



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0100570
(43) 공개일자 2018년09월11일

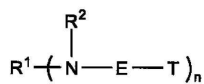
- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C07C 309/69 (2006.01)
C07D 295/084 (2006.01) C07D 295/15 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C07C 309/69 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7019639</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2017년01월11일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년07월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/000681</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2017/122697
국제공개일자 2017년07월20일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2016-004837 2016년01월13일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오</p> <p>(72) 발명자
기노시타, 나츠코
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
니시코리, 가츠아키
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
후루이치, 고히타
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 8 항

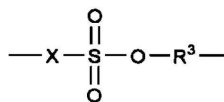
(54) 발명의 명칭 감방사선성 수지 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법, 산 확산 제어제 및 화합물

(57) 요약

본 발명은 제1 산 해리성기를 포함하는 제1 구조 단위를 갖는 제1 중합체와, 감방사선성 산 발생체와, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 감방사선성 수지 조성물이다. 하기 식 (1) 중, n은, 1 또는 2이다. n이 1인 경우, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. n이 2인 경우, R¹은 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. E는, 하기 식 (i)로 표시되는 기이다. R²와 E는 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. 하기 식 (i) 중, X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R³은, 산의 작용에 의해 해리하여 술폰기를 발생하는 제2 산 해리성기이다.



(1)



(i)

(52) CPC특허분류

C07D 295/084 (2013.01)

C07D 295/15 (2013.01)

G03F 7/0048 (2013.01)

G03F 7/038 (2013.01)

G03F 7/039 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

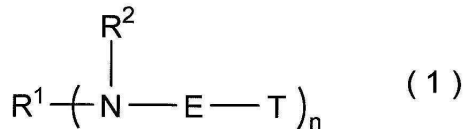
G03F 7/26 (2013.01)

명세서

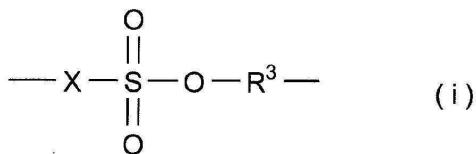
청구범위

청구항 1

제1 산 해리성기를 포함하는 제1 구조 단위를 갖는 제1 중합체와,
 감방사선성 산 발생체와,
 하기 식 (1)로 표시되는 화합물
 을 함유하는 감방사선성 수지 조성물.



(식 (1) 중, n은, 1 또는 2이다. n이 1인 경우, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. n이 2인 경우, R¹은 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, n이 1인 경우, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. E는, 하기 식 (i)로 표시되는 기이다. T는, 수소 원자 또는 할로젠 원자이다. 1개의 R¹과 1 또는 2개의 R² 중 2개 이상은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. n이 2인 경우, 2개의 R²는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 E는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 T는 동일해도 되고, 상이해도 된다. R²와 E는 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다.)



(식 (i) 중, X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R³은, 산의 작용에 의해 해리하여 술포기를 발생하는 제2 산 해리성기이다.)

청구항 2

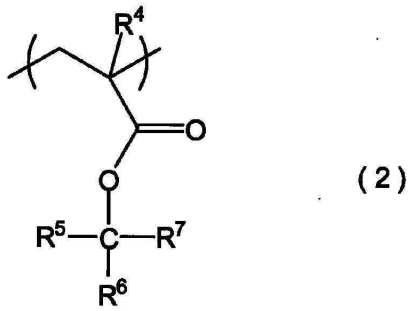
제1항에 있어서, 상기 식 (i)의 X가, 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇠상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 이들 기의 탄소-탄소 사이에 -COO-을 포함하는 기인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (1)의 n이 1이며, R¹ 및 R²가, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 수소 원자이거나, 또는 이들 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 아자시클로알칸 구조, 환원수 4 내지 20의 디아자시클로알칸 구조, 환원수 4 내지 20의 아자옥사시클로알칸 구조 또는 환원수 4 내지 20의 아자티아시클로알칸 구조를 나타내는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

제1항, 제2항 또는 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 구조 단위가, 하기 식 (2)로 표시되는 구조 단위, 아세탈 구조를 포함하는 구조 단위 또는 이들의 조합인 감방사선성 수지 조성물.



(식 (2) 중, R⁴는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R⁵는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R⁶ 및 R⁷은, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는 이들 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 지환 구조를 나타낸다.)

청구항 5

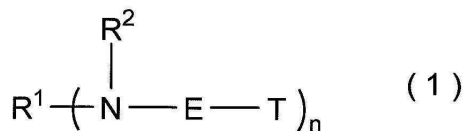
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 중합체가, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술폰 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 제2 구조 단위를 더 갖는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 6

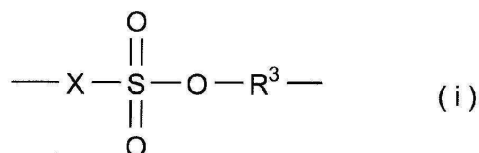
기판의 한쪽 면측에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정과, 상기 도공에 의해 얻어진 레지스트막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 7

하기 식 (1)로 표시되는 산 확산 제어제.



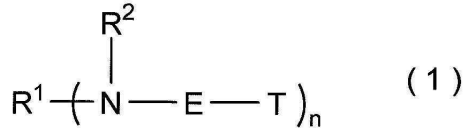
(식 (1) 중, n은, 1 또는 2이다. n이 1인 경우, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. n이 2인 경우, R¹은 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, n이 1인 경우, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. E는, 하기 식 (i)로 표시되는 기이다. T는, 수소 원자 또는 할로젠 원자이다. 1개의 R¹과 1 또는 2개의 R² 중 2개 이상은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. n이 2인 경우, 2개의 R²는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 E는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 T는 동일해도 되고, 상이해도 된다. R²와 E는 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다.)



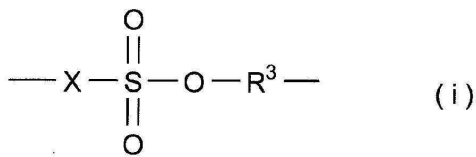
(식 (i) 중, X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R³은, 산의 작용에 의해 헤리하여 술폰기를 발생하는 제2 산 헤리성기이다.)

청구항 8

하기 식 (1)로 표시되는 화합물.



(식 (1) 중, n은, 1 또는 2이다. n이 1인 경우, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. n이 2인 경우, R¹은 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, n이 1인 경우, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. E는, 하기 식 (i)로 표시되는 기이다. T는, 수소 원자 또는 할로젠 원자이다. 1개의 R¹과 1 또는 2개의 R² 중 2개 이상은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. n이 2인 경우, 2개의 R²는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 E는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 T는 동일해도 되고, 상이해도 된다. R²와 E는 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다.)



(식 (i) 중, X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R³은, 산의 작용에 의해 헤리하여 술폰기를 발생하는 제2 산 헤리성기이다.)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감방사선성 수지 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법, 산 확산 제어제 및 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리소그래피에 의한 미세 가공에 사용되는 감방사선성 수지 조성물은, 전자파, 하전 입자선 등의 방사선의 조사에 의해 노광부에 산을 발생시키고, 이 산을 촉매로 하는 화학 반응에 의해, 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해 속도에 차를 발생시켜서, 기관 상에 레지스트 패턴을 형성한다.

[0003] 현재는, 보다 파장이 짧은 레이저광이나 전자선의 사용 및 액침 노광 장치 등에 의해, 레지스트 패턴의 가공 기술의 미세화가 도모되고 있다. 이러한 감방사선성 수지 조성물에는, 형성되는 레지스트 패턴의 해상성 및 단면 형상의 직사각형성이 우수할뿐만 아니라, LWR(Line Width Roughness) 성능, 초점 심도(Depth of Focus) 등의 리소그래피 성능도 우수하여, 고정밀도의 패턴을 높은 수율로 얻을 수 있을 것이 요구된다. 이들 요구에 대하여 감방사선성 수지 조성물에 사용되는 감방사선성 산 발생체, 산 확산 제어제 및 그 밖의 성분에 대하여 그 종류나 분자 구조 등이 상세하게 검토되고 있다. 이러한 산 확산 제어제로서는, 오늄 양이온과, 카르복실산 음이온이나 술폰산 음이온을 포함하는 오늄염 화합물을 포함하는 광 붕괴성 염기가 알려져 있다(일본 특허 공개 평 11-125907호 공보, 일본 특허 공개 제2002-122994호 공보 및 일본 특허 공개 제2010-061043호 공보 참조).

[0004] 그러나, 레지스트 패턴의 미세화가 선 폭 45nm 이하의 레벨까지 진전되어 있는 현재에 있어서는, 상기 성능의 요구 레벨은 더욱 높아져서, 상기 종래의 감방사선성 수지 조성물로는, 이들 요구를 충족시키지는 못하고 있다.

또한, 최근에는, 노광 후 가열(Post Exposure Bake(PEB))에 있어서의 온도의 변동에 대하여, 형성되는 레지스트 패턴의 선 폭의 변동이 작고, PEB 온도 의존성이 우수한 것에 의해, 프로세스 안정성을 보다 높일 것도 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평11-125907호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-122994호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2010-061043호 공보

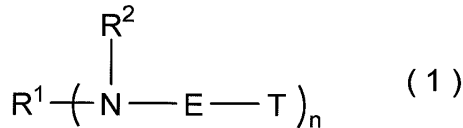
발명의 내용

해결하려는 과제

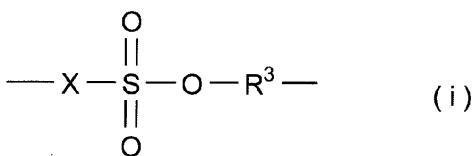
- [0006] 본 발명은 이상과 같은 사정에 기초하여 이루어진 것이며, 그 목적은, LWR 성능, 해상성, 초점 심도, 단면 형상의 직사각형성 및 PEB 온도 의존성이 우수한 감방사선성 수지 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법, 산 확산 제어제 및 화합물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 발명은, 제1 산 해리성기(이하, 「산 해리성기 (I)」이라고도 한다)를 포함하는 제1 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I)」이라고도 한다)를 갖는 제1 중합체(이하, 「[A] 중합체」라고도 한다)와, 감방사선성 산 발생체(이하, 「[B] 산 발생체」라고도 한다)와, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물(이하, 「[C] 화합물」이라고도 한다)을 함유하는 감방사선성 수지 조성물이다.



- [0008]
- [0009] (식 (1) 중, n은, 1 또는 2이다. n이 1인 경우, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. n이 2인 경우, R¹은 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, n이 1인 경우, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. E는, 하기 식 (i)로 표시되는 기이다. T는, 수소 원자 또는 할로젠 원자이다. 1개의 R¹과 1 또는 2개의 R² 중 2개 이상은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. n이 2인 경우, 2개의 R²는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 E는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 T는 동일해도 되고, 상이해도 된다. R²와 E는 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다.)



- [0010]
- [0011] (식 (i) 중, X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R³은, 산의 작용에 의해 해리하여 술포기를 발생하는 제2 산 해리성기이다.)

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 다른 발명은, 기관의 한쪽 면측에 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정과, 상기 도공에 의해 얻어진 레지스트막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

[0013] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 또 다른 발명은, 상기 식 (1)로 표시되는 산 확산 제어제이다.

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 또 다른 발명은, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물이다.

[0015] 여기서, 「유기기」란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다. 「산 해리성기」란, 카르복시기, 히드록시기, 술포기 등의 산성기의 수소 원자를 치환하는 기이며, 산의 작용에 의해 해리하는 기를 말한다. 또한, 「환원수」란, 지환 구조, 방향환 구조, 지방족 복소환 구조 또는 방향족 복소환 구조에 있어서의 환을 구성하는 원자의 수를 말한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 우수한 초점 심도 및 PEB 온도 의존성을 발휘하면서, LWR이 작고, 해상도가 높고, 단면 형상의 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명의 산 확산 제어제는, 당해 감방사선성 수지 조성물의 산 확산 제어제 성분으로서 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 화합물은, 당해 산 확산 제어제로서 적합하게 사용할 수 있다. 따라서, 이들은, 더 한층의 미세화가 진행할 것으로 예상되는 반도체 디바이스 제조 등에 있어서의 패턴 형성에 적합하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] <감방사선성 수지 조성물>

[0018] 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체, [B] 산 발생제 및 [C] 화합물을 함유한다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 적합 성분으로서, [A] 중합체보다도 불소 원자의 질량 함유율이 큰 중합체(이하, 「[D] 중합체」라고도 한다) 및/또는 [E] 용매를 함유하고 있어도 된다. 또한, 당해 감방사선성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 기타의 임의 성분을 함유하고 있어도 된다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 상기 구성을 가짐으로써, LWR 성능, 해상성, 초점 심도, 단면 형상의 직사각형성 및 PEB 온도 의존성(이하, 이들의 성능을 통합하여 「LWR 성능 등」이라고도 한다)이 우수하다. 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.

[0019] <[A] 중합체>

[0020] [A] 중합체는, 구조 단위 (I)을 갖는 중합체이다. 당해 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 방사선의 조사에 의해 [B] 산 발생제 등으로부터 발생하는 산에 의해 노광부의 [A] 중합체의 산 해리성기 (I)이 해리하고, 노광부와 미노광부로 현상액에 대한 용해성에 차이가 발생하고, 그 결과, 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. [A] 중합체는, 통상, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 베이스 중합체가 된다. 「베이스 중합체」란, 레지스트 패턴을 구성하는 중합체 중 가장 함유율이 큰 중합체이며, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상을 차지하는 중합체를 말한다.

[0021] [A] 중합체는, 구조 단위 (I) 이외에도, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술포 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II)」라고도 한다), 페놀성 수산기를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III)」이라고도 한다), 및/또는 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (IV)」라고도 한다)를 갖는 것이 바람직하고, 구조 단위 (I) 내지 (IV) 이외의 기타의 구조 단위를 갖고 있어도 된다. [A] 중합체는 이들 구조 단위를 1종 또는 2종 이상 갖고 있어도 된다. 이하, 각 구조 단위에 대하여 설명한다.

[0022] [구조 단위 (I)]

[0023] 구조 단위 (I)은 산 해리성기 (I)을 포함하는 구조 단위이다.

[0024] 산 해리성기 (I)로서는, 예를 들어 1가의 탄화수소기, -CRR'(OR")기(R 및 R'는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다. R"는, 1가의 탄화수소기이다.) 등을 들 수 있다. 산 해리성기 (I)이 카르복시기 또는 히드록시기의 수소 원자를 치환하는 기일 경우, 산 해리성기 (I)로서는, 1가의 3급 탄화수소기 및 -CRR'(OR")기가 바람직하다.

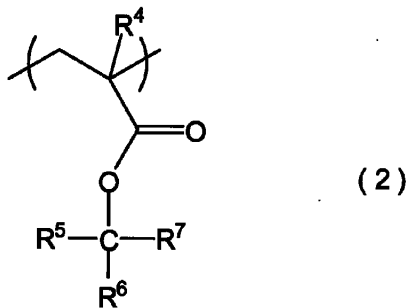
[0025] 「탄화수소기」에는, 쇠상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기가 포함된다. 이 「탄화수소기」는, 포화 탄화수소기여도 되고, 불포화 탄화수소기여도 된다. 「쇠상 탄화수소기」란, 환상 구조를 포함하지

않고, 쇠상 구조만으로 구성된 탄화수소기를 말하며, 직쇄상 탄화수소기 및 분지상 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 「지환식 탄화수소기」란, 환 구조로서는 지환 구조만을 포함하고, 방향환 구조를 포함하지 않는 탄화수소기를 말하며, 단환의 지환식 탄화수소기 및 다환의 지환식 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 단, 지환 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 쇠상 구조를 포함하고 있어도 된다. 「방향족 탄화수소기」란, 환 구조로서 방향환 구조를 포함하는 탄화수소기를 말한다. 단, 방향환 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 쇠상 구조나 지환 구조를 포함하고 있어도 된다.

[0026] 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 하기 식 (2)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1)」이라고도 한다), 아세탈 구조를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-2)」라고도 한다) 등을 들 수 있다. [A] 중합체는, 구조 단위 (I-1) 또는 구조 단위 (I-2)를 각각 1종 또는 2종 이상 갖고 있어도 된다. [A] 중합체는, 구조 단위 (I-1) 및 구조 단위 (I-2)의 양쪽을 갖고 있어도 된다. 이하, 구조 단위 (I-1) 및 구조 단위 (I-2)에 대하여 설명한다.

[0027] (구조 단위 (I-1))

[0028] 구조 단위 (I-1)은 하기 식 (2)로 표시되는 구조 단위이다. 구조 단위 (I-1)에 있어서, $-CR^5R^6R^7$ 이 산 해리성기 (I)이다.



[0029]

[0030] 상기 식 (2) 중, R^4 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^5 는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^6 및 R^7 은, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는 이들이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 지환 구조를 나타낸다.

[0031] R^4 로서는, 구조 단위 (I-1)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0032] R^5 , R^6 및 R^7 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇠상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0033] 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇠상 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0034] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 등의 알킬기;

[0035] 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등의 알케닐기;

[0036] 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기 및 i-프로필기가 더욱 바람직하다.

[0037] 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0038] 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 단환의 시클로알킬기;

[0039] 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 단환의 시클로알케닐기;

[0040] 노르보르닐기, 아다만틸기, 트리스클로데실기 등의 다환의 시클로알킬기;

[0041] 노르보르네닐기, 트리스클로데세닐기 등의 다환의 시클로알케닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 단환의 시클

로알킬기 및 다환의 시클로알킬기가 바람직하고, 시클로헥실기 및 아다만틸기가 보다 바람직하다.

[0042]

탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0043]

페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 메시틸기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기, 메틸안트릴기 등의 아릴기;

[0044]

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

[0045]

R^6 및 R^7 의 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 지환 구조로서는, 예를 들어

[0046]

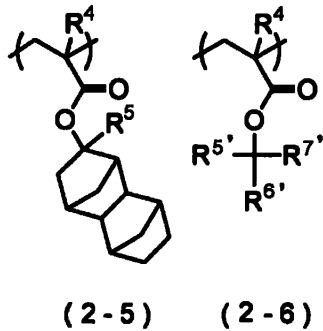
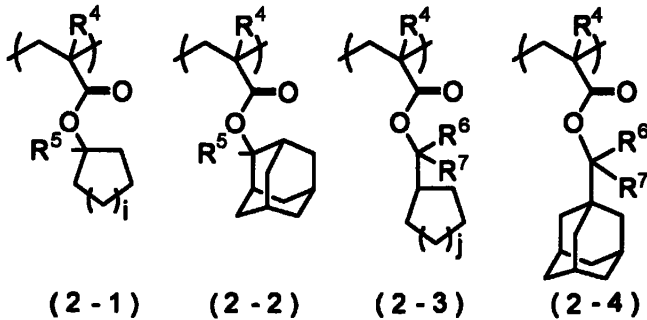
시클로프로판 구조, 시클로부탄 구조, 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헵탄 구조, 시클로옥탄 구조 등의 단환의 시클로알칸 구조;

[0047]

노르보르난 구조, 아다만탄 구조, 트리시클로데칸 구조, 테트라시클로도데칸 구조 등의 다환의 시클로알칸 구조 등을 들 수 있다. 이들 중에서 탄소수 5 내지 8의 단환 시클로알칸 구조 및 탄소수 7 내지 12의 다환 시클로알칸 구조가 바람직하고, 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로옥탄 구조, 노르보르난 구조, 아다만탄 구조 및 테트라시클로도데칸 구조가 보다 바람직하다.

[0048]

구조 단위 (I-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (2-1) 내지 (2-6)으로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1-1) 내지 (I-1-6)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다.



[0049]

상기 식 (2-1) 내지 (2-6) 중, R^4 내지 R^7 은, 상기 식 (2)와 마찬가지로이다.

[0051]

상기 식 (2-1) 중, i 는, 1 내지 4의 정수이다.

[0052]

상기 식 (2-3) 중, j 는, 1 내지 4의 정수이다.

[0053]

상기 식 (2-6) 중, $R^{5'}$, $R^{6'}$ 및 $R^{7'}$ 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.

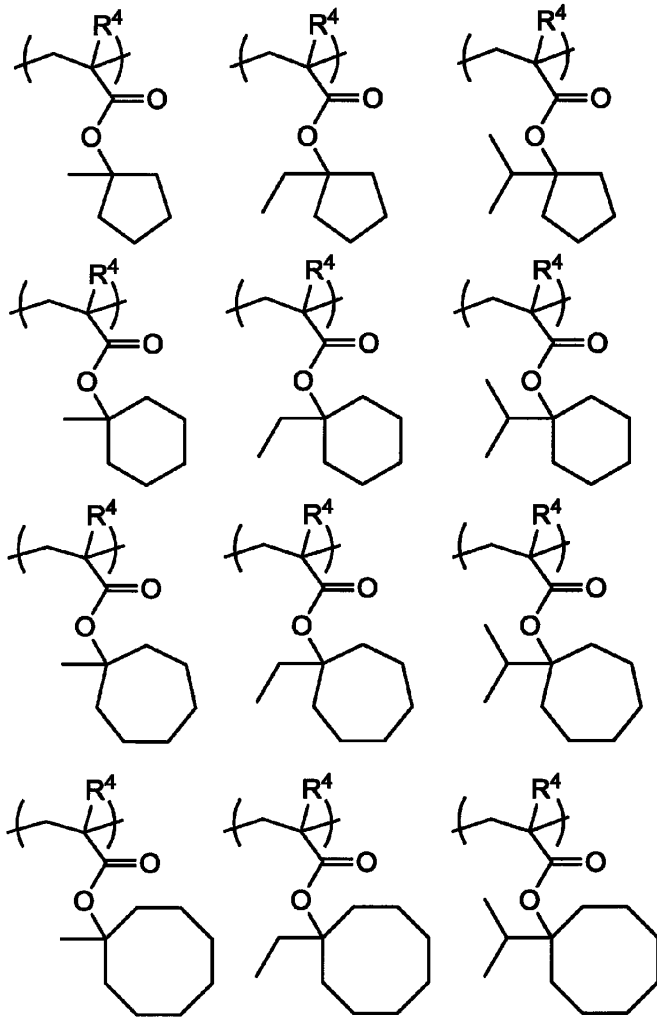
[0054]

i 및 j 로서는, 1 내지 3이 바람직하고, 1 및 2가 보다 바람직하다.

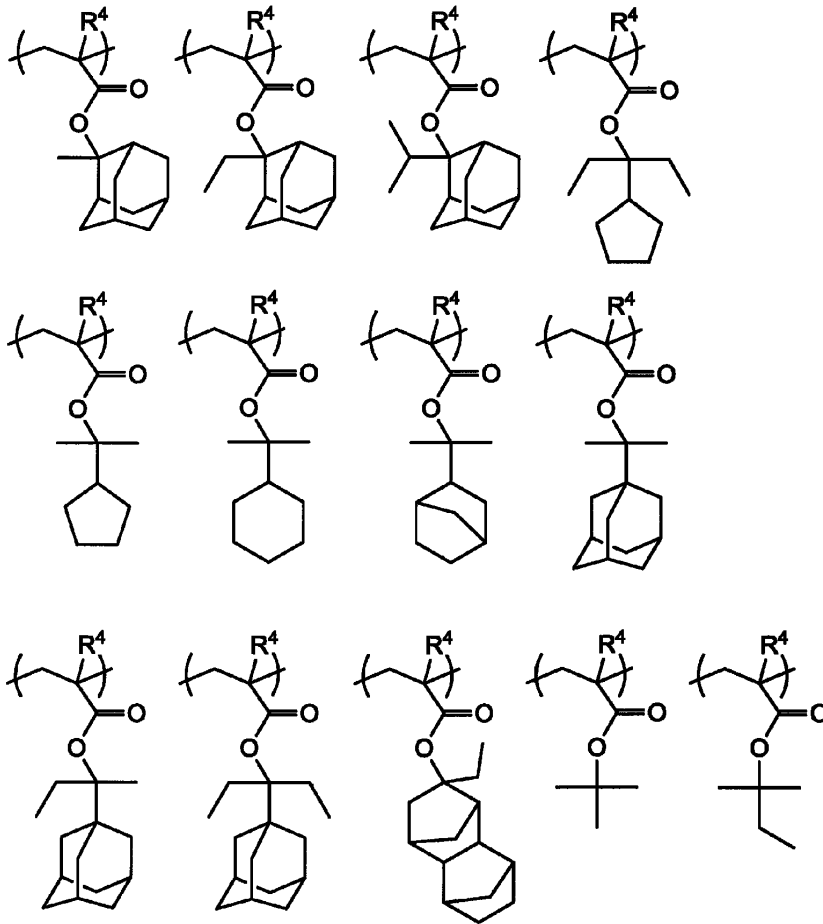
[0055]

구조 단위 (I)로서는, 구조 단위 (I-1-1) 내지 (I-1-5)가 바람직하다.

[0056] 구조 단위 (I-1)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0057]



[0058]

[0059] 상기 식 중, R⁴는, 상기 식 (2)와 마찬가지로이다.

[0060]

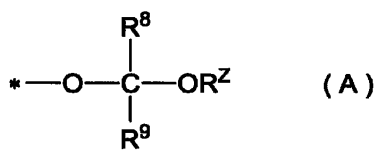
구조 단위 (I)로서는, 1-알킬-단환 시클로알칸-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-알킬-다환 시클로알칸-2-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위 및 2-(시클로알칸-일)프로판-2-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 바람직하고, 1-*i*-프로필 시클로펜탄-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 1-메틸시클로hexan-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-에틸-아다만탄-2-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-에틸-테트라시클로도데칸-2-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-(아다만탄-1-일)프로판-2-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위 및 2-(시클로hexan-1-일)프로판-2-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 보다 바람직하다.

[0061]

(구조 단위 (I-2))

[0062]

구조 단위 (I-2)는 아세탈 구조를 포함하는 구조 단위이다. 아세탈 구조를 포함하는 기로서는, 예를 들어 하기 식 (A)로 표시되는 기(이하, 「기 (A)」라고도 한다) 등을 들 수 있다. 기 (A)에 있어서 -C(R⁸)(R⁹)(OR^z)이 산 해리성기 (I)이다.



[0063]

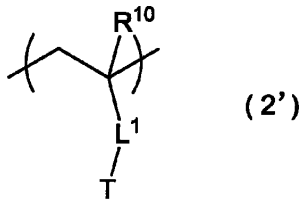
[0064]

상기 식 (A) 중, R⁸ 및 R⁹는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^z는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. *은, 구조 단위 (I-2) 중의 상기 기 (A) 이외의 부분과의 결합 부위를 나타낸다.

[0065] R^8 , R^9 및 R^7 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 식 (2)의 R^5 , R^6 및 R^7 의 탄화수소기로서 예시한 것과 동일한 기 등을 들 수 있다.

[0066] R^8 및 R^9 로서는, 수소 원자 및 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 수소 원자 및 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자 및 메틸기가 더욱 바람직하다. R^7 로서는, 쇄상 탄화수소기 및 지환식 탄화수소기가 바람직하고, 지환식 탄화수소기가 보다 바람직하고, 시클로알킬기가 더욱 바람직하고, 테트라시클로도데실기가 특히 바람직하다.

[0067] 구조 단위 (I-2)로서는, 예를 들어 하기 식 (2')로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0068] 상기 식 (2') 중, R^{10} 은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. L^1 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. T는, 상기 기 (A)이다.

[0070] R^{10} 으로서는, 구조 단위 (I-2)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0071] L^1 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기로서는, 예를 들어 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기, -CO- 등을 들 수 있다. 상기 탄화수소기의 치환기로서는, 예를 들어 히드록시기, 할로겐 원자, 알콕시기, 시아노기 등을 들 수 있다.

[0072] L^1 로서는, 단결합 및 -CO-가 바람직하고, -CO-가 보다 바람직하다.

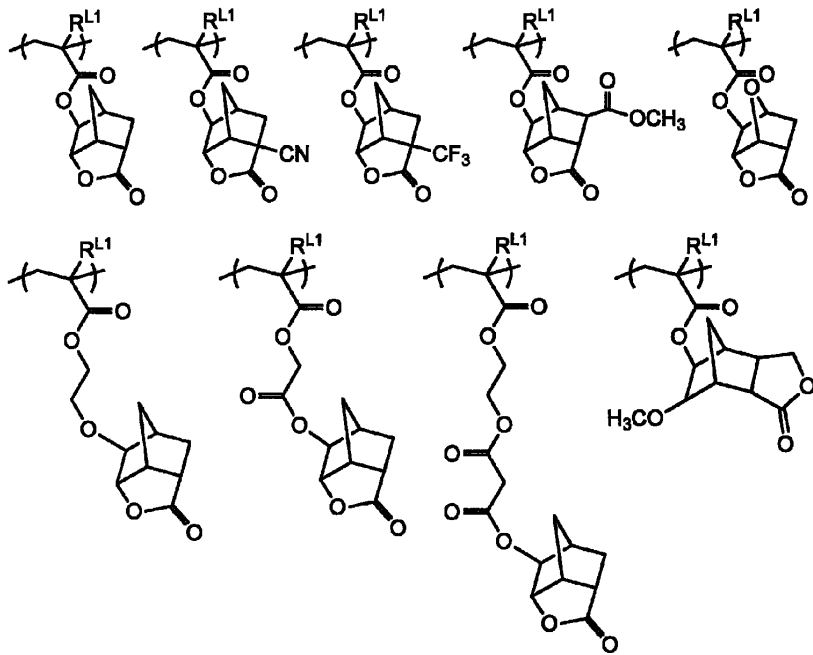
[0073] 구조 단위 (I-2)로서는, 1-(테트라시클로도데칸-2-일옥시)에탄-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 바람직하다.

[0074] 구조 단위 (I)의 함유 비율의 하한으로서, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하고, 40몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하고, 55몰%가 특히 바람직하다. 구조 단위 (I)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

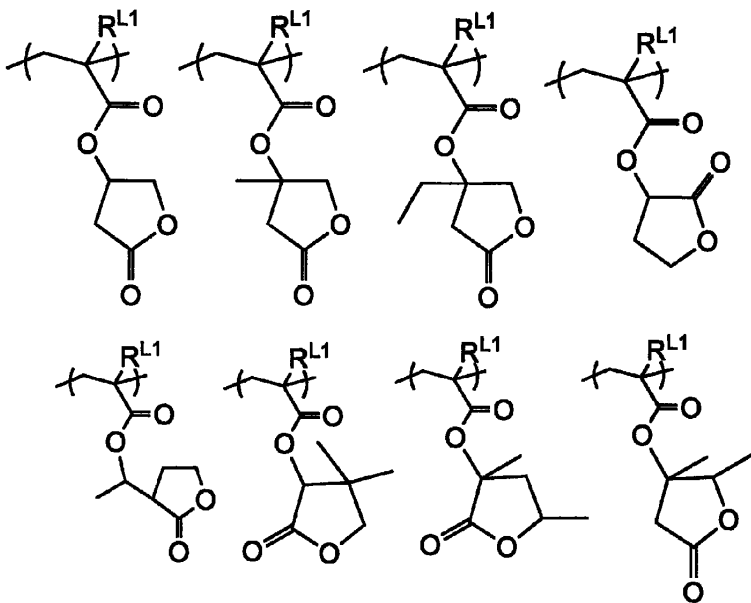
[0075] [구조 단위 (II)]

[0076] 구조 단위 (II)는 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술폰 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 구조 단위이다. [A] 중합체는, 구조 단위 (I)에 추가로, 구조 단위 (II)를 더 가짐으로써 현상액에 대한 용해성을 보다 적당하게 조정할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 당해 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트 패턴과 기관의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

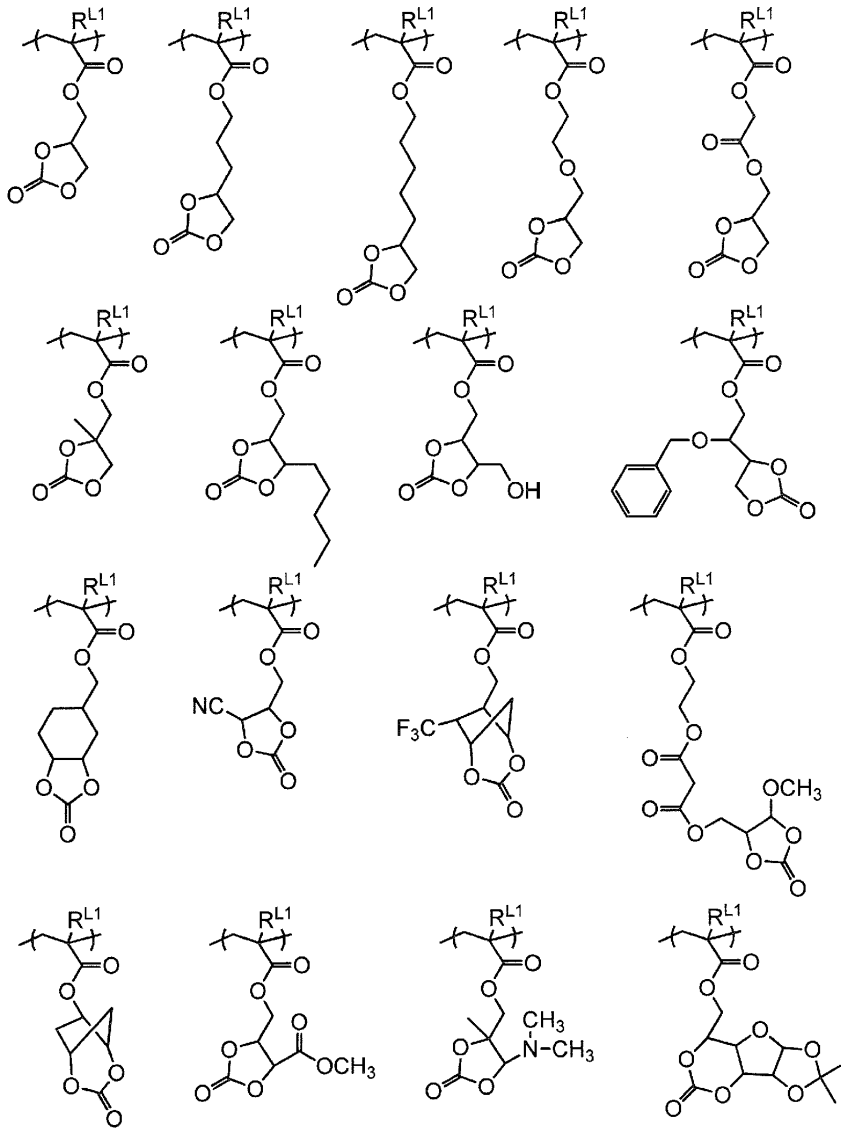
[0077] 구조 단위 (II)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



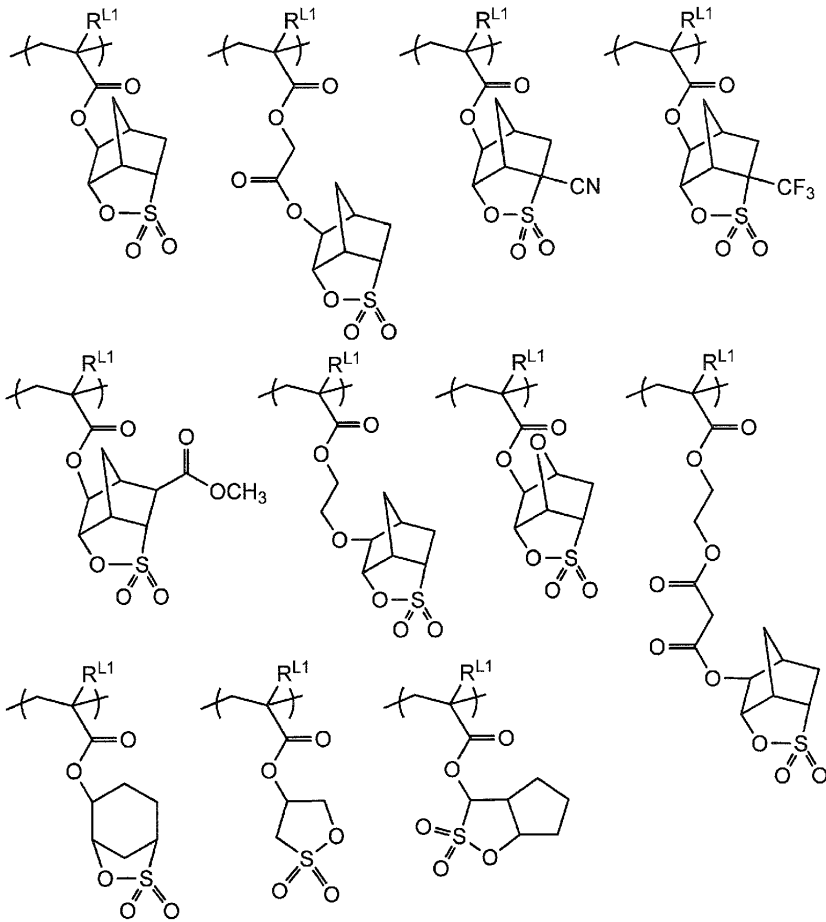
[0078]



[0079]



[0080]



[0081]

[0082] 상기 식 중, R^{L1}은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

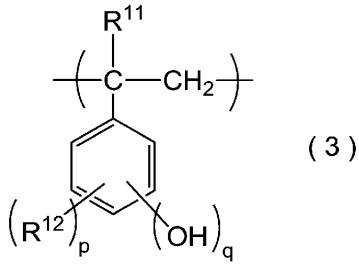
[0083] 구조 단위 (II)로서는, 락톤 구조를 갖는 구조 단위, 환상 카르보네이트 구조를 갖는 구조 단위 및 술포 구조를 갖는 구조 단위가 바람직하고, 락톤 구조 함유 (메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 환상 카르보네이트 구조 함유 (메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위 및 술포 구조 함유 (메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 보다 바람직하고, 노르보르난락톤-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 시아노노르보르난락톤-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 노르보르난락톤-일옥시카르보닐메틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, γ -부티로락톤-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 1-(3-메틸- γ -노르보르난락톤-3-일)에틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 에틸렌카르보네이트-일메틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위 및 노르보르난술포-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 더욱 바람직하다.

[0084] [A] 중합체가 구조 단위 (II)를 갖는 경우, 구조 단위 (II)의 함유 비율의 하한으로서는, [A] 중합체에 있어서의 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하고, 40몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 65몰%가 더욱 바람직하고, 60몰%가 특히 바람직하다. 구조 단위 (II)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, [A] 중합체는 현상액에 대한 용해성을 더욱 적절하게 조정할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 얻어지는 레지스트 패턴과 기판의 밀착성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0085] [구조 단위 (III)]

[0086] 구조 단위 (III)은 페놀성 수산기를 포함하는 구조 단위이다. 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서의 노광 공정에서 조사하는 방사선으로서, KrF 엑시머 레이저광, EUV, 전자선 등을 사용하는 경우에는, [A] 중합체가 구조 단위 (III)을 가짐으로써, 감도를 보다 높일 수 있다.

[0087] 구조 단위 (III)으로서는 예를 들어 하기 식 (3)으로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-1)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다.



[0088]

[0089] 상기 식 (3) 중, R¹¹은, 수소 원자 또는 메틸기이다. R¹²는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. p는, 0 내지 3의 정수이다. p가 2 또는 3인 경우, 복수의 R¹²는 동일해도 되고, 상이해도 된다. q는, 1 내지 3의 정수이다. 단, p+q는, 5 이하이다.

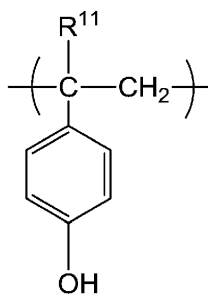
[0090] R¹¹로서는, 구조 단위 (III)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자가 바람직하다.

[0091] R¹²로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇠상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기, 이들 기의 탄소-탄소 사이에 -CO-, -CS-, -O-, -S- 또는 -NR"- 또는 이들 중의 2종 이상을 조합한 기를 포함하는 기, 이들의 기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 치환기로 치환한 기 등을 들 수 있다. R"는, 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. 이들 중에서 1가의 쇠상 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

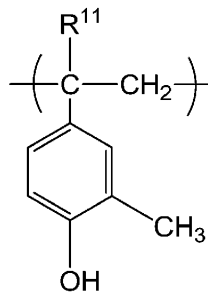
[0092] 상기 p로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.

[0093] 상기 q로서는, 1 및 2가 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.

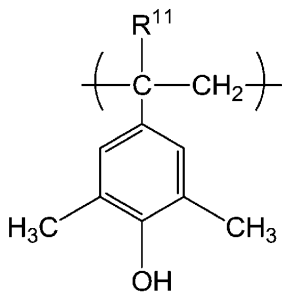
[0094] 구조 단위 (III-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (3-1) 내지 (3-4)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-1-1) 내지 (III-1-4)」라고도 한다) 등을 들 수 있다.



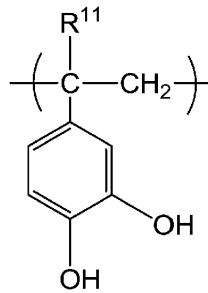
(3-1)



(3-2)



(3-3)



(3-4)

[0095]

- [0096] 상기 식 (3-1) 내지 (3-4) 중, R^{11} 은, 상기 식 (3)과 마찬가지로이다.
- [0097] 구조 단위 (III)으로서, 구조 단위 (III-1)이 바람직하고, 구조 단위 (III-1-1) 및 구조 단위 (III-1-2)가 보다 바람직하고, 구조 단위 (III-1-1)이 더욱 바람직하다.
- [0098] [A] 중합체가 구조 단위 (III)을 갖는 경우, 구조 단위 (III)의 함유 비율의 하한으로서, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하고, 40몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 90몰%가 바람직하고, 80몰%가 보다 바람직하고, 70몰%가 더욱 바람직하고, 60몰%가 특히 바람직하다. 구조 단위 (III)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은 감도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0099] 또한, 구조 단위 (III)은 히드록시스티렌의 -OH기의 수소 원자를 아세틸기 등으로 치환한 단량체 등을 중합한 후, 얻어진 중합체를, 아민 등의 염기 존재 하에서 가수분해 반응을 행하는 것 등에 의해 형성할 수 있다.
- [0100] [구조 단위 (IV)]
- [0101] 구조 단위 (IV)는 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위이다. [A] 중합체는, 구조 단위 (IV)를 가짐으로써, 현상액에 대한 용해성을 보다 적당하게 조정할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 레지스트 패턴의 기관으로의 밀착성을 보다 높일 수 있다.

하는 구조 단위, 비헤리성의 1가의 지환식 탄화수소기를 포함하는 (메트)아크릴산에스테르에서 유래되는 구조 단위 등을 들 수 있다. 기타의 구조 단위의 함유 비율의 상한으로서는 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 20몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하다.

- [0109] [A] 중합체의 함유량의 하한으로서는, 당해 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 70질량%가 바람직하고, 80질량%가 보다 바람직하고, 85질량%가 더욱 바람직하다. 「전체 고형분」이란, 당해 감방사선성 수지 조성물 중의 [E] 용매 이외의 성분의 총합을 말한다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0110] <[A] 중합체의 합성 방법>
- [0111] [A] 중합체는, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제 등을 사용하여, 적당한 용매 중에서 중합함으로써 합성할 수 있다.
- [0112] 상기 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들어
- [0113] 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸2,2'-아조비스이소부티레이트 등의 아조계 라디칼 개시제;
- [0114] 벤조일퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘히드로퍼옥시드 등의 과산화물계 라디칼 개시제 등을 들 수 있다. 이들 중에서 AIBN 및 디메틸2,2'-아조비스이소부티레이트가 바람직하고, AIBN이 보다 바람직하다. 이들 라디칼 중합 개시제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0115] 중합에 사용되는 용매로서는, 예를 들어
- [0116] n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸;
- [0117] 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 테칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸;
- [0118] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소;
- [0119] 클로로부탄, 브로모헥산, 디클로로에탄, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화탄화수소;
- [0120] 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산에스테르;
- [0121] 아세톤, 메틸에틸케톤, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤;
- [0122] 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르;
- [0123] 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 4-메틸-2-펜타놀 등의 알코올 등을 들 수 있다. 이들의 중합에 사용되는 용매는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0124] 중합에 있어서의 반응 온도의 하한으로서는, 40℃가 바람직하고, 50℃가 보다 바람직하다. 상기 반응 온도의 상한으로서는 150℃가 바람직하고, 120℃가 보다 바람직하다. 중합에 있어서의 반응 시간의 하한으로서는, 1시간이 바람직하고, 2시간이 보다 바람직하다. 상기 반응 시간의 상한으로서는 48시간이 바람직하고, 24시간이 보다 바람직하다.
- [0125] [A] 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)의 하한으로서는, 1,000이 바람직하고, 3,000이 보다 바람직하고, 4,000이 더욱 바람직하고, 5,000이 특히 바람직하다. 상기 Mw의 상한으로서는 50,000이 바람직하고, 30,000이 보다 바람직하고, 20,000이 더욱 바람직하고, 10,000이 특히 바람직하다. [A] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공성을 향상시킬 수 있고, 그 결과, LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0126] [A] 중합체의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)의 하한으로서는, 통상 1이며, 1.1이 바람직하다. 상기 비의 상한으로서는 5가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하고, 1.5가 특히 바람직하다.
- [0127] 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 Mn은, 이하의 조건에 의한 GPC를 사용하여 측정되는 값이다.
- [0128] GPC 칼럼: 예를 들어 도소사의 「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개 및 「G4000HXL」 1개
- [0129] 칼럼 온도: 40℃

[0130] 용출 용매: 테트라히드로푸란

[0131] 유속: 1.0mL/분

[0132] 시료 농도: 1.0질량%

[0133] 시료 주입량: 100 μL

[0134] 검출기: 시차 굴절계

[0135] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌

[0136] <[B] 산 발생체>

[0137] [B] 산 발생체는, 노광에 의해 산을 발생하는 물질이다. 이 발생한 산에 의해 [A] 중합체 등이 갖는 산 해리성기 (I)이 해리하여 카르복시기, 히드록시기 등이 발생하고, [A] 중합체의 현상액에 대한 용해성이 변화하기 때문에, 당해 감방사선성 수지 조성물로부터 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [B] 산 발생체의 함유 형태로서는, 저분자 화합물의 형태(이하, 적절히 「[B] 산 발생체」라고도 한다)여도 되고, 중합체의 일부로서 삽입된 형태여도 되고, 이들 양쪽 형태여도 된다.

[0138] [B] 산 발생체로서는, 예를 들어 오늄염 화합물, N-술폰닐옥시이미드 화합물, 술폰이미드 화합물, 할로젠 함유 화합물, 디아조케톤 화합물 등을 들 수 있다.

[0139] 오늄염 화합물로서는, 예를 들어 술포늄염, 테트라히드로티오페늄염, 요오도늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.

[0140] [B] 산 발생체의 구체예로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2009-134088호 공보의 단락 [0080] 내지 [0113]에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있다.

[0141] [B] 산 발생체로부터 발생하는 산으로서는, 예를 들어 술폰산, 이미드산, 아미드산, 메티드산, 포스핀산, 카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 중에서 술폰산, 이미드산, 아미드산 및 메티드산이 바람직하다.

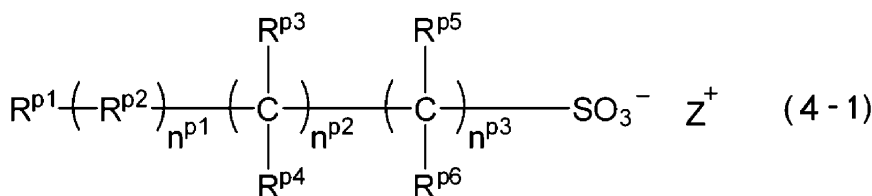
[0142] [B] 산 발생체로서는, 예를 들어 하기 식 (4)로 표시되는 화합물(이하, 「[B1] 산 발생체」라고도 한다) 등을 들 수 있다.



[0144] 상기 식 (4) 중, A^- 는, 1가의 술폰산 음이온, 1가의 이미드산 음이온, 1가의 아미드산 음이온 또는 1가의 메티드산 음이온이다. Z^+ 는, 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다.

[0145] [B1] 산 발생체는, 상기 식 (4)에 있어서의 A^- 가 술폰산 음이온인 경우(이하, 「[B1a] 산 발생체」라고도 한다), 술폰산을 발생한다. A^- 가 이미드산 음이온인 경우(이하, 「[B1b] 산 발생체」라고도 한다), 이미드산을 발생한다. A^- 가 아미드산 음이온인 경우(이하, 「[B1c] 산 발생체」라고도 한다), 아미드산을 발생한다. A^- 가 메티드산 음이온인 경우(이하, 「[B1d] 산 발생체」라고도 한다), 메티드산을 발생한다.

[0146] [B1a] 산 발생체로서는, 예를 들어 하기 식 (4-1)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (4-1)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다. [B1] 산 발생체가 하기 구조를 가짐으로써, [A] 중합체의 구조 단위 (I)과의 상호 작용 등에 의해, 노광에 의해 발생하는 산의 레지스트막 내의 확산 길이가 보다 적절하게 짧아진다고 생각되어, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.



[0147]

[0148] 상기 식 (4-1) 중, R^{p1} 은, 환원수 5 이상의 환 구조를 포함하는 1가의 기이다. R^{p2} 는, 2가의 연결기이다. R^{p3}

및 R^{p4} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 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 동일해도 되고, 상이해도 된다. n^{p2} 이 2 이상인 경우, 복수의 R^{p3} 은 동일해도 되고, 상이해도 되며, 복수의 R^{p4} 는 동일해도 되고, 상이해도 된다. n^{p3} 이 2 이상인 경우, 복수의 R^{p5} 는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 복수의 R^{p6} 은 동일해도 되고, 상이해도 된다. Z^+ 는, 상기 식 (4)와 마찬가지로이다.

[0149] 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.

[0150] 환원수 5 이상의 지환 구조로서는, 예를 들어

[0151] 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헵탄 구조, 시클로옥탄 구조, 시클로노난 구조, 시클로데칸 구조, 시클로도데칸 구조 등의 단환의 시클로알칸 구조;

[0152] 시클로펜텐 구조, 시클로헥센 구조, 시클로헵텐 구조, 시클로옥텐 구조, 시클로데센 구조 등의 단환의 시클로알켄 구조;

[0153] 노르보르난 구조, 아다만탄 구조, 트리시클로데칸 구조, 테트라시클로도데칸 구조 등의 다환의 시클로알칸 구조;

[0154] 노르보르넨 구조, 트리시클로데센 구조 등의 다환의 시클로알켄 구조 등을 들 수 있다.

[0155] 환원수 5 이상의 지방족 복소환 구조로서는, 예를 들어

[0156] 헥사노락톤 구조, 노르보르난락톤 구조 등의 락톤 구조;

[0157] 헥사노술포톤 구조, 노르보르난술포톤 구조 등의 술포톤 구조;

[0158] 옥사시클로헵탄 구조, 옥사노르보르난 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조;

[0159] 아자시클로헥산 구조, 디아자비시클로옥탄 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조;

[0160] 티아시클로헥산 구조, 티아노르보르난 구조의 황 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.

[0161] 환원수 5 이상의 방향환 구조로서는, 예를 들어

[0162] 벤젠 구조, 나프탈렌 구조, 페난트렌 구조, 안트라센 구조 등을 들 수 있다.

[0163] 환원수 5 이상의 방향족 복소환 구조로서는, 예를 들어

[0164] 푸란 구조, 피란 구조, 벤조피란 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조;

[0165] 피리딘 구조, 피리미딘 구조, 인돌 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.

[0166] R^{p1} 의 환 구조의 환원수의 하한으로서, 6이 바람직하고, 8이 보다 바람직하고, 9가 더욱 바람직하고, 10이 특히 바람직하다. 상기 환원수의 상한으로서, 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 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0167] 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.

[0168] R^{p1} 로서는, 환원수 5 이상의 지환 구조를 포함하는 1가의 기 및 환원수 5 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는

1가의 기가 바람직하고, 환원수 9 이상의 지환 구조를 포함하는 1가의 기 및 환원수 9 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기가 보다 바람직하고, 아다만틸기, 히드록시아다만틸기, 노르보르난락톤-일기, 노르보르난술평-일기 및 5-옥소-4-옥사트리시클로 [4.3.1.1^{3,8}]운데칸-일기가 더욱 바람직하고, 아다만틸기가 특히 바람직하다.

[0169] R^{p2}로 표시되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기, 에테르기, 카르보닐옥시기, 술폰기, 티오카르보닐기, 술폰닐기, 2가의 탄화수소기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 카르보닐옥시기, 술폰닐기, 알칸디일기 및 시클로알칸디일기가 바람직하고, 카르보닐옥시기 및 시클로알칸디일기가 보다 바람직하고, 카르보닐옥시기 및 노르보르난디일기가 더욱 바람직하고, 카르보닐옥시기가 특히 바람직하다.

[0170] 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 및 불소화알킬기가 바람직하고, 불소 원자 및 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 및 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하다.

[0171] 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}으로서는, 불소 원자 및 불소화알킬기가 바람직하고, 불소 원자 및 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 및 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

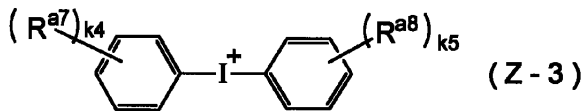
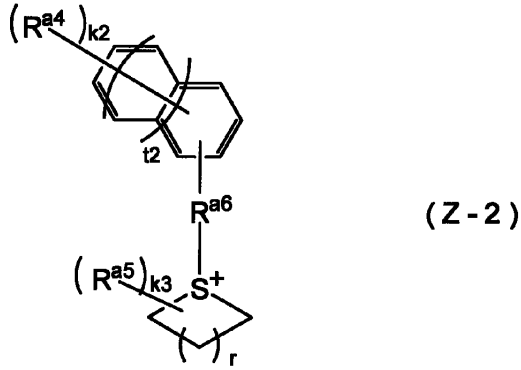
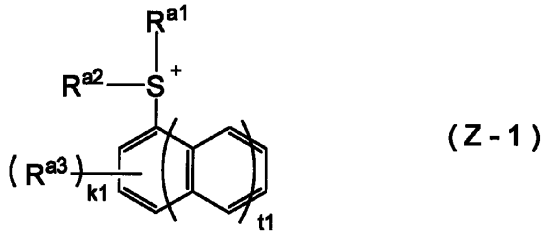
[0172] n^{p1}로서는, 0 내지 5의 정수가 바람직하고, 0 내지 3의 정수가 보다 바람직하고, 0 내지 2의 정수가 더욱 바람직하고, 0 및 1이 특히 바람직하다.

[0173] n^{p2}로서는, 0 내지 5의 정수가 바람직하고, 0 내지 2의 정수가 보다 바람직하고, 0 및 1이 더욱 바람직하고, 0이 특히 바람직하다.

[0174] n^{p3}의 하한으로서, 1이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다. n^{p3}을 1 이상으로 함으로써 화합물 (4)로부터 발생하는 산의 강도를 높일 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. n^{p3}의 상한으로서, 4가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하다.

[0175] n^{p1}+n^{p2}+n^{p3}의 하한으로서, 2가 바람직하고, 4가 보다 바람직하다. n^{p1}+n^{p2}+n^{p3}의 상한으로서, 20이 바람직하고, 10이 보다 바람직하다.

[0176] Z⁺로 표시되는 1가의 감방사선성 오늄 양이온으로서, 예를 들어 하기 식 (Z-1) 내지 (Z-3)으로 표시되는 양이온(이하, 「양이온 (Z-1) 내지 (Z-3)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다.



[0177]

[0178]

상기 식 (Z-1) 중, R^{a1} 및 R^{a2} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^{a3} 은, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로젠 원자이다. k_1 은, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다. R^{a3} 이 복수인 경우, 복수의 R^{a3} 은 동일해도 되고, 상이해도 되며, 또한, 복수의 R^{a3} 은, 서로 합쳐져서 환구조를 구성해도 된다. t_1 은, 0 내지 3의 정수이다.

[0179]

상기 R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소 사이 또는 결합손측의 말단의 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.

[0180]

R^{a1} 및 R^{a2} 로서는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 비치환 탄화수소기 및 수소 원자가 치환기에 의해 치환된 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 6 내지 18의 1가의 비치환 방향족 탄화수소기 및 수소 원자가 치환기에 의해 치환된 방향족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 페닐기가 더욱 바람직하다.

[0181]

상기 R^{a1} 및 R^{a2} 로서 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환하고 있어도 되는 치환기로서는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, $-\text{OSO}_2\text{-R}^k$, $-\text{SO}_2\text{-R}^k$, $-\text{OR}^k$, $-\text{COOR}^k$, $-\text{O-CO-R}^k$, $-\text{O-R}^{\text{kk}}\text{-COOR}^k$, $-\text{R}^{\text{kk}}\text{-CO-R}^k$ 및 $-\text{S-R}^k$ 가 바람직하다. R^k 는, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. R^{kk} 는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기이다.

[0182]

R^{a3} 으로서는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, $-\text{OSO}_2\text{-R}^k$, $-\text{SO}_2\text{-R}^k$, $-\text{OR}^k$, $-\text{COOR}^k$, $-\text{O-CO-R}^k$, $-\text{O-R}^{\text{kk}}\text{-COOR}^k$, $-\text{R}^{\text{kk}}\text{-CO-R}^k$ 및 $-\text{S-R}^k$ 가 바람직하다. R^k 는, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. R^{kk} 는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기이다.

[0183]

상기 식 (Z-2) 중, R^{a4} 및 R^{a5} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또

는 할로젠 원자이다. k_2 는, 0 내지 7의 정수이다. R^{a4} 가 복수인 경우, 복수의 R^{a4} 는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 또한, 복수의 R^{a4} 는, 서로 합쳐져서 환 구조를 구성해도 된다. k_3 은, 0 내지 6의 정수이다. R^{a5} 가 복수인 경우, 복수의 R^{a5} 는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 또한, 복수의 R^{a5} 는, 서로 합쳐져서 환 구조를 구성해도 된다. r 은, 0 내지 3의 정수이다. R^{a6} 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. t_2 는, 0 내지 2의 정수이다.

[0184] 상기 R^{a4} 및 R^{a5} 로서는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, $-OR^k$, $-COOR^k$, $-O-CO-R^k$, $-OR^{kk}-COOR^k$ 및 $-R^{kk}-CO-R^k$ 가 바람직하다. R^k 는, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. R^{kk} 는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기이다.

[0185] 상기 식 (Z-3) 중, R^{a7} 및 R^{a8} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로젠 원자이다. k_4 및 k_5 는, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다. R^{a7} 이 복수인 경우, 복수의 R^{a7} 은 동일해도 되고, 상이해도 되며, 또한, 복수의 R^{a7} 은, 서로 합쳐져서 환 구조를 구성해도 된다. R^{a8} 이 복수인 경우, 복수의 R^{a8} 은 동일해도 되고, 상이해도 되며, 또한, 복수의 R^{a8} 은, 서로 합쳐져서 환 구조를 구성해도 된다.

[0186] 상기 R^{a7} 및 R^{a8} 로서는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, $-OSO_2-R^k$, $-SO_2-R^k$, $-OR^k$, $-COOR^k$, $-O-CO-R^k$, $-O-R^{kk}-COOR^k$, $-R^{kk}-CO-R^k$, $-S-R^k$ 및 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.

[0187] R^{a3} , R^{a4} , R^{a5} , R^{a7} 및 R^{a8} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0188] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 등의 직쇄상의 알킬기;

[0189] i-프로필기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등의 분지상의 알킬기;

[0190] 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 메시틸기, 나프틸기 등의 아릴기;

[0191] 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.

[0192] R^{a6} 으로 표시되는 2가의 유기기로서는, 예를 들어 상기 식 (Z-1)의 R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 으로서 예시한 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.

[0193] 상기 R^{a3} , R^{a4} , R^{a5} , R^{a7} 및 R^{a8} 로 표시되는 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환하고 있어도 되는 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 할로젠 원자가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다.

[0194] R^{a3} , R^{a4} , R^{a5} , R^{a7} 및 R^{a8} 로서는, 비치환된 직쇄상 또는 분지상의 1가의 알킬기, 1가의 불소화알킬기, 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기, $-OSO_2-R^k$, $-SO_2-R^k$ 및 $-OR^k$ 가 바람직하고, 불소화알킬기, 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기 및 알콕시기가 보다 바람직하고, 불소화알킬기 및 알콕시기가 더욱 바람직하다.

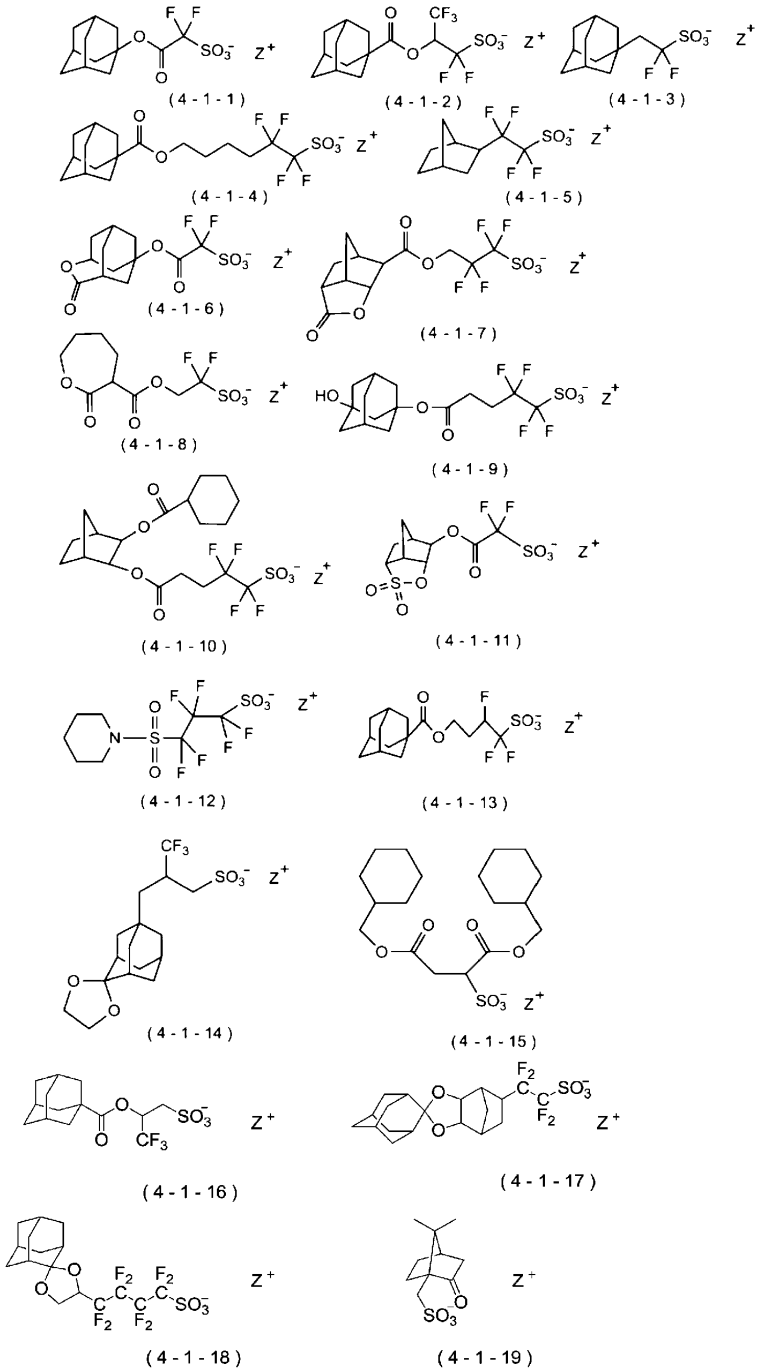
[0195] 식 (Z-1)에 있어서의 k_1 로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다. t_1 로서는, 0 및 1이 바람직하고, 0이 보다 바람직하다. 식 (Z-2)에 있어서의 k_2 로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 1이 더욱 바람직하다. k_3 으로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다. r 로서는, 2 및 3이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다. t_2 로서는, 0 및 1이 바람직하고, 1이 보다 바람직하다. 식 (Z-3)에 있어서의 k_4 및 k_5 로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.

[0196] Z^+ 로서는, 이들 중에서 양이온 (Z-1) 및 양이온 (Z-2)가 바람직하고, 트리페닐술포늄 양이온 및 4-부톡시나프탈

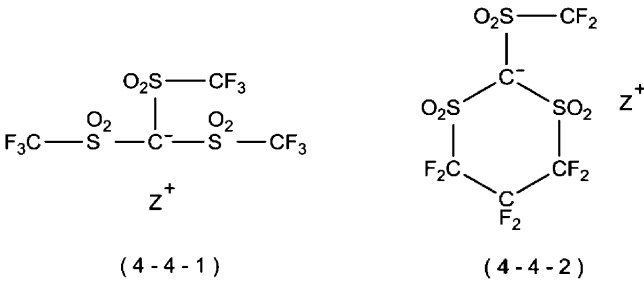
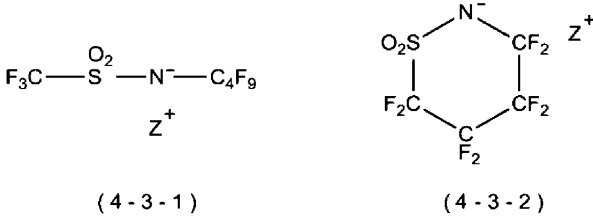
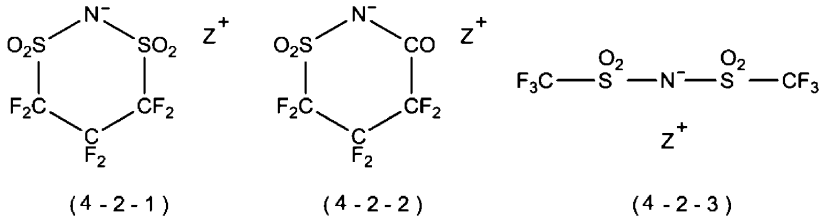
렌-1-일테트라히드로티오펜 양이온이 보다 바람직하다.

[0197]

[B1a] 산 발생제로서는, 예를 들어 하기 식 (4-1-1) 내지 (4-1-19)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (4-1-1) 내지 (4-1-19)」라고도 한다) 등을 들 수 있다. [B1b] 산 발생제로서는, 예를 들어 하기 식 (4-2-1) 내지 (4-2-3)으로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (4-2-1) 내지 (4-2-3)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다. [B1c] 산 발생제로서는, 예를 들어 하기 식 (4-3-1), 식 (4-3-2)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (4-3-1), (4-3-2)」라고도 한다) 등을 들 수 있다. [B1d] 산 발생제로서는, 예를 들어 하기 식 (4-4-1), 식 (4-4-2)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (4-4-1), (4-4-2)」라고도 한다) 등을 들 수 있다.



[0198]



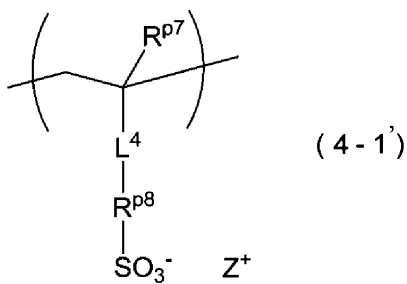
[0199]

[0200] 상기 식 (4-1-1) 내지 (4-1-19), (4-2-1) 내지 (4-2-3), (4-3-1), (4-3-2), (4-4-1) 및 (4-4-2) 중, Z^+ 는, 1가의 오늄 양이온이다.

[0201] [B1] 산 발생체로서는, [B1a] 산 발생체 및 [B1b] 산 발생체가 바람직하고, 화합물 (4-1-1), (4-1-3), (4-1-13) 및 (4-1-16) 내지 (4-1-19) 및 화합물 (4-2-1)이 보다 바람직하다.

[0202] [B1] 산 발생체로서는, 오늄염 화합물이 바람직하고, 술포늄염 및 테트라히드로티오페늄염이 보다 바람직하고, 트리페닐술포늄염 및 4-부톡시나프탈렌-1-일 테트라히드로티오페늄염이 더욱 바람직하다.

[0203] 또한, [B] 산 발생체로서는, 하기 식 (4-1')로 표시되는 구조 단위를 갖는 중합체 등의 산 발생체의 구조가 중합체의 일부로서 삽입된 중합체도 바람직하다.



[0204]

[0205] 상기 식 (4-1') 중, R^{p7} 은, 수소 원자 또는 메틸기이다. L^4 는, 단결합 또는, $-COO-$ 또는 2가의 카르보닐옥시탄화수소기이다. R^{p8} 은, 탄소수 1 내지 10의 불소화알칸디일기이다. Z^+ 는, 상기 식 (4)와 마찬가지로이다.

[0206] R^{p7} 로서는, 상기 식 (4-1')로 표시되는 구조 단위를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0207] L^4 로서는, 2가의 카르보닐옥시탄화수소기가 바람직하고, 카르보닐옥시알칸디일기 및 카르보닐알칸디일아렌디일기가 보다 바람직하다.

[0208] R^{p8} 로서는, 탄소수 1 내지 4의 불소화알칸디일기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 퍼플루오로알칸디일기가 보다

바람직하고, 헥사플루오로프로판디일기가 더욱 바람직하다.

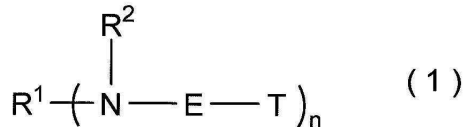
[0209] [B] 산 발생체가 [B] 산 발생체인 경우, [B] 산 발생체의 함유량의 하한으로서는, [A] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부가 바람직하고, 0.5질량부가 보다 바람직하고, 1질량부가 더욱 바람직하고, 2질량부가 특히 바람직하고, 3질량부가 더욱 특히 바람직하고, 5질량부가 가장 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 50질량부가 바람직하고, 40질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하고, 20질량부가 특히 바람직하다.

[0210] 또한, [B] 산 발생체의 함유량의 하한으로서는, 고형분 환산, 즉 당해 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1질량%가 바람직하고, 0.5질량%가 보다 바람직하고, 1질량%가 더욱 바람직하고, 2질량%가 특히 바람직하고, 3질량%가 더욱 특히 바람직하고, 5질량%가 가장 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 50질량%가 바람직하고, 40질량%가 보다 바람직하고, 30질량%가 더욱 바람직하고, 20질량%가 특히 바람직하다.

[0211] [B] 산 발생체의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 감도 및 현상성이 향상되고, 그 결과, LWR 성능 등을 향상시킬 수 있다. 특히, 노광광이 전자선 또는 EUV인 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물의 감도를 보다 높이는 관점에서, [B] 산 발생체의 함유량의 하한으로서는, [A] 중합체 100질량부에 대하여 10질량부가 바람직하고, 15질량부가 보다 바람직하고, 18질량부가 더욱 바람직하다. 또한, [B] 산 발생체의 함유량의 하한으로서는, 당해 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 10질량%가 바람직하고, 15질량%가 보다 바람직하고, 18질량%가 더욱 바람직하다. 당해 감방사선성 수지 조성물은 [B] 산 발생체를 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있어도 된다.

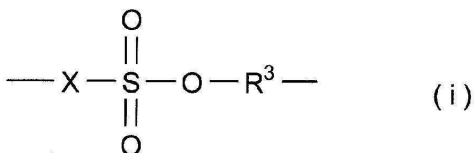
[0212] <[C] 화합물>

[0213] [C] 화합물은, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물이다. [C] 화합물은, 술포기의 수소 원자를 치환하는 산 해리성기 (II)(R³)와, 질소 원자를 갖고 있다. R³의 산 해리성기 (II)는 산의 작용에 의해 해리하여 술포기를 발생한다.



[0214]

[0215] 상기 식 (1) 중, n은, 1 또는 2이다. n이 1인 경우, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. n이 2인 경우, R¹은 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, n이 1인 경우, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. E는, 하기 식 (i)로 표시되는 기이다. T는, 수소 원자 또는 할로젠 원자이다. 1개의 R¹과 1 또는 2개의 R² 중 2개 이상은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. n이 2인 경우, 2개의 R²는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 E는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 T는 동일해도 되고, 상이해도 된다. R²와 E는 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다.



[0216]

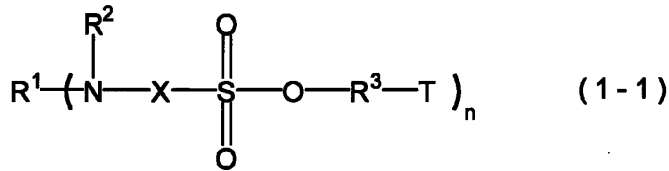
[0217] 상기 식 (i) 중, X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R³은, 산의 작용에 의해 해리하여 술포기를 발생하는 제2 산 해리성기이다.

[0218] 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체 및 [B] 산 발생체에 추가로, [C] 화합물을 함유함으로써, LWR 성능, 해상성, 초점 심도, 단면 형상의 직사각형성 및 PEB 온도 의존성이 우수하다. 당해 감방사선성 수지 조성물이 상기 구성을 가짐으로써, 상기 효과를 발휘하는 이유에 대해서는 반드시 명확한 것은 아니지만, 예를 들

어 이하와 같이 추정할 수 있다. 즉, [C] 화합물은 그 염기성에 의해 미노광부에서는 산 확산 제어제로서 작용하나, 노광부에 있어서는 [B] 산 발생체로부터 발생하는 산의 작용에 의해 R^3 의 산 해리성기 (II)가 해리하여 술포기(-SO₃H)를 발생하고, 이 술포기의 프로톤이 [C] 화합물의 질소 원자와 결합함으로써, 암모늄-술포네이트 화합물이 되어 염기성이 저하된다. 이 결과, 노광부에 있어서는 [C] 화합물의 산 확산 제어성이 저하되므로, 노광부와 미노광부의 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 또한 [C] 화합물은, 광 붕괴성 염기 등의 감방사선성의 산 확산 제어제와는 달리, 노광광의 흡수가 적고, 투명성이 높다. 그 결과, 노광광의 흡수에 의한 리소그래피 성능에 대한 영향이 작으므로, 감방사선성 수치 조성물의 LWR 성능, 해상성, 초점 심도 및 단면 형상의 직사각 형성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 노광부와 미노광부 사이의 콘트라스트가 높고, 그 결과, PEB 온도 의존성이 보다 작고, 우수한 것이 될 것으로 생각된다.

- [0219] n이 1인 경우, R^1 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소 사이의 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기 (a), 상기 탄화수소기 및 상기 기 (a)가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 1가의 헤테로 원자 함유기로 치환한 기 등을 들 수 있다.
- [0220] 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 식 (2)의 R^5 , R^6 및 R^7 의 탄화수소기로서 예시한 것과 동일한 기 등을 들 수 있다.
- [0221] 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 원자 등을 들 수 있다.
- [0222] 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 -O-, -CO-, -S-, -CS-, -NR'-, -SO-, -SO₂-, 이들 중의 2개 이상을 조합한 기 등을 들 수 있다. R'는, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다. 이들 중에서 -O-, -S- 및 -NR'-이 바람직하다.
- [0223] 1가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 아미노기, 술폰닐기(-SH) 등을 들 수 있다. 이들 중에서 히드록시기 및 시아노기가 바람직하다.
- [0224] R^1 로 표시되는 2가의 유기기로서는, 상기 1가의 유기기로서 예시한 기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.
- [0225] n이 2인 경우, R^1 의 2가의 유기기로서는, 치환 및 비치환의 2가의 탄화수소기가 바람직하고, 치환 및 비치환의 2가의 쇠상 탄화수소기가 보다 바람직하고, 알칸디일기가 더욱 바람직하고, 에탄디일기가 특히 바람직하다.
- [0226] R^2 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 상기 R^1 의 1가의 유기기로서 예시한 것과 동일한 기 등을 들 수 있다.
- [0227] n이 1인 경우 R^1 및 R^2 로서는, 치환 및 비치환의 1가의 탄화수소기 및 이들 기의 탄소-탄소 사이에 -O-을 포함하는 기, 및 수소 원자가 바람직하고, 치환 및 비치환의 1가의 쇠상 탄화수소기, 치환 및 비치환의 1가의 지환식 탄화수소기 및 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기, 및 수소 원자가 보다 바람직하고, 시아노기 및 히드록시기 치환 및 비치환된 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 시클로알킬기 및 아르알킬기, 및 수소 원자가 더욱 바람직하다.
- [0228] X로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기로서는, 예를 들어 상기 R^1 의 2가의 유기기로서 예시한 것과 동일한 기 등을 들 수 있다.
- [0229] X로서는, [C] 화합물의 합성 용이성의 관점에서, 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기 및 이들 기의 탄소-탄소 사이에 -COO-을 포함하는 기가 바람직하고, 2가의 쇠상 탄화수소기가 보다 바람직하고, 알칸디일기가 더욱 바람직하고, 메탄디일기, 에탄디일기 및 프로판디일기가 특히 바람직하고, 메탄디일기 및 에탄디일기가 더욱 특히 바람직하다.
- [0230] 1개의 R^1 과 1 또는 2개의 R^2 중 2 이상이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조로서는, 예를 들어

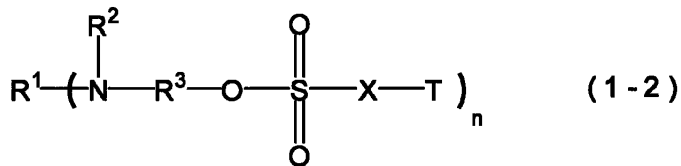
- [0231] 아자시클로부탄 구조, 아자시클로펜탄 구조, 아자시클로헥산 구조, 아자시클로헵탄 구조, 아자시클로옥탄 구조, 아자시클로데칸 구조 등의 환원수 4 내지 20의 아자시클로알칸 구조;
- [0232] 디아자시클로부탄 구조, 디아자시클로펜탄 구조, 디아자시클로헥산 구조, 디아자시클로헵탄 구조, 디아자시클로옥탄 구조, 디아자시클로데칸 구조 등의 환원수 4 내지 20의 디아자시클로알칸 구조;
- [0233] 아자옥사시클로부탄 구조, 아자옥사시클로펜탄 구조, 아자옥사시클로헥산 구조, 아자옥사시클로헵탄 구조, 아자옥사시클로옥탄 구조, 아자옥사시클로데칸 구조 등의 환원수 4 내지 20의 아자옥사시클로알칸 구조;
- [0234] 아자티아시클로부탄 구조, 아자티아시클로펜탄 구조, 아자티아시클로헥산 구조, 아자티아시클로헵탄 구조, 아자티아시클로옥탄 구조, 아자티아시클로데칸 구조 등의 환원수 4 내지 20의 아자티아시클로알칸 구조;
- [0235] 디옥소티아아자시클로부탄 구조, 디옥소티아아자시클로펜탄 구조, 디옥소티아아자시클로헥산 구조, 디옥소티아아자시클로헵탄 구조, 디옥소티아아자시클로옥탄 구조, 디옥소티아아자시클로데칸 구조 등의 환원수 4 내지 20의 디옥소티아아자시클로알칸 구조(질소 함유 환상 숄폰 구조) 등을 들 수 있다. 이들 중에서 [C] 화합물의 염기성이 보다 높아지고, LWR 성능 등이 향상되는 관점에서, 아자시클로알칸 구조, 디아자시클로알칸 구조, 아자옥사시클로알칸 구조 및 아자티아시클로알칸 구조가 바람직하다.
- [0236] [C] 화합물의 합성 용이성의 관점에서는, n으로서는, 1이 바람직하다.
- [0237] R^3 으로 표시되는 2가의 산 해리성기 (II)로서는, 예를 들어 치환 메틸기, 치환 또는 비치환의 1급 알킬기, 치환 또는 비치환된 2급 알킬기, 치환 또는 비치환된 2급 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 등으로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.
- [0238] 1급 알킬기로서는, 예를 들어 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, n-펜틸기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 3,3-디메틸 부틸기, 2,2,4-트리메틸-n-펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0239] 2급 알킬기로서는, 예를 들어 i-프로필기, i-부틸기, sec-부틸기, 3-메틸-sec-부틸기, sec-펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0240] 2급 시클로알킬기로서는, 예를 들어 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 디메틸시클로헥실기, 1-시클로프로필에틸기, 1-시클로헥실에틸기 등을 들 수 있다.
- [0241] 아릴기로서는, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, t-부틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 비페닐기 등을 들 수 있다.
- [0242] 메틸기, 1급 알킬기, 2급 알킬기, 2급 시클로알킬기 및 아릴기의 치환기로서는, 예를 들어 알케닐기, 히드록시기, 알콕시기, 옥사시클로알킬기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0243] 산 해리성기 (II)로서는, 치환 메틸기, 치환 및 비치환의 1급 알킬기, 치환 및 비치환된 2급 알킬기, 비치환된 2급 시클로알킬기 및 치환 및 비치환된 아릴기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하고, 비치환된 2급 알킬기, 비치환된 2급 시클로알킬기 및 치환 또는 비치환된 아릴기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기가 보다 바람직하고, 2급 알킬기, 2급 시클로알킬기 및 아릴기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기가 더욱 바람직하고, 에틸기 및 i-프로필기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기가 특히 바람직하다.
- [0244] R^3 으로 표시되는 2가의 산 해리성기 (II)로서는, 예를 들어 치환 메탄디일기, 치환 또는 비치환의 1급 알칸디일기, 치환 또는 비치환된 2급 알칸디일기, 치환 또는 비치환된 2급 시클로알칸디일기, 치환 또는 비치환된 아렌디일기 등을 들 수 있다. 2가의 기가 「1급 또는 2급」 이다란, 결합손이 되는 2개의 탄소 원자 중 적어도 1개가 1급 또는 2급의 탄소 원자인 것을 의미한다.
- [0245] T로서는, 수소 원자가 바람직하다.
- [0246] [C] 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (I-1)」이라고도 한다), 하기 식 (1-2)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (I-2)」라고도 한다) 등을 들 수 있다.



[0247]

[0248]

상기 식 (1-1) 중, n은, 1 또는 2이다. n이 1인 경우, R¹은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. n이 2인 경우, R¹은, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, n이 1인 경우, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. R³은, 산의 작용에 의해 해리하여 술포기를 발생하는 제2 산 해리성기이다. X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. T는, 수소 원자 또는 할로겐 원자이다. 1개의 R¹과 1 또는 2개의 R² 중 2개 이상은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. n이 2인 경우, 2개의 R²는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 R³은 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 X는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 T는 동일해도 되고, 상이해도 된다. R²와 X 또는 R³은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다.



[0249]

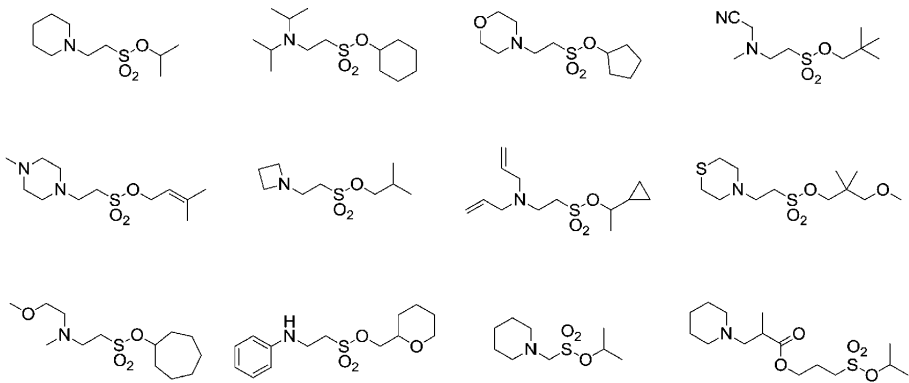
[0250]

상기 식 (1-2) 중, n은, 1 또는 2이다. n이 1인 경우, R¹은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. n이 2인 경우, R¹은, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, n이 1인 경우, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. R³은, 산의 작용에 의해 해리하여 술포기를 발생하는 제2 산 해리성기이다. X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. T는, 수소 원자 또는 할로겐 원자이다. 1개의 R¹과 1 또는 2개의 R² 중 2개 이상은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. n이 2인 경우, 2개의 R²는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 R³은 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 X는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 2개의 T는 동일해도 되고, 상이해도 된다. R²와 X 또는 R³은 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자 또는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다.

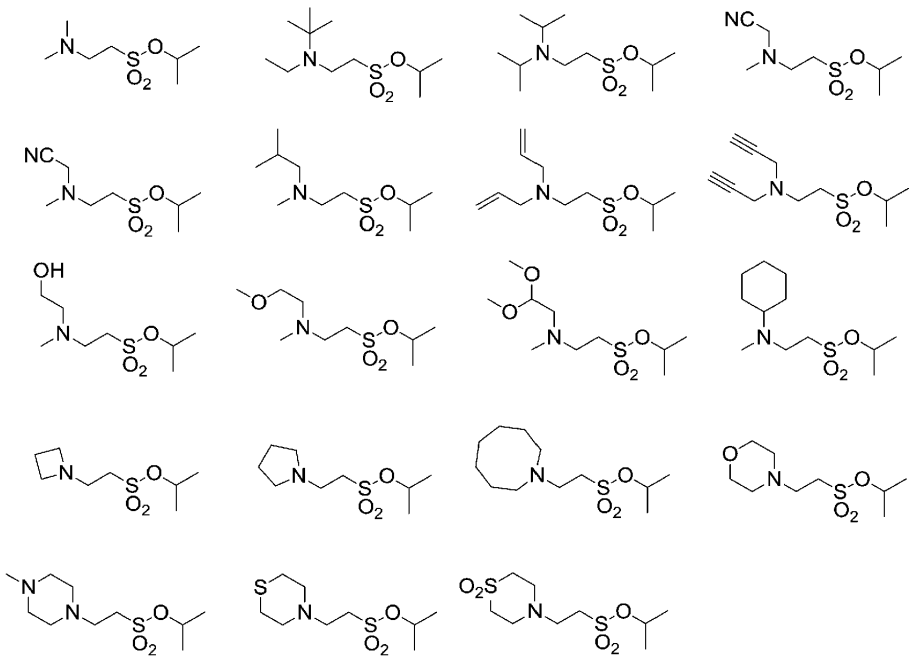
[0251]

화합물 (I-2)로서는, 상기 식 (1-2)에 있어서의 R²와 R³이 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 원자쇄와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내는 것이 바람직하다.

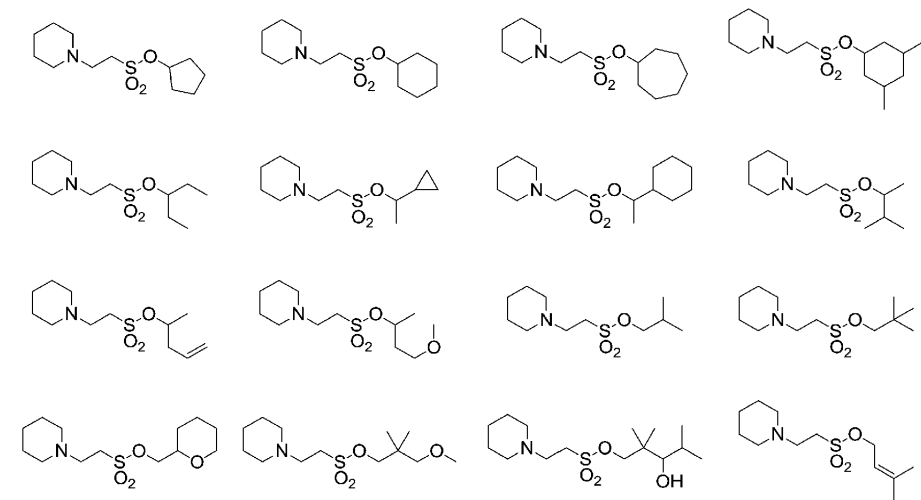
[0252] 화합물 (I-1)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



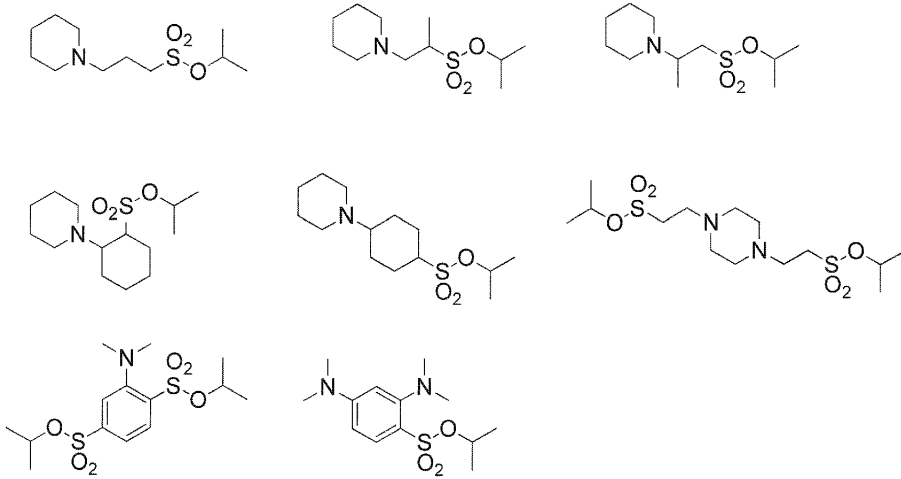
[0253]



[0254]

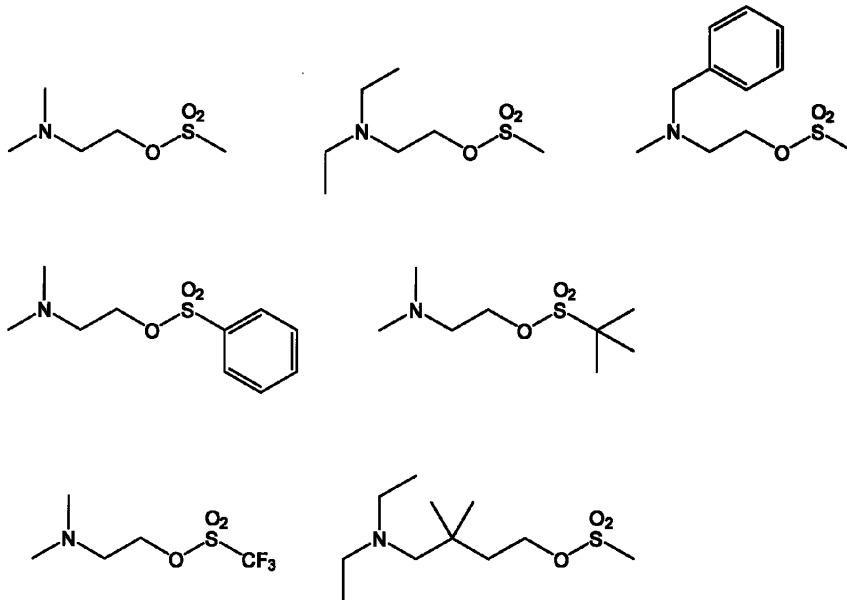


[0255]

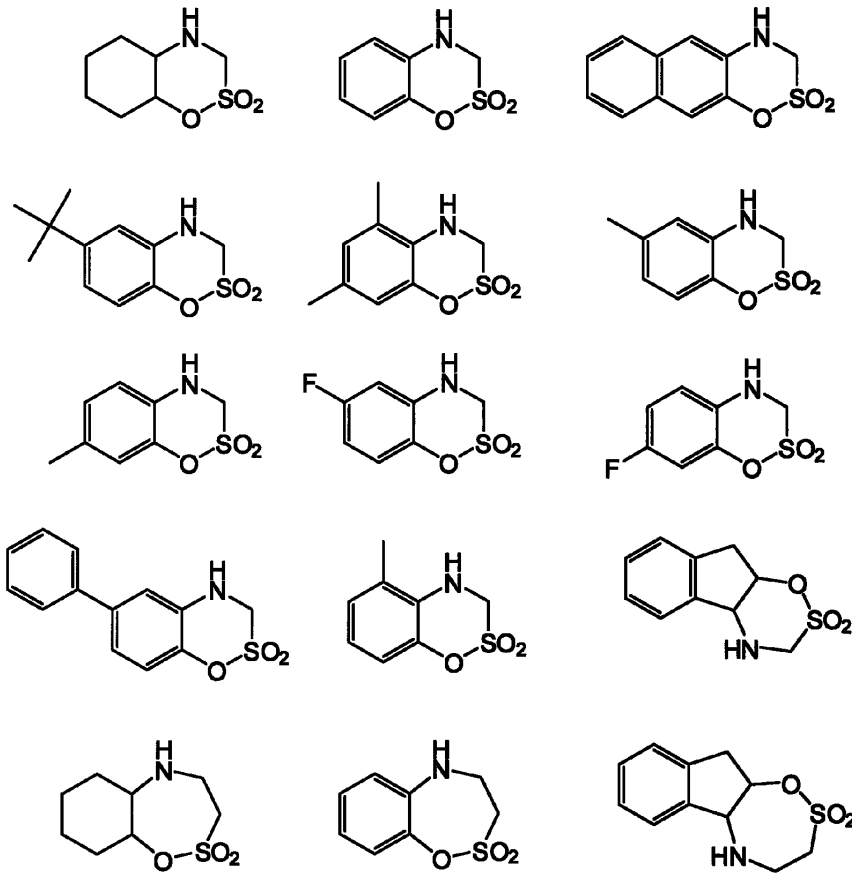


[0256]

[0257] 화합물 (1-2)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



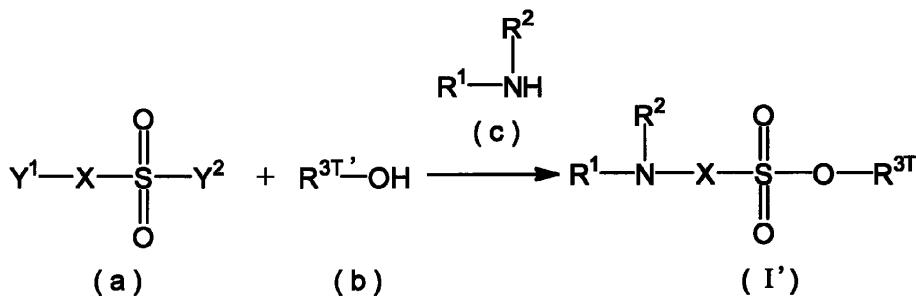
[0258]



[0259]

[0260]

[C] 화합물은, 예를 들어 상기 식 (1-1)에 있어서의 n이 1이며, T가 수소 원자인 하기 식 (I')로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (I'-1)」이라고도 한다)인 경우, 하기 반응식에 따라서, 간편하고 수율 좋게 합성할 수 있다.



[0261]

[0262]

상기 반응식 중, R¹은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. R^{3T}는, 산 해리성기 (II)에 1개의 수소 원자가 결합한 기이다. 상기 식 (b) 중의 R^{3T'}는, 상기 식 (I') 중의 R^{3T}로 되는 기이다. X는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R¹과 R²는 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. Y¹ 및 Y²는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자이다.

[0263]

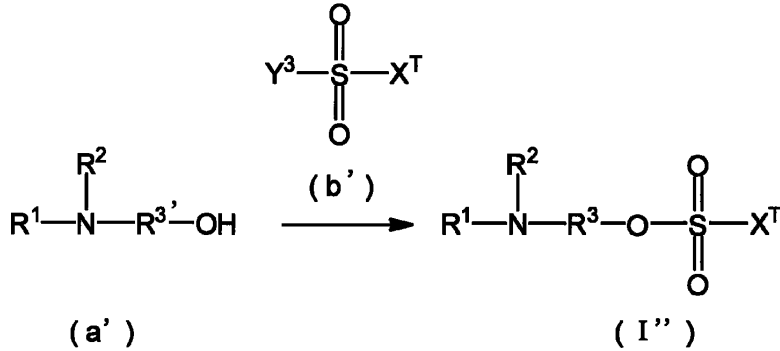
Y¹ 및 Y²로 표시되는 할로겐 원자로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 이들 중에서 반응 수율을 높이는 관점에서, 염소 원자 및 브롬 원자가 바람직하고, 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0264]

상기 식 (a)로 표시되는 디할로 화합물과, 상기 식 (b)로 표시되는 히드록시 화합물을 피리딘 등의 염기 존재 하, 1,2-디클로로에탄 등의 용매 중에서 반응시켜, 얻어진 화합물(비닐술포산에스테르 또는 할로알킬술포산에스

테르)과 상기 식 (c)로 표시되는 아민 화합물을, 디클로로메탄 등의 용매 중에서 반응시킴으로써, 화합물 (I'-1)을 얻을 수 있다. 얻어진 생성물을, 칼럼 크로마토그래피, 재결정, 증류 등에 의해 적절하게 정제함으로써 화합물 (I'-1)을 분리할 수 있다.

[0265] 또한, [C] 화합물은, 예를 들어 상기 식 (1-2)에 있어서의 n이 1이며, T가 수소 원자인 하기 식 (I'')로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (I''-1)」이라고도 한다)인 경우, 하기 반응식에 따라서, 간편하고 수율 좋게 합성할 수 있다.



[0266] 상기 반응식 중, R¹은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R²는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 단, R¹ 및 R²가 모두 수소 원자인 경우는 없다. R³은, 산의 작용에 의해 해리하여 술포기를 발생하는 산 해리성기 (II)이다. 상기 식 (a') 중의 R^{3'}는, 상기 식 (I'') 중의 R³으로 되는 기이다. X^T는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기에 1개의 수소 원자가 결합한 기이다. R¹과 R²는 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 환 구조를 나타내도 된다. Y³은, 할로겐 원자이다.

[0268] Y³으로 표시되는 할로겐 원자로서는, 반응 수율을 높이는 관점에서, 염소 원자 및 브롬 원자가 바람직하고, 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0269] 상기 식 (a')로 표시되는 히드록시 화합물과, 상기 식 (b')로 표시되는 술폰산 할로겐화물을 트리에틸아민 등의 염기 존재 하, 디클로로메탄 등의 용매 중에서 반응시킴으로써, 화합물 (I'-1)을 얻을 수 있다.

[0270] 화합물 (I'-1) 및 화합물 (I''-1) 이외의 [C] 화합물에 대해서도, 상기 동일한 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0271] [C] 화합물의 함유량의 하한으로서, [A] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부가 바람직하고, 0.2질량부가 보다 바람직하고, 0.5질량부가 더욱 바람직하고, 1질량부가 특히 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서 20질량부가 바람직하고, 10질량부가 보다 바람직하고, 5질량부가 더욱 바람직하고, 3질량부가 특히 바람직하다. [C] 화합물의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, [C] 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.

[0272] <[D] 중합체>

[0273] [D] 중합체는, [A] 중합체보다도 불소 원자의 질량 함유율이 큰 중합체이다. [D] 중합체는, [A] 중합체보다도 불소 원자의 질량 함유율이 크기 때문에, 그 발유성적 특징에 의해, 레지스트막을 형성했을 때에 그 분포가 레지스트막 표층에 편재화하는 경향이 있다. 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 액침 노광 시에 있어서의 산 발생제, 산 확산 제어제 등이 액침 매체에 용출하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 당해 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 이 [D] 중합체의 발유성적 특징에 의해, 레지스트막과 액침 매체의 진전 접촉각을 원하는 범위로 제어할 수 있어, 버블 결합의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 당해 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 레지스트막과 액침 매체의 후퇴 접촉각이 커지고, 물방울이 남지 않게 고속의 스캔 노광이 가능하게 된다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 이렇게 [D] 중합체를 함유함으로써, 액침 노광법에 바람직한 레지스트막을 형성할 수 있다.

[0274] [D] 중합체의 불소 원자 질량 함유율의 하한으로서, 1질량%가 바람직하고, 2질량%가 보다 바람직하고, 4질량%가 더욱 바람직하고, 7질량%가 특히 바람직하다. 상기 질량 함유율의 상한으로서 60질량%가 바람직하

고, 50질량%가 보다 바람직하고, 40질량%가 더욱 바람직하고, 30질량%가 특히 바람직하다. 불소 원자의 질량 함유율을 상기 범위로 함으로써, [D] 중합체의 레지스트막에 있어서의 편재화를 보다 적당하게 조정할 수 있다. 또한, 중합체의 불소 원자 질량 함유율은, ¹³C-NMR 스펙트럼 측정에 의해 중합체의 구조를 구하고, 그 구조로부터 산출할 수 있다.

[0275] [D] 중합체에 있어서의 불소 원자의 함유 형태는 특별히 한정되지 않고 주쇄, 측쇄 및 말단 중 어디에 결합하는 것이어도 되지만, 불소 원자를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (F)」라고도 한다)를 갖는 것이 바람직하다. [D] 중합체는, 구조 단위 (F) 이외에도, 당해 감방사선성 수지 조성물의 결합 억제성 향상의 관점에서, 산해리성기를 포함하는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다. 산 해리성기를 포함하는 구조 단위로서는, 예를 들어, [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (I) 등을 들 수 있다.

[0276] 또한, [D] 중합체는, 알칼리 해리성기를 갖는 것이 바람직하다. [D] 중합체가 알칼리 해리성기를 가지면, 알칼리 현상 시에 레지스트막 표면을 소수성으로부터 친수성으로 효과적으로 바꿀 수 있어, 당해 감방사선성 수지 조성물의 결합 억제성이 보다 향상된다. 「알칼리 해리성기」란, 카르복시기, 히드록시기 등의 수소 원자를 치환하는 기이며, 알칼리 수용액(예를 들어, 23℃의 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액) 중에서 해리하는 기를 말한다.

[0277] 구조 단위 (F)로서는, 하기 식 (f-1)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (F-1)」이라고도 한다) 및 하기 식 (f-2)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (F-2)」라고도 한다)가 바람직하다. 구조 단위 (F)는 구조 단위 (F-1) 및 구조 단위 (F-2)를 각각 1종 또는 2종 이상 갖고 있어도 된다.

[0278] [구조 단위 (F-1)]

[0279] 구조 단위 (F-1)은 하기 식 (f-1)로 표시되는 구조 단위이다. [D] 중합체는 구조 단위 (F-1)을 가짐으로써 불소 원자의 질량 함유율을 조정할 수 있다.



[0280]

[0281] 상기 식 (f-1) 중, R^A는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. G는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, -COO-, -SO₂NH-, -CONH- 또는 -OCNH-이다. R^B는, 탄소수 1 내지 6의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 4 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기이다.

[0282] R^A로서는, 구조 단위 (F-1)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0283] G로서는, -COO-, -SO₂NH-, -CONH- 및 -OCNH-이 바람직하고, -COO-이 보다 바람직하다.

[0284] R^B로 표시되는 탄소수 1 내지 6의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-i-프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로-i-부틸기, 퍼플루오로-t-부틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기 등을 들 수 있다.

[0285] 상기 R^B로 표시되는 탄소수 4 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 모노플루오로시클로펜틸기, 디플루오로시클로펜틸기, 퍼플루오로시클로펜틸기, 모노플루오로시클로헥실기, 디플루오로시클로헥실기, 퍼플루오로시클로헥실메틸기, 플루오로노르보르닐기, 플루오로아다만틸기, 플루오로보르닐기, 플루오로이소보르닐기, 플루오로트리시클로데실기, 플루오로테트라시클로데실기 등을 들 수 있다.

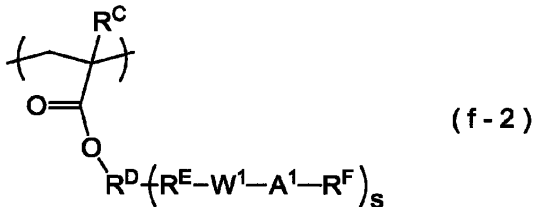
[0286] R^B로서는, 불소화 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 2,2,2-트리플루오로에틸기 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필기가 보다 바람직하고, 2,2,2-트리플루오로에틸기가 더욱 바람직하다.

[0287] [D] 중합체가 구조 단위 (F-1)을 갖는 경우, 구조 단위 (F-1)의 함유 비율의 하한으로서, [D] 중합체를 구성

하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 는 90몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (F-1)의 함유 비율 을 상기 범위로 함으로써, [D] 중합체의 불소 원자 질량 함유율을 더욱 적절하게 조정할 수 있다.

[0288] [구조 단위 (F-2)]

[0289] 구조 단위 (F-2)는 하기 식 (f-2)로 표시되는 구조 단위이다. [D] 중합체는 구조 단위 (F-2)를 가짐으로써, 알 칼리 현상액에 대한 용해성이 향상되어, 현상 결함의 발생을 억제할 수 있다. 구조 단위 (F-2)는 (x) 알칼리 가용성기를 갖는 경우와, (y) 알칼리의 작용에 의해 해리하여 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대한 기(이하, 「알칼리 해리성기」라고도 한다)를 갖는 경우의 2가지로 크게 구별된다.



[0290] (x), (y) 양쪽에 공통적으로, 상기 식 (f-2) 중, R^C는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기 이다. R^D는, 단결합, 탄소수 1 내지 20의 (s+1)가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 R^E측의 말단에 산소 원자, 황 원자, -NR'⁻, 카르보닐기, -COO- 또는 -CONH-이 결합된 구조, 또는 이 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부가 헤테로 원자를 갖는 유기기에 의해 치환된 구조이다. R^E는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수 소기이다. s는, 1 내지 3의 정수이다. 단 s가 1인 경우, R^D가 단결합인 경우는 없다.

[0292] 구조 단위 (F-2)가 (x) 알칼리 가용성기를 갖는 경우, R^F는 수소 원자이며, A¹은 산소 원자, -COO-* 또는 -SO₂O-*이다. *은 R^F에 결합하는 부위를 나타낸다. W¹은 단결합, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 2가의 불소화 탄화수소기이다. A¹이 산소 원자일 경우, W¹은 A¹이 결합하는 탄소 원자에 불소 원자 또는 플루오로알킬기를 갖 는 불소화탄화수소기이다. R^E는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. s가 2 또는 3인 경우, 복 수의 R^E, W¹, A¹ 및 R^F는 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 구조 단위 (F-2)가 (x) 알칼리 가용성기를 가짐 으으로써, 알칼리 현상액에 대한 친화성을 높이고, 현상 결함을 억제할 수 있다. (x) 알칼리 가용성기를 갖는 구 조 단위 (F-2)로서는, A¹이 산소 원자이며 W¹이 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-프로판디일기일 경우가 특히 바 람직하다.

[0293] 구조 단위 (F-2)가 (y) 알칼리 해리성기를 갖는 경우, R^F는 탄소수 1 내지 30의 1가의 유기기이며, A¹은 산소 원 자, -NR^{aa}-, -COO-* 또는 -SO₂O-*이다. R^{aa}는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. *은 R^F에 결합하는 부위를 나타낸다. W¹은 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 불소화탄화수소기이다. R^E는, 단 결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. A¹이 -COO-* 또는 -SO₂O-*일 경우, W¹ 또는 R^F는 A¹과 결합하 는 탄소 원자 또는 이것에 인접하는 탄소 원자 상에 불소 원자를 갖는다. A¹이 산소 원자일 경우, W¹, R^E는 단 결합이며, R^D는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 R^E측의 말단에 카르보닐기가 결합된 구조이며, R^F는 불소 원자를 갖는 유기기이다. s가 2 또는 3인 경우, 복수의 R^E, W¹, A¹ 및 R^F는 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 구조 단위 (F-2)가 (y) 알칼리 해리성기를 가짐으로써, 알칼리 현상 공정에 있어서 레지스트막 표면이 소수성으로부터 친수성으로 변화한다. 이 결과, 현상액에 대한 친화성을 대폭으로 높여서, 보다 효율적으로 현상 결함을 억 제할 수 있다. (y) 알칼리 해리성기를 갖는 구조 단위 (F-2)로서는, A¹이 -COO-*이며, R^F 또는 W¹ 또는 이들 양 쪽이 불소 원자를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0294] R^C로서는, 구조 단위 (F-2)를 부여하는 단량체의 공중합성 등의 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고,

메틸기가 보다 바람직하다.

[0295] R^D로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 (s+1)개의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 식 (2)의 R⁵, R⁶ 및 R⁷로서 예시한 탄소수 1 내지 20의 1개의 탄화수소기로부터 s개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.

[0296] s로서는, 1 및 2가 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.

[0297] R^D로서는, s가 1의 경우, 단결합 및 2개의 탄화수소기가 바람직하고, 단결합 및 알칸디일기가 보다 바람직하고, 단결합 및 탄소수 1 내지 4의 알칸디일기가 더욱 바람직하고, 단결합, 메탄디일기 및 프로판디일기가 특히 바람직하다.

[0298] R^E로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 2개의 유기기로서는, 예를 들어 상기 식 (2')의 L¹의 탄소수 1 내지 20의 2개의 유기기로서 예시한 것과 동일한 기 등을 들 수 있다.

[0299] R^E로서는, 단결합 및 락톤 구조를 갖는 기가 바람직하고, 단결합 및 다환의 락톤 구조를 갖는 기가 보다 바람직하고, 단결합 및 노르보르난락톤 구조를 갖는 기가 보다 바람직하다.

[0300] W¹로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 2개의 불소화 채상 탄화수소기로서는, 예를 들어

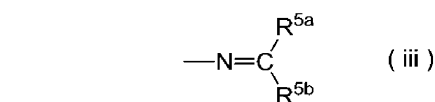
[0301] 플루오로메탄디일기, 디플루오로메탄디일기, 플루오로에탄디일기, 디플루오로에탄디일기, 테트라플루오로에탄디일기, 헥사플루오로프로판디일기, 옥타플루오로부탄디일기 등의 불소화알칸디일기;

[0302] 플루오로에텐디일기, 디플루오로에텐디일기 등의 불소화알켄디일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 불소화알칸디일기가 바람직하고, 디플루오로메탄디일기가 보다 바람직하다.

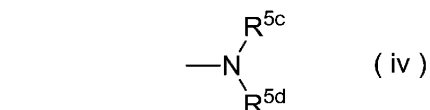
[0303] A¹로서는, 산소 원자, -COO-* , -SO₂O-*이 바람직하고, -COO-*이 보다 바람직하다.

[0304] R^F로 표시되는 탄소수 1 내지 30의 1개의 유기기로서는, 예를 들어 알칼리 해리성기, 산 해리성기, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기 등을 들 수 있다. R^F로서는, 이들 중에서 알칼리 해리성기가 바람직하다. R^F를 알칼리 해리성기로 함으로써, 알칼리 현상 시에, 레지스트막 표면을 소수성으로부터 친수성으로 더 효과적으로 바꿀 수 있어, 당해 감방사선성 수지 조성물의 현상 결합 억제성이 더욱 향상된다.

[0305] R^F가 알칼리 해리성기일 경우, R^F로서는, 하기 식 (iii)~(v)로 표시되는 기(이하, 「기 (iii)~(v)」라고도 한다)가 바람직하다.



[0307] 상기 식 (iii) 중, R^{5a} 및 R^{5b}는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1개의 유기기이거나, 또는 이들 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 지환 구조를 나타낸다.



[0309] 상기 식 (iv) 중, R^{5c} 및 R^{5d}는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1개의 유기기이거나, 또는 이들 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 복소환 구조를 나타낸다.

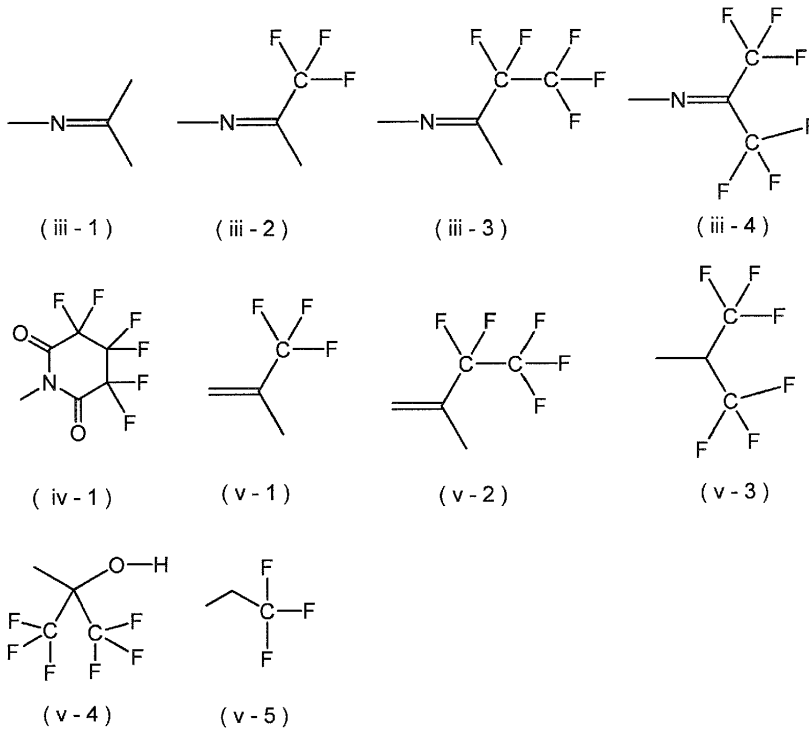


[0311] 상기 식 (v) 중, R^{5e}는, 탄소수 1 내지 20의 1개의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1개의 불소화탄화수소기이다.

[0312] 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기 및 상기 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (I)의 R²로서 예시한 것과 동일한 기 등을 들 수 있다.

[0313] 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 예시한 기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기 등을 들 수 있다.

[0314] 기 (iii)으로서는 하기 식 (iii-1) 내지 (iii-4)로 표시되는 기(이하, 「기 (iii-1) 내지 (iii-4)」라고도 한다)가 기 (iv)로서는 하기 식 (iv-1)로 표시되는 기(이하, 「기 (iv-1)」이라고도 한다)가, 기 (v)로서는 하기 식 (v-1)~(v-5)로 표시되는 기(이하, 「기 (v-1)~(v-5)」라고도 한다)가 바람직하다.



[0315]

[0316] 이들 중에서 기 (v-3) 및 기 (v-5)가 바람직하다.

[0317] 또한, R^F가 수소 원자이면, [D] 중합체의 알칼리 현상액에 대한 친화성이 향상되기 때문에 바람직하다. 이 경우, A¹이 산소 원자 또한 W¹이 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-메탄디일기이면, 상기 친화성이 더욱 향상된다.

[0318] [D] 중합체가 구조 단위 (F-2)를 갖는 경우, 구조 단위 (F-2)의 함유 비율의 하한으로서는, [D] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 40몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 90몰%가 바람직하고, 85몰%가 보다 바람직하고, 80몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (F-2)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물로 형성된 레지스트막 표면을 알칼리 현상 전후에서 발수성으로부터 친수성으로 보다 적절하게 바꿀 수 있다.

[0319] 구조 단위 (F)의 함유 비율의 하한으로서는, [D] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 25몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 90몰%가 바람직하고, 85몰%가 보다 바람직하고, 80몰%가 더욱 바람직하다.

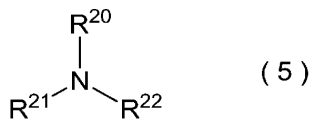
[0320] [D] 중합체에 있어서의 산 해리성기를 포함하는 구조 단위의 하한으로서는, [D] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 90몰%가 바람직하고, 80몰%가 보다 바람직하고, 75몰%가 더욱 바람직하다. 산 해리성기를 포함하는 구조 단위의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 현상 결함 억제성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0321] 당해 감방사선성 수지 조성물이 [D] 중합체를 함유하는 경우, [D] 중합체의 함유량의 하한으로서는, [A] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부가 바람직하고, 0.5질량부가 보다 바람직하고, 1질량부가 더욱 바람직하고, 2질량

부가 특히 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 30질량부가 바람직하고, 20질량부가 보다 바람직하고, 15질량부가 더욱 바람직하고, 10질량부가 특히 바람직하다. 당해 감방사선성 수지 조성물은 [D] 중합체를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.

- [0322] [D] 중합체는, 상술한 [A] 중합체와 동일한 방법으로 합성할 수 있다.
- [0323] [D] 중합체의 GPC에 의한 Mw의 하한으로서는, 1,000이 바람직하고, 3,000이 보다 바람직하고, 4,000이 더욱 바람직하고, 5,000이 특히 바람직하다. 상기 Mw의 상한으로서는 50,000이 바람직하고, 30,000이 보다 바람직하고, 20,000이 더욱 바람직하고, 10,000이 특히 바람직하다. [D] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공성 및 현상 결합 억제성이 향상된다.
- [0324] [D] 중합체의 GPC에 의한 Mn에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)의 하한으로서는, 통상 1이며, 1.2가 바람직하다. 상기 비의 상한으로서는 5가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하다.
- [0325] <[E] 용매>
- [0326] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 통상 [E] 용매를 함유한다. [E] 용매는, 적어도 [A] 중합체, [B] 산 발생체, [C] 화합물, 필요에 따라 함유되는 임의 성분 등을 용해 또는 분산 가능한 용매라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0327] [E] 용매로서는, 예를 들어 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 용매, 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0328] 알코올계 용매로서는, 예를 들어
- [0329] 4-메틸-2-펜탄올, n-헥산올 등의 탄소수 1 내지 18의 지방족 모노알코올계 용매;
- [0330] 시클로헥산올 등의 탄소수 3 내지 18의 지환식 모노알코올계 용매;
- [0331] 1,2-프로필렌글리콜 등의 탄소수 2 내지 18의 다가 알코올계 용매;
- [0332] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 탄소수 3 내지 19의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0333] 에테르계 용매로서는, 예를 들어
- [0334] 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디헵틸에테르 등의 디알킬에테르계 용매;
- [0335] 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르계 용매;
- [0336] 디페닐에테르, 아니솔 등의 방향환 함유 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0337] 케톤계 용매로서는, 예를 들어
- [0338] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필 케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-iso-부틸케톤, 2-헵타논, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-iso-부틸케톤, 트리메틸노나논 등의 쇄상 케톤계 용매;
- [0339] 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용매;
- [0340] 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토펜논 등을 들 수 있다.
- [0341] 아미드계 용매로서는, 예를 들어
- [0342] N,N'-디메틸이미다졸리돈, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드계 용매;
- [0343] N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드계 용매 등을 들 수 있다.
- [0344] 에스테르계 용매로서는, 예를 들어
- [0345] 아세트산n-부틸, 락트산에틸 등의 모노카르복실산에스테르계 용매;
- [0346] 프로필렌글리콜아세테이트 등의 다가 알코올카르복실레이트계 용매;
- [0347] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매;
- [0348] 옥살산디에틸 등의 다가 카르복실산디에스테르계 용매;

- [0349] γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 등의 락톤계 용매;
- [0350] 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 카르보네이트계 용매 등을 들 수 있다.
- [0351] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어
- [0352] n-펜탄, n-헥산 등의 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소계 용매;
- [0353] 톨루엔, 크실렌 등의 탄소수 6 내지 16의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0354] [E] 용매로서는, 에스테르계 용매 및 케톤계 용매가 바람직하고, 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매, 락톤계 용매 및 환상 케톤계 용매가 보다 바람직하고, 다가 알코올 부분 알킬에테르아세테이트, 부티로락톤 및 시클로알카논이 더욱 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤 및 시클로헥사논이 특히 바람직하다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, [E] 용매를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0355] <기타의 임의 성분>
- [0356] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 상기 [A] 내지 [E] 성분 이외의 기타의 임의 성분을 함유하고 있어도 된다. 기타의 임의 성분으로서, 예를 들어 [C] 화합물 이외에 산 확산 제어체(이하, 「다른 산 확산 제어체」라고도 한다), 계면 활성제, 지환식 골격 함유 화합물, 증감제 등을 들 수 있다. 이들 기타의 임의 성분은, 각각 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0357] [다른 산 확산 제어체]
- [0358] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, [C] 화합물 이외의 다른 산 확산 제어체를 함유하고 있어도 된다. 다른 산 확산 제어체의 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 함유 형태로서는, 유리의 화합물(이하, 적절히 「다른 산 확산 제어체」라고 한다)의 형태여도 되고, 중합체의 일부로서 삽입된 형태여도 되고, 이들의 양쪽 형태여도 된다.
- [0359] 다른 산 확산 제어체로서는, 예를 들어 하기 식 (5)로 표시되는 화합물(이하, 「질소 함유 화합물 (I)」이라고도 한다), 동일 분자 내에 질소 원자를 2개 갖는 화합물(이하, 「질소 함유 화합물 (II)」라고도 한다), 질소 원자를 3개 갖는 화합물(이하, 「질소 함유 화합물 (III)」이라고도 한다), 아미드기 함유 화합물, 우레아 화합물, 질소 함유 복소환 화합물 등을 들 수 있다.

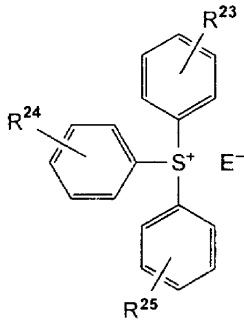


- [0360]
- [0361] 상기 식 (5) 중, R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이다.
- [0362] 질소 함유 화합물 (I)로서는, 예를 들어 n-헥실아민 등의 모노알킬아민류; 디-n-부틸아민 등의 디알킬아민류; 트리에틸아민 등의 트리알킬아민류; 아닐린, 2, 6-디i-프로필 아닐린 등의 방향족 아민류 등을 들 수 있다.
- [0363] 질소 함유 화합물 (II)로서는, 예를 들어 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0364] 질소 함유 화합물 (III)으로서, 예를 들어 폴리에틸렌아민, 폴리알릴아민 등의 폴리아민 화합물; 디메틸아미노에틸아크릴아미드 등의 중합체 등을 들 수 있다.
- [0365] 아미드기 함유 화합물로서는, 예를 들어 폼아미드, N-메틸폼아미드, N,N-디메틸폼아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드, 피롤리돈, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0366] 우레아 화합물로서는, 예를 들어 요소, 메틸우레아, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아, 1,1,3,3-테트라메틸우레아, 1,3-디페닐우레아, 트리부틸티오우레아 등을 들 수 있다.
- [0367] 질소 함유 복소환 화합물로서는, 예를 들어 피리딘, 2-메틸피리딘 등의 피리딘류; N-프로필모르폴린, N-(운데실 카르보닐옥시에틸)모르폴린 등의 모르폴린류; 피라진, 피라졸, 벤즈이미다졸, 2-페닐벤즈이미다졸 등의 이미다

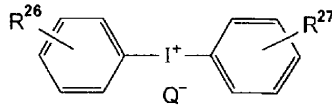
줄류 등을 들 수 있다.

[0368] 질소 함유 유기 화합물로서, 산 해리성기를 갖는 화합물을 사용할 수도 있다. 이러한 산 해리성기를 갖는 질소 함유 유기 화합물로서는, 예를 들어 N-t-부톡시카르보닐피페리딘, N-t-부톡시카르보닐이미다졸, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸, N-(t-부톡시카르보닐)디-n-옥틸아민, N-(t-부톡시카르보닐)디에탄올아민, N-(t-부톡시카르보닐)디시클로헥실아민, N-(t-부톡시카르보닐)디페닐아민, N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-아밀옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘 등을 들 수 있다.

[0369] 또한, 다른 산 확산 제어제로서, 노광에 의해 감광하여 산을 발생하는 광 붕괴성 염기를 사용할 수도 있다. 광 붕괴성 염기로서는, 예를 들어 노광에 의해 분해되어 산 확산 제어성을 상실하는 오염염 화합물 등을 들 수 있다. 오염염 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (6-1)로 표시되는 술포늄염 화합물, 하기 식 (6-2)로 표시되는 요오도늄염 화합물 등을 들 수 있다.



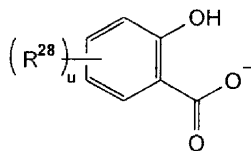
(6-1)



(6-2)

[0370]

[0371] 상기 식 (6-1) 및 식 (6-2) 중, R²³ 내지 R²⁷은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기 또는 할로젠 원자이다. E⁻ 및 Q⁻는, 각각 독립적으로, OH⁻, R^β-COO⁻, R^γ-SO₃⁻ 또는 하기 식 (6-3)으로 표시되는 음이온이다. R^β는, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이다. R^γ는, 알킬기 또는 아르알킬기이다.

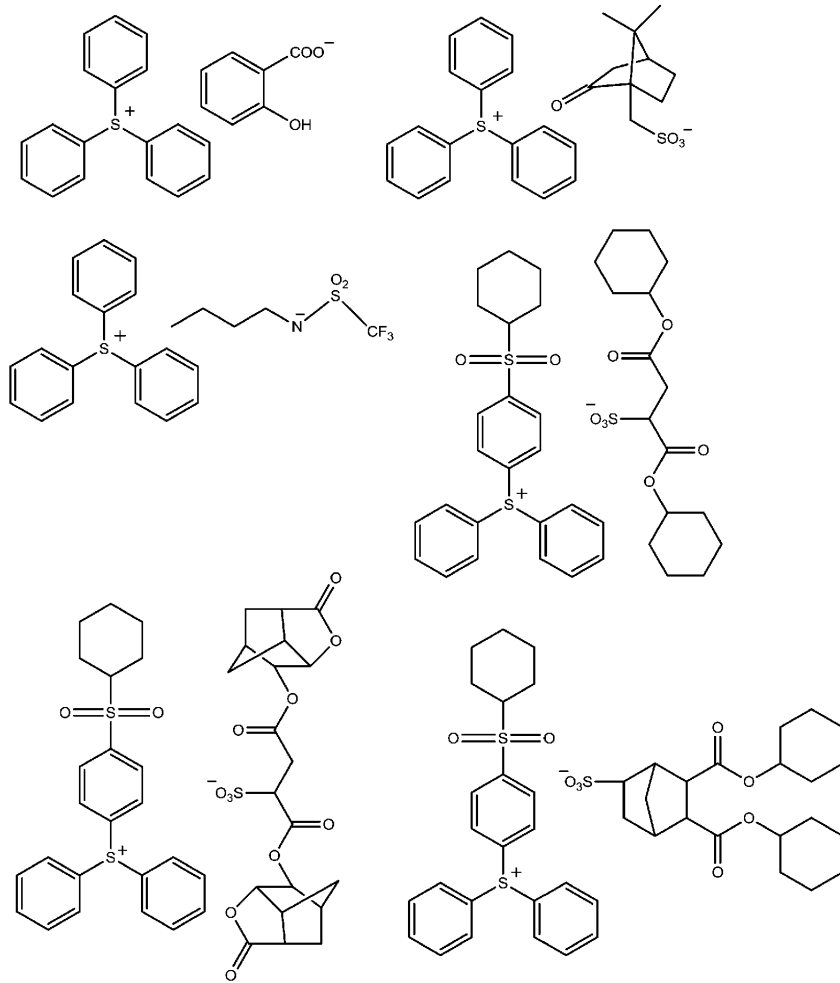


(6-3)

[0372]

[0373] 상기 식 (6-3) 중, R²⁸은, 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 또는 분지상의 불소화알킬기 또는 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 또는 분지상의 알콕시기이다. u는, 0 내지 2의 정수이다. u가 2인 경우, 2개의 R²⁸은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0374] 상기 광 붕괴성 염기로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0375]

[0376] 상기 광 붕괴성 염기로서는, 이들 중에서 술포늄염이 바람직하고, 트리아릴 술포늄염이 보다 바람직하고, 트리페닐술포늄살리실레이트 및 트리페닐술포늄10-캄파술포네이트가 더욱 바람직하다.

[0377] 당해 감방사선성 수지 조성물이 다른 산 확산 제어제를 함유하는 경우, 다른 산 확산 제어제의 함유량의 상한으로서 [C] 화합물 100질량부에 대하여 100질량부가 바람직하고, 50질량부가 보다 바람직하고, 20질량부가 더욱 바람직하다. 또한, 다른 산 확산 제어제의 함유량의 상한으로서 [A] 중합체 100질량부에 대하여 20질량부가 바람직하고, 10질량부가 보다 바람직하고, 5질량부가 더욱 바람직하다.

[0378] [계면 활성제]

[0379] 계면 활성제는, 도공성, 스트리이션, 현상성 등을 개량하는 효과를 발휘한다. 계면 활성제로서는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌n-노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 비이온계 계면 활성제; 시판품으로서, 신에쓰 가가꾸 고교사의 「KP341」, 교에샤 가가꾸사의 「폴리플로우 No.75」, 「동 No.95」, 토켄 프로덕츠사의 「에프톱 EF301」, 「동 EF303」, 「동 EF352」, DIC사의 「메가페이스 F171」, 「동 F173」, 스미또모 쓰리엡사의 「폴로라드 FC430」, 「동 FC431」, 아사히 글래스 고교사의 「아사히가드 AG710」, 「서플론 S-382」, 「동 SC-101」, 「동 SC-102」, 「동 SC-103」, 「동 SC-104」, 「동 SC-105」, 「동 SC-106」 등을 들 수 있다. 계면 활성제의 함유량의 상한으로서 [A] 중합체 100질량부에 대하여 2질량부가 바람직하고, 1질량부가 보다 바람직하다.

[0380] [지환식 골격 함유 화합물]

[0381] 지환식 골격 함유 화합물은, 건식 에칭 내성, 패턴 형상, 기관과의 접착성 등을 개선하는 효과를 발휘한다.

[0382] [중감제]

- [0383] 증감제는, [B] 산 발생제 등으로부터의 산의 생성량을 증가시키는 작용을 나타내는 것이며, 당해 감방사선성 수지 조성물의 「겉보기의 감도」를 향상시키는 효과를 발휘한다.
- [0384] 증감제로서는, 예를 들어 카르바졸류, 아세토페논류, 벤조페논류, 나프탈렌류, 페놀류, 비아세틸, 에오신, 로즈벤갈, 피렌류, 안트라센류, 페노티아진류 등을 들 수 있다. 이들 증감제는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 증감제의 함유량의 상한으로서는 [A] 중합체 100질량부에 대하여 2질량부가 바람직하고, 1질량부가 보다 바람직하다.
- [0385] <감방사선성 수지 조성물의 제조 방법>
- [0386] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 [A] 중합체, [B] 산 발생제, [C] 화합물 및 필요에 따라 함유되는 [D] 중합체, [E] 용매 및 그 밖의 임의 성분을 소정의 비율로 혼합하고, 바람직하게는, 얻어진 혼합액을, 예를 들어 구멍 직경 0.2 μ m 정도의 필터 등으로 여과함으로써 제조할 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물의 고형분 농도의 하한으로서는, 0.1질량%가 바람직하고, 0.5질량부가 보다 바람직하고, 1질량%가 더욱 바람직하다. 상기 고형분 농도의 상한으로서는 50질량%가 바람직하고, 30질량%가 보다 바람직하고, 20질량%가 더욱 바람직하다.
- [0387] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 알칼리 현상액을 사용하는 포지티브형 패턴 형성용에도, 유기 용매를 함유하는 현상액을 사용하는 네가티브형 패턴 형성용에도 사용할 수 있다. 이들 중, 유기 용매를 함유하는 현상액을 사용하는 네가티브형 패턴 형성에 사용하는 경우, 당해 감방사선성 수지 조성물은, 더 높은 해상성을 발휘할 수 있다.
- [0388] <레지스트 패턴 형성 방법>
- [0389] 당해 레지스트 패턴 형성 방법은, 기관의 한쪽 면측에 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정(이하, 「도공 공정」이라고도 한다)과, 상기 도공에 의해 얻어진 레지스트막을 노광하는 공정(이하, 「노광 공정」이라고도 한다)과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정(이하, 「현상 공정」이라고도 한다)을 구비한다.
- [0390] 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 상술한 당해 감방사선성 수지 조성물을 사용하고 있으므로, 우수한 초점 심도 및 PEB 온도 의존성을 발휘하면서, LWR이 작고, 해상도가 높고, 단면 형상의 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0391] [도공 공정]
- [0392] 본 공정에서는, 기관의 한쪽 면측에 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공한다. 이에 의해, 레지스트막을 형성한다. 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 기관으로서는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 알루미늄으로 피복한 웨이퍼 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 스핀 코팅법 등의 공지된 방법 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 때에는, 형성되는 레지스트막이 원하는 두께로 되도록, 도공하는 당해 감방사선성 수지 조성물의 양을 조정한다. 또한 당해 감방사선성 수지 조성물을 기관 상에 도공한 후, 용매를 휘발시키기 위하여 프리베이크(이하, 「PB」라고도 한다)를 행해도 된다. PB의 온도의 하한으로서는, 30℃가 바람직하고, 50℃가 보다 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 200℃가 바람직하고, 150℃가 보다 바람직하다. PB의 시간의 하한으로서는, 10초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다. 레지스트막의 평균 두께의 하한으로서는, 10nm가 바람직하고, 20nm가 보다 바람직하고, 50nm가 더욱 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서는 1,000nm가 바람직하고, 200nm가 보다 바람직하고, 150nm가 더욱 바람직하다.
- [0393] [노광 공정]
- [0394] 본 공정에서는, 상기 도공에 의해 얻어진 레지스트막을 노광한다. 이 노광은, 경우에 따라서는, 물 등의 액침 노광액을 통하여, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통하여 방사선을 조사함으로써 행한다.
- [0395] 액침 노광액으로서는, 통상, 공기보다 굴절률이 큰 액체를 사용한다. 구체적으로는, 예를 들어 순수, 장쇄 또는 환상의 지방족 화합물 등을 들 수 있다. 이 액침 노광액을 개재한 상태, 즉, 렌즈와 레지스트막 사이에 액침 노광액을 채운 상태에서, 노광 장치로부터 방사선을 조사하고, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통하여 레지스트막을 노광한다.
- [0396] 방사선으로서는, 사용되는 감방사선성 산 발생제의 종류에 따라, 가시광선, 자외선, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저광(파장 248nm) 등의 원자외선, 극단 자외선(Extreme Ultraviolet(EUV), 13.5nm), X

선 등의 전자파, 전자선, α선 등의 하전 입자선 등으로부터 적절히 선정되어서 사용되는데, 이들 중에서도, ArF 엑시머 레이저광, KrF 엑시머 레이저광, EUV, X선 및 전자선이 바람직하고, ArF 엑시머 레이저광, EUV 및 전자선이 보다 바람직하다. 또한, 노광량 등의 노광 조건은, 당해 감방사선성 수지 조성물의 배합 조성, 첨가제의 종류 등에 따라서 적절히 선정할 수 있다.

[0397] 노광 후의 레지스트막에 대하여 가열 처리(이하, 「노광 후 가열(노광 후 베이킹, PEB)」이라고도 한다)를 행하는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, [A] 중합체 등의 산 해리성기의 해리 반응을 원활하게 진행시킬 수 있다. PEB의 가열 조건은, 감방사선성 수지 조성물의 배합 조성에 따라 적절히 조정되지만, PEB의 온도의 하한으로서는, 30℃가 바람직하고, 50℃가 보다 바람직하고, 70℃가 더욱 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 200℃가 바람직하고, 150℃가 보다 바람직하고, 120℃가 더욱 바람직하다. PEB의 시간의 하한으로서는, 10초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다. 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서는, 상술한 당해 감방사선성 수지 조성물을 사용하므로, 형성되는 레지스트 패턴의 선 폭 등의 PEB 온도 의존성이 작고, 우수한 것이 된다.

[0398] 또한, 감방사선성 수지 조성물의 잠재 능력을 최대한으로 인출하기 위해서, 예를 들어 일본 특허 공고 평6-12452호 공보, 일본 특허 공개 소59-93448호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 사용되는 기관 상에 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 형성해 둘 수도 있다. 또한, 환경 분위기 중에 포함되는 염기성 불순물 등의 영향을 방지하기 위해서, 예를 들어 일본 특허 공개 평5-188598호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 레지스트막 상에 보호막을 형성할 수도 있다.

[0399] [현상 공정]

[0400] 본 공정에서는, 상기 노광 공정에서 노광된 레지스트막을 현상한다. 이 현상에 사용하는 현상액으로서는, 예를 들어 알칼리 수용액(알칼리 현상액), 유기 용매를 함유하는 액(유기 용매 현상액) 등을 들 수 있다. 이에 의해, 소정의 레지스트 패턴이 형성된다.

[0401] 알칼리 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 용해한 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 이들 중에서 TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.

[0402] 유기 용매 현상액으로서는, 예를 들어 탄화수소계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 등의 유기 용매, 또는 유기 용매를 함유하는 액을 들 수 있다. 유기 용매로서는, 예를 들어 상술한 감방사선성 수지 조성물의 [E] 용매로서 예시한 용매의 1종 또는 2종 이상 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에스테르계 용매 및 케톤계 용매가 바람직하다. 에스테르계 용매로서는, 아세트산에스테르계 용매가 바람직하고, 아세트산n-부틸이 보다 바람직하다. 케톤계 용매로서는, 쇠상 케톤이 바람직하고, 2-헵타논이 보다 바람직하다. 유기 용매 현상액 중의 유기 용매의 함유량의 하한으로서는, 80질량%가 바람직하고, 90질량%가 보다 바람직하고, 95질량%가 더욱 바람직하고, 99질량%가 특히 바람직하다. 유기 용매 현상액 중의 유기 용매 이외의 성분으로서는, 예를 들어 물, 실리콘 오일 등을 들 수 있다.

[0403] 이들 현상액은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 현상 후에는 물 등으로 세정하고, 건조하는 것이 일반적이다.

[0404] <산 확산 제어제>

[0405] 당해 산 확산 제어제는, 상기 식 (1)로 표시된다. 당해 산 확산 제어제는, 상술한 성질을 가지므로, 당해 감방사선성 수지 조성물의 산 확산 제어제 성분으로서 적합하게 사용할 수 있고, 이 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능, 해상성, 초점 심도, 단면 형상의 직사각형성 및 PEB 온도 의존성을 향상시킬 수 있다.

[0406] <화합물>

[0407] 당해 화합물은, 상기 식 (1)로 표시된다. 당해 화합물은, 상술한 당해 산 확산 제어제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0408] 당해 산 확산 제어제 및 당해 화합물에 대해서는, 상기 [C] 화합물의 항에서 설명하고 있다.

[0409] 실시예

[0410] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타내었다.

[0411] [중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn) 및 분산도(Mw/Mn)]

[0412] 중합체의 Mw 및 Mn은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 도소사제의 GPC칼럼(「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개, 「G4000HXL」 1개)을 사용하고, 이하의 조건에 의해 측정하였다. 또한, 분산도(Mw/Mn)는 Mw 및 Mn의 측정 결과로부터 산출하였다.

[0413] 용출 용매: 테트라히드로푸란

[0414] 유량: 1.0mL/분

[0415] 시료 농도: 1.0질량%

[0416] 시료 주입량: 100 μ L

[0417] 칼럼 온도: 40 $^{\circ}$ C

[0418] 검출기: 시차 굴절계

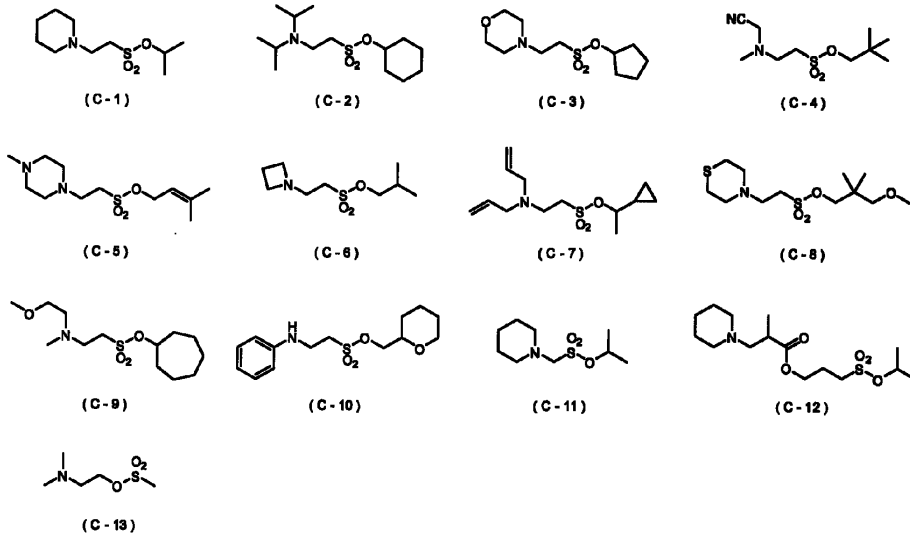
[0419] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌

[0420] [1 H-NMR 분석 및 13 C-NMR 분석]

[0421] 화합물의 1 H-NMR 분석 및 중합체의 각 구조 단위 함유 비율을 구하기 위한 13 C-NMR 분석은, 핵자기 공명 장치(니혼덴시사의 「JNM-ECX400」)를 사용하고, 측정 용매로서 중클로로포름을 사용하여 측정하였다.

[0422] <화합물의 합성>

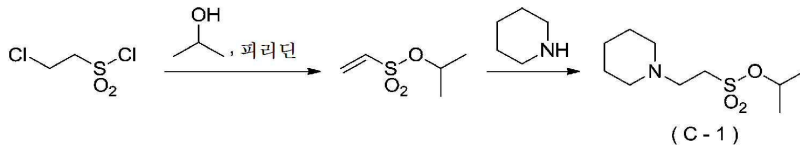
[0423] [C] 화합물로서 하기 식 (C-1) 내지 (C-13)으로 표시되는 화합물을 합성하였다.



[0424]

[0425] [실시예 1](화합물 (C-1)의 합성)

[0426] 2-클로로에탄술폰닐클로라이드 3.26g(20mmol), 2-프로판올 1.20g(20mmol) 및 1,2-디클로로에탄 40mL를 반응 용기에 넣고, 0 $^{\circ}$ C로 냉각하고, 피리딘 3.48g(44mmol)을 적하하고, 실온으로 승온해서 4시간 교반하였다. 이어서, 헥산 40mL를 첨가하고, 여과에 의해 고체를 제거하고, 여과액으로부터 용매를 증류 제거하였다. 이어서, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하여, 비닐술폰산이소프로필(수량 1.76g, 수율 59%)을 얻었다. 이어서, 비닐술폰산이소프로필 1.76g(11.7mmol) 및 디클로로메탄 39mL를 반응 용기에 넣고, 실온에서 교반하고, 피페리딘 1.10g(12.9mmol)을 적하하였다. 1시간 교반 후, 반응액으로부터 용매를 증류 제거하고, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하여, 화합물 (C-1)을 얻었다(수량 1.76g, 수율 64%).



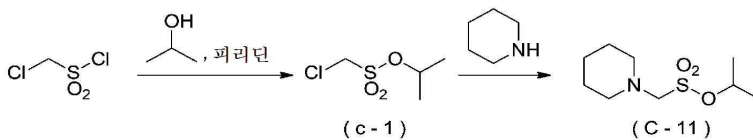
[0427]

[0428] [실시에 2 내지 10](화합물 (C-2) 내지 (C-10)의 합성)

[0429] 전구체를 적절히 선택하고, 실시에 1과 동일한 조작을 행함으로써, 상기 화합물 (C-2) 내지 (C-10)을 합성하였다.

[0430] [실시에 11](화합물 (C-11)의 합성)

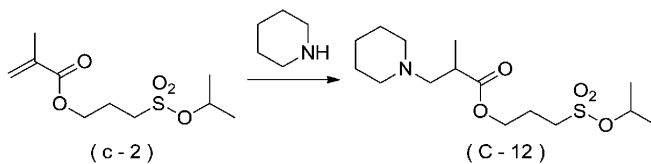
[0431] 클로로메틸술포닐클로라이드 2.98g(20mmol), 2-프로판올 1.20g(20mmol) 및 1,2-디클로로에탄 40mL를 반응 용기에 넣고, 0℃로 냉각하고, 피리딘 1.74g(22mmol)을 적하하고, 실온으로 승온하고, 4시간 교반하였다. 이어서, 헥산 40mL를 첨가하고, 여과에 의해 고체를 제거하고, 여과액으로부터 용매를 증류 제거하였다. 이어서, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하여, 하기 화합물 (c-1)을 얻었다(수량 2.87g, 수율 83%). 이어서, 화합물 (c-1) 2.87g(16.6mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드 16.6mL를 반응 용기에 넣고, 실온에서 교반하고, 피페리딘 3.11g(36.5mmol)을 적하하였다. 18시간 교반 후, 물 100mL 및 아세트산에틸 100mL를 첨가하여 분액을 행하였다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 여과하고, 용매를 증류 제거하였다. 이어서, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하여, 화합물 (C-11)을 얻었다(수량 2.46g, 수율 67%).



[0432]

[0433] [실시에 12](화합물 (C-12)의 합성)

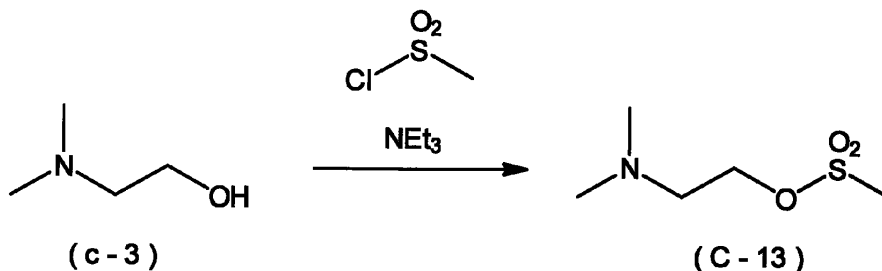
[0434] 하기 화합물 (c-2) 5.01g(20mmol) 및 디클로로메탄 40mL를 반응 용기에 넣고, 실온에서 교반하고, 피페리딘 1.87g(22mmol)을 적하하였다. 1시간 교반 후, 반응액으로부터 용매를 증류 제거하고, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하여, 화합물 (C-12)(수량 4.83g, 수율 72%)를 얻었다.



[0435]

[0436] [실시에 13](화합물 (C-13)의 합성)

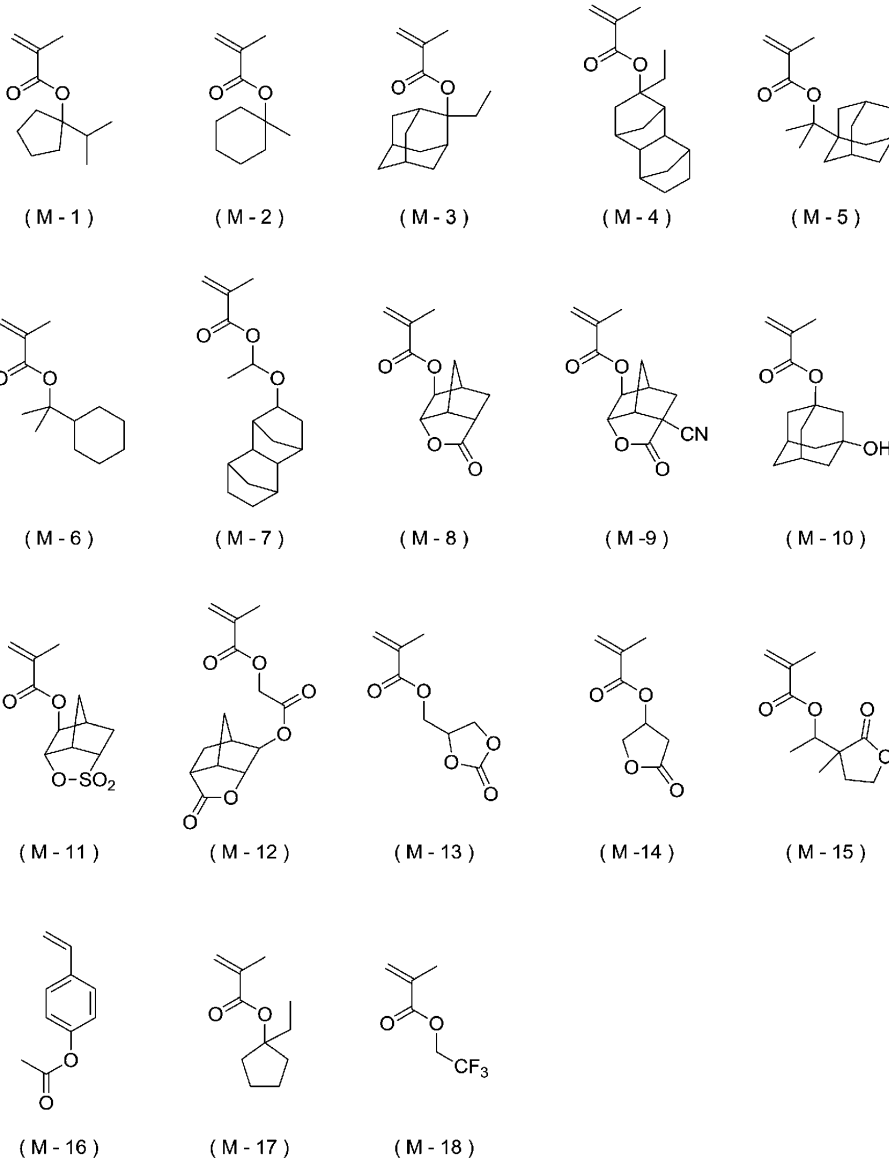
[0437] 하기 화합물 (c-3) 100mmol, 트리에틸아민 150mmol 및 디클로로메탄 100g을 반응 용기에 넣고, 질소 분위기 하에서, 0℃에서 10분 교반하였다. 이어서, 메탄술포닐클로라이드 150mmol을 적하하였다. 1시간 교반 후, 포화 탄산나트륨 수용액으로 반응을 정지시킨 후, 반응액을 물로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거함으로써, 화합물 (C-13)을 양호한 수율로 얻었다.



[0438]

[0439] <중합체의 합성>

[0440] [A] 중합체 및 [D] 중합체의 합성에 사용한 단량체를 이하에 나타내었다. 화합물 (M-16)은 중합체 중에 있어서, p-히드록시스티렌 단위를 부여한다.



[0441]

[0442] [[A] 중합체의 합성]

[0443] [합성에 1](중합체 (A-1)의 합성)

[0444] 상기 화합물 (M-1) 7.32g(40몰%) 및 화합물 (M-3) 2.32g(10몰%), 화합물 (M-8) 10.36g(50몰%)을 2-부타논 40g에 용해시키고, 또한 라디칼 중합 개시제로서의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.766g(전체 단량체에 대하여 5몰%)을 용해시켜, 단량체 용액을 제조하였다. 이어서, 2-부타논 20g을 넣은 200mL 3구 플라스크를 질소 분위기 하에서 교반하면서 80℃로 가열하고, 상기 제조한 단량체 용액을 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 3시간, 80℃에서 가열함으로써 중합 반응을 행하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 반응액을 실온으로 냉각하고, 메탄올 300g 중에 투입하여 석출한 고체를 여과 분별하였다. 여과 분별한 고체를 메탄올 60mL로 2회 세정하고, 여과 분별한 후, 감압 하, 50℃에서 15시간 건조시켜, 중합체 (A-1)을 합성했다(수량 15.8g, 수율 78.9%). 중합체 (A-1)의 Mw는 6,100이며, Mw/Mn은 1.41이었다. ¹³C-NMR 분석의 결과, (M-1), (M-3) 및 (M-8)에서 유래되는 구조 단위의 함유 비율은, 각각 41.2몰%, 9.2몰% 및 49.6몰%였다.

[0445] [합성에 2 내지 6](중합체 (A-2) 내지 (A-6)의 합성)

[0446] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 사용량의 단량체를 사용한 것 이외에는, 합성에 1과 동일한 조작을 행함으로써, 하의 중합체 (A-2) 내지 (A-6)을 합성하였다.

[0447] [합성에 7](중합체 (A-7)의 합성)

[0448] 상기 화합물 (M-16) 45.24g(50몰%), 화합물 (M-1) 54.76g(50몰%), 라디칼 중합 개시제로서의 AIBN 4.58g(전체 단량체에 대하여 5몰%) 및 t-도데실머캅탄 1,14g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 100g에 용해시킨 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 70℃로 유지하고, 16시간 중합을 행하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 반응액을 1,000g의 n-헥산 중에 적하하여 응고 정제한 후, 얻어진 고체에, 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 150g을 추가하고, 또한 메탄올 150g, 트리에틸아민 34g 및 물 6g을 추가하고, 비점에서 환류시키면서, 8시간 가수분해 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 용매 및 트리에틸아민을 감압 증류 제거하고, 얻어진 고체를 아세톤 150g에 용해시킨 후, 2,000g의 수중에 적하하여 응고시켜, 생성된 고체를 여과하고, 50℃에서 17시간 건조시켜서 백색 분말상의 중합체 (A-7)을 얻었다(수량63.8g, 수율 72.3%). 중합체 (A-7)의 Mw는 6,400이며, Mw/Mn은 1.72이었다. ¹³C-NMR 분석의 결과, p-히드록시스티렌 단위 및 (M-1)에서 유래되는 구조 단위의 함유 비율은, 각각 51.2 몰% 및 48.8몰%였다.

표 1

합성에	중합체	구조 단위 (I)을 부여하는 단량체			구조 단위 (II)를 부여하는 단량체			구조 단위 (III) 또는 (IV)를 부여하는 단량체		수율 (%)	Mw	Mw/Mn	
		종류	사용량 (몰%)	구조 단위 함유 비율 (몰%)	종류	사용량 (몰%)	구조 단위 함유 비율 (몰%)	종류	사용량 (몰%)				구조 단위 함유 비율 (몰%)
합성에 1	A-1	M-1	40	41.2	M-8	50	49.6	-	-	-	78.9	6,100	1.41
		M-3	10	9.2									
		M-2	40	40.8									
합성에 2	A-2	M-5	20	19.8	-	-	-	M-10	40	39.4	79.3	6,200	1.39
		M-1	30	30.2									
합성에 3	A-3	M-7	10	10.1	M-14	60	59.7	-	-	-	82.3	6,300	1.42
		M-1	40	39.7									
합성에 4	A-4	M-1	40	39.7	M-9	30	30.4	-	-	-	81.2	6,200	1.43
					M-13	30	29.9						
					M-11	30	30.2						
합성에 5	A-5	M-6	50	48.9	M-15	20	20.9	-	-	-	73.5	6,100	1.40
					M-11	30	30.2						
합성에 6	A-6	M-4	50	48.2	M-12	50	51.8	-	-	-	70.2	6,400	1.44
합성에 7	A-7	M-1	50	51.2	-	-	-	M-16	50	48.8	72.3	6,400	1.72

[0449]

[0450] [[D] 중합체의 합성]

[0451] [합성에 8](중합체 (D-1)의 합성)

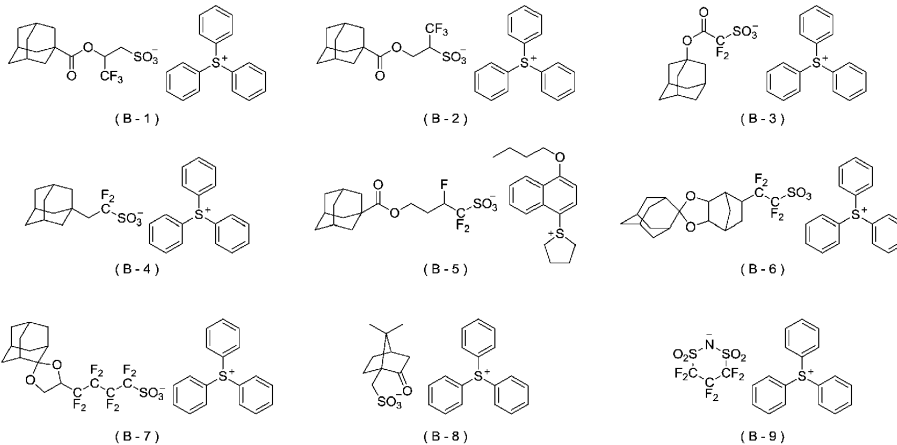
[0452] 화합물 (M-17) 21.5g(70몰%) 및 화합물 (M-18) 8.5g(30몰%)을 2-부타논 20g에 용해시키고, 또한 라디칼 중합 개시제로서의 AIBN 1.38g(전체 단량체에 대하여 5몰%)을 용해시켜, 단량체 용액을 제조하였다. 이어서, 2-부타논 10g을 넣은 100mL 3구 플라스크를 질소 분위기 하에서 교반하면서 80℃로 가열하고, 상기 제조한 단량체 용액을 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 3시간, 80℃에서 가열함으로써 중합 반응을 행하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 반응액을 실온으로 냉각하였다. 중합 반응액을 분액 깔대기에 이액한 후, 45g의 n-헥산으로 상기 중합 반응액을 균일하게 희석하고, 180g의 메탄올을 투입하여 혼합하였다. 이어서 9g의 증류수를 투입하고, 또한 교반해서 30분 정치하였다. 이어서, 하층을 회수하고, 용매를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로 치환함으로써, 중합체 (D-1)을 포함하는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액을 얻었다(수율 60.0%). 중합체 (D-1)의 Mw는 7,200이며, Mw/Mn은 2.00이었다. ¹³C-NMR 분석의 결과, (M-17) 및 (M-18)에서 유래되는 구조 단위의 함유 비율은, 각각 71.1몰% 및 28.9몰%였다.

[0453] <감방사선성 수지 조성물의 제조>

[0454] 감방사선성 수지 조성물의 제조에 사용한 [B] 산 발생제, [C] 화합물 및 [E] 용매를 이하에 나타내었다.

[0455] [[B] 산 발생제]

[0456] B-1 내지 B-9: 하기 식 (B-1) 내지 (B-9)로 표시되는 화합물.

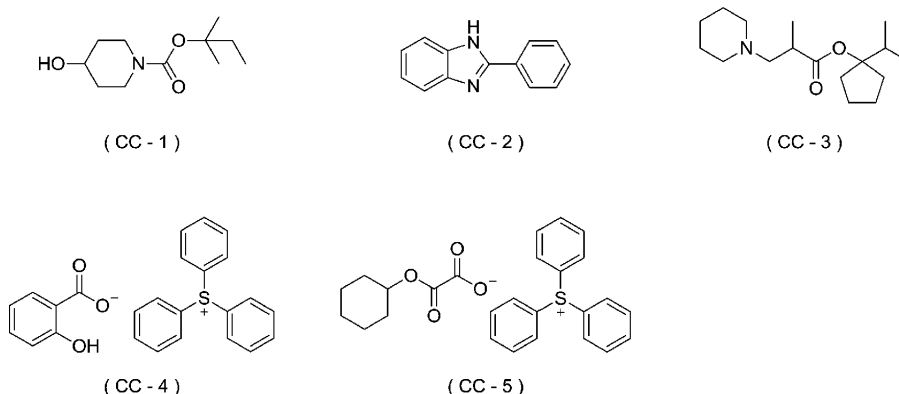


[0457]

[0458] [[C] 화합물]

[0459] C-1 내지 C-13: 상기 합성한 화합물 (C-1) 내지 (C-13).

[0460] CC-1 내지 CC-5: 하기 식 (CC-1) 내지 (CC-5)로 표시되는 화합물.



[0461]

- [0462] [[E] 용매]
- [0463] E-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0464] E-2: 시클로헥사논
- [0465] E-3: γ -부티로락톤
- [0466] [ArF 노광용 감방사선성 수지 조성물의 제조]
- [0467] [실시예 14]
- [0468] [A] 중합체로서의 (A-1) 100질량부, [B] 산 발생체로서의 (B-1) 7.9질량부, [C] 화합물로서의 (C-1) 1.6질량부, [D] 중합체로서의 (D-1) 3질량부, 및 [E] 용매로서의 (E-1) 2,240질량부, (E-2) 960질량부 및 (E-3) 30질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합 용액을 구멍 직경 $0.20\mu\text{m}$ 의 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물 (J-1)을 제조하였다.
- [0469] [실시예 15 내지 37 및 비교예 1 내지 5]
- [0470] 하기 표 2에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는, 실시예 14와 마찬가지로 조작하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-2) 내지 (J-24) 및 (CJ-1) 내지 (CJ-5)를 제조하였다.

표 2

실시예	감방사선성 수지 조성물	[A] 중합체		[B] 산 발생체		[C] 화합물		[D] 중합체		[E] 용매	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예14	J-1	A-1	100	B-1	7.9	C-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예15	J-2	A-1	100	B-1	15.2	C-1	3.1	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예16	J-3	A-1	100	B-1	4.8	C-1	1.0	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예17	J-4	A-1	100	B-1	7.9	C-2	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예18	J-5	A-1	100	B-1	7.9	C-3	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예19	J-6	A-1	100	B-1	7.9	C-4	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예20	J-7	A-1	100	B-1	7.9	C-5	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예21	J-8	A-1	100	B-1	7.9	C-6	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예22	J-9	A-1	100	B-1	7.9	C-7	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예23	J-10	A-1	100	B-1	7.9	C-8	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예24	J-11	A-1	100	B-1	7.9	C-9	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예25	J-12	A-1	100	B-1	7.9	C-10	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예26	J-13	A-1	100	B-1	7.9	C-11	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예27	J-14	A-1	100	B-1	7.9	C-12	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예28	J-15	A-2	100	B-2	7.9	C-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예29	J-16	A-6	100	B-3	7.9	C-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예30	J-17	A-4	100	B-4	7.9	C-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예31	J-18	A-2	100	B-5	7.9	C-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예32	J-19	A-4	100	B-6	7.9	C-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예33	J-20	A-3	100	B-7	7.9	C-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예34	J-21	A-5	100	B-9	7.9	C-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예35	J-22	A-7	100	B-7	7.9	C-1/CC-2	1.0/0.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예36	J-23	A-1	100	B-3	7.9	C-1/CC-5	1.0/0.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
실시예37	J-24	A-1	100	B-1	7.9	C-13	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
비교예1	CJ-1	A-1	100	B-1	7.9	CC-1	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
비교예2	CJ-2	A-1	100	B-1	7.9	CC-2	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
비교예3	CJ-3	A-1	100	B-1	7.9	CC-3	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
비교예4	CJ-4	A-1	100	B-1	7.9	CC-4	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30
비교예5	CJ-5	A-1	100	B-1	7.9	CC-5	1.6	D-1	3	E-1/E-2/E-3	2,240/960/30

[0471]

[0472] <레지스트 패턴의 형성 (1)>

[0473]

12인치의 실리콘 웨이퍼 표면에, 스핀 코터(도쿄 일렉트론사의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하고, 하층 반사 방지막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC66」)을 도공한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 105nm의 하층 반사 방지막을 형성하였다. 이 하층 반사 방지막 상에 상기 스핀 코터를 사용하여 상기 제조한 감방사선성 수지 조성물을 도공하고, 90℃에서 60초간 PB를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각하여, 평균 두께 90nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막을, ArF 엑시머 레이저 액침 노광 장치(NIKON사의 「NSR-S610C」)를 사용하고, NA=1.3, 다이폴(시그마 0.977/0.782)의 광학 조건에서, 40nm 라인 앤 스페이스(1L1S) 마스크 패턴을 통하여 노광하였다. 노광 후, 90℃에서 60초간 PEB를 행하였다. 그 후, 알칼리 현상액으로서의 2.38질량% TMAH 수용액을 사용하여 알칼리 현상하고, 물로 세정하고, 건조하여 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다. 이 레지스트 패턴 형성 시, 타깃 치수가 40nm인 일대일 라인 앤 스페이스의 마스크를 통하여 형성한 패턴이, 선 폭 40nm의 일대일 라인 앤 스페이스에 형성되는 경우의 노광량을 최적 노광량으로 하였다.

- [0474] <레지스트 패턴의 형성 (2)>
- [0475] 상기 TMAH 수용액 대신 아세트산n-부틸을 사용하여 유기 용매 현상하고, 또한 물에 의한 세정을 행하지 않은 이외에는, 상기 레지스트 패턴의 형성 (1)과 마찬가지로 조작하여, 네가티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0476] <평가>
- [0477] 상기 형성한 각 레지스트 패턴에 대해서, 하기 방법에 따라서 측정함으로써, 각 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능, 해상성, 초점 심도, 단면 형상의 직사각형성 및 PEB 온도 의존성을 평가하였다. 또한, 레지스트 패턴의 측정에는 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈사의 「CG-4100」)을 사용하였다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타내었다.
- [0478] [LWR 성능]
- [0479] 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여 레지스트 패턴을 상부로부터 관찰하였다. 선 폭을 임의의 포인트에서 계 50점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마값을 구하고, 이것을 LWR 성능으로 하였다. LWR 성능은, 값이 작을수록 좋은 것을 나타낸다. LWR 성능은, 4.9nm 이하인 경우에는 양호로, 4.9nm를 초과하는 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.
- [0480] [해상성]
- [0481] 상기 최적 노광량에 있어서, 라인 앤 스페이스(1L/1S)를 형성하는 마스크 패턴의 사이즈를 바꾸었을 경우에 해상되는 최소의 레지스트 패턴의 치수를 측정하고, 이 측정값을 해상성으로 하였다. 해상성은, 값이 작을수록 좋은 것을 나타낸다. 해상성은, 36nm 이하인 경우에는 양호로, 36nm를 초과하는 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.
- [0482] [초점 심도]
- [0483] 상기 최적 노광량에 있어서 해상되는 레지스트 패턴에 있어서, 깊이 방향으로 포커스를 변화시켰을 때의 치수를 관측하고, 브리지나 잔사가 없었던 채 패턴 치수가 기준의 90% 내지 110%에 들어가는 깊이 방향의 여유도를 측정하고, 이 측정 결과를 초점 심도로 하였다. 초점 심도는, 50nm를 초과하는 경우에는 양호로, 50nm 이하의 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.
- [0484] [단면 형상의 직사각형성]
- [0485] 상기 최적 노광량에 있어서 해상되는 레지스트 패턴의 단면 형상을 관찰하고, 레지스트 패턴의 중간에서의 선 폭 Lb 및 막의 상부에서의 선 폭 La를 측정하였다. 단면 형상의 직사각형성은, $0.9 \leq La/Lb \leq 1.1$ 일 경우에는 양호로, 상기 $La/Lb < 0.9$ 또는 $1.1 < La/Lb$ 일 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.
- [0486] [PEB 온도 의존성]
- [0487] 상기 레지스트 패턴의 형성에 있어서의 최적 노광량을 Eop로 하고, 상기 레지스트 패턴의 형성에 있어서 PEB 온도를 95℃에서 했을 때의 노광량 Eop로 해상되는 선 폭 Wa(nm)를 측정하고, $|40-Wa|$ 의 값(40-Wa의 절댓값)(nm)을 산출하고, PEB 온도 의존성의 척도로 하였다. PEB 온도 의존성은, 1.0nm 이하일 경우에는 양호로, 1.0nm를 초과하는 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.

표 3

실시예	감방사선성 수지 조성물	유기 용매 환상					일괄리 환상				
		LWR 성분 (nm)	해상성 (nm)	초점 심도 (nm)	단면 형상의 직사각형성	PEB 온도 의존성 (nm)	LWR 성분 (nm)	해상성 (nm)	초점 심도 (nm)	단면 형상의 직사각형성	PEB 온도 의존성 (nm)
실시예14	J-1	4.2	33	100	1.0	0.9	4.5	32	90	1.0	0.8
실시예15	J-2	4.3	32	90	0.9	0.7	4.7	33	100	1.0	0.8
실시예16	J-3	4.6	34	90	1.0	1.0	4.2	34	90	0.9	0.9
실시예17	J-4	4.2	31	80	1.0	0.5	4.6	32	90	1.0	0.5
실시예18	J-5	3.9	33	100	1.1	0.6	4.4	33	100	0.9	0.6
실시예19	J-6	4.7	32	90	1.0	0.5	4.0	33	90	1.0	0.6
실시예20	J-7	4.6	33	80	1.0	0.7	3.9	34	80	1.1	0.8
실시예21	J-8	4.5	34	70	1.1	0.6	4.3	35	70	1.0	0.6
실시예22	J-9	4.4	33	90	1.0	0.8	4.5	33	80	1.0	1.0
실시예23	J-10	4.6	32	100	1.0	0.6	4.3	32	90	0.9	0.6
실시예24	J-11	4.1	31	80	0.9	0.7	4.6	31	90	1.1	0.7
실시예25	J-12	4.2	32	80	1.0	0.5	4.7	33	80	1.0	0.6
실시예26	J-13	4.5	33	90	1.1	0.6	4.2	34	100	0.9	0.7
실시예27	J-14	4.2	31	80	1.0	0.9	4.1	33	90	1.0	0.8
실시예28	J-15	4.1	33	100	1.0	0.6	4.0	32	100	1.0	0.6
실시예29	J-16	4.8	33	70	0.9	0.6	4.5	33	70	1.1	0.6
실시예30	J-17	4.7	32	90	1.0	0.7	4.3	33	80	1.0	0.8
실시예31	J-18	3.9	34	100	1.0	0.5	4.4	31	90	1.0	0.5
실시예32	J-19	4.0	32	80	0.9	0.8	4.6	34	80	1.1	0.8
실시예33	J-20	4.5	33	90	1.0	0.9	4.3	33	90	1.0	0.9
실시예34	J-21	4.6	33	100	1.0	0.5	4.1	32	90	1.0	0.5
실시예35	J-22	4.3	31	80	1.0	0.4	3.9	33	100	1.0	0.5
실시예36	J-23	4.4	33	80	0.9	0.8	4.3	33	80	1.1	1.0
실시예37	J-24	4.5	33	90	1.0	0.9	4.4	33	90	1.0	0.8
비교예1	CJ-1	5.2	37	40	0.8	2.9	5.4	38	40	1.2	3.2
비교예2	CJ-2	5.6	38	30	1.2	2.2	5.6	37	40	0.8	2.1
비교예3	CJ-3	6.7	37	40	0.8	1.4	5.9	38	30	1.2	1.2
비교예4	CJ-4	5.8	39	40	1.2	1.3	6.1	38	30	0.8	1.4
비교예5	CJ-5	5.2	38	40	1.2	1.9	5.1	39	40	0.8	1.8

[0488]

[0489] [전자선 노광용 감방사선성 수지 조성물의 제조]

[0490] [실시예 38]

[0491] [A] 중합체로서의 (A-7) 100질량부, [B] 산 발생체로서의 (B-7) 20질량부, [C] 화합물로서의 (C-5) 2.5질량부, 및 [E] 용매로서의 (E-1) 4,280질량부 및 (E-2) 1,830질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합 용액을, 구멍 직경 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과함으로써 감방사선성 수지 조성물 (J-25)를 제조하였다.

[0492] [실시예 39 내지 41 및 비교예 6 및 7]

[0493] 하기 표 4에 나타내는 종류 및 혼합량의 각 성분을 사용한 것 이외에는, 실시예 38과 마찬가지로 조작하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-26) 내지 (J-28) 및 (CJ-6) 및 (CJ-7)을 제조하였다.

표 4

	감방사선성 수지 조성물	[A] 중합체		[B] 산 말개체		[C] 회합물		[E] 용매	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시에 38	J-25	A-7	100	B-7	20	C-1	2.5	E-1/E-2	4,280/1,830
실시에 39	J-26	A-7	100	B-8	20	C-5	2.5	E-1/E-2	4,280/1,830
실시에 40	J-27	A-1	100	B-2	20	C-7	2.5	E-1/E-2	4,280/1,830
실시에 41	J-28	A-4	100	B-7	20	C-10	2.5	E-1/E-2	4,280/1,830
비교예 6	CJ-6	A-7	100	B-8	20	CC-1	3.2	E-1/E-2	4,280/1,830
비교예 7	CJ-7	A-4	100	B-7	20	CC-4	3.2	E-1/E-2	4,280/1,830

[0494]

[0495] <레지스트 패턴의 형성 (3)>

[0496] 8인치의 실리콘 웨이퍼 표면에, 스핀 코터(도쿄 일렉트론사의 「CLEAN TRACK ACT8」)를 사용하고, 감방사선성 수지 조성물을 도공하고, 90℃에서 60초간 PB를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각하고, 평균 두께 50nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막에, 간이형의 전자선 모화 장치(히다치 세이사꾸쇼사의 「HL800D」, 출력: 50KeV, 전류 밀도: 5.0A/cm²)를 사용하여 전자선을 조사하였다. 조사 후, 120℃에서 60초간 PEB를 행하였다. 그 후, 알칼리 현상액으로서의 2.38질량% TMAH 수용액을 사용해서 23℃에서 30초간 현상하고, 물로 세정하고, 건조해서 100nm 홀 200nm 피치의 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0497] <레지스트 패턴의 형성 (4)>

[0498] 상기 TMAH 수용액 대신 아세트산n-부틸을 사용하여 유기 용매 현상하고, 또한 물에 의한 세정을 행하지 않은 이외에는, 상기 레지스트 패턴의 형성 (3)과 마찬가지로 조작하여, 네가티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0499] <평가>

[0500] 상기 전자선 노광에 의해 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 상기 ArF 노광의 경우와 동일한 방법으로, LWR 성능, 해상성, 초점 심도, 단면 형상의 직사각형성 및 PEB 온도 의존성의 평가를 실시하였다. PEB 온도 의존성은, PEB 온도가 120℃ 및 125℃에서의 패턴 폭을 측정하고, 상기 ArF 노광의 경우와 동일한 방법으로 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

	감방사선성 수지 조성물	유기 용매 현상					알칼리 현상				
		LWR 성능 (nm)	해상성 (nm)	초점 심도 (nm)	단면 형상의 직사각형성	PEB 온도 의존성 (nm)	LWR 성능 (nm)	해상성 (nm)	초점 심도 (nm)	단면 형상의 직사각형성	PEB 온도 의존성 (nm)
실시예 38	J-25	4.5	32	100	1.1	0.8	4.3	35	90	1.0	0.6
실시예 39	J-26	4.2	35	90	1.0	0.5	4.6	34	80	0.9	0.4
실시예 40	J-27	4.7	34	100	1.0	0.6	4.0	33	80	1.0	0.7
실시예 41	J-28	4.5	34	80	1.0	0.4	4.6	34	90	1.0	0.9
비교예 6	CJ-6	5.7	37	40	0.8	2.4	5.6	39	40	1.2	2.7
비교예 7	CJ-7	6.1	38	30	1.2	1.4	5.8	38	40	0.8	2.0

[0501]

[0502]

표 3 및 표 5의 결과로부터 명백해진 바와 같이, 실시예의 감방사선성 수지 조성물은 ArF 노광 및 전자선 노광의 경우 모두, 또한 알칼리 현상 및 유기 용매 현상의 경우 모두, LWR 성능, 해상성, 초점 심도, 단면 형상의 직사각형성 및 PEB 온도 의존성이 우수하다. 비교예에서는, 이들의 각 특성이 실시예에 비교하여 떨어져 있었다. 일반적으로, 전자선 노광에 의하면, EUV 노광의 경우와 동일한 경향을 나타내는 것이 알려져 있고, 따라서, 실시예의 감방사선성 수지 조성물에 의하면, EUV 노광의 경우에 있어서도, LWR 성능 등이 우수하다고 추측된다.

산업상 이용가능성

[0503]

본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 우수한 초점 심도 및 PEB 온도 의존성을 발휘하면서, LWR이 작고, 해상도가 높고, 단면 형상의 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명의 산 확산 제어제는, 당해 감방사선성 수지 조성물의 산 확산 제어제 성분으로서 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 화합물은, 당해 산 확산 제어제로서 적합하게 사용할 수 있다. 따라서, 이들은, 더 한층의 미세화가 진행할 것으로 예상되는 반도체 디바이스 제조 등에 있어서의 패턴 형성에 적합하게 사용할 수 있다.

다.