



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월01일  
(11) 등록번호 10-2117715  
(24) 등록일자 2020년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/26 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0143550  
(22) 출원일자 2013년11월25일  
심사청구일자 2018년07월09일  
(65) 공개번호 10-2014-0067918  
(43) 공개일자 2014년06월05일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2012-258902 2012년11월27일 일본(JP)  
JP-P-2013-041064 2013년03월01일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2012032780 A\*  
KR1020120134045 A\*  
KR1020130054926 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸  
(72) 발명자  
나카무라 츠요시  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이  
다자이 다카히로  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이  
아라이 마사토시  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

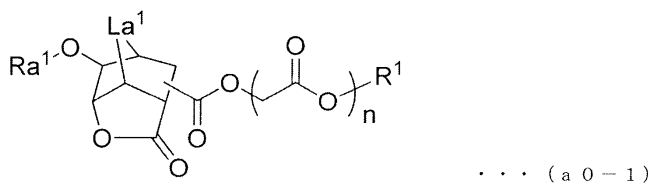
심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 레지스트 패턴 형성 방법

(57) 요약

산의 작용에 의해 유기 용제에 대한 용해성이 감소하는 기재 성분 (A) 와, 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생제 성분 (B) 를 함유하는 레지스트 조성물을 사용한 네거티브 현상에 의한 레지스트 패턴 형성 방법으로서, 상기 기재 성분 (A) 로서, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 및 락톤 함유 고리형기 등을 포함하는 구성 단위 (a2) 를 갖는 수지 성분 (A1) 을 사용하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법. [식 (a0-1) 중, Ra<sup>1</sup> 은 중합성기를 갖는 1 개의 치환기, La<sup>1</sup> 은 O, S 또는 메틸렌기, R<sup>1</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되는 C<sub>2</sub> ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기, n 은 0 ~ 5 의 정수.]

[화학식 1]



**명세서**

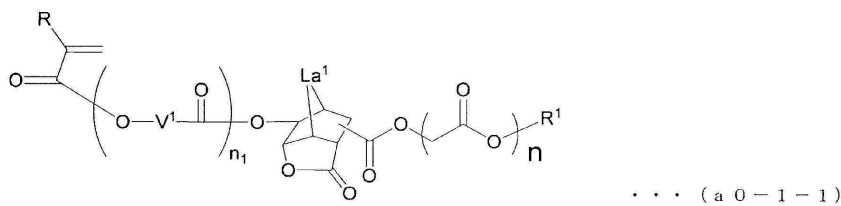
**청구범위**

**청구항 1**

산의 작용에 의해 유기 용제에 대한 용해성이 감소하는 기재 성분 (A) 와, 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생제 성분 (B) 를 함유하는 레지스트 조성물을 이용하여 지지체 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 레지스트막을, 상기 유기 용제를 함유하는 현상액을 사용한 네거티브형 현상에 의해 패터닝하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법으로서,

상기 기재 성분 (A) 로서, 하기 일반식 (a0-1-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 및 락톤 함유 고리형기, -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a2) 를 갖는 수지 성분 (A1) 을 사용하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.

[화학식 1]



[식 (a0-1-1) 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화알킬기이고, V<sup>1</sup> 은 에테르 결합, 우레탄 결합, 또는 아마이드 결합을 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, n<sub>1</sub> 은 1 이고, La<sup>1</sup> 은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기이고, R<sup>1</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 직사슬형의 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 20 의 분기 사슬형의 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기이다. n 은 0 ~ 5 의 정수이다.]

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 수지 성분 (A1) 이, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) 을 갖는, 레지스트 패턴 형성 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 수지 성분 (A1) 이, 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 구성 단위 (a3) 을 갖는, 레지스트 패턴 형성 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 R<sup>1</sup> 이 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기인 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.
- [0002] 본원은 2012년 11월 27일에 일본에 출원된, 일본 특허출원 2012-258902호 및 2013년 3월 1일에 일본에 출원된, 일본 특허출원 2013-041064호에 기초하여 우선권 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

**배경 기술**

- [0003] 리소그래피 기술에 있어서는, 예를 들어 기판 상에 레지스트 재료로 이루어지는 레지스트막을 형성하고, 그 레지스트막에 대하여, 소정의 패턴이 형성된 마스크를 개재하여, 광, 전자선 등의 방사선으로 선택적 노광을 실시하고, 현상 처리를 실시함으로써, 상기 레지스트막에 소정 형상의 레지스트 패턴을 형성하는 공정이 실시된다.
- [0004] 노광된 부분이 현상액에 용해되는 특성으로 변화하는 레지스트 재료를 포지티브형, 노광된 부분이 현상액에 용해되지 않는 특성으로 변화하는 레지스트 재료를 네거티브형이라고 한다.
- [0005] 최근, 반도체 소자나 액정 표시 소자의 제조에 있어서는, 리소그래피 기술의 진보에 의해 급속히 패턴의 미세화가 진행되고 있다.
- [0006] 미세화의 수법으로는, 일반적으로, 노광 광원의 단파장화 (고에너지화) 가 실시되고 있다. 구체적으로는, 종래에는, g 선, i 선으로 대표되는 자외선이 이용되고 있었지만, 현재는, KrF 엑시머 레이저나, ArF 엑시머 레이저를 사용한 반도체 소자의 양산이 개시되어 있다. 또한, 이들 엑시머 레이저보다 단파장 (고에너지) 의 전자선, EUV (극자외선) 나 X 선 등에 대해서도 검토가 실시되고 있다.
- [0007] 레지스트 재료에는, 이들 노광 광원에 대한 감도, 미세한 치수의 패턴을 재현할 수 있는 해상성 등의 리소그래피 특성이 요구된다.

- [0008] 이와 같은 요구를 만족하는 레지스트 재료로서, 종래, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분과, 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생제 성분을 함유하는 화학 증폭형 레지스트 조성물이 이용되고 있다. 예를 들어 상기 현상액이 알칼리 현상액 (알칼리 현상 프로세스) 인 경우, 포지티브형의 화학 증폭형 레지스트 조성물로는, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 수지 성분 (베이스 수지) 과 산 발생제 성분을 함유하는 것이 일반적으로 이용되고 있다. 이러한 레지스트 조성물을 이용하여 형성되는 레지스트막은, 레지스트 패턴 형성시에 선택적 노광을 실시하면, 노광부에 있어서, 산 발생제 성분으로부터 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 베이스 수지의 극성이 증대되어, 노광부가 알칼리 현상액에 대하여 가용이 된다. 그 때문에 알칼리 현상함으로써, 미노광부가 패턴으로서 남는 포지티브형 패턴이 형성된다. 한편으로, 유기 용제를 포함하는 현상액 (유기계 현상액) 을 사용한 용제 현상 프로세스를 적용한 경우, 베이스 수지의 극성이 증대되면 상대적으로 유기계 현상액에 대한 용해성이 저하되기 때문에, 레지스트막의 미노광부가 유기계 현상액에 의해 용해, 제거되어, 노광부가 패턴으로서 남는 네거티브형의 레지스트 패턴이 형성된다. 이와 같이 네거티브형의 레지스트 패턴을 형성하는 용제 현상 프로세스를 네거티브형 현상 프로세스라고 하는 경우가 있다 (특허문헌 1).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2009-025723호

**발명의 내용**

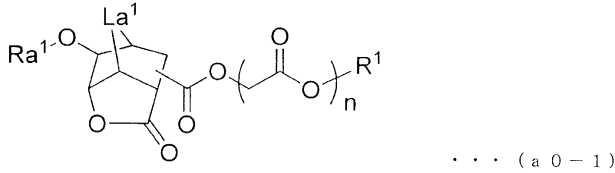
**해결하려는 과제**

- [0010] 리소그래피 기술의 추가적인 진보, 응용 분야의 확대 등이 진행되는 가운데, 다양한 리소그래피 특성의 개선이 더욱 요구된다.
- [0011] 본 발명은, 리소그래피 특성을 개선할 수 있는 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0012] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 채용하였다.
- [0013] 즉, 본 발명은, 산의 작용에 의해 유기 용제에 대한 용해성이 감소하는 기재 성분 (A) 와, 노광에 의해 산을 발

생하는 산 발생제 성분 (B) 를 함유하는 레지스트 조성물을 이용하여 지지체 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 레지스트막을, 상기 유기 용제를 함유하는 현상액을 사용한 네거티브형 현상에 의해 패터닝하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법으로서,

[0014] 상기 기재 성분 (A) 로서, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 및 락톤 함유 고리형기, -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a2) 를 갖는 수지 성분 (A1) 을 사용하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] [식 (a0-1) 중, Ra<sup>1</sup> 은 중합성기를 갖는 1 개의 치환기이고, La<sup>1</sup> 은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기이고, R<sup>1</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기이고, n 은 0 ~ 5 의 정수이다]

[0018] 본 발명에 의하면, 리소그래피 특성을 개선할 수 있는 레지스트 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 본 명세서 및 본 특허 청구의 범위에 있어서, 「지방족」 이란, 방향족에 대한 상대적인 개념으로서, 방향족성을 갖지 않는 기, 화합물 등을 의미하는 것으로 정의한다.

[0020] 「알킬기」 는, 특별히 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기 사슬형 및 고리형의 1 개의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다.

[0021] 「알킬렌기」 는, 특별히 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기 사슬형 및 고리형의 2 개의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다. 알콕시기 중의 알킬기도 동일하다.

[0022] 「할로젠화알킬기」 는, 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 기로, 그 할로젠 원자로 는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0023] 「불소화알킬기」 또는 「불소화알킬렌기」 는, 알킬기 또는 알킬렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 말한다.

[0024] 「구성 단위」 란, 고분자 화합물 (수지, 중합체, 공중합체) 을 구성하는 모노머 단위 (단량체 단위) 를 의미한다.

[0025] 「아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위」 란, 아크릴산에스테르의 에틸렌성 이중 결합이 개열하여 구성되는 구성 단위를 의미한다.

[0026] 「아크릴산에스테르」 는, 아크릴산 (CH<sub>2</sub>=CH-COOH) 의 카르복실기 말단의 수소 원자가 유기기로 치환된 화합물이다.

[0027] 아크릴산에스테르는, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기 (R<sup>α</sup>) 는, 수소 원자 이외의 원자 또는 기로, 예를 들어 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화알킬기, 하이드록시알킬기 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴산에스테르의 α 위치의 탄소 원자란, 특별히 언급이 없는 한, 카르보닐기가 결합되어 있는 탄소 원자이다.

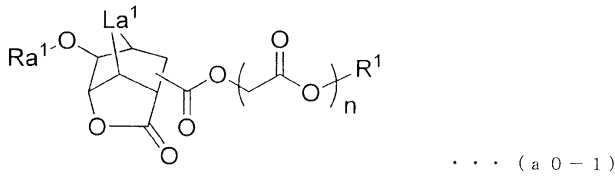
[0028] 이하, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환된 아크릴산에스테르를 α 치환 아크릴산에스테르라고 하는 경우가 있다. 또한, 아크릴산에스테르와 α 치환 아크릴산에스테르를 포괄하여 「(α 치환) 아크릴산에스테르」 라고 하는 경우가 있다.

[0029] 「하이드록시스티렌 혹은 하이드록시스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위」 란, 하이드록시스티렌 혹은 하

이드록시스티렌 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열하여 구성되는 구성 단위를 의미한다.

- [0030] 「하이드록시스티렌 유도체」란, 하이드록시스티렌의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로젠화알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것, 그리고 그들의 유도체를 포함하는 개념으로 한다. 그들의 유도체로는, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 하이드록시스티렌의 수산기의 수소 원자를 유기기로 치환한 것, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 하이드록시스티렌의 벤젠 고리에, 수산기 이외의 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다. 또한, α 위치 (α 위치의 탄소 원자)란, 특별히 언급이 없는 한, 벤젠 고리가 결합되어 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0031] 하이드록시스티렌의 α 위치의 수소 원자를 치환하는 치환기로는, 상기 α 치환 아크릴산에스테르에 있어서, α 위치의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0032] 「비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체로부터 유도되는 구성 단위」란, 비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열하여 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0033] 「비닐벤조산 유도체」란, 비닐벤조산의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로젠화알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것, 그리고 그들의 유도체를 포함하는 개념으로 한다. 그들의 유도체로는, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 비닐벤조산의 카르복실기의 수소 원자를 유기기로 치환한 것, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 비닐벤조산의 벤젠 고리에, 수산기 및 카르복실기 이외의 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다. 또한, α 위치 (α 위치의 탄소 원자)란, 특별히 언급이 없는 한, 벤젠 고리가 결합되어 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0034] 「스티렌」이란, 스티렌 및 스티렌의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로젠화알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것도 포함하는 개념으로 한다.
- [0035] 「스티렌으로부터 유도되는 구성 단위」, 「스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위」란, 스티렌 또는 스티렌 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열하여 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0036] 상기 α 위치의 치환기로서의 알킬기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 (메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기) 등을 들 수 있다.
- [0037] 또한, α 위치의 치환기로서의 할로젠화알킬기는, 구체적으로는, 상기 「α 위치의 치환기로서의 알킬기」의 수소 원자의 일부 또는 전부를, 할로젠 원자로 치환한 기를 들 수 있다. 그 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.
- [0038] 또한, α 위치의 치환기로서의 하이드록시알킬기는, 구체적으로는, 상기 「α 위치의 치환기로서의 알킬기」의 수소 원자의 일부 또는 전부를, 수산기로 치환한 기를 들 수 있다. 그 하이드록시알킬기에 있어서의 수산기의 수는, 1 ~ 5 가 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.
- [0039] 「치환기를 가지고 있어도 된다」라고 기재하는 경우, 수소 원자 (-H) 를 1 개의 기로 치환하는 경우와 메틸렌기 (-CH<sub>2</sub>-) 를 2 개의 기로 치환하는 경우의 양방을 포함한다.
- [0040] 「노광」은, 방사선의 조사 전반을 포함하는 개념으로 한다.
- [0041] 《레지스트 패턴 형성 방법》
- [0042] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 산의 작용에 의해 유기 용제에 대한 용해성이 감소하는 기재 성분 (A) 와, 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생제 성분 (B) 를 함유하는 레지스트 조성물을 이용하여 지지체 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 레지스트막을, 상기 유기 용제를 함유하는 현상액을 사용한 네거티브형 현상에 의해 패터닝하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법으로서,
- [0043] 상기 기재 성분 (A) 로서, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 및 락톤 함유 고리형기, -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a2) 를 갖는 수지 성분 (A1) 을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0044] [화학식 2]



- [0045]
- [0046] [식 (a0-1) 중, Ra<sup>1</sup> 은 중합성기를 갖는 1 개의 치환기이고, La<sup>1</sup> 은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기이고, R<sup>1</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기이고, n 은 0 ~ 5 의 정수이다]
- [0047] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 보다 구체적으로는, 예를 들어 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.
- [0048] 먼저 지지체 상에, 상기 레지스트 조성물을 스피너 등으로 도포하고, 베이크 (포스트 어플라이 베이크 (PAB)) 처리를, 예를 들어 80 ~ 150 °C 의 온도 조건에서 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시하여 레지스트막을 형성한다. 다음으로, 그 레지스트막에 대하여, 예를 들어 ArF 노광 장치, 전자선 묘화 장치, EUV 노광 장치 등의 노광 장치를 이용하여, 소정의 패턴이 형성된 마스크 (마스크 패턴) 를 개재한 노광, 또는 마스크 패턴을 개재하지 않은 전자선의 직접 조사에 의한 묘화 등에 의한 선택적 노광을 실시한 후, 베이크 (포스트 엑스포저 베이크 (PEB)) 처리를, 예를 들어 80 ~ 150 °C 의 온도 조건에서 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시한다. 그 레지스트막을, 유기계 현상액을 이용하여 현상 처리한 후, 바람직하게는 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하여 린스 처리하고, 건조를 실시한다.
- [0049] 상기 현상 처리 또는 린스 처리 후에, 패턴 상에 부착되어 있는 현상액 또는 린스액을 초임계 유체에 의해 제거하는 처리를 실시해도 된다.
- [0050] 또한, 경우에 따라서는, 현상 처리, 린스 처리 또는 초임계 유체에 의한 처리 후, 잔존하는 유기 용제를 제거하기 위해서, 베이크 (포스트 베이크) 처리를 실시해도 된다.
- [0051] 지지체로는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 전자 부품용의 기판이나, 여기에 소정의 배선 패턴이 형성된 것 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 실리콘 웨이퍼, 구리, 크롬, 철, 알루미늄 등의 금속체의 기판이나, 유리 기판 등을 들 수 있다. 배선 패턴의 재료로는, 예를 들어 구리, 알루미늄, 니켈, 금 등이 사용 가능하다.
- [0052] 또한, 지지체로는, 상기 서술한 바와 같은 기판 상에, 무기계 및/또는 유기계의 막이 형성된 것이어도 된다. 무기계의 막으로는, 무기 반사 방지막 (무기 BARC) 을 들 수 있다. 유기계의 막으로는, 유기 반사 방지막 (유기 BARC) 이나 다층 레지스트법에 있어서의 하층 유기막 등의 유기막을 들 수 있다.
- [0053] 여기서, 다층 레지스트법이란, 기판 상에, 적어도 1 층의 유기막 (하층 유기막) 과 적어도 1 층의 레지스트막 (상층 레지스트막) 을 형성하고, 상층 레지스트막에 형성한 레지스트 패턴을 마스크로 하여 하층 유기막의 패턴닝을 실시하는 방법으로, 고어스펙트비의 패턴을 형성할 수 있는 것으로 여겨지고 있다. 즉, 다층 레지스트법에 의하면, 하층 유기막에 의해 필요한 두께를 확보할 수 있기 때문에, 레지스트막을 박막화할 수 있고, 고어스펙트비의 미세 패턴 형성이 가능해진다.
- [0054] 다층 레지스트법에는, 기본적으로, 상층 레지스트막과 하층 유기막의 2 층 구조로 하는 방법 (2 층 레지스트법) 과, 상층 레지스트막과 하층 유기막 사이에 1 층 이상의 중간층 (금속 박막 등) 을 형성한 3 층 이상의 다층 구조로 하는 방법 (3 층 레지스트법) 으로 나눌 수 있다.
- [0055] 노광에 사용하는 파장은, 특별히 한정되지 않고, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, F<sub>2</sub> 엑시머 레이저, EUV (극자외선), VUV (진공 자외선), EB (전자선), X 선, 연질 X 선 등의 방사선을 이용하여 실시할 수 있다. 상기 레지스트 조성물은, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 EUV 용으로서의 유용성이 높아, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 EUV 용으로서 특히 유용하다.
- [0056] 레지스트막의 노광 방법은 공기나 질소 등의 불활성 가스 중에서 실시하는 통상적인 노광 (드라이 노광) 이어도 되고, 액침 노광 (Liquid Immersion Lithography) 이어도 된다.
- [0057] 액침 노광은, 미리 레지스트막과 노광 장치의 최하 위치의 렌즈 사이를, 공기의 굴절률보다 큰 굴절률을 갖는

용매 (액침 매체) 로 채우고, 그 상태로 노광 (침지 노광) 을 실시하는 노광 방법이다.

- [0058] 액침 매체로는, 공기의 굴절률보다 크고, 또한 노광되는 레지스트막이 갖는 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매가 바람직하다. 이러한 용매의 굴절률로는, 상기 범위 내이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0059] 공기의 굴절률보다 크고, 또한 상기 레지스트막의 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매로는, 예를 들어, 물, 불소계 불활성 액체, 실리콘계 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0060] 불소계 불활성 액체의 구체예로는,  $C_3HCl_2F_5$ ,  $C_4F_9OCH_3$ ,  $C_4F_9OC_2H_5$ ,  $C_5H_3F_7$  등의 불소계 화합물을 주성분으로 하는 액체 등을 들 수 있고, 비점이 70 ~ 180 °C 인 것이 바람직하고, 80 ~ 160 °C 인 것이 보다 바람직하다. 불소계 불활성 액체가 상기 범위의 비점을 갖는 것이면, 노광 종료 후에, 액침에 사용한 매체의 제거를, 간편한 방법으로 실시할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0061] 불소계 불활성 액체로는, 특히, 알킬기의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬 화합물이 바람직하다. 퍼플루오로알킬 화합물로는, 구체적으로는, 퍼플루오로알킬에테르 화합물이나 퍼플루오로알킬아민 화합물을 들 수 있다.
- [0062] 더욱 구체적으로는, 상기 퍼플루오로알킬에테르 화합물로는, 퍼플루오로(2-부틸-테트라하이드로푸란) (비점 102 °C) 을 들 수 있고, 상기 퍼플루오로알킬아민 화합물로는, 퍼플루오로트리부틸아민 (비점 174 °C) 을 들 수 있다.
- [0063] 액침 매체로는, 비용, 안전성, 환경 문제, 범용성 등의 관점에서, 물이 바람직하게 사용된다.
- [0064] 현상에 사용하는 유기계 용제가 함유하는 유기 용제로는, 기재 성분 (A) (노광 전의 기재 성분 (A)) 를 용해시킬 수 있는 것이면 되고, 공지된 유기 용제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 니트릴계 용제 등을 들 수 있다. 에스테르계 용제로는, 아세트산부틸이 바람직하다. 케톤계 용제로는 메틸아밀케톤(2-헵타논) 이 바람직하다.
- [0065] 케톤계 용제는, 구조 중에 C-C(=O)-C 를 포함하는 유기 용제이다. 에스테르계 용제는, 구조 중에 C-C(=O)-O-C 를 포함하는 유기 용제이다. 알코올계 용제는, 구조 중에 알코올성 수산기를 포함하는 유기 용제이고, 「알코올성 수산기」 는, 지방족 탄화수소기의 탄소 원자에 결합한 수산기를 의미한다. 아미드계 용제는 구조 중에 아미드기를 포함하는 유기 용제이다. 에테르계 용제는 구조 중에 C-O-C 를 포함하는 유기 용제이다. 유기 용제 중에는, 구조 중에 상기 각 용제를 특징 짓는 관능기를 복수 중 포함하는 유기 용제도 존재하는데, 그 경우에는, 당해 유기 용제가 갖는 관능기를 포함하는 어느 용제종에도 해당하는 것으로 한다. 예를 들어, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르는, 상기 분류 중의, 알코올계 용제, 에테르계 용제 어느 것에도 해당하는 것으로 한다. 또한, 탄화수소계 용제는, 탄화수소로 이루어지고, 치환기 (수소 원자 및 탄화수소기 이외의 기 또는 원자) 를 갖지 않는 탄화수소 용제이다.
- [0066] 각 용제의 구체예로서 케톤계 용제로는, 예를 들어, 1-옥타논, 2-옥타논, 1-노나논, 2-노나논, 아세톤, 4-헵타논, 1-헥사논, 2-헥사논, 디이소부틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 페닐아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 아세토닐아세톤, 이오논, 디아세토닐알코올, 아세틸카르비놀, 아세토펜논, 메틸나프틸케톤, 이소포론, 프로필렌카보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 메틸아밀케톤(2-헵타논) 등을 들 수 있다.
- [0067] 에스테르계 용제로는, 예를 들어, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산아밀, 아세트산이소아밀, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노노프로필에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 2-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-에틸-3-메톡시부틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 2-에톡시부틸아세테이트, 4-에톡시부틸아세테이트, 4-프로폭시부틸아세테이트, 2-메톡시펜틸아세테이트, 3-메톡시펜틸아세테이트, 4-메톡시펜틸아세테이트, 2-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 4-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산부틸, 포름산프로필, 락트산에틸, 락트산부틸, 락트산프로필, 탄산에틸, 탄산프로필, 탄산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, 피루브산부틸, 아세토아세트산메틸,

아세트아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 2-하이드록시프로피온산메틸, 2-하이드록시프로피온산에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 프로필-3-메톡시프로피오네이트 등을 들 수 있다.

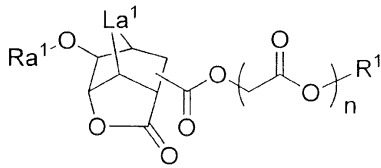
- [0068] 니트릴계 용제로는, 예를 들어, 아세트니트릴, 프로피오니트릴, 발레로니트릴, 부티로니트릴 등을 들 수 있다.
- [0069] 유기계 현상액에는, 첨가제로서, 필요에 따라 공지된 계면 활성제를 배합할 수 있다.
- [0070] 유기계 현상액을 사용한 현상 처리는, 공지된 현상 방법에 의해 실시할 수 있으며, 그 방법으로는 예를 들어 현상액 중에 지지체를 일정 시간 침지시키는 방법 (딤법), 지지체 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 마운팅하여 일정 시간 정지하는 방법 (패들법), 지지체 표면에 현상액을 분무하는 방법 (스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 지지체 상에 일정 속도로 현상액 도출 (塗出) 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 도출하는 방법 (다이내믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 현상 처리 후, 건조를 실시하기 전에, 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하여 린스 처리할 수 있다. 린스를 실시함으로써, 양호한 패턴 형성이 가능하다.
- [0072] 린스액에 사용하는 유기 용제로는, 예를 들어 상기 유기계 현상액에 사용하는 유기 용제로서 예시한 유기 용제 중, 레지스트 패턴을 잘 용해시키지 않는 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 통상적으로, 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아미드계 용제 및 에테르계 용제에서 선택되는 적어도 1 종류의 용제를 사용한다. 이들 중에서도, 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제 및 아미드계 용제에서 선택되는 적어도 1 종류가 바람직하고, 알코올계 용제 및 에스테르계 용제에서 선택되는 적어도 1 종류가 보다 바람직하고, 알코올계 용제가 특히 바람직하다.
- [0073] 린스액에 사용하는 알코올계 용제는, 탄소수 6 ~ 8 의 1 가 알코올이 바람직하고, 그 1 가 알코올은 직사슬형, 분기형, 고리형의 어느 것이어도 된다. 구체적으로는, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 벤질알코올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1-헥산올, 2-헵탄올, 2-헥산올이 바람직하고, 1-헥산올 또는 2-헥산올이 보다 바람직하다.
- [0074] 이들 유기 용제는, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 상기 이외의 유기 용제나 물과 혼합하여 사용해도 된다. 단 현상 특성을 고려하면, 린스액 중의 물의 배합량은, 린스액의 전체량에 대하여, 30 질량% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이하가 보다 바람직하고, 5 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 3 질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0075] 유기계 현상액에는, 필요에 따라 공지된 첨가제를 배합할 수 있다. 그 첨가제로는 예를 들어 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제로는, 상기와 동일한 것을 들 수 있고, 비이온성의 계면 활성제가 바람직하고, 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제가 보다 바람직하다.
- [0076] 계면 활성제를 배합하는 경우, 그 배합량은, 린스액의 전체량에 대하여, 통상적으로 0.001 ~ 5 질량% 이고, 0.005 ~ 2 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 0.5 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0077] 린스액을 사용한 린스 처리 (세정 처리) 는, 공지된 린스 방법에 의해 실시할 수 있으며, 그 방법으로는 예를 들어 일정 속도로 회전하고 있는 지지체 상에 린스액을 계속 도출하는 방법 (회전 도포법), 린스액 중에 지지체를 일정 시간 침지시키는 방법 (딤법), 지지체 표면에 린스액을 분무하는 방법 (스프레이법) 등을 들 수 있다.
- [0078] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서 사용하는, 레지스트 조성물로는, 후술하는 레지스트 조성물을 사용할 수 있다.
- [0079] <<레지스트 조성물>>
- [0080] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용하는 레지스트 조성물은, 노광에 의해 산을 발생하고, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분 (A) 를 함유하고, 기재 성분 (A) 가, 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위 (a0) 과, 락톤 함유 고리형기, -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a2) 를 갖는 수지 성분 (A1) 을 함유한다.
- [0081] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용하는 레지스트 조성물은, 노광에 의해 산을 발생하고, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하



는 기재 성분 (A) (이하 「(A) 성분」 이라고도 한다) 를 함유한다.

- [0082] 이러한 레지스트 조성물을 이용하여 레지스트막을 형성하고, 그 레지스트막에 대하여 선택적 노광을 실시하면, 노광부에서는 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 (A) 성분의 현상액에 대한 용해성이 변화하는 한편으로, 미노광부에서는 (A) 성분의 현상액에 대한 용해성이 변화하지 않기 때문에, 노광부와 미노광부 사이에서 현상액에 대한 용해성의 차가 발생한다. 그 때문에, 그 레지스트막을 현상하면, 미노광부가 용해 제거되어 네거티브형의 레지스트 패턴이 형성된다.
- [0083] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용하는 레지스트 조성물은, 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생능을 갖는 것으로, (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생해도 되고, (A) 성분과는 별도로 배합된 첨가제 성분이 노광에 의해 산을 발생해도 된다.
- [0084] 구체적으로는, 본 발명의 레지스트 조성물은,
- [0085] (1) 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생제 성분 (B) (이하 「(B) 성분」 이라고 한다) 를 함유하는 것이어도 되고 ;
- [0086] (2) (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생하는 성분이어도 되고 ;
- [0087] (3) (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생하는 성분이고, 또한, 추가로 (B) 성분을 함유하는 것이어도 된다.
- [0088] 즉, 상기 (2) 및 (3) 의 경우, (A) 성분은, 「노광에 의해 산을 발생하고, 또한, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분」 이 된다. (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생하고, 또한, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분인 경우, 후술하는 (A1) 성분이, 노광에 의해 산을 발생하고, 또한, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 고분자 화합물인 것이 바람직하다. 이와 같은 고분자 화합물로는, 노광에 의해 산을 발생하는 구성 단위를 갖는 수지를 사용할 수 있다. 노광에 의해 산을 발생하는 구성 단위로는, 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물은, 상기 (1) 의 경우인 것이 특히 바람직하다.
- [0090] <(A) 성분>
- [0091] 본 발명에 있어서, 「기재 성분」 이란, 막 형성능을 갖는 유기 화합물로, 바람직하게는 분자량이 500 이상인 유기 화합물이 사용된다. 그 유기 화합물의 분자량이 500 이상임으로써, 막 형성능이 향상되고, 더하여, 나노 레벨의 레지스트 패턴을 형성하기 쉽다.
- [0092] 기재 성분으로서 사용되는 유기 화합물은, 비중합체와 중합체로 크게 구별된다.
- [0093] 비중합체로는, 통상적으로, 분자량이 500 이상 4000 미만인 것이 사용된다. 이하, 「저분자 화합물」 이라고 하는 경우에는, 분자량이 500 이상 4000 미만인 비중합체를 나타낸다.
- [0094] 중합체로는, 통상적으로, 분자량이 1000 이상인 것이 사용된다. 이하, 「수지」 라고 하는 경우에는, 분자량이 1000 이상인 중합체를 나타낸다.
- [0095] 중합체의 분자량으로는, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 사용하는 것으로 한다.
- [0096] (A) 성분은, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 감소하는 것이다.
- [0097] 또한, 본 발명에 있어서 (A) 성분은, 노광에 의해 산을 발생하는 것이어도 된다.
- [0098] [수지 성분 (A1)]
- [0099] 본 발명에 있어서, (A) 성분은, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 과, 락톤 함유 고리형기, -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a2) 를 갖는 수지 성분 (A1) (이하 「(A1) 성분」 이라고도 한다) 을 함유한다.

[0100] [화학식 3]



· · · (a0 - 1)

[0101]

[0102] [식 (a0-1) 중, Ra<sup>1</sup> 은 중합성기를 갖는 1 개의 치환기이고, La<sup>1</sup> 은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기이고, R<sup>1</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기이고, n 은 0 ~ 5 의 정수이다]

[0103] (구성 단위 (a0))

[0104] 구성 단위 (a0) 은, 상기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위이다.

[0105] 식 (a0-1) 중, Ra<sup>1</sup> 은 중합성기를 갖는 1 개의 치환기이다.

[0106] 「중합성기」란, 그 중합성기를 갖는 화합물이 라디칼 중합 등에 의해 중합하는 것을 가능하게 하는 기로, 예를 들어 에틸렌성 이중 결합 등의 탄소 원자 사이의 다중 결합을 포함하는 기를 말한다.

[0107] Ra<sup>1</sup> 이 갖는 중합성기로는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 플루오로비닐기, 디플루오로비닐기, 트리플루오로비닐기, 디플루오로트리플루오로메틸비닐기, 트리플루오로알릴기, 퍼플루오로알릴기, 트리플루오로메틸아크릴로일기, 노닐플루오로부틸아크릴로일기, 비닐에테르기, 함불소 비닐에테르기, 알릴에테르기, 함불소 알릴에테르기, 스티릴기, 비닐나프틸기, 함불소 스티릴기, 함불소 비닐나프틸기, 노르보르닐기, 함불소 노르보르닐기, 실릴기 등을 들 수 있다. Ra<sup>1</sup> 이 갖는 중합성기로는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알킬렌기 또는 이들을 조합한 알킬렌기를 들 수 있고, 탄소수 2 ~ 10 이 보다 바람직하다. 치환기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 알콕시기, 하이드록시기, 티올기, 아미노기, 페닐기 등의 1 개의 기 또는 에테르 결합, 페닐렌기 등의 2 개의 기를 들 수 있다.

[0108] 식 (a0-1) 중, La<sup>1</sup> 은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기이다.

[0109] 식 (a0-1) 중, R<sup>1</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기이다.

[0110] R<sup>1</sup> 의 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기에 있어서의 탄화수소기로는, 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기를 들 수 있으며, 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 당해 지방족 탄화수소기로는, 탄소수 2 ~ 20 의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 알킬기를 들 수 있다. 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 갖는 탄화수소기로, 탄소수 5 ~ 30 인 것이 바람직하다. 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 비페닐, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 ; 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0111] 그 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 아릴기 ; 아릴기의 수소 원자의 1 개가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페틸렌기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기) ; 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기 (아릴알킬기 중의 알킬 사슬) 의 탄소수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

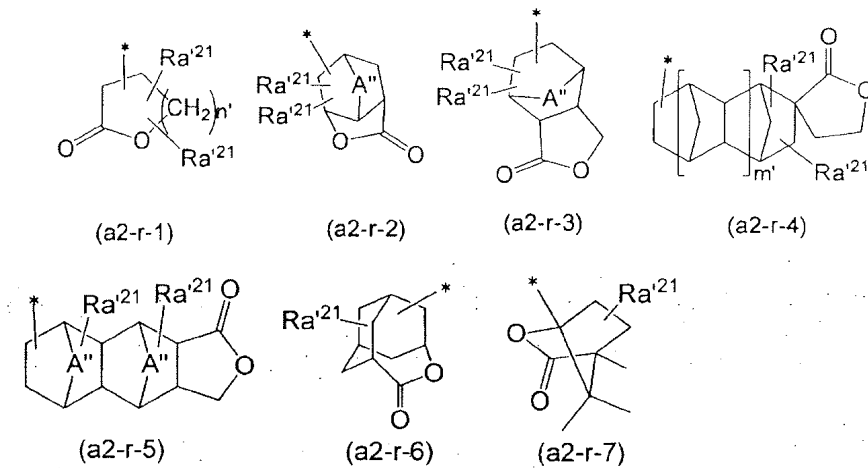
[0112] R<sup>1</sup> 이 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬기, 수산기, -COOR", -OC(=O)R" (R" 는 수소 원자 또는 알킬기), 하이드록시알킬기, 시아노기 등을 들 수 있다.

[0113] 그 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 바람직하다. 그 알킬기는, 직사슬형 또는 분기 사

슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

- [0114] 그 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하다. 그 알콕시기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기에 산소 원자 (-O-) 가 결합된 기를 들 수 있다.
- [0115] 그 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0116] 그 치환기의 할로젠화알킬기로는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0117] 그 치환기로서의 할로젠화알킬기로는, 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로젠화알킬기로는 불소화알킬기가 바람직하고, 특히 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- [0118] R<sup>1</sup> 의 직사슬형의 알킬기는 탄소수가 2 ~ 5 인 것이 바람직하고, 2 ~ 4 가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에틸기 또는 n-부틸기가 바람직하다.
- [0119] R<sup>1</sup> 의 분기 사슬형의 알킬기는, 탄소수가 3 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 5 가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 1,1-디에틸프로필기, 2,2-디메틸부틸기 등을 들 수 있고, 이소프로필기인 것이 바람직하다.
- [0120] R<sup>1</sup> 의 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 알킬기로는, 탄소수 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 4 ~ 12 가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 고리형의 알킬기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가, 에테르성 산소 원자 (-O-) 로 치환되어 있어도 된다.
- [0121] 또한, R<sup>1</sup> 에 있어서의 상기 분기 사슬형의 알킬기 또는 상기 고리형의 알킬기로는, 후술하는 산 분해성이어도 되고, 후술하는 일반식 (a1-r-1), 후술하는 일반식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기를 들 수 있다. 그 중에서도, 후술하는 (a1-r2-1) 또는 (a1-r2-2) 로 나타내는 기가 바람직하고, (a1-r2-1) 로 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 또한, R<sup>1</sup> 에 있어서의 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기로는, 락톤 함유 고리형기, -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 들 수 있다. 또한, 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기는, 상기의 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0123] 「락톤 함유 고리형기」란, 그 고리 골격 중에 -O-C(=O)- 를 포함하는 고리 (락톤 고리) 를 함유하는 고리형기를 나타낸다. 락톤 고리를 1 개체의 고리로서 세어, 락톤 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다. 락톤 함유 고리형기는, 단고리형기이어도 되고, 다고리형기이어도 된다.
- [0124] R<sup>1</sup> 에 있어서의 고리형의 탄화수소기로서의 락톤 함유 고리형기로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 것이 사용 가능하다. 구체적으로는, 하기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 나타내는 기를 들 수 있다. 이하, 「\*」는 결합손을 나타낸다.

[0125] [화학식 4]



[0126]

[0127] [식 중,  $Ra'^{21}$  은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬기, 수산기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 하이드록시알킬기 또는 시아노기이고 ;  $R''$  는 수소 원자 또는 알킬기이고 ;  $A''$  는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고,  $n'$  는 0 ~ 2 의 정수이고,  $m'$  는 0 또는 1 이다]

[0128]

상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 중,  $A''$  는, 산소 원자 ( $-O-$ ) 혹은 황 원자 ( $-S-$ ) 를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다.  $A''$  에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기 등을 들 수 있다. 그 알킬렌기가 산소 원자 또는 황 원자를 포함하는 경우, 그 구체예로는, 상기 알킬렌기의 말단 또는 탄소 원자 사이에  $-O-$  또는  $-S-$  가 개재하는 기를 들 수 있고, 예를 들어  $-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-CH_2-$ ,  $-S-CH_2-$ ,  $-CH_2-S-CH_2-$  등을 들 수 있다.  $A''$  로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기 또는  $-O-$  가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 가장 바람직하다.  $Ra'^{21}$  은 각각 독립적으로, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 하이드록시알킬기 또는 시아노기이다.

[0129]

$Ra'^{21}$  에 있어서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하다.

[0130]

$Ra'^{21}$  에 있어서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하다.

[0131]

그 알콕시기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기  $Ra'^{21}$  에 있어서의 알킬기로서 예시한 알킬기와 산소 원자 ( $-O-$ ) 가 연결된 기를 들 수 있다.

[0132]

$Ra'^{21}$  에 있어서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.

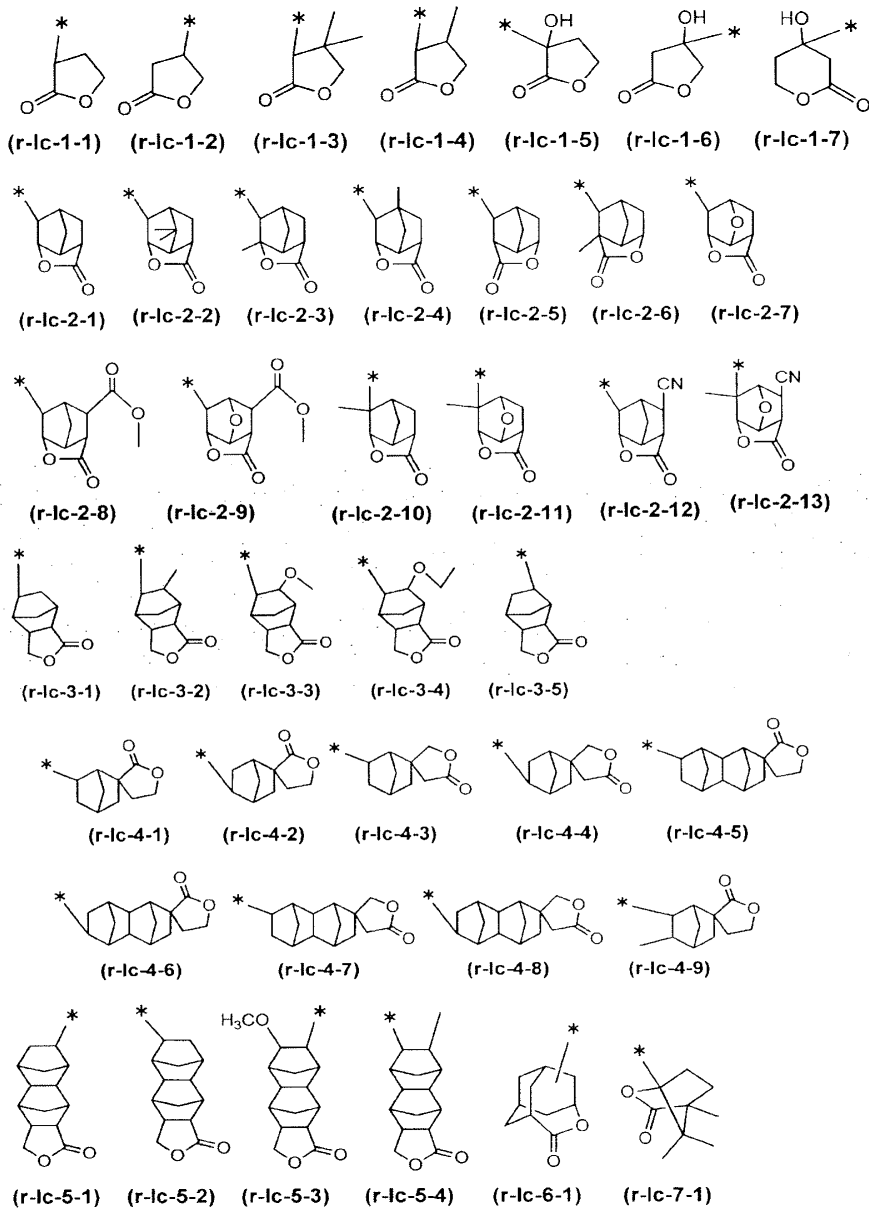
[0133]

$Ra'^{21}$  에 있어서의 할로젠화알킬기로는, 상기  $Ra'^{21}$  에 있어서의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로젠화알킬기로는, 불소화알킬기가 바람직하고, 특히 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0134]

하기에 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 나타내는 기의 구체예를 든다.

[0135] [화학식 5]



[0136]

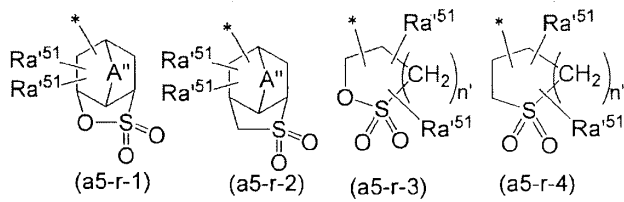
[0137]

「-SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기」란, 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리를 함유하는 고리형기를 나타내고, 구체적으로는, -SO<sub>2</sub>- 에 있어서의 황 원자 (S) 가 고리형기의 고리 골격의 일부를 형성하는 고리형기이다. 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리를 1 개째의 고리로서 세어, 그 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다. -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기는, 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다.

[0138]

R<sup>1</sup> 에 있어서의 고리형의 탄화수소기로서의 -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기는, 특히, 그 고리 골격 중에 -O-SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기, 즉 -O-SO<sub>2</sub>- 중의 -O-S- 가 고리 골격의 일부를 형성하는 술통 (sultone) 고리를 함유하는 고리형기인 것이 바람직하다. -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0139] [화학식 6]



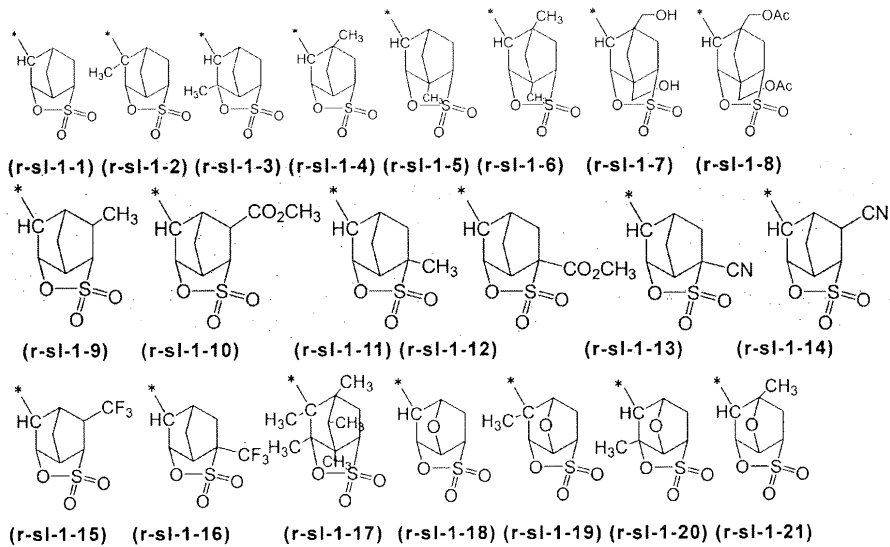
[0140]

[0141] [식 중,  $Ra'^{51}$  은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬기, 수산기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 하이드록시알킬기 또는 시아노기이고 ;  $R''$  는 수소 원자 또는 알킬기이고 ;  $A''$  는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고,  $n'$  는 0 ~ 2 의 정수이다]

[0142] 상기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 중,  $A''$  는 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 중의  $A'$  와 동일하다.  $Ra'^{51}$  에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 하이드록시알킬기로는, 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 중의  $Ra'^{21}$  과 동일하다.

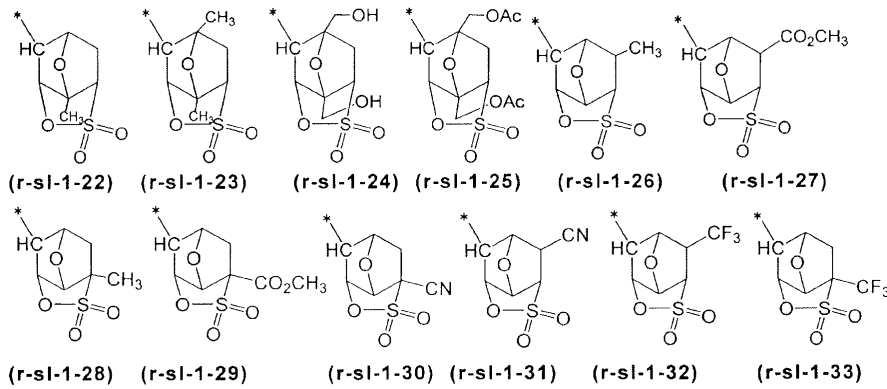
[0143] 하기에 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 나타내는 기의 구체예를 든다. 식 중의 「Ac」 는, 아세틸기를 나타낸다.

[0144] [화학식 7]



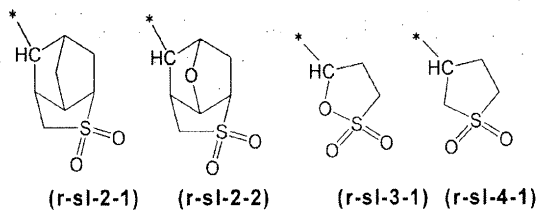
[0145]

[0146] [화학식 8]



[0147]

[0148] [화학식 9]



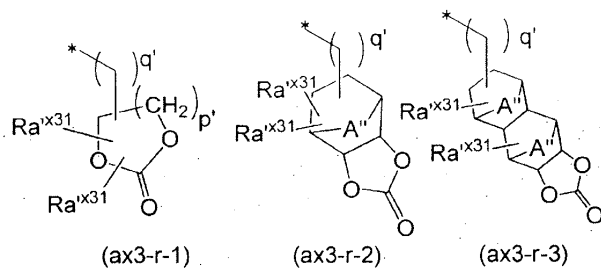
[0149]

[0150]  $-SO_2-$  함유 고리형기로는, 상기 중에서도, 상기 일반식 (a5-r-1) 로 나타내는 기가 바람직하고, 상기 화학식 (r-sl-1-1), (r-sl-1-18), (r-sl-3-1) 및 (r-sl-4-1) 의 어느 것으로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 상기 화학식 (r-sl-1-1) 로 나타내는 기가 가장 바람직하다.

[0151] 「카보네이트 함유 고리형기」란, 그 고리 골격 중에  $-O-C(=O)-O-$  를 포함하는 고리 (카보네이트 고리) 를 함유하는 고리형기를 나타낸다. 카보네이트 고리를 1 개째의 고리로서 세어, 카보네이트 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다. 카보네이트 함유 고리형기는, 단고리형기이어도 되고, 다고리형기이어도 된다.

[0152]  $R^1$  에 있어서의 고리형의 탄화수소기로서의 카보네이트 고리 함유 고리형기로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 것이 사용 가능하다. 구체적으로는, 하기 일반식 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 으로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0153] [화학식 10]



[0154]

[0155] [식 중,  $Ra^{x31}$  은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬기, 수산기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 하이드록시알킬기 또는 시아노기이고 ;  $R''$  는 수소 원자 또는 알킬기이고 ;  $A''$  는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고  $q'$  는 0 또는 1 이다]

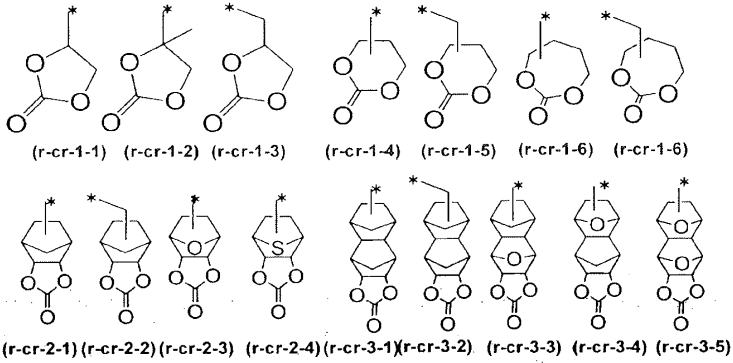
[0156] 상기 일반식 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 중의  $A''$  는, 상기 일반식 (a2-r-1) 중의  $A'$  와 동일하다.

[0157]  $Ra^{31}$  에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ ,

하이드록시알킬기로는, 각각 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 중의 Ra'<sup>21</sup>의 설명에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0158] 하기에 일반식 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3)으로 나타내는 기의 구체예를 든다.

[0159] [화학식 11]



[0160]

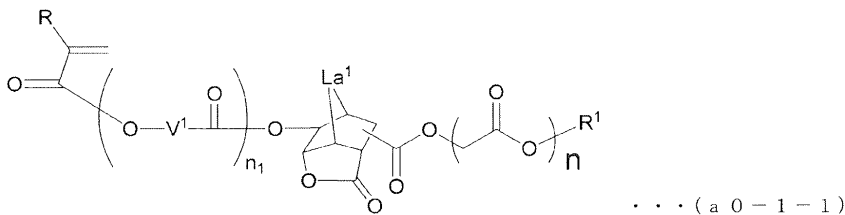
[0161] R<sup>1</sup>로는, 상기 중에서도, 락톤 함유 고리형기 또는 -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기가 바람직하고, 상기 일반식 (a2-r-1), (a2-r-2) 또는 (a5-r-1)로 나타내는 기가 바람직하고, 상기 화학식 (r-1c-1-1) ~ (r-1c-1-7), (r-1c-2-1) ~ (r-1c-2-13), (r-sl-1-1), (r-sl-1-18)의 어느 기가 보다 바람직하다.

[0162] 식 (a0-1) 중, n은 0 ~ 5의 정수이고, 0 ~ 2가 바람직하고, 0이 보다 바람직하다.

[0163] 식 (a0-1) 중, -C(=O)O-[CH<sub>2</sub>-C(=O)O]<sub>n</sub>-R<sup>1</sup>의 옥사트리시클로 고리 (5-옥소-4-옥사트리시클로 고리)에 대한 결합 위치는 (La<sup>1</sup>의 원자수를 1로 하여) 9 위치가 바람직하다.

[0164] 본 발명에 있어서, 상기 일반식 (a0-1)로 나타내는 화합물은, 하기 일반식 (a0-1-1)로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0165] [화학식 12]



[0166]

[0167] [식 (a0-1-1) 중, R은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5의 할로젠화알킬기이고, V<sup>1</sup>은 에테르 결합, 우레탄 결합, 또는 아마이드 결합을 가지고 있어도 되는 2개의 탄화수소기이고, n<sub>1</sub>은 0 ~ 2의 정수이고, La<sup>1</sup>은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기이고, R<sup>1</sup>은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기이다. n은 0 ~ 5의 정수이다.]

[0168] 식 (a0-1-1) 중, R은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5의 할로젠화알킬기이다. 탄소수 1 ~ 5의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 ~ 5의 할로젠화알킬기는, 상기 탄소수 1 ~ 5의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 기이다. 그 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.

[0169] R로는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5의 불소화알킬기가 바람직하고, 공업상의 입



수의 용이함으로부터, 수소 원자 또는 메틸기가 가장 바람직하다.

[0170] 식 (a0-1-1) 중,  $V^1$  은 에테르 결합, 우레탄 결합, 또는 아마이드 결합을 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. 식 (a0-1-1) 중의,  $V^1$  로는, 후술하는 일반식 (a1-1) 중의  $Va^1$  에 있어서의 기와 동일한 기를 들 수 있다. 본 발명에 있어서,  $V^1$  로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기 등이 바람직하다.

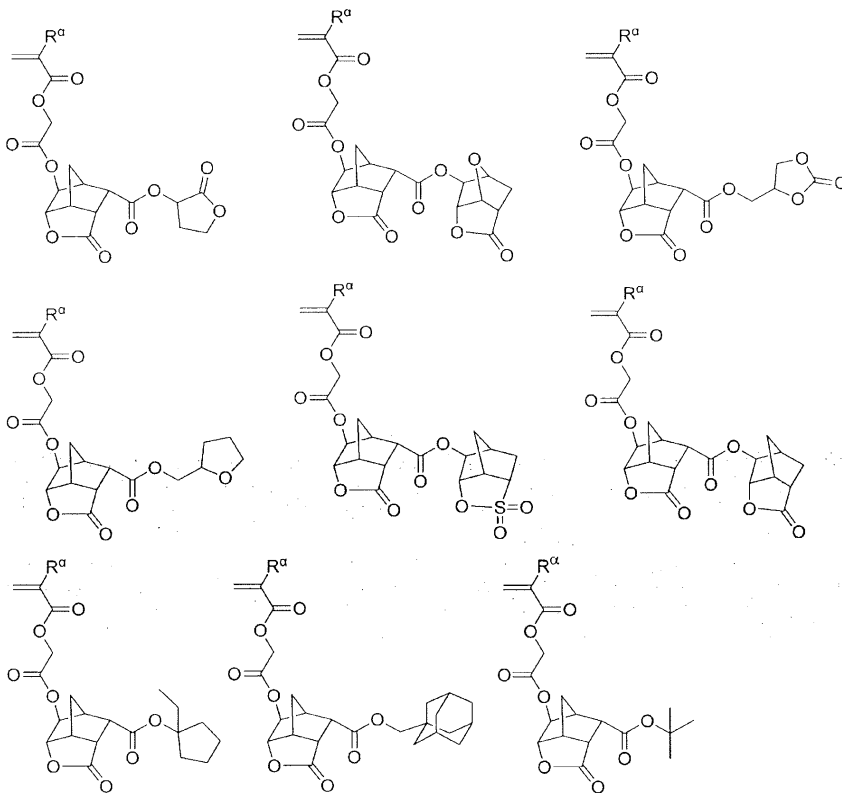
[0171] 식 (a0-1-1) 중,  $n_1$  은 0 ~ 2 의 정수이고, 0 ~ 1 이 바람직하다. n 은 0 ~ 5 의 정수이고, 0 ~ 2 가 바람직하고, 0 이 보다 바람직하다.

[0172] 식 (a0-1-1) 중,  $-C(=O)O-[CH_2-C(=O)O]n-R^1$  의 옥사트리시클로 고리 (5-옥소-4-옥사트리시클로 고리) 에 대한 결합 위치는 ( $La^1$  의 원자수가 1 로 하여) 9 위치가 바람직하다.

[0173] 식 (a0-1-1) 중,  $La^1, R^1$  에 대한 설명은, 상기 일반식 (a0-1) 에 있어서의 설명과 동일하다.

[0174] 이하에, 식 (a0-1) 로 나타내는 화합물의 구체예를 나타낸다. 이하의 식 중,  $R^a$  는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0175] [화학식 13]



[0176] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a0) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0177] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a0) 의 비율은, 당해 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 1 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 45 몰% 가 보다 바람직하고, 10 ~ 40 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0179] 구성 단위 (a0) 의 비율을 하한치 이상으로 함으로써, 레지스트 패턴 형상, MEEF, 노광 여유도, 잔막 특성 등의 리소그래피 특성이 향상된다. 또한, 상한치 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡기 쉬워져, 양호한 형상의 레지스트 패턴이 얻어지기 쉽다.

[0180] (구성 단위 (a2))

[0181] 구성 단위 (a2) 는, 락톤 함유 고리형기, -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로서, 구성 단위 (a0) 에 해당하지 않는 구성 단위이다.

[0182] 구성 단위 (a2) 의 락톤 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기는, (A1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용한 경우에, 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이는 데에 유효한 것이다.

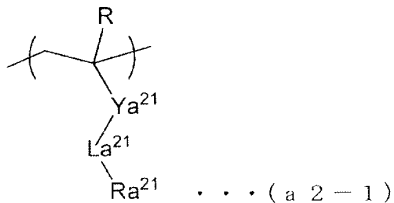
[0183] 또한, 후술하는 구성 단위 (a1) 이 그 구조 중에 락톤 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 것인 경우, 그 구성 단위는 구성 단위 (a2) 에도 해당하지만, 이와 같은 구성 단위는 구성 단위 (a1) 에 해당하고, 구성 단위 (a2) 에는 해당하지 않는 것으로 한다.

[0184] 구성 단위 (a2) 의 -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기는, (A1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용한 경우에, 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이는 데에 유효한 것이다.

[0185] 또한, 상기 구성 단위 (a1) 이 그 구조 중에 -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기를 포함하는 것인 경우, 그 구성 단위는 구성 단위 (a2) 에도 해당하지만, 이와 같은 구성 단위는 구성 단위 (a1) 에 해당하고, 구성 단위 (a2) 에는 해당하지 않는 것으로 한다.

[0186] 구성 단위 (a2) 는, 하기 일반식 (a2-1) 로 나타내는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0187] [화학식 14]



[0188]

[0189] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기이고, Y<sup>a21</sup> 은 단결합 또는 2 개의 연결기이고, La<sup>a21</sup> 은 -O-, -COO-, -CON(R')-, -OCO-, -CONHCO- 또는 -CONHCS- 이고, R' 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 단 La<sup>a21</sup> 이 -O- 인 경우, Y<sup>a21</sup> 은 -CO- 는 되지 않는다. Ra<sup>a21</sup> 은 락톤 함유 고리형기, 카보네이트 함유 고리형기, 또는 -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기이다.]

[0190] Y<sup>a21</sup> 의 2 개의 연결기로는 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0191] (치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기)

[0192] 2 개의 연결기로서의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다.

[0193] 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. 그 지방족 탄화수소기는 포화이어도 되고, 불포화이어도 되며, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다.

[0194] 상기 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기 또는 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 상기 서술한 식 (a1-1) 에 있어서의 Va<sup>1</sup> 에서 예시한 기를 들 수 있다.

[0195] 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 그 치환기로는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화알킬기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0196] 상기 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 고리 구조 중에 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 포함해도 되는 고리형의 지방족 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기), 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합된 기, 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다. 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

- [0197] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0198] 고리형의 지방족 탄화수소기로는, 구체적으로는, 상기 서술한 식 (a1-1) 에 있어서의  $Va^1$  에서 예시한 기를 들 수 있다.
- [0199] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 그 치환기로는, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0200] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0201] 상기 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.
- [0202] 상기 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0203] 상기 치환기로서의 할로겐화알킬기로는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0204] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 그 고리 구조를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자를 포함하는 치환기로 치환되어도 된다. 그 헤테로 원자를 포함하는 치환기로는,  $-O-$ ,  $-C(=O)-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(=O)_2-$ ,  $-S(=O)_2-O-$  가 바람직하다.
- [0205] 2 개의 탄화수소기로서의 방향족 탄화수소기로는, 구체적으로는, 상기 서술한 식 (a1-1) 에 있어서의  $Va^1$  로 예시되는 기를 들 수 있다.
- [0206] 상기 방향족 탄화수소기는, 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 예를 들어 당해 방향족 탄화수소기 중의 방향 고리에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로겐화알킬기, 수산기 등을 들 수 있다.
- [0207] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0208] 상기 치환기로서의 알콕시기, 할로젠 원자 및 할로겐화알킬기로는, 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0209] (헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기)
- [0210] 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기에 있어서의 헤테로 원자란, 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자로, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0211]  $Ya^{21}$  이 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기인 경우, 그 연결기로서 바람직한 것으로서,  $-O-$ ,  $-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-O-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-NH-$ ,  $-NH-$ ,  $-NH-C(=NH)-$  (H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다),  $-S-$ ,  $-S(=O)_2-$ ,  $-S(=O)_2-O-$ , 일반식  $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ ,  $-Y^{21}-O-$ ,  $-Y^{21}-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-O-Y^{21}$ ,  $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$  또는  $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$  로 나타내는 기 [식 중,  $Y^{21}$  및  $Y^{22}$  는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, 0 는 산소 원자이고, m' 는 0 ~ 3 의 정수이다] 등을 들 수 있다.
- [0212] 상기 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기가  $-C(=O)-NH-$ ,  $-NH-$ ,  $-NH-C(=NH)-$  인 경우, 그 H 는 알킬기, 아실 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기 (알킬기, 아실기 등) 는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 특히 바람직하다.
- [0213] 식  $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ ,  $-Y^{21}-O-$ ,  $-Y^{21}-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-O-Y^{21}$ ,  $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$  또는  $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$  중,  $Y^{21}$  및  $Y^{22}$  는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. 그 2 개의 탄화수소기로는, 상기 2 개의 연결기로서의 설명에서 예시한 「치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기」 와 동일한 것

을 들 수 있다.

- [0214]  $Y^{21}$  로는, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5의 직사슬형의 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 특히 바람직하다.
- [0215]  $Y^{22}$  로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 그 알킬메틸렌기에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5의 직사슬형의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3의 직사슬형의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0216] 식  $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기에 있어서,  $m'$ 는 0 ~ 3의 정수이고, 0 ~ 2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하고, 1이 특히 바람직하다. 요컨대, 식  $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기로는, 식  $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다. 그 중에서도, 식  $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 로 나타내는 기가 바람직하다. 그 식 중,  $a'$ 는 1 ~ 10의 정수이고, 1 ~ 8의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2가 더욱 바람직하고, 1이 가장 바람직하다.  $b'$ 는 1 ~ 10의 정수이고, 1 ~ 8의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2가 더욱 바람직하고, 1이 가장 바람직하다.
- [0217] 본 발명에 있어서의  $Y^{21}$  로는, 단결합, 또는 에스테르 결합  $[-C(=O)-O-]$ , 에테르 결합  $(-O-)$ , 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기 혹은 이들의 조합인 것이 바람직하다.
- [0218] 상기 식 (a2-1) 중,  $R^{21}$  은 락톤 함유 고리형기, 카보네이트 함유 고리형기, 또는  $-SO_2-$  함유 고리형기이다.
- [0219] 「락톤 함유 고리형기」는, 상기 일반식 (a0-1) 중의  $R^1$ 의 설명에 있어서 예시한 락톤 함유 고리형기와 동일하다.
- [0220]  $R^{21}$ 의 「카보네이트 함유 고리형기」는, 상기 일반식 (a0-1)의  $R^1$ 의 설명에 있어서 예시한 카보네이트 함유 고리형기와 동일하다.
- [0221]  $R^{21}$ 의 「 $-SO_2-$  함유 고리형기」는, 상기 일반식 (a0-1)의  $R^1$ 의 설명에 있어서 예시한  $-SO_2-$  함유 고리형기와 동일하다.
- [0222] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a2)는 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.
- [0223] (A1) 성분이 구성 단위 (a2)를 갖는 경우, 구성 단위 (a2)의 비율은, 당해 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 1 ~ 80 몰%인 것이 바람직하고, 5 ~ 70 몰%인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 65 몰%인 것이 더욱 바람직하고, 10 ~ 60 몰%가 특히 바람직하다. 하한치 이상으로 함으로써 구성 단위 (a2)를 함유시키는 것에 의한 효과가 충분히 얻어지고, 상한치 이하로 함으로써 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡을 수 있어, DOF, CDU 등의 다양한 리소그래피 특성 및 패턴 형상이 양호해진다.
- [0224] 본 발명에 있어서, 수지 성분 (A1)은, 상기 구성 단위 (a0), 구성 단위 (a2)에 더하여, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1)을 갖는 것이 바람직하다.
- [0225] (구성 단위 (a1))
- [0226] 구성 단위 (a1)은, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위이다.
- [0227] 「산 분해성기」는, 산의 작용에 의해, 당해 산 분해성기의 구조 중의 적어도 일부의 결합이 개열할 수 있는 산 분해성을 갖는 기이다.
- [0228] 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기로는, 예를 들어, 산의 작용에 의해 분해되어 극성기를 발생시키는 기를 들 수 있다.
- [0229] 극성기로는, 예를 들어 카르복실기, 수산기, 아미노기, 술폰기 ( $-SO_3H$ ) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 구조 중에  $-OH$ 를 함유하는 극성기(이하 「OH 함유 극성기」라고 하는 경우가 있다)가 바람직하고, 카르복실기 또는 수산기가 바람직하고, 카르복실기가 특히 바람직하다.

[0230] 산 분해성기로서 보다 구체적으로는, 상기 극성기가 산 해리성기로 보호된 기 (예를 들어 OH 함유 극성기의 수소 원자를, 산 해리성기로 보호한 기) 를 들 수 있다.

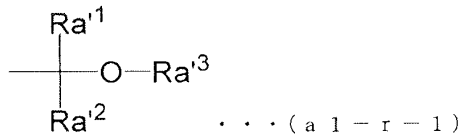
[0231] 여기서 「산 해리성기」란, (i) 산의 작용에 의해, 당해 산 해리성기와 그 산 해리성기에 인접하는 원자 사이의 결합이 개열할 수 있는 산 해리성을 갖는 기, 또는, (ii) 산의 작용에 의해 일부의 결합이 개열한 후, 추가로 탈탄산 반응이 발생함으로써, 당해 산 해리성기와 그 산 해리성기에 인접하는 원자 사이의 결합이 개열할 수 있는 기의 쌍방을 말한다.

[0232] 산 분해성기를 구성하는 산 해리성기는, 당해 산 해리성기의 해리에 의해 생성되는 극성기보다 극성이 낮은 기일 필요가 있으며, 이로써, 산의 작용에 의해 그 산 해리성기가 해리되었을 때에, 그 산 해리성기보다 극성이 높은 극성기가 발생하여 극성이 증대된다. 그 결과, (A1) 성분 전체의 극성이 증대된다. 극성이 증대됨으로써, 상대적으로, 현상액에 대한 용해성이 변화하고, 현상액이 유기계 현상액인 경우에는 용해성이 감소한다.

[0233] 산 해리성기로는, 특별히 한정되지 않고, 지금까지, 화학 증폭형 레지스트용의 베이스 수지의 산 해리성기로서 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다.

[0234] 상기 극성기 중, 카르복실기 또는 수산기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-1) 로 나타내는 산 해리성기 (이하, 편의상 「아세탈형 산 해리성기」 라고 하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.

[0235] [화학식 15]



[0236]

[0237] [식 중, Ra<sup>1</sup>, Ra<sup>2</sup> 는 수소 원자 또는 알킬기, Ra<sup>3</sup> 은 탄화수소기, Ra<sup>3</sup> 은 Ra<sup>1</sup>, Ra<sup>2</sup> 의 어느 것과 결합하여 고리를 형성해도 된다]

[0238] 식 (a1-r-1) 중, Ra<sup>1</sup>, Ra<sup>2</sup> 의 알킬기로는, 상기 α 치환 아크릴산에스테르에 대한 설명에서, α 위치의 탄소 원자에 결합해도 되는 치환기로서 예시한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.

[0239] Ra<sup>3</sup> 의 탄화수소기로는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기가 보다 바람직하고 ; 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 1,1-디메틸에틸기, 1,1-디에틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 2,2-디메틸부틸기 등을 들 수 있다.

[0240] Ra<sup>3</sup> 이 고리형의 탄화수소기가 되는 경우, 지방족이어도 되고 방향족이어도 되며, 또한 다고리형이어도 되고, 단고리형이어도 된다. 단고리형의 치환식 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는 탄소수 3 ~ 8 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄 등을 들 수 있다. 다고리형의 치환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는 탄소수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0241] 방향족 탄화수소기가 되는 경우, 포함되는 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 비페닐, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 ; 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

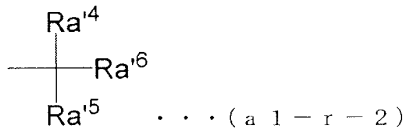
[0242] 그 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기) ; 상기 아릴기의 수소 원자의 1 개가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기) ; 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기 (아릴알킬기 중의 알킬 사슬) 의 탄소수는 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바

람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0243]  $Ra^3$  이,  $Ra^1$ ,  $Ra^2$  의 어느 것과 결합하여 고리를 형성하는 경우, 그 고리형기로는 4 ~ 7 원자 고리가 바람직하고, 4 ~ 6 원자 고리가 보다 바람직하다. 그 고리형기의 구체예로는, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로푸라닐기 등을 들 수 있다.

[0244] 상기 극성기 중, 카르복실기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기를 들 수 있다 (하기 식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기 중, 알킬기에 의해 구성되는 것을, 이하, 편의상 「제 3 급 알킬에스테르형 산 해리성기」 라고 하는 경우가 있다).

[0245] [화학식 16]



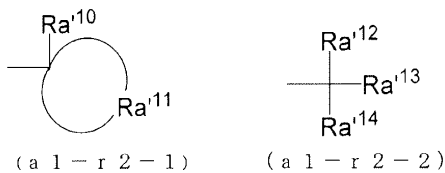
[0246]

[0247] [식 중,  $Ra^4 \sim Ra^6$  은 탄화수소기이고,  $Ra^5$ ,  $Ra^6$  은 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다]

[0248]  $Ra^4 \sim Ra^6$  의 탄화수소기로는 상기  $Ra^3$  과 동일한 것을 들 수 있다.  $Ra^4$  는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인 것이 바람직하다.  $Ra^5$ ,  $Ra^6$  이 서로 결합하여 고리를 형성하는 경우, 하기 일반식 (a1-r2-1) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0249] 한편,  $Ra^4 \sim Ra^6$  이 서로 결합하지 않고, 독립적인 탄화수소기인 경우, 하기 일반식 (a1-r2-2) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0250] [화학식 17]



[0251]

[0252] [식 중,  $Ra^{10}$  은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기,  $Ra^{11}$  은  $Ra^{10}$  이 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 고리형기를 형성하는 기,  $Ra^{12} \sim Ra^{14}$  는, 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타낸다]

[0253] 식 (a1-r2-1) 중,  $Ra^{10}$  의 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기의 알킬기는, 식 (a1-r-1) 에 있어서의  $Ra^3$  의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기로서 예시한 기가 바람직하다. 식 (a1-r2-1) 중,  $Ra^{11}$  이 구성하는 지방족 고리형기는, 식 (a1-r-1) 에 있어서의  $Ra^3$  의 고리형의 알킬기로서 예시한 기가 바람직하다.

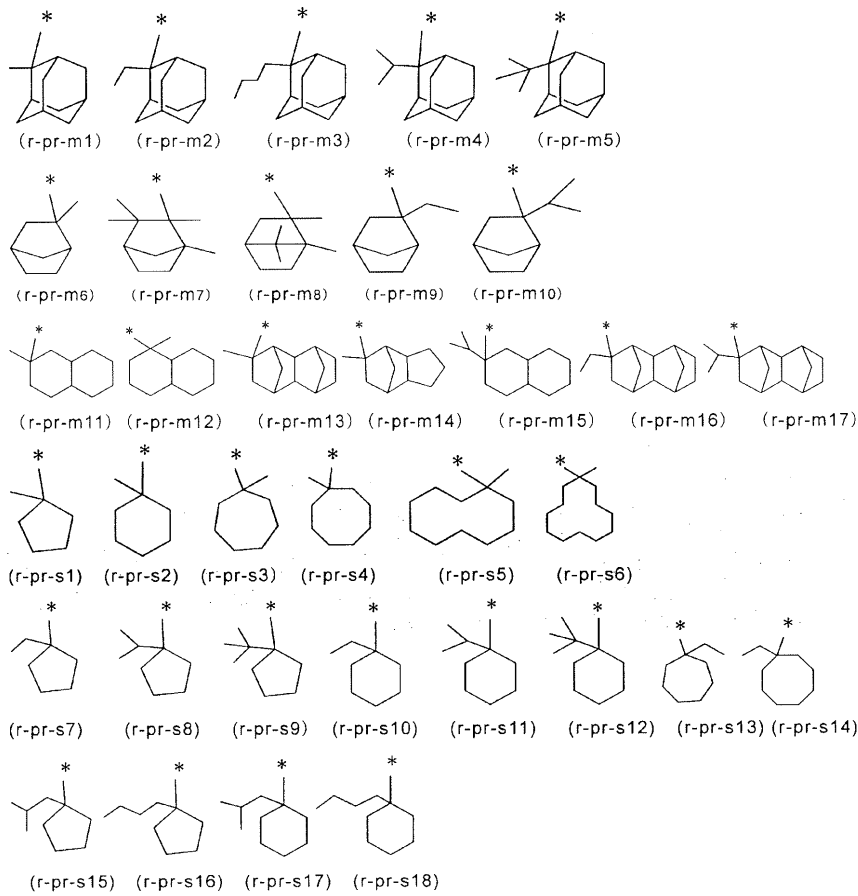
[0254] 식 (a1-r2-2) 중,  $Ra^{12}$  및  $Ra^{14}$  는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기인 것이 바람직하고, 그 알킬기는, 식 (a1-r-1) 에 있어서의  $Ra^3$  의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기로서 예시한 기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬기인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0255] 식 (a1-r2-2) 중,  $Ra^{13}$  은, 식 (a1-r-1) 에 있어서의  $Ra^3$  의 탄화수소기로서 예시된 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0256] 이들 중에서도,  $Ra^3$  의 고리형의 알킬기로서 예시된 기인 것이 보다 바람직하다.

[0257] 상기 식 (a1-r2-1) 의 구체예를 이하에 든다. 이하의 식 중, 「\*」 는 결합손을 나타낸다.

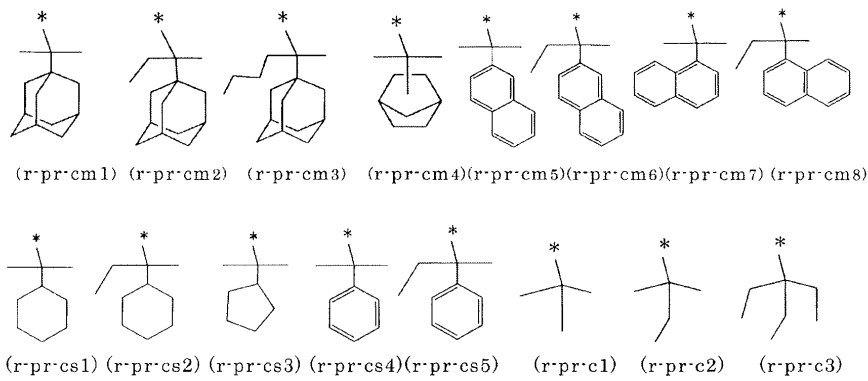
[0258] [화학식 18]



[0259]

[0260] 상기 식 (a1-r2-2) 의 구체예를 이하에 든다.

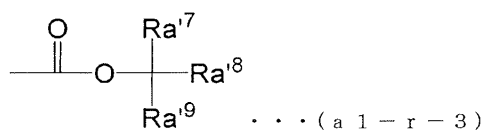
[0261] [화학식 19]



[0262]

[0263] 또한, 상기 극성기 중 수산기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-3) 으로 나타내는 산 해리성기 (이하, 편의상 「제 3 급 알킬옥시카르보닐 산 해리성기」 라고 하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.

[0264] [화학식 20]



[0265]

[0266] [식 중,  $Ra'^7 \sim Ra'^9$  는 알킬기를 나타낸다]

[0267] 식 (a1-r-3) 중,  $Ra'^7 \sim Ra'^9$  는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다.

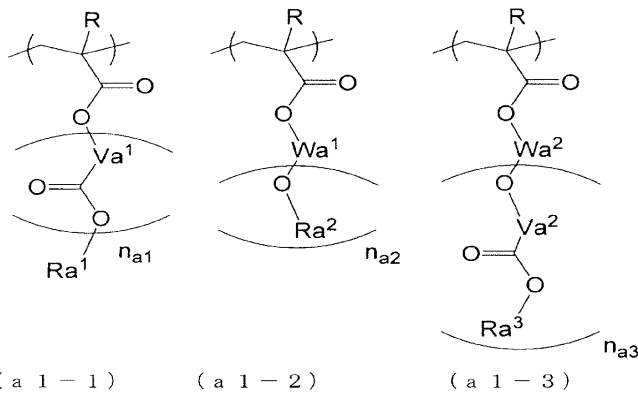
[0268] 또한, 각 알킬기의 합계의 탄소수는 3 ~ 7 인 것이 바람직하고, 3 ~ 5 인 것이 보다 바람직하고, 3 ~ 4 인 것이 가장 바람직하다.

[0269] 구성 단위 (a1) 로는,  $\alpha$  위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로서, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 ; 하이드록시스티렌 혹은 하이드록시스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위의 수산기에 있어서의 수소 원자의 적어도 일부가 상기 산 분해성기를 포함하는 치환기에 의해 보호된 구성 단위 ; 비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체로부터 유도되는 구성 단위의  $-C(=O)-OH$  에 있어서의 수소 원자의 적어도 일부가 상기 산 분해성기를 포함하는 치환기에 의해 보호된 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0270] 구성 단위 (a1) 로는, 상기 중에서도,  $\alpha$  위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

[0271] 구성 단위 (a1) 로서 하기 일반식 (a1-1) ~ (a1-3) 으로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0272] [화학식 21]



[0273]

[0274] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기이다.  $Va^1$  은 에테르 결합, 우레탄 결합, 또는 아마이드 결합을 가지고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기이고,  $n_{a1}$  은 0 ~ 2 이고,

[0275]  $Ra^1$  은 상기 식 (a1-r-1) ~ (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기이다.

[0276]  $Wa^1$  은  $n_{a2}+1$  가의 탄화수소기이고,  $n_{a2}$  는 1 ~ 3 이다.

[0277]  $Ra^2$  는 상기 식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-3) 으로 나타내는 산 해리성기이다.

[0278]  $Wa^2$  는  $n_{a3}+1$  가의 탄화수소기이고,  $n_{a3}$  은 1 ~ 3 이고,

[0279]  $Va^2$  는 에테르 결합, 우레탄 결합, 또는 아마이드 결합을 가지고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기이고,

[0280]  $Ra^3$  은 상기 식 (a1-r-1) ~ (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기이다.]

[0281] 상기 일반식 (a1-1) ~ (a1-3) 중, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기는, 상기 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이다. 그 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.

[0282] R 로는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화알킬기가 바람직하고, 공업상의 입



수의 용이함으로부터, 수소 원자 또는 메틸기가 가장 바람직하다.

- [0283] 상기 일반식 중 (a1-1) 중,  $Va^1$ 의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다. 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다.  $Va^1$ 에 있어서의 2개의 탄화수소기로서의 지방족 탄화수소기는, 포화이어도 되고, 불포화이어도 되며, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다.
- [0284] 그 지방족 탄화수소기로서, 보다 구체적으로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0285] 또한  $Va^1$ 로는 상기 2개의 탄화수소기가 에테르 결합, 우레탄 결합, 또는 아마이드 결합을 개재하여 결합된 것을 들 수 있다.
- [0286] 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 1 ~ 10인 것이 바람직하고, 1 ~ 6이 보다 바람직하고, 1 ~ 4가 더욱 바람직하고, 1 ~ 3이 가장 바람직하다.
- [0287] 직사슬형의 지방족 탄화수소기로서, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸렌기  $[-CH_2-]$ , 에틸렌기  $[-(CH_2)_2-]$ , 트리메틸렌기  $[-(CH_2)_3-]$ , 테트라메틸렌기  $[-(CH_2)_4-]$ , 펜타메틸렌기  $[-(CH_2)_5-]$  등을 들 수 있다.
- [0288] 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로서, 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_2CH_3)_2-$  등의 알킬메틸렌기 ;  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ ,  $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$  등의 알킬에틸렌기 ;  $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$  등의 알킬트리메틸렌기 ;  $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  등의 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 5의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.
- [0289] 상기 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로서, 지환식 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2개 제거한 기), 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합된 기, 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다. 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로서는 상기과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0290] 상기 지환식 탄화수소기는, 탄소수가 3 ~ 20인 것이 바람직하고, 3 ~ 12인 것이 보다 바람직하다.
- [0291] 상기 지환식 탄화수소기는, 다고리형이어도 되고, 단고리형이어도 된다. 단고리형의 지환식 탄화수소기로서는, 모노시클로알칸으로부터 2개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는 탄소수 3 ~ 6의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다고리형의 지환식 탄화수소기로서는, 폴리시클로알칸으로부터 2개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는 탄소수 7 ~ 12의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0292] 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다.
- [0293] 상기  $Va^1$ 에 있어서의 2개의 탄화수소기로서의 방향족 탄화수소기는, 탄소수가 3 ~ 30인 것이 바람직하고, 5 ~ 30인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20이 더욱 바람직하고, 6 ~ 15가 특히 바람직하고, 6 ~ 10이 가장 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0294] 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 비페닐, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 ; 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.
- [0295] 그 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2개 제거한 기 (아릴렌기) ; 상기 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1개 제거한 기 (아릴기) 의 수소 원자의 1개가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에

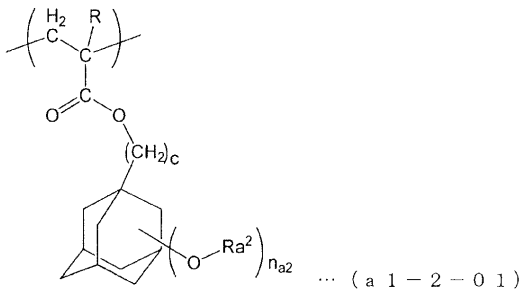
틸기 등의 아릴알킬기에 있어서의 아틸기로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제거한 기) ; 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기(아릴알킬기 중의 알킬 사슬)의 탄소수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0296] 상기 식 (a1-2) 중,  $Wa^1$  에 있어서의  $n_{a2}+1$  개의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다. 그 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미하고, 포화이어도 되고, 불포화이어도 되며, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다. 상기 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기, 혹은 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기와 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기를 조합한 기를 들 수 있고, 구체적으로는, 상기 서술한 식 (a1-1) 의  $Va^1$  과 동일한 기를 들 수 있다.

[0297] 상기  $n_{a2}+1$  가는 2 ~ 4 가가 바람직하고, 2 또는 3 가가 보다 바람직하다.

[0298] 상기 식 (a1-2) 로는, 특히, 하기 일반식 (a1-2-01) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0299] [화학식 22]



[0300]

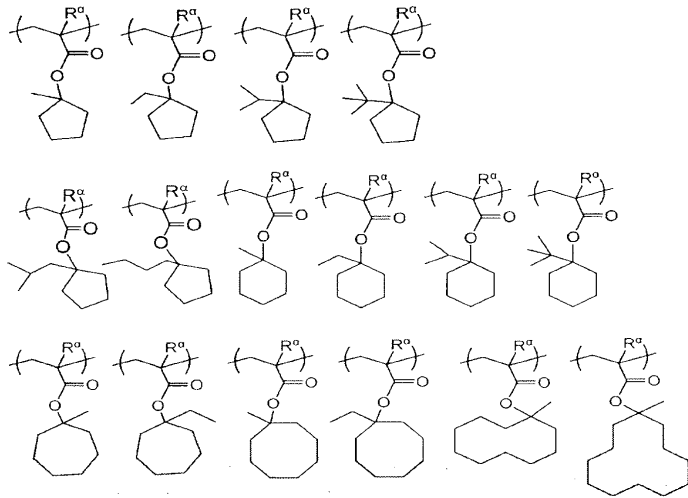
[0301] 식 (a1-2-01) 중,  $Ra^2$  는 상기 식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-3) 으로 나타내는 산 해리성기이다.  $n_{a2}$  는 1 ~ 3 의 정수이고, 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 보다 바람직하다.  $c$  는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 보다 바람직하다.  $R$  은 상기와 동일하다.

[0302] 상기 일반식 (a1-3) 중,  $Wa^2$  는  $n_{a3}+1$  개의 탄화수소기이고,  $Wa^1$  에 있어서의  $n_{a2}+1$  개의 탄화수소기와 동일하다.  $n_{a3}+1$  가는 상기  $n_{a2}+1$  가와 동일하다.  $Va^2$  는 상기  $Va^1$  과 동일하다.

[0303] 이하에 상기 식 (a1-1) ~ (a1-3) 의 구체예를 나타낸다. 이하의 각 식 중,  $R^a$  는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

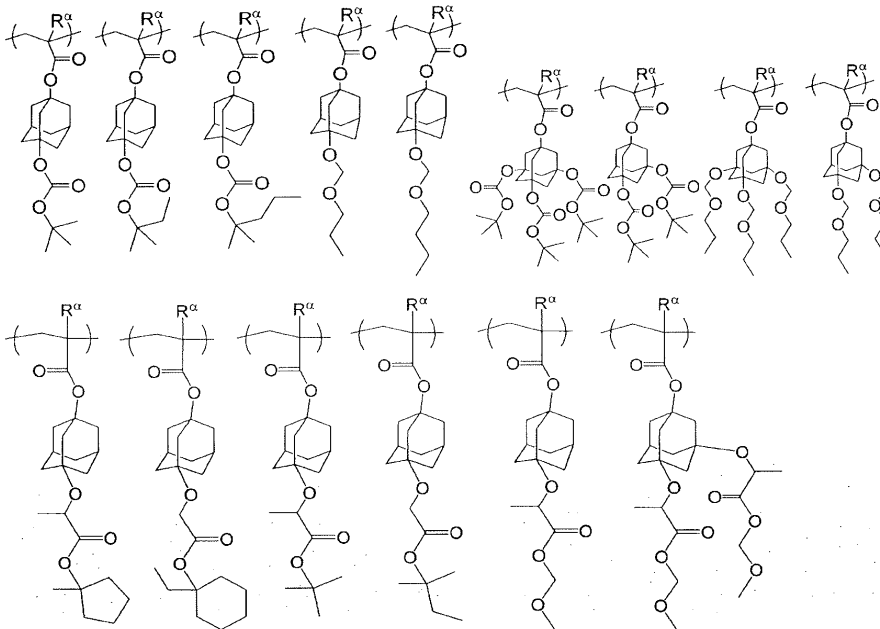


[0310] [화학식 26]



[0311]

[0312] [화학식 27]



[0313]

[0314] (A) 성분 중의 구성 단위 (a1) 의 비율은, (A) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 20 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 20 ~ 75 몰% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 70 몰% 가 더욱 바람직하다. 하한치 이상으로 함으로써, 감도, 해상성, 레지스트 패턴 형상 (진원성) 등의 리소그래피 특성도 향상된다. 또한, 상한치 이하로 함으로써 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡을 수 있다.

[0315] 또한, 본 발명에 있어서는, 구성 단위 (a1) 과 상기 구성 단위 (a0) 의 비율은, 몰비로, 40 : 60 ~ 60 : 40 인 것이 바람직하고, 45 : 55 ~ 55 : 45 인 것이 보다 바람직하고, 50 : 50 인 것이 가장 바람직하다.

[0316] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용하는 레지스트 조성물은, 상기 구성 단위 (a0), 구성 단위 (a1), 구성 단위 (a2) 에 더하여, 이하의 구성 단위 (a3) 을 가지고 있는 것이 바람직하다.

[0317] (구성 단위 (a3))

[0318] 구성 단위 (a3) 은, 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 구성 단위 (단, 상기 서술한 구성 단위 (a0), (a1), (a2) 에 해당하는 것을 제외한다) 이다.

[0319] (A1) 성분이 구성 단위 (a3) 을 가짐으로써, (A) 성분의 친수성이 높아지고, 해상성의 향상에 기여하는 것으로 생각된다.

[0320] 극성기로는, 수산기, 시아노기, 카르복실기, 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 하이드록시알킬기 등을 들 수 있고, 특히 수산기가 바람직하다.

[0321] 지방족 탄화수소기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 탄화수소기 (바람직하게는 알킬렌기) 나, 고리형의 지방족 탄화수소기 (고리형기) 를 들 수 있다. 그 고리형기로는, 단고리형기이어도 되고 다고리형기이어도 되며, 예를 들어 ArF 액시머 레이저용 레지스트 조성물용의 수지에 있어서, 다수 제안되어 있는 것 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 그 고리형기로는 다고리형기인 것이 바람직하고, 탄소수는 7 ~ 30 인 것이 보다 바람직하다.

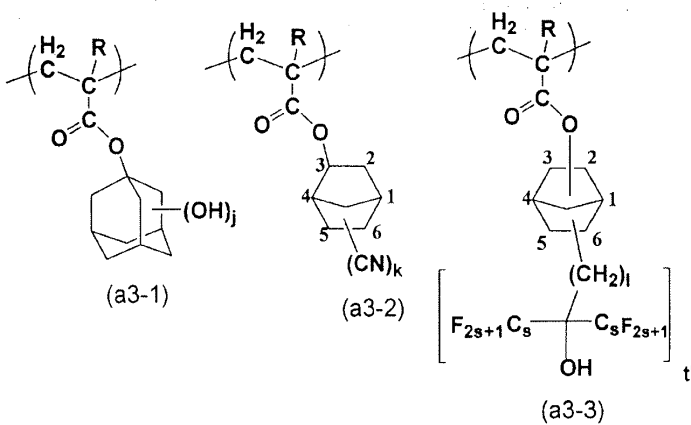
[0322] 그 중에서도, 수산기, 시아노기, 카르복실기, 또는 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 하이드록시알킬기를 함유하는 지방족 다고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 보다 바람직하다. 그 다고리형기로는, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등에서 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 이들 다고리형기 중에서도, 아다만탄으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 노르보르난으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 테트라시클로도데칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 공업상 바람직하다.

[0323] 구성 단위 (a3) 으로는, 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않고 임의의 것이 사용 가능하다.

[0324] 구성 단위 (a3) 으로는, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로서 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 구성 단위가 바람직하다.

[0325] 구성 단위 (a3) 으로는, 극성기 함유 지방족 탄화수소기에 있어서의 탄화수소기가 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 탄화수소기일 때에는, 아크릴산의 하이드록시에틸에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하고, 그 탄화수소기가 다고리형기일 때에는, 하기 식 (a3-1) 로 나타내는 구성 단위, 식 (a3-2) 로 나타내는 구성 단위, 식 (a3-3) 으로 나타내는 구성 단위를 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0326] [화학식 28]



[0327] [식 중, R 은 상기와 동일하고, j 는 1 ~ 3 의 정수이고, k 는 1 ~ 3 의 정수이고, t' 는 1 ~ 3 의 정수이고, l 은 1 ~ 5 의 정수이고, s 는 1 ~ 3 의 정수이다]

[0329] 식 (a3-1) 중, j 는 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 더욱 바람직하다. j 가 2 인 경우, 수산기가, 아다만틸기의 3 위치와 5 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다. j 가 1 인 경우, 수산기가, 아다만틸기의 3 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

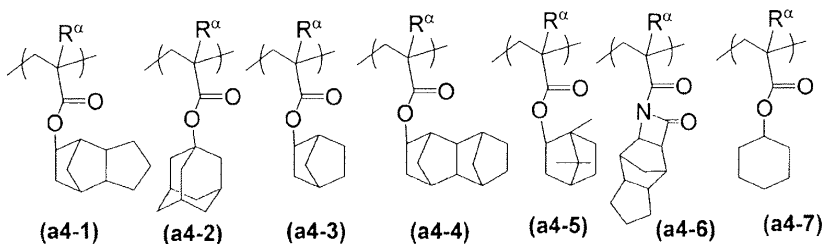
[0330] j 는 1 인 것이 바람직하고, 특히, 수산기가, 아다만틸기의 3 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0331] 식 (a3-2) 중, k 는 1 인 것이 바람직하다. 시아노기는, 노르보르닐기의 5 위치 또는 6 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0332] 식 (a3-3) 중, t' 는 1 인 것이 바람직하다. l 은 1 인 것이 바람직하다. s 는 1 인 것이 바람직하다. 이들은, 아크릴산의 카르복실기의 말단에, 2-노르보르닐기 또는 3-노르보르닐기가 결합되어 있는 것이 바람직하다.

직하다. 불소화알킬알코올은, 노르보르닐기의 5 또는 6 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

- [0333] (A1) 성분이 함유하는 구성 단위 (a3) 은 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.
- [0334] (A1) 성분 중, 구성 단위 (a3) 의 비율은, 당해 수지 성분 (A1) 을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 5 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 25 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0335] 구성 단위 (a3) 의 비율을 하한치 이상으로 함으로써, 구성 단위 (a3) 을 함유시키는 것에 의한 효과가 충분히 얻어지고, 상한치 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡기 쉬워진다.
- [0336] (그 밖의 구성 단위)
- [0337] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물은, 상기 구성 단위 (a0), 구성 단위 (a1), 구성 단위 (a2), 구성 단위 (a3) 에 더하여, 하기의 구성 단위 (a4) 를 가지고 있어도 된다.
- [0338] (구성 단위 (a4))
- [0339] 구성 단위 (a4) 는, 산 비헤리성 고리형기를 포함하는 구성 단위이다. (A1) 성분이 구성 단위 (a4) 를 가짐으로써, 형성되는 레지스트 패턴의 드라이 에칭 내성이 향상된다. 또한, (A1) 성분의 소수성이 높아진다. 소수성의 향상은, 특히 유기 용제 현상의 경우에, 해상성, 레지스트 패턴 형상 등의 향상에 기여하는 것으로 생각된다.
- [0340] 구성 단위 (a4) 에 있어서의 「산 비헤리성 고리형기」 는, 노광에 의해 (B) 성분으로부터 산이 발생했을 때에, 그 산이 작용해도 해리되지 않고 그대로 당해 구성 단위 중에 남는 고리형기이다.
- [0341] 구성 단위 (a4) 로는, 예를 들어 산 비헤리성의 지방족 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 등이 바람직하다. 그 고리형기는, 예를 들어, 상기의 구성 단위 (a1) 의 경우에 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있으며, ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 레지스트 조성물의 수지 성분에서 사용되는 것으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것이 사용 가능하다.
- [0342] 특히 트리시클로데실기, 아다만틸기, 테트라시클로도데실기, 이소보르닐기, 노르보르닐기에서 선택되는 적어도 1 종이면, 공업상 입수의 용이함 등의 점에서 바람직하다. 이들 다고리형기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기를 치환기로서 가지고 있어도 된다.
- [0343] 구성 단위 (a4) 로서 구체적으로는, 하기 일반식 (a4-1) ~ (a4-7) 의 구조의 것을 예시할 수 있다.
- [0344] [화학식 29]



- [0345]
- [0346] [식 중, R<sup>α</sup> 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다]
- [0347] (A1) 성분이 함유하는 구성 단위 (a4) 는 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.
- [0348] 구성 단위 (a4) 를 (A1) 성분에 함유시킬 때에, 구성 단위 (a4) 의 비율은, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 1 ~ 30 몰% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 20 몰% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0349] (A1) 성분은, 적어도 구성 단위 (a0) 을 갖는 공중합체로, 구성 단위 (a0) 에 더하여 구성 단위 (a1) 을 갖는 공중합체인 것이 보다 바람직하다. 구성 단위 (a0) 및 (a1) 을 갖는 공중합체로는, 추가로 (a2), (a3) 또는 (a4) 의 어느 것을 갖는 공중합체인 것이 바람직하고, 구성 단위 (a0), (a1) 및 (a3), 구성 단위 (a0), (a1) 및 (a2), 또는 구성 단위 (a0), (a1) (a2) 및 (a3) 을 갖는 공중합체인 것이 보다 바람직하다.
- [0350] 본 발명에 있어서, (A1) 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) (겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 기준) 은 특별히 한정되는 것은 아니며, 1000 ~ 50000 이 바람직하고, 1500 ~ 30000 이 보다 바람직하고,

2000 ~ 20000 이 가장 바람직하다. 이 범위의 상한치 이하이면, 레지스트로서 사용하는 데에 충분한 레지스트 용제에 대한 용해성이 있고, 이 범위의 하한치 이상이면, 내드라이 에칭성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.

[0351] 또한, (A1) 성분의 분산도 (Mw/Mn) 는 특별히 한정되는 것은 아니며, 1.0 ~ 5.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 이 보다 바람직하고, 1.2 ~ 2.5 가 가장 바람직하다.

[0352] 또한, Mn 은 수평균 분자량을 나타낸다.

[0353] (A1) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0354] 기재 성분 (A) 중의 (A1) 성분의 비율은, 기재 성분 (A) 의 총질량에 대하여, 25 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 가 보다 바람직하고, 75 질량% 가 더욱 바람직하고, 100 질량% 이어도 된다. 그 비율이 25 질량% 이상이면, MEF, 진원성 (Circularity), 러프니스 저감 등의 리소그래피 특성이 보다 향상된다.

[0355] [(A2) 성분]

[0356] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물은, (A) 성분으로서 상기 (A1) 성분에 해당하지 않는, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 기재 성분 (이하, (A2) 성분이라고 한다) 을 함유해도 된다.

[0357] (A2) 성분으로는, 특별히 한정되지 않고, 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 기재 성분으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것 (예를 들어 ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 베이스 수지) 으로부터 임의로 선택하여 이용하면 된다. 예를 들어 ArF 엑시머 레이저용의 베이스 수지로는, 상기 구성 단위 (a1) 을 필수 구성 단위로서 갖고, 임의로 상기 구성 단위 (a2) ~ (a4) 를 추가로 갖는 수지를 들 수 있다.

[0358] (A2) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0359] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물에 있어서, (A) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0360] 본 발명의 레지스트 조성물 중, (A) 성분의 함유량은, 형성하고자 하는 레지스트막 두께 등에 따라 조정하면 된다.

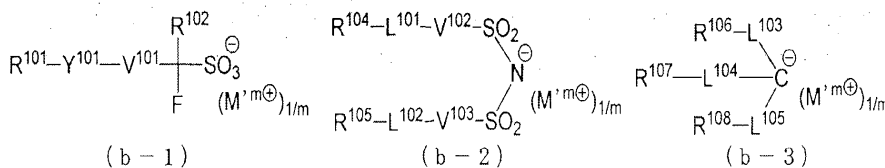
[0361] <산 발생제 성분 ; (B) 성분>

[0362] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물은, 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생제 성분 (B) (이하, (B) 성분이라고 한다) 을 함유하는 것이 바람직하다. (B) 성분으로는 특별히 한정되지 않고, 지금까지 화학 증폭형 레지스트용 산 발생제로서 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다.

[0363] 이와 같은 산 발생제로는, 요오드늄염이나 술포늄염 등의 오늄염계 산 발생제, 옥심술포네이트계 산 발생제, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류, 폴리(비스술포닐)디아조메탄류 등의 디아조메탄계 산 발생제, 니트로벤질술포네이트계 산 발생제, 이미노술포네이트계 산 발생제, 디술포계 산 발생제 등 다종의 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 오늄염계 산 발생제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0364] 오늄염계 산 발생제로는, 예를 들어, 하기 일반식 (b-1) 로 나타내는 화합물 (이하 「(b-1) 성분」 이라고도 한다), 일반식 (b-2) 로 나타내는 화합물 (이하 「(b-2) 성분」 이라고도 한다), 또는 일반식 (b-3) 으로 나타내는 화합물 (이하 「(b-3) 성분」 이라고도 한다) 을 사용할 수 있다.

[0365] [화학식 30]



[0366]

[0367] [식 중, R<sup>101</sup>, R<sup>104</sup> ~ R<sup>108</sup> 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이다. R<sup>104</sup>, R<sup>105</sup> 는 서로 결합

하여 고리를 형성하고 있어도 된다.  $R^{106} \sim R^{107}$  의 어느 2 개는, 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.  $R^{102}$  는 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다.  $Y^{101}$  은 단결합 또는 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기이다.  $V^{101} \sim V^{103}$  은 각각 독립적으로 단결합, 알킬렌기, 또는 불소화알킬렌기이다.  $L^{101} \sim L^{102}$  는 각각 독립적으로 단결합 또는 산소 원자이다.  $L^{103} \sim L^{105}$  는 각각 독립적으로 단결합,  $-CO-$  또는  $-SO_2-$  이다.  $M^{m+}$  는 m 개의 유기 카티온이다 (상기 식 (b1-1) 의 화합물에 있어서의 카티온을 제외한다.)]

[0368] {아니온부} · (b-1) 성분의 아니온부

[0369] 식 (b-1) 중,  $R^{101}$  은 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이다.

[0370] (치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기)

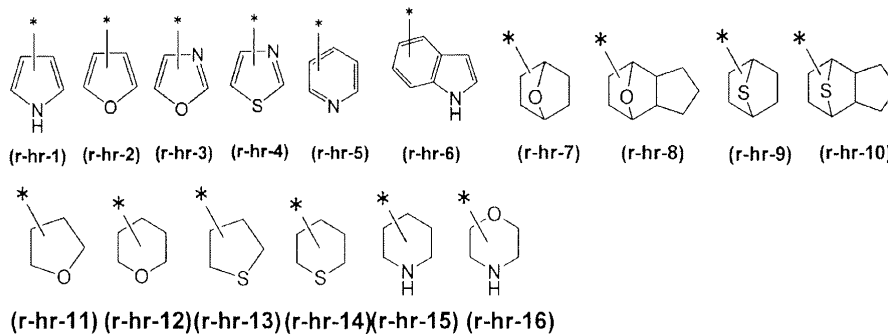
[0371] 상기 고리형기는 고리형의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 그 고리형의 탄화수소기는, 방향족 탄화수소기이어도 되고, 지방족 탄화수소기이어도 된다.

[0372]  $R^{101}$  에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 상기 식 (a1-1) 의  $Va^1$  에 있어서의 2 개의 방향족 탄화수소기에서 예시한 방향족 탄화수소 고리, 또는 2 이상의 방향 고리를 포함하는 방향족 화합물로부터 수소 원자를 1 개 제거한 아릴기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

[0373]  $R^{101}$  에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기는, 상기 식 (a1-1) 의  $Va^1$  에 있어서의 2 개의 지방족 탄화수소기에서 예시한 모노시클로알칸 또는 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있고, 아다만틸기, 노르보르닐기가 바람직하다.

[0374] 또한,  $R^{101}$  에 있어서의 고리형의 탄화수소기는, 복소 고리 등과 같이 헤테로 원자를 포함해도 되고, 구체적으로는 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 상기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 각각 나타내는  $-SO_2-$  함유 고리형기, 그 외에 이하에 예시한 복소 고리형기를 들 수 있다.

[0375] [화학식 31]



[0376]

[0377]  $R^{101}$  의 고리형의 탄화수소기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0378] 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.

[0379] 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.

[0380] 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.

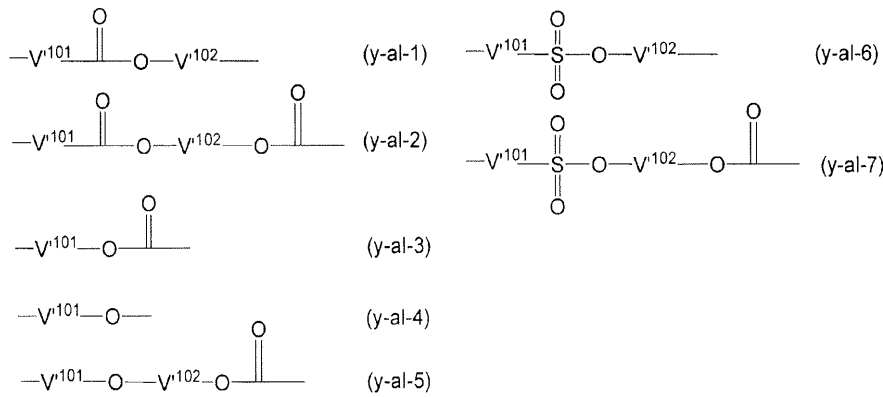
[0381] 치환기로서의 할로젠화알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기,



tert-부틸기 등의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

- [0382] (치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기)
- [0383]  $R^{101}$ 의 사슬형의 알킬기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 어느 것이어도 된다.
- [0384] 직사슬형의 알킬기로는 탄소수가 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 1 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데카닐기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 이소트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사 데실기, 이소헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기, 도코실기 등을 들 수 있다.
- [0385] 분기 사슬형의 알킬기로는 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 3 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 1-메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0386] (치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기)
- [0387]  $R^{101}$ 의 사슬형의 알케닐기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 어느 것이어도 되고, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 2 ~ 5 가 보다 바람직하고, 2 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 3 이 특히 바람직하다. 직사슬형의 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 프로페닐기 (알릴기), 부티닐기 등을 들 수 있다. 분기 사슬형의 알케닐 기로는, 예를 들어, 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기 등을 들 수 있다.
- [0388] 사슬형의 알케닐기로는, 상기 중에서도, 특히 프로페닐기가 바람직하다.
- [0389]  $R^{101}$ 의 사슬형의 알킬기 또는 알케닐기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화알 킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기, 아미노기, 상기  $R^{101}$ 에 있어서의 고리형기 등을 들 수 있다.
- [0390] 그 중에서도,  $R^{101}$ 은 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기가 바람직하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리 형의 탄화수소기인 것이 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는, 페닐기, 나프틸기, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 상기 식  $(a_2-r-1) \sim (a_2-r-7)$ 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 상 기 일반식  $(a_5-r-1) \sim (a_5-r-4)$ 로 각각 나타내는  $-SO_2-$  함유 고리형기 등이 바람직하다.
- [0391] 식  $(b-1)$  중,  $Y^{101}$ 은 단결합 또는 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기이다.
- [0392]  $Y^{101}$ 이 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기인 경우, 그  $Y^{101}$ 은 산소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 산소 원자 이외의 원자로는, 예를 들어 탄소 원자, 수소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.
- [0393] 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기로는, 예를 들어, 산소 원자 (에테르 결합 :  $-O-$ ), 에스테르 결합 ( $-C(=O)-O-$ ), 옥시카르보닐기 ( $-O-C(=O)-$ ), 아미드 결합 ( $-C(=O)-NH-$ ), 카르보닐기 ( $-C(=O)-$ ), 카보네이트 결합 ( $-O-C(=O)-O-$ ) 등의 비탄화수소계의 산소 원자 함유 연결기 ; 그 비탄화수소계의 산소 원자 함유 연결기와 알킬렌기 의 조합 등을 들 수 있다. 당해 조합에, 추가로 술폰닐기 ( $-SO_2-$ )가 연결되어 있어도 된다. 당해 조합 으로는, 예를 들어 하기 식  $(y-a_1-1) \sim (y-a_1-7)$ 로 각각 나타내는 연결기를 들 수 있다.

[0394] [화학식 32]



[0395]

[0396] [식 중, V<sup>101</sup> 은 단결합 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기이고, V<sup>102</sup> 는 탄소수 1 ~ 30 의 2 개의 포화 탄화수 소기이다]

[0397] V<sup>102</sup> 에 있어서의 2 개의 포화 탄화수소기는, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0398] V<sup>101</sup> 및 V<sup>102</sup> 에 있어서의 알킬렌기로는, 직사슬형의 알킬렌기이어도 되고 분기 사슬형의 알킬렌기이어도 되며, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하다.

[0399] V<sup>101</sup> 및 V<sup>102</sup> 에 있어서의 알킬렌기로서 구체적으로는, 메틸렌기 [-CH<sub>2</sub>-]; -CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 등의 알킬메틸렌기; 에틸렌기 [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]; -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- 등의 알킬에틸렌기; 트리메틸렌기 (n-프로필렌기) [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]; -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- 등의 알킬트리메틸렌기; 테트라메틸렌기 [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]; -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 등의 알킬테트라메틸렌기; 펜타메틸렌기 [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-] 등을 들 수 있다.

[0400] 또한, V<sup>101</sup> 또는 V<sup>102</sup> 에 있어서의 상기 알킬렌기에 있어서의 일부 메틸렌기가, 탄소수 5 ~ 10 의 2 개의 지방족 고리형기로 치환되어 있어도 된다. 당해 지방족 고리형기는, 상기 식 (a1-r-1) 중의 Ra<sup>3</sup> 의 고리형의 지방족 탄화수소기로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제거한 2 개의 기가 바람직하고, 시클로헥실렌기, 1,5-아다만틸렌기 또는 2,6-아다만틸렌기가 보다 바람직하다.

[0401] Y<sup>101</sup> 로는, 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 포함하는 2 개의 연결기가 바람직하고, 상기 식 (y-al-1) ~ (y-al-5) 로 각각 나타내는 연결기가 바람직하다.

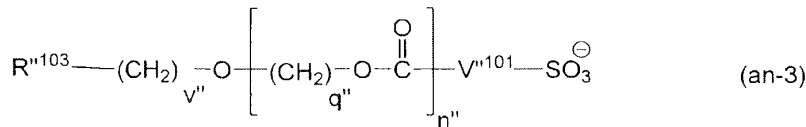
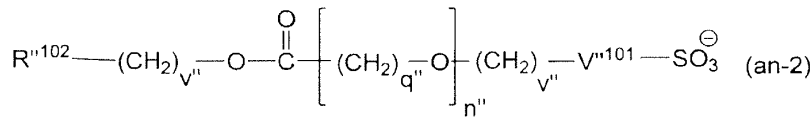
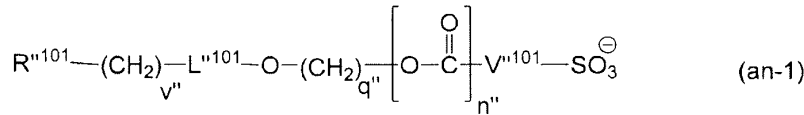
[0402] 식 (b-1) 중, V<sup>101</sup> 은 단결합, 알킬렌기, 또는 불소화알킬렌기이다. V<sup>101</sup> 에 있어서의 알킬렌기, 불소화알킬렌기는, 탄소수 1 ~ 4 인 것이 바람직하다. V<sup>101</sup> 에 있어서의 불소화알킬렌기로는, V<sup>101</sup> 에 있어서의 알킬렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 중에서도, V<sup>101</sup> 은 단결합, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 불소화알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0403] 식 (b-1) 중, R<sup>102</sup> 는 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. R<sup>102</sup> 는 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0404] (b-1) 성분의 아니온부의 구체예로는, 예를 들어,

[0405] Y<sup>101</sup> 이 단결합이 되는 경우, 트리플루오로메탄술포네이트 아니온이나 퍼플루오로부탄술포네이트 아니온 등의 불소화알킬술포네이트 아니온을 들 수 있고; Y<sup>101</sup> 이 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기인 경우, 하기 식 (an-1) ~ (an-3) 의 어느 것으로 나타내는 아니온을 들 수 있다.

[0406] [화학식 33]



[0407]

[0408] [식 중,  $R^{n101}$  은, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기, 상기 식 (r-hr-1) ~ (r-hr-6) 으로 각각 나타내는 기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기이고 ;  $R^{n102}$  는, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기, 상기 식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 또는 상기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 각각 나타내는  $-SO_2-$  함유 고리형기이고 ;  $R^{n103}$  은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이고 ;  $V^{n101}$  은 불소화알킬렌기이고 ;  $L^{n101}$  은  $-C(=O)-$  또는  $-SO_2-$  이고 ;  $v''$  는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고,  $q''$  는 각각 독립적으로 1 ~ 20 의 정수이고,  $n''$  는 0 또는 1 이다]

[0409]  $R^{n101}$ ,  $R^{n102}$  및  $R^{n103}$  의 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기는, 상기  $R^{n101}$  에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. 상기 치환기로는,  $R^{n101}$  에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기를 치환해도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0410]  $R^{n103}$  에 있어서의 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리형기는, 상기  $R^{n101}$  에 있어서의 고리형의 탄화수소기에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. 상기 치환기로는,  $R^{n101}$  에 있어서의 그 방향족 탄화수소기를 치환해도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0411]  $R^{n101}$  에 있어서의 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기는, 상기  $R^{n101}$  에 있어서의 사슬형의 알킬기로서 예시한 기인 것이 바람직하다.  $R^{n103}$  에 있어서의 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기는, 상기  $R^{n101}$  에 있어서의 사슬형의 알케닐기로서 예시한 기인 것이 바람직하다.  $V^{n101}$  은, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 의 불소화알킬렌기이고, 특히 바람직하게는,  $-CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2-$ ,  $-CHF CF_2-$ ,  $-CF(CF_3)CF_2-$ ,  $-CH(CF_3)CF_2-$  이다.

[0412] · (b-2) 성분의 아니온부

[0413] 식 (b-2) 중,  $R^{104}$ ,  $R^{105}$  는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 각각, 식 (b-1) 중의  $R^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있다. 단,  $R^{104}$ ,  $R^{105}$  는 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0414]  $R^{104}$ ,  $R^{105}$  는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬기, 또는 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 불소화알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0415] 그 사슬형의 알킬기의 탄소수는 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 7, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이다.  $R^{104}$ ,  $R^{105}$  의 사슬형의 알킬기의 탄소수는, 상기 탄소수의 범위 내에 있어서, 레지스트 용매에 대한 용해성도 양호한 등의 이유에 의해, 작을수록 바람직하다. 또한,  $R^{104}$ ,  $R^{105}$  의 사슬형의 알킬기에 있어서는, 불소 원자로 치환되어 있는 수소 원자의 수가 많을수록, 산의 강도가 강해지고, 또한, 200

nm 이하의 고에너지 광이나 전자선에 대한 투명성이 향상되기 때문에 바람직하다. 상기 사슬형의 알킬기 중의 불소 원자의 비율, 즉 불소화율은, 바람직하게는 70 ~ 100 %, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100 % 이고, 가장 바람직하게는, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기이다.

[0416] 식 (b-2) 중,  $V^{102}$ ,  $V^{103}$  은 각각 독립적으로, 단결합, 알킬렌기, 또는 불소화알킬렌기로, 각각, 식 (b-1) 중의  $V^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있다.

[0417] 식 (b-2) 중,  $L^{101} \sim L^{102}$  는, 각각 독립적으로 단결합 또는 산소 원자이다.

[0418] · (b-3) 성분의 아니온부

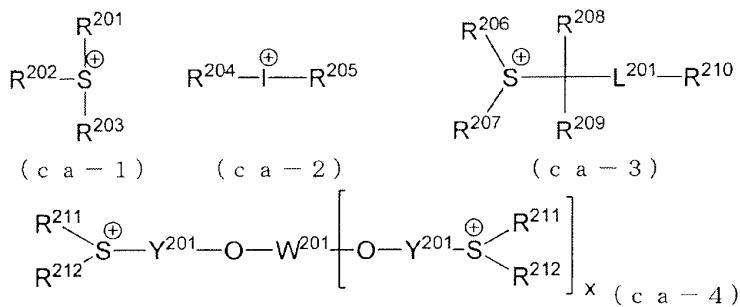
[0419] 식 (b-3) 중,  $R^{106} \sim R^{108}$  은 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기로, 각각, 식 (b-1) 중의  $R^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있다.

[0420]  $L^{103} \sim L^{105}$  는 각각 독립적으로, 단결합,  $-CO-$  또는  $-SO_2-$  이다.

[0421] {카티온부}

[0422] 식 (b-1), (b-2) 및 (b-3) 중,  $M^{m+}$  는, 상기 식 (b1-1) 의 화합물에 있어서의 카티온 이외의 m 개의 유기 카티온으로, 그 중에서도 술포늄 카티온 또는 요오드늄 카티온인 것이 바람직하고, 하기 일반식 (ca-1) ~ (ca-4) 로 각각 나타내는 카티온이 특히 바람직하다.

[0423] [화학식 34]



[0424]

[0425] [식 중,  $R^{201} \sim R^{207}$ , 및  $R^{211} \sim R^{212}$  는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기, 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고,  $R^{201} \sim R^{203}$ ,  $R^{206} \sim R^{207}$ ,  $R^{211} \sim R^{212}$  는, 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.  $R^{208} \sim R^{209}$  는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고,  $R^{210}$  은 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기, 알킬기, 알케닐기, 또는  $-SO_2-$  함유 고리형기이고,  $L^{201}$  은  $-C(=O)-$  또는  $-C(=O)-O-$  를 나타내고,  $Y^{201}$  은 각각 독립적으로, 아릴렌기, 알킬렌기 또는 알케닐렌기를 나타내고, x 는 1 또는 2 이고,  $W^{201}$  은 (x+1) 개의 연결기를 나타낸다.]

[0426]  $R^{201} \sim R^{207}$  및  $R^{211} \sim R^{212}$  에 있어서의 아릴기로는, 탄소수 6 ~ 20 의 무치환의 아릴기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

[0427]  $R^{201} \sim R^{207}$  및  $R^{211} \sim R^{212}$  에 있어서의 알킬기로는, 사슬형 또는 고리형의 알킬기로서, 탄소수 1 ~ 30 의 것이 바람직하다.

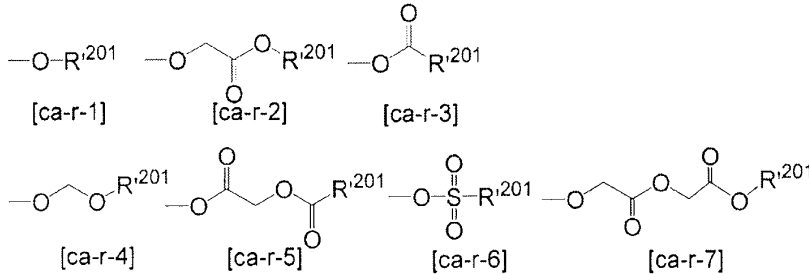
[0428]  $R^{201} \sim R^{207}$  및  $R^{211} \sim R^{212}$  에 있어서의 알케닐기로는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하다.

[0429]  $R^{201} \sim R^{207}$  및  $R^{210} \sim R^{212}$  가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 할로젠 원자, 할로젠화알킬

기, 카르보닐기, 시아노기, 아미노기, 아릴기, 아릴티오기, 하기 식 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) 로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.

[0430] 치환기로서의 아릴티오기에 있어서의 아릴기로는, R<sup>101</sup> 에서 예시한 것과 동일하고, 구체적으로 페닐티오기 또는 비페닐티오기를 들 수 있다.

[0431] [화학식 35]



[0432]

[식 중, R<sup>201</sup> 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 사슬형의 알킬기, 또는 사슬형의 알케닐기이다]

[0434] R<sup>201</sup> 의 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기는, 상기 식 (b-1) 중의 R<sup>101</sup> 과 동일한 것을 들 수 있는 것 외에, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기로서 상기 식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기와 동일한 것도 들 수 있다.

[0435] R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup>, R<sup>206</sup> ~ R<sup>207</sup>, R<sup>211</sup> ~ R<sup>212</sup> 는, 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 황 원자, 산소 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자나, 카르보닐기, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>3</sub>-, -COO-, -CONH- 또는 -N(R<sub>N</sub>)- (그 R<sub>N</sub> 은 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이다) 등의 관능기를 개재하여 결합해도 된다. 형성되는 고리로는, 식 중의 황 원자를 그 고리 골격에 포함하는 1 개의 고리가, 황 원자를 포함하여 3 ~ 10 원자 고리인 것이 바람직하고, 5 ~ 7 원자 고리인 것이 특히 바람직하다. 형성되는 고리의 구체예로는, 예를 들어 티오펜 고리, 티아졸 고리, 벤조티오펜 고리, 티안트렌 고리, 벤조티오펜 고리, 디벤조티오펜 고리, 9H-티오크산텐 고리, 티오크산톤 고리, 티안트렌 고리, 페녹사티인 고리, 테트라하이드로티오펜 고리, 테트라하이드로티오피라늄 고리 등을 들 수 있다.

[0436] R<sup>208</sup> ~ R<sup>209</sup> 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 바람직하고, 알킬기가 되는 경우 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0437] R<sup>210</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알케닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기이다.

[0438] R<sup>210</sup> 에 있어서의 아릴기로는, 탄소수 6 ~ 20 의 무치환의 아릴기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

[0439] R<sup>210</sup> 에 있어서의 알킬기로는, 사슬형 또는 고리형의 알킬기로서, 탄소수 1 ~ 30 의 것이 바람직하다.

[0440] R<sup>210</sup> 에 있어서의 알케닐기로는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하다.

[0441] R<sup>210</sup> 에 있어서의, 치환기를 가지고 있어도 되는 -SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기로는, 상기 일반식 (a2-1) 중의 Ra<sup>21</sup> 의 「-SO<sub>2</sub>- 함유 고리형기」 와 동일한 것을 들 수 있고, 상기 일반식 (a5-r-1) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0442] Y<sup>201</sup> 은 각각 독립적으로, 아릴렌기, 알킬렌기 또는 알케닐렌기를 나타낸다.

[0443]  $Y^{201}$  에 있어서의 아틸렌기는, 상기 식 (b-1) 중의  $R^{101}$  에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 예시한 아틸기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다.

[0444]  $Y^{201}$  에 있어서의 알킬렌기, 알케닐렌기는, 상기 일반식 (a1-1) 중의  $Va^1$  에 있어서의 2 개의 탄화수소기로서의 지방족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0445] 상기 식 (ca-4) 중, x 는 1 또는 2 이다.

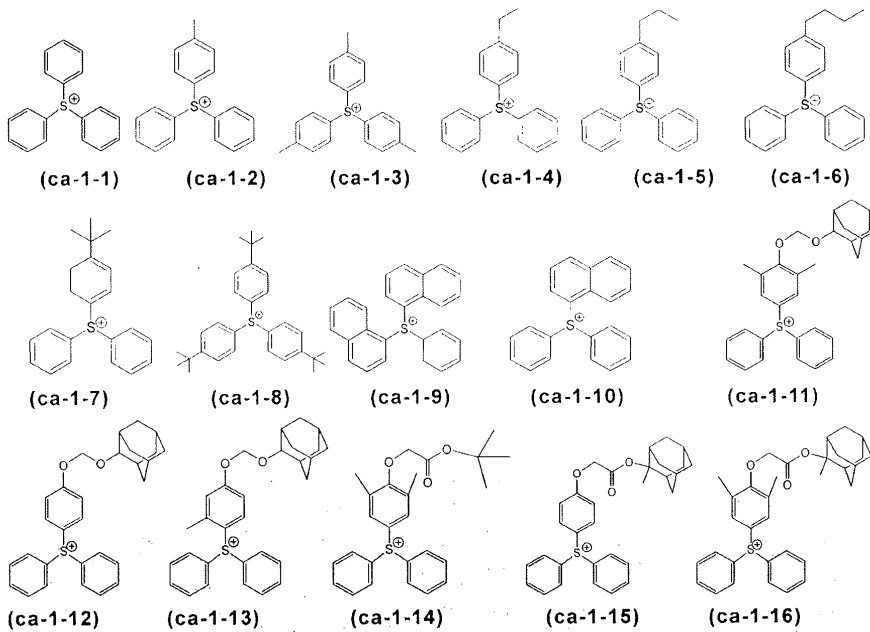
[0446]  $W^{201}$  은, (x+1) 가, 즉 2 가 또는 3 개의 연결기이다.

[0447]  $W^{201}$  에 있어서의 2 개의 연결기로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기가 바람직하고, 상기 일반식 (a2-1) 에 있어서의  $Ya^{21}$  과 동일한 탄화수소기를 예시할 수 있다.  $W^{201}$  에 있어서의 2 개의 연결기는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형의 어느 것이어도 되고, 고리형인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 아틸렌기의 양단에 2 개의 카르보닐기가 조합된 기가 바람직하다. 아틸렌기로는, 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있고, 페닐렌기가 특히 바람직하다.

[0448]  $W^{201}$  에 있어서의 3 개의 연결기로는, 상기  $W^{201}$  에 있어서의 2 개의 연결기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기, 상기 2 개의 연결기에 추가로 상기 2 개의 연결기가 결합된 기 등을 들 수 있다.  $W^{201}$  에 있어서의 3 개의 연결기로는, 아틸렌기에 2 개의 카르보닐기가 결합된 기가 바람직하다.

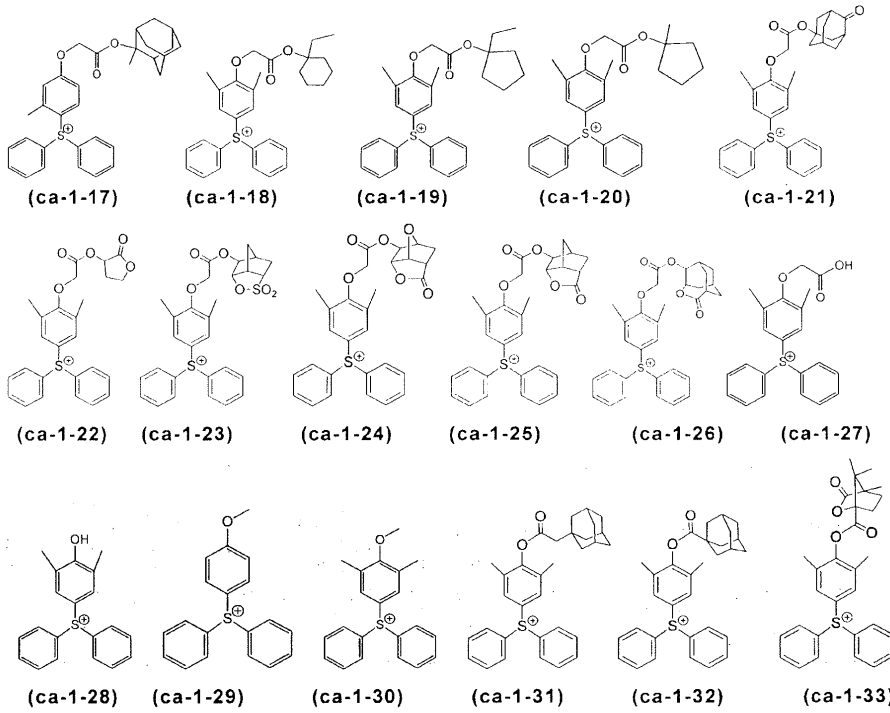
[0449] 식 (ca-1) 로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 하기 식 (ca-1-1) ~ (ca-1-63) 으로 각각 나타내는 카티온을 들 수 있다.

[0450] [화학식 36]



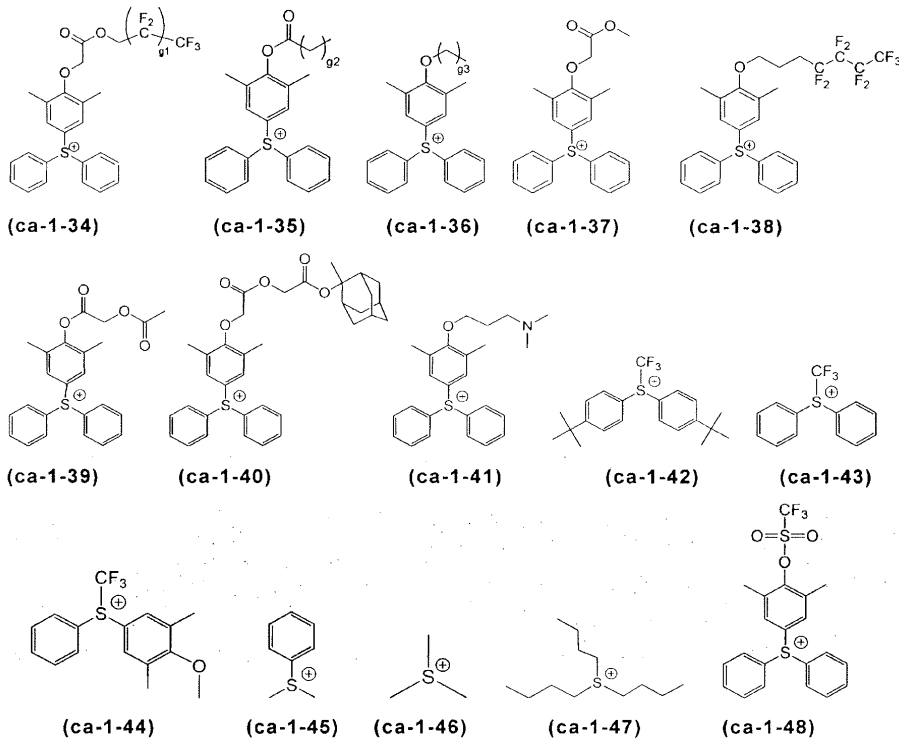
[0451]

[0452] [화학식 37]



[0453]

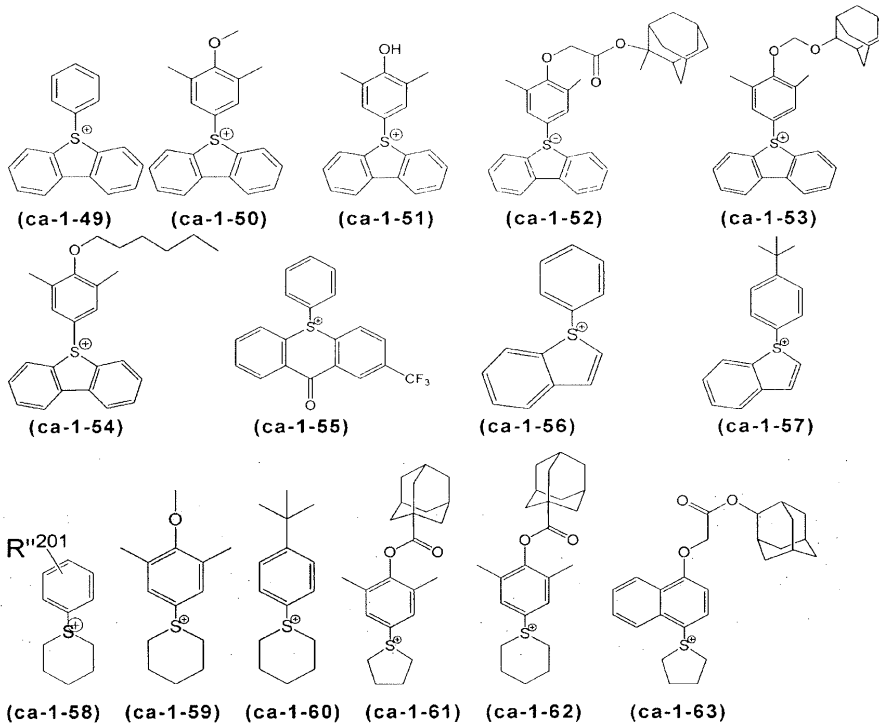
[0454] [화학식 38]



[0455]

[0456] [식 중, g1, g2, g3 은 반복수를 나타내고, g1 은 1 ~ 5 의 정수이고, g2 는 0 ~ 20 의 정수이고, g3 은 0 ~ 20 의 정수이다]

[0457] [화학식 39]

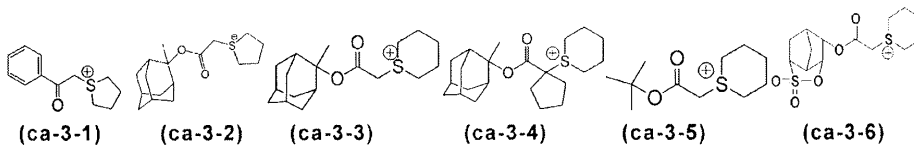


[0458]

[0459] [식 중, R<sup>201</sup> 은 수소 원자 또는 치환기로서, 치환기로는 상기 R<sup>201</sup> ~ R<sup>207</sup>, 및 R<sup>210</sup> ~ R<sup>212</sup> 가 가지고 있어도 되는 치환기로서 예시한 것과 동일하다]

[0460] 상기 식 (ca-3) 으로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 하기 식 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) 으로 각각 나타내는 카티온을 들 수 있다.

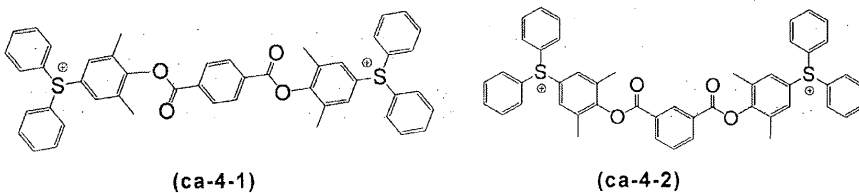
[0461] [화학식 40]



[0462]

[0463] 상기 식 (ca-4) 로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 하기 식 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) 로 각각 나타내는 카티온을 들 수 있다.

[0464] [화학식 41]



[0465]

[0466] (B) 성분은, 상기 서술한 산 발생제를 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0467] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물이 (B) 성분을 함유하는 경우, (B) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 0.5 ~ 60 질량부가 바람직하고, 1 ~ 50 질량부가 보다 바람직하고, 1 ~ 40 질량부가 더욱 바람직하다. (B) 성분의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 패턴 형성이 충분히 실시된다.

또한, 레지스트 조성물의 각 성분을 유기 용제에 용해시켰을 때에, 균일한 용액을 얻을 수 있고, 보존 안정



성이 양호해지기 때문에 바람직하다.

[0468] <염기성 화합물 성분 ; (D) 성분>

[0469] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물은, (A) 성분에 더하여, 또는 (A) 성분 및 (B) 성분에 더하여, 추가로 산 확산 제어제 성분 (이하 「(D) 성분」 이라고도 한다) 을 함유해도 된다.

[0470] (D) 성분은, 상기 (B) 성분 등으로부터 노광에 의해 발생하는 산을 트랩하는 퀀처 (산 확산 제어제) 로서 작용하는 것이다.

[0471] 본 발명에 있어서의 (D) 성분은, 노광에 의해 분해되어 산 확산 제어성을 잃는 광 붕괴성 염기 (D1) (이하 「(D1) 성분」 이라고 한다) 이어도 되고, 그 (D1) 성분에 해당하지 않는 합질소 유기 화합물 (D2) (이하 「(D2) 성분」 이라고 한다) 이어도 된다.

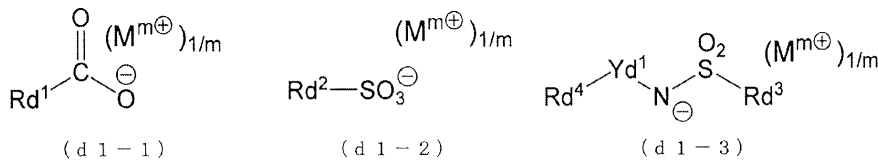
[0472] [(D1) 성분]

[0473] (D1) 성분을 함유하는 레지스트 조성물로 함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 때에, 노광부와 비노광부의 콘트라스트를 향상시킬 수 있다.

[0474] (D1) 성분으로는, 노광에 의해 분해되어 산 확산 제어성을 잃는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 하기 일반식 (d1-1) 로 나타내는 화합물 (이하 「(d1-1) 성분」 이라고 한다), 하기 일반식 (d1-2) 로 나타내는 화합물 (이하 「(d1-2) 성분」 이라고 한다) 및 하기 일반식 (d1-3) 으로 나타내는 화합물 (이하 「(d1-3) 성분」 이라고 한다) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물이 바람직하다.

[0475] (d1-1) ~ (d1-3) 성분은, 노광부에 있어서는 분해되어 산 확산 제어성 (염기성) 을 잃기 때문에 퀀처로서 작용하지 않고, 미노광부에 있어서 퀀처로서 작용한다.

[0476] [화학식 42]



[0477]

[0478] [식 중,  $\text{Rd}^1 \sim \text{Rd}^4$  는 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이다. 단, 식 (d1-2) 중의  $\text{Rd}^2$  에 있어서의, S 원자에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자는 결합되어 있지 않은 것으로 한다.  $\text{Yd}^1$  은 단결합, 또는 2 개의 연결기이다.  $\text{M}^{m+}$  는 각각 독립적으로 m 개의 유기 카티온이다.]

[0479] {(d1-1) 성분} · 아니온부

[0480] 식 (d1-1) 중,  $\text{Rd}^1$  은 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기로,  $\text{R}^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있다.

[0481] 이들 중에서도,  $\text{Rd}^1$  로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 탄화수소기가 바람직하다. 이들 기가 가지고 있어도 되는 치환기로는 수산기, 불소 원자 또는 불소화알킬기가 바람직하다.

[0482] 상기 방향족 탄화수소기로는 페닐기 혹은 나프틸기가 보다 바람직하다.

[0483] 상기 지방족 고리형기로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로로데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기인 것이 보다 바람직하다.

[0484] 상기 사슬형의 탄화수소기로는, 사슬형의 알킬기가 바람직하다. 사슬형의 알킬기로는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 직사슬형의 알킬기 ; 1-메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸

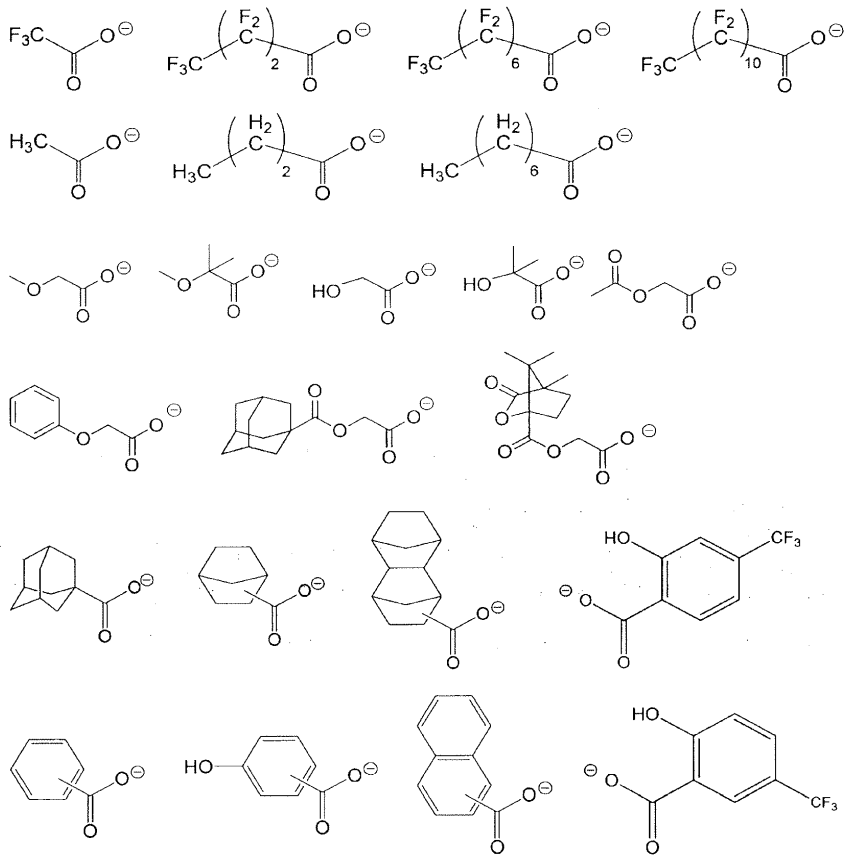
펜틸기 등의 분기 사슬형의 알킬기 ; 를 들 수 있다.

[0485] 상기 사슬형의 알킬기가 치환기로서 불소 원자 또는 불소화알킬기를 갖는 불소화알킬기인 경우, 불소화알킬기의 탄소수는 1 ~ 11 이 바람직하고, 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다. 그 불소화알킬기는, 불소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 불소 원자 이외의 원자로는, 예를 들어 산소 원자, 탄소 원자, 수소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0486]  $Rd^1$  로는, 직사슬형의 알킬기를 구성하는 일부 또는 전부의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 불소화알킬기인 것이 바람직하고, 직사슬형의 알킬기를 구성하는 수소 원자 모두가 불소 원자로 치환된 불소화알킬기(직사슬형의 퍼플루오로알킬기)인 것이 바람직하다.

[0487] 이하에 (d1-1) 성분의 아니온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.

[0488] [화학식 43]



[0489]

[0490] · 카티온부

[0491] 식 (d1-1) 중,  $M^{m+}$  는 m 개의 유기 카티온이다.

[0492]  $M^{m+}$  의 유기 카티온으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 일반식 (ca-1) ~ (ca-4) 로 각각 나타내는 카티온과 동일한 것을 들 수 있으며, 상기 식 (ca-1-1) ~ (ca-1-63) 으로 각각 나타내는 카티온이 바람직하다.

[0493] (d1-1) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0494] {(d1-2) 성분} · 아니온부

[0495] 식 (d1-2) 중,  $Rd^2$  는, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이고,  $R^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있다.

[0496] 단,  $Rd^2$  에 있어서의, S 원자에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자는 결합되어 있지 않은(불소 치환되어 있지 않은) 것으로 한다. 이로써, (d1-2) 성분의 아니온이 적당한 약산 아니온이 되고, (D) 성분의 키프링능이 향

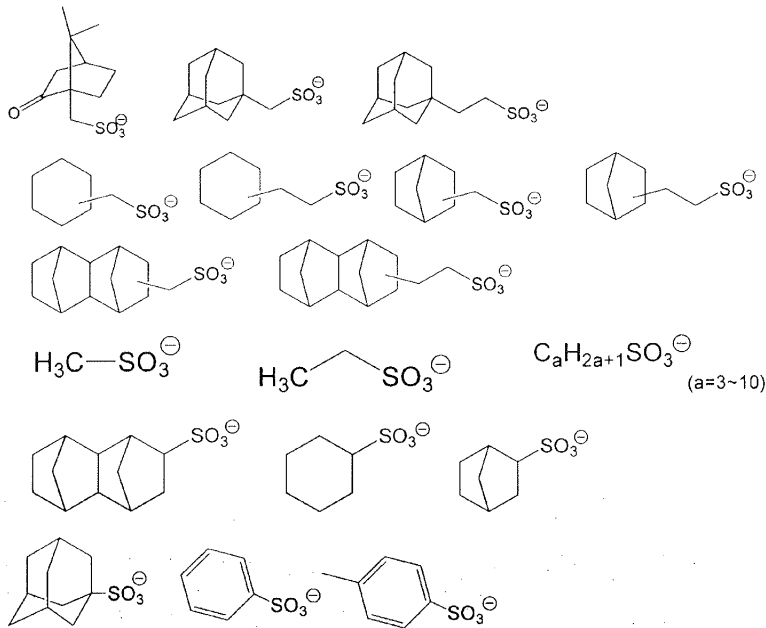
상된다.

[0497]  $Rd^2$  로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기인 것이 바람직하고, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 (치환기를 가지고 있어도 된다) ; 캄페 등으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기인 것이 보다 바람직하다.

[0498]  $Rd^2$  의 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 그 치환기로는, 상기 식 (d1-1) 의  $Rd^1$  에 있어서의 탄화수소기 (방향족 탄화수소기, 지방족 탄화수소기) 가 가지고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0499] 이하에 (d1-2) 성분 의 아니온부 의 바람직한 구체예 를 나타낸다.

[0500] [화학식 44]



[0501]

[0502] · 카티온부

[0503] 식 (d1-2) 중,  $M^{m+}$  는 m 가의 유기 카티온으로, 상기 식 (d1-1) 중의  $M^{m+}$  와 동일하다.

[0504] (d1-2) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0505] {(d1-3) 성분} · 아니온부

[0506] 식 (d1-3) 중,  $Rd^3$  은 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기로,  $R^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있으며, 불소 원자를 포함하는 고리형기, 사슬형의 알킬기, 또는 사슬형의 알케닐기인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 불소화알킬기가 바람직하고, 상기  $Rd^1$  의 불소화알킬기와 동일한 것이 보다 바람직하다.

[0507] 식 (d1-3) 중,  $Rd^4$  는, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기로,  $R^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있다.

[0508] 그 중에서도, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 고리형기인 것이 바람직하다.

[0509]  $Rd^4$  에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다.  $Rd^4$  의 알킬기의 수소 원자의 일부가 수산기, 시아노기 등으로 치환되어 있어도 된다.

[0510]  $Rd^4$  에 있어서의 알콕시기는 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기로써 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기를 들 수 있다. 그 중에서도, 메톡시기, 에톡시기가 바람직하다.

[0511]  $Rd^4$  에 있어서의 알케닐기는, 상기  $R^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있고, 비닐기, 프로페닐기 (알릴기), 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기가 바람직하다. 이들 기는 추가로 치환기로서 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기를 가지고 있어도 된다.

[0512]  $Rd^4$  에 있어서의 고리형기는, 상기  $R^{101}$  과 동일한 것을 들 수 있고, 시클로펜탄, 시클로헥산, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 지환식기, 또는, 페닐기, 나프틸기 등의 방향족기가 바람직하다.  $Rd^4$  가 지환식기인 경우, 레지스트 조성물이 유기 용제에 양호하게 용해됨으로써, 리소그래피 특성이 양호해진다. 또한,  $Rd^4$  가 방향족기인 경우, EUV 등을 노광 광원으로 하는 리소그래피에 있어서, 그 레지스트 조성물이 광 흡수 효율이 우수하고, 감도나 리소그래피 특성이 양호해진다.

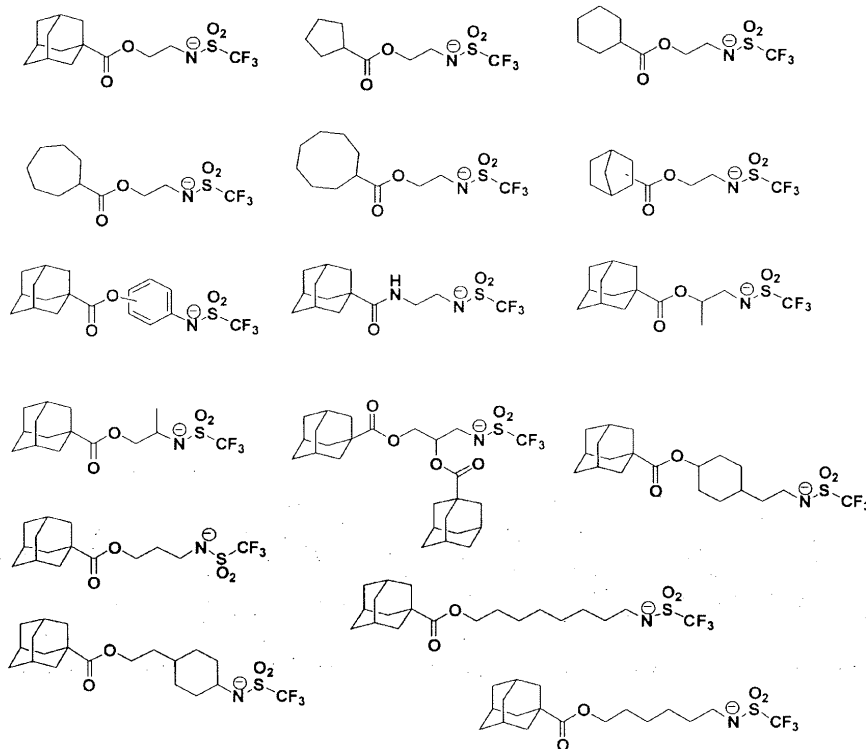
[0513] 식 (d1-3) 중,  $Yd^1$  은 단결합, 또는 2 개의 연결기이다.

[0514]  $Yd^1$  에 있어서의 2 개의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기 (지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기), 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 등을 들 수 있다. 이들은 각각, 상기 식 (a2-1) 에 있어서의  $Ya^{21}$  의 2 개의 연결기의 설명에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0515]  $Yd^1$  로는, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 알킬렌기 또는 이들의 조합인 것이 바람직하다. 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기인 것이 더욱 바람직하다.

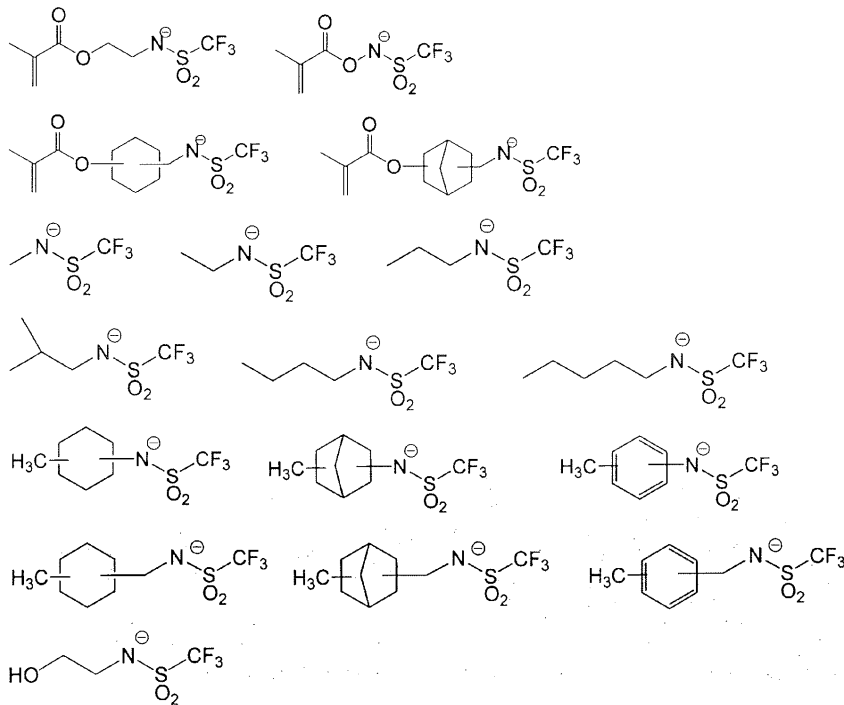
[0516] 이하에 (d1-3) 성분의 아ни온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.

[0517] [화학식 45]



[0518]

[0519] [화학식 46]



[0520]

[0521] 카티온부

[0522] 식 (d1-3) 중,  $M^{m+}$  는, m 개의 유기 카티온으로, 상기 식 (d1-1) 중의  $M^{m+}$  와 동일하다.

[0523] (d1-3) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0524] (D1) 성분은, 상기 (d1-1) ~ (d1-3) 성분의 어느 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0525] (D1) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 8 질량부인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 8 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0526] (D1) 성분의 함유량이 바람직한 하한치 이상이면, 특히 양호한 리소그래피 특성 및 레지스트 패턴 형상이 얻어진다. 한편, 상한치 이하이면, 감도를 양호하게 유지할 수 있고, 스루풋도 우수하다.

[0527] 상기의 (d1-1) 성분, (d1-2) 성분의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0528] (D1) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 10.0 질량부인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 8.0 질량부인 것이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 8.0 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위의 하한치 이상이면, 특히 양호한 리소그래피 특성 및 레지스트 패턴 형상이 얻어진다. 상기 범위의 상한치 이하이면, 감도를 양호하게 유지할 수 있고, 스루풋도 우수하다.

[0529] ((D2) 성분)

[0530] (D) 성분은, 상기 (D1) 성분에 해당하지 않는 함질소 유기 화합물 성분 (이하, (D2) 성분이라고 한다) 을 함유하고 있어도 된다.

[0531] (D2) 성분으로는, 산 확산 제어제로서 작용하는 것이고, 또한 (D1) 성분에 해당하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것으로부터 임의로 이용하면 된다. 그 중에서도, 지방족 아민, 특히 제 2 급 지방족 아민이나 제 3 급 지방족 아민이 바람직하다.

[0532] 지방족 아민이란, 1 개 이상의 지방족기를 갖는 아민으로, 그 지방족기는 탄소수가 1 ~ 12 인 것이 바람직하다.

[0533] 지방족 아민으로는, 암모니아  $NH_3$  의 수소 원자의 적어도 1 개를, 탄소수 12 이하의 알킬기 또는 하이드록시알

킬기로 치환한 아민 (알킬아민 또는 알킬알코올아민) 또는 고리형 아민을 들 수 있다.

- [0534] 알킬아민 및 알킬알코올아민의 구체예로는, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민 등의 모노알킬아민; 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디시클로헥실아민 등의 디알킬아민 ; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데실아민, 트리-n-도데실아민 등의 트리알킬아민 ; 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리에탄올아민, 디-n-옥탄올아민, 트리-n-옥탄올아민 등의 알킬알코올아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소수 5 ~ 10 의 트리알킬아민이 더욱 바람직하고, 트리-n-펜틸아민 또는 트리-n-옥틸아민이 특히 바람직하다.
- [0535] 고리형 아민으로는, 예를 들어, 헤테로 원자로서 질소 원자를 포함하는 복소 고리 화합물을 들 수 있다. 그 복소 고리 화합물로는, 단고리형의 것 (지방족 단고리형 아민) 이어도 되고 다고리형의 것 (지방족 다고리형 아민) 이어도 된다.
- [0536] 지방족 단고리형 아민으로서 구체적으로는, 피페리딘, 피페라진 등을 들 수 있다.
- [0537] 지방족 다고리형 아민으로는, 탄소수가 6 ~ 10 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 1,5-디아자비시클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로 [5.4.0]-7-운데센, 헥사메틸렌테트라민, 1,4-디아자비시클로 [2.2.2]옥탄 등을 들 수 있다.
- [0538] 그 밖의 지방족 아민으로는, 트리스(2-메톡시메톡시에틸)아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시프로폭시)에틸}아민, 트리스[2-{2-(2-하이드록시에톡시)에톡시}에틸]아민, 트리에탄올아민트리아세테이트 등을 들 수 있고, 트리에탄올아민트리아세테이트가 바람직하다.
- [0539] 또한, (D2) 성분으로는, 방향족 아민을 사용해도 된다.
- [0540] 방향족 아민으로는, 아닐린, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 피롤, 인돌, 피라졸, 이미다졸 또는 이들의 유도체, 디페닐아민, 트리페닐아민, 트리벤질아민, 2,6-다이소프로필아닐린, N-tert-부톡시카르보닐피롤리딘 등을 들 수 있다.
- [0541] (D2) 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0542] (D2) 성분은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상적으로 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위로 사용된다. 상기 범위로 함으로써, 레지스트 패턴 형상, 노광후 시간 경과적 안정성 등이 향상된다.
- [0543] (D) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0544] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물이 (D) 성분을 함유하는 경우, (D) 성분은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 15 질량부인 것이 바람직하고, 0.3 ~ 12 질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.5 ~ 12 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위의 하한치 이상이면, 레지스트 조성물로 했을 때, 레지스트 패턴 형상 등의 리소그래피 특성이 보다 향상된다. 또한, 보다 양호한 레지스트 패턴 형상이 얻어진다. 상기 범위의 상한치 이하이면, 감도를 양호하게 유지할 수 있고, 스루풋도 우수하다.
- [0545] <임의 성분>
- [0546] [(E) 성분]
- [0547] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물에는, 감도 열화의 방지나, 레지스트 패턴 형상, 노광후 시간 경과적 안정성 등의 향상의 목적으로, 임의의 성분으로서, 유기 카르복실산, 그리고 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (E) (이하, (E) 성분이라고 한다) 를 함유시킬 수 있다.
- [0548] 유기 카르복실산으로는, 예를 들어, 아세트산, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하다.
- [0549] 인의 옥소산으로는, 인산, 포스폰산, 포스핀산 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 포스폰산이 바람직하다.
- [0550] 인의 옥소산의 유도체로는, 예를 들어, 상기 옥소산의 수소 원자를 탄화수소기로 치환한 에스테르 등을 들 수 있고, 상기 탄화수소기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 15 의 아릴기 등을 들 수 있다.

- [0551] 인산의 유도체로는, 인산디-n-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0552] 포스폰산의 유도체로는, 포스폰산디메틸에스테르, 포스폰산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산디페닐에스테르, 포스폰산디벤질에스테르 등의 포스폰산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0553] 포스핀산의 유도체로는, 포스핀산에스테르나 페닐포스핀산 등을 들 수 있다.
- [0554] (E) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0555] (E) 성분은 (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상적으로, 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위로 사용된다.

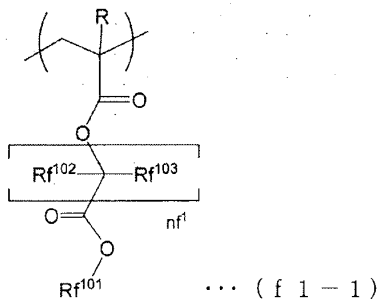
[0556] [(F) 성분]

[0557] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물은, 레지스트막에 발수성을 부여하기 위해서, 불소 첨가제 (이하 「(F) 성분」 이라고 한다) 를 함유하고 있어도 된다.

[0558] (F) 성분으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2010-002870호, 일본 공개특허공보 2010-032994호, 일본 공개특허공보 2010-277043호, 일본 공개특허공보 2011-13569호, 일본 공개특허공보 2011-128226호에 기재된 함불소 고분자 화합물을 사용할 수 있다.

[0559] (F) 성분으로서 보다 구체적으로는, 하기 식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 을 갖는 중합체를 들 수 있다. 상기 중합체로는, 하기 식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 만으로 이루어지는 중합체 (호모폴리머) ; 하기 식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 과 상기 구성 단위 (a1) 의 공중합체 ; 하기 식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 과, 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 유도되는 구성 단위와, 상기 구성 단위 (a1) 의 공중합체인 것이 바람직하다. 여기서, 하기 식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 과 공중합되는 상기 구성 단위 (a1) 로는, 1-에틸-1-시클로옥틸(메트)아크릴레이트 또는 상기 식 (a1-2-01) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0560] [화학식 47]



[0561]

[0562] [식 중, R 은 상기와 동일하며, Rf<sup>102</sup> 및 Rf<sup>103</sup> 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화알킬기를 나타내고, Rf<sup>102</sup> 및 Rf<sup>103</sup> 은 동일해도 되고 상이해도 된다.

nf<sup>1</sup> 은 1 ~ 5 의 정수이고, Rf<sup>101</sup> 은 불소 원자를 포함하는 유기기이다]

[0563] 식 (f1-1) 중, R 은 상기와 동일하다. R 로는, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0564] 식 (f1-1) 중, Rf<sup>102</sup> 및 Rf<sup>103</sup> 의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. Rf<sup>102</sup> 및 Rf<sup>103</sup> 의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 상기 R 의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다. Rf<sup>102</sup> 및 Rf<sup>103</sup> 의 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화알킬기로서 구체적으로는, 상기 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. 그 중에서도 Rf<sup>102</sup> 및 Rf<sup>103</sup> 으로는, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 또는 에틸기가 바람직하다.

[0565] 식 (f1-1) 중, nf<sup>1</sup> 은 1 ~ 5 의 정수로서, 1 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 1 또는 2 인 것이 보다 바람직하다.

- [0566] 식 (f1-1) 중,  $Rf^{101}$  은 불소 원자를 포함하는 유기기로서, 불소 원자를 포함하는 탄화수소기인 것이 바람직하다.
- [0567] 불소 원자를 포함하는 탄화수소기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 어느 것이어도 되고, 탄소수는 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10 이 특히 바람직하다.
- [0568] 또한, 불소 원자를 포함하는 탄화수소기는, 당해 탄화수소기에 있어서의 수소 원자의 25 % 이상이 불소화되어 있는 것이 바람직하고, 50 % 이상이 불소화되어 있는 것이 보다 바람직하고, 60 % 이상이 불소화되어 있는 것이, 침지 노광시의 레지스트막의 소수성이 높아지는 점에서 특히 바람직하다.
- [0569] 그 중에서도,  $Rf^{101}$  로는, 탄소수 1 ~ 5 의 불소화탄화수소기가 특히 바람직하고, 메틸기,  $-CH_2-CF_3$ ,  $-CH_2-CF_2-CF_3$ ,  $-CH(CF_3)_2$ ,  $-CH_2-CH_2-CF_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$  이 가장 바람직하다.
- [0570] (F) 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) (겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 기준) 은 1000 ~ 50000 이 바람직하고, 5000 ~ 40000 이 보다 바람직하고, 10000 ~ 30000 이 가장 바람직하다. 이 범위의 상한치 이하이면, 레지스트로서 사용하는 데에 충분한 레지스트 용제에 대한 용해성이 있고, 이 범위의 하한치 이상이면, 내드라이 에칭성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.
- [0571] (F) 성분의 분산도 (Mw/Mn) 는 1.0 ~ 5.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 이 보다 바람직하고, 1.2 ~ 2.5 가 가장 바람직하다.
- [0572] (F) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0573] (F) 성분은 (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 10 질량부의 비율로 사용된다.
- [0574] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물에는, 추가로 원하는 바에 따라 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어 레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 용해 억제제, 가스제, 안정제, 착색제, 헐레이션 방지제, 염료 등을 적절히, 첨가 함유시킬 수 있다.
- [0575] [(S) 성분]
- [0576] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물은, 재료를 유기 용제 (이하, (S) 성분이라고 하는 경우가 있다) 에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0577] (S) 성분으로는, 사용하는 각 성분을 용해시켜, 균일한 용액으로 할 수 있는 것이면 되고, 종래, 화학 증폭형 레지스트의 용제로서 공지된 것 중에서 임의의 것을 1 종 또는 2 종 이상 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0578] 예를 들어,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤류 ; 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK), 시클로헥사논, 메틸-n-펜틸케톤(2-헵타논), 메틸이소펜틸케톤 등의 케톤류 ; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 다가 알코올류 ; 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트 등의 에스테르 결합을 갖는 화합물, 상기 다가 알코올류 또는 상기 에스테르 결합을 갖는 화합물의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 등의 모노알킬 에테르 또는 모노페닐에테르 등의 에테르 결합을 갖는 화합물 등의 다가 알코올류의 유도체 [이들 중에서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 가 바람직하다] ; 디옥산과 같은 고리형 에테르류나, 락트산메틸, 락트산에틸 (EL), 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르류 ; 아니솔, 에틸벤질에테르, 크레질메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, 페넨톨, 부틸페닐에테르, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 펜틸벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌 등의 방향족계 유기 용제, 디메틸설폭사이드 (DMSO) 등을 들 수 있다.
- [0579] 이들 유기 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제로서 사용해도 된다.
- [0580] 그 중에서도, PGMEA, PGME,  $\gamma$ -부티로락톤, EL 이 바람직하다.
- [0581] 또한, PGMEA 와 극성 용제를 혼합한 혼합 용매도 바람직하다. 그 배합비 (질량비) 는 PGMEA 와 극성 용제의 상용성 등을 고려하여 적절히 결정하면 되지만, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2 의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0582] 보다 구체적으로는, 극성 용제로서 EL 또는 시클로헥사논을 배합하는 경우에는, PGMEA : EL 또는 시클로헥사논



의 질량비는, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2 이다. 또한, 극성 용제로서 PGME 를 배합하는 경우에는, PGMEA : PGME 의 질량비는, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2, 더욱 바람직하게는 3 : 7 ~ 7 : 3 이다.

[0583] 또한, (S) 성분으로서 그 외에는, PGMEA 및 EL 중에서 선택되는 적어도 1 종과  $\gamma$ -부티로락톤의 혼합 용제도 바람직하다. 이 경우, 혼합 비율로는, 전자와 후자의 질량비가 바람직하게는 70 : 30 ~ 95 : 5 로 여겨진다.

[0584] (S) 성분의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 기관 등에 도포 가능한 농도로, 도포 막두께에 따라 적절히 설정된다. 일반적으로는 레지스트 조성물의 고형분 농도가 1 ~ 20 질량%, 바람직하게는 2 ~ 15 질량% 의 범위 내가 되도록 사용된다.

[0585] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 형성한 레지스트 패턴은, 리소그래피 특성이 우수하다. 그 이유는 확실하지 않지만, 이하와 같이 추찰된다.

[0586] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 말단이 산에 의해 탈리 가능한 락톤 함유 고리형기를 갖는 구성 단위와, 종래의 락톤 함유 고리형기 등을 갖는 구성 단위의 양방을 함유한 레지스트 조성물을 사용함으로써, 유기 용제로 현상했을 때, 탈리 후에 잔존하는 부분의 비율이 크기 때문에, 잔막을 개선할 수 있는 것으로 생각된다.

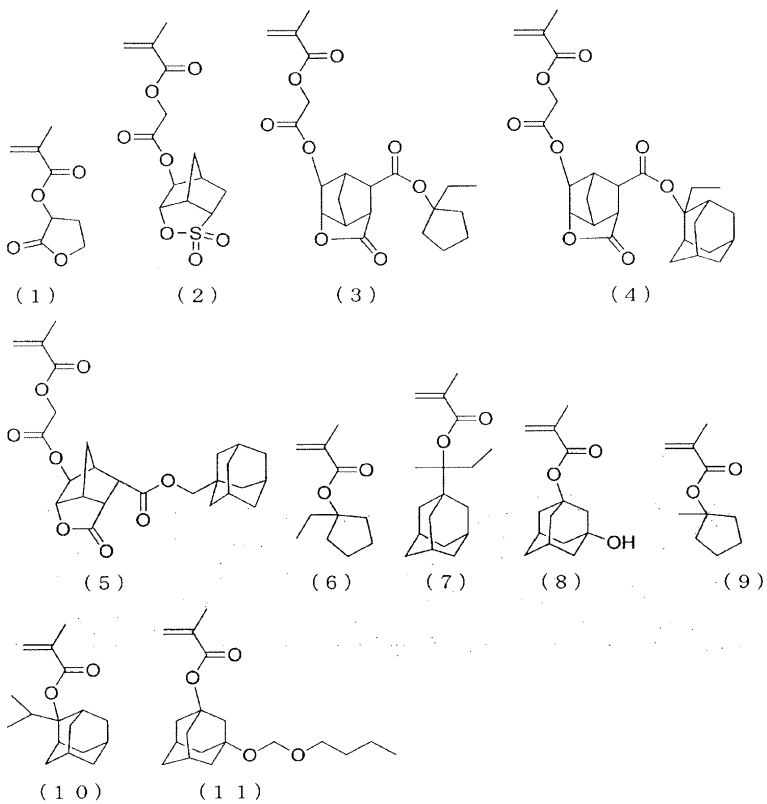
[0587] 실시예

[0588] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0589] [폴리머 합성예]

[0590] 하기의 표 1 ~ 2 에 나타내는 구조의 폴리머 1 ~ 12 를, 당해 고분자 화합물을 구성하는 각 구성 단위에 대응하는 하기 모노머 (1) ~ (11) 을 표 1 ~ 2 에 나타내는 몰비로 이용하여, 통상적인 방법에 의해 합성하였다.

[0591] [화학식 48]



[0592]

표 1

		고분자 화합물					
		1	2	3	4	5	6
단위	(1)	30	20	30	20	20	
	(2)						20
	(3)	30	20	60		20	20
	(4)				20		
	(5)						
	(6)	30	50		50	20	50
	(7)					30	
	(8)	10	10	10	10	10	10
	(9)						
	(10)						
	(11)						
Mw		7000	7000	7000	7000	7000	7000
Mw/Mn		1.79	1.76	1.81	1.77	1.80	1.69

[0593]

표 2

		고분자 화합물						
		6	7	8	9	10	11	12
단위	(1)			60			55	40
	(2)	20						
	(3)	20	60			55		
	(4)							
	(5)				60			
	(6)	50	30	30	30			
	(7)							
	(8)	10	10	10	10	15	15	10
	(9)					30	30	
	(10)							42
	(11)							8
Mw		7000	7000	7000	7000	5600	5400	5400
Mw/Mn		1.73	1.69	1.71	1.74	1.69	1.69	1.69

[0594]

[0595] 얻어진 상기 고분자 화합물을 이용하여, 이하의 표 3 에 나타내는 배합비로 각 성분을 배합한 네거티브형 레지스트 조성물 (실시에 1 ~ 6, 비교예 1 ~ 6) 을 조제하였다.

표 3

	(A) 성분	(B) 성분	(D) 성분	(F) 성분	(E) 성분	(S) 성분
실시예 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
실시예 2	(A)-2 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
실시예 3	(A)-3 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
실시예 4	(A)-4 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
실시예 5	(A)-5 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
실시예 6	(A)-6 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
비교예 1	(A)-7 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
비교예 2	(A)-8 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
비교예 3	(A)-9 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [2]	-	(S)-1 [2900]
비교예 4	(A)-10 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [1.5]	(E)-1 [1]	(S)-1 [2900]
비교예 5	(A)-11 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [1.5]	(E)-1 [1]	(S)-1 [2900]
비교예 6	(A)-12 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3]	(F)-1 [1.5]	(E)-1 [1]	(S)-1 [2900]

[0596]

[0597] 표 3 중, 각 기호는 각각 이하의 의미를 가지며, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이다.

[0598]

· (A)-1 ~ (A)-12 : 각각 상기 고분자 화합물 1 ~ 12.

[0599]

· (B)-1 : 하기 화합물 (B)-1.

[0600]

· (D)-1 : 하기 화합물 (D)-1.

[0601]

· (F)-1 : 하기 고분자 화합물 (F)-1. (몰비 : 1/m=77/23), Mw 는 23100, Mw/Mn 은 1.78.

[0602]

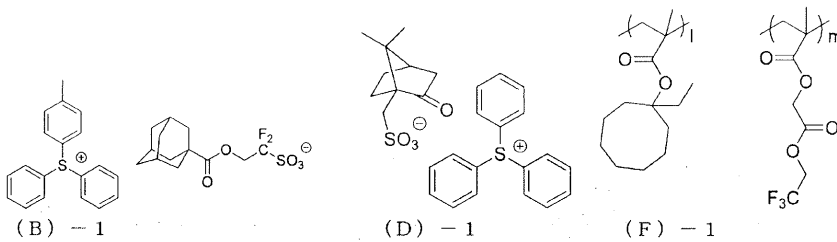
· (E)-1 : 살리실산.

[0603]

· (S)-1 : PGMEA/PGME/시클로헥사논 (질량비 45/30/25) 의 혼합 용매.

[0604]

[화학식 49]



[0605]

[0606]

<네거티브형 레지스트 패턴의 형성 ; 실시예 1 ~ 6, 비교예 1 ~ 6>

[0607]

12 인치의 실리콘 웨이퍼 상에, 유기계 반사 방지막 조성물 「ARC29A」 (상품명, 브루어 사이언스사 제조) 를, 스피너를 이용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 205 °C, 60 초간 소성하여 건조시킴으로써, 막두께 95 nm 의 유기계 반사 방지막을 형성하였다.

[0608]

표 3 의 네거티브형 레지스트 조성물을 각각, 상기 반사 방지막 상에 코터/디벨로퍼 Lithius (토요 일렉트론사 제조) 를 이용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서, 110 °C 에서 60 초간의 프리베이크 (PAB) 처리를 실시하고, 건조시킴으로써, 막두께 90 nm 의 레지스트막을 형성하였다.

- [0609] 다음으로, 상기 레지스트막에 대하여, 액침용 ArF 노광 장치 NSR-S609B [니콘사 제조 ; NA (개구 수)=1.07, Dipole (in/out=0.78/0.97) with Polano, 액침 매체 : 물] 에 의해, 투과형 위상 시프트 마스크를 개재하여, ArF 엑시머 레이저 (193 nm) 를 선택적으로 조사하였다.
- [0610] 그 후, 90 °C 에서 60 초간의 PEB 처리를 실시하였다.
- [0611] 이어서, 코터/디벨로퍼 Lithius (토쿄 일렉트론사 제조) 를 이용하여, 23 °C 에서, 아세트산부틸로 13 초간의 용제 현상을 실시하고, 물기를 제거하는 건조를 실시하였다.
- [0612] 그 결과, 모든 예에 있어서, 홀 직경 55 nm 의 홀이 등간격 (피치 110 nm) 으로 배치된 콘택트홀 패턴 (이하 「CH 패턴」 이라고 한다) 이 형성되었다.
- [0613] [진원성 (Circularity) 의 평가]
- [0614] 상기 CH 패턴 중의 25 개의 홀을, 측정 SEM (주사형 전자 현미경, 가속 전압 300 V, 상품명 : S-9380, 히타치 하이테크놀로지스사 제조) 에 의해 위로부터 관찰하고, 각 홀의 중심으로부터 외연까지의 거리를 20 방향 측정하였다. 그 측정 결과로부터 산출한 표준 편차 ( $\sigma$ ) 의 3 배값 ( $3\sigma$ ) 를 구하였다. 그 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0615] 이와 같이 하여 구해지는  $3\sigma$  는, 그 값이 작을수록 당해 홀의 진원성이 높은 것을 의미한다.
- [0616] [잔막률의 측정]
- [0617] 상기 <네거티브형 레지스트 패턴의 형성> 에서, 각 레지스트 조성물을 이용하여 형성한 CH 패턴의 막두께 (용제 현상 후의 노광부의 막두께) 로부터, 다음 식에 의해 잔막률 (단위 : %) 을 구하였다. 잔막률이 70 % 이상인 것을 A, 70 % 미만인 것을 B 로 하여 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0618] 잔막률 (%) =  $(FT2/FT1) \times 100$
- [0619] 상기 식 중, FT1 은 노광 전의 레지스트막 두께 (nm), FT2 는 CHS 패턴의 막두께 (nm) 를 나타낸다.
- [0620] 막두께는 Nanospec 6100A (나노메트릭스사 제조) 에 의해 측정하였다.

**표 4**

	진원성 (nm)	잔막
실시예 1	2.3	A
실시예 2	2.5	A
실시예 3	2.9	A
실시예 4	3.0	A
실시예 5	2.9	A
실시예 6	2.4	A
비교예 1	3.0	B
비교예 2	3.3	A
비교예 3	3.5	B
비교예 4	4.21	B
비교예 5	4.16	B
비교예 6	4.3	B

- [0621]
- [0622] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 형성한 레지스트 패턴은, 진원성과 잔막률이 우수하였다.
- [0623] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 구성의 부가, 생략, 치환, 및 그 밖의 변경이 가능하다. 본 발명은

전술한 설명에 의해 한정되는 것은 아니며, 첨부한 클레임의 범위에 의해서만 한정된다.