



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0109911
(43) 공개일자 2011년10월06일

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/095 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0026331

(22) 출원일자 2011년03월24일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2010-077116 2010년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인

도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤

일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌

(72) 발명자

요코야 지로

일본 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

나카무라 츠요시

일본 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

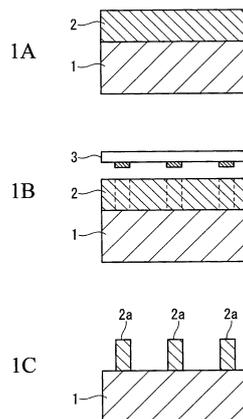
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 레지스트 패턴 형성 방법 및 레지스트 조성물

(57) 요약

화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하고, 패터닝을 2 회 이상 실시하여 지지체 상에 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서, 제 2 회째 패터닝이, 제 1 회째 패터닝에 의해 형성한 제 1 레지스트 패턴에 주는ダメージ를 저감할 수 있는 레지스트 패턴 형성 방법, 및 그 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서의 제 1 레지스트 패턴 형성용으로서 유용한 레지스트 조성물이 제공된다. 제 1 회째 패터닝시, 화학 증폭형 레지스트 조성물로서 열염기 발생제를 함유하는 레지스트 조성물을 사용하여 제 1 레지스트 패턴을 형성한 후, 제 2 회째 패터닝을 실시하기 전에, 제 1 레지스트 패턴을, 상기 열염기 발생제로부터 염기가 발생하는 베이크 조건으로 베이킹하는 하드베이크 공정을 실시한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

다케시타 마사루

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

요시이 야스히로

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

사이토 히로쿠니

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

지지체 상에, 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 1 레지스트막을 형성하고, 그 제 1 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 제 1 레지스트 패턴을 형성하는 제 1 패터닝 공정과,

상기 제 1 레지스트 패턴을 베이킹하는 하드베이킹 공정과,

상기 제 1 레지스트 패턴이 형성된 상기 지지체 상에, 제 2 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 2 레지스트막을 형성하고, 그 제 2 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 제 2 패터닝 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법으로서,

상기 제 1 패터닝 공정에서, 상기 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물로서 열염기 발생제를 함유하는 레지스트 조성물을 사용하고,

상기 하드베이킹 공정에서, 상기 베이킹을, 상기 열염기 발생제로부터 염기가 발생하는 베이킹 조건으로 실시하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물이 포지티브형인 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 패터닝 공정에서, 노광 후, 알칼리 현상을 실시하기 전에, 상기 열염기 발생제로부터 염기가 실질적으로 발생하지 않는 베이킹 조건으로 상기 제 1 레지스트막을 베이킹하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 4

지지체 상에, 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 1 레지스트막을 형성하고, 그 제 1 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 제 1 레지스트 패턴을 형성하는 제 1 패터닝 공정과, 상기 제 1 레지스트 패턴을 베이킹하는 하드베이킹 공정과, 상기 제 1 레지스트 패턴이 형성된 상기 지지체 상에, 제 2 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 2 레지스트막을 형성하고, 그 제 2 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 제 2 패터닝 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법에서 상기 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물로 사용되는 레지스트 조성물로서, 열염기 발생제를 함유하는 레지스트 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

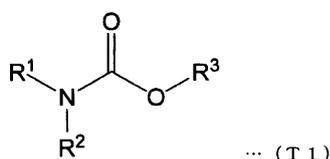
상기 열염기 발생제는 120 °C 이상의 온도에서 분해되는 것인 레지스트 조성물.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 열염기 발생제는 하기 일반식 (T1) 로 나타내는 레지스트 조성물.

[화학식 1]



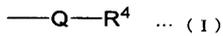
[식 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 1 개의 탄화수소기이고, R^1 및 R^2 가 서로 결합하여 인접하는 질소 원자와 함께 고리형기를 형성해도 되고 ; R^3 은 지방족 고리 또는 방향족 고리를 갖는 1 개의 유기기이다]

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 일반식 (T1) 중, R^3 이 하기 일반식 (I) 로 나타내는 레지스트 조성물.

[화학식 2]



[식 중, Q 는 $\text{-S(=O)}_2\text{-}$ 를 함유하고 있어도 되는 알킬렌기 또는 단결합이고 ; R^4 는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 40 의 지방족 고리형기 또는 방향족 고리형기이다]

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하고, 패터닝을 2 회 이상 실시함으로써 지지체 상에 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 패턴 형성 방법, 및 그 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 레지스트 조성물에 관한 것이다. 자세하게는, 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하여 제 1 레지스트막을 형성하고, 제 1 회 의 패터닝을 실시하여 제 1 레지스트 패턴을 형성한 후, 그 위에 추가로 제 2 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 2 레지스트막을 형성하고, 제 2 회 패터닝을 실시하는 레지스트 패턴 형성 방법, 및 그 레지스트 패턴 형성 방법에서 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물로서 사용되는 레지스트 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2010년 3월 30일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2010-077116호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0003] 기관 위에 미세한 패턴을 형성하고, 이것을 마스크로 하여 에칭을 실시함으로써 그 패턴의 하층을 가공하는 기술 (패턴 형성 기술) 은, 반도체 산업의 IC 작성 등에 널리 채용되어 큰 주목을 받고 있다. 미세 패턴은 통상적으로 유기 재료로 이루어지고, 예를 들어 리소그래피법이나 나노 임프린트법 등의 기술에 의해서 형성된다.

예를 들어 리소그래피법에 있어서는, 기관 등의 지지체 위에, 노광에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화되는 레지스트 재료로 이루어지는 레지스트막을 형성하고, 그 레지스트막에 대하여 광, 전자선 등의 방사선으로 선택적 노광을 실시하고, 현상 처리를 실시함으로써, 상기 레지스트막에 소정 형상의 레지스트 패턴을 형성하는 공정이 행해진다. 그리고, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 기관을 에칭에 의해 가공하는 공정을 거쳐 반도체 소자 등이 제조된다.

[0004] 노광된 부분의 현상액에 대한 용해성이 증대되는 레지스트 재료를 포지티브형, 노광된 부분의 현상액에 대한 용해성이 저하되는 레지스트 재료를 네거티브형이라고 한다.

[0005] 최근, 리소그래피 기술의 진보에 따라 급속하게 패턴의 미세화가 진행되고 있다. 미세화 수법으로는, 일반적으로 노광 광원의 고에너지화 (예를 들어 단파장화) 가 실시되고 있다. 구체적으로는, 종래에는 g 선, i 선으로 대표되는 자외선이 사용되고 있었는데, 현재는 KrF 엑시머 레이저나, ArF 엑시머 레이저를 사용한 반도체 소자의 양산이 시작되고 있다. 또한, 이들 엑시머 레이저보다 고에너지의 전자선, EUV (극자외선) 나 X 선 등에 대해서도 검토가 이루어지고 있다.

[0006] 레지스트 재료에는, 이들 노광 광원에 대한 감도, 미세한 치수의 패턴을 재현할 수 있는 해상성 등의 리소그래피 특성이 요구된다. 이러한 요구를 만족시키는 레지스트 재료로서, 노광에 의해 산을 발생하는 산발생제를 함유하는 화학 증폭형 레지스트 조성물이 사용되고 있다. 화학 증폭형 레지스트 조성물에는 통상적으로, 상기 산발생제와 함께, 그 산발생제로부터 발생한 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되는 기재 성분이 배합되어 있고, 예를 들어 포지티브형의 화학 증폭형 레지스트의 기재 성분으로는, 산의 작용에 의해

알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 것이 사용되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조). 화학 증폭형 레지스트 조성물의 기재 성분으로는 주로 수지가 사용되고 있다.

[0007] 레지스트 패턴의 해상성을 보다 더 향상시키기 위한 수법의 하나로서, 노광기의 대물 렌즈와 시료 사이에, 공기 보다 고굴절률의 액체 (액침 매체) 를 개재시켜 노광 (침지 노광) 을 실시하는 리소그래피법, 이른바, 액침 리소그래피 (Liquid Immersion Lithography. 이하 「액침 노광」 이라고 하는 경우가 있다) 가 알려져 있다 (예를 들어, 비특허문헌 1 참조).

[0008] 액침 노광에 의하면, 같은 노광 파장의 광원을 사용하여도, 보다 단파장의 광원을 사용한 경우나 고 NA 렌즈를 사용한 경우와 동일한 고해상성을 달성할 수 있으며, 나아가 초점 심도폭의 저하도 없는 것으로 되어 있다. 또한, 액침 노광은 기존의 노광 장치를 응용하여 실시할 수 있다. 그 때문에 액침 노광은 저비용으로, 고 해상성이며, 또한 초점 심도폭도 우수한 레지스트 패턴의 형성을 실현할 수 있는 것으로 예상되어, 다액의 설비 투자를 필요로 하는 반도체 소자의 제조에 있어서, 비용적으로도 해상도 등의 리소그래피 특성적으로도 반도체 산업에 막대한 효과를 주는 것으로서 대단히 주목되고 있다.

[0009] 액침 노광은 모든 패턴 형상의 형성에 있어서 유효하며, 또한, 현재 검토되고 있는 위상 시프트법, 변형 조명법 등의 초해상 기술과 조합시키는 것도 가능하다고 되어 있다. 현재, 액침 노광 기술로는, 주로 ArF 엑시머 레이저를 광원으로 하는 기술이 활발하게 연구되고 있다. 또한, 현재, 액침 매체로는 주로 물이 검토되고 있다.

[0010] 최근 제안되어 있는 리소그래피 기술의 하나로서, 패턴링을 2 회 이상 실시하여 레지스트 패턴을 형성하는 더블 패턴링 프로세스가 있다 (예를 들어, 비특허문헌 2 ~ 3 참조). 더블 패턴링 프로세스에서는, 예를 들어, 지지체 상에 제 1 레지스트막을 형성하고, 그 제 1 레지스트막을 패턴링함으로써 복수의 레지스트 패턴을 형성한 후, 그 위에 제 2 레지스트 재료를 도포하여 상기 복수의 레지스트 패턴 사이의 간극을 충전하는 제 2 레지스트막을 형성하고, 그 제 2 레지스트막을 패턴링함으로써, 1 회의 패턴링에 의해 형성되는 레지스트 패턴보다 고해상성의 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 것으로 생각된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-241385호

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) 프로시딩스 오브 에스피아이이 (Proceedings of SPIE), 제5754권, 119 ~ 128 페이지 (2005년)

(비특허문헌 0002) 프로시딩스 오브 에스피아이이 (Proceedings of SPIE), 제5256권, 985 ~ 994 페이지 (2003년)

(비특허문헌 0003) 프로시딩스 오브 에스피아이이 (Proceedings of SPIE), 제6153권, 615301-1 ~ 19 페이지 (2006년)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 그러나, 전술한 바와 같은 더블 패턴링 프로세스에 있어서, 레지스트 재료로서 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용한 경우, 제 2 회째 패턴링을 실시하였을 때에, 제 1 레지스트막에 형성한 레지스트 패턴 (제 1 레지스트 패턴) 이 손상되기 쉬운 문제가 있다. 구체적으로는, 예를 들어 제 1 레지스트 패턴의 형상의 변화 (높이의 감소 (막 줄어듦), 라인 패턴의 라인 폭 감소 (패턴의 가늘어짐), 홀 패턴의 홀 직경의 증대 등) 가 발생하거나, 제 1 레지스트 패턴 자체가 소멸되어 버리는 등의 문제가 있다.

[0014] 이러한 문제는, 제 1 레지스트막이 박막화될수록, 또는 제 1 레지스트 패턴의 치수가 미세화될수록 발생하기 쉽

다. 또한, 제 1 레지스트막에 사용되는 화학 증폭형 레지스트 조성물이 포지티브형인 경우, 특히 제 2 레지스트막에 사용되는 화학 증폭형 레지스트 조성물도 포지티브형인 경우에, 그 문제가 발생하기 쉽다.

[0015] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하고, 패터닝을 2 회 이상 실시하여 지지체 상에 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서, 제 2 회째 패터닝이, 제 1 회의 패터닝에 의해 형성된 제 1 레지스트 패턴에 주는ダメージ를 저감할 수 있는 레지스트 패턴 형성 방법, 및 그 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서의 제 1 레지스트 패턴 형성용으로서 유용한 레지스트 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 문제가 발생하는 원인으로서, 제 1 레지스트 패턴 상에 제 2 레지스트 재료를 도포하였을 때의, 제 2 레지스트 재료에 함유되는 유기 용제에 의한 영향, 제 2 레지스트막을 패터닝할 때의 노광, 현상 등에 의한 영향 등이 있다. 본 발명자들은 이들 영향 중 특히 노광에 의한 영향에 착안하여 그 영향을 저감시키고자 예의 검토를 거듭한 결과, 제 1 레지스트 패턴의 형성에 사용되는 화학 증폭형 레지스트 조성물에 열염기 발생제를 배합하여, 제 1 레지스트 패턴의 형성 후, 제 2 회째 패터닝을 실시하기 전에 그 열염기 발생제로부터 염기를 발생시킴으로써 상기 과제가 해결되는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0017] 즉, 본 발명의 제 1 양태 (aspect) 는 지지체 상에, 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 1 레지스트막을 형성하고, 그 제 1 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 제 1 레지스트 패턴을 형성하는 제 1 패터닝 공정과,

[0018] 상기 제 1 레지스트 패턴을 베이킹하는 하드베이킹 공정과,

[0019] 상기 제 1 레지스트 패턴이 형성된 상기 지지체 상에, 제 2 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 2 레지스트막을 형성하고, 그 제 2 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 제 2 패터닝 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법으로서,

[0020] 상기 제 1 패터닝 공정에서, 상기 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물로서 열염기 발생제를 함유하는 레지스트 조성물을 사용하고,

[0021] 상기 하드베이킹 공정에서, 상기 베이킹을, 상기 열염기 발생제로부터 염기가 발생하는 베이킹 조건으로 실시하는 것을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

[0022] 또한, 본 발명의 제 2 양태 (aspect) 는 지지체 상에, 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 1 레지스트막을 형성하고, 그 제 1 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 제 1 레지스트 패턴을 형성하는 제 1 패터닝 공정과, 상기 제 1 레지스트 패턴을 베이킹하는 하드베이킹 공정과, 상기 제 1 레지스트 패턴이 형성된 상기 지지체 상에, 제 2 화학 증폭형 레지스트 조성물을 도포하여 제 2 레지스트막을 형성하고, 그 제 2 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 제 2 패터닝 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법에서 상기 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물로 사용되는 레지스트 조성물로서, 열염기 발생제를 함유하는 레지스트 조성물이다.

[0023] 여기서, 본 명세서 및 특허 청구의 범위에 있어서, 「노광」은 방사선의 조사 전반을 포함하는 개념으로 한다.

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

[0025] 「알킬기」는 특별히 언급하지 않는 한, 직사슬형, 분기사슬형 및 고리형의 1 개의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다.

[0026] 「알킬렌기」는 특별히 언급하지 않는 한, 직사슬형, 분기사슬형 및 고리형의 2 개의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다.

[0027] 「할로겐화 알킬기」는 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이고, 그 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0028] 「지방족」이란, 방향족에 대한 상대적인 개념으로서, 방향족성을 갖지 않는 기, 화합물 등을 의미하는 것으로 정의한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하고, 패터닝을 2 회 이상 실시하여 지지체 상에 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서, 제 2 회 패터닝이, 제 1 회의 패터닝에 의해 형성된 제 1 레지스트 패턴에 주는ダメージ를 저감할 수 있는 레지스트 패턴 형성 방법, 및 그 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서의 제 1 레지스트 패턴 형성용으로서 유용한 레지스트 조성물이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1 은 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에서의 제 1 패터닝 공정의 바람직한 실시양태를 설명하는 개략 공정도이다.

도 2 는 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에서의 제 2 패터닝 공정의 바람직한 실시양태를 설명하는 개략 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] <<레지스트 패턴 형성 방법>>

[0032] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은 지지체 상에, 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성하는 방법이다.

[0033] 화학 증폭형 레지스트 조성물은 노광에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분을 필수적인 성분으로서 함유하는 것으로, 노광에 의해 산발생제 성분으로부터 산이 발생하면, 그 산의 작용에 의해, 당해 화학 증폭형 레지스트 조성물 전체의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화된다. 예를 들어 포지티브형의 화학 증폭형 레지스트 조성물의 경우, 일반적으로, 산해리성 용해 억제기를 갖는 화합물 (예를 들어 후술하는 (A) 성분) 이 배합되어 있어, 노광에 의해 상기 산발생제 성분으로부터 산이 발생하면, 그 산의 작용에 의해 당해 화합물로부터 산해리성 용해 억제기가 해리된다.

[0034] 이 산해리성 용해 억제기는 해리 전에는 당해 화합물 전체를 알칼리 현상액에 대하여 난용으로 하는 알칼리 용해 억제성을 가짐과 함께, 산발생제 성분으로부터 발생한 산에 의해 해리되는 성질을 갖는 기로, 이 산해리성 용해 억제기가 해리됨으로써, 당해 화합물의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대된다. 한편, 네거티브형의 화학 증폭형 레지스트 조성물의 경우, 일반적으로, 알칼리 현상액에 가용성인 수지 (알칼리 가용성 수지) 와 가교제가 배합되어 있어, 노광에 의해 상기 산발생제 성분으로부터 산이 발생하면, 그 산의 작용에 의해 알칼리 가용성 수지가 가교제에 의해 가교되어 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하된다.

[0035] 그 때문에, 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하여 형성되는 레지스트막에 대하여 선택적 노광을 실시하면, 산발생제 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 레지스트막의 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화 (증대 또는 감소) 되는 한편, 미노광부는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되지 않기 때문에, 알칼리 현상에 의해, 포지티브형의 경우에는 노광부가, 네거티브형의 경우에는 미노광부가 용해 제거되고, 레지스트 패턴이 형성된다.

[0036] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은 지지체 상에, 제 1 화학 증폭형 레지스트 조성물 (이하, 제 1 레지스트 조성물이라고 하는 경우가 있다) 을 도포하여 제 1 레지스트막을 형성하고, 그 제 1 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 제 1 레지스트 패턴을 형성하는 제 1 패터닝 공정과,

[0037] 상기 제 1 레지스트 패턴을 베이킹하는 하드베이킹 공정과,

[0038] 상기 제 1 레지스트 패턴이 형성된 상기 지지체 상에, 제 2 화학 증폭형 레지스트 조성물 (이하, 제 2 레지스트 조성물이라고 하는 경우가 있다) 을 도포하여 제 2 레지스트막을 형성하고, 그 제 2 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 알칼리 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 제 2 패터닝 공정을 포함한다.

[0039] 본 발명에 있어서는, 상기 제 1 패터닝 공정에서, 상기 제 1 레지스트 조성물로서 열염기 발생제를 함유하는 레지스트 조성물을 사용하고, 상기 하드베이킹 공정에서, 상기 베이킹을 상기 열염기 발생제로부터 염기가 발생하는 베이킹 조건으로 실시한다.

[0040] 본 발명에 있어서, 제 1 레지스트 조성물로서 사용되는 레지스트 조성물은, 열염기 발생제를 함유하는 것 이외에는, 공지된 레지스트 조성물과 동일한 조성을 갖는 것이어도 된다. 그 레지스트 조성물은 노광에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 포지티브형 레지스트 조성물이어도 되고, 노광에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 감소하는 네거티브형 레지스트 조성물이어도 되는데, 포지티브형 레지스트 조성물인 것이, 본 발

명의 유용성이 높기 때문에 바람직하다.

- [0041] 제 2 레지스트 조성물로서 사용되는 레지스트 조성물은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 레지스트 조성물 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 그 레지스트 조성물은 노광에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 포지티브형 레지스트 조성물이어도 되고, 노광에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 감소하는 네거티브형 레지스트 조성물이어도 되는데, 포지티브형 레지스트 조성물인 것이, 본 발명의 유용성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0042] 또한, 본 발명에 있어서는, 제 2 레지스트 조성물이, 유기 용제로서 제 1 레지스트막을 용해시키지 않는 유기 용제를 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 제 2 패터닝 공정에서 제 2 레지스트 조성물을 도포하였을 때에, 제 2 레지스트 조성물 중의 유기 용제에 의한 제 1 레지스트 패턴의 용해나 제 1 레지스트 패턴과 제 2 레지스트막 사이의 계면에서의 믹싱의 발생을 억제할 수 있어, 본 발명의 효과가 한층 더 향상된다.
- [0043] 제 1 레지스트 조성물, 제 2 레지스트 조성물에 관해서는, 각각 자세하게는 후술한다.
- [0044] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법의 실시형태 (embodiment) 의 일례 (example) 를, 도 1A ~ 1C 및 2A ~ 2D 를 사용하여 설명한다.
- [0045] 본 실시형태에서는, 제 1 레지스트 조성물, 제 2 레지스트 조성물 모두 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한다. 도 1(A ~ C), 및 도 2(A ~ D) 는 각각, 본 실시형태에 있어서의 제 1 패터닝 공정, 제 2 패터닝 공정을 설명하는 개략 공정도이다.
- [0046] 본 실시형태에서는, 먼저 도 1(A ~ C) 에 나타내는 순서로 제 1 패터닝 공정을 실시한다. 제 1 패터닝 공정에서는, 먼저 도 1A 에 나타내는 바와 같이, 지지체 (1) 상에, 제 1 레지스트 조성물로서 열염기 발생제를 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물을 도포하여 제 1 레지스트막 (2) 을 형성한다.
- [0047] 다음으로, 제 1 레지스트막 (2) 을, 도 1B 에 나타내는 바와 같이 소정의 패턴이 형성된 포토마스크 (3) 를 개재하여 선택적으로 노광하고, 노광 후 베이킹 (포스트 익스포저 베이킹 (PEB)) 처리를 실시한다. 이것에 의해, 제 1 레지스트막 (2) 의 노광부에서 산발생제 성분으로부터 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되기 때문에, 알칼리 현상액에 의한 현상을 실시하는 것에 의해서 제 1 레지스트막 (2) 의 노광부가 제거된다. 그 결과, 도 1C 에 나타내는 바와 같이, 지지체 (1) 상에, 복수의 레지스트 구조체 (2a) 가 간격을 두고 배치된 제 1 레지스트 패턴이 형성된다. 그 레지스트 구조체 (2a) 는 열염기 발생제를 함유하고 있다.
- [0048] 다음으로, 레지스트 구조체 (2a) 를 베이킹하는 하드베이킹 공정을 실시한다. 이 때의 베이킹은 상기 열염기 발생제로부터 염기가 발생하는 베이킹 조건 (온도, 시간) 으로 실시한다. 이것에 의해, 레지스트 구조체 (2a) 중에서, 상기 열염기 발생제로부터 염기가 발생한다.
- [0049] 다음으로, 도 2 에 나타내는 순서로 제 2 패터닝 공정을 실시한다. 제 2 패터닝 공정에서는, 먼저 제 1 패터닝 공정에서 레지스트 구조체 (2a) 가 형성된 지지체 (1) (도 2A) 상에, 제 2 레지스트 조성물로서 포지티브형 레지스트 조성물을 도포하여, 도 2B 에 나타내는 바와 같이, 복수의 레지스트 구조체 (2a) 사이의 공극을 충전하는 제 2 레지스트막 (4) 을 형성한다.
- [0050] 다음으로, 제 2 레지스트막 (4) 을, 도 2C 에 나타내는 바와 같이, 소정의 패턴이 형성된 포토마스크 (5) 를 개재하여 선택적으로 노광하고, PEB 처리를 실시한다. 이것에 의해, 제 2 레지스트막 (4) 의 노광부에서 산발생제 성분으로부터 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되기 때문에, 알칼리 현상액에 의한 현상을 실시하는 것에 의해서 제 2 레지스트막 (4) 의 노광부가 제거된다.
- [0051] 이 때, 제 2 레지스트막 (4) 의 노광부에서 발생한 산은, 그 노광부에서 제 2 레지스트막 (4) 과 접하는 레지스트 구조체 (2a) 로 확산된다. 또한, 본 실시형태에서는, 제 2 레지스트막 (4) 의 노광부 내에 레지스트 구조체 (2a) 가 존재하고 있어, 제 2 레지스트막 (4) 의 노광시에, 그 레지스트 구조체 (2a) 안에 함유되는 산발생제 성분으로부터 산이 발생할 수 있다. 이들 산은 그 상태 그대로는 레지스트 구조체 (2a) 의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 증대시킬 우려가 있지만, 레지스트 구조체 (2a) 내에는 하드베이킹 공정에서 발생한 염기가 존재하기 때문에, 그 염기에 의해 그러한 산이 포착된다. 그 때문에, 그러한 산의 작용에 의해서 레지스트 구조체 (2a) 의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 것을 억제할 수 있어, 제 2 패터닝 공정시에 알칼리 현상을 실시했을 때의 레지스트 구조체 (2a) 의 패턴의 가늘어짐이나 소멸을 방지할 수 있다.
- [0052] 그 결과, 도 2D 에 나타내는 바와 같이, 지지체 (1) 상에, 제 1 레지스트막 (2) 에서 유래하는 레지스트 구조체

(2a) 와, 제 2 레지스트막 (4) 에서 유래하는 레지스트 구조체 (4a) 로 이루어지는 레지스트 패턴이 형성된다.

이렇게 해서 형성되는 레지스트 패턴은, 제 1 패터닝 공정에서 형성한 제 1 레지스트 패턴보다 협 (狹) 피치의 조밀한 것이다. 또한, 그 레지스트 패턴 중의 레지스트 구조체 (2a) 는 제 2 패터닝 공정 전후의 패턴 치수의 변동이 적다.

- [0053] 이와 같이, 본 발명에 의하면, 1 회의 패터닝으로 레지스트 패턴을 형성하는 경우와 비교하여 협피치의 레지스트 패턴을 형성할 수 있고, 그 패턴 치수의 마스크 재현성도 양호하다.
- [0054] 이하, 각 공정에 관해서, 보다 상세히 설명한다.
- [0055] [제 1 패터닝 공정]
- [0056] 지지체 (1) 로는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 전자 부품용의 기판이나, 이것에 소정의 배선 패턴이 형성된 것 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 실리콘 웨이퍼, 구리, 크롬, 철, 알루미늄 등의 금속제 기판이나, 유리 기판 등을 들 수 있다. 배선 패턴의 재료로서는, 예를 들어 구리, 알루미늄, 니켈, 금 등을 사용할 수 있다.
- [0057] 또한, 지지체 (1) 로는, 상기 서술한 바와 같은 기판 상에, 무기계 및/또는 유기계의 막이 형성된 것이어도 된다. 무기계 막으로는, 무기 반사 방지막 (무기 BARC) 을 들 수 있다. 유기계 막으로는, 유기 반사 방지막 (유기 BARC) 이나 다층 레지스트법에 있어서의 하층막을 들 수 있다. 특히, 유기막이 형성되어 있으면, 기판 상에 고에스펙트비의 패턴을 형성할 수 있어, 반도체의 제조 등에 있어서 유용하기 때문에 바람직하다.
- [0058] 여기서, 다층 레지스트법이란, 기판 상에, 적어도 1 층의 유기막 (하층막) 과 적어도 1 층의 레지스트막을 형성하고, 상층의 레지스트막에 형성한 레지스트 패턴을 마스크로 하여 하층의 패터닝을 실시하는 방법으로, 고에스펙트비의 패턴을 형성할 수 있다. 다층 레지스트법에는, 기본적으로 상층의 레지스트막과 하층막의 2 층 구조로 하는 방법과, 이들 레지스트막과 하층막 사이에 1 층 이상의 중간층 (금속 박막 등) 을 형성한 3 층 이상의 다층 구조로 하는 방법으로 나누어진다. 다층 레지스트법에 의하면, 하층막에 의해 소요되는 두께를 확보함으로써, 레지스트막을 박막화하고, 고에스펙트비의 미세 패턴 형성이 가능해진다.
- [0059] 무기계 막은 예를 들어 실리콘계 재료 등의 무기계의 반사 방지막 조성물을 기재 상에 도공하고, 소성 등을 함으로써 형성할 수 있다.
- [0060] 유기계의 막은 예를 들어, 당해 막을 구성하는 수지 성분 등을 유기 용제에 용해시킨 유기막 형성용 재료를 기판에 스핀너 등으로 도포하고, 바람직하게는 200 ~ 300 ℃, 바람직하게는 30 ~ 300 초간, 보다 바람직하게는 60 ~ 180 초간의 가열 조건으로 베이킹 처리함으로써 형성할 수 있다.
- [0061] 지지체 (1) 상에 포지티브형 레지스트 조성물을 도포하여 제 1 레지스트막 (2) 을 형성하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0062] 구체적으로는, 예를 들어 지지체 (1) 상에, 제 1 레지스트 조성물로서 포지티브형 레지스트 조성물을 스핀너를 사용하는 등의 종래 공지된 방법을 이용해서 도포하고, 80 ~ 150 ℃ 의 온도 조건하, 베이킹 처리 (프리베이킹) 를 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시하여, 유기 용제를 휘발시킴으로써 의해 제 1 레지스트막 (2) 을 형성할 수 있다.
- [0063] 제 1 레지스트막 (2) 의 두께는 바람직하게는 50 ~ 500 nm, 보다 바람직하게는 50 ~ 450 nm 이다. 이 범위 내로 함으로써, 레지스트 패턴을 고해상도로 형성할 수 있고, 에칭에 대한 충분한 내성이 얻어지는 등의 효과가 있다.
- [0064] 제 1 레지스트막 (2) 의 노광에 사용하는 파장은 특별히 한정되지 않고, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저, EUV (극자외선), VUV (진공 자외선), EB (전자선), X 선, 연 (軟) X 선 등의 방사선을 사용하여 실시할 수 있다.
- [0065] 포토마스크 (3) 로서, 예를 들어, 차광부의 투과율이 0 % 의 바이너리 마스크 (Binary-Mask) 나, 차광부의 투과율이 6 % 의 하프톤형 위상 시프트 마스크 (HT-Mask) 를 사용할 수 있다. 그 바이너리 마스크로는, 일반적으로는 석영 유리 기판 상에, 차광부로서 크롬막, 산화크롬막 등이 형성된 것이 사용된다. 그 하프톤형 위상 시프트 마스크로는, 일반적으로는 석영 유리 기판 상에, 차광부로서 MoSi (몰리브덴·실리사이드) 막, 크롬막, 산화크롬막, 산질화실리콘막 등이 형성된 것이 사용된다.
- [0066] 또, 본 실시형태에서는 포토마스크 (3) 를 개재하여 노광을 실시하고 있지만 본 발명은 이것에 한정되지 않고,

포토마스크 (3) 를 개재하지 않은 노광, 예를 들어 EB 등에 의한 묘화에 의해 선택적 노광을 실시해도 된다.

- [0067] 제 1 레지스트막 (2) 의 노광은, 공기나 질소 등의 불활성 가스 중에서 실시하는 통상적인 노광 (드라이 노광) 이어도 되고, 액침 노광으로 실시해도 된다.
- [0068] 액침 노광에서는, 노광시에, 종래에는 공기나 질소 등의 불활성 가스로 채워져 있는 렌즈와 웨이퍼 상의 레지스트막 사이의 부분을, 공기의 굴절률보다 큰 굴절률을 갖는 용매 (액침 매체) 로 채운 상태에서 노광을 실시한다. 보다 구체적으로는, 액침 노광은 상기한 바와 같이 하여 얻어진 레지스트막과 노광 장치의 최하위치의 렌즈 사이를 공기의 굴절률보다 큰 굴절률을 갖는 용매 (액침 매체) 로 채우고, 그 상태에서, 원하는 포토마스크를 개재하여 노광 (침지 노광) 함으로써 실시할 수 있다.
- [0069] 액침 매체로는 공기의 굴절률보다 크고, 또한 당해 침지 노광에 의해서 노광되는 레지스트막 (제 1 패터닝 공정에서는 제 1 레지스트막 (2)) 이 갖는 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매가 바람직하다. 이러한 용매의 굴절률로는, 상기 범위 내이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0070] 공기의 굴절률보다 크고, 또한 레지스트막의 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매로는, 예를 들어, 물, 불소계 불활성 액체, 실리콘계 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0071] 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.
- [0072] 불소계 불활성 액체로는, 특히 알킬기의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬 화합물이 바람직하다. 퍼플루오로알킬 화합물로서, 구체적으로는 퍼플루오로알킬에테르 화합물이나 퍼플루오로알킬아민 화합물을 들 수 있다.
- [0073] 또한 구체적으로는, 상기 퍼플루오로알킬에테르 화합물로서, 퍼플루오로(2-부틸-테트라하이드로푸란) (비점 102 °C) 을 들 수 있고, 상기 퍼플루오로알킬아민 화합물로는, 퍼플루오로트리부틸아민 (비점 174 °C) 을 들 수 있다.
- [0074] 상기 노광 후의 PEB 처리는 제 1 레지스트막 (2) 의 노광부 내에서의 산발생제 성분으로부터의 산의 발생 및 그 산의 작용에 의한 알칼리 현상액에 대한 용해성의 변화를 촉진시킬 목적에서 행해진다.
- [0075] 그 PEB 처리는 제 1 레지스트 조성물에 배합되어 있는 열염기 발생제로부터 염기가 실질적으로 발생하지 않는 베이크 조건 (베이크 온도, 베이크 시간) 으로 실시하는 것이 바람직하다. 그 PEB 처리를, 열염기 발생제로부터 염기가 발생하는 베이크 조건으로 실시하면, 제 1 레지스트막 (2) 중에서 열염기 발생제로부터 발생한 염기에 의해 산발생제로부터 발생한 산이 포착되어, 감도, 해상성 등의 리소그래피 특성이 저하될 우려가 있다. 그 PEB 처리를, 열염기 발생제로부터 염기가 실질적으로 발생하지 않는 베이크 조건으로 실시함으로써, 리소그래피 특성의 저하를 방지할 수 있다.
- [0076] 여기서, 「실질적으로 발생하지 않는다」란, 열염기 발생제가 분해되지 않는 것을 의미한다. 구체적으로는, 당해 열염기 발생제에 관해서, 열중량 분석 (TGA) 에 의해 구한 열분해 온도보다 낮은 온도에서의 PEB 처리이면, 열염기 발생제로부터 염기가 실질적으로 발생하지 않은 것으로 판단할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 있어서, 열분해 온도는 TGA 에 있어서의 중량 감소 개시시 온도가 아니라, (x 축에 온도, y 축에 중량 감소량을 기록하였을 때의) 중량 변화 제로 (y = 0) 의 직선과, 중량 감소 개시 후에 감소의 기울기가 거의 일정해졌을 때의 직선과의 교점의 온도로 한다.
- [0078] 중량 감소 개시시의 온도와, 당해 열분해 온도 사이의 중량 감소량은 10 % 정도이지만, TGA 에서의 중량 변화량은, 열염기 발생제로부터 발생하는 염기 이외의 기이어도 있는 것으로 생각되므로, 열분해 온도보다 낮은 온도에서의 PEB 처리이면, 열염기 발생제로부터 염기가 실질적으로 발생하지 않은 것으로 판단해도 문제가 없을 것으로 생각된다.
- [0079] 그 PEB 처리에 있어서의 베이크 온도로는, 열염기 발생제의 열분해 온도 미만이면 된다. 열염기 발생제로부터 염기가 잘 발생하지 않는 점에서, 열염기 발생제의 열분해 온도의 10 °C 이하의 온도가 바람직하고, 그 열분해 온도의 30 °C 이하가 보다 바람직하다. 예를 들어 열염기 발생제의 열분해 온도가 140 °C 인 경우, 베이크 온도는 140 °C 미만이면 되고, 130 °C 이하인 것이 바람직하며, 110 °C 이하가 보다 바람직하다. 열분

해 온도가 120 °C 일 때에는, 베이킹 온도는 120 °C 미만이면 되고, 110 °C 이하인 것이 바람직하다.

- [0080] 그 베이킹 온도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, PEB 처리는, 제 1 레지스트막 (2) 의 노광부 내에서의 산발생제 성분으로부터의 산의 발생과 확산, 그 산의 작용에 의한 알칼리 현상액에 대한 용해성의 변화를 촉진시킬 목적에서 행해진다. 이러한 목적에서, 그 베이킹 온도는 80 °C 이상이 바람직하고, 90 °C 이상이 보다 바람직하다. 또한, 이러한 베이킹 온도에서 PEB 처리를 실시하기 위해서는, 열염기 발생제로서, 열분해 온도가 120 °C 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0081] 그 PEB 처리에 있어서의 베이킹 시간은 베이킹 온도에 따라서 설정하면 되고, 통상, 40 ~ 120 초간의 범위 내이고, 60 ~ 90 초간이 바람직하다.
- [0082] 제 1 레지스트막 (2) 의 현상은 알칼리 수용액, 예를 들어 농도 0.1 ~ 10 질량% 의 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액을 사용하고, 공지된 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0083] 상기 알칼리 현상 후, 물 등에 의한 린스 처리를 실시해도 된다.
- [0084] 상기 알칼리 현상 후 또는 린스 처리 후, 추가로 알칼리 현상액 또는 린스액의 수분을 제거할 목적으로, 베이킹 처리 (포스트 베이킹) 를 실시해도 된다. 포스트 베이킹은 통상적으로 그 목적으로부터, 100 °C 정도의 온도에서 실시되고, 처리 시간은 30 ~ 90 초간 정도이다.
- [0085] [하드베이킹 공정]
- [0086] 하드베이킹 공정에 있어서, 레지스트 구조체 (2a) 를 베이킹할 때의 베이킹 조건 (온도, 시간) 은 그 레지스트 구조체 (2a) 중에 함유되는 열염기 발생제로부터 염기가 발생할 수 있는 것이면 되고, 그 열염기 발생제의 열분해 온도를 고려하여 설정하면 된다.
- [0087] 베이킹 온도로는, 염기의 발생 효율 등을 고려하면, 열염기 발생제의 열분해 온도의 5 °C 이상의 온도가 바람직하고, 그 열분해 온도의 10 °C 이상이 보다 바람직하다. 예를 들어 열염기 발생제의 열분해 온도가 120 °C 인 경우, 베이킹 온도는 125 °C 이상인 것이 바람직하고, 130 °C 이상이 보다 바람직하다.
- [0088] 그 베이킹 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 200 °C 이하가 바람직하고, 180 °C 이하가 바람직하다. 레지스트 구조체 (2a) 의 열에 의한 변형을 방지할 수 있는 등의 이점을 고려하면 170 °C 이하가 더욱 바람직하다.
- [0089] 베이킹 시간은 베이킹 온도에 따라서도 달라지지만, 통상 40 ~ 120 초간의 범위 내이고, 40 ~ 80 초간이 바람직하다.
- [0090] [제 2 패터닝 공정]
- [0091] 제 2 레지스트막 (4) 은 제 1 레지스트 조성물 대신에 제 2 레지스트 조성물을 사용하는 것 이외에는, 제 1 레지스트막 (2) 과 동일하게 하여 형성할 수 있다.
- [0092] 구체적으로는, 예를 들어 상기 제 1 레지스트 패터닝이 형성된 지지체 (1) 상에, 제 2 레지스트 조성물로서 포지티브형 레지스트 조성물을 스핀너를 사용하는 등의 종래 공지된 방법을 사용하여 도포하고, 80 ~ 150 °C 의 온도 조건하, 베이킹 처리 (프리베이킹) 를 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시하여, 유기 용제를 휘발시킴으로써 제 2 레지스트막 (4) 을 형성할 수 있다.
- [0093] 제 2 레지스트 조성물은 유기 용제로서, 상기 제 1 레지스트막 (2) 을 용해시키지 않는 유기 용제 (이하, (S') 성분이라고 한다) 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0094] 제 2 레지스트 조성물이 (S') 성분을 함유함으로써, 제 2 레지스트 조성물을 도포하였을 때의, 제 2 레지스트 조성물 중의 유기 용제에 의한 레지스트 구조체 (2a) 의 용해를 억제할 수 있어, 레지스트 구조체 (2a) 의 형상의 약화나 소실, 레지스트 구조체 (2a) 와 제 2 레지스트막 (4) 사이의 계면에서의 믹싱의 발생 등을 방지할 수 있다.
- [0095] 여기서, (S') 성분에 있어서의 「제 1 레지스트막 (2) 을 용해시키지 않는다」란, 지지체 (1) 상에 제 1 레지스트 조성물을 도포하여, 건조시키고, 23 °C 조건하, 막두께 0.2 μm 의 제 1 레지스트막 (2) 을 형성하여, 이것을 당해 유기 용제에 침지시켰을 때, 60 분 후에 있어서도, 당해 제 1 레지스트막 (2) 의 소실 또는 막두께의 현저한 변동이 발생하지 않는 (바람직하게는 그 제 1 레지스트막 (2) 의 막두께가 0.16 μm 이하가 되지 않는다) 것을 나타낸다.

- [0096] (S') 성분으로는, 제 1 레지스트막 (2) 을 용해시키지 않고, 또한, 제 2 레지스트 조성물에 배합되는 성분을 용해할 수 있는 것이면 된다.
- [0097] 구체적으로는, 알코올계 유기 용제, 불소계 유기 용제, 수산기를 갖지 않은 에테르계 유기 용제 등을 들 수 있다. 이들은 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 도포성, 수지 성분 등의 재료의 용해성 면에서, 알코올계 유기 용제가 바람직하다.
- [0098] 여기서, 「알코올계 유기 용제」란, 지방족 탄화수소의 수소 원자의 적어도 1 개가 수산기로 치환된 화합물로서, 상온, 상압하에서 액체인 화합물이다. 상기 지방족 탄화수소를 구성하는 주사슬의 구조는, 사슬형 구조이어도 되고, 고리형 구조이어도 되며, 그 사슬형 구조 중에 고리형 구조를 갖고 있어도 되고, 또한, 그 사슬형 구조 중에 에테르 결합을 포함하는 것이어도 된다.
- [0099] 「불소계 유기 용제」란, 불소 원자를 함유하는 화합물로서, 상온, 상압하에서 액체인 화합물이다.
- [0100] 「수산기를 갖지 않은 에테르계 유기 용제」란, 그 구조 중에 에테르 결합 (C-O-C) 을 갖고, 수산기를 갖지 않으며, 또한 상온 상압하에서 액체인 화합물이다. 그 수산기를 갖지 않은 에테르계 유기 용제는, 또한 수산기에 추가하여 카르보닐기도 갖지 않은 것이 바람직하다.
- [0101] 알코올계 유기 용제로는, 1 가 알코올, 2 가 알코올, 2 가 알코올의 유도체 등이 바람직하다.
- [0102] 1 가 알코올로는, 탄소수에 따라 다르기도 하지만, 1 급 또는 2 급의 1 가 알코올이 바람직하고, 그 중에서도 1 급의 1 가 알코올이 가장 바람직하다.
- [0103] 여기서 1 가 알코올이란, 탄소 및 수소만으로 구성되는 탄화수소 화합물의 수소 원자의 1 개가 수산기로 치환된 화합물을 의미하고, 2 가 이상의 다가 알코올의 유도체는 포함되지 않는다. 그 탄화수소 화합물은 사슬형 구조의 것이어도 되고, 고리형 구조를 갖는 것이어도 된다.
- [0104] 2 가 알코올이란, 상기 탄화수소 화합물의 수소 원자의 2 개가 수산기로 치환된 화합물을 의미하고, 3 가 이상의 다가 알코올의 유도체는 포함되지 않는다.
- [0105] 2 가 알코올의 유도체로는, 2 가 알코올의 수산기의 1 개가 치환기 (알콕시기, 알콕시알킬옥시기 등) 로 치환된 화합물을 들 수 있다.
- [0106] 알코올계 유기 용제의 비점은 80 ~ 160 °C 인 것이 바람직하고, 90 ~ 150 °C 인 것이 더욱 바람직하며, 100 ~ 135 °C 인 것이 도포성, 보존시의 조성의 안정성, 및 PAB 나 PEB 의 베이킹 온도의 관점에서 가장 바람직하다.
- [0107] 이러한 알코올계 유기 용제로서 구체적으로는, 사슬형 구조의 것으로서, 프로필렌글리콜 (PG) ; 1-부톡시-2-프로판올 (BP), n-헥산올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-헵탄올, 5-메틸-1-헥산올, 6-메틸-2-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 2-(2-부톡시에톡시)에탄올, n-펜틸알코올, s-펜틸알코올, t-펜틸알코올, 이소펜틸알코올, 이소부탄올 (이소부틸알코올 또는 2-메틸-1-프로판올로도 부른다), 이소프로필알코올, 2-에틸부탄올, 네오펜틸알코올, n-부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 1-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 4-메틸-2-펜탄올 등을 들 수 있다.
- [0108] 또한, 고리형 구조를 갖는 것으로서, 시클로펜탄메탄올, 1-시클로펜탄에탄올, 시클로헥산올, 시클로헥산메탄올 (CM), 시클로헥산에탄올, 1,2,3,6-테트라하이드로벤질알코올, exo-노르보르네올, 2-메틸시클로헥산올, 시클로헵탄올, 3,5-디메틸시클로헥산올, 벤질알코올 등을 들 수 있다.
- [0109] 알코올계 유기 용제 중에서는, 사슬형 구조의 1 가 알코올 또는 2 가 알코올의 유도체가 바람직하고, 1-부톡시-2-프로판올 (BP) ; 이소부탄올 (2-메틸-1-프로판올), 4-메틸-2-펜탄올, n-부탄올이 바람직하고, 이소부탄올 (2-메틸-1-프로판올), 1-부톡시-2-프로판올 (BP) 이 가장 바람직하다.
- [0110] 불소계 유기 용제로는, 퍼플루오로-2-부틸테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다.
- [0111] 수산기를 갖지 않은 에테르계 유기 용제로는, 하기 일반식 (s-1) 로 나타내는 화합물을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0112] $R^{40}-O-R^{41} \cdots (s-1)$
- [0113] [식 중, R^{40} , R^{41} 은 각각 독립적으로 1 가의 탄화수소기이고, R^{40} 과 R^{41} 이 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된

다. -O- 는 에테르 결합을 나타낸다]

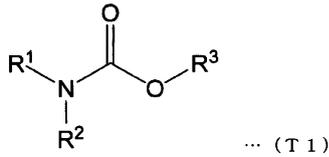
- [0114] 상기 식 중, R^{40} , R^{41} 의 탄화수소기로는, 예를 들어 알킬기, 아릴기 등을 들 수 있고, 알킬기가 바람직하다. 그 중에서도, R^{40} , R^{41} 이 모두 알킬기인 것이 바람직하고, R^{40} 과 R^{41} 이 같은 알킬기인 것이 보다 바람직하다.
- [0115] R^{40} , R^{41} 의 각 알킬기로는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 탄소수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기 등을 들 수 있다. 그 알킬기는, 그 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자 등으로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 된다.
- [0116] 그 알킬기로는 레지스트 조성물의 도포성이 양호한 점 등에서, 탄소수 1 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있고, n-부틸기, 이소펜틸기가 특히 바람직하다.
- [0117] 상기 알킬기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 할로겐 원자로는, 불소 원자인 것이 바람직하다.
- [0118] R^{40} , R^{41} 의 각 아릴기로는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기로서, 그 아릴기는 그 수소 원자의 일부 또는 전부가 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자 등으로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 된다.
- [0119] 그 아릴기로는, 저렴하게 합성 가능한 점에서, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기가 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 페닐기, 벤질기, 나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0120] 상기 아릴기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 보다 바람직하다.
- [0121] 상기 아릴기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 보다 바람직하다.
- [0122] 상기 아릴기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 할로겐 원자로는, 불소 원자인 것이 바람직하다.
- [0123] 또한, 상기 식에 있어서는, R^{40} 과 R^{41} 이 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.
- [0124] R^{40} 및 R^{41} 은 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기) 이고, R^{40} 과 R^{41} 이 결합하여 고리를 형성한다. 또한, 알킬렌기의 탄소 원자는 산소 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0125] 이러한 에테르계 유기 용제의 구체예로는, 예를 들어 1,8-시네올, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등을 들 수 있다.
- [0126] 수산기를 갖지 않은 에테르계 유기 용제의 비점 (상압하) 은, 30 ~ 300 °C 인 것이 바람직하고, 100 ~ 200 °C 인 것이 보다 바람직하며, 140 ~ 180 °C 인 것이 더욱 바람직하다. 그 온도 범위의 하한치 이상인 것에 의해, 제 2 레지스트 조성물의 도포시의 스펀 코트 중, (S') 성분이 증발되기 어려워져 도포 불균일이 억제되고, 도포성이 향상된다. 한편, 상한치 이하인 것에 의해, PAB 에 의해서 (S') 성분이 레지스트막 중에서 충분히 제거되어, 제 2 레지스트막의 형성성이 향상된다. 또한, 그 온도 범위이면, 레지스트 패턴의 막 줄어듬 저감 효과, 보존시의 조성의 안정성이 보다 향상된다. 또한, PAB 나 PEB 의 베이크 온도의 관점으로부터도 바람직하다.
- [0127] 수산기를 갖지 않은 에테르계 유기 용제의 구체예로는, 예를 들어 1,8-시네올 (비점 176 °C), 디부틸에테르 (비점 142 °C), 디이소펜틸에테르 (비점 171 °C), 디옥산 (비점 101 °C), 아니솔 (비점 155 °C), 에틸벤질에테르 (비점 189 °C), 디페닐에테르 (비점 259 °C), 디벤질에테르 (비점 297 °C), 페넨톨 (비점 170 °C), 부틸페닐에테르, 테트라하이드로푸란 (비점 66 °C), 에틸프로필에테르 (비점 63 °C), 디이소프로필에테르 (비점 69 °C), 디헥실에테르 (비점 226 °C), 디프로필에테르 (비점 91 °C) 등을 들 수 있다.
- [0128] 수산기를 갖지 않은 에테르계 유기 용제로는, 제 1 레지스트 패턴의 막 줄어듬 저감 효과가 양호한 점에서, 고리형 또는 사슬형의 에테르계 유기 용제인 것이 바람직하고, 그 중에서도 1,8-시네올, 디부틸에테르 및 디이소펜틸에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.

- [0129] 제 2 레지스트 조성물에 사용되는 (S') 성분은 1 종 단독이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.
- [0130] 본 실시형태에 있어서는, 제 2 레지스트막 (4) 을, 레지스트 구조체 (2a) 의 높이보다 두꺼운 막두께로 형성하고 있다. 즉, 지지체 (1) 를 제 2 레지스트막 (4) 측에서 본 경우에, 그 표면이 평탄하게 되어 있다. 이와 같이, 제 2 레지스트막 (4) 의 막두께를 레지스트 구조체 (2a) 의 높이보다 두껍게 함으로써, 치수 편차를 억제할 수 있다. 단 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 제 2 레지스트막 (4) 을, 레지스트 구조체 (2a) 의 높이보다 얇은 막두께로 형성해도 된다.
- [0131] 제 2 레지스트막 (4) 의 노광은 제 1 패터닝 공정에서의 노광과 동일한 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0132] 본 실시형태에 있어서, 제 2 레지스트막 (4) 의 선택적 노광은, 복수의 레지스트 패턴 (2a) 사이의 공극 부분이 미노광부가 되도록 실시한다. 이것에 의해, PEB 처리 후에 알칼리 현상액에 의한 현상을 실시했을 때에, 제 2 레지스트막 (4) 의 노광부가 제거되고, 미노광부가 잔류하여, 복수의 레지스트 구조체 (2a) 사이에, 각각 복수의 레지스트 구조체 (4a) 가 형성된다. 그 결과, 도 2D 에 나타내는 바와 같이, 복수의 레지스트 패턴 (2a) 사이에 레지스트 패턴 (4a) 이 형성된다. 이것에 의해, 제 1 패터닝 공정에서 형성한 제 1 레지스트 패턴보다도, 레지스트 구조체 사이의 간격이 좁은 협피치의 레지스트 패턴이 얻어진다. 예를 들어 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴을 형성하는 경우를 예로 들면, 제 1 패터닝 공정에서, 라인 형상의 레지스트 구조체 (2a) 가 복수, 일정한 피치로 배치된 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴을 형성하고, 제 2 패터닝 공정에서, 제 1 패터닝 공정에서 형성한 복수의 레지스트 구조체 (2a) 사이의 중간 위치에 각각 라인 형상의 레지스트 구조체 (4a) 를 형성함으로써, 처음에 형성한 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴 (성긴 패턴) 보다 협피치의, 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴 (조밀 패턴) 이 형성된다.
- [0133] 「성긴 패턴」으로는, 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴에 있어서, 라인 폭 : 스페이스 폭 = 1 : 2 이상으로 스페이스 폭이 넓은 라인 앤드 스페이스 패턴이 바람직하다.
- [0134] 상기한 바와 같은 선택적 노광은, 예를 들어 제 1 패터닝 공정에서 사용한 포토마스크 (3) 를, 복수의 레지스트 구조체 (2a) 사이가 미노광부가 되도록 평행 이동시켜, 노광 위치를 약간 어긋나게 함으로써 실시할 수 있다. 또한, 이 때, 제 1 패터닝 공정에서 사용한 포토마스크와는 별도의 포토마스크를 사용해도 된다.
- [0135] PEB 처리는 제 1 패터닝 공정에서의 PEB 와 동일한 방법에 의해서 실시할 수 있다. 단, 제 2 패터닝 공정에서의 PEB 조건은 상기 제 1 패터닝 공정에서의 PEB 조건과는 달리, 열염기 발생체로부터 실질적으로 염기가 발생하지 않는 베이킹 조건일 필요는 없고, 제 2 레지스트막 (4) 의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 변화 (증감) 시킬 수 있는 범위 내에서 적절히 설정하면 된다. 통상, 80 ~ 150 °C 의 온도 조건하, PEB 처리가 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시된다.
- [0136] 제 2 레지스트막 (4) 의 현상은 알칼리 수용액, 예를 들어 농도 0.1 ~ 10 질량% 의 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액을 사용하여, 공지된 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0137] 상기 알칼리 현상 후, 물 등에 의한 린스 처리를 실시해도 된다.
- [0138] 상기 알칼리 현상 후 또는 린스 처리 후, 추가로, 알칼리 현상액 또는 린스액의 수분을 제거할 목적에서, 베이킹 처리 (포스트 베이킹) 를 실시해도 된다. 포스트 베이킹은 통상, 그 목적으로부터 100 °C 정도의 온도에서 실시되고, 처리 시간은 30 ~ 90 초간 정도이다.
- [0139] 본 실시형태에 나타낸 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서, 지지체 (1) 상에 형성하는 레지스트 패턴은, 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴인 것이 바람직하다. 즉, 레지스트 구조체 (2a), 레지스트 구조체 (4a) 는 모두 라인 형상인 것이 바람직하다.
- [0140] 전술한 바와 같이, 라인 형상의 레지스트 구조체 (4a) 를, 라인 형상의 레지스트 구조체 (2a) 의 위치와 전혀 중복되지 않는 위치에 형성함으로써, 협피치의 조밀한 라인 앤드 스페이스 패턴을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0141] 구체적으로는, 예를 들어, 라인 폭 100 nm 의 레지스트 구조체 (2a) 가, 피치 400 nm (라인 폭 : 스페이스 폭 = 1 : 3) 로 배치된 라인 앤드 스페이스 패턴 (성긴 패턴) 을 형성한 후, 제 2 레지스트막 (4) 을 형성하고, 그 제 2 레지스트막 (4) 의, 상기 성긴 패턴의 각 라인 구조체 (2a) 사이의 중간 위치에, 각 라인 구조체 (2a) 에 대하여 평행하게, 라인 폭 100 nm 의 레지스트 구조체 (4a) 를 피치 400 nm 로 형성한다. 그 결과, 지지체 (1) 상에는, 레지스트 구조체 (2a) 와 레지스트 구조체 (4a) 가 번갈아 배치되어 이루어지는, 라인 폭 100 nm, 라인 폭 : 스페이스 폭 = 1 : 1 의 라인 앤드 스페이스 패턴 (조밀 패턴) 이 형성된다.

- [0142] 이상, 제 1 레지스트 조성물, 제 2 레지스트 조성물 모두 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하는 실시형태를 나타내었지만 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 제 1 레지스트 조성물, 제 2 레지스트 조성물의 어느 일방 또는 양방에 네거티브형 레지스트 조성물을 사용해도 된다. 예를 들어 제 1 레지스트 조성물로서 포지티브형, 제 2 레지스트 조성물로서 네거티브형을 사용해도 되고, 제 1 레지스트 조성물로서 네거티브형, 제 2 레지스트 조성물로서 포지티브형을 사용해도 되며, 제 1 레지스트 조성물로서 네거티브형, 제 2 레지스트 조성물로서 네거티브형을 사용해도 된다. 단 어느 경우에서도, 제 1 레지스트 조성물은 열염기 발생제를 함유한다.
- [0143] 또한, 제 2 레지스트 조성물로서 상기와 동일하게 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하고, 제 1 레지스트 조성물로서 네거티브형 레지스트 조성물을 사용하는 경우, 레지스트 구조체 (2a) 는 제 2 레지스트막의 노광부에 존재하지만, 산이 작용해도 알칼리 현상액에 대한 용해성은 증대되지 않고, 반대로 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하된다. 그 때문에, 제 1 레지스트 조성물이 포지티브형인 경우와 비교하여, 제 2 패터닝 공정의 영향에 의한 레지스트 구조체 (2a) 의 소실 등의 문제는 잘 일어나지 않는다. 그 때문에, 본 발명에 있어서는 제 1 레지스트 조성물이 포지티브형인 것이, 본 발명의 유용성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0144] 또한, 제 2 레지스트 조성물로서 네거티브형 레지스트 조성물을 사용하는 경우, 제 1 레지스트 조성물이 포지티브형, 네거티브형 중 어느 것이며, 레지스트 구조체 (2a) 는 제 2 레지스트막의 노광부가 아니라 미노광부에 존재한다. 그 때문에, 제 2 레지스트 조성물이 포지티브형인 경우와 비교하여, 제 2 패터닝 공정의 영향에 의한 레지스트 구조체 (2a) 의 소실 등의 문제는 잘 일어나지 않는다. 그 때문에, 본 발명에 있어서는 제 2 레지스트 조성물이 포지티브형인 것이, 본 발명의 유용성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0145] 상기 실시형태에서는, 레지스트 구조체 (4a) 를, 레지스트 구조체 (2a) 의 위치와 전혀 중복되지 않는 위치에 형성한 예를 나타내었지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 레지스트 구조체 (4a) 를, 레지스트 구조체 (2a) 와 일부 중복되는 위치에 형성해도 된다. 이 경우, 복잡한 형상의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0146] 예를 들어, 제 1 패터닝 공정에서, 제 1 레지스트 패턴으로서 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴을 형성하고, 제 2 패터닝 공정에서 크로스 라인 패턴을 실시함으로써, 즉, 제 1 패터닝 공정에서 사용한 포토마스크 (3) 를 회전 이동시키는 것 등에 의해서, 제 2 레지스트막을 그 제 1 레지스트 패턴에 대하여 교차된 위치 관계로 노광하고 현상함으로써, 최종적으로 홀 형상 또는 격자 형상의 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 크로스 라인 패턴을 실시하는 경우, 라인 앤드 스페이스의 각 레지스트 패턴에 있어서의, 라인 폭 : 스페이스 폭의 비율이나, 각 패턴의 교차 각도는 최종적으로 얻어지는 홀 형상 또는 격자 형상 레지스트 패턴의 형상에 맞추어 적절히 제어하면 된다. 예를 들어, 교차하는 각도는 목적하는 패턴에 따라서, 직교시키거나, 비스듬하게 (90° 미만으로) 교차시키거나 하면 된다.
- [0147] 또한, 제 2 패터닝 공정에서, 제 1 패터닝 공정에서 사용한 포토마스크 (3) 와는 상이한 포토마스크를 사용하는 것 (예를 들어, 제 1 패터닝 공정에서 라인 앤드 스페이스 패턴의 포토마스크, 제 2 패터닝 공정에서 홀의 마스크 패턴을 사용하는 등) 등에 의해서, 미세한 레지스트 패턴, 및/또는 다양한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0148] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 제 2 패터닝 공정을 실시하기 전 (제 1 패터닝 공정 후 또는 하드베이크 공정 후) 에, 제 1 레지스트 패턴을 프리징제를 사용하여 보호하는 공정을 실시해도 된다. 단, 본 발명의 유효성, 스루풋 향상 등의 면에서는, 프리징제를 사용하여 보호하는 공정은 실시하지 않고, 제 2 패터닝 공정에서, 제 1 레지스트 패턴 상에 직접 제 2 레지스트 조성물을 도포하는 것이 바람직하다.
- [0149] 프리징제로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2010-44164호에 기재되어 있는 불용화 수지 조성물 등을 들 수 있다.
- [0150] 프리징제에 의한 제 1 레지스트 패턴의 보호는, 예를 들어, 프리징제의 도포, 베이크 처리, 노광 처리 등에 의한 방법이나, 그 방법에 현상 처리 등을 조합시킴으로써 실시할 수 있다.
- [0151] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 제 2 패터닝 공정 후, 추가로 그 제 2 패터닝 공정과 동일한 패터닝 공정을 복수 회 반복하여 실시해도 된다. 즉, 상기 제 2 패터닝 공정에서 레지스트 패턴이 형성된 지지체 상에 레지스트 조성물을 도포하여 레지스트막을 형성하고, 그 레지스트막을 선택적으로 노광하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 조작을 복수 회 실시해도 된다. 이것에 의해, 좀더 협피치의 보다 조밀한 패턴이나 복잡한 형상의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0152] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 제 2 패터닝 공정 후, 형성된 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하여, 지지체 (1) 의 에칭을 실시해도 된다.

- [0153] 지지체 (1) 를 에칭함으로써, 반도체 디바이스 등을 제조할 수 있다.
- [0154] 에칭 방법은 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어 유기막 (레지스트 패턴, 유기계의 반사 방지막 등) 의 에칭은 드라이 에칭이 바람직하다. 특히, 산소 플라즈마 에칭, 또는 CF₄ 가스 또는 CHF₃ 가스를 사용한 에칭이 바람직하고, 그 중에서도 산소 플라즈마 에칭이 바람직하다.
- [0155] 기관이나 무기계의 반사 방지막의 에칭은, 할로젠 가스를 사용한 에칭이 바람직하고, 불화탄소계 가스를 사용한 에칭이 바람직하며, 특히 CF₄ 가스 또는 CHF₃ 가스를 사용한 에칭이 바람직하다.
- [0156] <<제 1 레지스트 조성물>>
- [0157] 상기 레지스트 패턴 형성 방법에서 제 1 레지스트 조성물로서 사용되는 본 발명의 레지스트 조성물은 열염기 발생제 (이하, (T) 성분이라고 하는 경우가 있다) 를 함유한다.
- [0158] 여기서 「열염기 발생제」란, 열의 작용에 의해 분해되어 염기를 발생하는 화합물을 의미한다.
- [0159] 본 발명에 있어서, (T) 성분으로는, 120 °C 이상의 온도에서 분해되는 것이 바람직하다. (T) 성분이 분해되는 온도 (열분해 온도) 가 120 °C 이상이면, 전술한 바와 같이, 제 1 패터닝 공정에서의 PEB 처리를 80 °C 이상 (바람직하게는 90 °C 이상) 의 온도에서 실시할 수 있어, 감도 등의 리소그래피 특성이 양호해진다.
- [0160] (T) 성분의 열분해 온도는 130 °C 이상이 보다 바람직하고, 140 °C 이상이 더욱 바람직하다. 그 열분해 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 하드베이크 공정에서의 베이크 온도를 낮게 할 수 있는 점, 레지스트 구조체의 Tg 등의 점에서, 160 °C 이하가 바람직하고, 155 °C 이하가 보다 바람직하며, 150 °C 이하가 더욱 바람직하다.
- [0161] (T) 성분의 열분해 온도는 전술한 바와 같이, 열중량 분석 (TGA) 에 의해 측정할 수 있다.
- [0162] (T) 성분으로는 특별히 한정되지 않고, 종래, 감광성 조성물 등의 분야에서 다수 제안되어 있는 것 중에서 적절히 선택할 수 있다. 이러한 화합물로서, 예를 들어, 1-메틸-1-(4-비페닐일)에틸카르바메이트, 1,1-디메틸-2-시아노에틸카르바메이트 등의 카르바메이트 유도체, 우레아나 N,N-디메틸-N'-메틸우레아 등의 우레아 유도체, 1,4-디하이드로니코틴아미드 등의 디하이드로피리딘 유도체, 유기 실란이나 유기 보란의 4 급화 암모늄염, 디시안디아미드 등을 들 수 있다. 그 밖에, 트리클로로아세트산구아니딘, 트리클로로아세트산메틸구아니딘, 트리클로로아세트산칼륨, 페닐술포닐아세트산구아니딘, p-클로로페닐술포닐아세트산구아니딘, p-메탄술포닐페닐술포닐아세트산구아니딘, 페닐프로피올산칼륨, 페닐프로피올산구아니딘, 페닐프로피올산세슘, p-클로로페닐프로피올산구아니딘, p-페닐렌-비스-페닐프로피올산구아니딘, 페닐술포닐아세트산테트라메틸암모늄, 페닐프로피올산테트라메틸암모늄 등을 들 수 있다.
- [0163] 방사선의 조사에 의해 분해되어 염기를 발생하는 화합물 (광염기 발생제) 로서 알려져 있는 것도 (T) 성분으로 사용할 수 있다. 이러한 화합물은 일반적으로 열의 작용에 의해서도 분해 가능하여, 열염기 발생제로서 사용할 수 있다. 이러한 화합물로서, 예를 들어, 트리페닐메탄올, 벤질카르바메이트 및 벤조인카르바메이트 등의 광활성인 카르바메이트 ; 0-카르바모일하이드록실아미드, 0-카르바모일옥심, 아로마틱 술폰아미드, 알파락탐 및 N-(2-알릴에티닐)아미드 등의 아미드 및 그 밖의 아미드 ; 옥심에스테르, α-아미노아세토페논, 코발트 착물 등을 들 수 있다. 이들의 구체예로서, 2-니트로벤질시클로헥실카르바메이트, 트리페닐메탄올, o-카르바모일하이드록실아미드, o-카르바모일옥심, [[[(2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]시클로헥실아민, 비스[[[(2-니트로벤질)옥시]카르보닐]헥산,1,6-디아민, 4-(메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, N-(2-니트로벤질옥시카르보닐)피롤리딘, 헥사아민코발트(III)트리스(트리페닐메틸보레이트), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논 등을 들 수 있다. 또한, i 선, g 선, h 선이나 그보다 장파장측에 감도를 갖는 광염기 발생제 (또는 광염기 증식제) 로서 일본 공개특허공보 2000-330270호, 일본 공개특허공보 2008-247747호, 일본 공개특허공보 2009-19113호 등에 기재되어 있는 화합물을 예시할 수 있다.
- [0164] (T) 성분으로는, 열분해성 면에서 하기 일반식 (T1) 로 나타내는 화합물이 바람직하다. 이러한 화합물에 대하여 열을 가하면, 적어도, 그 식 (T1) 중의 질소 원자와, 그 질소 원자에 인접하는 카르보닐기의 탄소 원자 사이의 결합이 절단되어 아민 또는 암모니아가 생성된다.

[0165] [화학식 1]



[0166]

[0167] [식 중, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 1 개의 탄화수소기이고, R¹ 및 R² 가 서로 결합하여 인접하는 질소 원자와 함께 고리형기를 형성해도 되고 ; R³ 은 지방족 고리 또는 방향족 고리를 갖는 1 개의 유기기이다]

[0168] 식 (T1) 중, R¹, R² 에 있어서의 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 헤테로 원자는 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자이고, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 할로겐 원자 등을 들 수 있다. 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0169] 그 탄화수소기는 방향족 탄화수소기이어도 지방족 탄화수소기이어도 된다.

[0170] 방향족 탄화수소기는 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다.

[0171] R¹, R² 에 있어서의 방향족 탄화수소기의 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하며, 6 ~ 15 가 특히 바람직하고, 6 ~ 12 가 가장 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.

[0172] 그 방향족 탄화수소기로서, 구체적으로는 페닐기, 비페닐 (biphenyl) 기, 플루오레닐 (fluorenyl) 기, 나프틸기, 안트릴 (anthryl) 기, 페난트릴기 등의, 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 아릴기 ; 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 ; 등을 들 수 있다. 상기 아릴알킬기 중의 알킬 사슬의 탄소수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0173] 그 방향족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 예를 들어 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되고, 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0174] 또한, 그 방향족 탄화수소기가 방향 고리에 결합한 지방족 탄화수소기를 갖는 경우, 그 지방족 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기로 치환되어 있어도 되고, 당해 지방족 탄화수소기를 구성하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 지방족 탄화수소기, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기로는 각각 이 다음에 나타내는, R¹, R² 에 있어서의 지방족 탄화수소기의 설명에서 예시하는 지방족 탄화수소기, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0175] 상기 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 탄화수소기의 예로는, 상기 아릴기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 헤테로아릴기, 상기 아릴알킬기 중의 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 상기 헤테로 원자로 치환된 헤테로아릴알킬기 등을 들 수 있다.

[0176] 상기 방향족 탄화수소기의 방향 고리에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화 알킬기, 하이드록시알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O), -COOR", -OC(=O)R", 시아노기, 니트로기, -NR"₂, -R¹-N(R²)-C(=O)-O-R³, 합질소 복소 고리형기 등을 들 수 있다.

[0177] 그 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 바람직하다. 그 알킬기는 직사슬형 또는 분기사슬형인 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.

[0178] 그 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하다. 그 알콕시기는 직사슬형 또는 분기사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기에 산소 원자 (-O-)

가 결합한 기를 들 수 있다.

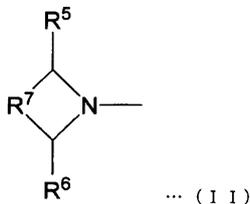
- [0179] 그 치환기로서의 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0180] 그 치환기로서의 할로겐화 알킬기로는, 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로겐화 알킬기로는 불소화 알킬기가 바람직하고, 특히 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- [0181] 그 치환기로서의 하이드록시알킬기로는, 탄소수가 1 ~ 6 인 것이 바람직하고, 구체적으로는 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기의 수소 원자의 적어도 1 개가 수산기로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0182] 상기 $-COOR''$, $-OC(=O)R''$, $-NR''_2$ 에 있어서의 R'' 는 모두, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 15 의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이다.
- [0183] R'' 가 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기인 경우에는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 더욱 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.
- [0184] R'' 가 고리형의 알킬기인 경우에는, 탄소수 3 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하며, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0185] $-NR''_2$ 에 있어서의 2 개의 R'' 는 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0186] $-R^{1''}-N(R^{2''})-C(=O)-O-R^{3''}$ 중, $R^{1''}$ 는 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, $R^{2''}$ 는 수소 원자 또는 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 1 개의 탄화수소기이고, $R^{3''}$ 는 지방족 고리 또는 방향족 고리를 갖는 1 개의 유기기이다.
- [0187] $R^{1''}$ 에 있어서의 탄화수소기로는, 예를 들어, 식 (T1) 중의 R^1 에 있어서의 탄화수소기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다.
- [0188] $R^{2''}$, $R^{3''}$ 는 각각, 식 (T1) 중의 R^2 , R^3 (R^3 은 후기한다) 과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0189] $-R^{1''}-N(R^{2''})-C(=O)-O-R^{3''}$ 중, $R^{2''}$ 는 $R^{1''}$ 에 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.
- [0190] 식 (T1) 중의 R^1 및 R^2 중, 예를 들어 R^1 이 치환기로서 $-R^{1''}-N(R^{2''})-C(=O)-O-R^{3''}$ 를 갖는 경우, 그 식 중의 $R^{2''}$ 가, 식 (T1) 중의 R^2 에 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.
- [0191] 식 (T1) 중의 R^1 및 R^2 중, R^1 이 치환기로서 $-R^{1''}-N(R^{2''})-C(=O)-O-R^{3''}$ 를 갖는 경우, 식 (T1) 로 나타내는 화합물로는, 하기 일반식으로 나타내는 화합물이 바람직하다.
- [0192] $R^{3''}-O-C(=O)-N(R^{2''})-R^{4''}-N(R^{2''})-C(=O)-O-R^3$ [식 중, $R^2 \sim R^3$, $R^{2''} \sim R^{3''}$ 는 각각 상기와 동일하고, $R^{4''}$ 는 2 개의 지방족 탄화수소기이다]
- [0193] R^4 의 2 개의 지방족 탄화수소기로는, 예를 들어 이 다음에 나타내는, R^1 , R^2 에 있어서의 지방족 탄화수소기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다.
- [0194] 상기 치환기로서의 「합질소 복소 고리형기」는 고리 골격에 질소 원자를 함유하는 합질소 복소 고리형 화합물로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기이다. 합질소 복소 고리형 화합물은 그 고리 골격에, 탄소 원자 및 질소 원자 이외의 헤테로 원자 (예를 들어 산소 원자, 황 원자 등) 를 가지고 있어도 된다.
- [0195] 합질소 복소 고리형 화합물은 방향족이어도 되고, 지방족이어도 된다. 또, 지방족인 경우, 포화여도 되고, 불포화여도 된다. 또, 합질소 복소 고리형 화합물은 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다.

- [0196] 함질소 복소 고리형 화합물의 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하다.
- [0197] 단고리형의 함질소 복소 고리형 화합물의 구체예로는, 피롤, 피리딘, 이미다졸, 피라졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 피리미딘, 피라진, 1,3,5-트리아진, 테트라졸, 피페리딘, 피페라진, 피롤리딘, 모르폴린 등을 들 수 있다.
- [0198] 다고리형의 함질소 복소 고리형 화합물의 구체예로는, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 인돌, 피롤로[2,3-b]피리딘, 인다졸, 벤조이미다졸 (벤즈이미다졸), 벤조트리아졸, 카르바졸, 아크리딘, 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.
- [0199] 그 함질소 복소 고리형기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 상기 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0200] 지방족 탄화수소기는 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다.
- [0201] R^1 , R^2 에 있어서의 지방족 탄화수소기는, 포화 (알킬기) 여도 되고, 불포화여도 된다. 통상은 포화인 것이 바람직하다. 또한, 그 지방족 탄화수소기는 각각, 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 그들의 조합이어도 된다. 그 조합으로서, 예를 들어, 고리형 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기사슬형 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 고리형 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기사슬형 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기, 등을 들 수 있다.
- [0202] 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기로는, 탄소수가 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 1 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 10 이 더욱 바람직하다.
- [0203] 직사슬형의 알킬기로서 구체적으로는, 예를 들어, 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.
- [0204] 분기사슬형의 알킬기로서 구체적으로는, 예를 들어, 1-메틸에틸기 (iso-프로필기), 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, tert-부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0205] 고리형의 알킬기는 단고리형기이어도 되고, 다고리형기이어도 된다. 그 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하며, 6 ~ 15 가 특히 바람직하고, 6 ~ 12 가 가장 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 모노시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기 ; 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기로서, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기로서, 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기, 트리시클로데실기, 테트라시클로도데실기 등을 들 수 있다.
- [0206] 그 지방족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 예를 들어 당해 지방족 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기로 치환되어 있어도 되고, 당해 지방족 탄화수소기를 구성하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환되어 있어도 된다.
- [0207] 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기에 있어서, 헤테로 원자로는, 상기 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부를 치환하는 헤테로 원자로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기로는, 예를 들어, -O-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, 카보네이트 결합 (-O-C(=O)-O-), -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O-, -NH-, -NR⁰⁴- (R⁰⁴ 는 알킬기, 아실기 등의 치환기이다), -NH-C(=O)-, =N- 등의, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 비탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 이들 「헤테로 원자를 함유하는 2 개의 비탄화수소기」와 2 개의 지방족 탄화수소기와의 조합 등을 들 수 있다. 2 개의 지방족 탄화수소기로는, 상기 서술한 지방족 탄화수소기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있으며, 직사슬형 또는 분기사슬형 지방족 탄화수소기가 바람직하다.
- [0208] 후자의 예에 있어서의 지방족 탄화수소기의 치환기로는, 예를 들어, 상기 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리

에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

- [0209] 상기 일반식 (T1) 중, R^1 및 R^2 가 서로 결합하여 인접하는 질소 원자와 함께 고리형기를 형성해도 된다.
- [0210] 그 고리형기는 방향족 고리형기이어도 되고, 지방족 고리형기이어도 된다. 지방족 고리형기인 경우, 포화여도 되고, 불포화여도 된다. 통상은 포화인 것이 바람직하다.
- [0211] 그 고리형기는 그 고리 골격에, R^1 및 R^2 가 결합한 질소 원자 이외의 질소 원자를 가지고 있어도 된다. 또, 고리 골격에, 탄소 원자 및 질소 원자 이외의 헤테로 원자 (예를 들어 산소 원자, 황 원자 등) 를 가지고 있어도 된다.
- [0212] 그 고리형기는 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다.
- [0213] 단고리형인 경우, 그 고리형기의 골격을 구성하는 원자의 수는 4 ~ 7 이 바람직하고, 5 ~ 6 이 보다 바람직하다. 즉, 그 고리형기는 4 ~ 7 원자 고리가 바람직하고, 5 ~ 6 원자 고리가 보다 바람직하다. 단고리형 고리형기의 구체예로는, 피페리딘, 피롤리딘, 모르폴린, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 테트라졸, 피페라진 등의, 고리 구조 중에 -NH- 를 갖는 복소 단고리형 화합물의 그 -NH- 로부터 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다.
- [0214] 다고리형인 경우, 그 고리형기는 2 고리형, 3 고리형 또는 4 고리형인 것이 바람직하고, 또한, 그 고리형기의 골격을 구성하는 원자의 수는, 7 ~ 12 가 바람직하고, 7 ~ 10 이 보다 바람직하다. 다고리형의 함질소 복소 고리형기의 구체예로는, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 벤조이미다졸, 인다졸, 벤조트리아졸 등의, 고리 구조 중에 -NH- 를 갖는 복소 다고리형 화합물의 그 -NH- 로부터 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다.
- [0215] 그 고리형기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 상기 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0216] R^1 및 R^2 가 서로 결합하여 인접하는 질소 원자와 함께 형성하는 고리형기로는, 특히, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0217] [화학식 2]



- [0218]
- [0219] [식 중, R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기이고 ; R^7 은 탄소 원자가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되고, 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형 알킬렌기이다]
- [0220] 식 (II) 중, R^5 , R^6 에 있어서의 알킬기로는, 상기 R^1 , R^2 에 있어서의 지방족 탄화수소기의 설명에서 예시한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있으며, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0221] R^7 에 있어서, 탄소 원자가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬렌기로는, 예를 들어, $-CH_2-$, $-CH_2-O-$, $-CH_2-NH-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-NH-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-NH-CH_2-$ 등을 들 수 있다.
- [0222] 그 알킬렌기의 수소 원자를 치환하는 치환기로는, 상기 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 그 치환기로 치환되는 수소 원자는, 탄소 원자에 결합한 수소 원자이어도 되고, 질소 원자에 결합한 수소 원자이어도 된다.
- [0223] 식 (T1) 중, R^3 은 지방족 고리 또는 방향족 고리를 갖는 1 개의 유기기이다.

- [0224] 그 지방족 고리는 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다. 타 성분과의 상용성 면에서 다고리형기가 바람직하다.
- [0225] 그 지방족 고리의 탄소수는 3 ~ 40 인 것이 바람직하고, 6 ~ 40 이 보다 바람직하고, 6 ~ 38 이 더욱 바람직하며, 6 ~ 35 가 특히 바람직하다.
- [0226] 지방족 고리는 탄화수소 고리이어도 복소 고리이어도 된다. 또, 포화여도 되고, 불포화여도 된다. 통상은 포화인 것이 바람직하다.
- [0227] 포화의 지방족 탄화수소 고리로는, 예를 들어 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 모노시클로알칸 ; 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸 ; 을 들 수 있다. 폴리시클로알칸으로서 보다 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0228] 포화의 지방족 복소 고리로는, 예를 들어 상기 지방족 탄화수소 고리의 고리 골격 중의 탄소 원자가 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 것을 들 수 있다.
- [0229] 상기 방향족 고리는 탄소수 3 ~ 40 이 바람직하고, 탄화수소 고리이어도 복소 고리이어도 된다.
- [0230] 그 방향족 탄화수소 고리로는, 예를 들어 벤젠, 비페닐, 인덴, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 노광 내성 효과 향상의 면에서, 벤젠 또는 안트라센이 바람직하다. 또한 파장 193 nm 에 대한 흡수가 최소가 되는 점에서, 나프탈렌이 바람직하다.
- [0231] 방향족 복소 고리로는 예를 들어 상기 방향족 탄화수소 고리의 고리 골격 중의 탄소 원자가 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 것을 들 수 있다.
- [0232] 이들 지방족 고리 또는 방향족 고리는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기로는, 상기 R^1 , R^2 의 설명 중, 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 단, 당해 치환기가 $-R^1-N(R^2)-C(=O)-O-R^3$ 일 때에는, 이 R^3 가 $-R^1-N(R^2)-C(=O)-O-R^3$ 인 경우를 제외한다. 그 치환기로 치환되는 수소 원자는 탄소 원자에 결합한 수소 원자이어도 되고, 질소 원자 등의 헤테로 원자에 결합한 수소 원자이어도 된다.
- [0233] 그 지방족 고리 또는 방향족 고리가 갖는 치환기로는 열염기 발생 효율의 면에서 니트로기가 특히 바람직하다.
- [0234] R^3 의 유기기로는, 예를 들어, 1 개의 지방족 고리형기 또는 방향족 고리형기, 그 지방족 고리형기 또는 방향족 고리형기와 2 개의 연결기로 이루어지는 기, 등을 들 수 있다.
- [0235] 그 지방족 고리형기 또는 방향족 고리형기로는, 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다.
- [0236] 2 개의 연결기로는, 예를 들어, 2 개의 지방족 탄화수소기, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기 등을 들 수 있다.
- [0237] 2 개의 지방족 탄화수소기로는, 상기 R^1 , R^2 의 설명에서 예시한 지방족 탄화수소기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다. 그 2 개의 지방족 탄화수소기로는, 특히, 포화의 지방족 탄화수소기 (알킬렌기) 가 바람직하다. 그 알킬렌기로서 구체적으로는, 상기 R^1 , R^2 의 설명에서 예시한 알킬기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다. 그 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 그 중에서도, 메틸렌기, 알킬메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬에틸렌기가 바람직하다. 그 알킬메틸렌기 또는 알킬에틸렌기에 있어서의 알킬기는 탄소수가 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.
- [0238] 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기로는, 그 지방족 탄화수소기의 설명에서 예시한 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 비탄화수소기와 2 개의 지방족 탄화수소기와의 조합이 바람직하고, $-S(=O)_2-$ 와 직사슬형 또는 분기사슬형 지방족 탄화수소기와의 조합이 보다 바람직하다. 그 중에서도 $-S(=O)_2-$ 와 알킬렌기와의 조합이 바람직하다.

[0239] R^3 으로는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0240] [화학식 3]



[0241]

[0242] [식 중, R^4 는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 40 의 지방족 고리형기 또는 방향족 고리형기이고 ; Q 는 $\text{-S(=O)}_2\text{-}$ 를 함유하고 있어도 되는 알킬렌기 또는 단결합이다]

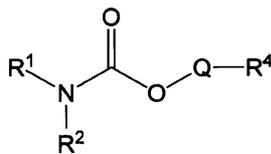
[0243] 식 (I) 중, R^4 에 있어서의 지방족 고리형기 또는 방향족 고리형기로는 R^3 에 관해서 서술한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0244] Q 에 있어서의 알킬렌기로는, 상기 2 개의 연결기의 설명 중, 2 개의 지방족 탄화수소기로서 예시한 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0245] Q 로는, $\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $\text{-CH}_2\text{-S(=O)}_2\text{-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-S(=O)}_2\text{-}$ 또는 단결합이 바람직하고, $\text{-CH}_2\text{-}$ 또는 단결합이 특히 바람직하다.

[0246] (T1) 성분으로는, 특히, 하기 일반식 (T1-1) 로 나타내는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도, 하기 일반식 (T1-11) ~ (T1-13) 중 어느 것으로 나타내는 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0247] [화학식 4]

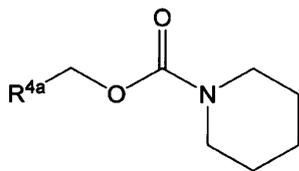


(T 1 - 1)

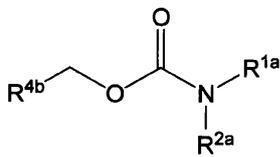
[0248]

[0249] [식 중, $R^1 \sim R^2$, R^4 및 Q 는 각각 상기와 동일하다]

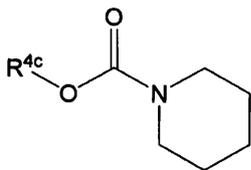
[0250] [화학식 5]



(T 1 - 1 1)



(T 1 - 1 2)



(T 1 - 1 3)

[0251]

[0252] [식 중, $R^{4a} \sim R^{4c}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 40 의 지방족 고리형기 또는 방향족 고리형기이고, R^{1a} 및 R^{2a} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이다]

[0253] 식 (T1-11) ~ (T1-13) 중, $R^{4a} \sim R^{4c}$ 로는, 각각 상기 R^4 와 동일한 것을 들 수 있다.

- [0254] 이들 중, $R^{4a} \sim R^{4b}$ 로는, 특히, 다고리형의 지방족 고리형기 또는 다고리형의 방향족 고리형기가 바람직하고, 아다만틸기 또는 안트릴기가 특히 바람직하다.
- [0255] R^{4c} 로는, 치환기로서 적어도 니트로기를 갖는 방향족 고리형기가 바람직하고, 니트로페닐기가 특히 바람직하다.
- [0256] R^{1a}, R^{2a} 로는, 각각 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다.
- [0257] (T) 성분은 제 1 레지스트막의 노광에 사용하는 노광 광원의 파장 (예를 들어 ArF 엑시머 레이저의 경우, 193 nm) 에 대한 흡수 계수가 낮을수록 제 1 패터닝 공정시의 감도, 노광 여유도 (EL) 등이 향상되기 때문에 바람직하다. 그 흡수 계수의 하한은 특별히 한정되지 않고, 값이 낮을수록 바람직하다.
- [0258] (T) 성분의 흡수 계수는 진공 자외 (분광) 흡광 광도계에 의해 구해진다.
- [0259] 본 발명의 레지스트 조성물에 함유되는 (T) 성분은 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.
- [0260] 레지스트 조성물 중, (T) 성분의 함유량은 레지스트 조성물 중에 함유되는 기재 성분 100 질량부에 대하여, 0.01 ~ 50 질량부인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 10 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 제 2 패터닝 공정을 실시했을 때의 제 1 레지스트 패턴의 패턴 가늘어짐, 소멸 등을 억제할 수 있고, 더블 패터닝 프로세스를 양호하게 실시할 수 있다. 이것은 당해 레지스트 조성물을 사용하여 형성되는 제 1 레지스트 패턴 상에 형성되는 제 2 레지스트막에 대하여, 노광, PEB 를 실시했을 때에, 제 2 레지스트막이나 제 1 레지스트 패턴 중의 산발생제 성분으로부터 발생한 산을 충분히 포착할 수 있기 때문으로 생각된다. 한편, (T) 성분의 함유량이 상기 범위의 상한치 이하이면 제 1 레지스트 조성물의 노광 여유도나 초점 심도가 양호해진다.
- [0261] 여기서, 레지스트 조성물의 「기재 성분」이란, 막형성능을 갖는 유기 화합물을 말한다. 레지스트 조성물에는, 통상적으로 레지스트막을 형성하기 위한 성막 성분으로서 기재 성분 (예를 들어 후술하는 (A) 성분) 이 포함되어 있다. 그 기재 성분으로는, 일반적으로 분자량이 500 이상인 유기 화합물이 사용된다. 그 유기 화합물의 분자량이 500 이상임으로써, 막 형성능이 향상되고, 또한, 나노 레벨의 레지스트 패턴을 형성하기 쉽다. 기재 성분에 관해서는, 자세하게는 후술하는 (A) 성분의 항에서 보다 상세히 설명한다.
- [0262] 본 발명의 레지스트 조성물은 (T) 성분을 함유하는 것 이외에는, 지금까지 제안되어 있는 화학 증폭형 레지스트 조성물과 동일한 조성이어도 되고, 예를 들어 공지된 화학 증폭형 레지스트 조성물에 (T) 성분을 배합한 것을 사용할 수 있다.
- [0263] 그 화학 증폭형 레지스트 조성물은 노광에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 포지티브형 레지스트 조성물이어도 되고, 노광에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 감소하는 네거티브형 레지스트 조성물이어도 되는데, 포지티브형 레지스트 조성물인 것이 본 발명의 유용성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0264] 그 화학 증폭형 레지스트 조성물로는, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되는 기재 성분 (A) (이하, (A) 성분이라고 한다) 및 노광에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분 (B) (이하, (B) 성분이라고 한다) 를 함유하는 것이 일반적이다. 이러한 화학 증폭형 레지스트 조성물은 노광에 의해 (B) 성분으로부터 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 (A) 성분의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화된다.
- [0265] <(A) 성분>
- [0266] 「기재 성분」이란, 전술한 바와 같이, 막 형성능을 갖는 유기 화합물로, 바람직하게는 분자량이 500 이상인 유기 화합물이 사용된다.
- [0267] 기재 성분으로서 사용되는 「분자량이 500 이상인 유기 화합물」은, 비중합체와 중합체로 크게 나뉜다.
- [0268] 비중합체로는, 통상 분자량이 500 이상 4000 미만인 것이 사용된다. 이하, 분자량이 500 이상 4000 미만인 비중합체를 저분자 화합물이라고 한다.
- [0269] 중합체로는, 통상 분자량이 1000 이상인 것이 사용된다. 이하, 「수지」 또는 「고분자 화합물」이라고 하는 경우, 분자량이 1000 이상인 중합체를 나타낸다. 그 중합체의 경우, 「분자량」으로는 GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의한 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량을 사용하는 것으로 한다.
- [0270] (A) 성분은 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되는 수지 성분이어도 되고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되는 저분자 화합물이어도 되며, 이들을 병용해도 된다.

- [0271] 본 발명에 있어서의 제 1 레지스트 조성물이 포지티브형인 경우, (A) 성분으로는, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 기재 성분 (이하 「(A1) 성분」이라고 한다) 이 사용된다. 그 (A1) 성분은 노광 전에는 알칼리 현상액에 대하여 난용성이고, 노광에 의해 상기 (B) 성분으로부터 산이 발생하면, 그 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대된다. 그 때문에, 제 1 패터닝 공정에 있어서, 당해 레지스트 조성물을 지지체 상에 도포하여 얻어지는 레지스트막에 대하여 선택적으로 노광하면, 노광부는 알칼리 현상액에 대하여 난용성에서 가용성으로 변화하는 한편, 미노광부는 알칼리 난용성인 채로 변화하지 않기 때문에, 알칼리 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0272] (A1) 성분으로는, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 수지 성분 (이하, (A1-1) 성분이라고 한다) 이어도 되고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 저분자 화합물 (이하, (A1-2) 성분이라고 한다) 이어도 되며, 이들을 병용해도 된다.
- [0273] 본 발명에 있어서는, 특히 (A) 성분으로서 (A1-1) 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0274] [(A1-1) 성분]
- [0275] (A1-1) 성분으로는, 종래 화학 증폭형의 KrF 용 포지티브형 레지스트 조성물, ArF 용 포지티브형 레지스트 조성물, EB 용 포지티브형 레지스트 조성물, EUV 용 포지티브형 레지스트 조성물 등의 베이스 수지로서 제안되어 있는 것 중에서, 레지스트 패턴 형성시에 사용되는 노광 광원의 종류에 따라서 적절히 선택할 수 있다.
- [0276] 상기 베이스 수지로서 구체적으로는, 친수기 (수산기, 카르복실기 등) 를 갖는 수지의 친수기를, 산해리성 용해 억제기를 함유하는 치환기로 보호한 것을 들 수 있다.
- [0277] 친수기를 갖는 수지로는 예를 들어, 노볼락 수지, 폴리하이드록시스티렌 (PHS) 이나 하이드록시스티렌-스티렌 공중합체 등의, 하이드록시스티렌으로부터 유도되는 구성 단위를 갖는 수지 (PHS 계 수지), 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위를 함유하는 아크릴계 수지 등을 들 수 있다. 이들은 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0278] 「산해리성 용해 억제기」는 해리 전에는 (A1-1) 성분 전체를 알칼리 현상액에 대하여 난용으로 하는 알칼리 용해 억제성을 가짐과 함께, 노광에 의해 (B) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 해리되어 이 (A1-1) 성분 전체의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 증대시키는 것이다. 「산해리성 용해 억제기」로는, 예를 들어, 후술하는 구성 단위 (a1) 의 설명에서 예시하는 산해리성 용해 억제기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0279] 산해리성 용해 억제기를 함유하는 치환기는 산해리성 용해 억제기만으로 이루어지는 것이어도 되고, 산해리성 용해 억제기와, 산해리성 용해 억제기 이외의 다른 기로 이루어지는 것이어도 된다.
- [0280] 본 명세서 및 특허청구의 범위에 있어서, 「하이드록시스티렌으로부터 유도되는 구성 단위」란, 하이드록시스티렌의 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 형성되는 구성 단위이다.
- [0281] 「하이드록시스티렌」이란, α 위치의 탄소 원자 (페닐기가 결합하는 탄소 원자) 에 수소 원자가 결합하고 있는 하이드록시스티렌 외에, α 위치의 탄소 원자에 치환기 (수소 원자 이외의 원자 또는 기) 가 결합되어 있는 것도 포함하는 개념으로 한다. 그 α 위치의 탄소 원자에 결합하는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기, 하이드록시알킬기 등을 들 수 있다.
- [0282] 「아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위」란, 아크릴산에스테르의 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0283] 「아크릴산에스테르」는 α 위치의 탄소 원자 (아크릴산의 카르보닐기가 결합하는 탄소 원자) 에 수소 원자가 결합되어 있는 아크릴산에스테르 외에, α 위치의 탄소 원자에 치환기 (수소 원자 이외의 원자 또는 기) 가 결합되어 있는 것도 포함하는 개념으로 한다. 그 α 위치의 탄소 원자에 결합하는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기, 하이드록시알킬기 등을 들 수 있다. 또, 아크릴산에스테르의 α 위치의 탄소 원자란, 특별히 언급하지 않는 한, 아크릴산의 카르보닐기가 결합되어 있는 탄소 원자를 가리킨다.
- [0284] 하이드록시스티렌 또는 아크릴산에스테르에 있어서, α 위치의 치환기로서의 알킬기는 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0285] 또한, α 위치의 치환기로서의 할로겐화 알킬기는 구체적으로는 상기 「 α 위치의 치환기로서의 알킬기」의 수

소 원자의 일부 또는 전부를 할로겐 원자로 치환한 기를 들 수 있다. 그 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.

- [0286] 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.
- [0287] 하이드록시스티렌 또는 아크릴산에스테르의 α 위치에 결합되어 있는 것은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기가 보다 바람직하며, 공업상 입수가 용이한 점에서 수소 원자 또는 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0288] 본 발명에 있어서, (A1-1) 성분으로는, 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (예를 들어 후술하는 구성 단위 (a1) ~ (a4), (a5') 등) 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0289] (A1-1) 성분 중, 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위의 합계의 비율은, (A1-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여 50 몰% 이상이 바람직하고, 80 몰% 이상이 보다 바람직하고, 100 몰% 이어도 된다.
- [0290] (A1-1) 성분으로는, 특히 산해리성 용해 억제기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 을 갖는 것이 바람직하다.
- [0291] (A1-1) 성분은 구성 단위 (a1) 에 더하여, 추가로 락톤 함유 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 및 -SO₂- 함유 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구성 단위 (a2) 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0292] (A1-1) 성분은 구성 단위 (a1) 에 더하여, 또는 구성 단위 (a1) 및 (a2) 에 더하여, 추가로 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a3) 을 갖는 것이 바람직하다.
- [0293] · 구성 단위 (a1) :
- [0294] 구성 단위 (a1) 은 산해리성 용해 억제기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.
- [0295] 「산해리성 용해 억제기」는 해리 전에는 (A1-1) 성분 전체를 알칼리 현상액에 대하여 난용으로 하는 알칼리 용해 억제성을 가짐과 함께, 노광에 의해 (B) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 해리되어 이 (A1-1) 성분 전체의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 증대시키는 것이다.
- [0296] 구성 단위 (a1) 에 있어서의 산해리성 용해 억제기로는, 지금까지 화학 증폭형 레지스트용 베이스 수지의 산해리성 용해 억제기로서 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다. 일반적으로는, (메트)아크릴산 등에 있어서의 카르복실기와 고리형 또는 사슬형의 제 3 급 알킬에스테르를 형성하는 기 ; 알콕시알킬기 등의 아세탈형 산해리성 용해 억제기 등이 널리 알려져 있다. 또, 「(메트)아크릴산에스테르」란, α 위치에 수소 원자가 결합한 아크릴산에스테르와, α 위치에 메틸기가 결합한 메타크릴산에스테르의 일방 또는 양방을 의미한다.
- [0297] 「제 3 급 알킬에스테르」란, 카르복실기의 수소 원자가 사슬형 또는 고리형의 알킬기로 치환됨으로써 에스테르를 형성하고 있고, 그 카르보닐옥시기 (-C(O)-O-) 의 말단의 산소 원자에, 상기 사슬형 또는 고리형 알킬기의 제 3 급 탄소 원자가 결합되어 있는 구조를 나타낸다. 이 제 3 급 알킬에스테르에서는, 산이 작용하면, 산소 원자와 제 3 급 탄소 원자 사이에서 결합이 절단된다.
- [0298] 상기 사슬형 또는 고리형의 알킬기는 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0299] 이하, 카르복실기와 제 3 급 알킬에스테르를 구성함으로써 산해리성으로 되어 있는 기를, 편의상 「제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기」라고 한다.
- [0300] 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기로는, 지방족 분기사슬형 산해리성 용해 억제기, 지방족 고리형기를 함유하는 산해리성 용해 억제기를 들 수 있다.
- [0301] 여기서, 「지방족 분기사슬형」이란, 방향족성을 갖지 않는 분기사슬형의 구조를 갖는 것을 나타낸다. 「지방족 분기사슬형 산해리성 용해 억제기」의 구조는 탄소 및 수소로 이루어지는 기 (탄화수소기) 인 것에 한정되지는 않지만, 탄화수소기인 것이 바람직하다. 또한, 「탄화수소기」는 포화 또는 불포화 중 어느 것이어도 되지만, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다.

[0302] 지방족 분기사슬형 산해리성 용해 억제기로는, 예를 들어 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ 으로 나타내는 기를 들 수 있다. 식 중, $R^{71} \sim R^{73}$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬기이다. $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ 으로 나타내는 기는 탄소수가 4 ~ 8 인 것이 바람직하고, 구체적으로는 tert-부틸기, 2-메틸-2-부틸기, 2-메틸-2-펜틸기, 3-메틸-3-펜틸기 등을 들 수 있다. 특히 tert-부틸기가 바람직하다.

[0303] 「지방족 고리형기」는 방향족성을 갖지 않는 단고리형기 또는 다고리형기인 것을 나타낸다.

[0304] 「지방족 고리형기를 함유하는 산해리성 용해 억제기」에 있어서의 지방족 고리형기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 치환기로는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기, 산소 원자 (=O), 등을 들 수 있다.

[0305] 그 지방족 고리형기의 치환기를 제외한 기본 고리의 구조는 탄소 및 수소로 이루어지는 기 (탄화수소기) 인 것에 한정되지는 않지만, 탄화수소기인 것이 바람직하다. 또한, 그 탄화수소기는 포화 또는 불포화 중 어느 것이어도 되지만, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다.

[0306] 그 지방족 고리형기는 다고리형기인 것이 바람직하다.

[0307] 그 지방족 고리형기로는 예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 또는 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 에테르성 산소 원자 (-O-) 로 치환된 것이어도 된다.

[0308] 지방족 고리형기를 함유하는 산해리성 용해 억제기로는, 예를 들어,

[0309] (i) 1 개의 지방족 고리형기의 고리 골격 상, 당해 산해리성 용해 억제기에 인접하는 원자 (예를 들어 $-C(=O)-O-$ 에 있어서의 -O-) 와 결합하는 탄소 원자에 치환기 (수소 원자 이외의 원자 또는 기) 가 결합하여 제 3 급 탄소 원자가 형성되어 있는 기 ;

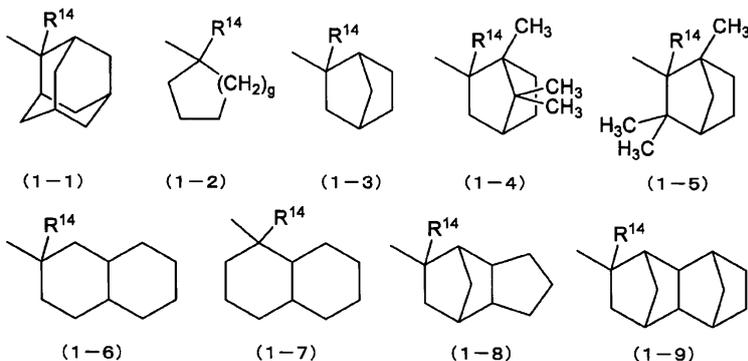
[0310] (ii) 1 개의 지방족 고리형기와, 이것에 결합하는 제 3 급 탄소 원자를 갖는 분기사슬형 알킬렌을 갖는 기 ; 등을 들 수 있다.

[0311] 상기 (i) 의 기에 있어서, 지방족 고리형기의 고리 골격 상, 당해 산해리성 용해 억제기에 인접하는 원자와 결합하는 탄소 원자에 결합하는 치환기로는, 예를 들어 알킬기를 들 수 있다. 그 알킬기로는 예를 들어 후술하는 식 (1-1) ~ (1-9) 중의 R^{14} 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0312] 상기 (i) 의 기의 구체예로는, 예를 들어, 하기 일반식 (1-1) ~ (1-9) 로 나타내는 기 등을 들 수 있다.

[0313] 상기 (ii) 의 기의 구체예로는, 예를 들어, 하기 일반식 (2-1) ~ (2-6) 으로 나타내는 기 등을 들 수 있다.

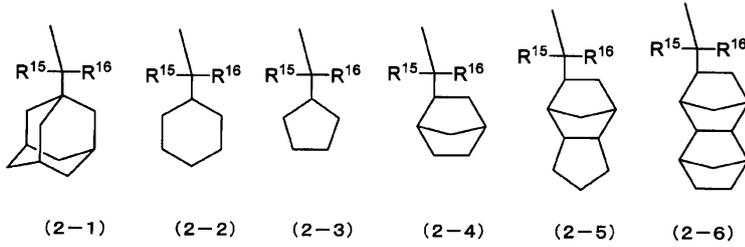
[0314] [화학식 6]



[0315]

[0316] [식 중, R^{14} 는 알킬기이고, g 는 0 ~ 8 의 정수이다]

[0317] [화학식 7]



[0318]

[0319] [식 중, R¹⁵ 및 R¹⁶ 은 각각 독립적으로 알킬기이다]

[0320] 상기 R¹⁴ 의 알킬기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기가 바람직하다.

[0321] 그 직사슬형의 알킬기는 탄소수가 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 1 ~ 4 가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 메틸기, 에틸기 또는 n-부틸기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다.

[0322] 그 분기사슬형의 알킬기는 탄소수가 3 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 5 가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있고, 이소프로필기인 것이 가장 바람직하다.

[0323] g 는 0 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 3 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하다.

[0324] R¹⁵ ~ R¹⁶ 의 알킬기로는, R¹⁴ 의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

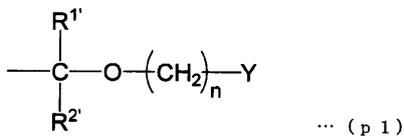
[0325] 상기 식 (1-1) ~ (1-9), (2-1) ~ (2-6) 중, 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 에테르성 산소 원자 (-O-) 로 치환되어 있어도 된다.

[0326] 또한, 식 (1-1) ~ (1-9), (2-1) ~ (2-6) 중, 고리를 구성하는 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 불소 원자, 불소화 알킬기를 들 수 있다.

[0327] 「아세탈형 산해리성 용해 억제기」는 일반적으로 카르복실기, 수산기 등의 알칼리 가용성기 말단의 수소 원자와 치환되어 산소 원자와 결합하고 있다. 그리고, 노광에 의해 산이 발생하면, 이 산이 작용하여, 아세탈형 산해리성 용해 억제기와, 당해 아세탈형 산해리성 용해 억제기가 결합한 산소 원자 사이에서 결합이 절단된다.

[0328] 아세탈형 산해리성 용해 억제기로는, 예를 들어 하기 일반식 (p1) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0329] [화학식 8]



[0330]

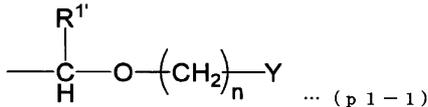
[0331] [식 중, R¹, R² 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, n 은 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, Y 는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 지방족 고리형기를 나타낸다]

[0332] 상기 식 (p1) 중, n 은 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하며, 0 이 가장 바람직하다.

[0333] R¹, R² 의 알킬기로는, 상기 아크릴산에스테르에 관한 설명에서, α 위치의 치환기로서 예시한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있으며, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.

[0334] 본 발명에 있어서는, R¹, R² 중 적어도 1 개가 수소 원자인 것이 바람직하다. 즉, 산해리성 용해 억제기 (p1) 이 하기 일반식 (p1-1) 로 나타내는 기인 것이 바람직하다.

[0335] [화학식 9]



[0336]

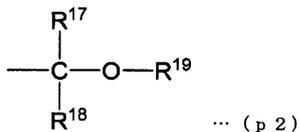
[0337] [식 중, R^{1'}, n, Y 는 상기와 동일하다]

[0338] Y 의 알킬기로는, 상기 아크릴산에스테르에 관한 설명에서, α 위치의 치환기로서 예시한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0339] Y 의 지방족 고리형기로는, 종래 ArF 레지스트 등에 있어서 다수 제안되어 있는 단고리 또는 다고리형의 지방족 고리형기 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들어 상기 「지방족 고리형기를 함유하는 산해리성 용해 억제기」에서 예시한 지방족 고리형기와 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0340] 또 아세탈형 산해리성 용해 억제기로는, 하기 일반식 (p2) 로 나타내는 것도 들 수 있다.

[0341] [화학식 10]



[0342]

[0343] [식 중, R¹⁷, R¹⁸ 은 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기 또는 수소 원자이고 ; R¹⁹ 는 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이다. 또는, R¹⁷ 및 R¹⁹ 가 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기로서, R¹⁷ 과 R¹⁹ 가 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다]

[0344] R¹⁷, R¹⁸ 에 있어서, 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 15 이고, 직사슬형, 분기사슬형 중 어느 것이어도 되며, 에틸기, 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다. 특히, R¹⁷, R¹⁸ 의 일방이 수소 원자이고, 타방이 메틸기인 것이 바람직하다.

[0345] R¹⁹ 는 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이고, 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 15 이다.

[0346] R¹⁹ 가 직사슬형, 분기사슬형인 경우에는 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 에틸기, 메틸기가 더욱 바람직하며, 특히 에틸기가 가장 바람직하다.

[0347] R¹⁹ 가 고리형인 경우에는 탄소수 4 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.

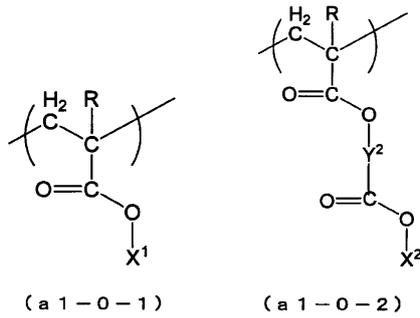
[0348] 또한, 상기 식 (p2) 에 있어서는, R¹⁷ 및 R¹⁹ 가 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기) 로서, R¹⁹ 와 R¹⁷ 이 결합하고 있어도 된다.

[0349] 이 경우, R¹⁷ 과, R¹⁹ 와, R¹⁹ 가 결합한 산소 원자와, 그 산소 원자 및 R¹⁷ 이 결합한 탄소 원자에 의해 고리형기가 형성되어 있다. 그 고리형기로는, 4 ~ 7 원자 고리가 바람직하고, 4 ~ 6 원자 고리가 보다 바람직하다. 그 고리형기의 구체예로는, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로푸라닐기 등을 들 수 있다.

[0350] 구성 단위 (a1) 로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a1-0-1) 로 나타내는 구성 단위, 하기 일반식 (a1-0-2)

로 나타내는 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0351] [화학식 11]



[0352]

[0353] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기이고 ; X¹ 은 산해리성 용해 억제제이고 ; Y² 는 2 개의 연결기이고 ; X² 는 산해리성 용해 억제제이다]

[0354] 일반식 (a1-0-1) 에 있어서 R 의 알킬기, 할로겐화 알킬기는 각각 상기 아크릴산에스테르에 관한 설명에서, α 위치의 치환기로서 예시한 알킬기, 할로겐화 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다. R 로서는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 가장 바람직하다.

[0355] X¹ 은 산해리성 용해 억제제이면 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어 상기 서술한 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제제, 아세탈형 산해리성 용해 억제제 등을 들 수 있고, 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제제가 바람직하다.

[0356] 일반식 (a1-0-2) 에 있어서, R 은 상기와 동일하다.

[0357] X² 는 식 (a1-0-1) 중의 X¹ 과 동일하다.

[0358] Y² 의 2 개의 연결기로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 알킬렌기, 2 개의 지방족 고리형기, 2 개의 방향족 고리형기, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기 등을 들 수 있다.

[0359] Y² 가 알킬렌기인 경우, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 인 것이 특히 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 인 것이 가장 바람직하다.

[0360] Y² 가 2 개의 지방족 고리형기인 경우, 그 지방족 고리형기로는, 수소 원자가 2 개 이상 제거된 기인 것 이외에는 상기 「지방족 고리형기를 함유하는 산해리성 용해 억제제」에서 예시한 지방족 고리형기와 동일한 것을 들 수 있다. Y² 에 있어서의 지방족 고리형기로는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 노르보르난, 이소보르난, 아다만탄, 트리시클로데칸 또는 테트라시클로도데칸으로부터 수소 원자가 2 개 이상 제거된 기가 특히 바람직하다.

[0361] Y² 가 2 개의 방향족 고리형기인 경우, 그 방향족 고리형기로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소 고리로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다. 방향족 탄화수소 고리로는, 탄소수가 6 ~ 15 인 것이 바람직하고, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 안트라센 고리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 특히 바람직하다.

[0362] 방향족 탄화수소 고리가 가져도 되는 치환기로는, 예를 들어, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로겐화 저급 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다. 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다.

[0363] Y² 가 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기인 경우, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기로는, -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -NH- (H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다), -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O-, 식 -A-O-B- 로 나타내는 기, 식 -A-O-C(=O)-B- 로 나타내는 기, 식 -[A-C(=O)-O]_n-B- 로 나타내는 기 등을 들 수 있다. 여기서, 식 -A-O-B-, -A-O-C(=O)-B- 또는 -[A-C(=O)-O]_n-B-

중, A 및 B 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, -O- 는 산소 원자이고, m 은 0 ~ 3 의 정수이다.

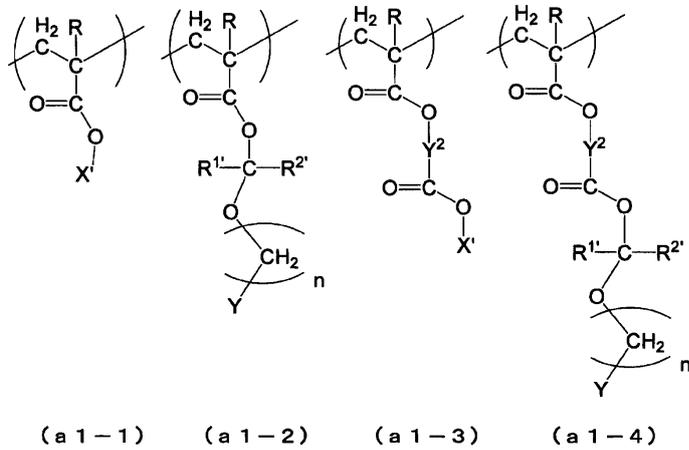
- [0364] Y^2 가 -NH- 인 경우, 그 H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기 (알킬기, 아실기 등) 는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 특히 바람직하다.
- [0365] Y^2 가 -A-O-B-, -A-O-C(=O)-B- 또는 $-[A-C(=O)-O]_m-B-$ 인 경우, A 및 B 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. 탄화수소기가 「치환기를 갖는다」란, 그 탄화수소기에 있어서의 수소 원자의 일부 또는 전부가 수소 원자 이외의 기 또는 원자로 치환되어 있는 것을 의미한다.
- [0366] A 에 있어서의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다. 지방족 탄화수소기는 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. A 에 있어서의 지방족 탄화수소기는 포화여도 되고, 불포화여도 되며, 통상은 포화인 것이 바람직하다.
- [0367] A 에 있어서의 지방족 탄화수소기로서 보다 구체적으로는, 직사슬형 또는 분기사슬형 지방족 탄화수소기, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0368] 직사슬형 또는 분기사슬형 지방족 탄화수소기는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 2 ~ 5 가 더욱 바람직하며, 2 가 가장 바람직하다.
- [0369] 직사슬형 지방족 탄화수소기로는 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸렌기, 에틸렌기 $[-(CH_2)_2-]$, 트리메틸렌기 $[-(CH_2)_3-]$, 테트라메틸렌기 $[-(CH_2)_4-]$, 펜타메틸렌기 $[-(CH_2)_5-]$ 등을 들 수 있다.
- [0370] 분기사슬형 지방족 탄화수소기로는, 분기사슬형의 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 ; $-CH(CH_3)CH_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 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 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬기가 바람직하다.
- [0371] 이들 직사슬형 또는 분기사슬형 지방족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 그 치환기로는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0372] 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 고리형 지방족 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기), 그 고리형 지방족 탄화수소기가 전술한 사슬형 지방족 탄화수소기의 말단에 결합하거나 또는 사슬형 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다.
- [0373] 고리형 지방족 탄화수소기는 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0374] 고리형 지방족 탄화수소기는 다고리형기이어도 되고, 단고리형기이어도 된다. 단고리형기로는, 탄소수 3 ~ 6 의 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 모노시클로알칸으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 예시할 수 있다. 다고리형기로는, 탄소수 7 ~ 12 의 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로서 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0375] 고리형 지방족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 치환기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 저급 알킬기, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 저급 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0376] A 로는, 직사슬형 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 특히 바람직하다.
- [0377] B 로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 그 알킬메틸렌기에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬기가 바람직하

고, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형 알킬기가 바람직하며, 메틸기가 가장 바람직하다.

[0378] 또한, 식 $-[A-C(=O)-O]_m-B-$ 로 나타내는 기에 있어서, m 은 0 ~ 3 의 정수이고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하며, 1 이 가장 바람직하다.

[0379] 구성 단위 (a1) 로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a1-1) ~ (a1-4) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0380] [화학식 12]



[0381]

[0382] [식 중, R, R^{1'}, R^{2'}, n, Y 및 Y² 는 각각 상기와 동일하고, X' 는 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기를 나타낸다]

[0383] 식 중, X' 는 상기 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기와 동일한 것을 들 수 있다.

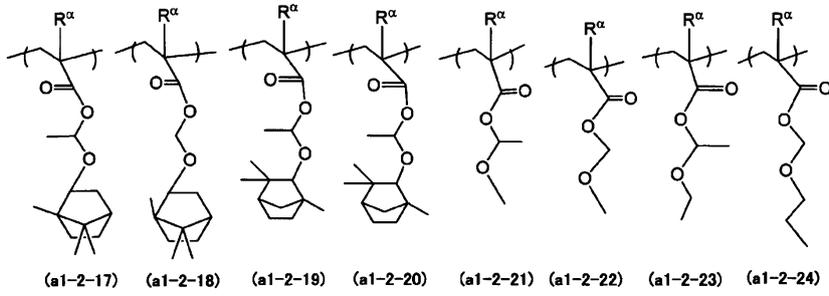
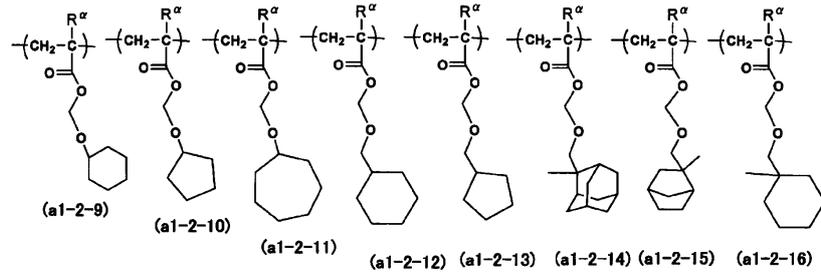
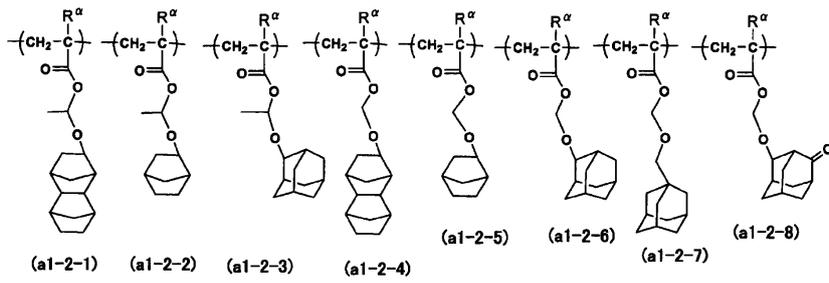
[0384] R^{1'}, R^{2'}, n, Y 로는, 각각 상기 서술한 「아세탈형 산해리성 용해 억제기」의 설명에 있어서 예시한 일반식 (p1) 에 있어서의 R^{1'}, R^{2'}, n, Y 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0385] Y² 로는, 상기 서술한 일반식 (a1-0-2) 에 있어서의 Y² 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0386] 이하에, 상기 일반식 (a1-1) ~ (a1-4) 로 나타내는 구성 단위의 구체예를 나타낸다.

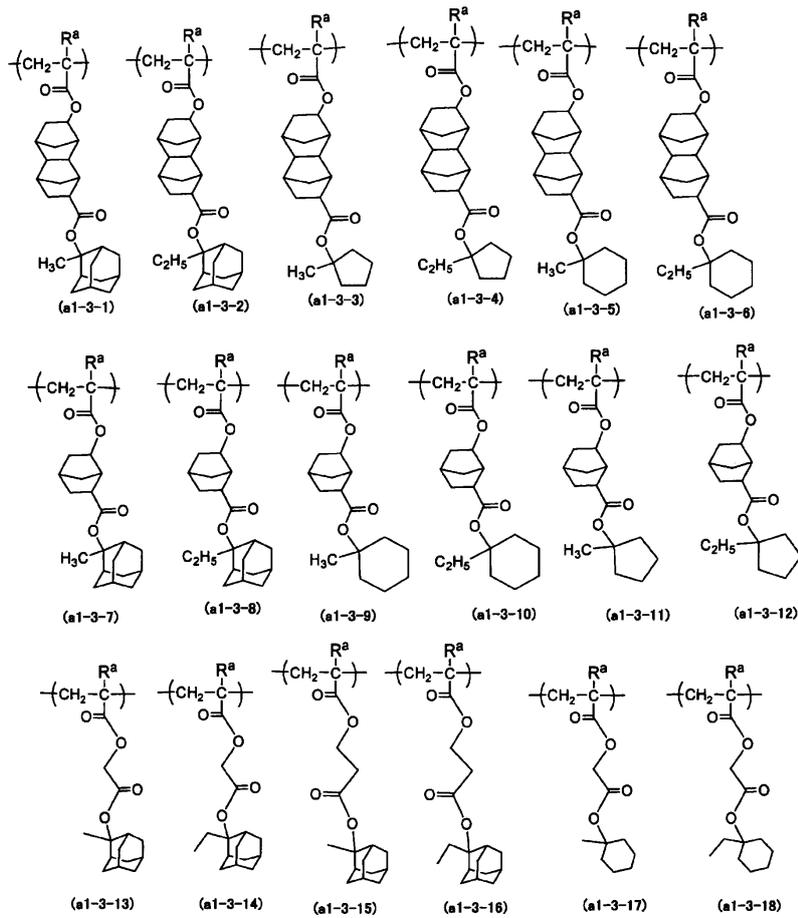
[0387] 이하의 각 식 중, R^a 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0392] [화학식 15]



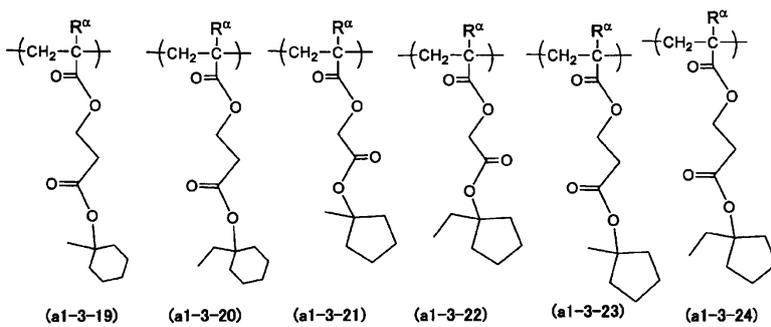
[0393]

[0394] [화학식 16]



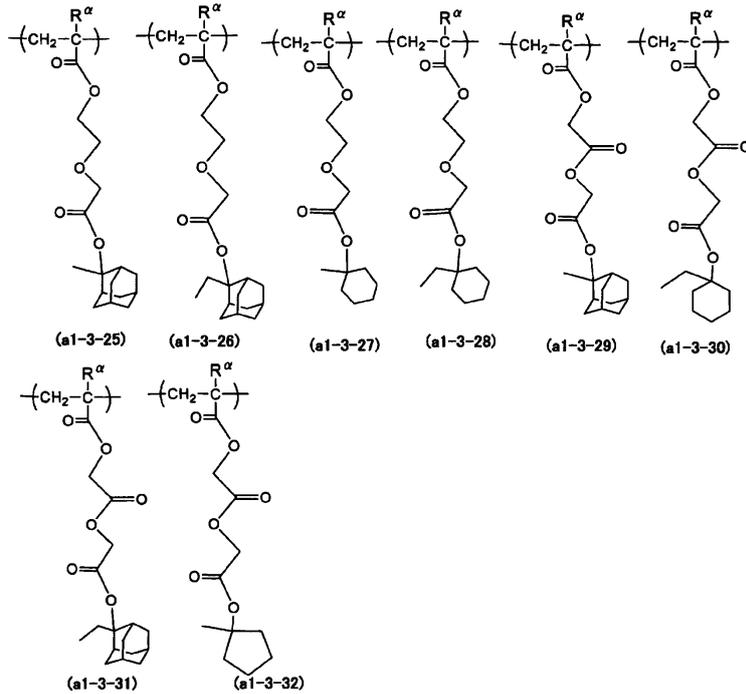
[0395]

[0396] [화학식 17]



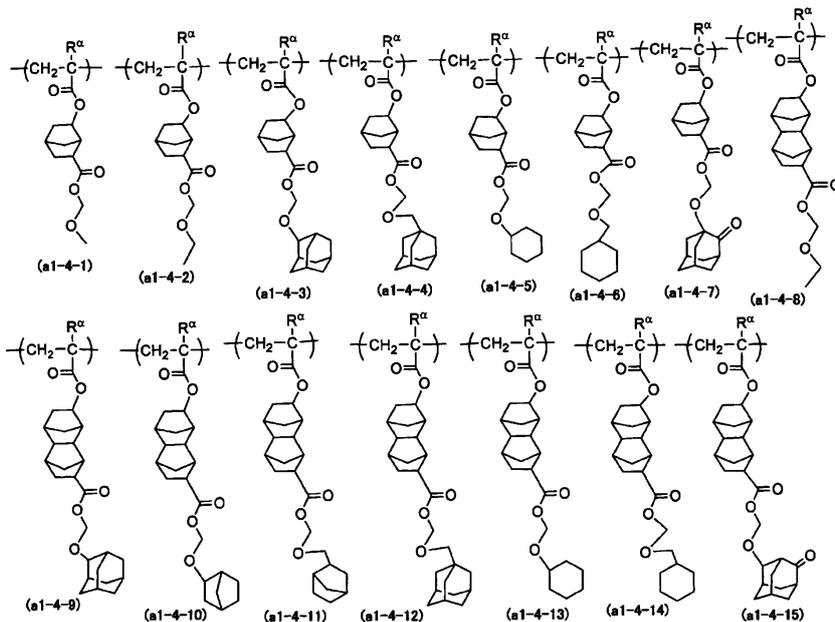
[0397]

[0398] [화학식 18]



[0399]

[0400] [화학식 19]



[0401]

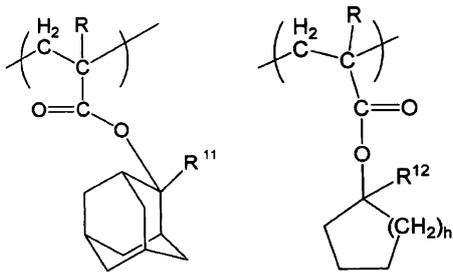
[0402] 구성 단위 (a1) 로는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0403] 구성 단위 (a1) 로는, 상기 중에서도, 일반식 (a1-1) 또는 (a1-3) 으로 나타내는 구성 단위가 바람직하고, 구체적으로는 상기 식 (a1-1-1) ~ (a1-1-4), (a1-1-20) ~ (a1-1-23), (a1-3-25) ~ (a1-3-32) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0404] 그리고, 구성 단위 (a1) 로는, 식 (a1-1-1) ~ (a1-1-3) 으로 나타내는 구성 단위를 포괄하는 하기 일반식 (a1-1-01) 으로 나타내는 것, 식 (a1-1-16) ~ (a1-1-18), (a1-1-20) ~ (a1-1-23), (a1-1-27), (a1-1-31) 로 나타내는 구성 단위를 포괄하는 하기 일반식 (a1-1-02) 로 나타내는 것, 식 (a1-3-25) ~ (a1-3-26) 으로 나타내는 구성 단위를 포괄하는 하기 일반식 (a1-3-01) 로 나타내는 것, 식 (a1-3-27) ~ (a1-3-28) 로 나타내는 구성 단위를 포괄하는 하기 일반식 (a1-3-02) 로 나타내는 것, 식 (a1-3-29) ~ (a1-3-32) 의 구성 단위를 포괄하는 하

기 일반식 (a1-3-03) 으로 나타내는 것이 바람직하다.

[0405] [화학식 20]



(a1-1-01)

(a1-1-02)

[0406]

[0407] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기를 나타내고, R¹¹ 은 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R¹² 는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, h 는 1 ~ 6 의 정수를 나타낸다]

[0408] 일반식 (a1-1-01) 에 있어서, R 에 관해서는 상기와 동일하다.

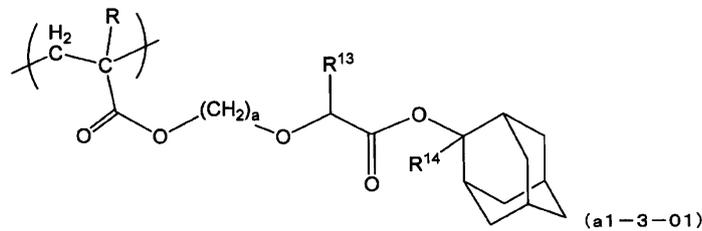
[0409] R¹¹ 의 알킬기는 R 에 있어서의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있으며, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기가 바람직하다.

[0410] 일반식 (a1-1-02) 에 있어서, R 에 관해서는 상기와 동일하다.

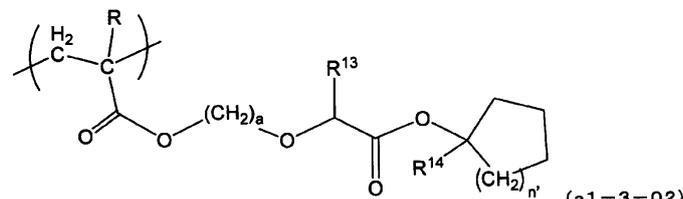
[0411] R¹² 의 알킬기는 R 에 있어서의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있으며, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기가 바람직하다.

[0412] h 는 1 또는 2 가 바람직하고, 2 가 가장 바람직하다.

[0413] [화학식 21]



(a1-3-01)



(a1-3-02)

[0414]

[0415] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기를 나타내고 ; R¹⁴ 는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이고, R¹³ 은 수소 원자 또는 메틸기이고, a 는 1 ~ 10 의 정수이고, n' 는 1 ~ 6 의 정수이다]

[0416] 식 (a1-3-01) 또는 (a1-3-02) 중, R 에 관해서는 상기와 동일하다.

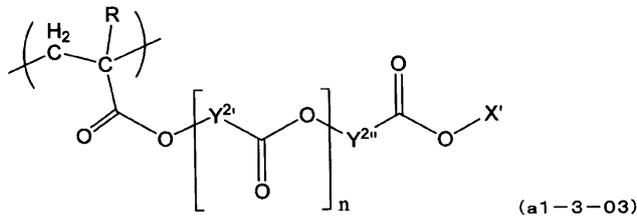
[0417] R¹³ 은 수소 원자가 바람직하다.

[0418] R¹⁴ 의 알킬기는 상기 식 (1-1) ~ (1-9) 중의 R¹⁴ 와 동일하고, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기가 바람직하다.

[0419] a 는 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 2 ~ 5 의 정수가 특히 바람직하고, 2 가 가장 바람직하다.

[0420] n' 는 1 또는 2 가 가장 바람직하다.

[0421] [화학식 22]



[0422]

[0423] [식 중, R 은 상기와 동일하고, Y^{2'} 및 Y^{2''} 는 각각 독립적으로 2 개의 연결기이고, X' 는 산해리성 용해 억제기 이고, n 은 0 ~ 3 의 정수이다]

[0424] 식 (a1-3-03) 중, Y^{2'}, Y^{2''} 에 있어서의 2 개의 연결기로는, 상기 일반식 (a1-3) 에 있어서의 Y² 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0425] Y^{2'} 로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하며, 직사슬형의 알킬렌기가 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기가 가장 바람직하다.

[0426] Y^{2''} 로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하며, 직사슬형의 알킬렌기가 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기가 가장 바람직하다.

[0427] X' 에 있어서의 산해리성 용해 억제기는, 상기와 동일한 것을 들 수 있으며, 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기인 것이 바람직하고, 상기 서술한 (i) 1 개의 지방족 고리형기의 고리 골격 상에 제 3 급 탄소 원자를 갖는 기가 보다 바람직하고, 그 중에서도 상기 일반식 (1-1) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0428] n 은 0 ~ 3 의 정수이고, n 은 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하며, 1 이 가장 바람직하다.

[0429] (A1-1) 성분 중, 구성 단위 (a1) 의 비율은 당해 (A1-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 10 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 20 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하며, 25 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하다. 하한치 이상으로 함으로써, 레지스트 조성물로 했을 때에 용이하게 패턴을 얻을 수 있고, 상한치 이하로 함으로써 다른 구성 단위와의 균형을 잡을 수 있다.

[0430] · 구성 단위 (a2) :

[0431] 구성 단위 (a2) 는 락톤 함유 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (이하, 구성 단위 (a2^L) 이라고 한다) 및 -SO₂- 함유 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구성 단위 (이하, 구성 단위 (a2^S) 라고 한다) 이다.

[0432] · 구성 단위 (a2^L) :

[0433] 구성 단위 (a2^L) 는 락톤 함유 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.

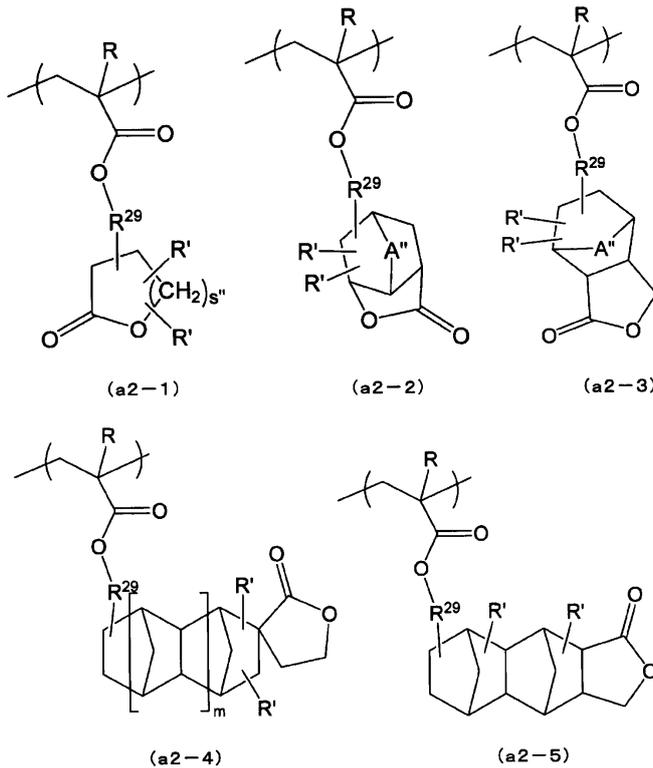
[0434] 여기서, 락톤 함유 고리형기란, -O-C(O)- 구조를 함유하는 하나의 고리 (락톤 고리) 를 함유하는 고리형기를 나타낸다. 락톤 고리를 1 번째 고리로서 세어, 락톤 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 기타의 고리 구조를 갖는 경우에는 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다.

[0435] 구성 단위 (a2^L) 의 락톤 고리형기는 (A1-1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용한 경우에, 레지스트막의 기관에 대한 밀착성을 높이거나, 물을 함유하는 현상액과의 친화성을 높이거나 하는 데에 있어서 유효한 것이다.

[0436] 구성 단위 (a2¹) 에 있어서의 락톤 고리형기로는 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 락톤 함유 단고리형기로는, 4 ~ 6 원자 고리 락톤으로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기, 예를 들어 β-프로피오노락톤으로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기, γ-부티로락톤으로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기, δ-발레로락톤으로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다. 또, 락톤 함유 다고리형기로는, 락톤 고리를 갖는 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸으로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기를 들 수 있다.

[0437] 구성 단위 (a2¹) 의 예로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a2-1) ~ (a2-5) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0438] [화학식 23]



[0439]

[0440] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이고 ; R' 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 또는 -COOR'' 이고, R'' 는 수소 원자 또는 알킬기이고 ; R²⁹ 는 단결합 또는 2 개의 연결기이고, s'' 는 0 ~ 2 의 정수이고 ; A'' 는 산소 원자 또는 황 원자를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고 ; m 은 0 또는 1 이다]

[0441] 일반식 (a2-1) ~ (a2-5) 에 있어서의 R 은 상기 구성 단위 (a1) 에 있어서의 R 과 동일하다.

[0442] R' 의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기를 들 수 있다.

[0443] R' 의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기로는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기를 들 수 있다.

[0444] R' 는 공업상 입수가 용이한 점 등을 고려하면, 수소 원자가 바람직하다.

[0445] R'' 에 있어서의 알킬기는 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 된다.

[0446] R'' 가 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기인 경우에는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 더욱 바람직하다.

[0447] R'' 가 고리형의 알킬기인 경우에는, 탄소수 3 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직

하며, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0448] A" 는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 (-O-) 또는 황 원자 (-S-) 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기 또는 -O- 가 보다 바람직하다. 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기로는, 메틸렌기 또는 디메틸메틸렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

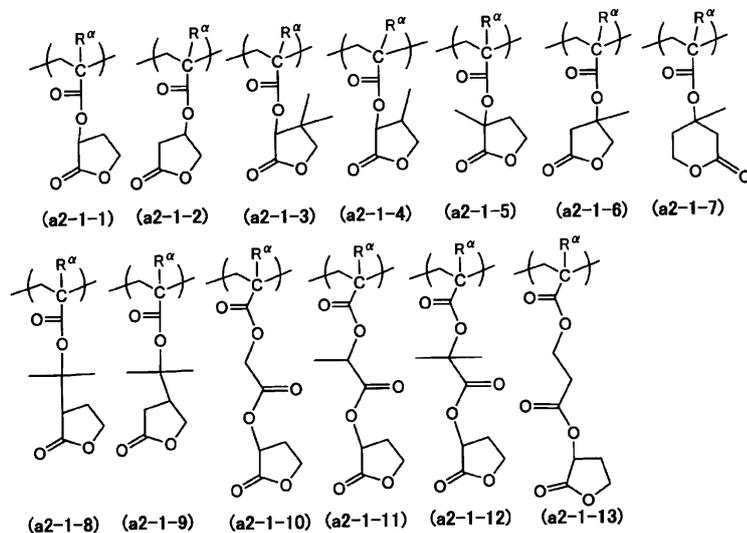
[0449] R²⁹ 는 단결합 또는 2 개의 연결기이다. 그 2 개의 연결기로는, 상기 일반식 (a1-0-2) 중의 Y² 에서 설명한 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다. 그들 중에서도, 알킬렌기, 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 또는 그들의 조합이 바람직하다. R²⁹ 에 있어서의 2 개의 연결기로서의 알킬렌기는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 상기 Y² 의 설명 중, A 에 있어서의 지방족 탄화수소기에서 예시한 직사슬형의 알킬렌기, 분기사슬형의 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0450] R²⁹ 로는 특히, 단결합 또는 -R^{29'}-C(=O)-O- [식 중, R^{29'} 는 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기이다] 가 바람직하다. R^{29'} 에 있어서의 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 1 ~ 5 가 더욱 바람직하다.

[0451] 식 (a2-1) 중, s" 는 1 ~ 2 인 것이 바람직하다.

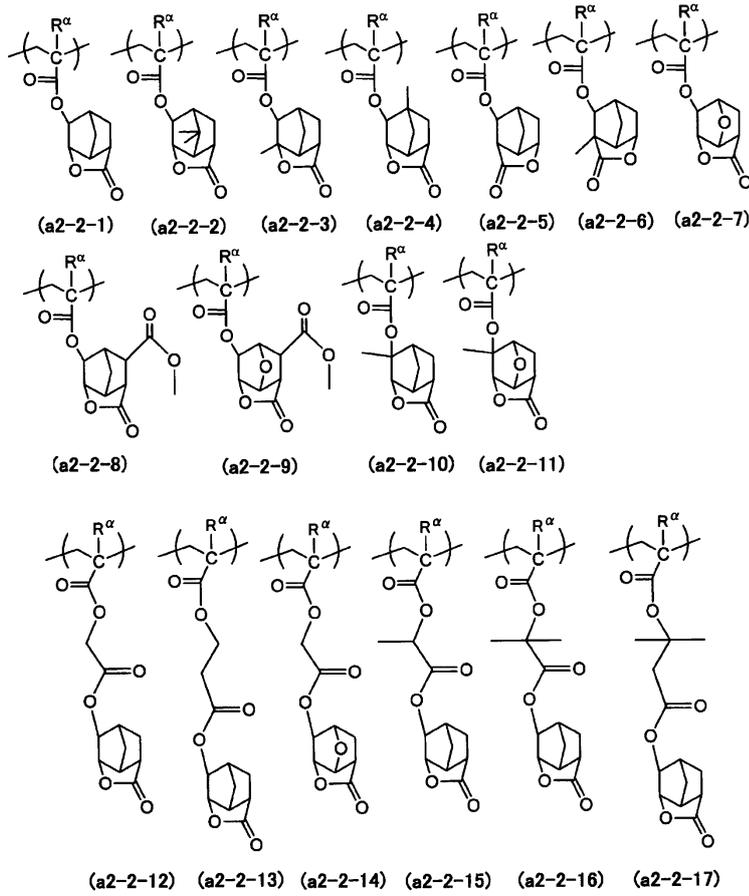
[0452] 이하에, 상기 일반식 (a2-1) ~ (a2-5) 로 나타내는 구성 단위의 구체예를 예시한다. 이하의 각 식 중, R^a 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0453] [화학식 24]



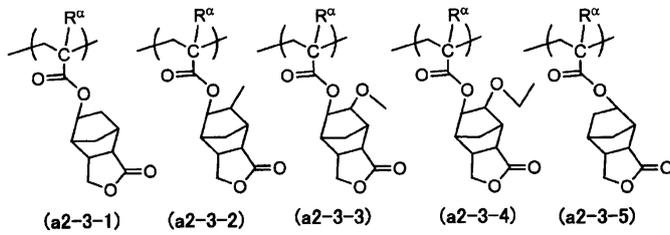
[0454]

[0455] [화학식 25]



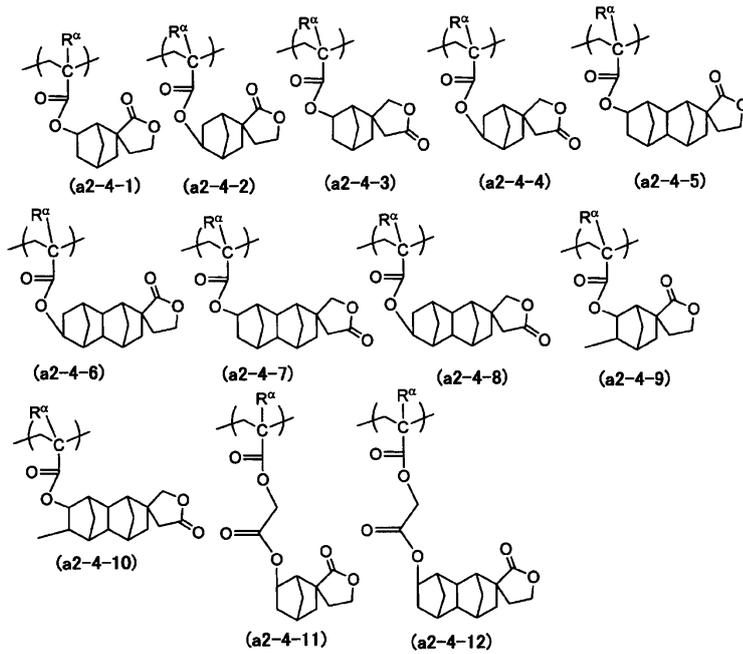
[0456]

[0457] [화학식 26]



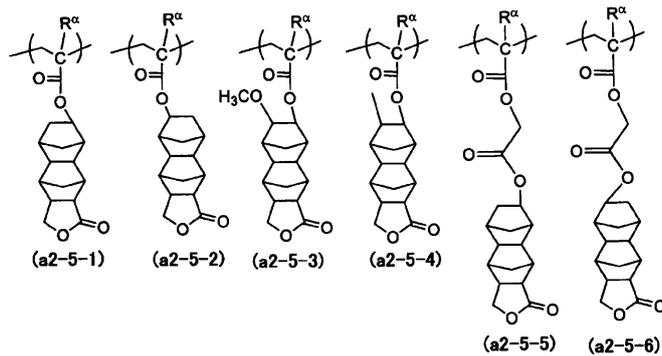
[0458]

[0459] [화학식 27]



[0460]

[0461] [화학식 28]



[0462]

[0463] · 구성 단위 (a2^S) :

[0464] 구성 단위 (a2^S) 는 -SO₂- 함유 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.

[0465] 여기서, -SO₂- 함유 고리형기란, 그 고리 골격 중에 -SO₂- 를 함유하는 고리를 함유하는 고리형기를 나타내고, 구체적으로는 -SO₂- 에 있어서의 황 원자 (S) 가 고리형기의 고리 골격의 일부를 형성하는 고리형기이다. 그 고리 골격 중에 -SO₂- 를 함유하는 고리를 1 번째 고리로서 세어, 그 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 기타의 고리 구조를 갖는 경우에는 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다. -SO₂- 함유 고리형기는 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다.

[0466] 구성 단위 (a2^S) 의 -SO₂- 함유 고리형기는 (A1-1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용한 경우에, 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이거나, 물을 함유하는 현상액과의 친화성을 높이거나 하는 데에 있어서 유효한 것이다.

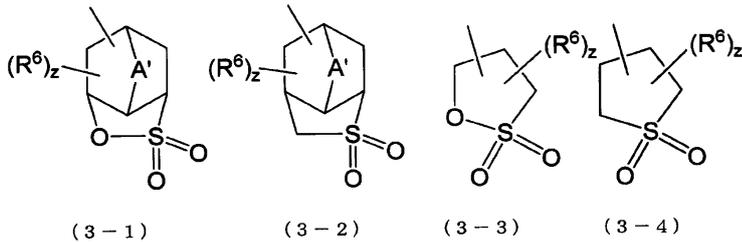
[0467] -SO₂- 함유 고리형기는 특히, 그 고리 골격 중에 -O-SO₂- 를 함유하는 고리형기, 즉 -O-SO₂- 중의 -O-S- 가 고리 골격의 일부를 형성하는 술폰 (sultone) 고리를 함유하는 고리형기인 것이 바람직하다.

[0468] -SO₂- 함유 고리형기는 탄소수가 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 4 ~ 20 인 것이 바람직하고, 4 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 4 ~ 12 인 것이 특히 바람직하다. 단, 그 탄소수는 고리 골격을 구성하는 탄소 원자의 수이고, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.

- [0469] $-SO_2-$ 함유 고리형기는 $-SO_2-$ 함유 지방족 고리형기이어도 되고, $-SO_2-$ 함유 방향족 고리형기이어도 된다. 바람직하게는 $-SO_2-$ 함유 지방족 고리형기이다.
- [0470] $-SO_2-$ 함유 지방족 고리형기로는, 그 고리 골격을 구성하는 탄소 원자의 일부가 $-SO_2-$ 또는 $-O-SO_2-$ 로 치환된 지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 적어도 1 개 제거한 기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 그 고리 골격을 구성하는 $-CH_2-$ 가 $-SO_2-$ 로 치환된 지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 적어도 1 개 제거한 기, 그 고리를 구성하는 $-CH_2-CH_2-$ 가 $-O-SO_2-$ 로 치환된 지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 적어도 1 개 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0471] 그 지환식 탄화수소기는 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0472] 그 지환식 탄화수소기는 다고리형이어도 되고, 단고리형이어도 된다. 단고리형의 지환식 탄화수소기로는, 탄소수 3 ~ 6 의 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 모노시클로알칸으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 예시할 수 있다. 다고리형의 지환식 탄화수소기로는, 탄소수 7 ~ 12 의 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로서 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0473] $-SO_2-$ 함유 고리형기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O), $-COOR^{06}$, $-OC(=O)R^{06}$, 하이드록시알킬기, 시아노기 등을 들 수 있다.
- [0474] 그 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 바람직하다. 그 알킬기는 직사슬형 또는 분기사슬형인 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.
- [0475] 그 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하다. 그 알콕시기는 직사슬형 또는 분기사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기에 산소 원자 (-O-) 가 결합한 기를 들 수 있다.
- [0476] 그 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0477] 그 치환기의 할로젠화 알킬기로는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0478] 그 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는, 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로젠화 알킬기로는 불소화 알킬기가 바람직하고, 특히 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- [0479] 상기 $-COOR^{06}$, $-OC(=O)R^{06}$ 에 있어서의 R^{06} 은 모두, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 15 의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이다.
- [0480] R^{06} 이 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기인 경우에는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.
- [0481] R^{06} 이 고리형의 알킬기인 경우에는, 탄소수 3 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하며, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0482] 그 치환기로서의 하이드록시알킬기로는, 탄소수가 1 ~ 6 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기의 수소 원자의 적어도 1 개가 수산기로 치환된 기를 들 수 있다.

[0483] $-SO_2-$ 함유 고리형기로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (3-1) ~ (3-4) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0484] [화학식 29]



[0485]

[0486] [식 중, A' 는 산소 원자 또는 황 원자를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, z 는 0 ~ 2 의 정수이고, R⁶ 은 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, 수산기, $-COOR^{06}$, $-OC(=O)R^{06}$, 하이드록시알킬기 또는 시아노기이고, R⁰⁶ 은 수소 원자 또는 알킬기이다]

[0487] 상기 일반식 (3-1) ~ (3-4) 중, A' 는 산소 원자 (-O-) 또는 황 원자 (-S-) 를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다.

[0488] A' 에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기 등을 들 수 있다.

[0489] 그 알킬렌기가 산소 원자 또는 황 원자를 함유하는 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.

[0490] A' 로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기 또는 -O- 가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

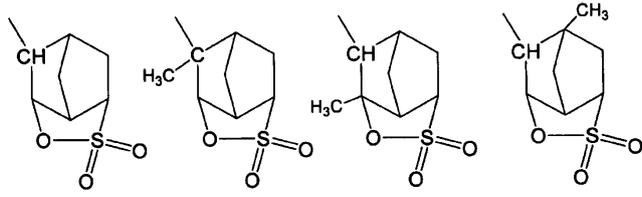
[0491] z 는 0 ~ 2 중 어느 것이어도 되고, 0 이 가장 바람직하다.

[0492] z 가 2 인 경우, 복수의 R⁶ 은 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다.

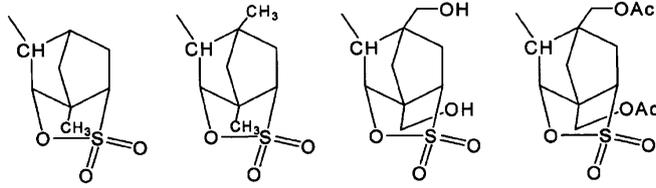
[0493] R⁶ 에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, $-COOR^{06}$, $-OC(=O)R^{06}$, 하이드록시알킬기로는, 각각, 상기에서 $-SO_2-$ 함유 고리형기가 가지고 있어도 되는 치환기로서 예시한 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, $-COOR^{06}$, $-OC(=O)R^{06}$, 하이드록시알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0494] 이하에, 상기 일반식 (3-1) ~ (3-4) 로 나타내는 구체적인 고리형기를 예시한다. 또, 식 중의 「Ac」 는 아세틸기를 나타낸다.

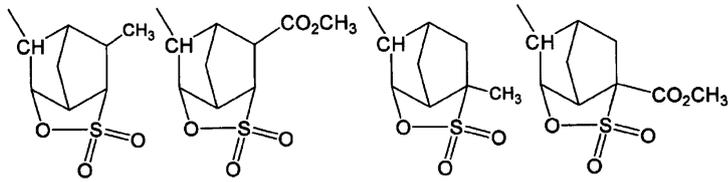
[0495] [화학식 30]



(3-1-1) (3-1-2) (3-1-3) (3-1-4)



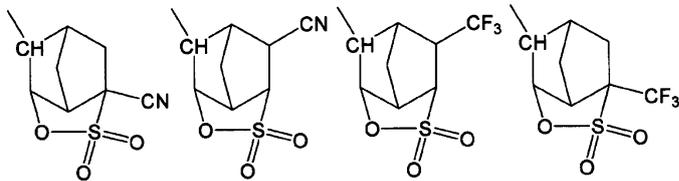
(3-1-5) (3-1-6) (3-1-7) (3-1-8)



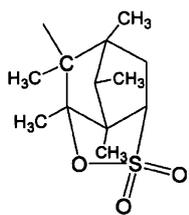
(3-1-9) (3-1-10) (3-1-11) (3-1-12)

[0496]

[0497] [화학식 31]



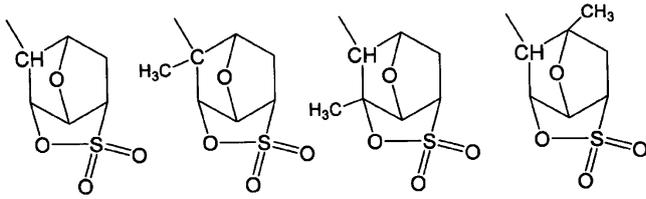
(3-1-13) (3-1-14) (3-1-15) (3-1-16)



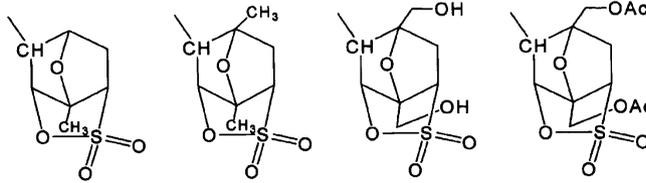
(3-1-17)

[0498]

[0499] [화학식 32]



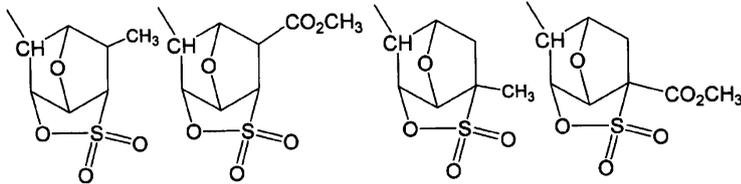
(3-1-18) (3-1-19) (3-1-20) (3-1-21)



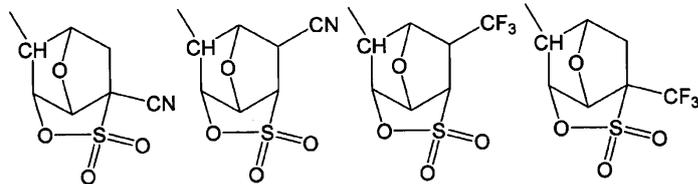
(3-1-22) (3-1-23) (3-1-24) (3-1-25)

[0500]

[0501] [화학식 33]



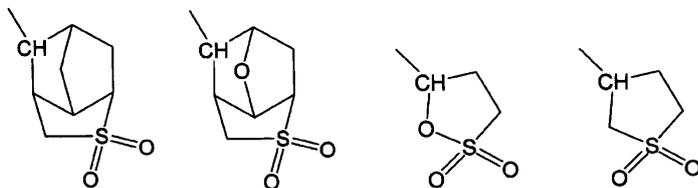
(3-1-26) (3-1-27) (3-1-28) (3-1-29)



(3-1-30) (3-1-31) (3-1-32) (3-1-33)

[0502]

[0503] [화학식 34]



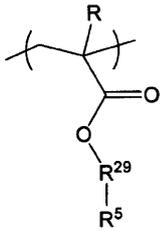
(3-2-1) (3-2-2) (3-3-1) (3-4-1)

[0504]

[0505] -SO₂- 함유 고리형기로는, 상기 중에서도, 상기 일반식 (3-1) 로 나타내는 기가 바람직하고, 상기 화학식 (3-1-1), (3-1-18), (3-3-1) 및 (3-4-1) 중 어느 것으로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 보다 바람직하며, 상기 화학식 (3-1-1) 로 나타내는 기가 가장 바람직하다.

[0506] 구성 단위 (a2⁵) 의 예로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a2-6) 으로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0507] [화학식 35]



[0508]

[0509] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기이고, R⁵ 는 -SO₂- 함유 고리형기이고, R²⁹ 는 단결합 또는 2 개의 연결기이다]

[0510] 식 (a2-6) 중, R 은 상기와 동일하다.

[0511] R⁵ 는 상기에서 예시한 -SO₂- 함유 고리형기와 동일하다.

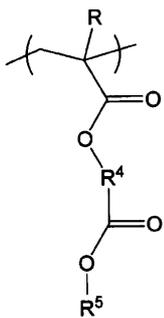
[0512] R²⁹ 는 단결합, 2 개의 연결기 중 어느 것이어도 된다. 본 발명의 효과가 우수하다는 점에서, 2 개의 연결기 인 것이 바람직하다.

[0513] R²⁹ 에 있어서의 2 개의 연결기로는, 상기 식 (a2-1) ~ (a2-5) 중의 R²⁹ 의 설명에서 예시한 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다. 그들 중에서도, 알킬렌기, 또는 에스테르 결합 (-C(=O)-O-) 을 함유하는 것이 바람직하다.

[0514] 그 알킬렌기는 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기가 바람직하다. 구체적으로는, 상기 Y² 에 있어서의 지방족 탄화수소기로서 예시한 직사슬형의 알킬렌기, 분기사슬형의 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0515] 에스테르 결합을 함유하는 2 개의 연결기로는, 특히, 일반식: -R⁴-C(=O)-O- [식 중, R⁴ 는 2 개의 연결기이다] 로 나타내는 기가 바람직하다. 즉, 구성 단위 (a2^s) 는 하기 일반식 (a2-6-1) 로 나타내는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0516] [화학식 36]



[0517]

[0518] [식 중, R 및 R⁵ 는 각각 상기와 동일하고, R⁴ 는 2 개의 연결기이다]

[0519] R⁴ 로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 구성 단위 (a1) 의 설명 중에서 예시한 일반식 (a1-0-2) 중의 Y² 에 있어서의 2 개의 연결기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0520] R⁴ 의 2 개의 연결기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 2 개의 지환식 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하다.

[0521] 그 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 2 개의 지환식 탄화수소기, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기로는 각각, 상기 Y² 에서 바람직한 것으로서 예시한 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 2 개의 지방족 탄화수

소기, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0522] 상기 중에서도, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 또는 헤테로 원자로서 산소 원자를 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하다.

[0523] 직사슬형의 알킬렌기로는, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 바람직하고, 메틸렌기가 특히 바람직하다.

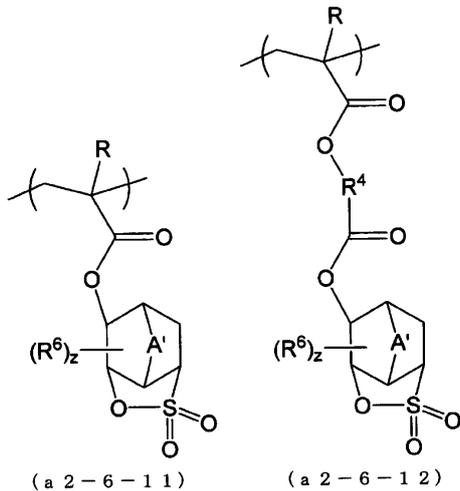
[0524] 분기사슬형의 알킬렌기로는, 알킬메틸렌기 또는 알킬에틸렌기가 바람직하고, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 이 특히 바람직하다.

[0525] 산소 원자를 함유하는 2 개의 연결기로는, 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하고, 상기 식 $-\text{A}-\text{O}-\text{B}-$, $-\text{A}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-$ 또는 $-\text{[A-C}(=\text{O})-\text{O}]_m-\text{B}-$ 로 나타내는 기가 보다 바람직하다.

[0526] 그 중에서도, 식 $-\text{A}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-$ 로 나타내는 기가 바람직하고, $-(\text{CH}_2)_c-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_d-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다. c 는 1 ~ 5 의 정수이고, 1 또는 2 가 바람직하다. d 는 1 ~ 5 의 정수이고, 1 또는 2 가 바람직하다.

[0527] 구성 단위 ($a2^5$) 로는 특히, 하기 일반식 (a2-6-11) 또는 (a2-6-12) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하고, 식 (a2-6-12) 로 나타내는 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0528] [화학식 37]



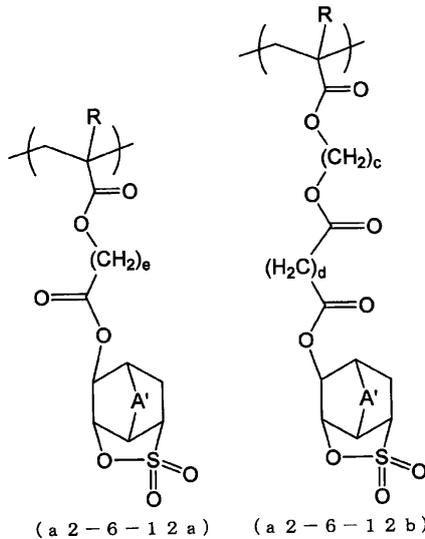
[0529] [식 중, R, A', R⁶, z 및 R⁴ 는 각각 상기와 동일하다]

[0530] 식 (a2-6-11) 중, A' 는 메틸렌기, 산소 원자 (-O-) 또는 황 원자 (-S-) 인 것이 바람직하다.

[0531] R⁴ 로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 또는 산소 원자를 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하다. R⁴ 에 있어서의 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 산소 원자를 함유하는 2 개의 연결기로는, 각각 상기에서 예시한 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 산소 원자를 함유하는 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0532] 식 (a2-6-12) 로 나타내는 구성 단위로는, 특히 하기 일반식 (a2-6-12a) 또는 (a2-6-12b) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0534] [화학식 38]



[0535] [식 중, R 및 A' 는 각각 상기와 동일하고, c ~ e 는 각각 독립적으로 1 ~ 3 의 정수이다]

[0537] (A1-1) 성분 에 있어서, 구성 단위 (a2) 로는, 1 종 을 단독 으로 사용 해도 되고, 2 종 이상 을 조합 하여 사용 해도 된다. 예를 들어 구성 단위 (a2) 로서, 구성 단위 (a2^S) 만 을 사용 해도 되고, 구성 단위 (a2^L) 만 을 사용 해도 되며, 그들 을 병용 해도 된다. 또, 구성 단위 (a2^S) 또는 구성 단위 (a2^L) 로서, 1 종 을 단독 으로 사용 해도 되고, 2 종 이상 을 조합 하여 사용 해도 된다.

[0538] 구성 단위 (a2) 로는, 상기 일반식 (a2-1) ~ (a2-6) 으로 나타 내는 구성 단위로 이루어 지는 군에서 선택 되는 적어도 1 종 이 바람직 하고, 일반식 (a2-1) ~ (a2-3), (a2-6) 으로 나타 내는 구성 단위로 이루어 지는 군에서 선택 되는 적어도 1 종 이 보다 바람직 하다. 그 중에서도, 화학식 (a2-1-1), (a2-2-1), (a2-2-7), (a2-3-1), (a2-3-5) 또는 (a2-6-1) 로 나타 내는 구성 단위로 이루어 지는 군에서 선택 되는 적어도 1 종 이 바람직 하다.

[0539] (A1-1) 성분 중 구성 단위 (a2) 의 비율 은 당해 (A1-1) 성분 을 구성 하는 전체 구성 단위 의 합계 에 대하여, 5 ~ 60 몰% 가 바람직 하고, 10 ~ 50 몰% 가 보다 바람직 하고, 20 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직 하다. 하한치 이 상으로 함으로써 구성 단위 (a2) 를 함유 시키는 것에 의한 효과 가 충분히 얻어 지고, 상한치 이하로 함으로써 다 른 구성 단위 와의 균형을 잡을 수 있다.

[0540] · 구성 단위 (a3) :

[0541] 구성 단위 (a3) 은 극성기 함유 지방족 탄화수소기 를 함유 하는 아크릴산 에스테르 로부터 유도 되는 구성 단위 이다.

[0542] (A1-1) 성분 이 구성 단위 (a3) 을 가짐으로써, (A) 성분 의 친수성 이 높아져, 현상액 과의 친화성 이 높아지고, 노 광부 에 있어서의 알칼리 용해성 이 향상 되어, 해상성 의 향상에 기여 한다.

[0543] 극성기 로는, 수산기, 시아노기, 카르복실기, 불소화 알코올기 (알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환 된 하이드록시알킬기) 등 을 들 수 있고, 특히 수산기 가 바람직 하다.

[0544] 구성 단위 (a3) 에 있어서, 지방족 탄화수소기 에 결합 하는 극성기 의 수는 특별히 한정 되지 않지만, 1 ~ 3 개 가 바람직 하고, 1 개 가 가장 바람직 하다.

[0545] 상기 극성기 가 결합 하는 지방족 탄화수소기 로는, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 또는 분기 사슬형 의 탄화수소기 (바람직 하게는 알킬렌기) 나, 다고리형 지방족 탄화수소기 (다가리형기) 를 들 수 있다. 그 다고리형기 로는, 예를 들어 ArF 엑시머 레이저 용 레지스트 조성물 용의 수지에 있어서 다수 제안 되어 있는 것 중 에서 적절히 선택 하여 사용할 수 있다. 그 다고리형기 의 탄소수 는 7 ~ 30 인 것이 바람직 하다.

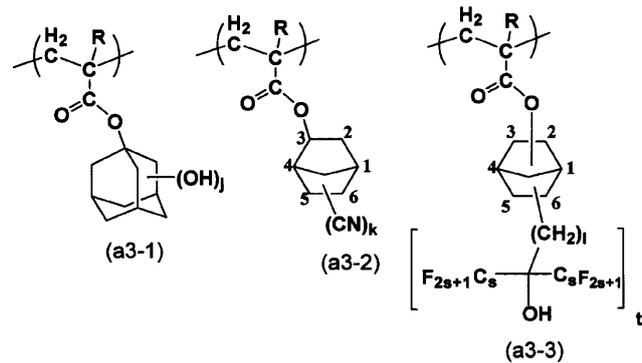
[0546] 구성 단위 (a3) 으로는, 수산기, 시아노기, 카르복실기 또는 불소화 알코올기 를 함유 하는 지방족 다고리형기 를 함유 하는 아크릴산 에스테르 로부터 유도 되는 구성 단위 가 바람직 하다. 그 다고리형기 로는, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등으로부터 2 개 이상의 수소 원자 를 제거 한 기 등 을 예시 할 수 있다. 구

체적으로는, 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.

[0547] 극성기 함유 지방족 탄화수소기에 있어서의 탄화수소기가 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 또는 분기사슬형의 탄화수소기인 경우, 구성 단위 (a3) 으로는, 아크릴산의 하이드록시에틸에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

[0548] 또한, 극성기 함유 지방족 탄화수소기에 있어서의 탄화수소기가 다고리형기인 경우, 구성 단위 (a3) 으로는, 하기 식 (a3-1) 로 나타내는 구성 단위, 일반식 (a3-2) 로 나타내는 구성 단위, 일반식 (a3-3) 으로 나타내는 구성 단위 등이 바람직하다. 그 중에서도, 일반식 (a3-1) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0549] [화학식 39]



[0550]

[0551] [식 중, R 은 상기에서와 동일하고, j 는 1 ~ 3 의 정수이고, k 는 1 ~ 3 의 정수이고, t' 는 1 ~ 3 의 정수이고, l 은 1 ~ 5 의 정수이며, s 는 1 ~ 3 의 정수이다]

[0552] 식 (a3-1) 중, j 는 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 더욱 바람직하다. j 가 2 인 경우에는, 수산기가 아다만틸기의 3 위치와 5 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다. j 가 1 인 경우에는, 수산기가 아다만틸기의 3 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다. j 는 1 인 것이 바람직하고, 특히 수산기가 아다만틸기의 3 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0553] 식 (a3-2) 중, k 는 1 인 것이 바람직하다. 시아노기는 노르보르닐기의 5 위치 또는 6 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0554] 식 (a3-3) 중, t' 는 1 인 것이 바람직하다. l 은 1 인 것이 바람직하다. s 는 1 인 것이 바람직하다. 이들은 아크릴산의 카르복실기 말단에 2-노르보르닐기 또는 3-노르보르닐기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 불소화 알킬알코올은 노르보르닐기의 5 또는 6 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0555] 구성 단위 (a3) 으로는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0556] (A1-1) 성분 중 구성 단위 (a3) 의 비율은 당해 (A1-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 5 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 25 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0557] (A1-1) 성분은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 구성 단위 (a1) ~ (a3) 이외의 다른 구성 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0558] 그 다른 구성 단위는, 상기 서술한 구성 단위 (a1) ~ (a3) 으로 분류되지 않는 다른 구성 단위이면 특별히 한정되는 것이 아니며, ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 레지스트용 수지에 사용되는 것으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것을 사용할 수 있다.

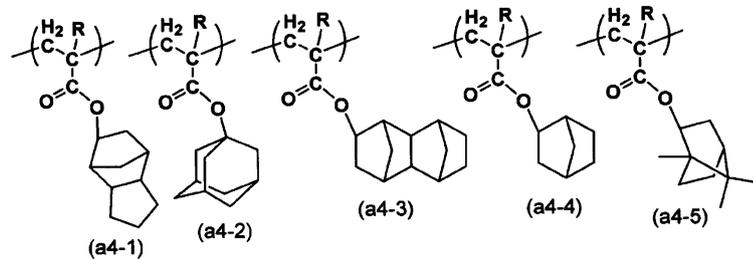
[0559] 그 다른 구성 단위로는, 예를 들어, 산비해리성의 지방족 다고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a4), 후술하는 (A') 성분의 설명에서 예시하는 구성 단위 (a5') 등을 들 수 있다. 단 본 발명에 있어서, 당해 (A1-1) 성분은, 구성 단위 (a5') 를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0560] 상기 구성 단위 (a4) 에 있어서의 지방족 다고리형기는, 예를 들어, 상기한 구성 단위 (a1) 의 경우에 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있고, ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이

저용) 등의 레지스트 조성물의 수지 성분에 사용되는 것으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것을 사용할 수 있다. 특히 트리시클로데카닐기, 아다만틸기, 테트라시클로도데카닐기, 이소보르닐기, 노르보르닐기에서 선택되는 적어도 1 종이면, 공업상 입수하기 쉽다는 등의 점에서 바람직하다. 이들 다고리형기는 탄소수 1 ~ 5의 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기를 치환기로서 가지고 있어도 된다.

[0561] 구성 단위 (a4)로서, 구체적으로는 하기 일반식 (a4-1) ~ (a4-5)의 구조의 것을 예시할 수 있다.

[0562] [화학식 40]



[0563]

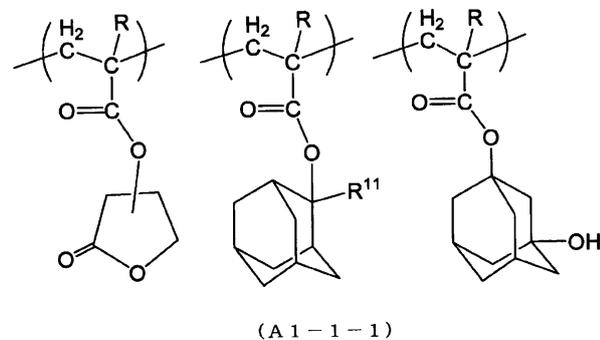
[0564] [식 중, R 은 상기와 동일하다]

[0565] 구성 단위 (a4)를 (A1-1) 성분에 함유시킬 때에는, (A1-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 구성 단위 (a4)를 1 ~ 30 몰% 함유시키는 것이 바람직하고, 10 ~ 20 몰% 함유시키는 것이 보다 바람직하다.

[0566] (A1-1) 성분은 구성 단위 (a1), (a2) 및 (a3)을 갖는 공중합체인 것이 바람직하다. 이러한 공중합체로는, 예를 들어, 상기 구성 단위 (a1), (a2) 및 (a3)으로 이루어지는 공중합체, 상기 구성 단위 (a1), (a2), (a3) 및 (a4)로 이루어지는 공중합체 등을 예시할 수 있다.

[0567] (A1-1) 성분으로는, 특히, 하기 일반식 (A1-1-1)에 나타내는 3종의 구성 단위를 포함하는 공중합체가 바람직하다.

[0568] [화학식 41]



[0569]

[0570] [식 중, R 은 상기와 동일하고, 복수의 R 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. R¹¹ 은 상기 식 (a1-1-01)에 있어서의 R¹¹ 과 동일하다]

[0571] (A1-1) 성분은 각 구성 단위를 유도하는 모노머를, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 과 같은 라디칼 중합 개시제를 사용한 공지된 라디칼 중합 등에 의해 중합시킴으로써 얻을 수 있다.

[0572] 또한, (A1-1) 성분에는, 상기 중합시에 예를 들어 HS-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂-OH 와 같은 연쇄 이동제를 병용하여 사용함으로써, 말단에 -C(CF₃)₂-OH 기를 도입해도 된다. 이와 같이 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 하이드록시알킬기가 도입된 공중합체는 현상 결함의 저감이나 LER (라인 에지 러프니스 : 라인 측벽의 불균일한 요철) 의 저감에 유효하다.

[0573] (A1-1) 성분의 질량 평균 분자량 (Mw) (겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 폴리스티렌 환산 기준) 은 특별히 한정되는 것이 아니며, 1000 ~ 50000 이 바람직하고, 1500 ~ 30000 이 보다 바람직하며, 2000 ~ 20000 이 가장 바람직하다. 이 범위의 상한치 이하이면, 레지스트로서 사용하기에 충분한 레지스트 용체에

대한 용해성이 있고, 이 범위의 하한치 이상이면, 내드라이 예칭성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.

[0574] 또한, (A1-1) 성분의 분산도 (Mw/Mn) 는 특별히 한정되지 않고, 1.0 ~ 5.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 이 보다 바람직하며, 1.0 ~ 2.5 가 가장 바람직하다. 또, Mn 은 수평균 분자량을 나타낸다.

[0575] [(A1-2) 성분]

[0576] (A1-2) 성분으로는, 분자량이 500 이상 4000 미만으로서, 상기 서술한 (A1-1) 성분의 설명에서 예시한 산해리성 용해 억제기와, 친수성기를 갖는 저분자 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 복수의 페놀 골격을 갖는 화합물의 수산기의 수소 원자의 일부가 상기 산해리성 용해 억제기로 치환된 것을 들 수 있다.

[0577] (A1-2) 성분은 예를 들어, 비화학 증폭형의 g 선이나 i 선 레지스트에 있어서의 증감제나, 내열성 향상제로서 알려져 있는 저분자량 페놀 화합물의 수산기의 수소 원자의 일부를 상기 산해리성 용해 억제기로 치환한 것이 바람직하고, 그와 같은 것으로부터 임의로 사용할 수 있다.

[0578] 이러한 저분자량 페놀 화합물로는, 예를 들어, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(2,3,4-트리하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)-3,4-디하이드록시페닐메탄, 비스(3-시클로헥실-4-하이드록시-6-메틸페닐)-4-하이드록시페닐메탄, 비스(3-시클로헥실-4-하이드록시-6-메틸페닐)-3,4-디하이드록시페닐메탄, 1-[1-(4-하이드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 비스(2,3,-트리하이드록시페닐)메탄, 비스(2,4-디하이드록시페닐)메탄, 2,3,4-트리하이드록시페닐-4'-하이드록시페닐메탄, 2-(2,3,4-트리하이드록시페닐)-2-(2',3',4'-트리하이드록시페닐)프로판, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-2-(2',4'-디하이드록시페닐)프로판, 2-(4-하이드록시페닐)-2-(4'-하이드록시페닐)프로판, 2-(3-플루오로-4-하이드록시페닐)-2-(3'-플루오로-4'-하이드록시페닐)프로판, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-2-(4'-하이드록시페닐)프로판, 2-(2,3,4-트리하이드록시페닐)-2-(4'-하이드록시페닐)프로판, 및 2-(2,3,4-트리하이드록시페닐)-2-(4'-하이드록시-3',5'-디메틸페닐)프로판 등의 비스페놀형 화합물 ; 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)-2-하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-2,3,5-트리메틸페닐)-2-하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)-4-하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)-3-하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)-2-하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-2,5-디메틸페닐)-4-하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-2,5-디메틸페닐)-3-하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-2,5-디메틸페닐)-2-하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)-3,4-디하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시-2,5-디메틸페닐)-3,4-디하이드록시페닐메탄, 비스(4-하이드록시페닐)-3-메톡시-4-하이드록시페닐메탄, 비스(5-시클로헥실-4-하이드록시-2-메틸페닐)-4-하이드록시페닐메탄, 비스(5-시클로헥실-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3-하이드록시페닐메탄, 비스(5-시클로헥실-4-하이드록시-2-메틸페닐)-2-하이드록시페닐메탄, 및 비스(5-시클로헥실-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3,4-디하이드록시페닐메탄 등의 트리스페놀형 화합물 ; 2,4-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시벤질)-5-하이드록시페놀, 및 2,6-비스(2,5-디메틸-4-하이드록시벤질)-4-메틸페놀 등의 리니어형 3 핵체 페놀 화합물 ; 1,1-비스[3-(2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-하이드록시-5-시클로헥실페닐]이소프로판, 비스[2,5-디메틸-3-(4-하이드록시-5-메틸벤질)-4-하이드록시페닐]메탄, 비스[2,5-디메틸-3-(4-하이드록시벤질)-4-하이드록시페닐]메탄, 비스[3-(3,5-디메틸-4-하이드록시벤질)-4-하이드록시-5-메틸페닐]메탄, 비스[3-(3,5-디메틸-4-하이드록시벤질)-4-하이드록시-5-에틸페닐]메탄, 비스[3-(3,5-디메틸-4-하이드록시벤질)-4-하이드록시-5-메틸페닐]메탄, 비스[3-(3,5-디메틸-4-하이드록시벤질)-4-하이드록시-5-에틸페닐]메탄, 비스[2-하이드록시-3-(2-하이드록시-5-메틸벤질)-5-메틸페닐]메탄, 비스[4-하이드록시-3-(2-하이드록시-5-메틸벤질)-5-메틸페닐]메탄, 및 비스[2,5-디메틸-3-(2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-하이드록시페닐]메탄 등의 리니어형 4 핵체 페놀 화합물 ; 2,4-비스[2-하이드록시-3-(4-하이드록시벤질)-5-메틸벤질]-6-시클로헥실페놀, 2,4-비스[4-하이드록시-3-(4-하이드록시벤질)-5-메틸벤질]-6-시클로헥실페놀, 및 2,6-비스[2,5-디메틸-3-(2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-하이드록시벤질]-4-메틸페놀 등의 리니어형 5 핵체 페놀 화합물 등의 리니어형 폴리페놀 화합물 ; 1-[1-(4-하이드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 및 1-[1-(3-메틸-4-하이드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)에틸]벤젠 등의 다핵 분지형 화합물 ; 페놀, m-크레졸, p-크레졸 또는 크실레놀 등과 같은 페놀류의 포르말린 축합물의 2 ~ 12 핵체 등을 들 수 있다. 물론 이들에 한정되는 것이 아니다.

[0579] 산해리성 용해 억제기도 특별히 한정되지 않고, 상기한 것을 들 수 있다.

[0580] 제 1 레지스트 조성물이 네거티브형 레지스트 조성물인 경우, (A) 성분으로는, 알칼리 현상액에 대하여 가용성의 기재 성분이 사용됨과 함께, 추가로 가교제가 배합된다.

[0581] 이러한 네거티브형 레지스트 조성물에 있어서는, 노광에 의해 (B) 성분으로부터 산이 발생하면, 당해 산의 작용에 의해 기재 성분과 가교제 사이에서 가교가 일어나, 기재 성분이 알칼리 현상액에 대하여 가용성에서 난용성으로 변화된다. 그 때문에, 당해 네거티브형 레지스트 조성물을 사용하여 형성되는 레지스트막에 대하여 선택적으로 노광하면, 노광부는 알칼리 현상액에 대하여 난용성으로 전환되는 한편, 미노광부는 알칼리 현상액에 대하여 가용성인 채로 변화되지 않기 때문에, 알칼리 현상에 의해 미노광부만이 제거되어, 레지스트 패턴이 형성된다.

[0582] 네거티브형 레지스트 조성물의 기재 성분으로는, 통상, 알칼리 현상액에 가용성인 수지 (알칼리 가용성 수지)가 사용된다.

[0583] 그 알칼리 가용성 수지로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2000-206694호에 개시되어 있는, α-(하이드록시알킬)아크릴산, 또는 α-(하이드록시알킬)아크릴산의 알킬에스테르 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 5의 알킬에스테르)에서 선택되는 적어도 하나로부터 유도되는 단위를 갖는 수지; 미국 특허공보 제6949325호에 개시되어 있는, 술폰아미드기를 갖는 (메트)아크릴 수지 또는 폴리시클로올레핀 수지; 미국 특허공보 제6949325호, 일본 공개특허공보 2005-336452호, 일본 공개특허공보 2006-317803호에 개시되어 있는, 불소화 알코올을 함유하는 (메트)아크릴 수지; 일본 공개특허공보 2006-259582호에 개시되어 있는, 불소화 알코올을 갖는 폴리시클로올레핀 수지 등이, 팽윤이 적은 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있어 바람직하다.

[0584] 또한, α-(하이드록시알킬)아크릴산은 카복실기가 결합하는 α 위치의 탄소 원자에 수소 원자가 결합되어 있는 아크릴산과, 이 α 위치의 탄소 원자에 하이드록시알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 5의 하이드록시알킬기)가 결합되어 있는 α-하이드록시알킬아크릴산의 일방 또는 양방을 나타낸다.

[0585] 가교제로는, 예를 들어 통상은 메틸올기 또는 알콕시메틸기를 갖는 글리콜우릴 등의 아미노계 가교제를 사용하면, 팽윤이 적은 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있어 바람직하다.

[0586] 가교제의 배합량은 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대하여, 1 ~ 50 질량부인 것이 바람직하다.

[0587] (A) 성분으로는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

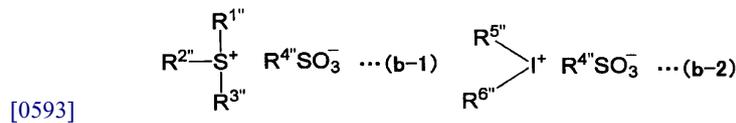
[0588] 레지스트 조성물 중 (A) 성분의 함유량은 형성하고자 하는 레지스트막 두께 등에 따라서 조정하면 된다.

[0589] [(B) 성분]

[0590] (B) 성분으로는 특별히 한정되지 않고, 지금까지 화학 증폭형 레지스트용의 산발생제로서 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다. 이러한 산발생제로는, 지금까지, 요오드늄염이나 술포늄염 등의 오늄염계 산발생제, 옥심술포네이트계 산발생제, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류, 폴리(비스술포닐)디아조메탄류 등의 디아조메탄계 산발생제, 니트로벤질술포네이트계 산발생제, 이미노술포네이트계 산발생제, 디술포계 산발생제 등 다종의 것이 알려져 있다.

[0591] 오늄염계 산발생제로서, 예를 들어 하기 일반식 (b-1) 또는 (b-2)로 나타내는 화합물을 사용할 수 있다.

[0592] [화학식 42]



[0594] [식 중, R^{1''} ~ R^{3''}, R^{5''} 및 R^{6''}는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기 또는 알킬기를 나타내고; 식 (b-1)에 있어서의 R^{1''} ~ R^{3''} 중, 어느 2개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 되고; R^{4''}는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 할로겐화 알킬기, 아릴기 또는 알케닐기를 나타내어; R^{5''} ~ R^{6''} 중 적어도 1개는 아릴기를 나타낸다]

[0595] 식 (b-1) 중, R^{1''} ~ R^{3''}는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. 또, 식 (b-1)에 있어서의 R^{1''} ~ R^{3''} 중, 어느 2개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.

- [0596] 또한, $R^{1''} \sim R^{3''}$ 중, 적어도 1 개는 아틸기인 것이 바람직하다. $R^{1''} \sim R^{3''}$ 중 2 이상이 아틸기인 것이 바람직하고, $R^{1''} \sim R^{3''}$ 의 전부 아틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0597] $R^{1''} \sim R^{3''}$ 의 아틸기로는 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 탄소수 6 ~ 20 의 아틸기를 들 수 있다. 아틸기로는, 저렴하게 합성 가능한 점에서 탄소수 6 ~ 10 의 아틸기가 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 페닐기, 나프틸기를 들 수 있다.
- [0598] 그 아틸기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 「치환기를 갖는다」란, 당해 아틸기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환되어 있는 것을 의미하고, 그 치환기로는, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 수산기, 알콕시알킬옥시기, $-OR^{50}-C(=O)-(O)_n-R^{51}$ [식 중, R^{50} 은 알킬렌기 또는 단결합이고, R^{51} 은 산해리성기 또는 산비해리성기이고, n 은 0 또는 1 이다] 등을 들 수 있다.
- [0599] 상기 아틸기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0600] 상기 아틸기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.
- [0601] 상기 아틸기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 할로젠 원자로는, 불소 원자가 바람직하다.
- [0602] 상기 아틸기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 알콕시알킬옥시기로는, 예를 들어, $-O-C(R^{47})(R^{48})-O-R^{49}$ [식 중, R^{47} 및 R^{48} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기이고, R^{49} 는 알킬기이고, R^{48} 및 R^{49} 는 서로 결합하여 하나의 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. 단, R^{47} 및 R^{48} 중 적어도 1 개는 수소 원자이다] 를 들 수 있다.
- [0603] R^{47} , R^{48} 에 있어서, 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 5 이고, 에틸기, 메틸기가 바람직하며, 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0604] 그리고, R^{47} 및 R^{48} 은 일방이 수소 원자이고, 타방이 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하고, R^{47} 및 R^{48} 이 모두 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.
- [0605] R^{49} 의 알킬기로는, 바람직하게는 탄소수가 1 ~ 15 이고, 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 된다.
- [0606] R^{49} 에 있어서의 직사슬형, 분기사슬형의 알킬기로는, 탄소수가 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다.
- [0607] R^{49} 에 있어서의 고리형의 알킬기로는, 탄소수 4 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 5 ~ 10 인 것이 가장 바람직하다.
- [0608] 구체적으로는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 모노시클로알칸으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 폴리시클로알칸으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.
- [0609] R^{48} 및 R^{49} 는 서로 결합하여 하나의 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. 이 경우, R^{48} 과 R^{49} 와, R^{49} 가 결합한 산소 원자와, 그 산소 원자 및 R^{48} 이 결합한 탄소 원자에 의해 고리형기가 형성되어 있다. 그 고리형기로는, 4 ~ 7 원자 고리가 바람직하고, 4 ~ 6 원자 고리가 보다 바람직하다.
- [0610] 상기 아틸기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 $-OR^{50}-C(=O)-(O)_n-R^{51}$ 중, R^{50} 에 있어서의 알킬렌기는 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 그 탄소수는 1 ~ 5 가 바람직하다. 그 알킬렌기로는, 예를

들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 1,1-디메틸에틸렌기 등을 들 수 있다.

[0611] R^{51} 에 있어서의 산해리성기로는, 산 (노광시에 (B) 성분으로부터 발생하는 산) 의 작용에 의해 해리될 수 있는 유기기이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 상기 (A) 성분의 설명에서 예시한 산해리성 용해 억제기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 제 3 급 알킬에스테르형의 것이 바람직하다.

[0612] R^{51} 에 있어서의 산비해리성기로는, 바람직하게는 데실기, 트리시클로데카닐기, 아다만틸기, 1-(1-아다만틸)메틸기, 테트라시클로도데카닐기, 이소보르닐기, 노르보르닐기를 들 수 있다.

[0613] $R^{1''} \sim R^{3''}$ 의 알킬기로는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기 등을 들 수 있다. 해상성이 우수하다는 점에서, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 노닐기, 데실기 등을 들 수 있고, 해상성이 우수하고, 또한 저렴하게 합성 가능한 점에서 바람직한 것으로서, 메틸기를 들 수 있다.

[0614] 그 알킬기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 「치환기를 갖는다」란, 당해 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환되어 있는 것을 의미하고, 그 치환기로는, 상기 아릴기가 가지고 있어도 되는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0615] 식 (b-1) 중, $R^{1''} \sim R^{3''}$ 중, 어느 2 개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다. 그 고리는 포화여도 되고, 불포화여도 된다. 또, 그 고리는 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다. 예를 들어 고리를 형성하는 2 개 중 일방 또는 양방이 고리형기 (고리형의 알킬기 또는 아릴기) 인 경우, 그것들이 결합하면, 다고리형의 고리 (축합 고리) 가 형성된다.

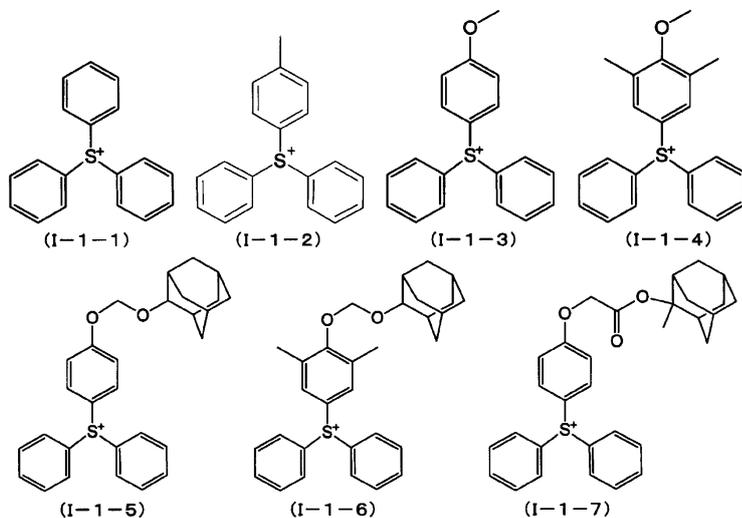
[0616] $R^{1''} \sim R^{3''}$ 중의 2 개가 결합하여 고리를 형성하는 경우, 식 중의 황 원자를 그 고리 골격에 함유하는 1 개의 고리가, 황 원자를 포함하여, 3 ~ 10 원자 고리인 것이 바람직하고, 5 ~ 7 원자 고리인 것이 특히 바람직하다.

[0617] $R^{1''} \sim R^{3''}$ 중의 2 개가 결합하여 형성되는 고리의 구체예로는, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 9H-티오크산텐, 티오크산톤, 티안트렌, 페녹사진, 테트라하이드로티오펜, 테트라하이드로티오피라늄 등을 들 수 있다.

[0618] $R^{1''} \sim R^{3''}$ 중 어느 2 개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 나머지 1 개는 아릴기인 것이 바람직하다.

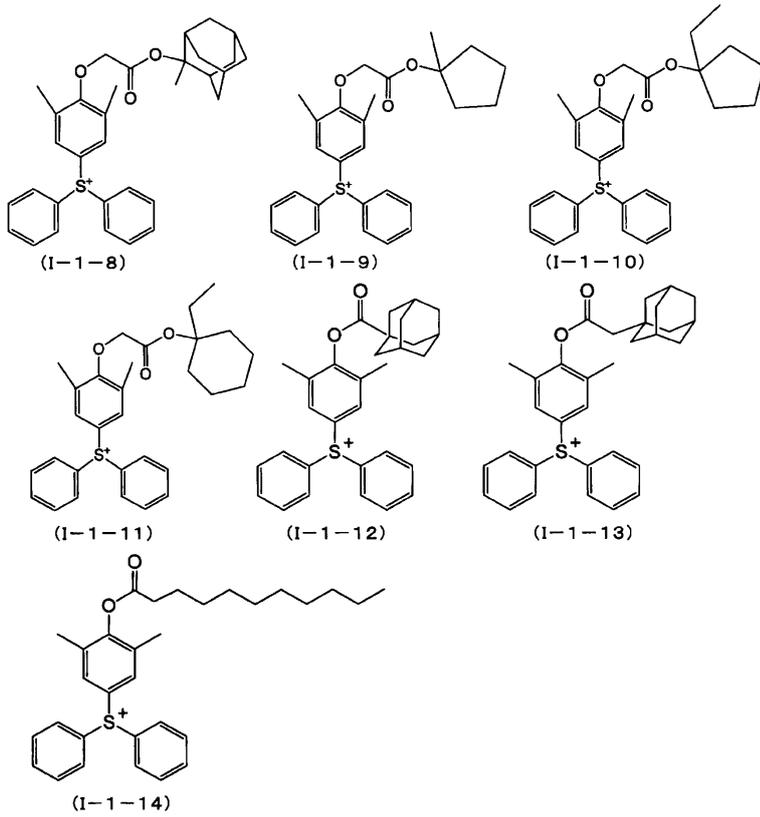
[0619] 식 (b-1) 로 나타내는 화합물의 카티온부 중, $R^{1''} \sim R^{3''}$ 가 모두, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기인 경우, 요컨대 당해 카티온부가 트리페닐술포늄 골격을 갖는 경우의 바람직한 구체예로는, 예를 들어, 하기 식 (I-1-1) ~ (I-1-14) 로 나타내는 카티온부를 들 수 있다.

[0620] [화학식 43]



[0621]

[0622] [화학식 44]

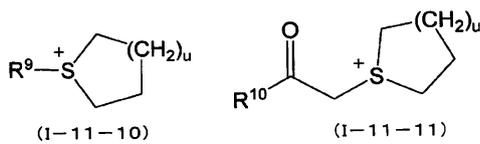


[0623]

[0624] 또한, 이들 카티온부에서의 페닐기의 일부 또는 전부가, 치환기를 가지고 있어도 되는 나프틸기로 치환된 것도 바람직한 것으로서 예시할 수 있다. 3 개의 페닐기 중, 나프틸기로 치환되는 것은 1 또는 2 가 바람직하다.

[0625] 또한, 식 (b-1) 로 나타내는 화합물의 카티온부 중, R^{1'} ~ R^{3'} 중의 어느 2 개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하고 있는 경우의 바람직한 구체예로는, 예를 들어, 하기 식 (I-11-10) ~ (I-11-13) 으로 나타내는 카티온부를 들 수 있다.

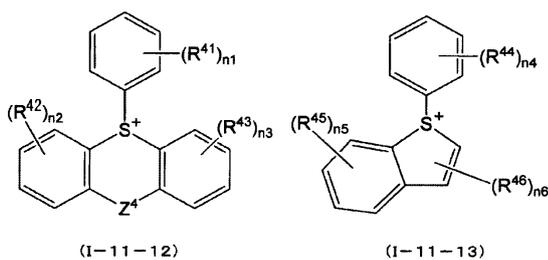
[0626] [화학식 45]



[0627]

[0628] [식 중, R⁹ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 나프틸기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이고, R¹⁰ 은 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 나프틸기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 또는 수산기이고, u 는 1 ~ 3 의 정수이다]

[0629] [화학식 46]



[0630]

[0631] [식 중, Z⁴ 는 단결합, 메틸렌기, 황 원자, 산소 원자, 질소 원자, 카르보닐기, -SO-, -SO₂-, -SO₃-, -COO-,

-CONH- 또는 -N(R_N)- (그 R_N 은 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이다) 이고 ; R⁴¹ ~ R⁴⁶ 은 각각 독립적으로 알킬기, 아세틸기, 알콕시기, 카르복실기, 수산기 또는 하이드록시알킬기이고 ; n₁ ~ n₅ 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, n₆ 은 0 ~ 2 의 정수이다]

- [0632] 식 (I-11-10) ~ (I-11-11) 중, R⁹ ~ R¹⁰ 에 있어서, 페닐기 또는 나프틸기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, R^{1"} ~ R^{3"} 에 있어서 아릴기가 가지고 있어도 되는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또한, R⁹ ~ R¹⁰ 에 있어서의 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, R^{1"} ~ R^{3"} 에 있어서 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0633] u 는 1 ~ 3 의 정수이고, 1 또는 2 가 가장 바람직하다.
- [0634] 식 (I-11-12) ~ (I-11-13) 중, R⁴¹ ~ R⁴⁶ 에 있어서, 알킬기는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 그 중에서도 직사슬 또는 분기사슬형의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 또는 tert-부틸기인 것이 특히 바람직하다.
- [0635] 알콕시기는 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 그 중에서도 직사슬 또는 분기사슬형의 알콕시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 특히 바람직하다.
- [0636] 하이드록시알킬기는 상기 알킬기 중 1 개 또는 복수 개의 수소 원자가 하이드록시기로 치환된 기가 바람직하고, 하이드록시메틸기, 하이드록시에틸기, 하이드록시프로필기 등을 들 수 있다.
- [0637] R⁴¹ ~ R⁴⁶ 에 부여된 부호 n₁ ~ n₆ 이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R⁴¹ ~ R⁴⁶ 은 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0638] n₁ 은 바람직하게는 0 ~ 2 이고, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이고, 더욱 바람직하게는 0 이다.
- [0639] n₂ 및 n₃ 은 바람직하게는 각각 독립적으로 0 또는 1 이고, 보다 바람직하게는 0 이다.
- [0640] n₄ 는 바람직하게는 0 ~ 2 이고, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이다.
- [0641] n₅ 는 바람직하게는 0 또는 1 이고, 보다 바람직하게는 0 이다.
- [0642] n₆ 은 바람직하게는 0 또는 1 이고, 보다 바람직하게는 1 이다.
- [0643] 식 (b-1) ~ (b-2) 중, R^{4"} 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기, 또는 알케닐기를 나타낸다.
- [0644] R^{4"} 에 있어서의 알킬기는 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 된다.
- [0645] 상기 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 인 것이 가장 바람직하다.
- [0646] 상기 고리형의 알킬기로는, 탄소수 4 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 10 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 6 ~ 10 인 것이 가장 바람직하다.
- [0647] R^{4"} 에 있어서의 할로젠화 알킬기로는, 상기 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형 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, 불소 원자가 바람직하다.
- [0648] 할로젠화 알킬기에 있어서는, 당해 할로젠화 알킬기에 함유되는 할로젠 원자 및 수소 원자의 합계 수에 대한 할로젠 원자의 수의 비율 (할로젠화율 (%)) 이, 10 ~ 100 % 인 것이 바람직하고, 50 ~ 100 % 인 것이 바람직하고, 100 % 가 가장 바람직하다. 그 할로젠화율이 높을수록, 산의 강도가 강해지기 때문에 바람직하다.
- [0649] 상기 R^{4"} 에 있어서의 아릴기는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기인 것이 바람직하다.

- [0650] 상기 R⁴ⁿ에 있어서의 알케닐기는 탄소수 2 ~ 10의 알케닐기인 것이 바람직하다.
- [0651] 상기 R⁴ⁿ에 있어서, 「치환기를 가지고 있어도 된다」란, 상기 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 또는 알케닐기에 있어서의 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기(수소 원자 이외의 기타 원자 또는 기)로 치환되어 있어도 되는 것을 의미한다.
- [0652] R⁴ⁿ에 있어서의 치환기의 수는 1개이어도 되고, 2개 이상이어도 된다.
- [0653] 상기 치환기로는 예를 들어, 할로젠 원자, 헤테로 원자, 알킬기, 식 : X-Q¹- [식 중, Q¹은 산소 원자를 함유하는 2개의 연결기이고, X는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30의 탄화수소기이다]로 나타내는 기 등을 들 수 있다.
- [0654] 상기 할로젠 원자, 알킬기로는, R⁴ⁿ에 있어서, 할로젠화 알킬기에 있어서의 할로젠 원자, 알킬기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0655] 상기 헤테로 원자로는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 들 수 있다.
- [0656] X-Q¹-로 나타내는 기에 있어서, Q¹은 산소 원자를 함유하는 2개의 연결기이다.
- [0657] Q¹은 산소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 산소 원자 이외의 원자로는, 예를 들어 탄소 원자, 수소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.
- [0658] 산소 원자를 함유하는 2개의 연결기로는, 예를 들어, 산소 원자(에테르 결합 ; -O-), 에스테르 결합 (-C(=O)-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 알킬렌기의 조합 등을 들 수 있다.
- [0659] 그 조합으로는, 예를 들어, -R⁹¹-O-, -R⁹²-O-C(=O)-, -C(=O)-O-R⁹³-, -C(=O)-O-R⁹³-O-C(=O)- (식 중, R⁹¹ ~ R⁹³은 각각 독립적으로 알킬렌기이다) 등을 들 수 있다.
- [0660] R⁹¹ ~ R⁹³에 있어서의 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 이 알킬렌기의 탄소수는 1 ~ 12가 바람직하고, 1 ~ 5가 보다 바람직하고, 1 ~ 3이 특히 바람직하다.
- [0661] 그 알킬렌기로서 구체적으로는, 예를 들어 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-, -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.
- [0662] Q¹로는, 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 함유하는 2개의 연결기가 바람직하고, 그 중에서도 -R⁹¹-O-, -R⁹²-O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)-O-R⁹³- 또는 -C(=O)-O-R⁹³-O-C(=O)-가 바람직하다.
- [0663] X-Q¹-로 나타내는 기에 있어서, X의 탄화수소기는 방향족 탄화수소기이어도 되고, 지방족 탄화수소기이어도 된다.
- [0664] 방향족 탄화수소기는 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다. 그 방향족 탄화수소기의 탄소수는 3 ~ 30인 것이 바람직하고, 5 ~ 30인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20이 더욱 바람직하고, 6 ~ 15가 특히 바람직하며, 6 ~ 12가 가장 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0665] 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 페닐기, 비페닐(biphenyl)기, 플루오레닐(fluorenyl)기, 나프틸기, 안트릴(anthryl)기, 페난트릴기 등의, 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1개 제거한 아릴기, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 상기 아릴알킬기 중의 알킬 사슬의 탄소수는 1 ~ 4인 것이 바람직하고, 1 ~ 2인 것이 보다 바람

직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

- [0666] 그 방향족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 예를 들어 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되고, 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리에 결합된 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다.
- [0667] 전자의 예로는, 상기 아릴기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 헤테로아릴기, 상기 아릴알킬기 중의 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 상기 헤테로 원자로 치환된 헤테로아릴알킬기 등을 들 수 있다.
- [0668] 후자의 예에 있어서의 방향족 탄화수소기의 치환기로는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0669] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0670] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.
- [0671] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0672] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0673] X 에 있어서의 지방족 탄화수소기는 포화 지방족 탄화수소기이어서도 되고, 불포화 지방족 탄화수소기이어서도 된다. 또, 지방족 탄화수소기는 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 된다.
- [0674] X 에 있어서, 지방족 탄화수소기는 당해 지방족 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자를 함유하는 치환기로 치환되어 있어도 되고, 당해 지방족 탄화수소기를 구성하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 헤테로 원자를 함유하는 치환기로 치환되어 있어도 된다.
- [0675] X 에 있어서의 「헤테로 원자」로는, 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 할로젠 원자, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다.
- [0676] 「헤테로 원자를 함유하는 치환기」(이하, 헤테로 원자 함유 치환기라고 하는 경우가 있다)는 상기 헤테로 원자만으로 이루어지는 것이어도 되고, 상기 헤테로 원자 이외의 기 또는 원자를 함유하는 기이어서도 된다.
- [0677] 상기 지방족 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부를 치환해도 되는 헤테로 원자 함유 치환기로는, 예를 들어 -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -NH- (H 가 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다), -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O- 등을 들 수 있다. -NH- 인 경우, 그 H 를 치환해도 되는 치환기(알킬기, 아실기 등)는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 특히 바람직하다.
- [0678] 지방족 탄화수소기가 고리형인 경우, 이들 치환기를 고리 구조 중에 함유하고 있어도 된다.
- [0679] 상기 지방족 탄화수소기를 구성하는 수소 원자의 일부 또는 전부를 치환해도 되는 헤테로 원자 함유 치환기로는, 예를 들어, 할로젠 원자, 알콕시기, 수산기, -C(=O)-R⁸⁰ [R⁸⁰ 은 알킬기이다], -COOR⁸¹ [R⁸¹ 은 수소 원자 또는 알킬기이다], 할로젠화 알킬기, 할로젠화 알콕시기, 아미노기, 아미드기, 니트로기, 산소 원자 (=O), 황 원자, 술폰닐기 (SO₂) 등을 들 수 있다.
- [0680] 상기 헤테로 원자 함유 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0681] 상기 헤테로 원자 함유 치환기로서의 알콕시기에 있어서의 알킬기로는, 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 그들의 조합이어서도 된다. 그 탄소수는 1 ~ 30 이 바람직하다. 그 알킬기가 직사슬형 또는 분기사슬형인 경우, 그 탄소수는 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 1 ~ 17 인 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 15

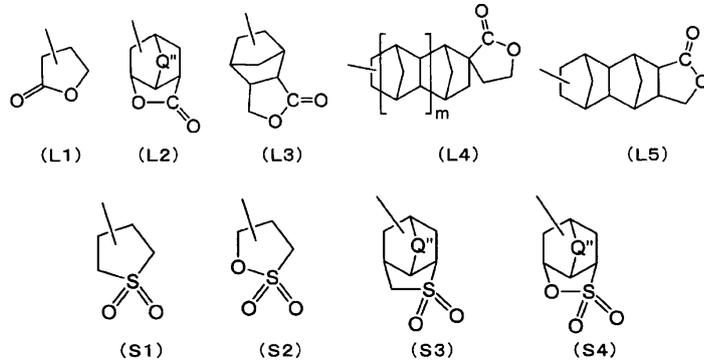
인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 10 이 특히 바람직하다. 구체적으로는, 이 후 예시하는 직사슬형 또는 분기 사슬형 포화 탄화수소기의 구체예와 동일한 것을 들 수 있다. 그 알킬기가 고리형인 경우 (시클로알킬기인 경우), 그 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 3 ~ 20 이 보다 바람직하고, 3 ~ 15 가 더욱 바람직하며, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 특히 바람직하고, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 그 알킬기는 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다. 구체적으로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 상기 모노시클로알칸으로서 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리시클로알칸으로서 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다. 이들 시클로알킬기는, 그 고리에 결합한 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자, 불소화 알킬기 등의 치환기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 된다.

- [0682] 상기 헤테로 원자 함유 치환기로서의 $-C(=O)-R^{80}$, $-COOR^{81}$ 에 있어서, R^{80} , R^{81} 에 있어서의 알킬기로는, 상기 알콕시기에 있어서의 알킬기로서 예시한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0683] 상기 헤테로 원자 함유 치환기로서의 할로겐화 알킬기에 있어서의 알킬기로는, 상기 알콕시기에 있어서의 알킬기로서 예시한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 할로겐화 알킬기로는, 불소화 알킬기가 특히 바람직하다.
- [0684] 상기 헤테로 원자 함유 치환기로서의 할로겐화 알콕시기로는, 상기 알콕시기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로겐화 알콕시기로는, 불소화 알콕시기가 바람직하다.
- [0685] 상기 헤테로 원자 함유 치환기로서의 하이드록시알킬기로는, 상기 알콕시기에 있어서의 알킬기로서 예시한 알킬기의 수소 원자의 적어도 1 개가 수산기로 치환된 기를 들 수 있다. 하이드록시알킬기가 갖는 수산기의 수는 1 ~ 3 이 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.
- [0686] 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 포화 탄화수소기, 직사슬형 또는 분기사슬형의 1 개의 불포화 탄화수소기, 또는 고리형의 지방족 탄화수소기 (지방족 고리형기) 가 바람직하다.
- [0687] 직사슬형의 포화 탄화수소기 (알킬기) 로는, 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, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 이소트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 이소헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기, 도코실기 등을 들 수 있다.
- [0688] 분기사슬형의 포화 탄화수소기 (알킬기) 로는, 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.
- [0689] 불포화 탄화수소기로는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 2 ~ 5 가 바람직하고, 2 ~ 4 가 바람직하고, 3 이 특히 바람직하다. 직사슬형의 1 개의 불포화 탄화수소기로는, 예를 들어 비닐기, 프로페닐기 (알킬기), 부티닐기 등을 들 수 있다. 분기사슬형의 1 개의 불포화 탄화수소기로는, 예를 들어 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기 등을 들 수 있다. 불포화 탄화수소기로는 프로페닐기가 특히 바람직하다.
- [0690] 지방족 고리형기로는, 단고리형기이어도 되고, 다고리형기이어도 된다. 그 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 6 ~ 15 가 특히 바람직하며, 6 ~ 12 가 가장 바람직하다.
- [0691] 구체적으로는, 예를 들어 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0692] 지방족 고리형기가 그 고리 구조 중에 헤테로 원자를 함유하는 치환기를 함유하지 않은 경우에는, 지방족 고리형기로는 다고리형기가 바람직하고, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고,

아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 가장 바람직하다.

[0693] 지방족 고리형기가 그 고리 구조 중에 헤테로 원자를 함유하는 치환기를 함유하는 것인 경우, 그 헤테로 원자를 함유하는 치환기로는, -O-, -C(=O)-O-, -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O- 가 바람직하다. 이러한 지방족 고리형기의 구체예로는, 예를 들어 하기 식 (L1) ~ (L5), (S1) ~ (S4) 로 나타내는 기 등을 들 수 있다.

[0694] [화학식 47]



[0695]

[0696] [식 중, Q'' 는 산소 원자 또는 황 원자를 함유하고 있어도 되는 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, m 은 0 또는 1 의 정수이다]

[0697] 식 중, Q'' 에 있어서의 알킬렌기는 직사슬형 또는 분기사슬형인 것이 바람직하고, 그 탄소수는 1 ~ 5 가 바람직하다. 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. 이들 중에서도, 메틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 바람직하고, 메틸렌기, -CH(CH₃)- 또는 -C(CH₃)₂- 가 특히 바람직하다.

[0698] 그 알킬렌기는 산소 원자 (-O-) 또는 황 원자 (-S-) 를 함유하고 있어도 된다. 그 구체예로는, 상기 알킬렌기의 말단 또는 탄소 원자 사이에 -O- 또는 -S- 가 개재하는 기를 들 수 있으며, 예를 들어 -O-R⁹⁴-, -S-R⁹⁵-, -R⁹⁶-O-R⁹⁷-, -R⁹⁸-S-R⁹⁹- 등을 들 수 있다. 여기서, R⁹⁴ ~ R⁹⁹ 는 각각 독립적으로 알킬렌기이다. 그 알킬렌기로는, 상기 Q'' 에 있어서 알킬렌기로서 예시한 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, -O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂- 등이 바람직하다.

[0699] 이들 지방족 고리형기는 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 할로젠 원자, 알콕시기, 수산기, -C(=O)-R⁸⁰ [R⁸⁰ 은 알킬기이다], -COOR⁸¹ [R⁸¹ 은 수소 원자 또는 알킬기이다], 할로젠화 알킬기, 할로젠화 알콕시기, 아미노기, 아미드기, 니트로기, 산소 원자 (=O), 황 원자, 술포닐기 (SO₂) 등을 들 수 있다.

[0700] 그 치환기로서의 알킬기로는, 상기 헤테로 원자 함유 치환기로서의 알콕시기에 있어서 알킬기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0701] 그 알킬기로는, 특히 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 바람직하다. 또한, 그 알킬기는 직사슬형 또는 분기사슬형인 것이 바람직하고, 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.

[0702] 그 치환기로서의 할로젠 원자, 알콕시기, -C(=O)-R⁸⁰, -COOR⁸¹, 할로젠화 알킬기, 할로젠화 알콕시기로는 각각, 상기 지방족 탄화수소기를 구성하는 수소 원자의 일부 또는 전부를 치환해도 되는 헤테로 원자 함유 치환기로서

예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

- [0703] 지방족 고리형기의 수소 원자를 치환하는 치환기로는, 상기 중에서도, 알킬기, 산소 원자 (=O), 수산기가 바람직하다.
- [0704] 지방족 고리형기가 갖는 치환기의 수는 1 개이어도 되고, 2 이상이어도 된다. 치환기를 복수 갖는 경우, 그 복수의 치환기는 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0705] X 로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기가 바람직하다. 그 고리형기는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이어도 되고, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기이어도 되며, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기인 것이 바람직하다.
- [0706] 상기 방향족 탄화수소기로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 나프틸기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기가 바람직하다.
- [0707] 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 다고리형의 지방족 고리형기가 바람직하다. 그 다고리형의 지방족 고리형기로는, 상기 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 상기 (L2) ~ (L5), (S3) ~ (S4) 로 나타내는 기 등이 바람직하다.
- [0708] 본 발명에 있어서, R^{4''} 는 치환기로서 X-Q¹- 을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, R^{4''} 로는 X-Q¹-Y^{1'}- [식 중, Q¹ 및 X 는 상기와 동일하고, Y^{1'} 는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 불소화 알킬렌기이다] 로 나타내는 기가 바람직하다.
- [0709] X-Q¹-Y^{1'}- 로 나타내는 기에 있어서, Y^{1'} 의 알킬렌기로는, 상기 Q¹ 에서 예시한 알킬렌기 중 탄소수 1 ~ 4 의 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0710] 불소화 알킬렌기로는, 이 알킬렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0711] Y^{1'} 로서 구체적으로는, -CF₂-, -CF₂CF₂-, -CF₂CF₂CF₂-, -CF(CF₃)CF₂-, -CF(CF₂CF₃)-, -C(CF₃)₂-, -CF₂CF₂CF₂CF₂-, -CF(CF₃)CF₂CF₂-, -CF₂CF(CF₃)CF₂-, -CF(CF₃)CF(CF₃)-, -C(CF₃)₂CF₂-, -CF(CF₂CF₃)CF₂-, -CF(CF₂CF₂CF₃)-, -C(CF₃)(CF₂CF₃)- ; -CHF-, -CH₂CF₂-, -CH₂CH₂CF₂-, -CH₂CF₂CF₂-, -CH(CF₃)CH₂-, -CH(CF₂CF₃)-, -C(CH₃)(CF₃)-, -CH₂CH₂CH₂CF₂-, -CH₂CH₂CF₂CF₂-, -CH(CF₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CF₃)CH₂-, -CH(CF₃)CH(CF₃)-, -C(CF₃)₂CH₂- ; -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH(CH₂CH₃)CH₂-, -CH(CH₂CH₂CH₃)-, -C(CH₃)(CH₂CH₃)- 등을 들 수 있다.
- [0712] Y^{1'} 로는 불소화 알킬렌기가 바람직하고, 특히, 인접하는 황 원자에 결합되는 탄소 원자가 불소화되어 있는 불소화 알킬렌기가 바람직하다. 이러한 불소화 알킬렌기로는, -CF₂-, -CF₂CF₂-, -CF₂CF₂CF₂-, -CF(CF₃)CF₂-, -CF₂CF₂CF₂CF₂-, -CF(CF₃)CF₂CF₂-, -CF₂CF(CF₃)CF₂-, -CF(CF₃)CF(CF₃)-, -C(CF₃)₂CF₂-, -CF(CF₂CF₃)CF₂- ; -CH₂CF₂-, -CH₂CH₂CF₂-, -CH₂CF₂CF₂- ; -CH₂CH₂CH₂CF₂-, -CH₂CH₂CF₂CF₂-, -CH₂CF₂CF₂CF₂- 등을 들 수 있다.
- [0713] 이들 중에서도, -CF₂-, -CF₂CF₂-, -CF₂CF₂CF₂- 또는 -CH₂CF₂CF₂- 가 바람직하고, -CF₂-, -CF₂CF₂- 또는 -CF₂CF₂CF₂- 가 보다 바람직하고, -CF₂- 가 특히 바람직하다.
- [0714] 상기 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기가 「치환기를 갖는다」란, 당해 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기에 있어서의 수소 원자 또는 불소 원자의 일부 또는 전부가 수소 원자 및 불소 원자 이외의 원자 또는 기로 치환되어 있는 것을 의미한다.
- [0715] 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 수산기 등을 들 수 있다.
- [0716] 식 (b-2) 중, R^{5''} ~ R^{6''} 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. R^{5''} ~ R^{6''} 중 적어도 1 개는 아릴기를 나타낸다. R^{5''} ~ R^{6''} 의 모두가 아릴기인 것이 바람직하다.

- [0717] $R^{5''} \sim R^{6''}$ 의 아틸기로는, $R^{1''} \sim R^{3''}$ 의 아틸기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0718] $R^{5''} \sim R^{6''}$ 의 알킬기로는, $R^{1''} \sim R^{3''}$ 의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0719] 이들 중에서, $R^{5''} \sim R^{6''}$ 는 모두 페닐기인 것이 가장 바람직하다.
- [0720] 식 (b-2) 중의 $R^{4''}$ 로는 상기 식 (b-1)의 $R^{4''}$ 와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0721] 식 (b-1), (b-2)로 나타내는 오늄염계 산발생제의 구체예로는, 디페닐요오드늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트 ; 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트 ; 트리페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 트리(4-메틸페닐)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 디메틸(4-하이드록시나프틸)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 모노페닐디메틸술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 디페닐모노메틸술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; (4-메틸페닐)디페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; (4-메톡시페닐)디페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 트리(4-tert-부틸)페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 디페닐(1-(4-메톡시)나프틸)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 디(1-나프틸)페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-페닐테트라하이드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-메틸페닐)테트라하이드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)테트라하이드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-메톡시나프탈렌-1-일)테트라하이드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-에톡시나프탈렌-1-일)테트라하이드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라하이드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-페닐테트라하이드로티오피라늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-하이드록시페닐)테트라하이드로티오피라늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)테트라하이드로티오피라늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-메틸페닐)테트라하이드로티오피라늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0722] 또한, 이들 오늄염의 아니온부를 메탄술포네이트, n-프로판술포네이트, n-부탄술포네이트, n-옥탄술포네이트, 1-아다만탄술포네이트, 2-노르보르난술포네이트, d-캄퍼-10-술포네이트, 벤젠술포네이트, 퍼플루오로벤젠술포네이트, p-톨루엔술포네이트 등의 알킬술포네이트로 치환한 오늄염도 사용할 수 있다.
- [0723] 또한, 이들 오늄염의 아니온부를 하기 식 (b1) ~ (b8) 중 어느 것으로 나타내는 아니온부로 치환한 오늄염도 사용할 수 있다.

[0733] r1 ~ r2, w1 ~ w5 는 각각, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 인 것이 보다 바람직하다.

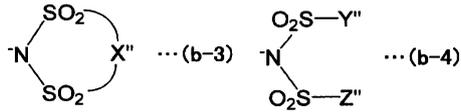
[0734] v0 ~ v5 는 0 ~ 2 가 바람직하고, 0 또는 1 이 가장 바람직하다.

[0735] t3 은 1 또는 2 가 바람직하고, 1 인 것이 가장 바람직하다.

[0736] q3 은 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 1 ~ 3 인 것이 더욱 바람직하며, 1 인 것이 가장 바람직하다.

[0737] 또한, 오염염계 산발생제로는, 상기 일반식 (b-1) 또는 (b-2) 에 있어서, 아니온부를 하기 일반식 (b-3) 또는 (b-4) 로 나타내는 아니온으로 치환한 오염염계 산발생제도 사용할 수 있다 (카티온부는 (b-1) 또는 (b-2) 와 동일).

[0738] [화학식 50]



[0739]

[0740] [식 중, X'' 는 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌기를 나타내고 ; Y'', Z'' 는 각각 독립적으로 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기를 나타낸다]

[0741] X'' 는 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기이고, 그 알킬렌기의 탄소수는 2 ~ 6 이고, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 5, 가장 바람직하게는 탄소수 3 이다.

[0742] Y'', Z'' 는 각각 독립적으로 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기이고, 그 알킬기의 탄소수는 1 ~ 10 이고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 7, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이다.

[0743] X'' 의 알킬렌기의 탄소수 또는 Y'', Z'' 의 알킬기의 탄소수는 상기 탄소수의 범위 내에 있어서, 레지스트 용매에 대한 용해성도 양호하다는 등의 이유에 의해 작을수록 바람직하다.

[0744] 또한, X'' 의 알킬렌기 또는 Y'', Z'' 의 알킬기에 있어서, 불소 원자로 치환되어 있는 수소 원자의 수가 많을수록 산의 강도가 강해지고, 또한 200 nm 이하의 고에너지광이나 전자선에 대한 투명성이 향상되기 때문에 바람직하다. 그 알킬렌기 또는 알킬기 중의 불소 원자의 비율, 즉 불소화율은 바람직하게는 70 ~ 100 %, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100 % 이고, 가장 바람직하게는, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬렌기 또는 퍼플루오로알킬기이다.

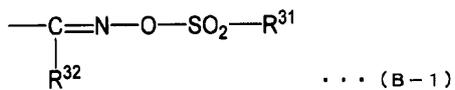
[0745] 또한, 상기 일반식 (b-1) 또는 (b-2) 에 있어서, 아니온부 (R^{4''}SO₃⁻) 를, R^{7''}-COO⁻ [식 중, R^{7''} 는 알킬기 또는 불소화 알킬기이다] 로 치환한 오염염계 산발생제도 사용할 수 있다 (카티온부는 (b-1) 또는 (b-2) 와 동일).

[0746] R^{7''} 로는, 상기 R^{4''} 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0747] 상기 「R^{7''}-COO⁻」의 구체적으로는, 트리플루오로아세트산 이온, 아세트산 이온, 1-아다만탄카르복실산 이온 등을 들 수 있다.

[0748] 본 명세서에 있어서, 옥심술포네이트계 산발생제란, 하기 일반식 (B-1) 로 나타내는 기를 적어도 1 개 갖는 화합물로서, 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 특성을 갖는 것이다. 이와 같은 옥심술포네이트계 산발생제는 화학 증폭형 레지스트 조성물용으로서 다용되고 있으므로, 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

[0749] [화학식 51]



[0750]

[0751] (식 (B-1) 중, R³¹, R³² 는 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다)

[0752] R³¹, R³² 의 유기기는 탄소 원자를 함유하는 기이고, 탄소 원자 이외의 원자 (예를 들어 수소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 할로겐 원자 (불소 원자, 염소 원자 등) 등) 를 갖고 있어도 된다.

[0753] R³¹의 유기기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기 또는 아릴기가 바람직하다. 이들 알킬기, 아릴기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 이 치환기로는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 불소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기 등을 들 수 있다. 여기서, 「치환기를 갖는다」란, 알킬기 또는 아릴기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환되어 있는 것을 의미한다.

[0754] 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 20이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6이 특히 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4가 가장 바람직하다. 알킬기로는, 특히 부분적으로 또는 완전히 할로젠화된 알킬기(이하, 할로젠화 알킬기라고 하는 경우가 있다)가 바람직하다. 또한, 부분적으로 할로젠화된 알킬기란, 수소 원자의 일부가 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 의미하고, 완전히 할로젠화된 알킬기란, 수소 원자의 전부가 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 의미한다. 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. 즉, 할로젠화 알킬기는 불소화 알킬기인 것이 바람직하다.

[0755] 아릴기는 탄소수 4 ~ 20이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 10이 보다 바람직하고, 탄소수 6 ~ 10이 가장 바람직하다. 아릴기로는, 특히 부분적으로 또는 완전히 할로젠화된 아릴기가 바람직하다. 또한, 부분적으로 할로젠화된 아릴기란, 수소 원자의 일부가 할로젠 원자로 치환된 아릴기를 의미하고, 완전히 할로젠화된 아릴기란, 수소 원자의 전부가 할로젠 원자로 치환된 아릴기를 의미한다.

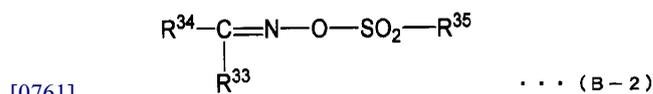
[0756] R³¹로는, 특히 치환기를 갖지 않는 탄소수 1 ~ 4의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 4의 불소화 알킬기가 바람직하다.

[0757] R³²의 유기기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기, 아릴기 또는 시아노기가 바람직하다. R³²의 알킬기, 아릴기로는, 상기 R³¹에서 예시한 알킬기, 아릴기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0758] R³²로는, 특히 시아노기, 치환기를 갖지 않는 탄소수 1 ~ 8의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 8의 불소화 알킬기가 바람직하다.

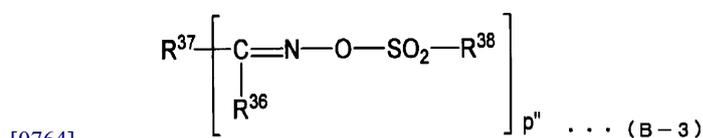
[0759] 옥심술포네이트계 산발생제로서 더욱 바람직한 것으로는, 하기 일반식 (B-2) 또는 (B-3)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0760] [화학식 52]



[0762] [식 (B-2) 중, R³³은 시아노기, 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다. R³⁴는 아릴기이다. R³⁵는 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다]

[0763] [화학식 53]



[0765] [식 (B-3) 중, R³⁶은 시아노기, 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다. R³⁷은 2 또는 3개의 방향족 탄화수소기이다. R³⁸은 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다. p''는 2 또는 3이다]

[0766] 상기 일반식 (B-2)에 있어서, R³³의 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기는 탄소수가 1 ~ 10인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6이 가장 바람직하다.

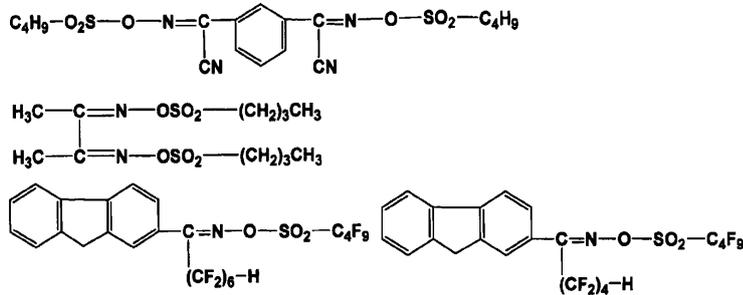
[0767] R³³으로는, 할로젠화 알킬기가 바람직하고, 불소화 알킬기가 보다 바람직하다.

- [0768] R^{33} 에 있어서의 불소화 알킬기는 알킬기의 수소 원자가 50 % 이상 불소화되어 있는 것이 바람직하고, 70 % 이상 불소화되어 있는 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상 불소화되어 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0769] R^{34} 의 아릴기로는, 페닐기, 비페닐 (biphenyl) 기, 플루오레닐 (fluorenyl) 기, 나프틸기, 안트릴 (anthryl) 기, 페난트릴기 등의, 방향족 탄화수소의 고리에서 수소 원자를 1 개 제거한 기, 및 이들 기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 헤테로아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 플루오레닐기가 바람직하다.
- [0770] R^{34} 의 아릴기는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다. 이 치환기에 있어서의 알킬기 또는 할로젠화 알킬기는 탄소수가 1 ~ 8 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다. 또한, 이 할로젠화 알킬기는 불소화 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0771] R^{35} 의 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 이 가장 바람직하다.
- [0772] R^{35} 로는, 할로젠화 알킬기가 바람직하고, 불소화 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0773] R^{35} 에 있어서의 불소화 알킬기는 알킬기의 수소 원자가 50 % 이상 불소화되어 있는 것이 바람직하고, 70 % 이상 불소화되어 있는 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상 불소화되어 있는 것이 발생하는 산의 강도가 높아지기 때문에 특히 바람직하다. 가장 바람직하게는 수소 원자가 100 % 불소 치환된 완전 불소화 알킬기이다.
- [0774] 상기 일반식 (B-3) 에 있어서, R^{36} 의 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기로는, 상기 R^{33} 의 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0775] R^{37} 의 2 또는 3 개의 방향족 탄화수소기로는, 상기 R^{34} 의 아릴기에서 추가로 1 또는 2 개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다.
- [0776] R^{38} 의 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기로는, 상기 R^{35} 의 치환기를 갖지 않는 알킬기 또는 할로젠화 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0777] p" 는 바람직하게는 2 이다.
- [0778] 옥심술포네이트계 산발생제의 구체예로는, α -(p-톨루엔술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드, α -(p-클로로벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드, α -(4-니트로벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드, α -(4-니트로-2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-4-클로로벤질시아나이드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-2,4-디클로로벤질시아나이드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-2,6-디클로로벤질시아나이드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질시아나이드, α -(2-클로로벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질시아나이드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-티엔-2-일아세토니트릴, α -(4-도데실벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드, α -[(p-톨루엔술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴, α -[(도데실벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴, α -(토실옥시이미노)-4-티에닐시아나이드, α -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헵테닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로옥테닐아세토니트릴, α -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-시클로헥실아세토니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-에틸아세토니트릴, α -(프로필술포닐옥시이미노)-프로필아세토니트릴, α -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-시클로헥실아세토니트릴, α -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(이소프로필술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(n-부틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(이소프로필술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(n-부틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-페닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-페닐아세토니트릴, α -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α -(프로필술포닐옥시이미노)-p-메틸페닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-p-브로모페닐아세토니트릴 등을 들 수 있다.

[0779] 또한, 일본 공개특허공보 평9-208554호 (단락 [0012] ~ [0014] 의 [화학식 18] ~ [화학식 19]) 에 개시되어 있는 옥심술포네이트계 산발생제, WO 2004/074242A2 (65 ~ 85 페이지의 Example 1 ~ 40) 에 개시되어 있는 옥심술포네이트계 산발생제도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0780] 또한, 바람직한 것으로서 이하의 것을 예시할 수 있다.

[0781] [화학식 54]



[0782] 디아조메탄계 산발생제 중, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류의 구체예로는, 비스(이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄 등을 들 수 있다.

[0784] 또한, 일본 공개특허공보 평11-035551호, 일본 공개특허공보 평11-035552호, 일본 공개특허공보 평11-035573호 에 개시되어 있는 디아조메탄계 산발생제도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0785] 또한, 폴리(비스술포닐)디아조메탄류로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평11-322707호에 개시되어 있는, 1,3-비스(페닐술포닐디아조메틸술포닐)프로판, 1,4-비스(페닐술포닐디아조메틸술포닐)부탄, 1,6-비스(페닐술포닐디아조메틸술포닐)헥산, 1,10-비스(페닐술포닐디아조메틸술포닐)데칸, 1,2-비스(시클로헥실술포닐디아조메틸술포닐)에탄, 1,3-비스(시클로헥실술포닐디아조메틸술포닐)프로판, 1,6-비스(시클로헥실술포닐디아조메틸술포닐)헥산, 1,10-비스(시클로헥실술포닐디아조메틸술포닐)데칸 등을 들 수 있다.

[0786] (B) 성분으로는, 이들 산발생제를 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0787] 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서의 (B) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 0.5 ~ 50 질량부가 바람직하고, 1 ~ 40 질량부가 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써 패턴 형성이 충분하게 이루어진다. 또한, 균일한 용액이 얻어지고, 보존 안정성이 양호해지기 때문에 바람직하다.

[0788] [임의 성분]

[0789] 포지티브형 레지스트 조성물은 추가로 임의의 성분으로서, 상기 (T) 성분에 해당하지 않는 합질소 유기 화합물 (이하, (D) 성분이라고 한다) 을 함유해도 된다.

[0790] (D) 성분으로는, 산화산 제어제, 즉 노광에 의해 상기 (B) 성분으로부터 발생하는 산을 트랩하는 케처로서 작용하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 이미 다종 다양한 것이 제안되어 있기 때문에, 공지된 것에서 임의로 사용하면 된다.

[0791] (D) 성분으로는, 통상적으로 저분자 화합물 (비중합체) 이 사용되고 있다. (D) 성분으로는, 예를 들어 지방족 아민, 방향족 아민 등의 아민을 들 수 있고, 지방족 아민이 바람직하며, 특히 제 2 급 지방족 아민이나 제 3 급 지방족 아민이 바람직하다. 여기서, 지방족 아민이란, 1 개 이상의 지방족기를 갖는 아민이고, 그 지방족기는 탄소수가 1 ~ 20 인 것이 바람직하다.

[0792] 지방족 아민으로는, 예를 들어, 암모니아 NH₃ 의 수소 원자 중 적어도 1 개를, 탄소수 20 이하의 알킬기 또는 하이드록시알킬기로 치환한 아민 (알킬아민 또는 알킬알코올아민) 또는 고리형 아민을 들 수 있다.

[0793] 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-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-옥탄올

아민, 스테아릴디에탄올아민, 라우릴디에탄올아민 등의 알킬알코올아민을 들 수 있다. 이들 중에서도 트리알킬아민 및/또는 알킬알코올아민이 바람직하다.

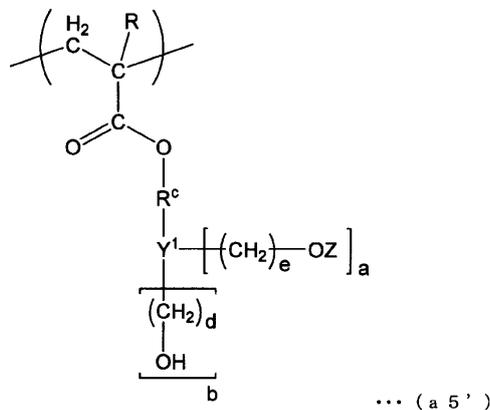
- [0794] 고리형 아민으로는, 예를 들어, 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 복소 고리 화합물을 들 수 있다. 그 복소 고리 화합물로는, 단고리형인 것 (지방족 단고리형 아민) 이어도 되고 다고리형인 것 (지방족 다고리형 아민) 이어도 된다.
- [0795] 지방족 단고리형 아민으로서 구체적으로는, 피페리딘, 피페라진 등을 들 수 있다.
- [0796] 지방족 다고리형 아민으로는, 탄소수가 6 ~ 10 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 1,5-디아자비시클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 헥사메틸렌테트라민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 등을 들 수 있다.
- [0797] 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 등을 들 수 있다.
- [0798] 방향족 아민으로는, 예를 들어, 아닐린, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 피롤, 인돌, 피라졸, 이미다졸 또는 이들의 유도체, 디페닐아민, 트리페닐아민, 트리벤질아민, 2,6-디이소프로필아닐린, 2,2'-디피리딜, 4,4'-디피리딜 등을 들 수 있다.
- [0799] 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0800] (D) 성분은 (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위에서 사용된다. 상기 범위로 함으로써, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등이 향상된다.
- [0801] 포지티브형 레지스트 조성물은 추가로 임의의 성분으로서, 감도 열화의 방지나, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등을 향상시킬 목적에서, 유기 카르복실산, 그리고 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (이하, (E) 성분이라고 한다) 을 함유해도 된다.
- [0802] 유기 카르복실산으로는, 예를 들어, 아세트산, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하다.
- [0803] 인의 옥소산 및 그 유도체로는, 인산, 포스포산, 포스핀산 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 포스포산이 바람직하다.
- [0804] 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.
- [0805] 인산의 유도체로는, 인산디-n-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0806] 포스포산의 유도체로는, 포스포산디메틸에스테르, 포스포산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스포산, 포스포산디페닐에스테르, 포스포산디벤질에스테르 등의 포스포산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0807] 포스핀산의 유도체로는, 포스핀산에스테르나 페닐포스핀산 등을 들 수 있다.
- [0808] (E) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0809] (E) 성분은 (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위에서 사용된다.
- [0810] 포지티브형 레지스트 조성물에는, 추가로 원하는 바에 따라서 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어 레지스트막의 성능을 개량시키기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면 활성제, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 할레이션 방지제, 염료 등을 적절히 첨가 함유시킬 수 있다.
- [0811] 상기 포지티브형 레지스트 조성물은 재료를 유기 용제 (이하, (S) 성분이라고 하는 경우가 있다) 에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0812] (S) 성분으로는, 사용되는 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.
- [0813] 예를 들어, γ -부티로락톤 등의 락톤류 ;
- [0814] 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸-n-펜틸케톤, 메틸이소펜틸케톤, 2-헵타논 등의 케톤류 ;

- [0815] 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 다가 알코올류 ;
- [0816] 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트 등의 에스테르 결합을 갖는 화합물, 상기 다가 알코올류 또는 상기 에스테르 결합을 갖는 화합물의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 등의 모노알킬에테르 또는 모노페닐에테르 등의 에테르 결합을 갖는 화합물 등의 다가 알코올류의 유도체 [이들 중에서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 가 바람직하다] ;
- [0817] 디옥산과 같은 고리형 에테르류나, 락트산메틸, 락트산에틸 (EL), 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르류 ;
- [0818] 아니솔, 에틸벤질에테르, 크레실메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, 페넨톨, 부틸페닐에테르, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 헥실벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌 등의 방향족계 유기 용제 등을 들 수 있다.
- [0819] 이들 유기 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제로서 사용해도 된다.
- [0820] 그 중에서도, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME), EL 이 바람직하다.
- [0821] 또한, PGMEA 와 극성 용제를 혼합한 혼합 용매도 바람직하다. 그 배합비 (질량비) 는 PGMEA 와 극성 용제와의 상용성 등을 고려하여 적절히 결정하면 되는데, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2 의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0822] 보다 구체적으로는, 극성 용제로서 EL 을 배합하는 경우에는, PGMEA : EL 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.
- [0823] 또한, (S) 성분으로서, 그 밖에는 PGMEA 및 EL 중에서 선택되는 적어도 1 종과 γ -부티로락톤의 혼합 용제도 바람직하다. 이 경우, 혼합 비율로는, 전자와 후자의 질량비가 바람직하게는 70 : 30 ~ 95 : 5 로 된다.
- [0824] (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.
- [0825] <제 2 레지스트 조성물>
- [0826] 제 2 레지스트 조성물, 즉 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 제 2 레지스트막의 형성에 사용되는 화학 증폭형 레지스트 조성물로는 특별히 한정되지 않고, 지금까지 제안되어 있는 다수의 화학 증폭형 레지스트 조성물 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 그 화학 증폭형 레지스트 조성물은 노광에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 포지티브형 레지스트 조성물이어도 되고, 노광에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 감소하는 네거티브형 레지스트 조성물이어도 되는데, 포지티브형 레지스트 조성물인 것이 본 발명의 유용성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0827] 제 2 레지스트 조성물로는, 예를 들어, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되는 기재 성분 (A') (이하, (A') 성분이라고 한다) 및 노광에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분 (B') (이하, (B') 성분이라고 한다) 를 함유하는 것을 들 수 있다.
- [0828] (A') 성분은 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되는 수지 성분이어도 되고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되는 저분자 화합물이어도 되며, 이들을 병용해도 된다.
- [0829] 본 발명에 있어서의 제 2 레지스트 조성물이 포지티브형인 경우, (A') 성분으로는, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 기재 성분 (이하 「(A1') 성분」이라고 한다) 이 사용된다. 그 (A1') 성분은 노광 전에는 알칼리 현상액에 대하여 난용성이고, 노광에 의해 상기 (B') 성분으로부터 산이 발생하면, 그 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대된다. 그 때문에, 제 2 패턴닝 공정에 있어서, 당해 레지스트 조성물을 지지체 상에 도포하여 얻어지는 레지스트막에 대하여 선택적으로 노광하면, 노광부는 알칼리 현상액에 대하여 난용성에서 가용성으로 변화하는 한편, 미노광부는 알칼리 난용성인 채로 변화하지 않기 때문

에, 알칼리 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

- [0830] (A1') 성분으로는, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 수지 성분 (이하, (A1'-1) 성분이라고 한다) 이어도 되고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 저분자 화합물 (이하, (A1'-2) 성분이라고 한다) 이어도 되며, 이들을 병용해도 된다.
- [0831] (A1'-1) 성분, (A1'-2) 성분으로는, 각각 상기 (A1-1) 성분, 상기 (A1-2) 성분과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0832] 본 발명에 있어서는 특히, (A') 성분으로서 (A1'-1) 성분을 함유하는 것이 바람직하고, 특히, 그 (A1'-1) 성분이 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (예를 들어 상기 구성 단위 (a1) ~ (a4), 후술하는 구성 단위 (a5') 등) 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0833] (A1'-1) 성분 중, 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위의 합계의 비율은 (A1-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여 50 몰% 이상이 바람직하고, 80 몰% 이상이 보다 바람직하며, 100 몰% 이어도 된다.
- [0834] (A1'-1) 성분으로는 특히, 산해리성 용해 억제기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1') 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0835] (A1'-1) 성분은 구성 단위 (a1') 에 더하여, 추가로 락톤 함유 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 및 -SO₂- 함유 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구성 단위 (a2') 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0836] (A1'-1) 성분은 구성 단위 (a1') 에 더하여, 또는 구성 단위 (a1') 및 (a2') 에 더하여, 추가로 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 함유하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a3') 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0837] (A1'-1) 성분은 구성 단위 (a1') 에 더하여, 또는 구성 단위 (a1') 및 (a2') 에 더하여, 또는 구성 단위 (a1') 및 (a3') 에 더하여, 또는 구성 단위 (a1'), (a2') 및 (a3') 에 더하여, 추가로 하기 일반식 (a5') 로 나타내는 구성 단위 (a5') 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0838] 각 구성 단위는 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0839] [화학식 55]



- [0840]
- [0841] [식 (a5') 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기이고 ; Y¹ 은 지방족 고리형기이고, Z 는 제 3 급 알킬기 함유기 또는 알콕시알킬기이고 ; R^c 는 단결합 또는 2 가의 연결기 이고 ; a 는 1 ~ 3 의 정수이고, b 는 0 ~ 2 의 정수이고, 또한 a+b = 1 ~ 3 이고 ; d, e 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이다]
- [0842] 상기 중, 구성 단위 (a1') 로는, 상기 (A1-1) 성분의 설명에서 예시한 구성 단위 (a1) 과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0843] (A1'-1) 성분 중 구성 단위 (a1') 의 비율은, 당해 (A1'-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 10 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 20 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하다. 하한치 이상으로 함으로써, 레지스트 조성물로 했을 때에 용이하게 패턴을 얻을 수 있고, 상한치 이하로 함으로써 다른

구성 단위와의 균형을 잡을 수 있다.

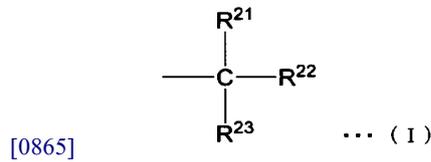
- [0844] 상기 중, 구성 단위 (a2') 로는, 상기 (A1-1) 성분의 설명에서 예시한 구성 단위 (a2) 와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0845] (A1'-1) 성분 중 구성 단위 (a2') 의 비율은, 당해 (A1'-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 5 ~ 60 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하다. 하한치 이상으로 함으로써 구성 단위 (a2) 를 함유시키는 것에 의한 효과가 충분히 얻어지고, 상한치 이하로 함으로써 다른 구성 단위와의 균형을 잡을 수 있다.
- [0846] 상기 중, 구성 단위 (a3') 로는, 상기 (A1-1) 성분의 설명에서 예시한 구성 단위 (a3) 과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0847] (A1') 성분 중 구성 단위 (a3') 의 비율은, 당해 (A1'-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 5 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 25 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0848] 구성 단위 (a5') 는 상기 일반식 (a5') 로 나타내는 구성 단위이다.
- [0849] 식 (a5') 중 R 은 상기 구성 단위 (a1) 의 설명 중의 R 과 동일하다. R 로는, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.
- [0850] Y¹ 은 지방족 고리형기이다. 「지방족 고리형기」는 방향족성을 갖지 않는 단고리형기 또는 다고리형기인 것을 나타낸다.
- [0851] 구성 단위 (a5') 에 있어서의 「지방족 고리형기」는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 치환기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0852] 「지방족 고리형기」의 치환기를 제외한 기본 고리 (지방족 고리) 의 구조는 탄소 및 수소로 이루어지는 고리 (탄화수소 고리) 인 것에 한정되지는 않고, 그 고리 (지방족 고리) 구조 중에 산소 원자를 함유하고 있어도 된다. 또, 「탄화수소 고리」는 포화, 불포화 중 어느 것이어도 되지만, 통상은 포화인 것이 바람직하다.
- [0853] 지방족 고리형기는 다고리형기, 단고리형기 중 어느 것이어도 된다. 지방족 고리형기로는, 예를 들어, 저급 알킬기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸 ; 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0854] 또한, 당해 지방족 고리형기로는, 예를 들어, 저급 알킬기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등도 들 수 있다.
- [0855] 구성 단위 (a5') 에 있어서의 지방족 고리형기는 다고리형기인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 아다만탄으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.
- [0856] 상기 일반식 (a5') 중 Z 는, 제 3 급 알킬기 함유기 또는 알콕시알킬기이다.
- [0857] (제 3 급 알킬기 함유기)
- [0858] 「제 3 급 알킬기」는, 제 3 급 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타낸다. 「알킬기」는 전술한 바와 같이, 1 가의 포화 탄화수소기를 나타내고, 사슬형 (직사슬형, 분기사슬형) 의 알킬기 및 고리형 구조를 갖는 알킬기를 포함한다.
- [0859] 「제 3 급 알킬기 함유기」는, 그 구조 중에 제 3 급 알킬기를 함유하는 기를 나타낸다. 제 3 급 알킬기 함유기는 제 3 급 알킬기만으로 구성되어 있어도 되고, 제 3 급 알킬기와, 제 3 급 알킬기 이외의 다른 원자 또는 기로 구성되어 있어도 된다.
- [0860] 제 3 급 알킬기와 함께 제 3 급 알킬기 함유기를 구성하는 상기 「제 3 급 알킬기 이외의 다른 원자 또는 기」로는, 카르보닐옥시기, 카르보닐기, 알킬렌기, 산소 원자 (-O-) 등을 들 수 있다.

[0861] Z 에 있어서의 제 3 급 알킬기 함유기로는, 고리형 구조를 갖지 않은 제 3 급 알킬기 함유기, 고리형 구조를 갖는 제 3 급 알킬기 함유기 등을 들 수 있다.

[0862] 고리형 구조를 갖지 않은 제 3 급 알킬기 함유기는, 제 3 급 알킬기로서 분기사슬형의 제 3 급 알킬기를 함유하고, 또한, 그 구조 내에 고리형 구조를 갖지 않은 기이다.

[0863] 분기사슬형의 제 3 급 알킬기로서는, 예를 들어 하기 일반식 (I) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0864] [화학식 56]



[0866] 식 (I) 중, $R^{21} \sim R^{23}$ 은 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기이다. 그 알킬기의 탄소수는 1 ~ 5 가 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다.

[0867] 또한, 일반식 (I) 로 나타내는 기의 전체 탄소수는 4 ~ 7 인 것이 바람직하고, 4 ~ 6 인 것이 보다 바람직하고, 4 ~ 5 인 것이 가장 바람직하다.

[0868] 일반식 (I) 로 나타내는 기로는, tert-부틸기, tert-펜틸기 등을 바람직하게 들 수 있고, tert-부틸기가 보다 바람직하다.

[0869] 고리형 구조를 갖지 않은 제 3 급 알킬기 함유기로는, 상기 서술한 분기사슬형의 제 3 급 알킬기 ; 상기 서술한 분기사슬형의 제 3 급 알킬기가 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기에 결합하여 이루어지는 제 3 급 알킬기 함유 사슬형 알킬기 ; 제 3 급 알킬기로서 상기 서술한 분기사슬형의 제 3 급 알킬기를 갖는 제 3 급 알킬옥시카르보닐기 ; 제 3 급 알킬기로서 상기 서술한 분기사슬형의 제 3 급 알킬기를 갖는 제 3 급 알킬옥시카르보닐알킬기 등을 들 수 있다.

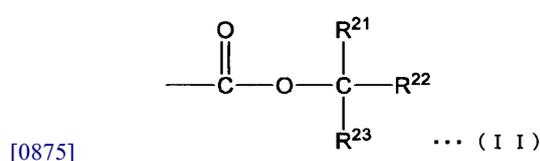
[0870] 제 3 급 알킬기 함유 사슬형 알킬기에 있어서의 알킬렌기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 2 의 알킬렌기가 더욱 바람직하다.

[0871] 사슬형의 제 3 급 알킬옥시카르보닐기로는, 예를 들어 하기 일반식 (II) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0872] 식 (II) 중의 $R^{21} \sim R^{23}$ 은 상기 식 (I) 중의 $R^{21} \sim R^{23}$ 과 동일하다.

[0873] 사슬형의 제 3 급 알킬옥시카르보닐기로는, tert-부틸옥시카르보닐기 (t-boc), tert-펜틸옥시카르보닐기가 바람직하다.

[0874] [화학식 57]



[0876] 사슬형의 제 3 급 알킬옥시카르보닐알킬기로는, 예를 들어 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 기를 들 수 있다.

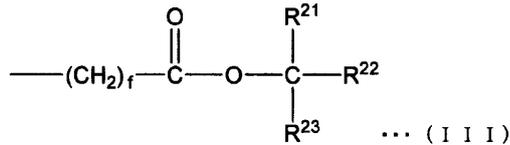
[0877] 식 (III) 중의 $R^{21} \sim R^{23}$ 은 상기 식 (I) 중의 $R^{21} \sim R^{23}$ 과 동일하다.

[0878] f 는 1 ~ 3 의 정수이고, 1 또는 2 가 바람직하다.

[0879] 사슬형의 제 3 급 알킬옥시카르보닐알킬기로는, tert-부틸옥시카르보닐메틸기, tert-부틸옥시카르보닐에틸기가 바람직하다.

[0880] 이들 중에서, 고리형 구조를 갖지 않은 제 3 급 알킬기 함유기로는, 제 3 급 알킬옥시카르보닐기 또는 제 3 급 알킬옥시카르보닐알킬기가 바람직하고, 제 3 급 알킬옥시카르보닐기가 보다 바람직하고, tert-부틸옥시카르보닐기 (t-boc) 가 가장 바람직하다.

[0881] [화학식 58]



[0882]

[0883] 고리형 구조를 갖는 제 3 급 알킬기 함유기는 그 구조 내에, 제 3 급 탄소 원자와 고리형 구조를 갖는 기이다.

[0884] 고리형 구조를 갖는 제 3 급 알킬기 함유기에 있어서, 고리형 구조는 고리를 구성하는 탄소수가 4 ~ 12 인 것이 바람직하고, 5 ~ 10 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 10 인 것이 가장 바람직하다. 고리형 구조로는, 예를 들어 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0885] 고리형 구조를 갖는 제 3 급 알킬기 함유기로는, 예를 들어, 제 3 급 알킬기로서 하기 [1] 또는 [2] 의 기를 갖는 기 등을 들 수 있다.

[0886] [1] 고리형의 알킬기 (시클로알킬기) 의 고리를 구성하는 탄소 원자에, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기가 결합되어, 그 탄소 원자가 제 3 급 탄소 원자로 되어 있는 기.

[0887] [2] 시클로알킬기의 고리를 구성하는 탄소 원자에, 제 3 급 탄소 원자를 갖는 알킬렌기 (분기사슬형의 알킬렌기) 가 결합되어 있는 기.

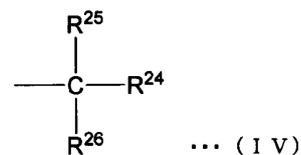
[0888] 상기 [1] 의 기에 있어서의 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬기의 탄소수는, 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 1 ~ 4 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 3 인 것이 가장 바람직하다.

[0889] [1] 의 기로는, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기, 1-메틸-1-시클로알킬기, 1-에틸-1-시클로알킬기 등을 들 수 있다.

[0890] 상기 [2] 의 기에 있어서, 분기사슬형의 알킬렌기가 결합되어 있는 시클로알킬기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기로는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 저급 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.

[0891] [2] 의 기로는, 예를 들어 하기 화학식 (IV) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0892] [화학식 59]



[0893]

[0894] 식 (IV) 중, R²⁴ 는 치환기를 가지고 있어도 되고 가지고 있지 않아도 되는 시클로알킬기이다. 그 시클로알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 저급 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.

[0895] R²⁵, R²⁶ 은 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기이고, 그 알킬기로는, 상기 식 (I) 중의 R²¹ ~ R²³ 의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0896] (알콕시알킬기)

[0897] Z 에 있어서의 알콕시알킬기로는, 예를 들어 하기 일반식 (V) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0898] [화학식 60]



[0899]

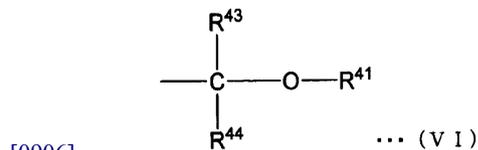
[0900] 식 중, R^{41} 은 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이다.
 [0901] R^{41} 이 직사슬형, 분기사슬형인 경우에는, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 에틸기, 메틸기가 더욱 바람직하고, 특히 에틸기가 가장 바람직하다.

[0902] R^{41} 이 고리형인 경우에는 탄소수 4 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 예를 들어, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로헥탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.

[0903] R^{42} 는 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기이다. 그 알킬렌기는 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 2 인 것이 더욱 바람직하다.

[0904] Z 의 알콕시알킬기로는, 특히, 하기 일반식 (VI) 으로 나타내는 기가 바람직하다.

[0905] [화학식 61]



[0907] 식 (VI) 중, R^{41} 은 상기와 동일하고, R^{43} , R^{44} 는 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기, 또는 수소 원자이다.

[0908] R^{43} , R^{44} 에 있어서, 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 15 이고, 직사슬형, 분기사슬형 중 어느 것이어도 되며, 에틸기, 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.

[0909] 특히, R^{43} , R^{44} 의 일방이 수소 원자이고, 타방이 메틸기인 것이 바람직하다.

[0910] 상기 중에서도, Z 로는, 제 3 급 알킬기 함유기가 바람직하고, 상기 일반식 (II) 로 나타내는 기가 보다 바람직하며, tert-부틸옥시카르보닐기 (t-boc) 가 가장 바람직하다.

[0911] 식 (a5') 중, R^c 는 단결합 또는 2 개의 연결기이다. 그 2 개의 연결기로는, 상기 일반식 (a1-0-2) 중의 Y^2 에서 설명한 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0912] R^c 의 2 개의 연결기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 2 개의 지환식 탄화수소기 또는 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하다. 이들 중에서도, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기, 또는 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하고, 직사슬형의 알킬렌기가 특히 바람직하다.

[0913] R^c 가 알킬렌기인 경우, 그 알킬렌기는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 인 것이 특히 바람직하며, 탄소수 1 ~ 3 인 것이 가장 바람직하다.

[0914] a 는 1 ~ 3 의 정수이고, b 는 0 ~ 2 의 정수이고, 또한, $a+b = 1 \sim 3$ 이다.

[0915] a 는 1 또는 2 인 것이 바람직하다.

[0916] b 는 0 인 것이 바람직하다.

[0917] $a+b$ 는 1 또는 2 인 것이 바람직하다.

[0918] d 는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 0 인 것이 보다 바람직하다.

[0919] e 는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 0 인 것이 보다 바람직하다.

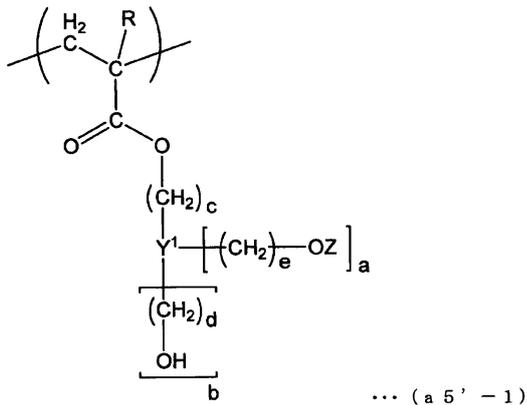
[0920] 또, b 가 1 이상인 경우, 식 (a5') 로 나타내는 구성 단위는 상기 구성 단위 (a3') 의 정의에도 포함되지만, 그 식 (a5') 로 나타내는 구성 단위는 구성 단위 (a5') 에 해당하고, 구성 단위 (a3') 에는 해당하지 않는 것으로 한다.

[0921] 또한, Z 가 산해리성 용해 억제기인 경우, 식 (a5') 로 나타내는 구성 단위는 상기 구성 단위 (a1') 의 정의에도 포함되지만, 식 (a5') 로 나타내는 구성 단위는 구성 단위 (a5') 에 해당하고, 구성 단위 (a1') 에는 해당하지 않는 것으로 한다.

[0922] 구성 단위 (a5') 로는, 상기 식 (a5') 중의 R^c 가 단결합 또는 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형 알킬렌기인 것이 바람직하다. 즉, 하기 일반식 (a5'-1) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

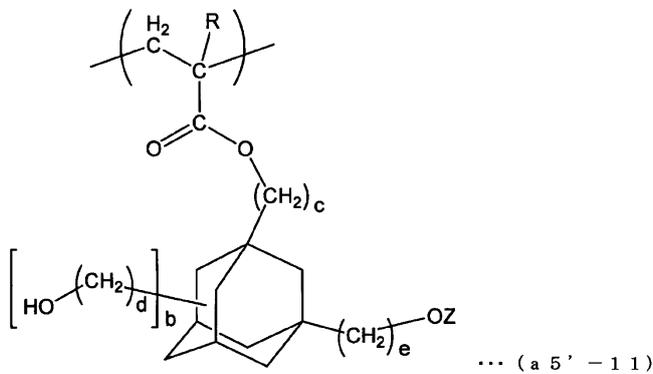
[0923] 그 중에서도, 하기 일반식 (a5'-11), (a5'-12) 또는 (a5'-13) 으로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0924] [화학식 62]



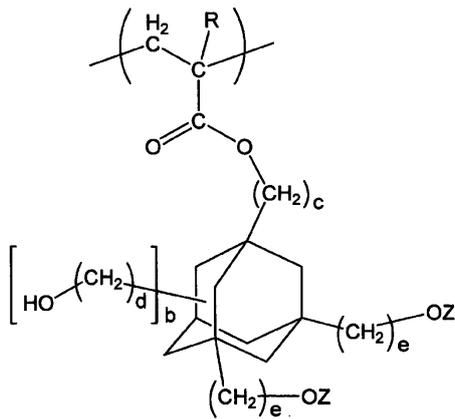
[0925] [식 중, R, Z, Y¹, a, b, d, e 는 각각 상기와 동일하고, c 는 0 ~ 3 의 정수이다]

[0927] [화학식 63]



[0928] [식 중, R, Z, b, c, d, e 는 각각 상기와 동일하다]

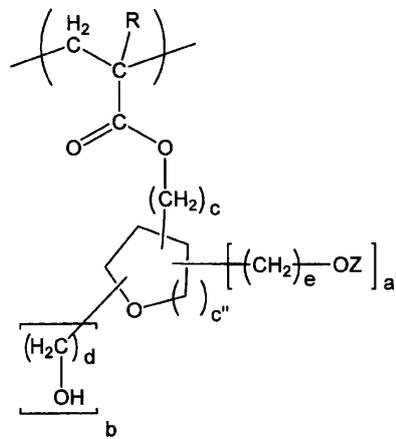
[0930] [화학식 64]



[0931] ... (a5'-12)

[0932] [식 중, R, Z, b, c, d, e 는 각각 상기와 동일하다]

[0933] [화학식 65]



[0934] ... (a5'-13)

[0935] [식 중, R, Z, a, b, c, d, e 는 각각 상기와 동일하다. c" 는 1 ~ 3 의 정수이다]

[0936] 식 (a5'-11) 중, c 는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 또는 1 인 것이 바람직하며, 0 인 것이 보다 바람직하다.

[0937] 식 (a5'-13) 중, c" 는 1 ~ 3 의 정수이고, 1 또는 2 인 것이 바람직하며, 1 인 것이 보다 바람직하다.

[0938] 상기 식 (a5'-13) 에 있어서의 c 가 0 인 경우, 아크릴산에스테르의 카르보닐옥시기 (-C(=O)-O-) 말단의 산소 원자는, 고리형기 중의 산소 원자에 결합되는 탄소 원자에는 결합되어 있지 않은 것이 바람직하다. 즉, c 가 0 인 경우, 당해 말단의 산소 원자와 당해 고리형기 중의 산소 원자 사이에는 탄소 원자가 2 개 이상 존재하는 (이 탄소 원자의 수가 1 인 (즉 아세탈 결합이 되는) 경우를 제외한다) 것이 바람직하다.

[0939] (A1'-1) 성분 중의 구성 단위 (a5') 의 비율은, (A1'-1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여 1 ~ 45 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 45 몰% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 40 몰% 인 것이 더욱 바람직하며, 5 ~ 35 몰% 가 가장 바람직하다. 하한치 이상으로 함으로써, 알코올계 유기 용제, 불소계 유기 용제, 수산기를 갖지 않은 에테르계 유기 용제 등의 유기 용제에 대한 용해성이 향상되고, 상한치 이하이면, 다른 구성 단위와의 균형이 양호하다.

[0940] (A1'-1) 성분은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 구성 단위 (a1') ~ (a3') 및 (a5') 이외의 다른 구성 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0941] 그 다른 구성 단위는 상기 서술한 구성 단위 (a1') ~ (a3') 및 (a5') 로 분류되지 않는 다른 구성 단위이면 특별히 한정되는 것이 아니며, ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 레지스트용 수지에 사용되는 것으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것을 사용할 수 있다.

[0942] 그 다른 구성 단위로는 예를 들어, 상기 (A1) 성분의 설명에서 예시한 구성 단위 (a4) 등을 들 수 있다.

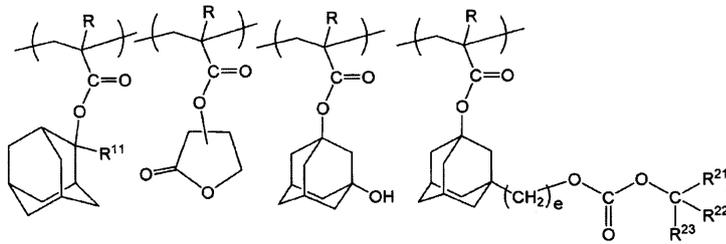
[0943] (A1'-1) 성분은 구성 단위 (a1'), (a2'), (a3') 및 (a5') 를 갖는 공중합체인 것이 바람직하다. 이러한 공중합체로는, 예를 들어, 상기 구성 단위 (a1'), (a2'), (a3') 및 (a5') 로 이루어지는 공중합체, 상기 구성 단

위 (a1'), (a2'), (a3'), (a4) 및 (a5') 로 이루어지는 공중합체 등을 예시할 수 있다.

[0944] (A1'-1) 성분으로는, 특히 하기 일반식 (A1'-1-1) 에 나타내는 4 종의 구성 단위를 포함하는 공중합체가 바람직하다.

[0945] 식 (A1'-1-1) 중 R¹¹ 로는, 탄소수 2 이상의 알킬기가 바람직하고, 에틸기 또는 이소프로필기가 특히 바람직하다.

[0946] [화학식 66]



(A1'-1-1)

[0947] [식 중, R 은 상기와 동일하고, 복수의 R 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R¹¹ 은 식 (a1-1-01) 에 있어서의 R¹¹ 과 동일하다. R²¹ ~ R²³ 은 상기 식 (II) 에 있어서의 R²¹ ~ R²³ 과 각각 동일하고, e 는 상기 식 (a5') 에 있어서의 e 와 동일하다]

[0949] (A1'-1) 성분은 각 구성 단위를 유도하는 모노머를, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 과 같은 라디칼 중합 개시제를 사용한 공지된 라디칼 중합 등에 의해 중합시킴으로써 얻을 수 있다.

[0950] 또한, (A1'-1) 성분에는, 상기 중합시에 예를 들어 HS-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂-OH 와 같은 연쇄 이동제를 병용하여 사용함으로써, 말단에 -C(CF₃)₂-OH 기를 도입해도 된다. 이와 같이, 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 하이드록시알킬기가 도입된 공중합체는, 현상 결함의 저감이나 LER (라인 에지 러프니스 : 라인 측벽의 불균일한 요철) 의 저감에 유효하다.

[0951] (A1'-1) 성분의 질량 평균 분자량 (Mw) (겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 폴리스티렌 환산 기준) 은 특별히 한정되는 것이 아니며, 1000 ~ 50000 이 바람직하고, 1500 ~ 30000 이 보다 바람직하고, 2000 ~ 20000 이 가장 바람직하다. 이 범위의 상한치 이하이면, 레지스트로서 사용하는 데 충분한 레지스트 용제에 대한 용해성이 있고, 이 범위의 하한치 이상이면, 내드라이 예칭성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.

[0952] 또한, (A1'-1) 성분의 분산도 (Mw/Mn) 는 특별히 한정되지 않고, 1.0 ~ 5.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 2.5 가 가장 바람직하다. 또, Mn 은 수평균 분자량을 나타낸다.

[0953] 제 2 레지스트 조성물이 네거티브형 레지스트 조성물인 경우, (A') 성분으로는, 알칼리 현상액에 대하여 가용성인 기재 성분이 사용됨과 함께, 추가로 가교제가 배합된다.

[0954] 이러한 네거티브형 레지스트 조성물에 있어서는, 노광에 의해 (B') 성분으로부터 산이 발생하면, 당해 산의 작용에 의해 기재 성분과 가교제 사이에서 가교가 일어나, 기재 성분이 알칼리 현상액에 대하여 가용성에서 난용성으로 변화된다. 그 때문에, 당해 네거티브형 레지스트 조성물을 사용하여 형성되는 레지스트막에 대하여 선택적으로 노광하면, 노광부는 알칼리 현상액에 대하여 난용성으로 전환되는 한편, 미노광부는 알칼리 현상액에 대하여 가용성인 채로 변화되지 않기 때문에, 알칼리 현상에 의해 미노광부만이 제거되어, 레지스트 패턴이 형성된다.

[0955] 네거티브형 레지스트 조성물의 기재 성분으로는, 통상, 알칼리 현상액에 가용성인 수지 (알칼리 가용성 수지) 가 사용된다.

[0956] 그 알칼리 가용성 수지로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2000-206694호에 개시되어 있는, α-(하이드록시알킬)아크릴산, 또는 α-(하이드록시알킬)아크릴산의 알킬에스테르 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬에스테르) 에서 선택되는 적어도 하나로부터 유도되는 단위를 갖는 수지 ; 미국 특허공보 제6949325호에 개시되어 있는, 술폰아미드기를 갖는 (메트)아크릴 수지 또는 폴리시클로올레핀 수지 ; 미국 특허공보 제6949325 호, 일본 공개특허공보 2005-336452호, 일본 공개특허공보 2006-317803호에 개시되어 있는, 불소화 알코올을 함

유하는 (메트)아크릴 수지 ; 일본 공개특허공보 2006-259582호에 개시되어 있는, 불소화 알코올을 갖는 폴리시클로올레핀 수지 등이, 팽윤이 적은 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있어 바람직하다.

- [0957] 또한, α -(하이드록시알킬)아크릴산은 카르복실기가 결합하는 α 위치의 탄소 원자에 수소 원자가 결합되어 있는 아크릴산과, 이 α 위치의 탄소 원자에 하이드록시알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 5의 하이드록시알킬기)가 결합되어 있는 α -하이드록시알킬아크릴산의 일방 또는 양방을 나타낸다.
- [0958] 가교제로는, 예를 들어 통상은 메틸올기 또는 알콕시메틸기를 갖는 글리콜우릴 등의 아미노계 가교제를 사용하면, 팽윤이 적은 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있어 바람직하다.
- [0959] 가교제의 배합량은 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대하여, 1 ~ 50 질량부인 것이 바람직하다.
- [0960] (A) 성분으로는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0961] 레지스트 조성물 중 (A) 성분의 함유량은 형성하고자 하는 레지스트막 두께 등에 따라서 조정하면 된다.
- [0962] [(B') 성분]
- [0963] (B') 성분으로는, 상기 제 1 레지스트 조성물의 설명에서 예시한 (B) 성분과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0964] (B') 성분으로는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0965] 제 2 레지스트 조성물에 있어서의 (B') 성분의 함유량은, (A') 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 50 질량부가 바람직하고, 1 ~ 40 질량부가 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써 패턴 형성이 충분하게 이루어진다. 또한, 균일한 용액이 얻어지고, 보존 안정성이 양호해지기 때문에 바람직하다.
- [0966] [임의 성분]
- [0967] 제 2 레지스트 조성물은 추가로 임의의 성분으로서, 합질소 유기 화합물 (이하, (D') 성분이라고 한다) 을 함유해도 된다.
- [0968] (D') 성분으로는, 상기 제 1 레지스트 조성물의 설명에서 예시한 (D) 성분과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0969] (D') 성분으로는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0970] (D') 성분은 (A') 성분 100 질량부에 대하여, 통상 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위에서 사용된다. 상기 범위로 함으로써, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등이 향상된다.
- [0971] 제 2 레지스트 조성물은 추가로 임의의 성분으로서, 감도 열화의 방지나, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등을 향상시킬 목적에서, 유기 카르복실산, 그리고 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (이하, (E') 성분이라고 한다) 을 함유해도 된다.
- [0972] (E') 성분으로는, 상기 제 1 레지스트 조성물의 설명에서 예시한 (E) 성분과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0973] (E') 성분으로는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0974] (E') 성분은 (A') 성분 100 질량부에 대하여, 통상 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위에서 사용된다.
- [0975] 제 2 레지스트 조성물에는, 추가로 원하는 바에 따라서 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어 레지스트막의 성능을 개량시키기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면 활성제, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 할레이션 방지제, 염료 등을 적절히 첨가 함유시킬 수 있다.
- [0976] 제 2 레지스트 조성물은 재료를 유기 용제에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0977] 제 2 레지스트 조성물은 상기 제 2 패턴닝 공정의 설명 중에 서술한 바와 같이, 유기 용제로서 (S') 성분 (제 1 레지스트막을 용해시키지 않는 유기 용제) 을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0978] 제 2 레지스트 조성물에 사용되는 (S') 성분은, 1 종 단독이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.
- [0979] 제 2 레지스트 조성물은 (S') 성분을 사용하는 것에 의한 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (S') 성분 이외의 유기 용제를 함유해도 된다.
- [0980] 그 (S') 성분 이외의 유기 용제로는, 특히, 상기 제 1 레지스트 조성물의 설명에서 예시한 (S) 성분이 바람직하다.

- [0981] 그 (S') 성분 이외의 유기 용제의 배합량은, 제 2 레지스트 조성물에 배합되는 전체 유기 용제 중 0 ~ 20 질량 % 가 바람직하고, 1 ~ 15 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0982] 제 2 레지스트 조성물에 사용되는 전체 유기 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 통상적으로 당해 제 2 레지스트 조성물이 지지체 상에 도포 가능한 농도의 액체가 되는 양이 사용된다. 일반적으로는 고형분 농도가 1 ~ 20 질량%, 바람직하게는 2 ~ 15 질량% 의 범위 내가 되도록 사용된다.
- [0983] 실시예
- [0984] 이하, 본 발명을 실시예를 나타내어 설명하는데, 본 발명의 범위는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0985] <시험예 1>
- [0986] [1. 제 1 레지스트 조성물의 조제]
- [0987] 하기 표 1 에 나타내는 각 성분을 혼합, 용해하여 레지스트 조성물 (포지티브형) 을 조제하였다.

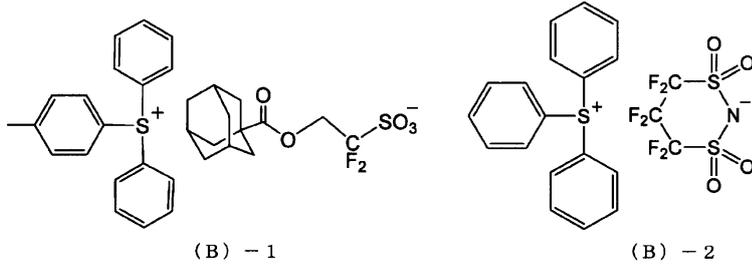
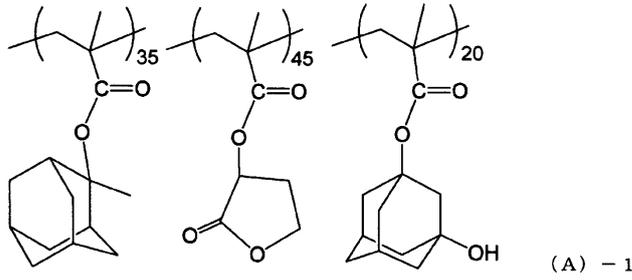
표 1

| | (A)성분 | (B)성분 | | (D)성분 | (T)성분 | (E)성분 | (S)성분 |
|--------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 실시예 1 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-1 [0.66] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 2 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-1 [1.32] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 3 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-2 [0.46] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 4 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-2 [0.91] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 5 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-2 [1.82] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 6 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-2 [3.64] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 7 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-3 [0.60] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 8 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-3 [1.20] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 9 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-4 [0.50] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 10 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-4 [1.00] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 실시예 11 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | (T)-4 [2.00] | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |
| 비교예 1 | (A)-1 [100] | (B)-1 [10.0] | (B)-2 [1.0] | (D)-1 [1.00] | - | (E)-1 [1.82] | (S)-1 [3200] |

- [0988]
- [0989] 표 1 중, [] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이고, 각 약호는 이하의 의미를 갖는다.
- [0990] (A)-1 : 하기 화학식 (A)-1 로 나타내는 질량 평균 분자량 (Mw) 7000, 분산도 (Mw/Mn) 1.6 의 공중합체. 식 중, () 의 오른쪽 아래의 수치는 그 수치가 부여된 구성 단위의 비율 (몰%) 을 나타내고, a1 : a2 : a3 = 35 : 45 : 20 이다.
- [0991] (B)-1 : 하기 화학식 (B)-1 로 나타내는 화합물.
- [0992] (B)-2 : 하기 화학식 (B)-2 로 나타내는 화합물.
- [0993] (D)-1 : 트리 n-펜틸아민.
- [0994] (T)-1 : 하기 화학식 (T)-1 로 나타내는 화합물 (분자량 321.41, 열분해 온도 257.5 ℃).
- [0995] (T)-2 : 하기 화학식 (T)-2 로 나타내는 화합물 (분자량 250.25, 열분해 온도 224.2 ℃).
- [0996] (T)-3 : 하기 화학식 (T)-3 으로 나타내는 화합물 (분자량 279.13, 열분해 온도 251.8 ℃).
- [0997] (T)-4 : 하기 화학식 (T)-4 로 나타내는 화합물 (분자량 237.17, 열분해 온도 177.2 ℃).
- [0998] (E)-1 : 살리실산.

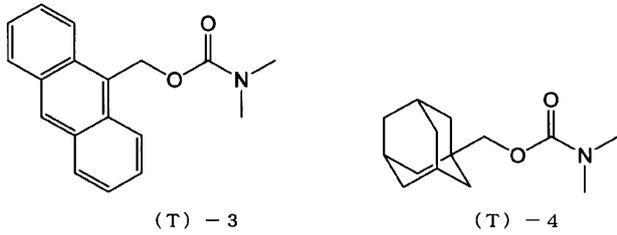
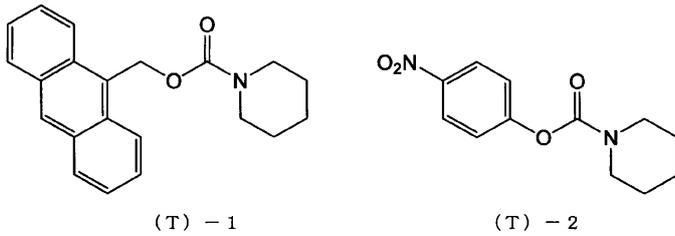
[0999] (S)-1 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르 (질량비 60/40) 의 혼합 용매.

[1000] [화학식 67]



[1001]

[1002] [화학식 68]



[1003]

[1004] [2. 제 2 레지스트 조성물의 조제에]

[1005] 하기 표 2 에 나타내는 각 성분을 혼합, 용해하여 레지스트 조성물 (포지티브형) 을 조제하였다.

표 2

| | (A')성분 | (B')성분 | | | (E')성분 | (S')성분 |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 2-1 | (A')-1 [100] | (B')-1 [9.0] | (B')-2 [2.0] | (B')-3 [3.5] | (E')-1 [1.00] | (S')-1 [3200] |

[1006]

[1007] 표 2 중, [] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이고, 각 약호는 이하의 의미를 갖는다.

[1008] (A')-1 : 하기 화학식 (A')-1 로 나타내는 공중합체 [Mw 7000, Mw/Mn 1.6].

[1009] (B')-1 : 하기 식 (B')-1 로 나타내는 화합물.

[1010] (B')-2 : (4-메틸페닐)디페닐술포늄 노나플루오로-n-부탄술포네이트.

[1011] (B')-3 : 하기 식 (B')-3 으로 나타내는 화합물.

- [1022] 그 포스트 베이킹 후의 지지체 표면을 SEM 에 의해 관찰하였다.
- [1023] 그 결과, 제 1 레지스트 조성물로서 비교예 1 의 레지스트 조성물을 사용한 예에서는, 제 1 레지스트막에 형성한 LS 패턴이 소실되어 있었다.
- [1024] 한편, 제 1 레지스트 조성물로서 실시예 1 ~ 11 의 레지스트 조성물을 사용한 예에서는, 제 1 레지스트막에 형성한 LS 패턴이 잔존하고 있었다.
- [1025] 또한, 잔존하고 있는 실시예의 LS 패턴에 관해서, 실시예 3, 4, 9, 10 의 LS 패턴은 라인 부분이 도중에서 끊긴 상태로 잔존했지만, 실시예 1, 2, 5 ~ 8, 11 의 레지스트 조성물은 라인 부분이 도중에서 끊기지 않은 채로 유지되어 있었다. 이 때 지지체 상에 잔존해 있던 실시예 1, 2, 5 ~ 8, 11 의 LS 패턴의 라인 폭을 SEM 에 의해 측정하였다. 그 결과를 「2nd 후 라인 폭」으로서 표 3 에 나타낸다. 또한, 그 2nd 후 라인 폭과 상기 1st 후 라인 폭의 차 (2nd 후 라인 폭 - 1st 후 라인 폭) 를 「 Δ 라인 폭」으로서 표 3 에 나타낸다.
- [1026] 또, 상기 평가에 있어서, 1st 노광량은 각 제 1 레지스트 조성물을 사용하여 라인 폭 120 nm, 피치 240 nm 의 LS 패턴이 형성되는 최적 노광량이고, 2nd 노광량으로는, 1st 노광량과 동일한 노광량을 채용하였다.

표 3

| 제 1 의 레지스트 조성물 | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 제 2 의 레지스트 조성물 | 2-1 | 2-1 | 2-1 | 2-1 | 2-1 | 2-1 |
| 1st 노광량 (mJ/cm ²) | 27.0 | 35.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 19.0 |
| 1st 후 라인 폭 (nm) | 123.8 | 119.0 | 116.7 | 116.6 | 114.1 | 124.9 |
| 2nd 노광량 (mJ/cm ²) | 27.0 | 35.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 19.0 |
| 2nd 후 라인 폭 (nm) | 99.0 | 97.1 | - | - | 101.4 | 112.4 |
| Δ 라인 폭 (nm) | -24.8 | -21.9 | - | - | -12.7 | -12.5 |

| 제 1 의 레지스트 조성물 | 실시예 7 | 실시예 8 | 실시예 9 | 실시예 10 | 실시예 11 | 비교예 1 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 제 2 의 레지스트 조성물 | 2-1 | 2-1 | 2-1 | 2-1 | 2-1 | 2-1 |
| 1st 노광량 (mJ/cm ²) | 30.0 | 40.0 | 21.0 | 21.0 | 19.0 | 21.0 |
| 1st 후 라인 폭 (nm) | 119.8 | 121.2 | 119.2 | 120.5 | 120.3 | 117.6 |
| 2nd 노광량 (mJ/cm ²) | 30.0 | 40.0 | 21.0 | 21.0 | 19.0 | 21.0 |
| 2nd 후 라인 폭 (nm) | 99.9 | 105.4 | - | - | 97.1 | - |
| Δ 라인 폭 (nm) | -19.9 | -15.8 | - | - | -23.2 | - |

- [1027]
- [1028] 상기 결과로부터, 제 1 레지스트 조성물로서 (T) 성분을 배합한 것을 사용함으로써 제 1 레지스트 패턴의 소실을 방지할 수 있고, 더블 패터닝 프로세스를 양호하게 실시할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [1029] 또한, (T) 성분으로서 동일한 것을 배합하는 경우, 배합량이 많을수록 제 1 레지스트 패턴에 대한 영향 (라인 폭의 감소) 이 작아지는 경향이 있음을 알 수 있었다.
- [1030] 또, (T)-1 이나 (T)-3 을 사용하는 경우, 그 배합량에 비례하여 레지스트의 감도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그 이유로는, 이들 (T) 성분은 그 구조로 보아 파장 193 nm 에 대한 흡수 계수가 클 것으로 생각되며, 이것에 의해, 제 1 패터닝 공정시, 노광에 의해 (T) 성분으로부터 염기 (아민) 가 발생하고 있기 때문은 아닌지라고 추측된다.
- [1031] 한편, (T)-2 를 사용하는 경우, 그 배합량을 많게 해도 감도가 동등 이상으로 유지되는 것을 알 수 있었다. (T)-4 에 관해서도, 배합량을 변화시켜 패터닝을 실시한 바, (T)-2 와 동일한 경향을 보였다. 이것은 (T)-

2, (T)-4 의 경우, (T)-1 이나 (T)-3 과 비교하여 193 nm 에 대한 흡수 계수가 작아, 노광에 의한 (T) 성분으로부터의 염기 (아민) 발생에 관한 영향이 거의 없기 때문인 것으로 생각된다.

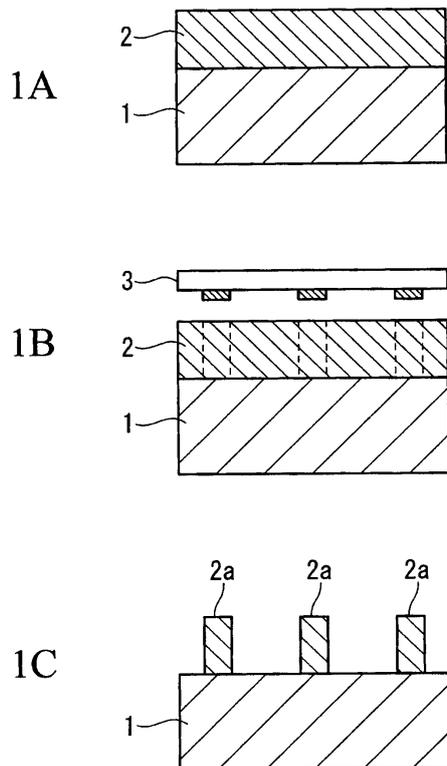
[1032] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지는 않는다. 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 구성의 부가, 생략, 치환, 및 그 밖의 변경이 가능하다. 본 발명은 기술한 설명에 의해 한정되지 않으며, 첨부한 클레임의 범위에 의해서만 한정된다.

부호의 설명

- [1033] 1 ... 지지체
- 2 ... 제 1 레지스트막 (포지티브형)
- 3 ... 포토마스크
- 4 ... 제 2 레지스트막 (포지티브형)
- 5 ... 포토마스크

도면

도면1



도면2

