



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0009957
(43) 공개일자 2025년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7034612
(22) 출원일자(국제) 2023년02월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/006542
(87) 국제공개번호 WO 2023/223624
국제공개일자 2023년11월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-082729 2022년05월20일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오
(72) 발명자
다니구치, 다쿠히로
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
니시요리, 가츠아키
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 감방사선성 수지 조성물, 패턴 형성 방법, 감방사선성 산 발생제 및 산 확산 제어제

(57) 요약

차세대 기술을 적용한 경우에 감도나 LWR 성능, 및 프로세스 윈도우를 충분한 레벨로 발휘 가능한 감방사선성 수지 조성물 및 패턴 형성 방법 등을 제공한다. 산 해리성 기를 갖는 반복 단위 A를 포함하는 수지와, 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하는 오늄염과, 용제를 포함하고, 상기 오늄염은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0397 (2019.05)

G03F 7/2004 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

(72) 발명자

기노시타, 나츠코

일본 1058640 도오쿄오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

기리야마, 가즈야

일본 1058640 도오쿄오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

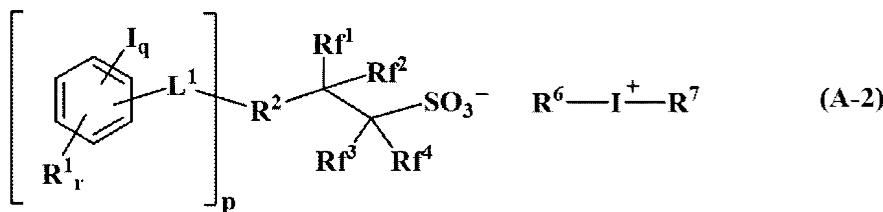
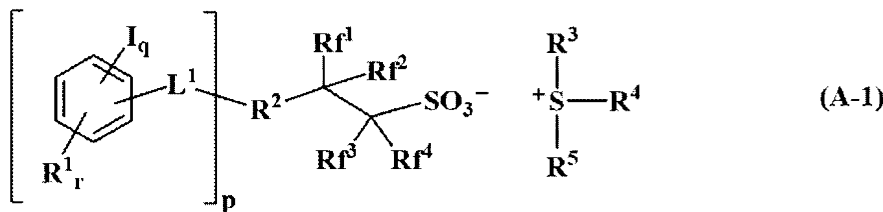
산 해리성 기를 갖는 반복 단위 A를 포함하는 수지와,
 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하는 오늄염과,
 용제

를 포함하고,

상기 오늄염은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 2

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



(상기 식 (A-1) 및 (A-2)에 있어서,

L¹은, 단결합, 에테르 결합 혹은 에스테르 결합이거나, 또는 에테르 결합 혹은 에스테르 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이다.

R¹은, 히드록시기, 카르복시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 펜타플루오로술폰과닐티오기 혹은 아미노기이거나, 혹은 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 히드록시기, 아미노기 혹은 탄소수 1 내지 10의 알콕시기를 포함하고 있어도 되는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 10의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 20의 아실옥시기 혹은 탄소수 1 내지 20의 알킬술폰과닐옥시기, 또는 -NR⁸-C(=O)-R⁹ 혹은 -NR⁸-C(=O)-O-R⁹이다.

R²은, p가 1일 때는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 연결기이고, p가 2 또는 3일 때는 탄소수 1 내지 20의 3가 또는 4가의 연결기이고, 해당 연결기는 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 포함하고 있어도 된다.

Rf¹ 내지 Rf⁴는, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이지만, 이들 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. 또한, Rf¹과 Rf²가 합쳐져서, 카르보닐기를 형성해도 된다.

R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소 기이다. 또한, R³, R⁴ 및 R⁵의 어느 2개가, 서로 결합해서 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도

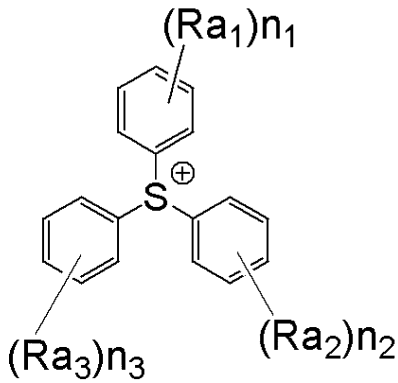
된다.

p는, $1 \leq p \leq 3$ 을 충족하는 정수이다.

q 및 r은, $0 \leq q \leq 5$, $0 \leq r \leq 3$ 및 $0 \leq q+r \leq 5$ 를 충족하는 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 오늄 양이온 부분은 하기 식 (Q-1)로 표시되는, 감방사선성 수지 조성물.



(Q-1)

(상기 식 (Q-1)에 있어서,

Ra_1 및 Ra_2 는, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다.

n_1 은, 0 내지 5의 정수를 나타내고, n_1 이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_1 은 동일하거나 상이해도 된다.

n_2 는, 0 내지 5의 정수를 나타내고, n_2 가 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_2 는 동일하거나 상이해도 된다.

n_3 은, 1 내지 5의 정수를 나타내고, n_3 이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_3 은 동일하거나 상이해도 된다.

Ra_3 은, 치환기를 나타낸다. 단 적어도 1개 이상의 Ra_3 은 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기를 나타낸다.

Ra_1 및 Ra_2 는 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.

n_1 이 2 이상인 경우, 복수의 Ra_1 이 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.

n_2 가 2 이상인 경우, 복수의 Ra_2 가 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.

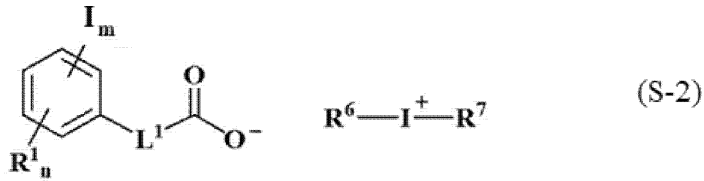
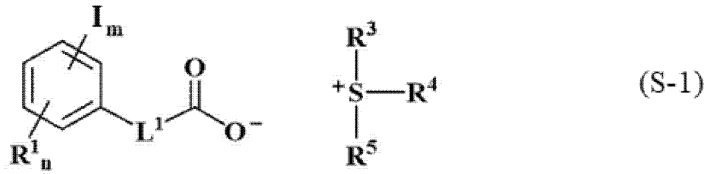
n_1 이 1 이상 또한 n_2 가 1 이상인 경우, Ra_1 과 Ra_2 가 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.)

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 식 (A-1) 또는 (A-2)에 있어서, r은 $1 \leq r \leq 3$ 을 충족하는 정수이고, 적어도 하나의 R^1 은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

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



(상기 식 (S-1) 및 (S-2)에 있어서,

R¹은, 수소 원자, 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 펜타플루오로술폰과닐티오기, 아미노기, 니트로기 혹은 시아노기, 혹은 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 6의 아실옥시기 혹은 탄소수 1 내지 4의 알킬술폰과닐옥시기, 또는 -NR^{1A}-C(=O)-R^{1B} 혹은 -NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}이다.

R^{1A}는, 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

R^{1B}는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기이다.

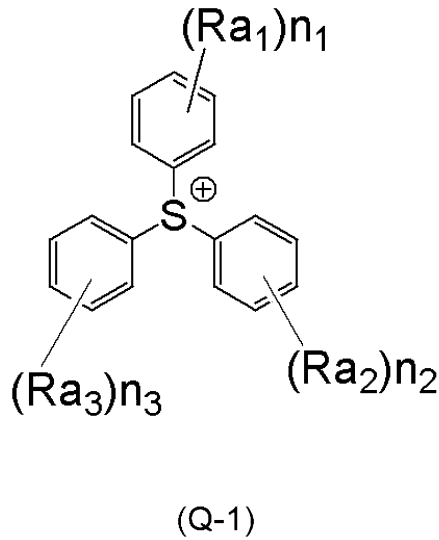
R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이다.

L¹은, 단결합, 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 연결기이고, 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰화, 락탐화, 카르보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 또는 카르복시기를 포함하고 있어도 된다.

m 및 n은, 0 ≤ m ≤ 5, 0 ≤ n ≤ 3 및 0 ≤ m+n ≤ 5를 충족하는 정수이다.)

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 오늄 양이온 부분은 하기 식 (Q-1)로 표시되는, 감방사선성 수지 조성물.



(상기 식 (Q-1)에 있어서,

Ra_1 및 Ra_2 는, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다.

n_1 은, 0 내지 5의 정수를 나타내고, n_1 이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_1 은 동일하거나 상이해도 된다.

n_2 는, 0 내지 5의 정수를 나타내고, n_2 가 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_2 는 동일하거나 상이해도 된다.

n_3 은, 1 내지 5의 정수를 나타내고, n_3 이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_3 은 동일하거나 상이해도 된다.

Ra_3 은, 치환기를 나타낸다. 단 적어도 1개 이상의 Ra_3 은 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기를 나타낸다.

Ra_1 및 Ra_2 는 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.

n_1 이 2 이상인 경우, 복수의 Ra_1 이 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.

n_2 가 2 이상인 경우, 복수의 Ra_2 가 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.

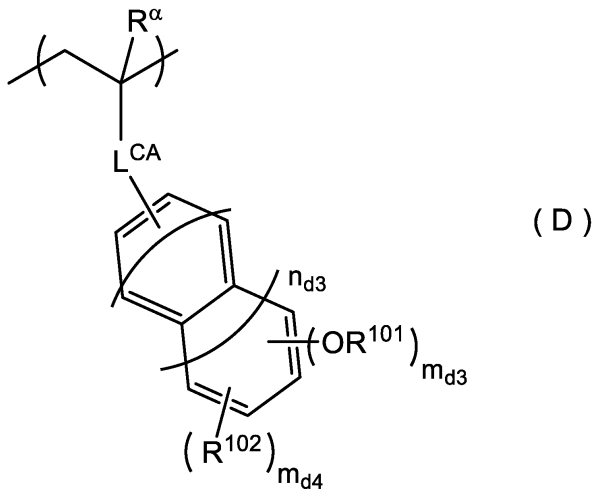
n_1 이 1 이상 또한 n_2 가 1 이상인 경우, Ra_1 과 Ra_2 가 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.)

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 식 (S-1) 또는 (S-2)에 있어서, n 은 $1 \leq r \leq 3$ 을 충족하는 정수이고, 적어도 하나의 R^1 은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 수지는 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위 D를 포함하고, 반복 단위 D는 하기 식 (D)로 표현되는 반복 단위인, 감방사선성 수지 조성물.



(상기 식 (D) 중,

R^α 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

L^{CA} 는, 단결합, $-COO-*$ 또는 $-O-$ 이다. *은 방향환측의 결합손이다.

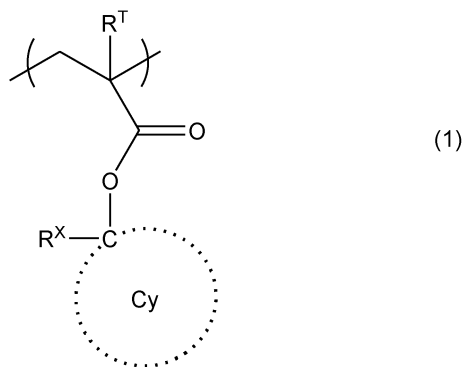
R^{101} 은, 수소 원자 또는 산의 작용에서 탈보호되는 보호기이다. R^{101} 이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{101} 은, 서로 동일하거나 또는 상이하다.

R^{102} 는, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 불소화 알킬기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기 또는 아실옥시기이다.

n_{d3} 은 0 내지 2의 정수이고, m_{d3} 은 1 내지 8의 정수이고, m_{d4} 는 1 내지 8의 정수이다. 단, $1 \leq m_{d3} + m_{d4} \leq 2n_{d3} + 5$ 를 충족한다.)

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 반복 단위 A는, 하기 식 (1)로 표시되는 반복 단위인, 감방사선성 수지 조성물.



(상기 식 (1)에 있어서,

R^T 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

R^X 는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.

Cy는, 이것이 결합하는 탄소 원자와 함께 형성되는 환원수 3 내지 20의 지환 구조를 나타낸다.)

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 수지가, 요오드 치환 방향환 구조를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 유기산 음이온 부분이, 요오드 치환 방향환 구조를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 유기산 음이온 부분이, 요오드 치환 방향환 구조를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 직접 또는 간접으로 도포해서 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

노광된 상기 레지스트막을 현상액으로 현상하는 공정

을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 노광은, 극단 자외선 또는 전자선을 사용해서 행해지는, 패턴 형성 방법.

청구항 15

유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하는 오늄염을 포함하고,

상기 오늄염은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는 화합물.

청구항 16

제15항에 기재된 화합물을 포함하는, 감방사선성 산 발생제.

청구항 17

제15항에 기재된 화합물을 포함하는, 산 확산 제어제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감방사선성 수지 조성물, 패턴 형성 방법, 감방사선성 산 발생제 및 산 확산 제어제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 소자에 있어서의 미세한 회로 형성에 레지스트 조성물을 사용하는 포토리소그래피 기술이 이용되고 있다. 대표적인 수순으로서, 예를 들어 레지스트 조성물의 피막에 대한 마스크 패턴을 개재한 방사선 조사에 의한 노광으로 산을 발생시키고, 그 산을 촉매로 하는 반응에 의해 노광부와 미노광부에 있어서 수지의 알칼리 계나 유기 용제계의 현상액에 대한 용해도의 차를 발생시킴으로써, 기판 상에 레지스트 패턴을 형성한다.

[0003] 상기 포토리소그래피 기술에서는 ArF 엑시머 레이저 등의 단파장의 방사선을 사용하거나, 이 방사선과 액침 노광법(리퀴드 이멀전 리소그래피)을 조합해서 패턴 미세화를 추진하고 있다. 차세대 기술로서, 전자선, X선 및 EUV(극단 자외선) 등의 더욱 단파장의 방사선 이용이 도모되고 있고, 이러한 방사선의 흡수 효율을 높인 벤젠환을 갖는 산 발생제를 포함하는 레지스트 재료도 검토되고 있다.(특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2014-2359호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상술한 차세대 기술에 있어서도, 감도와 함께 라인폭의 균일성의 지표인 LWR 성능, 및 프로세스 윈도우의 넓이 등의 점에서 종래와 동등 이상의 레지스트 제성능이 요구된다.

[0006] 본 발명은, 차세대 기술을 적용한 경우에, 감도나 LWR 성능, 및 프로세스 윈도우를 충분한 레벨로 발휘 가능한 감방사선성 수지 조성물, 패턴 형성 방법, 감방사선성 산 발생제 및 산 확산 제어제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 본 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 하기 구성을 채용함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0008] 본 발명은, 일 실시 형태에 있어서,

[0009] 산 해리성 기를 갖는 반복 단위 A를 포함하는 수지와,

[0010] 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하는 오늄염과,

[0011] 용제

[0012] 를 포함하고,

[0013] 상기 오늄염은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0014] 당해 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 감도, LWR 성능, 및 프로세스 윈도우를 충족하는 레지스트막을 구축할 수 있다. 이 이유는 분명치는 않지만, 이하와 같이 추정된다. 파장 13.5nm의 EUV 등의 방사선의 불소 원자에 의한 흡수는 매우 크고, 이에 의해 감방사선성 수지 조성물이 고감도화된다. 또한, 수지에 있어서의 구조 단위 A가 갖는 산 해리성 기는, 노광에 의한 산 해리 효율이 높으므로, 노광부와 미노광부와의 콘트라스트가 높아지고, 우수한 패턴 형성성이 발휘된다. 이들의 복합적인 작용에 의해 상기 레지스트 성능을 발휘할 수 있다고 추정된다.

[0015] 본 발명은, 다른 실시 형태에 있어서,

[0016] 당해 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 직접 또는 간접으로 도포해서 레지스트막을 형성하는 공정과,

[0017] 상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

[0018] 노광된 상기 레지스트막을 현상액으로 현상하는 공정

[0019] 을 포함하는 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[0020] 당해 패턴 형성 방법으로는, 감도, LWR 성능, 및 프로세스 윈도우가 우수한 상기 감방사선성 수지 조성물을 사용하고 있으므로, 고품위의 레지스트 패턴을 효율적으로 형성할 수 있다.

[0021] 또한 본 발명은, 다른 실시 형태에 있어서,

[0022] 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하는 오늄염을 포함하고,

[0023] 상기 오늄염은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는 화합물에 관한 것이다.

[0024] 또한, 본 발명은, 다른 실시 형태에 있어서,

[0025] 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하는 오늄염을 포함하고,

[0026] 상기 오늄염은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는

군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는 화합물을 포함하는, 감방사선성 산 발생제에 관한 것이다.

[0027]

또한, 본 발명은, 다른 실시 형태에 있어서,

[0028]

유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하는 오늄염을 포함하고,

[0029]

상기 오늄염은, 펜타플루오로술폰닐기, 펜타플루오로술폰닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는 화합물을 포함하는, 산 확산 제어제에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0031]

<감방사선성 수지 조성물>

[0032]

본 실시 형태에 따른 감방사선성 수지 조성물(이하, 단순히 「조성물」이라고도 한다.)은, 감방사선성 수지 및 용제를 포함한다. 상기 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 다른 임의의 성분을 포함하고 있어도 된다. 감방사선성 수지 조성물은 소정의 수지를 포함함으로써, 얻어지는 레지스트막에 높은 레벨에서의 감도, LWR 성능, 및 프로세스 윈도우를 부여할 수 있다.

[0033]

<수지>

[0034]

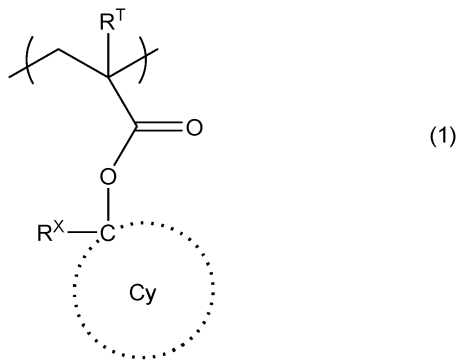
수지는, 산 해리성 기를 갖는 반복 단위 A를 포함하는 중합체의 집합체 (G1)이다(이하, 중합체 (G1)을 「베이스 수지」이라고도 한다.). 베이스 수지는, 반복 단위 A 이외에, 유기산 음이온 부분 및 오늄 양이온 부분을 포함하는 반복 단위 B, 페놀성 수산기를 갖는 구조 단위 D, 락톤 구조 등을 포함하는 구조 단위 E, 그 다른 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 이하, 각 구조 단위에 대해서 설명한다.

[0035]

(반복 단위 A)

[0036]

반복 단위 A(이하, 「구조 단위 A」라고도 한다.)는, 하기 식 (1)로 표시되는 반복 단위인 것이 바람직하다.



[0037]

[0038]

(상기 식 (1)에 있어서,

[0039]

R^T 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0040]

R^X 는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.

[0041]

Cy는, 이것이 결합하는 탄소 원자와 함께 형성되는 환원수 3 내지 20의 지환 구조를 나타낸다.)

[0042]

R^X 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 쇠상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0043]

상기 탄소수 1 내지 10의 쇠상 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 포화 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 불포화탄화수소기를 들 수 있다.

[0044]

상기 탄소수 3 내지 20의 지환식 탄화수소기로서는, 단환 혹은 다환의 포화 탄화수소기, 또는 단환 혹은 다환의 불포화탄화수소기를 들 수 있다. 단환의 포화 탄화수소기로서는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기가 바람직하다. 다환의 시클로알킬기로서는 노르보르닐기, 아다만틸기, 트리시클로데실기, 테트라시클로도데실기 등의 유교 지환식 탄화수소기가 바람직하다. 또한, 유교 지환식 탄화수소기란, 지환을 구성하

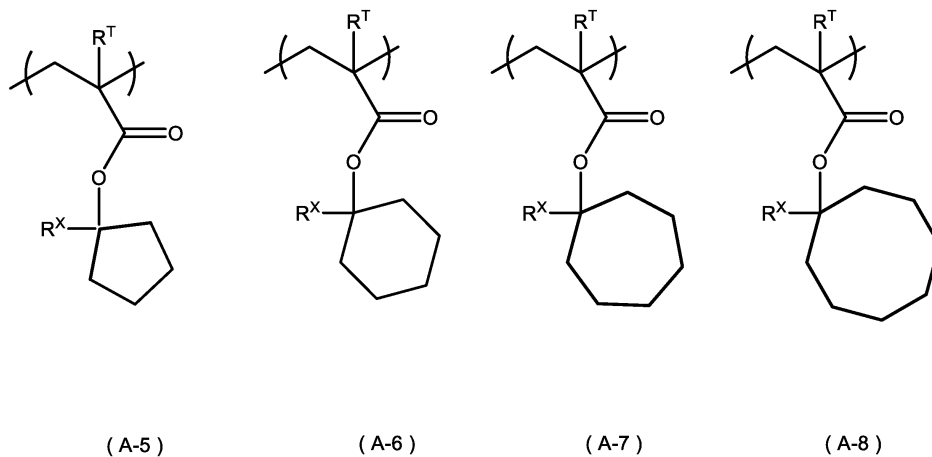
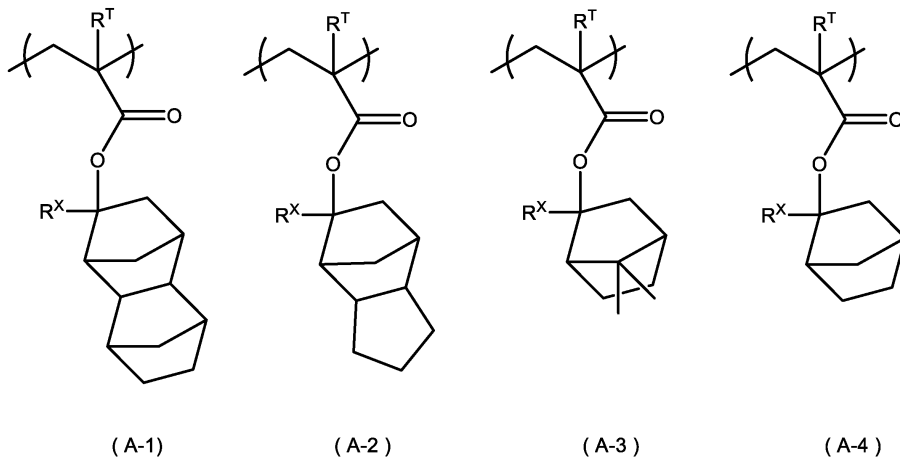
는 탄소 원자 중 서로 인접하지 않는 2개의 탄소 원자간이 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 결합 연쇄에서 결합된 다환성의 지환식 탄화수소기를 말한다.

[0045] 상기 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 안트릴기 등의 아릴기; 벤질기, 페넬기, 나프틸메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.

[0046] R^x 로서는, 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소기, 탄소수 3 내지 12의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소기가 바람직하다.

[0047] Cy에 있어서의 환원수 3 내지 20의 지환 구조로서는, 지환 구조를 갖는 한 특별히 한정되지 않고, 단환식, 2환식, 3환식, 4환식 또는 그보다 많은 다환 구조를 갖고 있어도 되고, 유교환 구조, 스피로환 구조, 복수의 환이 단결합 혹은 이중 결합에서 직접 결합하는 환 집합 구조 또는 이들의 조합의 어느 것이어도 된다. 그 중에서도, 단환식, 2환식, 3환식, 4환식의 유교환 구조를 갖는 것이 바람직하고, 시클로펜탄, 시클로헥산, 노르보르난, 아다만탄, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸, 퍼히드로 나프탈렌 또는 퍼히드로 안트라센의 어느 것의 환 구조 또는 그의 유도체인 것이 보다 바람직하다.

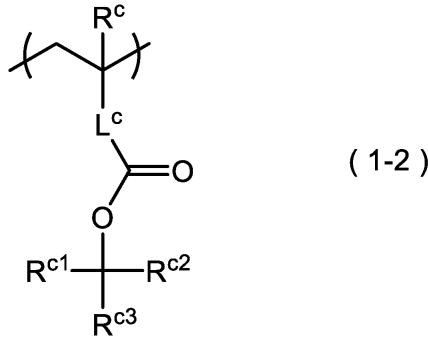
[0048] 상기 식 (1)로 표시되는 반복 단위는, 예를 들어 하기 식 (A-1) 내지 (A-8)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0049]

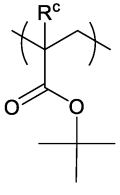
[0050] 상기 식 (A-1) 내지 (A-8) 중, R^T 및 R^X 는 상기 식 (1)과 동의이다. 그 중에서도, 구조 단위 A는, 예를 들어 상기 식 (A-1), (A-4), (A-5), (A-6), (A-8)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0051] 구조 단위 A는, 하기 식 (1-2)로 표시되는 반복 단위인 것도 바람직하다.

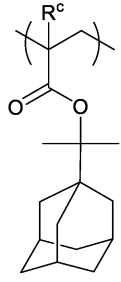


- [0052]
- [0053] (상기 식 (1-2)에 있어서,
- [0054] R^c 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. L^c 는, 단결합 또는 2가의 연결기이다. R^{c1} , R^{c2} 및 R^{c3} 은, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.)
- [0055] R^c 로서는, 식 (1-2)로 표시되는 구조 단위를 부여하는 단량체의 공중합성 점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.
- [0056] L^c 로 표현되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 알칸디일기, 시클로알칸디일기, 알켄디일기, $-OR^{LA}-*$, $-COOR^{LB}-*$ 등을 들 수 있다(*은 카르보닐기축의 결합순을 나타낸다.).
- [0057] 상기 알칸디일기로서는, 탄소수 1 내지 8의 알칸디일기가 바람직하다.
- [0058] 상기 시클로알칸디일기로서는, 예를 들어 시클로펜탄 디일기, 시클로헥산디일기 등의 단환의 시클로알칸디일기; 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 다환의 시클로알칸디일기 등을 들 수 있다. 상기 시클로알칸디일기로서는, 탄소수 5 내지 12의 시클로알칸디일기가 바람직하다.
- [0059] 상기 알켄디일기로서는, 예를 들어 에텐디일기, 프로펜디일기, 부텐디일기 등을 들 수 있다. 상기 알켄디일기로서는, 탄소수 2 내지 6의 알켄디일기가 바람직하다.
- [0060] 상기 $-OR^{LA}-*$ 의 R^{LA} 로서는, 상기 알칸디일기, 상기 시클로알칸디일기, 상기 알켄디일기 등을 들 수 있다. 상기 $-COOR^{LB}-*$ 의 R^{LB} 로서는, 상기 알칸디일기, 상기 시클로알칸디일기, 상기 알켄디일기, 아렌디일기 등을 들 수 있다. 아렌디일기로서는, 예를 들어 벤젠디일기, 톨릴렌기, 나프탈렌디일기 등을 들 수 있다. 상기 아렌디일기로서는, 탄소수 6 내지 15의 아렌디일기가 바람직하다.
- [0061] 이들 중에서, L^c 는 단결합 또는 $-COOR^{LB}-*$ 인 것이 바람직하다. R^{LB} 로서는 알칸디일기가 바람직하다.
- [0062] L^c 중의 탄소 원자 상의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 불소 원자나 염소 원자 등의 할로젠 원자, 트리플루오로메틸기 등의 할로겐화 알킬기, 메톡시기 등의 알콕시기, 시아노기 등으로 치환되어 있어도 된다.
- [0063] R^{c1} , R^{c2} 및 R^{c3} 으로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 RX에서 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 나타낸 기 등을 채용할 수 있다.
- [0064] 그 중에서도, R^{c1} 및 R^{c2} 이, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇠상 탄화수소기이고, R^{c3} 이 탄소수 6 내지 12에 1가의 지환식 또는 방향족 탄화수소기인 것이 바람직하다.

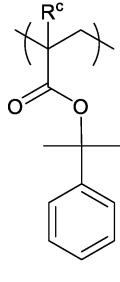
[0065] 식 (1-2)로 표시되는 반복 단위는, 하기 식 (2-1) 내지 (2-18)로 표시되는 것이 바람직하다.



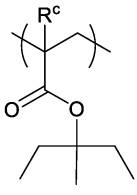
(2-1)



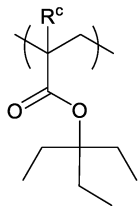
(2-2)



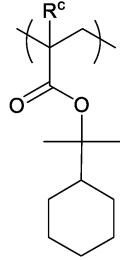
(2-3)



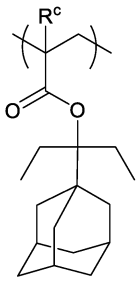
(2-4)



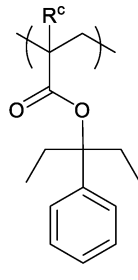
(2-5)



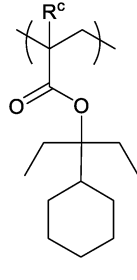
(2-6)



(2-7)

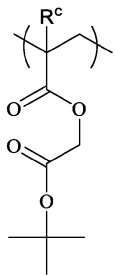


(2-8)

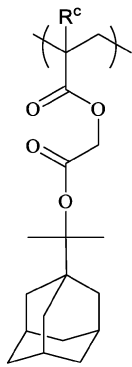


(2-9)

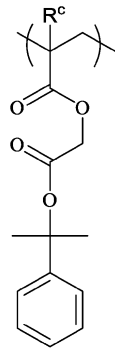
[0066]



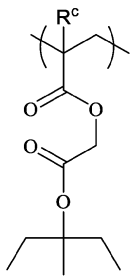
(2-10)



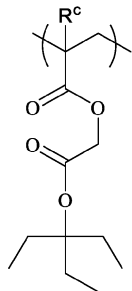
(2-11)



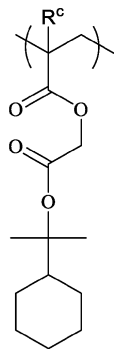
(2-12)



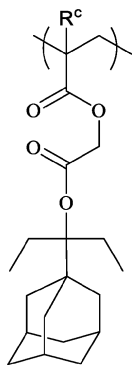
(2-13)



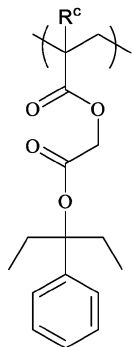
(2-14)



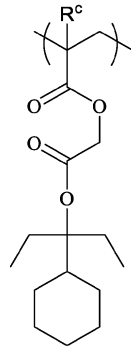
(2-15)



(2-16)



(2-17)



(2-18)

[0067]

[0068] 상기 식 (2-1) 내지 (2-18) 중, R_c는 상기 식 (2)와 동의이다. 그 중에서도, 상기 식 (2-1) 내지 (2-3), (2-10) 내지 (2-12)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0069]

수지 중, 구조 단위 A의 함유 비율(구조 단위 A가 복수종 존재하는 경우에는 합계)로서는, 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하고, 30몰% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율로서는, 80몰% 이하 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하고, 60몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 A의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 상기 감방사선성 수지 조성물은, 감도 및 LWR 성능의 가일층의 향상을 도모할 수 있다.

[0070]

(반복 단위 B)

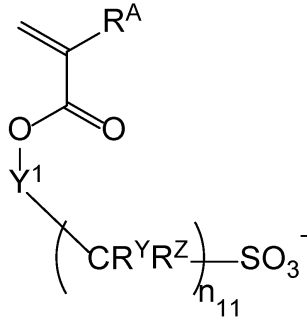
[0071]

반복 단위 B(이하, 「구조 단위 B」라고도 한다.)는, 유기산 음이온 부분 및 오늄 양이온 부분을 포함하는 반복 단위이다. 구조 단위 B를 포함하는 수지를 이하, 「감방사선성 산 발생 수지」이라고도 한다.

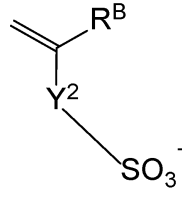
[0072]

상기 구조 단위 B는, 노광에 의해 분해하고, 산을 발생하는 구조를 포함하는 단량체에서 유래하는 반복 단위이다. 따라서 구조 단위 B를 포함하는 수지는 감방사선성 산 발생 수지로서 기능한다. 구조 단위 B에 있어서의 오늄 양이온 부분으로서, 예를 들어 술포늄 양이온, 요오도늄 양이온을 들 수 있다.

[0073] 상기 구조 단위 B에 있어서의 오늄 양이온 부분으로서는 술포늄 양이온이 바람직하고, 이러한 구조 단위 B를 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 하기 식 (2)로 표시되는 단량체 또는 식 (3)으로 표시되는 단량체에서 유래하는 반복 단위인 것이 바람직하다.



(2)



(3)

[0074]

[0075] (상기 식 (2) 및 식 (3)에 있어서,

[0076] R^A 및 R^B는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0077] R^Y 및 R^Z는, 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기이고, 적어도 하나는 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기이다. 복수 존재하는 R^Y 및 R^Z는, 동일하거나 상이해도 된다.

[0078] n₁₁은, 1 내지 20의 정수이다.

[0079] R^{1T} 내지 R^{3T}는, 독립적으로, 1가의 탄화수소기이다.

[0080] R^{4T} 내지 R^{6T}는, 독립적으로, 1가의 탄화수소기이다.

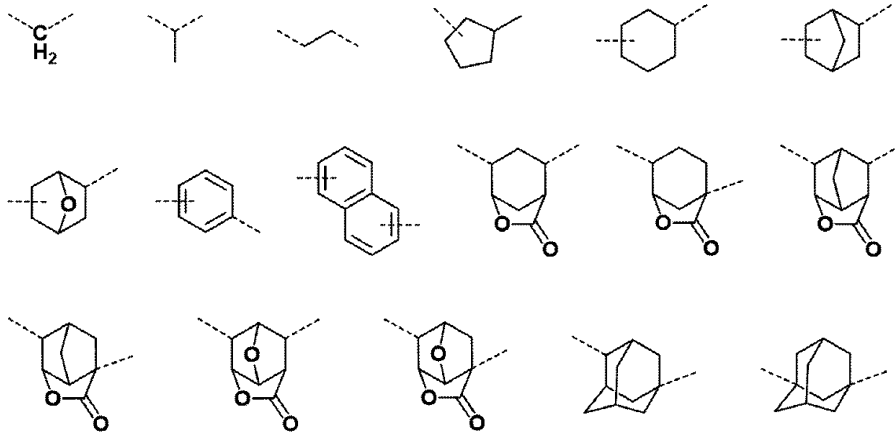
[0081] Y¹은, 단결합, 또는 -Y¹¹-C(=O)-O-이다. Y¹¹은, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기이다.

[0082] Y²는, 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, -O-Y²¹-, -C(=O)-O-Y²¹- 또는 -C(=O)-NH-Y²¹-이다. Y²¹은, 탄소수 1 내지 6의 알칸디일기, 탄소수 2 내지 6의 알켄디일기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 된다. 탄소수 1 내지 6의 알칸디일기, 탄소수 2 내지 6의 알켄디일기 및 페닐렌기는 불소 원자로 치환되어 있어도 된다.)

[0083] 식 (2) 및 식 (3) 중, R^Y 및 R^Z는, 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이고, 적어도 하나는 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기이다. 상기 1가의 불소화 탄화수소기를 구성하는 탄화수소기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필 메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실 메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 시클로알킬기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등의 알케닐기; 페닐기, 나프틸기, 티에닐기 등의 아릴기; 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다. 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 이들 탄화수소기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자 함유기로 치환되고 있는 것을 들 수 있다. 복수 존재하는 R^Y 및 R^Z는, 동일하거나 상이해도 된다.

[0084] 식 (2) 중, Y¹이 -Y¹¹-C(=O)-O-일 경우, Y¹¹로 표현되는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한 하기에 나타내는 구조에 포함되는 수소 원자가 헤테로 원자를 포함하는 치환기로 치환되고 있어도 되고, 이러한 치환기로서는 할로젠 원자(불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 카르복시기, 수산기, 티올기, 아미노기 등을

들 수 있다.



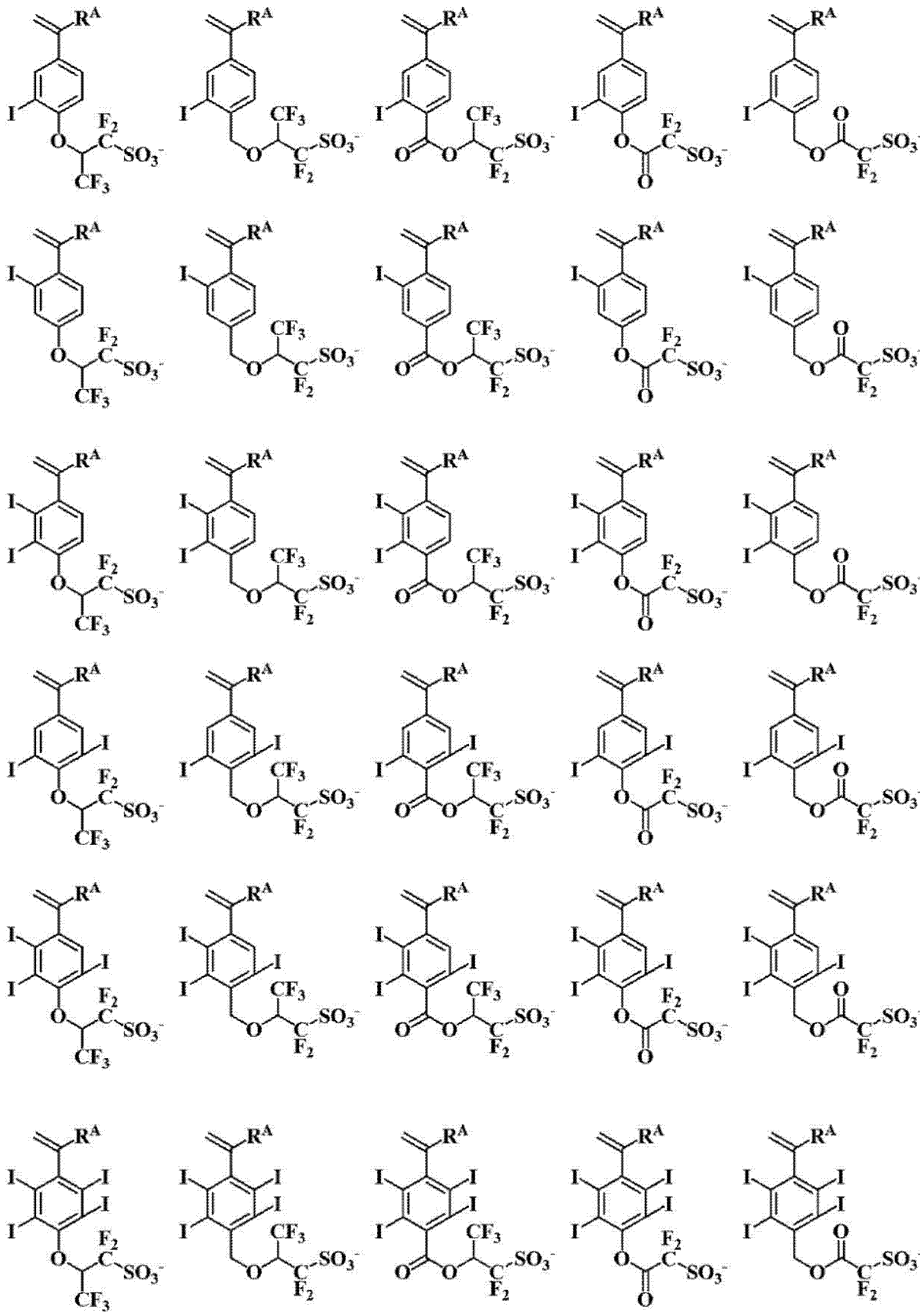
[0085]

[0086]

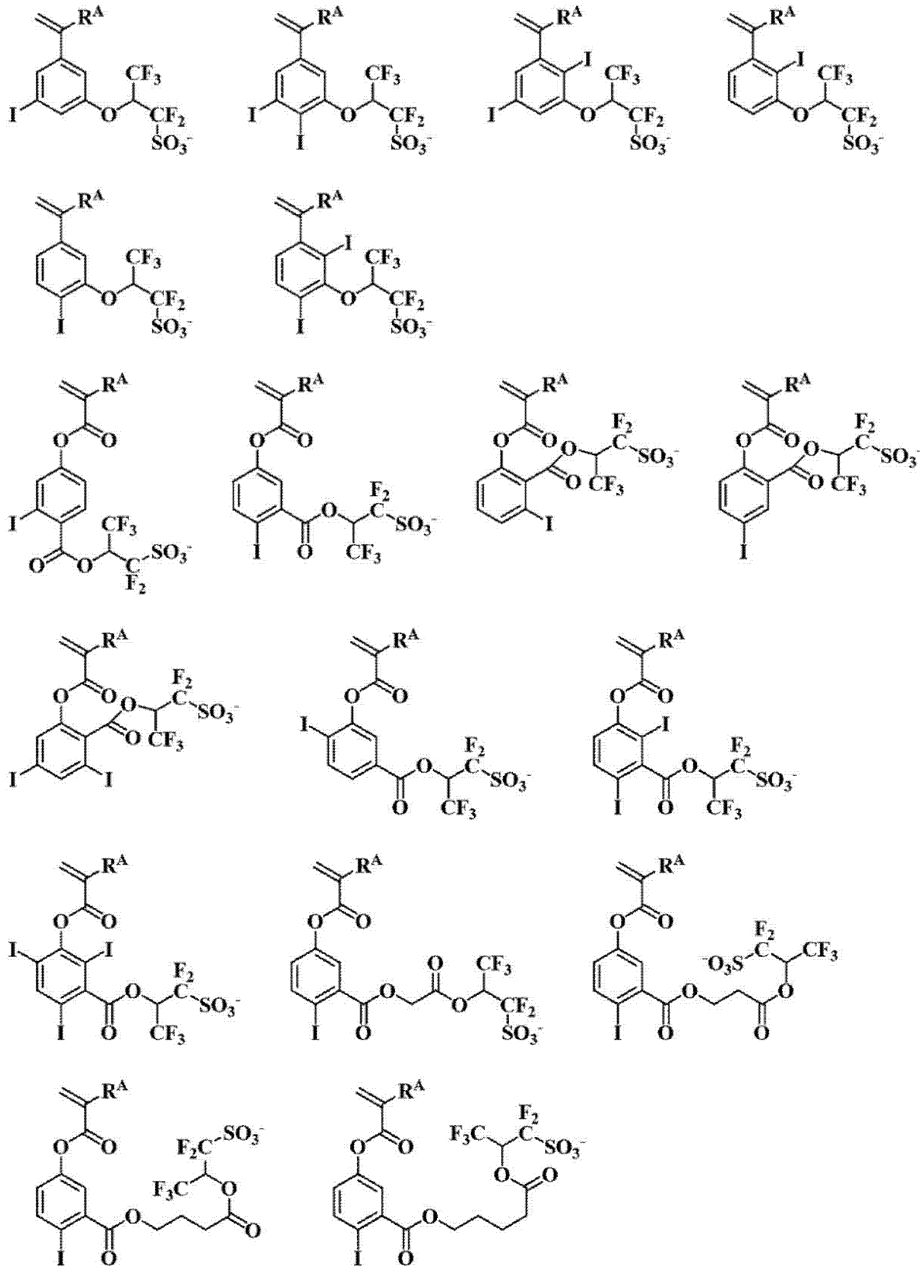
(식 중, 파선은 결합선이다.)

[0087]

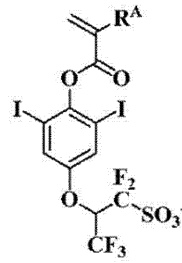
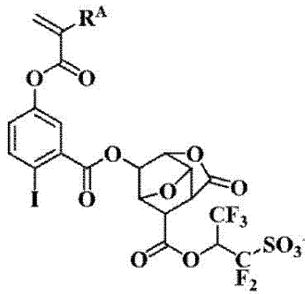
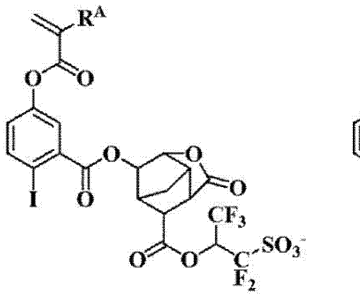
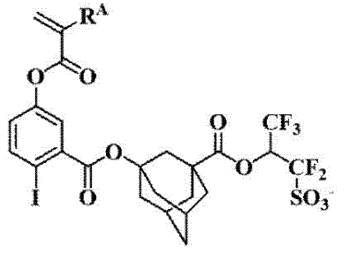
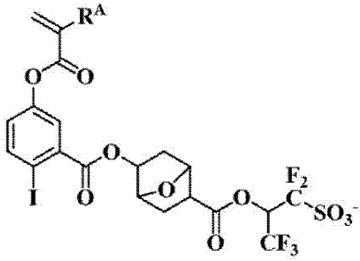
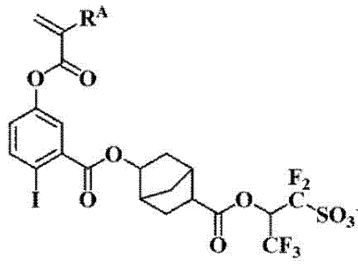
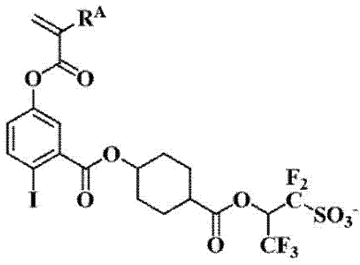
구조 단위 B를 부여하는 단량체의 유기산 음이온 부분으로서, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기에 나타내는 것은 모두 요오드 치환 방향환 구조를 갖는 유기산 음이온 부분이지만, 요오드 치환 방향환 구조를 갖지 않는 유기산 음이온 부분으로서, 하기 식 중의 요오드 원자를 수소 원자나 다른 치환기 등의 요오드 원자 이외의 원자 또는 기로 치환한 구조를 적합하게 채용할 수 있다.



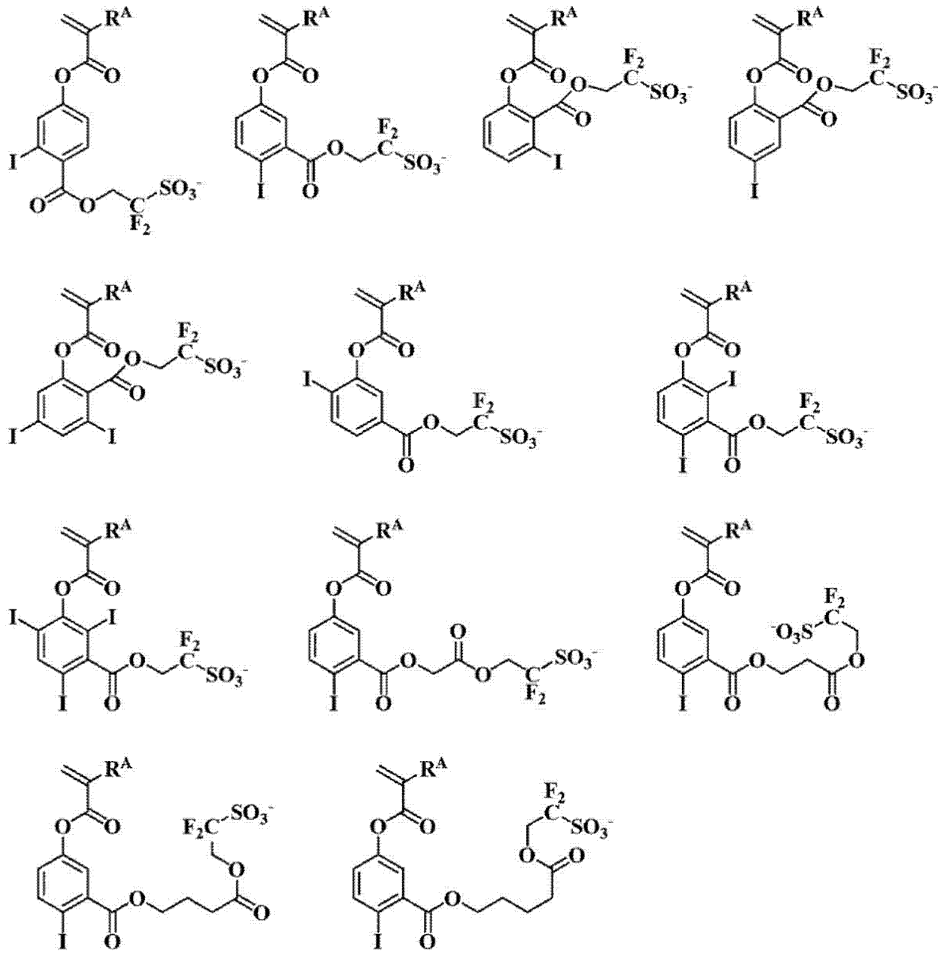
[0088]



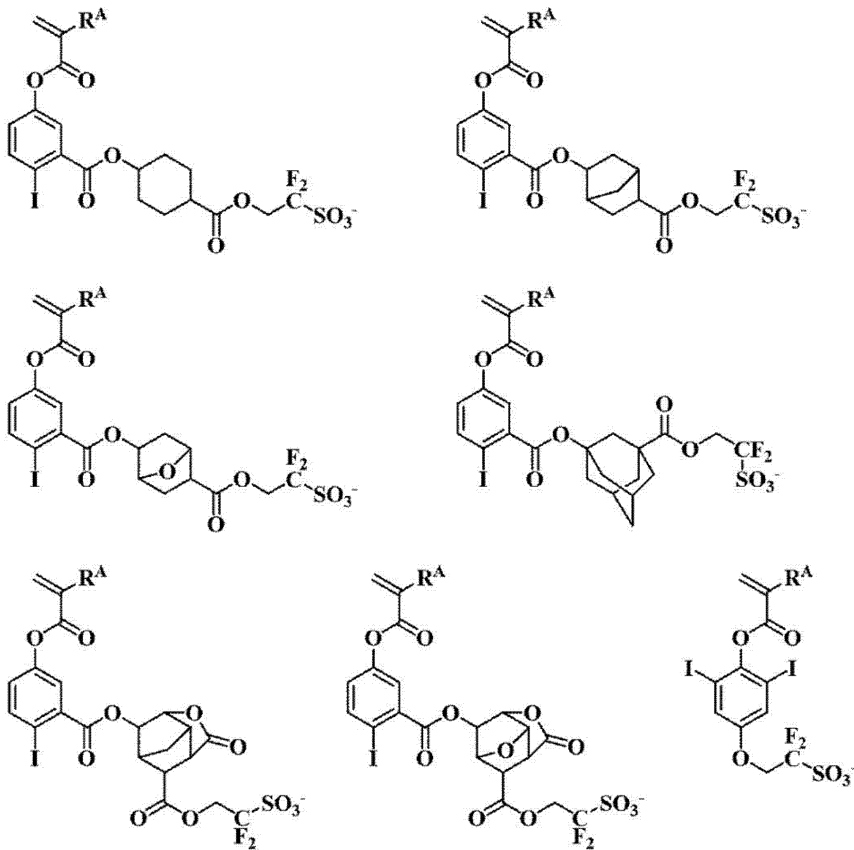
[0089]



[0090]



[0091]

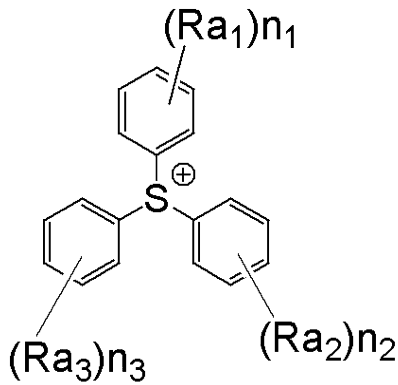


[0092]

[0093]

식 (2) 및 식 (3) 중, R^{1T} 내지 R^{3T} 는, 독립적으로, 1가의 탄화수소기이고, R^{4T} 내지 R^{6T} 는, 독립적으로, 1가의 탄화수소기이다. R^{1T} 내지 R^{3T} 에 있어서의 1가의 탄화수소기 중 적어도 1개는 불소 원자를 갖는 방향환인 것이 바람직하고, R^{4T} 내지 R^{6T} 에 있어서의 1가의 탄화수소기 중 적어도 1개는 불소 원자를 갖는 방향환인 것이 바람직하다. 또한 본 명세서에 있어서 「불소 원자를 갖는 방향환」란, 방향환에 포함되는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자, 불소화 탄화수소기 (바람직하게는 퍼플루오로탄화수소기), 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기로 치환된 구조를 가리킨다. 상기 1가의 탄화수소기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체적으로는, RY 및 RZ에 있어서의 불소화 탄화수소기를 구성하는 탄화수소기로서 예로 든 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 바람직하게는 아틸기이다. 또한, 이들의 기 수소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자와 같은 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다. R^{1T} 내지 R^{3T} 중 어느 2개 이상은, 서로 결합해서 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 되고, R^{4T} 내지 R^{6T} 중 어느 2개 이상은, 서로 결합해서 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

[0094] 식 (2) 및 식 (3) 중의 오늄 양이온 부분은, 하기 식 (Q-1)로 표시되는 것이 바람직하다.



(Q-1)

[0095]

[0096] 상기 식 (Q-1)에 있어서, Ra_1 및 Ra_2 는 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. n_1 은 0 내지 5의 정수를 나타내고, n_1 이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_1 은 동일하거나 상이해도 된다. n_2 는 0 내지 5의 정수를 나타내고, n_2 가 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_2 는 동일하거나 상이해도 된다. n_3 은, 1 내지 5의 정수를 나타내고, n_3 이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Ra_3 은 동일하거나 상이해도 된다. Ra_3 은, 치환기를 나타낸다. Ra_1 및 Ra_2 는 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다. n_1 이 2 이상인 경우, 복수의 Ra_1 이 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다. n_2 가 2 이상인 경우, 복수의 Ra_2 가 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다. n_1 이 1 이상 또한 n_2 가 1 이상인 경우, Ra_1 과 Ra_2 가 서로 연결해서 환(즉, 황 원자를 포함하는 복소환)을 형성하고 있어도 된다.

[0097] Ra_1 및 Ra_2 로 표현되는 치환기로서는, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 시클로알킬옥시기, 알콕시카르보닐기, 알킬술폰닐기, 수산기, 할로젠 원자, 할로젠화 탄화수소기, 펜타플루오로술폰닐기, 펜타플루오로술폰닐옥시기, 펜타플루오로술폰닐티오기가 바람직하다.

[0098] Ra_1 및 Ra_2 의 알킬기는, 직쇄에서도 분지쇄이어도 된다. 이 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 10의 것이 바람직하고, 예를 들어 R^Y 및 R^Z 에 있어서의 불소화 탄화수소기를 구성하는 탄화수소기로서 예로 든 것과 마찬가지로 이들 중, 메틸기, 에틸기, n-부틸기 및 t-부틸기가 특히 바람직하다.

[0099] Ra_1 및 Ra_2 의 시클로알킬기로서는, 단환 혹은 다환의 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기)를 들 수 있고, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로도데카닐, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐 및 시클로옥타디에닐기를 들 수 있다. 이들 중, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸기가 특히 바람직하다.

[0100] Ra_1 및 Ra_2 의 알콕시기 알킬기 부분으로서, 예를 들어 먼저 Ra_1 및 Ra_2 의 알킬기로서 열거한 것을 들 수 있다. 이 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기 및 n-부톡시기가 특히 바람직하다.

[0101] Ra_1 및 Ra_2 의 시클로알킬옥시기의 시클로알킬기 부분으로서, 예를 들어 먼저 Ra_1 및 Ra_2 의 시클로알킬기로서 열거한 것을 들 수 있다. 이 시클로알킬옥시기로서는, 시클로펜틸옥시기 및 시클로헥실옥시기가 특히 바람직하다.

[0102] Ra_1 및 Ra_2 의 알콕시카르보닐기의 알콕시기 부분으로서, 예를 들어 먼저 Ra_1 및 Ra_2 의 알콕시기로서 열거한 것을 들 수 있다. 이 알콕시카르보닐기로서는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 및 n-부톡시카르보닐기가 특히 바람직하다.

[0103] Ra_1 및 Ra_2 의 알킬술폰닐기의 알킬기 부분으로서, 예를 들어 먼저 Ra_1 및 Ra_2 의 알킬기로서 열거한 것을 들 수

있다. 또한, Ra_1 및 Ra_2 의 시클로알킬 술폰닐기의 시클로알킬기 부분으로서, 예를 들어 먼저 Ra_1 및 Ra_2 의 시클로알킬기로서 열거한 것을 들 수 있다. 이들 알킬술폰닐기 또는 시클로알킬 술폰닐기로서는, 메탄술폰닐기, 에탄술폰닐기, n-프로판 술폰닐기, n-부탄술폰닐기, 시클로펜탄술폰닐기 및 시클로헥산술폰닐기가 특히 바람직하다.

[0104] Ra_1 및 Ra_2 의 각 기는, 치환기를 더욱 갖고 있어도 된다. 이 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자 등의 할로겐 원자 (바람직하게는 불소 원자), 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 시클로알킬옥시기, 알콕시알킬기, 시클로알킬옥시알킬기, 알콕시카르보닐기, 시클로알킬옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기 및 시클로알킬옥시카르보닐옥시기를 들 수 있다.

[0105] Ra_1 및 Ra_2 의 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.

[0106] Ra_1 및 Ra_2 의 할로겐화 탄화수소기로서는, 할로겐화 알킬기가 바람직하다. 할로겐화 알킬기를 구성하는 알킬기 및 할로겐 원자로서는 상기와 마찬가지로의 것들을 들 수 있다. 그 중에서도 불소화 알킬기가 바람직하고, CF_3 이 보다 바람직하다.

[0107] 상기한 바와 같이, Ra_1 및 Ra_2 는 서로 연결해서 환(즉, 황 원자를 포함하는 복소환)을 형성하고 있어도 된다. 이 경우, Ra_1 및 Ra_2 가 서로 결합해서 단결합 또는 2개의 연결기를 형성하는 것이 바람직하다. 2개의 연결기로서는, 예를 들어 $-COO-$, $-OCO-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 알케닐렌기 또는 이들의 2종 이상의 조합을 들 수 있고, 총 탄소수가 20 이하의 것이 바람직하다. Ra_1 및 Ra_2 가 서로 연결되어 환을 형성하는 경우, Ra_1 및 Ra_2 는, 서로 결합해서 $-COO-$, $-OCO-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 또는 단결합을 형성하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 $-O-$, $-S-$ 또는 단결합을 형성하는 것이 보다 바람직하고, 단결합을 형성하는 것이 특히 바람직하다. 또한 n_1 이 2 이상인 경우, 복수의 Ra_1 이 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 되고, n_2 가 2 이상인 경우, 복수의 Ra_2 가 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다. 이러한 예로서는, 예를 들어 2개의 Ra_1 이 서로 연결하고, 이들이 결합하는 벤젠환과 함께 나프탈렌 환을 형성하는 양태를 들 수 있다.

[0108] Ra_3 으로 표현되는 치환기로서는, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 시클로알킬옥시기, 알콕시카르보닐기, 알킬술폰닐기, 수산기, 할로겐 원자, 할로겐화 탄화수소기, 펜타플루오로술폰닐기, 펜타플루오로술폰닐옥시기, 펜타플루오로술폰닐티오기가 바람직하다. 그 중에서도, 적어도 1개 이상의 Ra_3 은, 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자를 갖는 기인 것이 바람직하고, 적어도 1개 이상의 Ra_3 은 펜타플루오로술폰닐기, 펜타플루오로술폰닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰닐티오기인 것이 보다 바람직하다. 불소 원자를 갖는 기로서는, Ra_1 및 Ra_2 로서의 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 시클로알킬옥시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬술폰닐기가 불소 원자로 치환된 기를 올릴 수 있다. 그 중에서도 불소화 알킬기를 적합하게 들 수 있고, CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_5F_{11} , C_6F_{13} , C_7F_{15} , C_8F_{17} , CH_2CF_3 , $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2C_2F_5$, $CH_2CH_2C_2F_5$, $CH_2C_3F_7$, $CH_2CH_2C_3F_7$, $CH_2C_4F_9$ 및 $CH_2CH_2C_4F_9$ 를 더욱 적합하게 들 수 있고, CF_3 을 특히 적합하게 들 수 있다.

[0109] Ra_3 은, 불소 원자, CF_3 , 펜타플루오로술폰닐기, 펜타플루오로술폰닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰닐티오기인 것이 바람직하다.

[0110] n_1 및 n_2 는, 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수가 바람직하고, 0 내지 2의 정수가 바람직하다.

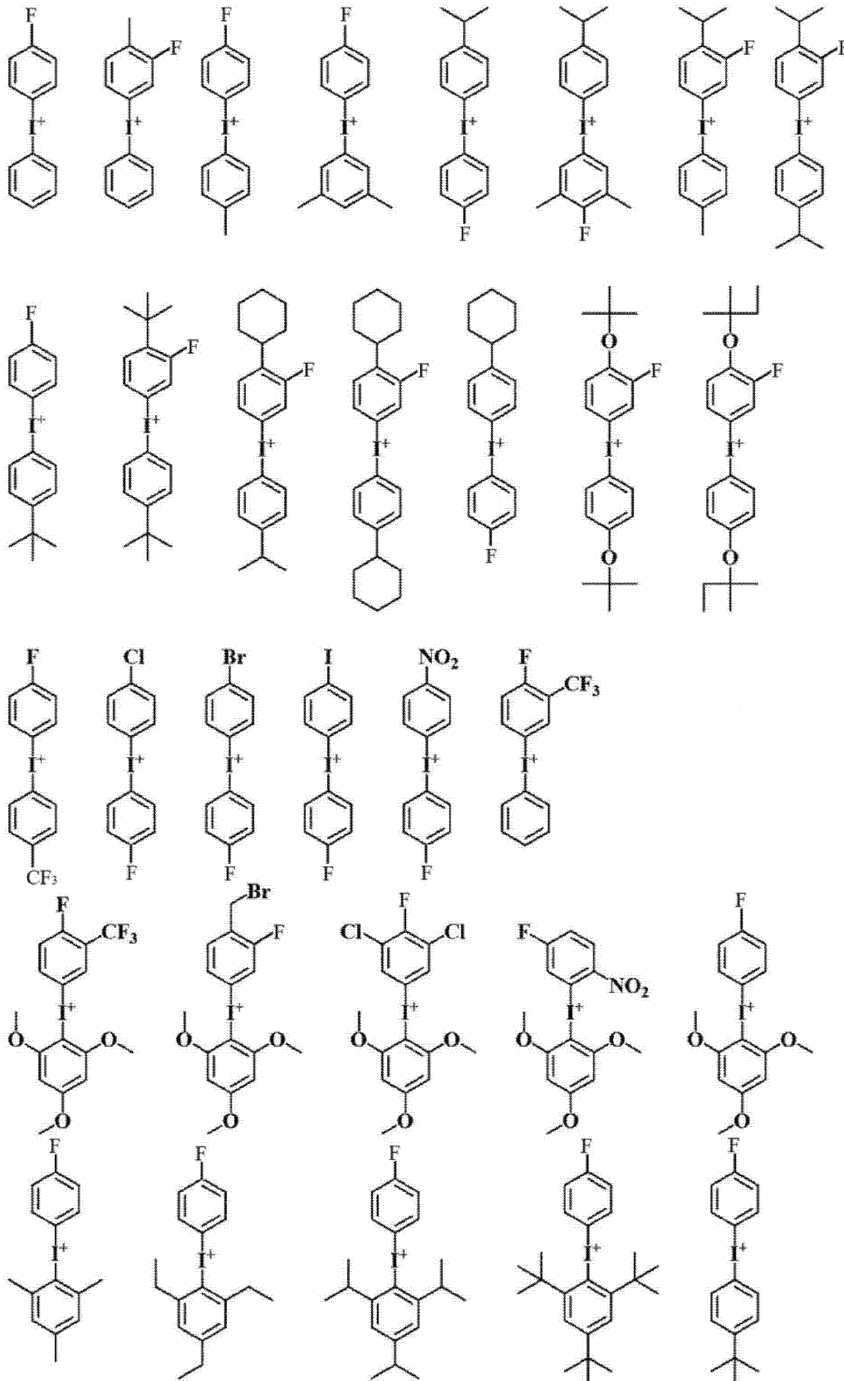
[0111] n_3 은, 1 내지 3의 정수가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.

[0112] $(n_1+n_2+n_3)$ 은 1 내지 15의 정수가 바람직하고, 1 내지 9의 정수가 보다 바람직하고, 2 내지 6의 정수가 더욱 바람직하고, 3 내지 6의 정수가 특히 바람직하다.

[0113] 이러한, 상기 식 (Q-1)로 표시되는 오늄 양이온 부분의 구체예로서는, 후술하는 오늄염에 있어서의 오늄 양이온을 들 수 있다.

[0114] 구조 단위 B에 있어서의 오늄 양이온 부분으로서, 디아릴요오도늄 양이온도 바람직하다.

[0115] 이러한, 디아릴요오도늄 양이온의 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 또한, 하기에 나타내는 것은 모두 불소 원자를 갖는 방향환 구조를 포함하는 요오도늄 양이온 부분이지만, 불소 원자를 트리플루오로메틸기 등의 불소화 탄화수소기로 치환한 구조나, 불소 원자를 수소 원자로 치환한 구조를 적당하게 채용할 수도 있다.



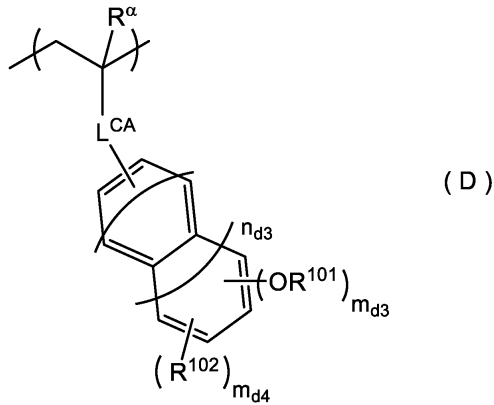
[0116]

[0117] 수지 중, 구조 단위 B의 함유 비율(구조 단위 C가 복수종 존재하는 경우에는 합계)로서는, 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 2몰% 이상이 바람직하고, 3몰% 이상이 보다 바람직하고, 4몰% 이상이 더욱 바람직하고, 5몰% 이상이 특히 바람직하다. 또한, 30몰% 이하가 바람직하고, 25몰% 이하가 보다 바람직하고, 20몰% 이하가 더욱 바람직하고, 15몰% 이하가 특히 바람직하다. 구조 단위 B의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 산 발생제로서의 기능을 충분히 발휘할 수 있다.

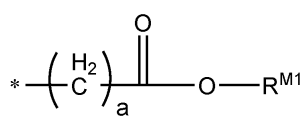
[0118] (반복 단위 D)

[0119] 반복 단위 D(이하, 「구조 단위 D」라고도 한다.)는, 페놀성 수산기를 갖는 구조 단위이다. 본 발명에는, 노광

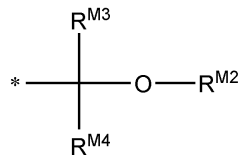
에 의한 발생 산의 작용에 의해 탈보호되어 생성되는 페놀성 수산기도 구조 단위 D의 페놀성 수산기로서 포함된다. 수지가 구조 단위 D를 포함함으로써, 현상액으로의 용해성을 보다 적절하게 조정할 수 있고, 그 결과, 상기 감방사선성 수지 조성물의 감도 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서의 노광 공정에서 조사하는 방사선으로서, KrF 엑시머 레이저 광, EUV, 전자선 등을 사용하는 경우에는, 구조 단위 D는 에칭 내성의 향상과, 노광부와 미노광부 사이의 현상액 용해성의 차(용해 콘트라스트)의 향상에 기여한다. 특히, 전자선이나 EUV와 같은 파장 50nm 이하의 방사선에 의한 노광을 사용하는 패턴 형성에 적합하게 적용할 수 있다. 구조 단위 D는, 하기 식 (D)로 표현되는 반복 단위인 것이 바람직하다.



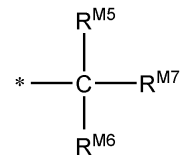
- [0120]
- [0121] (상기 식 (D) 중,
- [0122] R^{α} 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.
- [0123] L^{CA} 는, 단결합, $-COO-*$ 또는 $-O-$ 이다. *은 방향환측의 결합손이다.
- [0124] R^{101} 은 수소 원자 또는 산의 작용에서 탈보호되는 보호기이다. R^{101} 이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{101} 은 서로 동일하거나 또는 상이하다.
- [0125] R^{102} 는, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 불소화 알킬기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기 또는 아실옥시기이다.
- [0126] n_{d3} 은 0 내지 2의 정수이고, m_{d3} 은 1 내지 8의 정수이고, m_{d4} 는 1 내지 8의 정수이다. 단, $1 \leq m_{d3} + m_{d4} \leq 2n_{d3} + 5$ 를 충족한다.)
- [0127] 상기 R^{α} 로서는, 구조 단위 D를 부여하는 단량체의 공중합성 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0128] LCA 로서는, 단결합 또는 $-COO-*$ 이 바람직하다.
- [0129] 상기 R^{101} 로 표현되는 산의 작용에서 탈보호되는 보호기로서는, 예를 들어 하기 식 (AL-1) 내지 (AL-3)으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



(AL-1)



(AL-2)

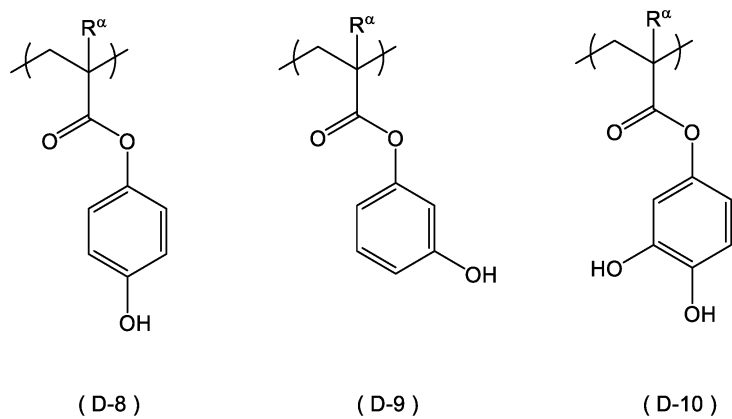
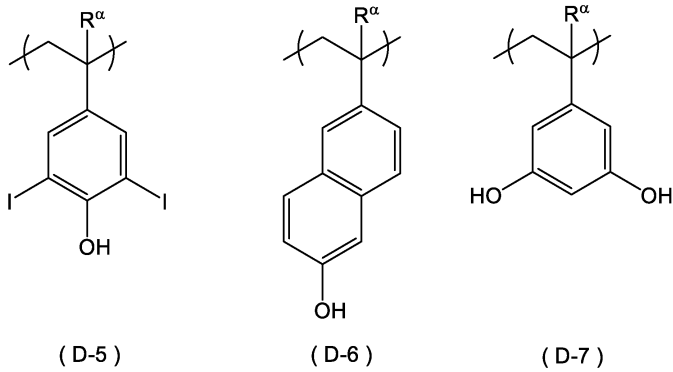
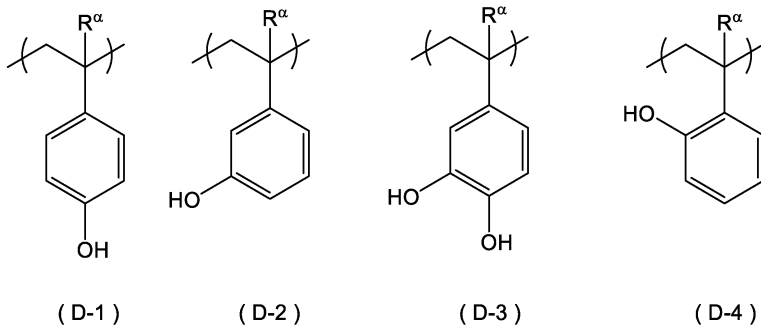


(AL-3)

- [0130]
- [0131] 상기 식 (AL-1) 및 (AL-2) 중, R^{M1} 및 R^{M2} 는, 1가의 탄화수소기이고, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 상기 1가의 탄화수소기로서는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 탄소수 1 내지 40의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 보다 바람직하다. 식 (AL-1) 중, a는 0 내지 10의 정수이고, 1 내지 5의 정수가 바람직하다. 상기 식 (AL-1) 내지 (AL-3) 중, *은 다른

부분과의 결합손이다.

- [0132] 상기 식 (AL-2) 중, R^{M3} 및 R^{M4} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1가의 탄화수소기이고, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 상기 1가의 탄화수소기로서는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 바람직하다. 또한, R^{M2} , R^{M3} 및 R^{M4} 의 어느 2개가, 서로 결합해서 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소 원자와 산소 원자와 함께 탄소수 3 내지 20의 환을 형성해도 된다. 상기 환으로서, 탄소수 4 내지 16의 환이 바람직하고, 특히 지환이 바람직하다.
- [0133] 상기 식 (AL-3) 중, R^{M5} , R^{M6} 및 R^{M7} 은, 각각 독립적으로 1가의 탄화수소기이고, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 상기 1가의 탄화수소기로서는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 바람직하다. 또한, R^{M5} , R^{M6} 및 R^{M7} 의 어느 2개가, 서로 결합해서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 20의 환을 형성해도 된다. 상기 환으로서, 탄소수 5 내지 16의 환이 바람직하고, 특히 지환이 바람직하다.
- [0134] 이들 중에서도, 산의 작용에서 탈보호되는 보호기로서는 상기 식 (AL-3)으로 표시되는 기가 바람직하다.
- [0135] R^{102} 에 있어서의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지 알킬기를 들 수 있다. 불소화 알킬기로서는, 예를 들어 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등의 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지 불소화 알킬기를 들 수 있다. 알콕시카르보닐옥시기로서는, 예를 들어 메톡시카르보닐옥시, 부톡시카르보닐옥시 및 아다만틸메틸옥시카르보닐옥시 등의 탄소수 2 내지 16의 쇄상 또는 지환의 알콕시카르보닐옥시기를 들 수 있다. 아실기로서는, 예를 들어 아세틸기, 프로피오닐기, 벤조일기 및 아크릴로일기 등의 탄소수 2 내지 12의 지방족 또는 방향족의 아실기를 들 수 있다. 아실옥시기로서는, 예를 들어 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, 벤조일옥시 및 아크릴로일옥시 등의 탄소수 2 내지 12의 지방족 또는 방향족의 아실옥시기를 들 수 있다.
- [0136] 상기 n_{43} 으로서, 0 또는 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.
- [0137] 상기 m_{43} 으로서, 1 내지 3의 정수가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.
- [0138] 상기 m_{44} 로서, 0 내지 3의 정수가 바람직하고, 0 내지 2의 정수가 보다 바람직하다.
- [0139] 상기 구조 단위 D로서는, 하기 식 (D-1) 내지 (D-10)으로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (D-1) 내지 구조 단위 (D-10)」이라고도 한다.) 중인 것이 바람직하다.



[0140] 상기 식 (D-1) 내지 (D-10) 중, R_a는 상기 식 (D)와 마찬가지로이다.

[0142] 이들 중에서 상기 구조 단위 (D-1) 내지 (D-5) 및 (D-7) 내지 (D-10)이 바람직하다.

[0143] 구조 단위 D의 함유 비율(구조 단위 D가 복수종 존재하는 경우에는 합계)로서는, 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰% 이상이 바람직하고, 8몰% 이상이 보다 바람직하고, 10몰% 이상이 더욱 바람직하고, 15몰% 이상이 특히 바람직하다. 상기 함유 비율로서는, 60몰% 이하가 바람직하고, 50몰% 이하가 보다 바람직하고, 40몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 D의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 상기 감방사선성 수지 조성물은, 감도, LWR 성능 및 프로세스 윈도우가 새로운 향상을 도모할 수 있다.

[0144] (구조 단위 E)

[0145] 구조 단위 E는, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조 및 술폰 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 구조 단위이다. 베이스 수지는, 구조 단위 E를 더 가지는 것으로, 현상액으로의 용해성을 조정할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물은, 해상성 등의 리소그래피 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 베이스 수지로부터 형성되는 레지스트 패턴과 기판의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0146] 구조 단위 E의 함유 비율로서는, 베이스 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하고, 20몰% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율로서는, 60몰% 이하가 바람

직하고, 50몰% 이하가 보다 바람직하고, 40몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 E의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은 해상성 등의 리소그래피 성능 및 형성되는 레지스트 패턴의 기관의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0147] 본 발명의 베이스 수지는, 구조 단위 A, B, D, E 이외의 다른 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 이러한 다른 구조 단위로서는, 알킬(메트)아크릴레이트 등의 지방족 탄화수소기를 갖는 구조 단위(단 구조 단위 A를 제외한다); 시클로알킬(메트)아크릴레이트나 아다만틸(메트)아크릴레이트 등의 지환식 탄화수소기를 갖는 구조 단위(단 구조 단위 A를 제외한다); 스티렌, 페닐(메트)아크릴레이트, 요오도스티렌 등의 방향족 탄화수소기를 갖는 구조 단위 등을 들 수 있다.

[0148] 본 발명의 베이스 수지는, 요오드 치환 방향환 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 베이스 수지가 갖는 요오드 치환 방향환 구조는 구조 단위 A, B, D, E, 또는 A 내지 E 이외의 다른 구조 단위에 포함되어 있는 것이 바람직하고, 구조 단위 B, D, 또는 A 내지 E 이외의 다른 구조 단위에 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 요오드 치환 방향환 구조의 함유 비율로서는, 베이스 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 2몰% 이상이 보다 바람직하고, 3몰% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율로서는, 30몰% 이하가 바람직하고, 25몰% 이하가 보다 바람직하고, 20몰% 이하가 더욱 바람직하다. 요오드 치환 방향환 구조의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은 LWR 성능 등의 리소그래피 성능을 보다 향상시킬 수 있다.

[0149] (수지의 합성 방법)

[0150] 베이스 수지인 수지는, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를, 공지된 라디칼 중합 개시제 등을 사용하고, 적당한 용제 중에서 중합 반응을 행함으로써 합성할 수 있다.

[0151] 베이스 수지인 수지의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000 이상이 바람직하고, 2,000 이상이 보다 바람직하고, 3,000 이상이 더욱 바람직하고, 4,000 이상이 특히 바람직하다. 또한, 50,000 이하가 바람직하고, 30,000 이하가 보다 바람직하고, 15,000 이하가 더욱 바람직하고, 12,000 이하가 특히 바람직하다. 수지의 Mw가 상기 범위 내이면, 얻어지는 레지스트막의 내열성 및 현상성이 양호하다.

[0152] 베이스 수지인 수지의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)는, 통상 1 이상 5 이하이고, 1 이상 3 이하가 바람직하고, 1 이상 2 이하가 더욱 바람직하다.

[0153] 본 명세서에 있어서의 수지의 Mw 및 Mn은, 이하의 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정되는 값이다.

[0154] GPC칼럼: G2000HXL 2개, G3000HXL 1개, G4000HXL 1개(이상, 도소제)

[0155] 칼럼 온도: 40℃

[0156] 용출 용제: 테트라히드로푸란

[0157] 유속: 1.0mL/분

[0158] 시료 농도: 1.0질량%

[0159] 시료 주입량: 100 μL

[0160] 검출기: 시차 굴절계

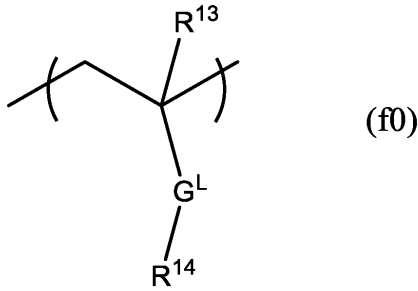
[0161] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌

[0162] 수지의 함유량으로서, 상기 감방사선성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 70질량% 이상이 바람직하고, 75질량% 이상이 보다 바람직하고, 80질량% 이상이 더욱 바람직하다.

[0163] <다른 수지>

[0164] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 다른 수지로서, 상기 베이스 수지보다 불소 원자의 질량 함유율이 큰 수지(이하, 「고불소 함유량 수지」라고도 한다.)를 포함하고 있어도 된다. 상기 감방사선성 수지 조성물이 고불소 함유량 수지를 함유하는 경우, 상기 베이스 수지에 대하여 레지스트막의 표층에 편재화시킬 수 있고, 그 결과, 레지스트막 표면의 상태나 레지스트막중의 성분 분포를 원하는 상태로 제어할 수 있다.

[0165] 고불소 함유량 수치로서 는, 예를 들어 필요에 따라 상기 베이스 수지에 있어서의 구조 단위 A부터 구조 단위 E 까지의 어느 하나 이상을 가짐과 함께, 하기 식 (f0)으로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 F」라고도 한다.)를 갖는 것이 바람직하다.



[0166]

[0167] 상기 식 (f0) 중, R¹³은, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. G^L은, 단결합, 산소 원자, 황 원자, -COO-, -SO₂NH-, -CONH- 또는 -CONH-이다. R¹⁴는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 3 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기이다.

[0168] 상기 R¹³으로서는, 구조 단위 F를 부여하는 단량체의 공중합성 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0169] 상기 G^L로서는, 구조 단위 F를 부여하는 단량체의 공중합성 관점에서, 단결합 및 -COO-이 바람직하고, -COO-이 보다 바람직하다.

[0170] 상기 R¹⁴로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환된 것을 들 수 있다.

[0171] 상기 R¹⁴로 표현되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기로서는, 탄소수 3 내지 20의 단환 또는 다환식 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환된 것을 들 수 있다.

[0172] 상기 R¹⁴로서는, 불소화 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 불소화 알킬기가 보다 바람직하고, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 5,5,5-트리플루오로-1,1-디에틸헨틸기 및 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로-6-메틸헨탄-4-일기가 더욱 바람직하다.

[0173] 고불소 함유량 수치가 구조 단위 F를 갖는 경우, 구조 단위 F의 함유 비율로서는, 고불소 함유량 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 20몰% 이상이 바람직하고, 30몰% 이상이 보다 바람직하고, 40몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율로서는, 100몰% 이하가 바람직하고, 95몰% 이하가 보다 바람직하고, 90몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 F의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 고불소 함유량 수지의 불소 원자 질량 함유율을 보다 적당하게 조정해서 레지스트막의 표층에의 편재화를 더욱 촉진시킬 수 있다.

[0174] 고불소 함유량 수지는, 구조 단위 F 이외에, 다른 구조 단위를 갖고 있어도 된다. 다른 구조 단위로서는, 알코올성 수산기를 갖고, 당해 알코올성 수산기가 결합하는 탄소 원자에 불소화 탄화수소기가 결합한 구조 단위 G; 요오드 원자 및 브롬 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 구조 단위 H를 들 수 있다.

[0175] 고불소 함유량 수치가 구조 단위 G를 갖는 경우, 구조 단위 G의 함유 비율로서는, 고불소 함유량 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 15몰% 이상이 보다 바람직하고, 20몰% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율로서는, 70몰% 이하가 바람직하고, 60몰% 이하가 보다 바람직하고, 50몰% 이하가 더욱 바람직하다. 고불소 함유량 수치가 구조 단위 H를 갖는 경우, 구조 단위 H의 함유 비율로서는, 고불소 함유량 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 3몰% 이상이 보다 바람직하고, 5몰% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율로서는, 400몰% 이하가 바람직하고, 30몰% 이하가 보다 바람직하고, 20몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 G 및 구조 단위 H의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 레지스트막 표면을 원하는 상태로 제어할 수 있다.

[0176] 고불소 함유량 수지의 Mw로서는, 1,000 이상이 바람직하고, 2,000 이상이 보다 바람직하고, 3,000 이상이 더욱

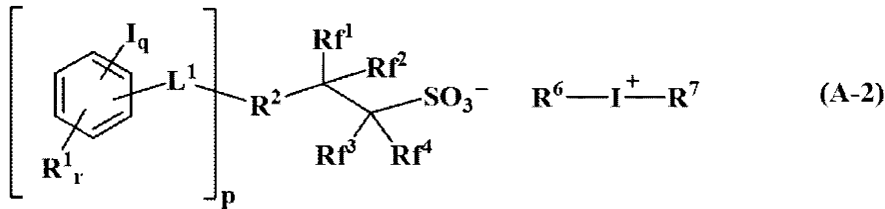
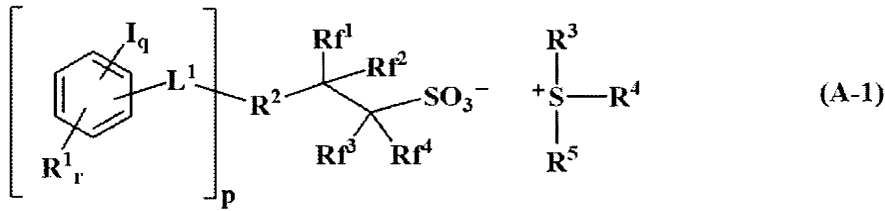
바람직하고, 5,000 이상이 특히 바람직하다. 상기 Mw로서는, 50,000 이하가 바람직하고, 30,000 이하가 보다 바람직하고, 20,000 이하가 더욱 바람직하고, 15,000 이하가 특히 바람직하다.

- [0177] 고불소 함유량 수지의 Mw/Mn으로서, 통상 1 이상이며, 1.1 이상이 보다 바람직하다. 상기 Mw/Mn으로서, 통상 5 이하이고, 3 이하가 바람직하고, 2.5 이하가 보다 바람직하고, 2.2 이하가 더욱 바람직하다.
- [0178] 고불소 함유량 수지의 함유량으로서, 상기 베이스 수지(감방사선성 산 발생 수지 및 수지를 포함하는 경우에는 합계량) 100질량부에 대하여, 1질량부 이상이 바람직하고, 2질량부 이상이 보다 바람직하고, 3질량부 이상이 더욱 바람직하다. 상기 함유량으로서, 20질량부 이하가 바람직하고, 15질량부 이하가 보다 바람직하고, 10질량부 이하가 더욱 바람직하다. 고불소 함유량 수지의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 고불소 함유량 수지를 레지스트막의 표층에 보다 효과적으로 편재화 시킬 수 있고, 그 결과, 현상시에 패턴 상부의 용출이 억제되어, 패턴의 직사각형성을 높일 수 있다. 상기 감방사선성 수지 조성물은, 고불소 함유량 수지를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0179] (고불소 함유량 수지의 합성 방법)
- [0180] 고불소 함유량 수지는, 상술한 베이스 수지의 합성 방법과 마찬가지로 방법에 의해 합성할 수 있다.
- [0181] <오늄염>
- [0182] 오늄염은, 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하고 있고, 노광에 의해 산을 발생하는 성분이다. 오늄염이 펜타플루오로소과닐기, 펜타플루오로소과닐옥시기, 및 펜타플루오로소과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함함으로써, 산 발생 효율의 향상에 의한 고감도화와 산 확산 제어성에 의한 LWR 성능의 발휘를 달성할 수 있다.
- [0183] 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 오늄염의 함유 형태는 특별히 한정되지 않지만, 상기 오늄염이, 상기 유기산 음이온 부분과 상기 오늄 양이온 부분을 갖는 구조 단위 B를 포함하는 수지, 상기 유기산 음이온 부분과 상기 오늄 양이온 부분을 포함하는 감방사선성 산 발생제 및 상기 유기산 음이온 부분과 상기 오늄 양이온 부분을 포함하고, 방사선의 조사에 의해 상기 감방사선성 산 발생제에서 발생하는 산보다 높은 pKa를 갖는 산을 발생하는 산 확산 제어제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 이들 기능의 별에 대해서 이하 설명한다.
- [0184] 오늄염에 대한 노광에 의해 발생한 산은, 그 산의 강도에 의해 감방사선성 수지 조성물 중에서, 2가지의 기능을 담당한다고 생각된다. 제1 기능으로서, 노광에 의해 발생한 산이, 수지가 산 해리성 기를 갖는 구조 단위를 포함하는 경우에는 해당 구조 단위가 갖는 산 해리성 기를 해리시켜서, 카르복시기 등을 발생시키는 기능을 들 수 있다. 이 제1 기능을 갖는 오늄염을 감방사선성 산 발생제라고 한다. 제2 기능으로서, 상기 감방사선성 수지 조성물을 사용한 패턴 형성 조건에 있어서, 수지가 갖는 산 해리성 기를 실질적으로 해리시키지 않고, 미노광부에 있어서 상기 감방사선성 산 발생제에서 발생한 산의 확산을 염 교환에 의해 억제하는 기능을 들 수 있다. 이 제2 기능을 갖는 오늄염을 산 확산 제어제라고 한다. 산 확산 제어제에서 발생하는 산은, 감방사선성 산 발생제에서 발생하는 산보다 상대적으로 약한 산(pKa가 높은 산)이라고 할 수 있다. 오늄염이 감방사선성 산 발생제 또는 산 확산 제어제로서 기능할지는, 수지가 갖는 산 해리성 기를 해리하는 데 필요로 하는 에너지, 및 오늄염의 산성도에 의해 결정된다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 감방사선성 산 발생제의 함유 형태로서는, 오늄염 구조가 그 단독에서 화합물로서 존재하는(중합체로부터 유리하는) 형태이거나, 오늄염 구조가 중합체의 일부로서 내장된 형태이거나, 이들의 양쪽 형태여도 된다. 오늄염 구조가 중합체의 일부로서 내장된 형태를 특히 감방사선성 산 발생 수지라고 한다.
- [0185] 감방사선성 수지 조성물이 상기 감방사선성 산 발생제 또는 감방사선성 산 발생 수지를 함유함으로써, 노광부의 수지의 극성이 증대하고, 노광부에 있어서의 수지가, 알칼리 수용액 현상의 경우에는 현상액을 대하여 용해성이 되고, 한편, 유기 용매 현상의 경우에는 현상액에 대하여 난용성이 된다.
- [0186] 또한, 감방사선성 수지 조성물이 상기 산 확산 제어제를 함유함으로써, 미노광부에서의 산의 확산을 억제할 수 있고, 패턴 현상성, LWR 성능이 보다 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0187] 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서는, 상기 감방사선성 산 발생 수지, 상기 감방사선성 산 발생제 및 상기 산 확산 제어제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종에 있어서의 상기 오늄 양이온 부분이, 상기 불소 원자를 갖는 방향환 구조를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0188] 오늄염이 어느 함유 형태여도, 유기산 음이온 부분은, 술폰산 음이온, 카르복실산 음이온 및 술폰이미드 음이온

으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 오늄 양이온 부분은, 술포늄 양이온 및 요오도늄 양이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 오늄염이 이들의 구조를 조합해서 가짐으로써 상승한 기능을 효율적으로 발휘할 수 있다.

- [0189] 노광에 의해 발생하는 산으로서, 상기 유기산 음이온에 대응하고, 노광에 의해 술포산, 카르복실산, 술폰이미드를 발생하는 것을 들 수 있다.
- [0190] 예를 들어, 노광에 의해 술포산을 부여하는 오늄염으로서,
- [0191] (1) 술포산 음이온에 인접하는 탄소 원자에 1 이상의 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기가 결합하고 있는 화합물,
- [0192] (2) 술포산 음이온에 인접하는 탄소 원자에 불소 원자 및 불소화 탄화수소기의 모두 결합하지 않고 있는 화합물을 들 수 있다.
- [0193]
- [0194] 노광에 의해 카르복실산을 부여하는 오늄염으로서,
- [0195] (3) 카르복실산 음이온에 인접하는 탄소 원자에 1 이상의 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기가 결합하고 있는 화합물,
- [0196] (4) 카르복실산 음이온에 인접하는 탄소 원자에 불소 원자 및 불소화 탄화수소기의 모두 결합하지 않고 있는 화합물을 들 수 있다.
- [0197]
- [0198] 이들 중, 감방사선성 산 발생제 또는 감방사선성 산 발생 수지로서는 상기 (1)에 해당하는 것이 바람직하다. 산 확산 제어제로서는 상기 (2), (3) 또는 (4)에 해당하는 것이 바람직하고, (2) 또는 (4)에 해당하는 것이 특히 바람직하다.
- [0199] <감방사선성 산 발생제>
- [0200] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 방사선의 조사(노광)에 의해 상기 산 확산 제어제에서 발생하는 산보다 낮은 pKa를 갖는 산을 발생하는 감방사선성 산 발생제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 감방사선성 수지 조성물이 상기 감방사선성 산 발생제를 함유함으로써, 노광에 의해 발생한 산이, 수지가 갖는 산 해리성 기를 해리시켜서, 카르복시기 등을 발생시킨다. 그 결과, 노광부의 수지의 극성이 증대하고, 노광부에 있어서의 수지가, 알칼리 수용액 현상의 경우에는 현상액을 대하여 용해성이 되고, 한편, 유기 용매 현상의 경우에는 현상액에 대하여 난용성이 된다.
- [0201] 감방사선성 산 발생제는, 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함한다. 유기산 음이온 부분은, 술포산 음이온 및 술폰이미드 음이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하다. 노광에 의해 발생하는 산으로서, 상기 유기산 음이온 부분에 대응하여, 술포산, 술폰이미드를 들 수 있다. 유기산 음이온 부분은 요오드 치환 방향환 구조를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0202] 그 중에서도, 노광에 의해 술포산을 부여하는 감방사선성 산 발생제로서, 술포산 음이온에 인접하는 탄소 원자에 1 이상의 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기가 결합하고 있는 화합물을 적합하게 채용할 수 있다.

[0203] 감방사선성 산 발생제는, 하기 식 (A-1) 또는 하기 식 (A-2)로 표시되는 것이 바람직하다.

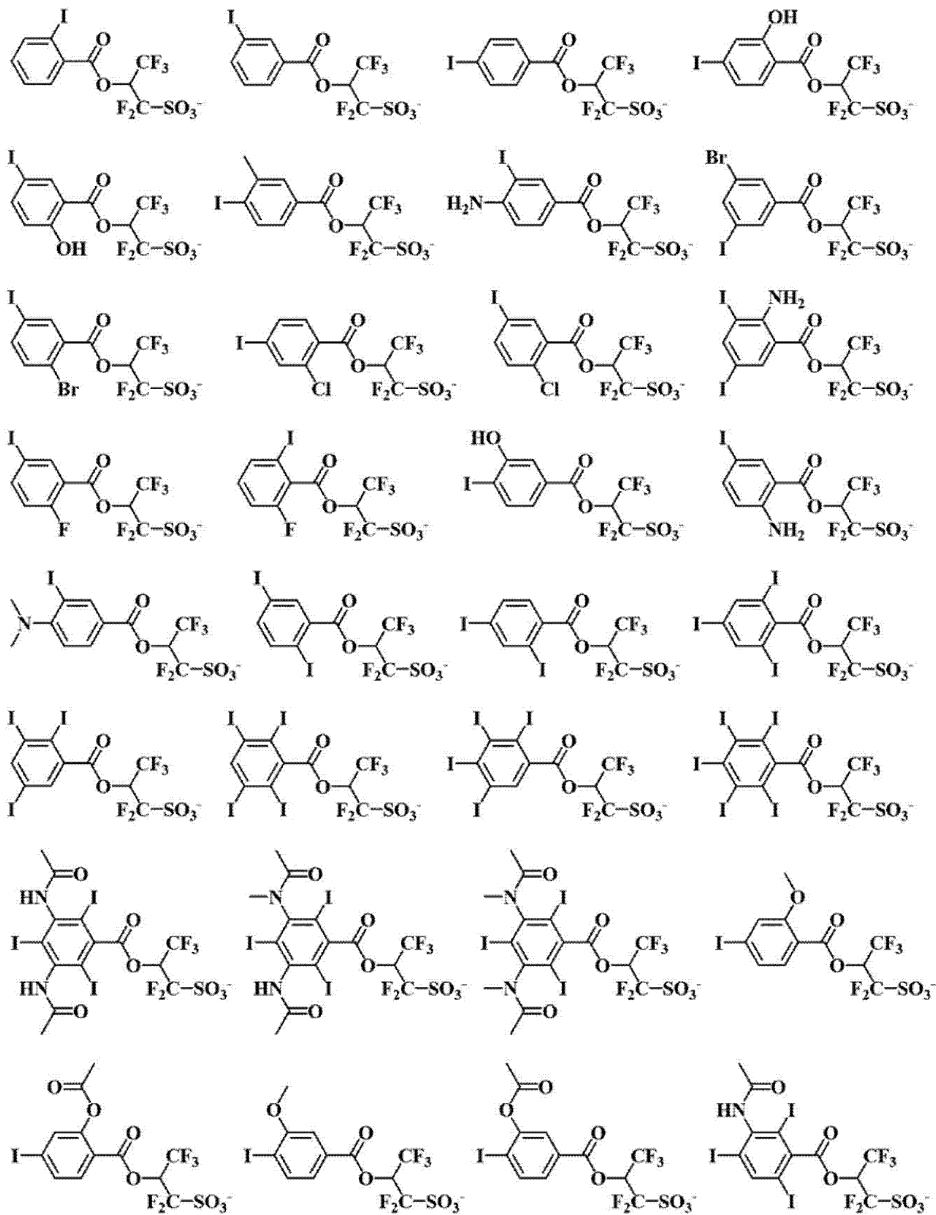


- [0204]
- [0205] 식 (A-1) 및 (A-2) 중, L¹은, 단결합, 에테르 결합 혹은 에스테르 결합이거나, 또는 에테르 결합 혹은 에스테르 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이다. 상기 알킬렌기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다.
- [0206] R¹은, 히드록시기, 카르복시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 펜타플루오로술폰과닐티오기 혹은 아미노기이거나, 혹은 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 히드록시기, 아미노기 혹은 탄소수 1 내지 10의 알콕시기를 포함하고 있어도 되는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 10의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2 내지 20의 아실옥시기 혹은 탄소수 1 내지 20의 알킬술폰과닐옥시기, 또는 -NR⁸-C(=O)-R⁹ 혹은 -NR⁸-C(=O)-O-R⁹이다. R⁸은, 수소 원자, 또는 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 6의 아실기 혹은 탄소수 2 내지 6의 아실옥시기를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. R⁹은, 탄소수 1 내지 16의 알킬기, 탄소수 2 내지 16의 알케닐기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 6의 아실기, 또는 탄소수 2 내지 6의 아실옥시기를 포함하고 있어도 된다. 상기 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아실옥시기, 아실기 및 알케닐기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 된다.
- [0207] 이들 중, R¹로서는, 히드록시기, -NR⁸-C(=O)-R⁹, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 펜타플루오로술폰과닐티오기, 메틸기, 메톡시기 등이 바람직하다.
- [0208] R²는, p가 1일 때는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 연결기이고, p가 2 또는 3일 때는 탄소수 1 내지 20의 3가 또는 4가의 연결기이고, 해당 연결기는 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0209] Rf¹ 내지 Rf⁴는, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이지만, 이들 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. 또한, Rf¹과 Rf²가 합쳐져서, 카르보닐기를 형성해도 된다. 특히, Rf³ 및 Rf⁴가 모두 불소 원자인 것이 바람직하다.
- [0210] R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이다. 또한, R³, R⁴ 및 R⁵의 어느 2개가, 서로 결합해서 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다. 상기 1가 탄화수소기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 탄소수 2 내지 12의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 기 수소 원자의 일부 또는 전부가, 히드록시기, 카르복시기, 할로젠 원자, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 펜타플루오로술폰과닐티오기, 시아노기, 아미드기, 니트로기, 머캡토기, 술폰기, 술폰기 또는 술폰늄염 함유기로 치환되고 있어도 되고, 이들의 기의 탄

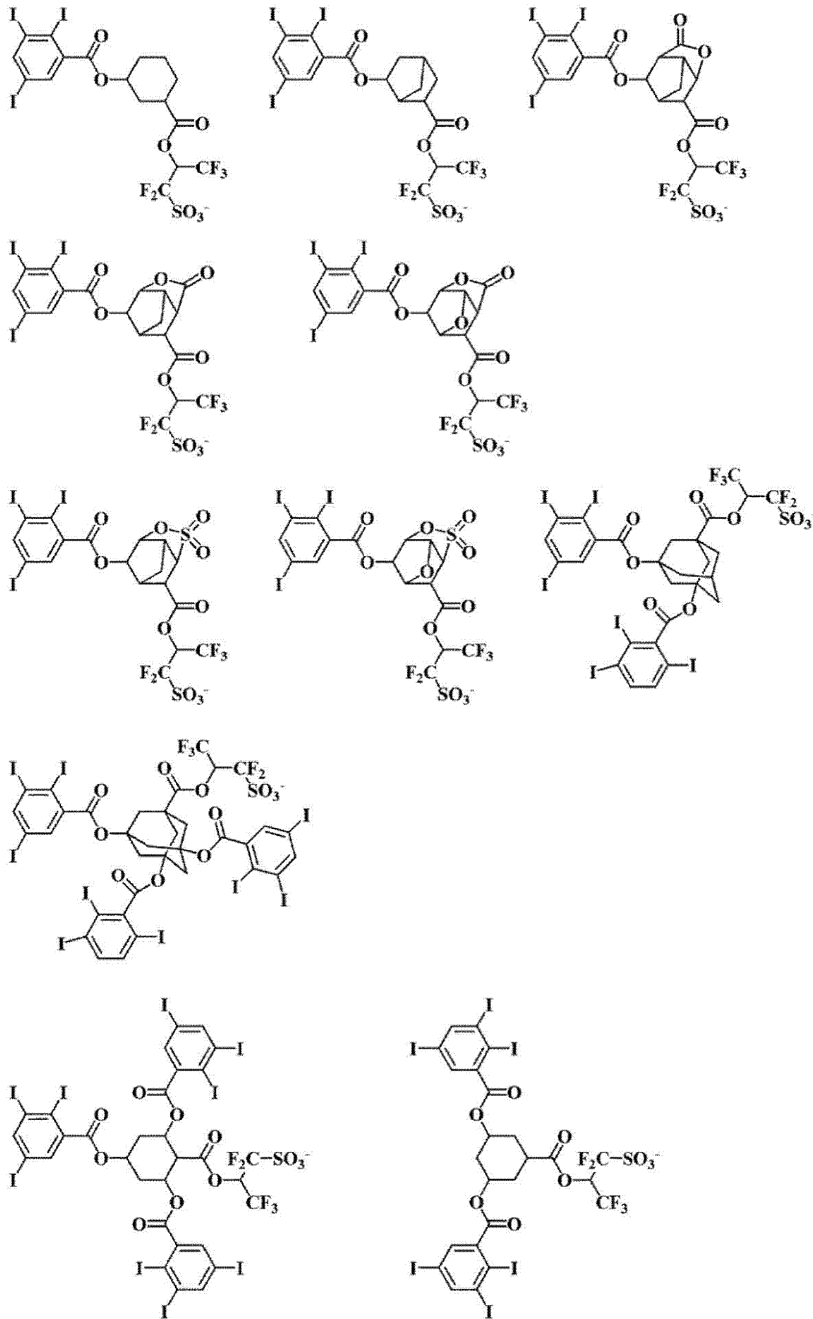
소 원자의 일부가, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 카르보네이트기 또는 술폰산에스테르 결합으로 치환되어 있어도 된다.

[0211] p는, $1 \leq p \leq 3$ 을 충족하는 정수이다. q 및 r은, $0 \leq q \leq 5$, $0 \leq r \leq 3$ 및 $0 \leq q+r \leq 5$ 를 충족하는 정수이다. q는, $1 \leq q \leq 3$ 을 충족하는 정수가 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하다. r은, $0 \leq r \leq 2$ 를 충족하는 정수가 바람직하다. r이 $1 \leq r \leq 3$ 을 충족하는 정수의 경우, 적어도 하나의 R¹은 불소 원자, 불소화 탄화수소기, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기인 것이 바람직하고, 적어도 하나의 R¹은 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기인 것이 보다 바람직하다.

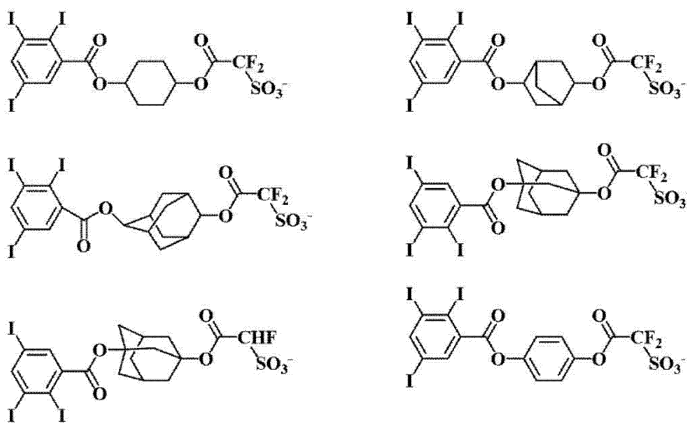
[0212] 상기 식 (A-1) 및 (A-2)로 표시되는 감방사선성 산 발생제의 유기산 음이온 부분으로서, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 요오드 치환 방향환 구조를 갖지 않는 유기산 음이온 부분으로서, 하기 식 중의 요오드 원자를 수소 원자나 다른 치환기 등의 요오드 원자 이외의 원자 또는 기로 치환한 구조를 적합하게 채용할 수 있다.



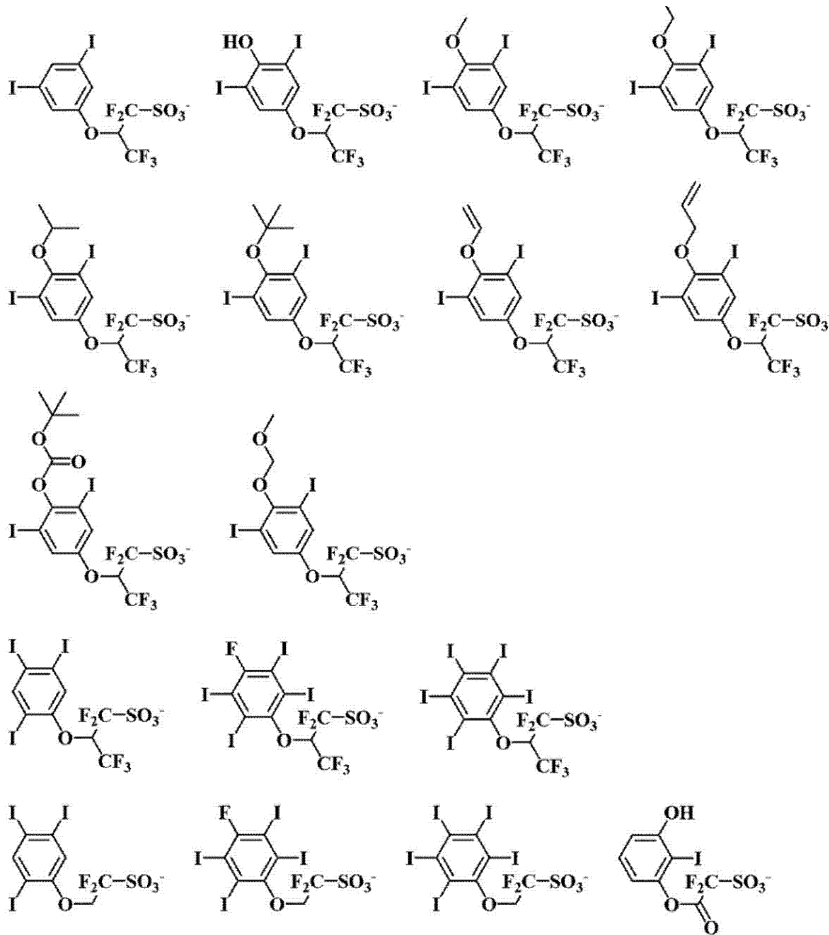
[0213]



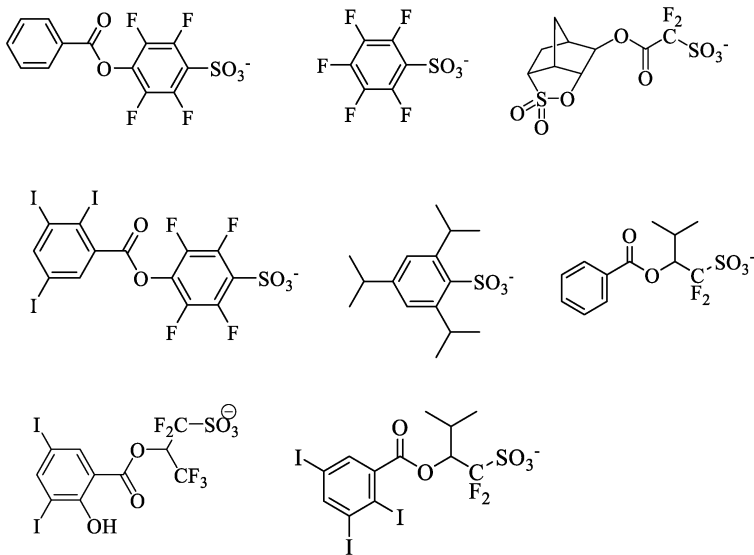
[0214]



[0215]



[0216]



[0217]

[0218]

상기 식 (A-1)로 표시되는 감방사선성 산 발생체에 있어서의 오늄 양이온 부분은, 수지에 포함될 수 있는 구조 단위 B에 있어서의 오늄 양이온 부분으로서 나타난 구조를 적합하게 채용할 수 있다. 그 중에서도, 불소 원자를 갖는 방향환 구조를 포함하는 오늄 양이온이 바람직하고, 불소 원자, CF₃기, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기를 갖는 방향환 구조를 포함하는 오늄 양이온이 보다 바람직하다. 구체적으로는 상기 식 (Q-1)로 표시되는 오늄 양이온을 들 수 있고, 이 경우에는 식 (Q-1)에 있어서의 적어도 1개 이상의 Ra₃는 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기이다.

[0219]

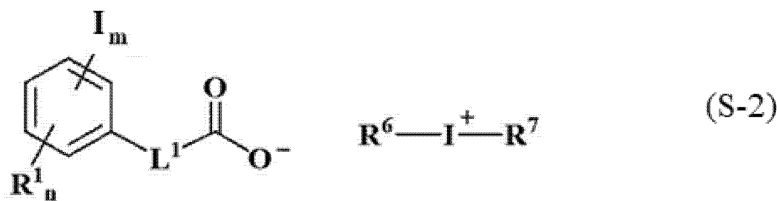
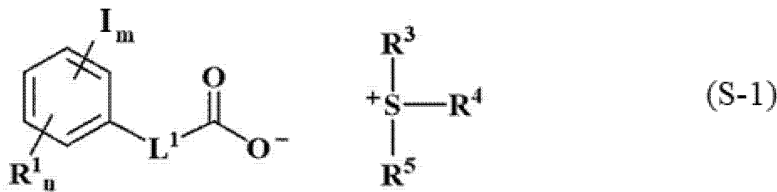
이들의 감방사선성 산 발생체는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 감방사선성 산 발생체의 함유량의 하한은, 베이스 수지 100질량부에 대하여, 0.5질량부가 바람직하고, 1질량부가 보다 바람직하고, 1.5

질량부가 더욱 바람직하고, 2질량부가 특히 바람직하다. 또한, 상기 함유량의 상한은, 상기 수치 100질량부에 대하여, 20질량부 이하가 바람직하고, 18질량부 이하가 보다 바람직하고, 15질량부 이하가 더욱 바람직하고, 12질량부 이하가 특히 바람직하다. 이에 의해 레지스트 패턴 형성 시에 우수한 감도나 LWR 성능을 발휘할 수 있다.

[0220] 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는 감방사선성 산 발생제와 함께, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기 모두 포함하지 않는 감방사선성 산 발생제(이하, 「기타 감방사선성 산 발생제」이라고도 한다.)를 병용해도 된다. 다른 감방사선성 산 발생제를 포함하는 경우, 다른 감방사선성 산 발생제의 함유 비율의 상한은 감방사선성 산 발생제의 함유량 합계에 대하여 45질량% 이하가 바람직하고, 35질량% 이하가 보다 바람직하고, 25질량% 이하가 더욱 바람직하다. 다른 감방사선성 산 발생제의 함유 비율의 하한은 감방사선성 산 발생제의 함유량 합계에 대하여 1질량% 이상이다.

[0221] <산 확산 제어제>

[0222] 산 확산 제어제는, 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하고 있고, 방사선의 조사에 의해 상기 감방사선성 산 발생제에서 발생하는 산보다 높은 pKa를 갖는 산을 발생한다. 이러한 유기산 음이온 부분으로서는, 카르복실산을 들 수 있다. 유기산 음이온 부분은 요오드 치환 방향환 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 산 확산 제어제는, 하기 식 (S-1) 또는 하기 식 (S-2)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0223]

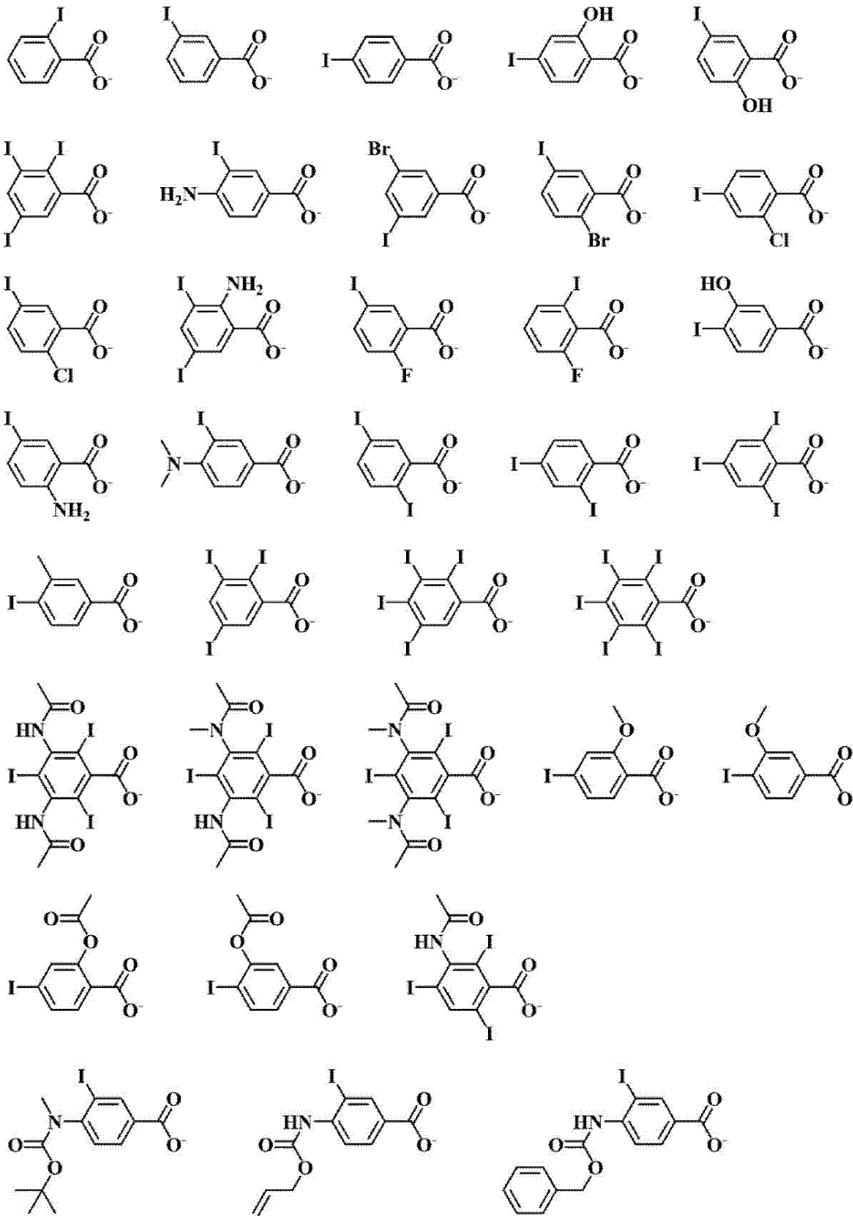
[0224] 식 (S-1) 및 (S-2) 중, R¹_n은, 수소 원자, 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 펜타플루오로술폰과닐티오기, 아미노기, 니트로기 혹은 시아노기, 혹은 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 6의 아실옥시기 혹은 탄소수 1 내지 4의 알킬술폰과닐옥시기, 또는 -NR^{1A}-C(=O)-R^{1B} 혹은 -NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}이다. R^{1A}는, 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R^{1B}는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기이다.

[0225]

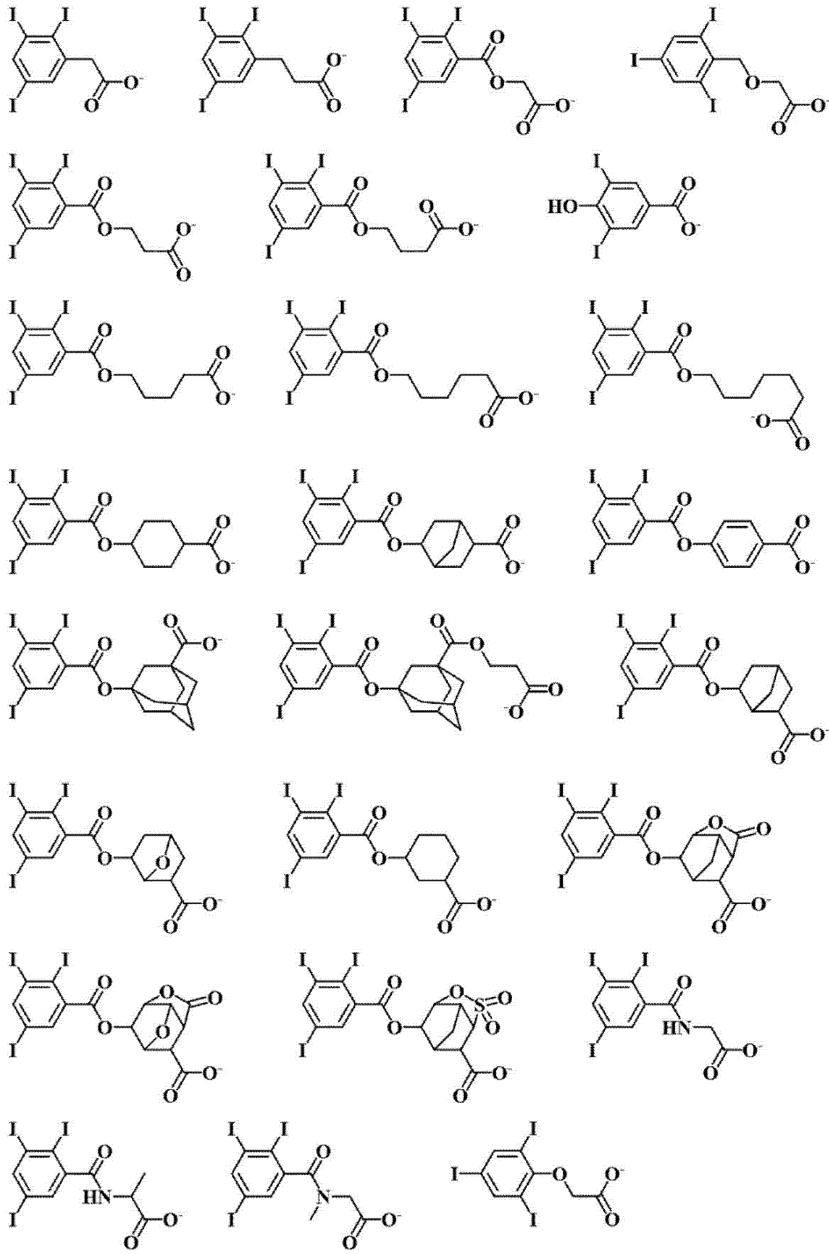
상기 탄소수 1 내지 6의 알킬기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 7의 아실옥시기, 탄소수 2 내지 7의 알콕시카르보닐기의 알킬부로서는, 전술한 알킬기의 구체예와 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 상기 탄소수 1 내지 4의 알킬술폰과닐옥시기의 알킬부로서는, 전술한 알킬기의 구체예 중 탄소수 1 내지 4의 것을 들 수 있다. 상기 탄소수 2 내지 8의 알케닐기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기 등을 들 수 있다. 이들 중, R¹로서는, 불소 원자, 염소 원자, 염소 원자, 펜타플루오로술폰과닐기, 히드록시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 탄소수 2 내지 4의 아실옥시기, -NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}, -NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B} 등이 바

람직하다.

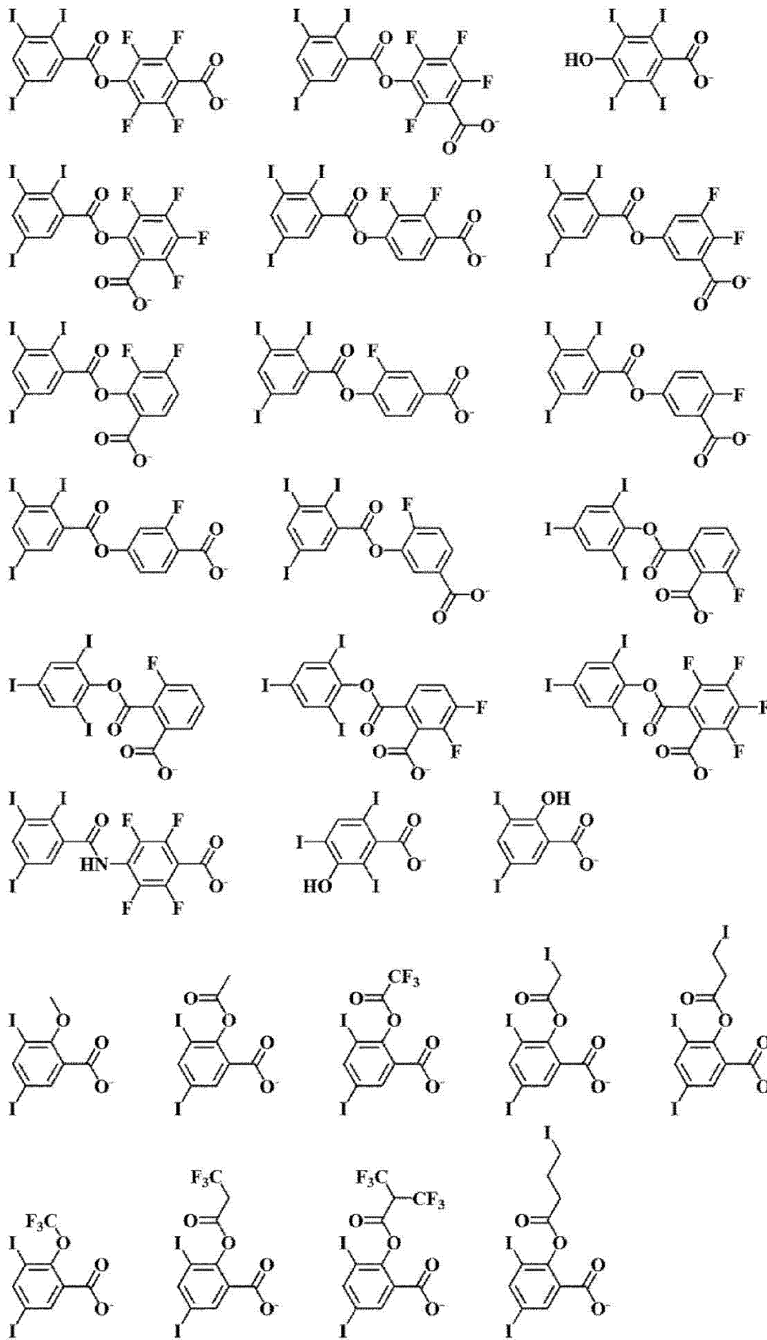
- [0226] R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은, 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이다. 산 확산 제어제의 오늄 양이온 부분이 불소 원자를 갖는 경우, R^3 , R^4 및 R^5 중 적어도 하나는 1개 이상의 불소 원자를 포함하고, R^6 및 R^7 중 적어도 하나는 1개 이상의 불소 원자를 포함한다. 또한, R^3 , R^4 및 R^5 의 어느 2개가, 서로 결합해서 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다. 상기 1가 탄화수소기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 탄소수 2 내지 12의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 기 수소 원자의 일부 또는 전부가, 히드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 시아노기, 아미드기, 니트로기, 머캡토기, 술폰기, 술폰기 또는 술포늄염 함유기로 치환되고 있어도 되고, 이들의 기의 탄소 원자의 일부가, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 카르보네이트기 또는 술포산에스테르 결합으로 치환되어 있어도 된다.
- [0227] L^1 은, 단결합, 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 연결기이고, 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰화, 락탐화, 카르보네이트 결합, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 카르복시기를 포함하고 있어도 된다.
- [0228] m 및 n 은, $0 \leq m \leq 5$, $0 \leq n \leq 3$ 및 $0 \leq m+n \leq 5$ 를 충족하는 정수이지만, $1 \leq m \leq 3$, $0 \leq n \leq 2$ 를 충족하는 정수가 바람직하다. n 이 $1 \leq r \leq 3$ 을 충족하는 정수의 경우, 적어도 하나의 R^1 은 불소 원자, 불소화 탄화수소기, 펜타플루오로술팜닐기, 펜타플루오로술팜닐옥시기, 또는 펜타플루오로술팜닐티오기인 것이 바람직하고, 적어도 하나의 R^1 은 펜타플루오로술팜닐기, 펜타플루오로술팜닐옥시기, 또는 펜타플루오로술팜닐티오기인 것이 보다 바람직하다.
- [0229] 상기 식 (S-1) 또는 (S-2)로 표시되는 산 확산 제어제의 유기산 음이온 부분으로서, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기에 나타내는 것은 모두 요오드 치환 방향환 구조를 갖는 유기산 음이온 부분이지만, 요오드 치환 방향환 구조를 갖지 않는 유기산 음이온 부분으로서, 하기 식 중의 요오드 원자를 수소 원자나 다른 치환기 등의 요오드 원자 이외의 원자 또는 기로 치환한 구조를 적합하게 채용할 수 있다.



[0230]



[0231]



[0232]

[0233]

상기 식 (S-1) 및 (S-2)로 표시되는 산 확산 제어제에 있어서의 오늄 양이온 부분으로서, 감방사선성 산 발생 수지의 구조 단위 B에 있어서의 오늄 양이온 부분을 적합하게 채용할 수 있다. 그 중에서도, 불소 원자를 갖는 방향환 구조를 포함하는 오늄 양이온이 바람직하고, 불소 원자, CF₃기, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기를 갖는 방향환 구조를 포함하는 오늄 양이온이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 상기 식 (Q-1)로 표시되는 오늄 양이온을 들 수 있고, 이 경우에는 식 (Q-1)에 있어서의 적어도 1 개 이상의 Ra₃은 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 또는 펜타플루오로술폰과닐티오기이다.

[0234]

상기 식 (S-1) 및 (S-2)로 표시되는 산 확산 제어제는 공지된 방법, 특히 염 교환 반응에 의해 합성할 수도 있다. 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 공지된 산 확산 제어제를 사용할 수도 있다.

[0235]

이들의 산 확산 제어제는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 산 확산 제어제의 함유 비율은, 감방사선성 산 발생제의 함유량(감방사선성 산 발생 수지를 포함하는 경우에는 감방사선성 산 발생 수지 100질량부 중의 구조 단위 B의 함유량의 합계)에 대하여, 10질량% 이상이 바람직하고, 15질량% 이상이 보다 바람직하고, 20질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 비율은 100질량% 이하가 바람직하고, 80질량% 이하가

보다 바람직하고, 60질량% 이하가 더욱 바람직하다. 이에 의해 레지스트 패턴 형성 시에 우수한 감도나 LWR 성능을 발휘할 수 있다.

- [0236] <용제>
- [0237] 본 실시 형태에 따른 감방사선성 수지 조성물은, 용제를 함유한다. 용제는, 적어도 베이스 수지(감방사선성 산 발생 수지 및 수지 중 적어도 1종), 그리고 소망에 따라 함유되는 첨가제 등을 용해 또는 분산 가능한 용제이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0238] 용제로서는, 예를 들어 알코올계 용제, 에테르계 용제, 케톤계 용제, 아미드계 용제, 에스테르계 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0239] 알코올계 용제로서는, 예를 들어,
- [0240] iso-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-에틸헥산올, 푸르푸릴알코올, 시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 디아세톤알코올 등의 탄소수 1 내지 18의 모노알코올계 용제;
- [0241] 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 탄소수 2 내지 18의 다가 알코올계 용제;
- [0242] 상기 다가 알코올계 용제가 갖는 히드록시기의 일부를 에테르화한 다가 알코올 부분 에테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0243] 에테르계 용제로서는, 예를 들어
- [0244] 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르 등의 디알킬에테르계 용제;
- [0245] 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르계 용제;
- [0246] 디페닐에테르, 아니솔(메틸페닐에테르) 등의 방향환 함유 에테르계 용제;
- [0247] 상기 다가 알코올계 용제가 갖는 히드록시기를 에테르화한 다가 알코올 에테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0248] 케톤계 용제로서는, 예를 들어 아세톤, 부타논, 메틸-iso-부틸케톤 등의 쇄상 케톤계 용제;
- [0249] 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용제;
- [0250] 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0251] 아미드계 용제로서는, 예를 들어 N,N'-디메틸이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드계 용제;
- [0252] N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드계 용제 등을 들 수 있다.
- [0253] 에스테르계 용제로서는, 예를 들어,
- [0254] 아세트산n-부틸, 락트산에틸 등의 모노카르복실산에스테르계 용제;
- [0255] 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 부분 에테르아세테이트계 용제;
- [0256] γ -부티로락톤, 발레로락톤 등의 락톤계 용제;
- [0257] 디에틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 카르보네이트계 용제;
- [0258] 디아세트산프로필렌글리콜, 아세트산메톡시트리글리콜, 옥살산디에틸, 아세트아세트산에틸, 락트산에틸, 프탈산디에틸 등의 다가 카르복실산디에스테르계 용제를 들 수 있다.
- [0259] 탄화수소계 용제로서는, 예를 들어,
- [0260] n-헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용제;
- [0261] 벤젠, 톨루엔, 디-iso-프로필벤젠, n-아밀나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0262] 이들 중에서 에스테르계 용제, 케톤계 용제가 바람직하고, 다가 알코올 부분 에테르아세테이트계 용제, 환상 케톤계 용제, 락톤계 용제가 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥사논, γ -부티

로라톤이 더욱 바람직하다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 용제를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.

[0263] <기타 임의 성분>

[0264] 상기 감방사선성 수지 조성물은, 상기 성분 이외에도, 기타 임의 성분을 함유하고 있어도 된다. 상기 기타 임의 성분으로서는, 예를 들어 가교제, 편재화 촉진제, 계면 활성제, 지환식 골격 함유 화합물, 증감제 등을 들 수 있다. 이들의 기타 임의 성분은, 각각 1종 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0265] <감방사선성 수지 조성물의 조제 방법>

[0266] 상기 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 베이스 수지, 오늄염 및 용제와, 필요에 따라서 기타 임의 성분을 소정의 비율로 혼합함으로써 조제할 수 있다. 상기 감방사선성 수지 조성물은, 혼합 후에, 예를 들어 구멍 직경 0.05 μ m 정도의 필터 등으로 여과하는 것이 바람직하다. 상기 감방사선성 수지 조성물의 고형분 농도로서는, 통상 0.1질량% 내지 50질량%이고, 0.5질량% 내지 30질량%가 바람직하고, 1질량% 내지 20질량%가 보다 바람직하다.

[0267] <화합물>

[0268] 본 실시 형태에 따른 화합물은 유기산 음이온 부분과 오늄 양이온 부분을 포함하는 오늄염을 포함하고, 상기 오늄염은, 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함한다. 본 실시 형태에 있어서는, 유기산 음이온 부분이 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 유기산 음이온은 술폰산 음이온, 카르복실산 음이온 및 술폰이미드 음이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하다. 또한 본 실시 형태에 있어서는, 상기 오늄 양이온 부분이 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하고 있어도 된다. 혹은, 상기 유기산 음이온 부분 및 상기 오늄 양이온 부분의 양쪽이 펜타플루오로술폰과닐기, 펜타플루오로술폰과닐옥시기, 및 펜타플루오로술폰과닐티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하고 있어도 된다. 본 실시 형태에 따른 화합물은 높은 레벨에서의 감도를 갖기 때문에, 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 감방사선성 산 발생제 또는 산 확산 제어제로서 사용한 경우에, 높은 레벨에서의 LWR 성능, 및 프로세스 윈도우를 부여할 수 있다.

[0269] <패턴 형성 방법>

[0270] 본 실시 형태에 있어서의 패턴 형성 방법은,

[0271] 상기 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 직접 또는 간접으로 도포해서 레지스트막을 형성하는 공정 (1)(이하, 「레지스트막 형성 공정」이라고도 한다),

[0272] 상기 레지스트막을 노광하는 공정 (2)(이하, 「노광 공정」이라고도 한다), 및

[0273] 노광된 상기 레지스트막을 현상하는 공정 (3)(이하, 「현상 공정」이라고도 한다)을 포함한다.

[0274] 상기 패턴 형성 방법에 의하면, 노광 공정에 있어서의 감도나 LWR 성능이 우수한 상기 감방사선성 수지 조성물을 사용하고 있기 때문에, 고품위의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이하, 각 공정에 대해서 설명한다.

[0275] [레지스트막 형성 공정]

[0276] 본 공정(상기 공정 (1))에서는, 상기 감방사선성 수지 조성물로 레지스트막을 형성한다. 이 레지스트막을 형성하는 기판으로서는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 이산화실리콘, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 종래 공지된 것 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 일본 특허공고 평6-12452호 공보나 일본 특허공개 소59-93448호 공보 등에 개시되어 있는 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 기판 상에 형성해도 된다. 도포 방법으로서, 예를 들어 회전 도포(스핀 코팅), 유연 도포, 몰 도포 등을 들 수 있다. 도포한 후에, 필요에 따라, 도막 중의 용제를 휘발시키기 위해서, 프리베이크(PB)를 행해도 된다. PB 온도로서는, 통상 60 $^{\circ}$ C 내지 140 $^{\circ}$ C이고, 80 $^{\circ}$ C 내지 120 $^{\circ}$ C가 바람직하다. PB 시간으로서는, 통상 5초 내지 600초이고, 10초 내지 300초가 바람직하다. 형성되는 레지스트막의 막 두께로서는, 10nm 내지 1,000nm이 바람직하고, 10nm 내지 500nm이 보다 바람직하다.

[0277] 액침 노광을 행하는 경우, 상기 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 상기 고불소 함유량 수지 등의 발수성 중합체 첨가제의 유무에 상관없이, 상기 형성한 레지스트막 상에 액침액과 레지스트막과의 직접적인 접촉을 피할 목적으로, 액침액에 불용성의 액침용 보호막을 마련해도 된다. 액침용 보호막으로서, 현상 공정 전에 용제에

의해 박리하는 용제 박리형 보호막(예를 들어, 일본 특허공개2006-227632호 공보 참조), 현상 공정의 현상과 동시에 박리하는 현상액 박리형 보호막(예를 들어, W02005-069076호 공보, W02006-035790호 공보 참조)의 어느 것을 사용해도 된다. 단, 스루풋의 관점에서는, 현상액 박리형 액침용 보호막을 사용하는 것이 바람직하다.

[0278] [노광 공정]

[0279] 본 공정(상기 공정 (2))에서는, 상기 공정 (1)인 레지스트막 형성 공정에서 형성된 레지스트막에, 포토마스크를 개재해서(경우에 따라서는, 물 등의 액침 매체를 개재해서), 방사선을 조사하고, 노광한다. 노광에 사용하는 방사선으로서, 목적으로 하는 패턴의 선 폭에 따라서, 예를 들어 가시광선, 자외선, 원자외선, EUV(극단 자외선), X선, γ 선 등의 전자파; 전자선, α 선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원자외선, 전자선, EUV가 바람직하고, ArF 엑시머 레이저 광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저 광(파장 248nm), 전자선, EUV가 보다 바람직하고, 차세대 노광 기술로서 위치 부여되는 파장 50nm 이하의 전자선, EUV가 더욱 바람직하다.

[0280] 노광을 액침 노광에 의해 행하는 경우, 사용하는 액침액으로서, 예를 들어 물, 불소계 불활성 액체 등을 들 수 있다. 액침액은, 노광 파장에 대하여 투명하고, 또한 막 상에 투영되는 광학상의 변형을 최소한에 그치도록 굴절률의 온도 계수가 가능한 한 작은 액체가 바람직하지만, 특히 노광 광원이 ArF 엑시머 레이저 광(파장 193 nm)인 경우, 상술한 관점에 더하여, 입수의 용이함, 취급의 용이함과 같은 점에서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 물을 사용하는 경우, 물의 표면 장력을 감소시키고 함께, 계면 활성력을 증대시키는 첨가제를 약간의 비율로 첨가해도 된다. 이 첨가제는, 웨이퍼 상의 레지스트막을 용해시키지 않고, 또한 렌즈의 하면의 광학 코트에 대한 영향을 무시할 수 있는 것이 바람직하다. 사용하는 물로서는 증류수가 바람직하다.

[0281] 상기 노광 후, 노광 후 베이킹(PEB)을 행하고, 레지스트막의 노광된 부분에 있어서, 노광에 의해 감방사선성 산 발생제에서 발생한 산에 의한 수지 등이 갖는 산 해리성 기의 해리를 촉진시키는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 노광부와 미노광부에서 현상액에 대한 용해성에 차가 발생한다. PEB 온도로서는, 통상 50℃ 내지 180℃ 이고, 80℃ 내지 130℃가 바람직하다. PEB 시간으로서, 통상 5초 내지 600초이고, 10초 내지 300초가 바람직하다.

[0282] [현상 공정]

[0283] 본 공정(상기 공정 (3))에서는, 상기 공정 (2)인 상기 노광 공정에서 노광된 레지스트막을 현상한다. 이에 의해, 소정의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 현상 후는 물 또는 알코올 등의 린스액으로 세정하고, 건조시키는 것이 일반적이다.

[0284] 상기 현상에 사용하는 현상액으로서, 알칼리 현상의 경우, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디 에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH), 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 중에서도, TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.

[0285] 또한, 유기 용제 현상의 경우, 탄화수소계 용제, 에테르계 용제, 에스테르계 용제, 케톤계 용제, 알코올계 용제 등의 유기 용제, 또는 유기 용제를 함유하는 용제를 들 수 있다. 상기 유기 용제로서는, 예를 들어 상술한 감방사선성 수지 조성물의 용제로서 열거한 용제의 1종 또는 2종 이상 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에스테르계 용제, 케톤계 용제가 바람직하다. 에스테르계 용제로서는, 아세트산에스테르계 용제가 바람직하고, 아세트산n-부틸, 아세트산아밀이 보다 바람직하다. 케톤계 용제로서는, 설페톤이 바람직하고, 2-헥타논이 보다 바람직하다. 현상액 중의 유기 용제의 함유량으로서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하고, 95질량% 이상이 더욱 바람직하고, 99질량% 이상이 특히 바람직하다. 현상액 중의 유기 용제 이외의 성분으로서, 예를 들어 물, 실리콘 오일 등을 들 수 있다.

[0286] 현상 방법으로서, 예를 들어 현상액이 충족된 조 안에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(침지법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 부풀어 오르게 해서 일정 시간 정지함으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속해서 토출하는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다.

[0287] 실시예

[0288] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 한

정되지 않는다. 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.

[0289]

[Mw 및 Mn]

[0290]

중합체의 Mw 및 Mn은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 도소사제의 GPC칼럼(「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개, 「G4000HXL」 1개)을 사용하고, 이하의 조건에 의해 측정했다.

[0291]

용리액: 테트라히드로푸란(와코 준야꾸 고교사제)

[0292]

유량: 1.0mL/분

[0293]

시료 농도: 1.0질량%

[0294]

시료 주입량: 100 μ L

[0295]

칼럼 온도: 40 $^{\circ}$ C

[0296]

검출기: 시차 굴절계

[0297]

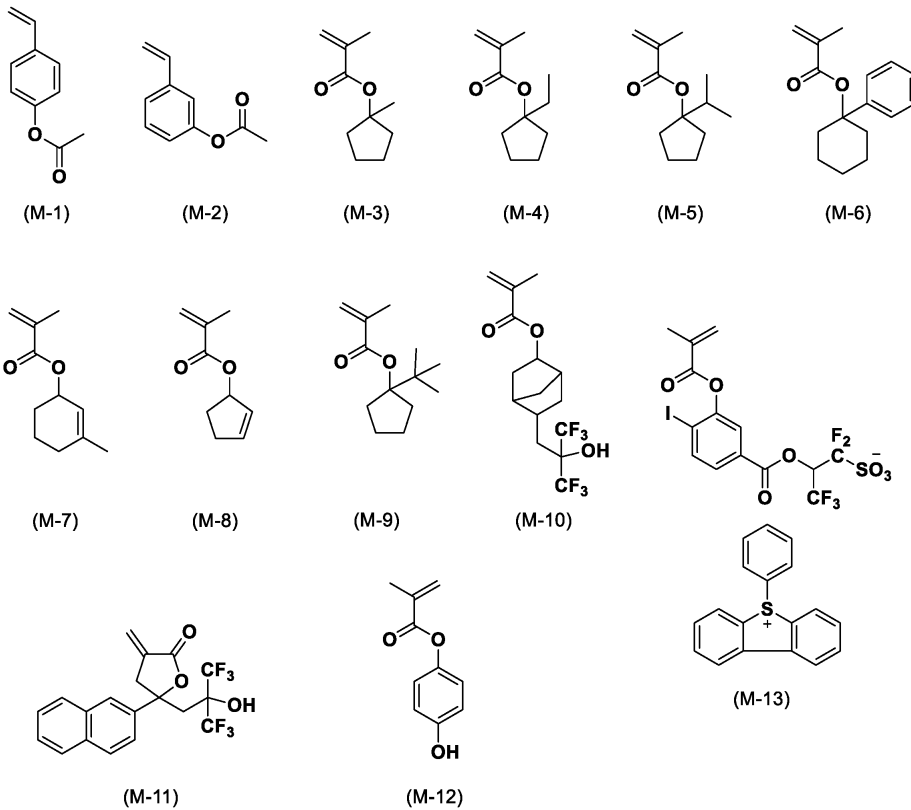
표준 물질: 단분산 폴리스티렌

[0298]

<[A] 중합체의 합성>

[0299]

각 중합체의 합성에서 사용한 단량체(이하, 「화합물 (M-1) 내지 화합물 (M-11)」이라고도 한다.)를 이하에 나타낸다.



[0300]

[0301]

[중합체 합성에 1] 중합체 (A-1)의 합성

[0302]

화합물 (M-1), 화합물 (M-3)을 몰 비율이 40/60이 되도록 1-메톡시-2-프로판올(전체 모노머량에 대하여 200질량부)에 용해했다. 이어서, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 전체 모노머에 대하여 6몰% 첨가하고, 단량체 용액을 조제했다. 한편, 빈 반응 용기에 1-메톡시-2-프로판올(전체 모노머량에 대하여 100질량부)을 더하여, 교반하면서 85 $^{\circ}$ C로 가열했다. 이어서, 상기에서 조제한 단량체 용액을 3시간에 걸쳐 적하하고, 그 후 더욱 3시간 85 $^{\circ}$ C에서 가열했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 실온으로 냉각했다. 냉각한 중합 용액을 헥산(중합 용액에 대하여 500질량부) 안에 투입하고, 석출한 백색 분말을 여과 분별했다. 여과 분별한 백색 분말을 중합 용액에 대하여 100질량부의 헥산으로 2회 세정한 후, 여과 분별하고, 1-메톡시-2-프로판올(300질량부)에 용해했다. 여기에, 메탄올(500질량부), 트리에틸아민(50질량부) 및 초순수(10질량부)를 더하여, 교반하면서

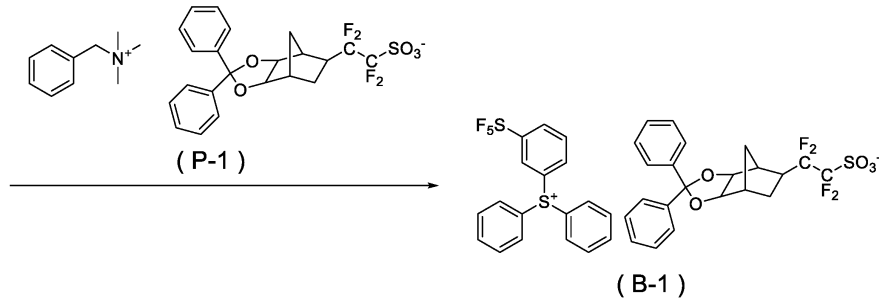
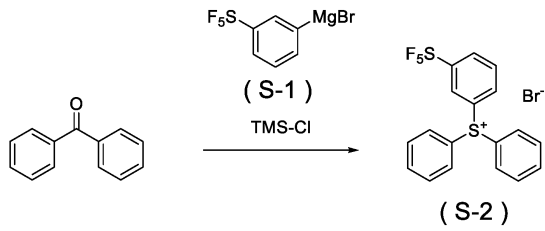
70℃에서 6시간 가수 분해 반응을 실시했다.

- [0303] 반응 종료 후, 잔 용매를 증류 제거하고, 얻어진 고체를 아세톤(100질량부)에 용해시켰다. 500질량부의 수중에 적하해서 수지를 응고시켜서, 얻어진 고체를 여과 분별했다. 50℃, 12시간 건조시켜서 백색 분말상의 중합체 (A-1)을 합성했다.
- [0304] [중합체 합성예 2 내지 9]
- [0305] 중합체 (A-2) 내지 (A-9)에 대해서도 모노머종과 비율을 변경한 것 이외에는 상기 합성예 1과 마찬가지로 합성했다.
- [0306] [중합체 합성예 10]
- [0307] 화합물 (M-10), 화합물 (M-3) 및 화합물 (M-13)을 사용해서 공지된 방법에 의해 중합 반응을 행해서 중합체 (A-10)을 합성했다.

표 1

	중합체	모노머 1		모노머 2		모노머 3		Mw	Mw/Mn
		종류	사용량 (몰%)	종류	사용량 (몰%)	종류	사용량 (몰%)		
중합체 합성예1	A-1	M-1	40	M-3	60	-	-	5700	1.6
중합체 합성예2	A-2	M-1	40	M-4	60	-	-	5800	1.6
중합체 합성예3	A-3	M-1	30	M-5	60	M-2	10	6100	1.7
중합체 합성예4	A-4	M-1	40	M-6	60	-	-	6200	1.5
중합체 합성예5	A-5	M-1	40	M-7	60	-	-	5500	1.5
중합체 합성예6	A-6	M-1	40	M-8	60	-	-	5400	1.5
중합체 합성예7	A-7	M-1	40	M-9	60	-	-	6000	1.7
중합체 합성예8	A-8	M-1	30	M-3	60	M-10	10	6900	1.7
중합체 합성예9	A-9	M-1	30	M-3	60	M-11	10	6800	1.7
중합체 합성예10	A-10	M-12	30	M-3	60	M-13	10	7100	1.7

- [0308]
- [0309] <[B] 감방사선성 산 발생제의 합성>
- [0310] [감방사선성 산 발생제 합성예 1] 감방사선성 산 발생제 (B-1)의 합성
- [0311] 반응 용기에, 디페닐술폭시드 44mmol 및 테트라히드로푸란 480g을 더하였다. 빙랭 하에서 교반 후, 클로로트리메틸실란(TMS-Cl) 134mmol을 적하했다. 계속해서, 하기 식 (S-1)로 표시되는 화합물 134mmol의 1M 테트라히드로푸란 용액을 적하했다. 실온에서 1시간 교반 후, 2M 염산수 용액을 더하였다. 수층을 분리하고, 얻어진 수층을 디에틸에테르로 세정했다. 이어서 디클로로메탄으로 분액해서 유기층을 추출했다. 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거했다. 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 하기 식 (S-2)로 표시되는 화합물(이하, 「브로마이드염 (S-2)」라고도 한다)을 얻었다.
- [0312] 이어서, 반응 용기에 상기 브로마이드염 (S-2) 26.0mmol, 하기 식 (P-1)로 표시되는 화합물(이하, 「암모늄염 (P-1)」이라고도 한다) 26.0mmol, 디클로로메탄150g 및 초순수 150g을 더하였다. 실온에서 30분 교반한 후, 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 초순수로 세정했다. 무수 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거했다. 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 하기 식 (B-1)로 표시되는 화합물(이하, 「감방사선성 산 발생제 (B-1)」이라고도 한다)을 얻었다. 이하에, 감방사선성 산 발생제 (B-1)의 합성 스킴을 나타낸다.



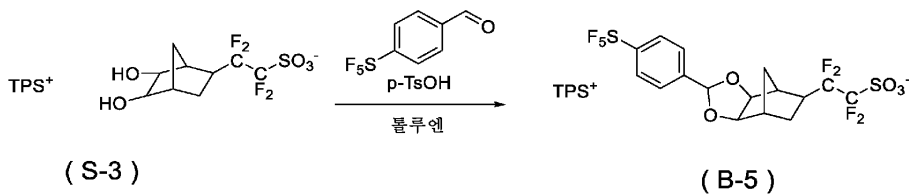
[0313]

[0314] [감방사선성 산 발생제 합성에 2 내지 4]

[0315] 전구체를 적절히 선택하고, 감방사선성 산 발생제 합성에 1과 마찬가지로 처방을 선택함으로써, 식 (B-2) 내지 (B-4)로 표시되는 [B] 감방사선성 산 발생제를 합성했다.

[0316] [감방사선성 산 발생제 합성에 5] 감방사선성 산 발생제 (B-5)의 합성

[0317] 반응 용기에, 하기 식 (S-3)으로 표시되는 화합물 10.0mmol, 4-(펜타플루오로술포닐)벤즈알데히드 10.0mmol, p-톨루엔술포산(p-TsOH) 1.5mmol 및 톨루엔 120g을 더하였다. 상기 반응 용기에 딘·스타크관을 설치하고, 환류 조건 하에서 용액을 8시간 교반했다. 반응 종료 후, 포화 탄산수소나트륨 수용액을 더하여, 디클로로메탄을 더하여 추출했다. 유기층을 분리하고, 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증류 제거하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 하기 식 (B-5)로 표시되는 화합물(이하, 「감방사선성 산 발생제 (B-5)」라고도 한다)을 얻었다. 이하에, 산 발생제 (B-5)의 합성 스킴을 나타낸다.



[0318]

[0319] 상기 합성 스킴 중, TPS+는 트리페닐술포늄 양이온이다.

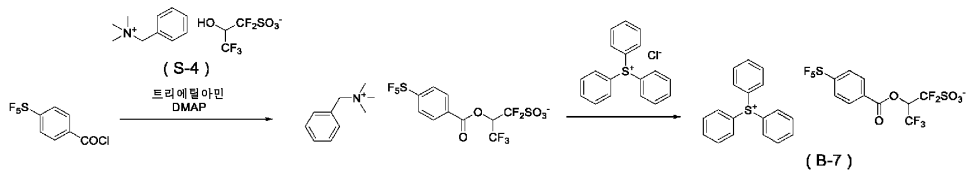
[0320] [감방사선성 산 발생제 합성에 6]

[0321] 전구체를 선택하고, 감방사선성 산 발생제 합성에 5와 마찬가지로 처방을 선택함으로써, 식 (B-6)으로 표시되는 [B] 감방사선성 산 발생제를 합성했다.

[0322] [감방사선성 산 발생제 합성에 7] 감방사선성 산 발생제 (B-7)의 합성

[0323] 반응 용기에, 4-(펜타플루오로술포닐)벤조일클로라이드 22.0mmol, 하기 식 (S-4)로 표시되는 화합물 22.0mmol 및 테트라히드로푸란 140g을 더하여 교반했다. 계속해서 트리에틸아민 25.0mmol 및 N,N-디메틸아미노피리딘 2.2mmol을 더하고, 실온에서 3시간 교반했다. 감압 하에서 용매를 증류 제거한 후, 2M 염산수 용액을 더하고, 더욱 디클로로메탄을 더하여 유기층을 분리했다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거함으로써 에스테르 화합물을 얻었다. 이어서, 상기 에스테르 화합물에 트리페닐술포늄클로라이드 22.0mmol을 더하고, 물:디클로로메탄(1:3(질량비))의 혼합액을 더하여 0.5M 용액으로 하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 디클로로메탄을 더하여 추출하고, 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거했다. 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 하기 식 (B-7)로 표시되는 감방사선성 산 발생제를 얻었다.

다. 이하에, 감방사선성 산 발생제 (B-7)의 합성 스킴을 나타낸다.



[0324]

[0325]

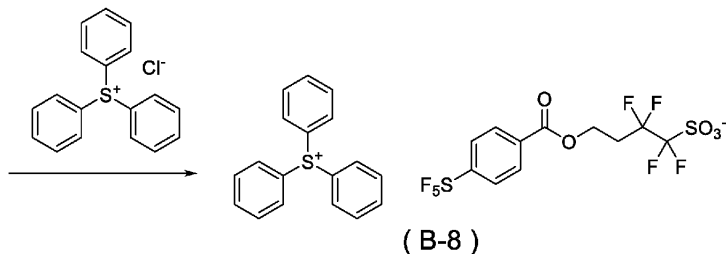
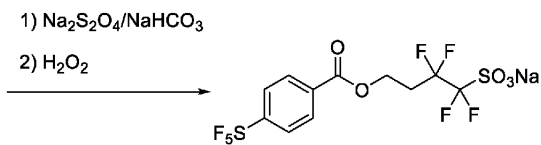
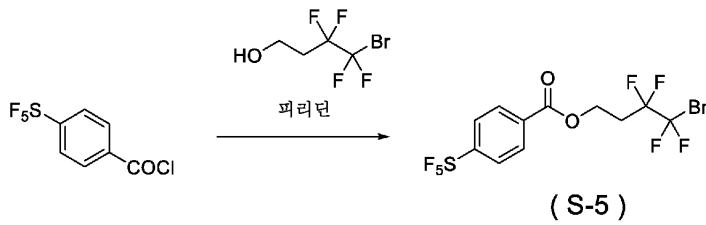
[감방사선성 산 발생제 합성에 8] 감방사선성 산 발생제 (B-8)의 합성

[0326]

반응 용기에, 4-펜타플루오로술폰과닐벤조일클로라이드 32.0mmol, 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄올 35.3mmol 및 테트라히드로푸란 150g을 더하여, 빙랭 하에서 교반했다. 계속해서 피리딘 35.0mmol을 적하하고, 실온에서 3시간 교반했다. 감압 하에서 용매를 증류 제거한 후, 2M 염산수 용액을 더하고, 더욱 디에틸에테르를 더하여 유기층을 분리했다. 유기층을 물로 2회 세정 후, 무수 황산나트륨으로 건조 후 용매를 증류 제거했다. 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 하기 식 (S-5)로 표시되는 화합물을 얻었다.

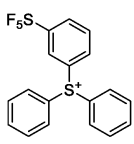
[0327]

이어서, 식 (S-5)로 표시되는 화합물 26.0mmol을 아세트니트릴:물(1:1(질량비))의 혼합액에 용해시켜서 1M 용액으로 한 후, 아디티온산나트륨 52.0mmol 및 탄산수소나트륨 78.0mmol을 더하여, 80°C에서 5시간 반응시켰다. 반응 생성물을 아세트니트릴로 추출하고, 용매를 증류 제거한 후, 아세트니트릴:물(3:1(질량비))의 혼합액을 더하여 0.5M 용액으로 하였다. 이 용액에, 과산화수소수 50.0mmol 및 텅스텐산나트륨 2.9mmol을 더하여, 50°C에서 7시간 가열 교반했다. 반응 생성물을 아세트니트릴로 추출하고, 용매를 증류 제거함으로써 술폰산염 화합물을 얻었다. 이어서, 상기 술폰산염 화합물에 트리페닐술포늄클로라이드 26.0mmol을 더하고, 물:디클로로메탄(1:3(질량비))의 혼합액을 더하여 0.5M 용액으로 하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 디클로로메탄을 더하여 추출하고, 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거했다. 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 하기 식 (B-8)로 표시되는 감방사선성 산 발생제를 얻었다. 이하에, 감방사선성 산 발생제 (B-8)의 합성 스킴을 나타낸다.

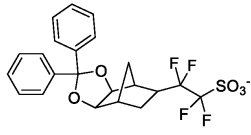


[0328]

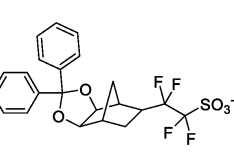
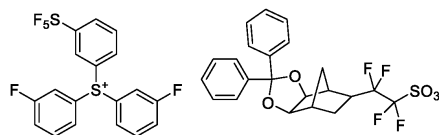
[0329] 각 실시예 및 비교예에 사용한 감방사선성 산 발생제를 이하에 나타낸다.



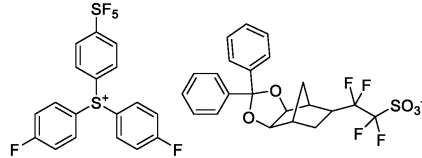
(B-1)



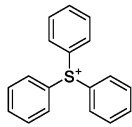
(B-2)



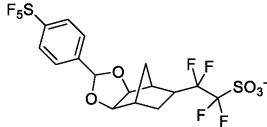
(B-3)



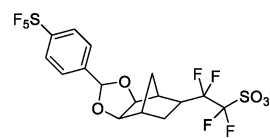
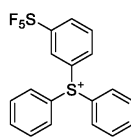
(B-4)



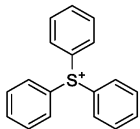
(B-5)



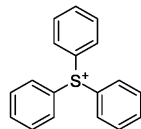
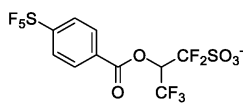
(B-6)



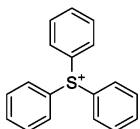
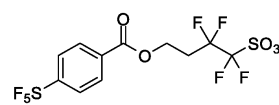
[0330]



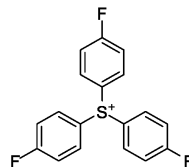
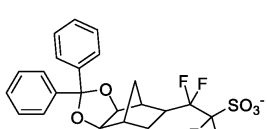
(B-7)



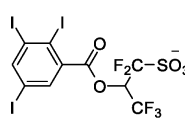
(B-8)



(B-9)



(B-10)

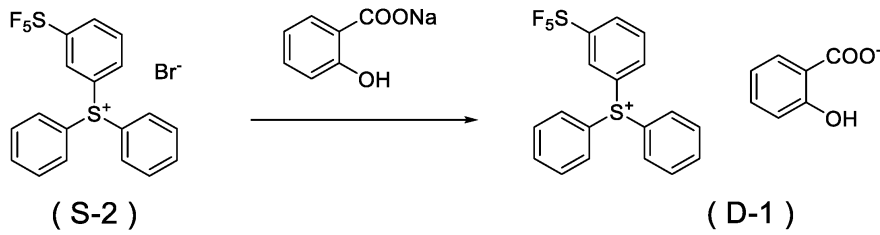


[0331]

[0332] <[D] 산 확산 제어제의 합성>

[0333] [산 확산 제어제 합성예 1] 산 확산 제어제 (D-1)의 합성

[0334] 반응 용기에 하기 식 (S-2)로 표시되는 화합물 5.0mmol 및 살리실산나트륨 5.0mmol, 디클로로메탄 50g 및 초순수 50g을 더하였다. 실온에서 30분 교반한 후, 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 초순수로 세정하고, 용매를 증류 제거함으로써, 하기 식 (D-1)로 표시되는 화합물(이하, 「산 확산 제어제 (D-1)」이라고도 한다)을 얻었다. 이하에, 산 확산 제어제 (D-1)의 합성 스킴을 나타낸다.



[0335]

[0336]

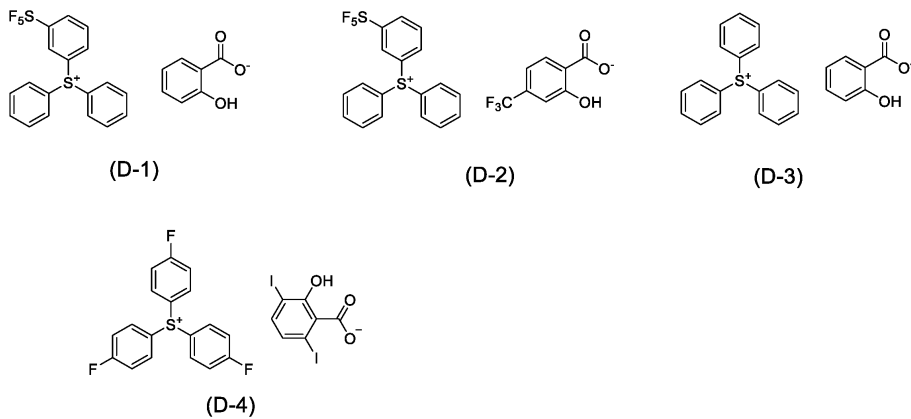
[산 확산 제어제 합성예 2]

[0337]

전구체를 선택하고, 산 확산 제어제 합성예 2와 마찬가지로 처방을 선택함으로써 식 (D-2)로 표시되는 [D] 산 확산 제어제를 합성했다.

[0338]

각 실시예 및 비교예에 사용한 산 확산 제어제를 이하에 나타낸다.



[0339]

[0340]

[실시예 1]

[0341]

[A] 중합체 (A-1) 100질량부, [B] 감방사선성 산 발생제로서의 (B-1) 20질량부, [D] 산 확산 제어제로서의 (D-3)을 (B-1)에 대하여 20몰%, [D] 유기 용매로서의 (E-1) 4,800질량부, 그리고 (E-2) 2,000질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합액을 구멍 직경 0.20 μ m의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물 (R-1)을 조제했다.

[0342]

[실시예 2 내지 24 및 비교예 1]

[0343]

하기 표 2에 나타내는 종류 및 배합량의 각 성분을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 조작하여, 감방사선성 수지 조성물 (R-2) 내지 (R-24) 및 (CR-1)을 조제했다.

표 2

	감방사선성 수지 조성물	[A] 중합제		[B] 산 발생제		[D] 산 확산 제어제		[E] 용제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 1	R-1	A-1	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 2	R-2	A-1	100	B-2	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 3	R-3	A-1	100	B-3	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 4	R-4	A-1	100	B-4	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 5	R-5	A-1	100	B-5	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 6	R-6	A-1	100	B-6	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 7	R-7	A-1	100	B-7	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 8	R-8	A-1	100	B-8	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 9	R-9	A-2	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 10	R-10	A-3	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 11	R-11	A-4	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 12	R-12	A-5	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 13	R-13	A-6	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 14	R-14	A-7	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 15	R-15	A-8	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 16	R-16	A-9	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 17	R-17	A-1	100	B-9	20	D-1	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 18	R-18	A-1	100	B-9	20	D-2	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 19	R-19	A-1	100	B-1	20	D-1	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 20	R-20	A-1	100	B-1/B-9	15/5	D-1	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 21	R-21	A-1	100	B-10	20	D-1	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 22	R-22	A-10	100	B-1	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 23	R-23	A-1	100	B-10	20	D-1	20	E-1/E-2	4800/2000
실시예 24	R-24	A-1	100	B-2	20	D-4	20	E-1/E-2	4800/2000
비교예 1	CR-1	A-1	100	B-9	20	D-3	20	E-1/E-2	4800/2000

[0344]

[0345] 표 2 중, 유기 용매는 이하와 같다.

[0346] E-1: 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0347] E-2: 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르

[0348] <레지스트 패턴의 형성>

[0349] 평균 두께 20nm의 하층막(Brewer Science사의 「AL412」)이 형성된 12인치 실리콘 웨이퍼 표면에, 스핀 코터 (도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 상기 조제한 감방사선성 수지 조성물을 도공하고, 130℃에서 60초간 소프트 베이킹(SB)를 행한 후, 23℃에서 30초간 냉각하고, 평균 두께 50nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, 이 레지스트막에, EUV 노광기(ASML사의 「NXE3300」, NA=0.33, 조명 조건:Conventional s=0.89, 마스크 imecDEFECT32FFR02)를 사용해서 EUV 광을 조사했다. 상기 레지스트막에 110℃에서 60초간 노광 후 베이킹(PEB)을 행하였다. 이어서, 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용하여, 23℃에서 30초간 현상하고 포지티브형 32nm 라인 앤 스페이스 패턴을 형성했다.

[0350] <평가>

[0351] 상기 형성한 각 레지스트 패턴에 대해서, 하기 방법에 따라서 측정함으로써, 각 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능, 및 프로세스 윈도우를 평가했다. 또한, 레지스트 패턴의 측장에는 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크 놀러지즈사의 「CG-4100」)을 사용했다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0352] [감도]

[0353] 상기 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 32nm 라인 앤 스페이스 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 Eop(단위:mJ/cm²)로 하였다. 감도는, Eop의 값이 작을수록 양호한 것을 나타낸다. 감도는, Eop가 30mJ/cm² 이하인 경우에는 「A」, 30mJ/cm² 초과 32mJ/cm² 이하인 경우에는 「B」, 32mJ/cm²를 초과하는 경우에는 「C」로 평가했다.

[0354] [LWR 성능]

[0355] 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 상기 형성된 레지스트 패턴을 상부로부터 관찰했다. 선 폭을 임의의 개소에서 50점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마값을 구하고, 이것을 LWR(단위:nm)로 하였다. LWR 성능은, LWR의 값이 작을수록 라인의 흔들림이 작아, 양호한 것을 나타낸다. LWR 성능은, LWR이 4.0nm 이하인 경우에는 「A」, 4.0nm 초과 4.2nm 이하인 경우에는 「B」, 4.2nm를 초과하는 경우에는 「C」로 평가했다.

[0356] [프로세스 윈도우]

[0357] 「프로세스 윈도우」란, 브리지 결함이나 쓰러짐이 없는 패턴을 형성할 수 있는 레지스트 치수의 범위를 의미한다. 32nm 라인 앤 스페이스(1L/1S)를 형성하는 마스크를 사용하여, 저노광량으로부터 고노광량까지의 패턴을 형성했다. 일반적으로, 저노광량의 경우에는 패턴간에 있어서의 브리지 형성 등의 결함이 보이고, 고노광량의 경우에는 패턴 도피 등의 결함이 보인다. 이들의 결함이 보이지 않는 레지스트 치수의 최댓값과 최솟값의 차를 CD(Critical Demension) 마진(단위:nm)으로 하였다. CD 마진은, 그 값이 클수록 프로세스 윈도우가 넓고, 양호한 것을 나타낸다. CD 마진이 30nm 이상인 경우에는 「A」로, 28nm 이상 30nm 미만인 경우에는 「B」, 28nm 미만인 경우에는 「C」로 평가했다.

표 3

	감방사선성 수지 조성물	감도	LWR 성능	프로세스 윈도우
실시예 1	R-1	B	B	B
실시예 2	R-2	B	B	B
실시예 3	R-3	B	B	B
실시예 4	R-4	B	B	B
실시예 5	R-5	B	B	B
실시예 6	R-6	B	B	B
실시예 7	R-7	B	B	A
실시예 8	R-8	B	B	A
실시예 9	R-9	B	B	B
실시예 10	R-10	B	B	B
실시예 11	R-11	B	B	B
실시예 12	R-12	B	B	B
실시예 13	R-13	B	B	B
실시예 14	R-14	B	B	B
실시예 15	R-15	B	B	B
실시예 16	R-16	B	B	B
실시예 17	R-17	B	B	B
실시예 18	R-18	B	B	A
실시예 19	R-19	A	B	B
실시예 20	R-20	B	B	B
실시예 21	R-21	B	B	B
실시예 22	R-22	B	A	A
실시예 23	R-23	B	A	A
실시예 24	R-24	B	A	A
비교예 1	CR-1	C	C	C

[0358]

[0359] 상기 EUV 노광을 거쳐서 형성한 레지스트 패턴에 대해서 평가한 결과, 실시예의 감방사선성 수지 조성물은, 모두 감도, LWR 성능, 및 프로세스 윈도우가 양호했다.

산업상 이용가능성

[0360]

본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법 등에 의하면, 종래보다 감도, LWR 성능, 및 프로세스 윈도우를 개량할 수 있다. 따라서, 이들은 반도체 디바이스, 액정 디바이스 등의 각종 전자 디바이스의 리소그래피 공정에서의 미세한 레지스트 패턴 형성에 적합하게 사용할 수 있다.