(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0170527
(43) 공개일자 2024년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027793
(22) 출원일자(국제) 2023년03월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009712
(87) 국제공개번호 WO 2023/189502
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-060692 2022년03월31일 일본(JP)

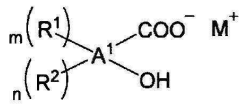
(71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1죠오메 9반 2고오
(72) 발명자
네모토, 류이치
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1죠오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
미야케, 마사유키
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1죠오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **감방사선성 조성물, 패턴 형성 방법 및 광 붕괴성 염기**

(57) 요 약

산 해리성기를 갖는 중합체와, 식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 감방사선성 조성물로 한다.



(1)

식 (1) 중, A^1은 (m+n+2)가의 방향환기이다. 식 (1) 중의 「-OH」 및 「$-COO^-$」는, A^1 중의 동일한 벤젠환에 결합하고 있고, 또한 「-OH」가 결합하는 원자와 「$-COO^-$」가 결합하는 원자는 인접하고 있다. R^1은 환상 (티오)아세탈 구조를 갖는 1가의 기이다. M^+는 1가의 유기 양이온이다.

(52) CPC특허분류
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
(72) 발명자
미타, 미치히로
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1죠오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
아베, 유다이
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1죠오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
기리야마, 가즈야
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1죠오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

명 세 서

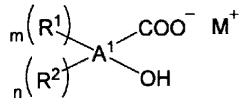
청구범위

청구항 1

산 해리성기를 갖는 중합체와,

하기 식 (1)로 표시되는 화합물

을 함유하는, 감방사선성 조성물.

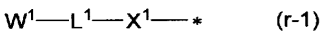


(1)

(식 (1) 중, A^1은 (m+n+2)가의 방향환기이다. 식 (1) 중의 「-OH」 및 「$-COO^-$」는, A^1 중의 동일한 벤젠환에 결합하고 있고, 또한 「-OH」가 결합하는 원자와 「$-COO^-$」가 결합하는 원자는 인접하고 있다. R^1은 환상 (티오)아세탈 구조를 갖는 1가의 기이다. m은 0 이상의 정수이다. m이 2 이상의 경우, 복수의 R^1은 서로 동일하거나 또는 다르다. n은 0 이상의 정수이다. n이 1의 경우, R^2는, 할로겐 원자 또는 치환 혹은 비치환의 1가의 탄화수소기이다. n이 2 이상의 경우, 복수의 R^2는, 서로 독립적으로 할로겐 원자, 1가의 탄화수소기 혹은 치환된 1가의 탄화수소기이거나, 또는 복수의 R^2 중 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 지환식 탄화수소 구조 혹은 지방족 복소환 구조를 나타낸다. 단, m이 0의 경우, n은 2 이상이고, 또한 복수의 R^2 중 2개는, 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 환상 (티오)아세탈 구조를 나타낸다. M^+는 1가의 유기 양이온이다.)

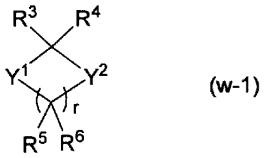
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R^1은, 하기 식 (r-1)로 표시되는 기인, 감방사선성 조성물.



(r-1)

(식 (r-1) 중, X^1은, 단결합, 에테르기, 티오에테르기, 에스테르기, 티오에스테르기 또는 아미드기이다. L^1은, 단결합 또는 치환 혹은 비치환의 2가의 탄화수소기이다. W^1은, 하기 식 (w-1)로 표시되는 구조가 갖는 수소 원자를 1개 제거한 기이다. 「*」은 결합손을 나타낸다.)

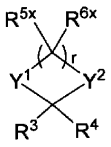


(w-1)

(식 (w-1) 중, Y^1 및 Y^2는, 서로 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이다. R^3 및 R^4는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이거나, 또는 R^3 및 R^4가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 지환식 탄화수소 구조를 나타낸다. R^5 및 R^6은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 혹은 1가의 유기기이거나, 또는 식 중에 존재하는 r개의 R^5 및 r개의 R^6 중 임의의 2개가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환 구조를 나타낸다. r은 2 내지 8의 정수이다. 복수의 R^5는 동일하거나 또는 다르고, 복수의 R^6은 동일하거나 또는 다르다.)

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 W^1은, 하기 식 (w1-1) 또는 식 (w1-2)로 표시되는 기인, 감방사선성 조성물.

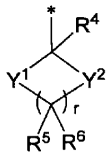


(w1-1)

(식 (w1-1) 중, Y^1, Y^2, R^3, R^4 및 r은 식 (w-1)과 동일한 의미이다. 식 중에 존재하는 r개의 R^{5x} 및 r개의 R^{6x}는, 이하의 (i) 또는 (ii)를 만족시킨다.

(i) r개의 R^{5x} 및 r개의 R^{6x} 중 하나는 L^1과의 결합손을 나타내고, 나머지는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이다.

(ii) r개의 R^{5x} 및 r개의 R^{6x} 중 임의의 2개는, 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환 구조를 나타내고, 또한 당해 환 구조는 L^1과의 결합손을 갖는다. r개의 R^{5x} 및 r개의 R^{6x} 중 나머지는, 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이다.)

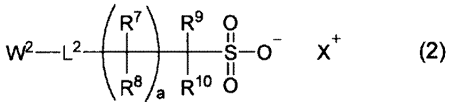


(w1-2)

(식 (w1-2) 중, Y^1, Y^2, R^4, R^5, R^6 및 r은 식 (w-1)과 동일한 의미이다. 「*」은 L^1과의 결합손을 나타낸다.)

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 식 (2)로 표시되는 화합물을 더 포함하는, 감방사선성 조성물.

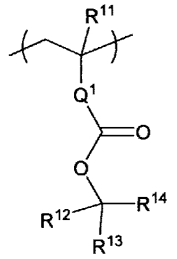


(2)

(식 (2) 중, W^2는, 탄소수 3 내지 40의 1가의 유기기이다. L^2는, 단결합 또는 2가의 연결기이다. R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이다. a는 0 내지 8의 정수이다. a가 2 이상의 경우, 복수 존재하는 R^7 및 R^8은 서로 동일하거나 또는 다르다. 단, 식 중의 R^7, R^8, R^9 및 R^{10}으로 이루어지는 군을 구성하는 (a×2+2)개의 기 중 하나 이상은, 불소 원자 또는 플루오로알킬기이다. X^+는 1가의 양이온이다.)

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 중합체는, 하기 식 (3)으로 표시되는 구조 단위를 갖는, 감방사선성 조성물.



(3)

(식 (3) 중, R^{11}은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 알콕시알킬기이다. Q^{1}은, 단결합 또는 치환 혹은 비치환의 2가의 탄화수소기이다. R^{12}는, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환의 1가의 탄화수소기이다. R^{13} 및 R^{14}는, 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇄상 탄화수소기 혹은 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이거나, 또는 R^{13} 및 R^{14}가 서로 합쳐져서 R^{13} 및 R^{14}가 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 감방사선성 조성물을 기판 상에 도포하여 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

노광된 상기 레지스트막을 현상하는 공정

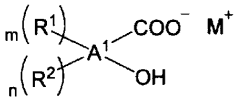
을 포함하는, 패턴 형성 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 현상하는 공정은, 노광된 상기 레지스트막을 알칼리 현상액에 의해 현상하는 공정인, 패턴 형성 방법.

청구항 8

하기 식 (1)로 표시되는 광 붕괴성 염기.



(1)

(식 (1) 중, A^{1}은 (m+n+2)가의 방향환기이다. 식 (1) 중의 「-OH」 및 「$-COO^{-}$」는, A^{1} 중의 동일한 벤젠환에 결합하고 있고, 또한 「-OH」가 결합하는 원자와 「$-COO^{-}$」가 결합하는 원자는 인접하고 있다. R^{1}은 환상 (티오)아세탈 구조를 갖는 1가의 기이다. m은 0 이상의 정수이다. m이 2 이상의 경우, 복수의 R^{1}은 서로 동일하거나 또는 다르다. n은 0 이상의 정수이다. n이 1의 경우, R^{2}는, 할로겐 원자 또는 치환 혹은 비치환의 1가의 탄화수소기이다. n이 2 이상의 경우, 복수의 R^{2}는, 서로 독립적으로 할로겐 원자, 1가의 탄화수소기 혹은 치환된 1가의 탄화수소기이거나, 또는 복수의 R^{2} 중 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 지환식 탄화수소 구조 혹은 지방족 복소환 구조를 나타낸다. 단, m이 0의 경우, n은 2 이상이고, 또한 복수의 R^{2} 중 2개는, 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 환상 (티오)아세탈 구조를 나타낸다. M^{+}는 1가의 유기 양이온이다.)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] [관련 출원의 상호 참조]

[0002] 본 출원은, 2022년 3월 31일에 출원된 일본 특허 출원 번호2022-60692호에 기초하는 우선권을 주장하고, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 내장된다.

[0003] 본 개시는, 감방사선성 조성물, 패턴 형성 방법 및 광 붕괴성 염기에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 반도체 소자에 있어서의 미세한 회로 형성에, 레지스트 조성물을 사용하는 포토리소그래피 기술이 이용되고 있다. 포토리소그래피 기술의 대표적인 수순으로서는, 먼저, 레지스트 조성물에 의해 형성한 피막(이하, 「레지스트막」이라고도 함)에 대하여, 마스크 패턴을 개재하여 방사선 조사에 의한 노광을 행한다. 이 노광에 의해 발생한 산이 관여하는 화학 반응에 의해, 레지스트막에 있어서의 노광부와 미노광부 사이에, 현상액에 대한 용해 속도에 차를 발생시키고, 이어서 레지스트막을 현상액과 접촉시킴으로써 기판 상에 레지스트 패턴을 형성한다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 산 해리성기를 포함하는 구조 단위를 갖는 중합체와, 벌키한 입체 구조를 갖고 노광에 의해 페놀성 수산기를 발생하는 화합물을 함유하는 레지스트 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2020-203984호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

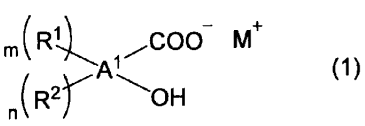
[0007] 레지스트 조성물을 사용하는 포토리소그래피 기술에서는, ArF 엑시머 레이저 등의 단파장의 방사선을 이용하거나, 노광 장치의 렌즈와 레지스트막 사이의 공간을 액상 매체로 채운 상태에서 노광을 행하는 액침 노광법(리퀴드 이멀젼 리소그래피)을 사용하거나 함으로써 패턴의 미세화를 진행시키고 있다. 또한, 차세대 기술로서, 전자선, X선 및 극단 자외선(EUV) 등이라고 하는, 보다 단파장의 방사선을 사용한 리소그래피도 검토되고 있다. 이러한 차세대 기술에의 대처 중에 있어서, 레지스트 조성물의 방사선 감도나, 레지스트 패턴의 선 폭의 변동을 나타내는 지표인 LWR(Line Width Roughness) 성능, 레지스트 패턴의 형상성(예를 들어, 레지스트 패턴의 단면 형상의 직사각형성 등)의 점에서는 종래와 동등 이상의 성능이 요구되고 있다.

[0008] 본 개시는, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이고, 높은 감도를 나타내고, 또한 LWR 성능 및 패턴 형상성이 우수한 감방사선성 조성물 및 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 본 과제를 해결하도록 예의 검토를 거듭한 결과, 특정 구조를 갖는 오늄염 화합물을 사용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다. 구체적으로는, 본 개시에 의하면 이하의 수단이 제공된다.

[0010] 본 개시는, 일 실시 형태에 있어서, 산 해리성기를 갖는 중합체와, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물 (Q)를 함유하는 감방사선성 조성물을 제공한다.

[0011] 

(1)

[0012] (식 (1) 중, A^1은 (m+n+2)가의 방향환기이다. 식 (1) 중의 「-OH」 및 「$-COO^-$」는, A^1 중의 동일한 벤젠환에 결합하고 있고, 또한 「-OH」가 결합하는 원자와 「$-COO^-$」가 결합하는 원자는 인접하고 있다. R^1은 환상 (티오)아세탈 구조를 갖는 1가의 기이다. m은 0 이상의 정수이다. m이 2 이상의 경우, 복수의 R^1은 서로 동일하거나 또는 다르다. n은 0 이상의 정수이다. n이 1의 경우, R^2는, 할로겐 원자 또는 치환 혹은 비치환의 1가의 탄화수소기이다. n이 2 이상의 경우, 복수의 R^2는, 서로 독립적으로 할로겐 원자, 1가의 탄화수소기 혹은 치환된 1가의 탄화수소기이거나, 또는 복수의 R^2 중 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 지환식 탄화수소 구조 혹은 지방족 복소환 구조를 나타낸다. 단, m이 0의 경우, n은 2 이상이고, 또한 복수의 R^2 중 2개는, 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 환상 (티오)아세탈 구조를 나타낸다. M^+는 1가의 유기 양이온이다.)

[0013] 본 개시는, 다른 하나의 실시 형태에 있어서, 상기 감방사선성 조성물을 기판 상에 도포하여 레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 레지스트막을 노광하는 공정과, 노광된 상기 레지스트막을 현상하는 공정을 포함하는, 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0014] 본 개시는, 다른 하나의 실시 형태에 있어서, 상기 식 (1)로 표시되는 광 붕괴성 염기를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 개시의 감방사선성 조성물은, 산 해리성기를 갖는 중합체와 함께, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물 (Q)를 포함함으로써, 높은 감도를 나타내면서, 레지스트 패턴 형성 시에 우수한 LWR 성능 및 패턴 형상성을 발현할 수 있다. 또한, 본 개시의 패턴 형성 방법에 의하면, 본 개시의 감방사선성 조성물을 사용하기 때문에, 미세한 레지스트 패턴의 더한층의 고정밀도화 및 고품질화를 도모할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 개시의 실시에 관련하는 사항에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「내지」를 사용하여 기재된 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미이다.

[0017] 《감방사선성 조성물》

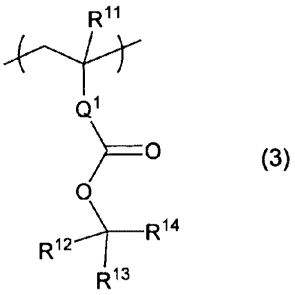
[0018] 본 개시의 감방사선성 조성물(이하, 「본 조성물」이라고도 함)은, 산 해리성기를 갖는 중합체(이하, 「중합체 (A)」라고도 함)와, 특정한 음이온 구조를 갖는 화합물 (Q)를 함유한다. 또한, 본 조성물은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 중합체 (A) 및 화합물 (Q)와는 다른 성분(이하, 「임의 성분」이라고도 함)을 포함하고 있어도 된다. 이하, 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0019] 또한, 본 명세서에 있어서, 「탄화수소기」란, 쇄상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기를 포함하는 의미이다. 「쇄상 탄화수소기」란, 환상 구조를 포함하지 않고, 쇄상 구조만으로 구성된 직쇄상 탄화수소기 및 분지상 탄화수소기를 의미한다. 단, 쇄상 탄화수소기는 포화여도 불포화여도 된다. 「지환식 탄화수소기」란, 환 구조로서는 지환식 탄화수소의 구조만을 포함하고, 방향환 구조를 포함하지 않는 탄화수소기를 의미한다. 단, 지환식 탄화수소기는 지환식 탄화수소의 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 쇄상 구조를 갖는 것도 포함한다. 「방향족 탄화수소기」란, 환 구조로서 방향환 구조를 포함하는 탄화수소기를 의미한다. 단, 방향족 탄화수소기는 방향환 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 쇄상 구조나 지환식 탄화수소의 구조를 포함하고 있어도 된다. 「유기기」란, 탄소를 포함하는 화합물(즉 유기 화합물)로부터 임의의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 원자단을 말한다. 「(메트)아크릴」은, 「아크릴」 및 「메타크릴」을 포함하는 의미이다. 「(티오)에테르」는, 「에테르」 및 「티오에테르」를 포함하는 의미이다.

[0020] <중합체 (A)>

[0021] 중합체 (A)가 갖는 산 해리성기는, 산기(예를 들어, 카르복시기, 페놀성 수산기, 알코올성 수산기, 술포기 등)가 갖는 수소 원자를 치환하는 기이며, 산의 작용에 의해 해리하는 기이다. 산 해리성기를 갖는 중합체를 감방사선성 조성물에 배합함으로써, 노광에 의해 발생한 산이 관여하는 화학 반응에 의해 산 해리성기가 해리하여 산기가 발생하고, 중합체의 현상액에 대한 용해성을 변화시킬 수 있다. 그 결과, 본 조성물에 양호한 리소그래피 특성을 부여할 수 있다.

[0022] 중합체 (A)는, 산 해리성기를 갖는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I)」라고도 함)를 포함하는 것이 바람직하다. 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 카르복시기의 수소 원자가 치환 또는 비치환의 제3급 탄화수소기로 치환된 구조를 갖는 구조 단위, 페놀성 수산기의 수소 원자가 치환 또는 비치환의 제3급 탄화수소기로 치환된 구조를 갖는 구조 단위, 아세탈 구조를 갖는 구조 단위 등을 들 수 있다. 본 조성물의 패턴 직사각형성을 높이는 관점에서, 구조 단위 (I)는 그 중에서도, 카르복시기의 수소 원자가 치환 또는 비치환의 제3급 탄화수소기로 치환된 구조를 갖는 구조 단위인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 하기 식 (3)으로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1)」이라고도 함)가 바람직하다.



(3)

[0023]

[0024] (식 (3) 중, R^{11}은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 알콕시알킬기이다. Q^{1}은, 단결합 또는 치환 혹은 비치환의 2가의 탄화수소기이다. R^{12}는, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환의 1가의 탄화수소기이다. R^{13} 및 R^{14}는, 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇄상 탄화수소기 혹은 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이거나, 또는 R^{13} 및 R^{14}가 서로 합쳐져서 R^{13} 및 R^{14}가 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

[0025] 식 (3)에 있어서, R^{11}은, 구조 단위 (I-1)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. Q^{1}로 표시되는 2가의 탄화수소기는 2가의 방향환기가 바람직하고, 페닐렌기 또는 나프타닐렌기인 것이 바람직하다. Q^{1}이 치환된 2가의 탄화수소기인 경우, 치환기로서는, 할로겐 원자(불소 원자 등) 등을 들 수 있다.

[0026] R^{12}로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다. R^{12}가 치환된 1가의 탄화수소기인 경우, 치환기로서는, 할로겐 원자(불소 원자 등), 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0027] R^{12} 내지 R^{14}로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇄상 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 포화 탄화수소기 및 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다. 이들 중, R^{12} 내지 R^{14}로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇄상 탄화수소기는, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 포화 탄화수소기가 바람직하다.

[0028] R^{12} 내지 R^{14}로 표시되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 탄소수 3 내지 20의 단환의 포화 지환식 탄화수소, 단환의 불포화 지환식 탄화수소 또는 지환식 다환 탄화수소로부터 수소 원자 1개를 제외한 기를 들 수 있다. 이들 지환식 탄화수소의 구체예로서는, 단환의 포화 지환식 탄화수소로서, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄 및 시클로옥탄 등을; 단환의 불포화 지환식 탄화수소로서, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐 및 시클로데센 등을; 다환의 지환식 탄화수소로서, 비시클로[2.2.1]헵탄(노르보르난), 비시클로[2.2.2]옥탄, 트리시클로[3.3.1.$1^{3,7}$]데칸(아다만탄), 테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데칸 등을 각각 들 수 있다.

[0029] R^{12}로 표시되는 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 인덴 및 플루오렌 등의 방향환으로부터 수소 원자 1개를 제외한 기를 들 수 있다.

[0030] 현상 잔사를 충분히 제거하는 관점 및 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해 콘트라스트 차를 크게 하는 관

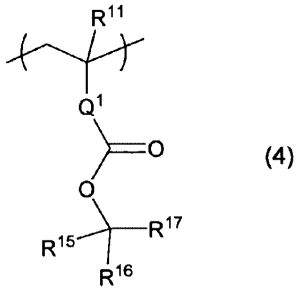
점에서, R^{12}는 그 중에서도, 탄소수 1 내지 8의 치환 또는 비치환의 1가의 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 1가의 포화 탄화수소기, 또는 탄소수 3 내지 8의 1가의 지환식 탄화수소기가 보다 바람직하다.

[0031] R^{13} 및 R^{14}가 서로 합쳐져서 R^{13} 및 R^{14}가 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 탄소수의 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소의 탄소환을 구성하는 동일 탄소 원자로부터 2개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다. R^{13} 및 R^{14}가 서로 합쳐져서 구성되는 2가의 지환식 탄화수소기는, 단환식 탄화수소기여도 되고 다환식 탄화수소기여도 된다. R^{13} 및 R^{14}가 서로 합쳐져서 구성되는 2가의 지환식 탄화수소기가 다환식 탄화수소기인 경우, 당해 다환식 탄화수소기는, 유교 지환식 탄화수소기여도 되고 축합 지환식 탄화수소기여도 된다. 또한, 다환식 탄화수소기는, 포화 탄화수소기여도 되고 불포화 탄화수소기여도 된다. 바람직하게는 포화 탄화수소기이다.

[0032] 여기서, 「유교 지환식 탄화수소」란, 지환을 구성하는 탄소 원자 중 서로 인접하지 않는 2개의 탄소 원자 사이가 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 결합 연쇄로 결합된 다환성의 지환식 탄화수소를 말한다. 「축합 지환식 탄화수소」란, 복수의 지환이 변(인접하는 2개의 탄소 원자 사이의 결합)을 공유하는 형으로 구성된 다환성의 지환식 탄화수소를 말한다.

[0033] 단환의 지환식 탄화수소기(이하, 「단환 지방족 탄화수소기」라고도 함) 중 포화 탄화수소기는, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 시클로헵탄디일기 또는 시클로옥탄디일기인 것이 바람직하다. 불포화 탄화수소기는, 시클로펜텐디일기, 시클로헥센디일기, 시클로헵텐디일기 또는 시클로옥텐디일기인 것이 바람직하다. 다환의 지환식 탄화수소기(이하, 「다환 지방족 탄화수소기」라고도 함)는, 유교 지환식 포화 탄화수소기가 바람직하고, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일기(노르보르난-2,2-디일기), 비시클로[2.2.2]옥탄-2,2-디일기, 테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데칸디일기, 또는 트리시클로[3.3.1.$1^{3,7}$]데칸-2,2-디일기(아다만탄-2,2-디일기)인 것이 바람직하다.

[0034] 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해 속도의 차를 보다 크게 할 수 있고, 보다 미세한 패턴을 형성 가능하다고 할 수 있는 점에서, 중합체 (A)는, 하기 식 (4)로 표시되는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.



(4)

[0035]

[0036] (식 (4) 중, R^{11}은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 알콕시알킬기이다. Q^{1}은, 단결합 또는 치환 혹은 비치환의 2가의 탄화수소기이다. R^{15}는, 탄소수 1 내지 8의 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기이다. R^{16} 및 R^{17}은, 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 8의 1가의 쇄상 탄화수소기 혹은 탄소수 3 내지 8의 1가의 단환 지방족 탄화수소기이거나, 또는 R^{16} 및 R^{17}이 서로 합쳐져서 R^{16} 및 R^{17}이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 8의 2가의 단환 지방족 탄화수소기를 나타낸다.)

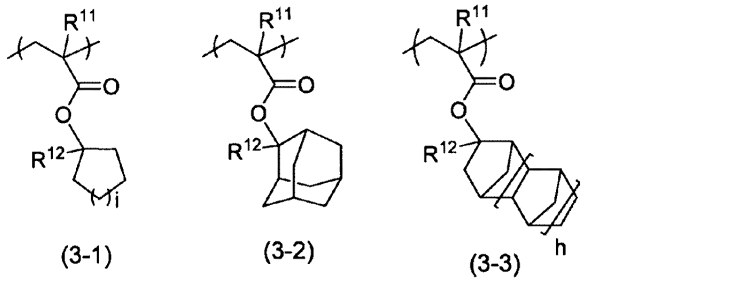
[0037] 식 (4)에 있어서, R^{11}은, 식 (4)로 표시되는 구조 단위를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. Q^{1}의 구체예 및 바람직한 예는, 식 (3) 중의 Q^{1}로서 예시한 기와 마찬가지의 것을 들 수 있다.

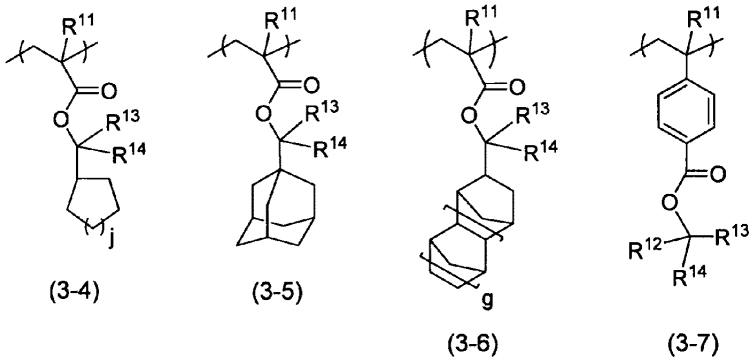
[0038] R^{15}, R^{16} 및 R^{17}의 구체예로서는, 상기 식 (3) 중의 R^{12}, R^{13} 및 R^{14}의 설명 중, 대응하는 탄소수의 예시를 원용할 수 있다. 이들 중, R^{15}는, 탄소수 1 내지 5의 직쇄상 혹은 분지상의 1가의 포화 쇄상 탄화수소기, 또는 탄소수 3 내지 8의 1가의 지환식 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 혹은 분지상의 1가의 포화 쇄상

탄화수소기, 또는 탄소수 3 내지 5의 1가의 단환 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하다. R^{16} 및 R^{17}은, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 혹은 분지상의 1가의 쇄상 포화 탄화수소기이거나, 또는 R^{16} 및 R^{17}이 서로 합쳐져서 R^{16} 및 R^{17}이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 8의 2가의 단환 지방족 탄화수소기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 식 (4)로 표시되는 구조 단위는, 상기한 것 중에서도 특히, R^{15}가 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 또한 R^{16} 및 R^{17}이, 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 6의 시클로알칸디일기인 것이 바람직하다.

[0040] 구조 단위 (I)의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (3-1) 내지 (3-7)의 각각으로 표시되는 구조 단위를 들 수 있다.





[0041]

[0042] (식 (3-1) 내지 (3-7) 중, R^{11} 내지 R^{14}는 상기 식 (3)과 동일한 의미이다. i 및 j는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이다. h 및 g는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이다.)

[0043] 식 (3-1) 내지 (3-7)에 있어서, i 및 j는 1 또는 2가 바람직하고, 1이 보다 바람직하다. h 및 g는 1이 바람직하다. R^{12}는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기가 바람직하다. R^{13} 및 R^{14}는, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다.

[0044] 구조 단위 (I)의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 25몰% 이상이 보다 바람직하고, 35몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 구조 단위 (I)의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 80몰% 이하가 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하고, 65몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (I)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 본 조성물의 LWR 성능이나, 라인 폭이나 홀 직경의 균일성의 지표인 CDU(Critical Dimension Uniformity) 성능, 패턴 형상성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0045] 중합체 (A)가 구조 단위 (I)로서 상기 식 (4)로 표시되는 구조 단위를 갖는 경우, 상기 식 (4)로 표시되는 구조 단위의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하고, 25몰% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 식 (4)로 표시되는 구조 단위의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해 속도의 차를 보다 크게 할 수 있고, 보다 미세한 패턴을 형성 가능하게 할 수 있다. 또한, 중합체 (A)는, 구조 단위 (I)를 1종만 갖고 있어도 되고, 2종 이상 조합하여 포함하고 있어도 된다.

[0046] 〔그 밖의 구조 단위〕

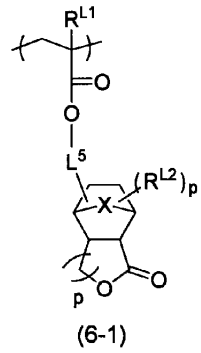
[0047] 중합체 (A)는, 구조 단위 (I)와 함께, 구조 단위 (I)와는 다른 구조 단위(이하, 「그 밖의 구조 단위」라고도 함)를 더 포함하고 있어도 된다. 그 밖의 구조 단위로서는, 예를 들어 이하의 구조 단위 (II), 구조 단위 (III)를 들 수 있다.

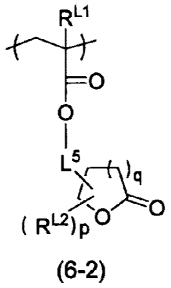
[0048] · 구조 단위 (II)

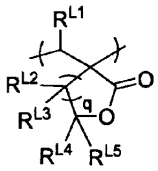
[0049] 중합체 (A)는, 극성기를 갖는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II)」라고도 함)를 더 포함하고 있어도 된다. 중합체 (A)가 구조 단위 (II)를 포함함으로써, 중합체 (A)의 현상액에 대한 용해성을 더 조정하기 쉽게 할 수 있고, 해상성 등의 리소그래피 성능의 향상을 도모하는 것이 가능하다. 구조 단위 (II)로서는, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조 및 술톤 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II-1)」이라고도 함), 그리고, 1가의 극성기를 갖는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II-2)」라고도 함)를 들 수 있다.

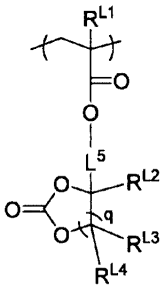
[0050] · 구조 단위 (II-1)

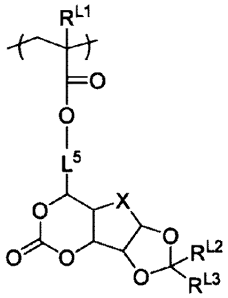
[0051] 중합체 (A)에의 구조 단위 (II-1)의 도입에 의해, 중합체 (A)의 현상액에 대한 용해성을 조정하거나, 레지스트막의 밀착성을 개선하거나, 에칭 내성을 더욱 향상시키거나 하는 것이 가능하다. 구조 단위 (II-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (6-1) 내지 (6-10)으로 표시되는 구조 단위를 들 수 있다.

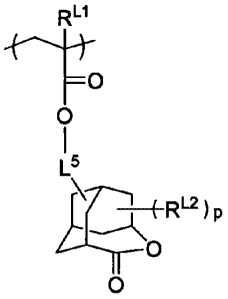

(6-1)

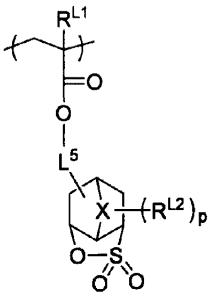

(6-2)

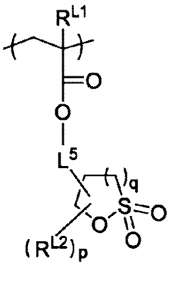

(6-3)

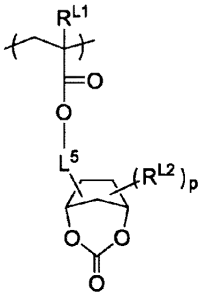

(6-4)

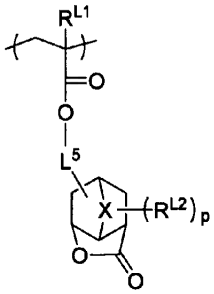

(6-5)


(6-6)


(6-7)


(6-8)


(6-9)


(6-10)

[0052]

[0053] (식 (6-1) 내지 식 (6-10) 중, R^{L1}은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 알콕시알킬기이

다. R^{L2} 및 R^{L3}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 메톡시기, 메톡시카르보닐기, 히드록시기, 히드록시메틸기 또는 디메틸아미노기이다. R^{L4} 및 R^{L5}는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 메톡시기, 메톡시카르보닐기, 히드록시기, 히드록시메틸기 또는 디메틸아미노기이거나, 또는 R^{L4} 및 R^{L5}가 서로 합쳐져서 R^{L4} 및 R^{L5}가 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 8의 2가의 지환식 탄화수소기이다. L^5는, 단결합 또는 2가의 연결기이다. X는, 산소 원자 또는 메틸렌기이다. p는 0 내지 3의 정수이다. q는 1 내지 3의 정수이다.)

[0054] R^{L4} 및 R^{L5}가 서로 합쳐져서 R^{L4} 및 R^{L5}가 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 8의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 식 (3) 중의 R^{13} 및 R^{14}의 설명 중 탄소수가 3 내지 8의 기를 들 수 있다. 이 지환식 탄화수소기 상의 하나 이상의 수소 원자는 히드록시기로 치환되어 있어도 된다.

[0055] L^5로 표시되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 혹은 분지상의 2가의 쇄상 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.

[0056] 구조 단위 (II-1)은, 식 (6-1) 내지 (6-10) 중 식 (6-2), 식 (6-4), 식 (6-6), 식 (6-7) 또는 식 (6-10)으로 표시되는 구조 단위가 바람직하다.

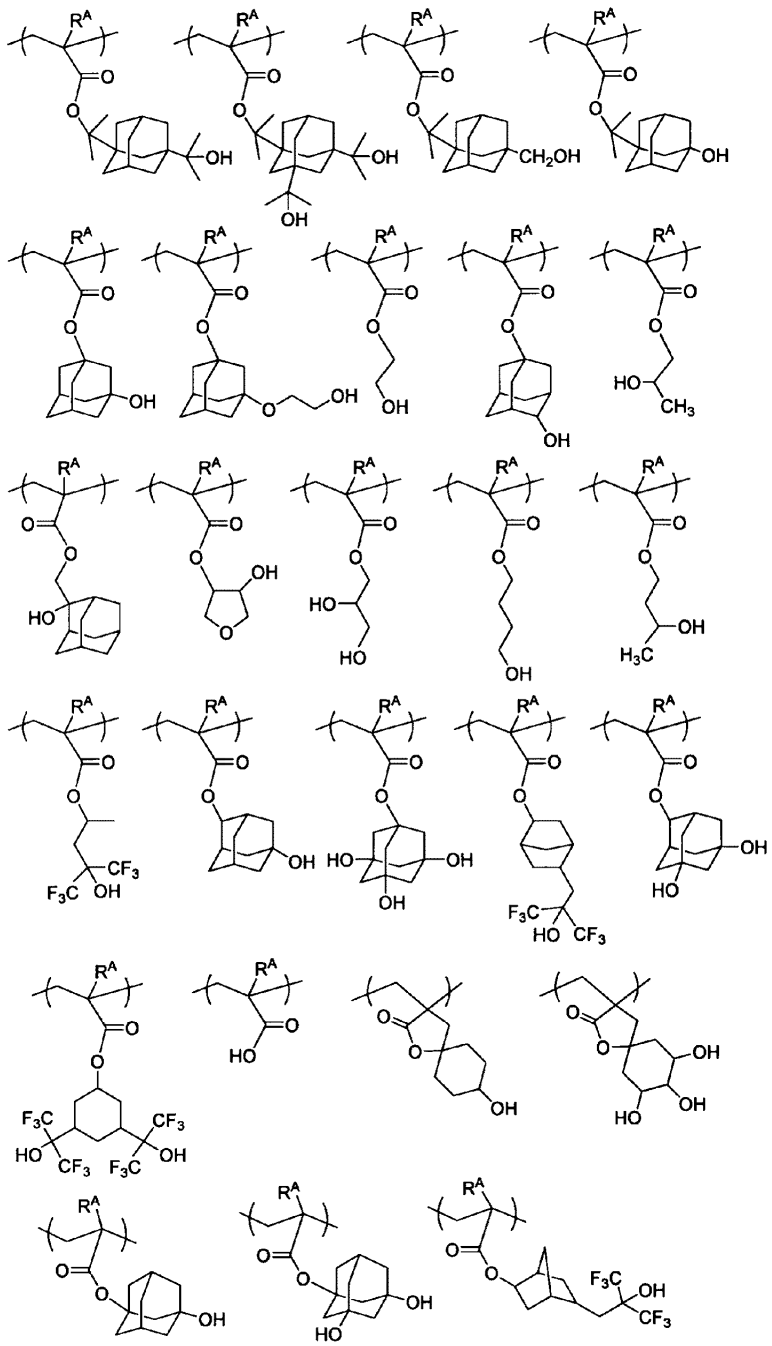
[0057] 중합체 (A)가 구조 단위 (II-1)을 갖는 경우, 구조 단위 (II-1)의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 80몰% 이하가 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하고, 65몰% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 중합체 (A)가 구조 단위 (II-1)을 갖는 경우, 구조 단위 (II-1)의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 2몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하고, 10몰% 이상이 더욱 바람직하다. 구조 단위 (II-1)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 본 조성물에 있어서의 해상성 등의 리소그래피 성능을 보다 향상시킬 수 있다.

[0058] · 구조 단위 (II-2)

[0059] 중합체 (A)에 구조 단위 (II-2)를 도입하고, 중합체 (A)의 현상액에 대한 용해성을 조정하여 본 조성물의 해상성 등의 리소그래피 성능을 향상시키게 해도 된다. 구조 단위 (II-2)가 갖는 극성기로서는, 예를 들어 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 술폰아미드기 등을 들 수 있다. 이들 중, 히드록시기 및 카르복시기가 바람직하고, 히드록시기(특히, 알코올성 수산기)가 보다 바람직하다. 또한, 구조 단위 (II-2)는, 이하에 있어서 설명하는 페놀성 수산기를 갖는 구조 단위(구조 단위 (III))와는 다른 구조 단위이다.

[0060] 여기서, 본 명세서에 있어서 「페놀성 수산기」란, 방향족 탄화수소 구조에 히드록시기가 직접 결합한 기를 말한다. 「알코올성 수산기」란, 지방족 탄화수소 구조에 수산기가 직접 결합한 기를 말한다. 알코올성 수산기에 있어서, 수산기가 결합하는 지방족 탄화수소 구조는, 쇄상 탄화수소기여도 되고 지환식 탄화수소기여도 된다.

[0061] 구조 단위 (II-2)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다. 단, 구조 단위 (II-2)는 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0062]

[0063] (식 중, R^A는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 알콕시알킬기이다.)

[0064] 중합체 (A)가 구조 단위 (II-2)를 갖는 경우, 구조 단위 (II-2)의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 2몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 구조 단위 (II-2)의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 30몰% 이하가 바람직하고, 25몰% 이하가 보다 바람직하다. 구조 단위 (II-2)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 본 조성물에 있어서의 해상성 등의 리소그래피 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0065] ·구조 단위 (III)

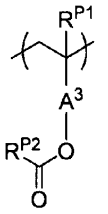
[0066] 중합체 (A)는, 페놀성 수산기를 갖는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III)」이라고도 함)를 더 갖고 있어도 된다. 중합체 (A)가 구조 단위 (III)를 가짐으로써, 에칭 내성의 향상 및 노광부와 미노광부 사이의 현상액 용해성의 차(용해 콘트라스트)의 향상을 도모할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0067] 특히, 전자선이나 EUV와 같은 파장 50nm 이하의 방사선에 의한 노광을 사용하는 패턴 형성에 있어서, 구조 단위

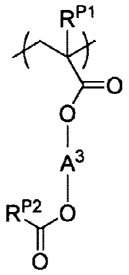
(III)를 갖는 중합체 (A)를 바람직하게 사용할 수 있다. 파장 50nm 이하의 방사선에 의한 노광을 사용하는 패턴 형성에 적용하는 경우, 중합체 (A)는 구조 단위 (III)를 갖는 것이 바람직하다.

[0068] 구조 단위 (III)는, 페놀성 수산기를 포함하는 한 특별히 한정되지 않는다. 구조 단위 (III)의 구체예로서는, 히드록시스티렌 또는 그 유도체에서 유래되는 구조 단위 및 히드록시벤젠 구조를 갖는 (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구조 단위 등을 들 수 있다.

[0069] 중합체 (A)로서 구조 단위 (III)를 갖는 중합체를 얻는 경우, 중합 시에는 알칼리 해리성기 등에 의해 페놀성 수산기를 보호한 상태에서 중합하고, 그 후 가수 분해를 행하여 탈보호함으로써, 중합체 (A)가 구조 단위 (III)를 갖게 해도 된다. 가수 분해에 의해 구조 단위 (III)를 부여하는 구조 단위는, 하기 식 (7-1)로 표시되는 구조 단위 및 하기 식 (7-2)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.



(7-1)



(7-2)

[0070]

[0071] (식 (7-1) 및 (7-2) 중, R^{P1}은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 알콕시알킬기이다. A^3은, 치환 또는 비치환의 2가의 방향환기이다. R^{P2}는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 알콕시기이다.)

[0072] A^3으로 표시되는 방향환기는, 치환 또는 비치환의 방향환의 환 부분으로부터 2개의 수소 원자를 제거한 기이다. 당해 방향환은 탄화수소환이 바람직하고, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 등의 방향족 탄화수소환을 들 수 있다. 이들 중, A^3은, 치환 또는 비치환의 벤젠 또는 나프탈렌의 환 부분으로부터 2개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 치환 또는 비치환의 페닐렌기가 보다 바람직하다. 치환기로서는, 불소 원자 등의 할로겐 원자를 들 수 있다.

[0073] R^{P2}로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 구조 단위 (I)에 있어서의 R^{12}의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 예시한 기를 들 수 있다. 알콕시기로서는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기 및 tert-부톡시기 등을 들 수 있다. R^{P2}는, 이들 중 알킬기 또는 알콕시기인 것이 바람직하고, 그 중에서도 메틸기 또는 tert-부톡시기가 바람직하다.

[0074] 파장 50nm 이하의 방사선에 의한 노광용의 감방사선성 조성물을 얻는 경우, 중합체 (A)에 있어서의 구조 단위 (III)의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 중합체 (A)에 있어서의 구조 단위 (III)의 함유 비율은, 중합체 (A)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 65몰% 이하가 바람직하고, 60몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0075] 그 밖의 구조 단위로서는, 상기한 것 이외에, 예를 들어 스티렌에서 유래되는 구조 단위, 비닐나프탈렌에서 유래되는 구조 단위, 지환식 구조를 갖는 단량체((메트)아크릴산1-아다만틸 등)에서 유래되는 구조 단위, n-펜틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위 등을 들 수 있다. 그 밖의 구조 단위의 함유 비율은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 각 구조 단위에 따라서 적절히 설정할 수 있다.

[0076] ·중합체 (A)의 합성

[0077] 중합체 (A)는, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제 등을 사용하여, 적당한 용제 중에서 중합함으로써 합성할 수 있다.

[0078] 라디칼 중합 개시제로서는, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸2,2'-아조

비스이소부티레이트 등의 아조계 라디칼 개시제; 벤조일퍼옥사이드, t-부틸히드로퍼옥사이드, 쿠멘히드로퍼옥사이드 등의 과산화물계 라디칼 개시제 등을 들 수 있다. 이들 중에서 AIBN, 디메틸2,2'-아조비스이소부티레이트가 바람직하고, AIBN이 보다 바람직하다. 이들의 라디칼 개시제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0079] 중합에 사용되는 용제로서는, 예를 들어 알칸류, 시클로알칸류, 방향족 탄화수소류, 할로겐화 탄화수소류, 포화 카르복실산에스테르류, 케톤류, 에테르류, 알코올류 등을 들 수 있다. 이들의 구체예로서는, 알칸류로서, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등을; 시클로알칸류로서, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등을; 방향족 탄화수소류로서, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등을; 할로겐화 탄화수소류로서, 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등을; 포화 카르복실산에스테르류로서, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 프로피온산메틸 등을; 케톤류로서, 아세톤, 메틸에틸케톤, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등을; 에테르류로서, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등을; 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올 등을 각각 들 수 있다. 상기 중합에 사용되는 용제는, 1종 단독이어도 되고, 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0080] 중합에 있어서의 반응 온도는, 통상 40℃ 내지 150℃이고, 50℃ 내지 120℃가 바람직하다. 반응 시간은, 통상 1시간 내지 48시간이고, 1시간 내지 24시간이 바람직하다.

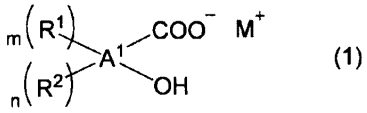
[0081] 중합체 (A)의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은, 1,000 이상이 바람직하고, 2,000 이상이 보다 바람직하고, 3,000 이상이 더욱 바람직하고, 4,000 이상이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 중합체 (A)의 Mw는, 50,000 이하가 바람직하고, 30,000 이하가 보다 바람직하고, 20,000 이하가 더욱 바람직하고, 15,000 이하가 보다 더욱 바람직하다. 중합체 (A)의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 본 조성물의 도공성을 향상시킬 수 있는 점, 얻어지는 레지스트막의 내열성을 향상시킬 수 있는 점 및 현상 결함을 충분히 억제할 수 있는 점에서 적합하다.

[0082] 중합체 (A)의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)는, 5.0 이하가 바람직하고, 3.0 이하가 보다 바람직하고, 2.0 이하가 더욱 바람직하다. 또한, Mw/Mn은, 통상 1.0 이상이다.

[0083] 본 조성물에 있어서, 중합체 (A)의 함유 비율은, 본 조성물에 포함되는 고형분의 전량(즉, 본 조성물에 포함되는 용제 성분 이외의 성분 합계 질량)에 대하여, 70질량% 이상이 바람직하고, 75질량% 이상이 보다 바람직하고, 80질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 중합체 (A)의 함유량은, 본 조성물에 포함되는 고형분의 전량에 대하여, 99질량% 이하가 바람직하고, 98질량% 이하가 보다 바람직하고, 95질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 중합체 (A)는, 본 조성물의 베이스 수지를 구성하고 있는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 「베이스 수지」란, 본 조성물에 포함되는 고형분의 전량 중 50질량 이상을 차지하는 중합체 성분을 말한다. 본 조성물은, 중합체 (A)를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0084] <화합물 (Q)>

[0085] 화합물 (Q)는, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물이다.



(1)

[0086]

[0087] (식 (1) 중, A^1은 (m+n+2)가의 방향환기이다. 식 (1) 중의 「-OH」 및 「-COO-」는, A^1 중의 동일한 벤젠환에 결합하고 있고, 또한 「-OH」가 결합하는 원자와 「-COO-」가 결합하는 원자는 인접하고 있다. R^1은 환상 (티오)아세탈 구조를 갖는 1가의 기이다. m은 0 이상의 정수이다. m이 2 이상의 경우, 복수의 R^1은 서로 동일하거나 또는 다르다. n은 0 이상의 정수이다. n이 1의 경우, R^2는, 할로겐 원자 또는 치환 혹은 비치환의 1가의 탄화수소기이다. n이 2 이상의 경우, 복수의 R^2는, 서로 독립적으로 할로겐 원자, 1가의 탄화수소기 혹은 치환된 1가의 탄화수소기이거나, 또는 복수의 R^2 중 2개가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 지환식 탄화수소 구조 혹은 지방족 복소환 구조를 나타낸다. 단, m이 0의 경우, n은 2 이상이고, 또한 복수의 R^2 중 2개는, 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 환상 (티오)아세탈 구조를 나타낸다. M^+는 1

가의 유기 양이온이다.)

[0088] 화합물 (Q)는, 산 확산 제어제의 1종인 광 붕괴성 염기로서 기능할 수 있다. 광 붕괴성 염기는, 노광에 의해 레지스트막 중에 발생한 산이 레지스트막 중에 있어서 확산되는 것을 억제함으로써, 미노광부에서의 산에 의한 화학 반응을 억제하는 기능을 갖는 성분이다. 본 조성물은, 중합체 (A)와 함께 화합물 (Q)를 포함함으로써, 높은 감도를 나타내면서, 레지스트 패턴 형성 시에는 우수한 LWR 성능 및 CDU 성능을 발현한다. 또한, 본 조성물에 의하면, 패턴의 직사각형성이나 원형성이 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0089] 여기서, 광 붕괴성 염기의 노광에 의해 발생한 산은, 통상의 조건에서는 산 해리성기의 해리를 유발하지 않는 산이다. 또한, 여기에서 말하는 「통상의 조건」이란, 110℃에서 60초간 노광 후 베이킹(PEB)을 행하는 조건을 말한다. 광 붕괴성 염기는, 미노광부에서는 그 염기성에 의해 산 확산 억제 작용을 나타내는 한편, 노광부에서는, 양이온이 분해하여 발생하는 프로톤과 음이온으로부터 약한 산을 발생하기 때문에, 산 확산 억제 작용이 저하된다. 따라서, 광 붕괴성 염기를 포함하는 레지스트막에 있어서, 노광부에서는, 노광에 의해 발생한 산이 효율적으로 작용, 중합체 (A)가 갖는 산 해리성기가 해리된다. 한편, 미노광부에서는, 산에 의한 레지스트막 중의 성분의 변화는 발생하지 않는다. 이 때문에, 노광부와 미노광부의 용해성의 차가 보다 명확하게 나타난다. 본 조성물은, 화합물 (Q)를 포함함으로써, 미노광부에 있어서의 산의 확산이 충분히 억제되는 점에서, 높은 감도를 나타내면서 LWR 성능 및 CDU 성능이 우수하고, 또한 얻어지는 레지스트 패턴의 형상성도 우수하다.

[0090] ·음이온에 대해서

[0091] 상기 식 (1)에 있어서, A^1로 표시되는 (m+n+2)가의 방향환기는, 방향환으로부터 (m+n+2)개의 수소 원자를 제거한 기이다. 당해 방향환은 탄화수소환이 바람직하고, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 인덴, 플루오렌, 테트라센, 피렌 등의 방향족 탄화수소환을 들 수 있다. 이들 중, A^1은 벤젠, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 (m+n+2)개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 벤젠으로부터 (m+n+2)개의 수소 원자를 제거한 기가 보다 바람직하다.

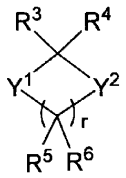
[0092] A^1 중의 벤젠환에는 「-OH」 및 「$-COO^-$」가 직접 결합하고 있다. 「-OH」와 「$-COO^-$」는, 서로 인접하는 위치에 도입되어 있다. 즉, A^1 중의 벤젠환에 있어서, 「-OH」가 결합하는 원자와 「$-COO^-$」가 결합하는 원자는 인접하고 있다. 예를 들어, A^1이 나프탈렌으로부터 (m+n+2)개의 수소 원자를 제거한 기인 경우, 「-OH」 및 「-COO-」는, 나프탈렌을 구성하는 2개의 벤젠환 중 한쪽의 벤젠환에 있어서의 인접하는 탄소 원자에 각각 결합하고 있다.

[0093] R^1은, 환상 (티오)아세탈 구조를 갖는 1가의 기이다. 본 명세서에 있어서, 「환상 (티오)아세탈 구조」는, 환상 아세탈 구조 및 환상 티오아세탈 구조를 포함하는 의미이다. 환상 티오아세탈 구조는, 환상 모노티오아세탈 구조여도 되고, 환상 디티오아세탈 구조여도 된다. 여기서, 「환상 아세탈 구조」는, 아세탈 구조를 구성하는 2개의 에테르 결합을 동일한 환 내에 포함하는 환 구조를 갖는 것이고, 산성 조건 하에서 알데히드 구조 또는 케톤 구조와 디올 구조를 생성한다. 「환상 티오아세탈 구조」는, 티오아세탈 구조를 구성하는 2개의 티오에테르 결합(모노티오아세탈 구조의 경우에는 1개의 티오에테르 결합과 1개의 에테르 결합)을 동일한 환 내에 포함하는 환 구조를 갖는다. 환상 티오아세탈 구조는, 산성 조건 하에서는, 환상 아세탈 구조의 설명에 있어서, 대응하는 산소 원자가 황 원자로 치환된 구조를 생성한다. 또한, 산성 조건 하란, 계 내가 산성을 나타내는 조건이면 되고, 예를 들어 pH7.0 미만이어도 되고, pH6.0 이하여도 된다.

[0094] R^1은, 환상 (티오)아세탈 구조를 갖고 있으면 되고, 특별히 한정되지 않는다. R^1은, 하기 식 (r-1)로 표시되는 기인 것이 바람직하다.

[0095] $$W^1—L^1—X^1—*\qquad (r\text{-}1)$$

[0096] (식 (r-1) 중, X^1은, 단결합, 에테르기, 티오에테르기, 에스테르기, 티오에스테르기 또는 아미드기이다. L^1은, 단결합 또는 치환 혹은 비치환의 2가의 탄화수소기이다. W^1은, 하기 식 (w-1)로 표시되는 구조가 갖는 수소 원자를 1개 제거한 기이다. 「*」은 결합손을 나타낸다.)



(w-1)

[0097]

[0098] (식 (w-1) 중, Y^1 및 Y^2는, 서로 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이다. R^3 및 R^4는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이거나, 또는 R^3 및 R^4가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 지환식 탄화수소 구조를 나타낸다. R^5 및 R^6은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 혹은 1가의 유기기이거나, 또는 식 중에 존재하는 r개의 R^5 및 r개의 R^6 중 임의의 2개가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환 구조를 나타낸다. r은 2 내지 8의 정수이다. 복수의 R^5는 동일하거나 또는 다르고, 복수의 R^6은 동일하거나 또는 다르다.)

[0099] 상기 식 (r-1)에 있어서, X^1은, 화합물 (Q)의 합성 용이성의 관점에서, 에테르기, 티오에테르기, 에스테르기, 티오에스테르기 또는 아미드기가 바람직하다.

[0100] L^1이, 치환 또는 비치환의 2가의 탄화수소기인 경우, 당해 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 10의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6 내지 20의 2가의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. 이들의 구체예로서는, 상기 식 (3) 중의 R^{12}의 설명에 있어서 예시한 1가의 탄화수소기로부터 1개의 수소 원자를 더 제거한 기를 들 수 있다. L_1로 표시되는 2가의 탄화수소기는, 그 중에서도, 탄소수 1 내지 6의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 10의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6 내지 12의 2가의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 혹은 분지상의 알칸디일기, 시클로헥실렌기 또는 페닐렌기가 보다 바람직하다.

[0101] L^1이 치환기를 갖는 경우, 당해 치환기로서는, 할로겐 원자(예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등), 히드록시기 등을 들 수 있다.

[0102] X^1이 에테르기, 티오에테르기, -CO-O-*^{1} 또는 -CO-S-*^{1}의 경우(단, 「*^{1}」은 L^1과의 결합손을 나타냄), L^1은, 탄소수 1 내지 6의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 10의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6 내지 12의 2가의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 알칸디일기, 시클로헥실렌기 또는 페닐렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 혹은 2의 알칸디일기 또는 페닐렌기가 더욱 바람직하다. X^1이 단결합, 아미드기, -O-CO-*^{1} 또는 -S-CO-*^{1}의 경우, L^1은, 단결합, 탄소수 1 내지 6의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 10의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6 내지 12의 2가의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 단결합, 탄소수 1 내지 4의 알칸디일기, 시클로헥실렌기 또는 페닐렌기가 보다 바람직하고, 단결합, 탄소수 1 혹은 2의 알칸디일기 또는 페닐렌기가 더욱 바람직하다.

[0103] W^1은, 상기 식 (w-1)로 표시되는 구조가 갖는 수소 원자를 1개 제거한 기이다. 상기 식 (w-1)에 있어서, R^3, R^4, R^5 및 R^6으로 표시되는 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. R^3, R^4, R^5 및 R^6으로 표시되는 1가의 유기기로서는, 치환 또는 비치환의 1가의 탄화수소기 및 치환 또는 비치환의 탄화수소기에 있어서의 임의의 메틸렌기가 에테르기, 티오에테르 기, 에스테르기, 티오에스테르기 또는 아미드기로 치환되어서 이루어지는 1가의 기 등을 들 수 있다.

[0104] R^3, R^4, R^5 및 R^6이 1가의 탄화수소기인 경우, 당해 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (3) 중의 R^{12}의 설명에 있어서 예시한 1가의 탄화수소기를 들 수 있다. 이들의 탄화수소기는, 탄소수 1 내지 15가 바람직하고, 탄소수 1 내지 10이 보다 바람직하다. R^3, R^4, R^5 및 R^6이 치환기를 갖는 경우, 당해 치환기로서는, 할로겐 원자(예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등), 히드록시기, 옥소기, 아세틸기 등을 들 수 있다. 또한, R^3, R^4, R^5 또는 R^6으로 표시되는 1가의 탄화수소기가 지환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기의 경우,

이들의 기의 환에 쇄상 탄화수소기(알킬기 등)가 결합하고 있어도 된다.

[0105] R^3 및 R^4가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 지환식 탄화수소 구조는, 단환식 탄화수소 구조여도 되고 다환식 탄화수소 구조여도 된다. 또한, 다환식 탄화수소 구조는, 유교 지환식 탄화수소 구조여도 되고 축합 지환식 탄화수소 구조여도 된다. 게다가, 단환식 탄화수소 구조 및 다환식 탄화수소 구조는, 포화 탄화수소 구조여도 되고 불포화 탄화수소 구조여도 된다. 바람직하게는 포화 탄화수소 구조이다. R^3 및 R^4가 서로 합쳐져서 구성되는 지환식 탄화수소 구조의 구체예로서는, 상기 식 (3) 중의 R^{13} 및 R^{14}의 설명에 있어서 예시한 2가의 지환식 탄화수소기를 들 수 있다.

[0106] 식 (w-1) 중에 존재하는 r개의 R^5 및 r개의 R^6 중 임의의 2개가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환 구조로서는, 지환식 탄화수소 구조, 지방족 복소환 구조, 방향족 탄화수소 구조 등을 들 수 있다. 지환식 탄화수소 구조로서는, R^3 및 R^4의 설명이 적용된다. 즉, r개의 R^5 및 r개의 R^6 중 임의의 2개가 서로 합쳐져서 구성되는 지환식 탄화수소 구조의 구체예로서는, 상기 식 (3) 중의 R^{13} 및 R^{14}의 설명에 있어서 예시한 2가의 지환식 탄화수소기를 들 수 있다.

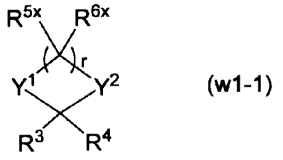
[0107] r개의 R^5 및 r개의 R^6 중 임의의 2개가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 지방족 복소환 구조는, 단환 구조 및 다환 구조의 어느 것이어도 되고, 또한 유교 구조, 축합환식 구조 및 스피로환 구조의 어느 것이어도 된다. 또한, r개의 R^5 및 r개의 R^6 중 임의의 2개가 서로 합쳐져서 구성되는 지방족 복소환 구조는, 유교 구조, 축합환 구조 및 스피로환 구조 중 2개 이상의 조합이어도 된다. 여기서, 「스피로환 구조」란, 2개의 환이 하나의 원자를 공유하는 형으로 구성된 다환성의 환상 구조를 말한다. 당해 지방족 복소환 구조의 구체예로서는, 환상 에테르 구조, 환상 (티오)아세탈 구조, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술톤 구조 등을 들 수 있다.

[0108] r개의 R^5 및 r개의 R^6 중 임의의 2개가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 방향족 탄화수소 구조로서는, 벤젠환 구조, 나프탈렌환 구조 등을 들 수 있다. 이들 중, 벤젠환 구조가 바람직하다. 또한, 식 (w-1) 중에 존재하는 r개의 R^5 및 r개의 R^6 중 임의의 2개가 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환 구조는, 환 부분에 치환기를 갖고 있어도 된다. 당해 치환기로서는, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기, 옥소기, 아세틸기, 아세톡시기, 아세톡시알킬기 등을 들 수 있다.

[0109] r은, 2 내지 6이 바람직하고, 2 내지 4가 보다 바람직하다.

[0110] Y^1 및 Y^2는, 산소 원자가 바람직하다.

[0111] 상기 식 (w-1)로 표시되는 구조로부터 제거되는 수소 원자의 위치는 특별히 한정되지 않는다. 상기 식 (r-1) 중의 W^1의 바람직한 구체예로서는, 하기 식 (w1-1) 또는 식 (w1-2)로 표시되는 기를 들 수 있다.



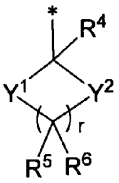
(w1-1)

[0112]

[0113] (식 (w1-1) 중, Y^1, Y^2, R^3, R^4 및 r은 식 (w-1)과 동일한 의미이다. 식 중에 존재하는 r개의 R^{5x} 및 r개의 R^{6x}는, 이하의 (i) 또는 (ii)를 만족시킨다.

[0114] (i) r개의 R^{5x} 및 r개의 R^{6x} 중 하나는 L^1과의 결합손을 나타내고, 나머지는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이다.

[0115] (ii) r개의 R^{5x} 및 r개의 R^{6x} 중 임의의 2개는, 서로 합쳐져서 그것들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환 구조를 나타내고, 또한 당해 환 구조는 L^1과의 결합손을 갖는다. r개의 R^{5x} 및 r개의 R^{6x} 중 나머지는, 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이다.)

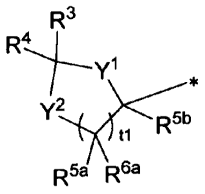


(w1-2)

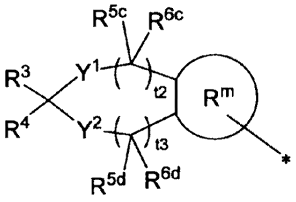
[0116]

[0117] (식 (w1-2) 중, Y^1, Y^2, R^4, R^5, R^6 및 r은 식 (w-1)과 동일한 의미이다. 「*」은 L^1과의 결합손을 나타낸다.)

[0118] 상기 식 (w1-1)로 표시되는 1가의 기의 더한층의 구체예로서는, 하기 식으로 표시되는 구조를 들 수 있다.



(w1-1-1)



(w1-1-2)

[0119]

[0120] (식 (w1-1-1) 및 식 (w1-1-2) 중, Y^1, Y^2, R^3 및 R^4는 식 (w-1)과 동일한 의미이다. R^{5a}, R^{5b}, R^{5c}, R^{5d}, R^{6a}, R^{6c} 및 R^{6d}는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이다. R^m은, 치환 또는 비치환의 3가의 지환식 탄화수소기 또는 지방족 복소환기이다. t1은 1 내지 7의 정수이다. t2 및 t3은, 서로 독립적으로, 0 내지 3의 정수이다. 「*」은, L^1과의 결합손을 나타낸다.)

[0121] 상기 식 (w1-1-1) 및 식 (w1-1-2)에 있어서, R^{5a}, R^{5b}, R^{5c}, R^{5d}, R^{6a}, R^{6c} 또는 R^{6d}로 표시되는 할로겐 원자 및 1가의 유기기의 구체예로서는, 상기 식 (w-1) 중의 R^5, R^6의 구체예로서 예시한 기를 들 수 있다.

[0122] R^m으로 표시되는 지환식 탄화수소기 및 지방족 복소환기의 구체예로서는, 식 (w-1) 중의 R^5, R^6의 설명에 있어서 예시한 지환식 탄화수소 구조, 지방족 복소환 구조를 갖는 기를 들 수 있다.

[0123] t1은 1 내지 5가 바람직하고, 1 내지 3이 보다 바람직하다.

[0124] t2 및 t3은, 0 내지 2가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하다.

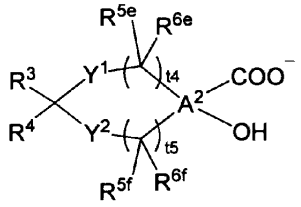
[0125] 상기 식 (1)에 있어서, R^2가 할로겐 원자인 경우의 구체예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. R^2가 1가의 탄화수소기인 경우의 구체예로서는, 상기 식 (3) 중의 R^{12}의 설명에 있어서 예시한 1가의 탄화수소기를 들 수 있다. R^2로 표시되는 1가의 탄화수소기는, 탄소수 1 내지 15가 바람직하고, 탄소수 1 내지 10이 보다 바람직하다. R^2로 표시되는 1가의 탄화수소기는, 그 중에서도, 탄소수 1 내지 10의 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 5의 포화 쇄상 탄화수소기가 보다 바람직하다. R^2가 치환된 1가의 탄화수소기인 경우, 치환기로서는, 할로겐 원자, 히드록시기, 옥소기 등을 들 수 있다.

[0126] R^2이 1가의 기인 경우, R^2는, 상기한 것 중에서도, 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기가 바람직하고, 할로겐 원자가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 요오드 원자가 더욱 바람직하다.

[0127] 2개의 R^2가 서로 합쳐져서, 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 지환식 탄화수소 구조 또는 지방족 복소환 구조를 나타내는 경우, 지환식 탄화수소 구조 및 지방족 복소환 구조로서는, 식 (w-1) 중의 R^5 및 R^6의 설명에 있어서 예시한 지환식 탄화수소 구조 및 지방족 복소환 구조를 들 수 있다.

[0128] m은 0 내지 4가 바람직하고, 0 내지 3이 보다 바람직하고, 0 내지 2가 더욱 바람직하고, 1 또는 2가 보다 더욱 바람직하다. n은, 0 내지 4가 바람직하고, 0 내지 3이 보다 바람직하고, 0 또는 1이 더욱 바람직하다. m이 0의 경우, n은 2 이상이고, 또한 복수의 R^2 중 2개는, 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 원자와 함께 구성되는 환

상 (티오)아세탈 구조를 나타낸다. 2개의 R^2가 서로 합쳐져서 환상 (티오)아세탈 구조를 형성하고 있는 경우의 음이온 구조의 구체예로서는, 하기 식 (r-2)로 표시되는 구조를 들 수 있다.



(r-2)

[0129]

[0130] (식 (r-2) 중, Y^1, Y^2, R^3 및 R^4는 식 (w-1)과 동일한 의미이다. A^2는 4가의 방향환기이다. 식 (r-2) 중의 「-OH」 및 「$-COO^-$」는, A^2 중의 동일한 벤젠환에 결합하고 있고, 또한 「-OH」가 결합하는 원자와 「$-COO^-$」가 결합하는 원자는 인접하고 있다. R^{5e}, R^{5f}, R^{6e} 및 R^{6f}는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이다. t^4 및 t^5는, 서로 독립적으로, 0 내지 3의 정수이다.)

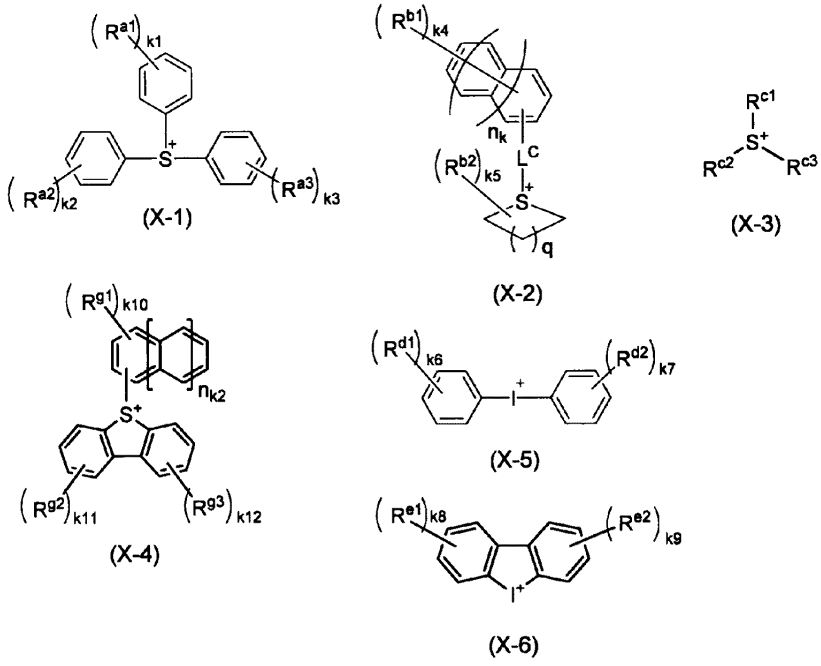
[0131] 상기 식 (r-2)에 있어서, R^{5e}, R^{5f}, R^{6e} 또는 R^{6f}로 표시되는 할로겐 원자 및 1가의 유기기 구체예로서는, 상기 식 (w-1) 중의 R^5, R^6의 구체예로서 예시한 기를 들 수 있다. R^3 및 R^4 중 적어도 어느 것은, 환 구조를 갖는 것이 바람직하고, 지환식 탄화수소 구조 또는 지방족 복소환 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 지환식 탄화수소 구조 및 지방족 복소환 구조의 구체예로서는, 식 (w-1) 중의 R^5 및 R^6의 설명에 있어서 나타낸 지환식 탄화수소 구조 및 지방족 복소환 구조를 들 수 있다.

[0132] A^2로 표시되는 방향환기의 구체예로서는, 상기 식 (1) 중의 A^1의 구체예로서 예시한 기를 들 수 있다. 바람직하게는, 벤젠 또는 나프탈렌으로부터 4개의 수소 원자를 제거한 기이다.

[0133] t^4 및 t^5는, 0 내지 2가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하다.

[0134] · 양이온에 대해서

[0135] 상기 식 (1)에 있어서, M^+는 1가의 양이온이다. LWR 성능 및 CDU 성능이 보다 높은 레지스트막을 형성할 수 있는 점에서, M^+는, 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온이 바람직하다. 술포늄 양이온의 구체예로서는, 하기 식 (X-1), 식 (X-2), 식 (X-3) 또는 식 (X-4)로 표시되는 양이온을 들 수 있다. 요오도늄 양이온의 구체예로서는, 하기 식 (X-5) 또는 식 (X-6)으로 표시되는 양이온을 들 수 있다.



[0136]

[0137] 식 (X-1) 중, R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3}은, 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐옥시기 혹은 시클로알킬카르보닐옥시기, 탄소수 3 내지 12의 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 1가의 방향족 탄화수소기, 히드록시기, 할로겐 원자, $-OSO_2-R^P$, $-SO_2-R^Q$, $-S-R^T$이거나, 또는 R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3} 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타낸다. 당해 환 구조는, 골격을 형성하는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자(산소 원자나 황 원자 등)를 포함하고 있어도 된다. R^P, R^Q 및 R^T는, 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 내지 25의 1가의 지환식 탄화수소기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 내지 12의 1가의 방향족 탄화수소기이다. k1, k2 및 k3은, 서로 독립적으로, 0 내지 5의 정수이다. R^{a1} 내지 R^{a3} 그리고 R^P, R^Q 및 R^T가 각각 복수의 경우, 복수의 R^{a1} 내지 R^{a3} 그리고 R^P, R^Q 및 R^T는 서로 동일하거나 또는 다르다. R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3}이 치환기를 갖는 경우, 당해 치환기는, 히드록시기, 할로겐 원자, 카르복시기, 보호된 히드록시기, 보호된 카르복시기, $-OSO_2-R^P$, $-SO_2-R^Q$, $-S-R^T$여도 된다.

[0138] 식 (X-2) 중, R^{b1}은, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기 혹은 알콕시기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 2 내지 8의 아실기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 내지 8의 1가의 방향족 탄화수소기, 할로겐 원자 또는 히드록시기이다. n_k는 0 또는 1이다. n_k가 0일 때, k4는 0 내지 4의 정수이고, n_k가 1일 때, k4는 0 내지 7의 정수이다. R^{b1}이 복수의 경우, 복수의 R^{b1}은 동일하거나 또는 다르고, 복수의 R^{b1}은, 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타내도 된다. R^{b2}는, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 혹은 7의 1가의 방향족 탄화수소기이다. L^C는, 단결합 또는 2가의 연결기이다. k5는, 0 내지 4의 정수이다. R^{b2}가 복수의 경우, 복수의 R^{b2}는 동일하거나 또는 다르고, 또한, 복수의 R^{b2}는 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타내도 된다. q는 0 내지 3의 정수이다. 식 중, S^+를 포함하는 환 구조는 골격을 형성하는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자(산소 원자나 황 원자 등)를 포함하고 있어도 된다.

[0139] 식 (X-3) 중, R^{c1}, R^{c2} 및 R^{c3}은, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

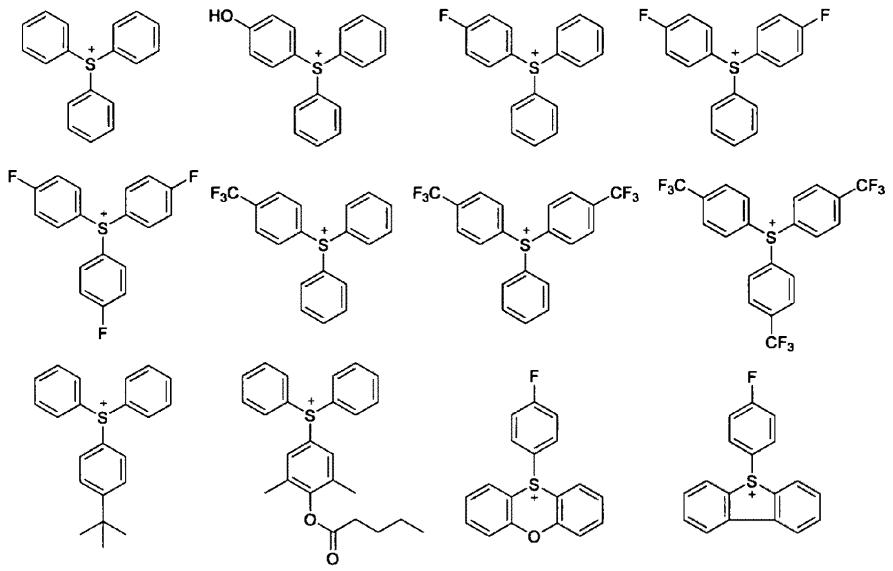
[0140] 식 (X-4) 중, R^{g1}은, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기 혹은 알콕시기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 2 내지 8의 아실기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 내지 8의 방향족 탄화수소기, 또는 히드록시기이다. n_{k2}

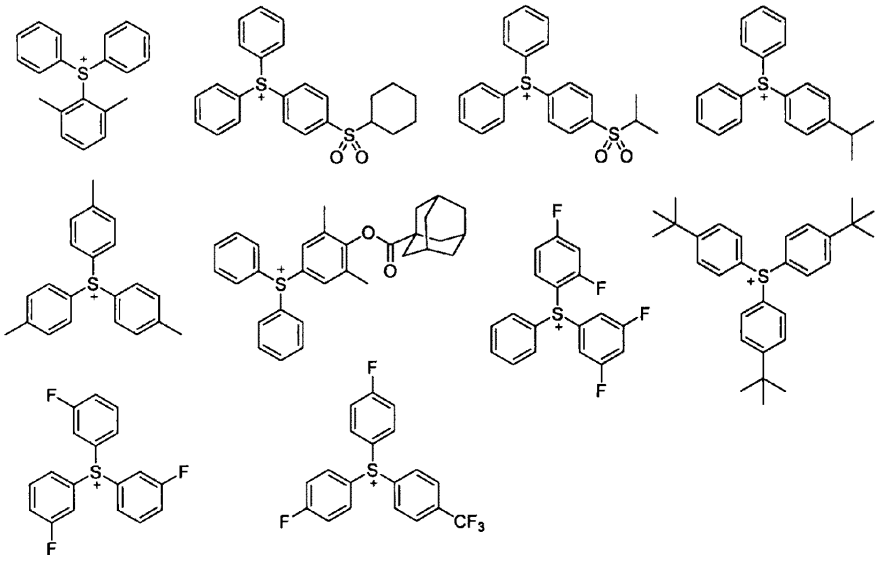
는 0 또는 1이다. n_{k2}가 0일 때, k10은 0 내지 4의 정수이고, n_{k2}가 1일 때, k10은 0 내지 7의 정수이다. R^{g1}이 복수의 경우, 복수의 R^{g1}은 동일하거나 또는 다르고, 또한, 복수의 R^{g1}은, 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타내도 된다. R^{g2} 및 R^{g3}은, 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알콕시기 혹은 알콕시카르보닐옥시기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 3 내지 12의 단환 혹은 다환의 시클로알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기, 히드록시기, 할로겐 원자이거나, 또는 R^{g2} 및 R^{g3}이 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타낸다. k11 및 k12는, 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다. R^{g2}는 및 R^{g3}이 각각 복수의 경우, 복수의 R^{g2}는 및 R^{g3}은 각각, 서로 동일하거나 또는 다르다.

[0141] 식 (X-5) 중, R^{d1} 및 R^{d2}는, 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알콕시기 또는 알콕시카르보닐기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 4의 할로겐화 알킬기, 니트로기이거나, 또는 이들의 기 중의 2개 이상이 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타낸다. k6 및 k7은, 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수이다. R^{d1} 및 R^{d2}가 각각 복수의 경우, 복수의 R^{d1} 및 R^{d2}는 각각 동일하거나 또는 다르다.

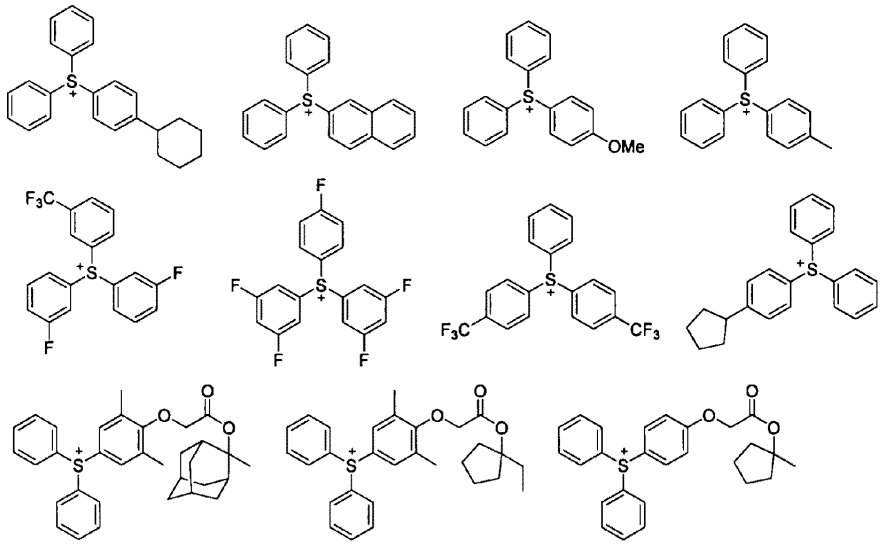
[0142] 식 (X-6) 중, R^{e1} 및 R^{e2}는, 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기이다. k8 및 k9는, 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0143] M^+로 표시되는 술포늄 양이온 및 요오도늄 양이온의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 등을 들 수 있다. 단, 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.

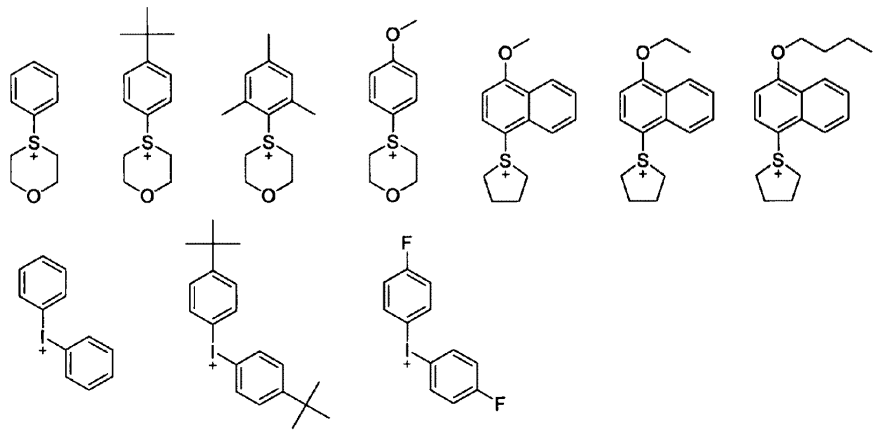
[0144] 



[0145]



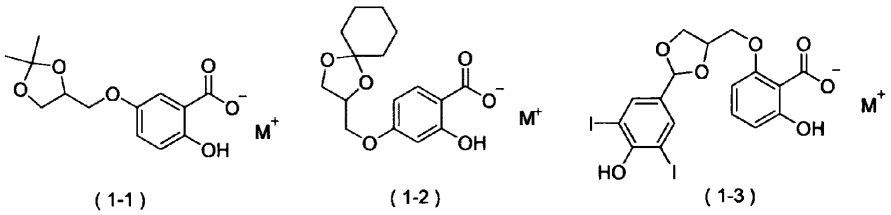
[0146]



[0147]

[0148] 화합물 (Q)는 이들 중, 술포늄염이 바람직하고, 트리아릴술포늄염이 보다 바람직하다. 화합물 (Q)로서는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

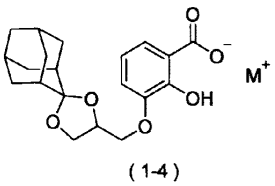
[0149] 화합물 (Q)의 구체예로서는, 하기 식 (1-1) 내지 식 (1-42) 각각으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



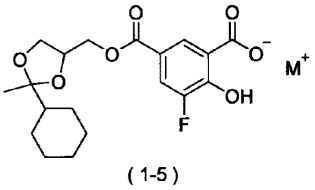
(1-1)

(1-2)

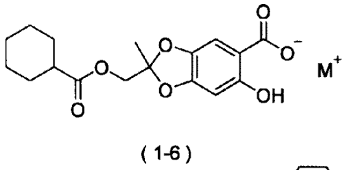
(1-3)



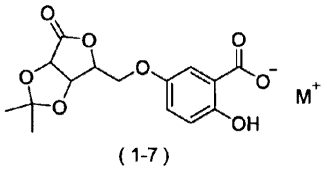
(1-4)



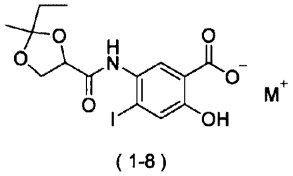
(1-5)



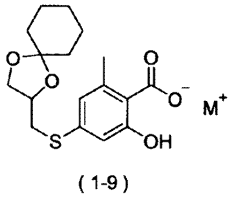
(1-6)



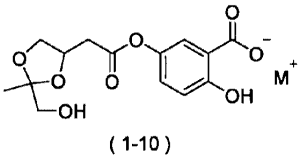
(1-7)



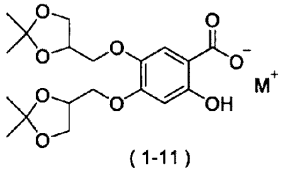
(1-8)



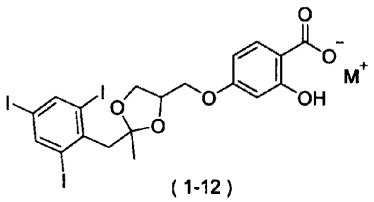
(1-9)



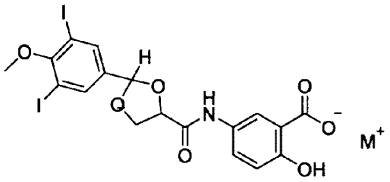
(1-10)



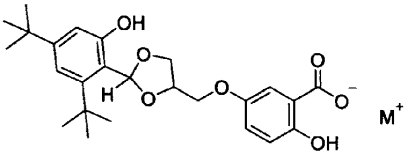
(1-11)



(1-12)

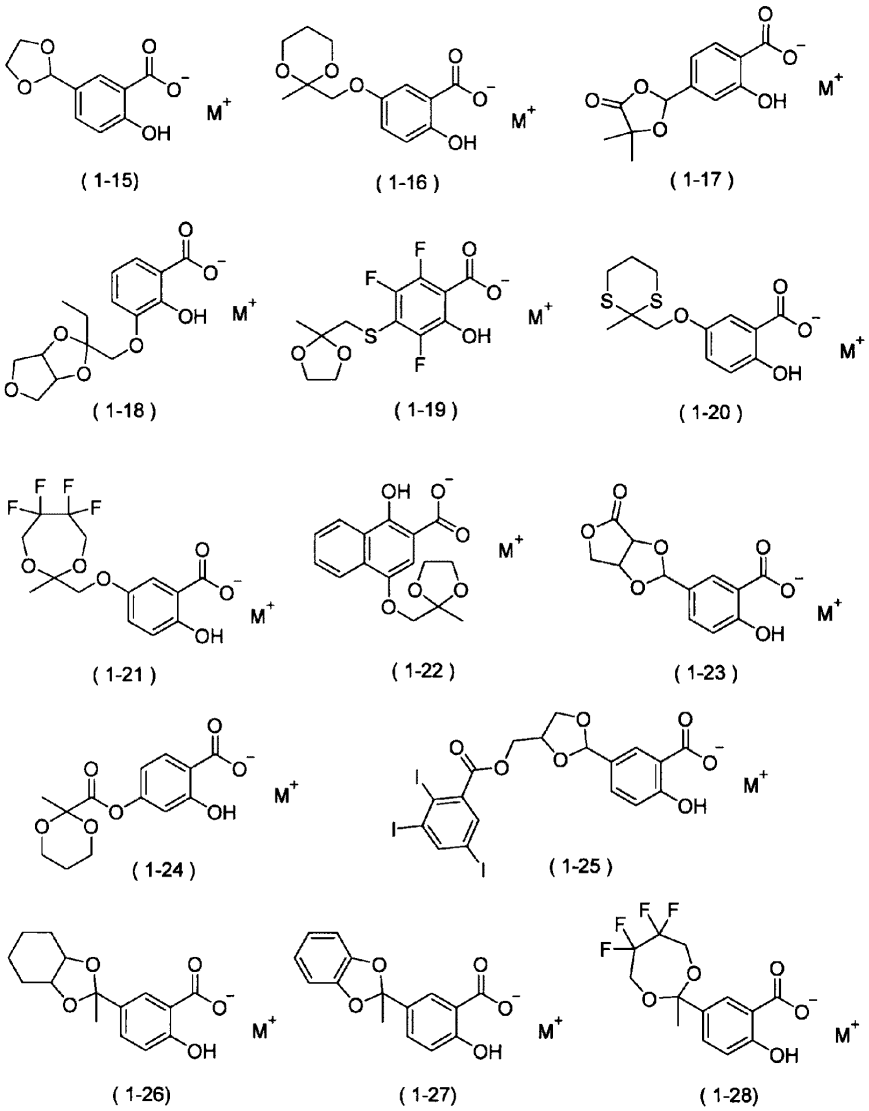


(1-13)

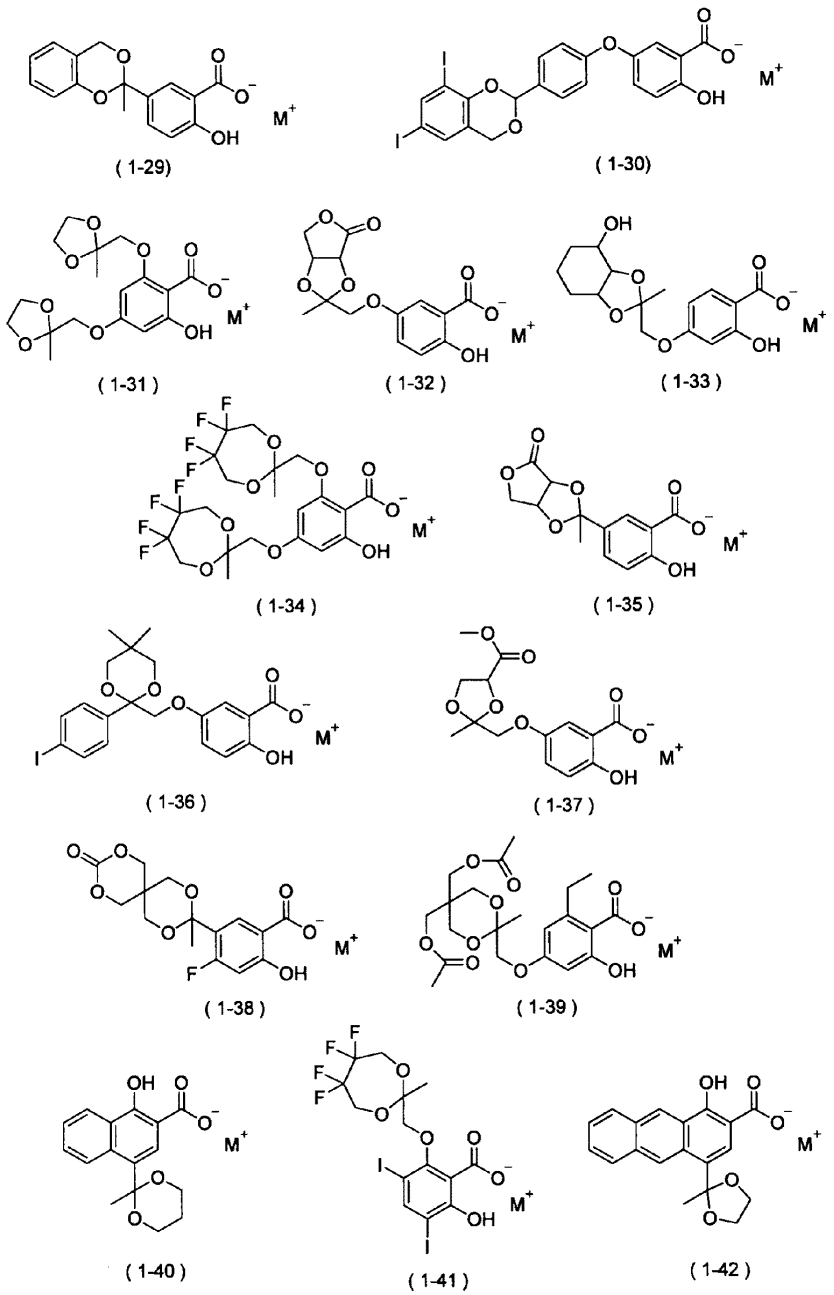


(1-14)

[0150]



[0151]



[0152]

[0153] (식 (1-1) 내지 식 (1-42) 중, M^+는 1가의 유기 양이온이다.)

[0154] 본 조성물에 있어서의 화합물 (Q)의 함유 비율은, 중합체 (A) 100질량부에 대하여, 0.1질량% 이상이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 보다 바람직하고, 1질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 화합물 (Q)의 함유 비율은, 중합체 (A) 100질량부에 대하여, 40질량% 이하가 바람직하고, 30질량% 이하가 보다 바람직하고, 20질량% 이하가 더욱 바람직하다. 화합물 (Q)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 본 조성물의 LWR 성능, CDU 성능 및 패턴 형상성을 우수한 것으로 할 수 있고, 리소그래피 성능을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 화합물 (Q)로서는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0155] <화합물 (Q)의 합성>

[0156] 화합물 (Q)는, 후술하는 실시예에 나타내는 바와 같이, 유기 화학의 통상적인 방법을 적절히 조합함으로써 합성할 수 있다. 예를 들어, 환상 아세탈 구조로서 상기 식 (w1-1)로 표시되는 구조를 갖는 화합물은, 상기 식 (w1-1)로 표시되는 구조를 갖는 할로겐 화합물과, 「$HO\text{-}A^1(COOR^X)(OH)$」로 표시되는 화합물(단, R^X는 1가의 탄화수소기)을 적당한 용매 중, 필요에 따라 촉매의 존재 하에서 반응시키고, 이어서 얻어진 중간 생성물을 가수 분해시킨 뒤, 오늄 양이온 부분을 부여하는 술포늄 클로라이드, 술포늄 브로마이드 등을 반응시킴으로써 합성할

수 있다. 또한, 상기 식 (w1-2)로 표시되는 구조를 갖는 화합물은, 「R^Y-CO-A^1($COOR^X$)(OH)」로 표시되는 화합물(단, R^X는 1가의 탄화수소기이고, R^Y는 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기)과, 디올 화합물을, 적당한 용매 중, 필요에 따라 촉매의 존재 하에서 반응시키고, 이어서 얻어진 중간 생성물을 가수 분해시킨 뒤, 오늄 양이온 부분을 부여하는 술포늄 클로라이드, 술포늄 브로마이드 등을 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 단, 화합물 (Q)의 합성 방법은 상기에 한정되는 것은 아니다.

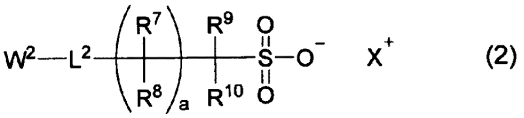
[0157] <임의 성분>

[0158] 본 조성물은, 중합체 (A) 및 화합물 (Q)와 함께, 중합체 (A) 및 화합물 (Q)와는 다른 성분(임의 성분)을 함유하고 있어도 된다. 본 조성물이 함유하고 있어도 되는 임의 성분으로서는, 감방사선성 산 발생제, 용제 및 고불소 함유량 중합체 등을 들 수 있다.

[0159] 〔감방사선성 산 발생제〕

[0160] 감방사선성 산 발생제(이하, 단순히 「산 발생제」라고도 함)는, 본 조성물을 노광함으로써 산을 발생하는 물질이다. 산 발생제는, 전형적으로는, 상기 통상의 조건에 의해 산 해리성기의 해리를 유발하여, 화합물 (Q)이 발생하는 산보다도 강한 산(바람직하게는, 술폰산, 이미드산, 메티드산 등의 강산)을 조성물 중에 발생시키는 화합물(이하, 「화합물 (B)」라고도 함)이다. 중합체 (A)와 함께 화합물 (B)를 본 조성물에 배합하고, 화합물 (B)가 발생한 산에 의해, 중합체 (A)가 갖는 산 해리성기를 탈리시켜서 산기를 발생시키고, 이에 의해, 노광부와 미노광부 사이에 있어서, 중합체 (A)의 현상액에 대한 용해 속도를 다르게 하는 것이 바람직하다.

[0161] 본 조성물에 함유시키는 화합물 (B)는 특별히 한정되지 않고, 레지스트 패턴 형성에 있어서 사용되는 공지된 감방사선성 산 발생제를 사용할 수 있다. 본 조성물에 배합시키는 화합물 (B)는, 예를 들어 감방사선성 오늄 양이온과 유기 음이온을 포함하는 오늄염이다. 화합물 (B)는 그 중에서도, 하기 식 (2)로 표시되는 화합물이 바람직하다.



(2)

[0162]

[0163] (식 (2) 중, W^2는, 탄소수 3 내지 40의 1가의 유기기이다. L^2는, 단결합 또는 2가의 연결기이다. R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이다. a는 0 내지 8의 정수이다. a가 2 이상의 경우, 복수 존재하는 R^7 및 R^8은 서로 동일하거나 또는 다르다. 단, 식 중의 R^7, R^8, R^9 및 R^{10}으로 이루어지는 군을 구성하는 (a×2+2)개의 기 중 하나 이상은, 불소 원자 또는 플루오로알킬기이다. X^+는 1가의 양이온이다.)

[0164] 상기 식 (2)에 있어서, W^2로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기는, 쇄상이어도 환상이어도 된다. W^2가 1가의 쇄상 유기기인 경우, 그 구체예로서는, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 포화 탄화수소기, 탄소수 2 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 불포화 탄화수소기, 쇄상 탄화수소기가 갖는 1개 이상의 수소 원자가 할로겐 원자, 히드록시기, 시아노기 등으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 기, 쇄상 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 사이에 에스테르기, (티오)에테르기, 아미드기 등을 포함하는 탄소수 2 내지 20의 1가의 기 등을 들 수 있다.

[0165] W^2가 1가의 환상 유기기인 경우, 당해 환상 유기기는, 탄소수 3 내지 20의 환상 구조를 갖는 기이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. W^2가 1가의 환상 유기기인 경우에 W^2가 갖는 환상 구조로서는, 탄소수 3 내지 20의 지환식 탄화수소 구조, 탄소수 3 내지 20의 지방족 복소환 구조 및 탄소수 6 내지 20의 방향환 구조 등을 들 수 있다. 이들의 환상 구조는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자(불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등), 수산기, 시아노기 등을 들 수 있다. 또한, W^2가 1가의 환상 유기기인 경우, W^2는, 환상 구조와 함께 쇄상 구조를 갖고 있어도 된다.

[0166] 탄소수 3 내지 20의 지환식 탄화수소 구조로서는, 탄소수 3 내지 20의 지환식 단환 구조 및 탄소수 6 내지 20의

지환식 다환 구조를 들 수 있다. 탄소수 3 내지 20의 지환식 단환 구조 및 탄소수 6 내지 20의 지환식 다환 구조는, 포화 탄화수소 구조 및 불포화 탄화수소 구조의 어느 것이어도 된다. 또한, 지환식 다환 구조는, 유교 지환식 탄화수소 구조 및 축합 지환식 탄화수소 구조의 어느 것이어도 된다.

[0167] 지환식 단환 구조 중 포화 탄화수소 구조로서는, 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헵탄 구조 및 시클로옥탄 구조 등을 들 수 있다. 불포화 탄화수소 구조로서는, 시클로펜텐 구조, 시클로헥센 구조, 시클로헵텐 구조, 시클로옥텐 구조 및 시클로데센 구조 등을 들 수 있다. 지환식 다환 구조로서는, 유교 지환식 포화 탄화수소 구조가 바람직하고, 비시클로[2.2.1]헵탄 구조, 비시클로[2.2.2]옥탄 구조, 또는 트리시클로[3.3.1.$1^{3,7}$]데칸 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0168] 탄소수 3 내지 20의 지방족 복소환 구조로서는, 환상 에테르 구조, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술톤 구조, 티옥산 구조 등을 들 수 있다. 당해 지방족 복소환 구조는, 단환 구조 및 다환 구조의 어느 것이어도 되고, 또한 유교 구조, 축합환식 구조 및 스피로환 구조의 어느 것이어도 된다. W^2로 표시되는 탄소수 3 내지 20의 지방족 복소환 구조는, 유교 구조, 축합환 구조 및 스피로환 구조 중 2개 이상의 조합이어도 된다. 탄소수 6 내지 20의 방향환 구조로서는, 벤젠 구조, 나프탈렌 구조, 안트라센 구조, 인덴 구조, 플루오렌 구조 등을 들 수 있다.

[0169] 본 조성물에 의해 얻어지는 레지스트막의 투명성을 양호하게 하면서 막의 소수성을 높이고, 이에 의해 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해성의 차를 보다 크게 하는 관점에서, 상기 식 (2) 중의 W^2는, 1가의 환상 유기기가 바람직하고, 지환식 탄화수소 구조 또는 지방족 복소환 구조를 갖고 있는 것이 보다 바람직하고, 유교 지환식 포화 탄화수소 구조 또는 유교 지방족 복소환 구조를 갖고 있는 것이 더욱 바람직하다. 또한, W^2는, 감도의 관점에서 불소 원자를 갖지 않는 것이 바람직하다.

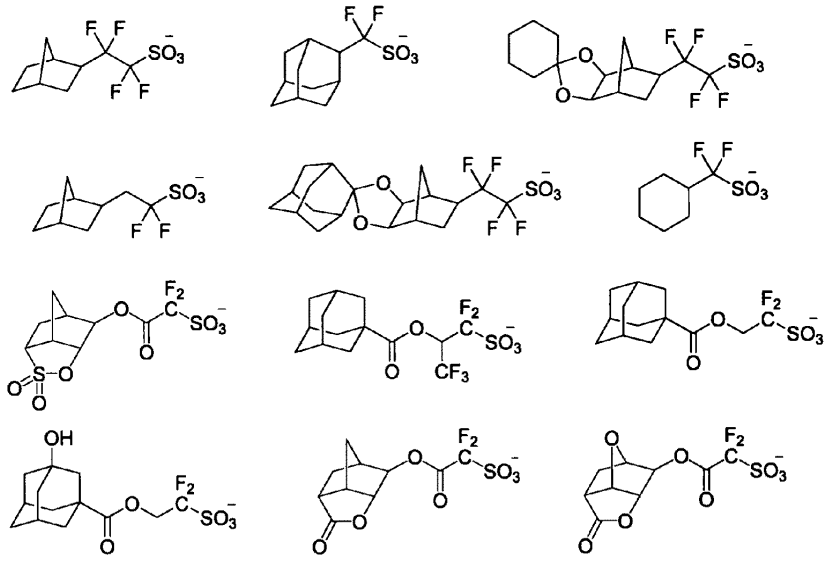
[0170] L^2로 표시되는 2가의 연결기는, -O-, -CO-, -COO-, -O-CO-O-, -S-, $-SO_2-$ 또는 -CONH-가 바람직하다.

[0171] R^7, R^8, R^9 및 R^{10}으로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기는, 알킬기 및 시클로알킬기가 바람직하고, 특히 알킬기가 바람직하다. 이들 중, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}으로 표시되는 탄화수소기는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기인 것이 보다 바람직하다. 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로서는, 예를 들어 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 헵타플루오로n-프로필기, 헵타플루오로i-프로필기, 노나플루오로n-부틸기, 노나플루오로i-부틸기, 노나플루오로t-부틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로n-펜틸기, 트리데카플루오로n-헥실기, 5,5,5-트리플루오로-1,1-디에틸펜틸기 등을 들 수 있다. 이들 중, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}으로 표시되는 플루오로알킬기는, 탄소수 1 내지 3의 플루오로알킬기가 바람직하고, 트리플루오로메틸기가 보다 바람직하다.

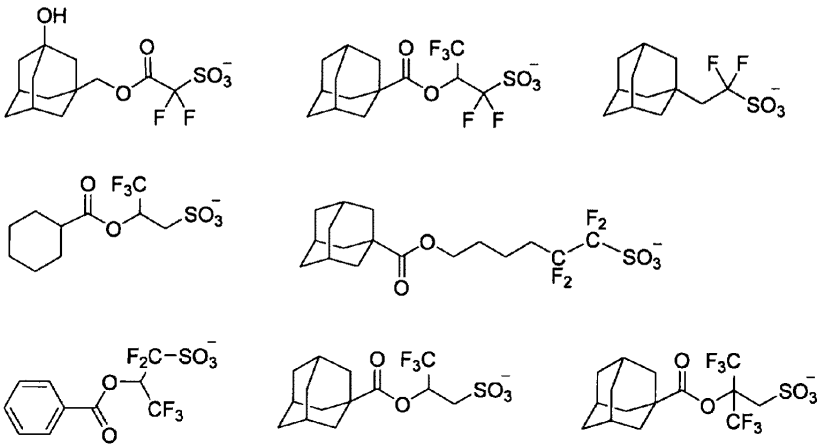
[0172] 식 중의 R^7, R^8, R^9 및 R^{10}으로 이루어지는 군을 구성하는 (a×2+2)개의 기의 1개 이상은, 불소 원자 또는 플루오로알킬기이다. 예를 들어, a가 1의 경우, 식 중에 존재하는 R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 중 하나 또는 2개 이상은, 불소 원자이거나, 플루오로알킬기이거나, 또는 불소 원자 혹은 플루오로알킬기이다. a가 2의 경우, 식 중에 존재하는 R^7, R^7, R^8, R^8, R^9 및 R^{10} 중 하나 또는 2개 이상은, 불소 원자이거나, 플루오로알킬기이거나, 또는 불소 원자 혹은 플루오로알킬기이다. 이들 중에서도 특히, 발생하는 산의 산성도가 높아지는 점에서, R^9, R^{10} 또는 그 양쪽이 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기인 것이 바람직하고, R^9 및 R^{10}이 모두 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0173] a는 0 내지 5가 바람직하고, 0 내지 2가 보다 바람직하다.

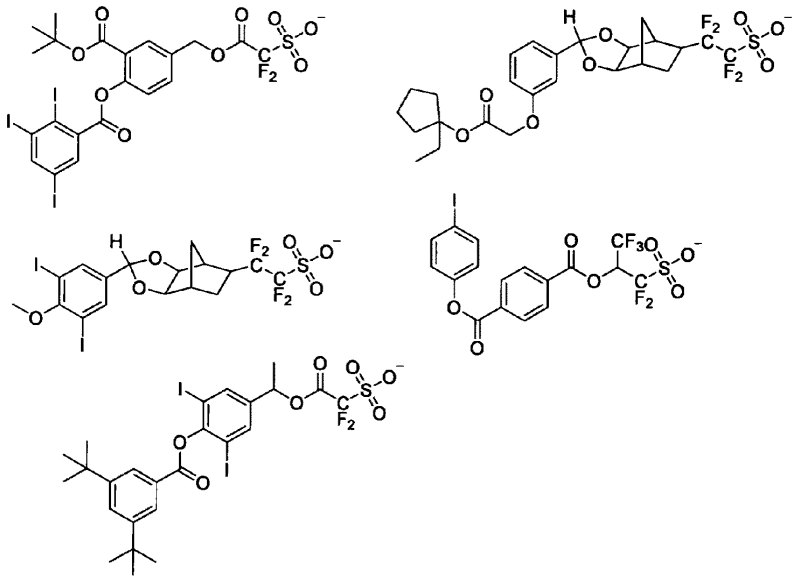
[0174] 화합물 (B)가 갖는 음이온의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 음이온을 들 수 있다.



[0175]



[0176]



[0177]

[0178] 상기 식 (2)에 있어서, X^+는 1가의 양이온이다. X^+로 표시되는 1가의 양이온은, 바람직하게는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이고, 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. 당해 원소를 포함하는 방사선 분해성 오늄 양이온의 구체예로서는, 술포늄 양이온, 테트라히드로티오페늄 양이온, 요오도늄 양이온, 포스포늄 양이온, 디아조늄 양이온 및 피리디늄 양이온 등을 들 수 있다. 이들 중, X^+는 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온이 바람직하고, 구체적으로는, 상기 식 (X-1) 내지 (X-6) 각각으로 표시되는 양이온을 들 수 있다.

[0179] 화합물 (B)의 구체예로서는, 화합물 (B) 중의 음이온의 구체예로서 예시한 것 중의 임의의 1종과, X^+로 표시되는 1가의 양이온 구체예로서 예시한 것 중의 임의의 1종을 조합하여 이루어지는 오늄염 화합물 등을 들 수 있다. 화합물 (B)로서는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0180] 본 조성물에 있어서, 산 발생제의 함유 비율은, 사용하는 중합체 (A)의 종류나, 노광 조건, 구해지는 감도 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 산 발생제의 함유 비율은, 중합체 (A) 100질량부에 대하여, 1질량부 이상이 바람직하고, 2질량부 이상이 보다 바람직하고, 5질량부 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 산 발생제의 함유 비율은, 중합체 (A) 100질량부에 대하여, 50질량부 이하가 바람직하고, 40질량부 이하가 보다 바람직하고, 30질량부 이하가 더욱 바람직하다. 산 발생제의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 레지스트 패턴 형성 시에, 높은 감도를 나타냄과 함께, 양호한 LWR 성능, CDU 성능 및 패턴 형상성을 발현할 수 있다.

[0181] <용제>

[0182] 용제는, 본 조성물에 배합되는 성분을 용해 또는 분산 가능한 용매이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 용제로서는, 예를 들어 알코올류, 에테르류, 케톤류, 아미드류, 에스테르류, 탄화수소류 등을 들 수 있다.

[0183] 알코올류로서는, 예를 들어 4-메틸-2-펜탄올, n-헥산올 등의 탄소수 1 내지 18의 지방족 모노알코올류; 시클로헥산올 등의 탄소수 3 내지 18의 지환식 모노알코올류; 1,2-프로필렌글리콜 등의 탄소수 2 내지 18의 다가 알코올류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 탄소수 3 내지 19의 다가 알코올 부분 에테르류 등을 들 수 있다. 에테르류로서는, 예를 들어 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디헵틸에테르 등의 디알킬에테르류; 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르류; 디페닐에테르, 아니솔 등의 방향환 함유 에테르류 등을 들 수 있다.

[0184] 케톤류로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-iso-부틸케톤, 2-헵타논, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-iso-부틸케톤, 트리메틸노나논 등의 쇄상 케톤류: 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤류: 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토페논, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다. 아미드류로서는, 예를 들어 N,N'-디메틸이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드류; N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드류 등을 들 수 있다.

[0185] 에스테르류로서는, 예를 들어 아세트산n-부틸, 락트산에틸 등의 모노카르복실산에스테르류; 프로필렌글리콜아세테이트 등의 다가 알코올 카르복실레이트류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 부분 에테르 카르복실레이트류; 옥살산디에틸 등의 다가 카르복실산디에스테르류; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등의 카르보네이트류; γ-부티로락톤 등의 환상 에스테르류 등을 들 수 있다. 탄화수소류로서는, 예를 들어 n-펜탄, n-헥산 등의 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소류; 톨루엔, 크실렌 등의 탄소수 6 내지 16의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다.

[0186] 용제로서는, 이들 중, 에스테르류 및 케톤류으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 다가 알코올 부분 에테르 카르복실레이트류 및 환상 케톤류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 락트산에틸 및 시클로헥사논 중 적어도 어느 것을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 용제로서는, 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0187] <고불소 함유량 중합체>

[0188] 고불소 함유량 중합체(이하, 「중합체 (E)」라고도 함)는, 중합체 (A)보다도 불소 원자의 질량 함유율이 큰 중합체이다. 본 조성물이 중합체 (E)를 함유하는 경우, 중합체 (A)에 대하여 중합체 (E)를 레지스트막의 표층에 편재시킬 수 있고, 이에 의해, 액침 노광 시에 있어서 레지스트막의 표면 발수성을 높일 수 있다.

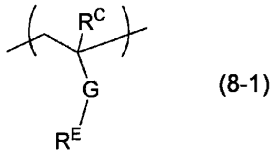
[0189] 중합체 (E)의 불소 원자 함유율은, 중합체 (A)보다도 크면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 중합체 (E)의 불소 원자 함유율은, 1질량% 이상이 바람직하고, 2질량% 이상이 보다 바람직하고, 4질량% 이상이 더욱

바람직하고, 7질량% 이상이 특히 바람직하다. 또한, [E] 중합체의 불소 원자 함유율은, 60질량% 이하가 바람직하고, 40질량% 이하가 보다 바람직하고, 30질량% 이하가 더욱 바람직하다. 중합체의 불소 원자 함유율(질량%)은, ^{13}C-NMR 스펙트럼 측정에 의해 중합체의 구조를 구하고, 그 구조로부터 산출할 수 있다.

[0190] 중합체 (E)가 갖는, 불소 원자를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (F)」라고도 함)로서는, 예를 들어 하기에 나타내는 구조 단위 (fa) 및 구조 단위 (fb) 등을 들 수 있다. 중합체 (E)는, 구조 단위 (F)로서 구조 단위 (fa) 및 구조 단위 (fb)의 어느 것을 갖고 있어도 되고, 구조 단위 (fa) 및 구조 단위 (fb)의 양쪽을 갖고 있어도 된다.

[0191] [구조 단위 (fa)]

[0192] 구조 단위 (fa)는, 하기 식 (8-1)로 표시되는 구조 단위이다. 중합체 (E)는, 구조 단위 (fa)를 가짐으로써 불소 원자 함유율을 조정할 수 있다.



(8-1)

[0193]

[0194] (식 (8-1) 중, R^C는, 수소 원자, 플루오로기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. G는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, -COO-, -SO_2-O-NH-, -CONH- 또는 -O-CO-NH-이다. R^E는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 3 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기이다.)

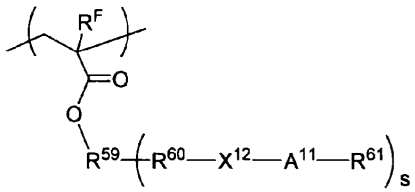
[0195] 상기 식 (8-1)에 있어서, R^C는, 구조 단위 (fa)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 또한, G는, 구조 단위 (fa)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 단결합 또는 -COO-가 바람직하고, -COO-가 보다 바람직하다.

[0196] R^E로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환된 것을 들 수 있다. R^E로 표시되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기로서는, 탄소수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환된 것을 들 수 있다. 이들 중, R^E는, 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 1가의 불소화 알킬기가 보다 바람직하고, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기 또는 5,5,5-트리플루오로-1,1-디에틸펜틸기가 더욱 바람직하다.

[0197] 중합체 (E)가 구조 단위 (fa)를 갖는 경우, 구조 단위 (fa)의 함유 비율은, 중합체 (E)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 30몰% 이상인 것이 바람직하고, 40몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 구조 단위 (fa)의 함유 비율은, 중합체 (E)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 95몰% 이하가 바람직하고, 90몰% 이하가 보다 바람직하고, 85몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (fa)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 중합체 (E)의 불소 원자의 질량 함유율을 보다 적당하게 조정하여 레지스트막의 표층으로의 편재화를 더 촉진시킬 수 있고, 이에 의해, 액침 노광 시의 레지스트막의 발수성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0198] [구조 단위 (fb)]

[0199] 구조 단위 (fb)는, 하기 식 (8-2)로 표시되는 구조 단위이다. 중합체 (E)는, 구조 단위 (fb)를 가짐으로써 알칼리 현상액에 대한 용해성이 향상되고, 이에 의해 현상 결함의 발생을 더욱 억제할 수 있다.



(8-2)

[0200]

[0201] (식 (8-2) 중, R^F는, 수소 원자, 플루오로기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{59}는, 탄소수 1 내지 20의 (s+1)가의 탄화수소기이거나, 또는 당해 탄화수소기의 R^{60}측의 말단에 산소 원자, 황 원자, -NR'-, 카르보닐기, -CO-O- 또는 -CO-NH-가 결합된 기이다. R'은, 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. R^{60}은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. X^{12}는, 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 불소화 쇄상 탄화수소기이다. A^{11}은, 산소 원자, -NR"-, -CO-O-＊ 또는 $-SO_2-O-$＊이다. R"은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. 「＊」은, R^{61}에 결합하는 결합 부위를 나타낸다. R^{61}은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 30의 1가의 유기기이다. s는, 1 내지 3의 정수이다. 단, s가 2 또는 3의 경우, 복수의 R^{60}, X^{12}, A^{11} 및 R^{61}은, 각각 동일하거나 또는 다르다.)

[0202] 구조 단위 (fb)는, 알칼리 가용성기를 갖는 경우와, 알칼리의 작용에 의해 해리하여 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 기(이하, 단순히 「알칼리 해리성기」라고도 함)를 갖는 경우로 나뉜다.

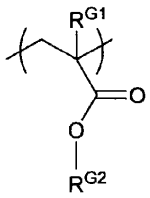
[0203] 구조 단위 (fb)가 알칼리 가용성기를 갖는 경우, R^{61}은 수소 원자이고, A^{11}은, 산소 원자, -COO-＊ 또는 $-SO_2O-$＊이다. 「＊」은, R^{61}에 결합하는 부위를 나타낸다. X^{12}는, 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 불소화 탄화수소기이다. A^{11}이 산소 원자인 경우, X^{12}는, A^{11}이 결합하는 탄소 원자 상에 불소 원자 또는 플루오로알킬기를 갖는 불소화 탄화수소기이다. R^{60}은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. s가 2 또는 3의 경우, 복수의 R^{60}, X^{12}, A^{11} 및 R^{61}은 각각, 서로 동일하거나 또는 다르다. 구조 단위 (fb)가 알칼리 가용성기를 가짐으로써, 알칼리 현상액에 대한 친화성을 높이고, 현상 결함을 억제할 수 있다.

[0204] 구조 단위 (fb)가 알칼리 해리성기를 갖는 경우, R^{61}은 탄소수 1 내지 30의 1가의 유기기이고, A^{11}은 산소 원자, -NR"-, -COO-＊ 또는 $-SO_2O-$＊이다. 「＊」은 R^{61}에 결합하는 부위를 나타낸다. X^{12}는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 불소화 탄화수소기이다. R^{60}은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. A^{11}이 -COO-＊ 또는 $-SO_2O-$＊인 경우, X^{12} 또는 R^{61}은, A^{11}과 결합하는 탄소 원자 또는 이것에 인접하는 탄소 원자 상에 불소 원자를 갖는다. A^{11}이 산소 원자인 경우, X^{12} 또는 R^{60}은 단결합이고, R^{59}는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기의 R^{60}측의 말단에 카르보닐기가 결합된 구조이고, R^{61}은 불소 원자를 갖는 유기기이다. s가 2 또는 3의 경우, 복수의 R^{60}, X^{12}, A^{11} 및 R^{61}은 각각, 서로 동일하거나 또는 다르다. 구조 단위 (fb)가 알칼리 해리성기를 가짐으로써, 알칼리 현상 공정에 있어서 레지스트막 표면이 소수성에서 친수성으로 변화된다. 이에 의해, 현상액에 대한 친화성을 높일 수 있고, 보다 효율적으로 현상 결함을 억제할 수 있다. 알칼리 해리성기를 갖는 구조 단위 (fb)로서는, A^{11}이 -COO-＊이고, R^{61} 혹은 X^{12} 또는 이들 양쪽이 불소 원자를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0205] 중합체 (E)가 구조 단위 (fb)를 갖는 경우, 구조 단위 (fb)의 함유 비율은, 중합체 (E)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 40몰% 이상인 것이 바람직하고, 50몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 60몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 구조 단위 (fb)의 함유 비율은, 중합체 (E)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 95몰% 이하인 것이 바람직하고, 90몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 85몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 구조 단위 (fb)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 액침 노광 시의 레지스트막의 발수성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0206] 중합체 (E)는, 구조 단위 (fa) 및 구조 단위 (fb) 이외에도, 산 해리성기를 갖는 구조 단위 (I)나, 하기 식

(9)로 표시되는 지환식 탄화수소 구조를 갖는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (G)」라고도 함)를 포함하고 있어도 된다.



(9)

[0207]

[0208] (상기 식 (9) 중, R^{G1}은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{G2}는, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이다.)

[0209] 상기 식 (9)에 있어서, R^{G2}로 표시되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 식 (3)의 R^{13} 내지 R^{15}로 표시되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서 예시한 기를 들 수 있다.

[0210] 중합체 (E)가 상기 식 (9)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 경우, 당해 구조 단위의 함유 비율은, 중합체 (E)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하고, 30몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 식 (9)로 표시되는 구조 단위의 함유 비율은, 중합체 (E)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 70몰% 이하가 바람직하고, 60몰% 이하가 보다 바람직하고, 50몰% 이하가 더욱 바람직하다.

[0211] 중합체 (E)의 GPC에 의한 Mw는, 1,000 이상이 바람직하고, 3,000 이상이 보다 바람직하고, 4,000 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 중합체 (E)의 Mw는, 50,000 이하가 바람직하고, 30,000 이하가 보다 바람직하고, 20,000 이하가 더욱 바람직하다. 중합체 (E)의 GPC에 의한 Mn과 Mw의 비로 표시되는 분자량 분포(Mw/Mn)는, 1 이상 5 이하가 바람직하고, 1 이상 3 이하가 보다 바람직하다.

[0212] 본 조성물이 중합체 (E)를 함유하는 경우, 본 조성물에 있어서의 중합체 (E)의 함유 비율은, 중합체 (A) 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 0.5질량부 이상이 보다 바람직하고, 1질량부 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 중합체 (E)의 함유 비율은, 중합체 (A) 100질량부에 대하여, 10질량부 이하가 바람직하고, 7질량부 이하가 보다 바람직하고, 5질량부 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 본 조성물은, 중합체 (E)를 1종 단독으로 함유하고 있어도 되고, 또는 2종 이상 조합하여 함유하고 있어도 된다.

[0213] <그 밖의 임의 성분>

[0214] 본 조성물은, 상기의 중합체 (A), 화합물 (Q), 화합물 (B), 용제 및 중합체 (E)와는 다른 성분(이하, 「그 밖의 임의 성분」이라고도 함)을 더 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 임의 성분으로서는, 화합물 (Q) 이외의 산 확산 제어제(예를 들어, 「$N(R^{N1})(R^{N2})(R^{N3})$」으로 표시되는 질소 함유 화합물(단, R^{N1}, R^{N2} 및 R^{N3}은 서로 독립적으로, 수소 원자, 치환 혹은 비치환의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 시클로알킬기, 치환 혹은 비치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 비치환의 아르알킬기임), 상기 식 (1)로 표시되는 화합물과는 다른 광 붕괴성 염기), 계면 활성제, 지환식 골격 함유 화합물(예를 들어, 1-아다만탄카르복실산, 2-아다만타논, 데옥시콜산t-부틸 등), 증감제, 편재화 촉진제 등을 들 수 있다. 본 조성물에 있어서의 그 밖의 임의 성분의 함유 비율은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서 각 성분에 따라서 적절히 선택할 수 있다.

[0215] 또한, 본 조성물 중에 화합물 (Q) 이외의 산 확산 제어제를 배합하는 경우, 양호한 감도를 나타내면서, CDU 성능 및 패턴 직사각형성이 우수한 감방사선성 조성물을 얻는 관점에서, 화합물 (Q) 이외의 산 확산 제어제의 함유 비율은, 본 조성물 중에 포함되는 산 확산 제어제의 전량에 대하여, 5질량% 이하가 바람직하고, 3질량% 이하가 보다 바람직하고, 1질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0.5질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0216] <감방사선성 조성물의 제조 방법>

[0217] 본 조성물은, 예를 들어 중합체 (A) 및 화합물 (Q) 이외, 필요에 따라 용제 등의 성분을 원하는 비율로 혼합하고, 얻어진 혼합물을, 바람직하게는 필터(예를 들어, 구멍 직경 0.2㎛ 정도의 필터) 등을 사용하여 여과함으로써 제조할 수 있다. 본 조성물의 고형분 농도는, 0.1질량% 이상이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 보다 바람직하고, 1질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 본 조성물의 고형분 농도는, 50질량% 이하가 바람직하고, 20질

량% 이하가 보다 바람직하고, 5질량% 이하가 더욱 바람직하다. 본 조성물의 고형분 농도를 상기 범위로 함으로써, 도포성을 양호하게 할 수 있고, 레지스트 패턴의 형상을 양호하게 할 수 있다.

[0218] 이렇게 하여 얻어지는 본 조성물은, 알칼리 현상액을 사용하여 패턴을 형성하는 포지티브형 패턴 형성용 조성물로서 사용할 수도 있고, 유기 용매를 함유하는 현상액을 사용하여 패턴을 형성하는 네가티브형 패턴 형성용 조성물로서 사용할 수도 있다. 이들 중, 높은 감도를 나타내면서, 노광된 레지스트막의 현상이 보다 우수한 패턴 직사각형성을 발현하는 효과가 보다 높은 점에서, 본 조성물은 유기 용매 현상액을 사용하는 네가티브형 패턴 형성용 조성물로서 특히 적합하다.

[0219] 《레지스트 패턴 형성 방법》

[0220] 본 개시에 있어서의 레지스트 패턴 형성 방법은, 기판의 한쪽 면에 본 조성물을 도공하는 공정(이하, 「도공 공정」이라고도 함)과, 도공 공정에 의해 얻어지는 레지스트막을 노광하는 공정(이하, 「노광 공정」이라고도 함)과, 노광된 레지스트막을 현상하는 공정(이하, 「현상 공정」이라고도 함)을 포함한다. 본 개시의 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 형성되는 패턴으로서는, 예를 들어 라인 앤 스페이스 패턴, 홀 패턴 등을 들 수 있다. 본 개시의 레지스트 패턴 형성 방법에서는 본 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하고 있는 점에서, 감도 및 리소그래피 특성이 양호하고, 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.

[0221] [도공 공정]

[0222] 도공 공정에서는, 기판의 한쪽 면에 본 조성물을 도공함으로써 기판 상에 레지스트막을 형성한다. 레지스트막을 형성하는 기판으로서는 종래 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 이산화 실리콘, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 일본 특허 공고 평6-12452호 공보나 일본 특허 공개 소59-93448호 공보 등에 개시되어 있는 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 기판 상에 형성하여 사용해도 된다. 본 조성물의 도공 방법으로서는, 예를 들어 회전 도공(스핀 코팅), 유연 도공, 롤 도공 등을 들 수 있다. 도공 후에는, 도막 중의 용매를 휘발시키기 위하여 프리베이크(PB)를 행해도 된다. PB의 온도는, 60℃ 이상이 바람직하고, 80℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, PB의 온도는, 140℃ 이하가 바람직하고, 120℃ 이하가 보다 바람직하다. PB의 시간은, 5초 이상이 바람직하고, 10초 이상이 보다 바람직하다. 또한, PB의 시간은, 600초 이하가 바람직하고, 300초 이하가 보다 바람직하다. 형성되는 레지스트막의 평균 두께는, 10 내지 1,000nm가 바람직하고, 20 내지 500nm가 보다 바람직하다.

[0223] 다음의 노광 공정에 있어서 액침 노광을 행하는 경우, 본 조성물에 있어서의 중합체 (E) 등의 발수성 중합체 첨가제의 유무에 관계없이, 본 조성물에 의해 형성된 레지스트막 상에, 액침액과 레지스트막의 직접의 접촉을 피하는 목적으로, 액침액에 불용성의 액침용 보호막을 더 마련해도 된다. 액침용 보호막으로서는, 현상 공정 전에 용제에 의해 박리하는 용제 박리형 보호막(예를 들어, 일본 특허 공개 제2006-227632호 공보 참조) 및 현상 공정의 현상과 동시에 박리하는 현상액 박리형 보호막(예를 들어, 국제 공개 제2005/069076호, 국제 공개 제2006/035790호를 참조)의 어느 것을 사용해도 된다. 스루풋의 관점에서 하면, 현상액 박리형 액침용 보호막을 사용하는 것이 바람직하다.

[0224] [노광 공정]

[0225] 노광 공정에서는, 상기 도공 공정에 의해 얻어지는 레지스트막을 노광한다. 이 노광은, 포토마스크를 통해, 경우에 따라서는 물 등의 액침 매체를 통해, 레지스트막에 대하여 방사선을 조사함으로써 행한다. 방사선으로서는, 목적으로 하는 패턴의 선 폭에 따라, 예를 들어 가시광선, 자외선, 원자외선, 극단 자외선(EUV), X선, γ선 등의 전자파; 전자선, α선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중, 본 조성물을 사용하여 형성된 레지스트막에 대하여 조사하는 방사선은, 원자외선, EUV 또는 전자선이 바람직하고, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저광(파장 248nm), EUV 또는 전자선이 보다 바람직하고, ArF 엑시머 레이저광, EUV 또는 전자선이 더욱 바람직하다.

[0226] 상기 노광 후에는 노광 후 베이킹(PEB)을 행하고, 레지스트막의 노광부에 있어서, 노광에 의해 감방사선성 산 발생제에서 발생한 산에 의한 산 해리성기의 해리를 촉진시키는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 노광부와 미노광부 사이에, 현상액에 대한 용해성의 차를 증대시킬 수 있다. PEB의 온도는, 50℃ 이상이 바람직하고, 80℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, PEB의 온도는, 180℃ 이하가 바람직하고, 130℃ 이하가 보다 바람직하다. PEB의 시간은, 5초 이상이 바람직하고, 10초 이상이 보다 바람직하다. 또한, PEB의 시간은, 600초 이하가 바람직하고, 300초 이하가 보다 바람직하다.

[0227] [현상 공정]

[0228] 현상 공정에서는, 상기 노광된 레지스트막을 현상액에 의해 현상한다. 이에 의해, 원하는 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 현상액은 알칼리 현상액이어도 되고, 유기 용매 현상액이어도 된다. 현상액은, 목적으로 하는 패턴(포지티브형 패턴 또는 네가티브형 패턴)에 따라서 적절히 선택할 수 있다.

[0229] 알칼리 현상에 사용하는 현상액으로서는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH), 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물 중 적어도 1종을 용해한 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.

[0230] 유기 용매 현상에 사용하는 현상액으로서는, 탄화수소류, 에테르류, 에스테르류, 케톤류, 알코올류 등의 유기 용매, 또는 당해 유기 용매를 함유하는 용매를 들 수 있다. 유기 용매로서는, 예를 들어 본 조성물에 배합해도 되는 용제로서 열거한 용제의 1종 또는 2종 이상 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에테르류, 에스테르류 및 케톤류가 바람직하다. 에테르류로서는, 글리콜에테르류가 바람직하고, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 보다 바람직하다. 에스테르류로서는, 아세트산에스테르류가 바람직하고, 아세트산n-부틸, 아세트산아밀이 보다 바람직하다. 케톤류로서는, 쇄상 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.

[0231] 현상 방법으로서는, 예를 들어 현상액이 채워진 조 중에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(침지법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 부풀어 오르게 하여 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 계속하여 토출하는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다. 현상 후는 물이나 알코올 등의 린스액으로 세정하고, 건조시키는 것이 일반적이다.

[0232] 이상 설명한 본 조성물은, 중합체 (A)와 함께 화합물 (Q)를 포함함으로써, 레지스트 패턴 형성 시에 높은 감도를 나타냄과 함께, LWR 성능 및 CDU 성능이 우수하다. 또한, 본 조성물에 의하면, 레지스트 패턴의 패턴 형상을 양호하게 할 수 있다. 따라서, 본 조성물은, 금후 더 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 가공 프로세스 등에 적합하게 사용할 수 있다.

[0233] 이상 상세히 기술한 본 개시에 의하면, 이하의 수단이 제공된다.

[0234] 〔수단 1〕 산 해리성기를 갖는 중합체와, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는, 감방사선성 조성물.

[0235] 〔수단 2〕 상기 식 (1) 중의 R^1은, 상기 식 (r-1)로 표시되는 기인, 〔수단 1〕에 기재된 감방사선성 조성물.

[0236] 〔수단 3〕 상기 식 (r-1) 중의 W^1은, 상기 식 (w1-1) 또는 식 (w1-2)로 표시되는 기인, 〔수단 2〕에 기재된 감방사선성 조성물.

[0237] 〔수단 4〕 상기 식 (2)로 표시되는 화합물을 더 포함하는, 〔수단 1〕 내지 〔수단 3〕의 어느 것에 기재된 감방사선성 조성물.

[0238] 〔수단 5〕 상기 중합체는, 상기 식 (3)으로 표시되는 구조 단위를 갖는, 〔수단 1〕 내지 〔수단 4〕의 어느 것에 기재된 감방사선성 조성물.

[0239] 〔수단 6〕 〔수단 1〕 내지 〔수단 5〕의 어느 것에 기재된 감방사선성 조성물을 기판 상에 도포하여 레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 레지스트막을 노광하는 공정과, 노광된 상기 레지스트막을 현상하는 공정을 포함하는, 패턴 형성 방법.

[0240] 〔수단 7〕 상기 현상하는 공정은, 노광된 상기 레지스트막을 알칼리 현상액에 의해 현상하는 공정인, 〔수단 6〕에 기재된 패턴 형성 방법.

[0241] 〔수단 8〕 상기 식 (1)로 표시되는 광 붕괴성 염기.

[0242] **실시예**

[0243] 이하, 본 개시를 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 개시는, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 예에 있어서의 「부」 및 「%」는, 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다. 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.

[0244] [중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn) 및 분산도(Mw/Mn)]

[0245] 중합체의 Mw 및 Mn은, 도소사제 GPC 칼럼(G2000HXL: 2개, G3000HXL: 1개, G4000HXL: 1개)을 사용하고, 유량: 1.0mL/분, 용출 용매: 테트라히드로푸란, 시료 농도: 1.0질량%, 시료 주입량: 100㎕, 칼럼 온도: 40℃, 검출기: 시차 굴절계의 분석 조건에서, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 또한, 분산도(Mw/Mn)는 Mw 및 Mn의 측정 결과에 의해 산출하였다.

[0246] [^{13}C-NMR 분석]

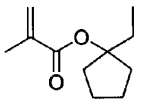
[0247] 중합체의 ^{13}C-NMR 분석은, 핵자기 공명 장치(니혼덴시(주)의 「JNM-Delta400」)를 사용하여 행하였다.

[0248] 각 예에 있어서의 감방사선성 수지 조성물의 조제에 사용한 [A] 수지, [B] 감방사선성 산 발생제, [C] 산 확산 제어제, [D] 용제 및 [E] 고불소 함유량 수지는 이하와 같다.

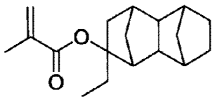
[0249] <[A] 수지 및 [E] 고불소 함유량 수지>

[0250] ·[A] 수지 및 [E] 고불소 함유량 수지의 합성

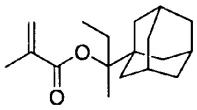
[0251] 각 수지 및 고불소 함유량 수지의 합성에서 사용한 단량체를 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 합성예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한, 「질량부」는, 사용한 단량체의 합계 질량을 100질량부로 한 경우의 값을 의미하고, 「몰%」는, 사용한 단량체의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우의 값을 의미한다.



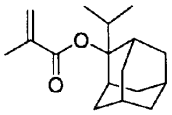
(M-1)



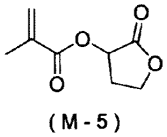
(M-2)



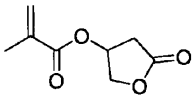
(M-3)



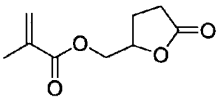
(M-4)



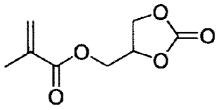
(M-5)



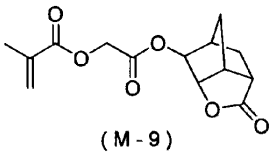
(M-6)



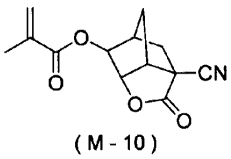
(M-7)



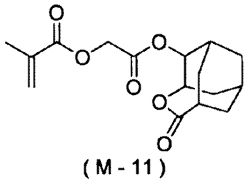
(M-8)



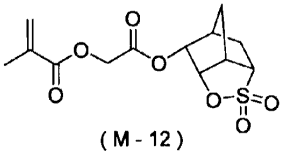
(M-9)



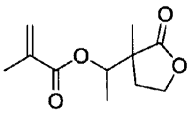
(M-10)



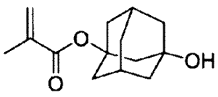
(M-11)



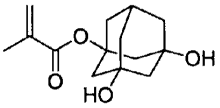
(M-12)



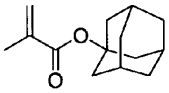
(M-13)



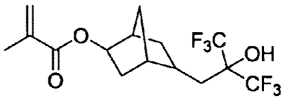
(M-14)



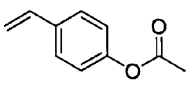
(M-15)



(M-16)

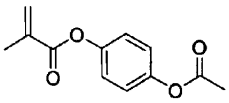


(M-17)

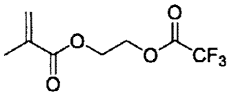


(M-18)

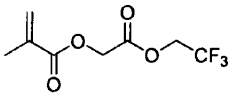
[0252]



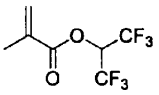
(M-19)



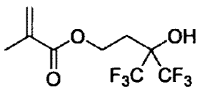
(M-20)



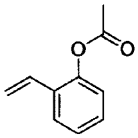
(M-21)



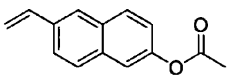
(M-22)



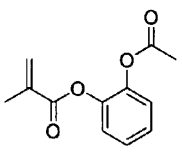
(M-23)



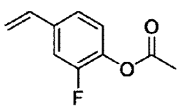
(M-24)



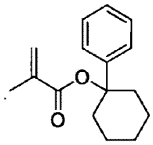
(M-25)



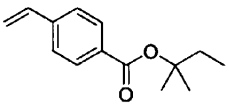
(M-26)



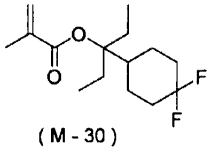
(M-27)



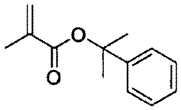
(M-28)



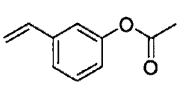
(M-29)



(M-30)



(M-31)



(M-32)

[0253]

[0254] [합성예 1]

[0255] (수지 (A-1)의 합성)

[0256] 단량체 (M-1), 단량체 (M-2), 단량체 (M-10), 단량체 (M-13) 및 단량체 (M-14)를, 몰 비율이 30/15/30/15/10 (몰%)이 되도록 2-부타논(200질량부)에 용해하고, 개시제로서 AIBN(아조비스이소부티로니트릴)(사용한 단량체의 합계 100몰%에 대하여 3몰%)을 첨가하여 단량체 용액을 조제하였다. 반응 용기에 2-부타논(100질량부)을 넣고, 30분 질소 퍼지한 후, 반응 용기 내를 80℃로 하고, 교반하면서 상기 단량체 용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수랭하여 30℃ 이하로 냉각하였다. 냉각한 중합 용액을 메탄올(2,000질량부) 중에 투입하고, 석출한 백색 분말을 여과 분별하였다. 여과 분별한 백색 분말을 메탄올로 2회 세정한 후, 여과 분별하고, 50℃에서 24시간 건조시켜서 백색 분말상의 수지 (A-1)을 얻었다(수율: 83%). 수지 (A-1)의 Mw는 8,800이고, Mw/Mn은 1.50이었다. 또한, ^{13}C-NMR 분석의 결과, 단량체 (M-1), 단량체 (M-2), 단량체 (M-10), 단량체 (M-13) 및 단량체 (M-14)에서 유래되는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 31.3몰%, 13.8몰%, 29.1몰%, 15.2몰% 및 10.6몰%였다.

[0257] [합성예 2 내지 11]

[0258] (수지 (A-2) 내지 수지 (A-11)의 합성)

[0259] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 배합 비율의 단량체를 사용한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 하여, 수지 (A-2) 내지 수지 (A-11)을 합성하였다. 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 「-」는, 해당하는 단량체를 사용하지 않은 것을 나타낸다(이후의 표에 대해서도 마찬가지).

표 1

	[A] 수지	구조 단위 (I)를 부여하는 단량체			구조 단위 (II-1)을 부여하는 단량체			구조 단위 (II-2)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 1	A-1	M-1	30	31.3	M-10	30	29.1	M-14	10	10.6	8800	1.50
		M-2	15	13.8	M-13	15	15.2					
합성예 2	A-2	M-1	30	31.4	M-6	60	60.6	-	-	-	9000	1.44
		M-2	10	8.0								
합성예 3	A-3	M-1	30	31.9	M-5	60	59.2	-	-	-	8600	1.51
		M-3	10	8.9								
합성예 4	A-4	M-1	35	34.8	M-12	45	46.4	-	-	-	7700	1.56
		M-3	20	18.8								
합성예 5	A-5	M-1	40	41.1	M-10	45	46.8	-	-	-	7900	1.44
		M-4	15	12.1								
합성예 6	A-6	M-1	40	40.7	M-11	45	46.1	-	-	-	8100	1.45
		M-4	15	13.2								
합성예 7	A-7	M-1	40	42.4	M-10	45	39.5	M-14	15	18.1	7800	1.59
합성예 8	A-8	M-1	40	40.2	M-7	40	41.1	M-15	20	18.7	8500	1.61
합성예 9	A-9	M-1	50	51.0	M-8	50	49.0	-	-	-	7800	1.55
합성예 10	A-10	M-1	40	41.3	M-9	60	58.7	-	-	-	8200	1.55
합성예 11	A-11	M-1	40	42.8	M-6	60	57.2	-	-	-	8000	1.43

[0260]

[0261] [합성예 12]

[0262] (수지 (A-12)의 합성)

[0263] 단량체 (M-1) 및 단량체 (M-18)을, 몰 비율이 50/50(몰%)이 되도록 1-메톡시-2-프로판올(200질량부)에 용해하고, 개시제로서 AIBN(5몰%)을 첨가하여 단량체 용액을 조제하였다. 반응 용기에 1-메톡시-2-프로판올(100질량부)을 넣고, 30분 질소 퍼지한 후, 반응 용기 내를 80℃로 하고, 교반하면서 상기 단량체 용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수랭하여 30℃ 이하로 냉각하였다. 냉각한 중합 용액을 헥산(2,000질량부) 중에 투입하고, 석출한 백색 분말을 여과 분별하였다. 여과 분별한 백색 분말을 헥산으로 2회 세정한 후, 여과 분별하고, 1-메톡

시-2-프로판올(300질량부)에 용해하였다. 이어서, 메탄올(500질량부), 트리에틸아민(50질량부) 및 초순수(10질량부)를 첨가하고, 교반하면서 70℃에서 6시간 가수 분해 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 잔용매를 증류 제거하고, 얻어진 고체를 아세톤(100질량부)에 용해하고, 물(500질량부) 중에 적하하여 수지를 응고시켰다. 얻어진 고체를 여과 분별하고, 50℃에서 13시간 건조시켜서 백색 분말상의 수지 (A-12)를 얻었다(수율: 79%). 수지 (A-12)의 Mw는 5,200이고, Mw/Mn은 1.60이었다. 또한, ^{13}C-NMR 분석의 결과, 단량체 (M-1) 및 단량체 (M-18)에서 유래되는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 51.3몰% 및 48.7몰%였다.

[0264] [합성예 13 내지 합성예 21]

[0265] (수지 (A-13) 내지 수지 (A-21)의 합성)

[0266] 하기 표 2에 나타내는 종류 및 배합 비율의 단량체를 사용한 것 이외에는 합성예 12와 마찬가지로 하여, 수지 (A-13) 내지 수지 (A-21)을 합성하였다. 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)를 부여하는 단량체			구조 단위 (II-2)를 부여하는 단량체			구조 단위 (III)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	51.3	-	-	-	M-18	50	48.7	5200	1.60
합성예 13	A-13	M-3	50	47.9	M-14	10	10.3	M-19	40	41.8	5500	1.53
합성예 14	A-14	M-2	50	48.1	M-17	20	21.3	M-18	30	30.6	5100	1.59
합성예 15	A-15	M-1	55	55.7	M-17	15	15.1	M-19	30	29.2	6100	1.50
합성예 16	A-16	M-1	35	34.2	-	-	-	M-32	45	46.2	5600	1.55
		M-30	20	19.6								
합성예 17	A-17	M-1	10	10.8	-	-	-	M-24	55	56.1	5300	1.60
		M-28	35	33.1								
합성예 18	A-18	M-29	50	50.5	-	-	-	M-18	40	41.1	5600	1.55
								M-25	10	8.4		
합성예 19	A-19	M-1	40	40.9	-	-	-	M-18	45	46.2	4800	1.35
		M-30	15	12.9								
합성예 20	A-20	M-1	40	39.5	-	-	-	M-24	35	36.5	5100	1.40
		M-2	15	13.9				M-26	10	10.1		
								M-24	45	45.4		
합성예 21	A-21	M-31	50	49.5	-	-	-	M-27	5	5.1	5600	1.55

[0267]

[0268] [합성예 22]

[0269] (고불소 함유량 수지 (E-1)의 합성)

[0270] 단량체 (M-1), 단량체 (M-15), 단량체 (M-16) 및 단량체 (M-20)을, 몰 비율이 20/10/10/60(몰%)이 되도록 2-부타논(200질량부)에 용해하고, 개시제로서 AIBN(4몰%)을 첨가하여 단량체 용액을 조제하였다. 반응 용기에 2-부타논(100질량부)을 넣고, 30분 질소 퍼지한 후, 반응 용기 내를 80℃로 하고, 교반하면서 상기 단량체 용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수랭하여 30℃ 이하로 냉각하였다. 용매를 아세토니트릴(400질량부)로 치환한 후, 헥산(100질량부)을 첨가하여 교반하고 아세토니트릴층을 회수하는 작업을 3회 반복하였다. 용매를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로 치환함으로써, 고불소 함유량 수지 (E-1)의 용액을 얻었다(수율: 69%). 고불소 함유량 수지 (E-1)의 Mw는 6,000이고, Mw/Mn은 1.62였다. 또한, ^{13}C-NMR 분석의 결과, 단량체 (M-1), 단량체 (M-15), 단량체 (M-16) 및 단량체 (M-20)에서 유래되는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 19.9몰%, 10.3몰%, 9.7몰% 및 60.1몰%였다.

[0271] [합성예 23 내지 합성예 27]

[0272] (고불소 함유량 수지 (E-2) 내지 고불소 함유량 수지 (E-6)의 합성)

[0273] 하기 표 3에 나타내는 종류 및 배합 비율의 단량체를 사용한 것 이외에는 합성예 22와 마찬가지로 하여, 고불소 함유량 수지 (E-2) 내지 고불소 함유량 수지 (E-6)을 합성하였다. 얻어진 고불소 함유량 수지의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%) 및 물성값(Mw 및 Mw/Mn)을 하기 표 3에 아울러 나타낸다.

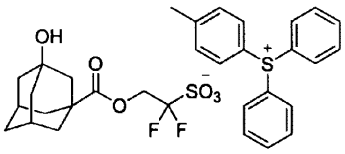
표 3

	[E] 수지	구조 단위 (F)를 부여하는 단량체			구조 단위 (I)를 부여하는 단량체			구조 단위 (D)를 부여하는 단량체			그 밖의 구조 단위를 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%)	종류	배합 비율 (몰%)	구조 단위 함유 비율 (몰%)		
합성예 22	E-1	M-20	60	60.1	M-1	20	19.9	M-15	10	10.3	M-16	10	9.7	6000	1.62
합성예 23	E-2	M-21	80	81.9	M-1	20	18.1	-	-	-	-	-	-	7200	1.77
합성예 24	E-3	M-22	60	61.3	-	-	-	-	-	-	M-16	40	38.7	6300	1.82
합성예 25	E-4	M-22	70	68.7	-	-	-	M-14	30	31.3	-	-	-	6500	1.81
합성예 26	E-5	M-20	60	59.2	M-2	10	10.3	M-8	30	30.5	-	-	-	5000	1.86
합성예 27	E-6	M-22	10	9.5	-	-	-	M-23	90	90.5	-	-	-	4800	1.75

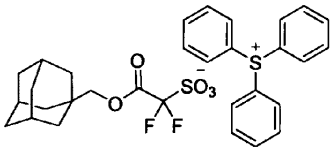
[0274]

[0275] <[B] 감방사선성 산 발생제>

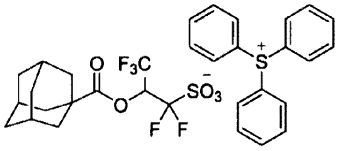
[0276] B-1 내지 B-14: 하기 식 (B-1) 내지 식 (B-14)로 표시되는 화합물(이하, 식 (B-1) 내지 식 (B-14)로 표시되는 화합물을 각각 「화합물 (B-1)」 내지 「화합물 (B-14)」라고 기재하는 경우가 있다.)



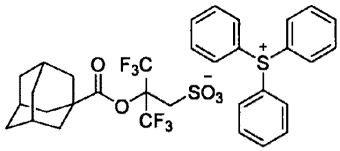
(B-1)



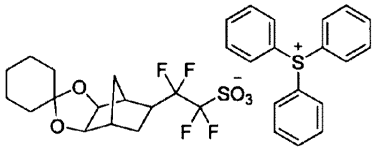
(B-2)



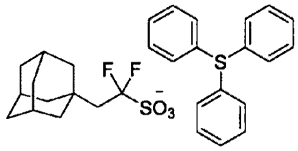
(B-3)



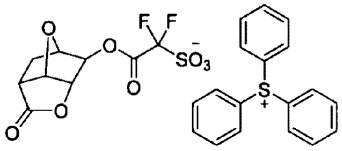
(B-4)



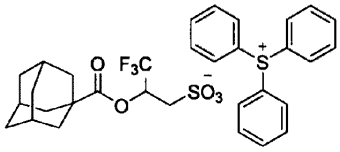
(B-5)



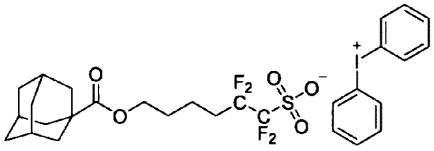
(B-6)



(B-7)

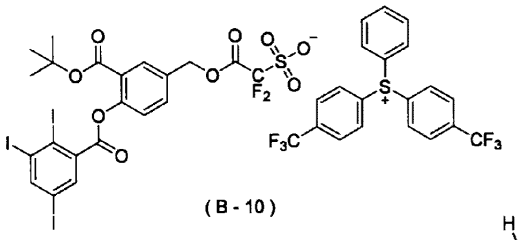


(B-8)

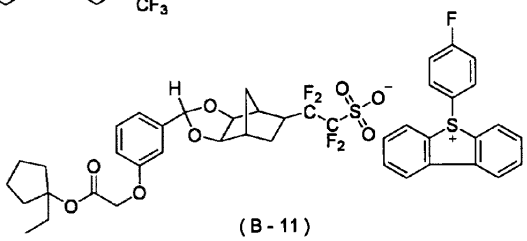


(B-9)

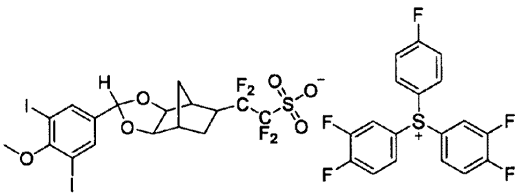
[0277]



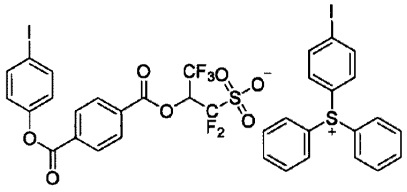
(B-10)



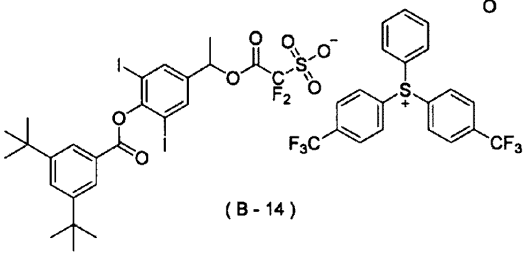
(B-11)



(B-12)



(B-13)



(B-14)

[0278]

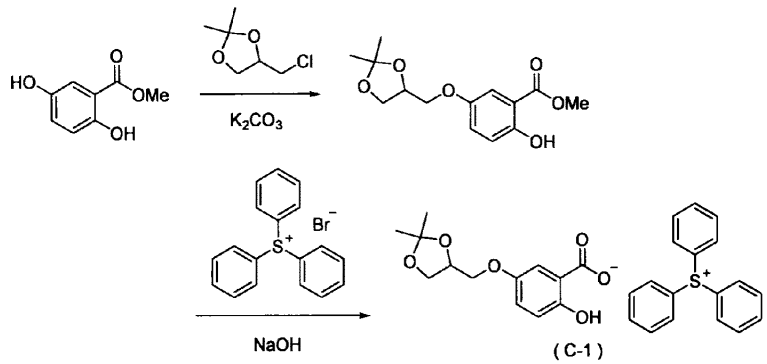
[0279] <[C] 산 확산 제어제>

[0280] ·[C] 산 확산 제어제의 합성

[0281] [합성예 28]

[0282] (화합물 (C-1)의 합성)

[0283] 화합물 (C-1)을 이하의 합성 스킴을 따라서 합성하였다.



(C-1)

[0284]

[0285] 반응 용기에 2,5-디히드록시벤조산메틸 20.0mmol, 4-클로로메틸-2,2-디메틸-1,3-디옥솔란 20.0mmol, 탄산칼륨 25.0mmol 및 디메틸포름아미드 40g을 첨가하여 120℃에서 12시간 교반하였다. 그 후, 반응 용액에, 포화 염화암모늄 수용액을 첨가하여 반응을 종료시킨 뒤, 아세트산에틸을 첨가하여 추출하고, 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거하고, 재결정 정제함으로써, 알킬화체를 양호한 수율

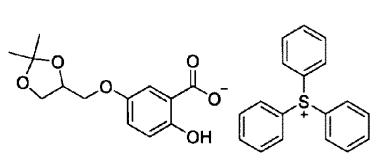
로 얻었다.

[0286] 상기 알킬화체에, 수산화나트륨 20.0mmol, 트리페닐술포늄 브로마이드 20.0mmol을 첨가하고, 물:디클로로메탄(1:3(질량비))의 혼합액을 첨가함으로써 0.5M 용액으로 하였다. 실온에서 3시간 격렬하게 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출하고, 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거하고, 재결정 정제함으로써, 상기 식 (C-1)로 표시되는 화합물(이것을 「화합물 (C-1)」로 함)을 양호한 수율로 얻었다.

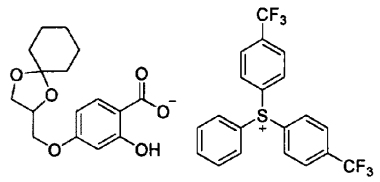
[0287] [합성예 29 내지 41]

[0288] (화합물 (C-2) 내지 (C-14)의 합성)

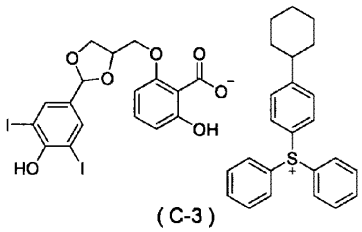
[0289] 원료 및 전구체를 적절히 변경한 것 이외에는 합성예 28과 마찬가지로 하여, 하기 식 (C-2) 내지 식 (C-14)로 표시되는 오늄염(이하, 식 (C-2) 내지 (C-14)로 표시되는 화합물을 각각 「화합물 (C-2)」 내지 「화합물 (C-14)」라고 기재하는 경우가 있음)을 합성하였다.



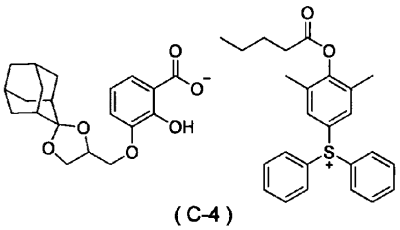
(C-1)



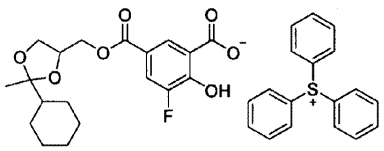
(C-2)



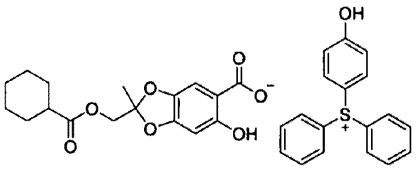
(C-3)



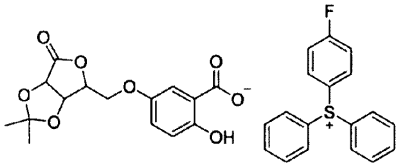
(C-4)



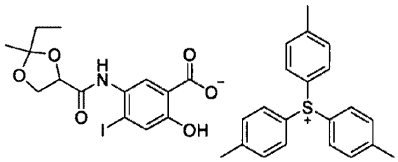
(C-5)



(C-6)

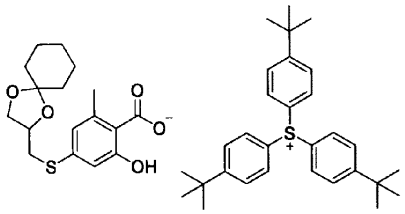


(C-7)

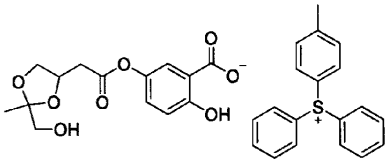


(C-8)

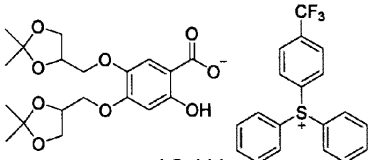
[0290]



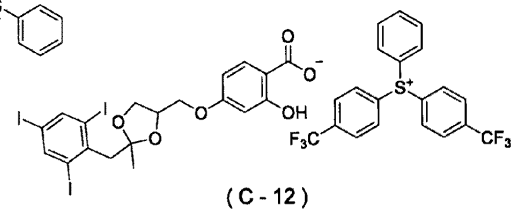
(C-9)



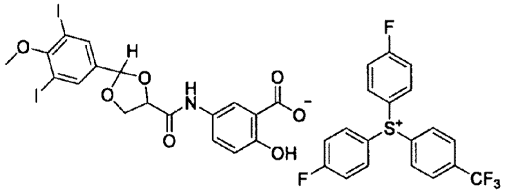
(C-10)



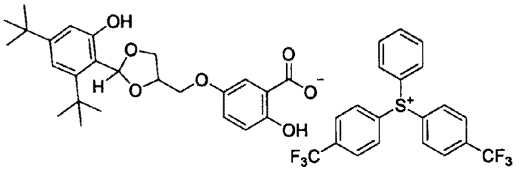
(C-11)



(C-12)



(C-13)



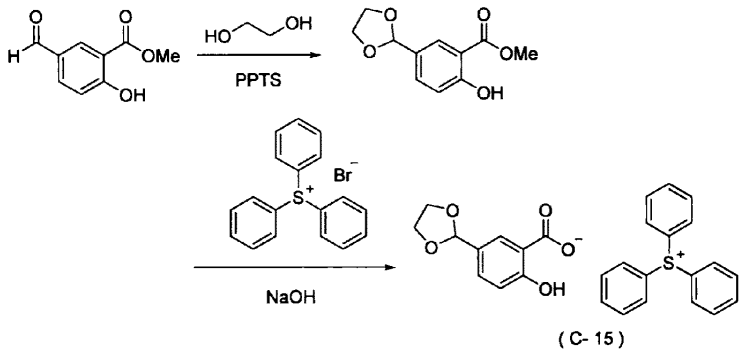
(C-14)

[0291]

[0292] [합성예 42]

[0293] (화합물 (C-15)의 합성)

[0294] 화합물 (C-15)를 이하의 합성 스킴을 따라서 합성하였다.



(C-15)

[0295]

[0296] 반응 용기에 5-포르밀벤조산메틸 20.0mmol, 에틸렌글리콜 20.0mmol, 파라톨루엔술폰산피리디늄 5.0mmol 및 톨루엔 40g을 첨가하여 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 반응 용액에, 포화 탄산수소나트륨 수용액을 첨가하여 반응을 종료시킨 뒤, 아세트산에틸을 첨가하여 추출하고, 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거하고, 재결정 정제함으로써, 아세탈체를 양호한 수율로 얻었다.

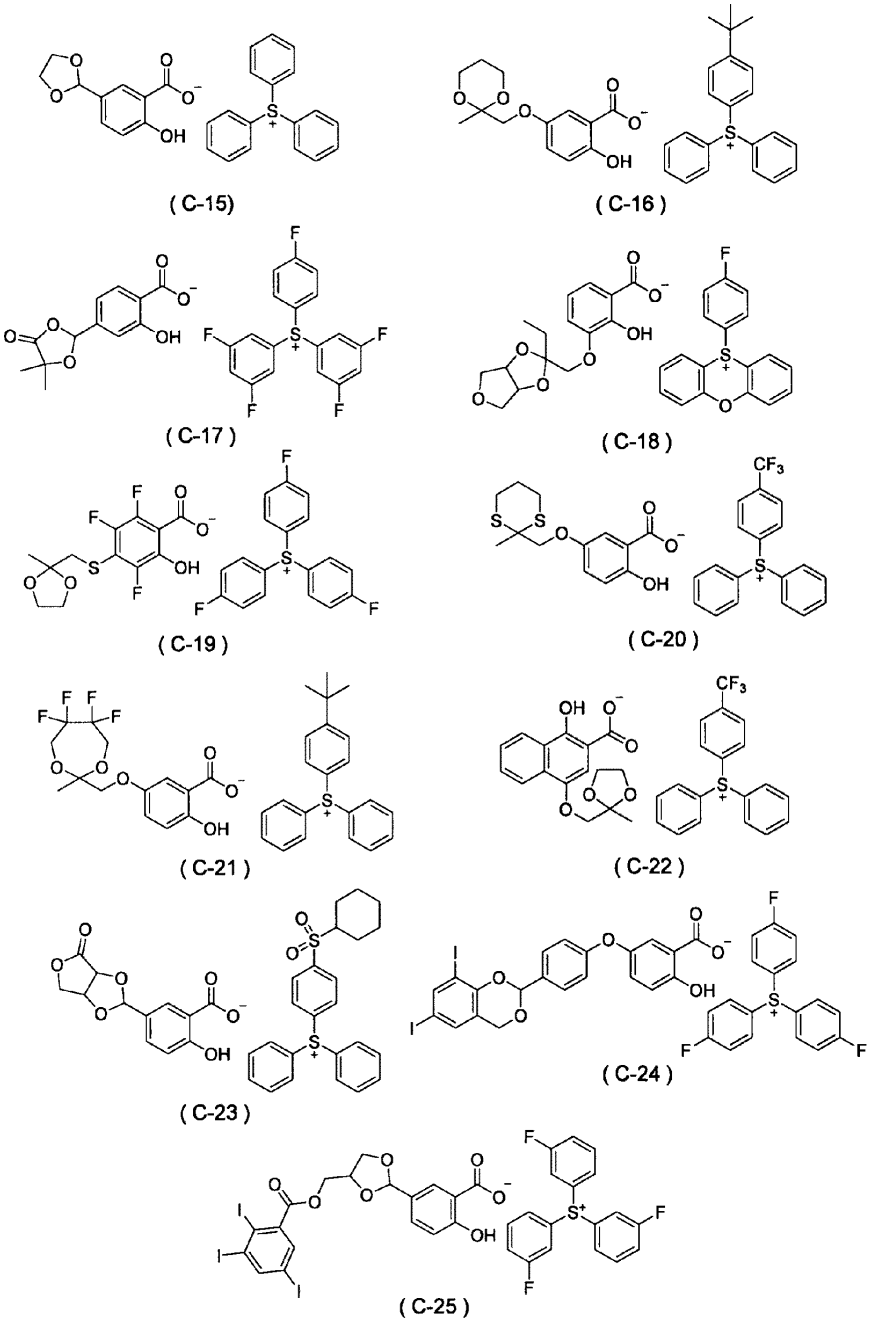
[0297] 상기 아세탈체에, 수산화나트륨 20.0mmol, 트리페닐술포늄 브로마이드 20.0mmol을 첨가하고, 물:디클로로메탄(1:3(질량비))의 혼합액을 첨가함으로써 0.5M 용액으로 하였다. 실온에서 3시간 격렬하게 교반한 후, 디클로로

메탄을 첨가하여 추출하고, 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조 후, 용매를 증류 제거하고, 재결정 정제함으로써, 상기 식 (C-15)로 표시되는 화합물(이것을 「화합물 (C-15)」로 함)을 양호한 수율로 얻었다.

[0298] [합성예 43 내지 52]

[0299] (화합물 (C-16) 내지 (C-25)의 합성)

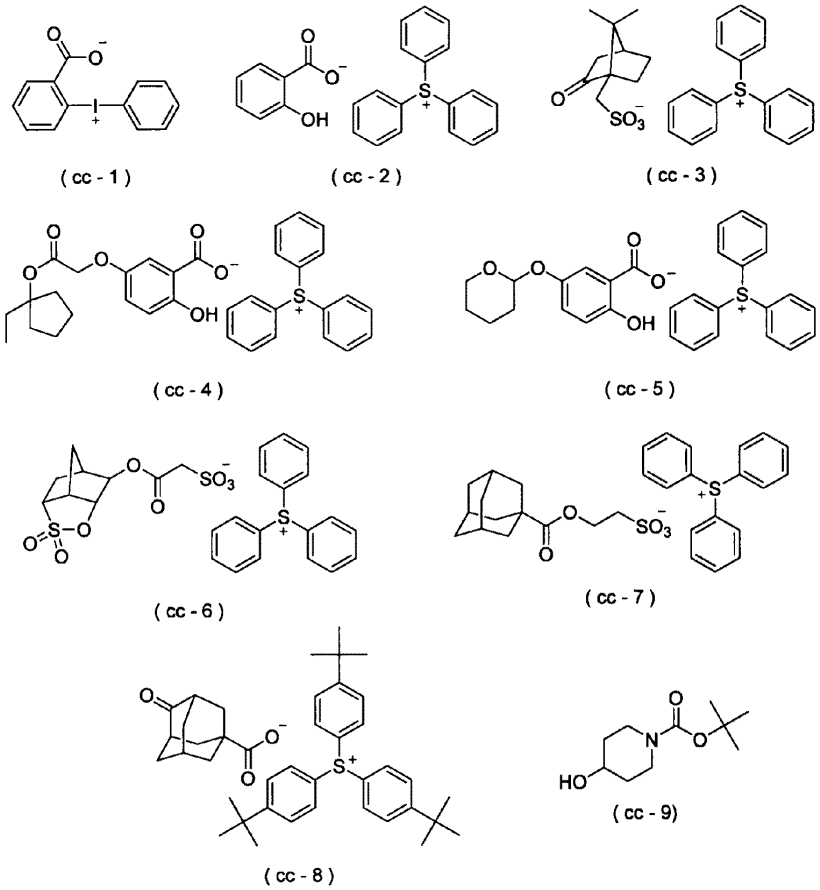
[0300] 원료 및 전구체를 적절히 변경한 것 이외에는 합성예 42와 마찬가지로 하여, 하기 식 (C-16) 내지 (C-25)로 표시되는 오늄염(이하, 식 (C-16) 내지 (C-25)로 표시되는 화합물을 각각 「화합물 (C-16)」 내지 「화합물 (C-25)」라고 기재하는 경우가 있음)을 합성하였다.



[0301]

[0302] · 화합물 (C-1) 내지 화합물 (C-25) 이외의 오늄염

[0303] cc-1 내지 cc-9: 하기 식 (cc-1) 내지 (cc-9)로 표시되는 화합물(이하, 식 (cc-1) 내지 (cc-9)로 표시되는 화합물을 각각 「화합물 (cc-1)」 내지 「화합물 (cc-9)」라고 기재하는 경우가 있다.)



[0304]

[0305] <[D] 용제>

[0306] D-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0307] D-2: 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0308] D-3: γ-부티로락톤

[0309] D-4: 락트산에틸

[0310] <ArF 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제>

[0311] [실시예 1]

[0312] [A] 수지로서의 (A-1) 100질량부, [B] 감방사선성 산 발생제로서의 (B-1) 10.0질량부, [C] 산 확산 제어제로서의 (C-1) 5.0질량부, [E] 고불소 함유량 수지로서의 (E-1) 3.0질량부(고형분), 그리고 [D] 용제로서의 (D-1)/(D-2)/(D-3)의 혼합 용매 3,230질량부(2,240/960/30(질량부))를 혼합하고, 구멍 직경 0.2㎛의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물 (J-1)을 조제하였다.

[0313] [실시예 2 내지 실시예 55 및 비교예 1 내지 비교예 9]

[0314] 하기 표 4 및 표 5에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-2) 내지 (J-55) 및 (CJ-1) 내지 (CJ-9)를 각각 조제하였다.

표 4

	감방사선성 수지 조성물	[A] 수지		[B] 산 발생제		[C] 산 확산 제어제		[E] 수지		[D] 용제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 1	J-1	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 2	J-2	A-1	100	B-1	10.0	C-2	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 3	J-3	A-1	100	B-1	10.0	C-3	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 4	J-4	A-1	100	B-1	10.0	C-4	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 5	J-5	A-1	100	B-1	10.0	C-5	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 6	J-6	A-1	100	B-1	10.0	C-6	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 7	J-7	A-1	100	B-1	10.0	C-7	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 8	J-8	A-1	100	B-1	10.0	C-8	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 9	J-9	A-1	100	B-1	10.0	C-9	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 10	J-10	A-1	100	B-1	10.0	C-10	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 11	J-11	A-1	100	B-1	10.0	C-11	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 12	J-12	A-1	100	B-1	10.0	C-12	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 13	J-13	A-1	100	B-1	10.0	C-13	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 14	J-14	A-1	100	B-1	10.0	C-14	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 15	J-15	A-1	100	B-1	10.0	C-15	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 16	J-16	A-1	100	B-1	10.0	C-16	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 17	J-17	A-1	100	B-1	10.0	C-17	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 18	J-18	A-1	100	B-1	10.0	C-18	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 19	J-19	A-1	100	B-1	10.0	C-19	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 20	J-20	A-1	100	B-1	10.0	C-20	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 21	J-21	A-1	100	B-1	10.0	C-21	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 22	J-22	A-1	100	B-1	10.0	C-22	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 23	J-23	A-1	100	B-1	10.0	C-23	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 24	J-24	A-1	100	B-1	10.0	C-24	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 25	J-25	A-1	100	B-1	10.0	C-25	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 26	J-26	A-2	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 27	J-27	A-3	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 28	J-28	A-4	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 29	J-29	A-5	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 30	J-30	A-6	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 31	J-31	A-7	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 32	J-32	A-8	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 33	J-33	A-9	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 34	J-34	A-10	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 35	J-35	A-11	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

[0315]

표 5

	감방사선성 수지 조성물	[A] 수지		[B] 산 발생제		[C] 산 확산 제어제		[E] 수지		[D] 용제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 36	J-36	A-1	100	B-2	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 37	J-37	A-1	100	B-3	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 38	J-38	A-1	100	B-4	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 39	J-39	A-1	100	B-5	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 40	J-40	A-1	100	B-6	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 41	J-41	A-1	100	B-7	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 42	J-42	A-1	100	B-8	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 43	J-43	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-2	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 44	J-44	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-3	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 45	J-45	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-4	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 46	J-46	A-1	100	B-1	10.0	C-1	0.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 47	J-47	A-1	100	B-1	10.0	C-1	2.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 48	J-48	A-1	100	B-1	10.0	C-1	15.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 49	J-49	A-1	100	B-1	10.0	C-1/C-9	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 50	J-50	A-1	100	B-1	10.0	C-1/C-14	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 51	J-51	A-1	100	B-1	10.0	C-4/C-21	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 52	J-52	A-1	100	B-1	10.0	C-1/cc-2	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 53	J-53	A-1	100	B-1/B-4	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 54	J-54	A-1	100	B-1/B-6	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 55	J-55	A-1	100	B-1/B-8	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 1	CJ-1	A-1	100	B-1	10.0	cc-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 2	CJ-2	A-1	100	B-1	10.0	cc-2	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 3	CJ-3	A-1	100	B-1	10.0	cc-3	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 4	CJ-4	A-1	100	B-1	10.0	cc-4	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 5	CJ-5	A-1	100	B-1	10.0	cc-5	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 6	CJ-6	A-1	100	B-1	10.0	cc-6	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 7	CJ-7	A-1	100	B-1	10.0	cc-7	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 8	CJ-8	A-1	100	B-1	10.0	cc-8	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 9	CJ-9	A-1	100	B-1	10.0	cc-9	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

[0316]

[0317] <ArF 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성>

[0318] 12인치의 실리콘 웨이퍼 상에, 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 하층막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC66」)을 도포한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 100nm의 하층막을 형성하였다. 이 하층막 상에 상기 스핀 코터를 사용하여 상기 조제한 ArF 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 90℃에서 60초간 PB(프리베이크)를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써, 평균 두께 90nm의 레지스트막을 형성하였다. 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 스페이스, 105nm 피치의 마스크 패턴을 통해 노광하였다. 노광 후, 90℃에서 60초간 PEB(노광 후 베이킹)를 행하였다. 그 후, 알칼리 현상액으로서 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용하여 레지스트막을 알칼리 현상하고, 현상 후에 물로 세정하고, 또한 건조시킴으로써 포지티브형의 레지스트 패턴(40nm 라인 앤 스페이스 패턴)을 형성하였다.

[0319] <평가>

[0320] 상기 ArF 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용하여 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 감도, LWR 성능 및 패턴 직사각형성을 하기 방법에 따라서 평가하였다. 그 결과를 하기 표 6, 표 7에 나타낸다. 또한, 레지스트 패턴의 측장에는, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈(주)의 「CG-5000」)을 사용하였다.

[0321] [감도]

[0322] 상기 ArF 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 40nm 홀 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도(mJ/㎠)로 하였다. 감도는, 30mJ/㎠ 이하의 경우에는 「양호」라고, 30mJ/㎠를 초과하는 경우에는 「불량」이라고 평가하였다.

[0323] [LWR 성능]

[0324] 상기 감도의 평가에서 구한 최적 노광량을 조사하여 40nm 라인 앤 스페이스의 패턴을 형성하도록 마스크 사이즈를 조정하여, 레지스트 패턴을 형성하였다. 형성한 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 패턴 상부로부터 관찰하였다. 선 폭의 변동을 계 500점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3 시그마값을 구하고, 이 3 시그마값을 LWR(nm)로 하였다. LWR 성능은, 그 값이 작을수록, 라인의 조도(덜걱거림)이 작고 양호한 것을 나타낸다. LWR 성능은, 3.0nm 이하의 경우에는 「양호」라고, 3.0nm를 초과하는 경우에는 「불량」이라고 평가하였다.

[0325] [패턴 직사각형성]

[0326] 상기 감도의 평가에서 구한 최적 노광량을 조사하여 형성된 40nm 라인 앤 스페이스의 레지스트 패턴에 대해서, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여 관찰하고, 당해 라인 앤 스페이스 패턴의 단면 형상을 평가하였다. 레지스트 패턴의 직사각형성은, 단면 형상에 있어서의 상변의 길이의 하변의 길이에 대한 비가, 1.00 이상 1.05 이하이면 「A」(극히 양호), 1.05 초과 1.10 이하이면 「B」(양호), 1.10 초과이면 「C」(불량)라고 평가하였다.

표 6

[0327]

	감방사선성 수지 조성물	감도 (mJ/cm^2)	LWR (nm)	패턴 직사각형성
실시예 1	J-1	25	2.5	A
실시예 2	J-2	23	2.2	A
실시예 3	J-3	22	2.3	A
실시예 4	J-4	24	2.1	A
실시예 5	J-5	24	2.4	A
실시예 6	J-6	21	2.6	A
실시예 7	J-7	19	2.5	A
실시예 8	J-8	20	2.1	A
실시예 9	J-9	23	2.0	A
실시예 10	J-10	22	1.9	A
실시예 11	J-11	21	1.9	A
실시예 12	J-12	20	2.4	A
실시예 13	J-13	19	2.7	A
실시예 14	J-14	18	2.8	A
실시예 15	J-15	23	2.6	A
실시예 16	J-16	22	2.1	A
실시예 17	J-17	24	2.4	A
실시예 18	J-18	23	2.7	A
실시예 19	J-19	24	2.3	A
실시예 20	J-20	22	1.9	A
실시예 21	J-21	21	1.8	A
실시예 22	J-22	23	1.9	A
실시예 23	J-23	24	2.0	A
실시예 24	J-24	21	2.1	A
실시예 25	J-25	22	2.3	A
실시예 26	J-26	23	2.4	A
실시예 27	J-27	22	2.5	A
실시예 28	J-28	21	2.8	A
실시예 29	J-29	20	2.6	A
실시예 30	J-30	24	2.5	A
실시예 31	J-31	23	2.4	A
실시예 32	J-32	21	1.8	A
실시예 33	J-33	24	1.9	A
실시예 34	J-34	24	2.0	A
실시예 35	J-35	22	2.1	A

표 7

	감방사선성 수지 조성물	감도 (mJ/cm²)	LWR (nm)	패턴 직사각형성
실시예 36	J-36	23	1.9	A
실시예 37	J-37	23	1.8	A
실시예 38	J-38	21	2.3	A
실시예 39	J-39	20	2.2	A
실시예 40	J-40	24	2.5	A
실시예 41	J-41	25	2.6	A
실시예 42	J-42	22	2.3	A
실시예 43	J-43	23	2.5	A
실시예 44	J-44	24	2.6	A
실시예 45	J-45	21	2.5	A
실시예 46	J-46	21	2.2	A
실시예 47	J-47	23	2.4	A
실시예 48	J-48	23	2.8	A
실시예 49	J-49	25	2.9	A
실시예 50	J-50	23	2.5	A
실시예 51	J-51	24	2.4	A
실시예 52	J-52	22	2.6	A
실시예 53	J-53	24	2.4	A
실시예 54	J-54	21	2.1	A
실시예 55	J-55	25	2.3	A
비교예 1	CJ-1	33	3.7	C
비교예 2	CJ-2	34	3.7	C
비교예 3	CJ-3	32	3.8	C
비교예 4	CJ-4	31	4.0	B
비교예 5	CJ-5	35	4.1	C
비교예 6	CJ-6	33	3.8	C
비교예 7	CJ-7	32	3.9	C
비교예 8	CJ-8	33	4.0	B
비교예 9	CJ-9	36	4.1	C

[0328]

[0329] 표 6 및 표 7의 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1 내지 55의 감방사선성 수지 조성물은, ArF 노광에 사용한 경우, 감도, LWR 성능 및 패턴 직사각형성이 양호하였다. 이에 비해, 비교예 1 내지 9의 감방사선성 수지 조성물은, 감도, LWR 성능 및 패턴 직사각형성이 실시예 1 내지 55에 비교하여 떨어져 있었다. 따라서, 실시예 1 내지 55의 감방사선성 수지 조성물을 포지티브형의 ArF 노광에 사용한 경우, 높은 감도 및 양호한 LWR 성능을 발현하고, 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다고 할 수 있다.

[0330] <극단 자외선(EUV) 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제>

[0331] [실시예 56]

[0332] [A] 수지로서의 (A-12) 100질량부, [B] 감방사선성 산 발생제로서의 (B-12) 40.0질량부, [C] 산 확산 제어제로서의 (C-1) 24.0질량부, [E] 고불소 함유량 수지로서의 (E-5) 3.0질량부(고형분), 그리고 [D] 용제로서의 (D-1)/(D-2)의 혼합 용매 6,110질량부(1,830/4,280(질량부))를 혼합하고, 구멍 직경 0.2㎛의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물 (J-56)을 조제하였다.

[0333] [실시예 57 내지 실시예 84 및 비교예 10 내지 비교예 13]

[0334] 하기 표 8에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 실시예 56과 마찬가지로 하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-57) 내지 (J-84) 및 (CJ-10) 내지 (CJ-13)을 각각 조제하였다.

표 8

	감방사선성 수지 조성물	[A] 수지		[B] 산 발생제		[C] 산 확산 제어제		[E] 수지		[D] 용제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 56	J-56	A-12	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 57	J-57	A-12	100	B-12	40.0	C-3	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 58	J-58	A-12	100	B-12	40.0	C-8	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 59	J-59	A-12	100	B-12	40.0	C-11	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 60	J-60	A-12	100	B-12	40.0	C-12	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 61	J-61	A-12	100	B-12	40.0	C-13	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 62	J-62	A-12	100	B-12	40.0	C-14	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 63	J-63	A-12	100	B-12	40.0	C-19	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 64	J-64	A-12	100	B-12	40.0	C-21	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 65	J-65	A-12	100	B-12	40.0	C-24	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 66	J-66	A-12	100	B-12	40.0	C-25	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 67	J-67	A-13	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 68	J-68	A-14	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 69	J-69	A-15	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 70	J-70	A-16	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 71	J-71	A-17	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 72	J-72	A-18	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 73	J-73	A-19	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 74	J-74	A-20	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 75	J-75	A-21	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 76	J-76	A-12	100	B-1	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 77	J-77	A-12	100	B-3	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 78	J-78	A-12	100	B-5/B-8	20.0/20.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 79	J-79	A-12	100	B-9	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 80	J-80	A-12	100	B-10	40.0	C-21	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 81	J-81	A-12	100	B-11	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 82	J-82	A-12	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 83	J-83	A-12	100	B-13	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
실시예 84	J-84	A-12	100	B-7/B-14	10.0/30.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
비교예 10	CJ-10	A-12	100	B-12	40.0	cc-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
비교예 11	CJ-11	A-12	100	B-12	40.0	cc-2	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
비교예 12	CJ-12	A-12	100	B-12	40.0	cc-4	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
비교예 13	CJ-13	A-12	100	B-12	40.0	cc-8	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280

[0335]

[0336] <EUV 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성>

[0337] 12인치의 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 하층막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC66」)을 도포한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 105nm의 하층막을 형성하였다. 이 하층막 상에 상기 스핀 코터를 사용하여 상기 조제한 EUV 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 130℃에서 60초간 PB를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써, 평균 두께 55nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막에 대하여, EUV 노광 장치(ASML사의 「NXE3300」)를 사용하여, NA=0.33, 조명 조건: Conventional s=0.89, 마스크: imecDEFECT32FFR02에서 노광하였다. 노광 후, 120℃에서 60초간 PEB를 행하였다. 그 후, 알칼리 현상액으로서 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용하여 상기 레지스트막을 알칼리 현상하고, 현상 후에 물로 세정하고, 또한 건조시킴으로써 포지티브형의 레지스트 패턴(32nm 라인 앤 스페이스 패턴)을 형성하였다.

[0338] <평가>

[0339] 상기 EUV 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용하여 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 감도, LWR 성

능 및 패턴 직사각형성을 하기 방법에 따라서 평가하였다. 그 결과를 하기 표 9에 나타낸다. 또한, 레지스트 패턴의 측장에는, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈(주)의 「CG-5000」)을 사용하였다.

[0340] [감도]

[0341] 상기 EUV 노광용 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 32nm 라인 앤 스페이스 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도(mJ/㎠)로 하였다. 감도는, 25mJ/㎠ 이하의 경우에는 「양호」라고, 25mJ/㎠를 초과하는 경우에는 「불량」이라고 평가하였다.

[0342] [LWR 성능]

[0343] 상기 감도의 평가에서 구한 최적 노광량을 조사하여 32nm 라인 앤 스페이스의 패턴을 형성하도록 마스크 사이즈를 조정하여, 레지스트 패턴을 형성하였다. 형성한 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 패턴 상부로부터 관찰하였다. 선 폭의 변동을 계 500점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3 시그마값을 구하고, 이 3 시그마값을 LWR(nm)로 하였다. LWR 성능은, 그 값이 작을수록, 라인의 조도가 작고 양호한 것을 나타낸다. LWR 성능은, 3.0nm 이하의 경우에는 「양호」라고, 3.0nm를 초과하는 경우에는 「불량」이라고 평가하였다.

[0344] [패턴 직사각형성]

[0345] 상기 감도의 평가에서 구한 최적 노광량을 조사하여 형성된 40nm 라인 앤 스페이스의 레지스트 패턴에 대해서, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여 관찰하고, 당해 라인 앤 스페이스 패턴의 단면 형상을 평가하였다. 레지스트 패턴의 직사각형성은, 단면 형상에 있어서의 상변의 길이의 하변의 길이에 대한 비가, 1.00 이상 1.05 이하이면 「A」(극히 양호), 1.05 초과 1.10 이하이면 「B」(양호), 1.10 초과이면 「C」(불량)라고 평가하였다.

표 9

[0346]

	감방사선성 수지 조성물	감도 (mJ/cm^2)	LWR (nm)	패턴 직사각형성
실시예 56	J-56	21	2.5	A
실시예 57	J-57	22	2.3	A
실시예 58	J-58	23	2.4	A
실시예 59	J-59	21	2.5	A
실시예 60	J-60	21	2.4	A
실시예 61	J-61	23	2.5	A
실시예 62	J-62	22	2.4	A
실시예 63	J-63	22	2.0	A
실시예 64	J-64	21	1.9	A
실시예 65	J-65	22	2.1	A
실시예 66	J-66	21	2.4	A
실시예 67	J-67	23	2.3	A
실시예 68	J-68	22	2.2	A
실시예 69	J-69	23	2.4	A
실시예 70	J-70	24	2.2	A
실시예 71	J-71	22	2.4	A
실시예 72	J-72	21	2.5	A
실시예 73	J-73	22	2.3	A
실시예 74	J-74	21	2.4	A
실시예 75	J-75	23	2.5	A
실시예 76	J-76	21	2.4	A
실시예 77	J-77	22	2.3	A
실시예 78	J-78	22	2.4	A
실시예 79	J-79	24	2.5	A
실시예 80	J-80	22	2.0	A
실시예 81	J-81	22	2.4	A
실시예 82	J-82	23	2.3	A
실시예 83	J-83	24	2.5	A
실시예 84	J-84	24	2.4	A
비교예 10	CJ-10	32	3.3	B
비교예 11	CJ-11	33	3.5	C
비교예 12	CJ-12	33	3.4	C
비교예 13	CJ-13	35	3.2	B

[0347] 표 9의 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예 56 내지 84의 감방사선성 수지 조성물은, EUV 노광에 사용한 경우, 감도, LWR 성능 및 패턴 직사각형성이 양호하였다. 이에 비해, 비교예 10 내지 13의 감방사선성 수지 조성물은, 감도, LWR 성능 및 패턴 직사각형성이 실시예 56 내지 84에 비교하여 떨어져 있었다.

[0348] <ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제, 그리고 이 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성 및 평가>

[0349] [실시예 85]

[0350] [A] 수지로서의 (A-6) 100질량부, [B] 감방사선성 산 발생제로서의 (B-2) 10.0질량부, [C] 산 확산 제어제로서의 (C-1) 8.0질량부, [E] 고불소 함유량 수지로서의 (E-2) 5.0질량부(고형분), 그리고 [D] 용제로서의 (D-1)/(D-2)/(D-3)의 혼합 용매 3,230질량부(2,240/960/30(질량부))를 혼합하고, 구멍 직경 0.2㎛의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물 (J-85)를 조제하였다.

[0351] [실시예 86 내지 97 및 비교예 14 내지 17]

[0352] 하기 표 10에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 실시예 85와 마찬가지로 하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-86) 내지 (J-97) 및 (CJ-14) 내지 (CJ-17)을 조제하였다.

표 10

	감방사선성 수지 조성물	[A] 수지		[B] 산 발생제		[C] 산 확산 제어제		[E] 수지		[D] 용제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 85	J-85	A-6	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 86	J-86	A-6	100	B-2	10.0	C-2	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 87	J-87	A-6	100	B-2	10.0	C-4	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 88	J-88	A-6	100	B-2	10.0	C-9	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 89	J-89	A-6	100	B-2	10.0	C-15	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 90	J-90	A-6	100	B-2	10.0	C-19	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 91	J-91	A-6	100	B-2	10.0	C-21	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 92	J-92	A-3	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 93	J-93	A-4	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 94	J-94	A-7	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 95	J-95	A-6	100	B-6	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 96	J-96	A-6	100	B-7	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
실시예 97	J-97	A-6	100	B-5/B-8	5.0/5.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 14	CJ-14	A-6	100	B-2	10.0	cc-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 15	CJ-15	A-6	100	B-2	10.0	cc-2	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 16	CJ-16	A-6	100	B-2	10.0	cc-4	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
비교예 17	CJ-17	A-6	100	B-2	10.0	cc-5	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

[0353]

[0354] <ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성>

[0355] 12인치의 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 하층막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC66」)을 도포한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 100nm의 하층막을 형성하였다. 이 하층막 상에 상기 스핀 코터를 사용하여 상기 조제한 ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 PB(프리베이크)를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써, 평균 두께 90nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막에 대하여, ArF 엑시머 레이저 액침 노광 장치(ASML사의 「TWINSCAN XT-1900i」)를 사용하여, NA=1.35, Dipole(σ=0.9/0.7)의 광학 조건에서, 40nm 홀, 105nm 피치의 마스크 패턴을 통해 노광하였다. 노광 후, 100℃에서 60초간 PEB(노광 후 베이킹)를 행하였다. 그 후, 유기 용매 현상액으로서 아세트산n-부틸을 사용하여 레지스트막을 유기 용매 현상하고, 건조시킴으로써 네가티브형의 레지스트 패턴(40nm 홀, 105nm 피치)을 형성하였다.

[0356] <평가>

[0357] 상기 ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용하여 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 감도, CDU 성능 및 패턴 원형성을 하기 방법에 따라서 평가하였다. 그 결과를 하기 표 11에 나타낸다. 또한, 레지스트 패턴의 측장에는, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈(주)의 「CG-5000」)을 사용하였다.

[0358] [감도]

[0359] 상기 ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 40nm 홀 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도(mJ/㎠)로 하였다. 감도는, 30mJ/㎠ 이하의 경우에는 「양호」라고, 30mJ/㎠를 초과하는 경우에는 「불량」이라고 평가하였다.

[0360] [CDU 성능]

[0361] 상기 감도의 평가에서 구한 최적 노광량을 조사하여 40nm 홀, 105nm 피치의 홀 패턴을 형성하였다. 형성한 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 패턴 상부로부터 임의의 포인트에서 계 1,800개 측장하였다. 치수의 변동(3σ)을 구하고, 이것을 CDU 성능(nm)으로 하였다. CDU 성능은, 그 값이 작을수록, 장주기에서의 홀 직경의 변동이 작고 양호한 것을 나타낸다. CDU 성능은, 2.0nm 이하의 경우에는 「양호」라고, 2.0nm를 초과하는 경우에는 「불량」이라고 평가하였다.

[0362] [패턴 원형성]

[0363] 상기 감도의 평가에서 구한 최적 노광량을 조사하여 형성된 40nm 홀, 105nm 피치의 홀 패턴에 대해서, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여 관찰하고, 세로 방향의 사이즈와 가로 방향의 사이즈를 각각 측정하고, 세로 방향의 사이즈/가로 방향의 사이즈의 비(애스펙트비)가 0.95 이상 1.05 미만이면 「A」(극히 양호), 0.90 이상 0.95 미만, 또는 1.05 이상 1.10 미만이면 「B」(양호), 0.90 미만 또는 1.10 초과이면 「C」(불량)라고 평가하였다.

표 11

[0364]

	감방사선성 수지 조성물	감도 (mJ/cm^2)	CDU (nm)	패턴 원형성
실시예 85	J-85	27	1.8	A
실시예 86	J-86	25	1.8	A
실시예 87	J-87	29	1.7	A
실시예 88	J-88	27	1.8	A
실시예 89	J-89	26	1.7	A
실시예 90	J-90	28	1.8	A
실시예 91	J-91	26	1.9	A
실시예 92	J-92	27	1.6	A
실시예 93	J-93	25	1.7	A
실시예 94	J-94	27	1.8	A
실시예 95	J-95	29	1.8	A
실시예 96	J-96	27	1.8	A
실시예 97	J-97	28	1.7	A
비교예 14	CJ-14	33	2.9	C
비교예 15	CJ-15	34	2.5	C
비교예 16	CJ-16	32	2.2	C
비교예 17	CJ-17	33	2.4	C

[0365] 표 11의 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예 85 내지 97의 감방사선성 수지 조성물은, ArF 노광에 사용한 경우, 감도, CDU 성능 및 패턴 원형성이 양호하였다. 이에 비해, 비교예 14 내지 17의 감방사선성 수지 조성물은, 감도, CDU 성능 및 패턴 원형성이 실시예 85 내지 97에 비교하여 떨어져 있었다.

[0366] <EUV 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제, 그리고 이 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성 및 평가>

[0367] [실시예 98]

[0368] [A] 수지로서의 (A-13) 100질량부, [B] 감방사선성 산 발생제로서의 (B-1) 30.0질량부, [C] 산 확산 제어제로서의 (C-9) 20.0질량부, [E] 고불소 함유량 수지로서의 (E-5) 1.0질량부(고형분), 그리고 [D] 용제로서의 (D-1)/(D-4)의 혼합 용매 6,110질량부(4,280/1,830(질량부))를 혼합하고, 구멍 직경 0.2㎛의 멤브레인 필터로 여과

함으로써, EUV 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물 (J-98)을 조제하였다.

[0369] 12인치의 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 하층막 형성용 조성물(브루워 사이언스사의 「ARC66」)을 도포한 후, 205℃에서 60초간 가열함으로써 평균 두께 105nm의 하층막을 형성하였다. 이 하층막 상에 상기 스핀 코터를 사용하여 상기 조제한 EUV 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물 (J-98)을 도포하고, 130℃에서 60초간 PB를 행하였다. 그 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써, 평균 두께 55nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막에 대하여 EUV 노광 장치(ASML사의 「NXE3300」)를 사용하여, NA=0.33, 조명 조건: Conventional s=0.89, 마스크: imecDEFECT32FFR02에서 노광하였다. 노광 후, 120℃에서 60초간 PEB를 행하였다. 그 후, 유기 용매 현상액으로서 아세트산n-부틸을 사용하여 상기 레지스트막을 유기 용매 현상하고, 건조시킴으로써 네가티브형의 레지스트 패턴(30nm 홀, 60nm 피치)을 형성하였다.

[0370] 상기 EUV 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴에 대해서, 상기 ArF 노광용 네가티브형 감방사선성 수지 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 평가와 마찬가지로 하여 감도, CDU 성능 및 패턴 원형성을 평가하였다. 그 결과, 실시예 98의 감방사선성 수지 조성물은, EUV 노광에서 네가티브형의 레지스트 패턴을 형성한 경우에 있어서도, 감도, CDU 성능 및 패턴 원형성이 양호하였다.

[0371] 상기에서 설명한 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 노광 광에 대한 감도가 양호하고, LWR 성능 및 CDU 성능이 우수하다. 또한, 얻어지는 레지스트 패턴의 형상도 양호하다. 따라서, 이들은, 금후 더 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 가공 프로세스 등에 적합하게 사용할 수 있다.