



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월27일
 (11) 등록번호 10-0817189
 (24) 등록일자 2008년03월20일

(51) Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-0075065
 (22) 출원일자 2001년11월29일
 심사청구일자 2006년11월28일
 (65) 공개번호 10-2002-0042503
 (43) 공개일자 2002년06월05일
 (30) 우선권주장 JP-P-2000-00363338 2000년11월29일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌 JP09054437 A
 KR100424148 B1

전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자

후지필름 가부시킴가이사

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

아오아이토시아키

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000, 후지샤신필름가부시킴가이사나이

야스나미쇼이치로

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000, 후지샤신필름가부시킴가이사나이

(74) 대리인

하상구, 하영욱

심사관 : 박길채

(54) 포지티브 레지스트 조성물

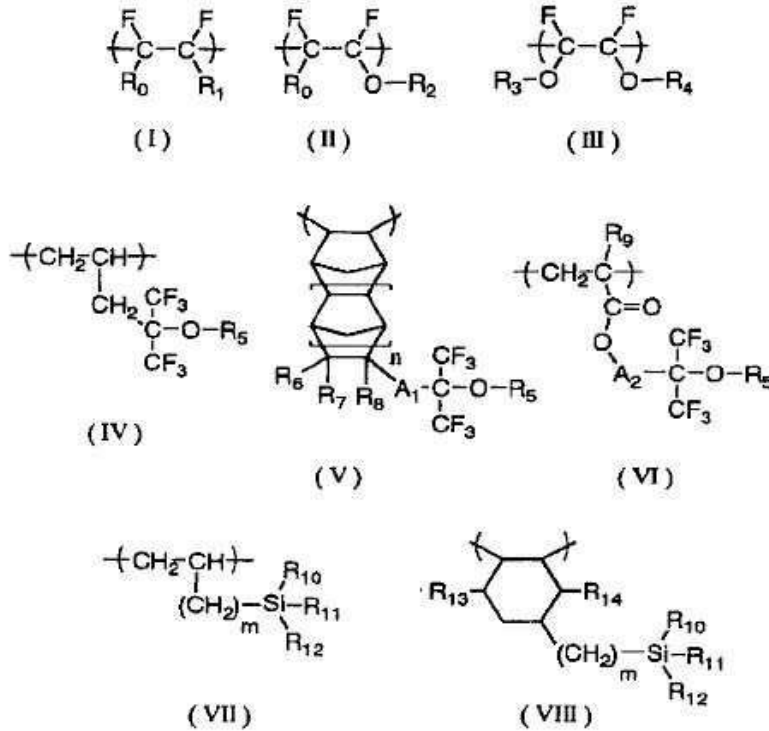
(57) 요약

본 발명은 160nm이하, 특히 F₂엑시머레이저광(157nm)의 노광광원의 사용에 바람직한 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것이고, 구체적으로는 157nm의 광원사용시에 충분한 투과성을 나타내고, 또한 도포성, 현상결함을 만족하는 포지티브 레지스트 조성물, 또한 양호한 감도, 해상도로 패턴을 형성하고, 산소플라즈마 내성도 우수한 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것으로서, (A)중합체 골격의 주쇄 및/또는 측쇄에 불소원자가 치환된 구조를 보유하고, 또한 실리콘기를 보유하는 반복구조단위를 함유하며, 산의 작용에 의해 분해되어 알카리 현상액에 대한 용해도를 증대하는 수지, 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 일반식(I)~(VI)로 표시되는 반복단위중 하나 이상, 그리고 일반식 (VII) 및 (VIII)로 표시되는 반복단위중 하나 이상을 보유하며, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증대하는 수지, 및 (B)활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

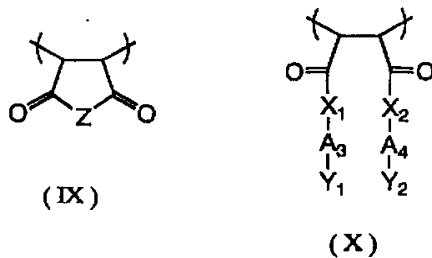
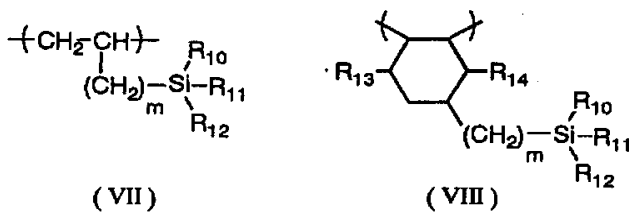
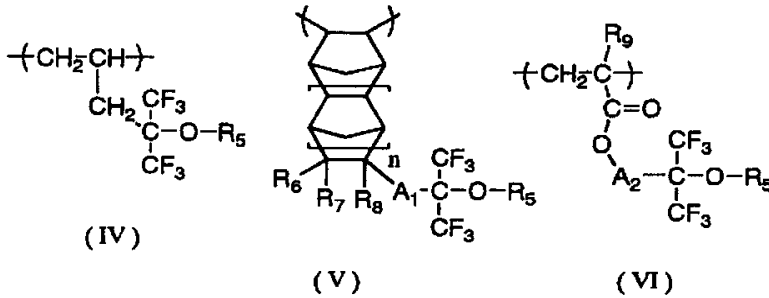
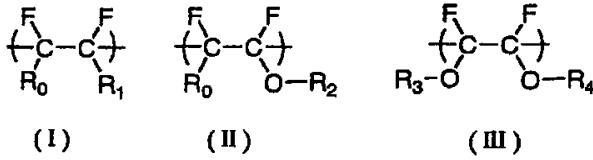


일반식(I)~(VI)중, R₀ 및 R₁은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 표시한다. R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또, R₀와 R₁, R₀와 R₂, R₃와 R₄는 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. R₅는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 아실기, 알콕시카르보닐기를 표시한다. R₆, R₇ 및 R₈은 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로겐원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 알콕시기를 표시한다. R₉는 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다. A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, -CO-N(R₁₇)-R₁₈-을 표시한다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기 혹은 우레이드기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. 식 (V)에서 n은 0 또는 1을 표시한다.

일반식 (VII) 및 (VIII)중, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 동일하여도 달라도 좋고, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 할로알킬기, 할로겐원자, 알콕시기, 트리알킬실릴기, 트리알킬실릴옥시기를 표시한다. m은 0~3의 정수를 표시한다. 일반식 (VIII)중, R₁₃ 및 R₁₄는 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로겐원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. 또 R₁₃과 R₁₄는 결합하여 알킬렌기, -O-, -S- 중의 하나, 또는 둘 이상을 조합시켜 이루어지는 2가의 기를 형성하여도 좋다.

청구항 2

제1항에 있어서, (A)성분의 수지는 일반식(I)~(VI)로 표시되는 반복단위중 하나 이상, 일반식 (VII) 및 (VIII)로 표시되는 반복단위중 하나 이상, 그리고 일반식 (IX) 및 (X)로 표시되는 반복단위 중 하나 이상을 보유하는 수지인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



일반식(I)~(VI)중, R₀ 및 R₁은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 표시한다. R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또, R₀와 R₁, R₀와 R₂, R₃와 R₄는 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. R₅는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 아실기, 알콕시카르보닐기를 표시한다. R₆, R₇ 및 R₈은 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로젠원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 알콕시기를 표시한다. R₉는 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다. A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2개의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, -CO-N(R₁₇)-R₁₈-을 표시한다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기 혹은 우레이드기를 보유하고 있어도 좋은, 2개의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. 식 (V)에서 n은 0 또는 1을 표시한다.

일반식 (VII) 및 (VIII)중, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 동일하여도 달라도 좋고, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기,

할로알킬기, 할로젠원자, 알콕시기, 트리알킬실릴기, 트리알킬실릴옥시기를 표시한다. m은 0~3의 정수를 표시한다. 일반식 (VIII)중, R₁₃ 및 R₁₄는 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로젠원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. 또 R₁₃과 R₁₄는 결합하여 알킬렌기, -O-, -S- 중의 하나, 또는 둘 이상을 조합시켜 이루어지는 2가의 기를 형성하여도 좋다.

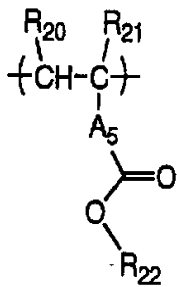
일반식 (IX)중, Z는 -O- 또는 -N(R_{Z1})-을 표시한다. R_{Z1}은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다.

일반식 (X)중, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -NH- 또는 -NHSO₂-를 표시한다. A₃ 및 A₄는 각각 독립적으로 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, -CO-N(R₁₇)-R₁₈-를 나타낸다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은, 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기 또는 우레이드기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. Y₁은 수소원자, 시아노기, -OH-, -COOH-, -COOR_{y1}-, -CONH-R_{y2}-, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, -Q-, -COO-Q를 나타낸다.

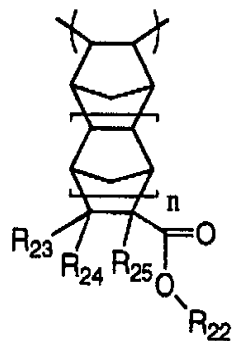
R_{y1} 및 R_{y2}는 각각 독립적으로 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기를 표시한다. Y₂는 -Q-, -COO-Q를 표시한다. 단 X₂가 -O-이고, A₄가 단결합인 경우에는 Y₂는 -Q를 표시한다. Q는 산으로 분해할 수 있는 기를 표시한다.

청구항 3

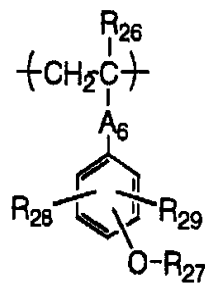
제2항에 있어서, (A)의 수지는 또한 일반식 (XI)~(XIII)로 표시되는 반복단위를 1개 이상 보유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(XI)



(XII)



(XIII)

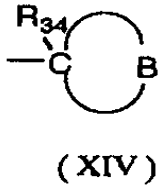
식 (XI)중, R₂₀ 및 R₂₁은 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다. A₅는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, 또는 -CO-N(R₁₇)-R₁₈-을 표시한다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기 또는 우레이드기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다.

식 (XII)중, R₂₃, R₂₄ 및 R₂₅는 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 알콕시기, -CO-O-R₂₂를 나타낸다. n은 0 또는 1을 표시한다.

일반식 (XIII)중, R₂₆은 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다. A₆는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, 또는 -CO-N(R₁₇)-R₁₈-을 표시한다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기 또는 우레이드기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬

렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. R₂₈ 및 R₂₉는 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 히드록실기, 할로젠원자, 시아노기, 알콕시기, 아실기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 혹은 아릴기를 표시한다.

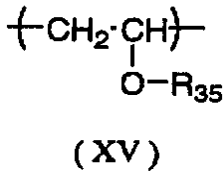
일반식 (XI)~(XIII)중, R₂₂ 및 R₂₇은, 각각 독립적으로 -C(R₃₀)(R₃₁)(R₃₂), -C(R₃₀)(R₃₁)(OR₃₃), 또는 식 (XIV)로 표시되는 기를 나타낸다.



R₃₀, R₃₁, R₃₂ 및 R₃₃은 동일하여도 달라도 좋고, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂ 중의 2개, 또는 R₃₀, R₃₁ 및 R₃₃ 중의 2개가 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. R₃₄는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. B는 탄소원자와 함께 단환 또는 다환의 지환식 기를 구성하는 원자단을 표시한다.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, (A)의 수지는 또한 일반식(XV)로 표시되는 반복단위를 하나 이상 보유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



식중, R₃₅는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (C)실리콘계 및/또는 불소계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (D)산화산 억제제로서 염기성 질소원자를 보유하는 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (B)성분의 화합물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 탄소원자 수 2이상의 퍼플루오로알킬술폰산, 퍼플루오로아릴술폰산, 또는 퍼플루오로알킬기가 치환된 아릴술폰산을 발생시키는 술포늄염, 또는 요오드늄염의 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 노광광원으로서 160nm이하의 진공자외광을 사용하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여 레지스트막을 형성하고, 얻어진 레지스트막을 노광, 현상하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 초LSI, 고용량 마이크로칩의 제조 등의 마이크로리소그래피공정이나, 그 외의 포토퍼블리케이션공정에 바람직하게 사용되는 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 160nm이하의 진공자의광을 사용하여 고정밀하고 세밀화 한 패턴을 형성할 수 있는 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이다. 특히 2층 레지스트법의 상층 레지스트로서 바람직하게 사용되는 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 집적회로는 그 집적도를 더욱 높이고 있고, 초LSI 등의 반도체기판의 제조에 있어서는 1/4미크론 이하의 선폭으로 이루어지는 초미세패턴의 가공이 필요하게 되어 왔다. 패턴의 미세화를 도모하는 수단의 하나로서 레지스트의 패턴형성의 때에 사용되는 노광광원의 단파장화가 알려져 있다. 이것은 광학계의 해상도(선폭)(R)를 나타내는 레일리의 식
- <3> $R = k \cdot \lambda / NA$
- <4> (여기서 λ 는 노광광원의 파장, NA는 렌즈의 개구수, k는 프로세스 정수)로 설명할 수 있다. 이 식으로부터 고해상도를 달성하는, 즉 R의 값을 작게 하기 위해서는 노광광원의 파장(λ)을 짧게 하면 좋은 것을 알수 있다.
- <5> 예를 들면 64M비트까지의 집적도인 반도체소자 제조에는, 현재까지 고압수은등의 i선(365nm)이 광원으로서 사용되어 왔다. 이 광원에 대응하는 포지티브 레지스트로서는 노블락수지와 감광물로서의 나프토퀴논디아지드 화합물을 함유하는 조성물이 다수 개발되어, 0.3 μ m정도까지의 선폭의 가공에 있어서는 충분한 성과를 얻어 왔다. 또 256M비트 이상 집적도의 반도체소자의 제조에는, i선 대신에 KrF엑시머레이저광(248nm)이 노광광원으로서 채용되어 왔다. 또한 1G비트 이상의 집적도의 반도체 제조를 목적으로 하여, 근래부터 단파장의 광원인 ArF엑시머레이저광(193nm)의 사용, 나아가서는 0.1 μ m이하의 패턴을 형성하기 위하여 F₂엑시머레이저광(157nm)의 사용이 검토되고 있다.
- <6> 이들 광원의 단파장화에 맞추어, 레지스트 재료의 구성성분 및 그 화합물 구조도 크게 변화하고 있다. 즉 종래의 노블락수지와 나프토퀴논디아지드 화합물을 함유하는 레지스트에서는, 248nm의 원자의 영역에서의 흡수가 크기 때문에 광이 레지스트 저부까지 충분히 도달하기 어렵게 되어, 저감도로 테이퍼형상의 패턴밖에 얻어지지 않았다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 248nm영역에서의 흡수가 적은 폴리(히드록시스티렌)을 기본골격으로 하고 산분해기로 보호한 수지를 주성분으로 하여 사용하고, 원자의외광의 조사로 산을 발생하는 화합물(광산발생제)을 조합시킨 조성물, 소위 화학증폭형 레지스트가 개발되기에 이르렀다. 화학증폭형 레지스트는 노광부에 발생한 산의 촉매성분 반응에 의해, 현상액에 대한 용해성을 변화시키기 때문에 고감도이고 고해상도인 패턴을 형성할 수 있다. 이들에 유효한 산분해성수지 및 광산발생제에 대해서는, Polym. Eng. Sci., 23권, 1012페이지(1983), ACS. Sym., 242권, 11페이지(1984), Macromolecules, 21권, 1475페이지(1988), 유기합성화학협회지, 49권, 437페이지(1991), 「미세가공과 레지스트」(코리츠 출판, 1987) 등, 많은 논문, 특허 등으로 보고되고 있다. 또 ArF엑시머레이저광(193nm)을 사용한 경우, 방향족기를 보유하는 화합물이 본질적으로 193nm파장영역에 큰 흡수를 보유하기 때문에, 상기 화학증폭형 레지스트도 충분한 성능은 얻지 못하였다. 이 문제에 대하여, 폴리(히드록시스티렌)을 기본골격으로 하는 산분해성수지를 193nm에 흡수를 갖지 않는 지환식 구조를 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 산분해성 수지 대신에, 화학증폭형 레지스트의 개량이 도모되고 있다. 이들 지환형의 산분해성수지에 대해서는, 예를 들면 일본 특허공개 평4-39665호, 동 7-234511호, 동 9-73173호, 동 7-199467호, 동 8-259626호, 동 9-221519호, 동 10-10739호, 동 9-230595호, 동 10-111569호, 동 10-218947호, 동 10-153864호, WO-97/33198호 등의 명세서에 기재되어 있다.
- <7> 또한 F₂엑시머레이저광(157nm)에 대해서는, 상기 지환형 수지에 있어서도 157nm영역의 흡수가 커서, 목적으로 하는 0.1 μ m이하의 패턴을 얻는데는 불충분한 것이 판명되었다. 이것에 대하여, 불소원자(피플루오로 구조)를 도입한 수지가 157nm로 충분한 투명성을 보유하는 것이 Proc. SPIE. Vol.3678. 13페이지(1999)에서 보고되고, 유

효한 불소수지의 구조가 Proc. SPIE. Vol.3999. 330페이지(200), 동 357페이지(2000), 동 365페이지(2000), WO-00/17712호 등에 제안되는데 이르고 있다. 단 이들 불소수지를 보유하는 레지스트는 건식에칭 내성은 반드시 충분하다고는 말할 수 없고, 또 퍼플루오로 구조에 유래하는 특이한 발수, 발유폭성 때문에 도포성(도포면의 균일성)의 개량 및 현상결함의 억제도 요망되고 있었다.

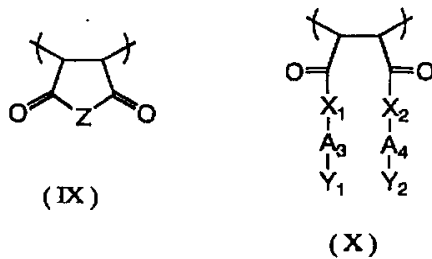
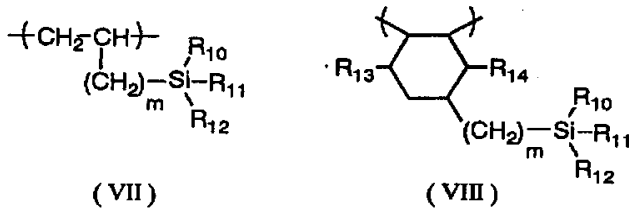
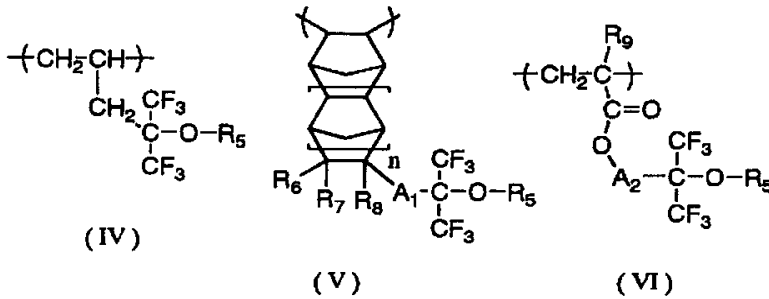
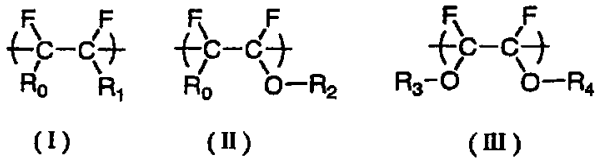
- <8> 한편, 이들의 많은 문제는 다층 레지스트 시스템을 사용함으로써 해소되는 것을 발견하였다. 다층 레지스트 시스템에 대해서는, 솔리드스테이트·테크놀로지, 74(1981)[Solid State Technology, 74(1981)]에 개설(概說)이 게재되어 있지만, 이 외에도 이 시스템에 관한 많은 연구가 발표되고 있다.
- <9> 일반적으로 다층 레지스트법에는 3층 레지스트법과 2층 레지스트법이 있다. 3층 레지스트법은, 단차기판상에 유기평탄화막을 도포하고, 그 위에 무기중간층, 레지스트를 겹쳐 레지스트를 패터닝한 후, 이것을 마스크로서 무기중간층을 건식에칭하고, 또한 무기중간층을 마스크로서 유기평탄화막을 O₂RIE(리액티브 이온에칭)에 의해 패터닝하는 방법이다. 이 방법은, 구체적으로는 종래부터의 기술이 사용될 수 있기 때문에 일찍부터 검토가 개시되었지만, 공정이 매우 복잡하거나 또는 유기막, 무기막, 유기막과 3층물성이 다른 것이 겹치기 때문에 중간층에 크랙이나 핀홀이 발생하기 쉽다는 것이 문제점이 되고 있다.
- <10> 이 3층 레지스트법에 대하여, 2층 레지스트법에서는 3층 레지스트법에서의 레지스트와 무기중간층의 양쪽의 성질을 겸비한 레지스트, 즉 산소플라즈마내성이 있는 레지스트를 사용하기 때문에 크랙이나 핀홀의 발생이 억제되고, 또 3층에서 2층으로 되기 때문에 공정이 간략화된다. 그러나, 3층 레지스트법에서는 상층 레지스트에 종래의 레지스트가 사용될 수 있는 것에 대하여, 2층 레지스트법에서는 새롭게 산소플라즈마 내성이 있는 레지스트를 개발하지 않으면 안된다는 과제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <11> 따라서, 본 발명의 목적은 160nm이하, 특히 F₂엑시머레이저광(157nm)의 노광광원의 사용에 바람직한 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것이고, 구체적으로는 157nm의 광원사용시에 충분한 투과성을 나타내고, 또한 도포성, 현상결함을 만족하는 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.
- <12> 또한 양호한 감도, 해상도로 패턴을 형성하고, 산소플라즈마 내성도 우수한 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <13> 본 발명자들은 상기 모든 특성에 유의하여 예의 검토한 결과, 본 발명의 목적이 이하의 특정한 조성물을 사용하는 것으로 훌륭하게 달성되는 것을 발견하고, 본 발명에 도달하였다.
- <14> 즉, 본 발명은 하기 구성이다.
- <15> (1) (A)중합체 골격의 주쇄 및/또는 측쇄에 불소원자가 치환된 구조를 보유하고, 또한 실리콘기를 보유하는 반복구조단위를 함유하며, 산의 작용에 의해 분해되어 알카리 현상액에 대한 용해도를 증대하는 수지, 및 (B)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.
- <16> (2) (A)성분의 수지가 일반식(I)~(VI)로 표시되는 반복단위중 하나 이상, 일반식 (VII) 및 (VIII)로 표시되는 반복단위중 하나 이상, 그리고 일반식 (IX) 및 (X)로 표시되는 반복단위 중 하나 이상을 보유하는 수지인 것을 특징으로 하는 상기 (1)기재의 포지티브 레지스트 조성물.



<17>

<18>

일반식 (I)~(VI)중, R₀ 및 R₁은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 표시한다. R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또, R₀와 R₁, R₀와 R₂, R₃와 R₄는 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. R₅는 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 아실기, 알콕시카르보닐기를 표시한다. R₆, R₇ 및 R₈은 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로젠원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 알콕시기를 표시한다. R₉는 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다. A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, -CO-N(R₁₇)-R₁₈-을 표시한다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기 혹은 우레이드기를 보유하여도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. 식 (V)에서 n은 0 또는 1을 표시한다.

<19>

일반식 (VII) 및 (VIII)중, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 동일하여도 달라도 좋고, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 할로알킬기, 할로젠원자, 알콕시기, 트리알킬실릴기, 트리알킬실릴옥시기를 표시한다. m은 0-3의 정수를 표시한다. 일반식 (VIII)중, R₁₃ 및 R₁₄는 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로젠원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. 또 R₁₃과 R₁₄는 결합하여 알킬렌기, -O-, -S- 중의 하나, 또는 둘 이상

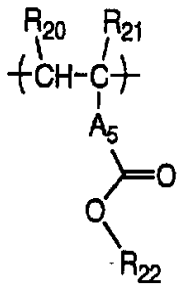
을 조합시켜 이루어지는 2가의 기를 형성하여도 좋다.

<20> 일반식 (IX) 중, Z는 -O- 또는 -N(R₂₁)-을 표시한다. R₂₁은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다.

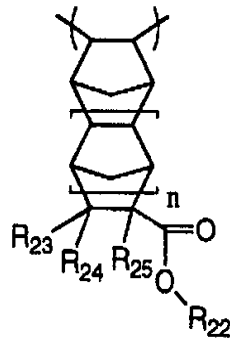
<21> 일반식(X) 중, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -NH- 또는 -NHSO₂-를 표시한다. A₃ 및 A₄는 각각 독립적으로 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, -CO-N(R₁₇)-R₁₈-를 나타낸다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은, 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기 또는 우레이드기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. Y₁은 수소원자, 시아노기, -OH, -COOH, -COOR_{y1}, -CONH-R_{y2}, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, -Q, -COO-Q를 나타낸다.

<22> R_{y1} 및 R_{y2}는 각각 독립적으로 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기를 표시한다. Y₂는 -Q, -COO-Q를 표시한다. 단 X₂가 -O-이고, A₄가 단결합인 경우에는 Y₂는 -Q를 표시한다. Q는 산으로 분해할 수 있는 기를 표시한다.

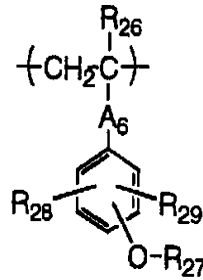
<23> (3) (A)의 수지는 또한 일반식(XI)~(XIII)로 표시되는 반복단위를 1개 이상 보유하는 것을 특징으로 하는 상기 (2)기계의 포지티브 레지스트 조성물.



(XI)



(XII)



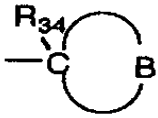
(XIII)

<24> 식 (XI) 중, R₂₀ 및 R₂₁은 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다. A₅는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, 또는 -CO-N(R₁₇)-R₁₈-을 표시한다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기 또는 우레이드기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다.

<25> 식 (XII) 중, R₂₃, R₂₄ 및 R₂₅는 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 알콕시기, -CO-O-R₂₂를 나타낸다. n은 0 또는 1을 표시한다.

<27> 일반식 (XIII) 중, R₂₆은 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시한다. A₆는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, -O-CO-R₁₅-, -CO-O-R₁₆-, 또는 -CO-N(R₁₇)-R₁₈-을 표시한다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₈은 각각 독립적으로 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기 또는 우레이드기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시한다. R₁₇은 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. R₂₈ 및 R₂₉는 동일하여도 달라도 좋고, 수소원자, 히드록실기, 할로젠원자, 시아노기, 알콕시기, 아실기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 혹은 아릴기를 표시한다.

<28> 일반식 (XI)~(XIII)중, R₂₂ 및 R₂₇은, 각각 독립적으로 -C(R₃₀)(R₃₁)(R₃₂), -C(R₃₀)(R₃₁)(OR₃₃), 또는 식 (XIV)로 표시되는 기를 나타낸다.

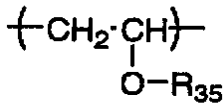


(XIV)

<29>

<30> R₃₀, R₃₁, R₃₂ 및 R₃₃은 동일하여도 달라도 좋고, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂ 중의 2개, 또는 R₃₀, R₃₁ 및 R₃₃ 중의 2개가 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. R₃₄는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다. B는 탄소원자와 함께 단환 또는 다환의 지환식 기를 구성하는 원자단을 표시한다.

<31> (4) (A)의 수지는 또한 일반식(XV)로 표시되는 반복단위를 하나 이상 보유하는 것을 특징으로 하는 상기 (2) 또는 (3)에 기재의 포지티브 레지스트 조성물.



(XV)

<32>

<33> 식중, R₃₅는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다.

<34> (5) (C)실리콘계 및/또는 불소계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(4)의 어느 하나에 기재의 포지티브 레지스트 조성물.

<35> (6) (D)산화산 억제제로서 염기성 질소원자를 보유하는 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(5)의 어느 하나에 기재의 포지티브 레지스트 조성물.

<36> (7) (B)성분의 화합물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 탄소원자수 2이상의 퍼플루오로알킬술폰산, 퍼플루오로아릴술폰산, 또는 퍼플루오로알킬기가 치환된 아릴술폰산을 발생하는 술포늄염, 또는 요오드늄염의 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재의 포지티브 레지스트 조성물.

<37> (8) 노광광원으로서 160nm이하의 진공자외광을 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(7)의 어느 하나에 기재의 포지티브 레지스트 조성물.

<38> 이하에 본 발명에 사용되는 화합물에 대하여 상세히 설명한다.

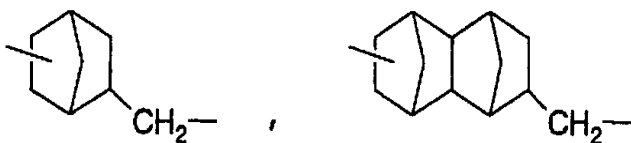
<39> [1] 중합체 골격의 주쇄 및/또는 측쇄에 불소원자가 치환된 구조를 보유하고, 또한 실리콘기를 보유하는 반복구조단위를 포함하며, 산의 작용에 의해 분해되어 알카리 현상액에 대한 용해도를 증대하는 수지(불소기 함유 실리콘수지)

<40> 본 발명에서 (A)성분으로서 사용되는 불소기 함유 실리콘수지는, 불소원자가 치환된 구조를 중합체의 주쇄 및/또는 측쇄에 보유하고, 또한 실리콘기를 보유하는 반복구조단위를 포함하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알카리 현상액에 대한 용해도를 증대하는 것을 특징으로 하는 수지이고, 바람직하게는 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로아릴렌기에서 선택되는 부위를, 중합체 골격의 주쇄에 하나 이상 보유하거나, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로아릴기, 헥사플루오로-2-프로판올기 및 헥사플루오로-2-프로판올기의 애기를 보호한 기에서 선택되는 부위를, 중합체 골격의 측쇄에 하나 이상 보유하는 불소기함유 수지이다.

<41> (A)성분으로서 사용되는 불소기 함유 실리콘수지는, 바람직하게는 일반식 (I)~(VI)로 표시되는 반복단위를 하나 이상, 일반식 (VII)~(VIII)로 표시되는 반복단위중 하나 이상, 및 일반식 (IX)~(X)로 표시되는 반복단위 중 하나 이상을 보유하는 수지이고, 보다 바람직하게는 일반식 (XI)~(XIII)로 표시되는 반복단위를 하나 이상 더 보

유하는 산분해성기를 보유하는 불소기함유 실리콘수지이다.

- <42> 또, 본 발명의 불소기함유 실리콘수지는, 수지의 친소수성, 유리전이점 등의 물성을 제어하기 위하여, 또는 수지합성시의 중합성을 제어할 목적으로, 일반식 (IX)~(X) 또는 (XV)로 표시되는 무수말레인산 또는 비닐에테르로부터 유래되는 반복단위를 하나 이상 도입하는 것이 바람직하다.
- <43> 상기 일반식중의 각 치환기에 대해서는 상세히 설명한다.
- <44> 각 치환기로서의 알킬기로서는, 예를 들면 탄소수 1~12개의 알킬기이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기를 바람직하게 들 수 있다.
- <45> 시클로알킬기로서는 단환형이어도 좋고 다환형이어도 좋다. 또 고리구조에 헤테로원자를 포함하고 있어도 좋다. 단환기로서는, 예를 들면 탄소수 3~8개의 것이고, 예컨대 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 테트라히드로피라닐기를 바람직하게 들 수 있다. 다환기로서는, 예컨대 탄소수 6~20개의 것으로서, 구체적으로는 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보로닐기, 캄파닐기, 디시클로펜틸기, α-피넨기, 트리시클로데카닐기, 테트시클로도데실기, 안드로스타닐기 등이 바람직하게 예시될 수 있다. 또한 시클로알킬기는 고리중에 산소원자 등의 헤테로원자를 함유하고 있어도 좋다.
- <46> 퍼플루오로알킬기로서는, 예를 들면 탄소수 4~12개의 것으로서, 구체적으로는 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로옥틸에틸기, 퍼플루오로도데실기 등이 바람직하게 들 수 있다.
- <47> 할로알킬기로서는, 예를 들면 탄소수 1~4개의 할로알킬기이고, 구체적으로는 클로로메틸기, 클로로에틸기, 클로로프로필기, 클로로부틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기 등을 바람직하게 예시할 수 있다.
- <48> 아릴기로서는, 예를 들면 탄소수 6~15개의 아릴기이고, 구체적으로는 페닐기, 톨릴기, 디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 9,10-디메톡시안트릴기 등을 바람직하게 들 수 있다.
- <49> 아랄킬기로서는, 예를 들면 탄소수 7~12개의 아랄킬기이고, 구체적으로는 벤질기, 페넬기, 나프틸메틸기 등을 바람직하게 들 수 있다.
- <50> 알케닐기로서는 예를 들면 탄소수 2~8개의 알케닐기이고, 구체적으로는 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 시클로헥센닐기를 바람직하게 들 수 있다.
- <51> 알콕시기로는 예를 들면 탄소수 1~8개의 알콕시기이고, 구체적으로는 메톡시, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, 부톡시기, 헥톡시기, 알릴옥시기, 옥톡시기 등을 바람직하게 들 수 있다.
- <52> 아실기로서는, 예를 들면 탄소수 1~10개의 아실기로서, 구체적으로는 포르밀기, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기, 피발로일기, 옥타노일기, 벤조일기 등을 바람직하게 들 수 있다.
- <53> 알콕시카르보닐기로서는, 예를 들면 탄소수 2~9개의 알콕시카르보닐기이고, 구체적으로는 i-프로폭시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, t-아밀옥시카르보닐기, 1-메틸-1-시클로헥실옥시카르보닐기 등, 바람직하게는 2급, 보다 바람직하게는 3급의 알콕시카르보닐기를 들 수 있다.
- <54> 트리알킬실릴기로서는, 예를 들면 탄소수 3~9개의 트리알킬실릴기이고, 구체적으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기를 들 수 있다.
- <55> 트리알킬실릴옥시기로서는, 예를 들면 탄소수 3~9개의 트리알킬실릴옥시기이고, 구체적으로는 트리메틸실릴옥시기, 트리에틸실릴옥시기, 트리프로필실릴옥시기가 있다.
- <56> 또, 알킬렌기로서는, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기,



- <57> 등의 탄소수 1~12개의 것이 있다.
- <58> 알케닐렌기로서는, 바람직하게는 에테닐렌기, 프로페닐렌기, 부테닐렌기 등의 탄소수 2~6개의 것이 있다. 시클

로알킬렌기로서는, 바람직하게는 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기 등의 탄소수 5~8개의 것이 있다.

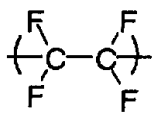
- <60> 아틸렌기로서는, 바람직하게는 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기 등의 탄소수 6~15개의 것이 있다.
- <61> 또, R₀와 R₁, R₀과 R₂, R₃와 R₄가 결합하여 형성된 고리로서는, 예를 들면 5~7원환이고, 구체적으로는 불소가 치환된 펜탄환, 헥산환, 푸란환, 디옥소놀환, 1,3-디옥소란환 등이 있다.
- <62> R₃₀~R₃₂ 중의 2개, 또는 R₃₀~R₃₁과 R₃₃ 중의 2개가 결합하여 형성된 고리로서는, 예를 들면 3~8원환이고, 구체적으로는 시클로프로판환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 푸란환, 피란환 등을 바람직하게 들 수 있다.
- <63> Z는 단환 또는 다환의 치환식기를 구성하는 원자단을 표시하고, 형성되는 치환식기로서는 단환형으로서 탄소수 3~8개의 것으로서, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기를 바람직하게 들 수 있다. 다환형으로서 탄소수 6~20개의 것으로서, 예를 들면 아다만틸기, 노르보닐기, 이소보로닐기, 캄파닐기, 디시클로펜틸기, a-피넨기, 트리시클로데카닐기, 테트시클로도데실기, 안드로스타닐기 등을 바람직하게 들 수 있다.
- <64> 또, 상기 각 치환기는, 치환기를 더 보유하고 있어도 된다. 새로운 치환기로서는, 아미노기, 아미드기, 우레이드기, 우레탄기, 히드록실기, 카르복실기 등의 활성수소를 보유하는 것이나, 할로겐원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~10, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 시클로헥실에틸렌옥시기 등), 퍼플루오로알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~10), 티오에테르기, 아실기(아세틸기, 프로파노일기, 벤조일기 등), 아실옥시기(아세톡시기, 프로파노일옥시기, 벤조일옥시기 등), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~10, 예를 들면 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기 등), 시아노기, 니트로기 등이 있다.
- <65> 본 발명의 불소기함유 실리콘수지는, 산의 작용에 의해 분해하여 알카리 용해성을 증대하는 수지이고, 산의 작용에 의해 분해하여 알카리 가용성을 나타내는 기(산분해성기)를 함유한다. 먼저 설명한 식(X) 및 (XI)~(XIII)로 표시되는 반복단위를 보유하는 산분해성기 이외에도, 임의의 반복단위(예를 들면 식(IV)~(VI)의 R₅로서)에 있어서 산분해성기를 보유하고 있어도 된다.
- <66> 이와 같은 산분해성기의 예로서는, -O-C(R₃₀)(R₃₁)(R₃₂), -O-C(R₃₀)(R₃₁)(OR₃₃), -O-COO-C(R₃₀)(R₃₁)(R₃₂), -O-C(R₀₁)(R₀₂)COO-C(R₃₀)(R₃₁)(R₃₂), -COO-C(R₃₀)(R₃₁)(R₃₂), -COO-C(R₃₀)(R₃₁)(OR₃₃) 등을 들 수 있다. R₃₀~R₃₃은 상기와 같고, R₀₁, R₀₂는 수소원자, 상기에서 표시한 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기, 또는 아릴기를 표시한다. 이들 기의 상세는 하기와 같다.
- <67> 바람직한 구체예로서는, t-부틸기, t-아밀기, 1-알킬-1-시클로헥실기, 2-알킬-2-아다만틸기, 2-아다만틸-2-프로필기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-프로필기 등의 3급 알킬기의 에테르기 또는 에스테르기, 1-알콕시-1-에톡시기, 테트라히드로피라닐기 등의 아세탈기 또는 아세탈에스테르기, t-알킬카보네이트기, t-알킬카르보닐메톡시기 등이 바람직하게 예시된다.
- <68> 일반식 (I)~(VI)로 표시되는 반복단위의 함량의 합계는, 전 중합체 조성중에서 일반적으로 10~70몰%, 바람직하게는 15~60몰%, 더욱 바람직하게는 20~55몰%의 범위로 사용된다.
- <69> 일반식 (VII)~(VIII)로 표시되는 반복단위의 함량은, 전 중합체 조성 중에서 일반적으로 10~60몰%, 바람직하게는 15~55몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%의 범위로 사용된다.
- <70> 일반식 (IX)~(X)로 표시되는 반복단위의 함량은, 전체 중합체 조성 중에서 일반적으로 5~60몰%, 바람직하게는 10~50몰%, 더욱 바람직하게는 15~40몰%의 범위로 사용된다.
- <71> 일반식 (XI)~(XIII)로 표시되는 반복단위의 함량은, 전체 중합체 조성 중에서 0~70몰%, 바람직하게는 10~60몰%, 더욱 바람직하게는 15~50몰%의 범위에서 사용된다.
- <72> 일반식 (XV)로 표시되는 반복단위의 함량은, 전체 중합체 조성 중에서 0~50몰%, 바람직하게는 0~40몰%, 더욱 바람직하게는 5~30몰%의 범위로 사용된다.
- <73> 전체 중합체 조성 중에서 식 (X), (XI)~(XIII)로 표시되는 반복단위, 및 그 외의 산분해성기를 보유하는 반복단위의 합계량은 일반적으로 1몰% 이상, 바람직하게는 5~70몰%, 더욱 바람직하게는 10~50몰%의 범위에서 사용된다.

- <74> 본 발명 (B)의 수지는, 상기 특정한 반복구조단위만으로 이루어지는 수지여도 좋지만, 본 발명의 레지스트의 성능을 더욱 향상시킬 목적으로 다른 중합성 단량체를 공중합시켜도 좋다.
- <75> 사용할 수 있는 공중합 단량체로는, 이하에 나타내는 것이 포함된다. 예를 들면, 상기 이외의 아크릴산 에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴산 에스테르류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류, 크로톤산 에스테르류 등에서 선택되는 부가중합성 불포화 결합을 1개 보유하는 화합물이다.
- <76> 구체적으로는, 예컨대 아크릴산에스테르류, 예컨대, 알킬(알킬기의 탄소원자수는 1~10의 것이 바람직함), 아크릴레이트(예컨대, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산t-부틸, 아크릴산아밀, 아크릴산 시클로헥실, 아크릴산에틸헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산-t-옥틸, 클로르에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨모노아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트 등), 아릴아크릴레이트(예컨대, 페닐아크릴레이트 등);
- <77> 메타크릴산 에스테르류, 예컨대, 알킬(알킬기의 탄소원자수는 1~10의 것이 바람직함), 메타크릴레이트(예컨대, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 클로르벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨모노메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트 등), 아릴메타크릴레이트(예컨대, 페닐메타크릴레이트, 크레실메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트 등) ;
- <78> 아크릴아미드류, 예컨대, 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, (알킬기로는, 탄소원자수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헥틸기, 옥틸기, 시클로헥실기, 벤질기, 히드록시에틸기, 벤질기 등이 있다.), N-아릴아크릴아미드(아릴기로는, 예컨대, 페닐기, 톨릴기, 니트로페닐기, 나프틸기, 시아노페닐기, 히드록시페닐기, 카르복시페닐기 등이 있다.), N,N-디알킬아크릴아미드(알킬기로는, 탄소원자수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기, 시클로헥실기 등이 있다.), N,N-디아릴아크릴아미드(아릴기로는, 예컨대 페닐기 등이 있다.), N-메틸-N-페닐아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드, N-2-아세트아미도에틸-N-아세틸아크릴아미드 등;
- <79> 메타크릴아미드류, 예컨대, 메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드(알킬기로는, 탄소원자수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기, 시클로헥실기 등이 있다.), N-아릴메타크릴아미드(아릴기로는, 페닐기 등이 있다.), N,N-디알킬메타크릴아미드(알킬기로는, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 있다.), N,N-디아릴메타크릴아미드(아릴기로는, 페닐기 등이 있다.), N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드, N-메틸-N-페닐메타크릴아미드, N-에틸-N-페닐메타크릴아미드 등; 알릴화합물, 예컨대, 알릴에스테르류(예컨대, 초산알릴, 카프론산알릴, 카프릴산알릴, 라우린산알릴, 팔미틴산알릴, 스테아린산알릴, 안식향산알릴, 아세트초산알릴, 유산알릴 등), 알릴옥시에탄올 등;
- <80> 비닐에테르류, 예컨대, 알킬비닐에테르(예컨대, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 데실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로르에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르 등), 비닐아릴에테르(예컨대, 비닐페닐에테르, 비닐톨릴에테르, 비닐클로르페닐에테르, 비닐-2,4-디클로르페닐에테르, 비닐나프틸에테르, 비닐안트라닐에테르 등) ;
- <81> 비닐에테르류, 예컨대, 비닐부틸레이트, 비닐이소부틸레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐발레이트, 비닐카프로에이트, 비닐클로르아세테이트, 비닐디클로르아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐페닐아세테이트, 비닐아세토아세테이트, 비닐라테이트, 비닐-β-페닐부틸레이트, 비닐시클로헥실카르복실레이트, 안식향산비닐, 살리실산비닐, 클로르안식향산비닐, 테트라클로르안식향산비닐, 나트토에산비닐 등;
- <82> 스티렌류, 예컨대, 스티렌, 알킬스티렌(예컨대, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 시클로헥실스티렌, 데실스티렌, 벤질스티렌, 클로르메틸

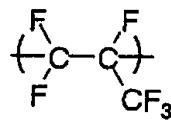
스티렌, 트리플루오르메틸스티렌, 에톡시메틸스티렌, 아세톡시메틸스티렌 등), 알콕시스티렌(예컨대, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 디메톡시스티렌 등), 할로젠스티렌(예컨대, 클로르스티렌, 디클로르스티렌, 트리클로르스티렌, 테트라클로르스티렌, 펜타클로르스티렌, 브롬스티렌, 디브롬스티렌, 요오드스티렌, 플루오르스티렌, 트리플루오르스티렌, 2-브롬-4-트리플루오르메틸스티렌, 4-플루오르-3-트리플루오르메틸스티렌 등), 카르복시스티렌, 비닐나프탈렌;

<83> 크로톤산에스테르류, 예컨대, 크로톤산알킬(예컨대, 크로톤산부틸, 크로톤산헥실, 글리세린모노크로토네이트 등); 이타콘산디알킬류(예컨대, 이타콘산디메틸, 이타콘산디에틸, 이타콘산디부틸 등); 말레인산 또는 푸마르산의 디알킬에스테르류(예컨대, 디메틸말레레이트, 디부틸푸말레이트 등), 무수말레인산, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레일로니트릴 등이 있다. 그 외, 일반적으로는 공중합가능한 부가중합성 불포화화합물이면 좋다.

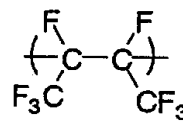
<84> 이하에 일반식 (I)~(X)로 표시되는 반복구조단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.



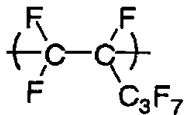
(F-1)



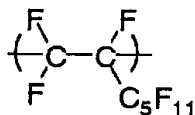
(F-2)



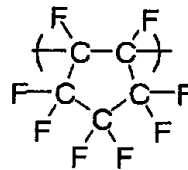
(F-3)



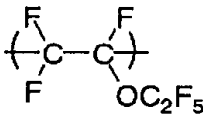
(F-4)



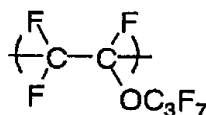
(F-5)



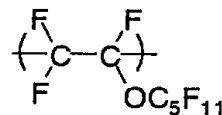
(F-6)



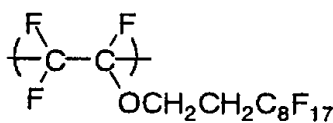
(F-7)



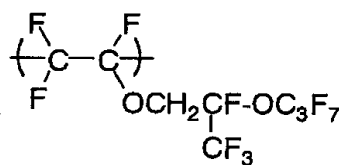
(F-8)



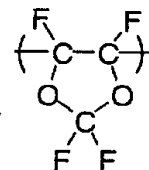
(F-9)



(F-10)

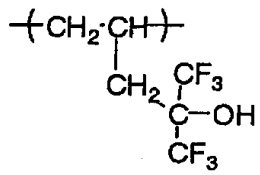


(F-11)

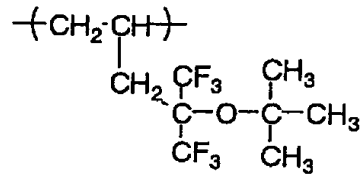


(F-12)

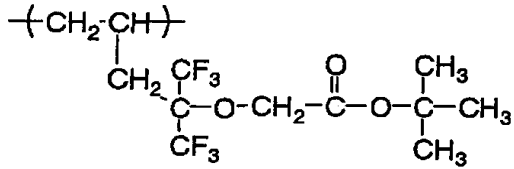
<85>



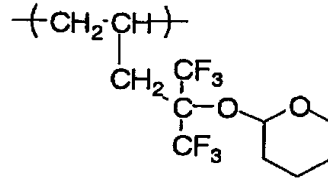
(F-13)



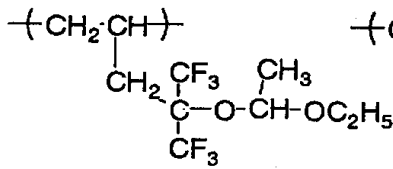
(F-14)



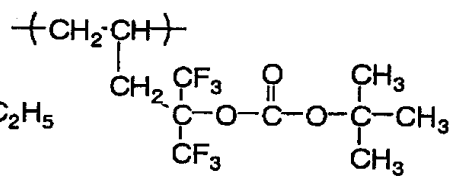
(F-15)



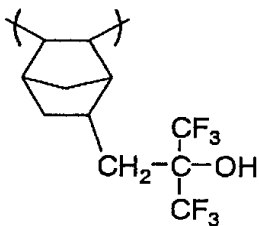
(F-16)



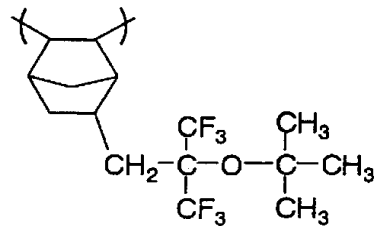
(F-17)



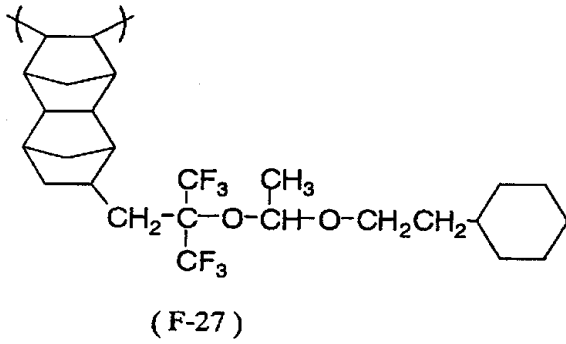
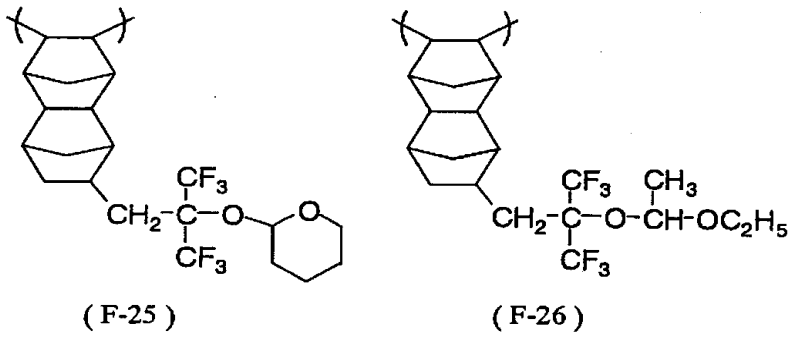
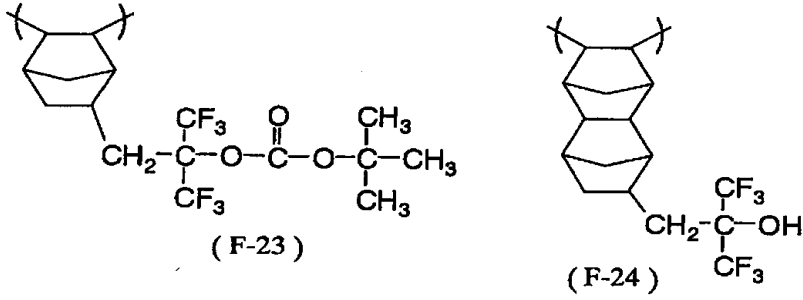
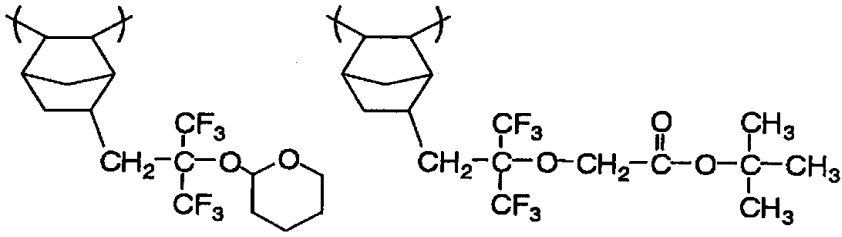
(F-18)

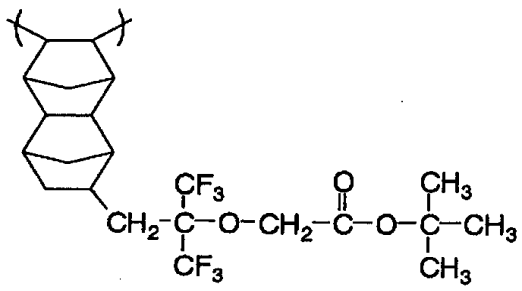


(F-19)

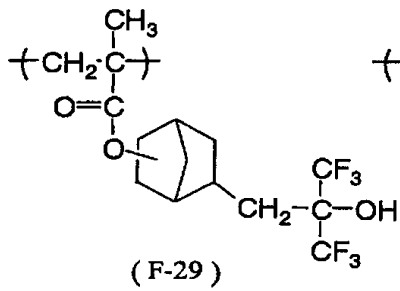


(F-20)

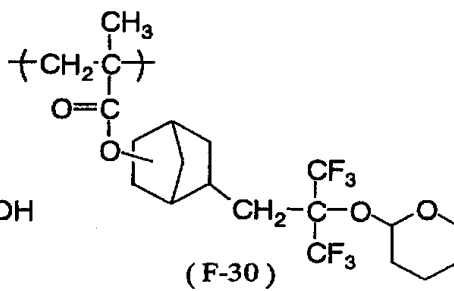




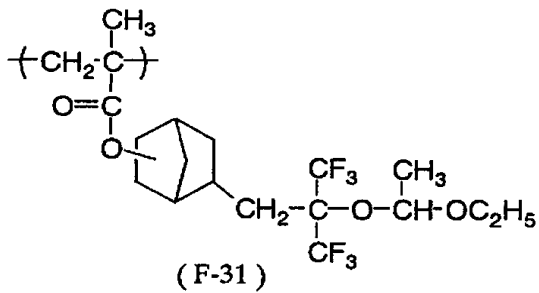
(F-28)



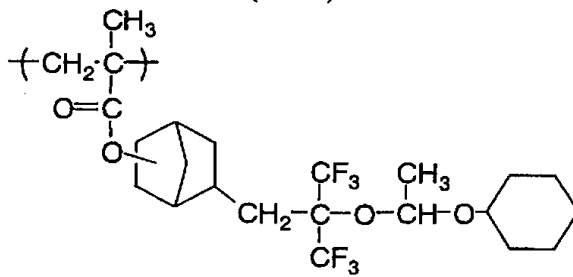
(F-29)



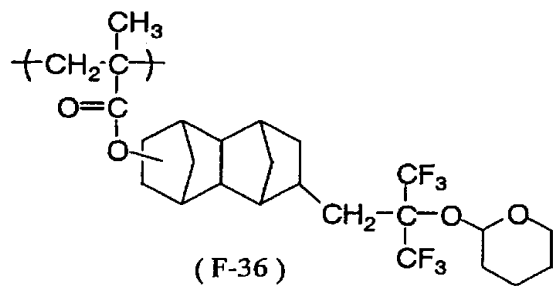
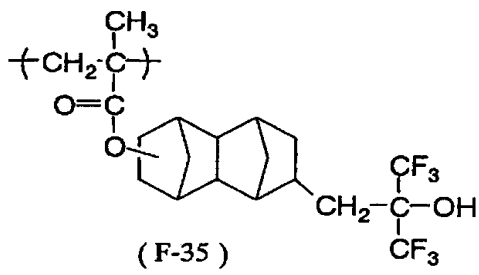
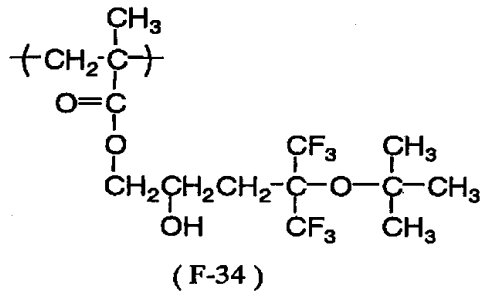
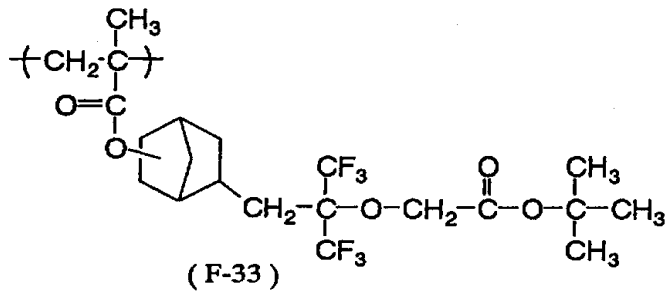
(F-30)

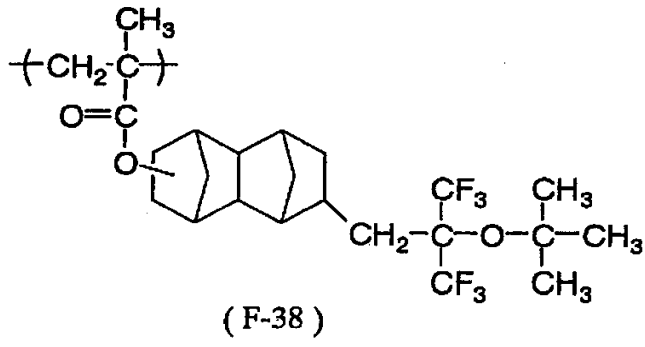
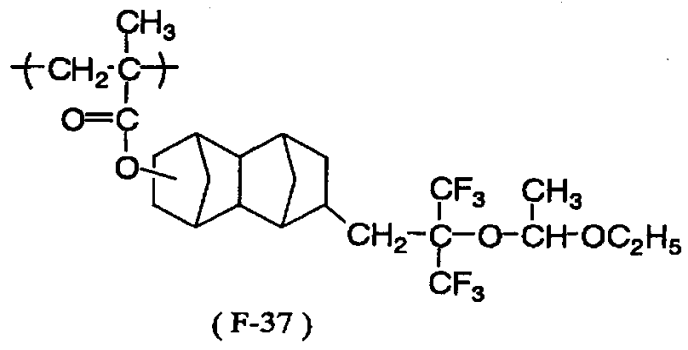


(F-31)

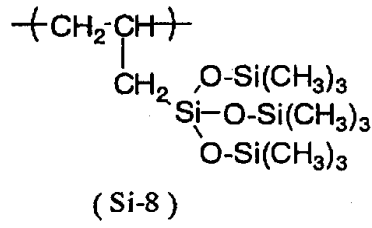
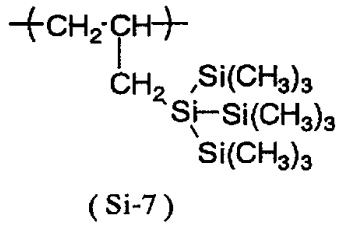
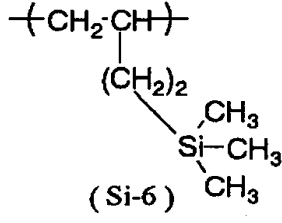
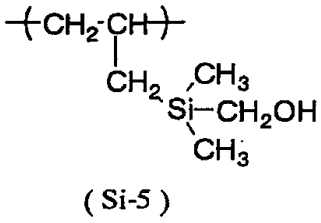
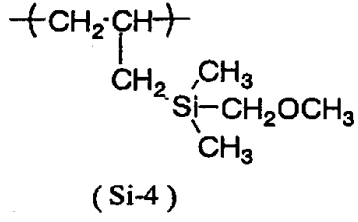
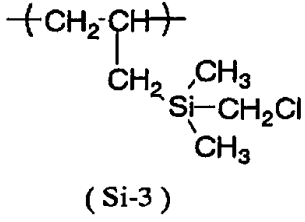
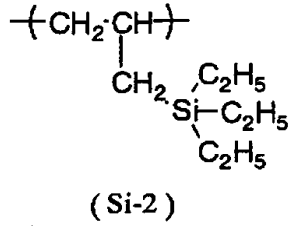
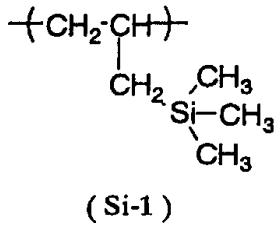


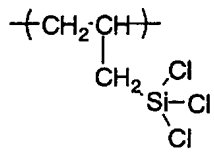
(F-32)



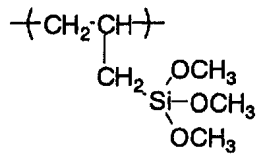


<90>

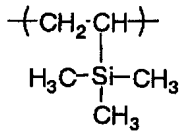




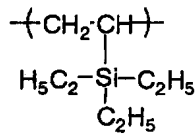
(Si-9)



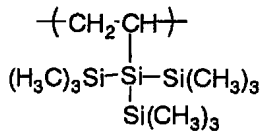
(Si-10)



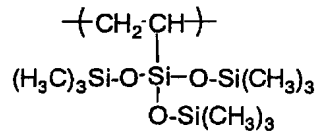
(Si-11)



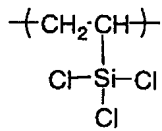
(Si-12)



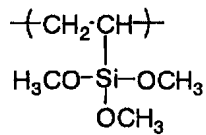
(Si-13)



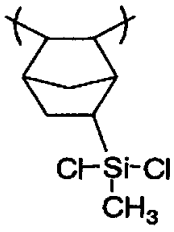
(Si-14)



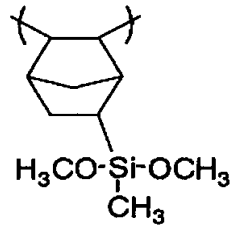
(Si-15)



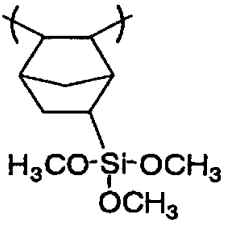
(Si-16)



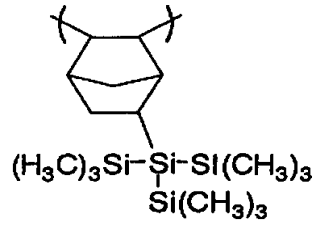
(Si-17)



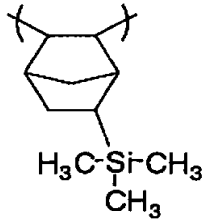
(Si-18)



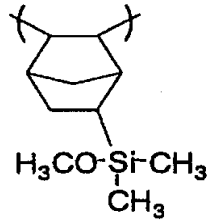
(Si-19)



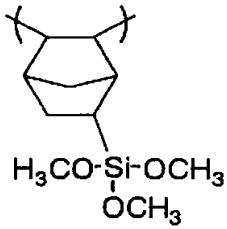
(Si-20)



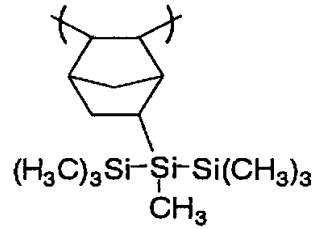
(Si-21)



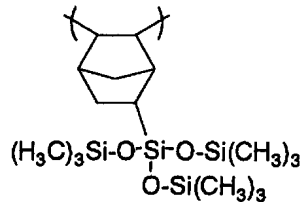
(Si-22)



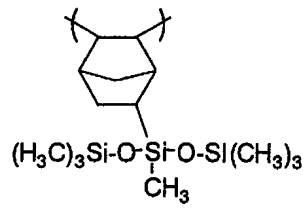
(Si-23)



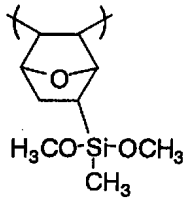
(Si-24)



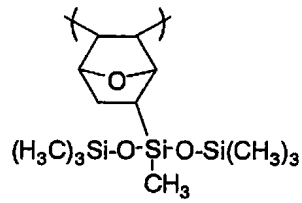
(Si-25)



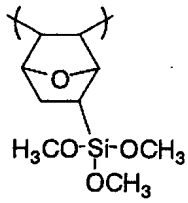
(Si-26)



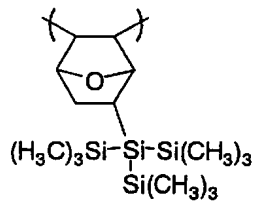
(Si-27)



(Si-28)



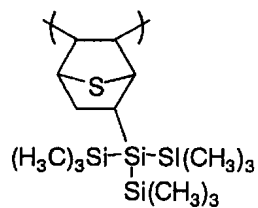
(Si-29)



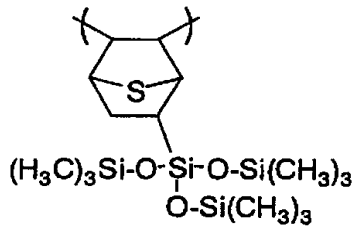
(Si-30)



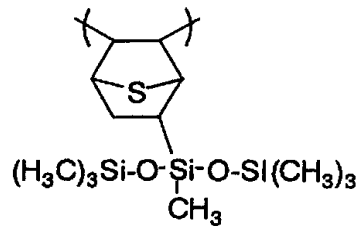
(Si-31)



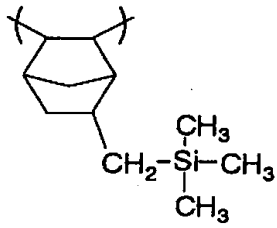
(Si-32)



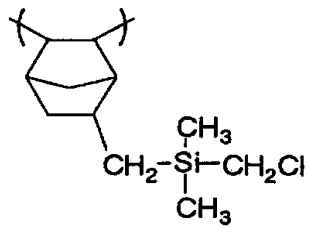
(Si-33)



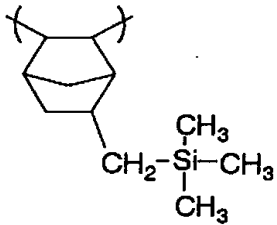
(Si-34)



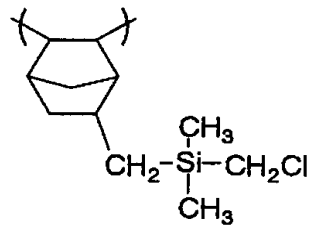
(Si-35)



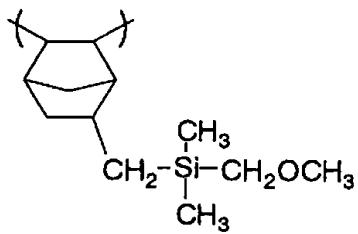
(Si-36)



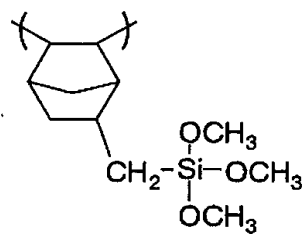
(Si-37)



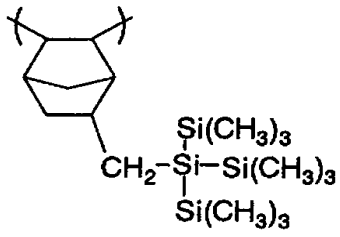
(Si-38)



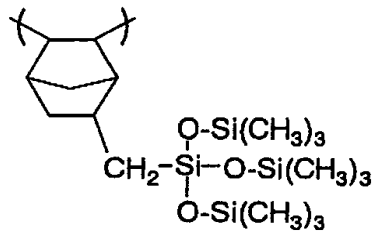
(Si-39)



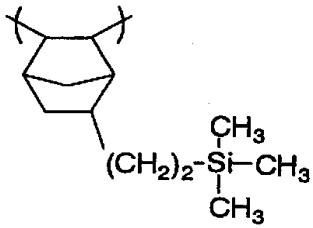
(Si-40)



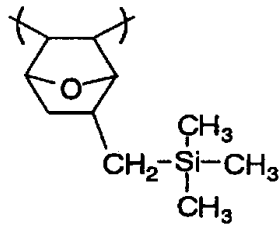
(Si-41)



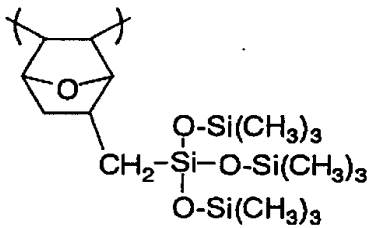
(Si-42)



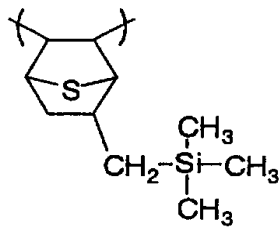
(Si-43)



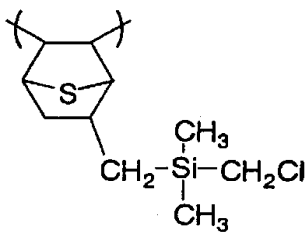
(Si-44)



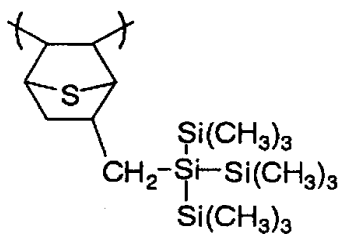
(Si-45)



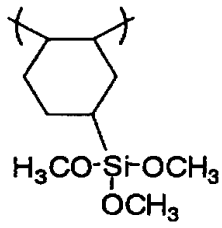
(Si-46)



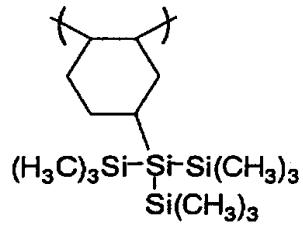
(Si-47)



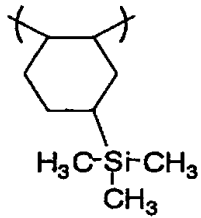
(Si-48)



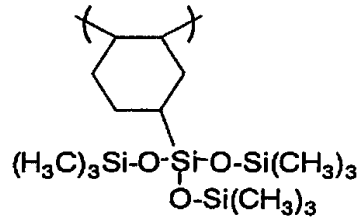
(Si-49)



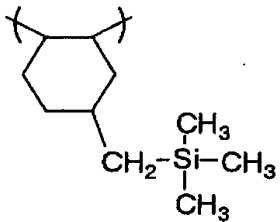
(Si-50)



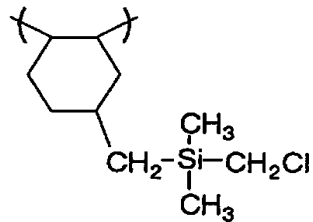
(Si-51)



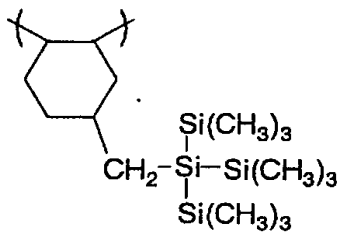
(Si-52)



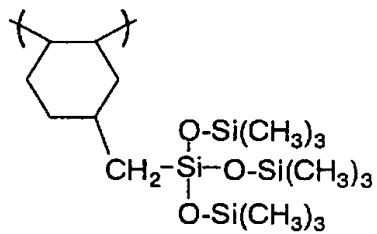
(Si-53)



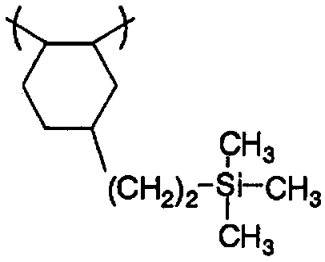
(Si-54)



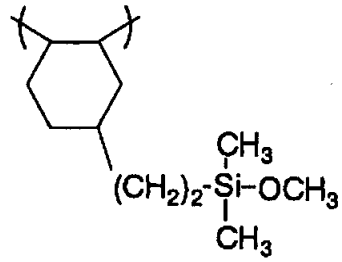
(Si-55)



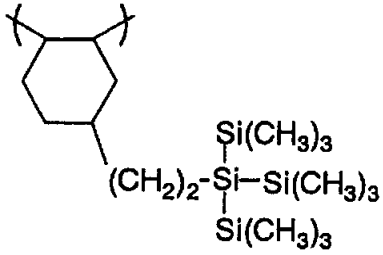
(Si-56)



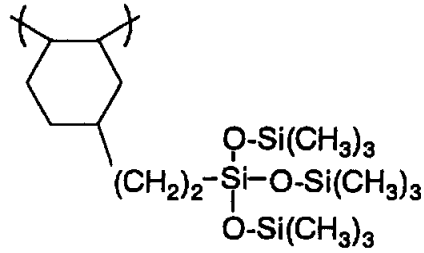
(Si-57)



(Si-58)

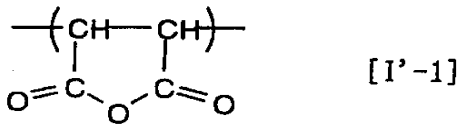


(Si-59)

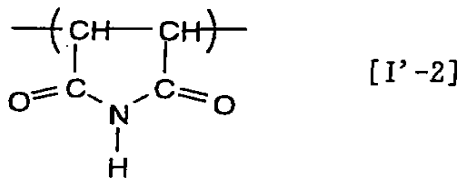


(Si-60)

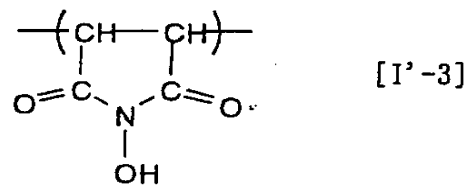
<98>



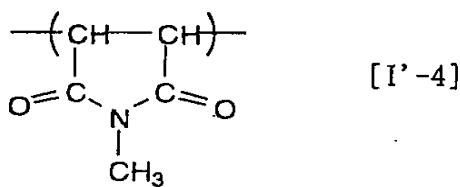
[I'-1]



[I'-2]

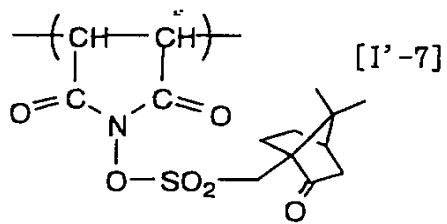
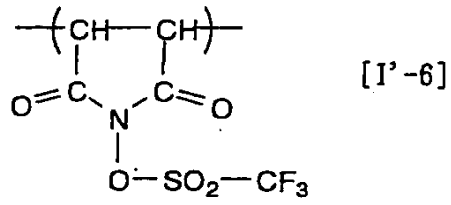
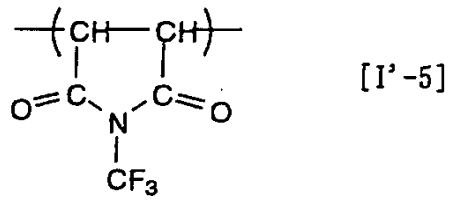


[I'-3]

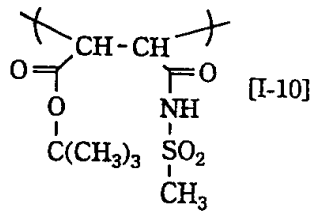
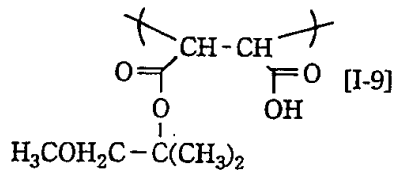
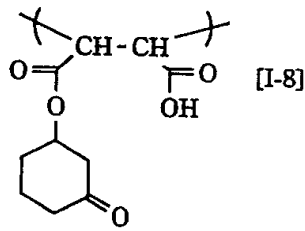
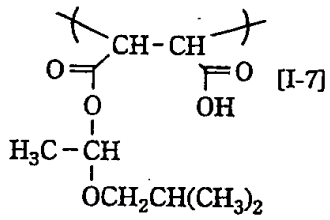
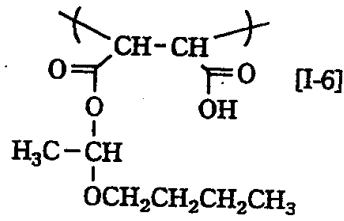
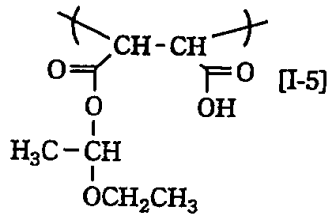
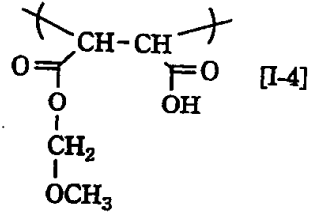
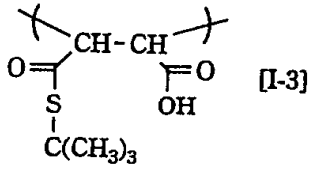
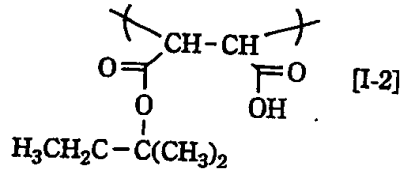
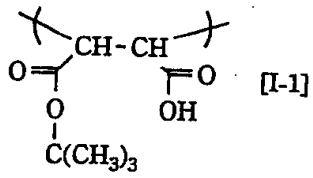


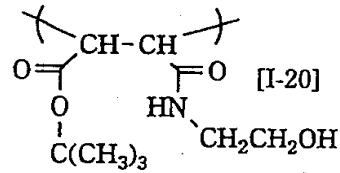
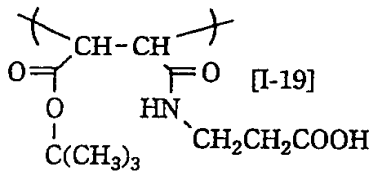
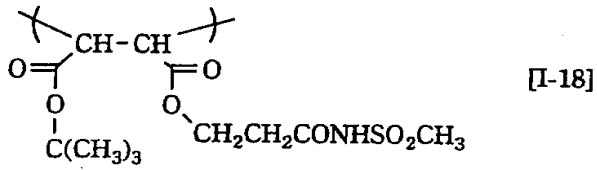
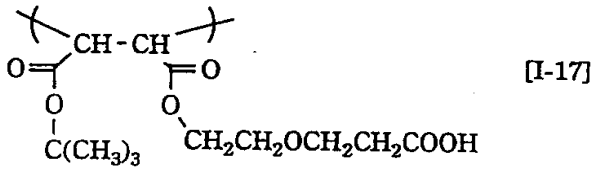
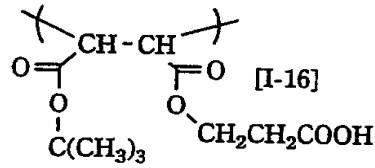
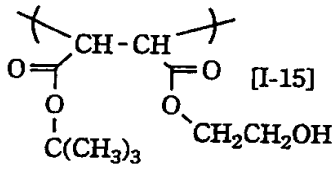
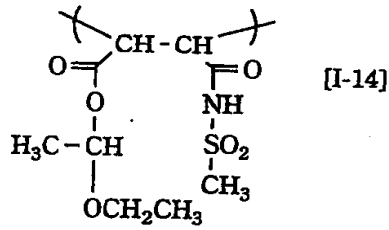
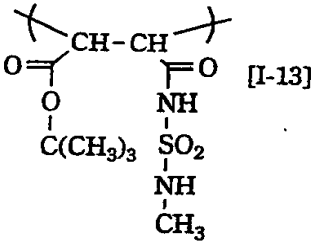
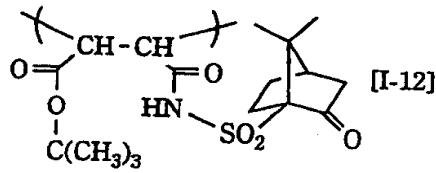
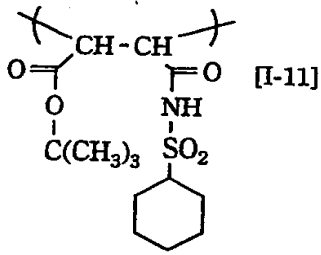
[I'-4]

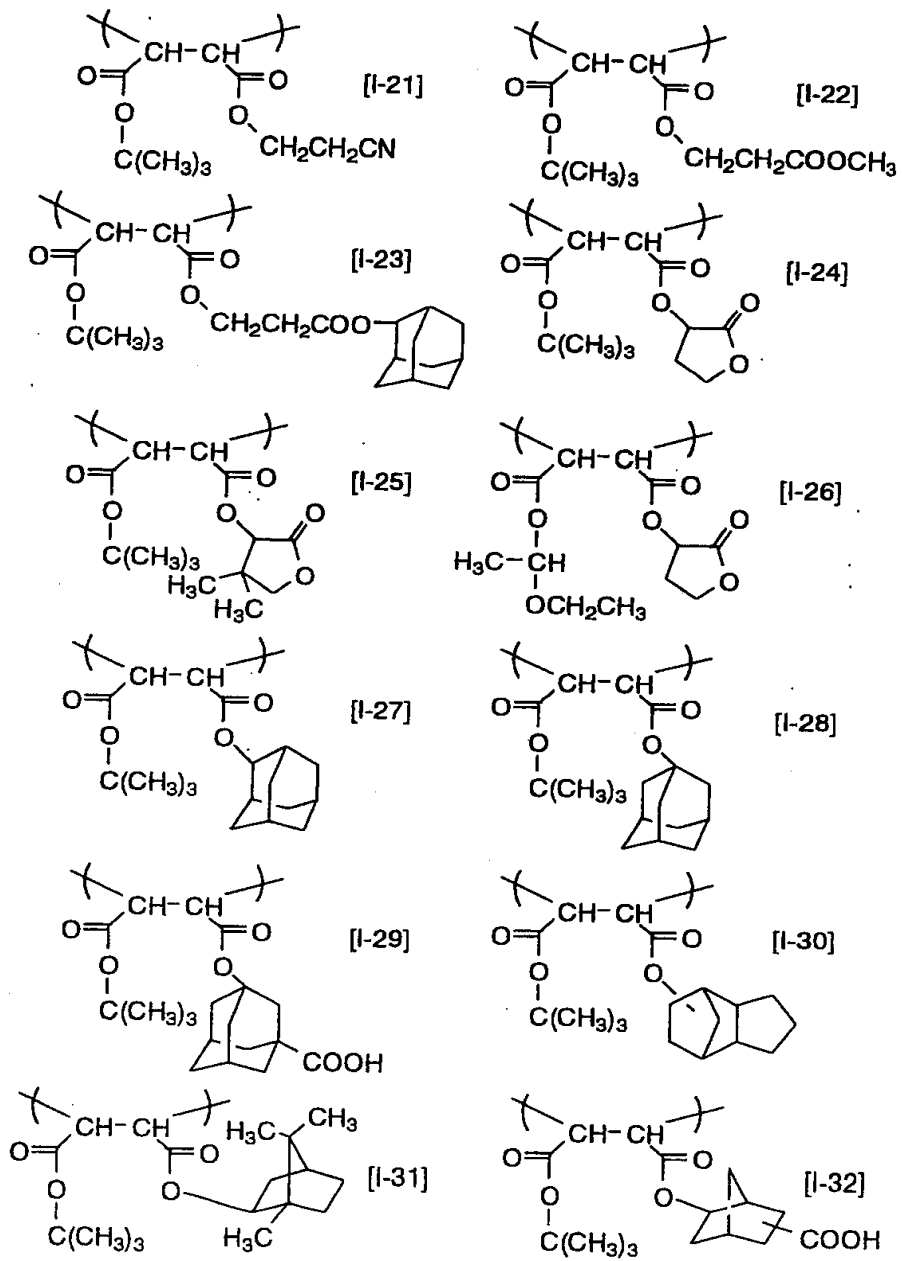
<99>

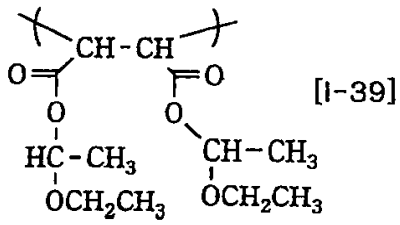
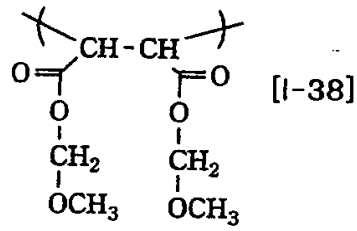
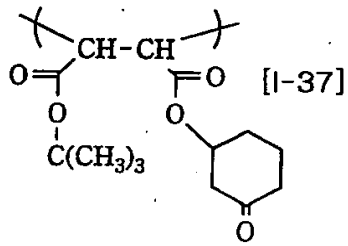
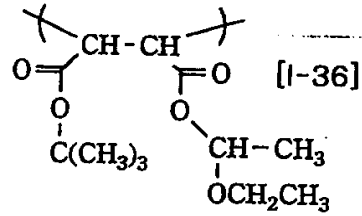
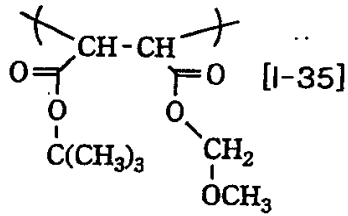
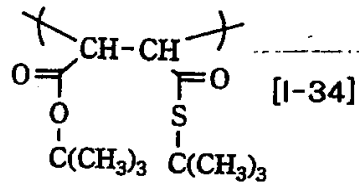
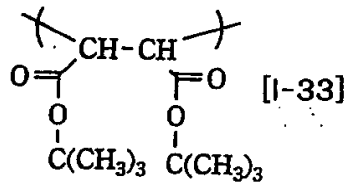


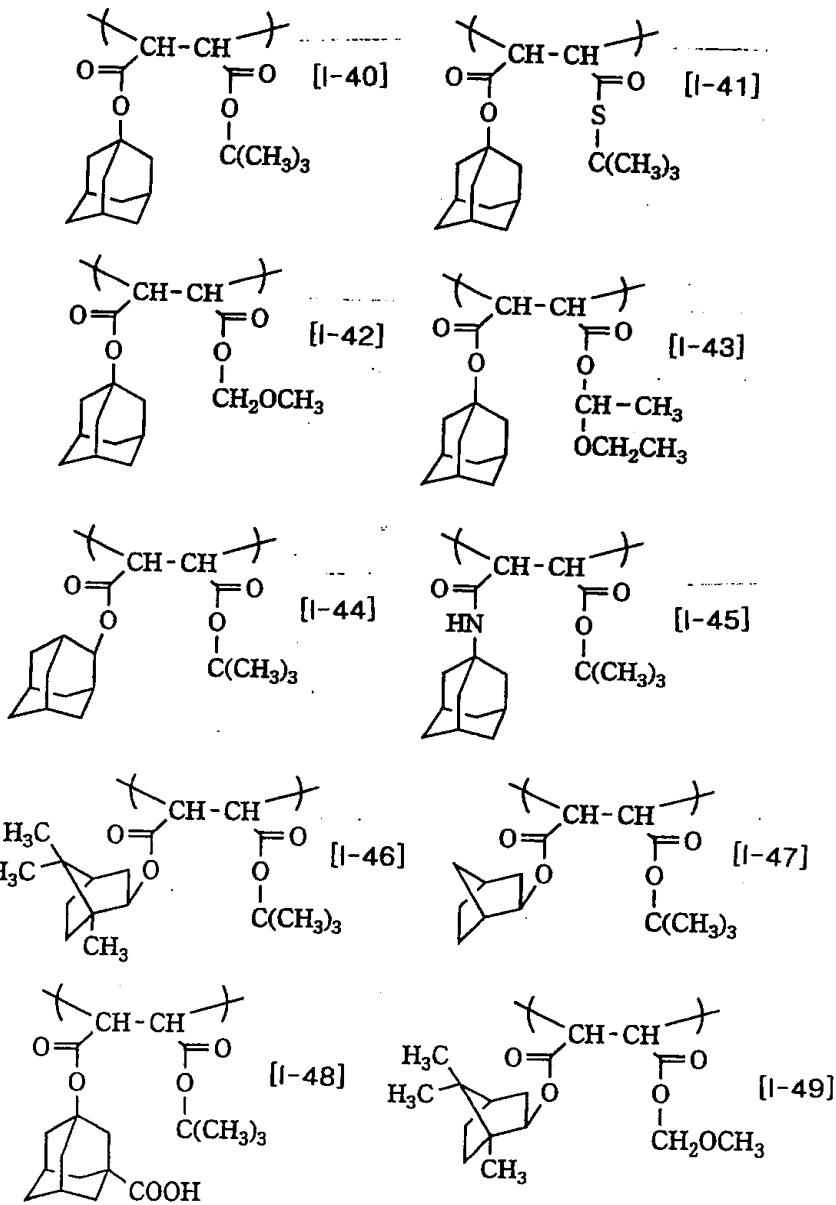
<100>







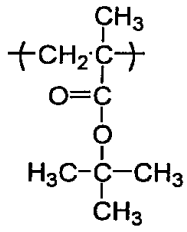




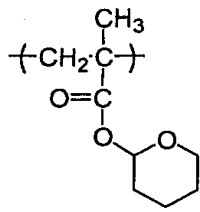
<105>

<106>

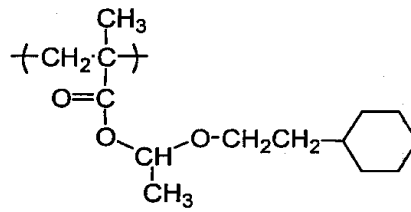
또, 일반식(XI)~(XIII)로 표시되는 반복구조단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



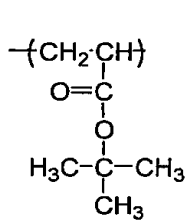
(B-1)



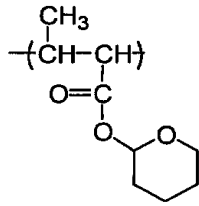
(B-2)



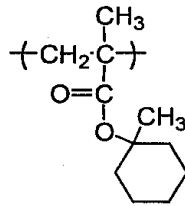
(B-3)



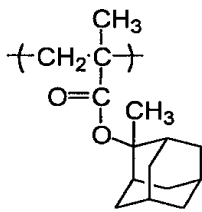
(B-4)



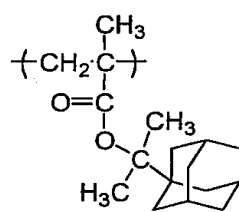
(B-5)



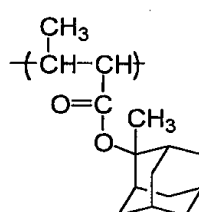
(B-6)



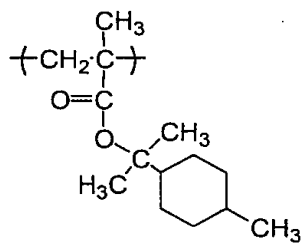
(B-7)



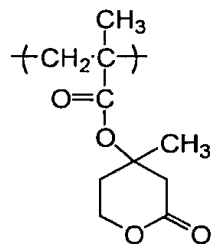
(B-8)



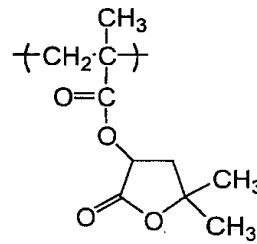
(B-9)



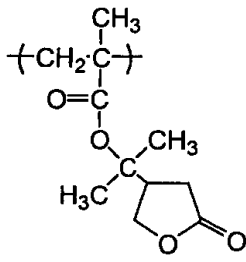
(B-10)



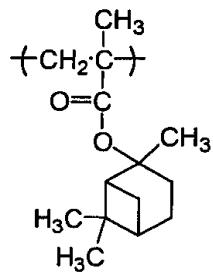
(B-11)



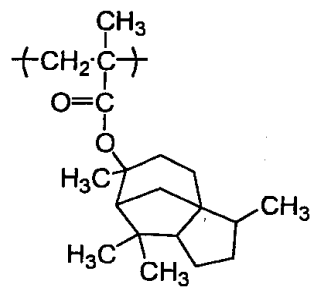
(B-12)



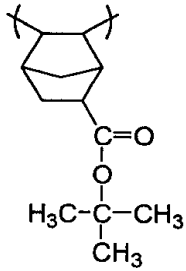
(B-13)



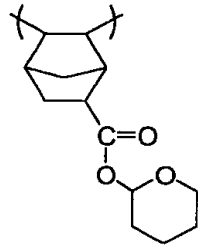
(B-14)



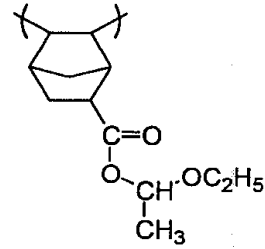
(B-15)



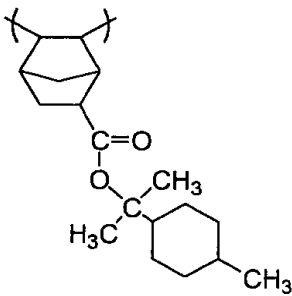
(B-16)



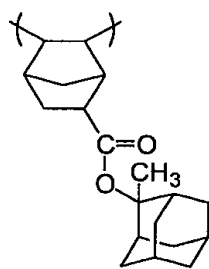
(B-17)



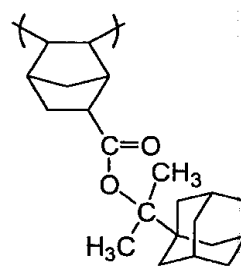
(B-18)



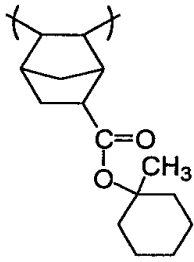
(B-19)



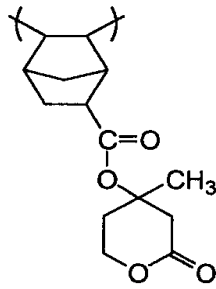
(B-20)



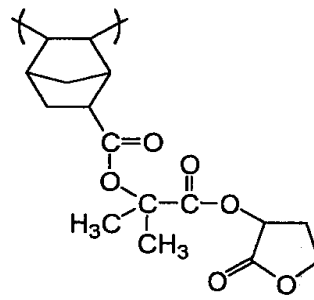
(B-21)



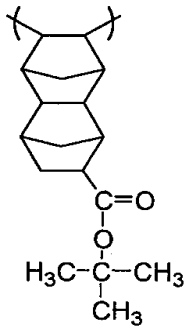
(B-22)



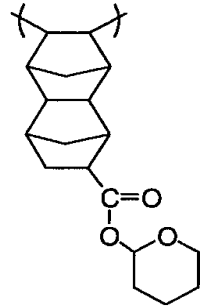
(B-23)



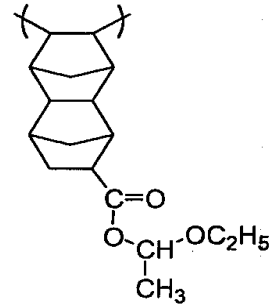
(B-24)



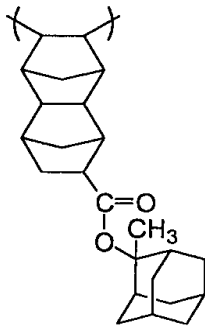
(B-25)



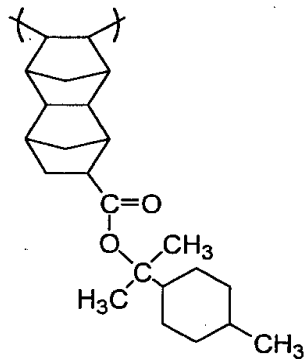
(B-26)



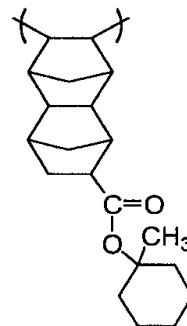
(B-27)



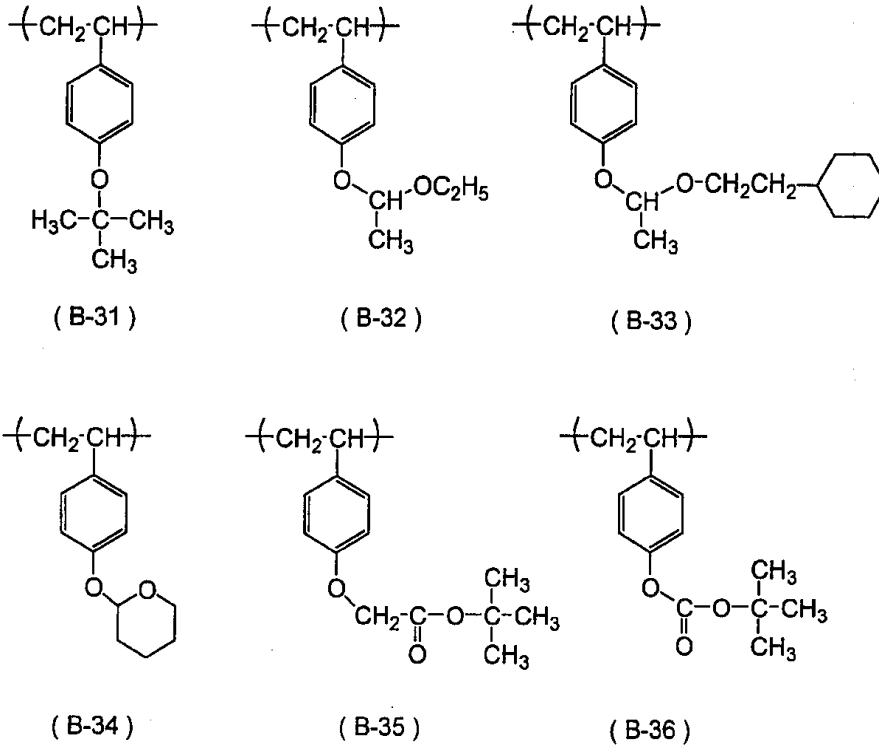
(B-28)



(B-29)



(B-30)



<110>

<111> 상기 구체예로 표시되는 반복구조단위는 각각 1종류 사용하여도 좋고, 복수를 혼합하여 사용하여도 좋다.

<112> 상기 반복구조단위를 보유하는 본 발명의 수지(A)의 바람직한 분자량은, 중량평균으로 1,000~200,000이고, 더욱 바람직하게는 3,000~20,000의 범위에서 사용된다. 분자량 분포(Mw/Mn)는 1~10이고, 바람직하게는 1~3, 더욱 바람직하게는 1~2의 범위인 것이 사용된다. 분자량 분포가 작은 것일 수록, 해상도, 레지스트 형상 및 레지스트 패턴의 측벽이 부드럽고, 조도성도 우수하다.

<113> 본 발명의 수지(A)의 첨가량은 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 50~99중량%, 바람직하게는 60~98중량%, 더욱 바람직하게는 65~95중량%의 범위에서 사용된다.

<114> [2]본 발명 (B)의 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물

<115> 본 발명에서 사용되는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해하여 산을 발생하는 화합물로서는, 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 공지의 광(400~200nm)의 자외선, 원자외선, 특히 바람직하게는 g선, h선, i선, KrF엑시머레이저광), ArF 엑시머레이저광, 전자선, X선, 분자선 또는 이온빔에 의해 산을 발생하는 화합물 및 그들의 혼합물을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

<116> 또, 그 외의 본 발명에 사용되는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물로서는, 예컨대, S.I. Schlesnger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974), T.S. Bal et al., Polymer, 21, 423(1980) 등에 기재된 디아조늄염, 미국특허 4,069,055호, 동 4,069,056호, 동 Re27,992호, 일본특허공개 평3-140140호 등에 기재된 암모늄염, D.C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984), C.S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p.478, Tokyo. Oct(1988), 미국특허 4,069,055호, 동 4,069,056호 등에 기재된 포스포늄염, J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6) 1307(1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p.31 (1988), 유럽특허 104,143호, 동 339,049호, 동 410,201호, 일본특허공개 평2-150848호, 특허공개 평2-296514호 등에 기재된 요오드늄염, J.V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985), J.V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978), W.R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984), J.V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985), J.V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141(1981), J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979), 유럽특허 370,693호, 동 233,567호, 동 297,443호, 동 297,442호, 동 161,811호, 동 410,201호 및 동 339,049호, 미국특허 3,902,114호, 동 4,933,377호, 동 4,760,013호, 동 4,734,444호 및 동 2,833,827호, 독일특허 2,904,626호, 동 3,604,580호 및 동 3,604,581호 등에 기재된 술포늄염, J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), J.V.Crivello

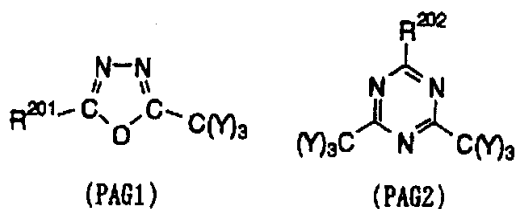
et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979) 등에 기재된 셀레노늄염, 및 C.S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p.478, Tokyo, Oct(1988) 등에 기재된 아르소늄염 등의 오늄염, 미국특허 3,905,815호, 일본특허공개 소46-4605호, 특허공개 소48-36281호, 특허공개 소55-32070호, 특허공개 소60-239736호, 특허공개 소61-169835호, 특허공개 소61-169837호, 특허공개 소62-58241호, 특허공개 소62-212401호, 특허공개 소63-70243호, 특허공개 소63-298339호 등에 기재된 유기할로젠화합물; K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986), T.P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986), 일본특허공개 평2-161445호 등에 기재된 유기금속/유기할로젠화합물; S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987), E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985), Q.Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973), D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965), P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975), M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975), J.W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988), S.C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985), H.M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988), P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972), S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985), E.Reichamanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6), F.M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1998), 유럽특허 0,290,750호, 동 046,083호, 동 156,535호, 동 271,851호 및 동 0,388,343호, 미국특허 3,901,710호, 동 4,181,531호, 일본특허 공개 소60-198538호, 특허공개 소53-133022호 등에 기재된 α -니트로벤질형 보호기를 보유하는 광산발생제, M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8), G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4), W.J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3), 유럽 특허 0,199,672호, 동 84,515호, 동 044,115호, 동 618,564호, 및 동 0,101,122호, 미국특허 4,371,605호, 동 4,431,774호, 일본특허공개 소64-18143호, 일본특허공개 평2-245756호, 일본특허공개 평3-140109호 등에 기재된 이미노술포네이트로 대표되는 광분해하여 술포산을 발생하는 화합물, 일본특허공개 소61-166544 등에 기재된 디술포화합물을 열거할 수 있다.

<117> 또한, 이들 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 기, 혹은 화합물을 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예컨대 M.E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982), S.P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986), S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988), Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972), J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979), 미국특허 3,849,137호, 독일특허 3,914,407호, 일본특허공개 소63-26653호, 일본특허공개 소55-164824호, 일본특허공개 소62-69263호, 일본특허공개 소63-146038호, 일본특허공개 소63-163452호, 일본특허공개 소62-153853호, 일본특허공개 63-146029호 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

<118> 또 V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A.Abab et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 미국특허 제 3,779,778호, 유럽특허 제126,712호 등에 기재된 광에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

<119> 상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물 중에서, 특히 유효하게 사용되는 것에 대해서 이하에 설명한다.

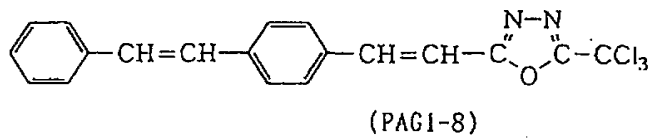
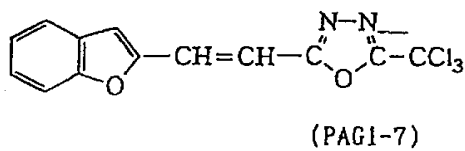
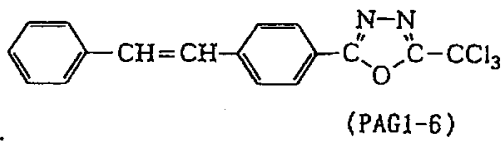
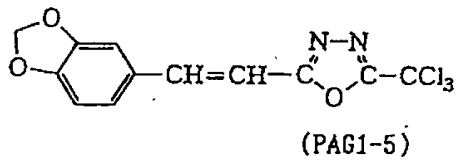
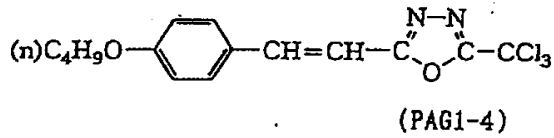
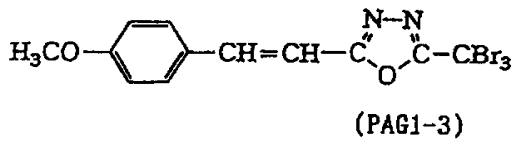
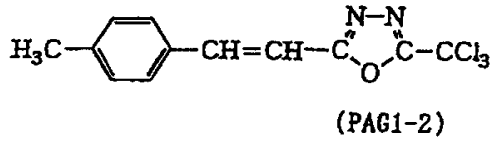
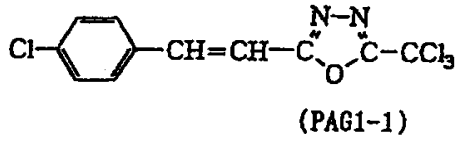
<120> (1) 트리할로메틸기가 치환된 하기 일반식(PAG1)으로 표시되는 옥사졸유도체 또는 일반식(PAG2)로 표시되는 S-트리아진유도체.



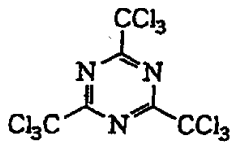
<121>

<122> 식중, R²⁰¹은 치환 또는 미치환의 아릴기, 알케닐기, R²⁰²는 치환 또는 미치환의 아릴기, 알케닐기, 알킬기, -C(Y)₃을 나타낸다. Y는 염소원자 또는 브롬원자를 표시한다.

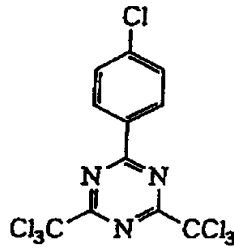
<123> 구체적으로는 이하의 화합물을 열거할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



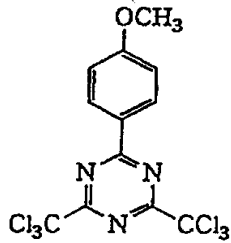
<124>



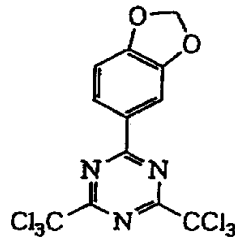
(PAG2-1)



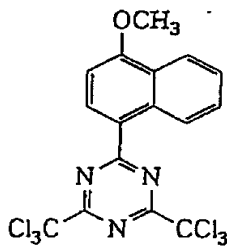
(PAG2-2)



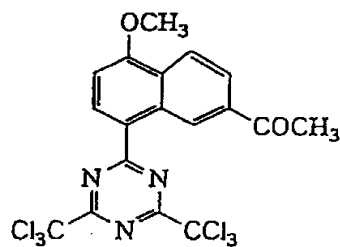
(PAG2-3)



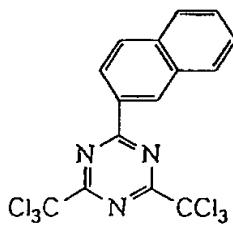
(PAG2-4)



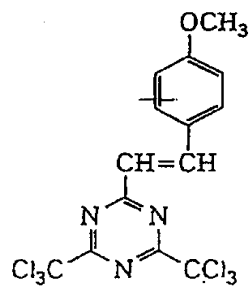
(PAG2-5)



(PAG2-6)

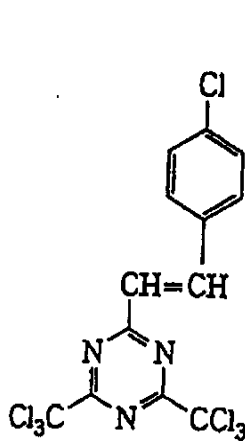


(PAG2-7)

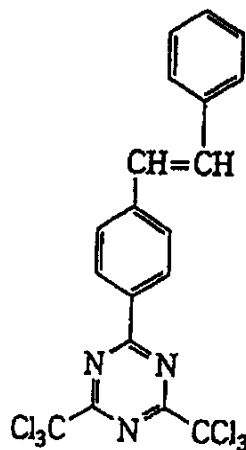


(PAG2-8)

<125>



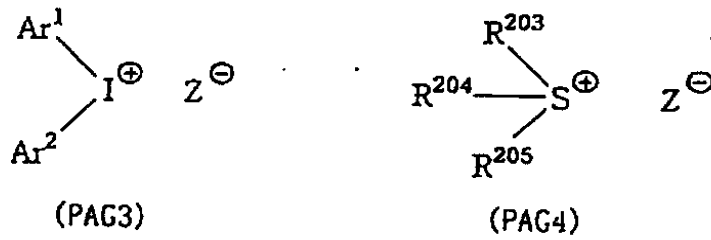
(PAG2-9)



(PAG2-10)

<126>

<127> (2) 하기의 일반식(PAG3)으로 표시되는 요오드늄염, 또는 일반식(PAG4)으로 표시되는 술포늄염.



<128>

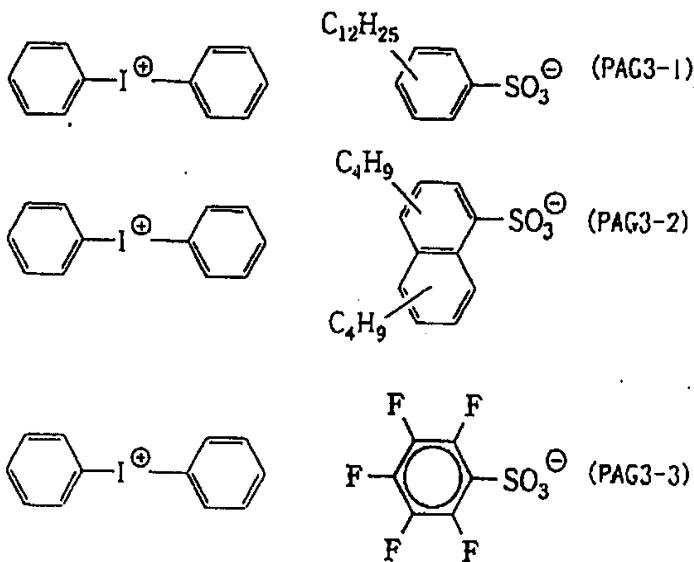
<129> 여기에서 식 Ar¹, Ar²는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시한다. 바람직한 치환기로서는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 히드록시기, 메르캅토기 및 할로겐원자를 들 수 있다.

<130> R²⁰³, R²⁰⁴, R²⁰⁵는 각각 독립적으로, 치환 또는 미치환의 알킬기, 아릴기를 표시한다. 바람직하게는 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 1~8의 알킬기 및 그들의 치환유도체이다. 바람직한 치환기로서는, 아릴기에 대해서는 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알킬기, 시클로알킬기, 니트로기, 카르복실기, 메르캅토기, 히드록시기 및 할로겐원자이고, 알킬기에 대해서는 탄소수 1~8의 알콕시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기이다.

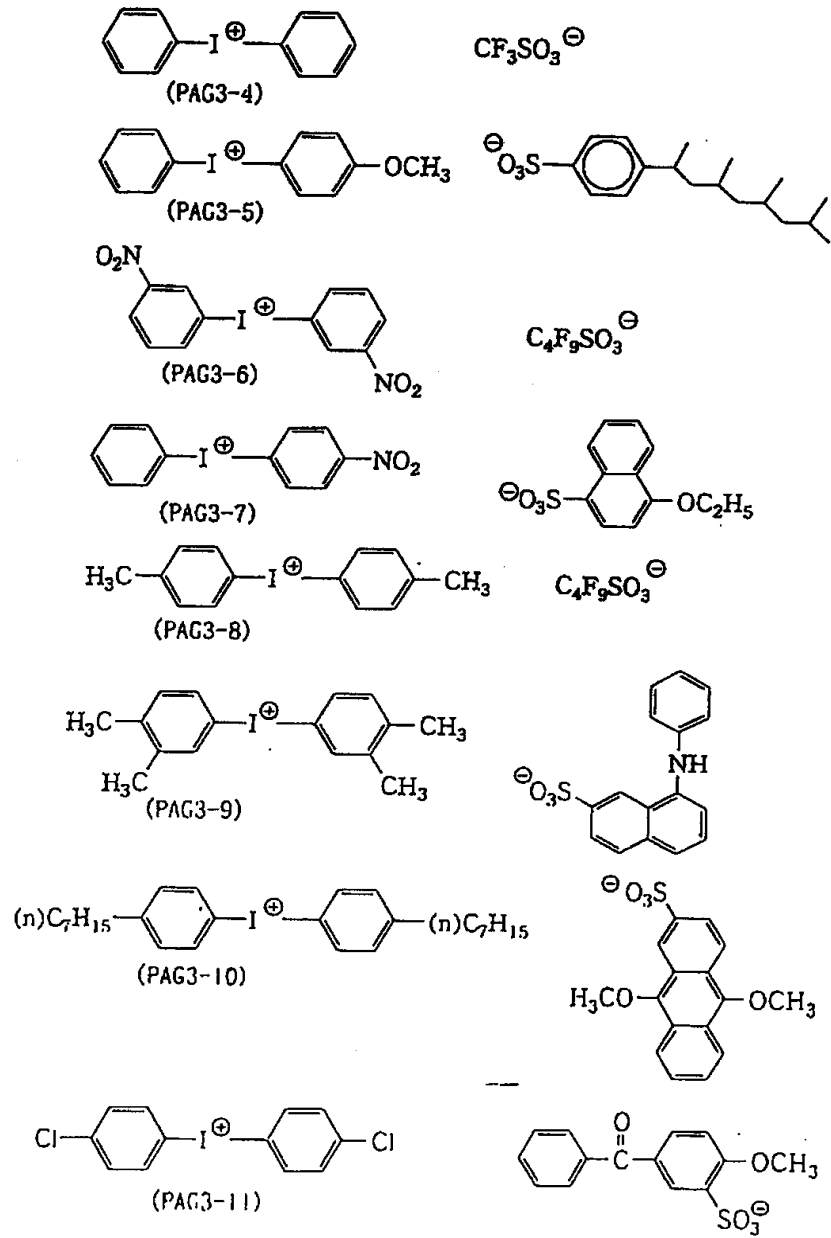
<131> Z⁻는 음이온을 표시하고, 구체적으로는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬술포산, 시클로알킬술포산, 퍼플루오로알킬술포산, 아릴술포산(예를 들면 치환기를 보유하고 있어도 좋은 벤젠술포산, 나프탈렌술포산, 안트라센술포산) 등의 각 음이온이 있다.

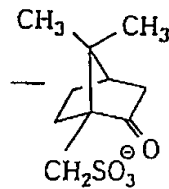
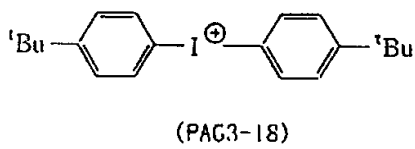
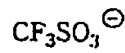
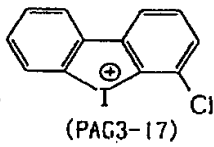
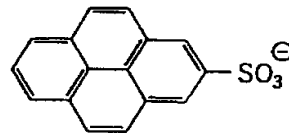
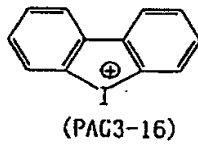
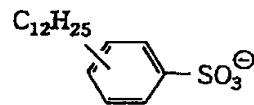
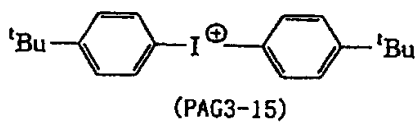
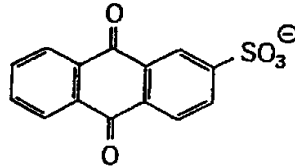
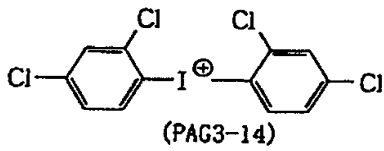
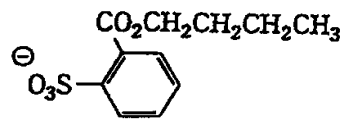
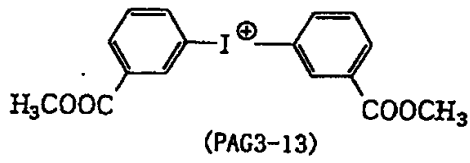
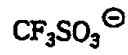
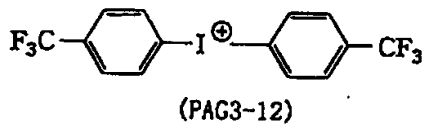
<132> 또 R²⁰³, R²⁰⁴, R²⁰⁵ 중의 2개 및 Ar¹, Ar²는 각각의 단결합 또는 치환기를 통하여 결합하여도 좋다.

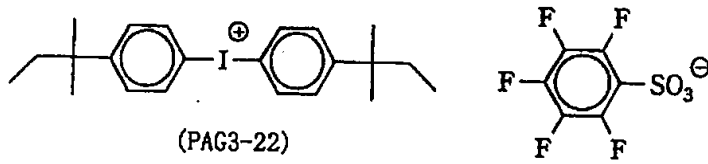
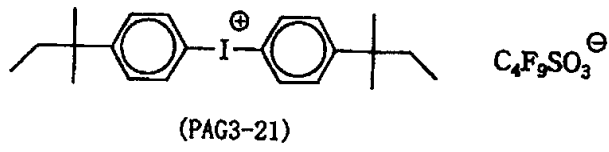
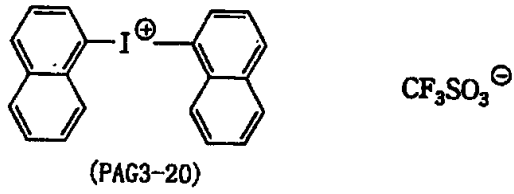
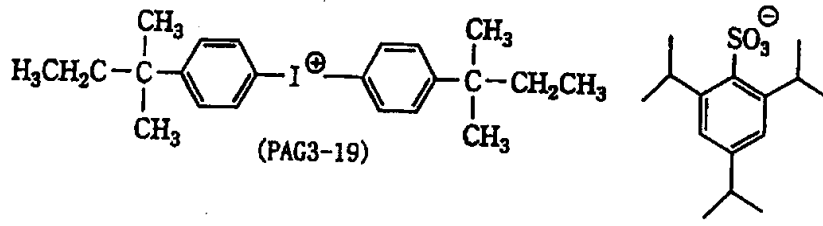
<133> 구체예로서는 이하에 표시하는 화합물이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



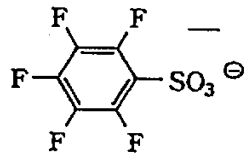
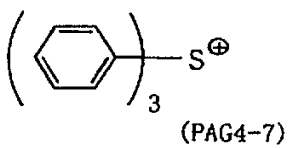
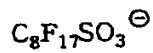
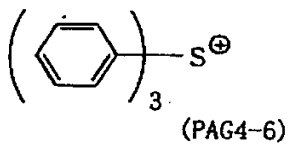
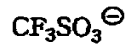
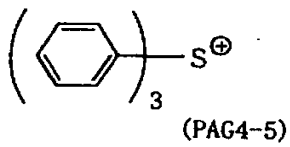
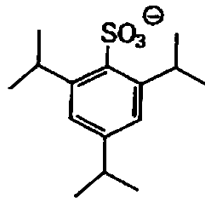
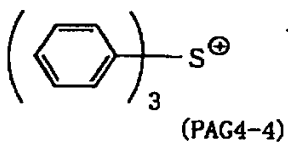
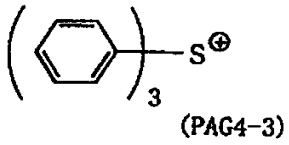
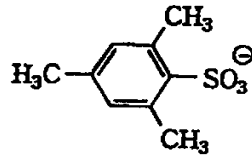
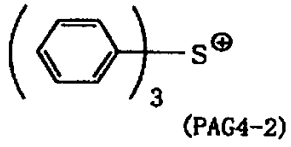
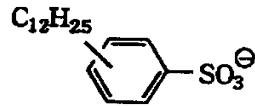
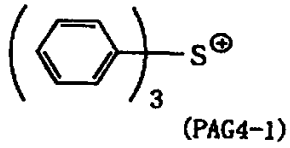
<134>

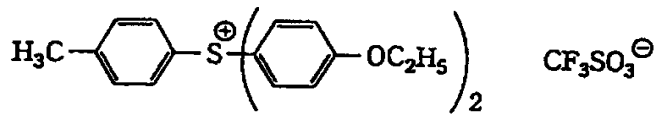




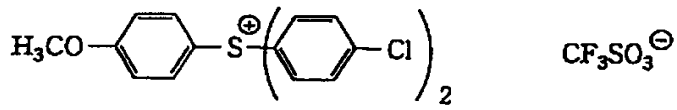


<137>

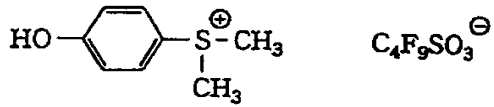




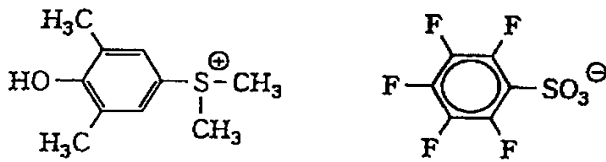
(PAG4-8)



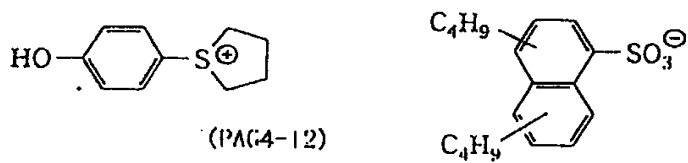
(PAG4-9)



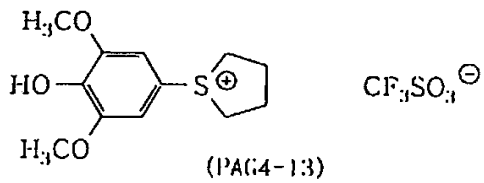
(PAG4-10)



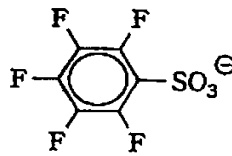
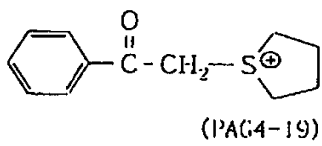
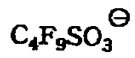
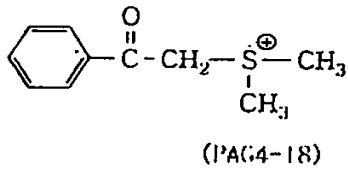
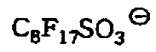
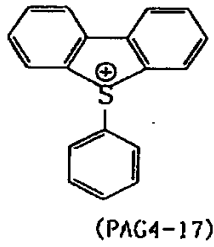
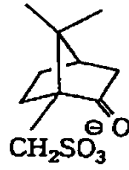
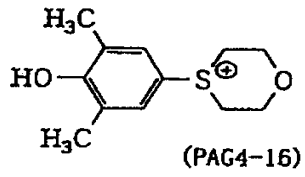
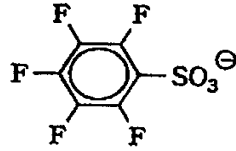
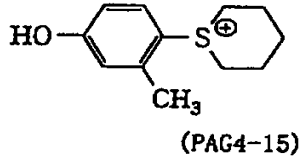
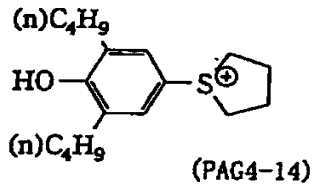
(PAG4-11)

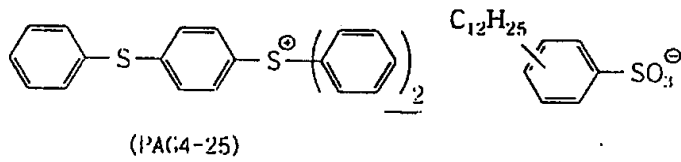
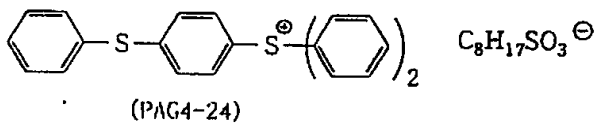
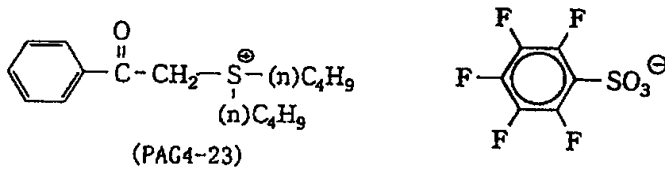
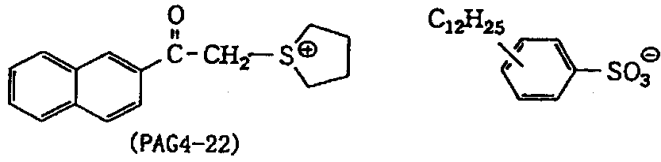
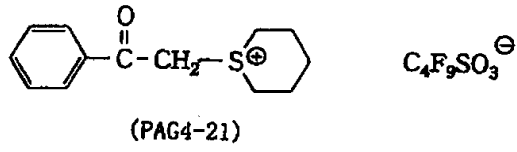
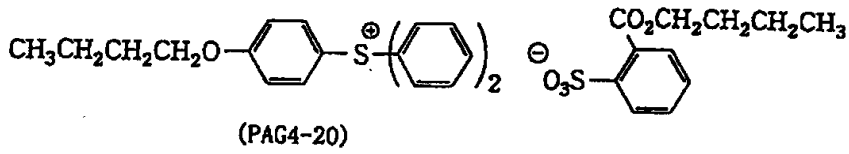


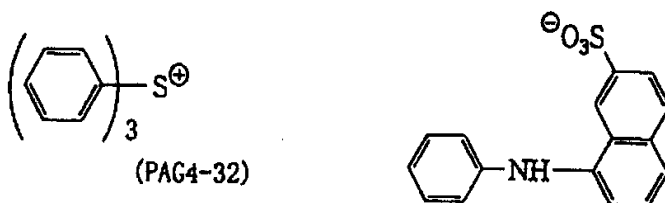
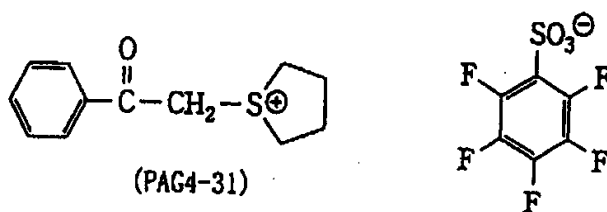
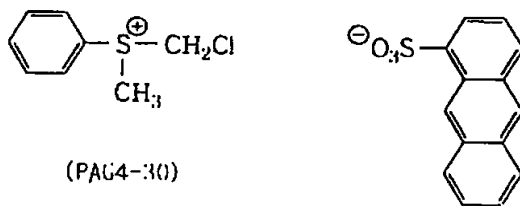
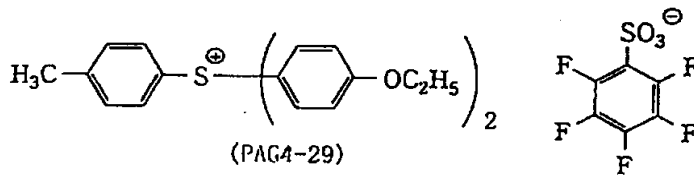
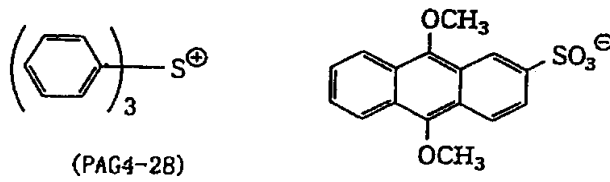
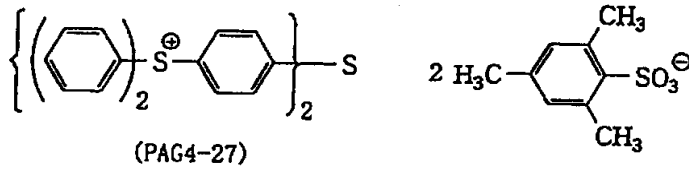
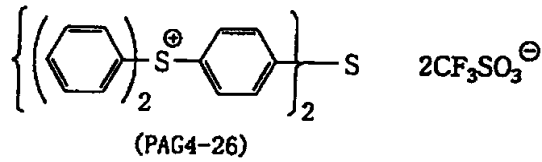
(PAG4-12)



(PAG4-13)







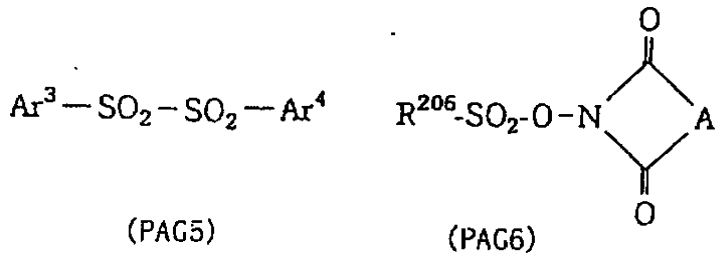
<142>

<143>

<144>

일반식(PAG3), (PAG4)로 표시되는 상기 오늄염은 공지이고, 예컨대 J.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969), A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532(1970), E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546(1964), H.M.Leicester J. Am. Chem. Soc., 51, 3587(1929), J.V.Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980), 미국특허 제2,807,648호 및 동4,247,473호, 특허공개 소53-101,331호 등에 기재된 방법으로 합성될 수 있다.

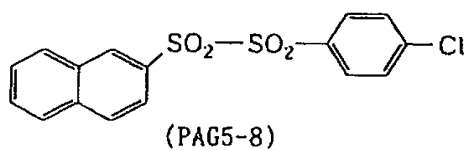
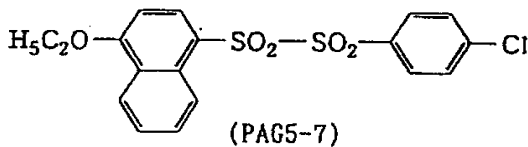
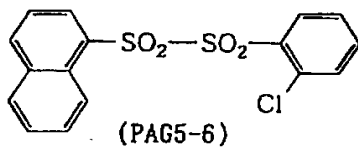
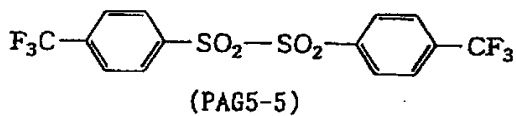
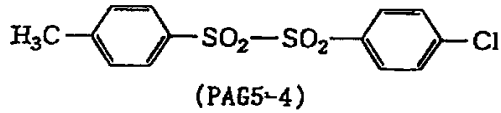
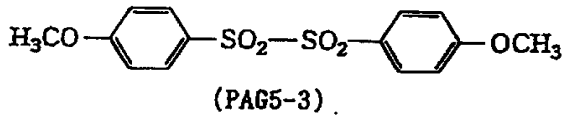
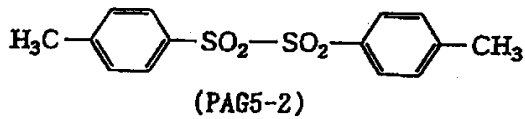
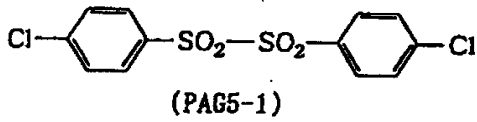
<145> (3) 하기 일반식(PAG5)로 표시되는 디술폰유도체 또는 일반식(PAG6)로 표시되는 이미노술폰네이트유도체.



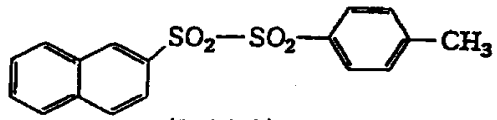
<146>

<147> 식중, Ar³, Ar⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시한다. R²⁰⁶은 치환 또는 미치환의 알킬기, 아릴기를 표시한다. A는 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기를 표시한다.

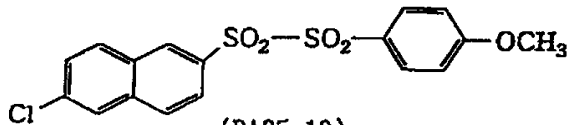
<148> 구체예로서는, 이하에 표시하는 화합물을 열거할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



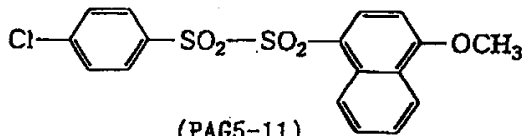
<149>



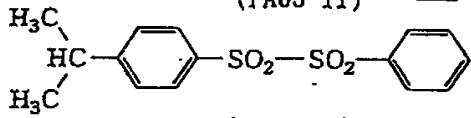
(PAG5-9)



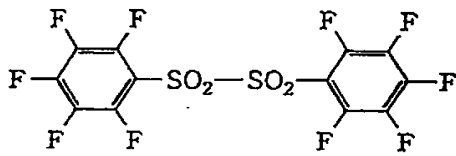
(PAG5-10)



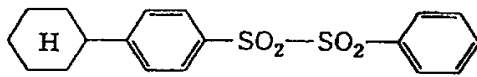
(PAG5-11)



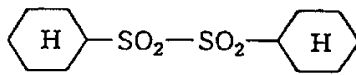
(PAG5-12)



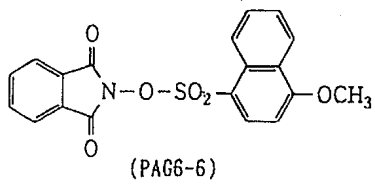
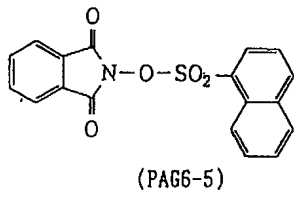
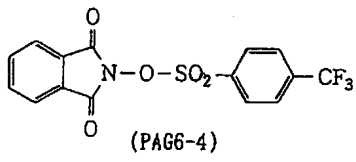
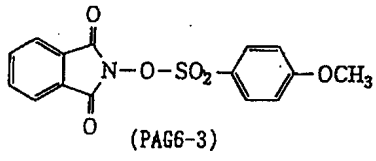
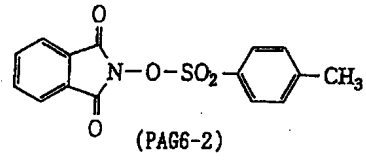
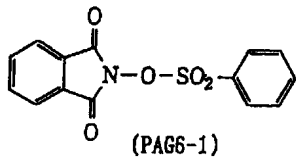
(PAG5-13)



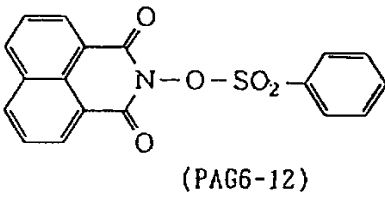
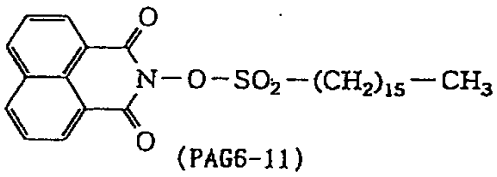
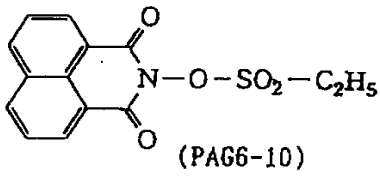
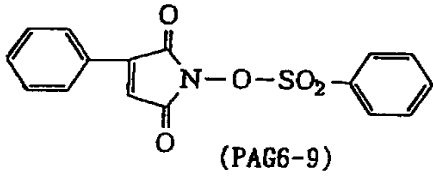
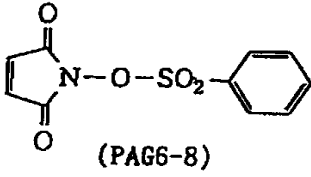
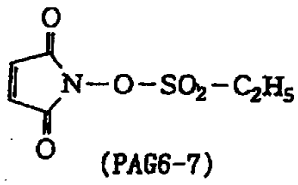
(PAG5-14)

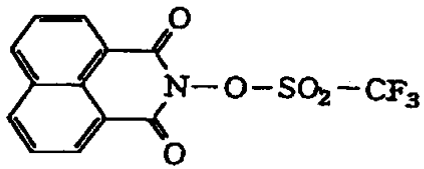


(PAG5-15)

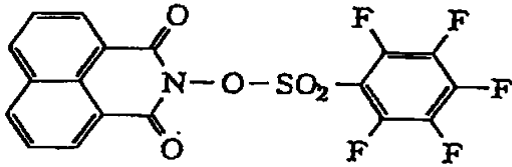


<151>

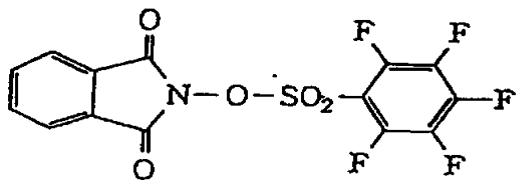




(PAG6-13)

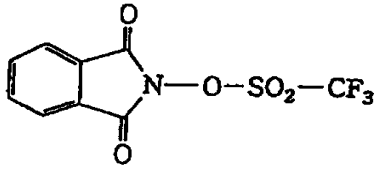


(PAG6-14)

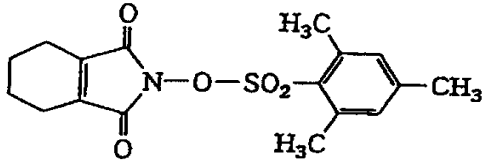


(PAG6-15)

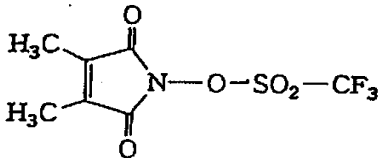
<153>



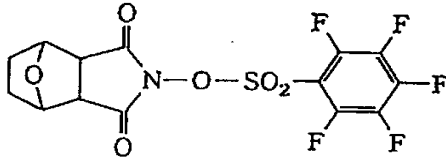
(PAG6-16)



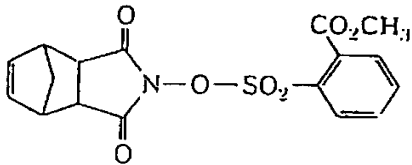
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

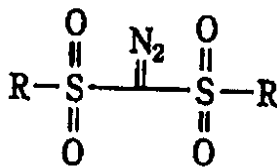


(PAG6-20)

<154>

<155>

(4) 하기 일반식(PAG7)로 표시되는 디아조디술폰유도체.



(PAG7)

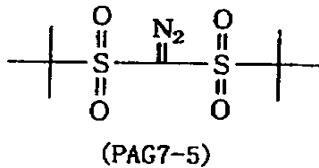
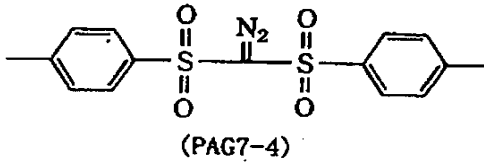
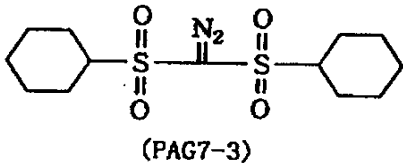
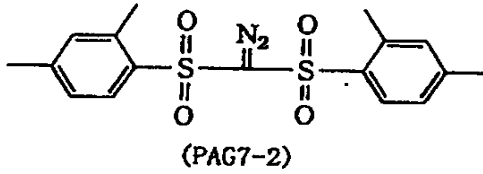
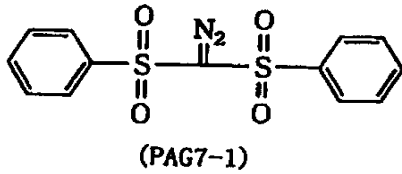
<156>

<157>

여기에서 R은, 직쇄, 분기 또는 환상 알킬기, 또는 치환되어도 좋은 아릴기를 표시한다.

<158>

구체예로는 이하에 표시하는 화합물이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<159>

<160> 본 발명 (B)의 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물의 첨가량은, 본 발명의 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 0.1~20중량%이고, 바람직하게는 0.5~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~7중량%이다. 또 이들 화합물은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 혼합하여 사용하여도 좋다.

<161> [3] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제((C)성분)

<162> 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은, 바람직하게는 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유한다. 즉, 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물에는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소원자와 규소원자의 양쪽을 함유하는 계면활성제의 어느 하나, 또는 2종 이상을 함유한다. 이들 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제의 첨가는 현상결합의 억제 및 도포성의 향상에 효과를 갖는다.

<163> 이들 계면활성제로서, 예컨대 일본 특허공개 소62-36663호, 일본 특허공개 소61-226746호, 일본 특허공개 소61-226745호, 일본 특허공개 소62-170950호, 일본 특허공개 소63-34540호, 일본 특허공개 평7-230165호, 일본 특허공개 평8-62834호, 일본 특허공개 평9-54432호, 일본 특허공개 평9-5988호, 미국특허 제5405720호, 미국특허 제5360692호, 미국특허 제5529881호, 미국특허 제5296330호, 미국특허 제5436098호, 미국특허 제5576143호, 미국특허 제5296143호, 미국특허 제5294511호 및 미국특허 제5824451호 기재의 계면활성제를 열거할 수 있고, 하기 시판된 계면활성제를 그대로 사용할 수 있다.

<164> 이와 같은 시판된 계면활성제로서, 예컨대 에프톱 EF301, EF303, EF352(신아키다카세이(주) 제), 플로라이드 FC430, 431(스미토모 쓰리엠(주) 제), 메가팩 F171, F173, F176, F189, R08(다이니폰 잉키(주) 제), 아사히가드 AG710, 세프론 S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(아사히글라스(주) 제), 트로이졸 S-366(트로이케미칼사 제) 등의 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 열거할 수 있다. 또 폴리실록산폴리머 KP-341(신에츠카가쿠고교(주) 제)도 실리콘계 계면활성제로 사용할 수 있다.

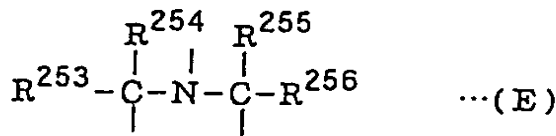
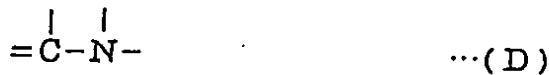
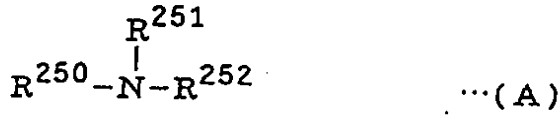
<165> 계면활성제의 배합량은, 본 발명의 조성물 중의 고형분을 기준으로 하여 통상 0.01중량%~2중량%, 바람직하게는

0.01중량%~1중량%이다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가하여도 좋고, 또 몇개의 조합으로 첨가하여도 된다.

<166> [4] 산화산 억제제((D)성분)

<167> 본 발명의 조성물에는, 활성화광선 또는 방사선의 조사 후, 가열처리까지의 경시에 의한 성능변동(패턴의 T-top형상형성, 감도변동, 패턴선평 변동 등)이나 도포후의 시간변화에 의한 성능변동, 또는 활성화광선 또는 방사선의 조사 후, 가열처리의 과잉한 확산(해상도의 열화)을 방지할 목적으로 산화산 억제제를 첨가하는 것이 바람직하다. 산화산 억제제로서는 유기염기성 화합물이고, 예를 들면 염기성 질소를 함유하는 유기염기 화합물이며, 공역산의 pKa값으로 4이상인 화합물이 바람직하게 사용된다.

<168> 구체적으로는, 하기 식(A)~(E) 구조를 열거할 수 있다.



<170> 여기에서, R²⁵⁰, R²⁵¹ 및 R²⁵²는, 동일하거나 달라도 좋고, 수소원자, 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 1~6개의 아미노알킬기, 탄소수 1~6개의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20개의 치환 또는 비치환의 아릴기이고, 여기에서 R²⁵¹과 R²⁵²는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

<171> R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵ 및 R²⁵⁶은, 동일하거나 달라도 좋고, 탄소수 1~6개의 알킬기를 표시한다.

<172> 더욱 바람직한 화합물은, 한분자중에 다른 화학적 환경의 질소원자를 2개 이상 보유하는 질소함유 염기성 화합물이고, 특히 바람직하게는 치환 또는 비치환의 아미노기와 질소원자를 함유하는 환구조의 양쪽을 함유하는 화합물 또는 알킬아미노기를 보유하는 화합물이다.

<173> 바람직한 구체예로서는, 치환 또는 비치환의 구아니딘, 치환 또는 비치환의 아미노피리딘, 치환 또는 비치환의 아미노알킬피리딘, 치환 또는 비치환의 아미노피롤리딘, 치환 또는 비치환의 인다졸, 이미다졸, 치환 또는 비치환의 피라졸, 치환 또는 비치환의 피라딘, 치환 또는 비치환의 피리미딘, 치환 또는 비치환의 푸린, 치환 또는 비치환의 이미다졸린, 치환 또는 비치환의 피라졸린, 치환 또는 비치환의 피페라진, 치환 또는 비치환의 아미노물포린, 치환 또는 비치환의 아미노알킬물포린 등이 열거된다. 바람직한 치환기는, 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실록시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 수산기, 시아노기이다.

<174> 특히 바람직한 화합물로서, 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4,5-디페닐이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-

6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰포린, N-(2-아미노에틸)몰포린 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

<175> 이들 질소함유 염기성 화합물은, 단독 혹은 2종 이상이 함께 사용된다.

<176> 산발생제와 유기염기성 화합물의 조성물중의 사용비율은, (산발생제)/(유기염기성 화합물)(몰비)=2.5~300인 것이 바람직하다. 상기 몰비가 2.5미만에서는 저감도로 되어, 해상력이 저하되는 경우가 있고, 또 300을 초과하면 노광후 가열처리까지의 시간경과에서 레지스트패턴의 굽기가 커지게 되고, 해상력도 저하되는 경우가 있다. (산발생제)/(유기염기성 화합물)(몰비)는 바람직하게는 5.0~200, 더욱 바람직하게는 7.0~150이다.

<177> 본 발명의 조성물은, 상기 각 성분을 용해하는 용매에 녹여서 지지체상에 도포한다. 여기서 사용하는 용매로서는, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 초산에틸, 유산메틸, 유산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란 등이 바람직하고, 이들의 용매를 단독 또는 혼합하여 사용한다.

<178> 정밀집적회로소자의 제조 등에 있어서 레지스트막상으로의 패턴형성공정은, 기판(예:실리콘/이산화실리콘 피복, 유리기판, ITO기판 등의 투명기판 등)상에, 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물을 도포하고, 다음에 활성광선 또는 방사선 묘화장치를 사용하여 조사를 행하고, 가열, 현상, 린스, 건조함으로써 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

<179> 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물의 현상액으로서, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류, 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알콜 등의 알콜류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용하는 것도 가능하다.

<180> 이들 현상액 중에서 바람직하게는 제4암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄히드록시드, 콜린이다.

<181> (실시예)

<182> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 내용이 이것에 의해 한정되는 것은 아니다.

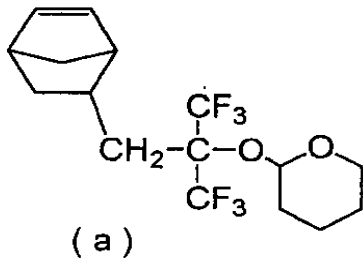
<183> [합성예 1]

<184> 1L 오토클레이브 속에 트리메틸알릴실란 11.4g(0.10몰), 노르보넨-2-카르복실산t-부틸에스테르 19.4g(0.10몰)의 1,1,2-트리클로로-트리플루오로에틸렌 150ml 용액을 넣고, 질소분위기하 200psi로 가압하였다. 또한 테트라플루오로에틸렌 20g(0.20몰)을 주입하고, 교반하, 50℃로 가열하였다. 이 반응액에 디(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트 1.2g의 1,1,2-트리클로로-트리플루오로에틸렌 15ml 용액을 20분에 걸쳐서 주입하고, 또한 20시간 교반을 계속하였다. 반응종료 후, 반응액을 메탄올 2L 속에 심하게 교반하면서 투입하여 백색의 수지를 석출시켰다. 석출된 수지를 여별, 진공하 건조후, 본 발명의 수지(1) 26.4g을 얻었다. GPC측정에 의해 수지(1)의 분자량은 중량평균(Mw)으로 5,400이었다. 또 C¹³-NMR측정에 의해 수지(1)의 조성을 조사하였더니 몰비로 구조에 (F-1)/(Si-1)/(B-16)=45/28/27이었다.

<185> [합성예 2]

<186> 하기 단량체(a) 7.2g(0.02몰), 트리메틸알릴실란 2.3g(0.02몰), 무수말레인산 3.9g(0.04몰), t-부틸아크릴레이트 2.6g(0.02몰)을 MEK 100ml에 용해하고, 질소기류하, 70℃로 가열하였다. 중합개시제로서 V-601(화광순약(和光純藥)공업(주) 제품) 0.2g을 첨가하고, 3시간 교반하였다. 또한 V-601을 0.2g 추가하고, 4시간 교반을 계속하였다. 그 후, 반응액을 t-부틸메틸에테르 1L 속에 심하게 교반하면서 투입하여 백색의 수지를 석출시켰다. 석출된 수지를 여별, 진공하 건조후 본 발명의 수지(2) 9.8g을 얻었다. GPC측정에 의해 수지(2)의 분자량은 중량평

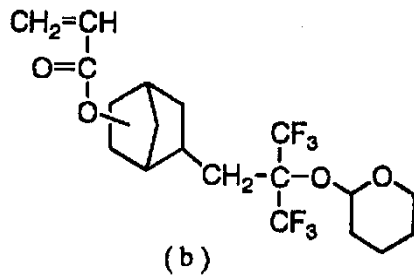
균(Mw)으로 7,800이었다. 또 C^{13} -NMR측정에 의해 수지(2)의 조성을 조사하였더니 몰비로 구조에 (F-21)/(Si-1)/(I'-1)/(B-4)=25/18/36/21이었다.



<187>

<188> [합성예 3]

<189> 하기 단량체(b) 8.6g(0.02몰), 2-메틸-2-아다만탄아크릴레이트 4.4g(0.02몰), 2-트리스(트리메틸실릴)실릴노르보넨 10.2g(0.03몰), 무수말레인산 2.9g(0.03몰)을 MEK 100ml에 용해하고, 질소기류하, 70℃로 가열하였다. 중합개시제로서 V-601(화광순약공업(주) 제품) 0.2g을 첨가하고, 3시간 교반하였다. 또한 V-601을 0.2g 추가하고, 4시간 교반을 계속하였다. 그 후, 반응액을 t-부틸메틸에테르 1L 속에 심하게 교반하면서 투입하여 백색의 수지를 석출시켰다. 석출된 수지를 감압하에서 건조한 후, 본 발명의 수지(3) 14.6g을 얻었다. GPC측정에 의해 분자량을 측정하였더니, 중량평균(Mw)으로 8,500이었다. 또 C^{13} -NMR측정에 의해 수지(3)의 조성을 조사하였더니 몰비로 구조에 (F-30:아크릴레이트체)/(Si-20)/(I'-1)/(B-7:아크릴레이트체)=27/29/31/13이었다.



<190>

<191> [합성예 4-10]

<192> 이하, 동일하게 하여 표 1에 나타내는 본 발명 (A)의 수지를 합성하였다.

표 1

<193> 본 발명의 수지(A)의 합성

수지(A)	조성(수지중의 구조단위와 몰비)	분자량
(4)	(F-1)/(Si-21)/(B-16) =43/27/30	6,200
(5)	(F-16)/(Si-1)/(I'-1)/(B-4) =22/21/38/19	7,400
(6)	(F-21)/(Si-20)/(I'-1) =33/20/47	8,500
(7)	(F-21)/(Si-4)/(I'-4) =35/22/43	7,900
(8)	(F-20)/(Si-25)/(I-33)/(I'-1) =31/16/26/27	8,800
(9)	(F-30:아크릴레이트체)/(Si-21)/(I'-5) =28/37/35	9,400

(10)	(F-30)/(Si-1)/(I'-1)/(B-2) =30/29/32/9	7,200
------	---	-------

<194> [실시예 1(투과율의 측정)]

<195> 상기 표 1에 나타난 수지 1.36g, 트리페닐술포늄의 노나프레이트염 0.04g을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 8.5g에 용해하고, 이것에 디시클로헥실메틸아민 0.005g과 불소 및 실리콘계 계면활성제로서 메가팩 R80 (다이넛폰잉크 카가쿠고교(주) 제품) 0.01g을 첨가하여 본 발명의 레지스트 조성물을 조정하였다.

<196> 각 시료용액을 0.1 μ m의 테플론필터로 여과한 후, 스핀코터에 의해 불소화 칼슘디스크상에 도포하고, 120 $^{\circ}$ C, 5분간 가열건조하여 막두께 0.1 μ m의 레지스트막을 얻었다. Acton CAMS-507 스펙트로미터로 도막의 흡수를 측정하여 157nm에서의 투과율을 산출하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

본 발명의 수지	157nm에서의 투과율(%)
(1)	60
(2)	52
(3)	51
(4)	58
(5)	51
(6)	52
(7)	56
(8)	54
(9)	52
(10)	53
비교예 1 (아세탈계 KrF용 레지스트)	18

<198> 표 2의 결과로부터, 본 발명의 조성물을 사용한 도막의 투과율 측정값은 거의 50%를 초과하고, 157nm에 충분한 투과성을 보유하는 것을 알 수 있다.

<199> [실시예 2(도포성, 현상결함의 평가)]

<200> 표 3에 나타난 수지와 계면활성제를 사용한 이외는 실시예 1과 같이 하여, 본 발명의 레지스트 조성물을 조정하였다.

<201> 계면활성제로서는,

<202> W-1 : 메가팩 F176(다이넛폰잉크 카가쿠고교(주) 제품)(불소계)

<203> W-2 : 메가팩 R08(다이넛폰잉크 카가쿠고교(주) 제품)(불소계 및 실리콘계)

<204> W-3 : 폴리실록산 중합체 KP-341(신에쓰카가쿠고교(주) 제품)

<205> W-4 : 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르

<206> 를 표시한다.

<207> 각 시료용액을 0.1 μ m의 테플론필터로 여과한 후, 스핀코터에 의해 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 110 $^{\circ}$ C, 90초간 진공밀착형의 핫플레이트상에서 가열건조하여 막두께 0.3 μ m의 레지스트막을 얻었다. 얻어진 레지스트막에 대하여 Canon사 KrF엑시머 스테퍼(FPA-3000EX5)를 사용하여 화상노광을 행하고, 110 $^{\circ}$ C, 90초로 후가열한 후, 0.262N의 TMAH 수용액으로 현상함으로써 0.5 μ 의 L/S 패턴을 형성시켰다.

<208> 현상결함 및 도포성은 이하와 같이 하여 평가하였다.

<209> <현상결함> : 상기와 같이 하여 얻어진 레지스트 패턴에 대하여 케이엘에이·텐콜(주) 제품 KLA-2112기에 의해

현상결합수를 측정하고, 얻어진 1차 데이터값을 현상결합수로 하였다.

- <210> <도포성(면내 균일성)> : 각 레지스트 용액을 8인치 실리콘웨이퍼상에 도포하고, 상기와 같은 레지스트층의 도설과 같은 처리를 행하여 면내 균일성 측정용의 레지스트 도포막을 얻었다. 이것을 다이넛폰 스크린 가부시키가 이샤 제품 LambdaA로 도포막두께를 웨이퍼 직경방향을 따라서 십자로 되도록 균등하게 36곳에 측정하였다.
- <211> 각 측정값의 표준편차를 구하고 그 3배가 50이 되지 않는 것을 ○, 50 이상인 것을 ×로서 평가하였다.
- <212> 성능평가 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

본 발명의 수지(A)	사용한 계면활성제	현상결합	도포성
(1)	W-1	21	○
(2)	W-2	22	○
(3)	W-2	26	○
(4)	W-3	28	○
(5)	W-1	21	○
(6)	W-2	19	○
(7)	W-3	24	○
(8)	W-3	30	○
(9)	W-2	25	○
(10)	W-2	20	○
(1)	없음	1800	×
(1)	W-4	580	×

- <214> 표 3의 결과로부터, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 첨가한 조성물은, 동일성분이 없는 조성물에 비하여 도포성이 크게 우수하고, 현상결합도 매우 적어지는 것을 알았다.
- <215> [실시에 3(화상형성성 평가)]
- <216> 본 발명의 수지 (1)~(5)를 사용하고, 실시에 1과 같이 하여 레지스트액을 조정하였다. 각 시료용액을 0.1 μ m의 테플론필터로 여과한 후, 스핀코터에 의해 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 110℃, 90초간 진공밀착형의 핫플레이트상에서 가열건조하여 막두께 0.1 μ m의 레지스트막을 얻었다. 얻어진 레지스트막에 대하여 157nm의 레이저노광·용해거동 해석장치 VUVES-4500(리소텍·재팬 제품)을 사용하여, 157nm 노광에 의한 노광부·미노광부의 용해 콘트라스트를 측정하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

본 발명의 수지	용해 콘트라스트(tan θ)
(1)	6.3
(2)	5.8
(3)	6.4
(4)	5.9
(5)	6.1
비교예 4 (아세탈계 KrF용 레지스트)	5.3 ^{*)}

- <218> *) KrF엑시머레이저(248nm) 노광시의 값
- <219> 표 4의 결과로부터 본 발명의 조성물은, 비교예의 KrF엑시머용으로 실용되고 있는 레지스트와 같은 용해 콘트라스트를 보유하는, 즉 화상형성성을 보유하는 것을 알았다.

<220> [실시예 4(건식에칭 내성의 평가)]

<221> 본 발명의 수지 (6)~(10)을 사용하고, 실시예 1과 같이 하여 레지스트액을 조정하였다. 각 시료용액을 0.1 μ m의 테플론필터로 여과한 후, 스피너에 의해 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 110 $^{\circ}$ C, 90초간 진공밀착형의 핫플레이트상에서 가열건조하여 막두께 0.5 μ m의 레지스트막을 얻었다. 얻어진 레지스트막에 대하여 아르백 제 평행평판형 리액티브 이온에칭장치를 사용하여 에칭가스를 산소로 하고, 압력 20mTorr, 인가파워 100mW/cm²의 조건으로 에칭처리하였다. 막두께 변화로부터 레지스트막의 에칭속도를 구하였다. 동일한 조건으로 크레졸노블락형 i선용 레지스트로부터 구한 에칭속도와의 비율을, 에칭선택비(i선용 레지스트의 에칭속도/본 발명 레지스트의 에칭속도)로서 산출하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

<222>

본 발명의 수지	에칭 선택비
(6)	12
(7)	9
(8)	11
(9)	10
(10)	10

<223> 표 5의 결과로부터 본 발명의 조성물은, 하층용 레지스트로서 사용되는 i선 레지스트에 비하여 리액티브 산소이온에칭 내성이 우수한 것을 알았다.

발명의 효과

<224>

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에 의해, 157nm의 단파장에 있어서도 충분한 투과성 및 화상형성성을 보유하고, 또한 2층 레지스트법의 상층레지스트로서 사용한 경우에 충분한 에칭내성을 보유한다. 또 불소계 수지에 기초한 도포성, 현상결함의 문제가 개량된 포지티브 레지스트를 제공할 수 있다.