(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0077832
(43) 공개일자 2009년07월15일

(51) Int. Cl.
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7010623
(22) 출원일자 2007년11월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/071850
(87) 국제공개번호 WO 2008/056796
국제공개일자 2008년05월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-305843 2006년11월10일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오
(72) 발명자
나가이, 도모끼
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
에바따, 다꾸마
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
시미즈, 마꼬또
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
이석재, 장수길, 김성완

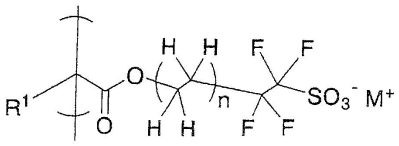
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 감방사선성 수지 조성물

(57) 요 약

본 발명은, 감방사선성 산 발생제로서 우수한 기능을 갖고, 환경이나 인체에 대한 악영향이 낮은 수지를 함유하고, 높은 해상 성능 및 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있는 레지스트 피막이 형성 가능하며, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지 및 용제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물을 제공한다.

<화학식 1>



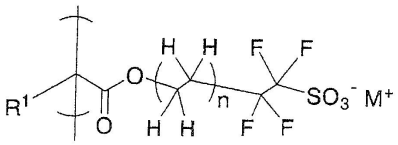
(상기 화학식 1 중, R^1은 수소 원자 등을 나타내고, M^+는 소정의 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지 및 용제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물.

<화학식 1>



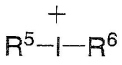
(상기 화학식 1에서, R^1은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환될 수도 있고, M^+는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

<화학식 2>



(상기 화학식 2에서, R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^2, R^3 및 R^4 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<화학식 3>



(상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^5 및 R^6이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은, 특정한 구조를 갖는 중합성 술폰산 오늄염에서 유래하는 반복 단위를 갖는 수지 및 용제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 종래, 집적 회로 소자의 제조로 대표되는 분야에서는, 일반적으로 방사선으로서 i선 등의 근자외선을 사용한 리소그래피 공정이 행해졌지만, 이 근자외선으로는 서브 쿼터 미크론 레벨에서의 미세 가공이 매우 곤란하다고 알려져 있다. 따라서, 근자외선을 사용하여 보다 높은 집적도를 얻는 것은 곤란하였다. 그 때문에, 보다 높은 집적도를 얻는 것을 목적으로서, 미세 가공, 구체적으로는 0.20 ㎛ 이하의 미세 가공이 가능한 리소그래피 공정이 요구되고 있다.

<3> 상기 미세 가공을 가능하게 하는 수단 중 하나로서, 상기 근자외선보다 단파장의 방사선을 이용한 리소그래피 공정이 검토되고 있다. 이러한 단파장의 방사선으로서는, 예를 들면 수은등의 휘선 스펙트럼 및 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, X선, 전자선 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 특히 KrF 엑시머 레이저(파장 248 ㎚),

ArF 엑시머 레이저(파장 193 ㎚), F_2 엑시머 레이저(파장 157 ㎚), EUV(파장 13 ㎚ 등), 전자선 등이 주목받고 있다.

<4> 또한, 방사선의 단파장화에 따라, 단파장의 방사선에 적합한 감방사선성 수지 조성물이 다수 제안되어 있다. 이 감방사선성 수지 조성물로서는, 예를 들면 산해리성 관능기를 갖는 성분과 방사선의 조사(이하, "노광"이라고 하는 경우가 있음)에 의해 산을 발생하는 감방사선성 산 발생제와의 사이의 화학 증폭 효과를 이용한 조성물(이하, "화학 증폭형 감방사선성 조성물"이라고 하는 경우가 있음) 등이 보고되어 있다.

<5> 상기 화학 증폭형 감방사선성 조성물은, 구체적으로 카르복실산의 t-부틸에스테르기, 또는 페놀의 t-부틸카르보네이트기를 갖는 중합체와, 감방사선성 산 발생제를 함유하는 조성물이 제안되어 있다(하기 특허 문헌 1 참조). 이 조성물은, 노광에 의해 발생한 산의 작용에 의해 중합체 중에 존재하는 t-부틸에스테르기 또는 t-부틸카르보네이트기가 해리되어, 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 포함하는 산성기를 형성하는 것이다. 따라서, 이 조성물에 의해 형성된 레지스트 피막은, 노광된 부분(노광 영역)이 알칼리 현상액에 이용성(易溶性)이 된다. 그 때문에, 알칼리 현상액으로 처리함으로써, 레지스트 피막 위에 원하는 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

<6> 그러나, 화학 증폭형 감방사성 조성물에 함유되는 상기 감방사선성 산 발생제는 방사선에 대한 투명성이 우수하고, 산의 발생시에 높은 양자 수율을 갖고 있다는 특성이 요구된다. 또한, 상기 감방사선성 산 발생제가 발생하는 산은 충분히 강하고, 비점이 충분히 높고, 레지스트 피막 중의 확산 거리(이하, "확산 길이"라고 하는 경우가 있음)가 적절하다는 등의 특성이 요구된다.

<7> 상기 특성 중, 산의 강도, 비점 및 확산 길이를 발휘하기 위해서는, 이온성의 감방사선성 산 발생제에서는 음이온 부분의 구조가 중요하다. 또한, 술포닐 구조나 술폰산에스테르 구조를 갖는 비이온성의 감방사선성 산 발생제에서는 술포닐 부분의 구조가 중요하다.

<8> 예를 들면, 트리플루오로메탄술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제는, 발생하는 산이 충분히 강한 산이 되어, 포토레지스트로서의 해상 성능은 충분히 높아진다. 그러나, 산의 비점이 낮고, 산의 확산 길이가 적절하지 않기 때문에, 즉 산의 확산 길이가 길기 때문에, 포토레지스트로서 마스크 의존성이 커진다는 결점이 있다. 또한, 예를 들면, 10-캄파술포닐 구조와 같은 큰 유기기에 결합한 술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제는, 발생하는 산의 비점이 충분히 높고, 산의 확산 길이가 적절하기 때문에, 즉 산의 확산 길이가 충분히 짧기 때문에, 마스크 의존성은 작아진다. 그러나, 산의 강도가 충분하지 않기 때문에, 포토레지스트로서의 해상 성능이 충분하지 않다는 결점이 있다.

<9> 여기서, 퍼플루오로-n-옥탄술폰산(PFOS) 등의 퍼플루오로알킬술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제는, 발생하는 산이 충분히 강한 산이고, 산의 비점이 충분히 높고, 확산 길이도 대체적으로 적당하기 때문에 최근 특히 주목받고 있다.

<10> 그러나, PFOS 등의 퍼플루오로알킬술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제는, 일반적으로 연소성이 낮다는 것을 이유로 한 환경 문제의 관점에서, 또한 인체 축적성이 의심되고 있기 때문에, 미국의 환경 보호청(ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY)에 의한 보고(하기 비특허 문헌 1 참조)에서는 사용을 규제하는 제안이 이루어져 있다는 결점이 있다.

<11> 한편, 보다 고정밀도의 선폭 제어를 행하는 경우, 예를 들면 디바이스의 설계 치수가 서브 하프 미크론 이하인 경우, 화학 증폭형 레지스트는 해상 성능이 우수할 뿐만 아니라 레지스트 패턴 형성 후의 막 표면의 평활성이 우수한 것도 중요하다. 막 표면의 평활성이 저하되는 화학 증폭형 레지스트는, 에칭 등의 처리에 의해 기판에 레지스트 패턴을 전사할 때, 막 표면의 요철 형상(이하, "나노 엣지 러프니스"라고 하는 경우가 있음)이 기판에 전사되고, 결과로서 패턴의 치수 정밀도가 저하된다. 그 때문에, 최종적으로 디바이스의 전기 특성이 손상될 우려가 있다는 것이 보고되어 있다(예를 들면, 하기 비특허 문헌 2 내지 5 참조).

<12> 특허 문헌 1: 일본 특허 공고 (평)2-27660호 공보

<13> 비특허 문헌 1: Perfluorooctyl Sulfonates; Proposed Significant New Use Rule

<14> 비특허 문헌 2: J. Photopolym. Sci. Tech., p. 571(1998)

<15> 비특허 문헌 3: Proc. SPIE, Vol. 3333, p. 313

<16> 비특허 문헌 4: Proc. SPIE, Vol. 3333, p. 634

<17> 비특허 문헌 5: J. Vac. Sci. Technol. B16(1), p. 69(1998)

발명의 상세한 설명

<18> <발명의 개시>

<19> 이상의 점으로부터, 상기 PFOS 등의 퍼플루오로알킬술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제와 같은 결점이 없고, 해상 성능이 우수하고, 나노 엣지 러프니스가 작은 화학 증폭형 레지스트가 형성 가능한 감방사선성 수지 조성물의 개발이 급무가 되어 있다.

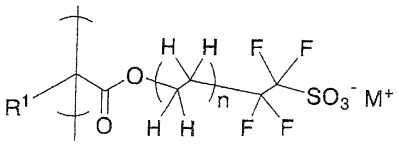
<20> 또한, 본 발명이 과제로 하는 것은, 노광에 의해 발생하는 산이 기화되지 않고, 확산 길이가 적절히 짧고, 마스크 패턴의 소밀도(疎密度)로의 의존성이 작고, 표면 및 측벽의 평활성이 우수한 레지스트 패턴을 얻을 수 있는 레지스트 피막이 형성 가능한 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

<21> 본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 특정 구조를 갖는 중합성 술폰산 오늄염에서 유래하는 반복 단위를 갖는 수지 및 용제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물에 의해 상기 과제를 달성하는 것이 가능하다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<22> 즉, 본 발명에 따르면, 이하에 나타내는 감방사선성 수지 조성물이 제공된다.

<23> [1] 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지 및 용제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물.

화학식 1

<24> 

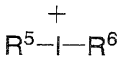
<25> (상기 화학식 1에서, R^1은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환될 수도 있고, M^+는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

화학식 2

<26> 

<27> (상기 화학식 2에서, R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^2, R^3 및 R^4 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

화학식 3

<28> 

<29> (상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^5 및 R^6이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<30> 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 노광에 의해 발생하는 산이 기화되지 않고, 확산 길이가 적절히 짧고, 마스크 패턴의 소밀도로의 의존성이 작고, 표면 및 측벽의 평활성이 우수한 레지스트 패턴을 얻을 수 있는 레지스

트 피막을 형성할 수 있다는 효과를 발휘하는 것이다.

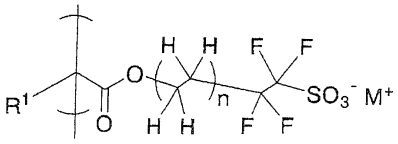
<31> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<32> 이하, 본 발명의 최선의 실시 형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시 형태로 한정되지 않으며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 당업자의 통상적인 지식에 기초하여 이하의 실시 형태에 대하여 적절하게 변경, 개량 등이 가해진 것도 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 이해해야 한다.

<33> [1] 감방사선성 수지 조성물:

<34> 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 하나의 실시 형태는, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지 및 용제를 함유하는 것이다. 이러한 감방사선성 수지 조성물은 감방사선성 산 발생제로서 우수한 기능을 갖고, 환경이나 인체에 대한 악영향이 낮은 수지를 함유하는 것이며, 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있는 레지스트 피막을 형성할 수 있다는 이점이 있다.

<35> <화학식 1>

<36> 

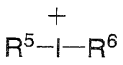
<37> (상기 화학식 1에서, R^1은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환될 수도 있고, M^+는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

<38> <화학식 2>

<39> 

<40> (상기 화학식 2에서, R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^2, R^3 및 R^4 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<41> <화학식 3>

<42> 

<43> (상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^5 및 R^6이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<44> [1-1] 수지:

<45> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 수지는, 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 것이다. 이 수지는, 함유하는 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 오늄염 부분이 산 발생제로서 기능하기 때문에, 노광 또는 가열을 계기로서 산, 구체적으로는 술폰산을 발생한다. 이러한 수지는, 감방사선성 산 발생제로서 매우 바람직하게 사용할 수 있다.

<46> [1-1-1] 화학식 1로 표시되는 반복 단위:

<47> 상기 화학식 1에서, R^1은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다. 또한, 상기 알킬기의 수

소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환될 수도 있다. R^1의 탄소수 1 내지 3의 알킬기는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 1-프로필기, 2-프로필기, 모노플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다. R^1은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

<48> 상기 화학식 1에서의 M^+는, 상기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온이다. n은 1 내지 5의 정수이고, 1 내지 3의 정수인 것이 바람직하고, 1 내지 2의 정수인 것이 더욱 바람직하다.

<49> 상기 화학식 2 중의 R^2, R^3 및 R^4의 비치환된, 즉 치환기를 갖지 않는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, t-부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 1,1-디메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 1,1-디메틸부틸기, n-헥실기, n-헵틸기, i-헥실기, n-옥틸기, i-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-t-부틸시클로헥실기 등을 들 수 있다.

<50> 또한, 치환기를 갖고 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 알킬기의 치환기로서는, 예를 들면 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알케닐기나, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 원자수 1 내지 30의 기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 치환기는 추가로 임의의 치환기, 예를 들면 상기 직쇄상 알킬기의 치환기를 1종 이상 가질 수도 있다.

<51> 비치환된, 즉 치환기를 갖지 않는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들면 시클로헥세닐기, 노르보르넨 골격을 갖는 기, 노르보르난 골격을 갖는 기, 이소보르닐 골격을 갖는 기, 트리시클로데칸 골격을 갖는 기, 테트라시클로도데칸 골격을 갖는 기, 아다만탄 골격을 갖는 기 등을 들 수 있다.

<52> 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기의 치환기로서는, 상기 탄소수 1 내지 30의 직쇄상의 알킬기의 치환기와 동일한 것을 예시할 수 있다.

<53> 치환기를 갖고 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가 탄화수소기로서는, 구체적으로 벤질기, 메톡시메틸기, 메틸티오메틸기, 에톡시메틸기, 에틸티오메틸기, 페녹시메틸기, 메톡시카르보닐메틸기, 에톡시카르보닐메틸기, 아세틸메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 2-플루오로프로필기, (트리플루오로아세틸)메틸기, (트리클로로아세틸)메틸기, (펜타플루오로벤조일)메틸기, 아미노메틸기, (시클로헥실아미노)메틸기, (디페닐포스피노)메틸기, (트리메틸실릴)메틸기, 2-페닐에틸기, 3-페닐프로필기, 2-아미노에틸기 등을 들 수 있다.

<54> 비치환된, 즉 치환기를 갖지 않는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 1-페난트릴기 등을 들 수 있다.

<55> 치환기를 갖고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기의 치환기로서는, 탄소수 1 내지 30의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기나, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 원자수 1 내지 30의 기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 치환기는 추가로 임의의 치환기, 예를 들면 상기 탄소수 6 내지 30의 아릴기의 치환기를 1종 이상 가질 수도 있다.

<56> 치환기를 갖고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로서는, 구체적으로 o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-히드록시페닐기, p-메톡시페닐기, 메시틸기, o-쿠메닐기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, p-플루오로페닐기, p-트리플루오로메틸페닐기, p-클로로페닐기, p-브로모페닐기, p-요오도페닐기 등을 들 수 있다.

<57> 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기로서는, 예를 들면 푸릴기, 티에닐기, 피라닐기, 피롤릴기, 티안트레닐기, 피라졸릴기, 이소티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 테트라히드로티오피라닐기, 테트라히드로티오푸라닐기, 3-테트라히드로티오펜-1,1-디옥시드기 등을 들 수 있다.

<58> R^2, R^3 및 R^4 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기로서는, 예를 들면 후술하는 화학식 (2-47) 내지 (2-63)으로 표시되는 술포늄 양이온을 들 수 있다.

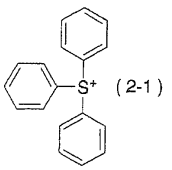
<59> 상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6의 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지

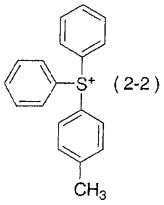
30의 아릴기, 및 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기는, 각각 화학식 2 중의 R^2, R^3 및 R^4의 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기와 동일한 것을 들 수 있다.

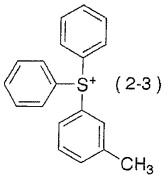
<60> R^5 및 R^6이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기로서는, 예를 들면 후술하는 화학식 (3-38), 화학식 (3-39)로 표시되는 요오도늄 양이온 등을 들 수 있다.

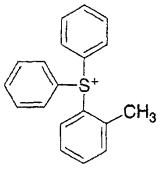
<61> 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온으로서는, 구체적으로 하기 화학식 (2-1) 내지 (2-64)로 표시되는 술포늄 양이온 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

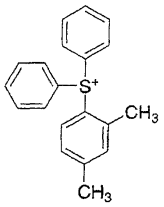
<62>

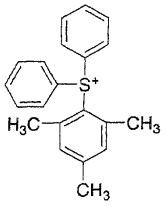

(2-1)


(2-2)

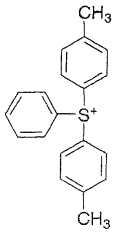

(2-3)

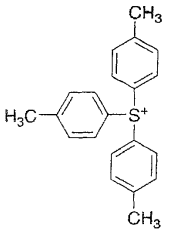

(2-4)

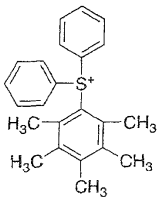

(2-5)


(2-6)

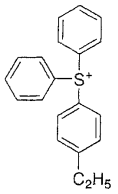
<63>

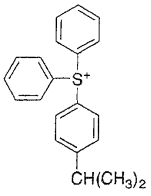

(2-7)

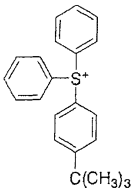

(2-8)


(2-9)

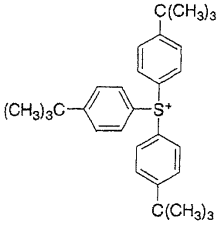
<64>

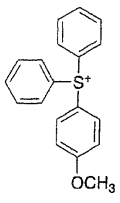

(2-10)

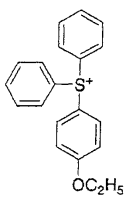

(2-11)


(2-12)

<65>

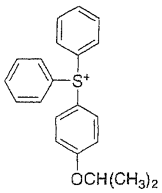

(2-13)


(2-14)

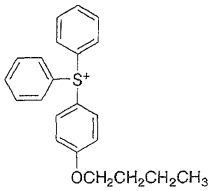

(2-15)

<66>

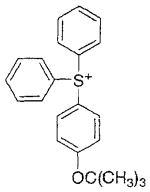
<67>



(2-16)

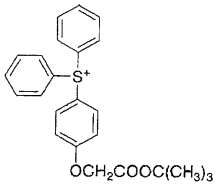


(2-17)

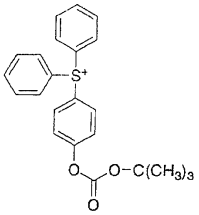


(2-18)

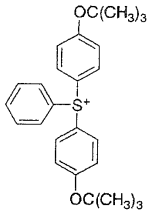
<68>



(2-19)

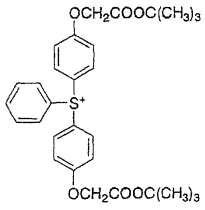


(2-20)

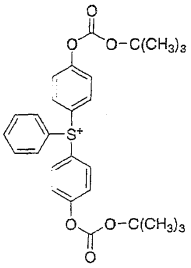


(2-21)

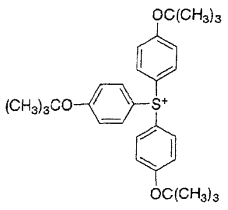
<69>



(2-22)

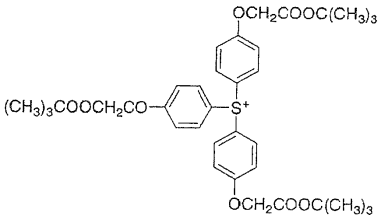


(2-23)



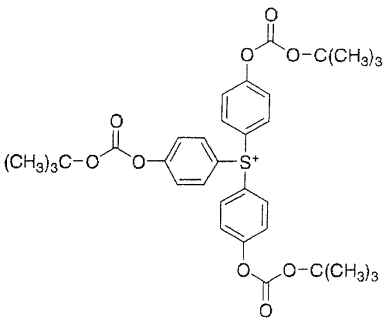
(2-24)

<70>



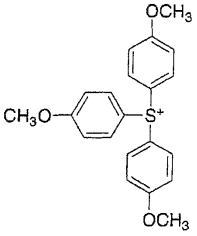
(2-25)

<71>

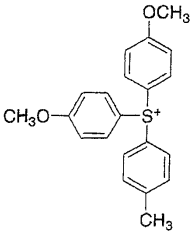


(2-26)

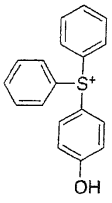
<72>



(2-27)

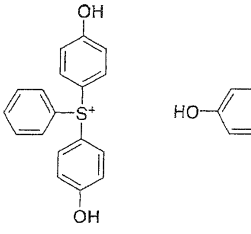


(2-28)

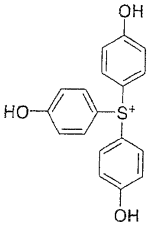


(2-29)

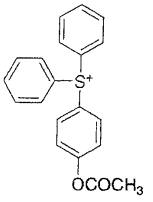
<73>



(2-30)

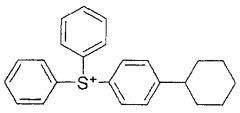


(2-31)

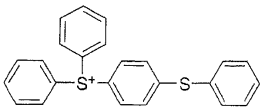


(2-32)

<74>

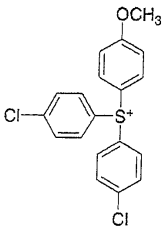


(2-33)

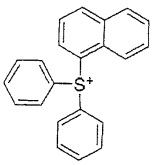


(2-34)

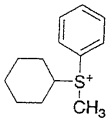
<75>



(2-35)

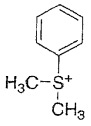


(2-36)

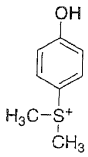


(2-37)

<76>



(2-38)

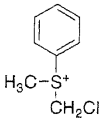


(2-39)

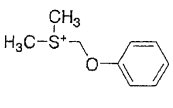


(2-40)

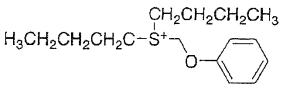
<77>



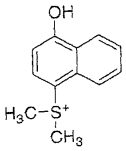
(2-41)



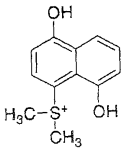
(2-42)



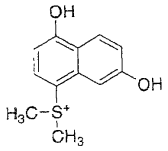
(2-43)



(2-44)

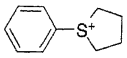


(2-45)

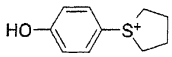


(2-46)

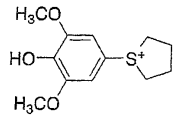
<78>



(2-47)

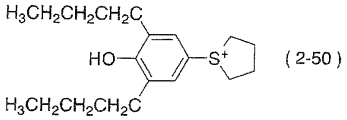


(2-48)

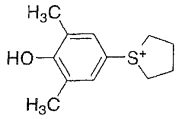


(2-49)

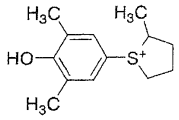
<79>



(2-50)

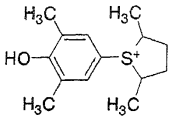


(2-51)

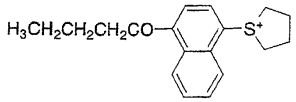


(2-52)

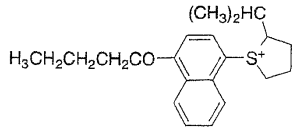
<80>



(2-53)

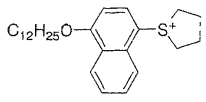


(2-54)

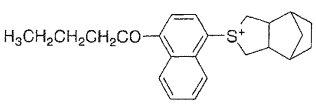


(2-55)

<81>

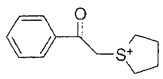


(2-56)

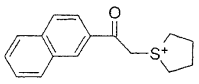


(2-57)

<82>



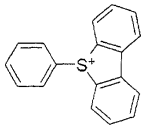
(2-58)



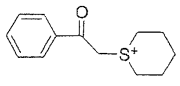
(2-59)

<83>

<84>

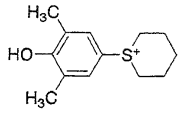


(2-60)

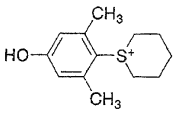


(2-61)

<85>

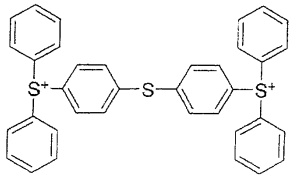


(2-62)



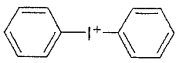
(2-63)

<86>

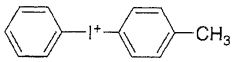


(2-64)

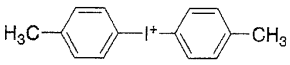
<87> 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온으로서는, 구체적으로 하기 화학식 (3-1) 내지 (3-39)로 표시되는 요오도늄 양이온 등을 바람직하게 사용할 수 있다.



(3-1)

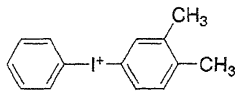


(3-2)

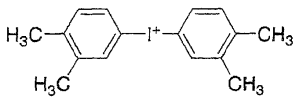


(3-3)

<88>

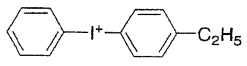


(3-4)

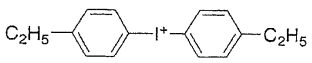


(3-5)

<89>

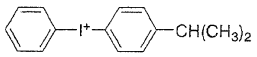


(3-6)

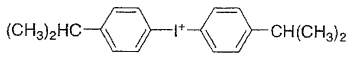


(3-7)

<90>

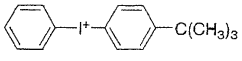


(3-8)

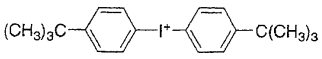


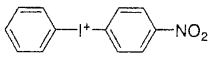
(3-9)

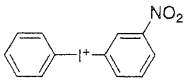
<91>



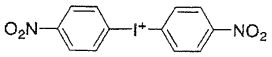
(3-10)

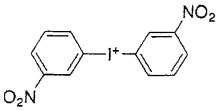

(3-11)


(3-12)

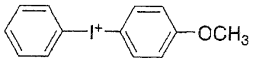

(3-13)

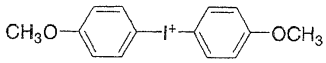
<92>

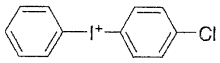

(3-14)


(3-15)

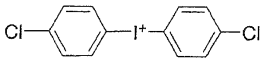
<93>

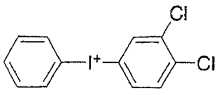

(3-16)

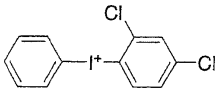

(3-17)


(3-18)

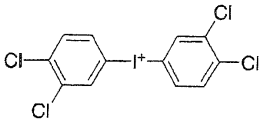
<94>

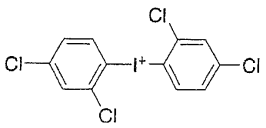

(3-19)


(3-20)

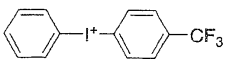

(3-21)

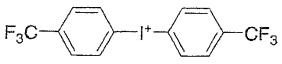
<95>


(3-22)

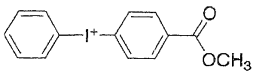

(3-23)

<96>

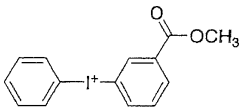

(3-24)


(3-25)

<97>

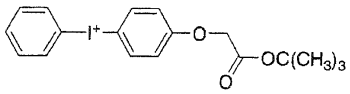


(3-26)

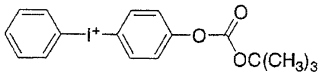


(3-27)

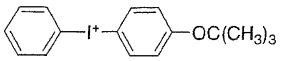
<98>



(3-28)

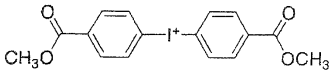


(3-29)

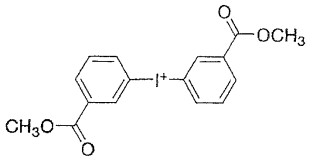


(3-30)

<99>

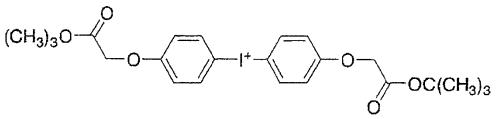


(3-31)

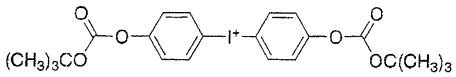


(3-32)

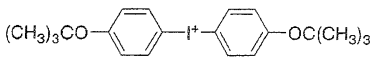
<100>



(3-33)

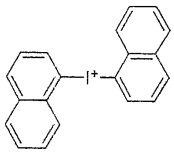


(3-34)

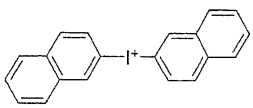


(3-35)

<101>

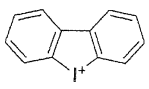


(3-36)

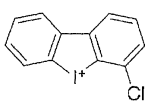


(3-37)

<102>



(3-38)



(3-39)

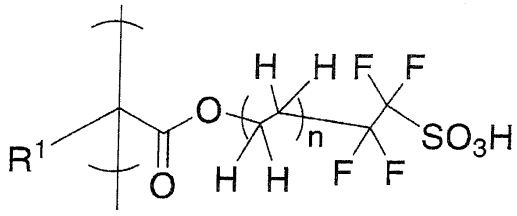
<103>

<104> 이들 1가의 오늄 양이온(화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온 및 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온) 중에서도, 상기 화학식 (2-1), 화학식 (2-2), 화학식 (2-6), 화학식 (2-8), 화학식 (2-13), 화학식 (2-19), 화학식 (2-25), 화학식 (2-27), 화학식 (2-29), 화학식 (2-51) 및 화학식 (2-54)로 표시되는 술포늄 양이온; 상기 화학식 (3-1) 및 화학식 (3-11)로 표시되는 요오도늄 양이온이 바람직하고, 상기 화학식 (2-1)로 표시되는 술포늄 양이온, 즉 트리페닐술포늄 양이온이 특히 바람직하다.

<105> 상기 화학식 1 중 M^+로 표시되는 상기 1가의 오늄 양이온은, 예를 들면 문헌 [Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1-48(1984)]에 기재되어 있는 일반적인 방법에 준하여 제조할 수 있다.

<106> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 수지는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖기 때문에, 감방사선성의 성분으로서 기능하는 수지이다. 즉, 노광 또는 가열을 계기로서 상기 1가의 오늄 양이온이 해리되어, 산을 발생한다. 구체적으로는, 하기 화학식 1a로 표시되는 술폰산을 발생하는 것이다.

화학식 1a

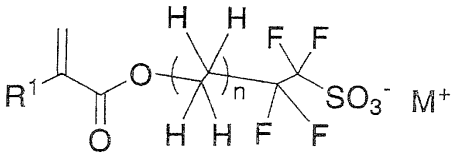
<107> 

<108> (상기 화학식 1a에서, R^1은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환될 수도 있음)

<109> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 수지는, 그 구조 중의 술포닐기의 α-위치에 강한 불소 함유계 전자 흡인기를 갖기 때문에, 노광 등을 계기로서 발생하는 상기 화학식 1a로 표시되는 술폰산의 산성도는 높다. 또한, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 수지는, 감방사선성의 산 발생제로서 기능할 뿐만 아니라 비점이 높고, 포토리소그래피 공정 중에 휘발되기 어렵고, 레지스트 피막 중에서의 산의 확산 길이가 짧다는, 즉 산의 확산 길이가 적당하다는 특성을 갖는다. 또한, 상기 화학식 1a로 표시되는 술폰산 중의 불소 원자의 함유량은 고급 퍼플루오로알칸술폰산에 비해 적기 때문에, 양호한 연소성을 나타낼 뿐만 아니라 인체 축적성이 낮다는 이점이 있다.

<110> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 수지의 화학식 1로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 5로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염에서 유래하는 것이다.

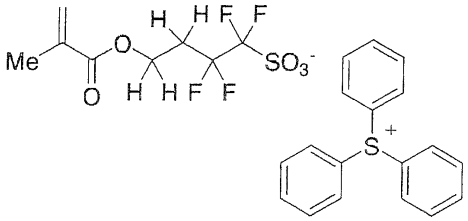
화학식 5

<111> 

<112> (상기 화학식 5에서, R^1은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환될 수도 있고, M^+는 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

<113> 상기 화학식 5로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염으로서는, 하기 화학식 5-1로 표시되는 것이 바람직하다. 즉, 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트인 것이 바람직하다.

<114> [화학식 5-1]

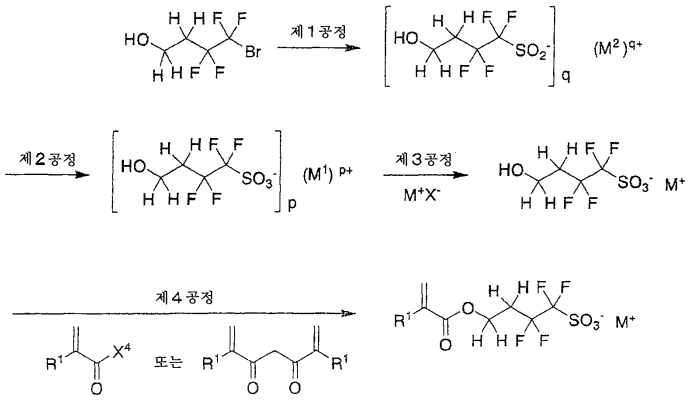


<115>

<116> 상기 화학식 5로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염은, 술폰산 오늄염 화합물에 중합성 부위를 도입함으로써 얻을 수 있다. 상기 술폰산 오늄염 화합물은, 예를 들면, 상기 문헌 [Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1-48(1984)]이나 문헌 [Inorganic Chemistry, Vol. 32, p. 5007-5011(1993)]에 기재되어 있는 일반적인 방법에 준하여 합성할 수 있다.

<117> 구체적으로 화학식 5로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염의 제조 방법으로서는, 하기 반응식 a에 나타내는 제1 공정 내지 제4 공정의 4 공정에 의해 제조하는 방법을 들 수 있다.

<118> [반응식 a]



<119>

<120> (상기 반응식 a 중, $(M^2)^{q+}$는 금속 이온인 반대 양이온을 나타내고, q는 임의의 정수를 나타내고, $(M^1)^{p+}$는 금속 이온인 반대 양이온을 나타내고, p는 임의의 정수를 나타내고, M^+는 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온을 나타내고, X^-는 1가의 음이온을 나타내고, R^1은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다. 또한, 상기 탄소수 1 내지 3의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환될 수도 있다. X^4는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 나타냄)

<121> $(M^1)^{p+}$의 금속 이온인 반대 양이온으로서는, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 등을 들 수 있다. 또한, p는 1 내지 2의 정수인 것이 바람직하다.

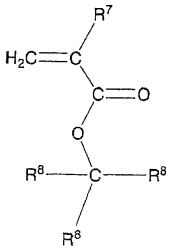
<122> $(M^2)^{q+}$의 금속 이온인 반대 양이온으로서는, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 등을 들 수 있다. 또한, q는 1 내지 2의 정수인 것이 바람직하다.

<123> 여기서, 제1 공정은 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올을 술핀화제를 사용하여 술핀화하여, 대응하는 술핀산 금속염을 얻는 공정이고, 제2 공정은 산화제를 사용하여 산화하는 공정이고, 제3 공정은 1가의 오늄염과 반응시켜 술폰산 오늄염을 얻는 공정이고, 제4 공정은 술폰산 오늄염을 알킬아크릴산 할라이드, 또는 알킬아크릴산 무수물과 반응시켜, 중합성 술폰산 오늄염을 얻는 공정이다.

<124> [1-1-2] 기타 반복 단위:

<125> 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 이외에 기타 반복 단위를 함유할 수 있다. 기타 반복 단위로서는, 예를 들면 하기 화학식 6으로 표시되는 단량체에서 유래하는 반복 단위(이하, "기타 반복 단위 (6)"이라고 하는 경우가 있음)가 바람직하다.

화학식 6



<126>

<127> (상기 화학식 6에서, R^7은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R^8은 서로 독립적으로 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체, 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내되, 단, 3개의 R^8 중 1개 이상은 상기 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 나타내거나, 또는 어느 2개의 R^8이 서로 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 4 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 형성하고, 나머지 1개의 R^8이 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 나타냄)

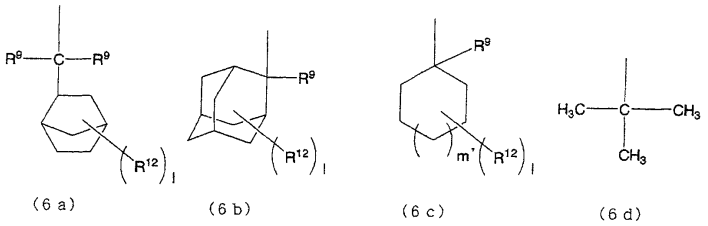
<128> R^8의 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면 노르보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄이나, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 시클로알칸류 등에서 유래하는 지환족환을 포함하는 기를 들 수 있다. 또한, R^8은 상기 지환족환을 포함하는 기를, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 중 1종 이상 또는 1개 이상 치환한 기를 들 수 있다. 이들 지환식 탄화수소기 중, 노르보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄, 시클로펜탄 또는 시클로헥산에서 유래하는 지환족환을 포함하는 기나, 이들 지환족환을 포함하는 기를 상기 알킬기로 치환한 기 등이 바람직하다.

<129> 또한, 상기 지환식 탄화수소기의 유도체로서는, 예를 들면 히드록실기; 카르복실기; 옥소기(즉, =O기); 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시프로필기, 2-히드록시프로필기, 3-히드록시프로필기, 1-히드록시부틸기, 2-히드록시부틸기, 3-히드록시부틸기, 4-히드록시부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 히드록시알킬기; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기, t-부톡시기 등의 탄소수 1 내지 4의 알콕실기; 시아노기; 시아노메틸기, 2-시아노에틸기, 3-시아노프로필기, 4-시아노부틸기 등의 탄소수 2 내지 5의 시아노알킬기 등의 치환기를 1종 이상 또는 1개 이상 갖는 상기 지환족환을 포함하는 기를 들 수 있다. 또한, 상기 치환기 중, 히드록실기, 카르복실기, 히드록시메틸기, 시아노기, 시아노메틸기 등이 바람직하다.

<130> R^8의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

<131> 어느 2개의 R^8이 서로 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 형성하고 있는 탄소수 4 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면 노르보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄이나, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 시클로알칸류 등에서 유래하는 지환족환을 포함하는 기 등인 것이 바람직하다.

<132> 상기 화학식 6에서의 $-COOC(R^8)_3$으로 표시되는 기는 그 일부가 산의 작용에 의해 해리되어 카르복실기를 형성하는 것이고, $-COOC(R^8)_3$ 중의 $-C(R^8)_3$으로 표시되는 기로서는, 예를 들면 하기 화학식 (6a), 화학식 (6b), 화학식 (6c), 화학식 (6d)로 표시되는 기 등을 들 수 있다.

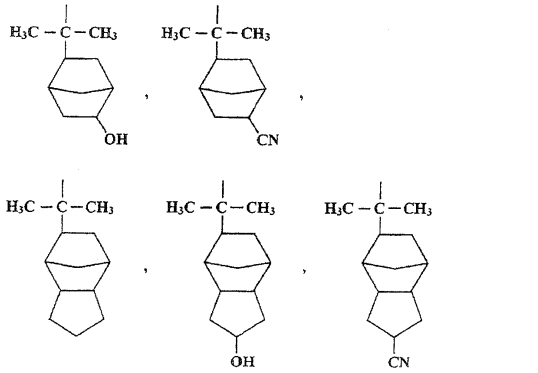
<133> 

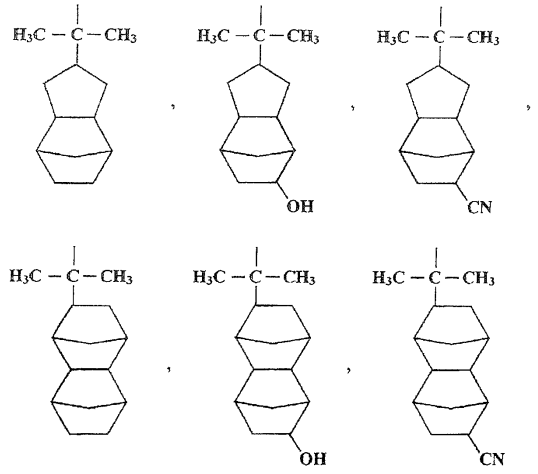
<134> (상기 화학식 (6a), 화학식 (6b) 및 화학식 (6c)에서, R^9는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내고, R^{11}은 치환될 수도 있는 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기, 시아노기를 나타내고, 복수개 존재하는 R^{12}는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 2개의 R^{12}가 서로 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 환상 구조를 형성할 수도 있고, l은 0 내지 4의 정수이고, m'는 0 또는 1임)

<135> R^9의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

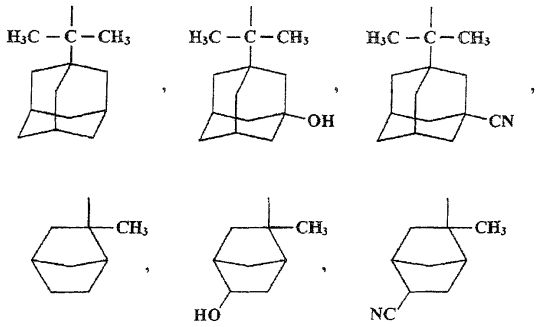
<136> 화학식 (6a)로 표시되는 기로서는, 특히 2개의 R^9가 모두 메틸기인 기가 바람직하다. 또한, 화학식 (6b)로 표시되는 기로서는, R^9가 메틸기 또는 에틸기인 기가 특히 바람직하다. 또한, 화학식 (6c)로 표시되는 기로서는 m'가 0, R^9가 메틸기인 기, m'가 0, R^9가 에틸기인 기, m'가 1, R^9가 메틸기인 기, 또는 m'가 1, R^9가 에틸기인 기가 특히 바람직하다.

<137> 화학식 (6a)로 표시되는 기, 화학식 (6b)로 표시되는 기 및 화학식 (6c)로 표시되는 기로서는, 구체적으로 이하에 나타내는 기를 들 수 있다.

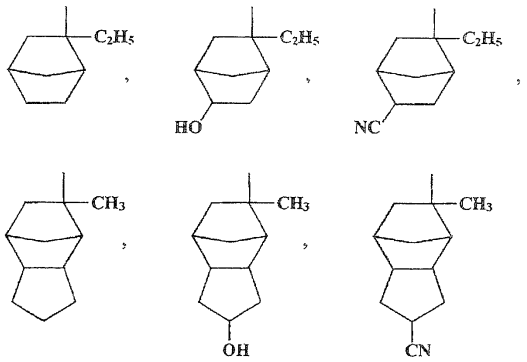
<138> 

<139> 

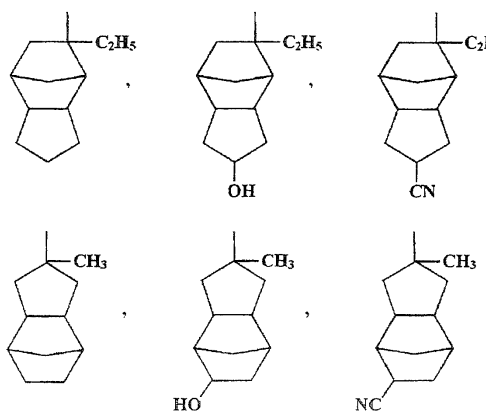
<140>



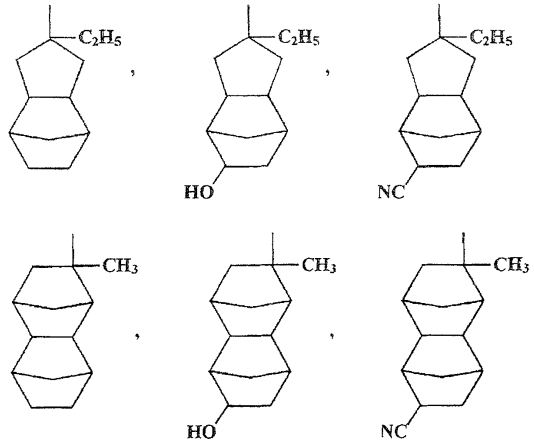
<141>



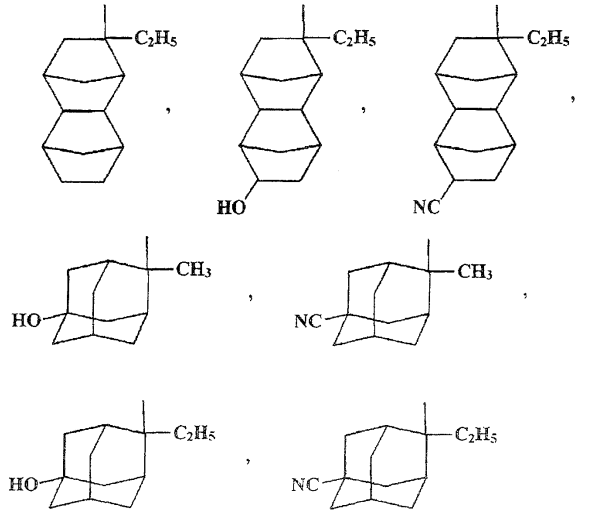
<142>



<143>



<144>

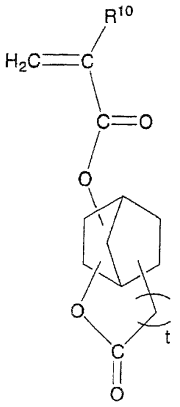


<145>

<146> 기타 반복 단위로서는, 하기 화학식 7로 표시되는 단량체에서 유래하는 반복 단위(이하, "기타 반복 단위 (7)"이라고 하는 경우가 있음)도 바람직하다.

화학식 7

<147>



<148> (상기 화학식 7에서, R^{10}은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, t는 0 또는 1을 나타냄)

<149> 또한, 기타 반복 단위로서는 기타 반복 단위 (6) 및 기타 반복 단위 (7) 이외에, 예를 들면 이하의 단량체에서 유래하는 반복 단위를 들 수 있다. 예를 들면 (메트)아크릴산노르보르닐, (메트)아크릴산이소노르보르닐, (메트)아크릴산트리시클로데카닐, (메트)아크릴산테트라시클로데카닐, (메트)아크릴산디시클로펜테닐, (메트)아크릴산아다만틸, (메트)아크릴산아다만틸메틸 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖는 (메트)아크릴산에스테르류; (메트)아크릴산카르복시노르보르닐, (메트)아크릴산카르복시트리시클로데카닐, (메트)아크릴산카르복시테트라시클로데카닐 등의 불포화 카르복실산의 유교식 탄화수소 골격을 갖는 카르복실기 함유 에스테르류;

<150> (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산 n-프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산 2-메틸프로필, (메트)아크릴산 1-메틸프로필, (메트)아크릴산 t-부틸, (메트)아크릴산 2-히드록시에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산 3-히드록시프로필, (메트)아크릴산시클로프로필, (메트)아크릴산시클로펜틸, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산 4-메톡시시클로헥실, (메트)아크릴산 2-시클로펜틸옥시카

르보닐에틸, (메트)아크릴산 2-시클로헥실옥시카르보닐에틸, (메트)아크릴산 2-(4-메톡시시클로헥실)옥시카르보닐에틸 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 (메트)아크릴산에스테르류;

<151> α-히드록시메틸아크릴산에스테르류; 불포화 니트릴 화합물; 불포화 아미드 화합물; 질소 함유 비닐 화합물; (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 시트라콘산, 시트라콘산 무수물, 메사콘산 등의 불포화 카르복실산(무수물)류; (메트)아크릴산 2-카르복시에틸, (메트)아크릴산 2-카르복시프로필, (메트)아크릴산 3-카르복시프로필, (메트)아크릴산 4-카르복시부틸, (메트)아크릴산 4-카르복시시클로헥실 등의 불포화 카르복실산의 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 카르복실기 함유 에스테르류; 산해리성기를 갖는 (메트)아크릴로일옥시락톤 화합물; 산해리성기를 갖지 않는 (메트)아크릴로일옥시락톤 화합물 등의 단관능성 화합물이나,

<152> 1,2-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데카닐디메틸올디(메트)아크릴레이트 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖는 다관능성 화합물; 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 다관능성 화합물을 들 수 있다. 또한, 상기 단량체 중, 유교식 탄화수소 골격을 갖는 (메트)아크릴산에스테르류가 바람직하다.

<153> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 수지가 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 상기 기타 반복 단위 (6) 및 상기 기타 반복 단위 (7)을 함유하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 함유 비율은 수지 중의 모든 반복 단위에 대하여 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 1 내지 30 몰%인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 15 몰%인 것이 특히 바람직하다. 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 함유 비율이 30 몰%를 초과하면, 방사선에 대한 투명성이 저하되어 직사각형의 레지스트 패턴을 얻기 어려워질 우려가 있다. 또한, 1 몰% 미만이면, 감도 및 현상성이 저하될 우려가 있다.

<154> 또한, 상기 기타 반복 단위 (6)의 함유 비율은, 수지의 모든 반복 단위에 대하여 10 내지 80 몰%인 것이 바람직하고, 15 내지 75 몰%인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 70 몰%인 것이 특히 바람직하다. 기타 반복 단위 (6)의 함유 비율이 10 몰% 미만이면, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 의해 형성된 레지스트 피막의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되기 때문에, 현상 결함이 발생하거나 해상도가 저하될 우려가 있다. 한편, 80 몰%를 초과하면, 해상도가 저하될 우려가 있다.

<155> 또한, 상기 기타 반복 단위 (7)의 함유 비율은, 수지의 모든 반복 단위에 대하여 10 내지 90 몰%인 것이 바람직하고, 20 내지 80 몰%인 것이 더욱 바람직하고, 30 내지 70 몰%인 것이 특히 바람직하다. 상기 기타 반복 단위 (7)의 함유 비율이 10 몰% 미만이면, 기판과의 밀착성이 부족해질 우려가 있다. 한편, 90 몰%를 초과하면, 해상도가 저하될 우려가 있다. 단, 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 기타 반복 단위 (6) 및 기타 반복 단위 (7)의 함유 비율의 합계는 100 몰%이다.

<156> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 수지는, 예를 들면 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 구성하기 위한 단량체, 필요에 따라 기타 반복 단위를 구성하기 위한 단량체(예를 들면, 화학식 6으로 표시되는 단량체, 화학식 7로 표시되는 단량체)를 히드로퍼옥시드류, 디알킬퍼옥시드류, 디아실퍼옥시드류, 아조 화합물 등의 라디칼 중합 개시제를 사용하여, 필요에 따라 연쇄 이동제의 존재하에 적당한 용매 중에서 중합함으로써 제조할 수 있다.

<157> 상기 중합에 사용되는 적당한 용매로서는, 예를 들면 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸류; 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류; 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산에스테르류; 2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류; 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르류 등을 들 수 있다. 또한, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 중합에서의 반응 온도는 40 내지 120 ℃인 것이 바람직하고, 50 내지 90 ℃인 것이 더욱 바람직하다. 반응 시간은 1 내지 48 시간인 것이 바람직하고, 1 내지 24 시간인 것이 더욱 바람직하다.

<158> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 수지는, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정한 중량 평균 분자량(이하, "Mw"라고 함)이 1,000 내지 100,000인 것이 바람직하고, 1,500 내지 80,000인 것이 더욱 바람직하고, 2,000 내지 50,000인 것이 특히 바람직하다. 상기 수지의 Mw가 1,000 미만이면, 레지스트를 형성했을 때의 내열성이 저하될 우려가 있다. 한편, 100,000을 초과하면, 레지스트를 형성했을 때의 현상성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 수지의 Mw와 수 평균 분자량(이하, "Mn"이라고 함)의 비(Mw/Mn)는 1 내지 5인 것이 바람직하

고, 1 내지 3인 것이 더욱 바람직하다.

<159> 또한, 상기 중합에 의해 얻어지는 중합 반응액은 할로겐, 금속 등의 불순물이 적을수록 바람직하고, 불순물이 적으면 레지스트를 형성했을 때의 감도, 해상도, 공정 안정성, 패턴 형상 등을 더욱 개선할 수 있다. 수지의 정제법으로서는, 예를 들면 수세, 액액 추출 등의 화학적 정제법이나, 이들 화학적 정제법과 한외 여과, 원심 분리 등의 물리적 정제법의 조합 등을 들 수 있다. 본 발명에서 상기 수지는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<160> [1-2] 용제:

<161> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 용제로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;

<162> 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류; 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜디-n-부틸에테르 등의 프로필렌글리콜디알킬에테르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;

<163> 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산 n-프로필, 락트산 i-프로필 등의 락트산에스테르류; 포름산 n-아밀, 포름산 i-아밀 등의 포름산에스테르류; 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 아세트산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트 등의 아세트산에스테르류; 프로피온산 i-프로필, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 i-부틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트 등의 프로피온산에스테르류; 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 2-히드록시-3-메틸부티르산메틸, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸부티레이트, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸 등의 다른 에스테르류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류;

<164> 메틸에틸케톤, 2-펜타논, 2-헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 시클로헥사논 등의 케톤류; N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; γ-부티로락톤 등의 락톤류 등을 들 수 있다. 이들 용제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<165> [1-3] 감방사선성 산 발생제:

<166> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지 및 용제 이외에 산 발생 기능을 갖는 감방사선성 산 발생제(이하, "다른 산 발생제"라고 하는 경우가 있음)를 함유할 수 있다. 이외의 산 발생제로서는, 예를 들면 오늄염 화합물, 술폰산 화합물 등을 들 수 있다.

<167> 오늄염 화합물로서는, 예를 들면 요오도늄염, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.

<168> 구체적으로는 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 시클로헥실·2-옥소시클로헥실·메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 디시클로헥실·2-옥소시클로헥실술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 2-옥소시클로헥실디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

<169> 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플푸오로옥탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 p-톨루엔술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 10-캄파술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트,

<170> 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로벤젠술포네이트, 디페닐요오도늄 p-톨루엔술포네이트, 디페닐요오도늄벤젠술포네이트, 디페닐요오도늄 10-캄파술포네이트, 디페닐요오도늄 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로벤젠술포네이트,

<171> 비스(p-플루오로페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(p-플루오로페닐)요오도늄노나플루오로메탄술포

네이트, 비스(p-플루오로페닐)요오도늄 10-캄파술포네이트, (p-플루오로페닐)(페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트,

<172> 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 트리페닐술포늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 트리페닐술포늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄 10-캄파술포네이트, 트리페닐술포늄 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트,

<173> 트리페닐술포늄퍼플루오로벤젠술포네이트, 4-히드록시페닐·디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-메톡시페닐)술포늄노나플루오로부탄술포네이트, 트리스(p-메톡시페닐)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-메톡시페닐)술포늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 트리스(p-메톡시페닐)술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리스(p-메톡시페닐)술포늄벤젠술포네이트, 트리스(p-메톡시페닐)술포늄 10-캄파술포네이트, 트리스(p-플루오로페닐)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-플루오로페닐)술포늄 p-톨루엔술포네이트, (p-플루오로페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄노나플루오로부탄술포네이트, 4-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트 등을 들 수 있다.

<174> 술폰산 화합물로서는, 예를 들면 알킬술폰산에스테르, 알킬술폰산이미드, 할로알킬술폰산에스테르, 아릴술폰산에스테르, 이미노술포네이트 등을 들 수 있다.

<175> 구체적으로는 벤조인토실레이트, 피로갈롤의 트리스(트리플루오로메탄술포네이트), 니트로벤질-9,10-디에톡시안트라센-2-술포네이트, 트리플루오로메탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, 노나플루오로-n-부탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, 퍼플루오로-n-옥탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, N-히드록시숙신이미드트리플루오로메탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드노나플루오로-n-부탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드트리플루오로메탄술포네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드노나플루오로-n-부탄술포네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드퍼플루오로-n-옥탄술포네이트 등을 들 수 있다.

<176> 이들 다른 산 발생제 중, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플로오로-n-옥탄술포네이트, 시클로헥실·2-옥소시클로헥실·메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 디시클로헥실·2-옥소시클로헥실술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 2-옥소시클로헥실디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

<177> 트리플루오로메탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, 노나플루오로-n-부탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, 퍼플루오로-n-옥탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, N-히드록시숙신이미드트리플루오로메탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드노나플루오로-n-부탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 트리페닐술포늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 4-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄노나플루오로부탄술포네이트, 4-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트 등이 바람직하다. 또한, 상기 다른 산 발생제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<178> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물이 상기 다른 산 발생제를 함유하는 경우, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 의해 형성된 레지스트 피막의 감도 및 현상성을 확보하는 관점에서, 다른 산 발생제의 배합량은 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지 100 질량부에 대하여 0.5 내지 30 질량부인 것이 바람직하고, 1 내지 25 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 함유량이 0.5 질량부 미만이면, 레지스트 피막의 해상도가 저하될 우려가 있다. 한편, 30 질량부를 초과하면, 방사선의 투명성이 저하되어, 직사각형의 레지스트 패턴을 얻기 어려워질 우려가 있다. 또한, 다른 산 발생제의 배합량은, 화학식 1로 표시되는 반복 단위 100 질량부에 대하여 70 질량부 이하인 것이 바람직하고, 0 내지 50 질량부인 것이 더욱 바람직하고, 0 내지 30 질량부인 것이 특히 바람직하다.

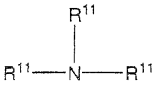
<179> [1-4] 기타 첨가물:

<180> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에는, 추가로 필요에 따라 산 확산 제어제, 산해리성기를 갖는 지환족 첨가제, 계면활성제, 증감제, 알칼리 가용성 수지, 산해리성의 보호기를 갖는 저분자의 알칼리 용해성 제어제, 헐레이션 방지제, 보존 안정화제, 소포제 등의 각종 첨가제를 배합할 수 있다.

<181> 산 확산 제어제는, 노광에 의해 산 발생제로부터 발생하는 산의 레지스트 피막 중에서의 확산 현상을 제어하여, 비노광 영역에서의 바람직하지 않은 화학 반응을 억제하는 작용을 갖는 성분이다. 이러한 산 확산 제어제를 배합함으로써, 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 저장 안정성이 향상된다. 또한, 레지스트로서의 해상도가 더욱 향상됨과 동시에, 노광으로부터 노광 후의 가열 처리까지의 노광 후 지연 시간(PED)의 변동에 따른 레지스트 패턴의 선폭 변화를 억제할 수 있기 때문에, 공정 안정성이 매우 우수한 조성물을 얻을 수 있다.

<182> 이러한 산 확산 제어제로서는, 예를 들면 레지스트 패턴의 형성 공정 중의 노광이나 가열 처리에 의해 염기성이 변화되지 않는 질소 함유 유기 화합물이 바람직하다. 이러한 질소 함유 유기 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 8로 표시되는 화합물(이하, "질소 함유 화합물 (i)"이라고 하는 경우가 있음), 동일한 분자 내에 질소 원자를 2개 갖는 화합물(이하, "질소 함유 화합물 (ii)"라고 하는 경우가 있음), 질소 원자를 3개 이상 갖는 폴리아미노 화합물 또는 중합체(이하, 이들을 통합하여 "질소 함유 화합물 (iii)"이라고 하는 경우가 있음), 아미드기 함유 화합물, 질소 함유 복소환 화합물 등을 들 수 있다.

화학식 8

<183> 

<184> (상기 화학식 8에서, R^{11}은 서로 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 아랄킬기를 나타냄)

<185> 상기 화학식 8의 R^{11}의 치환 또는 비치환된 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기, 데실기, 펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 부틸기, 옥틸기, 시클로헥실기 등이 바람직하다.

<186> 상기 화학식 8의 R^{11}의 치환 또는 비치환된 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨루일기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 페닐기 등이 바람직하다.

<187> 상기 화학식 8의 R^{11}의 치환 또는 비치환된 아랄킬기로서는, 예를 들면 벤질기, 2-페닐에틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 벤질기 등이 바람직하다.

<188> 질소 함유 화합물 (i)로서는, 구체적으로 n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, 시클로헥실아민 등의 모노(시클로)알킬아민류; 디-n-부틸아민, 디-n-펜틸아민, 디-n-헥실아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디-n-노닐아민, 디-n-데실아민, 시클로헥실메틸아민, 디시클로헥실아민 등의 디(시클로)알킬아민류; 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데실아민, 시클로헥실디메틸아민, 메틸디시클로헥실아민, 트리시클로헥실아민 등의 트리(시클로)알킬아민류; 아닐린, 2,6-디이소프로필아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, 디페닐아민, 트리페닐아민, 나프틸아민 등의 방향족 아민류, N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘, 3-피페리디노-1,2-프로판디올 등의 지환식 아민류를 들 수 있다.

<189> 질소 함유 화합물 (ii)로서는, 예를 들면 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐아민, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2-(3-아미노페닐)-2-(4-아미노페닐)프로판, 2-(4-아미노페닐)-2-(3-히드록시페닐)프로판, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스〔1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸〕벤젠, 1,3-비스〔1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸〕벤젠, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 비스(2-디에틸아미노에틸)에테르 등을 들 수 있다. 질소 함유 화합물 (iii)으로서는, 예를 들면 폴리에틸렌이민, 폴리알릴아민, 2-디메틸아미노에틸아크릴아미드의 중합체 등을 들 수 있다.

<190> 아미드기 함유 화합물로서는, 예를 들면 N-t-부톡시카르보닐디-n-옥틸아민, N-t-부톡시카르보닐디-n-노닐아민, N-t-부톡시카르보닐디-n-데실아민, N-t-부톡시카르보닐디시클로헥실아민, N-t-부톡시카르보닐-1-아다만틸아민,

N-t-부톡시카르보닐-N-메틸-1-아다만틸아민, N,N-디-t-부톡시카르보닐-1-아다만틸아민, N,N-디-t-부톡시카르보닐-N-메틸-1-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N,N'N'-테트라-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,9-디아미노노난, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,10-디아미노데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-메틸벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸 등의 N-t-부톡시카르보닐기 함유 아미노 화합물 이외에, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드, 피롤리돈, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

<191> 질소 함유 복소환 화합물로서는, 예를 들면 이미다졸, 벤즈이미다졸, 2-페닐벤즈이미다졸, 피롤, 피페리딘, 피리미딘 등을 들 수 있다.

<192> 이들 질소 함유 유기 화합물 중, 질소 함유 화합물 (i), 아미드기 함유 화합물, 질소 함유 복소환 화합물 등이 바람직하다. 상기 산 확산 제어제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<193> 또한, 산해리성기를 갖는 지환족 첨가제는, 건식 에칭 내성, 패턴 형상, 기판과의 접착성 등을 더욱 개선하는 작용을 갖는 성분이다. 이러한 지환족 첨가제로서는, 예를 들면 1-아다만탄카르복실산 t-부틸, 1-아다만탄카르복실산 t-부톡시카르보닐메틸, 1,3-아다만탄디카르복실산디-t-부틸, 1-아다만탄아세트산 t-부틸, 1-아다만탄아세트산 t-부톡시카르보닐메틸, 1,3-아다만탄디아세트산디-t-부틸 등의 아다만탄 유도체류; 데옥시콜산 t-부틸, 데옥시콜산 t-부톡시카르보닐메틸, 데옥시콜산 2-에톡시에틸, 데옥시콜산 2-시클로헥실옥시에틸, 데옥시콜산 3-옥소시클로헥실, 데옥시콜산테트라히드로피라닐, 데옥시콜산메발로노락톤에스테르 등의 데옥시콜산에스테르류; 리토콜산 t-부틸, 리토콜산 t-부톡시카르보닐메틸, 리토콜산 2-에톡시에틸, 리토콜산 2-시클로헥실옥시에틸, 리토콜산 3-옥소시클로헥실, 리토콜산테트라히드로피라닐, 리토콜산메발로노락톤에스테르 등의 리토콜산에스테르류 등을 들 수 있다. 또한, 이들 지환족 첨가제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<194> 또한, 계면활성제는 도포성, 스트리에이션, 현상성 등을 개량하는 작용을 갖는 성분이다. 이러한 계면활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌 n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 n-노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 비이온계 계면활성제를 들 수 있다. 또한, 시판품으로서는 (이하 모두 상품명임) KP341(신에쯔 가가꾸 고교사 제조), 폴리플로우 No. 75, 동 No. 95(교에이샤 가가꾸사 제조), 에프톱 EF301, 동 EF303, 동 EF352(토켐 프로덕츠사 제조), 메가팩스 F171, 동 F173(다이닛본 잉끼 가가꾸 고교사 제조), 플루오라드 FC430, 동 FC431(스미또모 쓰리엠사 제조), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106(아사히 글래스사 제조) 등을 들 수 있다. 또한, 이들 계면활성제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<195> [2] 감방사선성 수지 조성물의 사용 방법:

<196> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 특히 화학 증폭형 레지스트로서 유용하다. 즉, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 의해 레지스트 피막을 형성하면, 노광에 의해 상술한 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지의 산 발생 성분(다른 산 발생제를 배합한 경우에는, 상기 수지의 산 발생 성분 및 다른 산 발생제)으로부터 발생한 산의 작용에 의해, 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지 중의 산해리성기가 해리되어 카르복실기가 발생하고, 그 결과 레지스트 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 높아지며, 이 노광부가 알칼리 현상액에 의해 용해, 제거되어, 포지티브형의 레지스트 패턴이 얻어진다.

<197> 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물로부터 레지스트 패턴을 형성할 때에는, 우선 상술한 수지 및 필요에 따라 상기 다른 산 발생제를 상기 용제에 균일하게 용해하여 예비 조성물로 한 후, 예를 들면 공경 200 ㎚ 정도의 필터로 여과함으로써 조성물 용액을 얻을 수 있다. 또한, 이 때의 용제의 양은, 전체 고형분의 농도가 0.1 내지 50 질량%가 되도록 하는 양인 것이 바람직하고, 1 내지 40 질량%가 되도록 하는 양인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 농도로 함으로써, 여과를 원활히 행할 수 있다.

<198> 이어서, 얻어진 상기 조성물 용액을 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 적절한 도포 수단에 의해, 예를 들면 실리콘 웨이퍼, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 기판 위에 도포함으로써 레지스트 피막을 형성한다. 그 후, 경우에 따라 미리 가열 처리(이하, "PB"라고 함)를 행한 후, 소정의 레지스트 패턴을 형성하도록 상기 레지스트 피막에 노광한다. 또한, 이 때 사용되는 방사선으로서는, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선, 하전 입자선 등을

적절하게 선정하여 사용하지만, ArF 엑시머 레이저(파장 193 ㎚) 또는 KrF 엑시머 레이저(파장 248 ㎚)로 대표되는 원자외선이 바람직하고, 특히 ArF 엑시머 레이저(파장 193 ㎚)가 바람직하다. 또한, 노광 후 가열 처리(이하, "PEB"라고 함)를 행하는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 수지 중의 산해리성기의 해리 반응이 원활히 진행된다. PEB의 가열 조건은 감방사선성 수지 조성물의 배합 조성에 따라 상이하지만, 30 내지 200 ℃인 것이 바람직하고, 50 내지 170 ℃인 것이 더욱 바람직하다.

<199> 또한, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은 그 잠재 능력을 최대한 발현하기 위해, 예를 들면 일본 특허 공고 (평)6-12452호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 사용되는 기판 위에 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 형성할 수도 있다. 또한, 환경 분위기 중에 포함되는 염기성 불순물 등의 영향을 방지하기 위해, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)5-188598호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 레지스트 피막 위에 보호막을 설치할 수도 있다. 또한, 이들 기술을 병용할 수도 있다.

<200> 이어서, 노광된 레지스트 피막을 현상함으로써, 소정의 레지스트 패턴을 형성한다. 현상에 사용되는 현상액으로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물 중 1종 이상을 용해한 알칼리성 수용액이 바람직하다. 상기 알칼리성 수용액의 농도는, 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 알칼리성 수용액의 농도가 10 질량%를 초과하면, 비노광부도 현상액에 용해될 우려가 있다.

<201> 또한, 상기 현상액에는, 예를 들면 유기 용매를 첨가할 수도 있다. 상기 유기 용매로서는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸 i-부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 3-메틸시클로펜타논, 2,6-디메틸시클로헥사논 등의 케톤류; 메틸 알코올, 에틸 알코올, n-프로필 알코올, i-프로필 알코올, n-부틸 알코올, t-부틸 알코올, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 1,4-헥산디올, 1,4-헥산디메틸올 등의 알코올류; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류; 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-아밀 등의 에스테르류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 페놀, 아세토닐아세톤, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다.

<202> 또한, 이들 유기 용매는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 유기 용매의 사용량은, 상기 알칼리성 수용액에 대하여 100 용량% 이하인 것이 바람직하다. 유기 용매의 사용량이 100 용량%를 초과하면, 현상성이 저하되어 노광부의 현상 잔여물이 많아질 우려가 있다. 또한, 상기 현상액에는, 계면활성제 등을 적량 첨가할 수도 있다. 또한, 상기 현상액으로 현상한 후, 물로 세정하여 건조하는 것이 바람직하다.

실 시 예

<203> 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다. 또한, 실시예, 비교예 중의 "부"및 "%"는, 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

<204> 합성예에서 얻어진 수지의 분자량(Mw, Mn) 및 Mw/Mn은, 하기와 같이 하여 측정한다.

<205> [분자량(Mw, Mn) 측정 방법]:

<206> 수지의 분자량(Mw, Mn) 측정은, 도소사 제조의 GPC 칼럼(TSKgel α-2500, TSKgel α-M)을 사용하여, 용출 용매로서 LiBr 30 mmol/ℓ와 H_3PO_4 10 mmol/ℓ를 용해시킨 디메틸포름아미드를 유량 1.0 mℓ/분으로 하고, 칼럼 온도 40 ℃의 분석 조건에서의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한다. 검출기로서는, MALLS(Wyatt사 제조, DAWN DSP, 셀 타입 K5, 레이저 파장 632.8 ㎚)를 사용한다.

<207> 실시예 및 비교예에서 얻어진 감방사선성 수지 조성물의 감도, 해상도, DOF 및 LEF의 각 평가는 하기와 같이 하여 행한다.

<208> [감도]:

<209> 실시예 및 비교예에 대하여, 웨이퍼 표면에 77 ㎚의 ARC29A(닛산 가가꾸사 제조)막을 형성한 기판을 사용하여, 조성물을 기판 위에 스핀 코팅에 의해 도포하고, 핫 플레이트 위에서 100 ℃에서 90초간 PB를 행하여 형성한 막 두께 200 ㎚의 레지스트 피막에, 니콘사 제조의 풀필드 축소 투영 노광 장치 "S306C"(개구수 0.75)를 사용하여 마스크 패턴을 통해 노광한다. 그 후, 110 ℃에서 90초간 PEB를 행한 후, 2.38 질량%의 TMAH 수용액에 의해 25 ℃에서 60초간 현상하고, 수세, 건조하여 포지티브형 레지스트 패턴을 형성한다. 이 때, 치수 100 ㎚의 1:1 라인 앤드 스페이스의 마스크를 통해 형성한 선폭이, 선폭 100 ㎚의 1:1 라인 앤드 스페이스에 형성되는 노광량

(J/㎡)을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량(J/㎡)을 "감도"로 한다.

<210> [해상도]:

<211> 상기 최적 노광량으로 해상되는 최소의 레지스트 패턴의 치수(㎛)를 해상도로 한다.

<212> [LER]:

<213> 최적 노광량으로 해상한 100 ㎚ 1L/1S 패턴의 관측에서, 히타치사 제조의 "측장 SEM:S9220"으로 패턴 상부로부터 관찰하고, 선폭을 임의의 지점에서 관측하여 그 측정 변동을 3 시그마로 평가한다. LER의 값이 낮을수록, 러프니스가 우수한 것을 나타낸다.

<214> [DOF]:

<215> 100 ㎚의 라인·앤드·스페이스 패턴(1L1S)을 최적 방사선 조사량으로 촛점 심도를 -1.0 ㎛로부터 +1.0 ㎛까지 0.05 ㎛마다 오프셋한 조건으로 각각 노광하고, 선폭이 90 ㎚(-10 %)로부터 110 ㎚(+10 %)가 되는 범위(㎛)를 DOF로 한다. DOF의 값이 클수록, 촛점 심도 여유가 우수하다는 것을 나타낸다.

<216> (합성예 1)

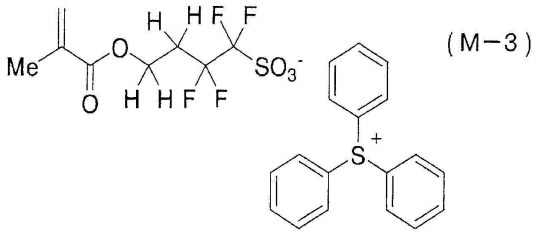
<217> 2 L의 반응기에, 질소 기류하에 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올 151 g(0.67 몰), 아세토니트릴 600 mL, 물 600 mL, 탄산수소나트륨 112 g(1.33 몰/2.0 당량), 아디티온산나트륨 235 g(1.35 몰/2.0 당량)을 첨가하고, 실온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응액을 아세토니트릴 500 mL로 4회 추출하고, 얻어진 유기층을 용매 증류 제거함으로써 화합물 (i)을 얻었다.

<218> 얻어진 화합물 (i)을 120 g(0.52 몰), 물 650 mL, 30 % 과산화수소수 74 g(0.65 몰/1.26 당량), 텅스텐산이나트륨 0.171 g(0.00058 몰/0.0011 당량)을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응액을 감압하에 가온하여 휘발 성분을 증류 제거하고, 건고시켜 화합물 (ii)를 얻었다.

<219> 얻어진 화합물 (ii) 121 g(순도 78 %, 0.38 몰)을 디클로로메탄 560 g을 사용하여 현탁시키고, 트리페닐술포늄클로라이드의 수용액(트리페닐술포늄클로라이드 115 g(0.385 몰/1.01 당량) 및 물 450 g)을 실온에서 적하하였다. 이 2층으로 분리된 반응액을 실온에서 격하게 90분간 교반한 후, 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 물 250 mL로 4회 세정하였다. 유기층으로부터 휘발 성분을 증류 제거하고, 건고시켜 화합물 (iii)을 얻었다.

<220> 얻어진 화합물 (iii) 451 g(0.92 몰), 클로로포름 1.92 ㎏, 메타크릴산 무수물 177 g(1.15 몰/1.24 당량), 메탄술폰산 53.7 g(0.00056 몰/0.00061 당량), 논플렉스 MBP(세이코 가가꾸사 제조)(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 0.65 g을 첨가하고, 45 ℃에서 6 시간 동안 가열 교반하였다. 반응액을 냉각한 후, 물 1.5 ㎏으로 7회 세정하고, 유기층으로부터 휘발 성분을 감압하에 가열하여 증류 제거하고, 얻어진 액체를 디이소프로필에테르 250 g으로 3회 세정한 후 건조하여, 하기 화학식 (M-3)으로 표시되는 화합물 (M-3)을 얻었다.

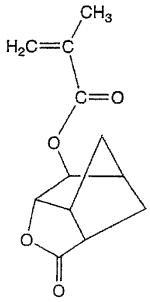
<221>



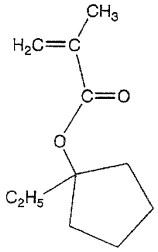
(M-3)

<222> (합성예 2)

<223> 하기 화학식 (M-1)로 표시되는 화합물 (M-1) 10.98 g(52 몰%), 하기 화학식 (M-2)로 표시되는 화합물 (M-2) 7.96 g(46 몰%), 상기 화합물 (M-3) 1.06 g(2 몰%)을 2-부타논 60 g에 용해하였다. 한편, AIBN 0.78 g을 투입한 단량체 용액을 준비하고, 20 g의 2-부타논을 투입한 100 ㎖의 3구 플라스크를 30분간 질소 퍼지하였다. 질소 퍼지 후, 반응솥을 교반하면서 80 ℃로 가열하고, 사전에 준비한 상기 단량체 용액을 반응솥에 적하 깔때기를 사용하여 3 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6 시간 동안 실시하였다. 중합 종료 후, 중합 용액은 수냉에 의해 30 ℃ 이하로 냉각하고, 냉각 후 100 g의 2-프로판올에 투입하여 석출된 백색 분말을 여과 분별하였다.



(M－1)



(M－2)

<224>

<225> 여과 분별한 백색 분말을 500 g의 2-프로판올로 슬러리상으로 2회 세정하였다. 그 후, 여과 분별하고, 50 ℃에서 17 시간 동안 건조하여 백색 분말의 중합체를 얻었다(10 g, 수율 68 %). 이 중합체는 상기 [분자량(Mw, Mn) 측정 방법]에 의해 측정한 결과, Mw가 11900, Mw/Mn=1.27이고, ^{13}C-NMR 분석의 결과 화합물 (M-1)에서 유래하는 반복 단위:화합물 (M-2)에서 유래하는 반복 단위:화합물 (M-3)에서 유래하는 반복 단위의 함유 비율이 64.3:33.5:2.2(몰%)인 공중합체였다. 이 공중합체를 수지 (A-1)로 한다.

<226> (합성예 3)

<227> 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 단량체 및 개시제 투입을 변경한 것 이외에는, 합성예 2와 동일하게 하여 수지 (A-2)를 얻었다. 수지 (A-2) 중의 각 반복 단위의 함유 비율, 수지 (A-2)의 Mw 및 Mw/Mn은, 각각 화합물 (M-1)에서 유래하는 반복 단위/화합물 (M-2)에서 유래하는 반복 단위/화합물 (M-3)에서 유래하는 반복 단위 =60.9/35.0/4.1, Mw=12800, Mw/Mn=1.19였다.

<228> (합성예 4)

<229> 표 1에 나타낸 바와 같이 단량체 및 개시제 투입(배합량)을 변경한 것 이외에는, 합성예 2와 동일하게 하여 수지 (R-1)을 얻었다. 수지 (R-1) 중의 각 반복 단위의 함유 비율, 수지 (R-1)의 Mw 및 Mw/Mn은, 각각 화합물 (M-1)에서 유래하는 반복 단위/화합물 (M-2)에서 유래하는 반복 단위/화합물 (M-3)에서 유래하는 반복 단위 =60.5/39.5/0, Mw=11600, Mw/Mn=1.21이었다.

표 1

	단량체					
	종류	배합량 (몰 %)	종류	배합량 (몰 %)	종류	배합량 (몰 %)
합성예 2	M-1	52	M-2	46	화합물 (1)	2
합성예 3	M-1	50	M-2	46	화합물 (1)	4
합성예 4	M-1	50	M-2	50	-	-

<230>

<231> [감방사선성 수지 조성물 용액의 제조]:

<232> (실시예 1)

<233> 상기 수지 (A-1) 50부, 상기 수지 (A-2) 50부, 산 확산 제어제로서 N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘(하기 표 2 중 (D-1)로 나타냄) 1.10부, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(표 2 중 (C-1)로 나타냄) 1400부 및 용제로서 시클로헥사논(표 2 중 (C-2)로 나타냄) 600부를 혼합하여 균일 용액으로 한 후, 공경 200 ㎚의 막필터로 여과하여, 감방사선성 수지 조성물 용액을 제조하였다. 이 감방사선성 수지 조성물 용액을 사용하여 상기 각 평가를 행하였다.

<234> 본 실시예의 상기 각 평가의 결과는 감도가 440 J/㎡, 해상도가 0.09 ㎛, DOF가 0.8, LEF가 3.8이었다.

<235> (실시예 2, 비교예 1)

<236> 표 2에 나타낸 배합으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 감방사선성 수지 조성물 용액을 제조한 후, 상기 각 평가를 행하였다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 2

	수지				다른 산 발생제		산 확산 제어제		용제			
	종류	배합량 (부)	종류	배합량 (부)	종류	배합량 (부)	종류	배합량 (부)	종류	배합량 (부)	종류	배합량 (부)
실시예 1	A-1	50	A-2	50	—	—	D-1	1.10	C-1	1400	C-2	600
실시예 2	A-1	50	A-2	50	B-1	1.0	D-1	1.40	C-1	1400	C-2	600
비교예 1	R-1	100	—	—	B-1	4.0	D-1	0.80	C-1	1400	C-2	600

<237>

표 3

	감도 (J/m^2)	해상도 (μm)	DOF (μm)	LER (nm)
실시예 1	440	0.09	0.8	3.8
실시예 2	450	0.09	0.7	3.7
비교예 1	460	0.10	0.6	6.5

<238>

<239> 또한, 표 2 중 "B-1"은 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트를 나타내고, "B-2"는 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트를 나타내고, "D-2"는 3-피페리디노(피페리디노)-1,2-프로판디올을 나타낸다.

<240> 표 3으로부터 분명한 바와 같이 실시예 1, 2의 감방사선성 수지 조성물은, 비교예 1의 감방사선성 수지 조성물에 비해 양호한 평가 결과를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

<241> 본 발명의 감방사선성 수지 조성물을 사용함으로써, 활성 광선, 예를 들면 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm) 또는 ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm)로 대표되는 원자외선에 감응하는 화학 증폭형 레지스트를 양호하게 형성할 수 있다. 또한, 형성된 상기 화학 증폭형 레지스트는 고해상도이며, 특히 DOF가 넓고, LER이 우수하기 때문에, 향후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 집적 회로 소자의 제조에 매우 바람직하게 사용할 수 있다.

산업상 이용 가능성

<242> 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 특히 화학 증폭형 레지스트로서 유용한 포지티브형 감방사선성 수지 조성물 및 네가티브형 감방사선성 수지 조성물로서 매우 바람직하게 사용할 수 있다.