



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월06일
(11) 등록번호 10-1875983
(24) 등록일자 2018년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7008023
(22) 출원일자(국제) 2011년09월28일
심사청구일자 2016년09월02일
(85) 번역문제출일자 2013년03월29일
(65) 공개번호 10-2013-0115233
(43) 공개일자 2013년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/072298
(87) 국제공개번호 WO 2012/043685
국제공개일자 2012년04월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-220482 2010년09월30일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020068747 A*
KR1020070117539 A*
JP2004149743 A
KR1020010030295 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오
(72) 발명자
이께다, 노리히코
일본 105-8640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
나카무라, 신이찌
일본 105-8640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 김성완, 이석재

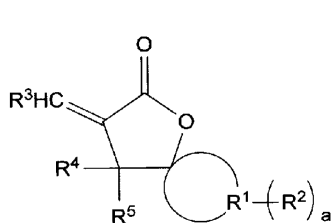
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박지영

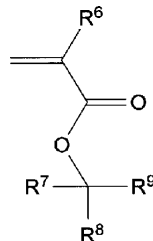
(54) 발명의 명칭 감방사선성 수지 조성물, 중합체 및 화합물

(57) 요약

본 발명은 [A] 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)과, 하기 화학식 (2)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (II)를 갖는 중합체, [B] 산 발생체, 및 [C] 유기 용매를 포함하는 감방사선성 수지 조성물이다. 화학식 (1)에서, R¹은 락톤환을 구성하고 있는 탄소 원자와 함께, 탄소수 3 내지 8의 환 구조를 형성한다. R²는 불소 원자, 수산기 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기이다. a는 0 내지 6의 정수이다. a가 2 이상인 경우, 복수의 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하고 환 구조를 형성할 수도 있다. 단, R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 갖고 있다.



(1)



(2)

(30) 우선권주장

JP-P-2010-227871 2010년10월07일 일본(JP)

JP-P-2011-007348 2011년01월17일 일본(JP)

PCT/JP2011/071400 2011년09월20일 세계지적재
산권기구(WIPO)(WO)

명세서

청구범위

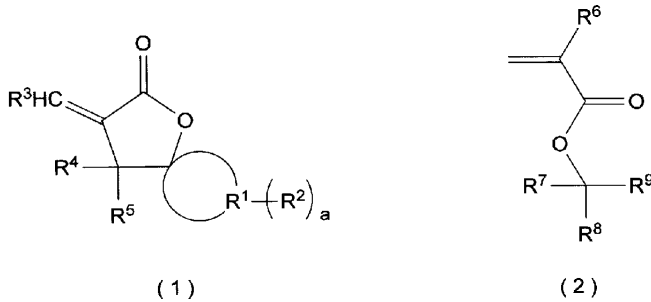
청구항 1

[A] 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)과, 하기 화학식 (2)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (II)를 갖는 중합체,

[B] 산 발생제, 및

[C] 유기 용매

를 포함하는 감방사선성 수지 조성물.



(화학식 (1)에서, R¹은 락톤환을 구성하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 환 구조를 형성하고 -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -NR-, -S-, -SO- 및 -SO₂-로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(단, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기임)을 골격쇄 중에 포함하는 (a+2)개의 쇠상 탄화수소기이고, R²는 불소 원자, 수산기, 탄소수 1 내지 20의 쇠상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 지방족 환상 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 에폭시기, 시아노기, 카르복실기 또는 -R'-X-R"로 표시되는 기(여기서, R'는 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R"는 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기 또는 복소환 구조를 갖는 1개의 기이고, X는 -O-, -CO-, NH- 또는 이들의 조합임. 단, R"가 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 경우 X는 -O-임)이고, 상기 쇠상 탄화수소기, 지방족 환상 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는, 할로젠 원자, 시아노기, 카르복실기, 수산기 또는 티올기로 치환될 수 있고, a는 0 내지 6의 정수이고, a가 2 이상인 경우, 복수의 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있되, 단 R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 갖고 있고, R³은 수소 원자 또는 메틸기이고, R⁴는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R⁵는 수소 원자이거나, R⁴와 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 시클로알칸디일기를 형성할 수도 있고,

화학식 (2)에서, R⁶은 수소 원자 또는 메틸기이고, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 이 알킬기의 수소 원자가 치환될 수도 있고, R⁷ 및 R⁸은 서로 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환 구조를 형성할 수도 있음)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 (1)에서의 R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기가 산소 원자를 갖는 것인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

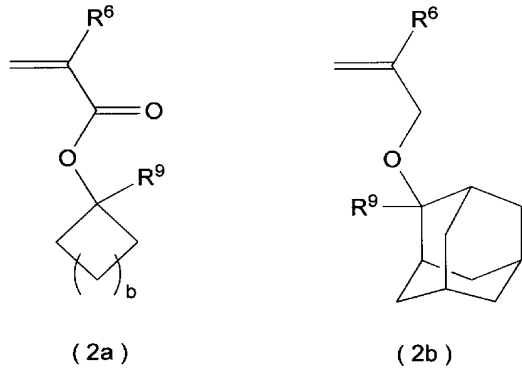
삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 (1)에서의 a가 0 또는 1인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

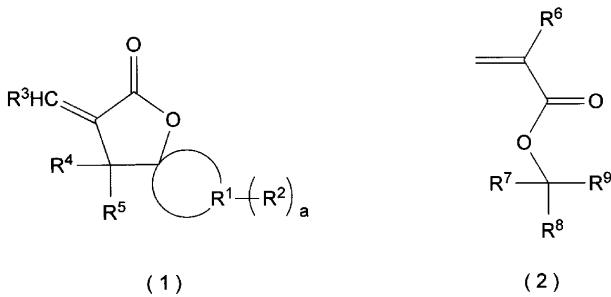
제1항에 있어서, 상기 화학식 (2)로 표시되는 화합물이 하기 화학식 (2a) 또는 화학식 (2b)로 표시되는 것인 감방사선성 수지 조성물.



(화학식 (2a) 및 화학식 (2b)에서, R⁶ 및 R⁹의 정의는 상기 화학식 (2)와 마찬가지로, b는 1 내지 5의 정수임)

청구항 6

하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)과, 하기 화학식 (2)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (II)를 갖는 중합체.



(화학식 (1)에서, R¹은 락톤환을 구성하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 환 구조를 형성하고 -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -NR-, -S-, -SO- 및 -SO₂-로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(단, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기임)을 골격쇄 중에 포함하는 (a+2)가의 쇄상 탄화수소기이고, R²는 불소 원자, 수산기, 탄소수 1 내지 20의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 지방족 환상 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 에폭시기, 시아노기, 카르복실기 또는 -R'-X-R"로 표시되는 기(여기서, R'는 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R"는 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기 또는 복소환 구조를 갖는 1가의 기이고, X는 -O-, -CO-, NH- 또는 이들의 조합임. 단, R"가 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 경우 X는 -O-임)이고, 상기 쇄상 탄화수소기, 지방족 환상 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는, 할로겐 원자, 시아노기, 카르복실기, 수산기 또는 티올기로 치환될 수 있고, a는 0 내지 6의 정수이고, a가 2 이상인 경우, 복수의 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있되, 단 R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기는 헤테로 원자 또는 할로겐 원자를 갖고 있고, R³은 수소 원자 또는 메틸기이고, R⁴는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R⁵는 수소 원자이거나, R⁴와 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 시클로알칸디일기를 형성할 수도 있고,

화학식 (2)에서, R⁶은 수소 원자 또는 메틸기이고, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이

고, 이 알킬기의 수소 원자가 치환될 수도 있고, R⁷ 및 R⁸은 서로 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환 구조를 형성할 수도 있음)

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 화학식 (1)에서의 a가 1 내지 6의 정수이고, R²가 불소 원자, 수산기, 탄소수 1 내지 5의 쇠상 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 10의 옥사시클로알킬옥시기이거나, a가 2 이상이고, 복수의 R²가 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있는 것인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 화학식 (1)에서의 a가 1 내지 6의 정수이고, R²가 불소 원자, 수산기, 탄소수 1 내지 5의 쇠상 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 10의 옥사시클로알킬옥시기이거나, a가 2 이상이고, 복수의 R²가 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있는 것인 중합체.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감방사선성 수지 조성물, 중합체 및 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화학 증폭형의 감방사선성 수지 조성물은 KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선이나 전자선의 조사에 의해 노광부에 산을 생성시키고, 이 산을 촉매로 하는 화학 반응에 의해 노광부 및 미노광부의 현상액에 대한 용해 속도에 차이를 생기게 하여, 기판상에 레지스트 패턴을 형성시킨다.

[0003] 보다 단파장으로 미세 가공이 가능해지는 ArF 엑시머 레이저를 광원으로 하는 리소그래피 재료로는, 예를 들면 193nm 영역에서 큰 흡수를 갖지 않는 지환식 탄화수소를 골격 중에 갖는 중합체를 포함하는 조성물이 이용되고 있다. 상기 중합체로는, 스피로락톤 구조를 갖는 단량체에서 유래되는 구조 단위를 포함하는 것이 제안되어 있다(일본 특허 공개 제2002-82441호 공보, 일본 특허 공개 제2002-308937호 공보 참조). 감방사선성 수지 조성물이 이러한 스피로락톤 구조를 갖는 단량체를 이용한 중합체를 포함함으로써, 현상 콘트라스트가 향상된다고 되어 있다.

[0004] 이러한 가운데, 레지스트 패턴의 한층 더 미세화가 진행되는 오늘날에 있어서, 레지스트 피막에 요구되는 성능 수준은 더욱 높아져, 보다 우수한 해상 성능(예를 들면, 감도가 높고, 양호한 패턴 형상이 얻어질 것)이 요구되고 있어, 종래의 감방사선성 수지 조성물에서는 개선의 여지가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2002-82441호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-308937호 공보

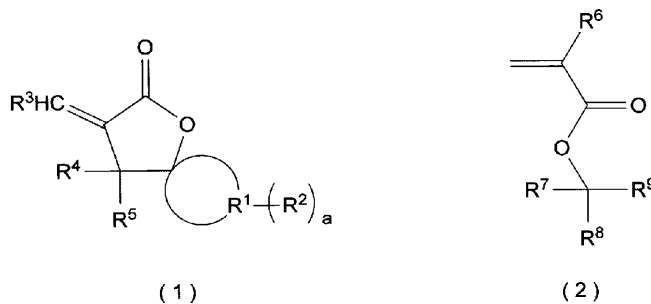
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상술한 바와 같은 사정에 기초하여 이루어진 것으로, 해상 성능이 우수한 감방사선성 수지 조성물, 이 감방사선성 수지 조성물의 수지 성분으로서 바람직한 중합체 및 이 중합체를 형성할 수 있는 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 발명은
- [0008] [A] 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)과, 하기 화학식 (2)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (II)를 갖는 중합체 (이하, "[A] 중합체"라고도 함),
- [0009] [B] 산 발생제, 및
- [0010] [C] 유기 용매
- [0011] 를 포함하는 감방사선성 수지 조성물이다.

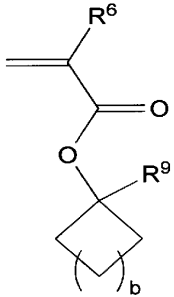


- [0012] (화학식 (1)에서, R¹은 락톤환을 구성하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 환 구조를 형성하는 (a+2)개의 유기기이고, R²는 불소 원자, 수산기 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기이고, a는 0 내지 6의 정수이고, a가 2 이상인 경우, 복수의 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있되, 단 R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 갖고 있고, R³은 수소 원자 또는 메틸기이고, R⁴는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R⁵는 수소 원자이거나, R⁴와 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 시클로알칸디일기를 형성할 수도 있고,
- [0014] 화학식 (2)에서, R⁶은 수소 원자 또는 메틸기이고, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 이 알킬기의 수소 원자가 치환될 수도 있고, R⁷ 및 R⁸은 서로 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환 구조를 형성할 수도 있음)
- [0015] 해당 감방사선성 수지 조성물에 따르면, [A] 중합체가 스피로락톤 구조를 갖는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)을 갖기 때문에, 우수한 해상 성능을 갖고 있다. 특히, 이 구조 단위 (I)은 스피로락톤환이 갖는 에스테르 결합 외에도, 다른 환 구조를 구성하는 R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기가 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 가짐으로써, 극성이 높고, 그 결과 해상성을 효과적으로 높일 수 있는 것으로 생각된다.
- [0016] 상기 화학식 (1)에서의 R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기가 산소 원자를 가질 수 있다. 이와 같이 함으로써, 구조 단위 (I)의 극성이 적절히 제어되는 것으로 생각되며, 그 결과 해상 성능을 보다 높일 수 있다.

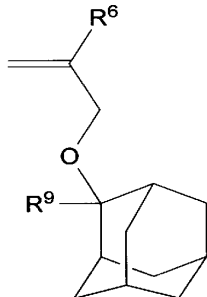
[0017] 상기 화학식 (1)에서의 R^1 이 $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-O-$, $-NR-$, $-S-$, $-SO-$ 및 $-SO_2-$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(단, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기임)을 골격쇄 중에 포함하는 (a+2)개의 쇠상 탄화수소기일 수 있다. R^1 을 포함하는 이 환 구조가 이러한 극성기를 가짐으로써, 해상성을 보다 높일 수 있다.

[0018] 상기 화학식 (1)에서의 a가 0 또는 1이어도 된다. a를 0 또는 1로 함으로써, R^1 을 포함하는 이 환 구조의 부피가 커지는 것을 억제하여, 해상 성능을 보다 높일 수 있다.

[0019] 상기 화학식 (2)로 표시되는 화합물이 하기 화학식 (2a) 또는 화학식 (2b)로 표시될 수 있다.



(2a)



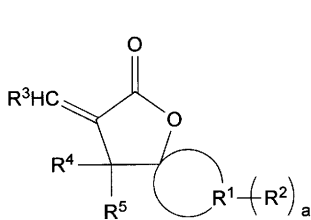
(2b)

[0020]

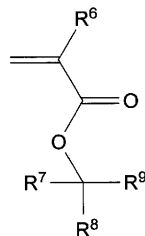
[0021] (화학식 (2a) 및 화학식 (2b)에서, R^6 및 R^9 의 정의는 상기 화학식 (2)와 마찬가지로이고, b는 1 내지 5의 정수임)

[0022] 해당 감방사선성 수지 조성물에 따르면, [A] 중합체가 구조 단위 (II)로서, 상기 화학식 (2a) 또는 화학식 (2b)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위를 가짐으로써, 산 해리성이 향상되기 때문에, 현상 콘트라스트 등의 해상 성능을 보다 높일 수 있다.

[0023] 본 발명의 중합체는 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)과, 하기 화학식 (2)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (II)를 갖는다.



(1)



(2)

[0024]

[0025] (화학식 (1)에서, R^1 은 락톤환을 구성하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 환 구조를 형성하는 (a+2)개의 유기기이고, R^2 는 불소 원자, 수산기 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기이고, a는 0 내지 6의 정수이고, a가 2 이상인 경우, 복수의 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있고, 단 R^1 및 R^2 중 적어도 1개의 기는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 갖고 있고, R^3 은 수소 원자 또는 메틸기이고, R^4 는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R^5 는 수소 원자이거나, R^4 와 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 시클로알칸디일기를 형성할 수도 있고,

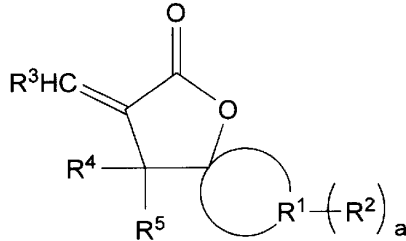
[0026] 화학식 (2)에서, R^6 은 수소 원자 또는 메틸기이고, R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 이 알킬기의 수소 원자가 치환될 수도 있고, R^7 및 R^8 은 서로 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환 구조를 형성할 수도 있음)

[0027] 해당 중합체는, 예를 들면 상술한 바와 같이 감방사선성 수지 조성물의 성분으로서 사용할 수 있으며, 이 조성

물은 우수한 해상 성능을 발휘할 수 있다.

[0028] 상기 화학식 (1)에서의 R¹이 -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -NR-, -S-, -SO- 및 -SO₂-로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(단, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기임)을 골격쇄 중에 포함하는 (a+2)개의 쇠상 탄화수소기일 수 있다. 해당 중합체에 따르면, 이 환 구조 부분이 극성을 가짐으로써, 감방사선성 수지 조성물의 성분으로서 이용했을 때의 해상성의 향상 등에 더욱 기여할 수 있다.

[0029] 본 발명의 화합물은 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물이다.



(1)

[0030] (화학식 (1)에서, R¹은 락톤환을 구성하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 환 구조를 형성하는 (a+2)개의 유기기이고, R²는 불소 원자, 수산기 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기이고, a는 0 내지 6의 정수이고, a가 2 이상인 경우, 복수의 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있되, 단 R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 갖고 있고, R³은 수소 원자 또는 메틸기이고, R⁴는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R⁵는 수소 원자이거나, R⁴와 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 시클로알칸디일기를 형성할 수도 있음)

[0032] 해당 화합물을 이용하는 것에 의해, 특정한 환 구조 부분에 극성을 가지며, 감방사선성 수지 조성물의 성분으로서 바람직한 상술한 [A] 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[0033] 상기 화학식 (1)에서의 R¹이, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -NR-, -S-, -SO- 및 -SO₂-로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(단, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기임)을 골격쇄 중에 포함하는 (a+2)개의 쇠상 탄화수소기일 수 있다. 해당 화합물을 이용함으로써, 특정한 환 구조 부분에 극성을 갖는 상술한 [A] 중합체를 보다 용이하게 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 따르면, 특정 부분에 적절한 극성을 갖게 함으로써 해상 성능을 높일 수 있다. 따라서, 해당 감방사선성 수지 조성물은 레지스트 패턴의 한층 더 미세화를 가능하게 한다. 또한, 본 발명의 중합체는 상기 감방사선성 수지 조성물에 바람직하게 사용할 수 있으며, 본 발명의 화합물에 따르면 상기 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물, 중합체 및 화합물의 실시 형태에 대해서 상세히 설명한다.

[0036] <감방사선성 수지 조성물>

[0037] 해당 감방사선성 수지 조성물은 [A] 중합체, [B] 산 발생체 및 [C] 유기 용매를 포함하고, 그 밖의 임의 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 이하, 각 성분에 대해 순서대로 설명한다.

[0038] <[A] 중합체>

[0039] [A] 중합체는 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)과, 상기 화학식 (2)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (II)를 갖는다.

- [0040] (구조 단위 (I))
- [0041] [A] 중합체는 스피로락톤 구조를 갖는 화합물에서 유래되는 이 구조 단위 (I)을 갖기 때문에, 얻어지는 레지스트 피막은 밀착성 및 현상 콘트라스트가 우수하다. 특히, 이 구조 단위 (I)은 스피로락톤환이 갖는 에스테르 결합 외에도, 다른 환 구조를 구성하는 R^1 및 R^2 중 적어도 1개의 기가 헤테로 원자 또는 할로겐 원자를 갖기 때문에, 극성이 높고, 그 결과 용해성 및 해상성을 효과적으로 높일 수 있다. 또한, [A] 중합체가 스피로락톤 구조를 갖는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)을 가짐으로써, 얻어지는 레지스트 피막의 강직성이 높아지고, R^1 이 이탈하기 어렵기 때문에 에칭 내성도 우수하다.
- [0042] 상기 헤테로 원자로는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자를 들 수 있다.
- [0043] 상기 할로겐 원자로는, 염소 원자, 불소 원자 등을 들 수 있다.
- [0044] R^1 은 락톤환을 구성하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 단환의 환 구조를 형성하고 있다. 이 환 구조로는, 예를 들면 각각 단환의 탄소수 3 내지 8의 지환식 구조, 복소환식 구조, 방향환식 구조 등을 들 수 있다. 이들 환 구조 중에서도, R^1 이 -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -NR-, -S-, -SO- 및 -SO₂-로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(단, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기임)을 골격쇄 중에 포함하는 (a+2)가의 쇄상 탄화수소기인 복소환식 구조가 바람직하다. R^1 을 포함하는 이 환 구조가 이러한 극성기를 가지는 것에 의해, 해상성을 더욱 높일 수 있다. 또한, R^2 의 선택에 따라서는, R^1 을 포함하는 이 환 구조가 단환의 지환식 구조인 것도 바람직하다.
- [0045] R^1 이 -CO-를 골격쇄 중에 포함하는 쇄상 탄화수소기인 환 구조로는, 탄소수 3 내지 8의 환상 케톤 구조 등을 들 수 있다.
- [0046] R^1 이 -COO-를 골격쇄 중에 포함하는 쇄상 탄화수소기인 환 구조로는, 탄소수 3 내지 8의 락톤 구조 등을 들 수 있다.
- [0047] R^1 이 -O-를 골격쇄 중에 포함하는 쇄상 탄화수소기인 환 구조로는, 탄소수 3 내지 8의 환상 에테르 구조 등을 들 수 있다.
- [0048] R^1 이 -NR-을 골격쇄 중에 포함하는 쇄상 탄화수소기인 환 구조로는, 탄소수 3 내지 8의 환상 아민 구조 등을 들 수 있다. R로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 유기기로는, 각각 탄소수 1 내지 20의 쇄상 탄화수소기, 지방족 환상 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 에폭시기, 시아노기, 카르복실기 등을 들 수 있다.
- [0049] R^1 이 -S-를 골격쇄 중에 포함하는 쇄상 탄화수소기인 환 구조로는, 탄소수 3 내지 8의 환상 티오에테르 구조 등을 들 수 있다.
- [0050] R^1 이 -SO-를 골격쇄 중에 포함하는 쇄상 탄화수소기인 환 구조로는, 탄소수 3 내지 8의 환상 술폰시드 구조 등을 들 수 있다.
- [0051] R^1 이 -SO₂-를 골격쇄 중에 포함하는 쇄상 탄화수소기인 환 구조로는, 탄소수 3 내지 8의 환상 술폰 구조 등을 들 수 있다.
- [0052] 또한, R^1 이 락톤환을 구성하고 있는 탄소 원자와 함께 형성하는 이 환 구조로는, 5원환 또는 6원환 구조의 것이 합성의 용이성 면에서 바람직하다.
- [0053] R^2 는 불소 원자, 수산기 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기이다.
- [0054] R^2 의 탄소수 1 내지 20의 유기기로는, 각각 탄소수 1 내지 20의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 지방족 환상 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 에폭시기, 시아노기, 카르복실기, 및 -R'-X-R"로 표시되는 기(단, R'는 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이다. R"는 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기 또는 복소환 구조를 갖는 1가의 기이다. X는 -O-, -CO-, NH-

또는 이들의 조합임) 등을 들 수 있다. 상기 쇠상 탄화수소기, 지방족 환상 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는, 불소 원자 등의 할로젠 원자, 시아노기, 카르복실기, 수산기, 티올기 등으로 치환될 수도 있다. 또한, R"로 표시되는 알킬실릴기로는, 트리메틸실릴기, tert-부틸디메틸실릴기 등을 들 수 있다. R"로 표시되는 복소환 구조를 갖는 1가의 기로는, 락톤 구조 및 환상 에테르 구조를 갖는 기가 바람직하다.

[0055] R²의 탄소수 1 내지 20의 유기기 중에서도, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1 내지 5의 쇠상 탄화수소, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 탄소수 1 내지 5의 알콕시카르보닐기, 옥사시클로헥실옥시기 등의 탄소수 2 내지 10의 옥사시클로알킬옥시기가 바람직하고, 메틸기, 메톡시기, 에톡시카르보닐기 및 옥사시클로알킬옥시기가 특히 바람직하다.

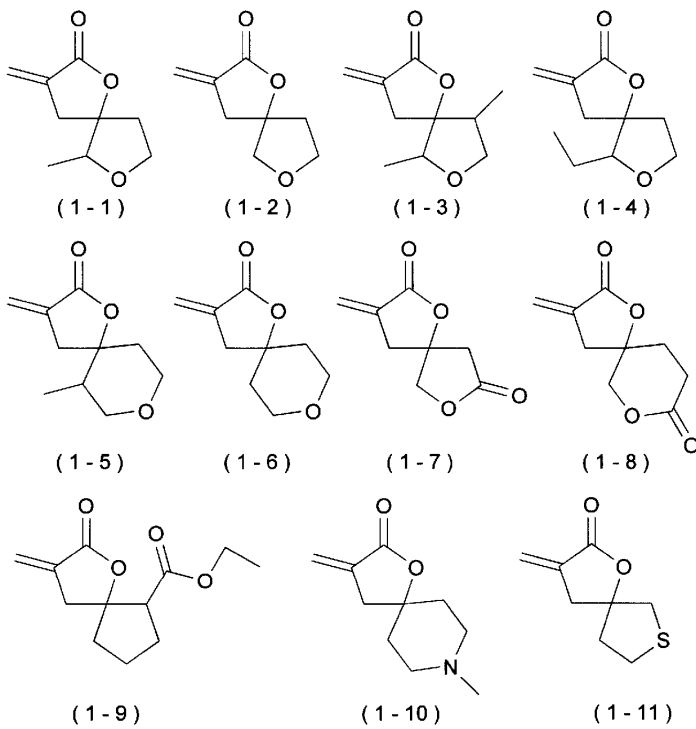
[0056] 또한, a가 2 이상인 경우, 복수의 R²는 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있고, 이 경우, R²는, R¹ 및 락톤 환을 형성하는 탄소 원자와 함께, 노르보르난 구조, 아다만탄 구조 등의 다환 구조를 형성하거나, 스피로환을 형성한다.

[0057] 또한, 상기 화학식 (1)에서의 a는 0 또는 1일 수 있다. a를 0 또는 1로 함으로써, R¹을 포함하는 이 환 구조의 부피가 커지는 것을 억제하여, 해상 성능을 보다 높일 수 있다.

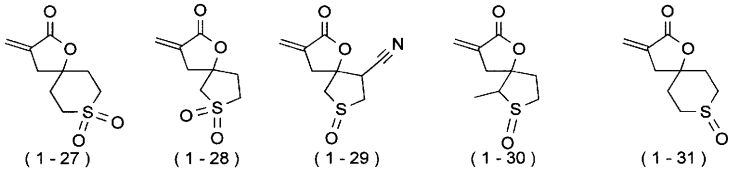
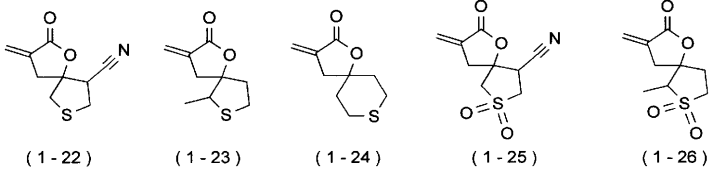
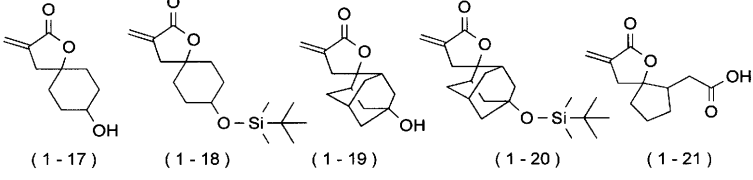
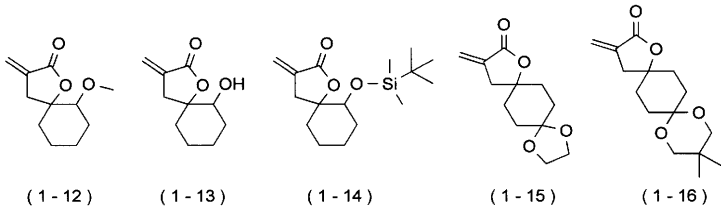
[0058] R³은 수소 원자 또는 메틸기이다. 또한, R³이 메틸기인 경우, 이 R³은 시스 위치에 결합하고 있거나 트랜스 위치에 결합하고 있어도 된다.

[0059] R⁴는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 이 탄소수 1 내지 6의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 등을 들 수 있다. R⁵는 수소 원자이거나, R⁴와 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 시클로알칸디일기를 형성할 수도 있다. 이 시클로알칸디일기로는, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기 등을 들 수 있다.

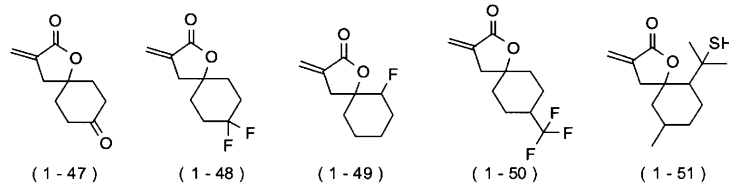
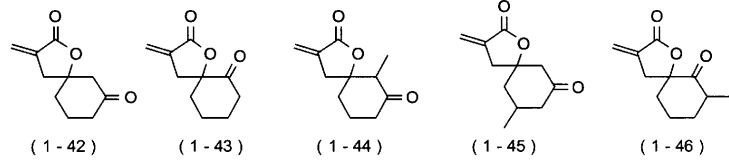
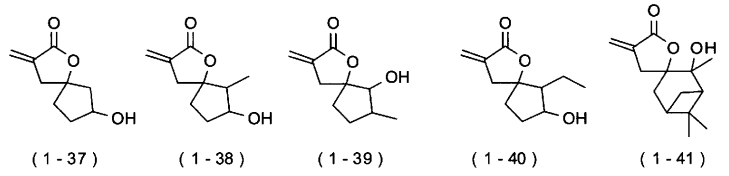
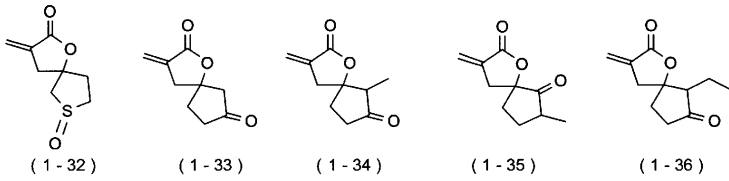
[0060] 이 구조 단위 (I)을 제공하는 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물로는, 구체적으로 하기 화학식 (1-1) 내지 (1-73)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



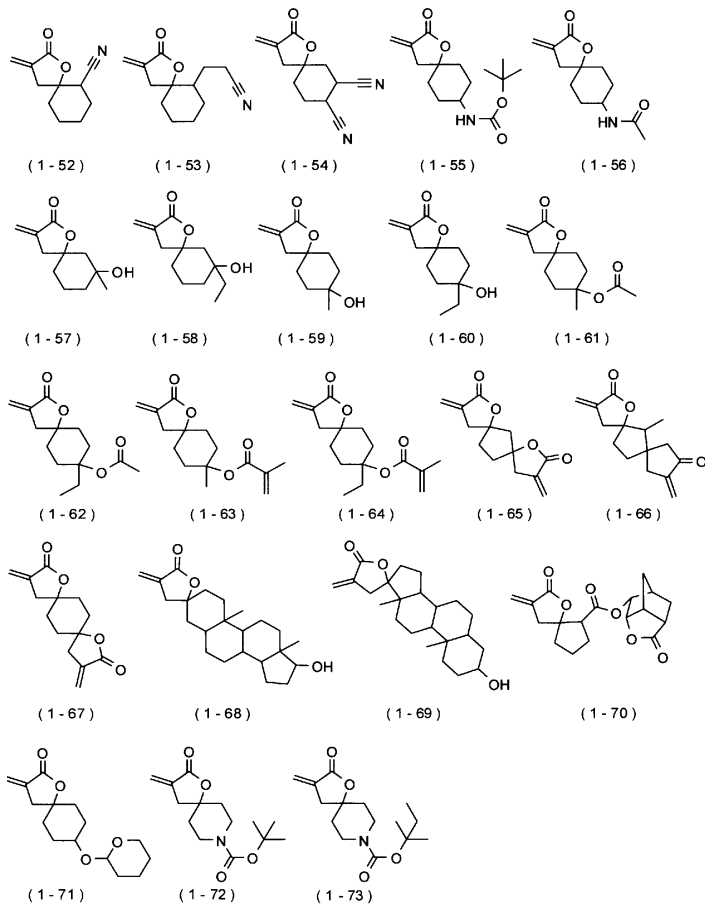
[0061]



[0062]



[0063]



[0064]

[0065]

이들 중에서도, R¹ 및 R² 중 적어도 1개의 기가 갖는 헤테로 원자 또는 할로겐 원자로서, 산소 원자를 갖는 화학식 (1-1) 내지 (1-9), (1-12) 내지 (1-22) 등으로 표시되는 화합물이 바람직하다. 상기 산소 원자는 에테르 구조 또는 수산기로서 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 특히, R¹ 및 R²가 갖는 헤테로 원자 또는 할로겐 원자가 산소 원자만인 것이 더욱 바람직하고, 1 또는 2개의 산소 원자만인 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, R¹ 및 R²는 원자 사이가 단결합에 의해서만 연결되어 있는 구조인 것이 바람직하다. R¹ 및 R²가 이러한 구조인 것에 의해, 구조 단위 (I)의 극성이 적절히 제어되는 것으로 생각되며, 그 결과 해상 성능을 보다 높일 수 있다. 또한, 환상 에테르 구조를 갖는 화학식 (1-1) 내지 (1-6) 및 (1-15) 등으로 표시되는 화합물도 더욱 바람직하고, 화학식 (1-1)로 표시되는 화합물도 특히 바람직하다.

[0066]

[A] 중합체에 있어서, 구조 단위 (I)의 함유율은 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대한 구조 단위 (I)의 총량이 5몰% 이상 70몰% 이하가 바람직하고, 5몰% 이상 50몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (I)의 함유율을 상기 범위로 함으로써, 다른 성능을 유지하면서 우수한 해상성을 발휘할 수 있다.

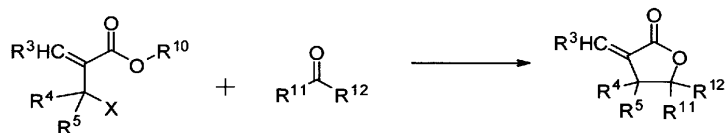
[0067]

<상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물의 제조 방법>

[0068]

상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물의 제조 방법으로는, 하기 식으로 표시되는 합성 반응식을 들 수 있다.

[0069]



[0070]

상기 반응식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 상기 화학식 (1)과 마찬가지로이다. R¹⁰은 탄소수 1 내지 20의 유기기이다. R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 유기기이고, R¹¹ 또는 R¹² 중 적어도 어느 하나에 헤테로 원자 또는 할로겐 원자를 갖고 있다. 또는, R¹¹과 R¹²가 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0071]

상기 반응식 중의 R¹⁰으로는, 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 보다 바람직하다. 구체적

으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1,1-디메틸에틸기, n-펜틸기, 1-메틸부틸기, 1-에틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, n-헥실기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 취급, 입수의 용이성 면에서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 1,1-디메틸에틸기가 바람직하다.

[0072] 상기 반응식 중의 R¹¹ 및 R¹²로는, 탄소수 1 내지 20의 유기기가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, R¹¹ 및 R¹²가 인접하는 탄소 원자와 함께 환을 형성하고 있는 것이 바람직하다.

[0073] 구체적으로는, 예를 들면 상기 화학식 (1-1)의 화합물의 예로서 이하의 방법을 들 수 있다.

[0074] 촉매로서 아연 분말이 첨가된 테트라히드로푸란(THF) 용매 중에, 각각 THF에 용해시킨 2-메틸테트라히드로푸란-3-온(화합물 a)과, 에틸(2-브로모메틸)아크릴레이트(화합물 b)를 적하하고, 실온에서 교반시킴으로써, 화합물 a와 화합물 b가 반응하고, 6-메틸-3-메틸렌-1,7-디옥사스피로[4,4]노난-2-온(상기 화학식 (1-1)로 표시되는 화합물)이 합성된다. 또한, 아연 분말이 첨가된 THF 용매 중에, 화합물 a 및 b의 첨가 전에 클로로트리메틸실란 등의 활성화제를 넣을 수 있다. 또한, 화학식 (1-1)로 표시되는 화합물 이외의 화합물에서는, 적절하게 화합물 a를 바꾸거나 함으로써 마찬가지로 합성할 수 있다.

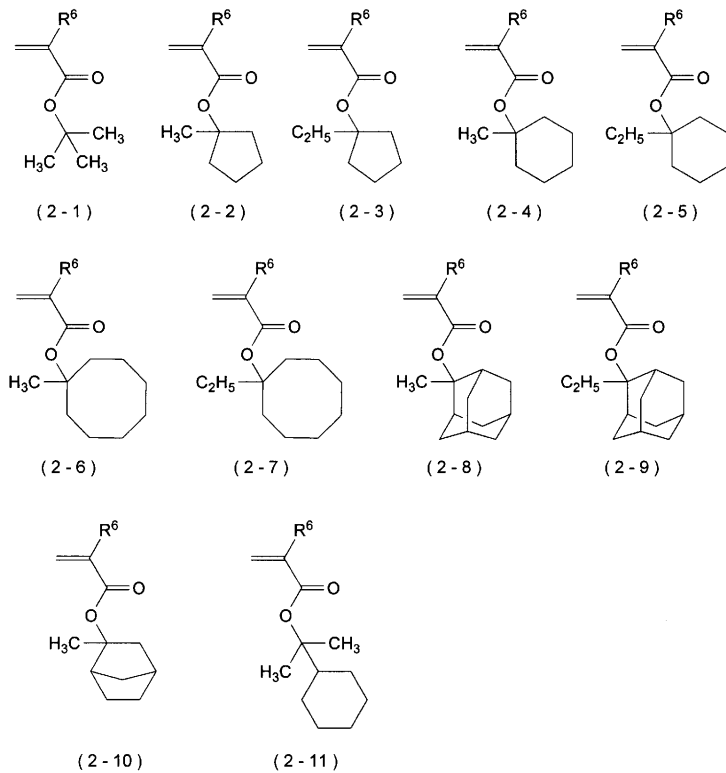
[0075] (구조 단위 (II))

[0076] [A] 중합체는 산 해리성을 갖는 이 구조 단위 (II)를 구비하기 때문에, 해당 감방사선성 수지 조성물의 레지스트로서의 해상 성능을 바람직하게 발휘할 수 있다.

[0077] 구조 단위 (II)를 제공하는 화합물을 나타내는 화학식 (2)에서의 R⁷, R⁸ 및 R⁹의 탄소수 1 내지 6의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기의 수소 원자를 치환하는 기로는, 수산기, 시아노기, 카르복실기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0078] R⁷ 및 R⁸이 서로 결합하여 이들이 결합하고 있는 탄소와 함께 형성하는 환 구조로는, 탄소수 3 내지 10의 시클로알칸디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등을 들 수 있다.

[0079] 화학식 (2)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 하기 화학식 (2-1) 내지 (2-11)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0080]

[0081] 상기 화학식 중, R⁶의 정의는 화학식 (2)와 마찬가지로이다.

[0082] 이들 중에서도, 화학식 (2-2) 내지 (2-7) 등 상기 화학식 (2a)로 표시되는 화합물이나, 화학식 (2-8) 및 (2-9)

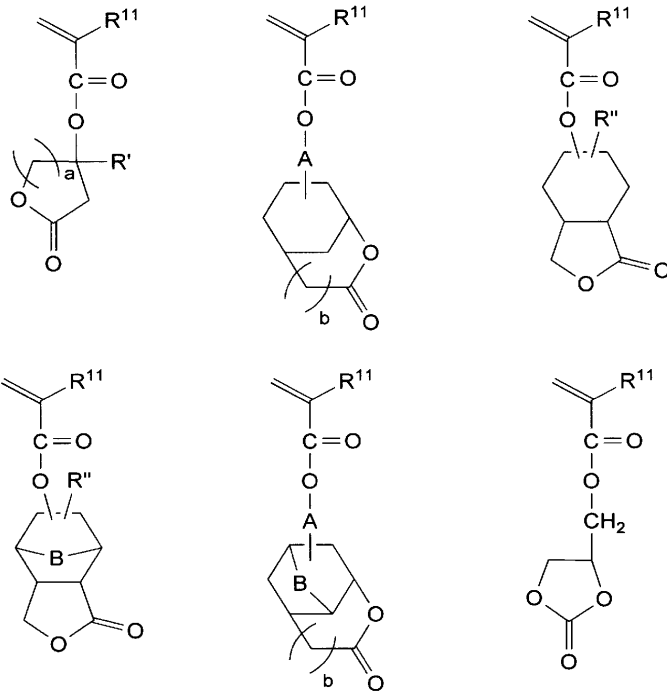
등 상기 화학식 (2b)로 표시되는 화합물이, 산에 의한 현상액에 대한 가용성이 높아져, 현상 콘트라스트를 보다 높일 수 있는 점에서 바람직하다.

[0083] [A] 중합체에 있어서, 구조 단위 (II)의 함유율은 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대한 구조 단위 (II)의 총량이 20몰% 이상 80몰% 이하가 바람직하고, 25몰% 이상 60몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (II)의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 현상 콘트라스트를 보다 높일 수 있다.

[0084] (그 밖의 구조 단위)

[0085] 또한, 중합체는, 구조 단위 (I) 및 구조 단위 (II) 이외의 구조 단위를 가질 수도 있다. 이러한 구조 단위로는, 락톤 구조 또는 환상 카보네이트 구조를 갖는 구조 단위(이하, "구조 단위 (III)"이라고도 함)를 들 수 있다. 단, 구조 단위 (III)에는, 구조 단위 (I)은 포함되지 않는다. [A] 중합체가 구조 단위 (III)을 구비함으로써, 레지스트 피막의 밀착성 등을 보다 높일 수 있다.

[0086] 구조 단위 (III)을 제공할 수 있는 화합물로는, 예를 들면 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0087]

[0088] 상기 화학식 중, R¹¹ 및 R'는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R''는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메톡시이다. A는 각각 독립적으로 단결합, 메틸렌기, *-CH₂COO- 및 *-CH₂CH₂O-이다. 단, *는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. B는 각각 독립적으로 메틸렌기 또는 산소 원자이다. a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.

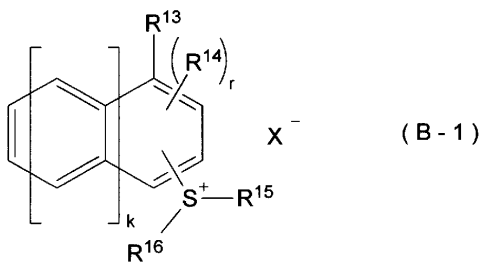
[0089] [A] 중합체에 있어서, 구조 단위 (III)의 함유율은 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대한 구조 단위 (III)의 총량이 10몰% 이상 60몰% 이하가 바람직하고, 15몰% 이상 50몰% 이하가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (III)의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 현상 콘트라스트를 보다 높일 수 있는 동시에, 레지스트 피막의 밀착성을 보다 높일 수 있다. 또한, [A] 중합체에 있어서, 구조 단위 (I)과 구조 단위 (III)의 합계 함유율이, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 30몰% 이상 70몰% 이하이면, 레지스트로서의 리소그래피 성능을 더욱 높일 수 있어 바람직하다.

[0090] <[A] 중합체의 제조 방법>

[0091] [A] 중합체는 라디칼 중합 등의 통상법에 따라서 합성할 수 있다. 예를 들면, 단량체 및 라디칼 개시제를 함유하는 용액을, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하하여 중합 반응시키는 방법;

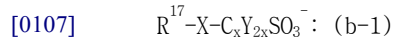
[0092] 단량체를 함유하는 용액과, 라디칼 개시제를 함유하는 용액을 각각 별도로, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하하여 중합 반응시키는 방법;

- [0093] 각각의 단량체를 함유하는 복수 종의 용액과, 라디칼 개시제를 함유하는 용액을 각각 별도로, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하하여 중합 반응시키는 방법 등의 방법으로 합성하는 것이 바람직하다. 또한, 단량체 용액에 대하여 단량체 용액을 적하하여 반응시키는 경우, 적하되는 단량체 용액 내의 단량체량은 중합에 이용되는 단량체 총량에 대하여 30몰% 이상이 바람직하고, 50몰% 이상이 보다 바람직하고, 70몰% 이상이 특히 바람직하다.
- [0094] 이들 방법에서의 반응 온도는 개시제 종류에 따라서 적절하게 결정하면 된다. 통상 30℃ 내지 180℃이고, 40℃ 내지 160℃가 바람직하고, 50℃ 내지 140℃가 더욱 바람직하다. 적하 시간은 반응 온도, 개시제의 종류, 반응시키는 단량체 등의 조건에 따라서 다르지만, 통상 30분 내지 8시간이고, 45분 내지 6시간이 바람직하고, 1시간 내지 5시간이 보다 바람직하다. 또한, 적하 시간을 포함하는 전체 반응 시간도 적하 시간과 마찬가지로 조건에 따라 다르지만, 통상 30분 내지 8시간이고, 45분 내지 7시간이 바람직하고, 1시간 내지 6시간이 보다 바람직하다.
- [0095] 상기 중합에 사용되는 라디칼 개시제로는, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있다. 이들 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0096] 중합 용매로는, 중합을 저해하는 용매(중합 금지 효과를 갖는 니트로벤젠, 연쇄 이동 효과를 갖는 머캅토 화합물 등) 이외의 용매이며, 그 단량체를 용해 가능한 용매이면 한정되지 않는다. 중합 용매로는, 예를 들면 알코올계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 에스테르·락톤계 용매, 니트릴계 용매 및 그의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0097] 중합 반응에 의해 얻어진 수지는 재침전법에 의해 회수하는 것이 바람직하다. 즉, 중합 반응 종료 후, 중합액을 재침전 용매에 투입함으로써, 목적으로 하는 수지를 분체로서 회수한다. 재침전 용매로는, 알코올류나 알칸류 등을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 재침전법 외에, 분액 조작이나 칼럼 조작, 한외여과 조작 등에 의해, 단량체, 올리고머 등의 저분자 성분을 제거하여 수지를 회수할 수도 있다.
- [0098] [A] 중합체의 GPC법에 의한 Mw로는, 1,000 내지 100,000이 바람직하고, 2,000 내지 50,000이 보다 바람직하고, 3,000 내지 20,000이 특히 바람직하다. [A] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 레지스트로서 이용하기에 충분한 레지스트 용제에 대한 용해성이 있으며, 또한 내 드라이 에칭성이나 밀착성이 보다 양호해진다.
- [0099] [A] 중합체의 Mw와 Mn의 비(Mw/Mn)로는, 통상 1 내지 3이고, 바람직하게는 1 내지 2이다.
- [0100] <[B] 산 발생제>
- [0101] [B] 산 발생제는 노광에 의해 산을 발생하고, 그 산에 의해 [A] 중합체 중에 존재하는 산 해리성기를 해리시켜 산을 발생시킨다. 그 결과 [A] 중합체 중의 산 해리성기가 해리되어, 용해성이 변화하기 때문에, 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0102] [B] 산 발생제로는, 예를 들면 오늄염 화합물, 술폰이미드 화합물, 할로젠 함유 화합물, 디아조케톤 화합물 등을 들 수 있다. 이들 [B] 산 발생제 중, 오늄염 화합물이 바람직하다.
- [0103] 오늄염 화합물로는, 예를 들면 술폰늄염(테트라히드로티오펜늄염을 포함함), 요오도늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.
- [0104] 본 발명에서의 [B] 산 발생제로는, 하기 화학식 (B-1)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

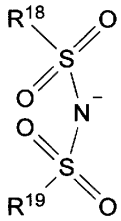


- [0105]
- [0106] 상기 화학식 (B-1)에서, R¹³은 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기 또는 탄소수 2 내지 11의 알콕시카르보닐기이고, R¹⁴는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10

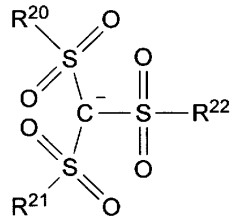
의 알콕실기 또는 탄소수 1 내지 10의 알칸술폰닐기이고, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 방향족 탄화수소기이다. 단, R¹⁵와 R¹⁶이 서로 결합하여 탄소수 2 내지 10의 2가의 기를 형성하고 있을 수도 있다. k는 0 내지 2의 정수이고, r은 0 내지 10의 정수이고, X⁻는 하기 화학식 (b-1) 내지 (b-3)으로 표시되는 음이온이다.



[0108] 상기 화학식 (b-1)에서, R¹⁷은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고, X는 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 아마이드 결합이고, Y는 수소 원자 또는 불소 원자이고, 복수 존재하는 Y는 동일하거나 상이할 수도 있다. x는 1 내지 10의 정수이다.



(b-2)



(b-3)

[0109] 상기 화학식 (b-2) 및 (b-3)에서, R¹⁸ 내지 R²²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 불소 치환 알킬기이다. 단, R¹⁸과 R¹⁹가, 또는 R²⁰ 내지 R²² 중 2개가 서로 결합하여 탄소수 2 내지 10의 2가의 불소 치환 알킬렌기를 형성하고 있을 수도 있다.

[0111] 상기 화학식 (B-1)에서, R¹³ 내지 R¹⁶으로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 네오펜틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다. 그 중에서는, 메틸기, 에틸기, n-부틸기 및 t-부틸기가 바람직하다.

[0112] 또한, R¹³ 및 R¹⁴로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 알콕실기로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기가 바람직하다.

[0113] 또한, R¹³으로 표시되는 탄소수 2 내지 11의 알콕시카르보닐기로는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기가 바람직하다.

[0114] 또한, R¹⁴로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 알칸술폰닐기로는, 메탄술폰닐기, 에탄술폰닐기, n-프로판술폰닐기, n-부탄술폰닐기, 시클로펜탄술폰닐기, 시클로헥산술폰닐기가 바람직하다.

[0115] 또한, 상기 화학식 (B-1)에서는, r이 0 내지 2의 정수인 것이 바람직하다.

[0116] 상기 화학식 (B-1)에서, R¹⁵ 및 R¹⁶으로 표시되는 방향족 탄화수소기로는, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, 2,3-디메틸페닐기 등을 들 수 있다. 이들 기의 수소 원자를 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 니트로기, 알콕실기, 알콕시알킬기, 알콕시카르보닐기 및 알콕시카르보닐옥시기의 군에서 선택되는 적어도 1종의 기로 치환한 기일 수도 있다.

[0117] 알콕시알킬기로는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 2-메톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 시클로알칸 구조를 갖는 알콕시알킬기 등을 들 수 있다. 이들 기의 탄소수는 1 내지 20인 것이 바람직하다.

[0118] 알콕시카르보닐기로는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, 2-메틸프로폭시카르보닐기, 1-메틸프로폭시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, 시클로펜틸옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐 등을 들 수 있다. 이들 기의 탄소수는 2 내지 21인 것이 바람직하다.

[0119] 알콕시카르보닐옥시기로는, 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, n-프로폭시카르보닐옥시기, n-부톡시

카르보닐옥시기 등의 직쇄상 알콕시카르보닐옥시기; i-프로콕시카르보닐옥시기, t-부콕시카르보닐옥시기 등의 분지상 알콕시카르보닐옥시기; 시클로펜틸옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐 등의 시클로알킬옥시카르보닐기 등을 들 수 있다. 이들 기의 탄소수는 2 내지 21인 것이 바람직하다.

[0120] 또한, R¹⁵와 R¹⁶이 서로 결합하여 형성되는 "탄소수 2 내지 10의 2가의 기"로는, R¹⁵와 R¹⁶이 서로 결합하여, 상기 화학식 (B-1) 중의 황 원자와 함께 5원 또는 6원의 환을 형성한 구조, 그 중에서도 5원의 환(테트라히드로티오펜환)을 형성한 구조가 바람직하다.

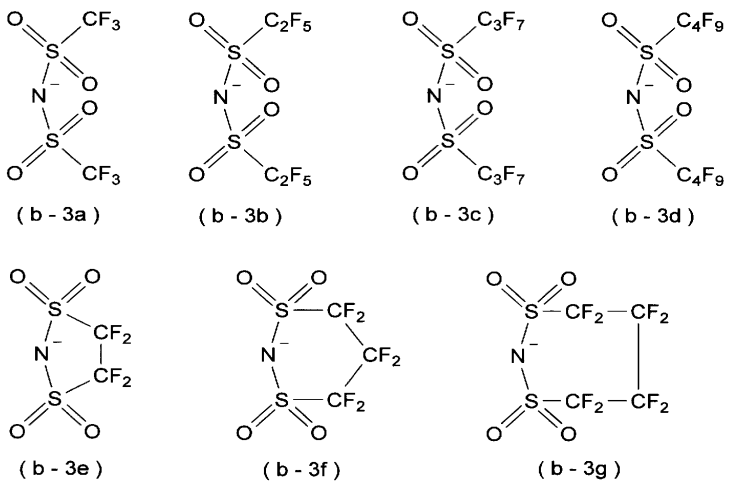
[0121] 상기 화학식 (B-1)의 양이온으로는, 트리페닐술포늄 양이온, 트리-1-나프틸술포늄 양이온, 트리-tert-부틸페닐술포늄 양이온, 4-플루오로페닐-디페닐술포늄 양이온, 디-4-플루오로페닐-페닐술포늄 양이온, 트리-4-플루오로페닐술포늄 양이온, 4-시클로헥실페닐-디페닐술포늄 양이온, 4-메탄술포닐페닐-디페닐술포늄 양이온, 4-시클로헥산술포닐-디페닐술포늄 양이온, 1-나프틸디메틸술포늄 양이온, 1-나프틸디에틸술포늄 양이온, 1-(4-히드록시나프틸)디메틸술포늄 양이온, 1-(4-메틸나프틸)디메틸술포늄 양이온, 1-(4-메틸나프틸)디에틸술포늄 양이온, 1-(4-시아노나프틸)디메틸술포늄 양이온, 1-(4-시아노나프틸)디에틸술포늄 양이온, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오펜 양이온, 1-(4-메톡시나프틸)테트라히드로티오펜 양이온, 1-(4-에톡시나프틸)테트라히드로티오펜 양이온, 1-(4-n-프로콕시나프틸)테트라히드로티오펜 양이온, 1-(4-n-부콕시나프틸)테트라히드로티오펜 양이온, 2-(7-메톡시나프틸)테트라히드로티오펜 양이온, 2-(7-에톡시나프틸)테트라히드로티오펜 양이온, 2-(7-n-프로콕시나프틸)테트라히드로티오펜 양이온, 2-(7-n-부콕시나프틸)테트라히드로티오펜 양이온 등이 바람직하다.

[0122] 상기 화학식 (b-1)에서, R¹⁷로 표시되는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소기로는, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로알킬기, 아다만틸기 등의 유교 지환식 탄화수소기가 바람직하고, 그 중에서도 아다만틸기가 바람직하다.

[0123] 상기 화학식 (b-2) 및 (b-3)에서, R¹⁸ 내지 R²²로 표시되는 탄소수 1 내지 10의 불소 치환알킬기로는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 노나플루오로부틸기, 도데카플루오로펜틸기, 퍼플루오로옥틸기 등을 들 수 있다.

[0124] R¹⁸과 R¹⁹이, 또는 R²⁰ 내지 R²² 중의 2개가 서로 결합하여 형성되는 탄소수 2 내지 10의 2가의 불소 치환 알킬렌기로는, 테트라플루오로에틸렌기, 헥사플루오로프로필렌기, 옥타플루오로부틸렌기, 데카플루오로펜틸렌기, 운데카플루오로헥실렌기 등을 들 수 있다.

[0125] 상기 화학식 (B-1)의 음이온 부위로는, 트리플루오로메탄술포네이트 음이온, 퍼플루오로-n-부탄술포네이트 음이온, 퍼플루오로-n-옥탄술포네이트 음이온, 2-(비시클로[2.2.1]헵트-2-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트 음이온, 2-(비시클로[2.2.1]헵트-2-일)-1,1-디플루오로에탄술포네이트 음이온, 1-아다만틸술포네이트 음이온 외에, 하기 화학식 (b-3a) 내지 (b-3g)로 표시되는 음이온이 바람직하다.



[0126] 이들 산 발생제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0127]

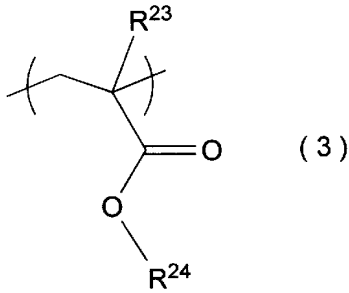
[0128] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 있어서, [B] 산 발생제의 함유량은, 레지스트로서의 감도 및 현상성을 확보하는 관점에서, [A] 중합체 100질량부에 대하여 통상 0.1 내지 30질량부이고, 0.5 내지 20질량부인 것이 바람

직하다. 이 함유량이 0.1질량부 미만이면, 감도 및 현상성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 30질량부를 초과하면, 방사선에 대한 투명성이 저하되어, 직사각형의 레지스트 패턴이 얻기 어려워지는 경향이 있다.

- [0129] <[C] 유기 용매>
- [0130] [C] 유기 용매로는, 적어도 [A] 중합체, [B] 산 발생제 및 희망에 따라 첨가되는 그 밖의 임의 성분을 용해 가능한 용매이면 특별히 한정되지 않다. [C] 유기 용매로는, 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 유기 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 유기 용매, 탄화수소계 용매 등을 사용할 수 있다.
- [0131] 알코올계 용매로는, 예를 들면
- [0132] 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, i-펜탄올, 2-메틸부탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-메틸펜탄올, sec-헥산올, 2-에틸부탄올, sec-헵탄올, 3-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알코올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, n-데칸올, sec-운데실알코올, 트리메틸노닐알코올, sec-테트라데실알코올, sec-헵타데실알코올, 푸르푸릴알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 디아세톤알코올 등의 모노알코올계 용매;
- [0133] 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 다가 알코올계 용매;
- [0134] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 에틸렌글리콜모노-2-에틸부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0135] 에테르계 용매로는, 예를 들면 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디페닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0136] 케톤계 용매로는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-i-부틸케톤, 트리메틸노나논, 시클로헵타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토페논 등의 케톤계 용매를 들 수 있다.
- [0137] 아미드계 용매로는, 예를 들면 N,N'-디메틸이미다졸리딘, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0138] 에스테르계 용매로는, 예를 들면 디에틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 아세트산메틸, 아세트산에틸, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 아세트산 sec-부틸, 아세트산 n-펜틸, 아세트산 sec-펜틸, 아세트산 3-메톡시부틸, 아세트산메틸펜틸, 아세트산 2-에틸부틸, 아세트산 2-에틸헥실, 아세트산벤질, 아세트산시클로헥실, 아세트산메틸시클로헥실, 아세트산 n-노닐, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세트산에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노프로필에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노부틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디아세트산글리콜, 아세트산메톡시트리글리콜, 프로피온산에틸, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 i-아밀, 옥살산디에틸, 옥살산디-n-부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산 n-부틸, 락트산 n-아밀, 말론산디에틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸 등을 들 수 있다.
- [0139] 탄화수소계 용매로는, 예를 들면
- [0140] n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, n-헵탄, i-헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-옥탄, i-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매;

- [0141] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, i-프로필벤젠, 디에틸벤젠, i-부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디-i-프로필벤젠, n-아밀나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0142] 이들 유기 용매는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0143] <그 밖의 임의 성분>
- [0144] 해당 감방사선성 수지 조성물에 함유될 수도 있는 그 밖의 임의 성분으로는, 예를 들면 [F] [A] 중합체 이외의 불소 원자를 함유하는 중합체(이하, "[F] 중합체"라고도 함), 계면 활성제, 산 확산 제어제, 지환식 골격 함유 화합물, 증감제, 가교제 등을 들 수 있다.
- [0145] <[F] 중합체>
- [0146] 해당 감방사선성 수지 조성물은 적합 성분으로서 [F] 불소 원자를 갖는 중합체를 더 함유할 수 있다. 해당 감방사선성 수지 조성물이 [F] 중합체를 함유함으로써, 레지스트막의 소수성이 향상하여 액침 노광을 행한 경우에도 물질 용출 억제 효과가 우수하고, 레지스트막과 액침액의 후퇴 접촉각을 충분히 크게 할 수 있어, 고속으로 스캔 노광한 경우에 물방울이 남지 않는 등의 효과를 발휘하기 때문에, 해당 감방사선성 수지 조성물의 액침 노광용으로서의 유용성이 높아진다.
- [0147] 불소 함유 수지의 구조는 특별히 한정되지 않으며, (1) 그 자체는 현상액에 불용이며, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 불소 함유 수지, (2) 그 자체가 현상액에 가용이고, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 불소 함유 수지, (3) 그 자체는 현상액에 불용이며, 알칼리의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 불소 함유 수지, (4) 그 자체가 현상액에 가용이며, 알칼리의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 불소 함유 수지 등을 들 수 있다.
- [0148] [F] 불소 원자를 갖는 중합체의 양태로는, 예를 들면
- [0149] 주쇄에 불소화알킬기가 결합한 구조;
- [0150] 측쇄에 불소화알킬기가 결합한 구조;
- [0151] 주쇄와 측쇄에 불소화알킬기가 결합한 구조를 들 수 있다.
- [0152] 주쇄에 불소화알킬기가 결합한 구조를 제공하는 단량체로는, 예를 들면 α -트리플루오로메틸아크릴레이트 화합물, β -트리플루오로메틸아크릴레이트 화합물, α, β -트리플루오로메틸아크릴레이트 화합물, 1종 이상의 비닐 부위의 수소가 트리플루오로메틸기 등의 불소화알킬기로 치환된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0153] 측쇄에 불소화알킬기가 결합한 구조를 제공하는 단량체로는, 예를 들면 노르보르넨 등의 지환식 올레핀 화합물의 측쇄가 불소화알킬기나 그의 유도체인 것, 아크릴산 또는 메타크릴산의 측쇄가 불소화알킬기나 그의 유도체의 에스테르 화합물, 1종 이상의 올레핀의 측쇄(이중 결합을 포함하지 않는 부위)가 불소화알킬기나 그의 유도체인 것 등을 들 수 있다.
- [0154] 주쇄와 측쇄에 불소화알킬기가 결합한 구조를 제공하는 단량체로는, 예를 들면 α -트리플루오로메틸아크릴산, β -트리플루오로메틸아크릴산, α, β -트리플루오로메틸아크릴산 등의 측쇄가 불소화알킬기나 그의 유도체의 에스테르 화합물, 1종 이상의 비닐 부위의 수소가 트리플루오로메틸기 등의 불소화알킬기로 치환된 화합물의 측쇄를 불소화알킬기나 그의 유도체로 치환한 것, 1종 이상의 지환식 올레핀 화합물의 이중 결합에 결합하고 있는 수소를 트리플루오로메틸기 등의 불소화알킬기로 치환하고, 또한 측쇄가 불소화알킬기나 그의 유도체인 것 등을 들 수 있다. 또한, 지환식 올레핀 화합물이란, 환의 일부가 이중 결합인 화합물을 나타낸다.
- [0155] [F] 중합체는 하기 화학식 (3)으로 표시되는 구조 단위 (f1) 및/또는 화학식 (4)로 표시되는 구조 단위 (f2)를 갖는 것이 바람직하고, 또한 구조 단위 (f1) 및 구조 단위 (f2) 이외의 "다른 구조 단위"를 가질 수도 있다. 이하, 각 구조 단위를 상술한다.
- [0156] [구조 단위 (f1)]

[0157] 구조 단위 (f1)은 하기 화학식 (3)으로 표시되는 구조 단위이다.



[0158]

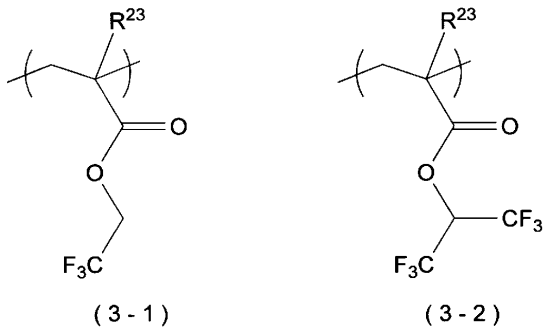
[0159] 상기 화학식 (3)에서, R²³은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R²⁴는 불소 원자를 갖는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 불소 원자를 갖는 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이다. 단, 상기 알킬기 및 지환식 탄화수소기는, 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환될 수도 있다.

[0160] 상기 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있다.

[0161] 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로는, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로펜틸프로필기, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥틸기, 시클로옥틸기, 시클로옥틸메틸기 등을 들 수 있다.

[0162] 구조 단위 (f1)을 제공하는 단량체로는, 예를 들면 트리플루오로메틸(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 n-프로필(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 i-프로필(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 n-부틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 i-부틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 t-부틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로)프로필(메트)아크릴레이트, 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로)펜틸(메트)아크릴레이트, 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로)헥실(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 1-(2,2,3,3,3-펜타플루오로)프로필(메트)아크릴레이트, 1-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로)펜타(메트)아크릴레이트, 1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헵타데카플루오로)데실(메트)아크릴레이트, 1-(5-트리플루오로메틸-3,3,4,4,5,6,6-옥타플루오로)헥실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0163] 구조 단위 (f1)로는, 예를 들면 하기 화학식 (3-1) 및 (3-2)로 표시되는 구조 단위를 들 수 있다.



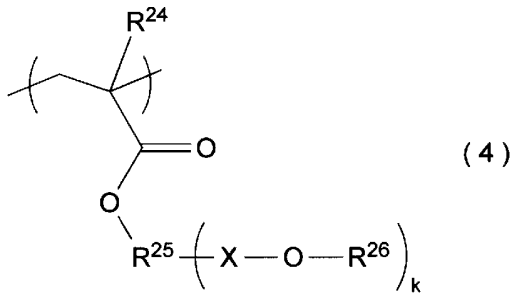
[0164]

[0165] 상기 화학식 (3-1) 및 (3-2)에서, R²³은 상기 화학식 (3)과 동의이다.

[0166] [F] 중합체에 있어서, 구조 단위 (f1)의 함유율은 [F] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰% 내지 70몰%가 바람직하고, 20몰% 내지 60몰%가 보다 바람직하다. 또한 [F] 중합체는, 구조 단위 (f1)을 1종 또는 2종 이상을 가질 수도 있다.

[0167] [구조 단위 (f2)]

[0168] 구조 단위 (f2)는 하기 화학식 (4)로 표시되는 구조 단위이다.



[0169]

[0170] 상기 화학식 (4)에서, R²⁴는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R²⁵는 (k+1)개의 연결기이다. X는 불소 원자를 갖는 2가의 연결기이다. R²⁶은 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. k는 1 내지 3의 정수이다. 단, k가 2 또는 3인 경우, 복수의 X 및 R²⁶은 각각 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0171] 상기 화학식 (4)에서, R²⁵가 나타내는 (k+1)개의 연결기로는, 예를 들면 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기, 탄소수 3 내지 30의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기, 또는 이들 기와 산소 원자, 황 원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 이미노기 및 아미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 조합한 기를 들 수 있다. 또한, 상기 (k+1)개의 연결기는 치환기를 가질 수도 있다.

[0172] 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기로는, 예를 들면 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 데칸, 이코산, 트리아콘탄 등의 탄화수소기에서 (k+1)개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다.

[0173] 탄소수 3 내지 30의 지환식 탄화수소기로는, 예를 들면

[0174] 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로데칸, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등의 단환식 포화 탄화수소;

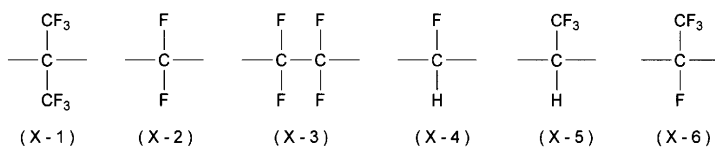
[0175] 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐, 시클로데센, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔, 시클로데카디엔 등의 단환식 불포화 탄화수소;

[0176] 비시클로[2.2.1]헵탄, 비시클로[2.2.2]옥탄, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데칸, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데칸, 아다만탄 등의 다환식 포화 탄화수소;

[0177] 비시클로[2.2.1]헵텐, 비시클로[2.2.2]옥텐, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데센, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데센, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데센 등의 다환식 탄화수소기에서 (m+1)개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다.

[0178] 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기로는, 예를 들면 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 테트라센, 펜타센, 피렌, 피센, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 메시틸렌, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소기에서 (m+1)개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다.

[0179] 상기 화학식 (4)에서, X가 나타내는 불소 원자를 갖는 2가의 연결기로는, 불소 원자를 갖는 탄소수 1 내지 20의 2가의 직쇄상 탄화수소기를 들 수 있다. X로는, 예를 들면 하기 화학식 (X-1) 내지 (X-6)으로 표시되는 구조 등을 들 수 있다.



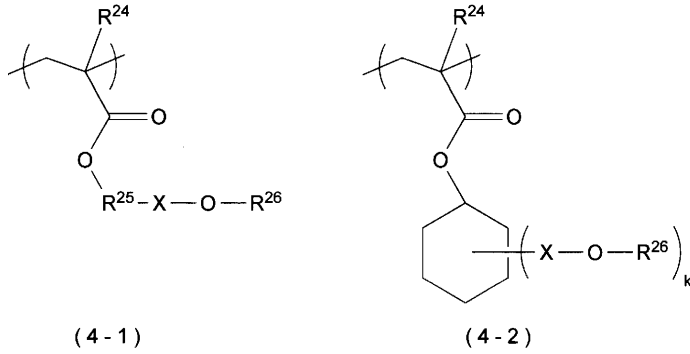
[0180]

[0181] X로는, 상기 화학식 (X-1) 및 (X-2)로 표시되는 구조가 바람직하다.

[0182] 상기 화학식 (4)에서, R²⁶이 나타내는 유기기로는, 예를 들면 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기, 탄소수 3 내지 30의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기, 또는 이들 기와 산소 원

자, 황 원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 이미노기 및 아미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 조합한 기를 들 수 있다.

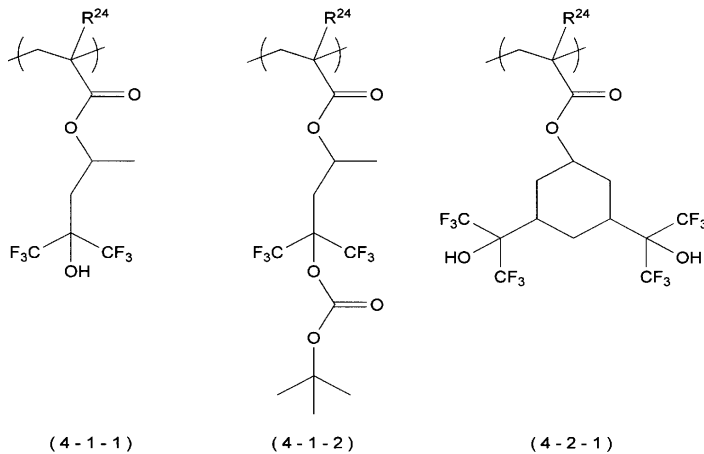
[0183] 상기 구조 단위 (f2)로는, 예를 들면 하기 화학식 (4-1) 및 화학식 (4-2)로 표시되는 구조 단위를 들 수 있다.



[0184] 상기 화학식 (4-1)에서, R²⁵는 탄소수 1 내지 20의 2가의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기이다. R²⁴, X 및 R²⁶은 상기 화학식 (4)와 동의어이다.

[0186] 상기 화학식 (4-2)에서, R²⁴, X, R²⁶ 및 k는 상기 화학식 (4)와 동의어이다. 단, k가 2 또는 3인 경우, 복수의 X 및 R²⁶은 각각 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0187] 상기 화학식 (4-1) 및 화학식 (4-2)로 표시되는 구조 단위로는, 예를 들면 하기 화학식 (4-1-1), 화학식 (4-1-2) 및 화학식 (4-2-1)로 표시되는 구조 단위를 들 수 있다.



[0188] 상기 화학식 (4-1-1), (4-1-2) 및 (4-2-1)에서, R²⁴는 상기 화학식 (4)와 동의어이다.

[0190] 구조 단위 (f2)를 제공하는 단량체로는, 예를 들면 (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-3-프로필)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-부틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-5-헥틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-헥틸)에스테르, (메트)아크릴산2-{[5-(1',1',1'-트리플루오로-2'-트리플루오로메틸-2'-히드록시)프로필]비시클로[2.2.1]헵틸}에스테르 등을 들 수 있다.

[0191] [F] 중합체에 있어서, 구조 단위 (f2)의 함유율은 [F] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 20몰% 내지 80몰%가 바람직하고, 30몰% 내지 70몰%가 보다 바람직하다. 또한, [F] 중합체는, 구조 단위 (f2)를 1종, 또는 2종 이상을 가질 수도 있다.

[0192] [다른 구조 단위]

[0193] [F] 중합체는, 또한 "다른 구조 단위"로서, 현상액에 대한 가용성을 높이기 위해서 락톤 구조를 포함하는 구조 단위, 에칭 내성을 높이기 위해서 지환식 구조를 포함하는 구조 단위 등을 1종 이상 가질 수도 있다. 이러한 락톤 구조를 포함하는 구조 단위 및 지환식 구조를 포함하는 구조 단위로는, [A] 중합체의 락톤 구조를 갖는 구

조 단위와 마찬가지로의 구조 단위를 들 수 있다.

- [0194] [F] 중합체에 있어서, 다른 구조 단위의 함유율은 [F] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 통상 90몰% 이하이고, 10몰% 내지 80몰%가 바람직하고, 20몰% 내지 70몰%가 보다 바람직하다. 또한, [F] 중합체는 다른 구조 단위를 1종, 또는 2종 이상을 가질 수도 있다.
- [0195] [F] 중합체의 배합량으로는, [A] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부 내지 20질량부가 바람직하고, 1질량부 내지 10질량부가 보다 바람직하고, 1질량부 내지 7.5질량부가 특히 바람직하다. 0.1질량부 미만이면, [F] 중합체를 함유시키는 효과가 충분하지 않은 경우가 있다. 한편, 20질량부를 초과하면, 레지스트 표면의 발수성이 너무 높아져 현상 불량이 발생하는 경우가 있다.
- [0196] [F] 중합체에서의 불소 원자의 함유 비율로는, [A] 중합체보다 큰 것이 바람직하다. [F] 중합체에서의 불소 원자의 함유 비율로는, [F] 중합체 전량을 100질량%로 해서, 통상 5질량% 이상이고, 바람직하게는 5질량% 내지 50질량%이고, 보다 바람직하게는 5질량% 내지 45질량%이다. 또한, 이 불소 원자 함유 비율은 ¹³C-NMR에 의해 측정할 수 있다. [F] 중합체에서의 불소 원자 함유 비율이 [A] 중합체보다 큰 것이면, [F] 중합체 및 [A] 중합체를 함유하는 감방사선성 수지 조성물에 의해 형성된 포토레지스트막 표면의 발수성을 높일 수 있어, 액침 노광시에 상층막을 별도 형성할 필요가 없게 된다. 상기한 효과를 충분히 발휘하기 위해서는, 상기 [A] 중합체에서의 불소 원자의 함유 비율과, 상기 [F] 중합체에서의 불소 원자의 함유 비율의 차이가 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 3질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0197] <[F] 중합체의 합성 방법>
- [0198] [F] 중합체는, 예를 들면 소정의 각 구조 단위에 대응하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제를 사용하여, 적당한 용매 중에서 중합함으로써 제조할 수 있다.
- [0199] 상기 중합에 사용되는 용매로는, 예를 들면
- [0200] n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸류;
- [0201] 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류;
- [0202] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류;
- [0203] 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화탄화수소류;
- [0204] 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산에스테르류;
- [0205] 아세톤, 2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류;
- [0206] 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르류;
- [0207] 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올 등의 알코올류 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 단독으로 사용할 수도 있고 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0208] 상기 중합에서의 반응 온도는 통상 40℃ 내지 150℃, 50℃ 내지 120℃가 바람직하다. 반응 시간은 통상 1시간 내지 48시간, 1시간 내지 24시간이 바람직하다.
- [0209] [F] 중합체의 Mw는 1,000 내지 50,000이 바람직하고, 1,000 내지 40,000이 보다 바람직하고, 1,000 내지 30,000이 특히 바람직하다. [F] 중합체의 Mw가 1,000 미만인 경우, 충분한 후퇴 접촉각을 얻을 수 없다. 한편, Mw가 50,000을 초과하면, 레지스트로 했을 때의 현상성이 저하되는 경향이 있다.
- [0210] [F] 중합체의 Mw와 GPC법에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)로는, 1 내지 5가 바람직하고, 1 내지 4가 보다 바람직하다.
- [0211] <계면 활성제>
- [0212] 계면 활성제는, 도포성, 스트리에이션, 현상성 등을 개량하는 효과를 발휘한다. 계면 활성제로는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌 n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 n-노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 비이온계 계면 활성제 외에, 이하 상품명으로 KP341(신에쓰 가가꾸 고교사), 폴리플로우 No.75, 동 No.95(이상, 교에이샤 가가꾸사), 에프톱 EF301, 동 EF303, 동 EF352(이상, 토캠 프로덕츠사), 메가페이스

F171, 동 F173(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사), 플루오라드 FC430, 동 FC431(이상, 스미토모 쓰리엠사), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106(이상, 아사히 글래스고교사) 등을 들 수 있다. 이들 계면 활성제는, 단독으로 사용할 수도 있고 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0213] <산 확산 제어제>

[0214] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 산 확산 제어제를 더 함유할 수도 있다. 이 산 확산 제어제는 노광에 의해 산 발생제로부터 발생하는 산의 레지스트 피막 내에서의 확산 현상을 제어하여, 비노광 영역에서의 바람직하지 않은 화학 반응을 억제하는 것이다. 이러한 산 확산 제어제를 배합함으로써, 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 저장 안정성이 향상되고, 레지스트로서의 해상도가 더욱 향상됨과 동시에, 노광에서부터 노광 후의 가열 처리까지의 노광후 지연 시간(PED)의 변동에 따른 레지스트 패턴의 선폭 변화를 억제할 수 있어, 공정 안정성이 매우 우수한 조성물이 얻어진다.

[0215] 산 확산 제어제로는, 예를 들면 N-t-알콕시카르보닐기를 갖는 질소 함유 화합물이 바람직하게 이용된다. 구체적으로는, N-t-부톡시카르보닐디-n-옥틸아민, N-t-아밀옥시카르보닐디-n-옥틸아민, N-t-부톡시카르보닐디-n-노닐아민, N-t-아밀옥시카르보닐디-n-노닐아민, N-t-부톡시카르보닐디-n-데실아민, N-t-아밀옥시카르보닐디-n-데실아민, N-t-부톡시카르보닐디시클로헥실아민, N-t-아밀옥시카르보닐디시클로헥실아민, N-t-부톡시카르보닐-1-아다만틸아민, N-t-아밀옥시카르보닐-1-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-2-아다만틸아민, N-t-아밀옥시카르보닐-2-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-N-메틸-1-아다만틸아민, N-t-아밀옥시카르보닐-N-메틸-1-아다만틸아민, (S)-(-)-1-(t-부톡시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, (S)-(-)-1-(t-아밀옥시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, (R)-(+)-1-(t-부톡시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, (R)-(+)-1-(t-아밀옥시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-아밀옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-부톡시카르보닐피롤리딘, N-t-아밀옥시카르보닐피롤리딘, N,N'-디-t-부톡시카르보닐피페라진, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐피페라진, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1-아다만틸아민, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N-t-아밀옥시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라-t-아밀옥시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,9-디아미노노난, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,9-디아미노노난, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,10-디아미노데칸, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,10-디아미노데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-아밀옥시카르보닐-2-메틸벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸, N-t-아밀옥시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸 등의 화합물을 들 수 있다.

[0216] 또한, 산 확산 제어제로는, 상기 화합물 이외에도, 예를 들면 3급 아민 화합물, 4급 암모늄히드록시드 화합물, 그 밖의 질소 함유 복소환 화합물 등의 질소 함유 화합물이 이용된다.

[0217] 3급 아민 화합물로는, 예를 들면 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 시클로헥실디메틸아민, 디시클로헥실메틸아민, 트리시클로헥실아민 등의 트리(시클로)알킬아민류;

[0218] 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, 2,6-디메틸아닐린, 2,6-디이소프로필아닐린 등의 방향족 아민류;

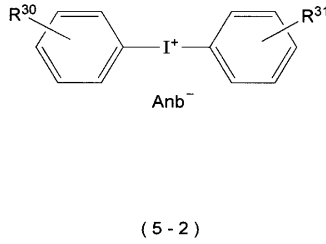
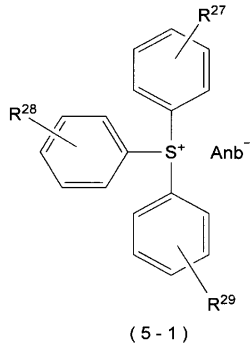
[0219] 트리에탄올아민, N,N-디(히드록시에틸)아닐린 등의 알칸올아민류;

[0220] N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민, 1,3-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠테트라메틸렌디아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 비스(2-디에틸아미노에틸)에테르 등을 들 수 있다.

[0221] 4급 암모늄 히드록시드 화합물로는, 예를 들면 테트라-n-프로필암모늄히드록시드, 테트라-n-부틸암모늄히드록시드 등을 들 수 있다.

[0222] 또한, 산 확산 제어제로는, 노광에 의해 분해되어 산 확산 제어성으로서의 염기성을 잃는 오늄염 화합물을 이용할 수도 있다. 이러한 오늄염 화합물의 구체예로는, 하기 화학식 (5-1)로 표시되는 술포늄염 화합물, 및 하기

화학식 (5-2)로 표시되는 요오도늄염 화합물을 들 수 있다.



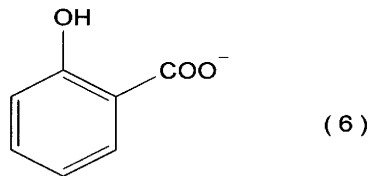
[0223]

[0224]

[0225]

상기 화학식 (5-1) 및 화학식 (5-2)에서의 R²⁷ 내지 R³¹은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕실기, 히드록실기 또는 할로젠 원자이다.

또한, Anb⁻는, OH⁻, R³²-COO⁻, R³²-SO₃⁻(단, R³²는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기 또는 알칸올기임) 또는 하기 화학식 (6)으로 표시되는 음이온을 나타낸다.



[0226]

[0227]

상기 술포늄염 화합물 및 요오도늄염 화합물의 구체예로는, 트리페닐술포늄히드록시드, 트리페닐술포늄아세테이트, 트리페닐술포늄살리실레이트, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄히드록시드, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄아세테이트, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄살리실레이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄히드록시드, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄아세테이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄히드록시드, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄아세테이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄살리실레이트, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄히드록시드, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄아세테이트, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄살리실레이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 10-캄포술포네이트, 디페닐요오도늄 10-캄포술포네이트, 트리페닐술포늄 10-캄포술포네이트, 4-t-부톡시페닐·디페닐술포늄 10-캄포술포네이트 등을 들 수 있다.

[0228]

산 확산 제어제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하고 사용할 수 있다. 산 확산 제어제의 함유 비율로는, [A] 중합체 100질량부에 대하여 10질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 8질량부 이하가 보다 바람직하다. 사용량이 10질량부를 초과하면, 레지스트로서의 감도가 저하되는 경향이 있다. 함께 사용량이 10질량부를 초과하면, 레지스트로서의 감도가 현저히 저하되는 경향이 있다.

[0229]

<지환식 골격 함유 화합물>

[0230]

지환식 골격 함유 화합물은 드라이 에칭 내성, 패턴 형상, 기관과의 집착성 등을 개선하는 효과를 발휘한다.

[0231]

지환식 골격 함유 화합물로는, 예를 들면

[0232]

1-아다만탄카르복실산, 2-아다만탄, 1-아다만탄카르복실산 t-부틸 등의 아다만탄 유도체류;

[0233]

데옥시콜산 t-부틸, 데옥시콜산 t-부톡시카르보닐메틸, 데옥시콜산 2-에톡시에틸 등의 데옥시콜산에스테르류;

[0234]

리토콜산 t-부틸, 리토콜산 t-부톡시카르보닐메틸, 리토콜산 2-에톡시에틸 등의 리토콜산에스테르류;

[0235]

3-[2-히드록시-2,2-비스(트리플루오로메틸)에틸] 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸, 2-히드록시-9-메톡시카르보닐-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]노난 등을 들 수 있다. 이들의 지환식 골격 함유 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0236]

<증감제>

[0237]

증감제는 [B] 산 발생제의 생성량을 증가하는 작용을 나타내는 것으로, 해당 감방사선성 수지 조성물의 "겉보기

감도"를 향상시키는 효과를 발휘한다.

- [0238] 증감제로는, 예를 들면 카르바졸류, 아세토페논류, 벤조페논류, 나프탈렌류, 페놀류, 비아세틸, 에오신, 로즈벤갈, 피렌류, 안트라센류, 페노티아진류 등을 들 수 있다. 이들 증감제는 단독으로 사용할 수도 있고 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0239] <감방사선성 수지 조성물의 제조>
- [0240] 해당 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들면 [C] 유기 용매 중에서 [A] 중합체, [B] 산 발생제 및 그 밖의 성분을 소정의 비율로 혼합함으로써 제조할 수 있다. 또한, 해당 조성물은 적당한 유기 용매에 용해 또는 분산시킨 상태로 제조되어 사용될 수 있다.
- [0241] <포토레지스트 패턴의 형성 방법>
- [0242] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 화학 증폭형 레지스트로서 유용하다. 포지티브형의 화학 증폭형 레지스트에서는, 노광에 의해 산 발생체로부터 발생한 산의 작용에 의해, 수지 성분, 주로 [A] 중합체 중의 산 해리성기가 해리되어 카르복실기로 대표되는 극성기를 발생한다. 그 결과 레지스트의 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 높아져서, 이 노광부가 알칼리 현상액에 의해 용해, 제거되어, 포지티브형의 포토레지스트 패턴이 얻어진다.
- [0243] 네가티브형인 경우, 가교제 등을 함유시킴으로써, 노광에 의해 산 발생체로부터 발생한 산의 작용에 의해, 알칼리 용해성의 수지 성분과 가교제의 가교 반응이 용이하게 일어난다. 그 결과 레지스트의 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 낮아지고, 미노광부가 알칼리 현상액에 의해 용해, 제거되어 레지스트 패턴이 얻어진다. 또한, 네가티브형으로 하는 경우에는, 현상액으로서 유기 용매를 이용하거나 함으로써, 네가티브형의 포토레지스트 패턴을 얻을 수 있다.
- [0244] 이하, 포지티브형의 감방사선성 수지 조성물을 이용한 포토레지스트 패턴의 형성 방법에 대해서 상술한다.
- [0245] 포토레지스트 패턴 형성 방법은, 예를 들면 이하에 나타낸 바와 같은 절차에 따라서 행하는 것이 일반적이다. (1) 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 기판상에 포토레지스트막을 형성한 후(공정 (1)), (2) 형성된 포토레지스트막에(필요에 따라서 액침 매체를 통해), 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 방사선을 조사하여 노광하고(공정 (2)), 기판(노광된 포토레지스트막)을 가열하고(공정 (3)), 이어서 (4) 현상하면(공정 (4)), 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0246] 공정 (1)에서는, 감방사선성 수지 조성물을, 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 적절한 도포 수단에 의해, 기판(실리콘 웨이퍼, 이산화규소, 반사 방지막으로 피복된 웨이퍼 등)상에 도포함으로써 포토레지스트막을 형성한다. 구체적으로는, 얻어지는 레지스트막이 소정의 막 두께가 되도록 수지 조성물 용액을 도포한 후, 프리베이킹(PB)함으로써 도막 내의 용제를 기화시켜 레지스트막을 형성한다.
- [0247] 공정 (2)에서는, 공정 (1)에서 형성된 포토레지스트막에(경우에 따라서는, 물 등의 액침 매체를 통해), 방사선을 조사하여 노광시킨다. 또한, 이때는, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 방사선을 조사한다. 방사선으로는, 목적으로 하는 패턴의 선폭에 따라서, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선, 하전 입자선 등에서 적절하게 선택하여 조사한다. 이들 중에서도, ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저(파장 248nm)로 대표되는 원자외선이 바람직하고, 특히 ArF 엑시머 레이저가 바람직하다.
- [0248] 공정 (3)은 노광 후 소성(PEB)이라 불리며, 공정 (2)에서 포토레지스트막의 노광된 부분에서, 산 발생체로부터 발생한 산이 중합체를 탈보호시키는 공정이다. 노광된 부분(노광부)과 노광되지 않은 부분(미노광부)의 알칼리 현상액에 대한 용해성에 차이가 생긴다. PEB는 통상 50℃ 내지 180℃의 범위에서 적절하게 선택하여 실시된다.
- [0249] 공정 (4)에서는, 노광된 포토레지스트막을 현상액으로 현상함으로써, 소정의 포토레지스트 패턴을 형성한다. 현상 후에는, 물로 세정하고 건조하는 것이 일반적이다. 현상액으로는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물의 적어도 1종을 용해시킨 알칼리 수용액이 바람직하다.
- [0250] 또한, 액침 노광을 행하는 경우에는, 공정 (2) 전에, 액침액과 레지스트막의 직접적인 접촉을 보호하기 위해서, 액침액 불용성의 액침용 보호막을 레지스트막상에 설치할 수도 있다. 액침용 보호막으로는, 공정 (4) 전에 용

제에 의해 박리하는, 용제 박리형 보호막(예를 들면, 일본 특허 공개 제2006-227632호 공보 참조), 공정 (4)의 현상과 동시에 박리하는, 현상액 박리형 보호막(예를 들면, W02005-069076호 공보, W02006-035790호 공보 참조) 중 어느 것이든 이용할 수 있다. 단, 작업 처리량의 관점에서는, 현상액 박리형 액침용 보호막을 이용하는 것이 바람직하다.

[0251] 이와 같이 하여 얻어지는 레지스트 패턴은 해상도가 높고, 리소그래피 기술을 응용한 미세 가공에 바람직하다.

[0252] <중합체>

[0253] 본 발명의 중합체는 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (I)과, 상기 화학식 (2)로 표시되는 화합물에서 유래되는 구조 단위 (II)를 갖는 중합체이다. 해당 중합체는 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 포함되는 [A] 중합체와 마찬가지로이다. 해당 중합체는, 예를 들면 상술한 바와 같이 감방사선성 수지 조성물의 성분으로서 사용할 수 있고, 이때, 이 조성물의 해상 성능 등을 높일 수 있다.

[0254] 상기 화학식 (1)에서의 R¹이, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -NR-, -S-, -SO- 및 -SO₂-로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(단, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기임)을 골격쇄 중에 포함하는 (a+2)개의 쇠상 탄화수소기일 수 있다. 해당 중합체에 따르면, 이 환 구조 부분에 극성을 이용함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 성분으로서 이용했을 때의 해상성의 향상 등에 더욱 기여할 수 있다.

[0255] <화합물>

[0256] 본 발명의 화합물은 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물이다. 해당 화합물에 대해서도, [A] 중합체의 구조 단위를 제공하는 단량체로서 상술한 것과 마찬가지로이다. 해당 화합물을 이용하는 것에 의해 특정한 환 구조 부분에 극성을 가지고, 감방사선성 수지 조성물의 성분으로서 바람직한 상술한 [A] 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[0257] 해당 화합물에 있어서, 상기 화학식 (1)에서의 R¹이, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -NR-, -S-, -SO- 및 -SO₂-로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(단, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기임)을 골격쇄 중에 포함하는 (a+2)개의 쇠상 탄화수소기이면 된다. 해당 화합물을 이용함으로써 특정한 환 구조 부분에 극성을 갖는 상술한 [A] 중합체를 보다 용이하게 제조할 수 있다.

[0258] [실시예]

[0259] 이하, 합성에 및 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다. 또한, 실시예 및 비교예에서의 각 측정은 이하의 요령으로 행하였다.

[0260] <측정 방법>

[0261] [중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)]

[0262] 도소사 제조의 GPC 칼럼(상품명 "G2000HXL" 2개, 상품명 "G3000HXL" 1개, 상품명 "G4000HXL" 1개)을 사용하고, 유량: 1.0mL/분, 용출 용매: 테트라히드로푸란, 칼럼 온도: 40℃의 분석 조건에서, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 또한, 분산도(Mw/Mn)는 Mw 및 Mn의 측정 결과로부터 산출하였다.

[0263] [¹³C-NMR 분석]

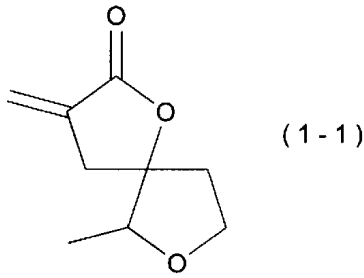
[0264] 니혼 덴시사 제조의 상품명 "JNM-EX400"을 사용하고, 측정 용매로서 중클로로포름을 사용하여 분석을 하였다.

[0265] <화합물의 합성>

[0266] [실시예 1] 화합물 (1-1)의 합성

[0267] 적하 깔때기 및 컨테서를 구비하고 건조시킨 1L의 3구 반응기에, 아연 분말(알드리치(Aldrich)사 제조, 입경 150μm 이하) 13.1g(200mmol)을 첨가하여, 아르곤 분위기로 한 후, 테트라히드로푸란(THF) 240mL를 가하고 자기 교반 막대로 교반하면서, 클로로트리메틸실란 1.9mL(15mmol)를 가하고, 20 내지 25℃에서 30분간 교반하였다. 거기에, 2-메틸테트라히드로푸란-3-온 20.0g(200mmol)을 THF 40mL에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 다음으로, 에틸(2-브로모메틸)아크릴레이트 34.8g(180mmol)의 THF 50mL 용액을 적하하였다. 적하 후, 실온에서 2시간 교반하였다. 가스 크로마토그래피에 의해 반응 종료를 확인한 후, 염화암모늄 수용액 및 아세트산에틸을 가하여

분액하였다. 얻어진 유기층을 물, 포화 식염수로 순차 세정하였다. 그 후, 유기층을 건조 후 감압 농축하였다. 그 후 감압 증류를 행하여, 투명 유상물로서 6-메틸-3-메틸렌-1,7-디옥사스피로[4.4]노난-2-온(화학식 (1-1))로 표시되는 화합물 (1-1)) 20.4g(수율 67%, 순도 99%)을 얻었다.



[0268]

[0269]

[화합물 (1-1)의 물성]

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
; δ = 6. 27 (s, 1H), 5. 67 (s, 1H), 4. 05-4. 25 (m, 1H), 3. 90-4. 05 (m, 1H), 3. 80-3. 90 (m, 1H), 2. 80-3. 20 (m, 2H), 2. 00-2. 45 (m, 2H), 1. 10-1. 25 (m, 3H).

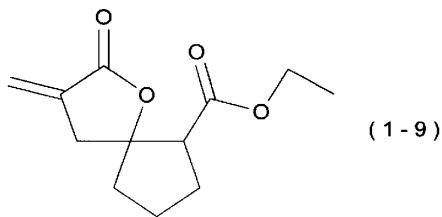
[0270]

[0271]

[실시예 2] 화합물 (1-9)의 합성

[0272]

적하 깔때기 및 컨테서를 구비하고 건조시킨 100mL의 3구 반응기에, 아연 분말(와코 준야꾸 제조, 와코특급) 1.31g(20mmol)을 첨가하여, 아르곤 분위기로 한 후, THF 20mL를 가하고 자기 교반 막대로 교반하면서, 클로로트리메틸실란 0.2mL(1.6mmol)를 가하고, 20 내지 25℃에서 30분간 교반하였다. 거기에, 시클로펜타논-2-카르복실산에틸 2.34g(15mmol)을 THF 4mL에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 다음으로, 에틸(2-브로모메틸)아크릴레이트 3.86g(20mmol)의 THF 5mL 용액을 적하하였다. 적하 후, 실온에서 2시간 교반하였다. 가스 크로마토그래피에 의해 반응 종료를 확인한 후, 염화암모늄 수용액 및 아세트산에틸을 가하고 분액하였다. 얻어진 유기층을 물, 포화 식염수로 순차 세정하였다. 그 후, 유기층을 건조 후 감압 농축하였다. 그 후 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하여, 투명 유상물로서 3-메틸렌-2-옥소-1-옥사스피로[4.4]노난-6-카르복실산에틸(화학식 (1-9))로 표시되는 화합물 (1-9)) 1.5g(수율 44.6%, 순도 99%)을 얻었다.



[0273]

[0274]

[화합물 (1-9)의 물성]

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
; δ = 6. 20 (s, 1H), 5. 61 (s, 1H), 4. 05-4. 30 (m, 2H), 3. 35-3. 45 (dt, 1H), 2. 94-3. 08 (dt, 1H), 2. 80-2. 94 (t, 1H), 2. 24-2. 38 (m, 1H), 1. 70-2. 20 (m, 5H), 1. 15-1. 38 (t, 3H).

[0275]

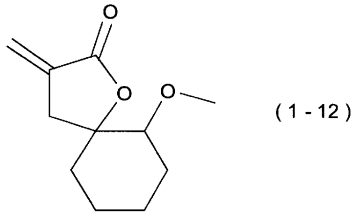
[0276]

[실시예 3] 화합물 (1-12)의 합성

[0277]

적하 깔때기 및 컨테서를 구비하고 건조시킨 1L의 3구 반응기에, 아연 분말(와코 준야꾸 제조 와코특급) 13.4g(220mmol)을 첨가하여, 질소 분위기로 한 후, THF 200mL를 가하고 자기 교반 막대로 교반하면서, 클로로트리메틸실란 1.9mL(15mmol)를 가하고, 20 내지 25℃에서 30분간 교반하였다. 거기에, 2-메톡시시클로헥사논 25.0g(195mmol)을 THF 30mL에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 다음으로, 에틸(2-브로모메틸)아크릴레이트 38.6g(200mmol)의 THF 30mL 용액을 적하하였다. 적하 후, 실온에서 2시간 교반하였다. 가스 크로마토그래피에

의해 반응 종료를 확인한 후, 염화암모늄 수용액 및 아세트산에틸을 가하고 분액하였다. 얻어진 유기층을 물, 포화 식염수로 순차 세정하였다. 그 후, 유기층을 건조 후 감압 농축하였다. 그 후 감압 증류를 행하여, 투명 유상물로서 6-메톡시-3-메틸렌-1-옥사스피로[4.5]데칸-2-온(화학식 (1-12))로 표시되는 화합물 (1-12)) 24.1g(수율 63.0%, 순도 99%)을 얻었다.



[0278]

[0279]

[화합물 (1-12)의 물성]

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
; δ = 6.15 (s, 1H), 5.53 (s, 1H), 3.00-3.50 (m, 5H), 2.46-2.58 (m, 1H), 1.90-2.10 (m, 2H), 1.76-1.86 (m, 1H), 1.58-1.76 (m, 2H), 1.42-1.58 (m, 2H), 1.22-1.38 (m, 1H).

[0280]

[0281]

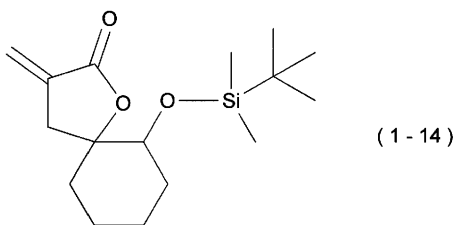
[실시예 4] 화합물 (1-14)의 합성

[0282]

300mL의 2구 반응기에, 2-히드록시시클로헥사논·2량체 5.0g(22mmol)을 첨가하고, 거기에 염화메틸렌 80ml를 첨가하고, 자기 교반 막대로 교반해서 용해시켰다. 거기로, 이미다졸 6.0g(88mmol), 디메틸아미노피리딘 0.5g(4.4mmol)을 첨가하였다. 거기에 tert-부틸디메틸실릴클로라이드 9.9g(66mmol)을 가하고, 실온에서 6시간 반응시켰다. 다음으로 염화암모늄 수용액을 가하고 분액하였다. 얻어진 유기층을 물, 포화 식염수로 순차 세정하고, 그 후, 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 그 후 쇼트 칼럼으로 정제를 행하여, 조(粗) 생성물을 9.5g 얻었다.

[0283]

다음으로 적하 깔때기를 구비하고 건조시킨 200mL의 3구 반응기에, 아연 분말(와코 준야꾸제조 와코특급) 2.0g(30mmol)을 첨가하여, 질소 분위기로 한 후, 테트라히드로푸란(THF) 30mL를 가하고 자기 교반 막대로 교반하면서, 클로로트리메틸실란 0.6mL(5mmol)를 가하고, 20 내지 25℃에서 10분간 교반하였다. 거기에, 상기 조 생성물 5.7g(25mmol)을 THF 5mL에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 다음으로, 에틸(2-브로모메틸)아크릴레이트 5.4g(28mmol)의 THF 10mL 용액을 적하하였다. 적하 후, 실온에서 2시간 교반하였다. 다음으로, 염화암모늄 수용액, 아세트산에틸을 가하여 분액하였다. 얻어진 유기층을 물, 포화 식염수로 순차 세정하였다. 그 후, 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 그 후 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제에 의해, 황색 유상물로서 6-(tert-부틸디메틸실릴옥시)-3-메틸렌-1-옥사스피로[4.5]데칸-2-온(화학식 (1-14))로 표시되는 화합물 (1-14)) 5.0g(수율 67.0%, 순도 99%)을 얻었다.



[0284]

[0285]

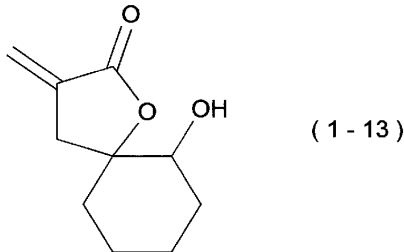
[화합물 (1-14)의 물성]

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
; δ = 6.1-6.2 (m, 1H), 5.45-5.58 (m, 1H), 3.44-3.74 (m, 1H), 2.86-3.17 (m, 1H), 2.42-2.58 (m, 1H), 1.22-2.00 (m, 8H), 0.76-1.00 (m, 9H), 0.02-0.09 (m, 6H).

[0286]

[0287] [실시예 5] 화합물 (1-13)의 합성

[0288] 건조시킨 300mL의 3구 반응기에, 화합물 (1-14) 4.0g(13.5mmol)을 첨가하고, 테트라히드로푸란(THF) 100mL를 가하고, 자기 교반 막대로 교반하면서, 테트라부틸암모늄플로라이드 10.6g(40.5mmol)을 가하고, 실온에서 2시간 교반하였다. 다음으로, 아세트산에틸 100mL를 가하고, 유기층을 1M 염산 수용액, 물, 포화 식염수로 순차 세정하였다. 그 후, 유기층을 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 농축 후, 얻어진 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제에 의해, 황색 유상물로서 6-히드록시-3-메틸렌-1-옥사스피로[4.5]데칸-2-온(화학식 (1-13))으로 표시되는 화합물 (1-13) 1.7g(수율 69.1%, 순도 99%)을 얻었다.



[0289]

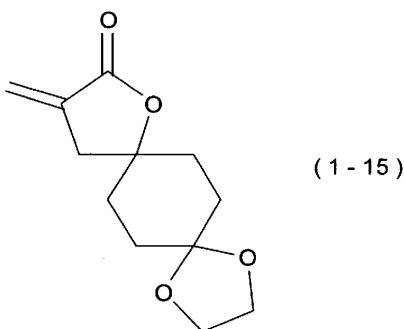
[0290] [화합물 (1-13)의 물성]

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
 ; δ = 6. 22 (t, 1H), 5. 62 (dt, 1H), 3. 44-3.
 86 (m, 1H), 3. 08-3. 20 (m, 1H), 2. 52-2. 62
 (m, 1H), 1. 30-2. 02 (m, 8H).

[0291]

[0292] [실시예 6] 화합물 (1-15)의 합성

[0293] 적하 깔때기 및 컨덴서를 구비하고 건조시킨 1L의 3구 반응기에, 아연 분말(와코 준야꾸 제조 와코특급) 11.1g(170mmol)을 첨가하고, 질소 분위기로 한 후, 테트라히드로푸란(THF) 100mL를 가하고 자기 교반 막대로 교반하면서, 클로로트리메틸실란 1.3mL(10mmol)를 가하고, 20 내지 25℃에서 30분간 교반하였다. 거기에 1,4-시클로헥산디온모노에틸렌케탈 23.4g(150mmol)을 THF 100mL에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 다음으로, 에틸(2-브로모메틸)아크릴레이트 30.9g(160mmol)의 THF 50mL 용액을 적하하였다. 적하 후, 실온에서 2시간 교반하였다. 가스 크로마토그래피에 의해 반응 종료를 확인한 후, 순수에 적하해서 그대로 1시간 교반하고, 염을 석출시켰다. 발생한 염을 감압 여과로 제거하고, 얻어진 용액에 아세트산에틸을 가하여 분액하였다. 얻어진 유기층을 물로 세정하였다. 그 후, 유기층을 건조 후 감압 농축하여, 고체를 얻었다. 이 고체를 아세트산에틸을 용매로 재결정하여, 투명 고체로서 3-메틸렌-1,9,12-트리옥사디스피로[4.2.4.2]테트라데칸-2-온(화학식 (1-15))로 표시되는 화합물 (1-15) 15.1g(수율 44.9%, 순도 98%)을 얻었다.



[0294]

[0295] [화합물 (1-15)의 물성]

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
 ; δ = 6. 24 (s, 1H), 5. 63 (s, 1H), 3. 90-4. 1
 0 (m, 4H), 2. 76 (s, 2H), 1. 75-2. 10 (m, 6H)
 , 1. 60-1. 75 (m, 2H).

[0296]

[0297] [실시예 7] 화합물 (1-71)의 합성

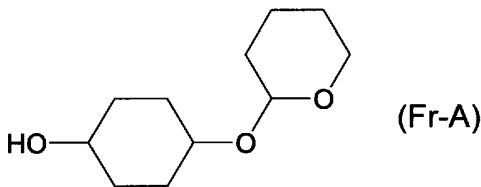
[0298] (Fr-A)의 합성

[0299] 20L의 반응기에, 1,4-시클로헥산디올 1004g(8.64 mol)을 첨가하고, 거기에 THF 4320mL를 가하고, 메카니컬 교반기로 교반하였다. 반응기에 p-톨루엔술폰산피리디늄 21.71g(86.39mmol), 계속해서 3,4-디히드로-2H-피란 726.73g(8.64 mol)을 가하여 실온에서 12시간 반응시켰다. 그 후, 트리에틸아민 17.28g(170.77mmol)을 가해서 반응을 정지시키고, 농축하였다. 농축액을 헥산과 물로 분액하고, 얻어진 수층에 NaCl을 포화할 때까지 가한 후, 염화메틸렌으로 추출하였다. 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축함으로써, (Fr-A)를 737g(3.68mol, 수율 43%) 얻었다.

[0300] 얻어진 (Fr-A)의 ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타내었다.

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
 δ : 1.24-1.91 (m, 13H), 1.94-2.05 (m, 2H)
 , 3.45-3.53 (m, 1H), 3.59-3.70 (m, 1H), 3
 .71-3.78 (m, 1H), 3.87-3.95 (m, 1H), 4.6
 7-4.71 (m, 1H)

[0301]



[0302]

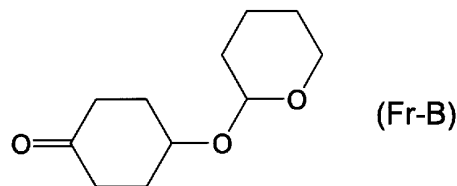
[0303] (Fr-B)의 합성

[0304] 5L의 3구 반응기에, 상기에서 얻어진 (Fr-A) 300g(1.5mol)을 첨가하고, 거기에 염화메틸렌 1200mL, 1-메틸-2-아자아다만탄-N-옥실 0.228g(1.5mmol), 브롬화칼륨 17.85g(150mmol), 포화 탄산수소나트륨 수용액 450mL를 순차 첨가하고, 메카니컬 교반기로 교반하였다. 반응기를 0°C로 냉각하고, 7% 차아염소산나트륨 수용액 1913g과 포화 탄산수소나트륨 수용액 450mL를 혼합한 용액을 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후 0°C에서 30분 교반한 후, 포화 티오황산나트륨 수용액 100mL를 가하여 반응을 정지시키고 분액하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조한 후 감압 농축함으로써, (Fr-B)를 214g(1.07mol, 수율 71%) 얻었다.

[0305] 얻어진 (Fr-B)의 ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타내었다.

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
 δ : 1.51-2.16 (m, 10H), 2.22-2.35 (m, 2H)
 , 2.50-2.69 (m, 2H), 3.49-3.56 (m, 1H), 3
 .88-3.95 (m, 1H), 4.05-4.11 (m, 1H), 4.7
 4-4.78 (m, 1H)

[0306]

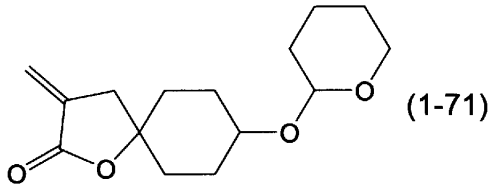


[0307]

[0308] (1-71)의 합성

[0309] 적하 깔때기 및 컨테서를 구비하고 건조시킨 3L의 3구 반응기에, 아연 분말(와코 준야꾸 제조 와코특급) 94.1g(1.44mol)을 첨가하여, 질소 분위기로 한 후, 테트라히드로푸란(THF) 1.3L를 가하고 자기 교반 막대로 교반하면서, 클로로트리메틸실란 6.3mL(50mmol)을 가하고, 20 내지 25°C에서 10분간 교반하였다. 거기에, 상기에

서 얻어진 Fr-B 199.3g(1.0mol)을 THF 100mL에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 다음으로, 에틸(2-브로모메틸)아크릴레이트 231.7g(1.2mol)의 THF 100mL 용액을 25℃에서 적하 깔때기에 가하여 적하를 개시하였다. 3분 적하 후, 반응액의 온도가 40℃까지 상승했기 때문에, 수욕에 의해 반응기를 냉각하였다. 계속해서 반응 온도가 30 내지 40℃의 범위를 유지하도록 적하를 행하였다. 적하 종료까지 2시간을 요하였다. 그 후 30분 교반하였다. 가스 크로마토그래피에 의해 반응 종료를 확인한 후, 25℃까지 반응액을 냉각하였다. 계속해서 포화 염화암모늄 수용액 1L를 가하여 혼합하고, 그대로 1시간 교반하여 반응을 정지하였다. 발생한 염과 반응에 사용되지 않은 과잉의 아연을 셀라이트 여과로 제거하고, 얻어진 용액을 증발기를 이용하여 유기 용제를 농축하였다. 농축액에 아세트산에틸, 포화 탄산수소나트륨 수용액을 교반하면서 가한 결과, 백색 침전이 생겼다. 따라서, 백색 침전을 여과에 의해 제거한 후, 분액 깔때기로 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 건조한 후에 감압 농축하였다. 이 고체를 아세트산에틸을 용매로 해서 재결정하여, 투명 액체로서 화학식 (1-71)로 표시되는 화합물 (1-71) 254g(수율 95.4%, 순도98%)을 얻었다.



[0310]

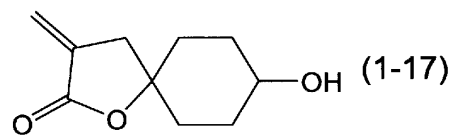
[0311] ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타내었다.

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
 δ : 1. 51-2. 17 (m, 14 H)、2. 72 (dt, J=8. 8、2. 8 Hz、2H)、3. 52-3. 47 (m, 1 H)、3. 67-3. 75 (m, 1 H)、3. 85-3. 95 (m, 1 H)、4. 65 (t, J=3. 6 Hz、0. 5 H)、4. 73 (t, J=3. 6 Hz、0. 5 H)、5. 60-5. 64 (m, 1 H)、6. 22-6. 26 (m, 1 H)

[0312]

[0313] [실시예 8] (1-17)의 합성

[0314] 1L의 반응기에, 상기에서 얻어진 화합물 (1-71) 200g(751 mol)을 첨가하여, 자기 교반 막대로 교반하면서, 농염산 1.0g을 메탄올 200ml로 희석한 염산-메탄올 용액을 가하고, 20 내지 25℃에서 30분간 교반하였다. 가스 크로마토그래피로 원료 소실을 확인한 후, 탄산수소나트륨 분말을 서서히 가하여, 용액의 pH가 7이 될 때까지 중화하였다. 중화에 수반해서 석출된 염을 여과한 후, 아세트산에틸 500ml를 가하여, 증발기로 유기 용제를 제거, 생성물을 농축한다. 이 농축 조작을 2회 반복한 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 화학식 (1-17)로 표시되는 화합물 (1-17)을 117g(수율 85.5%, 순도 99%)을 얻었다.



[0315]

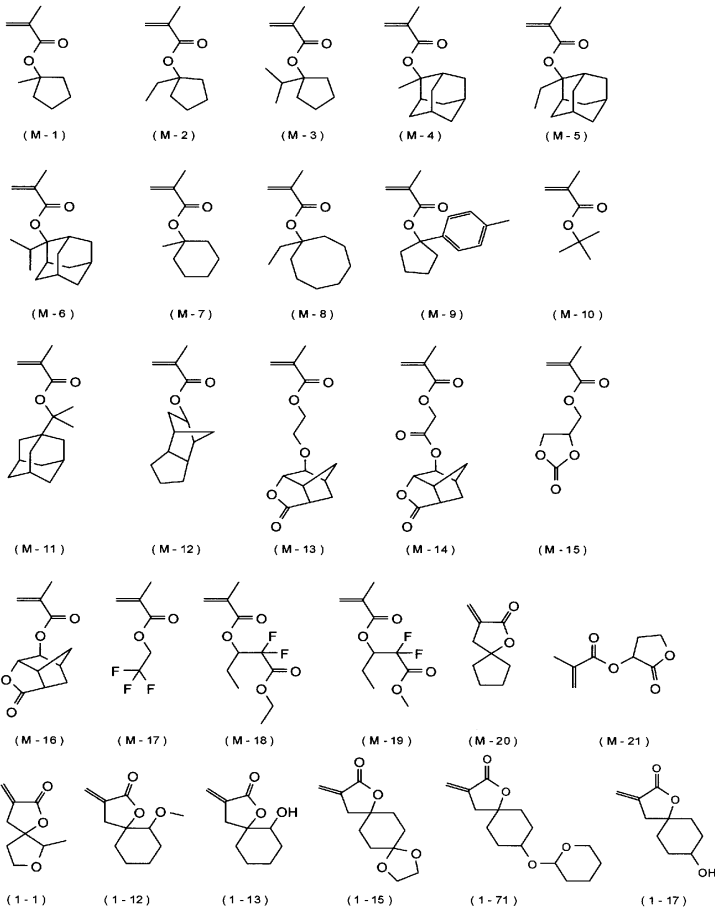
[0316] ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타내었다.

¹H-NMR (측정 용매: 중 클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란)
 δ : 1. 51-2. 09 (m, 8 H)、2. 72 (t, J=2. 8 Hz, 1 H)、2. 76 (t, J=2. 8 Hz, 1 H)、3. 67-3. 77 (m, 0. 5 H)、3. 96-4. 04 (m, 0. 5 H)、5. 62-5. 68 (m, 1 H)、6. 22-6. 28 (m, 1 H)

[0317]

[0318] <[A] 중합체의 합성>

[0319] 이하의 각 실시예의 중합체의 합성에서 사용한 단량체(화합물 (M-1) 내지 화합물 (M-21), 화합물 (1-1), 화합물 (1-12), 화합물 (1-13), 화합물 (1-15), 화합물 (1-17) 및 화합물 (1-71)은 이하와 같다.



[0320]

[0321]

[실시예 9] 중합체 (A-1)의 합성

[0322]

화합물 (M-1) 20.0g(50mol%), 화합물 (1-1) 20.0g(50mol%)을 80g의 2-부타논에 용해시키고, AIBN 1.95g를 첨가하여 단량체 용액을 제조하였다. 40g의 2-부타논을 넣은 200mL의 3구 플라스크를 30분 질소 퍼징한 후, 교반하면서 80℃로 가열하여, 제조한 단량체 용액을 적하 깔때기로 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수냉하여 30℃ 이하로 냉각하였다. 800g의 메탄올 중에 냉각한 중합 용액을 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과 분별하였다. 여과 분별한 백색 분말을 160g의 메탄올로 2회 세정한 후, 여과 분별해서, 50℃에서 17시간 건조시켜 백색 분말상의 중합체(수지 (A-1))를 얻었다(20.8g, 수율 52%). 얻어진 중합체 (A-1)의 Mw는 5,730이고, Mw/Mn는 1.58이었다.

[0323]

[실시예 10 내지 30 및 비교 합성에 1] 중합체 (A-2) 내지 (A-22) 및 중합체 (a-1)의 합성

[0324]

표 1에 나타내는 종류 및 양의 단량체를 사용한 것 이외에는 실시예 9와 마찬가지로 하여, 실시예 10 내지 30의 각 중합체 (A-2) 내지 (A-22) 및 비교 합성에 1의 중합체 (a-1)을 얻었다. 얻어진 각 중합체의 수율, Mw 및 Mw/Mn를 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	[A]중합체	단량체															평균										
		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-10	M-11	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16	M-20	M-21	1-1	1-12	1-13	1-15	수율(%)	Mw	Mw/Mn		
실시예9	A-1	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52	5,730	1.48
실시예10	A-2	-	35	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	63	7,630	1.58
실시예11	A-3	-	-	35	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59	7,650	1.50
실시예12	A-4	-	-	35	-	50	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	67	7,370	1.63
실시예13	A-5	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	68	6,850	1.53
실시예14	A-6	20	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	71	6,370	1.52
실시예15	A-7	-	-	20	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	69	8,490	1.59
실시예16	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-	-	-	62	7,390	1.48
실시예17	A-9	-	-	-	-	-	20	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	74	8,510	1.60
실시예18	A-10	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	69	8,330	1.61
실시예19	A-11	-	-	40	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	62	8,450	1.58
실시예20	A-12	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	66	7,270	1.55
실시예21	A-13	-	20	-	30	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	58	7,750	1.56
실시예22	A-14	-	-	35	-	-	-	15	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	57	5,870	1.53
실시예23	A-15	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	59	6,110	1.54
실시예24	A-16	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	52	6,370	1.52
실시예25	A-17	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	53	6,740	1.52
실시예26	A-18	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	49	6,610	1.53
실시예27	A-19	35	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	48	5,830	1.50
실시예28	A-20	35	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	40	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	53	5,500	1.49
실시예29	A-21	35	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	40	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	50	5,320	1.50
실시예30	A-22	35	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	40	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	57	5,320	1.50
비교합성예	a-1	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	63	5,270	1.45

[0325]

[0326] [실시예 31] 중합체 (A-23)의 합성

[0327] 화합물 (M-1) 15.5g(50mol%) 및 화합물 (1-71) 24.5g(50mol%)을 80g의 2-부타논에 용해시키고, AIBN 1.51g을 첨가하여 단량체 용액을 제조하였다. 40g의 2-부타논을 넣은 200mL의 3구 플라스크를 30분 질소 퍼징한 후, 교반하면서 80℃로 가열하고, 제조한 단량체 용액을 적하 깔때기로 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수냉하여 30℃ 이하로 냉각하였다. 800g의 메탄올 중에 냉각한 중합 용액을 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과 분별하였다. 여과 분별한 백색 분말을 160g의 메탄올로 2회 세정한 후, 여과 분별하고, 50℃에서 17시간 건조시켜 백색 분말상의 중합체(수지 (A-23))를 얻었다(27.2g, 수율 68%). 얻어진 중합체 (A-23)의 Mw는 5,870이고, Mw/Mn는 1.53이었다.

[0328] [실시예 32 내지 34] 중합체 (A-24) 내지 (A-26)의 합성

[0329] 표 2에 나타내는 종류 및 양의 단량체를 사용한 것 이외에는 실시예 31과 마찬가지로 하여, 실시예 32 내지 34의 각 중합체 (A-24) 내지 (A-26)을 얻었다.

[0330] [실시예 35] 중합체 (A-27)의 합성

[0331] 화합물 (M-3) 19.1g(50mol%), 화합물 (1-17) 3.6g(10mol%) 및 화합물 (M-16) 17.3g(40mol%)을 80g의 2-부타논

에 용해시키고, AIBN 1.60g을 첨가하여 단량체 용액을 제조하였다. 40g의 2-부타논을 넣은 300mL의 3구 플라스크를 30분 질소 퍼징한 후, 교반하면서 80℃로 가열하여, 제조한 단량체 용액을 적하 깔때기로 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 수냉하여 30℃ 이하로 냉각하였다. 800g의 메탄올/순수=8/2의 비율의 혼합 용액 내에 냉각한 중합 용액을 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과 분별하였다. 여과 분별한 백색 분말을 160g의 메탄올로 2회 세정한 후, 여과 분별하고, 50℃에서 17시간 건조시켜 백색 분말상의 중합체(수지 (A-23))를 얻었다(29.6g, 수율 74%). 얻어진 중합체 (A-27)의 Mw는 6,210이고, Mw/Mn는 1.57이었다.

[0332] [실시에 36] 중합체 (A-28)의 합성

[0333] 표 2에 나타내는 종류 및 양의 단량체를 사용한 것 이외에는 실시예 35와 마찬가지로 하여, 실시예 36의 각 중합체 (A-28)을 얻었다.

[0334] 얻어진 각 중합체의 수율, Mw 및 Mw/Mn를 표 2에 나타내었다.

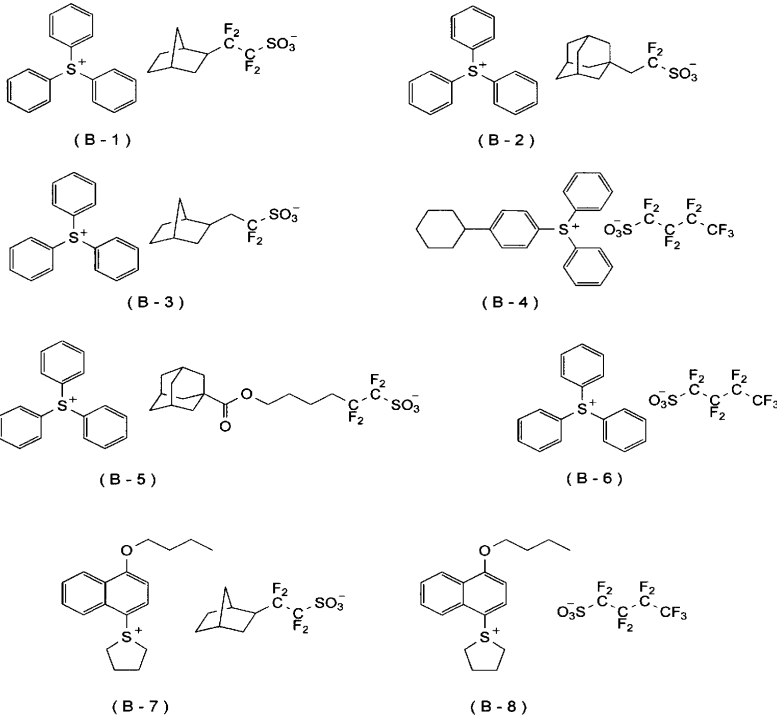
표 2

실시예	[A] 중합체	단량체																	평가							
		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-10	M-11	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16	M-20	M-21	1-71	1-17	수율(%)	Mw	Mw/Mn			
실시예 31	A-23	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	68	5,870	1.53
실시예 32	A-24	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	73	5,930	1.52
실시예 33	A-25	-	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	72	6,070	1.54
실시예 34	A-26	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	75	6,390	1.56
실시예 35	A-27	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	74	6,210	1.57
실시예 36	A-28	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	42	6,640	1.54

[0335]

[0336] <[B] 산 발생제>

[0337] 실시예 및 비교예에서 사용한 [B] 산 발생제를 이하에 나타내었다.



[0338]

[0339] <[C] 유기 용매>

[0340] 실시예 및 비교예에서 사용한 유기 용매를 이하에 나타내었다.

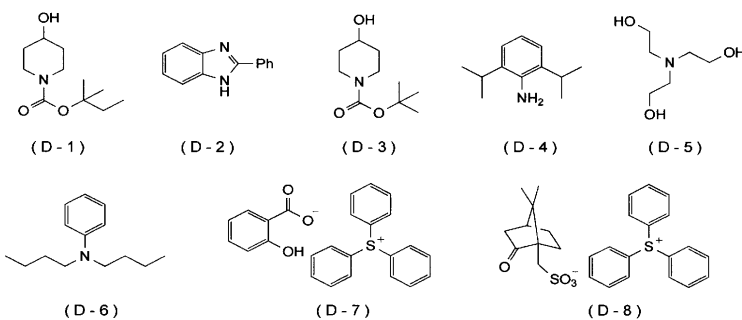
[0341] (C-1): 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0342] (C-2): 시클로헥사논

[0343] (C-3): γ -부티로락톤

[0344] <산 확산 제어제>

[0345] 실시예 및 비교예에서 사용한 [D] 산 확산 제어제를 이하에 나타내었다.



[0346]

[0347] <[F] 중합체의 합성>

[0348] [합성예 1]

[0349] 화합물 (M-2) 21.50g(70몰%), 화합물 (M-17) 8.50g(30몰%)을 2-부타논 60g에 용해시키고, 아조비스이소부티로 니트릴 1.38g을 투입한 단량체 용액을 준비하였다. 30g의 2-부타논을 투입한 300mL의 3구 플라스크를 30분 질 소 퍼징한 후, 반응기를 교반하면서 80℃로 가열하고, 상술한 바와 같이 준비한 단량체 용액을, 적하 깔때기를 이용하여 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다.

[0350] 중합 종료 후, 중합 용액을 수냉함으로써 30℃ 이하로 냉각하고, 600g의 메탄올:물=8:2의 용액에 투입하여 수지를 침전시켰다. 상청액의 용액을 제거한 후, 침전된 수지에 메탄올 120g을 가하여 수지를 세정하였다. 상청액

을 제거한 후에, 50℃에서 17시간 건조하여, 상기 화합물 (M-2), 및 (M-17)의 중합체 (F-1)을 얻었다(수량 18g, 수율 60%). 이 중합체는, Mw가 5,800이고, Mw/Mn가 1.41, 불소 원자 함유율이 9.6질량%였다.

[0351] [합성예 2]

[0352] 화합물 (M-8) 11.22g(40몰%), 화합물 (M-18) 18.78g(60몰%)을 2-부타논 60g에 용해시키고, 아조비스이소부티로 니트릴 1.03g을 투입한 단량체 용액을 준비하였다. 30g의 2-부타논을 투입한 300mL의 3구 플라스크를 30분 질 소 퍼징한 후, 반응기를 교반하면서 80℃로 가열하고, 상술한 바와 같이 준비한 단량체 용액을, 적하 깔때기를 이용하여 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다.

[0353] 중합 종료 후, 중합 용액을 수냉함으로써 30℃ 이하로 냉각하고, 600g의 메탄올:물=8:2의 용액에 투입하여 수지를 침전시켰다. 상청액의 용액을 제거한 후, 침전된 수지에 메탄올 120g을 가하여 수지를 세정하였다. 상청액을 제거한 후에, 50℃에서 17시간 건조하여, 상기 화합물 (M-8), 및 (M-18)의 중합체 (F-2)를 얻었다(수량 19g, 수율 62%). 이 중합체는, Mw가 5,700이고, Mw/Mn가 1.42, 불소 원자 함유율이 9.5질량%였다.

[0354] [합성예 3]

[0355] 화합물 (M-9) 12.24g(40몰%), 화합물 (M-19) 17.76g(60몰%)을 2-부타논 60g에 용해시키고, 아조비스이소부티로 니트릴 1.03g을 투입한 단량체 용액을 준비하였다. 30g의 2-부타논을 투입한 300mL의 3구 플라스크를 30분 질 소 퍼징한 후, 반응기를 교반하면서 80℃로 가열하고, 상술한 바와 같이 준비한 단량체 용액을, 적하 깔때기를 이용하여 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다.

[0356] 중합 종료 후, 중합 용액을 수냉함으로써 30℃ 이하로 냉각하고, 600g의 메탄올:물=8:2의 용액에 투입하여 수지를 침전시켰다. 상청액의 용액을 제거한 후, 침전된 수지에 메탄올 120g을 가하여 수지를 세정하였다. 상청액을 제거한 후에, 50℃에서 17시간 건조하여, 상기 화합물 (M-9), 및 (M-19)의 중합체 (F-3)을 얻었다(수량 20g, 수율 67%). 이 중합체는, Mw가 5,900이고, Mw/Mn가 1.40, 불소 원자 함유율이 9.5질량%였다.

[0357] <감방사선성 수지 조성물의 제조>

[0358] [실시에 37]

[0359] 합성예 1에서 얻어진 중합체 (A-1) 100질량부, 산 발생제 (B-1) 10질량부, 유기 용매 (C-1) 1,820질량부, (C-2) 780질량부 및 (C-3) 30질량부 및 산 확산 제어제 (D-1) 1.2질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합 용액을 공경 0.20 μ m의 필터로 여과해서 감방사선성 수지 조성물 (J-1)을 제조하였다.

[0360] [실시에 38 내지 실시예 70 및 비교예 1]

[0361] 표 3에 나타내는 배합 처방으로 변경한 것 이외에는, 실시예 37과 마찬가지로 하여 실시예 38 내지 70의 각 감방사선성 수지 조성물 (J-2) 내지 (J-34) 및 비교예 1의 감방사선성 수지 조성물 (j-1)을 제조하였다.

표 3

	감방사선성 수지 조성물	[A] 중합체 (질량부)	[B] 산발생제 (질량부)	[C] 유기 용매 (질량부)	[D] 산화산 제어제 (질량부)	[F] 중합제 (질량부)
실시예37	J-1	A-1(100)	B-1(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	—
실시예38	J-2	A-1(100)	B-1(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-1(5)
실시예39	J-3	A-2(100)	B-1(4)/B-5(6.5)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-2(5)
실시예40	J-4	A-3(100)	B-2(8)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-3(5)
실시예41	J-5	A-4(100)	B-8(12)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	—
실시예42	J-6	A-4(100)	B-8(15)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	—
실시예43	J-7	A-5(100)	B-5(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-1(2)/F-3(3)
실시예44	J-8	A-6(100)	B-3(9)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-2(0.9)	F-2(5)
실시예45	J-9	A-7(100)	B-7(12)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-3(1.0)	—
실시예46	J-10	A-8(100)	B-6(7)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-4(1.2)	—
실시예47	J-11	A-9(100)	B-1(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-5(1.2)	—
실시예48	J-12	A-10(100)	B-4(7)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-6(1.3)	—
실시예49	J-13	A-11(100)	B-5(12)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-7(1.5)	—
실시예50	J-14	A-12(100)	B-2(12)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-8(1.5)	F-3(5)
실시예51	J-15	A-13(100)	B-5(11)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-2(1.2)	—
실시예52	J-16	A-14(100)	B-1(4)/B-2(5)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.3)	—
실시예53	J-17	A-15(100)	B-2(5)/B-5(5)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-2(1.2)	—
실시예54	J-18	A-16(100)	B-2(4)/B-5(8)	C-1 (1,820)/C-2(780)/C-3(100)	D-1(1.2)	F-2(5)
실시예55	J-19	A-17(100)	B-2(4)/B-5(8)	C-1 (1,820)/C-2(780)/C-3(100)	D-1(1.2)	F-2(5)
실시예56	J-20	A-18(100)	B-2(4)/B-5(8)	C-1 (1,820)/C-2(780)/C-3(100)	D-1(1.2)	F-2(5)
실시예57	J-21	A-19(100)	B-5(12)	C-1 (1,820)/C-2(780)/C-3(100)	D-7(1.5)	F-2(5)
실시예58	J-22	A-20(100)	B-5(12)	C-1 (1,820)/C-2(780)/C-3(100)	D-7(1.5)	F-2(5)
실시예59	J-23	A-21(100)	B-5(12)	C-1 (1,820)/C-2(780)/C-3(100)	D-7(1.5)	F-2(5)
실시예60	J-24	A-22(100)	B-5(12)	C-1 (1,820)/C-2(780)/C-3(100)	D-7(1.5)	F-2(5)
실시예61	J-25	A-23(100)	B-1(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	—
실시예62	J-26	A-23(100)	B-1(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-1(5)
실시예63	J-27	A-24(100)	B-1(4)/B-5(6.5)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	—
실시예64	J-28	A-24(100)	B-1(4)/B-5(6.5)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-1(5)
실시예65	J-29	A-25(100)	B-8(15)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-1(3)
실시예66	J-30	A-26(100)	B-5(12)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-1(5)
실시예67	J-31	A-27(100)	B-3(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	—
실시예68	J-32	A-27(100)	B-3(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-1(5)
실시예69	J-33	A-28(100)	B-6(7)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	—
실시예70	J-34	A-28(100)	B-6(7)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	F-1(3)
비교예1	j-1	a-1(100)	B-1(10)	C-1 (1,820)/C-2 (780)/C-3 (30)	D-1(1.2)	—

[0362]

[0363] [평가]

[0364] 얻어진 감방사선성 수지 조성물 (J-1) 내지 (J-34) 및 감방사선성 수지 조성물 (j-1)에 대해서, ArF 엑시머 레 이저를 광원으로 해서, 이하의 각 패턴 형성 방법을 이용하여 패턴을 형성하여 평가하였다.

[0365] [패턴 형성 방법 (P-1)]

[0366] 하층 반사 방지막("ARC29A", 닛산 가가꾸사 제조)을 형성한 8인치 실리콘웨이퍼상에, 스핀 코터(크린 트랙 ACT8, 도쿄일렉트론사 제조)를 이용하여 상기 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 표 3에 나타내는 온도에서 60초간 소프트 베이킹(SB)을 행하여, 막 두께 100nm의 상기 감방사선성 수지 조성물의 피막을 형성하였다.

[0367] 이 레지스트피막을 풀필드 축소 투영 노광 장치(상품명: NSR S306C, 니콘(NIKON)사 제조)를 이용하고, NA=0.78, 조명 NA=0.70, Ratio=0.66, Annular의 조명 조건에 의해, 360nm 라인 720nm 피치의 하프톤 마스크 패턴을 통해 1/4 축소 투영 노광하였다. 그 후, 표 3에 나타내는 온도에서 60초간 소프트 베이킹(PEB)을 행한 후, 2.38질량 % 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(이하, "TMAH 수용액"이라 함)에 의해 현상하고, 수세하고 건조하여, 포지 티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0368] 이때, 90nm 라인 180nm 피치의 패턴이 해상되는 최소의 노광량을 감도(mJ/cm²)로 하였다. 또한, 레지스트 패턴 의 측정에는 주사형 전자 현미경("S-9380", 히다치 하이테크놀로지사 제조)을 이용하였다. 이 패턴 형성 방법 을 (P-1)로 한다.

[0369] [패턴 형성 방법 (P-2)]

[0370] 하층 반사 방지막("ARC66", 닛산 가가꾸사 제조)을 형성한 12인치 실리콘웨이퍼상에, 스핀 코터(크린 트랙 ACT12, 도쿄일렉트론사 제조)를 이용하여 상기 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 표 3에 나타내는 온도에서 60초간 소프트 베이킹(SB)을 행하여, 막 두께 100nm의 상기 감방사선성 수지 조성물의 피막을 형성하였다.

[0371] 또한 코터 디벨롭퍼(크린 트랙 Lithius, 도쿄일렉트론사 제조)를 이용하여, 상기 감방사선성 수지 조성물 피막 상에 액침 상층막("TCX112", JSR 제조)을 도포하여 90℃에서 60초간 베이킹(TC Bake)을 행하여, 평가 피막으로

하였다. 다음으로, 이 평가 피막을, ArF 엑시머 레이저 액침 노광 장치("NSR S610C", 니콘사 제조)를 이용하여, NA=1.30, 조명 NA=1.27, Ratio=0.80의 Dipole 조명 조건에 의해, 180nm 라인 360nm 피치의 하프톤 마스크 패턴을 통해 1/4 축소 투영 노광하였다. 이때, 평가 피막과 액침 노광기 렌즈의 사이에는 액침 용매로서 순수를 배치하였다. 노광 후, 각 평가 피막에 대해서 코터 디벨로퍼(크린 트랙 Lithius, 도쿄일렉트론사 제조)를 이용하여 표 3에 나타내는 온도에서 60초간 포스트 베이킹(PEB)을 행하고, 그 후, 2.38질량%의 TMAH 수용액에 의해 현상하고, 수세하고 건조하여, 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0372] 이때, 45nm 라인 90nm 피치의 패턴이 해상되는 최소의 노광량을 감도(mJ/cm^2)로 하였다. 하였다. 또한, 레지스트 패턴의 측정에는 주사형 전자 현미경("CG-4000", 히다치 하이테크놀로지사 제조)을 이용하였다. 이 패턴 형성 방법을 (P-2)로 한다.

[0373] [패턴 형성 방법 (P-3)]

[0374] 하층 반사 방지막("ARC66", 닛산 가가꾸사 제조)을 형성한 12인치 실리콘웨이퍼상에, 감방사선성 수지 조성물에 의해서, 막 두께 100nm의 포토레지스트막을 형성하여, 표 3에 나타내는 온도에서 60초간 소프트 베이킹(SB)을 행하였다. 다음으로, 이 포토레지스트막을, 상기 ArF 엑시머 레이저 액침 노광 장치를 이용하여, NA=1.3, 조명 NA=1.27, ratio=0.80, Annular의 조건에 의해, 마스크 패턴을 통해 노광하였다. 노광 후, 표 3에 나타내는 온도에서 60초간 포스트 베이킹(PEB)을 행하였다. 그 후, 2.38%의 TMAH 수용액에 의해 현상하고, 수세하고 건조하여, 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0375] 이때, 45nm 라인 90nm 피치의 패턴이 해상되는 최소의 노광량을 감도(mJ/cm^2)로 하였다. 또한, 길이 측정에는 주사형 전자 현미경(CG-4000, 히다치 하이테크놀로지사)을 이용하였다. 이 패턴 형성 방법을 (P-3)으로 한다.

[0376] [패턴 형상]

[0377] 패턴 형상으로서, 이들 패턴 형성 방법 (P-1) 내지 (P-3)으로, 목적으로 하는 크기의 패턴이 해상된 경우에는, "양호", 해상되지 않은 경우에는 "불량"으로 하였다. 결과를 감도와 함께 표 4에 나타내었다.

[0378] <실시예 71>

[0379] 감방사선성 수지 조성물 (J-1)을 이용하여, 패턴 형성 방법 (P-1)로 패턴을 형성하였다. 노광한 도막을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과, 노광량 53mJ에서, 90nm 라인 180nm 피치를 형성할 수 있었음을 확인하였다.

[0380] <실시예 72 내지 105>

[0381] 각 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 표 4에 나타내는 SB 온도, PEB 온도 및 패턴 형성 방법에 의해 패턴을 형성하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

[0382] <비교예 2>

[0383] 감방사선성 수지 조성물 (j-1)을 이용하여, 패턴 형성 방법 (P-1)로 노광한 도막을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과, 90nm 라인이 형성되는 노광량에 달하기 전에 패턴 상부와 패턴 하부의 콘트라스트가 없어져서 패턴을 형성할 수 없었다.

[0384] <비교예 3>

[0385] 감방사선성 수지 조성물 (j-1)을 이용하여, 패턴 형성 방법 (P-2)로 노광한 도막을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과, 45nm 라인이 형성되는 노광량에 달하기 전에 패턴 상부와 하부의 콘트라스트가 없어져서 패턴을 형성할 수 없었다.

표 4

	감방사선성 수지 조성물	SB (°C)	PEB (°C)	패턴 형성 방법					
				P-1		P-2		P-3	
				감도 (mJ/cm ²)	패턴 형상	감도 (mJ/cm ²)	패턴 형상	감도 (mJ/cm ²)	패턴 형상
실시예 71	J-1	90	105	53	양호	46	양호	-	-
실시예 72	J-2	90	105	-	-	-	-	47	양호
실시예 73	J-2	100	115	-	-	-	-	39	양호
실시예 74	J-3	90	115	-	-	-	-	34	양호
실시예 75	J-4	100	100	-	-	-	-	33	양호
실시예 76	J-5	100	105	38	양호	33	양호	-	-
실시예 77	J-6	100	100	37	양호	32	양호	-	-
실시예 78	J-7	90	100	-	-	-	-	32	양호
실시예 79	J-8	95	105	-	-	-	-	41	양호
실시예 80	J-9	100	100	51	양호	44	양호	-	-
실시예 81	J-10	110	110	46	양호	40	양호	-	-
실시예 82	J-11	100	95	37	양호	32	양호	-	-
실시예 83	J-12	110	110	46	양호	40	양호	-	-
실시예 84	J-13	105	105	41	양호	36	양호	-	-
실시예 85	J-14	90	100	-	-	-	-	41	양호
실시예 86	J-15	80	80	60	양호	52	양호	-	-
실시예 87	J-16	80	90	54	양호	47	양호	-	-
실시예 88	J-17	85	85	44	양호	38	양호	-	-
실시예 89	J-18	100	95	-	-	-	-	37	양호
실시예 90	J-19	100	95	-	-	-	-	32	양호
실시예 91	J-20	100	95	-	-	-	-	35	양호
실시예 92	J-21	100	95	-	-	-	-	22	양호
실시예 93	J-22	100	95	-	-	-	-	21	양호
실시예 94	J-23	100	95	-	-	-	-	37	양호
실시예 95	J-24	100	95	-	-	-	-	23	양호
실시예 96	J-25	100	115	37	양호	35	양호	-	-
실시예 97	J-26	100	115	-	-	-	-	37	양호
실시예 98	J-27	95	100	42	양호	40	양호	-	-
실시예 99	J-28	95	100	-	-	-	-	42	양호
실시예 100	J-29	100	100	-	-	-	-	46	양호
실시예 101	J-30	100	120	-	-	-	-	33	양호
실시예 102	J-31	110	100	48	양호	44	양호	-	-
실시예 103	J-32	100	100	-	-	-	-	45	양호
실시예 104	J-33	95	105	51	양호	44	양호	-	-
실시예 105	J-34	95	105	-	-	-	-	45	양호
비교예 2	j-1	90	105	-	불량	-	불량	-	-
비교예 3	j-1	90	120	-	불량	-	불량	-	-

[0386]

[0387]

표 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 따르면, 해상 성능이 우수하여, 미세한 패턴 형상을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[0388]

본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 감도 및 해상 성능이 우수하여, 포토레지스트 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 해당 조성물은 액침 노광법 등에도 바람직하게 사용할 수 있다.