



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0086857
(43) 공개일자 2014년07월08일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>G03F 7/032</i> (2006.01) <i>G03F 7/038</i> (2006.01) <i>G03F 7/028</i> (2006.01) <i>H01L 21/027</i> (2006.01) <i>G03F 7/20</i> (2006.01) <i>G03F 7/26</i> (2006.01) <i>G03F 7/004</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-0161394 (22) 출원일자 2013년12월23일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 JP-P-2012-287623 2012년12월28일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤 일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지</p> <p>(72) 발명자 가이호 다카야키 일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤 내 우즈미 요시유키 일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤 내 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 특허법인태평양</p>
---	---

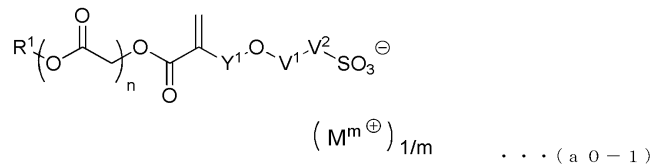
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 레지스트 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법, 고분자 화합물

(57) 요약

[과제] 리소그래피 특성이 뛰어난 레지스트 조성물 등의 제공.

[해결 수단] 노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분(A)을 함유하고, 상기 기재 성분(A)이 하기 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물(A1)을 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물. [식 중, R¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 이상의 탄화수소기이고, Y¹은 2가의 연결기이며, V¹은 알킬렌기이고, V²는 불소화 알킬렌기이며, n은 0~2의 정수이고, M^{m+}는 m가의 유기 양이온이다. m은 1 이상의 정수이다.]



(72) 발명자

이와시타 준

일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마
루코 150반지 도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤 내

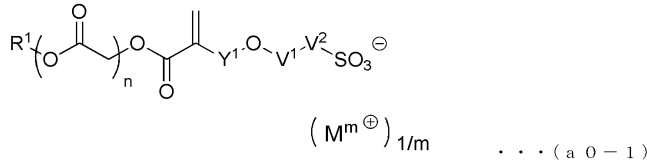
야하기 마사히토

일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마
루코 150반지 도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분(A)을 함유하고, 상기 기재 성분(A)이 하기 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물(A1)을 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



[식 중, R¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 이상의 탄화수소기이고, Y¹은 2가의 연결기이며, V¹은 알킬렌기이고, V²는 불소화 알킬렌기이며, n은 0~2의 정수이고, M^{m+}는 m가의 유기 양이온이다. m은 1 이상의 정수이다.]

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 고분자 화합물(A1)이 -SO₂- 함유 환식기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위(a2)를 갖는 레지스트 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 고분자 화합물(A1)이 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 산분해성기를 포함하는 구성 단위(a1)를 갖는 레지스트 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

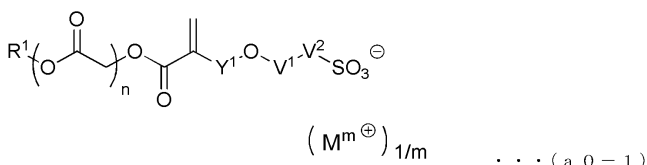
상기 R¹이 산해리성기인 레지스트 조성물.

청구항 5

지지체 위에 청구항 1에 기재된 레지스트 조성물을 사용해 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정 및 상기 레지스트막을 현상해 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 6

하기 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물.



[식 중, R¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 이상의 탄화수소기이고, Y¹은 2가의 연결기이며, V¹은 알킬렌기이고, V²는 불소화 알킬렌기이며, n은 0~2의 정수이고, M^{m+}는 m가의 유기 양이온이다. m은 1 이상의 정수이다.]

다.]

청구항 7

청구항 6에 있어서,

-SO₂- 함유 환식기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위(a2)를 갖는 고분자 화합물.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

산의 작용에 의해 극성이 증대하는 산분해성기를 포함하는 구성 단위(a1)를 갖는 고분자 화합물.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 R¹이 산해리성기인 고분자 화합물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 레지스트 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법 및 고분자 화합물에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2012년 12월 28일에 일본에 출원된 일본 특원 2012-287623호에 근거해 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0003] 리소그래피 기술에서는, 예를 들면 기판 위에 레지스트 재료로 이루어진 레지스트막을 형성하고 상기 레지스트막에 대해, 소정의 패턴이 형성된 마스크를 통하여, 광, 전자선 등의 방사선으로 선택적 노광을 실시해 현상 처리를 실시함으로써, 상기 레지스트막에 소정 형상의 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 행한다.

[0004] 노광한 부분이 현상액에 용해되는 특성으로 변화하는 레지스트 재료를 포지티브형, 노광한 부분이 현상액에 용해되지 않는 특성으로 변화하는 레지스트 재료를 네거티브형이라고 한다.

[0005] 최근, 반도체 소자나 액정 표시 소자의 제조에서는 리소그래피 기술의 진보에 의해 급속히 패턴의 미세화가 진행되고 있다.

[0006] 미세화의 수법으로는 일반적으로 노광 광원의 단파장화(고에너지화)를 행하고 있다. 구체적으로는 종래는 g선, i선으로 대표되는 자외선이 사용되고 있었지만, 현재는 KrF 엑시머 레이저(excimer laser)나, ArF 엑시머 레이저를 사용한 반도체 소자의 양산이 개시되고 있다. 또, 이들 엑시머 레이저보다 단파장(고에너지)의 전자선, EUV(극자외선)나 X선 등에 대해서도 검토를 행하고 있다.

[0007] 레지스트 재료에는 이들 노광 광원에 대한 감도, 미세한 치수의 패턴을 재현할 수 있는 해상성 등의 리소그래피 특성이 요구된다.

[0008] 이와 같은 요구를 만족시키는 레지스트 재료로서, 종래 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분과, 노광에 의해 산을 발생시키는 산발생제 성분을 함유하는 화학 증폭형 레지스트 조성물이 사용되고 있다. 예를 들어 상기 현상액이 알칼리 현상액(알칼리 현상 프로세스)인 경우, 포지티브형의 화학 증폭형 레지스트 조성물로는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 수지 성분(베이스 수지)과, 산발생제 성분을 함유하는 것이 일반적으로 사용되고 있다. 이러한 레지스트 조성물을 사용해 형성되는 레지스트막은 레지스트 패턴 형성시에 선택적 노광을 실시하면, 노광부에서 산발생제 성분으로부터 산이 발생해 상기 산의 작용에 의해 베이스 수지의 극성이 증대하고, 노광부가 알칼리 현상액에 대해서 가용이 된다. 이 때문에 알칼리 현상함으로써, 미노광부가 패턴으로서 남는 포지티브형 패턴이 형성된다. 한편, 유기용제를 포함하는 현상액(유기계 현상액)을 사용한 용제 현상 프로세스를 적용했을 경우, 베이스 수지의 극성이 증대하면 상대적으로 유기계 현상액에 대한 용해성이 저하되기 때문에, 레지스트막의 미노광부가 유기계 현상액에 의해 용해, 제거되고, 노광부가 패턴으로서 남는 네거티브형의 레지스트 패턴이 형성된다. 이와 같이 네거티브형의 레지스트 패턴을

형성하는 용제 현상 프로세스를 네거티브형 현상 프로세스라고 한다(특허 문헌 1).

- [0009] 화학 증폭형 레지스트 조성물에서 사용되는 베이스 수지는 일반적으로 리소그래피 특성 등의 향상을 위해서, 복수의 구성 단위를 가지고 있다. 예를 들어 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 수지 성분의 경우, 산발생제 등으로부터 발생한 산의 작용에 의해 분해되어 극성이 증대하는 산분해성기를 포함하는 구성 단위가 사용되고 있지만, 그 외, 락톤 함유 환식기를 포함하는 구성 단위, 수산기 등의 극성기를 포함하는 구성 단위 등이 사용되고 있다(예를 들면 특허 문헌 2 참조).
- [0010] 또, 베이스 수지로서 $-SO_2-$ 구조를 포함하는 환식기를 함유하는 구성 단위를 갖는 것이 제안되고 있다. 이러한 베이스 수지는 마스크 재현성 등의 리소그래피 특성이나, 러프니스 저감 등의 레지스트 패턴 형상의 향상에 기여한다고 여겨지고 있다. 러프니스는 레지스트 패턴의 표면 거칠음을 의미하고, 레지스트 패턴의 형상 불량의 원인이 된다. 예를 들어 선 폭의 러프니스(라인 와이즈 러프니스(LWR))는 라인 앤드 스페이스 패턴에서의 라인 폭의 불균일로 대표되는 형상 불량의 원인이 된다. 레지스트 패턴의 형상 불량은 미세한 반도체 소자의 형성 등에 악영향을 줄 우려가 있어, 패턴이 미세화될수록 그 개선이 중요해진다.
- [0011] 최근에는 패턴의 미세화가 더욱더 진행됨에 따라, 레지스트 조성물용의 베이스 수지로서 유용한 고분자 화합물에 대한 요구가 높아지고 있다.
- [0012] 이것에 대해서, 특허 문헌 3에는 노광에 의해 분해되어 산을 발생시키는 산발생기를 갖는 수지가 제안되고 있다. 특허 문헌 3에 기재된 발명에서는 노광에 의해 산을 발생시키는 구성 단위를 갖는 모노머와, $-SO_2-$ 구조를 포함하는 환식기를 함유하는 구성 단위를 갖는 모노머와, 산의 작용에 의해 분해되어 극성이 증대하는 산분해성기를 포함하는 구성 단위를 갖는 모노머를 공중합해 얻어지는 고분자 화합물이 베이스 수지에 사용되고 있다.
- [0013] 이러한 수지는 산발생제로서의 기능과, 기재 성분으로서의 기능을 겸비해, 한 성분으로 화학 증폭형 레지스트 조성물을 구성할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 일본 특개 2009-025723호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특개 2003-241385호 공보
 (특허문헌 0003) 일본 특개 2011-158879호 공보

발명의 내용

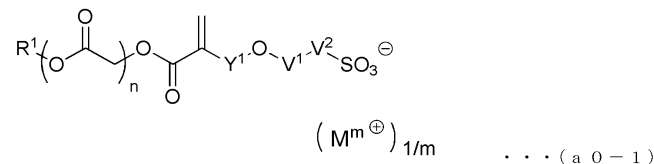
해결하려는 과제

- [0015] 리소그래피 기술의 추가적인 진보, 응용 분야의 확대 등이 진행되는 가운데, 레지스트 패턴의 형성에서는 여러 가지의 리소그래피 특성의 개선이 보다 한층 요구된다.
- [0016] 예를 들어 패턴의 미세화가 진행됨에 따라, 특허 문헌 3에 기재된 베이스 수지를 사용한 레지스트 재료 등, 종래의 레지스트 재료에서는 감도나 해상성은 물론이고, 러프니스(라인 패턴이면 LWR(라인 와이즈 러프니스: 라인 폭의 불균일성) 등, 홀 패턴이면 면내 균일성, 진원성 등), 마스크 재현성, 전자선의 묘화 충실성, 노광 여유도 등의 여러 가지의 리소그래피 특성의 한층 더 향상이 필요하다.
- [0017] 본 발명은 상기 사정을 감안한 것으로서, 2관능성의 구성 단위를 가짐으로써 고분자 화합물의 설계성이 뛰어나고, 리소그래피 특성이 보다 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 레지스트 조성물 및 상기 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법 및 상기 레지스트 조성물용의 고분자 화합물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 제1 태양은 노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분(A)을 함유하고, 상기 기재

성분(A)이 하기 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물(A1)을 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물이다.

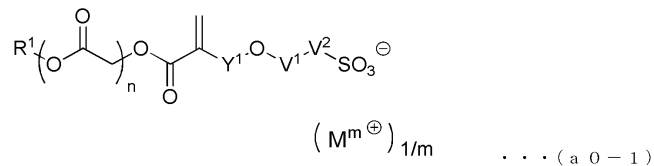


[0019]

[0020] [식 중, R¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 이상의 탄화수소기이고, Y¹은 2가의 연결기이며, V¹은 알킬렌기이고, V²는 불소화 알킬렌기이며, n은 0~2의 정수이고, M^{m+}는 m가의 유기 양이온이다. m은 1 이상의 정수이다.]

[0021] 본 발명의 제2 태양은 상기 제1 태양의 레지스트 조성물을 사용해 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정 및 상기 레지스트막을 현상해 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

[0022] 본 발명의 제3 태양은 하기 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물이다.



[0023]

[0024] [식 중, R¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 이상의 탄화수소기이며, Y¹은 2가의 연결기이고, V¹은 알킬렌기이며, V²는 불소화 알킬렌기이고, n은 0~2의 정수이며, M^{m+}는 m가의 유기 양이온이다. m은 1 이상의 정수이다.]

[0025] 본 발명의 레지스트 조성물에 의하면, 2관능성의 구성 단위를 가짐으로써 고분자 화합물의 실계성이 뛰어나고, 리소그래피 특성이 보다 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0026] 또, 본 발명에 의하면, 상기 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법 및 상기 레지스트 조성물용의 고분자 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 명세서 및 본 특허 청구의 범위에서, 「지방족」이란, 방향족에 대한 상대적 개념으로서, 방향족성을 갖지 않는 기, 화합물 등을 의미하는 것으로 정의한다.

[0028] 「알킬기」는 특별히 언급이 없는 한, 직쇄상, 분기쇄상 및 환상인 1가의 포화 탄화 수소기를 포함하는 것으로 한다.

[0029] 「알킬렌기」는 특별히 언급이 없는 한, 직쇄상, 분기쇄상 및 환상인 2가의 포화 탄화 수소기를 포함하는 것으로 한다. 알콕시기 중의 알킬기도 마찬가지이다.

[0030] 「할로겐화 알킬기」는 알킬기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이며, 상기 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0031] 「불소화 알킬기」 또는 「불소화 알킬렌기」는 알킬기 또는 알킬렌기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 말한다.

[0032] 「구성 단위」란, 고분자 화합물(수지, 중합체, 공중합체)을 구성하는 모노머 단위(단량체 단위)를 의미한다.

[0033] 「아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위」란, 아크릴산에스테르의 에틸렌성 이중 결합이 개열해 구성되는 구성 단위를 의미한다.

- [0034] 「아크릴산에스테르」는 아크릴산($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$)의 카르복시기 말단의 수소 원자가 유기기로 치환된 화합물이다.
- [0035] 아크릴산에스테르는 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 상기 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기(R^a)는 수소 원자 이외의 원자 또는 기이며, 예를 들어 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알킬기, 히드록시알킬기 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴산에스테르의 α 위치의 탄소 원자란, 특별히 언급이 없는 한, 카르보닐기가 결합하고 있는 탄소 원자이다.
- [0036] 이하, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환된 아크릴산에스테르를 α 치환 아크릴산에스테르라고 한다. 또, 아크릴산에스테르와 α 치환 아크릴산에스테르를 포괄해 「(α 치환)아크릴산에스테르」라고 한다.
- [0037] 「히드록시스티렌 혹은 히드록시스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위」란, 히드록시스티렌 혹은 히드록시스티렌 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열해 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0038] 「히드록시스티렌 유도체」란, 히드록시스티렌의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로젠화 알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것 및 이들 유도체를 포함하는 개념으로 한다. 이들 유도체로는 α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 히드록시스티렌의 수산기의 수소 원자를 유기기로 치환한 것, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 히드록시스티렌의 벤젠환에 수산기 이외의 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다. 또한, α 위치(α 위치의 탄소 원자)란, 특별히 언급이 없는 한, 벤젠환이 결합하고 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0039] 히드록시스티렌의 α 위치의 수소 원자를 치환하는 치환기로는 상기 α 치환 아크릴산에스테르에서, α 위치의 치환기로서 든 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0040] 「비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체로부터 유도되는 구성 단위」란, 비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열해 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0041] 「비닐벤조산 유도체」란, 비닐벤조산의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로젠화 알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것 및 이들 유도체를 포함하는 개념으로 한다. 이들 유도체로는 α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 비닐벤조산의 카르복시기의 수소 원자를 유기기로 치환한 것, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 비닐벤조산의 벤젠환에 수산기 및 카르복시기 이외의 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다. 또한, α 위치(α 위치의 탄소 원자)란, 특별히 언급이 없는 한, 벤젠환이 결합하고 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0042] 「스티렌」이란, 스티렌 및 스티렌의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로젠화 알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것도 포함하는 개념으로 한다.
- [0043] 「스티렌으로부터 유도되는 구성 단위」, 「스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위」란, 스티렌 또는 스티렌 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열해 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0044] 상기 α 위치의 치환기로서의 알킬기는 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 탄소수 1~5의 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기) 등을 들 수 있다.
- [0045] 또, α 위치의 치환기로서의 할로젠화 알킬기는 구체적으로는 상기 「 α 위치의 치환기로서의 알킬기」의 수소 원자 중 일부 또는 전부를 할로젠 원자로 치환한 기를 들 수 있다. 상기 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.
- [0046] 또, α 위치의 치환기로서의 히드록시알킬기는 구체적으로는 상기 「 α 위치의 치환기로서의 알킬기」의 수소 원자 중 일부 또는 전부를 수산기로 치환한 기를 들 수 있다. 상기 히드록시알킬기에서의 수산기의 수는 1~5가 바람직하고, 1이 가장 바람직하다.
- [0047] 「치환기를 가지고 있어도 된다」라고 기재하는 경우, 수소 원자(-H)를 1가의 기로 치환하는 경우와, 메틸렌기(- CH_2 -)를 2가의 기로 치환하는 경우 중 양쪽 모두를 포함한다.
- [0048] 「노광」은 방사선의 조사 전반을 포함하는 개념으로 한다.
- [0049] <<레지스트 조성물>>
- [0050] 본 발명의 레지스트 조성물은 노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분(A)을 함유하고, 상

기 기재 성분(A)이 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물(A1)을 함유하는 것을 특징으로 한다.

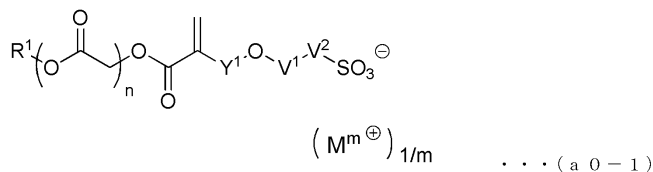
- [0051] 본 발명의 제1 태양의 레지스트 조성물은 노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분(A)(이하 「(A) 성분」이라고도 한다.)를 함유하는 레지스트 조성물이다.
- [0052] 본 태양의 레지스트 조성물은 (A) 성분을 함유하기 때문에, 노광에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 성질을 가지고 있다. 상기 레지스트 조성물을 사용해 레지스트막을 형성하고, 상기 레지스트막에 대해서 선택적 노광을 실시하면, 노광부에서 (A) 성분으로부터 산이 발생하고, 상기 산이 (A) 성분의 현상액에 대한 용해성을 변화시킨다. 그 결과, 노광부의 현상액에 대한 용해성이 변화하는 한편, 미노광부는 현상액에 대한 용해성이 변화하지 않기 때문에, 상기 레지스트막을 현상하면, 상기 레지스트 조성물이 포지티브형인 경우는 노광부가 용해 제거되어 포지티브형의 레지스트 패턴이 형성되고, 상기 레지스트 조성물이 네거티브형인 경우는 미노광부가 용해 제거되어 네거티브형의 레지스트 패턴이 형성된다.
- [0053] 본 명세서에서는 노광부가 용해 제거되어 포지티브형 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 조성물을 포지티브형 레지스트 조성물이라고 하고, 미노광부가 용해 제거되는 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 조성물을 네거티브형 레지스트 조성물이라고 한다.
- [0054] 본 태양의 레지스트 조성물은 포지티브형 레지스트 조성물이어도 되고, 네거티브형 레지스트 조성물이어도 된다. 또, 본 태양의 레지스트 조성물은 레지스트 패턴 형성시의 현상 처리에 알칼리 현상액을 사용하는 알칼리 현상 프로세스용이어도 되고, 상기 현상 처리에 유기용제를 포함하는 현상액(유기계 현상액)을 사용하는 용제 현상 프로세스용이어도 된다. 적합하게는 알칼리 현상 프로세스에서 포지티브형 레지스트 패턴을 형성하기 위해서 사용되는 것으로, 이 경우 (A) 성분으로는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 것이 사용된다.
- [0055] <(A) 성분>
- [0056] 본 태양의 레지스트 조성물에 사용되는 (A) 성분은 노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분으로서, 후술하는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물(A1)(이하 「(A1) 성분」이라고도 한다.)를 포함한다.
- [0057] 여기서 「기재 성분」이란, 막형성능을 갖는 유기 화합물이며, 바람직하게는 분자량이 500 이상인 유기 화합물이 사용된다. 상기 유기 화합물의 분자량이 500 이상인 것에 의해, 막형성능이 향상되고, 또 나노 레벨의 레지스트 패턴을 형성하기 쉽다. 상기 기재 성분으로서 사용되는 「분자량이 500 이상인 유기 화합물」은 비중합체와 중합체로 크게 나뉜다.
- [0058] 비중합체로는 통상 분자량이 500 이상 4000 미만인 것이 사용된다. 이하, 분자량이 500 이상 4000 미만인 비중합체를 저분자 화합물이라고 한다.
- [0059] 중합체로는 통상 분자량이 1000 이상인 것이 사용된다. 이하, 분자량이 1000 이상인 중합체를 고분자 화합물이라고 한다. 고분자 화합물의 경우, 「분자량」으로는 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의한 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량을 사용하는 것으로 한다. 이하, 고분자 화합물을 단순히 「수지」라고 한다.
- [0060] (A) 성분은 (A1) 성분에 더하여 저분자 화합물을 병용해도 된다.
- [0061] 또 (A1) 성분을 포함하는 (A) 성분은 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 증대하는 것이어도 되고, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 감소되는 것이어도 된다.
- [0062] [(A1) 성분]
- [0063] (A1) 성분은 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물이다.
- [0064] 본 태양의 레지스트 조성물을 사용해 형성된 레지스트막을 노광했을 경우, 구성 단위(a0)는 산의 작용에 의해 그 구조 중의 적어도 일부의 결합이 개열해 극성이 증대하는 구성 단위이다. 이 때문에, 본 태양의 레지스트 조성물은 알칼리 현상 프로세스에서 포지티브형이 되고, 용제 현상 프로세스에서 네거티브형이 된다. (A1) 성분은 노광 전후에서 극성이 변화하기 때문에 (A1) 성분을 사용함으로써, 알칼리 현상 프로세스뿐만 아니라, 용제 현상 프로세스에서도 양호한 현상 콘트라스트를 얻을 수 있다.
- [0065] 즉, 알칼리 현상 프로세스를 적용하는 경우 (A1) 성분은 노광 전은 알칼리 현상액에 대해서 난용성이며, 노광에

의해 구성 단위(a0)로부터 산이 발생하면, 상기 산의 작용에 의해 극성이 증대해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대한다. 이 때문에, 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 상기 레지스트 조성을 지지체 위에 도포해 얻어지는 레지스트막에 대해서 선택적으로 노광하면, 노광부는 알칼리 현상액에 대해서 난용성에서 가용성으로 변화하는 한편, 미노광부는 알칼리 난용성인 채 변화하지 않기 때문에, 알칼리 현상함으로써 포지티브형 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0066] 한편, 용제 현상 프로세스를 적용하는 경우 (A1) 성분은 노광 전은 유기계 현상액에 대해서 용해성이 높고, 노광에 의해 구성 단위(a0)로부터 산이 발생하면, 상기 산의 작용에 의해 극성이 높아져 유기계 현상액에 대한 용해성이 감소된다. 이 때문에, 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 상기 레지스트 조성을 지지체 위에 도포해 얻어지는 레지스트막에 대해서 선택적으로 노광하면, 노광부는 유기계 현상액에 대해서 가용성에서 난용성으로 변화하는 한편, 미노광부는 가용성인 채 변화하지 않기 때문에, 유기계 현상액으로 현상함으로써, 노광부와 미노광부의 사이에서 콘트라스트를 둘 수 있어 네거티브형 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0067] (구성 단위(a0))

[0068] 구성 단위(a0)는 하기 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위이다.



[0069]

[0070] [식 중, R¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 이상의 탄화수소기이고, Y¹은 2가의 연결기이며, V¹은 알킬렌기이고, V²는 불소화 알킬렌기이며, n은 0~2의 정수이고, M^{m+}는 m가의 유기 양이온이다. m은 1 이상의 정수이다.]

[0071] 식(a0-1) 중, R¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 이상의 탄화수소기이다. 탄소수 5 이상의 탄화수소기는 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향족 탄화수소기여도 된다. 지방족 탄화수소기는 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다.

[0072] R¹의 지방족 탄화수소기는 포화여도 되고, 불포화여도 되며, 통상은 포화인 것이 바람직하다.

[0073] R¹의 지방족 탄화수소기로서, 보다 구체적으로 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기, 구조 중에 환을 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0074] R¹에서의 「직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기」는 탄소수가 5~21인 것이 바람직하고, 5~15인 것이 보다 바람직하며, 5~10인 것이 더욱 바람직하다.

[0075] 직쇄상의 지방족 탄화수소기로는 직쇄상의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 이소트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 이소헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기 등을 들 수 있다.

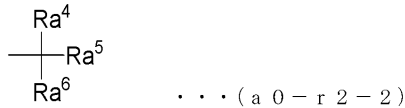
[0076] 분기쇄상의 지방족 탄화수소기로는 분기쇄상의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 2-메틸부탄-2-일(tert-펜틸)기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 2-메틸펜탄-2-일(tert-헥실)기, 1-메틸헵틸기, 2-메틸헵틸기, 3-메틸헵틸기, 4-메틸헵틸기, 2-메틸옥산-2-일(tert-헵틸)기 등을 들 수 있다.

[0077] 본 발명에서, R¹은 치환기를 가지고 있어도 된다. 상기 치환기로는 탄소수 1~5의 알킬기, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1~5의 불소화 알킬기, 산소 원자(=O), 수산기, C(=O)-OH 등을 들 수 있다.

[0078] 본 발명에서, R¹은 산해리성기인 것이 바람직하다. R¹에서의 산해리성기로는, 예를 들면 후술하는 구성 단위(a1)에서 설명하는, 후술하는 식(a1-r-1)로 나타내는 아세탈형 산해리성기나, 후술하는 식(a1-r-2)로 나타내는 제3급 알킬에스테르형 산해리성기 등을 들 수 있다.

[0079] 후술하는 식(a1-r-2) 중의 Ra⁴~Ra⁶이 서로 결합하지 않고, 독립된 탄화수소기인 경우, 후술하는 식(a1-r-2-

2)로 나타내는 기 외에, 하기 일반식(a0-r2-2)로 나타내는 기인 것이 바람직하다.



[0080]

[0081]

[0082]

[0083]

[0084]

[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

[식 중, Ra⁴~Ra⁵는 쇠상 알킬기이며, Ra⁶은 방향족 환식기 또는 지방족 환식기이다.]

식(a0-r2-2) 중, Ra⁴~Ra⁵는 쇠상 알킬기이다. Ra⁴~Ra⁵로는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 상기 알킬기는 후술하는 식(a1-r-1)에서의 Ra³의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기로서 든 기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~5의 직쇄상 알킬기인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.

식(a0-r2-2) 중, Ra⁶은 지방족 환식기이다. 지방족 환식기는 후술하는 식(a1-r-1)에서의 Ra³의 환상의 알킬기로서 든 기가 바람직하다.

R¹은 산헤리성기인 경우, 후술하는 식(a1-r2-1) 또는 상기 식(a0-r2-2)인 것이 바람직하다. 구체적으로는 후술하는 (r-pr-m1)~(r-pr-m17), (r-pr-s1)~(r-pr-s18), (r-pr-cm1)~(r-pr-cm8), (r-pr-cs1)~(r-pr-cs5)를 들 수 있고, 이들 중에서도 (r-pr-m1)~(r-pr-m4), (r-pr-s1)~(r-pr-s2), (r-pr-s7)~(r-pr-s11), (r-pr-s15)~(r-pr-s18), (r-pr-cm1)~(r-pr-cm8), (r-pr-cs1)~(r-pr-cs5)가 보다 바람직하다.

식(a0-1) 중, Y¹은 2가의 연결기이다. Y¹의 2가의 연결기로는 후술하는 식(a2-1) 중의 Ya²¹에서의 2가의 연결기와 동일한 기를 들 수 있다. 본 발명에서는 단결합인 것이 바람직하다.

식(a0-1) 중, V¹은 알킬렌기이다. V¹의 알킬렌기로서, 직쇄상의 알킬렌기로는 구체적으로는 메틸렌기[-CH₂-], 에틸렌기[-(CH₂)₂-], 트리메틸렌기[-(CH₂)₃-], 테트라메틸렌기[-(CH₂)₄-], 펜타메틸렌기[-(CH₂)₅-] 등이 바람직하다. 분기쇄상의 알킬렌기로는 구체적으로는 -CH(CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂-, 등의 알킬메틸렌기; -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH(CH₂CH₃)CH₂-, -C(CH₂CH₃)₂-CH₂- 등의 알킬에틸렌기; -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂- 등의 알킬트리메틸렌기; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 등의 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등이 바람직하다.

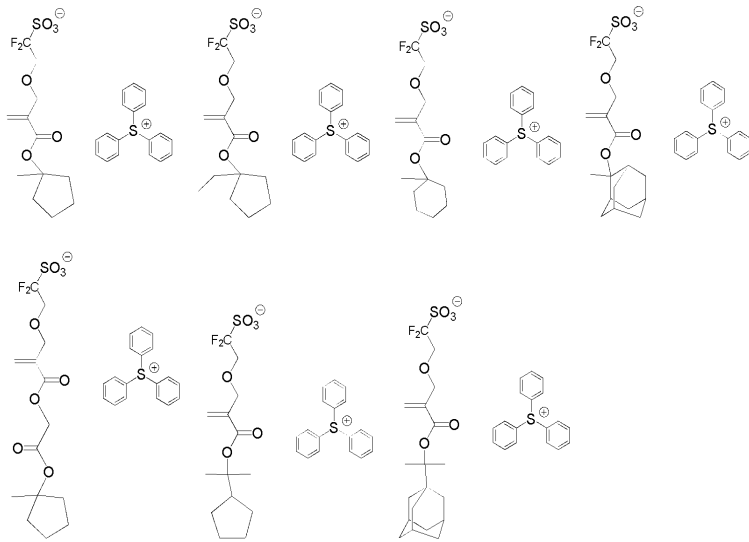
본 발명에서, V¹은 단결합 또는 탄소수 1~5의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.

본 발명에서, V²는 불소화 알킬렌기이다. V²에서의 불소화 알킬렌기로는 V¹에서의 알킬렌기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 중에서도, V²는 탄소수 1~4의 불소화 알킬렌기인 것이 바람직하다.

식(a0-1) 중, n은 0~2의 정수이다.

식(a0-1) 중, M^{m+}는 m가의 유기 양이온이며, m은 1 이상의 정수이다. 식(a0-1) 중의 유기 양이온으로는 후술하는 일반식(b-1)~(b-3)으로 나타내는 오늄염계 산발생체의 유기 양이온과 동일한 양이온을 들 수 있다.

[0091] 이하에, 식(a0-1)로 나타내는 화합물의 구체예를 나타낸다.



[0092]

[0093] (A1) 성분이 갖는 구성 단위(a0)는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0094] (A1) 성분 중의 구성 단위(a0)의 비율은 상기 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대해, 1~50몰%인 것이 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하며, 10~40몰%가 더욱 바람직하다.

[0095] 구성 단위(a0)의 비율을 하한값 이상으로 함으로써, WEEF, 노광 여유도, 감도 등의 리소그래피 특성이 향상된다. 또, 상한값 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡기 쉬워져, 양호한 형상의 레지스트 패턴을 얻기 쉽다.

[0096] 본 발명의 레지스트 조성물은 상기 고분자 화합물(A1)이 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 산분해성기를 포함하는 구성 단위(a1)를 가지고 있는 것이 바람직하다.

[0097] (구성 단위(a1))

[0098] 구성 단위(a1)는 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 산분해성기를 포함하는 구성 단위이다.

[0099] 「산분해성기」는 산의 작용에 의해, 상기 산분해성기의 구조 중의 적어도 일부의 결합이 개열할 수 있는 산분해성을 갖는 기이다.

[0100] 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 산분해성기로는, 예를 들어 산의 작용에 의해 분해되어 극성기를 발생하는 기를 들 수 있다.

[0101] 극성기로는, 예를 들어 카르복시기, 수산기, 아미노기, 설포기(-SO₃H) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 구조 중에 -OH를 함유하는 극성기(이하 「OH 함유 극성기」라고 한다.)가 바람직하고, 카르복시기 또는 수산기가 바람직하며, 카르복시기가 특히 바람직하다.

[0102] 산분해성기로서 보다 구체적으로는 상기 극성기가 산해리성기로 보호된 기(예를 들어 OH 함유 극성기의 수소 원자를 산해리성기로 보호한 기)를 들 수 있다.

[0103] 여기서 「산해리성기」란,

[0104] (i) 산의 작용에 의해, 상기 산해리성기와 상기 산해리성기에 인접하는 원자의 사이의 결합이 개열할 수 있는 산해리성을 갖는 기 또는

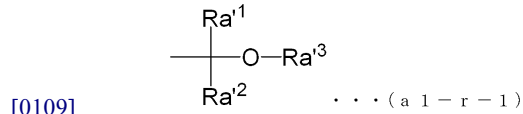
[0105] (ii) 산의 작용에 의해 일부의 결합이 개열한 후, 추가로 탈탄산 반응이 발생함으로써 상기 산해리성기와 상기 산해리성기에 인접하는 원자의 사이의 결합이 개열할 수 있는 기, 양쪽을 말한다.

[0106] 산분해성기를 구성하는 산해리성기는 상기 산해리성기의 해리에 의해 생성되는 극성기보다도 극성이 낮은 기인 것이 필요하고, 이것에 의해 산의 작용에 의해 상기 산해리성기가 해리되었을 때에 상기 산해리성기보다도 극성이 높은 극성기가 생겨 극성이 증대한다. 그 결과 (A1) 성분 전체의 극성이 증대한다. 극성이 증대함으로써, 상

대적으로 현상액에 대한 용해성이 변화해 현상액이 유기계 현상액인 경우에는 용해성이 감소된다.

[0107] 산해리성기로는 특별히 한정되지 않고 지금까지 화학 증폭형 레지스트용의 베이스 수지의 산해리성기로서 제안되고 있는 것을 사용할 수 있다.

[0108] 상기 극성기 중, 카르복시기 또는 수산기를 보호하는 산해리성기로는, 예를 들어 하기 일반식(a1-r-1)로 나타내는 산해리성기(이하 편의상 「아세탈형 산해리성기」라고 한다)를 들 수 있다.



[0110] [식 중, Ra¹, Ra²는 수소 원자 또는 알킬기, Ra³은 탄화수소기, Ra³은 Ra¹, Ra² 중 어느 하나와 결합해 환을 형성해도 된다.]

[0111] 식(a1-r-1) 중, Ra¹, Ra²의 알킬기로는 상기 α 치환 아크릴산에스테르에 대한 설명에서, α 위치의 탄소 원자에 결합해도 되는 치환기로서 든 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하며, 메틸기가 가장 바람직하다.

[0112] Ra³의 탄화수소기로는 탄소수 1~20의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기가 보다 바람직하며; 직쇄상 또는 분기쇄상의 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.

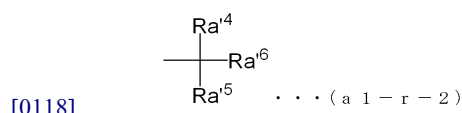
[0113] Ra³이 환상의 탄화수소기가 되는 경우, 지방족이어도 방향족이어도 되고, 또 다환식이어도 되며, 단환식이어도 된다. 단환식의 치환식 탄화수소기로는 모노시클로알칸으로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하다. 상기 모노시클로알칸으로는 탄소수 3~8의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄 등을 들 수 있다. 다환식의 치환식 탄화수소기로는 폴리시클로알칸으로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하고, 상기 폴리시클로알칸으로는 탄소수 7~12의 것이 바람직하며, 구체적으로는 아다만탄, 노르보난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0114] 방향족 탄화수소기가 되는 경우, 포함되는 방향환으로서, 구체적으로는 벤젠, 비페닐, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소환; 상기 방향족 탄화수소환을 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소환; 등을 들 수 있다. 방향족 복소환에서의 헤테로 원자로는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0115] 상기 방향족 탄화수소기로서, 구체적으로는 상기 방향족 탄화수소환으로부터 수소 원자를 1개 제외한 기(아릴기); 상기 아릴기의 수소 원자 중 1개가 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 알킬쇄)의 탄소수는 1~4인 것이 바람직하고, 1~2인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 특히 바람직하다.

[0116] Ra³이 Ra¹, Ra² 중 어느 하나와 결합해 환을 형성하는 경우, 상기 환식기로는 4~7원환이 바람직하고, 4~6원환이 보다 바람직하다. 상기 환식기의 구체예로는 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 등을 들 수 있다.

[0117] 상기 극성기 중, 카르복시기를 보호하는 산해리성기로는, 예를 들어 하기 일반식(a1-r-2)로 나타내는 산해리성기를 들 수 있다(하기 식(a1-r-2)로 나타내는 산해리성기 중, 알킬기에 의해 구성되는 것을 이하, 편의상 「제3급 알킬에스테르형 산해리성기」라고 한다).

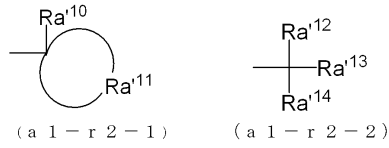


[0119] [식 중, Ra⁴~Ra⁶은 탄화수소기이며, Ra⁵, Ra⁶은 서로 결합해 환을 형성해도 된다.]

[0120] Ra⁴~Ra⁶의 탄화수소기로는 상기 Ra³과 동일한 것을 들 수 있다. Ra⁴는 탄소수 1~5의 알킬기인 것이 바람직하

다. Ra'^5 , Ra'^6 이 서로 결합해 환을 형성하는 경우, 하기 일반식(a1-r2-1)로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0121] 한편, $Ra'^4 \sim Ra'^6$ 이 서로 결합하지 않고, 독립된 탄화수소기인 경우, 하기 일반식(a1-r2-2)로 나타내는 기를 들 수 있다.



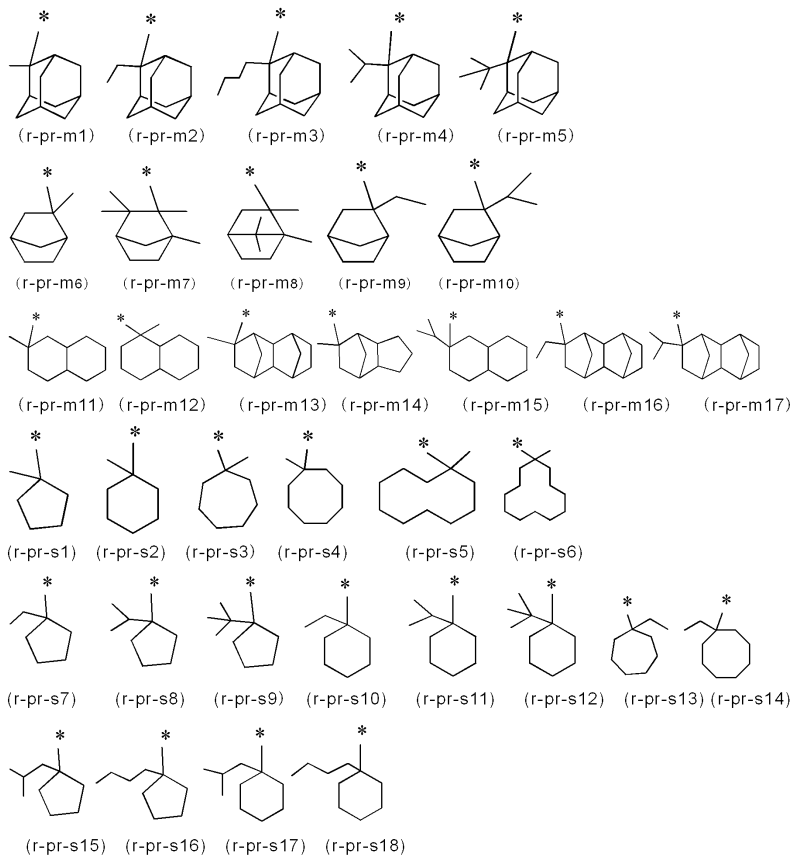
[0122] [식 중, Ra'^{10} 은 탄소수 1~10의 알킬기, Ra'^{11} 은 Ra'^{10} 이 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 환식기를 형성하는 기, $Ra'^{12} \sim Ra'^{14}$ 는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타낸다.]

[0124] 식(a1-r2-1) 중, Ra'^{10} 의 탄소수 1~10의 알킬기는 식(a1-r-1)에서의 Ra'^3 의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기로서 든 기가 바람직하다. 식(a1-r2-1) 중, Ra'^{11} 이 구성하는 지방족 환식기는 식(a1-r-1)에서의 Ra'^3 의 환상의 알킬기로서 든 기가 바람직하다.

[0125] 식(a1-r2-2) 중, Ra'^{12} 및 Ra'^{14} 는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 상기 알킬기는 식(a1-r-1)에서의 Ra'^3 의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기로서 든 기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~5의 직쇄상 알킬기인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.

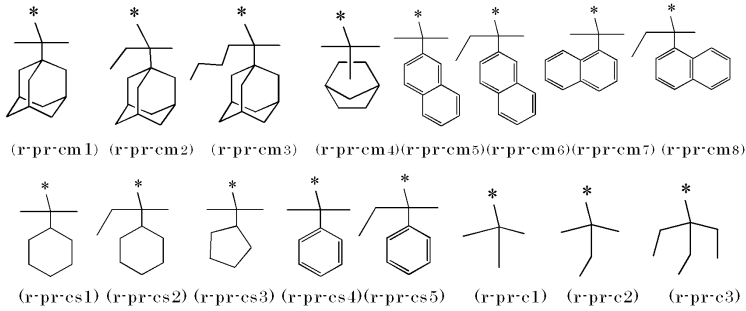
[0126] 식(a1-r2-2) 중, Ra'^{13} 은 식(a1-r-1)에서의 Ra'^3 의 탄화수소기로서 예시된 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상의 알킬기인 것이 바람직하다. 이들 중에서도, Ra'^3 의 환상의 알킬기로서 들었던 기인 것이 보다 바람직하다.

[0127] 상기 식(a1-r2-1)의 구체예를 이하에 든다. 이하의 식 중, 「*」는 결합손을 나타낸다.



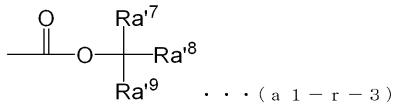
[0128]

[0129] 상기 식(a1-r2-2)의 구체예를 이하에 든다.



[0130]

[0131] 또, 상기 극성기 중 수산기를 보호하는 산해리성기로는, 예를 들어 하기 일반식(a1-r-3)으로 나타내는 산해리성기(이하 편의상 「제3급 알킬옥시카르보닐형 산해리성기」라고 한다)를 들 수 있다.



[0132]

[0133] [식 중, Ra'⁷~Ra'⁹는 알킬기를 나타낸다.]

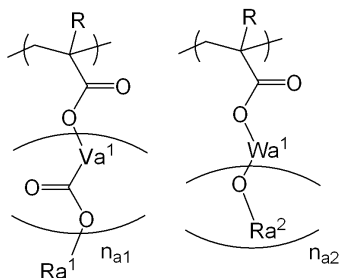
[0134] 식(a1-r-3) 중, Ra'⁷~Ra'⁹는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0135] 또, 각 알킬기의 합계의 탄소수는 3~7인 것이 바람직하고, 3~5인 것이 보다 바람직하며, 3~4인 것이 가장 바람직하다.

[0136] 구성 단위(a1)로는 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로서, 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 산분해성기를 포함하는 구성 단위; 히드록시스티렌 혹은 히드록시스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위의 수산기에서의 수소 원자의 적어도 일부가 상기 산분해성기를 포함하는 치환기에 의해 보호된 구성 단위; 비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체로부터 유도되는 구성 단위의 -C(=O)-OH에서의 수소 원자의 적어도 일부가 상기 산분해성기를 포함하는 치환기에 의해 보호된 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0137] 구성 단위(a1)로는 상기한 것들 중에서도, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

[0138] 구성 단위(a1)로서 하기 일반식(a1-1) 또는 (a1-2)로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.



[0139]

[0140] (a1-1) (a1-2)

[0141] [식 중, R은 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기 또는 탄소수 1~5의 할로겐화 알킬기이다. Va¹은 에테르 결합, 우레탄 결합 또는 아마이드 결합을 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기이고, n_{a1}은 0~2이며, Ra¹은 상기 식(a1-r-1)~(a1-r-2)로 나타내는 산해리성기이다. Wa¹은 n_{a2}+1가의 탄화수소기이며, n_{a2}는 1~3이고, Ra²는 상기 식(a1-r-1) 또는 (a1-r-3)으로 나타내는 산해리성기이다.]

[0142] 상기 일반식(a1-1) 또는 (a1-2) 중, 탄소수 1~5의 알킬기는 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기가 바

람직하고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 탄소수 1~5의 할로겐화 알킬기는 상기 탄소수 1~5의 알킬기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이다. 상기 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.

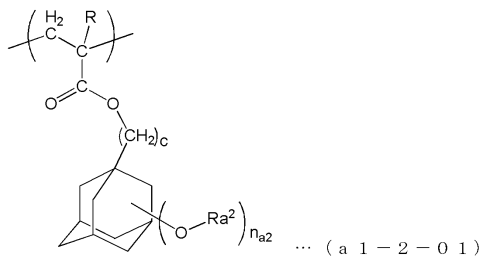
- [0143] R로는 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화 알킬기가 바람직하고, 공업상의 입수의 용이함으로부터, 수소 원자 또는 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0144] 상기 일반식(a1-1) 중, Va^1 의 탄화수소기는 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향족 탄화수소기여도 된다. 지방족 탄화수소기는 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. Va^1 에서의 2가의 탄화수소기로서의 지방족 탄화수소기는 포화여도 되고, 불포화여도 되며, 통상은 포화인 것이 바람직하다.
- [0145] 상기 지방족 탄화수소기로서, 보다 구체적으로는 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기, 구조 중에 환을 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0146] 또 Va^1 로는 상기 2가의 탄화수소기가 에테르 결합, 우레탄 결합 또는 아마이드 결합을 통하여 결합한 것을 들 수 있다.
- [0147] 상기 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기는 탄소수가 1~10인 것이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~4가 더욱 바람직하고, 1~3이 가장 바람직하다.
- [0148] 직쇄상의 지방족 탄화수소기로는 직쇄상의 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.
- [0149] 분기쇄상의 지방족 탄화수소기로는 분기쇄상의 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. 알킬알킬렌기에서의 알킬기로는 탄소수 1~5의 직쇄상의 알킬기가 바람직하다.
- [0150] 상기 구조 중에 환을 포함하는 지방족 탄화수소기로는 지환식 탄화수소기(지방족 탄화수소환으로부터 수소 원자를 2개 제외한 기), 지환식 탄화수소기가 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 지환식 탄화수소기가 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다. 상기 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기로는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0151] 상기 지환식 탄화수소기는 탄소수가 3~20인 것이 바람직하고, 3~12인 것이 보다 바람직하다.
- [0152] 상기 지환식 탄화수소기는 다환식이어도 되고, 단환식이어도 된다. 단환식의 지환식 탄화수소기로는 모노시클로알칸으로부터 2개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하다. 상기 모노시클로알칸으로는 탄소수 3~6의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다환식의 지환식 탄화수소기로는 폴리시클로알칸으로부터 2개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하고, 상기 폴리시클로알칸으로는 탄소수 7~12의 것이 바람직하며, 구체적으로는 아다만탄, 노르보난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0153] 방향족 탄화수소기는 방향환을 갖는 탄화수소기이다.
- [0154] 상기 Va^1 에서의 2가의 탄화수소기로서의 방향족 탄화수소기는 탄소수가 3~30인 것이 바람직하고, 5~30인 것이 보다 바람직하며, 5~20이 더욱 바람직하고, 6~15가 특히 바람직하며, 6~10이 가장 바람직하다. 단, 상기 탄소수에는 치환기에서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0155] 방향족 탄화수소기가 갖는 방향환으로서, 구체적으로는 벤젠, 비페닐, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소환; 상기 방향족 탄화수소환을 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소환; 등을 들 수 있다. 방향족 복소환에서의 헤테로 원자로는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.
- [0156] 상기 방향족 탄화수소기로서, 구체적으로는 상기 방향족 탄화수소환으로부터 수소 원자를 2개 제외한 기(아릴렌기); 상기 방향족 탄화수소환으로부터 수소 원자를 1개 제외한 기(아릴기)의 수소 원자 중 1개가 알킬렌기로 치

환된 기(예를 들어 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기에서의 아릴기로부터 수소 원자를 1개 더 제외한 기); 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기(아릴알킬기 중의 알킬쇄)의 탄소수는 1~4인 것이 바람직하고, 1~2인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 특히 바람직하다.

[0157] 상기 식(a1-2) 중, Wa^1 에서의 $n_{a2}+1$ 가의 탄화수소기는 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향족 탄화수소기여도 된다. 상기 지방족 탄화수소기는 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미하고, 포화여도 되고 불포화여도 되며, 통상은 포화인 것이 바람직하다. 상기 지방족 탄화수소기로는 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기, 구조 중에 환을 포함하는 지방족 탄화수소기, 혹은 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기와 구조 중에 환을 포함하는 지방족 탄화수소기를 조합한 기를 들 수 있고, 구체적으로는 상술한 식(a1-1)의 Va^1 과 동일한 기를 들 수 있다.

[0158] 상기 $n_{a2}+1$ 가는 2~4가가 바람직하고, 2 또는 3가가 보다 바람직하다.

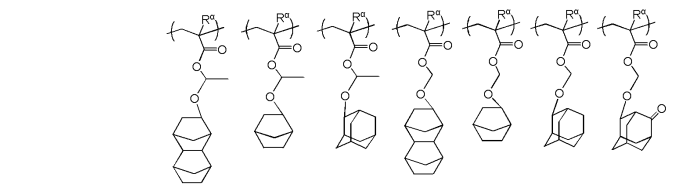
[0159] 상기 식(a1-2)로는 특히 하기 일반식(a1-2-01)로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.



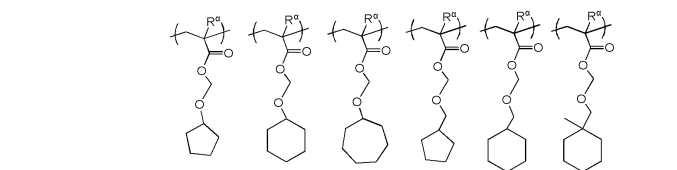
[0160]

[0161] 식(a1-2-01) 중, Ra^2 는 상기 식(a1-r-1) 또는 (a1-r-3)으로 나타내는 산해리성기이다. n_{a2} 는 1~3의 정수이고, 1 또는 2인 것이 바람직하며, 1인 것이 보다 바람직하다. c 는 0~3의 정수이고, 0 또는 1인 것이 바람직하며, 1인 것이 보다 바람직하다. R 은 상기와 동일하다.

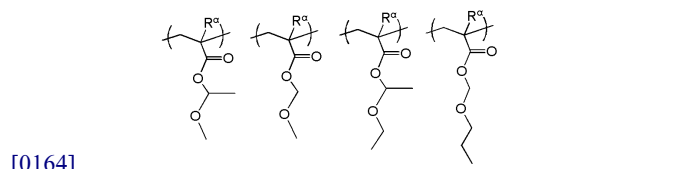
[0162] 이하에 상기 식(a1-1), (a1-2)의 구체예를 나타낸다. 이하의 각 식 중, R^a 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

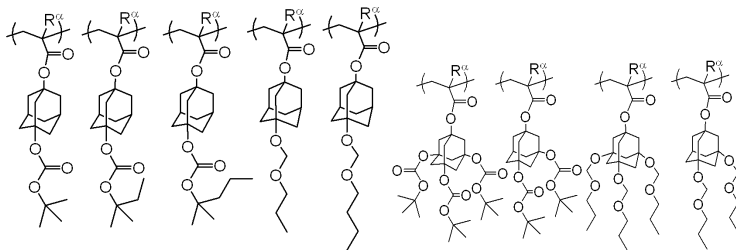
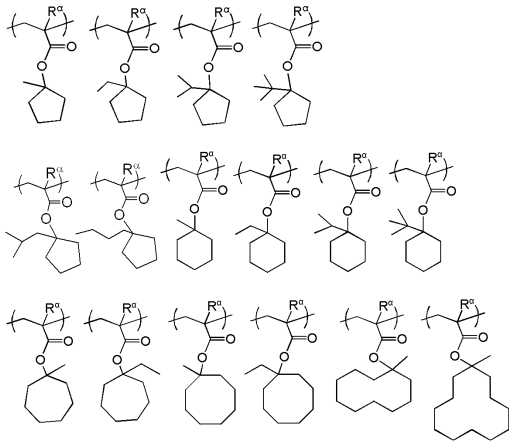
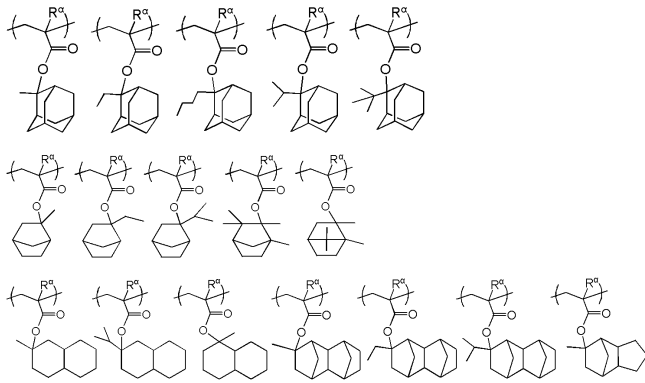


[0163]



[0164]





[0168] (A) 성분 중의 구성 단위(a1)의 비율은 (A) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대해, 20~80몰%가 바람직하고, 20~75몰%가 보다 바람직하며, 25~70몰%가 더욱 바람직하다. 하한값 이상으로 함으로써, 감도, 해상성, LWR 등의 리소그래피 특성도 향상된다. 또, 상한값 이하로 함으로써 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡을 수 있다.

[0169] (구성 단위(a2))

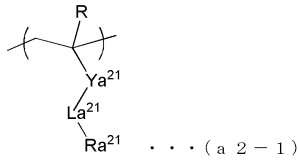
[0170] 본 발명의 레지스트 조성물은 상기 고분자 화합물(A1)이 $-SO_2-$ 함유 환식기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위(a2)를 가지고 있는 것이 바람직하다.

[0171] 구성 단위(a2)는 $-SO_2-$ 함유 환식기를 포함하는 구성 단위로서, 구성 단위(a0)에 해당하지 않는 구성 단위이다.

[0172] 구성 단위(a2)의 $-SO_2-$ 함유 환식기는 (A1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용했을 경우에 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이는 데 유효한 것이다.

[0173] 또한, 상기 구성 단위(a1)가 그 구조 중에 $-SO_2-$ 함유 환식기를 포함하는 것인 경우, 상기 구성 단위는 구성 단위(a2)에도 해당하지만, 이와 같은 구성 단위는 구성 단위(a1)에 해당하고, 구성 단위(a2)에는 해당하지 않는 것으로 한다.

[0174] 구성 단위(a2)는 하기 일반식(a2-1)로 나타내는 구성 단위인 것이 바람직하다.



- [0175]
- [0176] [식 중, R은 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기 또는 탄소수 1~5의 할로젠화 알킬기이며, Ya²¹은 단결합 또는 2가의 연결기이고, La²¹은 -O-, -COO-, -CON(R')-, -OCO-, -CONHCO- 또는 -CONHCS-이며, R'는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 단 La²¹이 -O-인 경우, Ya²¹은 -CO-는 되지 않는다. Ra²¹은 -SO₂- 함유 환식기이다.]
- [0177] Ya²¹의 2가의 연결기로는 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2가의 연결기 등을 적합한 것으로 들 수 있다.
- [0178] (치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기)
- [0179] 2가의 연결기로서의 탄화수소기는 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향족 탄화수소기여도 된다.
- [0180] 지방족 탄화수소기는 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. 상기 지방족 탄화수소기는 포화여도 되고, 불포화여도 되며, 통상은 포화인 것이 바람직하다.
- [0181] 상기 지방족 탄화수소기로는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 지방족 탄화수소기 또는 구조 중에 환을 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있고, 구체적으로는 상술한 식(a1-1)에서의 Va¹로 예시한 기를 들 수 있다.
- [0182] 상기 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지지 않아도 된다. 상기 치환기로는 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1~5의 불소화 알킬기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0183] 상기 구조 중에 환을 포함하는 지방족 탄화수소기로는 환구조 중에 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 포함해도 되는 환상의 지방족 탄화수소기(지방족 탄화수소환으로부터 수소 원자를 2개 제외한 기), 상기 환상의 지방족 탄화수소기가 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 상기 환상의 지방족 탄화수소기가 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다. 상기 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기로는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0184] 환상의 지방족 탄화수소기는 탄소수가 3~20인 것이 바람직하고, 3~12인 것이 보다 바람직하다.
- [0185] 환상의 지방족 탄화수소기로는 구체적으로는 상술한 식(a1-1)에서의 Va¹로 예시한 기를 들 수 있다.
- [0186] 환상의 지방족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지지 않아도 된다. 상기 치환기로는 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0187] 상기 치환기로서의 알킬기로는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0188] 상기 치환기로서의 알콕시기로는 탄소수 1~5의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 바람직하며, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.
- [0189] 상기 치환기로서의 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0190] 상기 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는 상기 알킬기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0191] 환상의 지방족 탄화수소기는 그 환구조를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자를 포함하는 치환기로 치환되어도 된다. 상기 헤테로 원자를 포함하는 치환기로는 -O-, -C(=O)-O-, -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O-가 바람직하다.
- [0192] 2가의 탄화수소기로서의 방향족 탄화수소기로는 구체적으로는 상술한 식(a1-1)에서의 Va¹로 예시된 기를 들 수

있다.

- [0193] 상기 방향족 탄화수소기는 상기 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 예를 들어 상기 방향족 탄화수소기 중의 방향환에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 상기 치환기로는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로겐화 알킬기, 수산기 등을 들 수 있다.
- [0194] 상기 치환기로서의 알킬기로는 탄소수 1-5의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0195] 상기 치환기로서의 알콕시기, 할로젠 원자 및 할로겐화 알킬기로는 상기 환상의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0196] (헤테로 원자를 포함하는 2가의 연결기)
- [0197] 헤테로 원자를 포함하는 2가의 연결기에서의 헤테로 원자란, 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자이며, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0198] Y^{21} 이 헤테로 원자를 포함하는 2가의 연결기인 경우, 상기 연결기로서 바람직한 것으로서, $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-$, $-O-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NH-$, $-NH-$, $-NH-C(=NH)-$ (H는 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 2가의 탄화수소기이며, O는 산소 원자이고, m'은 0~3의 정수이다.] 등을 들 수 있다.
- [0199] 상기 헤테로 원자를 포함하는 2가의 연결기가 $-C(=O)-NH-$, $-NH-$, $-NH-C(=NH)-$ 인 경우, 그 H는 알킬기, 아실 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 상기 치환기(알킬기, 아실기 등)는 탄소수가 1~10인 것이 바람직하고, 1~8인 것이 더욱 바람직하며, 1~5인 것이 특히 바람직하다.
- [0200] 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 독립하여, 치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기이다. 상기 2가의 탄화수소기로는 상기 2가의 연결기로서의 설명에서 든 「치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기」와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0201] Y^{21} 로는 직쇄상의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직쇄상의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~5의 직쇄상의 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 특히 바람직하다.
- [0202] Y^{22} 로는 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 상기 알킬메틸렌기에서의 알킬기는 탄소수 1~5의 직쇄상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~3의 직쇄상의 알킬기가 바람직하며, 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0203] 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기에서, m'은 0~3의 정수이며, 0~2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하며, 1이 특히 바람직하다. 즉, 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. 상기 식 중, a'는 1~10의 정수이고, 1~8의 정수가 바람직하며, 1~5의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2가 더욱 바람직하며, 1이 가장 바람직하다. b'는 1~10의 정수이고, 1~8의 정수가 바람직하며, 1~5의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2가 더욱 바람직하며, 1이 가장 바람직하다.
- [0204] 본 발명에서의 Y^{21} 로는 단결합 또는 에스테르 결합[$-C(=O)-O-$], 에테르 결합($-O-$), 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬렌기 혹은 이들 조합인 것이 바람직하다.
- [0205] 상기 식(a2-1) 중, Ra^{21} 은 $-SO_2-$ 함유 환식기이다.
- [0206] 「 $-SO_2-$ 함유 환식기」란, 그 환골격 중에 $-SO_2-$ 를 포함하는 환을 함유하는 환식기를 나타내고, 구체적으로는 $-SO_2-$ 에서의 황 원자(S)가 환식기의 환골격의 일부를 형성하는 환식기이다. 그 환골격 중에 $-SO_2-$ 를 포함하는 환

을 첫 번째 환으로서 세어 상기 환만일 경우는 단환식기, 추가로 다른 환구조를 갖는 경우는 그 구조와 관계없이 다환식기라고 칭한다. -SO₂- 함유 환식기는 단환식이어도 되고, 다환식이어도 된다.

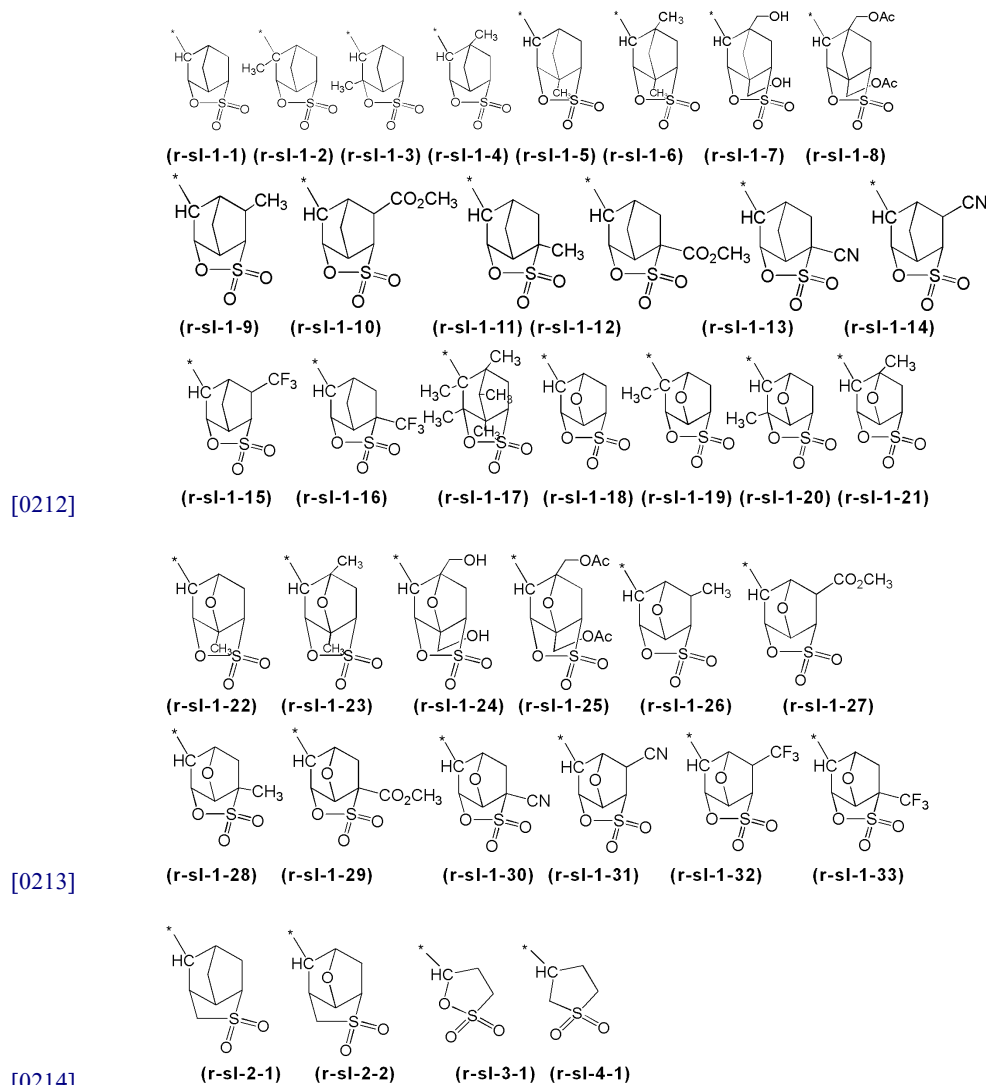
[0207] R¹에서의 환상의 탄화수소기로서의 -SO₂- 함유 환식기는 특히 그 환골격 중에 -O-SO₂-를 포함하는 환식기, 즉 -O-SO₂- 중의 -O-S-가 환골격의 일부를 형성하는 설톤(sultone) 환을 함유하는 환식기인 것이 바람직하다. -SO₂- 함유 환식기로서 보다 구체적으로는 하기 일반식(a5-r-1)~(a5-r-4)로 나타내는 기를 들 수 있다.



[0209] [식 중, Ra'⁵¹은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로겐화 알킬기, 수산기, -COOR'', -OC(=O)R'', 히드록시알킬기 또는 시아노기이고; R''은 수소 원자 또는 알킬기이며; A''는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~5의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이며, n'은 0~2의 정수이다.]

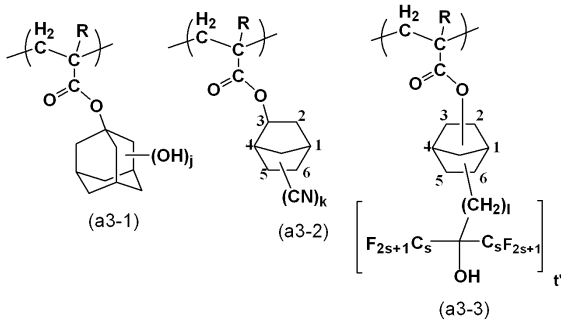
[0210] 상기 일반식(a5-r-1)~(a5-r-4) 중, A''는 상기 일반식(a2-r-1)~(a2-r-7) 중의 A''와 동일하다. Ra'⁵¹에서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로겐화 알킬기, -COOR'', -OC(=O)R'', 히드록시알킬기로는 상기 일반식(a2-r-1)~(a2-r-7) 중의 Ra'²¹과 동일하다.

[0211] 하기에 일반식(a5-r-1)~(a5-r-4)로 나타내는 기의 구체예를 든다. 식 중의 「Ac」는 아세틸기를 나타낸다.



[0214]

- [0215] $-SO_2-$ 함유 환식기로는 상기한 것들 중에서도, 상기 일반식(a5-r-1)로 나타내는 기가 바람직하고, 상기 화학식 (r-s1-1-1), (r-s1-1-18), (r-s1-3-1) 및 (r-s1-4-1) 중 어느 하나로 나타내는 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 상기 화학식(r-s1-1-1)로 나타내는 기가 가장 바람직하다.
- [0216] (A1) 성분이 갖는 구성 단위(a2)는 1종이어도 2종 이상이어도 된다.
- [0217] (A1) 성분이 구성 단위(a2)를 갖는 경우, 구성 단위(a2)의 비율은 상기 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대해, 1~80몰%인 것이 바람직하고, 5~70몰%인 것이 보다 바람직하며, 10~65몰%인 것이 더욱 바람직하고, 10~60몰%이 특히 바람직하다. 하한값 이상으로 함으로써 구성 단위(a2)를 함유시키는 것에 의한 효과를 충분히 얻을 수 있고, 상한값 이하로 함으로써 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡을 수 있어 DOF, CDU 등의 여러 가지의 리소그래피 특성 및 패턴 형상이 양호해진다.
- [0218] (그 밖의 구성 단위)
- [0219] 본 발명에서, 수지 성분(A1)은 하기의 구성 단위(a3)~(a5)를 가지고 있어도 된다.
- [0220] (구성 단위(a3))
- [0221] 구성 단위(a3)는 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 구성 단위(단, 상술한 구성 단위(a0), (a1), (a2)에 해당하는 것을 제외한다)이다.
- [0222] (A1)성분이 구성 단위(a3)를 가짐으로써, (A) 성분의 친수성이 높아져, 해상성의 향상에 기여한다고 생각된다.
- [0223] 극성기로는 수산기, 시아노기, 카르복시기, 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 히드록시알킬기 등을 들 수 있고, 특히 수산기가 바람직하다.
- [0224] 지방족 탄화수소기로는 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기쇄상의 탄화수소기(바람직하게는 알킬렌기)나, 환상의 지방족 탄화수소기(환식기)를 들 수 있다. 상기 환식기로는 단환식기여도 다환식기여도 되고, 예를 들면 ArF 엑시머 레이저용 레지스트 조성물용의 수지에서, 다수 제안되고 있는 것 중에서 적절히 선택해 사용할 수 있다. 상기 환식기로는 다환식기인 것이 바람직하고, 탄소수는 7~30인 것이 보다 바람직하다.
- [0225] 그 중에서도, 수산기, 시아노기, 카르복시기 또는 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 히드록시알킬기를 함유하는 지방족 다환식기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 보다 바람직하다. 상기 다환식기로는 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등에서 2개 이상의 수소 원자를 제외한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는 아다만탄, 노르보난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2개 이상의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다. 이들 다환식기 중에서도, 아다만탄으로부터 2개 이상의 수소 원자를 제외한 기, 노르보난으로부터 2개 이상의 수소 원자를 제외한 기, 테트라시클로도데칸으로부터 2개 이상의 수소 원자를 제외한 기가 공업상 바람직하다.
- [0226] 구성 단위(a3)로는 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 것이면 특별히 한정되는 일 없이 임의의 것이 사용 가능하다.
- [0227] 구성 단위(a3)로는 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로서, 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 구성 단위가 바람직하다.
- [0228] 구성 단위(a3)로는 극성기 함유 지방족 탄화수소기에서의 탄화수소기가 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기쇄상의 탄화수소기일 때는 아크릴산의 히드록시에틸에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하고, 상기 탄화수소기가 다환식기일 때는 하기의 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.



[0229]

[0230] [식 중, R은 상기와 동일하고, j는 1~3의 정수이며, k는 1~3의 정수이고, t'는 1~3의 정수이며, l은 1~5의 정수이고, s는 1~3의 정수이다.]

[0231] 식(a3-1) 중, j는 1 또는 2인 것이 바람직하고, 1인 것이 더욱 바람직하다. j가 2인 경우, 수산기가 아다만틸기의 3위치와 5위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. j가 1인 경우, 수산기가 아다만틸기의 3위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0232] j는 1인 것이 바람직하고, 특히 수산기가 아다만틸기의 3위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0233] 식(a3-2) 중, k는 1인 것이 바람직하다. 시아노기는 노르보닐기의 5위치 또는 6위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0234] 식(a3-3) 중, t'는 1인 것이 바람직하다. l은 1인 것이 바람직하다. s는 1인 것이 바람직하다. 이들은 아크릴산의 카르복시기의 말단에 2-노르보닐기 또는 3-노르보닐기가 결합하고 있는 것이 바람직하다. 불소화 알킬알코올은 노르보닐기의 5 또는 6위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0235] (A1) 성분이 함유하는 구성 단위(a3)는 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

[0236] (A1) 성분 중, 구성 단위(a3)의 비율은 상기 성분(A1)을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대해, 5~50몰%인 것이 바람직하고, 5~40몰%가 보다 바람직하며, 5~25몰%가 더욱 바람직하다.

[0237] 구성 단위(a3)의 비율을 하한값 이상으로 함으로써, 구성 단위(a3)를 함유시키는 것에 의한 효과를 충분히 얻을 수 있고, 상한값 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡기 쉬워진다.

[0238] (구성 단위(a4))

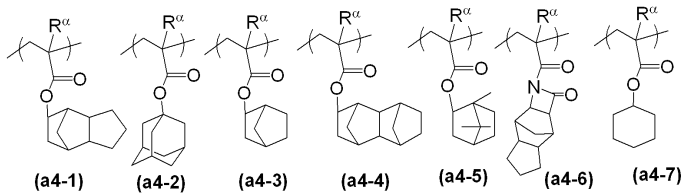
[0239] 구성 단위(a4)는 산비해리성 환식기를 포함하는 구성 단위이다. (A1) 성분이 구성 단위(a4)를 가짐으로써, 형성되는 레지스트 패턴의 드라이 에칭 내성이 향상된다. 또 (A1) 성분의 소수성이 높아진다. 소수성의 향상은 특히 유기용제 현상의 경우에 해상성, 레지스트 패턴 형상 등의 향상에 기여한다고 생각된다.

[0240] 구성 단위(a4)에서의 「산비해리성 환식기」는 노광에 의해 (B) 성분으로부터 산이 발생했을 때에, 상기 산이 작용해도 해리되는 일 없이 그대로 상기 구성 단위 중에 남는 환식기이다.

[0241] 구성 단위(a4)로는, 예를 들면 산비해리성의 지방족 환식기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 등이 바람직하다. 상기 환식기는, 예를 들면 상기의 구성 단위(a1)의 경우에 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있고, ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용(바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 레지스트 조성물의 수지 성분에 사용되는 것으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것이 사용 가능하다.

[0242] 특히 트리시클로데실기, 아다만틸기, 테트라시클로데실기, 이소보닐기, 노르보닐기로부터 선택되는 적어도 1종이면, 공업상 입수하기 쉬운 등의 점에서 바람직하다. 이들 다환식기는 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 치환기로서 가지고 있어도 된다.

[0243] 구성 단위(a4)로서, 구체적으로는 하기 일반식(a4-1)~(a4-7)의 구조인 것을 예시할 수 있다.



[0244] [식 중, R^α는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.]

[0245] (A1) 성분이 함유하는 구성 단위(a4)는 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

[0247] 구성 단위(a4)를 (A1) 성분에 함유시킬 때, 구성 단위(a4)의 비율은 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대해, 1~30몰%인 것이 바람직하고, 10~20몰%인 것이 보다 바람직하다.

[0248] (구성 단위(a5))

[0249] 구성 단위(a5)는 락톤 함유 환식기 또는 카보네이트 함유 환식기를 포함하는 구성 단위로서, 구성 단위(a0)에 해당하지 않는 구성 단위이다.

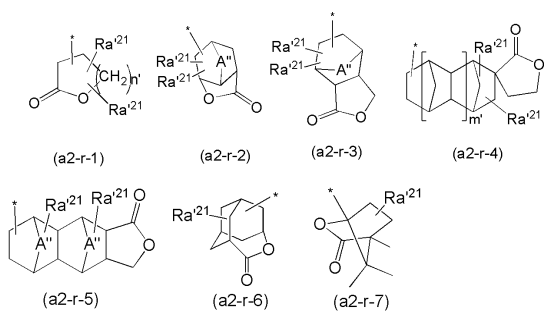
[0250] 구성 단위(a5)의 락톤 함유 환식기 또는 카보네이트 함유 환식기는 (A1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용했을 경우에, 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이는 데 유효한 것이다.

[0251] 또한, 상기 구성 단위(a1)가 그 구조 중에 락톤 함유 환식기 또는 카보네이트 함유 환식기를 포함하는 것인 경우, 상기 구성 단위는 구성 단위(a5)에도 해당하지만, 이와 같은 구성 단위는 구성 단위(a1)에 해당하고, 구성 단위(a5)에는 해당하지 않는 것으로 한다.

[0252] 구성 단위(a5)는 상기 식(a2-1) 중의 Ra²¹이 락톤 함유 환식기 또는 카보네이트 함유 환식기인 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0253] 「락톤 함유 환식기」란, 그 환결격 중에 -O-C(=O)-를 포함하는 환(락톤환)을 함유하는 환식기를 나타낸다. 락톤환을 첫 번째 환으로서 세어 락톤환만일 경우는 단환식기, 추가로 다른 환구조를 갖는 경우는 그 구조에 관련되지 않고 다환식기라고 칭한다. 락톤 함유 환식기는 단환식기여도 되고, 다환식기여도 된다.

[0254] R¹에서의 환상의 탄화수소기로서의 락톤 함유 환식기로는 특별히 한정되는 일 없이 임의의 것이 사용 가능하다. 구체적으로는 하기 일반식(a2-r-1)~(a2-r-7)로 나타내는 기를 들 수 있다. 이하, 「*」는 결합손을 나타낸다.



[0255] [식 중, Ra²¹는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, -COOR'', -OC(=O)R'', 히드록시알킬기 또는 시아노기이며; R''은 수소 원자 또는 알킬기이고; A''는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~5의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이며, n'은 0~2의 정수이고, m'은 0 또는 1이다.]

[0257] 상기 일반식(a2-r-1)~(a2-r-7) 중, A''는 산소 원자(-O-) 혹은 황 원자(-S-)를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~5의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다. A''에서의 탄소수 1~5의 알킬렌기로는 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기가 산소 원자 또는 황 원자를 포함하는 경우, 그 구체예로는 상기 알킬렌기의 말단 또는 탄소 원자 사이에 -O- 또

는 -S-가 개재하는 기를 들 수 있고, 예를 들어 -O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂- 등을 들 수 있다. A"로는 탄소수 1~5의 알킬렌기 또는 -O-가 바람직하고, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

[0258] Ra'²¹은 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화 알킬기, -COOR", -OC(=O)R", 히드록시알킬기 또는 시아노기이다.

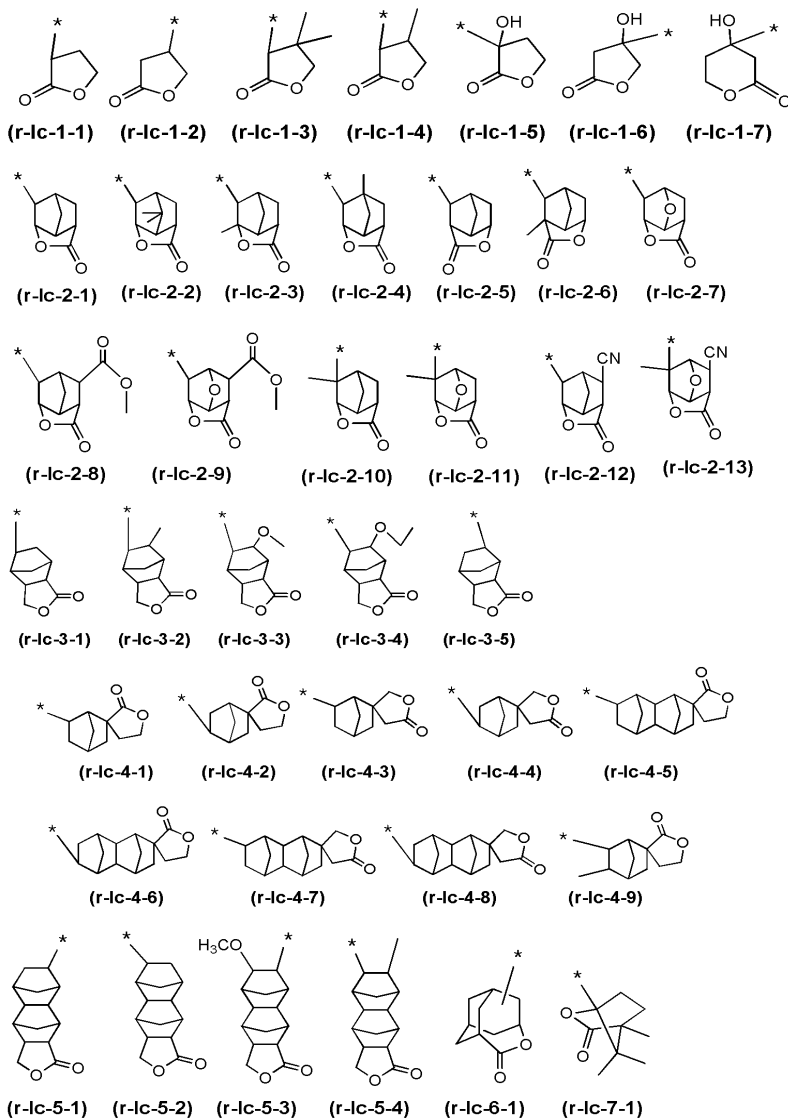
[0259] Ra'²¹에서의 알킬기로는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0260] Ra'²¹에서의 알콕시기로는 탄소수 1~6의 알콕시기가 바람직하다. 상기 알콕시기는 직쇄상 또는 분기쇄상인 것이 바람직하다. 구체적으로는 상기 Ra'²¹에서의 알킬기로서 든 알킬기와 산소 원자(-O-)가 연결된 기를 들 수 있다.

[0261] Ra'²¹에서의 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.

[0262] Ra'²¹에서의 할로겐화 알킬기로는 상기 Ra'²¹에서의 알킬기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 상기 할로겐화 알킬기로는 불소화 알킬기가 바람직하고, 특히 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

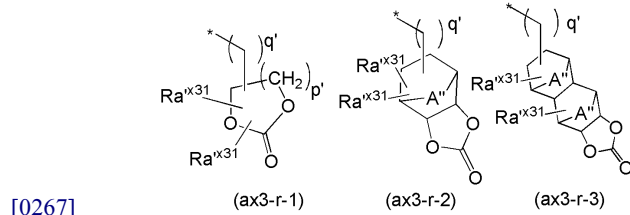
[0263] 하기에 일반식(a2-r-1)~(a2-r-7)로 나타내는 기의 구체예를 든다.



[0264]

[0265] 「카보네이트 함유 환식기」란, 그 환골격 중에 -O-C(=O)-O-를 포함하는 환(카보네이트환)을 함유하는 환식기를 나타낸다. 카보네이트환을 첫 번째 환으로서 세어 카보네이트환만일 경우는 단환식기, 추가로 다른 환구조를 갖는 경우는 그 구조에 관련되지 않고 다환식기라고 칭한다. 카보네이트 함유 환식기는 단환식기여도 되고, 다환식기여도 된다.

[0266] R¹에서의 환상의 탄화수소기로서의 카보네이트환 함유 환식기로는 특별히 한정되는 일 없이 임의의 것이 사용 가능하다. 구체적으로는 하기 일반식(ax3-r-1)~(ax3-r-3)로 나타내는 기를 들 수 있다.

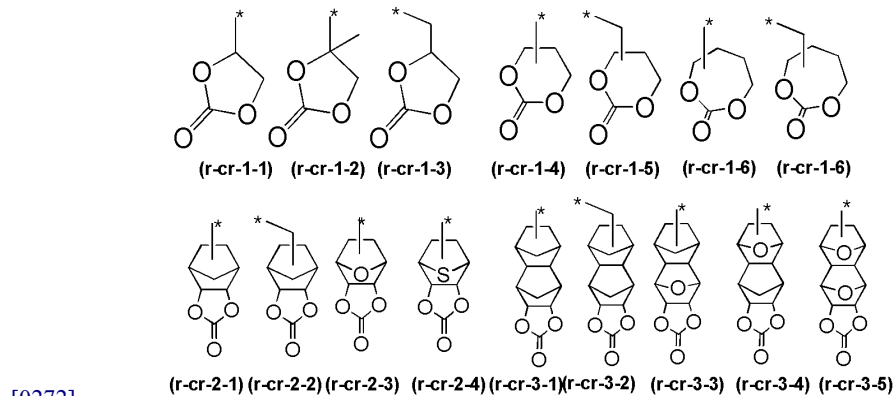


[0268] [식 중, Ra^{x31}은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, -COOR'', -OC(=O)R'', 히드록시알킬기 또는 시아노기이고; R''은 수소 원자 또는 알킬기이며; A''는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~5의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, q'는 0 또는 1이다.]

[0269] 상기 일반식(ax3-r-1)~(ax3-r-3) 중의 A''는 상기 일반식(a2-r-1) 중의 A''와 동일하다.

[0270] Ra³¹에서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, -COOR'', -OC(=O)R'', 히드록시알킬기로는 각각 상기 일반식(a2-r-1)~(a2-r-7) 중의 Ra²¹의 설명에서 든 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0271] 하기에 일반식(ax3-r-1)~(ax3-r-3)으로 나타내는 기의 구체예를 든다.



[0272] 상기한 것들 중에서도, 락톤 함유 환식기로는 상기 일반식(a5-r-1)로 나타내는 기가 바람직하고, 상기 화학식 (r-sl-1-1), (r-sl-1-18) 중 어느 하나의 기가 보다 바람직하다.

[0274] (A1) 성분이 갖는 구성 단위(a5)는 1종이어도 2종 이상이어도 된다.

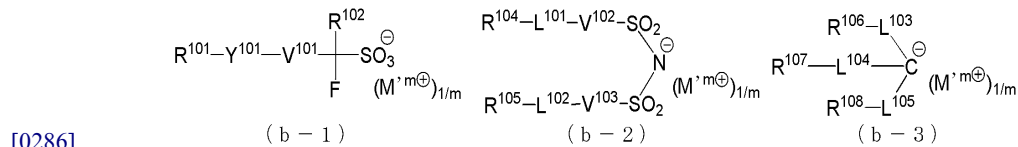
[0275] (A1) 성분이 구성 단위(a5)를 갖는 경우, 구성 단위(a5)의 비율은 상기 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대해, 1~80몰%인 것이 바람직하고, 5~70몰%인 것이 보다 바람직하며, 10~65몰%인 것이 더욱 바람직하고, 10~60몰%이 특히 바람직하다. 하한값 이상으로 함으로써 구성 단위(a5)를 함유시키는 것에 의한 효과를 충분히 얻을 수 있고, 상한값 이하로 함으로써 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡을 수 있어 DOF, CDU 등의 여러 가지의 리소그래피 특성 및 패턴 형상이 양호해진다.

[0276] (A1) 성분은 구성 단위(a0)를 갖는 공중합체인 것이 바람직하다. 구성 단위(a0)를 갖는 공중합체로는 추가로 (a1), (a2), (a3), (a4) 또는 (a5) 중 어느 하나를 갖는 공중합체인 것이 바람직하고, 구성 단위(a0) 외에, 구성 단위(a1) 및 (a2), 구성 단위(a1), (a2) 및 (a5) 또는 구성 단위(a1), (a2), (a3) 및 (a5)을 갖는 공중합체인 것이 보다 바람직하다.

[0277] 본 발명에서 (A1) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)(겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 기준)은 특별히 한정되는 것이 아니며, 1000~50000이 바람직하고, 1500~30000이 보다 바람직하며, 2000~20000이 가장 바람직

하다. 이 범위의 상한값 이하이면, 레지스트로서 사용하는데 충분한 레지스트 용제에 대한 용해성이 있고, 이 범위의 하한값 이상이면, 내드라이 에칭성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.

- [0278] (A1) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0279] 기재 성분(A) 중의 (A1) 성분의 비율은 기재 성분(A)의 총질량에 대해, 25질량% 이상이 바람직하고, 50질량% 이상이 보다 바람직하며, 75질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100질량%이어도 된다. 상기 비율이 25질량% 이상이면, MEF, 진원성(Circularity), 러프니스 저감 등의 리소그래피 특성이 보다 향상된다.
- [0280] 본 발명의 레지스트 조성물에서 (A) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0281] 본 발명의 레지스트 조성물 중 (A) 성분의 함유량은 형성하려고 하는 레지스트 막 두께 등에 따라 조정하면 된다.
- [0282] <산발생제 성분; (B) 성분>
- [0283] 본 발명의 레지스트 조성물은 노광에 의해 산을 발생시키는 산발생제 성분(B)(이하 (B) 성분이라고 한다.)를 함유하는 것이 바람직하다. (B) 성분으로는 특별히 한정되지 않고, 지금까지 화학 증폭형 레지스트용의 산발생제로서 제안되고 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0284] 이와 같은 산발생제로는 요도늄염이나 설포늄염 등의 오늄염계 산발생제, 옥심설포네이트계 산발생제, 비스알킬 또는 비스아릴설포닐디아조메탄류, 폴리(비스설포닐)디아조메탄류 등의 디아조메탄계 산발생제, 니트로벤질설포네이트계 산발생제, 이미노설포네이트계 산발생제, 디선포계 산발생제 등 다종의 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 오늄염계 산발생제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0285] 오늄염계 산발생제로는, 예를 들면 하기의 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.



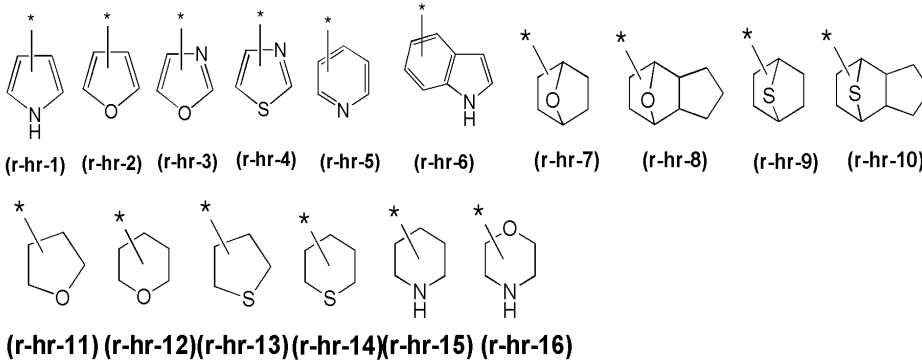
[0287] [식 중, R¹⁰¹, R¹⁰⁴~R¹⁰⁸은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이다. R¹⁰⁴, R¹⁰⁵는 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 된다. R¹⁰⁶~R¹⁰⁷ 중 어느 2개는 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 된다. R¹⁰²는 불소 원자 또는 탄소수 1~5의 불소화 알킬기이다. Y¹⁰¹은 단결합 또는 산소 원자를 포함하는 2가의 연결기이다. V¹⁰¹~V¹⁰³은 각각 독립적으로 단결합, 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기이다. L¹⁰¹~L¹⁰²는 각각 독립적으로 단결합 또는 산소 원자이다. L¹⁰³~L¹⁰⁵는 각각 독립적으로 단결합, -CO- 또는 -SO₂-이다. M^{m+}는 m가의 유기 양이온이다(상기 식(b1-1)의 화합물에서의 양이온을 제외한다).]

- [0288] {음이온부}
- [0289] · (b-1) 성분의 음이온부
- [0290] 식(b-1) 중, R¹⁰¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이다.
- [0291] (치환기를 가지고 있어도 되는 환식기)
- [0292] 상기 환식기는 환상의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 상기 환상의 탄화수소기는 방향족 탄화수소기여도 되고, 지방족 탄화수소기여도 된다.
- [0293] R¹⁰¹에서의 방향족 탄화수소기는 상기 식(a1-1)의 Va¹에서의 2가의 방향족 탄화수소기로 든 방향족 탄화수소환 또는 2 이상의 방향환을 포함하는 방향족 화합물로부터 수소 원자를 1개 제외한 아틸기를 들 수 있고, 폐닐기, 나

프틸기가 바람직하다.

[0294] R¹⁰¹에서의 환상의 지방족 탄화수소기는 상기 식(a1-1)의 Va¹에서의 2개의 지방족 탄화수소기로 든 모노시클로알칸 또는 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1개 제외한 기를 들 수 있고, 아다만틸기, 노르보닐기가 바람직하다.

[0295] 또, R¹⁰¹에서의 환상의 탄화수소기는 복소환 등과 같이 헤테로 원자를 포함해도 되고, 구체적으로는 상기 일반식(a2-r-1)~(a2-r-7)로 각각 나타내는 락톤 함유 환식기, 상기 일반식(a5-r-1)~(a5-r-4)로 각각 나타내는 -SO₂- 함유 환식기, 그 외 이하에 들은 복소환식기를 들 수 있다.



[0296]

[0297] R¹⁰¹의 환상의 탄화수소기에서의 치환기로는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0298] 치환기로서의 알킬기로는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.

[0299] 치환기로서의 알콕시기로는 탄소수 1~5의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 보다 바람직하며, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.

[0300] 치환기로서의 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.

[0301] 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는 탄소수 1~5의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0302] (치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기)

[0303] R¹⁰¹의 쇠상의 알킬기로는 직쇄상 또는 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.

[0304] 직쇄상의 알킬기로는 탄소수가 1~20인 것이 바람직하고, 1~15인 것이 보다 바람직하며, 1~10이 가장 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데카닐기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 이소트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 이소헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기, 도코실기 등을 들 수 있다.

[0305] 분기쇄상의 알킬기로는 탄소수가 3~20인 것이 바람직하고, 3~15인 것이 보다 바람직하며, 3~10이 가장 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면 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.

[0306] (치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기)

[0307] R¹⁰¹의 쇠상의 알케닐기로는 직쇄상 또는 분기쇄상 중 어느 것이어도 되고, 탄소수가 2~10인 것이 바람직하며, 2~5가 보다 바람직하고, 2~4가 더욱 바람직하며, 3이 특히 바람직하다. 직쇄상의 알케닐기로는, 예를 들면 비닐기, 프로페닐기(알릴기), 부티닐기 등을 들 수 있다. 분기쇄상의 알케닐기로는, 예를 들면 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기 등을 들 수 있다.

[0308] 쇠상의 알케닐기로는 상기한 것들 중에서도, 특히 프로페닐기가 바람직하다.

[0309] R¹⁰¹의 쇠상의 알킬기 또는 알케닐기에서의 치환기로는, 예를 들어 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기, 아미노기, 상기 R¹⁰¹에서의 환식기 등을 들 수 있다.

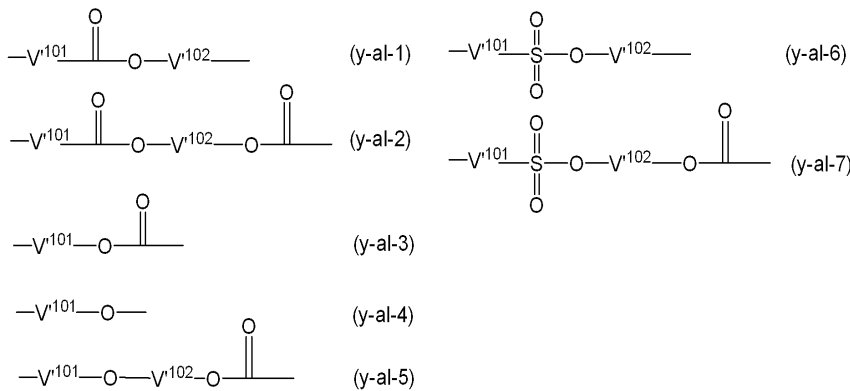
[0310] 그 중에서도, R¹⁰¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기가 바람직하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 환상의 탄화수소기인 것이 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는 페닐기, 나프틸기, 폴리시클로알칸으로부터 1개 이상의 수소 원자를 제외한 기, 상기 식(a2-r-1)~(a2-r-7)로 각각 나타내는 락톤 함유 환식기, 상기 일반식(a5-r-1)~(a5-r-4)로 각각 나타내는 -SO₂- 함유 환식기 등이 바람직하다.

[0311] 식(b-1) 중, Y¹⁰¹은 단결합 또는 산소 원자를 포함하는 2가의 연결기이다.

[0312] Y¹⁰¹이 산소 원자를 포함하는 2가의 연결기인 경우, 상기 Y¹⁰¹은 산소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 산소 원자 이외의 원자로써는, 예를 들어 탄소 원자, 수소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0313] 산소 원자를 포함하는 2가의 연결기로는, 예를 들어 산소 원자(에테르 결합:

[0314] -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; 상기 비탄화수소계의 산소 원자 함유 연결기와 알킬렌기의 조합 등을 들 수 있다. 상기 조합에 추가로 설포닐기(-SO₂-)가 연결되어 있어도 된다. 상기 조합으로는, 예를 들어 하기 식(y-al-1)~(y-al-7)로 각각 나타내는 연결기를 들 수 있다.



[0315]

[0316] [식 중, V¹⁰¹은 단결합 또는 탄소수 1~5의 알킬렌기이며, V¹⁰²는 탄소수 1~30의 2가의 포화 탄화 수소기이다.]

[0317] V¹⁰²에서의 2가의 포화 탄화 수소기는 탄소수 1~30의 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0318] V¹⁰¹ 및 V¹⁰²에서의 알킬렌기로는 직쇄상의 알킬렌기여도 되고, 분기쇄상의 알킬렌기여도 되며, 직쇄상의 알킬렌기가 바람직하다.

[0319] V¹⁰¹ 및 V¹⁰²에서의 알킬렌기로서, 구체적으로는 메틸렌기[-CH₂-]; -CH(CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂- 등의 알킬메틸렌기; 에틸렌기[-CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH(CH₂CH₃)CH₂- 등의 알킬에틸렌기; 트리메틸렌기(n-프로필렌기)[-CH₂CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂- 등의 알킬트리메틸렌기; 테트라메틸렌기[-CH₂CH₂CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 등의 알킬테트라메틸렌기; 펜타메틸렌기[-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-] 등을 들 수 있다.

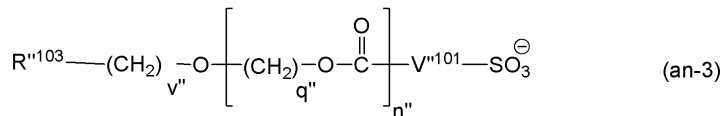
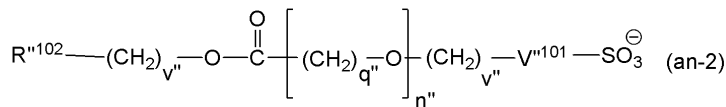
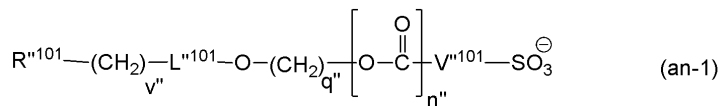
[0320] 또, V¹⁰¹ 또는 V¹⁰²에서의 상기 알킬렌기에서의 일부의 메틸렌기가 탄소수 5~10의 2가의 지방족 환식기로 치환되어 있어도 된다. 상기 지방족 환식기는 상기 식(a1-r-1) 중의 Ra³의 환상의 지방족 탄화수소기로부터 수소 원자를 1개 더 제외한 2가의 기가 바람직하고, 시클로헥실렌기, 1,5-아다만틸렌기 또는 2,6-아다만틸렌기가 보다 바람직하다.

[0321] Y¹⁰¹로는 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 포함하는 2가의 연결기가 바람직하고, 상기 식(y-a1-1)~(y-a1-5)로 각각 나타내는 연결기가 바람직하다.

[0322] 식(b-1) 중, V¹⁰¹은 단결합, 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기이다. V¹⁰¹에서의 알킬렌기, 불소화 알킬렌기는 탄소수 1~4인 것이 바람직하다. V¹⁰¹에서의 불소화 알킬렌기로는 V¹⁰¹에서의 알킬렌기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 중에서도, V¹⁰¹은 단결합 또는 탄소수 1~4의 불소화 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0323] 식(b-1) 중, R¹⁰²는 불소 원자 또는 탄소수 1~5의 불소화 알킬기이다. R¹⁰²는 불소 원자 또는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0324] (b-1) 성분의 음이온부의 구체예로는, 예를 들면 Y¹⁰¹이 단결합으로 이루어지는 경우, 트리플루오로메탄설포네이트 음이온이나 퍼플루오로부탄설포네이트 음이온 등의 불소화 알킬설포네이트 음이온을 들 수 있고; Y¹⁰¹이 산소 원자를 포함하는 2가의 연결기인 경우, 하기 식(an-1)~(an-3) 중 어느 하나로 나타내는 음이온을 들 수 있다.



[0325]

[식 중, R¹⁰¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 환식기, 상기 식(r-hr-1)~(r-hr-6)으로 각각 나타내는 기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇄상의 알킬기이고; R¹⁰²는 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 환식기, 상기 식(a2-r-1)~(a2-r-7)로 각각 나타내는 락톤 함유 환식기 또는 상기 일반식(a5-r-1)~(a5-r-4)로 각각 나타내는 -SO₂- 함유 환식기이며; R¹⁰³은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 환식기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇄상의 알케닐기이고; V¹⁰¹은 불소화 알킬렌기이며; L¹⁰¹은 -C(=O)- 또는 -SO₂-이고; v''는 각각 독립적으로 0~3의 정수이며, q''는 각각 독립적으로 1~20의 정수이고, n''은 0 또는 1이다.]

[0327] R¹⁰¹, R¹⁰² 및 R¹⁰³의 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 환식기는 상기 R¹⁰¹에서의 환상의 지방족 탄화수소기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. 상기 치환기로는 R¹⁰¹에서의 환상의 지방족 탄화수소기를 치환해도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0328] R¹⁰³에서의 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 환식기는 상기 R¹⁰¹에서의 환상의 탄화수소기에서의 방향족 탄화수소기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. 상기 치환기로는 R¹⁰¹에서의 상기 방향족 탄화수소기를 치환해도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0329] R¹⁰¹에서의 치환기를 가지고 있어도 되는 쇄상의 알킬기는 상기 R¹⁰¹에서의 쇄상의 알킬기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. R¹⁰³에서의 치환기를 가지고 있어도 되는 쇄상의 알케닐기는 상기 R¹⁰¹에서의 쇄상의 알케닐기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. V¹⁰¹은 바람직하게는 탄소수 1~3의 불소화 알킬렌기이며, 특히 바람직하게는 -CF₂-, -CF₂CF₂-, -CHF₂CF₂-, -CF(CF₃)CF₂-, -CH(CF₃)CF₂-이다.

[0330] · (b-2) 성분의 음이온부

[0331] 식(b-2) 중, R¹⁰⁴, R¹⁰⁵는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이고, 각각 식(b-1) 중의 R¹⁰¹과 동일한 것들을 들 수 있다. 단, R¹⁰⁴, R¹⁰⁵는 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 된다.

[0332] R¹⁰⁴, R¹⁰⁵는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기가 바람직하고, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기 또는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 불소화 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0333] 상기 쇠상의 알킬기의 탄소수는 1~10인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~7, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~3이다. R¹⁰⁴, R¹⁰⁵의 쇠상의 알킬기의 탄소수는 상기 탄소수의 범위 내에서, 레지스트 용매에 대한 용해성도 양호한 등의 이유로부터, 작을수록 바람직하다. 또, R¹⁰⁴, R¹⁰⁵의 쇠상의 알킬기에서는 불소 원자로 치환되어 있는 수소 원자의 수가 많을수록, 산의 강도가 강해지고, 또 200nm 이하의 고에너지 광이나 전자선에 대한 투명성이 향상되므로 바람직하다. 상기 쇠상의 알킬기 중의 불소 원자의 비율, 즉 불소화율은 바람직하게는 70~100%, 더욱 바람직하게는 90~100%이며, 가장 바람직하게는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기이다.

[0334] 식(b-2) 중, V¹⁰², V¹⁰³은 각각 독립적으로 단결합, 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기이며, 각각 식(b-1) 중의 V¹⁰¹과 동일한 것들을 들 수 있다.

[0335] 식(b-2) 중, L¹⁰¹~L¹⁰²는 각각 독립적으로 단결합 또는 산소 원자이다.

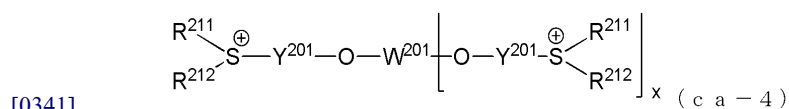
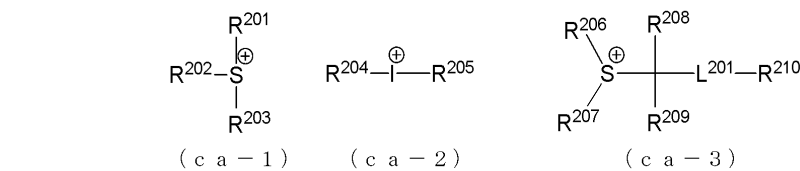
[0336] · (b-3) 성분의 음이온부

[0337] 식(b-3) 중, R¹⁰⁶~R¹⁰⁸은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이며, 각각 식(b-1) 중의 R¹⁰¹과 동일한 것들을 들 수 있다.

[0338] L¹⁰³~L¹⁰⁵는 각각 독립적으로 단결합, -CO- 또는 -SO₂-이다.

[0339] {양이온부}

[0340] 식(b-1), (b-2) 및 (b-3) 중, M^{m+}는 상기 식(b1-1)의 화합물에서의 양이온 이외의 m개의 유기 양이온이며, 그 중에서도 설포늄 양이온 또는 요도늄 양이온인 것이 바람직하고, 하기의 일반식(ca-1)~(ca-4)로 각각 나타내는 양이온이 특히 바람직하다.



[0342] [식 중, R²⁰¹~R²⁰⁷ 및 R²¹¹~R²¹²는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기, 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, R²⁰¹~R²⁰³, R²⁰⁶~R²⁰⁷, R²¹¹~R²¹²는 서로 결합해 식 중의 황 원자와 함께 환을 형성해도 된다. R²⁰⁸~R²⁰⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, R²¹⁰은 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기, 알킬기, 알케닐기 또는 -SO₂- 함유 환식기이며, L²⁰¹은 -C(=O)- 또는 -C(=O)-O-를 나타내고, Y²⁰¹은 각각 독립적으로 아릴렌기, 알킬렌기 또는 알케닐렌기를 나타내며, x는 1 또는 2이고, W²⁰¹은 (x+1)개의 연결기를 나타낸다.]

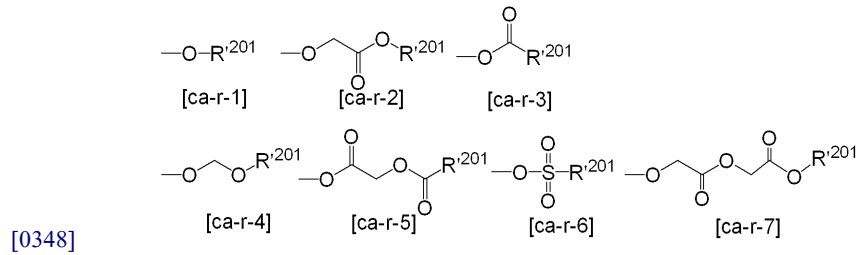
[0343] $R^{201} \sim R^{207}$ 및 $R^{211} \sim R^{212}$ 에서의 아릴기로는 탄소수 6~20의 비치환 아릴기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

[0344] $R^{201} \sim R^{207}$ 및 $R^{211} \sim R^{212}$ 에서의 알킬기로는 쇠상 또는 환상의 알킬기로서, 탄소수 1~30의 것이 바람직하다.

[0345] $R^{201} \sim R^{207}$ 및 $R^{211} \sim R^{212}$ 에서의 알케닐기로는 탄소수가 2~10인 것이 바람직하다.

[0346] $R^{201} \sim R^{207}$ 및 $R^{210} \sim R^{212}$ 를 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들면 알킬기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시아노기, 아미노기, 아릴기, 아릴티오기, 하기 식(ca-r-1)~(ca-r-7)로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.

[0347] 치환기로서의 아릴티오기에서의 아릴기로는 R^{101} 에서 든 것과 동일하고, 구체적으로 페닐티오기 또는 비페닐티오기를 들 수 있다.



[0349] [식 중, R^{201} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 쇠상의 알킬기 또는 쇠상의 알케닐기이다.]

[0350] R^{201} 의 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기는 상기 식(b-1) 중의 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있는 것 외에, 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기로서, 상기 식(a1-r-2)로 나타내는 산해리성기와 동일한 것도 들 수 있다.

[0351] $R^{201} \sim R^{203}$, $R^{206} \sim R^{207}$, $R^{211} \sim R^{212}$ 는 서로 결합해 식 중의 황 원자와 함께 환을 형성하는 경우, 황 원자, 산소 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자나, 카르보닐기, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3-$, $-COO-$, $-CONH-$ 또는 $-N(R_N)-$ (상기 R_N 은 탄소수 1~5의 알킬기이다.) 등의 관능기를 통하여 결합해도 된다. 형성되는 환으로는 식 중의 황 원자를 그 환골격에 포함하는 1개의 환이 황 원자를 포함하고, 3~10원환인 것이 바람직하며, 5~7원환인 것이 특히 바람직하다. 형성되는 환의 구체예로는, 예를 들어 티오펜환, 티아졸환, 벤조티오펜환, 티안트렌환, 디벤조티오펜환, 9H-티옥산텐환, 티옥산톤환, 페녹산텐환, 테트라히드로티오펜환, 테트라히드로티오피라늄환 등을 들 수 있다.

[0352] $R^{208} \sim R^{209}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하며, 알킬기가 되는 경우 서로 결합해 환을 형성해도 된다.

[0353] R^{210} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알케닐기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 $-SO_2-$ 함유 환식기이다.

[0354] R^{210} 에서의 아릴기로는 탄소수 6~20의 비치환 아릴기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

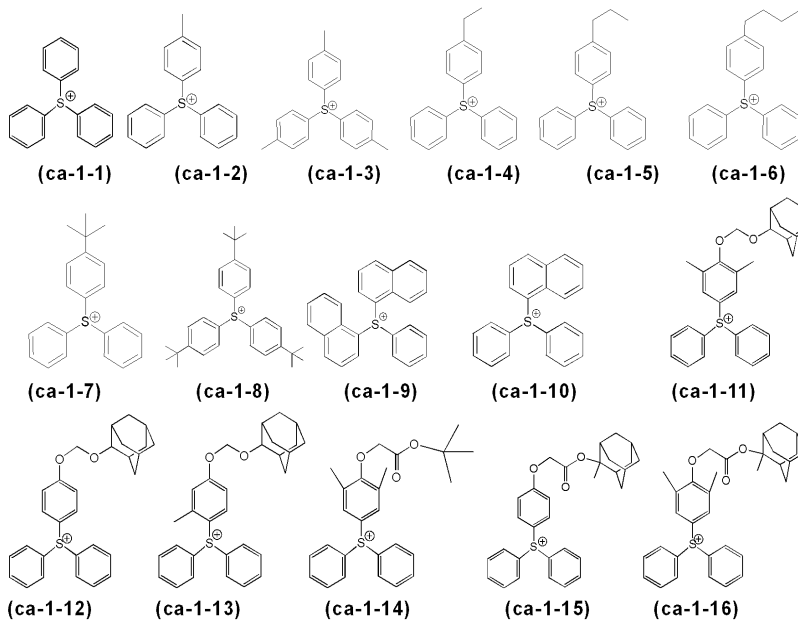
[0355] R^{210} 에서의 알킬기로는 쇠상 또는 환상의 알킬기로서, 탄소수 1~30의 것이 바람직하다.

[0356] R^{210} 에서의 알케닐기로는 탄소수가 2~10인 것이 바람직하다.

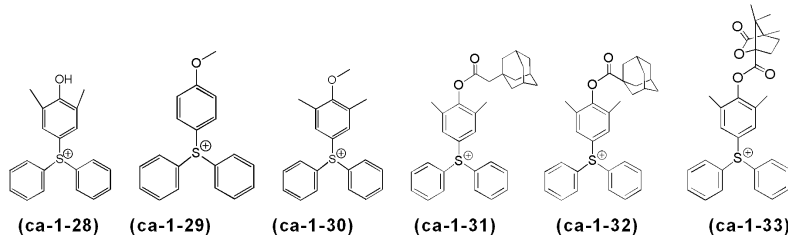
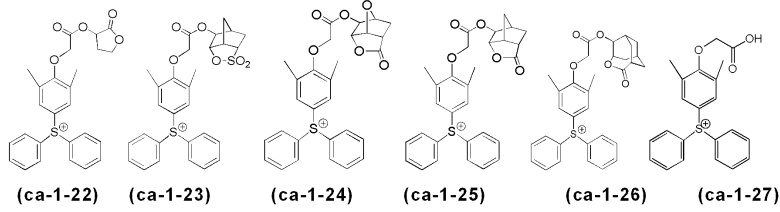
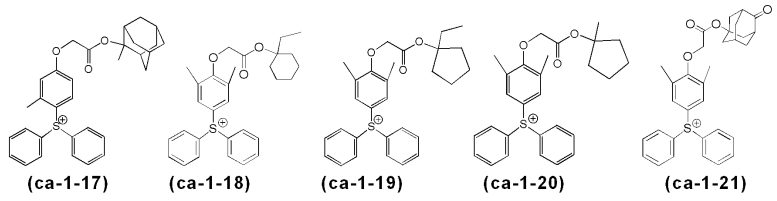
[0357] R^{210} 에서의 치환기를 가지고 있어도 되는 $-SO_2-$ 함유 환식기로는 상기 일반식(a2-1) 중의 Ra^{21} 의 「 $-SO_2-$ 함유 환식기」와 동일한 것을 들 수 있고, 상기 일반식(a5-r-1)로 나타내는 기가 바람직하다.

[0358] Y^{201} 은 각각 독립적으로 아릴렌기, 알킬렌기 또는 알케닐렌기를 나타낸다.

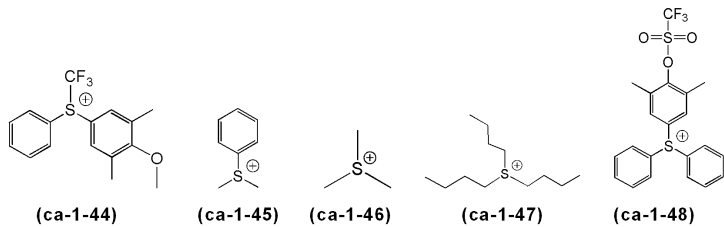
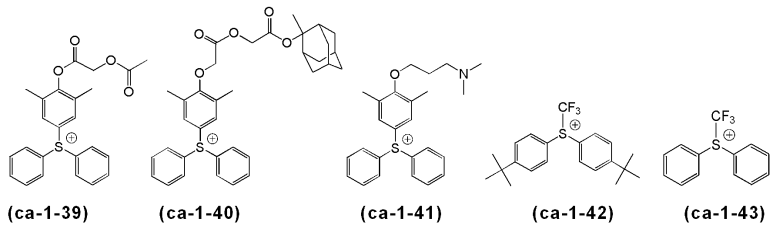
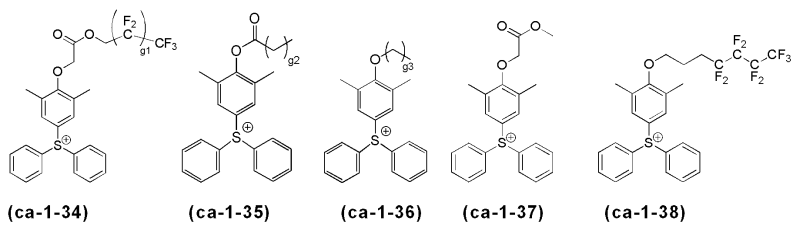
- [0359] Y^{201} 에서의 아릴렌기는 상기 식(b-1) 중의 R^{101} 에서의 방향족 탄화수소기로서 예시한 아릴기로부터 수소 원자를 1개 제외한 기를 들 수 있다.
- [0360] Y^{201} 에서의 알킬렌기, 알케닐렌기는 상기 일반식(a1-1) 중의 Va^1 에서의 2가의 탄화수소기로서의 지방족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0361] 상기 식(ca-4) 중, x는 1 또는 2이다.
- [0362] W^{201} 은 (x+1)가, 즉 2가 또는 3가의 연결기이다.
- [0363] W^{201} 에서의 2가의 연결기로는 치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기가 바람직하고, 상기 일반식(a2-1)에서의 Ya^{21} 과 동일한 탄화수소기를 예시할 수 있다. W^{201} 에서의 2가의 연결기는 직쇄상, 분기쇄상, 환상 중 어느 것이어도 되고, 환상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 아릴렌기의 양단에 2개의 카르보닐기가 조합된 기가 바람직하다. 아릴렌기로는 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있고, 페닐렌기가 특히 바람직하다.
- [0364] W^{201} 에서의 3가의 연결기로는 상기 W^{201} 에서의 2가의 연결기로부터 수소 원자를 1개 제외한 기, 상기 2가의 연결기에 추가로 상기 2가의 연결기가 결합한 기 등을 들 수 있다. W^{201} 에서의 3가의 연결기로는 아릴렌기에 2개의 카르보닐기가 결합한 기가 바람직하다.
- [0365] 식(ca-1)로 나타내는 적합한 양이온으로서, 구체적으로는 하기 식(ca-1-1)~(ca-1-63)으로 각각 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0366]



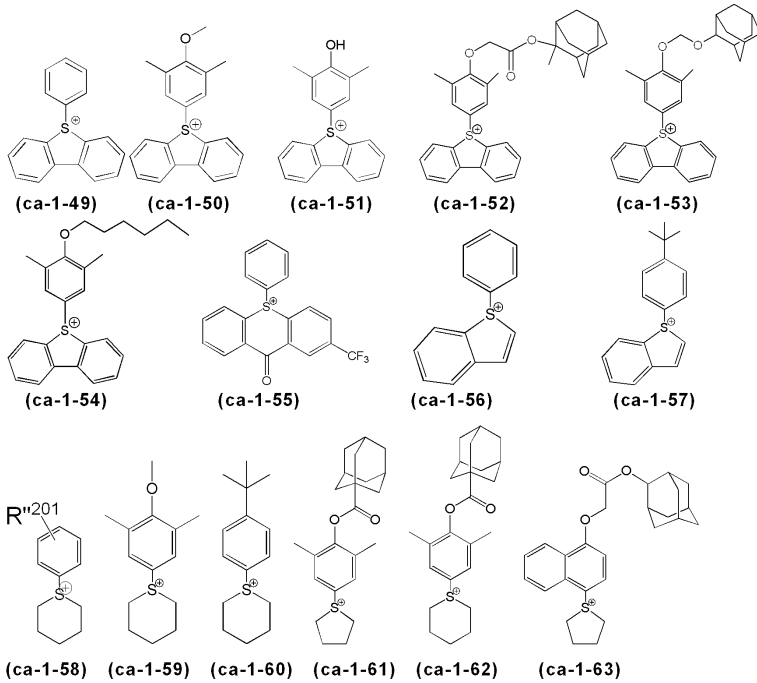
[0367]



[0368]

[0369]

[식 중, g1, g2, g3은 반복수를 나타내고, g1은 1~5의 정수이며, g2는 0~20의 정수이고, g3은 0~20의 정수이다.]



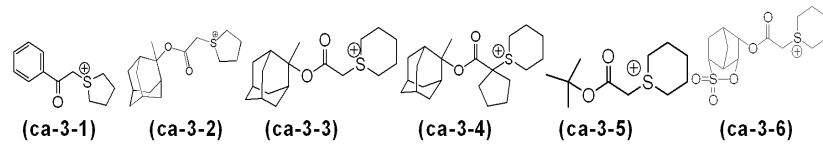
[0370]

[0371]

[식 중, R²⁰¹은 수소 원자 또는 치환기로서, 치환기로는 상기 R²⁰¹~R²⁰⁷ 및 R²¹⁰~R²¹²를 가지고 있어도 되는 치환기로서 든 것과 동일하다.]

[0372]

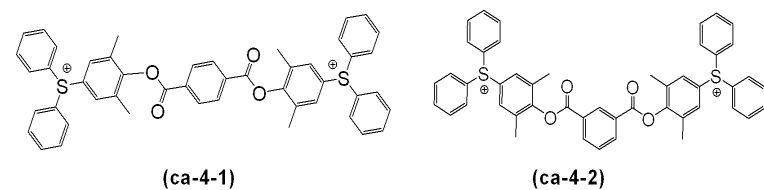
상기 식(ca-3)으로 나타내는 적합한 양이온으로서, 구체적으로는 하기 식(ca-3-1)~(ca-3-6)으로 각각 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0373]

[0374]

상기 식(ca-4)로 나타내는 적합한 양이온으로서, 구체적으로는 하기 식(ca-4-1)~(ca-4-2)로 각각 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0375]

[0376]

(B) 성분은 상술한 산발생제를 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용해도 된다.

[0377]

본 발명의 레지스트 조성물이 (B) 성분을 함유하는 경우, (B) 성분의 함유량은 (A) 성분 100질량부에 대해서 0.5~60질량부가 바람직하고, 1~50질량부가 보다 바람직하며, 1~40질량부가 더욱 바람직하다. (B) 성분의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 패턴 형성이 충분히 행해진다. 또, 레지스트 조성물의 각 성분을 유기용제에 용해시켰을 때, 균일한 용액을 얻을 수 있어 보존 안정성이 양호해지기 때문에 바람직하다.

[0378]

<염기성 화합물 성분; (D) 성분>

[0379]

본 발명의 레지스트 조성물은 (A) 성분에 더하여, 또는 (A) 성분 및 (B) 성분에 더하여, 추가로 산화산 제어제 성분(이하 「(D) 성분」이라고도 한다.)을 함유해도 된다.

[0380]

(D) 성분은 상기 (B) 성분 등으로부터 노광에 의해 발생하는 산을 트랩하는 켈처(산화산 제어제)로서 작용하는 것이다.

[0381]

본 발명에서의 (D) 성분은 노광에 의해 분해되어 산화산 제어성을 잃는 광 붕괴성 염기(D1)(이하 「(D1) 성분」

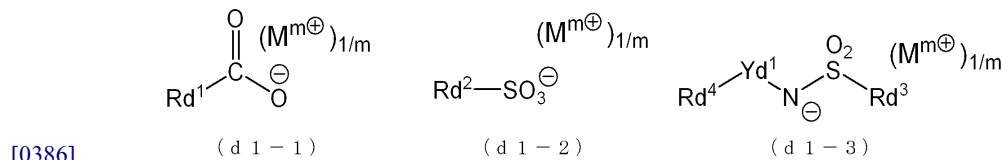
이라고 한다.)여도 되고, 상기 (D1) 성분에 해당하지 않는 합질소 유기 화합물(D2)(이하 「(D2) 성분」이라고 한다.)이어도 된다.

[0382] [(D1) 성분]

[0383] (D1) 성분을 함유하는 레지스트 조성물로 함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 때에, 노광부와 비노광부의 콘트라스트를 향상시킬 수 있다.

[0384] (D1) 성분으로는 노광에 의해 분해되어 산화산 제어성을 잃는 것이면 특별히 한정되지 않고, 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 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이 바람직하다.

[0385] (d1-1)~(d1-3) 성분은 노광부에서 분해되어 산화산 제어성(염기성)을 잃기 때문에 켄처로서 작용하지 않고, 미노광부에서 켄처로서 작용한다.



[0386] [식 중, Rd¹~Rd⁴는 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이다. 단, 식(d1-2) 중의 Rd²에서의 S 원자에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자는 결합하고 있지 않는 것으로 한다. Yd¹은 단결합 또는 2가의 연결기이다. M^{m+}는 각각 독립적으로 m가의 유기 양이온이다.]

[0387] {(d1-1) 성분}

[0388] · 음이온부

[0389] 식(d1-1) 중, Rd¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이며, R¹⁰¹과 동일한 것을 들 수 있다.

[0390] 이들 중에서도, Rd¹로는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 환식기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 탄화수소기가 바람직하다. 이들 기가 가지고 있어도 되는 치환기로는 수산기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기가 바람직하다.

[0391] 상기 방향족 탄화수소기로는 페닐기 혹은 나프틸기가 보다 바람직하다.

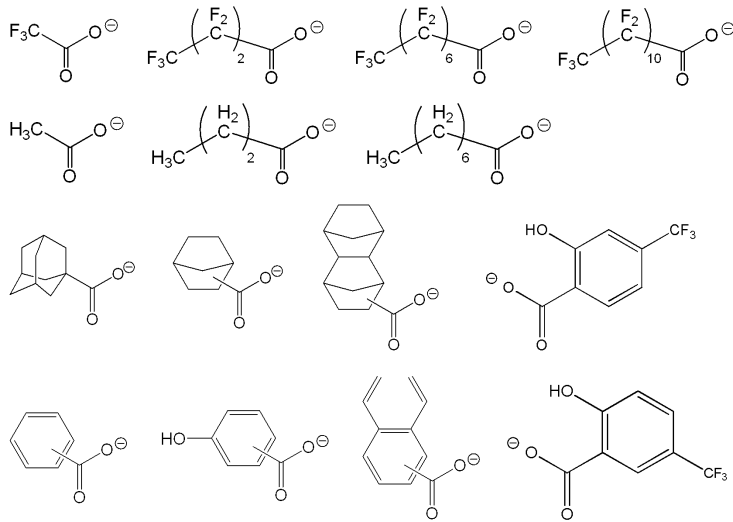
[0392] 상기 지방족 환식기로는 아다만탄, 노르보난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1개 이상의 수소 원자를 제외한 기인 것이 보다 바람직하다.

[0393] 상기 쇠상의 탄화수소기로는 쇠상의 알킬기가 바람직하다. 쇠상의 알킬기로는 탄소수가 1~10인 것이 바람직하고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 직쇄상의 알킬기; 1-메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등의 분기쇄상의 알킬기;를 들 수 있다.

[0394] 상기 쇠상의 알킬기가 치환기로서 불소 원자 또는 불소화 알킬기를 갖는 불소화 알킬기인 경우, 불소화 알킬기의 탄소수는 1~11이 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~4가 더욱 바람직하다. 상기 불소화 알킬기는 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.

[0395] Rd¹로는 직쇄상의 알킬기를 구성하는 일부 또는 전부의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 불소화 알킬기인 것이 바람직하고, 직쇄상의 알킬기를 구성하는 수소 원자 모두가 불소 원자로 치환된 불소화 알킬기(직쇄상의 퍼플루오로알킬기)인 것이 보다 바람직하다.

[0397] 이하에 (d1-1) 성분의 음이온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.



[0398]

[0399] · 양이온부

[0400] 식(d1-1) 중, M^{m+} 는 m가의 유기 양이온이다.

[0401] M^{m+} 의 유기 양이온으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 상기 일반식(ca-1)~(ca-4)로 각각 나타내는 양이온과 동일한 것을 들 수 있고, 상기 식(ca-1-1)~(ca-1-63)으로 각각 나타내는 양이온이 바람직하다.

[0402] (d1-1) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용해도 된다.

[0403] {(d1-2) 성분}

[0404] · 음이온부

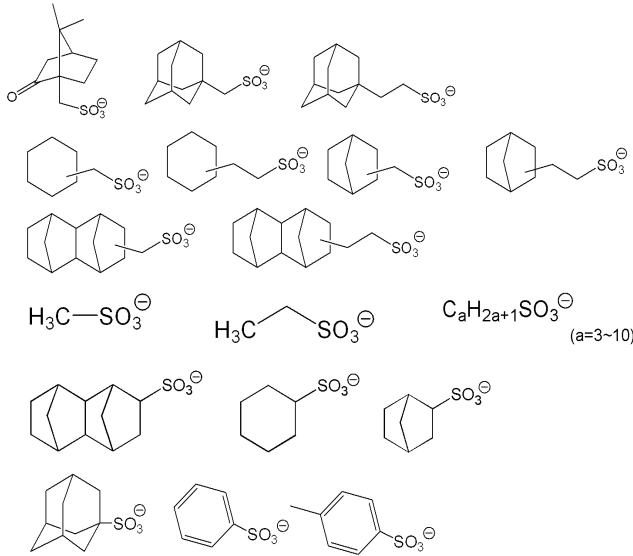
[0405] 식(d1-2) 중, Rd^2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이며, R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0406] 단, Rd^2 에서의 S 원자에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자는 결합하고 있지 않는(불소 치환되어 있지 않는) 것으로 한다. 이것에 의해 (d1-2) 성분의 음이온이 적당한 약산 음이온이 되어 (D) 성분의 켈칭능이 향상된다.

[0407] Rd^2 로는 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 환식기인 것이 바람직하고, 아다만탄, 노르보난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등으로부터 1개 이상의 수소 원자를 제외한 기(치환기를 가지고 있어도 된다); 캄페 등으로부터 1개 이상의 수소 원자를 제외한 기인 것이 보다 바람직하다.

[0408] Rd^2 의 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 상기 치환기로는 상기 식(d1-1)의 Rd^1 에서의 탄화수소기(방향족 탄화수소기, 지방족 탄화수소기)를 가지고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0409] 이하에 (d1-2) 성분의 음이온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.



[0410]

[0411] · 양이온부

[0412] 식(d1-2) 중, M^{m+} 는 m가의 유기 양이온이며, 상기 식(d1-1) 중의 M^{m+} 와 동일하다.

[0413] (d1-2) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용해도 된다.

[0414] {(d1-3) 성분}

[0415] · 음이온부

[0416] 식(d1-3) 중, Rd^3 은 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이며, R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있고, 불소 원자를 포함하는 환식기, 쇠상의 알킬기 또는 쇠상의 알케닐기인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 불소화 알킬기가 바람직하고, 상기 Rd^1 의 불소화 알킬기와 동일한 것이 보다 바람직하다.

[0417] 식(d1-3) 중, Rd^4 는 치환기를 가지고 있어도 되는 환식기, 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 쇠상의 알케닐기이며, R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0418] 그 중에서도, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 환식기인 것이 바람직하다.

[0419] Rd^4 에서의 알킬기는 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기쇄상의 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.

[0420] Rd^4 에서의 알콕시기는 탄소수 1~5의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~5의 알콕시기로서, 구체적으로는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기를 들 수 있다. 그 중에서도, 메톡시기, 에톡시기가 바람직하다.

[0421] Rd^4 에서의 알케닐기는 상기 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있고, 비닐기, 프로페닐기(알릴기), 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기가 바람직하다. 이들 기는 추가로 치환기로서, 탄소수 1~5의 알킬기 또는 탄소수 1~5의 할로젠화 알킬기를 가지고 있어도 된다.

[0422] Rd^4 에서의 환식기는 상기 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있고, 시클로펜탄, 시클로헥산, 아다만탄, 노르보난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등의 시클로알칸으로부터 1개 이상의 수소 원자를 제외한 치환식기 또는 페닐기, 나프틸기 등의 방향족기가 바람직하다. Rd^4 가 치환식기인 경우, 레지스트 조성물이 유기용제에 양

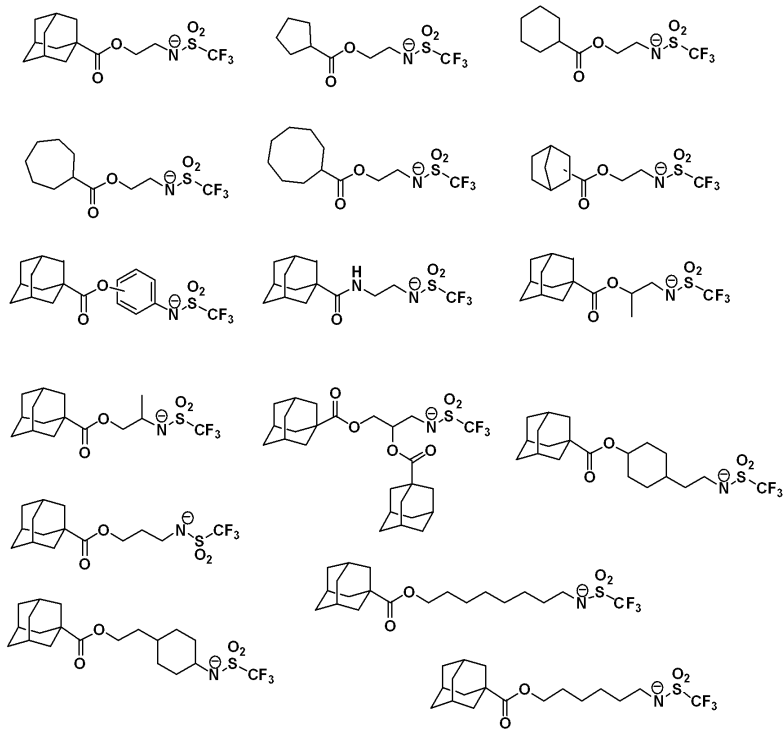
호하게 용해됨으로써, 리소그래피 특성이 양호해진다. 또, Rd^4 가 방향족기인 경우, EUV 등을 노광 광원으로 하는 리소그래피에 있어서, 상기 레지스트 조성물이 광 흡수 효율이 뛰어나 감도나 리소그래피 특성이 양호해진다.

[0423] 식(d1-3) 중, Yd^1 은 단결합 또는 2가의 연결기이다.

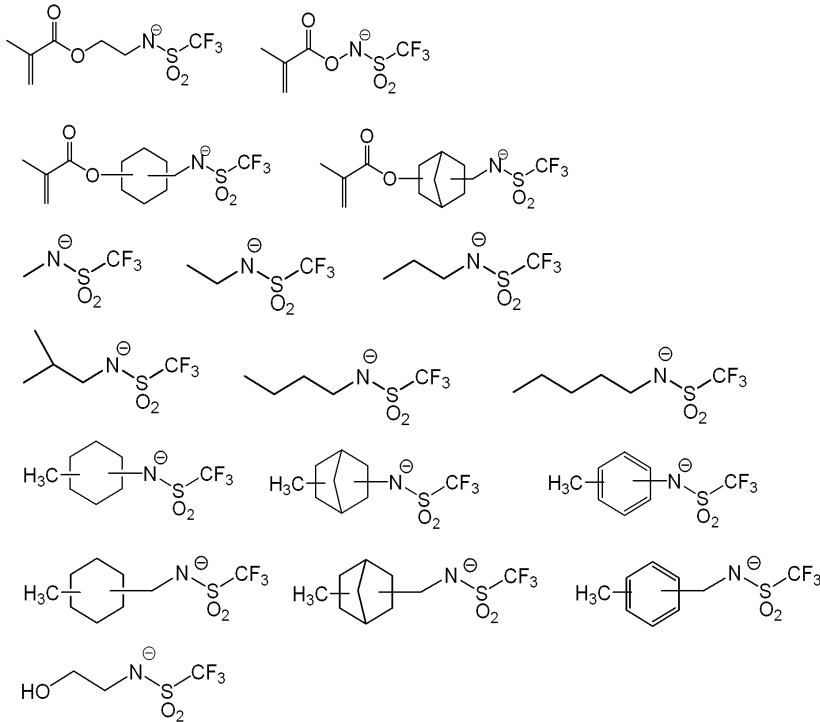
[0424] Yd^1 에서의 2가의 연결기로는 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기(지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기), 헤테로 원자를 포함하는 2가의 연결기 등을 들 수 있다. 이들은 각각, 상기 식(a2-1)에서의 Ya^{21} 의 2가의 연결기의 설명에서 든 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0425] Yd^1 로는 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 알킬렌기 또는 이들 조합인 것이 바람직하다. 알킬렌기로는 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기인 것이 더욱 바람직하다.

[0426] 이하에 (d1-3) 성분의 음이온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.



[0427]



- [0428]
- [0429] · 양이온부
- [0430] 식(d1-3) 중, M^{m+} 는 m가의 유기 양이온이며, 상기 식(d1-1) 중의 M^{m+} 와 동일하다.
- [0431] (d1-3) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용해도 된다.
- [0432] (D1) 성분은 상기 (d1-1)~(d1-3) 성분 중 어느 하나 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용해도 된다.
- [0433] (D1) 성분의 함유량은 (A) 성분 100질량부에 대해서, 0.5~10질량부인 것이 바람직하고, 0.5~8질량부인 것이 보다 바람직하며, 1~8질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0434] (D1) 성분의 함유량이 바람직한 하한값 이상이면, 특히 양호한 리소그래피 특성 및 레지스트 패턴 형상을 얻을 수 있다. 한편, 상한값 이하이면, 감도를 양호하게 유지할 수 있고, 스루풋(throughput)도 뛰어나다.
- [0435] 상기한 (d1-1) 성분 (d1-2) 성분의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0436] ((D2) 성분)
- [0437] (D) 성분은 상기 (D1) 성분에 해당하지 않는 함질소 유기 화합물 성분(이하 (D2) 성분이라고 한다.)을 함유하고 있어도 된다.
- [0438] (D2) 성분으로는 산화산 제어제로서 작용하는 것으로, 또한 (D1) 성분에 해당하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것으로부터 임의로 사용하면 된다. 그 중에서도, 지방족 아민, 특히 제2급 지방족 아민이나 제3급 지방족 아민이 바람직하다.
- [0439] 지방족 아민이란, 1개 이상의 지방족기를 갖는 아민이며, 상기 지방족기는 탄소수가 1~12인 것이 바람직하다.
- [0440] 지방족 아민으로는 암모니아 NH_3 의 수소 원자의 적어도 1개를 탄소수 12 이하의 알킬기 또는 히드록시알킬기로 치환한 아민(알킬아민 또는 알킬알코올아민) 또는 환식 아민을 들 수 있다.
- [0441] 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, 트리아이소프로판올아민, 디-n-옥탄올아민, 트리-n-옥탄올아민 등의 알킬알코올아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소수 5~10의 트리알킬아민이 더욱 바람직하고, 트리-

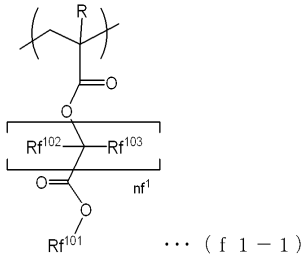
n-펜틸아민 또는 트리-n-옥틸아민이 특히 바람직하다.

- [0442] 환식 아민으로는, 예를 들어 헤테로 원자로서 질소 원자를 포함하는 복소환 화합물을 들 수 있다. 상기 복소환 화합물로는 단환식의 것(지방족 단환식 아민)이어도 다환식의 것(지방족 다환식 아민)이어도 된다.
- [0443] 지방족 단환식 아민으로서, 구체적으로는 피페리딘, 피페라진 등을 들 수 있다.
- [0444] 지방족 다환식 아민으로는 탄소수가 6~10인 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.
- [0445] 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-히드록시에톡시)에톡시)에틸]아민, 트리에탄올아민트리아세테이트 등을 들 수 있고, 트리에탄올아민트리아세테이트가 바람직하다.
- [0446] 또 (D2) 성분으로는 방향족 아민을 사용해도 된다.
- [0447] 방향족 아민으로는 아닐린, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 피롤, 인돌, 피라졸, 이미다졸 또는 이들 유도체, 디페닐아민, 트리페닐아민, 트리벤질아민, 2,6-디이소프로필아닐린, N-tert-부톡시카르보닐피롤리딘 등을 들 수 있다.
- [0448] (D2) 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용해도 된다.
- [0449] (D2) 성분은 (A) 성분 100질량부에 대해서, 통상 0.01~5.0질량부의 범위에서 사용된다. 상기 범위로 함으로써, 레지스트 패턴 형상, 대기 경시 안정성 등이 향상된다.
- [0450] (D) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용해도 된다.
- [0451] 본 발명의 레지스트 조성물이 (D) 성분을 함유하는 경우 (D) 성분은 (A) 성분 100질량부에 대해서, 0.1~15질량부인 것이 바람직하고, 0.3~12질량부인 것이 보다 바람직하며, 0.5~12질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 레지스트 조성물로 했을 때, LWR 등의 리소그래피 특성이 보다 향상된다. 또, 보다 양호한 레지스트 패턴 형상을 얻을 수 있다. 상기 범위의 상한값 이하이면, 감도를 양호하게 유지할 수 있고, 스투풋도 뛰어나다.
- [0452] <임의 성분>
- [0453] [(E) 성분]
- [0454] 본 발명의 레지스트 조성물에는 감도 열화의 방지나, 레지스트 패턴 형상, 대기 경시 안정성 등의 향상의 목적으로, 임의의 성분으로서 유기 카르복시산 및 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(E)(이하 (E) 성분이라고 한다.)을 함유시킬 수 있다.
- [0455] 유기 카르복시산으로는, 예를 들면 아세트산, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 적합하다.
- [0456] 인의 옥소산으로는 인산, 포스폰산, 포스핀산 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 포스폰산이 바람직하다.
- [0457] 인의 옥소산의 유도체로는, 예를 들어 상기 옥소산의 수소 원자를 탄화수소기로 치환한 에스테르 등을 들 수 있고, 상기 탄화수소기로는 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0458] 인산의 유도체로는 인산디-n-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0459] 포스폰산의 유도체로는 포스폰산디메틸에스테르, 포스폰산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산디페닐에스테르, 포스폰산디벤질에스테르 등의 포스폰산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0460] 포스핀산의 유도체로는 포스핀산에스테르나 페닐포스핀산 등을 들 수 있다.
- [0461] (E) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0462] (E) 성분은 (A) 성분 100질량부에 대해서, 통상 0.01~5.0질량부의 범위에서 사용된다.
- [0463] [(F) 성분]
- [0464] 본 발명의 레지스트 조성물은 레지스트막에 발수성을 부여하기 위해서, 불소 첨가제(이하 「(F) 성분」이라고

한다.)를 함유하고 있어도 된다.

[0465] (F) 성분으로는, 예를 들면 일본 특개 2010-002870호 공보, 일본 특개 2010-032994호 공보, 일본 특개 2010-277043호 공보, 일본 특개 2011-13569호 공보, 일본 특개 2011-128226호 공보에 기재된 함불소 고분자 화합물을 사용할 수 있다.

[0466] (F) 성분으로서 보다 구체적으로는 하기 식(f1-1)로 나타내는 구성 단위(f1)를 갖는 중합체를 들 수 있다. 상기 중합체로는 하기 식(f1-1)로 나타내는 구성 단위(f1)만으로 이루어진 중합체(호모폴리머); 하기 식(f1-1)로 나타내는 구성 단위(f1)와, 상기 구성 단위(a1)의 공중합체; 하기 식(f1-1)로 나타내는 구성 단위(f1)와, 아크릴 산 또는 메타크릴산으로부터 유도되는 구성 단위와, 상기 구성 단위(a1)의 공중합체인 것이 바람직하다. 여기서, 하기 식(f1-1)로 나타내는 구성 단위(f1)와 공중합되는 상기 구성 단위(a1)로는 1-에틸-1-시클로옥틸 (메타)아크릴레이트 또는 상기 식(a1-2-01)로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.



[0467] [식 중, R은 상기와 동일하고, Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1~5의 알킬기 또는 탄소수 1~5의 할로겐화 알킬기를 나타내고, Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³은 동일해도 되고 상이해도 된다. nf¹은 1~5의 정수이며, Rf¹⁰¹은 불소 원자를 포함하는 유기기이다.]

[0469] 식(f1-1) 중, R은 상기와 동일하다. R로는 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0470] 식(f1-1) 중, Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³의 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³의 탄소수 1~5의 알킬기로는 상기 R의 탄소수 1~5의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다. Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³의 탄소수 1~5의 할로겐화 알킬기로서, 구체적으로는 상기 탄소수 1~5의 알킬기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 것을 들 수 있다. 상기 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. 그 중에서도 Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³으로는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다.

[0471] 식(f1-1) 중, nf¹은 1~5의 정수로서, 1~3의 정수가 바람직하고, 1 또는 2인 것이 보다 바람직하다.

[0472] 식(f1-1) 중, Rf¹⁰¹은 불소 원자를 포함하는 유기기로서, 불소 원자를 포함하는 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0473] 불소 원자를 포함하는 탄화수소기로는 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 중 어느 것이어도 되고, 탄소수는 1~20인 것이 바람직하며, 탄소수 1~15인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1~10이 특히 바람직하다.

[0474] 또, 불소 원자를 포함하는 탄화수소기는 상기 탄화수소기에서의 수소 원자의 25% 이상이 불소화되어 있는 것이 바람직하고, 50% 이상이 불소화되어 있는 것이 보다 바람직하며, 60% 이상이 불소화되어 있는 것이 침지 노광 시의 레지스트막의 소수성이 높아지는 것으로부터, 특히 바람직하다.

[0475] 그 중에서도, Rf¹⁰¹로는 탄소수 1~5의 불소화 탄화수소기가 특히 바람직하고, 트리플루오로메틸기, -CH₂-CF₃, -CH₂-CF₂-CF₃, -CH(CF₃)₂, -CH₂-CH₂-CF₃, -CH₂-CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃가 가장 바람직하다.

[0476] (F) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)(겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 기준)은 1000~50000이 바람직하고, 5000~40000이 보다 바람직하며, 10000~30000이 가장 바람직하다. 이 범위의 상한값 이하이면, 레지스트로서 사용하기에 충분한 레지스트 용제에 대한 용해성이 있고, 이 범위의 하한값 이상이면, 내드라이 에칭성이 나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.

- [0477] (F) 성분의 분산도(Mw/Mn)는 1.0~5.0이 바람직하고, 1.0~3.0이 보다 바람직하며, 1.2~2.5가 가장 바람직하다.
- [0478] (F) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0479] (F) 성분은 (A) 성분 100질량부에 대해서, 0.5~10질량부의 비율로 사용된다.
- [0480] 본 발명의 레지스트 조성물에는 또한 원하는 바에 따라 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들면 레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 할레이션 방지제, 염료 등을 적절히 첨가 함유시킬 수 있다.
- [0481] [(S) 성분]
- [0482] 본 발명의 레지스트 조성물은 재료를 유기용제(이하 (S) 성분이라고 한다)에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0483] (S) 성분으로는 사용하는 각 성분을 용해시켜, 균일한 용액으로 할 수 있는 것이면 되고, 종래 화학 증폭형 레지스트의 용제로서 공지된 것 중에서 임의의 것을 1종 또는 2종 이상 적절히 선택해 사용할 수 있다.
- [0484] 예를 들어, γ -부티로락톤 등의 락톤류; 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 시클로헥산온, 메틸-n-펜틸케톤(2-헥탄온), 메틸이소펜틸케톤 등의 케톤류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 다가 알코올류; 에틸렌글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노아세테이트, 프로필렌글리콜 모노아세테이트 또는 디프로필렌글리콜 모노아세테이트 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, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PGME)가 바람직하다]; 디옥산과 같은 환식 에테르류나, 젯산메틸, 젯산에틸(EL), 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르류; 아니솔, 에틸벤질에테르, 크레질 메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, 페넨톨, 부틸페닐에테르, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 펜틸벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 크실렌, 시멘, 메시틸렌 등의 방향족계 유기용제, 디메틸설폭사이드(DMSO) 등을 들 수 있다.
- [0485] 이들 유기용제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 혼합 용제로서 사용해도 된다.
- [0486] 그 중에서도, PGMEA, PGME, γ -부티로락톤, EL이 바람직하다.
- [0487] 또, PGMEA와 극성 용제를 혼합한 혼합 용매도 바람직하다. 그 배합비(질량비)는 PGMEA와 극성 용제의 상용성 등을 고려해 적절히 결정하면 되지만, 바람직하게는 1:9~9:1, 보다 바람직하게는 2:8~8:2의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0488] 보다 구체적으로는 극성 용제로서 EL 또는 시클로헥산온을 배합하는 경우는 PGMEA:EL 또는 시클로헥산온의 질량비는 바람직하게는 1:9~9:1, 보다 바람직하게는 2:8~8:2이다. 또, 극성 용제로서 PGME를 배합하는 경우는 PGMEA:PGME의 질량비는 바람직하게는 1:9~9:1, 보다 바람직하게는 2:8~8:2, 더욱 바람직하게는 3:7~7:3이다.
- [0489] 또 (S) 성분으로서 그 외에는 PGMEA 및 EL 중에서 선택되는 적어도 1종과 γ -부티로락톤의 혼합 용제도 바람직하다. 이 경우, 혼합 비율로는 전자와 후자의 질량비가 바람직하게는 70:30~95:5이다.
- [0490] (S) 성분의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 기판 등에 도포 가능한 농도로 도포 막 두께에 따라 적절히 설정된다. 일반적으로는 레지스트 조성물의 고형분 농도가 1~20질량%, 바람직하게는 2~15질량%의 범위 내가 되도록 사용된다.
- [0491] 본 발명의 레지스트 조성물은 감도, CDU, EL 마진, WEEF 등의 리소그래피 특성이 뛰어나다. 그 이유는 확실하지 않지만, 이하와 같이 추측된다.
- [0492] 본 발명의 레지스트 조성물이 함유하는 고분자 화합물은 2관능성의 구성 단위를 갖는다. 2관능성의 구성 단위는 산해리성기나 산발생기 등의 기능성기의 배합비를 동시에 높일 수 있다. 이것에 의해, 리소그래피 특성을 향상시킬 수 있는 고분자 화합물의 설계가 가능해졌기 때문이라고 생각된다.
- [0493] 또한 2관능성의 구성 단위인 것은 고분자 화합물을 설계할 때의 선택성상에서도 유리하게 작용한다고 생각된다.
- [0494] <레지스트 패턴 형성 방법>
- [0495] 본 발명의 제2 태양인 레지스트 패턴 형성 방법은 지지체 위에 상기 레지스트 조성물을 사용해 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정 및 상기 레지스트막을 현상해 레지스트 패턴을 형성하는 공정을

포함한다.

- [0496] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 예를 들면 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.
- [0497] 우선, 지지체 위에 상기 본 발명의 레지스트 조성물을 스핀너 등으로 도포하고, 베이킹(포스트 어플라이 베이킹(PAB)) 처리를, 예를 들어 80~150℃의 온도 조건에서 40~120초간, 바람직하게는 60~90초간 실시하여 레지스트막을 형성한다.
- [0498] 다음에, 상기 레지스트막에 대해, 예를 들면 ArF 노광 장치, 전자선 묘화 장치, EUV 노광 장치 등의 노광 장치를 사용하여, 소정의 패턴이 형성된 마스크(마스크 패턴)를 통한 노광, 또는 마스크 패턴을 통하지 않는 전자선의 직접 조사에 의한 묘화 등에 의한 선택적 노광을 실시한 후, 베이킹(포스트 익스포저 베이킹(PEB)) 처리를, 예를 들어 80~150℃의 온도 조건에서 40~120초간, 바람직하게는 60~90초간 실시한다.
- [0499] 다음에, 상기 레지스트막을 현상 처리한다.
- [0500] 현상 처리는 알칼리 현상 프로세스의 경우는 알칼리 현상액을 사용하고, 용제 현상 프로세스의 경우는 유기용제를 함유하는 현상액(유기계 현상액)을 사용해 실시한다.
- [0501] 현상 처리 후, 바람직하게는 린스 처리를 실시한다. 린스 처리는 알칼리 현상 프로세스의 경우는 순수를 사용한 물 린스가 바람직하고, 용제 현상 프로세스의 경우는 유기용제를 함유하는 린스액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0502] 용제 현상 프로세스의 경우, 상기 현상 처리 또는 린스 처리의 후에, 패턴 위에 부착되어 있는 현상액 또는 린스액을 초임계 유체에 의해 제거하는 처리를 실시해도 된다.
- [0503] 현상 처리 후 또는 린스 처리 후, 건조를 실시한다. 또, 경우에 따라서는 상기 현상 처리 후에 베이킹 처리(포스트 베이킹)를 실시해도 된다. 이와 같이 하여, 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.
- [0504] 지지체로는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 전자 부품용의 기판이나, 이것에 소정의 배선 패턴이 형성된 것 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는 실리콘 웨이퍼, 동, 크롬, 철, 알루미늄 등의 금속제의 기판이나, 유리 기판 등을 들 수 있다. 배선 패턴의 재료로는, 예를 들면 동, 알루미늄, 니켈, 금 등이 사용 가능하다.
- [0505] 또, 지지체로는 상술한 것과 같은 기판 위에 무기계 및/또는 유기계의 막이 마련된 것이어도 된다. 무기계의 막으로는 무기 반사 방지막(무기 BARC)을 들 수 있다. 유기계의 막으로는 유기 반사 방지막(유기 BARC)이나 다층 레지스트법에서의 하층 유기막 등의 유기막을 들 수 있다.
- [0506] 여기서, 다층 레지스트법이란, 기판 위에 적어도 한층의 유기막(하층 유기막)과, 적어도 한층의 레지스트막(상층 레지스트막)을 마련해 상층 레지스트막에 형성한 레지스트 패턴을 마스크로서 하층 유기막의 패턴링을 실시하는 방법이며, 고어스펙트비의 패턴을 형성할 수 있다고 여겨지고 있다. 즉, 다층 레지스트법에 의하면, 하층 유기막에 의해 필요한 두께를 확보할 수 있기 때문에, 레지스트막을 박막화할 수 있어 고어스펙트비의 미세 패턴 형성이 가능해진다.
- [0507] 다층 레지스트법으로는 기본적으로 상층 레지스트막과, 하층 유기막의 2층 구조로 하는 방법(2층 레지스트법)과, 상층 레지스트막과 하층 유기막의 사이에 한층 이상의 중간층(금속 박막 등)을 마련한 3층 이상의 다층 구조로 하는 방법(3층 레지스트법)으로 나눌 수 있다.
- [0508] 노광에 사용하는 파장은 특별히 한정되지 않고, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저, EUV(극자외선), VUV(진공 자외선), EB(전자선), X선, 연X선 등의 방사선을 사용해 실시할 수 있다. 상기 레지스트 조성물은 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 EUV용으로서의 유용성이 높다.
- [0509] 레지스트막의 노광 방법은 공기나 질소 등의 불활성 가스 중에서 실시하는 통상의 노광(드라이 노광)이어도 되고, 액침 노광(Liquid Immersion Lithography)이어도 된다.
- [0510] 액침 노광은 미리 레지스트막과 노광 장치의 최하 위치의 렌즈 사이를 공기의 굴절률보다도 큰 굴절률을 갖는 용매(액침 매체)로 채워 그 상태로 노광(침지 노광)을 실시하는 노광 방법이다.
- [0511] 액침 매체로는 공기의 굴절률보다도 크고, 또한 노광되는 레지스트막이 갖는 굴절률보다도 작은 굴절률을 갖는 용매가 바람직하다. 이러한 용매의 굴절률로는 상기 범위 내이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0512] 공기의 굴절률보다도 크고, 또한 상기 레지스트막의 굴절률보다도 작은 굴절률을 갖는 용매로는, 예를 들면 물,

불소계 불활성 액체, 실리콘계 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.

[0513] 불소계 불활성 액체의 구체예로는 C₃HCl₂F₅, C₄F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅, C₃H₃F₇ 등의 불소계 화합물을 주성분으로 하는 액체 등을 들 수 있고, 비점이 70~180℃인 것이 바람직하며, 80~160℃인 것이 보다 바람직하다. 불소계 불활성 액체가 상기 범위의 비점을 갖는 것이면, 노광 종료 후에 액침에 사용한 매체의 제거를 간편한 방법으로 실시할 수 있는 것으로부터 바람직하다.

[0514] 불소계 불활성 액체로는 특히 알킬기의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬 화합물이 바람직하다. 퍼플루오로알킬 화합물로는 구체적으로는 퍼플루오로알킬에테르 화합물이나 퍼플루오로알킬아민 화합물을 들 수 있다.

[0515] 또한 구체적으로는 상기 퍼플루오로알킬에테르 화합물로는 퍼플루오로(2-부틸-테트라히드로푸란)(비점 102℃)를 들 수 있고, 상기 퍼플루오로알킬아민 화합물로는 퍼플루오로트리부틸아민(비점 174℃)을 들 수 있다.

[0516] 액침 매체로는 비용, 안전성, 환경 문제, 범용성 등의 관점에서, 물이 바람직하게 사용된다.

[0517] 알칼리 현상 프로세스에서 현상 처리에 사용하는 알칼리 현상액으로는, 예를 들면 0.1~10질량% 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액을 들 수 있다.

[0518] 용제 현상 프로세스에서 현상 처리에 사용하는 유기계 현상액이 함유하는 유기용제로는 (A) 성분(노광 전의 (A) 성분)을 용해시킬 수 있는 것이면 되고, 공지된 유기용제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아미드계 용제, 에테르계 용제 등의 극성 용제 및 탄화수소계 용제를 사용할 수 있다.

[0519] 유기계 현상액에는 필요에 따라서 공지된 첨가제를 배합할 수 있다. 상기 첨가제로는 예를 들어 계면활성제를 들 수 있다. 계면활성제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이온성이나 비이온성의 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제 등을 사용할 수 있다.

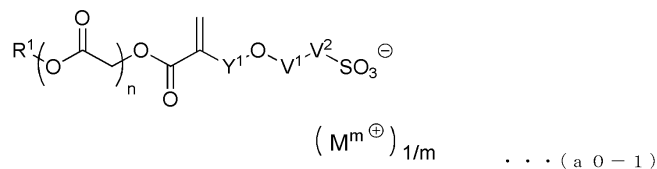
[0520] 계면활성제를 배합하는 경우, 그 배합량은 유기계 현상액의 전량에 대해서, 통상 0.001~5질량%이며, 0.005~2질량%가 바람직하고, 0.01~0.5질량%가 보다 바람직하다.

[0521] 현상 처리는 공지된 현상 방법에 의해 실시하는 것이 가능하고, 예를 들어 현상액 중에 지지체를 일정 시간 침지하는 방법(딤법), 지지체 표면에 현상액을 표면장력에 의해서 복돋워 일정 시간 정지하는 방법(패들법), 지지체 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 지지체 위에 일정 속도로 현상액 도출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 도출하는 방법(다이나믹 디스펜싱법) 등을 들 수 있다.

[0522] 린스액을 사용한 린스 처리(세정 처리)는 공지된 린스 방법에 의해 실시할 수 있다. 상기 방법으로는, 예를 들어 일정 속도로 회전하고 있는 지지체 위에 린스액을 계속 도출하는 방법(회전 도포법), 린스액 중에 지지체를 일정 시간 침지하는 방법(딤법), 지지체 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법) 등을 들 수 있다.

[0523] <<고분자 화합물>>

[0524] 본 발명의 고분자 화합물은 하기 일반식(a0-1)로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물이다.



[0525] [식 중, R¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 이상의 탄화수소기이며, Y¹은 2가의 연결기이고, V¹은 알킬렌기이며, V²는 불소화 알킬렌기이고, n은 0~2의 정수이며, M^{m+}는 m가의 유기 양이온이다. m은 1 이상의 정수이다.]

[0527] 본 발명의 고분자 화합물은 상기 본 발명의 제1 태양인 레지스트 조성물에 대한 설명에서의 (A1) 성분(구성 단위(a0)를 갖는 고분자 화합물)과 동일한 것으로, 각 구성 단위의 종류 (A1) 성분 중의 각 구성 단위의 함유 비율 등에 대해서는 상기와 동일하다.

[0528] 또, 본 발명의 고분자 화합물에서는 구성 단위(a0)에 더하여, -SO₂- 함유 환식기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위(a2) 또는 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 산분해성기를 포함하는 구성 단위(a1)를 추가로 갖는 것이 바람직하다.

[0529] 본 발명의 고분자 화합물은 레지스트 조성물의 기재 성분으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0530] **[실시예]**

[0531] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0532] 온도계, 환류관, 교반기, N₂ 도입관을 연결한 플라스크에 질소 분위기 하에서, 메틸에틸케톤(MEK)을 6.84g 넣고 교반하면서 내부 온도를 80℃로 올렸다.

[0533] 3.26g(5.51mmol)의 하기 화합물(5), 5.60g(17.70mmol)의 하기 화합물(1), 4.04g(16.13mmol)의 하기 화합물(2)을 메틸에틸케톤(MEK) 19.34g에 용해시켰다. 이 용액에 중합 개시제로서 V-601을 1.36g 첨가해 용해시켰다.

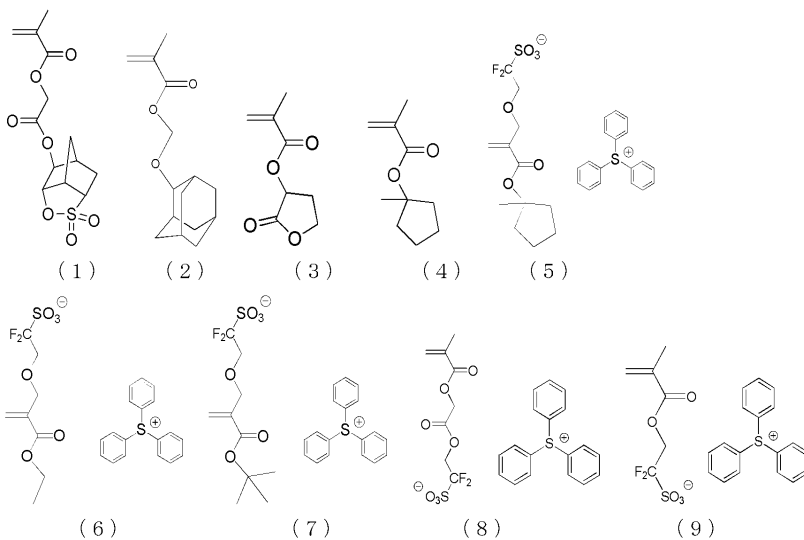
[0534] 이 혼합 용액을 일정 속도로 4시간 걸쳐서 플라스크 중에 적하하고, 그 후 1시간 가열 교반해 반응액을 15℃까지 냉각했다.

[0535] 그 후, 실온으로 되돌려 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용액에 적하해 중합체를 석출시키는 조작을 실시하고, 침전된 백색 분체를 여과, 메탄올/물 혼합 용액에서 세정한 후, 감압 건조를 거쳐 목적물인 고분자 화합물 8을 10.27g 얻었다.

[0536] 이 고분자 화합물에 대해서 GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은 11010이며, 분자량 분산도(Mw/Mn)는 1.80이었다. 또, ¹³C-NMR에 의해 구해진 공중합체의 조성비(구조식 중의 각 구성 단위의 비율(몰비))은 (5)/(1)/(2)=14.0/44.6/41.4였다.

[0537] **[폴리머 합성예]**

[0538] 하기의 표 1~2에 나타내는 구조의 폴리머 1~11을 상기 고분자 화합물을 구성하는 각 구성 단위에 대응하는 모노머를 표 1~2에 나타내는 몰비로 사용해 상기와 동일한 방법으로 합성했다.



[0539]

표 1

		고분자 화합물				
		1	2	3	4	5
모노머	(1)	45	45	45	45	
	(2)	41	41	41	41	41
	(3)					45
	(4)					
	(5)					
	(6)			14		
	(7)				14	
	(8)	14				14
	(9)		14			
Mw		13100	12900	11100	10500	13200
Mw/Mn		2.0	1.9	1.9	2.1	1.7

[0540]

표 2

		고분자 화합물					
		6	7	8	9	10	11
모노머	(1)	16	45	45		16	45
	(2)	41		41	41	41	
	(3)	39			45	29	
	(4)		41				
	(5)			14	14	14	55
	(6)						
	(7)						
	(8)	14	14				
	(9)						
Mw		13000	12500	11000	11700	11200	11100
Mw/Mn		1.8	2.0	1.8	1.6	1.6	1.9

[0541]

[0542] 얻어진 고분자 화합물을 사용하여, 이하의 표 3에 나타내는 배합비로 각 성분을 배합한 레지스트 조성물(실시에 1~4, 비교예 1~7)을 조제했다.

표 3

	(A) 성분	(D) 성분	(E) 성분	(S) 성분
실시에 1	(A)-8 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
실시에 2	(A)-9 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
실시에 3	(A)-10 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
실시에 4	(A)-11 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
비교예 1	(A)-1 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
비교예 2	(A)-2 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
비교예 3	(A)-3 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
비교예 4	(A)-4 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
비교예 5	(A)-5 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
비교예 6	(A)-6 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]
비교예 7	(A)-7 [100]	(D)-1 [0.8]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [4000]

[0543]

[0544] 표 3 중, 각 기호는 각각 이하의 의미를 가지며, [] 내의 수치는 배합량(질량부)이다.

[0545]

· (A)-1~(A)-11: 상기 고분자 화합물 1~11.

[0546]

· (D)-1: 트리-n-옥틸아민.

[0547]

· (E)-1: 살리실산.

[0548]

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

[0549]

< 레지스트 패턴의 형성 >

[0550]

90℃에서 60초간 헥사메틸디실라잔(HMDS) 처리를 실시한 8 인치의 실리콘 웨이퍼 위에, 각 예의 레지스트 조성 물을 스피너를 사용해 균일하게 각각 도포하고, 130℃에서 60초간의 프리베이킹(PAB) 처리를 실시해 레지스트막 (막 두께 60nm)을 성막했다.

[0551]

다음에, 상기 레지스트막에 대해, 전자선 묘화 장치 JEOL-JBX-9300FS(일본 전자 주식회사 제)를 사용해 가속 전압 100kV에서 타겟 사이즈를 홀 직경 50nm, 피치 100nm로 하는 묘화(노광)를 실시했다.

[0552]

그리고, 100℃, 60초간의 조건에서 베이킹(PEB) 처리를 실시하고, 또한 23℃에서 2.38질량% 테트라메틸암모늄 히드록사이드(TMAH) 수용액 「NMD-3」(상품명, 도쿄오카공업사 제)를 사용해 60초간의 현상을 실시했다. 그 후, 순수를 사용해 60초간 물 린스하고, 털어내 건조를 실시했다. 계속해서, 100℃, 60초간의 조건에서 포스트 베이킹을 실시했다.

[0553]

그 결과, 어느 예에서도 홀 직경 50nm, 피치 100nm의 컨택트홀 패턴(CH 패턴)이 각각 형성되었다.

[0554]

[최적 노광량(Eop)의 평가]

[0555]

상기한 레지스트 패턴의 형성 방법으로 타겟 사이즈의 CH 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)을 구했다. 그 결과를 표 4에 나타냈다.

[0556]

[패턴 치수의 면내 균일성(CDU)의 평가]

[0557]

상기의 레지스트 패턴의 형성 방법으로 얻어진 타겟 사이즈의 CH 패턴에 대해서, CH 패턴 중의 100개의 홀을 측정 SEM(주사형 전자현미경, 가속 전압 300V, 상품명: S-9380, 히타치 하이테크놀로지사 제)으로 위에서 관찰해 각 홀의 홀 직경(nm)을 측정했다. 그 측정 결과로부터 산출한 표준 편차(σ)의 3배치(3σ)를 구했다. 그 결과를

「CDU」로서 표 4에 나타냈다.

[0558] 이와 같이 해서 구할 수 있는 3σ는 그 값이 작을수록, 상기 레지스트막에 형성된 복수의 홀의 치수(CD) 균일성이 높은 것을 의미한다.

[0559] [노광 여유도(EL 마진)의 평가]

[0560] 상기의 레지스트 패턴의 형성 방법에서, CH 패턴의 홀이 타겟 치수의 ±5%(47.5nm, 52.5nm)의 범위 내에서 형성될 때의 노광량을 구하고, 다음 식에 의해 EL(단위: %)을 구했다. 그 결과를 「5% EL」로서 표 4에 나타낸다.

[0561] EL 마진(%)=(| E1-E2 | /Eop)×100

[0562] 상기 식 중, E1은 홀 직경 47.5nm의 CH 패턴이 형성되었을 때의 노광량(μC/cm²), E2는 홀 직경 52.5nm의 CH 패턴이 형성되었을 때의 노광량(μC/cm²), Eop는, 홀 직경 50nm의 CH 패턴이 형성되는 최적 노광량을 나타낸다.

[0563] [묘화 충실성(WEEF)의 평가]

[0564] 상기의 레지스트 패턴의 형성 방법과 동일한 순서에 따라, 동일 노광량으로, CH 패턴의 타겟 사이즈를 홀 직경 45~54nm(1nm씩, 합계 10점)로 하는 피치 100nm의 CH 패턴을 형성했다.

[0565] 이때, 타겟 사이즈(nm)를 가로축에, 레지스트막에 형성된 CH 패턴의 홀 직경(nm)을 세로축에 플롯했을 때의 직선의 기울기를 WEEF로서 산출했다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

[0566] WEEF(직선의 기울기)는 그 값이 1에 가까울수록, 묘화 충실성이 양호한 것을 의미한다.

표 4

	감도 (μC/cm ²)	CDU (nm)	EL 마진 (%)	WEEF
실시에 1	95.2	1.3	28.8	1.2
실시에 2	79.3	2.0	22.9	1.4
실시에 3	91.5	1.5	26.0	1.3
실시에 4	84.7	1.6	23.1	1.2
비교예 1	133.4	2.1	21.0	1.7
비교예 2	139.7	2.2	20.9	1.8
비교예 3	163.4	2.3	22.4	1.6
비교예 4	164.0	2.2	22.0	1.6
비교예 5	98.2	2.8	14.5	2.0
비교예 6	113.2	2.3	19.9	1.8
비교예 7	102.9	2.5	18.9	1.8

[0567]

[0568] 표 4에 나타내는 결과로부터, 본 발명을 적용한 실시예와 관련된 레지스트 조성물에 의하면, 리소그래피 특성이 보다 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 것을 확인할 수 있다.