



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년01월21일  
 (11) 등록번호 10-1940522  
 (24) 등록일자 2019년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 G03F 7/32 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)  
 G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)  
 H01L 21/027 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
 G03F 7/32 (2013.01)  
 G03F 7/038 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7005993  
 (22) 출원일자(국제) 2015년09월15일  
 심사청구일자 2017년03월03일  
 (85) 번역문제출일자 2017년03월03일  
 (65) 공개번호 10-2017-0041238  
 (43) 공개일자 2017년04월14일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/076189  
 (87) 국제공개번호 WO 2016/052178  
 국제공개일자 2016년04월07일

(30) 우선권주장  
 JP-P-2014-202362 2014년09월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
 JP2014167614 A\*  
 KR1020140096039 A\*  
 KR1020140066784 A  
 JP2013033227 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**후지필름 가부시킴가이샤**  
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자  
**이노우에 나오키**  
 일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이

**탄고 나오히로**  
 일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**하영옥**

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 **패턴 형성 방법, 보호막 형성용 조성물, 전자 디바이스의 제조 방법 및 전자 디바이스**

**(57) 요약**

본 발명은, 포커스 여유도 및 노광 여유도가 우수하고, 또한, 라인 에지 러프니스가 억제된 패턴을 형성할 수 있는 패턴 형성 방법, 및 이 패턴 형성 방법에 있어서 적합하게 사용되는 보호막 형성용 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 패턴 형성 방법은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 형성하는 공정, 보호막 형성용 조성물을 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상에 도포하여 보호막을 형성하는 공정, 상기 보호막으로 피복된 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 노광하는 공정, 및 노광된 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막을, 유기 용제를 함유하는 현상액으로 현상하는 공정을 포함하고, 상기 보호막은, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물 (A)와, 수지 (X)를 함유한다.

(52) CPC특허분류

*G03F 7/039* (2013.01)

*G03F 7/11* (2013.01)

*H01L 21/027* (2013.01)

(72) 발명자

**야마모토 케이**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

**시라카와 미치히로**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

**고토 아키요시**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- (a) 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 형성하는 공정,
- (b) 보호막 형성용 조성물을 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상에 도포하여 보호막을 형성하는 공정,
- (c) 상기 보호막으로 피복된 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 노광하는 공정, 및
- (d) 노광된 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막을, 유기 용제를 함유하는 현상액으로 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법으로서,

상기 보호막은, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 2개 포함하고, 상기 선택되는 기 또는 결합의 적어도 2개는 서로 상이한 것인 화합물 (A), 및 수지 (X)를 함유하는 패턴 형성 방법. 단, 화합물 (A)는, 쇠식 아마이드, 환식 아마이드, 방향족 아민, 쇠식 지방족 아민 및 환식 지방족 아민 중 어느 것도 아니며, 수지 (X)는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 갖지 않는다.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,  
 화합물 (A)의 분자량이 3000 이하인 패턴 형성 방법.

**청구항 3**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
 화합물 (A)가 탄소 원자를 8개 이상 포함하는 화합물인 패턴 형성 방법.

**청구항 4**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
 상기 보호막 중의 전체 고형분에 대한 상기 화합물 (A)의 함유율이, 0.1~30질량%인 패턴 형성 방법.

**청구항 5**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
 상기 보호막의 막두께가 10~300nm인 패턴 형성 방법.

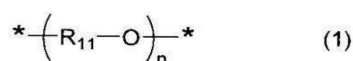
**청구항 6**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
 상기 화합물 (A)가, 적어도 하나의 에터 결합을 갖는 화합물인 패턴 형성 방법.

**청구항 7**

청구항 6에 기재된 있어서,  
 화합물 (A)가, 하기 일반식 (1)로 나타나는 구조를 갖는 화합물인 패턴 형성 방법.

[화학식 1]



식 중,

R<sub>11</sub>은, 치환기를 가져도 되는 알킬렌기를 나타내고,

n은, 2 이상의 정수를 나타내며,

\*는, 결합손을 나타낸다.

**청구항 8**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

수지 (X)는, 불소 원자의 함유율이 20질량% 이하인, 패턴 형성 방법.

**청구항 9**

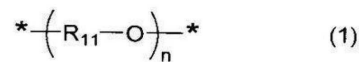
청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

보호막을 형성하는 공정 (b)의 후에, 또한 노광하는 공정 (c)의 전에, 감활성광선성 또는 감방사선성 막 및 보호막으로 피복된 기판을 100℃ 이상에서 가열하는 공정을 더 포함하는 패턴 형성 방법.

**청구항 10**

감활성광선성 또는 감방사선성 막을 피복하는 보호막의 형성에 이용되는 보호막 형성용 조성물로서, 하기 일반식 (1)로 나타나는 구조를 갖고, 또한 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물 (A), 및 수지 (X)를 함유하는 보호막 형성용 조성물. 단, 화합물 (A)는, 쇠식 아마이드, 환식 아마이드, 방향족 아민, 쇠식 지방족 아민 및 환식 지방족 아민 중 어느 것도 아니며, 수지 (X)는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 갖지 않는다.

[화학식 2]



식 중,

R<sub>11</sub>은, 치환기를 가져도 되는 알킬렌기를 나타내고,

n은, 2 이상의 정수를 나타내며,

\*는, 결합손을 나타낸다.

**청구항 11**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, IC 등의 반도체 제조 공정, 액정, 서멀 헤드 등의 회로 기판의 제조, 나아가서는 그 외의 포토패브리케이션의 리소그래피 공정에 사용되는, 패턴 형성 방법, 이 패턴 형성 방법에 있어서 적합하게 사용되는 보호막 형성용 조성물, 전자 디바이스의 제조 방법 및 전자 디바이스에 관한 것이다. 본 발명은, 특히 액침식 투영노광 장치로 노광하기 위하여 적합한 패턴 형성 방법, 이 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 보호막 형성용 조성물, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 전자 디바이스에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] KrF 엑시머 레이저(248nm)용 레지스트 이후, 광흡수에 의한 감도 저하를 보완하기 위하여 레지스트의 화상 형성 방법으로서 화학 증폭이라는 화상 형성 방법이 이용되고 있다. 포지티브형의 화학 증폭의 화상 형성 방법을 예

로 들어 설명하면, 노광으로 노광부의 산발생제가 분해되어 산을 생성시키고, 노광 후의 베이킹(Post Exposure Bake: PEB)로 그 발생산을 반응 촉매로서 이용하여 알칼리 불용인 기를 알칼리 가용기로 변화시켜, 알칼리 현상에 의하여 노광부를 제거하는 화상 형성 방법이다.

[0003] 한편, 포지티브형뿐만 아니라, 최근에는, 유기 용제를 포함한 현상액(이하, "유기 용제 현상액"이라고도 함)을 이용한 네거티브형 화상 형성 방법(이하, "NTI 프로세스"(negative tone imaging; NTI)라고도 함)도 개발되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 및 2 참조). 예를 들면, 특허문헌 2에서는, 종래의 네거티브형 레지스트 조성물을 이용한 알칼리 현상에 의한 패턴 형성에 있어서는, 현상 시의 팽윤이 주요인으로 추측되는, 선폭 불균일(Line Width Roughness: LWR), 포커스 여유도(Depth of Focus; DOF), 그 외의 여러 성능의 추가적인 개선이 요구되고 있는 것을 감안하여, 유기 용제를 포함한 현상액을 이용한 네거티브형 패턴 형성 방법에 있어서, 불소 원자 및 규소 원자 중 적어도 한쪽을 포함하는 특정 화합물을 첨가한 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하고 있다.

[0004] 또, 반도체 소자의 미세화를 위하여 노광 광원의 단파장화와 투영 렌즈의 고개구수(고NA)화가 진행되어, 현재는 193nm 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 광원으로 하는 노광기가 개발되고 있다. 또, 해상력을 더 높이는 기술로서, 종래부터 투영 렌즈와 시료의 사이에 고굴절률의 액체(이하, "액침액"이라고도 함)로 채우는, 이른바, 액침법이 제창되고 있다.

[0005] 화학 증폭 레지스트를 액침 노광에 적용하면, 노광 시에 레지스트층이 침지액과 접촉하게 되기 때문에, 레지스트층이 변질되는 것이나, 레지스트층으로부터 침지액에 악영향을 끼치는 성분이 삼출(滲出)되는 것이 지적되고 있다. 특허문헌 3에서는, ArF 노광용 레지스트를 노광 전후에 물에 침지함으로써 레지스트 성능이 변화되는 예가 기재되어 있으며, 액침 노광에 있어서의 문제라고 지적하고 있다.

[0006] 이와 같은 문제를 회피하는 해결책으로서, 레지스트와 렌즈의 사이에 보호막(이하, "탑 코트"라고도 함)을 마련하여, 레지스트와 물이 직접 접촉하지 않도록 한다는 방법이 알려져 있다(예를 들면 특허문헌 4~6 참조).

[0007] 노광에 의한 산발생제의 분해에 의하여 레지스트 표층에서 과잉으로 산이 발생되면, 표층에서 산분해성기의 과잉된 탈보호 반응을 일으켜, 현상 후에 노광부를 패턴으로서 남기는 NTI 프로세스에서는, 패턴이 T-top 형상이 되기 쉽다. 패턴이 T-top 형상이 되면, 예를 들면, 포커스 여유도(Depth of Focus; DOF), 노광 여유도(Exposure Latitude; EL) 등의 성능이 열화되어 버린다. 이로 인하여, 예를 들면, 특허문헌 7 및 8에서는, 레지스트 표면에 발생한 과잉 산을 중화할 목적으로, 레지스트막을 피복하는 탑 코트층에 염기성 ?차를 첨가하는 기술이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2008-292975호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2011-141494호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 국제 공개공보 제04-068242호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 국제 공개공보 제04-074937호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 국제 공개공보 제05-019937호
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 공개특허공보 2005-109146호
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 공개특허공보 2013-61647호
- (특허문헌 0008) 특허문헌 8: 일본 공개특허공보 2013-61648호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명자들에 의한 예의 연구의 결과, 탑 코트층에 염기성 ?차를 첨가한 경우, 과잉으로 발생된 산이 레지스트 표층으로부터 탑 코트층으로 이동하는 한편, 탑 코트층으로부터 레지스트층으로 염기성 ?차가 이동한다. 이로

인하여, 패턴의 막 감소를 일으켜, 라인 에지 러프니스(Line Edge Roughness: LER)가 악화되어 버리는 것을 알 수 있었다. 현상 후에 노광부를 패턴으로서 남기는 NTI 프로세스에 있어서, 이것은 심각한 문제이다.

[0010] 본 발명은, NTI 프로세스, 즉, 유기 용제 현상액을 이용한 네거티브형 화상 형성 프로세스에 있어서, 포커스 여유도(DOF) 및 노광 여유도(EL)가 우수하고, 또한, 선폭 불균일(LWR)이 억제된 패턴을 형성할 수 있는 패턴 형성 방법, 및 이 패턴 형성 방법에 있어서 적합하게 사용되는 보호막 형성용 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명은 또, 이 패턴 형성 방법을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 전자 디바이스의 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스를 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명은, 일 양태에 있어서, 이하와 같다.

[0012] [1] (a) 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 형성하는 공정,

[0013] (b) 보호막 형성용 조성물을 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상에 도포하여 보호막을 형성하는 공정,

[0014] (c) 상기 보호막으로 피복된 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 노광하는 공정, 및

[0015] (d) 노광된 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막을, 유기 용제를 함유하는 현상액으로 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법으로서,

[0016] 상기 보호막은, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물 (A), 및 수지 (X)를 함유하는 패턴 형성 방법. 단, 화합물 (A)는, 쇠식 아마이드, 환식 아마이드, 방향족 아민, 쇠식 지방족 아민 및 환식 지방족 아민 중 어느 것도 아니다.

[0017] [2] 화합물 (A)의 분자량이 3000 이하인 [1]에 기재된 패턴 형성 방법.

[0018] [3] 화합물 (A)가 탄소 원자를 8개 이상 포함하는 화합물인 [1] 또는 [2]에 기재된 패턴 형성 방법.

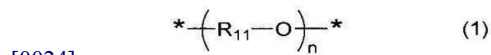
[0019] [4] 상기 보호막 중의 전체 고형분에 대한 화합물 (A)의 함유율이, 0.1~30질량%인 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0020] [5] 상기 보호막의 막두께가 10~300nm인 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0021] [6] 상기 화합물 (A)가, 적어도 하나의 에터 결합을 갖는 화합물인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0022] [7] 화합물 (A)가, 하기 일반식 (1)로 나타나는 구조를 갖는 화합물인 [6]에 기재된 패턴 형성 방법.

[0023] [화학식 1]



[0025] 식 중,

[0026] R<sub>11</sub>은, 치환기를 가져도 되는 알킬렌기를 나타내고,

[0027] n은, 2 이상의 정수를 나타내며,

[0028] \*는, 결합손을 나타낸다.

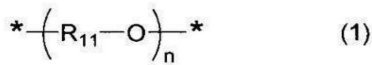
[0029] [8] 수지 (X)는, 불소 원자의 함유율이 20질량% 이하인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0030] [9] 보호막을 형성하는 공정 (b)의 후에, 또한 노광하는 공정 (c)의 전에, 감활성광선성 또는 감방사선성 막 및 보호막으로 피복된 기판을 100℃ 이상에서 가열하는 공정을 더 포함하는 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0031] [10] 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 피복하는 보호막의 형성에 이용되는 보호막 형성용 조성물로서, 하기 일반식 (1)로 나타나는 구조를 갖는 화합물 (A), 및 수지 (X)를 함유하는 보호막 형성용 조성물. 단, 화합물

(A)는, 쇠식 아마이드, 환식 아마이드, 방향족 아민, 쇠식 지방족 아민 및 환식 지방족 아민 중 어느 것도 아니다.

[0032] [화학식 2]



[0033]

[0034] 식 중,

[0035] R<sub>11</sub>은, 치환기를 가져도 되는 알킬렌기를 나타내고,

[0036] n은, 2 이상의 정수를 나타내며,

[0037] \*는, 결합손을 나타낸다.

[0038] [11] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법.

[0039] [12] [11]에 기재된 전자 디바이스의 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스.

### 발명의 효과

[0040] 본 발명에 의하여, 포커스 여유도(DOF) 및 노광 여유도(EL)가 우수하고, 또한, 라인 에지 러프니스(LER)가 억제된 패턴을 형성하는 것이 가능한 패턴 형성 방법, 및 이 패턴 형성 방법에 있어서 적합하게 사용할 수 있는 보호막 형성용 조성물의 제공이 가능해졌다. 또, 본 발명에 의하여, 이 패턴 형성 방법을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 전자 디바이스의 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스를 제공하는 것이 가능해졌다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0042] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기(원자단)와 함께 치환기를 갖는 기(원자단)도 포함하는 것이다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.

[0043] 본 명세서에 있어서의 "활성광선" 또는 "방사선"이란, 예를 들면, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선(EB) 등을 의미한다. 또, 본 발명에 있어서 광이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.

[0044] 또, 본 명세서에 있어서의 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온 빔 등의 입자선에 의한 묘화(描畵)도 노광에 포함시킨다.

[0045] 이하, 본 발명의 패턴 형성 방법과, 이 패턴 형성 방법에 적합하게 이용되는 보호막 형성용 조성물, 및 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.

[0046] <보호막 형성용 조성물>

[0047] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 유기 용제 현상액을 이용하여 네거티브형 화상을 형성하는 NTI 프로세스에 있어서, 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 피복하도록 보호막을 형성하는 보호막 형성 공정을 포함한다. 이 보호막의 형성에 이용되는 보호막 형성용 조성물은, 이하에 설명하는 화합물 (A)와 수지 (X)를 함유한다. 또, 이 보호막 형성용 조성물은, 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상에 균일하게 막을 형성하기 위하여, 용제를 함유하는 것이 바람직하다. 또, 이 보호막 형성용 조성물은, 계면활성제를 더 함유하고 있어도 된다.

[0048] [화합물 (A)]

[0049] 화합물 (A)는, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물이다. 단, 화합물 (A)는, 쇠식 아마이드, 환식 아마이드, 방향족 아민, 쇠식 지방족 아민 및 환식 지방족 아민 중 어느 것도 아니다.

[0050] 상술한 바와 같이, 노광에 의하여 레지스트 표층에 과잉으로 발생하는 산을, 톱 코트층에 첨가한 염기성 ?차로

중화함으로써, 패턴 형상이 T-top이 되는 것을 억제하고, DOF나 EL 성능의 열화를 억제하는 기술이 공지이다(특허문헌 7, 8을 참조).

[0051] 그러나, 본 발명자들에 의한 예의 연구의 결과, 이하의 문제점이 발견되었다. 즉, 염기성 ?차가, 레지스트 표층으로부터 톱 코트층으로 이동되어 온 산을 ?청하여 중화하는 한편, 톱 코트층으로부터 레지스트층으로 염기성 ?차가 이동하고, 레지스트 노광부에 있어서의 산도 ?청하여 중화하여 버린다. 그 결과, 패턴의 막 감소를 일으켜, LER이 악화되어 버리는 것이 발견되었다.

[0052] 본 발명자들에 의한 추가적인 예의 연구의 결과, 염기성 ?차 대신에, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물(A)를 톱 코트층에 첨가함으로써, 패턴 형상이 T-top 형상이 되는 것을 억제하고, DOF 및 EL 성능을 개선하면서, 막 감소를 억제하여 LER이 저감된 패턴 형상이 가능해지는 것이 발견되었다.

[0053] 화합물(A)는, 쇠식 아마이드, 환식 아마이드, 방향족 아민, 쇠식 지방족 아민 및 환식 지방족 아민 중 어느 것도 아니고, 염기성은 없기 때문에, 염기성 ?차와 같이 산을 ?청하여 중화함으로써 과잉으로 발생하는 산을 억제하는 것은 아니다. 화합물(A)의 첨가에 의하여, DOF 및 EL 성능을 개선하면서, 막 감소의 발생을 억제하여 LER이 저감되는 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 이하와 같이 추측된다. 즉, 화합물(A)에 함유되는 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기 또는 케톤 결합은, 중화는 일으키지 않고 산과의 상호 작용에 의하여 산을 트랩하여, 산의 이동을 억제할 수 있다. 이로 인하여, 화합물(A)가 톱 코트층에 있어서, 레지스트 표층으로부터 톱 코트층으로 이동되어 온 과잉된 산을 트랩한다. 한편, 톱 코트층으로부터 레지스트층으로 이동한 화합물(A)는, 노광부에 존재하는 산을 ?청하지 않기 때문에, 노광부에서 발생한 산은 그대로 산으로서, 패턴 형성에 관한 기능을 유지하는 것이 가능해진다. 그 결과, 패턴이 T-top 형상이 되는 것을 억제하여, DOF 및 EL 성능을 개선하고, 또한 막 감소를 억제하여 LER을 저감하는 것이 가능해진다고 추측된다.

[0054] 화합물(A)에 대하여, 더 상세하게 설명한다.

[0055] 상기한 바와 같이, 화합물(A)는, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물이다. 이들 기 또는 결합에 포함되는 산소 원자 또는 황 원자는, 비공유 전자쌍을 갖기 때문에, 감활성광선성 또는 감방사선성 막으로부터 확산되어 온 산과의 상호 작용에 의하여, 산을 트랩할 수 있다.

[0056] 화합물(A)는, 염기성을 갖지 않는 화합물이다. 화합물(A)의 공액산의 pKa가 0 이하인 것이 바람직하고, -1 이하인 것이 보다 바람직하며, -2 이하인 것이 더 바람직하고, -3 이하인 것이 특히 바람직하다. pKa의 하한값은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 -15 이상이다. 본 발명에 있어서, pKa값은, ACD/Chem Sketch(ACD/Labs 8.00 Release Product Version: 8.08)로 계산을 행한 값으로서 나타낸다. 화합물(A)는, 중성의 화합물인 것이 바람직하다. pH에 있어서는, 6.0~8.0이 바람직하고, 6.5~7.5가 보다 바람직하며, 6.8~7.2가 더 바람직하고, 6.9~7.1이 특히 바람직하다.

[0057] 화합물(A)는, π 공액의 기여가 적은 고립 전자쌍을 가진 질소 원자를 갖는 관능기를 갖지 않는 것이 바람직하다. π 공액의 기여가 적은 고립 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면, 하기 일반식에 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자를 들 수 있다. π 공액의 기여가 적은 고립 전자쌍을 가진 질소 원자를 갖는 관능기를 갖는 구조(화합물)로서는, 예를 들면, 쇠식 아마이드, 환식 아마이드, 방향족 아민, 쇠식 지방족 아민 및 환식 지방족 아민을 들 수 있다.

[0058] [화학식 3]



[0059]

[0060] 여기에서, 쇠식 및 환식 아마이드의 구체예로서는, 예를 들면, N,N-비스(2-하이드록시에틸)피발아마이드, N,N-다이에틸아세트아마이드, N1,N1,N3,N3-테트라부틸말론아마이드, 1-메틸아제판-2-온, 1-알릴아제판-2-온, 및 tert-부틸1,3-다이하이드록시-2-(하이드록시메틸)프로판-2-일카바메이트 등을 들 수 있다.

[0061] 방향족 아민의 구체예로서는, 예를 들면, 피리딘, 및 다이-tert-부틸피리딘 등을 들 수 있다.

[0062] 쇠식 지방족 아민의 구체예로서는, 예를 들면, 트라이아이소프로판올아민, n-tert-부틸다이에탄올아민, 트리스



(2-아세톡시-에틸)아민, 2,2',2'',2'''-(에테인-1,2-다이일비스(아제인트라이일))테트라에탄올, 및 2-(부틸아미노)에탄올, 2,2',2''-나이트릴로트라이에탄올 등을 들 수 있다.

[0063] 환식 지방족 아민의 구체예로서는, 예를 들면, 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘, tert-부틸1-피롤리딘카복실레이트, tert-부틸2-에틸-1H-이미다졸-1-카복실레이트, 다이-tert-부틸피페라진-1,4-다이카복실레이트, 및 N(2-아세톡시-에틸)모폴린 등을 들 수 있다.

[0064] 상술한 바와 같이, 화합물 (A)는, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함한다. 본 발명의 일 형태에 있어서, 화합물 (A)는, 상기 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 2개 이상 갖는 것이 바람직하고, 3개 이상 갖는 것이 보다 바람직하며, 4개 이상 갖는 것이 더 바람직하다. 이 경우, 화합물 (A)에 복수 포함되는 에터 결합, 싸이오에터 결합, 하이드록실기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로부터 선택되는 기 또는 결합은, 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0065] 본 발명의 일 형태에 있어서, 화합물 (A)는, 분자량이 3000 이하인 것이 바람직하고, 2500 이하인 것이 보다 바람직하며, 2000 이하인 것이 더 바람직하고, 1500 이하인 것이 특히 바람직하다. 화합물 (A)의 분자량(중량 평균 분자량)은, 하기 조건의 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로부터 구해지는 표준 폴리스타이렌 환산값이다.

[0066] · 칼럼의 종류: TSK gel Multipore HXL-M(도소(주)제, 7.8mmID×30.0cm)

[0067] · 전개 용매: THF(테트라하이드로퓨란)

[0068] · 칼럼 온도: 40℃

[0069] · 유량: 1ml/min

[0070] · 샘플 주입량: 10 μl

[0071] · 장치명: HLC-8120(도소(주)제)

[0072] 또, 본 발명의 일 형태에 있어서, 화합물 (A)에 포함되는 탄소 원자수는, 8개 이상인 것이 바람직하고, 9개 이상인 것이 보다 바람직하며, 10개 이상인 것이 더 바람직하다.

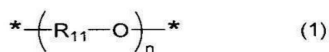
[0073] 또, 본 발명의 일 형태에 있어서, 화합물 (A)에 포함되는 탄소 원자수는, 30개 이하인 것이 바람직하고, 20개 이하인 것이 보다 바람직하며, 15개 이하인 것이 더 바람직하다.

[0074] 또, 본 발명의 일 형태에 있어서, 화합물 (A)는, 비점이 200℃ 이상인 화합물인 것이 바람직하고, 비점이 220℃ 이상인 화합물인 것이 보다 바람직하며, 비점이 240℃ 이상인 화합물인 것이 더 바람직하다.

[0075] 또, 본 발명의 일 형태에 있어서, 화합물 (A)는, 에터 결합을 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 에터 결합을 2개 이상 갖는 것이 바람직하며, 3개 이상 갖는 것이 보다 바람직하고, 4개 이상 갖는 것이 더 바람직하다.

[0076] 본 발명의 일 형태에 있어서, 화합물 (A)는, 하기 일반식 (1)로 나타나는 옥시알킬렌 구조를 함유하는 반복 단위를 함유하는 것이 더 바람직하다.

[0077] [화학식 4]



[0078]

[0079] 식 중,

[0080] R<sub>11</sub>은, 치환기를 가져도 되는 알킬렌기를 나타내고,

[0081] n은, 2 이상의 정수를 나타내며,

[0082] \*는, 결합손을 나타낸다.

[0083] 일반식 (1) 중의 R<sub>11</sub>에 의하여 나타나는 알킬렌기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~15인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하며, 2 또는 3인 것이 더 바람직하고, 2인 것이 특히 바람직하다. 이 알킬렌기가 치환기를 갖는 경우, 치환기는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10)인 것이 바람직하다.

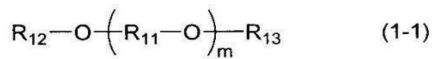
[0084] n은, 2~20의 정수인 것이 바람직하고, 그 중에서도, DOF가 보다 커지는 이유에서, 10 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0085] n의 평균값은, DOF가 보다 커지는 이유에서, 20 이하인 것이 바람직하고, 2~10인 것이 보다 바람직하며, 2~8인 것이 더 바람직하고, 4~6인 것이 특히 바람직하다. 여기에서, "n의 평균값"이란, 화합물 (A)의 중량 평균 분자량을 GPC에 의하여 측정하고, 얻어진 중량 평균 분자량과 일반식이 정합하도록 결정되는 n의 값을 의미한다. n이 정수가 아닌 경우는, 반올림한 값으로 한다.

[0086] 복수 존재하는 R<sub>11</sub>은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0087] 또, 상기 일반식 (1)로 나타나는 부분 구조를 갖는 화합물은, DOF가 보다 커지는 이유에서, 하기 일반식 (1-1)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0088] [화학식 5]



[0089]

[0090] 식 중,

[0091] R<sub>11</sub>의 정의, 구체예 및 적합한 양태는, 상술한 일반식 (1) 중의 R<sub>11</sub>과 동일하다.

[0092] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~15인 것이 바람직하다. R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0093] m은, 1 이상의 정수를 나타낸다. m은, 1~20의 정수인 것이 바람직하고, 그 중에서도, DOF가 보다 커지는 이유에서, 10 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0094] m의 평균값은, DOF가 보다 커지는 이유에서, 20 이하인 것이 바람직하고, 1~10인 것이 보다 바람직하며, 1~8인 것이 더 바람직하고, 4~6인 것이 특히 바람직하다. 여기에서, "m의 평균값"은, 상술한 "n의 평균값"과 동의이다.

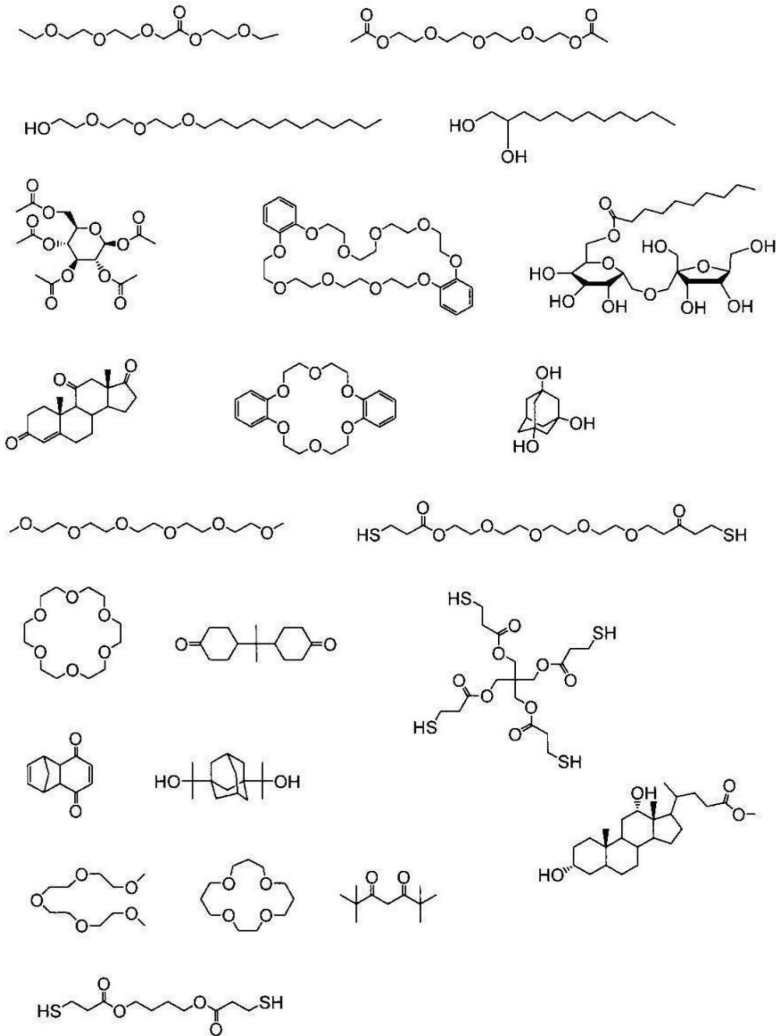
[0095] m이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 R<sub>11</sub>은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0096] 본 발명의 일 형태에 있어서, 일반식 (1)로 나타나는 부분 구조를 갖는 화합물은, 적어도 2개의 에터 결합을 포함하는 알킬렌글라이콜인 것이 바람직하다.

[0097] 화합물 (A)는, 시판품을 사용해도 되고, 공지의 방법에 의하여 합성해도 된다.

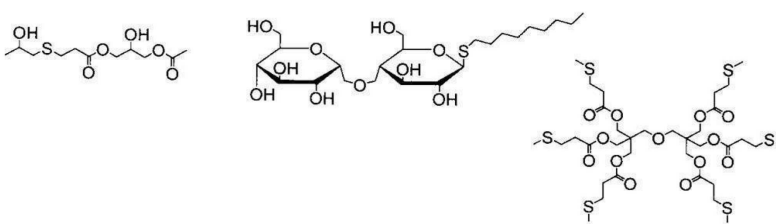
[0098] 이하에, 화합물 (A)의 구체예를 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0099] [화학식 6]



[0100]

[0101] [화학식 7]



[0102]

[0103] 화합물 (A)의 함유율은, 보호막 중의 전체 고형분을 기준으로 하여, 0.1~30질량%가 바람직하고, 1~25질량%가 보다 바람직하며, 2~20질량%가 더 바람직하고, 3~18질량%가 특히 바람직하며, 5~15질량%가 가장 바람직하다.

[0104] [수지 (X)]

[0105] 보호막 형성용 조성물에 적합하게 사용할 수 있는 수지 (X)는, 노광 시에 광이 보호막을 통과하여 감활성광선성 또는 감방사선성 막에 도달하기 때문에, 사용하는 노광 광원에 대하여 투명한 것이 바람직하다. ArF 액침 노광에 사용하는 경우는, ArF 광에 대한 투명성의 점에서 상기 수지는 실질적으로 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0106] 본 발명의 일 형태에 있어서, 수지 (X)는, 불소 원자의 함유율이 20질량% 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 수지 (X) 중의 불소 원자의 함유율이, 수지 (X)의 중량 평균 분자량에 대하여, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하, 이상적으로는 실질적으로 0질량%이다.

[0107] 또, 본 발명의 다른 형태에 있어서, 수지 (X)는, 측쇄 부분에 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 수지인 것이 바람직하다.

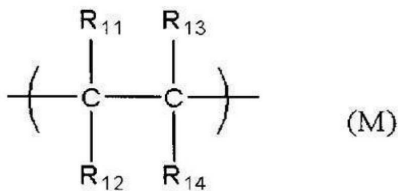
[0108] 여기에서, 수지 (X) 중의 측쇄 부분이 갖는 CH<sub>3</sub> 부분 구조(이하, 간략하게 "측쇄 CH<sub>3</sub> 부분 구조"라고도 함)는, 에틸기, 프로필기 등이 갖는 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 포함하는 것이다.

[0109] 한편, 수지 (X)의 주쇄에 직접 결합하고 있는 메틸기(예를 들면, 메타크릴산 구조를 갖는 반복 단위의 α-메틸기)는, 본 발명에 있어서의 CH<sub>3</sub> 부분 구조에 포함되지 않는 것으로 한다.

[0110] 보다 구체적으로는, 수지 (X)가, 예를 들면, 하기 일반식 (M)으로 나타나는 반복 단위 등의, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 중합성 부위를 갖는 모노머에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 경우로서, R<sub>11</sub>~R<sub>14</sub>가 CH<sub>3</sub> "자체"인 경우, 그 CH<sub>3</sub>은, 본 발명에 있어서의 측쇄 부분이 갖는 CH<sub>3</sub> 부분 구조에는 포함되지 않는다.

[0111] 한편, C-C 주쇄로부터 어떠한 원자를 통하여 존재하는 CH<sub>3</sub> 부분 구조는, 본 발명에 있어서의 CH<sub>3</sub> 부분 구조에 해당하는 것으로 한다. 예를 들면, R<sub>11</sub>이 에틸기(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)인 경우, 본 발명에 있어서의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 "1개" 갖는 것으로 한다.

[0112] [화학식 8]



[0113]

[0114] 상기 일반식 (M) 중,

[0115] R<sub>11</sub>~R<sub>14</sub>는, 각각 독립적으로, 측쇄 부분을 나타낸다.

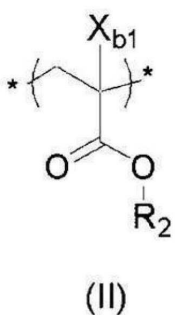
[0116] 측쇄 부분의 R<sub>11</sub>~R<sub>14</sub>로서는, 수소 원자, 1가의 유기기 등을 들 수 있다.

[0117] R<sub>11</sub>~R<sub>14</sub>에 대한 1가의 유기기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알킬옥시카보닐기, 사이클로알킬옥시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 사이클로알킬아미노카보닐기, 아릴아미노카보닐기 등을 들 수 있으며, 이들 기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0118] 수지 (X)는, 측쇄 부분에 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 반복 단위를 갖는 수지인 것이 바람직하고, 이와 같은 반복 단위로서, 하기 일반식 (II)로 나타나는 반복 단위, 및 하기 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위 중 적어도 1종의 반복 단위 (x)를 갖고 있는 것이 보다 바람직하다. 특히, 노광 광원으로서는 KrF, EUV, 전자빔(EB)을 이용하는 경우, 수지 (X)는 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위를 적합하게 포함할 수 있다.

[0119] 이하, 일반식 (II)로 나타나는 반복 단위에 대하여 상세하게 설명한다.

[0120] [화학식 9]



[0121]

[0122] 상기 일반식 (II) 중, X<sub>b1</sub>은 수소 원자, 알킬기, 사이아노기 또는 할로젠 원자를 나타내고, R<sub>2</sub>는 하나 이상의

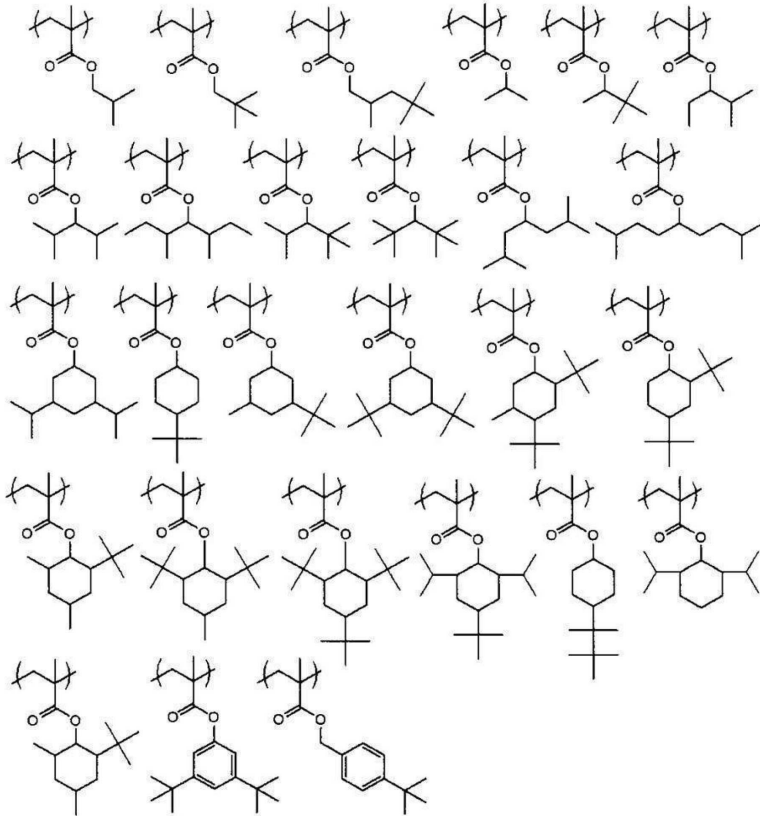
CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는, 산에 대하여 안정적인 유기기를 나타낸다. 여기에서, 산에 대하여 안정적인 유기기는, 보다 구체적으로는, 후술하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 산분해성 수지에 있어서 설명하는 "산의 작용에 의하여 분해되어 알칼리 가용성기를 발생하는 기"를 갖지 않는 유기기인 것이 바람직하다.

- [0123] X<sub>b1</sub>의 알킬기는, 탄소수 1~4의 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하이드록시메틸기 또는 트라이플루오로메틸기 등을 들 수 있는데, 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0124] X<sub>b1</sub>은, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0125] R<sub>2</sub>로서는, 하나 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 아릴기, 및 아랄킬기를 들 수 있다. 상기의 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 아릴기, 및 아랄킬기는, 치환기로서 알킬기를 더 갖고 있어도 된다.
- [0126] R<sub>2</sub>는, 하나 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는, 알킬기 또는 알킬 치환 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0127] R<sub>2</sub>로서의 1개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 산에 안정적인 유기기는, CH<sub>3</sub> 부분 구조를 2개 이상 10개 이하 갖는 것이 바람직하고, 3개 이상 8개 이하 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0128] R<sub>2</sub>에 있어서의, 하나 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 알킬기로서는, 탄소수 3~20의 분기의 알킬기가 바람직하다. 바람직한 알킬기로서는, 구체적으로는, 아이소프로필기, 아이소부틸기, 3-펜틸기, 2-메틸-3-부틸기, 3-헥실기, 2-메틸-3-펜틸기, 3-메틸-4-헥실기, 3,5-다이메틸-4-펜틸기, 아이소옥틸기, 2,4,4-트라이메틸펜틸기, 2-에틸헥실기, 2,6-다이메틸헵틸기, 1,5-다이메틸-3-헵틸기, 2,3,5,7-테트라메틸-4-헵틸기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 아이소부틸기, t-부틸기, 2-메틸-3-부틸기, 2-메틸-3-펜틸기, 3-메틸-4-헥실기, 3,5-다이메틸-4-펜틸기, 2,4,4-트라이메틸펜틸기, 2-에틸헥실기, 2,6-다이메틸헵틸기, 1,5-다이메틸-3-헵틸기, 2,3,5,7-테트라메틸-4-헵틸기이다.
- [0129] R<sub>2</sub>에 있어서의, 하나 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 사이클로알킬기는, 단환식이어도 되고, 다환식이어도 된다. 구체적으로는, 탄소수 5 이상의 모노사이클로, 바이사이클로, 트라이사이클로, 테트라사이클로 구조 등을 갖는 기를 들 수 있다. 그 탄소수는 6~30개가 바람직하고, 특히 탄소수 7~25개가 바람직하다. 바람직한 사이클로알킬기로서는, 아다만틸기, 노아다만틸기, 데칼린 잔기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 노보닐기, 세드롤기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 사이클로데칸일기, 사이클로도데칸일기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 아다만틸기, 노보닐기, 사이클로헥실기, 사이클로펜틸기, 테트라사이클로도데칸일기, 트라이사이클로데칸일기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 노보닐기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기이다. R<sub>2</sub>로서는, 하나 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 사이클로알킬기가 바람직하다. 1개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 다환식 사이클로알킬기가 보다 바람직하고, 2개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 다환식 사이클로알킬기가 더 바람직하며, 3개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 다환식 사이클로알킬기가 특히 바람직하다. 그 중에서도, 3개 이상의 알킬기로 치환된 다환식 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0130] R<sub>2</sub>에 있어서의, 하나 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 알켄일기로서는, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분기의 알켄일기가 바람직하고, 분기의 알켄일기가 보다 바람직하다.
- [0131] R<sub>2</sub>에 있어서의, 하나 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기를 들 수 있으며, 바람직하게는 페닐기이다.
- [0132] R<sub>2</sub>에 있어서의, 1개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 아랄킬기로서는, 탄소수 7~12의 아랄킬기가 바람직하고, 예를 들면, 벤질기, 펜에틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.
- [0133] R<sub>2</sub>에 있어서의, 2개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 탄화 수소기로서는, 구체적으로는, 아이소프로필기, 아이소부틸기, t-부틸기, 3-펜틸기, 2-메틸-3-부틸기, 3-헥실기, 2,3-다이메틸-2-부틸기, 2-메틸-3-펜틸기, 3-메틸-4-헥실기, 3,5-다이메틸-4-펜틸기, 아이소옥틸기, 2,4,4-트라이메틸펜틸기, 2-에틸헥실기, 2,6-다이메틸헵틸기, 1,5-다이메틸-3-헵틸기, 2,3,5,7-테트라메틸-4-헵틸기, 3,5-다이메틸사이클로헥실기, 4-아이소프로필사이클로헥실기, 4-t부틸사이클로헥실기, 아이소보닐기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 아이소부틸기, t-부틸기, 2-메틸-3-부틸기, 2,3-다이메틸-2-부틸기, 2-메틸-3-펜틸기, 3-메틸-4-헥실기, 3,5-다이메틸-4-펜틸기, 2,4,4-트

라이메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2,6-다이메틸헵틸기, 1,5-다이메틸-3-헵틸기, 2,3,5,7-테트라메틸-4-헵틸기, 3,5-다이메틸사이클로헥실기, 3,5-다이tert-부틸사이클로헥실기, 4-아이소프로필사이클로헥실기, 4-t부틸사이클로헥실기, 아이소보닐기이다.

[0134] 일반식 (II)로 나타나는 반복 단위의 바람직한 구체예를 이하에 든다. 또한, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0135] [화학식 10]

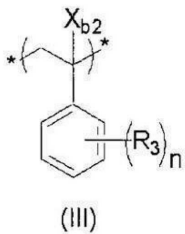


[0136]

[0137] 일반식 (II)로 나타나는 반복 단위는, 산에 안정적인(비산분해성의) 반복 단위인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 산의 작용에 의하여 분해되어, 극성기를 발생하는 기를 갖지 않는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0138] 이하, 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위에 대하여 상세하게 설명한다.

[0139] [화학식 11]



[0140]

[0141] 상기 일반식 (III) 중,  $X_{b2}$ 는 수소 원자, 알킬기, 사이아노기 또는 할로젠 원자를 나타내고,  $R_3$ 은 하나 이상의  $CH_3$  부분 구조를 갖는, 산에 대하여 안정적인 유기기를 나타내며,  $n$ 은 1에서 5의 정수를 나타낸다.

[0142]  $X_{b2}$ 의 알킬기는, 탄소수 1-4의 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하이드록시메틸기 또는 트라이플루오로메틸기 등을 들 수 있는데, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0143]  $X_{b2}$ 는, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0144] R<sub>3</sub>은, 산에 대하여 안정적인 유기기이기 때문에, 보다 구체적으로는, 후술하는 산분해성 수지에 있어서 설명하는 "산의 작용에 의하여 분해되어 알칼리 가용성기를 발생하는 기"를 갖지 않는 유기기인 것이 바람직하다.

[0145] R<sub>3</sub>으로서는, 1개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는, 알킬기를 들 수 있다.

[0146] R<sub>3</sub>으로서의 1개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 산에 안정적인 유기기는, CH<sub>3</sub> 부분 구조를 1개 이상 10개 이하 갖는 것이 바람직하고, 1개 이상 8개 이하 갖는 것이 보다 바람직하며, 1개 이상 4개 이하 갖는 것이 더 바람직하다.

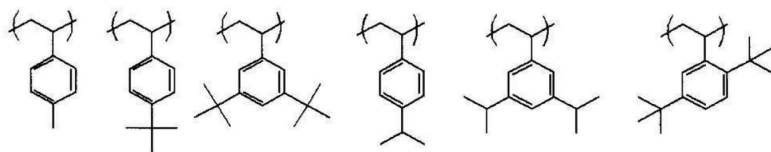
[0147] R<sub>3</sub>에 있어서의, 하나 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 알킬기로서는, 탄소수 3~20의 분기의 알킬기가 바람직하다. 바람직한 알킬기로서는, 구체적으로는, 아이소프로필기, 아이소부틸기, 3-펜틸기, 2-메틸-3-부틸기, 3-헥실기, 2-메틸-3-펜틸기, 3-메틸-4-헥실기, 3,5-다이메틸-4-펜틸기, 아이소옥틸기, 2,4,4-트라이메틸펜틸기, 2-에틸헥실기, 2,6-다이메틸헵틸기, 1,5-다이메틸-3-헵틸기, 2,3,5,7-테트라메틸-4-헵틸기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 아이소부틸기, t-부틸기, 2-메틸-3-부틸기, 2-메틸-3-펜틸기, 3-메틸-4-헥실기, 3,5-다이메틸-4-펜틸기, 2,4,4-트라이메틸펜틸기, 2-에틸헥실기, 2,6-다이메틸헵틸기, 1,5-다이메틸-3-헵틸기, 2,3,5,7-테트라메틸-4-헵틸기이다.

[0148] R<sub>3</sub>에 있어서의, 2개 이상의 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 갖는 알킬기로서는, 구체적으로는, 아이소프로필기, 아이소부틸기, t-부틸기, 3-펜틸기, 2,3-다이메틸부틸기, 2-메틸-3-부틸기, 3-헥실기, 2-메틸-3-펜틸기, 3-메틸-4-헥실기, 3,5-다이메틸-4-펜틸기, 아이소옥틸기, 2,4,4-트라이메틸펜틸기, 2-에틸헥실기, 2,6-다이메틸헵틸기, 1,5-다이메틸-3-헵틸기, 2,3,5,7-테트라메틸-4-헵틸기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 탄소수 5~20인 것이 보다 바람직하고, 아이소프로필기, t-부틸기, 2-메틸-3-부틸기, 2-메틸-3-펜틸기, 3-메틸-4-헥실기, 3,5-다이메틸-4-펜틸기, 2,4,4-트라이메틸펜틸기, 2-에틸헥실기, 2,6-다이메틸헵틸기, 1,5-다이메틸-3-헵틸기, 2,3,5,7-테트라메틸-4-헵틸기, 2,6-다이메틸헵틸기이다.

[0149] n은 1에서 5의 정수를 나타내고, 1~3의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하며, 1 또는 2를 나타내는 것이 더 바람직하다.

[0150] 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위의 바람직한 구체예를 이하에 든다. 또한, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0151] [화학식 12]



[0152]

[0153] 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위는, 산에 안정적인(비산분해성의) 반복 단위인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 산의 작용에 의하여 분해되어, 극성기를 발생하는 기를 갖지 않는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0154] 수지 (X)가, 측쇄 부분에 CH<sub>3</sub> 부분 구조를 포함하는 경우이며, 또한 특히 불소 원자 및 규소 원자를 갖지 않는 경우, 일반식 (II)로 나타나는 반복 단위, 및 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위 중 적어도 1종의 반복 단위 (x)의 함유량은, 수지 (X)의 전체 반복 단위에 대하여, 90몰% 이상인 것이 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 함유량은, 수지 (X)의 전체 반복 단위에 대하여, 통상, 100몰% 이하이다.

[0155] 수지 (X)가, 일반식 (II)로 나타나는 반복 단위, 및 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위 중 적어도 1종의 반복 단위 (x)를, 수지 (X)의 전체 반복 단위에 대하여, 90몰% 이상으로 함유함으로써, 수지 (X)의 표면 자유 에너지가 증가한다. 그 결과로서, 수지 (X)가 감광성광선성 또는 감방사선성 조성물막의 표면에 편재되기 어려워져, 물에 대한 감광성광선성 또는 감방사선성 막의 정적/동적 접촉각을 확실하게 향상시켜, 액침액 추종성을 향상시킬 수 있다.

[0156] 또, 본 발명의 다른 형태에 있어서, 수지 (X)는, 적어도 하나의 불소 원자 및/또는 적어도 하나의 규소 원자를 함유하는 모노머에서 유래하는 반복 단위를 함유하는 수지인 것이 바람직하고, 적어도 하나의 불소 원자 및/또는 적어도 하나의 규소 원자를 함유하는 모노머에서 유래하는 반복 단위를 함유하는, 수불용성 수지인 것이 더

바람직하다. 적어도 하나의 불소 원자 및/또는 적어도 하나의 규소 원자를 함유하는 모노머에서 유래하는 반복 단위를 함유함으로써, 유기 용제 현상액에 대한 양호한 용해성이 얻어져, 본 발명의 효과가 충분히 얻어진다.

[0157] 수지 (X)에 있어서의 불소 원자 또는 규소 원자는, 수지의 주쇄 중에 갖고 있어도 되고, 측쇄에 치환되어 있어도 된다.

[0158] 수지 (X)는, 불소 원자를 갖는 부분 구조로서, 불소 원자를 갖는 알킬기, 불소 원자를 갖는 사이클로알킬기, 또는 불소 원자를 갖는 아릴기를 갖는 수지인 것이 바람직하다.

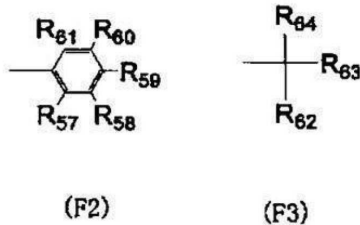
[0159] 불소 원자를 갖는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4)는, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 직쇄 또는 분기 알킬기이며, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0160] 불소 원자를 갖는 사이클로알킬기는, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 단환 또는 다환의 사이클로알킬기이며, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0161] 불소 원자를 갖는 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 중 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 들 수 있으며, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0162] 불소 원자를 갖는 알킬기, 불소 원자를 갖는 사이클로알킬기, 또는 불소 원자를 갖는 아릴기의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0163] [화학식 13]



[0164] 일반식 (F2)~(F3) 중,  
 [0165]

[0166] R<sub>57</sub>~R<sub>64</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. 단, R<sub>57</sub>~R<sub>61</sub> 및 R<sub>62</sub>~R<sub>64</sub> 중, 적어도 하나는, 불소 원자 또는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4)를 나타낸다. R<sub>57</sub>~R<sub>61</sub>은, 모두가 불소 원자인 것이 바람직하다. R<sub>62</sub> 및 R<sub>63</sub>은, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4)가 바람직하고, 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 더 바람직하다. R<sub>62</sub>와 R<sub>63</sub>은, 서로 연결되어 환을 형성해도 된다.

[0167] 일반식 (F2)로 나타나는 기의 구체예로서는, 예를 들면, p-플루오로페닐기, 펜타플루오로페닐기, 3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐기 등을 들 수 있다.

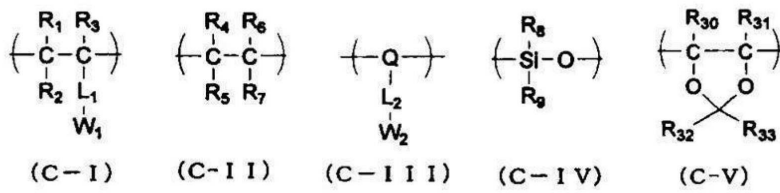
[0168] 일반식 (F3)으로 나타나는 기의 구체예로서는, 트라이플루오로에틸기, 펜타플루오로프로필기, 헵타플루오로에틸기, 헵타플루오로부틸기, 헥사플루오로아이소프로필기, 헵타플루오로아이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)아이소프로필기, 노나플루오로부틸기, 옥타플루오로아이소부틸기, 노나플루오로헥실기, 노나플루오로-t-부틸기, 퍼플루오로아이소펜틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로(트라이메틸)헥실기, 2,2,3,3-테트라플루오로사이클로부틸기, 퍼플루오로사이클로헥실기 등을 들 수 있다. 헥사플루오로아이소프로필기, 헵타플루오로아이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)아이소프로필기, 옥타플루오로아이소부틸기, 노나플루오로-t-부틸기, 퍼플루오로아이소펜틸기가 바람직하고, 헥사플루오로아이소프로필기, 헵타플루오로아이소프로필기가 더 바람직하다.

[0169] 수지 (X)는, 규소 원자를 갖는 부분 구조로서, 알킬실릴 구조(바람직하게는 트리아알킬실릴기), 또는 환상 실록세인 구조를 갖는 수지인 것이 바람직하다.

[0170] 수지 (X)로서, 하기 일반식 (C-I)~(C-V)로 나타나는 반복 단위의 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 수지를 들 수 있다.



[0171] [화학식 14]



[0172]

[0173] 일반식 (C-I)~(C-V) 중,

[0174] R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 불소화 알킬기를 나타낸다.

[0175] W<sub>1</sub>~W<sub>2</sub>는, 불소 원자 및 규소 원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 유기기를 나타낸다.

[0176] R<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 불소화 알킬기를 나타낸다. 단, R<sub>4</sub>~R<sub>7</sub> 중 적어도 하나는 불소 원자를 나타낸다. R<sub>4</sub>와 R<sub>6</sub> 혹은 R<sub>6</sub>과 R<sub>7</sub>은 환을 형성하고 있어도 된다.

[0177] R<sub>8</sub>은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기를 나타낸다.

[0178] R<sub>9</sub>는, 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 불소화 알킬기를 나타낸다.

[0179] L<sub>1</sub>~L<sub>2</sub>는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 상기 L<sub>3</sub>~L<sub>5</sub>와 동일한 것이다.

[0180] Q는, 단환 또는 다환의 환상 지방족기를 나타낸다. 즉, 결합한 2개의 탄소 원자 (C-C)를 포함하고, 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단을 나타낸다.

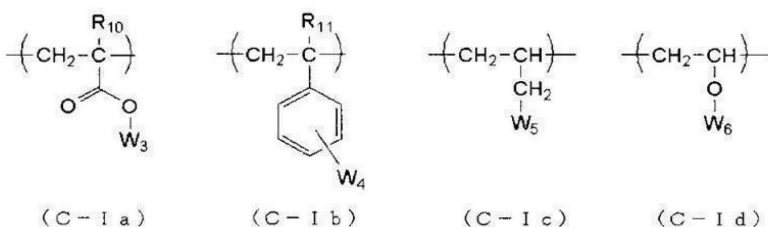
[0181] R<sub>30</sub> 및 R<sub>31</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 또는 불소 원자를 나타낸다.

[0182] R<sub>32</sub> 및 R<sub>33</sub>은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 불소화 알킬기 또는 불소화 사이클로알킬기를 나타낸다.

[0183] 단, 일반식 (C-V)로 나타나는 반복 단위는, R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub> 및 R<sub>33</sub> 중 적어도 하나에, 적어도 하나의 불소 원자를 갖는다.

[0184] 수지 (X)는, 일반식 (C-I)로 나타나는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하고, 하기 일반식 (C-Ia)~(C-Id)로 나타나는 반복 단위를 갖는 것이 더 바람직하다.

[0185] [화학식 15]



[0186]

[0187] 일반식 (C-Ia)~(C-Id)에 있어서,

[0188] R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 불소화 알킬기를 나타낸다.

[0189] W<sub>3</sub>~W<sub>6</sub>은, 불소 원자 및 규소 원자 중 적어도 어느 하나를 하나 이상 갖는 유기기를 나타낸다.

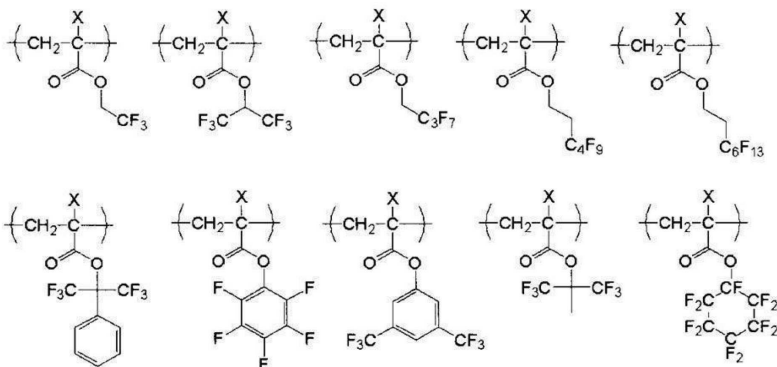
[0190] W<sub>1</sub>~W<sub>6</sub>이, 불소 원자를 갖는 유기기일 때, 탄소수 1~20의 불소화된, 직쇄, 분기 알킬기 혹은 사이클로알킬기, 또는 탄소수 1~20의 불소화된 직쇄, 분기, 또는 환상의 알킬에터기인 것이 바람직하다.

[0191] W<sub>1</sub>~W<sub>6</sub>의 불소화 알킬기로서는, 트라이플루오로에틸기, 펜타플루오로프로필기, 헥사플루오로아이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)아이소프로필기, 헵타플루오로부틸기, 헵타플루오로아이소프로필기, 옥타플루오로아이소부틸기, 노나플루오로헥실기, 노나플루오로-t-부틸기, 퍼플루오로아이소펜틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로(트라이메틸)헥실기 등을 들 수 있다.

[0192] W<sub>1</sub>~W<sub>6</sub>이, 규소 원자를 갖는 유기기일 때, 알킬실릴 구조, 또는 환상 실록세인 구조인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 일반식 (CS-1)~(CS-3)으로 나타나는 기 등을 들 수 있다.

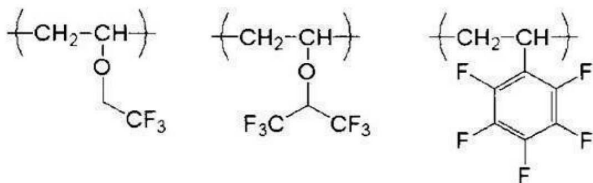
[0193] 이하, 일반식 (C-I)로 나타나는 반복 단위의 구체예를 나타낸다. X는, 수소 원자, -CH<sub>3</sub>, -F, 또는 -CF<sub>3</sub>을 나타낸다.

[0194] [화학식 16]



[0195]

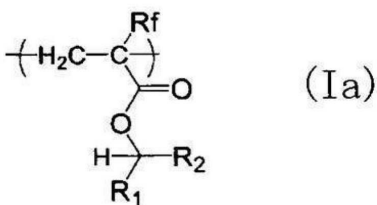
[0196] [화학식 17]



[0197]

[0198] 수지 (X)는, 유기 용제 현상액에 대한 용해성을 조정하기 위하여, 하기 일반식 (Ia)로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0199] [화학식 18]



[0200]

[0201] 일반식 (Ia)에 있어서,

[0202] R<sub>f</sub>는, 불소 원자 또는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다.

[0203] R<sub>1</sub>은, 알킬기를 나타낸다.

[0204] R<sub>2</sub>는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0205] 일반식 (Ia)에 있어서의, R<sub>f</sub> 중 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기는, 탄소수 1~3인 것이 바람직하고, 트라이플루오로메틸기가 보다 바람직하다.

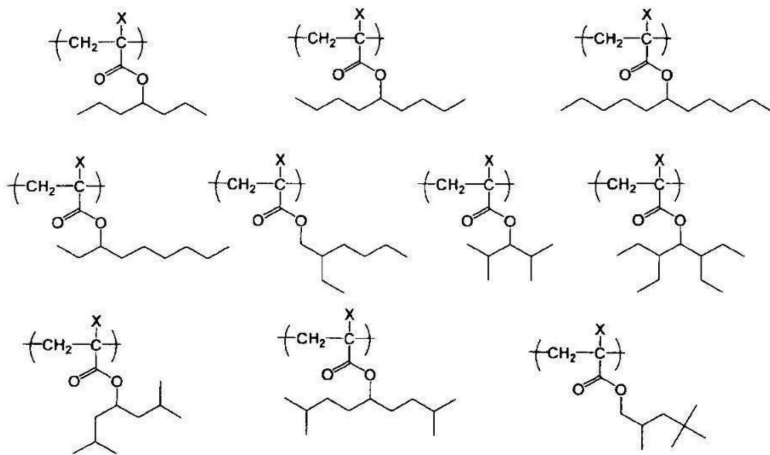
[0206] R<sub>1</sub>의 알킬기는, 탄소수 3~10의 직쇄 혹은 분기상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 3~10의 분기상의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0207] R<sub>2</sub>는, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 3~10의 직쇄 혹은 분기상의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0208] 이하, 일반식 (Ia)로 나타나는 반복 단위의 구체예를 들지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0209] [화학식 19]

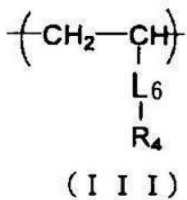
X=F 또는, CF<sub>3</sub>



[0210]

[0211] 수지 (X)는, 하기 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위를 더 갖고 있어도 된다.

[0212] [화학식 20]



[0213]

[0214] 일반식 (III)에 있어서,

[0215] R<sub>4</sub>는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 트라이알킬실릴기 또는 환상 실록세인 구조를 갖는 기를 나타낸다.

[0216] L<sub>6</sub>은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0217] 일반식 (III)에 있어서의, R<sub>4</sub>의 알킬기는, 탄소수 3~20의 직쇄 혹은 분기상 알킬기가 바람직하다.

[0218] 사이클로알킬기는, 탄소수 3~20의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0219] 알켄일기는, 탄소수 3~20의 알켄일기가 바람직하다.

[0220] 사이클로알켄일기는, 탄소수 3~20의 사이클로알켄일기가 바람직하다.

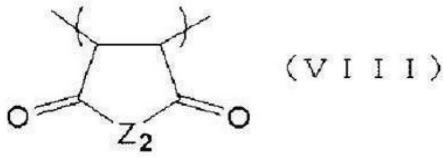
[0221] 트라이알킬실릴기는, 탄소수 3~20의 트라이알킬실릴기가 바람직하다.

[0222] 환상 실록세인 구조를 갖는 기는, 탄소수 3~20의 환상 실록세인 구조를 갖는 기가 바람직하다.

[0223] L<sub>6</sub>의 2가의 연결기는, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~5), 옥시기가 바람직하다.

[0224] 수지 (X)는, 락톤기, 에스터기, 산무수물이나 후술하는 산분해성 수지에 있어서의 산분해성기와 동일한 기를 갖고 있어도 된다. 수지 (X)는 하기 일반식 (VIII)로 나타나는 반복 단위를 더 가져도 된다.

[0225] [화학식 21]



[0226]

[0227] 수지 (X)로서는, 알칼리 가용성기를 갖는 모노머에서 유래하는 반복 단위 (d)를 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 액침수에 대한 용해성이나 도포 용제에 대한 용해성을 제어할 수 있다. 알칼리 가용성기로서는, 페놀성 수산기, 카복실산기, 불소화 알코올기, 설펜산기, 설펜아마이드기, 설펜일이미드기, (알킬설펜일)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설펜일)(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설펜일)메틸렌기, 비스(알킬설펜일)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기, 트리스(알킬설펜일)메틸렌기를 갖는 기 등을 들 수 있다.

[0228] 알칼리 가용성기를 갖는 모노머로서는, 산해리지수 pKa가 4 이상인 모노머가 바람직하고, 더 바람직하게는 pKa가 4~13인 모노머이며, 가장 바람직하게는 pKa가 8~13인 모노머이다. pKa가 4 이상인 모노머를 함유함으로써, 네거티브형 및 포지티브형의 현상 시의 팽윤이 억제되고, 유기 용제 현상액에 대한 양호한 현상성뿐만 아니라, 약염기성의 알칼리 현상액을 사용한 경우에 있어서도 양호한 현상성이 얻어진다.

[0229] 산해리상수 pKa는, 화학 편람(II)(개정 4판, 1993년, 일본 화학회 편, 마루젠 가부시카가이샤)에 기재된 것이며, 알칼리 가용성기를 포함하는 모노머의 pKa의 값은, 예를 들면, 무한 희석 용매를 이용하여 25℃에서 측정할 수 있다.

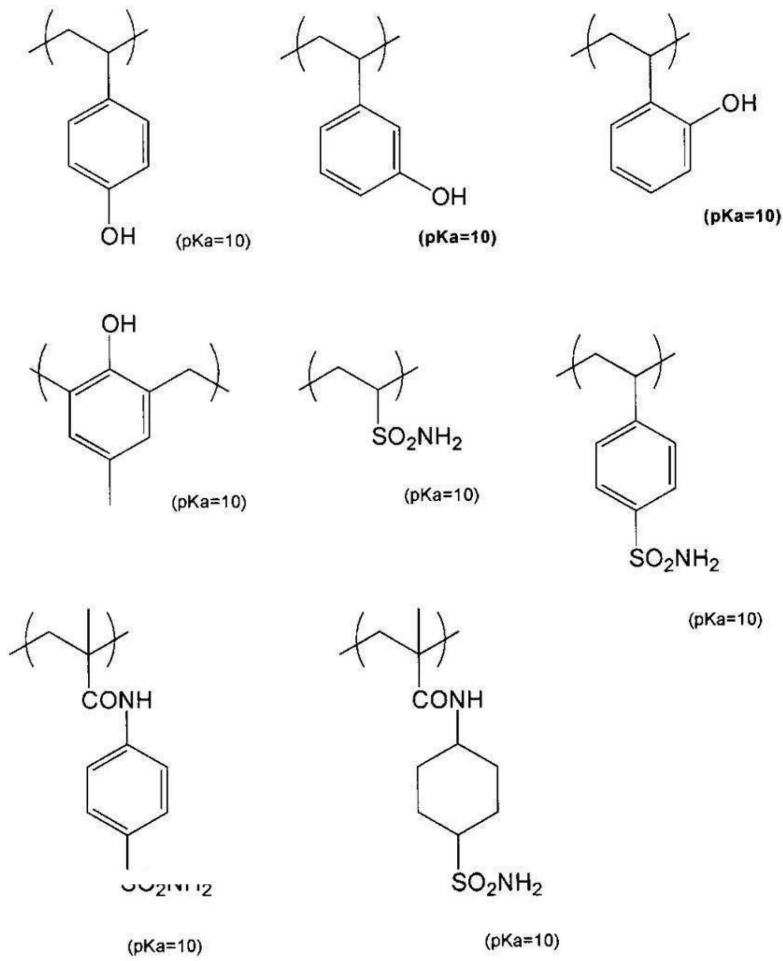
[0230] pKa가 4 이상인 모노머는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 페놀성 수산기, 설펜아마이드기, -COCH<sub>2</sub>CO-, 플루오로알코올기, 카복실산기 등의 산기(알칼리 가용성기)를 갖는 모노머 등을 들 수 있다. 특히, 플루오로알코올기를 포함하는 모노머가 바람직하다. 플루오로알코올기는 적어도 하나의 수산기가 치환된 플루오로알킬기이며, 탄소수 1~10개의 것이 바람직하고, 탄소수 1~5개의 것이 더 바람직하다. 플루오로알코올기의 구체예로서는, 예를 들면, -CF<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OH, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, -CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OH, -CH<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH 등을 들 수 있다. 플루오로알코올기로서 특히 바람직한 것은 헥사플루오로아이스프로판올기이다.

[0231] 수지 (X) 중의 알칼리 가용성기를 갖는 모노머에서 유래하는 반복 단위의 총량은, 바람직하게는, 수지 (X)를 구성하는 전체 반복 단위에 대하여, 0~90몰%, 보다 바람직하게는 0~80몰%, 보다 더 바람직하게는 0~70몰%이다.

[0232] 알칼리 가용성기를 갖는 모노머는, 산기를 1개만 포함하고 있어도 되고 2개 이상 포함하고 있어도 된다. 이 모노머에서 유래하는 반복 단위는, 반복 단위 1개당 2개 이상의 산기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 산기를 2~5개 갖는 것이 보다 바람직하며, 산기를 2~3개 갖는 것이 특히 바람직하다.

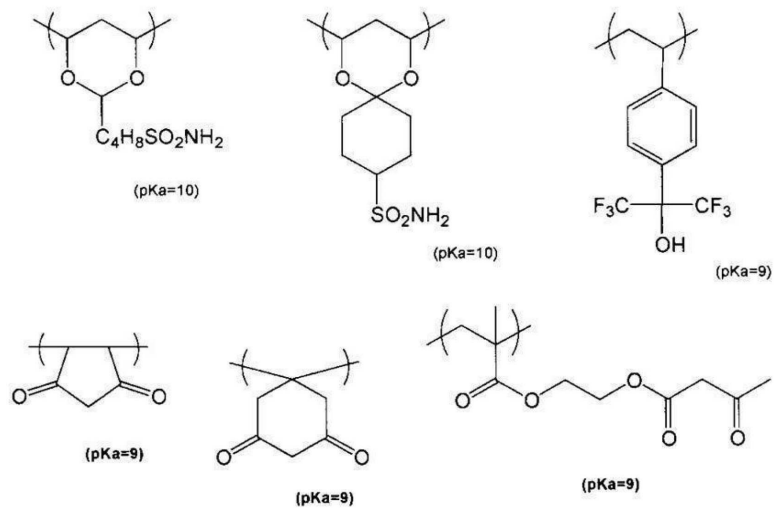
[0233] 알칼리 가용성기를 갖는 모노머에서 유래하는 반복 단위의, 바람직한 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0234] [화학식 22]



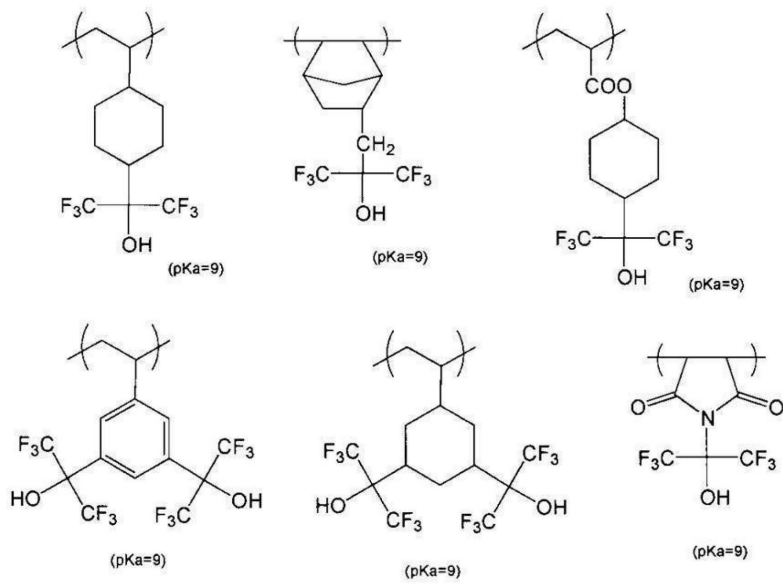
[0235]

[0236] [화학식 23]



[0237]

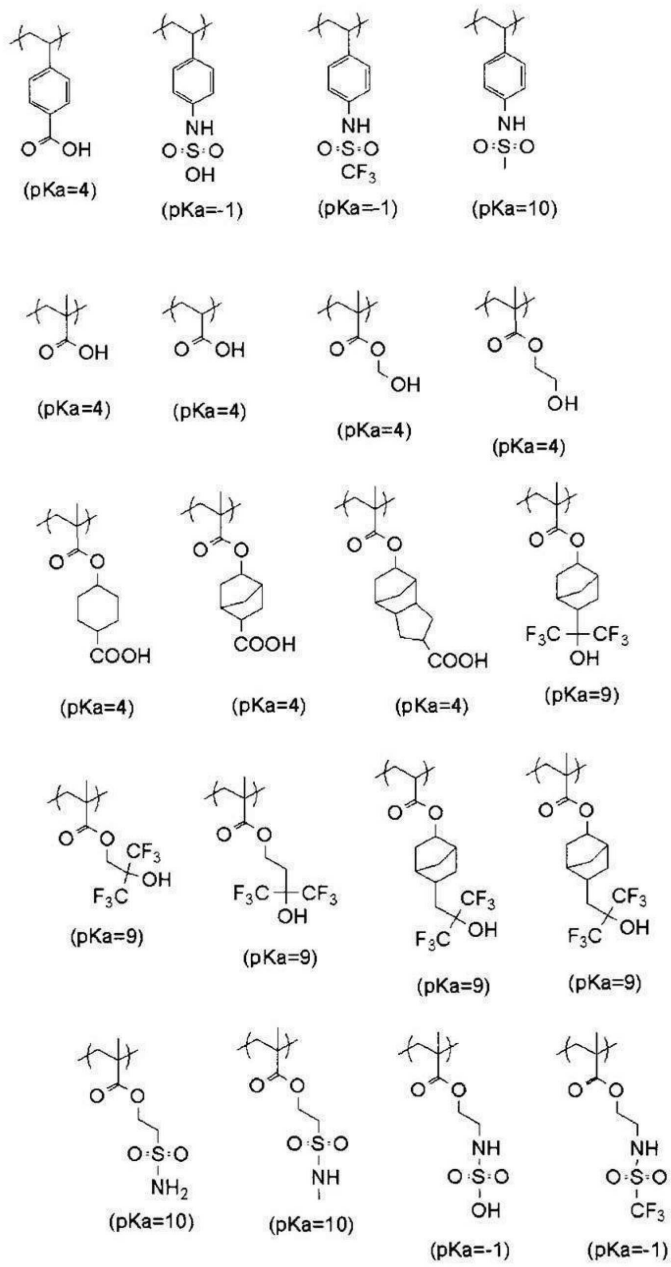
[0238] [화학식 24]



[0239]

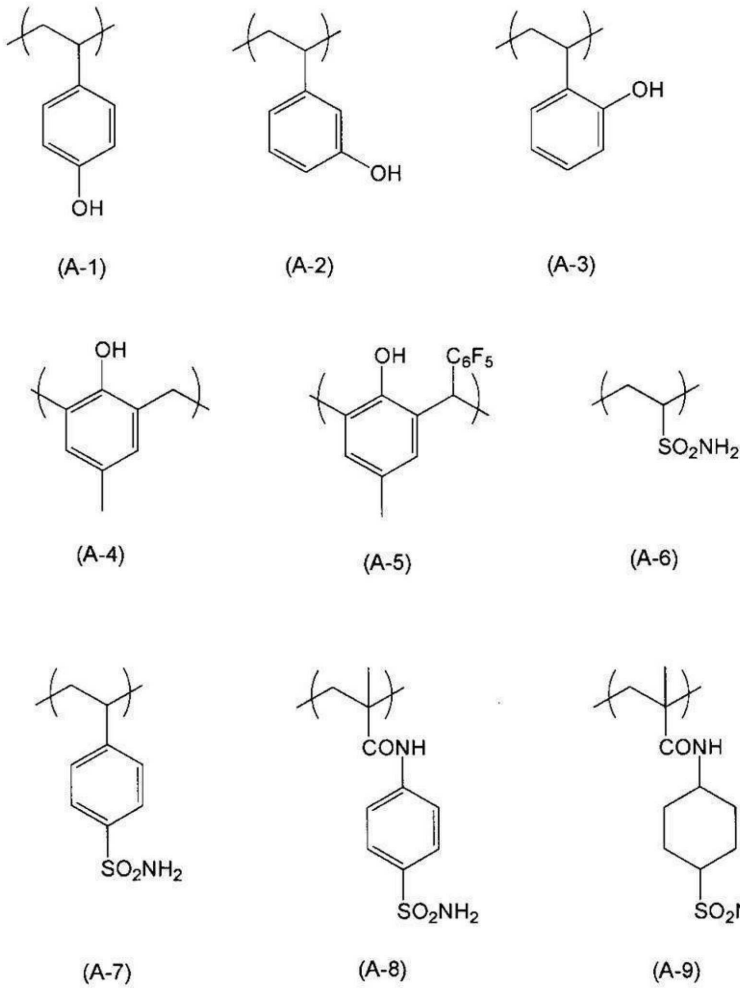
[0240]

[화학식 25]



[0241]

[0242] [화학식 26]



[0243]

[0244] 수지 (X)는, 하기의 (X-1)~(X-8)로부터 선택되는 어느 하나의 수지인 것이 바람직하다.

[0245] (X-1) 플루오로알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4)를 갖는 반복 단위 (a)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복 단위 (a)만을 갖는 수지.

[0246] (X-2) 트라이알킬실릴기 또는 환상 실록세인 구조를 갖는 반복 단위 (b)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복 단위 (b)만을 갖는 수지.

[0247] (X-3) 플루오로알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4)를 갖는 반복 단위 (a)와, 분기상의 알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20), 분기상의 알켄일기(바람직하게는 탄소수 4~20), 사이클로알켄일기(바람직하게는 탄소수 4~20) 또는 아릴기(바람직하게는 탄소수 4~20)를 갖는 반복 단위 (c)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복 단위 (a) 및 반복 단위 (c)의 공중합 수지.

[0248] (X-4) 트라이알킬실릴기 또는 환상 실록세인 구조를 갖는 반복 단위 (b)와, 분기상의 알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20), 분기상의 알켄일기(바람직하게는 탄소수 4~20), 사이클로알켄일기(바람직하게는 탄소수 4~20) 또는 아릴기(바람직하게는 탄소수 4~20)를 갖는 반복 단위 (c)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복 단위 (b) 및 반복 단위 (c)의 공중합 수지.

[0249] (X-5) 플루오로알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4)를 갖는 반복 단위 (a)와, 트라이알킬실릴기 또는 환상 실록세인 구조를 갖는 반복 단위 (b)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복 단위 (a) 및 반복 단위 (b)의 공중합 수지.

[0250] (X-6) 플루오로알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4)를 갖는 반복 단위 (a)와, 트라이알킬실릴기 또는 환상 실록세인 구조를 갖는 반복 단위 (b)와, 분기상의 알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20), 분기상의 알켄일기(바람직하게는 탄소수 4~20), 사이클로알켄일기(바람직하게는 탄소수 4~20) 또



는 아릴기(바람직하게는 탄소수 4~20)를 갖는 반복 단위 (c)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복 단위 (a), 반복 단위 (b) 및 반복 단위 (c)의 공중합 수지.

- [0251] 수지 (X-3), (X-4), (X-6)에 있어서의, 분기상의 알킬기, 사이클로알킬기, 분기상의 알켄일기, 사이클로알켄일기, 또는 아릴기를 갖는 반복 단위 (c)로서는, 친소수성, 상호 작용성 등을 고려하여, 적당한 관능기를 도입할 수 있다.
- [0252] (X-7) 상기 (X-1)~(X-6)을 각각 구성하는 반복 단위에, 알칼리 가용성기 (d)를 더 갖는 반복 단위(바람직하게는, pKa가 4 이상인 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위)를 갖는 수지.
- [0253] (X-8) 플루오로알코올기를 갖는 알칼리 가용성기 (d)를 갖는 반복 단위만을 갖는 수지.
- [0254] 수지 (X-3), (X-4), (X-6), (X-7)에 있어서, 플루오로알킬기를 갖는 반복 단위 (a) 및/또는 트라이알킬실릴기, 또는 환상 실록세인 구조를 갖는 반복 단위 (b)는, 10~99몰%인 것이 바람직하고, 20~80몰%인 것이 보다 바람직하다.
- [0255] 또, 수지 (X-7)에 있어서의 알칼리 가용성기 (d)를 가짐으로써, 유기 용제 현상액을 이용했을 때의 박리 용이성 뿐만 아니라, 그 외의 박리액, 예를 들면, 알칼리성의 수용액을 박리액으로서 이용한 경우의 박리 용이성이 향상된다.
- [0256] 수지 (X)는, 상온(25℃)에 있어서, 고체인 것이 바람직하다. 또한 유리 전이 온도(Tg)가 50~200℃인 것이 바람직하고, 80~160℃가 보다 바람직하다.
- [0257] 25℃에 있어서 고체인 것이란, 용점이 25℃ 이상인 것을 말한다.
- [0258] 유리 전이 온도(Tg)는, 시차 주사 칼로리메트리(Differential Scanning Calorimetry)에 의하여 측정할 수 있고, 예를 들면, 시료를 한 차례 승온, 냉각 후, 다시 5℃/분으로 승온했을 때의 비용적이 변화된 값을 해석함으로써 측정할 수 있다.
- [0259] 수지 (X)는, 액침액(바람직하게는 물)에 대하여 불용이며, 유기 용제 현상액(바람직하게는 에스테르계 용제를 포함하는 현상액)에 대하여 가용인 것이 바람직하다. 본 발명의 패턴 형성 방법이, 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 더 포함하는 경우에는, 알칼리 현상액을 이용하여 현상 박리할 수 있다는 관점에서는, 수지 (X)는 알칼리 현상액에 대해서도 가용인 것이 바람직하다.
- [0260] 수지 (X)가 규소 원자를 갖는 경우, 규소 원자의 함유량은, 수지 (X)의 분자량에 대하여, 2~50질량%인 것이 바람직하고, 2~30질량%인 것이 보다 바람직하다. 또, 규소 원자를 포함하는 반복 단위가, 수지 (X) 중 10~100질량%인 것이 바람직하고, 20~100질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0261] 규소 원자의 함유량 및 규소 원자를 포함하는 반복 단위의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 액침액(바람직하게는 물)에 대한 불용성, 유기 용제 현상액을 이용했을 때의 보호막의 박리 용이성, 나아가서는, 감활성광선성 또는 감방사선성 막과의 비상용성을 모두 향상시킬 수 있다.
- [0262] 불소 원자의 함유량 및 불소 원자를 포함하는 반복 단위의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 액침액(바람직하게는 물)에 대한 불용성, 유기 용제 현상액을 이용했을 때의 보호막의 박리 용이성, 나아가서는, 감활성광선성 또는 감방사선성 막과의 비상용성을 모두 향상시킬 수 있다.
- [0263] 수지 (X)의 표준 폴리스타이렌 환산의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000~100,000이며, 보다 바람직하게는 1,000~50,000, 보다 더 바람직하게는 2,000~15,000, 특히 바람직하게는 3,000~15,000이다.
- [0264] 수지 (X)는, 금속 등의 불순물이 적은 것은 물론이고, 보호막으로부터 액침액으로의 용출 저감의 관점에서, 잔존 모노머량이 0~10질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~5질량%, 0~1질량%가 보다 더 바람직하다. 또, 분자량 분포(Mw/Mn, 분산도라고도 함)는, 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3, 보다 더 바람직하게는 1~1.5의 범위이다.
- [0265] 수지 (X)는, 각종 시판품을 이용할 수도 있고, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다. 예를 들면, 일반적 합성 방법으로서, 모노머종 및 개시제를 용제에 용해시키고, 가열함으로써 중합을 행하는 일괄 중합법, 가열 용제에 모노머종과 개시제의 용액을 1~10시간 동안 적하하여 첨가하는 적하 중합법 등을 들 수 있으며, 적하 중합법이 바람직하다. 반응 용매로서는, 예를 들면 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이아이소프로필에터 등의 에터류나 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤과 같은 케톤류, 아세트산 에틸과 같은 에스터

용매, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드 등의 아마이드 용제, 나아가서는 후술하는 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 사이클로헥산온과 같은 본 발명의 조성물을 용해하는 용매를 들 수 있다.

[0266] 중합 반응은 질소나 아르곤 등 불활성 가스 분위기하에서 행해지는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 시판 중인 라디칼 개시제(아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 이용하여 중합을 개시시킨다. 라디칼 개시제로서는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스터기, 사이아노기, 카복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 바람직한 개시제로서는, 아조비스아이소부티로나이트릴, 아조비스다이메틸발레로나이트릴, 다이메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 필요에 따라 연쇄 이동제를 사용할 수도 있다. 반응물의 농도는, 통상 5~50질량%이며, 바람직하게는 20~50질량%, 보다 바람직하게는 30~50질량%이다. 반응 온도는, 통상 10℃~150℃이며, 바람직하게는 30℃~120℃, 더 바람직하게는 60~100℃이다.

[0267] 반응 종료 후, 실온까지 방랭하고 정제한다. 정제는, 수세나 적절한 용매를 조합함으로써 잔류 단량체나 올리고머 성분을 제거하는 액 추출법, 특정 분자량 이하의 것만을 추출 제거하는 한외 여과 등의 용액 상태에서의 정제 방법이나, 수지 용액을 빈용매에 적하함으로써 수지를 빈용매 중에 응고시키는 것에 의하여 잔류 단량체 등을 제거하는 재침전법이나 여과 분리한 수지 슬러리를 빈용매로 세정하는 등의 고체 상태에서의 정제 방법 등의 통상의 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 상기 수지가 난용 혹은 불용인 용매(빈용매)를, 이 반응 용액의 10배 이하의 체적량, 바람직하게는 10~5배의 체적량으로, 접촉시킴으로써 수지를 고체로서 석출시킨다.

[0268] 폴리머 용액으로부터의 침전 또는 재침전 조작 시에 이용하는 용매(침전 또는 재침전 용매)로서는, 이 폴리머의 빈용매이면 되고, 폴리머의 종류에 따라, 예를 들면, 탄화 수소(펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인 등의 지방족 탄화 수소; 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인 등의 지환식 탄화 수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화 수소), 할로젠화 탄화 수소(염화 메틸렌, 클로로폼, 사염화 탄소 등의 할로젠화 지방족 탄화 수소; 클로로벤젠, 다이클로로벤젠 등의 할로젠화 방향족 탄화 수소 등), 나이트로 화합물(나이트로메테인, 나이트로에테인 등), 나이트릴(아세토나이트릴, 벤조나이트릴 등), 에터(다이에틸에터, 다이아이소프로필에터, 다이메톡시에테인 등의 쇠상 에터; 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 환상 에터), 케톤(아세톤, 메틸에틸케톤, 다이아이소부틸케톤 등), 에스터(아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등), 카보네이트(다이메틸카보네이트, 다이에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등), 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로필알코올, 부탄올 등), 카복실산(아세트산 등), 물, 이들 용매를 포함하는 혼합 용매 등의 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 침전 또는 재침전 용매로서, 적어도 알코올(특히, 메탄올 등) 또는 물을 포함하는 용매가 바람직하다. 이와 같은 적어도 탄화 수소를 포함하는 용매에 있어서, 알코올(특히, 메탄올 등)과 다른 용매(예를 들면, 아세트산 에틸 등의 에스터, 테트라하이드로퓨란 등의 에터류 등)의 비율은, 예를 들면 전자/후자(체적비; 25℃)=10/90~99/1, 바람직하게는 전자/후자(체적비; 25℃)=30/70~98/2, 더 바람직하게는 전자/후자(체적비; 25℃)=50/50~97/3 정도이다.

[0269] 침전 또는 재침전 용매의 사용량은, 효율이나 수율 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있는데, 일반적으로는, 폴리머 용액 100질량부에 대하여, 100~10000질량부, 바람직하게는 200~2000질량부, 더 바람직하게는 300~1000질량부이다.

[0270] 폴리머 용액을 침전 또는 재침전 용매(빈용매) 중에 공급할 때의 노즐의 구경은, 바람직하게는 4mmφ 이하(예를 들면 0.2~4mmφ)이다. 또, 폴리머 용액의 빈용매 중으로의 공급 속도(적하 속도)는, 선속도로서, 예를 들면 0.1~10m/초, 바람직하게는 0.3~5m/초 정도이다.

[0271] 침전 또는 재침전 조작은 교반하에서 행하는 것이 바람직하다. 교반에 이용하는 교반 날개로서, 예를 들면, 디스크 터빈, 팬 터빈(퍼들을 포함함), 만곡 날개 터빈, 화살깃형 터빈, 파우들러형, 불 마진(bull margin)형, 앵글드 베인 팬 터빈(angled vane fan turbine), 프로펠러, 다단형, 앵커형(또는 말굽형), 게이트형, 이중 리본, 스크루 등을 사용할 수 있다. 교반은, 폴리머 용액의 공급 종료 후에도, 10분 이상, 특히 20분 이상 더 행하는 것이 바람직하다. 교반 시간이 적은 경우에는, 폴리머 입자 중의 모노머 함유량을 충분히 저감시킬 수 없는 경우가 발생한다. 또, 교반 날개 대신에 라인 믹서를 이용하여 폴리머 용액과 빈용매를 혼합 교반할 수도 있다.

[0272] 침전 또는 재침전할 때의 온도로서는, 효율이나 조작성을 고려하여 적절히 선택할 수 있는데, 통상 0~50℃ 정도, 바람직하게는 실온 부근(예를 들면 20~35℃ 정도)이다. 침전 또는 재침전 조작은, 교반조 등의 관용의 혼합 용기를 이용하여, 배치(batch)식, 연속식 등의 공지의 방법에 의하여 행할 수 있다.

[0273] 침전 또는 재침전한 입자 형상 폴리머는, 통상, 여과, 원심 분리 등의 관용의 고액 분리를 행하고, 건조하여 사

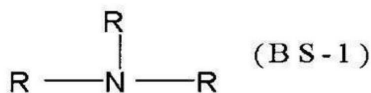
용에 제공된다. 여과는, 내용제성의 여과재를 이용하여, 바람직하게는 가압하에서 행해진다. 건조는, 상압 또는 감압하(바람직하게는 감압하), 30~100℃ 정도, 바람직하게는 30~50℃ 정도의 온도에서 행해진다.

- [0274] 또한, 일단, 수지를 석출시켜 분리한 후에 다시 용매에 용해시키고, 이 수지가 난용 혹은 불용인 용매와 접촉시켜도 된다.
- [0275] 즉, 상기 라디칼 중합 반응 종료 후, 폴리머가 난용 혹은 불용인 용매를 접촉시켜, 수지를 석출시키고(공정 a), 수지를 용액으로부터 분리하며(공정 b), 다시 용매에 용해시켜 수지 용액 A를 조제하고(공정 c), 그 후, 수지 용액 A에, 수지가 난용 혹은 불용인 용매를, 수지 용액 A의 10배 미만의 체적량(바람직하게는 5배 이하의 체적량)으로 접촉시킴으로써 수지 고체를 석출시키며(공정 d), 석출된 수지를 분리하는(공정 e) 공정을 포함하는 방법이어도 된다.
- [0276] 수지 용액 A의 조제 시에 사용하는 용매는, 중합 반응 시에 모노머를 용해시키는 용매와 동일한 용매를 사용할 수 있으며, 중합 반응 시에 사용한 용매와 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0277] 수지 (X)는, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.
- [0278] 톱 코트 조성물이 복수의 수지 (X)를 포함하는 경우, 불소 원자 및/또는 규소 원자를 갖는 수지 (XA)를 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하다. 불소 원자 및/또는 규소 원자를 갖는 수지 (XA)를 적어도 1종, 및 불소 원자 및/또는 규소 원자의 함유율이 수지 (XA)보다 작은 수지 (XB)를 톱 코트 조성물이 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이로써, 톱 코트막을 형성했을 때에, 수지 (XA)가 톱 코트막의 표면에 편재되므로, 현상 특성이나 액침액 추종성 등의 성능을 개량시킬 수 있다.
- [0279] 수지 (XA)의 함유량은, 톱 코트 조성물에 포함되는 전체 고형분을 기준으로 하여, 0.01~30질량%가 바람직하고, 0.1~10질량%가 보다 바람직하며, 0.1~8질량%가 더 바람직하고, 0.1~5질량%가 특히 바람직하다. 수지 (XB)의 함유량은, 톱 코트 조성물에 포함되는 전체 고형분을 기준으로 하여, 50.0~99.9질량%가 바람직하고, 60~99.9질량%가 보다 바람직하며, 70~99.9질량%가 더 바람직하고, 80~99.9질량%가 특히 바람직하다.
- [0280] 수지 (XA)에 함유되는 불소 원자 및 규소 원자의 함유량의 바람직한 범위는, 수지 (X)가 불소 원자를 갖는 경우 및 수지 (X)가 규소 원자를 갖는 경우의 바람직한 범위와 동일하다.
- [0281] 수지 (XB)로서는, 불소 원자 및 규소 원자를 실질적으로 함유하지 않는 형태가 바람직하고, 이 경우, 구체적으로는, 불소 원자를 갖는 반복 단위 및 규소 원자를 갖는 반복 단위의 합계의 함유량이, 수지 (XB) 중의 전체 반복 단위에 대하여 0~20몰%가 바람직하고, 0~10몰%가 보다 바람직하며, 0~5몰%가 더 바람직하고, 0~3몰%가 특히 바람직하며, 이상적으로는 0몰%, 즉, 불소 원자 및 규소 원자를 함유하지 않는다.
- [0282] 톱 코트 조성물 전체 중의 수지 (X)의 배합량은, 전체 고형분 중, 50~99.9질량%가 바람직하고, 60~99.0질량%가 보다 바람직하다.
- [0283] [용제]
- [0284] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 보호막 형성용 조성물은, 보호막 형성용 조성물을 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상에 균일하게 형성하기 위하여, 수지를 용제에 용해시켜 이용하는 것이 바람직하다.
- [0285] 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 용해하지 않고 양호한 패턴을 형성하기 위하여, 본 발명의 보호막 형성용 조성물은, 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 용해하지 않는 용제를 함유하는 것이 바람직하고, 네거티브형 현상액과는 다른 성분의 용제를 이용하는 것이 더 바람직하다. 또, 액침액에 대한 용출 방지의 관점에서는, 액침액에 대한 용해성이 낮은 편이 바람직하고, 물에 대한 용해성이 낮은 편이 더 바람직하다. 본 명세서에 있어서는, "액침액에 대한 용해성이 낮다"란 액침액 불용성인 것을 나타낸다. 마찬가지로, "물에 대한 용해성이 낮다"란 수불용성인 것을 나타낸다. 또, 휘발성 및 도포성의 관점에서, 용제의 비점은 90℃~200℃가 바람직하다.
- [0286] 액침액에 대한 용해성이 낮다란, 물에 대한 용해성을 예로 들면, 보호막 형성용 조성물을 실리콘 웨이퍼 상에 도포, 건조하여, 막을 형성시킨 후에, 순수에 23℃에서 10분간 침지하고, 건조한 후의 막두께의 감소율이, 초기 막두께(전형적으로는 50nm)의 3% 이내인 것을 말한다.
- [0287] 본 발명에서는, 보호막을 균일하게 도포하는 관점에서, 고형분 농도가 0.01~20질량%, 더 바람직하게는 0.1~15질량%, 가장 바람직하게는, 1~10질량%가 되도록 용제를 사용한다.
- [0288] 사용할 수 있는 용제로서는, 후술하는 수지 (X)를 용해하고, 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 용해하지 않는

한은 특별히 제한은 없지만, 알코올계 용제, 불소계 용제, 케톤계 용제, 탄화 수소계 용제, 에터계 용제, 에스터계 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 이로써, 감활성광선성 또는 감방사선성 막에 대한 용해성이 더 향상되고, 보호막 형성용 조성물을 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상에 도포했을 때에, 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 용해하지 않고, 보다 균일하게 보호막을 형성할 수 있다. 용제의 점도로서는, 5cP(센티푸아즈) 이하가 바람직하고, 3cP 이하가 보다 바람직하며, 2cP 이하가 더 바람직하고, 1cP 이하가 특히 바람직하다. 또한, 센티푸아즈에서 파스칼 초로는, 다음 식으로 환산할 수 있다. 1000cP=1Pa·s

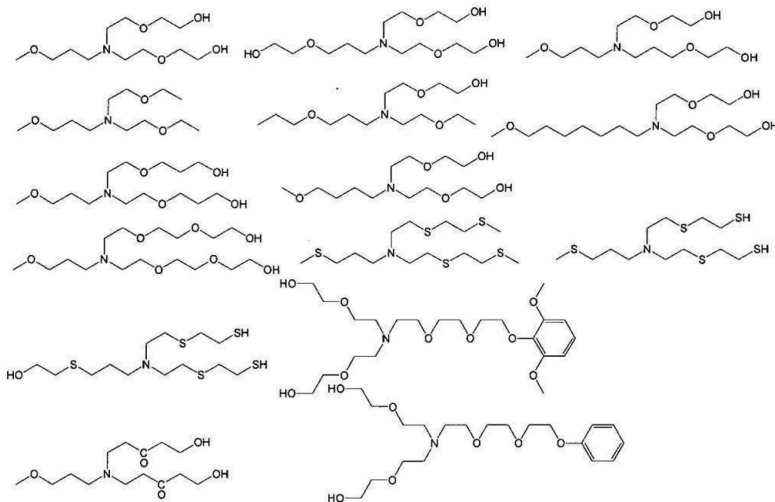
- [0289] 알코올계 용제로서는, 도포성의 관점에서, 1가의 알코올이 바람직하고, 더 바람직하게는, 탄소수 4-8의 1가 알코올이다. 탄소수 4-8의 1가 알코올로서는, 직쇄상, 분기상, 환상의 알코올을 이용할 수 있는데, 직쇄상 또는 분기상의 알코올이 바람직하다. 이와 같은 알코올계 용제로서는, 예를 들면, 1-부탄올, 2-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 아이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올 등을 이용할 수 있으며, 그 중에서도 바람직하게는, 1-부탄올, 1-헥산올, 1-펜탄올, 3-메틸-1-부탄올, 4-메틸-2-펜탄올이다.
- [0290] 불소계 용제로서는, 예를 들면, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-부탄올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜탄올, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로-1-헥산올, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1,5-펜테인다이올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥세인다이올, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로-1,8-옥테인다이올, 2-플루오로아니솔, 2,3-다이플루오로아니솔, 퍼플루오로헥세인, 퍼플루오로헵테인, 퍼플루오로-2-펜탄올, 퍼플루오로-2-부틸테트라하이드로퓨란, 퍼플루오로테트라하이드로퓨란, 퍼플루오로트라이부틸아민, 퍼플루오로테트라펜틸아민 등을 들 수 있으며, 이 중에서도, 불화 알코올 또는 불화 탄화 수소계 용제를 적합하게 이용할 수 있다.
- [0291] 케톤계 용제로서는, 예를 들면, 4-메틸-2-펜탄올, 2,4-다이메틸-2-펜탄올, 3-펜텐-2-온, 2-노난온, 3-헵탄올, 3-메틸사이클로펜탄올 등을 이용할 수 있다.
- [0292] 탄화 수소계 용제로서는, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소계 용제, n-헵테인, n-노네인, n-옥테인, n-데케인, 2-메틸헵테인, 3-메틸헵테인, 3,3-다이메틸헥세인, 2,3,4-트라이메틸펜테인 등의 지방족 탄화 수소계 용제를 들 수 있다.
- [0293] 에터계 용제로서는, 상기 글라이콜에터계 용제 외에, 예를 들면, 다이옥세인, 테트라하이드로퓨란, 아이소아밀 에터 등을 들 수 있다. 에터계 용제 중에서도, 분기 구조를 갖는 에터계 용제가 바람직하다.
- [0294] 에스터계 용제로서는, 예를 들면, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 부틸(아세트산 n-부틸), 아세트산 펜틸, 아세트산 헥실, 아세트산 아이소아밀, 프로피온산 부틸(프로피온산 n-부틸), 부티르산 부틸, 부티르산 아이소부틸, 부탄산 부틸, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 폼산 메틸, 폼산 에틸, 폼산 부틸, 폼산 프로필, 락트산 에틸, 락트산 부틸, 락트산 프로필, 2-하이드록시아이소부티르산 메틸, 아이소부티르산 아이소부틸, 프로피온산 부틸 등을 들 수 있다. 에스터계 용제 중에서도, 분기 구조를 갖는 에스터계 용제가 바람직하다.
- [0295] 이들 용제는 1종 단독으로 또는 복수를 혼합하여 이용해도 된다.
- [0296] 상기 이외의 용제를 혼합하는 경우, 그 혼합비는, 보호막 형성용 조성물의 전체 용제량에 대하여, 통상 0~30질량%, 바람직하게는 0~20질량%, 더 바람직하게는 0~10질량%이다. 상기 이외의 용제를 혼합함으로써, 감활성광선성 또는 감방사선성 막에 대한 용해성, 보호막 형성용 조성물 중의 수지의 용해성, 감활성광선성 또는 감방사선성 막으로부터의 용출 특성 등을 적절하게 조정할 수 있다.
- [0297] [계면활성제]
- [0298] 본 발명의 보호막 형성용 조성물은, 계면활성제를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0299] 계면활성제로서는 특별히 제한은 없고, 보호막 형성용 조성물을 균일하게 성막할 수 있으며, 또한 보호막 형성용 조성물의 용제에 용해할 수 있으면, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 모두 이용할 수 있다.
- [0300] 계면활성제의 첨가량은, 바람직하게는 0.001~20질량%이고, 더 바람직하게는, 0.01~10질량%이다.

- [0301] 계면활성제는 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0302] 상기 계면활성제로서는, 예를 들면, 알킬 양이온계 계면활성제, 아마이드형 4급 양이온계 계면활성제, 에스터형 4급 양이온계 계면활성제, 아민옥사이드계 계면활성제, 베타인계 계면활성제, 알콕시레이트계 계면활성제, 지방산 에스터계 계면활성제, 아마이드계 계면활성제, 알코올계 계면활성제, 및 에틸렌다이아민계 계면활성제, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제(불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소 원자와 규소 원자의 양쪽 모두를 갖는 계면활성제)로부터 선택되는 것을 적합하게 이용할 수 있다.
- [0303] 계면활성제의 구체예로서는, 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌세틸에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터 등의 폴리옥시에틸렌알킬에터류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에터, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에터 등의 폴리옥시에틸렌알킬알킬에터류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소비탄모노라우레이트, 소비탄모노팔미테이트, 소비탄모노스테아레이트, 소비탄모노올리에이트, 소비탄트라이올리에이트, 소비탄트라이스테아레이트 등의 소비탄 지방산 에스터류, 폴리옥시에틸렌소비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소비탄트라이올리에이트, 폴리옥시에틸렌소비탄트라이스테아레이트 등의 계면활성제나, 하기에 예로 드는 시판 중인 계면활성제를 그대로 이용할 수 있다.
- [0304] 사용할 수 있는 시판 중인 계면활성제로서, 예를 들면 에프톱 EF301, EF303(신아키타 가세이(주)제), 플루오라드 FC430, 431, 4430(스미토모 3M(주)제), 메가팍(등록상표) F171, F173, F176, F189, F113, F110, F177, F120, R08(다이닛폰 잉크 가가쿠 고교(주)제), 서프론 S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(아사히 글라스(주)제), 트로이줄 S-366(트로이 케미컬(주)제), GF-300, GF-150(도아 고세이 가가쿠(주)제), 서프론 S-393(세이미 케미컬(주)제), 에프톱 EF121, EF122A, EF122B, RF122C, EF125M, EF135M, EF351, EF352, EF801, EF802, EF601((주)썬코제), PF636, PF656, PF6320, PF6520(OMNOVA사제), FTX-204G, 208G, 218G, 230G, 204D, 208D, 212D, 218D, 222D((주)네오스제) 등의 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다. 또 폴리실록세인폴리머 KP-341(신에쓰 가가쿠 고교(주)제)도 실리콘계 계면활성제로서 이용할 수 있다.
- [0305] [그 외의 첨가제]
- [0306] 본 발명의 보호막 형성용 조성물은, 하기 (A1), (A2) 및 (A3)으로부터 선택되는 1종 이상을, 첨가제로서 본원 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0307] (A1) 염기성 화합물 또는 염기 발생제
- [0308] (A2) 이온성 화합물
- [0309] (A3) 라디칼 트랩기를 갖는 화합물
- [0310] <(A1) 염기성 화합물 또는 염기 발생제>
- [0311] 튜프 코트 조성물은, 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 어느 하나(이하, 이들을 일괄하여 "첨가제", "화합물 (A1)"이라고 부르는 경우가 있음)를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0312] (염기성 화합물)
- [0313] 튜프 코트 조성물을 함유할 수 있는 염기성 화합물로서는, 유기 염기성 화합물인 것이 바람직하고, 함질소 염기성 화합물인 것이 보다 바람직하다. 예를 들면, 후술하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이 함유해도 되는 염기성 화합물로서 기재된 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 후술하는 식 (A)~(E)로 나타나는 구조를 갖는 화합물을 적합하게 들 수 있다.
- [0314] 또, 예를 들면, 이하의 (1)~(7)로 분류되는 화합물을 이용할 수 있다.
- [0315] (1) 일반식 (BS-1)에 의하여 나타나는 화합물
- [0316] [화학식 27]



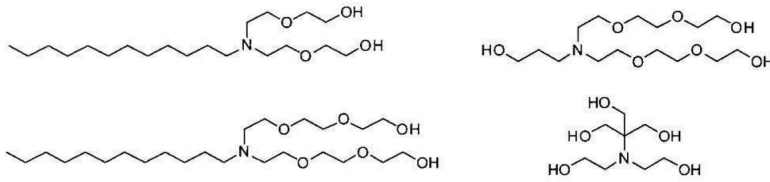
- [0317]
- [0318] 일반식 (BS-1) 중,

- [0319] R은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기를 나타낸다. 단, 3개의 R 중 적어도 하나는 유기이다. 이 유기기는, 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기, 단환 혹은 다환의 사이클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이다.
- [0320] R로서의 알킬기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 1~20이고, 바람직하게는 1~12이다.
- [0321] R로서의 사이클로알킬기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 3~20이고, 바람직하게는 5~15이다.
- [0322] R로서의 아릴기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 6~20이고, 바람직하게는 6~10이다. 구체적으로는, 페닐기 및 나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0323] R로서의 아랄킬기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 7~20이고, 바람직하게는 7~11이다. 구체적으로는, 벤질기 등을 들 수 있다.
- [0324] R로서의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기는, 수소 원자가 치환기에 의하여 치환되어 있어도 된다. 이 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 하이드록시기, 카복시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬카보닐옥시기 및 알킬옥시카보닐기 등을 들 수 있다.
- [0325] 또한, 일반식 (BS-1)에 의하여 나타나는 화합물에서는, R 중 적어도 2개가 유기기인 것이 바람직하다.
- [0326] 일반식 (BS-1)에 의하여 나타나는 화합물의 구체예로서는, 트라이-n-뷰틸아민, 트라이-아이소프로필아민, 트라이-n-펜틸아민, 트라이-n-옥틸아민, 트라이-n-데실아민, 트라이아이소데실아민, 다이사이클로헥실메틸아민, 테트라데실아민, 펜타데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 다이데실아민, 메틸옥타데실아민, 다이메틸운데실아민, N,N-다이메틸도데실아민, 메틸다이옥타데실아민, N,N-다이부틸아닐린, N,N-다이헥실아닐린, 2,6-다이아이소프로필아닐린, 및 2,4,6-트라이(t-뷰틸)아닐린을 들 수 있다.
- [0327] 또, 일반식 (BS-1)에 의하여 나타나는 바람직한 염기성 화합물로서, 적어도 하나의 R이 하이드록시기로 치환된 알킬기인 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 트라이에탄올아민 및 N,N-다이하이드록시에틸아닐린을 들 수 있다.
- [0328] 또한, R로서의 알킬기는, 알킬쇄 중에 산소 원자를 갖고 있어도 된다. 즉, 옥시알킬렌쇄가 형성되어 있어도 된다. 옥시알킬렌쇄로서는, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-가 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면, 트리스(메톡시에톡시에틸)아민, 및 US6040112호 명세서의 칼럼 3의 60행 이후에 예시되어 있는 화합물을 들 수 있다.
- [0329] 일반식 (BS-1)로 나타나는 염기성 화합물로서는, 예를 들면, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0330] [화학식 28]



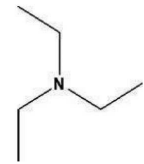
[0331]

[0332] [화학식 29]



[0333]

[0334] [화학식 30]



[0335]

[0336] (2) 함질소 복소환 구조를 갖는 화합물

[0337] 함질소 복소환은, 방향족성을 갖고 있어도 되고, 방향족성을 갖고 있지 않아도 된다. 또, 질소 원자를 복수 갖고 있어도 된다. 질소 이외의 헤테로 원자를 더 함유하고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들면, 이미다졸 구조를 갖는 화합물(2-페닐벤조이미다졸, 2,4,5-트라이페닐이미다졸 등), 피페리딘 구조를 갖는 화합물 [N-하이드록시에틸피페리딘 및 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등], 피리딘 구조를 갖는 화합물(4-다이메틸아미노피리딘 등)과, 안티피린 구조를 갖는 화합물(안티피린 및 하이드록시안티피린 등)을 들 수 있다.

[0338] 또, 환 구조를 2개 이상 갖는 화합물도 적합하게 이용된다. 구체적으로는, 예를 들면, 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]노노-5-엔 및 1,8-다이아자바이사이클로 [5.4.0] -운데스-7-엔을 들 수 있다.

[0339] (3) 암모늄염

[0340] 염기성 화합물로서, 암모늄염도 적절히 이용할 수 있다. 암모늄염의 음이온으로서는, 예를 들면, 할라이드, 설퍼네이트, 보레이트 및 포스페이트를 들 수 있다. 이들 중, 할라이드 및 설퍼네이트가 특히 바람직하다.

[0341] 할라이드로서는, 클로라이드, 브로마이드 및 아이오다이드가 특히 바람직하다.

[0342] 설퍼네이트로서는, 탄소수 1~20의 유기 설퍼네이트가 특히 바람직하다. 유기 설퍼네이트로서는, 예를 들면, 탄소수 1~20의 알킬설퍼네이트 및 아릴설퍼네이트를 들 수 있다.

[0343] 알킬설퍼네이트에 포함되는 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 알콕시기, 아실기 및 아릴기를 들 수 있다. 알킬설퍼네이트로서, 구체적으로는, 메테인설퍼네이트, 에테인설퍼네이트, 뷰테인설퍼네이트, 헥세인설퍼네이트, 옥테인설퍼네이트, 벤질설퍼네이트, 트라이플루오로메테인설퍼네이트, 펜타플루오로메테인설퍼네이트 및 노나플루오로뷰테인설퍼네이트를 들 수 있다.

[0344] 아릴설퍼네이트에 포함되는 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기 및 안트릴기를 들 수 있다. 이들 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이 치환기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~6의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기 및 탄소수 3~6의 사이클로알킬기가 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, i-뷰틸, t-뷰틸, n-헥실 및 사이클로헥실기가 바람직하다. 다른 치환기로서는, 탄소수 1~6의 알콕시기, 할로젠 원자, 사이아노, 나이트로, 아실기 및 아실옥시기를 들 수 있다.

[0345] 이 암모늄염은, 하이드록사이드 또는 카복실레이트여도 된다. 이 경우, 이 암모늄염은, 탄소수 1~8의 테트라알킬암모늄하이드록사이드(테트라메틸암모늄하이드록사이드 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라-(n-뷰틸)암모늄하이드록사이드 등의 테트라알킬암모늄하이드록사이드)인 것이 특히 바람직하다.

[0346] 바람직한 염기성 화합물로서는, 예를 들면, 구아니딘, 아미노피리딘, 아미노알킬피리딘, 아미노피롤리딘, 인다졸, 이미다졸, 피라졸, 피라진, 피리미딘, 퓨린, 이미다졸린, 피라졸린, 피페라진, 아미노모폴린 및 아미노알킬모폴린을 들 수 있다. 이들은, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0347] (4) 프로톤 억셉터성 관능기를 갖고, 또한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 프로톤 억셉터성이 저하, 소실, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로 변화한 화합물을 발생하는 화합물 (PA)

[0348] 본 발명에 관한 조성물은, 염기성 화합물로서, 프로톤 억셉터성 관능기를 갖고, 또한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 프로톤 억셉터성이 저하, 소실, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로 변화한 화합물을 발생하는 화합물 [이하, 화합물 (PA)라고도 함] 을 더 포함하고 있어도 된다.

[0349] 프로톤 억셉터성 관능기란, 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 혹은 전자를 갖는 관능기로서, 예를 들면, 환상 폴리에터 등의 매크로사이클릭 구조를 갖는 관능기나, π 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자를 갖는 관능기를 의미한다.

[0350] π 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면, 하기 일반식에 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자이다.

[0351] [화학식 31]



[0352]

[0353] 프로톤 억셉터성 관능기의 바람직한 부분 구조로서, 예를 들면, 크라운 에터, 아자크라운 에터, 1~3급 아민, 피리딘, 이미다졸, 피라진 구조 등을 들 수 있다.

[0354] 화합물 (PA)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 프로톤 억셉터성이 저하, 소실, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로 변화한 화합물을 발생한다. 여기에서, 프로톤 억셉터성의 저하, 소실, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로의 변화란, 프로톤 억셉터성 관능기에 프로톤이 부가되는 것에 기인하는 프로톤 억셉터성의 변화이며, 구체적으로는, 프로톤 억셉터성 관능기를 갖는 화합물 (PA)와 프로톤으로부터 프로톤 부가체가 생성될 때, 그 화학 평형에 있어서의 평형 상수가 감소하는 것을 의미한다.

[0355] 프로톤 억셉터성은, pH 측정을 행함으로써 확인할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 화합물 (PA)가 분해되어 발생하는 화합물의 산해리상수 pKa가, pKa < -1을 충족시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -13 < pKa < -1이며, 더 바람직하게는 -13 < pKa < -3이다.

[0356] 본 발명에 있어서, 산해리상수 pKa란, 수용액 중에서의 산해리상수 pKa를 나타내고, 예를 들면, 화학 편람(II) (개정 4판, 1993년, 일본 화학회 편, 마루젠 가부시키키가이샤)에 기재된 것이며, 이 값이 낮을수록 산 강도가 큰 것을 나타내고 있다. 수용액 중에서의 산해리상수 pKa는, 구체적으로는, 무한 희석 수용액을 이용하여, 25℃에서의 산해리상수를 측정함으로써 실측할 수 있고, 또, 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터 베이스에 근거한 값을, 계산에 의하여 구할 수도 있다. 본 명세서 중에 기재한 pKa의 값은, 모두, 이 소프트웨어 패키지를 이용하여 계산에 의하여 구한 값을 나타내고 있다.

[0357] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007ACD/Labs)

[0358] 화합물 (PA)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 발생하는 상기 프로톤 부가체로서, 예를 들면, 하기 일반식 (PA-1)로 나타나는 화합물을 발생한다. 일반식 (PA-1)로 나타나는 화합물은, 프로톤 억셉터성 관능기와 함께 산성기를 가짐으로써, 화합물 (PA)에 비하여 프로톤 억셉터성이 저하, 소실, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로 변화한 화합물이다.

[0359] [화학식 32]



[0360]

[0361] 일반식 (PA-1) 중,

[0362] Q는, -SO<sub>3</sub>H, -CO<sub>2</sub>H, 또는 -X<sub>1</sub>NHX<sub>2</sub>Rf를 나타낸다. 여기에서, Rf는, 알킬기, 사이클로알킬기 혹은 아릴기를 나타내고, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, -SO<sub>2</sub>- 또는 -CO-를 나타낸다.

[0363] A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.



- [0364] X는,  $-SO_2-$  또는  $-CO-$ 를 나타낸다.
- [0365] n은, 0 또는 1을 나타낸다.
- [0366] B는, 단결합, 산소 원자 또는  $-N(R_x)R_y-$ 를 나타낸다.  $R_x$ 는, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고,  $R_y$ 는 단결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다.  $R_y$ 와 결합하여 환을 형성해도 되고, 또는 R과 결합하여 환을 형성해도 된다.
- [0367] R은, 프로톤 억제성 관능기를 갖는 1가의 유기기를 나타낸다.
- [0368] 일반식 (PA-1)에 대하여 더 상세하게 설명한다.
- [0369] A에 있어서의 2가의 연결기로서는, 바람직하게는 탄소수 2~12의 2가의 연결기이며, 예를 들면, 알킬렌기, 페닐렌기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 적어도 하나의 불소 원자를 갖는 알킬렌기이고, 바람직한 탄소수는 2~6, 보다 바람직하게는 탄소수 2~4이다. 알킬렌쇄 중에 산소 원자, 황 원자 등의 연결기를 갖고 있어도 된다. 알킬렌기는, 특히 수소 원자수의 30~100%가 불소 원자로 치환된 알킬렌기가 바람직하고, Q 부위와 결합한 탄소 원자가 불소 원자를 갖는 것이 보다 바람직하다. 나아가서는 퍼플루오로알킬렌기가 바람직하고, 퍼플루오로에틸렌기, 퍼플루오로프로필렌기, 퍼플루오로부틸렌기가 보다 바람직하다.
- [0370]  $R_x$ 에 있어서의 1가의 유기기로서는, 바람직하게는 탄소수 1~30이며, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알켄일기 등을 들 수 있다. 이들 기는 치환기를 더 갖고 있어도 된다.
- [0371]  $R_x$ 에 있어서의 알킬기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1~20의 직쇄 및 분기 알킬기이며, 알킬쇄 중에 산소 원자, 황 원자, 질소 원자를 갖고 있어도 된다.
- [0372]  $R_y$ 에 있어서의 2가의 유기기로서는, 바람직하게는 알킬렌기를 들 수 있다.
- [0373]  $R_x$ 와  $R_y$ 가 서로 결합하여 형성해도 되는 환 구조로서는, 질소 원자를 포함하는 5~10원의 환, 특히 바람직하게는 6원의 환을 들 수 있다.
- [0374] 또한, 치환기를 갖는 알킬기로서, 특히 직쇄 또는 분기 알킬기에 사이클로알킬기가 치환된 기(예를 들면, 아다만틸메틸기, 아다만틸에틸기, 사이클로헥실에틸기, 캄페 잔기 등)를 들 수 있다.
- [0375]  $R_x$ 에 있어서의 사이클로알킬기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 탄소수 3~20의 사이클로알킬기이며, 환 내에 산소 원자를 갖고 있어도 된다.
- [0376]  $R_x$ 에 있어서의 아릴기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 탄소수 6~14의 아릴기이다.
- [0377]  $R_x$ 에 있어서의 아랄킬기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 탄소수 7~20의 아랄킬기를 들 수 있다.
- [0378]  $R_x$ 에 있어서의 알켄일기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 예를 들면,  $R_x$ 로서 든 알킬기의 임의의 위치에 이중 결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0379] R에 있어서의 프로톤 억제성 관능기란, 상기한 바와 같고, 아자크라운 에터, 1~3급 아민, 피리딘이나 이미다졸과 같은 질소를 포함하는 복소환식 방향족 구조 등을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0380] 이와 같은 구조를 갖는 유기기로서, 바람직한 탄소수는 4~30이며, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알켄일기 등을 들 수 있다.
- [0381] R에 있어서의 프로톤 억제성 관능기 또는 암모늄기를 포함하는 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알켄일기에 있어서의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알켄일기는, 상기  $R_x$ 로서 든 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알켄일기와 동일한 것이다.
- [0382] 상기 각 기가 가져도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 수산기, 나이트로기, 사이아노기, 카복시기, 카보닐기, 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~10), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~10), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~20), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2~10), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~20), 아미노아실기(바람직하게는 탄소수 2~20) 등을 들 수 있다. 아릴기, 사이클로알킬기 등에 있어서의 환상 구조, 및 아미노아실기에 대해서는, 치환기로서는 또한 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20)를 들 수 있다.

[0383] B가 -N(Rx)Ry-일 때, R과 Rx가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 것이 바람직하다. 환 구조를 형성함으로써, 안정성이 향상되고, 이를 이용한 조성물의 보존 안정성이 향상된다. 환을 형성하는 탄소수는 4~20이 바람직하며, 단환식이어도 되고 다환식이어도 되며, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 질소 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0384] 단환식 구조로서는, 질소 원자를 포함하는 4원환, 5원환, 6원환, 7원환, 8원환 등을 들 수 있다. 다환식 구조로서는, 2 또는 3 이상의 단환식 구조의 조합으로 이루어지는 구조를 들 수 있다. 단환식 구조, 다환식 구조는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 예를 들면, 할로젠 원자, 수산기, 사이아노기, 카복시기, 카보닐기, 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~10), 아틸기(바람직하게는 탄소수 6~14), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~10), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~15), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2~15), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~15), 아미노아실기(바람직하게는 탄소수 2~20) 등이 바람직하다. 아틸기, 사이클로알킬기 등에 있어서의 환상 구조에 대해서는, 치환기로서는 또한 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~15)를 들 수 있다. 아미노아실기에 대해서는, 치환기로서 또한 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~15)를 들 수 있다.

[0385] Q에 의하여 나타나는 -X<sub>1</sub>NHX<sub>2</sub>Rf에 있어서의 Rf로서, 바람직하게는 탄소수 1~6의 불소 원자를 가져도 되는 알킬기이며, 더 바람직하게는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬기이다. 또, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>로서는, 적어도 한쪽이 -SO<sub>2</sub>-인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>의 양쪽 모두가 -SO<sub>2</sub>-인 경우이다.

[0386] 일반식 (PA-1)로 나타나는 화합물 중, Q 부위가 설포산인 화합물은, 일반적인 설포아마이드화 반응을 이용함으로써 합성할 수 있다. 예를 들면, 비스설포닐할라이드 화합물의 한쪽의 설포닐할라이드부를 선택적으로 아민 화합물과 반응시켜, 설포아마이드 결합을 형성한 후, 다른 한쪽의 설포닐할라이드 부분을 가수분해하는 방법, 혹은 환상 설포산 무수물을 아민 화합물과 반응시켜 개환(開環)시키는 방법에 의하여 얻을 수 있다.

[0387] 화합물 (PA)는, 이온성 화합물인 것이 바람직하다. 프로톤 억셉터성 관능기는 음이온부, 양이온부 중 어느 것에 포함되어 있어도 되는데, 음이온 부위에 포함되어 있는 것이 바람직하다.

[0388] (5) 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 갖는 저분자 화합물

[0389] 톱 코트 조성물은, 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 갖는 저분자 화합물(이하에 있어서, "저분자 화합물 (D)" 또는 "화합물 (D)"라고도 함)을 함유할 수 있다. 저분자 화합물 (D)는, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기가 탈리한 후에는, 염기성을 갖는 것이 바람직하다.

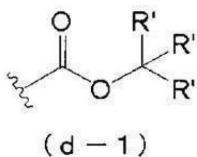
[0390] 산의 작용에 의하여 탈리하는 기로서는 특별히 한정되지 않지만, 아세탈기, 카보네이트기, 카바메이트기, 3급 에스터기, 3급 수산기, 헤미아미날에터기가 바람직하고, 카바메이트기, 헤미아미날에터기인 것이 특히 바람직하다.

[0391] 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 갖는 저분자 화합물 (D)의 분자량은, 100~1000이 바람직하고, 100~700이 보다 바람직하며, 100~500이 특히 바람직하다.

[0392] 화합물 (D)로서는, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 질소 원자 상에 갖는 아민 유도체가 바람직하다.

[0393] 화합물 (D)는, 질소 원자 상에 보호기를 갖는 카바메이트기를 가져도 된다. 카바메이트기를 구성하는 보호기는, 하기 일반식 (d-1)로 나타낼 수 있다.

[0394] [화학식 33]



[0395] 일반식 (d-1)에 있어서,

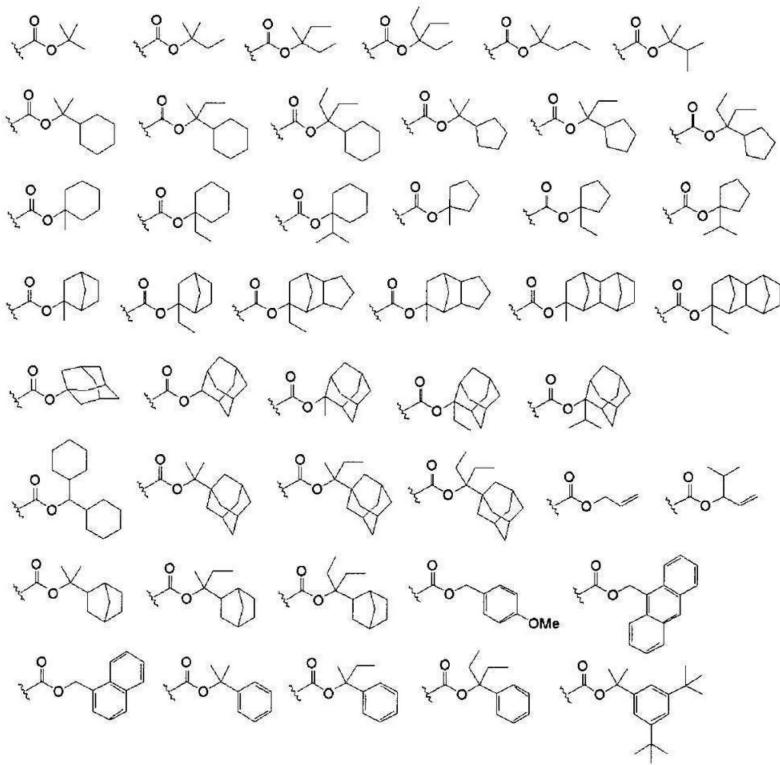
[0397] R'은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 사이클로알킬기, 아틸기, 아랄킬기, 또는 알콕시알킬기를 나타낸다. R'은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0398] R'로서 바람직하게는, 직쇄상, 또는 분기상의 알킬기, 사이클로알킬기, 아틸기이다. 보다 바람직하게는,

직쇄상, 또는 분기상의 알킬기, 사이클로알킬기이다.

[0399] 이와 같은 기의 구체적인 구조를 이하에 나타낸다.

[0400] [화학식 34]



[0401]

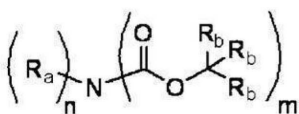
[0402] 화합물 (D)는, 후술하는 염기성 화합물과 일반식 (d-1)로 나타나는 구조를 임의로 조합함으로써 구성할 수도 있다.

[0403] 화합물 (D)는, 하기 일반식 (J)로 나타나는 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0404] 또한, 화합물 (D)는, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 갖는 저분자 화합물인 한, 상기의 염기성 화합물에 상당하는 것이어도 된다.

[0405] 일반식 (J)

[0406] [화학식 35]



[0407]

[0408] 일반식 (J)에 있어서, R<sub>a</sub>는, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다. 또, n=2일 때, 2개의 R<sub>a</sub>는 동일해도 되고 상이해도 되며, 2개의 R<sub>a</sub>는 서로 결합하여, 2가의 복소환식 탄화 수소기(바람직하게는 탄소수 20 이하) 혹은 그 유도체를 형성하고 있어도 된다.

[0409] R<sub>b</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알콕시알킬기를 나타낸다. 단, -C(R<sub>b</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>b</sub>)에 있어서, 1개 이상의 R<sub>b</sub>가 수소 원자일 때, 나머지 R<sub>b</sub> 중 적어도 하나는 사이클로프로필기, 1-알콕시알킬기 또는 아릴기이다.

[0410] 적어도 2개의 R<sub>b</sub>가 결합하여 지환식 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기, 복소환식 탄화 수소기 혹은 그 유도체를 형성하고 있어도 된다.

[0411] n은 0~2의 정수를 나타내고, m은 1~3의 정수를 나타내며, n+m=3이다.

- [0412] 일반식 (J)에 있어서,  $R_a$  및  $R_b$ 가 나타내는 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기는, 하이드록실기, 사이아노기, 아미노기, 피롤리디노기, 피페리디노기, 모폴리노기, 옥소기 등의 관능기, 알콕시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.  $R_b$ 가 나타내는 알콕시알킬기에 대해서도 마찬가지이다.
- [0413] 상기  $R_a$  및/또는  $R_b$ 의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기(이들 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기는, 상기 관능기, 알콕시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 됨)로서는,
- [0414] 예를 들면, 메테인, 에테인, 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 노네인, 데케인, 운데케인, 도데케인 등의 직쇄상, 분기상의 알케인에서 유래하는 기, 이들 알케인에서 유래하는 기를, 예를 들면, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기의 1종 이상 혹은 1개 이상으로 치환한 기,
- [0415] 사이클로뷰테인, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 사이클로헵테인, 사이클로옥테인, 노보네인, 아다만테인, 노아다만테인 등의 사이클로알케인에서 유래하는 기, 이들 사이클로알케인에서 유래하는 기를, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-뷰틸기 등의 직쇄상, 분기상의 알킬기의 1종 이상 혹은 1개 이상으로 치환한 기,
- [0416] 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 등의 방향족 화합물에서 유래하는 기, 이들 방향족 화합물에서 유래하는 기를, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-뷰틸기 등의 직쇄상, 분기상의 알킬기의 1종 이상 혹은 1개 이상으로 치환한 기,
- [0417] 피롤리딘, 피페리딘, 모폴린, 테트라하이드로피란, 테트라하이드로피란, 인돌, 인돌린, 퀴놀린, 피하이드로퀴놀린, 인다졸, 벤조이미다졸 등의 복소환 화합물에서 유래하는 기, 이들 복소환 화합물에서 유래하는 기를 직쇄상, 분기상의 알킬기 혹은 방향족 화합물에서 유래하는 기의 1종 이상 혹은 1개 이상으로 치환한 기, 직쇄상, 분기상의 알케인에서 유래하는 기·사이클로알케인에서 유래하는 기를 페닐기, 나프틸기, 안트라센일기 등의 방향족 화합물에서 유래하는 기의 1종 이상 혹은 1개 이상으로 치환한 기 등 혹은 상기의 치환기가 하이드록실기, 사이아노기, 아미노기, 피롤리디노기, 피페리디노기, 모폴리노기, 옥소기 등의 관능기로 치환된 기 등을 들 수 있다.
- [0418] 또, 상기  $R_a$ 가 서로 결합하여, 형성하는 2가의 복소환식 탄화 수소기(바람직하게는 탄소수 1~20) 혹은 그 유도체로서는, 예를 들면, 피롤리딘, 피페리딘, 모폴린, 1,4,5,6-테트라하이드로피리미딘, 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린, 1,2,3,6-테트라하이드로피리딘, 호모피페라진, 4-아자벤즈이미다졸, 벤조트리아아졸, 5-아자벤조트리아아졸, 1H-1,2,3-트리아아졸, 1,4,7-트리아아자사이클로노네인, 테트라졸, 7-아자인돌, 인다졸, 벤즈이미다졸, 이미다조[1,2-a]피리딘, (1S,4S)-(+)-2,5-다이아자바이사이클로[2.2.1]헵테인, 1,5,7-트리아아자바이사이클로[4.4.0]데스-5-엔, 인돌, 인돌린, 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀살린, 피하이드로퀴놀린, 1,5,9-트리아아자사이클로도데케인 등의 복소환식 화합물에서 유래하는 기, 이들 복소환식 화합물에서 유래하는 기를 직쇄상, 분기상의 알케인에서 유래하는 기, 사이클로알케인에서 유래하는 기, 방향족 화합물에서 유래하는 기, 복소환 화합물에서 유래하는 기, 하이드록실기, 사이아노기, 아미노기, 피롤리디노기, 피페리디노기, 모폴리노기, 옥소기 등의 관능기의 1종 이상 혹은 1개 이상으로 치환한 기 등을 들 수 있다.
- [0419] 본 발명에 있어서의 특허 바람직한 화합물 (D)의 구체예로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-83966호의 단락 [0786]~[0788]에 기재된 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0420] 일반식 (J)로 나타나는 화합물은, 일본 공개특허공보 2007-298569호, 일본 공개특허공보 2009-199021호 등에 근거하여 합성할 수 있다.
- [0421] 본 발명에 있어서, 저분자 화합물 (D)는, 1종 단독으로도 또는 2종 이상을 혼합해도 사용할 수 있다.
- [0422] 그 외, 사용 가능한 것으로서, 일본 공개특허공보 2002-363146호의 실시예에서 합성되어 있는 화합물, 및 일본 공개특허공보 2007-298569호의 단락 0108에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0423] 염기성 화합물로서, 감광성의 염기성 화합물을 이용해도 된다. 감광성의 염기성 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공표특허공보 2003-524799호, 및 J. Photopolym. Sci & Tech. Vol. 8, P. 543-553(1995) 등에 기재된 화합물을 이용할 수 있다.
- [0424] 염기성 화합물로서, 이른바 광붕괴성 염기라고 불리는 화합물을 사용해도 된다. 광붕괴성 염기로서는, 예를 들면, 카복실산의 오염염,  $\alpha$  위가 불소화되어 있지 않은 설폰산의 오염염을 들 수 있다. 광붕괴성 염기의 구체예

는, W02014/133048A1의 단락 0145, 일본 공개특허공보 2008-158339 및 일본 특허공보 399146을 들 수 있다.

- [0425] (염기성 화합물의 함유량)
  - [0426] 톱 코트 조성물에 있어서의 염기성 화합물의 함유량은, 톱 코트 조성물의 고형분을 기준으로 하여, 0.01~5질량%가 바람직하고, 0.01~1질량%가 보다 바람직하며, 0.01~0.5질량%가 더 바람직하다.
  - [0427] (염기 발생제)
  - [0428] 톱 코트 조성물을 함유할 수 있는 염기 발생제(광염기 발생제)로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평4-151156호, 동 4-162040호, 동 5-197148호, 동 5-5995호, 동 6-194834호, 동 8-146608호, 동 10-83079호, 및 유럽 특허공보 622682호에 기재된 화합물을 들 수 있다.
  - [0429] 또, 일본 공개특허공보 2010-243773호에 기재된 화합물도 적절히 이용된다.
  - [0430] 광염기 발생제로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 2-나이트로벤질카바메이트, 2,5-다이나이트로벤질사이클로헥실카바메이트, N-사이클로헥실-4-메틸페닐설폰아마이드 및 1,1-다이메틸-2-페닐에틸-N-아이소프로필카바메이트를 적합하게 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.
  - [0431] (염기 발생제의 함유량)
  - [0432] 톱 코트 조성물에 있어서의 염기 발생제의 함유량은, 톱 코트 조성물의 고형분을 기준으로 하여, 0.01~20질량%가 바람직하고, 0.1~10질량%가 보다 바람직하며, 1~5질량%가 더 바람직하다.
  - [0433] <(A2) 이온성 화합물>
  - [0434] 톱 코트 조성물은, 산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 이온성 화합물을 함유할 수 있다. 이온성 화합물로서는 오염염이 바람직하다. 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산발생제로부터 발생한 산이 미반응의 약산 음이온을 갖는 오염염과 충돌하면, 염 교환에 의하여 약산을 방출하여 강산 음이온을 갖는 오염염을 발생한다. 이 과정에서 강산이 보다 촉매능이 낮은 약산으로 교환되기 때문에, 겔보기상, 산이 실활(失活)하여 산화산의 제어를 행할 수 있다.
  - [0435] 산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염으로서, 하기 일반식 (d1-1)~(d1-3)으로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.
  - [0436] [화학식 36]
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^{51}-\text{C}-\text{O}^- \\ \text{M}^{\oplus} \end{array}$$

(d 1 - 1)

$$\begin{array}{c} \text{M}^{\oplus} \\ \text{Z}^{2c}-\text{SO}_3^- \end{array}$$

(d 1 - 2)

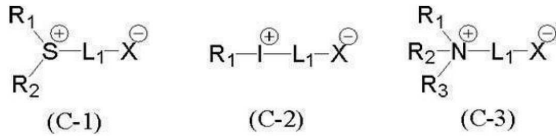
$$\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^{52}-\text{Y}^3-\text{N}^--\text{S}-\text{Rf} \\ \text{M}^{\oplus} \end{array}$$

(d 1 - 3)
- [0438] 식 중, R<sup>51</sup>은 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기이며, Z<sup>2c</sup>은 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~30의 탄화 수소기(단, S에 인접하는 탄소에는 불소 원자는 치환되어 있지 않은 것으로 함)이고, R<sup>52</sup>는 유기기이며, Y<sup>3</sup>은 직쇄상, 분기쇄상 혹은 환상의 알킬렌기 또는 아릴렌기이고, Rf는 불소 원자를 포함하는 탄화 수소기이며, M<sup>+</sup>는 각각 독립적으로, 설포늄 또는 아이오도늄 양이온이다.
  - [0439] M<sup>+</sup>로서 나타나는 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온의 바람직한 예로서는, 일반식 (ZI)로 예시한 설포늄 양이온 및 일반식 (ZII)로 예시한 아이오도늄 양이온을 들 수 있다.
  - [0440] 일반식 (d1-1)로 나타나는 화합물의 음이온부의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-242799호의 단락 [0198] 에 예시된 구조를 들 수 있다.
  - [0441] 일반식 (d1-2)로 나타나는 화합물의 음이온부의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-242799호의 단락 [0201] 에 예시된 구조를 들 수 있다.
  - [0442] 일반식 (d1-3)으로 나타나는 화합물의 음이온부의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-242799호의 단락 [0209] 및 [0210] 에 예시된 구조를 들 수 있다.
  - [0443] 산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염은, 양이온 부위와 음이온 부위를 동일 분자 내에 갖고, 또한

상기 양이온 부위와 음이온 부위가 공유 결합에 의하여 연결되어 있는 화합물(이하, "화합물 (CA)"라고도 함)이 어도 된다.

[0444] 화합물 (CA)로서는, 하기 일반식 (C-1)~(C-3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0445] [화학식 37]



[0446]

[0447] 일반식 (C-1)~(C-3) 중,

[0448] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>은, 탄소수 1 이상의 치환기를 나타낸다.

[0449] L<sub>1</sub>은, 양이온 부위와 음이온 부위를 연결하는 2가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다.

[0450] X<sup>-</sup>는, -COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -N<sup>-</sup>-R<sub>4</sub>로부터 선택되는 음이온 부위를 나타낸다. R<sub>4</sub>는, 인접하는 N 원자와의 연결 부위에, 카보닐기: -C(=O)-, 설펜일기: -S(=O)<sub>2</sub>-, 설펜일기: -S(=O)-를 갖는 1가의 치환기를 나타낸다.

[0451] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, L<sub>1</sub>은 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 또, (C-3)에 있어서, R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub> 중 2개를 합하여, N 원자와 이중 결합을 형성해도 된다.

[0452] R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>에 있어서의 탄소수 1 이상의 치환기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알킬옥시카보닐기, 사이클로알킬옥시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 사이클로알킬아미노카보닐기, 아릴아미노카보닐기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기이다.

[0453] 2가의 연결기로서의 L<sub>1</sub>은, 직쇄 혹은 분기쇄상 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 아릴렌기, 카보닐기, 에터 결합, 에스터 결합, 아마이드 결합, 유레테인 결합, 유레아 결합, 및 이들의 2종 이상을 조합하여 이루어지는 기 등을 들 수 있다. L<sub>1</sub>은, 보다 바람직하게는, 알킬렌기, 아릴렌기, 에터 결합, 에스터 결합, 및 이들의 2종 이상을 조합하여 이루어지는 기이다.

[0454] 일반식 (C-1)로 나타나는 화합물의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2013-6827호의 단락 [0037] ~ [0039] 및 일본 공개특허공보 2013-8020호의 단락 [0027] ~ [0029] 에 예시된 화합물을 들 수 있다.

[0455] 일반식 (C-2)로 나타나는 화합물의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-189977호의 단락 [0012] ~ [0013] 에 예시된 화합물을 들 수 있다.

[0456] 일반식 (C-3)으로 나타나는 화합물의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-252124호의 단락 [0029] ~ [0031] 에 예시된 화합물을 들 수 있다.

[0457] (오염염의 함유량)

[0458] 튜프 코트 조성물에 있어서의 오염염의 함유량은, 튜프 코트 조성물의 고형분을 기준으로 하여, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1질량% 이상이 보다 바람직하며, 2.5질량% 이상이 더 바람직하다.

[0459] 한편, 오염염의 함유량의 상한은, 튜프 코트 조성물의 고형분을 기준으로 하여, 25질량% 이하가 바람직하고, 20질량% 이하가 보다 바람직하며, 10질량% 이하가 더 바람직하고, 8질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0460] <(A3) 라디칼 트랩기를 갖는 화합물>

[0461] (A3) 라디칼 트랩기를 갖는 화합물을 화합물 (A3)이라고도 한다.

[0462] 라디칼 트랩기는, 활성 라디칼을 포착하고, 라디칼 반응을 정지시키는 기이다. 이와 같은 라디칼 트랩기로서는, 예를 들면, 활성 라디칼과 반응하여, 안정 프리 라디칼로 변환되는 기, 및 안정 프리 라디칼을 갖는 기를 들 수 있다.

[0463] 이와 같은 라디칼 트랩기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 카테콜, 벤조퀴논, 나이트록실 라디

칼 화합물, 방향족 니트로 화합물, N-니트로소 화합물, 벤조싸이아졸, 다이메틸아닐린, 페노싸이아진, 바이닐피렌, 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0464] 또, 염기성을 갖지 않는 라디칼 트랩기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 힌더드 페놀기, 하이드로퀴논기, N-옥실 프리 라디칼기, 니트로소기, 및 나이트론기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 적합하게 들 수 있다.

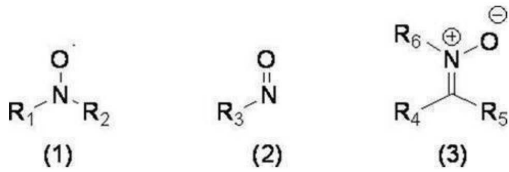
[0465] 화합물 (A3)이 갖는 라디칼 트랩기의 수로서는 특별히 한정은 없지만, 화합물 (A3)이 고분자 화합물 이외의 화합물인 경우, 라디칼 트랩기는 1분자 중 1~10개가 바람직하고, 1~5개가 보다 바람직하며, 1~3개가 더 바람직하다.

[0466] 한편, 화합물 (A3)이 반복 단위를 갖는 고분자 화합물인 경우, 라디칼 트랩기를 갖는 반복 단위가 1~5개인 라디칼 트랩기를 갖는 것이 바람직하고, 1~3개인 라디칼 트랩기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 또 상기 고분자 화합물 중의 라디칼 트랩기를 갖는 반복 단위의 조성비는, 1~100몰%인 것이 바람직하고, 10~100몰%가 보다 바람직하며, 30~100몰%가 더 바람직하다.

[0467] 라디칼 트랩기를 갖는 화합물 (A3)으로서는, 질소 산소 결합을 갖는 화합물이 바람직하고, 하기 일반식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이 보다 바람직하다.

[0468] 또한, 하기 일반식 (1)로 나타나는 화합물이, N-옥실 프리 라디칼기를 갖는 화합물에 상당하고, 하기 일반식 (2)로 나타나는 화합물이, 니트로소기를 갖는 화합물에 상당하며, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물이, 나이트론기를 갖는 화합물에 상당한다.

[0469] [화학식 38]



[0470] 일반식 (1)~(3) 중, R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다. 식 (1)에 있어서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 식 (3)에 있어서 R<sub>4</sub>~R<sub>6</sub> 중 적어도 2개가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0472] R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>이 나타내는 알킬기, 사이클로알킬기, 및 아릴기, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 결합하여 형성하고 있어도 되는 환과, R<sub>4</sub>~R<sub>6</sub> 중 적어도 2개가 결합하여 형성하고 있어도 되는 환은, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0473] R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>이 나타내는 알킬기로서는, 예를 들면, 직쇄상 또는 분기상인 탄소수 1~10의 알킬기를 들 수 있고, 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-뷰틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, t-뷰틸기가 바람직하다.

[0474] R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>이 나타내는 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 3~15의 사이클로알킬기를 들 수 있고, 그 구체예로서는, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 노보닐기, 아다만틸기 등을 적합하게 들 수 있다.

[0475] R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>이 나타내는 아릴기로서는, 예를 들면, 탄소수 6~14의 아릴기를 들 수 있으며, 그 구체예로서는, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등을 적합하게 들 수 있다.

[0476] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 형성하고 있어도 되는 환, 및 R<sub>4</sub>~R<sub>6</sub>이 형성하고 있어도 되는 환으로서는, 바람직하게는 5~10원환이고, 보다 바람직하게는 5 또는 6원환이다.

[0477] R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>이 나타내는 알킬기, 사이클로알킬기, 및 아릴기, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 결합하여 형성하고 있어도 되는 환과, R<sub>4</sub>~R<sub>6</sub> 중 적어도 2개가 결합하여 형성하고 있어도 되는 환이 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자 (예를 들면, 불소 원자), 하이드록실기, 카복실기, 사이아노기, 니트로기, 아미노기, 옥시기, 알콕시기, 알콕

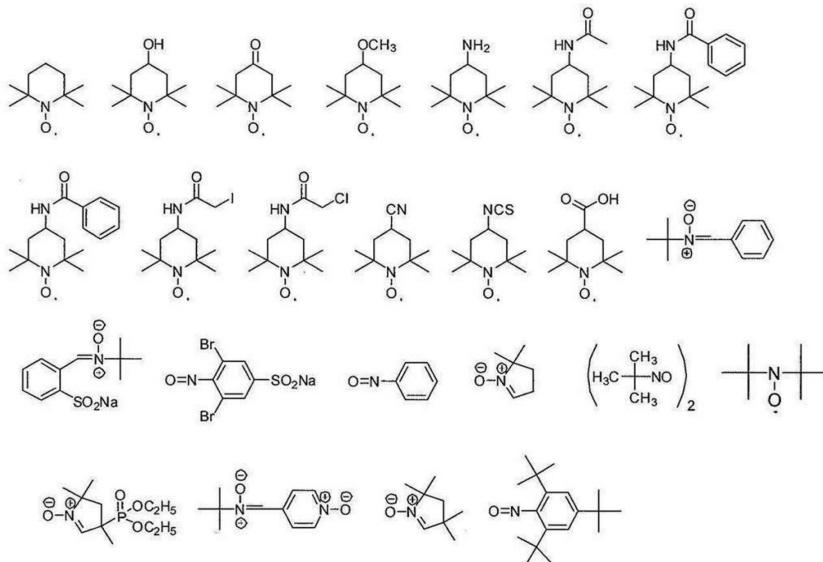
시알킬기, 알콕시카보닐기, 알콕시카보닐옥시기, 아실아마이드기(RCONH-: R은, 치환 혹은 무치환의 알킬기 또는 페닐기), -SO<sub>2</sub>Na, -P(=O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 등을 들 수 있다.

[0478] R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>이 나타내는 사이클로알킬기, 및 아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 또한 알킬기를 들 수 있다.

[0479] 또한, 일반식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물은, 수지의 형태여도 되고, 이 경우, R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 중 적어도 하나가, 수지의 주쇄 또는 측쇄에 결합하고 있어도 된다.

[0480] 이하에, 라디칼 트랩기를 갖는 화합물 (A3)의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

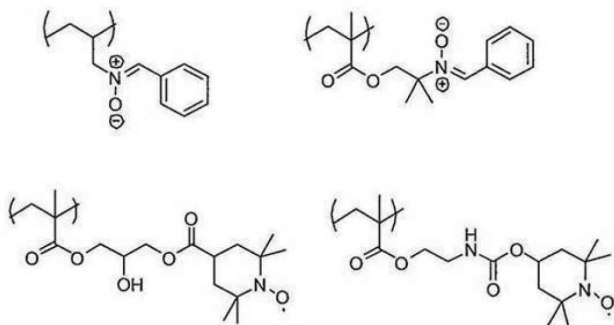
[0481] [화학식 39]



[0482]

또, 상술한 바와 같이, 화합물 (A3)은, 반복 단위를 갖는 고분자 화합물이어도 된다. 고분자 화합물인 화합물 (A3)이 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0484] [화학식 40]



[0485]

라디칼 트랩기를 갖는 화합물 (A3)이 저분자 화합물인 경우, 그 분자량은 특별히 한정되지 않으며, 분자량 100~5000인 것이 바람직하고, 100~2000인 것이 보다 바람직하며, 100~1000인 것이 더 바람직하다.

[0487] 또, 라디칼 트랩기를 갖는 화합물 (A3)이, 반복 단위를 갖는 고분자 화합물인 경우, 그 중량 평균 분자량은, 5000~20000이 바람직하고, 5000~10000이 보다 바람직하다.

[0488] 라디칼 트랩기를 갖는 화합물 (A3)으로서, 시판품의 화합물을 사용해도 되고, 공지의 방법으로 합성한 화합물을 사용해도 된다. 또한, 화합물 (A3)은, 시판 중인 라디칼 트랩기를 갖는 저분자 화합물과, 에폭시기, 할로젠화 알킬기, 산 할라이드기, 카복실기, 아이소시아나이드기 등의 반응성기를 갖는 고분자 화합물의 반응에 의하여 합성해도 된다.

[0489] 라디칼 트랩기를 갖는 화합물 (A3)의 함유량은, 톱 코트 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여, 통상,



0.001~10질량%이며, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

- [0490] 톱 코트 조성물은, (A1)~(A3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 화합물을 복수 포함해도 된다. 예를 들면, 서로 구별되는 2종 이상의 화합물 (A1)을 포함해도 된다.
- [0491] 또, 톱 코트 조성물은, (A1)~(A3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상의 화합물을 함유해도 된다. 예를 들면, 화합물 (A1) 및 화합물 (A2)의 양쪽 모두를 함유해도 된다.
- [0492] 톱 코트 조성물이, (A1)~(A3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을 복수 포함하는 경우, 이들 화합물의 함유량의 합계는, 톱 코트 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여, 통상, 0.001~20질량%이고, 바람직하게는 0.01~10질량%이며, 보다 바람직하게는 1~8질량%이다.
- [0493] 라디칼 트랩기를 갖는 화합물 (A3)은, 1종류 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0494] [보호막 형성용 조성물의 조제 방법]
- [0495] 본 발명의 보호막 형성용 조성물은, 상술한 각 성분을 용제에 용해시켜, 필터 여과하는 것이 바람직하다. 필터로서는, 포어 사이즈 0.1 $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 0.05 $\mu\text{m}$  이하, 더 바람직하게는 0.03 $\mu\text{m}$  이하의 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 나일론제의 것이 바람직하다. 또한, 필터는, 복수 종류를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 또, 조성물을 복수 회 여과해도 되고, 복수 회 여과하는 공정이 순환 여과 공정이어도 된다. 또한, 필터 여과의 전후로, 조성물에 대하여 탈기 처리 등을 행해도 된다. 본 발명의 톱 코트 조성물은, 금속 등의 불순물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이들 재료에 포함되는 금속 성분의 함유량으로서는, 10ppm 이하가 바람직하고, 5ppm 이하가 보다 바람직하며, 1ppm 이하가 더 바람직하고, 실질적으로 포함하지 않는 것(측정 장치의 검출 한계 이하인 것)이 특히 바람직하다.
- [0496] <패턴 형성 방법>
- [0497] 상술한 바와 같이, 본 발명의 패턴 형성 방법은,
- [0498] 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 형성하는 공정과,
- [0499] 보호막 형성용 조성물을 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상에 도포하여 보호막(톱 코트)을 형성하는 공정과,
- [0500] 상기 보호막으로 피복된 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 노광하는 공정과,
- [0501] 노광된 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 막을, 유기 용제를 함유하는 현상액으로 현상하는 공정을 포함한다.
- [0502] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 일 형태에 있어서, 가열 공정을 포함하고 있어도 되고, 또, 가열 공정을 복수 회 포함하고 있어도 된다.
- [0503] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 일 형태에 있어서, 노광 공정을 복수 회 포함하고 있어도 된다.
- [0504] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 일 형태에 있어서, 현상 공정을 복수 회 포함하고 있어도 되고, 예를 들면, 알칼리 수용액을 포함하는 현상액을 이용한 현상 공정을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0505] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 일 형태에 있어서, 린스 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0506] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 일 형태에 있어서, 유기 용제 현상 공정에 있어서 유기 용제 현상액에 보호막을 용해함으로써, 유기 용제 현상과 동시에 보호막을 박리해도 되고, 혹은 유기 용제 현상 공정과는 별도로, 소정의 박리제를 이용하여 보호막을 제거하는 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0507] 이하, 본 발명의 패턴 형성 방법에 포함되는 각 공정에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0508] <감활성광선성 또는 감방사선성 막을 형성하는 공정>
- [0509] 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 기판 상에 대한 도포는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 기판 상에 도포할 수 있으면 어느 방법을 이용해도 되고, 종래 공지의 스핀 코트법, 스프레이법, 몰리 코트법, 침지법 등을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 스핀 코트법에 의하여 레지스트 조성물을 도포한다.
- [0510] 본 발명에 있어서 막을 형성하는 기판은 특별히 한정되는 것은 아니고, 실리콘, SiN, SiO<sub>2</sub>, TiN 등의 무기 기판, SOG 등의 도포계 무기 기판 등, IC 등의 반도체 제조 공정, 액정, 서멀 헤드 등의 회로 기판의 제조 공정,

나아가서는 그 외의 패브리케이션의 리소그래피 공정으로 일반적으로 이용되는 기판을 이용할 수 있다.

- [0511] 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 형성하기 전에, 기판 상에 미리 반사 방지막을 도설(塗設)해도 된다.
- [0512] 반사 방지막으로서는, 타이타늄, 이산화 타이타늄, 질화 타이타늄, 산화 크로뮴, 카본, 어모퍼스 실리콘 등의 무기막형과, 흡광제와 폴리머 재료로 이루어지는 유기막형 모두 이용할 수 있다. 또, 유기 반사 방지막으로서, 브루어 사이언스사제의 DUV-30 시리즈나, DUV-40 시리즈, 쉬플리사제의 AR-2, AR-3, AR-5, 닷산 가가쿠사제의 ARC29A 등의 ARC 시리즈 등의 시판 중인 유기 반사 방지막을 사용할 수도 있다.
- [0513] 또한, 사용할 수 있는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 대해서는, 하기의 기재에서 상세하게 설명한다.
- [0514] <보호막을 형성하는 공정>
- [0515] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 감활성광선성 또는 감방사선성 막의 형성 공정 후, 또한 유기 용제 현상액으로 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 노광하는 공정을 행하기 전에, 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상에 상술한 보호막 형성용 조성물을 도포하여 보호막(톱 코트)을 형성하는 공정을 포함한다. 톱 코트에 필요한 기능으로서는, 감활성광선성 또는 감방사선성 막 상부로의 적층, 방사선, 특히 193nm에 대한 투명성, 액침액(바람직하게는 물) 난용성이다. 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 감활성광선성 또는 감방사선성 막과 혼합되지 않고, 또한 감활성광선성 또는 감방사선성 막 표면에 균일하게 도포할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0516] 보호막 형성용 조성물의 도포의 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 스핀 코트법 등을 적용할 수 있다.
- [0517] 보호막의 막두께(후술하는, "보호막 형성 전의 PB 공정" 후의 막두께)는 특별히 제한되지 않지만, 노광 광원에 대한 투명성의 관점에서, 통상 1nm~300nm, 바람직하게는 10nm~300nm, 보다 바람직하게는 20nm~200nm, 더 바람직하게는 30nm~100nm의 두께로 형성된다.
- [0518] 보호막을 형성 후, 필요에 따라 기판을 가열한다.
- [0519] 보호막의 굴절률은, 해상성의 관점에서, 감활성광선성 또는 감방사선성 막의 굴절률에 가까운 것이 바람직하다.
- [0520] 보호막은 액침액에 불용인 것이 바람직하고, 물에 불용인 것이 보다 바람직하다.
- [0521] 보호막의 후퇴 접촉각은, 액침액 추종성의 관점에서, 보호막에 대한 액침액의 후퇴 접촉각(23℃)이 70도~100도인 것이 바람직하고, 80도~100도인 것이 보다 바람직하다. 보다 더 바람직하게는, 보호막에 대한 물의 후퇴 접촉각(23℃)이 70도~100도이며, 가장 바람직하게는, 보호막에 대한 물의 후퇴 접촉각(23℃)이 80도~100도이다.
- [0522] 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서의 노광 공정이 액침 노광 공정인 경우, 노광 헤드가 고속으로 웨이퍼 상을 스캔하고 노광 패턴을 형성해 가는 움직임에 추종하여, 액침액이 웨이퍼 상을 움직일 필요가 있기 때문에, 동적인 상태에 있어서의 감활성광선성 또는 감방사선성 막에 대한 액침액의 접촉각이 중요해지고, 보다 양호한 레지스트 성능을 얻기 위해서는 상기 특정 범위의 후퇴 접촉각을 갖는 것이 바람직하다.
- [0523] <보호막을 박리하는 공정>
- [0524] 상술한 바와 같이, 보호막을 박리할 때에는, 유기 용제 현상액을 사용해도 되고, 별도 박리제를 사용해도 된다. 현상 공정과는 별도로 박리를 행하는 경우, 박리의 시기는 노광 후가 바람직하고, 후술하는 PEB 공정을 포함하는 경우에는, PEB 후가 보다 바람직하다. 박리제로서는, 감활성광선성 또는 감방사선성 막에 대한 침투가 작은 용제가 바람직하다. 박리 공정이 감활성광선성 또는 감방사선성 막의 현상 처리 공정과 동시에 가능하다는 점에서는, 유기 용제 현상액에 의하여 박리될 수 있는 것이 바람직하다. 박리에 이용하는 유기 용제 현상액으로서는, 감활성광선성 또는 감방사선성 막의 저노광부를 용해 제거할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않고, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 에터계 용제 등의 극성 용제 및 탄화 수소계 용제를 포함하는 현상액 중에서 선택할 수 있으며, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 에터계 용제를 포함하는 현상액을 이용하는 것이 바람직하고, 에스테르계 용제를 포함하는 현상액을 이용하는 것이 더 바람직하며, 아세트산 뷰틸을 포함하는 현상액을 이용하는 것이 가장 바람직하다. 유기 용제 현상액으로 박리한다는 관점에서는, 보호막은 유기 용제 현상액에 대한 용해 속도가 1nm/sec~300nm/sec가 바람직하고, 10nm/sec~100nm/sec가 더 바람직하다.
- [0525] 여기에서 보호막의 유기 용제 현상액에 대한 용해 속도란, 보호막을 제막한 후에 현상액에 노출했을 때의 막두께 감소 속도이며, 본 발명에 있어서는 23℃의 아세트산 뷰틸 용액에 침지시켰을 때의 속도로 한다.

- [0526] 보호막의 유기 용제 현상액에 대한 용해 속도를 1nm/sec 이상, 바람직하게는 10nm/sec 이상으로 함으로써, 현상 후의 현상 결함 발생이 저감되는 효과가 있다. 또, 300nm/sec 이하, 바람직하게는 100nm/sec로 함으로써, 아마도, 노광 시의 노광 불균일이 저감된 영향으로, 현상 후의 패턴의 라인 에지 러프니스가 양호해진다는 효과가 있다.
- [0527] 보호막은 그 외의 공지의 현상액, 예를 들면, 알칼리 수용액 등을 이용하여 제거해도 된다. 사용할 수 있는 알칼리 수용액으로서 구체적으로는, 테트라메틸암모늄하이드록사이드의 수용액을 들 수 있다.
- [0528] <노광 공정>
- [0529] 감활성광선성 또는 감방사선성 막에 대한 노광은, 일반적으로 잘 알려져 있는 방법에 의하여 행할 수 있다. 바람직하게는, 감활성광선성 또는 감방사선성 막에, 소정의 마스크를 통하여, 활성광선 또는 방사선을 조사한다. 노광량은 적절히 설정할 수 있는데, 통상 1~100mJ/cm<sup>2</sup>이다.
- [0530] 본 발명에 있어서의 노광 장치에 이용되는 광원의 파장에는 특별히 제한은 없지만, 250nm 이하의 파장의 광을 이용하는 것이 바람직하고, 그 예로서는, KrF 엑시머 레이저광(248nm), ArF 엑시머 레이저광(193nm)과 F<sub>2</sub> 엑시머 레이저광(157nm), EUV광(13.5nm), 전자선 등을 들 수 있다. 이 중에서도, ArF 엑시머 레이저광(193nm)을 이용하는 것이 더 바람직하다.
- [0531] 노광 공정을 행하는 경우, (1) 기판 상에 막을 형성한 후, 노광하는 공정 전에, 및/또는 (2) 노광하는 공정 후, 막을 가열하는 공정 전에, 막의 표면을 수계(水系)의 약액으로 세정하는 공정을 실시해도 된다.
- [0532] 액침 노광을 행하는 경우, 액침액은, 노광 파장에 대하여 투명하며, 또한 막 상에 투영되는 광학상의 왜곡을 최소한으로 하도록, 굴절률의 온도 계수가 가능한 한 작은 액체가 바람직하는데, 특히 노광 광원이 ArF 엑시머 레이저광(파장; 193nm)인 경우에는, 상술한 관점에 더하여, 입수의 용이성, 취급의 용이성과 같은 점에서 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0533] 물을 이용하는 경우, 물의 표면 장력을 감소시키고 함께, 계면활성력을 증대시키는 첨가제(액체)를 약간의 비율로 첨가해도 된다. 이 첨가제는 웨이퍼 상의 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 용해시키지 않고, 또한 렌즈 소자의 하면의 광학 코트에 대한 영향을 무시할 수 있는 것이 바람직하다. 사용하는 물로서는, 증류수가 바람직하다. 또한 이온 교환 필터 등을 통과시켜 여과를 행한 순수를 이용해도 된다. 이로써, 불순물의 혼입에 의한, 레지스트 상에 투영되는 광학상의 왜곡을 억제할 수 있다.
- [0534] 또, 굴절률을 더 향상시킬 수 있다는 점에서 굴절률 1.5 이상의 매체를 이용할 수도 있다. 이 매체는, 수용액이어도 되고 유기 용제여도 된다.
- [0535] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 노광 공정을 복수 회 갖고 있어도 된다. 그 경우의, 복수 회의 노광은 동일한 광원을 이용해도 되고, 상이한 광원을 이용해도 되지만, 1회째의 노광에는, ArF 엑시머 레이저광(파장; 193nm)을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0536] <유기 용제 현상 공정>
- [0537] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 유기 용제 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함한다.
- [0538] 유기 용제 현상을 행할 때에 사용할 수 있는 유기 용제로서는, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 에터계 용제 등의 극성 용제 및 탄화 수소계 용제를 이용할 수 있다. 예를 들면, 1-옥탄온, 2-옥탄온, 1-노난온, 2-노난온, 아세톤, 4-헵탄온, 1-헥산온, 2-헥산온, 다이아이소부틸케톤, 사이클로헥산온, 메틸사이클로헥산온, 페닐아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 아세톤일아세톤, 아이오논, 다이아세톤일알코올, 아세틸카비놀, 아세토페논, 메틸나프틸케톤, 아이소포론, 프로필렌카보네이트 등의 케톤계 용제나, 아세트산 메틸, 아세트산 부틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 아이소아밀, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노에터아세테이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 폼산 메틸, 폼산 에틸, 폼산 부틸, 폼산 프로필, 락트산 에틸, 락트산 부틸, 락트산 프로필, 2-하이드록시아이소부티르산 메틸, 부탄산 부틸 등의 에스테르계 용제를 사용할 수 있다.
- [0539] 알코올계 용제로서는, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 아이소프로필알코올, n-부틸알코올, sec-부틸알코올, tert-부틸알코올, 아이소부틸알코올, n-헥실알코올, n-헵틸알코올, n-옥틸알코올, n-데칸올 등의 알코올이나, 에틸렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 트리에틸렌글라이콜 등의 글라이콜계 용제나, 에틸렌글라이콜

모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 메톡시메틸부탄올 등의 글라이콜에터계 용제 등을 들 수 있다.

- [0540] 에터계 용제로서는, 상기 글라이콜에터계 용제 외에, 다이옥세인, 테트라하이드로퓨란 등을 들 수 있다.
- [0541] 아마이드계 용제로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드, 헥사메틸포스포리크트리아아마이드, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘을 등을 사용할 수 있다.
- [0542] 탄화 수소계 용제로서는, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화 수소계 용제, 펜테인, 헥세인, 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화 수소계 용제를 들 수 있다.
- [0543] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제나 물과 혼합하여 사용해도 된다.
- [0544] 현상 방식으로서, 기관 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 용기시켜 일정 시간 정지함으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기관 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기관 상에 일정 속도로 현상액 도출(塗出) 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속해서 도출하는 방법(다이나믹 디스펜스법) 등의 방법이 있다.
- [0545] 네거티브형 현상액의 증기압은 20℃에 있어서 5kPa 이하가 바람직하고, 3kPa 이하가 더 바람직하며, 2kPa 이하가 가장 바람직하다. 네거티브형 현상액의 증기압을 5kPa 이하로 함으로써, 현상액의 기관 상 혹은 현상컵 내에서의 증발이 억제되어, 웨이퍼면 내의 온도 균일성이 향상되고, 결과적으로 웨이퍼면 내의 치수 균일성이 양호해진다.
- [0546] 가장 바람직한 범위의 20℃에 있어서 2kPa 이하의 증기압을 갖는 구체적인 예로서는, 1-옥탄온, 2-옥탄온, 1-노난온, 2-노난온, 4-헵탄온, 2-헥산온, 다이아이소부틸케톤, 사이클로헥산온, 메틸사이클로헥산온, 페닐아세톤 등의 케톤계 용제, 아세트산 부틸, 아세트산 아밀, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 락트산 에틸, 락트산 부틸, 락트산 프로필 등의 에스터계 용제, n-부틸알코올, sec-부틸알코올, tert-부틸알코올, 아이소부틸알코올, n-헥실알코올, n-헵틸알코올, n-옥틸알코올, n-데칸올 등의 알코올계 용제, 에틸렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 트라이에틸렌글라이콜 등의 글라이콜계 용제나, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 메톡시메틸부탄올 등의 글라이콜에터계 용제, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드의 아마이드계 용제, 자일렌 등의 방향족 탄화 수소계 용제, 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화 수소계 용제를 들 수 있다.
- [0547] 네거티브형 현상을 행할 때에 사용할 수 있는 현상액에는, 필요에 따라 계면활성제를 적당량 첨가할 수 있다.
- [0548] 계면활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 이온성이나 비이온성의 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제 등을 이용할 수 있다. 이들 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서, 예를 들면 일본 공개특허공보 소62-36663호, 일본 공개특허공보 소61-226746호, 일본 공개특허공보 소61-226745호, 일본 공개특허공보 소62-170950호, 일본 공개특허공보 소63-34540호, 일본 공개특허공보 평7-230165호, 일본 공개특허공보 평8-62834호, 일본 공개특허공보 평9-54432호, 일본 공개특허공보 평9-5988호, 미국 특허공보 제5405720호, 동 5360692호, 동 5529881호, 동 5296330호, 동 5436098호, 동 5576143호, 동 5294511호, 동 5824451호에 기재된 계면활성제를 들 수 있고, 바람직하게는, 비이온성의 계면활성제이다. 비이온성의 계면활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 이용하는 것이 더 바람직하다.
- [0549] 계면활성제의 사용량은 현상액의 전체량에 대하여, 통상 0.001~5질량%, 바람직하게는 0.005~2질량%, 더 바람직하게는 0.01~0.5질량%이다.
- [0550] 유기 용제 현상액은, 염기성 화합물을 포함하고 있어도 된다. 본 발명에서 이용되는 유기 용제 현상액이 포함할 수 있는 염기성 화합물의 구체예 및 바람직한 예로서는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이 포함할 수 있는 염기성 화합물로서 후술하는 것과 동일하다.
- [0551] 현상 방법으로서, 예를 들면, 현상액이 채워진 조 중에 기관을 일정 시간 침지시키는 방법(딤법), 기관 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 용기시켜 일정 시간 정지함으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기관 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기관 상에 일정 속도로 현상액 도출 노즐을 스캔하

면서 현상액을 계속해서 도출하는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 적용할 수 있다.

- [0552] <린스 공정>
- [0553] 또, 유기 용제 현상을 행하는 공정 후에, 다른 용매에 치환하면서, 현상을 정지하는 린스 공정을 실시해도 된다.
- [0554] 유기 용제 현상 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서는, 레지스트 패턴을 용해하지 않으면 특별히 제한은 없고, 일반적인 유기 용제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 상기 린스액으로서는, 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제 및 에터계 용제로부터 선택되는 적어도 1종류의 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 네거티브형 현상 후에, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제로부터 선택되는 적어도 1종류의 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 행한다. 보다 더 바람직하게는, 네거티브형 현상 후에, 알코올계 용제 또는 에스터계 용제를 함유하는 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 행한다. 특히 바람직하게는, 네거티브형 현상 후에, 1가 알코올을 함유하는 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 행한다. 여기에서, 네거티브형 현상 후의 린스 공정에서 이용되는 1가 알코올로서는, 직쇄상, 분기상, 환상의 1가 알코올을 들 수 있으며, 구체적으로는, 1-부탄올, 2-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올 등을 이용할 수 있고, 바람직하게는, 1-헥산올, 2-헥산올, 1-펜탄올, 3-메틸-1-부탄올이다.
- [0555] 상기 각 성분은, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 유기 용제와 혼합하여 사용해도 된다.
- [0556] 린스액 중의 함수율은, 10질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 특히 바람직하게는 3질량% 이하이다. 함수율을 10질량% 이하로 함으로써, 양호한 현상 특성을 얻을 수 있다.
- [0557] 유기 용제 현상 후에 이용하는 린스액의 증기압은 20℃에 있어서 0.05kPa 이상, 5kPa 이하가 바람직하고, 0.1kPa 이상, 5kPa 이하가 더 바람직하며, 0.12kPa 이상, 3kPa 이하가 가장 바람직하다. 린스액의 증기압을 0.05kPa 이상, 5kPa 이하로 함으로써, 웨이퍼면 내의 온도 균일성이 향상되고, 나아가서는 린스액의 침투에 기인한 팽윤이 억제되어, 웨이퍼면 내의 치수 균일성이 양호해진다.
- [0558] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.
- [0559] 린스 공정에 있어서는, 유기 용제 현상을 행한 웨이퍼를 상기의 유기 용제를 포함하는 린스액을 이용하여 세정 처리한다. 세정 처리의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 일정 속도로 회전하고 있는 기관 상에 린스액을 계속해서 도출하는 방법(회전 도포법), 린스액이 채워진 조 중에 기관을 일정 시간 침지시키는 방법(딤법), 기관 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법) 등을 적용할 수 있으며, 이 중에서도 회전 도포 방법으로 세정 처리를 행하고, 세정 후에 기관을 2000rpm~4000rpm의 회전수로 회전시켜, 린스액을 기관 상으로부터 제거하는 것이 바람직하다.
- [0560] <알칼리 현상 공정>
- [0561] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 알칼리 현상액을 이용하여 현상을 행하는 공정을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0562] 알칼리 현상액으로서는, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아수 등의 무기 알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1 아민류, 다이에틸아민, 다이-n-부틸아민 등의 제2 아민류, 트라이에틸아민, 메틸다이에틸아민 등의 제3 아민류, 다이메틸에탄올아민, 트라이에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 테트라에틸암모늄하이드록사이드의 수용액을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0563] 또한, 상기 알칼리 현상액에 알코올류, 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.
- [0564] 알칼리 현상액의 알칼리 농도는, 통상 0.01~20질량%이다.
- [0565] 알칼리 현상액의 pH는, 통상 10.0~15.0이다.
- [0566] 알칼리 현상액을 이용하여 현상을 행하는 시간은, 통상 10~300초이다.
- [0567] 알칼리 현상액의 알칼리 농도(및 pH) 및 현상 시간은, 형성하는 패턴에 따라, 적절하게 조정할 수 있다.
- [0568] 알칼리 현상 공정 후에 행하는 린스 공정의 린스액으로서는, 순수를 사용하고, 계면활성제를 적당량 첨가하여

사용할 수도 있다.

- [0569] 또, 현상 처리 또는 린스 처리 후에, 패턴 상에 부착되어 있는 현상액 또는 린스액을 초임계 유체에 의하여 제거하는 처리를 행할 수 있다.
- [0570] 또한, 린스 처리 또는 초임계 유체에 의한 처리 후, 패턴 중에 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 가열 처리를 행할 수 있다.
- [0571] [가열 공정]
- [0572] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 가열 공정을 더 포함하고 있어도 되고, 가열 공정을 복수 회 포함하고 있어도 된다.
- [0573] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 일 형태에 있어서, 감활성광선성 또는 감방사선성 막의 형성 후, 및/또는, 보호막의 형성 후에, 전가열(이하, "PB"(Prebake; PB) 또는 "프리베이크")라고 함) 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0574] 즉, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 프리베이크 공정을, 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 형성하는 공정과, 보호막을 형성하는 공정의 사이에 포함하고 있어도 되고, 보호막을 형성하는 공정과, 노광 공정의 사이에 포함하고 있어도 되며, 쌍방에 있어서 프리베이크 공정을 포함하고 있어도 된다. 프리베이크에 의하여, 불용의 잔류 용제가 제거되어, 균일한 막을 형성할 수 있다. 이하에 있어서, 감활성광선성 또는 감방사선성 막을 형성하는 공정과, 보호막을 형성하는 공정의 사이에 행하는 프리베이크 공정을 "보호막 형성 전의 PB 공정"이라고 하고, 보호막을 형성하는 공정과 노광 공정의 사이에 행하는 프리베이크 공정을 "보호막 형성 후의 PB 공정" 등 이라고 한다.
- [0575] 보호막 형성 전의 PB 공정에 있어서의 가열 온도는, 예를 들면, 50℃~160℃가 바람직하고, 60℃~140℃가 보다 바람직하다.
- [0576] 보호막 형성 후의 PB 공정에 있어서의 가열 온도는, 예를 들면, 80℃~160℃가 바람직하고, 100℃~150℃가 보다 바람직하며, 110℃~145℃가 더 바람직하고, 120℃~140℃가 특히 바람직하다. 보호막 형성 후의 프리베이크 온도를 높게 함으로써, 저분자 성분이 톱 코트의 레지스트막층에 모이기 쉬워짐으로써, DOF의 개선 효과가 보다 높아진다.
- [0577] 화합물 (A)는, 보호막 형성 후의 PB 공정에 의하여 보호막으로부터 제거되지 않는 화합물인 것이 바람직하다. 화합물 (A)는, 예를 들면, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 용제로서 후술하는 화합물과는 다른 것이 바람직하다.
- [0578] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 다른 형태에 있어서, 노광 공정 후 또한 현상 공정 전에, 노광 후 가열(Post Exposure Bake; PEB) 공정을 포함하는 것이 바람직하다. PEB에 의하여 노광부의 반응이 촉진되어, 감도나 패턴 프로파일이 개선된다.
- [0579] PEB 공정에 있어서의 가열 온도는, 예를 들면, 40℃~160℃가 바람직하다.
- [0580] 가열 시간은, PB 공정 및 PEB 공정 중 어느 것에 있어서도 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 30~300초가 바람직하고, 30~180초가 보다 바람직하며, 30~90초가 더 바람직하다.
- [0581] 가열은 통상의 노광·현상기에 구비되어 있는 수단으로 행할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다.
- [0582] <감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물>
- [0583] 다음으로, 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 적합하게 사용되는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 대하여 설명한다.
- [0584] <감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물>
- [0585] (A) 산의 작용에 의하여 극성이 증대하는 수지
- [0586] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 이용되는, 산의 작용에 의하여 극성이 증대하는 수지는, 수지의 주쇄 또는 측쇄, 혹은 주쇄 및 측쇄의 양쪽 모두에, 산의 작용에 의하여 분해되어, 알칼리 가용 성기를 발생하는 기(이하, "산분해성기"라고도 함)를 갖는 수지("산분해성 수지", "산분해성 수지 (A)" 또는 "수지 (A)"라고도 부름)이며, 단환 또는 다환의 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산의 작용에 의하여 극성이 증대하며, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대하여, 유기 용제에 대한 용해도가 감소하는 수지(이하, "지환 탄화 수

소계 산분해성 수지"라고도 함)인 것이 바람직하다. 그 이유는 분명하지 않지만, 아마도, 활성광선 또는 방사선의 조사의 전후에 있어서, 수지의 극성이 크게 변화됨으로써, 포지티브형 현상액(바람직하게는, 알칼리 현상액) 및 네거티브형 현상액(바람직하게는, 유기 용제)을 이용하여 현상한 경우의 용해 콘트라스트가 향상되는 것에 기인하는 것이라고 생각된다. 나아가서는, 단환 또는 다환의 지환 탄화 수소 구조를 갖는 수지는 높은 소수성을 갖고, 네거티브형 현상액(바람직하게는, 유기 용제)에 의하여 감활성광선성 또는 감방사선성 막의 광조사 강도가 약한 영역을 현상하는 경우의 현상성이 향상된다고 생각된다.

[0587] 산의 작용에 의하여 극성이 증대하는 수지를 함유하는 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, ArF 엑시머 레이저광을 조사하는 경우에 적합하게 사용할 수 있다.

[0588] 지환 탄화 수소계 산분해성 수지에 포함되는 알칼리 가용성기로서는, 페놀성 수산기, 카복실산기, 불소화 알코올기, 설포산기, 설포아마이드기, 설포일이미드기, (알킬설포닐)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설포닐)(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설포닐)메틸렌기, 비스(알킬설포닐)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기, 트리스(알킬설포닐)메틸렌기를 갖는 기 등을 들 수 있다.

[0589] 바람직한 알칼리 가용성기로서는, 카복실산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올), 설포산기를 들 수 있다.

[0590] 산분해성기로서 바람직한 기는, 이들 알칼리 가용성기의 수소 원자를 산으로 탈리하는 기로 치환한 기이다.

[0591] 산으로 탈리하는 기로서는, 예를 들면,  $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ ,  $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ ,  $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$  등을 들 수 있다.

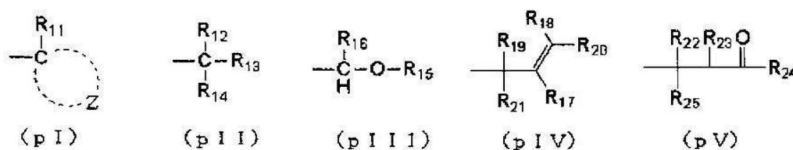
[0592] 식 중,  $R_{36}\sim R_{39}$ 는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기 나타낸다.  $R_{36}$ 과  $R_{37}$ 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0593]  $R_{01}\sim R_{02}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다.

[0594] 산분해성기로서는 바람직하게는, 큐틸에스터기, 엔올에스터기, 아세탈에스터기, 제3급 알킬에스터기 등이다. 더 바람직하게는, 제3급 알킬에스터기이다.

[0595] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지로서는, 하기 일반식 (pI)~일반식 (pV)로 나타나는 지환식 탄화 수소를 포함하는 부분 구조를 갖는 반복 단위 및 하기 일반식 (II-AB)로 나타나는 반복 단위의 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 수지인 것이 바람직하다.

[0596] [화학식 41]



[0597] 일반식 (pI)~(pV) 중,  
 [0598]  $R_{11}$ 은, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기 또는 sec-뷰틸기를 나타내고,  
 Z는, 탄소 원자와 함께 사이클로알킬기를 형성하는 데 필요한 원자단을 나타낸다.

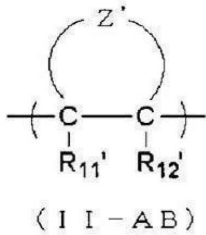
[0600]  $R_{12}\sim R_{16}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다. 단,  $R_{12}\sim R_{14}$  중 적어도 하나, 혹은  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  중 어느 하나는 사이클로알킬기를 나타낸다.

[0601]  $R_{17}\sim R_{21}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다. 단,  $R_{17}\sim R_{21}$  중 적어도 하나는 사이클로알킬기를 나타낸다. 또,  $R_{19}$ ,  $R_{21}$  중 어느 하나는 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

[0602]  $R_{22}\sim R_{25}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~4개의, 직쇄 혹은 분기의 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다. 단,  $R_{22}\sim R_{25}$  중 적어도 하나는 사이클로알킬기를 나타낸다. 또,  $R_{23}$ 과  $R_{24}$ 는, 서로 결합하여 환을 형성하고

있어도 된다.

[0603] [화학식 42]



[0604]

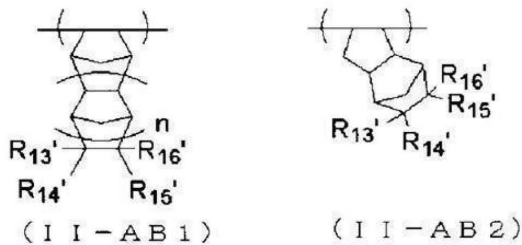
[0605] 일반식 (II-AB) 중,

[0606] R<sub>11'</sub> 및 R<sub>12'</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 사이아노기, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0607] Z'는, 결합한 2개의 탄소 원자 (C-C)를 포함하고, 치환식 구조를 형성하기 위한 원자단을 나타낸다.

[0608] 또, 상기 일반식 (II-AB)는, 하기 일반식 (II-AB1) 또는 일반식 (II-AB2)인 것이 더 바람직하다.

[0609] [화학식 43]



[0610]

[0611] 식 (II-AB1) 및 (II-AB2) 중,

[0612] R<sub>13'</sub>~R<sub>16'</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 사이아노기, -COOH, -COOR<sub>5</sub>, 산의 작용에 의하여 분해되는 기, -C(=O)-X-A'-R<sub>17'</sub>, 알킬기 혹은 사이클로알킬기를 나타낸다. R<sub>13'</sub>~R<sub>16'</sub> 중 적어도 2개가 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0613] 여기에서, R<sub>5</sub>는, 알킬기, 사이클로알킬기 또는 락톤 구조를 갖는 기를 나타낸다.

[0614] X는, 산소 원자, 황 원자, -NH-, -NHSO<sub>2</sub>- 또는 -NHSO<sub>2</sub>NH-를 나타낸다.

[0615] A'는, 단결합 또는 2개의 연결기를 나타낸다.

[0616] R<sub>17'</sub>은, -COOH, -COOR<sub>5</sub>, -CN, 수산기, 알콕시기, -CO-NH-R<sub>6</sub>, -CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub> 또는 락톤 구조를 갖는 기를 나타낸다.

[0617] R<sub>6</sub>은, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

[0618] n은, 0 또는 1을 나타낸다.

[0619] 일반식 (pI)~(pV)에 있어서, R<sub>12</sub>~R<sub>25</sub>에 있어서의 알킬기로서는, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 혹은 분기의 알킬기를 나타낸다.

[0620] R<sub>11</sub>~R<sub>25</sub>에 있어서의 사이클로알킬기 혹은 Z와 탄소 원자가 형성하는 사이클로알킬기는, 단환식이어도 되고, 다환식이어도 된다. 구체적으로는, 탄소수 5 이상의 모노사이클로, 바이사이클로, 트라이사이클로, 테트라사이클로 구조 등을 갖는 기를 들 수 있다. 그 탄소수는 6~30개가 바람직하고, 특히 탄소수 7~25개가 바람직하다. 이들 사이클로알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0621] 바람직한 사이클로알킬기로서는, 아다만틸기, 노아다만틸기, 테칼린 잔기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이



클로도데칸일기, 노보닐기, 세드롤기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 사이클로데칸일기, 사이클로도데칸일기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 아다만틸기, 노보닐기, 사이클로헥실기, 사이클로펜틸기, 테트라사이클로도데칸일기, 트라이사이클로데칸일기를 들 수 있다.

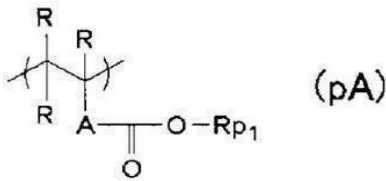
[0622] 이들 알킬기, 사이클로알킬기의 추가적인 치환기로서는, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 알콕시카보닐기(탄소수 2~6)를 들 수 있다. 상기의 알킬기, 알콕시기, 알콕시카보닐기 등이, 더 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 수산기, 할로젠 원자, 알콕시기를 들 수 있다.

[0623] 상기 수지에 있어서의 일반식 (pI)~(pV)로 나타나는 구조는, 알칼리 가용성기의 보호에 사용할 수 있다. 알칼리 가용성기로서는, 이 기술분야에 있어서 공지된 다양한 기를 들 수 있다.

[0624] 구체적으로는, 카복실산기, 설펜산기, 페놀기, 싸이올기의 수소 원자가 일반식 (pI)~(pV)로 나타나는 구조로 치환된 구조 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 카복실산기, 설펜산기의 수소 원자가 일반식 (pI)~(pV)로 나타나는 구조로 치환된 구조이다.

[0625] 일반식 (pI)~(pV)로 나타나는 구조로 보호된 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 일반식 (pA)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0626] [화학식 44]



[0627] 여기서, R은, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 1~4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 혹은 분기의 알킬기를 나타낸다. 복수의 R은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0629] A는, 단결합, 알킬렌기, 에터기, 싸이오에터기, 카보닐기, 에스터기, 아마이드기, 설펜아마이드기, 유레테인기, 또는 유레아기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단독 혹은 2개 이상의 기의 조합을 나타낸다. 바람직하게는 단결합이다.

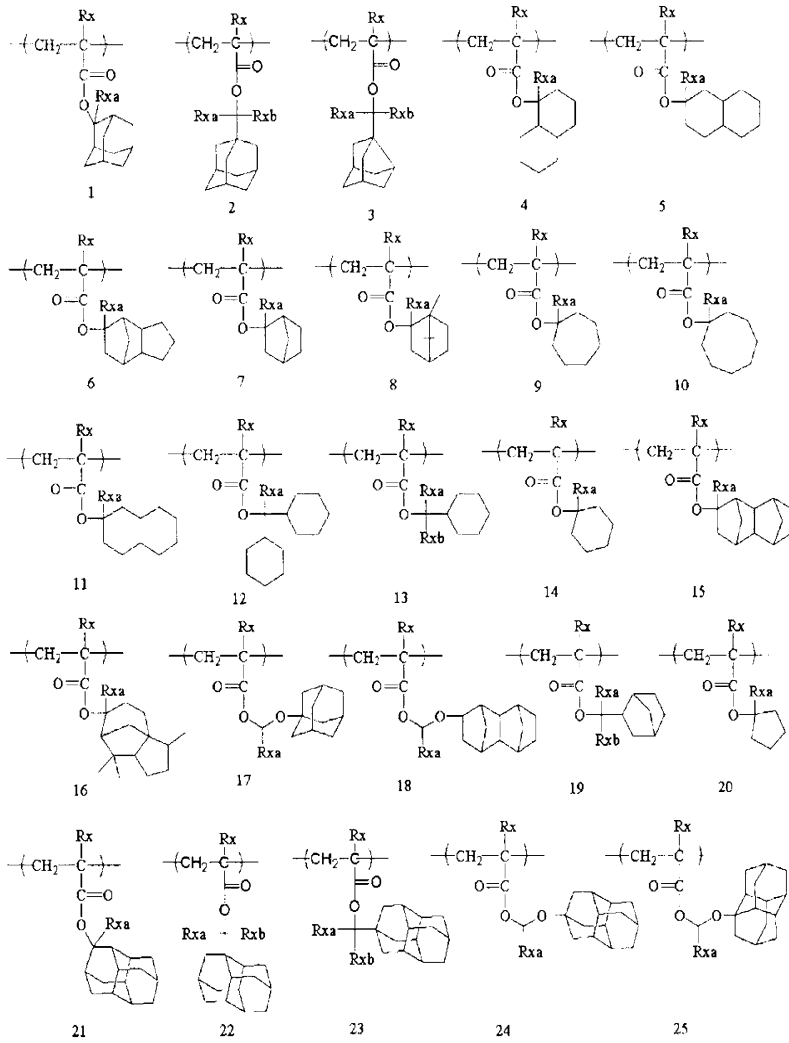
[0630] Rp1은, 상기 식 (pI)~(pV) 중 어느 하나의 기를 나타낸다.

[0631] 일반식 (pA)로 나타나는 반복 단위는, 특히 바람직하게는, 2-알킬-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 다이알킬(1-아다만틸)메틸(메트)아크릴레이트에 의한 반복 단위이다.

[0632] 이하, 일반식 (pA)로 나타나는 반복 단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

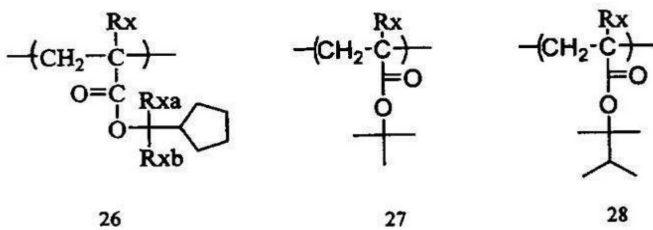
[0633] [화학식 45]

(식 중, x는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH이고, Rxa, Rxb는 각각 탄소수 1~4의 알킬기)



[0634]

[0635] [화학식 46]



[0636]

[0637] 상기 일반식 (II-AB), R<sub>11</sub>' , R<sub>12</sub>'에 있어서의 할로젠 원자로서는, 염소 원자, 브로민 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자 등을 들 수 있다.

[0638] 상기 R<sub>11</sub>' , R<sub>12</sub>'에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~10개의 직쇄상 혹은 분기상 알킬기를 들 수 있다.

[0639] 상기 Z'의 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단은, 치환기를 갖고 있어도 되는 지환식 탄화 수소의 반복 단위를 수지에 형성하는 원자단이며, 그 중에서도 유교식의 지환식 탄화 수소의 반복 단위를 형성하는 유교식의 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단이 바람직하다.

[0640] 형성되는 지환식 탄화 수소의 골격으로서, 일반식 (pI)~(pV)에 있어서의 R<sub>12</sub>~R<sub>25</sub>의 지환식 탄화 수소기와 동일한 것을 들 수 있다.

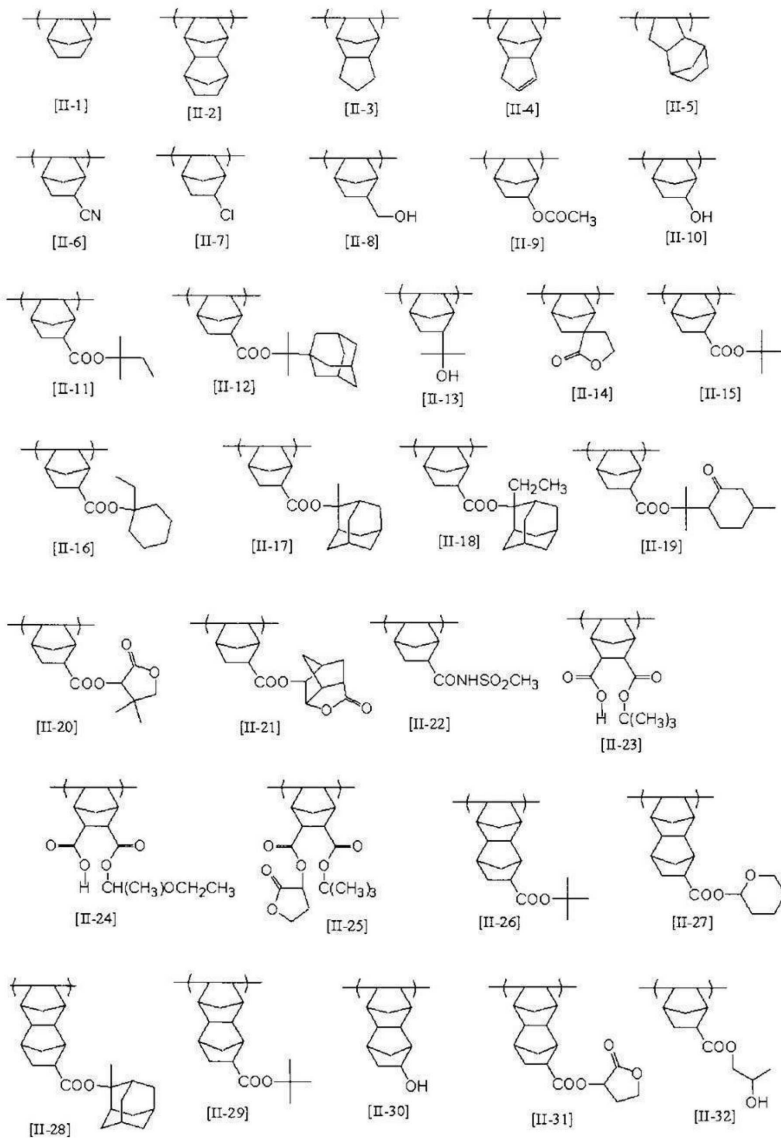
[0641] 상기 지환식 탄화 수소의 골격에는 치환기를 갖고 있어도 된다. 그와 같은 치환기로서는, 상기 일반식 (II-AB1) 혹은 (II-AB2) 중의 R<sub>13</sub>'~R<sub>16</sub>'을 들 수 있다.

[0642] 본 발명에 관한 지환 탄화 수소계 산분해성 수지에 있어서는, 산의 작용에 의하여 분해되는 기는, 상기 일반식 (pI)~일반식 (pV)로 나타나는 지환식 탄화 수소를 포함하는 부분 구조를 갖는 반복 단위, 일반식 (II-AB)로 나타나는 반복 단위, 및 하기 공중합 성분의 반복 단위 중 적어도 1종의 반복 단위에 함유할 수 있다. 산의 작용에 의하여 분해되는 기는, 일반식 (pI)~일반식 (pV)로 나타나는 지환식 탄화 수소를 포함하는 부분 구조를 갖는 반복 단위에 포함되는 것이 바람직하다.

[0643] 상기 일반식 (II-AB1) 혹은 일반식 (II-AB2)에 있어서의 R<sub>13</sub>'~R<sub>16</sub>'의 각종 치환기는, 상기 일반식 (II-AB)에 있어서의 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단 내지 유교식의 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단 Z의 치환기로도 될 수 있다.

[0644] 상기 일반식 (II-AB1) 혹은 일반식 (II-AB2)로 나타나는 반복 단위로서, 하기 구체예를 들 수 있지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되지 않는다.

[0645] [화학식 47]

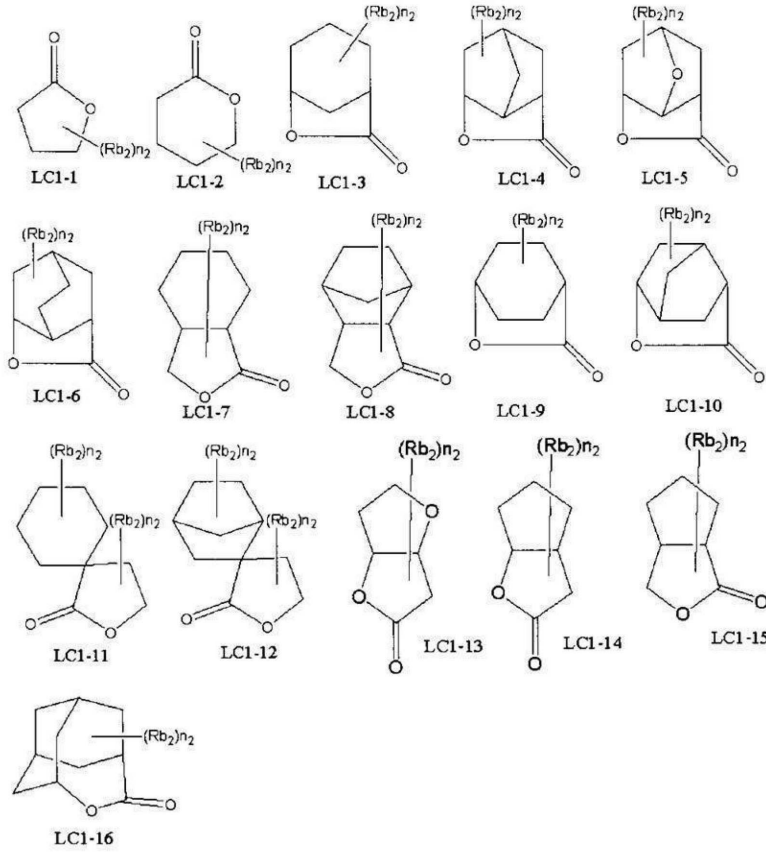


[0646]

[0647] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 락톤기를 갖는 것이 바람직하다. 락톤기로서는, 락톤 구조를 함유하고 있으면 어느 기여도 이용할 수 있는데, 바람직하게는 5~7원환 락톤 구조를 함유하는 기이며, 5~7원환 락톤 구조에 바이사이클로 구조, 스파이로 구조를 형성하는 형태로 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 바람직하다

다. 하기 일반식 (LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 락톤 구조를 갖는 기가 주쇄에 직접 결합하고 있어도 된다. 바람직한 락톤 구조로서는 일반식 (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13), (LC1-14)로 나타나는 기이고, 특정의 락톤 구조를 이용함으로써 라인 에지 러프니스, 현상 결합이 양호해진다.

[0648] [화학식 48]

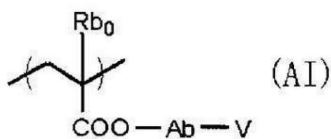


[0649]

[0650] 락톤 구조 부분은, 치환기  $(Rb_2)$ 를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 바람직한 치환기  $(Rb_2)$ 로서는, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 사이클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로젠 원자, 수산기, 사이아노기, 산분해성기 등을 들 수 있다.  $n_2$ 는, 0~4의 정수를 나타낸다.  $n_2$ 가 2 이상일 때, 복수 존재하는  $Rb_2$ 는, 동일해도 되고 상이해도 되며, 또, 복수 존재하는  $Rb_2$ 끼리가 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0651] 일반식 (LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 반복 단위로서는, 상기 일반식 (II-AB1) 또는 (II-AB2) 중의  $R_{13}'$ ~ $R_{16}'$  중 적어도 하나가 일반식 (LC1-1)~(LC1-16)으로 나타나는 기를 갖는 것 (예를 들면  $-COOR_5$ 의  $R_5$ 가 일반식 (LC1-1)~(LC1-16)으로 나타나는 기를 나타냄), 또는 하기 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0652] [화학식 49]



[0653]

[0654] 일반식 (AI) 중,

[0655]  $Rb_0$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0656] R<sub>b0</sub>의 알킬기가 갖고 있어도 되는 바람직한 치환기로서는, 수산기, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0657] R<sub>b0</sub>의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0658] R<sub>b0</sub>은, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0659] A<sub>b</sub>는, 단결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 또는 이들을 조합한 2가의 기를 나타낸다. 바람직하게는, 단결합, -Ab<sub>1</sub>-CO<sub>2</sub>-로 나타나는 연결기이다. Ab<sub>1</sub>은, 직쇄, 분기 알킬렌기, 단환 또는 다환의 사이클로알킬렌기이며, 바람직하게는, 메틸렌기, 에틸렌기, 사이클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 노보닐렌기이다.

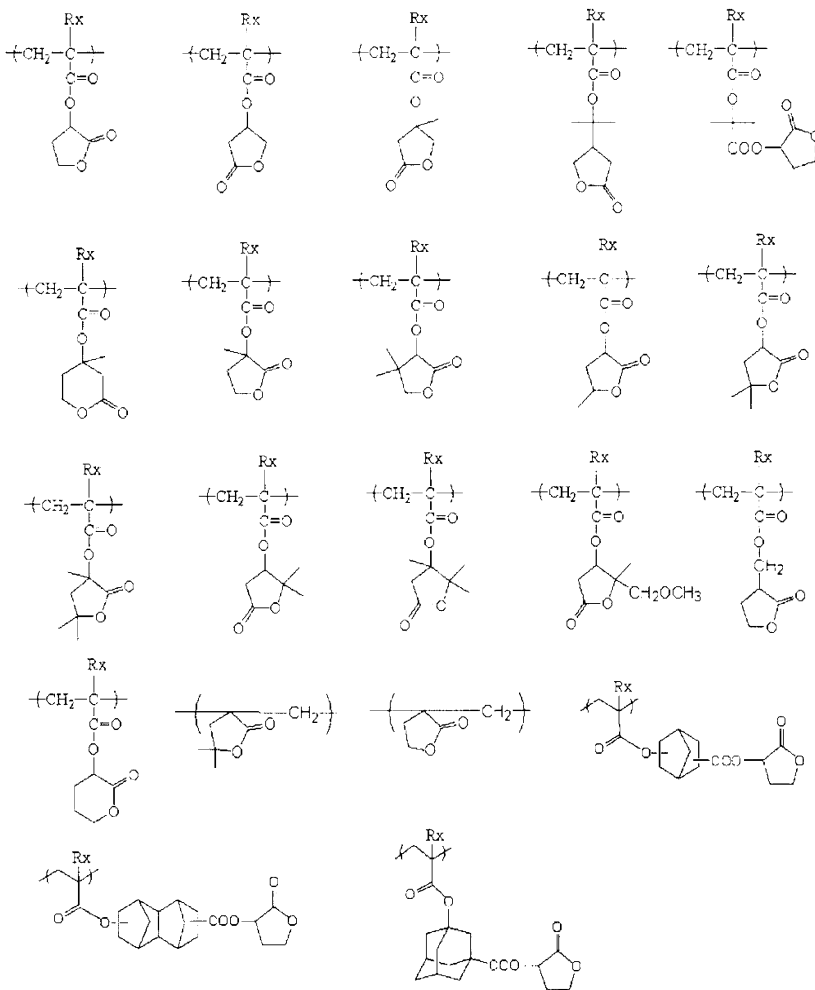
[0660] V는, 일반식 (LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 나타나는 기를 나타낸다.

[0661] 락톤 구조를 갖는 반복 단위는 통상 광학 이성체가 존재하는데, 어느 광학 이성체를 이용해도 된다. 또, 1종의 광학 이성체를 단독으로 이용해도 되고, 복수의 광학 이성체를 혼합하여 이용해도 된다. 1종의 광학 이성체를 주로 이용하는 경우, 그 광학 순도(ee)가 90 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95 이상이다.

[0662] 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0663] [화학식 50]

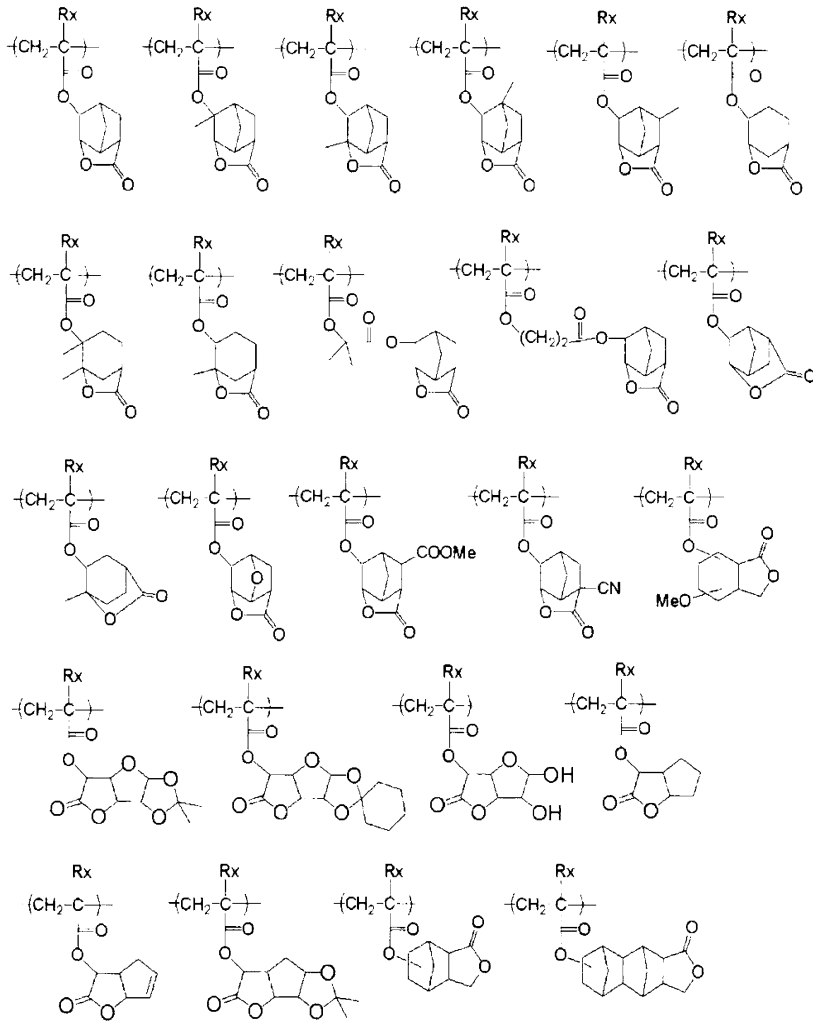
(식 중 Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는 CF<sub>3</sub>)



[0664]

[0665] [화학식 51]

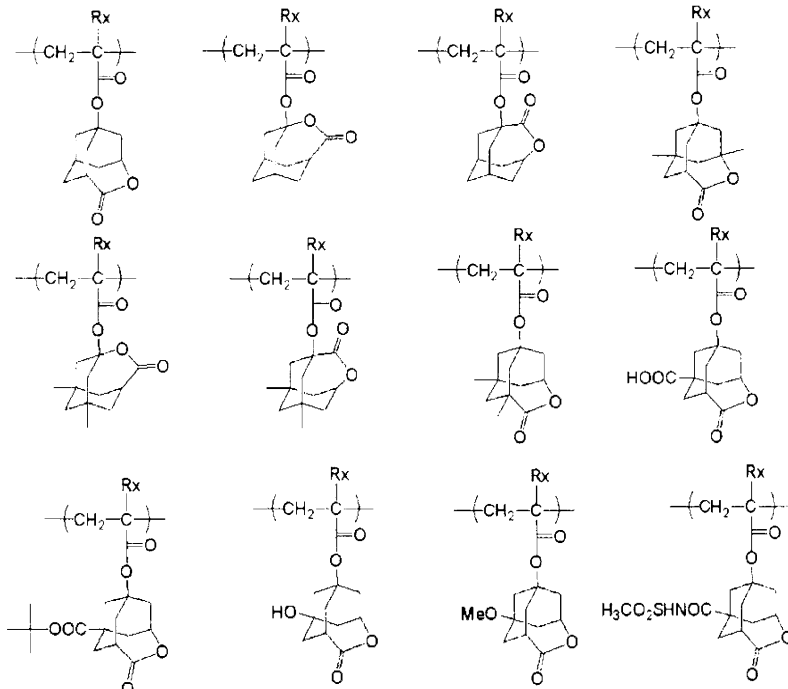
(식 중 Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는 CF<sub>3</sub>)



[0666]

[0667] [화학식 52]

(식 중 Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는 CF<sub>3</sub>)

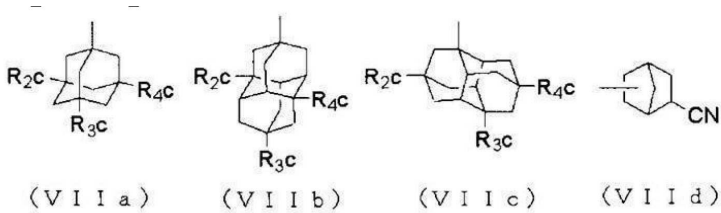


[0668]

[0669] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 극성기를 갖는 유기기를 함유하는 반복 단위, 특히, 극성기로 치환된 지환 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위를 갖고 있는 것이 바람직하다. 이로써 기관 밀착성, 현상액 친화성이 향상된다. 극성기로 치환된 지환 탄화 수소 구조의 지환 탄화 수소 구조로서는 아다만틸기, 다이아만틸기, 노보네인기가 바람직하다. 극성기로서는 수산기, 사이아노기가 바람직하다.

[0670] 극성기로 치환된 지환 탄화 수소 구조로서는, 하기 일반식 (VIIa)~(VIId)로 나타나는 부분 구조가 바람직하다.

[0671] [화학식 53]



[0672]

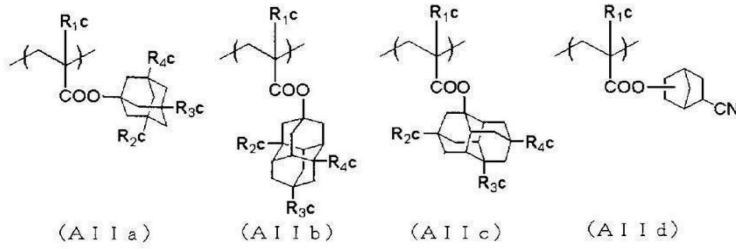
[0673] 일반식 (VIIa)~(VIIc) 중,

[0674] R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 수산기, 사이아노기를 나타낸다. 단, R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 적어도 하나는 수산기, 사이아노기를 나타낸다. 바람직하게는 R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 1개 또는 2개가 수산기이고 나머지가 수소 원자이다.

[0675] 일반식 (VIIa)에 있어서, 더 바람직하게는 R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 2개가 수산기이고 나머지가 수소 원자이다.

[0676] 일반식 (VIIa)~(VIId)로 나타나는 기를 갖는 반복 단위로서는, 상기 일반식 (II-AB1) 또는 (II-AB2) 중의 R<sub>13'</sub>~R<sub>16'</sub> 중 적어도 하나가 상기 일반식 (VII)로 나타나는 기를 갖는 것(예를 들면, -COOR<sub>5</sub>에 있어서의 R<sub>5</sub>가 일반식 (VIIa)~(VIId)로 나타나는 기를 나타냄), 또는 하기 일반식 (AIIa)~(AIIId)로 나타나는 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0677] [화학식 54]



[0678]

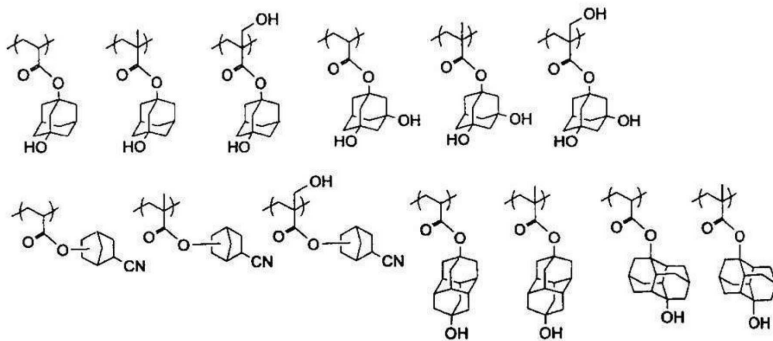
[0679] 일반식 (AIIa)~(AII d) 중,

[0680] R<sub>1c</sub>는, 수소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 하이드록시메틸기를 나타낸다.

[0681] R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>는, 일반식 (VIIa)~(VIIc)에 있어서의 R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>와 동의이다.

[0682] 일반식 (AIIa)~(AII d)로 나타나는 구조를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

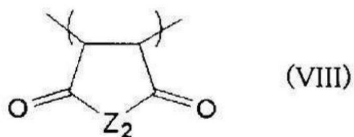
[0683] [화학식 55]



[0684]

[0685] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 하기 일반식 (VIII)로 나타나는 반복 단위를 가져도 된다.

[0686] [화학식 56]



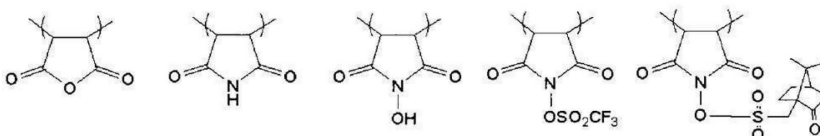
[0687]

[0688] 상기 일반식 (VIII)에 있어서,

[0689] Z<sub>2</sub>는, -O- 또는 -N(R<sub>41</sub>)-을 나타낸다. R<sub>41</sub>은, 수소 원자, 수산기, 알킬기 또는 -OSO<sub>2</sub>-R<sub>42</sub>를 나타낸다. R<sub>42</sub>는, 알킬기, 사이클로알킬기 또는 장뇌 잔기를 나타낸다. R<sub>41</sub> 및 R<sub>42</sub>의 알킬기는, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자) 등으로 치환되어 있어도 된다.

[0690] 상기 일반식 (VIII)로 나타나는 반복 단위로서, 이하의 구체예를 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0691] [화학식 57]



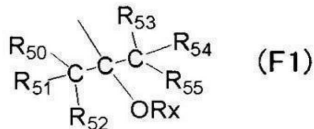
[0692]



[0693] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하고, 카복실기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 이를 함유함으로써 콘택트홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 카복실기를 갖는 반복 단위로서는, 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복 단위와 같은 수지의 주쇄에 직접 카복실기가 결합되어 있는 반복 단위, 혹은 연결기를 통하여 수지의 주쇄에 카복실기가 결합되어 있는 반복 단위, 나아가서는 알칼리 가용성기를 갖는 중합 개시제나 연쇄 이동제를 중합 시에 이용하여 폴리머쇄의 말단에 도입, 중 어느 것이나 바람직하고, 연결기는 단환 또는 다환의 환상 탄화 수소 구조를 갖고 있어도 된다. 특히 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복 단위이다.

[0694] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 또한 일반식 (F1)로 나타나는 기를 1~3개 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 이로써 라인 에지 러프니스 성능이 향상된다.

[0695] [화학식 58]



[0696]

[0697] 일반식 (F1) 중,

[0698]  $R_{50} \sim R_{55}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. 단,  $R_{50} \sim R_{55}$  중, 적어도 하나는, 불소 원자 또는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다.

[0699]  $Rx$ 는, 수소 원자 또는 유기기(바람직하게는 산분해성 보호기, 알킬기, 사이클로알킬기, 아실기, 알콕시카보닐기)를 나타낸다.

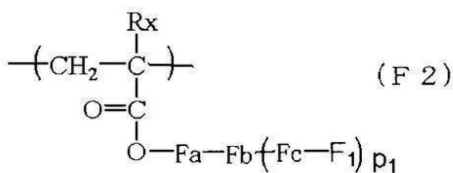
[0700]  $R_{50} \sim R_{55}$ 의 알킬기는, 불소 원자 등의 할로젠 원자, 사이아노기 등으로 치환되어 있어도 되고, 바람직하게는 탄소 수 1~3의 알킬기, 예를 들면, 메틸기, 트라이플루오로메틸기를 들 수 있다.

[0701]  $R_{50} \sim R_{55}$ 는, 모두 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0702]  $Rx$ 가 나타내는 유기기로서는, 산분해성 보호기, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아실기, 알킬카보닐기, 알콕시카보닐기, 알콕시카보닐메틸기, 알콕시메틸기, 1-알콕시에틸기가 바람직하다.

[0703] 일반식 (F1)로 나타나는 기를 갖는 반복 단위로서 바람직하게는 하기 일반식 (F2)로 나타나는 반복 단위이다.

[0704] [화학식 59]



[0705]

[0706] 일반식 (F2) 중,

[0707]  $Rx$ 는, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.  $Rx$ 의 알킬기가 갖고 있어도 되는 바람직한 치환기로서는, 수산기, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0708]  $Fa$ 는, 단결합, 직쇄 또는 분기의 알킬렌기(바람직하게는 단결합)를 나타낸다.

[0709]  $Fb$ 는, 단환 또는 다환의 환상 탄화 수소기를 나타낸다.

[0710]  $Fc$ 는, 단결합, 직쇄 또는 분기의 알킬렌기(바람직하게는 단결합, 메틸렌기)를 나타낸다.

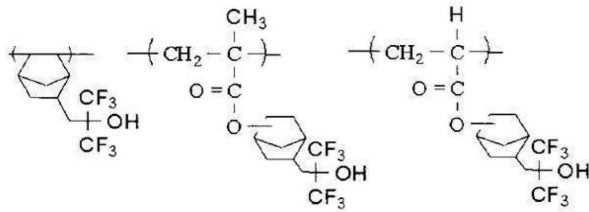
[0711]  $F_1$ 은, 일반식 (F1)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0712]  $p_1$ 은, 1~3을 나타낸다.

[0713] Fb에 있어서의 환상 탄화 수소기로서는 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 노보닐렌기가 바람직하다.

[0714] 일반식 (F1)로 나타나는 기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0715] [화학식 60]



[0716] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 더 함유해도 된다. 이로써 액침 노광 시에 감활성광선성 또는 감방사선성 막으로부터 액침액으로의 저분자 성분의 용출을 저감시킬 수 있다. 이와 같은 반복 단위로서,

[0718] 예를 들면 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데칸일(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0719] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 상기의 반복 구조 단위 이외에, 드라이 에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요한 특성인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절할 목적으로 다양한 반복 구조 단위를 함유할 수 있다.

[0720] 이와 같은 반복 구조 단위로서는, 하기의 단량체에 해당하는 반복 구조 단위를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0721] 이로써, 지환 탄화 수소계 산분해성 수지에 요구되는 성능, 특히,

- [0722] (1) 도포 용제에 대한 용해성,
- [0723] (2) 제막성(유리 전이 온도),
- [0724] (3) 포지티브형 현상액 및 네거티브형 현상액에 대한 용해성,
- [0725] (4) 막 감소(친소수성, 알칼리 가용성기 선택),
- [0726] (5) 미노광부의 기관에 대한 밀착성,
- [0727] (6) 드라이 에칭 내성,

[0728] 등의 미세 조정이 가능해진다.

[0729] 이와 같은 단량체로서, 예를 들면 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 아크릴아마이드류, 메타크릴아마이드류, 알릴 화합물, 바이닐에테르류, 바이닐에스테르류 등으로부터 선택되는 부가 중합성 불포화 결합을 1개 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0730] 그 외에도, 상기 다양한 반복 구조 단위에 해당하는 단량체와 공중합 가능한 부가 중합성의 불포화 화합물이면, 공중합되어 있어도 된다.

[0731] 지환 탄화 수소계 산분해성 수지에 있어서, 각 반복 구조 단위의 함유 몰비는 레지스트의 드라이 에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 나아가서는 레지스트의 일반적인 필요 성능인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절하기 위하여 적절히 설정된다.

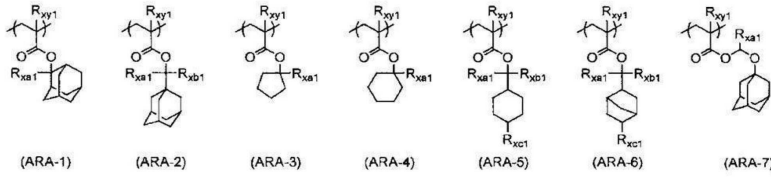
[0732] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지의 바람직한 양태로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0733] (1) 상기 일반식 (pI)~(pV)로 나타나는 지환식 탄화 수소를 포함하는 부분 구조를 갖는 반복 단위를 함유하는 것(측쇄형).

[0734] 바람직하게는(pI)~(pV)의 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 함유하는 것.

- [0735] (2) 일반식 (II-AB)로 나타나는 반복 단위를 함유하는 것(주쇄형).
- [0736] 단, (2)에 있어서는 예를 들면, 이하의 것을 추가로 들 수 있다.
- [0737] (3) 일반식 (II-AB)로 나타나는 반복 단위, 무수 말레산 유도체 및 (메트)아크릴레이트 구조를 갖는 것(하이브리드형).
- [0738] 지환 탄화 수소계 산분해성 수지 중, 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중 10~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 더 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0739] 산분해성 수지 중, 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중 10~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 더 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0740] 지환 탄화 수소계 산분해성 수지 중, 일반식 (pI)~(pV)로 나타나는 지환식 탄화 수소를 포함하는 부분 구조를 갖는 반복 단위의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중 20~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 더 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0741] 지환 탄화 수소계 산분해성 수지 중, 일반식 (II-AB)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중 10~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~55몰%, 더 바람직하게는 20~50몰%이다.
- [0742] 산분해성 수지 중, 락톤환을 갖는 반복 단위의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중 10~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~60몰%, 더 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0743] 산분해성 수지 중, 극성기를 갖는 유기기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중 1~40몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~30몰%, 더 바람직하게는 5~20몰%이다.
- [0744] 또, 상기 추가적인 공중합 성분의 단량체에 근거하는 반복 구조 단위의 수지 중의 함유량도, 원하는 레지스트의 성능에 따라 적절히 설정할 수 있는데, 일반적으로, 상기 일반식 (pI)~(pV)로 나타나는 지환식 탄화 수소를 포함하는 부분 구조를 갖는 반복 구조 단위와 상기 일반식 (II-AB)로 나타나는 반복 단위를 합계한 총 몰수에 대하여 99몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90몰% 이하, 더 바람직하게는 80몰% 이하이다.
- [0745] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이 ArF 노광용일 때, ArF 광에 대한 투명성의 점에서 수지는 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0746] 본 발명에 이용하는 지환 탄화 수소계 산분해성 수지로서 바람직하게는, 반복 단위 모두가 (메트)아크릴레이트계 반복 단위로 구성된 것이다. 이 경우, 반복 단위 모두가 메타크릴레이트계 반복 단위, 반복 단위 모두가 아크릴레이트계 반복 단위, 반복 단위 모두가 메타크릴레이트계 반복 단위/아크릴레이트계 반복 단위의 혼합 중 어느 것이라도 이용할 수 있는데, 아크릴레이트계 반복 단위가 전체 반복 단위의 50mol% 이하인 것이 바람직하다.
- [0747] 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 적어도, 락톤환을 갖는 (메트)아크릴레이트계 반복 단위, 수산기 및 사이아노기 중 적어도 어느 하나로 치환된 유기기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 반복 단위와, 산분해성기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 반복 단위의 3종류의 반복 단위를 갖는 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0748] 바람직하게는 일반식 (pI)~(pV)로 나타나는 지환식 탄화 수소를 포함하는 부분 구조를 갖는 반복 단위 20~50몰%, 락톤 구조를 갖는 반복 단위 20~50몰%, 극성기로 치환된 지환 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위 5~30몰%를 함유하는 3원 공중합 폴리머, 또는 그 외의 반복 단위를 0~20% 더 포함하는 4원 공중합 폴리머이다.
- [0749] 특히 바람직한 수지로서는, 하기 일반식 (ARA-1)~(ARA-7)로 나타나는 산분해성기를 갖는 반복 단위 20~50몰%, 하기 일반식 (ARL-1)~(ARL-7)로 나타나는 락톤기를 갖는 반복 단위 20~50몰%, 하기 일반식 (ARH-1)~(ARH-3)으로 나타나는 극성기로 치환된 지환 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위 5~30몰%를 함유하는 3원 공중합 폴리머, 또는 카복실기, 혹은 일반식 (F1)로 나타나는 구조를 더 갖는 반복 단위, 또는 지환 탄화 수소 구조를 갖고 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 5~20몰% 포함하는 4원 공중합 폴리머이다.
- [0750] (식 중,  $R_{xy1}$ 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,  $R_{xa1}$  및  $R_{xb1}$ 은, 각각 독립적으로, 메틸기 또는 에틸기를 나타내며,  $R_{xc1}$ 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

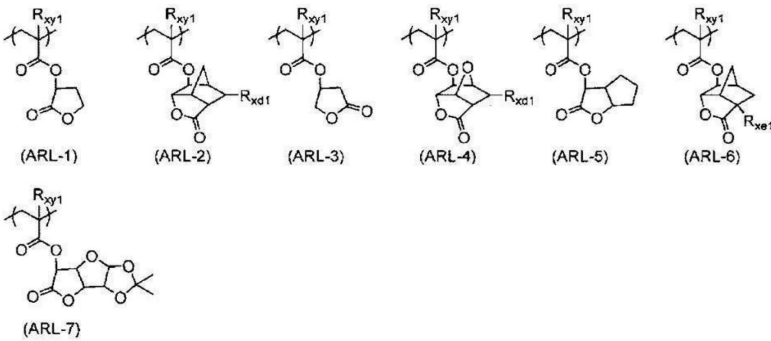
[0751] [화학식 61]



[0752]

[0753] (식 중,  $R_{xy1}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를,  $R_{xd1}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를,  $R_{xe1}$ 은 트라이플루오로메틸기, 수산기, 사이아노기를 나타낸다.)

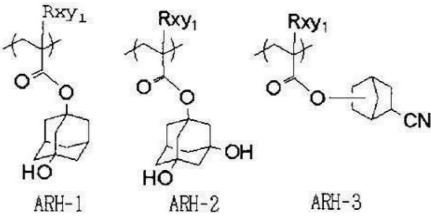
[0754] [화학식 62]



[0755]

[0756] (식 중,  $R_{xy1}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0757] [화학식 63]



[0758]

[0759] 본 발명에 이용하는 지환 탄화 수소계 산분해성 수지는, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다. 예를 들면, 일반적 합성 방법으로서, 모노머중 및 개시제를 용매에 용해시키고, 가열함으로써 중합을 행하는 일괄 중합법, 가열 용매에 모노머중과 개시제의 용액을 1~10시간 동안 적하하여 첨가하는 적하 중합법 등을 들 수 있으며, 적하 중합법이 바람직하다. 반응 용매로서는, 예를 들면 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이아이소프로필에터 등의 에터류나 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤과 같은 케톤류, 아세트산 에틸과 같은 에스터 용매, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드 등의 아마이드 용매, 나아가서는 후술하는 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 사이클로헥산온과 같은 본 발명의 조성물을 용해하는 용매를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 이용되는 용매와 동일한 용매를 이용하여 중합하는 것이 바람직하다. 이로써 보존 시의 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

[0760] 중합 반응은 질소나 아르곤 등 불활성 가스 분위기하에서 행해지는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 시판 중인 라디칼 개시제(아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 이용하여 중합을 개시시킨다. 라디칼 개시제로서는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스터기, 사이아노기, 카복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 바람직한 개시제로서는, 아조비스(아이소부티로나이트릴), 아조비스(다이메틸발레로나이트릴), 다이메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 목적에 따라 개시제를 추가, 혹은 분할로 첨가하고, 반응 종료 후, 용매에 투입하여 분체 혹은 고형 회수 등의 방법으로 원하는 폴리머를 회수한다. 반응물의 농도는 5~50질량%이며, 바람직하게는 10~30질량%이다. 반응 온도는, 통상 10°C~150°C이며, 바람직하게는 30°C~120°C, 더 바람직하게는 60~100°C이다.

[0761] 정제는, 후술하는 수지 (C)와 동일한 방법을 이용할 수 있고, 수세나 적절한 용매를 조합함으로써 잔류 단량체나 올리고머 성분을 제거하는 액액 추출법, 특정 분자량 이하의 것만을 추출 제거하는 한외 여과 등의 용액 상태에서의 정제 방법이나, 수지 용액을 빈용매에 적하함으로써 수지를 빈용매 중에 응고시키는 것에 의하여 잔류 단량체 등을 제거하는 재침전법이나, 여과 분리한 수지 슬러리를 빈용매로 세정하는 등의 고체 상태에서의 정제 방법 등의 통상의 방법을 적용할 수 있다.

[0762] 본 발명에 관한 수지의 중량 평균 분자량은, GPC법에 의하여 폴리스타이렌 환산값으로서, 바람직하게는 1,000~200,000이고, 더 바람직하게는 1,000~20,000, 가장 바람직하게는 1,000~15,000이다. 중량 평균 분자량을, 1,000~200,000으로 함으로써, 내열성이나 드라이 에칭 내성의 열화를 방지할 수 있고, 또한 현상성이 열화되거나, 점도가 높아져 제막성이 열화되는 것을 방지할 수 있다.

[0763] 분산도(분자량 분포)는, 통상 1~5이며, 바람직하게는 1~3, 더 바람직하게는 1.2~3.0, 특히 바람직하게는 1.2~2.0의 범위의 것이 사용된다. 분산도가 작은 것일수록, 해상도, 레지스트 형상이 우수하고, 또한 레지스트 패턴의 측벽이 매끄러워, 러프니스성이 우수하다.

[0764] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 있어서, 산분해성 수지의 조성물 전체 중의 배합량은, 전체 고형분 중 50~99.9질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60~99.0질량%이다.

[0765] 또, 본 발명에 있어서, 산분해성 수지는, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.

[0766] 본 발명의 지환 탄화 수소계 산분해성 수지, 보다 바람직하게는 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중에는, 보호막 형성용 조성물과의 상용성의 관점에서, 불소 원자 및 규소 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0767] (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물

[0768] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물("광산발생제" 또는 "화합물 (B)"라고도 함)을 함유한다.

[0769] 그와 같은 광산발생제로서는, 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 혹은 마이크로 레지스트 등에 사용되고 있는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 공지의 화합물 및 그들 혼합물을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

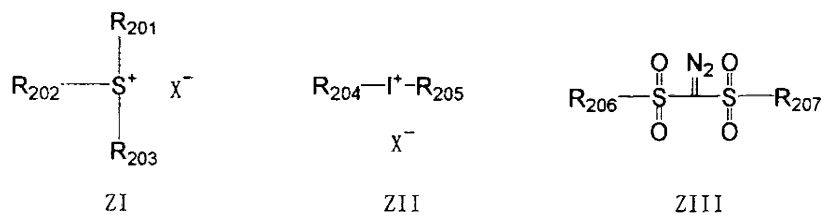
[0770] 예를 들면, 다이아조늄염, 포스포늄염, 설포늄염, 아이오도늄염, 이미드설포네이트, 옥심설포네이트, 다이아조다이설포, 다이설포, o-나이트로벤질설포네이트를 들 수 있다.

[0771] 또, 이들 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기, 혹은 화합물을 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들면, 미국 특허공보 제3,849,137호, 독일 특허공보 제3914407호, 일본 공개특허공보 소 63-26653호, 일본 공개특허공보 소55-164824호, 일본 공개특허공보 소62-69263호, 일본 공개특허공보 소63-146038호, 일본 공개특허공보 소63-163452호, 일본 공개특허공보 소62-153853호, 일본 공개특허공보 소63-146029호 등에 기재된 화합물을 이용할 수 있다.

[0772] 또한 미국 특허공보 제3,779,778호, 유럽 특허공보 제126,712호 등에 기재된 광에 의하여 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

[0773] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 산을 발생하는 화합물 중에서 바람직한 화합물로서, 하기 일반식 (ZI), (ZII), (ZIII)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0774] [화학식 64]



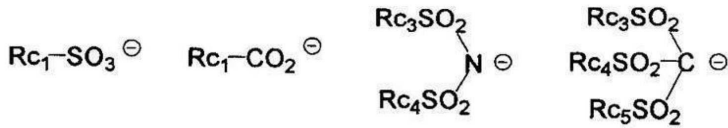
[0775]

[0776] 상기 일반식 (ZI)에 있어서, R<sub>201</sub>, R<sub>202</sub> 및 R<sub>203</sub>은, 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.

[0777]  $\bar{X}$ 는, 비구핵성 음이온을 나타내고, 바람직하게는 설펜산 음이온, 카복실산 음이온, 비스(알킬설펜일)아마이드 음이온, 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  등을 들 수 있으며, 바람직하게는 탄소 원자를 함유하는 유기 음이온이다.

[0778] 바람직한 유기 음이온으로서는 하기 식에 나타내는 유기 음이온을 들 수 있다.

[0779] [화학식 65]



[0780]

[0781] 식 중,

[0782]  $\text{Rc}_1$ 은, 유기기를 나타낸다.

[0783]  $\text{Rc}_1$ 에 있어서의 유기기로서 탄소수 1~30의 것을 들 수 있으며, 바람직하게는 치환되어 있어도 되는 알킬기, 아릴기, 또는 이들의 복수가, 단결합, -O-,  $-\text{CO}_2^-$ , -S-,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Rd}_1)-$  등의 연결기로 연결된 기를 들 수 있다.  $\text{Rd}_1$ 은 수소 원자, 알킬기를 나타낸다.

[0784]  $\text{Rc}_3$ ,  $\text{Rc}_4$ ,  $\text{Rc}_5$ 는, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.  $\text{Rc}_3$ ,  $\text{Rc}_4$ ,  $\text{Rc}_5$ 의 유기기로서 바람직하게는  $\text{Rc}_1$ 에 있어서의 바람직한 유기기와 동일한 것을 들 수 있고, 가장 바람직하게는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기이다.

[0785]  $\text{Rc}_3$ 과  $\text{Rc}_4$ 가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.  $\text{Rc}_3$ 과  $\text{Rc}_4$ 가 결합하여 형성되는 기로서는 알킬렌기, 아릴렌기를 들 수 있다. 바람직하게는 탄소수 2~4의 퍼플루오로알킬렌기이다.

[0786]  $\text{Rc}_1$ ,  $\text{Rc}_3\text{-Rc}_5$ 의 유기기로서 특히 바람직하게는 1위가 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기로 치환된 알킬기, 불소 원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 페닐기이다. 불소 원자 또는 플루오로알킬기를 가짐으로써, 광조사에 의하여 발생한 산의 산성도가 높아져, 감도가 향상된다. 또,  $\text{Rc}_3$ 과  $\text{Rc}_4$ 가 결합하여 환을 형성함으로써 광조사에 의하여 발생한 산의 산성도가 높아져, 감도가 향상된다.

[0787]  $\text{R}_{201}$ ,  $\text{R}_{202}$  및  $\text{R}_{203}$ 으로서의 유기기의 탄소수는, 일반적으로 1~30, 바람직하게는 1~20이다.

[0788] 또,  $\text{R}_{201}\text{-R}_{203}$  중 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터 결합, 아마이드 결합, 카보닐기를 포함하고 있어도 된다.  $\text{R}_{201}\text{-R}_{203}$  중의 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기, 펜틸렌기)를 들 수 있다.

[0789]  $\text{R}_{201}$ ,  $\text{R}_{202}$  및  $\text{R}_{203}$ 으로서의 유기기의 구체예로서는, 후술하는 화합물 (ZI-1), (ZI-2), (ZI-3)에 있어서의 대응하는 기를 들 수 있다.

[0790] 또한, 일반식 (ZI)로 나타나는 구조를 복수 갖는 화합물이어도 된다. 예를 들면, 일반식 (ZI)로 나타나는 화합물의  $\text{R}_{201}\text{-R}_{203}$  중 적어도 하나가, 일반식 (ZI)로 나타나는 또 하나의 화합물의  $\text{R}_{201}\text{-R}_{203}$  중 적어도 하나와 결합한 구조를 갖는 화합물이어도 된다.

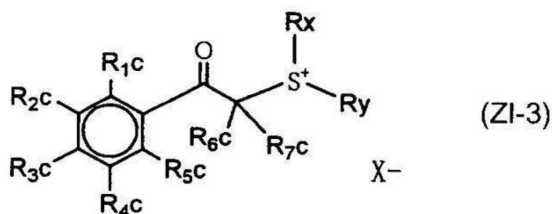
[0791] 또한 바람직한 (ZI) 성분으로서, 이하에 설명하는 화합물 (ZI-1), (ZI-2), 및 (ZI-3)을 들 수 있다.

[0792] 화합물 (ZI-1)은, 상기 일반식 (ZI)의  $\text{R}_{201}\text{-R}_{203}$  중 적어도 하나가 아릴기인, 아릴설포늄 화합물, 즉, 아릴설포늄을 양이온으로 하는 화합물이다.

[0793] 아릴설포늄 화합물은,  $\text{R}_{201}\text{-R}_{203}$  모두가 아릴기여도 되고,  $\text{R}_{201}\text{-R}_{203}$ 의 일부가 아릴기이며, 나머지가 알킬기, 사이클로알킬기여도 된다.

[0794] 아릴설포늄 화합물로서는, 예를 들면, 트리아릴설포늄 화합물, 디아릴알킬설포늄 화합물, 아릴다이알킬설포늄 화합물, 디아릴사이클로알킬설포늄 화합물, 아릴다이사이클로알킬설포늄 화합물을 들 수 있다.

- [0795] 아릴설폰늄 화합물의 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기, 인돌 잔기, 피롤 잔기 등의 헤테로아릴기가 바람직하고, 더 바람직하게는 페닐기, 인돌 잔기이다. 아릴설폰늄 화합물이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우에, 2개 이상 존재하는 아릴기는 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0796] 아릴설폰늄 화합물이 필요에 따라 갖고 있는 알킬기는, 탄소수 1~15의 직쇄 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기 등을 들 수 있다.
- [0797] 아릴설폰늄 화합물이 필요에 따라 갖고 있는 사이클로알킬기는, 탄소수 3~15의 사이클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0798] R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>의 아릴기, 알킬기, 사이클로알킬기는, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~14), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 하이드록실기, 페닐싸이오기를 치환기로서 가져도 된다. 바람직한 치환기로서는, 탄소수 1~12의 직쇄 또는 분기상 알킬기, 탄소수 3~12의 사이클로알킬기, 탄소수 1~12의 직쇄, 분기 또는 환상의 알콕시기이며, 특히 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기이다. 치환기는, 3개의 R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub> 중 어느 1개에 치환되어 있어도 되고, 3개 모두에 치환되어 있어도 된다. 또, R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>이 아릴기인 경우에, 치환기는 아릴기의 p-위에 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0799] 다음으로, 화합물 (ZI-2)에 대하여 설명한다. 화합물 (ZI-2)는, 식 (ZI)에 있어서의 R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>이, 각각 독립적으로, 방향환을 함유하지 않는 유기기를 나타내는 경우의 화합물이다. 여기에서 방향환이란, 헤테로 원자를 함유하는 방향족환도 포함하는 것이다.
- [0800] R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>으로서의 방향환을 함유하지 않는 유기기는, 일반적으로 탄소수 1~30, 바람직하게는 탄소수 1~20이다.
- [0801] R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>은, 각각 독립적으로, 바람직하게는 알킬기, 사이클로알킬기, 알릴기, 바이닐기이며, 더 바람직하게는 직쇄, 분기, 환상 2-옥소알킬기, 알콕시카보닐메틸기, 특히 바람직하게는 직쇄, 분기 2-옥소알킬기이다.
- [0802] R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>으로서의 알킬기는, 직쇄상, 분기상 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는, 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기)를 들 수 있다. R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>으로서의 알킬기는, 직쇄 혹은 분기상 2-옥소알킬기, 알콕시카보닐메틸기인 것이 바람직하다.
- [0803] R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>으로서의 사이클로알킬기는, 바람직하게는, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기)를 들 수 있다. R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>으로서의 사이클로알킬기는, 환상 2-옥소알킬기인 것이 바람직하다.
- [0804] R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>으로서의 직쇄, 분기, 환상의 2-옥소알킬기는, 바람직하게는, 상기의 알킬기, 사이클로알킬기의 2위에 >C=O를 갖는 기를 들 수 있다.
- [0805] R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>으로서의 알콕시카보닐메틸기에 있어서의 알콕시기로서는, 바람직하게는 탄소수 1~5의 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 뷰톡시기, 펜톡시기)를 들 수 있다.
- [0806] R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>은, 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~5), 하이드록실기, 사이아노기, 나이트로기에 의하여 더 치환되어 있어도 된다.
- [0807] 화합물 (ZI-3)이란, 이하의 일반식 (ZI-3)으로 나타나는 화합물이며, 페나실설폰늄염 구조를 갖는 화합물이다.
- [0808] [화학식 66]



- [0809]
- [0810] 일반식 (ZI-3)에 있어서,

- [0811]  $R_{1c}\sim R_{5c}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다.
- [0812]  $R_{6c}$  및  $R_{7c}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.
- [0813]  $R_x$  및  $R_y$ 는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 알릴기, 또는 바이닐기를 나타낸다.
- [0814]  $R_{1c}\sim R_{7c}$  중 어느 2개 이상, 및  $R_x$ 와  $R_y$ 는, 각각 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 이 환 구조는, 산소 원자, 황 원자, 에스터 결합, 아마이드 결합을 포함하고 있어도 된다.  $R_{1c}\sim R_{7c}$  중 어느 2개 이상, 및  $R_x$ 와  $R_y$ 가 결합하여 형성하는 기로서는, 뷰틸렌기, 펜틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0815]  $X^-$ 는, 비구형성 음이온을 나타내고, 일반식 (ZI)에 있어서의  $X^-$ 의 비구형성 음이온과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0816]  $R_{1c}\sim R_{7c}$ 로서의 알킬기는, 직쇄상, 분기상 중 어느 것이어도 되고, 예를 들면, 탄소수 1~20개의 직쇄 또는 분기상 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1~12개의 직쇄 또는 분기상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 직쇄 또는 분기 프로필기, 직쇄 또는 분기 뷰틸기, 직쇄 또는 분기 펜틸기)를 들 수 있다.
- [0817]  $R_{1c}\sim R_{7c}$ 로서의 사이클로알킬기는, 바람직하게는 탄소수 3~8개의 사이클로알킬기(예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기)를 들 수 있다.
- [0818]  $R_{1c}\sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기는, 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 되고, 예를 들면 탄소수 1~10의 알콕시기, 바람직하게는, 탄소수 1~5의 직쇄 및 분기 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 직쇄 또는 분기 프로폭시기, 직쇄 또는 분기 뷰톡시기, 직쇄 또는 분기 펜톡시기), 탄소수 3~8의 환상 알콕시기(예를 들면, 사이클로펜톡시기, 사이클로헥실옥시기)를 들 수 있다.
- [0819] 바람직하게는  $R_{1c}\sim R_{5c}$  중 어느 하나가 직쇄 또는 분기상 알킬기, 사이클로알킬기 또는 직쇄, 분기, 환상 알콕시기이며, 더 바람직하게는  $R_{1c}\sim R_{5c}$ 의 탄소수의 합이 2~15이다. 이로써, 보다 용제 용해성이 향상되어, 보존 시에 파티클의 발생이 억제된다.
- [0820]  $R_x$  및  $R_y$ 로서의 알킬기는,  $R_{1c}\sim R_{7c}$ 로서의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.  $R_x$  및  $R_y$ 로서의 알킬기는, 직쇄 또는 분기상 2-옥소알킬기, 알콕시카보닐메틸기인 것이 바람직하다.
- [0821]  $R_x$  및  $R_y$ 로서의 사이클로알킬기는,  $R_{1c}\sim R_{7c}$ 로서의 사이클로알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.  $R_x$  및  $R_y$ 로서의 사이클로알킬기는, 환상 2-옥소알킬기인 것이 바람직하다.
- [0822] 직쇄, 분기, 환상 2-옥소알킬기는,  $R_{1c}\sim R_{7c}$ 로서의 알킬기, 사이클로알킬기의 2위에  $>C=O$ 를 갖는 기를 들 수 있다.
- [0823] 알콕시카보닐메틸기에 있어서의 알콕시기에 대해서는,  $R_{1c}\sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0824]  $R_x$ ,  $R_y$ 는, 바람직하게는 탄소수 4개 이상의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 6개 이상, 더 바람직하게는 8개 이상의 알킬기이다.
- [0825] 일반식 (ZII), (ZIII) 중,
- [0826]  $R_{204}\sim R_{207}$ 은, 각각 독립적으로, 아릴기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.
- [0827]  $R_{204}\sim R_{207}$ 의 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 더 바람직하게는 페닐기이다.
- [0828]  $R_{204}\sim R_{207}$ 로서의 알킬기는, 직쇄상, 분기상 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는, 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기)를 들 수 있다.
- [0829]  $R_{204}\sim R_{207}$ 로서의 사이클로알킬기는, 바람직하게는, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기)를 들 수 있다.
- [0830]  $R_{204}\sim R_{207}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 된다.  $R_{204}\sim R_{207}$ 이 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~15), 알콕시기(예를 들

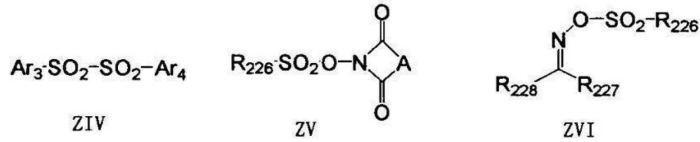


면 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 하이드록실기, 페닐싸이오기 등을 들 수 있다.

[0831]  $X^-$ 는, 비구핵성 음이온을 나타내고, 일반식 (ZI)에 있어서의  $X^-$ 의 비구핵성 음이온과 동일한 것을 들 수 있다.

[0832] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물 중에서 바람직한 화합물로서, 또한 하기 일반식 (ZIV), (ZV), (ZVI)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0833] [화학식 67]



[0834]

[0835] 일반식 (ZIV)~(ZVI) 중,

[0836]  $\text{Ar}_3$  및  $\text{Ar}_4$ 는, 각각 독립적으로, 아릴기를 나타낸다.

[0837]  $\text{R}_{226}$ 은, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0838]  $\text{R}_{227}$  및  $\text{R}_{228}$ 은, 각각 독립적으로, 알킬기, 아릴기 또는 전자 흡인성기를 나타낸다.  $\text{R}_{227}$ 은, 바람직하게는 아릴기이다.

[0839]  $\text{R}_{228}$ 은, 바람직하게는 전자 흡인성기이며, 보다 바람직하게는 사이아노기, 플루오로알킬기이다.

[0840] A는, 알킬렌기, 알켄일렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.

[0841] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물로서, 일반식 (ZI)~(ZIII)으로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0842] 화합물 (B)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 불소 원자를 갖는 지방족 설폰산 또는 불소 원자를 갖는 벤젠설폰산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.

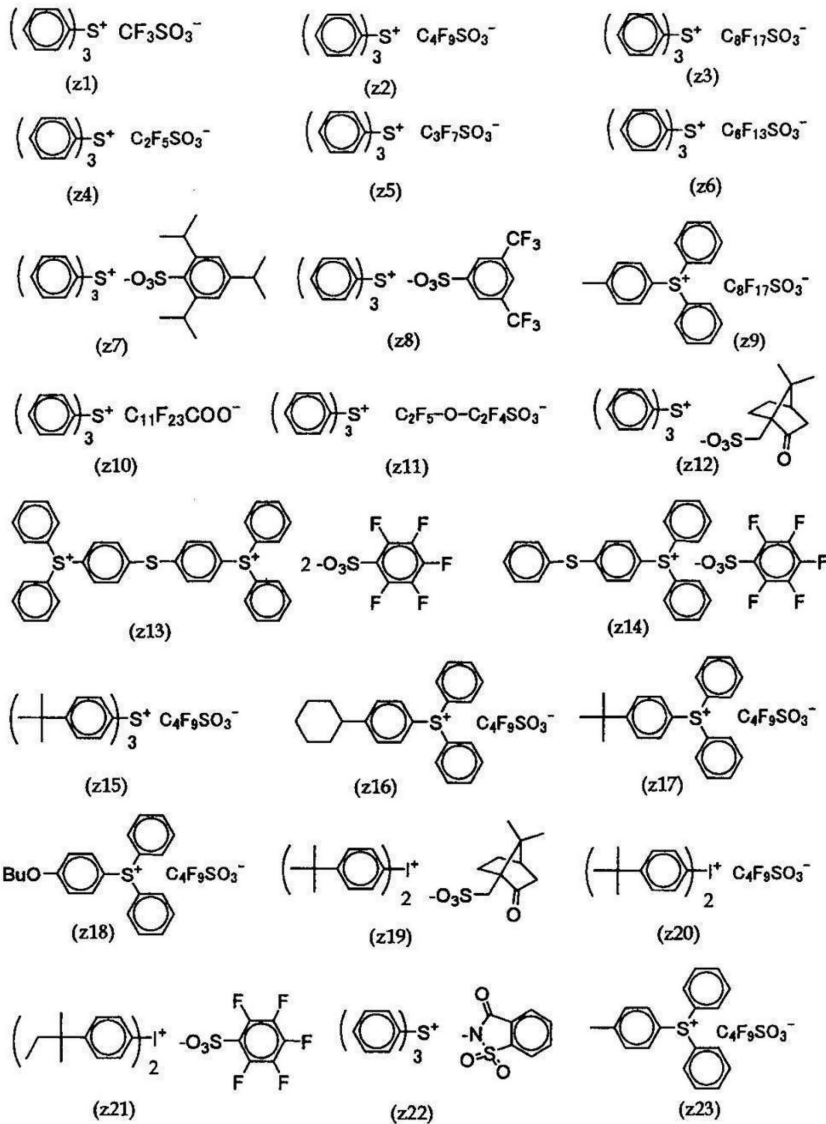
[0843] 화합물 (B)는, 트라이페닐설포늄 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0844] 화합물 (B)는, 양이온부에 불소 치환되어 있지 않은 알킬기 혹은 사이클로알킬기를 갖는 트라이페닐설포늄염 화합물인 것이 바람직하다.

[0845] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물 중에서, 특히 바람직한 예를 이하에 든다.

[0846]

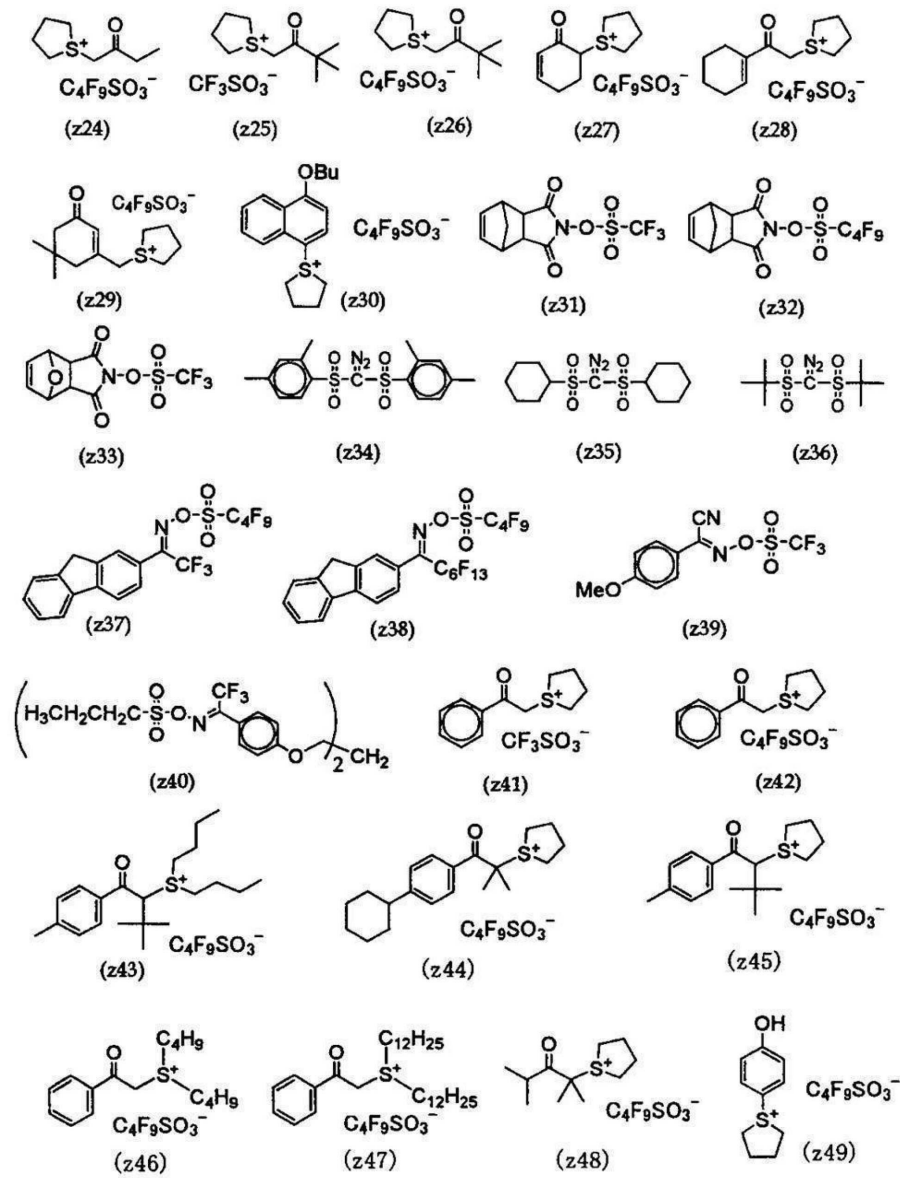
[화학식 68]



[0847]

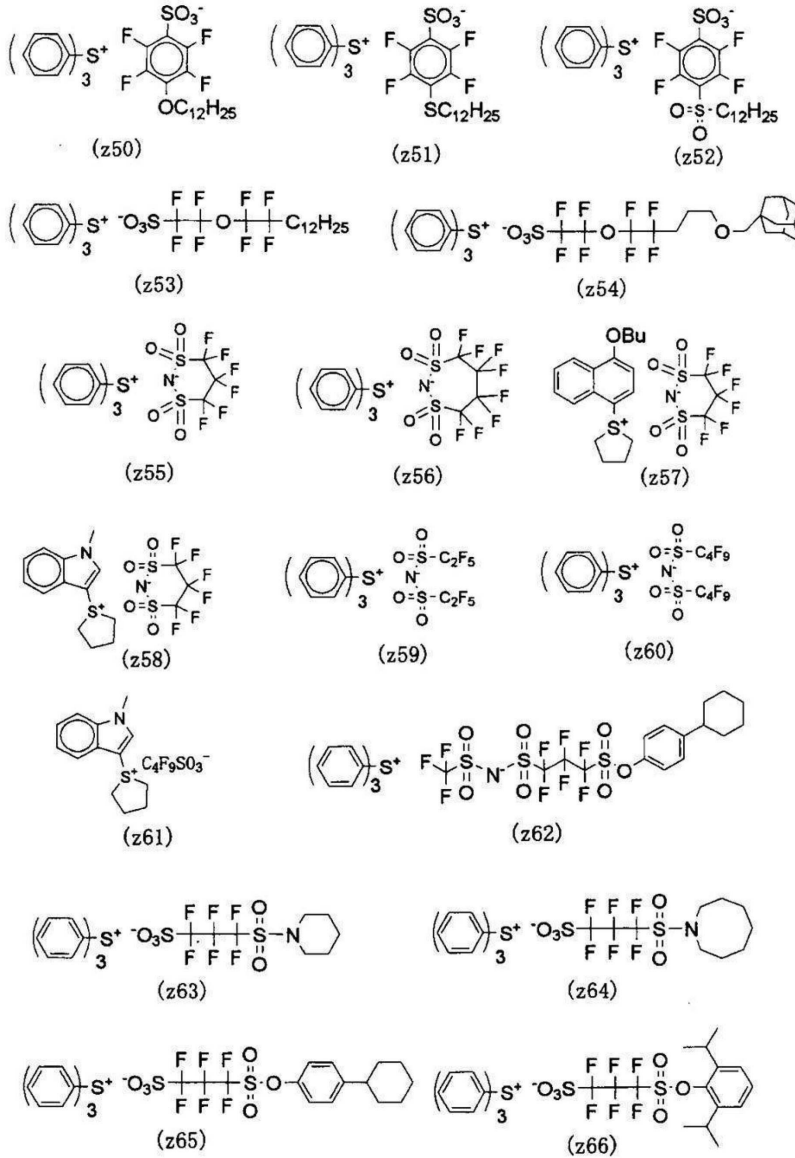
[0848]

[화학식 69]



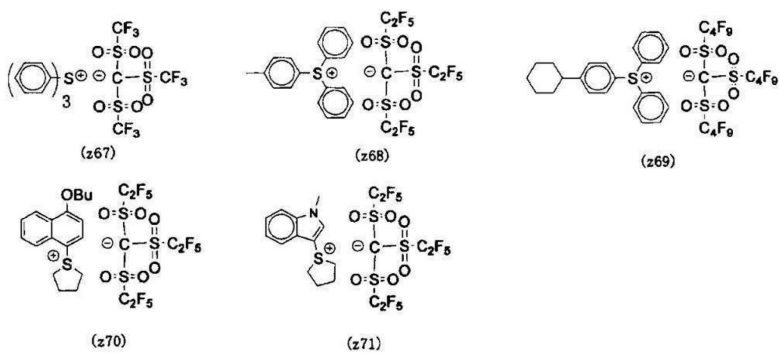
[0849]

[0850] [화학식 70]



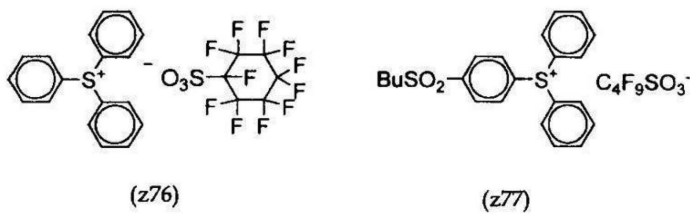
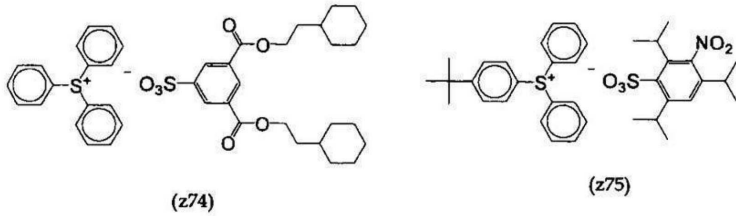
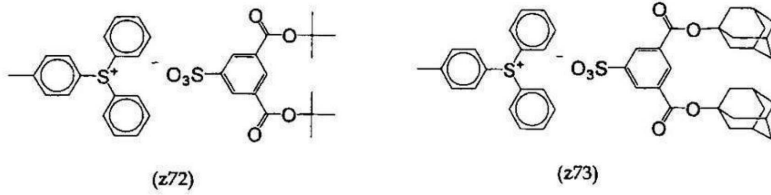
[0851]

[0852] [화학식 71]



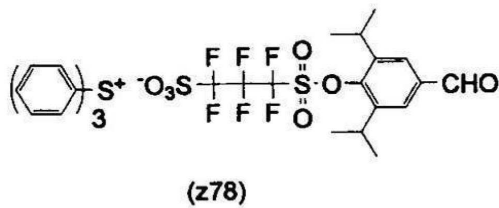
[0853]

[0854] [화학식 72]



[0855]

[0856] [화학식 73]



[0857]

[0858] 광산발생제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2종 이상을 조합하여 사용할 때에는, 수소 원자를 제외한 전체 원자수가 2 이상 상이한 2종의 유기산을 발생하는 화합물을 조합하는 것이 바람직하다.

[0859] 광산발생제의 함량은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여, 0.1~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~10질량%, 더 바람직하게는 1~7질량%이다. 광산발생제의 함량을 이 범위로 함으로써, 레지스트 패턴을 형성했을 때의 노광 여유도의 향상이나 가교층 형성 재료와의 가교 반응성이 향상된다.

[0860] (C) 용제

[0861] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 용제를 함유하고 있어도 된다. 상기 각 성분을 용해시켜 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 조제할 때에 사용할 수 있는 용제로서는, 예를 들면, 알킬렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트, 알킬렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 알킬에스터, 알콕시프로피온산 알킬, 탄소수 4~10의 환상 락톤, 탄소수 4~10의, 환을 함유해도 되는 모노케톤 화합물, 알킬렌카보네이트, 알콕시아세트산 알킬, 피루브산 알킬 등의 유기 용제를 들 수 있다.

[0862] 알킬렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트로서는, 예를 들면, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터프로피오네이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터프로피오네이트, 에틸렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트를 바람직하게 들 수 있다.

[0863] 알킬렌글라이콜모노알킬에터로서는, 예를 들면, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 프로필렌글라이콜모노프로필에터, 프로필렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜

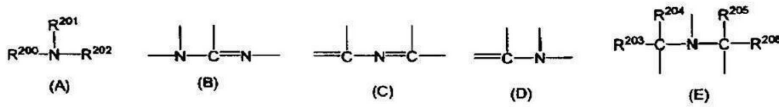
모노에틸에터를 바람직하게 들 수 있다.

- [0864] 락트산 알킬에스터로서는, 예를 들면, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산 프로필, 락트산 부틸을 바람직하게 들 수 있다.
- [0865] 알콕시프로피온산 알킬로서는, 예를 들면, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸을 바람직하게 들 수 있다.
- [0866] 탄소수 4~10의 환상 락톤으로서는, 예를 들면, β-프로피오락톤, β-뷰티로락톤, γ-뷰티로락톤, α-메틸-γ-뷰티로락톤, β-메틸-γ-뷰티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, γ-옥타노익 락톤, α-하이드록시-γ-뷰티로락톤을 바람직하게 들 수 있다.
- [0867] 탄소수 4~10의, 환을 함유해도 되는 모노케톤 화합물로서는, 예를 들면, 2-뷰탄온, 3-메틸뷰탄온, 피나콜론, 2-펜탄온, 3-펜탄온, 3-메틸-2-펜탄온, 4-메틸-2-펜탄온, 2-메틸-3-펜탄온, 4,4-다이메틸-2-펜탄온, 2,4-다이메틸-3-펜탄온, 2,2,4,4-테트라메틸-3-펜탄온, 2-헥산온, 3-헥산온, 5-메틸-3-헥산온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 2-메틸-3-헵탄온, 5-메틸-3-헵탄온, 2,6-다이메틸-4-헵탄온, 2-옥탄온, 3-옥탄온, 2-노난온, 3-노난온, 5-노난온, 2-데칸온, 3-데칸온, 4-데칸온, 5-헥센-2-온, 3-펜텐-2-온, 사이클로펜탄온, 2-메틸사이클로펜탄온, 3-메틸사이클로펜탄온, 2,2-다이메틸사이클로펜탄온, 2,4,4-트라이메틸사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, 3-메틸사이클로헥산온, 4-메틸사이클로헥산온, 4-에틸사이클로헥산온, 2,2-다이메틸사이클로헥산온, 2,6-다이메틸사이클로헥산온, 2,2,6-트라이메틸사이클로헥산온, 사이클로헵탄온, 2-메틸사이클로헵탄온, 3-메틸사이클로헵탄온을 바람직하게 들 수 있다.
- [0868] 알킬렌카보네이트로서는, 예를 들면, 프로필렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트를 바람직하게 들 수 있다.
- [0869] 알콕시아세트산 알킬로서는, 예를 들면, 아세트산-2-메톡시에틸, 아세트산-2-에톡시에틸, 아세트산-2-(2-에톡시에톡시)에틸, 아세트산-3-메톡시-3-메틸부틸, 아세트산-1-메톡시-2-프로필을 바람직하게 들 수 있다.
- [0870] 피루브산 알킬로서는, 예를 들면, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필을 바람직하게 들 수 있다.
- [0871] 바람직하게 사용할 수 있는 용제로서는, 상온 상압하에서, 비점 130℃ 이상의 용제를 들 수 있다. 구체적으로는, 사이클로펜탄온, γ-뷰티로락톤, 사이클로헥산온, 락트산 에틸, 에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 3-에톡시프로피온산 에틸, 피루브산 에틸, 아세트산-2-에톡시에틸, 아세트산-2-(2-에톡시에톡시)에틸, 프로필렌카보네이트를 들 수 있다. 뷰탄산 부틸, 아세트산 아이소아밀, 2-하이드록시아이소부티르산 메틸을 용제로서 이용해도 된다.
- [0872] 본 발명에 있어서는, 상기 용제를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.
- [0873] 본 발명에 있어서는, 유기 용제로서 구조 중에 수산기를 함유하는 용제와, 수산기를 함유하지 않는 용제를 혼합한 혼합 용제를 사용해도 된다.
- [0874] 수산기를 함유하는 용제로서는, 예를 들면, 에틸렌글라이콜, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 프로필렌글라이콜, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 락트산 에틸 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 락트산 에틸이 특히 바람직하다.
- [0875] 수산기를 함유하지 않는 용제로서는, 예를 들면, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵탄온, γ-뷰티로락톤, 사이클로헥산온, 아세트산 부틸, N-메틸피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드 등을 들 수 있으며, 이들 중에서, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵탄온, γ-뷰티로락톤, 사이클로헥산온, 아세트산 부틸이 특히 바람직하고, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵탄온이 가장 바람직하다.
- [0876] 수산기를 함유하는 용제와 수산기를 함유하지 않는 용제의 혼합비(질량)는, 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 더 바람직하게는 20/80~60/40이다. 수산기를 함유하지 않는 용제를 50질량% 이상 함유하는 혼합 용제가 도포 균일성의 점에서 특히 바람직하다.
- [0877] 용제는, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트를 함유하는 2종류 이상의 혼합 용제인 것이 바람직하다.
- [0878] (D) 염기성 화합물
- [0879] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 노광부터 가열까지의 경시에 따른 성능 변화를 저감시

키기 위하여, (E) 염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0880] 염기성 화합물로서는, 바람직하게는, 하기 식 (A)~(E)로 나타나는 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0881] [화학식 74]



[0882] 일반식 (A)~(E) 중,  
 [0883]

[0884]  $\text{R}^{200}$ ,  $\text{R}^{201}$  및  $\text{R}^{202}$  는, 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20) 또는 아릴기(탄소수 6~20)를 나타내고, 여기에서,  $\text{R}^{201}$ 과  $\text{R}^{202}$ 는, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0885] 상기 알킬기에 대하여, 치환기를 갖는 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 아미노알킬기, 탄소수 1~20의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 1~20의 사이아노알킬기가 바람직하다.

[0886]  $\text{R}^{203}$ ,  $\text{R}^{204}$ ,  $\text{R}^{205}$  및  $\text{R}^{206}$  은, 동일해도 되고 상이해도 되며, 탄소수 1~20개의 알킬기를 나타낸다.

[0887] 이들 일반식 (A)~(E) 중의 알킬기는, 무치환인 것이 보다 바람직하다.

[0888] 바람직한 화합물로서, 구아니딘, 아미노피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 피페라진, 아미노모폴린, 아미노알킬모폴린, 피페리딘 등을 들 수 있고, 더 바람직한 화합물로서, 이미다졸 구조, 다이아자바이사이클로 구조, 오늄하이드록사이드 구조, 오늄카복실레이트 구조, 트라이알킬아민 구조, 아닐린 구조 또는 피리딘 구조를 갖는 화합물, 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 알킬아민 유도체, 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 아닐린 유도체 등을 들 수 있다.

[0889] 이미다졸 구조를 갖는 화합물로서는 이미다졸, 2,4,5-트라이페닐이미다졸, 벤조이미다졸 등을 들 수 있다. 다이아자바이사이클로 구조를 갖는 화합물로서는 1,4-다이아자바이사이클로[2,2,2]옥테인, 1,5-다이아자바이사이클로[4,3,0]노노-5-엔, 1,8-다이아자바이사이클로[5,4,0]운데스-7-엔 등을 들 수 있다. 오늄하이드록사이드 구조를 갖는 화합물로서는 트리아릴설포늄하이드록사이드, 페나실설포늄하이드록사이드, 2-옥소알킬기를 갖는 설포늄하이드록사이드, 구체적으로는 트라이페닐설포늄하이드록사이드, 트리스(t-부틸페닐)설포늄하이드록사이드, 비스(t-부틸페닐)아이오도늄하이드록사이드, 페나실싸이오늄하이드록사이드, 2-옥소프로필싸이오늄하이드록사이드 등을 들 수 있다. 오늄카복실레이트 구조를 갖는 화합물로서는 오늄하이드록사이드 구조를 갖는 화합물의 음이온부가 카복실레이트가 된 것이며, 예를 들면 아세테이트, 아다만테인-1-카복실레이트, 퍼플루오로알킬 카복실레이트 등을 들 수 있다. 트라이알킬아민 구조를 갖는 화합물로서는, 트라이(n-부틸)아민, 트라이(n-옥틸)아민 등을 들 수 있다. 아닐린 구조를 갖는 화합물로서는, 2,6-다이아이소프로필아닐린, N,N-다이메틸아닐린, N,N-다이부틸아닐린, N,N-다이헥실아닐린 등을 들 수 있다. 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 알킬아민 유도체로서는, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리스(메톡시에톡시에틸)아민 등을 들 수 있다. 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 아닐린 유도체로서는, N,N-비스(하이드록시에틸)아닐린 등을 들 수 있다.

[0890] 이들 염기성 화합물은, 단독으로 혹은 2종 이상 함께 이용된다.

[0891] 염기성 화합물의 사용량은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 고형분을 기준으로 하여, 통상, 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

[0892] 산발생제와 염기성 화합물의 조성물 중의 사용 비율은, 산발생제/염기성 화합물(몰비)=2.5~300인 것이 바람직하다. 즉, 감도, 해상도의 점에서 몰비는 2.5 이상이 바람직하고, 노광 후 가열 처리까지의 경시에 따른 레지스트 패턴의 굽어짐에 의한 해상도의 저하 억제에 있어서 300 이하가 바람직하다. 산발생제/염기성 화합물(몰비)은, 보다 바람직하게는 5.0~200, 더 바람직하게는 7.0~150이다.

[0893] (E) 소수성 수지

[0894] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 소수성 수지를 더 함유하고 있어도 된다. 소수성 수지로서는, 불소 원자, 규소 원자, 및 수지의 측쇄 부분에 함유된  $\text{CH}_3$  부분 구조 중 어느 1종 이상을 갖는 것을 적

합하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상술한 보호막 형성용 조성물에 함유되는 수지 (X)와 동일한 수지를 이용할 수 있다.

- [0895] (F) 계면활성제
- [0896] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, (F) 계면활성제를 더 함유하는 것이 바람직하고, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제(불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소 원자와 규소 원자의 양쪽 모두를 갖는 계면활성제) 중 어느 하나, 혹은 2종 이상을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0897] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이 상기 (F) 계면활성제를 함유함으로써, 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 노광 광원의 사용 시에, 양호한 감도 및 해상도로, 밀착성 및 현상 결합이 적은 레지스트 패턴을 부여하는 것이 가능해진다.
- [0898] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 소62-36663호, 일본 공개특허공보 소61-226746호, 일본 공개특허공보 소61-226745호, 일본 공개특허공보 소62-170950호, 일본 공개특허공보 소63-34540호, 일본 공개특허공보 평7-230165호, 일본 공개특허공보 평8-62834호, 일본 공개특허공보 평9-54432호, 일본 공개특허공보 평9-5988호, 일본 공개특허공보 2002-277862호, 미국 특허공보 제5405720호, 동 5360692호, 동 5529881호, 동 5296330호, 동 5436098호, 동 5576143호, 동 5294511호, 동 5824451호 기재의 계면활성제를 들 수 있고, 하기 시판 중인 계면활성제를 그대로 이용할 수도 있다.
- [0899] 사용할 수 있는 시판 중인 계면활성제로서, 예를 들면 에프톱 EF301, EF303(신아키타 가세이(주)제), 플루오라드 FC430, 431, 4430(스미토모 3M(주)제), 메가팍 F171, F173, F176, F189, F113, F110, F177, F120, R08(다이닛폰 잉크 가가쿠 고교(주)제), 서프론 S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(아사히 글라스(주)제), 트로이줄 S-366(트로이 케미컬(주)제), GF-300, GF-150(도아 고세이 가가쿠(주)제), 서프론 S-393(세이미 케미컬(주)제), 에프톱 EF121, EF122A, EF122B, RF122C, EF125M, EF135M, EF351, EF352, EF801, EF802, EF601((주)젬코제), PF636, PF656, PF6320, PF6520(OMNOVA사제), FTX-204G, 208G, 218G, 230G, 204D, 208D, 212D, 218D, 222D((주)네오스제) 등의 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다. 또 폴리실록세인폴리머 KP-341(신에쓰 가가쿠 고교(주)제)도 실리콘계 계면활성제로서 이용할 수 있다.
- [0900] 또, 계면활성제로서는, 상기에 나타내는 바와 같은 공지의 것 외에, 텔로머리제이션법(텔로머법이라고도 함) 혹은 올리고머리제이션법(올리고머법이라고도 함)에 의하여 제조된 플루오로 지방족 화합물로부터 유도된 플루오로 지방족기를 갖는 중합체를 이용한 계면활성제를 이용할 수 있다. 플루오로 지방족 화합물은, 일본 공개특허공보 2002-90991호에 기재된 방법에 따라 합성할 수 있다.
- [0901] 플루오로 지방족기를 갖는 중합체로서는, 플루오로 지방족기를 갖는 모노머와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트 및/또는 (폴리(옥시알킬렌))메타크릴레이트의 공중합체가 바람직하고, 불규칙하게 분포되어 있는 것이어도 되며, 블록 공중합체로 있어도 된다. 또, 폴리(옥시알킬렌)기로서는, 폴리(옥시에틸렌)기, 폴리(옥시프로필렌)기, 폴리(옥시부틸렌)기 등을 들 수 있으며, 또, 폴리(옥시에틸렌과 옥시프로필렌과 옥시에틸렌의 블록 연결체)나 폴리(옥시에틸렌과 옥시프로필렌의 블록 연결체) 등 동일 쇄장 내에 상이한 쇄장의 알킬렌을 갖는 유닛이어도 된다. 또한, 플루오로 지방족기를 갖는 모노머와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체는 2원 공중합체뿐만이 아니라, 상이한 2종 이상의 플루오로 지방족기를 갖는 모노머나, 상이한 2종 이상의 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트) 등을 동시에 공중합한 3원계 이상의 공중합체여도 된다.
- [0902] 예를 들면, 시판 중인 계면활성제로서, 메가팍 F178, F-470, F-473, F-475, F-476, F-472(다이닛폰 잉크 가가쿠 고교(주)제)를 들 수 있다. 또한, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시에틸렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시프로필렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0903] 또, 본 발명에서는, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제 이외의 다른 계면활성제를 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌세틸에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터 등의 폴리옥시에틸렌알킬에터류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에터, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에터 등의 폴리옥시에틸렌알킬알킬에터류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소비탄모노라우레이트, 소비탄모노팔미테이트, 소비탄모노스테아레이트, 소비탄모노올리에이트, 소비탄트라이올리에이트, 소비탄트라이스테아레이트



이트 등의 소비탄 지방산 에스터류, 폴리옥시에틸렌소비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소비탄트라이올리 에이트, 폴리옥시에틸렌소비탄트라이스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소비탄 지방산 에스터류 등의 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다.

- [0904] 이들 계면활성제는 단독으로 사용해도 되고, 또, 몇 가지 조합으로 사용해도 된다.
- [0905] (F) 계면활성제의 사용량은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 전체량(용제를 제외함)에 대하여, 바람직하게는 0.01~10질량%, 보다 바람직하게는 0.1~5질량%이다.
- [0906] (G) 카복실산 오염염
- [0907] 본 발명에 있어서의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, (G) 카복실산 오염염을 함유해도 된다. 카복실산 오염염으로서, 카복실산 설포늄염, 카복실산 아이오도늄염, 카복실산 암모늄염 등을 들 수 있다. 특히, (G) 카복실산 오염염으로서, 아이오도늄염, 설포늄염이 바람직하다. 또한, 본 발명의 (H) 카복실산 오염염의 카복실레이트 잔기가 방향족기, 탄소-탄소 이중 결합을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 음이온 부로서는, 탄소수 1~30의 직쇄, 분기, 단환 또는 다환 환상 알킬카복실산 음이온이 바람직하다. 더 바람직하게는 이들 알킬기의 일부 또는 모두가 불소 치환된 카복실산의 음이온이 바람직하다. 알킬쇄 중에 산소 원자를 포함하고 있어도 된다. 이로써 220nm 이하의 광에 대한 투명성이 확보되어, 감도, 해상력이 향상되고, 소밀 의존성, 노광 마진이 개량된다.
- [0908] 불소 치환된 카복실산의 음이온으로서, 플루오로아세트산, 다이플루오로아세트산, 트라이플루오로아세트산, 펜타플루오로프로피온산, 헵타플루오로부티르산, 노나플루오로펜탄산, 퍼플루오로도데칸산, 퍼플루오로트라이데칸산, 퍼플루오로사이클로헥세인카복실산, 2,2-비스트라이플루오로메틸프로피온산의 음이온 등을 들 수 있다.
- [0909] 이들 (G) 카복실산 오염염은, 설포늄하이드록사이드, 아이오도늄하이드록사이드, 암모늄하이드록사이드와 카복실산을 적당한 용제 중 산화은과 반응시킴으로써 합성할 수 있다.
- [0910] (G) 카복실산 오염염의 조성물 중의 함량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 일반적으로는 0.1~10질량%, 바람직하게는 0.5~10질량%, 더 바람직하게는 1~7질량%이다.
- [0911] (H) 그 외의 첨가제
- [0912] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에는, 필요에 따라 염료, 가소제, 광증감제, 광흡수제, 알칼리 가용성 수지, 용해 저지제 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 카복실기를 갖는 지환족, 또는 지방족 화합물) 등을 더 함유시킬 수 있다.
- [0913] 이와 같은 분자량 1000 이하의 페놀 화합물은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평4-122938호, 일본 공개특허공보 평2-28531호, 미국 특허공보 제4,916,210호, 유럽 특허공보 제219294호 등에 기재된 방법을 참고로 하여, 당업자에게 있어서 용이하게 합성할 수 있다.
- [0914] 카복실기를 갖는 지환족, 또는 지방족 화합물의 구체예로서는 콜산, 테옥시콜산, 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카복실산 유도체, 아다만테인카복실산 유도체, 아다만테인다이카복실산, 사이클로헥세인카복실산, 사이클로헥세인다이카복실산 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0915] 본 발명에 사용될 수 있는 유기 용제 현상액, 알칼리 현상액 및/또는 린스액은, 각종 미립자나 금속 원소 등의 불순물이 적은 것이 바람직하다. 이와 같은 불순물이 적은 약액을 얻기 위해서는, 이들 약액을 클린 룸 내에서 제조하고, 또 테플론(등록상표) 필터, 폴리올레핀계 필터, 이온 교환 필터 등의 각종 필터에 의한 여과를 행하는 등 하여, 불순물 저감을 행하는 것이 바람직하다. 금속 원소는, Na, K, Ca, Fe, Cu, Mg, Mn, Li, Al, Cr, Ni, 및 Zn의 금속 원소 농도가 모두 10ppm 이하인 것이 바람직하고, 5ppm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0916] 또, 현상액이나 린스액의 보관 용기에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 전자 재료 용도로 이용되고 있는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌-폴리프로필렌 수지 등의 용기를 적절히 사용할 수 있는데, 용기로부터 용출되는 불순물을 저감시키기 위하여, 용기의 내벽으로부터 약액으로 용출하는 성분이 적은 용기를 선택하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서, 용기의 내벽이 퍼플루오로 수지인 용기(예를 들면, Entegris사제 Fluoro Pure PFA 복합 드림(접액 내면; PFA 수지 라이닝), JFE사제 강제 드림통(접액 내면; 인산 아연 피막)) 등을 들 수 있다.
- [0917] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 및 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 각종

재료(예를 들면, 현상액, 린스액, 반사 방지막 형성용 조성물, 톱 코트 형성용 조성물 등)는, 금속 등의 불순물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이들 재료에 포함되는 금속 성분의 함유량으로서는, 10ppm 이하가 바람직하고, 5ppm 이하가 보다 바람직하며, 1ppm 이하가 더 바람직하고, 실질적으로 포함하지 않는 것(측정 장치의 검출 한계 이하인 것)이 특히 바람직하다.

[0918] 상기 각종 재료로부터 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서, 예를 들면, 필터를 이용한 여과를 들 수 있다. 필터 구멍 직경으로서는, 포어 사이즈 50nm 이하가 바람직하고, 10nm 이하가 보다 바람직하며, 5nm 이하가 더 바람직하다. 필터의 재질로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 나일론제의 필터가 바람직하다. 필터 여과 공정에서는, 복수 종류의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 복수 종류의 필터를 사용하는 경우는, 구멍 직경 및/또는 재질이 다른 필터를 조합하여 사용해도 된다. 또, 각종 재료를 복수 회 여과해도 되고, 복수 회 여과하는 공정이 순환 여과 공정이어도 된다.

[0919] 또, 상기 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감하는 방법으로서, 각종 재료를 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하거나, 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하는 등의 방법을 들 수 있다. 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 행하는 필터 여과에 있어서의 바람직한 조건은, 상기한 조건과 동일하다.

[0920] 필터 여과 외에, 흡착제에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착제를 조합하여 사용해도 된다. 흡착제로서는, 공지의 흡착제를 이용할 수 있으며, 예를 들면, 실리카 젤, 제올라이트 등의 무기계 흡착제, 활성탄 등의 유기계 흡착제를 사용할 수 있다.

[0921] 본 발명의 유기계 처리액(현상액, 린스액 등)은, 정전기의 대전, 계속해서 발생하는 정전기 방전에 따른 약액 배관이나 각종 파츠(필터, O-링, 튜브 등)의 고장을 방지하기 위하여, 도전성의 화합물을 첨가해도 된다. 도전성의 화합물로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 메탄올을 들 수 있다. 첨가량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직한 현상 특성을 유지하는 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 더 바람직하게는, 5질량% 이하이다. 약액 배관의 부재에 관해서는, SUS(스테인리스강), 혹은 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로알콕시 수지 등)로 피막된 각종 배관을 이용할 수 있다. 필터나 O-링에 관해서도 마찬가지로, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로알콕시 수지 등)를 이용할 수 있다.

[0922] 본 발명의 방법에 의하여 형성되는 패턴은, 전형적으로는, 반도체 제조의 에칭 공정에서의 마스크로서 이용되지만, 그 외의 용도에도 사용 가능하다. 그 외의 용도로서는, DSA(Directed Self-Assembly)에 있어서의 가이드 패턴 형성(ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823 등 참조), 이른바 스페이서 프로세스의 심재(코어)로서의 사용(예를 들면 일본 공개특허공보 평3-270227호, 일본 공개특허공보 2013-164509호 등 참조) 등이 있다.

[0923] 본 발명은, 상기한 본 발명의 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.

[0924] 본 발명의 전자 디바이스는, 전기 전자 기기(가전, OA·미디어 관련 기기, 광학용 기기 및 통신 기기 등)에, 적당하게 탑재되는 것이다.

[0925] 실시예

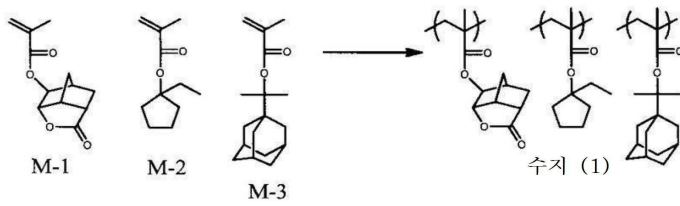
[0926] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세하게 설명하지만, 본 발명의 내용이 이것에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0927] <산분해성 수지의 합성>

[0928] 합성예 1: 수지 (1)의 합성

[0929] 사이클로헥산은 102.3질량부를 질소 기류하, 80℃에서 가열했다. 이 액을 교반하면서, 하기 구조식 M-1로 나타나는 모노머 22.2질량부, 하기 구조식 M-2로 나타나는 모노머 22.8질량부, 하기 구조식 M-3으로 나타나는 모노머 6.6질량부, 사이클로헥산은 189.9질량부, 2,2'-아조비스(아이스부티르산 다이메틸 [V-601, 와코 준야쿠 고교(주)제] 2.40질량부의 혼합 용액을 5시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 80℃에서 2시간 더 교반했다. 반응액을 방랭 후, 다량의 헥세인/아세트산 에틸(질량비 9:1)로 재침전, 여과하고, 얻어진 고체를 진공 건조함으로써, 수지 (1)을 41.1질량부 얻었다.

[0930] [화학식 75]



[0931]

[0932] 얻어진 수지 (1)의 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))로부터 구한 중량 평균 분자량(Mw: 폴리스타이렌 환산)은, Mw=9500, 분산도는 Mw/Mn=1.62였다. <sup>13</sup>C-NMR에 의하여 측정된 조성비는 몰비로 40/50/10이었다.

[0933]

합성에 1과 동일한 조작을 행하여, 산분해성 수지로서 하기에 기재하는 수지 (2)~(12)를 합성했다.

[0934]

[레지스트 조성물의 조제]

[0935]

표 1에 나타내는 성분을 용제에 용해시켜, 각각에 대하여 고형분 농도 3.5질량%의 용액을 조제하고, 이를 0.03 μm의 포어 사이즈를 갖는 폴리에틸렌 필터로 여과하여 레지스트 조성물을 조제했다.

[0936]

[표 1]

표 1(레지스트 조성물)

	산분해성 수지 (10g)	광산발생제 (g)	염기성 화합물 (g)	소수성 수지 (0.05g)	용제 (질량비)	계면활성제 (10mg)
Re-1	수지 (1)	B1(1.5)	D-2(0.61)	1b	A1	W-1
Re-2	수지 (2)	B2(1.6)	D-5(0.31)	2b	A1/A2=70/30	-
Re-3	수지 (3)	B3(1.6)	D-3(0.30)	3b	A1/B1=80/20	-
Re-4	수지 (4)	B4(1.6)	D-4(0.30)	4b	A1	W-3
Re-5	수지 (5)	B5(1.8)	D-1(0.70)	4b	A1	-
Re-6	수지 (6)	B6(1.7)	D-6(0.30)	1b	A1/B1=80/20	-
Re-7	수지 (7)	B7(2.1)	D-4(0.30)	1b	A1/B1=90/10	W-2
Re-8	수지 (8)	B8(2.0)	D-8(0.30)	3b	A1	-
Re-9	수지 (9)	B9(2.2)	D-7(0.30)	3b	A1/A2=80/20	-
Re-10	수지 (10)	B10(1.9)	D-5(0.31)	1b	A1/B1=90/10	-
Re-11	수지 (11)	B11(2.0)	D-5(0.31)	4b	A1	-
Re-12	수지 (12)	B12(1.8)	D-8(0.30)	1b/5b (0.02g/0.03g)	A1/A3=95/5	W-1
Re-13	수지 (13)	B1/B13(1.1/1.3)	D-2(0.61)	4b	A1/A2=70/30	W-1

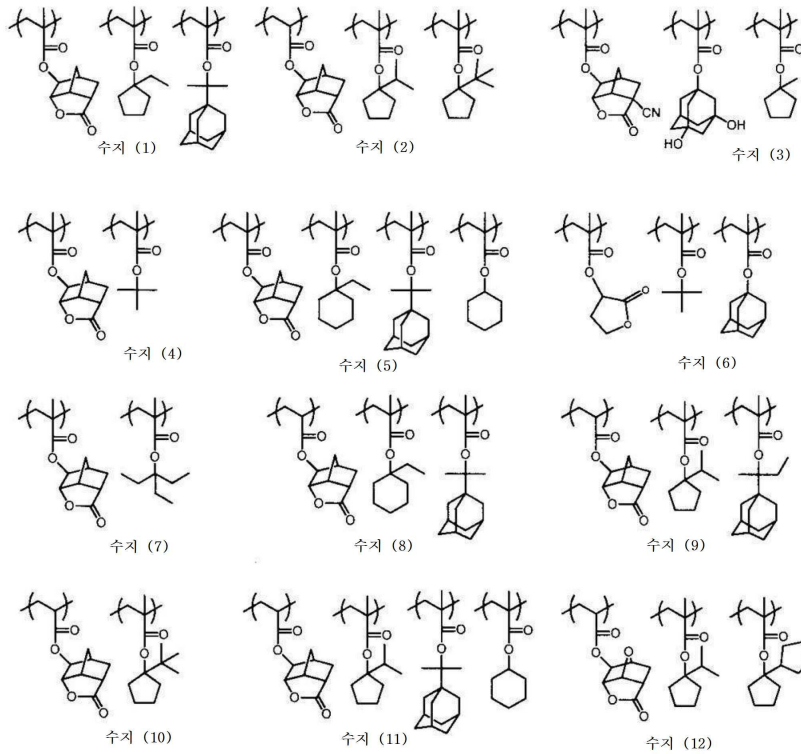
[0937]

표 중의 약호는 하기를 사용했다.

[0939]

<산분해성 수지>

[0940] [화학식 76]



[0941]

[0942] 각 반복 단위의 조성비(몰비; 왼쪽부터 순서대로 대응), 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 하기 표 2에 나타낸다. 이들은 상술한 수지 (1)과 동일한 방법에 의하여 구했다.

[0943] [표 2]

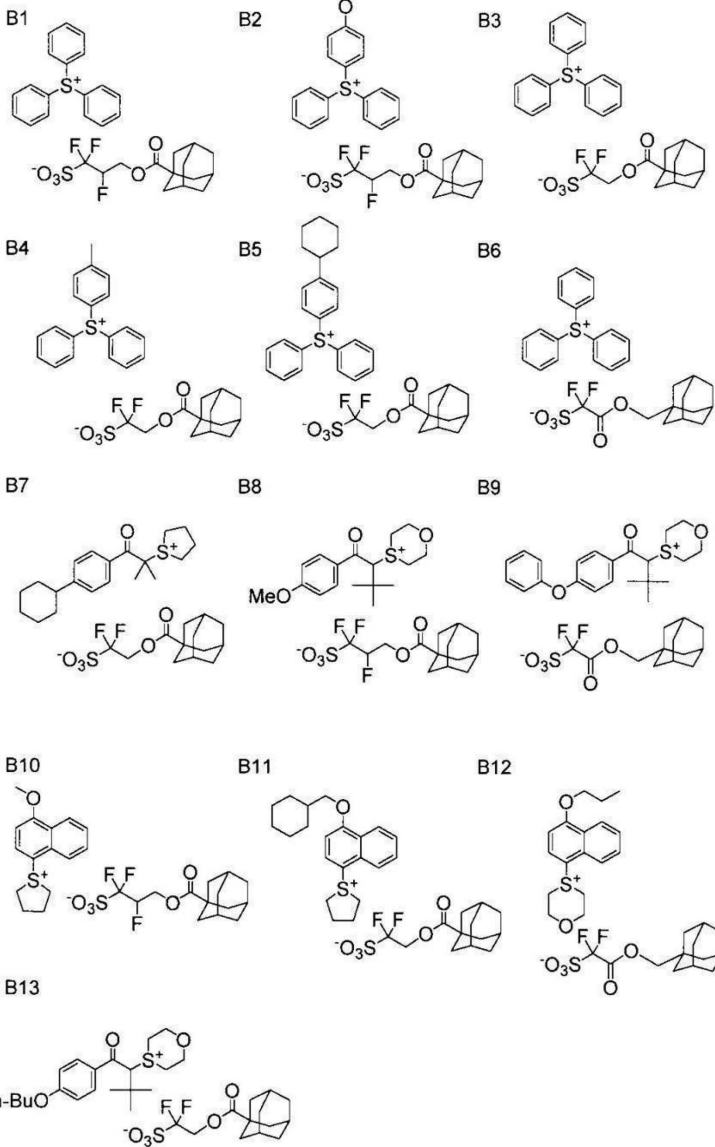
표 2

산분해성 수지	조성비(mol%)				Mw	Mw/Mn
수지 (1)	40	50	10	-	9500	1.62
수지 (2)	40	40	20	-	17000	1.70
수지 (3)	45	5	50	-	11000	1.63
수지 (4)	40	60	-	-	15000	1.66
수지 (5)	40	40	10	10	10500	1.62
수지 (6)	40	50	10	-	15500	1.68
수지 (7)	40	60	-	-	11000	1.65
수지 (8)	40	40	20	-	10000	1.64
수지 (9)	40	50	10	-	9000	1.60
수지 (10)	40	60	-	-	10000	1.61
수지 (11)	40	40	10	10	8500	1.60
수지 (12)	40	40	20	-	9500	1.61

[0944]

[0945] <광산발생제>

[0946] [화학식 77]

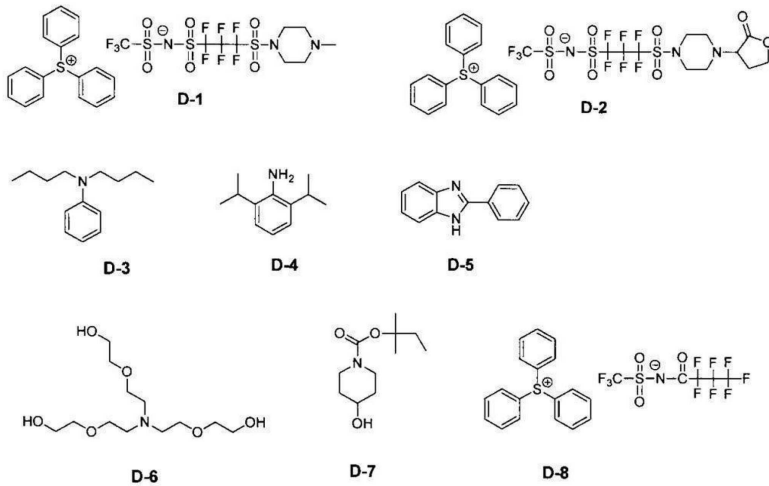


[0947]

[0948] <염기성 화합물>

[0949] 산화산 제어제로서, 이하의 화합물을 이용했다.

[0950] [화학식 78]

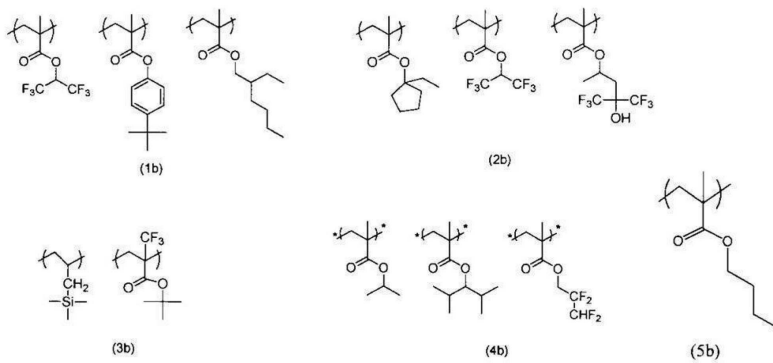


[0951]

[0952] <소수성 수지>

[0953] 소수성 수지로서는, 이하의 수지를 사용했다.

[0954] [화학식 79]



[0955]

[0956] 각 반복 단위의 조성비(몰비; 왼쪽부터 순서대로 대응), 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 표 3에 나타낸다. 이들은 상술한 수지 (1)과 동일한 방법에 의하여 구했다.

[0957] [표 3]

표 3

소수성 수지	조성비(mol%)				Mw	Mw/Mn
수지 (1b)	50	45	5	-	7000	1.30
수지 (2b)	40	40	20	-	18600	1.57
수지 (3b)	50	50	-	-	25400	1.63
수지 (4b)	30	65	5	-	28000	1.70
수지 (5b)	100	-	-	-	12500	1.65

[0958]

[0959] <계면활성제>

[0960] W-1: 메가팍 F176(DIC(주)제)(불소계)

[0961] W-2: 메가팍 R08(DIC(주)제)(불소 및 실리콘계)

[0962] W-3: PF6320(OMNOVA Solutions Inc.제)(불소계)

[0963] <용제>

[0964] A1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)

[0965] A2: 사이클로헥산온

[0966] A3: γ-뷰티로락톤

[0967] B1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME)

[0968] [보호막 형성용 조성물의 조제]

[0969] 표 4에 나타내는 성분을 동 표에 나타내는 용제에 용해시켜, 각각에 대하여 고형분 농도 2.7질량%의 용액을 조제하고, 레지스트와 동일하게 이를 0.03 μm의 포어 사이즈를 갖는 폴리에틸렌 필터로 여과하여 보호막 형성용 조성물을 조제했다. 조성물 A-23에 있어서는, 수지 (X)로서, X23과 X1을 7:3의 혼합비(질량 기준)로 혼합하여 사용했다.

[0970] [표 4-1]

표 4(보호막 형성용 조성물)

조성물	수지 (X)		반복 단위	수지 (X)	조성비(mol%)	Mw	Mw/Min	화합물 (A)		용제
	X1	X2						(항유 용/질량%)	(항유 용/질량%)	
A-1	X1	TM-1	-	-	100	15000	1.7	TQ-2	2%	4-메틸-2-펜탄올
A-2	X2	TM-1	TM-6	-	60/40	18000	1.8	TQ-1	5%	1-펜탄올
A-3	X3	TM-1	TM-6	-	60/40	14500	1.6	TQ-1	6%	3-옥탄올
A-4	X4	TM-3	-	-	100	20000	1.9	TQ-8	3%	3-메틸-1-부탄올
A-5	X5	TM-4	-	-	100	19500	1.6	TQ-10	4%	3-메틸-1-부탄올
A-6	X6	TM-5	TM-9	TM-12	60/20/20	16000	1.8	TQ-13	8%	4-옥탄올
A-7	X7	TM-9	-	-	100	17000	1.9	TQ-21	6%	4-메틸-1-펜탄올
A-8	X8	TM-1	TM-5	-	50/50	16500	1.5	TQ-12	7%	4-메틸-2-펜탄올
A-9	X9	TM-8	TM-6	-	70/30	20500	1.5	TQ-9	2%	4-메틸-2-펜탄올
A-10	X10	TM-1	TM-5	TM-11	60/30/10	19000	1.7	TQ-7	1%	4-메틸-2-펜탄올
A-11	X11	TM-1	TM-10	-	60/40	15000	1.5	TQ-18	4%	4-메틸-1-펜탄올
A-12	X12	TM-1	TM-2	-	60/40	16000	1.9	TQ-15	5%	4-메틸-2-펜탄올
A-13	X13	TM-2	TM-3	-	60/40	14000	1.6	TQ-2	6%	4-메틸-2-펜탄올
A-14	X14	TM-1	TM-5	TM-7	50/25/25	15000	1.5	TQ-1	3%	4-메틸-2-펜탄올
A-15	X15	TM-2	TM-8	-	80/20	20500	1.7	TQ-5	4%	4-메틸-1-펜탄올
A-16	X16	TM-3	TM-7	-	80/20	16000	1.5	TQ-19	8%	4-메틸-2-펜탄올
A-17	X17	TM-2	TM-12	-	80/20	13000	1.5	TQ-16	6%	4-메틸-2-펜탄올
A-18	X18	TM-9	-	-	100	18500	1.6	TQ-14	7%	3-옥탄올
A-19	X19	TM-1	TM-10	-	90/10	14000	1.5	TQ-4	2%	3-메틸-1-부탄올
A-20	X20	TM-3	TM-6	-	80/20	15000	2.0	TQ-20	1%	4-메틸-2-펜탄올
A-21	X21	TM-1	TM-8	-	80/20	16500	2.2	TQ-6/TQ-7	2%/3%	4-메틸-1-펜탄올
A-22	X22	TM-6	TM-9	-	80/20	16000	1.9	TQ-1	6%	3-메틸사이클로펜탄올

[0971]

[0972]

[표 4-2]

표 4(계속)

조성물	수지 (X)		반복 단위		수지 (X)	조성비(mol%)	Mw	Mw/Mn	화합물 (A) (합유물/질량%)		용제
	X23 X1	TM-2 TM-1	TM-6 -	TM-13 -					TQ-11	3%	
A-23	X23 X1	TM-2 TM-1	TM-6 -	TM-13 -	TM-13 -	60/30/10 100	17000 15000	1.6 1.7	TQ-11	3%	4-메틸-2-펜탄올
A-24	X24	TM-5	TM-11	TM-12	TM-12	60/30/10	17500	1.6	TQ-3/TQ-17	2%/2%	4-메틸-2-펜탄올
A-25	X25	TM-5	TM-9	TM-13	TM-13	60/20/20	17500	1.8	TQ-1	8%	4-메틸-2-펜탄올
A-26	X26	TM-1	TM-6	TM-9	TM-9	60/20/20	16000	1.7	TQ-19/TQ-3	3%/3%	4-메틸-2-펜탄올
A-27	X27	TM-1	TM-3	-	-	60/40	15000	1.8	TQ-15	7%	4-메틸-2-펜탄올
A-28	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	60/30/10	19000	1.7	TQ-7	25%	4-메틸-2-펜탄올
A-29	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	60/30/10	19000	1.7	TQ-7	20%	4-메틸-2-펜탄올
A-30	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	60/30/10	19000	1.7	TQ-7	15%	4-메틸-2-펜탄올
A-31	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	40/40/20	8000	1.6	TQ-07/TQ-22	12%/2%	4-메틸-2-펜탄올 다이부틸에터(70/30)
A-32	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	40/40/20	8000	1.8	TQ-07/TQ-23	12%/1%	4-메틸-2-펜탄올 n-테르케인(90/10)
A-33	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	40/40/20	9000	1.7	TQ-07/TQ-24	12%/1%	4-메틸-2-펜탄올 n-테르케인(90/10)
A-34	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	40/40/20	8000	1.7	TQ-07/TQ-25	12%/1%	4-메틸-2-펜탄올 n-테르케인(90/10)
A-35	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	40/40/20	17000	1.5	TQ-2/TQ-22	8%/3%	4-메틸-2-펜탄올
A-36	X10	TM-1	TM-5	TM-11	TM-11	40/40/20	6000	1.7	TQ-17/TQ-13	6%/6%	다이부틸에터(80/20)
A-37	X2	TM-1	TM-6	-	-	60/40	18000	1.8	-	-	4-메틸-2-펜탄올
A-38	X2	TM-1	TM-6	-	-	60/40	18000	1.8	TQ-22	6%	4-메틸-2-펜탄올

[0973]

[0974]

표 중의 약한 라 하기를 사용했다.

[0975]

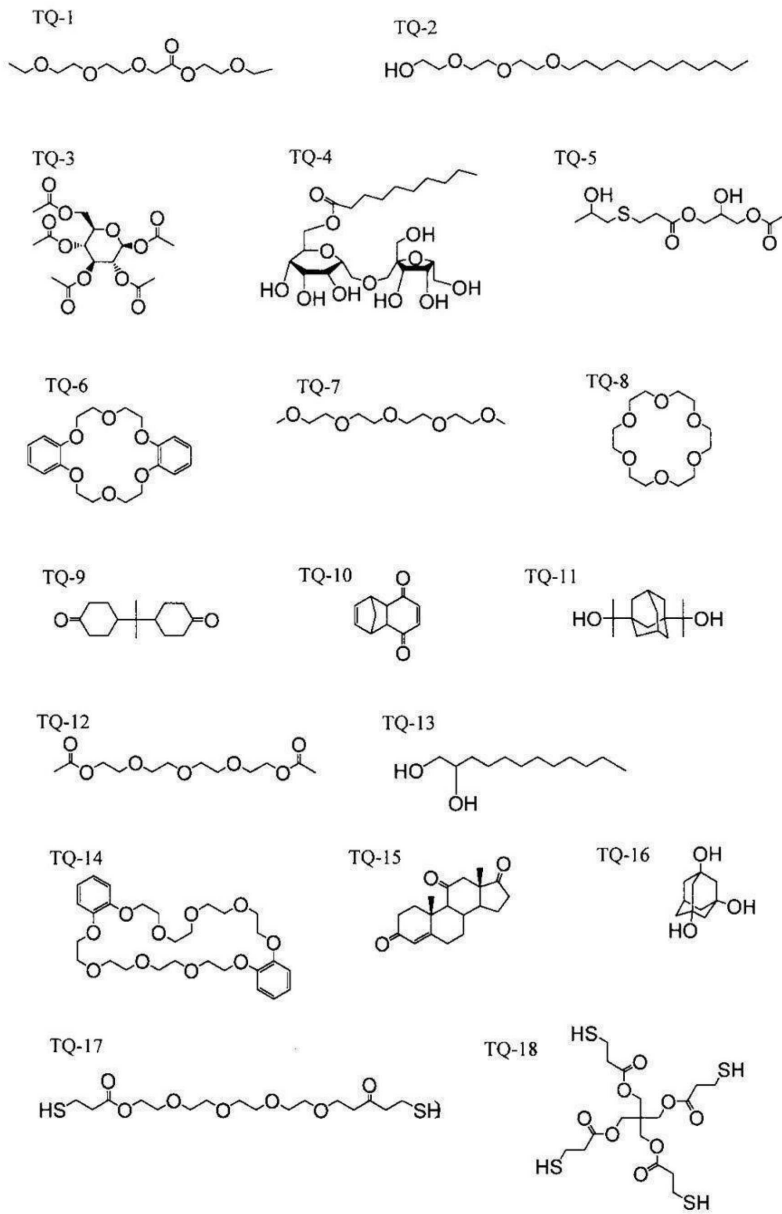
<화합물 (A)>

[0976]

화합물 (A)로서, 하기 화합물 TQ-1-TQ-21을 사용했다. 또한, 화합물 TQ-22는 대조용 화합물이다.

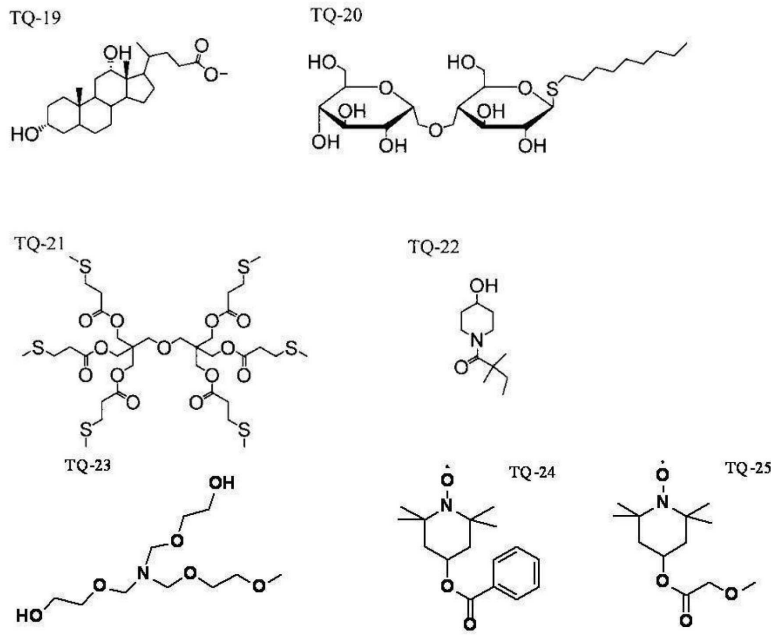


[0977] [화학식 80]



[0978]

[0979] [화학식 81]

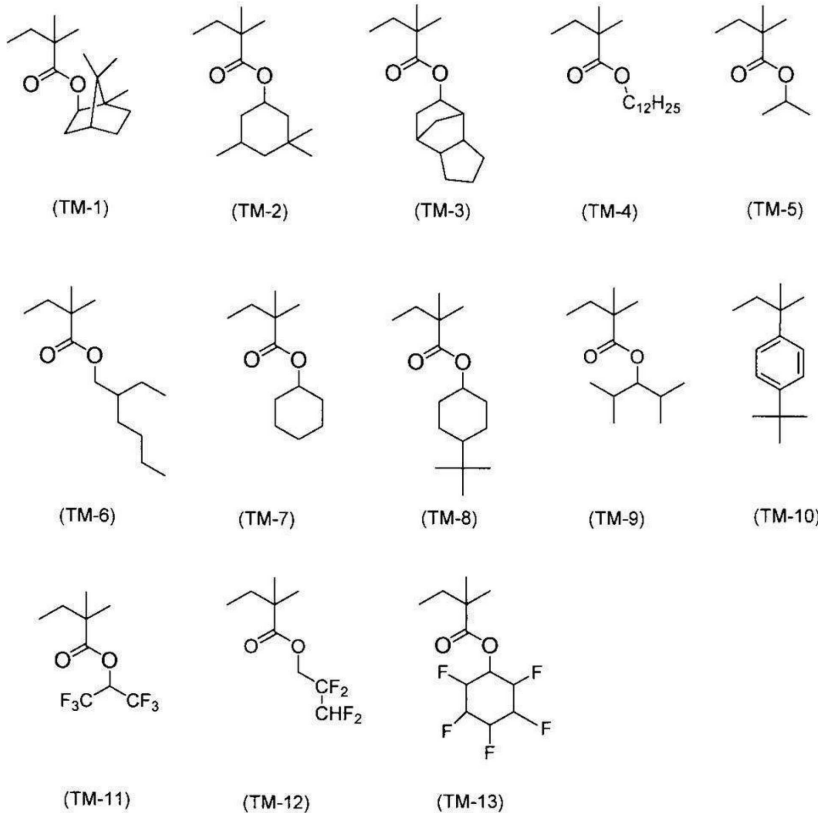


[0980]

[0981] <수지 (X)>

[0982] 수지 X1~X27에 포함되는 각 반복 단위는 이하와 같다. 또한, 수지 X1~X27에 있어서의 각 반복 단위의 조성비(몰비), 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)는, 상술한 수지 (1)과 동일한 방법에 의하여 구했다.

[0983] [화학식 82]



[0984]

[0985] [홀 패턴의 형성]

[0986] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막 형성용 ARC29SR(Brewer사제)을 도포하고, 205℃에서 60초 동안 베이크를

행하여 막두께 86nm의 반사 방지막을 형성하며, 그 위에 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초 동안 베이킹(PB: Prebake)를 행하여, 표 5에 기재된 막두께를 갖는 레지스트막을 형성했다. 또한 보호막 형성용 조성물을 도포하고, 표 5에 기재된 온도로 60초 동안 베이킹을 행하여, 표 5에 기재된 막두께를 갖는 보호막을 형성했다.

[0987] 얻어진 웨이퍼를 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너(ASML사제; XT1700i, NA1.20, C-Quad, 아우터 시그마 0.730, 이너 시그마 0.630, XY 편향)를 이용하여, 홀 부분이 65nm이고 또한 홀 간의 피치가 100nm인 정방 배열의 하프톤 마스크를 통하여, 패턴 노광을 행했다. 액침액으로서는 초순수를 이용했다. 그 후, 105℃에서 60초 동안 가열(PEB: Post Exposure Bake)했다. 이어서, 아세트산 뷰틸 현상액으로 30초 동안 퍼들하여 현상하고, 4-메틸-2-펜탄올(methyl isobutyl carbinol; MIBC) 린스액으로 30초 동안 퍼들하여 린스했다(단, 실시예 13에 대해서는, 린스 공정은 실시하지 않았다). 이어서, 2000rpm의 회전수로 30초 동안 웨이퍼를 회전시킴으로써, 구멍 직경 50nm의 홀 패턴을 얻었다.

[0988] [라인 앤드 스페이스 패턴의 형성]

[0989] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막 형성용 ARC29SR(Brewer사제)을 도포하고, 205℃에서 60초 동안 베이킹을 행하여 막두께 86nm의 반사 방지막을 형성하며, 그 위에 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초 동안 베이킹(PB: Prebake)를 행하여, 표 5에 기재된 막두께를 갖는 레지스트막을 형성했다. 또한 보호막 형성용 조성물을 도포하고, 표 5에 기재된 온도로 60초 동안 베이킹을 행하여, 표 5에 기재된 막두께를 갖는 보호막을 형성했다.

[0990] 얻어진 웨이퍼를 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너(ASML사제; XT1700i, NA1.20, Dipole, 아우터 시그마 0.800, 이너 시그마 0.564, Y 편향)를 이용하여, 스페이스 부분이 55nm이며 또한 스페이스 간의 피치가 110nm인 하프톤 마스크를 통하여, 패턴 노광을 행했다. 액침액으로서는 초순수를 이용했다. 그 후, 105℃에서 60초 동안 가열(PEB: Post Exposure Bake)했다. 이어서, 아세트산 뷰틸 현상액으로 30초 동안 퍼들하여 현상하고, MIBC 린스액으로 30초 동안 퍼들하여 린스했다(단, 실시예 13에 대해서는, 린스 공정은 실시하지 않았다). 이어서, 2000rpm의 회전수로 30초 동안 웨이퍼를 회전시킴으로써, 라인폭 50nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.

[0991] [평가]

[0992] <포커스 여유도(DOF: Depth of Focus)>

[0993] 상기 "홀 패턴의 형성"의 노광·현상 조건에 있어서, 구멍 직경 50nm의 홀 패턴을 형성하는 노광량에 있어서, 포커스 방향으로 20nm 단위로, 노광 포커스의 조건을 변경하여 노광 및 현상을 행하고, 얻어지는 각 패턴의 홀 직경(Critical Dimension: CD)을 선평측장 주사형 전자 현미경 SEM((주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380)을 사용하여 측정하고, 상기의 각 CD를 플롯하여 얻어지는 곡선의 극솟값 또는 극댓값에 대응하는 포커스를 베스트 포커스로 했다. 이 베스트 포커스를 중심으로 포커스를 변화시켰을 때에, 홀 직경이 50nm±10%를 허용하는 포커스의 변동폭, 즉, 포커스 여유도(DOF)(nm)를 산출했다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0994] <라인 에지 러프니스(LER) 평가법>

[0995] 상기 "라인 앤드 스페이스 패턴의 형성"의 노광·현상 조건에 있어서 라인폭 50nm의 라인 패턴을 형성하는 노광량에 있어서, 라인 에지 러프니스의 측정은 측장 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 50nm의 라인 패턴을 관찰하여, 라인 패턴의 길이 방향의 5μm의 범위에 대하여 에지가 있어야 할 기준선으로부터의 거리를 측장 SEM에 의하여 50포인트 측정하고, 표준 편차를 구하여, 3σ(nm)를 산출했다. 값이 작을수록 양호한 성능인 것을 나타낸다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0996] <노광 여유도(EL: Exposure Latitude)>

[0997] 상기 [라인 앤드 스페이스 패턴의 형성]의 노광·현상 조건에 있어서 피치 200nm, 스페이스폭 50nm의 스페이스 패턴을 형성하는 노광량에 있어서, 노광량을 변경하여 노광 및 현상을 행하고, 얻어지는 각 패턴의 스페이스 선평(Critical Dimension: CD)을 선평측장 주사형 전자 현미경 SEM((주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380)을 사용하여 측정하여, 상기의 각 CD를 플롯하여 얻어지는 곡선의 극솟값 또는 극댓값에 대응하는 노광량을 최적 노광량으로 했다. 이 최적 노광량을 중심으로 노광량을 변화시켰을 때에, 라인폭이 50nm±10%를 허용하는 노광량의 변동폭을 구하여, 이 값을 최적 노광량으로 나누어 백분율 표시했다. 값이 클수록 노광량 변화에 의한 성능 변화가 작아, 노광 래티튜드가 양호하다.

[0998] [표 5]

표 5

	레지스트 조성물	레지스트 막두께 (nm)	보호막 형성용 조성물	보호막의 막두께 (nm)	보호막 형성 후의 PB 온도(°C)	DOF (nm)	LER (nm)	EL (%)
실시예 1	Re-1	90	A-1	90	120	120	2.4	19.2
실시예 2	Re-2	90	A-2	60	120	120	2.4	19.4
실시예 3	Re-3	90	A-3	70	120	100	2.4	19.5
실시예 4	Re-4	90	A-4	30	120	100	2.3	19.6
실시예 5	Re-5	90	A-5	60	120	80	2.4	19.4
실시예 6	Re-6	90	A-6	50	120	100	2.3	19.5
실시예 7	Re-7	90	A-7	70	120	100	2.4	19.6
실시예 8	Re-8	90	A-8	50	120	100	2.4	19.5
실시예 9	Re-9	90	A-9	100	120	120	2.3	19.1
실시예 10	Re-10	90	A-10	90	120	120	2.4	19.2
실시예 11	Re-11	90	A-11	60	120	100	2.4	19.6
실시예 12	Re-12	90	A-12	70	120	120	2.3	19.7
실시예 13	Re-13	90	A-13	30	120	100	2.4	19.4
실시예 14	Re-1	90	A-14	60	120	100	2.4	19.6
실시예 15	Re-2	90	A-15	50	120	120	2.4	19.6
실시예 16	Re-3	85	A-16	70	120	100	2.4	19.4
실시예 17	Re-4	70	A-17	50	120	80	2.3	19.5
실시예 18	Re-5	75	A-18	100	120	100	2.4	19.6
실시예 19	Re-6	100	A-19	90	120	80	2.4	19.5
실시예 20	Re-7	90	A-20	60	120	120	2.3	19.1
실시예 21	Re-8	90	A-21	70	120	100	2.4	19.6
실시예 22	Re-9	90	A-22	30	120	120	2.3	19.4
실시예 23	Re-10	90	A-23	60	120	100	2.4	19.5
실시예 24	Re-11	90	A-24	50	120	100	2.4	19.6
실시예 25	Re-12	90	A-25	70	120	120	2.4	19.5
실시예 26	Re-13	90	A-26	50	120	100	2.4	19.1
실시예 27	Re-1	90	A-27	100	120	100	2.4	19.1
실시예 28	Re-1	90	A-28	90	120	120	2.3	19.5
실시예 29	Re-1	90	A-29	60	120	100	2.4	19.6
실시예 30	Re-1	90	A-30	70	120	120	2.4	19.5
실시예 31	Re-2	90	A-2	60	90	80	2.5	18.9
실시예 32	Re-2	90	A-2	60	100	90	2.5	19.2
실시예 33	Re-2	90	A-2	60	110	100	2.4	19.3
실시예 34	Re-2	90	A-31	30	120	100	2.4	19.6
실시예 35	Re-2	90	A-32	60	120	120	2.3	19.7
실시예 36	Re-2	90	A-33	90	120	100	2.4	19.4
실시예 37	Re-2	90	A-34	90	120	120	2.4	19.7
실시예 38	Re-2	90	A-35	90	120	120	2.4	19.6
실시예 39	Re-2	90	A-36	90	120	100	2.4	19.4
실시예 40	Re-2	90	A-36	30	120	100	2.3	19.5
비교예 1	Re-1	90	A-37	70	120	60	2.7	17.4
비교예 2	Re-1	90	A-38	50	120	70	2.7	18.3

[0999]

[1000]

표 5의 결과로부터, 본 발명의 패턴 형성 방법에 의하여 얻어지는 패턴은, 포커스 여유도(DOF) 및 노광 여유도(EL)가 우수하고, 또한, 라인 에지 러프니스(LER)도 억제되어 있는 것을 알 수 있다.