

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2025-0004210
(43) 공개일자 2025년01월07일

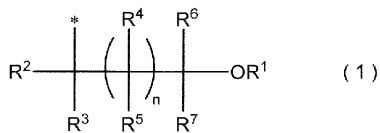
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7029436
(22) 출원일자(국제) 2023년02월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/006294
(87) 국제공개번호 WO 2023/195255
국제공개일자 2023년10월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-064089 2022년04월07일 일본(JP)
- (71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오
- (72) 발명자
와타나베, 다이치
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
도미하마, 무네히사
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
니시코리, 가츠아키
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법

(57) 요약

카르복시기, 페놀성 수산기 또는 아미드기의 수소 원자가 하기 식 (1)로 표시되는 기로 치환된 부분 구조를 포함하는 제1 구조 단위 및 페놀성 수산기를 포함하는 제2 구조 단위를 갖고, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화되는 제1 중합체와, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 방향환을 포함하는 1가의 감방사선성 오늄 양이온 및 1가의 유기산 음이온을 갖는 화합물을 함유하는 감방사선성 수지 조성물.



(52) CPC특허분류

G03F 7/0392 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

H01L 21/0274 (2013.01)

명세서

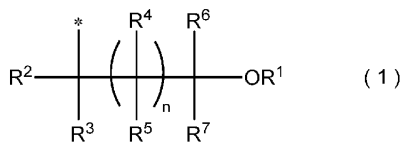
청구범위

청구항 1

카르복시기, 페놀성 수산기 또는 아미드기의 수소 원자가 하기 식 (1)로 표시되는 기로 치환된 부분 구조를 포함하는 제1 구조 단위 및 페놀성 수산기를 포함하는 제2 구조 단위를 갖고, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화되는 제1 중합체와,

적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 방향환을 포함하는 1가의 감방사선성 오늄 양이온 및 1가의 유기산 음이온을 갖는 화합물

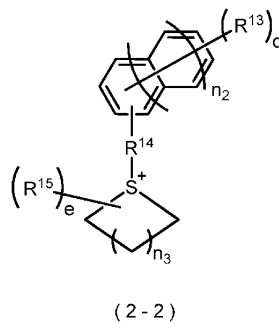
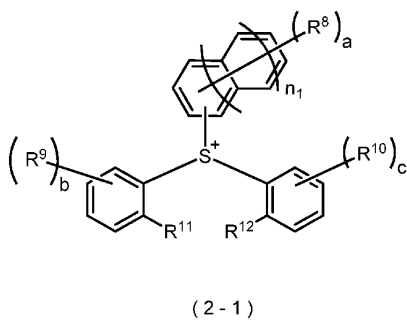
을 함유하는, 감방사선성 수지 조성물.



(식 (1) 중, R¹은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 및 R⁷은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는 이들 기 중 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소쇄와 함께 환원수 4 내지 20의 치환을 구성한다. 단, R⁶ 또는 R⁷이 치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기는 적어도 하나의 수소 원자를 갖는다. n은, 0 내지 5의 정수이다. *은, 카르복시기의 에테르성 산소 원자, 페놀성 수산기의 산소 원자 또는 아미드기의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 감방사선성 오늄 양이온이 하기 식 (2-1) 또는 (2-2)로 표시되는, 감방사선성 수지 조성물.



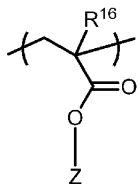
(식 (2-1) 중, a는, 0 내지 7의 정수이다. b는, 0 내지 4의 정수이다. c는, 0 내지 4의 정수이다. 단, a+b+c는, 1 이상이다. R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰ 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기이다. a가 2 이상의 경우, 복수의 R⁸은 서로 동일하거나 또는 다르다. b가 2 이상의 경우, 복수의 R⁹은 서로 동일하거나 또는 다르다. c가 2 이상의 경우, 복수의 R¹⁰은 서로 동일하거나 또는 다르다. R¹¹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 혹은 탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기이거나, 또는 R¹¹과 R¹²가 서로 합쳐져서 단결합을 나타낸다. n₁은, 0 또는 1이다.

식 (2-2) 중, d는, 1 내지 7의 정수이다. e는, 0 내지 10의 정수이다. d가 1의 경우, R¹³은, 불소 원자 또는

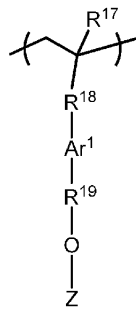
탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기이다. d가 2 이상의 경우, 복수의 R¹³은 서로 동일하거나 또는 다르고, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, 복수의 R¹³ 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기이다. R¹⁴는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R¹⁵는, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. e가 2 이상의 경우, 복수의 R¹⁵는 서로 동일하거나 또는 다르다. n₂는, 0 또는 1이다. n₃은, 0 내지 3의 정수이다.)

청구항 3

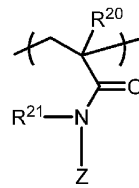
제1항에 있어서, 상기 제1 구조 단위가 하기 식 (3-1) 내지 (3-3)으로 표시되는, 감방사선성 수지 조성물.



(3-1)



(3-2)



(3-3)

(식 (3-1) 내지 (3-3) 중, Z는, 상기 식 (1)로 표시되는 기이다.

식 (3-1) 중, R¹⁶은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

식 (3-2) 중, R¹⁷은, 수소 원자 또는 메틸기이다. R¹⁸은, 단결합, 산소 원자, -COO- 또는 -CONH-이다. Ar¹은, 치환 또는 비치환된 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환으로부터 2개의 수소 원자를 제외한 기이다. R¹⁹는, 단결합 또는 -CO-이다.

식 (3-3) 중, R²⁰은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R²¹은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.)

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 중합체보다도 불소 원자 함유율이 큰 제2 중합체를 더 함유하는, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 식 (1)의 R¹이 수소 원자인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 식 (1)의 n이 0 또는 1인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 7

기관에 직접 또는 간접으로 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정과,

상기 도공에 의해 형성된 레지스트막을 노광하는 공정과,

상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정

을 구비하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리소그래피에 의한 미세 가공에 사용되는 감방사선성 수지 조성물은, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저광(파장 248nm) 등의 원자외선, 극단 자외선(EUV)(파장 13.5nm) 등의 전자파, 전자선 등의 하전 입자선 등의 방사선의 조사에 의해 노광부에 산을 발생시켜, 이 산을 촉매로 하는 화학 반응에 의해 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해 속도에 차이를 발생시킴으로써 기판 상에 레지스트 패턴을 형성한다.

[0003] 감방사선성 수지 조성물에는, 극단 자외선, 전자선 등의 노광 광에 대한 감도가 양호한 것에 추가하여, CDU(Critical Dimension Uniformity) 성능 및 현상 결함 억제성 등이 우수한 것이 요구된다.

[0004] 이들 요구에 대해서는, 감방사선성 수지 조성물에 사용되는 중합체, 산 발생제 및 그 밖의 성분의 종류, 분자 구조 등이 검토되고, 또한 그 조합에 대해서도 상세하게 검토되고 있다(일본 특허 공개 제2010-134279호 공보, 일본 특허 공개 제2014-224984호 공보 및 일본 특허 공개 제2016-047815호 공보 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-134279호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-224984호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2016-047815호 공보

발명의 내용

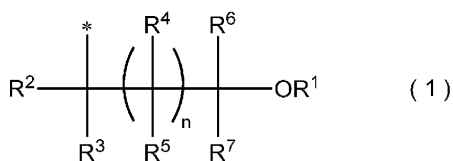
해결하려는 과제

[0006] 레지스트 패턴의 가일층의 미세화에 수반하여, 상기 성능의 요구 레벨은 더욱 높아지고 있고, 이들 요구를 만족시키는 감방사선성 수지 조성물이 요구되고 있다.

[0007] 본 발명은, 상술한 바와 같은 사정에 기초하여 이루어진 것이고, 그 목적은, 감도, CDU 성능 및 현상 결함 억제성이 우수한 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 발명은, 카르복시기, 페놀성 수산기 또는 아미드기의 수소 원자가 하기 식 (1)로 표시되는 기로 치환된 부분 구조를 포함하는 제1 구조 단위 및 페놀성 수산기를 포함하는 제2 구조 단위를 갖고, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화되는 제1 중합체(이하, 「[A] 중합체」라고도 함)와, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 방향환을 포함하는 1가의 감방사선성 오늄 양이온 및 1가의 유기산 음이온을 갖는 화합물(이하, 「[Z] 화합물」이라고도 함)을 함유하는 감방사선성 수지 조성물이다.



[0009]

[0010] (식 (1) 중, R^1 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^2 , R^3 , 1개 또는 복수의 R^4 , 1개 또는 복수의 R^5 , R^6 및 R^7 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는 이들 기 중 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소쇄와 함께 환원수 4 내지 20의 지환을 구성한다. 단, R^6 또는 R^7 이 치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기는 적어도 하나의 수소 원자를 갖는다. n 은, 0 내지 5의 정수이다. *은, 카르복시기의 에테르성 산소 원자, 페놀성 수산기의 산소 원자 또는 아미드기의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.)

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 다른 발명은, 기판에 직접 또는 간접으로 상술한 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정과, 상기 도공에 의해 형성된 레지스트막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 감도, CDU 성능 및 현상 결함 억제성이 우수하다. 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 감도 좋고, CDU 성능 및 현상 결함 억제성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 이들은, 금후 더 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 가공 프로세스 등에 적합하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0014] <감방사선성 수지 조성물>

[0015] 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체와 [Z] 화합물을 함유한다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 통상 유기 용매(이하, 「[D] 유기 용매」라고도 함)를 함유한다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 적합 성분으로서 [Z] 화합물 이외의 감방사선성 산 발생제(이하, 「[B] 산 발생제」라고도 함)를 함유하고 있어도 된다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 적합 성분으로서 [Z] 화합물 이외의 산 확산 제어제(이하, 「[C] 산 확산 제어제」라고도 함)를 함유하고 있어도 된다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 적합 성분으로서, [A] 중합체보다도 불소 원자 함유율이 큰 중합체(이하, 「[F] 중합체」라고도 함)를 함유하고 있어도 된다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서 그 밖의 임의 성분을 함유할 수 있다.

[0016] 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체와 [Z] 화합물을 함유함으로써, 감도, CDU 성능 및 현상 결함 억제성이 우수하다. 당해 감방사선성 수지 조성물이 상기 구성을 구비함으로써 상기 효과를 발휘하는 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 예를 들어 이하와 같이 추정된다. 즉, [Z] 화합물은 산 발생 효율이 좋기 때문에 감도 및 CDU 성능이 우수함과 함께, 불소 원자 또는 불소 원자 함유기를 갖는 것에 의한 [Z] 화합물의 소수성을 [A] 중합체가 갖는 제1 구조 단위의 친수성이 상쇄하기 때문에 현상 결함 억제성도 우수하다. 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물은 감도, CDU 성능 및 현상 결함 억제성이 우수하다고 생각된다.

[0017] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 [A] 중합체 및 [Z] 화합물, 그리고 필요에 따라 [B] 산 발생제, [C] 산 확산 제어제, [D] 유기 용매, [F] 중합체 및 그 밖의 임의 성분 등을 소정의 비율로 혼합하고, 바람직하게는 얻어진 혼합물을 구멍 직경 0.2 μ m 이하의 필터로 여과함으로써 조제할 수 있다.

[0018] 이하, 당해 감방사선성 수지 조성물이 함유하는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0019] <[A] 중합체>

[0020] [A] 중합체는, 카르복시기, 페놀성 수산기 또는 아미드기의 수소 원자가 후술하는 식 (1)로 표시되는 기(이하, 「기 (a)」라고도 함)로 치환된 부분 구조를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I)」이라고도 함) 및 페놀성 수산기를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II)」라고도 함)를 갖는다. [A] 중합체는, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화되는 중합체이다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 [A] 중합체를 함유할 수 있다.

[0021] [A] 중합체는, 기 (a) 이외의 산 해리성기(이하, 「산 해리성기 (b)」라고도 함)를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III)」이라고도 함)를 더 갖고 있어도 된다. [A] 중합체는, 구조 단위 (I) 내지 (III) 이외의 그 밖의 구조 단위(이하, 「그 밖의 구조 단위」라고도 함)를 더 갖고 있어도 된다. [A] 중합체는, 1종 또는 2종

이상의 각 구조 단위를 가질 수 있다.

[0022] 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [A] 중합체의 함유 비율의 하한으로서는 당해 감방사선성 수지 조성물이 함유하는 [D] 유기 용매 이외의 전성분에 대하여 50질량%가 바람직하고, 70질량%가 보다 바람직하고, 80질량%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 99질량%가 바람직하고, 95질량%가 보다 바람직하다.

[0023] [A] 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)의 하한으로서는 1,000이 바람직하고, 2,000이 보다 바람직하고, 3,000이 더욱 바람직하다. 상기 Mw의 상한으로서는 30,000이 바람직하고, 20,000이 보다 바람직하고, 10,000이 더욱 바람직하다. [A] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공성을 향상시킬 수 있다. [A] 중합체의 Mw는, 예를 들어 합성에 사용하는 중합 개시제의 종류나 그 사용량 등을 조정함으로써 조절할 수 있다.

[0024] [A] 중합체의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)에 대한 Mw의 비(이하, 「Mw/Mn」 또는 「다분산도」라고도 함)의 상한으로서는, 2.5가 바람직하고, 2.0이 보다 바람직하고, 1.7이 더욱 바람직하다. 상기 비의 하한으로서는 통상 1.0이고, 1.1이 바람직하고, 1.2가 보다 바람직하고, 1.3이 더욱 바람직하다.

[0025] [Mw 및 Mn의 측정 방법]

[0026] 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 Mn은, 이하의 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정되는 값이다.

[0027] GPC 칼럼: 도소(주)의 「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개 및 「G4000HXL」 1개

[0028] 칼럼 온도: 40℃

[0029] 용출 용매: 테트라히드로푸란

[0030] 유속: 1.0mL/분

[0031] 시료 농도: 1.0질량%

[0032] 시료 주입량: 100 μL

[0033] 검출기: 시차 굴절계

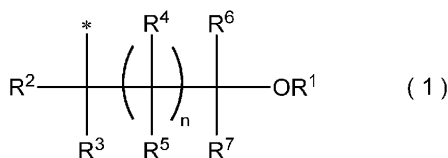
[0034] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌

[0035] [A] 중합체는, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를 공지된 방법으로 중합함으로써 합성할 수 있다.

[0036] 이하, [A] 중합체가 갖는 각 구조 단위에 대하여 설명한다.

[0037] [구조 단위 (I)]

[0038] 구조 단위 (I)는, 카르복시기, 페놀성 수산기 또는 아미드기의 수소 원자가 하기 식 (1)로 표시되는 기(기(a))로 치환된 부분 구조를 포함하는 구조 단위이다.



[0039]

[0040] 상기 식 (1) 중, R¹은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 및 R⁷은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는 이들 기 중 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소쇄와 함께 환원수 4 내지 20의 치환을 구성한다. 단, R⁶ 또는 R⁷이 치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기는 적어도 하나의 수소 원자를 갖는다. n은, 0 내지 5의 정수이다. *은, 카르복시기의 에테르성 산소 원자, 페놀성 수산기의 산소 원자 또는 아미드기의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0041] [A] 중합체는, 1종 또는 2종 이상의 구조 단위 (I)를 가질 수 있다.

- [0042] 기 (a)는, 구조 단위 (I)에 있어서의 카르복시기, 페놀성 수산기 또는 아미드기가 갖는 수소 원자를 치환하는 기이다. 환언하면, 구조 단위 (I)에 있어서 기 (a)는, 카르보닐옥시기의 에테르성 산소 원자, 페놀성 수산기의 산소 원자 또는 아미드기의 질소 원자에 결합하고 있다. 「페놀성 수산기」란, 벤젠환에 직결하는 히드록시기에 한정되지 않고, 방향환에 직결하는 히드록시기 전반을 가리킨다. 「아미드기」란, $-CO-NH_2$ 로 표시되는 제1급 아미드기 또는 $-CO-NHR$ 로 표시되는 제2급 아미드기를 의미한다.
- [0043] 기 (a)가 카르보닐옥시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자에 결합하고 있는 경우, 기 (a)는 산 해리성기이다. 「산 해리성기」란, 카르복시기, 히드록시기 등에 있어서의 수소 원자를 치환하는 기이며, 산의 작용에 의해 해리하여 카르복시기, 히드록시기 등을 부여하는 기를 의미한다. 이 경우, [A] 중합체는 구조 단위 (I)를 가짐으로써, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화되는 성질이 발휘된다. 또한, 노광에 의해 [Z] 화합물이나 [B] 산 발생제 등에서 발생하는 산의 작용에 의해 구조 단위 (I)로부터 기 (a)가 해리되고, 노광부와 비노광부 사이에 있어서의 [A] 중합체의 현상액에 대한 용해성에 차이가 발생함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0044] 「탄소수」란, 기를 구성하는 탄소 원자수를 말한다. 기의 「가수」는, 그 기가 결합하는 원자수를 의미한다. 「유기기」란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.
- [0045] 「탄화수소기」에는 「지방족 탄화수소기」 및 「방향족 탄화수소기」가 포함된다. 「지방족 탄화수소기」에는 「포화 탄화수소기」 및 「불포화 탄화수소기」가 포함된다. 다른 관점에서 「지방족 탄화수소기」에는 「쇄상 탄화수소기」 및 「지환식 탄화수소기」가 포함된다. 「쇄상 탄화수소기」란, 환상 구조를 포함하지 않고, 쇠상 구조만으로 구성된 탄화수소기를 말하고, 직쇄상 탄화수소기 및 분지상 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 「지환식 탄화수소기」란, 환 구조로서는 지환만을 포함하고, 방향환을 포함하지 않는 탄화수소기를 말하고, 단환의 지환식 탄화수소기 및 다환의 지환식 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 단, 지환만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 쇠상 구조를 포함하고 있어도 된다. 「방향족 탄화수소기」란, 환 구조로서 방향환을 포함하는 탄화수소기를 말한다. 단, 방향환만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 쇠상 구조나 지환을 포함하고 있어도 된다.
- [0046] 「환원수」란, 환 구조를 구성하는 원자수를 말하고, 다환의 경우에는 이 다환을 구성하는 원자수를 말한다. 「다환」에는, 2개의 환이 1개의 공유 원자를 갖는 스피로형 다환이나, 2개의 환이 2개의 공유 원자를 갖는 축합 다환뿐만 아니라, 2개의 환이 공유 원자를 갖지 않고, 단결합으로 연결되어 있는 환 집합형의 다환도 포함된다. 「환 구조」에는 「지환」 및 「방향환」이 포함된다. 「지환」에는 「지방족 탄화수소환」 및 「지방족 복소환」이 포함된다. 지환 중 지방족 탄화수소환 및 지방족 복소환을 포함하는 다환의 것은 「지방족 복소환」에 해당하는 것으로 한다. 「방향환」에는 「방향족 탄화수소환」 및 「방향족 복소환」이 포함된다. 방향환 중 방향족 탄화수소환 및 방향족 복소환을 포함하는 다환의 것은 「방향족 복소환」에 해당하는 것으로 한다.
- [0047] 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 사이에 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기(이하, 「기 (α)」라고도 함), 상기 탄화수소기 또는 상기 기 (α)가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 1가의 헤테로 원자 함유기로 치환한 기(이하, 「기 (β)」라고도 함), 상기 탄화수소기, 상기 기 (α) 또는 상기 기 (β)와 2가의 헤테로 원자 함유기를 조합한 기(이하, 「기 (γ)」라고도 함) 등을 들 수 있다.
- [0048] 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇠상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0049] 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇠상 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기; 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 2-메틸프로파-1-엔-1-일기 등의 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0050] 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 단환의 지환식 포화 탄화수소기; 노르보르닐기, 아다만틸기, 트리시클로데실기, 테트라시클로도데실기 등의 다환의 지환식 포화 탄화수소기; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 단환의 지환식 불포화 탄화수소기; 노르보르네닐기, 트리시클로데세닐기, 테트라시클로도데세닐기 등의 다환의 지환식 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0051] 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 안트릴기

등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 안트릴메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.

[0052] 1가 또는 2가의 헤테로 원자 함유기를 구성하는 헤테로 원자로서는, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0053] 1가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 할로젠 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 아미노기, 술폰기(-SH), 옥소기(=O) 등을 들 수 있다. 할로젠 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이다.

[0054] 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 -O-, -CO-, -S-, -CS-, -NR'-, 이들 중의 2개 이상을 조합한 기(예를 들어, -COO-, -CONR'- 등) 등을 들 수 있다. R'은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. R'으로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 「탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기」로서 예시한 기 중 탄소수 1 내지 10의 것 등을 들 수 있다.

[0055] R¹로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0056] R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 및 R⁷ 중 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소쇄와 함께 구성하는 환원수 4 내지 20의 지환으로서, 예를 들어 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환 등의 단환의 포화 지환; 노르보르난환, 아다만탄환, 트리시클로데칸환, 테트라시클로도데칸환 등의 다환의 포화 지환; 시클로부텐환, 시클로펜텐환, 시클로헥센환 등의 단환의 불포화 지환; 노르보르넨환, 트리시클로데센환, 테트라시클로도데센환 등의 다환의 불포화 지환 등을 들 수 있다.

[0057] R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 또는 R⁷이 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인 경우, 쇠상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기, 단환의 지환식 포화 탄화수소기 또는 아릴기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, 시클로펜틸기 또는 페닐기가 더욱 바람직하다.

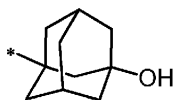
[0058] R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 및 R⁷의 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소쇄와 함께 환원수 4 내지 20의 지환을 구성하는 경우, 상기 지환으로서, 단환의 포화 지환이 바람직하고, 시클로펜탄환 또는 시클로헥산환이 보다 바람직하다.

[0059] R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 및 R⁷의 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소쇄와 함께 환원수 4 내지 20의 지환을 구성한다란, R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 및 R⁷ 중 2개가 합쳐져서 지환을 구성하는 것을 의미하고, R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 및 R⁷ 중 3개 이상이 합쳐져서 지환을 구성하는 경우를 제외하는 것을 의미한다.

[0060] 예를 들어, 하기 식 (m1)로 표시되는 기는, 상기 식 (1)에 있어서의 n이 3의 경우에 상당하지만, 2개의 R⁴ 및 2개의 R⁵의 합계 4개의 기가 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 아다만탄 구조를 구성하고 있기 때문에, 기 (a)에는 해당하지 않는다. 또한, 하기 식 (m2)로 표시되는 기는, 상기 식 (1)에 있어서의 n이 1의 경우에 상당하지만, R², R³, R⁶ 및 R⁷의 합계 4개의 기가 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 아다만탄 구조를 구성하고 있기 때문에, 기 (a)에는 해당하지 않는다.



(m1)



(m2)

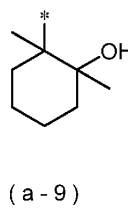
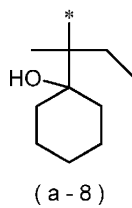
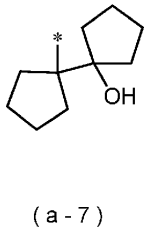
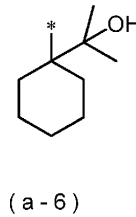
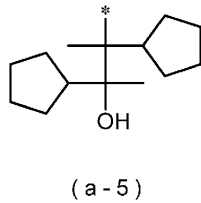
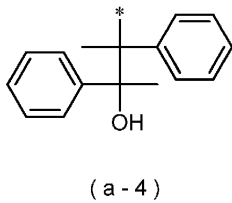
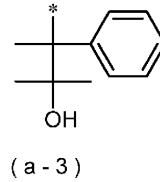
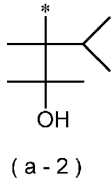
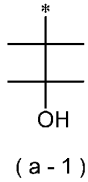
[0061]

[0062] R², R³, 1개 또는 복수의 R⁴, 1개 또는 복수의 R⁵, R⁶ 또는 R⁷에 있어서의 상기 탄화수소기가 갖는 일부 또는 전부의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기, 아

실용시기, 옥소기(=O) 등을 들 수 있다. 단, R⁶ 또는 R⁷이 치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기는 적어도 하나의 수소 원자를 갖는다. 환언하면, R⁶ 또는 R⁷이 치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인 경우, 상기 탄화수소기가 갖는 일부의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있다.

[0063] n으로서는, 0 내지 2가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.

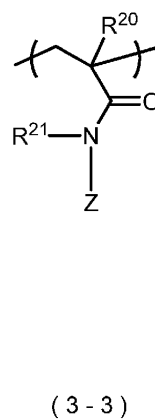
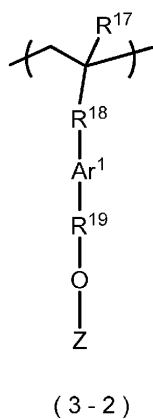
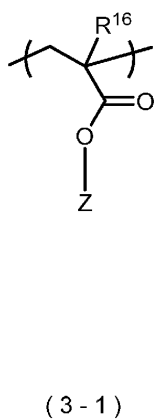
[0064] 기 (a)로서는, 하기 식 (a-1) 내지 (a-9)로 표시되는 기가 바람직하다.



[0065]

[0066] 상기 식 (a-1) 내지 (a-9) 중, *은 상기 식 (1)과 동일한 의미이다.

[0067] 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 하기 식 (3-1) 내지 (3-3)으로 표시되는 구조 단위를 들 수 있다.



[0068]

[0069] 상기 식 (3-1) 내지 (3-3) 중, Z는, 상기 식 (1)로 표시되는 기(기 (a))이다.

[0070] 상기 식 (3-1) 중, R¹⁶은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0071] 상기 식 (3-2) 중, R¹⁷은, 수소 원자 또는 메틸기이다. R¹⁸은, 단결합, 산소 원자, -COO- 또는 -CONH-이다. Ar¹은, 치환 또는 비치환된 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환으로부터 2개의 수소 원자를 제외한 기이다.

R^{19} 는, 단결합 또는 $-CO-$ 이다.

[0072] 상기 식 (3-3) 중, R^{20} 은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{21} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.

[0073] R^{16} 으로서, 구조 단위 (I)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0074] Ar^1 을 부여하는 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환으로서, 예를 들어 벤젠환; 나프탈렌환, 안트라센환, 플루오렌환, 비페닐렌환, 페난트렌환, 피렌환 등의 축합 다환형 방향족 탄화수소환; 비페닐환, 테르페닐환, 비나프탈렌환, 페닐나프탈렌환 등의 환 집합형 방향족 탄화수소환 등을 들 수 있다.

[0075] 구조 단위 (I)로서는, 구조 단위 (I)가 바람직하다. 환언하면, 구조 단위 (I)로서는, 카르복시기의 수소 원자가 기 (a)로 치환된 부분 구조를 포함하는 구조 단위인 것이 바람직하다.

[0076] [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (I)의 함유 비율의 하한으로서, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 0.5몰%가 바람직하고, 1몰%가 보다 바람직하고, 5몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 30몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 15몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (I)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써 당해 감방사선성 수지 조성물의 감도, CDU 성능 및 현상 결함 억제성을 보다 향상시킬 수 있다. 본 명세서에 있어서의 수치 범위의 상한 및 하한에 관한 기재는 특별히 언급하지 않는 한, 상한은 「이하」여도 「미만」이어도 되고, 하한은 「이상」이어도 「초과」여도 된다. 또한, 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다.

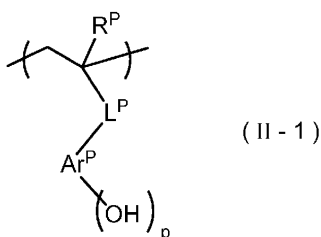
[0077] 구조 단위 (I)를 부여하는 단량체(이하, 「[X] 단량체」라고도 함)를 공지된 방법으로 중합함으로써 구조 단위 (I)를 갖는 [A] 중합체를 합성할 수 있다. [X] 단량체는, 예를 들어 피나콜 등의 기 (a)를 부여하는 디올 화합물과, 메타크릴산 클로라이드 등의 [X] 단량체의 골격 구조가 되는 화합물을 합성함으로써 얻을 수 있다.

[0078] [구조 단위 (II)]

[0079] 구조 단위 (II)는, 페놀성 수산기를 포함하는 구조 단위이다. [A] 중합체는, 1종 또는 2종 이상의 구조 단위 (II)를 함유할 수 있다.

[0080] KrF 노광, EUV 노광 또는 전자선 노광의 경우, [A] 중합체가 구조 단위(II)를 가짐으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 감도를 보다 높일 수 있다. 따라서, 당해 감방사선성 수지 조성물은, KrF 노광용, EUV 노광용 또는 전자선 노광용의 감방사선성 수지 조성물로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0081] 구조 단위 (II)로서는, 예를 들어 하기 식 (II-1)로 표시되는 구조 단위(이하, 구조 단위 (II-1)) 등을 들 수 있다.



[0082]

[0083] 상기 식 (II-1) 중, R^p 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. L^p 는, 단결합, $-COO-$, $-O-$, 또는 $-CONH-$ 이다. Ar^p 는, 치환 또는 비치환된 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환으로부터 (p+1)개의 수소 원자를 제외한 기이다. p는, 1 내지 3의 정수이다.

[0084] 「환 구조로부터 X개의 수소 원자를 제외한 기」란, 환 구조를 구성하는 원자에 결합하는 X개의 수소 원자를 제외한 기를 의미한다.

[0085] R^p 로서는, 구조 단위 (II-1)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자가 바람직하다.

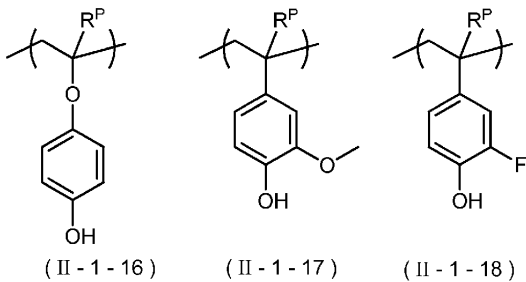
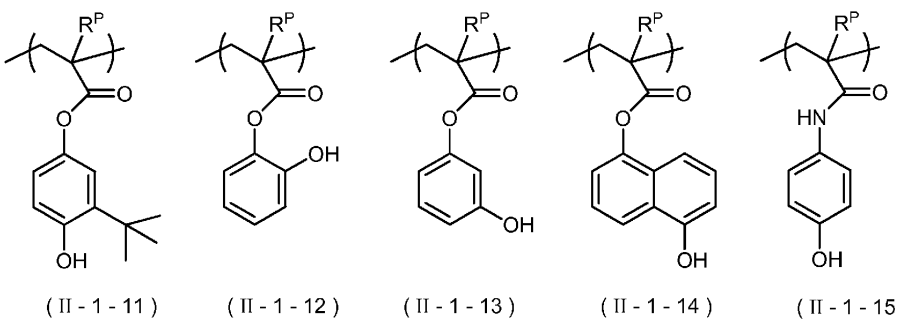
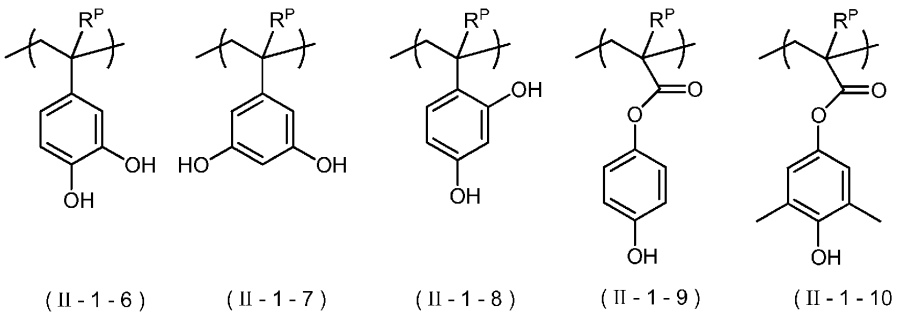
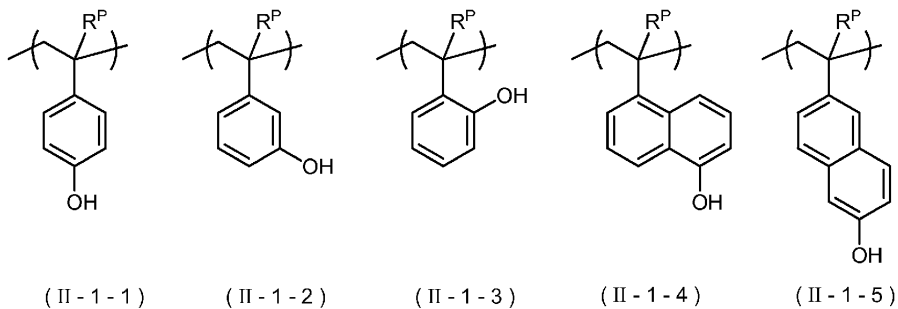
[0086] L^P로서는, 단결합이 바람직하다.

[0087] Ar^P를 부여하는 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환으로서, 예를 들어 상기 식 (3-2)의 Ar¹을 부여하는 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환으로서 예시한 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 벤젠 구조 또는 나프탈렌 구조가 바람직하다.

[0088] 상기 방향족 탄화수소환에 있어서의 일부 또는 전부의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)에 있어서의 R² 등이 갖는 경우가 있는 치환기로서 예시한 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 불소 원자가 바람직하다.

[0089] p로서는, 1이 바람직하다.

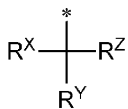
[0090] 구조 단위 (II-1)로서는, 하기 식 (II-1-1) 내지 (II-1-18)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II-1-1) 내지 (II-1-18)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



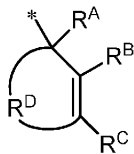
[0091]

[0092] 상기 식 (II-1-1) 내지 (II-1-18) 중, RP는, 상기 식 (II-1)과 동일한 의미이다.

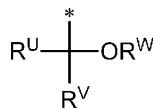
- [0093] 구조 단위 (II-1)로서는, 구조 단위 (II-1-1) 내지 (II-1-3), (II-1-5) 내지 (II-1-9), (II-1-12) 내지 (II-1-13), (II-1-18) 또는 이들의 조합이 바람직하고, 구조 단위 (II-1-1) 내지 (II-1-3), (II-1-5), (II-1-9), (II-1-12) 내지 (II-1-13), (II-1-18) 또는 이들의 조합이 보다 바람직하고, 구조 단위 (II-1-1)과, 구조 단위 (II-1-2), (II-1-5) 또는 (II-1-18)의 조합이 더욱 바람직하다. 이 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물의 CDU 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0094] [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II)의 함유 비율의 하한으로서, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 60몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하다.
- [0095] 구조 단위 (II)를 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 4-아세톡시스티렌이나 3,5-디아세톡시스티렌 등의 페놀성 수산기(-OH)의 수소 원자를 아세틸기 등으로 치환한 단량체 등도 사용할 수 있다. 이 경우, 예를 들어 상기 단량체를 중합한 후, 얻어진 중합 반응물을 아민 등의 염기 존재 하에서 가수 분해 반응을 행함으로써 구조 단위 (II)를 갖는 [A] 중합체를 합성할 수 있다.
- [0096] [구조 단위 (III)]
- [0097] 구조 단위 (III)는, 기 (a) 이외의 산 해리성기(이하, 「산 해리성기 (b)」라고도 함)를 포함하는 구조 단위이다. 보다 상세하게는, 구조 단위 (III)는, 카르복시기 또는 페놀성 수산기의 수소 원자가 산 해리성기 (b)로 치환된 부분 구조를 포함하는 구조 단위이다. 구조 단위 (III)는 구조 단위 (I)와는 다른 구조 단위이다. [A] 중합체는, 1종 또는 2종 이상의 구조 단위 (III)를 가질 수 있다.
- [0098] [A] 중합체가 구조 단위 (III)를 갖는 경우, 노광에 의해 [Z] 화합물이나 [B] 산 발생제 등에서 발생하는 산의 작용에 의해 구조 단위 (III)로부터 산 해리성기 (b)가 해리되고, 노광부와 비노광부 사이에 있어서의 [A] 중합체의 현상액에 대한 용해성의 차이를 조절할 수 있다.
- [0099] 산 해리성기 (b)는, 구조 단위 (III)에 있어서의 카르복시기 또는 페놀성 수산기가 갖는 수소 원자를 치환하는 기이다. 환언하면, 구조 단위 (III)에 있어서 산 해리성기 (b)는 카르보닐옥시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자에 결합하고 있다.
- [0100] 산 해리성기 (b)로서는, 기 (a) 이외의 기라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 하기 식 (b-1) 내지 (b-3)으로 표시되는 기(이하, 「산 해리성기 (b-1) 내지 (b-3)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



(b-1)



(b-2)

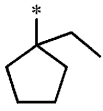


(b-3)

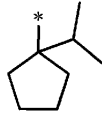
- [0101]
- [0102] 상기 식 (b-1) 내지 (b-3) 중, * 은 카르복시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.
- [0103] 상기 식 (b-1) 중, R^{X} 는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^{Y} 및 R^{Z} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는 이들 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 3 내지 20의 포화 치환을 구성한다.
- [0104] 상기 식 (b-2) 중, R^{A} 는, 수소 원자이다. R^{B} 및 R^{C} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^{D} 는, R^{A} , R^{B} 및 R^{C} 가 각각 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 4 내지 20의 불포화 치환을 구성하는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기이다.
- [0105] 상기 식 (b-3) 중, R^{U} 및 R^{V} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 혹은 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이고, R^{W} 는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, R^{U} 및 R^{V} 가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 3 내지 20의 치환을 구성하거나, 또는 R^{U} 및 R^{W} 가 서로 합쳐져서 R^{U} 가 결합하는 탄소 원자 및 R^{W} 가 결합

하는 산소 원자와 함께 환원수 4 내지 20의 지방족 복소환을 구성한다.

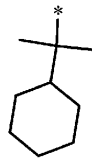
- [0106] R^X , R^Y , R^Z , R^B , R^C , R^U , R^V 또는 R^W 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)에 있어서의 R^2 등으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 예시한 기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.
- [0107] 상기 R^X 로 표시되는 탄화수소기가 갖는 경우가 있는 치환기로서는, 예를 들어 상술한 식 (1)에 있어서의 R^2 등이 갖는 경우가 있는 치환기로서 예시한 것과 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.
- [0108] R^Y 및 R^Z 가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성하는 환원수 3 내지 20의 포화 지환 및 R^U 및 R^V 가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성하는 환원수 3 내지 20의 지환으로서는, 예를 들어 시클로프로판환, 상기 식 (1)에 있어서 예시한 환원수 4 내지 20의 지환을 들 수 있다.
- [0109] R^D 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상술한 R^X , R^Y , R^Z , R^B , R^C , R^U , R^V 또는 R^W 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 예시한 기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.
- [0110] R^D 가 R^A , R^B 및 R^C 가 각각 결합하는 탄소 원자와 함께 구성하는 환원수 4 내지 20의 불포화 지환으로서는, 예를 들어 시클로부텐환, 시클로펜텐환, 시클로헥센환 등의 단환의 불포화 지환, 노르보르넨환 등의 다환의 불포화 지환 등을 들 수 있다.
- [0111] R^U 및 R^V 가 서로 합쳐져서 R^U 가 결합하는 탄소 원자 및 R^V 가 결합하는 산소 원자와 함께 구성하는 환원수 4 내지 20의 지방족 복소환으로서는, 예를 들어 옥사시클로부탄환, 옥사시클로펜탄환, 옥사시클로헥산환 등의 포화 산소 함유 복소환; 옥사시클로부텐환, 옥사시클로펜텐환, 옥사시클로헥센환 등의 불포화 산소 함유 복소환 등을 들 수 있다.
- [0112] R^Y 및 R^Z 가 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인 경우, R^Y 및 R^Z 로서는, 쇠상 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다. 이 경우의 R^X 로서는, 지환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 단환의 지환식 포화 탄화수소기 또는 아릴기가 보다 바람직하고, 시클로헥실기, 페닐기 또는 나프틸기가 보다 바람직하다. 이 경우, R^X 가 갖는 치환기로서는, 할로젠 원자가 바람직하고, 불소 원자 또는 요오드 원자가 보다 바람직하다.
- [0113] R^Y 및 R^Z 가 이들이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 3 내지 20의 포화 지환을 구성하는 경우, 상기 포화 지환으로서는, 단환의 포화 지환 또는 다환의 포화 지환이 바람직하고, 시클로펜탄환, 시클로헥산환 또는 아다만탄환이 보다 바람직하다. 이 경우의 R^X 로서는, 쇠상 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기 또는 페닐기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, i-프로필기 또는 페닐기가 더욱 바람직하다. 이 경우, R^X 가 갖는 치환기로서는, 할로젠 원자가 바람직하고, 요오드 원자가 보다 바람직하다.
- [0114] R^B 로서는, 수소 원자가 바람직하다.
- [0115] R^C 로서는, 수소 원자 또는 쇠상 탄화수소기가 바람직하고, 수소 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0116] R^D 가 R^A , R^B 및 R^C 가 각각 결합하는 탄소 원자와 함께 구성하는 환원수 4 내지 20의 불포화 지환으로서는, 단환의 불포화 지환이 바람직하고, 시클로헥센환이 보다 바람직하다.
- [0117] 산 해리성기 (b)로서는, 산 해리성기 (b-1) 또는 (b-2)가 바람직하다.
- [0118] 산 해리성기 (b-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (b-1-1) 내지 (b-1-10)으로 표시되는 기를 들 수 있다. 산 해리성기 (b-2)로서는, 예를 들어 하기 식 (b-2-1)로 표시되는 기를 들 수 있다.



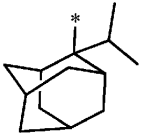
(b-1-1)



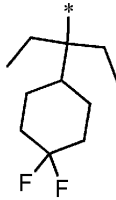
(b-1-2)



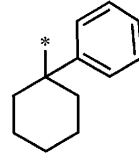
(b-1-3)



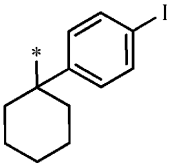
(b-1-4)



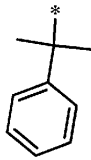
(b-1-5)



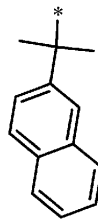
(b-1-6)



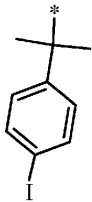
(b-1-7)



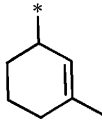
(b-1-8)



(b-1-9)



(b-1-10)



(b-2-1)

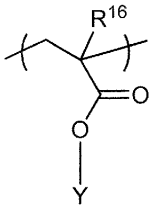
[0119]

[0120]

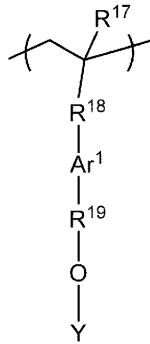
[0121]

상기 식 (b-1-1) 내지 (b-1-10) 및 (b-2-1) 중, *은 상기 식 (b-1) 및 (b-2)와 동일한 의미이다.

구조 단위 (III)로서는, 예를 들어 하기 식 (III-1) 또는 (III-2)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-1) 또는 (III-2)」라고도 함) 등을 들 수 있다.



(III - 1)



(III - 2)

[0122]

[0123] 상기 식 (III-1) 및 (III-2) 중, Y는, 상기 식 (b-1) 내지 (b-3)으로 표시되는 기(산 해리성기 (b))이다.

[0123]

[0124]

[0124] 상기 식 (III-1) 중, R¹⁶은, 상기 식 (3-1)과 동일한 의미이다. 상기 식 (III-2) 중, R¹⁷, R¹⁸, Ar¹ 및 R¹⁹는, 상기 식 (3-2)와 동일한 의미이다.

[0125]

[0125] 구조 단위 (III)로서는 구조 단위 (III-1)이 바람직하다.

[0126]

[0126] [A] 중합체가 구조 단위 (III)를 갖는 경우, [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (III)의 함유 비율의 하한으로서, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 20몰%가 바람직하고, 30몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서, 70몰%가 바람직하고, 60몰%가 보다 바람직하다.

[0127]

[0127] [그 밖의 구조 단위]

[0128]

[0128] 그 밖의 구조 단위는, 상기 구조 단위 (I) 내지 (III) 이외의 구조 단위이다. 그 밖의 구조 단위로서는, 예를 들어 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술폰 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 구조 단위, 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위 등을 들 수 있다.

[0129]

[0129] <[Z] 화합물>

[0130]

[0130] [Z] 화합물은, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 방향환을 포함하는 1가의 감방사선성 오늄 양이온(이하, 「양이온 (P)」라고도 함) 및 1가의 유기산 음이온(이하, 「음이온 (Q)」라고도 함)을 갖는 화합물이다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 [Z] 화합물을 함유할 수 있다.

[0131]

[0131] [Z] 화합물은, 음이온 (Q)가 포함하는 후술하는 음이온기의 종류에 따라, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 작용, 또는 후술하는 [B] 산 발생제 등으로부터 노광에 의해 발생하는 산의 레지스트막 중에 있어서의 확산 현상을 제어하고, 비노광부에 있어서의 바람직하지 않은 화학 반응(예를 들어, 산 해리성기의 해리 반응)을 억제하는 작용을 갖는다. 환언하면, [Z] 화합물은, 음이온기의 종류에 따라, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서, 감방사선성 산 발생제 또는 산 확산 제어제(퀵처)로서 기능한다.

[0132]

[0132] [Z] 화합물이 감방사선성 산 발생제로서 기능하는 경우, 방사선으로서, 예를 들어 후술하는 당해 레지스트 패턴 형성 방법의 노광 공정에 있어서의 노광 광으로서 예시하는 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다. 방사선의 조사에 의해 [Z] 화합물로부터 발생한 산에 의해 [A] 중합체가 갖는 구조 단위 (I)에 포함되는 기 (a) 등이 해리하여 카르복시기나 페놀성 수산기 등이 발생하고, 노광부와 비노광부 사이에서 레지스트막의 현상액에 대한 용해성에 차이가 발생함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0133]

[0133] [Z] 화합물이 산 확산 제어제로서 기능하는 경우, 노광부에 있어서는 산을 발생하여 [A] 중합체의 현상액에 대한 용해성 또는 불용성을 높이고, 비노광부에서는 음이온에 의한 높은 산 포착 기능이 발휘되어 퀵처로서 기능하고, 노광부에서 확산하는 산을 포착한다. 이에 의해, 광부와 비노광부의 계면에 있어서의 조도를 향상시킴과 함께, 노광부와 비노광부의 콘트라스트가 향상하여 해상성을 향상시킬 수 있다.

[0134]

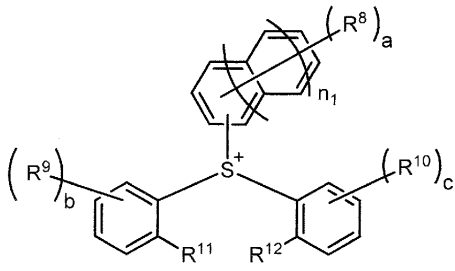
[0134] 상술한, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [Z] 화합물의 상기 작용에 관계없이, 당해 감방사선성 수지 조성물이 [Z] 화합물을 포함하는 것이, 당해 감방사선성 수지 조성물이 우수한 감도, CDU 성능 및 현상 결함 억제성을 발휘하는 요인의 하나라고 생각된다.

[0135]

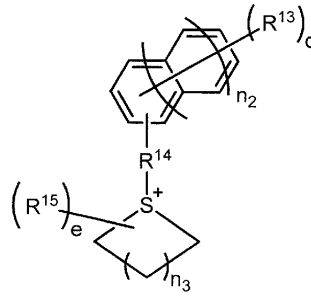
[0135] [Z] 화합물이 감방사선성 산 발생제로서 기능하는 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [Z] 화합물의

함유량의 하한으로서는, [A] 중합체 100질량부에 대하여, 1질량부가 바람직하고, 5질량부가 보다 바람직하고, 10질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는, 50질량부가 바람직하고, 40질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하다.

- [0136] [Z] 화합물이 산 확산 제어제로서 기능하는 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [Z] 화합물의 함유 비율의 하한으로서는, 당해 감방사선성 수지 조성물에 포함되는 감방사선성 산 발생제(감방사선성 산 발생제로서 기능하는 경우의 [Z] 화합물 및/또는 [B] 산 발생제) 100몰%에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는, 60몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하고, 40몰%가 더욱 바람직하다.
- [0137] 이하, [Z] 화합물이 갖는 각 구조에 대하여 설명한다.
- [0138] [양이온 (P)]
- [0139] 양이온 (P)는, 1개의 감방사선성 오늄 양이온이다. 양이온 (P)는, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 방향환(이하, 「방향환 (p)」라고도 함)을 포함한다. 양이온 (P)가 방향환 (p)를 포함하는 것이, 당해 감방사선성 수지 조성물이 우수한 감도, CDU 성능 및 현상 결합 억제성을 발휘하는 요인의 하나라고 생각된다.
- [0140] 방향환 (p)로서는, 예를 들어 환원수 6 내지 20의 방향족 탄화수소환, 환원수 5 내지 30의 방향족 복소환 등을 들 수 있다.
- [0141] 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환으로서는, 예를 들어 상기 식 (3-2)의 Ar¹을 부여하는 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로서 예시한 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다.
- [0142] 환원수 5 내지 30의 방향족 복소환으로서는, 예를 들어 푸란환, 피란환, 벤조푸란환, 벤조피란환 등의 산소 원자 함유 복소환, 피롤환, 피리딘환, 피리미딘환, 인돌환, 퀴놀린환 등의 질소 원자 함유 복소환, 티오펜환, 디벤조티오펜환 등의 황 원자 함유 복소환 등을 들 수 있다.
- [0143] 방향환 (p)로서는, 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 또는 환원수 5 내지 30의 방향족 복소환이 바람직하고, 벤젠환, 축합 다환형 방향족 탄화수소환 또는 황 원자 함유 복소환이 보다 바람직하고, 벤젠환, 나프탈렌환 또는 디벤조티오펜환이 더욱 바람직하다.
- [0144] 방향환 (p)는, 방향환 (p)을 구성하는 원자에 결합하는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환되어 있다. 「불소 원자 함유기」란, 적어도 하나의 불소 원자를 갖는 기를 의미한다. 불소 원자 함유기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1개의 탄화수소기의 일부 또는 전부 수소 원자를 불소 원자로 치환한 기(이하, 「불소화 탄화수소기」라고도 함) 등을 들 수 있다. 불소 원자 함유기로서는, 불소화 알킬기가 바람직하고, 트리플루오로메틸기가 보다 바람직하다.
- [0145] 방향환 (p)에 있어서의 불소 원자 또는 불소 원자 함유기의 치환수는 1 이상이다. 상기 치환수로서는, 1 내지 3이 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.
- [0146] 또한, 방향환 (p)를 구성하는 원자에 결합하는 수소 원자가 불소 원자 및 불소 원자 함유기 이외의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 이러한 치환기로서는, 예를 들어 요오드 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0147] 양이온 (P)에 있어서의 양이온 종으로서, 예를 들어 술포늄 양이온(S⁺) 또는 요오도늄 양이온(I⁺) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 술포늄 양이온이 바람직하다.
- [0148] 양이온 (P)는, 적어도 하나의 방향환 (p)를 포함한다. 양이온 (p)는, 방향환 (p) 이외의 방향환 구조를 포함하고 있어도 된다. 양이온 (P)의 양이온 종이 술포늄 양이온인 경우, 양이온 (P)는, 3개의 방향환을 포함하는 양태(양태 1) 및 1개의 방향환과, 환 구성 원자로서 술포늄 양이온의 황 원자를 포함하는 1개의 환 구조를 포함하는 양태(양태 2)로 크게 구별된다. 양태 1의 경우, 양이온(P)은 적어도 2개의 방향환(p)을 포함하는 것이 바람직하다. 환 구성 원자로서 술포늄 양이온의 황 원자를 포함하는 환 구조로서는, 예를 들어 벤조티오펜환, 디벤조티오펜환 등을 들 수 있다.
- [0149] 양이온 (P)로서는, 하기 식 (2-1) 또는 (2-2)로 표시되는 양이온(이하, 「양이온 (P-1) 또는 (P-2)」라고도 함)이 바람직하다.



(2-1)



(2-2)

[0150]

[0151]

상기 식 (2-1) 중, a는, 0 내지 7의 정수이다. b는, 0 내지 4의 정수이다. c는, 0 내지 4의 정수이다. 단, a+b+c는, 1 이상이다. R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. 단, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰ 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기이다. a가 2 이상의 경우, 복수의 R⁸은 서로 동일하거나 또는 다르다. b가 2 이상의 경우, 복수의 R⁹는 서로 동일하거나 또는 다르다. c가 2 이상의 경우, 복수의 R¹⁰은 서로 동일하거나 또는 다르다. R¹¹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 혹은 탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기이거나, 또는 R¹¹과 R¹²가 서로 합쳐져서 단결합을 나타낸다. n₁은, 0 또는 1이다.

[0152]

상기 식 (2-2) 중, d는, 1 내지 7의 정수이다. e는, 0 내지 10의 정수이다. d가 1의 경우, R¹³은, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기이다. d가 2 이상의 경우, 복수의 R¹³은 서로 동일하거나 또는 다르고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. 단, 복수의 R¹³ 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기이다. R¹⁴는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R¹⁵는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. e가 2 이상의 경우, 복수의 R¹⁵는 서로 동일하거나 또는 다르다. n₂는, 0 또는 1이다. n₃은, 0 내지 3의 정수이다.

[0153]

탄소수 1 내지 10의 1가의 불소화 탄화수소기는, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기의 일부 또는 전부 수소를 불소 원자로 치환한 기이다. 구체적으로는, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 디플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 트리플루오로프로필기 등의 부분 불소화 알킬기; 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헥사플루오로프로필기 등의 퍼플루오로알킬기 등의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 퍼플루오로알킬기가 바람직하고, 트리플루오로메틸기가 보다 바람직하다.

[0154]

탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기로서는, 상기 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로부터 1개의 수소를 제외 한 기 등을 들 수 있다.

[0155]

a+b+c로서는, 1 내지 6이 바람직하고, 1 내지 5가 보다 바람직하다. a, b 및 c는 이 범위 내에 있어서 적절히 선택할 수 있다.

[0156]

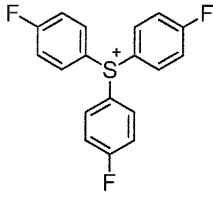
R¹¹ 및 R¹²로서는, 수소 원자 또는 이들이 서로 합쳐져서 단결합을 나타내는 것이 바람직하다.

[0157]

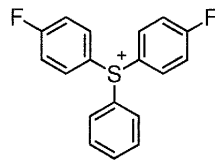
양이온 (P)로서는, 양이온 (P-1)이 바람직하다.

[0158]

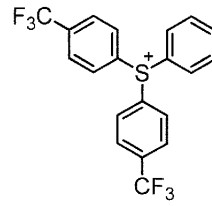
양이온 (P-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (2-1-1) 내지 (2-1-7)로 표시되는 양이온(이하, 「양이온 (P-1-1) 내지 (P-1-7)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



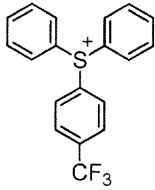
(2-1-1)



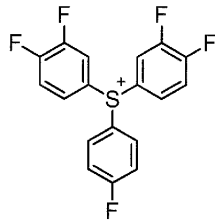
(2-1-2)



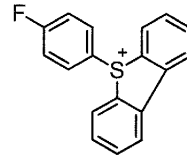
(2-1-3)



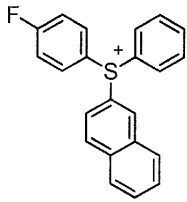
(2-1-4)



(2-1-5)



(2-1-6)



(2-1-7)

[0159]

[0160]

[음이온 (Q)]

[0161]

음이온 (Q)는, 1개의 유기산 음이온이다. 음이온 (Q)는, 1개의 음이온기를 포함한다. 1개의 음이온기로서는, 술폰산 음이온기($-\text{SO}_3^-$), 카르복실산 음이온기($-\text{COO}^-$), 이미드산 음이온($-\text{C}(=\text{NR})-\text{O}^-$) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 술폰산 음이온기 또는 카르복실산 음이온기가 바람직하다.

[0162]

이하, 음이온 (Q) 중, 1개의 음이온기로서 술폰산 음이온기를 갖는 것을 「음이온 (Q-1)」 이라고, 1개의 음이온기로서 카르복실산 음이온기를 갖는 경우를 「음이온 (Q-2)」 라고 한다.

[0163]

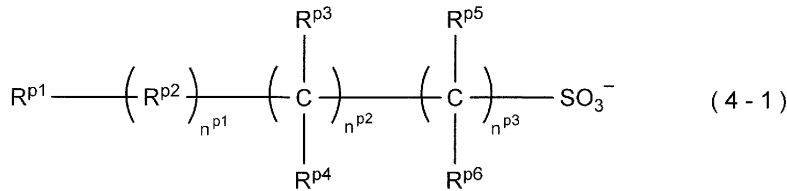
(음이온 (Q-1))

[0164]

[Z] 화합물이 음이온 (Q-1)을 갖는 경우, [Z] 화합물은 감방사선성 산 발생제로서 기능한다. 이 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물은, 산 확산 제어제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 산 확산 제어제로서는, 예를 들어 산 확산 제어제로서 기능하는 경우의 [Z] 화합물, 후술하는 [C] 산 확산 제어제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 산 확산 제어제로서는, 예를 들어 산 확산 제어제로서 기능하는 경우의 [Z] 화합물이 바람직하다. 환언하면, 당해 감방사선성 수지 조성물은, 음이온 (Q-1)을 갖는 [Z] 화합물과, 음이온 (Q-2)를 갖는 [Z] 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물의 CDU 성능을 보다 향상시킬 수 있다.

[0165]

음이온 (Q-1)로서는, 오염형의 감방사선성 산 발생제에 있어서의 음이온으로서 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 하기 식 (4-1)로 표시되는 술폰산 음이온을 들 수 있다.



[0166]

[0167]

상기 식 (4-1) 중, R^{p1} 은, 환원수 5 이상의 환 구조를 포함하는 1가의 기이다. R^{p2} 는, 2가의 연결기이다. R^{p3} 및 R^{p4} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다. R^{p5} 및 R^{p6} 은, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다. n^{p1} 은, 0 내지 10의 정수이다. n^{p2} 는, 0 내지 10의 정수이다. n^{p3} 은, 0 내지 10의 정수이다. 단, $n^{p1}+n^{p2}+n^{p3}$ 은, 1 이상 30 이하이다. n^{p1} 이 2 이상의 경우, 복수의 R^{p2} 는 서로 동일하거나 또는 다르다. n^{p2} 가 2 이상의 경우, 복수의 R^{p3} 은 서로 동일하거나 또는 다르고, 복수의 R^{p4} 는 서로 동일하거나 또는 다르다. n^{p3} 이 2 이상의 경우, 복수의 R^{p5} 는 서로 동일하거나 또는 다르고, 복수의 R^{p6} 은 서로 동일하거나 또는 다르다.

[0168]

환원수 5 이상의 환 구조로서는, 예를 들어 환원수 5 이상의 지방족 탄화수소환, 환원수 5 이상의 지방족 복소환, 환원수 6 이상의 방향족 탄화수소환, 환원수 5 이상의 방향족 복소환 구조 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0169]

환원수 5 이상의 지방족 탄화수소환 구조로서는, 예를 들어 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 시클로헵탄환, 시클로옥탄환, 시클로노난환, 시클로데칸환, 시클로도데칸환 등의 단환의 포화 지환, 시클로펜텐환, 시클로헥센환, 시클로헵텐환, 시클로옥텐환, 시클로데센환 등의 단환의 불포화 지환, 노르보르난환, 아다만탄환, 트리시클로데칸환, 테트라시클로도데칸환, 스테로이드환 등의 다환의 포화 지환, 노르보르넨환, 트리시클로데센환 등의 다환의 불포화 지환 등을 들 수 있다. 「스테로이드환」이란, 3개의 6원환과 1개의 4원환이 축합한 골격(스테란 골격)을 기본 골격으로 하는 구조를 말한다.

[0170]

환원수 5 이상의 지방족 복소환으로서, 예를 들어 헥사노락톤환, 노르보르난락톤환 등의 락톤환, 헥사노술포톤환, 노르보르난술포톤환 등의 술포톤환, 디옥솔란환, 옥사시클로헵탄환, 옥사노르보르난환 등의 산소 원자 함유 복소환, 아자시클로헥산환, 디아자비시클로옥탄환 등의 질소 원자 함유 복소환, 티아시클로헥산환, 티아노르보르난환 등의 황 원자 함유 복소환 등을 들 수 있다.

[0171]

환원수 6 이상의 방향족 탄화수소환으로서, 예를 들어 벤젠환; 나프탈렌환, 안트라센환, 플루오렌환, 비페닐렌환, 페난트렌환, 피렌환 등의 축합 다환형 방향족 탄화수소환; 비페닐환, 테르페닐환, 비나프탈렌환, 페닐나프탈렌환 등의 환 집합형 방향족 탄화수소환; 9,10-에타노안트라센환 등을 들 수 있다.

[0172]

환원수 5 이상의 방향족 복소환으로서, 예를 들어 푸란환, 피란환, 벤조푸란환, 벤조피란환 등의 산소 원자 함유 복소환, 피리딘환, 피리미딘환, 인돌환 등의 질소 원자 함유 복소환, 티오펜환 등의 황 원자 함유 복소환 등을 들 수 있다.

[0173]

상기 환 구조는, 환 구조를 구성하는 원자에 결합하는 일부 또는 전부의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기, 옥소기(=O) 등을 들 수 있다.

[0174]

상기 환 구조의 환원수의 하한으로서, 6이 바람직하고, 8이 보다 바람직하고, 9가 더욱 바람직하고, 10이 특히 바람직하다. 상기 환원수의 상한으로서, 25가 바람직하다.

[0175]

R^{p1} 로서는, 환원수 5 이상의 지방족 탄화수소환을 포함하는 1가의 기, 환원수 5 이상의 지방족 복소환을 포함하는 1가의 기 또는 환원수 6 이상의 방향족 탄화수소환을 포함하는 1가의 기가 바람직하다.

[0176]

R^{p2} 로 표현되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기, 에테르 기, 카르보닐옥시기, 술폰기, 티오카르보닐기, 술폰기, 2가의 탄화수소기 또는 이들을 조합한 기 등을 들 수 있다.

[0177] R^{p3} 및 R^{p4} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 알킬기 등을 들 수 있다. R^{p3} 및 R^{p4} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다. R^{p3} 및 R^{p4} 로서는, 수소 원자, 불소 원자 또는 불소화 알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하다.

[0178] R^{p5} 및 R^{p6} 으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다. R^{p5} 및 R^{p6} 으로서는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

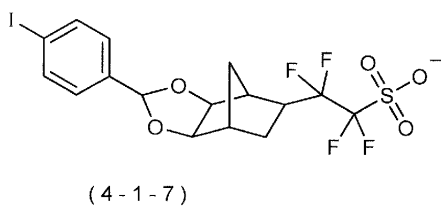
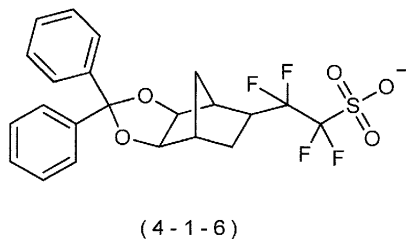
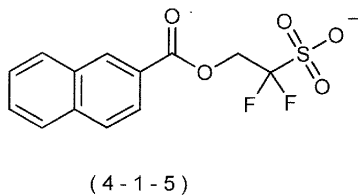
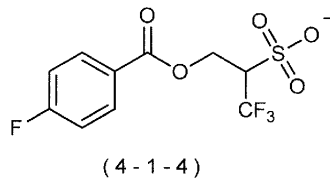
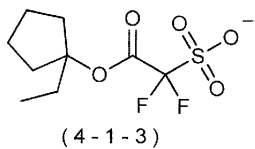
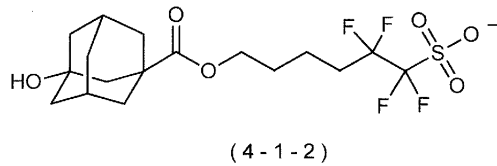
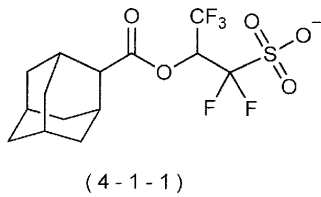
[0179] n^{p1} 로서는, 0 내지 5가 바람직하고, 0 내지 2가 보다 바람직하고, 0 또는 1이 더욱 바람직하다.

[0180] n^{p2} 로서는, 0 내지 5가 바람직하고, 0 내지 2가 보다 바람직하고, 0 또는 1이 더욱 바람직하다.

[0181] n^{p3} 의 하한으로서는 1이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다. n^{p3} 을 1 이상으로 함으로써 산의 강도를 높일 수 있다. n^{p3} 의 상한으로서는, 4가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하다.

[0182] $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$ 의 하한으로서는, 2가 바람직하고, 4가 보다 바람직하다. $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$ 의 상한으로서는, 20이 바람직하고, 10이 보다 바람직하다.

[0183] 음이온 (Q-1)로서는, 하기 식 (4-1-1) 내지 (4-1-7)로 표시되는 술포산 음이온이 바람직하다.



[0184]

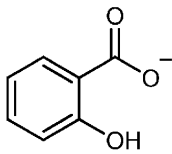
[0185] 감방사선성 산 발생제로서의 [Z] 화합물로서는, 상기 양이온 (P)와, 상기 음이온 (Q-1)을 적절히 조합한 화합물을 사용할 수 있다.

[0186] (음이온 (Q-2))

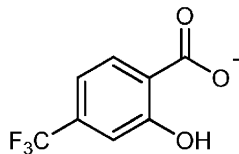
[0187] [Z] 화합물이 음이온 (Q-2)를 갖는 경우, [Z] 화합물은 산 확산 제어제로서 기능한다. 이 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물은, 감방사선성 산 발생제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 감방사선성 산 발생제로서는, 예를 들어 감방사선성 산 발생제로서 기능하는 경우의 [Z] 화합물, 후술하는 [B] 산 발생제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 산 발생제로서는, 예를 들어 감방사선성 산 발생제로서 기능하는 경우의 [Z] 화합물이 바람직하다.

[0188] 음이온 (Q-2)로서는, 노광에 의해 감광하여 약산을 발생하는 광 붕괴성 염기에 있어서의 음이온으로서 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 치환 또는 비치환된 살리실산 음이온, 상기 식 (4-1)에 있어서의 술폰산 음이온기를 카르복실산 음이온으로 치환한 기 등을 들 수 있다.

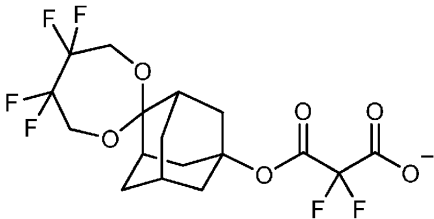
[0189] 음이온 (Q-2)로서는, 하기 식 (4-2-1) 내지 (4-2-6)으로 표시되는 술폰산 음이온이 바람직하다.



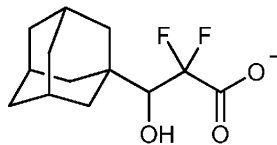
(4-2-1)



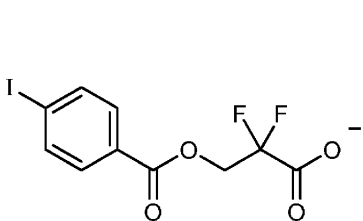
(4-2-2)



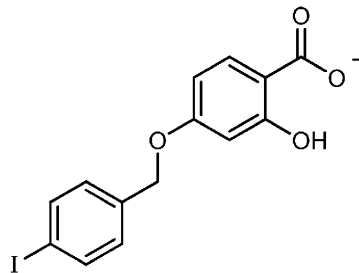
(4-2-3)



(4-2-4)



(4-2-5)



(4-2-6)

[0190]

[0191] 산 확산 제어제로서의 [Z] 화합물로서는, 상기 양이온 (P)와, 상기 음이온 (Q-2)를 적절히 조합한 화합물을 사용할 수 있다.

[0192] <[B] 산 발생제>

[0193] [B] 산 발생제는, 감방사선성 산 발생제로서의 [Z] 화합물 이외의 감방사선성 산 발생제이다. [B] 산 발생제로서는, 예를 들어 오염염 화합물, N-술폰닐옥시미드 화합물, 술폰이미드 화합물, 할로겐 함유 화합물, 디아조 케톤 화합물 등을 들 수 있다.

[0194] [B] 산 발생제로서는, 예를 들어 트리페닐술폰늄 양이온과, 상기 <[Z] 화합물>의 항에 있어서 설명한 음이온 (Q-1)을 조합한 화합물 등을 들 수 있다.

[0195] 당해 감방사선성 수지 조성물이 [B] 산 발생제를 함유하는 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [B] 산 발생제의 함유량의 하한으로서, [A] 중합체 100질량부에 대하여, 1질량부가 바람직하고, 5질량부가 보다

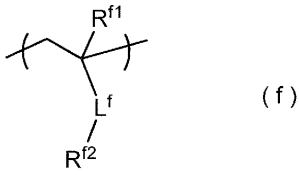
바람직하고, 10질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는, 50질량부가 바람직하고, 40질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하다.

- [0196] <[C] 산 확산 제어제>
- [0197] [C] 산 확산 제어제는, 산 확산 제어제로서의 [Z] 화합물 이외의 산 확산 제어제이다. [C] 산 확산 제어제로서는, 예를 들어 질소 원자 함유 화합물, 노광에 의해 감광하여 약산을 발생하는 광 붕괴성 염기 등을 들 수 있다.
- [0198] 질소 원자 함유 화합물로서는, 예를 들어 트리펜틸아민, 트리옥틸아민 등의 아민 화합물, 포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드기 함유 화합물, 요소, 1,1-디메틸우레아 등의 우레아 화합물, 피리딘, N-(운데실카르보닐옥시에틸)모르폴린, N-t-펜틸옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘 등의 질소 함유 복소환 화합물 등을 들 수 있다.
- [0199] 광 붕괴성 염기로서는, 예를 들어 노광에 의해 분해하는 오늄 양이온과 약산의 음이온을 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 광 붕괴성 염기는, 노광부에 있어서, 오늄 양이온이 분해하여 발생하는 프로톤과, 약산의 음이온으로부터 약산이 발생하므로, 산 확산 제어성이 저하된다.
- [0200] [C] 산 확산 제어제로서는, 예를 들어 트리페닐술포늄 양이온과, 상기 <[Z] 화합물>의 항에 있어서 설명한 음이온 (Q-2)를 조합한 화합물 등을 들 수 있다.
- [0201] 당해 감방사선성 수지 조성물이 [C] 산 확산 제어제를 함유하는 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [C] 산 확산 제어제의 함유 비율의 하한으로서는, 당해 감방사선성 수지 조성물에 포함되는 감방사선성 산 발생제(감방사선성 산 발생제로서 기능하는 경우의 [Z] 화합물 및/또는 [B] 산 발생제) 100몰%에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는, 90몰%가 바람직하고, 80몰%가 보다 바람직하고, 70몰%가 더욱 바람직하다.
- [0202] <[D] 유기 용매>
- [0203] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 통상 [D] 유기 용매를 함유한다. [D] 유기 용매는, 적어도 [A] 중합체 및 [Z] 화합물, 그리고 [B] 산 발생제, [C] 산 확산 제어제, [F] 중합체 및 필요에 따라 함유되는 그 밖의 임의 성분을 용해 또는 분산 가능한 용매라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0204] [D] 유기 용매로서는, 예를 들어 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 용매, 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 [D] 유기 용매를 함유할 수 있다.
- [0205] 알코올계 용매로서는, 예를 들어 4-메틸-2-펜탄올, n-헥산올, 디아세톤알코올 등의 탄소수 1 내지 18의 지방족 모노알코올계 용매, 시클로헥산올 등의 탄소수 3 내지 18의 지방식 모노알코올계 용매, 1,2-프로필렌글리콜 등의 탄소수 2 내지 18의 다가 알코올계 용매, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 탄소수 3 내지 19의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0206] 에테르계 용매로서는, 예를 들어 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디헵틸에테르 등의 디알킬에테르계 용매, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르계 용매, 디페닐에테르, 아니솔 등의 방향환 함유 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0207] 케톤계 용매로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-iso-부틸케톤, 2-헵타논, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-iso-부틸케톤, 트리메틸노나논 등의 쇄상 케톤계 용매, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용매, 2,4-펜탄디온, 아세트닐아세톤, 아세트페논 등을 들 수 있다.
- [0208] 아미드계 용매로서는, 예를 들어 N,N'-디메틸이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드계 용매, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드계 용매 등을 들 수 있다.
- [0209] 에스테르계 용매로서는, 예를 들어 아세트산n-부틸, 락트산에틸 등의 모노카르복실산에스테르계 용매, γ-부티로락톤, 발레로락톤 등의 락톤계 용매, 아세트산프로필렌글리콜 등의 다가 알코올 카르복실레이트계 용매, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매, 옥살산디에틸 등의 다가 카르복실산디에스테르계 용매, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등의 카르보네이트계 용매 등을

들 수 있다.

- [0210] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어 n-펜탄, n-헥산 등의 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소계 용매, 톨루엔, 크실렌 등의 탄소수 6 내지 16의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0211] [D] 유기 용매로서는, 알코올계 용매, 에스테르계 용매 또는 이들의 조합이 바람직하고, 탄소수 3 내지 19의 다가 알코올 부분 에테르계 용매, 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매 또는 이들의 조합이 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 또는 이들의 조합이 더욱 바람직하다.
- [0212] 당해 감방사선성 수지 조성물이 [D] 유기 용매를 함유하는 경우, [D] 유기 용매의 함유 비율의 하한으로서, 당해 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 전성분에 대하여, 50질량%가 바람직하고, 60질량%가 보다 바람직하고, 70질량%가 더욱 바람직하고, 80질량%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서, 99.9질량%가 바람직하고, 99.5질량%가 바람직하고, 99.0질량%가 더욱 바람직하다.
- [0213] <[F] 중합체>
- [0214] [F] 중합체는, [A] 중합체와는 다른 중합체이며, [A] 중합체보다도 불소 원자 함유율이 큰 중합체이다. 통상, 베이스 중합체가 되는 중합체보다 소수성이 높은 중합체는, 레지스트막 표층에 편재화하는 경향이 있다. [F] 중합체는 [A] 중합체보다도 불소 원자 함유율이 크기 때문에, 이 소수성에 기인하는 특성에 의해, 레지스트막 표층에 편재화하는 경향이 있다. 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물이 [F] 중합체를 함유하는 경우, 형성되는 레지스트 패턴의 단면 형상이 양호해지는 것이 기대된다. 또한, 당해 감방사선성 수지 조성물이 [F] 중합체를 함유하는 경우, 레지스트 패턴의 단면 형상의 직사각형성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0215] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 레지스트막의 표면 조정제로서 [F] 중합체를 함유할 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 [F] 중합체를 함유할 수 있다.
- [0216] [F] 중합체의 불소 원자 함유율의 하한으로서, 1질량%가 바람직하고, 2질량%가 보다 바람직하고, 3질량%가 더욱 바람직하다. 상기 불소 원자 함유율의 상한으로서, 60질량%가 바람직하고, 50질량%가 보다 바람직하고, 40질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 중합체의 불소 원자 함유율은, ¹³C-NMR 스펙트럼 측정에 의해 중합체의 구조를 구하고, 그 구조로부터 산출할 수 있다.
- [0217] [F] 중합체에 있어서의 불소 원자의 함유 형태는 특별히 한정되지 않고, [F] 중합체의 주쇄 및 측쇄의 어느 것에 결합하고 있어도 된다. [F] 중합체에 있어서의 불소 원자의 함유 형태로서는, [F] 중합체가 불소 원자를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (F)」라고도 함)를 갖는 것이 바람직하다. [F] 중합체는, 상기 구조 단위 (F) 이외의 구조 단위를 더 갖고 있어도 된다. [F] 중합체는, 1종 또는 2종 이상의 각 구조 단위를 가질 수 있다.
- [0218] [F] 중합체의 GPC에 의한 Mw의 하한으로서, 2,000이 바람직하고, 3,000이 보다 바람직하고, 5,000이 더욱 바람직하다. 상기 Mw의 상한으로서, 50,000이 바람직하고, 20,000이 보다 바람직하고, 10,000이 더욱 바람직하다.
- [0219] [F] 중합체의 GPC에 의한 Mn에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)의 비의 상한으로서, 5.0이 바람직하고, 3.0이 보다 바람직하고, 2.5가 더욱 바람직하고, 2.0이 특히 바람직하다. 상기 비의 하한으로서, 통상 1.0이고, 1.2가 바람직하다.
- [0220] 당해 감방사선성 수지 조성물이 [F] 중합체를 함유하는 경우, [F] 중합체의 함유량의 하한으로서, [A] 중합체 100질량부에 대하여, 0.5질량부가 바람직하고, 1질량부가 보다 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서, 20질량부가 바람직하고, 10질량부가 보다 바람직하다.
- [0221] [F] 중합체는, [A] 중합체와 마찬가지로, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를 공지된 방법으로 중합함으로써 합성할 수 있다.
- [0222] 이하, [F] 중합체가 갖는 각 구조 단위에 대하여 설명한다.
- [0223] [구조 단위 (f)]
- [0224] 구조 단위 (f)는, 불소 원자를 포함하는 구조 단위이다. [F] 중합체에 있어서의 구조 단위 (f)의 함유 비율을 조정함으로써 [F] 중합체의 불소 원자 함유율을 조정할 수 있다. 구조 단위 (f)로서는, 예를 들어 하기 식

(f)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (f-1)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



[0225]

[0226]

상기 식 (f) 중, R^{f1} 은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. L^f 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, $-COO-$, $-SO_2NH-$, $-CONH-$ 또는 $-OCONH-$ 이다. R^{f2} 는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다.

[0227]

R^{f1} 로서는, 구조 단위 (f-1)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0228]

L^f 로서는, $-COO-$ 가 바람직하다.

[0229]

R^{f2} 로 표시되는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 불소화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0230]

상기 불소화 탄화수소기의 일부 또는 전부 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들어 상술한 식 (1)에 있어서의 R^2 등이 갖는 경우가 있는 치환기로서 예시한 것과 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.

[0231]

[F] 중합체가 구조 단위 (f)를 갖는 경우, 구조 단위 (f)의 함유 비율의 하한으로서는, [F] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는, 예를 들어 100몰%이다.

[0232]

(그 밖의 구조 단위)

[0233]

그 밖의 구조 단위로서는, 예를 들어 산 해리성기를 갖는 구조 단위 등을 들 수 있다. 산 해리성기를 갖는 구조 단위로서는, 예를 들어 상술한 <[A] 중합체>의 항에서 설명한 구조 단위 (III) 등을 들 수 있다.

[0234]

<그 밖의 임의 성분>

[0235]

그 밖의 임의 성분으로서는, 예를 들어 계면 활성제 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 그 밖의 임의 성분을 함유할 수 있다.

[0236]

<레지스트 패턴 형성 방법>

[0237]

당해 레지스트 패턴 형성 방법은, 기판에 직접 또는 간접으로 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정(이하, 「도공 공정」이라고도 함)과, 상기 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 노광하는 공정(이하, 「노광 공정」이라고도 함)과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정(이하, 「현상 공정」이라고도 함)을 구비한다.

[0238]

상기 도공 공정에서는, 감방사선성 수지 조성물로서 상술한 당해 감방사선성 수지 조성물을 사용한다. 따라서, 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 감도 좋고, CDU 성능 및 현상 결함 억제성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0239]

이하, 당해 레지스트 패턴 형성 방법이 구비하는 각 공정에 대하여 설명한다.

[0240]

[도공 공정]

[0241]

본 공정에서는, 기판에 직접 또는 간접으로 감방사선성 수지 조성물을 도공한다. 이에 의해 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트막이 형성된다.

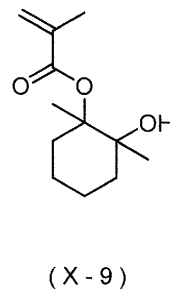
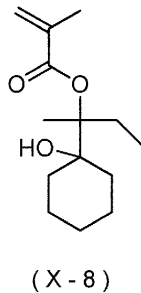
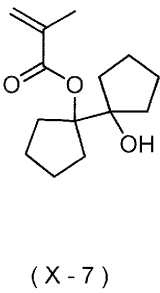
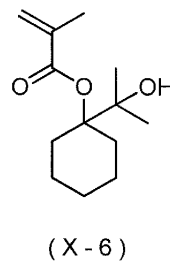
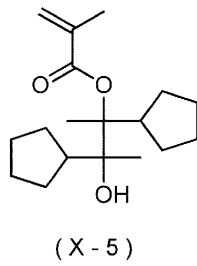
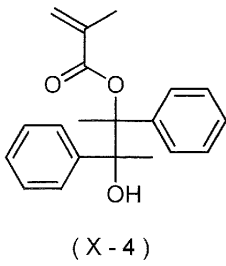
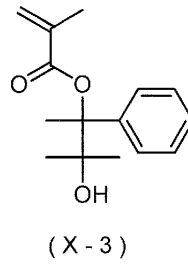
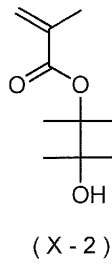
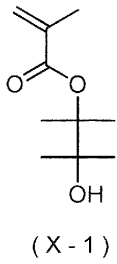
[0242]

본 공정에서는, 감방사선성 수지 조성물로서 상술한 당해 감방사선성 수지 조성물을 사용한다.

[0243]

기판으로서는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 이산화실리콘, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 종래 공지된 것 등을 들 수 있다.

- [0244] 도공 방법으로서, 예를 들어 회전 도공(스핀 코팅), 유연 도공, 롤 도공 등을 들 수 있다. 도공한 후에, 필요에 따라, 도막 중의 용매를 휘발시키기 위하여 프리베이크(이하, 「PB」라고도 함)를 행해도 된다. PB의 온도의 하한으로서, 60℃가 바람직하고, 80℃가 보다 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서, 150℃가 바람직하고, 140℃가 보다 바람직하다. PB의 시간의 하한으로서, 5초가 바람직하고, 10초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서, 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다. 형성되는 레지스트막의 평균 두께의 하한으로서, 10nm가 바람직하고, 20nm가 보다 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서, 1,000nm가 바람직하고, 500nm가 보다 바람직하다.
- [0245] [노광 공정]
- [0246] 본 공정에서는, 상기 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 노광한다. 이 노광은, 포토마스크를 개재해서(경우에 따라서는, 물 등의 액침 매체를 개재해서) 노광 광을 조사함으로써 행한다. 노광 광으로서, 원자외선, EUV 또는 전자선이 바람직하고, ArF 엑시머 레이저 광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저 광(파장 248nm), EUV(파장 13.5nm) 또는 전자선이 보다 바람직하고, KrF 엑시머 레이저 광, EUV 또는 전자선이 더욱 바람직하고, EUV 또는 전자선이 특히 바람직하다.
- [0247] 상기 노광의 후, 노광 후 베이킹(이하, 「PEB」라고도 함)을 행하는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 노광부와 비노광부에서 현상액에 대한 용해성의 차이를 증대시킬 수 있다. PEB의 온도의 하한으로서, 50℃가 바람직하고, 80℃가 보다 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서, 180℃가 바람직하고, 130℃가 보다 바람직하다. PEB의 시간의 하한으로서, 5초가 바람직하고, 10초가 보다 바람직하고, 30초가 더욱 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서, 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하고, 100초가 더욱 바람직하다.
- [0248] [현상 공정]
- [0249] 본 공정에서는, 상기 노광된 레지스트막을 현상한다. 이에 의해, 소정의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 현상 공정에서의 현상 방법은, 알칼리 현상이어도, 유기 용매 현상이어도 된다.
- [0250] 알칼리 현상의 경우, 현상에 사용하는 현상액으로서, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드(이하, 「TMAH」라고도 함), 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물 중 적어도 1종을 용해한 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 이들 중에서 TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38 질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.
- [0251] 유기 용매 현상의 경우, 현상액으로서, 탄화수소계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 등의 유기 용매, 상기 유기 용매를 함유하는 용액 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매로서, 예를 들어 상술한 감광사선성 수지 조성물의 [D] 유기 용매로서 예시한 용매 등을 들 수 있다.
- [0252] **실시예**
- [0253] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 각 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.
- [0254] [중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn) 및 다분산도(Mw/Mn)]
- [0255] 중합체의 Mw 및 Mn은, 상기 [Mw 및 Mn의 측정 방법]의 항에 기재된 조건을 따라 측정하였다. 중합체의 다분산도(Mw/Mn)는, Mw 및 Mn의 측정 결과에 의해 산출하였다.
- [0256] <[X] 단량체의 합성>
- [0257] 이하의 방법을 따라, [X] 단량체로서의 하기 식 (X-1) 내지 (X-9)로 표시되는 화합물(이하, 「단량체 (X-1) 내지 (X-9)」라고도 함)을 합성하였다.



[0258]

[0259]

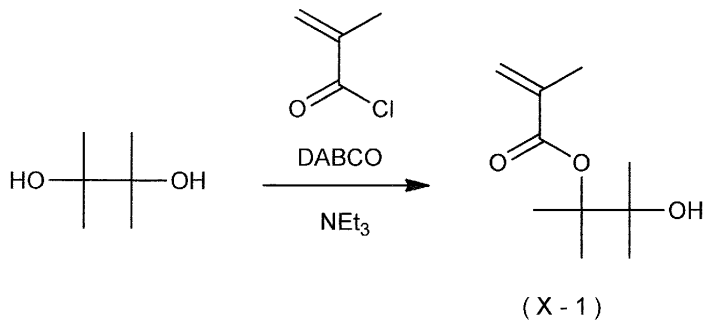
[합성예 1-1] 단량체 (X-1)의 합성

[0260]

반응 용기에 2,3-디메틸부탄-2,3-디올 200mmol, 트리에틸아민 300mmol, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 100mmol 및 테트라히드로푸란 150g을 첨가하고, 0℃에서 1시간 교반하였다. 그 후, 메타크릴산염화이드 300mmol을 천천히 적하하고, 60℃에서 2시간 교반하였다. 반응 용액을 30℃ 이하로 냉각하고, 포화 염화암모늄 수용액을 첨가하여 반응을 종료시켰다. 아세트산에틸을 사용하여 추출을 행하였다. 얻어진 유기층을 물로 세정하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 후, 용매를 증류 제거하고, 칼럼 크로마토그래피에서 정제하였다. 이와 같이 하여, 단량체 (X-1)을 양호한 수율로 얻었다.

[0261]

단량체 (X-1)의 합성 스킴을 이하에 나타낸다. 하기 합성 스킴 중, NEt₃은 트리에틸아민이고, DABCO는 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄이다.



[0262]

[0263]

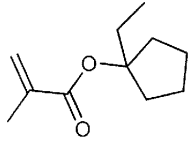
[합성예 1-2 내지 1-9] 단량체 (X-2) 내지 (X-9)의 합성

[0264]

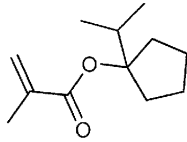
전구체를 적절히 선택한 것 이외에는 합성예 1-1과 마찬가지로 하여 단량체 (X-2) 내지 (X-9)를 합성하였다.

[0265] <[A] 중합체의 합성>

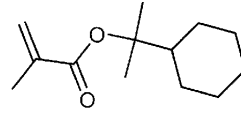
[0266] 이하의 방법을 따라, [A] 중합체로서의 중합체 (A-1) 내지 (A-24) 및 (CA-1) 내지 (CA-2)를 합성하였다. [A] 중합체의 합성에는, 상기 단량체 (X-1) 내지 (X-9) 및 하기 식 (M-1) 내지 (M-16)으로 표시되는 화합물(이하, 「단량체 (M-1) 내지 (M-16)」이라고도 함)을 사용하였다. 이하의 합성예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한, 「질량부」는 사용한 단량체의 합계 질량을 100질량부로 한 경우의 값을 의미하고, 「몰%」는 사용한 단량체의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우의 값을 의미한다.



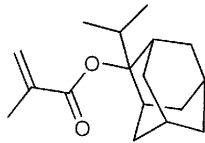
(M-1)



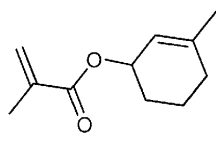
(M-2)



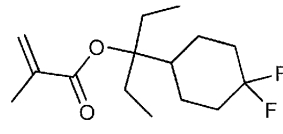
(M-3)



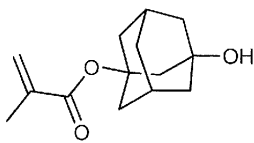
(M-4)



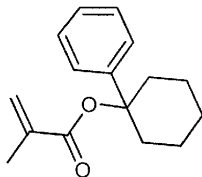
(M-5)



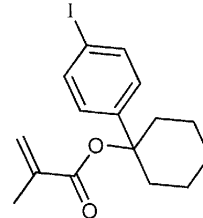
(M-6)



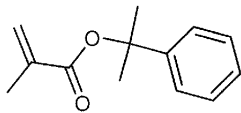
(M-7)



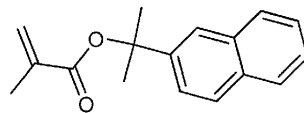
(M-8)



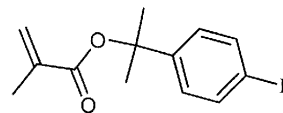
(M-9)



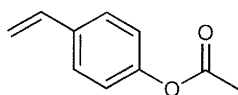
(M-10)



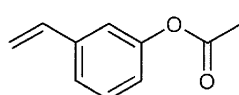
(M-11)



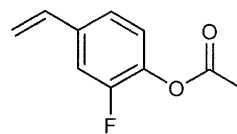
(M-12)



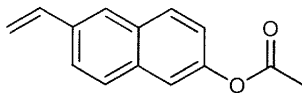
(M-13)



(M-14)



(M-15)



(M-16)

[0267]

[0268] [합성예 2-1] 중합체 (A-1)의 합성

[0269] 단량체 (X-1), 단량체 (M-1) 및 화합물 (X-13)을 물 비율이 10/45/45가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르(전체 모노머양에 대하여 200질량부)에 용해하였다. 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴(이하, 「AIBN」이라고도 함)을 전체 모노머에 대하여 5몰% 첨가하고, 단량체 용액을 조제하였다. 한편, 빈 반응 용기에 프로필렌글리콜모노메틸에테르(전체 모노머양에 대하여 100질량부)를 첨가하고, 교반하면서 85℃로 가열하였다. 이어서, 상기에서 조제한 단량체 용액을 3시간 걸쳐서 적하하고, 그 후 추가로 3시간 85℃에서 가열하고, 중합

반응을 합계 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 실온으로 냉각하였다. 냉각한 중합 용액을 헥산(중합 용액에 대하여 500질량부) 중에 투입하고, 석출한 백색 분말을 여과 분별하였다. 여과 분별한 백색 분말을 중합 용액에 대하여 100질량부의 헥산으로 2회 세정하였다. 그 후, 여과 분별하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(300질량부)에 용해하였다. 여기에 메탄올(500질량부), 트리에틸아민(50질량부) 및 초순수(10질량부)를 첨가하였다. 교반하면서 70℃에서 6시간 가수 분해 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 잔 용매를 증류 제거하고, 얻어진 고체를 아세톤(100질량부)에 용해시켰다. 500질량부의 수중에 적하하여 수지를 응고시켜, 얻어진 고체를 여과 분별하였다. 50℃, 12시간 건조시켜서 백색 분말상의 중합체 (A-1)을 얻었다. 중합체 (A-1)의 Mw는 6,700이고, Mw/Mn은 1.5였다.

[0270] [합성예 2-2 내지 2-26] 중합체 (A-2) 내지 (A-24) 및 (CA-1) 내지 (CA-2)의 합성

[0271] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 배합 비율의 단량체를 사용한 것 이외에는 합성예 2-1과 마찬가지로 하여, 중합체 (A-2) 내지 (A-24) 및 (CA-1) 내지 (CA-2)를 합성하였다.

[0272] 합성예 2-1 내지 2-30에서 얻어진 중합체의 각 구조 단위를 부여하는 단량체의 종류 및 사용 비율, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 하기 표 1에 나타낸다. 하기 표 1 중, 「-」은 해당하는 단량체를 사용하지 않은 것을 나타낸다.

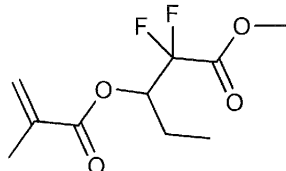
표 1

	[A] 중합체	구조 단위 (I)를 부여하는 단량체		구조 단위 (II)를 부여하는 단량체		구조 단위 (III)를 부여하는 단량체		그 밖의 구조 단위를 부여하는 단량체		Mw	Mw/Mn
		종류	배합량 (몰%)	종류	배합량 (몰%)	종류	배합량 (몰%)	종류	배합량 (몰%)		
합성예 2-1	A-1	X-1	10	M-13	45	M-1	45	-	-	6700	1.5
합성예 2-2	A-2	X-2	10	M-13	45	M-1	45	-	-	6600	1.5
합성예 2-3	A-3	X-3	10	M-13	45	M-1	45	-	-	7000	1.4
합성예 2-4	A-4	X-4	10	M-13	45	M-1	45	-	-	6400	1.5
합성예 2-5	A-5	X-5	10	M-13	45	M-1	45	-	-	6500	1.5
합성예 2-6	A-6	X-6	10	M-13	45	M-1	45	-	-	6300	1.5
합성예 2-7	A-7	X-7	10	M-13	45	M-1	45	-	-	6500	1.5
합성예 2-8	A-8	X-8	10	M-13	45	M-1	45	-	-	6900	1.4
합성예 2-9	A-9	X-9	10	M-13	45	M-1	45	-	-	7000	1.4
합성예 2-10	A-10	X-1	10	M-13	45	M-2	45	-	-	6200	1.5
합성예 2-11	A-11	X-1	10	M-13	45	M-3	45	-	-	6500	1.5
합성예 2-12	A-12	X-1	10	M-13	45	M-4	45	-	-	6800	1.5
합성예 2-13	A-13	X-1	10	M-13	45	M-5	45	-	-	7100	1.4
합성예 2-14	A-14	X-1	10	M-13	45	M-6	45	-	-	6200	1.5
합성예 2-15	A-15	X-1	10	M-13	45	M-8	45	-	-	6600	1.4
합성예 2-16	A-16	X-1	10	M-13	45	M-9	45	-	-	6200	1.5
합성예 2-17	A-17	X-1	10	M-13	45	M-10	45	-	-	5900	1.5
합성예 2-18	A-18	X-1	10	M-13	45	M-11	45	-	-	6600	1.5
합성예 2-19	A-19	X-1	10	M-13	45	M-12	45	-	-	7100	1.4
합성예 2-20	A-20	X-1	10	M-13/M-14	25/20	M-1	45	-	-	6700	1.5
합성예 2-21	A-21	X-1	10	M-13/M-15	25/20	M-1	45	-	-	5800	1.5
합성예 2-22	A-22	X-1	10	M-13/M-16	25/20	M-1	45	-	-	5900	1.5
합성예 2-23	A-23	X-1	5	M-13	45	M-1	50	-	-	6200	1.5
합성예 2-24	A-24	X-1	15	M-13	45	M-1	40	-	-	6600	1.5
합성예 2-25	CA-1	-	-	M-13	45	M-1	45	M-7	10	6000	1.5
합성예 2-26	CA-2	-	-	M-13	45	M-1	55	-	-	6300	1.5

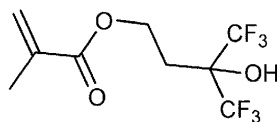
[0273]

[0274] <[F] 중합체의 합성>

[0275] 이하의 방법을 따라, [F] 중합체로서의 중합체 (F-1)을 합성하였다. [F] 중합체의 합성에는, 상기 단량체 (M-1) 및 (M-4), 그리고 하기 식 (M-17) 내지 (M-18)로 표시되는 화합물(이하, 「단량체 (M-17) 내지 (M-18)」이라고도 함)을 사용하였다.



(M-17)



(M-18)

[0276]

[0277] [합성예 3-1] 중합체 (F-1)의 합성

[0278] 단량체 (M-1) 및 단량체 (M-17)을 몰 비율이 30/70이 되도록, 2-부타논(200질량부)에 용해하였다. 여기에 개시제로서 AIBN(전 단량체에 대하여 5몰%)을 첨가하여 단량체 용액을 조제하였다. 한편, 빈 반응 용기에 2-부타

논(100질량부)을 넣고, 30분 질소 퍼지하였다. 이 반응 용기 내를 80℃로 승온하고, 교반하면서 상기 단량체 용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 적하 완료 후, 80℃에서 추가로 3시간 교반을 행하였다. 중합 용액을 30℃ 이하로 냉각한 뒤, 용매를 아세토니트릴(400질량부)로 치환하였다. 그 후, 헥산(100질량부)을 첨가하여 교반하고 아세토니트릴층을 회수하는 작업을 3회 반복하였다. 용매를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로 치환함으로써, 중합체 (F-1)의 용액을 양호한 수율로 얻었다. 중합체 (F-1)의 Mw는 5,900이고, Mw/Mn은 1.7이었다.

[0279] [합성예 3-2] 중합체 (F-2)의 합성

[0280] 하기 표 2에 나타내는 종류 및 배합 비율의 단량체를 사용한 것 이외에는 합성예 3-1과 마찬가지로 하여, 중합체 (F-2)를 합성하였다.

[0281] 합성예 3-1 내지 3-2에서 얻어진 중합체의 각 구조 단위를 부여하는 단량체의 종류 및 사용 비율, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 하기 표 1에 나타낸다.

표 2

	[F]중합체	구조 단위 (f)를 부여하는 단량체		그 밖의 구조 단위를 부여하는 단량체		Mw	Mw/Mn
		종류	배합량 (몰%)	종류	배합량 (몰%)		
합성예 3-1	F-1	M-17	70	M-1	30	5900	1.7
합성예 3-2	F-2	M-18	65	M-4	35	6000	1.7

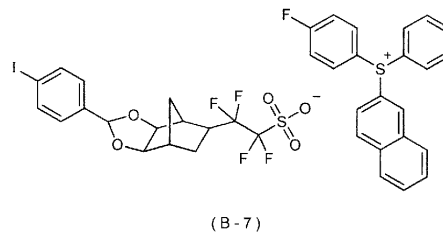
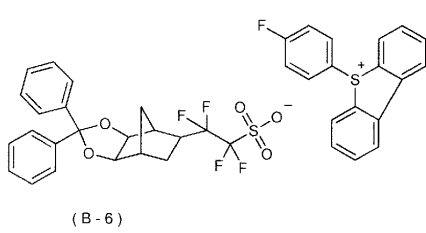
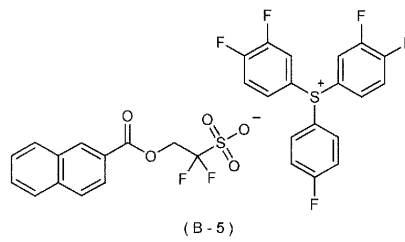
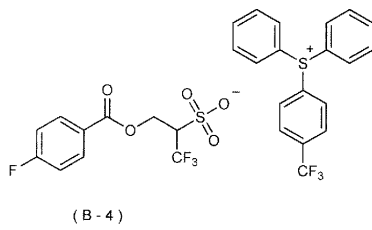
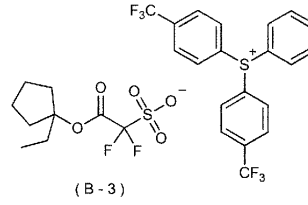
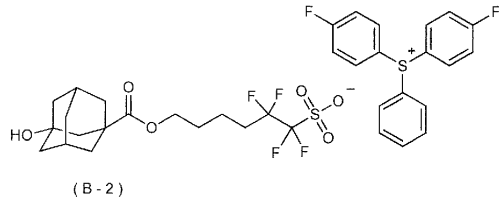
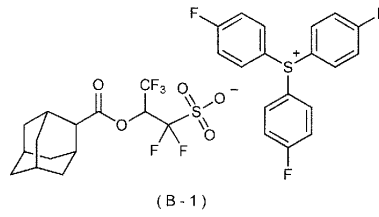
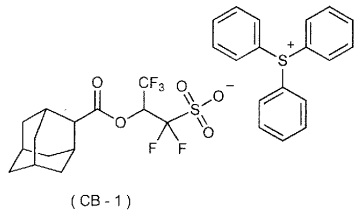
[0282]

[0283] <감방사선성 수지 조성물의 조제>

[0284] 감방사선성 수지 조성물의 조제에 사용한 [B] 산 발생제, [C] 산 확산 제어제 및 [D] 유기 용매를 이하에 나타낸다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한, 「질량부」는 사용한 [A] 중합체의 질량을 100질량부로 한 경우의 값을 의미하고, 「몰%」는 사용한 [B] 산 발생제의 몰수를 100몰%로 한 경우의 값을 의미한다.

[0285] [[B] 산 발생제]

[0286] [B] 산 발생제로서, 하기 식 (CB-1) 및 (B-1) 내지 (B-7)로 표시되는 화합물(이하, 「산 발생제 (CB-1) 및 (B-1) 내지 (B-7)」이라고도 함)을 사용하였다. 산 발생제 (B-1) 내지 (B-7)은 [Z] 화합물에 해당한다.



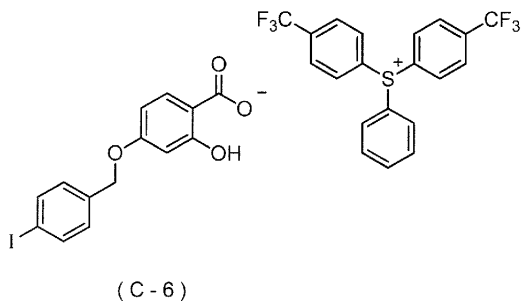
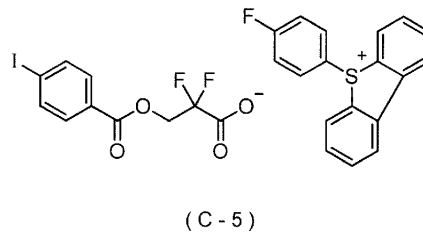
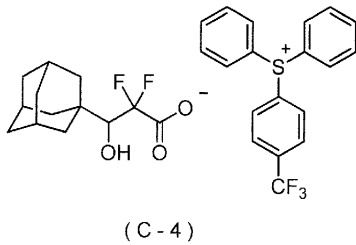
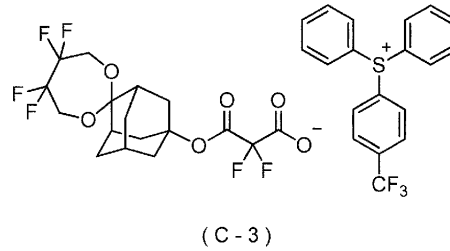
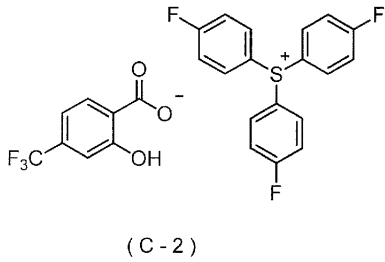
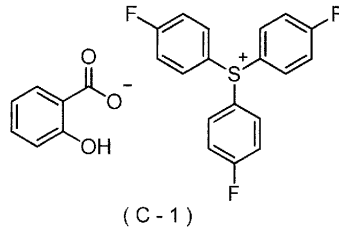
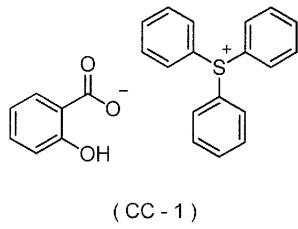
[0287]

[0288]

[0289]

[[C] 산 확산 제어제]

[C] 산 확산 제어제로서, 하기 식 (CC-1) 및 (C-1) 내지 (C-6)으로 표시되는 화합물(이하, 「산 확산 제어제 (C-1) 내지 (C-6)이라고도 함」)을 사용하였다. 산 확산 제어제 (C-1) 내지 (C-6)은 [Z] 화합물에 해당한다.



[0290]

[0291] [[D] 유기 용매]

[0292] [D] 유기 용매로서, 하기의 유기 용매를 사용하였다.

[0293] (D-1): 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0294] (D-2): 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0295] [실시예 1] 감방사선성 수지 조성물 (R-1)의 조제

[0296] [A] 중합체로서의 (A-1) 100질량부, [B] 산 발생체로서의 (B-1) 20질량부, [C] 산 확산 제어체로서의 (C-1)을 (B-1)에 대하여 35몰%, [F] 중합체로서의 (F-1)을 5질량부, 그리고 [D] 유기 용매로서의 (D-1) 4,000질량부 및 (D-2) 1,600질량을 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 구멍 직경 0.2 μ m의 필터로 여과하고, 감방사선성 수지 조성물 (R-1)을 조제하였다.

[0297] [실시예 2 내지 39 및 비교예 1 내지 4] 감방사선성 수지 조성물 (R-2) 내지 (R-39) 및 (CR-1) 내지 (CR-4)의 조제

[0298] 하기 표 3에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 감방사선성 수지 조성물 (R-2) 내지 (R-39) 및 (CR-1) 내지 (CR-4)를 조제하였다. 하기 표 3 중, 「-」은 해당하는 성

분을 사용하지 않은 것을 나타낸다.

표 3

	감방사선성 수지 조성물	[A] 중합제		[B] 산 발생제		[C] 산 확산 제어제		[F] 중합제		[D] 유기 용매	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (몰%)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 1	R-1	A-1	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 2	R-2	A-2	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 3	R-3	A-3	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 4	R-4	A-4	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 5	R-5	A-5	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 6	R-6	A-6	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 7	R-7	A-7	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 8	R-8	A-8	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 9	R-9	A-9	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 10	R-10	A-10	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 11	R-11	A-11	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 12	R-12	A-12	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 13	R-13	A-13	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 14	R-14	A-14	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 15	R-15	A-15	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 16	R-16	A-16	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 17	R-17	A-17	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 18	R-18	A-18	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 19	R-19	A-19	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 20	R-20	A-20	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 21	R-21	A-21	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 22	R-22	A-22	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 23	R-23	A-23	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 24	R-24	A-24	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 25	R-25	A-1	100	CB-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 26	R-26	A-1	100	B-2	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 27	R-27	A-1	100	B-3	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 28	R-28	A-1	100	B-4	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 29	R-29	A-1	100	B-5	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 30	R-30	A-1	100	B-6	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 31	R-31	A-1	100	B-7	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 32	R-32	A-1	100	B-1	20	CC-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 33	R-33	A-1	100	B-1	20	C-2	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 34	R-34	A-1	100	B-1	20	C-3	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 35	R-35	A-1	100	B-1	20	C-4	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 36	R-36	A-1	100	B-1	20	C-5	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 37	R-37	A-1	100	B-1	20	C-6	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 38	R-38	A-1	100	B-1	20	C-1	35	F-2	5	D-1/D-2	4,000/1,600
실시예 39	R-39	A-1	100	B-1	20	C-1	35	-	-	D-1/D-2	4,000/1,600
비교예 1	CR-1	CA-1	100	CB-1	20	CC-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
비교예 2	CR-2	CA-1	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
비교예 3	CR-3	CA-2	100	CB-1	20	CC-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
비교예 4	CR-4	CA-2	100	B-1	20	C-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600
비교예 5	CR-5	A-1	100	CB-1	20	CC-1	35	F-1	5	D-1/D-2	4,000/1,600

[0299]

[0300] <평가>

[0301] 상기 조제한 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 하기의 방법을 따라, 감도, CDU 성능 및 현상 결함 억제성을 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[0302] [감도]

[0303] 평균 막 두께 20nm의 하층막(브루워 사이언스사의 「AL412」)이 형성된 12인치 실리콘 웨이퍼 표면에, 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 상기 조제한 각 감방사선성 수지 조성물을 도공하고, 100℃에서 60초간 PB(프리베이크)를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각하고, 평균 막 두께 30nm의 레지스트막을 형성하였다. 이 레지스트막에 대하여, EUV 노광기(ASML사의 「NXE3300」, NA=0.33, 조명 조건: Conventional s=0.89)를 사용하여 EUV광을 조사하였다. 상기 레지스트막을 100℃에서 60초간 PEB(노광 후 베이킹)를 행하고, 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용하여 23℃에서 30초간 현상하고, 포지티브형의 50nm 피치·25nm 콘택트 홀 패턴을 형성하였다. 상기 25nm 콘택트 홀 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도(mJ/cm²)로 하였다. 감도는, 값이 작을수록 좋은 것을 나타낸다. 감도는, 34mJ/cm² 미만의 경우에는 「A」(극히 양호)로, 34mJ/cm² 이상 36mJ/cm² 이하의 경우에는 「B」(양호)로, 36mJ/cm²를 초과하는 경우에는 「C」(불량)로 평가하였다.

[0304] [CDU 성능]

[0305] 상기 [감도]의 항에서 구한 최적 노광량을 조사하여, 상기와 마찬가지로 하여 25nm 콘택트 홀 패턴을 형성하였다. 형성한 레지스트 패턴을, 주사형 전자 현미경((주)히타치하이테크의 「CG-5000」)을 사용하여, 패턴 상부로부터 관찰하였다. 홀 직경의 변동을 계 600점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3 시그마값을 구하고, 이 3 시그마값을 CDU 성능(nm)으로 하였다. CDU는, 그 값이 작을수록, 장주기에서의 홀 직경의 변동이 작고 양호한 것을 나타낸다. CDU 성능은, CDU의 값이 2.4nm 미만의 경우에는 「A」(극히 양호)로, 2.4nm 이상 2.6nm 이하의

경우에는 「B」(양호)로, 2.6nm를 초과하는 경우에는 「C」(불량)로 평가하였다.

[0306] [현상 결함 억제성]

[0307] 상기 [감도]의 항에서 구한 최적 노광량을 조사하고, 상기와 마찬가지로 하여 25nm 콘택트 홀 패턴을 형성하고, 결함 검사용 웨이퍼로 하였다. 이 결함 검사용 웨이퍼 상의 결함수를, 결함 검사 장치(KLA-Tencor사의 「KLA2810」)를 사용하여 측정하였다. 그리고, 상기 측정된 결함을 레지스트막 유래라고 판단되는 것과 외부 유래의 이물로 분류하였다. 현상 후 결함수는, 이 레지스트막 유래라고 판단되는 결함의 수가 40개 미만의 경우에는 「A」(극히 양호)로, 40개 이상 50개 이하의 경우에는 「B」(양호)로, 50개를 초과하는 경우에는 「C」(불량)로 평가하였다.

표 4

	감방사선성 수지 조성물	감도	CDU	현상 결함 억제성
실시예 1	R-1	A	B	A
실시예 2	R-2	A	B	A
실시예 3	R-3	A	A	A
실시예 4	R-4	A	A	B
실시예 5	R-5	A	B	B
실시예 6	R-6	A	B	A
실시예 7	R-7	B	A	A
실시예 8	R-8	A	B	B
실시예 9	R-9	A	A	A
실시예 10	R-10	A	B	A
실시예 11	R-11	B	B	A
실시예 12	R-12	A	A	B
실시예 13	R-13	A	A	A
실시예 14	R-14	A	A	B
실시예 15	R-15	A	B	A
실시예 16	R-16	A	A	B
실시예 17	R-17	A	A	A
실시예 18	R-18	B	A	B
실시예 19	R-19	A	A	B
실시예 20	R-20	A	A	A
실시예 21	R-21	A	A	A
실시예 22	R-22	A	A	A
실시예 23	R-23	A	B	B
실시예 24	R-24	B	A	B
실시예 25	R-25	A	B	A
실시예 26	R-26	B	A	A
실시예 27	R-27	A	B	A
실시예 28	R-28	A	B	B
실시예 29	R-29	A	A	B
실시예 30	R-30	A	B	A
실시예 31	R-31	A	A	B
실시예 32	R-32	A	B	A
실시예 33	R-33	B	A	B
실시예 34	R-34	A	B	B
실시예 35	R-35	B	A	A
실시예 36	R-36	A	A	B
실시예 37	R-37	A	A	B
실시예 38	R-38	A	B	A
실시예 39	R-39	B	B	B
비교예 1	CR-1	C	C	C
비교예 2	CR-2	C	C	C
비교예 3	CR-3	C	C	C
비교예 4	CR-4	C	C	C
비교예 5	CR-5	C	C	C

[0308]