



(52) CPC특허분류

*C07C 309/24* (2013.01)

*C07C 381/12* (2013.01)

*C07C 43/225* (2013.01)

*C07D 327/08* (2013.01)

*G03F 7/0045* (2013.01)

*G03F 7/0046* (2013.01)

*G03F 7/039* (2013.01)

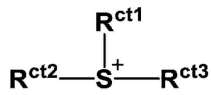
*G03F 7/0397* (2019.05)

*G03F 7/2004* (2013.01)

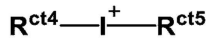
---



제1항에 있어서, Z<sup>+</sup>가, 하기 식 (양이온-1) 또는 (양이온-2)로 표시되는 오늄 양이온인, 오늄염.



(양이온-1)



(양이온-2)

(식 중, R<sup>ct1</sup> 내지 R<sup>ct5</sup>는, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 30의 히드록카르빌기이다. 또한, R<sup>ct1</sup> 및 R<sup>ct2</sup>가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다.)

**청구항 5**

제1항에 기재된 오늄염을 포함하는, 광 산 발생제.

**청구항 6**

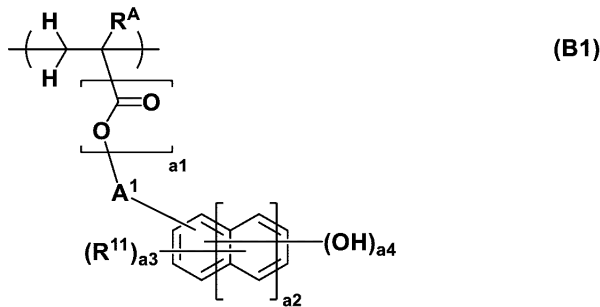
제5항에 기재된 광 산 발생제를 포함하는, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 산의 작용에 의해 분해되고, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되는 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 더 포함하는, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 폴리머가, 하기 식 (B1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(식 중, a1은 0 또는 1이다. a2는 0 내지 2의 정수이다. a3은, 0 ≤ a3 ≤ 5+2(a2)-a4를 충족시키는 정수이다. a4는 1 내지 3의 정수이다.

R<sup>A</sup>는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

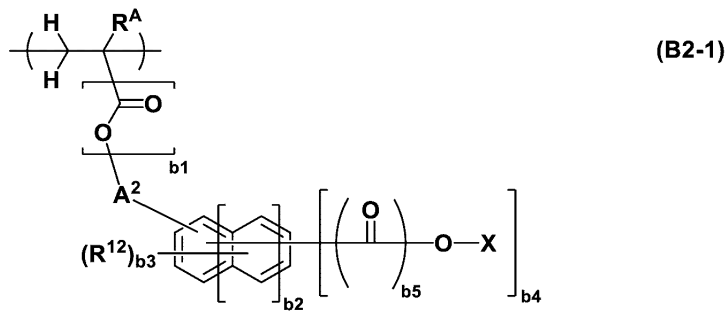
R<sup>11</sup>은, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드록카르빌카르보닐옥시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록카르빌기, 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록카르빌옥시기이다.

A<sup>1</sup>은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드록카르빌렌기이고, 해당 포화 히드록카르빌렌기의 -CH<sub>2</sub>-가 -O-로 치환되어 있어도 된다.)

**청구항 9**

제7항에 있어서, 상기 폴리머가, 하기 식 (B2-1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인, 화학 증폭 포지티브형

레지스트 조성물.



(식 중, b1은 0 또는 1이다. b2는 0 내지 2의 정수이다. b3은,  $0 \leq b3 \leq 5 + 2(b2) - b4$ 를 충족시키는 정수이다. b4는 1 내지 3의 정수이다. b5는 0 또는 1이다.)

$R^A$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

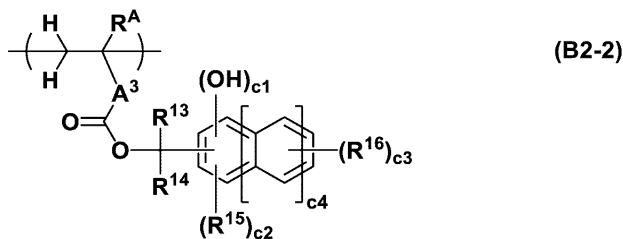
$R^{12}$ 는, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌기, 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌옥시기이다.

$A^2$ 는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌렌기이고, 해당 포화 히드رو카르빌렌기의  $-CH_2-$ 가  $-O-$ 로 치환되어 있어도 된다.

b4가 1일 때, X는 산 불안정기이다. b4가 2 또는 3일 때, X는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 산 불안정기이지만, 적어도 하나는 산 불안정기이다.)

### 청구항 10

제7항에 있어서, 상기 폴리머가, 하기 식 (B2-2)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(식 중, c1은 0 내지 2의 정수이다. c2는 0 내지 2의 정수이다. c3은 0 내지 5의 정수이다. c4는 0 내지 2의 정수이다.)

$R^A$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 10의 히드رو카르빌기이고,  $R^{13}$ 과  $R^{14}$ 가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

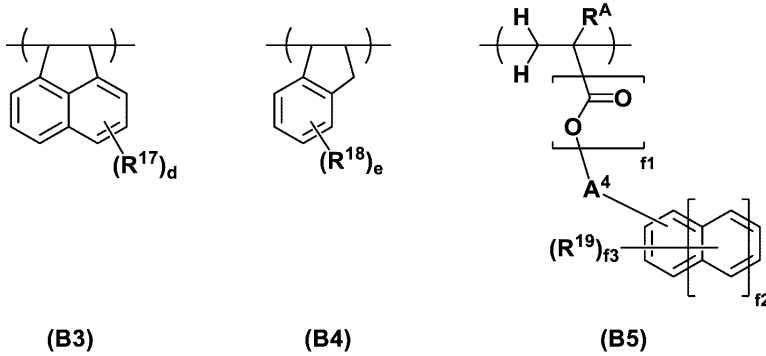
$R^{15}$ 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1 내지 5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 불소화알콕시기이다.

$R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 10의 히드رو카르빌기이다.

A<sup>3</sup>은, 단결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 \*-C(=O)-O-A<sup>31</sup>-이다. A<sup>31</sup>은, 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 지방족 히드رو카르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

**청구항 11**

제7항에 있어서, 상기 폴리머가, 하기 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B4)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B5)로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(식 중, d는 0 내지 6의 정수이다. e는 0 내지 4의 정수이다. f1은 0 또는 1이다. f2는 0 내지 2의 정수이다. f3은 0 내지 5의 정수이다.)

R<sup>A</sup>는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

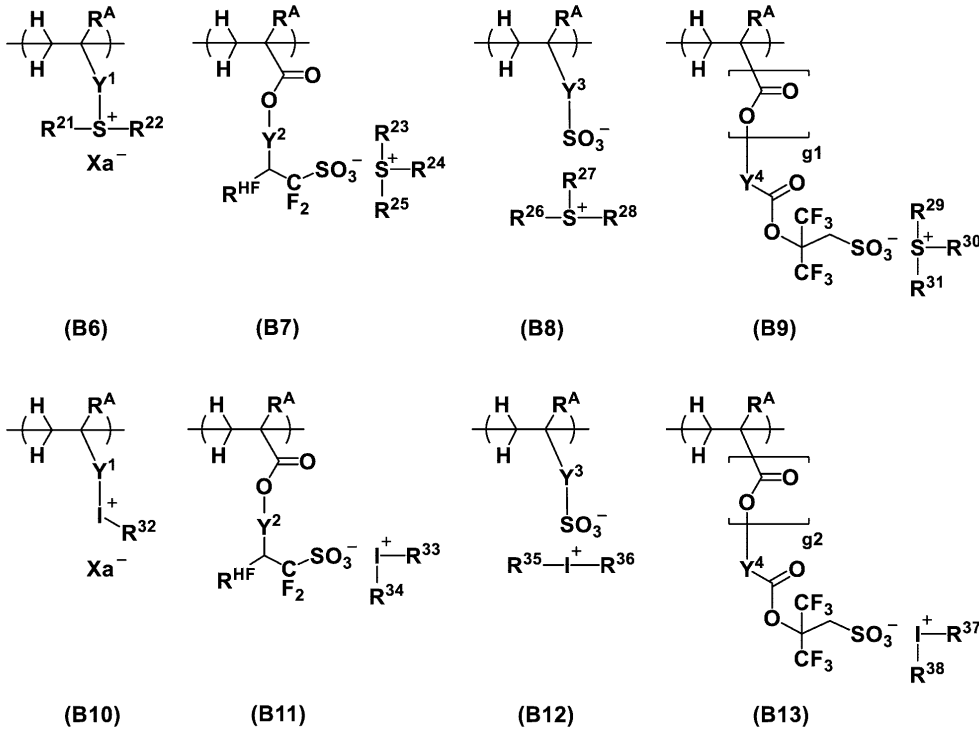
R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은, 각각 독립적으로, 히드록시기, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌옥시기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기이다.

R<sup>19</sup>은, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌기, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌옥시기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드رو카르빌옥시히드رو카르빌기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드رو카르빌티오히드رو카르빌기, 할로젠 원자, 니트로기, 또는 시아노기이고, f2가 1 또는 2일 때는 히드록시기여도 된다.

A<sup>4</sup>는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌렌기이고, 해당 포화 히드رو카르빌렌기의 -CH<sub>2</sub>-가 -O-로 치환되어 있어도 된다.)

**청구항 12**

제7항에 있어서, 상기 폴리머가, 하기 식 (B6)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B7)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B8)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B9)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B10)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B11)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B12)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B13)으로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(식 중,  $R^A$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

$Y^1$ 은, 단결합, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드록아르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 18의 기, 또는  $*-O-Y^{11}-$ ,  $*-C(=O)-O-Y^{11}-$  혹은  $*-C(=O)-NH-Y^{11}-$ 이고,  $Y^{11}$ 은, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드록아르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 18의 기이고, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 된다.

$Y^2$ 는, 단결합 또는  $**Y^{21}-C(=O)-O-$ 이고,  $Y^{21}$ 은, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌렌기이다.

$Y^3$ 은, 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기,  $*-O-Y^{31}-$ ,  $*-C(=O)-O-Y^{31}-$  또는  $*-C(=O)-NH-Y^{31}-$ 이다.  $Y^{31}$ 은, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드록아르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 20의 기이고, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 된다.

$*$ 는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고,  $**$ 는 식 중의 산소 원자와의 결합손이다.

$Y^4$ 는, 단결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 30의 히드록아르빌렌기이다.

$g_1$  및  $g_2$ 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이지만,  $Y^4$ 가 단결합일 때,  $g_1$  및  $g_2$ 는 0이다.

$R^{21}$  내지  $R^{38}$ 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌렌기이다. 또한,  $R^{21}$  및  $R^{22}$ 가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 되고,  $R^{23}$  및  $R^{24}$ ,  $R^{26}$  및  $R^{27}$ , 또는  $R^{29}$  및  $R^{30}$ 이, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

$R^{HF}$ 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

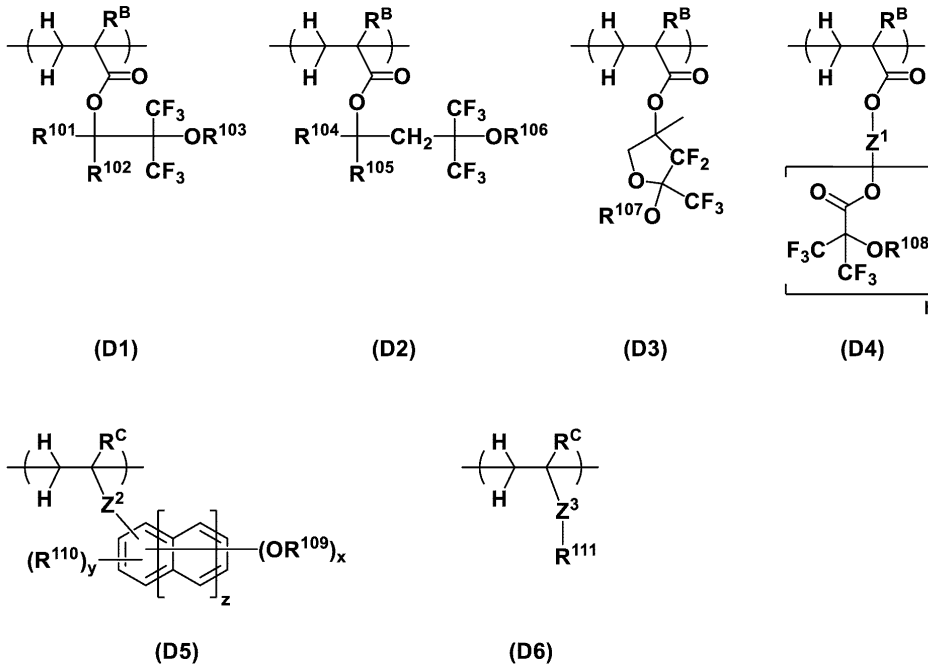
$Xa^-$ 는 비친핵성 대향 이온이다.)

청구항 13

제7항에 있어서, 유기 용제를 더 포함하는, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 14

제7항에 있어서, 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 더 포함하고, 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 되는 불소 원자 함유 폴리머를 더 포함하는, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(식 중, x는 1 내지 3의 정수이다. y는,  $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ 를 충족시키는 정수이다. z는 0 또는 1이다. h는 1 내지 3의 정수이다.

$\text{R}^{\text{B}}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

$\text{R}^{\text{C}}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다.

$\text{R}^{101}$ ,  $\text{R}^{102}$ ,  $\text{R}^{104}$  및  $\text{R}^{105}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌기이다.

$\text{R}^{103}$ ,  $\text{R}^{106}$ ,  $\text{R}^{107}$  및  $\text{R}^{108}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 15의 히드رو카르빌기, 탄소수 1 내지 15의 불소화히드رو카르빌기 또는 산 불안정기이고,  $\text{R}^{103}$ ,  $\text{R}^{106}$ ,  $\text{R}^{107}$  및  $\text{R}^{108}$ 이 히드رو카르빌기 또는 불소화히드로카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에, 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재되어 있어도 된다.

$\text{R}^{109}$ 는, 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재되어 있어도 되는 직쇄상 혹은 분지상의 탄소수 1 내지 5의 히드رو카르빌기이다.

$\text{R}^{110}$ 은, 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분지상의 탄소수 1 내지 5의 히드رو카르빌기이다.

$\text{R}^{111}$ 은, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌기이고, 상기 포화 히드رو카르빌기의  $-\text{CH}_2-$ 의 일부가, 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 된다.

$Z^1$ 은, 탄소수 1 내지 20의 (h+1)가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 (h+1)가의 불소화탄화수소기이다.

$Z^2$ 는, 단결합,  $*-C(=O)-O-$  또는  $*-C(=O)-NH-$ 이다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

$Z^3$ 은, 단결합,  $-O-$ ,  $*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$  또는  $*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ 이다.  $Z^{31}$ 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드록아르빌렌기이다.  $Z^{32}$ 는, 단결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

#### 청구항 15

제7항에 있어서, 켄처를 더 포함하는, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

#### 청구항 16

제7항에 있어서, 제5항에 기재된 광 산 발생제 이외의 광 산 발생제를 더 포함하는, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

#### 청구항 17

제7항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 사용하여 상기 레지스트막을 노광하는 공정 및 알칼리 현상액을 사용하여 상기 노광한 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 얻는 공정을 포함하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 고에너지선이 극단 자외선 또는 전자선인, 레지스트 패턴 형성 방법.

#### 청구항 19

제17항에 있어서, 상기 기판의 최표면이 크롬을 포함하는 재료를 포함하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

#### 청구항 20

제17항에 있어서, 상기 기판이 포토마스크 블랭크인, 레지스트 패턴 형성 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 오늄염, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 근년, 집적 회로의 고집적화에 수반하여 더 미세한 패턴 형성이 요구되고, 0.2 $\mu$ m 이하의 패턴 가공에서는 오로지 산을 촉매로 한 화학 증폭 레지스트 조성물이 사용되고 있다. 이때의 노광원으로서 자외선, 원자외선, 전자선(EB) 등의 고에너지선이 사용되지만, 특히 초미세 가공 기술로서 이용되고 있는 EB 리소그래피는, 반도체 제조용의 포토마스크를 제작할 때의 포토마스크 블랭크의 가공 방법으로서도 불가결로 되어 있다. 이러한 포토리소그래피에 사용하는 레지스트 조성물로서는, 노광부를 용해시켜 패턴을 형성하는 포지티브형 및 노광부를 남기고 패턴을 형성하는 네거티브형이 있고, 그것들은 필요로 하는 레지스트 패턴의 형태에 따라 사용하기 쉬운 쪽이 선택된다.

[0003] 일반적으로, EB에 의한 묘화는, 마스크를 사용하지 않고, 포지티브형의 경우이면 레지스트막을 남기고자 하는 영역 이외의 부분을, 미세 면적의 EB로 순차 조사해 가는 방법이 채용된다. 네거티브형의 경우이면, 레지스트막을 남기고자 하는 영역을 순차 조사해 간다. 이것은, 가공면의 미세하게 구획된 전체 영역 상을 소인해 가는 작업이 되기 때문에, 포토마스크를 사용하는 일괄 노광에 비해 시간이 걸리고, 스루풋을 떨어뜨리지 않기 위해서는 레지스트막이 고감도일 것이 요구된다. 또한, 묘화 시간이 길기 때문에, 초기에 묘화된 부분과 후기에 묘화된 부분의 차가 발생하기 쉽고, 진공 중에서의 노광 부분의 경시 안정성은, 중요한 성능 요구 항목이다. 또한, 특히 중요한 용도인 포토마스크 블랭크의 가공에서는, 포토마스크 기판에 성막된 산화크롬을 비롯한 크롬

화합물막 등, 화학 증폭 레지스트막의 패턴 형상에 영향을 미치기 쉬운 표면 재료를 갖는 것이 있고, 고해상성이나 에칭 후의 형상을 유지하기 위해서는, 기관의 종류에 의존하지 않고 레지스트막의 패턴 프로파일을 직사각형으로 유지하는 것도 중요한 성능의 하나가 되어 있다.

[0004] 전술한 레지스트막의 감도나 패턴 프로파일의 제어는, 레지스트 조성물에 사용하는 재료의 선택이나 조합, 프로세스 조건 등에 따라 다양한 개량이 이루어져 왔다. 그 개량의 하나로서, 화학 증폭 레지스트막의 해상성에 중요한 영향을 미치는 산의 확산의 문제가 있다. 포토마스크 가공에서는, 얻어지는 레지스트 패턴의 형상이, 노광 후 가열(PEB)까지의 시간에 의존하여 변화되지 않을 것이 요구되지만, 시간 의존성 변화의 큰 원인은, 노광에 의해 발생한 산의 확산이다. 이 산의 확산의 문제는, 포토마스크 가공에 한정되지 않고, 일반적인 레지스트 조성물에 있어서도 감도와 해상성에 큰 영향을 미치는 점에서 많은 검토가 이루어져 오고 있다.

[0005] 특허문헌 1이나 2에는, 산 발생제로부터 발생하는 산을 부피를 크게 함으로써 산 확산을 억제하여, 조도를 저감시키는 예가 기재되어 있다. 그러나, 이와 같은 산 발생제에서는 산 확산의 억제가 아직 불충분하므로, 더 확산이 작은 산 발생제의 개발이 요망되고 있었다.

[0006] 또한, 특허문헌 3에는, 노광에 의해 발생하는 술폰산을 레지스트 조성물에 사용하는 수지에 결합시킴으로써 산 확산을 제어하는 예가 기재되어 있다. 이러한 노광에 의해 산을 발생시키는 반복 단위를 베이스 폴리머에 결합시켜 산 확산을 억제하는 방법은, 라인 에지 러프니스(LER)의 작은 패턴을 얻는 데 유효하다. 그러나, 그러한 반복 단위의 구조나 도입률에 따라서는, 노광에 의해 산을 발생시키는 반복 단위를 결합시킨 베이스 폴리머의 유기 용제에 대한 용해성에 문제가 발생하는 케이스도 있었다.

[0007] 그런데, 산성 측쇄를 갖는 방향족 골격을 다량으로 갖는 폴리머, 예를 들어 폴리히드록시스티렌은, KrF 리소그래피용 레지스트 조성물로서 유용하게 사용되어 왔지만, 파장 200nm 부근의 광에 대하여 큰 흡수를 나타내기 때문에, ArF 리소그래피용 레지스트 조성물의 재료로서는 사용되지 않았다. 그러나, ArF 리소그래피에 의한 가공 한계보다도 작은 패턴을 형성하기 위한 유력한 기술인 EB 리소그래피용 레지스트 조성물이나, 극단 자외선(EUV) 리소그래피용 레지스트 조성물로서는, 높은 에칭 내성이 얻어지는 점에서 중요한 재료이다.

[0008] 포지티브형의 EB 리소그래피용 레지스트 조성물이나 EUV 리소그래피용 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서는, 고에너지선을 조사함으로써 광 산 발생제로부터 발생한 산을 촉매로 하여, 베이스 폴리머가 갖는 페놀측쇄의 산성 관능기를 마스크하고 있는 산 불안정기(산 분해성 보호기)를 탈보호시켜 알칼리 현상액에 가용화되는 재료가 주로 사용되고 있다. 또한, 상기 산 불안정기로서, 3급 알킬기, tert-부톡시카르보닐기, 아세탈기 등이 주로 사용되어 왔다. 여기서 아세탈기와 같은 탈보호에 필요한 활성화 에너지가 비교적 작은 보호기를 사용하면, 고감도의 레지스트막이 얻어진다는 이점이 있기는 하지만, 발생하는 산의 확산의 억제가 충분하지 않으면, 레지스트막 중의 노광되어 있지 않은 부분에 있어서도 탈보호 반응이 일어나 버려, LER의 열화나 패턴 선평의 면내 균일성(CDU)의 저하를 초래한다는 문제가 있었다.

[0009] 또한, 특허문헌 4에 기재되어 있는 불소화알칸술폰산과 같은 pKa가 낮고, 산 강도가 강한 산을 발생시키는 술폰 그룹과, 아세탈기를 갖는 반복 단위를 갖는 수지를 사용한 경우에는, LER의 큰 패턴이 형성된다는 문제가 있었다. 즉, 탈보호에 필요한 활성화 에너지가 비교적 낮은 아세탈기의 탈보호에는, 불소화알칸술폰산의 산 강도가 너무 높기 때문에, 산의 확산을 억제했다고 해도 미노광부에 확산된 미량의 산에 의해 탈보호 반응이 진행되어 버린다.

[0010] 또한, 특허문헌 5나 6에는, 부피가 큰 알킬치환기를 복수 갖는 비불소화 방향족 술폰산을 발생시키는 광 산 발생제가 제안되어 있다. 복수의 알킬치환기에 의해 발생 산의 분자량이 커짐으로써 산 확산의 저감을 도모하고 있지만, 미세 패턴 형성을 목적으로 하는 경우에는 아직 산 확산의 억제가 충분하지 않아, 더한층의 개선의 여지가 남겨져 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-053518호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-100604호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2011-22564호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 제5083528호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허 제6248882호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2019-202974호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 근년, 라인 앤 스페이스(LS), 아이솔레이트 라인(IL), 아이솔레이트 스페이스(IS)뿐만 아니라, 홀 패턴 형상에도 우수한 레지스트 조성물이 요구되고 있다. 특허문헌 5에 기재되어 있는, 발생 산이 부피가 크고, 산의 확산을 억제한 산 발생제에서는, 해상성, 조도 모두 양호한 패턴이 얻어졌지만, 홀 패턴에 있어서는, 코너 라운딩이 일어난다는 문제가 있었다.

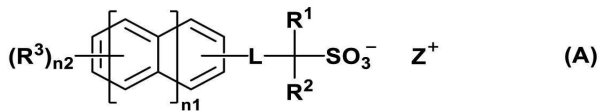
[0013] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이고, 적당한 산 강도를 갖고, 또한 확산이 작은 산을 발생시킬 수 있는 오염염, 이것을 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 해당 레지스트 조성물을 사용하는 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 음이온의 술포기의 α위에 부피가 큰 치환기를 갖고, 또한 부피가 큰 방향환 구조를 갖는 알칸술포 형태의 오염염을 산 발생제로서 레지스트 조성물에 도입한 경우, 발생 산이 적당한 산성도를 가짐과 함께, 음이온 구조의 부피가 높고, 연결기의 회전이 억제됨으로써 산의 과도한 확산이 억제되어, 해상성이 양호하고 LER이 작은 패턴이 얻어지고, 또한 적당한 용해 저지성에 의해, 양호한 직사각형성의 패턴이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 이루는 데 이르렀다.

[0015] 즉, 본 발명은 하기 오염염, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0016] 1. 하기 식 (A)로 표시되는 오염염.



[0017] (식 중, n1은 0 내지 2의 정수이다. n2는, n1=0일 때는 2 내지 5의 정수이고, n1=1일 때는 2 내지 7의 정수이고, n1=2일 때는 2 내지 9의 정수이다.)

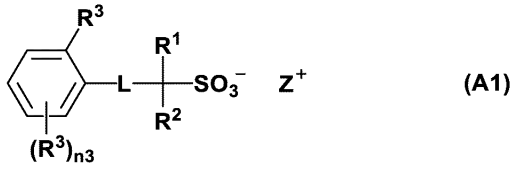
[0019] L은, 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술포산에스테르 결합, 카르보네이트 결합 또는 카르바메이트 결합이다.

[0020] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 분지상 혹은 환상의 탄소수 3 내지 20의 히드록아르빌기이지만, 모두 수소 원자가 되는 경우는 없다. 또한, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

[0021] R<sup>3</sup>은, 각각 독립적으로, 요오드 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 분지상 혹은 환상의 탄소수 3 내지 20의 히드록아르빌기이고, 적어도 하나의 R<sup>3</sup>은, L이 결합하는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자에 결합되어 있다.

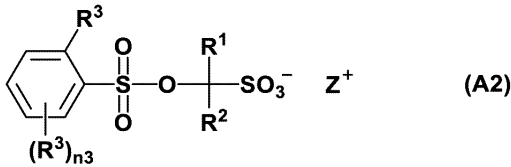
[0022] Z<sup>+</sup>는 오염 양이온이다.)

[0023] 2. 하기 식 (A1)로 표시되는 1의 오늄염.



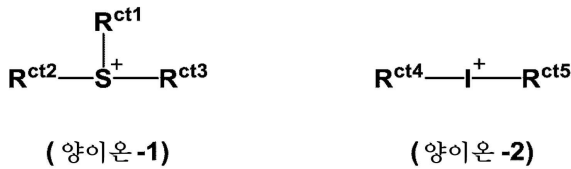
[0024] (식 중, L, R¹, R², R³ 및 Z⁺는, 상기와 동일함. n3은 1 내지 4의 정수이다.)

[0026] 3. 하기 식 (A2)로 표시되는 2의 오늄염.



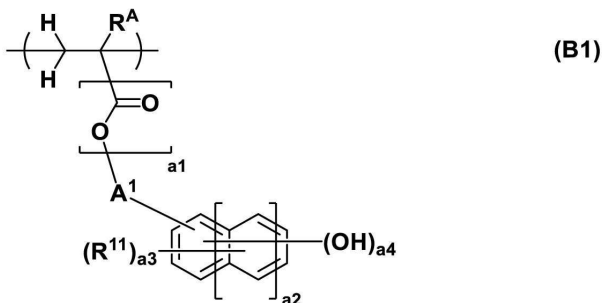
[0028] (식 중, n3, R¹, R², R³ 및 Z⁺는, 상기와 동일함.)

[0029] 4. Z⁺가, 하기 식 (양이온-1) 또는 (양이온-2)로 표시되는 오늄 양이온인 1의 오늄염.



[0031] (식 중, Rᶜᵗ¹ 내지 Rᶜᵗ⁵는, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 30의 히드로카르빌기이다. 또한, Rᶜᵗ¹ 및 Rᶜᵗ²가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다.)

- [0032] 5. 1 내지 4의 어느 것의 오늄염을 포함하는 광 산 발생제.
- [0033] 6. 5의 광 산 발생제를 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.
- [0034] 7. 산의 작용에 의해 분해되고, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되는 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 더 포함하는 6의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.
- [0035] 8. 상기 폴리머가, 하기 식 (B1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인 7의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



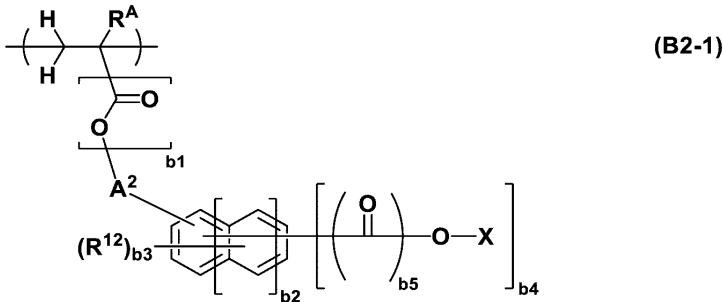
[0037] (식 중, a1은 0 또는 1이다. a2는 0 내지 2의 정수이다. a3은, 0 ≤ a3 ≤ 5+2(a2)-a4를 충족시키는 정수이다. a4는 1 내지 3의 정수이다.)

[0038] R<sup>A</sup>는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0039]  $R^{11}$ 은, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌기, 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌옥시기이다.

[0040]  $A^1$ 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌렌기이고, 해당 포화 히드رو카르빌렌기의  $-CH_2-$ 가  $-O-$ 로 치환되어 있어도 된다.)

[0041] 9. 상기 폴리머가, 하기 식 (B2-1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인 7 또는 8의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



[0042]

[0043] (식 중,  $b_1$ 은 0 또는 1이다.  $b_2$ 는 0 내지 2의 정수이다.  $b_3$ 은,  $0 \leq b_3 \leq 5 + 2(b_2) - b_4$ 를 충족시키는 정수이다.  $b_4$ 는 1 내지 3의 정수이다.  $b_5$ 는 0 또는 1이다.)

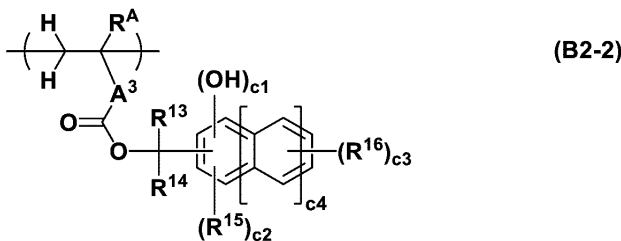
[0044]  $R^A$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0045]  $R^{12}$ 는, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌기, 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌옥시기이다.

[0046]  $A^2$ 는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌렌기이고, 해당 포화 히드رو카르빌렌기의  $-CH_2-$ 가  $-O-$ 로 치환되어 있어도 된다.

[0047]  $b_4$ 가 1일 때,  $X$ 는 산 불안정기이다.  $b_4$ 가 2 또는 3일 때,  $X$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 산 불안정기이지만, 적어도 하나는 산 불안정기이다.)

[0048] 10. 상기 폴리머가, 하기 식 (B2-2)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인 7 내지 9의 어느 것의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



[0049]

[0050] (식 중,  $c_1$ 은 0 내지 2의 정수이다.  $c_2$ 는 0 내지 2의 정수이다.  $c_3$ 은 0 내지 5의 정수이다.  $c_4$ 는 0 내지 2의 정수이다.)

[0051]  $R^A$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0052]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 10의 히드رو카르빌기이고,

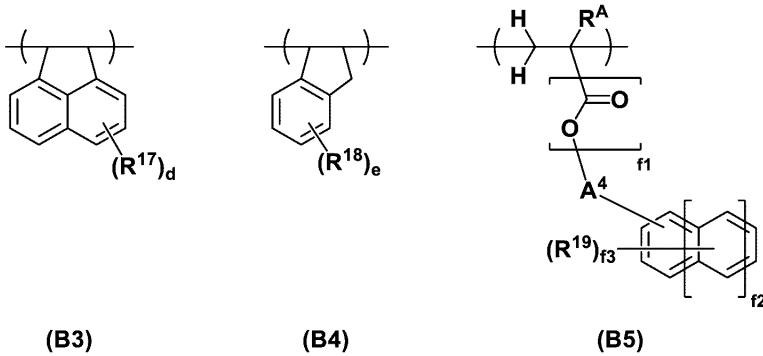
R<sup>13</sup>과 R<sup>14</sup>가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

[0053] R<sup>15</sup>는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1 내지 5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 불소화알콕시기이다.

[0054] R<sup>16</sup>은, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 10의 히드로카르빌기이다.

[0055] A<sup>3</sup>은, 단결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 \*-C(=O)-O-A<sup>31</sup>-이다. A<sup>31</sup>은, 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 지방족 히드로카르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

[0056] 11. 상기 폴리머가, 하기 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B4)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B5)로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인 7 내지 10의 어느 것의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



[0057]

[0058] (식 중, d는 0 내지 6의 정수이다. e는 0 내지 4의 정수이다. f1은 0 또는 1이다. f2는 0 내지 2의 정수이다. f3은 0 내지 5의 정수이다.)

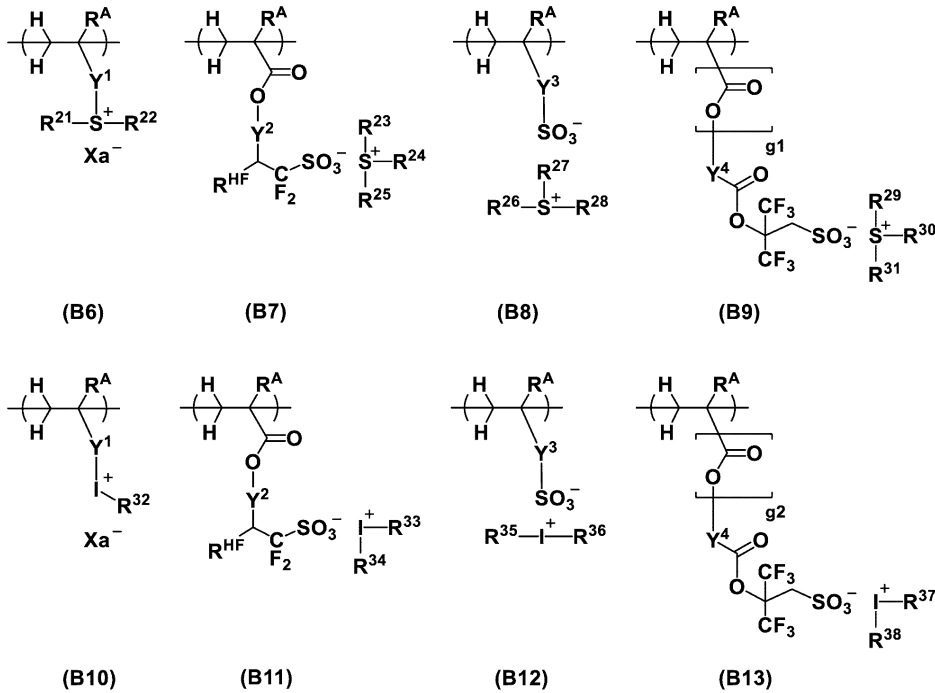
[0059] R<sup>A</sup>는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0060] R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은, 각각 독립적으로, 히드록시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다.

[0061] R<sup>19</sup>는, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드로카르빌기, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드로카르빌옥시기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드로카르빌옥시히드로카르빌기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드로카르빌티오히드로카르빌기, 할로겐 원자, 니트로기, 또는 시아노기이고, f2가 1 또는 2일 때는 히드록시기여도 된다.

[0062] A<sup>4</sup>는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드로카르빌렌기이고, 해당 포화 히드로카르빌렌기의 -CH<sub>2</sub>-가 -O-로 치환되어 있어도 된다.)

[0063] 12. 상기 폴리머가, 하기 식 (B6)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B7)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B8)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B9)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B10)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B11)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B12)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B13)으로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인 7 내지 11의 어느 것의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



[0064]

[0065] (식 중,  $R^A$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0066]  $Y^1$ 은, 단결합, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 18의 기, 또는  $*-O-Y^{11}-$ ,  $*-C(=O)-O-Y^{11}-$  혹은  $*-C(=O)-NH-Y^{11}-$ 이고,  $Y^{11}$ 은, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 18의 기이고, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 된다.

[0067]  $Y^2$ 는, 단결합 또는  $**Y^{21}-C(=O)-O-$ 이고,  $Y^{21}$ 은, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드رو카르빌렌기이다.

[0068]  $Y^3$ 은, 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기,  $*-O-Y^{31}-$ ,  $*-C(=O)-O-Y^{31}-$  또는  $*-C(=O)-NH-Y^{31}-$ 이다.  $Y^{31}$ 은, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 20의 기이고, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 된다.

[0069] \*는, 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고, \*\*는, 식 중의 산소 원자와의 결합손이다.

[0070]  $Y^4$ 는, 단결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 30의 히드رو카르빌렌기이다.

[0071]  $g1$  및  $g2$ 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이지만,  $Y^4$ 가 단결합일 때,  $g1$  및  $g2$ 는 0이다.

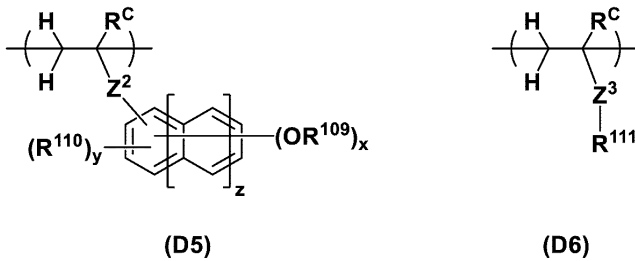
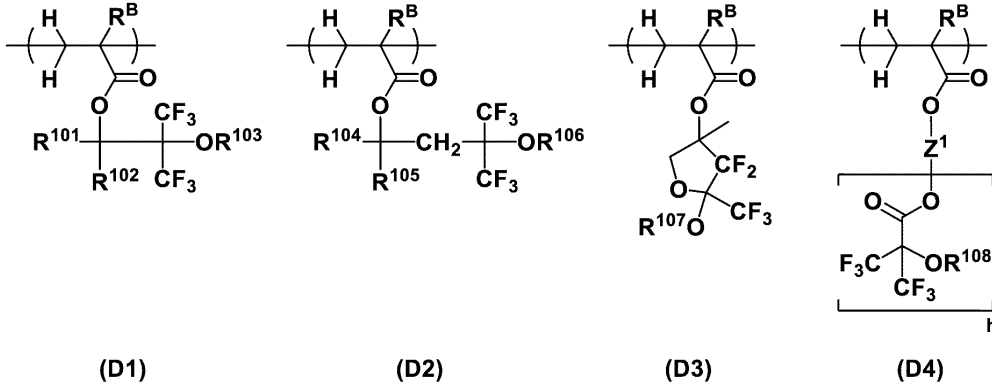
[0072]  $R^{21}$  내지  $R^{38}$ 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드رو카르빌렌기이다. 또한,  $R^{21}$  및  $R^{22}$ 가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해 되고,  $R^{23}$  및  $R^{24}$ ,  $R^{26}$  및  $R^{27}$ , 또는  $R^{29}$  및  $R^{30}$ 이, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해 도 된다.

[0073]  $R^{HF}$ 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0074]  $Xa^-$ 는, 비친핵성 대향 이온이다.)

[0075] 13. 유기 용제를 더 포함하는 7 내지 12의 어느 것의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0076] 14. 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 더 포함하고, 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 되는 불소 원자 함유 폴리머를 더 포함하는 7 내지 13의 어느 것의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



[0077] (식 중, x는 1 내지 3의 정수이다. y는,  $0 \leq y \leq 5+2z-x$ 를 충족시키는 정수이다. z는 0 또는 1이다. h는 1 내지 3의 정수이다.

[0079]  $R^B$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0080]  $R^C$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0081]  $R^{101}$ ,  $R^{102}$ ,  $R^{104}$  및  $R^{105}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌기이다.

[0082]  $R^{103}$ ,  $R^{106}$ ,  $R^{107}$  및  $R^{108}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 15의 히드رو카르빌기, 탄소수 1 내지 15의 불소화히드رو카르빌기 또는 산 불안정기이고,  $R^{103}$ ,  $R^{106}$ ,  $R^{107}$  및  $R^{108}$ 이 히드رو카르빌기 또는 불소화히드로카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에, 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재되어 있어도 된다.

[0083]  $R^{109}$ 는, 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재되어 있어도 되는 직쇄상 혹은 분지상의 탄소수 1 내지 5의 히드رو카르빌기이다.

[0084]  $R^{110}$ 은, 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분지상의 탄소수 1 내지 5의 히드رو카르빌기이다.

[0085]  $R^{111}$ 은, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌기이고, 상기 포화 히드رو카르빌기의  $-CH_2-$ 의 일부가, 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 된다.

[0086]  $Z^1$ 은, 탄소수 1 내지 20의 (h+1)가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 (h+1)가의 불소화탄화수소기이다.

[0087]  $Z^2$ 는, 단결합,  $*-C(=O)-O-$  또는  $*-C(=O)-NH-$ 이다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

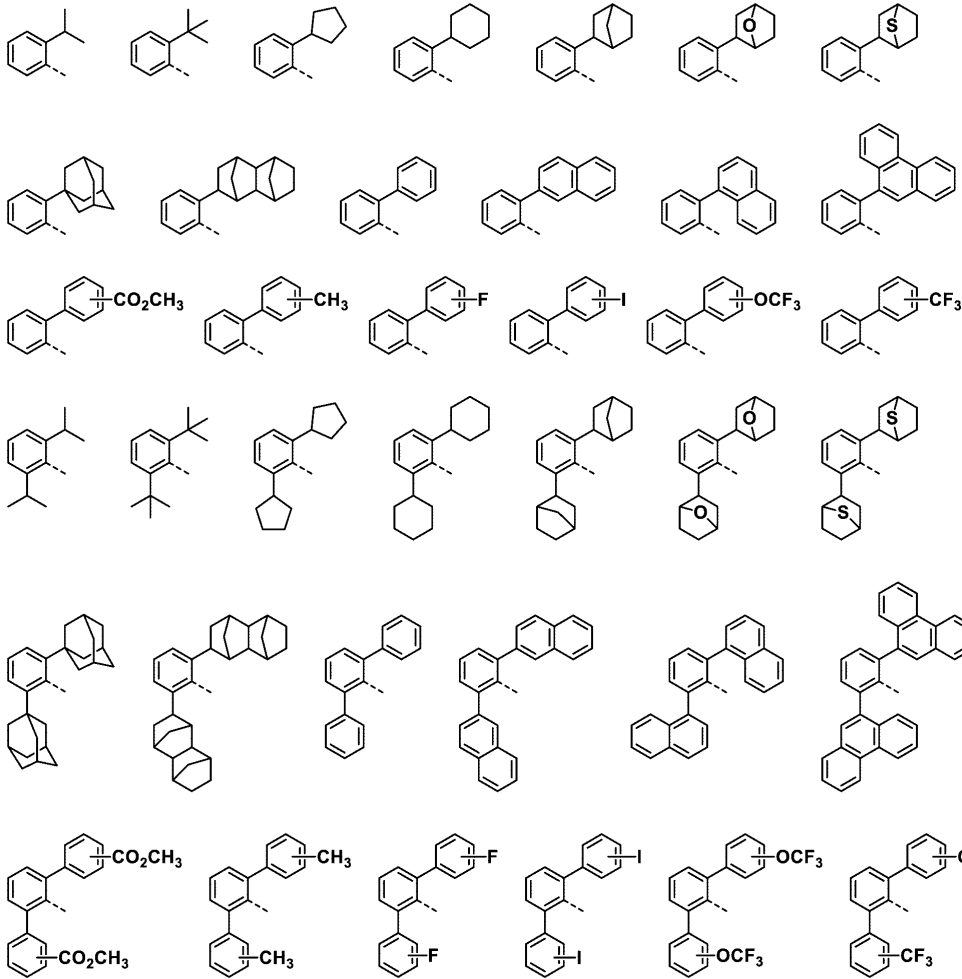


로핵실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로핵실메틸기, 시클로핵실에틸기, 시클로핵실부틸기, 노르보르닐기, 옥사노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3 내지 20의 환식 지방족 히드رو카르빌기; 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등의 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 및 이것들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 상기 히드رو카르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 히드رو카르빌기의 -CH<sub>2</sub>-의 일부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술포톤환, 카르복실산 무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 된다. 상기 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있지만, 이것들 중에서 불소 원자, 요오드 원자인 것이 바람직하다.

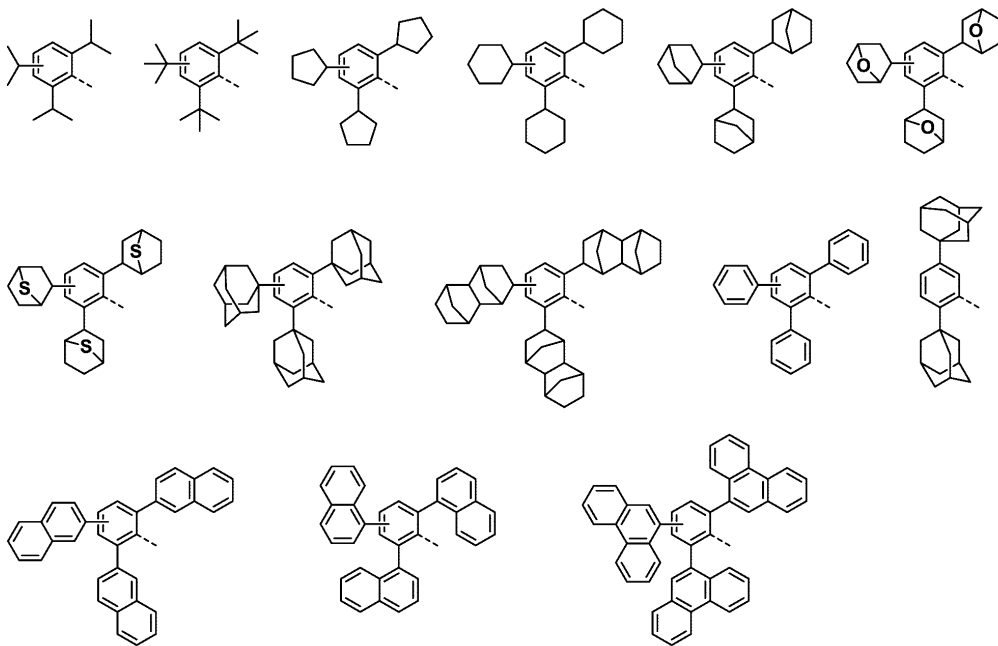
[0104] 또한, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다. 이때 형성되는 환으로서, 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로핵산환, 노르보르난환, 아다만탄환 등을 들 수 있다. 또한, 상기 환 중의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 환 중의 -CH<sub>2</sub>-의 일부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술포톤환, 카르복실산 무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 된다.

[0105] 식 (A) 중, R<sup>3</sup>은, 각각 독립적으로, 요오드 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 분지상 혹은 환상의 탄소수 3 내지 20의 히드رو카르빌기이고, 적어도 하나의 R<sup>3</sup>은, L이 결합하는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자에 결합되어 있다. 상기 히드رو카르빌기의 구체예로서는, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>로 표시되는 히드رو카르빌기로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

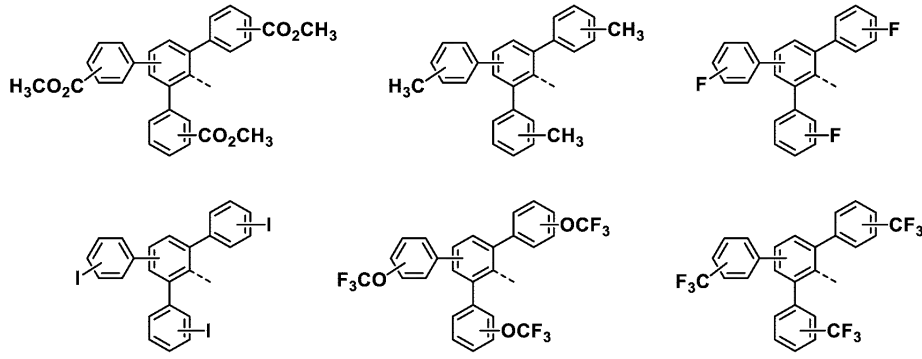
[0106] 식 (A) 중의 R<sup>3</sup>과 방향환이 결합한 구조로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, 파선은, L과의 결합선이다.



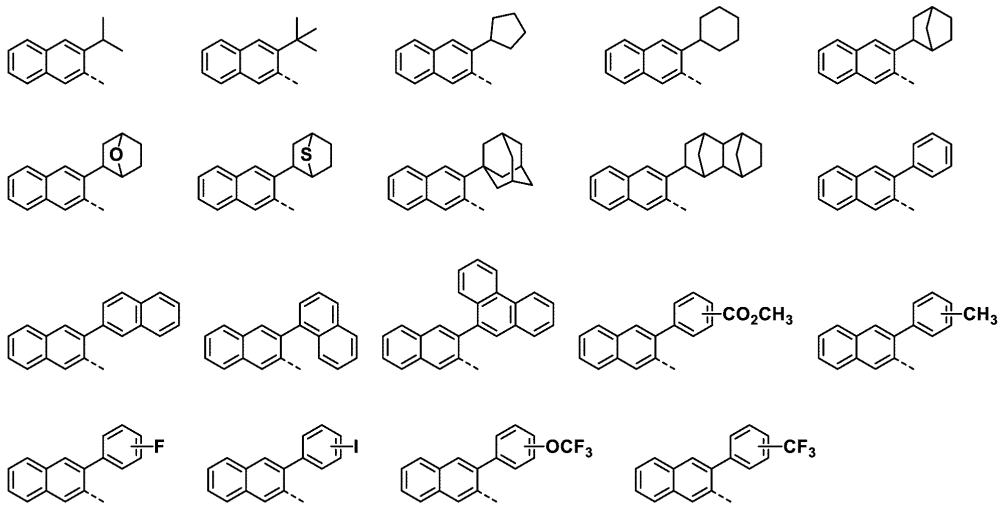
[0107]



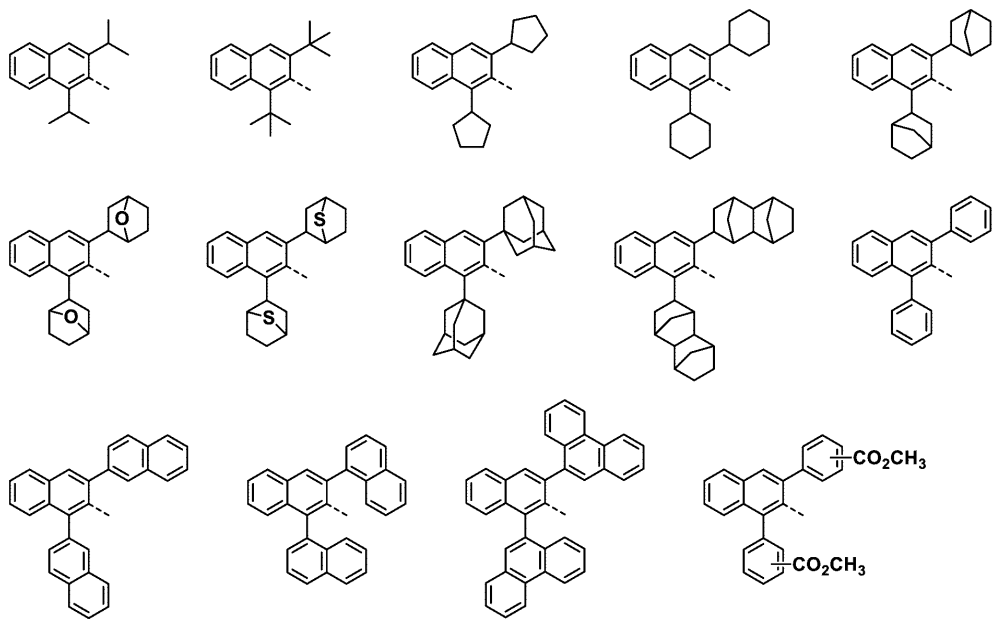
[0108]



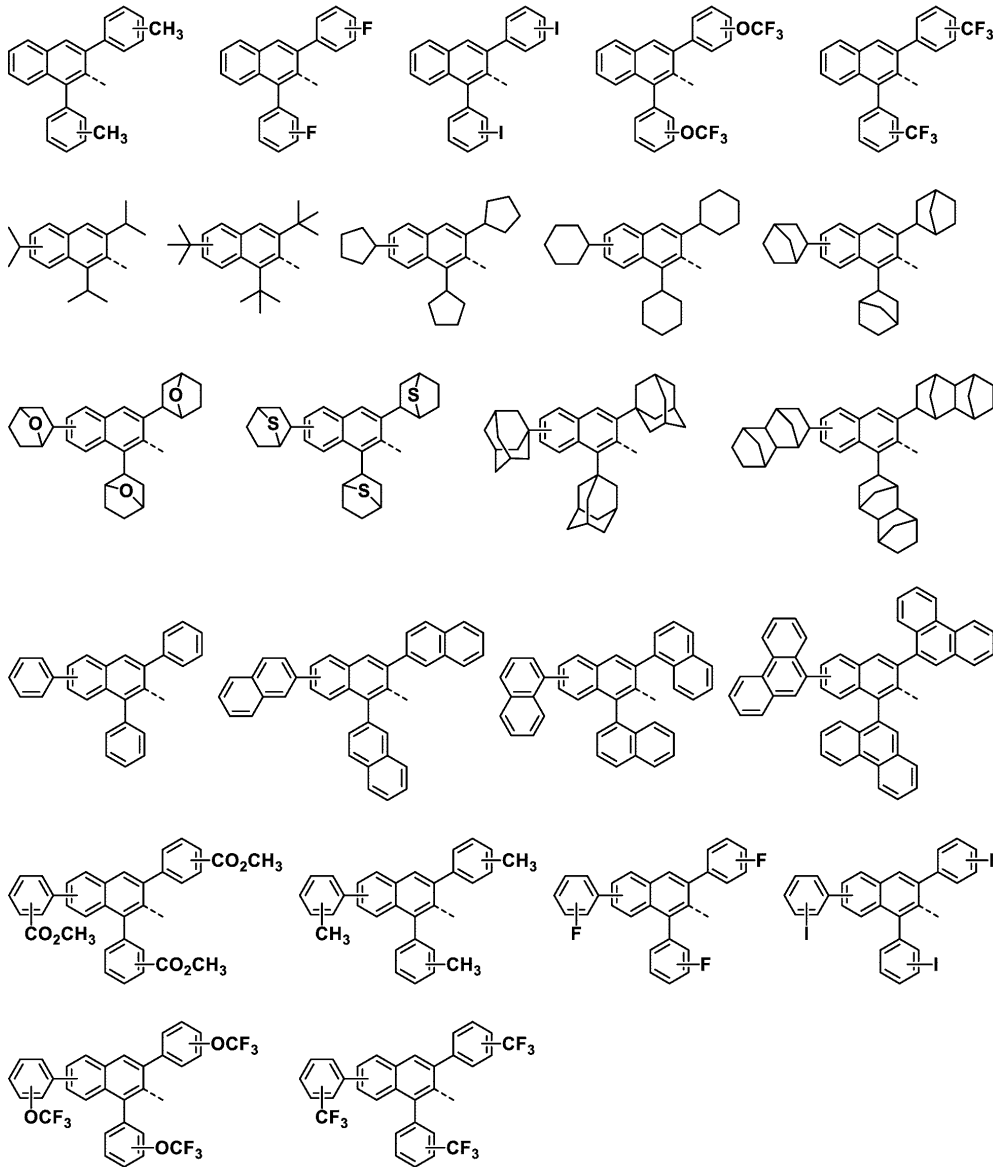
[0109]



[0110]

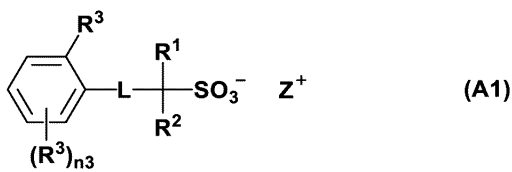


[0111]



[0112]

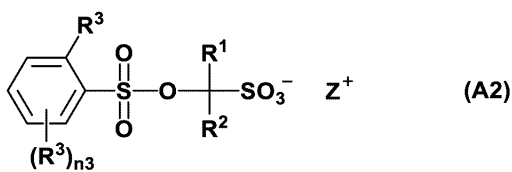
[0113] 식 (A)로 표시되는 오염염으로서, 하기 식 (A1)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0114]

[0115] (식 중, L, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 Z<sup>+</sup>는, 상기와 동일함. n3은 1 내지 4의 정수이다.)

[0116] 식 (A1)로 표시되는 오염염으로서, 하기 식 (A2)로 표시되는 것이 바람직하다.

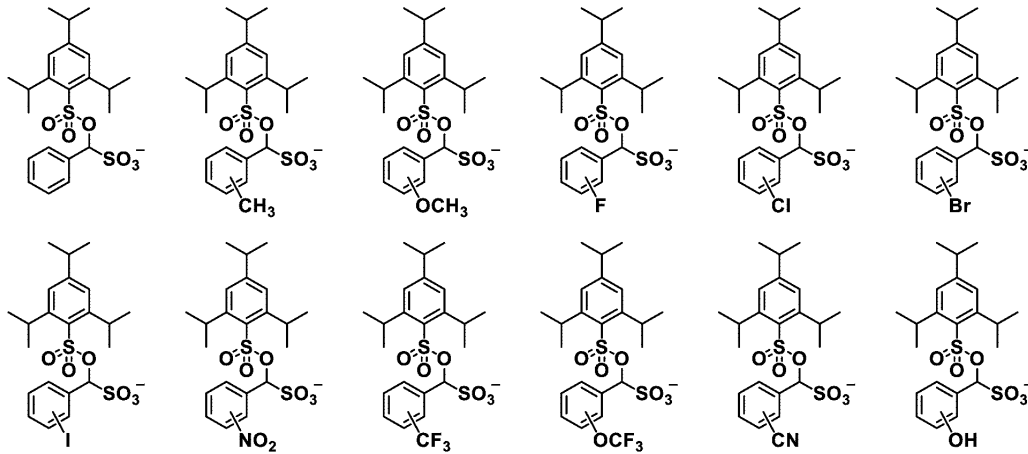


[0117]

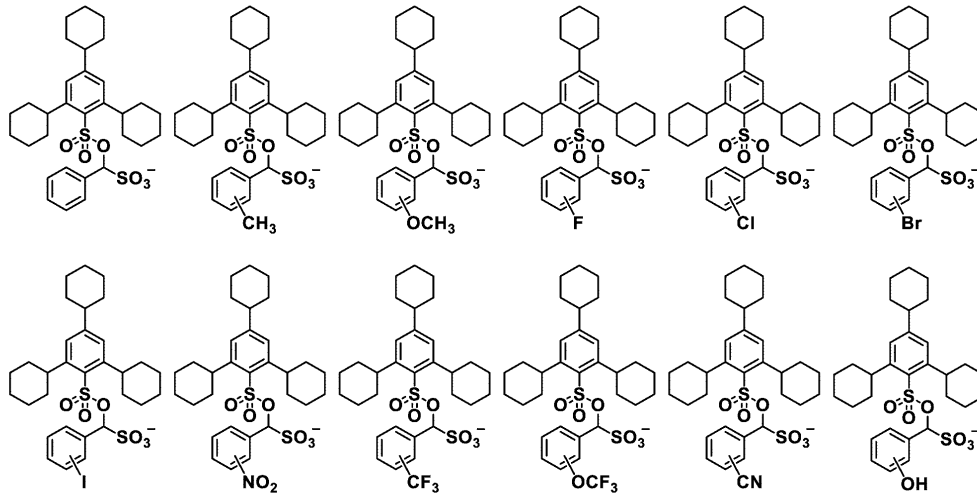
[0118] (식 중, n3, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 Z<sup>+</sup>는, 상기와 동일함.)

[0119]

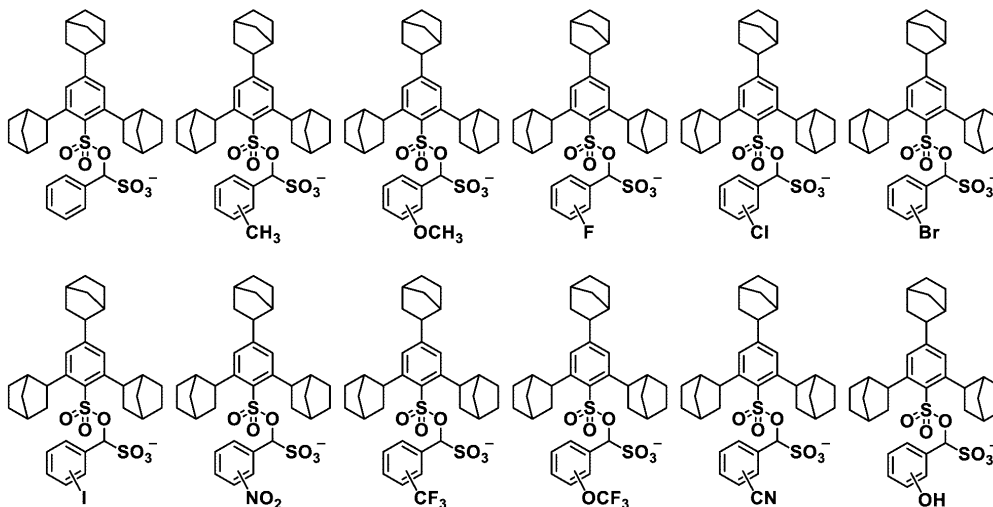
식 (A)로 표시되는 오늄염의 음이온의 특히 바람직한 예로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.



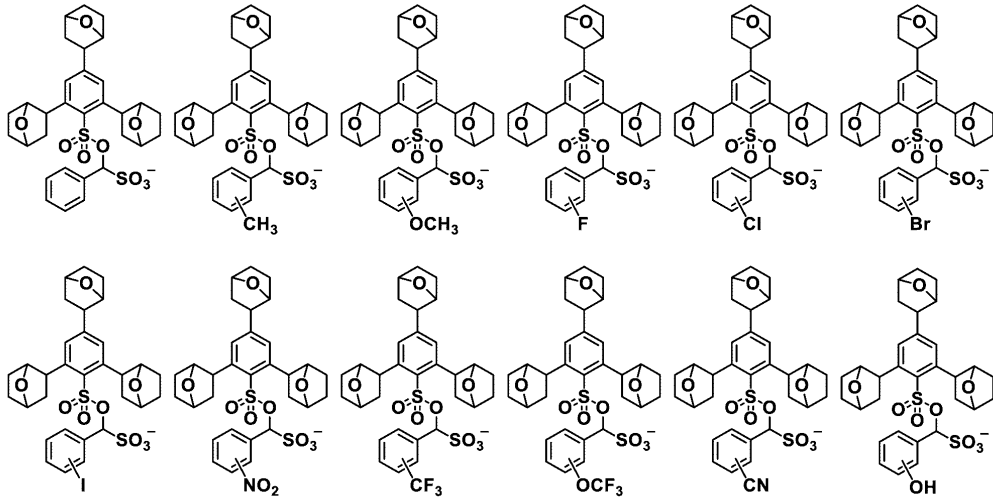
[0120]



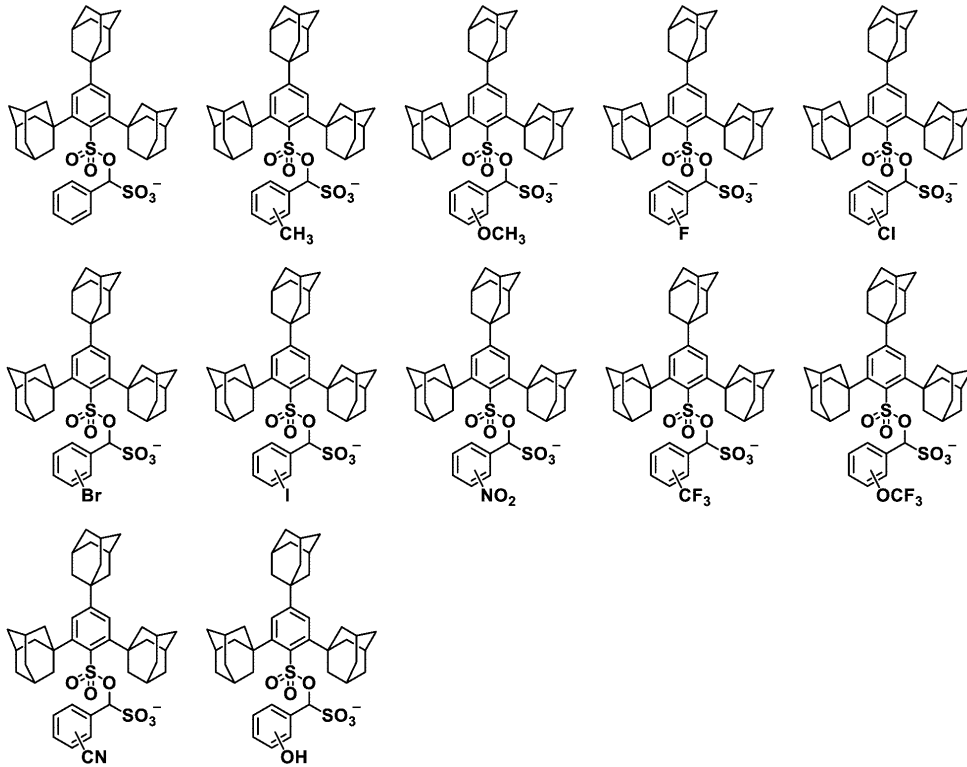
[0121]



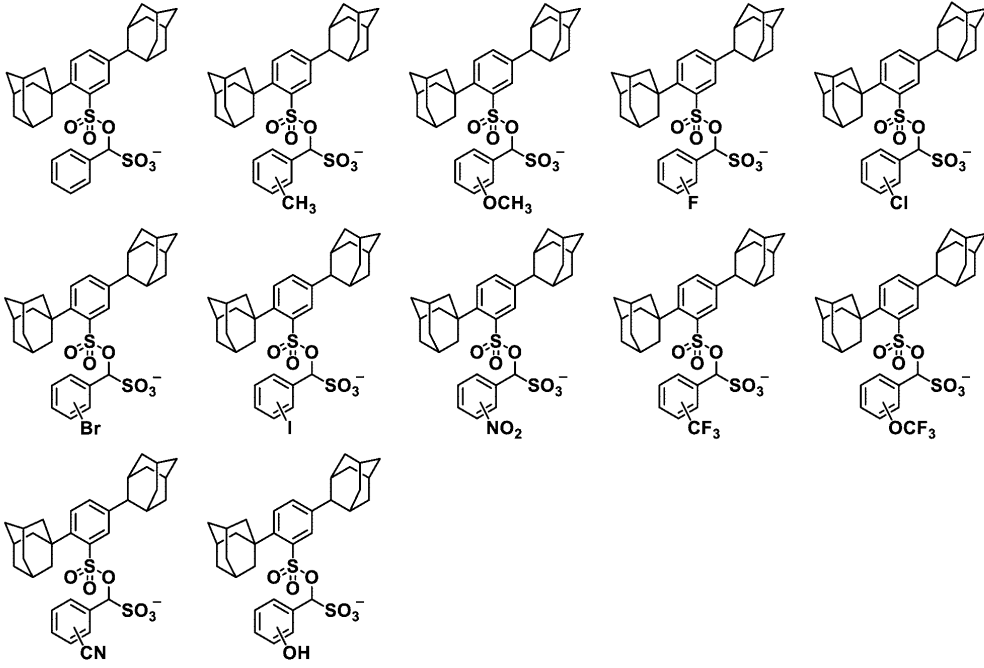
[0122]



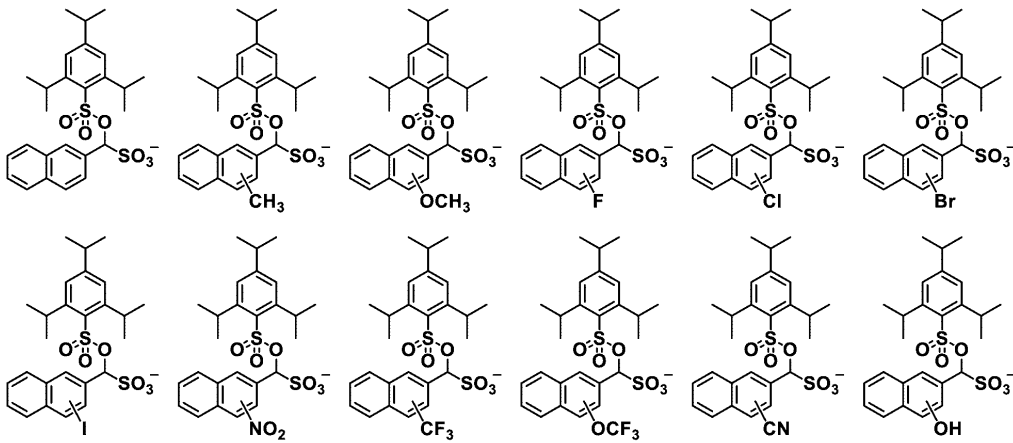
[0123]



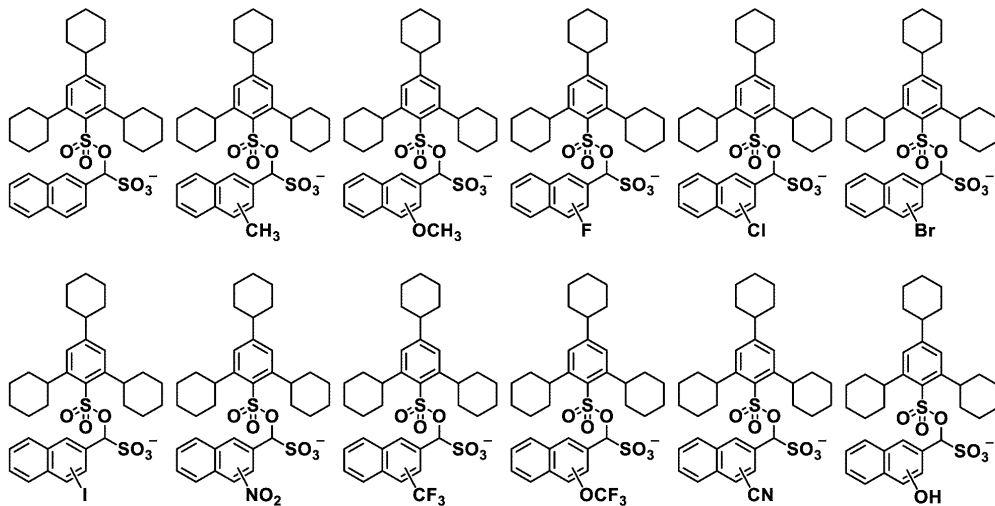
[0124]



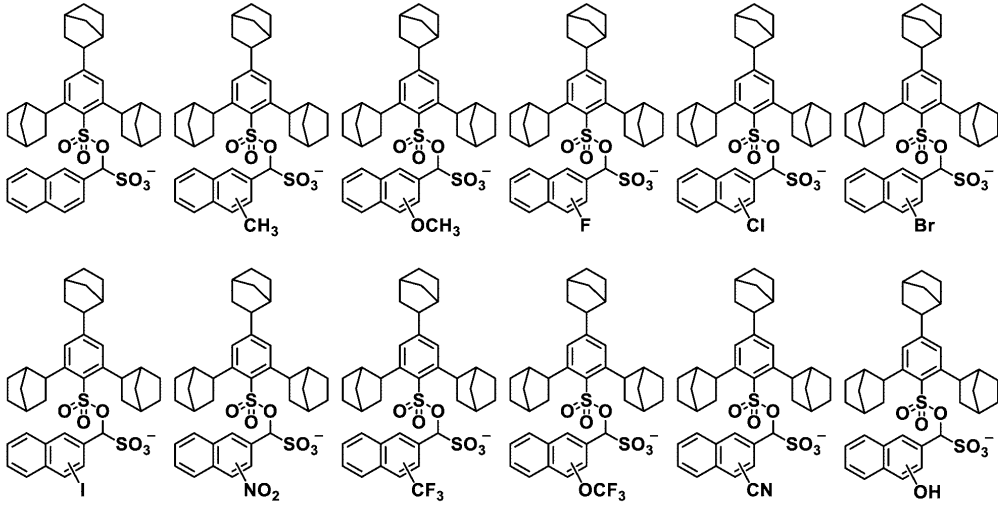
[0125]



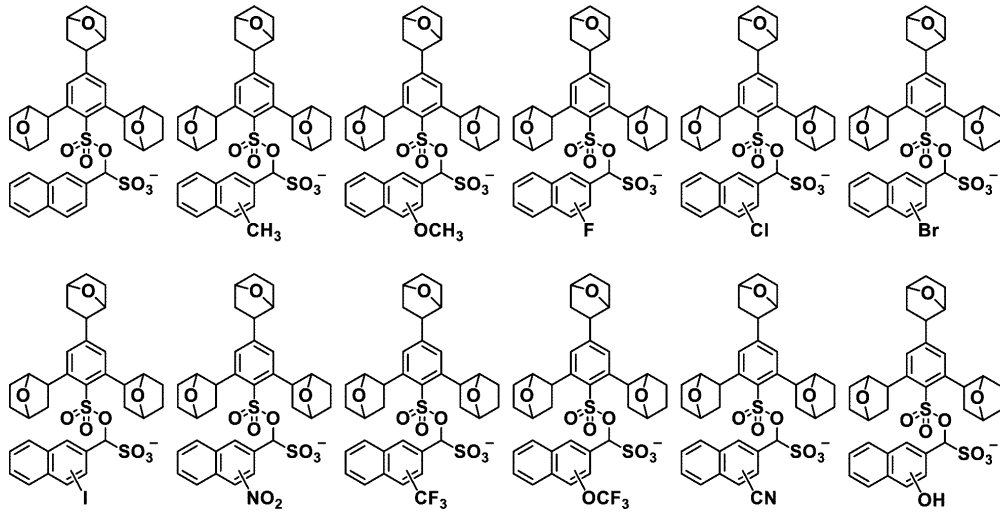
[0126]



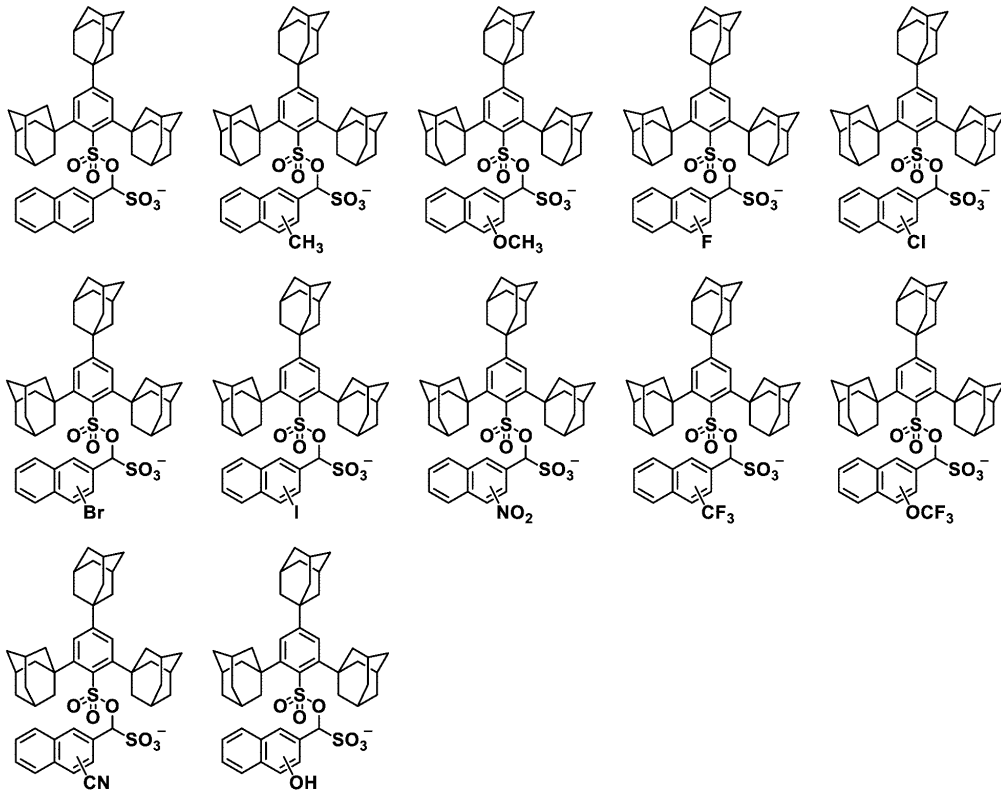
[0127]



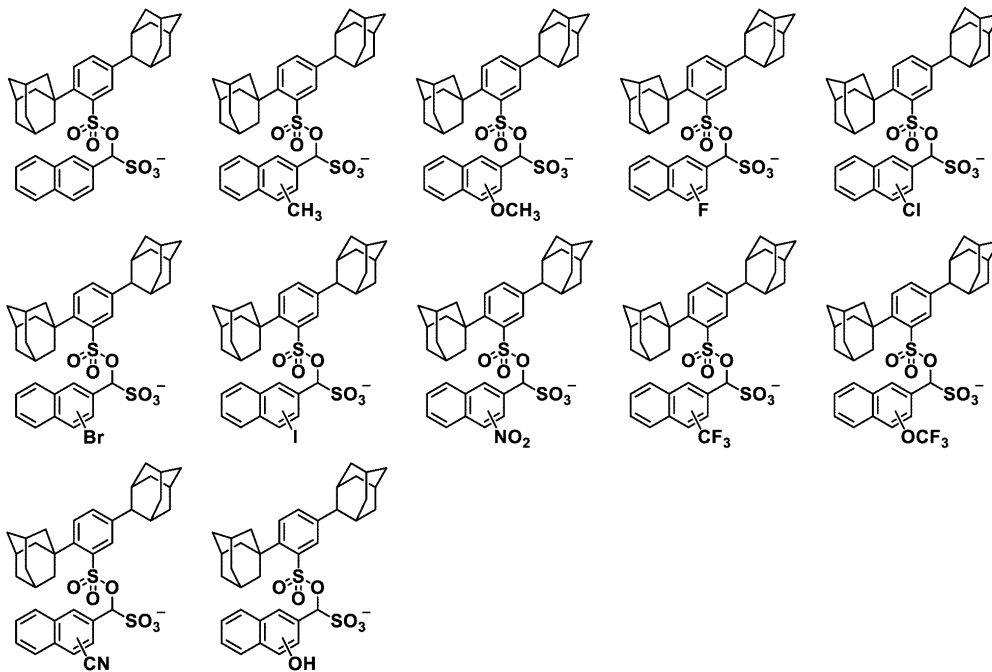
[0128]



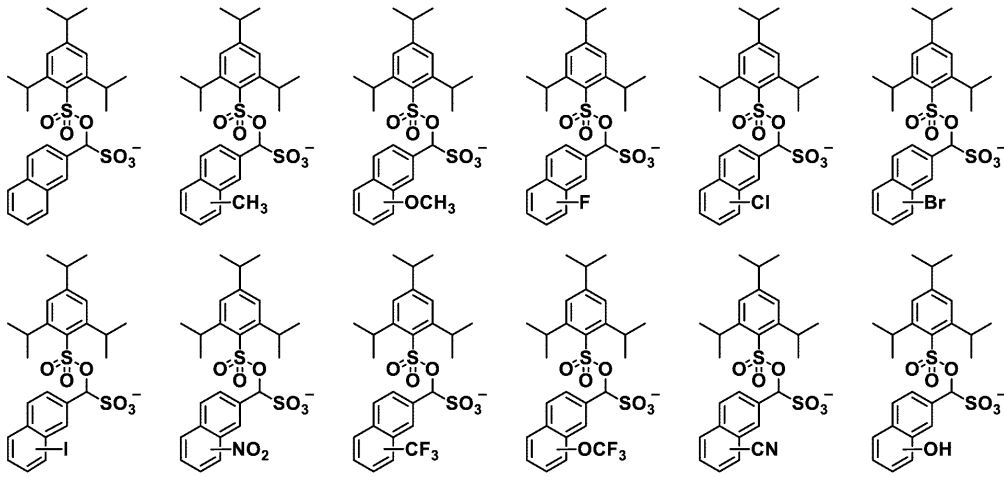
[0129]



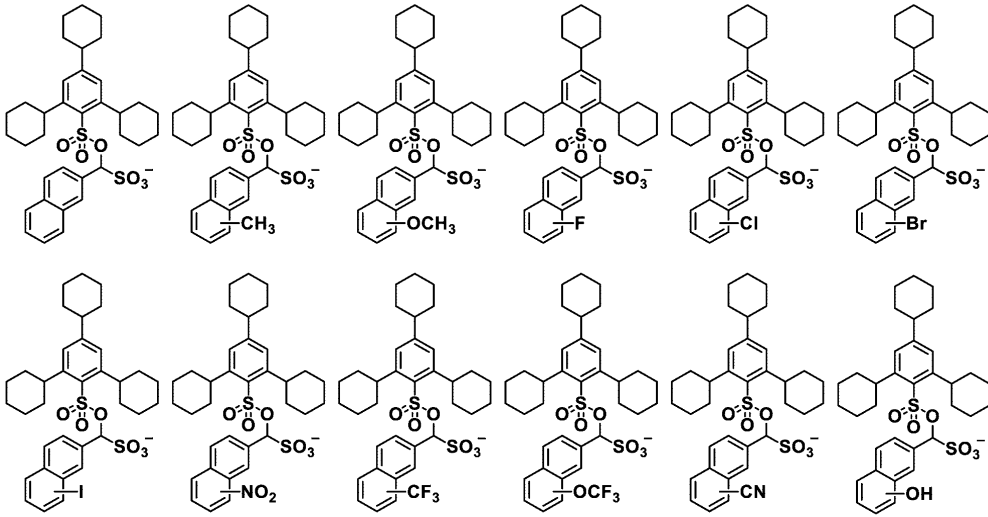
[0130]



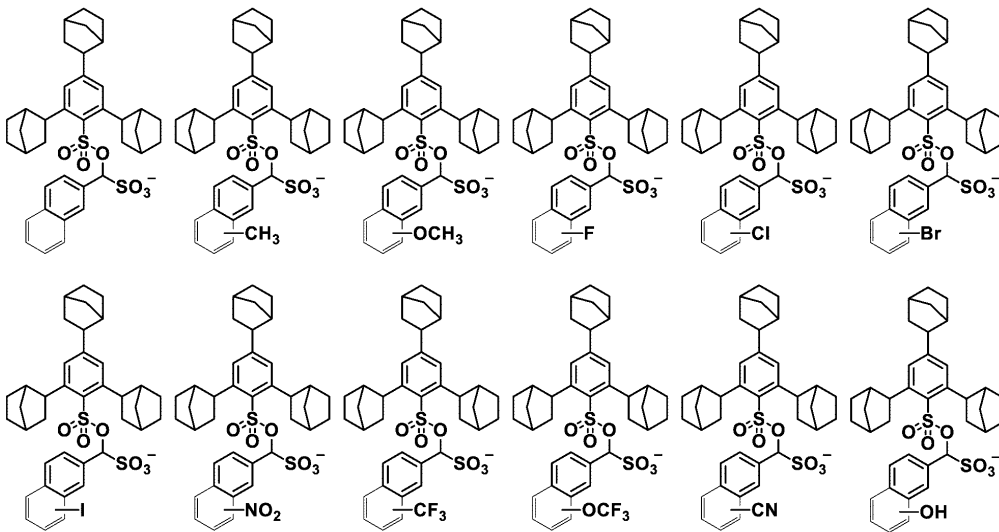
[0131]



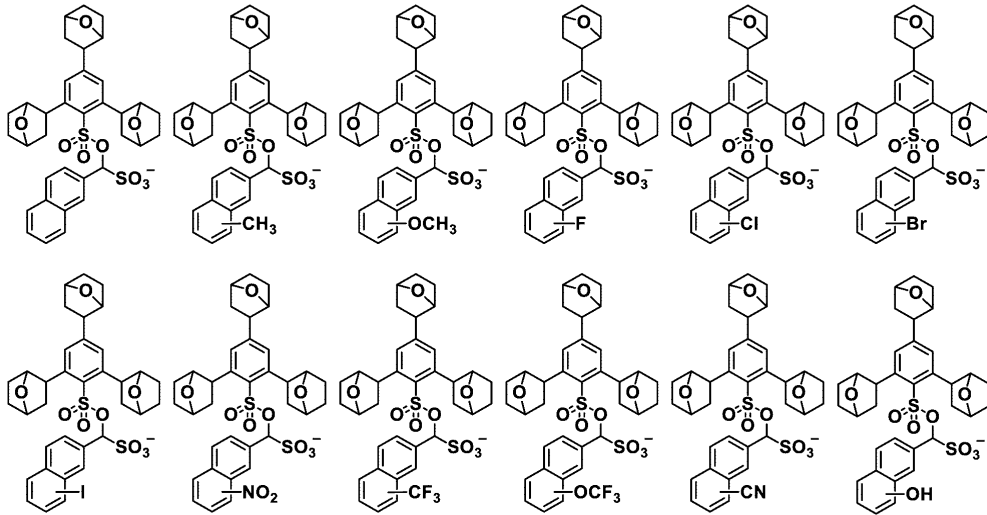
[0132]



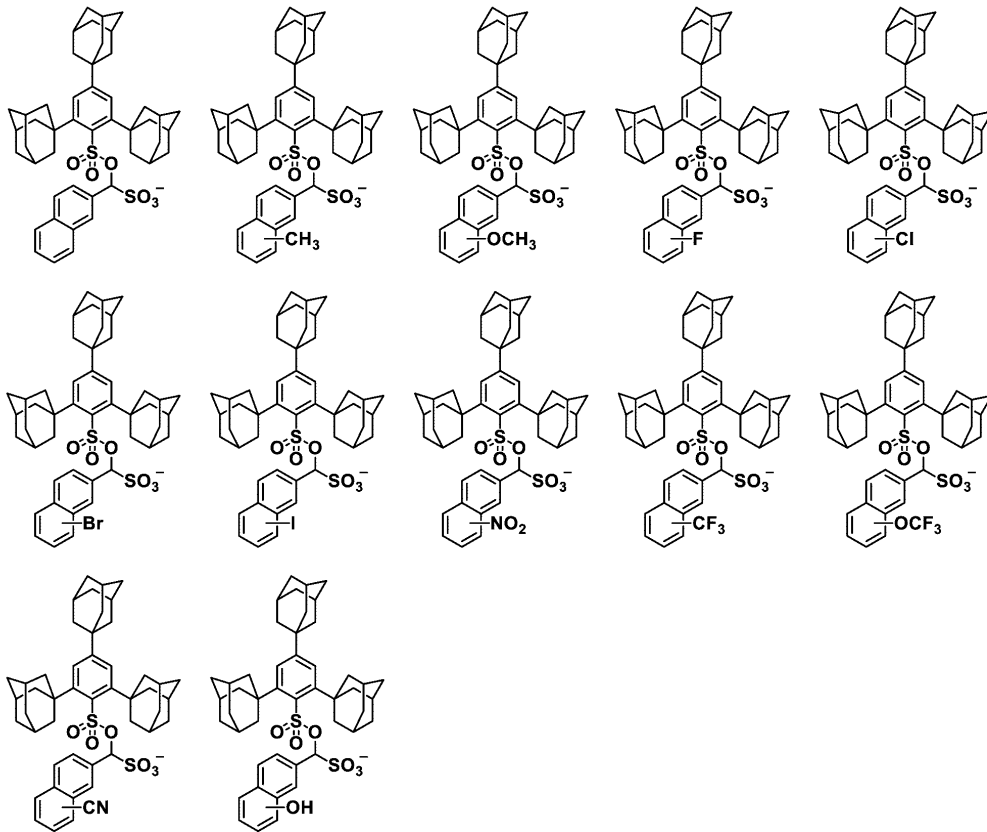
[0133]



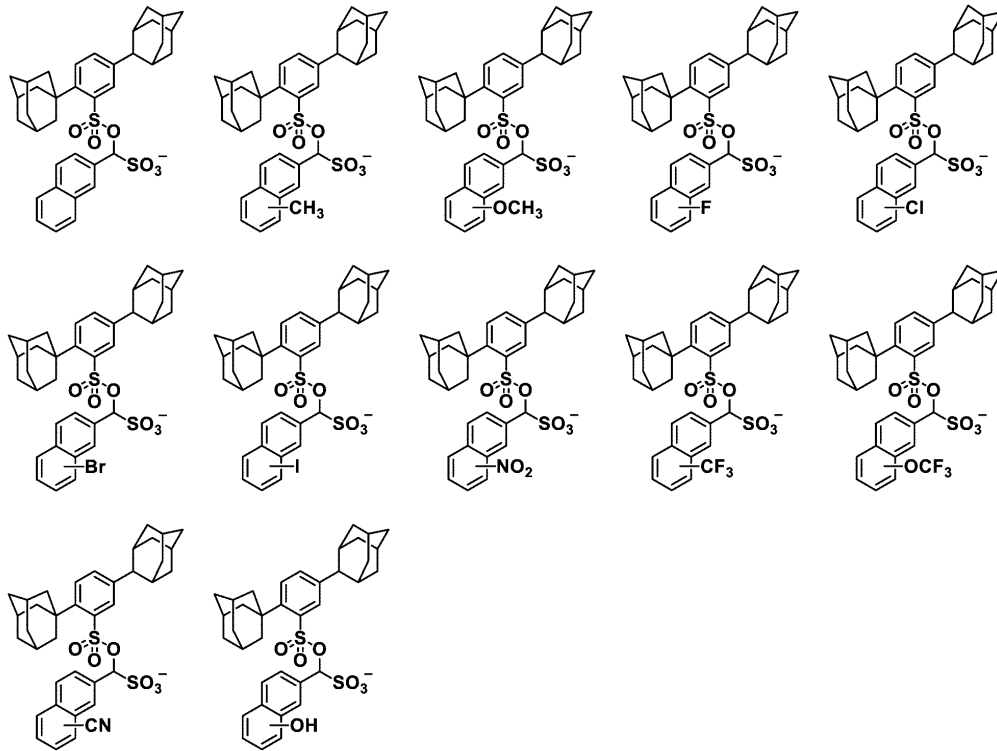
[0134]



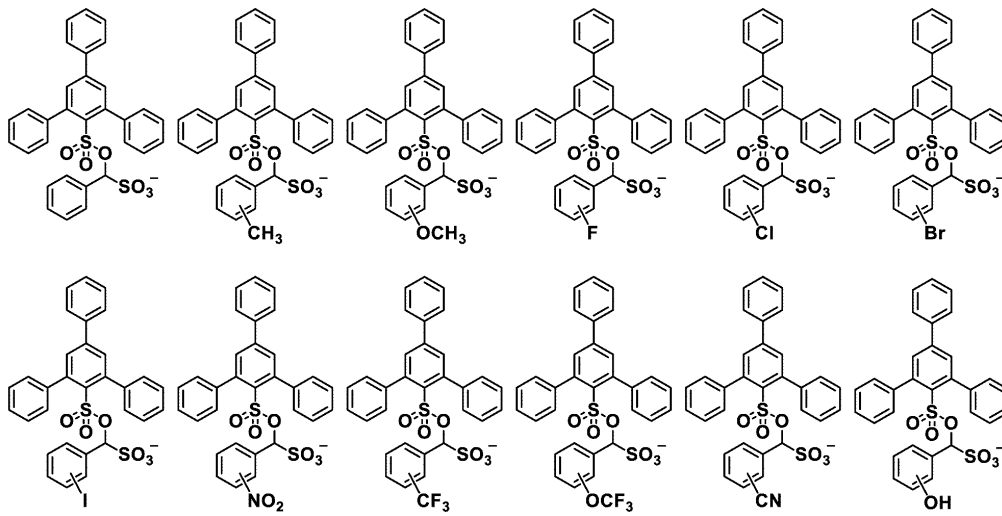
[0135]



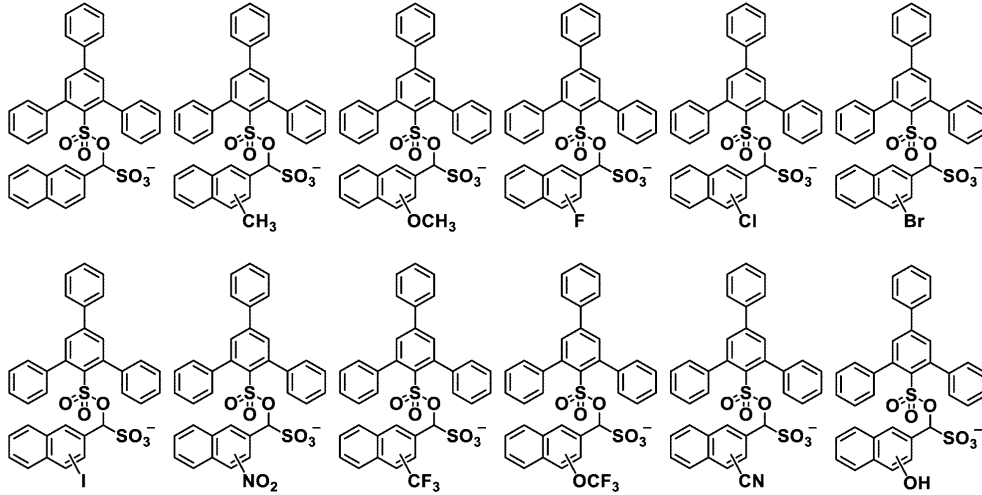
[0136]



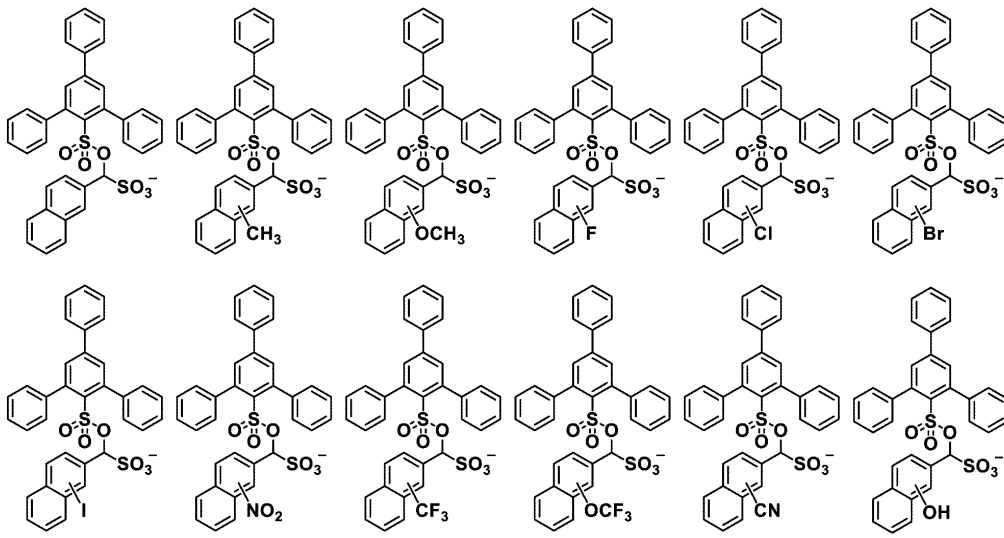
[0137]



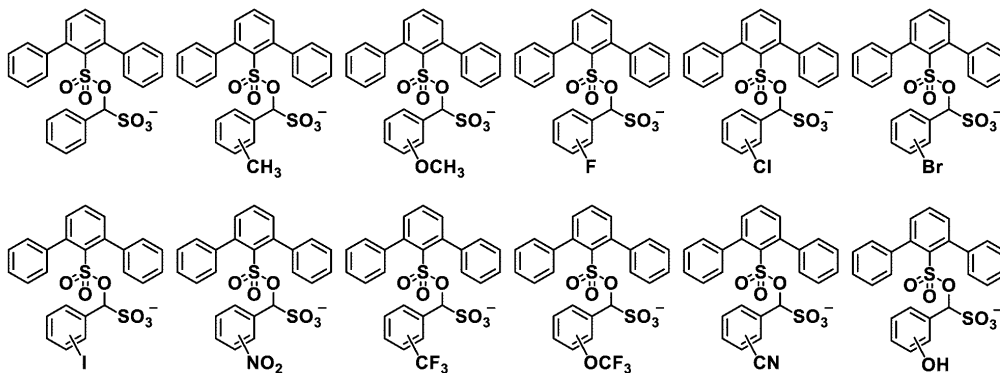
[0138]



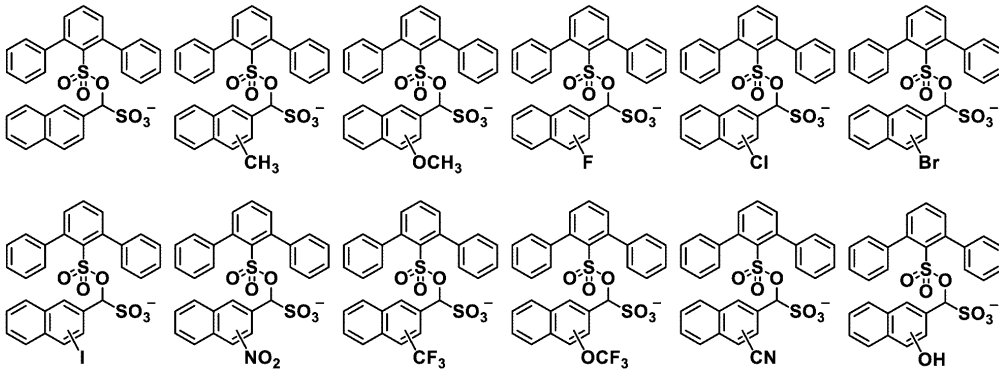
[0139]



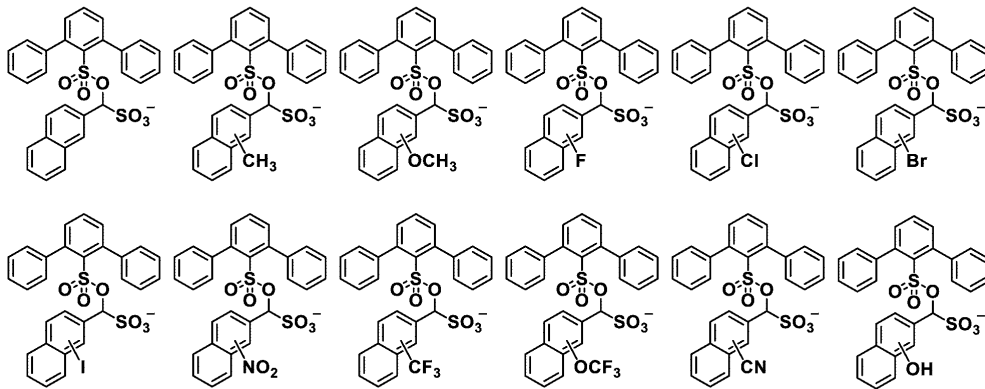
[0140]



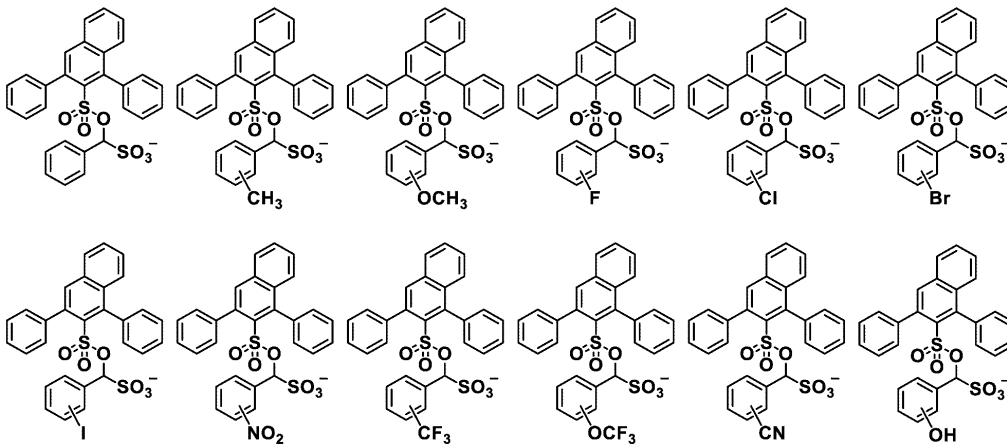
[0141]



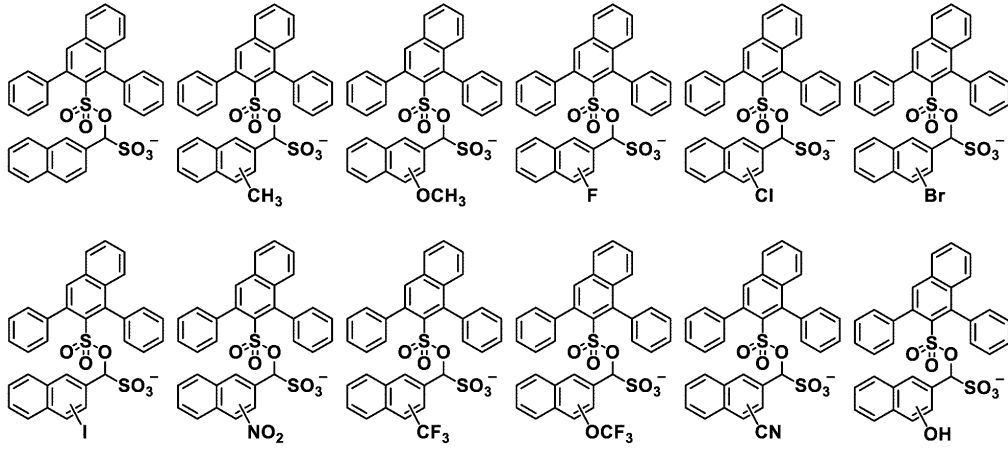
[0142]



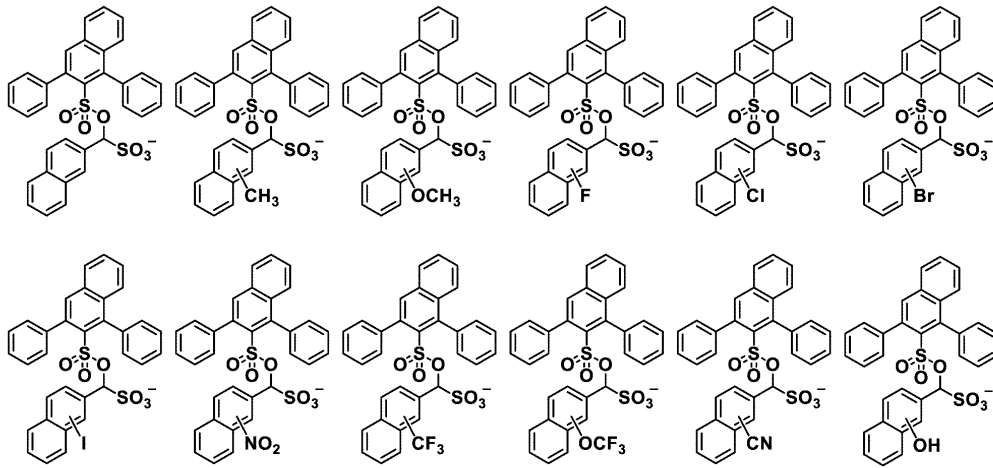
[0143]



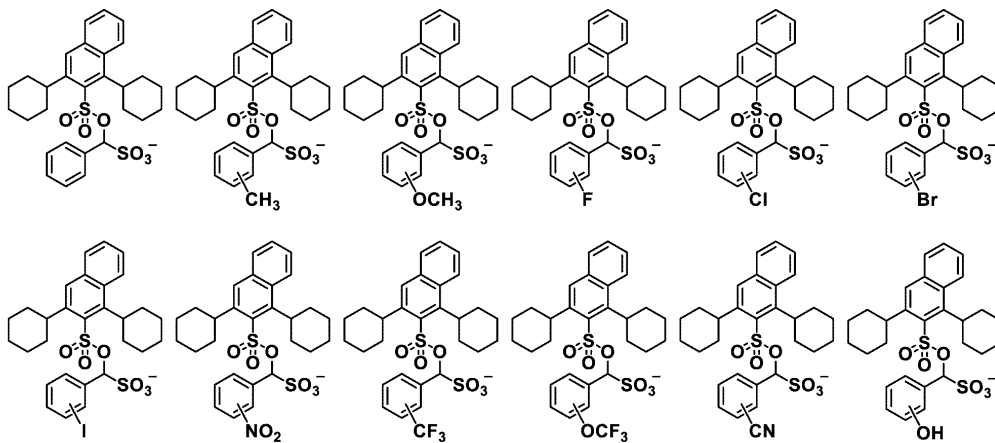
[0144]



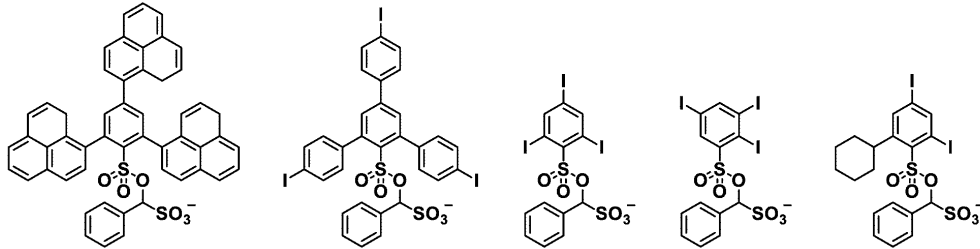
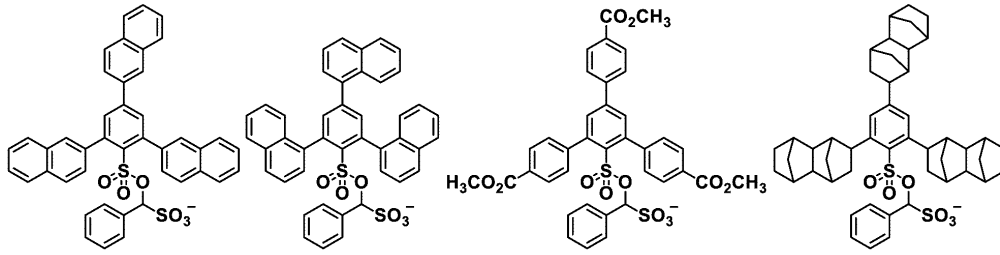
[0145]



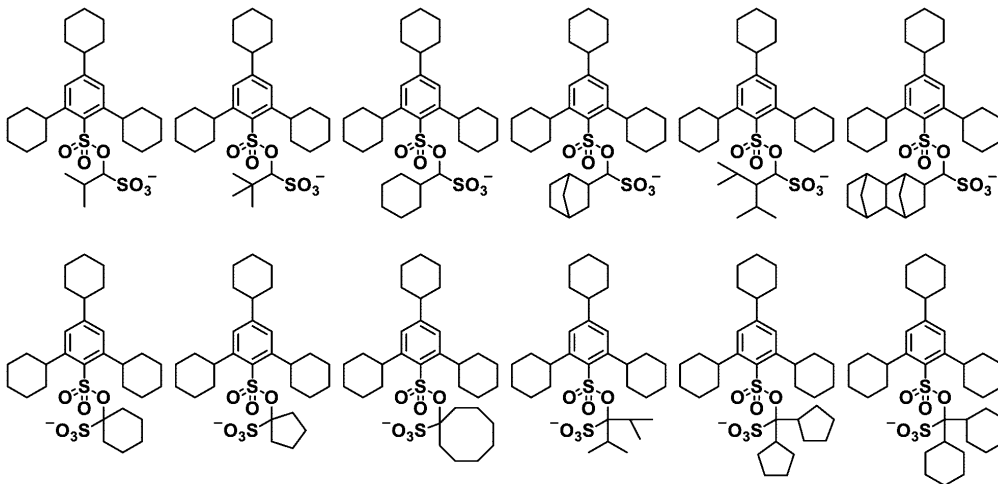
[0146]



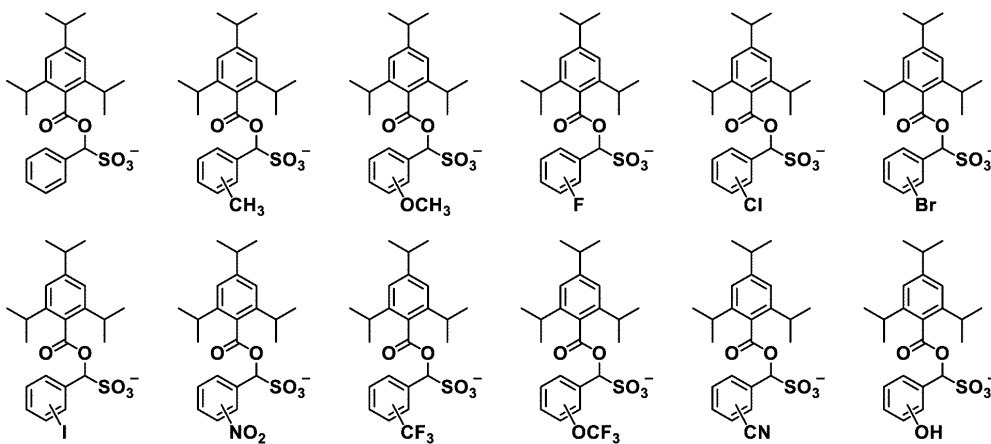
[0147]



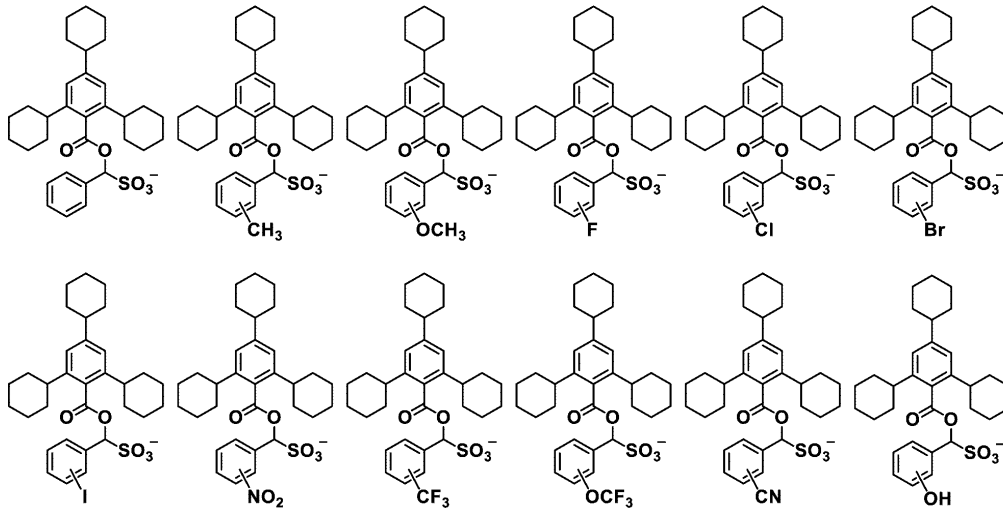
[0148]



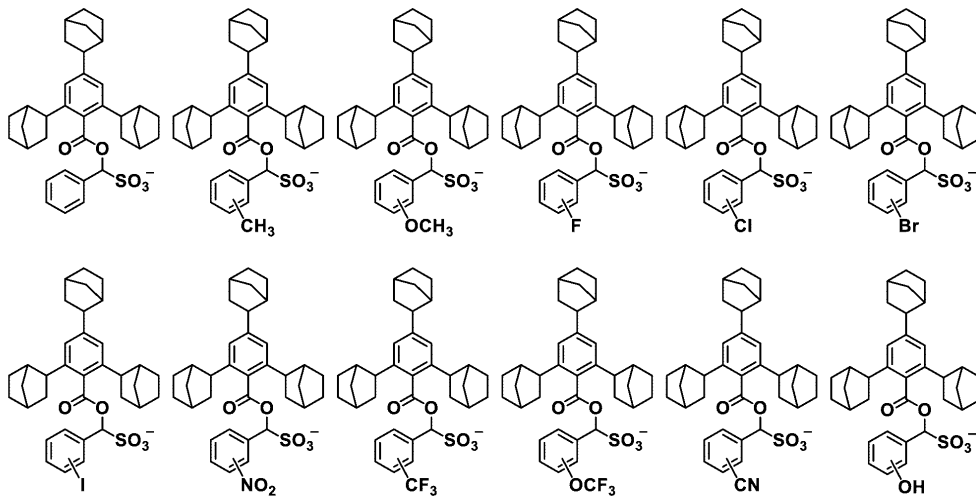
[0149]



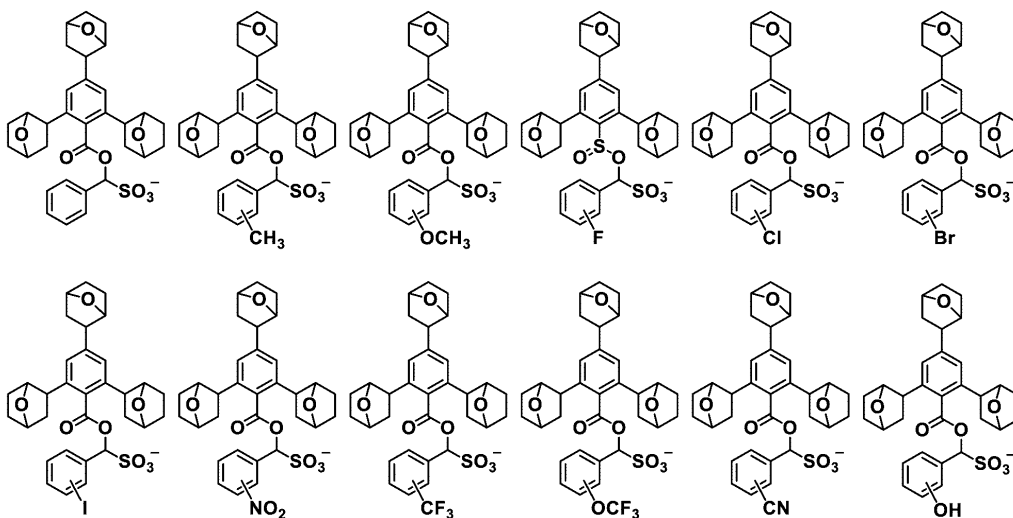
[0150]



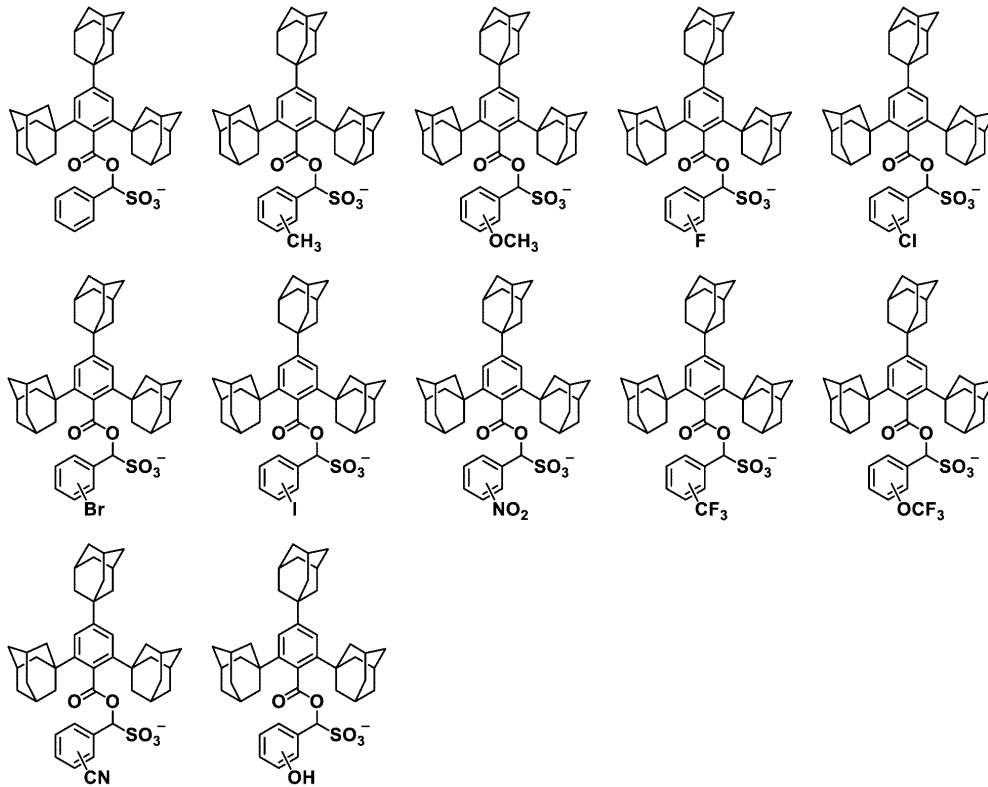
[0151]



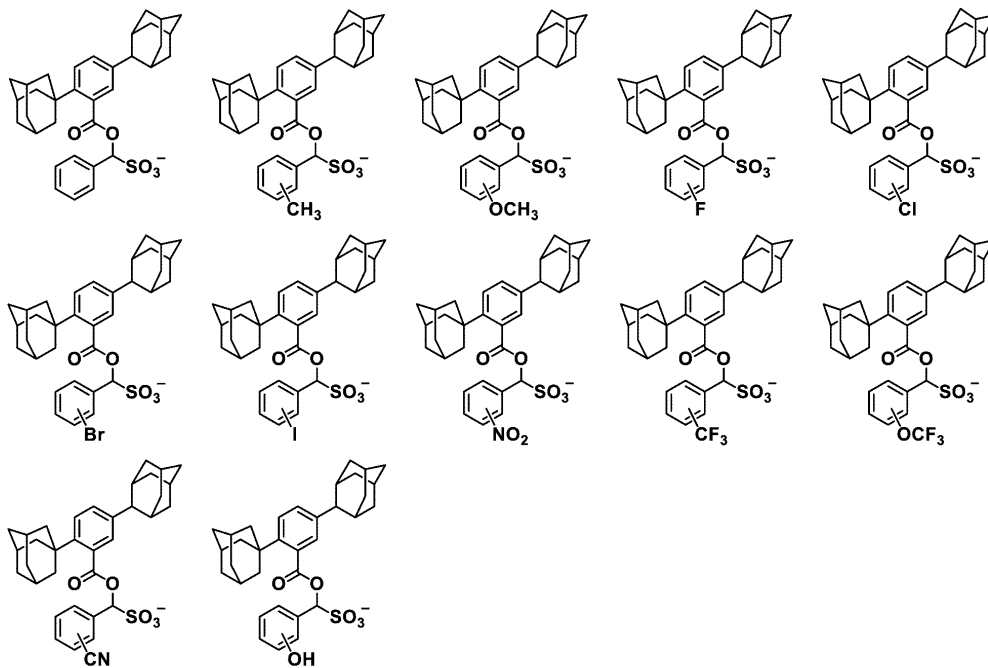
[0152]



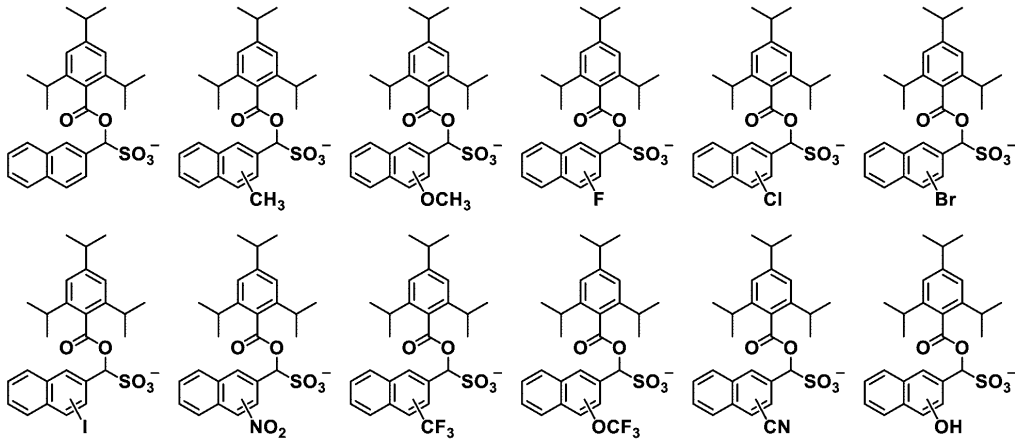
[0153]



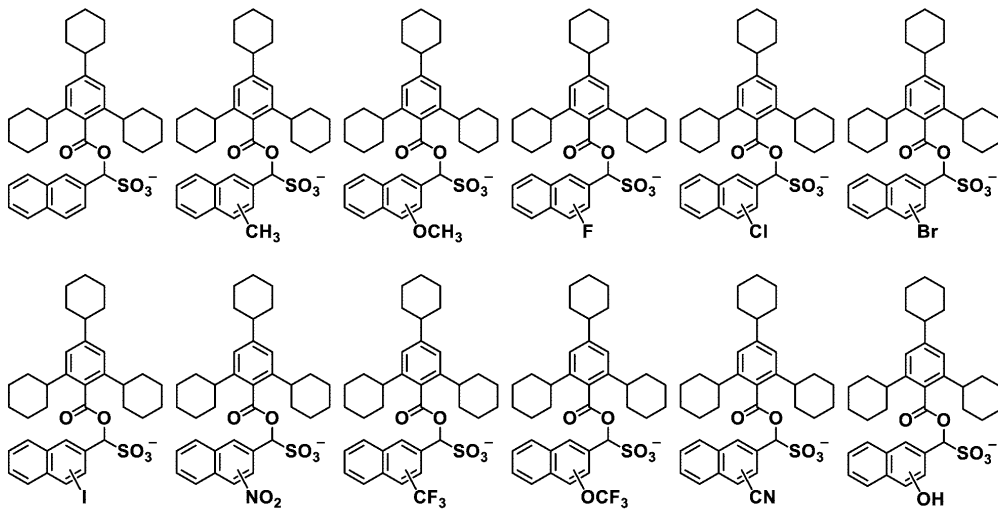
[0154]



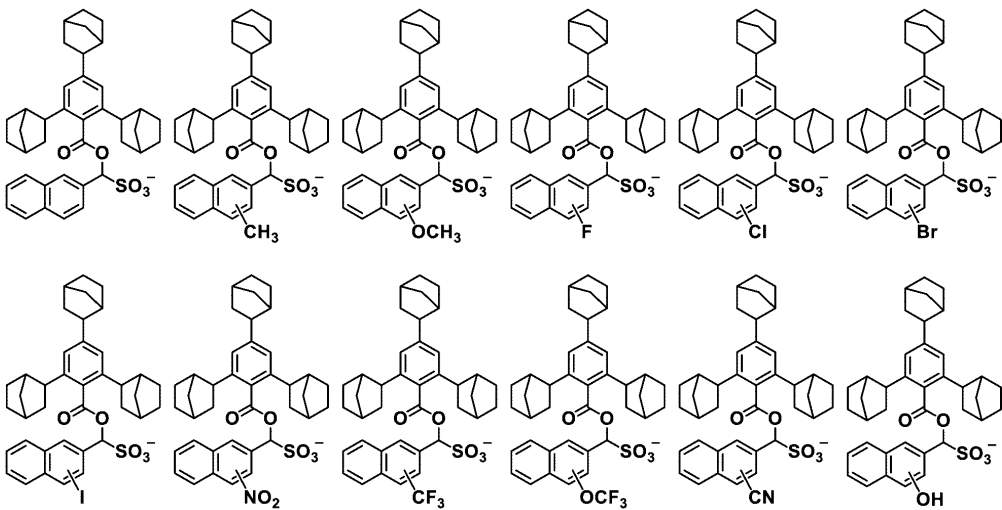
[0155]



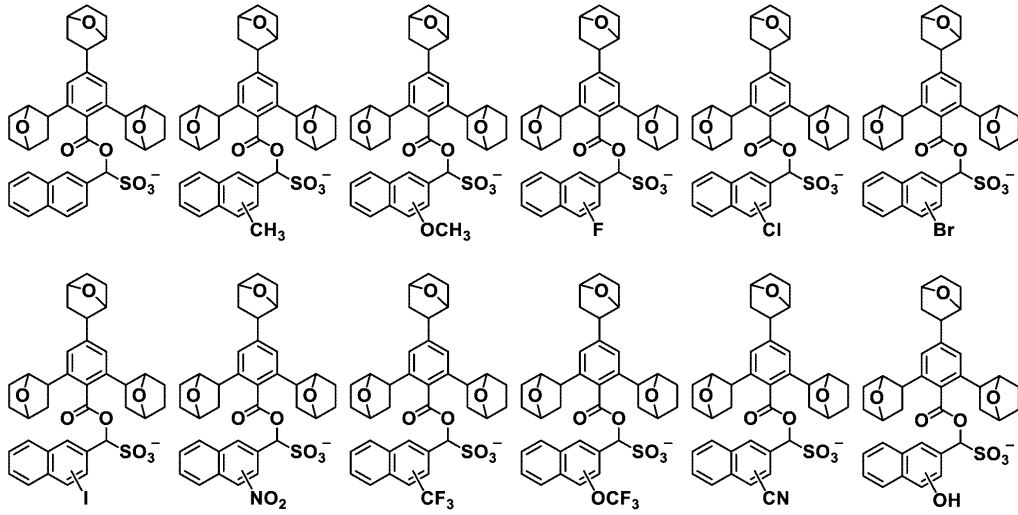
[0156]



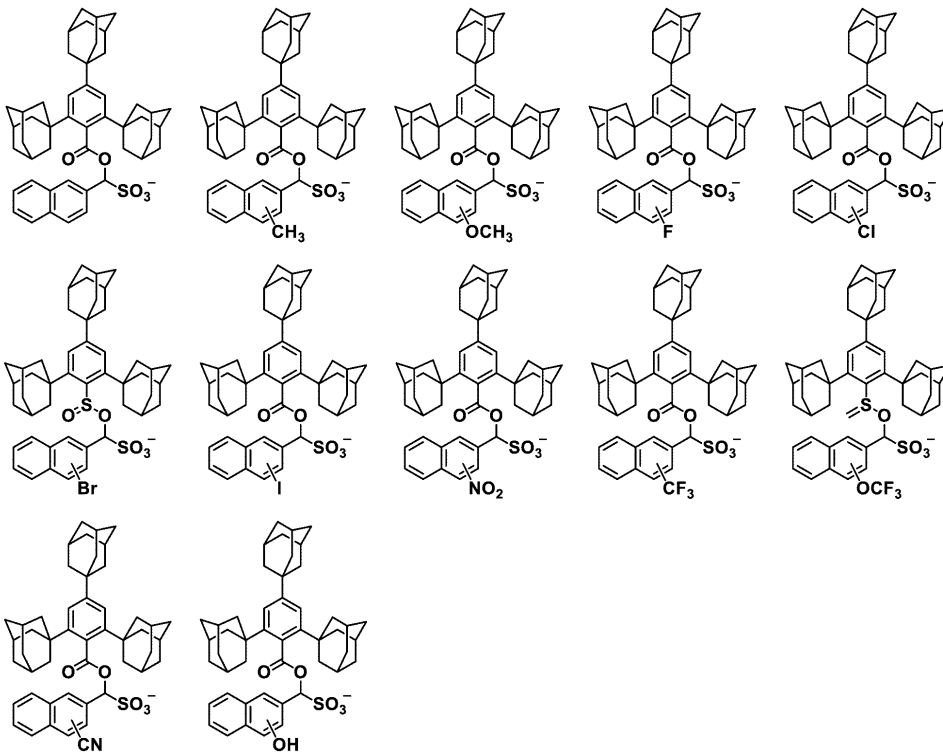
[0157]



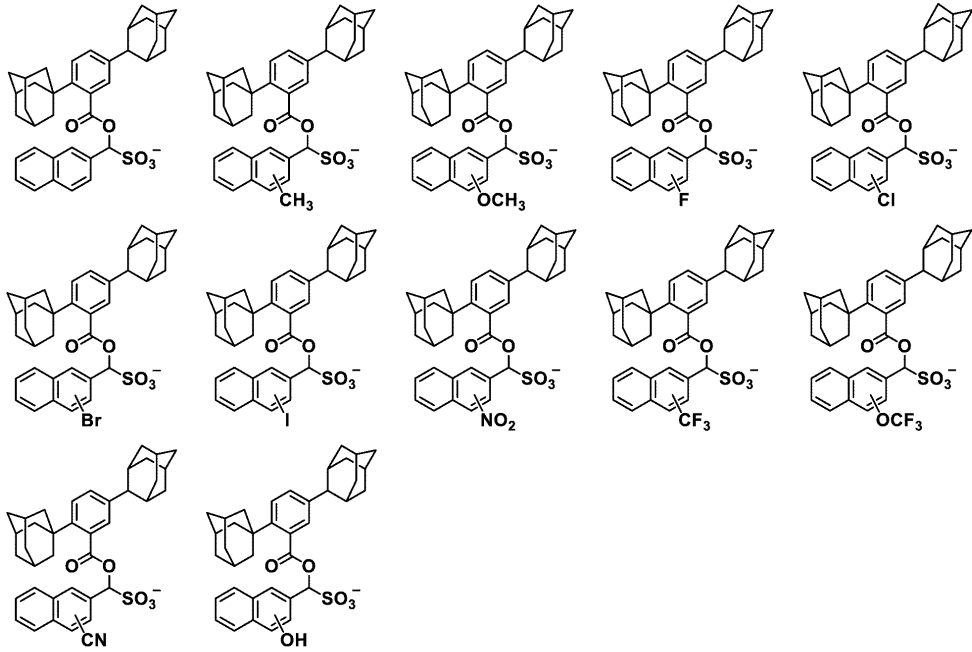
[0158]



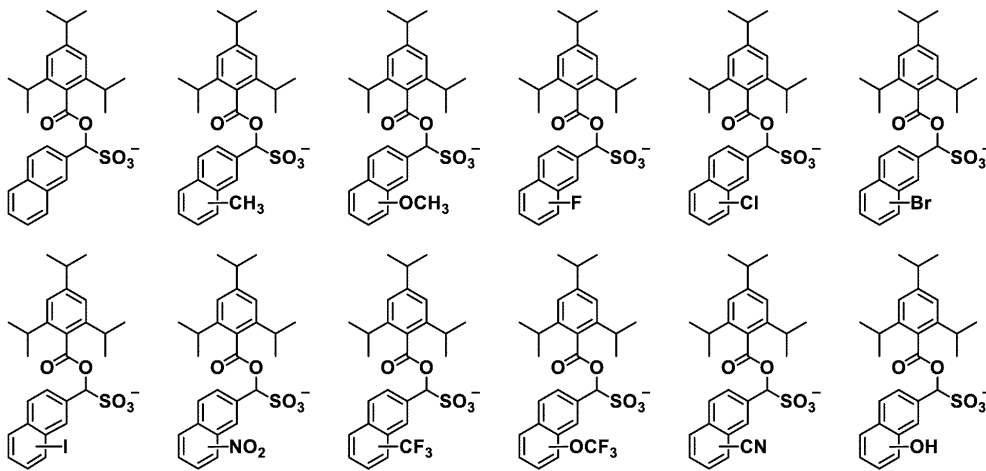
[0159]



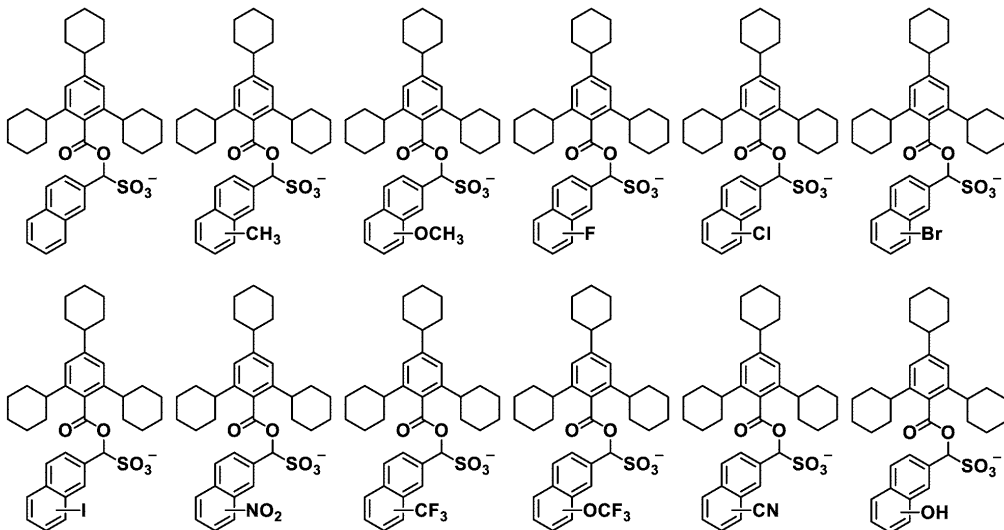
[0160]



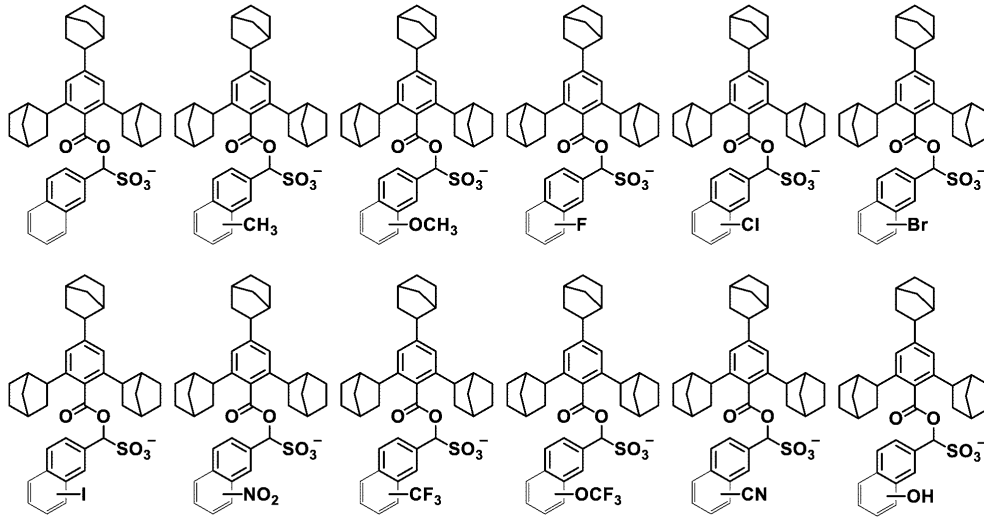
[0161]



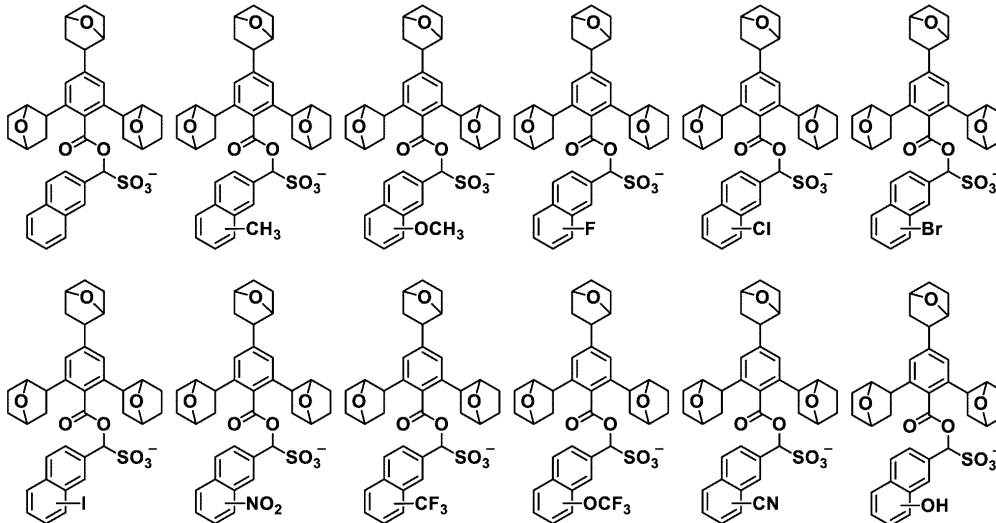
[0162]



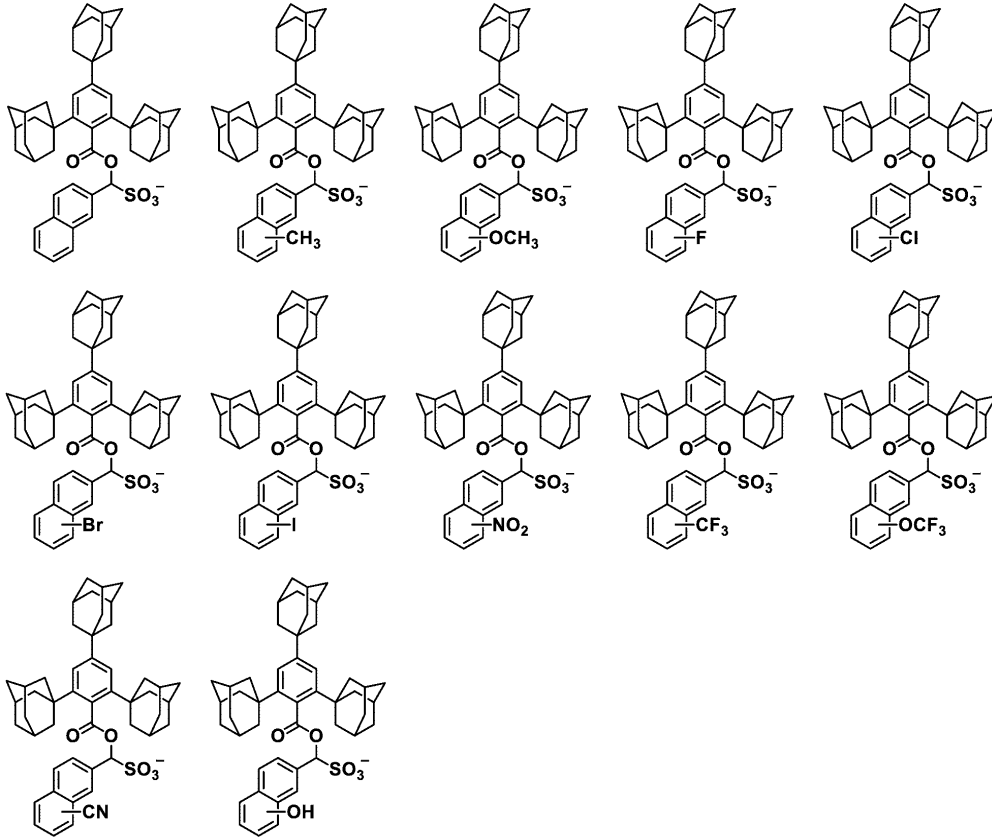
[0163]



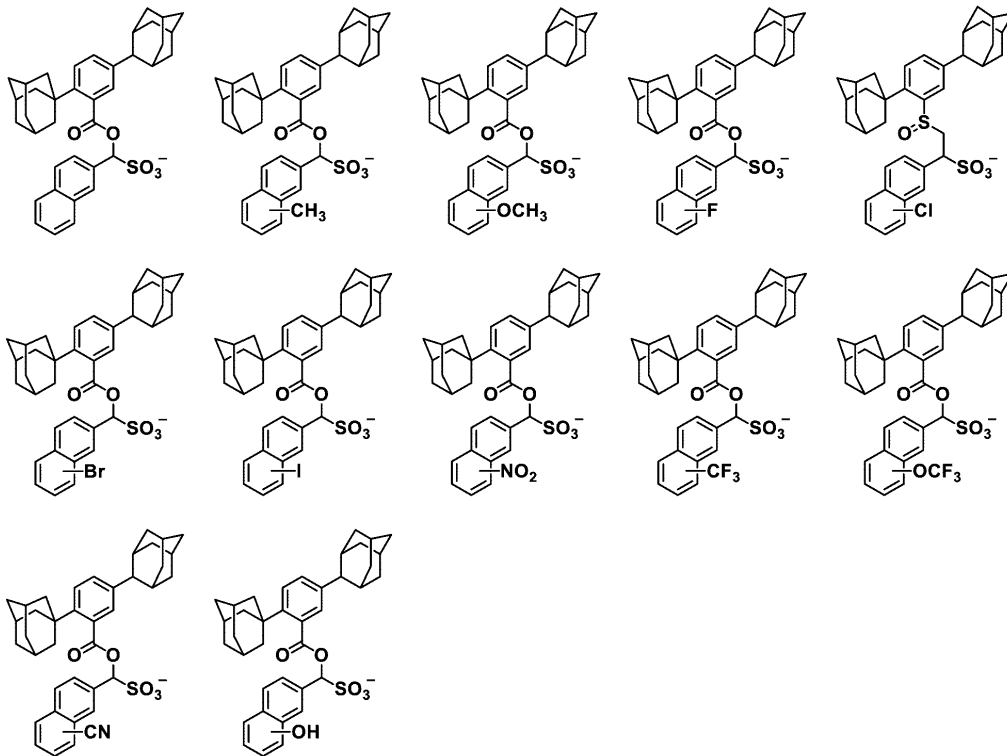
[0164]



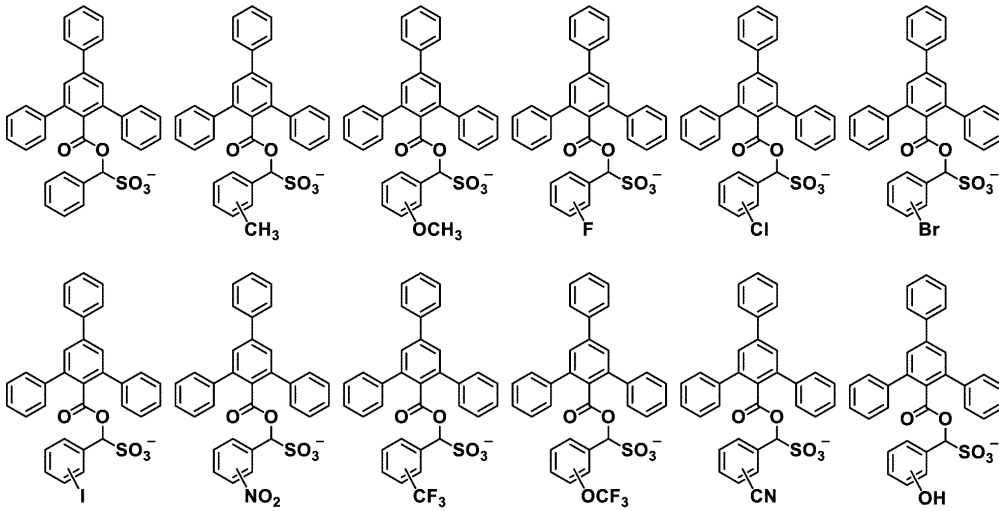
[0165]



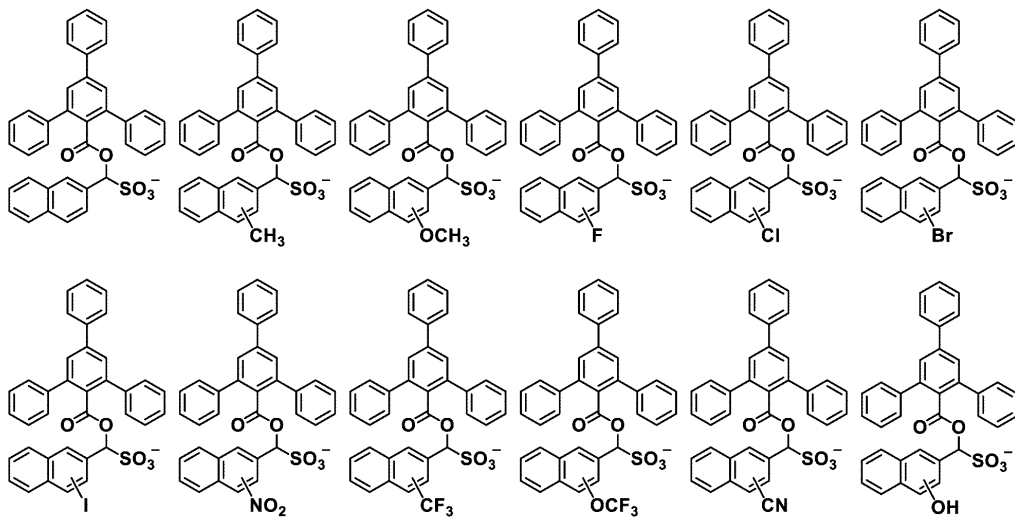
[0166]



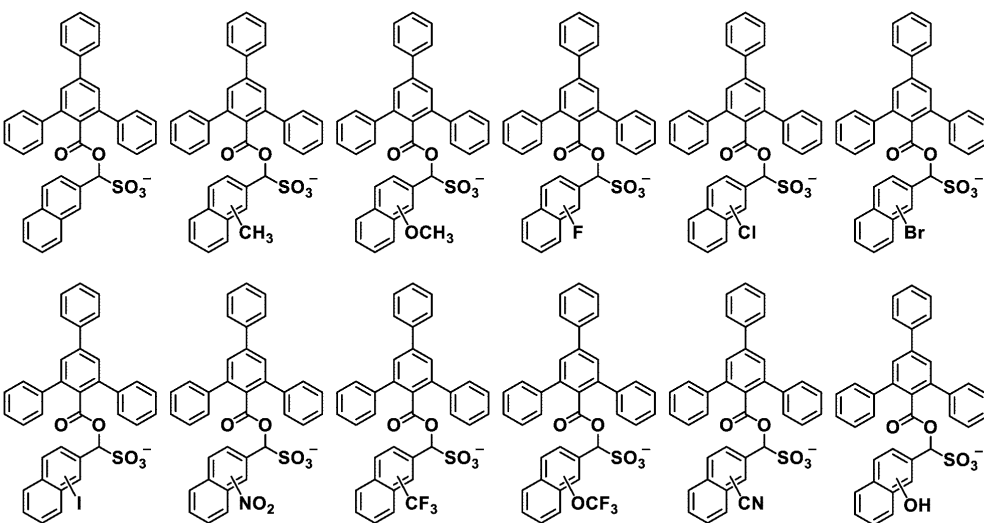
[0167]



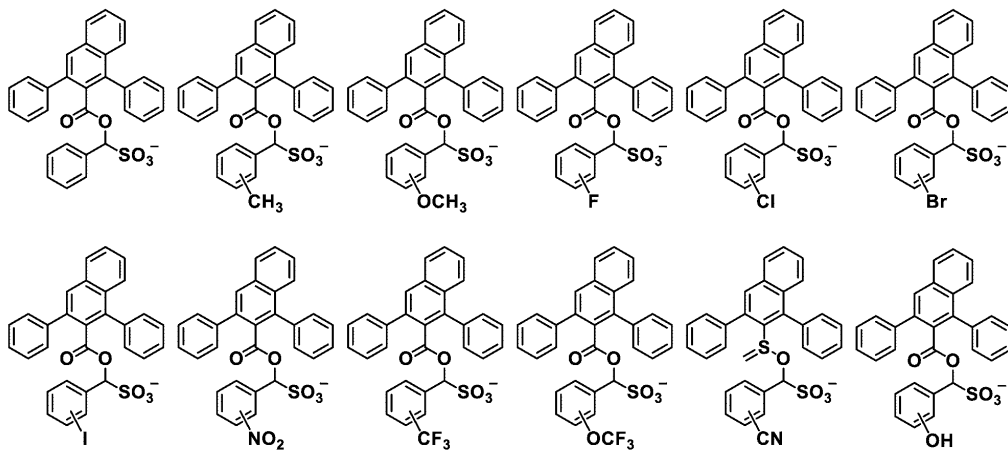
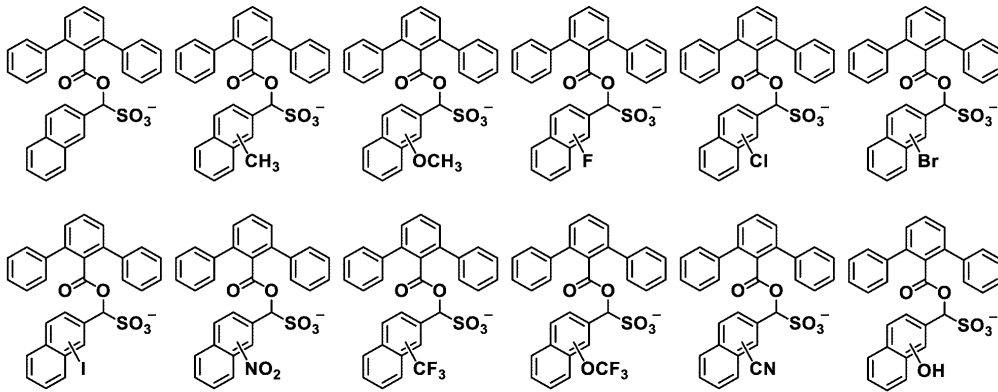
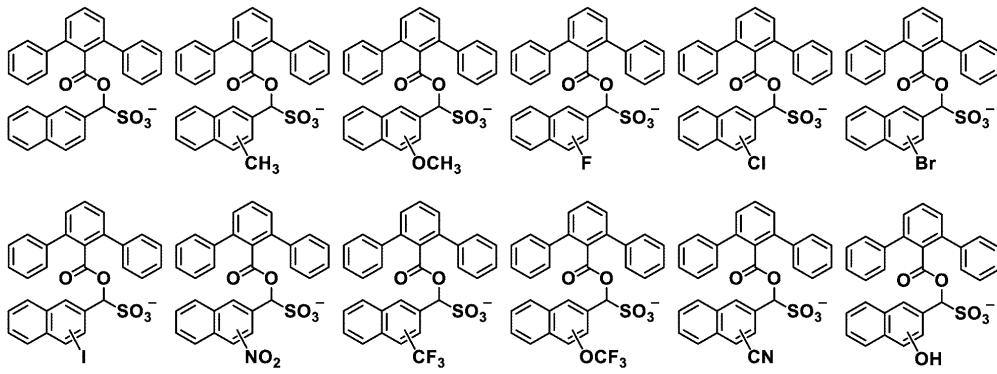
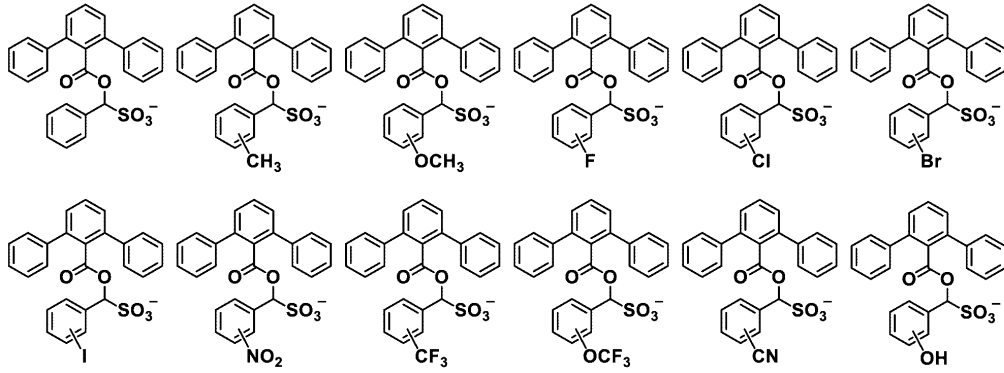
[0168]

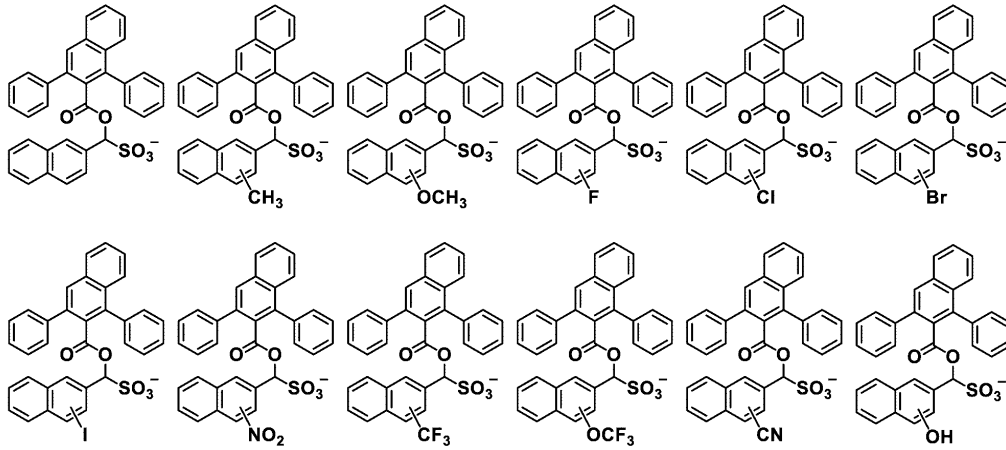


[0169]

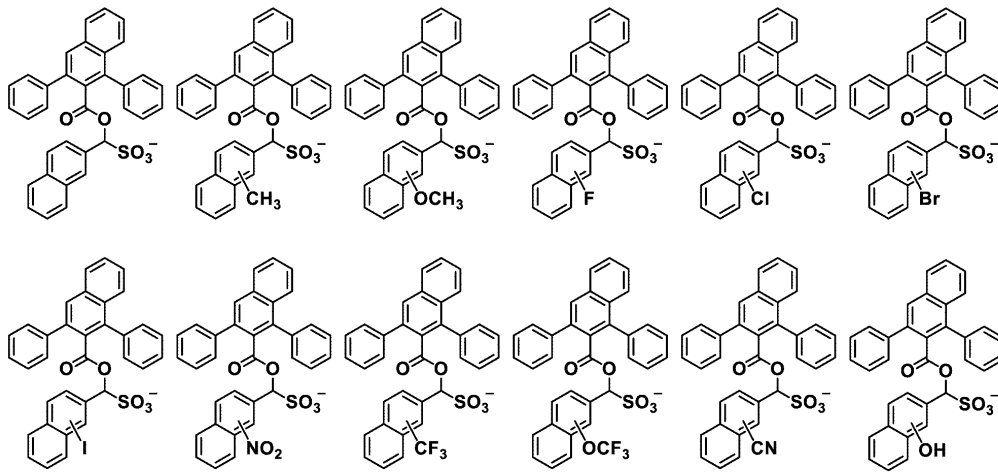


[0170]

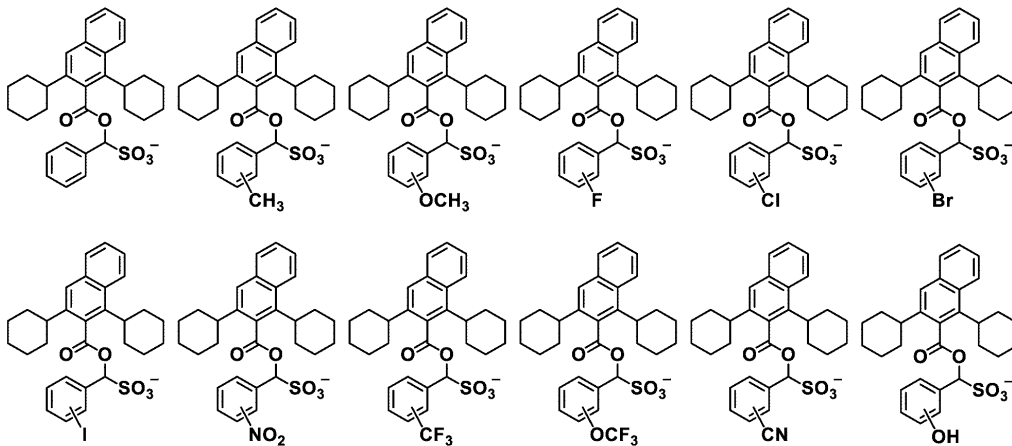




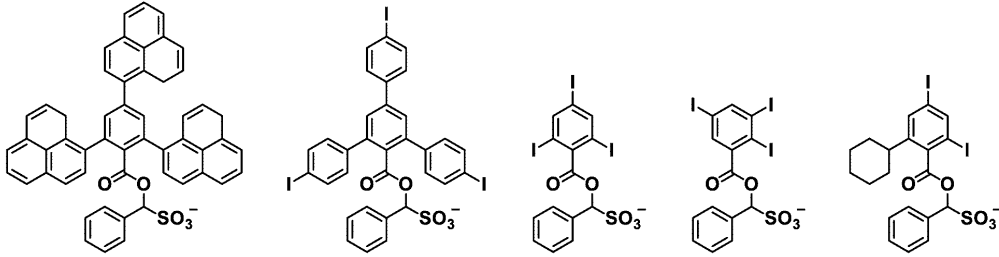
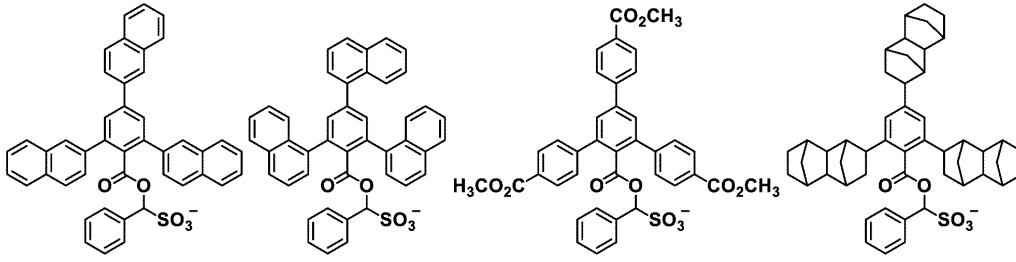
[0175]



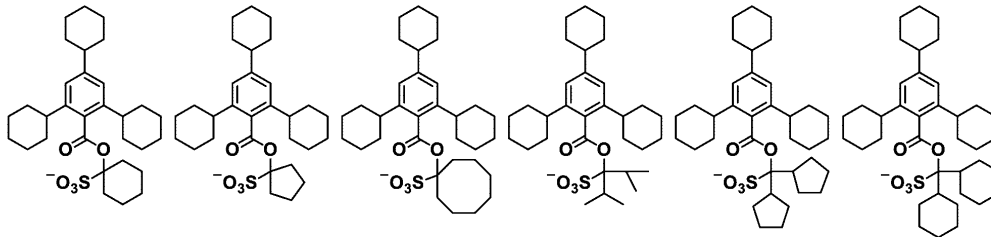
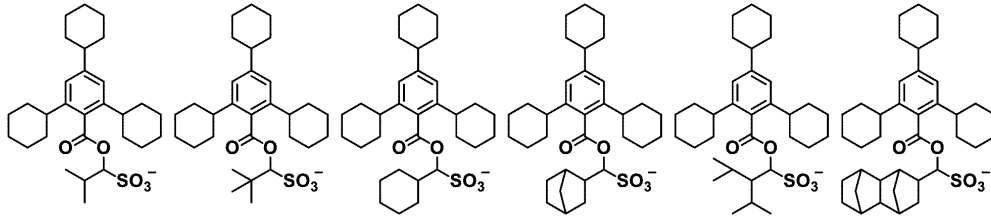
[0176]



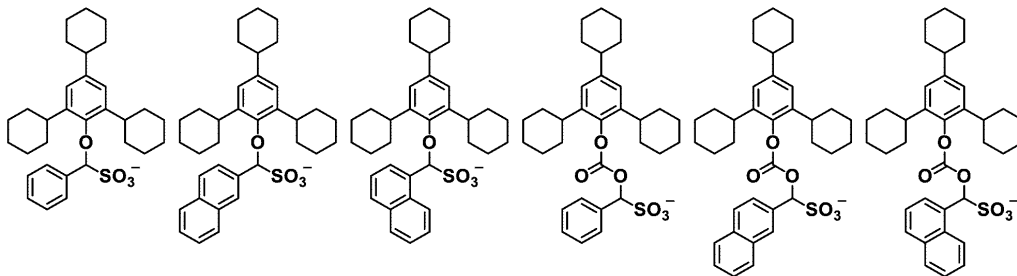
[0177]



[0178]



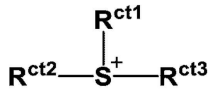
[0179]



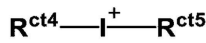
[0180]

[0181]

식 (A) 중,  $Z^+$ 는 오늄 양이온이다. 상기 오늄 양이온으로서, 하기 식 (양이온-1)로 표시되는 술포늄 양이온 또는 하기 식 (양이온-2)로 표시되는 요오도늄 양이온이 바람직하다.



(양이온-1)



(양이온-2)

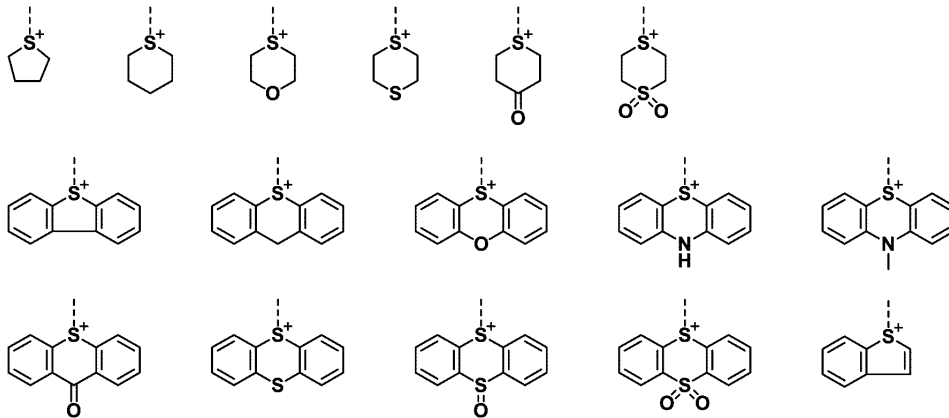
[0182]

[0183] 식 (양이온-1) 및 (양이온-2) 중,  $R^{ct1}$  내지  $R^{ct5}$  는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 30의 히드رو카르빌기이다.

[0184] 상기 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0185] 상기 히드رو카르빌기는, 포화여도 되고 불포화여도 되고, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 탄소수 3 내지 30의 환식 포화 히드رو카르빌기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기; 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3 내지 30의 환식 불포화 히드رو카르빌기; 페닐기, 나프틸기, 티에닐기 등의 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등의 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기; 및 이것들을 조합하여 얻어지는 것 등을 들 수 있지만, 아릴기가 바람직하다. 또한, 상기 히드رو카르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 히드رو카르빌기의  $-CH_2-$ 의 일부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산 무수물( $-C(=O)-O-C(=O)-$ ), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 된다.

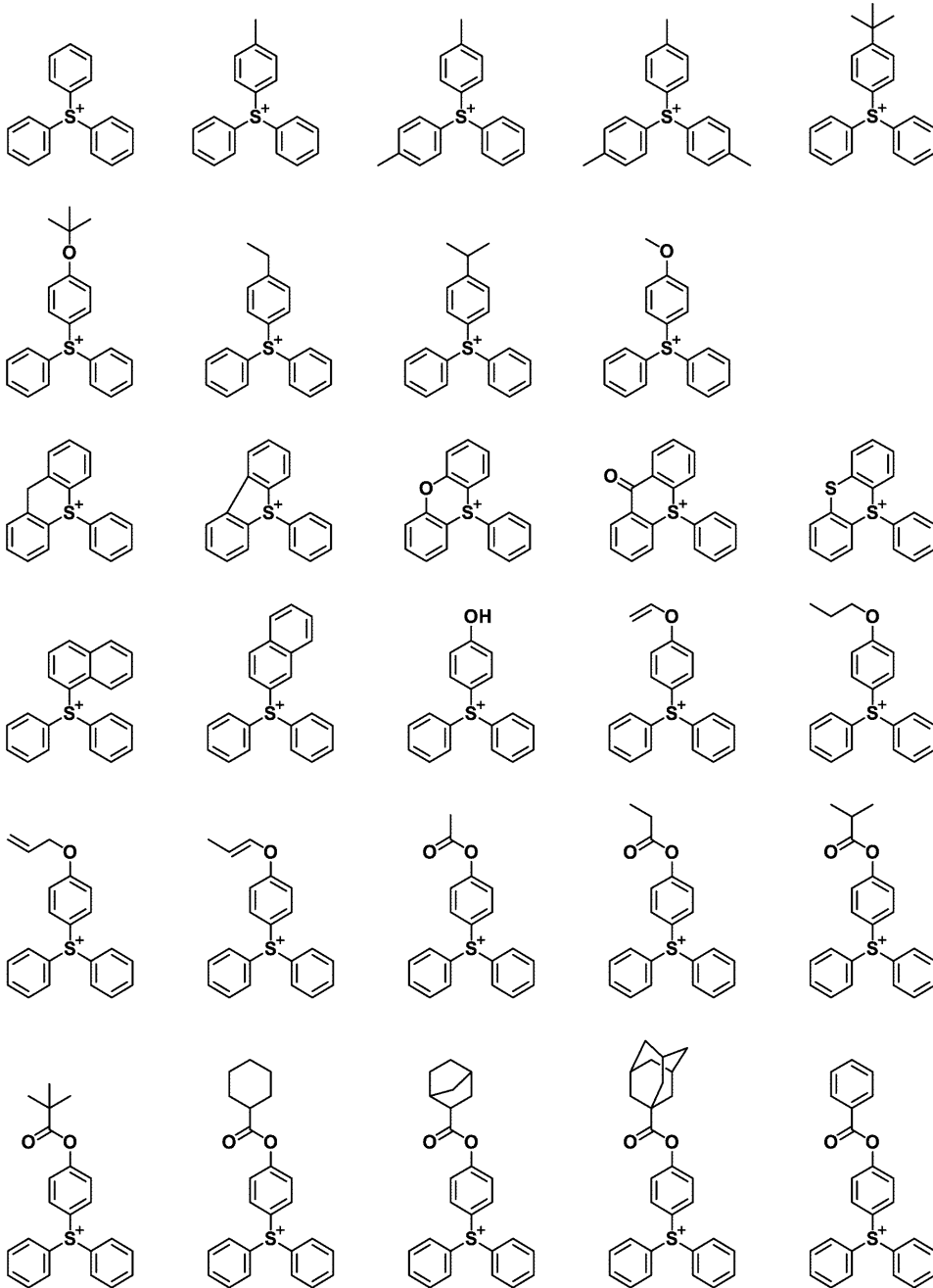
[0186] 또한,  $R^{ct1}$  및  $R^{ct2}$ 가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다. 이때, 식 (양이온-1)로 표시되는 술포늄 양이온으로서, 하기 식으로 표시되는 것 등을 들 수 있다.



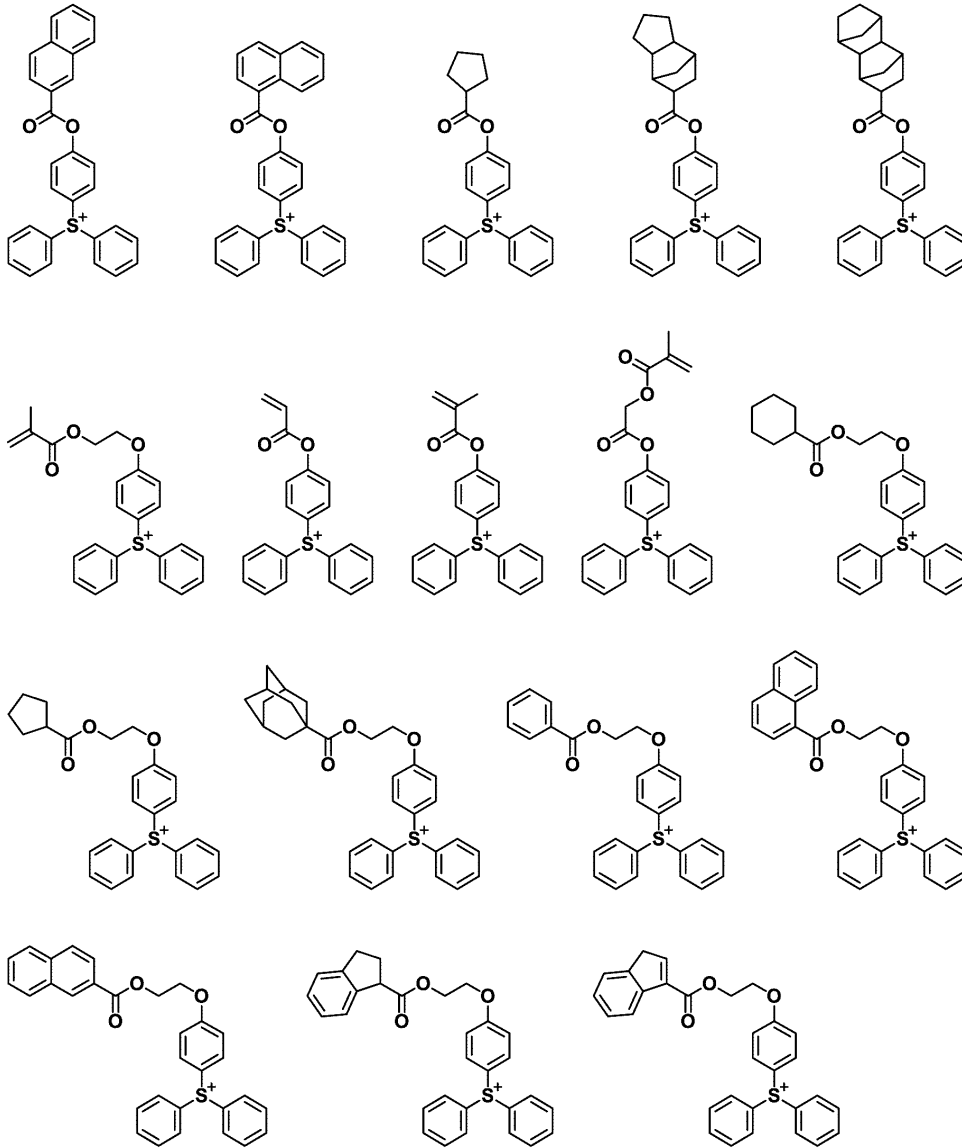
[0187]

[0188] (식 중, 파선은  $R^{ct3}$  과의 결합선이다.)

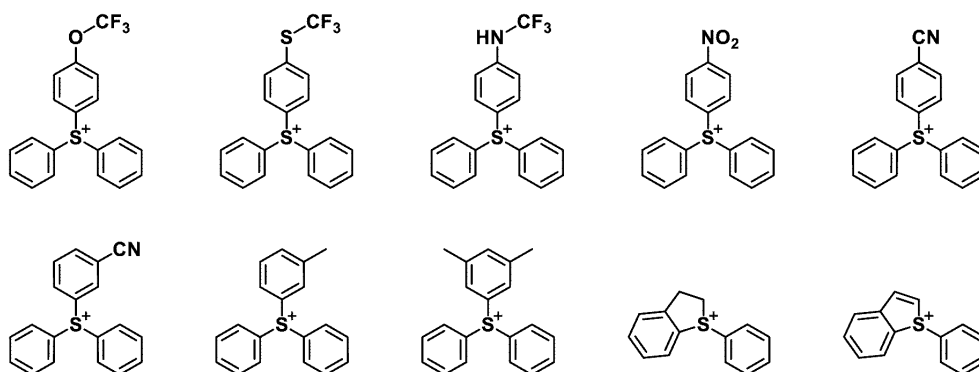
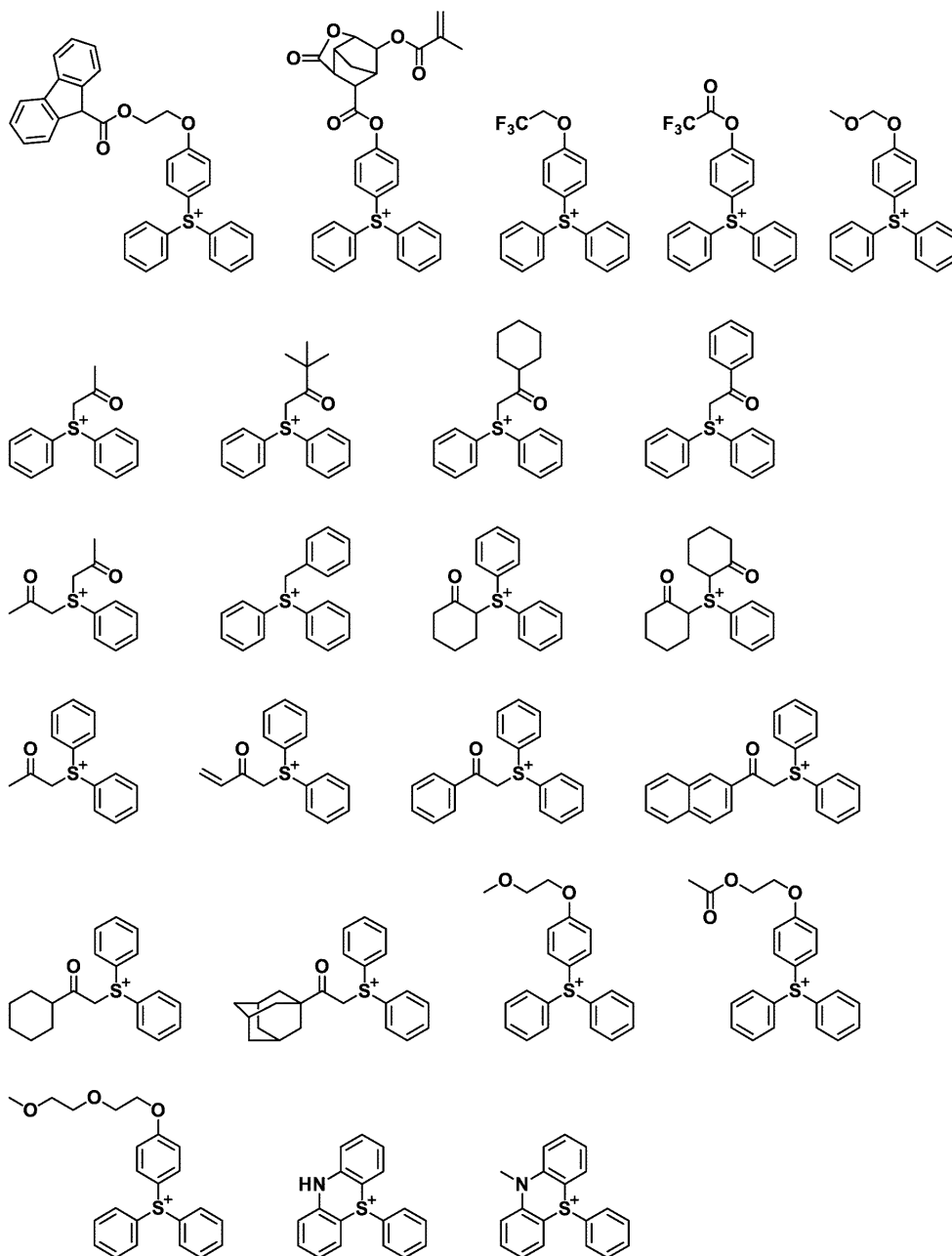
[0189] 식 (양이온-1)로 표시되는 술포늄 양이온으로서, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

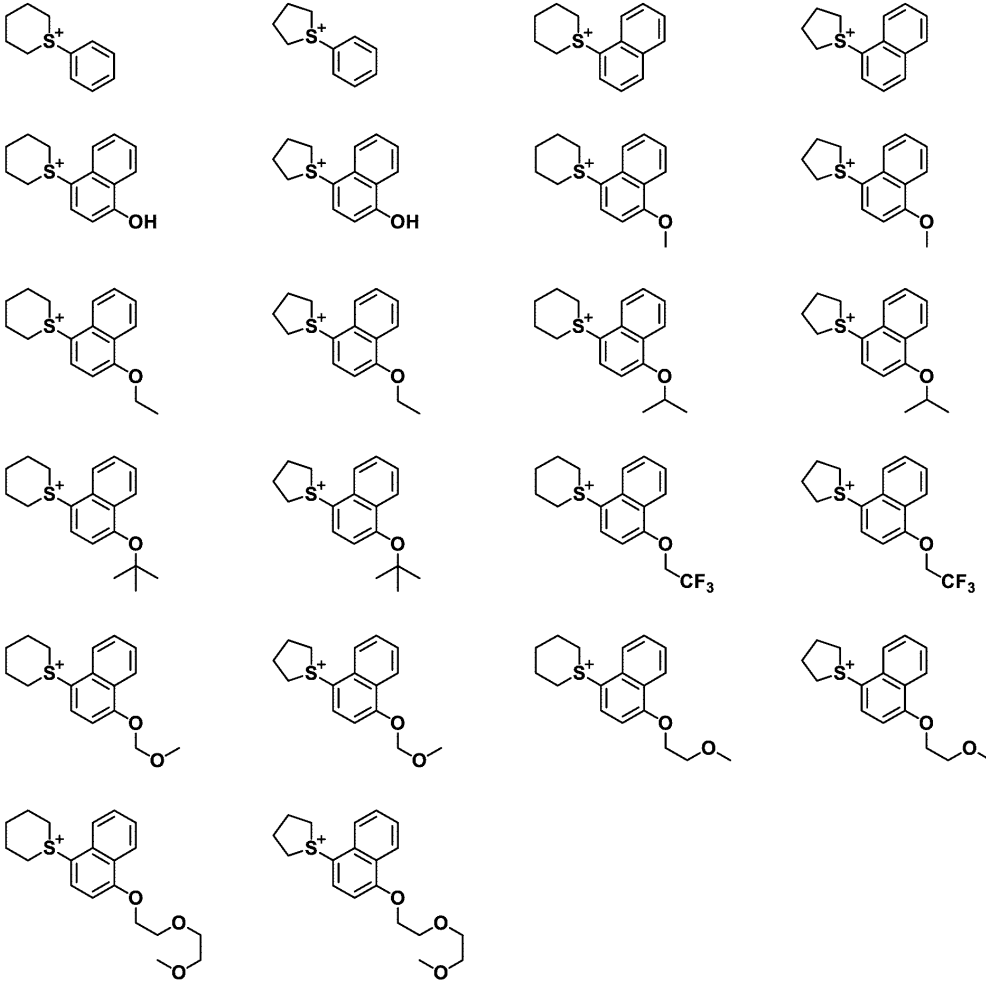


[0190]

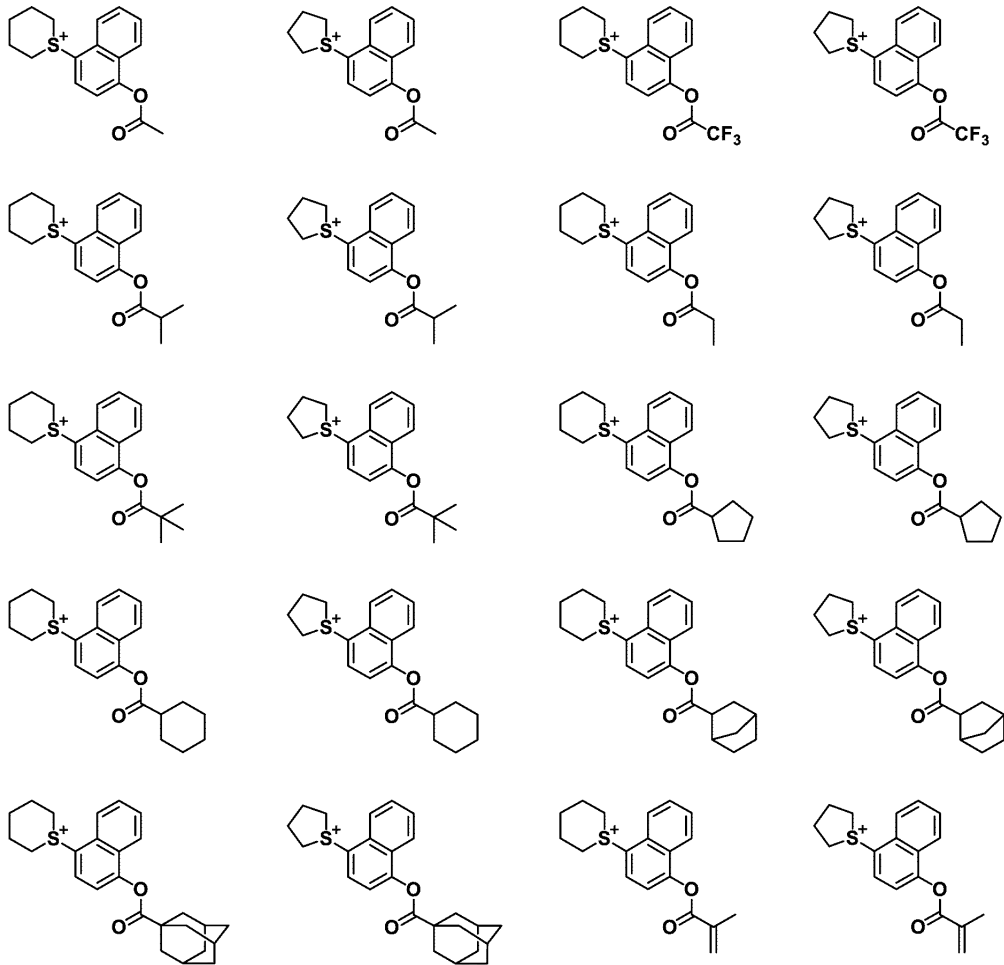


[0191]

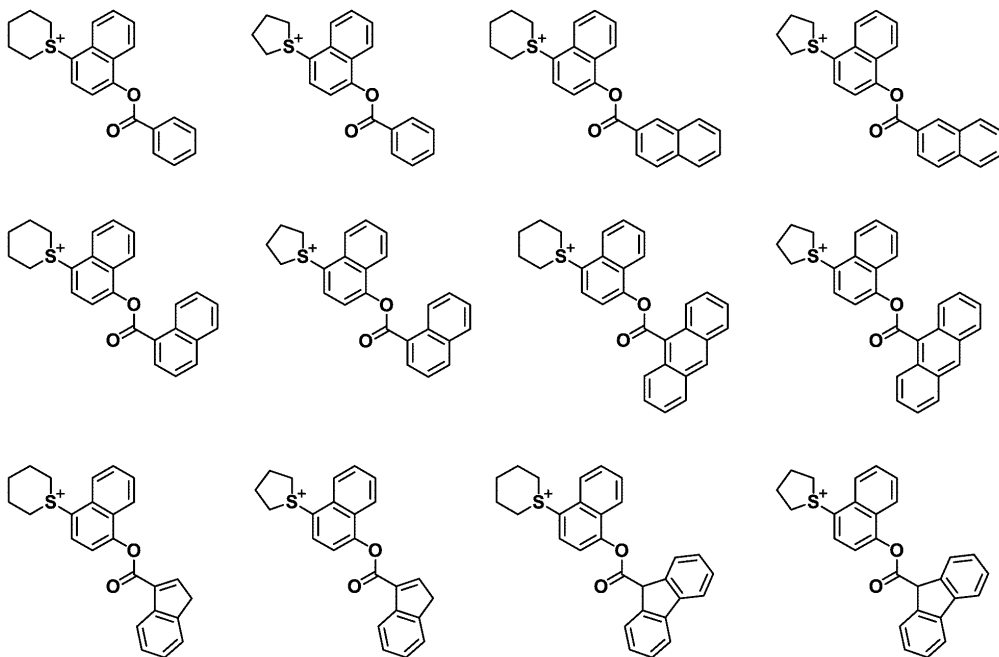




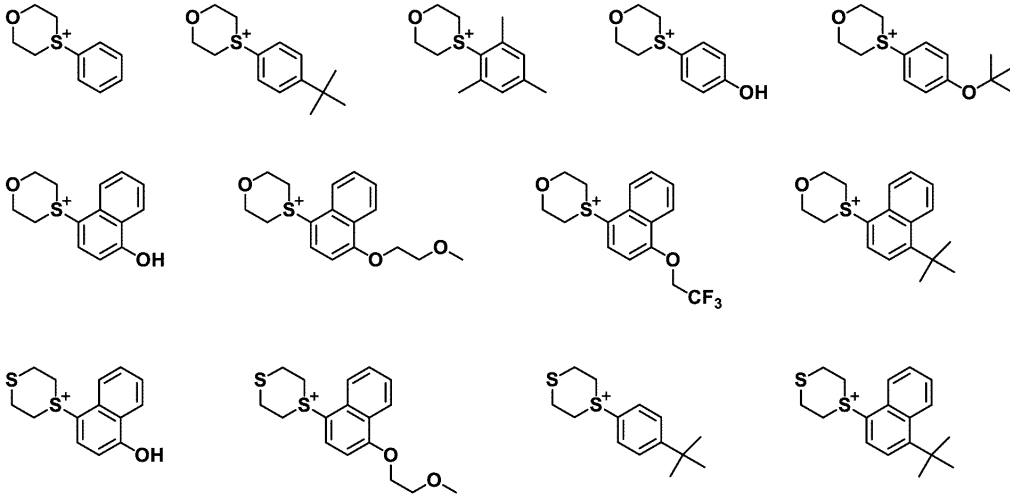
[0194]



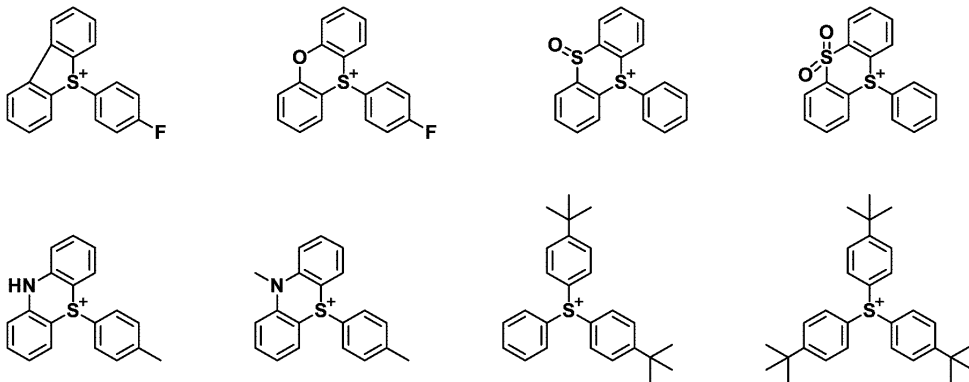
[0195]



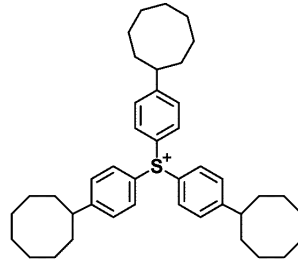
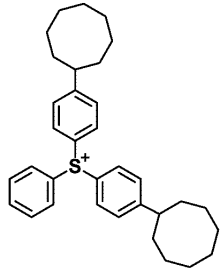
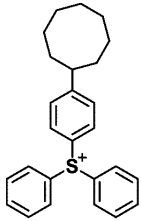
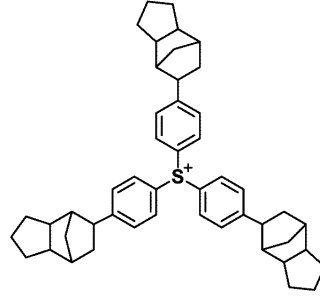
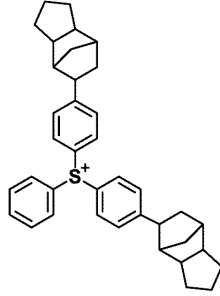
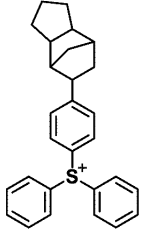
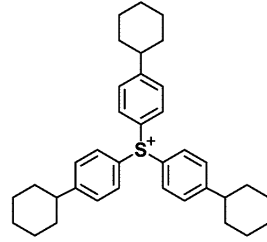
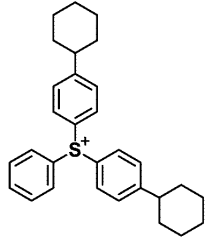
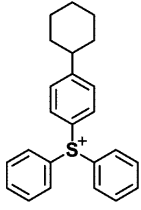
[0196]



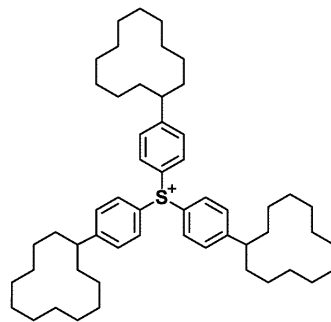
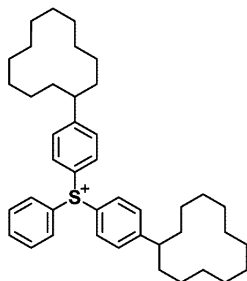
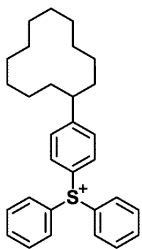
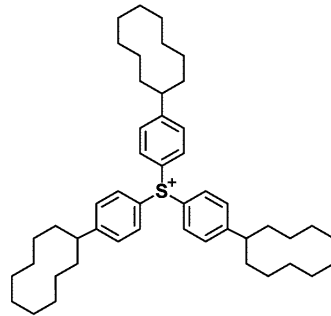
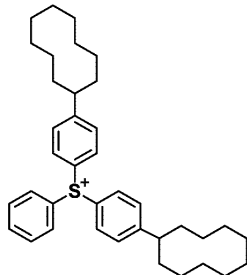
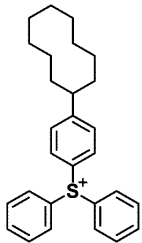
[0197]



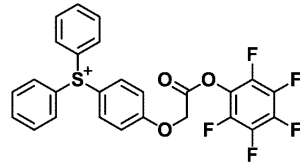
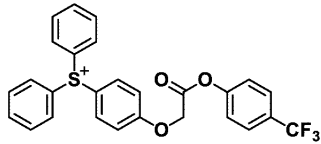
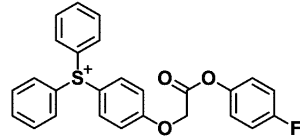
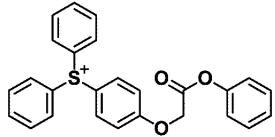
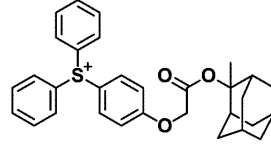
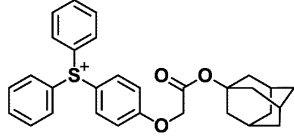
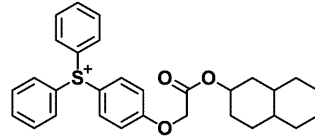
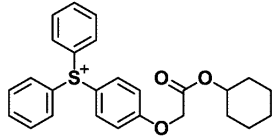
[0198]



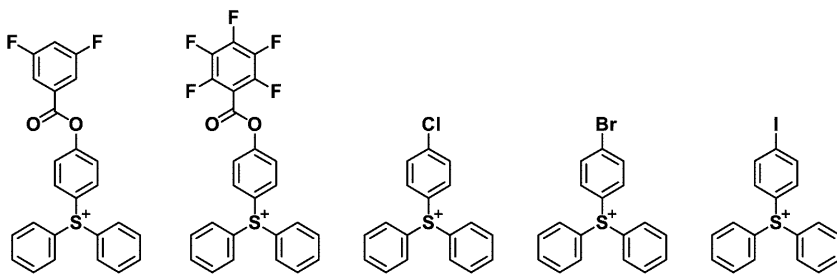
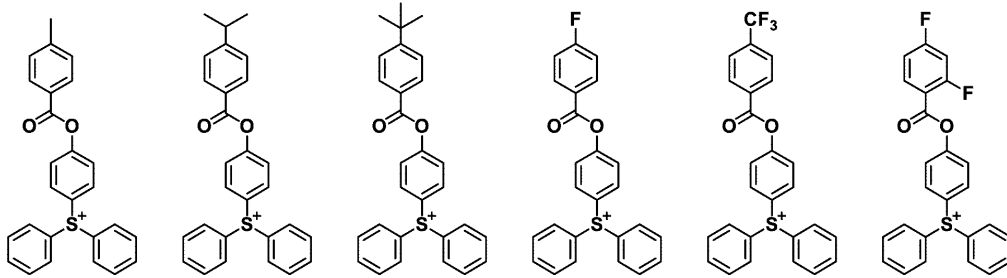
[0199]



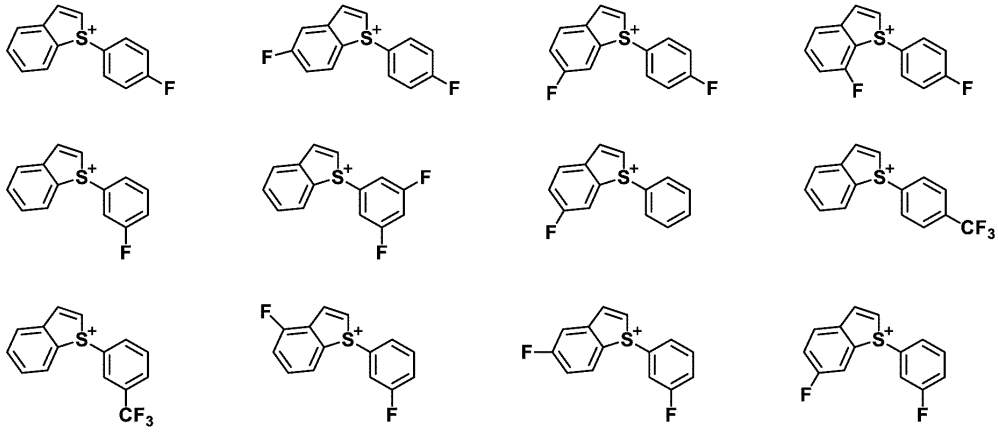
[0200]



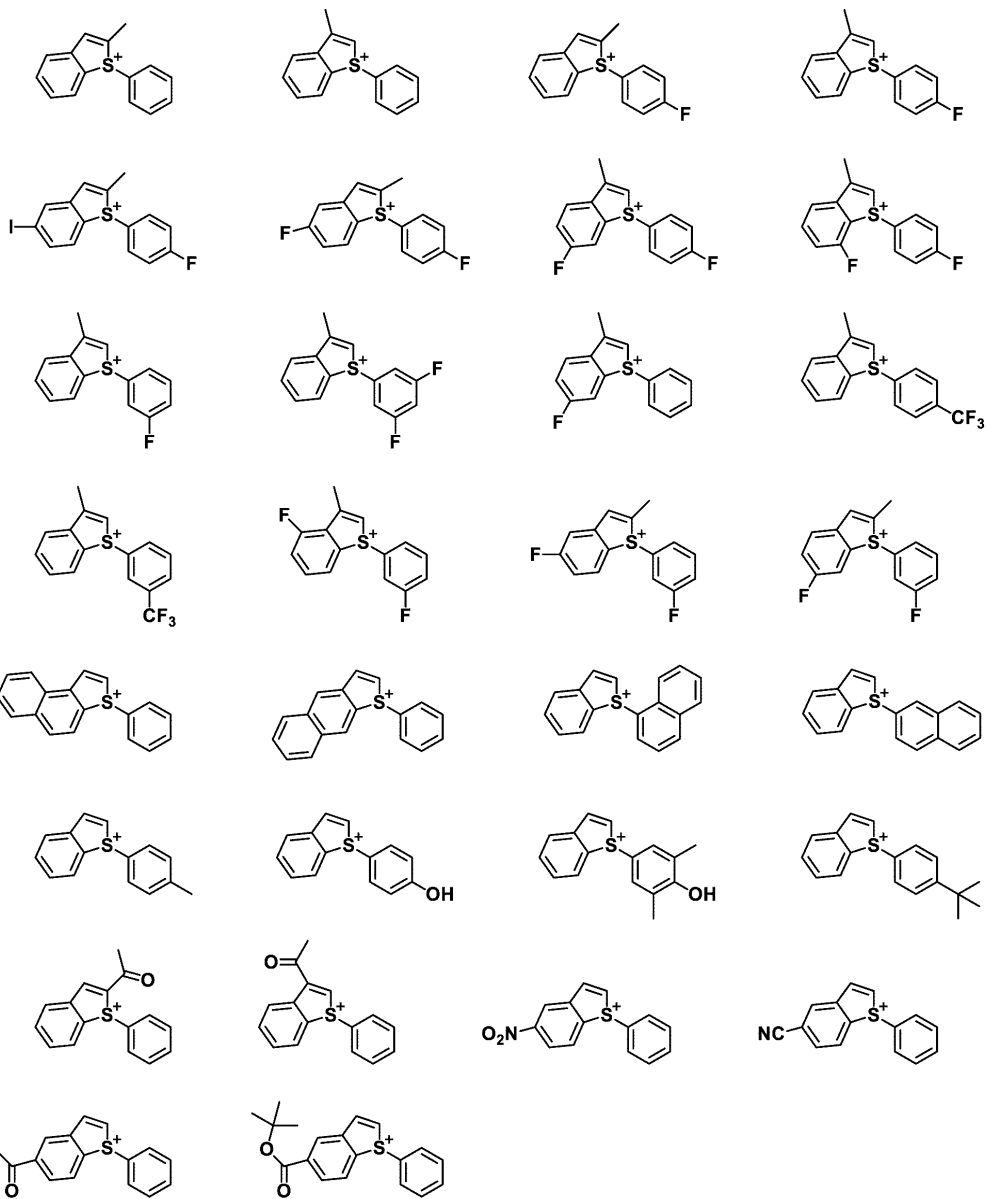
[0201]

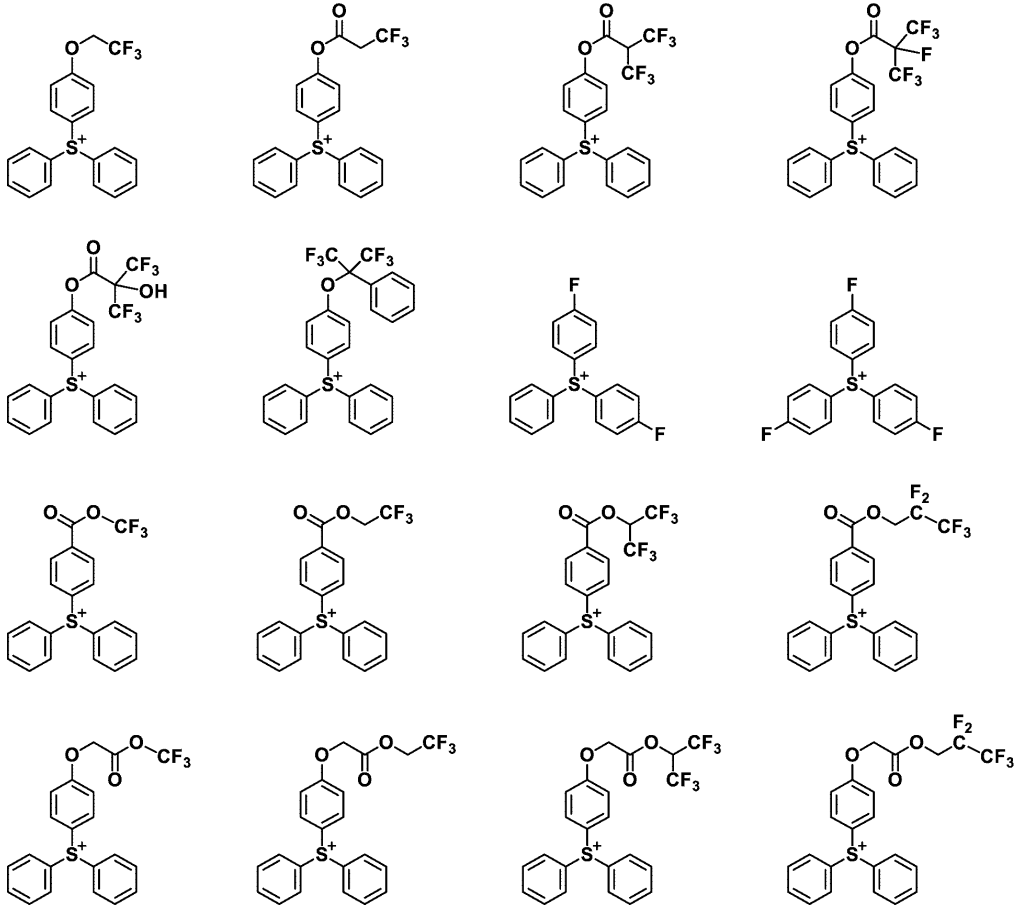


[0202]

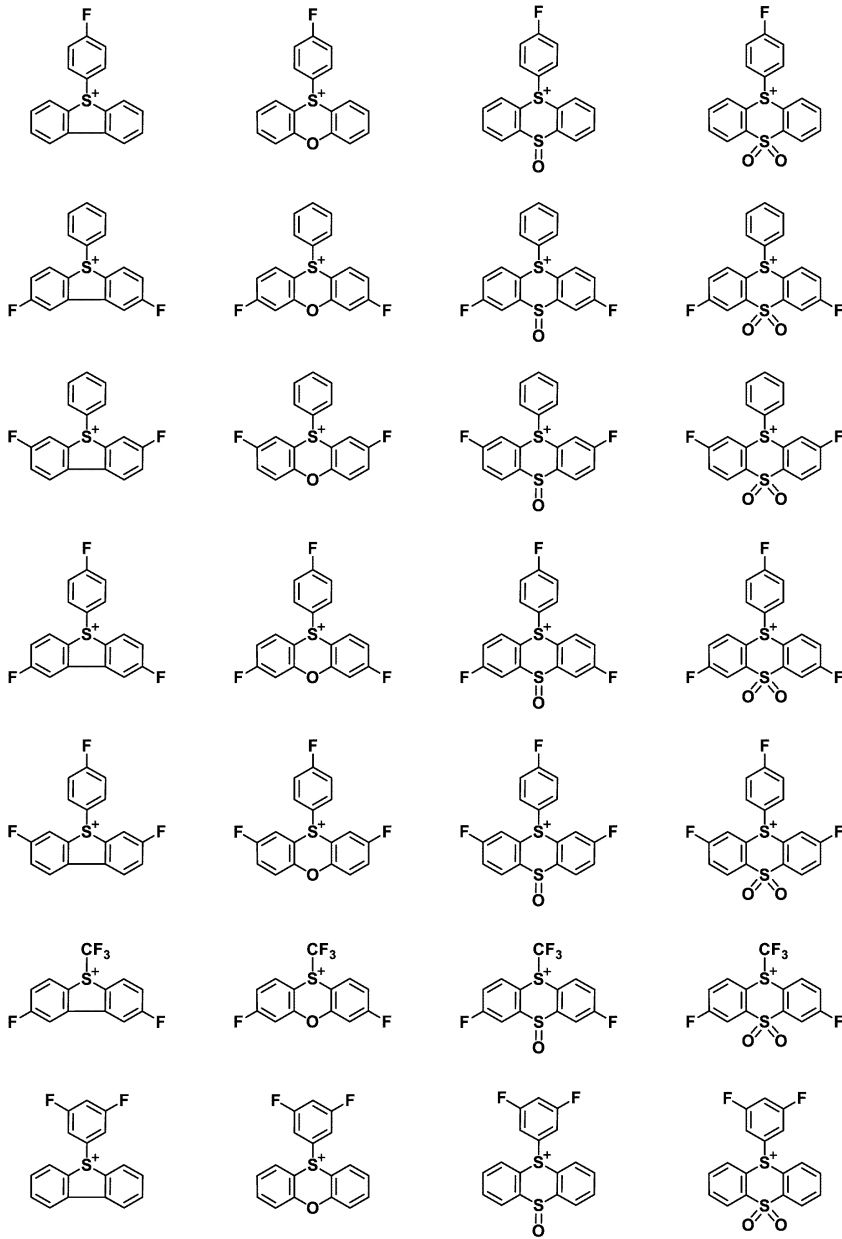


[0203]

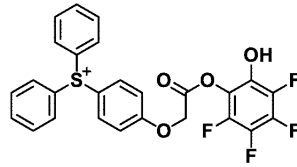
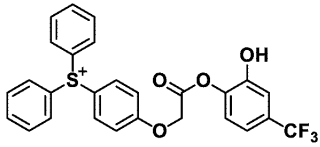
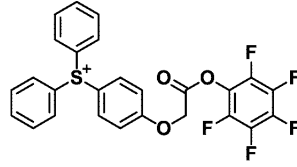
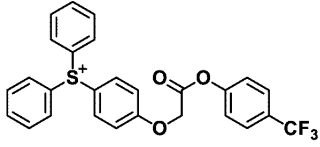
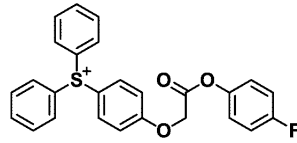
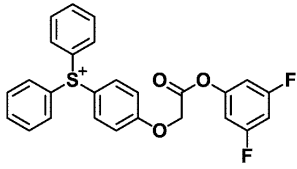




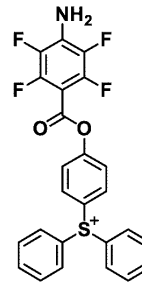
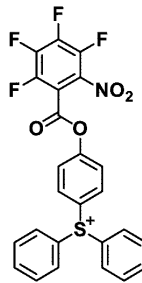
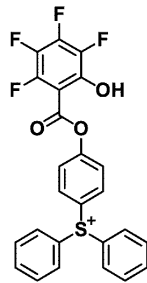
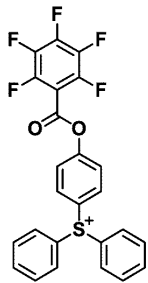
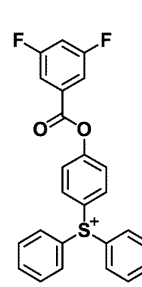
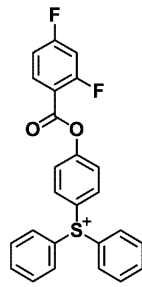
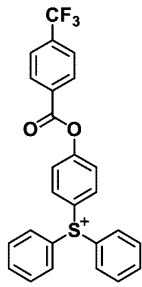
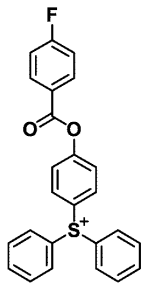
[0205]



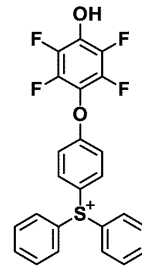
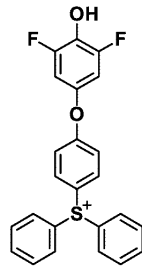
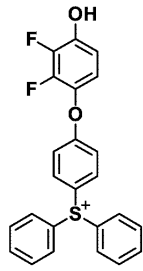
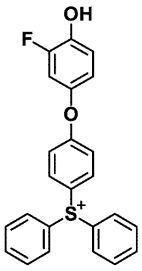
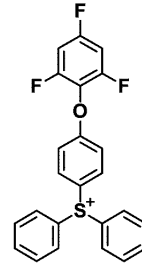
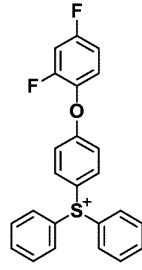
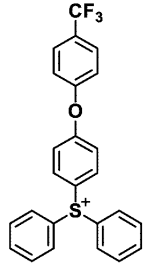
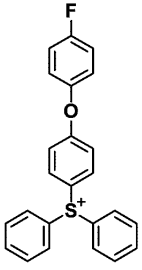
[0206]



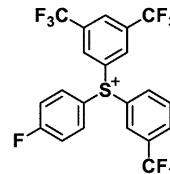
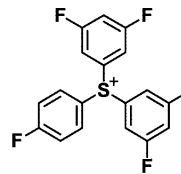
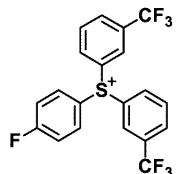
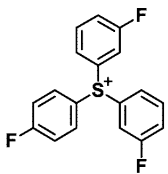
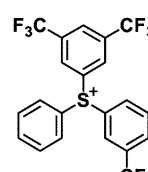
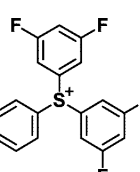
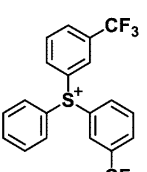
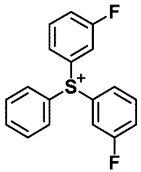
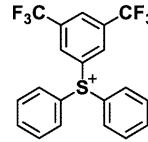
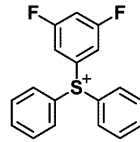
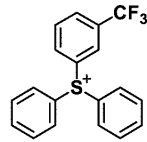
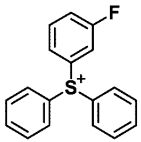
[0207]



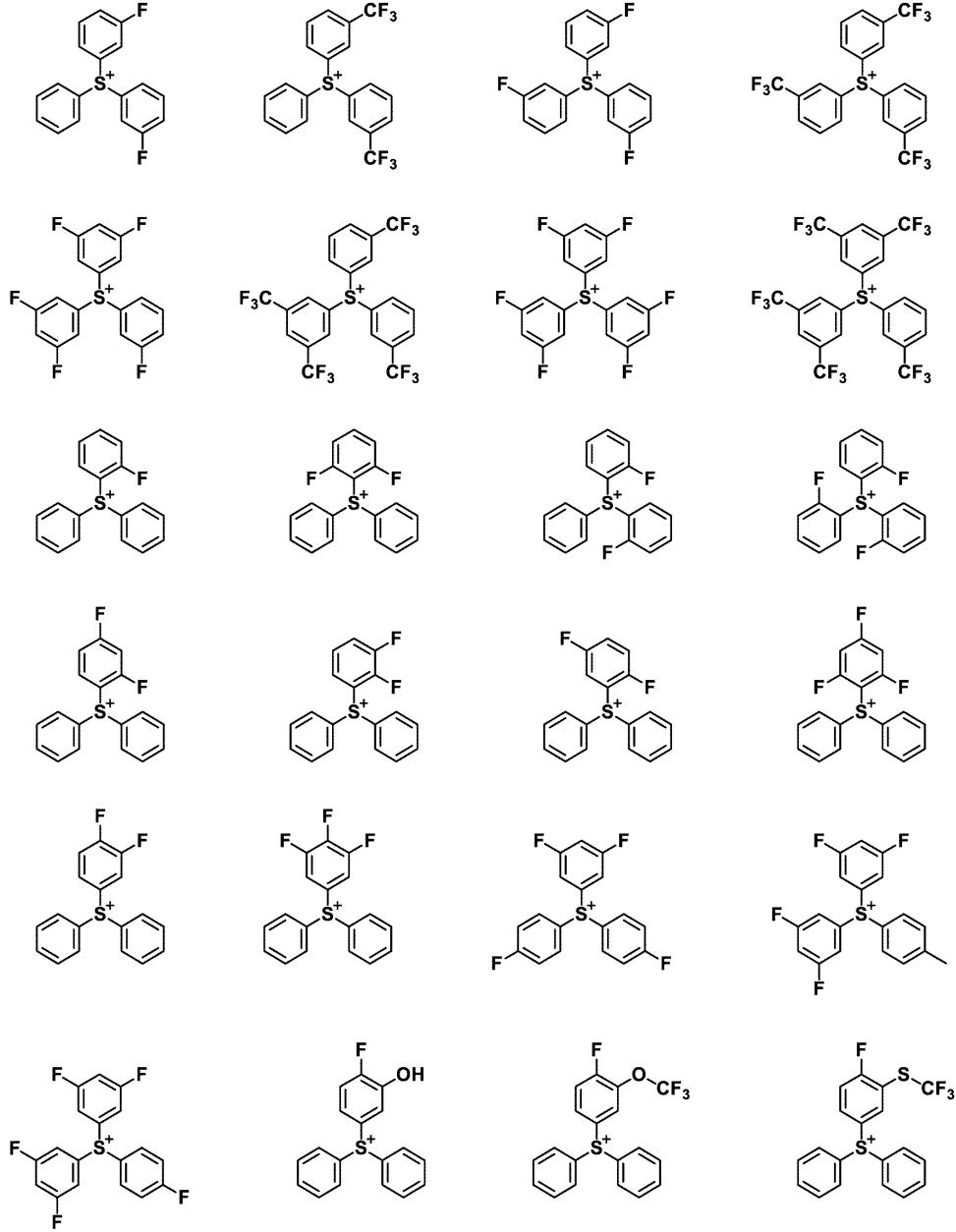
[0208]



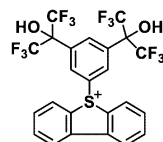
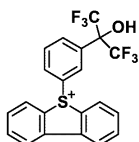
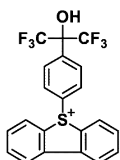
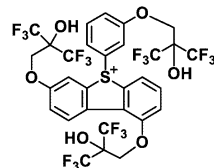
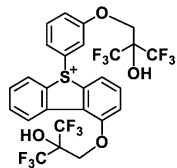
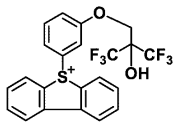
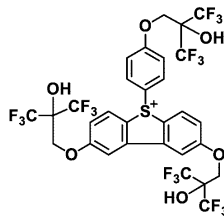
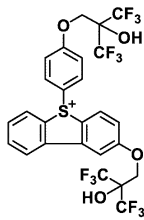
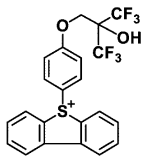
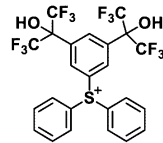
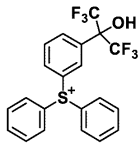
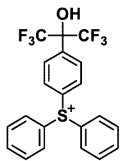
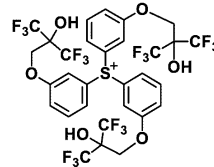
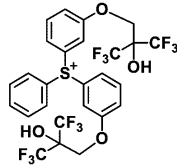
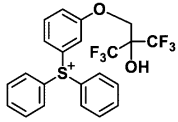
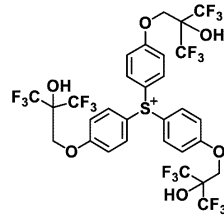
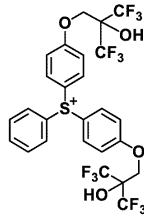
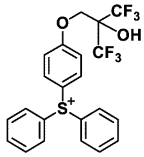
[0209]



[0210]



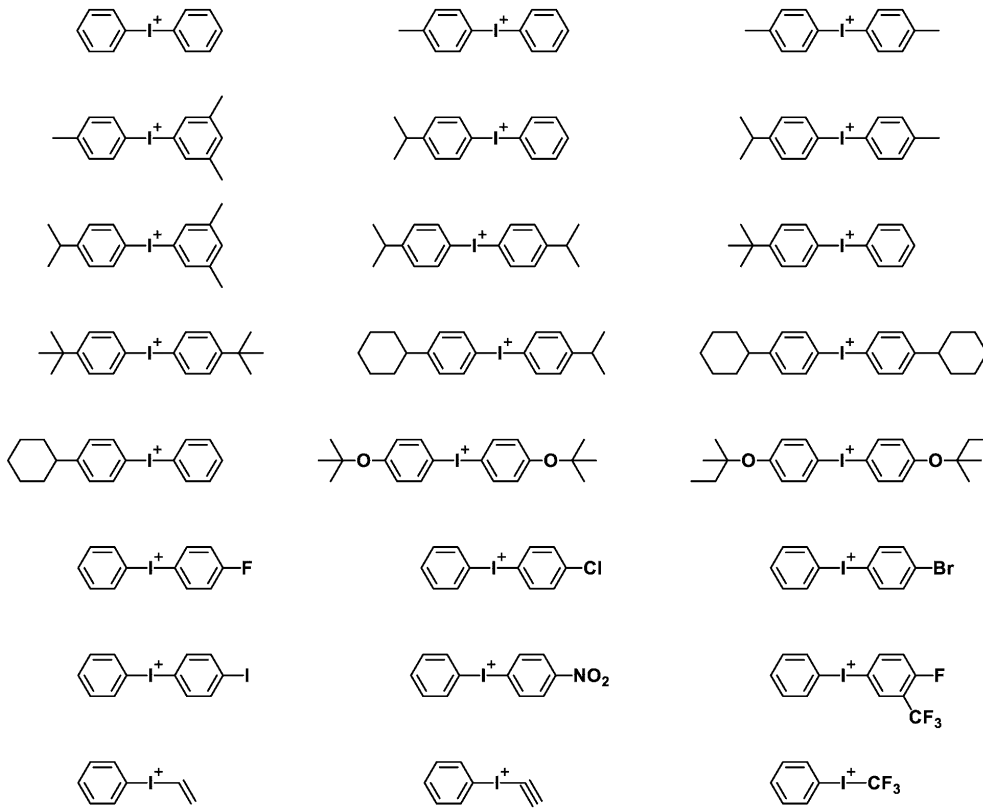
[0211]



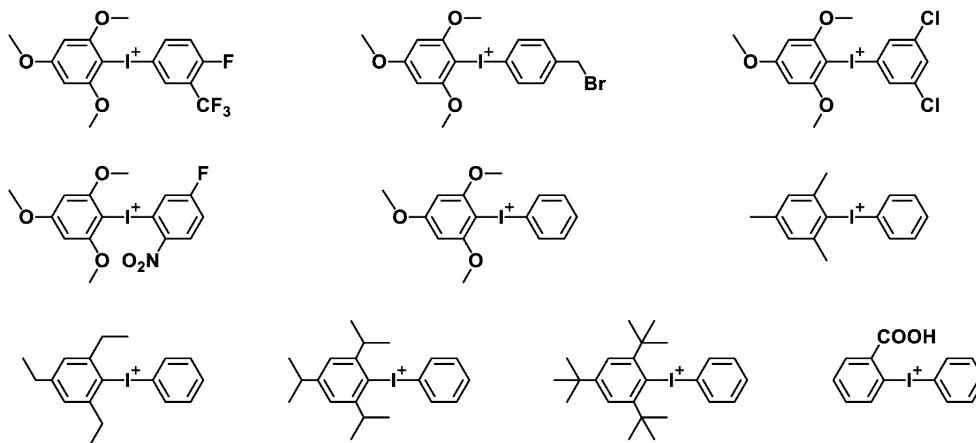
[0212]



[0216] 식 (양이온-2)로 표시되는 요오도늄 양이온으로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.



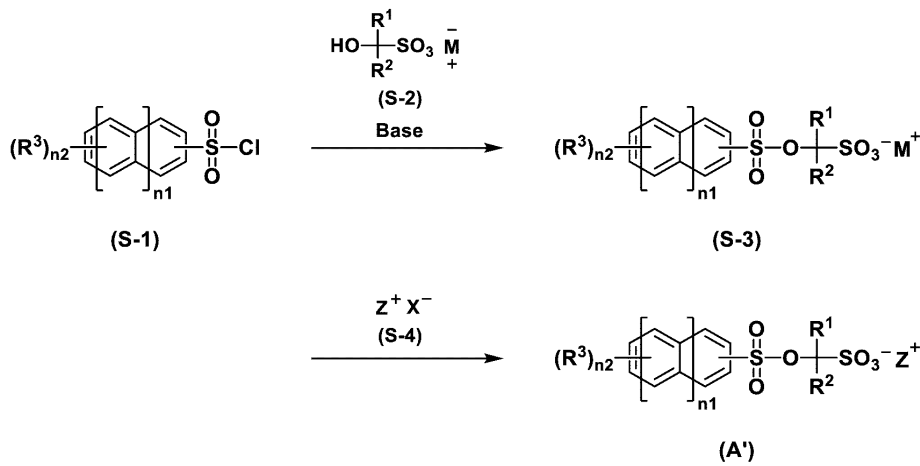
[0217]



[0218]

[0219] 본 발명의 오염염의 구체예로서는, 전술한 음이온과 양이온의 임의의 조합을 들 수 있다.

[0220] 본 발명의 오염염은, 공지된 방법으로 합성할 수 있다. 예로서, 식 (A) 중의 L이 술폰산에스테르 결합인 경우에 대하여 이하에 나타내지만, 이것에 한정되지 않는다.



[0221]

[0222] (식 중,  $n1$ ,  $n2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $Z^+$ 는, 상기와 동일함.  $M^+$ 는, 리튬 이온, 나트륨 이온 또는 칼륨 이온이다.  $X^-$ 는, 할로젠화물 이온 또는 황산메틸 이온이다.)

[0223] 제1 공정은, 술폰산염화물(S-1)과 히드록시술폰산염(S-2)의 반응에 의해, 술폰산염(S-3)을 얻는 공정이다. 반응은 통상법에 따라 행할 수 있고, 용제 중, 술폰산염화물(S-1), 히드록시술폰산염(S-2) 및 염기를 순차 또는 동시에 더하고, 필요에 따라, 냉각 또는 가열하여 행하는 것이 좋다.

[0224] 제1 공정의 반응에 사용할 수 있는 용제로서, 물, 테트라히드로푸란(THF), 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 1,4-디옥산 등의 에테르류, n-헥산, n-헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류, 아세트 니트릴, 디메틸술폰시드(DMSO), N,N-디메틸포름아미드(DMF) 등의 비프로톤성 극성 용제류, 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등의 염소계 유기 용제 등을 들 수 있다. 이들 용제는, 반응 조건에 따라 적절히 선택하여 사용하면 되고, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0225] 또한, 제1 공정의 반응에 사용할 수 있는 염기로서는, 예를 들어 암모니아, 트리에틸아민, 피리딘, 루티딘, 콜리딘, N,N-디메틸아닐린 등의 아민류, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화테트라메틸암모늄 등의 수산화물류, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨 등의 탄산염류 등을 들 수 있다. 이들 염기는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0226] 제2 공정은, 술폰산염(S-3)과 오늄염(S-4)의 이온 교환 반응에 의해, 오늄염(A')을 얻는 공정이다. 술폰산염(S-3)은 제1 공정의 반응을 행한 후에, 통상의 수계 후처리(aqueous work-up)를 거쳐서 단리된 것을 사용해도 되고, 반응을 정지한 후에 특별히 후처리를 하고 있지 않은 것을 사용해도 된다.

[0227] 단리된 술폰산염(S-3)을 사용하는 경우는, 술폰산염(S-3)을 물, THF, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 1,4-디옥산 등의 에테르류, n-헥산, n-헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류, 아세트니트릴, DMSO, DMF 등의 비프로톤성 극성 용제류, 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등의 염소계 유기 용제 등에 용해하여, 오늄염(S-4)과 혼합하고, 필요에 따라, 냉각 혹은 가열함으로써 반응 혼합물을 얻고, 그 후, 상기 반응 혼합물로부터 통상의 수계 후처리에 의해 오늄염(A')을 얻을 수 있다. 필요가 있다면, 증류, 재결정, 크로마토그래피 등의 통상법에 따라 정제해도 된다.

[0228] 술폰산염(S-3)을 합성하는 반응을 정지한 후에, 특별히 후처리를 하고 있지 않은 것을 사용하는 경우는, 술폰산염(S-3)의 합성 반응을 정지한 혼합물에 오늄염(S-4)을 더하고, 필요에 따라, 냉각 혹은 가열함으로써 오늄염(A')을 얻을 수 있다. 그때, 필요에 따라 물, THF, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 1,4-디옥산 등의 에테르류, n-헥산, n-헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류, 아세트니트릴, DMSO, DMF 등의 비프로톤성 극성 용제류, 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등의 염소계 유기 용제 등을 더해해도 된다. 반응 혼합물로부터 통상의 수계 후처리에 의해 오늄염(A')을 얻을 수 있다. 필요가 있다면, 재결정, 크로마토그래피 등의 통상법에 따라 정제해도 된다.

[0229] 식 (A)로 표시되는 오늄염은, 불소 원자로 치환되어 있지 않은 술폰산의 오늄염 구조를 갖고 있기 때문에, 고에

너지선 조사에 의해 적당한 강도의 산을 발생시킬 수 있다. 또한,  $-SO_3^-$ 의  $\alpha$ 위에 부피가 큰 치환기를 가짐으로써 발생하는 술폰산의 근방이 차폐되는 것 및  $\alpha$ 위의 부피가 큰 치환기와 또 하나의 방향환 상에 부피가 큰 치환기를 가짐으로써 이것들을 연결하는 L의 결합축의 회전은 입체 장애에 의해 억제되는 점에서, 발생 산의 과도한 산 확산을 억제할 수 있다. 이들 상승 효과에 의해, 노광부·미노광부의 콘트라스트가 양호하고, 미세 패턴 형성에 있어서도 조도가 작은 패턴 형성이 가능해진다. 또한, 본 발명의 오염염은, 충분한 지용성을 갖는 점에서, 그 제조, 취급은 용이함과 함께, 미노광부에 있어서는 적당한 용해 저지능도 발현된다.

[0230] 본 발명의 오염염은, 광 산 발생제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0231] [화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물]

[0232] [(A) 광 산 발생제]

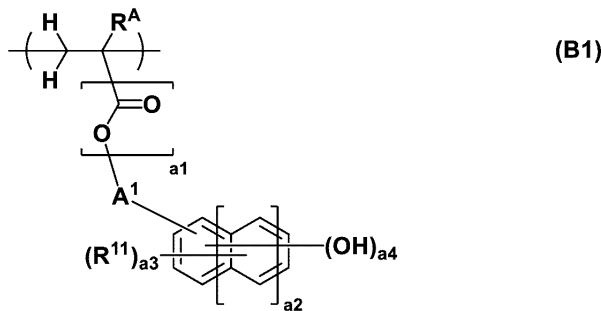
[0233] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, (A) 성분으로서 식 (A)로 표시되는 오염염을 포함하는 광 산 발생제를 필수 성분으로서 포함하는 것이다.

[0234] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 중, (A) 광 산 발생제의 함유량은, 후술하는 (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 0.1 내지 40질량부가 바람직하고, 1 내지 20질량부가 보다 바람직하다. 광 산 발생제의 함유량이 상기 범위이면, 산 불안정기의 탈보호에 필요한 양의 산이 발생하고, 또한 보존 안정성도 양호하다. (A) 광 산 발생제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0235] [(B) 베이스 폴리머]

[0236] 본 발명의 레지스트 조성물은, (B) 성분으로서 산의 작용에 의해 분해되고, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되는 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 포함한다.

[0237] 상기 폴리머로서는, 하기 식 (B1)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B1이라고도 한다.)를 포함하는 폴리머가 바람직하다.



[0238]

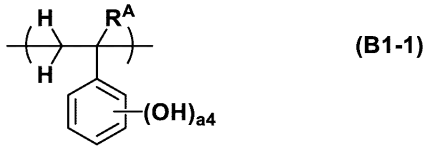
[0239] 식 (B1) 중,  $a_1$ 은 0 또는 1이다.  $a_2$ 는 0 내지 2의 정수이고, 0의 경우는 벤젠 골격을, 1인 경우는 나프탈렌 골격을, 2인 경우는 안트라센 골격을 각각 나타낸다.  $a_3$ 은,  $0 \leq a_3 \leq 5 + 2(a_2) - a_4$ 를 충족시키는 정수이다.  $a_4$ 는 1 내지 3의 정수이다.  $a_2$ 가 0인 경우, 바람직하게는  $a_3$ 은 0 내지 3의 정수이고,  $a_4$ 는 1 내지 3의 정수이고,  $a_2$ 가 1 또는 2인 경우, 바람직하게는  $a_3$ 은 0 내지 4의 정수이고,  $a_4$ 는 1 내지 3의 정수이다.

[0240] 식 (B1) 중,  $R^A$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0241] 식 (B1) 중,  $R^{11}$ 은, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌기, 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌옥시기이다. 상기 포화 히드رو카르빌기, 그리고 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기 및 포화 히드رو카르빌옥시기의 포화 히드رو카르빌부는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 헥실기, 이들 구조 이성체 등의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 이것들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 탄소수가 상한 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 양호하다.  $a_3$ 이 2 이상일 때, 각  $R^{11}$ 은, 서로 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0242] 식 (B1) 중, A<sup>1</sup>은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드로카르빌렌기이고, 해당 포화 히드로카르빌렌기의 -CH<sub>2</sub>-의 일부가 -O-로 치환되어 있어도 된다. 상기 포화 히드로카르빌렌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 이들 구조 이성체 등의 탄소수 1 내지 10의 알칸디일기; 시클로프로판디일기, 시클로부탄디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기 등의 탄소수 3 내지 10의 환식 포화 히드로카르빌렌기; 이것들을 조합하여 얻어지는 것 등을 들 수 있다. 상기 포화 히드로카르빌렌기가 에테르 결합을 포함하는 경우에는, 식 (B1) 중의 a1이 1일 때는 에스테르산소 원자에 대하여 α위의 탄소 원자와 β위의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 개소에 들어가도 된다. 또한, a1이 0일 때는 주쇄와 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자가 되고, 해당 에테르성 산소 원자에 대하여 α위의 탄소 원자와 β위의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 개소에 제2 에테르 결합이 들어가도 된다. 또한, 상기 포화 히드로카르빌렌기의 탄소수가 10 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 충분히 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

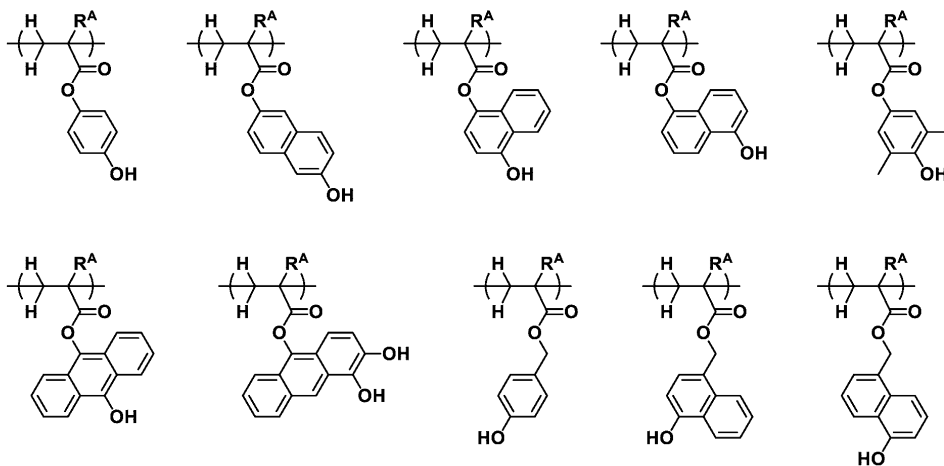
[0243] a1이 0 또한 A<sup>1</sup>이 단결합인 경우, 즉 방향환이 폴리머의 주쇄에 직접 결합되어 있는(즉, 링커(-C(=O)-O-A<sup>1</sup>-)를 갖지 않음) 경우, 반복 단위 B1의 바람직한 예로서는, 3-히드록시스티렌, 4-히드록시스티렌, 5-히드록시-2-비닐나프탈렌, 6-히드록시-2-비닐나프탈렌 등에서 유래하는 단위를 들 수 있다. 특히, 하기 식 (B1-1)로 표시되는 반복 단위가 바람직하다.



[0244]

[0245] (식 중, R<sup>A</sup> 및 a4는, 상기와 동일함.)

[0246] a1이 1인(즉, 링커로서 -C(=O)-O-A<sup>1</sup>-를 가짐) 경우, 반복 단위 B1의 바람직한 예로서는, 이하에 나타내는 것들을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R<sup>A</sup>는 상기와 동일하다.



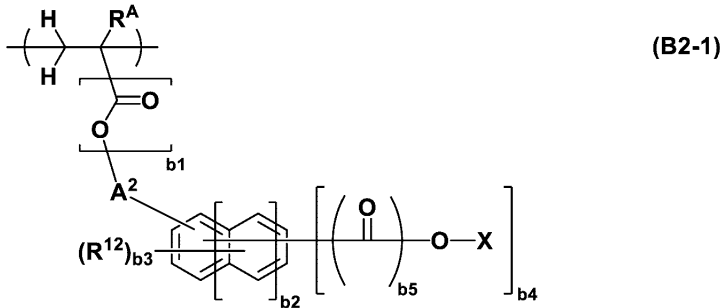
[0247]

[0248] 반복 단위 B1의 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전 반복 단위 중, 30 내지 90몰%가 바람직하고, 40 내지 85몰%가 보다 바람직하다. 단, 후술하는 폴리머에 의해 높은 에칭 내성을 부여하는 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위 및 식 (B4)로 표시되는 반복 단위 중 적어도 1종을 포함하고, 그 단위가 치환기로서 폐쇄성 히드록시기를 갖는 경우에는, 그 비율도 더하여 상기 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 반복 단위 B1은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0249] 상기 폴리머는, 포지티브형 레지스트 조성물로서 노광부가 알칼리 현상액에 용해되는 특성을 부여하기 위해, 산

불안정기에 의해 보호된 산성 관능기를 갖는 반복 단위, 즉, 산 불안정기에 의해 보호되고, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B2라고도 한다.)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0250] 반복 단위 B2의 가장 바람직한 것으로서는, 하기 식 (B2-1)로 표시되는 것(이하, 반복 단위 B2-1이라고도 한다.)을 들 수 있다.



[0251] 식 (B2-1) 중,  $b_1$ 은 0 또는 1이다.  $b_2$ 는 0 내지 2의 정수이고, 0인 경우에는 벤젠 골격을, 1인 경우에는 나프탈렌 골격을, 2인 경우에는 안트라센 골격을 각각 나타낸다.  $b_3$ 은,  $0 \leq b_3 \leq 5 + 2(b_2) - b_4$ 를 충족시키는 정수이다.  $b_4$ 는 1 내지 3의 정수이다.  $b_5$ 는 0 또는 1이다.  $b_2$ 가 0인 경우, 바람직하게는  $b_3$ 은 0 내지 3의 정수이고,  $b_4$ 는 1 내지 3의 정수이고,  $b_2$ 가 1 또는 2인 경우, 바람직하게는  $b_3$ 은 0 내지 4의 정수이고,  $b_4$ 는 1 내지 3의 정수이다.

[0253] 식 (B2-1) 중,  $R^A$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0254] 식 (B2-1) 중,  $R^{12}$ 는, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드رو카르빌 카르보닐옥시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌기, 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌옥시기이다. 상기 포화 히드رو카르빌기, 그리고 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기 및 포화 히드رو카르빌옥시기의 포화 히드رو카르빌부는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이들 구조 이성체 등의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 이것들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 탄소수가 상한 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 양호하다.  $b_3$ 이 2 이상일 때, 각  $R^{12}$ 는 서로 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0255] 식 (B2-1) 중,  $A^2$ 는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌렌기이고, 해당 포화 히드رو카르빌렌기의  $-CH_2-$ 의 일부가  $-O-$ 로 치환되어 있어도 된다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 이들 구조 이성체 등의 탄소수 1 내지 10의 알칸디일기; 시클로프로판디일기, 시클로부탄디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기 등의 탄소수 3 내지 10의 환식 포화 히드رو카르빌렌기; 이것들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기가 에테르 결합을 포함하는 경우에는, 식 (B2-1) 중의  $b_1$ 이 1일 때는 에스테르산소 원자에 대하여  $\alpha$ 위의 탄소 원자와  $\beta$ 위의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 개소에 들어가도 된다. 또한,  $b_1$ 이 0일 때는 주쇄와 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자가 되고, 해당 에테르성 산소 원자에 대하여  $\alpha$ 위의 탄소 원자와  $\beta$ 위의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 개소에 제2 에테르 결합이 들어가도 된다. 또한, 상기 포화 히드رو카르빌렌기의 탄소수가 10 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 충분히 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0256] 식 (B2-1) 중,  $b_4$ 가 1일 때, X는 산 불안정기이다.  $b_4$ 가 2 또는 3일 때, X는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 산 불안정기이지만, 적어도 하나는 산 불안정기이다. 즉, 반복 단위 B2-1은, 방향환에 결합한 페놀성 히드록시기의 적어도 하나가 산 불안정기로 보호된 것, 혹은 방향환에 결합한 카르복시기가 산 불안정기로 보호된 것이다. 상기 산 불안정기로서는, 이미 공지된 다수의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로 사용되어 온, 산에 의해 탈리하여 산성기를 부여하는 것이면, 특별히 한정되는 일 없이 모두 사용할 수 있다.

[0257] 상기 산 불안정기로서는, 예를 들어 제3급 포화 히드رو카르빌기를 들 수 있다. 상기 제3급 포화 히드رو카르빌

기는, 얻어진 중합용의 모노머를 증류에 의해 얻기 때문에, 탄소수 4 내지 18의 것인 것이 바람직하다.

[0258] 상기 제3급 포화 히드로카르빌기의 제3급 탄소 원자에 결합하는 포화 히드로카르빌기로서는, 탄소수 1 내지 15의 것이 바람직하다. 상기 탄소수 1 내지 15의 포화 히드로카르빌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 탄소-탄소 결합 사이에 에테르 결합이나 카르보닐기 등의 산소 원자 함유 관능기를 포함하고 있어도 된다. 또한, 제3급 탄소 원자에 결합하는 포화 히드로카르빌기끼리가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 제3급 탄소 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 된다.

[0259] 상기 알킬치환기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 테트라히드로푸란-2-일기, 7-옥사노르보르난-2-일기, 시클로펜틸기, 2-테트라히드로푸릴기, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데실기, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데실기, 3-메틸-3-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데실기, 테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데실기, 3-옥소-1-시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0260] 상기 제3급 포화 히드로카르빌기로서는, tert-부틸기, tert-펜틸기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1,1-디에틸프로필기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1-아다만틸-1-메틸에틸기, 1-메틸-1-(2-노르보르닐)에틸기, 1-메틸-1-(테트라히드로푸란-2-일)에틸기, 1-메틸-1-(7-옥사노르보르난-2-일)에틸기, 1-메틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-프로필시클로펜틸기, 1-시클로펜틸시클로펜틸기, 1-시클로헥실시클로펜틸기, 1-(2-테트라히드로푸릴)시클로펜틸기, 1-(7-옥사노르보르난-2-일)시클로펜틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기, 1-시클로펜틸시클로헥실기, 1-시클로헥실시클로헥실기, 2-메틸-2-노르보르닐기, 2-에틸-2-노르보르닐기, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데실기, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데실기, 3-메틸-3-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데실기, 3-에틸-3-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데실기, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기, 1-메틸-3-옥소-1-시클로헥실기, 1-메틸-1-(테트라히드로푸란-2-일)에틸기, 5-히드록시-2-메틸-2-아다만틸기, 5-히드록시-2-에틸-2-아다만틸기를 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

[0261] 또한, 상기 산 불안정기로서, 하기 식 (B2-1-1)로 표시되는 기를 들 수 있다. 식 (B2-1-1)로 표시되는 기는, 산 불안정기로서 자주 이용되고, 비교적 패턴과 기관의 계면이 직사각형인 패턴을 안정적으로 부여하는 산 불안정기로서 유용한 선택지이다. X가 식 (B2-1-1)로 표시되는 기인 경우, 아세탈 구조가 형성된다.



[0262] (식 중, 파선은 결합손이다.)

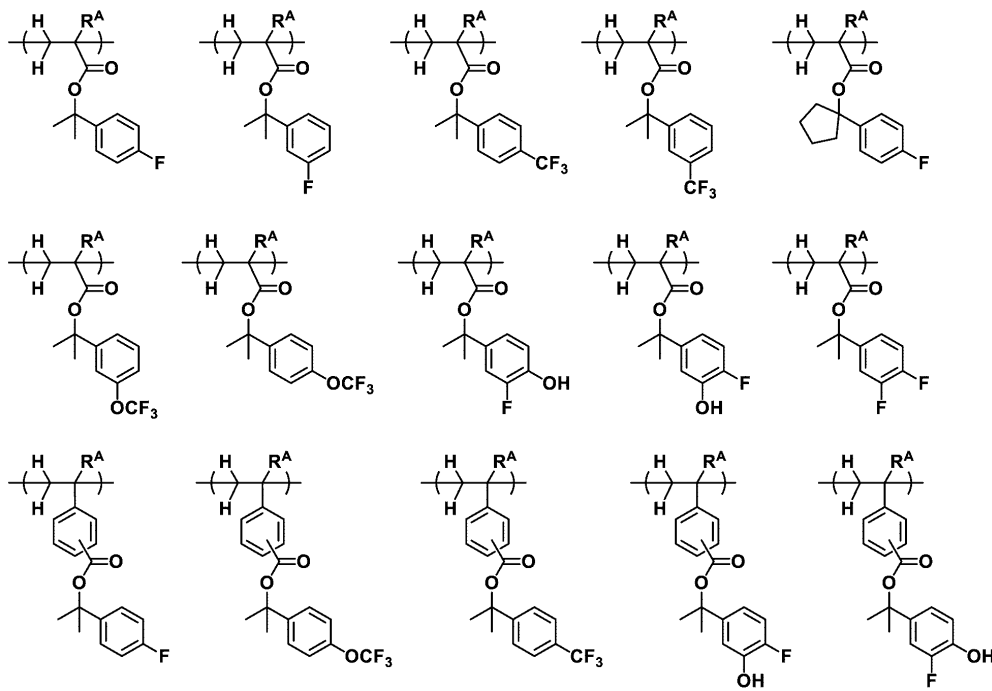
[0264] 식 (B2-1-1) 중, R<sup>L1</sup>은, 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드로카르빌기이다. 상기 포화 히드로카르빌기는, 직쇄상, 분지상 또는 환상의 어느 것이어도 된다.

[0265] R<sup>L1</sup>은, 산에 대한 분해성기의 감도의 설계에 따라 적절히 선택된다. 예를 들어, 비교적 높은 안정성을 확보한 후에 강한 산으로 분해된다는 설계이면 수소 원자가 바람직하고, 비교적 높은 반응성을 사용하여 pH 변화에 대하여 고감도화라는 설계이면, 직쇄 알킬기가 바람직하다. 레지스트 조성물에 배합하는 산 발생제나 쉐터와의 조합에 따라 다르지만, R<sup>L2</sup>로서 말단에 비교적 큰 알킬기가 선택되고, 분해에 의한 용해성 변화가 크게 설계되어 있는 경우에는, R<sup>L1</sup>로서는, 아세탈 탄소와 결합하는 탄소 원자가 제2급 탄소 원자인 것이 바람직하다. 제2급 탄소 원자에 의해 아세탈 탄소와 결합하는 R<sup>L1</sup>의 예로서는, 이소프로필기, sec-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

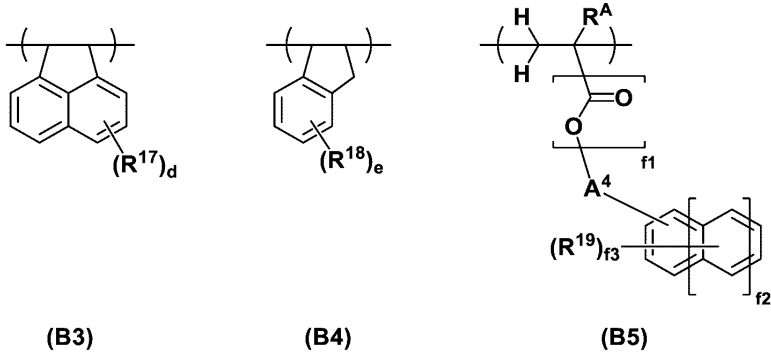
[0266] 식 (B2-1-1) 중, R<sup>L2</sup>는 탄소수 1 내지 30의 히드로카르빌기이다. 상기 히드로카르빌기는, 포화여도 되고 불포화여도 되고, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. 그 구체예로서는, 탄소수 1 내지 30의 포화 히드로카르빌기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 등을 들 수 있다. 특히, 미세 패턴 형성에 있어서, 더 높은 해상성을 얻기 위해서는, R<sup>L2</sup>는, 탄소수 1 내지 6의 히드로카르빌기인 것이 바람직하다. R<sup>L2</sup>가 탄소수 1 내지 6의 히드로카르빌기인 경우, 산에 의한 탈보호 반응이 진행된 후에 생성하는 알코올이 수용성이기 때문에, 알칼리 현상액으로



- [0273] 식 (B2-2) 중,  $c_1$ 은 0 내지 2의 정수이다.  $c_2$ 는 0 내지 2의 정수이다.  $c_3$ 은 0 내지 5의 정수이다.  $c_4$ 는 0 내지 2의 정수이다.
- [0274] 식 (B2-2) 중,  $R^A$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.
- [0275] 식 (B2-2) 중,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 10의 히드로 카르빌기이고,  $R^{13}$ 과  $R^{14}$ 가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.
- [0276] 식 (B2-2) 중,  $R^{15}$ 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1 내지 5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 불소화알콕시기이다.
- [0277] 식 (B2-2) 중,  $R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 10의 히드로카르빌 기이다.
- [0278] 식 (B2-2) 중,  $A^3$ 은, 단결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는  $*-C(=O)-O-A^{31}-$ 이다.  $A^{31}$ 은, 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 지방족 히드로카르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.
- [0279] 반복 단위 B2-2의 바람직한 예로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중,  $R^A$ 는 상기와 동일하다.



- [0280]
- [0281] 반복 단위 B2의 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전 반복 단위 중, 5 내지 95몰%가 바람직하고, 20 내지 80 몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 B2는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0282] 상기 폴리머는, 하기 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B3이라고도 한다.), 하기 식 (B4)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B4라고도 한다.) 및 하기 식 (B5)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B5라고도 한다.)로부터 선택되는 적어도 1종을 포함해도 된다.

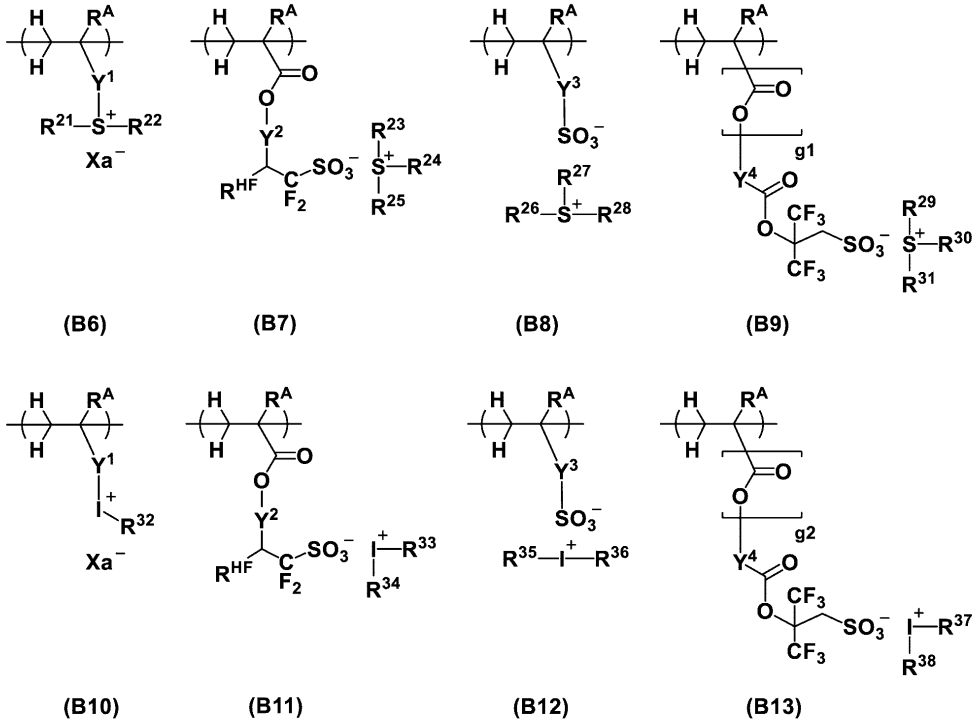


- [0283]
- [0284] 식 (B3) 및 (B4) 중, d는 0 내지 6의 정수이다. e는 0 내지 4의 정수이다.
- [0285] 식 (B3) 및 (B4) 중,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은, 각각 독립적으로, 히드록시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드رو카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 내지 8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기이다. 상기 포화 히드رو카르빌기, 포화 히드رو카르빌옥시기 및 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. d가 2 이상일 때, 각  $R^{17}$ 은, 서로 동일해도 되고, 달라도 된다. e가 2 이상일 때, 각  $R^{18}$ 은, 서로 동일해도 되고, 달라도 된다.
- [0286] 식 (B5) 중, f1은 0 또는 1이다. f2는 0 내지 2의 정수이고, 0인 경우는 벤젠 골격을, 1인 경우는 나프탈렌 골격을, 2인 경우는 안트라센 골격을 각각 나타낸다. f3은 0 내지 5의 정수이다. f2가 0인 경우, f3은, 바람직하게는 0 내지 3의 정수이고, f2가 1 또는 2인 경우, f3은, 바람직하게는 0 내지 4의 정수이다.
- [0287] 식 (B5) 중,  $R^A$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.
- [0288] 식 (B5) 중,  $R^{19}$ 는, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌기, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌옥시기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드رو카르빌옥시히드رو카르빌기, 탄소수 2 내지 20의 포화 히드رو카르빌티오히드رو카르빌기, 할로겐 원자, 니트로기, 또는 시아노기이고, f2가 1 또는 2일 때는 히드록시기여도 된다. 상기 포화 히드رو카르빌기, 포화 히드رو카르빌옥시기, 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 포화 히드رو카르빌옥시히드رو카르빌기 및 포화 히드رو카르빌티오히드رو카르빌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. f3이 2 이상일 때, 각  $R^{19}$ 는, 서로 동일해도 되고, 달라도 된다.
- [0289] 식 (B5) 중,  $A^4$ 는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌렌기이고, 해당 포화 히드رو카르빌렌기의  $-CH_2-$ 의 일부가  $-O-$ 로 치환되어 있어도 된다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 식 (B1) 중의  $A^1$ 의 설명에 있어서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0290] 반복 단위 B3 내지 B5 중 적어도 1종을 상기 폴리머의 구성 단위로서 사용한 경우에는, 방향환이 갖는 에칭 내성에 더하여 주쇄에 환 구조가 더해지는 것에 의한, 에칭 내성이나 패턴 검사 시의 EB 조사 내성을 높인다는 효과가 얻어진다.
- [0291] 반복 단위 B3 내지 B5의 함유량은, 에칭 내성을 향상시킨다는 효과를 얻기 위해서는, 상기 폴리머를 구성하는 전 반복 단위 중, 5몰% 이상이 바람직하다. 또한, 반복 단위 B3 내지 B5의 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전 반복 단위 중, 25몰% 이하인 것이 바람직하고, 20몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. 관능기를 갖지 않는 경우나, 관능기가 히드록시기 이외의 경우의 도입량이 25몰% 이하이면, 현상 결함이 발생할 우려가 없기 때문에 바람직하다. 반복 단위 B3 내지 B5는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0292] 상기 폴리머는, 반복 단위 B1, 반복 단위 B2 및 반복 단위 B3 내지 B5로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이, 높은 에칭 내성과 해상성의 양립이 우수하다는 점에서 바람직하다. 이때, 이들 반복 단위가, 상기 폴리머를 구성하는 전 반복 단위 중, 60몰% 이상 포함되는 것이 바람직하고, 70몰% 이상 포함되는 것이 보다 바람

직하고, 80몰% 이상 포함되는 것이 보다 한층 바람직하고, 90몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0293]

상기 폴리머는, 하기 식 (B6)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B6이라고도 한다.), 하기 식 (B7)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B7이라고도 한다.), 하기 식 (B8)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B8이라고도 한다.), 하기 식 (B9)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B9라고도 한다.), 하기 식 (B10)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B10이라고도 한다.), 하기 식 (B11)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B11이라고도 한다.), 하기 식 (B12)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B12라고도 한다.) 및 하기 식 (B13)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B13이라고도 한다.)로부터 선택되는 적어도 1종을 포함해도 된다.



[0294]

[0295]

식 (B6) 내지 (B13) 중,  $R^A$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.  $Y^1$ 은, 단결합, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드록시카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 18의 기, 또는  $*-O-Y^{11}-$ ,  $*-C(=O)-O-Y^{11}-$  혹은  $*-C(=O)-NH-Y^{11}-$ 이고,  $Y^{11}$ 은, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드록시카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 18의 기이고, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 된다.  $Y^2$ 는, 단결합 또는  $**Y^{21}-C(=O)-O-$ 이고,  $Y^{21}$ 은, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드록시카르빌렌기이다.  $Y^3$ 은, 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기,  $*-O-Y^{31}-$ ,  $*-C(=O)-O-Y^{31}-$  또는  $*-C(=O)-NH-Y^{31}-$ 이다.  $Y^{31}$ 은, 탄소수 1 내지 6의 지방족 히드록시카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이것들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7 내지 20의 기이고, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 된다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합순이고, \*\*는 식 중의 산소 원자와의 결합순이다.  $Y^4$ 는, 단결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 30의 히드록시카르빌렌기이다.  $g_1$  및  $g_2$ 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이지만,  $Y^4$ 가 단결합일 때,  $g_1$  및  $g_2$ 는 0이다.

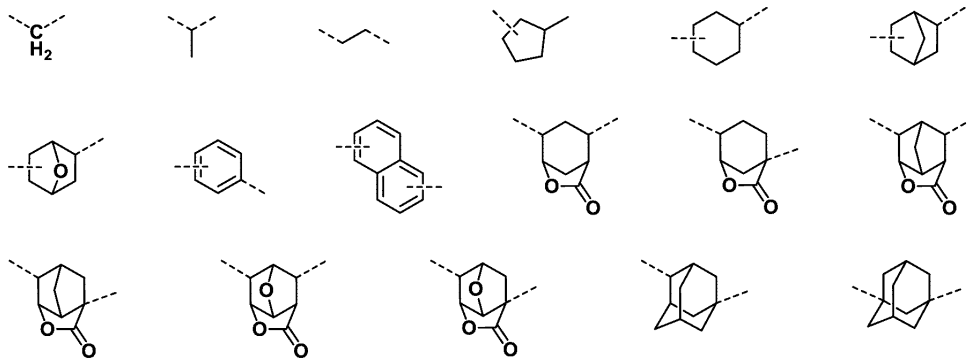
[0296]

식 (B6) 및 (B10) 중,  $Xa^-$ 는 비친핵성 대향 이온이다.  $Xa^-$ 로 표시되는 비친핵성 대향 이온의 예로서는, 일본 특허 공개 제2010-113209호 공보나 일본 특허 공개 제2007-145797호 공보에 기재된 것을 들 수 있다.

[0297]

식 (B7) 및 (B11) 중,  $Y^2$ 가  $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 일 때,  $Y^{21}$ 로 표시되는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 히드록시

르빌렌기로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.



[0298]

[0299] (식 중, 과선은 결합선이다.)

[0300] 식 (B7) 및 (B11) 중, R<sup>HF</sup>는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. 반복 단위 B7 및 B11에 있어서, R<sup>HF</sup>가 수소 원자인 경우의 구체예로서는, 일본 특허 공개 제2010-116550호 공보에 기재된 것을 들 수 있고, R<sup>HF</sup>가 트리플루오로메틸기인 경우의 구체예로서는, 일본 특허 공개 제2010-77404호 공보에 기재된 것을 들 수 있다. 반복 단위 B7 및 B11로서는, 일본 특허 공개 제2012-246265호 공보나 일본 특허 공개 제2012-246426호 공보에 기재된 것을 들 수 있다.

[0301] Y<sup>4</sup>로 표시되는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 30의 히드록아르빌렌기는, 포화여도 되고 불포화여도 되고, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. 그 구체예로서는, 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 트리데칸-1,13-디일기, 테트라데칸-1,14-디일기, 펜타데칸-1,15-디일기, 헥사데칸-1,16-디일기, 헵타데칸-1,17-디일기 등의 탄소수 1 내지 30의 알칸디일기; 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 탄소수 3 내지 30의 환식 포화 히드록아르빌렌기; 페닐렌기, 메틸페닐렌기, 에틸페닐렌기, n-프로필페닐렌기, 이소프로필페닐렌기, n-부틸페닐렌기, 이소부틸페닐렌기, sec-부틸페닐렌기, tert-부틸페닐렌기, 나프틸렌기, 메틸나프틸렌기, 에틸나프틸렌기, n-프로필나프틸렌기, 이소프로필나프틸렌기, n-부틸나프틸렌기, 이소부틸나프틸렌기, sec-부틸나프틸렌기, tert-부틸나프틸렌기 등의 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 이것들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다.

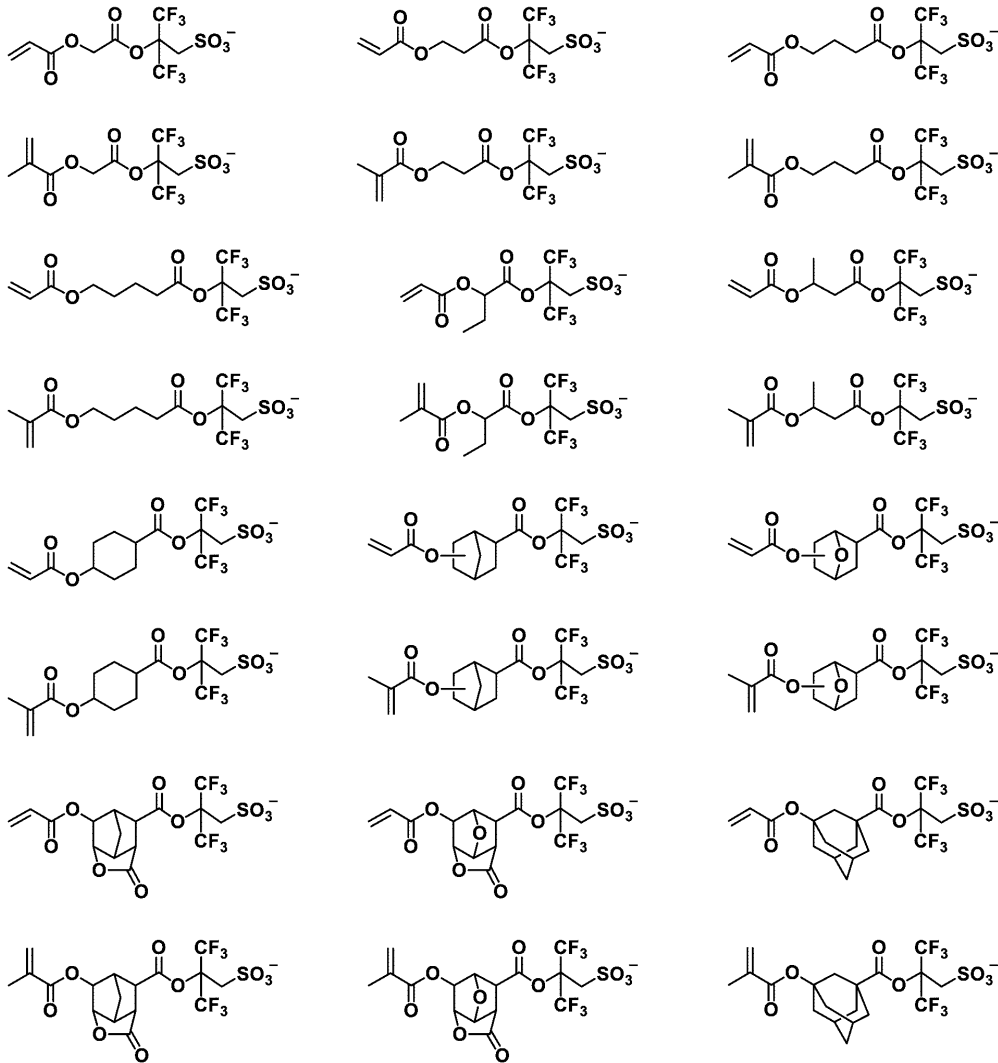
[0302] 또한, 상기 히드록아르빌렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 히드록아르빌렌기의 -CH<sub>2</sub>-의 일부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산 무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 된다.

[0303] 반복 단위 B9 및 B13은, 자외선, 원자외선, EB, EUV, X선, γ선, 싱크로트론 방사선 등의 고에너지선의 조사를 받았을 때, 술포닐기의 β위가 디플루오로 메틸화된 산을 발생시키는 반복 단위이다. 상기 산은, 반복 단위 A2를 포함하는 폴리머의 탈보호에 적합한 산 강도이다. 또한, 반복 단위 B9 또는 B13을 포함하는 폴리머를 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서 사용하면, 발생 산의 이동, 확산을 적절하게 제어하는 것이 가능하다.

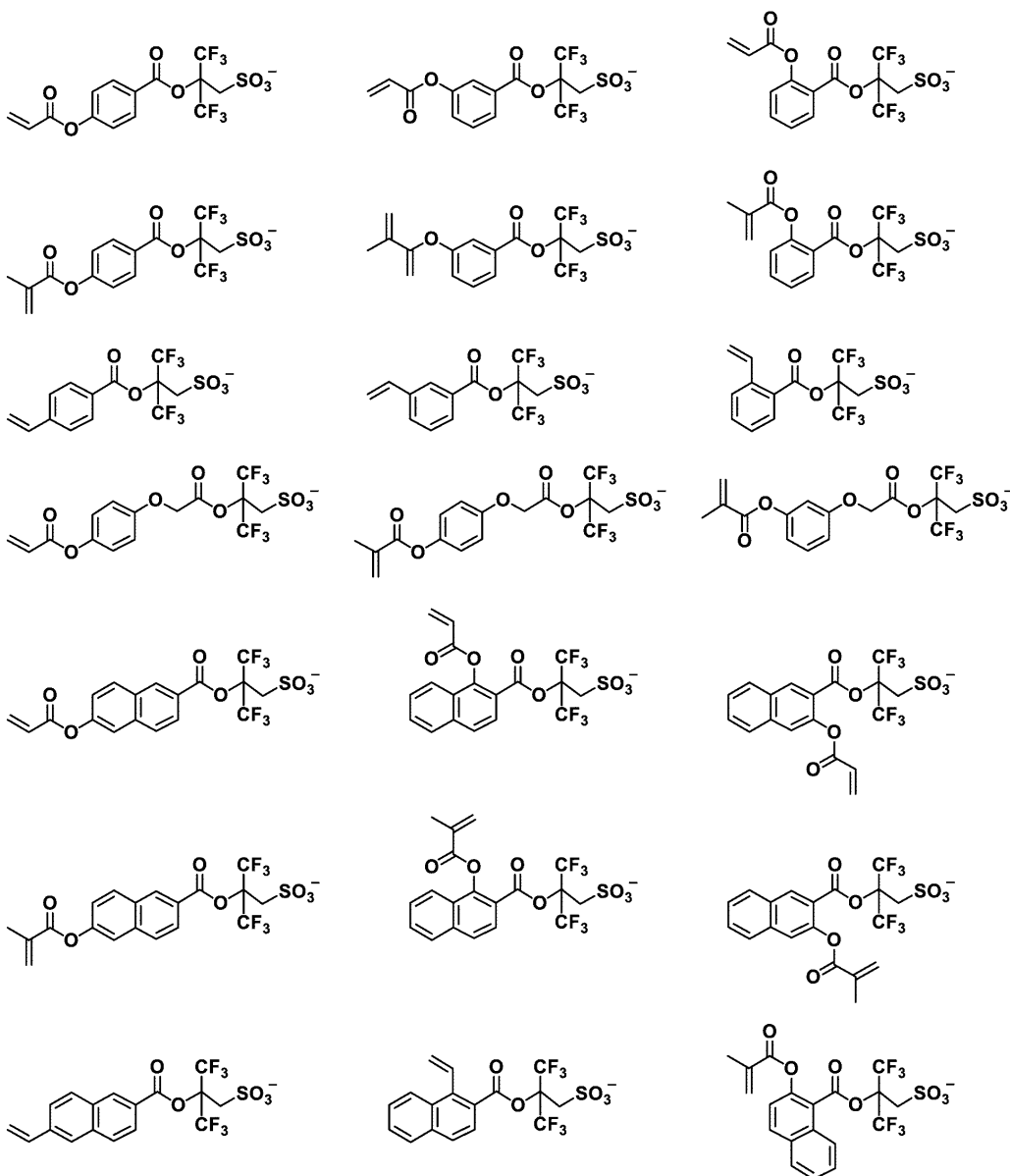
[0304] 고에너지선의 조사에 의해 아렌술포산을 발생시키는 광 산 발생제도, 아세탈기, 제3급 알킬기 또는 tert-부톡시 카르보닐기로 보호된 단위를 포함하는 폴리머를 탈보호하기 위해 상용된다. 그러나, 본 발명의 효과를 얻기 위해, 아렌술포산 발생 단위를 베이스 폴리머의 반복 단위로서 도입해도, 그 낮은 용제 용해성 때문에, 베이스 폴리머가 용제에 용해되지 않는 경우가 있었다. 한편, 반복 단위 B9 또는 B13을 포함하는 폴리머는, 충분한 지용성을 갖는 점에서, 그 제조나 취급은 용이하고, 레지스트 조성물의 조제도 용이하다.

[0305]

반복 단위 B9 또는 B13을 부여하는 모노머의 음이온의 바람직한 예로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.



[0306]



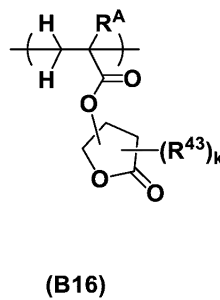
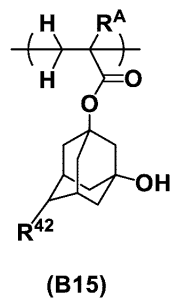
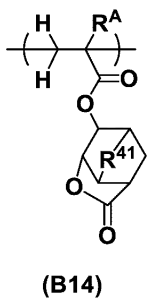
[0307]

[0308] 식 (B6) 내지 (B13) 중, R<sup>21</sup> 내지 R<sup>38</sup> 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌기이다.

[0309] 상기 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0310] 상기 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌기는, 포화여도 되고 불포화여도 되고, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테실기, 아다만틸기, 아다만틸메틸기 등의 탄소수 3 내지 20의 환식 포화 히드록아르빌기; 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등의 탄소수 6 내지 20의 아릴기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드록아르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 히드록아르빌기의 -CH<sub>2</sub>-의 일부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 그 결과, 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 솔톤환, 카르복실산 무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 된다.

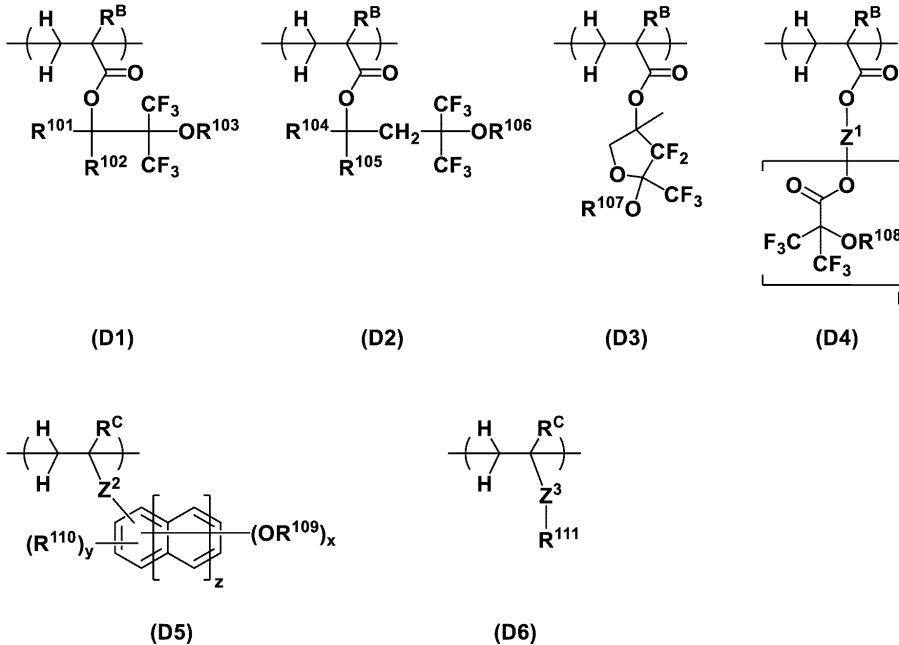
- [0311] 또한,  $R^{21}$  및  $R^{22}$ 가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 되고,  $R^{23}$  및  $R^{24}$ ,  $R^{26}$  및  $R^{27}$ , 또는  $R^{29}$  및  $R^{30}$ 이, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다. 이때 형성되는 환으로서, 식 (양이온-1)의 설명에 있어서,  $R^{c11}$  및  $R^{c12}$ 가 서로 결합하여 이것들이 결합하는 황 원자와 함께 형성할 수 있는 환으로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0312] 식 (B7) 내지 (B9) 중, 술포늄 양이온의 구체예로서는, 식 (양이온-1)로 표시되는 술포늄 양이온으로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 식 (B11) 내지 (B13) 중, 요오도늄 양이온의 구체예로서는, 식 (양이온-2)로 표시되는 요오도늄 양이온으로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.
- [0313] 반복 단위 B6 내지 B13 중, 포토마스크 블랭크의 가공에 바람직한 단위로서는, 폴리머의 산 불안정기를 설계한다는 면에서 산 강도가 최적인 점에서, 반복 단위 B9를 들 수 있다.
- [0314] 반복 단위 B6 내지 B13은, 고에너지선의 조사에 의해 산을 발생시키는 단위이다. 이들 단위가 폴리머 중에 포함됨으로써, 산 확산이 적절하게 억제되어, LER이 저감된 패턴을 얻을 수 있다고 생각된다. 또한, 이들 단위가 폴리머에 포함되어 있음으로써, 진공 중에서의 베이킹 시에, 노광부로부터 산이 휘발되고, 미노광부로 재부착한다는 현상이 억제되어, LER의 저감이나, 미노광부에서의 원하지 않는 막 감소에 의한 형상 열화 저감 등에 효과적이라고 생각된다.
- [0315] 반복 단위 B6 내지 B13은, 상기 폴리머를 구성하는 전 반복 단위 중, 0.1 내지 30몰%의 범위에서 도입되는 것이 바람직하고, 0.5 내지 20몰%의 범위에서 도입되는 것이 보다 바람직하다. 반복 단위 B6 내지 B13은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0316] 상기 폴리머를 구성하는 전 반복 단위 중, 방향환 골격을 갖는 반복 단위의 함유량은, 65몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 75몰% 이상, 더욱 바람직하게는 85몰% 이상이고, 반복 단위 B6 내지 B13을 포함하지 않은 경우는, 모든 단위에 방향환 골격을 갖는 것이 바람직하다.
- [0317] 상기 폴리머는, 상용되는, 산 불안정기로 보호된 (메트)아크릴산에스테르 단위나, 락톤 구조, 페놀성 히드록시기 이외의 히드록시기 등의 밀착성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단위를 포함해도 된다. 이들 반복 단위에 의해 레지스트막의 특성의 미세 조절을 행할 수 있지만, 이들 단위를 포함하지 않아도 된다.
- [0318] 상기 밀착성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단위의 예로서, 하기 식 (B14)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B14라고도 한다.), 하기 식 (B15)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B15라고도 한다.) 및 하기 식 (B16)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B16이라고도 한다.)를 들 수 있다. 이들 단위는, 산성을 나타내지 않고, 기판에 대한 밀착성을 부여하는 단위나 용해성을 조정하는 단위로서 보조적으로 사용할 수 있다.



- [0319]
- [0320] 식 (B14) 내지 (B16) 중,  $R^A$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.  $R^{41}$ 은 -O- 또는 메틸렌기이다.  $R^{42}$ 는 수소 원자 또는 히드록시기이다.  $R^{43}$ 은 탄소수 1 내지 4의 포화 히드록시알킬기이다.  $k$ 는 0 내지 3의 정수이다.
- [0321] 반복 단위 B14 내지 B16을 포함하는 경우, 그 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전 반복 단위 중, 0 내지 20몰%가 바람직하고, 0 내지 10몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 B14 내지 B16은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0322] 상기 폴리머는, 공지된 방법에 의해, 필요에 따라 보호기로 보호한 각 모노머를 공중합시키고, 그 후 필요에 따라 탈보호 반응을 행함으로써 합성할 수 있다. 공중합 반응은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 라디칼 중합, 음이온 중합이다. 이들 방법에 대해서는, 일본 특허 공개 제2004-115630호 공보를 참고로 할 수 있다.
- [0323] 상기 폴리머는, 중량 평균 분자량(Mw)이 1000 내지 50000인 것이 바람직하고, 2000 내지 20000인 것이 더욱 바람직하다. Mw가 1000 이상이면, 종래 알려져 있는 바와 같이, 패턴의 헤드가 등그스름해져 해상력이 저하됨과 함께, LER이 열화되는 등의 현상이 발생할 우려가 없다. 한편, Mw가 50000 이하이면, 특히 패턴 선폭이 100nm 이하인 패턴을 형성하는 경우에 있어서 LER이 열화될 우려가 없다. 또한, 본 발명에 있어서 Mw는, 테트라히드로푸란(THF) 또는 디메틸포름아미드(DMF)를 용제로서 사용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 측정값이다.
- [0324] 상기 폴리머는, 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.0 내지 1.9, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.8로 협분산인 것이 바람직하다. 이와 같이 협분산인 경우에는, 현상 후, 패턴 상에 이물이 발생하거나, 패턴의 형상이 악화되거나 하는 경우가 없다.
- [0325] 또한, 상기 베이스 폴리머 설계로서, 알칼리 현상액에 대한 용해 속도는, 10nm/min 이하가 바람직하고, 7nm/min 이하가 보다 바람직하고, 5nm/min 이하가 더욱 바람직하다. 선단 세대에 있어서는, 기판에 대한 도포막이 박막 영역(100nm 이하)인 경우, 알칼리 현상에 대한 패턴 막 감소의 영향이 커지고, 폴리머의 알칼리 용해 속도가 10 nm/min보다 큰 경우에는 패턴이 붕괴되어 버려, 미세 패턴의 형성을 할 수 없게 된다. 특히, 결함이 없을 것이 요구되는 포토마스크 제작에 있어서는, 현상 프로세스가 강한 경향이 있기 때문에 현저하다. 또한, 본 발명에 있어서 베이스 폴리머의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도는, 8인치 웨이퍼에 폴리머 용액(폴리머 농도: 16.7질량%, 용제: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA))을 스핀 코팅하고, 100℃에서 90초간 베이킹하여 막 두께 1000nm의 막을 형성한 후, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액으로, 23℃에서 100초간 현상했을 때의 막 감소량으로부터 산출한 값이다.
- [0326] (B) 성분의 베이스 폴리머는, 상기 폴리머 이외의 기타의 폴리머를 포함해도 된다. 기타의 폴리머로서는, 레지스트 조성물용의 베이스 폴리머로서 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 기타의 폴리머의 함유량은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 특별히 한정되지 않는다.
- [0327] [(C) 유기 용제]
- [0328] 본 발명의 레지스트 조성물은, (C) 성분으로서 유기 용제를 포함해도 된다. 상기 유기 용제로서는, 각 성분을 용해 가능한 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 유기 용제로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0144] 내지 [0145]에 기재된, 시클로헥사논, 메틸-2-n-펜틸케톤 등의 케톤류; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 디아세톤 알코올 등의 알코올류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; PGMEA, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락트산에틸(EL), 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산tert-부틸, 프로필렌글리콜모노tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류;  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤류; 및 이것들의 혼합 용제 등을 들 수 있다. 아세탈계의 산 불안정기를 사용하는 경우는, 아세탈의 탈보호 반응을 가속시키기 위해, 고비점의 알코올계 용제, 구체적으로는 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올 등을 더할 수도 있다.
- [0329] 이들 유기 용제 중에서도, 1-에톡시-2-프로판올, PGMEA, PGME, 시클로헥사논, EL,  $\gamma$ -부티로락톤 및 이것들의 혼합 용제가 바람직하다.
- [0330] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (C) 유기 용제를 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 200 내지 10000질량부가 바람직하고, 400 내지 5000질량부가 보다 바람직하다. (C) 유기 용제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0331] [(D) 불소 원자 함유 폴리머]
- [0332] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 고콘트라스트화, 고에너지선 조사에 있어서의 산의 케미컬 플레어 현상의 억제 및 대전 방지막 재료를 레지스트막 상에 도포하는 프로세스에 있어서의 대전 방지막으로부터의 산의 미싱을 차폐하고, 예기하지 않은 불필요한 패턴 열화를 억제할 목적으로, (D) 성분으로서, 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D1이라고도 한다.), 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위(이하, 반

복 단위 D2라고도 한다.), 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D3이라고도 한다.) 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D4라고도 한다.)로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 또한 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D5라고도 한다.) 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D6이라고도 한다.)로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 되는 불소 원자 함유 폴리머를 포함해도 된다. 상기 불소 원자 함유 폴리머는, 계면 활성제의 기능도 갖는 점에서, 현상 프로세스 중에 발생할 수 있는 불용물의 기관으로의 재부착을 방지할 수 있기 때문에, 현상 결함에 대한 효과도 발휘된다.



식 (D1) 내지 (D6) 중, x는 1 내지 3의 정수이다. y는,  $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ 를 충족시키는 정수이다. z는 0 또는 1이다. h는 1 내지 3의 정수이다.  $R^B$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.  $R^C$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다.  $R^{101}$ ,  $R^{102}$ ,  $R^{104}$  및  $R^{105}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌기이다.  $R^{103}$ ,  $R^{106}$ ,  $R^{107}$  및  $R^{108}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 15의 히드رو카르빌기, 탄소수 1 내지 15의 불소화히드رو카르빌기 또는 산 불안정기이고,  $R^{103}$ ,  $R^{106}$ ,  $R^{107}$  및  $R^{108}$ 이 히드رو카르빌기 또는 불소화히드رو카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에, 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재되어 있어도 된다.  $R^{109}$ 는, 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재되어 있어도 되는 직쇄상 혹은 분지상의 탄소수 1 내지 5의 히드رو카르빌기이다.  $R^{110}$ 은, 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분지상의 탄소수 1 내지 5의 히드رو카르빌기이다.  $R^{111}$ 은, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌기이고, 상기 포화 히드رو카르빌기의  $-CH_2-$ 의 일부가, 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 된다.  $Z^1$ 은, 탄소수 1 내지 20의 (h+1)가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 (h+1)가의 불소화탄화수소기이다.  $Z^2$ 는, 단결합,  $*-C(=O)-O-$  또는  $*-C(=O)-NH-$ 이다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.  $Z^3$ 은, 단결합,  $-O-$ ,  $*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$  또는  $*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ 이다.  $Z^{31}$ 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌렌기이다.  $Z^{32}$ 는, 단결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. \*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

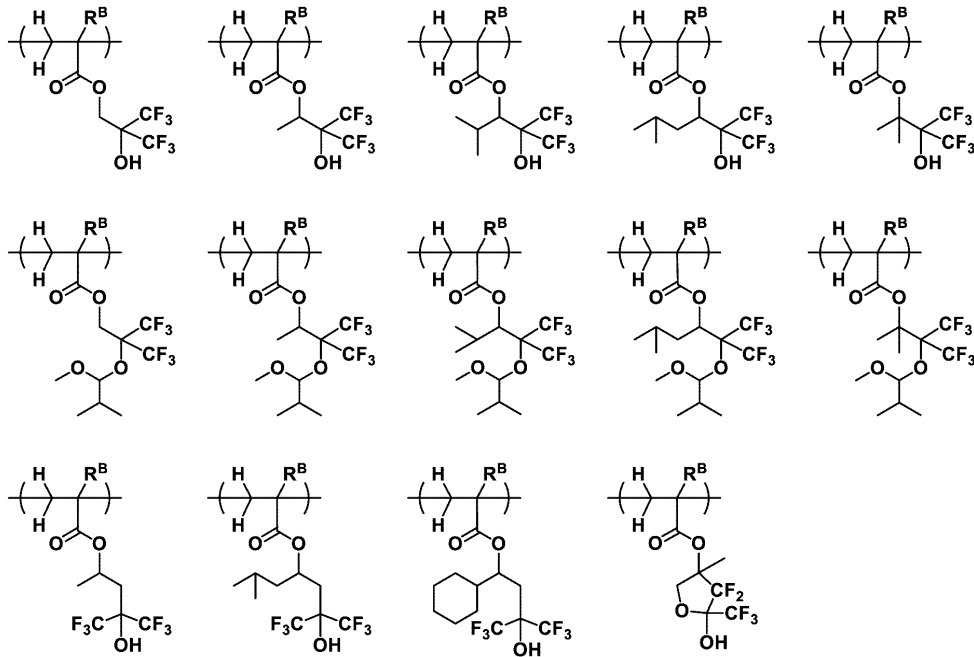
식 (D1) 및 (D2) 중,  $R^{101}$ ,  $R^{102}$ ,  $R^{104}$  및  $R^{105}$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드رو카르빌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐

기 등의 탄소수 3 내지 10의 환식 포화 히드로카르빌기를 들 수 있다. 이것들 중, 탄소수 1 내지 6의 포화 히드로카르빌기가 바람직하다.

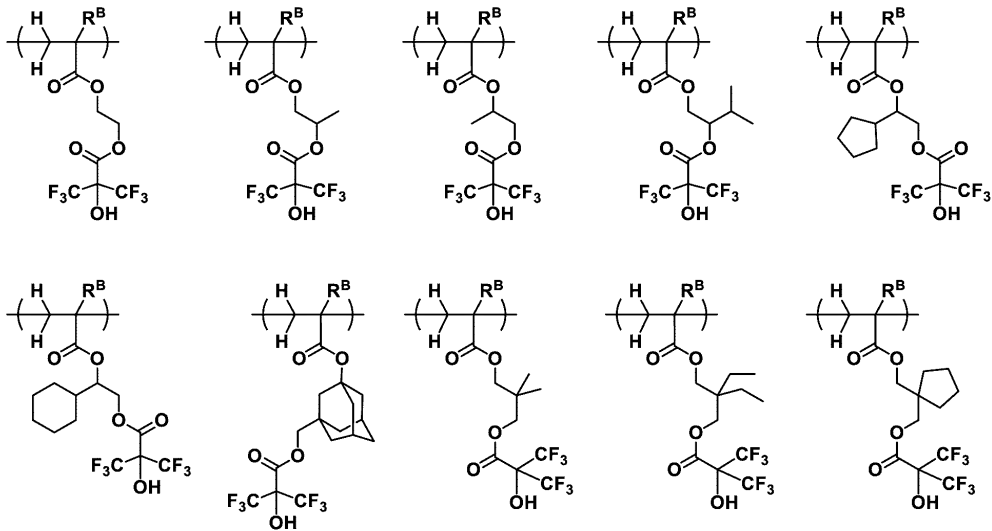
[0336] 식 (D1) 내지 (D4) 중,  $R^{103}$ ,  $R^{106}$ ,  $R^{107}$  및  $R^{108}$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 15의 히드로카르빌기는, 적쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 탄소수 2 내지 15의 알케닐기, 탄소수 2 내지 15의 알키닐기 등을 들 수 있지만, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 바람직하다. 상기 알킬기로서는, 전술한 것 외에, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기 등을 들 수 있다. 또한, 불소화히드로카르빌기로서는, 전술한 히드로카르빌기의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0337] 식 (D4) 중,  $Z^1$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 (h+1)가의 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 20의 환식 포화 히드로카르빌기로부터 또한 수소 원자를 h개 제외한 기를 들 수 있다. 또한,  $Z^1$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 (h+1)가의 불소화탄화수소기로서는, 전술한 (h+1)가의 탄화수소기의 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

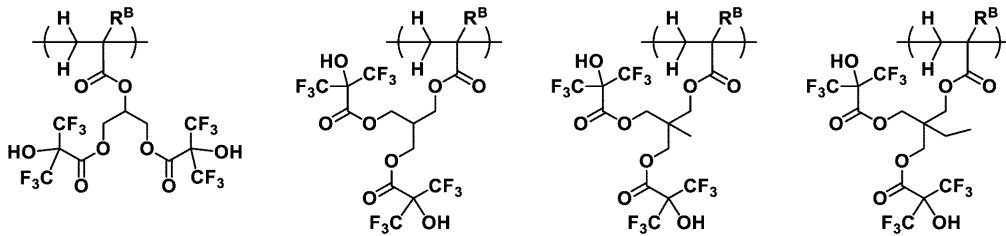
[0338] 반복 단위 D1 내지 D4의 구체예로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중,  $R^B$ 는 상기와 동일하다.



[0339]



[0340]



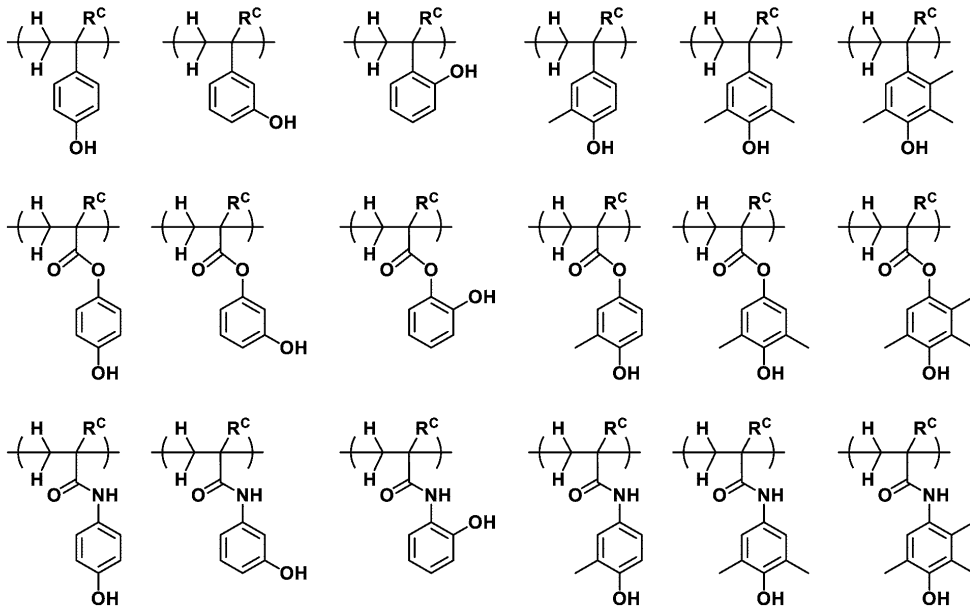
[0341]

[0342] 식 (D5) 중,  $\text{R}^{109}$  및  $\text{R}^{110}$ 으로 표시되는 탄소수 1 내지 5의 히드록카르빌기로서는, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기 등을 들 수 있지만, 알킬기가 바람직하다. 상기 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드록카르빌기의 탄소-탄소 결합 사이에, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재되어 있어도 된다.

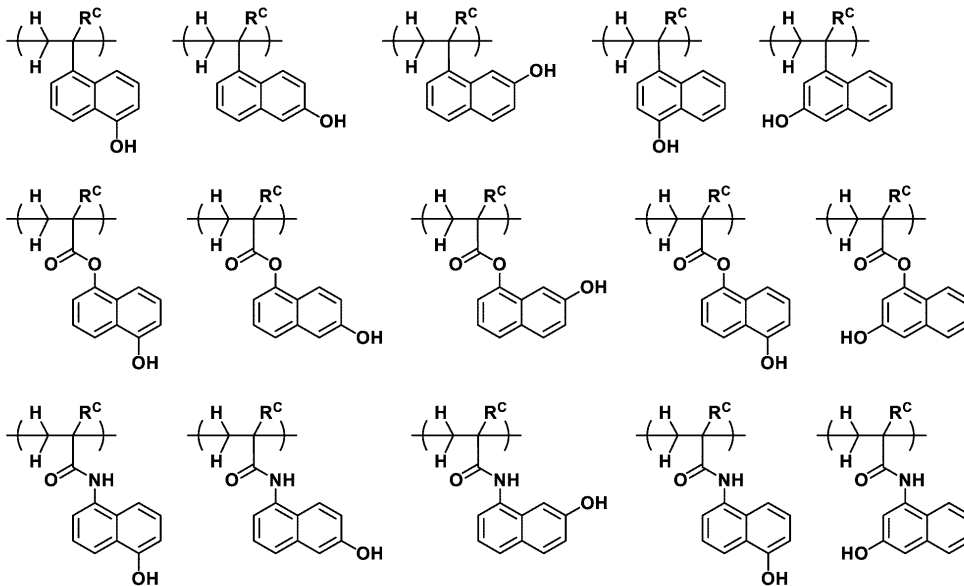
[0343] 식 (D5) 중,  $-\text{OR}^{109}$ 는 친수성기인 것이 바람직하다. 이 경우,  $\text{R}^{109}$ 로서는 수소 원자, 탄소-탄소 결합 사이에 산소 원자가 개재된 탄소수 1 내지 5의 알킬기 등이 바람직하다.

[0344] 식 (D5) 중,  $\text{Z}^2$ 는,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$  또는  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 인 것이 바람직하다. 또한,  $\text{R}^{\text{C}}$ 가 메틸기인 것이 바람직하다.  $\text{Z}^2$ 에 카르보닐기가 존재함으로써, 대전 방지막 유래의 산의 트랩능이 향상된다. 또한,  $\text{R}^{\text{C}}$ 가 메틸기이면, 유리 전이 온도( $\text{Tg}$ )가 더 높은 강직한 폴리머가 되기 때문에, 산의 확산이 억제된다. 이에 의해, 레지스트막의 경시 안정성이 양호한 것이 되어, 해상력이나 패틴 형상도 열화되는 경우가 없다.

[0345] 반복 단위 D5로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중,  $\text{R}^{\text{C}}$ 는 상기와 동일하다.



[0346]



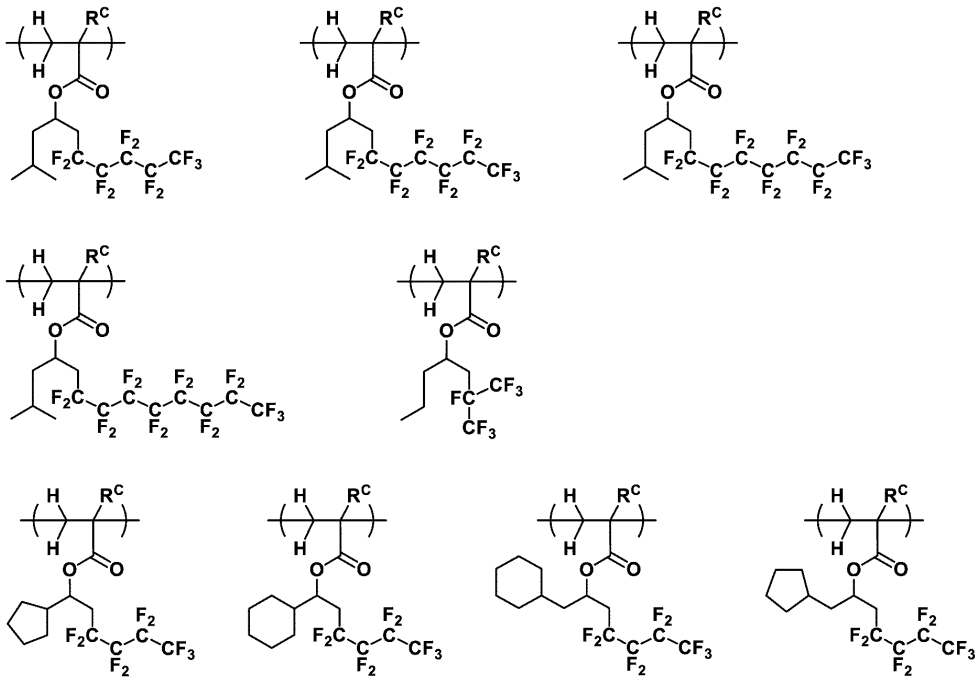
[0347]

[0348] 식 (D6) 중,  $Z^3$ 으로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 포화 히드로카르빌렌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메탄디일기, 에탄-1,1-디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,1-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-2,2-디일기, 부탄-1,1-디일기, 부탄-1,2-디일기, 부탄-1,3-디일기, 부탄-2,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 1,1-디메틸에탄-1,2-디일기 등을 들 수 있다.

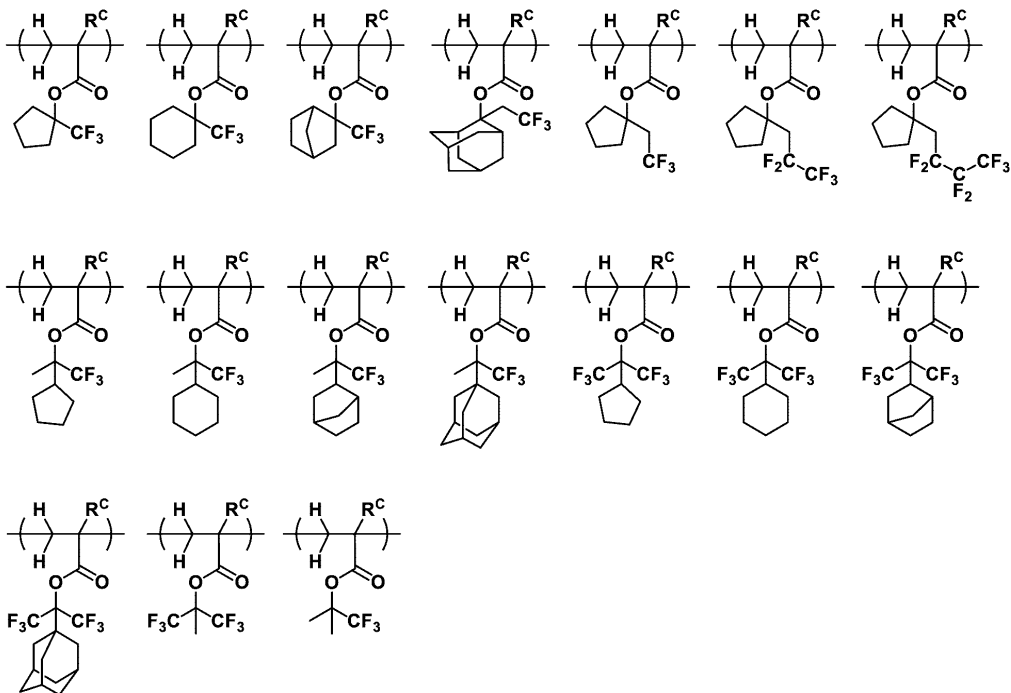
[0349] 식 (D6) 중,  $R^{11}$ 로 표시되는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 20의 포화 히드로카르빌렌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 20의 환식 포화 히드로카르빌렌기의 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 들 수 있다.

[0350] 반복 단위 D6으로서, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중,  $R^c$ 는 상기와 동일하다.





[0353]



[0354]

[0355]

반복 단위 D1 내지 D4의 함유량은, 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전 반복 단위 중, 15 내지 95몰%가 바람직하고, 20 내지 85몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 D5 및/또는 D6의 함유량은, 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전 반복 단위 중, 5 내지 85몰%가 바람직하고, 15 내지 80몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 D1 내지 D6은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0356]

(D) 불소 원자 함유 폴리머는, 전술한 반복 단위 이외의 기타의 반복 단위를 포함해도 된다. 이러한 반복 단위로서는, 일본 특허 공개 제2014-177407호 공보의 단락 [0046] 내지 [0078]에 기재되어 있는 것 등을 들 수 있다. (D) 불소 원자 함유 폴리머가 기타의 반복 단위를 포함하는 경우, 그 함유량은, 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전 반복 단위 중, 50몰% 이하가 바람직하다.

[0357]

(D) 불소 원자 함유 폴리머는, 공지된 방법에 의해, 필요에 따라 보호기로 보호한 각 단량체를 공중합시켜, 그

후 필요에 따라 탈보호 반응을 행함으로써 합성할 수 있다. 공중합 반응은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 라디칼 중합, 음이온 중합이다. 이들 방법에 대해서는, 일본 특허 공개 제2004-115630호 공보를 참고로 할 수 있다.

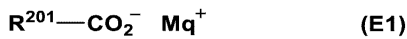
[0358] (D) 불소 원자 함유 폴리머의 Mw는, 2000 내지 50000인 것이 바람직하고, 3000 내지 20000인 것이 보다 바람직하다. Mw가 2000 미만이면, 산의 확산을 조장하여, 해상성의 열화나 경시 안정성이 손상되는 경우가 있다. Mw가 너무 크면, 용제에 대한 용해도가 작아져, 도포 결함을 발생시키는 경우가 있다. 또한, (D) 불소 원자 함유 폴리머는, Mw/Mn이 1.0 내지 2.2인 것이 바람직하고, 1.0 내지 1.7인 것이 보다 바람직하다.

[0359] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (D) 불소 원자 함유 폴리머를 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 0.01 내지 30질량부가 바람직하고, 0.1 내지 20질량부가 보다 바람직하다. (D) 불소 원자 함유 폴리머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0360] [(E) 켄처]

[0361] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 필요에 따라, (E) 성분으로서 켄처를 포함해도 된다. 또한, 본 발명에 있어서 켄처란, 산 발생제로부터 발생한 산을 트랩하는 화합물을 의미한다. 이에 의해, 산 발생제로부터 발생하는 산이 레지스트막 중에 확산될 때의 확산 속도를 억제할 수 있고, 기관으로서 최표면이 크롬을 포함하는 재료를 포함하는 기관을 사용한 경우라도, 레지스트막 내에 발생하는 산에 의한 크롬을 포함하는 재료에 대한 영향을 억제할 수 있다.

[0362] 본 발명에 있어서 적합한 켄처의 일례로서는, 하기 식 (E1)로 표시되는 카르복실산오염염을 들 수 있다.



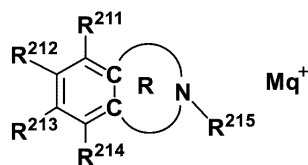
[0363]

[0364] 식 (E1) 중, R<sup>201</sup>은, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 40의 히드록아르빌기이다. 상기 히드록아르빌기는, 포화여도 되고 불포화여도 되고, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. 그 구체예로서는, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 3 내지 40의 환식 포화 히드록아르빌기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 3 내지 40의 환식 불포화 지방족 히드록아르빌기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아르알킬기, 이것들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드록아르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 히드록시기, 카르복시기, 할로젠 원자, 시아노기, 아미드기, 니트로기, 머캅토기, 술폰기, 술포늄염 함유기로 치환되어 있어도 되고, 상기 히드록아르빌기의 -CH<sub>2</sub>-의 일부가, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 카르보네이트기 또는 술폰산에스테르 결합으로 치환되어 있어도 된다.

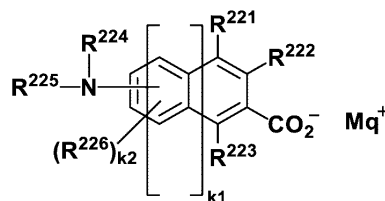
[0365] 식 (E1) 중, Mq<sup>+</sup>는 오염 양이온이다. 상기 오염 양이온으로서는, 술포늄 양이온, 요오도늄 양이온, 암모늄 양이온 등을 들 수 있지만, 술포늄 양이온이 바람직하다. 바람직한 술포늄 양이온으로서는, 식 (양이온-1)로 표시되는 술포늄 양이온으로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0366] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 켄처로서 식 (E1)로 표시되는 카르복실산오염염을 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 0.1 내지 40질량부가 바람직하고, 0.1 내지 20질량부가 보다 바람직하다.

[0367] 상기 켄처의 다른 예로서는, 하기 식 (E2) 또는 (E3)으로 표시되는 카르복실산오염염을 들 수 있다.



(E2)



(E3)

[0368]

[0369] (식 중,  $Mq^+$ 는 상기와 동일함.)

[0370] 식 (E2) 중,  $R^{211}$  내지  $R^{214}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자,  $-L^A-CO_2^-$ , 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌기이다.  $R^{211}$ 과  $R^{212}$ 와,  $R^{212}$ 와  $R^{213}$ 과, 또는  $R^{213}$ 과  $R^{214}$ 는, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.  $L^A$ 는, 단결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌렌기이다.  $R^{115}$ 는, 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌기이다.

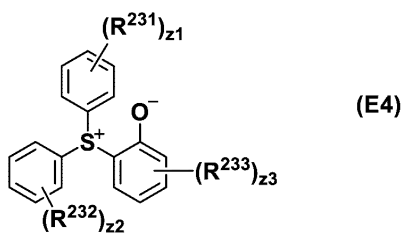
[0371] 식 (E2) 중, 환 R은, 식 중의 탄소 원자 및 질소 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 환이고, 해당 환의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가, 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌기, 또는  $-L^A-CO_2^-$ 로 치환되어 있어도 되고, 해당 환의  $-CH_2-$ 의 일부가, 황 원자, 산소 원자 또는 질소 원자를 포함하는 2가의 기로 치환되어 있어도 된다. 상기 환은, 지환이어도 되고 방향환이어도 된다. 또한, 상기 환은, 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하고, 그 구체예로서는, 피리딘환, 피롤환, 피롤리딘환, 피페리딘환, 피라졸환, 이미다졸린환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 이미다졸린환, 옥사졸환, 티아졸환, 모르폴린환, 티아진환, 트리아졸환 등을 들 수 있다.

[0372] 식 (E2)로 표시되는 카르복실산염은, 적어도 하나의  $-L^A-CO_2^-$ 기를 갖는다. 즉,  $R^{211}$  내지  $R^{214}$  중 적어도 하나가  $-L^A-CO_2^-$ 이고, 및/또는 환 R의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 적어도 하나가  $-L^A-CO_2^-$ 로 치환된 것이다.

[0373] 식 (E3) 중,  $R^{221}$  내지  $R^{226}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌기이다.  $R^{221}$ 과  $R^{222}$ 와, 또는  $R^{223}$ 과  $R^{226}$ 이, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 되고,  $R^{224}$ 와  $R^{225}$ 가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 질소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.  $k_1$ 은 0 또는 1이다.  $k_1=0$ 일 때,  $k_2$ 는 0 또는 1이고,  $k_1=1$ 일 때,  $k_2$ 는 0 내지 3의 정수이다.

[0374] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 켄처로서 식 (E2) 또는 (E3)으로 표시되는 카르복실산염을 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 0.1 내지 50질량부가 바람직하고, 0.5 내지 30질량부가 보다 바람직하다.

[0375] 상기 켄처의 다른 예로서는, 하기 식 (E4)로 표시되는 술포늄 화합물을 들 수 있다.



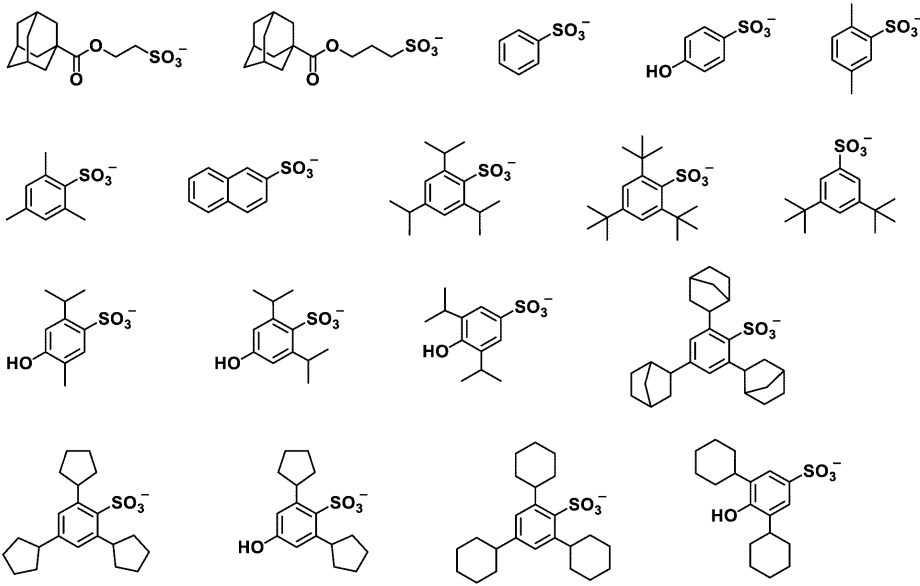
[0376]

[0377] 식 (E4) 중,  $R^{231}$ ,  $R^{232}$  및  $R^{233}$ 은, 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌기이다. 또한, 상기 히드로카르빌기의 수소 원자의 일부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 히드로카르빌기의  $-CH_2-$ 의 일부가, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합, 술포산에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 카르바메이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산 무수물( $-C(=O)-O-C(=O)-$ ), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 된다. 또한, 상기 히드로카르빌기의  $-CH_2-$ 는, 식 중의 벤젠환에 결합하는 탄소 원자여도 된다.

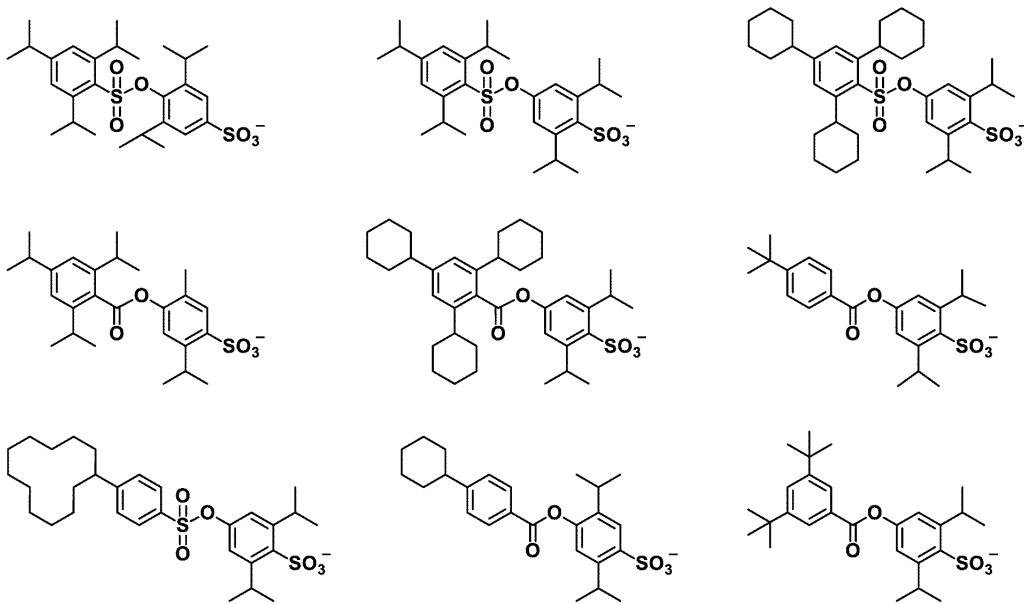
[0378] 식 (E4) 중,  $z_1$  및  $z_2$ 는, 각각 독립적으로, 0 내지 5의 정수이다.  $z_3$ 은 0 내지 4의 정수이다.  $z_1$ ,  $z_2$  및  $z_3$ 은, 합성 용이성이나 원료 입수성의 관점에서, 각각 0, 1 또는 2가 바람직하다.

- [0379]  $z_1$ 이 2 내지 5일 때, 인접하는 2개의  $R^{231}$ 이, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.  $z_2$ 가 2 내지 5일 때, 인접하는 2개의  $R^{232}$ 가, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.  $z_3$ 이 2 내지 4일 때, 인접하는 2개의  $R^{233}$ 이, 서로 결합하여 이것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.
- [0380] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 켄처로서 식 (E4)로 표시되는 술포늄 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 0.1 내지 40질량부가 바람직하고, 1 내지 20질량부가 보다 바람직하다.
- [0381] 켄처로서는, 전술한 오늄염 화합물 외에, 필요에 따라 질소 함유 치환기를 갖는 광분해성 오늄염을 병용해도 된다. 이러한 화합물은, 미노광부에서는 켄처로서 기능하고, 노광부는 자신으로부터의 발생 산과의 중화에 의해 켄처능을 상실하는, 소위 광붕괴성 염기로서 기능한다. 광붕괴성 염기를 사용함으로써, 노광부와 미노광부의 콘트라스트를 더 강화할 수 있다. 광붕괴성 염기로서는, 예를 들어, 일본 특허 공개 제2009-109595호 공보, 일본 특허 공개 제2012-46501호 공보, 일본 특허 공개 제2013-209360호 공보 등에 기재된 것을 들 수 있다. 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 켄처로서 상기 광붕괴성 염기를 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 0.1 내지 40질량부가 바람직하고, 0.1 내지 20질량부가 보다 바람직하다.
- [0382] 켄처로서는, 아민 화합물을 사용할 수도 있다. 상기 아민 화합물로서는, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0146] 내지 [0164]에 기재된 1급, 2급 또는 3급의 아민 화합물, 특히, 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 락톤환, 시아노기, 술포산에스테르 결합을 갖는 아민 화합물을 들 수 있다. 또한, 일본 특허 제 3790649호 공보에 기재된 화합물과 같이, 1급 또는 2급 아민을 카르바메이트기로 보호한 화합물도 들 수 있다. 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 켄처로서 상기 아민 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 0.001 내지 12질량부가 바람직하고, 0.01 내지 8질량부가 보다 바람직하다.
- [0383] [(F) 기타의 광 산 발생제]
- [0384] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 식 (A)로 표시되는 오늄염을 포함하는 광 산 발생제 이외의 기타의 광 산 발생제를 포함해도 된다. 상기 기타의 광 산 발생제로서는, 고에너지선 조사에 의해 산을 발생시키는 화합물이라면, 특별히 한정되지 않는다. 적합한 광 산 발생제로서는, 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-O-술포네이트형 산 발생제 등이 있다.
- [0385] 상기 기타의 광 산 발생제의 구체예로서는, 노나플루오로부탄술포네이트, 일본 특허 공개 제2012-189977호 공보의 단락 [0247] 내지 [0251]에 기재된 부분 불소화술포네이트, 일본 특허 공개 제2013-101271호 공보의 단락 [0261] 내지 [0265]에 기재된 부분 불소화술포네이트, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0122] 내지 [0142], 일본 특허 공개 제2010-215608호 공보의 단락 [0080] 내지 [0081]에 기재된 것 등을 들 수 있다. 상기 구체예 중에서도, 아릴술포네이트형 또는 알칸술포네이트형의 광 산 발생제가, 반복 단위 B2의 산 불안정기를 탈보호하는 데 적당한 강도의 산을 발생시키기 때문에 바람직하다.

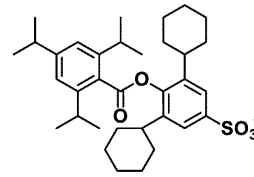
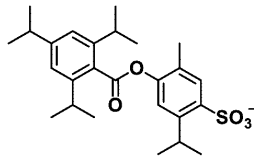
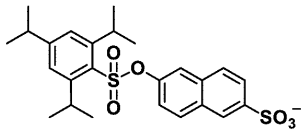
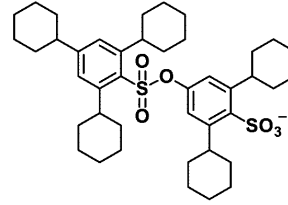
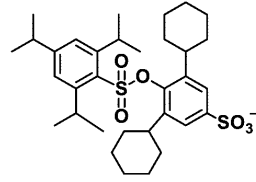
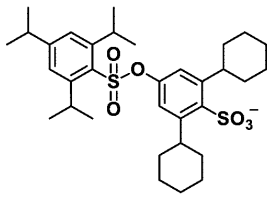
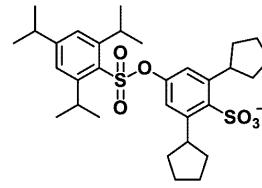
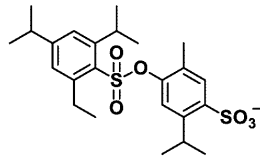
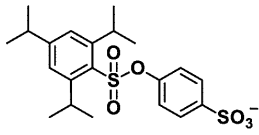
[0386] 상기 광 산 발생제의 바람직한 예로서는, 이하에 나타내는 구조의 음이온을 포함하는 염 화합물을 들 수 있다.



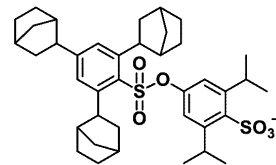
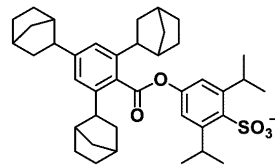
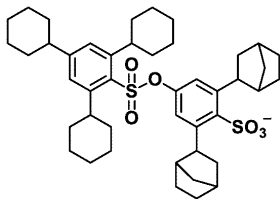
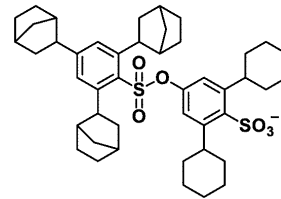
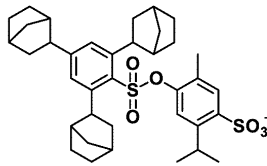
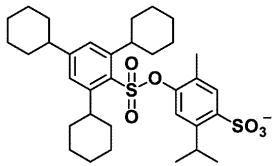
[0387]



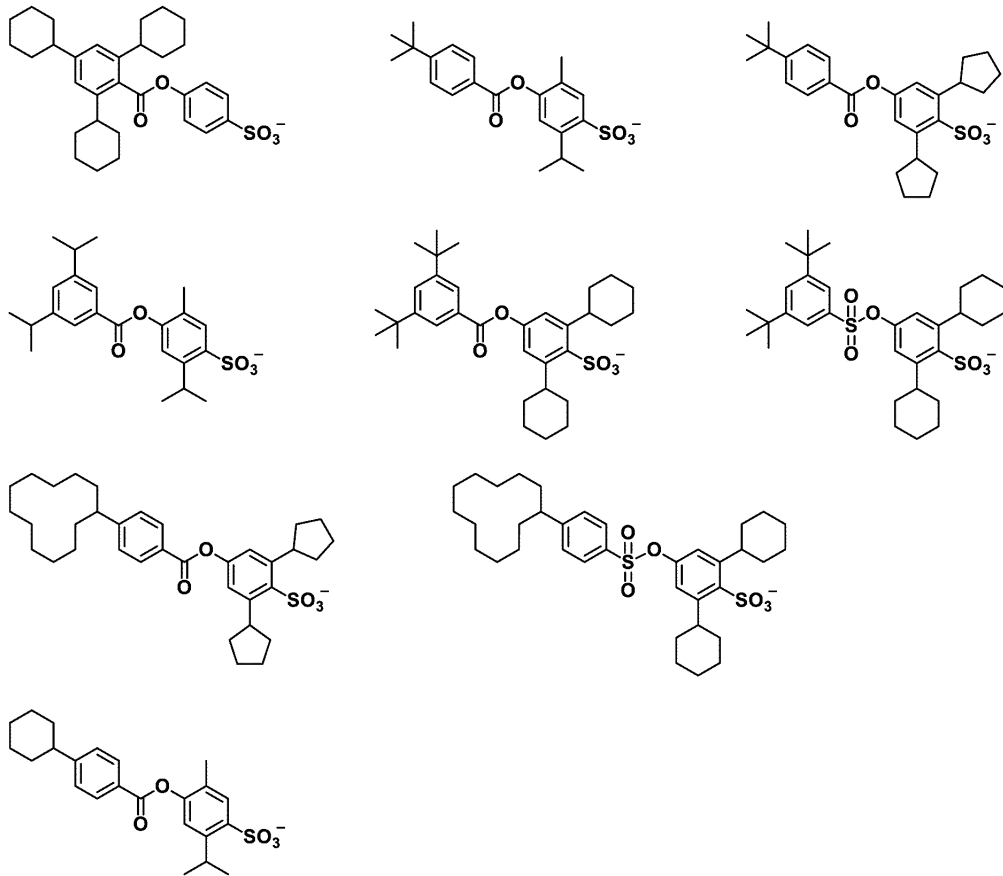
[0388]



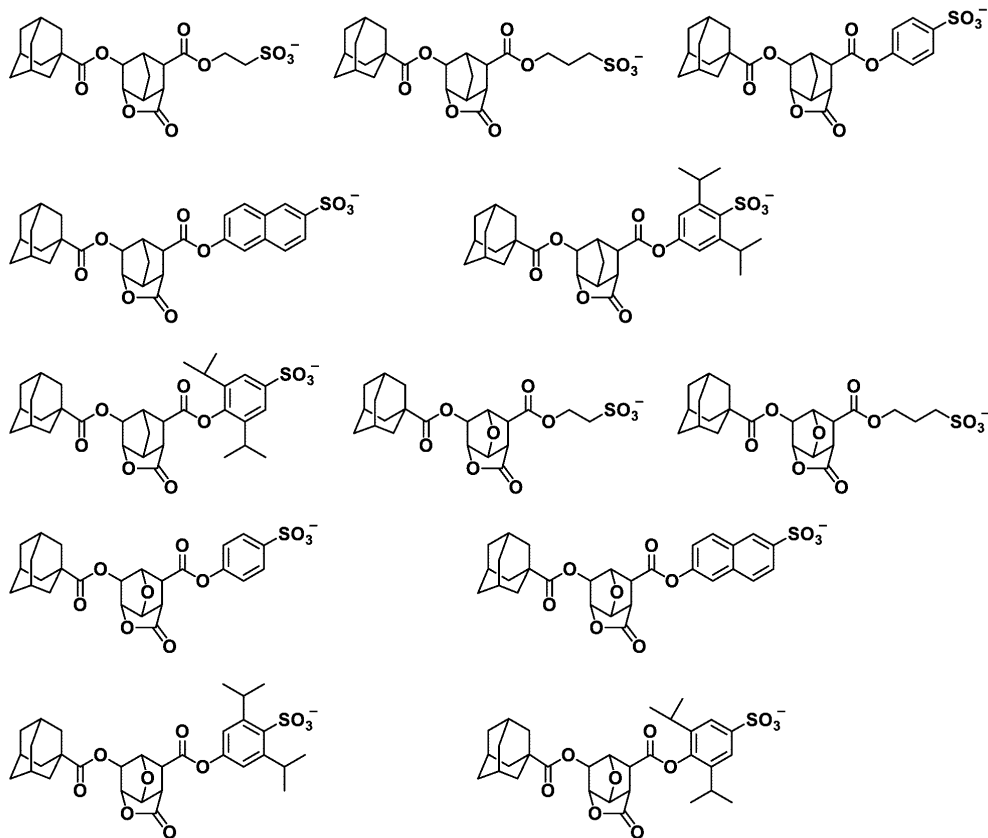
[0389]



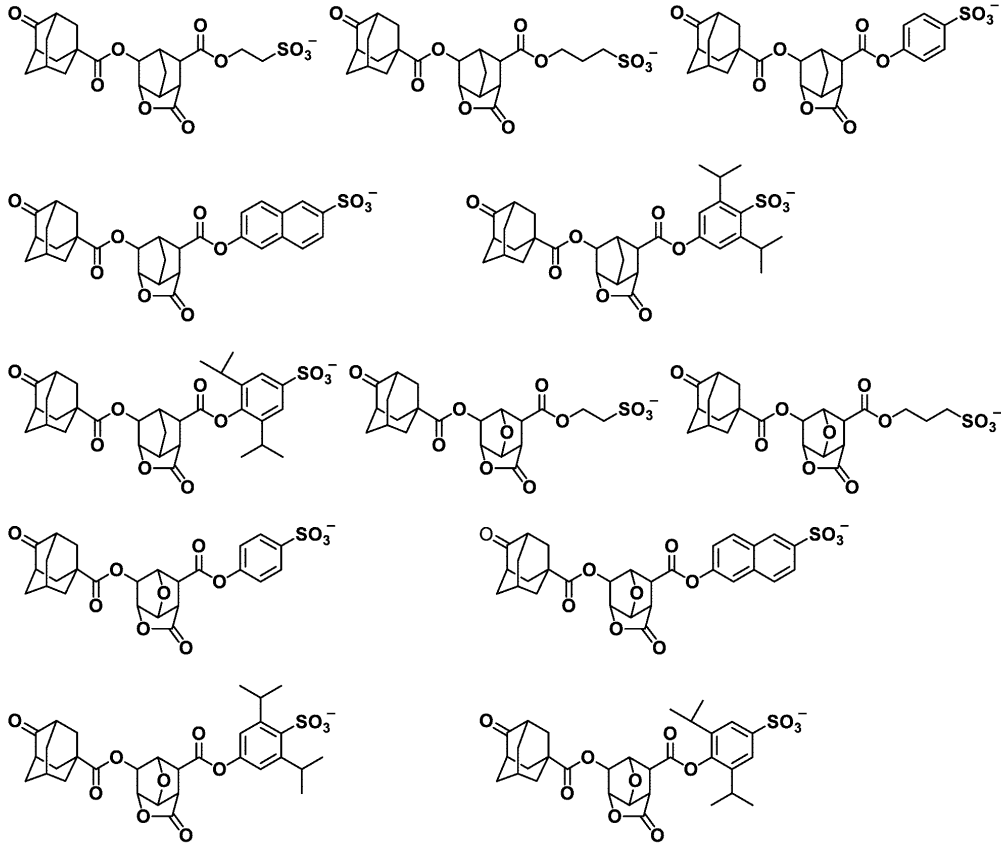
[0390]



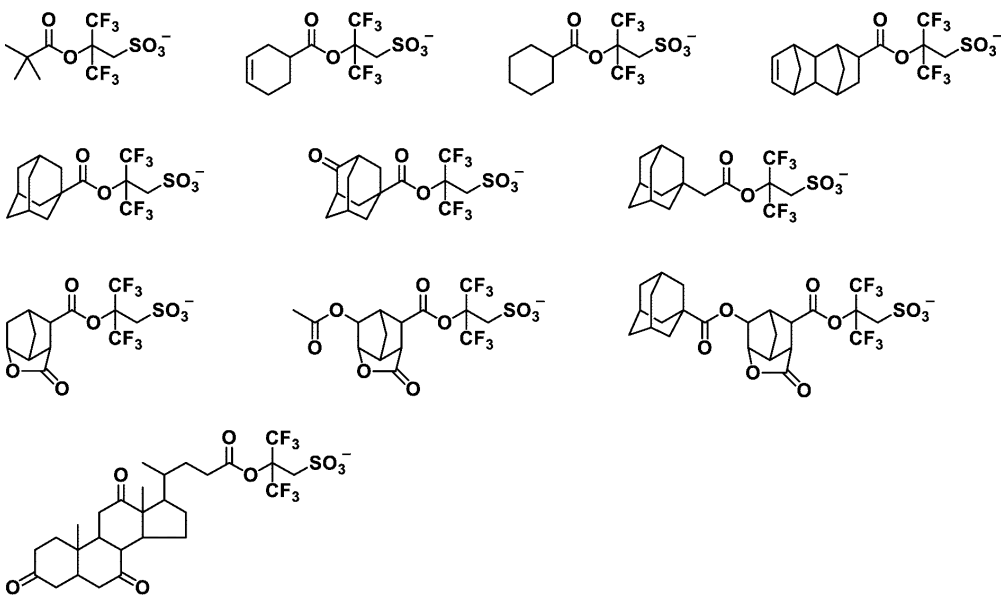
[0391]



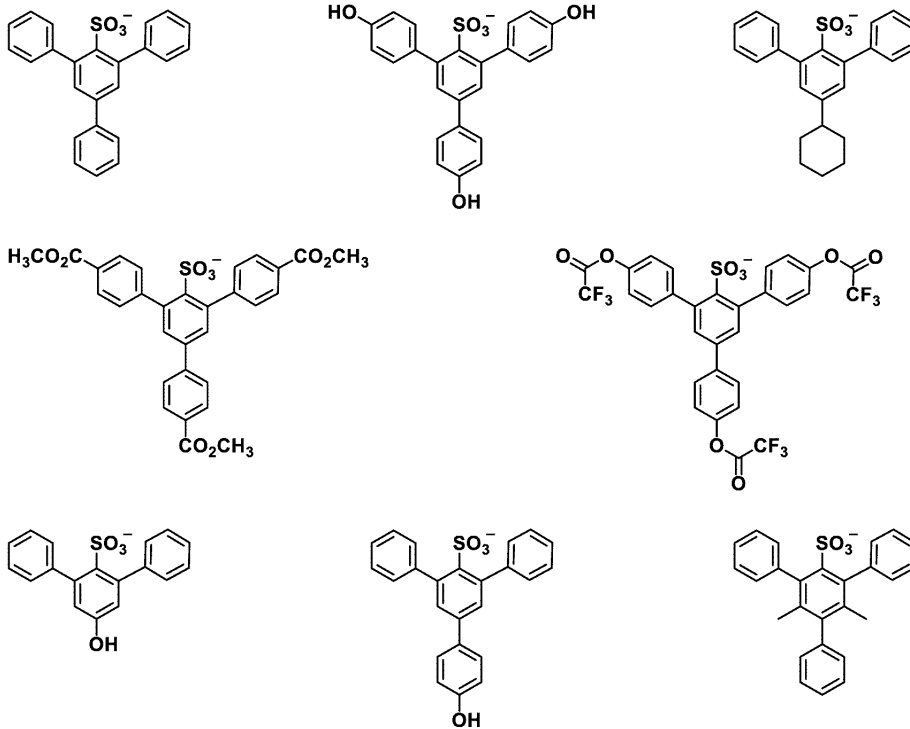
[0392]



[0393]



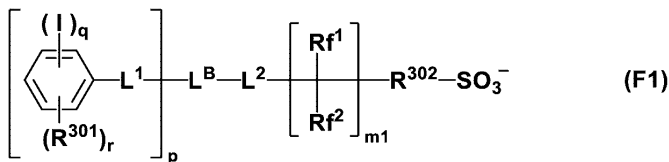
[0394]



[0395]

[0396]

상기 광 산 발생제의 다른 바람직한 예로서는, 하기 식 (F1)로 표시되는 음이온을 포함하는 염 화합물을 들 수 있다.



[0397]

[0398]

식 (F1) 중,  $m_1$ 은 0 또는 1이다.  $p$ 는 1 내지 3의 정수이다.  $q$ 는 1 내지 5의 정수이다.  $r$ 은 0 내지 3의 정수이다.

[0399]

식 (F1) 중,  $L^1$ 은, 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카르보네이트 결합 또는 카르바메이트 결합이다.

[0400]

식 (F1) 중,  $L^2$ 는, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카르보네이트 결합 또는 카르바메이트 결합이다.

[0401]

식 (F1) 중,  $L^B$ 는,  $p$ 가 1일 때는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌렌기이고,  $p$ 가 2 또는 3일 때는 탄소수 1 내지 20의  $(p+1)$ 가 탄화수소기이고, 해당 히드록아르빌렌기 및  $(p+1)$ 가 탄화수소기는, 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술폰화, 락탐화, 카르보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 및 카르복시기로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.

[0402]

$L^B$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌렌기는, 포화여도 되고 불포화여도 되고, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. 그 구체예로서는, 메틸렌기, 에탄-1,1-디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기 등의 탄소수 1 내지 20의 알칸디일기; 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 탄소수 3 내지 20의 환식 포화 히드록아르빌렌기; 비닐렌기, 프로펜-1,3-디일기 등의 탄소수 2 내지 20의 불포화 지방족 히드록아르빌렌기; 페닐렌기, 나프

틸렌기 등의 탄소수 6 내지 20의 아틸렌기; 이것들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 또한, L<sup>B</sup>로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 (p+1)가 탄화수소기는, 포화여도 되고 불포화여도 되고, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다. 그 구체예로서는, 전술한 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌렌기의 구체예로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 더 제거하여 얻어지는 기를 들 수 있다.

[0403] 식 (F1) 중, Rf<sup>1</sup> 및 Rf<sup>2</sup>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이지만, 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0404] 식 (F1) 중, R<sup>301</sup>은, 히드록시기, 카르복시기, 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록아르빌기, 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 2 내지 6의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아미노기, -N(R<sup>301A</sup>)-C(=O)-R<sup>301B</sup> 또는 -N(R<sup>301A</sup>)-C(=O)-O-R<sup>301B</sup>이고, R<sup>301A</sup>는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록아르빌기이고, R<sup>301B</sup>는, 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록아르빌기 또는 탄소수 2 내지 8의 불포화 지방족 히드록아르빌기이다.

[0405] R<sup>301</sup>, R<sup>301A</sup> 및 R<sup>301B</sup>로 표시되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록아르빌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3 내지 6의 환식 포화 히드록아르빌기를 들 수 있다. 또한, R<sup>301</sup>로 표시되는 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록아르빌옥시기의 포화 히드록아르빌부로서는, 전술한 포화 히드록아르빌기의 구체예와 마찬가지로의 것을 들 수 있고, R<sup>301</sup>로 표시되는 탄소수 2 내지 6의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기의 포화 히드록아르빌부로서는, 전술한 탄소수 1 내지 6의 포화 히드록아르빌기의 구체예 중 탄소수 1 내지 5의 것을 들 수 있다.

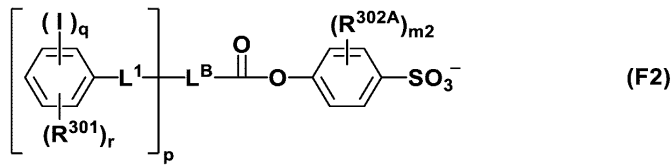
[0406] R<sup>301B</sup>로 표시되는 탄소수 2 내지 8의 불포화 지방족 히드록아르빌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2 내지 8의 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 탄소수 2 내지 8의 알키닐기; 시클로헥세닐기, 노르보르네닐기 등의 탄소수 3 내지 8의 환식 불포화 지방족 히드록아르빌기 등을 들 수 있다.

[0407] 식 (F1) 중, R<sup>302</sup>는, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드록아르빌렌기 또는 탄소수 6 내지 14의 아틸렌기이고, 해당 포화 히드록아르빌렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자 이외의 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되고, 해당 아틸렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드록아르빌기, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 6 내지 14의 아틸기, 할로겐 원자 및 히드록시기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0408] R<sup>302</sup>로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 포화 히드록아르빌렌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸렌기, 에탄-1,1-디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기 등의 탄소수 1 내지 20의 알칸디일기; 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 탄소수 3 내지 20의 환식 포화 히드록아르빌렌기를 들 수 있다.

[0409] R<sup>302</sup>로 표시되는 탄소수 6 내지 14의 아틸렌기의 구체예로서는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 페난트렌디일기, 안트라센디일기 등을 들 수 있다. 상기 아틸렌기의 치환기인 탄소수 1 내지 20의 포화 히드록아르빌기 및 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌옥시기의 히드록아르빌부는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 탄소수 3 내지 20의 환식 포화 히드록아르빌기를 들 수 있다. 상기 아틸렌기의 치환기인 탄소수 6 내지 14의 아틸렌기의 구체예로서는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 페난트렌디일기, 안트라센디일기 등을 들 수 있다.

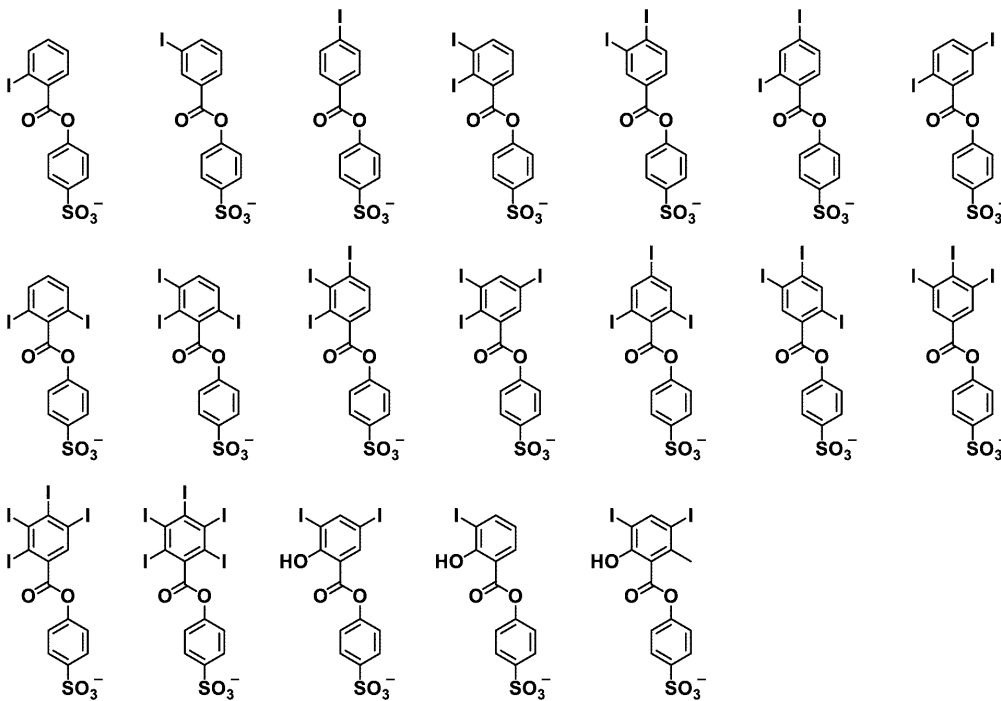
[0410] 식 (F1)로 표시되는 음이온으로서는, 하기 식 (F2)로 표시되는 음이온이 바람직하다.



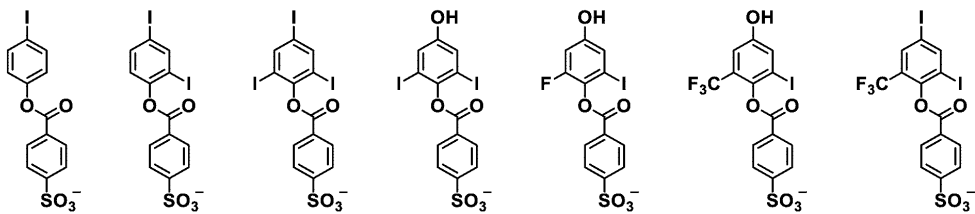
[0411]

[0412] 식 (F2) 중, p, q, r, L<sup>1</sup>, L<sup>B</sup> 및 R<sup>301</sup>은, 상기와 동일함. m<sub>2</sub>는 1 내지 4의 정수이다. R<sup>302A</sup>는, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌기, 탄소수 1 내지 20의 포화 히드رو카르빌옥시기, 탄소수 6 내지 14의 아릴기, 할로겐 원자 또는 히드록시기이다. 또한, m<sub>2</sub>가 2 내지 4일 때, 각 R<sup>302A</sup>는, 서로 동일해도 되고, 달라도 된다.

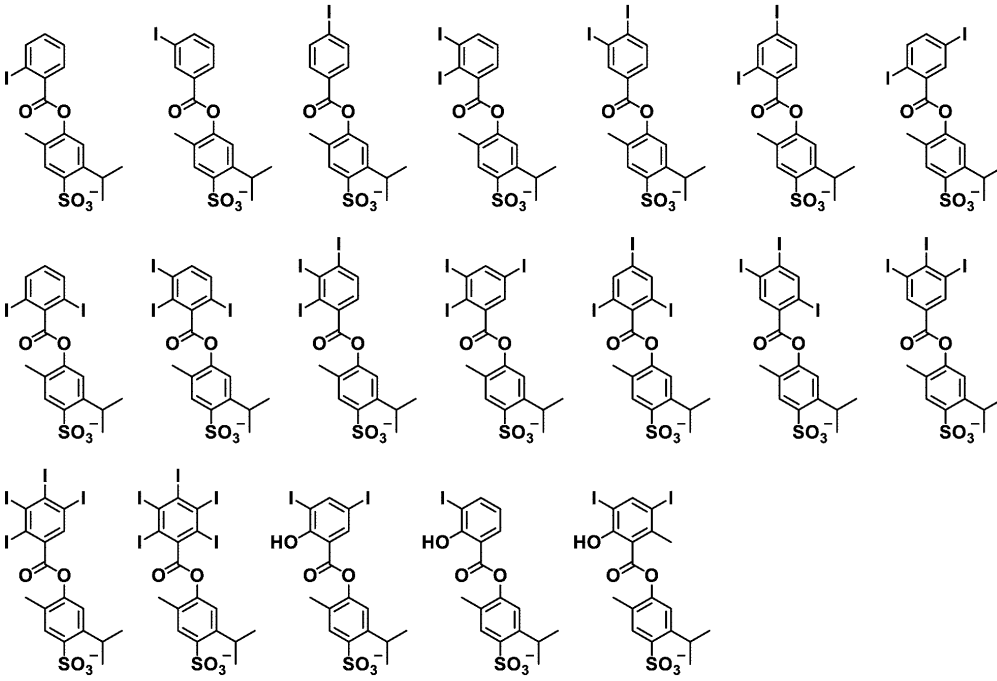
[0413] 식 (F1)로 표시되는 음이온으로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.



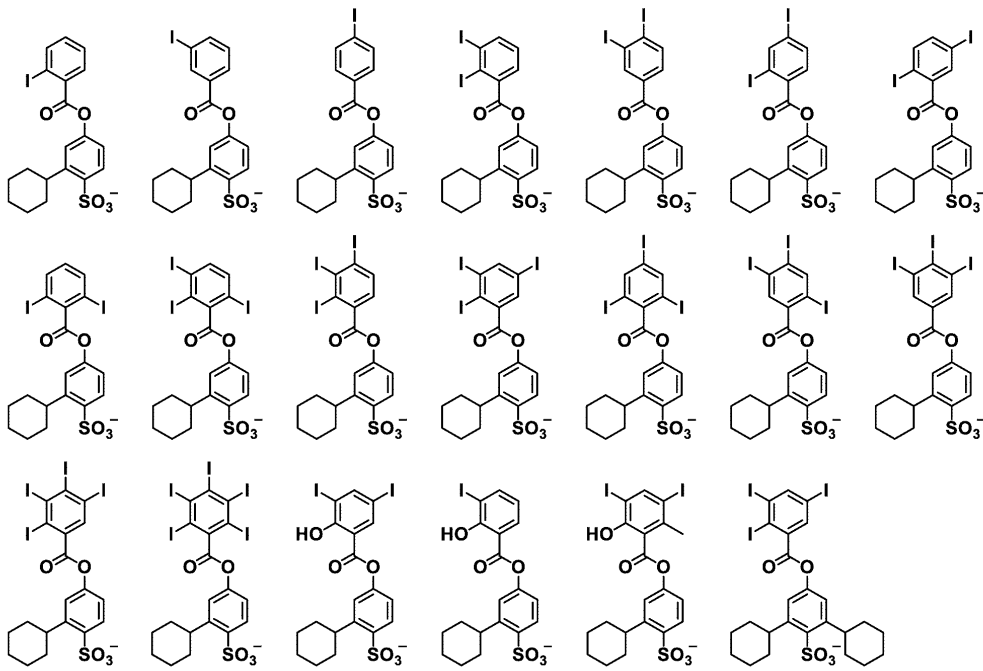
[0414]



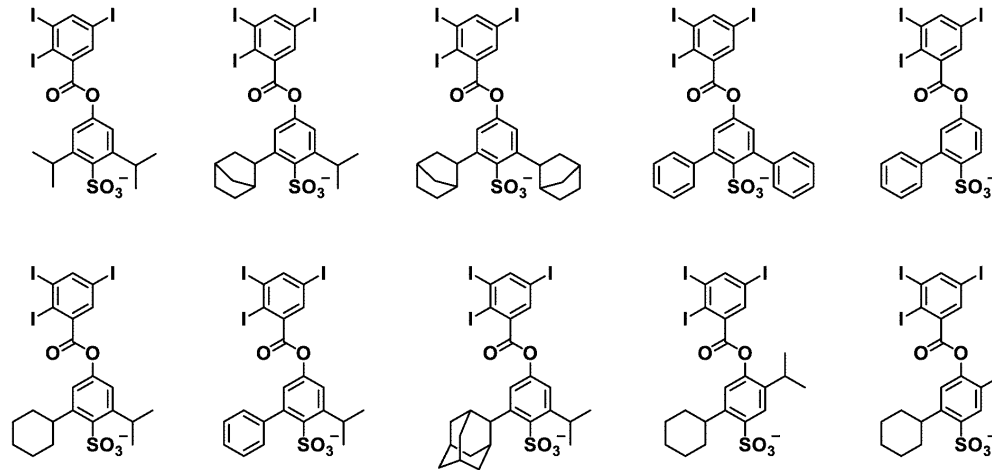
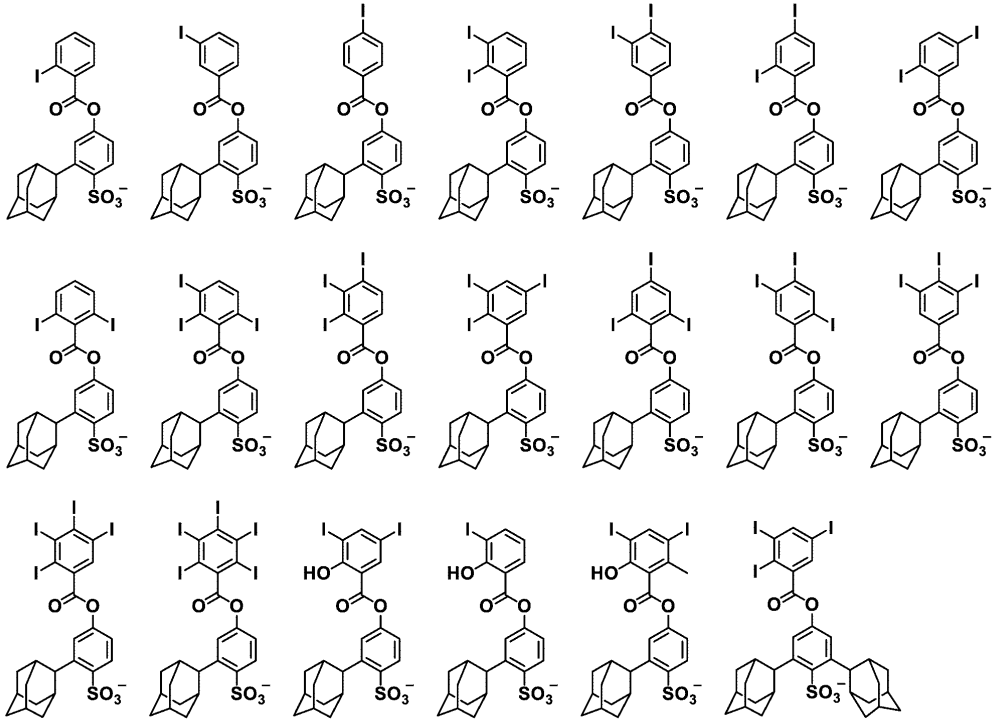
[0415]

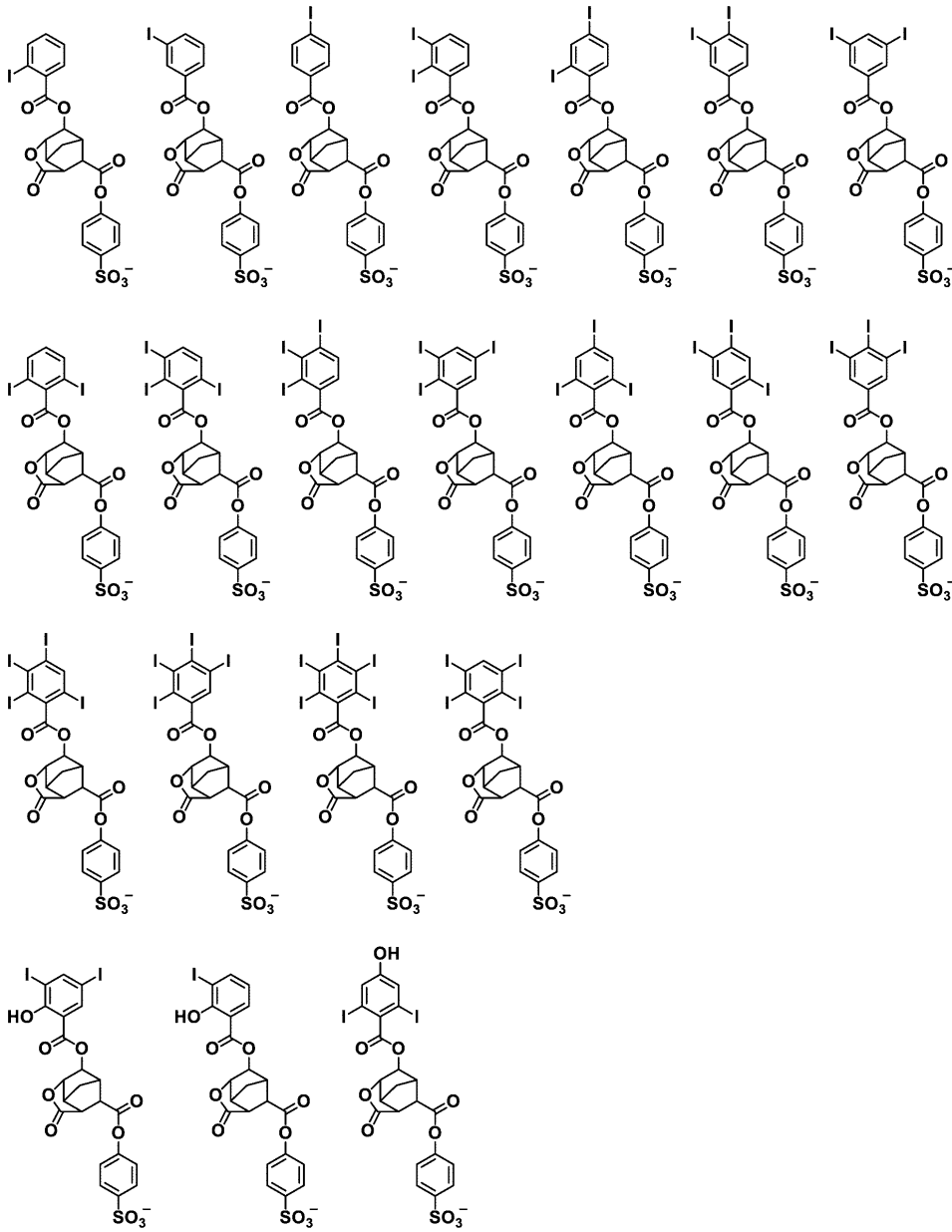


[0416]

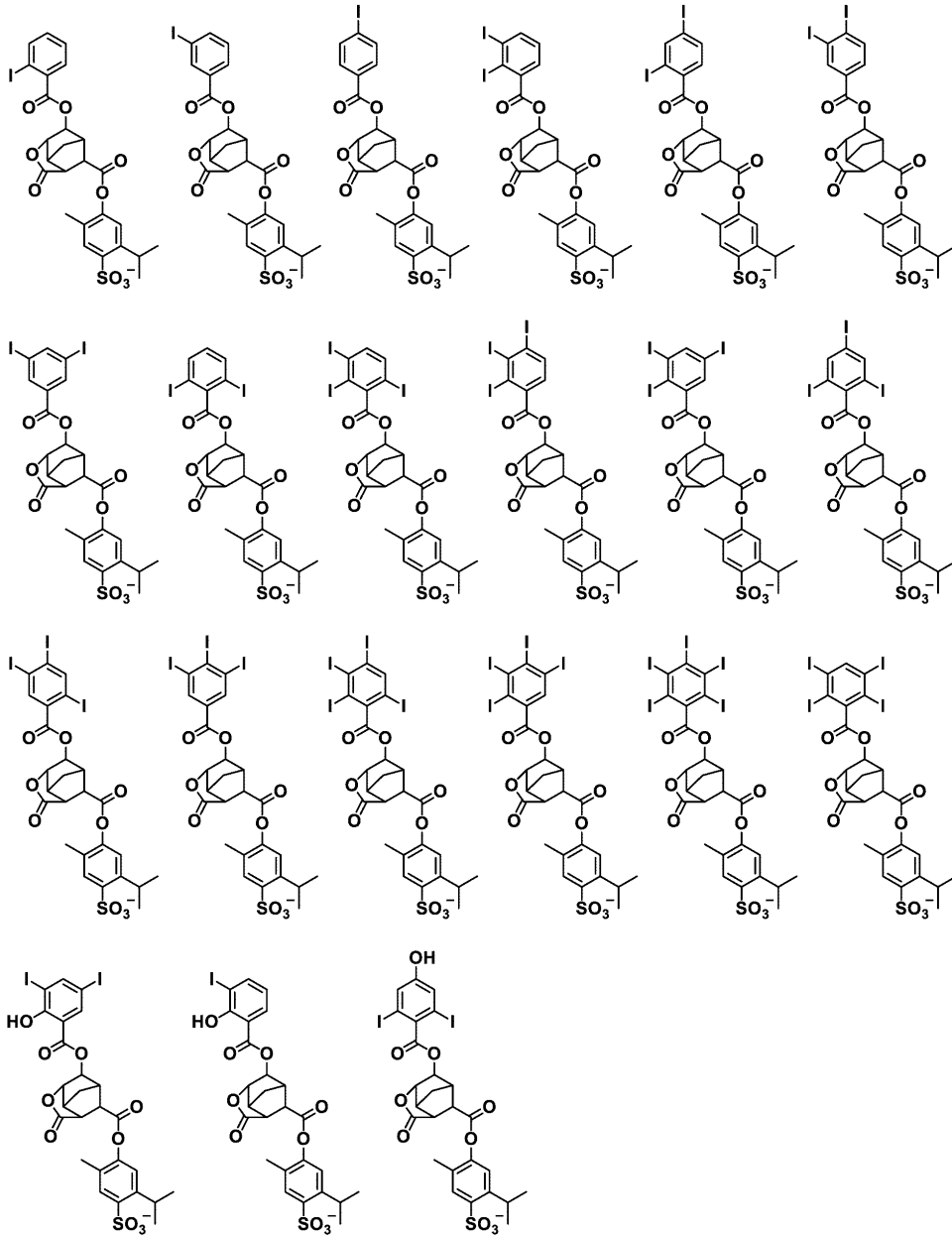


[0417]

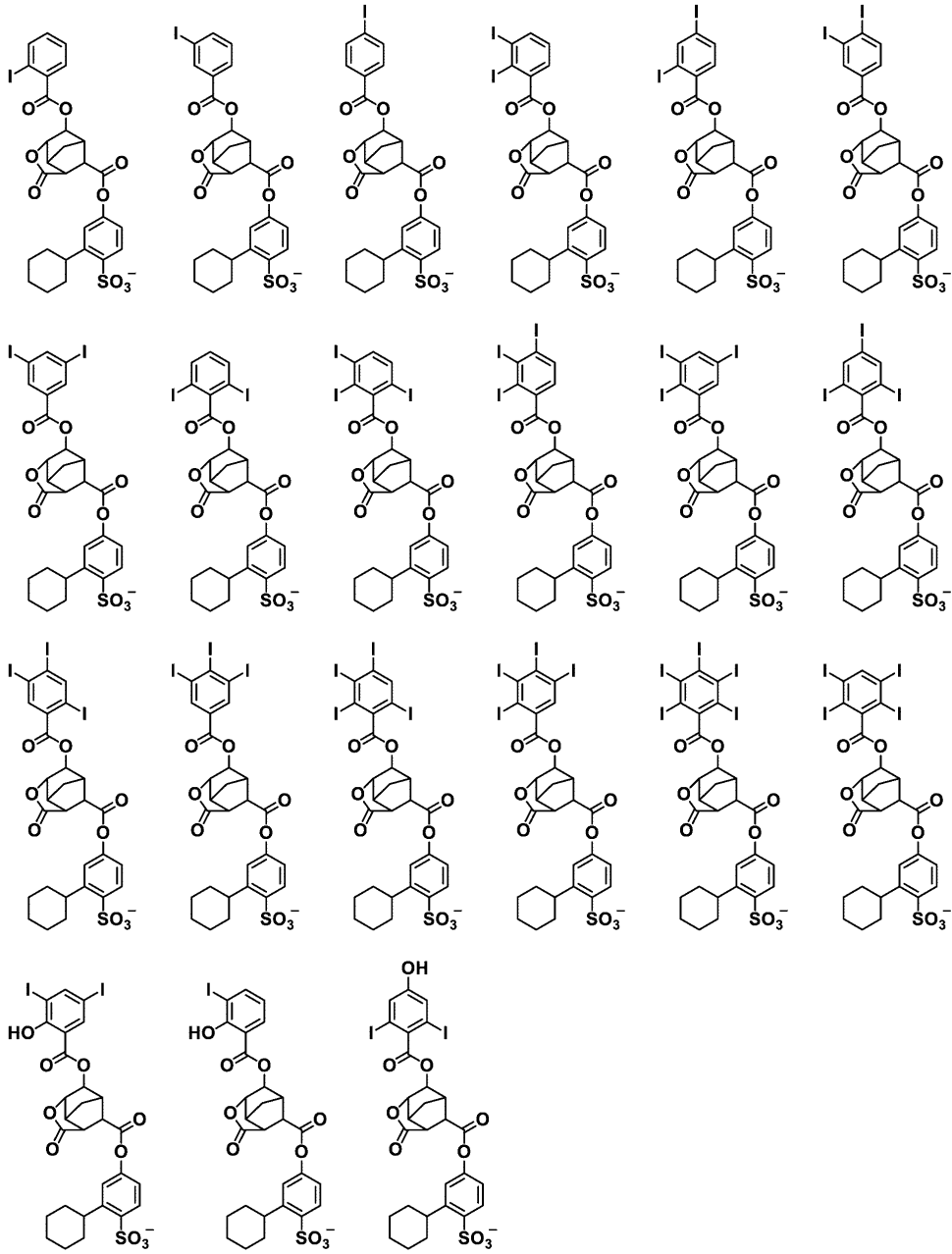




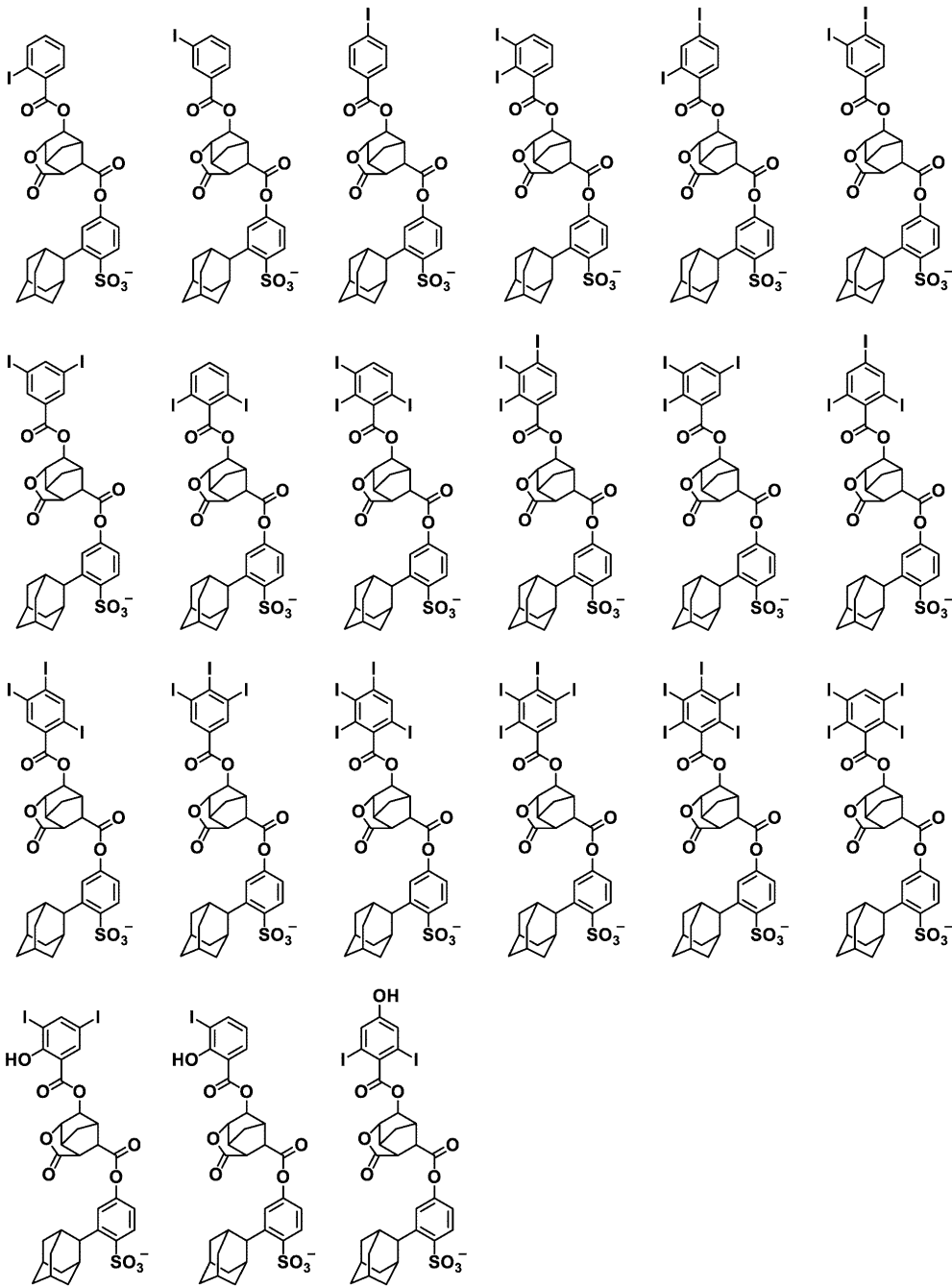
[0420]



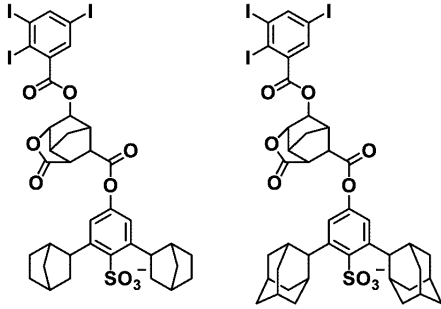
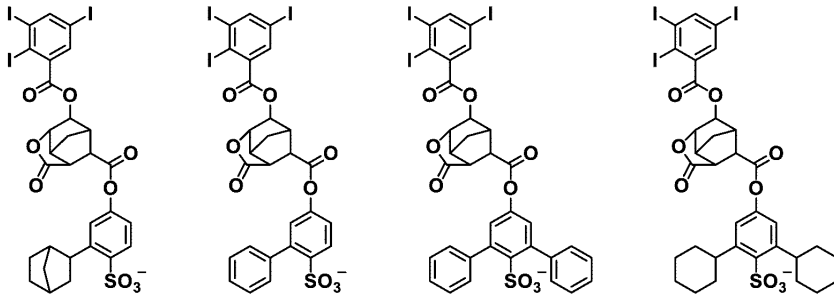
[0421]



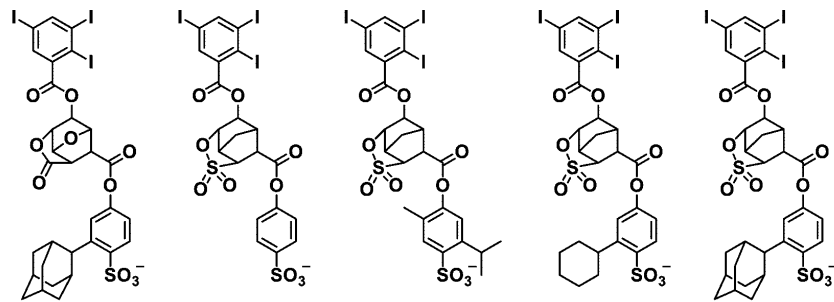
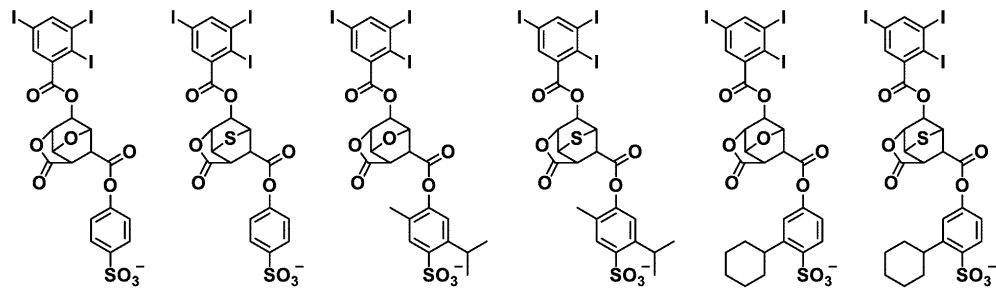
[0422]



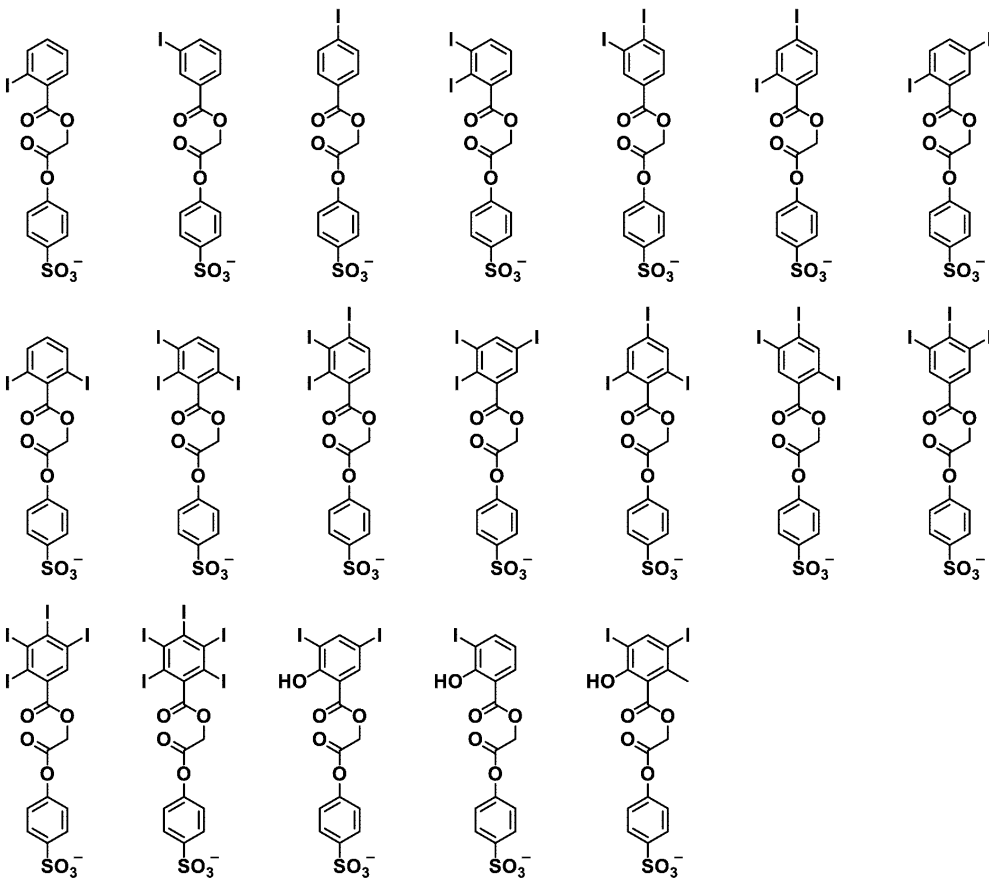
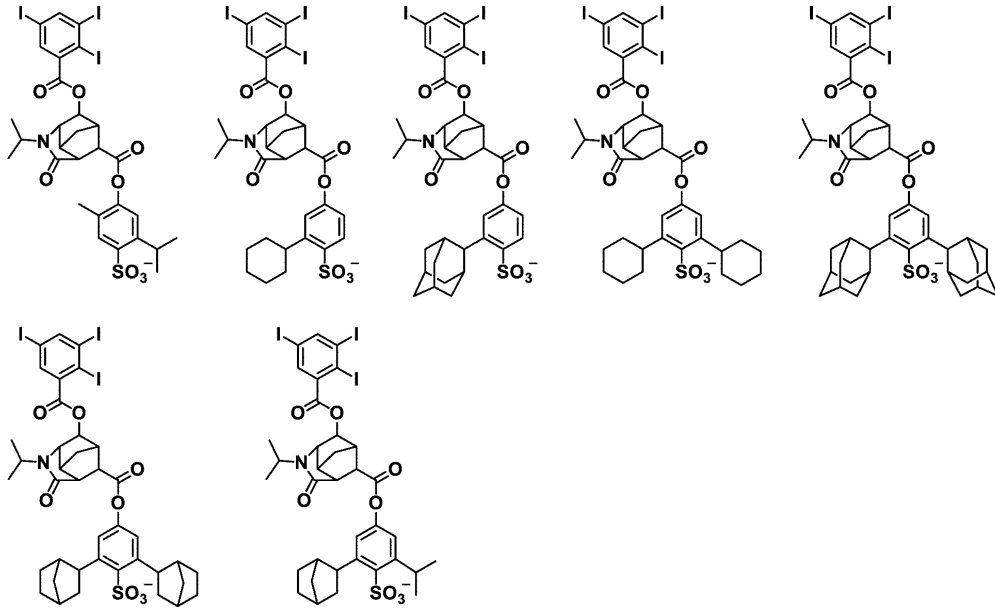
[0423]

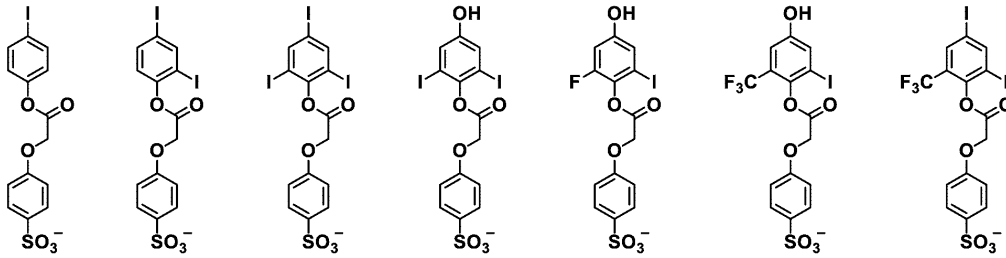
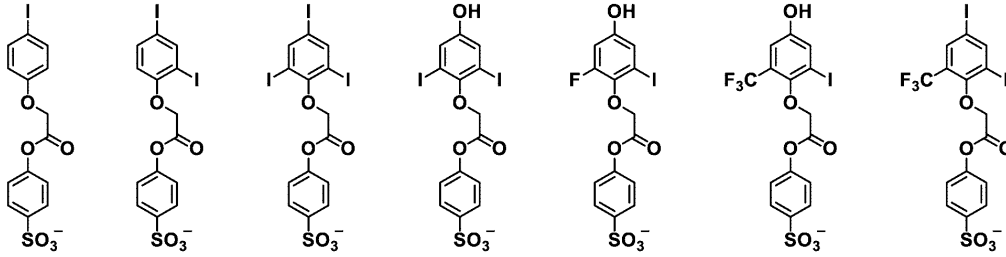
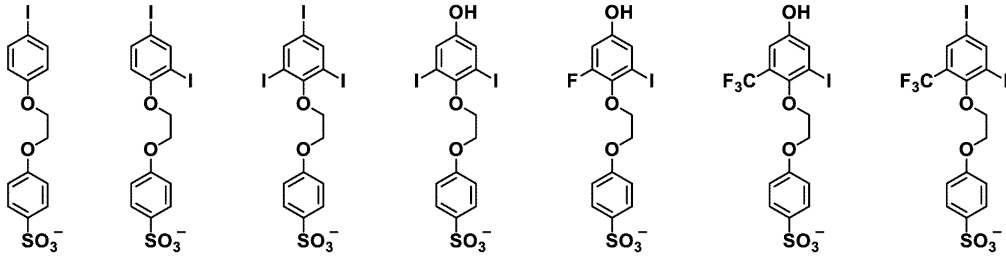


[0424]

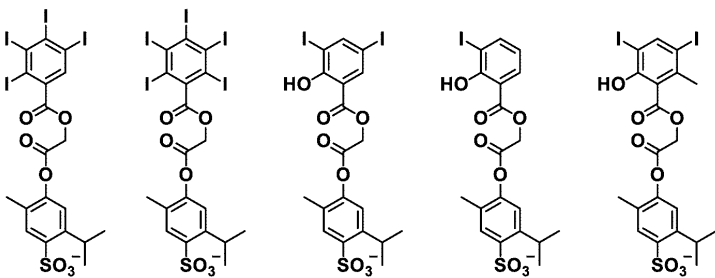
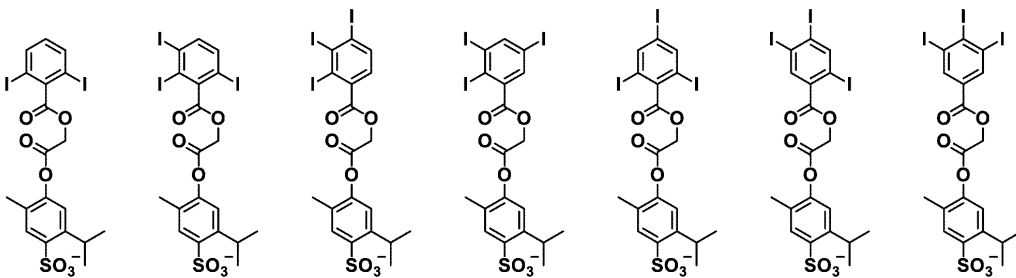
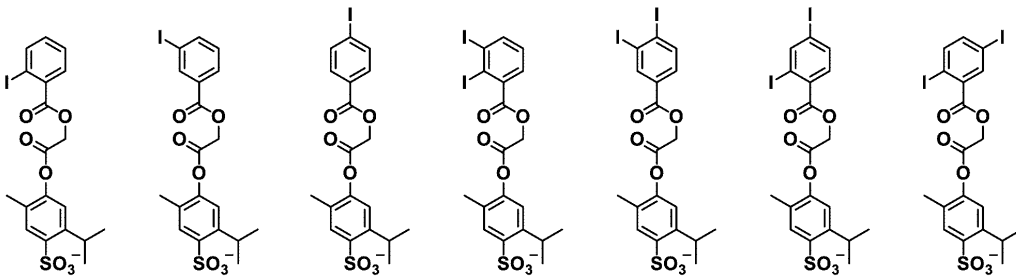


[0425]

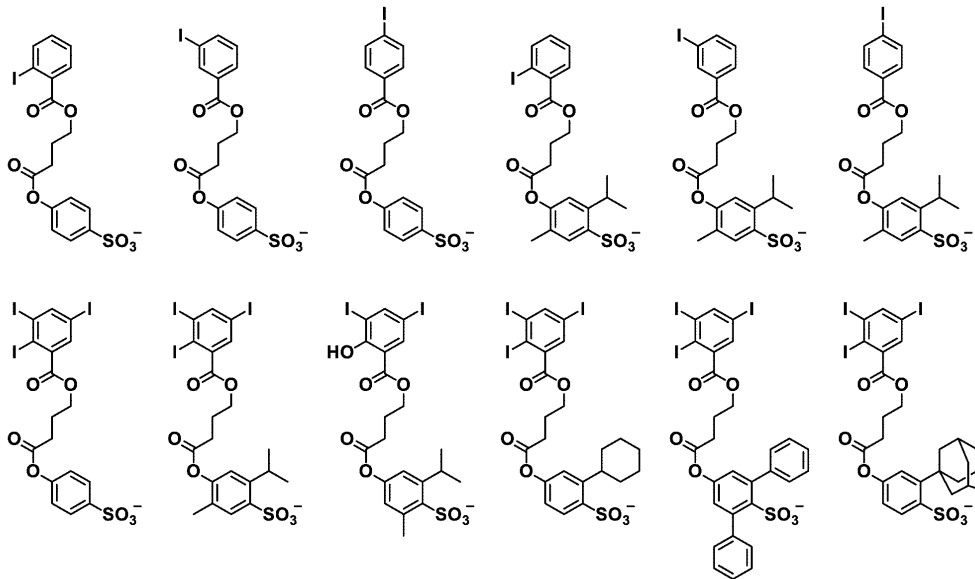
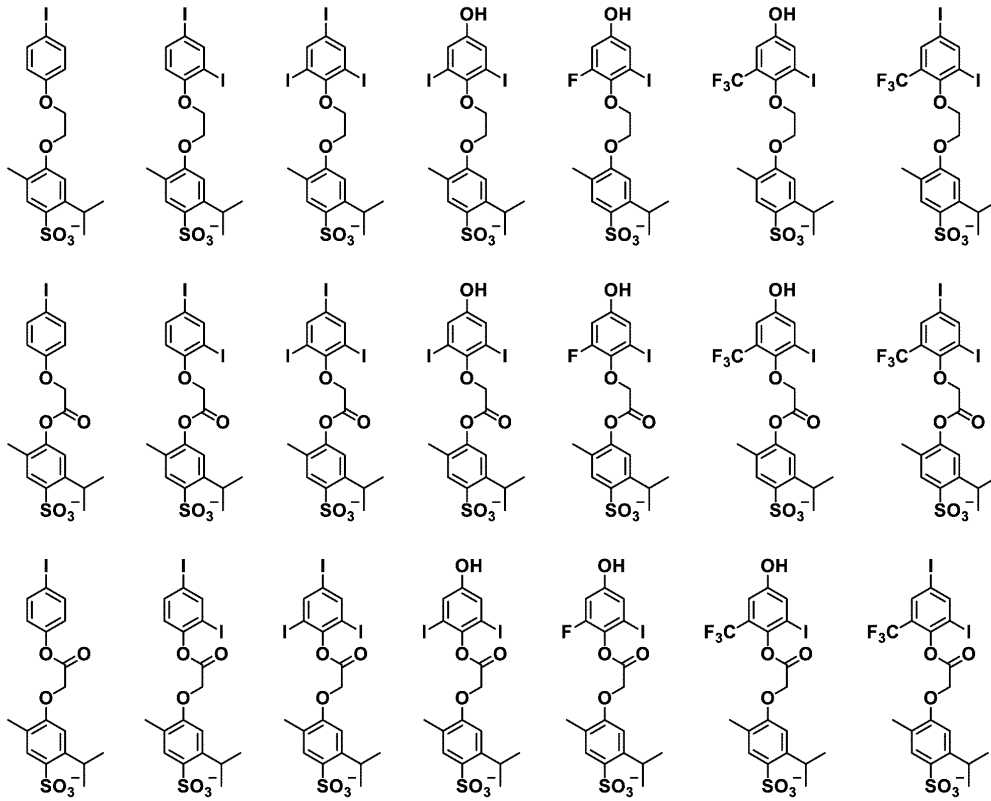


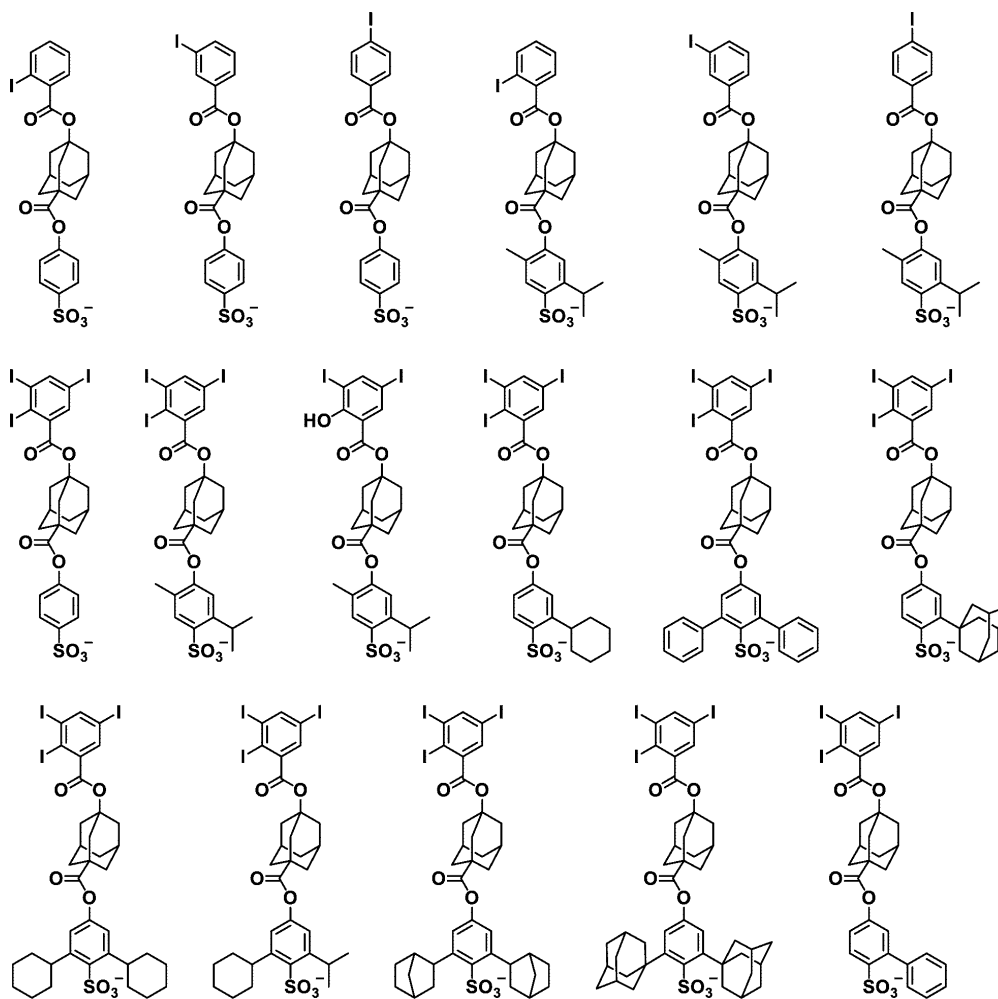


[0428]

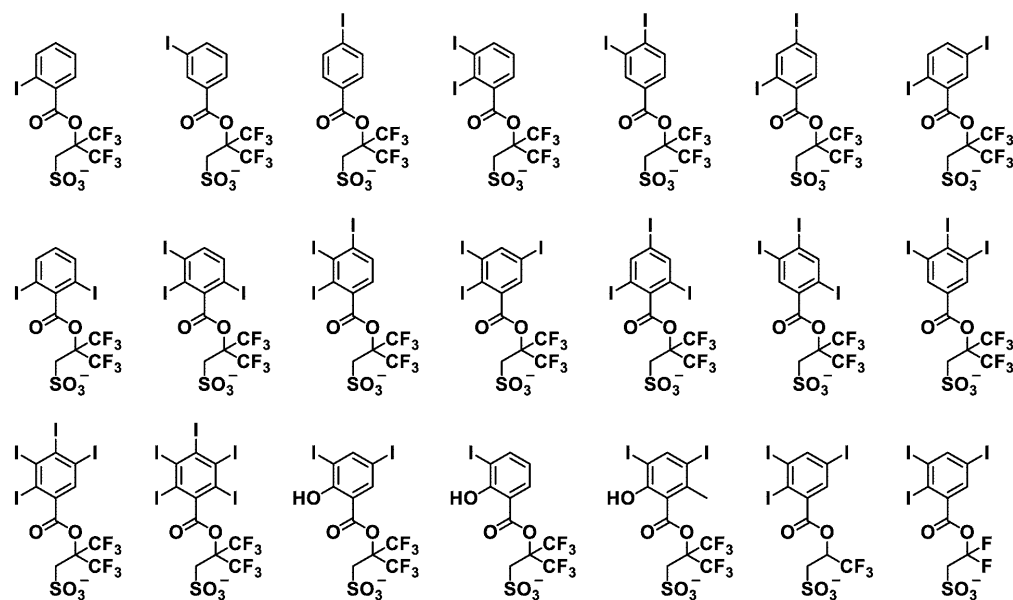


[0429]

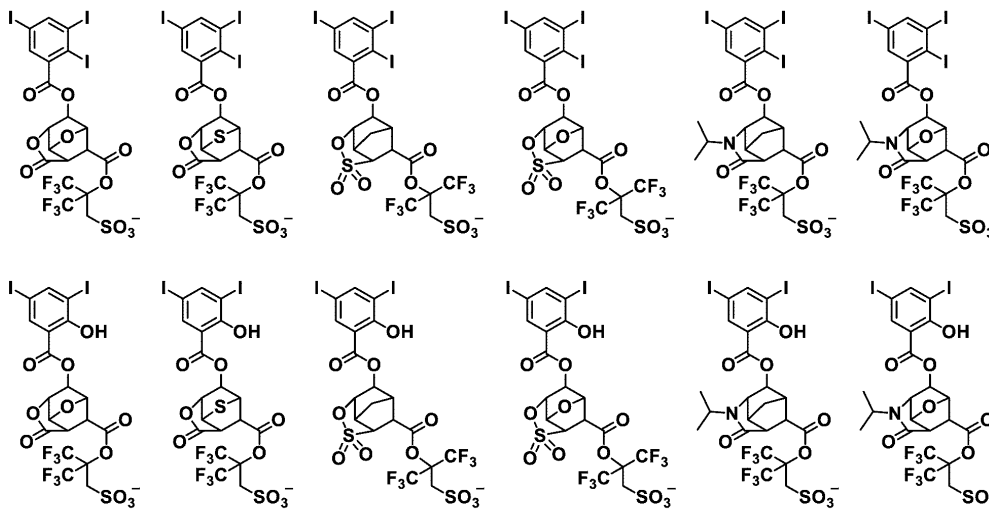
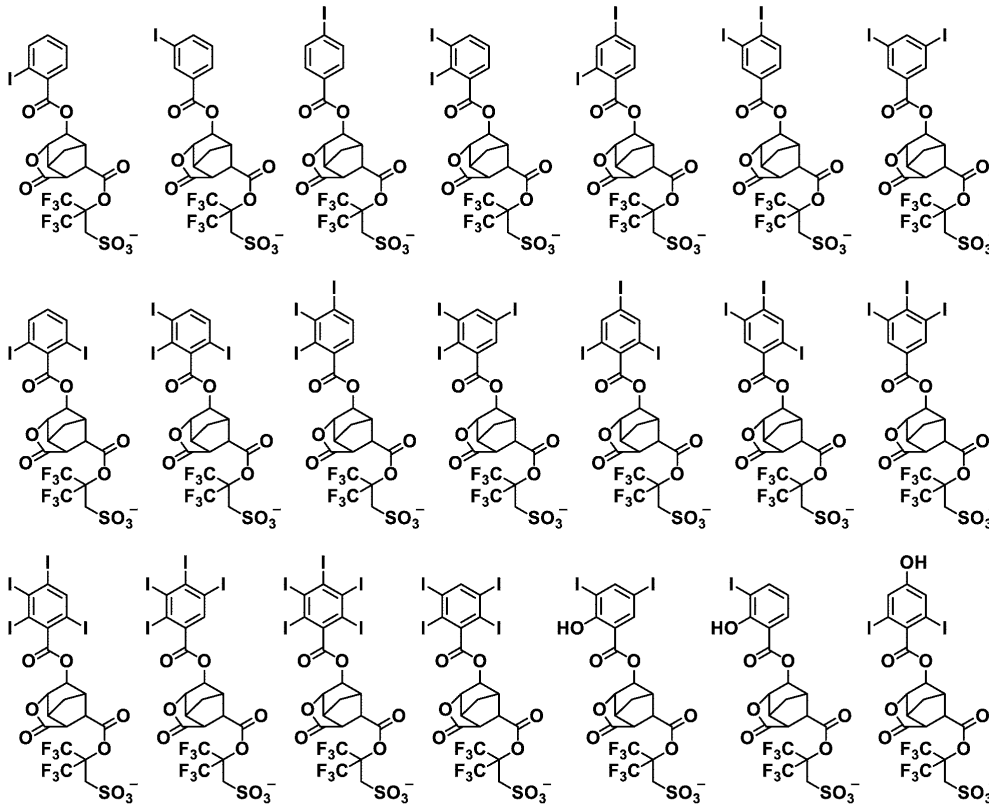


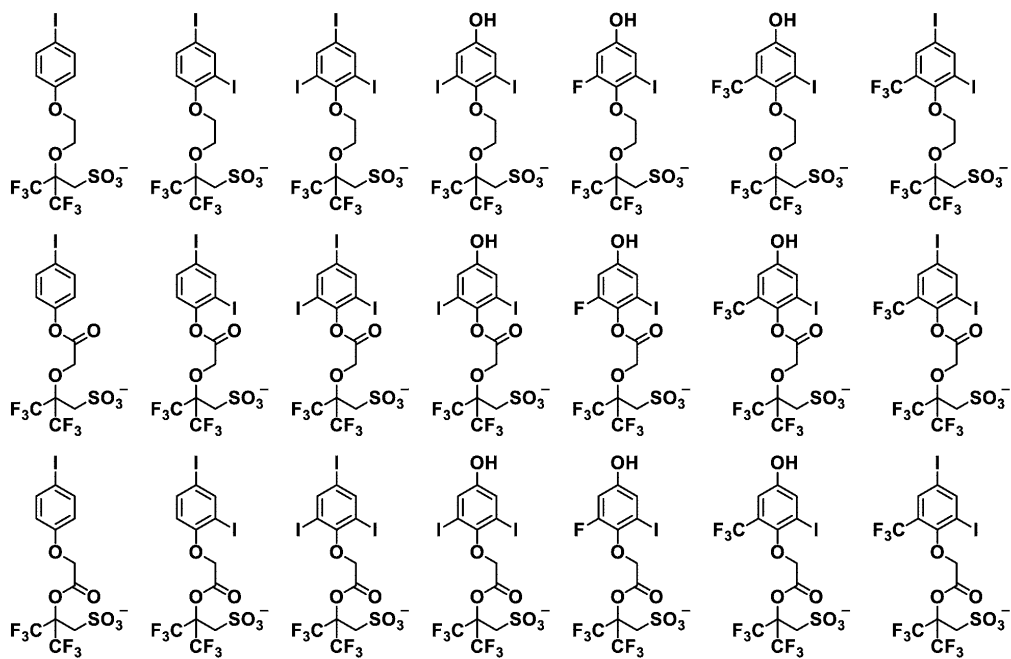
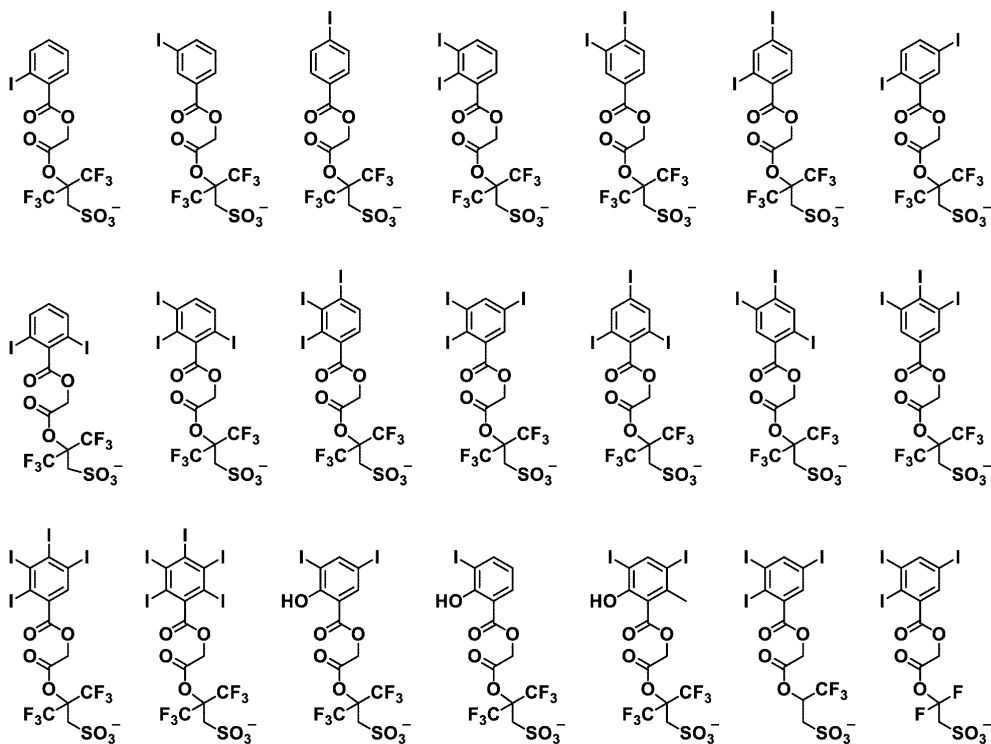


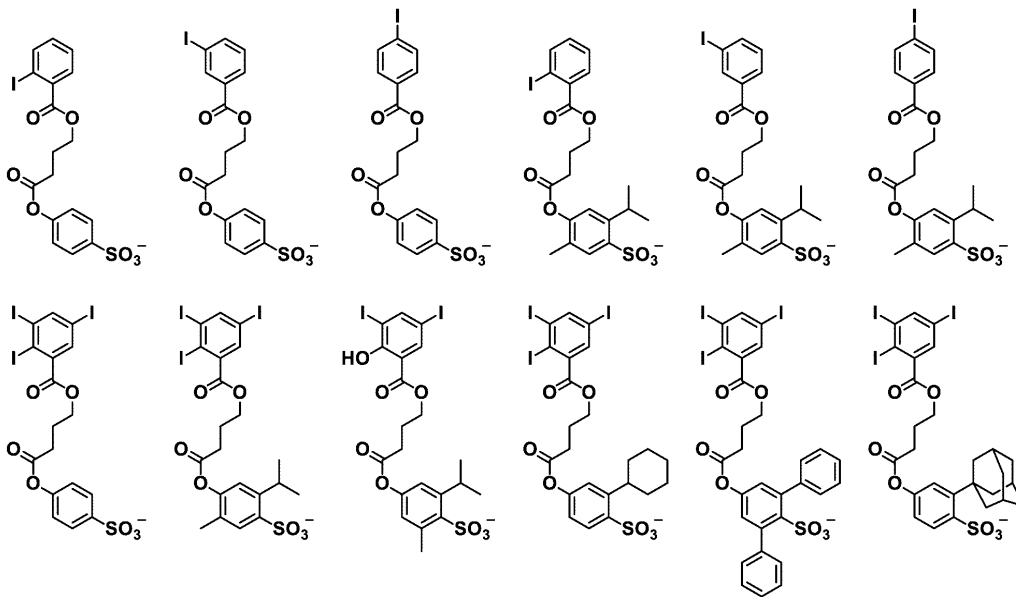
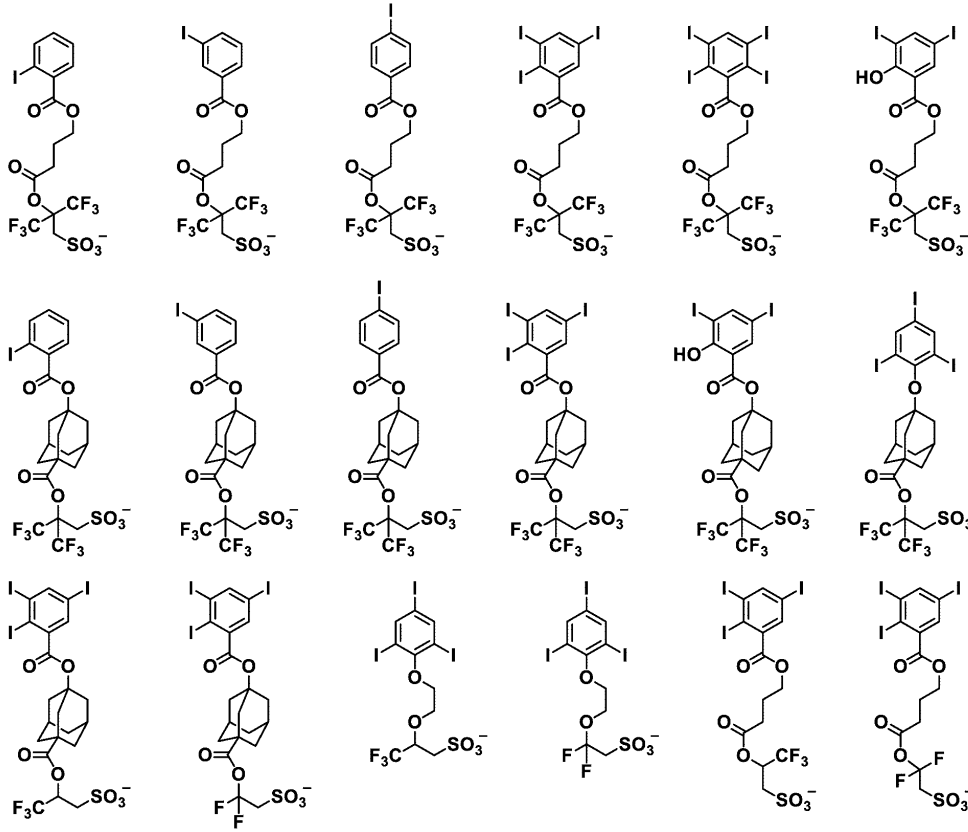
[0432]

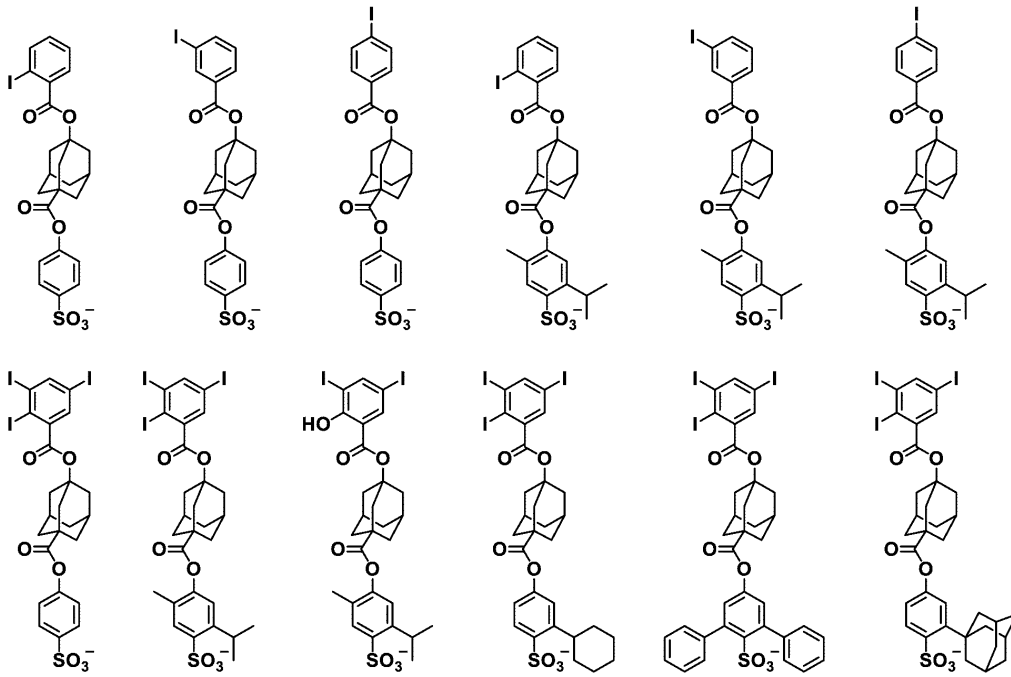


[0433]

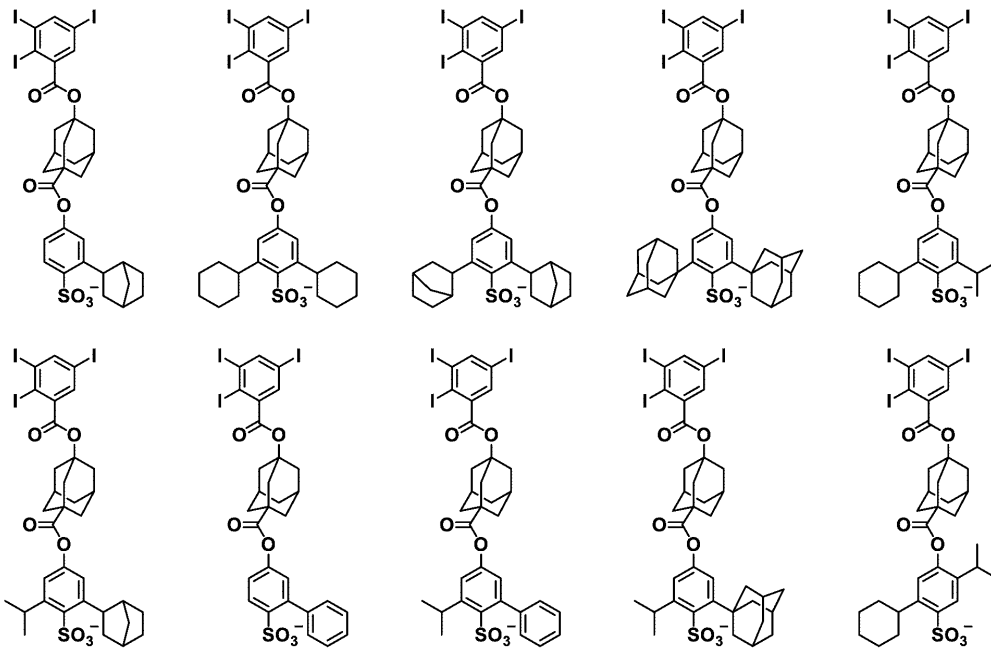








[0440]



[0441]

[0442]

(F) 기타의 광 산 발생제에 있어서, 전술한 음이온과 쌍을 이루는 양이온으로서, 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온이 바람직하다. 상기 술포늄 양이온의 구체예로서는, 식 (양이온-1)로 표시되는 술포늄 양이온으로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 상기 요오도늄 양이온의 구체예로서는, 식 (양이온-2)로 표시되는 술포늄 양이온으로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

[0443]

상기 기타의 광 산 발생제가 발생하는 산은, 그 pKa가 -2.0 이상인 것이 바람직하고, -1.0 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, pKa의 상한은, 2.0이 바람직하다. 또한, pKa값은, Advanced Chemistry Development, Inc.제의 소프트웨어 ACD/Chemsketch ver: 9.04에 있어서의 pKa DB를 사용하여 산출한 것이다.

[0444]

본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (F) 기타의 광 산 발생제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 상기 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 1 내지 10질량부가 바람직하고, 1 내지 5질량부가 보다 바람직하다.

(F) 기타의 광 산 발생제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 기타의 광 산 발생제를 포함함으로써, 노광부의 발생 산의 생성량 및 미노광부의 용해 저지성을 적절하게 조절할 수 있다.

[0445] [(G) 계면 활성화제]

[0446] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 기판에 대한 도포성을 향상시키기 위해, (G) 성분으로서, 관용되고 있는 계면 활성화제를 포함해도 된다. 상기 계면 활성화제는, 국제 공개 제2006/121096호, 일본 특허 공개 제2008-102383호 공보, 일본 특허 공개 제2008-304590호 공보, 일본 특허 공개 제2004-115630호 공보, 일본 특허 공개 제2005-8766호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 다수의 것이 공지이고, 그것들을 참고로 하여 선택할 수 있다.

[0447] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (G) 계면 활성화제를 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80질량부에 대하여, 2질량부 이하가 바람직하고, 1질량부 이하가 보다 바람직하고, 그 하한은 0.01질량부 이상으로 하는 것이 바람직하다. (G) 계면 활성화제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0448] [레지스트 패턴 형성 방법]

[0449] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 전술한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 사용하여 상기 레지스트막을 노광하는 공정 및 알칼리 현상액을 사용하여 상기 패턴을 조사한 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 얻는 공정을 포함한다.

[0450] 상기 기판으로서, 예를 들어 집적 회로 제조용의 기판(Si, SiO, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사 방지막 등) 혹은 마스크 회로 제조용의 기판(Cr, CrO, CrON, MoSi<sub>2</sub>, Si, SiO, SiO<sub>2</sub> 등) 등을 사용할 수 있다. 상기 기판 상에, 스핀 코팅 등의 방법으로 막 두께가 0.03 내지 2 $\mu$ m가 되도록 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포하고, 이것을 핫 플레이트 상에서, 바람직하게는 60 내지 150 $^{\circ}$ C, 1 내지 20분간, 보다 바람직하게는 80 내지 140 $^{\circ}$ C, 1 내지 10분간 프리베이크하여, 레지스트막을 형성한다.

[0451] 이어서, 고에너지선을 사용하여 상기 레지스트막을 노광하여, 패턴을 조사한다. 상기 고에너지선으로서, 자외선, 원자외선, 엑시머 레이저광(KrF, ArF 등), EB, EUV, X선,  $\gamma$ 선, 싱크로트론 방사선 등을 들 수 있다.

[0452] 상기 고에너지선으로서 자외선, 원자외선, 엑시머 레이저광, EUV, X선,  $\gamma$ 선, 싱크로트론 방사선을 사용하는 경우는, 목적으로 하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 사용하여, 노광량이 바람직하게는 1 내지 300mJ/cm<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 10 내지 200mJ/cm<sup>2</sup>가 되도록 조사한다. 고에너지선으로서 EB를 사용하는 경우는, 노광량이 바람직하게는 1 내지 300 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 10 내지 200 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>가 되도록 직접 묘화한다. 또한, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, EUV 또는 EB 리소그래피에 특히 유용하다.

[0453] 노광은, 통상의 노광법 외에, 경우에 따라서는 마스크와 레지스트막 사이에 액체를 삽입하는 액침법을 사용하는 것도 가능하다. 그 경우에는, 물에 불용의 보호막을 사용하는 것도 가능하다.

[0454] 이어서, 핫 플레이트 상에서, 바람직하게는 60 내지 150 $^{\circ}$ C, 1 내지 20분간, 보다 바람직하게는 80 내지 140 $^{\circ}$ C, 1 내지 10분간 노광 후 베이킹(PEB)한다.

[0455] 그 후, 바람직하게는 0.1 내지 5질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 3질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 사용하여, 0.1 내지 3분간, 바람직하게는 0.5 내지 2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상의 방법에 의해 현상함으로써, 기판 상에 목적으로 하는 패턴이 형성된다.

[0456] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 특히 높은 에칭 내성을 갖고, 또한 노광 후, PEB까지의 시간이 연장된 경우에도 패턴 선폭의 변화가 작고, LER이 작을 것이 요구되는 조건에서 사용될 때 유용하다. 또한, 본 발명의 레지스트 조성물은, 레지스트 패턴의 밀착성을 취하기 어려운 점에서 패턴 박리나 패턴 붕괴를 일으키기 쉬운 재료를 표면에 갖는 기판으로의 적용에 특히 유용하다. 이러한 기판으로서, 금속 크롬이나 산소, 질소 및 탄소로부터 선택되는 1 이상의 경원소를 함유하는 크롬 화합물을 스퍼터링 성막한 기판 등을 들 수 있다. 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 특히, 기판으로서 포토마스크 블랭크를 사용한 패턴 형성에 유용하다.

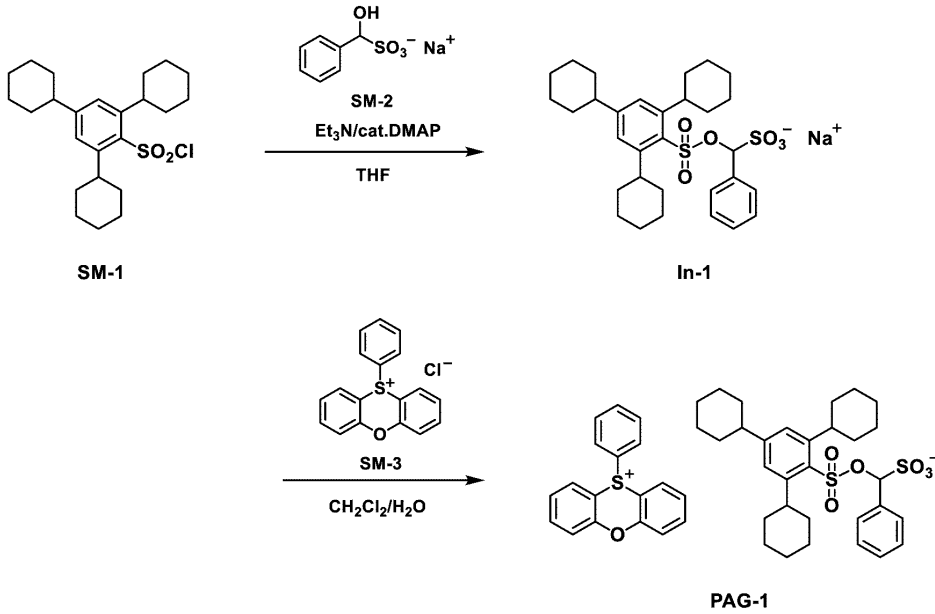
[0457] [실시예]

[0458] 이하, 합성에, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 사용한 장치는, 이하와 같다.

[0459] · MALDI TOF-MS: 니혼 덴시(주)제 S3000

[0460] [1] 오늄염의 합성

[0461] [실시예 1-1] PAG-1의 합성



[0462]

[0463] 질소 분위기 하에서, SM-1(10.6g), SM-2(6.3g) 및 4-디메틸아미노피리딘(0.3g)을 THF(50g)에 현탁시켜, 빙욕에서 냉각했다. 거기에 트리에틸아민(3.5g)을 적하한 후, 실온에서 10시간 교반했다. 숙성 후, 반응액을 냉각하고, 물(50g)을 첨가하여 반응을 정지했다. 그 후, SM-3(9.4g)을 첨가하고, 염화메틸렌(100g)으로 목적물을 추출하여, 통상의 수계 처리(aqueous work-up)를 하고, 용제를 증류 제거함으로써, PAG-1을 유상물로서 15.5g 얻었다(수율 73%).

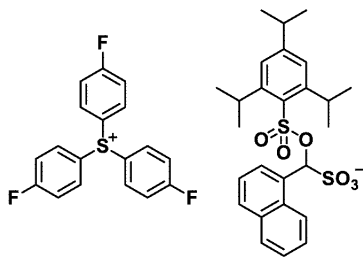
[0464] PAG-1의 TOF-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

[0465] MALDI TOF-MS: POSITIVE M<sup>+</sup>277(C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup> 상당)

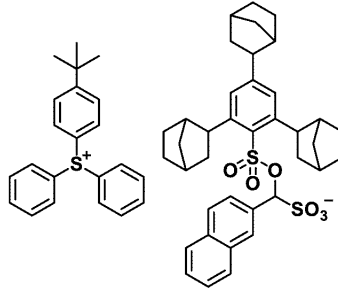
[0466] NEGATIVE M<sup>-</sup>573(C<sub>31</sub>H<sub>41</sub>O<sub>6</sub>S<sup>-</sup> 상당)

[0467] [실시예 1-2 내지 1-7] PAG-2 내지 PAG-7의 합성

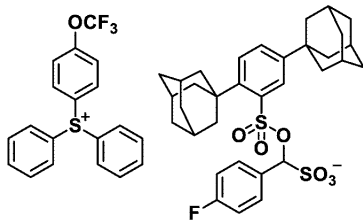
[0468] 대응하는 원료 및 공지된 유기 합성 반응을 이용하여, 하기 식으로 표시되는 오늄염 PAG-2 내지 PAG-7을 합성했다.



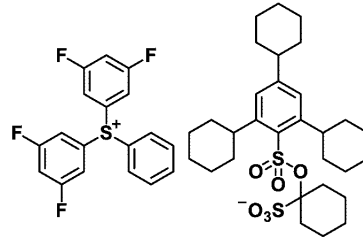
PAG-2



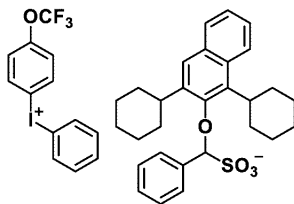
PAG-3



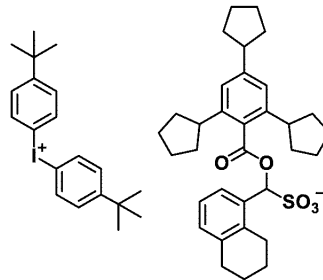
PAG-4



PAG-5



PAG-6



PAG-7

[0469]

[0470] [2] 베이스 폴리머의 합성

[0471] [합성에 1] 폴리머 P-1의 합성

[0472] 100mL의 플라스크에, 폴리히드록시스티렌-아세나프틸렌 공중합체 20g, 용매로서 테트라히드로푸란을 46.7g 첨가했다. 거기에, 질소 분위기 하에서, 25℃ 부근에서, 메탄술폰산을 0.5g 첨가한 후, 1-메톡시-2-메틸프로펜을 4.4g 적하하고, 실온의 상태에서 4.5시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 트리에틸아민 1.0g을 첨가하고, 얻어진 반응액을 500g의 헥산에 적하하고, 석출된 고체를 여과 분별했다. 여과 분별한 고체를, 헥산 120g으로 2회 세정했다. 얻어진 고체를 60g의 아세트산에틸 및 물 20g의 혼합 용제에 용해시켜, 얻어진 용액을 분액 깔때기로 옮기고, 아세트산 0.7g을 더하여, 분액 조작을 행하였다. 하층을 증류 제거하고, 얻어진 유기층에 물 20g 및 피리딘 0.9g을 더하여, 분액 조작을 행하였다. 하층을 증류 제거하고, 또한 얻어진 유기층에 물 20g을 첨가하여 수세 분액을 행하였다(수세 분액은 총 5회). 분액 후, 유기층을 농축한 후, PGME 40g에 용해하고, 얻어진 용액을 물 600g에 적하하고, 석출된 고체를 여과 분별하고, 얻어진 고체를 물로 세정하고, 건조시킴으로써, 백색 중합체인 목적의 폴리머 P-1을 20.3g 얻었다. 폴리머 P-1을 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 및 GPC로 측정한다, 이하의 분석 결과가 되었다.



유기 용제는, PGMEA 940질량부, EL 1870질량부 및 PGME 1870질량부의 혼합 용제이다.

표 1

	레지스트 조성물	폴리머 1 (질량부)	폴리머 2 (질량부)	광 산 발생제 (질량부)	퀵처 (질량부)	불소 원자 함유 폴리머 (질량부)
실시예 2-1	R-1	P-1 (80)	-	PAG-1 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-2	R-2	P-1 (80)	-	PAG-2 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-3	R-3	P-1 (80)	-	PAG-3 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-4	R-4	P-1 (80)	-	PAG-4 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-5	R-5	P-1 (80)	-	PAG-5 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-6	R-6	P-1 (80)	-	PAG-6 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-7	R-7	P-1 (80)	-	PAG-7 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-8	R-8	P-1 (80)	-	PAG-1(8) PAG-A(2)	Q-2 (7.0)	-
실시예 2-9	R-9	P-2 (80)	-	PAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-2 (1.5)
실시예 2-10	R-10	P-2 (80)	-	PAG-4(8) PAG-A(2)	Q-2 (6.8)	D-1 (1.5)
실시예 2-11	R-11	P-2 (80)	-	PAG-5(8) PAG-A(2)	Q-4 (7.0)	D-3 (1.5)
실시예 2-12	R-12	P-3 (80)	-	PAG-1(8) PAG-B(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-13	R-13	P-3 (80)	-	PAG-2(8) PAG-A(2)	Q-2 (7.0)	D-4 (1.5)
실시예 2-14	R-14	P-3 (80)	-	PAG-7(8) PAG-A(2)	Q-3 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-15	R-15	P-4 (80)	-	PAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-5 (1.5)
실시예 2-16	R-16	P-4 (80)	-	PAG-4(8) PAG-A(2)	Q-1 (6.8)	D-2 (1.5)
실시예 2-17	R-17	P-4 (80)	-	PAG-6(8) PAG-B(2)	Q-3 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-18	R-18	P-5 (80)	-	PAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-4 (1.5)
실시예 2-19	R-19	P-5 (80)	-	PAG-2(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-20	R-20	P-5 (80)	-	PAG-4(8) PAG-A(2)	Q-2 (7.0)	D-3 (1.5)

[0480]

표 2

	레지스트 조성물	폴리머 1 (질량부)	폴리머 2 (질량부)	광 산 발생제 (질량부)	퀀처 (질량부)	불소 원자 함유 폴리머 (질량부)
실시예 2-21	R-21	P-6 (80)	-	PAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (6.6)	D-1 (1.5)
실시예 2-22	R-22	P-6 (80)	-	PAG-4(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-2 (1.5)
실시예 2-23	R-23	P-6 (80)	-	PAG-3(8) PAG-A(2)	Q-4 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-24	R-24	P-7 (80)	-	PAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-4 (1.5)
실시예 2-25	R-25	P-7 (80)	-	PAG-5(8) PAG-B(2)	Q-2 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-26	R-26	P-7 (80)	-	PAG-6(8) PAG-A(2)	Q-3 (7.0)	D-2 (1.5)
실시예 2-27	R-27	P-8 (40)	P-1 (40)	PAG-1 (5)	Q-1 (7.0)	D-3 (1.5)
실시예 2-28	R-28	P-8 (80)	-	PAG-3 (5)	Q-2 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-29	R-29	P-8 (80)	P-3 (40)	PAG-6 (5)	Q-1 (7.0)	D-2 (1.5)
실시예 2-30	R-30	P-9 (80)	-	PAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
실시예 2-31	R-31	P-9 (80)	-	PAG-3(8) PAG-B(2)	Q-3 (7.0)	D-3 (1.5)
실시예 2-32	R-32	P-9 (80)	-	PAG-6(8) PAG-A(2)	Q-4 (7.0)	D-1 (1.5)

[0481]

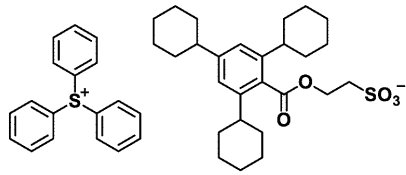
표 3

	레지스트 조성물	폴리머 1 (질량부)	폴리머 2 (질량부)	광 산 발생제 (질량부)	퀵처 (질량부)	불소 원자 함유 폴리머 (질량부)
비교예 1-1	CR-1	P-1 (80)	-	cPAG-1 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-2	CR-2	P-1 (80)	-	cPAG-2 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-3	CR-3	P-1 (80)	-	cPAG-3 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-4	CR-4	P-1 (80)	-	cPAG-4 (12)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-5	CR-5	P-1 (80)	-	cPAG-1(8) PAG-A(2)	Q-2 (7.0)	-
비교예 1-6	CR-6	P-2 (80)	-	cPAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-2 (1.5)
비교예 1-7	CR-7	P-2 (80)	-	cPAG-4(8) PAG-A(2)	Q-2 (6.8)	D-1 (1.5)
비교예 1-8	CR-8	P-3 (80)	-	cPAG-2(8) PAG-A(2)	Q-2 (7.0)	D-4 (1.5)
비교예 1-9	CR-9	P-3 (80)	-	cPAG-3(8) PAG-A(2)	Q-3 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-10	CR-10	P-4 (80)	-	cPAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-5 (1.5)
비교예 1-11	CR-11	P-4 (80)	-	cPAG-2(8) PAG-B(2)	Q-4 (7.0)	D-4 (1.5)
비교예 1-12	CR-12	P-5 (80)	-	cPAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-4 (1.5)
비교예 1-13	CR-13	P-5 (80)	-	cPAG-3(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-14	CR-14	P-6 (80)	-	cPAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-15	CR-15	P-6 (80)	-	cPAG-4(8) PAG-A(2)	Q-2 (7.0)	D-2 (1.5)
비교예 1-16	CR-16	P-7 (80)	-	cPAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-4 (1.5)
비교예 1-17	CR-17	P-7 (80)	-	cPAG-2(8) PAG-B(2)	Q-2 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-18	CR-18	P-8 (40)	P-1 (40)	cPAG-1 (5)	Q-1 (7.0)	D-3 (1.5)
비교예 1-19	CR-19	P-8 (80)	-	cPAG-2 (5)	Q-2 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-20	CR-20	P-9 (80)	-	cPAG-1(8) PAG-A(2)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
비교예 1-21	CR-21	P-9 (80)	-	cPAG-3(8) PAG-B(2)	Q-3 (7.0)	D-3 (1.5)

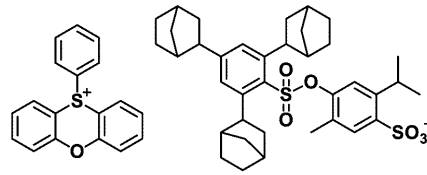
[0482]

[0483]

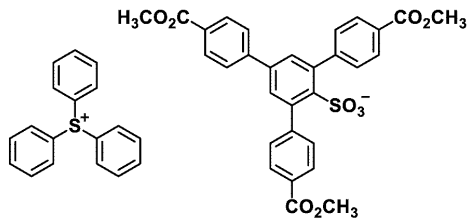
또한, 표 1 내지 3 중, 비교용 광 산 발생제 cPAG-1 내지 cPAG-4, 광 산 발생제 PAG-A 및 PAG-B, 퀵처 Q-1 내지 Q-4, 그리고 불소 원자 함유 폴리머 D-1 내지 D-5는 이하와 같다.



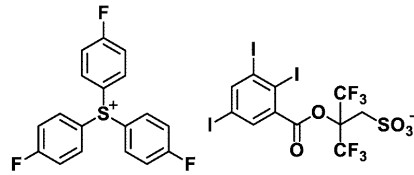
cPAG-1



cPAG-2

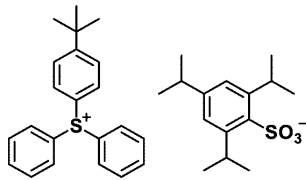


cPAG-3

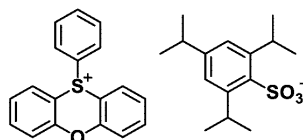


cPAG-4

[0484]

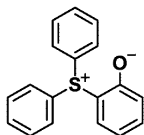


PAG-A

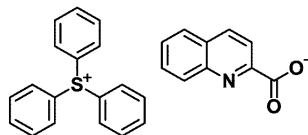


PAG-B

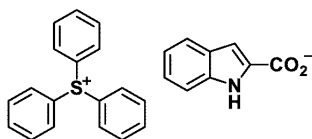
[0485]



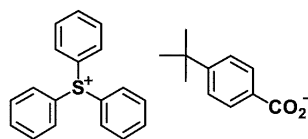
Q-1



Q-2

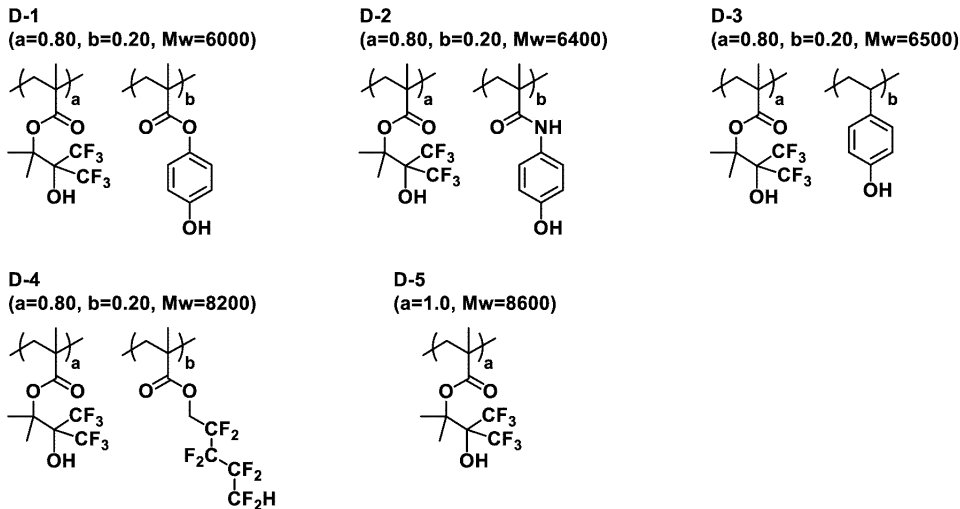


Q-3



Q-4

[0486]



[0487]

[0488] [4] EB 리소그래피 평가

[0489] [실시예 3-1 내지 3-32, 비교예 2-1 내지 2-21]

[0490] 각 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물(R-1 내지 R-32, CR-1 내지 CR-21)을, ACT-M(도쿄 일렉트론(주)제)을 사용하여 EUV 노광 마스크용 반사형 마스크 블랭크로서, 1번 6인치의 저열팽창 유리 기판 상에 막 두께 284nm의 Mo/Si40층 다층 반사막, 그 위에 보호막으로서 막 두께 3.5nm의 Ru막, 그 위에 흡수층으로서 막 두께 70nm의 TaN막, 그 위에 하드마스크로서 막 두께 6nm의 CrN막을 형성한 마스크 블랭크 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트 상에서, 110℃에서 600초간 프리베이크하여 막 두께 80nm의 레지스트막을 제작했다. 얻어진 레지스트막의 막 두께 측정은, 광학식 측정기 나노 스펙(나노 매트릭스사제)을 사용하여 행하였다. 측정은, 외주로부터 10mm 내 측까지의 외연 부분을 제외한 블랭크 기판의 면 내 81개소에서 행하여, 막 두께 평균값과 막 두께 범위를 산출했다.

[0491] 또한, 전자선 노광 장치((주)누플레어 테크놀로지제 EBM-5000plus, 가속 전압 50kV)를 사용하여 상기 레지스트막을 노광하고, 110℃에서 600초간 PEB를 실시하고, 2.38질량% TMAH 수용액으로 현상을 행하여, 포지티브형의 패턴을 얻었다.

[0492] 얻어진 레지스트 패턴을 다음과 같이 평가했다. 제작한 패턴을 갖는 마스크 블랭크를 상공 SEM(주사형 전자 현미경)으로 관찰하고, 200nm의 1:1의 라인 앤 스페이스(LS)를 1:1로 해상하는 노광량을 최적 노광량( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )이라고 하고, 200nm의 고립 스페이스를 9:1로 해상하는 노광량에 있어서의 최소 치수를 해상도(한계 IS 해상성)라고 하고, 200nmLS의 LER을 SEM으로 측정했다. 현상 로딩 평가에 대해서는, 기판 면 내에, 설계 200nm의 1:1LS를 1:1의 비율로 해상하는 노광량( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )으로 형성한 200nmLS 패턴과, 그 패턴 주변에 밀도 15%, 25%, 33%, 45%, 50%, 55%, 66%, 75%, 85%, 95%의 더미 패턴을 각각 배치한 200nmLS 패턴의 스페이스부 치수를 SEM으로 측정하여, 소밀 패턴 치수차를 비교했다. 패턴 형상에 대해서는, 직사각형인지 여부를 눈으로 보아 판정했다.

[0493] 노광부 용해 속도는, 8인치의 실리콘 웨이퍼에 레지스트 용액을 스핀 코팅하여, 110℃에서 60초간 베이크하여 막 두께 90nm의 레지스트막을 형성한 후, 200nm의 1:1의 라인 앤 스페이스(LS)를 1:1로 해상하는 노광량( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )으로 KrF 엑시머 레이저광으로 노광을 행하고, 110℃에서 60초간 베이크한 후, 레지스트 현상 애널리저(리소텍크 재팬(주)제 RDA-800)를 사용하여 2.38질량% TMAH 수용액으로 23℃에서 현상을 행하여 산출했다. 결과를 표 4 및 5에 나타낸다.

표 4

	레지스트 조성물	최적 노광량 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	한계 IS 해상성 (nm)	LER (nm)	현상 로딩 변동 ( $\Delta\text{nm}$ )	패턴 형상	노광부 용해 속도 (nm/s)
실시예 3-1	R-1	210	17	4.2	1.8	직사각형	130
실시예 3-2	R-2	210	17	4.4	1.8	직사각형	120
실시예 3-3	R-3	205	18	4.2	1.7	직사각형	110
실시예 3-4	R-4	210	19	4.5	1.6	직사각형	110
실시예 3-5	R-5	215	18	4.4	1.7	직사각형	130
실시예 3-6	R-6	215	19	4.3	1.8	직사각형	130
실시예 3-7	R-7	215	17	4.4	1.7	직사각형	120
실시예 3-8	R-8	220	18	4.5	1.8	직사각형	110
실시예 3-9	R-9	215	17	4.2	1.7	직사각형	120
실시예 3-10	R-10	215	19	4.2	1.8	직사각형	120
실시예 3-11	R-11	220	19	4.4	1.7	직사각형	120
실시예 3-12	R-12	210	17	4.4	1.8	직사각형	130
실시예 3-13	R-13	215	18	4.3	1.8	직사각형	110
실시예 3-14	R-14	215	19	4.3	1.7	직사각형	120
실시예 3-15	R-15	215	19	4.5	1.7	직사각형	120
실시예 3-16	R-16	210	18	4.2	1.8	직사각형	130
실시예 3-17	R-17	215	19	4.3	1.7	직사각형	120
실시예 3-18	R-18	215	18	4.5	1.8	직사각형	120
실시예 3-19	R-19	210	19	4.4	1.7	직사각형	110
실시예 3-20	R-20	215	19	4.5	1.8	직사각형	120
실시예 3-21	R-21	210	18	4.3	1.7	직사각형	120
실시예 3-22	R-22	220	18	4.4	1.8	직사각형	120
실시예 3-23	R-23	210	17	4.4	1.7	직사각형	120
실시예 3-24	R-24	215	18	4.4	1.8	직사각형	120
실시예 3-25	R-25	210	17	4.3	1.8	직사각형	110
실시예 3-26	R-26	210	18	4.2	1.7	직사각형	130
실시예 3-27	R-27	215	19	4.3	1.7	직사각형	120
실시예 3-28	R-28	205	18	4.5	1.8	직사각형	130
실시예 3-29	R-29	210	19	4.3	1.7	직사각형	130
실시예 3-30	R-30	210	18	4.4	1.8	직사각형	120
실시예 3-31	R-31	210	18	4.4	1.7	직사각형	100
실시예 3-32	R-32	215	18	4.3	1.8	직사각형	110

[0494]

표 5

	레지스트 조성물	최적 노광량 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	한계 IS 해상성 (nm)	LER (nm)	현상 로딩 변동 ( $\Delta\text{nm}$ )	패턴 형상	노광부 용해 속도 (nm/s)
비교예 2-1	CR-1	190	22	5	2.2	푸팅	100
비교예 2-2	CR-2	195	23	4.9	2.1	푸팅	90
비교예 2-3	CR-3	200	22	5.1	2	푸팅	90
비교예 2-4	CR-4	200	21	4.8	2.3	푸팅	80
비교예 2-5	CR-5	205	24	5.1	2.4	푸팅	100
비교예 2-6	CR-6	210	23	5	2.1	푸팅	90
비교예 2-7	CR-7	200	22	4.9	2.1	푸팅	80
비교예 2-8	CR-8	210	23	4.8	2.2	푸팅	90
비교예 2-9	CR-9	210	24	5.1	2.4	푸팅	100
비교예 2-10	CR-10	210	23	5.1	2.3	푸팅	90
비교예 2-11	CR-11	205	24	5	2.1	푸팅	100
비교예 2-12	CR-12	210	22	4.8	2.1	푸팅	90
비교예 2-13	CR-13	210	23	4.7	2.1	푸팅	90
비교예 2-14	CR-14	210	24	4.9	2.1	푸팅	80
비교예 2-15	CR-15	215	24	5	2.3	푸팅	100
비교예 2-16	CR-16	210	25	5.1	2	푸팅	100
비교예 2-17	CR-17	215	24	4.9	2.1	푸팅	90
비교예 2-18	CR-18	195	23	4.9	2.4	푸팅	80
비교예 2-19	CR-19	210	24	5.1	2	푸팅	100
비교예 2-20	CR-20	210	24	5	2.3	푸팅	90
비교예 2-21	CR-21	205	24	5.1	2.2	푸팅	100

[0495]

[0496]

표 4 및 5에 나타난 결과로부터, 본 발명의 광 산 발생제, 이것을 사용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법은, 반도체 소자 제조, 특히 투과형이나 반사형 포토마스크 블랭크의 가공에 있어서의 포토리소그래피에 유용함을 보여 준다.