



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월06일
(11) 등록번호 10-2775340
(24) 등록일자 2025년02월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) C08F 220/30 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 212/14 (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2021-7025749
- (22) 출원일자(국제) 2020년03월04일
심사청구일자 2022년12월06일
- (85) 번역문제출일자 2021년08월13일
- (65) 공개번호 10-2021-0141928
- (43) 공개일자 2021년11월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/009224
- (87) 국제공개번호 WO 2020/184343
국제공개일자 2020년09월17일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-043129 2019년03월08일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
W02018061944 A1*
KR1020090109111 A
KR1020090102664 A
KR1020090077940 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
제이에스알 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 히가시신바시 1쵸메 9반 2고
- (72) 발명자
가네코, 테츠로우
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2고오 제이에스알 가부시킴가이샤 내
나카시마, 히로미츠
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2고오 제이에스알 가부시킴가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재

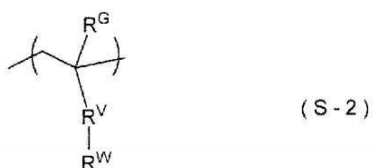
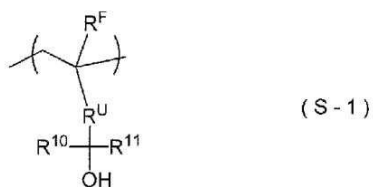
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이흥재

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

(57) 요약

본 발명은, 페놀성 수산기를 포함하는 제1 구조 단위와, 산 해리성기 및 이 산 해리성기에 의해 보호된 카르복시기를 포함하는 제2 구조 단위를 갖는 제1 중합체, 하기 식 (S-1)로 표시되는 제3 구조 단위, 및 상기 제3 구조 단위 이외의 구조 단위이며 하기 식 (S-2)로 표시되는 제4 구조 단위를 갖는 제2 중합체, 및 감방사선성 산 발생체를 함유하고, 상기 산 해리성기가 환원수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 환 구조를 갖는 감방사선성 수지 조성물이다.



(52) CPC특허분류

C08F 220/10 (2013.01)

C08F 220/30 (2022.08)

G03F 7/0045 (2013.01)

G03F 7/0382 (2013.01)

G03F 7/0392 (2013.01)

G03F 7/2004 (2013.01)

(72) 발명자

마츠무라, 유우시

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

스즈키, 준야

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

모리, 슈토

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

이시이, 히로유키

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

명세서

청구범위

청구항 1

페놀성 수산기를 포함하는 제1 구조 단위와, 산 해리성기 및 이 산 해리성기에 의해 보호된 카르복시기를 포함하는 제2 구조 단위를 갖는 제1 중합체,

하기 식 (S-1)로 표시되는 제3 구조 단위, 및 상기 제3 구조 단위 이외의 구조 단위이며 하기 식 (S-2)로 표시되는 제4 구조 단위를 갖는 제2 중합체, 및

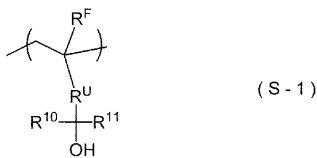
감방사선성 산 발생체

를 함유하고,

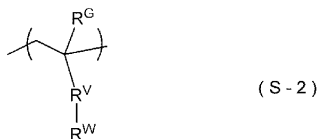
상기 제2 중합체가 산 해리성기를 포함하는 제5 구조 단위를 더 가지고,

상기 제2 중합체에 있어서의 상기 제5 구조 단위의 몰 비율이, 상기 제1 중합체에 있어서의 상기 제2 구조 단위의 몰 비율과, 상기 산 해리성기를 포함하는 구조 단위이며 상기 제2 구조 단위 이외의 구조 단위의 몰 비율의 합계보다 크고,

상기 산 해리성기가 환원수 3 이상 20 이하의 단환 또는 다환의 환 구조를 갖는, 감방사선성 수지 조성물.



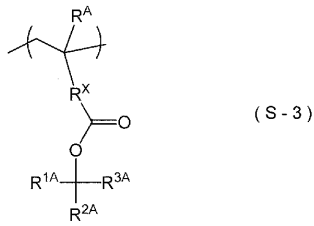
(식 (S-1) 중, R^F는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^U는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R¹⁰은 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기이다. R¹¹은 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기이다.)



(식 (S-2) 중, R^G는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^V는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R^W는 불소 원자를 포함하고 알칼리 해리성기를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 구조 단위 및 제5 구조 단위가 각각 독립적으로 하기 식 (S-3)으로 표시되는, 감방사선성 수지 조성물.



(식 (S-3) 중, R^A는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^X는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R^{1A}는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^{2A}는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이며, R^{3A}는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이거나, 또는 R^{2A} 및 R^{3A}가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 단환 혹은 다환의 환 구조의 일부이다. 단, R^{2A}가 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이며, R^{3A}가 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기인 경우, R^{1A}, R^{2A} 및 R^{3A} 중 적어도 하나가 환원수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 환 구조를 갖는다.)

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 구조 단위에 있어서의 상기 식 (S-3)의 R^{1A}가 탄소수 3 이상의 알킬기이며, 상기 제5 구조 단위에 있어서의 상기 식 (S-3)의 R^{1A}가 탄소수 2 이하의 알킬기인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 극단 자외선 노광 또는 전자선 노광용인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

기관에 직접 또는 간접으로 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정과,

상기 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 노광하는 공정과,

상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정

을 구비하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 노광 공정에 있어서, 상기 레지스트막을 극단 자외선 또는 전자선에 의해 노광하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 7

삭제

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 조성물은 ArF 엑시머 레이저광, KrF 엑시머 레이저광 등의 원자외선, 극단 자외선(EUV) 등의 전자파, 전자선 등의 하전 입자선 등의 방사선의 조사에 의해 노광부에 산을 발생시키고, 이 산을 촉매로 하는 화학 반응에 의해 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해 속도에 차를 발생시켜, 기관 상에 레지스트 패턴을 형성한다.

[0003] 이러한 감방사선성 조성물에는, 해상성 및 레지스트 패턴의 단면 형상의 직사각형성이 우수할 뿐만 아니라, LWR(Line Width Roughness) 성능도 우수하고, 고정밀도의 패턴을 높은 수율로 얻어지는 것이 요구되고 있다. 이 요구에 대하여, 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 중합체의 구조가 다양하게 검토되고 있으며, 부티로락톤 구조, 노르보르난락톤 구조 등의 락톤 구조를 가짐으로써, 레지스트 패턴의 기판에 대한 밀착성을 높임과 함께, 이들 성능을 향상시킬 수 있는 것이 알려져 있다(일본 특허 공개 평11-212265호 공보, 일본 특허 공개 제2003-5375호 공보 및 일본 특허 공개 제2008-83370호 공보 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평11-212265호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-5375호 공보
 (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2008-83370호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 레지스트 패턴의 미세화가 선폭 40nm 이하의 레벨까지 진전되고 있는 현재에 있어서는 상기 성능의 요구 레벨은 더욱 높아지고, 상기 종래의 감방사선성 수지 조성물에서는 이들 요구를 만족시키지 못하고 있다. 또한 최근에는, 레지스트 패턴의 미세화에 수반하여, 노광 여유도, 초점 심도폭(DOF: Depth Of Focus)도 우수한 것이 요구되고 있다.

[0006] 본 발명은 이상과 같은 사정에 기초하여 이루어진 것이며, 그 목적은 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭이 우수한 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 발명은,

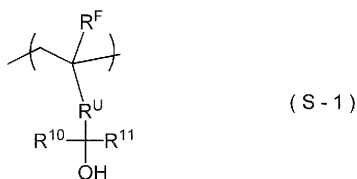
[0008] 페놀성 수산기를 포함하는 제1 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I)」이라고도 함)와 산 해리성기(이하, 「산 해리성기 (a)」라고도 함) 및 이 산 해리성기 (a)에 의해 보호된 카르복시기를 포함하는 제2 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II)」라고도 함)를 갖는 제1 중합체(이하, 「[A1] 중합체」라고도 함),

[0009] 하기 식 (S-1)로 표시되는 제3 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III)」이라고도 함) 및 상기 제3 구조 단위 이외의 구조 단위이며 하기 식 (S-2)로 표시되는 제4 구조 단위(이하, 「구조 단위 (IV)」라고도 함)를 갖는 제2 중합체(이하, 「[A2] 중합체」라고도 함), 및

[0010] 감방사선성 산 발생체(이하, 「[B] 산 발생체」라고도 함)

[0011] 를 함유하고,

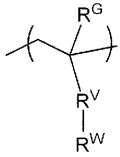
[0012] 상기 산 해리성기 (a)가 환원수 3 이상 20 이하의 단환 또는 다환의 환 구조를 갖는 감방사선성 수지 조성물이다.



[0013]

[0014] 식 (S-1) 중, R^F는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^U는 단결합 또는 탄소수

1 내지 20의 2가의 유기기이다. R¹⁰은 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기이다. R¹¹은 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기이다.



(S-2)

[0015]

[0016] (식 (S-2) 중, R^G는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^V는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R^W는 불소 원자를 포함하고 알칼리 해리성기를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.)

[0017] 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 다른 발명은, 기관에 직접 또는 간접으로 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정과, 상기 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 이들은 금후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스 제조용으로 적합하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] <감방사선성 수지 조성물>

[0020] 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A1] 중합체와, [A2] 중합체와, [B] 산 발생체를 함유한다. 당해 감방사선성 수지 조성물은 적합 성분으로서, 산 확산 제어체(이하, 「[C] 산 확산 제어체」라고도 함) 및 용매(이하, 「[D] 용매」라고도 함) 중 적어도 한쪽을 함유하고 있어도 되고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서 기타 임의 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0021] 당해 감방사선성 수지 조성물은 [A1] 중합체와, [A2] 중합체와, [B] 산 발생체를 함유함으로써, LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭(이하, 이들 성능을 통합하여 「리소그래피 성능」이라고도 함)이 우수하다. 당해 감방사선성 수지 조성물이 상기 구성을 구비함으로써 상기 효과를 발휘하는 이유에 대하여는 반드시 명확하지는 않지만, 예를 들어 이하와 같이 추정할 수 있다. 즉, 페놀성 수산기를 포함하는 제1 구조 단위에 더하여 산 해리성기 및 이 산 해리성기에 의해 보호된 카르복시기를 포함하는 제2 구조 단위를 갖는 [A1] 중합체가 레지스트막의 주체를 형성한다고 생각된다. 한편, 상기 화학식 (S-1)로 표시되는 제3 구조 단위 및 상기 화학식 (S-2)로 표시되는 제4 구조 단위를 갖는 [A2] 중합체가 레지스트막의 표층에 편재된다고 생각된다. 이 레지스트막을 노광하면, 레지스트막의 표층에 편재되는 [A2] 중합체의 노광부와 미노광부 사이의 용해성의 차(용해 콘트라스트)가 커지고, 그 결과 초점 심도폭이 향상된다고 생각된다. 덧붙여, 상기 [A1] 중합체 및 [A2] 중합체가 상기 각 구조 단위를 가짐으로써, LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성 및 노광 여유도도 향상된다고 생각된다.

[0022] 당해 감방사선성 수지 조성물은 후술하는 노광광에 의한 노광용이다. 이 중, 예를 들어 노광광으로서는, 극단 자외선 또는 전자선이 바람직하다. 극단 자외선 또는 전자선은 비교적 높은 에너지를 갖지만, 이러한 극단 자외선 또는 전자선으로 노광해도, 당해 감방사선성 수지 조성물은 우수한 리소그래피 성능을 갖는다. 즉, 당해 감방사선성 수지 조성물은 극단 자외선 노광 또는 전자선 노광용이면 바람직하다. 이하, 당해 감방사선성 수지 조성물의 각 성분에 대하여 설명한다.

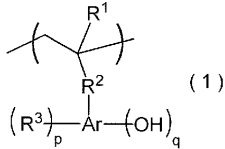
[0023] <[A1] 중합체>

[0024] [A1] 중합체는 구조 단위 (I) 및 구조 단위 (II)를 갖는 중합체이다. [A1] 중합체는 구조 단위 (I) 및 구조 단위 (II)를 갖는 1종의 중합체여도 되고, 구조 단위 (I) 및 구조 단위 (II)를 각각 갖는 복수종의 중합체의 혼합물이어도 된다. 이하, 각 구조 단위에 대하여 설명한다.

[0025] [구조 단위 (I)]

[0026] 구조 단위 (I)은 페놀성 수산기를 포함하는 구조 단위이다. 「페놀성 수산기」란, 벤젠환에 직결되는 히드록시기에 한정되지 않고, 방향환에 직결되는 히드록시기 전반을 가리킨다. [A1] 중합체가 페놀성 수산기를 포함하는 구조 단위를 가짐으로써, 레지스트막의 친수성을 높일 수 있고, 현상액에 대한 용해성을 적절하게 조정할 수 있고, 게다가 레지스트 패턴의 기관에 대한 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또한, KrF 노광, EUV 노광 또는 전자선 노광의 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물의 감도를 보다 높일 수 있다.

[0027] 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 하기 식 (1)로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0028]

[0029] 상기 식 (1) 중, R¹은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R²는 단결합, -O-, -COO- 또는 -CONH-이다. Ar은 환원수 6 내지 20의 아렌으로부터 (p+q+1)개의 방향환 상의 수소 원자를 제거한 기이다. p는 0 내지 10의 정수이다. p가 1인 경우, R³은 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이다. p가 2 이상인 경우, 복수의 R³은 동일하거나 또는 다르고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기 혹은 할로젠 원자이거나, 또는 복수의 R³ 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부이다. q는 1 내지 11의 정수이다. 단, p+q는 11 이하이다.

[0030] R¹로서는, 구조 단위 (I)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0031] R²로서는 단결합 또는 -COO-가 바람직하고, 단결합이 보다 바람직하다.

[0032] 「환원수」란, 지환 구조, 방향환 구조, 지방족 복소환 구조 및 방향족 복소환 구조의 환을 구성하는 원자수를 말하고, 다환의 경우에는, 이 다환을 구성하는 원자수를 말한다.

[0033] Ar을 부여하는 환원수 6 내지 20의 아렌으로서, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 피렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서 벤젠 또는 나프탈렌이 바람직하고, 벤젠이 보다 바람직하다.

[0034] 「유기기」란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다. R³으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소간 또는 결합손측의 말단에 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기, 상기 탄화수소기 및 상기 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 1가의 헤테로 원자 함유기로 치환한 기 등을 들 수 있다.

[0035] 「탄화수소기」에는, 쇄상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기가 포함된다. 이 「탄화수소기」는 포화 탄화수소기여도 되고 불포화 탄화수소기여도 된다. 「쇄상 탄화수소기」란, 환상 구조를 포함하지 않고, 쇄상 구조만으로 구성된 탄화수소기를 말하고, 직쇄상 탄화수소기 및 분지상 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 「지환식 탄화수소기」란, 환 구조로서는 지환 구조만을 포함하고, 방향환 구조를 포함하지 않는 탄화수소기를 말하고, 단환의 지환식 탄화수소기 및 다환의 지환식 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 단, 지환 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그의 일부에 쇄상 구조를 포함하고 있어도 된다. 「방향족 탄화수소기」란, 환 구조로서 방향환 구조를 포함하는 탄화수소기를 말한다. 단, 방향환 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그의 일부에 쇄상 구조나 지환 구조를 포함하고 있어도 된다.

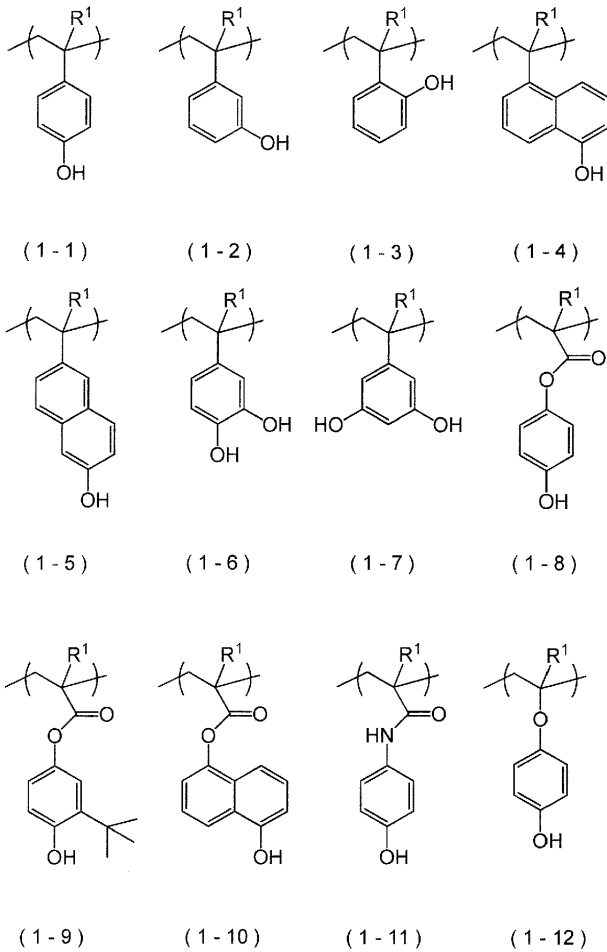
[0036] 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0037] 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0038] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 등의 알킬기;

[0039] 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등의 알케닐기;

- [0040] 에틸닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알킬닐기 등을 들 수 있다.
- [0041] 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0042] 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기, 트리시클로데실기, 테트라시클로도데실기 등의 지환식 포화 탄화수소기;
- [0043] 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 노르보르네닐기, 트리시클로데세닐기, 테트라시클로도데세닐기 등의 지환식 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0044] 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0045] 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 안트릴기 등의 아릴기;
- [0046] 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 안트릴메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0047] 1가 및 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. 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0048] 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 -O-, -CO-, -S-, -CS-, -NR'-, 이들 중의 2개 이상을 조합한 기 등을 들 수 있다. R'는 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다.
- [0049] 1가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 아미노기, 술폰닐기 등을 들 수 있다.
- [0050] R³로서는, 1가의 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0051] 복수의 R³ 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조로서는, 예를 들어 시클로펜텐 구조, 시클로헥센 구조 등의 지환 구조 등을 들 수 있다.
- [0052] p로서는 0 내지 2가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.
- [0053] q로서는 1 내지 3이 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.
- [0054] 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 하기 식 (I-1) 내지 (I-12)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1) 내지 (I-12)」라고도 함) 등을 들 수 있다.



[0055]

[0056] 상기 식 (1-1) 내지 (1-12) 중, R¹은 상기 식 (1)과 동일한 의미이다.

[0057]

이들 중에서 구조 단위 (I-1) 또는 (I-8)이 바람직하다.

[0058]

구조 단위 (I)의 함유 비율의 하한으로서는, [A1] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (I)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다.

[0059]

[구조 단위 (II)]

[0060]

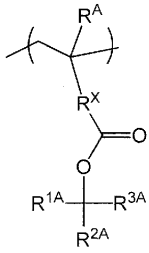
구조 단위 (II)는 산 해리성기 (a) 및 이 산 해리성기 (a)에 의해 보호된 카르복시기를 포함하는 구조 단위이다. 또한, 산 해리성기 (a)는 환원수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 환 구조를 갖는다. [A1] 중합체가 구조 단위 (II) 중에 산 해리성기 (a)를 가짐으로써, [B] 산 발생체로부터 노광에 의해 발생하는 산의 작용에 의해 산 해리성기 (a)가 해리되고, [A1] 중합체의 현상액에 대한 용해성이 변화되므로 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0061]

「산 해리성기」란, 카르복시기, 페놀성 수산기 등의 수소 원자의 수소 원자를 치환하는 기이며, 산의 작용에 의해 해리되는 기를 말한다. 또한, 「다환」이란, 복수의 단환이 서로 축합하여 구성되는 환을 말한다.

[0062]

구조 단위 (II)로서는, 예를 들어 하기 식 (S-3)으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다. 구조 단위 (II)에 있어서, 카르복시기에서 유래하는 옥시산소 원자에 결합하는 -CR^{1A}R^{2A}R^{3A}가 산 해리성기 (a)이다.



(S-3)

[0063]

[0064]

상기 식 (S-3) 중, R^A는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^X는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R^{1A}는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^{2A}는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이며, R^{3A}는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이거나, 또는 R^{2A} 및 R^{3A}가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 단환 혹은 다환의 환 구조의 일부이다. 단, R^{2A}가 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이며, R^{3A}가 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기인 경우, R^{1A}, R^{2A} 및 R^{3A} 중 적어도 하나가 환원수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 환 구조를 갖는다.

[0065]

R^A로서는, 구조 단위 (II)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서 수소 원자 및 메틸기가 바람직하다.

[0066]

R^X로서는 단결합이 바람직하다.

[0067]

R^{1A}로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)의 R³으로서 예시한 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기와 마찬가지로의 기를 들 수 있다. 이 유기기로서는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기를 들 수 있다. 이 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)의 R³으로서 예시한 탄화수소기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다. R^{1A}로서는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기가 바람직하고, 탄소수 3 이상의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 3 내지 8의 알킬기가 더욱 바람직하다.

[0068]

R^{2A}로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R³으로서 예시한 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.

[0069]

R^{3A}로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)의 R³으로서 예시한 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다. 이 유기기로서는, 환원수 3 내지 20의 단환 혹은 다환의 환 구조를 갖는 1가의 유기기, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 1가의 옥시탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0070]

R^{3A}로 표시되는 환원수 3 내지 20의 단환 혹은 다환의 환 구조를 갖는 1가의 유기기로서는, 예를 들어 환원수 3 내지 20의 지환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 3 내지 20의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 3 내지 20의 방향족 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 3 내지 20의 방향족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기 등을 들 수 있다.

[0071]

환원수 3 내지 20의 지환 구조로서는, 예를 들어

[0072]

시클로프로판 구조, 시클로부탄 구조, 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조 등의 단환의 포화 지환 구조;

[0073]

노르보르난 구조, 아다만탄 구조, 트리시클로데칸 구조, 테트라시클로도데칸 구조 등의 다환의 포화 지환 구조;

[0074]

시클로프로펜 구조, 시클로부텐 구조, 시클로펜텐 구조, 시클로헥센 구조 등의 단환의 불포화 지환 구조;

[0075]

노르보르넨 구조, 트리시클로데센 구조, 테트라시클로도데센 구조 등의 다환의 불포화 지환 구조 등을 들 수 있다.

[0076]

이들 중에서 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헥센 구조 또는 아다만탄 구조가 바람직하다.

[0077]

환원수 3 내지 20의 지방족 복소환 구조로서는, 예를 들어

[0078]

부티로락톤 구조, 발레로락톤 구조, 헥사노락톤 구조, 노르보르난락톤 구조 등의 락톤 구조;

- [0079] 헥사노술폰 구조, 노르보르난술폰 구조 등의 술폰 구조;
- [0080] 옥사시클로헥탄 구조, 옥사노르보르난 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조;
- [0081] 아자시클로헥산 구조, 디아자비시클로옥탄 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조;
- [0082] 티아시클로헥산 구조, 티아노르보르난 구조 등의 황 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0083] 환원수 3 내지 20의 방향환 구조로서는, 예를 들어 벤젠 구조, 나프탈렌 구조, 페난트렌 구조, 안트라센 구조 등을 들 수 있다.
- [0084] 환원수 3 내지 20의 방향족 복소환 구조로서는, 예를 들어
- [0085] 푸란 구조, 피란 구조, 벤조푸란 구조, 벤조피란 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조;
- [0086] 피리딘 구조, 피리미딘 구조, 인돌 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0087] R^{3A} 로 표시되는 환원수 3 내지 20의 단환 혹은 다환의 환 구조로서는, 환원수 5 내지 10의 지환 구조가 바람직하다.
- [0088] R^{3A} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R^3 으로서 예시한 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0089] R^{3A} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 옥시탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R^3 으로서 예시한 탄화수소기를 구성하는 탄소에 결합하는 수소가 옥시기로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0090] R^{2A} 및 R^{3A} 가 구성하는 환원수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 환 구조로서는, 상기 R^{3A} 로서 예시한 1가의 유기기가 갖는 환원수 3 내지 20의 환 구조와 마찬가지로의 환 구조 등을 들 수 있다.
- [0091] R^{2A} 가 상기 1가의 탄화수소기이며, R^{3A} 가 상기 1가의 유기기인 경우(즉, R^{2A} 및 R^{3A} 가 환 구조를 구성하고 있지 않은 경우)에는, R^{1A} , R^{2A} 및 R^{3A} 중 적어도 한쪽이 환원수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 환 구조를 갖는다. 이 환 구조로서는, 상기 R^{3A} 로서 예시한 1가의 유기기가 갖는 환원수 3 내지 20의 환 구조와 마찬가지로의 환 구조 등을 들 수 있다.
- [0092] 구조 단위 (II)로서는, 1-알킬시클로알칸-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위, 2-아다만틸프로판-2-일(메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위, 시클로헥센-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위 또는 t-알킬옥시스티렌에서 유래하는 구조 단위가 바람직하다.
- [0093] 구조 단위 (II)의 함유 비율의 하한으로서, [A1] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 조성물의 감도를 보다 높일 수 있고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0094] [기타 구조 단위]
- [0095] [A1] 중합체는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 기타 구조 단위를 갖고 있어도 된다. 상기 기타 구조 단위의 함유 비율로서는, 목적에 따라서 적절하게 결정할 수 있다.
- [0096] 상기 기타 구조 단위로서는, 예를 들어 산 해리성기 (b)를 포함하는 구조 단위이며, 구조 단위 (II) 이외의 구조 단위(이하, 「산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위」라고 하는 경우가 있음)를 들 수 있다. 이러한 구조 단위로서는, 예를 들어 환 구조를 갖지 않는 산 해리성기 (b)를 포함하는 구조 단위를 들 수 있다. 이 환 구조를 갖지 않는 산 해리성기 (b)를 포함하는 구조 단위로서는, 예를 들어 이 산 해리성기 (b) 및 이 산 해리성기 (b)에 의해 보호된 페놀성 수산기를 포함하는 구조 단위, 이 산 해리성기 (b) 및 이 산 해리성기 (b)에 의해 보호된 카르복시기를 포함하는 구조 단위 등을 들 수 있다.
- [0097] [A1] 중합체가 상기 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위를 갖는 경우, 그의 함유 비율의 하한으로서, [A1] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 3몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하고, 10몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 40몰%가 바람직하고, 30몰%가 보다 바람직하고, 20몰%가 더

욱 바람직하다. 또한, [A1] 중합체가 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위를 갖는 경우, 구조 단위 (II)의 함유 비율 및 산 해리성기 (b)를 포함하는 구조 단위의 함유 비율의 합계의 하한으로서는, [A1] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다. 상기 합계의 상한으로서는 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 조성물의 감도를 보다 높일 수 있고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다.

[0098] 상기 기타 구조 단위로서는, 예를 들어 3-히드록시아다만탄-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위 등의 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위도 들 수 있다. [A1] 중합체가 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위를 갖는 경우, 그의 함유 비율의 상한으로서는 80몰%가 바람직하고, 60몰%가 보다 바람직하고, 45몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 하한으로서는 예를 들어 1몰%이다.

[0099] 상기 기타 구조 단위로서는, 예를 들어 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조 및 술통 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 구조 단위(단, 구조 단위 (I) 또는 구조 단위 (II)에 해당하는 것을 제외함)도 들 수 있다. 락톤 구조로서는, 예를 들어 노르보르난락톤-일(메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위 등의 노르보르난락톤 구조를 들 수 있다. [A1] 중합체가 상기 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 구조 단위를 갖는 경우, 그의 함유 비율의 상한으로서는 70몰%가 바람직하고, 60몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 하한으로서는 예를 들어 1몰%이다.

[0100] [A1] 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)의 하한으로서는 2,000이 바람직하고, 3,000이 보다 바람직하고, 4,000이 더욱 바람직하고, 5,000이 특히 바람직하다. 상기 Mw의 상한으로서는 50,000이 바람직하고, 30,000이 보다 바람직하고, 15,000이 더욱 바람직하고, 8,000이 특히 바람직하다. [A1] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0101] [A1] 중합체의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수평균 분자량(Mn)에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)의 상한으로서는 5가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하고, 1.8이 특히 바람직하다. 상기 비의 하한으로서는 통상 1이며, 1.1이 바람직하고, 1.2가 보다 바람직하다. [A1] 중합체의 Mw/Mn을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0102] 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 Mn은 이하의 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정되는 값이다.

[0103] GPC 칼럼: 도소(주)의 「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개, 「G4000HXL」 1개

[0104] 유량: 1.0mL/분

[0105] 용출 용매: 테트라히드로푸란

[0106] 시료 농도: 1.0질량%

[0107] 시료 주입량: 100 μL

[0108] 칼럼 온도: 40℃

[0109] 검출기: 시차 굴절계

[0110] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌

[0111] [A1] 중합체의 함유량의 하한으로서는, 당해 감방사선성 수지 조성물 중의 [D] 용매 이외의 전체 성분에 대하여 40질량%가 바람직하고, 60질량%가 보다 바람직하고, 70질량%가 더욱 바람직하고, 80질량%가 특히 바람직하다. [A1] 중합체의 함유량의 상한으로서는, 상기 고형분에 대하여 95질량%가 바람직하다.

[0112] [[A1] 중합체의 합성 방법]

[0113] [A] 중합체는 구조 단위 (I), 구조 단위 (II) 및 필요에 따라서 기타 구조 단위를 부여하는 단량체를 각각 적절 한 몰 비율로 혼합하고, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 등의 중합 개시제의 존재 하, 공지된 방법으로 중합함으로써 합성할 수 있다. 구조 단위 (I)이 히드록시스티렌, 히드록시비닐나프탈렌 등에서 유래하는 구조 단위인 경우, 이들 구조 단위는, 예를 들어 단량체로서 아세톡시스티렌, 아세톡시비닐나프탈렌 등을 사용하여 중합체 성분을 얻고, 이 중합체 성분을 트리에틸아민 등의 염기 존재 하에서 가수 분해시킴으로써 형성할 수도 있다.

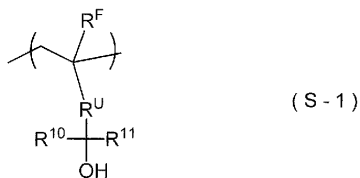
[A1] 중합체는 상기 방법에 의해 합성한 구조 단위 (I), 구조 단위 (II) 및 필요에 따라서 기타 구조 단위를 갖는 중합체를 복수중 혼합함으로써 얻을 수 있고, 또한 구조 단위 (I) 및 필요에 따라서 기타 구조 단위를 갖는 중합체와, 구조 단위 (II) 및 필요에 따라서 기타 구조 단위를 갖는 중합체를 혼합함으로써도 얻을 수 있다. 또한, [A1] 중합체는 상술한 공지된 방법으로 중합함으로써 합성한 구조 단위 (I), 구조 단위 (II) 및 필요에 따라서 기타 구조 단위를 갖는 중합체에 대하여, 분취 GPC 등을 사용하여 적절한 부분을 분취함으로써도 얻을 수 있다.

[0114] <[A2] 중합체>

[0115] [A2] 중합체는 구조 단위 (III) 및 구조 단위 (IV)를 갖는 중합체이다. [A2] 중합체는 구조 단위 (III) 및 구조 단위 (IV)를 갖는 1종의 중합체여도 되고, 구조 단위 (III) 및 구조 단위 (IV)를 각각 갖는 복수종의 중합체의 혼합물이어도 된다. 또한, [A2] 중합체는 제5 구조 단위(이하, 「구조 단위 (V)」라고도 함)를 갖고 있어도 된다. 이하, 각 구조 단위에 대하여 설명한다.

[0116] (구조 단위 (III))

[0117] 구조 단위 (III)은 하기 식 (S-1)로 표시된다.



[0118]

[0119] 상기 식 (S-1) 중, R^F 는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^U 는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R^{10} 은 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기이다. R^{11} 은 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기이다.

[0120] R^F 로서는, 구조 단위 (III)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0121] R^U 로서는 단결합 또는 -COO-가 바람직하다.

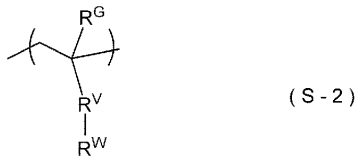
[0122] R^{10} 및 R^{11} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기에 있어서의 불소로 치환되는 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)의 R^3 으로서 예시한 탄화수소기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.

[0123] R^{11} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)의 R^3 으로서 예시한 탄화수소기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.

[0124] 구조 단위 (III)의 함유 비율의 하한으로서, [A2] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 5몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하고, 15몰%가 더욱 바람직하고, 20몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 90몰%가 바람직하고, 80몰%가 보다 바람직하고, 70몰%가 더욱 바람직하고, 65몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 레지스트 표층에 구조 단위 (III)을 충분히 편재시킬 수 있고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다.

[0125] (구조 단위 (IV))

[0126] 구조 단위 (IV)는 하기 식 (S-2)로 표시된다.



[0127]

[0128] 상기 식 (S-2) 중, R^G 는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^V 는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R^W 는 불소 원자를 포함하고 알칼리 해리성기를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.

[0129] 「알칼리 해리성기」란, 예를 들어 히드록시기, 술포기 등의 극성 관능기 중의 수소 원자를 치환하는 기이며, 알칼리의 존재 하(예를 들어, 23℃의 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 중)에서 해리되는 기를 말한다.

[0130] R^G 로서는, 구조 단위 (IV)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0131] R^V 로서는 단결합 또는 -COO-가 바람직하다.

[0132] R^W 로서는, 불소 원자를 포함하고, -O-COO-를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기를 들 수 있다. 이러한 R^W 로서는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기를 들 수 있다. 이 불소화탄화수소기에 있어서의 불소로 치환되는 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)의 R^3 으로서 예시한 탄화수소기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.

[0133] 구조 단위 (IV)의 함유 비율의 하한으로서, [A2] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 1몰%가 바람직하고, 3몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 30몰%가 바람직하고, 25몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 레지스트 표층에 구조 단위 (IV)를 충분히 편재시킬 수 있고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다.

[0134] (구조 단위 (V))

[0135] 구조 단위 (V)는 상기 [A1] 중합체가 갖는 구조 단위 (II)와 마찬가지로의 구조 단위, 즉 예를 들어 상기 식 (S-3)으로 표시되는 구조 단위이다. 이 중, 상기 식 (S-3)으로 표시되는 구조 단위 (V)의 R^{IA} 로서는 탄소수 2 이하의 알킬기, 즉 탄소수 1 또는 2의 알킬기가 바람직하다. [A2] 중합체가 갖는 구조 단위 (V)는, [A1] 중합체가 갖는 구조 단위 (II)와 동일하여도 되고 달라도 된다. 예를 들어, [A1] 중합체가 갖는 구조 단위의 R^{IA} 가 탄소수 3 이상의 알킬기이며, [A2] 중합체가 갖는 구조 단위의 R^{IA} 가 탄소수 2 이하의 알킬기여도 된다.

[0136] [A2] 중합체가 구조 단위 (V)를 가짐으로써, 레지스트막 표층의 노광부 및 미노광부의 [D] 용매에 대한 용해 콘트라스트가 보다 커지고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다.

[0137] [A2] 중합체가 구조 단위 (V)를 갖는 경우, 구조 단위 (V)의 함유 비율의 하한으로서, [A2] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 30몰%가 바람직하고, 45몰%가 보다 바람직하고, 55몰%가 더욱 바람직하고, 65몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 90몰%가 바람직하고, 85몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 레지스트막 표층의 노광부 및 미노광부의 [D] 용매에 대한 용해 콘트라스트가 보다 커지고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다.

[0138] 또한, [A2] 중합체가 구조 단위 (V)를 갖는 경우, [A2] 중합체에 있어서의 구조 단위 (V)의 몰 비율이, [A1] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II)의 몰 비율과 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위의 몰 비율의 합계보다 큰 것이 바람직하다. 즉, [A1] 중합체가 산 해리성기를 포함하는 구조 단위로서 구조 단위 (II)만을 갖는 경우, [A2] 중합체에 있어서의 구조 단위 (V)의 몰 비율이, [A1] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II)의 몰 비율

보다 큰 것이 바람직하다. 이 경우, [A2] 중합체에 있어서의 구조 단위 (V)의 몰 비율과 [A1] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II)의 몰 비율의 차가 1몰% 이상인 것이 바람직하고, 5몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, [A1] 중합체가 산 해리성기를 포함하는 구조 단위로서 구조 단위 (II) 및 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위를 갖는 경우, [A2] 중합체에 있어서의 구조 단위 (V)의 몰 비율이, [A1] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II)의 몰 비율 및 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위의 몰 비율의 합계보다 큰 것이 바람직하다. 이 경우, [A2] 중합체에 있어서의 구조 단위 (V)의 몰 비율과, [A1] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II)의 몰 비율 및 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위의 몰 비율의 합계의 차가 1몰% 이상인 것이 바람직하고, 5몰% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0139] 이와 같이, [A2] 중합체에 있어서의 구조 단위 (V)의 몰 비율이, [A1] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II)의 몰 비율 및 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위의 몰 비율의 합계보다 크므로써, 레지스트막 표층의 노광부 및 미노광부의 [D] 용매에 대한 용해 콘트라스트가 보다 커지고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다. 이 경우에 있어서, [A1] 중합체의 구조 단위 (II)에 있어서의 상기 식 (S-3)의 R^{1A} 가 탄소수 3 이상의 알킬기이며, [A2] 중합체의 구조 단위 (V)에 있어서의 상기 식 (S-3)의 R^{1A} 가 탄소수 2 이하의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0140] [기타 구조 단위]

[0141] [A2] 중합체는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 기타 구조 단위를 갖고 있어도 된다. 상기 기타 구조 단위의 함유 비율로서는, 목적에 따라서 적절하게 결정할 수 있다. 상기 기타 구조 단위로서는, 상술한 [A1] 중합체가 함유하는 기타 구조 단위를 들 수 있다.

[0142] 예를 들어, [A2] 중합체가 상술한 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위를 갖는 경우, 상기 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위의 함유 비율의 하한으로서, [A2] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 3몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하고, 10몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 40몰%가 바람직하고, 30몰%가 보다 바람직하고, 20몰%가 더욱 바람직하다. 이와 같이, [A2] 중합체가 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위를 갖는 경우, 구조 단위 (V)의 함유 비율 및 산 해리성기 (b)를 포함하는 구조 단위의 함유 비율의 합계의 하한으로서, [A2] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 30몰%가 바람직하고, 45몰%가 보다 바람직하고, 55몰%가 더욱 바람직하고, 65몰%가 특히 바람직하다. 상기 합계의 상한으로서 90몰%가 바람직하고, 85몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 레지스트막 표층의 노광부 및 미노광부의 [D] 용매에 대한 용해 콘트라스트가 보다 커지고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다.

[0143] 또한, 상술한 바와 같이, [A2] 중합체에 있어서의 구조 단위 (V)의 몰 비율이 [A1] 중합체에 있어서의 상기 구조 단위 (II)의 몰 비율 및 상기 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위의 몰 비율의 합계보다 큰 경우에는, [A2] 중합체에 있어서의 구조 단위 (V)의 몰 비율 및 산 해리성기 (b)를 포함하는 구조 단위의 몰 비율의 합계는 명백하게, [A2] 구조체에 있어서의 상기 구조 단위 (V)의 몰 비율 및 상기 산 해리성기 (b)를 포함하는 기타 구조 단위의 몰 비율의 합계보다 크다.

[0144] [A2] 중합체의 M_w 의 하한으로서 2,000이 바람직하고, 3,000이 보다 바람직하고, 4,000이 더욱 바람직하고, 5,000이 특히 바람직하다. 상기 M_w 의 상한으로서 50,000이 바람직하고, 30,000이 보다 바람직하고, 15,000이 더욱 바람직하다. [A2] 중합체의 M_w 를 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0145] [A2] 중합체의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수평균 분자량(M_n)에 대한 M_w 의 비(M_w/M_n)의 상한으로서 5가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하고, 1.8이 특히 바람직하다. 상기 비의 하한으로서 통상 1이며, 1.1이 바람직하고, 1.2가 보다 바람직하다. [A2] 중합체의 M_w/M_n 을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0146] [A2] 중합체의 함유량의 하한으로서, [A1] 중량체 100질량부에 대하여 1질량부가 바람직하고, 5질량부가 보다 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서 30질량부가 바람직하고, 25질량부가 보다 바람직하다.

[0147] [[A2] 중합체의 합성 방법]

[0148] [A2] 중합체는 상기 [A1] 중합체와 마찬가지로, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를 공지된 방법으로 중합함으로써 합성할 수 있다.

[0149] <[B] 산 발생체>

[0150] [B] 산 발생체는 방사선의 조사에 의해 산(이하, 「산 (b)」라고도 함)을 발생하는 물질이다. 방사선으로서는, 예를 들어 가시광선, 자외선, 원자외선, EUV, X선, γ 선 등의 전자파; 전자선, α 선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. [B] 산 발생체로부터 발생한 산 (b)에 의해 [A1] 중합체가 갖는 산 해리성기 (a), 및 임의로 [A2] 중합체가 갖는 산 해리성기 (a)가 해리되어 카르복시기가 발생하고, [A1] 중합체 및 임의로 [A2] 중합체의 현상액에 대한 용해성이 변화되기 때문에, 당해 감방사선성 수지 조성물로부터 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [B] 산 발생체의 함유 형태로서는, 저분자 화합물의 형태(이하, 「[B] 산 발생제」라고도 함)여도 되고, [A1] 중합체, [A2] 중합체 등의 중합체의 일부로서 도입된 형태여도 되고, 이들 양쪽의 형태여도 된다.

[0151] 산 (b)가 산 해리성기 (a)를 해리시키는 온도의 하한으로서는 80℃가 바람직하고, 90℃가 보다 바람직하고, 100℃가 더욱 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 130℃가 바람직하고, 120℃가 보다 바람직하고, 110℃가 더욱 바람직하다. 산 (b)가 산 해리성기 (a)를 해리시키는 시간의 하한으로서는 10초가 바람직하고, 1분이 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 10분이 바람직하고, 2분이 보다 바람직하다.

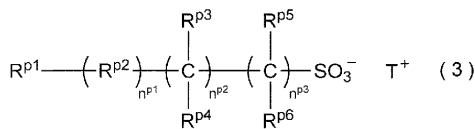
[0152] [B] 산 발생체로부터 발생하는 산으로서는, 예를 들어 술폰산, 이미드산 등을 들 수 있다.

[0153] [B] 산 발생체로서는, 예를 들어 오늄염 화합물, N-술폰닐옥시이미드 화합물, 술폰이미드 화합물, 할로젠 함유 화합물, 디아조케톤 화합물 등을 들 수 있다.

[0154] 오늄염 화합물로서는, 예를 들어 술포늄염, 테트라히드로티오페늄염, 요오도늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.

[0155] [B] 산 발생체의 구체예로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2009-134088호 공보의 단락 [0080] 내지 [0113]에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있다.

[0156] 방사선의 조사에 의해 술폰산을 발생하는 [B] 산 발생체로서는, 예를 들어 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (3)」이라고도 함) 등을 들 수 있다. [B] 산 발생체가 하기 구조를 가짐으로써, [A1] 중합체 및 임의로 [A2] 중합체와의 상호 작용 등에 의해, 발생하는 산 (b)의 레지스트막 내의 확산 길이가 보다 적절하게 짧아진다고 생각되고, 그 결과 당해 감방사선성 수지 조성물의 리소그래피 성능을 보다 향상시킬 수 있다.



[0157]

[0158] 상기 식 (3) 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 불소화탄화수소기이다. R^{p5} 및 R^{p6} 은 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기이다. 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 이상인 경우, 복수의 R^{p2} 는 서로 동일하거나 또는 다르다. n^{p2} 이 2 이상인 경우, 복수의 R^{p3} 은 서로 동일하거나 또는 다르고, 복수의 R^{p4} 는 서로 동일하거나 또는 다르다. n^{p3} 이 2 이상인 경우, 복수의 R^{p5} 는 서로 동일하거나 또는 다르고, 복수의 R^{p6} 은 서로 동일하거나 또는 다르다. T^+ 는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다.

[0159] R^{p1} 로 표시되는 환원수 5 이상의 환 구조를 포함하는 1가의 기로서는, 예를 들어 환원수 5 이상의 지환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 5 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 5 이상의 방향환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 5 이상의 방향족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기 등을 들 수 있다.

[0160] 환원수 5 이상의 지환 구조로서는, 예를 들어

[0161] 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헵탄 구조, 시클로옥탄 구조, 시클로노난 구조, 시클로데칸 구조, 시클로도데칸 구조 등의 단환의 포화 지환 구조;

- [0162] 시클로펜텐 구조, 시클로헥센 구조, 시클로헵텐 구조, 시클로옥텐 구조, 시클로데센 구조 등의 단환의 불포화 지환 구조;
- [0163] 노르보르난 구조, 아다만탄 구조, 트리시클로데칸 구조, 테트라시클로도데칸 구조 등의 다환의 포화 지환 구조;
- [0164] 노르보르넨 구조, 트리시클로데센 구조 등의 다환의 불포화 지환 구조 등을 들 수 있다.
- [0165] 환원수 5 이상의 지방족 복소환 구조로서는, 예를 들어
- [0166] 헥사노락톤 구조, 노르보르난락톤 구조 등의 락톤 구조;
- [0167] 헥사노술폰 구조, 노르보르난술폰 구조 등의 술폰 구조;
- [0168] 옥사시클로헵탄 구조, 옥사노르보르난 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조;
- [0169] 아자시클로헥산 구조, 디아자비시클로옥탄 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조;
- [0170] 티아시클로헥산 구조, 티아노르보르난 구조 등의 황 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0171] 환원수 5 이상의 방향환 구조로서는, 예를 들어 벤젠 구조, 나프탈렌 구조, 페난트렌 구조, 안트라센 구조 등을 들 수 있다.
- [0172] 환원수 5 이상의 방향족 복소환 구조로서는, 예를 들어
- [0173] 푸란 구조, 피란 구조, 벤조푸란 구조, 벤조피란 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조;
- [0174] 피리딘 구조, 피리미딘 구조, 인돌 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0175] R^{p1} 의 환 구조의 환원수의 하한으로서는 6이 바람직하고, 8이 보다 바람직하고, 9가 더욱 바람직하고, 10이 특히 바람직하다. 상기 환원수의 상한으로서는 15가 바람직하고, 14가 보다 바람직하고, 13이 더욱 바람직하고, 12가 특히 바람직하다. 상기 환원수를 상기 범위로 함으로써 상술한 산의 확산 길이를 더욱 적절하게 짧게 할 수 있고, 그 결과 당해 감방사선성 수지 조성물의 리소그래피 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0176] R^{p1} 의 환 구조가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 히드록시기가 바람직하다.
- [0177] R^{p1} 로서는, 환원수 5 이상의 지환 구조를 포함하는 1가의 기 또는 환원수 5 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기가 바람직하고, 환원수 9 이상의 지환 구조를 포함하는 1가의 기 또는 환원수 9 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기가 보다 바람직하고, 아다만틸기, 히드록시아다만틸기, 노르보르난락톤-일기, 노르보르난술폰-일기 또는 5-옥소-4-옥사트리시클로[4.3.1.1^{3,8}]운데칸-일기가 더욱 바람직하고, 아다만틸기가 특히 바람직하다.
- [0178] R^{p2} 로 표시되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기, 에테르기, 카르보닐옥시기, 술폰드기, 티오카르보닐기, 술폰닐기, 2가의 탄화수소기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 카르보닐옥시기, 술폰닐기, 알칸디일기 또는 2가의 지환식 포화 탄화수소기가 바람직하고, 카르보닐옥시기 또는 2가의 지환식 포화 탄화수소기가 보다 바람직하고, 카르보닐옥시기 또는 노르보르난디일기가 더욱 바람직하고, 카르보닐옥시기이 특히 바람직하다.
- [0179] 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 불소화탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기 등을 들 수 있다. R^{p3} 및 R^{p4} 로서는 수소 원자, 불소 원자 또는 불소화알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0180] R^{p5} 및 R^{p6} 으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기 등을 들 수 있다. R^{p5} 및 R^{p6} 으로서 불소 원자 또는 불소화알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는

퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

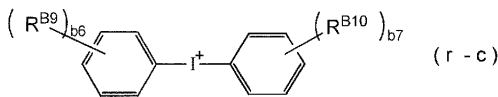
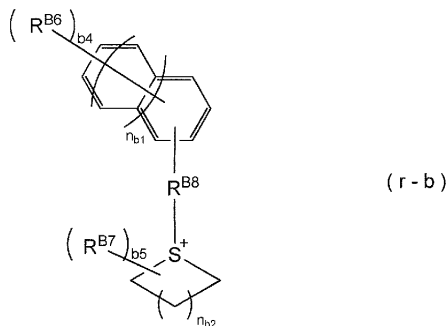
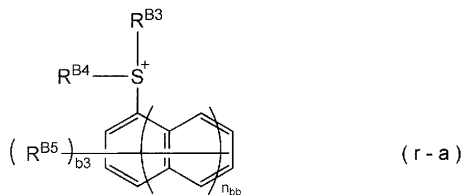
[0181] n^{p1} 로서는 0 내지 5가 바람직하고, 0 내지 3이 보다 바람직하고, 0 내지 2가 더욱 바람직하고, 0 또는 1이 특히 바람직하다.

[0182] n^{p2} 로서는 0 내지 5가 바람직하고, 0 내지 2가 보다 바람직하고, 0 또는 1이 더욱 바람직하고, 0이 특히 바람직하다.

[0183] n^{p3} 의 하한으로서는 1이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다. n^{p3} 을 1 이상으로 함으로써, 화합물 (3)으로부터 발생하는 산의 강도를 높일 수 있고, 그 결과 당해 감방사선성 수지 조성물의 리소그래피 성능을 보다 향상시킬 수 있다. n^{p3} 의 상한으로서는 4가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하다.

[0184] $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$ 의 하한으로서는 2가 바람직하고, 4가 보다 바람직하다. $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$ 의 상한으로서는 20이 바람직하고, 10이 보다 바람직하다.

[0185] T^+ 로 표시되는 1가의 감방사선성 오늄 양이온으로서는, 예를 들어 하기 식 (r-a)로 표시되는 양이온(이하, 「양이온 (r-a)」라고도 함), 하기 식 (r-b)로 표시되는 양이온(이하, 「양이온 (r-b)」라고도 함), 하기 식 (r-c)로 표시되는 양이온(이하, 「양이온 (r-c)」라고도 함) 등을 들 수 있다.



[0186]

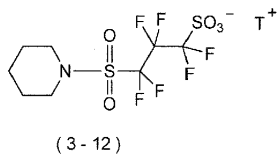
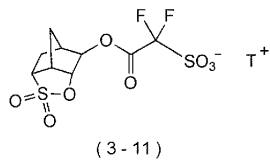
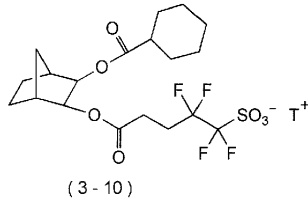
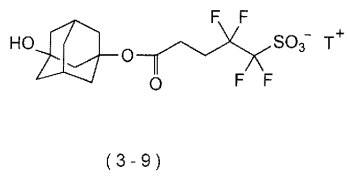
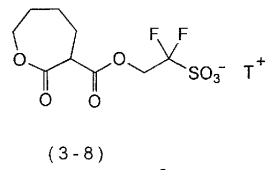
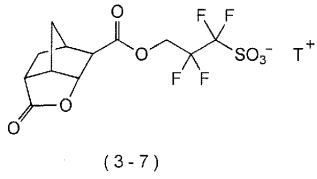
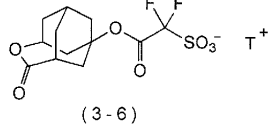
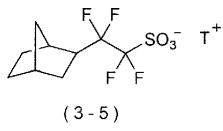
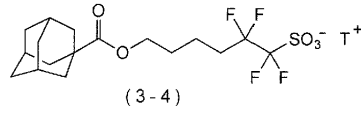
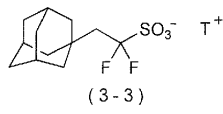
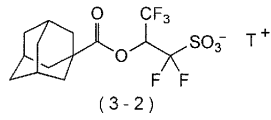
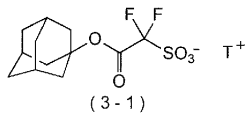
[0187] 상기 식 (r-a) 중, R^{B3} 및 R^{B4} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. $b3$ 은 0 내지 11의 정수이다. $b3$ 이 1인 경우, R^{B5} 는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로젠 원자이다. $b3$ 이 2 이상인 경우, 복수의 R^{B5} 는 서로 동일하거나 또는 다르고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로젠 원자이거나, 또는 이들 기가 서로 합해져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부를 나타낸다. n_{b6} 는 0 내지 3의 정수이다.

[0188] 상기 R^{B3} , R^{B4} 및 R^{B5} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소간 또는 결합손측의 말단에 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 1가의 기 (g), 상기 탄화수소기, 및 기 (g)가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 헤테로 원자 함유기로 치환한 1가의

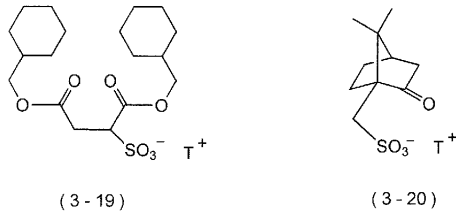
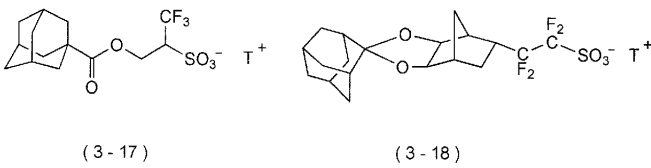
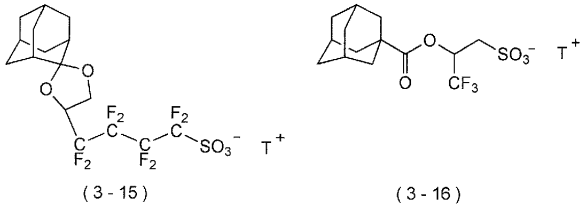
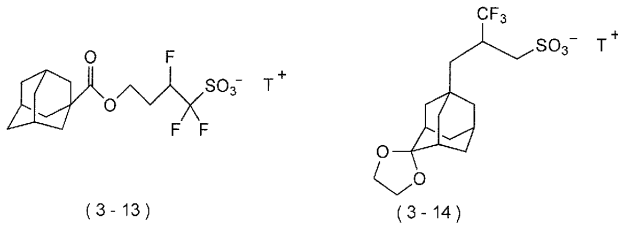
기 등을 들 수 있다.

- [0189] R^{B3} 및 R^{B4} 로서는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 비치환된 탄화수소기 또는 수소 원자가 치환기에 의해 치환된 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 6 내지 18의 1가의 비치환된 방향족 탄화수소기 또는 수소 원자가 치환기에 의해 치환된 방향족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 치환 또는 비치환된 페닐기가 더욱 바람직하고, 비치환된 페닐기가 특히 바람직하다.
- [0190] 상기 R^{B3} 및 R^{B4} 로서 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환하고 있어도 되는 치환기로서는, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, $-OSO_2-R^k$, $-SO_2-R^k$, $-OR^k$, $-COOR^k$, $-O-CO-R^k$, $-O-R^{kk}-COOR^k$, $-R^{kk}-CO-R^k$ 또는 $-S-R^k$ 가 바람직하다. R^k 는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. R^{kk} 는 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기이다.
- [0191] R^{B5} 로서는, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, $-OSO_2-R^k$, $-SO_2-R^k$, $-OR^k$, $-COOR^k$, $-O-CO-R^k$, $-O-R^{kk}-COOR^k$, $-R^{kk}-CO-R^k$ 또는 $-S-R^k$ 가 바람직하다. R^k 는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. R^{kk} 는 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기이다.
- [0192] 상기 식 (r-b) 중, b_4 는 0 내지 9의 정수이다. b_4 가 1인 경우, R^{B6} 은 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. b_4 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{B6} 은 서로 동일하거나 또는 다르고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들 기가 서로 합해져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부를 나타낸다. b_5 는 0 내지 10의 정수이다. b_5 가 1인 경우, R^{B7} 은 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. b_5 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{B7} 은 서로 동일하거나 또는 다르고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들 기가 서로 합해져서 이들이 결합하는 탄소 원자 혹은 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조의 일부를 나타낸다. n_{b2} 는 0 내지 3의 정수이다. R^{B8} 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. n_{b1} 은 0 내지 2의 정수이다.
- [0193] 상기 R^{B6} 및 R^{B7} 로서는, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, $-OR^k$, $-COOR^k$, $-O-CO-R^k$, $-O-R^{kk}-COOR^k$ 또는 $-R^{kk}-CO-R^k$ 가 바람직하다. R^k 는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. R^{kk} 는 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기이다.
- [0194] 상기 식 (r-c) 중, b_6 은 0 내지 5의 정수이다. b_6 이 1인 경우, R^{B9} 은 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. b_6 이 2 이상인 경우, 복수의 R^{B9} 은 서로 동일하거나 또는 다르고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들 기가 서로 합해져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부를 나타낸다. b_7 은 0 내지 5의 정수이다. b_7 이 1인 경우, R^{B10} 은 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. b_7 이 2 이상인 경우, 복수의 R^{B10} 은 서로 동일하거나 또는 다르고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들 기가 서로 합해져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부를 나타낸다.
- [0195] 상기 R^{B9} 및 R^{B10} 으로서는, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, $-OSO_2-R^k$, $-SO_2-R^k$, $-OR^k$, $-COOR^k$, $-O-CO-R^k$, $-O-R^{kk}-COOR^k$, $-R^{kk}-CO-R^k$, $-S-R^k$ 또는 이들 기 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조가 바람직하다. R^k 는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. R^{kk} 는 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기이다.
- [0196] R^{B5} , R^{B6} , R^{B7} , R^{B9} 및 R^{B10} 으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어

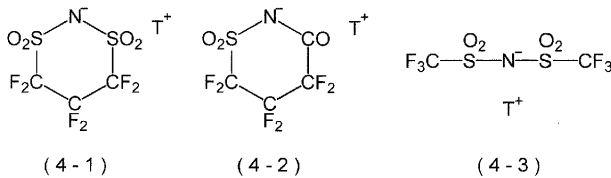
- [0197] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 등의 직쇄상의 알킬기;
- [0198] i-프로필기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등의 분지상의 알킬기;
- [0199] 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 메시틸기, 나프틸기 등의 아릴기;
- [0200] 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0201] R^{B8} 로 표시되는 2가의 유기기로서는, 예를 들어 상기 식 (r-a)의 R^{B3} , R^{B4} 및 R^{B5} 로서 예시한 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로부터 하나의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0202] 상기 R^{B5} , R^{B6} , R^{B7} , R^{B9} 및 R^{B10} 으로 표시되는 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환하고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 할로겐 원자가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다.
- [0203] R^{B5} , R^{B6} , R^{B7} , R^{B9} 및 R^{B10} 으로서는, 비치환된 직쇄상 혹은 분지상의 1가의 알킬기, 1가의 불소화알킬기, 비치환된 1가의 방향족 탄화수소기, $-OSO_2-R^k$ 또는 $-SO_2-R^k$ 가 바람직하고, 불소화알킬기 또는 비치환된 1가의 방향족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 불소화알킬기가 더욱 바람직하다.
- [0204] 식 (r-a)에 있어서의 b3으로서 0 내지 2가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다. n_{bb} 로서는 0 또는 1이 바람직하고, 0이 보다 바람직하다. 식 (r-b)에 있어서의 b4로서는 0 내지 2가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다. b5로서는 0 내지 2가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다. n_{b2} 로서는 2 또는 3이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다. n_{b1} 로서는 0 또는 1이 바람직하고, 0이 보다 바람직하다. 식 (r-c)에 있어서의 b6 및 b7로서는 0 내지 2가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.
- [0205] T^+ 로서는, 이들 중에서 양이온 (r-a)가 바람직하고, 트리페닐술포늄 양이온이 보다 바람직하다.
- [0206] [B] 산 발생제로서는, 술폰산을 발생하는 산 발생제로서, 예를 들어 하기 식 (3-1) 내지 (3-20)으로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (3-1) 내지 (3-20)」이라고도 함), 이미드산을 발생하는 산 발생제로서, 예를 들어 하기 식 (4-1) 내지 (4-3)으로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (4-1) 내지 (4-3)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



[0207]



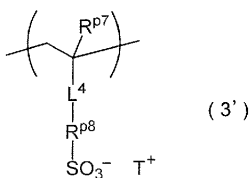
[0208]



[0209]

[0210] 상기 식 (3-1) 내지 (3-20) 및 (4-1) 내지 (4-3) 중, T⁺는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다.

[0211] 또한, [B] 산 발생체로서는, 하기 식 (3')로 표시되는 구조 단위를 갖는 중합체 등의 산 발생체의 구조가 [A1] 중합체 및 [A2] 중합체 중 적어도 한쪽의 일부로서 도입된 중합체를 들 수 있다.



[0212]

[0213] 상기 식 (3') 중, R^{p7}은 수소 원자 또는 메틸기이다. L⁴는 단결합, 또는 -COO- 또는 2가의 카르보닐옥시탄화수 소기이다. R^{p8}은 탄소수 1 내지 10의 불소화알칸디일기이다. T⁺는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다.

[0214] R^{p7}로서는, 상기 식 (3')로 표시되는 구조 단위를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0215] L⁴로서는 2가의 카르보닐옥시탄화수소기가 바람직하고, 카르보닐옥시알칸디일기 또는 카르보닐알칸디일아렌디일기가 보다 바람직하다.

[0216] R^{p8}로서는 탄소수 1 내지 4의 불소화알칸디일기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 퍼플루오로알칸디일기가 보다 바람직하고, 헥사플루오로프로판디일기가 더욱 바람직하다.

[0217] [B] 산 발생제로서는, 화합물 (3)이 바람직하다.

[0218] [B] 산 발생체가 [B] 산 발생체인 경우, [B] 산 발생체의 함유량의 하한으로서는, [A1] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부가 바람직하고, 1질량부가 보다 바람직하고, 5질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 70질량부가 바람직하고, 50질량부가 보다 바람직하고, 40질량부가 더욱 바람직하고, 30질량부가 특히 바람직하고, 25질량부가 특히 바람직하다. 또한, [A2] 중합체가 산 해리성기 (a)를 갖는 경우에 있어서도, [B] 산 발생체의 함유량의 하한으로서는, [A1] 중합체 및 [A2] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부가 바람직하고, 1질량부가 보다 바람직하고, 5질량부가 더욱 바람직하다. 상기의 경우, 상기 함유량의 상한으로서는 50질량부가 바람직하고, 40질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하고, 25질량부가 특히 바람직하다. [B] 산 발생체의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은 감도 및 현상성이 향상되고, 그 결과 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다. [B] 산 발생체는 1종 또는 2종 이상을 함유할 수 있다.

[0219] <[C] 산 확산 제어체>

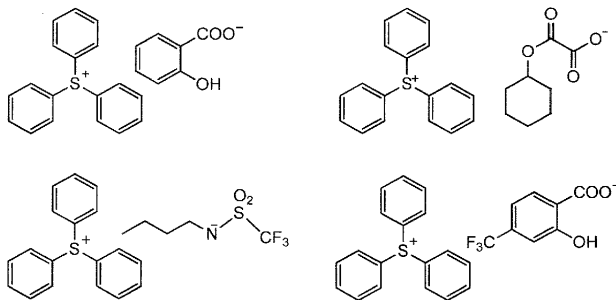
[0220] 당해 감방사선성 수지 조성물은 임의 성분으로서 [C] 산 확산 제어체를 함유한다. [C] 산 확산 제어체는 노광에 의해 [B] 산 발생체 등으로부터 발생하는 산 (b)의 레지스트막 중에 있어서의 확산 현상을 제어하고, 미노광부에 있어서의 바람직하지 않은 화학 반응을 억제하는 효과를 발휘한다. 또한, 감방사선성 수지 조성물의 저장 안정성이 향상됨과 함께, 레지스트로서의 해상도가 보다 향상된다. 또한, 노광부터 현상 처리까지의 노광 후 지연 시간의 변동에 의한 레지스트 패턴의 선폭 변화를 억제할 수 있고, 프로세스 안정성이 우수한 감방사선성 수지 조성물이 얻어진다. 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [C] 산 확산 제어체의 함유 형태로서는, 저분자 화합물(이하, 「[C] 산 확산 제어체」라고도 함)의 형태여도 되고, [A1] 중합체, [A2] 중합체 등의 중합체의 일부로서 도입된 형태여도 되고, 이들 양쪽의 형태여도 된다.

[0221] [C] 산 확산 제어제로서는, 예를 들어 질소 원자 함유 화합물, 노광에 의해 감광하여 약산을 발생하는 광붕괴성 염기 등을 들 수 있다.

[0222] 질소 원자 함유 화합물로서는, 예를 들어 트리헵틸아민, 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.

[0223] 광붕괴성 염기로서는, 예를 들어 감방사선성 오늄 양이온과 약산의 음이온을 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 광붕괴성 염기는 노광부에 있어서, 감방사선성 오늄 양이온이 분해되어 발생하는 프로톤과, 약산의 음이온으로부터 약산이 발생하므로, 산 확산 제어성이 저하된다.

[0224] 광붕괴성 염기로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 식 (3)에 있어서 n^{p3}이 0인 화합물도 광붕괴성 염기로서 사용할 수 있다.



[0225]

[0226] 당해 감방사선성 수지 조성물이 [C] 산 확산 제어체를 함유하는 경우, [C] 산 확산 제어체의 함유량의 하한으로서는, [A1] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부가 바람직하고, 0.5질량부가 보다 바람직하고, 1질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 20질량부가 바람직하고, 10질량부가 보다 바람직하고, 5질량부가 더

욱 바람직하다.

- [0227] 당해 감방사선성 수지 조성물이 [C] 산 확산 제어제를 함유하는 경우, [C] 산 확산 제어제의 함유량의 하한으로서는, [B] 산 발생제 100몰%에 대하여 1몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하고, 10몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 200몰%가 바람직하고, 100몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하다.
- [0228] [C] 산 확산 제어제의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능, 해상성, 단면형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭을 보다 향상시킬 수 있다. [C] 산 확산 제어제는 1종 또는 2종 이상을 함유할 수 있다.
- [0229] <[D] 용매>
- [0230] 당해 감방사선성 수지 조성물은 통상 [D] 용매를 함유한다. [D] 용매는, 적어도 [A1] 중합체, [A2] 중합체, [B] 산 발생제 및 원한다면 함유되는 임의의 성분을 용해 또는 분산 가능한 용매라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0231] [D] 용매로서는, 예를 들어 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 용매, 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0232] 알코올계 용매로서는, 예를 들어
- [0233] 4-메틸-2-펜탄올, n-헥산올 등의 탄소수 1 내지 18의 지방족 모노알코올계 용매;
- [0234] 시클로헥산올 등의 탄소수 3 내지 18의 지환식 모노알코올계 용매;
- [0235] 1,2-프로필렌글리콜 등의 탄소수 2 내지 18의 다가 알코올계 용매;
- [0236] 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르 등의 탄소수 3 내지 19의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0237] 에테르계 용매로서는, 예를 들어
- [0238] 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디헵틸에테르 등의 디알킬에테르계 용매;
- [0239] 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르계 용매;
- [0240] 디페닐에테르, 아니솔 등의 방향환 함유 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0241] 케톤계 용매로서는, 예를 들어
- [0242] 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;
- [0243] 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용매;
- [0244] 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0245] 아미드계 용매로서는, 예를 들어
- [0246] N,N'-디메틸이미다졸리돈, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드계 용매;
- [0247] N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드계 용매 등을 들 수 있다.
- [0248] 에스테르계 용매로서는, 예를 들어
- [0249] 아세트산n-부틸, 락트산에틸 등의 모노카르복실산에스테르계 용매;
- [0250] 아세트산프로필렌글리콜 등의 다가 알코올카르복실레이트계 용매;
- [0251] 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매;
- [0252] 옥살산디에틸 등의 다가 카르복실산디에스테르계 용매;
- [0253] 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등의 카르보네이트계 용매 등을 들 수 있다.
- [0254] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어

- [0255] n-펜탄, n-헥산 등의 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소계 용매;
- [0256] 톨루엔, 크실렌 등의 탄소수 6 내지 16의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0257] 이들 중에서 알코올계 용매, 에스테르계 용매 및 케톤계 용매 중 적어도 한쪽이 바람직하고, 다가 알코올 부분 에테르계 용매, 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매 및 환상 케톤계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 시클로헥사논으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 더욱 바람직하다. [D] 용매는 1종 또는 2종 이상을 함유할 수 있다.
- [0258] <기타 임의 성분>
- [0259] 기타 임의 성분으로서는, 예를 들어 계면 활성제 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물은 기타 임의 성분을 각각 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0260] 계면 활성제는 도공성, 스트리에이션, 현상성 등을 개량하는 효과를 발휘한다. 계면 활성제로서는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌n-노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 비이온계 계면 활성제; 시판품으로서는, KP341(신에쓰 가가꾸 고교(주)), 폴리플로우 No.75, 동 No.95(이상, 교에샤 가가꾸(주)), 에프톱 EF301, 동 EF303, 동 EF352(이상, (주)토켄 프로덕츠), 메가팍 F171, 동 F173(이상, DIC(주)), 플로라이드 FC430, 동 FC431(이상, 스미또모 쓰리엠(주)), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106(이상, 아사히 가라스(주)) 등을 들 수 있다.
- [0261] 당해 감방사선성 수지 조성물이 계면 활성제를 함유하는 경우, 계면 활성제의 함유량의 상한으로서는, [A1] 중합체의 100질량부 및 [A2] 중합체의 합계 100질량부에 대하여 2질량부가 바람직하다. 상기 함유량의 하한으로서는, 예를 들어 0.1질량부이다.
- [0262] <감방사선성 수지 조성물의 조제 방법>
- [0263] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 [A1] 중합체, [A2] 중합체, [B] 산 발생체 및 필요에 따라서 [C] 산 확산 제어체, [D] 용매 등의 임의 성분을 소정의 비율로 혼합하고, 바람직하게는 얻어진 혼합물을 구멍 직경 20 μm 정도의 멤브레인 필터로 여과함으로써 조제할 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물 중의 [D] 용매 이외의 전체 성분의 농도의 하한으로서는 0.1질량%가 바람직하고, 0.5질량%가 보다 바람직하고, 1질량%가 더욱 바람직하고, 1.5질량%가 특히 바람직하다. 상기 [D] 용매 이외의 전체 성분의 농도의 상한으로서는 50질량%가 바람직하고, 30질량%가 보다 바람직하고, 10질량%가 더욱 바람직하고, 5질량%가 특히 바람직하다.
- [0264] 당해 감방사선성 수지 조성물은 알칼리 현상액을 사용하는 포지티브형 패턴 형성용으로도, 유기 용매 함유 현상액을 사용하는 네가티브형 패턴 형성용으로도 사용할 수 있다.
- [0265] <레지스트 패턴 형성 방법>
- [0266] 당해 레지스트 패턴 형성 방법은, 기판에 직접 또는 간접으로 당해 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.
- [0267] 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 상술한 당해 감방사선성 수지 조성물을 사용하고 있으므로, LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0268] 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0269] [도공 공정]
- [0270] 본 공정에서는, 기판에 직접 또는 간접으로 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공한다. 이에 의해 레지스트막이 형성된다. 기판으로서는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 이산화실리콘, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 종래 공지된 것 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 일본 특허 공고 평6-12452호 공보나 일본 특허 공개 소59-93448호 공보 등에 개시되어 있는 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 기판 상에 형성해도 된다. 도공 방법으로는, 예를 들어 회전 도공(스핀 코팅), 유연 도공, 롤 도공 등을 들 수 있다. 도공한 후에, 필요에 따라서 도막 내의 용매를 휘발시키기 위해서, 프리베이크(PB)를 행해도 된다. PB의 온도의 하한으로서는 60℃가 바람직하고,

80℃가 보다 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 150℃가 바람직하고, 140℃가 보다 바람직하다. PB의 시간의 하한으로서는 5초가 바람직하고, 10초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 하한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다. 형성되는 레지스트막의 평균 두께의 하한으로서는 10nm가 바람직하고, 20nm가 보다 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서는 1,000nm가 바람직하고, 500nm가 보다 바람직하다.

[0271] [노광 공정]

[0272] 본 공정에서는, 상기 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 노광한다. 이 노광은 포토마스크를 통해(경우에 따라서는, 물 등의 액침 매체를 통해) 노광광을 조사함으로써 행한다. 노광광으로서는, 목적으로 하는 패턴의 선폭 등에 따라서, 예를 들어 가시광선, 자외선, 원자외선, EUV, X선, γ 선 등의 전자파; 전자선, α 선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원자외선, EUV 또는 전자선이 바람직하고, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저광(파장 248nm), EUV 또는 전자선이 보다 바람직하고, ArF 엑시머 레이저광, EUV 또는 전자선이 더욱 바람직하고, EUV 또는 전자선이 특히 바람직하다.

[0273] 상기 노광 후, 노광 후 베이킹(PEB)을 행하고, 레지스트막의 노광된 부분에 있어서, 노광에 의해 [B] 산 발생체 등으로부터 발생한 산에 의한 [A] 중합체가 갖는 산 해리성기(a)의 해리를 촉진시키는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 노광부와 미노광부에서 현상액에 대한 용해성의 차를 증대시킬 수 있다. PEB의 온도의 하한으로서는 50℃가 바람직하고, 80℃가 보다 바람직하고, 100℃가 더욱 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 180℃가 바람직하고, 130℃가 보다 바람직하다. PEB의 시간의 하한으로서는 5초가 바람직하고, 10초가 보다 바람직하고, 30초가 더욱 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하고, 100초가 더욱 바람직하다.

[0274] [현상 공정]

[0275] 본 공정에서는, 상기 노광된 레지스트막을 현상한다. 이에 의해, 소정의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 현상 후에는 물 또는 알코올 등의 린스액으로 세정하고, 건조시키는 것이 일반적이다. 현상 공정에 있어서의 현상 방법은 알칼리 현상이어도 되고, 유기 용매 현상이어도 된다.

[0276] 알칼리 현상의 경우, 현상에 사용하는 현상액으로서는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 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 용해시킨 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 이들 중에서 TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.

[0277] 유기 용매 현상의 경우, 현상액으로서는 탄화수소계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 등의 유기 용매, 상기 유기 용매를 함유하는 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매로서는, 예를 들어 상술한 감방사선성 수지 조성물의 [D] 용매로서 예시한 용매의 1종 또는 2종 이상 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에스테르계 용매 또는 케톤계 용매가 바람직하다. 에스테르계 용매로서는 아세트산에스테르계 용매가 바람직하고, 아세트산n-부틸이 보다 바람직하다. 케톤계 용매로서는 설포산 케톤이 바람직하고, 2-헥사논이 보다 바람직하다. 현상액 중의 유기 용매의 함유량의 하한으로서는 80질량%가 바람직하고, 90질량%가 보다 바람직하고, 95질량%가 더욱 바람직하고, 99질량%가 특히 바람직하다. 현상액 중의 유기 용매 이외의 성분으로서, 예를 들어 물, 실리콘 오일 등을 들 수 있다.

[0278] 현상 방법으로서, 예를 들어 현상액이 채워진 조 중에 기판을 일정 시간 침지시키는 방법(침지법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 고조시켜 일정 시간 정지함으로써 현상하는 방법(페들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 분출 도포 노즐을 스캔 하면서 현상액을 계속 분출 도포하는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다.

[0279] 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 형성되는 패턴으로서는, 예를 들어 라인 앤 스페이스 패턴, 홀 패턴 등을 들 수 있다.

[0280] 실시예

[0281] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.

[0282] [Mw, Mn 및 Mw/Mn]

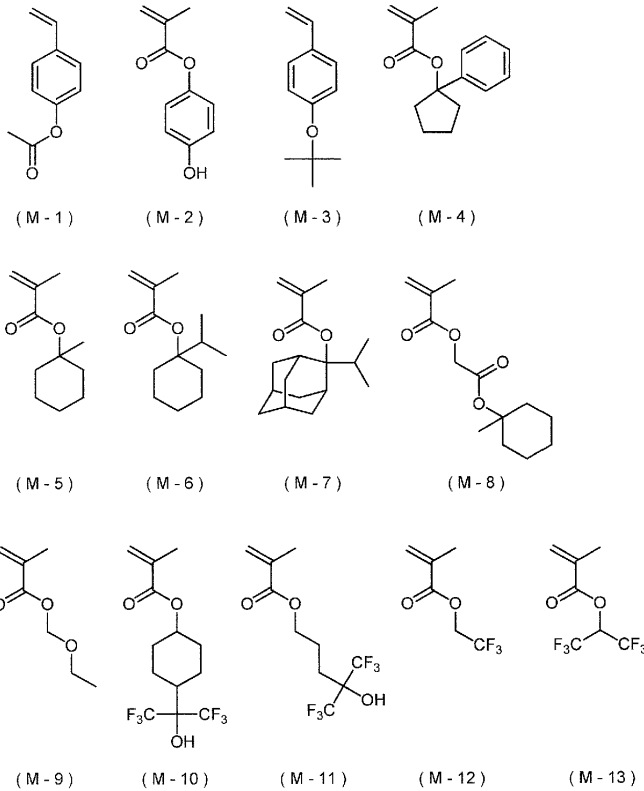
[0283] GPC 칼럼(도소(주)의 「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개, 「G4000HXL」 1개)을 사용하고, 유량: 1.0mL/분, 용출 용매: 테트라히드로푸란, 시료 농도: 1.0질량%, 시료 주입량: 100 μL, 칼럼 온도: 40℃, 검출기: 시차 굴절계의 분석 조건으로, 단량산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 분산도(Mw/Mn)는 Mw 및 Mn의 측정 결과로부터 산출하였다.

[0284] [¹³C-NMR 분석]

[0285] 핵자기 공명 장치(니혼 덴시(주)의 「JNM-ECX400」)를 사용하고, 측정 용매로서 증디메틸술폭시드를 사용하여, 각 중합체에 있어서의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%)을 구하는 분석을 하였다.

[0286] <중합체의 합성>

[0287] 중합체의 합성에 사용한 단량체를 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 합성예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한, 질량부는 사용한 단량체의 합계 질량을 100질량부로 한 경우의 값을 의미하고, 몰%는 사용한 단량체의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우의 값을 의미한다.



[0288]

[0289] [[A1] 중합체의 합성]

[0290] [합성예 1](중합체 (Aa-1)의 합성)

[0291] 단량체로서의 화합물 (M-1) 및 화합물 (M-5)를 몰 비율이 55/45가 되도록, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 100질량부에 용해시켰다. 여기에 개시제로서의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 전체 단량체에 대하여 9몰%가 되도록 첨가하여 단량체 용액을 조제하였다. 이 단량체 용액을 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 70℃로 유지하여 16시간 중합시켰다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 n-헥산 1,000질량부 중에 적하하여, 중합체를 응고 정제하였다. 여과 분별하여 얻어진 상기 중합체에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 150질량부를 첨가하였다. 또한, 메탄올 150질량부, 트리에틸아민(화합물 (M-1)의 사용량에 대하여 1.5몰 당량) 및 물(화합물 (M-1)의 사용량에 대하여 1.5몰 당량)을 첨가하여, 비점에서 환류시키면서 8시간 가수 분해 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 용매 및 트리에틸아민을 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 아세톤 150질량부에 용해시켰다. 이것을 물 2,000질량부 중에 적하하여 응고시키고, 생성된 백색 분말을 여과 분별하였다. 50℃에서 17시간 건조시켜 백색 분말상의 중합체 (Aa-1)을 69%의 수율로 얻었다. 중합체 (Aa-1)의 Mw는 6,000이며, Mw/Mn은 1.65였다. ¹³C-

NMR 분석의 결과, (M-1) 및 (M-5)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은 각각 56.1몰% 및 43.9몰%였다.

- [0292] [합성예 2 내지 3, 5 내지 8 및 참고예 1](중합체 (Aa-2) 내지 (Aa-3) 및 (Aa-5) 내지 (Aa-9)의 합성)
- [0293] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 사용량의 단량체를 사용한 것 이외에는, 합성예 1과 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 중합체 (Aa-2) 내지 (Aa-3) 및 (Aa-5) 내지 (Aa-9)를 합성하였다.
- [0294] [합성예 4](중합체 (Aa-4)의 합성)
- [0295] 단량체로서의 화합물 (M-2) 및 화합물 (M-4)를 몰 비율이 45/55가 되도록, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 100질량부에 용해시켰다. 여기에 개시제로서의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 전체 단량체에 대하여 9몰%가 되도록 첨가하여 단량체 용액을 조제하였다. 이 단량체 용액을 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 70℃로 유지하여 16시간 중합시켰다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 n-헥산 1,000질량부 중에 적하하여 중합체를 응고 정제하고, 백색 분말을 여과 분별하였다. 50℃에서 17시간 건조시켜 백색 분말상의 중합체 (Aa-4)를 61%의 수율로 얻었다. 중합체 (Aa-4)의 Mw는 6,000이며, Mw/Mn은 1.68이었다. ¹³C-NMR 분석의 결과, (M-2) 및 (M-4)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은 각각 45.1몰% 및 54.9몰%였다.
- [0296] 얻어진 중합체의 각 구조 단위의 함유 비율, 수율, Mw 및 Mw/Mn의 값을 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1 중의 「-」는 해당하는 성분을 사용하지 않은 것을 나타낸다. M-1은 가수 분해 처리에 의한 탈아세틸화에 의해, 히드록시스티렌에서 유래하는 구조 단위를 부여한다.

표 1

	[A1] 중합체	구조 단위 (I)을 부여하는 단량체			구조 단위 (II)를 부여하는 단량체			구조 단위 (III)의, 상 배리성기를 포함하는 구조 단위를 부여하는 단량체			기타 구조 단위를 부여하는 단량체			수율 (%)	Mw	Mw/Mn
		종류	사용량 (몰%)	함유 비율 (몰%)	종류	사용량 (몰%)	함유 비율 (몰%)	종류	사용량 (몰%)	함유 비율 (몰%)	종류	사용량 (몰%)	함유 비율 (몰%)			
합성예1	Aa-1	M-1	55	56.1	M-5	45	43.9	-	-	-	-	-	-	69	6,000	1.66
합성예2	Aa-2	M-1	40	43.4	M-6	60	56.6	-	-	-	-	-	-	65	5,500	1.61
합성예3	Aa-3	M-1	50	53.1	M-7	50	46.9	-	-	-	-	-	-	70	5,500	1.70
합성예4	Aa-4	M-2	45	45.1	M-4	55	54.9	-	-	-	-	-	-	61	6,000	1.68
합성예5	Aa-5	M-1	40	40.9	M-5	50	49.9	M-3	10	10.1	-	-	-	68	6,400	1.80
합성예6	Aa-6	M-1	40	41.1	M-6	50	48.7	M-8	10	11.3	-	-	-	60	7,000	1.60
합성예7	Aa-7	M-1	40	41.2	M-7	50	46.1	M-9	10	13.9	-	-	-	55	7,100	1.53
합성예8	Aa-8	M-1	40	40.5	M-5	50	49.5	-	-	-	M-10	10	10.0	55	8,800	1.62
참고예	Aa-9	M-1	45	44.8	M-3	55	55.2	-	-	-	-	-	-	67	6,900	1.66

- [0297]
- [0298] [[A2] 중합체의 합성]
- [0299] [합성예 9](중합체 (Ab-1)의 합성)
- [0300] 단량체로서의 화합물 (M-10) 및 화합물 (M-12)를 몰 비율이 80/20이 되도록, 시클로헥사는 100질량부에 용해시켰다. 여기에 개시제로서의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 전체 단량체에 대하여 4몰%가 되도록 첨가하여 단량체 용액을 조제하였다. 이 단량체 용액을 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 85℃로 유지하여 6시간 중합시켰다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 헵탄/아세트산에틸(질량비 8/2) 1,000질량부 중에 적하하여 중합체를 응고 정제하고, 분말을 여과 분별하였다. 이어서, 헵탄/아세트산에틸(질량비 8/2) 300질량부를 사용하여, 여과 분리한 고체에 끼여어 세정을 행하였다. 그 후, 50℃에서 17시간 건조시켜 백색 분말상의 중합체 (Ab-1)을 양호한 수율로 얻었다. 중합체 (Ab-1)의 Mw는 9,800이며, Mw/Mn은 1.65였다. ¹³C-NMR 분석의 결과, (M-10) 및 (M-12)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은 각각 79.9몰% 및 20.1몰%였다.
- [0301] [합성예 10 내지 13 및 참고예 2 내지 3](중합체 (Ab-2) 내지 (Ab-7)의 합성)
- [0302] 하기 표 2에 나타내는 종류 및 사용량의 단량체를 사용한 것 이외에는, 합성예 9와 마찬가지로의 조작을 행함으로써 중합체 (Ab-2) 내지 (Ab-7)을 합성하였다.
- [0303] 얻어진 중합체의 각 구조 단위의 함유 비율, 수율, Mw 및 Mw/Mn의 값을 표 2에 함께 나타낸다. 또한, 표 2 중의 「-」는 해당하는 성분을 사용하지 않은 것을 나타낸다.

표 2

	[A2] 중합체	구조 단위 (III)를 부여하는 단량체			구조 단위 (IV)를 부여하는 단량체			구조 단위 (V)를 부여하는 단량체			수율 (%)	Mw	Mw/Mn
		종류	사용량 (물%)	함유 비율 (물%)	종류	사용량 (물%)	함유 비율 (물%)	종류	사용량 (물%)	함유 비율 (물%)			
합성예9	Ab-1	M-10	80	79.9	M-12	20	20.1	-	-	-	72	9,800	1.65
합성예10	Ab-2	M-11	90	88.8	M-13	10	11.2	-	-	-	69	11,000	1.60
합성예11	Ab-3	M-10	25	24.4	M-12	5	4.8	M-6	70	70.8	76	7,500	1.68
합성예12	Ab-4	M-10	45	45.1	M-12	5	4.9	M-5	50	50.0	74	8,600	1.72
합성예13	Ab-5	M-11	25	25.2	M-13	5	5.0	M-5	70	69.8	69	7,000	1.57
참고예2	Ab-6	M-10	100	100.0	-	-	-	-	-	-	80	8,800	1.75
참고예3	Ab-7	-	-	-	M-12	20	20.2	M-5	80	79.8	65	7,000	1.71

[0304]

[0305]

<감방사선성 수지 조성물의 조제>

[0306]

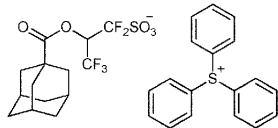
감방사선성 수지 조성물의 조제에 사용한 [A1] 중합체 및 [A2] 중합체 이외의 성분에 대하여, 이하에 나타낸다.

[0307]

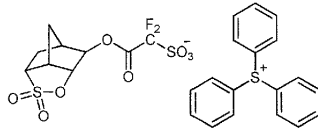
[[B] 산 발생제]

[0308]

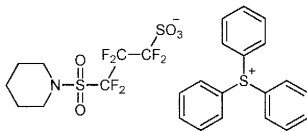
각 구조식을 이하에 나타낸다.



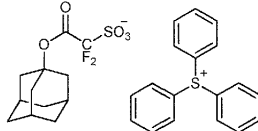
(B-1)



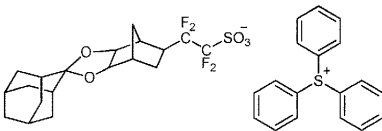
(B-2)



(B-3)



(B-4)



(B-5)

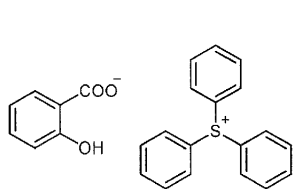
[0309]

[0310]

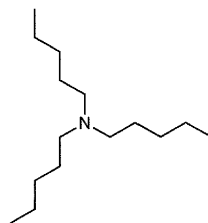
[[C] 산 확산 제어제]

[0311]

각 구조식을 이하에 나타낸다.



(C-1)



(C-2)

[0312]

[0313]

[[D] 용매]

[0314]

D-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

- [0315] D-2: 시클로헥사논
- [0316] [실시예 1]
- [0317] [A1] 중합체로서의 (Aa-1) 100질량부, [A2] 중합체로서의 (Ab-1) 5질량부, [B] 산 발생체로서의 (B-1) 10질량부, [C] 산 확산 제어체로서의 (C-1) 3질량부, 그리고 [D] 용매로서의 (D-1) 3,510질량부 및 (D-2) 1,510질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합물을 구멍 직경 20 μ m의 멤브레인 필터로 여과하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-1)을 조제하였다.
- [0318] [실시예 2 내지 8 및 비교예 1 내지 3]
- [0319] 하기 표 3에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 조작하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-2) 내지 (J-8) 및 (CJ-1) 내지 (CJ-3)을 조제하였다.

표 3

	감방사선성 수지 조성물	[A1] 중합체		[A2] 중합체		[B] 산 발생체		[C] 산 확산 제어체		[D] 용매	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예1	J-1	Aa-1	100	Ac-1	5	B-1	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
실시예2	J-2	Aa-2	100	Ac-2	5	B-1	10	C-2	3	D-1/D-2	3,510/1,510
실시예3	J-3	Aa-3	100	Ac-3	5	B-2	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
실시예4	J-4	Aa-4	100	Ac-4	5	B-3	15	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
실시예5	J-5	Aa-5	100	Ac-5	5	B-4	15	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
실시예6	J-6	Aa-6	100	Ac-5	5	B-5	20	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
실시예7	J-7	Aa-7	100	Ac-5	5	B-5	20	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
실시예8	J-8	Aa-8	100	Ac-4	5	B-5	20	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
비교예1	CJ-1	Aa-6	100	Ac-6	5	B-1	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
비교예2	CJ-2	Aa-6	100	Ac-7	5	B-1	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510
비교예3	CJ-3	Aa-9	100	Ac-7	5	B-1	10	C-1	3	D-1/D-2	3,510/1,510

- [0320]
- [0321] <레지스트 패턴의 형성 (1)(전자선 노광, 알칼리 현상)>
- [0322] 8인치의 실리콘 웨이퍼 표면에 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT8」)를 사용하여, 상기 조제한 감방사선성 수지 조성물을 도공하고, 110℃에서 60초간 PB를 행하고, 23℃에서 30초간 냉각시켜, 평균 두께 50nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막에, 간이형의 전자선 묘화 장치((주)히다치 세이사쿠쇼의 「HL800D」, 출력: 50KeV, 전류 밀도: 5.0A/cm²)를 사용하여 전자선을 조사하였다. 조사 후, 핫 플레이트 상에서 100℃에서 60초간 PEB를 행하였다. 그로부터, 알칼리 현상액으로서 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용하여 23℃에서 60초간 현상하고, 물로 세정하고, 건조시켜 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0323] <평가>
- [0324] 상기 형성한 레지스트 패턴에 대하여 하기 측정을 행함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도를 평가하였다. 평가 결과를 표 4에 나타낸다. 상기 레지스트 패턴의 측정에, 주사형 전자 현미경((주)히타치 하이테크놀러지즈의 「S-9380」)을 사용하였다. 또한, 상기 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 형성되는 선폭이 100nm(L/S=1/1)가 되는 노광량을 최적 노광량으로 하였다.
- [0325] [LWR 성능]
- [0326] 상기 형성한 선폭이 100nm(L/S=1/1)인 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여 패턴 상부로부터 관찰하였다. 선폭을 임의의 포인트에서 계 50점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마값을 구하여, 이것을 LWR 성능(nm)으로 하였다. LWR 성능은 그 값이 작을수록, 선폭의 변동이 작고 양호한 것을 나타낸다. LWR 성능은 20nm 이하인 경우에는 양호라고, 20nm를 초과하는 경우에는 불량이라고 평가할 수 있다.
- [0327] [해상성]
- [0328] 상기 최적 노광량에 있어서 해상되는 최소의 레지스트 패턴의 치수를 측정하고, 이 측정값을 해상성(nm)으로 하였다. 해상성은 그 값이 작을수록, 보다 미세한 패턴을 형성할 수 있어 양호한 것을 나타낸다. 해상성은 60nm 이하인 경우에는 양호라고, 60nm를 초과하는 경우에는 불량이라고 평가할 수 있다.
- [0329] [단면 형상의 직사각형성]
- [0330] 상기 최적 노광량에 있어서 해상되는 레지스트 패턴의 단면 형상을 관찰하여, 레지스트 패턴의 높이 방향의 중

간에 있어서의 선폭 Lb 및 레지스트 패턴 상부에 있어서의 선폭 La를 측정하고, La/Lb의 값을 산출하여 이 값을 단면 형상의 직사각형성의 지표로 하였다. 단면 형상의 직사각형성은 그 값이 1.00에 근접할수록, 레지스트 패턴의 단면 형상이 직사각형인 것을 나타낸다. 단면 형상의 직사각형성은 $0.80 \leq (La/Lb) \leq 1.20$ 인 경우에는 양호라고, $(La/Lb) < 0.8$ 또는 $1.2 < (La/Lb)$ 인 경우에는 불량이라고 평가할 수 있다.

[0331] [노광 여유도]

[0332] 상기 최적 노광량을 포함하는 노광량의 범위에 있어서, 노광량을 $1 \mu C/cm^2$ 마다 변화시켜 각각 레지스트 패턴을 형성하고, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여 각각의 선폭을 측정하였다. 얻어진 선폭과 노광량의 관계로부터, 선폭이 110nm가 되는 노광량 E(110), 및 선폭이 90nm가 되는 노광량 E(90)를 구하고, 노광 여유도 = $(E(110) - E(90)) \times 100 / (\text{최적 노광량})$ 의 식으로부터 노광 여유도(%)를 산출하였다. 노광 여유도는 그 값이 클수록, 노광량이 변동하였을 때에 얻어지는 패턴의 치수 변동이 작고, 디바이스 제작 시의 수율을 높일 수 있다. 노광 여유도는 20% 이상인 경우에는 양호라고, 20% 미만인 경우에는 불량이라고 평가할 수 있다.

표 4

	감방사선성 수지 조성물	LWR 성능 [nm]	해상성 [nm]	단면 형상의 직사각형성	노광 여유도 [%]
실시예 1	J-1	19.2	57	1.17	22
실시예 2	J-2	19.1	56	1.15	23
실시예 3	J-3	14.8	49	0.95	26
실시예 4	J-4	18.8	55	0.89	21
실시예 5	J-5	14.6	48	1.04	27
실시예 6	J-6	12.8	44	0.98	31
실시예 7	J-7	12.7	44	1.01	32
실시예 8	J-8	16.8	54	0.88	22
비교예 1	CJ-1	22.3	62	1.31	19
비교예 2	CJ-2	24.4	61	1.29	18
비교예 3	CJ-3	25.0	62	1.28	17

[0333]

[0334] 표 4의 결과로부터, 실시예의 감방사선성 수지 조성물은 LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도가 우수한 것이 나타났다. 한편, 비교예의 감방사선성 수지 조성물은 상기 성능이 실시예의 것에 비해 모두 떨어져 있는 것도 나타났다.

[0335] <레지스트 패턴의 형성 (2)(EUV 노광, 알칼리 현상)>

[0336] 상기 표 3에 나타내는 각 감방사선성 수지 조성물을, 규소 함유 스핀은 하드마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43질량%)을 평균 두께 20nm로 형성한 Si 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 사용하여 105℃에서 60초간 프리베이크하여 평균 두께 40nm의 레지스트막을 제작하였다. 이것에, ASML사제 EUV 스캐너 「NXE3300」(NA 0.33, σ 0.9/0.4, 다이폴 조명, 웨이퍼 상 치수가 피치 36nm인 라인 패턴의 마스크)을 사용하여 노광하고, 핫 플레이트 상에서 110℃에서 60초간 PEB를 행하고, 2.38질량% TMAH 수용액으로 30초간 현상을 행하여, 치수 18nm의 라인 패턴을 얻었다.

[0337] <평가>

[0338] 얻어진 레지스트 패턴에 대하여 다음 평가를 행하였다.

[0339] [초점 심도폭(DOF) 평가]

[0340] (주)히타치 하이테크놀러지즈계 측정 SEM(CG5000)을 사용하여 라인 치수가 18nm로 형성될 때의 노광량을 구하여 이것을 감도라고 하고, 상기 감도에 있어서 해상되는 레지스트 패턴에 있어서 깊이 방향으로 포커스를 변화시켰을 때의 치수를 관측하여, 브리지나 잔사가 없는 채로 라인 치수가 기준의 $\pm 10\%$ 에 수렴되는 깊이 방향의 여유도(초점 심도(DOF))를 구하였다. DOF 성능은 그 값이 클수록, 초점의 위치가 변동되었을 때에 얻어지는 라인 치수의 변동이 작고, 디바이스 제작 시의 수율을 높일 수 있다. DOF 성능은 100nm 이상인 경우에는 「양호」라고, 100nm 이하인 경우에는 「불량」이라고 평가할 수 있다.

표 5

	감방사선성 수지 조성물	DOF 성능 (nm)
실시예 1	J-1	120
실시예 2	J-2	120
실시예 3	J-3	160
실시예 4	J-4	130
실시예 5	J-5	160
실시예 6	J-6	200
실시예 7	J-7	200
실시예 8	J-8	140
비교예 1	CJ-1	80
비교예 2	CJ-2	60
비교예 3	CJ-3	70

[0341]

[0342] 표 5의 결과로부터 명백해진 바와 같이, 실시예의 감방사선성 수지 조성물에서는 EUV 노광에 있어서 모두 DOF 성능이 우수하였다.

산업상 이용가능성

[0343]

본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, LWR 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성, 노광 여유도 및 초점 심도폭이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 이들은 금후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스 제조용으로 적합하게 사용할 수 있다.