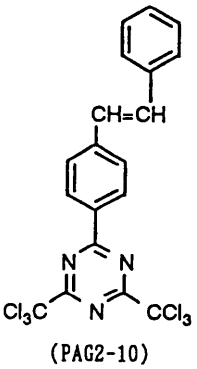

(PAG2-5)


(PAG2-6)

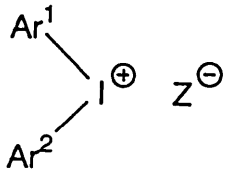

(PAG2-7)


(PAG2-8)

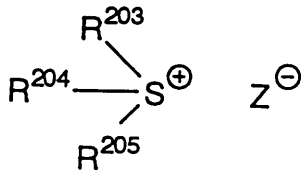

(PAG2-9)


(PAG2-10)

【００２６】
（２）下記の一般式（ＰＡＧ３）で表されるヨードニウム塩、または一般式（ＰＡＧ４）で表されるスルホニウム塩。
【００２７】
【化９】



(PAG3)



(PAG4)

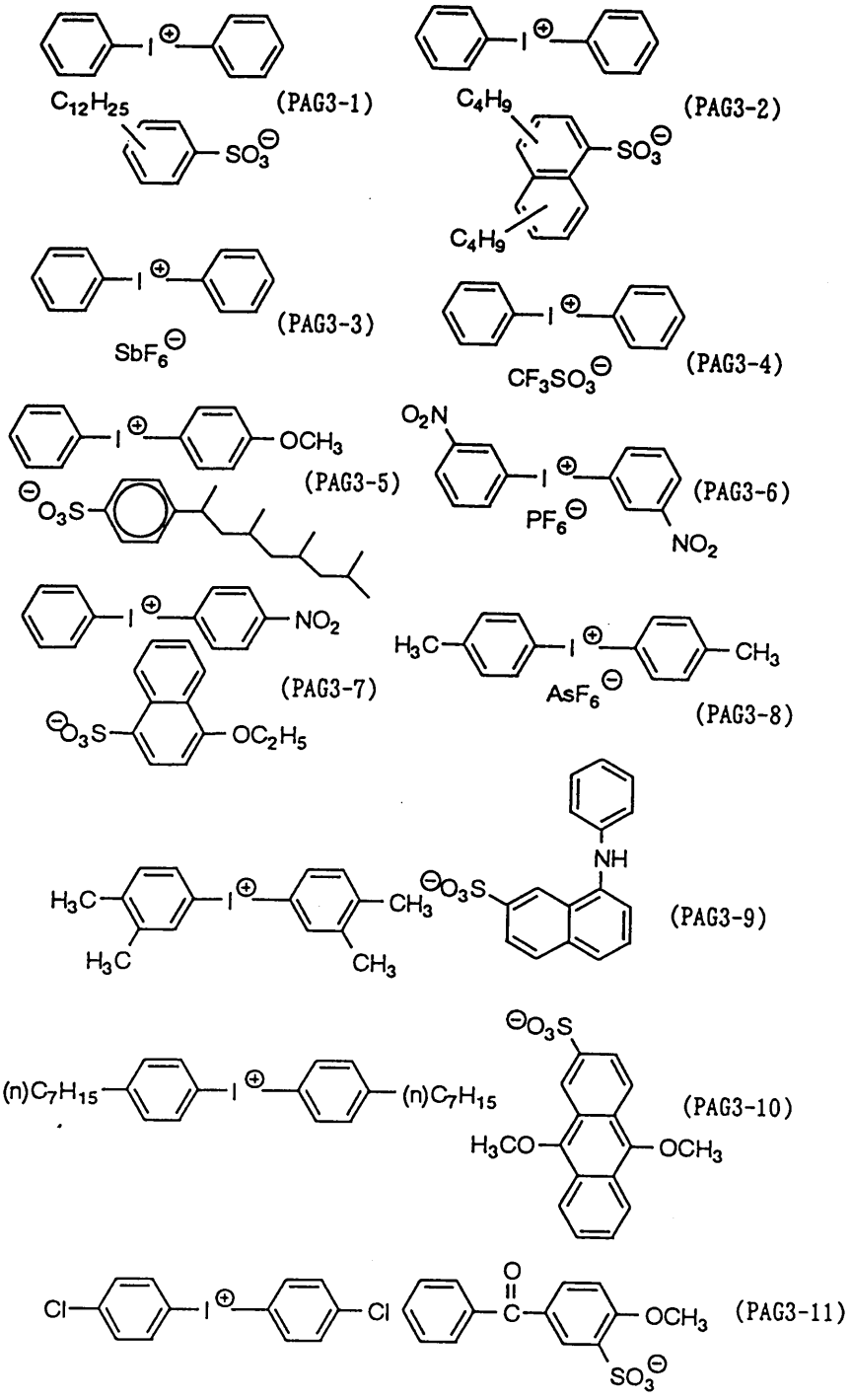
【００２８】
ここで式Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。Ｒ^{203}、Ｒ^{204}、Ｒ^{205}は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【００２９】
Ｚ$^{-}$は対アニオンを示し、例えばＢＦ$_{4}^{-}$、ＡｓＦ$_{6}^{-}$、ＰＦ$_{6}^{-}$、ＳｂＦ$_{6}^{-}$、ＳｉＦ$_{6}^{2-}$、ＣｌＯ$_{4}^{-}$、ＣＦ$_{3}$ＳＯ$_{3}^{-}$等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン－１－スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸　アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【００３０】
またＲ^{203}、Ｒ^{204}、Ｒ^{205}のうちの２つおよびＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

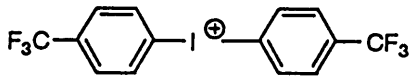
【００３１】
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

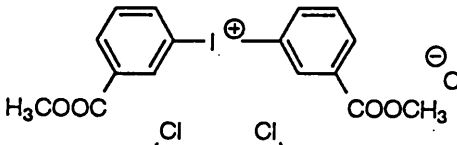
【００３２】
【化１０】

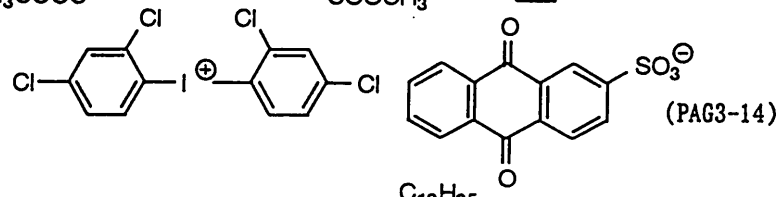

(PAG3-1)
(PAG3-2)
(PAG3-3)
(PAG3-4)
(PAG3-5)
(PAG3-6)
(PAG3-7)
(PAG3-8)
(PAG3-9)
(PAG3-10)
(PAG3-11)

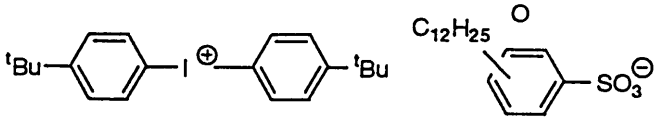
【００３３】

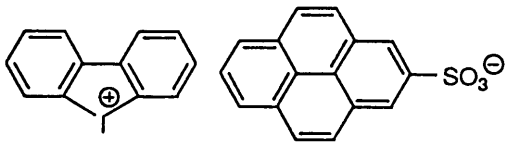
【化１１】

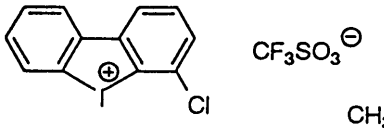

(PAG3-12)

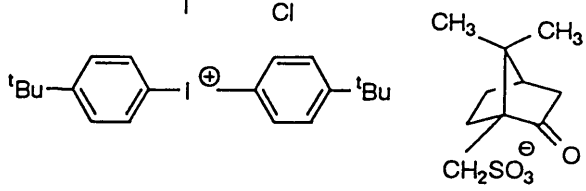

(PAG3-13)

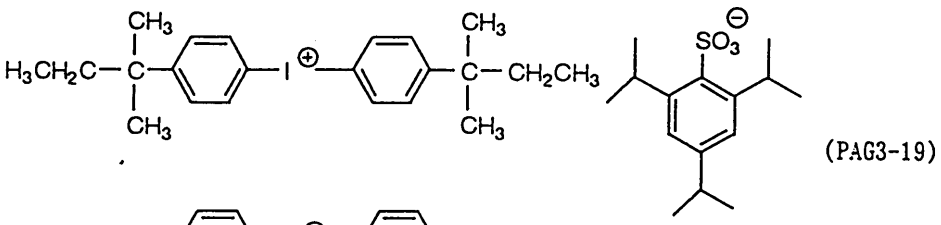

(PAG3-14)

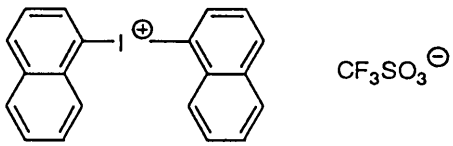

(PAG3-15)

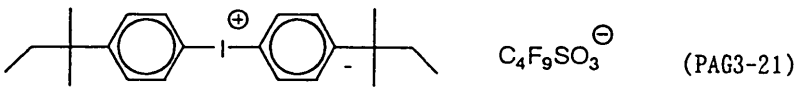

(PAG3-16)


(PAG3-17)

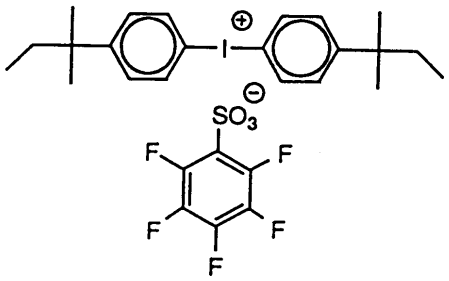

(PAG3-18)


(PAG3-19)

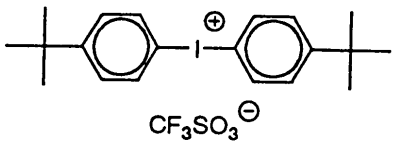

(PAG3-20)


(PAG3-21)

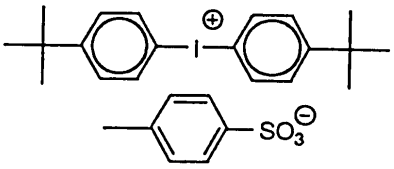
【００３４】
【化１２】



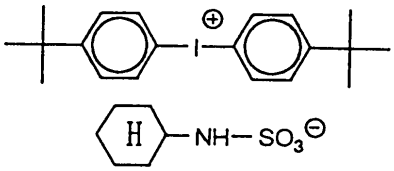
(PAG3-22)



(PAG3-23)

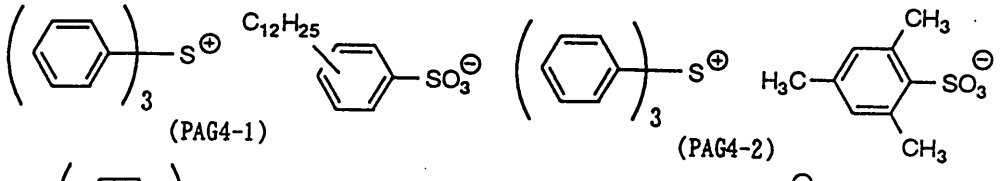


(PAG3-24)



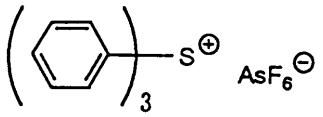
(PAG3-25)

【００３５】
【化１３】

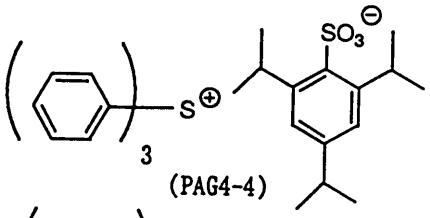


(PAG4-1)

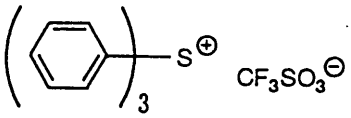
(PAG4-2)



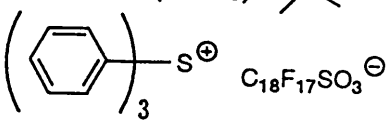
(PAG4-3)



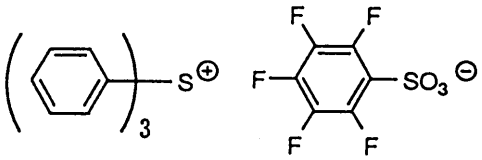
(PAG4-4)



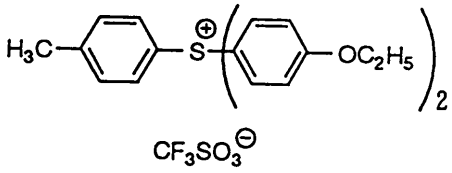
(PAG4-5)



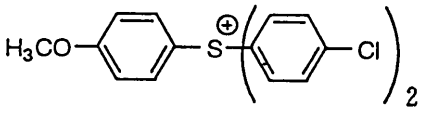
(PAG4-6)



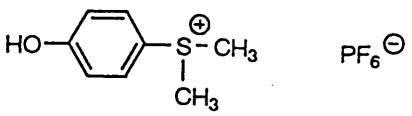
(PAG4-7)



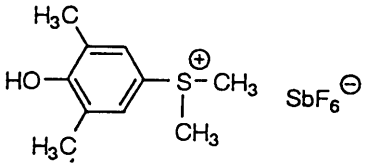
(PAG4-8)



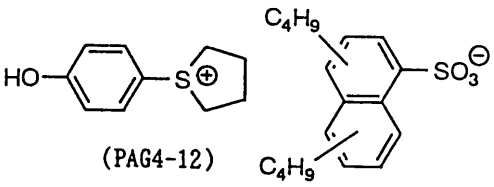
(PAG4-9)



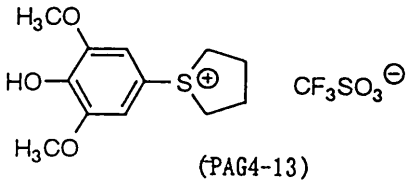
(PAG4-10)



(PAG4-11)



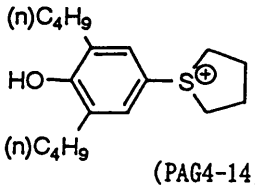
(PAG4-12)



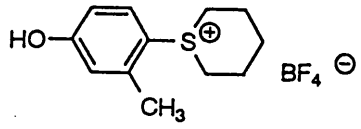
(PAG4-13)

【００３６】

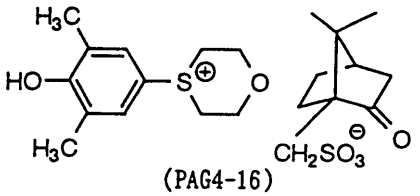
【化１４】



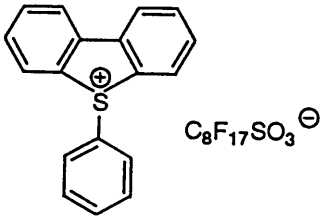
(PAG4-14)



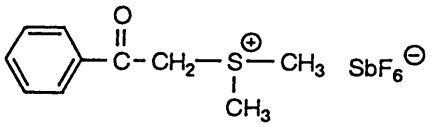
(PAG4-15)



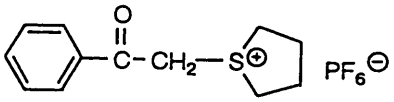
(PAG4-16)



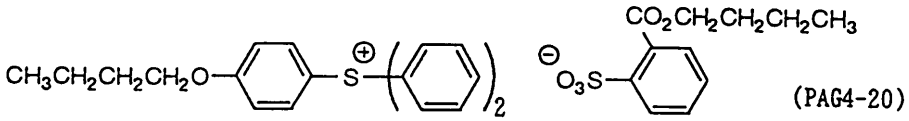
(PAG4-17)



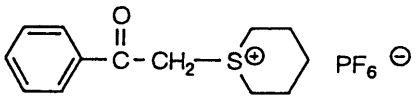
(PAG4-18)



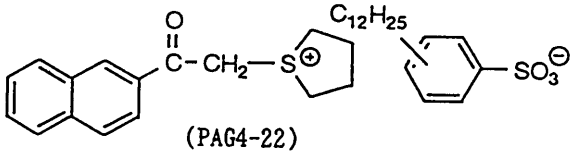
(PAG4-19)



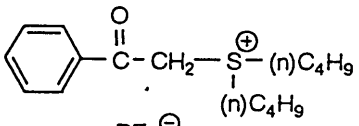
(PAG4-20)



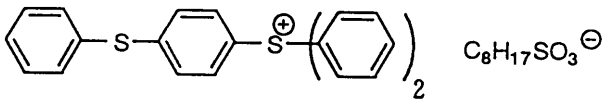
(PAG4-21)



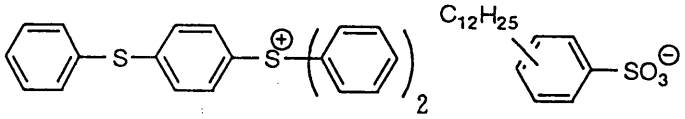
(PAG4-22)



(PAG4-23)



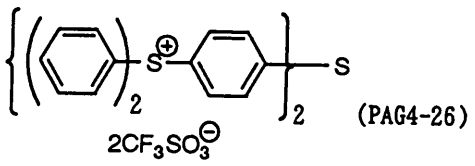
(PAG4-24)

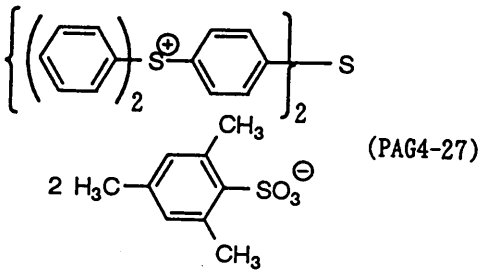


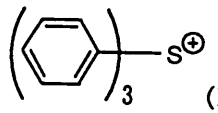
(PAG4-25)

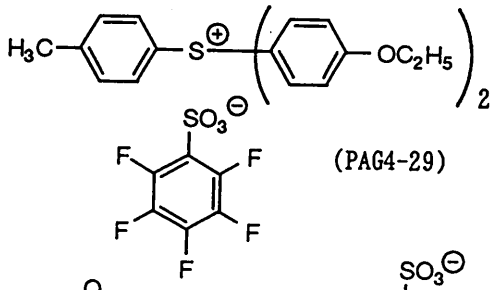
【００３７】

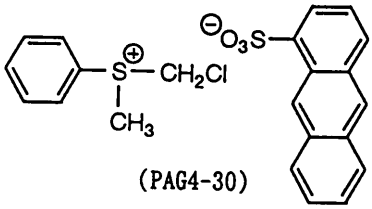
【化１５】

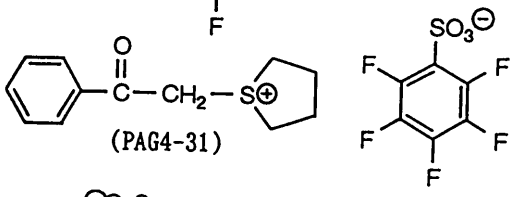

(PAG4-26)

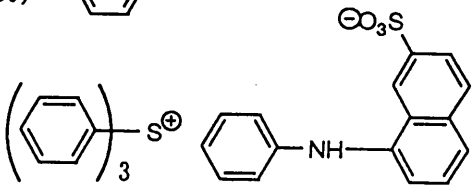

(PAG4-27)

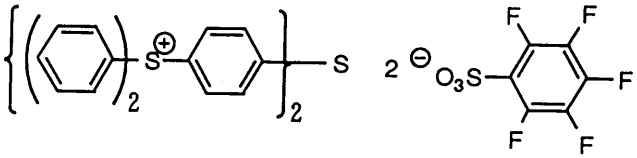

(PAG4-28)

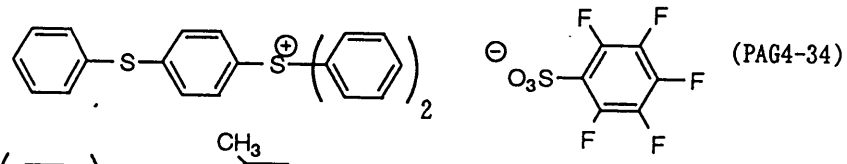

(PAG4-29)

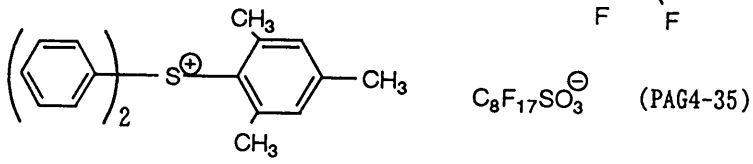

(PAG4-30)

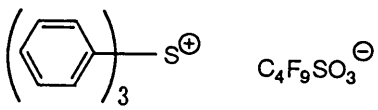

(PAG4-31)


(PAG4-32)


(PAG4-33)

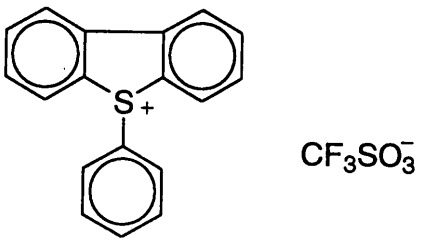

(PAG4-34)


(PAG4-35)


(PAG4-36)

【００３８】
【化１６】

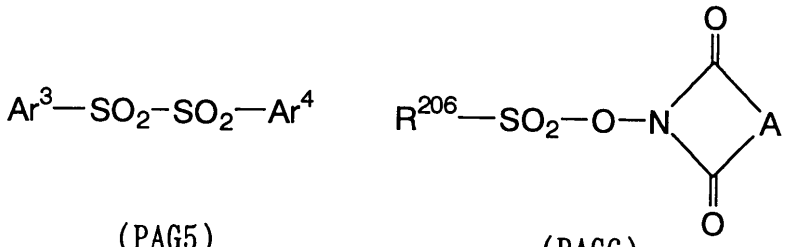
PAG4-37



【００３９】
一般式（ＰＡＧ３）、（ＰＡＧ４）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばＪ．Ｗ．Ｋｎａｐｃｚｙｋ ｅｔａｌ，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，９１，１４５（１９６９）、Ａ．Ｌ．Ｍａｙｃｏｋ ｅｔａｌ，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，３５，２５３２，（１９７０）、Ｅ．Ｇｏｅｔｈａｓ ｅｔａｌ，Ｂｕｌｌ．Ｓｏｃ．Ｃｈｅｍ．Ｂｅｌｇ．，７３，５４６，（１９６４）、Ｈ．Ｍ．Ｌｅｉｃｅｓｔｅｒ、Ｊ．Ａｍｅ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，５１，３５８７（１９２９）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，１８，２６７７（１９８０）、米国特許第２，８０７，６４８ 号および同４，２４７，４７３号、特開昭５３－１０１，３３１号等に記載の方法により合成することができる。

【００４０】
（３）下記一般式（ＰＡＧ５）で表されるジスルホン誘導体または一般式（ＰＡＧ６）で表されるイミノスルホネート誘導体。

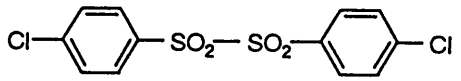
【００４１】
【化１７】



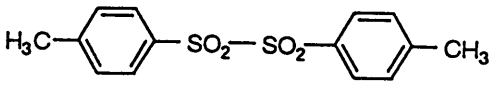
(PAG5)　　(PAG6)

【００４２】
式中、Ａｒ^{3}、Ａｒ^{4}は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。Ｒ^{206}は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Ａは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

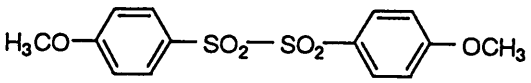
【００４３】
【化１８】



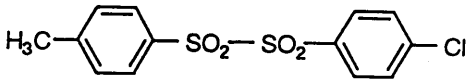
(PAG5-1)



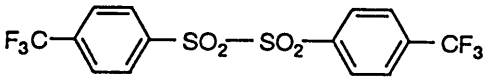
(PAG5-2)



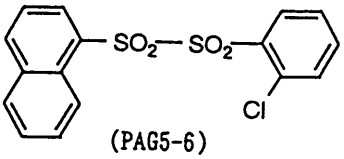
(PAG5-3)



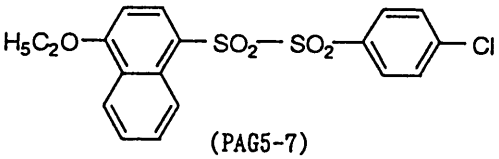
(PAG5-4)



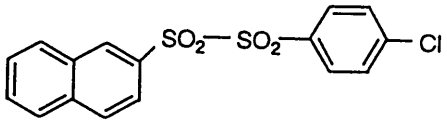
(PAG5-5)



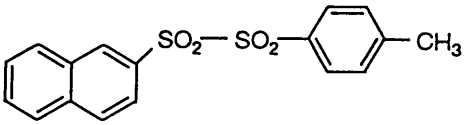
(PAG5-6)



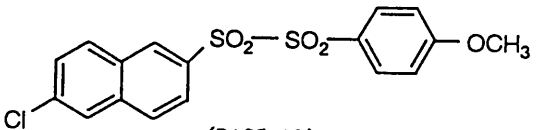
(PAG5-7)



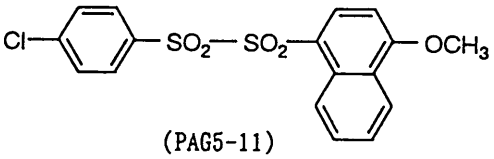
(PAG5-8)



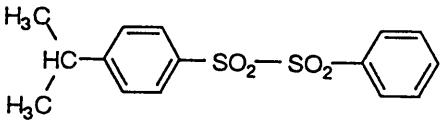
(PAG5-9)



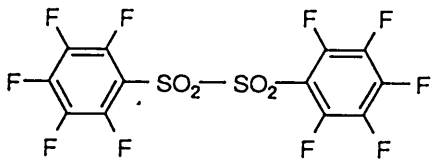
(PAG5-10)



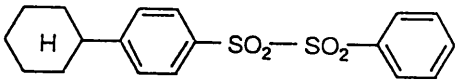
(PAG5-11)



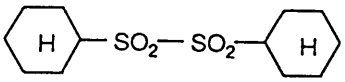
(PAG5-12)



(PAG5-13)



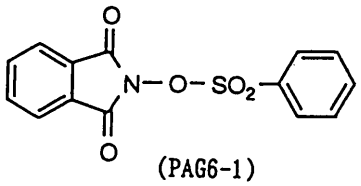
(PAG5-14)



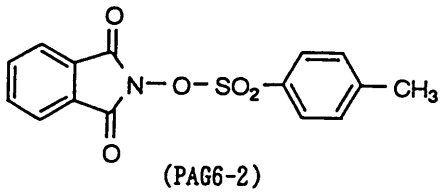
(PAG5-15)

【００４４】

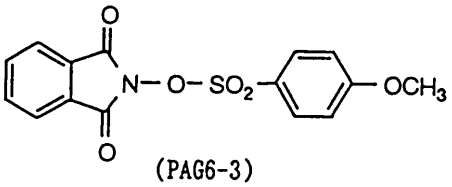
【化１９】



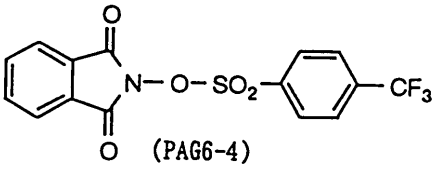
(PAG6-1)



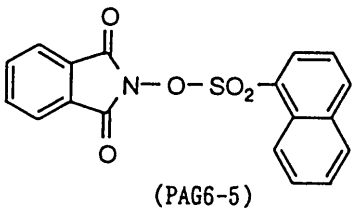
(PAG6-2)



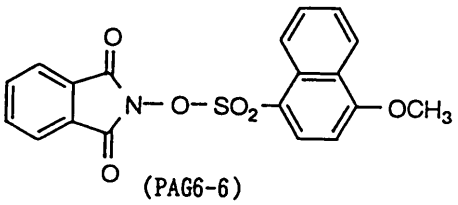
(PAG6-3)



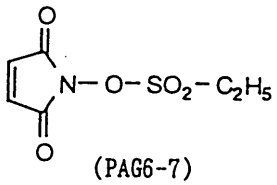
(PAG6-4)



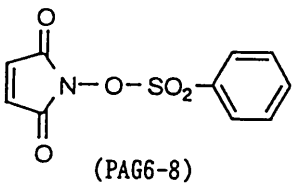
(PAG6-5)



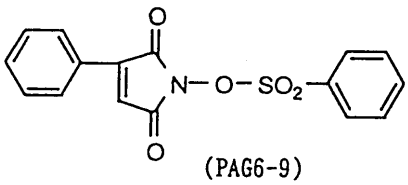
(PAG6-6)



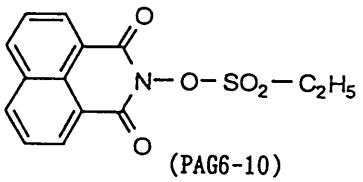
(PAG6-7)



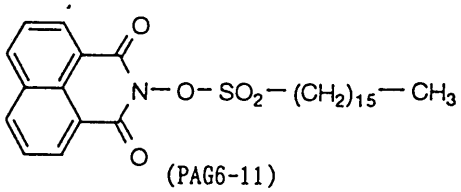
(PAG6-8)



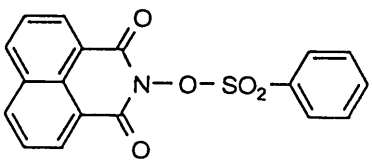
(PAG6-9)



(PAG6-10)



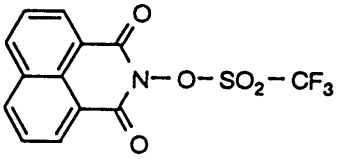
(PAG6-11)



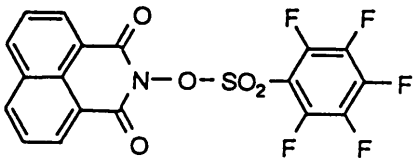
(PAG6-12)

【００４５】

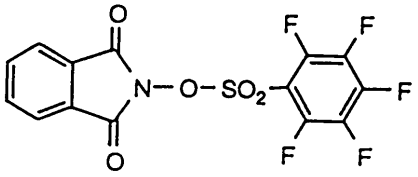
【化２０】



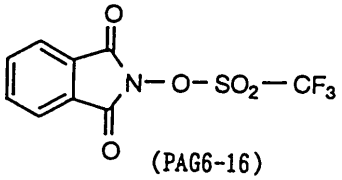
(PAG6-13)



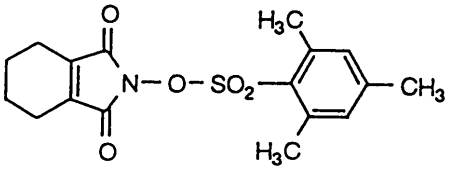
(PAG6-14)



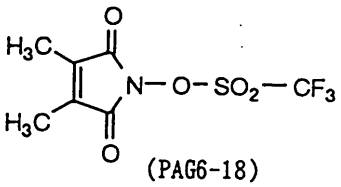
(PAG6-15)



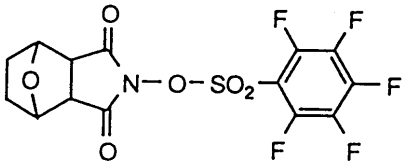
(PAG6-16)



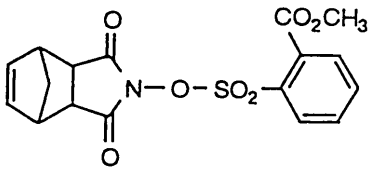
(PAG6-17)



(PAG6-18)

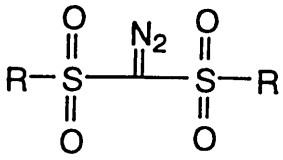


(PAG6-19)



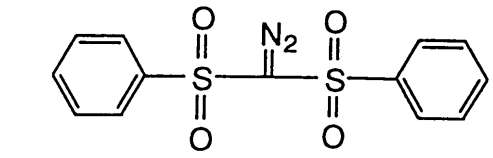
(PAG6-20)

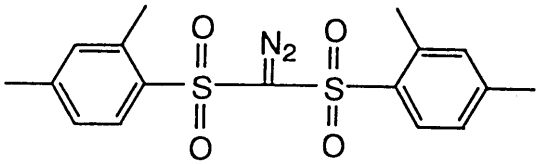
【００４６】
（４）下記一般式（ＰＡＧ７）で表されるジアゾジスルホン誘導体。
【００４７】
【化２１】

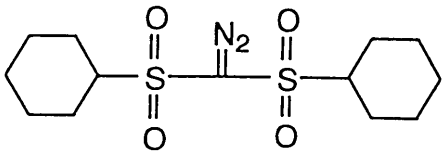


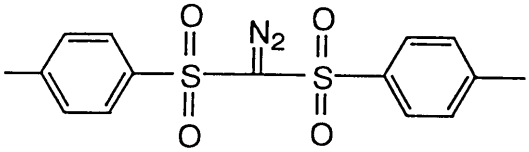
(PAG7)

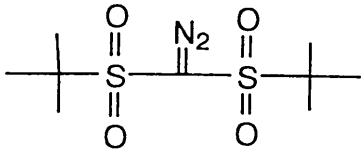
【００４８】
ここでＲは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
【００４９】
【化２２】


(PAG7-1)


(PAG7-2)


(PAG7-3)


(PAG7-4)


(PAG7-5)

【００５０】
これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常０．００１～４０重量％の範囲で用いられ、好ましくは０．０１～２０重量％、更に好ましくは０．１～５重量％の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、０．００１重量％より少ないと感度が低くなり、また添加量が４０重量％より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【００５１】
＜（ロ）酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂＞
本発明の組成物に用いられる上記（ロ）酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂（以下、単に「（ロ）アルカリ可溶性樹脂」ともいう）は、上記一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも１つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位及び上記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を含む。

【００５２】
一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）において、R_{12}～R_{25}におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、１～４個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そ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、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。
また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数１～４個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

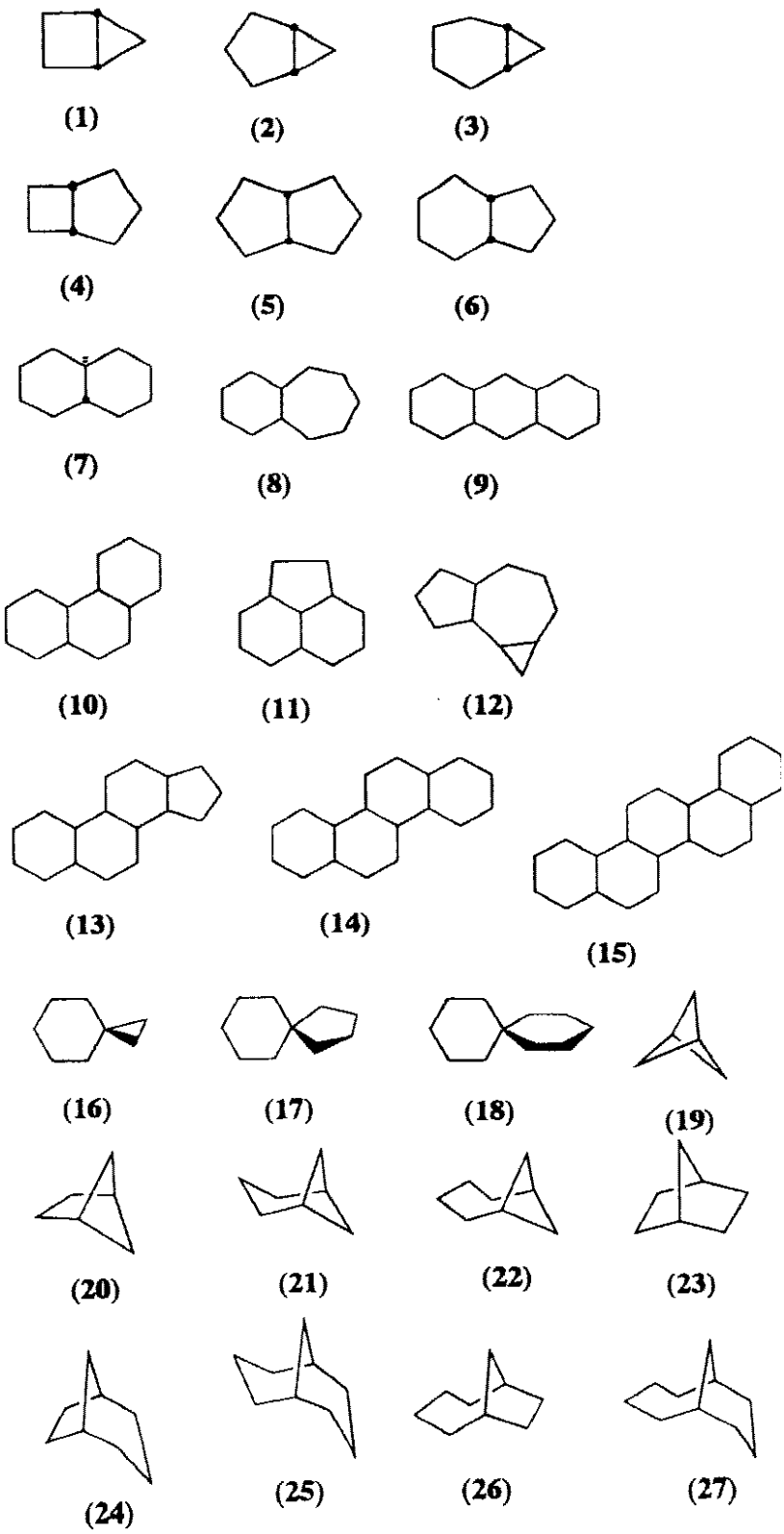
【００５３】
R_{11}～R_{25}における脂環式炭化水素基あるいはＺと炭素原子が形成する脂環式炭化水

素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数５以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は６～３０個が好ましく、特に炭素数７～２５個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

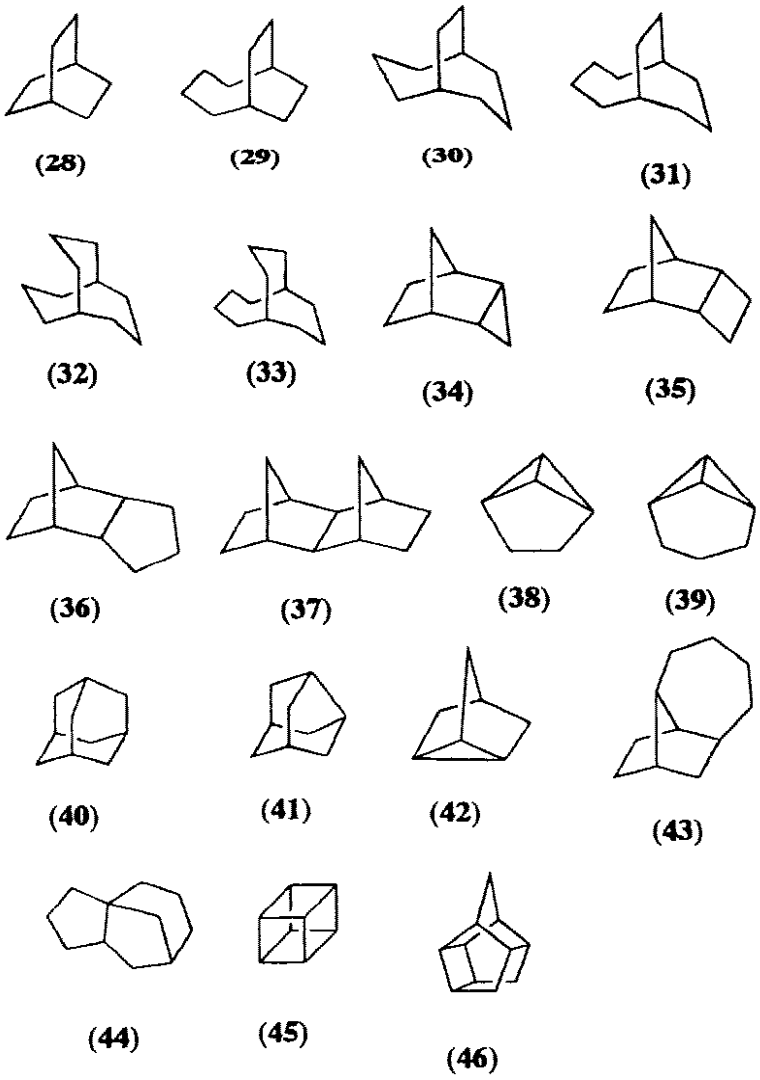
以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【００５４】

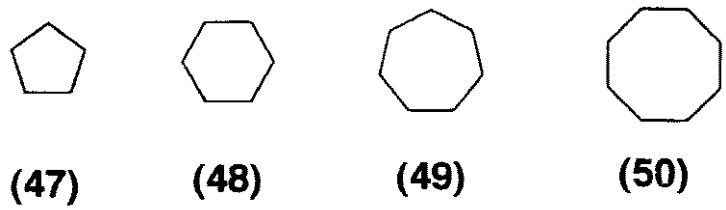
【化２３】



【００５５】
【化２４】

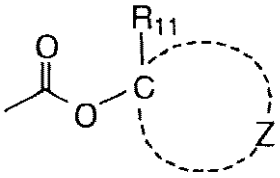


【００５６】
【化２５】

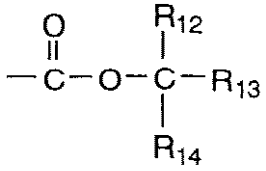


【００５７】
本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。
【００５８】
これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原

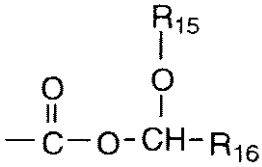
子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。
置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。該アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。
【００５９】
上記（ロ）アルカリ可溶性樹脂における一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。
上記樹脂における一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式（ｐＶＩＩ）～（ｐＸＩ）で表される基が挙げられる。
【００６０】
【化２６】



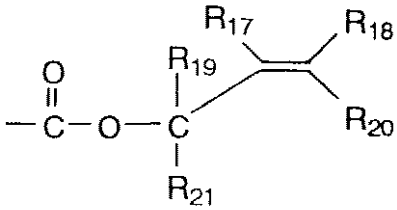
…(pVII)



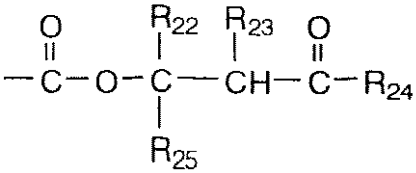
…(pVIII)



…(pIX)



…(pX)



…(pXI)

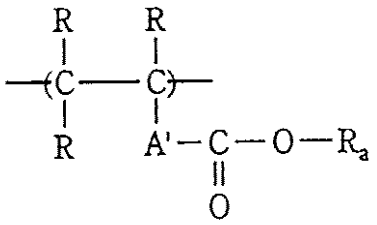
【００６１】

ここで、R_{11}～R_{25}ならびにＺは、それぞれ前記定義に同じである。

上記（ロ）アルカリ可溶性樹脂を構成する、一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ｐＡ）で示される繰り返し単位が好ましい。

【００６２】

【化２７】



(pA)

【００６３】

一般式（ｐＡ）中；

Ｒは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数１～４の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のＲは、各々同じでも異なっていてもよい。

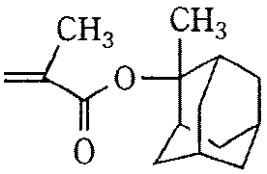
Ａ’は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせを表す。

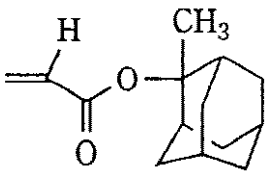
Ｒａは、上記式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）　のいずれかの基を表す。

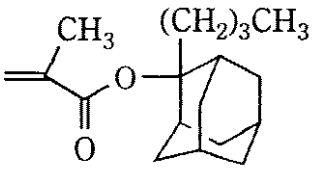
以下、一般式（ｐＡ）で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

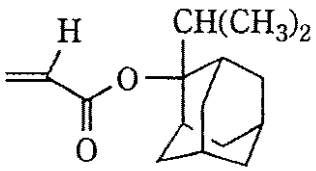
【００６４】

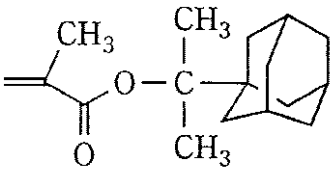
【化２８】

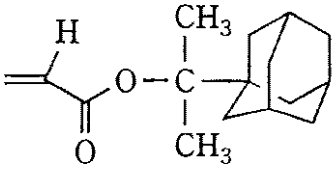
1 

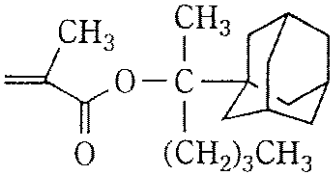
2 

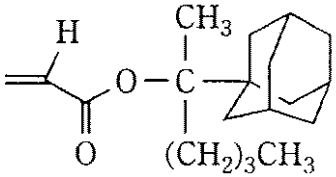
3 

4 

5 

6 

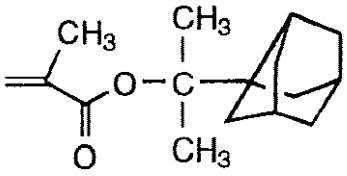
7 

8 

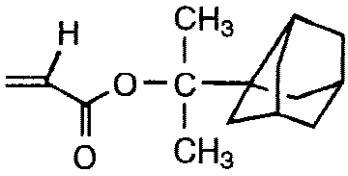
【００６５】

【化２９】

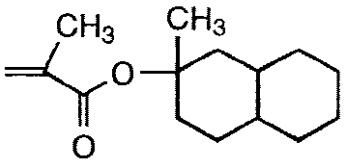
9



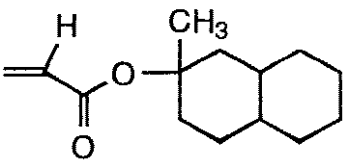
10



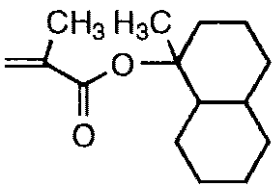
11



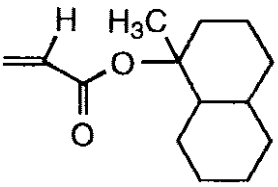
12



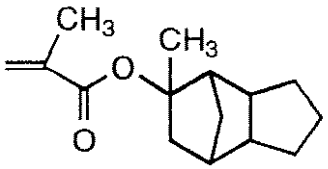
13



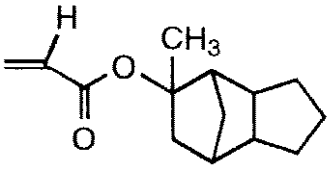
14



15



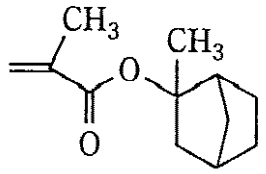
16



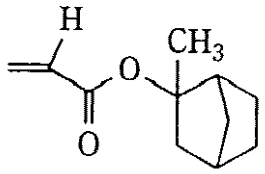
【００６６】

【化３０】

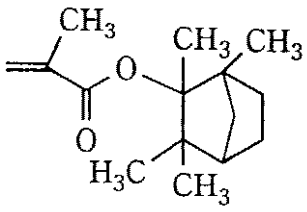
17



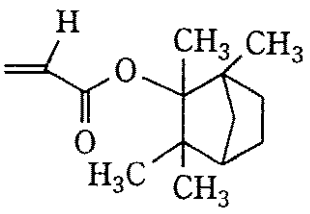
18



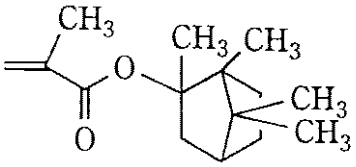
19



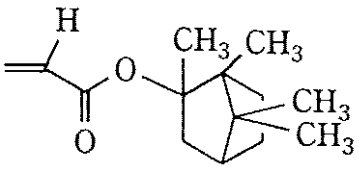
20



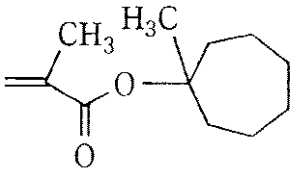
21



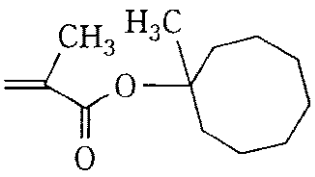
22



23



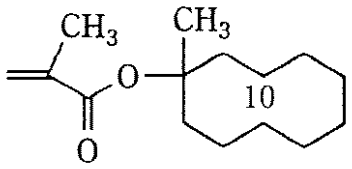
24



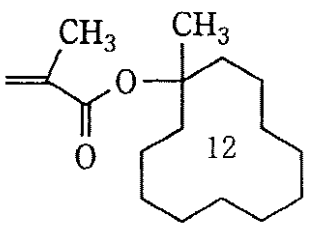
【００６７】

【化３１】

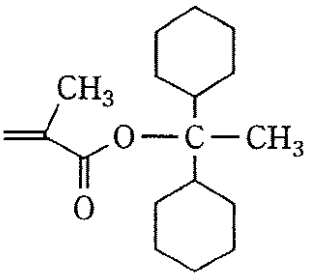
25



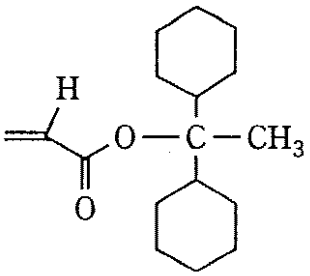
26



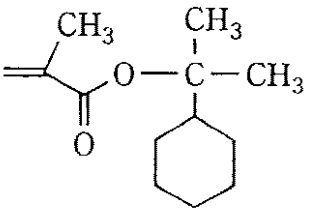
27



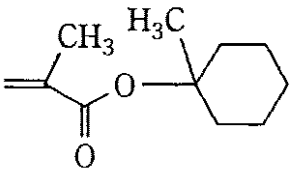
28



29

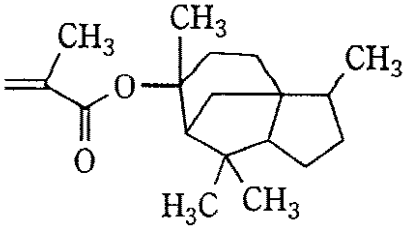


30

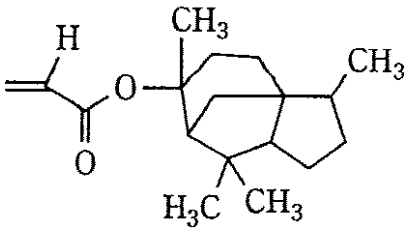


【００６８】
【化３２】

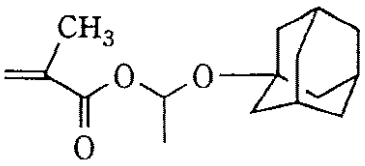
31



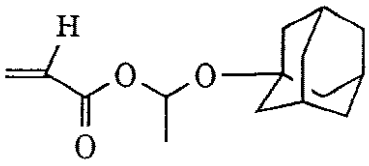
32



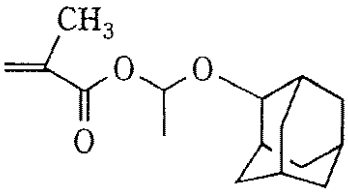
33



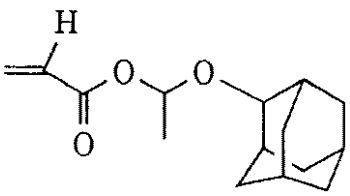
34



35

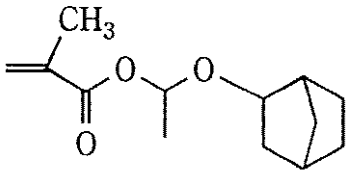


36

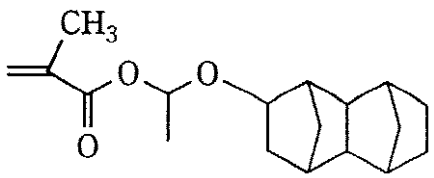


【００６９】
【化３３】

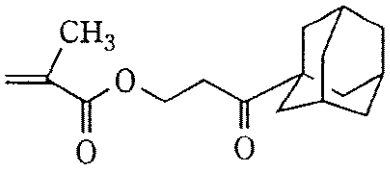
37



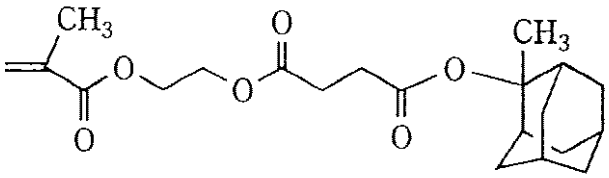
38



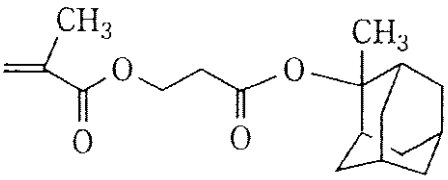
39



40



41



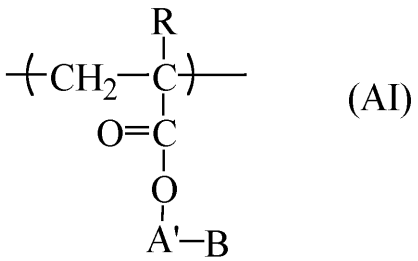
【００７０】
（ロ）アルカリ可溶性樹脂は、前記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を含む。
一般式（ＩＩ）におけるR_1のアルキル基としては、炭素数１～４の直鎖状あるいは分岐状のものである。具体的にはメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル等を挙げることができる。アルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数１～４のアルコキシ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。
上記R_1のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。
【００７１】
一般式（ＩＩ）において、既に述べたように、R_2～R_4の少なくとも一つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはモノヒドロキシ体である。
【００７２】
（ロ）アルカリ可溶性樹脂は、上記一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で示される脂環式炭化水素構造を含む基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位及び一般式（ＩＩ）

で表される繰り返し単位以外に、前記一般式（ＩＩＩ）で示される基を有する繰り返し単位を含有する。

前記一般式（ＩＩＩ）で示される基を有する繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位である。これを含むことにより、本発明の効果がより顕著になるばかりでなく、感度が著しく向上する。一般式（ＩＩＩ）において、Ｒａ～Ｒｅの好ましいものは、水素原子、メチル基であり、ｍの好ましい値は０又は１であり、ｎの好ましい値は、１、２、３である。

【００７３】

【化３４】



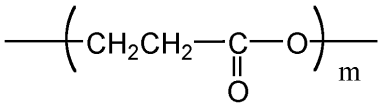
(AI)

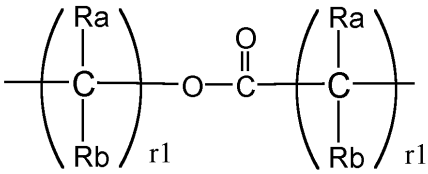
【００７４】

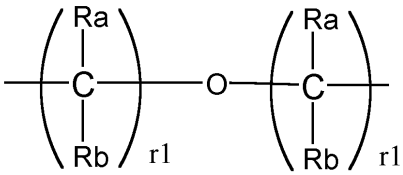
一般式（ＡＩ）中、Ｒ、Ａ’は上記一般式（ｐＡ）の場合と同義である。Ｂは、一般式（ＩＩＩ）で示される基を表す。Ａ’の好ましいものは、単結合、炭素数１～１０のアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基の単独、あるいはこれらの基を２つ以上組み合わせた２価の基が挙げられる。該２つ以上組み合わせた２価の基として好ましい構造は、下記構造のものが挙げられる。

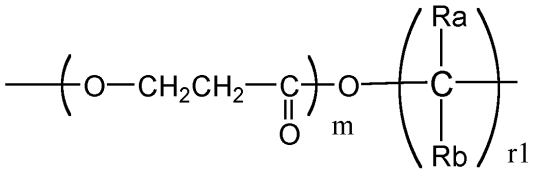
【００７５】

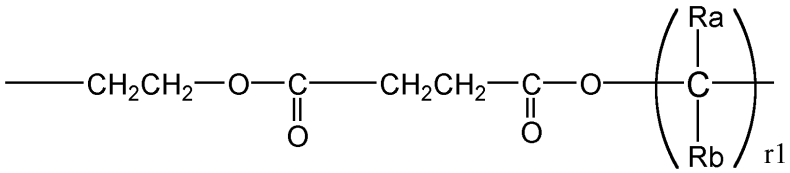
【化３５】











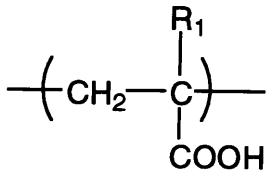
【００７６】

上記式中、Ｒａ、Ｒｂ、ｒ１は、後述のものと同義である。ｍは１～３の数である。

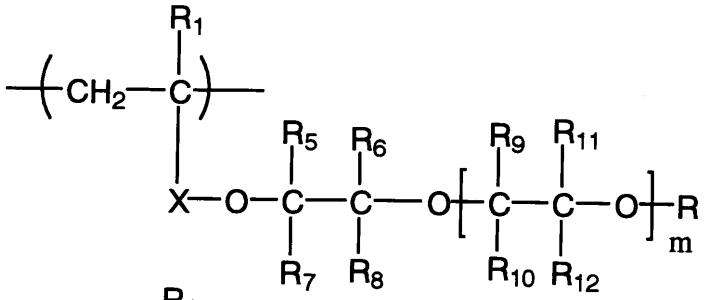
本発明における（ロ）アルカリ可溶性樹脂は、他の共重合成分として一般式（ＩＩＩ）で示される基を有する繰り返し単位以外に、更に他の共重合成分を含んでいてもよい。このような共重合成分として下記一般式（ＩＩＩ－ａ）～（ＩＩＩ－ｄ）で示される繰り返し単位が挙げられる。これにより、レジストの親水性が増し、密着性等が向上する。

【００７７】

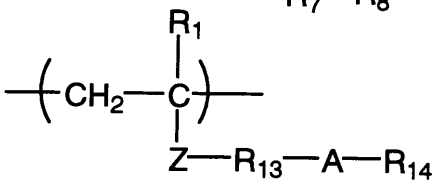
【化３６】



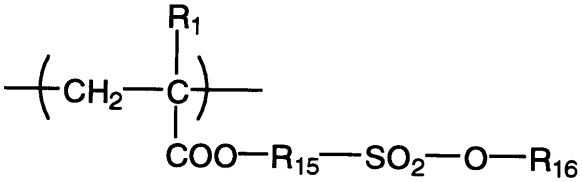
(III-a)



(III-b)



(III-c)



(III-d)

【００７８】

上記式中、R_1は、前記と同義である。R_5～R_{12}は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Rは、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、１～１０の整数を表す。

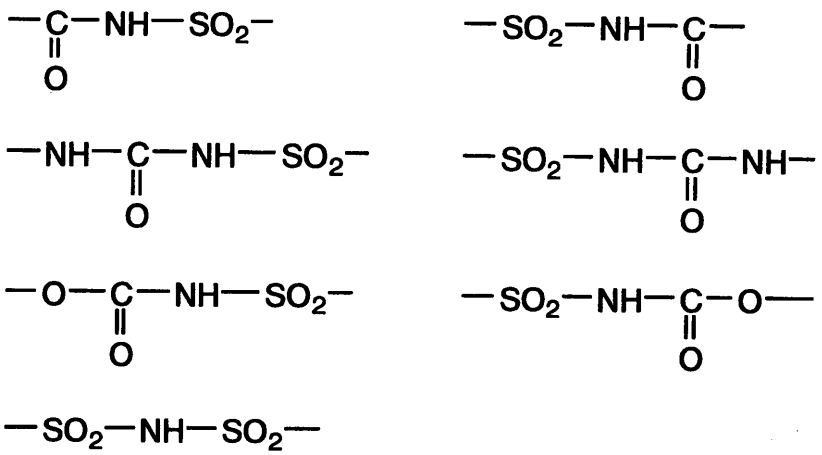
Xは、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも２つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない２価の基を表す。

Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。R_{13}は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。R_{15}は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。R_{14}は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。R_{16}は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Aは、下記に示す官能基のいずれかを表す。

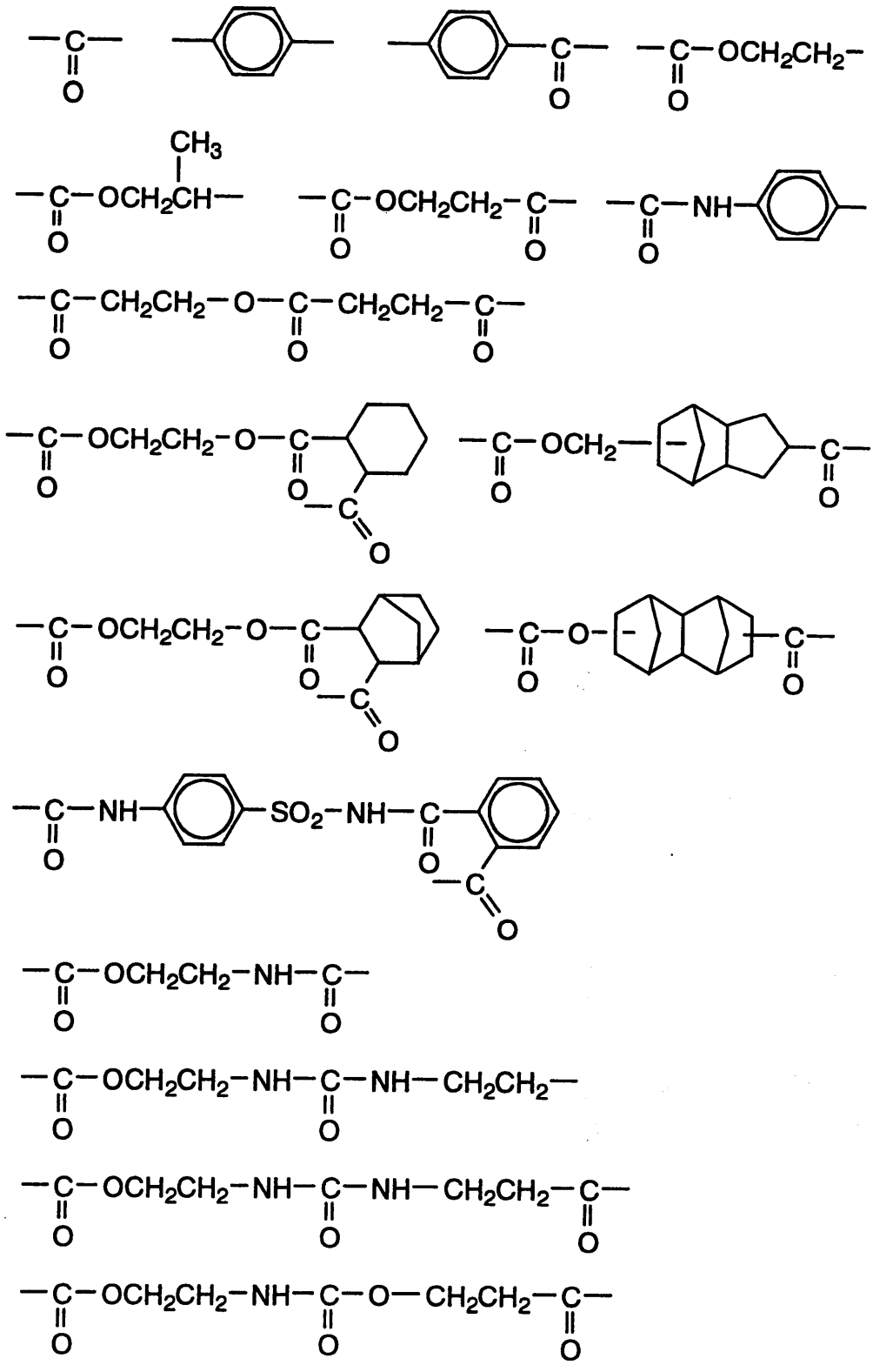
【００７９】

【化３７】



【００８０】
R_5～R_{12}、R、R_{14}、R_{16}のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数１～１２個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数１～１０個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、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、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－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、デシル基である。
R、R_{14}、R_{16}の環状のアルキル基としては、炭素数３～３０個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。
【００８１】
R、R_{14}、R_{16}のアリール基としては、炭素数６～２０個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。
R、R_{14}、R_{16}のアラルキル基としては、炭素数７～２０個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。
R_{16}のアルケニル基としては、炭素数２～６個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、３－オキソシクロヘキセニル基、３－オキソシクロペンテニル基、３－オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。
【００８２】
連結基Ｘとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも２つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない２価の基が挙げられる。
Ｚは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。R_{13}は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。R_{15}は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。
Ｘ、R_{13}、R_{15}においてアリーレン基としては、炭素数６～１０個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。
Ｘの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が２価になったものが挙げられる

。
Ｘ、Ｚ、Ｒ$_{13}$、Ｒ$_{15}$におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。
－〔Ｃ（Ｒａ　）（Ｒｂ）〕ｒ１－
式中、Ｒａ、Ｒｂは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。ｒ１は１～１０の整数を表す。
連結基Ｘの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。
【００８３】
【化３８】



【００８４】
上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙

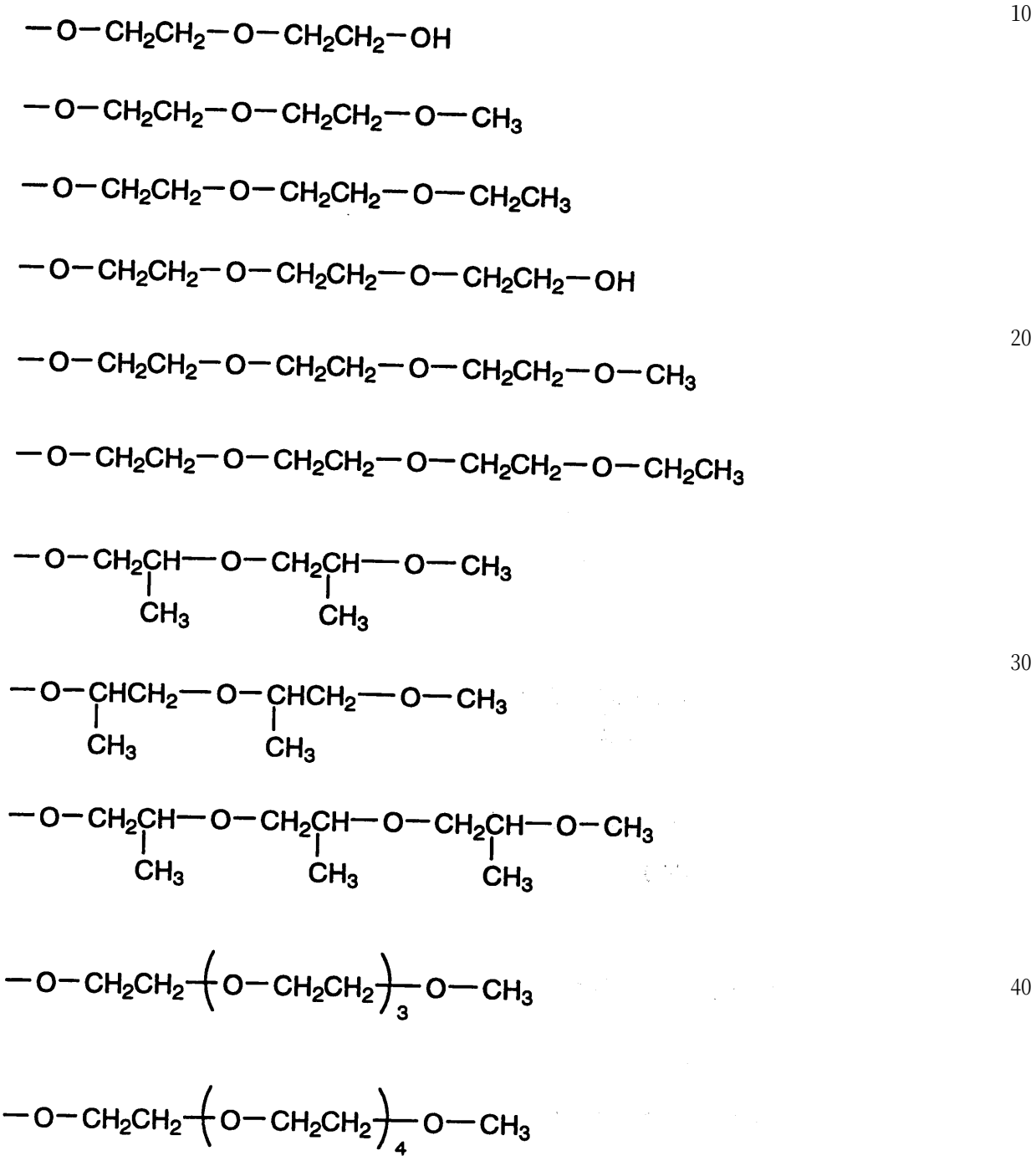
げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【００８５】

以下、一般式（ＩＩＩ－ｂ）における側鎖の構造の具体例として、Ｘを除く末端の構造の具体例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【００８６】

【化３９】

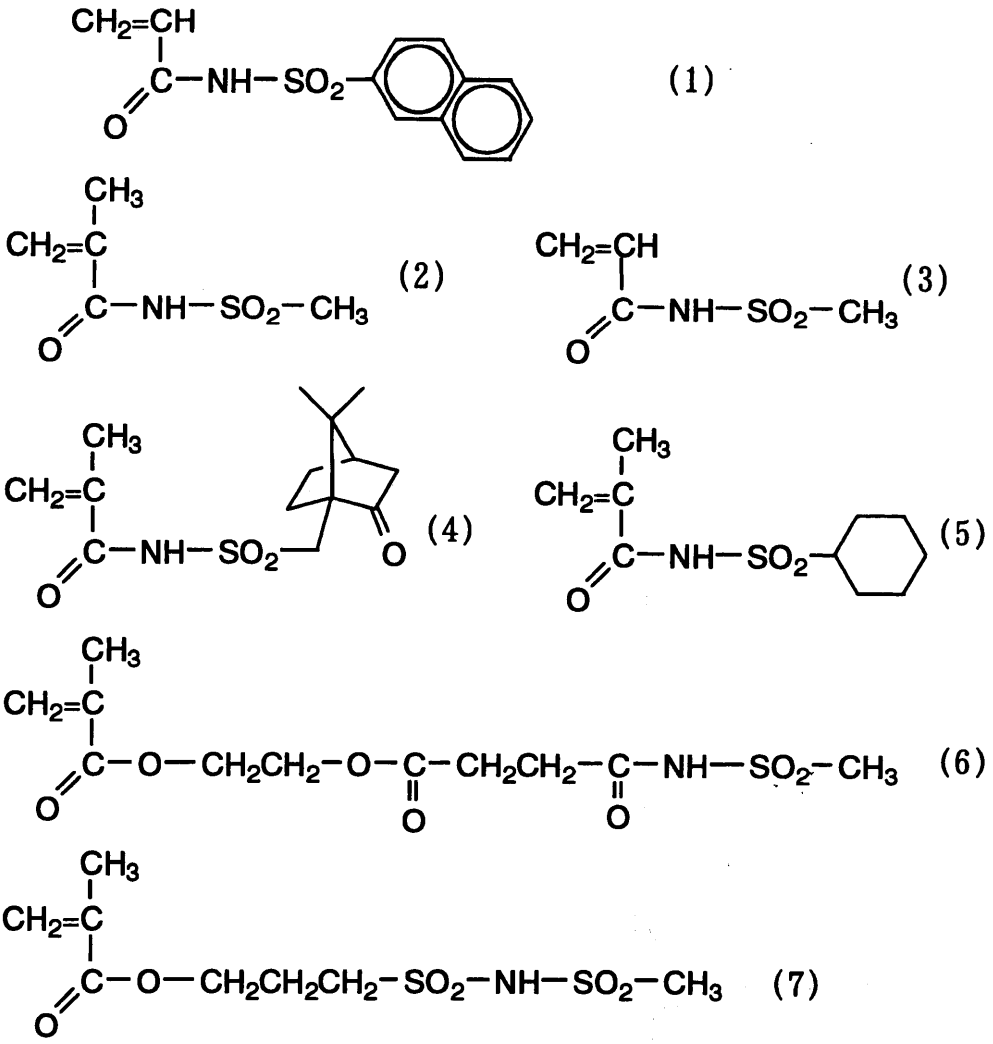


【００８７】

以下、一般式（ＩＩＩ－ｃ）で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【００８８】

【化４０】



(1)

(2)

(3)

(4)

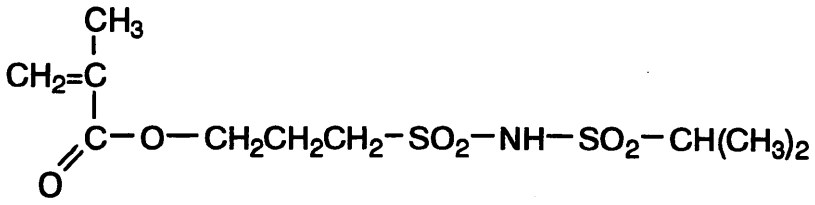
(5)

(6)

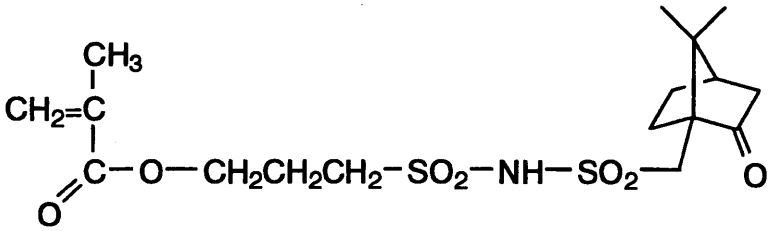
(7)

【００８９】

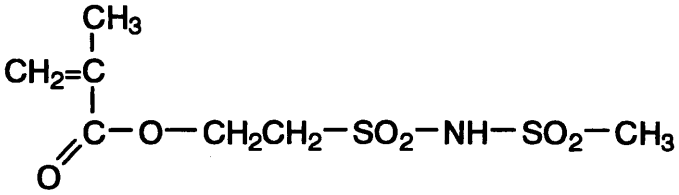
【化４１】



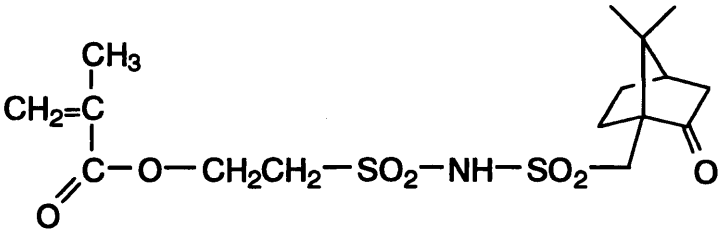
(8)



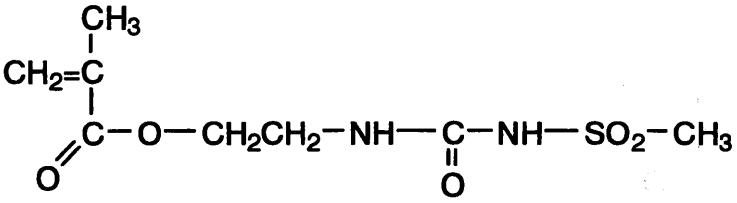
(9)



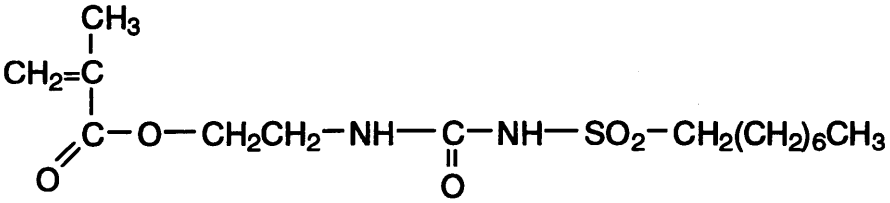
(10)



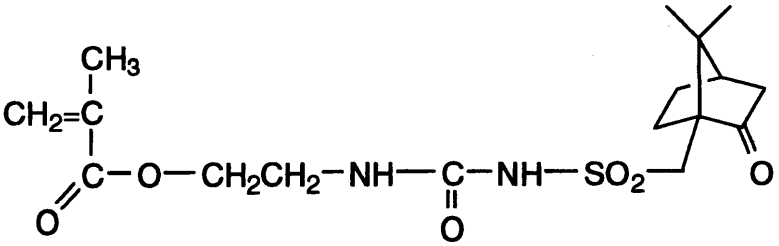
(11)



(12)

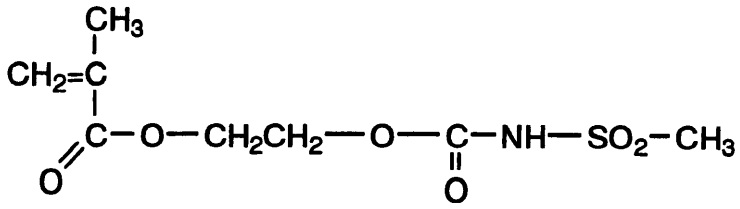


(13)

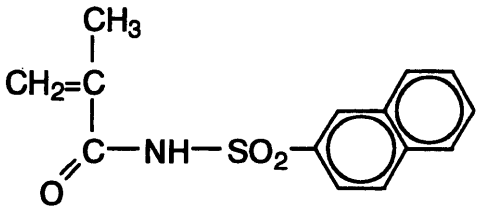


(14)

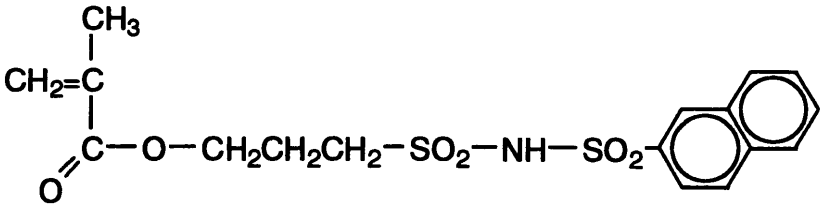
【００９０】
【化４２】



(15)

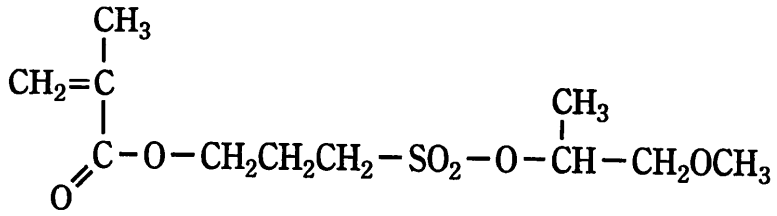


(16)

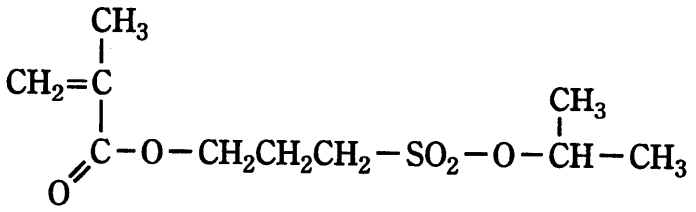


(17)

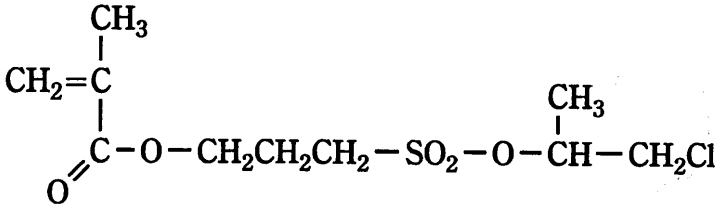
【００９１】
以下、一般式（ＩＩＩ－ｄ）で示される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。
【００９２】
【化４３】



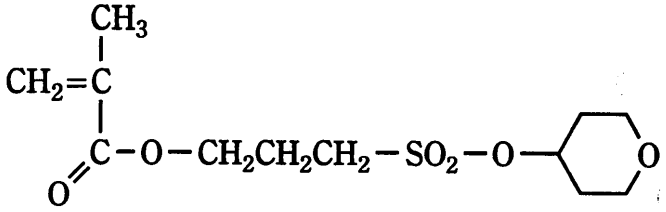
(1)



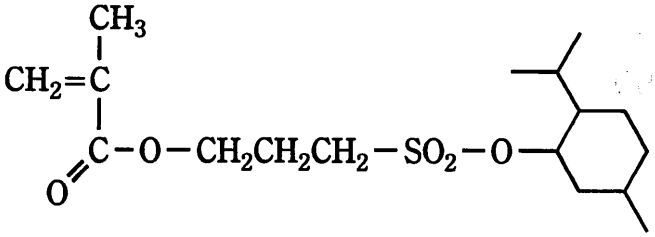
(2)



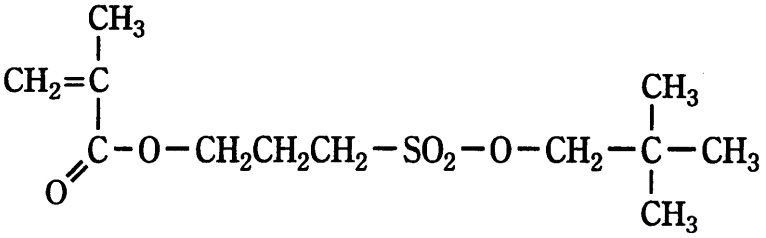
(3)



(4)



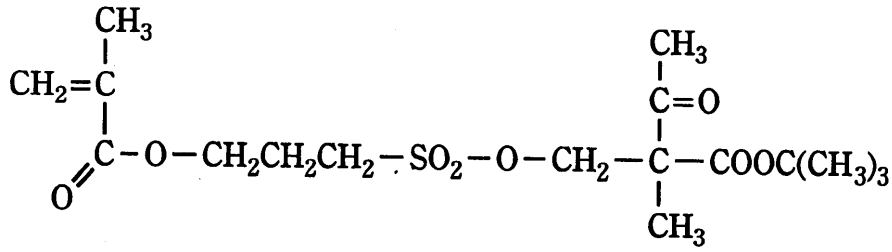
(5)



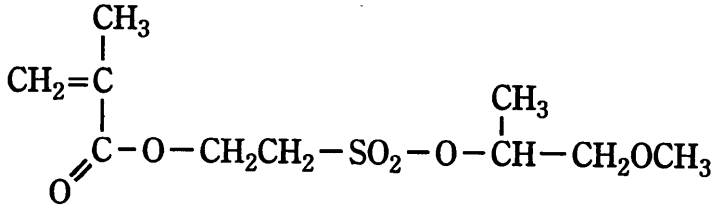
(6)

【００９３】

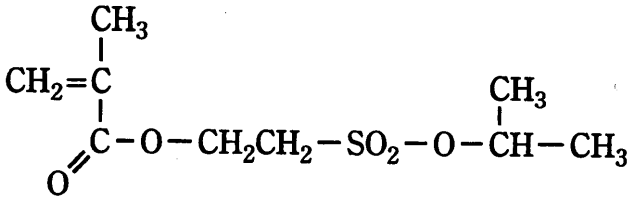
【化４４】



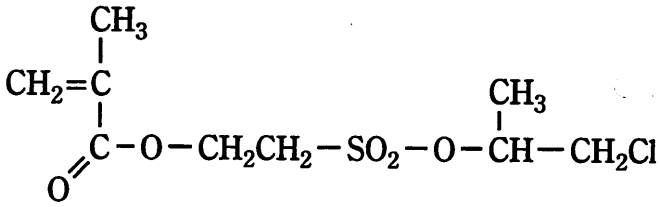
(7)



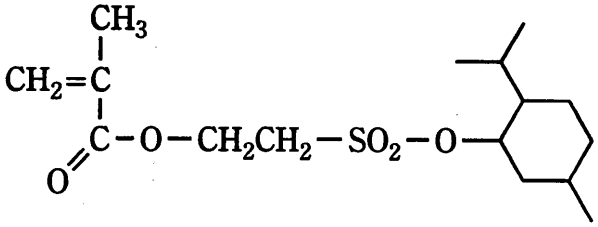
(8)



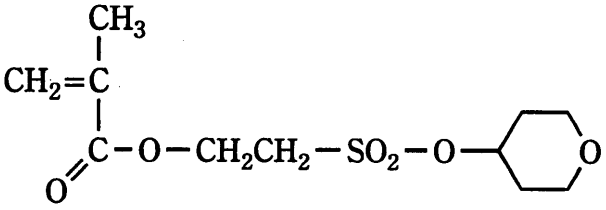
(9)



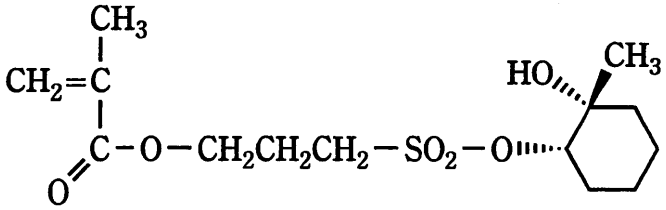
(10)



(11)

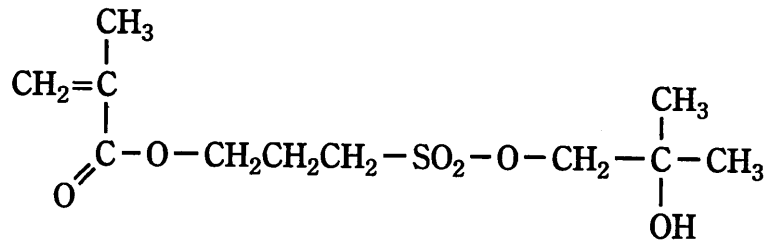


(12)

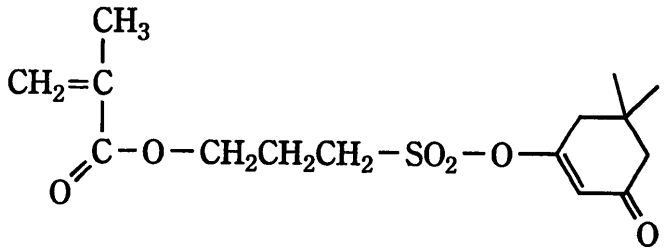


(13)

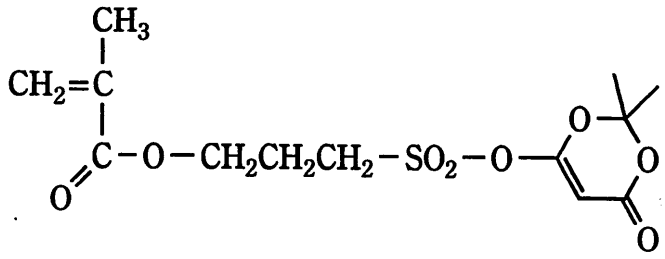
【００９４】
【化４５】



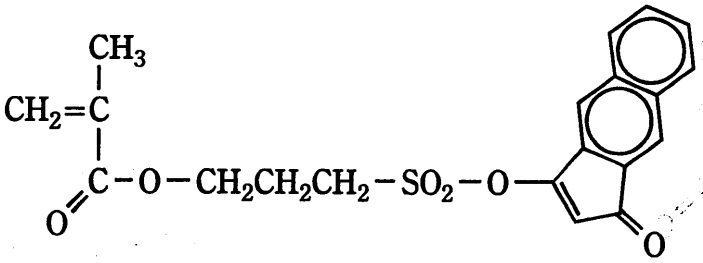
(14)



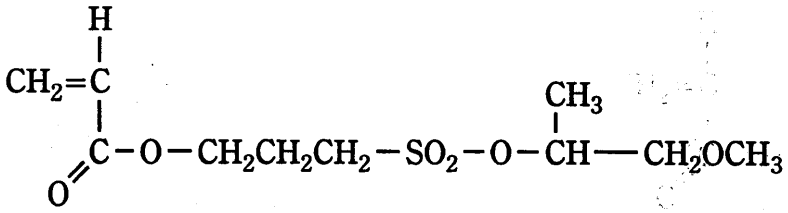
(15)



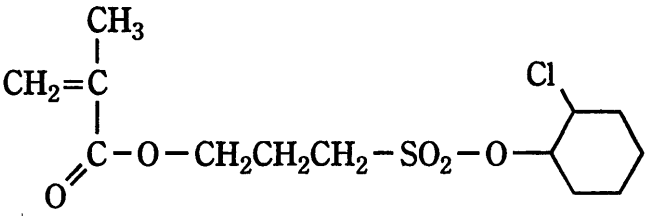
(16)



(17)



(18)



(19)

【００９５】
一般式（ＩＩＩ－ｂ）において、R_5～R_{12}としては、水素原子、メチル基が好ましい。Ｒとしては、水素原子、炭素数１～４個のアルキル基が好ましい。ｍは、１～６が好ましい。
一般式（ＩＩＩ－ｃ）において、R_{13}としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、R_{14}としては、メチル基、エチル基等の炭素数１～１０個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟脳残

基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。Ｚは、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数１～６個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。
一般式（ＩＩＩ－ｄ）において、R_{15}としては、炭素数１～４個のアルキレン基が好ましい。R_{16}としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数１～８個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、４－オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トルイル基、メシチル基、ナフチル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数１～４個のアルコキシ基等が好ましい。

【００９６】
本発明においては一般式（ＩＩＩ－ａ）～一般式（ＩＩＩ－ｄ）の中でも、一般式（ＩＩＩ－ｂ）、一般式（ＩＩＩ－ｄ）で示される繰り返し単位が好ましい。

【００９７】
（ロ）アルカリ可溶性樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単量体繰り返し単位との共重合体として使用することができる。

【００９８】
このような繰り返し単位としては、以下のような単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。
これにより、前記樹脂に要求される性能、特に（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。
このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

【００９９】
具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は１～１０のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－ｔ－オクチル、クロルエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート２，２－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、５－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等）；

【０１００】
メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は１～１０のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、５－ヒドロキシペンチルメタクリレート、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等）；

【０１０１】

アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、Ｎ－アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては炭素原子数１～１０のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数１～１０のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。）、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－２－アセトアミドエチル－Ｎ－アセチルアクリルアミド等；

【０１０２】

メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、Ｎ－アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数１～１０のもの、例えばメチル基、エチル基、ｔ－ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。）、Ｎ，Ｎ－ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等）、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルメタクリルアミド等；

【０１０３】

アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等；

【０１０４】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、１－メチル－２，２－ジメチルプロピルビニルエーテル、２－エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等）；

【０１０５】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル－β－フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；

【０１０６】

イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；フマール酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレート等）又はモノアルキルエステル類；

その他アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

【０１０７】

（ロ）アルカリ可溶性樹脂において、各繰り返し単位構造の含有モル比は、酸価、レジストのドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイルの粗密依存性、さらにはレジストに一般的に要請される解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【０１０８】

（ロ）アルカリ可溶性樹脂中、一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中１０～７０モル％であり、好ましくは１５～６５モル％、更に好ましくは２０～６０モル％である。

また、一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、０．１～

２５モル％であり、好ましくは０．５～２２モル％、更に好ましくは１～２０モル％である。
また、（ロ）アルカリ可溶性性樹脂中、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中２０～７０モル％であり、好ましくは２５～６５モル％、更に好ましくは３０～６０モル％である。
また、（ロ）アルカリ可溶性性樹脂中、一般式（ＩＩＩ－ａ）～一般式（ＩＩＩ－ｄ）で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中０．１モル％～３０モル％であり、好ましくは０．５～２５モル％、更に好ましくは１～２０モル％である。
【０１０９】
また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的には、一般式（ｐＩ）～（ｐＶＩ）で表される脂環式炭化水素構造を含む基で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰り返し単位及び一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を合計した総モル数に対して９９モル％以下が好ましく、より好ましくは９０モル％以下、さらに好ましくは８０モル％以下である。
【０１１０】
（ロ）アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量Ｍｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン標準で、好ましくは１，０００～１，０００，０００、より好ましくは１，５００～５００，０００、更に好ましくは２，０００～２００，０００、特に好ましくは２，５００～１００，０００の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。
【０１１１】
本発明に用いられる（ロ）アルカリ可溶性樹脂は、常法に従って、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。
【０１１２】
本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、（ロ）アルカリ可溶性樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中４０～９９．９９重量％が好ましく、より好ましくは５０～９９．９７重量％である。
【０１１３】
本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。
【０１１４】
本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。
本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは２種以上を含有することができる。
これらの界面活性剤として、例えば特開昭６２－３６６６３号、特開昭６１－２２６７４６号、特開昭６１－２２６７４５号、特開昭６２－１７０９５０号、特開昭６３－３４５４０号、特開平７－２３０１６５号、特開平８－６２８３４号、特開平９－５４４３２号、特開平９－５９８８号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。
使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、（新秋田化成（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１（住友スリーエム（株）製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｒ０８（大日本インキ（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤

として用いることができる。

【０１１５】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常０．００１重量％～２重量％、好ましくは０．０１重量％～１重量％である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

上記他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、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セチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

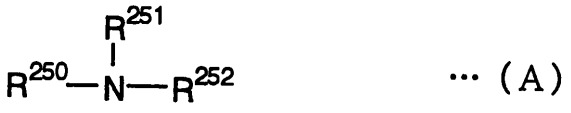
これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分１００重量部当たり、通常、２重量部以下、好ましくは１重量部以下である。

【０１１６】

本発明で用いることのできる有機塩基性化合物は、下記構造を有する含窒素塩基性化合物が挙げられる。

【０１１７】

【化４６】



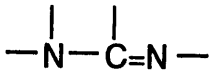
…（Ａ）

【０１１８】

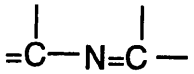
ここで、R^{250}、R^{251}およびR^{252}は、同一または異なり、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアミノアルキル基、炭素数１～６のヒドロキシアルキル基または炭素数６～２０の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR^{251}とR^{252}は互いに結合して環を形成してもよい。

【０１１９】

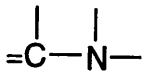
【化４７】



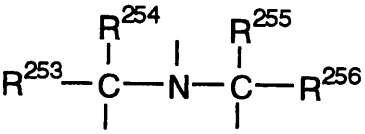
…（Ｂ）



…（Ｃ）



…（Ｄ）



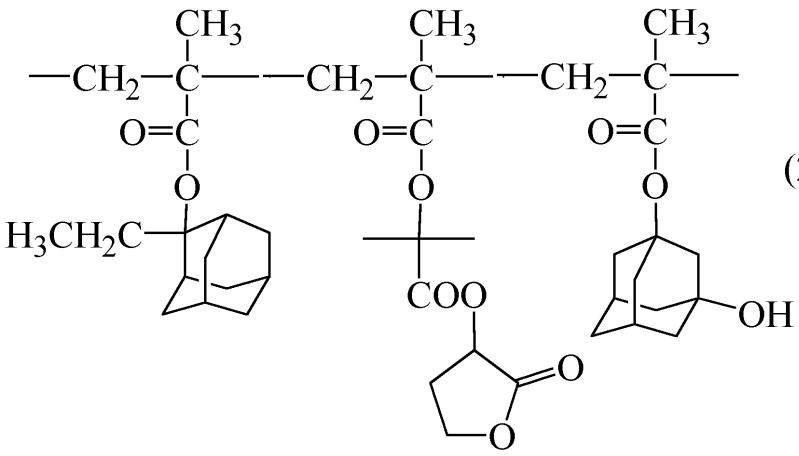
…（Ｅ）

【０１２０】
（式中、R^{253}、R^{254}、R^{255}およびR^{256}は、同一または異なり、炭素数１～６のアルキル基を示す）
更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を２個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

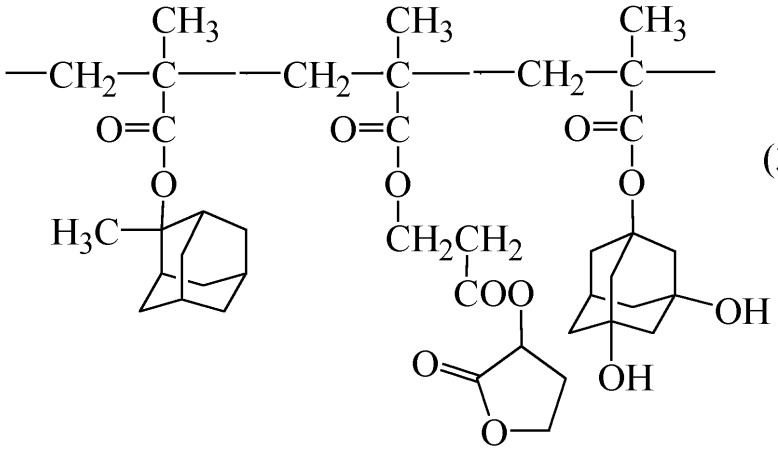
【０１２１】
好ましい具体的化合物として、グアニジン、１，１－ジメチルグアニジン、１，１，３，３，－テトラメチルグアニジン、２－アミノピリジン、３－アミノピリジン、４－アミノピリジン、２－ジメチルアミノピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、２－ジエチルアミノピリジン、２－（アミノメチル）ピリジン、２－アミノ－３－メチルピリジン、２－アミノ－４－メチルピリジン、２－アミノ－５－メチルピリジン、２－アミノ－６－メチルピリジン、３－アミノエチルピリジン、４－アミノエチルピリジン、３－アミノピロリジン、ピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペリジン、４－アミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ピペリジノピペリジン、２－イミノピペリジン、１－（２－アミノエチル）ピロリジン、ピラゾール、３－アミノ－５－メチルピラゾール、５－アミノ－３－メチル－１－ｐ－トリルピラゾール、ピラジン、２－（アミノメチル）－５－メチルピラジン、ピリミジン、２，４－ジアミノピリミジン、４，６－ジヒドロキシピリミジン、２－ピラゾリン、３－ピラゾリン、Ｎ－アミノモルフォリン、Ｎ－（２－アミノエチル）モルフォリン、１，５－ジアザビシクロ〔４，３，０〕ノナ－５－エン、１，８－ジアザビシクロ〔５，４，０〕ウンデカ－７－エン、２，４，５－トリフェニルイミダゾール、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、Ｎ－ヒドロキシエチルモルホリン、Ｎ－ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア（ＣＨＭＥＴＵ）等の３級モルホリン誘導体、特開平１１－５２５７５号公報に記載のヒンダードアミン類（例えば該公報〔０００５〕に記載のもの）等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【０１２２】
特に好ましい具体例は、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、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、４－ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、４，４－ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、ＣＨＭＥＴＵ等の３級モルホリン類、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。
中でも、１，５－ジアザビシクロ〔４，３，０〕ノナ－５－エン、１，８－ジアザビシクロ〔５，４，０〕ウンデカ－７－エン、１，４－ジアザビシクロ〔２，２，２〕オクタン、４－ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、ＣＨＭＥＴＵ、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバゲートが好ましい。
【０１２３】
これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは２種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、０．００１～１０重量％、好ましくは０．０１～５重量％である。０．００１重量％未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、１０重量％を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。
【０１２４】
本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、２－メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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メチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、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、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。
【０１２５】
上記の中でも、好ましい溶剤としては２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチ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、乳酸メチル、乳酸エチル、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、Ｎ－メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。
【０１２６】
本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は０．２～１．２μｍが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。
【０１２７】
反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α－シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、ＣＶＤ装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平７－６９６１１記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許５２９４６８０記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平６－１１８６３１記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平６－１１８６５６記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平８－８７１１５記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平８－１７９５０９記載のポリビニル

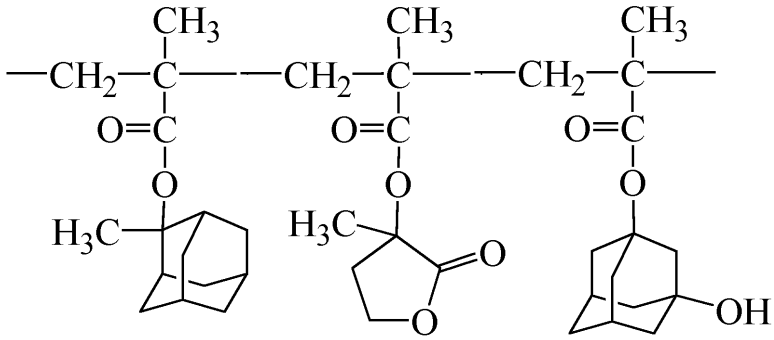
アルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。
また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のＤＵＶ３０シリーズや、ＤＵＶ－４０シリーズ、シプレー社製のＡＣ－２、ＡＣ－３等を使用することもできる。
【０１２８】
上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは１５０ｎｍ～２５０ｎｍの波長の光である。具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、Ｘ線、電子ビーム等が挙げられる。
【０１２９】
現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。
更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。
【０１３０】
【実施例】
以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
〔樹脂の合成〕
合成例（１）樹脂１の合成
２－エチル－２－アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート、３－ヒドロキシアダマンチルメタクリレートを４２／４８／１０の割合で仕込みＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド／テトラヒドロフラン＝５／５に溶解し、固形分濃度２０％の溶液１００ｍＬを調製した。この溶液に和光純薬製Ｖ－６５を２ｍｏｌ％加え、これを窒素雰囲気下、２時間かけて６０℃に加熱したＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１０ｍＬに滴下した。滴下終了後、反応液を３時間加熱、再度Ｖ－６５を１ｍｏｌ％添加し、３時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水３Ｌに晶析、析出した白色粉体を回収した。C^{13} ＮＭＲから求めたポリマー組成比は３６／５４／１０であった。また、ＧＰＣ測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は９６００であった。
上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂２～９を合成した。尚、表中の繰り返し単位１、２、３、４は構造式の左からの順番を表す。
【０１３１】
【化４８】



(2)

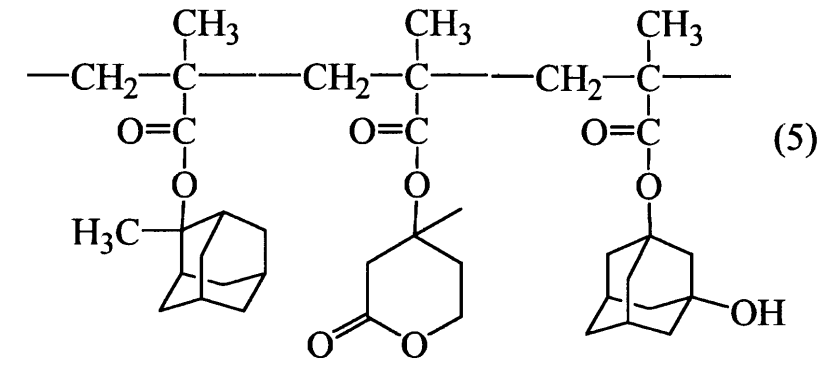


(3)

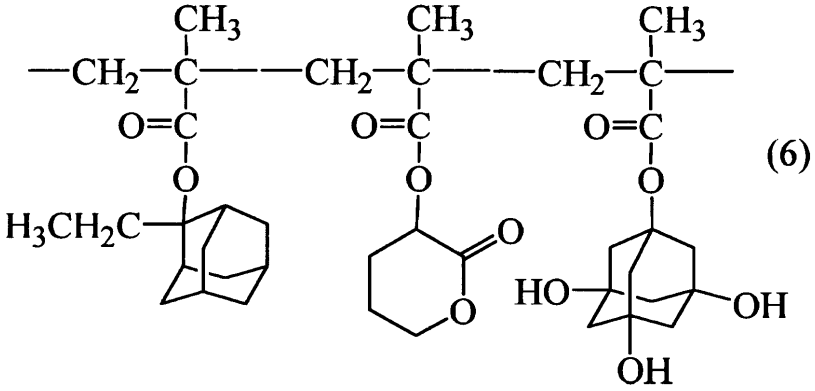


(4)

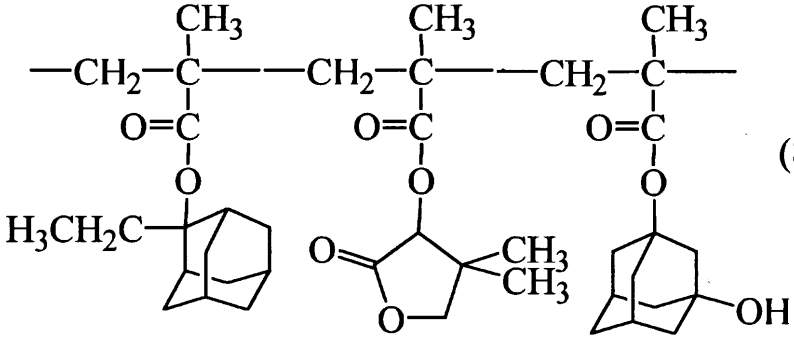
【０１３２】
【化６】



(5)



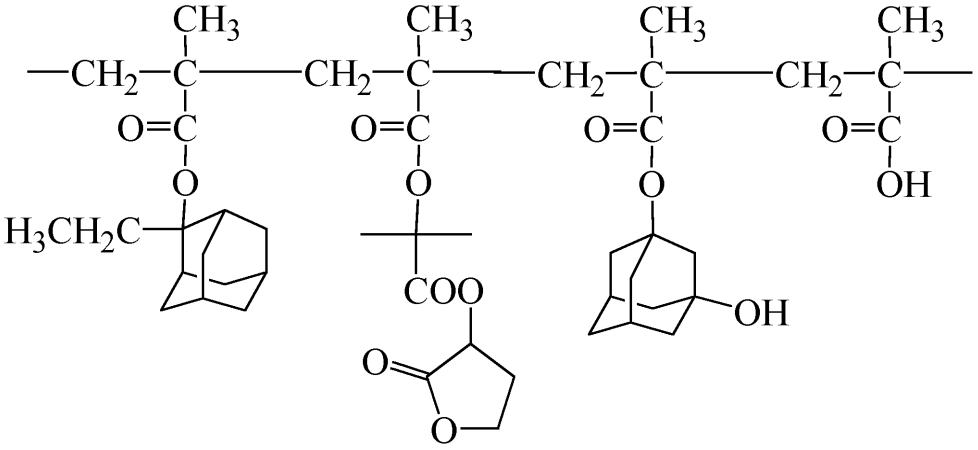
(6)



(8)

【０１３３】

【化５０】



(9)

【０１３４】

【表１】

表１

樹脂	繰り返し単位１（ｍｏｌ％）	繰り返し単位２（ｍｏｌ％）	繰り返し単位３（ｍｏｌ％）	繰り返し単位４（ｍｏｌ％）	分子量
2	３９	５３	８		９９００
3	３６	５３	１１		９１００
4	３５	５７	８		９２００
5	４３	５１	６		８７００
6	４０	５２	８		８４００
8	３６	５９	５		９３００
9	３５	４５	１０	１０	８３００

【０１３５】
実施例１～７及び比較例１
［感光性組成物の調製と評価］
上記合成例で合成した表２に示す樹脂をそれぞれ１．４ｇと、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフレート０．２ｇを配合し、それぞれ固形分１４重量％の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、０．１μｍのミクロフィルターで濾過し、実施例１～７のポジ型レジスト組成物を調製した。
また、比較例１として、特開平11－109632号公報において、実施例１に用いた樹脂を樹脂Ｒ１とし、上記と同様してポジ型レジスト組成物を調製した。
【０１３６】
（評価試験）
得られたポジ型フォトレジスト液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、１３０℃で９０秒間乾燥、約０．４μｍのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ、ＮＡ＝０．６のＩＳＩ社製ＡｒＦステッパーで露光した）で露光した。露光後の加熱処理を１２０℃で９０秒間行い、２．３８％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。
これらについて、以下のように孤立パターンのデフォーカスラチチュードと感度を評価した。これらの評価結果を表２に示す。
〔感度〕０．１５μｍのパターンを解像できる最小露光量を感度とし、実施例５のその感度を１として相対露光量を感度として示した。
〔孤立ラインのデフォーカスラチチュード〕
上記のようにして、０．１５μｍの孤立ラインを形成し、得られた孤立ラインをＳＥＭで観察し、露光の際のフォーカスを－１．０～＋１．０まで変化させた際に膜べりせずに残っている範囲を調べた。
【０１３７】
【表２】

表２

No.	樹 脂	孤立ﾗｲﾝのＤＯＦ＊	感度
実施例１	２	０．８	０．９
実施例２	３	０．８	１．１
実施例３	４	０．７	１．１
実施例４	５	０．８	０．９
実施例５	６	０．８	１．０
実施例６	８	０．８	１．１
実施例７	９	０．８	０．８
比較例１	Ｒ１	０．１	２．０

＊孤立ﾗｲﾝのＤＯＦ；孤立ﾗｲﾝのﾃﾞﾌｫｰｶｽﾗﾁﾁｭｰﾄﾞを表す。

【０１３８】
表２の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足がいくレベルにある。すなわち、ＡｒＦエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

【０１３９】
【発明の効果】
本発明は、遠紫外光、特にＡｒＦエキシマレーザー光に好適で、孤立ラインのデフォーカスラチチュードが優れ、得られるレジストパターンプロファイルが優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(74)代理人　100105474
弁理士　本多　弘徳
(74)代理人　100090343
弁理士　濱田　百合子
(72)発明者　佐藤　健一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　児玉　邦彦
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　青合　利明
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士写真フイルム株式会社内

審査官　星野　浩一

(56)参考文献　特開平０２－１４１６３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０７３１７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０９０６３７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１６１３１３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１０９６３２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０９８６１２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１２２２９５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１３６１６５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１３７３２７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２７５８４５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３３０２８７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３３８６７３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１９２５６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03F　7/039　601
C08F　8/12
C08L 33/06