



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월09일
(11) 등록번호 10-2063522
(24) 등록일자 2020년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7026764
(22) 출원일자(국제) 2013년03월21일
심사청구일자 2018년03월07일
(85) 번역문제출일자 2014년09월24일
(65) 공개번호 10-2014-0148389
(43) 공개일자 2014년12월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/058083
(87) 국제공개번호 WO 2013/146532
국제공개일자 2013년10월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-074913 2012년03월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005109476 A
JP2002155112 A*
JP2002220420 A
JP2005107476 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오
(72) 발명자
미네기시, 신야
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
가사하라, 가즈키
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이석재

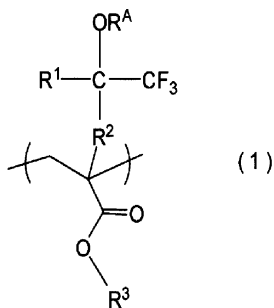
전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 안선행

(54) 발명의 명칭 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 [A] 하기 화학식 (1)로 표현되는 구조 단위를 갖는 중합체, 및 [B] 감방사선성 산 발생체를 함유하는 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물이다. 하기 화학식 (1) 중, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R²는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 이들 중의 1종 또는 2종 이상과 -O-를 조합한 기이다. R³은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^A는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.



(72) 발명자

호리, 마사후미

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

요시다, 마사후미

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

사토, 미츠오

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

이케다, 노리히코

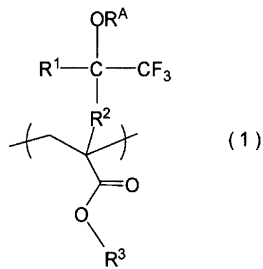
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

- [A] 하기 화학식 (1)로 표현되는 구조 단위를 갖는 중합체,
 - [B] 감방사선성 산 발생체, 및
 - [C] [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 작은 중합체를 함유하고,
- 이 [C] 중합체가 산 해리성기를 갖는 것인 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물.



(화학식 (1) 중, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, R²는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 이들 중의 1종 또는 2종 이상과 -O-를 조합한 기이고, R³은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, R^A는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기임)

청구항 2

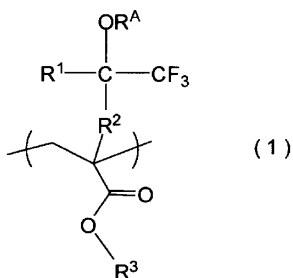
제1항에 있어서, [A] 중합체가 산 해리성기를 포함하는 구조 단위를 더 갖는 것인 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, [D] 산 확산 제어체를 더 함유하는 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

- [A] 하기 화학식 (1)로 표현되는 구조 단위를 갖는 중합체,
 - [B] 감방사선성 산 발생체, 및
 - [C] [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 작은 중합체를 함유하고,
- 이 [C] 중합체가 산 해리성기를 갖는 것인 감방사선성 수지 조성물.



(화학식 (1) 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, R^2 는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 채상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 이들 중의 1종 또는 2종 이상과 -O-를 조합한 기이고, R^3 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, R^A 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기임)

청구항 5

제1항에 기재된 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로 레지스트막을 형성하는 공정,
 액침 노광용 액체를 통하여 상기 레지스트막을 액침 노광하는 공정, 및
 상기 액침 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 갖는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 집적 회로 소자의 제조 등에 있어서의 미세 가공에 사용되는 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 ArF 엑시머 레이저 광 등의 조사에 의해 노광부에서 산을 발생시키고, 그 산을 촉매로 하는 반응에 의해 노광부 및 미노광부간에서 알칼리 현상액에 대한 용해성에 차를 발생시킴으로써 레지스트 패턴을 형성한다.

[0003] 근년, 선폭 45nm 정도의 보다 미세한 레지스트 패턴을 형성하는 방법으로서, 액침 노광법의 이용이 확대되고 있다. 액침 노광법에서는 렌즈의 개구수(NA)를 증대시킨 경우에도 초점 심도가 저하되기 어렵고, 높은 해상성이 얻어진다는 이점이 있다. 이 액침 노광법에 사용되는 감방사선성 수지 조성물에는, 레지스트막으로부터 액침 노광용 액체로의 산 발생제 등의 용출 억제에 의해 도막 성능의 저하나 렌즈 등의 오염을 방지함과 동시에, 레지스트막 표면의 물빠짐성의 향상에 의해 워터 마크의 잔존을 방지하고, 또한 고속 스캔 노광을 가능하게 하는 것이 요구된다.

[0004] 그들을 달성하는 수단으로서, 레지스트막 상에 상층막(보호막)을 형성하는 기술(일본 특허 공개 제2005-352384호 공보 참조)이 제안되어 있지만, 이 기술은 성막 공정을 별도로 필요로 하여 번잡하다. 한편, 레지스트막 표면의 소수성을 높이는 기술이 검토되고 있고, 소수성이 높은 불소 원자 함유 중합체를 함유하는 감방사선성 수지 조성물이 알려져 있다(국제 공개 제2007/116664호 참조).

[0005] 한편, 이렇게 레지스트막 표면의 소수성을 높이면 현상액이나 린스액의 표면 습윤성이 저하하기 때문에, 레지스트막의 노광부의 현상이나, 미노광부 표면에 침착된 현상 잔사의 린스에 의한 제거가 불충분해지는 경향이 있다. 그 결과, 레지스트 패턴에 있어서 패턴끼리의 일부가 연결되는 브릿지 결합이나, 현상 잔사의 부착에 의한 블로브 결합 등의 현상 결합이 발생하는 문제가 있다. 이러한 현상 결합을 억제하는 것을 목적으로 하여, (메트)아크릴산의 트리플루오로메틸알코올기 함유 알킬에스테르 유래의 중합체를 사용하는 기술이 제안되어 있다(일본 특허 공개 제2010-176037호 공보 참조). 이 기술에 의하면, 레지스트막 표면의 물 등의 액체에 대한 접촉각을 액침 노광시에는 높게, 현상 후에는 낮게 할 수 있어, 그 결과 고속 스캔 노광과 현상 결합 발생의 저감을 병립할 수 있게 된다.

[0006] 그러나, 상기 종래의 감방사선성 수지 조성물에서는 현상 후의 후퇴 접촉각의 저하도가 아직 불충분하기 때문인지, 현상 결합의 발생을 충분히 억제하는 것은 불가능하였다. 또한, 한편으로 액침 노광시의 후퇴 접촉각을 더 높여서 스캔 노광을 더 고속화하여, 액침 노광 공정의 생산성을 향상시키는 것도 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-352384호 공보
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2007/116664호
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2010-176037호 공보

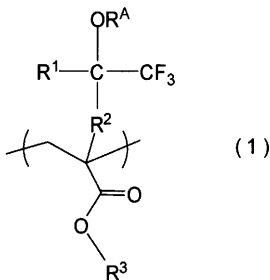
발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 이상과 같은 사정에 기초하여 이루어진 것이며, 그 목적은 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 보다 크게, 현상 후에는 보다 작게 할 수 있으며, 현상 결함의 발생을 억제할 수 있는 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 발명은,
- [0010] [A] 하기 화학식 (1)로 표현되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I)」 이라고도 함)를 갖는 중합체 (이하, 「[A] 중합체」 라고도 함), 및
- [0011] [B] 감방사선성 산 발생체 (이하, 「[B] 산 발생체」 라고도 함)
- [0012] 를 함유하는 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물이다.

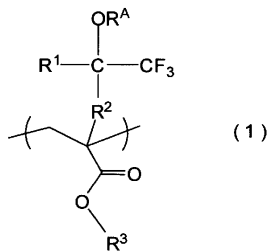


- [0013]
- [0014] (화학식 (1) 중, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, R²는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 이들 중의 1종 또는 2종 이상과 -O-를 조합한 기이고, R³은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, R^A는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기임)
- [0015] 본 발명의 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 [A] 중합체 및 [B] 산 발생체를 함유함으로써, 레지스트막의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 보다 크게, 현상 후에는 보다 작게 할 수 있으며, 현상 결함의 발생을 억제할 수 있다. 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물이 상기 구성을 가짐으로써 상기 효과를 발휘하는 이유에 대해서는 반드시 명확한 것은 아니지만, 예를 들어 이하와 같이 추정할 수 있다. 즉, [A] 중합체가 갖는 -C(R¹)(OR^A)(CF₃)으로 표현되는 기(이하, 「기 (a)」 라고도 함)는 불소 원자를 갖고 있어 [A] 중합체의 높은 소수성에 기여한다. 한편, [A] 중합체는 알칼리 현상액의 작용에 의해 그 구조의 일부가 가수분해되거나 하여 친수성이 높아진다. 특히, R^A가 수소 원자 또는 염기 해리성기인 경우, 알칼리 현상에 있어서의 OH기가, 이 기의 α-탄소에 결합하고 있는 트리플루오로메틸기의 전자 구인성에 의해 높은 산성도를 가지므로, [A] 중합체는 높은 알칼리 가용성을 나타낸다. 또한 구조 단위 (I)에 있어서, 이 기 (a)는 -COOR³기와는 다른 상기 특정한 위치에 존재한다. 이러한 특정한 분자 구조에 기인하여, 상기 소수성, 친수성 및 알칼리 가용성이 효과적으로 발휘된다고 생각되고, 그 결과 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 종래보다 높일 수 있고, 현상 후에는 크게 저하시킬 수 있다. 또한, 현상 후에 있어서

후퇴 접촉각이 보다 작아짐으로써, 현상액 및 린스액이 레지스트막 표면과 보다 양호하게 접촉할 수 있고, 그 결과 현상 결함의 발생이 효과적으로 억제된다.

- [0016] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은,
- [0017] [C] [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 작은 중합체 (이하, 「[C] 중합체」라고도 함)
- [0018] 를 더 함유하고,
- [0019] 이 [C] 중합체가 산 해리성기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 [A] 중합체 및 [B] 산 발생체 외에도, 통상 베이스 중합체로서의 [C] 중합체를 함유한다. 이 [C] 중합체보다 [A] 중합체의 불소 원자 함유율을 높게 함으로써, [A] 중합체를 레지스트막 표층에 효과적으로 편재화시킬 수 있고, 그 결과 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각의 변화를 크게 할 수 있다. 따라서, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 레지스트막의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 더 크게 하고, 현상 후에는 더 작게 할 수 있으며, 현상 결함의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0021] [A] 중합체는 산 해리성기를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II)」라고도 함)를 더 갖는 것이 바람직하다. [A] 중합체가 구조 단위 (II)를 더 가짐으로써, 노광부에 있어서의 [A] 중합체의 현상액에 대한 용해 잔여물을 보다 억제할 수 있다. 그 결과, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 현상 결함의 발생을 더 억제할 수 있다.
- [0022] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 [D] 산 확산 제어체를 더 함유하는 것이 바람직하다. 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 [D] 산 확산 제어체를 더 함유함으로써, 상술한 후퇴 접촉각 등의 특성을 유지하면서, 해상도 등의 리소그래피 성능을 향상시킬 수 있다.

- [0023] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은,
- [0024] [A] 하기 화학식 (1)로 표현되는 구조 단위를 갖는 중합체,
- [0025] [B] 감방사선성 산 발생체, 및
- [0026] [C] [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 작은 중합체
- [0027] 를 함유하고,
- [0028] 이 [C] 중합체가 산 해리성기를 갖는다.



- [0029]
- [0030] (화학식 (1) 중, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, R²는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 이들 중의 1종 또는 2종 이상과 -O-를 조합한 기이고, R³은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, R^A는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기임)
- [0031] 상기 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각을 보다 크게 하고, 현상 후에는 보다 작게 할 수 있으며, 현상 결함의 발생을 억제할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은,
- [0033] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0034] 액침 노광용 액체를 통하여 상기 레지스트막을 액침 노광하는 공정, 및
- [0035] 상기 액침 노광된 레지스트막을 현상하는 공정

- [0036] 을 갖는다.
- [0037] 상기 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 상술한 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 사용하므로, 스캔 노광의 고속화를 도모하면서 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0038] 여기서 「유기기」란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.

발명의 효과

- [0039] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 스캔 노광의 고속화를 도모하면서 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명은 액침 노광 공정에 적절하게 사용할 수 있고, 그의 생산성 향상 및 형성되는 레지스트 패턴의 품질 향상을 도모할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] <액침 노광용 감방사선성 수지 조성물>
- [0041] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 [A] 중합체 및 [B] 산 발생체를 함유한다. 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 적합 성분으로서, [C] 중합체, [D] 산 확산 제어체 및 [E] 용매를 함유할 수도 있고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 그 밖의 임의 성분을 함유할 수도 있다. 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0042] <[A] 중합체>
- [0043] [A] 중합체는 구조 단위 (I)을 갖는 중합체이다. [A] 중합체는 표면 소수화 중합체로서 기능한다. 「표면 소수화 중합체」란, 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물에 함유시킴으로써, 형성되는 레지스트막의 표층에 편재화되는 경향을 갖는 부성분의 중합체를 말한다. 이러한 [A] 중합체는 레지스트막을 형성했을 때 그의 표층에 편재화되어 레지스트막 표면을 소수화할 수 있다. 그 결과, 액침 노광에 있어서의 고속 스캔 등을 가능하게 할 수 있다.
- [0044] 상기 표면 소수화 중합체로서의 기능을 높이는 관점에서, [A] 중합체의 불소 원자 함유율은 베이스 중합체의 불소 원자 함유율보다 높은 것이 바람직하다. 베이스 중합체로서는, 예를 들어 후술하는 [C] 중합체 등을 들 수 있다. [A] 중합체의 불소 원자 함유율로서는 5질량% 이상이 바람직하고, 7질량% 이상이 보다 바람직하고, 10질량% 이상이 더 바람직하다. 중합체의 불소 원자 함유율(질량%)은 ¹³C-NMR로 중합체의 구조를 해석하고, 얻어진 구조로부터 산출할 수 있다.
- [0045] [A] 중합체는 구조 단위 (I) 이외에도, 산 해리성기를 포함하는 구조 단위 (II)를 갖는 것이 바람직하고, 불소 원자를 포함하는 구조 단위 (III)을 갖고 있을 수도 있고, 구조 단위 (I) 내지 (III) 이외의 그 밖의 구조 단위를 갖고 있을 수도 있다. [A] 중합체는 이들 각 구조 단위를 1종 또는 2종 이상 갖고 있을 수도 있다. 이하, 각 구조 단위에 대하여 설명한다.
- [0046] [구조 단위 (I)]
- [0047] 구조 단위 (I)은 상기 화학식 (1)로 표현되는 구조 단위이다. [A] 중합체가 구조 단위 (I)을 갖고, -COOR³기와는 별도로 -C(R¹)(OR^A)(CF₃)으로 표현되는 기 (a)를 가짐으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 레지스트막의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 보다 크고, 현상 후에는 보다 작게 할 수 있으며, 현상 결함의 발생을 억제할 수 있다.
- [0048] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물이 구조 단위 (I)을 가짐으로써 상기 효과를 발휘하는 이유에 대해서는 반드시 명확하지는 않지만, 예를 들어 이하와 같이 추정할 수 있다. 즉, [A] 중합체가 갖는 -C(R¹)(OR^A)(CF₃)으로 표현되는 기 (a)는 불소 원자를 갖고 있어 [A] 중합체의 높은 소수성에 기여한다. 한편, [A] 중합체는 알칼리 현상액의 작용에 의해 그 구조의 일부가 가수분해되거나 하여 친수성이 높아진다. 특히, R^A가 수소 원자 또는 염기 해리성기일 경우, 알칼리 현상에 있어서의 OH기가, 이 기의 α-탄소에 결합되어 있는 트리플루오로메틸기의 전자 구인성에 의해 높은 산성도를 가지므로, [A] 중합체는 높은 알칼리 가용성을 나타낸

다. 또한, 구조 단위 (I)에 있어서, 이 기 (a)는 $-COOR^3$ 기와는 다른 상기 특정한 위치에 존재한다. 이러한 특정한 분자 구조에 기인하여 상기 소수성, 친수성 및 알칼리 가용성이 효과적으로 발휘된다고 생각되며, 그 결과 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 종래보다 높일 수 있고, 현상 후에는 크게 저하시킬 수 있다. 또한, 현상 후에 있어서 후퇴 접촉각이 보다 작아짐으로써, 현상액 및 린스액과 레지스트막과의 접촉이 보다 효과적으로 되기 때문에 현상 결함의 발생이 억제된다.

- [0049] 상기 화학식 (1) 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^2 은 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 이들 중의 1종 또는 2종 이상과 $-O-$ 를 조합한 기이다. R^3 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^4 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.
- [0050] R^1 및 R^3 으로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 1가의 쇄상 탄화수소기, 1가의 지환식 탄화수소기, 1가의 방향족 탄화수소기 또는 이들 중 1종 또는 2종 이상과 $-O-$, $-CO-$, $-OCO-$, $-COO-$, $-S-$ 등의 헤테로 원자를 포함하는 연결기를 조합한 기 등을 들 수 있다. 이들 기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소 원자, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 시아노기 등으로 치환되어 있을 수도 있다.
- [0051] 상기 1가의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0052] 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기;
- [0053] 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등의 알케닐기;
- [0054] 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0055] 상기 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0056] 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 시클로알킬기;
- [0057] 시클로프로페닐기, 시클로부테닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 노르보르네닐기 등의 시클로알케닐기 등을 들 수 있다.
- [0058] 상기 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0059] 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 안트릴기 등의 아릴기;
- [0060] 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 안트릴메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0061] R^1 로서는, 형성되는 레지스트막 표면의 액침 노광시의 후퇴 접촉각을 향상시키는 관점에서, 수소 원자, 1가의 쇄상 탄화수소기, 1가의 지환식 탄화수소기, 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기, 1가의 불소화 지환식 탄화수소기가 바람직하고, 수소 원자, 1가의 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 트리플루오로메틸기가 더 바람직하고, 트리플루오로메틸기가 특히 바람직하다.
- [0062] R^3 로서는, 형성되는 레지스트막 표면의 액침 노광시의 후퇴 접촉각을 향상시키는 관점에서, 수소 원자, 1가의 쇄상 탄화수소기, 1가의 지환식 탄화수소기, 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기, 1가의 불소화 지환식 탄화수소기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 시클로헥실기, 헥사플루오로-2-프로필기가 보다 바람직하고, 헥사플루오로-2-프로필기가 더 바람직하다.
- [0063] R^2 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어 메탄디일기, 에탄디일기, 프로판디일기, 부탄디일기, 펜탄디일기, 헥산디일기, 옥탄디일기, 데칸디일기, 도데칸디일기, 테트라데칸디일기, 헥사데칸디일기, 옥타데칸디일기, 이코산디일기 등을 들 수 있다.
- [0064] R^2 로 표현되는 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, 시클로프로판디일기, 시클로부탄디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 시클로옥탄디일기, 시클로데칸디일기 등을 들 수 있다.
- [0065] R^2 로 표현되는 상기 쇄상 탄화수소기 및 지환식 탄화수소기 중 1종 또는 2종 이상과 $-O-$ 를 조합한 기로서는, 예를 들어 메탄디일옥시기, 에탄디일옥시기, 프로판디일옥시기, 부탄디일옥시기, 펜탄디일옥시기,

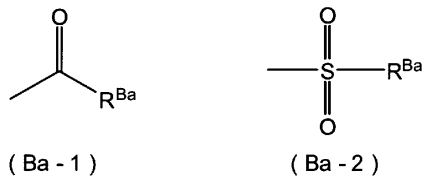
헥산디일옥시기, 옥탄디일옥시기 등의 알칸디일옥시기; 메탄디일옥시메탄디일기, 메탄디일옥시에탄디일기, 메탄디일옥시(1,2-프로판디일)기, 메탄디일옥시부탄디일기, 메탄디일옥시시클로헥산디일기 등의 1개의 -O-를 포함하는 기; 프로판디일옥시에탄디일옥시에탄디일기 등의 2개 이상의 -O-를 포함하는 기 등을 들 수 있다.

[0066] R²로서는, 이들 중에서, 형성되는 레지스트막 표면의 액침 노광시의 후퇴 접촉각을 향상시키는 관점에서, 2가의 쇄상 탄화수소기, 2개의 2가의 쇄상 탄화수소기와 1개의 -O-를 조합한 기가 바람직하고, 탄소수가 1 내지 4인 2가의 쇄상 탄화수소기 또는 2개의 탄소수 1 내지 4의 2가의 쇄상 탄화수소기와 1개의 -O-를 조합한 기가 보다 바람직하고, 탄소수가 2 또는 3인 2가의 쇄상 탄화수소기 또는 2개의 탄소수가 1 내지 3인 2가의 쇄상 탄화수소기와 1개의 -O-를 조합한 기가 더 바람직하고, 에탄디일기, 메탄디일옥시에탄디일기, 메탄디일옥시(1,2-프로판디일)기가 특히 바람직하고, 메탄디일옥시에탄디일기, 메탄디일옥시(1,2-프로판디일)기가 더욱 특히 바람직하다.

[0067] 상기 R^A가 수소 원자인 경우, 상기 화학식 (1)에 있어서의 -C(R¹)(OH)(CF₃)으로서는, 예를 들어 2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필기, 1-히드록시-2,2,2-트리플루오로에틸기, 2-히드록시-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틸기, 2-히드록시-1,1,1,3,3,3,4,4,4-옥타플루오로-2-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필기, 1-히드록시-2,2,2-트리플루오로에틸기가 바람직하고, 2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필기가 보다 바람직하다.

[0068] R^A로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 상기 R¹ 및 R³으로서 예시한 1가의 유기기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다. 이들 중에서, R^A로 표현되는 1가의 유기기로서는 1가의 탄화수소기, 아실기가 바람직하고, 알킬기, 아실기가 보다 바람직하고, 아실기가 더 바람직하다. 또한, 상기 1가의 유기기로서는 1가의 염기 해리성기도 바람직하다. 「염기 해리성기」란, 예를 들어 히드록시기의 수소 원자를 치환하는 기이며, 알칼리의 존재 하(예를 들어, 23℃의 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액 중)에서 해리되는 기를 말한다.

[0069] 상기 1가의 염기 해리성기로서는, 예를 들어 하기 화학식 (Ba-1)로 표현되는 기, 하기 화학식 (Ba-2)로 표현되는 기 등을 들 수 있다.



[0070]

[0071] 상기 화학식 (Ba-1) 및 화학식 (Ba-2) 중, R^{Ba}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. 이 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있을 수도 있다.

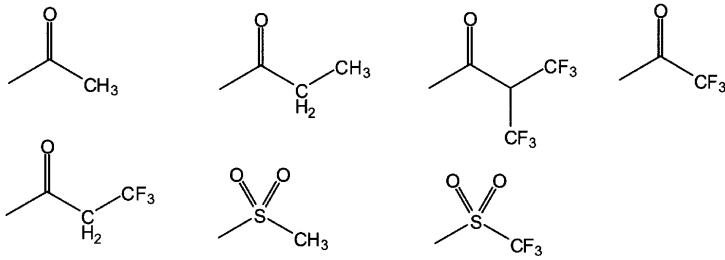
[0072] 상기 R^{Ba}로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기 R¹ 및 R³으로서 예시한 각각의 기와 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 R^{Ba}로 표현되는 1가의 탄화수소기의 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 히드록시기, 아미노기, 머캅토기, 카르복시기, 시아노기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기 등을 들 수 있다.

[0075] 상기 R^{Ba}로서는 1가의 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 5의 1가의 쇄상 탄화수소기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더 바람직하다.

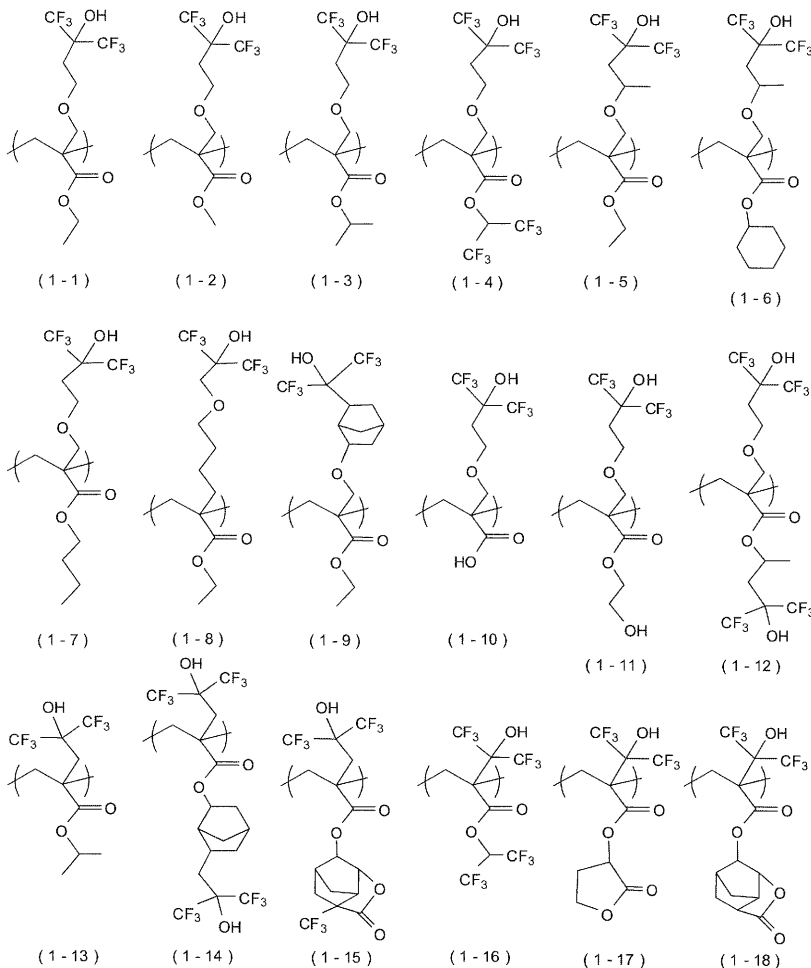
[0076] 상기 화학식 (Ba-1)로 표현되는 기 및 화학식 (Ba-2)로 표현되는 기로서는, 예를 들어 하기 화학식으로 표현되는 기 등을 들 수 있다.



[0077]

[0078] R^A로서는 수소 원자, 1가의 염기 해리성기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다. R^A를 상기 기로 함으로써 알칼리 현상 후에는 OH기가 되고, 이 기의 α-탄소에 결합되어 있는 트리플루오로메틸기의 전자 구인성에 의해 높은 산성도를 가지므로, [A] 중합체는 높은 알칼리 가용성을 나타낸다. 이에 의해, 현상 후의 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각을 보다 작게 할 수 있다. 그 결과, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트 패턴에 있어서의 현상 결합의 발생을 보다 억제할 수 있다.

[0079] 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 하기 화학식 (1-1) 내지 (1-18)로 표현되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0080]

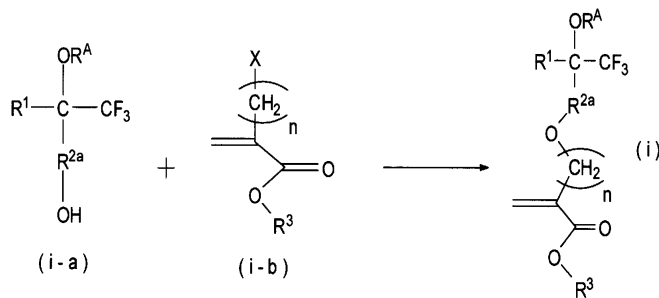
[0081] 이들 중에서도, 상기 화학식 (1-1) 내지 (1-9), (1-13) 및 (1-16)으로 표현되는 구조 단위가 바람직하고, 상기 화학식 (1-1), (1-2), (1-4), (1-5), (1-6) 및 (1-16)으로 표현되는 구조 단위가 보다 바람직하고, 상기 화학식 (1-4), (1-5) 및 (1-6)으로 표현되는 구조 단위가 더 바람직하다.

[0082] 또한, 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 상기 화학식 (1-1) 내지 (1-18)로 표현되는 구조 단위 중의 -(CF₃)₂C-OH 기의 수소 원자가 상기 화학식 (Ba-1) 또는 화학식 (Ba-2)로 표현되는 1가의 염기 해리성기로 치환된 구조 단위 등도 들 수 있다.

[0083] 구조 단위 (I)의 함유 비율로서는, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 1몰% 이상 100몰% 이하가

바람직하고, 10몰% 이상 98몰% 이하가 보다 바람직하고, 30몰% 이상 95몰% 이하가 더 바람직하고, 60몰% 이상 90몰% 이하가 특히 바람직하다. [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (I)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 형성되는 레지스트막의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 더 크게 하고, 현상 후에는 더 작게 할 수 있으며, 현상 결함의 발생을 더 억제할 수 있다.

[0084] [A] 중합체는 후술하는 바와 같이, 구조 단위 (I)을 부여하는 단량체 외에, 필요에 따라 그 밖의 구조 단위를 부여하는 단량체와 함께 라디칼 중합시킴으로써 얻어진다. 구조 단위 (I)을 부여하는 화합물의 합성 방법은, R²가 -R^{2a}-O-(CH₂)_n-인 하기 화합물 (i)인 경우에는 예를 들어 이하와 같다. R²가 -R^{2a}-O-(CH₂)_n- 이외인 구조 단위 (I)을 부여하는 화합물로서는 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 공지된 화합물로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2002-220420호 공보, 일본 특허 공개 제2002-155112호 공보, 일본 특허 공개 제2005-107476호 공보 등에 기재된 화합물을 들 수 있다.



[0085] 상기 화학식 (i-a), (i-b) 및 (i) 중, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^{2a}는 탄소수 1 내지 16의 2가의 쇠상 탄화수소기, 또는 이 쇠상 탄화수소기와 -O-를 조합한 기이다. R³은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^A는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. X는 할로젠 원자이다. n은 1 내지 4의 정수이다.

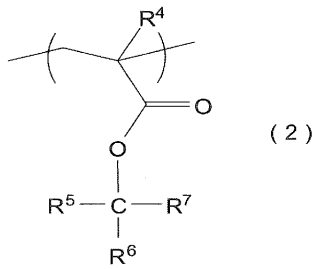
[0087] 상기 화학식 (i-a)로 표현되는 히드록시 화합물과 상기 화학식 (i-b)로 표현되는 할로알킬아크릴산에스테르 화합물을, 디클로로메탄 등의 용매 중, 트리에틸아민 등의 염기 화합물의 존재 하에서 반응시킴으로써, 상기 화학식으로 표현되는 화합물 (i)이 얻어진다. R^A가 수소 원자인 경우, 화학식 (i-a)로 표현되는 화합물에 있어서, 2개의 히드록시기 중 CF₃기에 인접하는 탄소 원자에 결합되는 히드록시기의 반응성이 낮으므로, 양호한 수율로 화합물 (i)을 얻을 수 있다. R^A가 1가의 유기기인 화합물 (i)은 R^A가 수소 원자인 화합물 (i)이 갖는 OH기를 OR^A로 변환함으로써 합성할 수도 있다.

[0088] 상기 X로 표현되는 할로젠 원자로서는, 예를 들어 불소 원자, 할로젠 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 반응 수율의 관점에서 브롬 원자가 바람직하다.

[0089] [구조 단위 (II)]

[0090] 구조 단위 (II)는 산 해리성기를 포함하는 구조 단위이다. 「산 해리성기」란, 카르복시기, 히드록시기 등의 수소 원자를 치환하는 기이며, 산의 작용에 의해 해리되는 기를 말한다. [A] 중합체는 구조 단위 (II)를 가짐으로써, 노광부에 있어서의 현상액에 대한 용해 잔여물을 보다 억제할 수 있다. 그 결과, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 현상 결함의 발생을 더 억제할 수 있다.

[0091] 구조 단위 (II)로서는, 예를 들어 하기 화학식 (2)로 표현되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0092]

[0093] 상기 화학식 (2) 중, R⁴는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R⁵는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 20의 지환식 탄화수소기이다. R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 20의 지환식 탄화수소기이거나, 또는 R⁶ 및 R⁷이 서로 결합하여, 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 2개의 환상기를 형성하고 있다.

[0094] R⁴로서는 구조 단위 (II)를 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자, 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

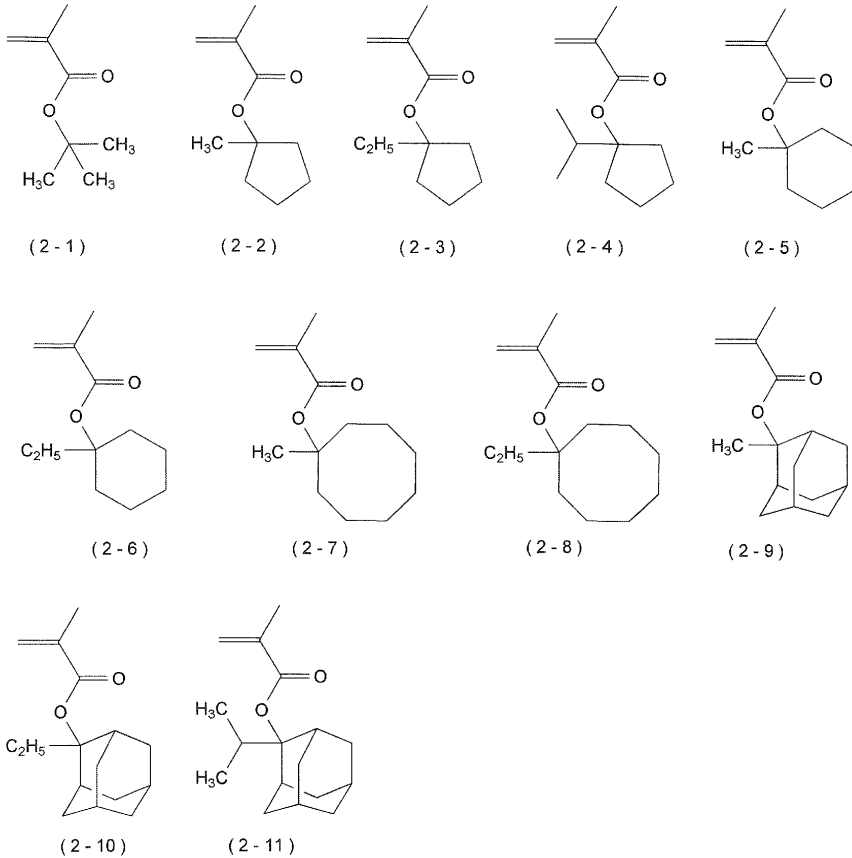
[0095] 상기 R⁵ 내지 R⁷로 표현되는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 메틸기, 에틸기, i-프로필기가 바람직하다.

[0096] 상기 R⁵ 내지 R⁷로 표현되는 탄소수 4 내지 20의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기 등의 단환의 시클로알킬기; 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 다환의 시클로알킬기 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기가 바람직하다.

[0097] 상기 R⁶ 및 R⁷이 서로 결합하여 형성하는 2개의 환상기로서는, 예를 들어 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 시클로옥탄디일기 등의 단환의 시클로알칸디일기; 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 다환의 시클로알칸디일기; 아자시클로펜탄디일기, 옥사시클로펜탄디일기 등의 단환의 2개의 지방족 복소환기; 아자노르보르난디일기, 옥사노르보르난디일기 등의 다환의 2개의 지방족 복소환기 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 단환의 시클로알칸디일기, 다환의 시클로알칸디일기가 바람직하고, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 시클로옥탄디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기가 보다 바람직하고, 시클로펜탄디일기, 아다만탄디일기가 더 바람직하다.

[0098] 구조 단위 (II)로서는, R⁶ 및 R⁷이 서로 결합하여 형성하는 알칸디일기를 갖는 구조 단위가 바람직하고, 1-알킬-1-시클로알킬(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-알킬-2-아다만틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 보다 바람직하고, 1-알킬-1-시클로알킬(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 더 바람직하고, 1-알킬-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 특히 바람직하고, 1-메틸-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 더욱 특히 바람직하다.

[0099] 구조 단위 (II)를 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 하기 화학식 (2-1) 내지 (2-11)로 표현되는 단량체 (이하, 「단량체 (2-1) 내지 (2-11)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



[0100]

[0101]

상기 단량체 중, 단량체 (2-2), (2-3), (2-4), (2-9) 및 (2-10)이 바람직하고, 단량체 (2-2)가 보다 바람직하다.

[0102]

구조 단위 (II)의 함유 비율로서는, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 5몰% 이상 90몰% 이하가 바람직하고, 8몰% 이상 60몰% 이하가 보다 바람직하고, 10몰% 이상 40몰% 이하가 더 바람직하다. 구조 단위 (II)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 노광부에 있어서의 [A] 중합체의 현상액에 대한 용해 잔여물을 더 억제할 수 있고, 그 결과 현상 결함의 발생을 더 억제할 수 있다.

[0103]

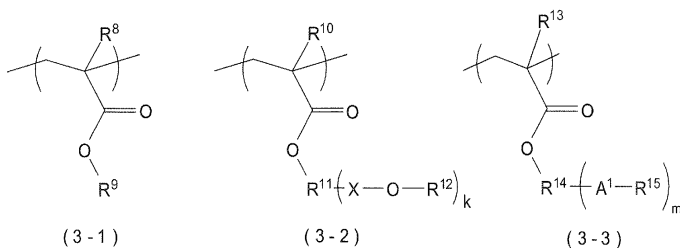
[구조 단위 (III)]

[0104]

구조 단위 (III)은 불소 원자를 포함하는 구조 단위이다(단, 구조 단위 (I)에 해당하는 것을 제외한다). [A] 중합체는 구조 단위 (I)이 불소 원자를 함유하고 있으므로 구조 단위 (III)은 반드시 필요한 것은 아니지만, [A] 중합체는 구조 단위 (III)을 더 가짐으로써 불소 원자 함유율을 높일 수 있고, 그 결과 레지스트 표층으로의 편재화를 촉진시킬 수 있다.

[0105]

상기 구조 단위 (III)으로서는, 예를 들어 상기 화학식 (3-1)로 표현되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-1)」이라고도 함), 화학식 (3-2)로 표현되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-2)」라고도 함), 화학식 (3-3)으로 표현되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-3)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



[0106]

[0107]

상기 화학식 (3-1) 중, R⁸은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R⁹은 불소 원자를 갖

는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 불소 원자를 갖는 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이다. 단, 상기 알킬기 및 지환식 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있을 수도 있다.

[0108] 상기 화학식 (3-2) 중, R^{10} 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{11} 은 (k+1)가의 연결기이다. k는 1 내지 3의 정수이다. X는 불소 원자를 갖는 2가의 연결기이다. R^{12} 는 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. 단, k가 2 또는 3인 경우, 복수개의 X 및 R^{12} 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[0109] 상기 화학식 (3-3) 중, R^{13} 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{14} 는 (m+1)가의 불소 원자를 갖지 않는 연결기이다. m은 1 내지 3의 정수이다. A^1 은 -COO-이다. R^{15} 는 적어도 1개의 불소 원자를 포함하는 1가의 탄화수소기이다. 단, m이 2 또는 3인 경우, 복수개의 A^1 및 R^{15} 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[0110] 상기 R^9 로 표현되는 불소 원자를 갖는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 기 등을 들 수 있다.

[0111] 상기 R^9 로 표현되는 불소 원자를 갖는 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기, 시클로펜틸메틸기, 시클로헥실메틸기 등의 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 기 등을 들 수 있다.

[0112] 상기 R^{11} 로 표현되는 (k+1)가의 연결기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기, 탄소수 3 내지 30의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기, 또는 이들 기와 -O-, -S-, -NH-, -CO- 및 -CS-로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 조합한 기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 (k+1)가의 연결기는 치환기를 갖고 있을 수도 있다.

[0113] 상기 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기로서는, 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 데칸, 이코산, 트리아콘탄 등의 탄화수소기로부터 (k+1)개의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0114] 상기 탄소수 3 내지 30의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0115] 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로데칸, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등의 단환식 포화 탄화수소;

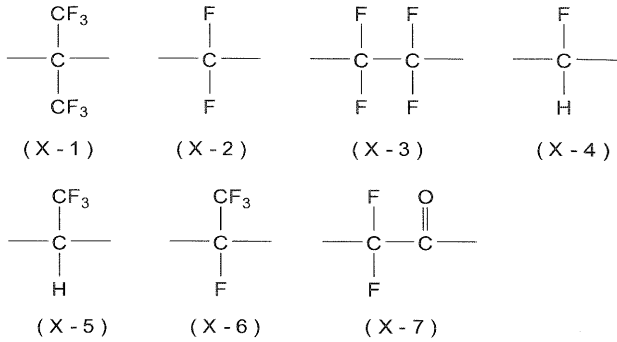
[0116] 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐, 시클로데센, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔, 시클로데카디엔 등의 단환식 불포화 탄화수소;

[0117] 비시클로[2.2.1]헵탄, 비시클로[2.2.2]옥탄, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데칸, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데칸, 아다만탄 등의 다환식 포화 탄화수소;

[0118] 비시클로[2.2.1]헵텐, 비시클로[2.2.2]옥텐, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데센, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데센, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데센 등의 다환식 탄화수소로부터 (k+1)개의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0119] 상기 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 테트라센, 펜타센, 피렌, 피센, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 메시틸렌, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소로부터 (k+1)개의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0120] 상기 X로 표현되는 불소 원자를 갖는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 불소 원자를 갖는 탄소수 1 내지 20의 2가의 직쇄상 탄화수소기, 이 기와 카르보닐기를 조합한 2가의 기 등을 들 수 있다. 상기 X로서는, 예를 들어 하기 화학식 (X-1) 내지 (X-7)로 표현되는 기 등을 들 수 있다.



[0121]

[0122]

X로서는, 이들 중에서 상기 화학식 (X-7)로 표현되는 기가 바람직하다.

[0123]

상기 R¹²로 표현되는 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기, 탄소수 3 내지 30의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기, 또는 이들 기와 산소 원자, 황 원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 이미노기 및 아미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 조합한 기 등을 들 수 있다.

[0124]

상기 R¹⁴로 표현되는 (m+1)가의 불소 원자를 갖지 않는 연결기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기, 탄소수 3 내지 30의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기와 -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -NR-, -CS-, -S-, -SO- 및 -SO₂-로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 조합한 기 등을 들 수 있다. 상기 R¹³으로 표현되는 (m+1)가의 불소 원자를 갖지 않는 연결기로서는, 예를 들어 상기 R¹¹로 표현되는 (k+1)가의 연결기로서 예시한 기 중, 불소 원자를 갖지 않는 것과 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.

[0125]

상기 R¹⁵로 표현되는 적어도 1개의 불소 원자를 포함하는 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 불소화 알킬기, 불소화 지환식 탄화수소기, 불소화 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0126]

구조 단위 (III-1)을 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 트리플루오로메틸(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로n-프로필(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로i-프로필(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로n-부틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로i-부틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로t-부틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로)프로필(메트)아크릴레이트, 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로)펜틸(메트)아크릴레이트, 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로)헥실(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 1-(2,2,3,3,3-펜타플루오로)프로필(메트)아크릴레이트, 1-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로)펜타(메트)아크릴레이트, 1-(3,3,4,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로)데실(메트)아크릴레이트, 1-(5-트리플루오로메틸-3,3,4,4,5,6,6,6-옥타플루오로)헥실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

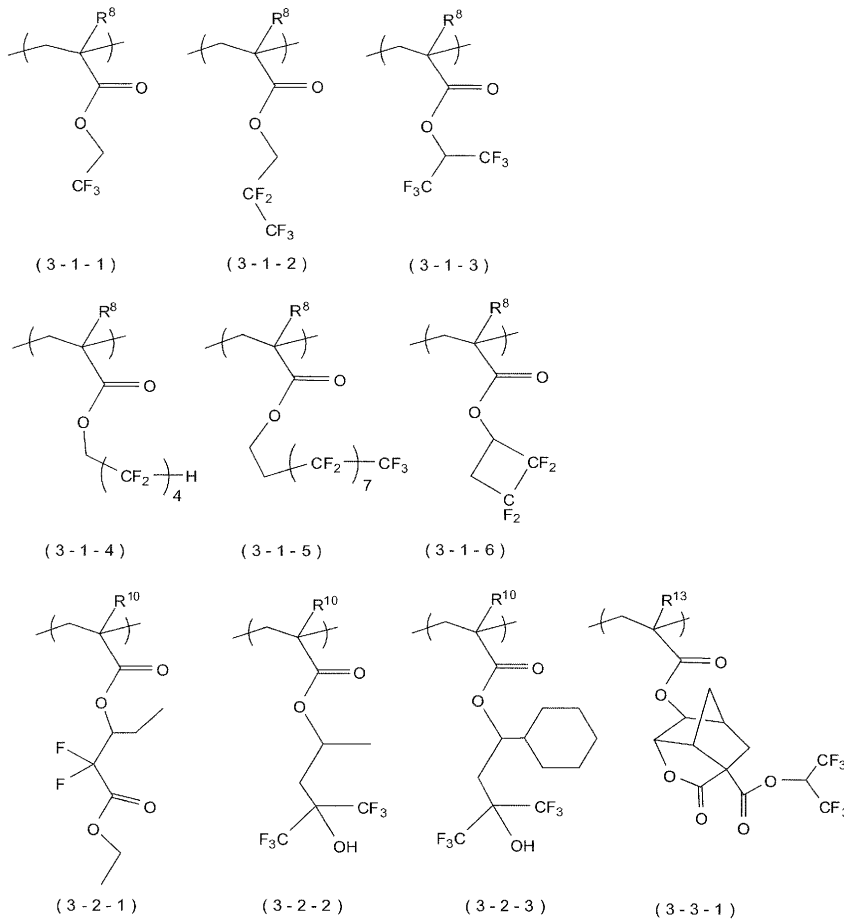
[0127]

구조 단위 (III-2)를 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산2-(1-에톡시카르보닐-1,1-디플루오로)부틸에스테르, (메트)아크릴산2-(1-t-부톡시카르보닐-1,1-디플루오로)부틸에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-3-프로필)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-부틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-시클로헥실-4-부틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-5-펜틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르, (메트)아크릴산2-[[5-(1',1',1'-트리플루오로-2'-트리플루오로메틸-2'-히드록시)프로필]비시클로[2.2.1]헵탈]에스테르 등을 들 수 있다. 이들 중, (메트)아크릴산2-(1-t-부톡시카르보닐-1,1-디플루오로)부틸에스테르 및 (메트)아크릴산2-(1-에톡시카르보닐-1,1-디플루오로)부틸에스테르가 바람직하다.

[0128]

구조 단위 (III-3)을 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산2-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시카르보닐)노르보르난락토닐에스테르, (메트)아크릴산2-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)노르보르난락토닐에스테르, (메트)아크릴산4-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시카르보닐)시클로헥실에스테르, (메트)아크릴산4-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)시클로헥실에스테르 등을 들 수 있다.

[0129] 구조 단위 (III)으로서는, 예를 들어 하기 화학식 (3-1-1) 내지 (3-1-6), 화학식 (3-2-1) 내지 (3-2-3) 및 화학식 (3-3-1)로 표현되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0130]

[0131] 상기 화학식 (3-1-1) 내지 (3-1-6) 중, R⁸은 상기 화학식 (3-1)과 동의어이다. 상기 화학식 (3-2-1) 내지 (3-2-3) 중, R¹⁰은 상기 화학식 (3-2)과 동의어이다. 상기 화학식 (3-3-1) 중, R¹³은 상기 화학식 (3-3)과 동의어이다.

[0132] 이들 중에서도, 상기 화학식 (3-1-1)로 표현되는 구조 단위, 화학식 (3-1-3)으로 표현되는 구조 단위가 바람직하다.

[0133] 구조 단위 (III)의 함유 비율로서는, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 0몰% 이상 90몰% 이하가 바람직하고, 0몰% 이상 50몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0134] [A] 중합체는 구조 단위 (I) 내지 (III) 이외의 그 밖의 구조 단위를 1종 이상 갖고 있을 수도 있다. 그 밖의 구조 단위의 함유 비율로서는 30몰% 이하가 바람직하고, 20몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0135] [A] 중합체의 함유량으로서, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1질량% 이상 50질량% 이하가 바람직하고, 0.1질량% 이상 20질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상 15질량% 이하가 더 바람직하고, 1질량% 이상 10질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0136] [A] 중합체의 함유량으로서, 후술하는 [C] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.5질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하고, 1질량부 이상 10질량부 이하가 더 바람직하다.

[0137] <[A] 중합체의 합성 방법>

[0138] [A] 중합체는 예를 들어 소정의 각 구조 단위를 부여하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제를 사용하여 적당한 용매 중에서 중합시킴으로써 합성할 수 있다.

[0139] 중합 반응의 방법으로서, 예를 들어 단량체 및 라디칼 개시제를 함유하는 용액을, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하하여 중합 반응시키는 방법; 단량체를 함유하는 용액과, 라디칼 개시제를 함유하는 용액을 각각 별도로, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하하여 중합 반응시키는 방법; 각각의 단량체를 함유

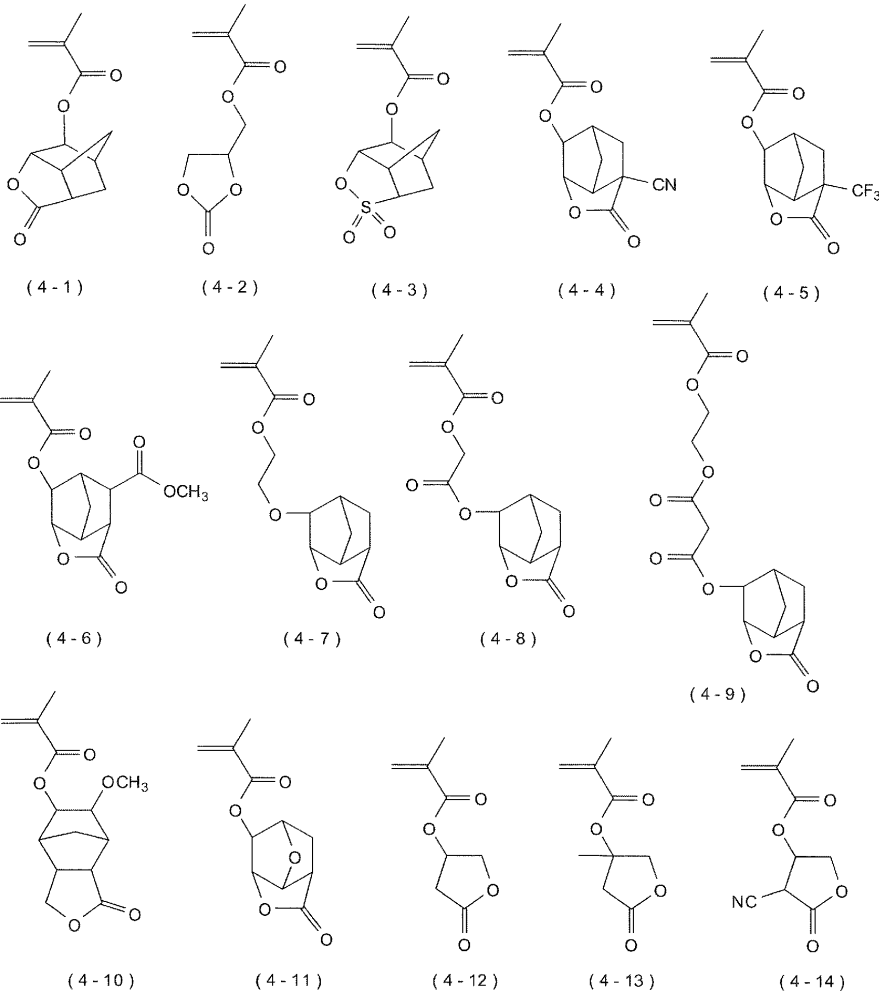
하는 복수종의 용액과, 라디칼 개시제를 함유하는 용액을 각각 별도로, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하하여 중합 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

- [0140] 상기 라디칼 개시제로서는, 예를 들어 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티르산디메틸 등을 들 수 있다. 이들 라디칼 개시제는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0141] 상기 중합에 사용되는 용매로서는, 예를 들어
- [0142] n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸류;
- [0143] 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류;
- [0144] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류;
- [0145] 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소류;
- [0146] 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산 에스테르류;
- [0147] 아세톤, 2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류;
- [0148] 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르류;
- [0149] 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 4-메틸-2-펜타놀 등의 알코올류 등을 들 수 있다. 또한, 이들 용매는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0150] [A] 중합체를 합성하기 위한 중합 반응에 있어서는, 분자량을 조정하기 위해서 분자량 조정제를 사용할 수 있다. 분자량 조정제로서는, 예를 들어 클로로포름, 4브롬화탄소 등의 할로젠화 탄화수소류; n-헥실머캅탄, n-옥틸머캅탄, n-도데실머캅탄, t-도데실머캅탄, 티오글리콜산 등의 머캅탄류; 디메틸크산토젠술퍼드, 디이소프로필크산토젠디술퍼드 등의 크산토젠류; 테르피놀렌, α-메틸스티렌 이량체 등을 들 수 있다.
- [0151] 상기 중합에 있어서의 반응 온도로서는 통상 40℃ 내지 150℃이며, 바람직하게는 50℃ 내지 120도이다. 반응 시간으로서는 통상 1시간 내지 48시간이며, 바람직하게는 1시간 내지 24시간이다.
- [0152] 중합 반응에 의해 얻어진 중합체는 재침전법에 의해 회수할 수 있다. 재침 용매로서는 알코올계 용매 등을 사용할 수 있다.
- [0153] [A] 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)으로서 1,000 이상 50,000 이하가 바람직하고, 2,000 이상 30,000 이하가 보다 바람직하고, 3,000 이상 15,000 이하가 더 바람직하고, 3,000 이상 10,000 이하가 특히 바람직하다. [A] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, [A] 중합체의 레지스트막 표층으로의 편재화를 촉진시킬 수 있고, 그 결과 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은, 형성되는 레지스트막의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 보다 크게 하고, 현상 후에는 보다 작게 할 수 있다.
- [0154] [A] 중합체의 Mw와 GPC법에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)로서는 1 이상 5 이하가 바람직하고, 1 이상 3 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 2 이하가 더 바람직하고, 1.2 이상 1.6 이하가 특히 바람직하다.
- [0155] 또한, 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 Mn은 하기 조건에 의한 GPC에 의해 측정된 것이다.
- [0156] 칼럼: G2000HXL 2개, G3000HXL 1개 및 G4000HXL 1개(도소제)
- [0157] 이동상: 테트라히드로푸란
- [0158] 칼럼 온도: 40℃
- [0159] 유속: 1.0mL/분
- [0160] 시료 농도: 1.0질량%
- [0161] 시료 주입량: 100 μL
- [0162] 검출기: 시차 굴절계

- [0163] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0164] <[B] 산 발생체>
- [0165] [B] 산 발생체는 노광에 의해 산을 발생하고, 그 산에 의해 [A] 중합체 및 후술하는 [C] 중합체 등이 갖는 산 해리성기를 해리시키고, 카르복실기를 발생시킨다. 그 결과, 이들 중합체의 극성이 증대하고, 노광부에 있어서의 중합체가 알칼리 현상액에 대하여 가용이 된다. 상기 액침 노광용 감광사선성 수지 조성물에 있어서의 [B] 산 발생체의 함유 형태로서는, 후술하는 바와 같은 화합물의 형태(이하, 적절히 「[B] 산 발생체」라고 함)일 수도, 중합체의 일부로서 삽입된 형태일 수도, 이들 양쪽의 형태일 수도 있다.
- [0166] [B] 산 발생제로서는, 예를 들어 오늄염 화합물, N-술폰닐옥시이미드 화합물, 할로겐 함유 화합물, 디아조케톤 화합물 등을 들 수 있다.
- [0167] 오늄염 화합물로서는, 예를 들어 술포늄염, 테트라히드로티오페늄염, 요오도늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.
- [0168] 술포늄염으로서는, 예를 들어 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 트리페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 트리페닐술포늄2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 트리페닐술포늄2-(1-아다만틸)-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐술포늄2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 4-메탄술폰닐페닐디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메탄술폰닐페닐디페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 4-메탄술폰닐페닐디페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 4-메탄술폰닐페닐디페닐술포늄2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 트리페닐술포늄1,1,2,2-테트라플루오로-6-(1-아다만틸카르보닐옥시)-핵산-1-술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0169] 테트라히드로티오페늄염으로서는, 예를 들어 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 1-(6-n-부톡시나프탈렌-2-일)테트라히드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-(6-n-부톡시나프탈렌-2-일)테트라히드로티오페늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 1-(6-n-부톡시나프탈렌-2-일)테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 1-(6-n-부톡시나프탈렌-2-일)테트라히드로티오페늄2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0170] 요오도늄염으로서는, 예를 들어 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 디페닐요오도늄2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0171] N-술폰닐옥시이미드 화합물로서는, 예를 들어 N-(트리플루오로메탄술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(노나플루오로-n-부탄술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(퍼플루오로-n-옥탄술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-비시클로[2.2.1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드 등을 들 수 있다.
- [0172] 이들 중에서 오늄염 화합물이 바람직하고, 술포늄염이 보다 바람직하고, 트리페닐술포늄퍼플루오로알칸술포네이트가 더 바람직하고, 트리페닐술포늄노나-n-부탄술포네이트가 특히 바람직하다.
- [0173] [B] 산 발생체의 함유량으로서, [B] 산 발생체가 산 발생체인 경우의 함유량으로서, 상기 액침 노광용 감광사선성 수지 조성물의 감도 및 현상성을 확보하는 관점에서, [A] 중합체 100질량부에 대하여 0.5질량부 이상 20,000질량부 이하가 바람직하고, 5질량부 이상 10,000질량부 이하가 보다 바람직하고, 10질량부 이상 1,000질량부 이하가 더 바람직하고, 50질량부 이상 500질량부 이하가 특히 바람직하다.

- [0174] 또한, [B] 산 발생체의 함유량으로서는, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 감도 및 현상성을 확보하는 관점에서, 후술하는 [C] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.5질량부 이상 17질량부 이하가 보다 바람직하고, 1질량부 이상 15질량부 이하가 더 바람직하다.
- [0175] [B] 산 발생체의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 감도 및 현상성을 향상시킬 수 있다. [B] 산 발생체는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0176] <[C] 중합체>
- [0177] [C] 중합체는, [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 작은 중합체이며, 산 해리성기를 갖는 중합체이다. [C] 중합체는 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물에 있어서 베이스 중합체가 되는 중합체이다. 또한 「베이스 중합체」란, 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트막을 구성하는 중합체의 주성분이 되는 중합체를 말하며, 바람직하게는 레지스트막을 구성하는 전체 중합체에 대하여 50질량% 이상을 차지하는 중합체를 말한다.
- [0178] [C] 중합체의 불소 원자 함유율은 [A] 중합체의 불소 원자 함유율보다 작기 때문에, [A] 중합체가 형성되는 레지스트막 표층에 효과적으로 편재화될 수 있고, 그 결과 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은, 형성되는 레지스트막의 후퇴 접촉각을 액침 노광시에는 보다 크게 하고, 현상 후에는 보다 작게 할 수 있다.
- [0179] [C] 중합체의 불소 원자 함유율로서는 5질량% 미만이 바람직하고, 3질량% 이하가 보다 바람직하고, 1질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0180] [C] 중합체는 산 해리성기를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (C-II)」라고도 함)를 갖고, 이 구조 단위 이외에도, 예를 들어 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조 및 술폰 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 구조를 갖는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (IV)」라고도 함)를 갖는 것이 바람직하고, 이들 구조 단위 이외의 그 밖의 구조 단위를 갖고 있을 수도 있다. [C] 중합체는 각 구조 단위를 1종 또는 2종 이상 갖고 있을 수도 있다. 이하, 각 구조 단위에 대하여 설명한다.
- [0181] [구조 단위 (C-II)]
- [0182] [C] 중합체는 구조 단위 (C-II)를 가짐으로써, [B] 산 발생체로부터 발생하는 산의 작용에 의해, 산 해리성기가 해리되어 카르복실기 등이 발생된다. 그 결과, [C] 중합체는 극성이 변화되고, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화된다.
- [0183] 구조 단위 (C-II)로서는 산 해리성기를 갖는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 상술한 [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II) 등을 들 수 있다.
- [0184] 구조 단위 (C-II)로서는, 1-알킬-1-시클로알킬(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-알킬-2-아다만틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 바람직하고, 1-알킬-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-알킬-2-아다만틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 보다 바람직하고, 1-메틸-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 1-에틸-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 1-i-프로필-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-메틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-에틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 더 바람직하다.
- [0185] 구조 단위 (C-II)를 부여하는 단량체로서는, 상기 [A] 중합체의 구조 단위 (II)를 부여하는 단량체로서 예시한 것 중에서, 단량체 (2-2), (2-3), (2-4), (2-9) 및 (2-10)이 바람직하다.
- [0186] 구조 단위 (C-II)의 함유 비율로서는, [C] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰% 이상 90몰% 이하가 바람직하고, 30몰% 이상 80몰% 이하가 보다 바람직하고, 40몰% 이상 70몰% 이하가 더 바람직하다. 구조 단위 (C-II)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 패턴 형성성을 향상시킬 수 있다.
- [0187] [구조 단위 (IV)]
- [0188] 구조 단위 (IV)는 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조 및 술폰 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 구조 단위이다. [C] 중합체가 구조 단위 (IV)를 가짐으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트막의 기판에 대한 밀착성 등을 높일 수 있다.
- [0189] 구조 단위 (IV)를 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 하기 화학식 (4-1) 내지 (4-14)로 표현되는 단량체 등을

들 수 있다.



[0190]

[0191] 상기 단량체 중, 단량체 (4-1), 단량체 (4-2), 단량체 (4-3)이 바람직하고, 단량체 (4-1)이 보다 바람직하다.

[0192] 구조 단위 (IV)의 함유 비율로서는, [C] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10몰% 이상 80몰% 이하가 바람직하고, 20몰% 이상 70몰% 이하가 보다 바람직하고, 30몰% 이상 60몰% 이하가 더 바람직하다. 구조 단위 (IV)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트막의 기관과의 밀착성을 높일 수 있다.

[0193] [그 밖의 구조 단위]

[0194] [C] 중합체는 구조 단위 (C-II) 및 구조 단위 (IV) 이외의 그 밖의 구조 단위로서, 예를 들어 극성기를 포함하는 구조 단위 등을 갖고 있을 수도 있다. 극성기로서는, 예를 들어 카르복시기, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 술폰아미드기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 카르복시기, 히드록시기가 바람직하다. 그 밖의 구조 단위의 함유 비율로서는, [C] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 30몰% 이하가 바람직하고, 20몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0195] [C] 중합체의 함유량으로서는, [A] 중합체 100질량부에 대하여 500질량부 이상 10,000질량부 이하가 바람직하고, 700질량부 이상 7,000질량부 이하가 보다 바람직하고, 1,000질량부 이상 4,000질량부 이하가 더 바람직하다.

[0196] [C] 중합체의 함유량으로서는, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 70질량% 이상이 바람직하고, 75질량% 이상이 보다 바람직하고, 80질량% 이상이 더 바람직하다.

[0197] <[C] 중합체의 합성 방법>

[0198] [C] 중합체는 소정의 구조 단위를 부여하는 단량체를 사용하고, 상술한 [A] 중합체의 합성 방법과 마찬가지로

방법으로 합성할 수 있다.

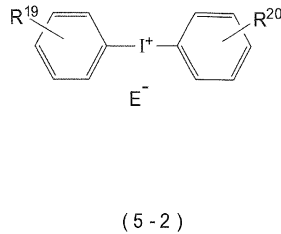
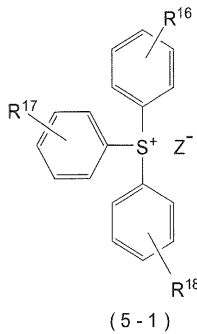
- [0199] [C] 중합체의 Mw로서는 1,000 이상 50,000 이하가 바람직하고, 2,000 이상 30,000 이하가 보다 바람직하고, 3,000 이상 15,000 이하가 더 바람직하고, 3,000 이상 10,000 이하가 특히 바람직하다. [C] 중합체의 Mw를 상기 특정 범위로 함으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 감도, 해상성 등의 리소그래피 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0200] [C] 중합체의 Mw/Mn로서는 1 이상 5 이하가 바람직하고, 1 이상 3 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 2 이하가 더 바람직하고, 1.2 이상 1.6 이하가 특히 바람직하다. [C] 중합체의 Mw/Mn을 상기 범위로 함으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 감도, 해상성 등의 리소그래피 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0201] <[D] 산 확산 제어체>
- [0202] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 [D] 산 확산 제어체를 더 함유하는 것이 바람직하다. [D] 산 확산 제어체는 노광에 의해 [B] 산 발생체로부터 발생하는 산의 레지스트막 중에 있어서의 확산 현상을 제어하고, 비노광 영역에 있어서의 바람직하지 않은 화학 반응을 억제하는 효과를 발휘한다. 따라서, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 [D] 산 확산 제어체를 더 함유함으로써, 상술한 후퇴 접촉각 등의 특성을 유지하면서, 해상성 등의 리소그래피 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [D] 산 확산 제어체의 함유 형태로서는, 후술하는 바와 같은 화합물의 형태(이하, 적절히 「[D] 산 확산 제어체」라고 함)일 수도, 중합체의 일부로서 삽입된 형태일 수도, 이들 양쪽의 형태일 수도 있다.
- [0203] [D] 산 확산 제어제로서는, 예를 들어 N-t-알콕시카르보닐기 함유 아미노 화합물, 3급 아민 화합물, 4급 암모늄 히드록시드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0204] N-t-알콕시카르보닐기 함유 아미노 화합물로서는, 예를 들어 N-t-부톡시카르보닐디-n-옥틸아민, N-t-아밀옥시카르보닐디-n-옥틸아민, N-t-부톡시카르보닐디-n-노닐아민, N-t-아밀옥시카르보닐디-n-노닐아민, N-t-부톡시카르보닐디-n-데실아민, N-t-아밀옥시카르보닐디-n-데실아민, N-t-부톡시카르보닐디시클로헥실아민, N-t-아밀옥시카르보닐디시클로헥실아민, N-t-부톡시카르보닐-1-아다만틸아민, N-t-아밀옥시카르보닐-1-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-2-아다만틸아민, N-t-아밀옥시카르보닐-2-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-N-메틸-1-아다만틸아민, N-t-아밀옥시카르보닐-N-메틸-1-아다만틸아민, (S)-(-)-1-(t-부톡시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, (S)-(-)-1-(t-아밀옥시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, (R)-(+)-1-(t-부톡시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, (R)-(+)-1-(t-아밀옥시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-아밀옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-부톡시카르보닐피롤리딘, N-t-아밀옥시카르보닐피롤리딘, N,N'-디-t-부톡시카르보닐피페라진, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐피페라진, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1-아다만틸아민, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N-t-아밀옥시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라-t-아밀옥시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,9-디아미노노난, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,9-디아미노노난, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,10-디아미노데칸, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,10-디아미노데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N'-디-t-아밀옥시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-아밀옥시카르보닐-2-메틸벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸, N-t-아밀옥시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0205] 상기 3급 아민 화합물로서는, 예를 들어
- [0206] 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 시클로헥실디메틸아민, 디시클로헥실메틸아민, 트리시클로헥실아민 등의 트리(시클로)알킬아민류;
- [0207] 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, 2,6-디메틸아닐린, 2,6-디이소프로필아닐린 등의 방향족 아민류;
- [0208] 트리에탄올아민, N,N-디(히드록시에틸)아닐린 등의 알칸올아민류;

[0209] N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민, 1,3-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠테트라메틸렌디아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 비스(2-디에틸아미노에틸)에테르 등을 들 수 있다.

[0210] 상기 4급 암모늄 히드록시드 화합물로서는, 예를 들어 테트라-n-프로필암모늄히드록시드, 테트라-n-부틸암모늄히드록시드 등을 들 수 있다.

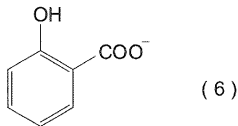
[0211] 이들 중에서 N-t-알콕시카르보닐기 함유 아미노 화합물이 바람직하고, N-t-알콕시카르보닐기 함유 환상 아민 화합물이 보다 바람직하고, N-t-알콕시카르보닐-4-히드록시피페리딘이 더 바람직하고, N-t-아밀옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘이 특히 바람직하다.

[0212] [D] 산 확산 제어제로서는, 노광에 의해 분해되어 산 확산 제어성으로서의 염기성을 상실하는 오염염 화합물을 사용할 수도 있다. 이러한 오염염 화합물로서는, 예를 들어 하기 화학식 (5-1)로 표현되는 술포늄염 화합물, 화학식 (5-2)로 표현되는 요오도늄염 화합물 등을 들 수 있다.



[0213]

[0214] 상기 화학식 (5-1) 및 화학식 (5-2) 중, R¹⁶ 내지 R²⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기 또는 할로젠 원자이다. Z⁻ 및 E⁻는 OH⁻, R²¹-COO⁻, R²¹-SO₃⁻ 또는 하기 화학식 (6)으로 표현되는 음이온이다. R²¹은 각각 독립적으로, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이다.



[0215]

[0216] 상기 술포늄염 화합물 및 요오도늄염 화합물로서는, 예를 들어 트리페닐술포늄히드록시드, 트리페닐술포늄아세테이트, 트리페닐술포늄살리실레이트, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄히드록시드, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄아세테이트, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄살리실레이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄히드록시드, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄아세테이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄히드록시드, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄아세테이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄살리실레이트, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄히드록시드, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄아세테이트, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄살리실레이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄10-캄포술포네이트, 디페닐요오도늄10-캄포술포네이트, 트리페닐술포늄10-캄포술포네이트, 4-t-부틸페닐·디페닐술포늄10-캄포술포네이트 등을 들 수 있다.

[0217] [D] 산 확산 제어제의 함유량으로서, [D] 산 확산 제어제가 [D] 산 확산 제어제인 경우, [A] 중합체 100질량부에 대하여 20,000질량부 이하가 바람직하고, 5질량부 이상 10,000질량부 이하가 보다 바람직하고, 10질량부 이상 1,000질량부 이하가 더 바람직하고, 50질량부 이상 500질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0218] 또한, [D] 산 확산 제어제의 함유량으로서, [C] 중합체 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.5질량부 이상 17질량부 이하가 보다 바람직하고, 1질량부 이상 15질량부 이하가 더 바람직하다.

[0219] [D] 산 확산 제어제의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 레지스트 패턴의 형상이 향상된다. [D] 산 확산 제어제는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수도 있다.

[0220] <[E] 용매>

- [0221] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 통상 [E] 용매를 함유한다. [E] 용매로서는, [A] 중합체, [B] 산 발생체, [C] 중합체, [D] 산 확산 제어체, 필요에 따라 함유되는 그 밖의 임의 성분을 용해 또는 분산시킬 수 있으면, 특별히 한정되지 않는다. [E] 용매로서는, 예를 들어 알코올류, 에테르류, 케톤류, 아미드류, 에스테르류 등을 들 수 있다. [E] 용매는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0222] 알코올류로서는, 예를 들어
- [0223] 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, iso-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, iso-펜탄올, 2-메틸부탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-메틸펜탄올, sec-헥산올, 2-에틸부탄올, sec-헵탄올, 3-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알코올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, n-데칸올, sec-운데실알코올, 트리메틸노닐알코올, sec-테트라데실알코올, sec-헵타데실알코올, 푸르푸릴알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 디아세톤알코올 등의 모노알코올류;
- [0224] 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 다가 알코올류;
- [0225] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 에틸렌글리콜모노-2-에틸부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르류 등을 들 수 있다.
- [0226] 에테르류로서는, 예를 들어
- [0227] 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르 등의 디알킬에테르류;
- [0228] 디페닐에테르, 아니솔 등의 방향환 함유 에테르류;
- [0229] 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르류 등을 들 수 있다.
- [0230] 케톤류로서는, 예를 들어
- [0231] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-iso-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-iso-부틸케톤, 트리메틸노나논 등의 쇄상 케톤류;
- [0232] 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논 등의 환상케톤류;
- [0233] 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤 등의 디케톤류;
- [0234] 아세토페논 등의 방향환 함유 케톤류를 들 수 있다.
- [0235] 아미드류로서는, 예를 들어
- [0236] N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드류;
- [0237] N,N'-디메틸이미다졸리돈, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드류 등을 들 수 있다.
- [0238] 에스테르류로서는, 예를 들어
- [0239] 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산iso-프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산iso-부틸, 아세트산sec-부틸, 아세트산n-펜틸, 아세트산sec-펜틸, 아세트산3-메톡시부틸, 아세트산메틸헵틸, 아세트산2-에틸부틸, 아세트산2-에틸헥실, 아세트산벤질, 아세트산시클로헥실, 아세트산메틸시클로헥실, 아세트산n-노닐, 아세트산아세트산메틸, 아세트아세트산에틸 등의 아세트산 에스테르류;
- [0240] 아세트산에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노프로필에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노부틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸

에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르의 아세트산에스테르류;

- [0241] 디아세트산글리콜, 아세트산메톡시트리글리콜, 프로피온산에틸, 프로피온산n-부틸, 프로피온산iso-아밀, 옥살산 디에틸, 옥살산디-n-부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산n-부틸, 락트산n-아밀, 말론산디에틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸 등;
- [0242] γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 락톤류;
- [0243] 디에틸카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 카르보네이트류 등을 들 수 있다.
- [0244] 탄화수소류로서는, 예를 들어
- [0245] n-펜탄, iso-펜탄, n-헥산, iso-헥산, n-헵탄, iso-헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-옥탄, iso-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류;
- [0246] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, iso-프로필벤젠, 디에틸벤젠, iso-부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디-iso-프로필벤젠, n-아밀나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다.
- [0247] 이들 중, 에스테르류, 케톤류가 바람직하고, 다가 알코올 부분 에테르의 아세트산 에스테르류, 환상 케톤류, 락톤류가 보다 바람직하고, 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥사논, γ -부티로락톤이 더 바람직하다.
- [0248] <그 밖의 임의 성분>
- [0249] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 상기 [A] 내지 [E] 성분 이외에도, 예를 들어 계면 활성제, 증감제 등의 그 밖의 임의 성분을 함유할 수도 있다. 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 그 밖의 임의 성분을 각각 1종 또는 2종 이상 함유할 수도 있다.
- [0250] [계면 활성제]
- [0251] 계면 활성제는 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 도포성, 스트리에이션, 현상성 등을 개량하는 효과를 발휘한다. 계면 활성제로서는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌n-노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 비이온계 계면 활성제를 들 수 있다. 시판품으로서, 예를 들어 KP341(신에쓰 가가꾸 고교제), 폴리플로우 No.75, 폴리플로우 No. 95(이상, 교에샤 가가꾸제), 에프톱 EF301, 에프톱 EF303, 에프톱 EF352(이상, 토켄 프로덕츠제), 메가페이스 F171, 동 F173(이상, DIC제), 플로라드 FC430, 동 FC431(이상, 스미또모 쓰리엠제), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106(이상, 아사히 가라스제) 등을 들 수 있다.
- [0252] [증감제]
- [0253] 증감제는 [B] 산 발생체의 생성량을 증가시키는 작용을 나타내는 것이며, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 「겉보기 감도」를 향상시키는 효과를 발휘한다. 증감제로서는, 예를 들어 카르바졸류, 아세토페논류, 벤조페논류, 나프탈렌류, 페놀류, 비아세틸, 예오신, 로즈벤갈, 피렌류, 안트라센류, 페노티아진류 등을 들 수 있다.
- [0254] <액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 제조 방법>
- [0255] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 [A] 중합체, [B] 산 발생체, [C] 중합체, [D] 산 확산 제어제, [E] 용매, 및 필요에 따라서 그 밖의 임의 성분을 소정의 비율로 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이 경우, 얻어진 혼합액을 공경 0.20 μ m 정도의 필터로 여과하는 것이 바람직하다. 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 고형분 농도로서는 0.1질량% 이상 50질량%가 바람직하고, 0.5질량% 이상 30질량% 이하가 보다 바람직하고, 1질량% 이상 10질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0256] <감방사선성 수지 조성물>
- [0257] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은,
- [0258] [A] 상기 화학식 (1)로 표현되는 구조 단위를 갖는 중합체,
- [0259] [B] 감방사선성 산 발생체, 및

- [0260] [C] [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 작은 중합체
- [0261] 를 함유하고,
- [0262] 이 [C] 중합체가 산 해리성기를 갖는다.
- [0263] 상기 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각을 보다 크게 하고, 현상 후에는 보다 작게 할 수 있으며, 현상 결함의 발생을 억제할 수 있다.
- [0264] <레지스트 패턴 형성 방법>
- [0265] 상기 레지스트 패턴 형성 방법은,
- [0266] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물로 레지스트막을 형성하는 공정(이하, 「레지스트막 형성 공정」이라고도 함),
- [0267] 액침 노광용 액체를 통하여 상기 레지스트막을 액침 노광하는 공정(이하, 「액침 노광 공정」이라고도 함), 및
- [0268] 상기 액침 노광된 레지스트막을 현상하는 공정(이하, 「현상 공정」이라고도 함)
- [0269] 을 갖는다.
- [0270] 상기 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 상술한 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 사용하므로, 스캔 노광의 고속화를 도모하면서 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0271] [레지스트막 형성 공정]
- [0272] 본 공정에서는 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성한다. 기판 으로서는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 종래 공지된 기판을 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어 일본 특허 공고 (평)6-12452호 공보나, 일본 특허 공개 (소)59-93448호 공보 등에 개시되어 있는 유기계 또는 무기계의 하층 반사 방지막을 기판 상에 형성할 수도 있다.
- [0273] 도포 방법으로서, 예를 들어 회전 도포(스핀 코팅), 유연 도포, 롤 도포 등을 들 수 있다. 또한, 형성되는 레지스트막의 막 두께로서는 10nm 이상 300nm 이하가 바람직하고, 30nm 이상 200nm 이하가 보다 바람직하고, 50 nm 이상 150nm 이하가 더 바람직하다.
- [0274] 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 필요에 따라 소프트 베이킹(SB)에 의해 도막 내의 용매를 휘발시킬 수도 있다. SB 온도로서는 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 배합 조성에 따라 적절히 선택되지만, 30℃ 내지 200℃가 바람직하고, 50℃ 내지 150℃가 보다 바람직하다. SB 시간으로서는 5초 내지 600초가 바람직하고, 10초 내지 300초가 보다 바람직하다.
- [0275] [노광 공정]
- [0276] 본 공정에서는 액침 노광용 액체를 통하여 상기 노광 공정에서 형성된 레지스트막을 액침 노광한다. 이 액침 노광은 소정의 마스크 및 액침 노광용 액체를 통하여 행한다. 이 액침 노광용 액체로서는, 예를 들어 물, 불소 계 불활성 액체 등을 들 수 있다. 액침 노광용 액체는 노광 파장에 대하여 투명하며, 막 상에 투영되는 광학상의 왜곡을 최소한에 그치도록 굴절률의 온도 계수가 가능한 한 작은 액체가 바람직하다. 노광 광원이 ArF 엑시머 레이저 광(파장 193nm)인 경우, 상술한 관점 외에도, 입수의 용이성, 취급의 용이성과 같은 점으로부터 물이 바람직하다. 물을 사용하는 경우, 물의 표면 장력을 감소시키고 동시에, 계면 활성력을 증대시키는 첨가제를 아주 적은 비율로 첨가할 수도 있다. 이 첨가제는 웨이퍼 상의 레지스트막을 용해시키지 않으며, 렌즈의 하면의 광학 코팅에 대한 영향을 무시할 수 있는 것이 바람직하다. 사용하는 물로서는 증류수가 바람직하다.
- [0277] 노광에 사용되는 방사선으로서 [B] 산 발생체의 종류에 따라 적절히 선택되지만, 예를 들어 자외선, 원자외선, X선, γ 선 등의 전자파; 전자선, α 선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서 원자외선이 바람직하고, ArF 엑시머 레이저 광, KrF 엑시머 레이저 광(파장 248nm)이 보다 바람직하고, ArF 엑시머 레이저 광이 보다 바람직하다. 노광량 등의 노광 조건은 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 배합 조성이나 첨가제의 종류 등에 따라서 적절히 선택된다. 상기 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서는 노광 공정을 복수회 가질 수도 있고, 복수회의 노광은 동일한 광원을 사용할 수도, 다른 광원을 사용할 수도 있지만, 1회째의 노광에는 ArF 엑시머 레이저 광을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0278] 상기 노광 후에는 노광 후 베이킹(PEB)을 행하는 것이 바람직하다. PEB를 행함으로써, 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물 중의 중합체의 산 해리성기의 해리 반응을 원활하게 진행시킬 수 있다. PEB 온도로서는 30℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하고, 50℃ 이상 150℃ 이하가 보다 바람직하다. PEB 온도 30℃ 미만에서는, 상기 해리 반응이 원활하게 진행되지 않는 경우가 있다. PEB 온도가 200℃를 초과하면, [B] 산 발생체로부터 발생하는 산이 미노광부에까지 확산되어 양호한 패턴이 얻어지기 어려운 경우가 있다.
- [0279] [현상 공정]
- [0280] 본 공정에서는 상기 노광 공정에서 액침 노광된 레지스트막을 현상한다. 현상액으로서는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH), 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물 중 적어도 1종을 용해시킨 알칼리 수용액이 바람직하다. 이 알칼리 수용액의 농도로서는 10질량% 이하가 바람직하다.
- [0281] 현상 방법으로서, 예를 들어 현상액이 채워진 조(槽) 중에 기판을 일정 시간 침지시키는 방법(디핑법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 돌우고 일정 시간 정지시킴으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 도출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 도출시키는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다
- [0282] 상기 현상 후에는 린스액으로 린스하는 것이 바람직하다. 이 린스액으로서는 물이 바람직하다. 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 사용한 경우, 현상 후의 후퇴 접촉각이 보다 작아지므로, 현상액 및 린스액이 레지스트막 표면과 양호하게 접촉할 수 있고, 그 결과 현상 결함의 발생이 효과적으로 억제된다.
- [0283] <실시예>
- [0284] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.
- [0285] [¹H-NMR 분석 및 ¹³C-NMR 분석]
- [0286] ¹H-NMR 분석 및 ¹³C-NMR 분석은 핵자기 공명 장치(JNM-ECX400, 닛본 덴시제)를 사용하고, 측정 용매로서 CDC₃을 사용하여, 테트라메틸실란(TMS)을 내부 표준으로 하여 측정하였다.
- [0287] [Mw 및 Mn 측정]
- [0288] 중합체의 Mw 및 Mn은 하기 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다.
- [0289] GPC칼럼: G2000HXL 2개, G3000HXL 1개, G4000HXL 1개(도소제)
- [0290] 용출 용매: 테트라히드로푸란
- [0291] 유량: 1.0mL/분
- [0292] 칼럼 온도: 40℃
- [0293] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0294] 검출기: 시차 굴절계
- [0295] <화합물의 합성>
- [0296] [합성예 1]
- [0297] 적하 깔때기 및 응축기를 구비하고 건조시킨 1L의 3구 반응기에, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-부탄디올 120.9g, 트리에틸아민 62.9g 및 디클로로메탄 200mL를 투입하고, 빙욕으로 0℃까지 냉각시켰다. 이어서, 2-(브로모메틸)아크릴산에틸 100.0g을 30분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 침전물을 여과에 의해 제거하고, 얻어진 여과액에 1N 염산 200mL를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 얻어진 유기층을 물 및 포화 식염수로 순차 세정하였다. 계속해서, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 나서 감압 농축하였다. 그 후, 감압 증류에 의해 정제를 행하여, 하기 화학식 (S-1)로 표현되는 화합물

137.8g(수율 82%)을 합성하였다.

[0298] ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0299] ¹H-NMR(CDC1₃) δ : 1.31(t,3H), 2.27-2.30(m,2H), 3.89-3.91(m,2H), 4.22-4.28(m,4H), 5.81(s,1H), 6.37(s,1H)

[0300] [합성예 2]

[0301] 합성예 1에 있어서, 2-(브로모메틸)아크릴산에틸 100.0g 대신에 2-(브로모메틸)아크릴산메틸 92.7g을 사용한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 조작하여, 하기 화학식 (S-2)로 표현되는 화합물 124.1g을 합성하였다(수율 77%).

[0302] ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0303] ¹H-NMR(CDC1₃) δ : 2.29-2.32(m,3H), 3.90-3.93(m,2H), 4.23-4.30(m,4H), 5.83(s,1H), 6.35(s,1H)

[0304] [합성예 3]

[0305] 적하 깔때기 및 응축기를 구비하고 건조시킨 1L의 3구 반응기에, 메타크릴산 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 23.6g, N,N'-디브로모-N,N'-1,2-에틸렌비스(2,5-디메틸벤젠술폰아미드) 55.4g 및 디벤조일퍼옥시드 24.2g을 테트라클로로에탄 1,000mL에 용해시키고, 실온에서 1시간 교반하였다. 그 후, 반응액에 물 1,000mL를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 얻어진 유기층을 포화 식염수로 세정하였다. 계속해서, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 나서 감압 농축하여, 전구체 22.0g(수율 70%)을 얻었다. 이어서, 적하 깔때기 및 응축기를 구비하고 건조시킨 1L의 3구 반응기에, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-부탄디올 14.8g, 트리에틸아민 7.1g, 디클로로메탄 200mL를 첨가하고, 빙욕으로 0℃까지 냉각시켰다. 그리고 나서, 상기 합성한 전구체 22.0g을 30분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 침전물을 여과에 의해 제거하고, 얻어진 여과액에 1N 염산 200mL를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 얻어진 유기층을 물 및 포화 식염수로 순차 세정하였다. 계속해서, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압 농축하고 나서 감압 증류에 의한 정제를 행하여, 하기 화학식 (S-3)으로 표현되는 화합물 25.0g(수율 80%)을 합성하였다.

[0306] ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0307] ¹H-NMR(CDC1₃) δ : 3.85(s,1H), 3.90-3.93(m,2H), 4.23-4.30(m,4H), 5.83(s,1H), 6.35(s,1H)

[0308] [합성예 4]

[0309] 합성예 1에 있어서, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-부탄디올 120.9g 대신에 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-펜탄디올 128.9g을 사용한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 조작하여, 하기 화학식 (S-4)로 표현되는 화합물 20.6g을 합성하였다(수율 75%).

[0310] ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0311] ¹H-NMR(CDC1₃) δ : 1.31(t,3H), 1.50(t,3H), 2.27-2.30(m,2H), 3.54(q,1H), 3.89-3.91(m,2H), 4.22-4.28(m,2H), 5.81(s,1H), 6.37(s,1H)

[0312] [합성예 5]

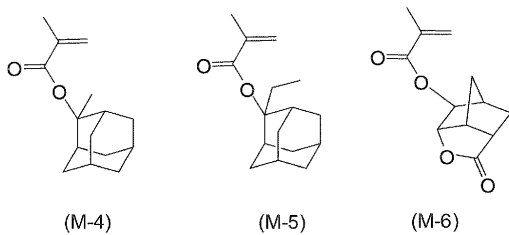
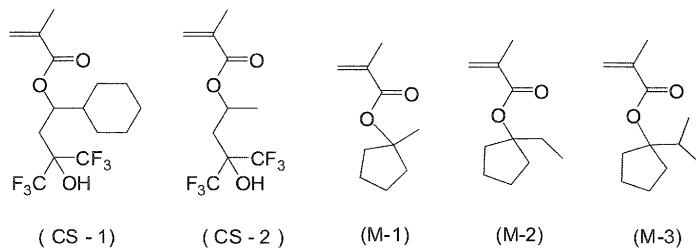
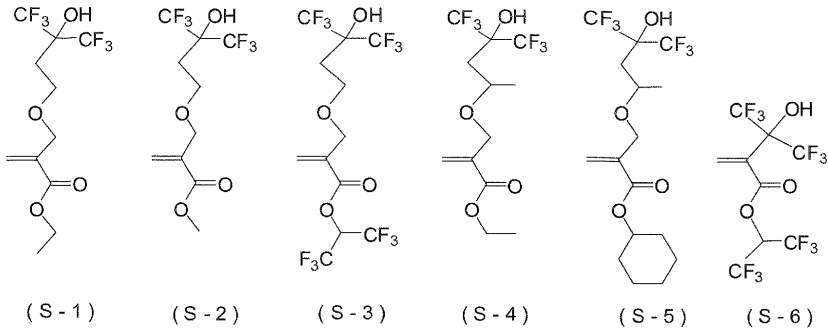
[0313] 합성예 3에 있어서, 메타크릴산1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 23.6g 대신에 메타크릴산시클로헥실 16.8g, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-부탄디올 14.8g 대신에 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-펜탄디올 15.8g을 사용한 것 이외에는 합성예 3과 마찬가지로 조작하여, 하기 화학식 (S-5)로 표현되는 화합물 27.4g을 합성하였다(수율 70%).

[0314] ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0315] ¹H-NMR(CDC1₃) δ : 1.21-1.56(m,10H), 2.27-2.30(m,2H), 3.89-3.91(m,2H), 4.12-4.20(m,1H), 4.22-4.28(m,4H), 5.81(s,1H), 6.37(s,1H)

[0316] <[A] 중합체의 합성>

[0317] [A] 중합체의 합성에 사용한 단량체를 이하에 나타낸다.



[0318]

[0319] [합성예 6] (중합체 (A-1)의 합성)

[0320]

상기 화합물 (S-1) 8.77g(80몰%), 화합물 (M-2) 1.23g(20몰%)을 10g의 2-부타논에 용해시키고, AIBN 0.42g을 더 용해시켜 단량체 용액을 제조하였다. 계속해서, 20g의 2-부타논을 넣은 100mL의 3구 플라스크를 30분 질소 퍼징한 후, 교반하면서 80℃로 가열하고, 상기 제조한 단량체 용액을 적하 깔때기로 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 반응 용액을 수냉하여 30℃ 이하로 냉각시켰다. 200g의 메탄올 중에 냉각시킨 중합 반응 용액을 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과분별하였다. 여과분별한 백색 분말을 40g의 메탄올로 2회 세정한 후, 여과분별하고, 50℃에서 17시간 건조시켜서 백색 분말상의 중합체 (A-1)을 합성하였다(6.2g, 수율 62%). 중합체 (A-1)의 Mw는 4,500이며, Mw/Mn은 1.43이었다. ¹³C-NMR 분석의 결과, (S-1)에서 유래되는 구조 단위, (M-2)에서 유래되는 구조 단위의 함유 비율은 각각 77.9몰% 및 22.1몰%이었다.

[0321]

[합성예 7 내지 13](중합체 (A-2) 내지 (A-6) 및 (CA-1) 및 (CA-2)의 합성)

[0322]

표 1에 나타내는 종류 및 양의 화합물을 사용한 것 이외에는 합성예 6과 마찬가지로 조작하여, 각 중합체를 합성하였다. 합성한 중합체 중의 각 구조 단위의 함유 비율, Mw 및 Mw/Mn을 표 1에 함께 나타낸다.

표 1

	[A]성분	화합물 사용량		중합체 중 구조 단위	물성값	
		종류	사용량 (물 %)	함유 비율 (물 %)	Mw	Mw/Mn
합성예6	A-1	M-2	20	22.1	4,500	1.43
		S-1	80	77.9		
합성예7	A-2	M-2	20	21.8	4,500	1.41
		S-2	80	78.2		
합성예8	A-3	M-2	20	17.6	4,500	1.41
		S-3	80	82.4		
합성예9	A-4	M-2	20	18.9	4,500	1.41
		S-4	80	81.1		
합성예10	A-5	M-2	20	21.2	4,500	1.43
		S-5	80	78.8		
합성예11	A-6	M-2	20	17.9	4,500	1.42
		S-6	80	82.1		
합성예12	CA-1	M-2	20	18.2	4,500	1.42
		CS-1	80	81.8		
합성예13	CA-2	M-2	20	20.0	4,500	1.43
		CS-2	80	80.0		

[0323]

[0324] <[C] 중합체의 합성>

[0325] [합성예 14]

[0326] 상기 화합물 (M-1) 43.1g(50몰%), 화합물 (M-6) 56.9g(50몰%)을 100g의 2-부타논에 용해시키고, AIBN 4.21g을 더 용해시켜 단량체 용액을 제조하였다. 계속해서, 200g의 2-부타논을 넣은 1,000mL의 3구 플라스크를 30분 질소 퍼징한 후, 교반하면서 80℃로 가열하고, 상기 제조한 단량체 용액을 적하 깔때기로 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 반응 용액을 수냉하여 30℃ 이하로 냉각시켰다. 2,000g의 메탄올 중에 냉각시킨 중합 반응 용액을 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과분별하였다. 여과분별한 백색 분말을 400g의 메탄올로 2회 세정한 후, 여과분별하고, 50℃에서 17시간 건조시켜서 백색 분말상의 중합체 (C-1)을 합성하였다(62.3g, 수율 62%). 중합체 (C-1)의 Mw는 5,500이며, Mw/Mn은 1.41이었다. ¹³C-NMR 분석의 결과, (M-1)에서 유래되는 구조 단위 및 (M-6)에서 유래되는 구조 단위의 함유 비율은 각각 48.2몰% 및 51.8몰%였다.

[0327] [합성예 15 및 16]

[0328] 표 2에 나타내는 종류 및 양의 화합물을 사용한 것 이외에는 합성예 14와 마찬가지로 조작하여, 각 중합체를 합성하였다. 합성한 중합체의 각 구조 단위의 함유 비율, Mw 및 Mw/Mn을 표 2에 함께 나타낸다.

표 2

	[C] 중합체	화합물		중합체 중 구조 단위	물성값	
		종류	사용량 (물 %)	함유 비율 (물 %)	Mw	Mw/Mn
합성예14	C-1	M-1	50	48.2	5,500	1.41
		M-6	50	51.8		
합성예15	C-2	M-2	20	21.1	5,500	1.43
		M-4	30	28.5		
		M-5	10	8.8		
		M-6	40	41.6		
합성예16	C-3	M-3	30	30.8	5,500	1.41
		M-4	30	29.1		
		M-6	40	40.1		

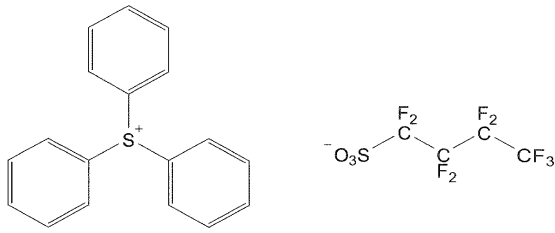
[0329]

[0330] <액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 제조>

[0331] 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 제조에 사용한 각 성분을 하기에 나타낸다.

[0332] [[B] 산 발생제]

[0333] B-1: 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트(하기 화학식 (B-1)로 표현되는 화합물)

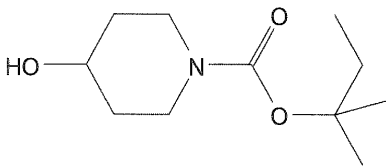


(B - 1)

[0334]

[0335] [[D] 산 확산 제어제]

[0336] D-1: N-t-아밀옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘(하기 화학식 (D-1)로 표현되는 화합물)



(D - 1)

[0337]

[0338] [[E] 용매]

[0339] E-1: 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0340] E-2: 시클로헥사논

[0341] E-3: γ-부티로락톤

[0342] [실시에 1](액침 노광용 감방사선성 수지 조성물 (J-1)의 제조)

[0343] [A] 중합체로서의 (A-1) 5질량부, [C] 중합체로서의 (C-1) 100질량부, [B] 산 발생체로서의 (B-1) 9.9질량부, [D] 산 확산 제어체로서의 (D-1) 7.9질량부 및 [E] 용매로서의 (E-1) 2,590질량부, (E-2) 1,110질량부 및 (E-3) 200질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합액을 공경 0.20μm의 필터로 여과하여 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물 (J-1)을 제조하였다.

[0344] [실시에 2 내지 8 및 비교예 1 및 2](액침 노광용 감방사선성 수지 조성물 (J-2) 내지 (J-8) 및 (CJ-1) 및 (CJ-2)의 제조)

[0345] 표 3에 나타내는 종류 및 배합량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 조작하여, 각 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 제조하였다.

[0346] <평가>

[0347] 제조한 각 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하였다. 기판은 후퇴 접촉각의 측정시에는 8인치 실리콘 웨이퍼로 하고, 현상 결함수의 측정시에는 하층 반사 방지막(ARC66, 닛산 가가꾸제)을 형성한 12인치 실리콘 웨이퍼로 하였다. 형성한 각 레지스트막에 대하여 이하의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 3에 함께 나타낸다.

[0348] [후퇴 접촉각]

[0349] 형성한 레지스트막에 대해서, 실온 23℃, 습도 45%, 상압의 환경 하에서, 접촉각계(DSA-10, 크루스(KRUS)제)를 사용하여, 이하의 순서대로 후퇴 접촉각을 측정하였다.

[0350] DSA-10의 바늘을 측정 전에 아세톤과 이소프로필알코올로 세정하고, 계속하여 바늘에 물을 주입하고, 웨이퍼 스

테이지 상에 레지스트막을 형성한 웨이퍼를 세팅한다. 레지스트막 표면과 바늘의 선단 거리가 1mm 이하가 되도록 스테이지의 높이를 조정하고, 이어서 바늘로부터 물을 배출하여 레지스트막 상에 25 μ L의 물방울을 형성한 후, 바늘에 의해 물방울을 10 μ L/분의 속도로 180초간 흡인함과 동시에, 접촉각을 매초 측정하였다. 접촉각이 안정된 시점부터 함께 20점의 접촉각에 대하여 평균값을 산출하여 후퇴 접촉각($^{\circ}$)으로 하였다.

[0351] (SB 후의 후퇴 접촉각)

[0352] 8인치 실리콘 웨이퍼 상에, 각 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 100 $^{\circ}$ C에서 60초간 SB를 행하여 막 두께 110nm의 레지스트막을 형성하였다. 이 레지스트막 표면에 있어서의 후퇴 접촉각을 「SB 후의 후퇴 접촉각」으로 하였다.

[0353] (현상 후의 후퇴 접촉각)

[0354] 8인치 실리콘 웨이퍼 상에, 각 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 100 $^{\circ}$ C에서 60초간 SB를 행하여 막 두께 110nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 현상 장치(클린 트랙 ACT8, 도쿄 일렉트론제)의 GP 노즐에 의해 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 의해 30초간 현상하고, 15초간 순수(純水)에 의해 린스한 후, 2,000rpm으로 액 털기 건조시킨 후의 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각을 「현상 후의 후퇴 접촉각」으로 하였다.

[0355] [현상 결함수]

[0356] 하층 반사 방지막(ARC66, 닛산 가가꾸제)을 형성한 12인치 실리콘 웨이퍼 상에, 각 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 100 $^{\circ}$ C에서 60초간 SB를 행하여 막 두께 110nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막을 ArF 엑시머 레이저 액침 노광 장치(NSR S610C, 니콘(NIKON)제)를 사용하여, NA=1.3, ratio=0.812, Crosspole의 조건에 의해, 선폭 55nm의 라인 앤드 스페이스 형성용의 마스크 패턴을 개재하여 노광하였다. 노광 후, 120 $^{\circ}$ C에서 60초간 PEB를 행하였다. 그 후, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 의해 현상하고, 수세, 건조시켜 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다. 이때, 폭 55nm의 라인 앤드 스페이스를 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하였다. 이 최적 노광량으로 웨이퍼 전체면에 선폭 55nm의 라인 앤드 스페이스를 형성하고, 현상 결함 검사용 웨이퍼로 하였다. 또한, 레지스트 패턴의 측장에는 주사형 전자 현미경(S-9380, 히타치 하이테크놀러지즈제)을 사용하였다. 상기 얻어진 현상 결함 검사용 웨이퍼 상의 현상 결함수를, 결함 검사 장치(KLA2810, KLA-텐코르(Tencor)제)를 사용하여 측정하였다. 측정된 결함을, 레지스트 유래라고 판단되는 것과 외부 유래의 이물질로 분류하였다. 분류 후, 레지스트 유래라고 판단되는 것의 수를 합계하여 「현상 결함수」로 하였다. 현상 결함수의 수치를 표 3에 나타낸다. 상기 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물의 현상 결함 억제성은, 현상 결함수가 50개/웨이퍼 미만인 경우에는 「양호」라고, 50개/웨이퍼 이상인 경우에는 「불량」이라고 판단할 수 있다.

표 3

실시예	액침 노광용 감방사선성 수지 조성물	조 성										평가결과		
		[A] 성분		[C] 중합제		[B] 산발생제		[D] 산 화산 계이제		[E] 용매		후퇴 접촉각 (°)	현상 후	현상 결함수
		종류	배합량 (질량부)	종류	배합량 (질량부)	종류	배합량 (질량부)	종류	배합량 (질량부)	종류	배합량 (질량부)	SB 후	현상 후	현상 결함수
실시예1	J-1	A-1	5	C-1	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	78	<10	0
실시예2	J-2	A-2	5	C-1	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	79	<10	0
실시예3	J-3	A-3	5	C-1	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	81	<10	0
실시예4	J-4	A-4	5	C-1	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	81	<10	0
실시예5	J-5	A-5	5	C-1	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	82	<10	0
실시예6	J-6	A-6	5	C-1	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	77	<10	0
실시예7	J-7	A-4	5	C-2	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	81	<10	0
실시예8	J-8	A-4	5	C-3	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	81	<10	0
비교예1	CJ-1	CA-1	5	C-1	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	76	45	1,532
비교예2	CJ-2	CA-2	5	C-2	100	B-1	9.9	D-1	7.9	E-1/E-2/E-3	2,590/1,110/200	74	35	1,354

[0357]

[0358]

표 3의 결과로부터 명백해진 바와 같이, 실시예의 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물을 사용한 경우에는, 비교예의 것과 비교하여 후퇴 접촉각이 SB 후에는 보다 크고, 현상 후에 있어서는 크게 저하되어 있는 것을 확인할 수 있고, 액침 노광시와 현상 후에 있어서는 후퇴 접촉각 변화가 우수한 것을 알았다. 또한, 실시예의 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물에 따르면, 현상 결함이 매우 발생하기 어려운 것을 알았다.

산업상 이용가능성

[0359]

본 발명의 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 따르면, 스캔 노광의 고속화를 도모하면서 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명은 액침 노광 공정에 적절하게 사용할 수 있고, 그의 생산성 향상 및 형성되는 레지스트 패턴의 품질 향상을 도모할 수 있다.