(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월23일
(11) 등록번호 10-2824420
(24) 등록일자 2025년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 1/66* (2012.01)
G03F 7/20 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 1/66 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0059591
(22) 출원일자 2024년05월07일
심사청구일자 2024년05월07일
(65) 공개번호 10-2024-0163530
(43) 공개일자 2024년11월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2023-077813 2023년05월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020220154630 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
마스나가 게이이치
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우 자이료 기쥬츠 겡큐죠 나이
와타나베 사토시
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우 자이료 기쥬츠 겡큐죠 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

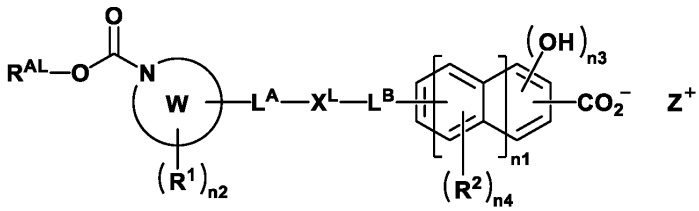
심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 **화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법**

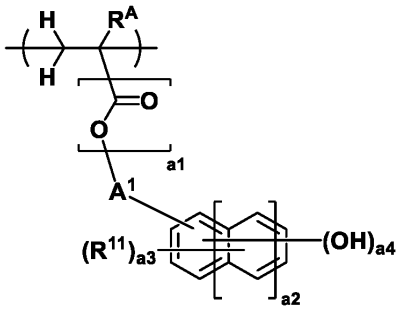
(57) 요 약

[과제] 패턴 형성 시의 직사각형성을 향상시키며 또한 LER, 해상성, 패턴 충실성 및 도우즈 마진이 개선된 레지스트 패턴을 얻을 수 있는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.

[해결 수단] (A) 하기 식 (A)로 표시되는 오늄염을 포함하는 켄처 및 (B) 하기 식 (B1)로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 내에서의 용해도가 증대되는 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(A)



(B1)

(52) CPC특허분류
G03F 7/0395 (2013.01)
G03F 7/0397 (2019.05)
G03F 7/2004 (2013.01)
G03F 7/322 (2013.01)

(72) 발명자
후쿠시마 마사히로
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우자이료 기쥬츠 겡큐죠 나이
고타케 마사아키
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우자이료 기쥬츠 겡큐죠 나이
마츠자와 유타
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우자이료 기쥬츠 겡큐죠 나이

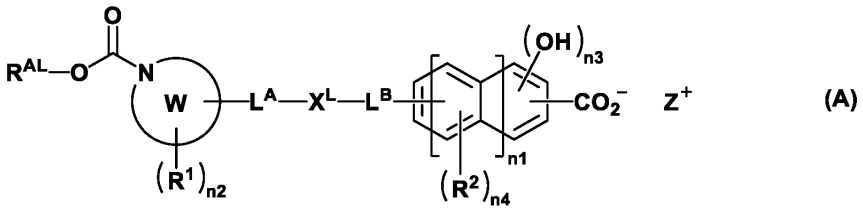
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160103950 A
KR1020200144064 A
JP2017067966 A
JP2013200561 A
KR1020230054280 A

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 하기 식 (A)로 표시되는 오늄염을 포함하는 켄처 및 (B) 하기 식 (B1)로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 내에서의 용해도가 증대되는 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(A)

(식 중, n1은 0 또는 1의 정수이다. n2는 0~6의 정수이다. n3은 0~3의 정수이다. n4는 0~4의 정수이다.

W는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 2~20의 질소 원자 함유 지방족 복소환이다.

L^A 및 L^B는 각각 독립적으로 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다.

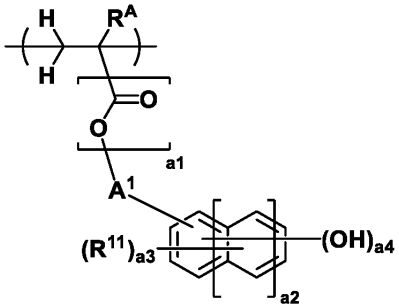
X^L은 단일 결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 히드로카르빌렌기이다.

R^1은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. n2≥2일 때, 복수의 R^1이 서로 결합하여 이들이 결합하는 W 상의 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

R^2는 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. n4≥2일 때, 복수의 R^2가 서로 결합하여 이들이 결합하는 방향환 상의 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

R^{AL}은 산불안정기이다.

Z^+는 오늄 양이온이다.)



(B1)

(식 중, a1은 0 또는 1이다. a2는 0~2의 정수이다. a3은 0≤a3≤5+2(a2)-a4를 만족하는 정수이다. a4는 1~3의 정수이다.

R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

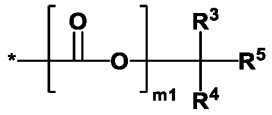
R^{11}은 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다.

A^1은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 $-CH_2-$가 -O-로 치

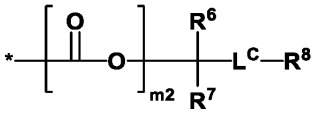
환되어 있어도 좋다.)

청구항 2

제1항에 있어서, R^{AL}이 하기 식 (AL-1) 또는 (AL-2)로 표시되는 기인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(AL-1)



(AL-2)

(식 중, L^C는 -O- 또는 -S-이다.

R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다. 또한, R^3, R^4 및 R^5 중 어느 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

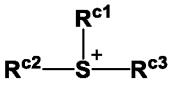
R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다. R^8은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이며, 이 히드로카르빌기의 $-CH_2-$가 -O- 또는 -S-로 치환되어 있어도 좋다. 또한, R^7과 R^8이 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자 및 L^C와 함께 탄소수 3~20의 복소환기를 형성하여도 좋고, 이 복소환기의 $-CH_2-$가 -O- 또는 -S-로 치환되어 있어도 좋다.

m1 및 m2는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

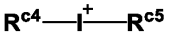
*는 인접하는 -O-와의 결합손을 나타낸다.)

청구항 3

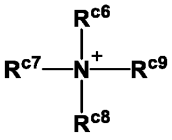
제1항에 있어서, Z^+가 하기 식 (cation-1)로 표시되는 술포늄 양이온, 하기 식 (cation-2)로 표시되는 요오도늄 양이온 또는 하기 식 (cation-3)으로 표시되는 암모늄 양이온인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(cation-1)



(cation-2)

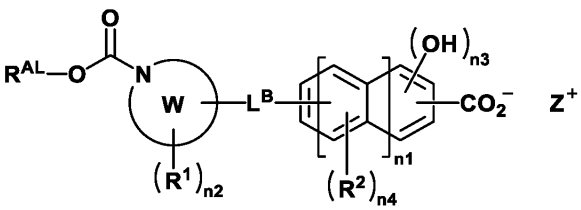


(cation-3)

(식 중, R^{c1}~R^{c9}는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드로카르빌기이다. 또한, R^{c1} 및 R^{c2}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.)

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 오늄염이 하기 식 (A1)로 표시되는 것인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

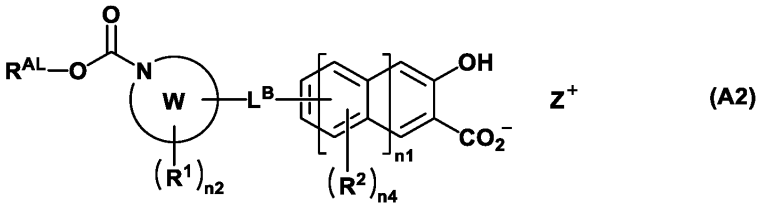


(A1)

(식 중, n1~n4, W, L^B, R^1, R^2, R^{AL} 및 Z^+는 상기와 같다.)

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 오늄염이 하기 식 (A2)로 표시되는 것인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

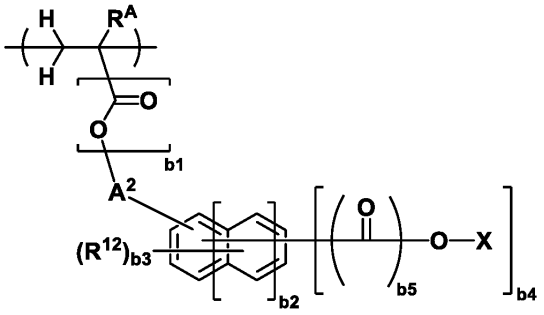


(A2)

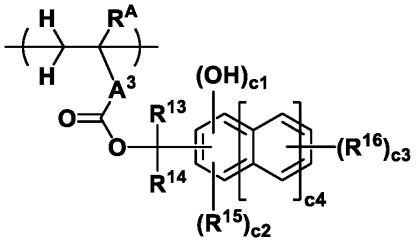
(식 중, n1, n2, n4, W, L^B, R^1, R^2, R^{AL} 및 Z^+는 상기와 같다.)

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리머가 하기 식 (B2-1)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B2-2)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 것인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(B2-1)



(B2-2)

(식 중, b1은 0 또는 1이다. b2는 0~2의 정수이다. b3은 0≤b3≤5+2(b2)-b4를 만족하는 정수이다. b4는 1~3의 정수이다. b5는 0 또는 1이다.

c1은 0~2의 정수이다. c2는 0~2의 정수이다. c3은 0~5의 정수이다. c4는 0~2의 정수이다.

R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

R^{12}는 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다.

R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이며, R^{13}과 R^{14}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

R^{15}는 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수 1~5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화알콕시기이다.

R^{16}은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다.

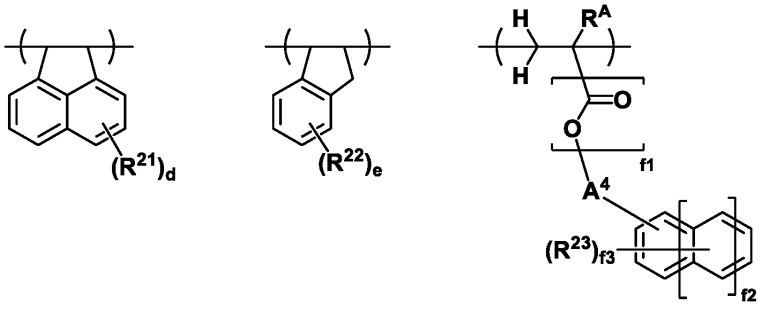
A^2는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 $-CH_2-$가 -O-로 치환되어 있어도 좋다.

b4가 1일 때, X는 산불안정기이다. b4가 2 또는 3일 때, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 하나는 산불안정기이다.

A^3은 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 *-C(=O)-O-A^{31}-이다. A^{31}은 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 지방족 히드로카르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리머가 하기 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B4)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B5)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(B3) (B4) (B5)

(식 중, d 및 e는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다. f1은 0 또는 1이다. f2는 0~2의 정수이다. f3은 0~5의 정수이다.

R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

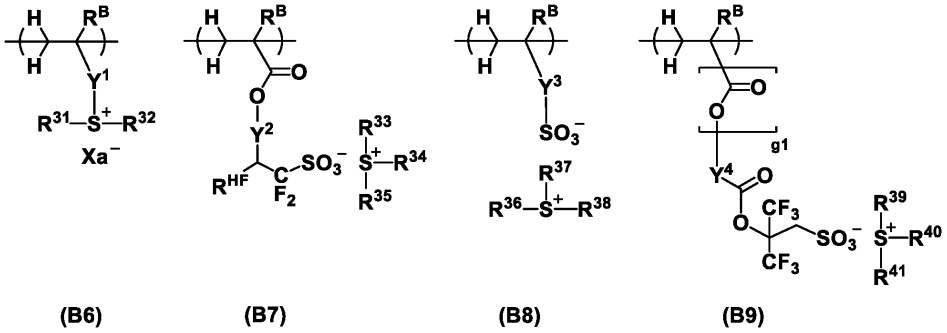
R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 히드록시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다.

R^{23}은 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌옥시히드로카르빌기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌티오히드로카르빌기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌술피닐기 또는 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌술포닐기이다.

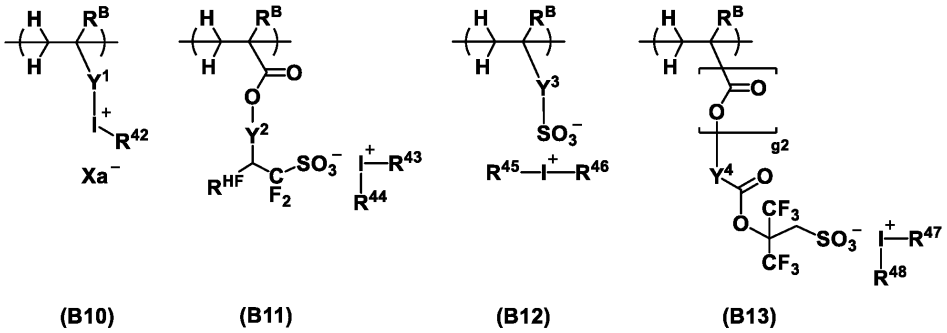
A^4는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 -CH_2-가 -O-로 치환되어 있어도 좋다.)

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 폴리머가 하기 식 (B6)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B7)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B8)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B9)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B10)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B11)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B12)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B13)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(B6) (B7) (B8) (B9)



(B10) (B11) (B12) (B13)

(식 중, R^B는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다.

Y^1은 단일 결합, 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기, 또는 *-O-Y^{11}-, *-C(=O)-O-Y^{11}- 혹은 *-C(=O)-NH-Y^{11}-이고, Y^{11}은 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다.

Y^2는 단일 결합 또는 **-Y^{21}-C(=O)-O-이고, Y^{21}은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌렌기이다.

Y^3은 단일 결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, *-O-Y^{31}-, *-C(=O)-O-Y^{31}- 또는 *-C(=O)-NH-Y^{31}-이다. Y^{31}은 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~20의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다.

*는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고, **는 식 중의 산소 원자와의 결합손이다.

Y^4는 단일 결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드로카르빌렌기이다.

g1 및 g2는 각각 독립적으로 0 또는 1이지만, Y^4가 단일 결합일 때, g1 및 g2는 0이다.

R^{31}~R^{48}은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. 또한, R^{31} 및 R^{32}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R^{33} 및 R^{34}, R^{36} 및 R^{37} 또는 R^{39} 및 R^{40}이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

R^{HF}는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

Xa^-는 비구핵성 반대 이온이다.)

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머에 포함되는 폴리머의 전체 반복 단위 중, 방향환 골격을 갖는 반복 단위의

함유율이 60 몰% 이상인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, (C) 광산발생제를 더 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 11

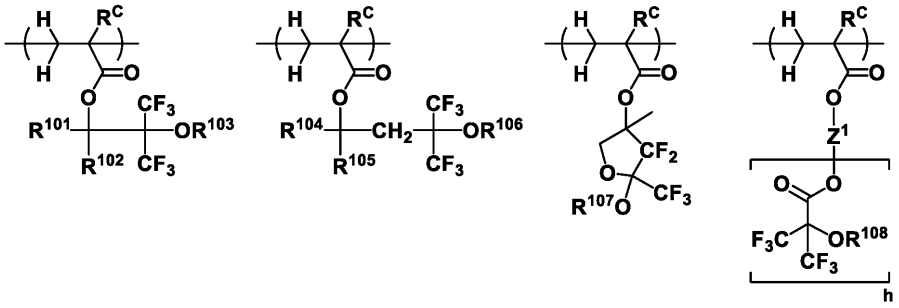
제10항에 있어서, 상기 광산발생제의 음이온의 산 강도(pKa)가 -3.0 이상인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 12

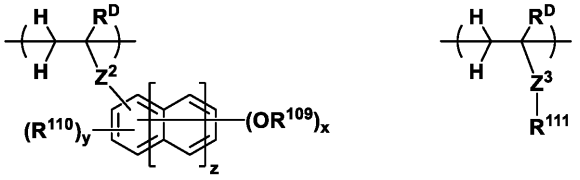
제10항에 있어서, (A) 켄처에 대한 (C) 광산발생제의 함유 비율이 질량비로 6 미만인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, (D) 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하고 있어도 좋은 불소 원자 함유 폴리머를 더 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(D1) (D2) (D3) (D4)



(D5) (D6)

(식 중, x는 1~3의 정수이다. y는 $0 \leq y \leq 5+2z-x$를 만족하는 정수이다. z는 0 또는 1이다. h는 1~3의 정수이다.

R^C는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

R^D는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다.

R^{101}, R^{102}, R^{104} 및 R^{105}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌기이다.

R^{103}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~15의 히드로카르빌기, 탄소수 1~15의 불소화히드로카르빌기 또는 산불안정기이며, R^{103}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}이 히드로카르빌기 또는 불소화히드로카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재해 있어도 좋다.

R^{109}는 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은

분기상의 탄소수 1~5의 히드로카르빌기이다.

R^{110}은 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~5의 히드로카르빌기이다.

R^{111}은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기이며, 이 포화 히드로카르빌기의 $-CH_2-$의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다.

Z^1은 탄소수 1~20의 (h+1)가 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 (h+1)가 불소화탄화수소기이다.

Z^2는 단일 결합, *-C(=O)-O- 또는 *-C(=O)-NH-이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

Z^3은 단일 결합, -O-, *-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}- 또는 *-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-이다. Z^{31}은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이다. Z^{32}는 단일 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

청구항 14

제1항에 있어서, (E) 유기 용제를 더 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막에 패턴을 조사하는 공정 및 알칼리 현상액을 이용하여 상기 패턴을 조사한 레지스트막을 현상하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 고에너지선이 극단자외선 또는 전자선인 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 기판의 최표면이 크롬, 규소, 탄탈, 몰리브덴, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 재료로 이루어진 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 기판이 투과형 또는 반사형 마스크 블랭크인 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 19

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포한 투과형 또는 반사형 마스크 블랭크.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 LSI의 고집적화와 고속도화에 따라 패턴 룰의 미세화가 급속히 진행되고 있다. 이 중, 0.2 ㎛ 이하 패턴의 가공에서는 오로지 산을 촉매로 한 화학 증폭 레지스트 조성물이 사용되고 있다. 또한, 노광원으로서 자외선, 원자외선, 전자선(EB) 등의 고에너지선이 이용되고 있고, 특히 초미세 가공 기술로서 이용되고 있는 EB 리소그래피는, 반도체 제조용 포토마스크를 제작할 때의 포토마스크 블랭크의 가공 방법으로서도 불가결하게 되어 있다.

[0003] 산성 측쇄를 갖는 방향족 골격을 다량으로 갖는 폴리머, 예컨대 폴리히드록시스티렌은, KrF 엑시머 레이저를 이

용하는 KrF 리소그래피용 레지스트 조성물의 재료로서 유용하지만, 파장 200 nm 부근의 빛에 대하여 큰 흡수를 보이기 때문에, ArF 엑시머 레이저를 이용하는 ArF 리소그래피용 레지스트 조성물의 재료로서는 사용되지 않았다. 그러나, ArF 엑시머 레이저에 의한 가공 한계보다 작은 패턴을 형성하기 위한 유력한 기술인 EB 리소그래피용 레지스트 조성물이나 극단자외선(EUV) 리소그래피용 레지스트 조성물의 재료로서는, 높은 에칭 내성을 얻을 수 있다는 점에서 중요한 재료로 되어 있다.

[0004] 통상, 포지티브형의 EB 리소그래피용 레지스트 조성물이나 EUV 리소그래피용 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서는, 고에너지선을 조사함으로써 광산발생제로부터 발생한 산을 촉매로 하여, 베이스 폴리머가 갖는 페놀 측쇄의 산성 작용기를 마스크하고 있는 산분해성 보호기(산불안정기)를 탈보호시켜, 알칼리 현상액에 가용화하는 재료가 주로 이용되고 있다.

[0005] 상기 산분해성 보호기로서 제3급 알킬기, tert-부톡시카르보닐기, 아세탈기 등이 주로 이용되어 왔다. 여기서, 아세탈기와 같은 탈보호에 필요한 활성화 에너지가 비교적 작은 보호기를 이용하면 고감도의 레지스트막을 얻을 수 있다고 하는 이점이 있지만, 발생하는 산의 확산 억제가 충분하지 않으면, 레지스트막 내 노광되지 않은 부분에서도 탈보호 반응이 일어나 버려, 라인 에지 러프니스(LER)의 열화나 패턴 선폭의 치수 균일성(CDU)의 저하를 초래한다고 하는 문제가 있었다. 또한, 특히 중요한 용도인 포토마스크 블랭크의 가공에서는, 포토마스크 기판에 성막된 산화크롬을 비롯한 크롬 화합물막 등, 화학 증폭 레지스트막의 패턴 형상에 영향을 미치기 쉬운 표면 재료를 갖는 것이 있어, 고해상성이나 에칭 후의 형상을 유지하기 위해서는 기판의 종류에 의존하지 않고서 레지스트막의 패턴 프로파일을 직사각형으로 유지하는 것도 중요한 성능의 하나로 되어 있다. 또한, 최근에는 미세화를 달성하기 위해서 마스크 블랭크의 가공에 MBMW(멀티 빔 마스크 라이팅) 묘화 프로세스를 이용하는 경우가 있고, 이때 레지스트 조성물로서는 러프니스에 유리한 저감도 레지스트 조성물(하이 도우즈 영역)을 사용하는데, 이 하이 도우즈 영역에서의 레지스트 조성물의 최적화도 각광을 받아 왔다.

[0006] 감도나 패턴 프로파일의 제어에 관해서, 레지스트 조성물에 사용하는 재료의 선택이나 조합, 프로세스 조건 등에 따라서 다양한 개량이 이루어져 왔다. 그 개량의 하나로서 산 확산 문제가 있다. 이 산 확산에 관해서는, 화학 증폭 레지스트 조성물의 감도와 해상성에 큰 영향을 미치므로 많은 검토가 이루어져 왔다.

[0007] 특허문헌 1이나 특허문헌 2에는, 노광에 의해 광산발생제로부터 발생하는 벤젠술폰산을 부피를 크게 함으로써 산 확산을 억제하여 러프니스를 저감하는 예가 기재되어 있다. 그러나, 상기 산발생제로는 산 확산의 억제가 아직 불충분하기 때문에 보다 확산이 작은 산발생제의 개발이 요구되고 있었다.

[0008] 특허문헌 3에는, 노광에 의해 발생하는 술폰산을 레지스트 조성물에 사용하는 폴리머에 결합시켜 확산을 억제함으로써 산 확산을 제어하는 예가 기재되어 있다. 이러한 노광에 의해 산을 발생하는 반복 단위를 베이스 폴리머에 포함시켜 산 확산을 억제하는 방법은 LER이 작은 패턴을 얻는 데 유효하다. 그러나, 이러한 반복 단위의 구조나 도입율에 따라서는, 노광에 의해 산을 발생하는 반복 단위를 결합시킨 베이스 폴리머의 유기 용제에 대한 용해성에 문제가 생기는 경우가 있었다.

[0009] 또한, 특허문헌 4에 기재되어 있는, 불소화알칸술폰산과 같은 산 강도가 높은 산을 발생시키는 술포늄염과, 아세탈기를 갖는 반복 단위를 포함하는 폴리머를 이용한 경우에는, LER이 큰 패턴이 형성된다는 문제가 있었다. 탈보호의 활성화 에너지가 비교적 작은 아세탈기의 탈보호에는 불소화알칸술폰산의 산 강도는 지나치게 높기 때문에, 산의 확산을 억제했다고 해도 미노광부로 확산한 미량의 산에 의해서 탈보호 반응이 진행되어 버리기 때문이다. 이것은, 특허문헌 1이나 2에 기재되어 있는 벤젠술폰산을 발생시키는 술포늄염에 있어서도 마찬가지다. 그래서, 아세탈기의 탈보호에 보다 적합한 강도의 산을 발생하는 산발생제의 개발이 요구되고 있다.

[0010] 산의 확산을 억제하기 위해서는, 상술한 발생 산의 부피를 높이는 방법 외에, 켄처(산확산제어제)를 개량하는 방법도 생각된다. 켄처는 산 확산을 억제하는 것으로, 레지스트 조성물의 성능을 향상시키기 위해서는 사실상 필수 성분이다. 켄처는 지금까지 다양하게 검토가 이루어지고 있으며, 일반적으로 아민류나 약산 오늄염이 이용되고 있다. 약산 오늄염의 예로서, 특허문헌 5에는, 트리페닐술포늄아세테이트의 첨가에 의해, T-톱의 형성, 고립 패턴과 밀집 패턴의 선폭의 차 및 스탠딩 웨이브가 없는 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 6에는, 술폰산암모늄염 또는 카르복실산암모늄염의 첨가에 의해 감도, 해상성 및 노광 마진이 개선되었다는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 7에는, 불소 원자 함유 카르복실산을 발생하는 광산발생제를 포함하는 조합의 KrF 리소그래피 및 EB 리소그래피용 레지스트 조성물이 해상력이 우수하며, 노광 마진, 초점 심도 등의 프로세스 허용성이 개선되었다는 것이 기재되어 있다. 이들은 KrF 리소그래피, EB 리소그래피 또는 F_2 리소그래피에 이용되고 있는 것이다.

[0011] 특허문헌 8에는, 카르복실산오늄염을 포함하는 ArF 리소그래피용 포지티브형 감광성 조성물이 기재되어 있다. 이들은, 노광에 의해서 광산발생제로부터 생긴 강산(술폰산)이 약산 오늄염과 교환하여 약산 및 강산 오늄염을 형성함으로써 산성도가 높은 강산(술폰산)에서 약산(카르복실산)으로 치환됨으로써 산불안정기의 산 분해 반응을 억제하여 산 확산 거리를 작게 하는(제어하는) 것으로, 외관상 켄처로서 기능한다.

[0012] 특허문헌 9~11에는, 함질소 복소환 화합물인 인돌이나 인돌린, 피페리딘카르복실산 구조를 갖는 카르복실산오늄염, 특허문헌 12에는, 아미노안식향산 구조를 갖는 카르복실산오늄염, 특허문헌 13에는, 아미드 결합을 갖는 카르복실산오늄염이 기재되어 있다. 이들도 켄처로서 작용하지만, 방향족 아민이나 아미드 결합은 염기성이 높지는 않기 때문에 산 확산 제어능이 충분하지는 못하며, 피페리딘카르복실산은 수용성이 매우 높아, 공업적으로 제조하려면 과제가 많고, 패턴 형성 시에는 팽윤도 야기한다.

[0013] 또한, 상술한 카르복실산오늄염이나 플루오로카르복실산오늄염을 포함하는 레지스트 조성물을 이용하여 패터닝을 실시했을 때, 보다 미세화가 진행된 최근에는 아직 LER이나 해상성이 불충분하기 때문에, 보다 LER이 저감되고, 해상성, 직사각형성, 패턴 충실성 및 도우즈 마진을 향상시킬 수 있는 켄처의 개발이 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공개 2009-53518호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허공개 2010-100604호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허공개 2011-22564호 공보

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 제5083528호 공보

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허 제3955384호 공보

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허공개 평11-327143호 공보

(특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 특허 제4231622호 공보

(특허문헌 0008) 특허문헌 8: 일본 특허 제4226803호 공보

(특허문헌 0009) 특허문헌 9: 일본 특허 제6217561호 공보

(특허문헌 0010) 특허문헌 10: 일본 특허 제6874738호 공보

(특허문헌 0011) 특허문헌 11: 일본 특허 제6512049호 공보

(특허문헌 0012) 특허문헌 12: 일본 특허 제6323302호 공보

(특허문헌 0013) 특허문헌 13: 국제공개 제2019/087626호

발명의 내용

해결하려는 과제

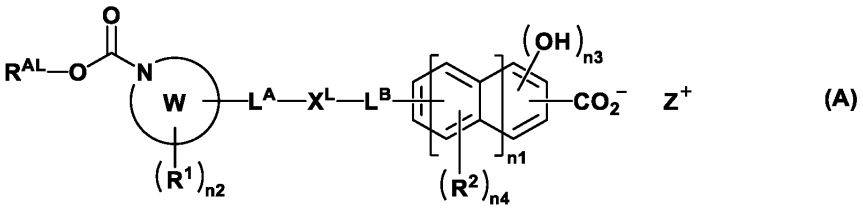
[0015] 본 발명은 상기한 사정에 감안하여 이루어진 것으로, 패턴 형성 시의 직사각형성을 향상시키면서 또한 LER, 해상성, 패턴 충실성 및 도우즈 마진이 개선된 레지스트 패턴을 얻을 수 있는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 소정의 질소 원자 함유 지방족 복소환과 방향족 카르복실산 구조를 갖는 음이온을 포함하는 오늄염을 포함하는 켄처를 레지스트 조성물에 도입한 경우, 양호한 해상성이나 패턴 형상을 보이고, LER, 패턴 충실성 및 도우즈 마진이 개선된 패턴을 얻을 수 있다는 것을 지견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0017] 즉, 본 발명은 하기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0018] 1. (A) 하기 식 (A)로 표시되는 오늄염을 포함하는 켄처 및 (B) 하기 식 (B1)로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 내에서의 용해도가 증대되는 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(A)

[0019]

[0020] (식 중, n1은 0 또는 1의 정수이다. n2는 0~6의 정수이다. n3은 0~3의 정수이다. n4는 0~4의 정수이다.

[0021] W는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 2~20의 질소 원자 함유 지방족 복소환이다.

[0022] L^A 및 L^B는 각각 독립적으로 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다.

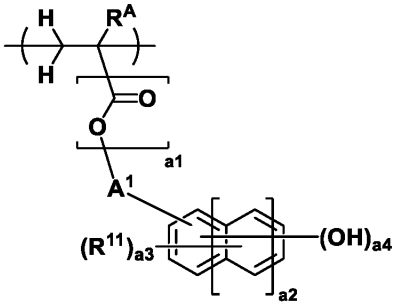
[0023] X^L은 단일 결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 히드로카르빌렌기이다.

[0024] R^1은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. n2≥2일 때, 복수의 R^1이 서로 결합하여 이들이 결합하는 W 상의 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0025] R^2는 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. n4≥2일 때, 복수의 R^2가 서로 결합하여 이들이 결합하는 방향환 상의 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0026] R^{AL}은 산불안정기이다.

[0027] Z^+는 오늄 양이온이다.)



(B1)

[0028]

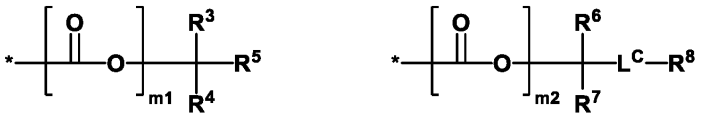
[0029] (식 중, a1은 0 또는 1이다. a2는 0~2의 정수이다. a3은 0≤a3≤5+2(a2)-a4를 만족하는 정수이다. a4는 1~3의 정수이다.

[0030] R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0031] R^{11}은 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다.

[0032] A^1은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 $-CH_2-$가 -O-로 치환되어 있어도 좋다.)

[0033] 2. R^{AL}이 하기 식 (AL-1) 또는 (AL-2)로 표시되는 기인 1의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(AL-1) (AL-2)

[0034]

[0035] (식 중, L^C는 -O- 또는 -S-이다.

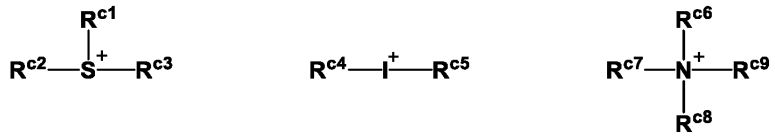
[0036] R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다. 또한, R^3, R^4 및 R^5 중 어느 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0037] R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다. R^8은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이며, 이 히드로카르빌기의 $-CH_2-$가 -O- 또는 -S-로 치환되어 있어도 좋다. 또한, R^7과 R^8이 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자 및 L^C와 함께 탄소수 3~20의 복소환기를 형성하여도 좋고, 이 복소환기의 $-CH_2-$가 -O- 또는 -S-로 치환되어 있어도 좋다.

[0038] m1 및 m2는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

[0039] *는 인접하는 -O-와의 결합손을 나타낸다.)

[0040] 3. Z^+가 하기 식 (cation-1)로 표시되는 술포늄 양이온, 하기 식 (cation-2)로 표시되는 요오도늄 양이온 또는 하기 식 (cation-3)으로 표시되는 암모늄 양이온인 1 또는 2의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

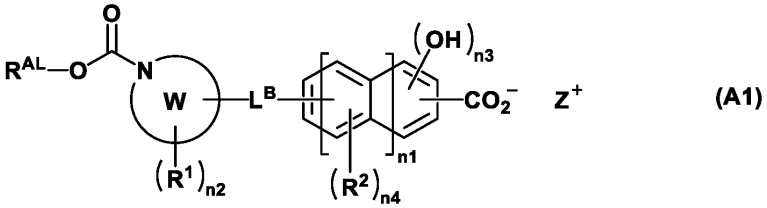


(cation-1) (cation-2) (cation-3)

[0041]

[0042] (식 중, R^{c1}~R^{c9}는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드로카르빌기이다. 또한, R^{c1} 및 R^{c2}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.)

[0043] 4. 상기 오늄염이 하기 식 (A1)로 표시되는 것인 1~3 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

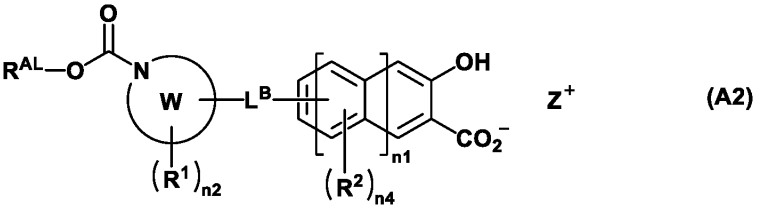


(A1)

[0044]

[0045] (식 중, n1~n4, W, L^B, R^1, R^2, R^{AL} 및 Z^+는 상기와 같다.)

[0046] 5. 상기 오늄염이 하기 식 (A2)로 표시되는 것인 4의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

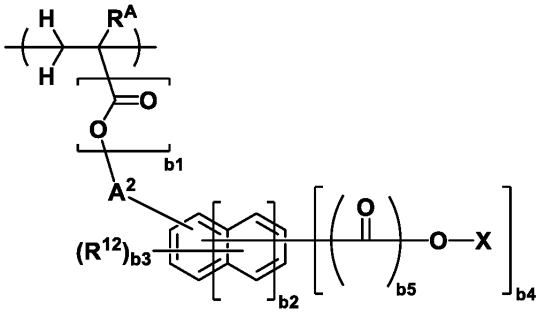


(A2)

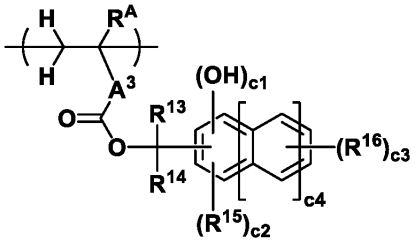
[0047]

[0048] (식 중, n1, n2, n4, W, L^B, R^1, R^2, R^{AL} 및 Z^+는 상기와 같다.)

[0049] 6. 상기 폴리머가 하기 식 (B2-1)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B2-2)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 것인 1~5 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(B2-1)



(B2-2)

[0050]

[0051] (식 중, b1은 0 또는 1이다. b2는 0~2의 정수이다. b3은 $0 \leq b3 \leq 5+2(b2)-b4$를 만족하는 정수이다. b4는 1~3의 정수이다. b5는 0 또는 1이다.

[0052] c1은 0~2의 정수이다. c2는 0~2의 정수이다. c3은 0~5의 정수이다. c4는 0~2의 정수이다.

[0053] R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0054] R^{12}는 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다.

[0055] R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이며, R^{13}과 R^{14}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0056] R^{15}는 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수 1~5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화알콕시기이다.

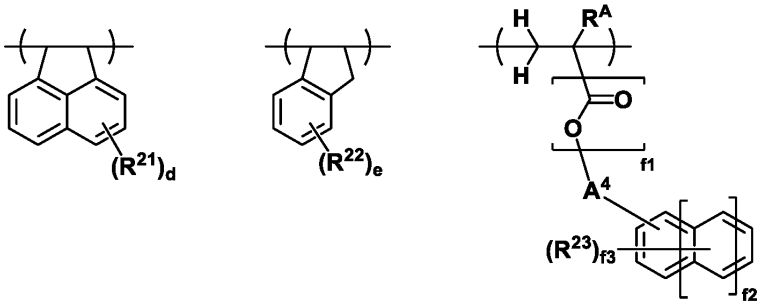
[0057] R^{16}은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다.

[0058] A^2는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 $-CH_2-$가 -O-로 치환되어 있어도 좋다.

[0059] b4가 1일 때, X는 산불안정기이다. b4가 2 또는 3일 때, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 하나는 산불안정기이다.

[0060] A^3은 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 *-C(=O)-O-A^{31}-이다. A^{31}은 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 지방족 히드로카르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

[0061] 7. 상기 폴리머가 하기 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B4)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B5)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 1~6 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(B3) (B4) (B5)

[0062]

[0063] (식 중, d 및 e는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다. f1은 0 또는 1이다. f2는 0~2의 정수이다. f3은 0~5의 정수이다.

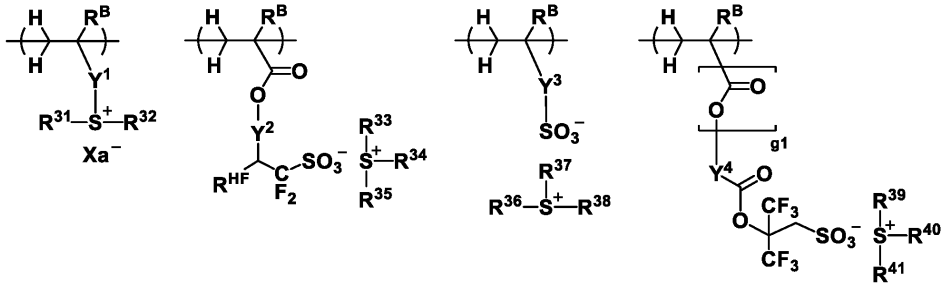
[0064] R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0065] R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 히드록시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다.

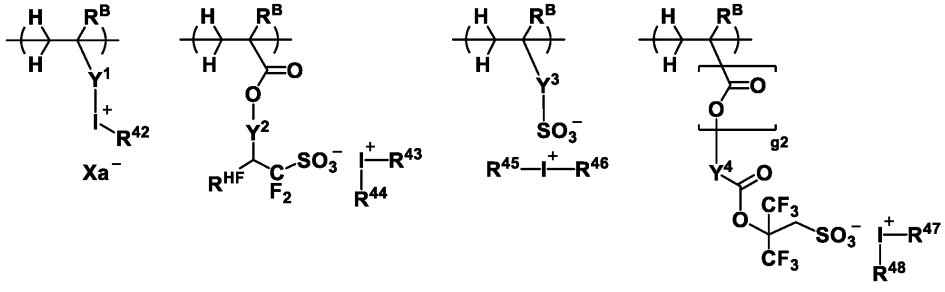
[0066] R^{23}은 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌옥시히드로카르빌기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌티오히드로카르빌기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌술피닐기 또는 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌술포닐기이다.

[0067] A^4는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 $-CH_2-$가 -O-로 치환되어 있어도 좋다.)

[0068] 8. 상기 폴리머가 하기 식 (B6)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B7)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B8)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B9)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B10)으로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B11)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (B12)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (B13)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 1~7 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(B6) (B7) (B8) (B9)



(B10) (B11) (B12) (B13)

[0069]

[0070] (식 중, R^{B}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0071] Y^{1}은 단일 결합, 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기, 또는 *-O-Y^{11}-, *-C(=O)-O-Y^{11}- 혹은 *-C(=O)-NH-Y^{11}-이고, Y^{11}은 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다.

[0072] Y^{2}는 단일 결합 또는 **-Y^{21}-C(=O)-O-이고, Y^{21}은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌렌기이다.

[0073] Y^{3}은 단일 결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, *-O-Y^{31}-, *-C(=O)-O-Y^{31}- 또는 *-C(=O)-NH-Y^{31}-이다. Y^{31}은 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~20의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다.

[0074] *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고, **는 식 중의 산소 원자와의 결합손이다.

[0075] Y^{4}는 단일 결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드로카르빌렌기이다.

[0076] g1 및 g2는 각각 독립적으로 0 또는 1이지만, Y^{4}가 단일 결합일 때, g1 및 g2는 0이다.

[0077] R^{31}~R^{48}은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. 또한, R^{31} 및 R^{32}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R^{33} 및 R^{34}, R^{36} 및 R^{37} 또는 R^{39} 및 R^{40}이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0078] R^{HF}는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0079] Xa^{-}는 비구핵성 반대 이온이다.)

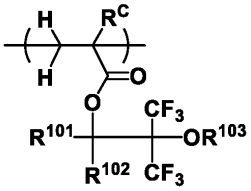
[0080] 9. 상기 베이스 폴리머에 포함되는 폴리머의 전체 반복 단위 중, 방향환 골격을 갖는 반복 단위의 함유율이 60 몰% 이상인 1~8 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0081] 10. (C) 광산발생제를 더 포함하는 1~9 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

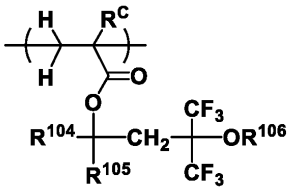
[0082] 11. 상기 광산발생제의 음이온의 산 강도(pKa)가 -3.0 이상인 10의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0083] 12. (A) 켄처에 대한 (C) 광산발생제의 함유 비율이 질량비로 6 미만인 10 또는 11의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

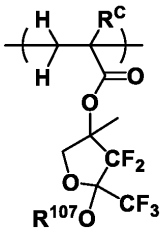
[0084] 13. (D) 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하고 있어도 좋은 불소 원자 함유 폴리머를 더 포함하는 1~12 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



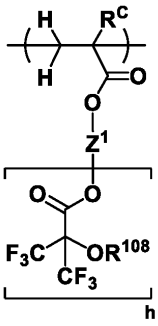
(D1)



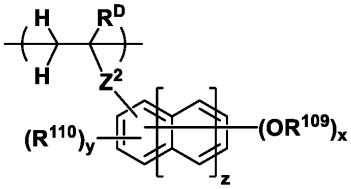
(D2)



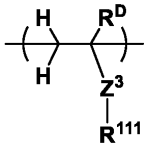
(D3)



(D4)



(D5)



(D6)

[0085]

[0086] (식 중, x는 1~3의 정수이다. y는 $0 \leq y \leq 5+2z-x$를 만족하는 정수이다. z는 0 또는 1이다. h는 1~3의 정수이다.

[0087] R^C는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0088] R^D는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0089] R^{101}, R^{102}, R^{104} 및 R^{105}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌기이다.

[0090] R^{103}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~15의 히드로카르빌기, 탄소수 1~15의 불소화히드로카르빌기 또는 산불안정기이며, R^{103}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}이 히드로카르빌기 또는 불소화히드로카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재해 있어도 좋다.

[0091] R^{109}는 수소 원자 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드로카르빌기이다.

[0092] R^{110}은 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~5의 히드로카르빌기이다.

[0093] R^{111}은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기이며, 이 포화 히드로카르빌기의 $-CH_2-$의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다.

[0094] Z^1은 탄소수 1~20의 (h+1)가 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 (h+1)가 불소화탄화수소기이다.

[0095] Z^2는 단일 결합, *-C(=O)-O- 또는 *-C(=O)-NH-이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

[0096] Z^3은 단일 결합, -O-, *-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}- 또는 *-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-이다. Z^{31}은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이다. Z^{32}는 단일 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

[0097] 14. (E) 유기 용제를 더 포함하는 1~13 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0098] 15. 1~14 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막에 패턴을 조사하는 공정 및 알칼리 현상액을 이용하여 상기 패턴

을 조사한 레지스트막을 현상하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

[0099] 16. 상기 고에너지선이 EUV 또는 EB 인 15의 레지스트 패턴 형성 방법.

[0100] 17. 상기 기판의 최표면이 크롬, 규소, 탄탈, 몰리브덴, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 재료로 이루어진 15 또는 16의 레지스트 패턴 형성 방법.

[0101] 18. 상기 기판이 투과형 또는 반사형 마스크 블랭크인 15~17 중 어느 하나의 레지스트 패턴 형성 방법.

[0102] 19. 1~14 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포한 투과형 또는 반사형 마스크 블랭크.

발명의 효과

[0103] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 식 (A)로 표시되는 적절한 지용성을 갖는 오늄염의 작용에 의해, 패턴 형성 시의 노광으로 인한 산의 확산을 효과적으로 제어할 수 있어, 이것을 이용하여 레지스트막을 성막하여 패턴을 형성할 때에, 매우 높은 해상성을 갖고, 패턴 충실성이 높고, LER 및 도우즈 마진이 개선된 직사각형성이 좋은 패턴을 얻을 수 있다. 또한, 식 (B1)로 표시되는 반복 단위의 작용에 의해, 알칼리 현상액에 대하여 양호한 용해성을 보이는 것으로 되는 것 외에, 레지스트막 성막 시의 기판에의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0104] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 레지스트 패턴 형성 방법은, 높은 해상성, 패턴 충실성을 가지면서 LER 및 도우즈 마진이 개선된 직사각형성이 우수한 패턴을 형성할 수 있기 때문에, 미세 가공 기술, 특히 EUV 리소그래피나 EB 리소그래피에 적합하게 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

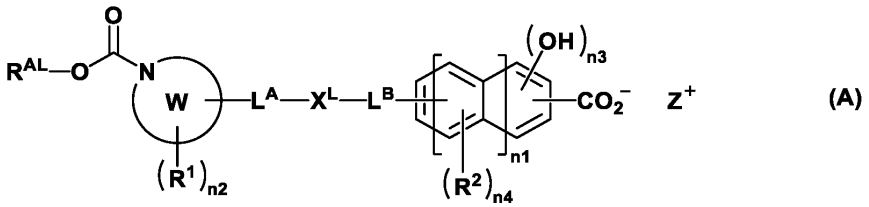
[0105] 이하, 본 발명에 관해서 상세히 기술한다. 또한, 이하의 설명에서 화학식으로 표시되는 구조에 따라서는 부제 탄소가 존재하여, 에난티오머나 디아스테레오머가 존재할 수 있는 것이 있지만, 그 경우는 하나의 식으로 이들 이성체를 대표하여 나타낸다. 이들 이성체는 1종 단독으로 이용하여도 좋고, 혼합물로서 이용하여도 좋다.

[0106] [화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물]

[0107] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, (A) 소정의 질소 함유 복소환과 방향족 카르복실산 구조를 갖는 오늄염을 포함하는 켄처 및 (B) 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 내에서의 용해도가 증대되는 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 한다.

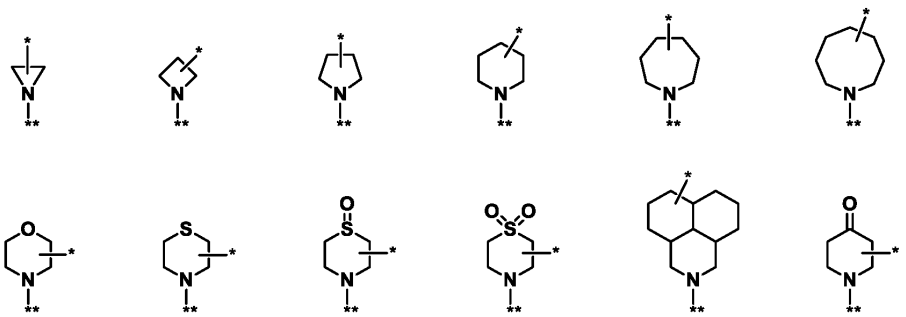
[0108] [(A) 켄처]

[0109] (A) 성분의 켄처는 하기 식 (A)로 표시되는 오늄염을 포함하는 것이다.

[0110] 

[0111] 식 (A) 중, n1은 0 또는 1의 정수이다. n1=0일 때는 벤젠환, n1=1일 때는 나프탈렌환을 나타내지만, 용제 용해성의 관점에서 n1=0의 벤젠환인 것이 바람직하다. n2는 0~6의 정수이다. n3은 0~3의 정수이지만, 0~2인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다. n3이 0 이외인 경우, 방향환 상에 결합한 방향족성 히드록시기는, 산 확산 제어기로서 작용하며, 방향환 상의 카르복실레이트기와 인접해 있는 경우는 수소 결합에 의해 용제 용해성이 향상된다. n4는 0~4의 정수이다.

[0112] 식 (A) 중, W는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 2~20의 질소 원자 함유 지방족 복소환이다. W의 구조의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, *는 L^A와의 결합손을 나타내고, **는 R^{AL}-O-C(=O)-과의 결합손을 나타낸다.

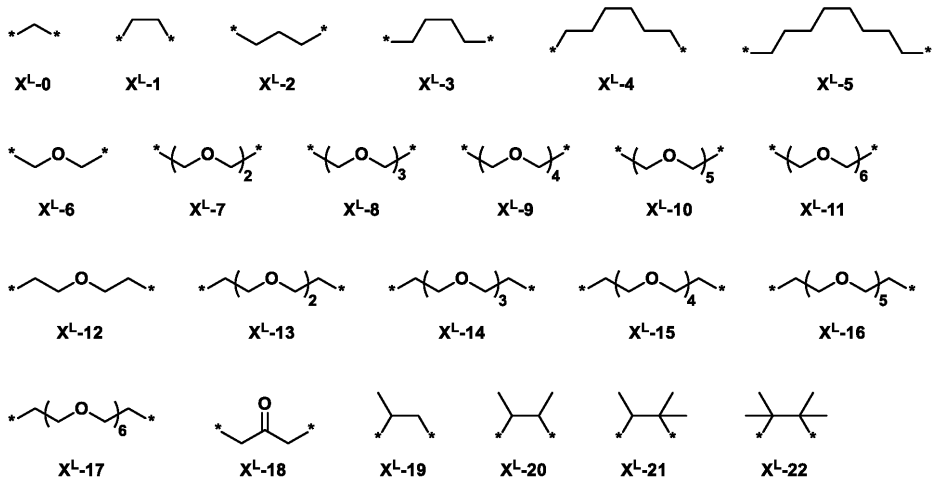


[0113]

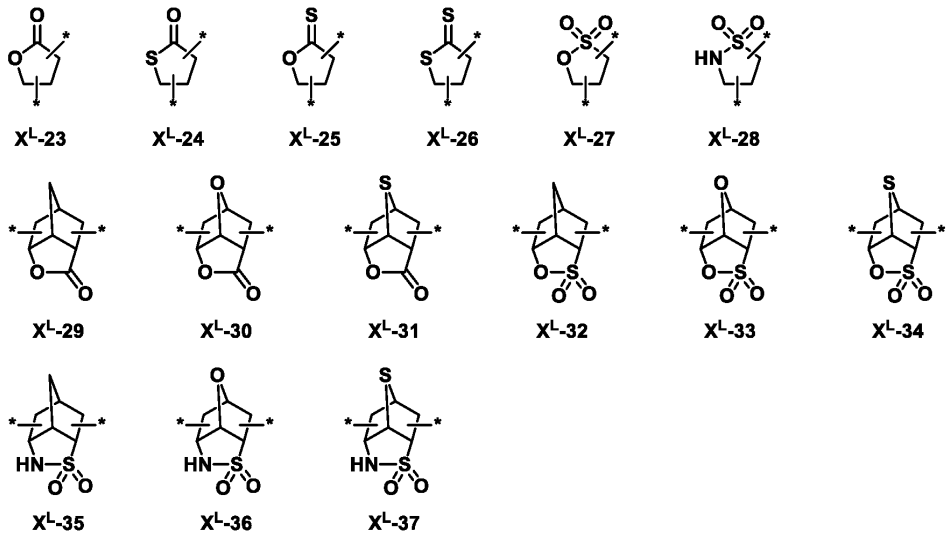
[0114] 식 (A) 중, L^A 및 L^B는 각각 독립적으로 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다. 이들 중, 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 아미드 결합인 것이 바람직하고, 단일 결합, 에스테르 결합 또는 아미드 결합인 것이 보다 바람직하다.

[0115] 식 (A) 중, X^L은 단일 결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 히드로카르빌렌기이다. 상기 히드로카르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 알칸디일기, 환식 포화 히드로카르빌렌기 등을 들 수 있다. 상기 헤테로 원자의 구체예로서는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 들 수 있다.

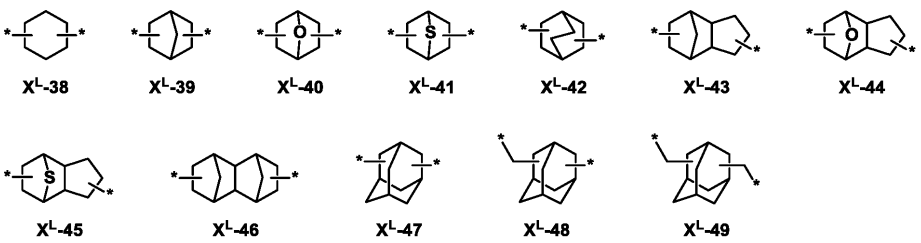
[0116] X^L로 표시되는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 히드로카르빌렌기의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, *는 각각 L^A 및 L^B와의 결합손을 나타낸다.



[0117]



[0118]

[0119] 

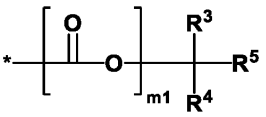
[0120] 이들 중, X^L-0~X^L-22 및 X^L-47~X^L-49가 바람직하고, X^L-0~X^L-17이 보다 바람직하다.

[0121] 식 (A) 중, R^1은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~20의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데실기, 아다만틸기, 아다만틸메틸기 등의 탄소수 3~20의 환식 포화 히드로카르빌기; 페닐기, 나프틸기, 안트릴기 등의 탄소수 6~20의 아릴기; 이들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드로카르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드로카르빌기의 $-CH_2-$의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 카바메이트 결합, 아미드 결합, 이미드 결합, 락톤환, 술톤환, 티오락톤환, 락탐환, 술탐환, 카르복실산무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

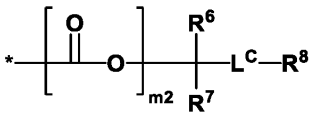
[0122] 또한, n2≥2일 때, 복수의 R^1이 서로 결합하여 이들이 결합하는 W 상의 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 이때 형성되는 고리의 구체예로서는 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 노르보르난환, 아다만탄환 등을 들 수 있다. 또한, 상기 고리 내 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 고리 내 $-CH_2-$의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술톤환, 카르복실산무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 또한, W를 형성하는 동일 원자에 결합한 2개의 R^1이 서로 결합하여 고리를 형성하여, 스피로환을 형성하여도 좋다.

[0123] 식 (A) 중, R^2는 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. 상기 할로겐 원자의 구체예로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 R^1로 표시되는 히드로카르빌기로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 또한, n4≥2일 때, 복수의 R^2가 서로 결합하여 이들이 결합하는 방향환 상의 탄소 원자와 함께 고리 구조를 형성하여도 좋다. 이때 형성되는 고리의 구체예로서는, 복수의 R^1이 서로 결합하여 이들이 결합하는 W 상의 탄소 원자와 함께 형성할 수 있는 고리로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0124] 식 (A) 중, R^{AL}은 산불안정기이다. 구체적으로 R^{AL}은 하기 식 (AL-1) 또는 (AL-2)로 표시되는 기인 것이 바람직하다.



(AL-1)



(AL-2)

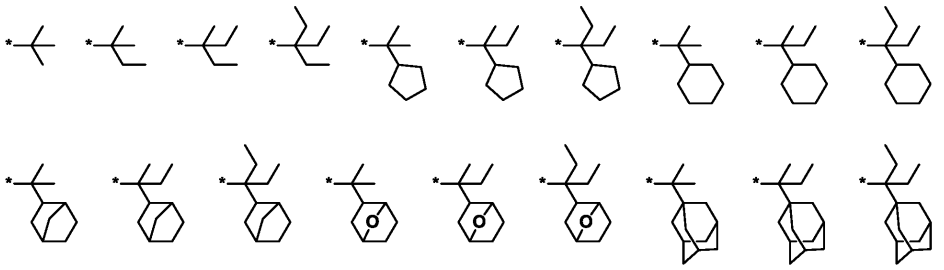
[0125]

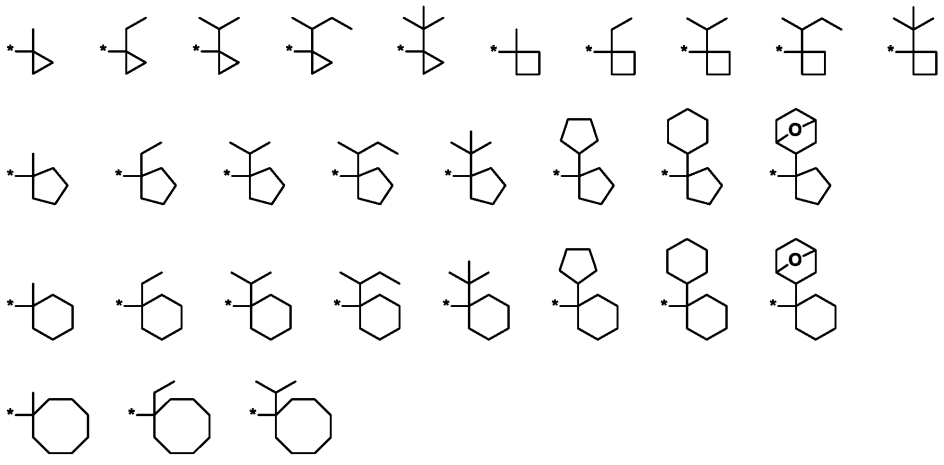
[0126] (식 중, *는 인접하는 -O-와의 결합손을 나타낸다.)

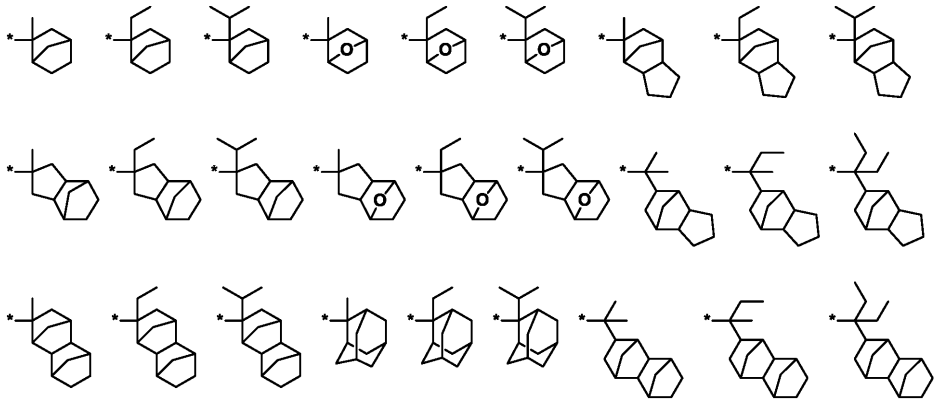
[0127] 식 (AL-1) 중, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다. 또한, R^3, R^4 및 R^5 중 어느 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. m1은 0 또는 1이다.

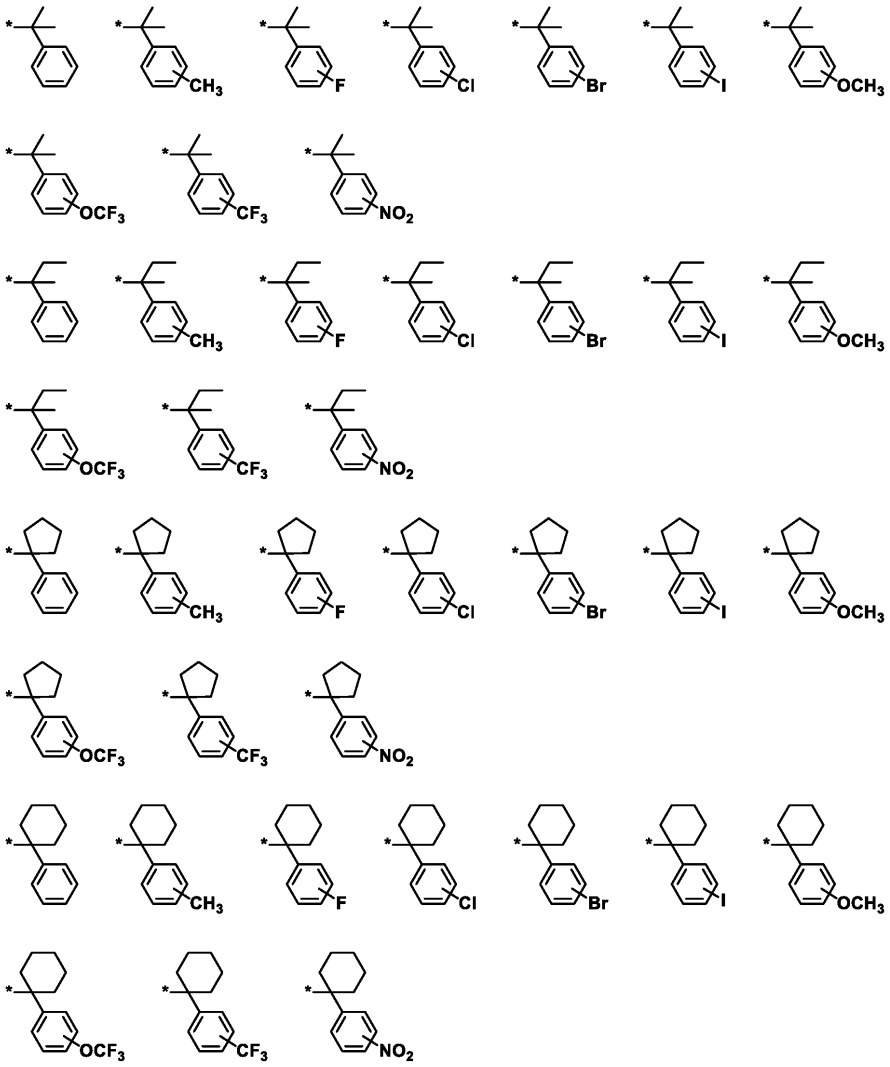
[0128] 식 (AL-2) 중, L^C는 -O- 또는 -S-이다. R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다. R^8은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이며, 상기 히드로카르빌기의 $-CH_2-$가 -O- 또는 -S-로 치환되어 있어도 좋다. 또한, R^7과 R^8이 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자 및 L^C와 함께 탄소수 3~20의 복소환기를 형성하여도 좋고, 이 복소환기의 $-CH_2-$가 -O- 또는 -S-로 치환되어 있어도 좋다. m2는 0 또는 1이다.

[0129] 식 (AL-1)로 표시되는 산불안정기의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또, 하기 식 중, *는 인접하는 -O-와의 결합손을 나타낸다.

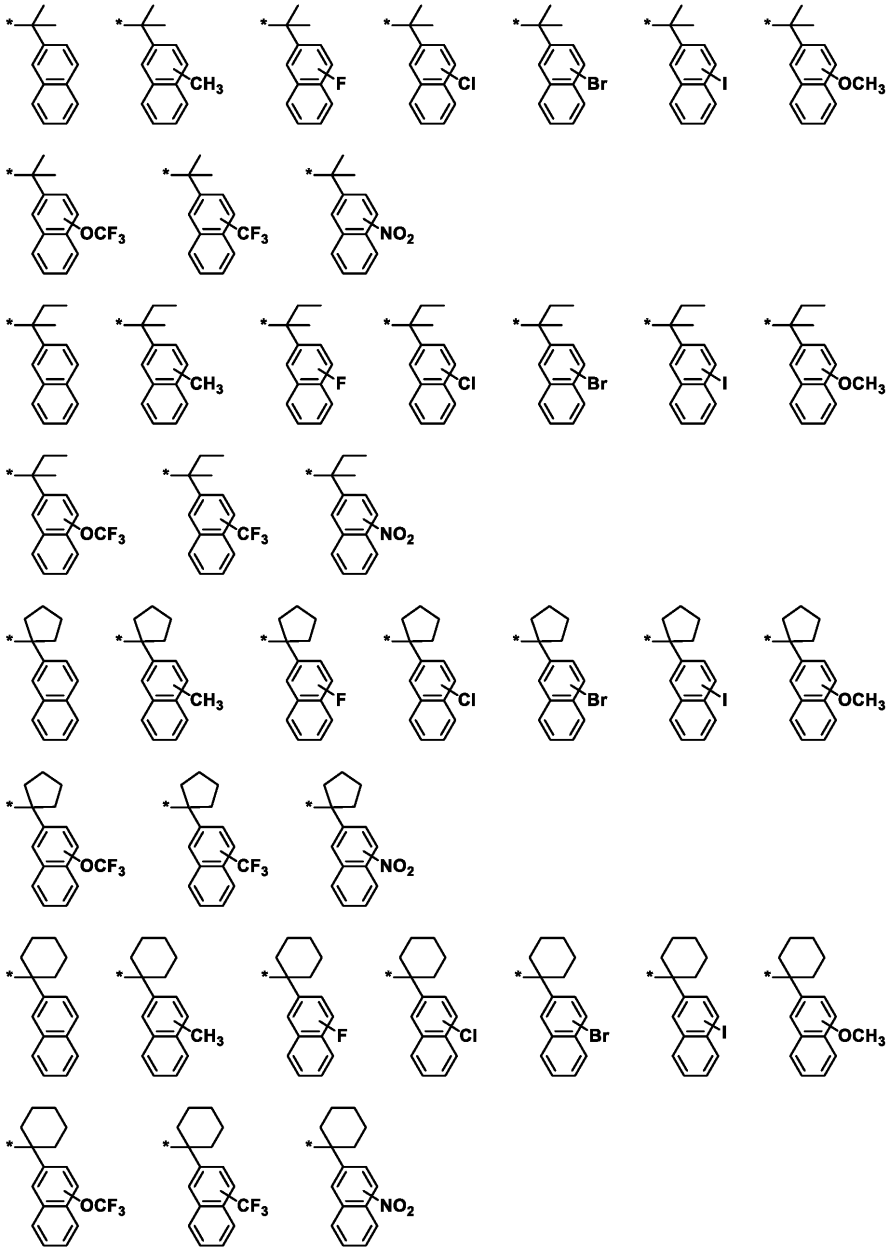
[0130] 

[0131] 

[0132] 

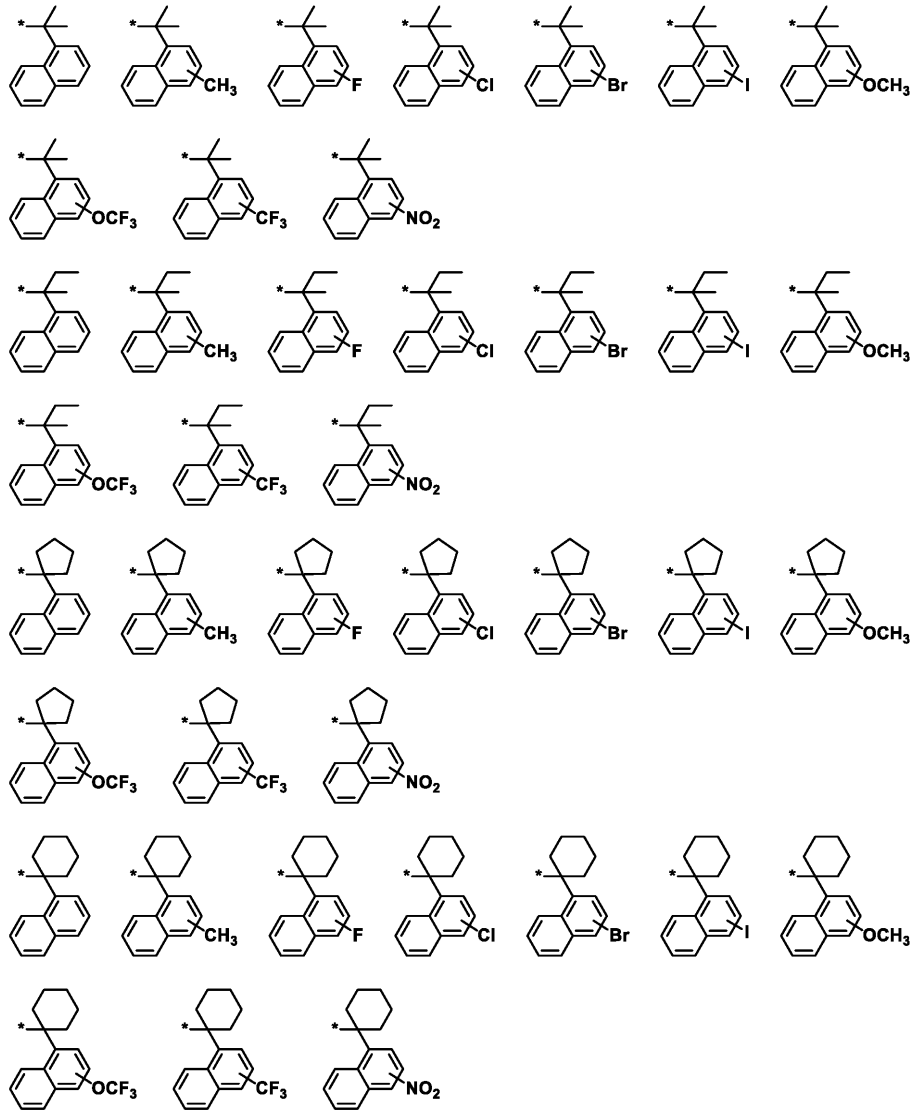


[0133]

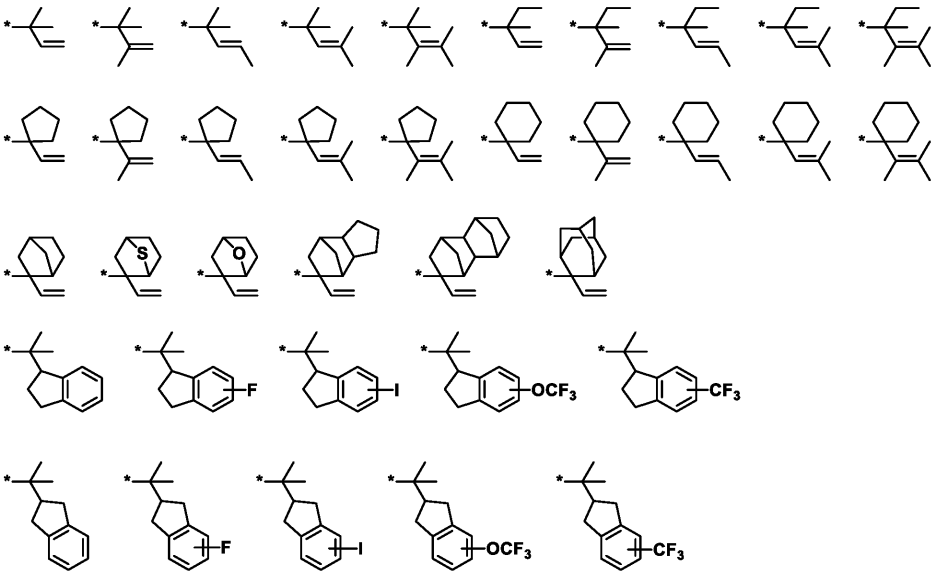


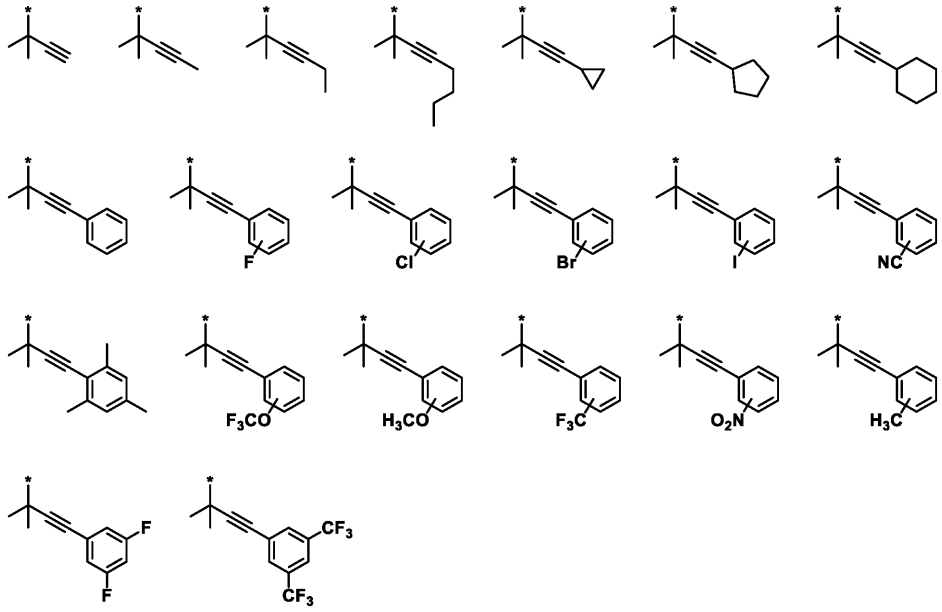
[0134]

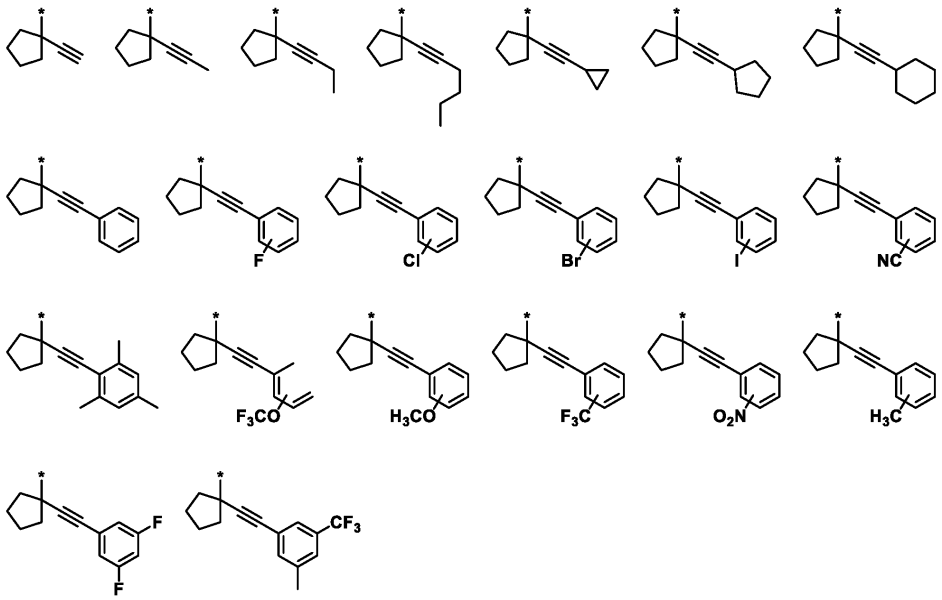
[0135]

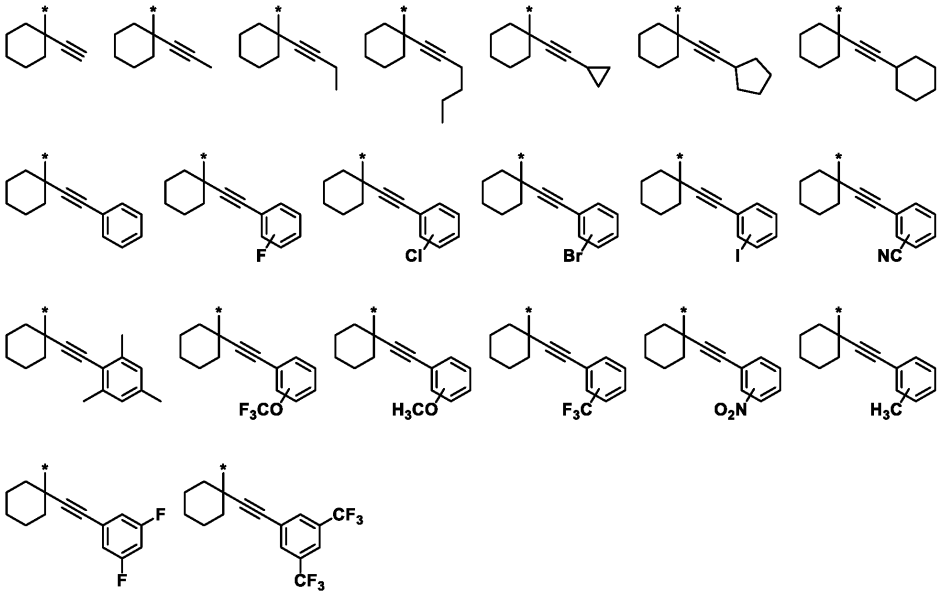


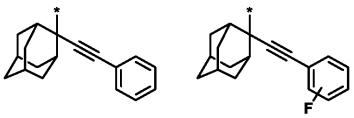
[0136]



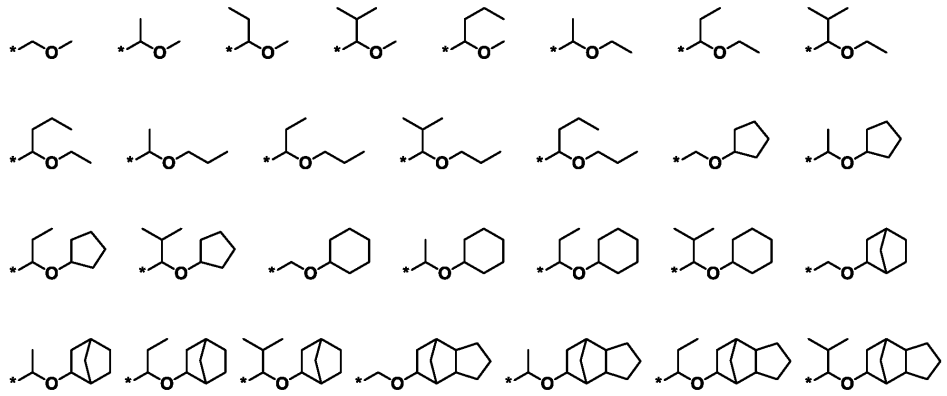
[0137] 

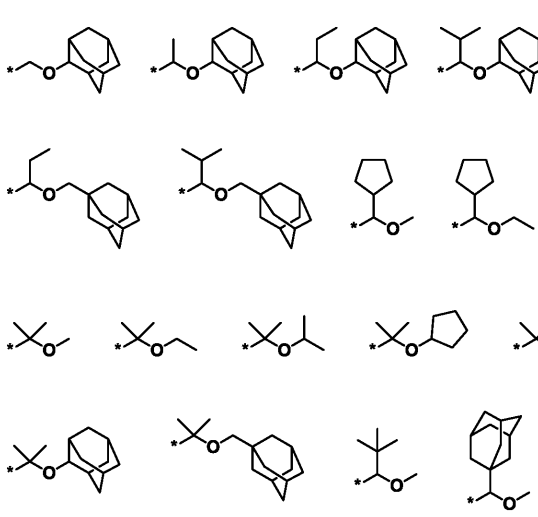
[0138] 

[0139] 

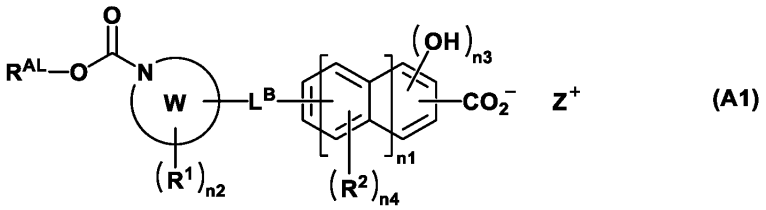
[0140] 

[0141] 식 (AL-2)로 표시되는 산불안정기의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, *는 인접하는 -O-와의 결합손을 나타낸다.

[0142] 

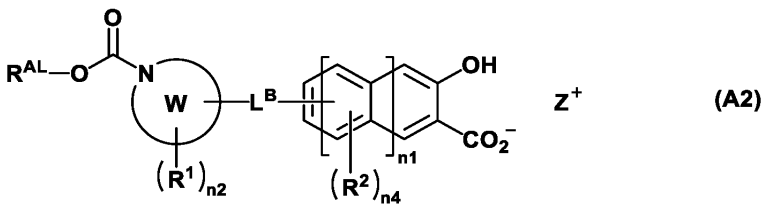
[0143] 

[0144] 식 (A)로 표시되는 오늄염으로서는 하기 식 (A1)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0145] 

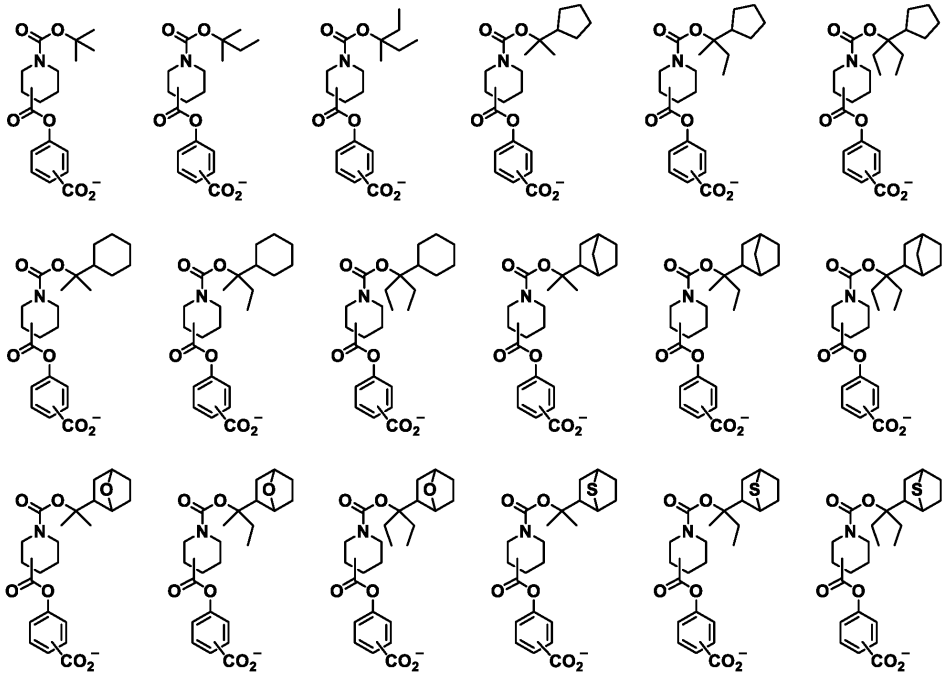
[0146] (식 중, n1~n4, W, L^B, R^1, R^2, R^{AL} 및 Z^+는 상기와 같다.)

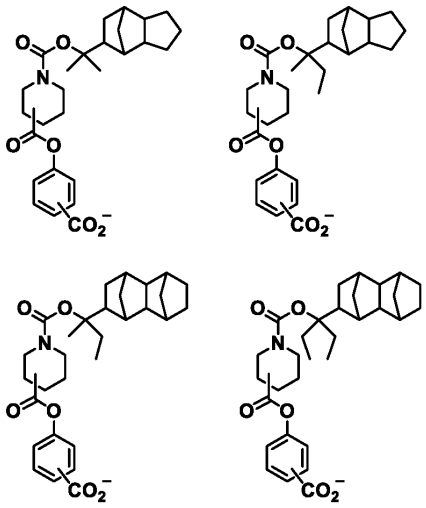
[0147] 식 (A1)로 표시되는 오늄염으로서는 하기 식 (A2)로 표시되는 것이 바람직하다.

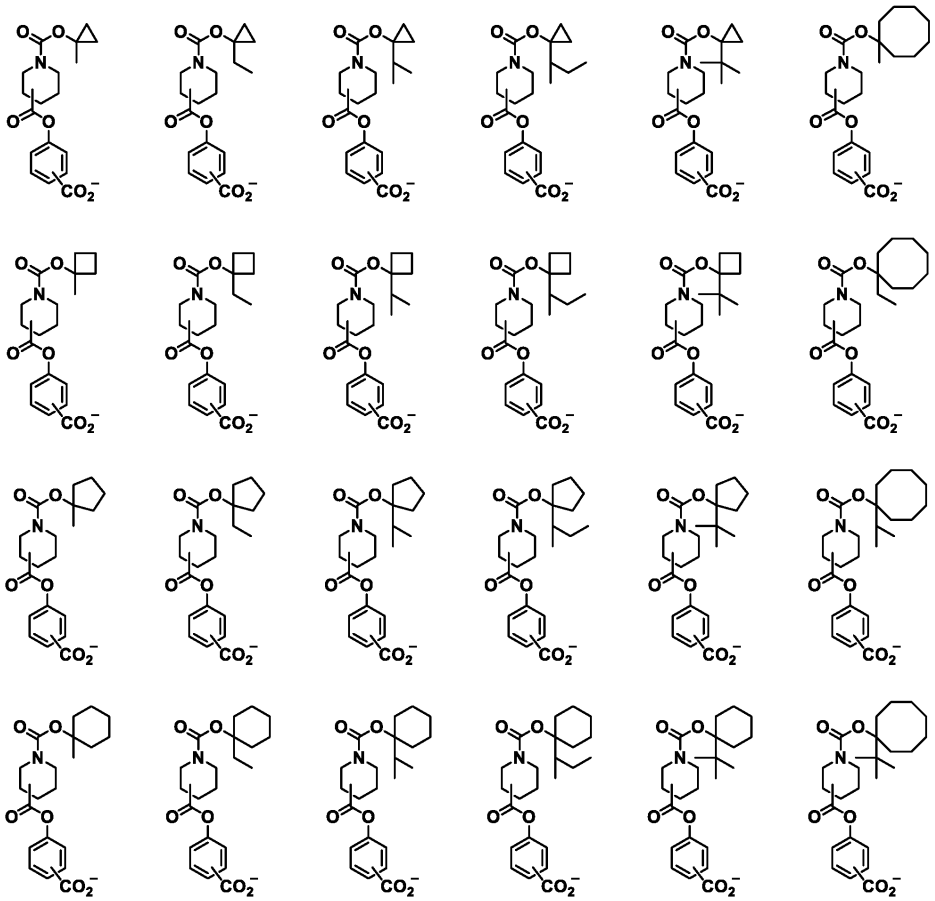
[0148] 

[0149] (식 중, n1, n2, n4, W, L^B, R^1, R^2, R^{AL} 및 Z^+는 상기와 같다.)

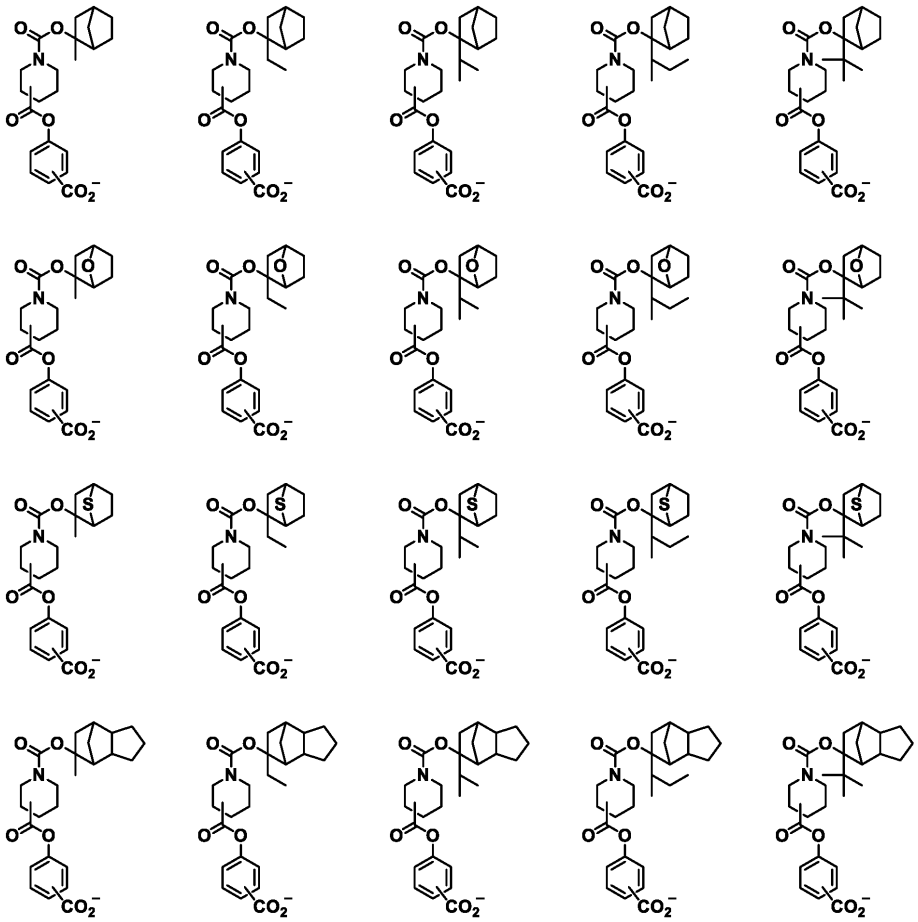
[0150] 식 (A)로 표시되는 오늄염의 음이온의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0151] 

[0152] 

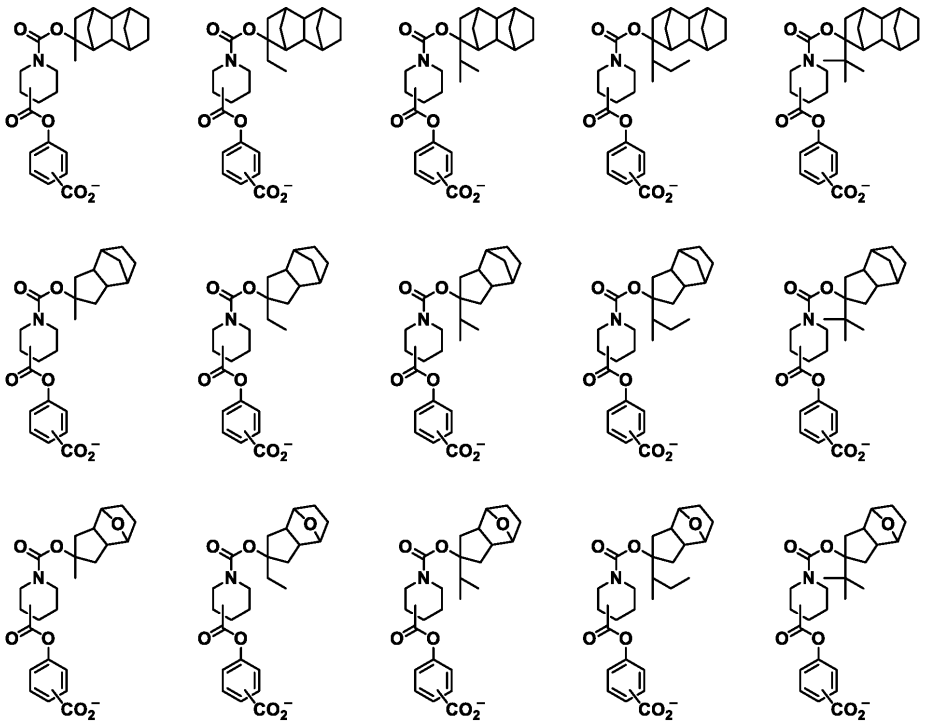


[0153]

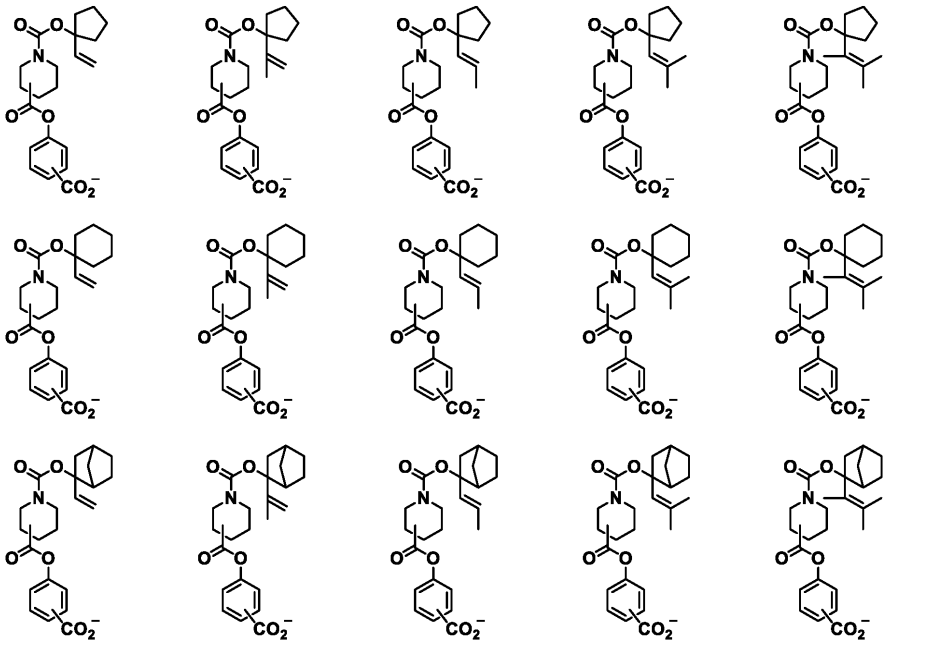


[0154]

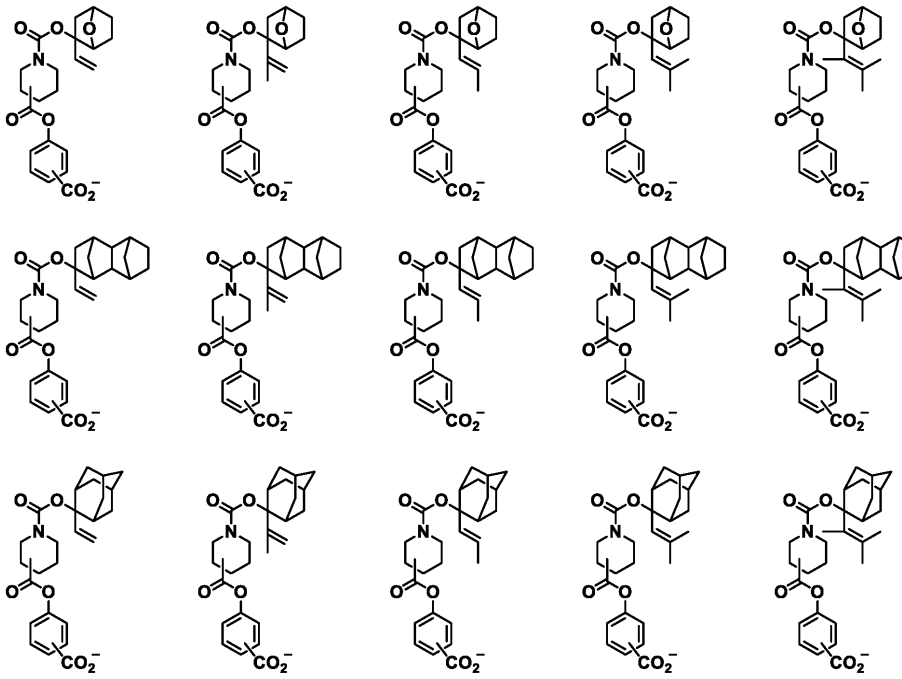
[0155]



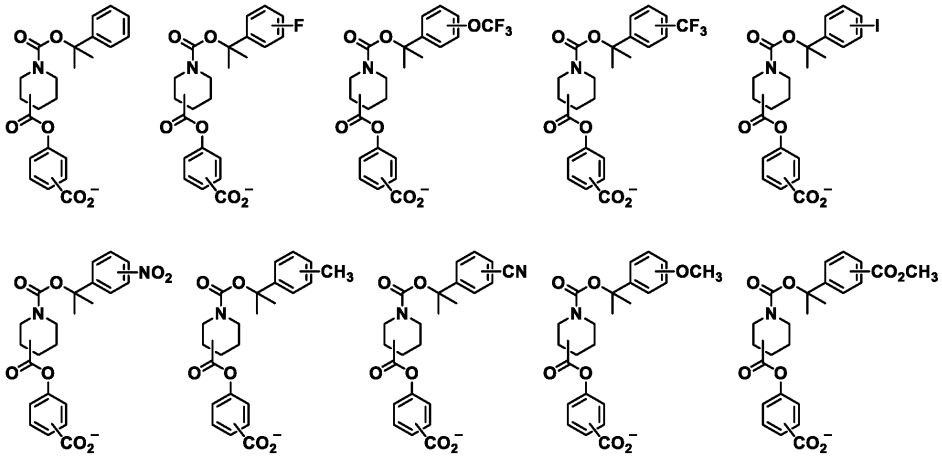
[0156]



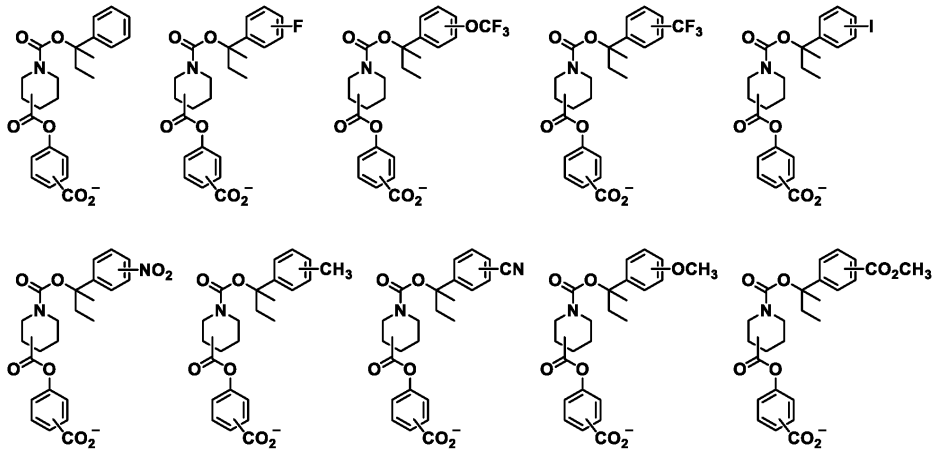
[0157]

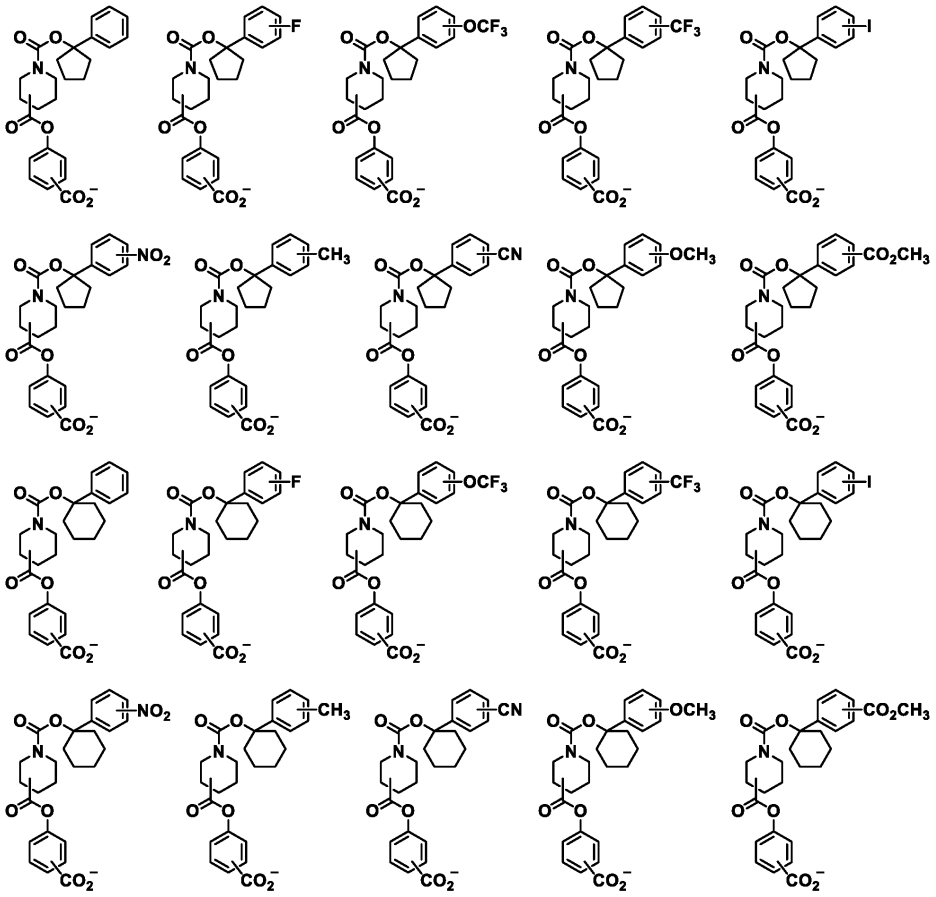


[0158]

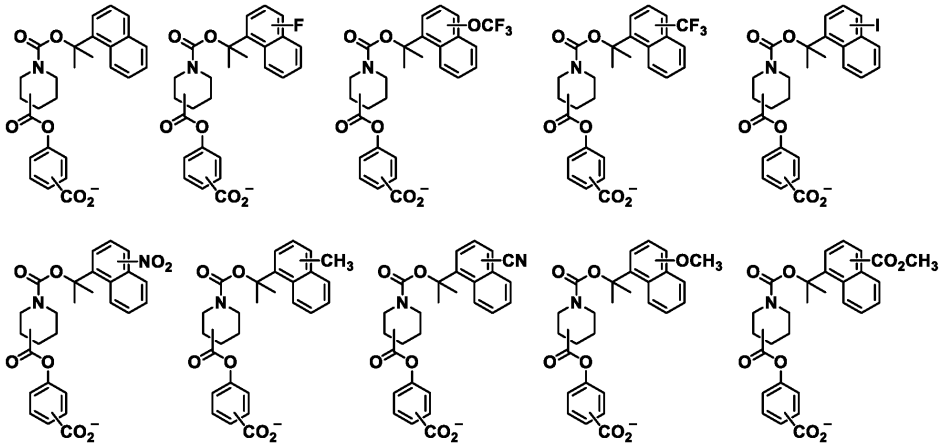


[0159]



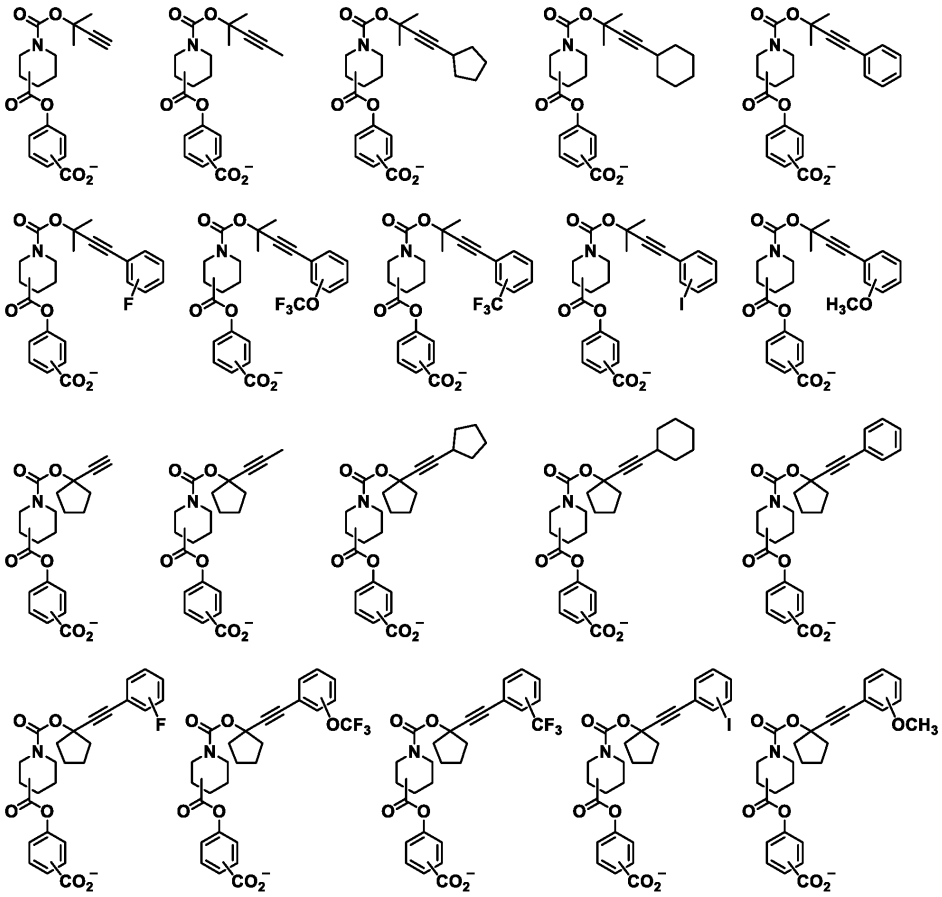


[0160]

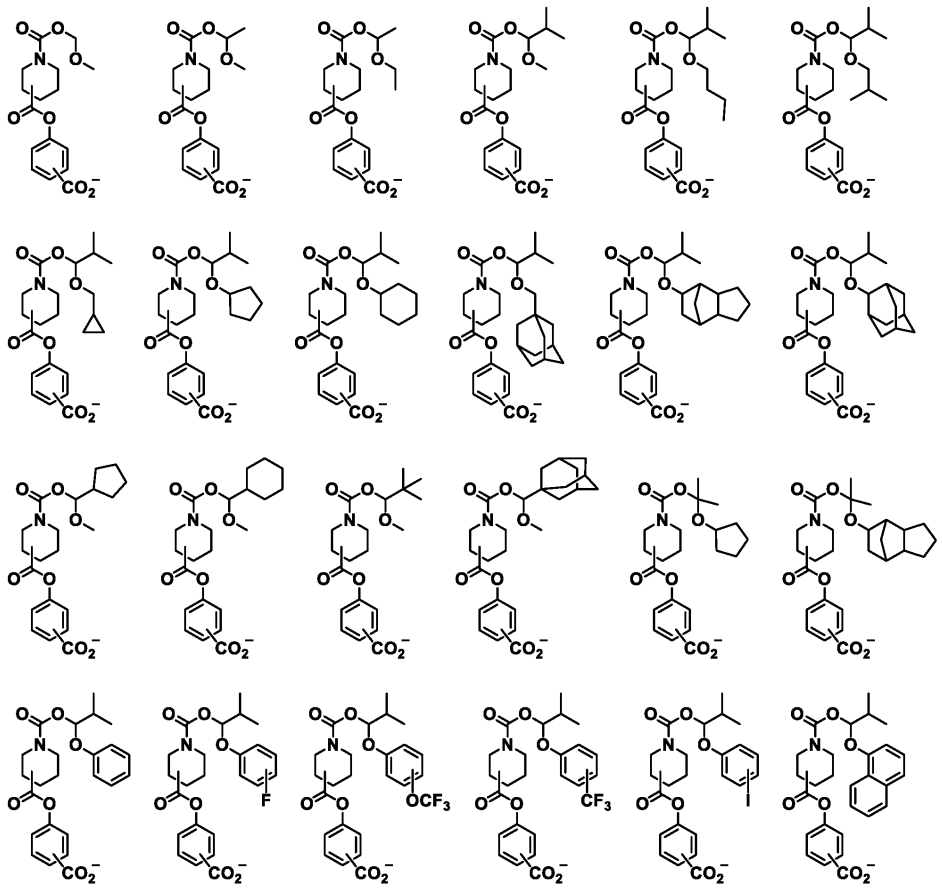


[0161]

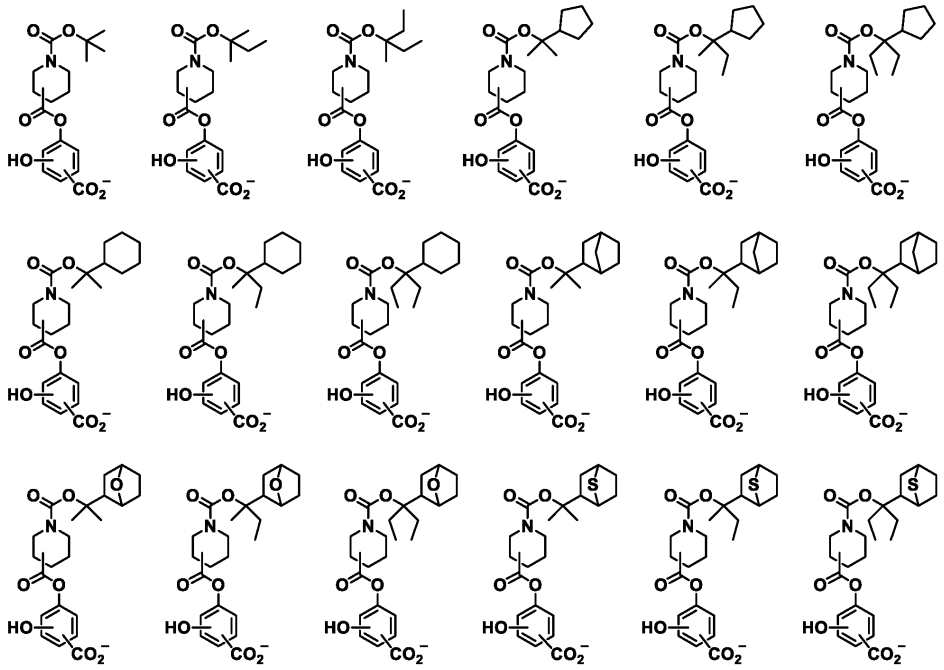
[0162]



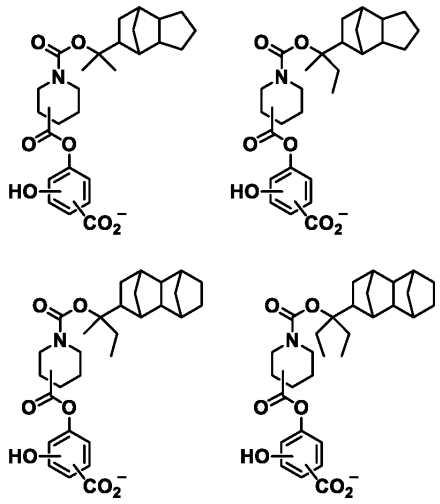
[0163]

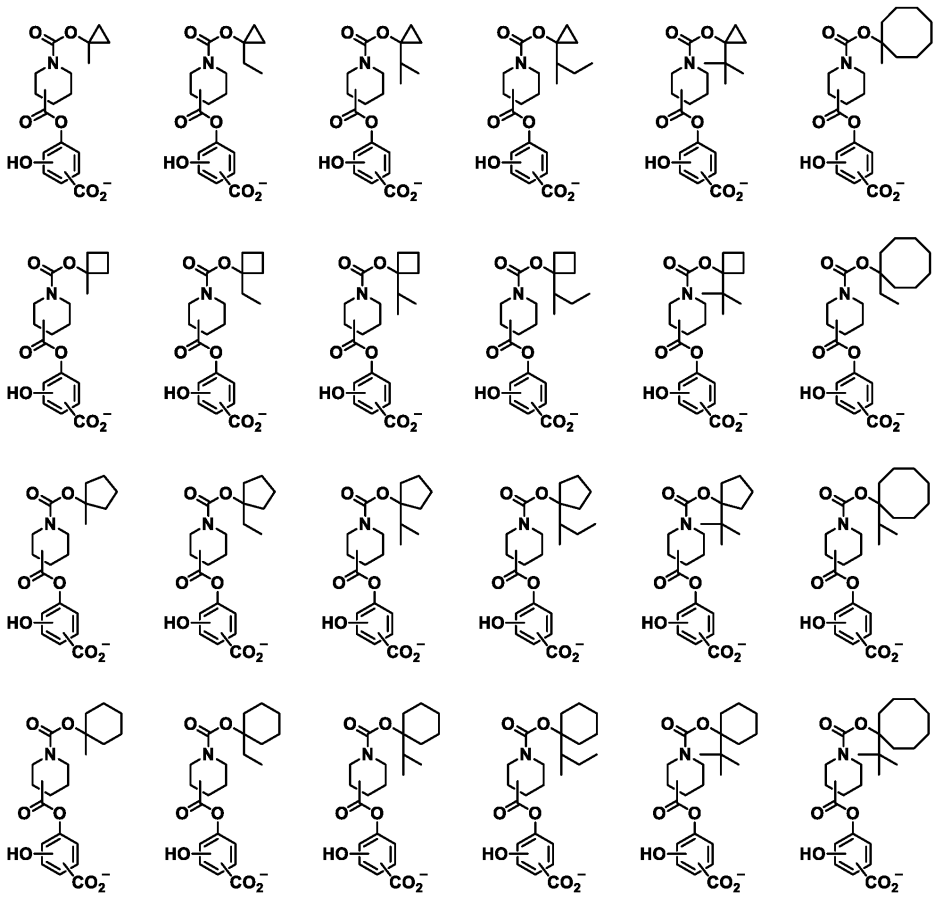


[0164]

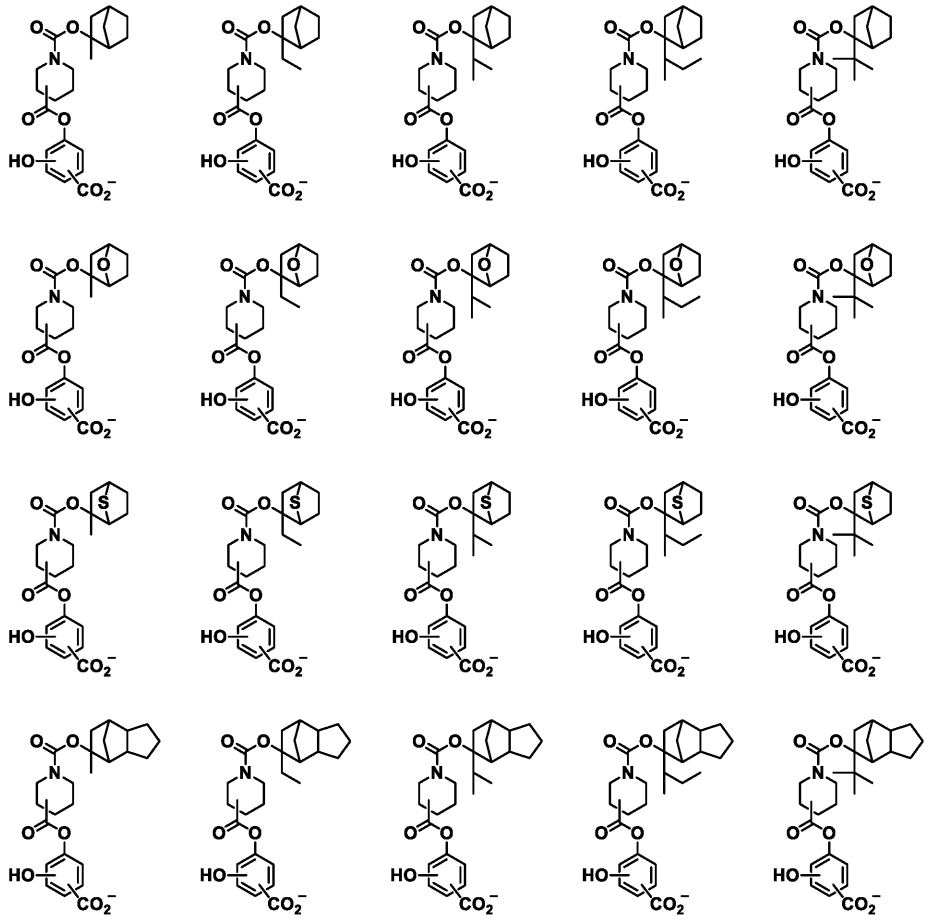


[0165]

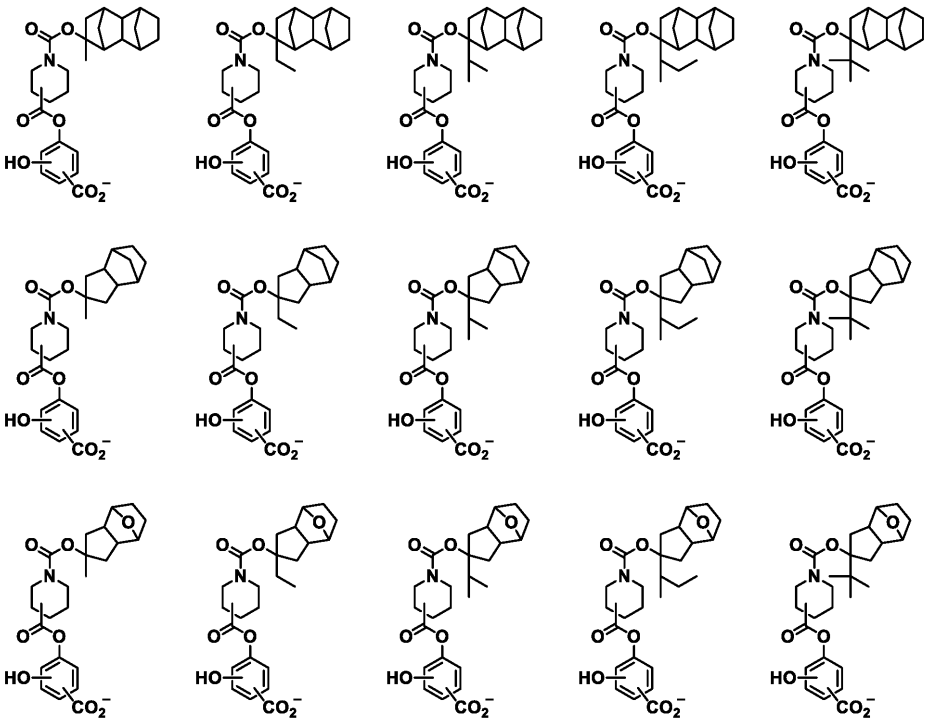




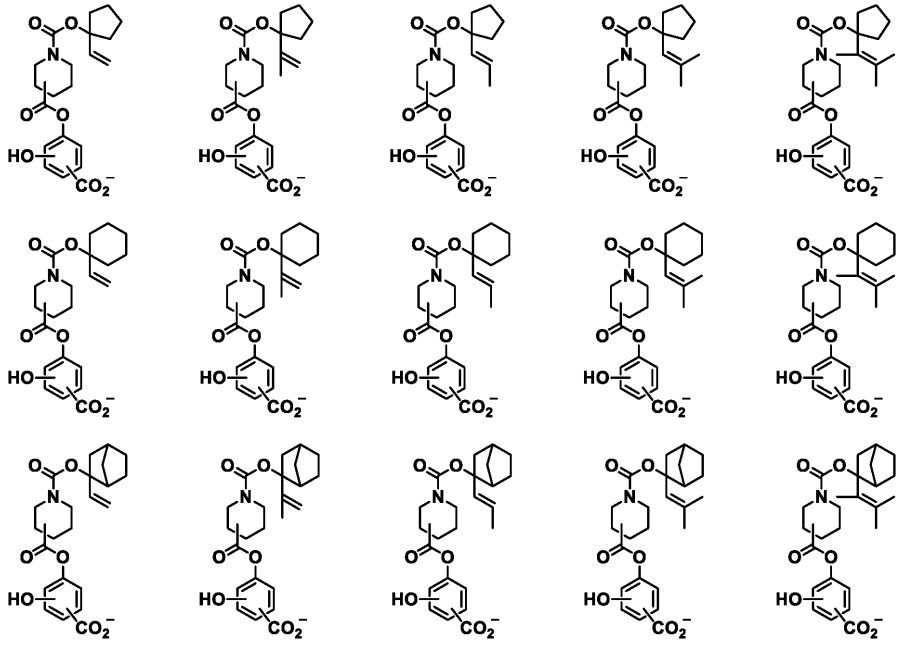
[0166]



[0167]

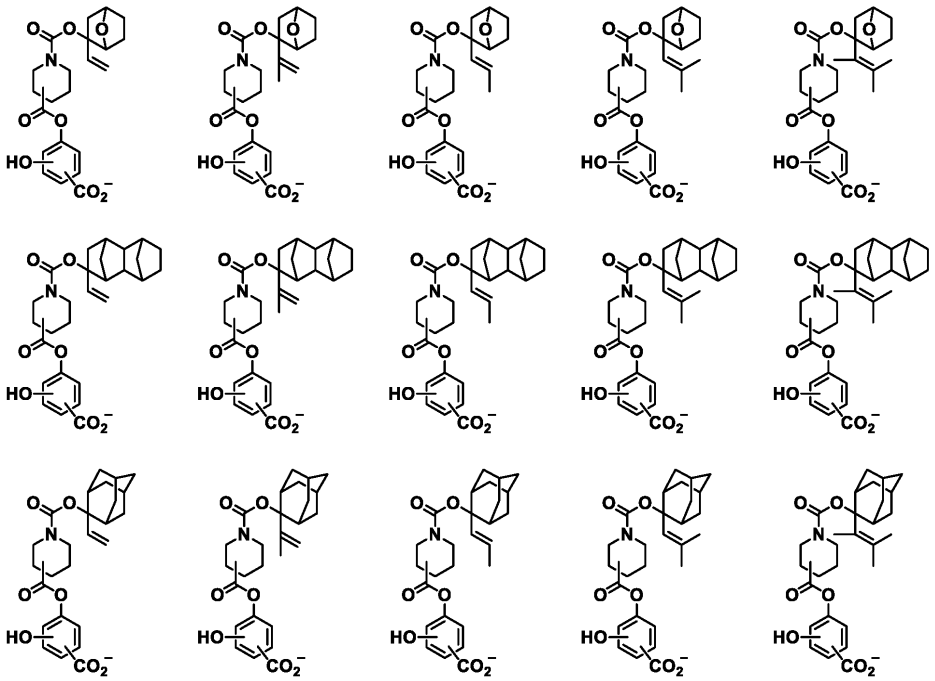


[0168]

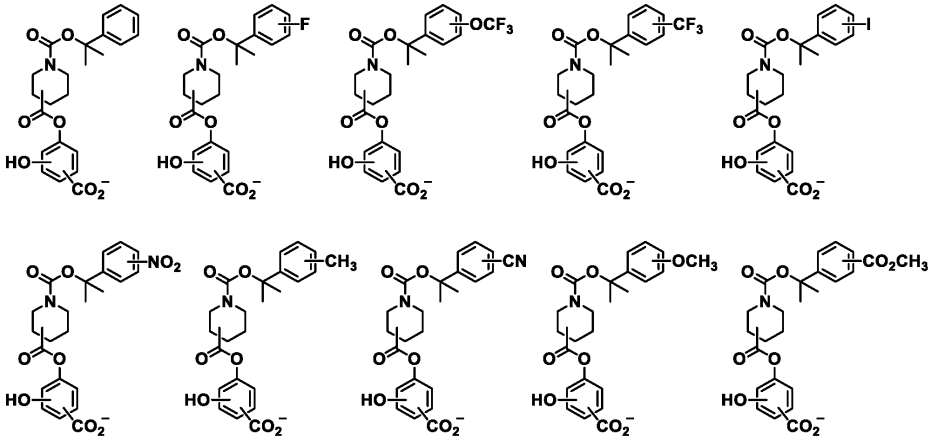


[0169]

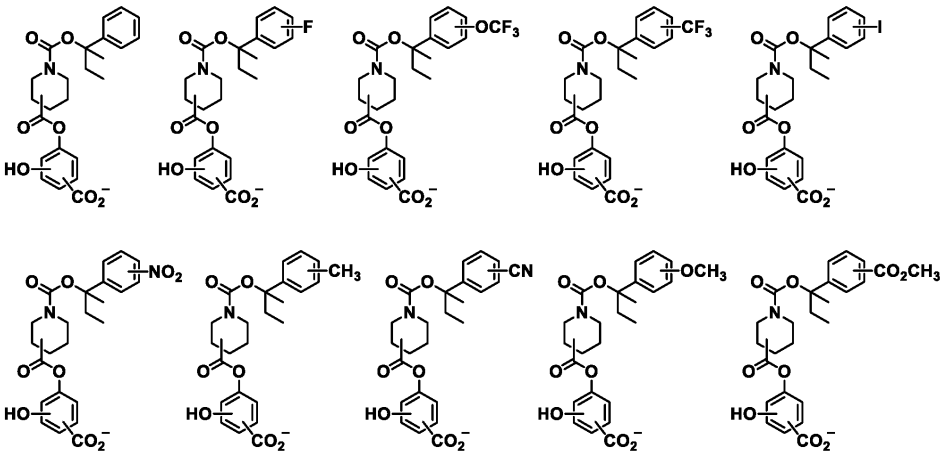
[0170]

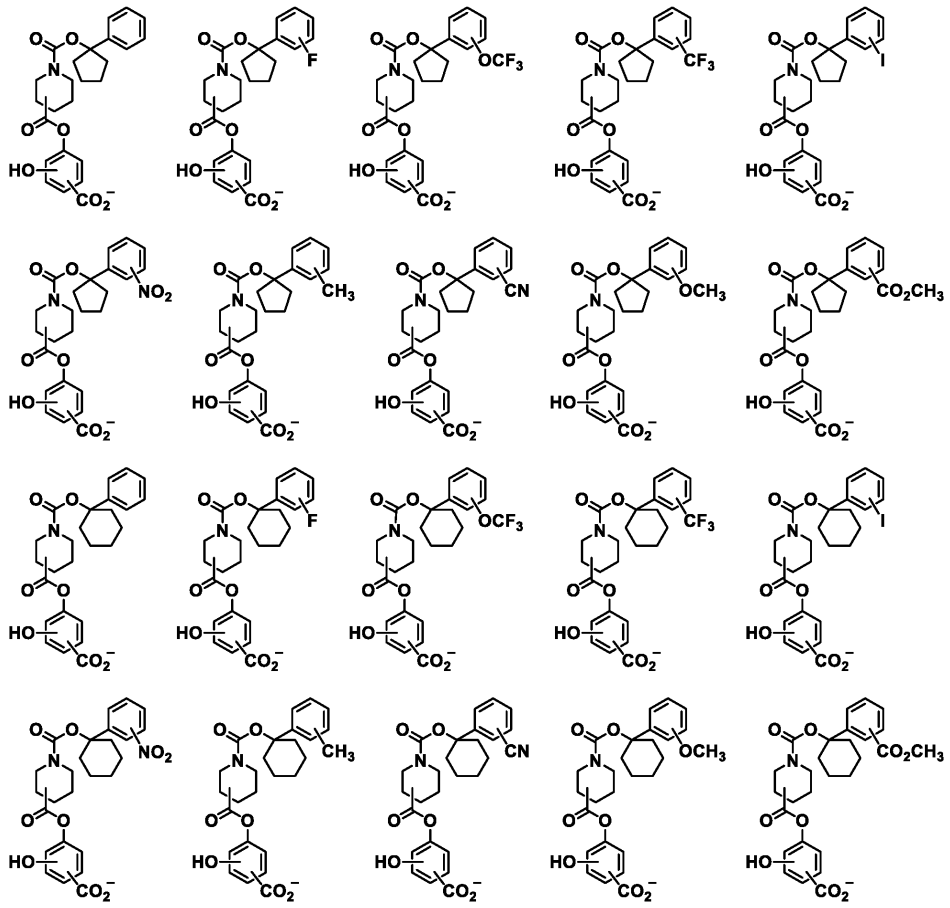


[0171]

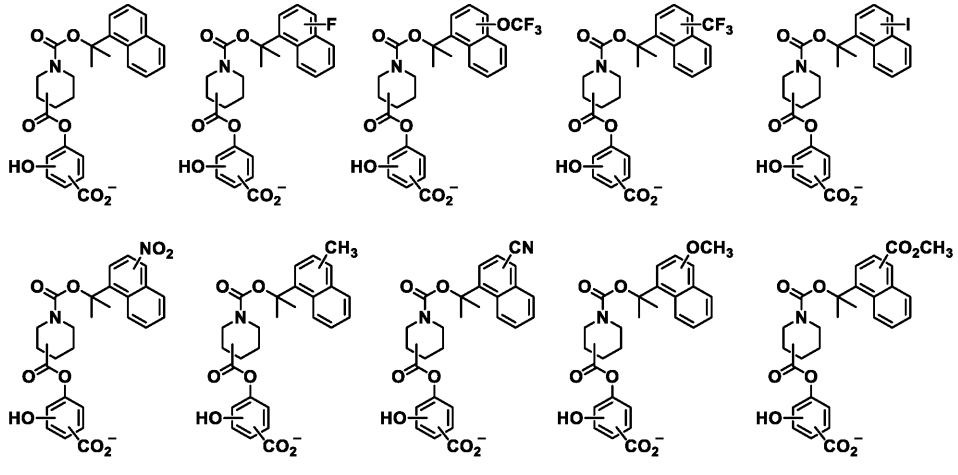


[0172]



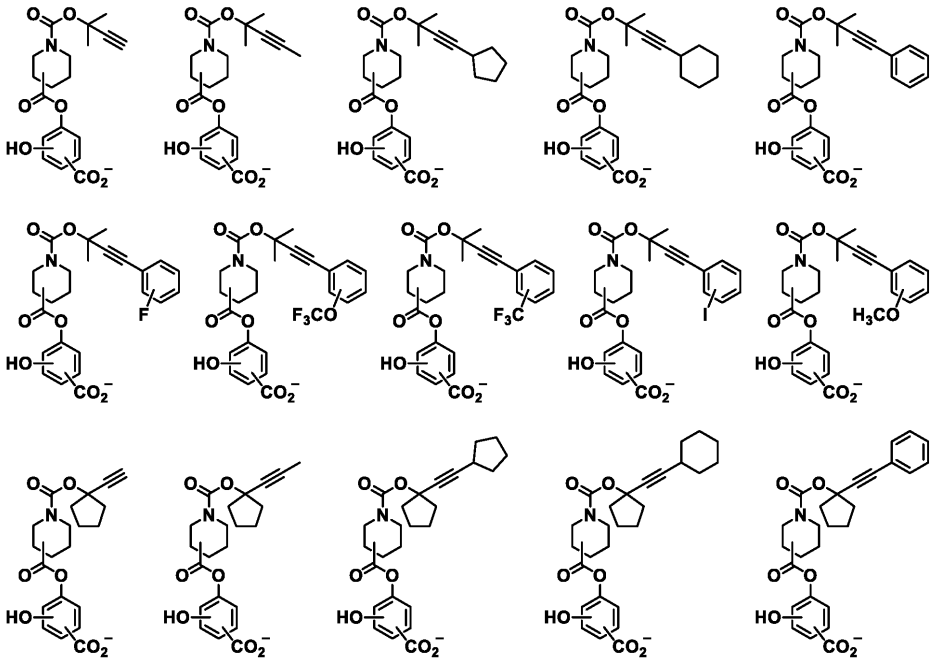


[0173]

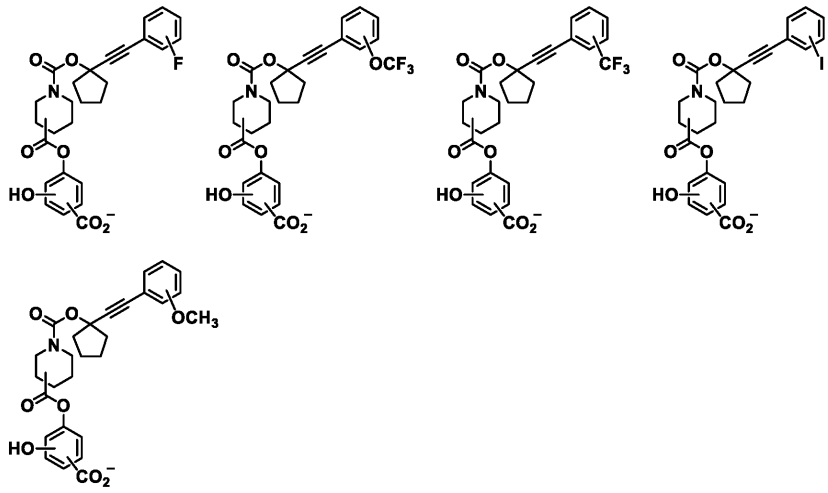


[0174]

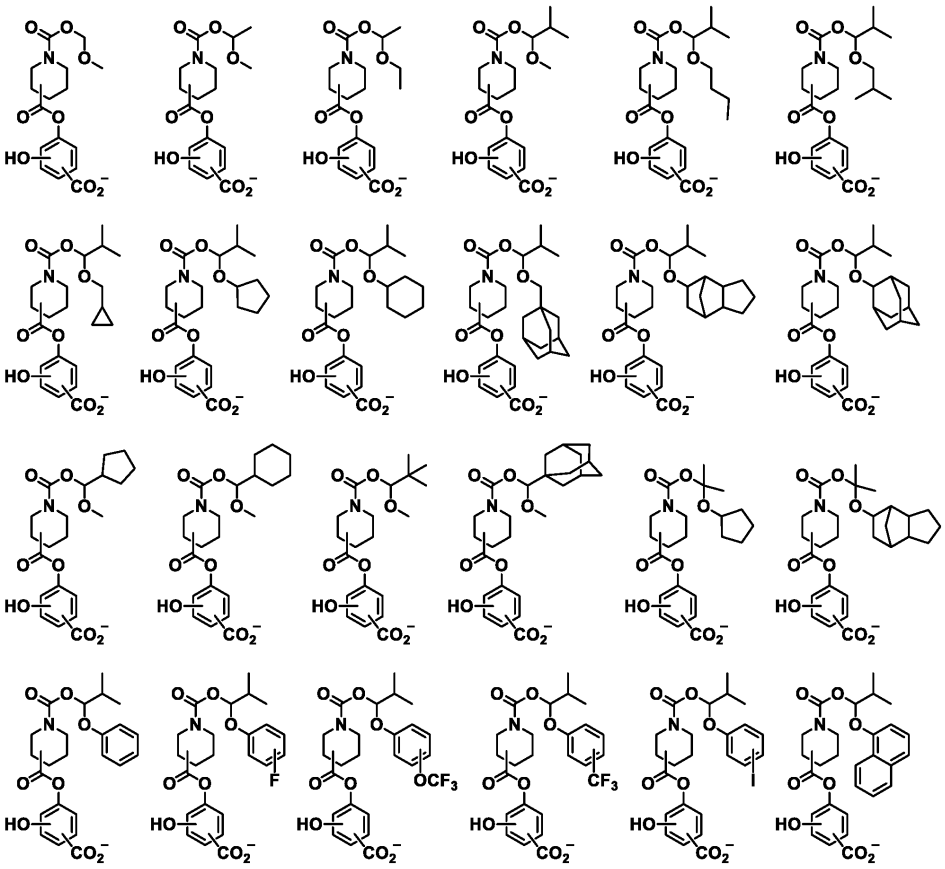
[0175]



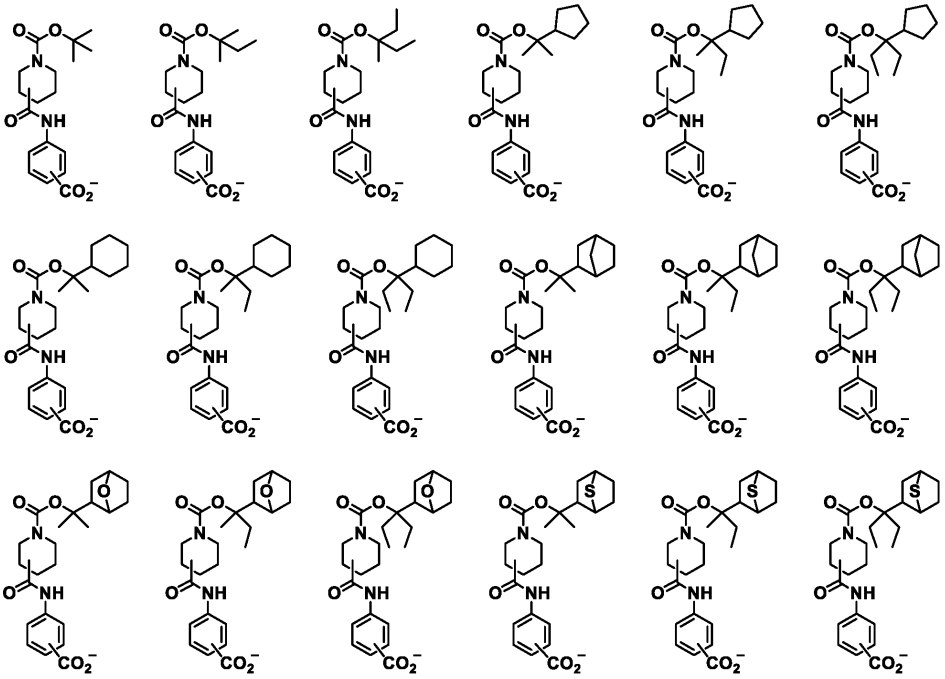
[0176]

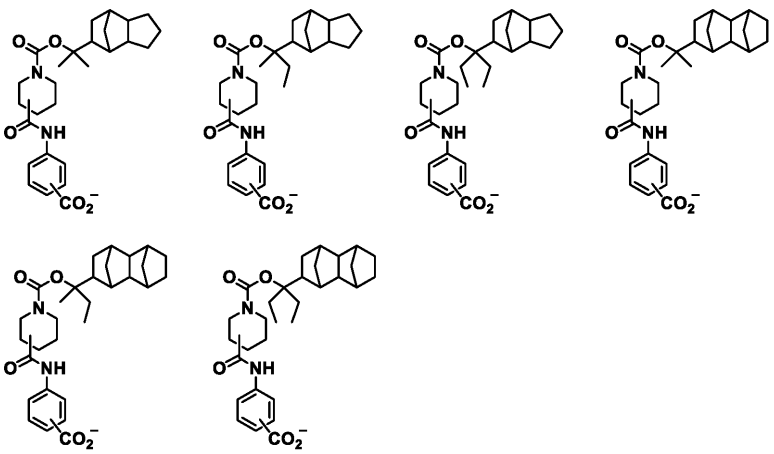


[0177]

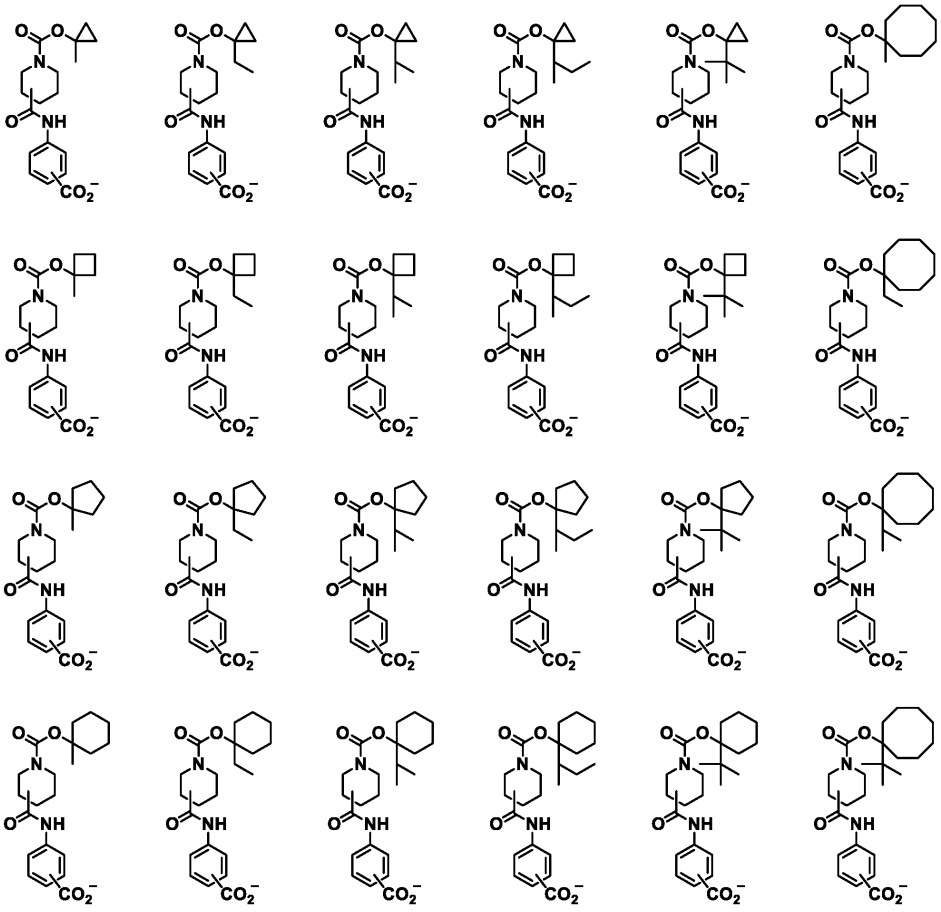


[0178]



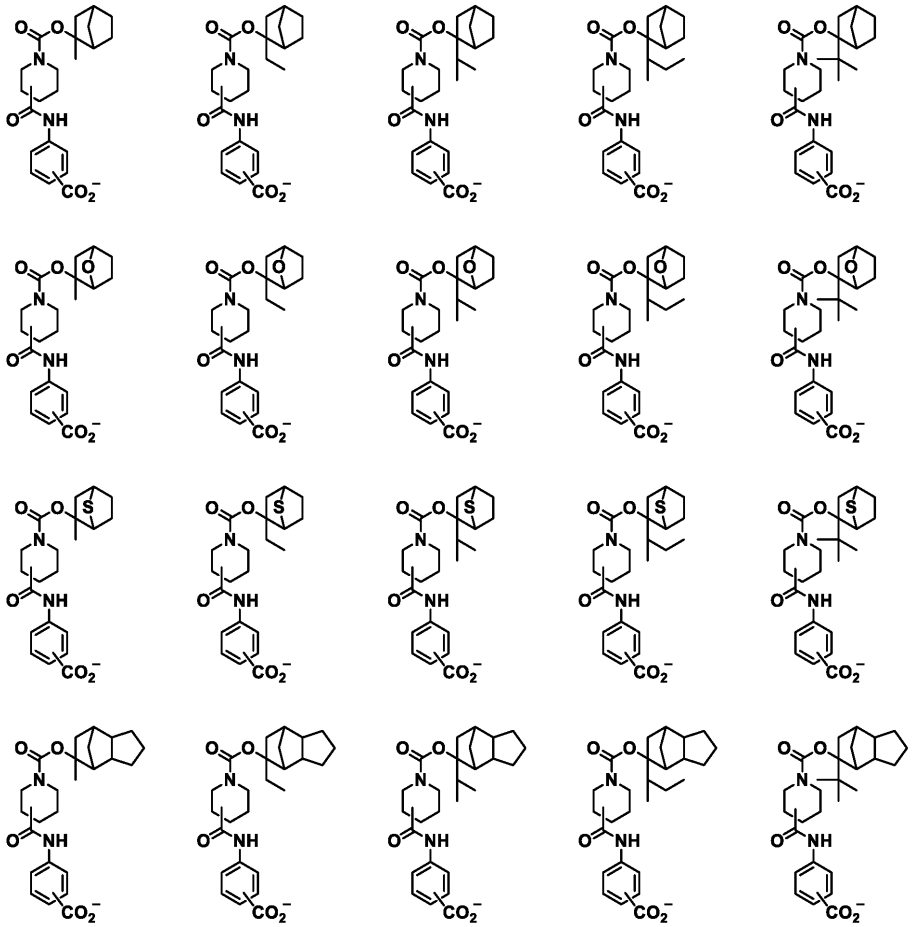


[0179]

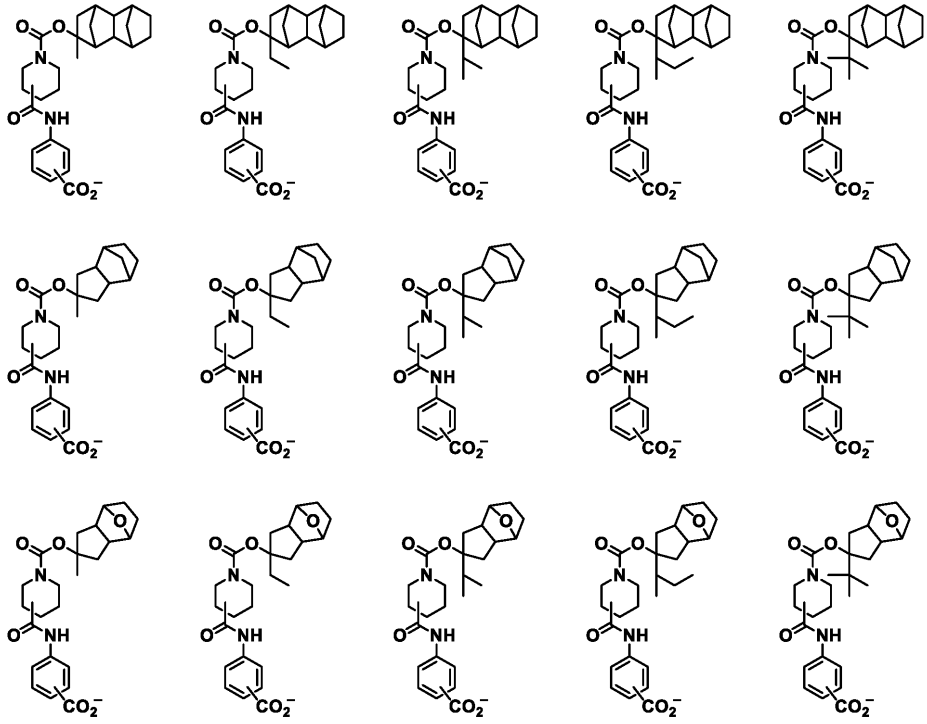


[0180]

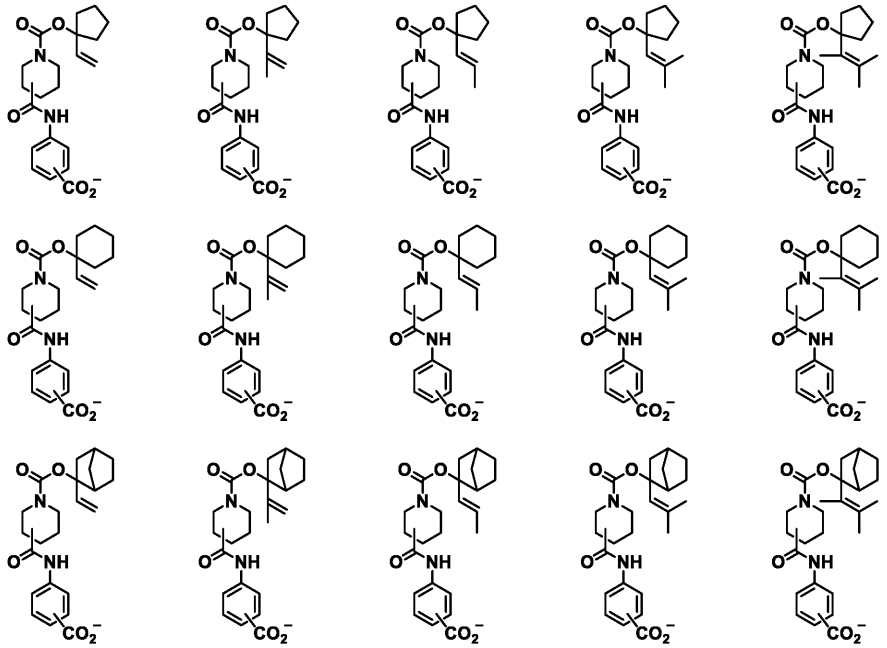
[0181]



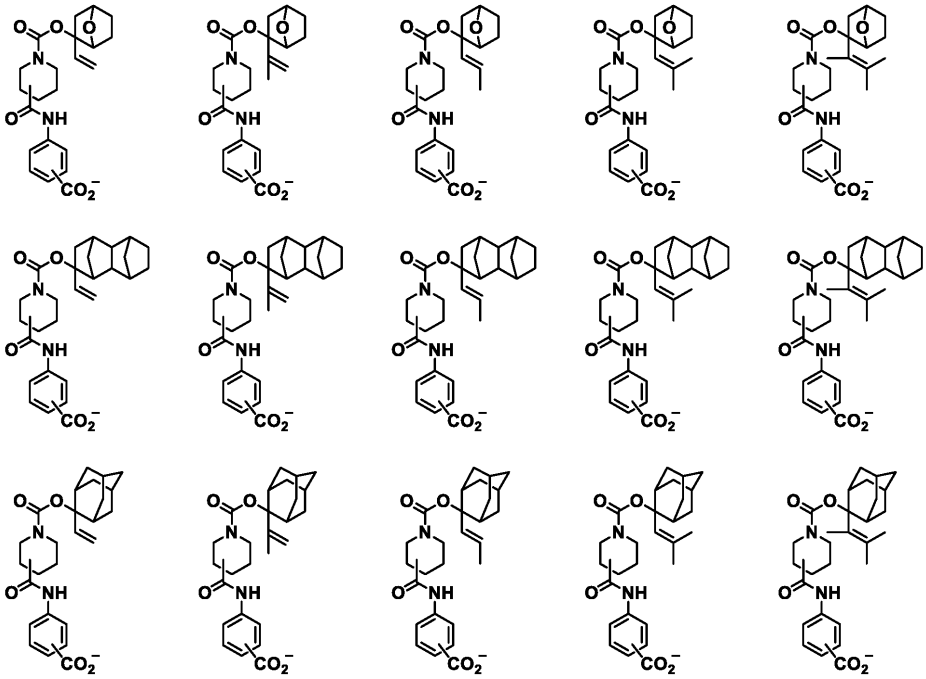
[0182]



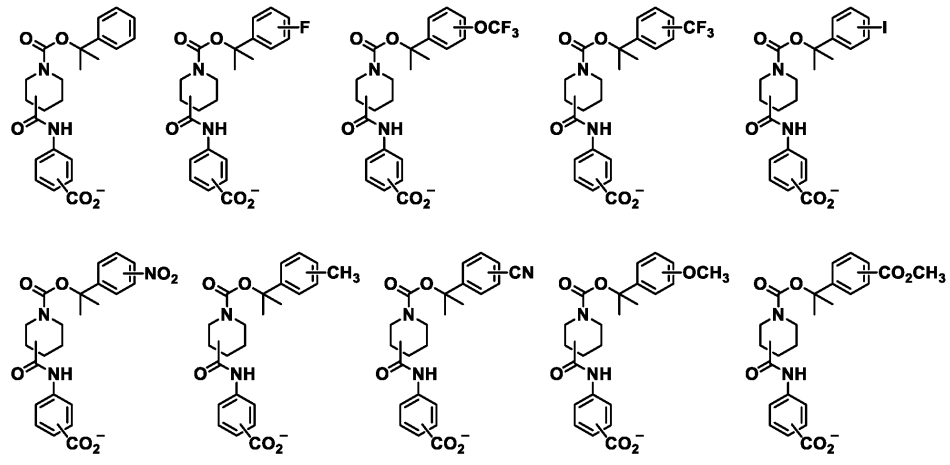
[0183]



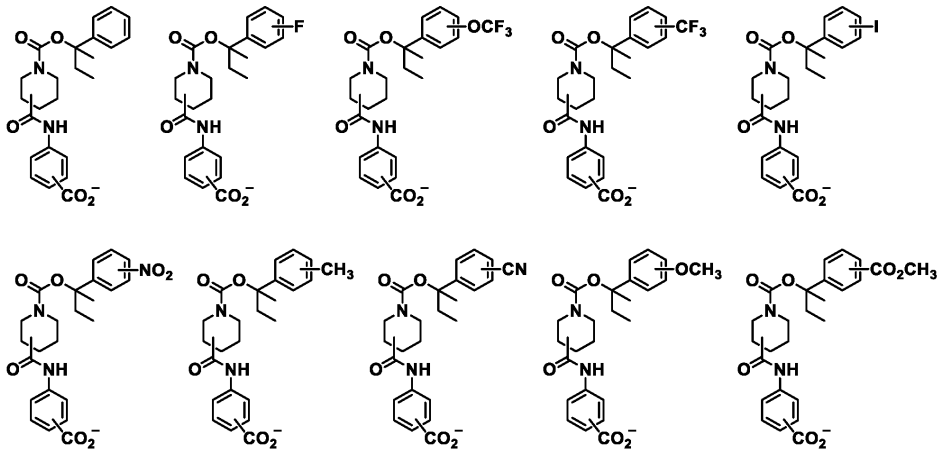
[0184]



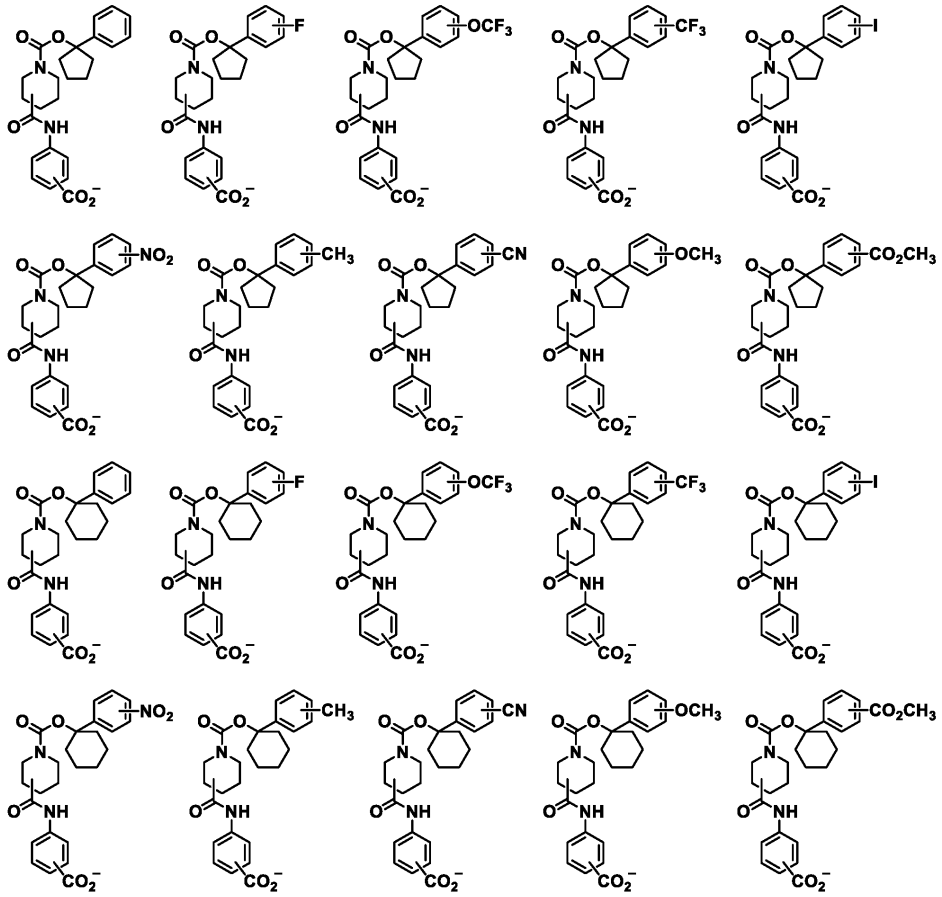
[0185]



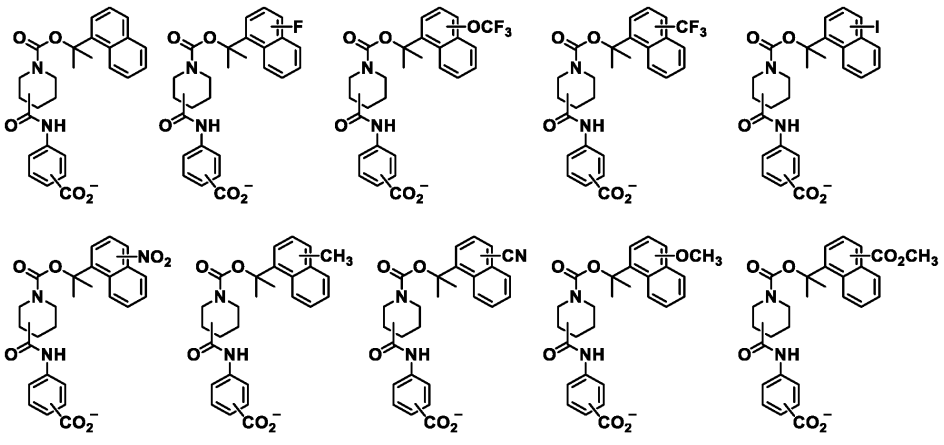
[0186]



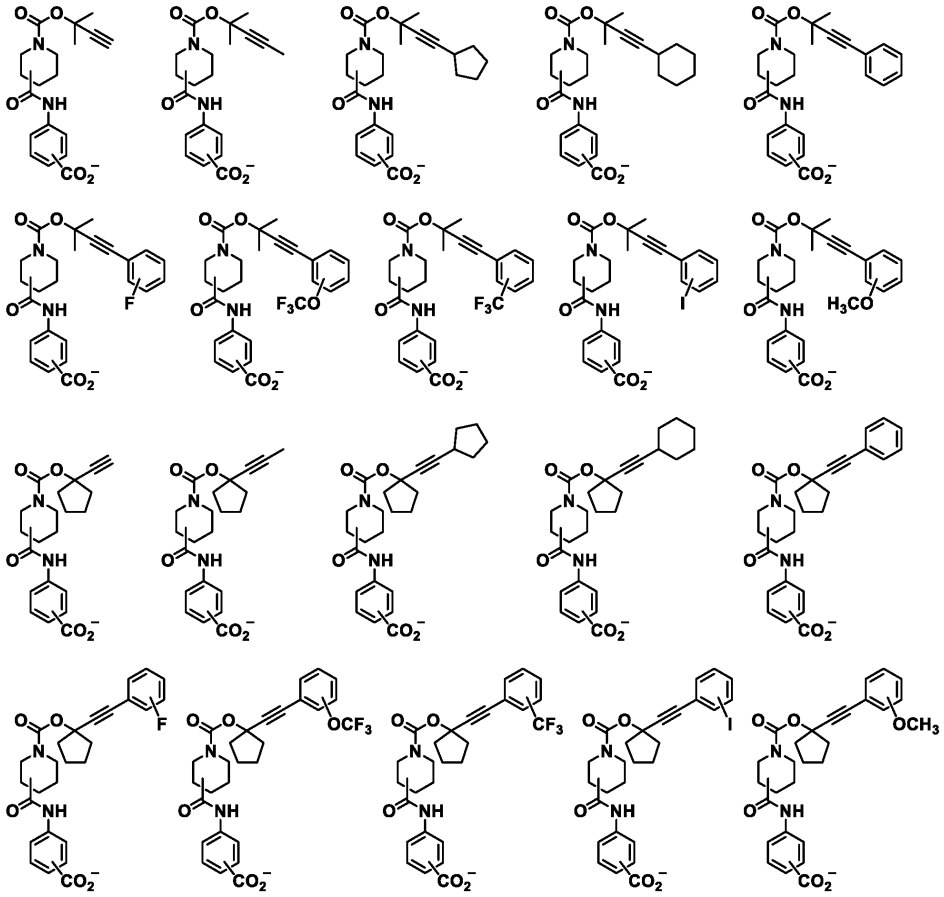
[0187]



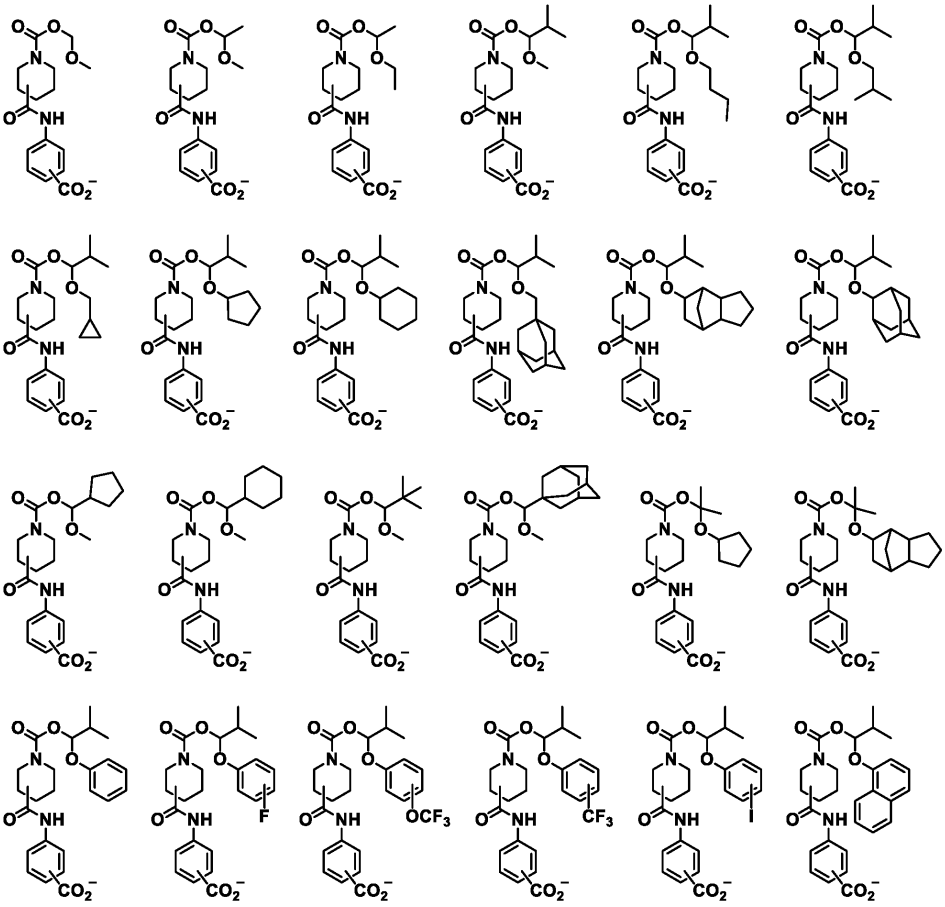
[0188]

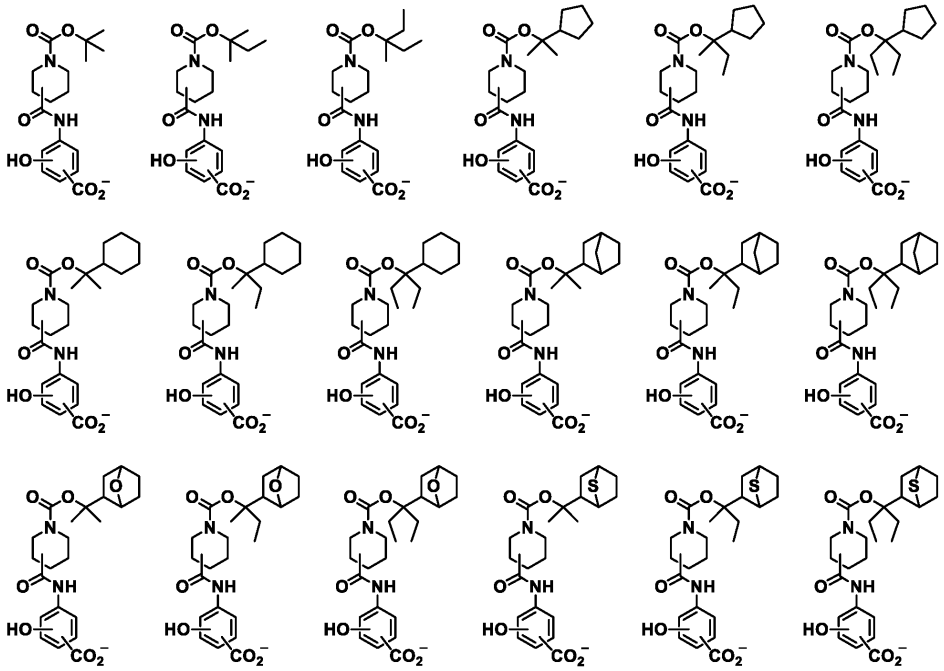


[0189]

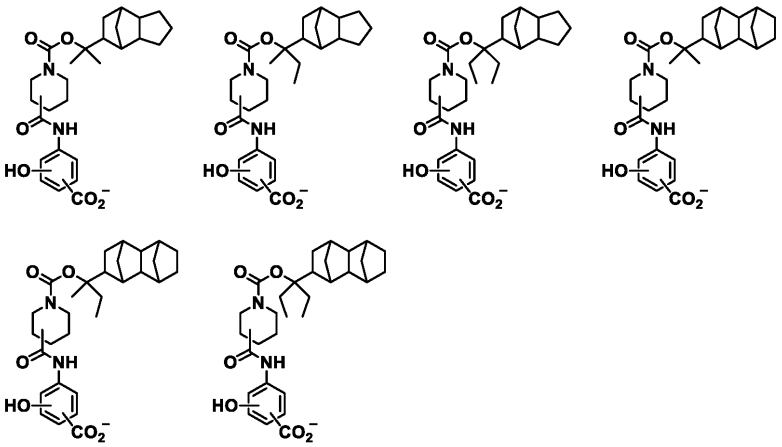


[0190]

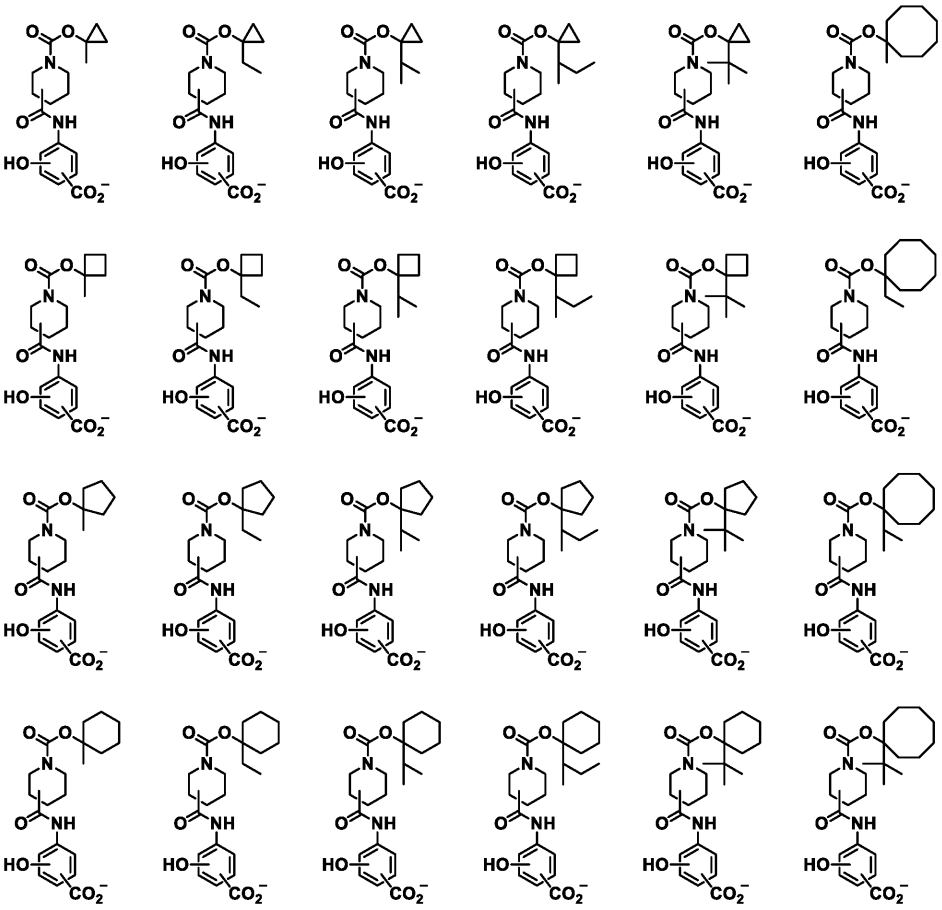




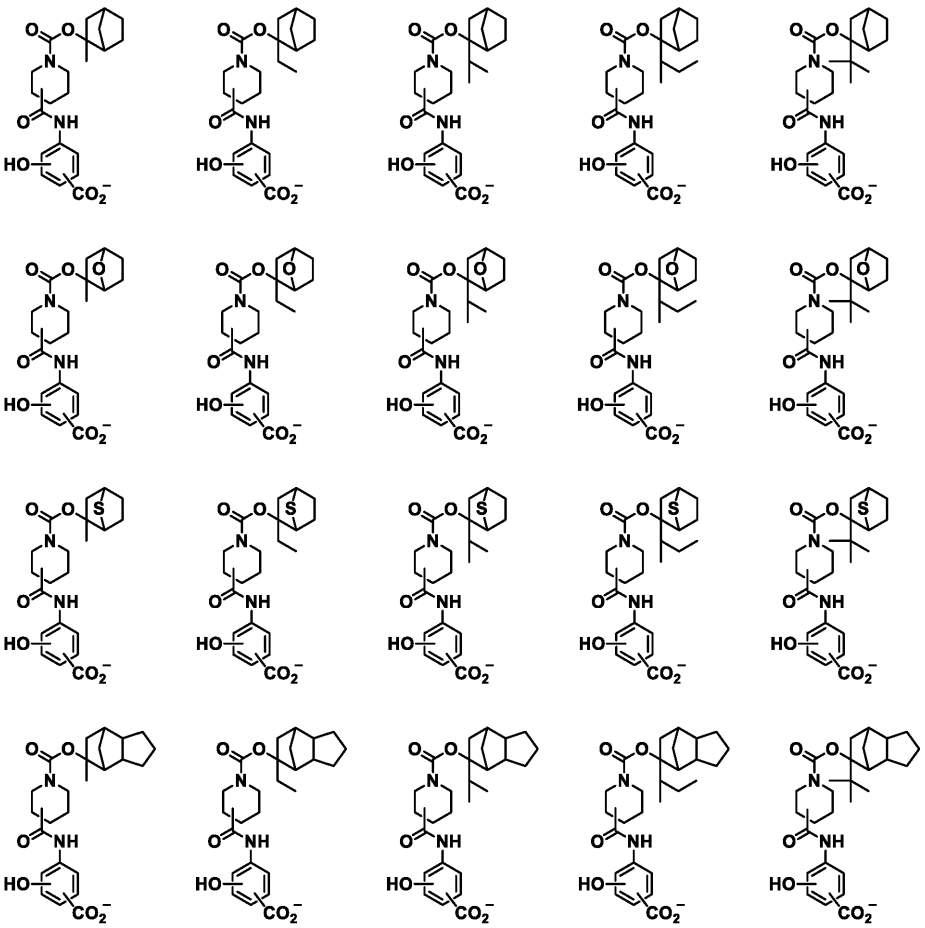
[0191]



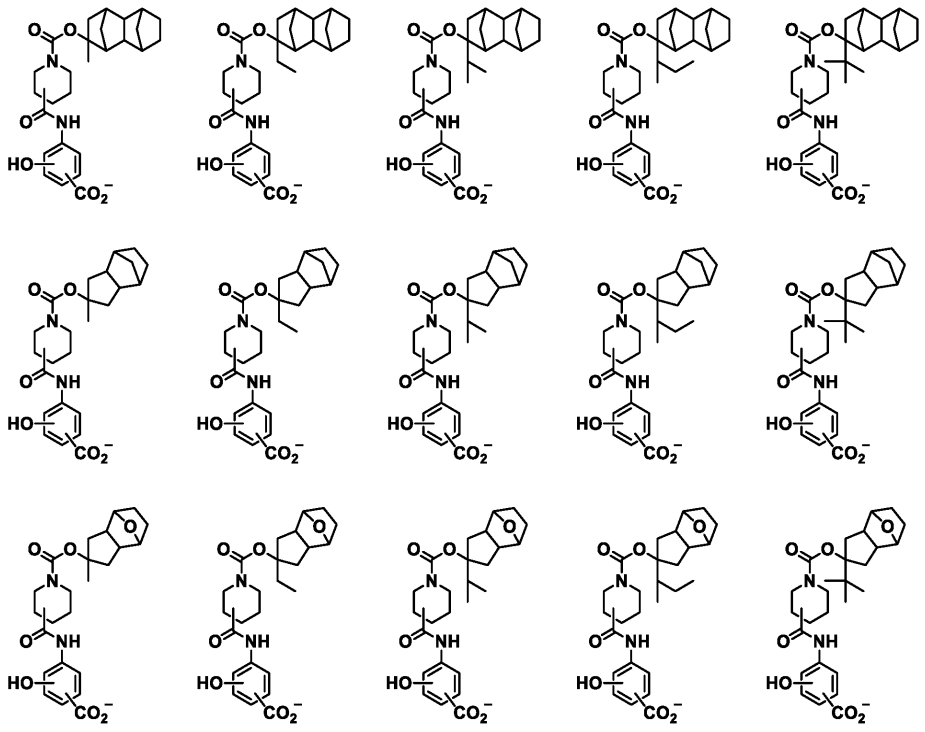
[0192]



[0193]

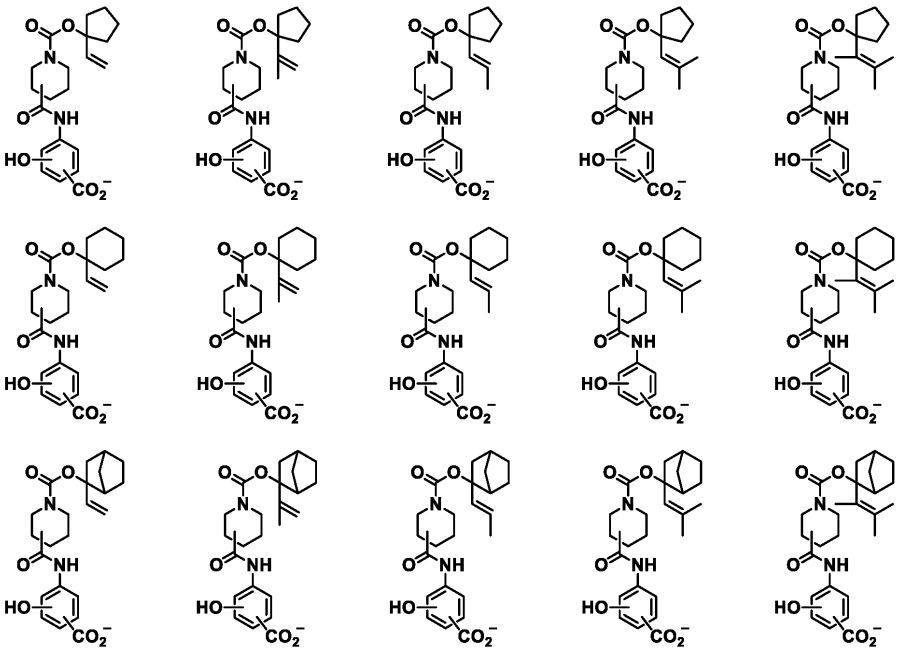


[0194]

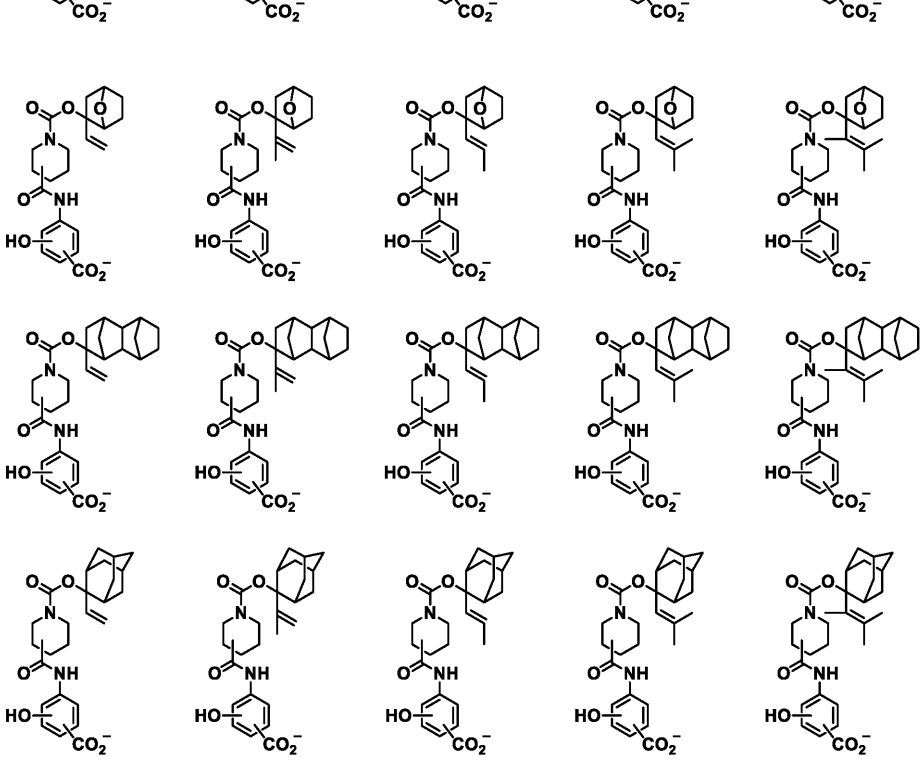


[0195]

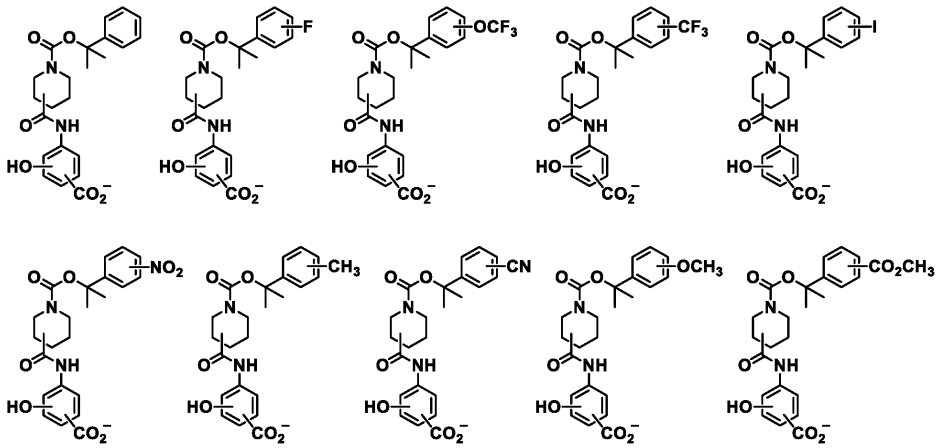
[0196]

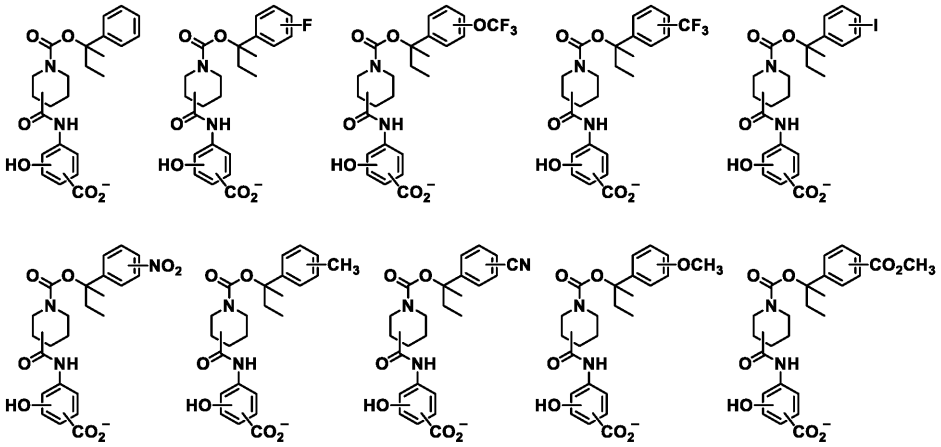


[0197]

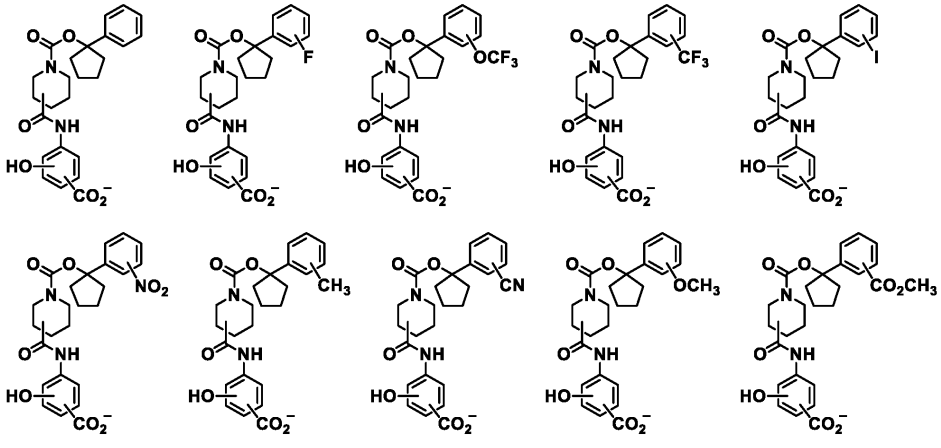


[0198]

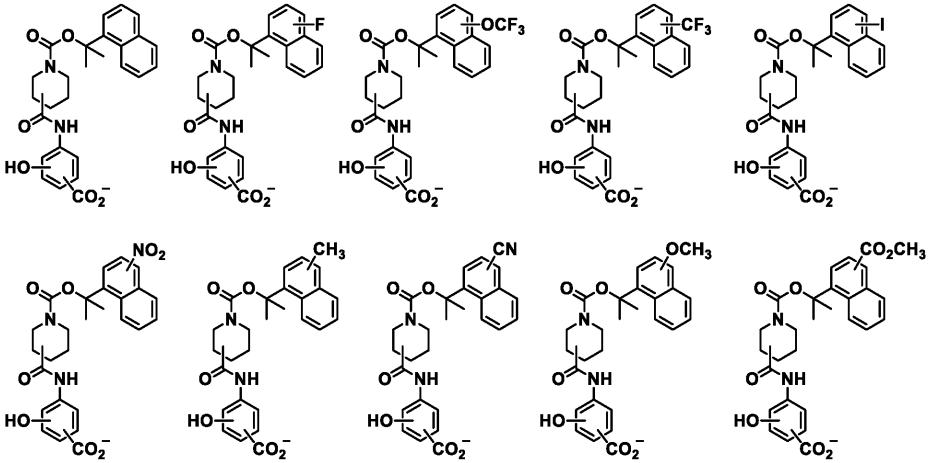




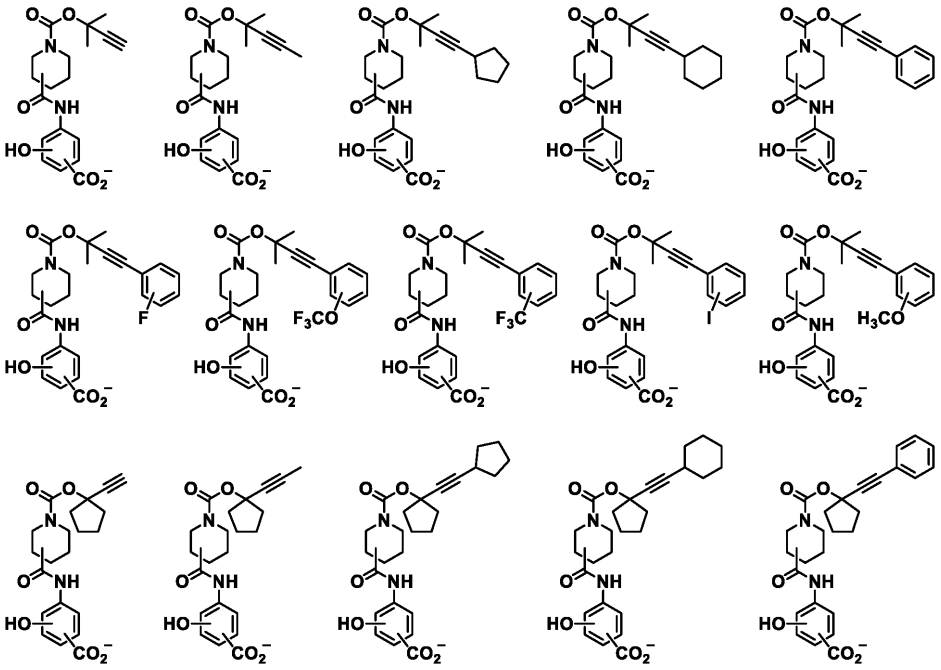
[0199]



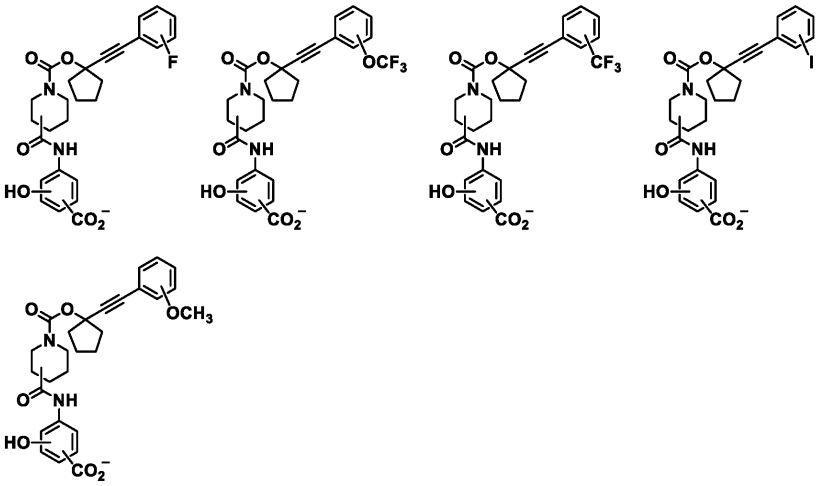
[0200]



[0201]

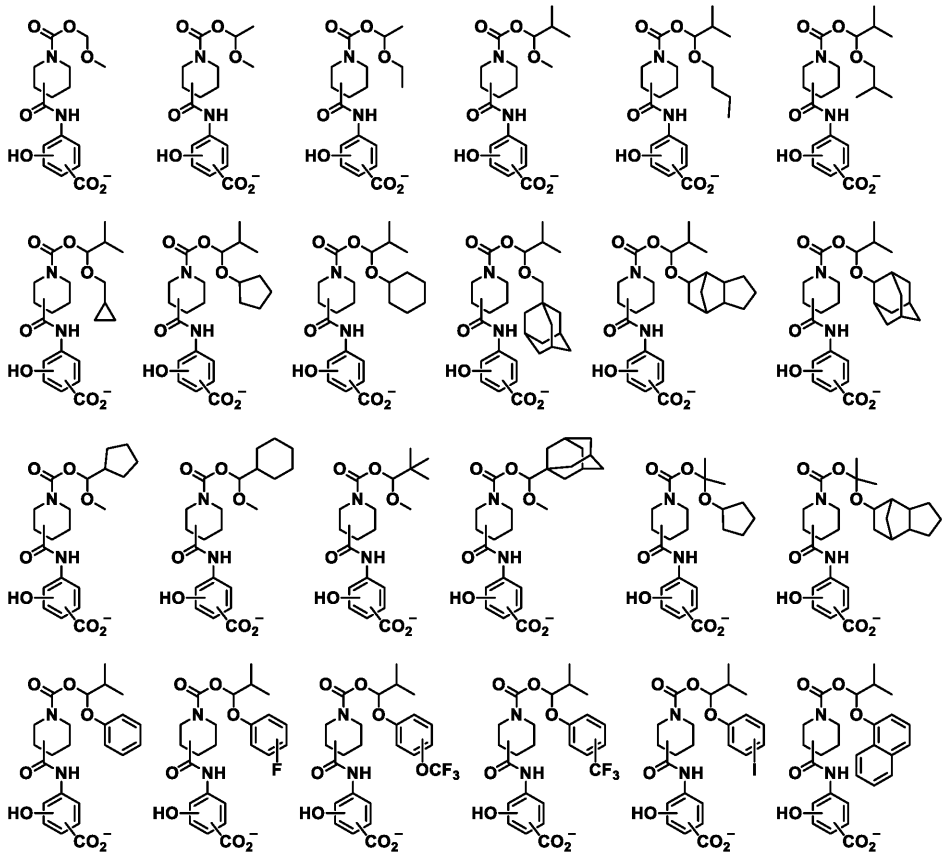


[0202]

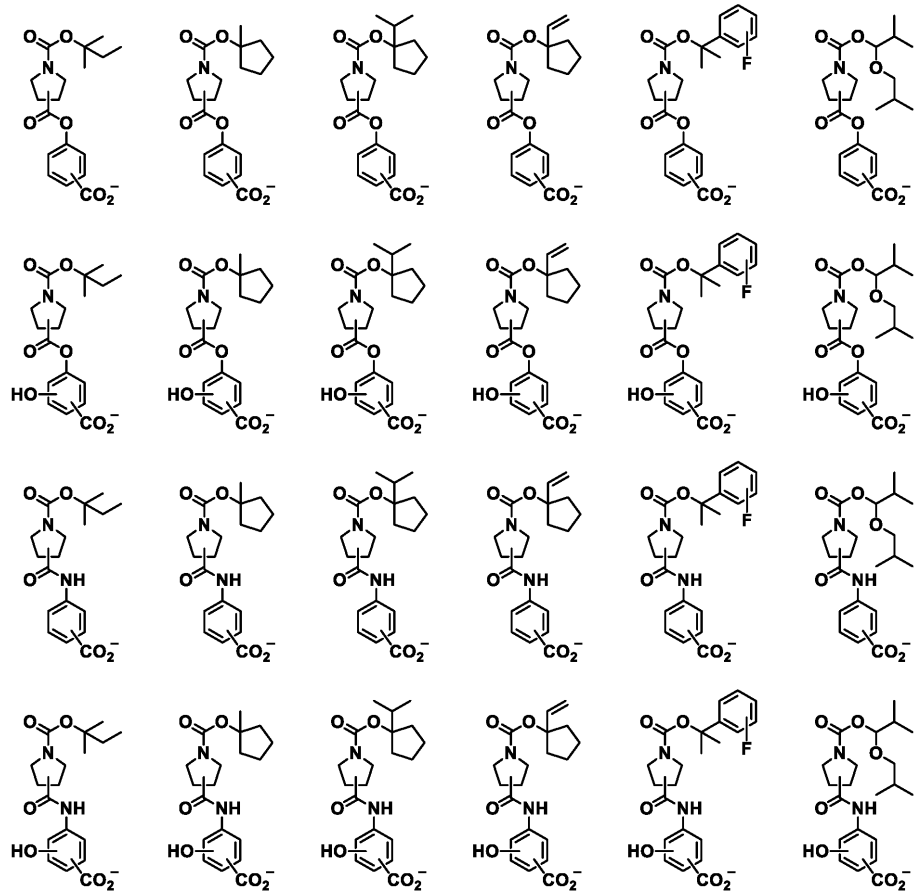


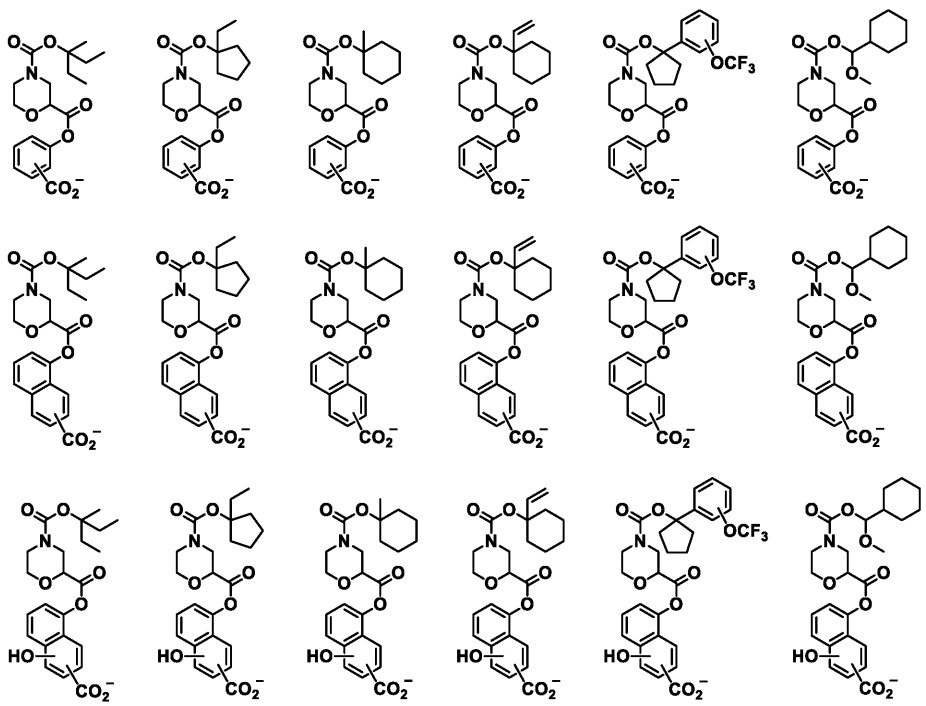
[0203]

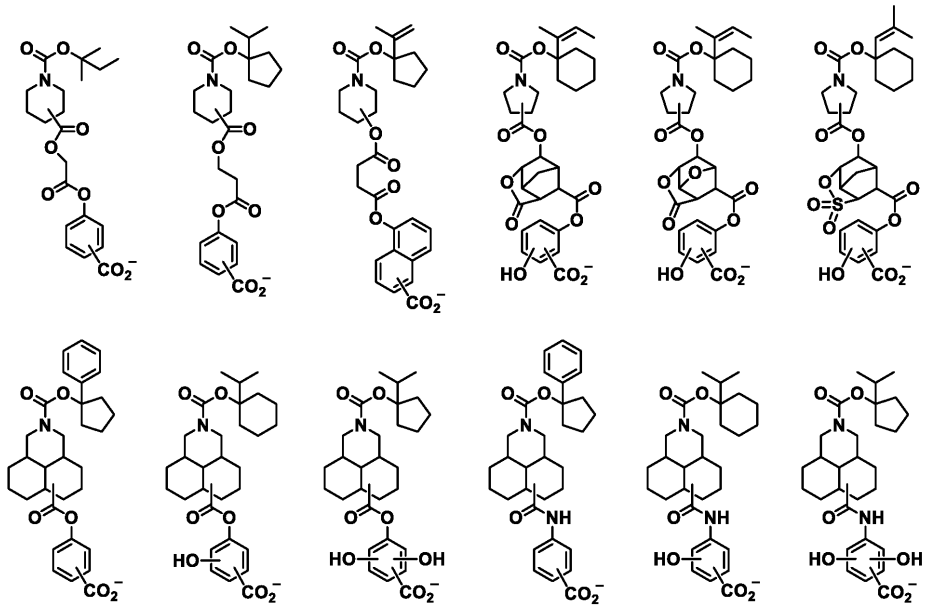
[0204]

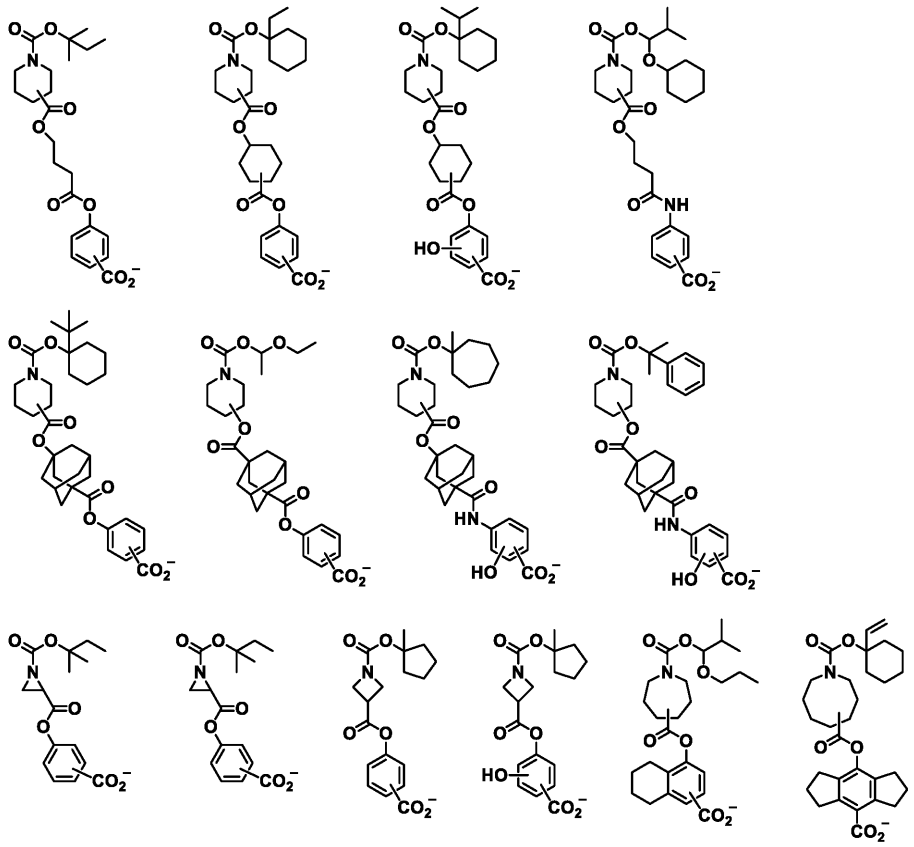


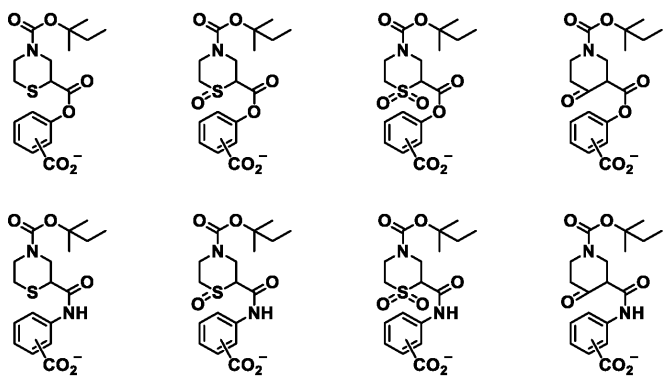
[0205]

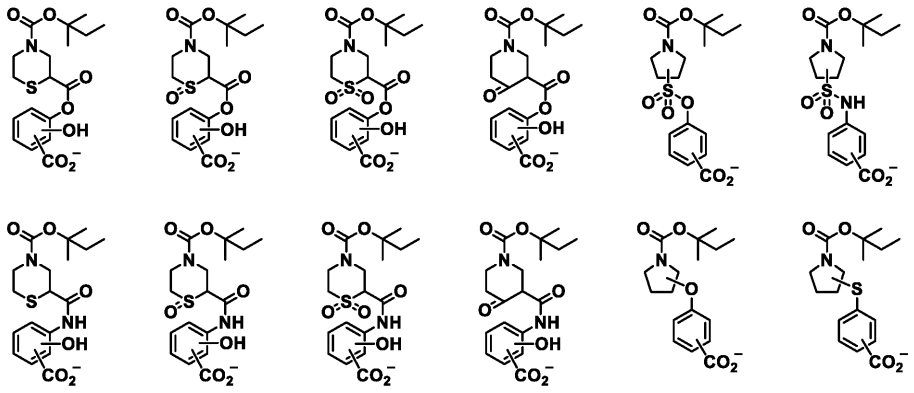


[0206] 

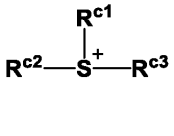
[0207] 

[0208] 

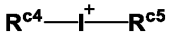
[0209] 

[0210] 

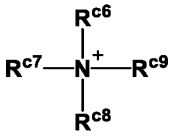
[0211] 식 (A) 중, Z^+는 오늄 양이온이다. 상기 오늄 양이온으로서는 하기 식 (cation-1)로 표시되는 술포늄 양이온, 하기 식 (cation-2)로 표시되는 요오도늄 양이온 또는 하기 식 (cation-3)으로 표시되는 암모늄 양이온이 바람직하다.



(cation-1)



(cation-2)



(cation-3)

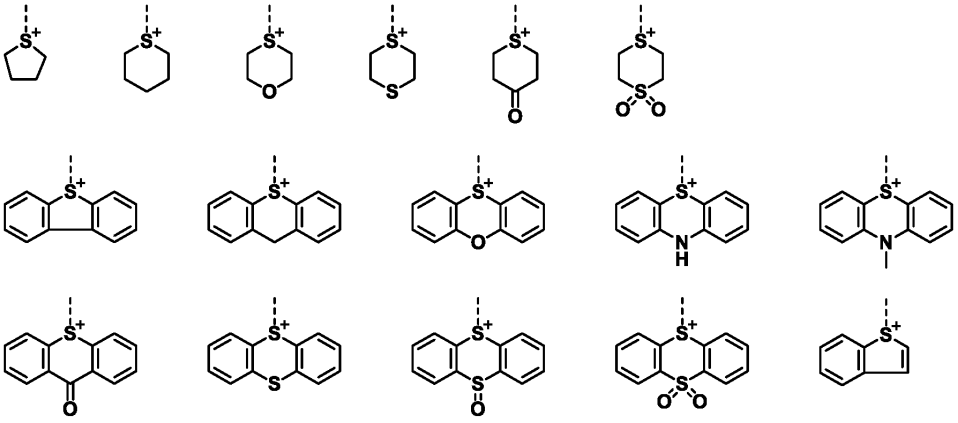
[0212]

[0213] 식 (cation-1)~(cation-3) 중, R^{c1}~R^{c9}는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드로카르빌기이다.

[0214] R^{c1}~R^{c9}로 표시되는 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0215] R^{c1}~R^{c9}로 표시되는 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 탄소수 1~30의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~30의 환식 포화 히드로카르빌기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~30의 알케닐기; 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~30의 환식 불포화 히드로카르빌기; 페닐기, 나프틸기, 티에닐기 등의 탄소수 6~30의 아릴기; 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등의 탄소수 7~30의 아랄킬기; 이들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있지만, 아릴기가 바람직하다. 또한, 상기 히드로카르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드로카르빌기의 $-CH_2-$의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술톤환, 카르복실산무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

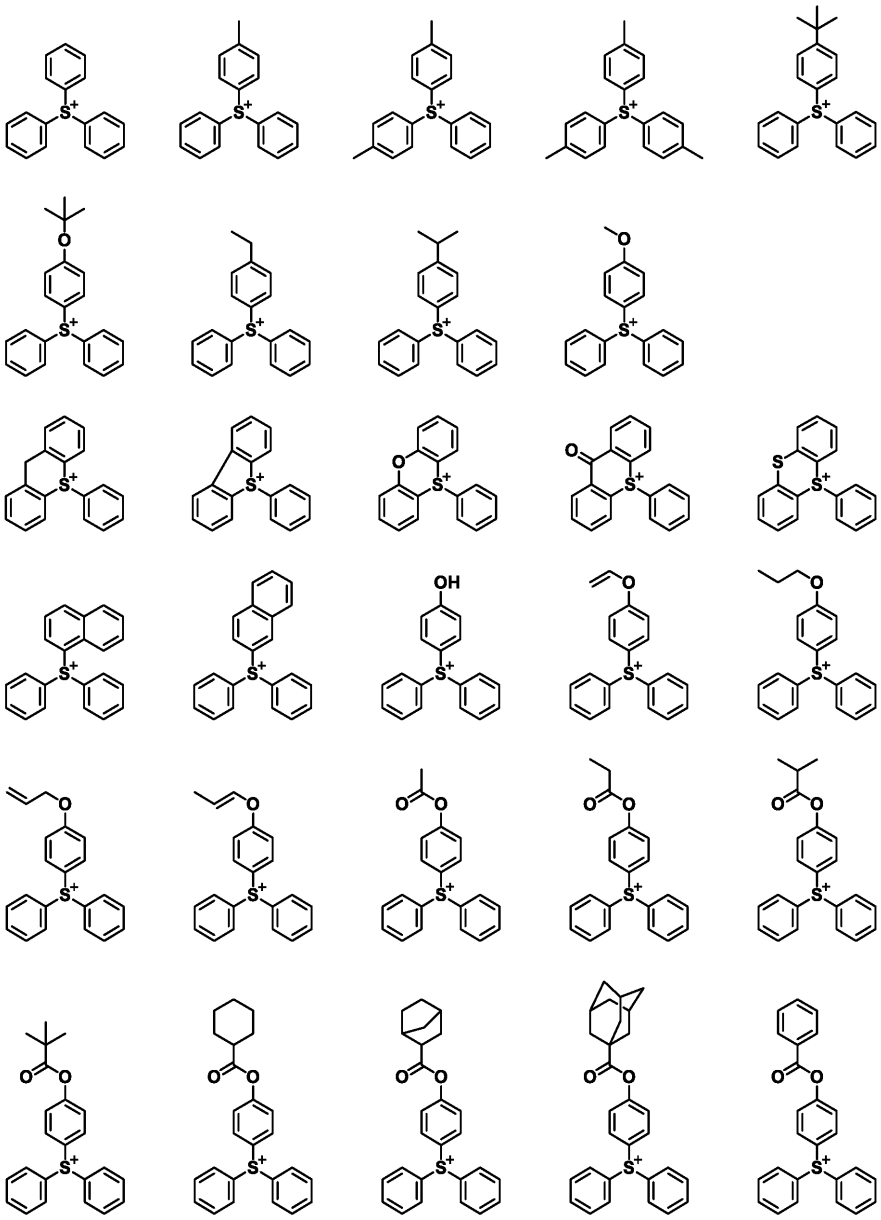
[0216] 또한, R^{c1} 및 R^{c2}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 이때 식 (cation-1)로 표시되는 술포늄 양이온의 구체예로서는 하기 식으로 표시되는 것 등을 들 수 있다.

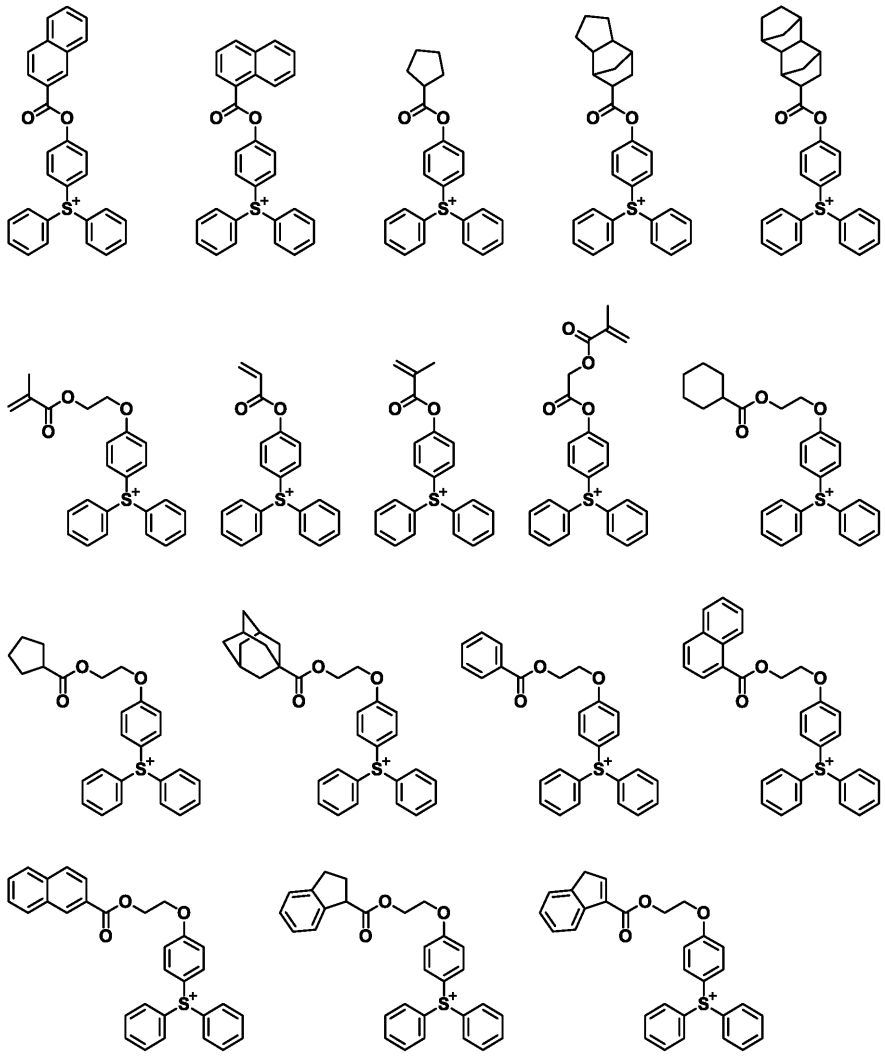


[0217]

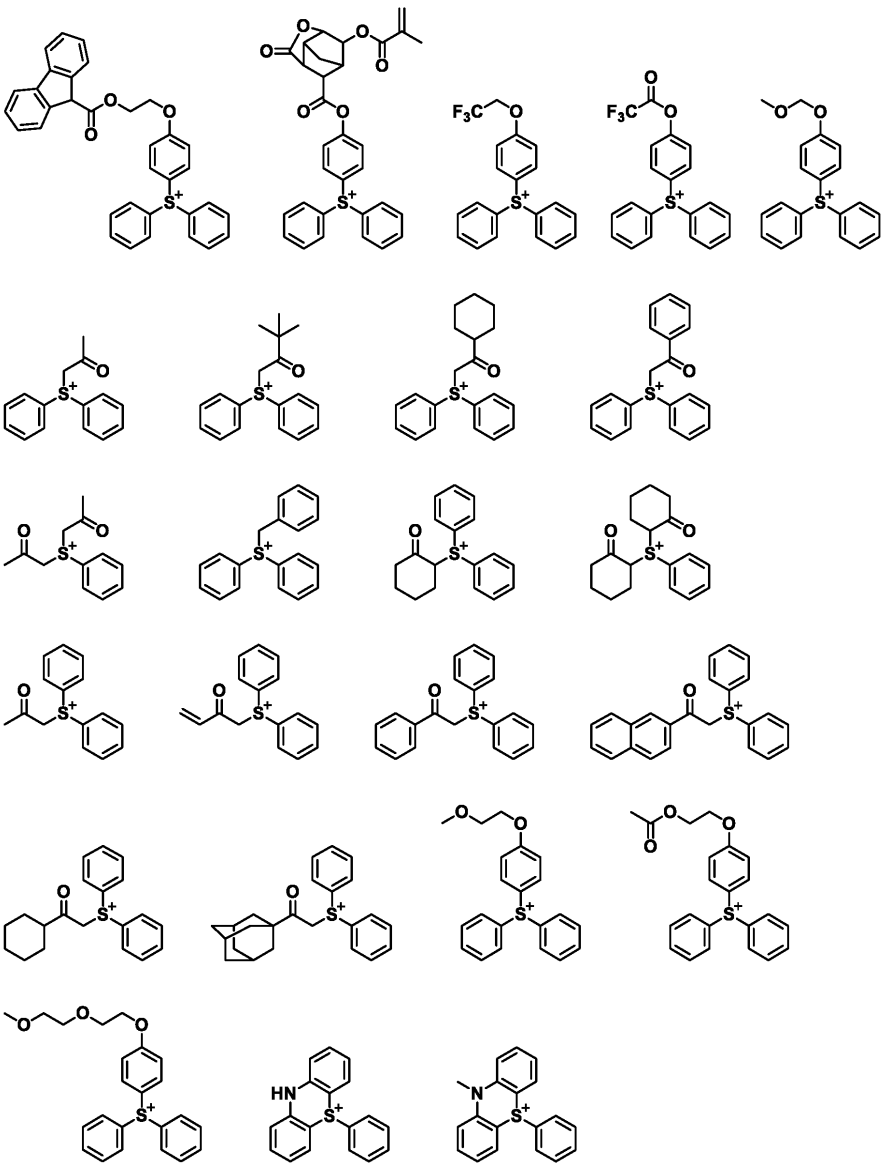
[0218] (식 중, 파선은 R^{c3}과의 결합손이다.)

[0219] 식 (cation-1)로 표시되는 술포늄염 양이온의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

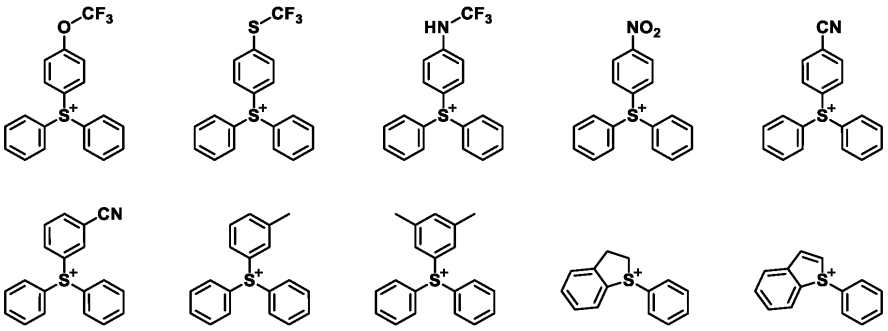
[0220] 



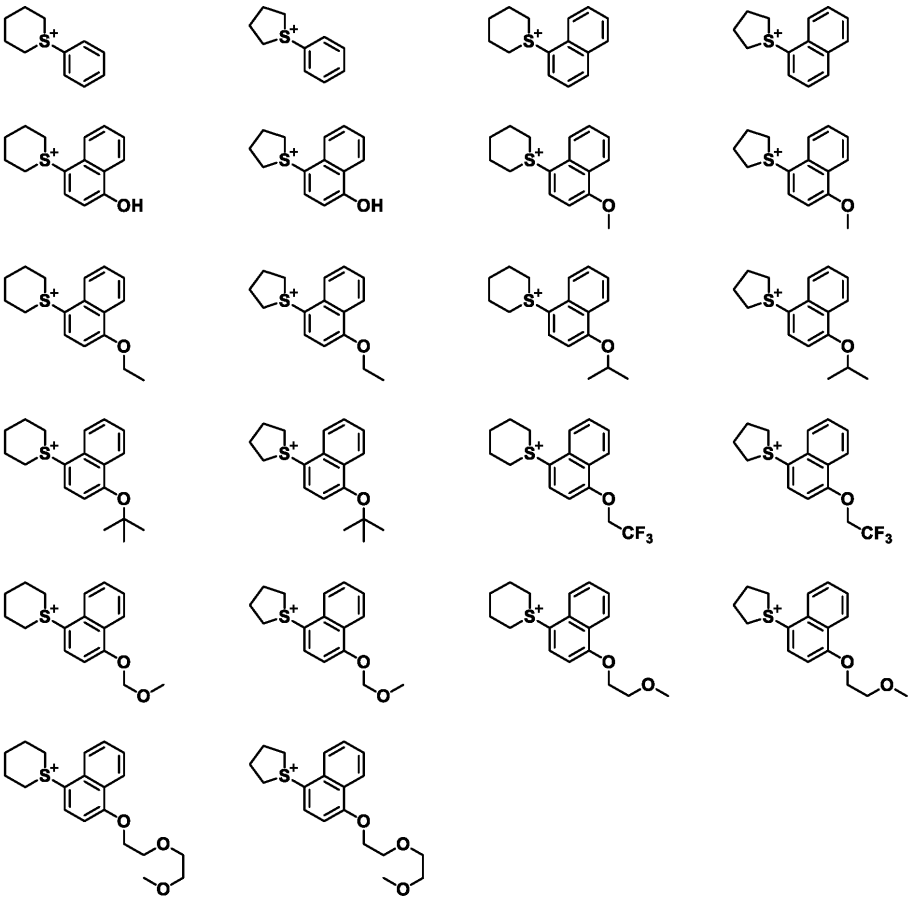
[0221]



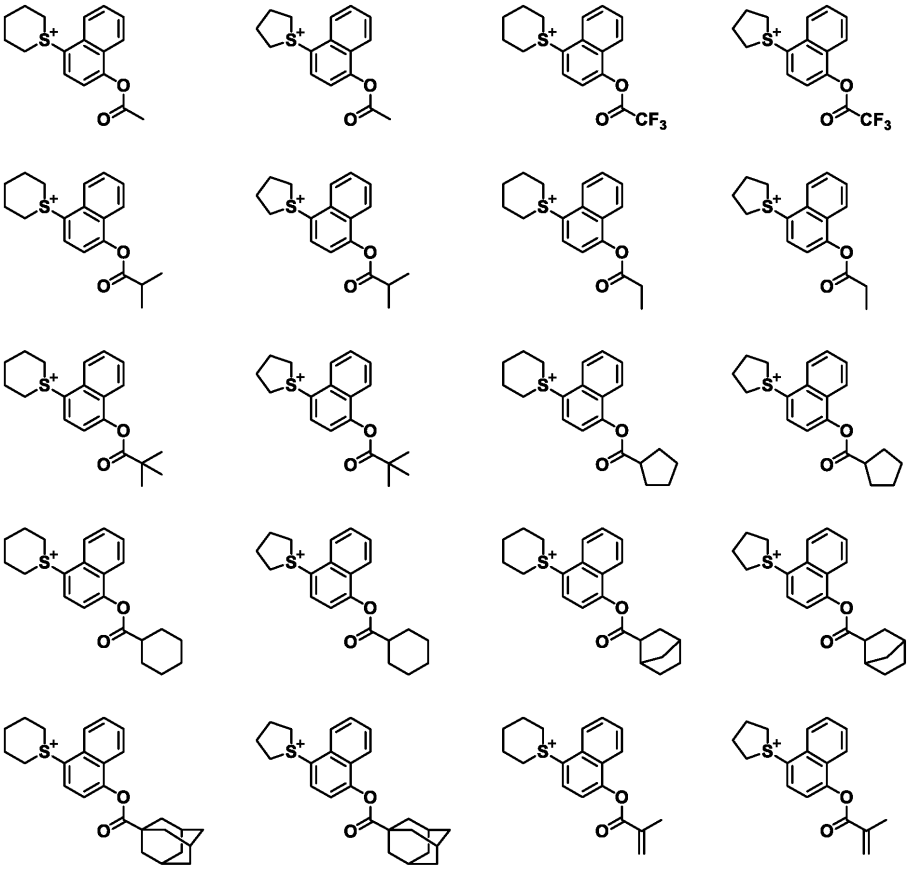
[0222]



[0223]

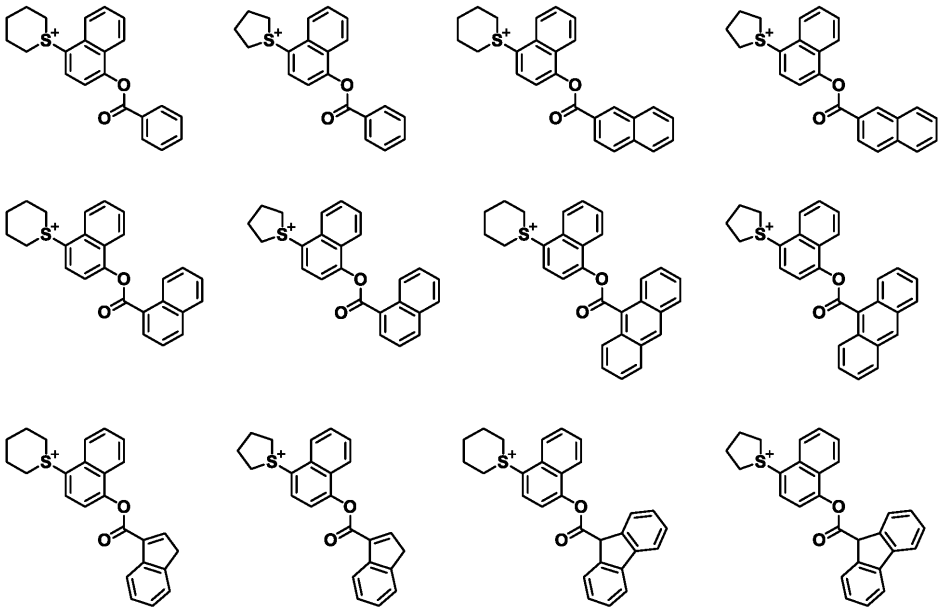


[0224]

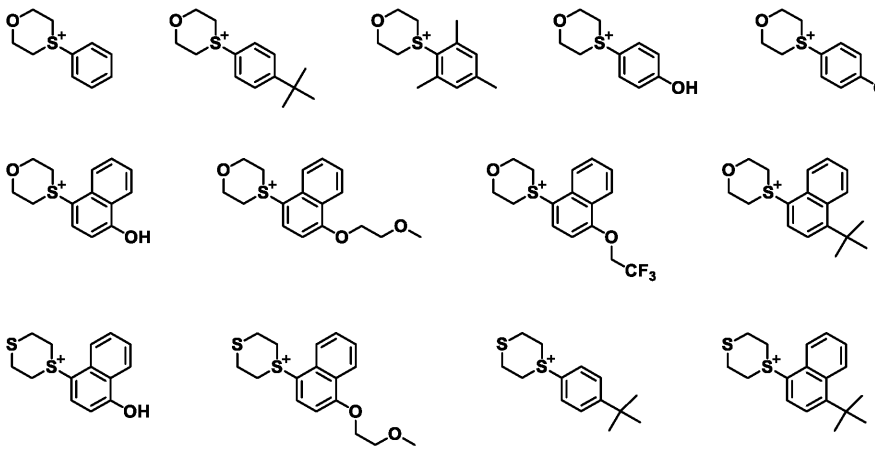


[0225]

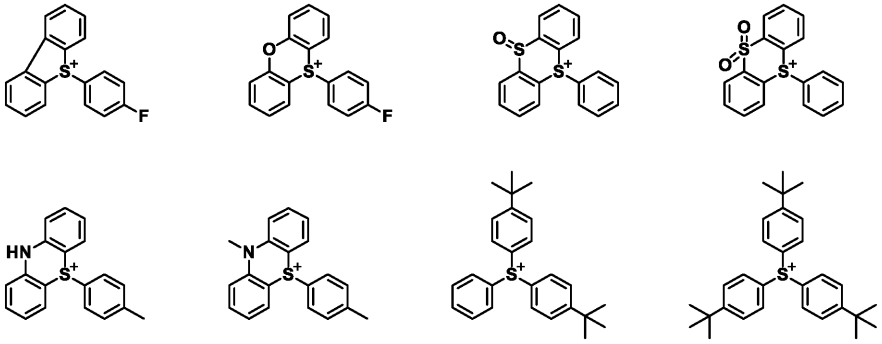
[0226]



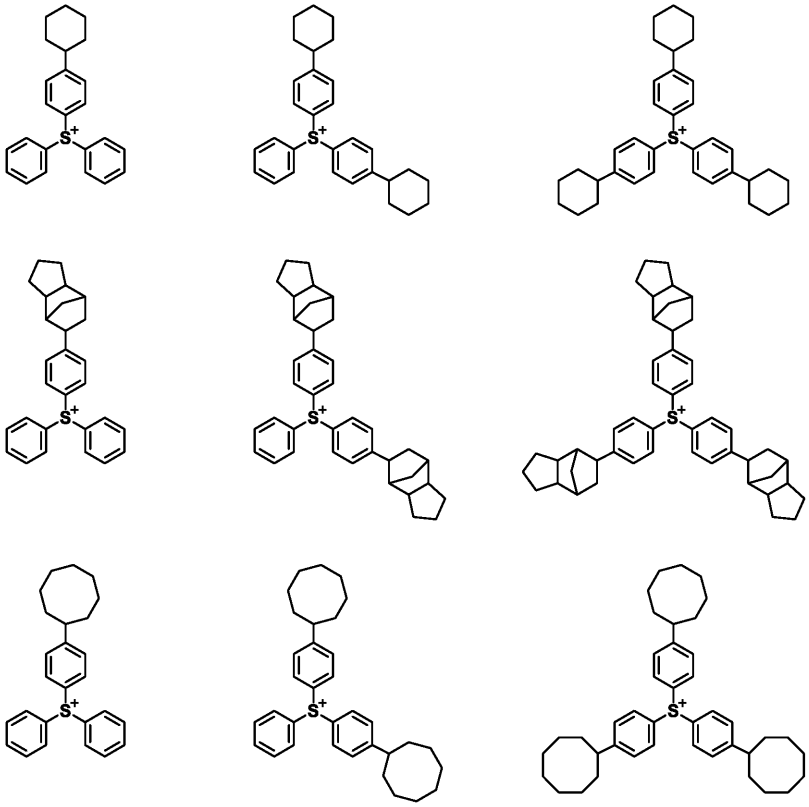
[0227]



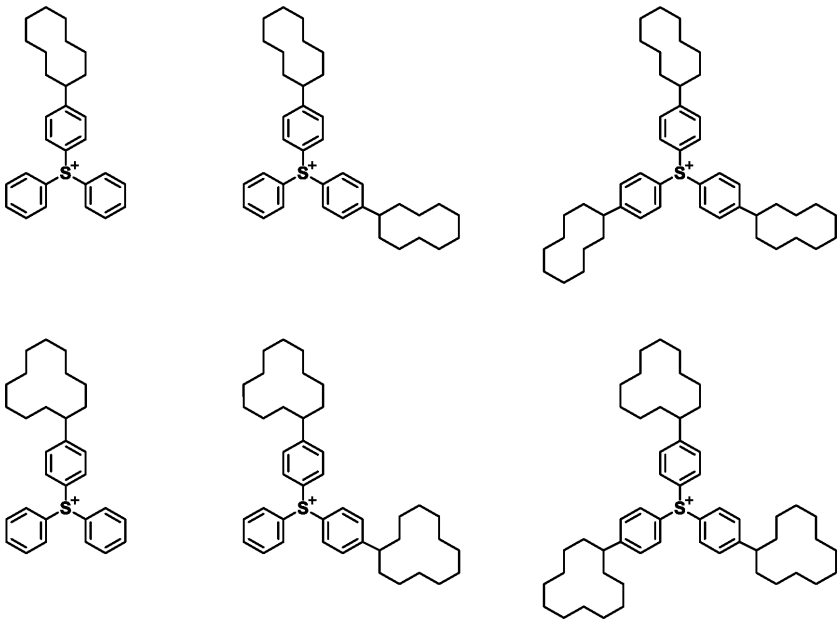
[0228]



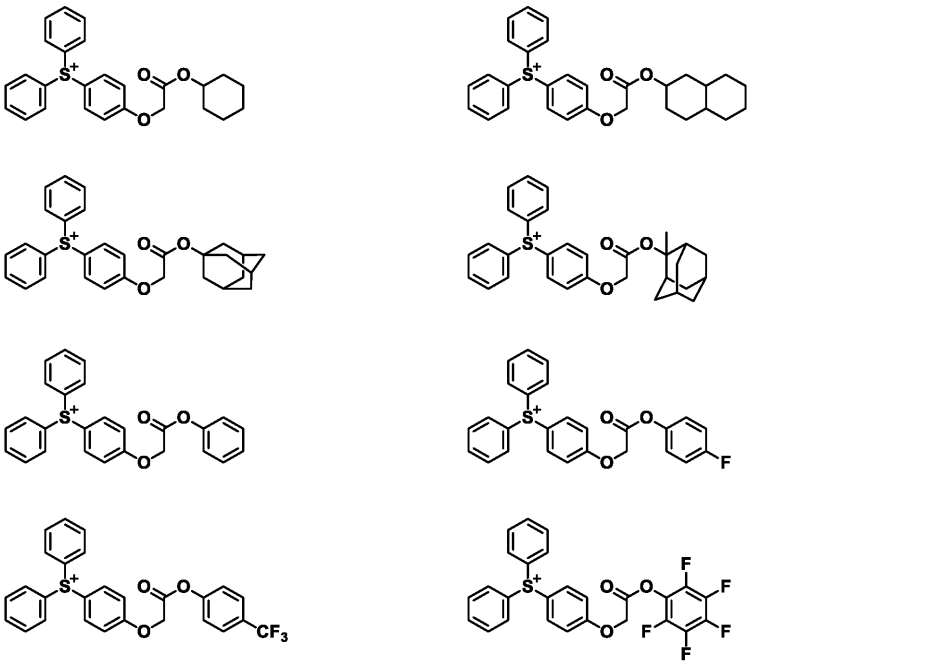
[0229]



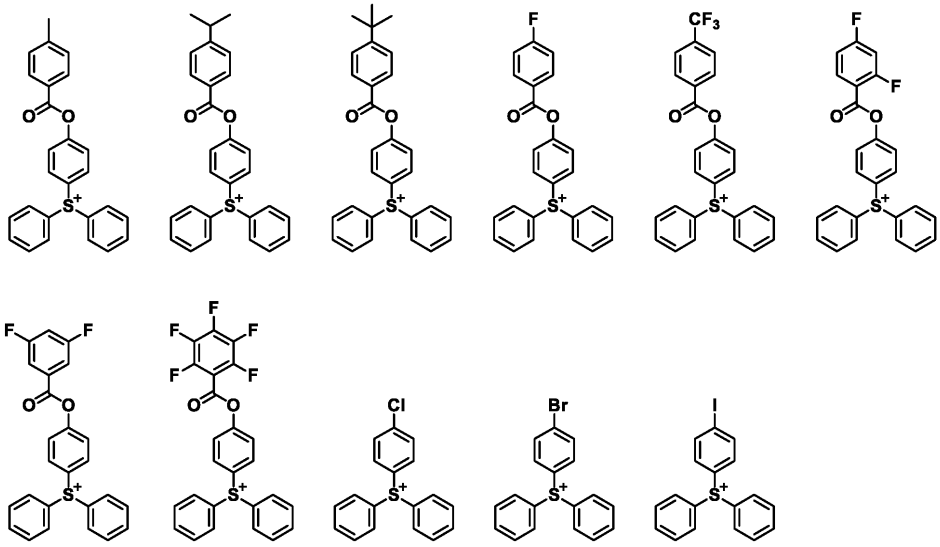
[0230]



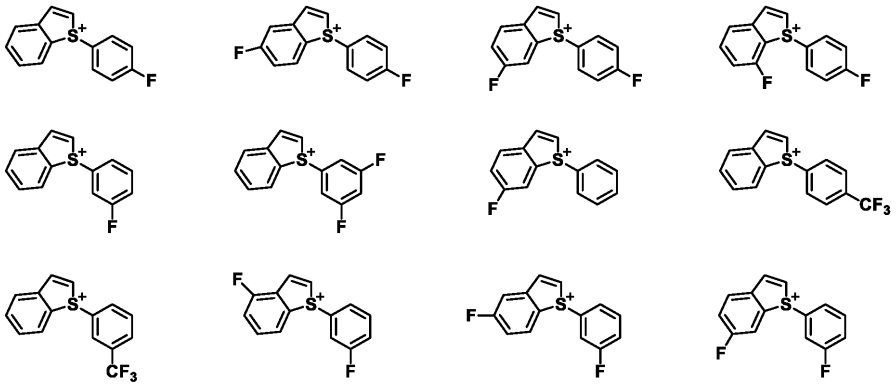
[0231]

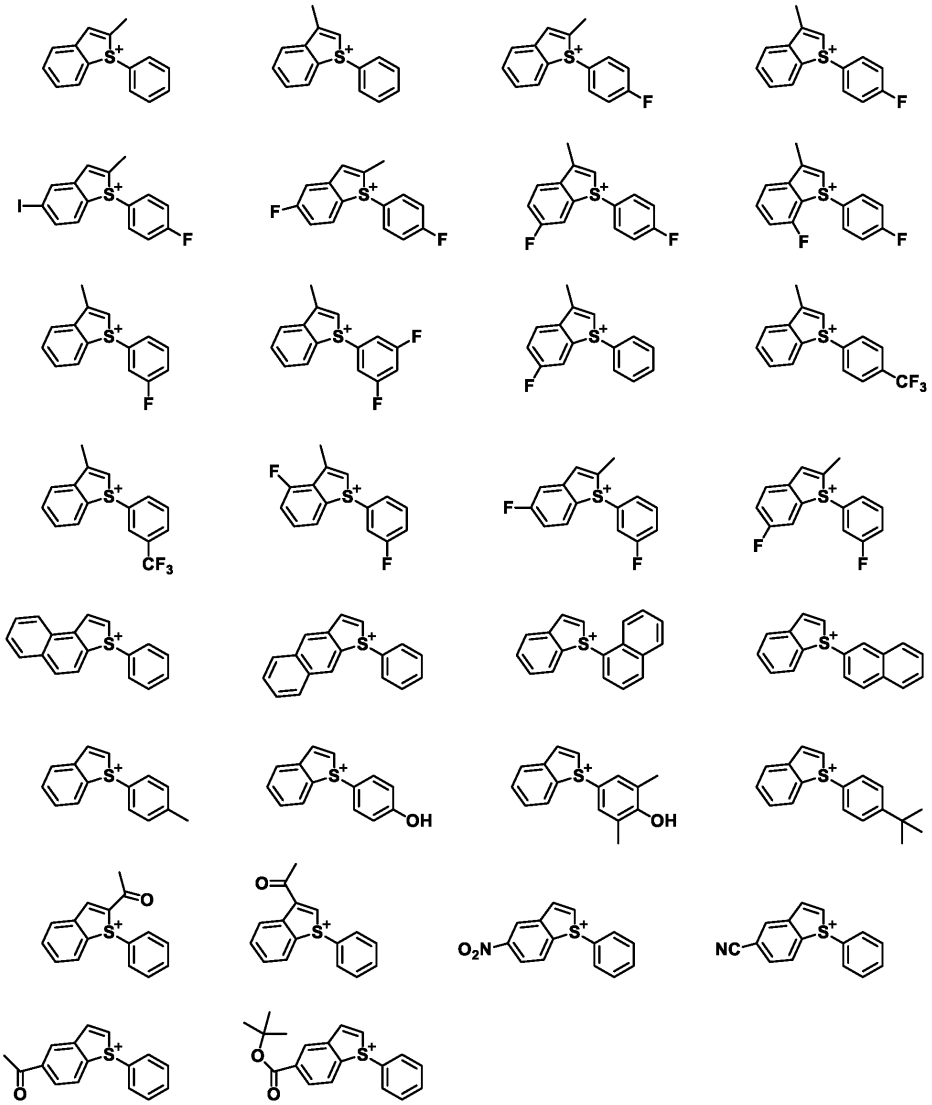


[0232]

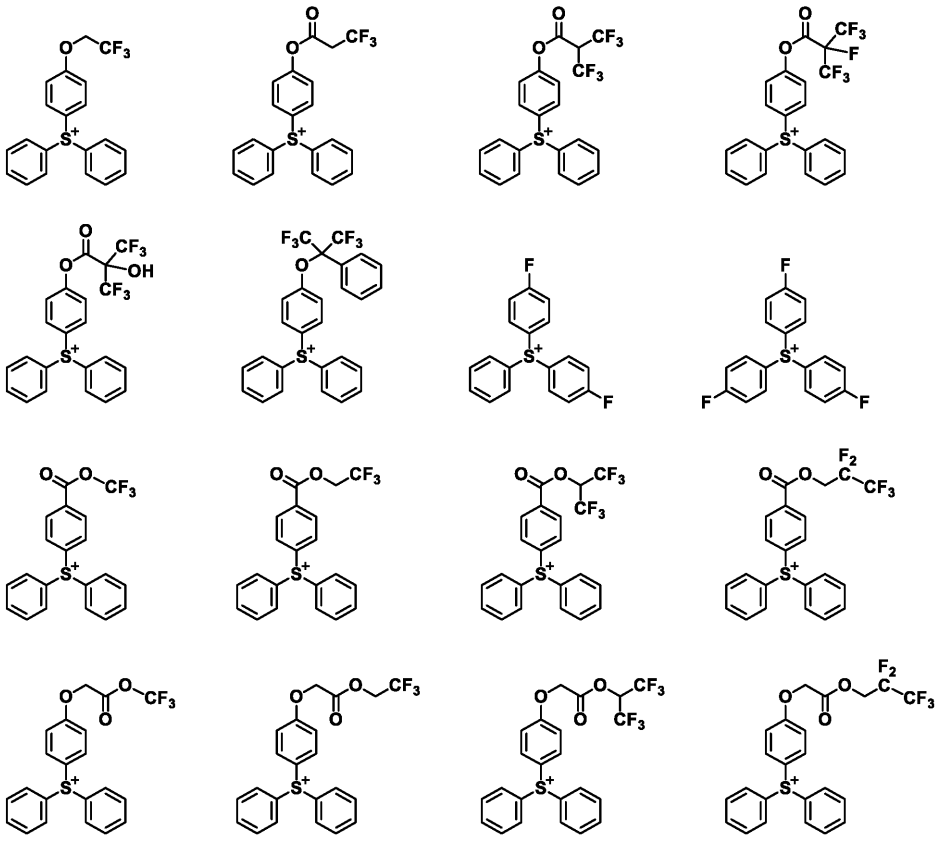


[0233]

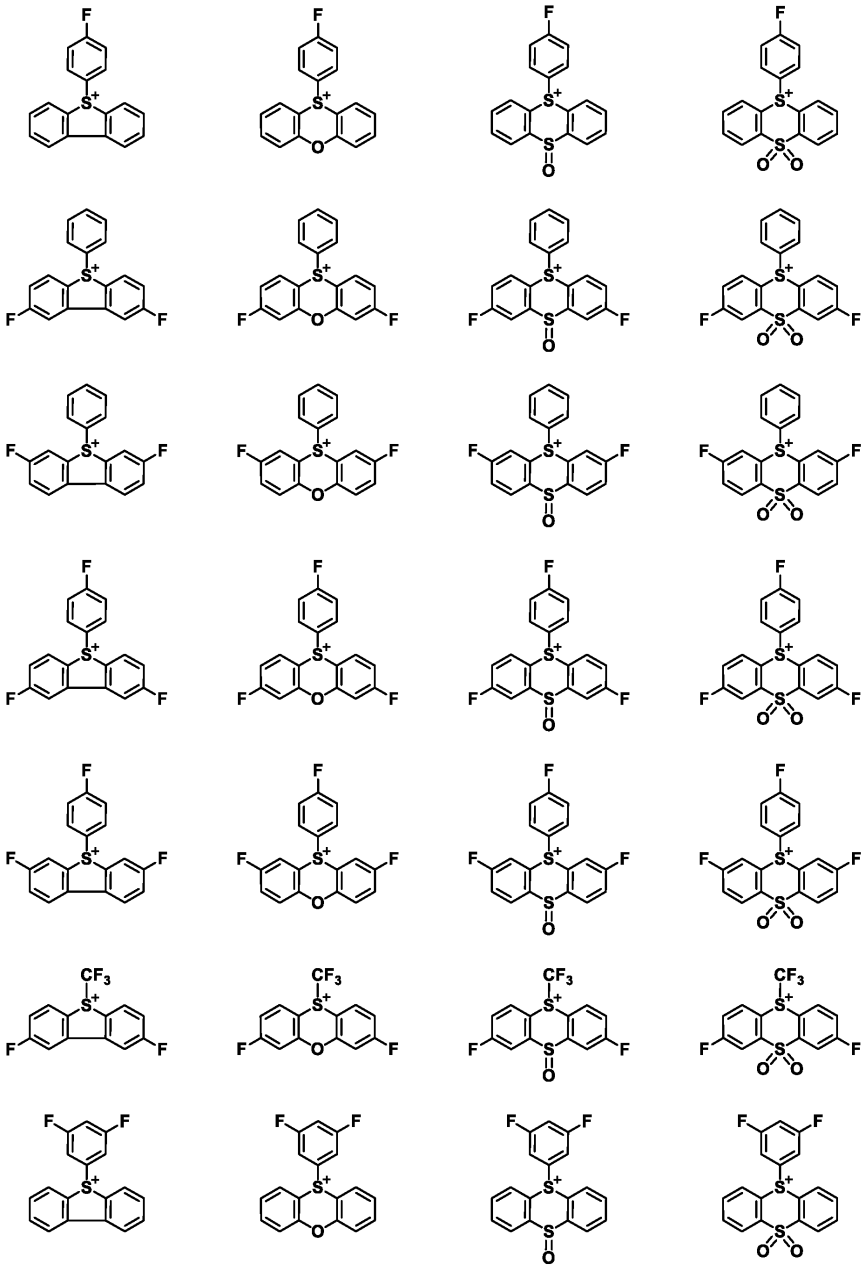




[0234]

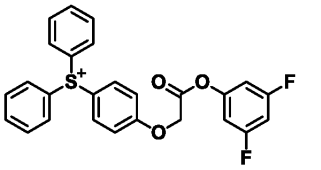
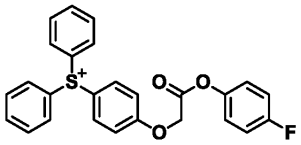
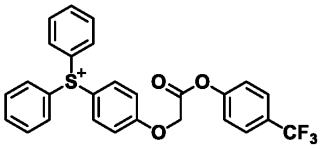
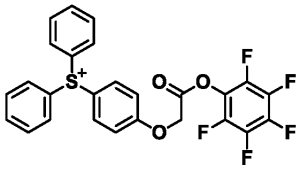
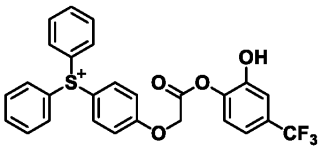
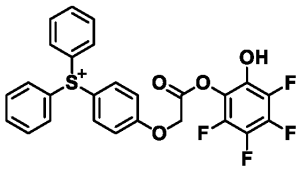


[0235]

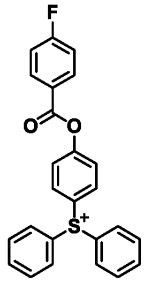
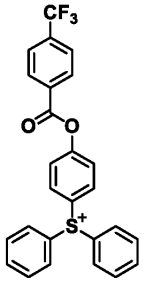
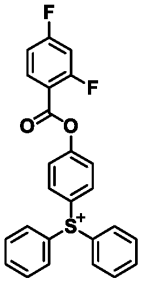
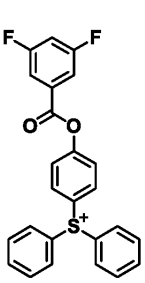
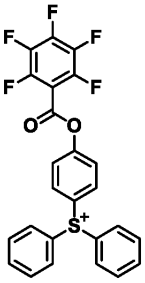
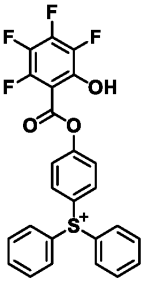
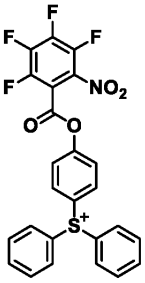
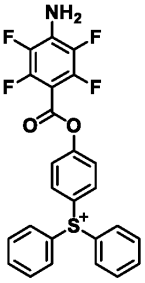


[0236]

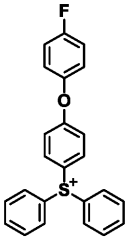
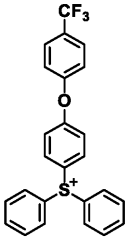
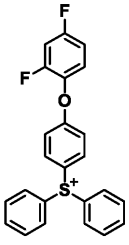
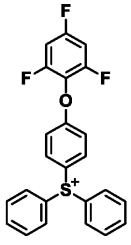
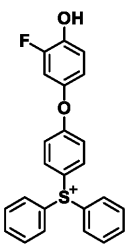
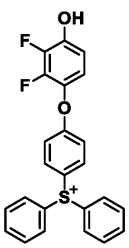
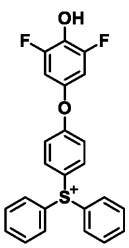
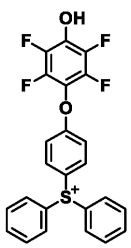
[0237]

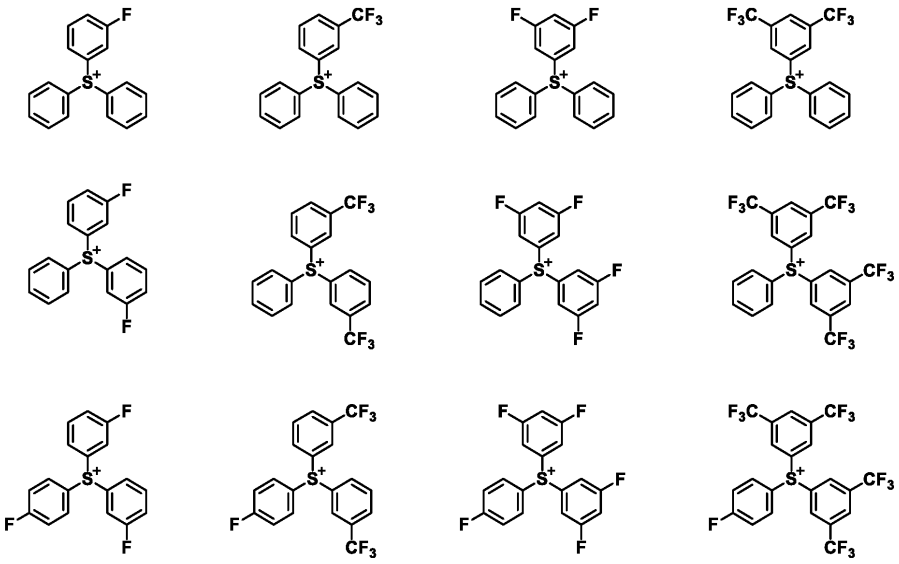
[0238]

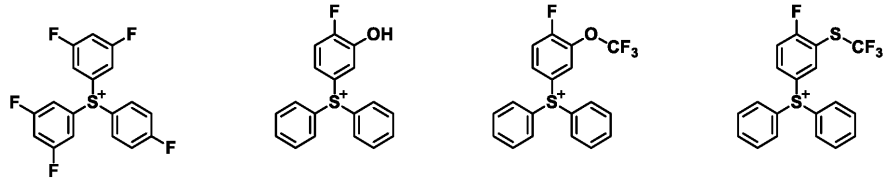
[0239]

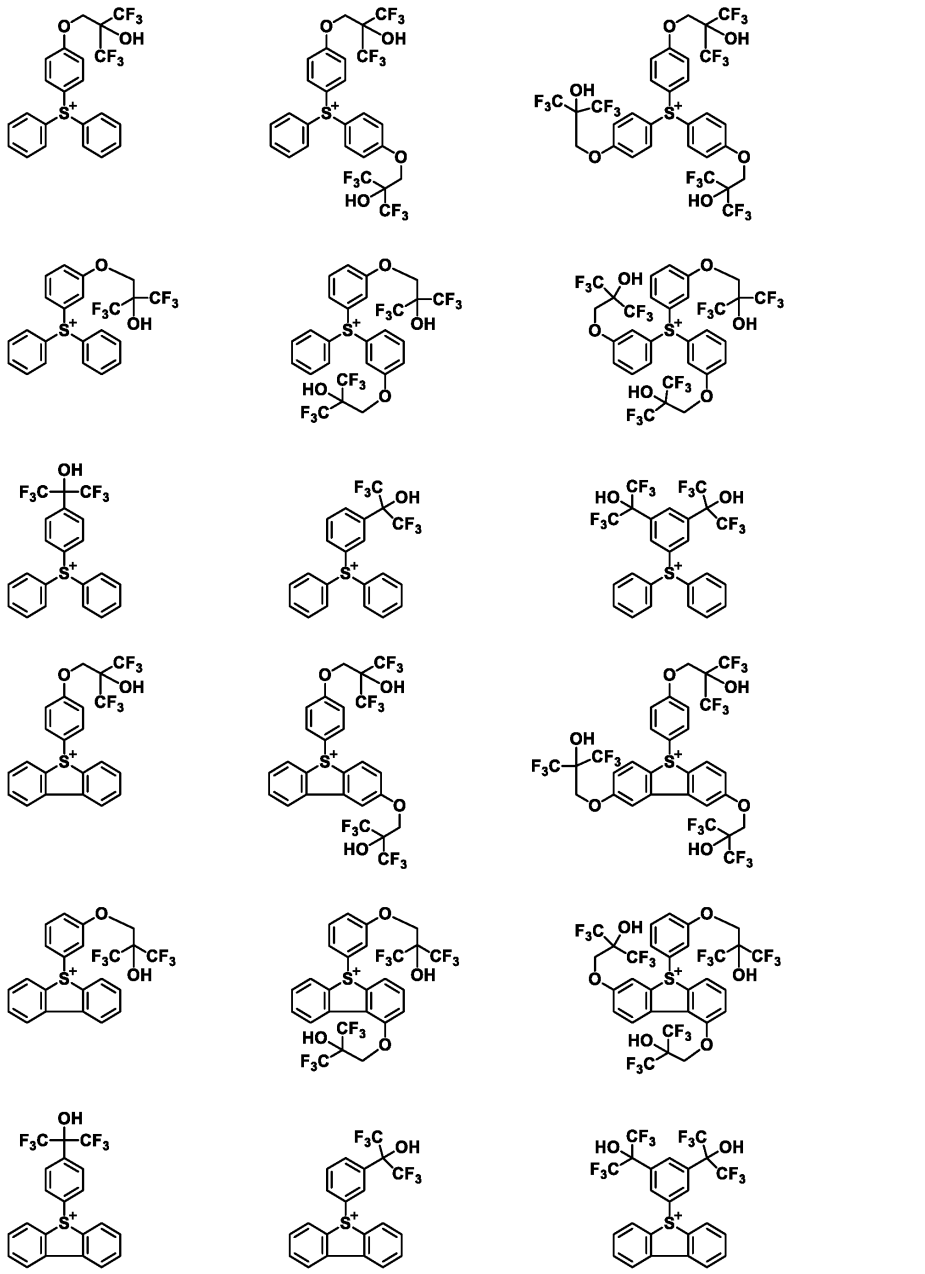









[0240]

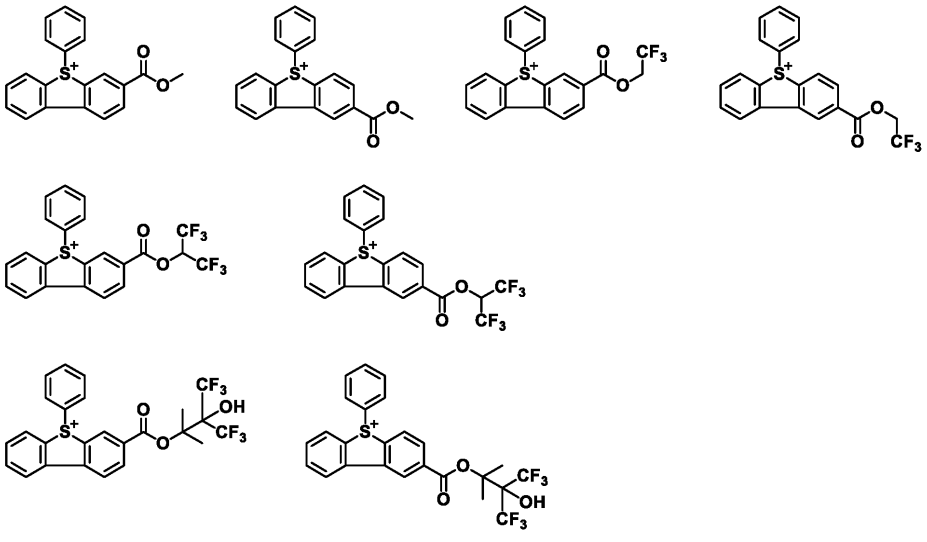


[0241]

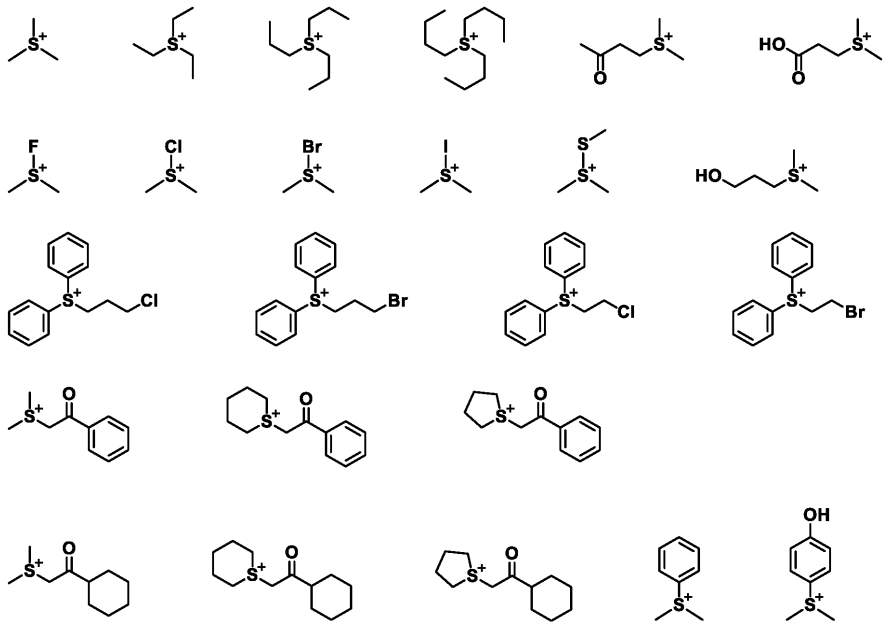




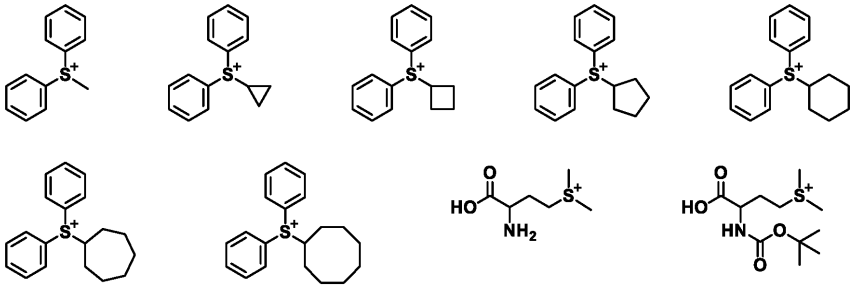
[0242]



[0243]

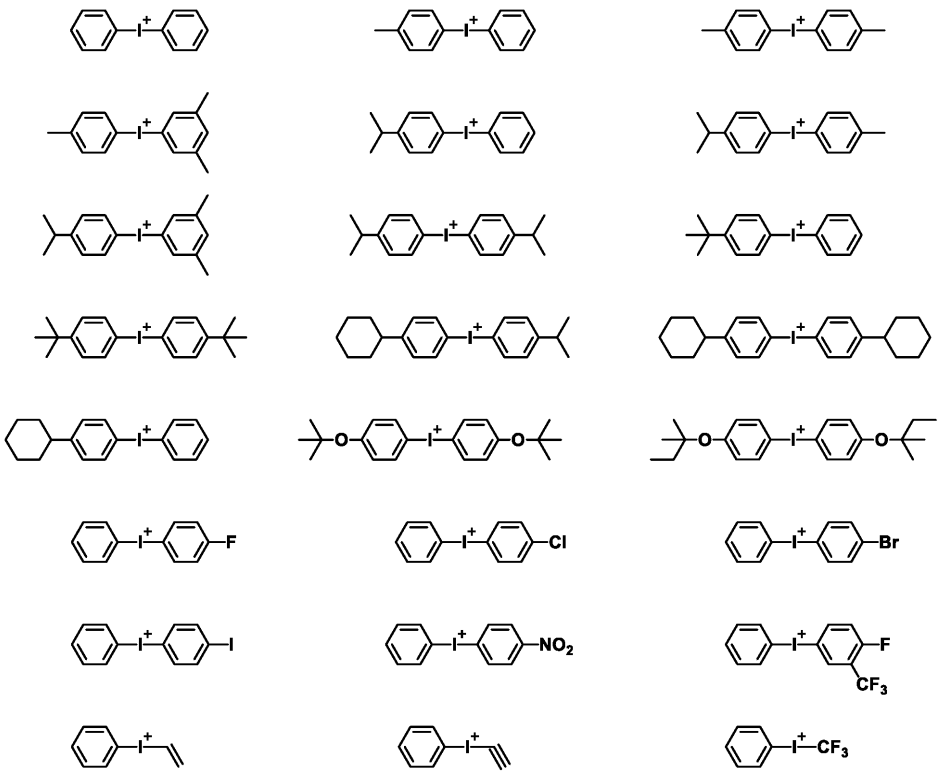


[0244]

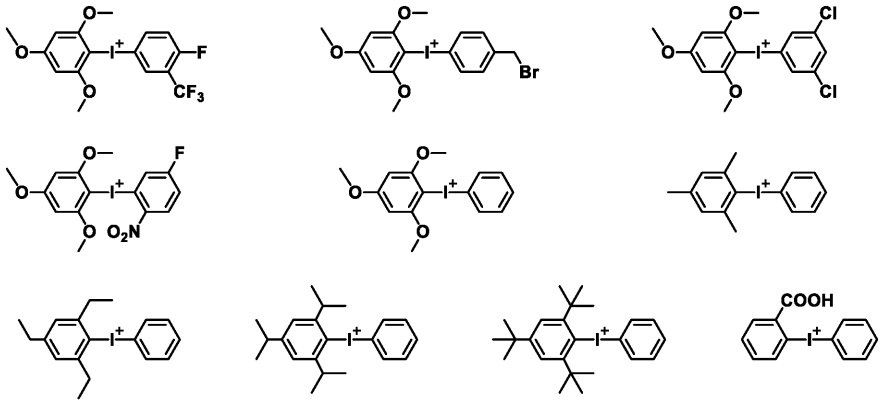


[0245]

[0246] 식 (cation-2)로 표시되는 요오도늄 양이온의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

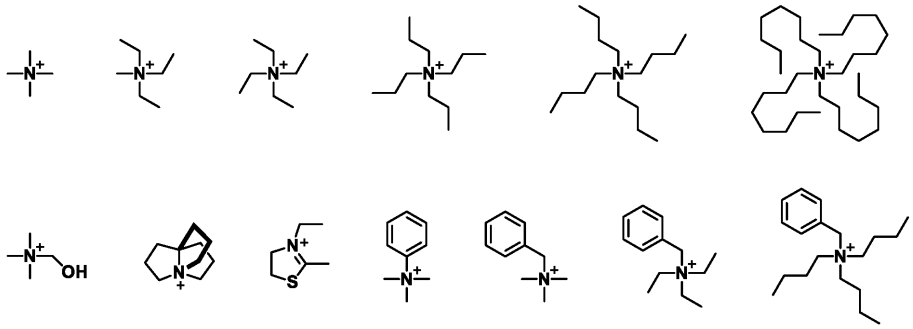


[0247]



[0248]

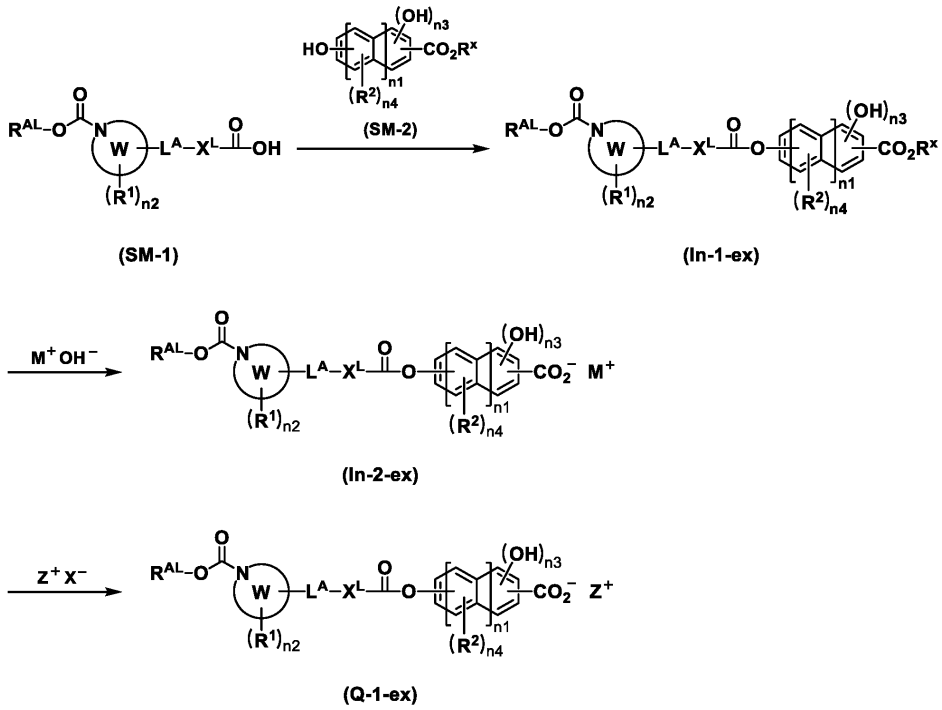
[0249] 식 (cation-3)으로 표시되는 암모늄 양이온의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0250]

[0251] 식 (A)로 표시되는 오늄염의 구체예로서는 상술한 음이온과 양이온의 임의의 조합을 들 수 있다.

[0252] 식 (A)로 표시되는 오늄염은 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예로서 하기 식 (Q-1-ex)로 표시되는 오늄염의 제조 방법에 관해서 설명한다.



[0253]

[0254] (식 중, n1~n4, W, L^A, X^L, R^1, R^2, R^{AL} 및 Z^+는 상기와 같다. R^X는 인접하는 $-CO_2-$와 함께 1급 또는 2급 에스테르를 형성하는 기이다. M^+는 카운터 양이온이다. X^-는 카운터 음이온이다.)

[0255] 제1 공정은 시판품 또는 공지된 합성 방법으로 합성할 수 있는 원료 SM-1과 원료 SM-2의 반응에 의해 중간체 In-1-ex를 얻는 공정이다. 원료 SM-1의 카르복시기와 원료 SM-2의 히드록시기로부터 직접 에스테르 결합을 형성할 때 다양한 축합제를 이용할 수 있다. 이용하는 축합제로서는 N,N'-디시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디이소프로필카르보디이미드, 1-[3-(디메틸아미노)프로필]-3-에틸카르보디이미드, 염산1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 등을 들 수 있지만, 반응 후에 부생성물로서 생성되는 요소 화합물을 제거하기 쉽다는 관점에서, 염산1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드를 사용하는 것이 바람직하다. 반응은, 원료 SM-1과 원료 SM-2를 염화메틸렌 등의 할로겐계 용제에 용해하고, 축합제를 첨가하여 행한다. 촉매로서 4-디메틸아미노피리딘을 첨가하면 반응 속도를 향상시킬 수 있다. 반응 시간은, 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)로 반응을 추적하여 반응을 완결시키는 것이 수율의 점에서 바람직하지만, 통상 12~24시간 정도이다. 반응을 정지한 후, 필요에 따라 부생되는 요소 화합물을 여과 또는 수세로 제거한 후, 반응액을 통상의 수계 처리(aqueous work-up)를 행함으로써 중간체 In-1-ex를 얻을 수 있다. 얻은 중간체 In-1-ex는, 필요하다면 증류, 크로마토그래피, 재결정 등의 통상의 방법에 따라서 정제할 수 있다.

[0256] 제2 공정은 중간체 In-1-ex에 대한 알칼리 가수분해에 의해 중간체 In-2-ex를 얻는 공정이다. 구체적으로는 중간체 In-1-ex 내 카르복실산에스테르를, 알칼리 금속 수산화물염 또는 유기 양이온의 수산화물염을 이용하여 알칼리 가수분해를 행하여, 카르복실산염인 중간체 In-2-ex를 얻는 공정이다. 이용하는 알칼리 금속 수산화물염으로서는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 유기 양이온의 수산화물염으로서는 테트라메틸암모늄히드록시드, 벤질트리메틸암모늄히드록시드 등을 들 수 있다. 반응은, 중간체 In-1-ex를 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르계 용매에 용해하고, 각종 수산화물염의 수용액을 첨가하여 행한다. 반응 시간은, TLC로 반응을 추적하여 반응을 완결시키는 것이 수율의 점에서 바람직하지만, 통상 12~24시간 정도이다. 반응 혼합물로부터 통상의 수계 처리(aqueous work-up)를 행함으로써 중간체 In-2-ex를 얻을 수 있다. 얻은 중간체 In-2-ex는, 필요하다면 크로마토그래피, 재결정 등의 통상의 방법에 따라서 정제할 수 있다.

[0257] 제3 공정은 얻은 중간체 In-2-ex를 Z^+X^-로 표시되는 오늄염과 염 교환시켜 오늄염 Q-1-ex를 얻는 공정이다. 또한, X^-로서는, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온 또는 메틸황산 음이온이, 교환 반응이 정량적으로 진행되기 쉬우므로 바람직하다. 반응의 진행은 TLC로 확인하는 것이 수율의 점에서 바람직하다. 반응 혼합물로부터 통상의 수계 처리(aqueous work-up)를 행함으로써 오늄염 Q-1-ex를 얻을 수 있다. 필요하다면 크로마토그래피, 재결정 등의 통상의 방법에 따라서 정제할 수 있다.

[0258] 상기 스킴에 있어서, 제3 공정의 이온 교환은 공지된 방법으로 용이하게 행할 수 있으며, 예컨대 일본 특허공개 2007-145797호 공보를 참고로 할 수 있다.

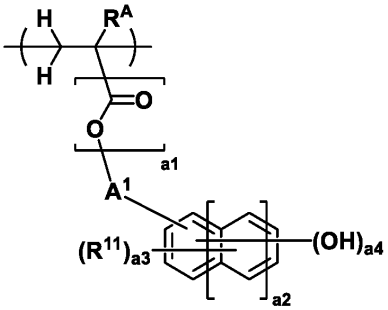
[0259] 또한, 상기 제조 방법은 어디까지나 일례이며, 식 (A)로 표시되는 오늄염의 제조 방법은 이것에 한정되지 않는다.

[0260] 식 (A)로 표시되는 질소 원자 함유 지방족 복소환과 방향족 카르복실산 구조를 갖는 음이온을 포함하는 오늄염은, 켄처로서 작용하여, 노광부에 있어서 산발생제로부터 발생한 강산을 방향족 카르복실산 음이온 부위에서 효과적으로 트랩하고, 질소 원자 함유 지방족 복소환 부위를 보호한 산불안정기가 강산에 의해 탈보호 반응을 일으켜, 염기성이 높은 질소 원자 함유 지방족 복소환식 화합물이 생성된다. 염기성이 높은 질소 원자 함유 지방족 복소환 부위는 미노광부로의 산의 과도한 확산을 억제하고, 카르복실산 음이온 부위는 강산과의 프로톤 교환을 계속적으로 반복한다. 이들의 상승 효과에 의해 노광부와 미노광부의 용해 콘트라스트가 향상되며 또한 강산의 산 확산이 적절하게 제어됨으로써, 미세 패턴 형성에 있어서도 양호한 리소그래피 성능을 달성할 수 있다고 생각된다. 또한, 방향족 카르복실산 구조와 질소 원자 함유 지방족 복소환 부위를 보호한 산불안정기에 의해 적절한 탄소수를 가짐으로써 유기 용제 용해성이 향상되기 때문에, 미노광부로의 알칼리 현상액의 침투, 그에 동반되는 레지스트 패턴의 붕괴나 벗겨짐을 효과적으로 억제할 수 있기 때문에, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물에 적용함으로써 켄처로서 매우 유효하게 기능한다.

[0261] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 중, 상기 켄처의 함유량은, 후술하는 (B) 베이스 폴리머 80 질량부에 대하여 0.1~100 질량부가 바람직하고, 1~50 질량부가 보다 바람직하고, 1~10 질량부가 더욱 바람직하다. 상기 켄처의 함유량이 상기 범위이면, 켄처로서 충분히 기능하여, 감도 저하나 용해성 부족으로 이물이 발생하거나 하는 등의 성능 열화를 일으킬 우려가 없다. 상기 켄처는 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0262] [(B) 베이스 폴리머]

[0263] (B) 성분의 베이스 폴리머는, 하기 식 (B1)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B1이라고도 한다.)를 포함하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 내에서의 용해도가 증대되는 폴리머를 포함하는 것이다.



(B1)

[0264]

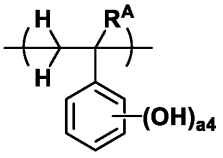
[0265] 식 (B1) 중, a1은 0 또는 1이다. a2는 0~2의 정수이며, 0일 때는 벤젠 골격을, 1일 때는 나프탈렌 골격을, 2일 때는 안트라센 골격을 각각 나타낸다. a3은 $0 \leq a3 \leq 5+2(a2)-a4$를 만족하는 정수이다. a4는 1~3의 정수이다. a2가 0일 때, 바람직하게는 a3은 0~3의 정수이고, a4는 1~3의 정수이며, a2가 1 또는 2일 때, 바람직하게는 a3은 0~4의 정수이고, a4는 1~3의 정수이다.

[0266] 식 (B1) 중, R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0267] 식 (B1) 중, R^{11}은 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다. 상기 포화 히드로카르빌기, 그리고 포화 히드로카르빌옥시기 및 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기의 포화 히드로카르빌부는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이들의 구조 이성체 등의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 이들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 탄소수가 상한 이하이면 알칼리 현상액에 대한 용해성이 양호하다. a3이 2 이상일 때, 각 R^{11}은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0268] 식 (B1) 중, A^1은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 $-CH_2-$의 일부가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드로카르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 이들의 구조 이성체 등의 탄소수 1~10의 알칸디일기; 시클로프로판디일기, 시클로부탄디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기 등의 탄소수 3~10의 환식 포화 히드로카르빌렌기; 이들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 상기 포화 히드로카르빌렌기가 에테르 결합을 포함하는 경우에는, 식 (B1)에서의 a1이 1일 때는 에스테르 산소 원자에 대하여 α 위치의 탄소 원자와 β 위치의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 부위에 들어가더라도 좋다. 또한, a1이 0일 때는 주쇄와 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자로 되어, 이 에테르성 산소 원자에 대하여 α 위치의 탄소 원자와 β 위치의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 부위에 제2 에테르 결합이 들어가더라도 좋다. 또한, 상기 포화 히드로카르빌렌기의 탄소수가 10 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 충분히 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0269] a1이 0이면서 또한 A^1이 단일 결합인 경우, 즉, 방향환이 폴리머의 주쇄에 직접 결합해 있는(즉, 링커($-C(=O)-O-A^1-$)를 갖지 않는) 경우, 반복 단위 B1의 바람직한 예로서는, 3-히드록시스티렌, 4-히드록시스티렌, 5-히드록시-2-비닐나프탈렌, 6-히드록시-2-비닐나프탈렌 등에 유래하는 단위를 들 수 있다. 특히 하기 식 (B1-1)로 표시되는 반복 단위가 바람직하다.

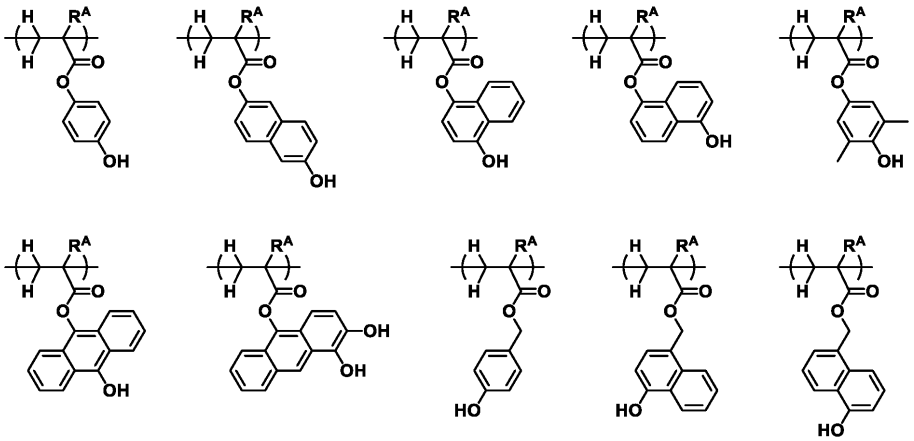


(B1-1)

[0270]

[0271] (식 중, R^A 및 a4는 상기와 같다.)

[0272] a1이 1인(즉, 링커로서 -C(=O)-O-A^1-을 갖는) 경우, 반복 단위 B1의 바람직한 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R^A는 상기와 같다.

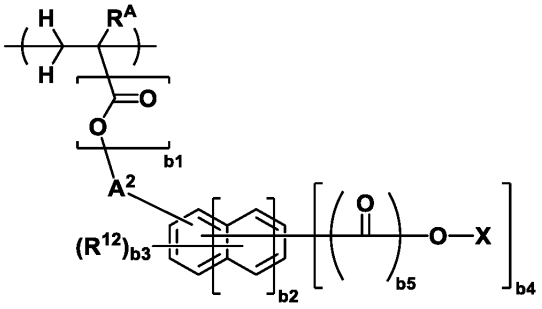


[0273]

[0274] 반복 단위 B1의 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전체 반복 단위 중, 10~95 몰%가 바람직하고, 40~90 몰%가 보다 바람직하다. 단, 후술하는 폴리머에 보다 높은 에칭 내성을 부여하는 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위 및 식 (B4)로 표시되는 반복 단위 중 적어도 1종을 포함하고, 그 단위가 치환기로서 페놀성 히드록시기를 갖는 경우에는, 그 비율도 더하여 상기 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 반복 단위 B1은 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0275] 상기 폴리머는, 포지티브형 레지스트 조성물로서 노광부가 알칼리 현상액에 용해되는 특성을 부여하기 위해서, 산불안정기에 의해 보호된 산성 작용기를 갖는 반복 단위, 즉, 산불안정기에 의해 보호되고, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성으로 되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B2라고도 한다.)를 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 반복 단위 내 산불안정기(보호기)가 산의 작용에 의해 탈보호 반응을 일으키기 때문에, 상기 폴리머가 알칼리 현상액에 대하여 보다 양호한 용해성을 보이는 것으로 된다.

[0276] 반복 단위 B2의 가장 바람직한 것으로서는 하기 식 (B2-1)로 표시되는 것(이하, 반복 단위 B2-1이라고도 한다.)을 들 수 있다.



(B2-1)

[0277]

[0278] 식 (B2-1) 중, b1은 0 또는 1이다. b2는 0~2의 정수이며, 0일 때는 벤젠 골격을, 1일 때는 나프탈렌 골격을, 2일 때는 안트라센 골격을 각각 나타낸다. b3은 0≤b3≤5+2(b2)-b4를 만족하는 정수이다. b4는 1~3의 정수이다. b5는 0 또는 1이다. b2가 0일 때, 바람직하게는 b3은 0~3의 정수이고, b4는 1~3의 정수이며, b2가 1 또는 2일 때, 바람직하게는 b3은 0~4의 정수이고, b4는 1~3의 정수이다.

[0279] 식 (B2-1) 중, R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

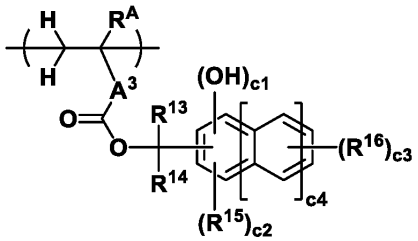
[0280] 식 (B2-1) 중, R^{12}는 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다. 상기 포화 히드로카르빌기, 그리고 포화 히드로카르빌옥시기 및 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기의 포화 히드로카르빌부는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이들의 구조 이성체 등의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 이들

을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 탄소수가 상한 이하이면 알칼리 현상액에 대한 용해성이 양호하다. b3이 2 이상일 때, 각 R^{12}는 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0281] 식 (B2-1) 중, A^{2}는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 $-CH_2-$의 일부가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드로카르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 이들의 구조 이성체 등의 탄소수 1~10의 알칸디일기; 시클로프로판디일기, 시클로부탄디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기 등의 탄소수 3~10의 환식 포화 히드로카르빌렌기; 이들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 상기 포화 히드로카르빌렌기가 에테르 결합을 포함하는 경우에는, 식 (B2-1)에서의 b1이 1일 때는 에스테르 산소 원자에 대하여 α 위치의 탄소 원자와 β 위치의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 부위에 들어가더라도 좋다. 또한, b1이 0일 때는 주쇄와 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자로 되어, 이 에테르성 산소 원자에 대하여 α 위치의 탄소 원자와 β 위치의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 부위에 제2 에테르 결합이 들어가더라도 좋다. 또한, 상기 포화 히드로카르빌렌기의 탄소수가 10 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 충분히 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0282] 식 (B2-1) 중, X는 b4가 1일 때는 산불안정기이고, b4가 2 또는 3일 때는 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 하나는 산불안정기이다. 즉, 반복 단위 B2-1은, 방향환에 결합한 페놀성 히드록시기 중 적어도 하나가 산불안정기로 보호된 것, 혹은 방향환에 결합한 카르복시기가 산불안정기로 보호된 것이다. 상기 산불안정기로서는, 이미 공지된 다수의 화학 증폭 레지스트 조성물에서 이용되어 온, 산에 의해서 탈리하여 산성기를 부여하는 것이라면 특별히 한정되지 않고서 어느 것이나 사용할 수 있다. 상기 산불안정기의 구체예로서는, 식 (A)의 설명에서 R^{AL}로 표시되는 산불안정기로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 또한, 상기 산불안정기의 다른 예로서는, 페놀성 히드록시기의 수소 원자가 $-CH_2COO-$(제3급 포화 히드로카르빌기)로 치환된 것을 사용할 수도 있다. 이때 상기 제3급 포화 히드로카르빌기로서는 상술한 페놀성 히드록시기의 보호에 이용하는 제3급 포화 히드로카르빌기와 같은 것을 사용할 수 있다.

[0283] 또한, 반복 단위 B2로서 하기 식 (B2-2)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B2-2라고도 한다.)도 들 수 있다. 반복 단위 B2-2는, 노광부의 용해 속도가 높아지기 때문에, 현상 로딩에 있어서의 선폭 변동에 대하여 양호한 성능을 부여하는 산불안정기 함유 단위로서 유용한 선택지이다.



(B2-2)

[0284]

[0285] 식 (B2-2) 중, c1은 0~2의 정수이다. c2는 0~2의 정수이다. c3은 0~5의 정수이다. c4는 0~2의 정수이다.

[0286] 식 (B2-2) 중, R^{A}는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

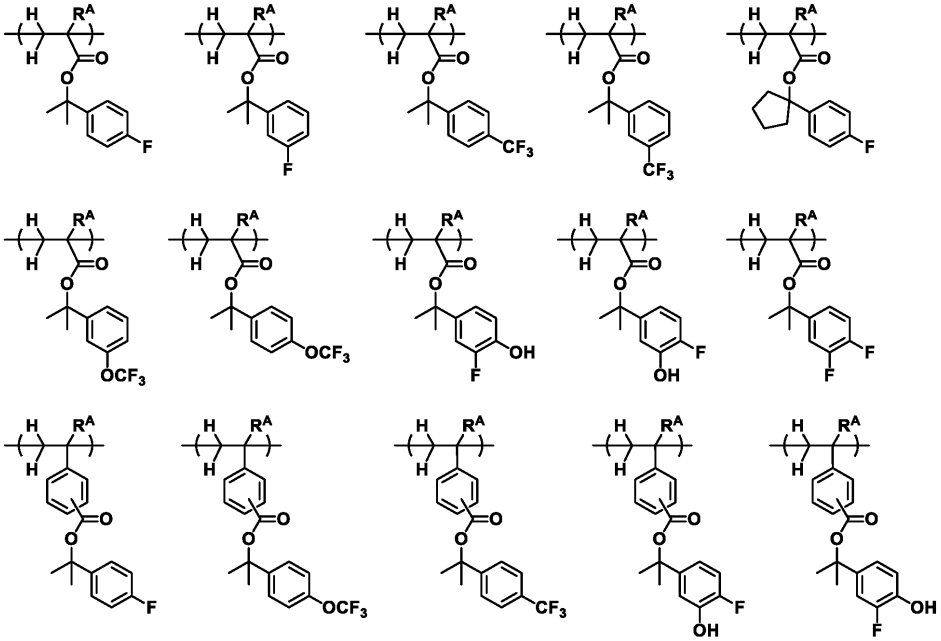
[0287] 식 (B2-2) 중, R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이며, R^{13}과 R^{14}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0288] 식 (B2-2) 중, R^{15}는 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수 1~5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화알콕시기이다.

[0289] 식 (B2-2) 중, R^{16}은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드로카르빌기이다.

[0290] 식 (B2-2) 중, A^{3}은 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 *-C(=O)-O-A^{31}-이다. A^{31}은 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 지방족 히드로카르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

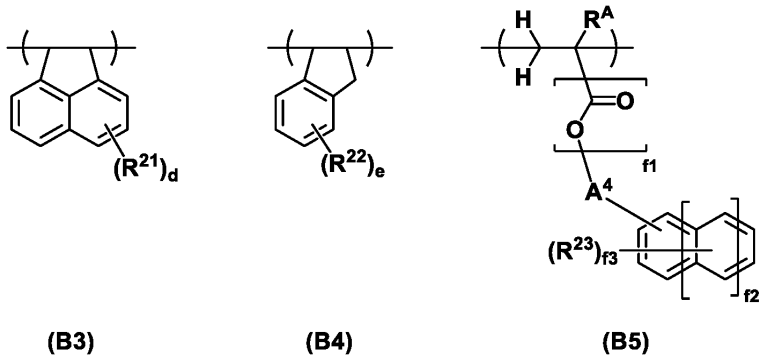
[0291] 반복 단위 B2-2의 바람직한 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R^A는 상기와 같다.



[0292]

[0293] 반복 단위 B2의 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전체 반복 단위 중, 5~50 몰%가 바람직하다. 반복 단위 B2는 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0294] 상기 폴리머는 하기 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B3이라고도 한다.), 하기 식 (B4)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B4라고도 한다.) 및 하기 식 (B5)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B5라고도 한다.)에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하여도 좋다.



(B3) (B4) (B5)

[0295]

[0296] 식 (B3) 및 (B4) 중, d 및 e는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다.

[0297] 식 (B3) 및 (B4) 중, R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 히드록시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드로카르빌기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드로카르빌옥시기 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기이다. 상기 포화 히드로카르빌기, 포화 히드로카르빌옥시기 및 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. d가 2 이상일 때, 각 R^{21}은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다. e가 2 이상일 때, 각 R^{22}는 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0298] 식 (B5) 중, f1은 0 또는 1이다. f2는 0~2의 정수이며, 0일 때는 벤젠 골격을, 1일 때는 나프탈렌 골격을, 2일 때는 안트라센 골격을 각각 나타낸다. f3은 0~5의 정수이다. f2가 0일 때, f3은 바람직하게는 0~3의 정수이고, f2가 1 또는 2일 때, f3은 바람직하게는 0~4의 정수이다.

[0299] 식 (B5) 중, R^A는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0300] 식 (B5) 중, R^{23}은 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌옥시히드로카르빌기, 탄소수 2~20의 포화 히드로카르빌티오히드로카르빌기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌술피닐기 또는 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌술포닐기이다. 상기 포화 히드로카르빌기, 포화 히드로카르빌옥시기, 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 포화 히드로카르빌옥시히드로카르빌기, 포화 히드로카르빌티오히드로카르빌기, 포화 히드로카르빌술피닐기 및 포화 히드로카르빌술포닐기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. f3이 2 이상일 때, 각 R^{23}은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0301] R^{23}으로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 이들의 구조 이성체 등의 포화 히드로카르빌기; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 이들의 탄화수소부의 구조 이성체 등의 포화 히드로카르빌옥시기가 바람직하다. 이들 중, 특히 메틸기, 에틸기, 메톡시기 및 에톡시기가 유용하다.

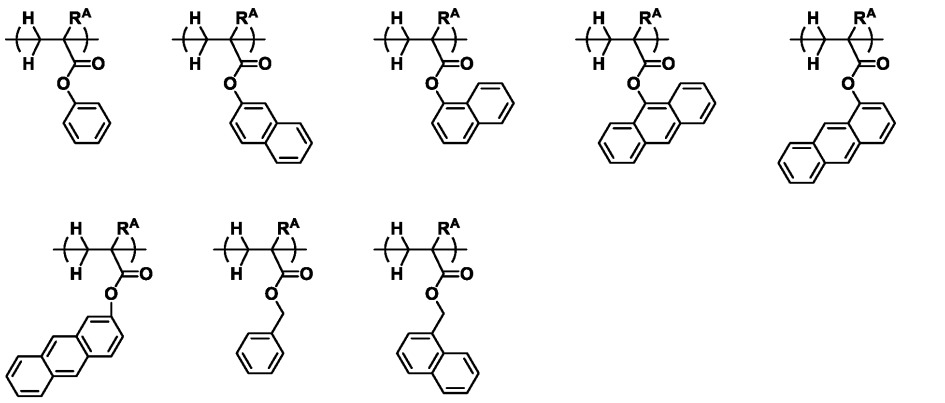
[0302] 또한, 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기는, 폴리머의 중합 후에도 용이하게 화학수식법으로 도입할 수 있고, 베이스 폴리머의 알칼리 현상액에 대한 용해성의 미세 조정에 이용할 수 있다. 상기 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기로서는, 메틸카르보닐옥시기, 에틸카르보닐옥시기, 프로필카르보닐옥시기, 부틸카르보닐옥시기, 펜틸카르보닐옥시기, 헥실카르보닐옥시기, 시클로펜틸카르보닐옥시기, 시클로헥실카르보닐옥시기, 벤조일옥시기, 이들의 탄화수소부의 구조 이성체 등을 들 수 있다. 탄소수가 20 이하이면, 베이스 폴리머로서의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 제어·조정하는 효과(주로 내리는 효과)를 적절한 것으로 할 수 있어, 스컴(현상 결함)의 발생을 억제할 수 있다.

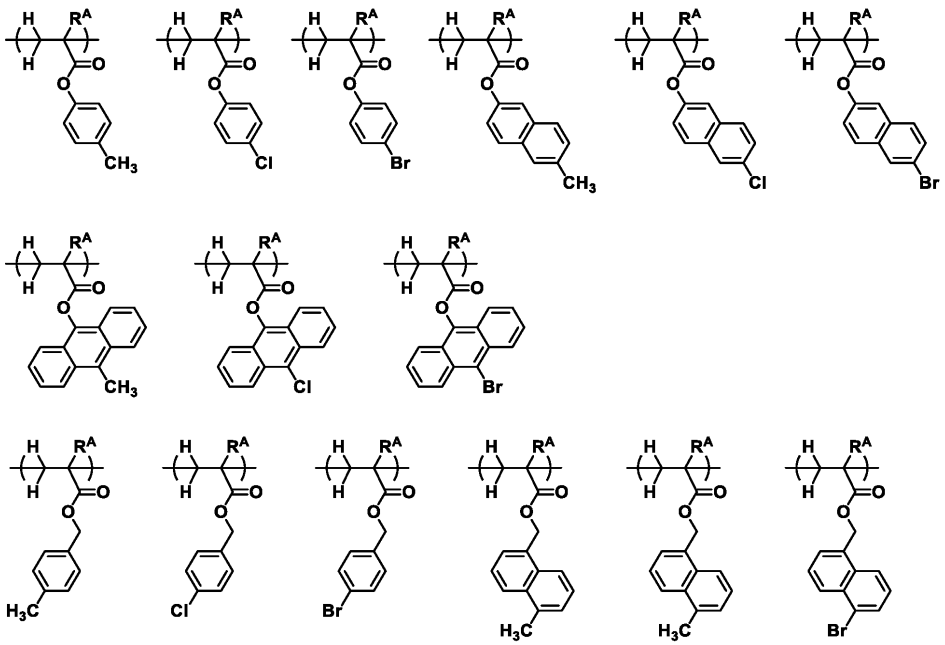
[0303] 상술한 바람직한 치환기 중에서 특히 모노머로서 준비하기 쉽고 유용한 치환기로서는 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 메틸기, 에틸기, 메톡시기 등을 들 수 있다.

[0304] 식 (B5) 중, A^4는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이며, 이 포화 히드로카르빌렌기의 $-CH_2-$의 일부가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드로카르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 이들의 구조 이성체 등의 탄소수 1~10의 알칸디일기; 시클로프로판디일기, 시클로부탄디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기 등의 탄소수 3~10의 환식 포화 히드로카르빌렌기; 이들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 상기 포화 히드로카르빌렌기가 에테르 결합을 포함하는 경우에는, 식 (B5)에서의 f1이 1일 때는 에스테르 산소 원자에 대하여 α 위치의 탄소 원자와 β 위치의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 부위에 들어가더라도 좋다. 또한, f1이 0일 때는 주쇄와 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자로 되어, 이 에테르성 산소 원자에 대하여 α 위치의 탄소 원자와 β 위치의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 부위에 제2 에테르 결합이 들어가더라도 좋다. 또한, 상기 포화 히드로카르빌렌기의 탄소수가 10 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 충분히 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0305] f1이 0이면서 또한 A^4가 단일 결합인 경우, 즉, 방향환이 폴리머의 주쇄에 직접 결합한(즉, 링커(-C(=O)-O-A^4-)를 갖지 않는) 경우, 반복 단위 B5의 바람직한 예로서는, 스티렌, 4-클로로스티렌, 4-메틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-브로모스티렌, 4-아세톡시스티렌, 2-히드록시프로필스티렌, 2-비닐나프탈렌, 3-비닐나프탈렌 등에 유래하는 단위를 들 수 있다.

[0306] 또한, f1이 1인 경우(즉, 링커로서 -C(=O)-O-A^4-를 갖는 경우), 반복 단위 B5의 바람직한 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R^A는 상기와 같다.

[0307] 

[0308] 

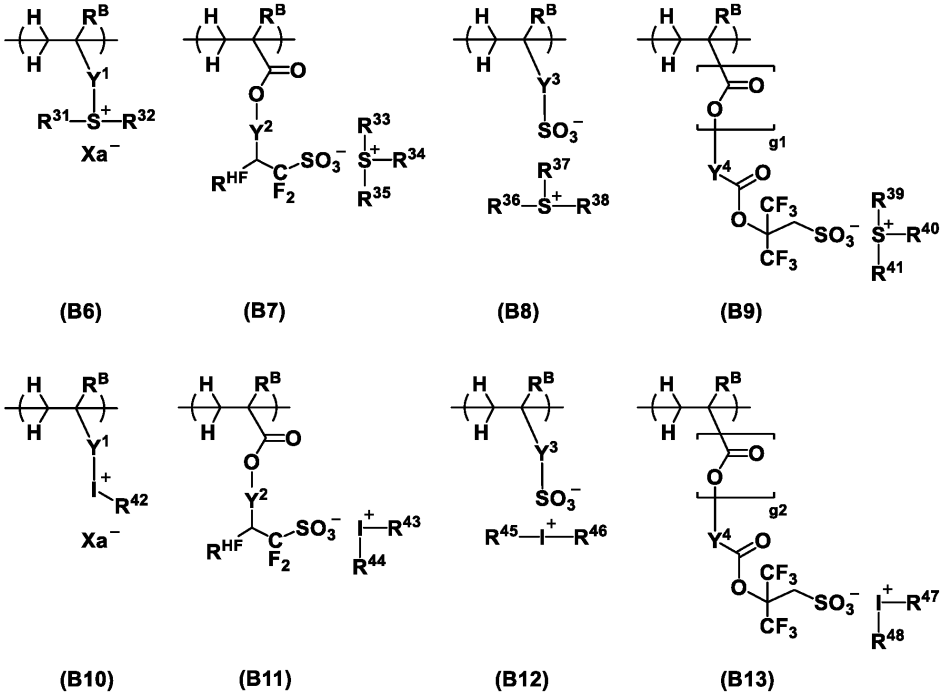
[0309] 반복 단위 B3~B5 중 적어도 1종을 상기 폴리머의 구성 단위로서 사용한 경우에는, 방향환이 갖는 에칭 내성에 더하여 주쇄에 고리 구조가 가해짐에 따른 에칭 내성이나 패턴 검사 시의 EB 조사 내성을 높인다고 하는 효과를 얻을 수 있다.

[0310] 반복 단위 B3~B5의 함유량은, 에칭 내성을 향상시킨다고 하는 효과를 얻기 위해서는, 상기 폴리머를 구성하는 전체 반복 단위 중, 5 몰% 이상이 바람직하다. 또한, 반복 단위 B3~B5의 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전체 반복 단위 중, 35 몰% 이하인 것이 바람직하고, 30 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. 작용기를 갖지 않는 경우나 작용기가 히드록시기 이외인 경우의 도입량이 35 몰% 이하이면, 현상 결함이 발생할 우려가 없기 때문에 바람직하다. 반복 단위 B3~B5는 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

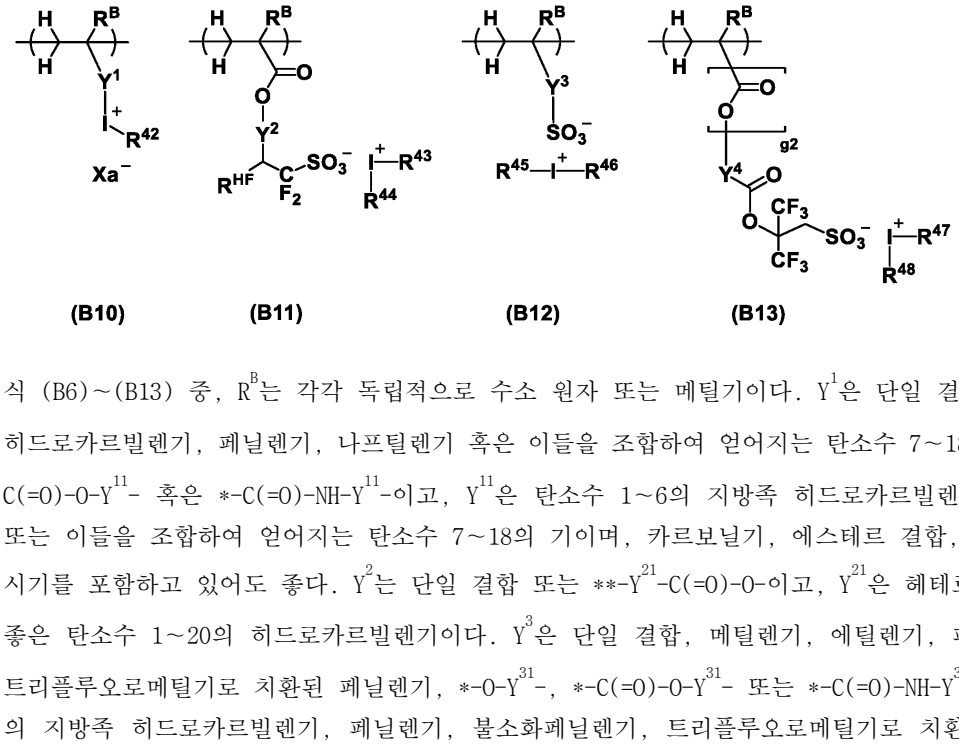
[0311] 상기 폴리머는, 반복 단위 B1과 반복 단위 B2와 반복 단위 B3~B5에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이, 높은 에칭 내성과 해상성의 양립이 우수하다고 하는 점에서 바람직하다. 이때, 이들 반복 단위가, 상기 폴리머를 구성하는 전체 반복 단위 중, 60 몰% 이상 포함되는 것이 바람직하고, 70 몰% 이상 포함되는 것이 보다 바람직하고, 80 몰% 이상 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[0312] 상기 폴리머는, 하기 식 (B6)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B6이라고도 한다.), 하기 식 (B7)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B7이라고도 한다.), 하기 식 (B8)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B8이라고도 한다.), 하기 식 (B9)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B9라고도 한다.), 하기 식 (B10)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B10이라고도 한다.), 하기 식 (B11)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B11이라고도 한다.), 하기 식 (B12)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B12라고도 한다.) 및 하기 식 (B13)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B13이라고도 한다.)에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하여도 좋다. 이 경우, 산 확산을 효과적으로 억제할 수 있고, 해상성이 향상되며 또한 LER이 저감된 패턴을 얻을 수 있

다.



(B6) (B7) (B8) (B9)



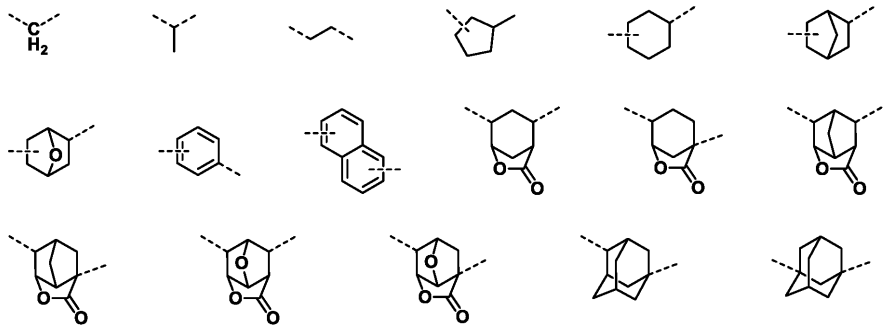
(B10) (B11) (B12) (B13)

[0313]

[0314] 식 (B6)~(B13) 중, R^B는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. Y^1은 단일 결합, 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기, 또는 *-O-Y^{11}-, *-C(=O)-O-Y^{11}- 혹은 *-C(=O)-NH-Y^{11}-이고, Y^{11}은 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. Y^2는 단일 결합 또는 **-Y^{21}-C(=O)-O-이고, Y^{21}은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌렌기이다. Y^3은 단일 결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, *-O-Y^{31}-, *-C(=O)-O-Y^{31}- 또는 *-C(=O)-NH-Y^{31}-이다. Y^{31}은 탄소수 1~6의 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~20의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고, **는 식 중의 산소 원자와의 결합손이다. Y^4는 단일 결합, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드로카르빌렌기이다. g1 및 g2는 각각 독립적으로 0 또는 1이지만, Y^4가 단일 결합일 때, g1 및 g2는 0이다.

[0315] 식 (B6) 및 (B10) 중, Xa^-는 비구핵성 반대 이온이다. Xa^-로 표시되는 비구핵성 반대 이온의 예로서는 일본 특허공개 2010-113209호 공보나 일본 특허공개 2007-145797호 공보에 기재된 것을 들 수 있다.

[0316] 식 (B7) 및 (B11) 중, Y^2가 -Y^{21}-C(=O)-O-일 때, Y^{21}로 표시되는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 히드로카르빌렌기로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

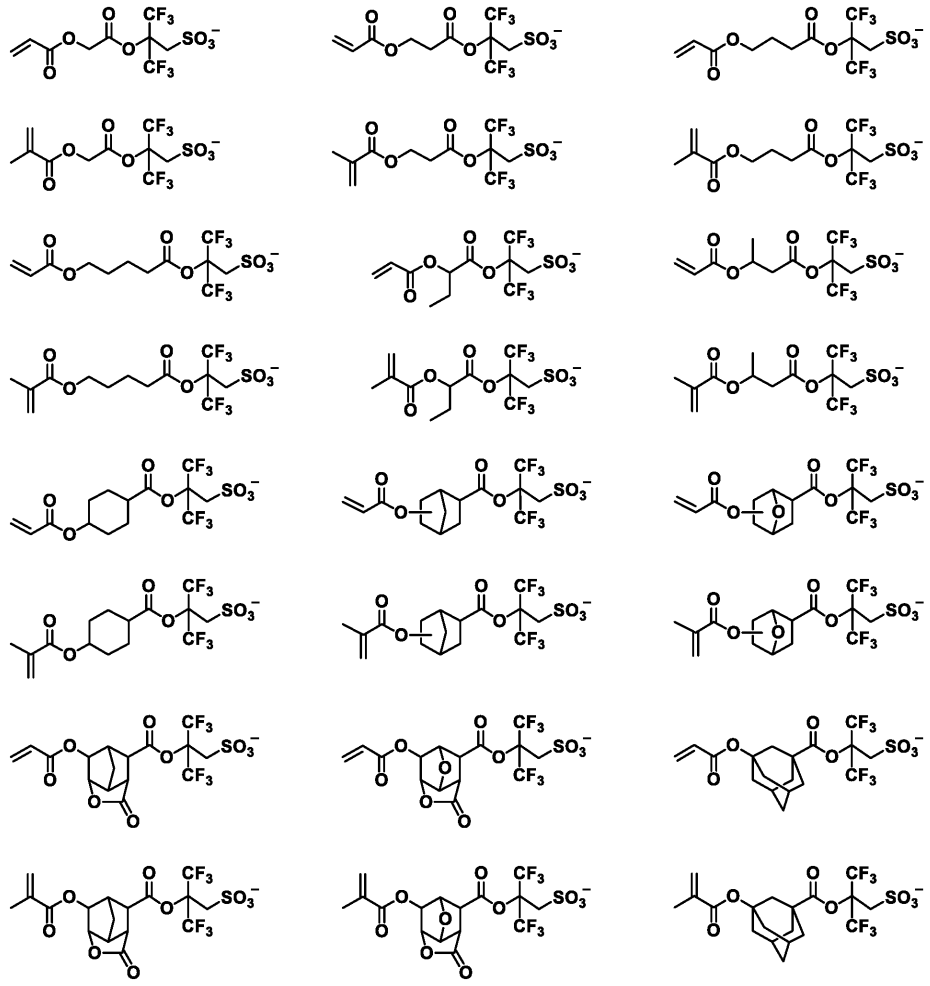


[0317]

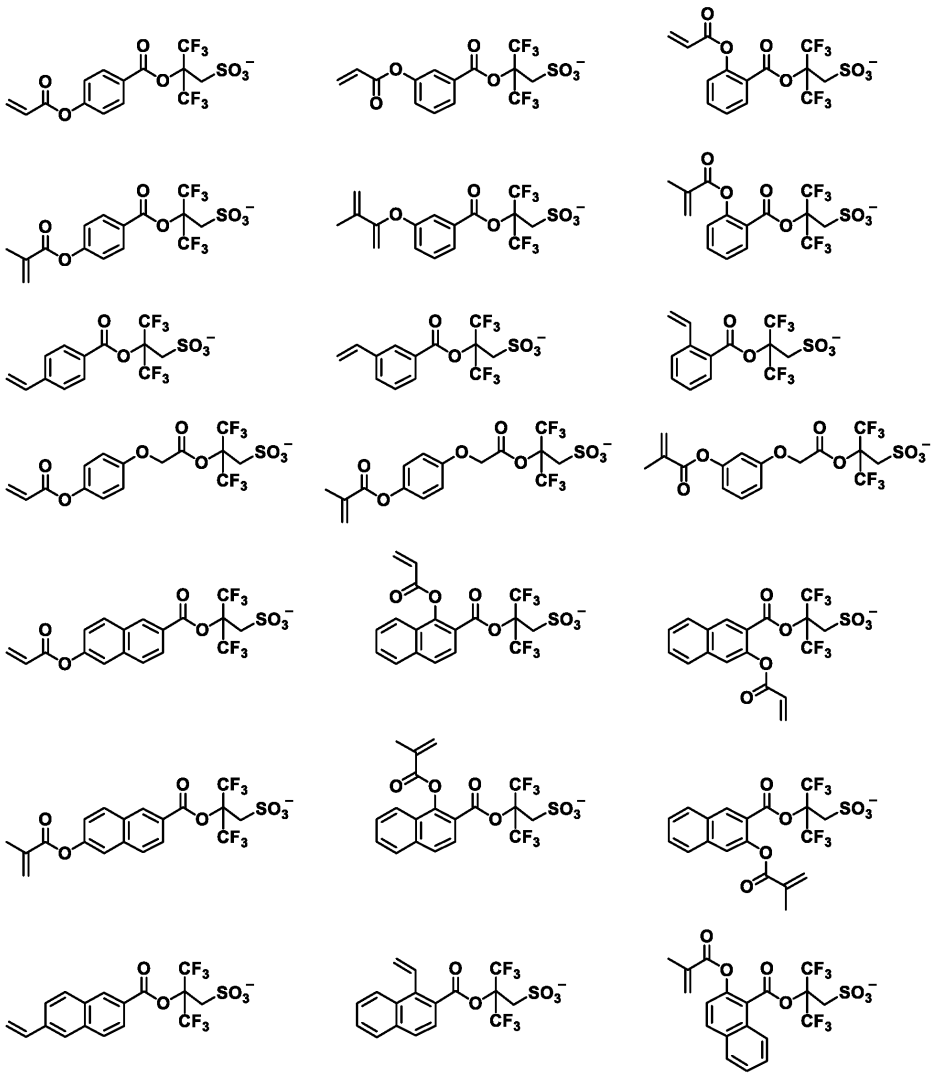
[0318] (식 중, 파선은 결합손이다.)

[0319] 식 (B7) 및 (B11) 중, R^{HF}는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. 반복 단위 B7 및 B11에 있어서, R^{HF}가 수소 원자인 경우의 구체예로서는 일본 특허공개 2010-116550호 공보에 기재된 것을 들 수 있고, R^{HF}가 트리플루오로메틸기인 경우의 구체예로서는 일본 특허공개 2010-77404호 공보에 기재된 것을 들 수 있다. 반복 단위 B8 및 B12로서는 일본 특허공개 2012-246265호 공보나 일본 특허공개 2012-246426호 공보에 기재된 것을 들 수 있다.

[0320] 반복 단위 B9 또는 B13을 부여하는 모노머의 음이온의 바람직한 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0321]



[0322]

[0323] 식 (B6)~(B13) 중, R^{31}~R^{48}은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드로카르빌기이다. 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. 상기 할로겐 원자 및 히드로카르빌기의 구체예로서는 식 (cation-1)~(cation-3)의 설명에서 R^{c1}~R^{c9}로 표시되는 할로겐 원자 및 히드로카르빌기로서 각각 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 또한, 상기 히드로카르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드로카르빌기의 $-CH_2-$의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술톤환, 카르복실산무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0324] 또한, R^{31} 및 R^{32}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R^{33} 및 R^{34}, R^{36} 및 R^{37} 또는 R^{39} 및 R^{40}이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 이때 형성되는 고리로서는, 식 (cation-1)의 설명에서 R^{c1} 및 R^{c2}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 형성할 수 있는 고리로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0325] 반복 단위 B7~B9의 술포늄 양이온의 구체예로서는 식 (cation-1)로 표시되는 술포늄 양이온으로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 반복 단위 B11~B13의 요오도늄 양이온의 구체예로서는 식 (cation-2)로 표시되는 요오도늄 양이온으로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0326] 반복 단위 B6~B13은 고에너지선의 조사에 의해 산을 발생시키는 단위이다. 이들 단위가 폴리머 내에 포함됨으

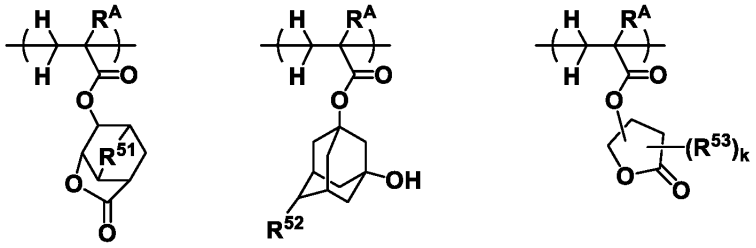
로써 산 확산이 적절히 억제되어, LER 및 CDU가 개선된 패턴을 얻을 수 있다고 생각된다. 또한, 이들 단위가 폴리머에 포함되어 있음으로써, 진공 내에서의 베이크 시에, 노광부로부터 산이 휘발하여 미노광부에 재부착된다고 하는 현상이 억제되어, LER 및 CDU의 개선이나, 미노광부에서의 원하지 않는 탈보호화 반응 억제에 의한 패턴 결함의 저감 등에 효과적이라고 생각된다.

[0327] 상기 폴리머가 반복 단위 B6~B13을 포함하는 경우, 그 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전체 반복 단위 중, 0.5~30 몰%가 바람직하다. 반복 단위 B6~B13은 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0328] (B) 베이스 폴리머는, 반복 단위 B1에 더하여 반복 단위 B6~B13에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 폴리머와, 반복 단위 B1을 포함하며 반복 단위 B6~B13을 포함하지 않는 폴리머의 혼합물이라도 좋다. 이때, 반복 단위 B6~B13을 포함하지 않는 폴리머의 함유량은, 반복 단위 B6~B13을 포함하는 폴리머 100 질량부에 대하여 2~5000 질량부가 바람직하고, 10~1000 질량부가 보다 바람직하다.

[0329] 상기 폴리머는, 상용되는, 산불안정기로 보호된 (메트)아크릴산에스테르 단위나, 락톤 구조, 페놀성 히드록시기 이외의 히드록시기 등의 밀착성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단위를 포함하여도 좋다. 이들 반복 단위에 의해서 레지스트막의 특성을 미세 조정할 수 있지만, 이들 단위를 포함하지 않아도 좋다.

[0330] 상기 밀착성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단위의 예로서 하기 식 (B14)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B14라고도 한다.), 하기 식 (B15)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B15라고도 한다.) 및 하기 식 (B16)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B16이라고도 한다.)를 들 수 있다. 이들 단위는, 산성을 보이지 않아, 기판에 대한 밀착성을 부여하는 단위나 용해성을 조정하는 단위로서 보조적으로 이용할 수 있다.



(B14) (B15) (B16)

[0331]

[0332] 식 (B14)~(B16) 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{51}은 -O- 또는 메틸렌기이다. R^{52}는 수소 원자 또는 히드록시기이다. R^{53}은 탄소수 1~4의 포화 히드로카르빌기이다. k는 0~3의 정수이다.

[0333] 반복 단위 B14~B16을 포함하는 경우, 그 함유량은, 상기 폴리머를 구성하는 전체 반복 단위 중, 0~30 몰%가 바람직하고, 0~20 몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 B14~B16은 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0334] 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 마스크 제작에 사용하는 경우, 최첨단 세대에서의 도포 막 두께는 150 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다. 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 구성하는 베이스 폴리머의 알칼리 현상액(예컨대 2.38 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액)에 대한 용해 속도는, 일반적으로 레지스트 잔사에 의한 결함을 보다 적게 하기 위해서 강현상(强現像) 프로세스인 경우가 많으며, 미세 패턴을 형성시키기 위해서 바람직하게는 10 nm/분 이하, 보다 바람직하게는 5 nm/분 이하이다. 또한, 예컨대 웨이퍼로부터 LSI 칩을 제작하는 경우에는, EUV 노광 프로세스로 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 사용할 때는, 50 nm 이하와 같은 세선을 패터닝할 필요가 있기 때문에 도포 막 두께를 100 nm 이하로 하는 경우가 많고, 박막이므로 현상에 의해서 패턴의 열화가 생각되기 때문에, 상기 폴리머의 용해 속도는 바람직하게는 10 nm/분 이하, 보다 바람직하게는 5 nm/분 이하이다.

[0335] 상기 폴리머는, 공지된 방법에 의해서, 필요에 따라서 보호기로 보호한 각 모노머를 공중합시키고, 그 후 필요에 따라서 탈보호 반응을 행함으로써 합성할 수 있다. 공중합 반응은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 라디칼 중합, 음이온 중합이다. 이들 방법에 관해서는 일본 특허공개 2004-115630호 공보를 참고로 할 수 있다.

[0336] 상기 폴리머는 중량 평균 분자량(Mw)이 1000~50000인 것이 바람직하고, 2000~20000인 것이 더욱 바람직하다.

Mw가 1000 이상이면, 종래 알려진 것과 같이, 패턴의 헤드가 둥글어져 해상력이 저하하며 또한 LER 및 CDU가 열화하는 것과 같은 현상이 생길 우려가 없다. 한편, Mw가 50000 이하이면, 특히 패턴 선폭이 100 nm 이하인 패턴을 형성하는 경우에는 LER 및 CDU가 열화할 우려가 없다. 또한, 본 발명에서 Mw는 테트라히드로푸란(THF) 또는 디메틸포름아미드(DMF)를 용제로서 이용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 측정값이다.

[0337] 상기 폴리머는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0~2.0, 특히 1.0~1.8로 협분산(狭分散)인 것이 바람직하다. 이와 같이 협분산인 경우에는, 현상 후, 패턴 상에 이물이 생기거나, 패턴 형상이 악화하거나 하는 일이 없다.

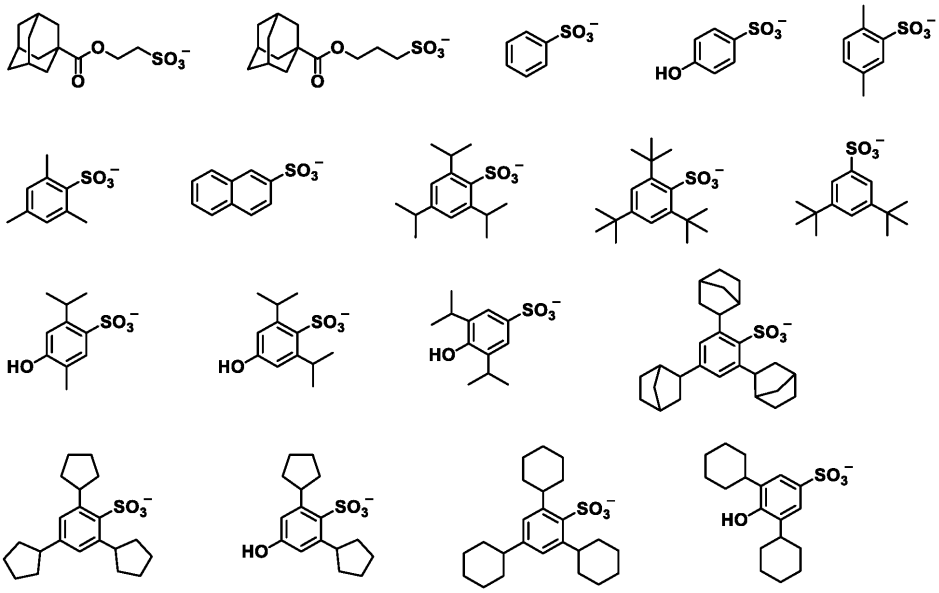
[0338] [(C) 광산발생제]

[0339] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은 (C) 성분으로서 광산발생제를 포함하여도 좋다. 상기 광산발생제는 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. 적합한 광산발생제로서는 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-O-술포네이트형 산발생제 등이 있다.

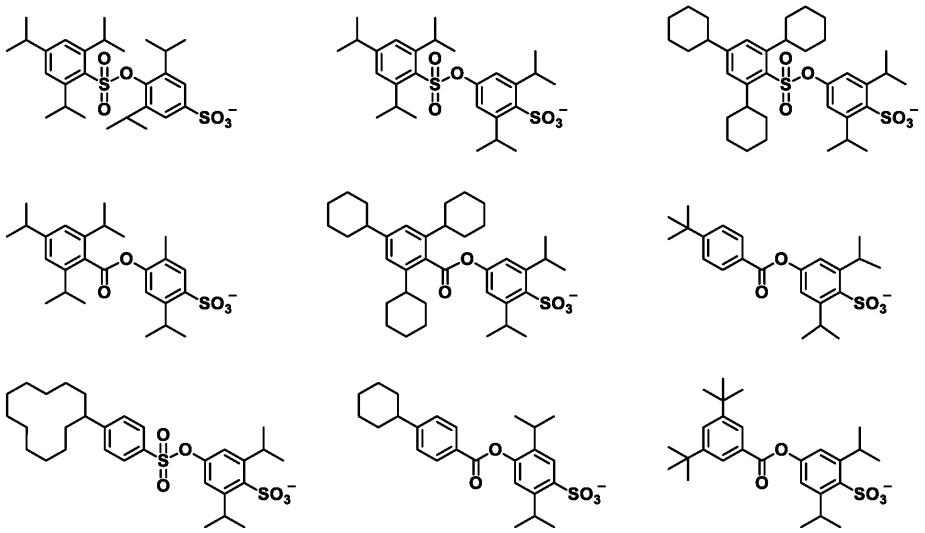
[0340] 상기 광산발생제의 구체예로서는, 노나플루오로부탄술포네이트나, 일본 특허공개 2012-189977호 공보의 단락 [0247]~[0251]에 기재된 부분불소화술포네이트, 일본 특허공개 2013-101271호 공보의 단락 [0261]~[0265]에 기재된 부분불소화술포네이트, 일본 특허공개 2008-111103호 공보의 단락 [0122]~[0142], 일본 특허공개 2010-215608호 공보의 단락 [0080]~[0081]에 기재된 것 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아릴술포네이트형 또는 알칸술포네이트형 광산발생제가, 반복 단위 B2의 산불안정기를 탈보호하는 데 적절한 강도의 산을 발생시키기 때문에 바람직하다.

[0341] 또한, 상기 광산발생제를 (A) 성분의 켄처와 조합함으로써 LER 및 CDU를 개선한다고 하는 효과를 얻기 위해서, 광산발생제로부터 발생하는 산의 pKa는 -3.0 이상이며, -3.0~2.0의 범위인 것이 바람직하고, -2.0~1.5의 범위인 것이 보다 바람직하다.

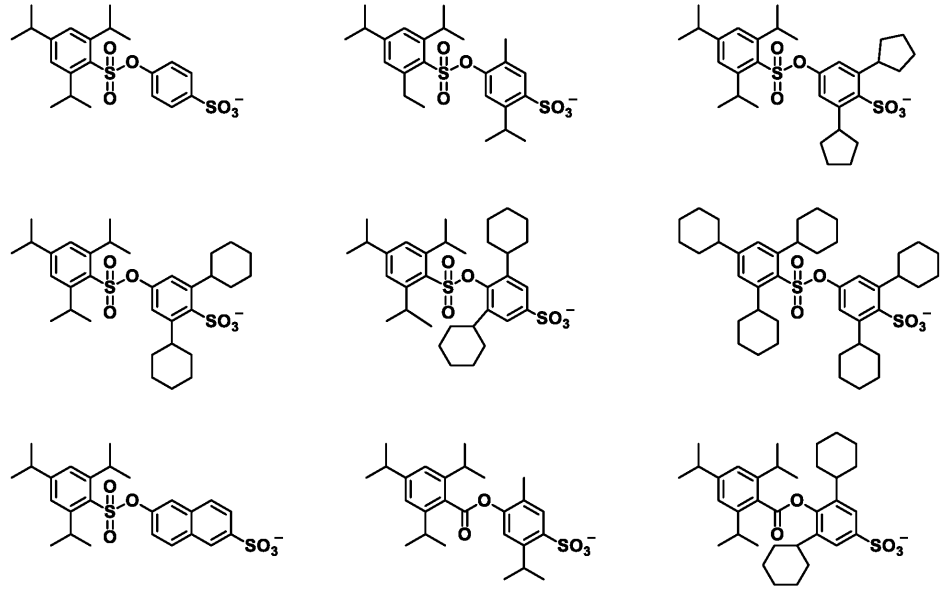
[0342] 상기 광산발생제로서는 이하에 나타내는 음이온을 갖는 염 화합물이 바람직하다.

[0343] 

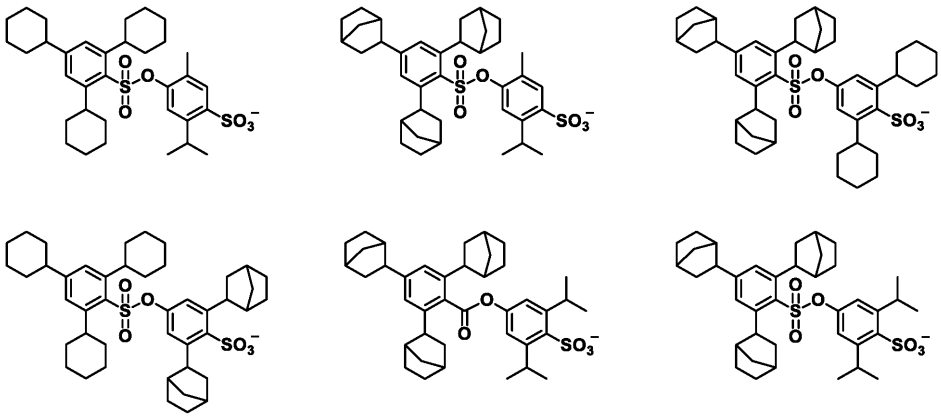
[0344]

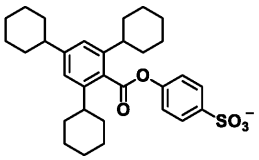
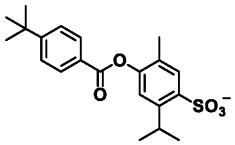
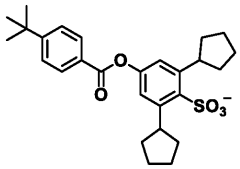
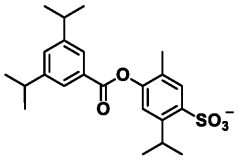
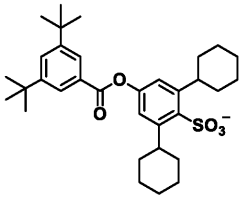
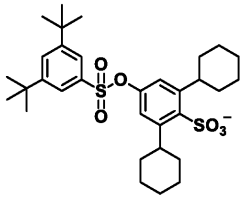
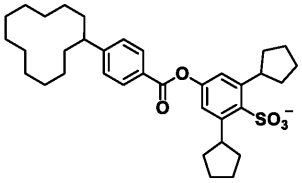
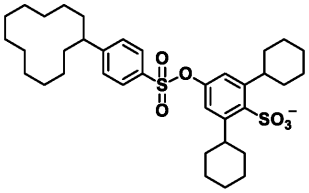
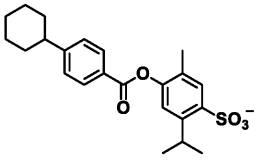


[0345]

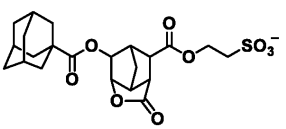
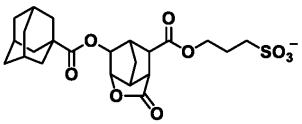
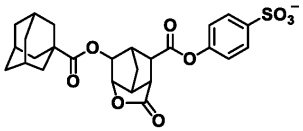
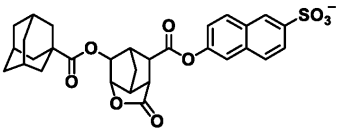
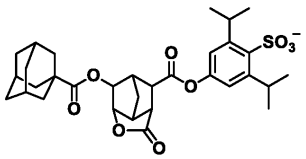
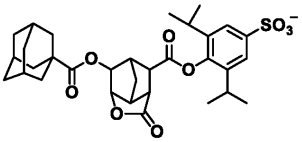
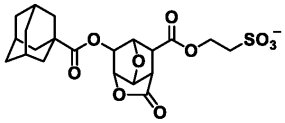
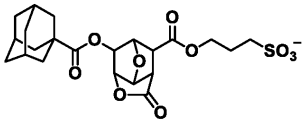
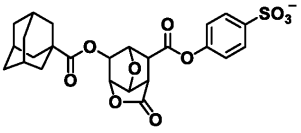
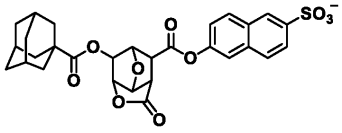
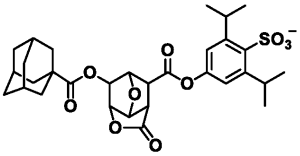
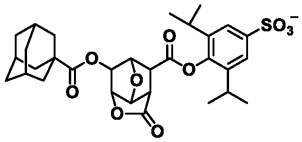


[0346]

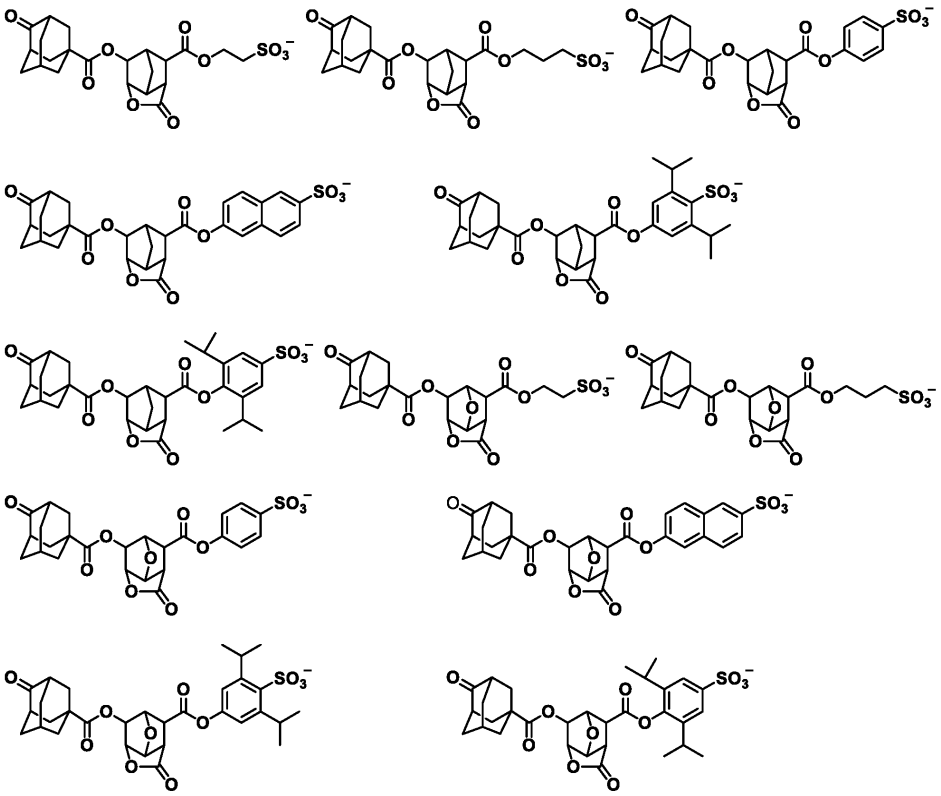


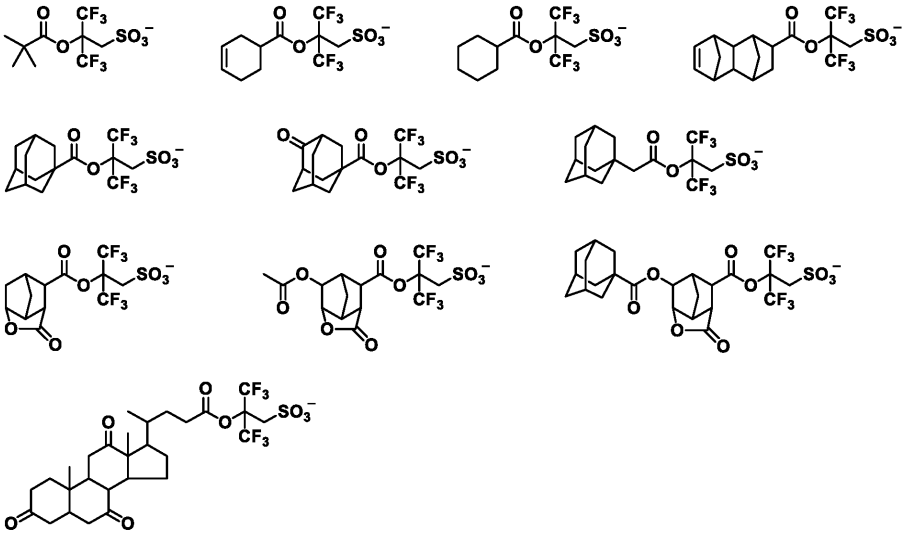
[0347]

[0348]



[0349]



[0350]

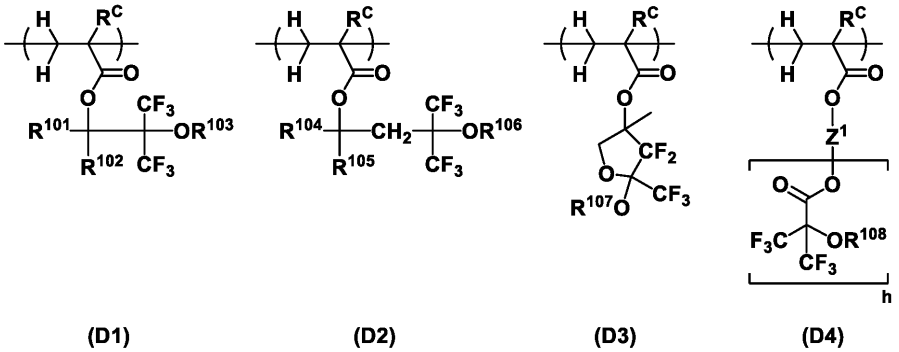
[0351] 상기 음이온과 쌍을 이루는 양이온으로서는, 식 (cation-1)로 표시되는 술포늄 양이온으로서 예시한 것이나, 식 (cation-2)로 표시되는 요오도늄 양이온으로서 예시한 것을 들 수 있다.

[0352] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (C) 광산발생제를 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80 질량부에 대하여 1~30 질량부가 바람직하고, 2~20 질량부가 보다 바람직하다. 또한, 베이스 폴리머가 반복 단위 B6~B13을 포함하는 경우(즉, 폴리머 바운드형 산발생제인 경우)에는, (C) 광산발생제의 배합을 생략하여도 좋다. (C) 광산발생제는 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

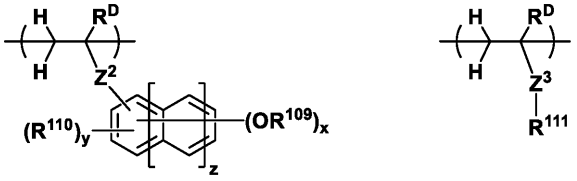
[0353] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (A) 성분의 켄처와 (C) 성분의 광산발생제를 포함하는 경우, 켄처에 대한 광산발생제의 함유 비율((C)/(A))이 질량비로 6 미만이 되도록 포함되는 것이 바람직하고, 5 미만이 되도록 포함되는 것이 보다 바람직하고, 4 미만이 되도록 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물에 포함되는 켄처에 대한 광산발생제의 함유 비율이 상기 범위이면, 산 확산을 충분히 억제할 수 있게 되어, 우수한 해상성이나 치수 균일성을 얻을 수 있다.

[0354] [(D) 불소 원자 함유 폴리머]

[0355] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 고콘트라스트화나, 고에너지선 조사에 있어서의 산의 케미컬 플레어를 억제하여, 대전방지막 재료를 레지스트막 상에 도포하는 프로세스에 있어서의 대전방지막으로부터의 산의 믹싱을 차폐하여, 예기치 않은 불필요한 패턴의 열화를 억제할 목적으로, (D) 성분으로서 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D1이라고도 한다.), 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D2라고도 한다.), 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D3이라고도 한다.) 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D4라고도 한다.)에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D5라고도 한다.) 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 D6이라고도 한다.)에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하고 있어도 좋은 불소 원자 함유 폴리머를 포함하여도 좋다. 상기 불소 원자 함유 폴리머는, 계면활성제의 기능도 가지므로, 현상 프로세스 중에 생길 수 있는 불용물의 기판에의 재부착을 방지할 수 있기 때문에, 현상 결함에 대한 효과도 발휘한다.



(D1) (D2) (D3) (D4)



(D5) (D6)

[0356]

[0357] 식 (D1)~(D6) 중, x는 1~3의 정수이다. y는 $0 \leq y \leq 5+2z-x$를 만족하는 정수이다. z는 0 또는 1이다. h는 1~3의 정수이다. R^C는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^D는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{101}, R^{102}, R^{104} 및 R^{105}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌기이다. R^{103}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~15의 히드로카르빌기, 탄소수 1~15의 불소화히드로카르빌기 또는 산불안정기이며, R^{103}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}이 히드로카르빌기 또는 불소화히드로카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재해 있어도 좋다. R^{109}는 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드로카르빌기이다. R^{110}은 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~5의 히드로카르빌기이다. R^{111}은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기이며, 이 포화 히드로카르빌기의 $-CH_2-$의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. Z^1은 탄소수 1~20의 (h+1)가 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 (h+1)가 불소화탄화수소기이다. Z^2는 단일 결합, *-C(=O)-O- 또는 *-C(=O)-NH-이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. Z^3은 단일 결합, -O-, *-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}- 또는 *-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-이다. Z^{31}은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이다. Z^{32}는 단일 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

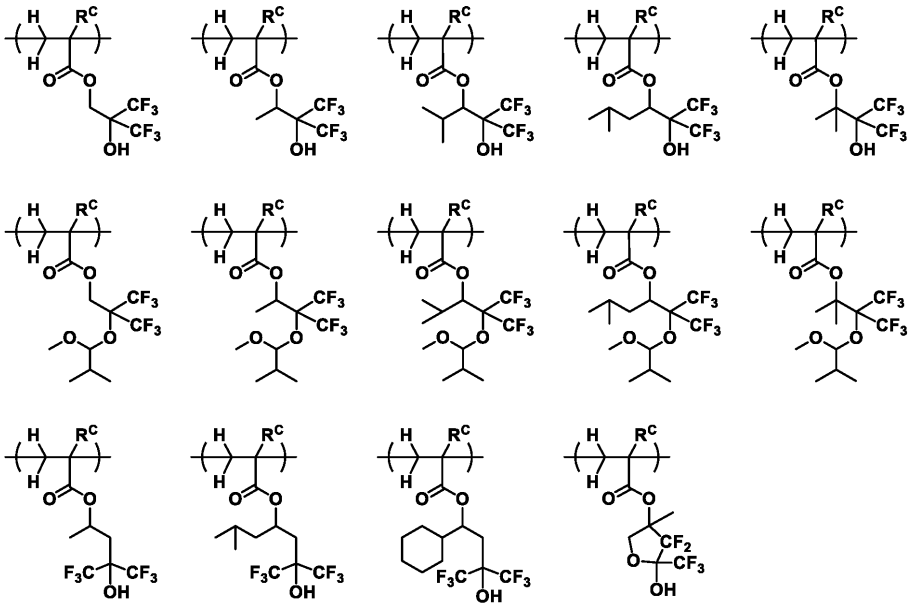
[0358] 식 (D1) 및 (D2) 중, R^{101}, R^{102}, R^{104} 및 R^{105}로 표시되는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상,

환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~10의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기 등의 탄소수 3~10의 환식 포화 히드로카르빌기를 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기가 바람직하다.

[0359] 식 (D1)~(D4) 중, R^{103}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}로 표시되는 탄소수 1~15의 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 탄소수 1~15의 알킬기, 탄소수 2~15의 알케닐기, 탄소수 2~15의 알키닐기 등을 들 수 있지만, 탄소수 1~15의 알킬기가 바람직하다. 상기 알킬기로서는, 상술한 것 외에, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기 등을 들 수 있다. 또한, 불소화히드로카르빌기로서는, 상술한 히드로카르빌기의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

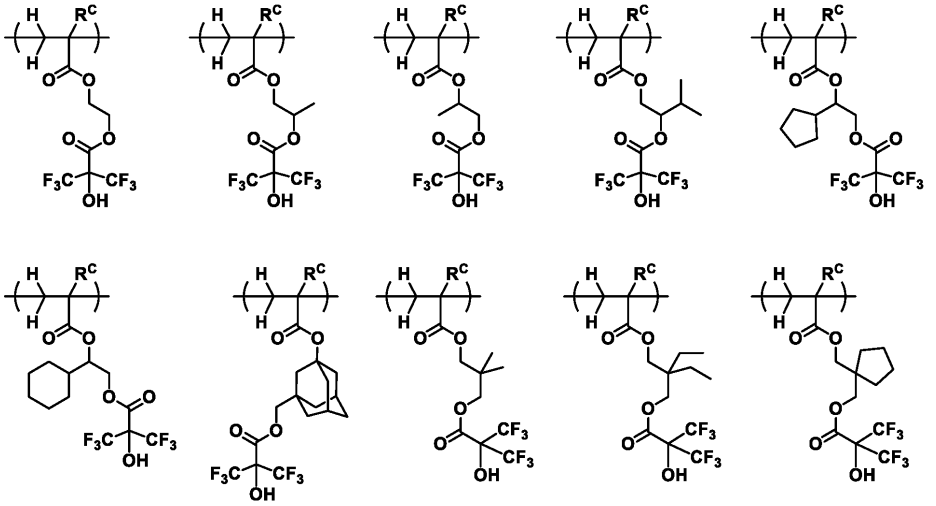
[0360] 식 (D4) 중, Z^1로 표시되는 탄소수 1~20의 (h+1)가 탄화수소기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 3~20의 환식 포화 히드로카르빌기에서 또 수소 원자를 h개 제거한 기를 들 수 있다. 또한, Z^1로 표시되는 탄소수 1~20의 (h+1)가 불소화탄화수소기로서는, 상술한 (h+1)가 탄화수소기의 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0361] 반복 단위 D1~D4의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R^C는 상기와 같다.

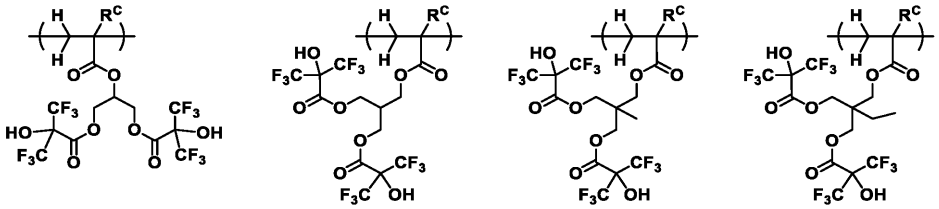


[0362]

[0363]



[0364]



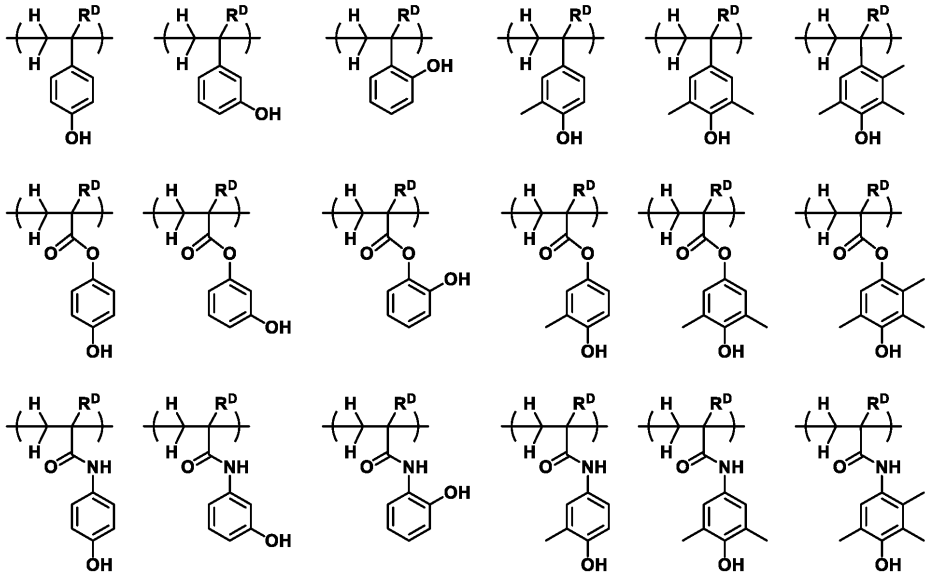
[0365] 식 (D5) 중, R^{109} 및 R^{110}으로 표시되는 탄소수 1~5의 히드로카르빌기로서는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등을 들 수 있지만, 알킬기가 바람직하다. 상기 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드로카르빌기의 탄소-탄소 결합 사이에 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋다.

[0366] 식 (D5) 중, $-OR^{109}$는 친수성기인 것이 바람직하다. 이 경우, R^{109}로서는 수소 원자, 탄소-탄소 결합 사이에 산소 원자가 개재한 탄소수 1~5의 알킬기 등이 바람직하다.

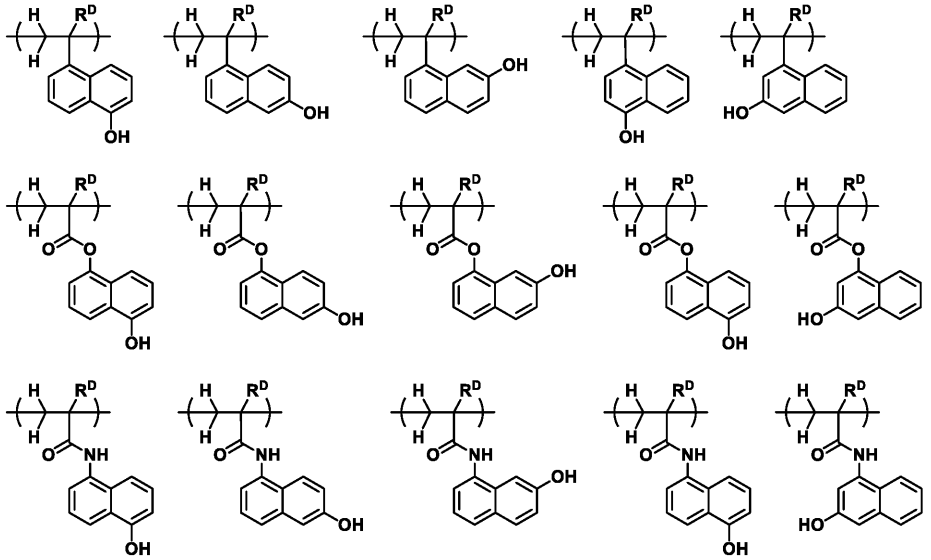
[0367] 식 (D5) 중, Z^2는 *-C(=O)-O- 또는 *-C(=O)-NH-인 것이 바람직하다. 또한, R^D가 메틸기인 것이 바람직하다. Z^2에 카르보닐기가 존재함으로써 대전방지막 유래의 산의 트랩능이 향상된다. 또한, R^D가 메틸기이면, 보다 유리 전이 온도(Tg)가 높은 강직한 폴리머로 되기 때문에 산의 확산이 억제된다. 이에 따라, 레지스트막의 경시 안정성이 양호한 것으로 되고, 해상력이나 패턴 형상도 열화하는 일이 없다.

[0368] 반복 단위 D5로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R^D는 상기와 같다.

[0369]



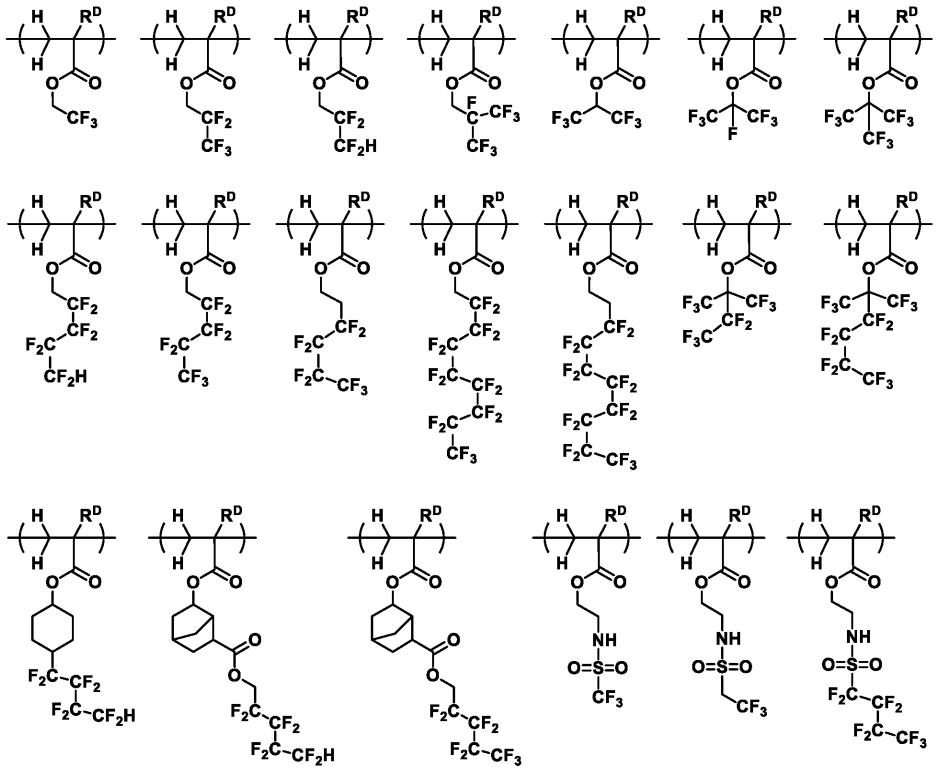
[0370]



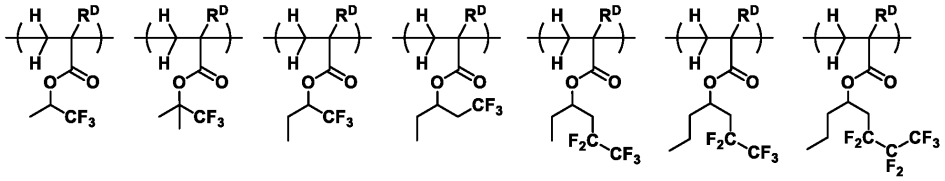
[0371] 식 (D6) 중, Z^3으로 표시되는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메탄디일기, 에탄-1,1-디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,1-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-2,2-디일기, 부탄-1,1-디일기, 부탄-1,2-디일기, 부탄-1,3-디일기, 부탄-2,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 1,1-디메틸에탄-1,2-디일기 등을 들 수 있다.

[0372] 식 (D6) 중, R^{111}로 표시되는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 3~20의 환식 포화 히드로카르빌기의 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 들 수 있다.

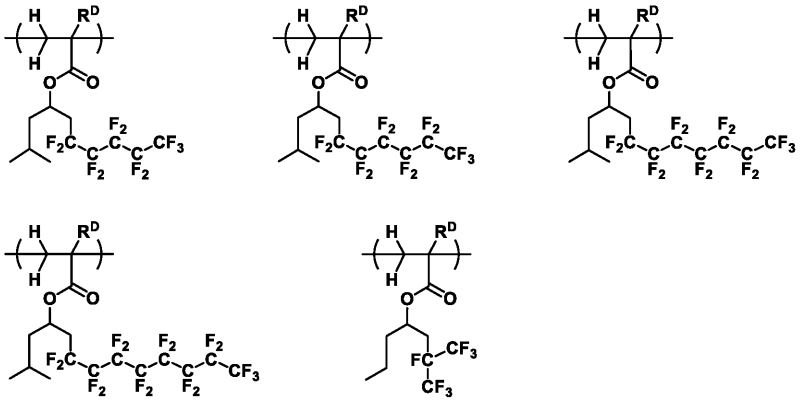
[0373] 반복 단위 D6으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R^D는 상기와 같다.



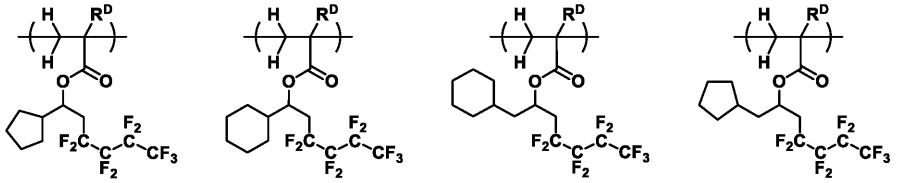
[0374]

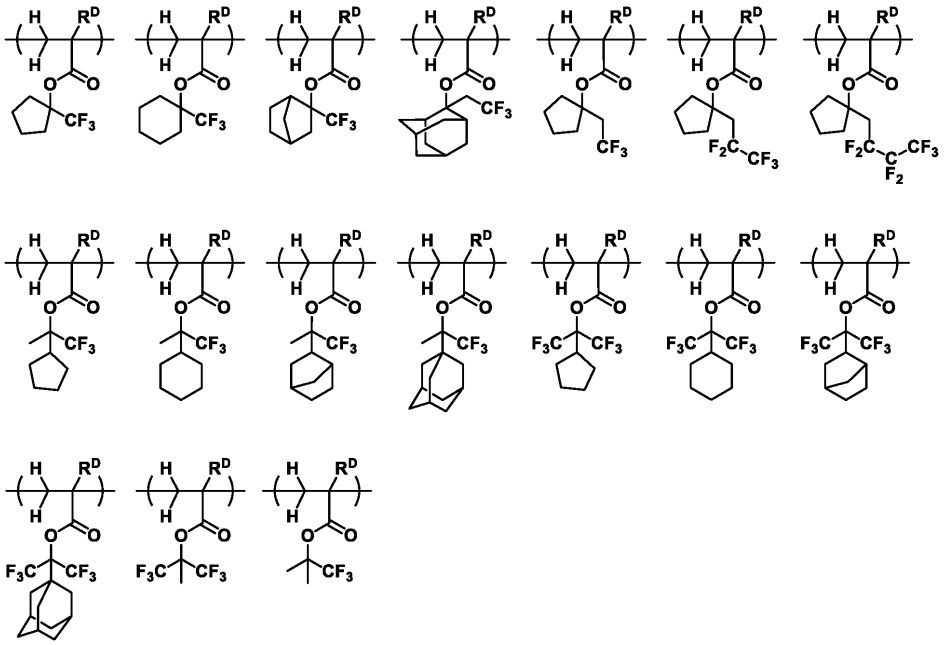


[0375]



[0376]





[0377]

[0378] 반복 단위 D1~D4의 함유량은, 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전체 반복 단위 중, 15~95 몰%가 바람직하고, 20~85 몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 D5 및/또는 D6의 함유량은, 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전체 반복 단위 중, 5~85 몰%가 바람직하고, 15~80 몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 D1~D6은 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0379] 상기 불소 원자 함유 폴리머는 상술한 반복 단위 이외의 그 밖의 반복 단위를 포함하여도 좋다. 이러한 반복 단위로서는 일본 특허공개 2014-177407호 공보의 단락 [0046]~[0078]에 기재되어 있는 것 등을 들 수 있다. 상기 불소 원자 함유 폴리머가 그 밖의 반복 단위를 포함하는 경우, 그 함유량은 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전체 반복 단위 중 50 몰% 이하가 바람직하다.

[0380] 상기 불소 원자 함유 폴리머는, 공지된 방법에 의해, 필요에 따라서 보호기로 보호한 각 단량체를 공중합시키고, 그 후 필요에 따라서 탈보호 반응을 행함으로써 합성할 수 있다. 공중합 반응은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 라디칼 중합, 음이온 중합이다. 이들 방법에 관해서는 일본 특허공개 2004-115630호 공보를 참고로 할 수 있다.

[0381] 상기 불소 원자 함유 폴리머의 Mw는 2000~50000인 것이 바람직하고, 3000~20000인 것이 보다 바람직하다. Mw가 2000 미만이면, 산의 확산을 조장하여, 해상성의 열화나 경시 안정성을 해치는 경우가 있다. Mw가 지나치게 크면, 용제에의 용해도가 작아져, 도포 결함을 일으키는 경우가 있다. 또한, 상기 불소 원자 함유 폴리머는 Mw/Mn이 1.0~2.2인 것이 바람직하고, 1.0~1.7인 것이 보다 바람직하다.

[0382] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (D) 불소 원자 함유 폴리머를 포함하는 경우, 그 함유량은 (B) 베이스 폴리머 80 질량부에 대하여 0.01~30 질량부가 바람직하고, 0.1~20 질량부가 보다 바람직하고, 0.5~10 질량부가 더욱 바람직하다. (D) 불소 원자 함유 폴리머는 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0383] [(E) 유기 용제]

[0384] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은 (E) 성분으로서 유기 용제를 포함하여도 좋다. 상기 유기 용제로서는 각 성분을 용해할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 유기 용제로서는, 예컨대 일본 특허공개 2008-111103호 공보의 단락 [0144]~[0145]에 기재된, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 메틸-2-n-펜틸케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 젖산에틸(EL), 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산tert-부틸, 프로필렌글리콜모노tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류; γ-부티로락톤 등

의 락톤류; 이들의 혼합 용제 등을 들 수 있다. 아세탈계 산불안정기를 이용하는 경우는, 아세탈의 탈보호 반응을 가속시키기 위해서, 고비점의 알코올계 용제, 구체적으로는 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올 등을 가할 수도 있다.

[0385] 이들 유기 용제 중에서도 1-에톡시-2-프로판올, PGMEA, PGME, 시클로헥사논, EL, γ-부티로락톤, 디아세톤알코올 및 이들의 혼합 용제가 바람직하다.

[0386] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (E) 유기 용제를 포함하는 경우, 그 함유량은, (B) 베이스 폴리머 80 질량부에 대하여 200～10000 질량부가 바람직하고, 400～5000 질량부가 보다 바람직하다. (E) 유기 용제는 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0387] [(F) 염기성 화합물]

[0388] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 패턴의 형상 보정 등을 목적으로, (A) 성분 이외의 켄처로서 (F) 염기성 화합물을 포함하여도 좋다. 염기성 화합물을 첨가함으로써 산 확산을 효과적으로 제어할 수 있고, 또한, 기판으로서 최표면이 크롬이나 탄탈, 규소를 포함하는 재료를 포함하는 기판을 이용한 경우라도, 레지스트막 내에 발생하는 산에 의해 기판에 미치는 영향을 억제할 수 있다.

[0389] 상기 염기성 화합물로서는 다수가 알려져 있으며, 제1급, 제2급 또는 제3급 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복시기를 갖는 함질소 화합물, 술포닐기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아미드류, 이미드류, 카바메이트류, 암모늄염류 등을 들 수 있다. 이들 구체예는 특허문헌 9에 다수 예시되어 있지만, 기본적으로는 이들 모두를 사용할 수 있다. 특히 바람직한 것으로서는 트리스[2-(메톡시메톡시)에틸]아민, 트리스[2-(메톡시메톡시)에틸]아민-N-옥사이드, 디부틸아미노안식향산, 모르폴린 유도체, 이미다졸 유도체 등을 들 수 있다.

[0390] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (F) 염기성 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량은 (B) 베이스 폴리머 80 질량부에 대하여 0～10 질량부가 바람직하고, 0～5 질량부가 보다 바람직하다. (F) 염기성 화합물은 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0391] [(G) 계면활성제]

[0392] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 기판에의 도포성을 향상시키기 위해서, 관용되고 있는 계면활성제를 포함하여도 좋다. 상기 계면활성제는, 일본 특허공개 2004-115630호 공보에도 다수의 예가 기재되어 있는 것과 같이 다수가 공지이며, 이들을 참고로 하여 선택할 수 있다. 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 (G) 계면활성제를 포함하는 경우, 그 함유량은 (B) 베이스 폴리머 80 질량부에 대하여 0～5 질량부가 바람직하다. (G) 계면활성제는 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0393] [레지스트 패턴 형성 방법]

[0394] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 상술한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막에 패턴을 조사하는 공정(즉, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막을 노광하는 공정) 및 알칼리 현상액을 이용하여 상기 패턴을 조사한 레지스트막을 현상하는 공정을 포함한다.

[0395] 상기 기판으로서는 예컨대 집적 회로 제조용 기판(Si, SiO, SiO_2, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사방지막 등) 혹은 투과형 또는 반사형 마스크 회로 제조용 기판(Cr, CrO, CrON, $MoSi_2$, Si, SiO, SiO_2, SiON, SiONC, CoTa, NiTa, TaBN, SnO_2 등) 등을 이용할 수 있다. 상기 기판 상에, 스핀코팅 등의 방법으로 막 두께가 0.03～2 ㎛가 되도록 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포하고, 이것을 핫플레이트 상에서 바람직하게는 60～150℃, 1～20분간, 보다 바람직하게는 80～140℃, 1～10분간 프리베이크하여, 레지스트막을 형성한다.

[0396] 이어서, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막을 노광하여 패턴을 조사한다. 상기 고에너지선으로서는 자외선, 원자외선, 엑시머 레이저광(KrF, ArF 등), EUV, X선, γ선, 싱크로트론 방사선, EB 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 EUV 또는 EB를 이용하여 노광하는 것이 바람직하다.

[0397] 상기 고에너지선으로서 자외선, 원자외선, 엑시머 레이저광, EUV, X선, γ선 또는 싱크로트론 방사선을 이용하는 경우는, 목적으로 하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 이용하여, 노광량이 바람직하게는 1～500 mJ/cm^2, 보

다 바람직하게는 10~400 mJ/cm^{2}가 되도록 조사한다. EB를 이용하는 경우는, 목적으로 하는 패턴을 형성하기 위해서 직접, 노광량이 바람직하게는 1~500 μC/cm^2, 보다 바람직하게는 10~400 μC/cm^2, 더욱 바람직하게는 100~400 μC/cm^{2}가 되도록 조사한다.

[0398] 노광은, 통상의 노광법 외에, 경우에 따라서는 마스크와 레지스트막 사이를 액침하는 액침법을 이용할 수도 있다. 그 경우에는 물에 불용인 보호막을 이용할 수도 있다.

[0399] 이어서, 핫플레이트 상에서 바람직하게는 60~150℃, 1~20분간, 보다 바람직하게는 80~140℃, 1~10분간 포스트 익스포져 베이크(PEB)한다.

[0400] 그 후, 0.1~5 질량%, 바람직하게는 2~3 질량%의 TMAH 수용액 등의 알칼리 수용액의 현상액을 이용하여, 바람직하게는 0.1~3분간, 보다 바람직하게는 0.5~2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상의 방법에 의해 현상함으로써 기판 상에 목적으로 하는 패턴이 형성된다.

[0401] 또한, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 특히 해상성이 양호하고 LER이 작은 패턴을 형성할 수 있으므로 유용하다. 또한, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 레지스트 패턴의 밀착성을 잡기 어려우므로, 패턴 벗겨짐이나 패턴 붕괴를 일으키기 쉬운 재료를 표면에 갖는 기판의 패턴 형성에 특히 유용하다. 이러한 기판으로서, 금속크롬이나 산소, 질소 및 탄소에서 선택되는 1 이상의 경원소를 포함하는 크롬 화합물을 최표면에 스퍼터링 성막한 기판, SiO, SiO_x, 탄탈 화합물, 몰리브덴 화합물, 코발트 화합물, 니켈 화합물, 텅스텐 화합물, 주석 화합물을 최표층에 포함하는 기판 등을 들 수 있다. 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 특히 기판으로서 포토마스크 블랭크를 이용한 패턴의 형성에 유용하다. 이때, 포토마스크 블랭크로서는 투과형이라도 반사형이라도 좋다.

[0402] 투과형 마스크 블랭크로서 크롬계 재료에 의한 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크는, 바이너리 마스크용 포토마스크 블랭크라도 좋고, 위상 시프트 마스크용 포토마스크 블랭크라도 좋다. 바이너리 마스크용 포토마스크 블랭크의 경우, 차광막으로서 크롬계 재료에 의한 반사방지층과 차광층을 갖는 것이라도 좋고, 표층 측의 반사방지막 전부 또는 표층 측의 반사방지막의 더 표층 측만이 크롬계 재료이고, 나머지 부분은 예컨대 전이 금속을 함유하고 있어도 좋은 규소계 화합물 재료를 포함하는 것이라도 좋다. 또한, 위상 시프트 마스크용 포토마스크 블랭크의 경우, 위상 시프트막 상에 크롬계 차광막을 갖는 위상 시프트 마스크용 포토마스크 블랭크를 대상으로 할 수 있다.

[0403] 상술한 최표층에 크롬계 재료를 갖는 포토마스크 블랭크는, 일본 특허공개 2008-26500호 공보, 일본 특허공개 2007-302873호 공보 또는 이들 중에 종래 기술로서 예시되어 있는 것과 같이 매우 잘 알려져 있는 것으로, 상세한 설명은 생략하지만, 예컨대 크롬계 재료에 의해서 반사방지층과 차광층을 갖는 차광막을 구성하는 경우에는 하기와 같은 막 구성을 이용할 수 있다.

[0404] 크롬계 재료에 의해서 반사방지층과 차광층을 갖는 차광막을 형성하는 경우, 층 구성으로서는, 표층 측에서부터 반사방지층 및 차광층의 순으로 적층하여도 좋고, 반사방지층, 차광층 및 반사방지층의 순으로 적층하여도 좋다. 또한, 반사방지층과 차광층은 각각 다층이라도 좋고, 조성이 다른 층 사이는 불연속으로 조성이 변하는 것이라도 좋고, 조성이 연속 변화되는 것이라도 좋다. 이용하는 크롬계 재료로서는, 금속크롬 및 금속크롬에 산소, 질소, 탄소와 같은 경원소를 함유하는 재료가 이용된다. 구체적으로는 금속크롬, 산화크롬, 질화크롬, 탄화크롬, 산화질화크롬, 산화탄화크롬, 질화탄화크롬, 산화질화탄화크롬 등을 이용할 수 있다.

[0405] 또한, 반사형 마스크 블랭크는, 기판과, 기판의 한 주표면(겉쪽의 면) 상에 형성된 다층 반사막, 구체적으로는 EUV광 등의 노광광을 반사하는 다층 반사막과, 다층 반사막 상에 형성된 흡수체막, 구체적으로는 EUV광 등의 노광광을 흡수하여 반사율을 저하시키는 흡수체막을 구비한다. 반사형 마스크 블랭크(EUV용 반사형 마스크 블랭크)로부터는, 흡수체막을 패터닝하여 형성되는 흡수체 패턴(흡수체막의 패턴)을 갖는 반사형 마스크(EUV용 반사형 마스크)가 제조된다. EUV 리소그래피에 이용되는 EUV광의 파장은 13~14 nm이며, 통상 파장이 13.5 nm 정도인 빛이다.

[0406] 다층 반사막은, 통상 기판의 한 주표면에 접하여 형성되는 것이 바람직하지만, 본 발명의 효과를 잃지 않는다면, 기판과 다층 반사막 사이에 하지막을 둘 수도 있다. 흡수체막은 다층 반사막에 접하여 형성하여도 좋지만, 다층 반사막과 흡수체막 사이에는, 바람직하게는 다층 반사막과 접하여, 보다 바람직하게는 다층 반사막 및 흡수체막과 접하여, 보호막(다층 반사막의 보호막)을 두어도 좋다. 보호막은 세정, 수정 등의 가공 등에 있어서 다층 반사막의 보호 등을 위해서 이용된다. 또한, 보호막에는, 흡수체막을 에칭에 의해 패터닝할 때의 다

층 반사막의 보호나, 다층 반사막의 산화를 방지하는 기능을 갖는 것이 바람직하다. 한편, 기판의 한 주표면과 반대측의 면인 다른 주표면(안쪽의 면) 아래, 바람직하게는 다른 주표면에 접하여, 반사형 마스크를 노광 장치에 정전 척하기 위해서 이용하는 도전막을 두어도 좋다. 또한, 여기서는 기판의 한 주표면을 겉쪽의 면 또 상측, 다른 주표면을 안쪽의 면 또 하측으로 하고 있지만, 양자의 표리 및 상하는 편의상 정한 것으로, 한 주표면과 다른 주표면은 기판에 있어서의 2개의 주표면(막 형성면) 중 어느 하나이며, 표리 및 상하는 치환 가능이다. 보다 구체적으로는 일본 특허공개 2021-139970호 공보 또는 이들 중에 종래 기술로서 예시되어 있는 것과 같은 방법으로 형성할 수 있다.

[0407] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 최표면이 크롬 또는 규소를 포함하는 재료 등의 레지스트 패턴 형상에 영향을 미치기 쉬운 재료를 포함하는 기판(예컨대 포토마스크 블랭크)를 이용한 경우라도, 기판 계면에서 효율적으로 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 산 확산을 제어함으로써, 높은 해상성, 직사각형성, 패턴 충실성을 가지면서 LER 및 도우즈 마진이 개선된 패턴을 형성할 수 있다.

[0408] 실시예

[0409] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다.

[0410] [1] 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물의 조제

[0411] [실시예 1-1~1-42, 비교예 1-1~1-3]

[0412] 하기 표 1~3에 나타내는 조성으로 각 성분을 유기 용제 중에 용해하고, 얻은 각 용액을 10 nm 이하 사이즈에서 선택되는 UPE 필터 및/또는 나일론 필터로 여과함으로써 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물(R-1~R-42, CR-1~CR-3)을 조제했다. 또한, 상기 유기 용제는 PGMEA 1000 질량부, EL 2000 질량부 및 PGME 2000 질량부의 혼합 용제이다.

표 1

[0413]

	레지스트 조성물	켄처 (질량부)	폴리머 1 (질량부)	폴리머 2 (질량부)	광산발생제 (질량부)	불소 원자 함유 폴리머 (질량부)
실시예 1-1	R-1	Q-1 (1.7)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	-
실시예 1-2	R-2	Q-1 (5.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	-
실시예 1-3	R-3	Q-1 (5.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-4	R-4	Q-1 (5.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-2 (3.0)
실시예 1-5	R-5	Q-1 (5.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-3 (5.0)
실시예 1-6	R-6	Q-1 (5.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-4 (1.5)
실시예 1-7	R-7	Q-1 (5.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-5 (1.5)
실시예 1-8	R-8	Q-1 (5.0)	A-2 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-9	R-9	Q-1 (5.0)	A-3 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-10	R-10	Q-1 (5.0)	A-4 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-11	R-11	Q-1 (5.0)	A-5 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-12	R-12	Q-1 (5.0)	A-6 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-13	R-13	Q-1 (5.0)	A-7 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-14	R-14	Q-1 (10.0)	A-8 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-15	R-15	Q-1 (5.0)	A-9 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-16	R-16	Q-1 (5.0)	A-10 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-17	R-17	Q-1 (5.0)	A-11 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-18	R-18	Q-1 (5.0)	A-12 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-19	R-19	Q-1 (5.0)	A-13 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-20	R-20	Q-1 (5.0)	A-14 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-21	R-21	Q-1 (5.0)	A-15 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-22	R-22	Q-1 (5.0)	A-16 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)

표 2

	레지스트 조성물	켄처 (질량부)	폴리머 1 (질량부)	폴리머 2 (질량부)	광산발생제 (질량부)	불소 원자 함유 폴리머 (질량부)
실시예 1-23	R-23	Q-1 (5.0)	A-17 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-24	R-24	Q-1 (5.0)	A-18 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-25	R-25	Q-1 (5.0)	P-1 (80)	-	-	FP-1 (1.5)
실시예 1-26	R-26	Q-1 (5.0)	P-1 (80)	-	PAG-A (5)	FP-1 (1.5)
실시예 1-27	R-27	Q-1 (5.0)	P-2 (80)	-	PAG-A (5)	FP-1 (1.5)
실시예 1-28	R-28	Q-1 (5.0)	P-3 (80)	-	PAG-A (5)	FP-1 (1.5)
실시예 1-29	R-29	Q-1 (5.0)	P-4 (80)	-	PAG-A (5)	FP-1 (1.5)
실시예 1-30	R-30	Q-1 (5.0)	P-5 (80)	-	PAG-A (5)	FP-1 (1.5)
실시예 1-31	R-31	Q-1 (5.0)	A-3 (40)	A-9 (40)	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-32	R-32	Q-1 (8.0)	A-8 (40)	A-17 (40)	PAG-A (16) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-33	R-33	Q-1 (5.0)	A-9 (40)	A-10 (40)	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-34	R-34	Q-1 (5.0)	A-9 (40)	P-2 (40)	PAG-A (3) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-35	R-35	Q-1 (5.0)	A-12 (40)	P-4 (40)	PAG-A (3) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-36	R-36	Q-1 (5.0)	A-7 (80)	-	PAG-C (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-37	R-37	Q-2 (5.0)	A-7 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-38	R-38	Q-3 (5.0)	A-7 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-39	R-39	Q-4 (5.0)	A-7 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-40	R-40	Q-5 (5.0)	A-7 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-41	R-41	Q-6 (5.0)	A-7 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
실시예 1-42	R-42	Q-7 (5.0)	A-7 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)

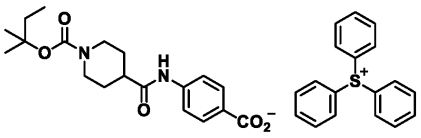
[0414]

표 3

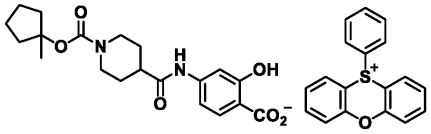
	레지스트 조성물	켄처 (질량부)	폴리머 1 (질량부)	폴리머 2 (질량부)	광산발생제 (질량부)	불소 원자 함유 폴리머 (질량부)
비교예 1-1	CR-1	cQ-1 (8.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
비교예 1-2	CR-2	cQ-2 (5.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)
비교예 1-3	CR-3	cQ-3 (12.0)	A-1 (80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	FP-1 (1.5)

[0415]

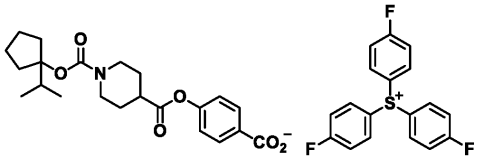
[0416] 표 1~3 중, 켄처 Q-1~Q-7, 비교 켄처 cQ-1~cQ-3, 폴리머 A-1~A-18, 폴리머 P-1~P-5, 광산발생제 PAG-A~PAG-C 및 불소 원자 함유 폴리머 FP-1~FP-5는 이하와 같다. 또한, 폴리머의 공중합 조성비는 몰비이며, Mw는 THF 또는 DMF를 용제로서 이용한 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 측정값이다.



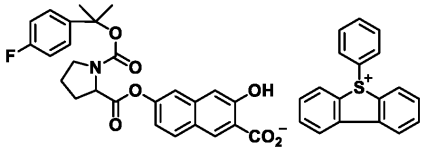
Q-1



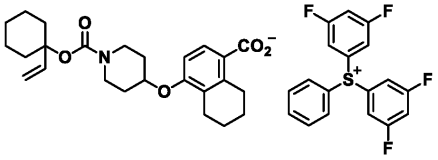
Q-2



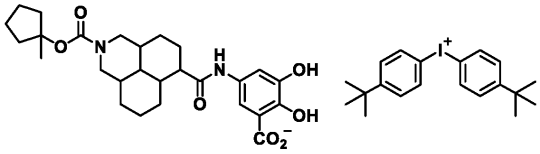
Q-3



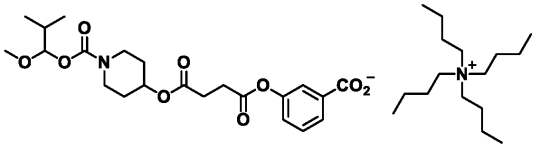
Q-4



Q-5

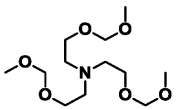


Q-6

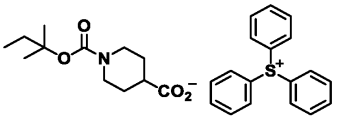


Q-7

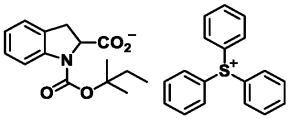
[0417]



cQ-1



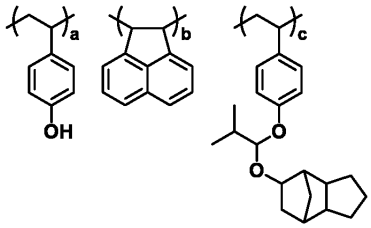
cQ-2



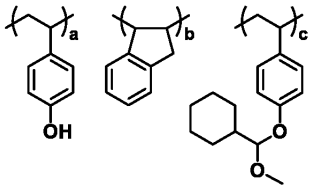
cQ-3

[0418]

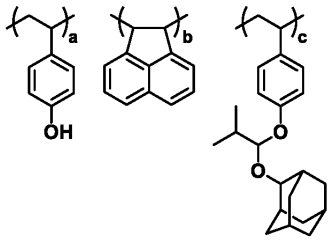
A-1
(a=0.76, b=0.12, c=0.12, Mw=5500)



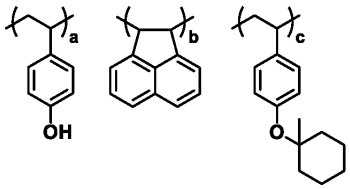
A-2
(a=0.70, b=0.12, c=0.18, Mw=8000)



A-3
(a=0.78, b=0.11, c=0.11, Mw=5500)

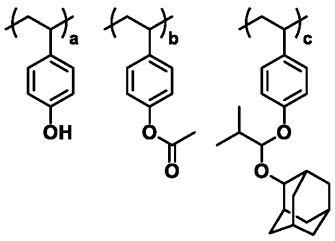


A-4
(a=0.69, b=0.10, c=0.21, Mw=4000)

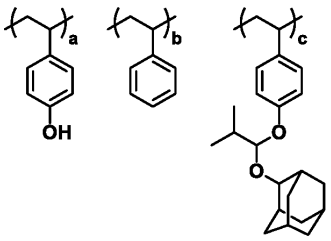


[0419]

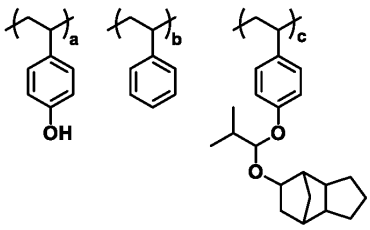
A-5
(a=0.73, b=0.12, c=0.15, Mw=5700)



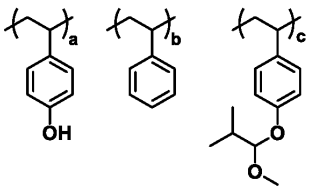
A-6
(a=0.73, b=0.13, c=0.14, Mw=5400)



A-7
(a=0.73, b=0.13, c=0.14, Mw=5400)

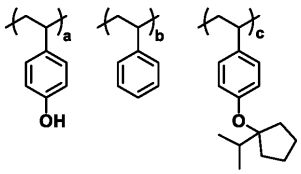


A-8
(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=4000)

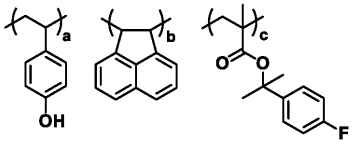


[0420]

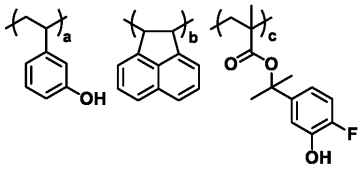
A-9
(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=5500)



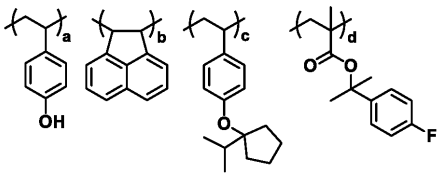
A-10
(a=0.60, b=0.10, c=0.30, Mw=5200)



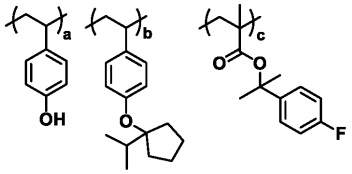
A-11
(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=5100)



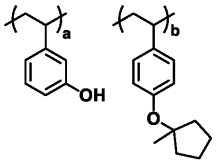
A-12
(a=0.65, b=0.10, c=0.10, d=0.15, Mw=5200)



A-13
(a=0.70, b=0.15, c=0.15, Mw=4700)

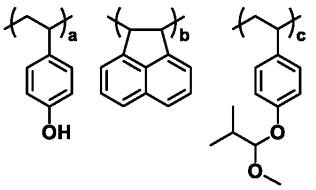


A-14
(a=0.75, b=0.25, Mw=4500)

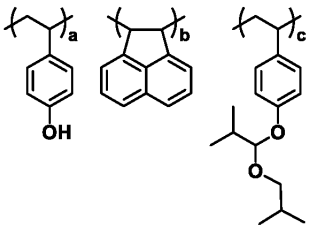


[0421]

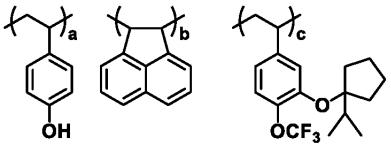
A-15
(a=0.64, b=0.11, c=0.25, Mw=5600)



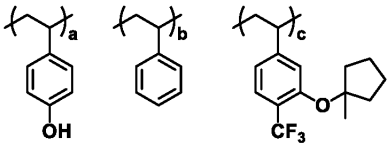
A-16
(a=0.68, b=0.12, c=0.20, Mw=5900)



A-17
(a=0.67, b=0.12, c=0.21, Mw=6100)

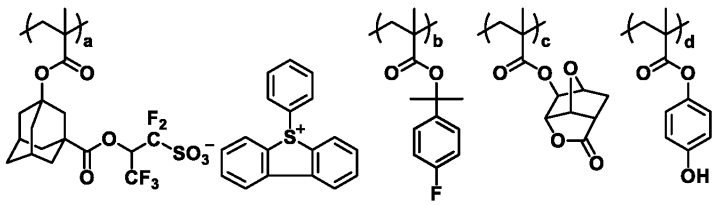


A-18
(a=0.67, b=0.12, c=0.21, Mw=6300)

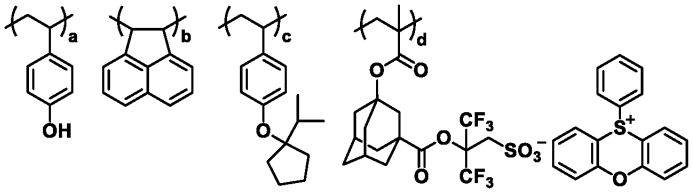


[0422]

P-1
(a=0.15, b=0.20, c=0.05, d=0.60, Mw=14500)

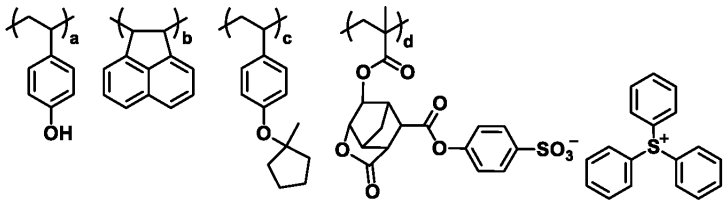


P-2
(a=0.55, b=0.10, c=0.25, d=0.10, Mw=17200)

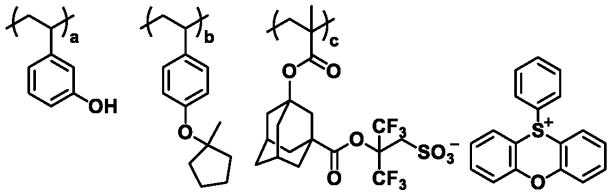


[0423]

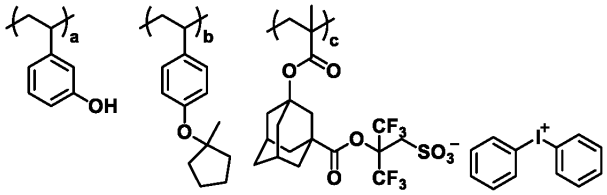
P-3
(a=0.60, b=0.10, c=0.25, d=0.05, Mw=16700)



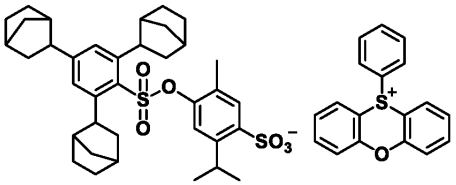
P-4
(a=0.65, b=0.30, c=0.05, Mw=18500)



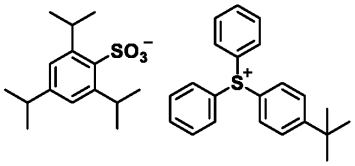
P-5
(a=0.65, b=0.30, c=0.05, Mw=19500)



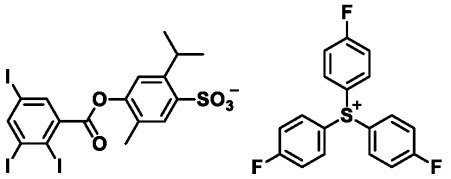
[0424]



PAG-A



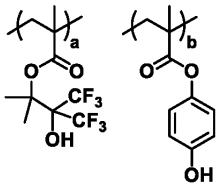
PAG-B



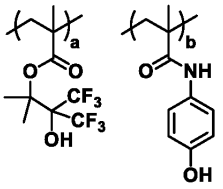
PAG-C

[0425]

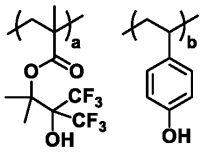
FP-1
(a=0.80, b=0.20, Mw=6000)



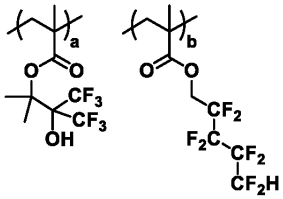
FP-2
(a=0.80, b=0.20, Mw=6400)



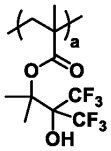
FP-3
(a=0.80, b=0.20, Mw=6500)



FP-4
(a=0.80, b=0.20, Mw=8200)



FP-5
(a=1.0, Mw=8600)



[0426]

[0427] [2] EB 리소그래피 평가

[0428] [실시예 2-1～2-42, 비교예 2-1～2-3]

[0429] 각 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물(R-1～R-42, CR-1～CR-3)을, ACT-M(도쿄일렉트론(주) 제조)을 이용하여, 저열팽창 유리 기판 상에 막 두께 284 nm의 Mo/Si 40층 다층 반사막, 그 위에 보호막으로서 3.5 nm의 Ru막, 그 위에 흡수층으로서 70 nm의 TaN막, 그 위에 하드 마스크로서 6 nm의 CrN막을 형성한 마스크 블랭크 상에 스핀코팅하고, 핫플레이트 상에서 110℃에서 600초간 프리베이크하여 막 두께 80 nm의 레지스트막을 제작했다. 얻은 레지스트막의 막 두께는 광학식 측정기 나노스펙(나노메트릭스사 제조)을 이용하여 측정했다. 측정은, 블랭크 외주에서부터 10 mm 내측까지의 외연 부분을 제외한 블랭크 기판의 면내 81곳에서 행하여, 막 두께 평균값과 막 두께 범위를 산출했다.

[0430] 전자선 노광 장치((주)뉴플레아테크놀로지 제조의 EBM-5000 plus, 가속 전압 50 kV)를 이용하여 노광하고, 110℃에서 600초간 PEB를 실시하고, 2.38 질량% TMAH 수용액으로 현상을 행하여, 포지티브형 패턴을 얻었다.

[0431] 얻은 레지스트 패턴을 다음과 같이 평가했다. 제작한 패턴 구비 마스크 블랭크를 상공 SEM(주사형 전자현미경)으로 관찰하여, 200 nm의 1:1의 라인 앤드 스페이스(LS)를 1:1로 해상하는 노광량을 최적 노광량(μC/cm^2)으로 하고, 200 nm의 LS를 1:1로 해상하는 노광량에 있어서의 최소 치수를 해상도(한계 해상성)로 했다. 최적 노광량으로 조사하여 얻은 200 nm LS 패턴에 관해서, SEM을 이용하여 200 nm LS 패턴 32 라인의 엣지 각각에 관해서 80점의 엣지 검출을 행하고, 그 변동(표준편차, σ)의 3배값(3σ)을 구하여, LER(nm)로 했다. 또한, 1:1로 해상하는 노광량을 기준으로 했을 때의 1 μC 당 CD 변화량을 도우즈 커브 곡선으로부터 구했다. 결과를 표 4～6에 나타낸다.

표 4

[0432]

	레지스트 조성물	최적 노광량 ($\mu C/cm^2$)	한계 해상성 (nm)	LER (nm)	CD 변화량 (nm)
실시예 2-1	R-1	55	40	4.9	0.4
실시예 2-2	R-2	220	35	4.6	0.3
실시예 2-3	R-3	210	35	4.4	0.3
실시예 2-4	R-4	210	35	4.3	0.3
실시예 2-5	R-5	210	35	4.4	0.3
실시예 2-6	R-6	210	35	4.4	0.3
실시예 2-7	R-7	210	35	4.5	0.3
실시예 2-8	R-8	220	35	4.3	0.3
실시예 2-9	R-9	210	35	4.3	0.3
실시예 2-10	R-10	230	35	4.5	0.3
실시예 2-11	R-11	220	35	4.4	0.3
실시예 2-12	R-12	210	35	4.5	0.3
실시예 2-13	R-13	210	35	4.6	0.3
실시예 2-14	R-14	380	35	4.1	0.3
실시예 2-15	R-15	230	35	4.5	0.3
실시예 2-16	R-16	220	35	4.4	0.3
실시예 2-17	R-17	220	35	4.5	0.3
실시예 2-18	R-18	225	35	4.6	0.3
실시예 2-19	R-19	215	35	4.6	0.3
실시예 2-20	R-20	230	35	4.5	0.3
실시예 2-21	R-21	210	35	4.4	0.3
실시예 2-22	R-22	210	35	4.5	0.3

표 5

[0433]

	레지스트 조성물	최적 노광량 ($\mu C/cm^2$)	한계 해상성 (nm)	LER (nm)	CD 변화량 (nm)
실시예 2-23	R-23	215	35	4.6	0.3
실시예 2-24	R-24	215	35	4.5	0.3
실시예 2-25	R-25	190	35	4.4	0.3
실시예 2-26	R-26	170	35	4.5	0.3
실시예 2-27	R-27	200	35	4.4	0.3
실시예 2-28	R-28	210	35	4.6	0.3
실시예 2-29	R-29	200	35	4.6	0.3
실시예 2-30	R-30	190	35	4.7	0.3
실시예 2-31	R-31	215	35	4.5	0.3
실시예 2-32	R-32	215	35	4.5	0.3
실시예 2-33	R-33	220	35	4.7	0.3
실시예 2-34	R-34	210	35	4.6	0.3
실시예 2-35	R-35	210	35	4.5	0.3
실시예 2-36	R-36	200	35	4.5	0.3
실시예 2-37	R-37	210	35	4.6	0.3
실시예 2-38	R-38	210	35	4.5	0.3
실시예 2-39	R-39	210	35	4.6	0.3
실시예 2-40	R-40	210	35	4.5	0.3
실시예 2-41	R-41	210	35	4.6	0.3
실시예 2-42	R-42	210	35	4.6	0.3

표 6

[0434]

	레지스트 조성물	최적 노광량 ($\mu C/cm^2$)	한계 해상성 (nm)	LER (nm)	CD 변화량 (nm)
비교예 2-1	CR-1	210	60	5.9	0.7
비교예 2-2	CR-2	210	50	5.3	0.5
비교예 2-3	CR-3	210	50	5.6	0.6

[0435] 식 (A)로 표시되는 오늄염을 포함하는 켄처를 포함하는 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물(R-1~R-42)은, 비교예의 레지스트 조성물(CR-1~CR-3)과 비교하여, 산 확산의 제어가 효과적으로 작동하여 모두 양호한 해상성을 보이고, LER 및 도우즈 마진도 양호한 값을 보였다.

[0436] 또한, 식 (A)로 표시되는 오늄염은, 켄처능이 높고, 감도를 조정하기 위해서 사용하는 양을 적게 할 수 있기 때문에 사용하는 용제에의 상용성이 높아, 막 내에 균일 분산되기 때문에 특히 LER이 양호한 수치를 보였다. 또한, 적절한 지용성을 가짐으로써 강직성의 향상과 팽윤이 억제되므로, 패턴 직사각형성이 우수한 양호한 해상성을 얻을 수 있었다.

[0437] (CR-1~CR-3은 헤드가 둥근 형상이었다.)

[0438] 이상 설명한 것과 같이, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하면, 해상성이 매우 높고, LER 및 도우즈 마진이 양호한 직사각형 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 레지스트 패턴 형성 방법은, 반도체 소자의 제조, 특히 투과형 또는 반사형 마스크 블랭크 가공에 있어서의 포토리소그래피에 유용하다.