

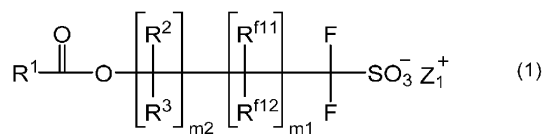
**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2025-0012550
(43) 공개일자 2025년01월24일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (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 7/0045 (2013.01)
G03F 7/038 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7036294</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년05월18일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년10월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/018519</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/228843
국제공개일자 2023년11월30일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-083554 2022년05월23일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오</p> <p>(72) 발명자
네모토, 류이치
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내 미야케, 마사유키
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 감방사선성 수지 조성물 및 패턴 형성 방법**(57) 요약**

고에너지의 레지스트 패턴을 형성할 때에도, 감도나 LWR 성능, DOF 성능, 패턴 직사각형성을 충분한 레벨로 발휘할 수 있는 레지스트막을 형성 가능한 감방사선성 수지 조성물 및 패턴 형성 방법을 제공한다. 식 (1)로 표시되는 오늄염 화합물과, 산 해리성을 갖는 구조 단위를 포함하는 수지와, 비점 90℃ 이상의 알코올계 용제를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물.



(식 (1) 중, R¹은, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 5의 1가의 탄화수소기 또는 당해 탄화수소기의 탄소-탄소 결합간에 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기이다. R² 및 R³은, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다. R^{f11} 및 R^{f12}의 한쪽은 불소 원자이고, 다른 쪽은 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기이다. Z₁⁺는, 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다.)

(52) CPC특허분류

G03F 7/039 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

(72) 발명자

이나미, 하지메

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

후루카와, 츠요시

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

오츠카, 노보루

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

미야오, 겐스케

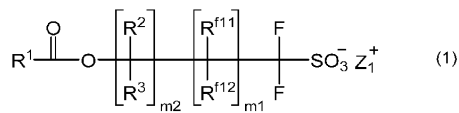
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (1)로 표시되는 오염염 화합물과,
산 해리성기를 갖는 구조 단위를 포함하는 수지와,
비점 90℃ 이상의 알코올계 용제
를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물.



(식 (1) 중,

R^1 은, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 5의 1가의 탄화수소기 또는 당해 탄화수소기의 탄소-탄소 결합간에 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기이다.

R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다. R^2 및 R^3 이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^2 및 R^3 은 각각 동일하거나 또는 상이하다.

R^{f11} 및 R^{f12} 의 한쪽은 불소 원자이고, 다른 쪽은 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기이다. R^{f11} 및 R^{f12} 가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{f11} 및 R^{f12} 는 각각 동일하거나 또는 상이하다.

$m1$ 은, 1 내지 3의 정수이다.

$m2$ 는, 0 내지 8의 정수이다.

Z_1^+ 는, 1가의 감방사선성 오염 양이온이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 식 (1) 중, R^{f11} 및 R^{f12} 는 모두 불소 원자이고, $m1$ 은 1인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 식 (1) 중, R^1 은, 탄소수 1 내지 5의 1가의 포화 탄화수소기인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

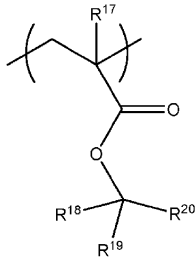
제1항에 있어서, 상기 식 (1) 중, Z_1^+ 로 표현되는 1가의 감방사선성 오염 양이온은, 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 오염염 화합물의 함유량은, 상기 수지 100질량부에 대하여 1질량부 이상 50질량부 이하인, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 산 해리성기를 갖는 구조 단위는, 하기 식 (3)으로 표시되는, 감방사선성 수지 조성물.



(3)

(식 (3) 중,

R¹⁷은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기이다.

R¹⁸은, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.

R¹⁹ 및 R²⁰은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 1가의 배상 탄화수소기 혹은 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이거나, 또는, R¹⁹ 및 R²⁰이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 기를 나타낸다.)

청구항 7

제1항에 있어서, 산 확산 제어제를 더 포함하는, 감방사선성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 기재된 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 직접 또는 간접으로 도포해서 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

노광된 상기 레지스트막을 현상액에서 현상하는 공정

을 포함하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

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

[0003] 상기 포토리소그래피 기술에서는 ArF 엑시머 레이저 등의 단파장의 방사선을 이용하거나, 또한 노광 장치의 렌즈와 레지스트막 사이의 공간을 액상 매체로 채운 상태에서 노광을 행하는 액침 노광법(리퀴드 이멀전 리소그래피)을 사용해서 패턴 미세화를 추진하고 있다. 차세대 기술로서, 전자선, X선 및 EUV(극단 자외선) 등의 보다 단파장의 방사선을 사용한 리소그래피도 검토되고 있다.

[0004] 레지스트 조성물의 주요 성분인 광 산 발생제에 대해서는, 감도나 해상도 등의 향상의 점에서, 강산을 부여 가

능한 퍼플루오로알킬술포산이 다용되고 있다. 한편으로, 근년의 환경 의식의 고조로부터, 술포산의 주변 부분만을 불소화한 산 발생체가 검토되고 있다(일본 특허공개 2013-114085호 공보 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2013-114085호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 레지스트 조성물의 용도 전개로서, 라인폭이나 홀 직경이 100nm 이하이며 또한 레지스트막의 두께가 100nm 내지 200nm, 혹은 그들을 초과하는 고에스펙트비의 레지스트 패턴을 형성하는 경우가 있다. 이러한 고에스펙트비의 패턴을 형성할 때에도, 감도나 라인폭이나 레지스트 패턴의 선폭의 변동을 나타내는 LWR(Line Width Roughness) 성능, DOF(초점 심도: Depth Of Focus) 성능, 레지스트 패턴의 단면 형상의 직사각형성을 나타내는 패턴 직사각형성 등의 점에서 종래와 동등 이상의 레지스트 제성능이 요구된다.

[0007] 본 발명은, 고에스펙트비의 레지스트 패턴을 형성할 때에도, 감도나 LWR 성능, DOF 성능, 패턴 직사각형성을 충분한 레벨로 발휘할 수 있는 레지스트막을 형성 가능한 감방사선성 수지 조성물 및 패턴 형성 방법을 제공할 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 본 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 하기 구성을 채용함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

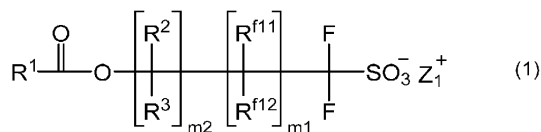
[0009] 즉, 본 발명은, 일 실시 형태에 있어서,

[0010] 하기 식 (1)로 표시되는 오염염 화합물(이하, 「오염염 화합물 (1)」이라고도 한다.)과,

[0011] 산 해리성기를 갖는 구조 단위를 포함하는 수지와,

[0012] 비점 90℃ 이상의 알코올계 용제

[0013] 를 포함하는, 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.



[0014]

[0015] (식 (1) 중,

[0016] R¹은, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 5의 1가의 탄화수소기 또는 당해 탄화수소기의 탄소-탄소 결합간에 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기이다.

[0017] R² 및 R³은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다. R² 및 R³이 복수 존재하는 경우, 복수의 R² 및 R³은 각각 동일하거나 또는 상이하다.

[0018] R^{f11} 및 R^{f12}의 한쪽은 불소 원자이고, 다른 쪽은 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기이다. R^{f11} 및 R^{f12}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{f11} 및 R^{f12}는 각각 동일하거나 또는 상이하다.

[0019] m1은, 1 내지 3의 정수이다.

- [0020] m₂는, 0 내지 8의 정수이다.
- [0021] Z₁⁺는, 1가의 감방사선성 오염 양이온이다.)
- [0022] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 특정 구조를 갖는 상기 오염염 화합물을 포함함과 함께, 비점 90℃ 이상의 알코올계 용제를 아울러 포함함으로써, 고에스펙트비의 레지스트 패턴 형성 시에도, 우수한 감도나 LWR 성능, DOF 성능, 패턴 직사각형성을 발휘하는 레지스트막을 형성할 수 있다.
- [0023] 또한, 유기기란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.
- [0024] 본 발명은, 다른 실시 형태에 있어서,
- [0025] 당해 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 직접 또는 간접으로 도포해서 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0026] 상기 레지스트막을 노광하는 공정과,
- [0027] 노광된 상기 레지스트막을 현상액에서 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법에 관한 것이다.
- [0028]
- [0029] 당해 패턴 형성 방법에서는, 감도, LWR 성능, DOF 성능 및 패턴 직사각형 성이 우수한 레지스트막을 형성 가능한 상기 감방사선성 수지 조성물을 사용하고 있으므로, 고품위의 레지스트 패턴을 효율적으로 형성할 수 있다.

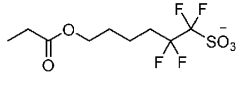
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 실시 형태에 있어서 적합 양태의 조합도 또한 바람직하다.
- [0031] <감방사선성 수지 조성물>
- [0032] 본 실시 형태에 따른 감방사선성 수지 조성물(이하, 단순히 「조성물」이라고도 한다.)은, 오염염 화합물 (1), 산 해리성기를 갖는 구조 단위를 포함하는 수지 및 알코올계 용제를 포함한다. 또한 필요에 따라 산 확산 제어제를 포함한다. 상기 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 다른 임의의 성분을 포함하고 있어도 된다. 감방사선성 수지 조성물은, 오염염 화합물 (1) 및 비점 90℃ 이상의 알코올계 용제를 아울러 포함함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 레지스트막이나 레지스트 패턴에 높은 레벨로의 감도, LWR 성능, DOF 성능 및 패턴 직사각형성을 부여할 수 있다.
- [0033] (오염염 화합물 (1))
- [0034] 오염염 화합물 (1)은, 상기 식 (1)로 표시되고, 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 감방사선성 산 발생제로서 기능한다.
- [0035] R¹에 있어서의 탄소수 1 내지 5의 1가의 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 5의 1가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 5의 1가의 지환식 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0036] 상기 탄소수 1 내지 5의 1가의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 5의 1가의 직쇄 혹은 분지쇄 포화 탄화수소기, 또는 탄소수 2 내지 5의 1가의 직쇄 혹은 분지쇄 불포화탄화수소기를 들 수 있다. 상기 탄소수 1 내지 5의 1가의 직쇄 혹은 분지쇄 포화 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펀틸기 등의 탄소수 1 내지 5의 알킬기 등을 들 수 있다. 탄소수 2 내지 5의 1가의 직쇄 혹은 분지쇄 불포화탄화수소기로서는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 1,2-디메틸-2-프로페닐기 등의 탄소수 2 내지 5의 알케닐기; 에티닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기, 3-부티닐기, 1-메틸-2-프로피닐기, 1-펜티닐기, 2-펜티닐기, 3-펜티닐기, 4-펜티닐기, 1-메틸-3-부티닐기 등의 탄소수 2 내지 5의 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0037] 상기 탄소수 3 내지 5의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 단환의 포화 혹은 불포화탄화수소기, 또는 다환의 포화 탄화수소기를 들 수 있다. 단환의 포화 탄화수소기로서는 시클로프로필기, 1-메틸시클로프로필기, 시클로부틸기, 1-메틸시클로부틸기, 시클로펜틸기를 들 수 있다. 단환의 불포화탄화수소기로서는 시클로프로페닐기, 시클로부테닐기, 시클로펜테닐기 등을 들 수 있다. 다환의 시클로알킬기로서는 비시클로부틸기, 스피로펜틸기 등

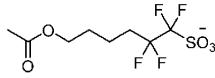
을 들 수 있다.

- [0038] R^1 로 표현되는 탄소수 1 내지 5의 1가의 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 5의 1가의 포화 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 5의 1가의 쇠상 포화 탄화수소기 또는 탄소수 3 내지 5의 1가의 지환식 포화 탄화수소기가 보다 바람직하다.
- [0039] 상기 R^1 이 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 치환하는 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자; 히드록시기; 카르복시기; 시아노기; 니트로기; 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기 또는 이들의 기의 수소 원자를 할로젠 원자로 치환한 기; 옥소기(=O) 등을 들 수 있다.
- [0040] R^1 로 표현되는 상기 탄화수소기의 탄소-탄소 결합간에 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기에 있어서의, 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, -CO-, -CS-, -O-, -S-, -SO₂-, -NR''- 등을 들 수 있고, 이들 중의 2종 이상의 조합도 적합하게 사용할 수 있다. R''는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 1가의 탄화수소기이다. R^1 이 상기 2가의 헤테로 원자 함유기를 갖는 경우, 상기 2가의 헤테로 원자 함유기의 수는 1 또는 2가 바람직하다.
- [0041] R^1 이 상기 치환기 및 2가의 헤테로 원자 함유기를 갖는 경우, 이들의 기의 탄소수를 아울러 R^1 은 탄소수 1 내지 5를 충족한다.
- [0042] R^2 및 R^3 으로 표현되는 1가의 탄화수소기로서는, 상기 R^1 에 있어서의 탄소수 1 내지 5의 1가의 쇠상 탄화수소기를 탄소수 20까지 확장한 기 및 상기 R^1 에 있어서의 탄소수 3 내지 5의 1가의 지환식 탄화수소기를 탄소수 20까지 확장한 기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 또는 이들의 조합 등을 들 수 있다.
- [0043] 상기 R^2 및 R^3 에 있어서의 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇠상 탄화수소기로서는, 상기 R^1 에 있어서의 탄소수 1 내지 5의 1가의 쇠상 탄화수소기로서 예시한 기에 더하여, 탄소수 6 내지 20의 1가의 쇠상 탄화수소기를 들 수 있다. 탄소수 6 내지 20의 1가의 쇠상 탄화수소기로서는, 예를 들어 n-헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, tert-헥실기, 네오헥실기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 1,2-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, n-헵틸기, 이소헵틸기, sec-헵틸기, tert-헵틸기, 네오헵틸기, 2-메틸헥실기, 3-메틸헥실기, 2,2-디메틸펜틸기, 3-에틸펜틸기, 2,4-디메틸펜틸기, 1-에틸-1-메틸부틸기, 1,2,3-트리메틸부틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, sec-옥틸기, tert-옥틸기, 네오 옥틸기 등의 탄소수 6 내지 20의 알킬기; 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 3-헥세닐기, 4-헥세닐기, 5-헥세닐기, 2-메틸-2-헵테닐기, 1-헵테닐기, 2-헵테닐기, 3-헵테닐기, 4-헵테닐기, 5-헵테닐기, 6-헵테닐기, 1-옥테닐기, 2-옥테닐기 등의 탄소수 6 내지 20의 알케닐기; 1-헥시닐기, 2-헥시닐기, 3-헥시닐기, 4-헥시닐기, 5-헥시닐기, 2-메틸-4-헵티닐기, 1-헵티닐기, 2-헵티닐기, 3-헵티닐기, 4-헵티닐기, 5-헵티닐기, 6-헵티닐기, 1-옥티닐기, 2-옥티닐기, 3-옥티닐기, 4-옥티닐기, 5-옥티닐기, 6-옥티닐기, 7-옥티닐기 등의 탄소수 6 내지 20의 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0044] 상기 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 R^1 에 있어서의 탄소수 3 내지 5의 1가의 지환식 탄화수소기로서 예시한 기에 더하여, 탄소수 6 내지 20의 1가의 단환 혹은 다환의 포화 탄화수소기, 또는 단환 혹은 다환의 불포화탄화수소기를 들 수 있다. 단환의 포화 탄화수소기로서는 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기가 바람직하다. 다환의 시클로알킬기로서는 노르보르닐기, 아다만틸기, 트리시클로데실기, 테트라시클로도데실기 등의 유교 지환식 탄화수소기가 바람직하다. 단환의 불포화탄화수소기로서는, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기 등의 단환의 시클로알케닐기를 들 수 있다. 다환의 불포화탄화수소기로서는, 노르보르네닐기, 트리시클로도세닐기, 테트라시클로도세닐기 등의 다환의 시클로알케닐기를 들 수 있다. 또한, 유교 지환식 탄화수소기란, 지환을 구성하는 탄소 원자 중 서로 인접하지 않는 2개의 탄소 원자간이 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기로 결합된 다환성의 지환식 탄화수소기를 말한다.
- [0045] 상기 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 안트릴기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0046] R^{f11} 및 R^{f12} 로 표현되는 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 쇠상 탄화수소기와 함께, 탄소수 3 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기 등을 들 수 있다.

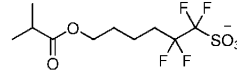
- [0047] 상기 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 쇠상 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0048] 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 헵타플루오로 n -프로필기, 헵타플루오로 i -프로필기, 노나플루오로 n -부틸기, 노나플루오로 i -부틸기, 노나플루오로 t -부틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로 n -펜틸기, 트리데카 플루오로 n -헥실기, 5,5,5-트리플루오로-1,1-디에틸펜틸기 등의 불소화 알킬기;
- [0049] 트리플루오로에테닐기, 펜타플루오로프로페닐기 등의 불소화 알케닐기;
- [0050] 플루오로에티닐기, 트리플루오로프로피닐기 등의 불소화 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0051] 상기 탄소수 3 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0052] 플루오로시클로펜틸기, 디플루오로시클로펜틸기, 노나플루오로시클로펜틸기, 플루오로시클로헥실기, 디플루오로시클로헥실기, 운데카플루오로시클로헥실메틸기, 플루오로노르보르닐기, 플루오로아다만틸기, 플루오로보르닐기, 플루오로이소보르닐기, 플루오로트리시클로데실기 등의 불소화 시클로알킬기;
- [0053] 플루오로시클로펜테닐기, 노나플루오로시클로헥세닐기 등의 불소화 시클로알케닐기 등을 들 수 있다.
- [0054] 상기 불소화 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 8의 1가의 불소화 쇠상 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 5의 1가의 불소화 직쇄상탄화수소기가 보다 바람직하다.
- [0055] R^{f11} 및 R^{f12} 는 모두 불소 원자인 것이 바람직하다.
- [0056] $m1$ 은, 1 또는 2가 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.
- [0057] $m2$ 는, 1 내지 6의 정수인 것이 바람직하고, 1 내지 5의 정수인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 4의 정수인 것이 더욱 바람직하다.
- [0058] 오늄염 화합물 (1)의 음이온 부분의 구체예로서는, 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 식 (1-1-1) 내지 (1-1-24)의 구조 등을 들 수 있다.



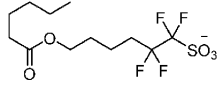
(1-1-1)



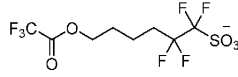
(1-1-2)



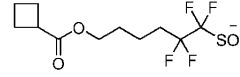
(1-1-3)



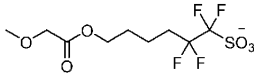
(1-1-4)



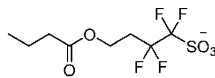
(1-1-5)



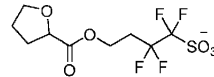
(1-1-6)



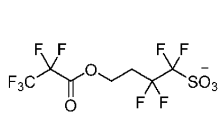
(1-1-7)



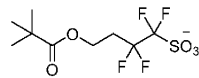
(1-1-8)



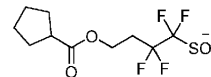
(1-1-9)



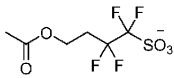
(1-1-10)



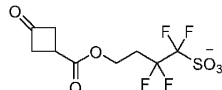
(1-1-11)



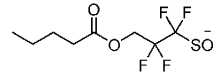
(1-1-12)



(1-1-13)

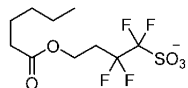


(1-1-14)

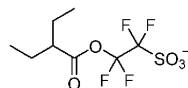


(1-1-15)

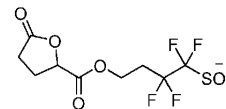
[0059]



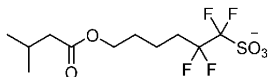
(1-1-16)



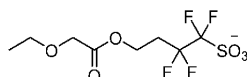
(1-1-17)



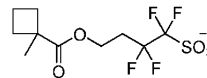
(1-1-18)



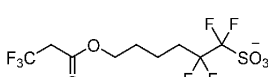
(1-1-19)



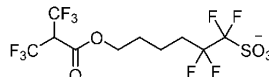
(1-1-20)



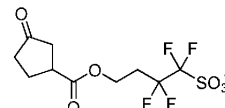
(1-1-21)



(1-1-22)



(1-1-23)



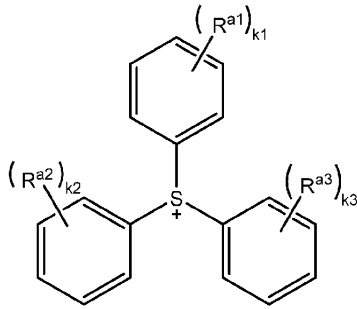
(1-1-24)

[0060]

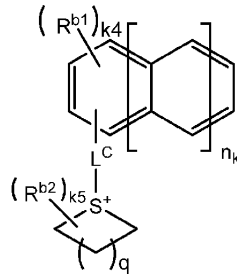
[0061]

상기 식 (1) 중, 상기 Z_1^+ 로 표현되는 1가의 감방사선성 오늄 양이온으로서, 예를 들어 S, I, O, N, P, Cl, Br, F, As, Se, Sn, Sb, Te, Bi 등의 원소를 포함하는 방사선 분해성 오늄 양이온을 들 수 있다. 방사선 분해성 오늄 양이온으로서, 예를 들어 술포늄 양이온, 테트라히드로티오페늄 양이온, 요오도늄 양이온, 포스포늄

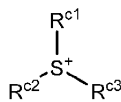
양이온, 디아조늄 양이온, 피리디늄 양이온 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온이 바람직하다. 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온은, 바람직하게는 하기 식 (X-1) 내지 (X-6)으로 표시된다.



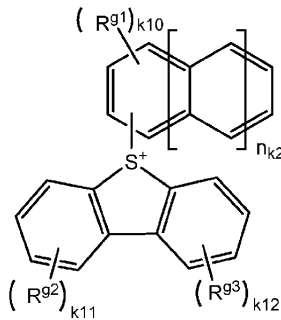
(X-1)



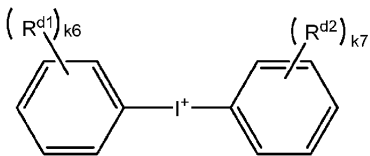
(X-2)



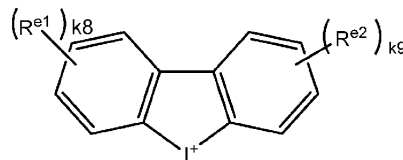
(X-3)



(X-4)



(X-5)



(X-6)

[0062]

[0063]

상기 식 (X-1) 중, R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐옥시기 혹은 (시클로)알콕시카르보닐 알콕시기, 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 12의 단환 혹은 다환의 시클로알킬기, 치환 혹은 비치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기, 히드록시기, 할로젠 원자, $-OSO_2-R^p$, $-SO_2-R^0$ 혹은 $-S-R^T$ 이거나, 또는 이들의 기 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타낸다. 당해 환 구조는 골격을 형성하는 탄소-탄소 결합간에 0나 S 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. R^p , R^0 및 R^T 는, 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 치환 혹은 비치환된 탄소수 5 내지 25의 지환식 탄화수소기 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기이다. k_1 , k_2 및 k_3 은, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다. R^{a1} 내지 R^{a3} 그리고 R^p , R^0 및 R^T 가 각각 복수인 경우, 복수의 R^{a1} 내지 R^{a3} 그리고 R^p , R^0 및 R^T 는 각각 동일하거나 상이해

도 된다.

[0064] 상기 식 (X-2) 중, R^{b1} 은, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 알콕시기 혹은 알콕시알콕시기, 치환 혹은 비치환된 탄소수 2 내지 8의 아실기, 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족 탄화수소기, 또는 히드록시기 혹은 할로젠 원자이다. n_k 는 0 또는 1이다. n_k 가 0일 때, $k4$ 는 0 내지 4의 정수이고, n_k 가 1일 때, $k4$ 는 0 내지 7의 정수이다. R^{b1} 이 복수인 경우, 복수의 R^{b1} 은 동일하거나 상이해도 되고, 또한 복수의 R^{b1} 은, 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타내도 된다. R^{b2} 는, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 7의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 6 혹은 7의 방향족 탄화수소기이다. L^c 는 단결합 또는 2가의 연결기이다. $k5$ 는, 0 내지 4의 정수이다. R^{b2} 가 복수인 경우, 복수의 R^{b2} 는 동일하거나 상이해도 되고, 또한 복수의 R^{b2} 는 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타내도 된다. q 는, 0 내지 3의 정수이다. 식 중, S^+ 를 포함하는 환 구조는 골격을 형성하는 탄소-탄소 결합간에 0나 S 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.

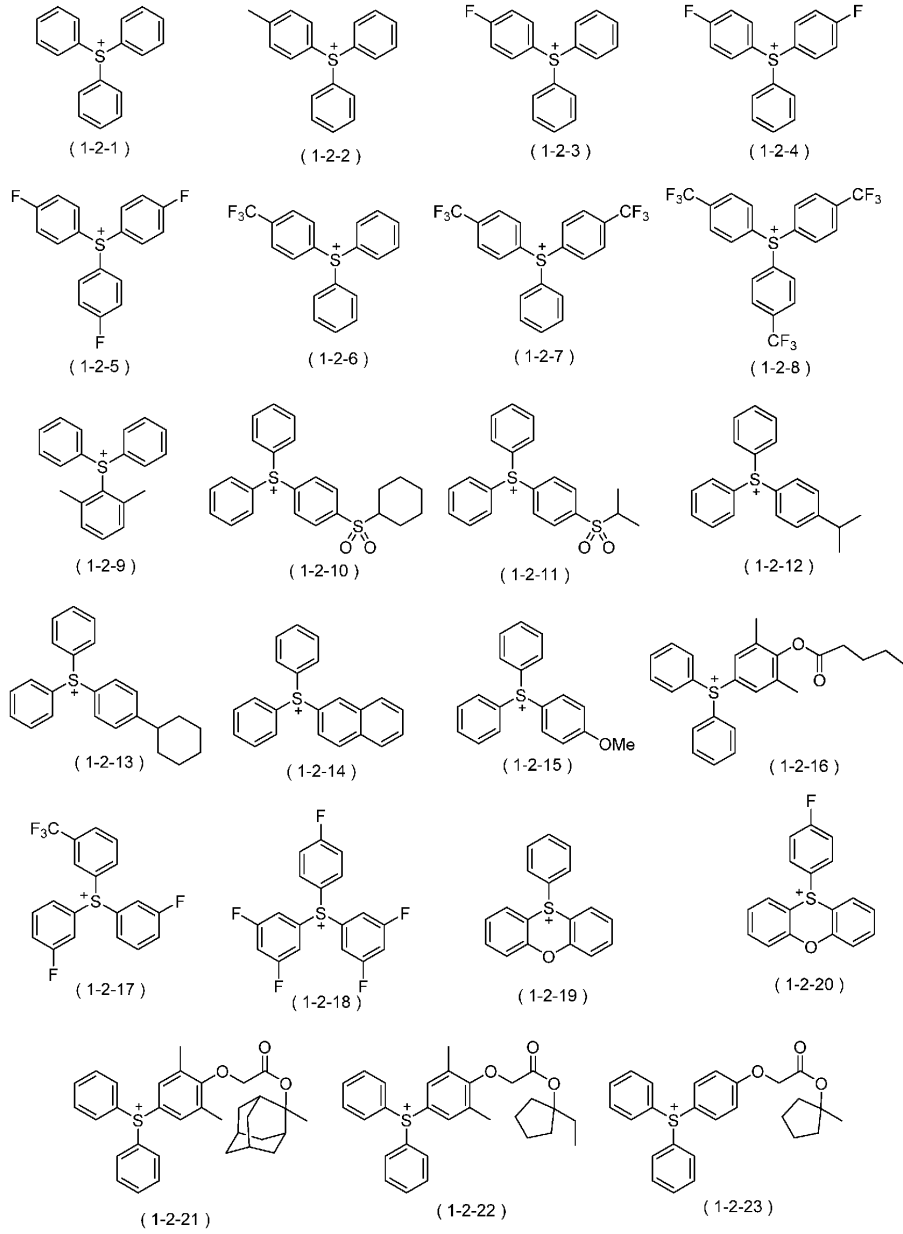
[0065] 상기 식 (X-3) 중, R^{c1} , R^{c2} 및 R^{c3} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기이다.

[0066] 상기 식 (X-4) 중, R^{g1} 은, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기 혹은 알콕시기, 치환 혹은 비치환된 탄소수 2 내지 8의 아실기, 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족 탄화수소기, 또는 히드록시기이다. n_{k2} 는 0 또는 1이다. n_{k2} 가 0일 때, $k10$ 은 0 내지 4의 정수이고, n_{k2} 가 1일 때, $k10$ 은 0 내지 7의 정수이다. R^{g1} 이 복수인 경우, 복수의 R^{g1} 은 동일하거나 상이해도 되고, 또한 복수의 R^{g1} 은, 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타내도 된다. R^{g2} 및 R^{g3} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 알콕시기 혹은 알콕시카르보닐옥시기, 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 12의 단환 혹은 다환의 시클로알킬기, 치환 혹은 비치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기, 히드록시기, 할로젠 원자이거나, 또는 이들의 기가 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타낸다. $k11$ 및 $k12$ 는, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다. R^{g2} 및 R^{g3} 이 각각 복수인 경우, 복수의 R^{g2} 는 및 R^{g3} 은 각각 동일하거나 상이해도 된다.

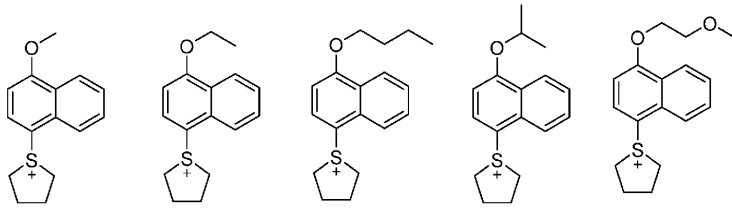
[0067] 상기 식 (X-5) 중, R^{d1} 및 R^{d2} 는, 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 알콕시기 혹은 알콕시카르보닐기, 치환 혹은 비치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 4의 할로젠화 알킬기, 니트로기이거나, 또는 이들의 기 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타낸다. $k6$ 및 $k7$ 은, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다. R^{d1} 및 R^{d2} 가 각각 복수인 경우, 복수의 R^{d1} 및 R^{d2} 는 각각 동일하거나 상이해도 된다.

[0068] 상기 식 (X-6) 중, R^{e1} 및 R^{e2} 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기이다. $k8$ 및 $k9$ 는, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

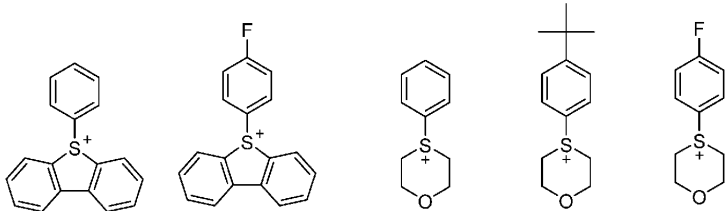
[0069] 상기 감방사선성 오늄 양이온의 구체예로서는, 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 식 (1-2-1) 내지 (1-2-43)의 구조 등을 들 수 있다.



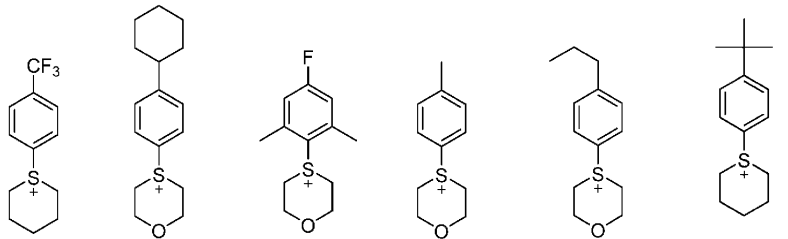
[0070]



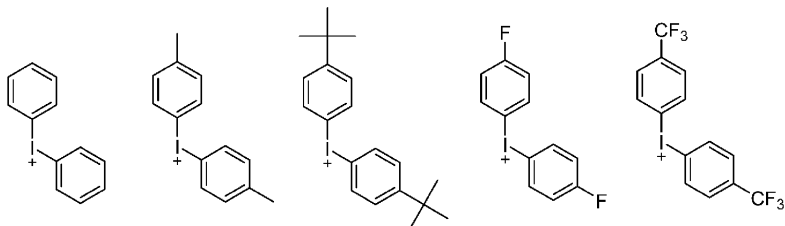
(1-2-24) (1-2-25) (1-2-26) (1-2-27) (1-2-28)



(1-2-29) (1-2-30) (1-2-31) (1-2-32) (1-2-33)



(1-2-34) (1-2-35) (1-2-36) (1-2-37) (1-2-38) (1-2-39)

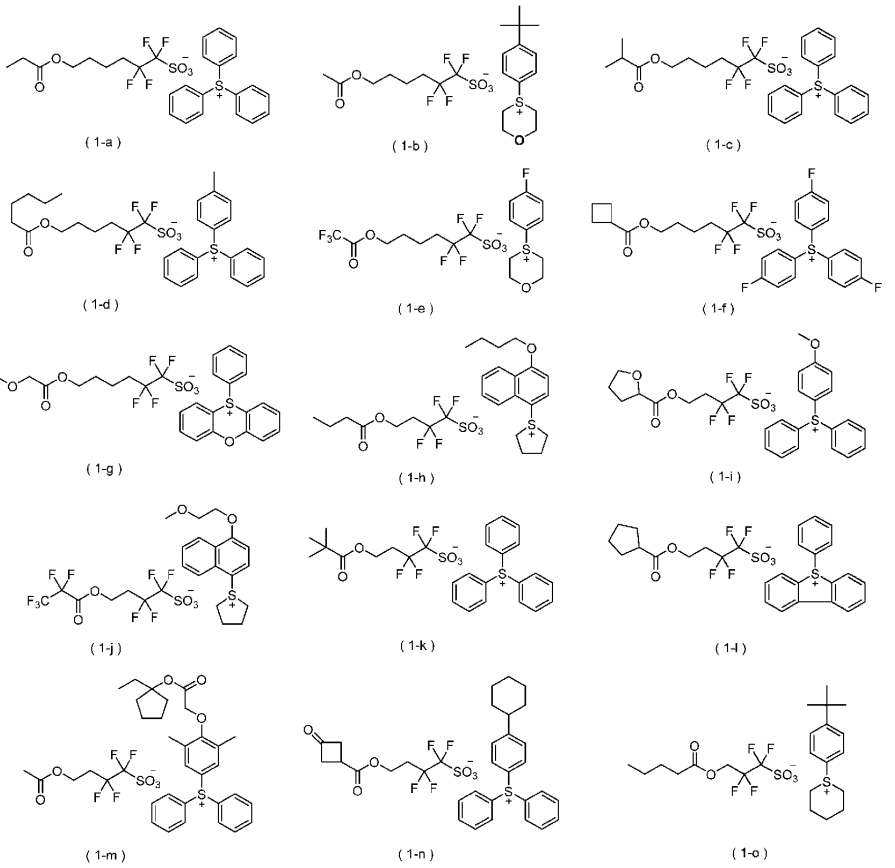


(1-2-40) (1-2-41) (1-2-42) (1-2-43) (1-2-44)

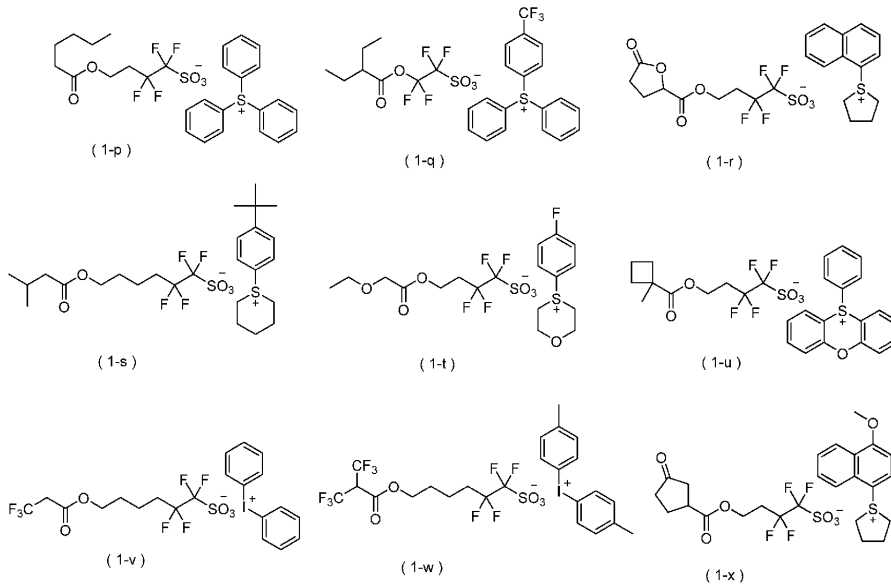
[0071]

[0072]

오늄염 화합물 (1)은, 상기 음이온 부분과 상기 감방사선성 오늄 양이온을 적절히 조합함으로써 얻어진다. 구체적으로는, 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 식 (1-a) 내지 (1-x)의 구조 등을 들 수 있다.



[0073]



[0074]

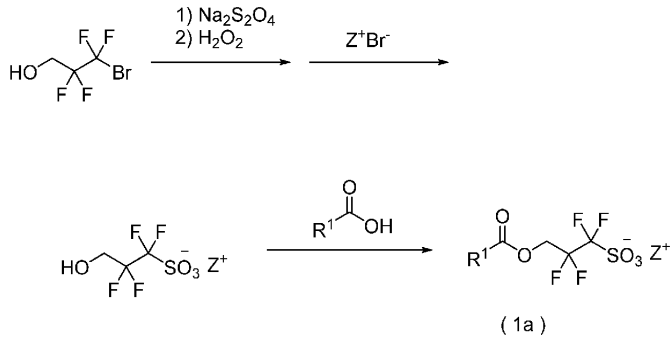
[0075]

오늄염 화합물 (1)의 함유량(복수종의 오늄염 화합물 (1)을 포함하는 경우에는 그들의 합계)의 하한은, 후술하는 수치 100질량부에 대하여 1질량부가 바람직하고, 2질량부가 보다 바람직하고, 3질량부가 더욱 바람직하고, 5질량부가 특히 바람직하다. 상기 함유량의 상한은 50질량부가 바람직하고, 40질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하고, 20질량부가 특히 바람직하다. 오늄염 화합물 (1)의 함유량은, 사용하는 수지의 종류, 노광 조건이나 구해지는 감도 등에 따라서 적절히 선택된다. 이에 의해 레지스트 패턴 형성 시에 우수한 감도나 LWR 성능, DOF 성능, 패턴 직사각형성을 발휘할 수 있다.

[0076]

(오늄염 화합물 (1)의 합성 방법)

[0077] 오염염 화합물 (1)의 합성 방법으로서, 상기 식 (1) 중, R² 및 R³이 모두 수소 원자이고, R^{f11} 및 R^{f12}가 모두 불소 원자이고, m1 및 m2가 모두 1의 경우를 예로 들어 설명한다. 대표적인 스킴을 하기에 나타낸다.



[0078]

[0079] 상기 스킴 중, R¹ 및 Z⁺는, 상기 식 (1)과 동의이다.

[0080] 3-브로모-2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올의 브로모 부분을 아디티온산염 및 산화제에 의해 술포산염으로 하고, 오염 양이온 부분에 대응하는 오염 양이온 할로겐화물(스킴 중에서는 브롬화물)을 반응시켜서 염교환을 진행시켜서 오염염을 얻는다. 마지막으로 오염염의 히드록시기와 R¹의 구조 갖는 카르복실산을 반응시킴으로써, 목적의 오염염 화합물 (1)(1a)을 합성할 수 있다. 다른 구조를 갖는 오염염 화합물 (1)에 대해서도 마찬가지로 음이온 부분 및 오염 양이온 부분에 대응하는 출발 원료나 전구체를 적절히 선택함으로써 합성할 수 있다.

[0081] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 산 발생제로서 기타 오염염 화합물을 더 함유하고 있어도 된다.

[0082] 상기 오염염 화합물 (1)의 산 발생제 전체에 대한 함유 비율의 하한은, 5질량%가 바람직하고, 10질량%가 특히 바람직하다.

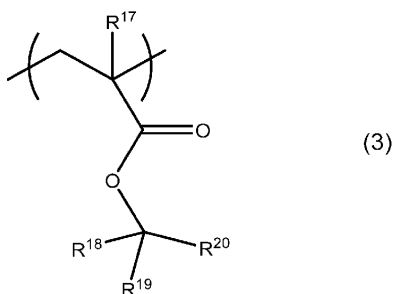
[0083] (수지)

[0084] 수지는, 산 해리성기를 갖는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I)」이라고도 한다)을 포함하는 중합체의 집합체이다(이하, 이 수지를 「베이스 수지」라고도 한다.). 「산 해리성기」란, 카르복시기, 페놀성 수산기, 알코올성 수산기, 술포기 등이 갖는 수소 원자를 치환하는 기이고, 산의 작용에 의해 해리하는 기를 말한다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 수지가 구조 단위 (I)을 가짐으로써, 패턴 형성 성이 우수하다.

[0085] 베이스 수지는, 구조 단위 (I) 이외에도, 후술하는 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조 및 술포톤 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 구조 단위 (II)를 포함하는 것이 바람직하고, 구조 단위 (I) 및 (II) 이외의 기타 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 이하, 각 구조 단위에 대해서 설명한다.

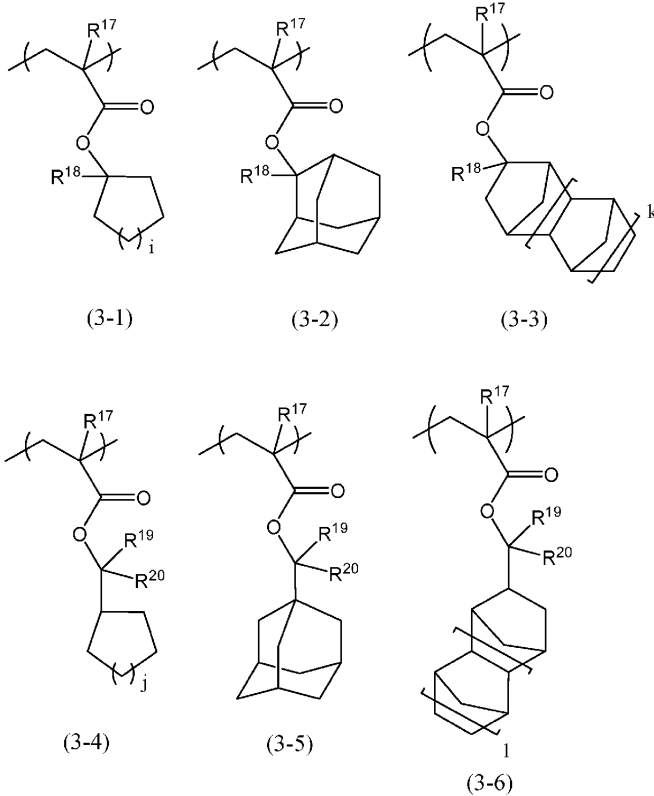
[0086] [구조 단위 (I)]

[0087] 구조 단위 (I)은, 산 해리성기를 포함하는 구조 단위이다. 구조 단위 (I)로서는, 산 해리성기를 포함하는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 제3급 알킬에스테르 부분을 갖는 구조 단위, 페놀성 수산기의 수소 원자가 제3급 알킬기로 치환된 구조를 갖는 구조 단위, 아세탈 결합을 갖는 구조 단위 등을 들 수 있지만, 당해 감방사선성 수지 조성물의 패턴 형성성의 향상의 관점에서, 하기 식 (3)으로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1)」이라고도 한다)이 바람직하다.



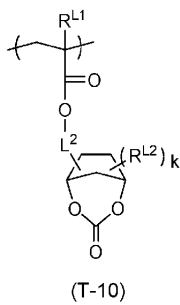
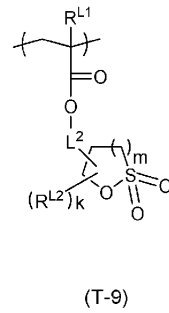
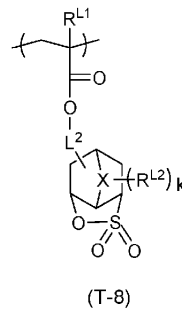
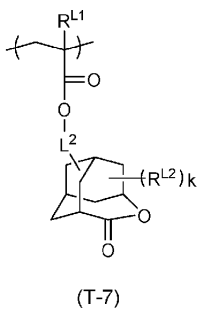
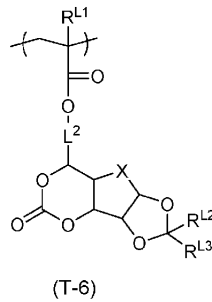
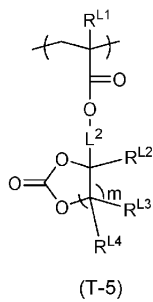
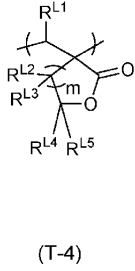
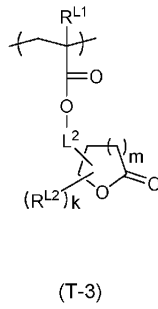
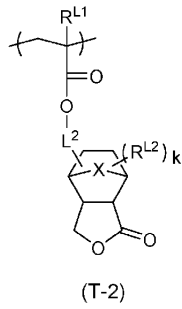
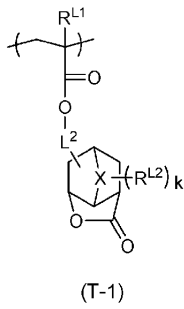
[0088]

- [0089] 상기 식 (3) 중, R^{17} 은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{18} 은, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R^{19} 및 R^{20} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇠상 탄화수소기 혹은 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이거나, 또는 R^{19} 및 R^{20} 이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 기를 나타낸다.
- [0090] 상기 R^{17} 로서는, 구조 단위 (I-1)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자, 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0091] 상기 R^{18} 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 쇠상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0092] 상기 R^{18} 내지 R^{20} 으로 표현되는 탄소수 1 내지 10의 쇠상 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 포화 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 불포화탄화수소기를 들 수 있다.
- [0093] 상기 R^{18} 내지 R^{20} 으로 표현되는 탄소수 3 내지 20의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R^2 및 R^3 에 있어서의 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기를 적합하게 채용할 수 있다.
- [0094] 상기 R^{18} 로 표현되는 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R^2 및 R^3 에 있어서의 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기를 적합하게 채용할 수 있다.
- [0095] 상기 R^{18} 로서는, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 지환식 탄화수소기가 바람직하다.
- [0096] 상기 R^{19} 및 R^{20} 이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 기는, 상기 탄소수의 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소의 탄소환을 구성하는 동일 탄소 원자로부터 2개의 수소 원자를 제외한 기이면 특별히 한정되지 않는다. 단환식 탄화수소기 및 다환식 탄화수소기의 어느 것이어도 되고, 다환식 탄화수소기로서는, 유교 지환식 탄화수소기 및 축합 지환식 탄화수소기의 어느 것이어도 되고, 포화 탄화수소기 및 불포화탄화수소기의 어느 것이어도 된다. 또한, 축합 지환식 탄화수소기란, 복수의 지환이 변(인접하는 2개의 탄소 원자간의 결합)을 공유하는 형태로 구성된 다환성의 지환식 탄화수소기를 말한다.
- [0097] 단환의 지환식 탄화수소기 중 포화 탄화수소기로서는, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 시클로헥탄디일기, 시클로옥탄디일기 등이 바람직하고, 불포화탄화수소기로서는 시클로펜텐디일기, 시클로헥센디일기, 시클로헥텐디일기, 시클로옥텐디일기, 시클로데센디일기 등이 바람직하다. 다환의 지환식 탄화수소기로서는, 유교 지환식 포화 탄화수소기가 바람직하고, 예를 들어 비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일기(노르보르난-2,2-디일기), 비시클로[2.2.2]옥탄-2,2-디일기, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데칸-2,2-디일기(아다만탄-2,2-디일기) 등이 바람직하다.
- [0098] 이들 중에서, R^{18} 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, R^{19} 및 R^{20} 이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 지환 구조가 다환 또는 단환의 시클로알칸 구조인 것이 바람직하다
- [0099] 구조 단위 (I-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (3-1) 내지 (3-6)으로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1-1) 내지 (I-1-6)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다.



- [0100]
- [0101] 상기 식 (3-1) 내지 (3-6) 중, R^{17} 내지 R^{20} 은, 상기 식 (3)과 동의이다. i 및 j 는, 각각 독립적으로, 1 내지 4의 정수이다. k 및 l 은 0 또는 1이다.
- [0102] i 및 j 로서는, 1이 바람직하다. R^{18} 로서는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기 또는 시클로펜틸기가 바람직하다. R^{19} 및 R^{20} 으로서는, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다.
- [0103] 베이스 수지는, 구조 단위 (I)을 1종 또는 2종 이상 조합해서 포함하고 있어도 된다.
- [0104] 구조 단위 (I)의 함유 비율(복수종 포함하는 경우에는 합계의 함유 비율)의 하한은, 베이스 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하고, 35몰%가 특히 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한은, 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 패턴 형성성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0105] [구조 단위 (II)]
- [0106] 구조 단위 (II)는, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조 및 술폰 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 구조 단위이다. 베이스 수지는, 구조 단위 (II)를 더 갖는 것으로, 현상액에 대한 용해성을 조정할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물은, 해상성 등의 리소그래피 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 베이스 수지로 형성되는 레지스트 패턴과 기관과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0107] 구조 단위 (II)로서는, 예를 들어 하기 식 (T-1) 내지 (T-10)으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0108]

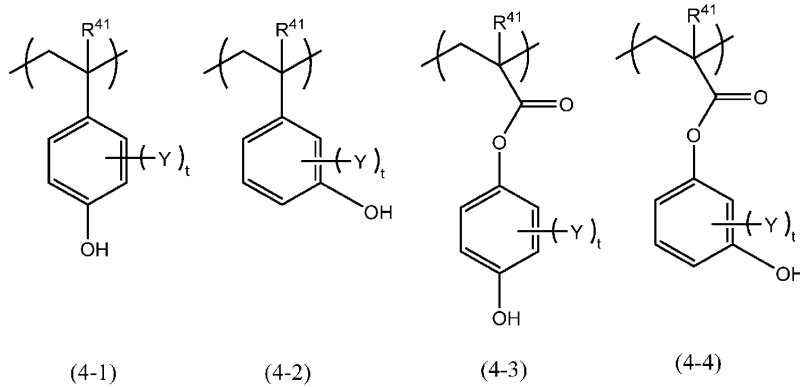
[0109] 상기 식 중, R^{L1} 은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{L2} 내지 R^{L5} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 메톡시기, 메톡시카르보닐기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 디메틸아미노기이다. R^{L4} 및 R^{L5} 는, 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 8의 2가의 치환식 기여도 된다. L^2 는, 단결합 또는 2가의 연결기이다. X는, 산소 원자 또는 메틸렌기이다. k는 0 내지 3의 정수이다. m은 1 내지 3의 정수이다.

[0110]

상기 R^{L4} 및 R^{L5} 가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 8의 2가의 치환식 기로서는, 상기 식 (3) 중의 R^{19} 및 R^{20} 이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 2가의 치환식 기 중 탄소수가 3 내지 8의 기를 들 수 있다. 이 치환식 기 상의 1개 이상의 수소 원자는, 히드록시기로 치환되어 있어도 된다.

- [0111] 상기 L²로 표현되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 2가의 직쇄상 혹은 분지상의 탄화수소기, 탄소수 4 내지 12의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 이들의 탄화수소기의 1개 이상과 -CO-, -O-, -NH- 및 -S- 중 적어도 1종의 기로 구성되는 기 등을 들 수 있다.
- [0112] 구조 단위 (II)로서는, 이들 중에서 락톤 구조를 포함하는 구조 단위가 바람직하고, 노르보르난 락톤 구조를 포함하는 구조 단위가 보다 바람직하고, 노르보르난 락톤-일(메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위가 더욱 바람직하다.
- [0113] 구조 단위 (II)의 함유 비율의 하한은, 베이스 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 15몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 25몰%가 더욱 바람직하다. 또한, 함유 비율의 상한은, 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 65몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (II)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은 해상성 등의 리소그래피 성능 및 형성되는 레지스트 패턴의 기관과의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0114] [구조 단위 (III)]
- [0115] 베이스 수지는, 상기 구조 단위 (I) 및 (II) 이외에도, 기타 구조 단위를 임의로 갖는다. 상기 기타 구조 단위로서는, 예를 들어 극성기를 포함하는 구조 단위 (III) 등을 들 수 있다(단, 구조 단위 (II)에 해당하는 것을 제외한다). 베이스 수지는, 구조 단위 (III)을 더 갖는 것으로, 현상액에 대한 용해성을 조정할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 해상성 등의 리소그래피 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 극성기로서는, 예를 들어 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 술폰아미드기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 히드록시기, 카르복시기가 바람직하고, 히드록시기가 보다 바람직하다.

[0122] 히드록시 스티렌에서 유래하는 구조 단위는, 예를 들어 하기 식 (4-1) 내지 (4-2) 등으로 표시되고, 페놀성 수산기를 갖는 구조 단위는, 예를 들어 하기 식 (4-3) 내지 (4-4) 등으로 표시된다.



[0123]

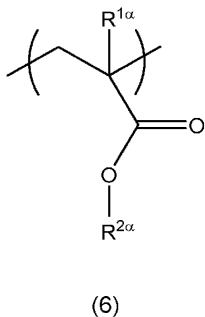
[0124] 상기 식 (4-1) 내지 (4-4) 중, R^{41} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. Y는 할로겐 원자, 트리플루오로메틸기, 시아노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 혹은 알콕시기이거나, 또는 탄소수 2 내지 7의 아실기, 아실옥시기 혹은 알콕시카르보닐기이다. Y가 복수 존재하는 경우, 복수의 Y는 서로 동일하거나 또는 상이하다. t는 0 내지 4의 정수이다.

[0125] 구조 단위 (IV)를 얻는 경우, 중합 시에는 알칼리 해리성기(예를 들어 아실기) 등의 보호기에 의해 페놀성 수산기를 보호한 상태에서 중합시켜 두고, 그 후 가수 분해를 행하여 탈보호함으로써 구조 단위 (IV)를 얻도록 하는 것이 바람직하다.

[0126] 파장 50nm 이하의 방사선에 의한 노광용의 수지의 경우, 구조 단위 (IV)의 함유 비율의 하한은, 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한은, 70몰%가 바람직하고, 60몰%가 보다 바람직하다.

[0127] [기타 구조 단위]

[0128] 베이스 수지는, 상기 열거한 구조 단위 이외의 구조 단위로서, 하기 식 (6)으로 표시되는 지환 구조를 갖는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다.



[0129]

[0130] (상기 식 (6) 중, R^{1a} 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{2a} 는, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이다.)

[0131] 상기 식 (6) 중, R^{2a} 로 표현되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R^2 및 R^3 에 있어서의 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기를 적합하게 채용할 수 있다.

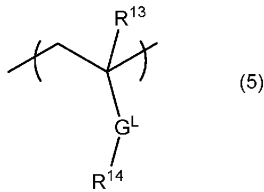
[0132] 베이스 수지가 상기 지환 구조를 갖는 구조 단위를 포함하는 경우, 상기 지환 구조를 갖는 구조 단위의 함유 비율의 하한은, 베이스 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 2몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하고, 8몰%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한은, 30몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 15몰%가 더욱 바람직하다.

- [0133] (베이스 수지의 합성 방법)
- [0134] 베이스 수지는, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제 등을 사용하여, 적당한 용제 중에서 중합함으로써 합성할 수 있다.
- [0135] 상기 라디칼 중합 개시제로서는, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트 등의 아조계 라디칼 개시제; 벤조일퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 과산화물계 라디칼 개시제 등을 들 수 있다. 이들 중에서, AIBN, 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트가 바람직하고, AIBN이 보다 바람직하다. 이들의 라디칼 개시제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0136] 상기 중합에 사용되는 용제로서는, 예를 들어
- [0137] n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸류;
- [0138] 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류;
- [0139] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류;
- [0140] 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소류;
- [0141] 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산 에스테르류;
- [0142] 아세톤, 메틸에틸케톤, 2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류;
- [0143] 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르류;
- [0144] 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올 등의 알코올류 등을 들 수 있다. 이들의 중합에 사용되는 용제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0145] 상기 중합에 있어서의 반응 온도로서는, 통상 40℃ 내지 150℃이고, 50℃ 내지 120℃가 바람직하다. 반응 시간 으로서는, 통상 1시간 내지 48시간이고, 1시간 내지 24시간이 바람직하다.
- [0146] 베이스 수지의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)의 하한으로서는 3,000이 바람직하고, 4,000이 보다 바람직하고, 5,000이 더욱 바람직하고, 5,500이 특히 바람직하다. Mw의 상한으로서는 30,000이 바람직하고, 20,000이 보다 바람직하고, 12,000이 더욱 바람직하고, 10,000이 특히 바람직하다. 베이스 수지의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 레지스트막은 양호한 내열성이나 현상성을 발휘할 수 있다.
- [0147] 베이스 수지의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)는, 통상, 1 이상 5 이하 이고, 1 이상 3 이하가 바람직하고, 1 이상 2 이하가 더욱 바람직하다.
- [0148] 본 명세서에 있어서의 수지의 Mw 및 Mn은, 이하의 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정되는 값이다.
- [0149] GPC칼럼: G2000HXL 2개, G3000HXL 1개, G4000HXL 1개(이상, 도소제)
- [0150] 칼럼 온도: 40℃
- [0151] 용출 용제: 테트라히드로푸란
- [0152] 유속: 1.0mL/분
- [0153] 시료 농도: 1.0질량%
- [0154] 시료 주입량: 100 μL
- [0155] 검출기: 시차 굴절계
- [0156] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0157] 베이스 수지의 함유 비율로서는, 당해 감방사선성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 60질량% 이상이 바람직하고, 65질량% 이상이 보다 바람직하고, 70질량% 이상이 더욱 바람직하다.

[0158] (다른 수지)

[0159] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 다른 수지로서, 상기 베이스 수지보다 불소 원자의 질량 함유율이 큰 수지(이하, 「고불소 함유량 수지」라고도 한다.)를 포함하고 있어도 된다. 당해 감방사선성 수지 조성물이 고불소 함유량 수지를 함유하는 경우, 상기 베이스 수지에 대하여 레지스트막의 표층에 편재화시킬 수 있고, 그 결과, 액침 노광 시의 레지스트막의 표면 발수성을 높이거나, EUV 노광 시의 레지스트막의 표면 개질이나 막내 조성의 분포 제어를 도모할 수 있다.

[0160] 고불소 함유량 수지로서는, 예를 들어 하기 식 (5)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (V)」라고도 한다.)를 갖는 것이 바람직하고, 필요에 따라 상기 베이스 수지에 있어서의 구조 단위 (I)이나 구조 단위 (III)을 갖고 있어도 된다.



[0161]

[0162] 상기 식 (5) 중, R^{13} 은, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. G^1 은, 단결합, 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기, 산소 원자, 황 원자, $-COO-$, $-SO_2NH-$, $-CONH-$, $-CONH-$ 또는 이들의 조합이다. R^{14} 는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 3 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기이다.

[0163] 상기 R^{13} 으로서, 구조 단위 (V)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0164] 상기 G^1 로서는, 구조 단위 (V)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 단결합 및 $-COO-$ 가 바람직하고, $-COO-$ 가 보다 바람직하다.

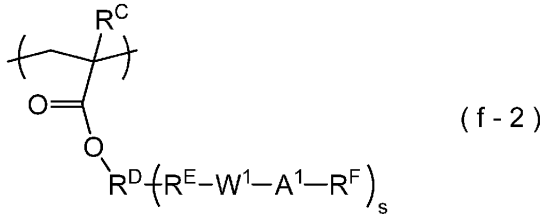
[0165] 상기 R^{14} 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환된 것을 들 수 있다.

[0166] 상기 R^{14} 로 표현되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기로서는, 탄소수 3 내지 20의 단환 또는 다환식 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환된 것을 들 수 있다.

[0167] 상기 R^{14} 로서는, 불소화 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 불소화 알킬기가 보다 바람직하고, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기 및 5,5,5-트리플루오로-1,1-디에틸펜틸기가 더욱 바람직하다.

[0168] 고불소 함유량 수지가 구조 단위 (V)를 갖는 경우, 구조 단위 (V)의 함유 비율의 하한은, 고불소 함유량 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 50몰%가 바람직하고, 60몰%가 보다 바람직하고, 70몰%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한은, 95몰%가 바람직하고, 90몰%가 보다 바람직하고, 85몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (V)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 고불소 함유량 수지의 불소 원자 질량 함유율을 보다 적당하게 조정해서 레지스트막의 표층으로의 편재화를 더욱 촉진할 수 있고, 그 결과, 액침 노광 시의 레지스트막의 발수성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0169] 고불소 함유량 수지는, 구조 단위 (V)와 함께 또는 구조 단위 (V) 대신에, 하기 식 (f-2)로 표시되는 불소 원자 함유 구조 단위(이하, 구조 단위 (VI)이라고도 한다.)를 갖고 있어도 된다. 고불소 함유량 수지는 구조 단위 (f-2)를 가짐으로써, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 향상되고, 현상 결함의 발생을 억제할 수 있다.



[0170]

[0171]

구조 단위 (VI)은, (x) 알칼리 가용성기를 갖는 경우와, (y) 알칼리의 작용에 의해 해리해서 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 기(이하, 단순히 「알칼리 해리성기」라고도 한다.)를 갖는 경우의 2개로 크게 구별된다. (x), (y) 양쪽에 공통되고, 상기 식 (f-2) 중, R^C 는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^D 는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 (s+1)가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 R^E 측의 말단에 산소 원자, 황 원자, $-NR^{dd}$, 카르보닐기, $-COO-$, $-OCO-$ 혹은 $-CONH-$ 가 결합된 구조, 또는 이 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부가 헤테로 원자를 갖는 유기기에 의해 치환된 구조이다. R^{dd} 는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. s는, 1 내지 3의 정수이다.

[0172]

구조 단위 (VI)이 (x) 알칼리 가용성기를 갖는 경우, R^F 는 수소 원자이고, A^1 은 산소 원자, $-COO-*$ 또는 $-SO_2O-*$ 이다. *은 R^E 에 결합하는 부위를 나타낸다. W^1 은 단결합, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 2가의 불소화 탄화수소기이다. A^1 이 산소 원자인 경우, W^1 은 A^1 이 결합하는 탄소 원자에 불소 원자 또는 플루오로알킬기를 갖는 불소화 탄화수소기이다. R^E 는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. s가 2 또는 3의 경우, 복수의 R^E , W^1 , A^1 및 R^F 는 각각 동일하거나 상이해도 된다. 구조 단위 (VI)이 (x) 알칼리 가용성기를 가짐으로써, 알칼리 현상액에 대한 친화성을 높이고, 현상 결함을 억제할 수 있다. (x) 알칼리 가용성기를 갖는 구조 단위 (VI)로서는, A^1 이 산소 원자이고 W^1 이 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-메탄디일기인 경우가 특히 바람직하다.

[0173]

구조 단위 (VI)이 (y) 알칼리 해리성기를 갖는 경우, R^F 는 탄소수 1 내지 30의 1가의 유기기이고, A^1 은 산소 원자, $-NR^{aa}$, $-COO-*$, $-OCO-*$ 또는 $-SO_2O-*$ 이다. R^{aa} 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. *은 R^E 에 결합하는 부위를 나타낸다. W^1 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 불소화 탄화수소기이다. R^E 는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. A^1 이 $-COO-*$, $-OCO-*$ 또는 $-SO_2O-*$ 인 경우, W^1 또는 R^F 는 A^1 과 결합하는 탄소 원자 또는 이것에 인접하는 탄소 원자 상에 불소 원자를 갖는다. A^1 이 산소 원자인 경우, W^1 , R^E 는 단결합이며, R^D 는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 R^E 측의 말단에 카르보닐기가 결합된 구조이며, R^F 는 불소 원자를 갖는 유기기이다. s가 2 또는 3의 경우, 복수의 R^E , W^1 , A^1 및 R^F 는 각각 동일하거나 상이해도 된다. 구조 단위 (VI)이 (y) 알칼리 해리성기를 가짐으로써, 알칼리 현상 공정에 있어서 레지스트막 표면이 소수성으로부터 친수성에 변화한다. 이 결과, 현상액에 대한 친화성을 대폭으로 높은 편, 보다 효율적으로 현상 결함을 억제할 수 있다. (y) 알칼리 해리성기를 갖는 구조 단위 (VI)로서는, A^1 이 $-COO-*$ 이고, R^E 혹은 W^1 또는 이들 양쪽이 불소 원자를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0174]

R^C 로서는, 구조 단위 (VI)을 부여하는 단량체의 공중합성 등의 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0175]

R^E 가 2가의 유기기인 경우, 락톤 구조를 갖는 기가 바람직하고, 다환의 락톤 구조를 갖는 기가 보다 바람직하고, 노르보르난 락톤 구조를 갖는 기가 더욱 바람직하다.

[0176]

고불소 함유량 수지가 구조 단위 (VI)을 갖는 경우, 구조 단위 (VI)의 함유 비율의 하한은, 고불소 함유량 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 40몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하고, 55몰%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한은, 90몰%가 바람직하고, 80몰%가 보다 바람직하고, 75몰%가 더욱

바람직하다. 구조 단위 (VI)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 액침 노광 시의 레지스트막의 발수성이나 현상 결함 억제성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0177] [기타 구조 단위]

[0178] 고불소 함유량 수지는, 상기 열거한 구조 단위 이외의 구조 단위로서, 상기 식 (6)으로 표시되는 지환 구조를 갖는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0179] 고불소 함유량 수지가 상기 지환 구조를 갖는 구조 단위를 포함하는 경우, 상기 지환 구조를 갖는 구조 단위의 함유 비율의 하한은, 고불소 함유량 수지를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한은, 60몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하고, 45몰%가 더욱 바람직하다.

[0180] 고불소 함유량 수지의 Mw의 하한은, 3,500이 바람직하고, 5,000이 보다 바람직하고, 6,500이 더욱 바람직하고, 7,500이 특히 바람직하다. 또한, 상기 Mw의 상한은, 30,000이 바람직하고, 20,000이 보다 바람직하고, 12,000이 더욱 바람직하고, 10,000이 특히 바람직하다.

[0181] 고불소 함유량 수지의 Mw/Mn의 하한은, 통상 1이고, 1.1이 보다 바람직하다. 또한, 상기 Mw/Mn의 상한은, 통상 5이고, 3이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다.

[0182] 당해 감방사선성 수지 조성물이 고불소 함유량 수지를 포함하는 경우, 고불소 함유량 수지의 함유량은, 상기 베이스 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 0.5질량부 이상이 보다 바람직하고, 1질량부 이상이 더욱 바람직하고, 1.5질량부 이상이 특히 바람직하다. 또한, 15질량부 이하가 바람직하고, 10질량부 이하가 보다 바람직하고, 8질량부 이하가 더욱 바람직하고, 5질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0183] 고불소 함유량 수지의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 고불소 함유량 수지를 레지스트막의 표층에 보다 효과적으로 편재화시킬 수 있고, 그 결과, 액침 노광 시에 있어서의 레지스트막의 표면 발수성을 보다 높이거나, EUV 노광 시의 레지스트막의 표면 개질이나 막내 조성의 분포를 보다 효율적으로 제어할 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 고불소 함유량 수지를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.

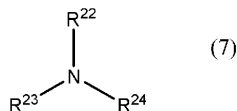
[0184] (고불소 함유량 수지의 합성 방법)

[0185] 고불소 함유량 수지는, 상술한 베이스 수지의 합성 방법과 마찬가지로 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0186] (산 확산 제어제)

[0187] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 필요에 따라, 산 확산 제어제를 함유해도 된다. 산 확산 제어제는, 노광에 의해 오염염 화합물 (1)로부터 발생하는 산의 레지스트막 중에 있어서의 확산 현상을 제어하고, 미노광부에 있어서의 바람직하지 않은 화학 반응을 억제하는 효과를 발휘한다. 또한, 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 저장 안정성이 향상된다. 또한, 레지스트 패턴의 해상도가 더욱 향상됨과 함께, 노광으로부터 현상 처리까지의 노광 후 지연 시간의 변동에 의한 레지스트 패턴의 선폭 변화를 억제할 수 있고, 프로세스 안정성이 우수한 감방사선성 수지 조성물이 얻어진다.

[0188] 산 확산 제어제로서는, 예를 들어 하기 식 (7)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.



[0189]

[0190] 상기 식 (7) 중, R^{22} , R^{23} 및 R^{24} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 혹은 비치환된 알킬기, 치환 혹은 비치환된 시클로알킬기, 치환 혹은 비치환된 아릴기 또는 치환 혹은 비치환된 아르알킬기이다.

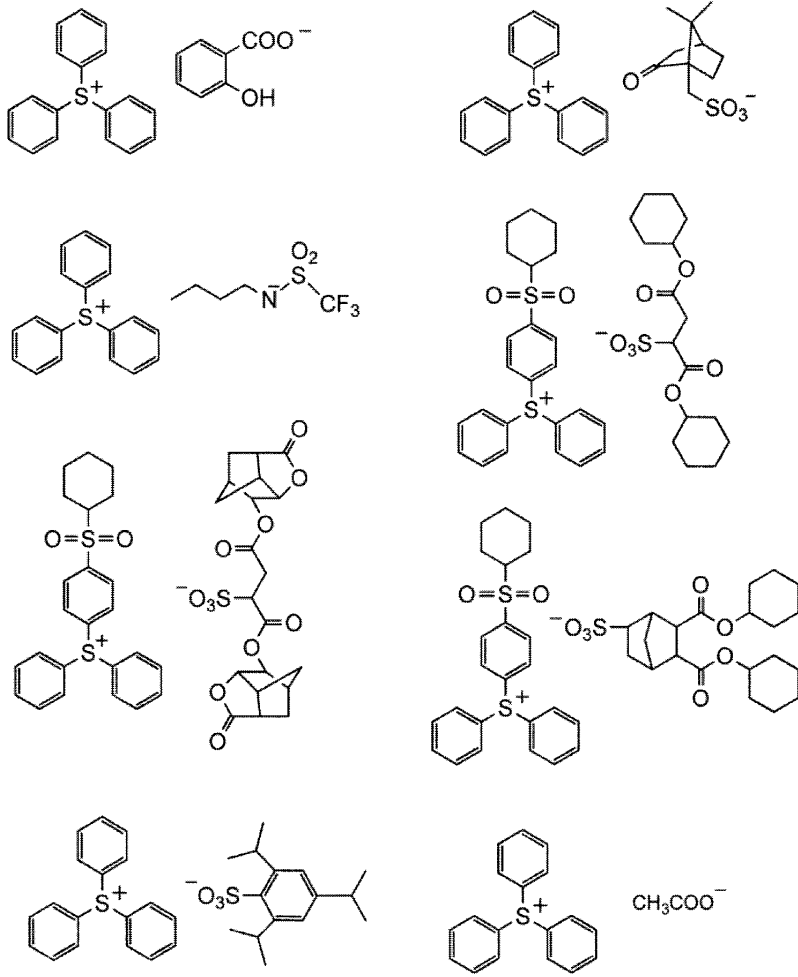
[0191] 질소 함유 화합물 (I)로서는, 예를 들어 n-헥실아민 등의 모노알킬아민류; 디-n-부틸아민 등의 디알킬아민류; 트리에틸아민 등의 트리알킬아민류; 아닐린, 2,6-디-i-프로필아닐린 등의 방향족 아민류 등을 들 수 있다.

- [0192] 질소 함유 화합물 (II)로서는, 예를 들어 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0193] 질소 함유 화합물 (III)으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌아민, 폴리알릴아민 등의 폴리아민 화합물; 디메틸아미노에틸아크릴아미드 등의 중합체 등을 들 수 있다.
- [0194] 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.
- [0195] 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.
- [0196] 질소 함유 복소환 화합물로서는, 예를 들어 피리딘, 2-메틸피리딘 등의 피리딘류; N-프로필모르폴린, N-(운데실카르보닐옥시에틸)모르폴린 등의 모르폴린류; 피라진, 피라졸 등을 들 수 있다.
- [0197] 또한 상기 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-부톡시카르보닐-4-아세톡시피페리딘, N-t-아밀옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-부톡시카르보닐피롤리딘 등을 들 수 있다.
- [0198] 또한, 산 확산 제어제로서, 노광에 의해 약산을 발생하는 감방사선성 약산 발생제를 적합하게 사용할 수도 있다. 상기 감방사선성 약산 발생제보다 발생하는 산은, 상기 수치 중의 산 해리성기를 해리시키는 조건에서는 상기 산 해리성기의 해리를 유발하지 않는 약산이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 산 해리성기의 「해리」란, 110℃에서 60초간 노광 후 소성했을 때에 해리하는 것을 말한다.
- [0199] 감방사선성 약산 발생제로서, 예를 들어 노광에 의해 분해해서 산 확산 제어성을 상실하는 오늄염 화합물 등을 들 수 있다. 오늄염 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (8-1)로 표시되는 술포늄염 화합물, 하기 식 (8-2)로 표시되는 요오도늄염 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 하기 식 (8-3)으로 표시되는 동일 분자 내에 술포늄 양이온과 음이온을 포함하는 화합물이나, 하기 식 (8-4)로 표시되는 동일 분자 내에 요오도늄 양이온과 음이온을 포함하는 화합물을 들 수 있다.

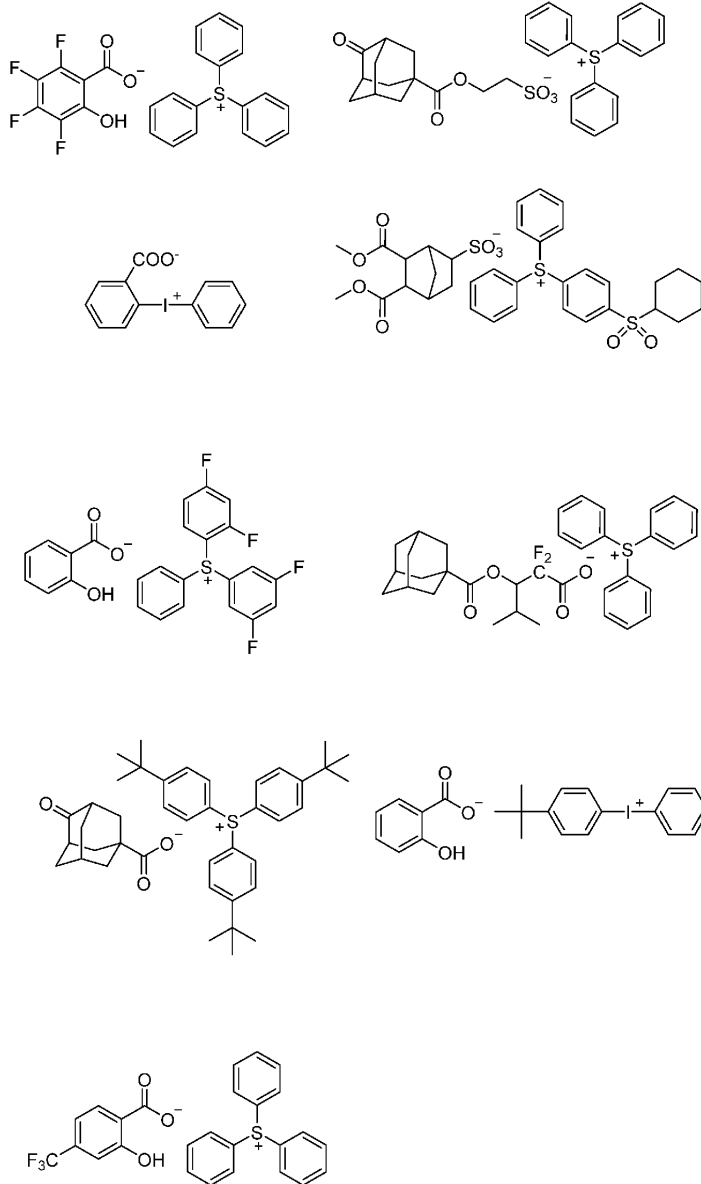


- [0200]
- [0201] 상기 식 (8-1) 내지 식 (8-4) 중, J⁺는 술포늄 양이온이고, U⁺는 요오도늄 양이온이다. J⁺로 표현되는 술포늄 양이온으로서, 상기 식 (X-1) 내지 (X-4)로 표시되는 술포늄 양이온을 들 수 있고, U⁺로 표현되는 요오도늄 양이온으로서, 상기 식 (X-5) 내지 (X-6)으로 표시되는 요오도늄 양이온을 들 수 있다. E⁻ 및 Q⁻는, 각각 독립적으로, OH⁻, R^a-COO⁻, R^a-SO₃⁻로 표현되는 음이온이다. R^a는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 30의 1가의 유기기이다. 이 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소간 혹은 탄소쇄 말단에 2가의 헤테로 원자 함유기를 갖는 기, 상기 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 1가의 헤테로 원자 함유기로 치환한 기 또는 이들의 조합 등을 들 수 있다.
- [0202] 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R² 및 R³에 있어서의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기를 적합하게 채용할 수 있다.
- [0203] 상기 2가의 헤테로 원자 함유기 및 1가의 헤테로 원자 함유기로서는, 상기 식 (1)의 R¹에 있어서의 2가의 헤테로 원자 함유기 및 1가의 헤테로 원자 함유기를 적합하게 채용할 수 있다.

[0204] 상기 감방사선성 약산 발생제로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0205]



- [0206]
- [0207] 상기 감방사선성 약산 발생제로서는, 이들 중에서 술포늄염이 바람직하고, 트리아릴 술포늄염이 보다 바람직하고, 트리페닐술포늄살리실레이트 및 트리페닐술포늄10-감파술포네이트가 더욱 바람직하다.
- [0208] 산 확산 제어제의 함유량의 하한은, 상기 수지 100질량부에 대하여, 0.5질량부가 바람직하고, 1질량부가 보다 바람직하고, 3질량부가 더욱 바람직하고, 5질량부가 특히 바람직하다. 또한, 상기 함유량의 상한은, 40질량부가 바람직하고, 30질량부가 보다 바람직하고, 25질량부가 더욱 바람직하다.
- [0209] 산 확산 제어제의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 리소그래피 성능을 보다 향상시킬 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 산 확산 제어제를 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있어도 된다.
- [0210] (용제)
- [0211] 본 실시 형태에 따른 감방사선성 수지 조성물은, 비점 90℃ 이상의 알코올계 용제를 필수 성분으로서 함유한다.
- [0212] 당해 알코올계 용제로서는, 예를 들어,
- [0213] 1-프로판올(비점 97℃), 4-메틸-2-펜탄올(비점 132℃), 3-메톡시부탄올(비점 158℃), n-헥산올(비점 157℃), 2-에틸헥산올(비점 185℃), 푸르푸릴알코올(비점 170℃), 시클로헥산올(비점 162℃), 3,3,5-트리메틸시클로헥산올(비점 198℃), 디아세톤알코올(비점 166℃) 등의 모노알코올계 용제;

- [0214] 에틸렌글리콜(비점 197℃), 1,2-프로필렌글리콜(비점 188℃), 2-메틸-2,4-펜탄디올(비점 197℃), 2,5-헥산디올(비점 217℃), 디에틸렌글리콜(비점 245℃), 디프로필렌글리콜(비점 232℃), 트리에틸렌글리콜(비점 245℃), 트리프로필렌글리콜(비점 273℃) 등의 탄소수 2 내지 18의 다가 알코올계 용제;
- [0215] 에틸렌글리콜모노메틸에테르(2-메톡시에탄올)(비점 124℃), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(2-에톡시에탄올)(비점 136℃), 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르(부틸셀로솔브)(비점 168℃), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(비점 120℃), 프로필렌글리콜모노에틸에테르(비점 133℃), 프로필렌글리콜모노프로필에테르(비점 150℃), 프로필렌글리콜모노부틸에테르(1-부톡시-2-프로판올)(비점 170℃), 디에틸렌글리콜모노메틸에테르(메틸 카르비톨)(비점 193℃), 디에틸렌글리콜모노에틸에테르(에틸카르비톨)(비점 202℃), 디에틸렌글리콜모노부틸에테르(부틸카르비톨)(비점 231℃), 디프로필렌글리콜 메틸에테르(비점 190℃), 디 프로필렌글리콜모노프로필에테르(비점 210℃), 디프로필렌글리콜 부틸에테르(비점 230℃) 등의, 다가 알코올계 용제가 갖는 히드록시기의 일부를 에테르화한 다가 알코올 에테르계 용제;
- [0216] 등을 들 수 있다.
- [0217] 본 실시 형태에 있어서, 락트산메틸(비점 144℃), 락트산에틸(비점 154℃), 락트산프로필(비점 167℃), 락트산부틸(비점 170℃), 2-히드록시이소부티르산메틸(비점 137℃), 2-히드록시이소부티르산-i-프로필(비점 155℃), 2-히드록시이소부티르산-i-부틸(비점 181℃), 2-히드록시이소부티르산-n-부틸(비점 187℃) 등의 알코올산 에스테르계 용제도 알코올계 용제에 포함된다.
- [0218] 이들 중에서 락트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디아세톤알코올, 디 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 4-메틸-2-펜탄디올, 시클로헥산올 등이 바람직하고, 락트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디아세톤알코올, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산-i-프로필, 2-히드록시이소부티르산-i-부틸, 2-히드록시이소부티르산-n-부틸이 더욱 바람직하다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 용제를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0219] 본 실시 형태의 조성물에 사용하는 용제는, 상기 알코올계 용제만이어도 되지만, 다른 용제와의 혼합 용제인 것이 바람직하다.
- [0220] 다른 용제로서는, 예를 들어 에테르계 용제, 케톤계 용제, 아미드계 용제, 에스테르계 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0221] 에테르계 용제로서는, 예를 들어,
- [0222] 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르 등의 디알킬에테르계 용제;
- [0223] 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르계 용제;
- [0224] 디페닐에테르, 아니솔(메틸페닐에테르) 등의 방향환함유 에테르계 용제;
- [0225] 상기 다가 알코올계 용제가 갖는 히드록시기의 모두를 에테르화한 다가 알코올 에테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0226] 케톤계 용제로서는, 예를 들어 아세톤, 부타논, 메틸-iso-부틸케톤 등의 쇄상 케톤계 용제;
- [0227] 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용제;
- [0228] 2,4-펜탄디온, 아세트닐아세톤, 아세트페논 등을 들 수 있다.
- [0229] 아미드계 용제로서는, 예를 들어 N,N'-디메틸이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드계 용제;
- [0230] N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드계 용제 등을 들 수 있다.
- [0231] 에스테르계 용제로서는, 예를 들어,
- [0232] 아세트산n-부틸 등의 모노카르복실산 에스테르계 용제;
- [0233] 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 부분 에테르아세테이트계 용제;
- [0234] γ -부티로락톤, 발레로락톤 등의 락톤계 용제;

- [0235] 디에틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 카르보네이트계 용제;
- [0236] 디아세트산프로필렌글리콜, 아세트산 메톡시트리글리콜, 옥살산 디에틸, 아세트아세트산에틸, 프탈산 디에틸 등의 다가 카르복실산 디에스테르계 용제를 들 수 있다.
- [0237] 탄화수소계 용제로서는, 예를 들어,
- [0238] n-헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용제;
- [0239] 벤젠, 톨루엔, 디-iso-프로필벤젠, n-아밀나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0240] 이들 중에서 에스테르계 용제, 에테르계 용제가 바람직하고, 다가 알코올 부분 에테르아세테이트계 용제, 락톤계 용제, 모노카르복실산 에스테르계 용제, 다가 알코올 부분 에테르계 용제가 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤이 더욱 바람직하다.
- [0241] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 있어서의, 비점 90℃ 이상의 알코올계 용제의 함유 비율로서는, 전체 용제에 대하여, 하한이 바람직하게는 3질량%, 더욱 바람직하게는 5질량%, 보다 바람직하게는 7질량%이고, 특히 바람직하게는 10질량% 이다. 또한 상한이 바람직하게는 100질량%, 더욱 바람직하게는 99질량%, 보다 바람직하게는 50질량%, 특히 바람직하게는 30질량% 이다.
- [0242] (기타 임의 성분)
- [0243] 상기 감방사선성 수지 조성물은, 상기 성분 이외에도, 기타 임의 성분을 함유하고 있어도 된다. 상기 기타 임의 성분으로서, 예를 들어 가교제, 편재화 촉진제, 계면 활성제, 지환식 골격 함유 화합물, 증감제 등을 들 수 있다. 이들의 기타 임의 성분은, 각각 1종 또는 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0244] <감방사선성 수지 조성물의 조제 방법>
- [0245] 상기 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 오늄염 화합물 (1), 수지 및 필요에 따라 고불소 함유량 수지 등의 임의 성분, 그리고 용제를 소정의 비율로 혼합함으로써 조제할 수 있다. 상기 감방사선성 수지 조성물은, 혼합 후에, 예를 들어 구멍 직경 0.05 μ m 내지 0.40 μ m 정도의 필터 등으로 여과하는 것이 바람직하다. 상기 감방사선성 수지 조성물의 고형분 농도로서는, 통상 0.1질량% 내지 50질량%이고, 0.5질량% 내지 30질량%가 바람직하고, 1질량% 내지 20질량%가 보다 바람직하다.
- [0246] <패턴 형성 방법>
- [0247] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 패턴 형성 방법은,
- [0248] 상기 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 직접 또는 간접으로 도포해서 레지스트막을 형성하는 공정 (1)(이하, 「레지스트막 형성 공정」이라고도 한다)과,
- [0249] 상기 레지스트막을 노광하는 공정 (2)(이하, 「노광 공정」이라고도 한다)와,
- [0250] 노광된 상기 레지스트막을 현상하는 공정 (3)(이하, 「현상 공정」이라고도 한다)을 포함한다.
- [0251] 상기 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 노광 공정에 있어서의 감도나 LWR 성능, DOF 성능, 패턴 직사각형 성이 우수한 레지스트막을 형성 가능한 상기 감방사선성 수지 조성물을 사용하고 있기 때문에, 고품위의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이하, 각 공정에 대해서 설명한다.
- [0252] [레지스트막 형성 공정]
- [0253] 본 공정(상기 공정 (1))에서는, 상기 감방사선성 수지 조성물로 레지스트막을 형성한다. 이 레지스트막을 형성하는 기판으로서, 예를 들어, 실리콘 웨이퍼, 이산화실리콘, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 종래 공지된 것 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 일본 특허공고 평6-12452호 공보나 일본 특허공개 소59-93448호 공보 등에 개시되어 있는 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 기판 상에 형성해도 된다. 도포 방법으로서, 예를 들어, 회전 도포(스핀 코팅), 유연 도포, 물 도포 등을 들 수 있다. 도포한 후에, 필요에 따라, 도막 중의 용제를 휘발시키기 위해서, 프리베이크(PB)를 행해도 된다. PB 온도로서는, 통상 60℃ 내지 140℃이고, 80℃ 내지 120℃가 바람직하다. PB 시간으로서, 통상 5초 내지 600초이고, 10초 내지 300초가 바람직하다.
- [0254] 형성되는 레지스트막의 막 두께 하한으로서, 10nm가 바람직하고, 15nm가 보다 바람직하고, 20nm가 더욱 바람직하다. 막 두께의 상한으로서, 500nm가 바람직하고, 400nm가 보다 바람직하고, 300nm가 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 후막의 레지스트막에 대하여 후술하는 노광 공정에 있어서 ArF 엑시머 레이저 광에 의한 노광을 행하

는 경우, 상기 막 두께의 하한은 100nm여도 되고, 150nm여도 되고, 200nm여도 된다.

- [0255] 액침 노광을 행하는 경우, 상기 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 상기 고불소 함유량 수지 등의 발수성 중합체 첨가제의 유무에 관계없이, 상기 형성한 레지스트막 상에 액침액과 레지스트막의 직접적인 접촉을 피할 목적으로, 액침액에 불용성의 액침용 보호막을 마련해도 된다. 액침용 보호막으로서는, 현상 공정 전에 용제에 의해 박리하는 용제 박리형 보호막(예를 들어, 일본 특허공개 제2006-227632호 공보 참조), 현상 공정의 현상과 동시에 박리하는 현상액 박리형 보호막(예를 들어, W02005-069076호 공보, W02006-035790호 공보 참조)의 어느 것을 사용해도 된다. 단, 스루풋의 관점에서는, 현상액 박리형 액침용 보호막을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0256] 또한, 다음 공정인 노광 공정을 파장 50nm 이하의 방사선으로 행하는 경우, 상기 조성물 중의 베이스 수지로서 상기 구조 단위 (I) 및 구조 단위 (IV)를 갖는 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0257] [노광 공정]
- [0258] 본 공정(상기 공정 (2))에서는, 상기 공정 (1)인 레지스트막 형성 공정에서 형성된 레지스트막에, 포토마스크를 개재해서(경우에 따라서는, 물 등의 액침액을 통해), 방사선을 조사하고, 노광한다. 노광에 사용하는 방사선으로서는, 목적으로 하는 패턴의 선폴에 따라서, 예를 들어 가시광선, 자외선, 원자외선, EUV(극단 자외선), X선, γ 선 등의 전자파; 전자선, α 선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원자외선, 전자선, EUV가 바람직하고, ArF 엑시머 레이저 광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저 광(파장 248nm), 전자선, EUV가 보다 바람직하고, 차세대 노광 기술로서 위치 부여되는 파장 50nm 이하의 전자선, EUV가 더욱 바람직하다.
- [0259] 노광을 액침 노광에 의해 행하는 경우, 사용하는 액침액으로서는, 예를 들어 물, 불소계 불활성 액체 등을 들 수 있다. 액침액은, 노광 파장에 대하여 투명하고, 또한 막 상에 투영되는 광학상의 변형을 최소한에 그치도록 굴절률의 온도 계수가 가능한 한 작은 액체가 바람직하지만, 특히 노광 광원이 ArF 엑시머 레이저 광(파장 193nm)인 경우, 상술한 관점에 더하여, 입수의 용이함, 취급의 용이함과 같은 점에서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 물을 사용하는 경우, 물의 표면 장력을 감소시키고 함께, 계면 활성력을 증대시키는 첨가제를 약간의 비율로 첨가해도 된다. 이 첨가제는, 웨이퍼 상의 레지스트막을 용해시키지 않고, 또한 렌즈의 하면의 광학 코트에 대한 영향을 무시할 수 있는 것이 바람직하다. 사용하는 물로서는 증류수가 바람직하다.
- [0260] 상기 노광 후, 노광 후 베이킹(PEB)을 행하여, 레지스트막의 노광된 부분에 있어서, 노광에 의해 감방사선성 산 발생제로 발생한 산에 의한 수지 등이 갖는 산 해리성기의 해리를 촉진시키는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 노광부와 미노광부로 현상액에 대한 용해성에 차가 발생한다. PEB 온도로서는, 통상 50℃ 내지 180℃이고, 80℃ 내지 130℃가 바람직하다. PEB 시간으로서는, 통상 5초 내지 600초이고, 10초 내지 300초가 바람직하다.
- [0261] [현상 공정]
- [0262] 본 공정(상기 공정 (3))에서는, 상기 공정 (2)인 상기 노광 공정에서 노광된 레지스트막을 현상한다. 이에 의해, 소정의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 현상 후는 물 또는 알코올 등의 린스액으로 세정하고, 건조시키는 것이 일반적이다.
- [0263] 상기 현상에 사용하는 현상액으로서는, 알칼리 현상의 경우, 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 중에서도, TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.
- [0264] 또한, 유기 용매 현상의 경우, 탄화수소계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 등의 유기 용매, 또는 유기 용매를 함유하는 용매를 들 수 있다. 상기 유기 용매로서는, 예를 들어 상술한 감방사선성 수지 조성물의 용제로서 열거한 용제의 1종 또는 2종 이상 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매가 바람직하다. 에테르계 용매로서는, 글리콜에테르계 용매가 바람직하고, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 보다 바람직하다. 에스테르계 용매로서는, 아세트산 에스테르계 용매가 바람직하고, 아세트산n-부틸, 아세트산아밀이 보다 바람직하다. 케톤계 용매로서는, 쇠상 케톤이 바람직하고, 2-헵타논이 보다 바람직하다. 현상액 중의 유기 용매의 함유량으로서는, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하고, 95질량% 이상이 더욱 바람직하고, 99질량% 이상이 특히

바람직하다. 현상액 중의 유기 용매 이외의 성분으로서는, 예를 들어 물, 실리콘 오일 등을 들 수 있다.

[0265] 상술한 바와 같이, 현상액으로서는 알칼리 현상액, 유기 용매 현상액의 어느 것이어도 된다. 목적으로 하는 포토티브형 패턴 또는 네가티브형 패턴 별에 따라서 적절히 선택할 수 있다.

[0266] 현상 방법으로서, 예를 들어, 현상액이 채워진 조 안에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(침지법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 부풀어 오르게 해서 일정 시간 정지함으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속해서 토출하는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다.

[0267] 실시예

[0268] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.

[0269] [중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)]

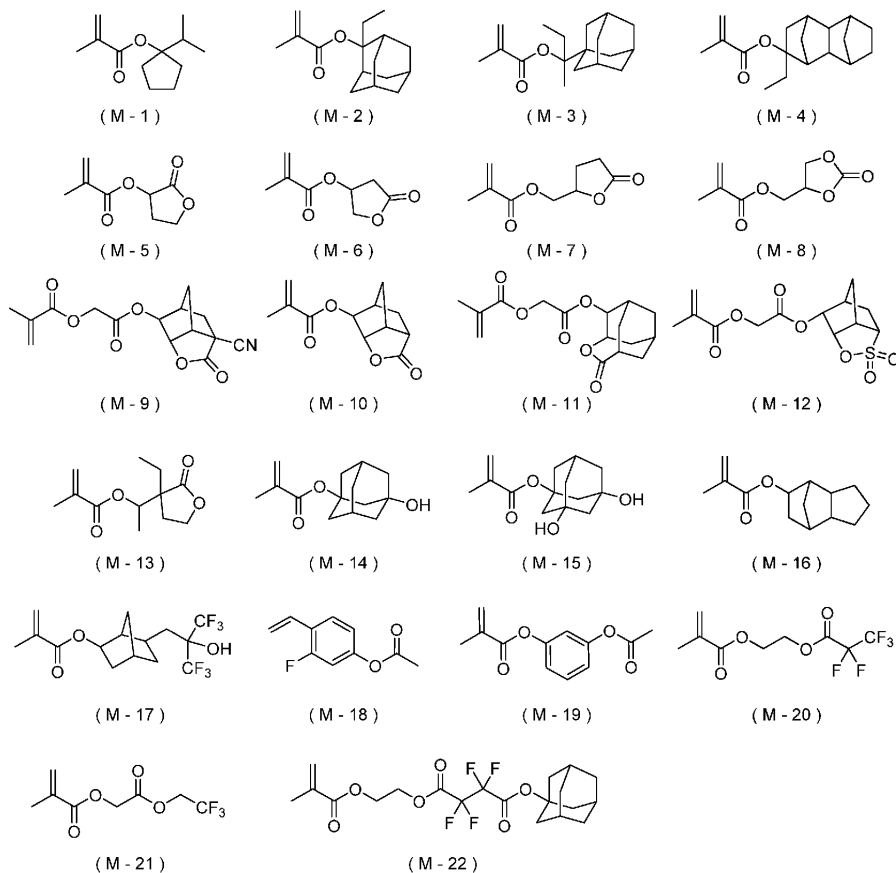
[0270] 중합체의 Mw 및 Mn은, 상술한 조건에 의해 측정했다. 또한, 분산도(Mw/Mn)은, Mw 및 Mn의 측정 결과로부터 산출했다.

[0271] [¹³C-NMR 분석]

[0272] 중합체의 ¹³C-NMR 분석은, 핵자기 공명 장치(니혼텐시(주)의 「JNM-Delta400」)를 사용해서 행하였다.

[0273] <수지의 합성>

[0274] 각 실시예 및 각 비교예에 있어서의 각 수지의 합성에서 사용한 단량체를 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 합성예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한, 질량부는 사용한 단량체의 합계 질량을 100질량부로 한 경우의 값을 의미하고, 몰%는 사용한 단량체의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우의 값을 의미한다.



[0275]

[0276] [합성예 1]

[0277] (수지 (A-1)의 합성)

[0278] 단량체 (M-1), 단량체 (M-2), 단량체 (M-5), 단량체 (M-10) 및 단량체 (M-14)를, 몰 비율이 40/10/20/20/10(몰%)이 되도록 2-부타논(200질량부)에 용해하고, 개시제로서 AIBN(아조비스이소부티로니트릴)(사용한 단량체의 합계 100몰%에 대하여 3몰%)을 첨가해서 단량체 용액을 조제했다. 반응 용기에 2-부타논(100질량부)을 넣고, 30분 질소 퍼지한 후, 반응 용기 내를 80℃로 하고, 교반하면서 상기 단량체 용액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수랭해서 30℃ 이하로 냉각했다. 냉각한 중합 용액을 메탄올(2,000질량부) 중에 투입하고, 석출한 백색 분말을 여과 분별했다. 여과 분별한 백색 분말을 메탄올로 2회 세정한 후, 여과 분별하고, 50℃에서 24시간 건조시켜서 백색 분말상의 수지 (A-1)을 얻었다(수율: 80%). 수지 (A-1)의 Mw는 9,100이고, Mw/Mn은 1.63이었다. 또한, ¹³C-NMR 분석의 결과, (M-1), (M-2), (M-5), (M-10) 및 (M-14)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 40.6몰%, 10.1몰%, 19.4몰%, 19.9몰% 및 10.0몰%였다.

[0279] [합성예 2 내지 11]

[0280] (수지 (A-2) 내지 수지 (A-11)의 합성)

[0281] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 배합 비율의 단량체를 사용한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 하여, 수지 (A-2) 내지 수지 (A-11)을 합성했다. 얻어진 수지의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%) 및 물성값(Mw 및 Mw/Mn)을 하기 표 1에 아울러 나타낸다. 또한, 하기 표 1에 있어서의 「-」은, 해당하는 단량체를 사용하지 않은 것을 나타낸다(이후의 표에 대해서도 마찬가지.).

표 1

	[A]수지	구조 단위 (I)을 부여하는 단량체			구조 단위 (II)를 부여하는 단량체			기타 구조 단위 (III)을 부여하는 단량체			MW	MW/Mn
		종류	배합 비율 (물%)	구조 단위 함유 비율 (물%)	종류	배합 비율 (물%)	구조 단위 함유 비율 (물%)	종류	배합 비율 (물%)	구조 단위 함유 비율 (물%)		
합성예 1	A-1	M-1	40	40.6	M-5	20	19.4	M-14	10	10.0	9100	1.63
		M-2	10	10.1	M-10	20	19.9					
합성예 2	A-2	M-1	30	29.4	M-9	50	51.0	-	-	-	9200	1.67
		M-2	20	19.6								
합성예 3	A-3	M-1	30	29.2	M-11	50	50.9	-	-	-	9000	1.62
		M-3	20	19.9								
		M-1	40	39.2								
합성예 4	A-4	M-1	40	39.2	M-12	50	52.6	-	-	-	8800	1.51
		M-3	10	8.2								
합성예 5	A-5	M-1	40	39.4	M-13	50	52.1	-	-	-	9100	1.50
		M-4	10	8.5								
합성예 6	A-6	M-1	40	39.4	M-6	20	21.2	M-16	10	9.8	8200	1.51
		M-4	10	9.0								
합성예 7	A-7	M-1	50	48.8	M-10	30	30.1	M-14	20	21.1	8600	1.55
합성예 8	A-8	M-1	40	39.5	M-7	20	20.8	M-15	10	10.4	8900	1.67
		M-3	10	9.3								
합성예 9	A-9	M-1	50	49.0	M-8	50	51.0	-	-	-	9000	1.61
합성예 10	A-10	M-1	40	38.9	M-9	60	61.1	-	-	-	9200	1.50
합성예 11	A-11	M-2	40	39.6	M-10	60	60.4	-	-	-	9300	1.55

[0282]

[0283] [합성예 12]

[0284] (수지 (A-12)의 합성)

[0285] 단량체 (M-1) 및 단량체 (M-18)을, 물 비율이 50/50(물%)이 되도록 1-메톡시-2-프로판올(200질량부)에 용해하고, 개시제로서 AIBN(4물%)을 첨가해서 단량체 용액을 조제했다. 반응 용기에 1-메톡시-2-프로판올(100질량부)을 넣고, 30분 질소 퍼지한 후, 반응 용기 내를 80℃로 하고, 교반하면서 상기 단량체 용액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수행해서 30℃ 이하로 냉각했다. 냉각한 중합 용액을 헥산(2,000질량부) 중에 투입하고, 석출한 백색 분말을 여과 분별했다. 여과 분별한 백색 분말을 헥산으로 2회 세정한 후, 여과 분별하고, 1-메톡시-2-프로판올(300질량부)에 용해했다. 이어서, 메탄올(500질량부), 트리에틸아민(50질량부) 및 초순수(10질량부)를 더하여, 교반하면서 70℃에서 6시간 가수 분해 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 잔 용매를 증류 제거하

고, 얻어진 고체를 아세톤(100질량부)에 용해하고, 물(500질량부) 중에 적하해서 수지를 응고시켰다. 얻어진 고체를 여과 분별하고, 50℃에서 24시간 건조시켜서 백색 분말상의 수지 (A-12)를 얻었다(수율: 73%). 수지 (A-12)의 Mw는 7,100이고, Mw/Mn은 1.71이었다. 또한, ¹³C-NMR 분석의 결과, (M-1) 및 (M-18)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 48.2몰% 및 51.8몰%였다.

[0286] [합성예 13 내지 15]

[0287] (수지 (A-13) 내지 수지 (A-15)의 합성)

[0288] 하기 표 2에 나타내는 종류 및 배합 비율의 단량체를 사용한 것 이외에는 합성예 12와 마찬가지로 하여, 수지 (A-13) 내지 수지 (A-15)를 합성했다. 또한, 구조 단위 (IV)를 부여하는 단량체는, 모두 알칼리 해리성기가 가수 분해되어 페놀성 수산기로 되어 있었다. 얻어진 수지의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%) 및 물성값(Mw 및 Mw/Mn)을 하기 표 2에 아울러 나타낸다.

표 2

	[A]수지	구조 단위 (I)을 부여하는 단량체			구조 단위 (III)을 부여하는 단량체			구조 단위 (IV)를 부여하는 단량체			Mw	Mw/Mn
		종류	배합 비율 (몰%)	구조 단위 함유 비율 (몰%)	종류	배합 비율 (몰%)	구조 단위 함유 비율 (몰%)	종류	배합 비율 (몰%)	구조 단위 함유 비율 (몰%)		
합성예 12	A-12	M-1	50	48.2	-	-	-	M-18	50	51.8	7100	1.71
합성예 13	A-13	M-3	50	48.9	M-14	10	10.2	M-19	40	40.9	7300	1.67
합성예 14	A-14	M-2	50	49.3	M-17	20	20.4	M-18	30	30.3	6800	1.59
합성예 15	A-15	M-1	50	49.1	M-17	20	20.4	M-19	30	30.5	7500	1.70

[0289]

[0290] [합성예 16]

[0291] (고불소 함유량 수지 (D-1)의 합성)

[0292] 단량체 (M-1), 단량체 (M-15) 및 단량체 (M-20)을, 몰 비율이 20/10/70(몰%)이 되도록 2-부타논(200질량부)에 용해하고, 개시제로서 AIBN(3몰%)을 첨가해서 단량체 용액을 조제했다. 반응 용기에 2-부타논(100질량부)을 넣고, 30분 질소 퍼지한 후, 반응 용기 내를 80℃로 하고, 교반하면서 상기 단량체 용액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수행해서 30℃ 이하로 냉각했다. 용매를 아세트니트릴(400질량부)로 치환한 후, 헥산(100질량부)을 더하여 교반하고 아세트니트릴층을 회수하는 작업을 3회 반복했다. 용매를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로 치환함으로써, 고불소 함유량 수지 (D-1)의 용액을 얻었다(수율: 79%). 고불소 함유량 수지 (D-

1)의 Mw는 8,900이고, Mw/Mn은 1.89이었다. 또한, ¹³C-NMR 분석의 결과, (M-1), (M-15) 및 (M-20)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 18.9몰%, 10.2몰%, 및 70.9몰%였다.

[0293] [합성예 17 내지 20]

[0294] (고불소 함유량 수치 (D-2) 내지 고불소 함유량 수치 (D-5)의 합성)

[0295] 하기 표 3에 나타내는 종류 및 배합 비율의 단량체를 사용한 것 이외에는 합성예 16과 마찬가지로 하여, 고불소 함유량 수치 (D-2) 내지 고불소 함유량 수치 (D-5)를 합성했다. 얻어진 고불소 함유량 수지의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%) 및 물성값(Mw 및 Mw/Mn)을 하기 표 3에 아울러 나타낸다.

표 3

합성예	[C] 고불소 함유량 수치	구조 단위 (V) 또는 (VI)를 부여하는 단량체		구조 단위 (VII)를 부여하는 단량체		구조 단위 (I)를 부여하는 단량체		구조 단위 (III)를 부여하는 단량체		기타 구조 단위를 부여하는 단량체		Mw	Mw/Mn
		종류	배합 비율 (몰%)	종류	배합 비율 (몰%)	종류	배합 비율 (몰%)	종류	배합 비율 (몰%)	종류	배합 비율 (몰%)		
합성예 16	D-1	M-20	70	M-1	20	M-15	10	-	-	-	-	8900	1.89
합성예 17	D-2	M-21	80	M-1	20	-	-	-	-	-	-	9000	1.87
합성예 18	D-3	M-22	60	-	-	-	-	-	-	M-16	40	9200	1.77
합성예 19	D-4	M-22	60	M-2	20	M-14	20	-	-	-	-	8800	1.87
합성예 20	D-5	M-20	60	M-3	10	M-17	30	-	-	-	-	9100	1.88

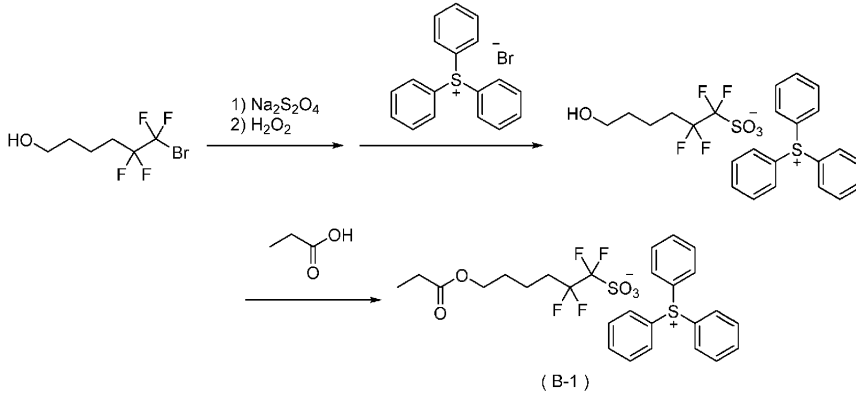
[0296]

[0297] <오염염 화합물 (1)B의 합성>

[0298] [합성예 21]

[0299] (화합물 (B-1)의 합성)

[0300] 화합물 (B-1)을 이하의 합성 스킴에 따라서 합성했다.



[0301]

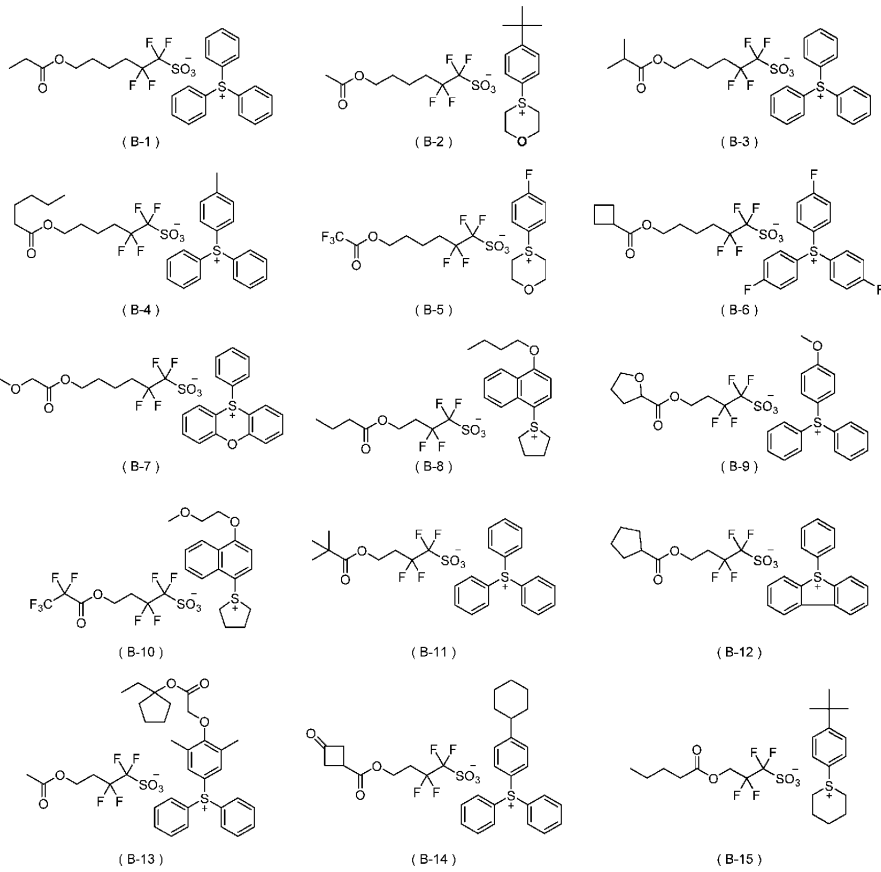
[0302] 반응 용기에 6-브로모-5,5,6,6-테트라플루오로 헥산-1-올 20.0mmol에 아세토니트릴:물 (1:1(질량비))의 혼합액을 더하여 1M 용액으로 한 후, 아디티온산나트륨 40.0mmol과 탄산수소나트륨 60.0mmol을 더하여, 70℃에서 4시간 반응시켰다. 아세토니트릴로 추출하고 용매를 증류 제거한 후, 아세토니트릴:물(3:1(질량비))의 혼합액을 더하여 0.5M 용액으로 하였다. 과산화수소수 60.0mmol 및 텅스텐산나트륨 2.00mmol을 더하여, 50℃에서 12시간 가열 교반했다. 아세토니트릴로 추출하고 용매를 증류 제거함으로써 술포산나트륨염 화합물을 얻었다. 상기 술포산나트륨염 화합물에 트리페닐술포늄브로마이드 20.0mmol을 더하여, 물:디클로로메탄(1:3(질량비))의 혼합액을 더하는 것으로 0.5M 용액으로 하였다. 실온에서 3시간 격하게 교반한 후, 디클로로메탄을 더하여 추출하고, 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 오염염체를 양호한 수율로 얻었다.

[0303] 상기 오염염체에 프로피온산 20.0mmol, 디시클로헥실카르보디이미드 30.0mmol 및 염화메틸렌 50g을 더하여 실온에서 3시간 교반했다. 그 후, 물을 더해서 희석한 뒤, 염화메틸렌을 더해서 추출하고, 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 포화 염화나트륨 수용액, 이어서 물로 세정했다. 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 상기 식 (B-1)로 표시되는 화합물 (B-1)을 양호한 수율로 얻었다.

[0304] [합성예 22 내지 35]

[0305] (화합물 (B-2) 내지 (B-15)의 합성)

[0306] 원료 및 전구체를 적절히 변경한 것 이외에는 합성예 21과 마찬가지로 하여, 하기 식 (B-2) 내지 (B-15)로 표시되는 오염염 화합물 (1)을 합성했다.

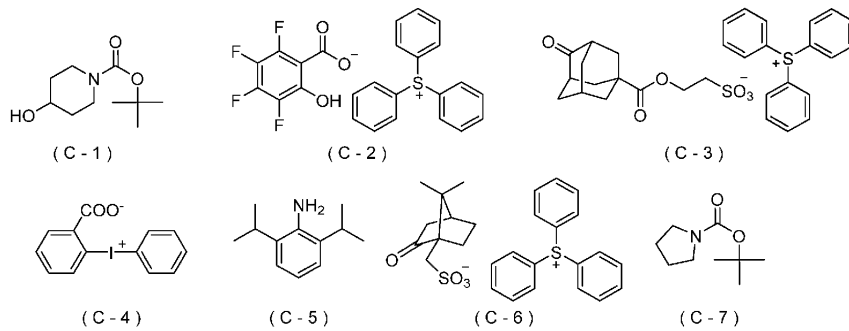


[0307]

[0308] 상기 합성한 성분 이외의 성분으로서, 이하의 화합물을 사용했다.

[0309] [산 확산 제어제 (C-1) 내지 (C-7)]

[0310] C-1 내지 C-7: 하기 식 (C-1) 내지 (C-7)로 표시되는 화합물(이하, 식 (C-1) 내지 (C-7)로 표시되는 화합물을 각각 「화합물 (C-1)」 내지 「화합물 (C-7)」이라고 기재하는 경우가 있다.)



[0311]

[0312] [기타 오염염]

[0313] b-1: 하기 식 (b-1)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (b-1)」이라고 기재하는 경우가 있다.)

표 4

실시예	간편사실성 수치 조성률	[A]수지		[B]오동염 회합물		[C]산 확산 계에		[D]프락소 함유량 수치		[E]비알코올계 용제		[F]알코올계 용제	
		종류 (열량부)	함유량 (열량부)	종류 (열량부)	함유량 (열량부)	종류 (열량부)	함유량 (열량부)	종류 (열량부)	함유량 (열량부)	종류 (열량부)	함유량 (열량부)	종류 (열량부)	함유량 (열량부)
실시예1	J-1	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예2	J-2	A-2	100	B-2	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예3	J-3	A-3	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예4	J-4	A-4	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예5	J-5	A-5	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예6	J-6	A-6	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예7	J-7	A-7	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예8	J-8	A-8	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예9	J-9	A-9	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예10	J-10	A-10	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예11	J-11	A-11	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예12	J-12	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예13	J-13	A-1	100	B-2	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예14	J-14	A-1	100	B-3	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예15	J-15	A-1	100	B-4	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예16	J-16	A-1	100	B-5	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예17	J-17	A-1	100	B-6	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예18	J-18	A-1	100	B-7	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예19	J-19	A-1	100	B-8	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예20	J-20	A-1	100	B-9	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예21	J-21	A-1	100	B-10	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예22	J-22	A-1	100	B-11	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예23	J-23	A-1	100	B-12	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예24	J-24	A-1	100	B-13	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예25	J-25	A-1	100	B-14	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예26	J-26	A-1	100	B-15	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예27	J-27	A-1	100	B-16	4.0/1.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예28	J-28	A-1	100	B-17b-1	2.0/2.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예29	J-29	A-1	100	B-17b-1	0.5/4.5	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예30	J-30	A-1	100	B-17b-1	0.25/4.75	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예31	J-31	A-1	100	B-1	5.0	C-2	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예32	J-32	A-1	100	B-1	5.0	C-3	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예33	J-33	A-1	100	B-1	5.0	C-4	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예34	J-34	A-1	100	B-1	5.0	C-5	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예35	J-35	A-1	100	B-1	5.0	C-6	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예36	J-36	A-1	100	B-1	5.0	C-7	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예37	J-37	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-2	30	F-1	3200
실시예38	J-38	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-2	960
실시예39	J-39	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-2	960
실시예40	J-40	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-2	960
실시예41	J-41	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-3	960
실시예42	J-42	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-6	960
실시예43	J-43	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-8	960
실시예44	J-44	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-9	960
실시예45	J-45	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-10	960
실시예46	J-46	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-2	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예47	J-47	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-3	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예48	J-48	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-4	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예49	J-49	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-5	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960

[0335]

표 5

비교예	감방사선성 수지 조성물	[A]수지		[B]오동엽 화합물		[C]산 황산 제어제		[D]프롤스 함유량 수지		[E]비일교울계 용제		[F]일교울계 용제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
비교예 1	CJ-1	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-7	960
비교예 2	CJ-2	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	3200/30	없음	0
비교예 3	CJ-3	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
비교예 4	CJ-4	A-1	100	B-2	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
비교예 5	CJ-5	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-7	960
비교예 6	CJ-6	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	3200/30	없음	0

[0336]

[0337]

[0338]

<ArF 액침 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성>

12인치의 실리콘 웨이퍼 상에, 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 하층 반사 방지막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC66」)을 도포한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 100nm의 하층 반사 방지막을 형성했다. 이 하층 반사 방지막 상에 상기 스핀 코터를 사용해서 상기 조제한 ArF 액침 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 PB(프리베이크)를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써, 평균 두께 90nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, 이 레지스트막에 대하여, ArF 엑시머 레이저 액침 노광 장치(ASML사의 「TWINSCAN XT-1900i」)를 사용하여, NA=1.35, Dipole($\sigma = 0.9/0.7$)의 광학 조건에서, 40nm 라인 앤드 스페이스의 마스크 패턴을 개재해서 노광했다. 노광 후, 100℃에서 60초간 PEB(노광 후 베이킹)를 행하였다. 그 후, 알칼리 현상액으로서 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용해서 상기 레지스트막을 알칼리 현상하고, 현상 후에 물로 세정하고, 더욱 건조시킴으로써 포지티브형 레지스트 패턴

(40nm 라인 앤드 스페이스 패턴)을 형성했다.

- [0339] <평가>
- [0340] 상기 ArF 액침 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용해서 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 감도, LWR 성능, DOF 성능 및 패턴 직사각형성을 하기 방법에 따라서 평가했다. 그 결과를 하기 표 6 및 표 7에 나타낸다. 또한, 레지스트 패턴의 측장에는, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈(주)의 「CG-5000」)을 사용했다.
- [0341] [감도]
- [0342] 상기 ArF 액침 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 40nm 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도(mJ/cm²)로 하였다. 감도는, 30mJ/cm² 이하의 경우에는 「양호」로, 30mJ/cm²를 초과하는 경우에는 「불량」으로 평가했다.
- [0343] [LWR 성능]
- [0344] 상기 감도의 평가로 구한 최적 노광량을 조사해서 40nm 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴을 형성했다. 형성한 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 패턴 상부로부터 관찰했다. 선폭의 변동을 계 500 점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마값을 구하고, 이 3시그마값을 LWR(nm)로 하였다. LWR은, 그 값이 작을수록, 라인의 조도가 작아 양호한 것을 나타낸다. LWR 성능은, 2.5nm 이하의 경우에는 「양호」로, 2.5nm를 초과하는 경우에는 「불량」으로 평가했다.
- [0345] [DOF 성능]
- [0346] 감도의 측정에 기재된 방법에 준하여, 형성되는 라인 앤드 스페이스 패턴(1L1S)의 선폭이 40nm가 되는 것 같은 치수의 마스크를 사용하여, 상기한 바와 같이 형성되는 라인 앤드 스페이스 패턴의 선폭이 30nm 이상 50nm 이하인 초점 심도(DOF)의 범위를 측정했다. DOF 성능은, 150nm 이상의 경우를 「양호」, 150nm를 하회하는 경우를 「불량」으로 평가했다.
- [0347] [패턴 직사각형성]
- [0348] 상기 감도의 평가로 구한 최적 노광량을 조사해서 형성된 40nm 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴에 대해서, 상기 주사형 전자 현미경을 사용해서 관찰하고, 당해 라인 앤드 스페이스 패턴의 단면 형상을 평가했다. 레지스트 패턴의 직사각형성은, 단면 형상에 있어서의 하변의 길이 상변 길이에 대한 비가, 1 이상 1.05 이하이면 「A」(매우 양호), 1.05 초과 1.10 이하이면 「B」(양호), 1.10 초과이면 「C」(불량)로 평가했다.

표 6

	감방사선성 수지 조성물	감도 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	DOF (nm)	패턴 직사각형성
실시예 1	J-1	25	2.2	180	A
실시예 2	J-2	23	2.3	170	A
실시예 3	J-3	27	2.1	180	A
실시예 4	J-4	25	1.8	180	A
실시예 5	J-5	27	1.9	180	A
실시예 6	J-6	24	1.9	180	A
실시예 7	J-7	24	2.0	200	A
실시예 8	J-8	23	2.2	200	A
실시예 9	J-9	25	2.1	170	A
실시예 10	J-10	24	2.3	210	A
실시예 11	J-11	24	1.8	180	A
실시예 12	J-12	28	1.9	200	A
실시예 13	J-13	25	1.8	180	A
실시예 14	J-14	27	2.9	200	A
실시예 15	J-15	28	2.1	180	A
실시예 16	J-16	24	2.3	200	A
실시예 17	J-17	25	1.9	200	A
실시예 18	J-18	28	1.8	180	A
실시예 19	J-19	27	2.9	200	A
실시예 20	J-20	25	2.1	180	A
실시예 21	J-21	24	2.1	180	A
실시예 22	J-22	27	2.3	200	A
실시예 23	J-23	28	2.2	180	A
실시예 24	J-24	26	2.1	200	A
실시예 25	J-25	24	1.9	200	A
실시예 26	J-26	27	1.8	170	A
실시예 27	J-27	24	2.9	210	A
실시예 28	J-28	26	2.1	200	A
실시예 29	J-29	28	2.1	200	A
실시예 30	J-30	26	2.1	170	A
실시예 31	J-31	25	1.9	210	A
실시예 32	J-32	26	1.8	180	A
실시예 33	J-33	28	2.9	200	A
실시예 34	J-34	27	2.1	180	A
실시예 35	J-35	28	2.1	200	A
실시예 36	J-36	24	2.2	200	A
실시예 37	J-37	25	2.1	180	A
실시예 38	J-38	26	2.1	200	A
실시예 39	J-39	25	2.1	180	A
실시예 40	J-40	26	1.9	180	A
실시예 41	J-41	28	1.8	180	A
실시예 42	J-42	25	2.2	200	A
실시예 43	J-43	24	2.1	180	A
실시예 44	J-44	23	2.0	190	A
실시예 45	J-45	25	2.0	200	A
실시예 46	J-46	24	2.3	180	A
실시예 47	J-47	24	2.2	180	A
실시예 48	J-48	25	2.3	210	A
실시예 49	J-49	27	1.9	180	A

[0349]

표 7

	감방사선성 수지 조성물	감도 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	DOF (nm)	패턴 직사각형성
비교예 1	CJ-1	34	3.4	70	C
비교예 2	CJ-2	35	3.2	60	C
비교예 3	CJ-3	33	3.6	70	C
비교예 4	CJ-4	32	3.2	60	C
비교예 5	CJ-5	33	3.7	70	C
비교예 6	CJ-6	35	3.8	60	C

[0350]

[0351]

표 6 및 표 7의 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예의 감방사선성 수지 조성물은, ArF 액침 노광에 사용한 경우, 감도, LWR 성능, DOF 성능 및 패턴 직사각형성이 양호했던 데 반해, 비교예에서는, 각 특성이 실시예에 비

교해서 떨어져 있었다. 따라서, 실시예의 감방사선성 수지 조성물을 ArF 액침 노광에 사용한 경우, 높은 감도로 LWR 성능, DOF 성능 및 패턴 직사각형성이 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0352] [ArF-Dry 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제]

[0353] [실시예 50]

[0354] [A] 수지로서의 (A-1) 100질량부, [B] 오늄염 화합물로서의 (B-1) 5.0질량부, [C] 산 확산 제어제로서의 (C-1) 3.0질량부, 그리고 [E] 비알코올계 용제로서의 (E-1)/(E-2)의 혼합 용매 2,270질량부, 그리고 [F] 알코올계 용제로서의 (F-1)을 960질량부 혼합하고, 구멍 직경 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물 (J-50)을 조제했다.

[0355] [실시예 51 내지 62 및 비교예 7 내지 12]

[0356] 하기 표 8에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 실시예 48과 마찬가지로 하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-51) 내지 (J-59) 및 (CJ-7) 내지 (CJ-12)를 조제했다.

표 8

실시예	감방사선성 수지 조성물	[A] 수거		[B] 오남입 화합물		[C] 산 확산 제어		[E] 비일교율계 용제		[F] 일교율계 용제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 50	J-50	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예 51	J-51	A-2	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예 52	J-52	A-4	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예 53	J-53	A-5	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예 54	J-54	A-1	100	B-1	5.0	C-2	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예 55	J-55	A-1	100	B-1	5.0	C-3	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
실시예 56	J-56	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-2	30	F-1	3200
실시예 57	J-57	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-2	960
실시예 58	J-58	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-3	960
실시예 59	J-59	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-4	960
실시예 60	J-60	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-5	960
실시예 61	J-61	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-6	960
실시예 62	J-62	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-8	960
비교예 7	CJ-7	A-1	100	B-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-7	960
비교예 8	CJ-8	A-1	100	B-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	3200/30	없음	0
비교예 9	CJ-9	A-1	100	B-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
비교예 10	CJ-10	A-1	100	B-2	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
비교예 11	CJ-11	A-1	100	B-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-7	960
비교예 12	CJ-12	A-1	100	B-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	3200/30	없음	0

[0357]

[0358]

[0359]

<ArF-Dry 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성>

8인치의 실리콘 웨이퍼 상에, 스핀 코터(도교 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT8」)를 사용하여, 하층 반사 방지막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC29」)을 도포한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 77nm의 하층 반사 방지막을 형성했다. 이 하층 반사 방지막 상에 상기 스핀 코터를 사용해서 상기 조절한 ArF-Dry 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 PB(프리베이크)를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써, 평균 두께 250nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, 이 레지스트막에 대하여, ArF 엑시머 레이저 노광 장치(니콘사의 「S306C」)를 사용하여, NA=0.75, Annular($\sigma=0.8/0.6$)의 광학 조건에서, 선폭 90nm 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴을 형성했다. 노광 후, 100℃에서 60초간 PEB(노광 후 베이킹)를 행하였다. 그 후, 알칼리 현상액으로서 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용해서 상기 레지스트막을 알

칼리 현상하고, 현상 후에 물로 세정하고, 더욱 건조시킴으로써 포지티브형 레지스트 패턴(90nm 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴)을 형성했다.

[0360] <평가>

[0361] 상기 ArF-Dry 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용해서 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 감도, LWR 성능, DOF 성능, 패턴 직사각형성을 하기 방법에 따라서 평가했다. 그 결과를 하기 표 9에 나타낸다. 또한, 레지스트 패턴의 측정에는, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈(주)의 「S-9380」)을 사용했다.

[0362] [감도]

[0363] 상기 ArF-Dry 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 90nm 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도(mJ/cm²)로 하였다. 감도는, 30mJ/cm² 이하의 경우에는 「양호」로, 30mJ/cm²를 초과하는 경우에는 「불량」으로 평가했다.

[0364] [LWR 성능]

[0365] 상기 감도의 평가로 구한 최적 노광량을 조사해서 90nm 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴을 형성했다. 형성한 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 패턴 상부로부터 관찰했다. 선폭의 변동을 계 500 점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마값을 구하고, 이 3시그마값을 LWR(nm)로 하였다. LWR은, 그 값이 작을수록, 라인의 조도가 작아 양호한 것을 나타낸다. LWR 성능은, 4.5nm 이하의 경우에는 「양호」로, 4.5nm를 초과하는 경우에는 「불량」으로 평가했다.

[0366] [DOF 성능]

[0367] 감도의 측정에 기재된 방법에 준하여, 형성되는 라인 앤드 스페이스 패턴(1L1S)의 선폭이 90nm가 되는 것 같은 치수의 마스크를 사용하여, 상기한 바와 같이 형성되는 라인 앤드 스페이스 패턴의 선폭이 80nm 이상 100nm 이하인 초점 심도(DOF)의 범위를 측정했다. DOF 성능은, 200nm 이상의 경우를 「양호」, 200nm를 하회하는 경우를 「불량」으로 평가했다.

[0368] [패턴 직사각형성]

[0369] 상기 감도의 평가로 구한 최적 노광량을 조사해서 형성된 90nm 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴에 대해서, 상기 주사형 전자 현미경을 사용해서 관찰하고, 당해 라인 앤드 스페이스 패턴의 단면 형상을 평가했다. 레지스트 패턴의 직사각형성은, 단면 형상에 있어서의 하변의 길이 상변 길이에 대한 비가, 1 이상 1.05 이하이면 「A」(매우 양호), 1.05 초과 1.10 이하이면 「B」(양호), 1.10 초과이면 「C」(불량)로 평가했다.

표 9

	감방사선성 수지 조성물	감도 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	DOF (nm)	패턴 직사각형성
실시예 50	J-50	27	3.4	220	A
실시예 51	J-51	25	3.3	220	A
실시예 52	J-52	23	3.5	230	A
실시예 53	J-53	27	3.5	250	A
실시예 54	J-54	26	3.4	240	A
실시예 55	J-55	24	3.4	230	A
실시예 56	J-56	25	3.8	250	A
실시예 57	J-57	26	3.3	240	A
실시예 58	J-58	27	3.9	240	A
실시예 59	J-59	26	3.4	220	A
실시예 60	J-60	26	3.9	250	A
실시예 61	J-61	26	3.4	220	A
실시예 62	J-62	25	3.6	240	A
비교예 7	CJ-7	34	4.4	70	C
비교예 8	CJ-8	35	5.2	60	C
비교예 9	CJ-9	38	5.0	50	C
비교예 10	CJ-10	35	5.2	50	C
비교예 11	CJ-11	39	5.1	40	C
비교예 12	CJ-12	35	5.2	60	C

[0370]

- [0371] 표 9의 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예의 감방사선성 수지 조성물은, ArF-Dry 노광에 사용한 경우, 감도, LWR 성능, DOF 성능 및 패턴 직사각형성이 양호했던 데 반해, 비교예에서는, 각 특성이 실시예에 비교해서 떨어져 있었다. 따라서, 실시예의 감방사선성 수지 조성물을 ArF-Dry 노광에 사용한 경우, 높은 감도로 LWR 성능, DOF 성능 및 패턴 직사각형성이 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0372] [극단 자외선(EUV) 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제]
- [0373] [실시예 63]
- [0374] [A] 수지로서의 (A-12) 100질량부, [B] 오늄염 화합물로서의 (B-1) 15.0질량부, [C] 산 확산 제어제로서의 (C-1) 20.0질량부, [E] 비알코올계 용제로서의 (E-1) 4280질량부, [F] 알코올계 용제로서의 (F-1) 1830질량부를 혼합하고, 구멍 직경 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물 (J-63)을 조제했다.
- [0375] [실시예 64 내지 77 및 비교예 13 내지 18]
- [0376] 하기 표 10에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 실시예 64와 마찬가지로 하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-64) 내지 (J-77) 및 (CJ-13) 내지 (CJ-18)을 조제했다.

표 10

실시예	감방사선성 수지 조성물	[A]수지		[B]오늄염 화합물		[C]산 확산 제어제		[E]비알코올계 용제		[F]알코올계 용제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 63	J-63	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
실시예 64	J-64	A-12	100	B-5	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
실시예 65	J-65	A-12	100	B-6	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
실시예 66	J-66	A-12	100	B-11	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
실시예 67	J-67	A-12	100	B-13	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
실시예 68	J-68	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	없음	0	F-1	6110
실시예 69	J-69	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-2	1830
실시예 70	J-70	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-3	1830
실시예 71	J-71	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-4	1830
실시예 72	J-72	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-5	1830
실시예 73	J-73	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-8	1830
실시예 74	J-74	A-12	100	B-1	15.0	C-2	20.0	E-1	4280	F-1	1830
실시예 75	J-75	A-13	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
실시예 76	J-76	A-14	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
실시예 77	J-77	A-15	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
비교예 13	CJ-13	A-12	100	B-1	5.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-7	1830
비교예 14	CJ-14	A-12	100	B-1	5.0	C-1	20.0	E-1	6110	없음	0
비교예 15	CJ-15	A-12	100	B-1	5.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
비교예 16	CJ-16	A-12	100	b-2	5.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
비교예 17	CJ-17	A-12	100	b-1	5.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-7	1830
비교예 18	CJ-18	A-12	100	b-1	5.0	C-1	20.0	E-1	6110	없음	0

[0377]

[0378]

<EUV 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성>

[0379]

12인치의 실리콘 웨이퍼 상에, 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 하층 반사 방지막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC66」)을 도포한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 105nm의 하층 반사 방지막을 형성했다. 이 하층 반사 방지막 상에 상기 스핀 코터를 사용해서 상기 조제한 EUV 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 130℃에서 60초간 PB를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써, 평균 두께 55nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, 이 레지스트막에 대하여, EUV 노광 장치(ASML사의 「NXE3300」)를 사용하여, NA=0.33, 조명 조건: Conventional s=0.89, 마스크:imecDEFECT32FFR02에서 노광했다. 노광 후, 120℃에서 60초간 PEB를 행하였다. 그 후, 알칼리 현상액으로서 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용해서 상기 레지스트막을 알칼리 현상하고, 현상 후에 물로 세정하고, 더욱 건조시킴으로써 포지티

브형 레지스트 패턴(32nm 라인 앤드 스페이스 패턴)을 형성했다.

[0380] <평가>

[0381] 상기 EUV 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용해서 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 감도, LWR 성능 및 패턴 직사각형성을 하기 방법에 따라서 평가했다. 그 결과를 하기 표 11에 나타낸다. 또한, 레지스트 패턴의 측장에는, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈(주)의 「CG-5000」)을 사용했다.

[0382] [감도]

[0383] 상기 EUV 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 32nm 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도(mJ/cm²)로 하였다. 감도는, 30mJ/cm² 이하의 경우에는 「양호」로, 30mJ/cm²를 초과하는 경우에는 「불량」으로 평가했다.

[0384] [LWR 성능]

[0385] 상기 감도의 평가로 구한 최적 노광량을 조사해서 32nm 라인 앤드 스페이스의 패턴을 형성하도록 마스크 사이즈를 조정하여, 레지스트 패턴을 형성했다. 형성한 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 패턴 상부로부터 관찰했다. 선폭의 변동을 계 500점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마값을 구하고, 이 3시그마값을 LWR(nm)로 하였다. LWR은, 그 값이 작을수록, 라인의 변동이 작아 양호한 것을 나타낸다. LWR 성능은, 3.0nm 이하의 경우에는 「양호」로, 3.0nm를 초과하는 경우에는 「불량」으로 평가했다.

[0386] [패턴 직사각형성]

[0387] 상기 감도의 평가로 구한 최적 노광량을 조사해서 형성된 32nm 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴에 대해서, 상기 주사형 전자 현미경을 사용해서 관찰하고, 당해 라인 앤드 스페이스 패턴의 단면 형상을 평가했다. 레지스트 패턴의 직사각형성은, 단면 형상에 있어서의 하변의 길이 상변 길이에 대한 비가, 1 이상 1.05 이하이면 「A」(매우 양호), 1.05 초과 1.10 이하이면 「B」(양호), 1.10 초과이면 「C」(불량)로 평가했다.

표 11

	감방사선성 수지 조성물	감도 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	패턴 직사각형성
실시예 63	J-63	25	2.2	A
실시예 64	J-64	26	2.3	A
실시예 65	J-65	27	2.7	A
실시예 66	J-66	25	2.4	A
실시예 67	J-67	26	2.3	A
실시예 68	J-68	28	2.4	A
실시예 69	J-69	27	2.2	A
실시예 70	J-70	25	2.8	A
실시예 71	J-71	25	2.2	A
실시예 72	J-72	26	2.3	A
실시예 73	J-73	27	2.2	A
실시예 74	J-74	28	2.4	A
실시예 75	J-75	28	2.4	A
실시예 76	J-76	27	2.5	A
실시예 77	J-77	28	2.8	A
비교예 13	CJ-13	33	3.6	C
비교예 14	CJ-14	40	3.4	B
비교예 15	CJ-15	38	3.6	C
비교예 16	CJ-16	39	4.3	C
비교예 17	CJ-17	39	3.5	C
비교예 18	CJ-18	38	3.4	B

[0388]

[0389] 표 11의 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예의 감방사선성 수지 조성물은, EUV 노광에 사용한 경우, 감도, LWR 성능 및 패턴 직사각형성이 양호했던 데 반해, 비교예에서는, 각 특성이 실시예에 비교해서 떨어져 있었다.

[0390] [ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제, 이 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성 및 평가]

[0391] [실시예 78]

[0392] [A] 수지로서의 (A-8) 100질량부, [B] 오늄염 화합물로서의 (B-8) 10.0질량부, [C] 산 확산 제어제로서의 (C-6) 3.0질량부, [D] 고불소 함유량 수지로서의 (D-4) 2.0질량부(고형분), [E] 비알코올계 용제로서의 (E-1)/(E-2)의 혼합 용매 2,270질량부(질량비2200부/70부), 그리고 [F] 알코올계 용제로서의 (F-1)/(F-8)의 혼합 용매 1,000질량부(질량비 500부/500부)혼합하고, 구멍 직경 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물 (J-78)을 조제했다.

[0393] 12인치의 실리콘 웨이퍼 상에, 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 하층 반사 방지막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC66」)을 도포한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 100nm의 하층 반사 방지막을 형성했다. 이 하층 반사 방지막 상에 상기 스핀 코터를 사용해서 상기 조제한 ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물 (J-78)을 도포하고, 100℃에서 60초간 PB(프리베이크)를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써, 평균 두께 90nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, 이 레지스트막에 대하여, ArF 엑시머 레이저 액침 노광 장치(ASML사의 「TWINSCAN XT-1900i」)를 사용하여, NA=1.35, Annular(σ =0.8/0.6)의 광학 조건에서, 40nm 홀, 80nm 피치의 마스크 패턴을 개재해서 노광했다. 노광 후, 100℃에서 60초간 PEB(노광 후 베이킹)를 행하였다. 그 후, 유기 용매 현상액으로서 아세트산n-부틸을 사용해서 상기 레지스트막을 유기 용매 현상하고, 건조시킴으로써 네가티브형 레지스트 패턴(40nm 홀, 80nm 피치)을 형성했다.

[0394] <평가>

[0395] 상기 ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴에 대해서, 상기 ArF 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 평가와 마찬가지로 하여 감도 및 DOF 성능을 평가했다. 또한, 레지스트 패턴의 측장에는, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈(주)의 「CG-5000」)을 사용했다. 그 결과, 실시예 78의 감방사선성 수지 조성물은, ArF 노광으로 네가티브형 레지스트 패턴을 형성한 경우에 있어서도, 높은 감도로 DOF 성능이 양호했다.

산업상 이용가능성

[0396] 상기에서 설명한 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 노광광에 대한 감도가 양호하며, LWR 성능, DOF 성능, 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 이들은, 금후 또한 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 가공 프로세스 등에 적합하게 사용할 수 있다.