



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월28일  
(11) 등록번호 10-2447850  
(24) 등록일자 2022년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/004 (2013.01)  
G03F 7/039 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-7009792  
(22) 출원일자(국제) 2017년10월04일  
심사청구일자 2020년09월24일  
(85) 번역문제출일자 2019년04월05일  
(65) 공개번호 10-2019-0067169  
(43) 공개일자 2019년06월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/036196  
(87) 국제공개번호 WO 2018/070327  
국제공개일자 2018년04월19일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2016-201995 2016년10월13일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2008304590 A  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
제이에스알 가부시끼가이샤  
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오  
(72) 발명자  
가네코, 테츠로우  
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내  
나루오카, 다케히코  
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내  
(74) 대리인  
장수길, 오현식, 이석재

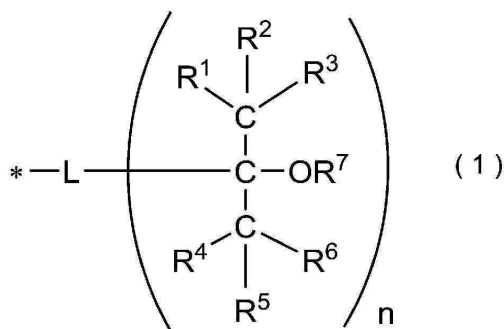
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김효석

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

(57) 요약

본 발명은 우수한 LWR 성능, CDU 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성 및 노광 여유도를 수반하는 감방사선성 수지 조성물의 제공을 목적으로 한다. 동일하거나 또는 상이한 중합체 중에, 제1, 제2 및 제3 구조 단위를 갖는 중합체 성분과, 제1 및 제2 감방사선성 산 발생제를 포함하는 감방사선성 산 발생제 성분을 함유하는 감방사선성 수지 조성물로서, 제1 구조 단위가 하기 식 (1)로 표시되는 기를, 제2 구조 단위가 방향환에 결합한 수산기를, 제3 구조 단위가 산 해리성기를 포함하고, 제1 산 발생제가 술포기에 인접하는 탄소 원자에 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하는 술포산을, 제2 산 발생제가 술포기에 인접하는 탄소 원자 및 이것에 인접하는 탄소 원자의 어느 쪽에도 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하고 있지 않은 술포산, 또는 카르복시기에 인접하는 탄소 원자에 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하는 카르복실산을 발생한다.



(52) CPC특허분류  
*G03F 7/2004* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌  
JP2007304537 A  
JP2012073606 A  
JP2011008237 A  
JP2016085382 A

---

명세서

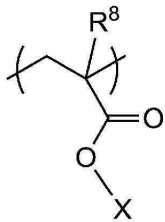
청구범위

청구항 1

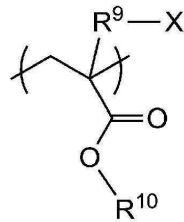
동일하거나 또는 상이한 중합체 중에, 제1 구조 단위, 제2 구조 단위 및 제3 구조 단위를 갖는 중합체 성분과, 제1 감방사선성 산 발생제 및 제 2 감방사선성 산 발생제를 포함하는 감방사선성 산 발생제 성분을 함유하는 감방사선성 수지 조성물로서,

상기 제1 구조 단위가 하기 식 (i-1) 또는 식 (i-2)로 표시되는 구조 단위이고, 상기 제2 구조 단위가 하기 식 (ii-1)로 표시되는 구조 단위이고, 상기 제3 구조 단위가 하기 식 (iii-1) 또는 식 (iii-2)로 표시되는 구조 단위이고,

상기 제1 감방사선성 산 발생제가, 술포기에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이 탄소 원자에 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하는 술포산을 발생하고, 상기 제2 감방사선성 산 발생제가, 술포기에 인접하는 탄소 원자와 이 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이들 탄소 원자의 어느 쪽에도 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하고 있지 않은 술포산, 또는 카르복시기에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이 탄소 원자에 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하는 카르복실산을 발생하는 감방사선성 수지 조성물.

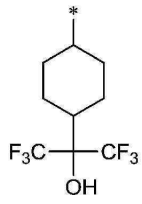


(i-1)

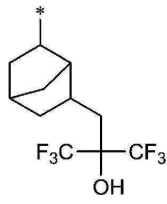


(i-2)

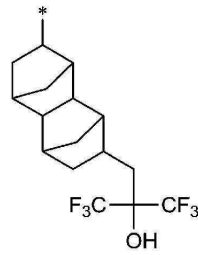
[식 (i-1) 및 (i-2) 중, R<sup>8</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R<sup>9</sup>는 단결합, -O- 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이고, R<sup>10</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, X는 하기 식 (1-1) 내지 (1-12)로 표시되는 기임:



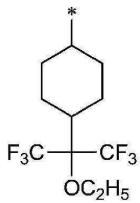
(1-1)



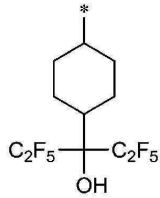
(1-2)



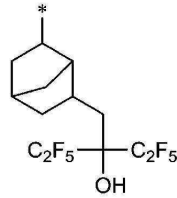
(1-3)



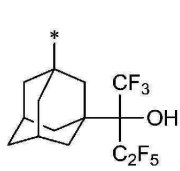
(1-4)



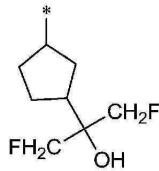
(1-5)



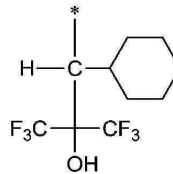
(1-6)



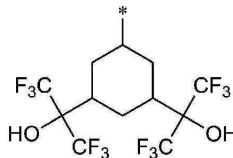
(1-7)



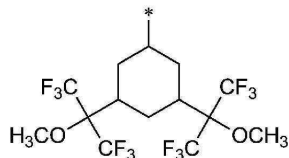
(1-8)



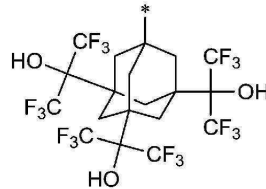
(1-9)



(1-10)

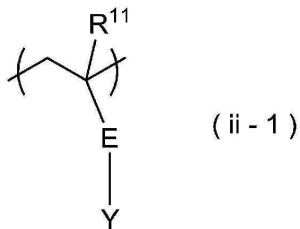


(1-11)



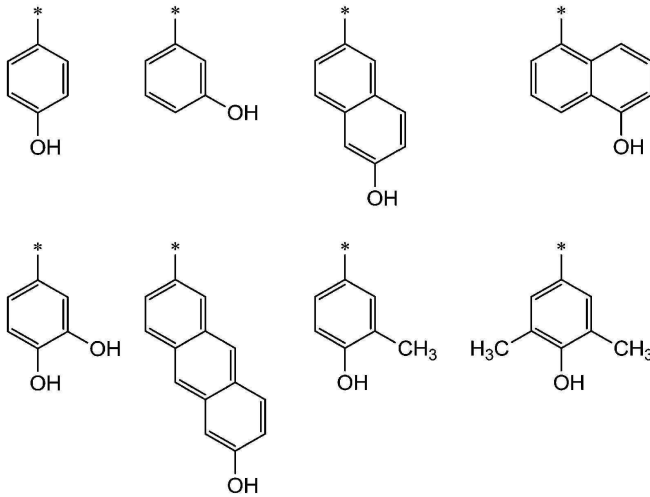
(1-12)

(식 (1-1) 내지 (1-12) 중, \*는 X가 결합하는 산소 원자 또는 R<sup>9</sup>와의 결합 부위를 나타냄)

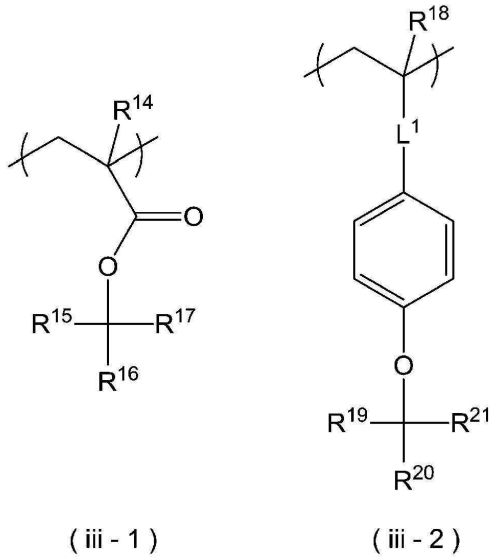


(ii-1)

[식 (ii-1) 중, R<sup>11</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, E는 단결합, -O-, -CO-, -COO- 또는 -CONH-이고, Y는 하기 식으로 표시되는 기임:



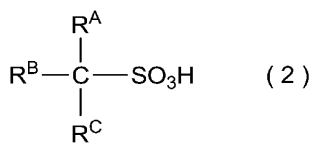
(식 중, \*는 Y가 결합하는 E와의 결합 부위를 나타냄)



[식 (iii-1) 및 (iii-2) 중, R<sup>14</sup>는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R<sup>15</sup>는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이고, R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는 이들 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 지환 구조를 나타내고, R<sup>18</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이고, L<sup>1</sup>은 단결합, -CCOO- 또는 -CONH-이고, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 옥시 탄화수소기임]

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 제2 감방사선성 산 발생제로부터 발생하는 술폰산이, 하기 식 (2)로 표시되는 감방사선성 수지 조성물.

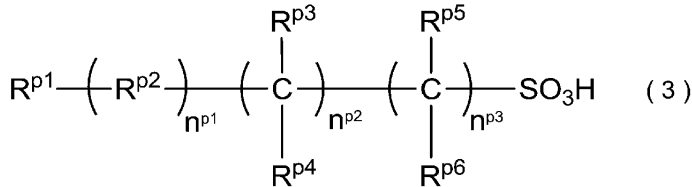


(식 (2) 중, R<sup>A</sup>, R<sup>B</sup> 및 R<sup>C</sup>는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이거나, 또는 이들 기 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 지환 구조

를 나타내고, 단, 상기 유기기에 있어서의 술포기에 인접하는 탄소 원자와의 결합 부위는 탄소 원자이고, 이 탄소 원자에는 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기가 결합하고 있지 않고, R<sup>A</sup>, R<sup>B</sup> 및 R<sup>C</sup> 중 적어도 하나는 상기 유기기임)

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 감방사선성 산 발생제로부터 발생하는 술포산이, 하기 식 (3)으로 표시되는 감방사선성 수지 조성물.



(식 (3) 중, R<sup>p1</sup>은 환원수 6 이상의 환 구조를 포함하는 1가의 기이고, R<sup>p2</sup>는 2가의 연결기이고, R<sup>p3</sup> 및 R<sup>p4</sup>는 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이고, R<sup>p5</sup> 및 R<sup>p6</sup>은 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이고, n<sup>p1</sup>은 0 내지 10의 정수이고, n<sup>p2</sup>는 0 내지 10의 정수이고, n<sup>p3</sup>은 1 내지 10의 정수이고, 단, n<sup>p1</sup>+n<sup>p2</sup>+n<sup>p3</sup>은 30 이하이고, n<sup>p1</sup>이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>p2</sup>는 동일해도 상이해도 되고, n<sup>p2</sup>가 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>p3</sup>은 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>p4</sup>는 동일해도 상이해도 되고, n<sup>p3</sup>이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>p5</sup>는 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>p6</sup>은 동일해도 상이해도 됨)

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 산 확산 제어제를 더 함유하는 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 성분보다도 불소 원자의 질량 함유율이 큰 중합체를 더 함유하는 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 성분의 함유량이, 고형분 환산으로 50질량% 이상인 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 성분을 구성하는 전체 구조 단위에 대한 상기 제2 구조 단위의 함유 비율이, 20몰% 이상 70몰% 이하인 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 성분을 구성하는 전체 구조 단위에 대한 상기 제1 구조 단위의 함유 비율이, 5몰% 이상 50몰% 이하인 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 감방사선성 산 발생제 성분 전체에 대한 상기 제1 감방사선성 산 발생제 및 제 2 감방사선성 산 발생제의 합계 함유량이, 70질량% 이상인 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 감방사선성 산 발생제 성분 전체에 대한 상기 제1 감방사선성 산 발생제의 함

유량이, 10질량% 이상인 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 11**

기판의 한쪽 면에, 제1항 또는 제2항에 기재된 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정과,  
 상기 도공 공정에 의해 얻어지는 레지스트막을 노광하는 공정과,  
 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정  
 을 구비하는 레지스트 패턴 형성 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 노광 공정에서 사용하는 방사선이, 극단 자외선 또는 전자선인 레지스트 패턴 형성 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

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

**배경 기술**

[0002] 반도체 디바이스, 액정 디바이스 등의 각종 전자 디바이스 구조의 미세화에 수반하여, 리소그래피 공정에서의 레지스트 패턴의 가일층의 미세화가 요구되고 있고, 그 때문에, 여러가지 감방사선성 수지 조성물이 검토되고 있다. 이러한 감방사선성 수지 조성물은, ArF 엑시머 레이저 등의 원자외선, 극단 자외선(EUV), 전자선 등의 노광광의 조사에 의해 노광부에 산을 생성시켜, 이 산의 촉매 작용에 의해 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해 속도에 차를 발생시켜, 기판 상에 레지스트 패턴을 형성시킨다.

[0003] 이러한 감방사선성 수지 조성물에는, 해상성 및 레지스트 패턴의 단면 형상의 직사각형성이 우수할 뿐만 아니라, 라인 앤 스페이스 패턴 형성에 있어서의 LWR(Line Width Roughness) 성능 및 홀 패턴 형성에 있어서의 CDU(Critical Dimension Uniformity)가 우수함과 함께, 노광 여유도도 우수하고, 고정밀도의 패턴을 높은 수율로 얻어지는 것이 요구된다. 이 요구에 대하여, 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 중합체의 구조가 여러가지 검토되고 있고, 부티로락톤 구조, 노르보르난 락톤 구조 등의 락톤 구조를 가짐으로써, 레지스트 패턴의 기판에 대한 밀착성을 높임과 함께, 이들의 성능을 향상할 수 있는 것이 알려져 있다(일본 특허 공개 평11-212265호 공보, 일본 특허 공개 제2003-5375호 공보 및 일본 특허 공개 제2008-83370호 공보 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평11-212265호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-5375호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2008-83370호 공보

**발명의 내용**

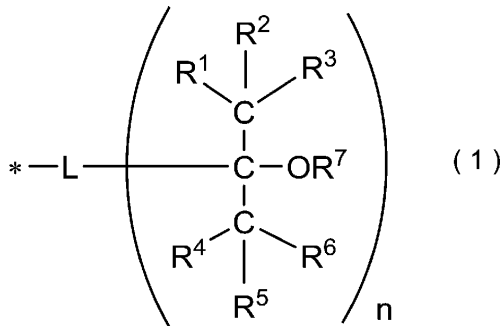
**해결하려는 과제**

[0005] 그러나, 레지스트 패턴의 미세화가 선 폭 50nm 이하의 레벨까지 진전하고 있는 현재에 있어서는, 상기 성능의 요구 레벨은 더욱 높아지고, 상기 종래의 감방사선성 수지 조성물로는, 이들 요구를 충족시키지 못한다.

[0006] 본 발명은 이상과 같은 사정에 기초하여 이루어진 것이고, 그 목적은, 우수한 LWR 성능, CDU 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성 및 노광 여유도를 수반하는 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 발명은, 동일하거나 또는 상이한 중합체 중에, 제1 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I)」이라고도 함), 제2 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II)」라고도 함) 및 제3 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III)」이라고도 함)를 갖는 중합체 성분(이하, 「[A] 중합체 성분」이라고도 함)과, 제1 감방사선성 산 발생제(이하, 「[B1] 산 발생제」라고도 함) 및 제2 감방사선성 산 발생제(이하, 「[B2] 산 발생제」라고도 함)를 포함하는 감방사선성 산 발생제 성분(이하, 「[B] 산 발생제 성분」이라고도 함)을 함유하는 감방사선성 수지 조성물로서, 상기 구조 단위 (I)이 하기 식 (1)로 표시되는 기(이하, 「기 (I)」이라고도 함)를 포함하는 구조 단위, 상기 구조 단위 (II)가 방향환에 결합한 수산기를 포함하는 구조 단위, 상기 구조 단위 (III)이 산 해리성기를 포함하는 구조 단위이고, 상기 [B1] 산 발생제가, 술포기에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이 탄소 원자에 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하는 술포산을 발생하고, 상기 [B2] 산 발생제가, 술포기에 인접하는 탄소 원자와 이 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이들 탄소 원자의 어느 쪽에도 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하고 있지 않은 술포산, 또는 카르복시기에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이 탄소 원자에 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하는 카르복실산을 발생하는 감방사선성 수지 조성물이다.



[0008]

[0009] (식 (1) 중, L은 환원수 3 내지 20의 지환 구조를 포함하는 탄소수 3 내지 20의 (n+1)가의 유기기이고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, 단, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup> 중 적어도 하나는, 불소 원자 또는 적어도 1개의 불소 원자를 포함하는 유기기이고, R<sup>7</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이고, n은 1 내지 3의 정수이고, n이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>1</sup>은 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>2</sup>는 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>3</sup>은 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>4</sup>는 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>5</sup>는 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>6</sup>은 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>7</sup>은 동일해도 상이해도 되고, \*는 상기 제1 구조 단위에 있어서의 상기 식 (1)로 표시되는 기 이외의 부분에 결합하는 부위를 나타냄)

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 다른 발명은, 기관의 한쪽 면에, 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정과, 상기 도공 공정에 의해 얻어지는 레지스트막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

**발명의 효과**

[0011] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 우수한 노광 여유도를 발휘하면서, LWR 및 CDU가 작고, 해상도가 높고, 또한 단면 형상의 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 이들은 금후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스 제조용에 적합하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] <감방사선성 수지 조성물>

[0013] 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체 성분과 [B] 산 발생제 성분을 함유한다. 당해 감방사선성 수지 조



성물은, 적합 성분으로서, [C] 산 확산 제어제, [D] 용매 및 [A] 중합체 성분보다도 불소 원자의 질량 함유율이 큰 중합체(이하, 「[E] 중합체」라고도 함)를 함유하고 있어도 되고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 기타의 임의 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0014] 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체 성분과 [B] 산 발생제 성분을 함유함으로써, 우수한 LWR 성능, CDU 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성 및 노광 여유도(이하, 이들을 통합하여 「LWR 성능 등」이라고도 함)를 수반한다. 당해 감방사선성 수지 조성물이 상기 구성을 구비함으로써 상기 효과를 발휘하는 이유에 대해서는 반드시 명확하지 않지만, 예를 들어 이하와 같이 추정할 수 있다. 즉, 당해 감방사선성 수지 조성물에 있어서, [A] 중합체 성분이, 산 해리성기 이외에, 지환 구조를 포함하여 비교적 부피가 크고, 또한 불소 원자를 포함하는 기 (I) 및 수산기가 결합한 방향환을 가짐으로써, 발생하는 산의 확산 길이를 보다 적당하게 짧게 할 수 있고, 또한 [B] 산 발생제 성분이 [B1] 발생제 및 [B2] 산 발생제를 모두 포함함으로써, 상대적으로 강한 산과 약한 산을 발생할 수 있다. 이들의 상승 효과로서, LWR 성능 등을 향상시킬 수 있다고 생각된다. 이하, 각 성분 에 대하여 설명한다.

[0015] <[A] 중합체 성분>

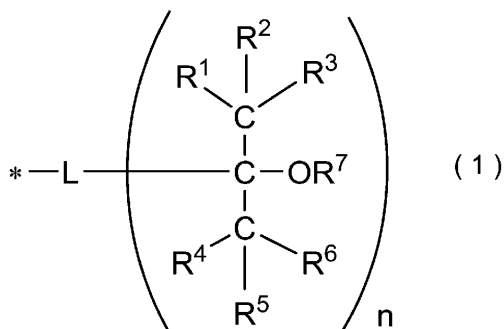
[0016] [A] 중합체 성분은, 동일하거나 또는 상이한 중합체 중에, 구조 단위 (I), 구조 단위 (II) 및 구조 단위 (III) 을 갖는 중합체 성분이다.

[0017] [A] 중합체 성분의 형태로서는, 예를 들어 (i) 동일 중합체 중에 구조 단위 (I), 구조 단위 (II) 및 구조 단위 (III)을 갖는 중합체를 포함하는, (ii) 구조 단위 (I) 및 구조 단위 (II)를 갖는 중합체와, 구조 단위 (III)을 갖는 중합체를 포함하는, (iii) 구조 단위 (I)을 갖는 중합체와, 구조 단위 (II) 및 구조 단위 (III)을 갖는 중합체를 포함하는, (iv) 구조 단위 (I) 및 구조 단위 (III)을 갖는 중합체와, 구조 단위 (II)를 갖는 중합체를 포함하는, (v) 구조 단위 (I)을 갖는 중합체와, 구조 단위 (II)를 갖는 중합체와, 구조 단위 (III)을 갖는 중합체를 포함하는, (vi) 구조 단위 (I) 및 구조 단위 (III)을 갖는 중합체와, 구조 단위 (II) 및 구조 단위 (III)을 갖는 중합체를 포함하는 등을 들 수 있다. [A] 중합체 성분은, 상기 각 중합체를 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다. 이들 중에서 (i), (ii) 및 (vi)이 바람직하다.

[0018] [A] 중합체 성분은, 구조 단위 (I) 내지 (III)을 갖는 동일하거나 또는 상이한 중합체 중에, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술폰 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 구조 단위 (IV) 및 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위 (V)를 갖고 있어도 되고, 구조 단위 (I) 내지 (V) 이외의 기타의 구조 단위를 갖고 있어도 된다. [A] 중합체 성분은, 각 구조 단위를 1종 또는 2종 이상 갖고 있어도 된다. 이하, 각 구조 단위에 대하여 설명한다.

[0019] [구조 단위 (I)]

[0020] 구조 단위 (I)은, 하기 식 (1)로 표시되는 기를 포함하는 구조 단위이다.



[0021]

[0022] 상기 식 (1) 중, L은 환원수 3 내지 20의 지환 구조를 포함하는 탄소수 3 내지 20의 (n+1)개의 유기기이다. R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1개의 유기기이다. 단, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup> 중 적어도 하나는, 불소 원자 또는 적어도 1개의 불소 원자를 포함하는 유기기이다. R<sup>7</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1개의 유기기이다. n은 1 내지 3의 정수이다. n이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>1</sup>은 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>2</sup>는 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>3</sup>은 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>4</sup>는 동일해도

상이해도 되고, 복수의 R<sup>5</sup>는 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>6</sup>은 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R<sup>7</sup>은 동일해도 상이해도 된다. \*는 상기 제1 구조 단위에 있어서의 상기 식 (1)로 표시되는 기 이외의 부분에 결합하는 부위를 나타낸다.

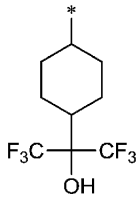
- [0023] L로 표시되는 탄소수 3 내지 20의 (n+1)개의 유기기가 포함하는 환원수 3 내지 20의 지환 구조로서는, 예를 들어
- [0024] 시클로프로판 구조, 시클로부탄 구조, 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헵탄 구조, 시클로옥탄 구조 등의 단환의 포화 지환 구조;
- [0025] 노르보르난 구조, 아다만탄 구조, 트리시클로데칸 구조, 테트라시클로도데칸 구조 등의 다환의 포화 지환 구조;
- [0026] 시클로프로펜 구조, 시클로부텐 구조, 시클로펜텐 구조, 시클로헥센 구조, 시클로헵텐 구조, 시클로옥텐 구조 등의 단환의 불포화 지환 구조;
- [0027] 노르보르넨 구조, 트리시클로데센 구조, 테트라시클로도데센 구조 등의 다환의 불포화 지환 구조 등을 들 수 있다. 이들 중에서 단환의 포화 지환 구조 및 다환의 포화 지환 구조가 바람직하다.
- [0028] R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1개의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1개의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소 사이에 2개의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기 (α), 상기 탄화수소기 및 기 (α)가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 1개의 헤테로 원자 함유기로 치환한 기 등을 들 수 있다.
- [0029] 탄소수 1 내지 20의 1개의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 2개의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 2개의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 2개의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0030] 탄소수 1 내지 20의 1개의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0031] 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기;
- [0032] 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기의 알케닐기;
- [0033] 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0034] 탄소수 3 내지 20의 1개의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0035] 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 단환의 지환식 포화 탄화수소기;
- [0036] 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 단환의 지환식 불포화 탄화수소기;
- [0037] 노르보르닐기, 아다만틸기, 트리시클로데실기 등의 다환의 지환식 포화 탄화수소기;
- [0038] 노르보르네닐기, 트리시클로데세닐 등의 다환의 지환식 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0039] 탄소수 6 내지 20의 1개의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어
- [0040] 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 안트릴기 등의 아릴기;
- [0041] 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0042] 1가 및 2가의 헤테로 원자 함유기를 구성하는 헤테로 원자로서는, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자, 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.
- [0043] 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 -O-, -CO-, -S-, -CS-, -NR'-, 이들 중의 2개 이상을 조합한 기 등을 들 수 있다. R'은, 수소 원자 또는 1개의 탄화수소기이다. 이들 중에서 -O-가 바람직하다.
- [0044] 1가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 아미노기, 술파닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 할로젠 원자가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다.
- [0045] R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>으로서는, 불소 원자 및 불소화 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 및 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자가 더욱 바람직하다.

[0046]  $R^7$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 상기  $R^1$  내지  $R^6$ 의 유기기로서 예시된 기와 동일한 기 등을 들 수 있다.

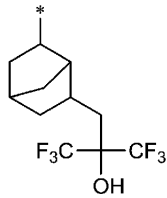
[0047]  $R^7$ 로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0048]  $n$ 으로서는, 1 및 2가 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.

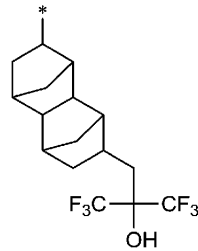
[0049] 기 (I)로서는, 예를 들어 하기 식 (1-1) 내지 (1-12)로 표시되는 기(이하, 「기 (I-1) 내지 (I-12)」라고도 함) 등을 들 수 있다.



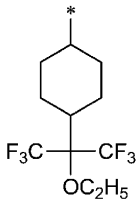
(1-1)



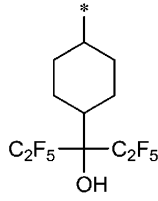
(1-2)



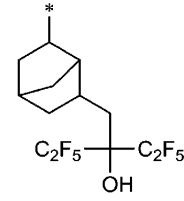
(1-3)



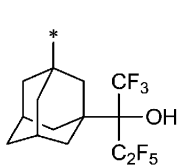
(1-4)



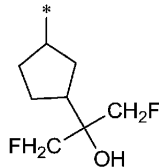
(1-5)



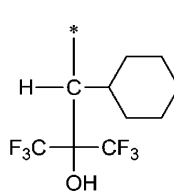
(1-6)



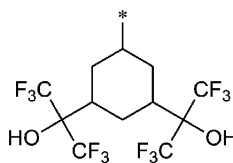
(1-7)



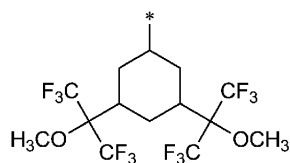
(1-8)



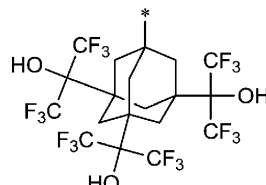
(1-9)



(1-10)



(1-11)



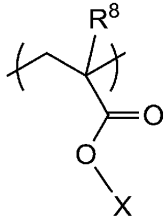
(1-12)

[0050]

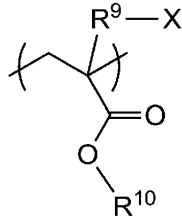
[0051] 상기 식 (1-1) 내지 (1-12) 중, \*는, 상기 구조 단위 (I)에 있어서의 기 (I) 이외의 부분에 결합하는 부위를 나타낸다.

[0052] 이들 중에서, 기 (I-1) 내지 (I-3) 및 (I-10)이 바람직하다.

[0053] 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 하기 식 (i-1)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1)」이라고도 함), 하기 식 (i-2)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-2)」라고도 함) 등을 들 수 있다.

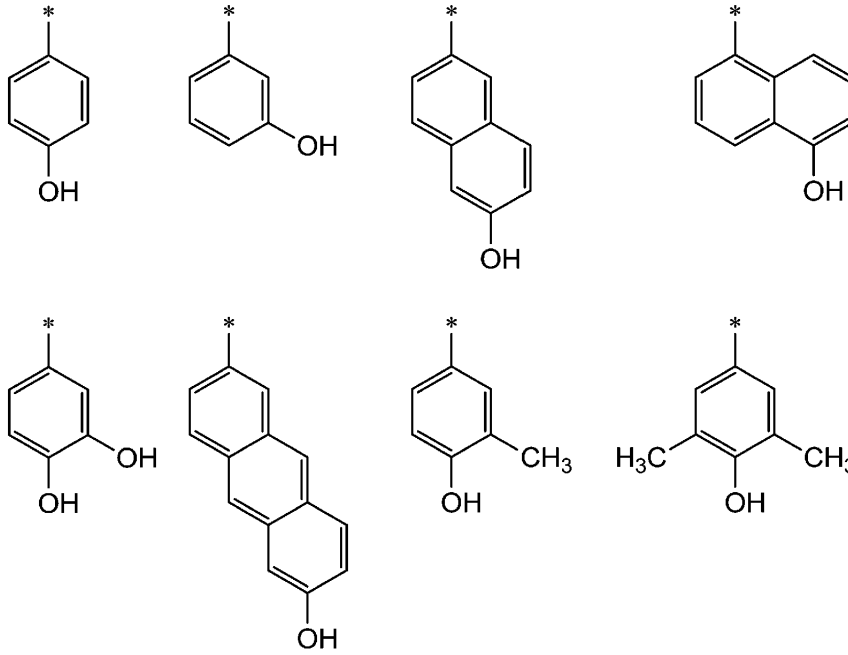


(i-1)



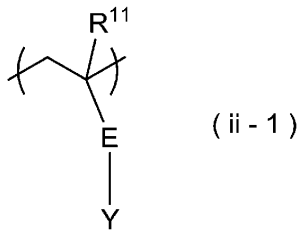
(i-2)

- [0054]
- [0055] 상기 식 (i-1) 및 (i-2) 중, X는 상기 기 (I)이다.
- [0056] 상기 식 (i-1) 중, R<sup>8</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.
- [0057] 상기 식 (i-2) 중, R<sup>9</sup>은 단결합, -O- 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다. R<sup>10</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.
- [0058] R<sup>8</sup>로서는, 구조 단위 (I-1)을 부여하는 단량체의 공중합성 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0059] R<sup>9</sup>로서는, -O-가 바람직하다.
- [0060] R<sup>10</sup>으로서는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 지환식 포화 탄화수소기 및 탄소수 9 내지 20의 아르알킬기가 보다 바람직하다.
- [0061] 구조 단위 (I)의 함유 비율의 하한으로서, [A] 중합체 성분을 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 1몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하고, 8몰%가 더욱 바람직하고, 12몰%가 특히 바람직하고, 15몰%가 더욱 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서, 80몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하고, 40몰%가 더욱 바람직하고, 30몰%가 특히 바람직하고, 25몰%가 더욱 특히 바람직하다. 구조 단위 (I)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은, LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0062] [구조 단위 (II)]
- [0063] 구조 단위 (II)는, 방향환에 결합한 수산기를 포함하는 구조 단위이다.
- [0064] 방향환으로서, 예를 들어 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 테트라센환, 펜타센환 등을 들 수 있다. 이들 중에서 벤젠환 및 아프탈렌환이 바람직하고, 벤젠환이 보다 바람직하다.
- [0065] 방향환이 결합한 수산기를 포함하는 기(이하, 「기 (II)」라고도 함)로서는 예를 들어 하기 식으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



[0066]

[0067] 구조 단위 (II)로서는, 예를 들어 하기 식 (ii-1)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II-1)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



[0068]

[0069] 상기 식 (ii-1) 중,  $R^{11}$ 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. E는 단결합, -O-, -CO-, -COO- 또는 -CONH-이다. Y는, 상기 기 (II)이다.

[0070]  $R^{11}$ 로서는, 구조 단위 (II-1)을 부여하는 단량체의 공중합성 관점에서, 수소 원자 및 메틸기가 바람직하다.

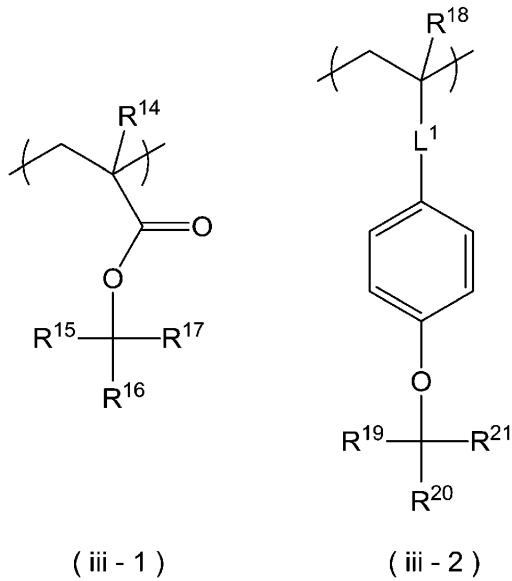
[0071] E로서는, 단결합 및 -COO-가 바람직하다.

[0072] 구조 단위 (II)의 함유 비율의 하한으로서는, [A] 중합체 성분을 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하고, 35몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는, 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하고, 55몰%가 특히 바람직하다. 구조 단위 (II)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은, LWR 성능을 보다 향상시킬 수 있다.

[0073] [구조 단위 (III)]

[0074] 구조 단위 (III)은, 산 해리성기를 포함하는 구조 단위이다. 「산 해리성기」란, 카르복시기, 히드록시기 등의 수소 원자를 치환하는 기로서, 산의 작용에 의해 해리하는 기를 말한다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체 성분이 구조 단위 (III)을 가짐으로써, 감도가 보다 높아지고, 그 결과, LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0075] 구조 단위 (III)으로서는, 예를 들어 하기 식 (iii-1)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-1)」이라고도 함), 하기 식 (iii-2)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-2)」라고도 함) 등을 들 수 있다.



[0076]

[0077] 상기 식 (iii-1) 중, R<sup>14</sup>는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R<sup>15</sup>는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는 이들 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 지환 구조를 나타낸다.

[0078] 상기 식 (iii-2) 중, R<sup>18</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이다. L<sup>1</sup>은 단결합, -CCOO- 또는 -CONH-이다. R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 옥시 탄화수소기이다.

[0079] R<sup>14</sup>로서는, 구조 단위 (III-1)을 부여하는 단량체의 공중합성 관점에서, 수소 원자, 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0080] R<sup>18</sup>로서는, 구조 단위 (III-2)를 부여하는 단량체의 공중합성 관점에서, 수소 원자가 바람직하다.

[0081] R<sup>15</sup> 내지 R<sup>17</sup> 및 R<sup>19</sup> 내지 R<sup>21</sup>로 표시되는 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.

[0082] 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0083] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기 등의 알킬기;

[0084] 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 등의 알케닐기;

[0085] 에터닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 펜티닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0086] 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0087] 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 단환의 지환식 포화 탄화수소기;

[0088] 노르보르닐기, 아다만틸기, 트리시클로데실기, 테트라시클로데실기 등의 다환의 지환식 포화 탄화수소기;

[0089] 시클로프로페닐기, 시클로부테닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 단환의 지환식 불포화 탄화수소기;

[0090] 노르보르네닐기, 트리시클로데세닐기 등의 다환의 지환식 포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0091] 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0092] 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 안트릴기 등의 아릴기;

[0093] 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 안트릴메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.

[0094]  $R^{16}$  및  $R^{17}$ 이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 탄소수 3 내지 20의 지환 구조로서는, 예를 들어

[0095] 시클로프로판 구조, 시클로부탄 구조, 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헵탄 구조, 시클로옥탄 구조 등의 단환의 지환 구조;

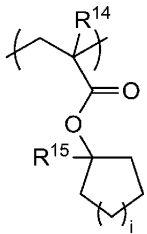
[0096] 노르보르난 구조, 아다만탄 구조, 트리시클로데칸 구조, 테트라시클로도데칸 구조 등의 다환의 지환 구조 등을 들 수 있다.

[0097]  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  및  $R^{21}$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 옥시 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기  $R^{15}$  내지  $R^{17}$  및  $R^{19}$  내지  $R^{21}$ 의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 예시한 것의 결합손측의 말단에 산소 원자를 포함하는 것 등을 들 수 있다.

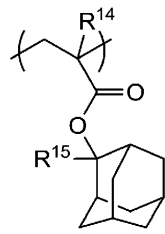
[0098]  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  및  $R^{21}$ 로서는, 쇠상 탄화수소기 및 시클로알킬옥시기가 바람직하다.

[0099] 구조 단위 (III-1)로서는 하기 식 (iii-1-1) 내지 (iii-1-7)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-1-1) 내지 (III-1-5)」라고도 함)가 바람직하다.

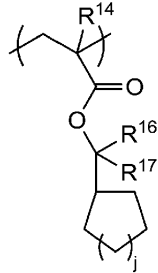
[0100] 구조 단위 (III-2)로서는 하기 식 (iii-2-1)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-2-1)」이라고도 함)가 바람직하다.



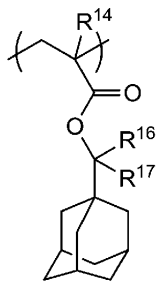
(iii-1-1)



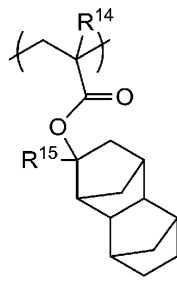
(iii-1-2)



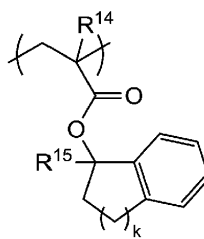
(iii-1-3)



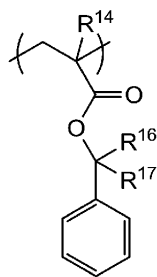
(iii-1-4)



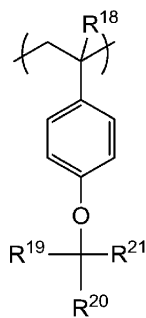
(iii-1-5)



(iii-1-6)



(iii-1-7)



(iii-2-1)

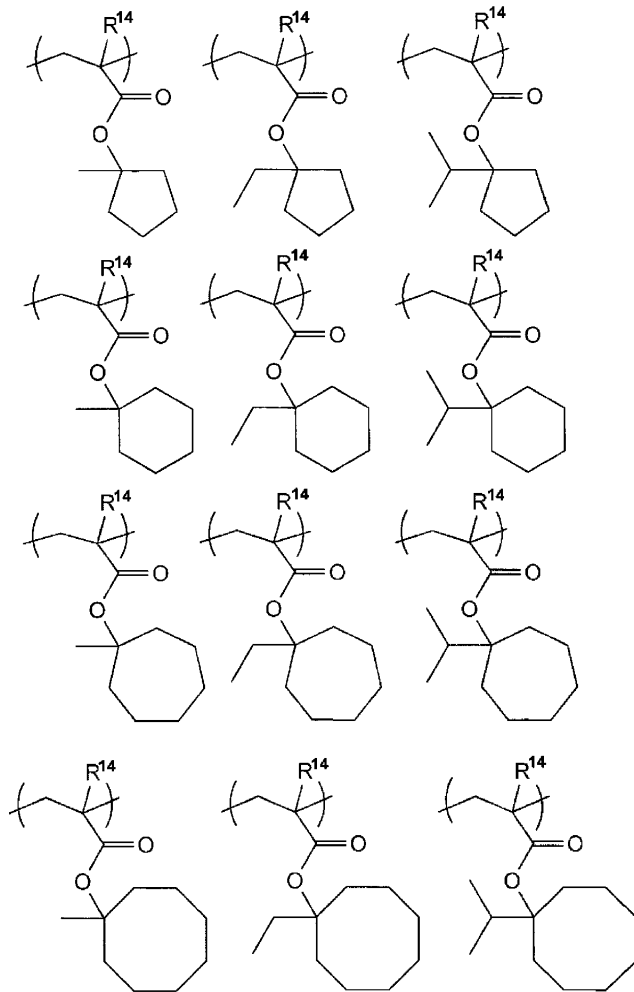
[0101]

[0102] 상기 식 (iii-1-1) 내지 (iii-1-7) 중,  $R^{14}$  내지  $R^{17}$ 은, 상기 식 (iii-1)과 동일한 의미이다.  $i$ ,  $j$  및  $k$ 는 각각 독립적으로, 1 내지 4의 정수이다. 상기 식 (iii-1-3)에 있어서의 시클로알칸 환상의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환되어 있어도 된다.

[0103] 상기 식 (iii-2-1) 중,  $R^{18}$  내지  $R^{21}$ 은, 상기 식 (iii-2)와 동일한 의미이다.

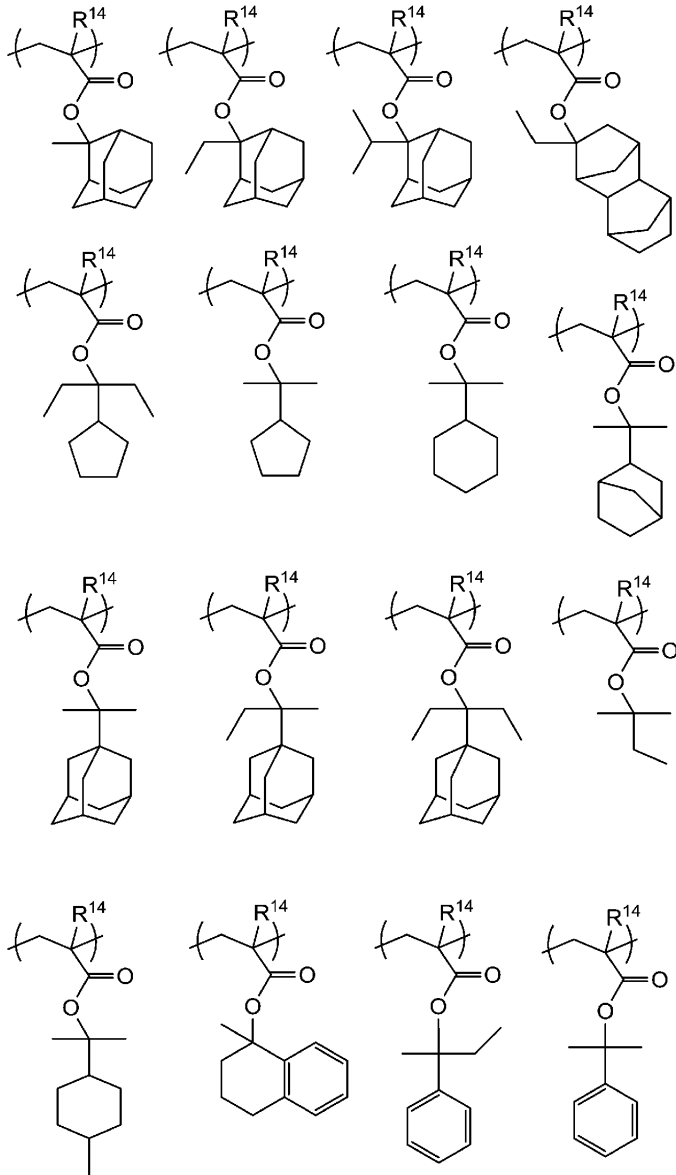
[0104] 구조 단위 (III-1)로서는, 구조 단위 (III-1-1) 내지 (III-1-3) 및 (III-1-5) 내지 (III-1-7)이 바람직하다. 구조 단위 (III-2)로서는, 구조 단위 (III-2-1)이 바람직하다.

[0105] 구조 단위 (III-1)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0106]



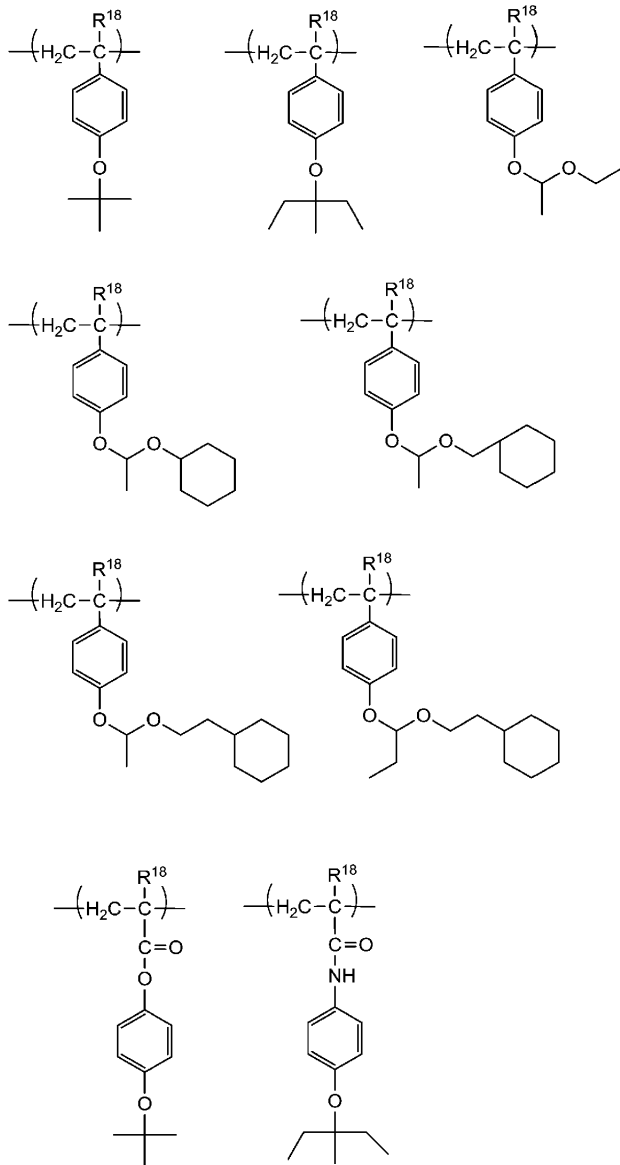


[0107]

[0108] 상기 식 중, R<sup>14</sup>는, 상기 식 (iii-1)과 동일한 의미이다.

[0109] 구조 단위 (III-1)로서는, t-알킬(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-알킬-2-아다만틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 1-알킬-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-(4-메틸시클로hexan-1-일)프로판-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 2-알킬-2-테트라시클로도데칸-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위, 1-알킬-2,3-벤조시클로hexan-1-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위 및 2-페닐알칸-2-일(메트)아크릴레이트에서 유래되는 구조 단위가 바람직하다.

[0110] 상기 구조 단위 (III-2)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0111]

[0112] 상기 식 중, R<sup>18</sup>은, 상기 식 (iii-2)와 동일한 의미이다.

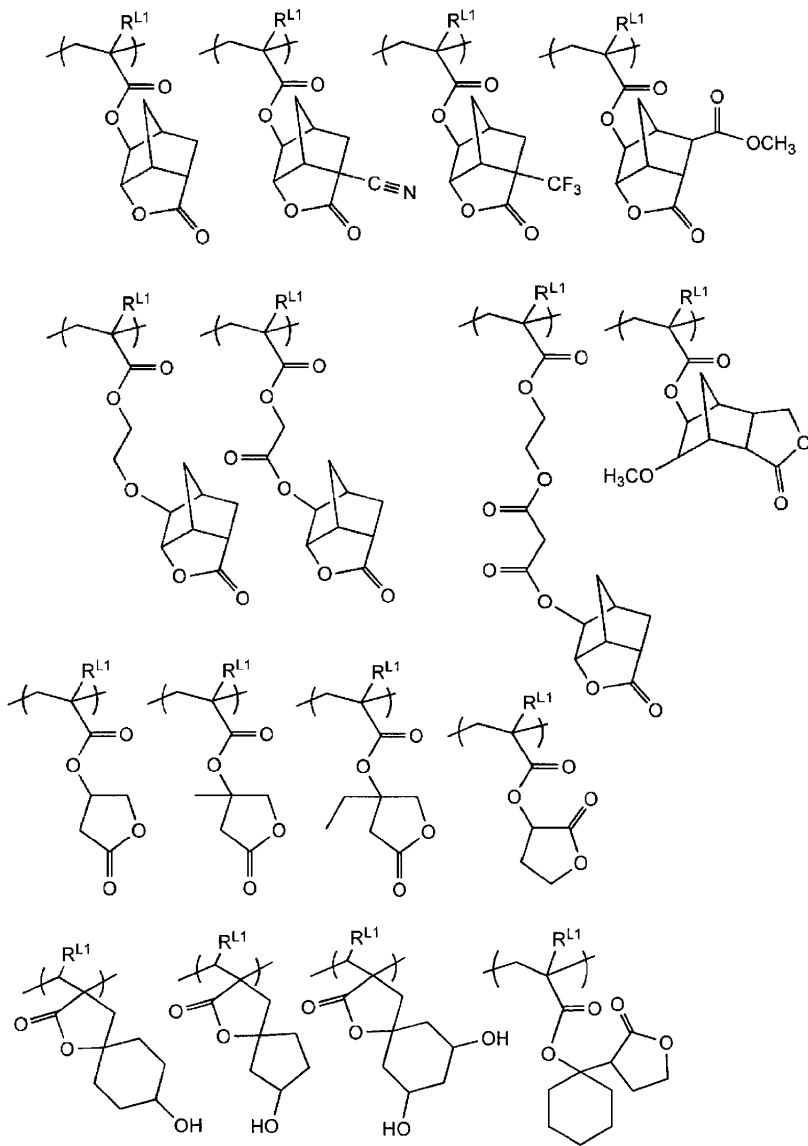
[0113] 구조 단위 (III-2)로서는, p-(1-에톡시에톡시)스티렌에서 유래되는 구조 단위가 바람직하다.

[0114] 구조 단위 (III)의 함유 비율의 하한으로서는, 20몰%가 바람직하고, 30몰%가 보다 바람직하고, 35몰%가 더욱 바람직하고, 40몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는, 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 65몰%가 더욱 바람직하고, 60몰%가 특히 바람직하다. 구조 단위 (III)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

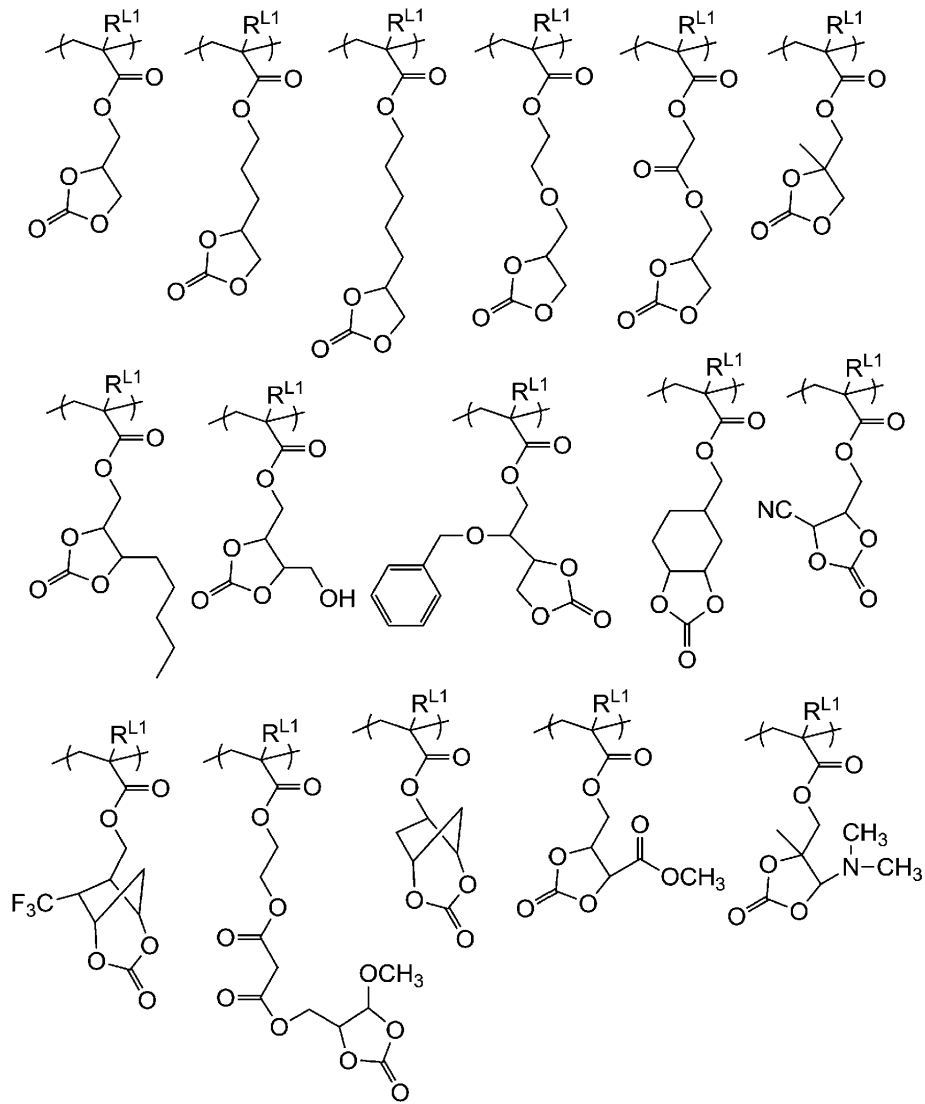
[0115] [구조 단위 (IV)]

[0116] 구조 단위 (IV)는 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술폰 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 구조 단위이다. [A] 중합체 성분은, 구조 단위 (IV)를 추가로 가짐으로써, 현상액에 대한 용해성을 보다 조정할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 당해 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트 패턴과 기판의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

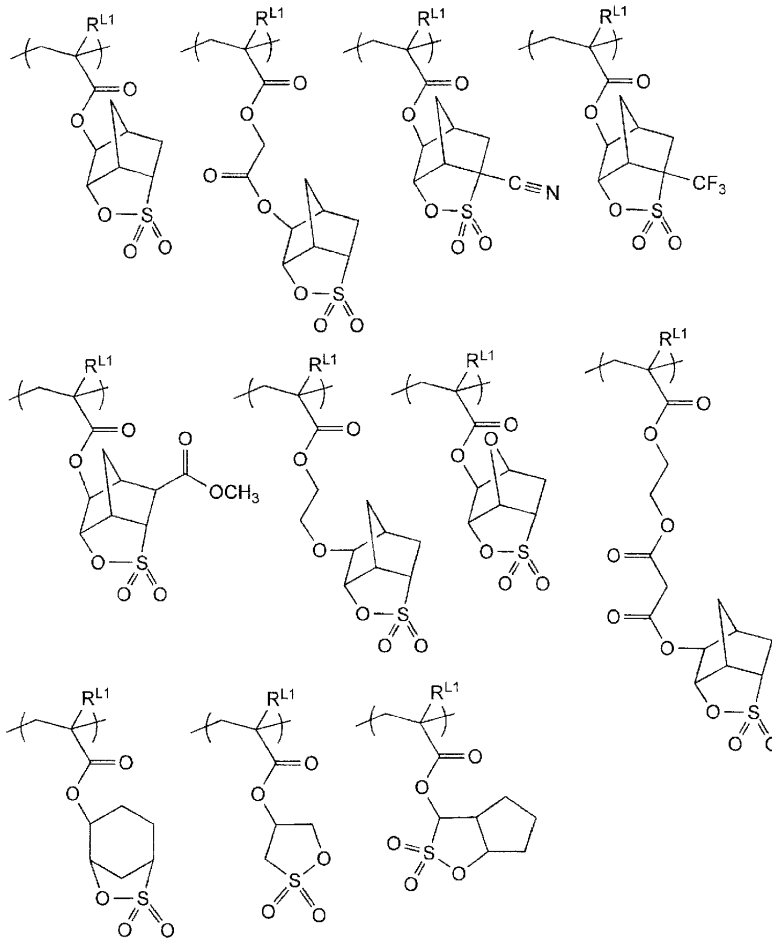
[0117] 구조 단위 (IV)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0118]



[0119]



[0120]

[0121] 상기 식 중, R<sup>L1</sup>은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0122] 구조 단위 (IV)로서는, 락톤 구조를 포함하는 구조 단위가 바람직하고, 노르보르난 락톤 구조를 포함하는 구조 단위 및  $\gamma$ -부티로락톤 구조를 포함하는 구조 단위가 보다 바람직하다.

[0123] [A] 중합체 성분이 구조 단위 (IV)를 갖는 경우, 구조 단위 (IV)의 함유 비율의 하한으로서는, [A] 중합체 성분을 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 1몰%가 바람직하고, 3몰%가 보다 바람직하고, 5몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는, 70몰%가 바람직하고, 30몰%가 보다 바람직하고, 15몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물은, LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 레지스트 패턴의 기관에 대한 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0124] [구조 단위 (V)]

[0125] 구조 단위 (V)는, 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위이다. [A] 중합체 성분은, 구조 단위 (V)를 추가로 가짐으로써, 현상액에 대한 용해성을 보다 조정할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 당해 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 레지스트 패턴과 기관의 밀착성을 향상시킬 수 있다.



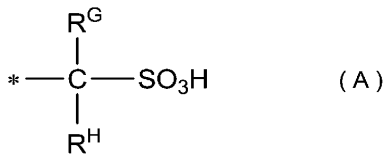
- [0135] <[A] 중합체 성분의 합성 방법>
- [0136] [A] 중합체 성분을 구성하는 중합체는, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제 등을 사용하여, 적당한 용매 중에서 중합함으로써 합성할 수 있다.
- [0137] 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트 등의 아조계 라디칼 개시제; 벤조일퍼옥시드, t-부틸히드로퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드 등의 과산화물계 라디칼 개시제 등을 들 수 있다. 이들 중에서 AIBN 및 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트가 바람직하고, AIBN이 보다 바람직하다. 이들의 라디칼 중합 개시제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0138] 중합에 사용되는 용매로서는, 예를 들어
- [0139] n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸류;
- [0140] 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류;
- [0141] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류;
- [0142] 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소류;
- [0143] 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산에스테르류;
- [0144] 아세톤, 부타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류;
- [0145] 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르류;
- [0146] 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 4-메틸-2-펜타놀 등의 알코올류 등을 들 수 있다. 이들의 중합에 사용되는 용매는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0147] 중합에 있어서의 반응 온도의 하한으로서, 40℃가 바람직하고, 50℃가 보다 바람직하다. 상기 반응 온도의 상한으로서, 150℃가 바람직하고, 120℃가 보다 바람직하다. 중합에 있어서의 반응 시간의 하한으로서, 1시간이 바람직하고, 2시간이 보다 바람직하다. 상기 반응 시간의 상한으로서, 48시간이 바람직하고, 24시간이 보다 바람직하다.
- [0148] [A] 중합체 성분의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)의 하한으로서, 1,000이 바람직하고, 2,000이 보다 바람직하고, 3,000이 더욱 바람직하고, 5,000이 특히 바람직하다. 상기 Mw의 상한으로서, 50,000이 바람직하고, 30,000이 보다 바람직하고, 20,000이 더욱 바람직하고, 10,000이 특히 바람직하다. [A] 중합체 성분의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 도공성을 향상시킬 수 있고, 그 결과, LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0149] [A] 중합체 성분의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)의 상한으로서, 5가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하고, 1.7이 특히 바람직하다. 상기 비의 하한으로서, 통상 1이고, 1.3이 바람직하다.
- [0150] 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 Mn은, 이하의 조건에 의한 GPC를 사용하여 측정되는 값이다.
- [0151] GPC 칼럼: 도소사의 「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개 및 「G4000HXL」 1개
- [0152] 칼럼 온도: 40℃
- [0153] 용출 용매: 테트라히드로푸란(와코 준야꾸 고교사)
- [0154] 유속: 1.0mL/분
- [0155] 시료 농도: 1.0질량%
- [0156] 시료 주입량: 100 μL
- [0157] 검출기: 시차 굴절계
- [0158] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌

[0159] <[B] 산 발생제 성분>

[0160] [B] 산 발생제 성분은, [B1] 산 발생제 및 [B2] 산 발생제를 포함한다. [B] 산 발생제 성분은, [B1] 산 발생제 및 [B2] 산 발생제 이외의 다른 산 발생제를 포함하고 있어도 된다. [B] 산 발생제 성분은, 노광에 의해 산을 발생하는 물질이다. 이 발생한 산에 의해 [A] 중합체 성분 등이 갖는 산 해리성기가 해리하여 카르복시기, 히드록시기 등이 발생하고, [A] 중합체 성분 등의 현상액에 대한 용해성이 변화하기 때문에, 당해 감방사선성 수지 조성물로부터 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0161] [[B1] 산 발생제]

[0162] [B1] 산 발생제는, 술포기에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이 탄소 원자에 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하는 술포산(이하, 「술포산 (I)」 이라고도 함)을 발생하는 산 발생제이다. 술포산 (I)은, 예를 들어 하기 식 (A)로 표시되는 기를 갖는 술포산이다.



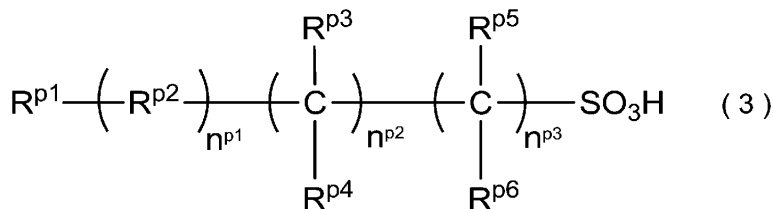
[0163]

[0164] 상기 식 (A) 중,  $R^G$  및  $R^H$ 는 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다.

[0165]  $R^G$  및  $R^H$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 상기  $R^1$  내지  $R^7$ 로서 예시한 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 기 등을 들 수 있다.

[0166]  $R^G$  및  $R^H$ 로서는, 불소 원자 및 퍼플루오로알킬기가 바람직하고, 불소 원자 및 트리플루오로메틸기가 보다 바람직하고, 불소 원자가 더욱 바람직하다.

[0167] 술포산 (I)로서는 예를 들어 하기 식 (3)으로 표시되는 술포산 등을 들 수 있다.



[0168]

[0169] 상기 식 (3) 중,  $R^{p1}$ 은 환원수 6 이상의 환 구조를 포함하는 1가의 기이다.  $R^{p2}$ 는 2가의 연결기이다.  $R^{p3}$  및  $R^{p4}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다.  $R^{p5}$  및  $R^{p6}$ 은 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다.  $n^{p1}$ 은 0 내지 10의 정수이다.  $n^{p2}$ 는 0 내지 10의 정수이다.  $n^{p3}$ 은 1 내지 10의 정수이다. 단,  $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$ 은 30 이하이다.  $n^{p1}$ 이 2 이상인 경우, 복수의  $R^{p2}$ 는 동일해도 상이해도 된다.  $n^{p2}$ 가 2 이상인 경우, 복수의  $R^{p3}$ 은 동일해도 상이해도 되고, 복수의  $R^{p4}$ 는 동일해도 상이해도 된다.  $n^{p3}$ 이 2 이상인 경우, 복수의  $R^{p5}$ 는 동일해도 상이해도 되고, 복수의  $R^{p6}$ 은 동일해도 상이해도 된다.

[0170]  $R^{p1}$ 로 표시되는 환원수 6 이상의 환 구조를 포함하는 1가의 기로서는, 예를 들어 환원수 6 이상의 지환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 6 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 6 이상의 방향환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 6 이상의 방향족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기 등을 들 수 있다.

[0171] 환원수 6 이상의 지환 구조로서는, 예를 들어

[0172] 시클로hexan 구조, 시클로heptan 구조, 시클로옥탄 구조, 시클로노난 구조, 시클로데칸 구조, 시클로도데칸 구조 등의 단환의 포화 지환 구조;



- [0173] 시클로헥센 구조, 시클로헥텐 구조, 시클로옥텐 구조, 시클로데센 구조 등의 단환의 불포화 지환 구조;
- [0174] 노르보르난 구조, 아다만탄 구조, 트리시클로데칸 구조, 테트라시클로도데칸 구조 등의 다환의 포화 지환 구조;
- [0175] 노르보르넨 구조, 트리시클로데센 구조 등의 다환의 불포화 지환 구조 등을 들 수 있다.
- [0176] 환원수 6 이상의 지방족 복소환 구조로서는, 예를 들어
- [0177] 헥사노락톤 구조, 노르보르난 락톤 구조 등의 락톤 구조;
- [0178] 헥사노술폰 구조, 노르보르난 술폰 구조 등의 술폰 구조;
- [0179] 옥사시클로헥탄 구조, 옥사노르보르난 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조;
- [0180] 아자시클로헥산 구조, 디아자비시클로옥탄 구조, 아자데칼린 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조;
- [0181] 티아시클로헥산 구조, 티아노르보르난 구조 등의 황 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0182] 환원수 6 이상의 방향족 구조로서는, 예를 들어 벤젠 구조, 나프탈렌 구조, 페난트렌 구조, 안트라센 구조 등을 들 수 있다.
- [0183] 환원수 6 이상의 방향족 복소환 구조로서는, 예를 들어
- [0184] 피란 구조, 벤조푸란 구조, 벤조 피란 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조;
- [0185] 피리딘 구조, 피리미딘 구조, 인돌 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0186]  $R^{p1}$ 의 환 구조의 환원수의 하한으로서는, 7이 바람직하고, 8이 보다 바람직하고, 9가 더욱 바람직하고, 10이 특히 바람직하다. 상기 환원수의 상한으로서는 15가 바람직하고, 14가 보다 바람직하고, 13이 더욱 바람직하고, 12가 특히 바람직하다. 상기 환원수를 상기 범위로 함으로써, 상술한 산의 확산 길이를 더욱 적절하게 짧게 할 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수치 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0187]  $R^{p1}$ 의 환 구조가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는, 치환기로 치환되어 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 히드록시기가 바람직하다.
- [0188]  $R^{p1}$ 로서는, 환원수 6 이상의 지환 구조를 포함하는 1가의 기 및 환원수 6 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기가 바람직하고, 환원수 9 이상의 지환 구조를 포함하는 1가의 기 및 환원수 9 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기가 보다 바람직하고, 아다만틸기, 히드록시아다만틸기, 노르보르난락톤-일기, 노르보르난술폰-일기 및 5-옥소-4-옥사트리시클로[4.3.1.1<sup>3,8</sup>]운데칸-일기가 더욱 바람직하고, 아다만틸기가 특히 바람직하다.
- [0189]  $R^{p2}$ 로 표시되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기, 에테르기, 카르보닐옥시기, 술피드기, 티오카르보닐기, 술폰닐기, 2가의 탄화수소기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 카르보닐옥시기, 술폰닐기, 알칸디일기 및 2가의 지환식 포화 탄화수소기가 바람직하고, 카르보닐옥시기 및 2가의 지환식 포화 탄화수소기가 보다 바람직하고, 카르보닐옥시기 및 노르보르난디일기가 더욱 바람직하고, 카르보닐옥시기가 특히 바람직하다.
- [0190]  $R^{p3}$  및  $R^{p4}$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 알킬기 등을 들 수 있다.  $R^{p3}$  및  $R^{p4}$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다.  $R^{p3}$  및  $R^{p4}$ 로서는, 수소 원자, 불소 원자 및 불소화 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 및 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 및 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0191]  $R^{p5}$  및  $R^{p6}$ 으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다.  $R^{p5}$  및  $R^{p6}$ 으로서, 불소 원자 및 불소화 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 및 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 및 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원자가 특히

바람직하다.

[0192]  $n^{p1}$ 로서는, 0 내지 5의 정수가 바람직하고, 0 내지 3의 정수가 보다 바람직하고, 0 내지 2의 정수가 더욱 바람직하고, 0 및 1이 특히 바람직하다.

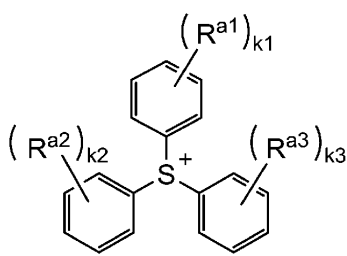
[0193]  $n^{p2}$ 로서는, 0 내지 5의 정수가 바람직하고, 0 내지 2의 정수가 보다 바람직하고, 0 및 1이 더욱 바람직하고, 0이 특히 바람직하다.

[0194]  $n^{p3}$ 의 하한으로서, 1이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다.  $n^{p3}$ 을 1 이상으로 함으로써, 화합물 (4-1)로부터 발생하는 산의 강도를 높일 수 있고, 그 결과, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.  $n^{p3}$ 의 상한으로서, 4가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하다.

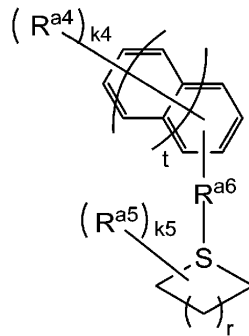
[0195]  $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$ 의 하한으로서, 2가 바람직하고, 4가 보다 바람직하다.  $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$ 의 상한으로서, 20이 바람직하고, 10이 보다 바람직하다.

[0196] [B1] 산 발생제로서는, 예를 들어 술폰산 (I)의 술폰기로부터 프로톤을 제외한 술폰네이트 음이온과, 1가의 감방사선성 오염 양이온을 포함하는 오염염 화합물(이하, 「화합물 (4-1)」이라고도 함),  $-(C=N_2)-$ 에, 술폰산 (I)의 술폰기로부터 수소 원자를 제외한 기가 2개 결합한 아조 화합물(이하, 「화합물 (4-2)」라고도 함), 디술폰포닐이미드기의 질소 원자에, 술폰산 (I)의 술폰기로부터 수소 원자를 제외한 기가 결합한 N-술폰포닐이미드 옥시 화합물(이하, 「화합물 (4-3)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.

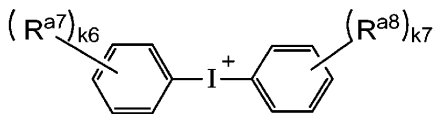
[0197] 화합물 (4-1)에 있어서의 1가의 감방사선성 오염 양이온으로서, 예를 들어 하기 식 (Z-1) 내지 (Z-3)으로 표시되는 양이온(이하, 「양이온 (Z-1) 내지 (Z-3)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.



(Z-1)



(Z-2)



(Z-3)

[0198]

[0199] 상기 식 (Z-1) 중,  $R^{a1}$ ,  $R^{a2}$  및  $R^{a3}$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기,  $-OSO_2-R^P$  혹은  $-SO_2-R^Q$ 이거나, 또는 이들 기 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타낸다. 여기서,  $R^P$  및  $R^Q$ 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 5 내지 25의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기이다.  $k1$ ,  $k2$  및  $k3$ 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.  $R^{a1}$  내지  $R^{a3}$  그리고  $R^P$  및  $R^Q$ 가 각각 복수의 경우, 복수의  $R^{a1}$  내지  $R^{a3}$  그리고  $R^P$  및  $R^Q$ 는 각각 동일해도 상이해도 된다.

[0200]

상기 식 (Z-2) 중,  $R^{a4}$ 는 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 또는 탄소수 6 내지 8의 방향족 탄화수소기이다.  $k4$ 는 0 내지 7의 정수이다.  $R^{a4}$ 가 복수인 경우, 복수의  $R^{a4}$ 는 동일해도 상이해도 되고, 또한, 복수의  $R^{a4}$ 는 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타내도 된다.  $R^{a5}$ 는 탄소수 1 내지 7의 알킬기,

또는 탄소수 6 또는 7의 방향족 탄화수소기이다.  $k_5$ 는 0 내지 6의 정수이다.  $R^{a5}$ 가 복수인 경우, 복수의  $R^{a5}$ 는 동일해도 상이해도 되고, 또한, 복수의  $R^{a5}$ 는 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타내도 된다.  $r$ 은 0 내지 3의 정수이다.  $R^{a6}$ 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기이다.  $t$ 는 0 내지 2의 정수이다.

[0201] 상기 식 (Z-3) 중,  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기,  $-OSO_2-R^R$  또는  $-SO_2-R^S$ 이거나, 또는 이들 기 중 2개 이상이 서로 합쳐져서 구성되는 환 구조를 나타낸다.  $R^R$  및  $R^S$ 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 5 내지 25의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기이다.  $k_6$  및  $k_7$ 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.  $R^{a7}$ ,  $R^{a8}$ ,  $R^R$  및  $R^S$ 가 각각 복수인 경우, 복수의  $R^{a7}$ ,  $R^{a8}$ ,  $R^R$  및  $R^S$ 는 각각 동일해도 상이해도 된다.

[0202]  $R^{a1}$  내지  $R^{a3}$ ,  $R^{a4}$ ,  $R^{a5}$ ,  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 로 표시되는 알킬기로서는, 예를 들어

[0203] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 등의 직쇄상 알킬기;

[0204] i-프로필기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등의 분지상 알킬기 등을 들 수 있다.

[0205]  $R^{a1}$  내지  $R^{a3}$ ,  $R^{a4}$  및  $R^{a5}$ 로 표시되는 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어

[0206] 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 메시틸기, 나프틸기 등의 아릴기;

[0207] 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.

[0208]  $R^{a4}$  및  $R^{a5}$ 로 표시되는 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 벤질기 등을 들 수 있다.

[0209]  $R^{a6}$ 으로 표시되는 2가의 유기기로서는, 예를 들어 상기 식 (1)의  $L^1$ 과 동일한 기 등을 들 수 있다.

[0210] 상기 식 (Z-1) 내지 (Z-3) 중의  $R^{a1}$ ,  $R^{a2}$ ,  $R^{a3}$ ,  $R^P$ ,  $R^Q$ ,  $R^{a4}$ ,  $R^{a5}$ ,  $R^R$ ,  $R^S$ ,  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 로 표시되는 상기 알킬기 및 상기 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기 등으로 치환되어 있어도 된다. 이들의 치환기 중에서, 할로겐 원자가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다.

[0211]  $R^{a1}$  내지  $R^{a3}$ ,  $R^{a4}$ ,  $R^{a5}$ ,  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 로서는, 비치환된 알킬기, 불소화 알킬기, 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기,  $-OSO_2-R^R$  및  $-SO_2-R^S$ 이 바람직하고, 불소화 알킬기 및 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 불소화 알킬기가 더욱 바람직하다. 여기서,  $R^R$ 은, 비치환의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기이다.

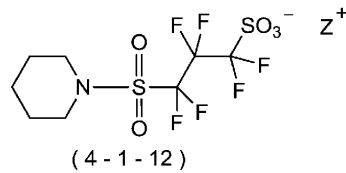
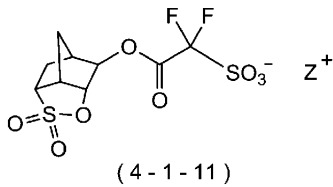
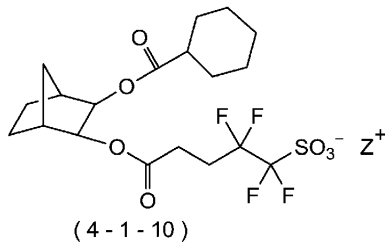
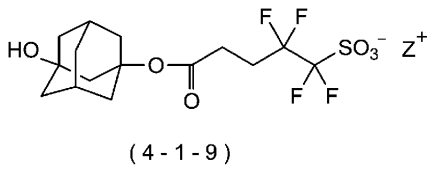
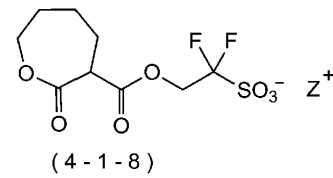
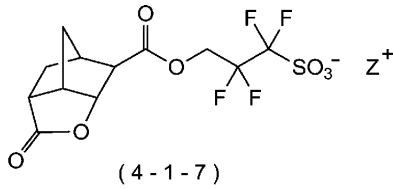
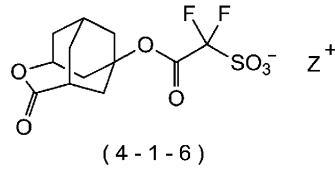
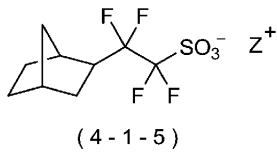
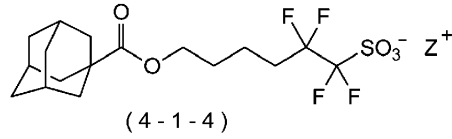
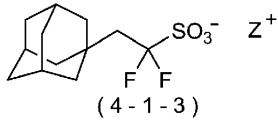
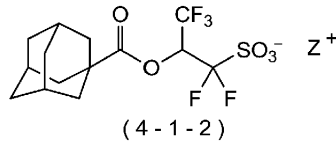
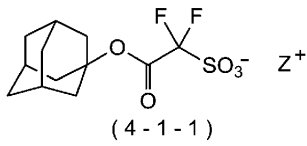
[0212] 상기 식 (Z-1)의  $R^P$  및  $R^Q$ , 식 (Z-3) 중의  $R^R$  및  $R^S$ 로 표시되는 상기 지환식 탄화수소기가 갖는 수소 원자는, 상기  $R^{a1}$  등과 동일한 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0213] 식 (Z-1)에 있어서의  $k_1$ ,  $k_2$  및  $k_3$ 로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다. 식 (Z-2)에 있어서의  $k_4$ 로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 1이 더욱 바람직하다.  $k_5$ 로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.  $r$ 로서는, 2 및 3이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다.  $t$ 로서는, 0 및 1이 바람직하고, 0이 보다 바람직하다. 식 (Z-3)에 있어서의  $k_6$  및  $k_7$ 로서는, 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 0 및 1이 보다 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.

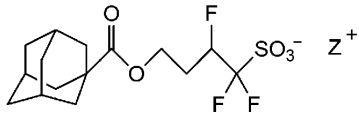
[0214] 1가의 감방사선성 오늄 양이온으로서, 이들 중에서 트리페닐술포늄 양이온, 트리틸릴술포늄 양이온, 4-부톡시나프탈렌-1-일테트라히드로티오펜 양이온, 1-페닐카르보닐-1-메틸에탄-1-일테트라히드로티오펜 양이온 및 디4-t-부틸페닐요오도늄 양이온이 바람직하다.

[0215] [B1] 산 발생제로서, 화합물 (4-1)로서는 예를 들어 하기 식 (4-1-1) 내지 (4-1-19)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (4-1-1) 내지 (4-1-19)」라고도 함) 등을, 화합물 (4-2)로서는, 예를 들어 하기 식 (4-2-1)로 표시되

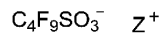
는 화합물(이하, 「화합물 (4-2-1)」 이라고도 함) 등을, 화합물 (4-3)로서는, 예를 들어 (4-3-1)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (4-3-1)」 이라고도 함) 등을 들 수 있다.



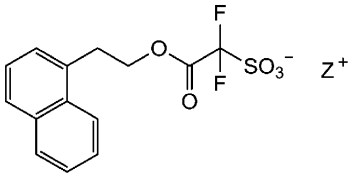
[0216]



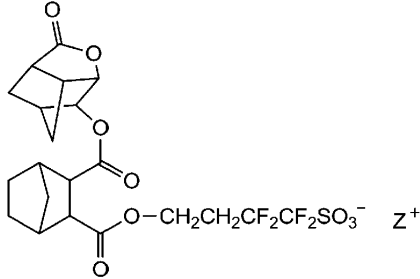
(4-1-13)



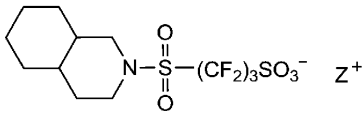
(4-1-14)



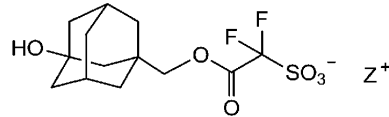
(4-1-15)



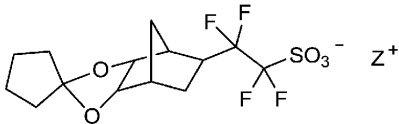
(4-1-16)



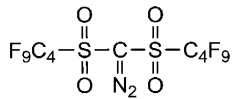
(4-1-17)



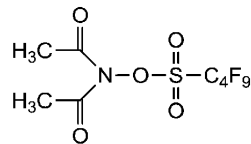
(4-1-18)



(4-1-19)



(4-2-1)

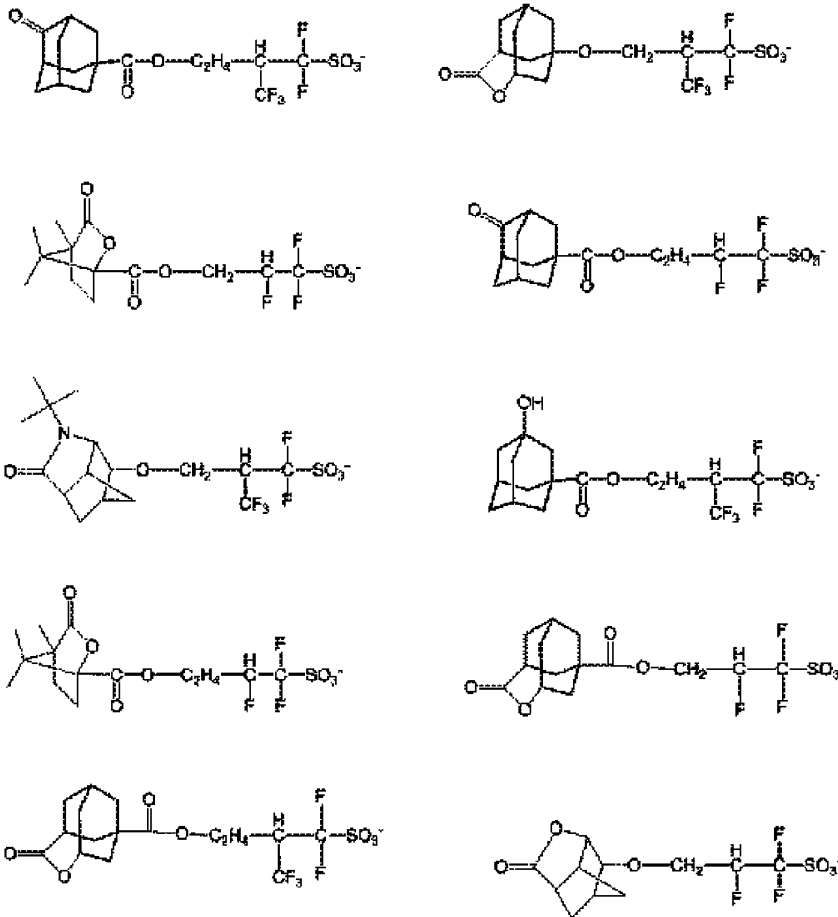


(4-3-1)

[0217]

[0218] 상기 식 (4-1-1) 내지 (4-1-19) 중,  $\text{Z}^+$ 는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다.

[0219] 또한, [B1] 산 발생제의 화합물 (4-1)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 음이온과 1가의 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 화합물 등도 들 수 있다.



[0220]

[0221]

[B] 산 발생제 성분 전체에 대한 [B1] 산 발생제의 함유량의 하한으로서는, 10질량%가 바람직하고, 20질량%가 보다 바람직하고, 30질량%가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 80질량%가 바람직하고, 70질량%가 보다 바람직하고, 60질량%가 더욱 바람직하다. [B1] 산 발생제의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. [B1] 산 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0222]

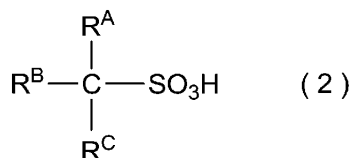
[[B2] 산 발생제]

[0223]

[B2] 산 발생제는, 술포기에 인접하는 탄소 원자와 이 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이들 탄소 원자의 어느 쪽에도 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하고 있지 않은 술포산(이하, 「술포산(II)」이라고도 함), 또는 카르복시기에 인접하는 탄소 원자를 갖고 이 탄소 원자에 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화수소기가 결합하는 카르복실산(이하, 「카르복실산(II)」이라고도 함)을 발생하는 산 발생제이다.

[0224]

술포산 (II)로서는, 예를 들어 하기 식 (2)로 표시되는 술포산 등을 들 수 있다.

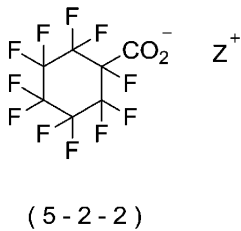
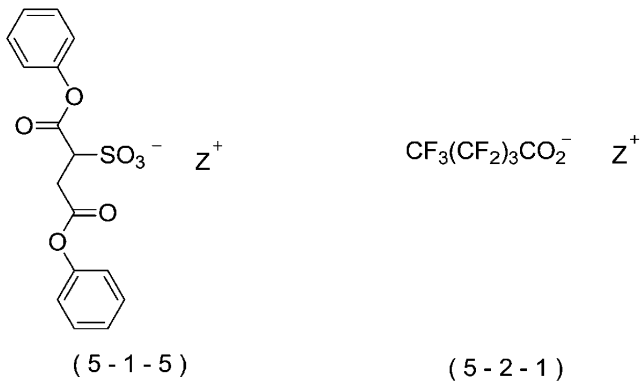
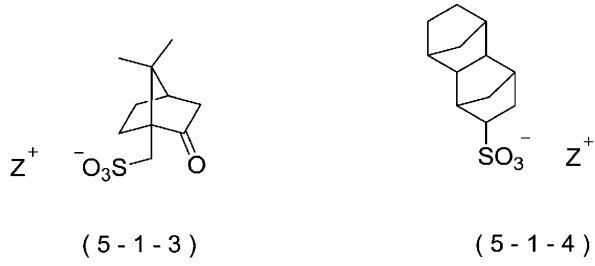
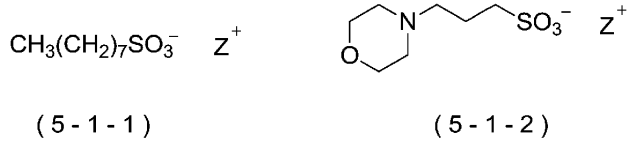


[0225]

[0226]

상기 식 (2) 중,  $R^A$ ,  $R^B$  및  $R^C$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이거나, 또는 이들 기 중의 2개 이상이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성되는 환원수 3 내지 20의 지환 구조를 나타낸다. 단, 상기 유기기에 있어서의 술포기에 인접하는 탄소 원자와의 결합 부위는 탄소 원자이고, 이 탄소 원자에는 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기가 결합하고 있지 않다.  $R^A$ ,  $R^B$  및  $R^C$  중 적어도 하나는 상기 유기기이다.

- [0227]  $R^A$ ,  $R^B$  및  $R^C$ 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 상기  $R^1$  내지  $R^7$ 로서 예시한 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기 중, 술포기에 인접하는 탄소 원자와의 결합 부위가 탄소 원자이고, 이 탄소 원자에 불소 원자 또는 불소화 탄화수소기가 결합하고 있지 않은 것 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기 및 지환식 포화 탄화수소기가 보다 바람직하다. 상기 탄화수소기, 상기 알킬기 및 상기 지환식 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는, 모르폴리노기, 옥소기 (=O), 페닐옥시기, 페닐옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기 등으로 치환되어 있어도 된다.  $R^A$ ,  $R^B$  및  $R^C$  중 1개 또는 2개가 수소 원자인 것이 바람직하고, 2개가 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.  $R^A$ ,  $R^B$  및  $R^C$  중 2개 이상이 구성하는 환원수 3 내지 20의 지환 구조로서는, 예를 들어 시클로헥산 구조 등의 단환의 지환 구조, 테트라시클로도데칸 구조 등의 다환의 지환 구조 등을 들 수 있다.
- [0228] 카르복실산 (II)로서는, 예를 들어 노나플루오로 $n$ -부탄카르복실산, 트리데카 플루오로 $n$ -헥산카르복실산 등의 퍼플루오로알칸카르복실산, 노나플루오로시클로펜탄카르복실산, 운데카플루오로시클로헥산카르복실산 등의 퍼플루오로시클로알칸카르복실산 등의 카르복시기에 인접하는 탄소 원자에 불소 원자가 결합하는 카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0229] [B2] 산 발생제로서는, 술포산 (II)의 술포기로부터 프로톤을 제외한 음이온과 1가의 감방사선성 오염 양이온을 포함하는 오염염 화합물(이하, 「화합물 (5-1)」이라고도 함), 카르복실산 (II)의 카르복시기로부터 프로톤을 제외한 음이온과 1가의 감방사선성 오염 양이온을 포함하는 오염염 화합물(이하, 「화합물 (5-2)」라고도 함) 등을 들 수 있다. 1가의 감방사선성 오염 양이온으로서, 상기 화합물 (4-1)이 갖는 1가의 감방사선성 오염 양이온으로서 예시한 것과 동일한 양이온 등을 들 수 있다.
- [0230] [B2] 산 발생제로서, 화합물 (5-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (5-1-1) 내지 (5-1-5)로 표시되는 화합물 등을, 화합물 (5-2)로서는, 예를 들어 (5-2-1) 및 (5-2-2)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (5-2-1) 및 (5-2-2)」라고도 함) 등을 들 수 있다.

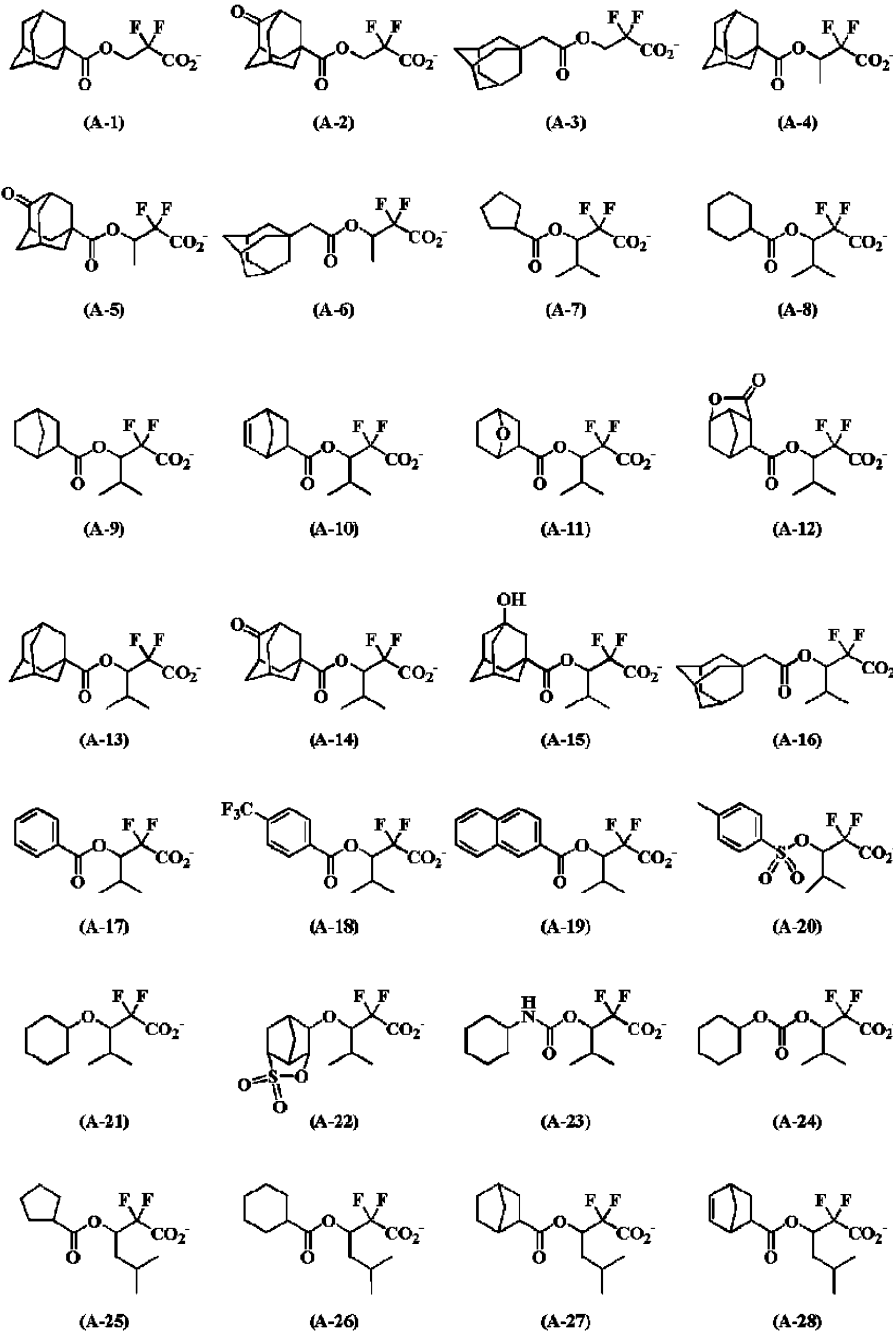


[0231]

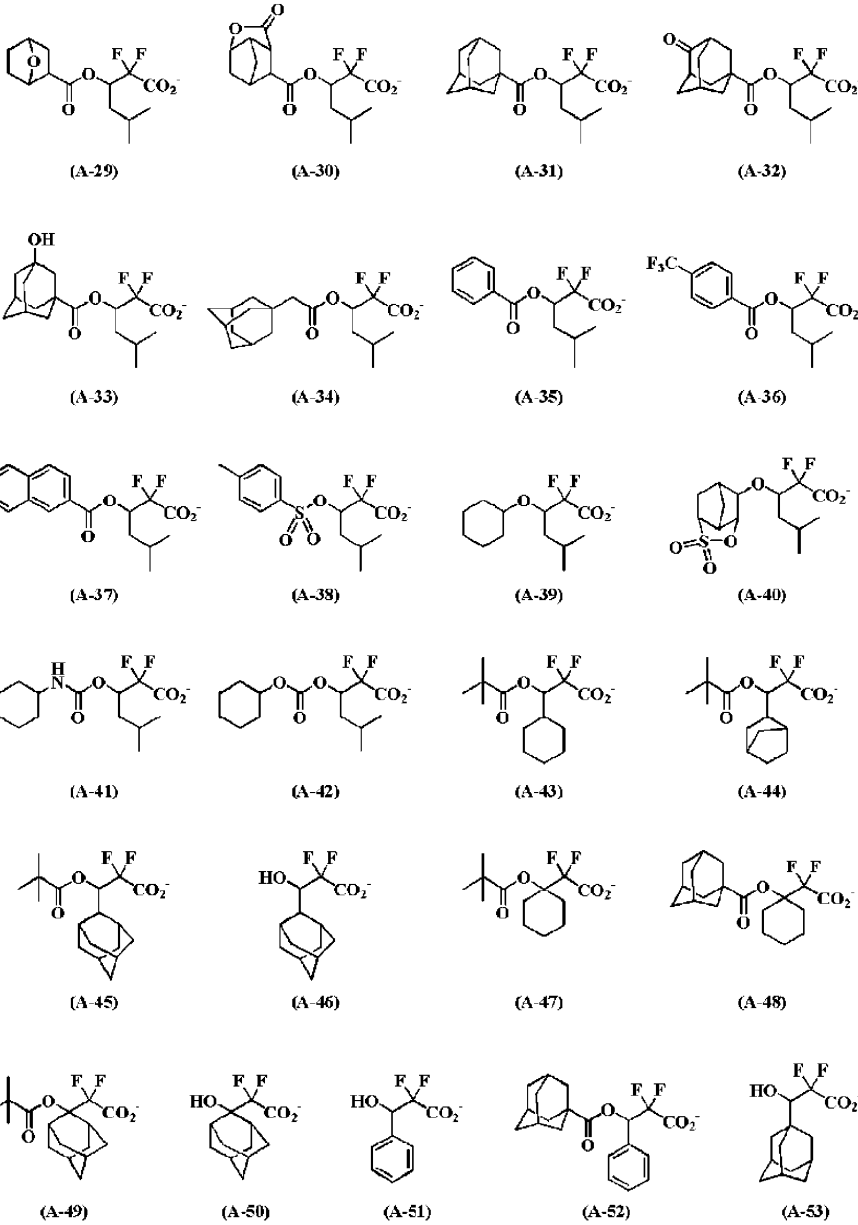
[0232] 상기 식 (5-1-1) 내지 (5-1-5), (5-2-1) 및 (5-2-2) 중,  $\text{Z}^+$ 는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다.

[0233] 또한, [B2] 산 발생제의 화합물 (5-2)로서는, 예를 들어 하기 식 (A-1) 내지 (A-53)으로 표시되는 음이온과 1가의 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 화합물 등도 들 수 있다.





[0234]



[0235]

[0236]

[B] 산 발생제 성분 전체에 대한 [B2] 산 발생제의 함유량의 하한으로서는, 20질량%가 바람직하고, 30질량%가 보다 바람직하고, 40질량%가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 90질량%가 바람직하고, 80질량%가 보다 바람직하고, 70질량%가 더욱 바람직하다. [B2] 산 발생제의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다. [B2] 산 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0237]

[다른 산 발생제]

[0238]

다른 산 발생제로서는, [B1] 산 발생제 및 [B2] 산 발생제 이외의 오염염 화합물, N-술포닐이미드옥시 화합물, 술폰이미드 화합물, 할로젠 함유 화합물, 디아조케톤 화합물 등을 들 수 있다. 다른 산 발생제의 구체예로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2009-134088호 공보의 단락 [0080] 내지 [0113]에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있다. 다른 산 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0239]

[B] 산 발생제 성분 전체에 대한 [B1] 산 발생제 및 [B2] 산 발생제의 합계 함유량의 하한으로서는, 70질량%가 바람직하고, 80질량%가 보다 바람직하고, 90질량%가 더욱 바람직하다. 상기 합계 함유량의 상한으로서는, 예를 들어 100질량%이다. [B1] 산 발생제 및 [B2] 산 발생제의 합계 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0240]

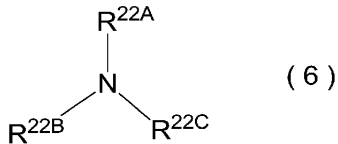
[B] 산 발생제 성분의 함유량의 하한으로서는, [A] 중합체 성분 100질량부에 대하여, 1질량부가 바람직하고, 5

질량부가 보다 바람직하고, 10질량부가 더욱 바람직하고, 15질량부가 특히 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는, 50질량부가 바람직하고, 40질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하고, 25질량부가 특히 바람직하다. [B] 산 발생제 성분의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0241] <[C] 산 확산 제어제>

[0242] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 필요에 따라, [C] 산 확산 제어제(단, [B] 산 발생제 성분에 해당하는 것을 제외함)를 함유해도 된다. [C] 산 확산 제어제로서는, 질소 함유 화합물, 노광에 의해 감광하고 약산을 발생하는 광봉괴성 염기 등을 들 수 있다. [C] 산 확산 제어제는, 노광에 의해 [B] 산 발생제 성분으로부터 발생하는 산의 레지스트막 중에 있어서의 확산 현상을 제어하고, 비노광 영역에 있어서의 바람직하지 않은 화학 반응을 억제하는 효과를 발휘한다. 또한, 감방사선성 수지 조성물의 저장 안정성이 향상됨과 함께, 레지스트로서의 해상도가 보다 향상된다. 또한, 노광으로부터 현상 처리까지의 노광 후 지연 시간의 변동에 의한 레지스트 패턴의 선 폭 변화를 억제할 수 있고, 프로세스 안정성이 우수한 감방사선성 수지 조성물이 얻어진다.

[0243] 질소 함유 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (6)으로 표시되는 화합물(이하, 「질소 함유 화합물 (I)」이라고도 함), 질소 원자를 2개 갖는 화합물(이하, 「질소 함유 화합물 (II)」라고도 함), 질소 원자를 3개 갖는 화합물(이하, 「질소 함유 화합물 (III)」이라고도 함), 아미드기 함유 화합물, 우레아 화합물, 질소 함유 복소환 화합물 등을 들 수 있다.



[0244]

[0245] 상기 식 (6) 중, R<sup>22A</sup>, R<sup>22B</sup> 및 R<sup>22C</sup>는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이다.

[0246] 질소 함유 화합물 (I)로서는, 예를 들어 n-헥실아민 등의 모노알킬아민류; 디-n-부틸아민 등의 디알킬아민류; 트리에틸아민, 트리n-펜틸아민 등의 트리알킬아민류; 아닐린, 2,6-디i-프로필아닐린 등의 방향족 아민류 등을 들 수 있다.

[0247] 질소 함유 화합물 (II)로서는, 예를 들어 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 등을 들 수 있다.

[0248] 질소 함유 화합물 (III)으로서, 예를 들어 폴리에틸렌이민, 폴리알릴아민 등의 폴리아민 화합물; 디메틸아미노에틸아크릴아미드 등의 중합체 등을 들 수 있다.

[0249] 아미드기 함유 화합물로서는, 예를 들어 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드, 피롤리돈, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

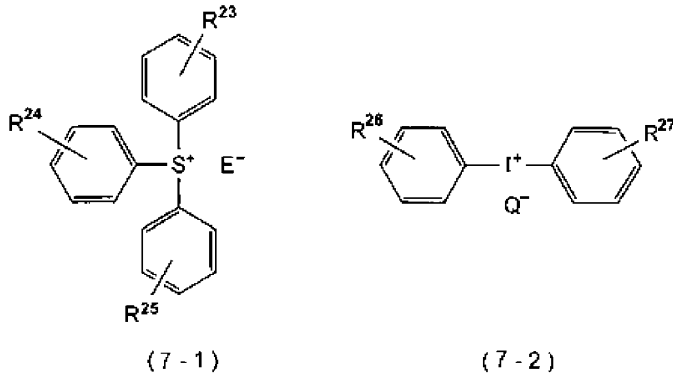
[0250] 우레아 화합물로서는, 예를 들어 요소, 메틸우레아, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아, 1,1,3,3-테트라메틸우레아, 1,3-디페닐우레아, 트리부틸티오우레아 등을 들 수 있다.

[0251] 질소 함유 복소환 화합물로서는, 예를 들어 피리딘, 2-메틸피리딘 등의 피리딘류; N-프로필모르폴린, N-(운데크-1-일카르보닐옥시에틸)모르폴린 등의 모르폴린류; 피라진, 피라졸 등을 들 수 있다.

[0252] 질소 함유 화합물로서, 산 해리성기를 갖는 질소 함유 화합물을 사용할 수도 있다. 산 해리성기를 갖는 질소 함유 화합물로서는, 예를 들어 N-t-부톡시카르보닐피페리딘, N-t-부톡시카르보닐이미다졸, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸, N-(t-부톡시카르보닐)디-n-옥틸아민, N-(t-부톡시카르보닐)디에탄올아민, N-(t-부톡시카르보닐)디시클로헥실아민, N-(t-부톡시카르보닐)디페닐아민, N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-아밀옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘 등을 들 수 있다.

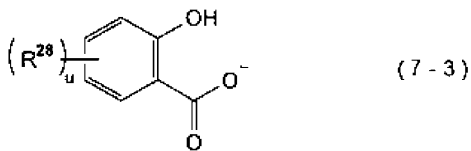
[0253] 질소 함유 화합물로서는, 질소 함유 화합물 (I) 및 질소 함유 복소환 화합물이 바람직하고, 트리알킬아민류, 방향족 아민류 및 모르폴린류가 보다 바람직하고, 트리n-펜틸아민, 2,6-디i-프로필아닐린 및 N-(운데크-1-일카르보닐옥시에틸)모르폴린이 더욱 바람직하다.

[0254] 광봉괴성 염기로서는, 예를 들어 하기 식 (7-1)로 표시되는 술포늄염 화합물, 하기 식 (7-2)로 표시되는 요오도 염염 화합물 등의 오늄염 화합물 등을 들 수 있다.



[0255]

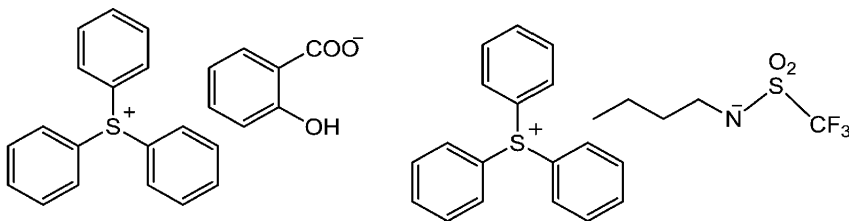
[0256] 상기 식 (7-1) 및 식 (7-2) 중, R<sup>23</sup> 내지 R<sup>27</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기 또는 할로젠 원자이다. E<sup>-</sup> 및 Q<sup>-</sup>는 각각 독립적으로, OH<sup>-</sup>, R<sup>a</sup>-COO<sup>-</sup>, R<sup>a</sup>-N<sup>-</sup>-SO<sub>2</sub>-R<sup>b</sup> 또는 하기 식 (7-3)으로 표시되는 음이온이다. R<sup>a</sup>는 각각 독립적으로, 알킬기, 1가의 지환식 포화 탄화수소기, 아릴기 또는 아르알킬기이다. R<sup>b</sup>는, 불소화 알킬기이다.



[0257]

[0258] 상기 식 (7-3) 중, R<sup>28</sup>은 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기이다. u는 0 내지 2의 정수이다. u가 2인 경우, 2개의 R<sup>28</sup>은 동일해도 상이해도 된다.

[0259] 광봉괴성 염기로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0260]

[0261] 상기 광봉괴성 염기로서는, 이들 중에서 술포늄염이 바람직하고, 트리아릴 술포늄염이 보다 바람직하고, 트리페닐술포늄살리실레이트가 더욱 바람직하다.

[0262] 당해 감방사선성 수지 조성물이 [C] 산 확산 제어제를 함유하는 경우, [C] 산 확산 제어제의 함유량의 하한으로서, [A] 중합체 성분 100질량부에 대하여, 0.1질량부가 바람직하고, 0.5질량부가 보다 바람직하고, 1질량부가 더욱 바람직하고, 3질량부가 특히 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서, 20질량부가 바람직하고, 15질량부가 보다 바람직하고, 10질량부가 더욱 바람직하고, 8질량부가 특히 바람직하다. 당해 감방사선성 수지 조성물은 [C] 산 확산 제어제를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.

[0263] <[D] 용매>

[0264] [D] 용매는, 적어도 [A] 중합체 성분, [B] 산 발생제 성분 및 원한다면 함유되는 [C] 산 확산 제어제 등을 용해 또는 분산 가능한 용매라면 특별히 한정되지 않는다.

[0265] [D] 용매로서는, 예를 들어 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 용매, 탄

화수소계 용매 등을 들 수 있다.

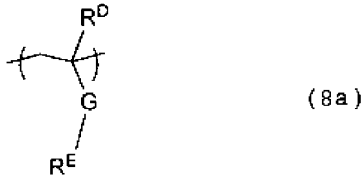
- [0266] 알코올계 용매로서는, 예를 들어
- [0267] 4-메틸-2-펜탄올, n-헥산을 등의 탄소수 1 내지 18의 지방족 모노알코올계 용매;
- [0268] 시클로헥산을 등의 탄소수 3 내지 18의 지환식 모노알코올계 용매;
- [0269] 1,2-프로필렌글리콜 등의 탄소수 2 내지 18의 다가 알코올계 용매;
- [0270] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 탄소수 3 내지 19의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0271] 에테르계 용매로서는, 예를 들어
- [0272] 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디헵틸에테르 등의 디알킬에테르계 용매;
- [0273] 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르계 용매;
- [0274] 디페닐에테르, 아니솔 등의 방향환 함유 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0275] 케톤계 용매로서는, 예를 들어
- [0276] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-iso-부틸케톤, 2-헵타논, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-iso-부틸케톤, 트리메틸노나논 등의 쇄상 케톤계 용매;
- [0277] 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용매;
- [0278] 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토펜 등을 들 수 있다.
- [0279] 아마이드계 용매로서는, 예를 들어
- [0280] N,N'-디메틸이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아마이드계 용매;
- [0281] N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아마이드계 용매 등을 들 수 있다.
- [0282] 에스테르계 용매로서는, 예를 들어
- [0283] 아세트산n-부틸, 락트산에틸 등의 모노카르복실산에스테르계 용매;
- [0284] 프로필렌글리콜아세테이트 등의 다가 알코올 카르복실레이트계 용매;
- [0285] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매;
- [0286] 옥살산디에틸 등의 다가 카르복실산디에스테르계 용매;
- [0287] 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등의 카르보네이트계 용매 등을 들 수 있다.
- [0288] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어
- [0289] n-펜탄, n-헥산 등의 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소계 용매;
- [0290] 톨루엔, 크실렌 등의 탄소수 6 내지 16의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0291] 이들 중에서, 에스테르계 용매 및 케톤계 용매가 바람직하고, 다가 알코올 부분 에테르 카르복실레이트계 용매 및 환상 케톤계 용매가 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 시클로헥사논이 더욱 바람직하다. [D] 용매는, 1종 또는 2종 이상을 함유할 수 있다.
- [0292] <[E] 중합체>
- [0293] [E] 중합체는, [A] 중합체 성분보다도 불소 원자의 질량 함유율이 큰 중합체이다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 발수성 첨가제로서 [E] 중합체를 함유할 수 있다.
- [0294] [E] 중합체의 불소 원자 함유율의 하한으로서는, 1질량%가 바람직하고, 2질량%가 보다 바람직하고, 4질량%가 더욱 바람직하고, 7질량%가 특히 바람직하다. 상기 불소 원자 함유율의 상한으로서는, 60질량%가 바람직하고, 40질량%가 보다 바람직하고, 30질량%가 더욱 바람직하다. 중합체의 불소 원자

함유율(질량%)은, <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 측정 등에 의해 중합체의 구조를 구하고, 그 구조로부터 산출할 수 있다.

[0295] [E] 중합체가 갖는 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 구조 단위 (Ea), 하기 구조 단위 (Eb) 등을 들 수 있다. [E] 중합체는, 구조 단위 (Ea) 및 구조 단위 (Eb)를 각각 1종 또는 2종 이상 갖고 있어도 된다.

[0296] [구조 단위 (Ea)]

[0297] 구조 단위 (Ea)는, 하기 식 (8a)로 표시되는 구조 단위이다. [E] 중합체는, 구조 단위 (Ea)를 가짐으로써 불소 원자 함유율을 조정할 수 있다.



[0298]

[0299] 상기 식 (8a) 중, R<sup>D</sup>는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. G는 단결합, 산소 원자, 황 원자, -CO-O-, -SO<sub>2</sub>-O-NH-, -CO-NH- 또는 -O-CO-NH-이다. R<sup>E</sup>는, 탄소수 1 내지 6의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 4 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기이다.

[0300] R<sup>E</sup>로 표시되는 탄소수 1 내지 6의 1가의 불소화 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 퍼플루오로*n*-프로필기, 퍼플루오로*i*-프로필기, 퍼플루오로*n*-부틸기, 퍼플루오로*i*-부틸기, 퍼플루오로*t*-부틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헵틸기, 퍼플루오로헥실기 등을 들 수 있다.

[0301] R<sup>E</sup>로 표시되는 탄소수 4 내지 20의 1가의 불소화 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 모노플루오로시클로펜틸기, 디플루오로시클로펜틸기, 퍼플루오로시클로펜틸기, 모노플루오로시클로헥실기, 디플루오로시클로헥실기, 퍼플루오로시클로헥실메틸기, 플루오로노르보르닐기, 플루오로아다만틸기, 플루오로보르닐기, 플루오로이소보르닐기, 플루오로트리시클로데실기, 플루오로테트라시클로데실기 등을 들 수 있다.

[0302] 구조 단위 (Ea)를 부여하는 단량체로서는, 예를 들어

[0303] 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴산에스테르 등의 직쇄 부분 불소화 알킬(메트)아크릴산에스테르;

[0304] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로*i*-프로필(메트)아크릴산에스테르 등의 분지쇄 부분 불소화 알킬(메트)아크릴산에스테르;

[0305] 퍼플루오로에틸(메트)아크릴산에스테르 등의 직쇄 퍼플루오로알킬(메트)아크릴산에스테르;

[0306] 퍼플루오로*i*-프로필(메트)아크릴산에스테르 등의 분지쇄 퍼플루오로알킬(메트)아크릴산에스테르 등의 불소화 쇄상 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르;

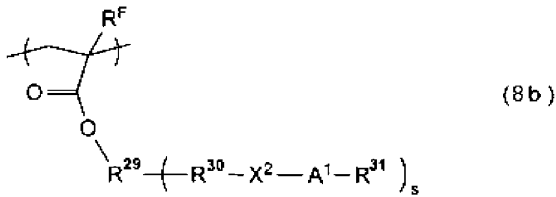
[0307] 퍼플루오로시클로헥실메틸(메트)아크릴산에스테르, 모노플루오로시클로펜틸(메트)아크릴산에스테르, 퍼플루오로시클로펜틸(메트)아크릴산에스테르 등의 단환의 불소화 지환식 포화 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르;

[0308] 플루오로노르보르닐(메트)아크릴산에스테르 등의 다환의 불소화 지환식 포화 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 등의 불소화 지환식 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서 불소화 쇄상 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르가 바람직하고, 직쇄 부분 불소화 알킬(메트)아크릴산에스테르가 보다 바람직하고, 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴산에스테르가 더욱 바람직하다.

[0309] [E] 중합체가 구조 단위 (Ea)를 갖는 경우, 구조 단위 (Ea)의 함유 비율의 하한으로서, [E] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하고, 20몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서, 95몰%가 바람직하고, 75몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하다. 이러한 함유 비율로 함으로써 액침 노광 시에 있어서 레지스트막 표면의 보다 높은 동적 접촉각을 발현시킬 수 있다.

[0310] [구조 단위 (Eb)]

[0311] 구조 단위 (Eb)는, 하기 식 (8b)로 표시되는 구조 단위이다. [E] 중합체는, 구조 단위 (Eb)를 가짐으로써 소수성이 올라가기 때문에, 당해 감방사선성 수지 조성물로 형성된 레지스트막 표면의 동적 접촉각을 더욱 향상시킬 수 있다.



[0312]

[0313] 상기 식 (8b) 중, R<sup>F</sup>는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R<sup>29</sup>는, 탄소수 1 내지 20의 (s+1)개의 탄화수소기이고, R<sup>29</sup>의 R<sup>30</sup>측의 말단에 산소 원자, 황 원자, -NR'-, 카르보닐기, -CO-O- 또는 -CO-NH-가 결합된 구조의 것도 포함한다. R'은, 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. R<sup>30</sup>은 단결합, 탄소수 1 내지 10의 2가의 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 4 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기이다. X<sup>2</sup>는, 탄소수 1 내지 20의 2가의 불소화 쇄상 탄화수소기이다. A<sup>1</sup>은 산소 원자, -NR"-, -CO-O-\* 또는 -SO<sub>2</sub>-O-\*이다. R"은, 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. \*은, R<sup>31</sup>에 결합하는 결합 부위를 나타낸다. R<sup>31</sup>은, 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. s는, 1 내지 3의 정수이다. 단, s가 2 또는 3인 경우, 복수의 R<sup>30</sup>, X<sup>2</sup>, A<sup>1</sup> 및 R<sup>31</sup>은 각각 동일해도 상이해도 된다.

[0314] R<sup>31</sup>이 수소 원자인 경우에는, [E] 중합체의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.

[0315] R<sup>31</sup>로 표시되는 1가의 유기기로서는, 예를 들어 산 해리성기, 알칼리 해리성기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0316] [구조 단위 (Ec)]

[0317] [E] 중합체는, 구조 단위 (Ea) 및 (Eb) 이외에도, 산 해리성기를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (Ec)」라고도 함)를 가져도 된다(단, 구조 단위 (Eb)에 해당하는 것을 제외함). [E] 중합체가 구조 단위 (Ec)를 가짐으로써, 얻어지는 레지스트 패턴의 형상이 보다 양호해진다. 구조 단위 (Ec)로서는, 상기 [A] 중합체 성분에 있어서의 구조 단위 (III) 등을 들 수 있다.

[0318] [E] 중합체가 구조 단위 (Ec)를 갖는 경우, 구조 단위 (Ec)의 함유 비율의 하한으로서, [E] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰%가 바람직하고, 25몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서, 90몰%가 바람직하고, 80몰%가 보다 바람직하고, 70몰%가 더욱 바람직하다.

[0319] [E] 중합체의 함유량 하한으로서, [A] 중합체 성분 100질량부에 대하여, 0.1질량부가 바람직하고, 1질량부가 보다 바람직하고, 2질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서, 20질량부가 바람직하고, 10질량부가 보다 바람직하고, 7질량부가 더욱 바람직하다. 당해 감방사선성 수지 조성물은, [E] 중합체를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 된다.

[0320] <그 밖의 임의 성분>

[0321] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 상기 [A] 내지 [E] 성분 이외에도, 그 밖의 임의 성분을 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 임의 성분으로서, 예를 들어 편재화 촉진제, 계면 활성제, 지환식 골격 함유 화합물, 증감제 등을 들 수 있다. 이들의 그 밖의 임의 성분은, 각각 1종 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0322] [편재화 촉진제]

[0323] 편재화 촉진제는, 당해 감방사선성 수지 조성물이 [E] 중합체를 함유하는 경우 등에, [E] 중합체를, 보다 효율적으로 레지스트막 표면에 편석시키는 효과를 갖는 것이다. 당해 감방사선성 수지 조성물에 편재화 촉진제를



함유시킴으로써, [E] 중합체의 첨가량을 종래보다도 적게 할 수 있다. 따라서, LWR 성능 등을 손상시키는 일 없이, 레지스트막으로부터 액침액으로의 성분의 용출을 더욱 억제하는 것이나, 고속 스캔에 의해 액침 노광을 보다 고속으로 행하는 것이 가능해지고, 결과로서 워터마크 결함 등의 액침 유래 결함을 억제하는 레지스트막 표면의 소수성을 향상시킬 수 있다. 이러한 편재화 촉진제로서 사용할 수 있는 것으로서는, 비유전율이 30 이상 200 이하이고, 1기압에 있어서의 비점이 100℃ 이상의 저분자 화합물을 들 수 있다. 이러한 화합물로서는, 구체적으로는 락톤 화합물, 카르보네이트 화합물, 니트릴 화합물, 다가 알코올 등을 들 수 있다.

[0324] 락톤 화합물로서는, 예를 들어  $\gamma$ -부티로락톤, 발레로락톤, 메발로닉락톤, 노르보르난락톤 등을 들 수 있다. 카르보네이트 화합물로서는, 예를 들어 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 비닐렌카르보네이트 등을 들 수 있다. 니트릴 화합물로서는, 예를 들어 숙시노니트릴 등을 들 수 있다. 다가 알코올로서는, 예를 들어 글리세린 등을 들 수 있다.

[0325] 당해 감방사선성 수지 조성물이 편재화 촉진제를 함유하는 경우, 편재화 촉진제의 함유량의 하한으로서는, [A] 중합체 성분 100질량부에 대하여, 10질량부가 바람직하고, 15질량부가 보다 바람직하고, 20질량부가 더욱 바람직하고, 25질량부가 특히 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는, 500질량부가 바람직하고, 300질량부가 보다 바람직하고, 200질량부가 더욱 바람직하고, 100질량부가 특히 바람직하다.

[0326] [계면 활성제]

[0327] 계면 활성제는 도공성, 스트리에이션, 현상성 등을 개량하는 효과를 발휘한다. 계면 활성제로서는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌n-노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 비이온계 계면 활성제; 시판품으로서는, KP341(신에쓰 가가꾸 고교사), 폴리플로우 No.75, 동 No.95(이상, 교에샤 가가꾸사), 에프톱 EF301, 동 EF303, 동 EF352(이상, 토캠 프로덕츠사), 메가팍 F171, 동 F173(이상, DIC사), 플루오라드 FC430, 동 FC431(이상, 스미또모 쓰리엠사), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106(이상, 아사히 글래스 고교사) 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물이 계면 활성제를 함유하는 경우, 계면 활성제의 함유량의 상한으로서는, [A] 중합체 성분 100질량부에 대하여, 2질량부가 바람직하다.

[0328] [지환식 골격 함유 화합물]

[0329] 지환식 골격 함유 화합물은, 건식 에칭 내성, 패턴 형상, 기관과의 접착성 등을 개선하는 효과를 발휘한다. 지환식 골격 함유 화합물로서는, 예를 들어

[0330] 1-아다만탄카르복실산, 2-아다만타논, 1-아다만탄카르복실산t-부틸 등의 아다만탄 유도체류;

[0331] 테옥시콜산t-부틸, 테옥시콜산t-부톡시카르보닐메틸, 테옥시콜산2-에톡시에틸 등의 테옥시콜산에스테르류;

[0332] 리토콜산t-부틸, 리토콜산t-부톡시카르보닐메틸, 리토콜산2-에톡시에틸 등의 리토콜산에스테르류;

[0333] 3-[2-히드록시-2,2-비스(트리플루오로메틸)에틸] 테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데칸, 2-히드록시-9-메톡시카르보닐-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물이 지환식 골격 함유 화합물을 함유하는 경우, 지환식 골격 함유 화합물의 함유량의 상한으로서는, [A] 중합체 성분 100질량부에 대하여, 5질량부가 바람직하다.

[0334] [증감제]

[0335] 증감제는, [B] 산 발생제 성분 등으로의 산의 생성량을 증가하는 작용을 나타내는 것이고, 당해 감방사선성 수지 조성물의 「겔보기의 감도」를 향상시키는 효과를 발휘한다. 증감제로서는, 예를 들어 카르바졸류, 아세트페논류, 벤조페논류, 나프탈렌류, 페놀류, 비아세틸, 에오신, 로즈벤갈, 피렌류, 안트라센류, 페노티아진류 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물이 증감제를 함유하는 경우, 증감제의 함유량의 상한으로서는, [A] 중합체 성분 100질량부에 대하여, 2질량부가 바람직하다.

[0336] <감방사선성 수지 조성물의 조제 방법>

[0337] 당해 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들어 [A] 중합체 성분, [B] 산 발생제 성분, 필요에 따라 [C] 산 확산 제어제, [D] 용매 등의 임의 성분을 소정의 비율로 혼합하고, 바람직하게는 얻어진 혼합물을, 예를 들어 구멍 직경 0.2 $\mu$ m 정도의 필터 등으로 여과함으로써 조제할 수 있다. 당해 감방사선성 수지 조성물의 고형분 농도의 하



한으로서는, 0.1질량%가 바람직하고, 0.5질량%가 보다 바람직하고, 1질량%가 더욱 바람직하다. 상기 고형분 농도의 상한으로서는, 50질량%가 바람직하고, 20질량%가 보다 바람직하고, 5질량%가 더욱 바람직하다.

[0338] <레지스트 패턴 형성 방법>

[0339] 당해 레지스트 패턴 형성 방법은, 기관의 한쪽 면에, 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공하는 공정(이하, 「도공 공정」이라고도 함)과, 상기 도공 공정에 의해 얻어지는 레지스트막을 노광하는 공정(이하, 「노광 공정」이라고도 함)과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정(이하, 「현상 공정」이라고도 함)을 구비한다.

[0340] 상기 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 당해 감방사선성 수지 조성물을 사용하고 있으므로, 우수한 노광 여유도를 발휘하면서, LWR 및 CDU가 작고, 해상도가 높고, 또한 단면 형상의 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.

[0341] [도공 공정]

[0342] 본 공정에서는, 기관의 한쪽 면에, 당해 감방사선성 수지 조성물을 도공한다. 이에 의해, 레지스트막이 형성된다. 이 레지스트막을 형성하는 기관으로서는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 이산화실리콘, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 종래 공지의 것 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 일본 특허 공고 평6-12452호 공보나 일본 특허 공개 소59-93448호 공보 등에 개시되어 있는 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 기관 상에 형성해도 된다. 도공 방법으로서, 예를 들어 회전 도공(스핀 코팅), 유연 도공, 롤 도공 등을 들 수 있다. 도공한 후에, 필요에 따라, 도막 중의 용매를 휘발시키기 위해서, 프리베이크(PB)를 행해도 된다. PB의 온도의 하한으로서는, 60℃가 바람직하고, 80℃가 보다 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는, 140℃가 바람직하고, 120℃가 보다 바람직하다. PB의 시간의 하한으로서는, 5초가 바람직하고, 10초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는, 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다. 형성되는 레지스트막의 평균 두께의 하한으로서는, 10nm가 바람직하고, 20nm가 보다 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서는, 1,000nm가 바람직하고, 500nm가 보다 바람직하다.

[0343] 액침 노광을 행하는 경우에서, 당해 감방사선성 수지 조성물이 [E] 중합체를 함유하고 있지 않은 경우 등에는, 상기 형성한 레지스트막 상에, 액침액과 레지스트막의 직접의 접촉을 피하는 목적으로, 액침액에 불용성의 액침용 보호막을 형성해도 된다. 액침용 보호막으로서는, 현상 공정 전에 용매에 의해 박리하는 용매 박리형 보호막(일본 특허 공개 제2006-227632호 공보 참조), 현상 공정의 현상과 동시에 박리하는 현상액 박리형 보호막(국제 공개 제2005/069076호 및 국제 공개 제2006/035790호 참조)의 어느 것을 사용해도 된다. 단, 스루풋의 관점에서는, 현상액 박리형 액침용 보호막을 사용하는 것이 바람직하다.

[0344] [노광 공정]

[0345] 본 공정에서는, 상기 도공 공정에 의해 얻어지는 레지스트막을 노광한다. 이 노광은, 포토마스크를 통해(경우에 따라서는, 물 등의 액침 매체를 통해) 노광광을 조사함으로써 행한다. 노광광으로서는, 목적으로 하는 패턴의 선 폭에 따라, 예를 들어 가시광선, 자외선, 원자외선, 극단 자외선(EUV), X선, γ선 등의 전자파; 전자선, α선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원자외선, EUV 및 전자선이 바람직하고, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저광(파장 248nm), EUV 및 전자선이 보다 바람직하고, ArF 엑시머 레이저광, EUV 및 전자선이 더욱 바람직하고, EUV 및 전자선이 특히 바람직하다.

[0346] 노광을 액침 노광에 의해 행하는 경우, 사용하는 액침액으로서는, 예를 들어 물, 불소계 불활성 액체 등을 들 수 있다. 액침액은, 노광 파장에 대하여 투명하고, 또한 막 상에 투영되는 광학상의 왜곡을 최소한으로 그치도록 굴절률의 온도 계수가 가능한 한 작은 액체가 바람직하지만, 특히 노광광이 ArF 엑시머 레이저광인 경우, 상술한 관점에 첨가하여, 입수의 용이함, 취급의 용이함과 같은 점에서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 물을 사용하는 경우, 물의 표면 장력을 감소시킴과 함께, 계면 활성력을 증대시키는 첨가제를 근소한 비율로 첨가해도 된다. 이 첨가제는, 웨이퍼 상의 레지스트막을 용해시키지 않고, 또한 렌즈의 하면의 광학 코팅에 대한 영향을 무시할 수 있는 것이 바람직하다. 사용하는 물로서는 증류수가 바람직하다.

[0347] 상기 노광의 후, 노광 후 베이킹(PEB)을 행하고, 레지스트막의 노광된 부분에 있어서, 노광에 의해 [B] 산 발생제 성분 등으로부터 발생한 산에 의한 [A] 중합체 성분 등이 갖는 산 해리성기의 해리를 촉진시키는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 노광부와 미노광부에서 현상액에 대한 용해성의 차를 증대시킬 수 있다. PEB의 온도의 하한으로서는, 50℃가 바람직하고, 80℃가 보다 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 180℃가 바람직하고, 130℃가 보다 바람직하다. PEB의 시간의 하한으로서는, 5초가 바람직하고, 10초가 보다 바람직하다.

다. 상기 시간의 상한으로서는, 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다.

[0348] 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 상술한 당해 감방사선성 수지 조성물을 사용하고 있으므로, PEB 시의 레지스트막의 수축을 억제할 수 있다.

[0349] [현상 공정]

[0350] 본 공정에서는, 상기 노광된 레지스트막을 현상한다. 이에 의해, 소정의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 현상 후는 물 또는 알코올 등의 린스액으로 세정하고, 건조하는 것이 일반적이다. 현상 공정에서의 현상 방법은, 알칼리 현상이어도, 유기 용매 현상이어도 된다.

[0351] 알칼리 현상의 경우, 현상에 사용하는 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 용해한 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.

[0352] 유기 용매 현상의 경우, 현상액으로서는, 탄화수소계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 등의 유기 용매, 상기 유기 용매를 함유하는 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매로서는, 예를 들어 상술한 감방사선성 수지 조성물의 [C] 용매로서 열거한 용매의 1종 또는 2종 이상 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에스테르계 용매 및 케톤계 용매가 바람직하다. 에스테르계 용매로서는, 아세트산에스테르계 용매가 바람직하고, 아세트산n-부틸이 보다 바람직하다. 케톤계 용매로서는, 쇠상 케톤이 바람직하고, 2-헥타논이 보다 바람직하다. 현상액 중의 유기 용매의 함유량 하한으로서는, 80질량%가 바람직하고, 90질량%가 보다 바람직하고, 95질량%가 더욱 바람직하고, 99질량%가 특히 바람직하다. 현상액 중의 유기 용매 이외의 성분으로서는, 예를 들어 물, 실리콘 오일 등을 들 수 있다.

[0353] 현상 방법으로서, 예를 들어 현상액이 채워진 조 중에 기관을 일정 시간 침지하는 방법(침지법), 기관 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 고조시켜서 일정시간 정지함으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기관 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기관 상에 일정 속도로 현상액을 칠출신 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속해서 도출하는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다.

[0354] 실시예

[0355] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 각종 물성 값의 측정 방법을 이하에 나타내었다.

[0356] [Mw, Mn 및 Mw/Mn]

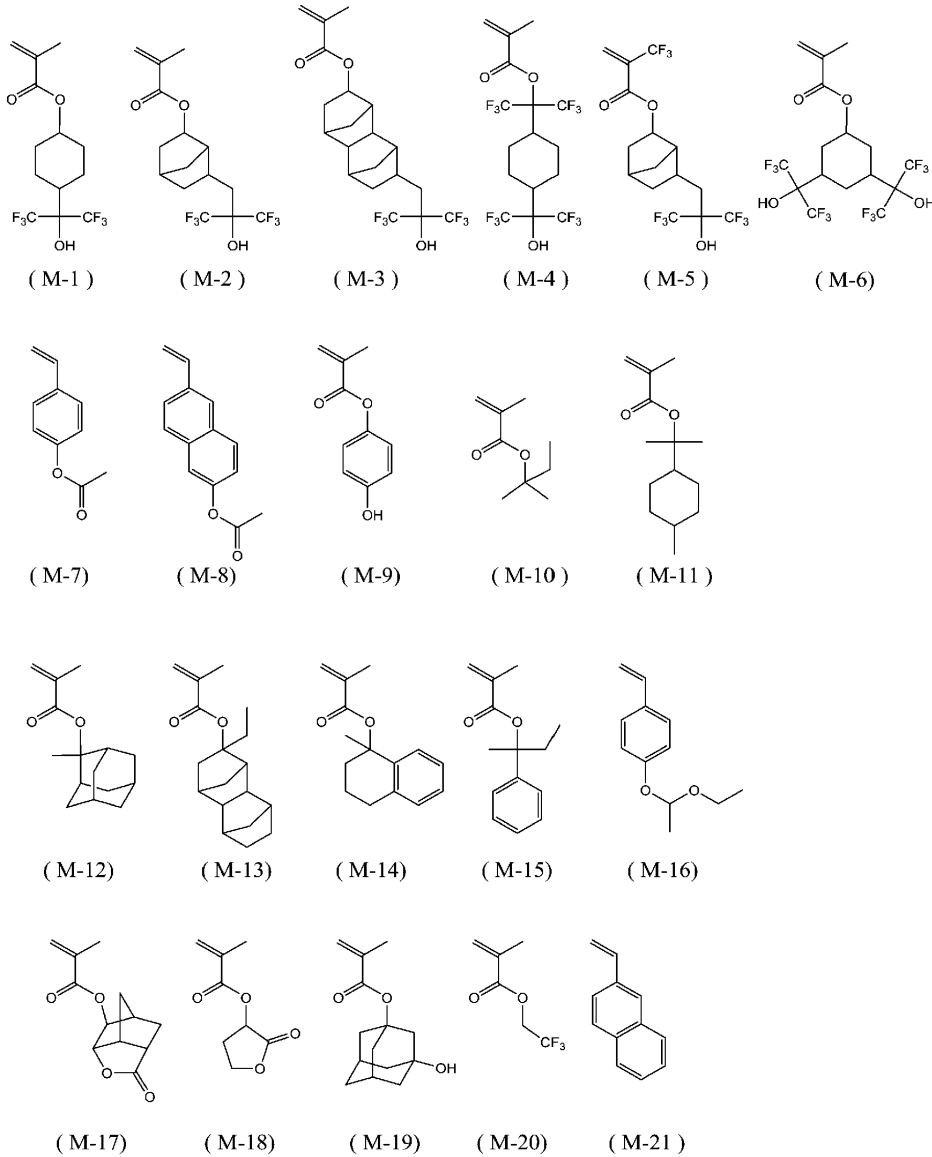
[0357] GPC 칼럼(도소사의 「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개, 「G4000HXL」 1개)을 사용하고, 유량: 1.0mL/분, 용출 용매: 테트라히드로푸란, 시료 농도: 1.0질량%, 시료 주입량: 100 μL, 칼럼 온도: 40℃, 검출기: 시차 굴절계의 분석 조건에서, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 분산도(Mw/Mn)는, Mw 및 Mn의 측정 결과로부터 산출하였다.

[0358] [<sup>13</sup>C-NMR 분석]

[0359] 핵자기 공명 장치(니혼 덴시사의 「JNM-ECX400」)를 사용하고, 측정 용매로서 중디메틸설폭시드를 사용하여, 각 중합체에 있어서의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%)을 구하는 분석을 하였다.

[0360] <[A] 중합체 성분의 합성>

[0361] [A] 중합체 성분의 합성에 사용한 단량체에 대하여 이하에 나타내었다.



[0362]

[0363] 또한, 상기 화합물 (M-1) 내지 (M-6)은 구조 단위 (I)을, 화합물 (M-7) 내지 (M-9)는 구조 단위 (II)를, (M-10) 내지 (M-16)은 구조 단위 (III)을 각각 부여한다. (M-17) 내지 (M-21)은 그 밖의 구조 단위를 부여한다.

[0364] [합성에 1] (중합체 (A-1)의 합성)

[0365]

상기 화합물 (M-1) 34.42g(20몰%), 화합물 (M-7) 33.40g(40몰%), 화합물 (M-10) 32.17g(40몰%), 라디칼 중합 개시제로서의 AIBN 4.23g(단량체의 합계에 대하여 5몰%) 및 연쇄 이동제로서의 t-도데실머캅탄 1.56g(단량체의 합계에 대하여 1.5몰%)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 200g에 용해한 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 70℃로 유지하고, 9시간 중합시켰다. 중합 반응 종료 후, 중합 반응액을 1,000g의 n-헥산 중에 적하하고, 중합체를 응고 정제하였다. 이어서, 상기 중합체에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 150g을 첨가하고, 추가로 메탄올 150g, 트리에틸아민 25g 및 물 5g을 첨가하고, 비점에서 환류시키면서, 8시간 가수분해 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 용매 및 트리에틸아민을 감압 증류 제거하여, 얻어진 중합체를 아세톤 150g에 용해한 후, 2,000g의 수중에 적하하여 응고시켜, 생성한 백색 분말을 여과 취출하고, 50℃에서 17시간 건조시켜서 백색 분말상의 중합체 (A-1)을 얻었다(수량 68.3g, 수율 68%). 중합체 (A-1)의 Mw는 6,700, Mw/Mn은 1.54였다. 또한, <sup>13</sup>C-NMR 분석의 결과, (M-1), p-히드록시스티렌 및 (M-10)에서 유래되는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 20.5몰%, 40.0몰% 및 39.5몰%였다.

[0366]

[합성에 2 내지 4, 7, 9 내지 11, 14 및 16] (중합체 (A-2) 내지 (A-4), (A-7), (A-9) 내지 (A-11), (A-14) 및

(A-16)의 합성)

- [0367] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 사용량의 단량체를 사용한 것 이외에는, 합성에 1과 동일한 조작을 행함으로써, 중합체 (A-2) 내지 (A-4), (A-7), (A-9) 내지 (A-11), (A-14) 및 (A-16)을 합성하였다. 얻어진 중합체의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%), 수율(%), Mw 및 Mw/Mn에 대해서, 표 1에 맞춰서 나타내었다.
- [0368] [합성에 5] (중합체 (A-5)의 합성)
- [0369] 상기 화합물 (M-5) 33.09g(20몰%), 화합물 (M-9) 14.23g(20몰%), 화합물 (M-15) 47.95g(55몰%), 화합물 (M-19) 4.72g(5몰%)을 2-부타논 200g에 용해하고, 라디칼 중합 개시제로서의 AIBN 3.28g(단량체의 합계에 대하여 5몰%)을 첨가하여 단량체 용액을 조제하였다. 이어서, 100g의 2-부타논을 넣은 500mL의 3구 플라스크를 30분 질소 퍼지한 후, 교반하면서 80℃로 가열하고, 상기 조제한 단량체 용액을 적하 깔때기로 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 반응 종료 후, 중합 반응액을 수냉하여 30℃ 이하로 냉각하였다. 2,000g의 메탄올 중에 냉각한 중합 반응액을 투입하고, 석출한 백색 분말을 여과 분별하였다. 여과 분별한 백색 분말을 80g의 메탄올로 2회 세정한 후, 여과 분별하고, 50℃에서 17시간 건조시켜서 백색 분말상의 중합체 (A-5)를 얻었다(수량 72.8g, 수율 73%). 중합체 (A-5)의 Mw는 6,900, Mw/Mn은 1.55였다. 또한, <sup>13</sup>C-NMR 분석의 결과, (M-5), (M-9), (M-15) 및 (M-19)에서 유래되는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 21.7몰%, 20.5몰%, 53.6몰% 및 4.2몰%였다.
- [0370] [합성에 8, 12, 13 및 15] (중합체 (A-8), (A-12), (A-13) 및 (A-15)의 합성)
- [0371] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 사용량의 단량체를 사용한 것 이외에는, 합성에 1과 동일한 조작을 행함으로써, 중합체 (A-8), (A-12), (A-13) 및 (A-15)를 합성하였다. 얻어진 중합체의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%), 수율(%), Mw 및 Mw/Mn에 대해서, 표 1에 맞춰서 나타내었다.
- [0372] [합성에 6] (중합체 (A-6)의 합성)
- [0373] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 100g을 질소 기류 하, 80℃로 가열하였다. 이 액을 교반하면서, 화합물 (M-2) 39.34g(25몰%), 화합물 (M-9) 23.35g(30몰%), 화합물 (M-16) 33.59g(40몰%), 화합물 (M-18) 3.72g(5몰%), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 200g 및 2,2'-아조비스이소부티르산디메틸(와코 준야꾸 고교사의 「V-601」) 5.03g(단량체의 합계에 대하여 5몰%)의 혼합 용액을 2시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 추가로 4시간 교반하였다. 반응액을 방랭 후, 다량의 헥산/아세트산에틸로 재침전시켜, 얻어진 침전물을 진공 건조시켜서 중합체 (A-6)을 얻었다(수량 68.5g, 수율 69%). 중합체 (A-6)의 Mw는 7,200, Mw/Mn은 1.52였다. 또한, <sup>13</sup>C-NMR 분석의 결과, (M-2), (M-9), (M-16) 및 (M-18)에서 유래되는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 24.2몰%, 30.4몰%, 40.4몰% 및 5.0몰%였다.

표 1

합성예	[A] 중합체 성분	구조 단위 (I)를 부여하는 단량체			구조 단위 (II)를 부여하는 단량체			구조 단위 (III)를 부여하는 단량체			그 밖의 구조 단위를 부여하는 단량체			수율 (%)	Mw	Mw/Mn
		종류	사용량 (물%)	구조 단위 함유 비율 (물%)	종류	사용량 (물%)	구조 단위 함유 비율 (물%)	종류	사용량 (물%)	구조 단위 함유 비율 (물%)	종류	사용량 (물%)	구조 단위 함유 비율 (물%)			
합성예 1	A-1	M-1	20	20.5	M-7	40	40.0	M-10	40	39.5	-	-	-	68	6,700	1.54
합성예 2	A-2	M-2	15	15.7	M-7	30	31.6	M-11	50	49.2	M-21	5	4.2	67	6,500	1.56
합성예 3	A-3	M-3	10	10.6	M-7	50	50.3	M-12	40	39.1	-	-	-	72	7,100	1.55
합성예 4	A-4	M-4	10	9.9	M-8	45	45.2	M-15	35	35.0	M-17	10	9.9	61	6,500	1.61
합성예 5	A-5	M-5	20	21.7	M-9	20	20.5	M-15	55	53.6	M-19	5	4.2	73	6,900	1.55
합성예 6	A-6	M-2	25	24.2	M-9	30	30.4	M-16	40	40.4	M-18	5	5.0	69	7,200	1.52
합성예 7	A-7	M-2	20	21.1	M-7	45	45.6	M-13	30	28.2	M-20	5	5.1	72	8,000	1.41
합성예 8	A-8	M-2	10	10.1	M-9	50	51.7	M-14	35	33.4	M-21	5	4.8	65	7,700	1.49
합성예 9	A-9	M-2	10	11.7	M-8	60	58.8	M-10	20	20.4	-	-	-	63	6,300	1.57
합성예 10	A-10	M-1	15	15.3	M-7	35	34.2	M-15	35	35.9	-	-	-	68	6,600	1.61
		M-2	15	14.6												
합성예 11	A-11	M-2	35	35.5	M-7	60	60.3	-	-	-	M-21	5	4.2	60	6,800	1.59
합성예 12	A-12	-	-	-	-	-	-	M-11	80	78.8	M-21	20	21.2	75	7,000	1.55
합성예 13	A-13	M-2	40	40.7	-	-	-	M-11	60	59.3	-	-	-	77	7,050	1.58
합성예 14	A-14	-	-	-	M-7	45	45.5	M-11	50	49.3	M-21	5	5.2	62	6,700	1.62
합성예 15	A-15	M-4	70	69.9	-	-	-	M-15	20	19.7	M-20	10	10.4	70	6,200	1.52
합성예 16	A-16	M-6	15	14.8	M-8	25	25.2	M-14	60	60.0	-	-	-	60	6,400	1.55

[0374]

[0375] <감방사선성 수지 조성물의 조제>

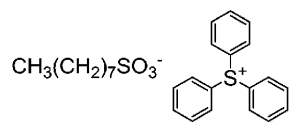
[0376] 감방사선성 수지 조성물의 조제에 사용한 [A] 중합체 성분 이외의 성분에 대해서, 이하에 나타내었다.

[0377] [[B] 산 발생제 성분]

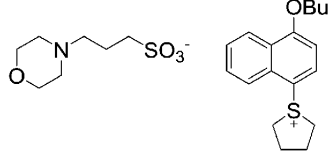
[0378] 각 구조식을 이하에 나타내었다.

[0379] [B2] 산 발생제: 화합물 (B-1) 내지 (B-8)

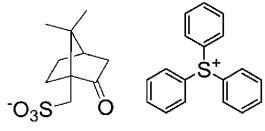
[0380] [B1] 산 발생제: 화합물 (B-9) 내지 (B-14)



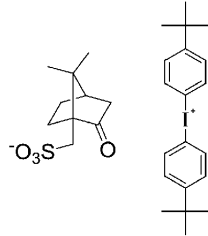
(B-1)



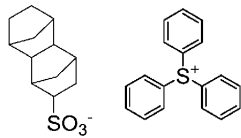
(B-2)



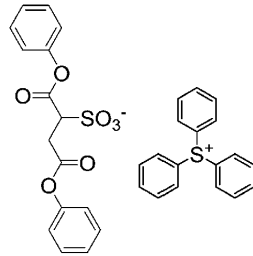
(B-3)



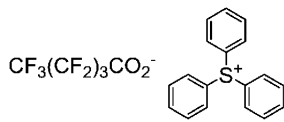
(B-4)



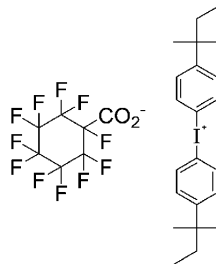
(B-5)



(B-6)

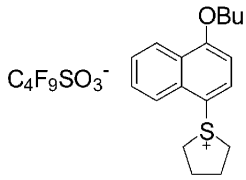


(B-7)

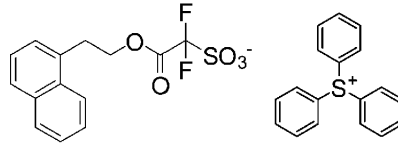


(B-8)

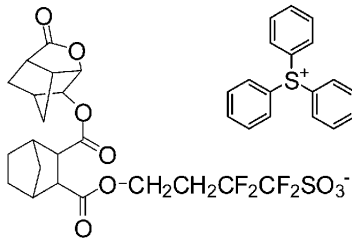
[0381]



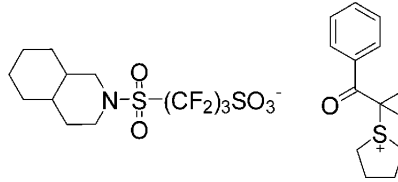
( B - 9 )



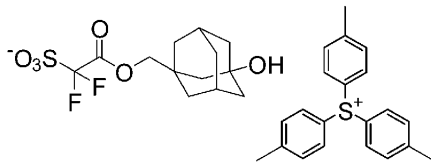
( B - 10 )



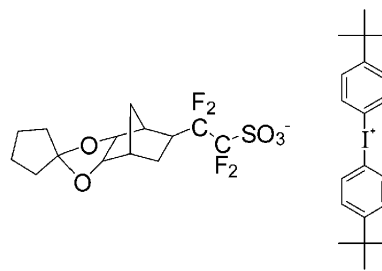
( B - 11 )



( B - 12 )



( B - 13 )



( B - 14 )

[0382]

[0383]

[[C] 산 확산 제어제]

[0384]

각 구조식을 이하에 나타내었다.

[0385]

C-1: 트리페닐술포늄살리실레이트

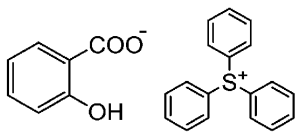
[0386]

C-2: N-(운데크-1-일카르보닐옥시에틸)모르폴린

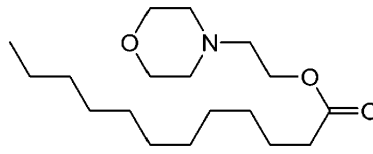
[0387]

C-3: 2,6-디i-프로필아닐린

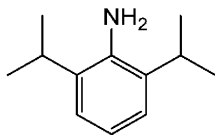
[0388] C-4: 트리 $n$ -펜틸아민



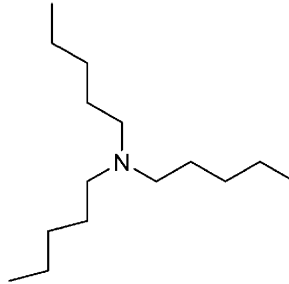
(C-1)



(C-2)



(C-3)



(C-4)

[0389]

[0390] [[D] 용매]

[0391] D-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0392] D-2: 시클로헥산

[0393] [실시예 1] (감방사선성 수지 조성물 (J-1)의 조제)

[0394] [A] 중합체 성분으로서의 (A-1) 100질량부, [B1] 산 발생체로서의 (B-9) 10질량부, [B2] 산 발생체로서의 (B-1) 7질량부, [C] 산 확산 제어체로서의 (C-1) 5질량부 그리고 [D] 용매로서의 (D-1) 4,510질량부 및 (D-2) 1,930질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합물을 20nm의 멤브레인 필터로 여과하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-1)을 조제하였다.

[0395] [실시예 2 내지 29 및 비교예 1 내지 7] (감방사선성 수지 조성물 (J-2) 내지 (J-29) 및 (CJ-1) 내지 (CJ-7)의 조제)

[0396] 하기 표 2 및 표 3에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작하여, 감방사선성 수지 조성물 (J-2) 내지 (J-29) 및 (CJ-1) 내지 (CJ-7)을 조제하였다. 표 2 및 표 3 중의 「-」는, 해당하는 성분을 사용하지 않은 것을 나타낸다.



표 2

실시예	감량사전성 수지 조성물	[A] 중합체 성분		[B1] 산 발생체		[B2] 산 발생체		[C] 산 환산 계어체		[D] 용매	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 1	J-1	A-1	100	B-9	10	B-1	7	C-1	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 2	J-2	A-2	100	B-9	10	B-3	8	C-2	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 3	J-3	A-3	100	B-10	10	B-2	8	C-3	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 4	J-4	A-4	100	B-11	12	B-3	8	C-4	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 5	J-5	A-5	100	B-12	10	B-4	10	C-2	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 6	J-6	A-6	100	B-13	10	B-5	8	C-2	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 7	J-7	A-7	100	B-14	5	B-6	10	C-1	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 8	J-8	A-8	100	B-14	5	B-8	15	C-4	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 9	J-9	A-9	100	B-14	5	B-1	5	C-4	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 10	J-10	A-10	100	B-14	5	B-2	10	C-4	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 11	J-11	A-2	100	B-14	5	B-4	10	C-1	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 12	J-12	A-6	100	B-9	10	B-6	10	C-3	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 13	J-13	A-7	100	B-12	10	B-6	10	C-3	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 14	J-14	A-8	100	B-13	5	B-6	10	C-4	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 15	J-15	A-9	100	B-9	9	B-7/B-8	4/4	C-4	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 16	J-16	A-10	100	B-10	4	B-2/B-3	5/5	C-4	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 17	J-17	A-16	100	B-11/B-12	6/5	B-7	8	C-4	5	D-1/D-2	4,510/1,930
실시예 18	J-18	A-3	100	B-13/B-14	5/5	B-4	9	C-3	5	D-1/D-2	4,510/1,930

표 3

	감방사선성 수지 조성물	[A] 종합계 성분		[B1] 산 발생계		[B2] 산 발생계		[C] 산 확산 계어제		[D] 용매	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예19	J-19	A-4	100	B-13	10	B-4/B-8	5/5	C-1	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예20	J-20	A-5	100	B-12	10	B-3/B-7	4/4	C-3	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예21	J-21	A-1/A-3	50/50	B-9	9	B-7	8	C-3	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예22	J-22	A-2/A-4	50/50	B-10	10	B-2	7	C-3	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예23	J-23	A-6/A-8	50/50	B-11	12	B-3	8	C-1	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예24	J-24	A-11/A-12	50/50	B-12	10	B-4	10	C-3	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예25	J-25	A-11/A-12	60/40	B-13	10	B-5	10	C-3	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예26	J-26	A-2/A-15	90/10	B-14	6	B-6	10	C-3	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예27	J-27	A-4/A-15	90/10	B-14	6	B-8	12	C-3	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예28	J-28	A-2/A-16	80/20	B-14	6	B-1	7	C-3	5	D-1/D-2	4.510/1.930
실시예29	J-29	A-13/A-14	40/60	B-9	10	B-3	8	C-4	5	D-1/D-2	4.510/1.930
비표예1	CJ-1	A-13	100	B-9	10	B-3	8	C-4	5	D-1/D-2	4.510/1.930
비표예2	CJ-2	A-14	100	B-9	10	B-3	8	C-4	5	D-1/D-2	4.510/1.930
비표예3	CJ-3	A-2	100	B-9	10	-	-	C-4	5	D-1/D-2	4.510/1.930
비표예4	CJ-4	A-2	100	B-10/B-11	4/6	-	-	C-4	5	D-1/D-2	4.510/1.930
비표예5	CJ-5	A-2	100	-	-	B-2	16	C-4	5	D-1/D-2	4.510/1.930
비표예6	CJ-6	A-2	100	-	-	B-7	16	C-4	5	D-1/D-2	4.510/1.930
비표예7	CJ-7	A-2	100	-	-	B-2/B-7	8/8	C-4	5	D-1/D-2	4.510/1.930

[0398]

[0399]

<레지스트 패턴의 형성> (알칼리 현상)

[0400]

8인치의 실리콘 웨이퍼 표면에 스핀 코터(도쿄 일렉트론사의 「CLEAN TRACK ACT8」)를 사용하여, 상기 조제한 감방사선성 수지 조성물을 도공하고, 110℃에서 60초간 PB를 행하고, 23℃에서 30초간 냉각하여, 평균 두께 50nm의 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막에, 간이형의 전자선 묘화 장치(히다치 세이사꾸쇼사의 「HL800D」, 출력: 50KeV, 전류 밀도: 5.0A/cm<sup>2</sup>)를 사용하여 전자선을 조사하였다. 조사 후, 110℃에서 60초간 PEB를 행하였다. 그것으로부터, 알칼리 현상액으로서의 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용하여 23℃에서 60초간 현상하고, 물로 세정하고, 건조하여 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0401]

<평가>

- [0402] 상기 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 하기 측정을 행함으로써, 당해 감방사선성 수지 조성물의 LWR 성능, CDU 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성 및 노광 여유도를 평가하였다. 평가 결과를 표 4에 나타내었다. 상기 레지스트 패턴의 측장에는, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈사의 「S-9380」)을 사용하였다. 또한, 상기 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 형성되는 선 폭이 100nm(L/S=1/1)가 되는 노광량을 최적 노광량으로 하였다.
- [0403] [LWR 성능]
- [0404] 상기 형성한 선 폭이 100nm(L/S=1/1)의 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 패턴 상부로부터 관찰하였다. 선 폭을 임의의 포인트로 계 50점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마 값을 구하여, 이것을 LWR 성능(nm)으로 하였다. LWR 성능은, 그 값이 작을수록, 선 폭의 변동이 작아 좋은 것을 나타낸다. LWR 성능은, 20nm 이하인 경우에는 양호로, 20nm를 초과하는 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.
- [0405] [CDU 성능]
- [0406] 홀 직경이 100nm(H/S=1/1)인 레지스트 패턴을, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 패턴 상부로부터 관찰하였다. 1,000nm×1,000nm의 범위에서 홀 직경을 25점 측정하고, 그 평균값을 임의의 포인트로 계 50점 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마 값을 구하여, 이것을 CDU 성능(nm)으로 하였다. CDU 성능은, 그 값이 작을수록, 장주기에서의 홀 직경의 변동이 작아 좋은 것을 나타낸다. CDU 성능은, 10nm 이하인 경우에는 양호로, 10nm를 초과하는 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.
- [0407] [해상성]
- [0408] 상기 최적 노광량에 있어서 해상되는 최소의 레지스트 패턴의 치수를 측정하고, 이 측정값을 해상성(nm)으로 하였다. 해상성은, 그 값이 작을수록, 보다 미세한 패턴을 형성할 수 있어 좋은 것을 나타낸다. 해상성은, 형성되는 선 폭이 50nm 이하인 경우에는 양호로, 50nm를 초과하는 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.
- [0409] [단면 형상의 직사각형성]
- [0410] 상기 최적 노광량에 있어서 해상되는 레지스트 패턴의 단면 형상을 관찰하고, 레지스트 패턴의 높이 방향의 중간에 있어서의 홀 직경 Lb 및 레지스트 패턴 상부에 있어서의 홀 직경 La를 측정하고, La/Lb의 값을 산출하여, 이 값을 단면 형상의 직사각형성의 지표로 하였다. 단면 형상의 직사각형성은,  $0.9 \leq (La/Lb) \leq 1.1$ 인 경우에는 양호로,  $(La/Lb) \leq 0.9$  또는  $1.1 \leq (La/Lb)$ 인 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.
- [0411] [노광 여유도]
- [0412] 상기 최적 노광량을 포함하는 노광량의 범위에 있어서, 노광량을  $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 마다 변경하여, 각각 레지스트 패턴을 형성하고, 상기 주사형 전자 현미경을 사용하여, 각각의 선 폭을 측정하였다. 얻어진 선 폭과 노광량의 관계로부터, 선 폭이 110nm가 되는 노광량 E(110)와, 선 폭이 90nm가 되는 노광량 E(90)를 구하고, 노광 여유도  $= (E(110) - E(90)) \times 100 / (\text{최적 노광량})$ 의 식으로부터 노광 여유도(%)를 산출하였다. 노광 여유도는, 그 값이 클수록, 노광량이 변동했을 때에 얻어지는 패턴의 치수 변동이 작아, 디바이스 제작 시의 수율을 높게 할 수 있다. 노광 여유도는, 20% 이상인 경우에는 양호로, 20% 미만인 경우에는 불량으로 평가할 수 있다.

표 4

	감방사선성 수지 조성물	LWR 성능 (nm)	CDU 성능 (nm)	해상성 (nm)	단면 형상의 직사각형성	노광 여유도 (%)
실시예1	J-1	18	9	45	0.95	22.2
실시예2	J-2	17	8	47	0.94	21.4
실시예3	J-3	18	7	48	0.93	21.2
실시예4	J-4	16	6	45	0.95	23.0
실시예5	J-5	19	9	44	0.96	23.2
실시예6	J-6	17	8	45	0.96	22.9
실시예7	J-7	19	8	47	1.05	21.5
실시예8	J-8	18	9	47	0.93	23.5
실시예9	J-9	16	7	45	0.95	23.0
실시예10	J-10	17	7	48	1.05	21.5
실시예11	J-11	19	9	47	0.94	22.9
실시예12	J-12	17	9	48	0.95	21.2
실시예13	J-13	19	8	47	0.93	21.5
실시예14	J-14	18	8	47	0.95	23.2
실시예15	J-15	19	9	48	0.95	23.5
실시예16	J-16	16	9	45	1.05	23.5
실시예17	J-17	18	8	48	0.93	22.9
실시예18	J-18	18	8	48	1.05	24.8
실시예19	J-19	18	8	48	0.93	23.0
실시예20	J-20	19	6	45	1.05	24.8
실시예21	J-21	16	7	47	0.95	23.2
실시예22	J-22	19	7	45	0.95	24.8
실시예23	J-23	19	8	47	1.05	23.0
실시예24	J-24	18	9	47	0.93	23.2
실시예25	J-25	16	9	47	1.05	21.2
실시예26	J-26	18	8	45	0.95	23.5
실시예27	J-27	18	9	47	0.93	23.0
실시예28	J-28	19	9	45	1.05	21.5
실시예29	J-29	19	10	49	1.10	20.1
비교예1	CJ-1	22	11	51	0.87	16.3
비교예2	CJ-2	21	12	54	0.85	14.5
비교예3	CJ-3	24	14	51	1.22	18.8
비교예4	CJ-4	22	12	53	0.87	17.5
비교예5	CJ-5	24	12	54	0.85	14.5
비교예6	CJ-6	22	13	51	1.24	16.7
비교예7	CJ-7	21	13	54	0.85	17.3

[0413]

[0414]

표 4의 결과로부터, 실시예의 감방사선성 수지 조성물은, LWR 성능, CDU 성능, 해상성, 단면 형상의 직사각형성 및 노광 여유도가 우수한 것이 나타났다. 한편, 비교예의 감방사선성 수지 조성물은, 상기 성능이 실시예의 것에 대하여 모두 떨어지고 있는 것도 나타났다. 또한, 일반적으로, 전자선 노광에 의하면 EUV 노광의 경우와 동일한 경향을 나타내는 것이 알려져 있고, 따라서, EUV 노광의 경우에 있어서도, 실시예의 감방사선성 수지 조성물은, LWR 성능 등이 우수한 것이 추측된다.

**산업상 이용가능성**

[0415]

본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 우수한 노광 여유도를 발휘하면서, LWR 및 CDU가 작고, 해상도가 높고, 또한 단면 형상의 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

따라서, 이들은 금후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스 제조용에 적합하게 사용할 수 있다.