



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월28일
 (11) 등록번호 10-1892556
 (24) 등록일자 2018년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
 G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
 H01L 21/027 (2006.01) B82Y 10/00 (2017.01)
 B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류
 G03F 7/0002 (2013.01)
 G03F 7/0045 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0132429(분할)
 (22) 출원일자 2017년10월12일
 심사청구일자 2017년10월12일

(65) 공개번호 10-2017-0118651
 (43) 공개일자 2017년10월25일

(62) 원출원 특허 10-2010-0026851
 원출원일자 2010년03월25일
 심사청구일자 2015년01월16일

(30) 우선권주장
 JP-P-2009-083708 2009년03월30일 일본(JP)
 JP-P-2010-013681 2010년01월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020100034702 A*
 JP2008248063 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이사
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 3
 0고

(72) 발명자
이토 타카유키
 일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 가와시리
 4000 후지필름 가부시킴가이사 나이
타카하시 히데노리
 일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 가와시리
 4000 후지필름 가부시킴가이사 나이
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 **감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 레지스트 막 및 그것을 사용한 패턴 형성 방법**

(57) 요약

감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 조성물로 형성된 레지스트 조성물 및 그것을 사용한 패턴 형성 방법을 제공한다. 상기 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 이하 반복단위 (A), (B) 및 (C)를 포함하는 수지; 및 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매를 포함한다.

- (A) 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해하여 산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,
- (B) 산의 작용에 의해서 분해하여 카르복실산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,
- (C) 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 반복 단위.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0048 (2013.01)

G03F 7/0392 (2013.01)

G03F 7/0397 (2013.01)

G03F 7/2039 (2013.01)

H01L 21/0271 (2013.01)

B82Y 10/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자

츠치무라 토모타카

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 가와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

카타오카 쇼헤이

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 가와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

이나사키 타케시

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 가와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

이하 반복단위 (A), (B) 및 (C)를 포함하는 수지 (P); 및

150°C 이하의 비점을 갖는 용매를 포함하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서,

상기 반복 단위 (A)는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 상기 수지 (P)의 측쇄 상에 산 음이온을 발생시킬 수 있는 구조를 갖는, 이하 일반식 (III), (IV) 및 (V) 중 어느 하나로 나타내어지는 반복 단위이고,

상기 반복 단위 (B)는 이하 일반식 (I)로 나타내어지는 반복 단위이고,

상기 반복 단위 (C)는 이하 일반식 (II)로 나타내어지는 반복 단위이고,

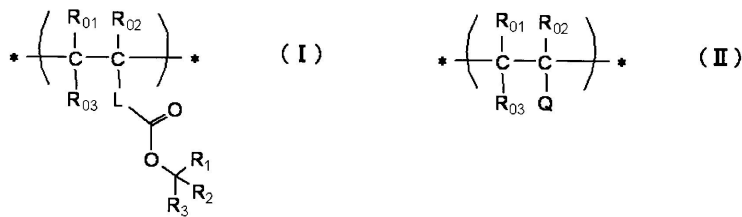
상기 수지 (P)는 알칼리 현상액의 작용에 의해서 분해되어 상기 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 기를 갖는, 이하 일반식 (AII)로 나타내어지는 반복 단위 (D)를 더 포함하고,

상기 150°C 이하의 비점을 갖는 용매는 용매의 총량에 대하여 75질량% 이상의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

(A) 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,

(B) 산의 작용에 의해서 분해되어 카르복실산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,

(C) 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 반복 단위.



[여기서,

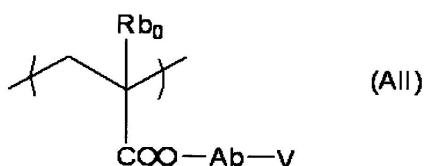
R₀₁, R₀₂ 및 R₀₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, R₀₃은 L 또는 Q와 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하여도 좋고, R₀₃이 L 또는 Q와 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우에 있어서 R₀₃은 알킬렌기를 나타내고;

L은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타내고, 단, L은 R₀₃과 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우에 3가 연결기를 나타내고;

R₁은 알킬기를 나타내고;

R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아틸기를 나타내고, R₂ 및 R₃은 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋고, 단, R₂ 및 R₃은 동시에 수소 원자를 나타내지는 않고;

Q는 미치환의 방향족기를 나타낸다.]

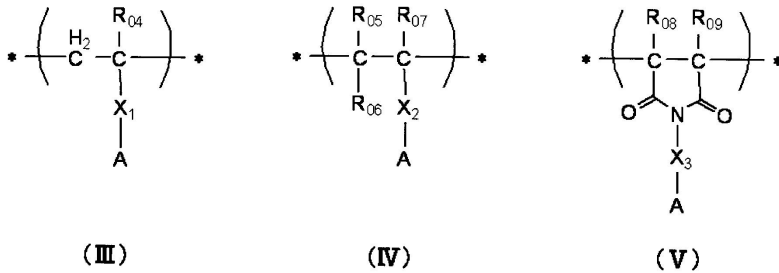


[여기서,

Rb₀는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고;

Ab는 단일 결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환상의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2가 연결기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기 또는 이들을 조합시킨 2가 연결기를 나타내고;

V는 알칼리 현상액의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 기를 나타낸다.]



[여기서,

R₀₄, R₀₅ 및 R₀₇~R₀₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

R₀₆은 수소 원자, 시아노기, 카르복실기, -CO-OR₂₅ 또는 -CO-N(R₂₆)(R₂₇)을 나타낸다. R₂₆과 R₂₇은 질소 원자와 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 단일 결합, 아릴렌기, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, -O-, -SO₂-, -CO-, -N(R₃₃)- 또는 이들 기의 2개 이상을 결합함으로써 얻어지는 2가 연결기를 나타낸다. 단, X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 아릴렌기를 포함한다.

R₂₅는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

R₂₆, R₂₇ 및 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

A는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 발생시킬 수 있는 부분 구조를 나타낸다.]

청구항 2

이하 반복단위 (A), (B) 및 (C)를 포함하는 수지 (P); 및

150℃ 이하의 비점을 갖는 용매를 포함하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서,

상기 반복 단위 (A)는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 상기 수지 (P)의 측쇄 상에 산 음이온을 발생시킬 수 있는 구조를 갖는, 이하 일반식 (III), (IV) 및 (V) 중 어느 하나로 나타내어지는 반복 단위이고,

상기 반복 단위 (B)는 이하 일반식 (I)로 나타내어지는 반복 단위이고,

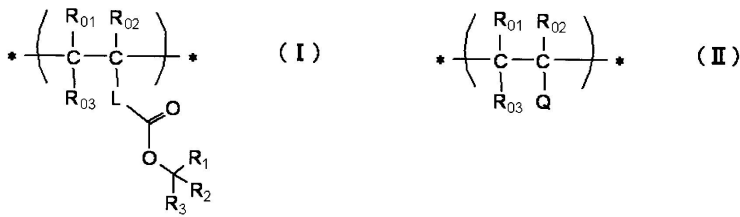
상기 반복 단위 (C)는 이하 일반식 (II)로 나타내어지는 반복 단위이고,

상기 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매는 용매의 총량에 대하여 75질량% 이상의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

(A) 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,

(B) 산의 작용에 의해서 분해되어 카르복실산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,

(C) 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 반복 단위.



[여기서,

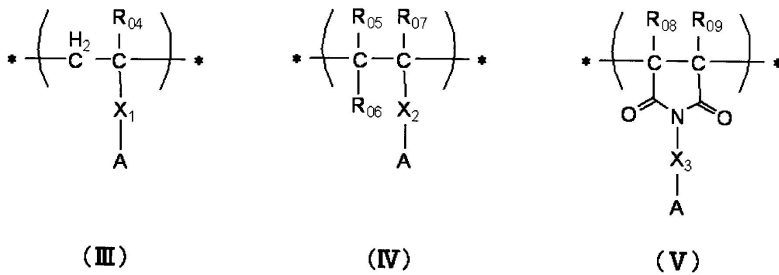
R₀₁, R₀₂ 및 R₀₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, R₀₃은 L 또는 Q와 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하여도 좋고, R₀₃이 L 또는 Q와 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우에 있어서 R₀₃은 알킬렌기를 나타내고;

L은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타내고, 단, L은 R₀₃과 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우에 3가 연결기를 나타내고;

R₁은 알킬기를 나타내고;

R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 단, R₂ 및 R₃은 동시에 수소 원자를 나타내지는 않고;

Q는 미치환의 방향족기를 나타낸다.]



[여기서,

R₀₄, R₀₅ 및 R₀₇~R₀₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

R₀₆은 수소 원자, 시아노기, 카르복실기, -CO-OR₂₅ 또는 -CO-N(R₂₆)(R₂₇)을 나타낸다. R₂₆과 R₂₇은 질소 원자와 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 단일 결합, 아릴렌기, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, -O-, -SO₂-, -CO-, -N(R₃₃)- 또는 이들 기의 2개 이상을 결합함으로써 얻어지는 2가 연결기를 나타낸다. 단, X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 아릴렌기를 포함한다.

R₂₅는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

R₂₆, R₂₇ 및 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

A는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 발생시킬 수 있는 부분 구조를 나타낸다.]

청구항 3

X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 단일 결합, 아릴렌기, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, -O-, -SO₂-, -CO-, -N(R₃₃)- 또는 이들 기의 2개 이상을 결합함으로써 얻어지는 2가 연결기를 나타낸다. 단, X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 아릴렌기를 포함한다.

R₂₅는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

R₂₆, R₂₇ 및 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

A는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 발생시킬 수 있는 부분 구조를 나타낸다.]

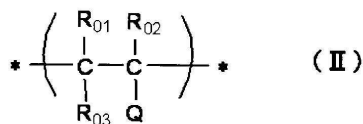
청구항 4

이하 반복단위 (A), (B) 및 (C)를 포함하는 수지 (P); 및

150℃ 이하의 비점을 갖는 용매를 포함하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서,

상기 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매는 용매의 총량에 대하여 75질량% 이상의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

- (A) 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 슬포페닐기를 생성하는 기를 함유하는 반복 단위,
- (B) 산의 작용에 의해서 분해되어 카르복실산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,
- (C) 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 반복 단위로서 이하 일반식 (II)로 나타내어지는 반복 단위.



[여기서,

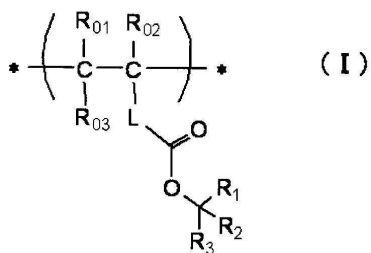
R₀₁, R₀₂ 및 R₀₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, R₀₃은 Q와 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하여도 좋고, R₀₃이 Q와 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우에 있어서 R₀₃은 알킬렌기를 나타내고;

Q는 미치환의 방향족기를 나타낸다.]

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 반복 단위 (B)는 이하 일반식 (I)로 나타내어지는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



[여기서,

R₀₁, R₀₂ 및 R₀₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보

닐기를 나타내고, R₀₃은 L과 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하여도 좋고, R₀₃이 L과 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우에 있어서 R₀₃은 알킬렌기를 나타내고;

L은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타내고, 단, L은 R₀₃과 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우에 3가 연결기를 나타내고;

R₁은 알킬기를 나타내고;

R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아틸기를 나타내고, R₂ 및 R₃은 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋고, 단, R₂ 및 R₃은 동시에 수소 원자를 나타내지는 않는다.]

청구항 6

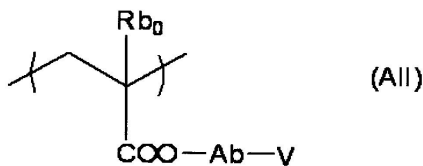
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 (P)의 상기 반복 단위 (B)와 상기 반복 단위 (C)의 조성량(몰)이 반복 단위 (B) ≤ 반복 단위 (C)의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 7

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 (P)는 알칼리 현상액의 작용에 의해서 분해되어 상기 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 기를 갖는, 이하 일반식 (AII)로 나타내어지는 반복 단위 (D)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



[여기서,

Rb₀는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고;

Ab는 단일 결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환상의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2가 연결기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기 또는 이들을 조합시킨 2가 연결기를 나타내고;

V는 알칼리 현상액의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 기를 나타낸다.]

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II)의 Q는 미치환의 페닐기인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

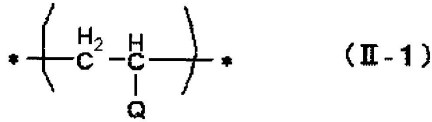
상기 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매는 용매의 총량에 대하여 90질량% 이상의 양으로 함유되는 것을 특징으로

하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 12

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 (P)는 상기 반복 단위 (A)~(C)만으로 이루어지고, 상기 반복 단위 (C)의 모두가 이하 일반식 (II-1)로 나타내어지는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



[여기서,

Q는 미치환의 방향족기를 나타낸다.]

청구항 13

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 (P)에 있어서, 주쇄에 환상 구조를 갖는 반복 단위의 비율이 30몰% 이하인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 (P)는 주쇄에 환상 구조를 갖는 반복 단위를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 (P)는 1,000~100,000의 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

염기성 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

전자빔, X선 또는 EUV선으로 노광되는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 것을 특징으로 하는 레지스트 막.

청구항 19

제 18 항에 기재된 레지스트 막을 노광 및 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (I)의 L은 단일 결합 또는 -COO-L₁(L₁은 1~5개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기)를 나타내는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 21

제 1 항, 제 2 항 및 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (I)의 R₂는 시클로알킬기를 나타내는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 22

제 1 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 일반식 (I)의 R₂ 및 R₃은 서로 결합하여 단환의 시클로알칸을 형성하는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 23

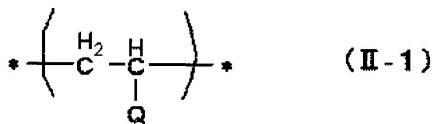
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반복 단위 (A)는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 술포페닐기를 생성하는 기를 함유하는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

상기 수지 (P)는 상기 반복 단위 (A)~(D)만으로 이루어지고, 상기 반복 단위 (C)의 모두가 이하 일반식 (II-1)로 나타내어지는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



[여기서,

Q는 미치환의 방향족기를 나타낸다.]

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초LSI 및 고용량 마이크로칩의 제조 등의 초마이크로 리소그래피 공정 및 다른 포토 패브리케이션 공정에 바람직하게 사용되는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 조성물로 형성되는 레지스트 막 및 그것을 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전자빔, X선 또는 EUV선용 포지티브 레지스트 조성물, 그것을 사용한 패턴 형성 방법 및 포지티브 레지스트 조성물에 사용되는 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] IC 및 LSI 등의 반도체 디바이스의 제조 공정에 있어서, 포토레지스트 조성물로 리소그래피에 의한 미세 공정이 종래부터 행해지고 있다. 최근, 집적 회로의 고집적화에 따라서 서브 마이크론 영역 및 쿼터 마이크론 영역의 초미세 패턴 형성이 요구되고 있다. 이러한 상황에 있어서, 노광 파장도 g선으로부터 i선으로, 더욱이는 KrF 엑시머 레이저광 등의 단파장으로 되는 경향이 보여진다. 또한, KrF 엑시머 레이저광 이외에, 전자빔, X선 또는 EUV선을 사용하는 리소그래피의 개발도 현재 진행되고 있다.

[0003] 특히, 전자빔 리소그래피는 차세대 및 차차세대의 패턴 형성 기술로서 위치되고 있고, 고감도 및 고해상성의 포

지티브 레지스트가 요구되고 있다. 웨이퍼 처리 시간을 단축하기 위해서, 감도의 증가는 특히 중요한 문제이다. 그러나, 전자빔용 포지티브 레지스트에서의 보다 고감도의 추구는 해상성의 저하뿐만 아니라 라인 엣지 러프니스의 열화가 동반되고, 따라서 이들 특성을 동시에 만족시키는 레지스트의 개발이 강하게 요구되고 있다. 여기서, 라인 엣지 러프니스는 레지스트의 패턴과 기판 사이의 계면에서의 엣지가 레지스트의 특성에 기인하여 라인 방향에 대한 수직 방향에서 불규칙하게 변동하므로, 상기 엣지는 상기 패턴을 바로 위에서 보았을 때에 요철로 보이는 것을 말한다. 상기 요철이 마스크로서 레지스트를 사용하는 에칭 공정으로 전사되고 전기 특성을 열화시켜 수율을 저하시킨다. 특히, 0.25 μ m 이하의 초미세 영역에 있어서, 라인 엣지 러프니스가 향상되는 것이 매우 중요한 문제이다. 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형성 및 양호한 라인 엣지 러프니스는 트레이드오프의 관계에 있고, 이들 특성을 동시에 만족시키는 방법이 매우 중요하다.

[0004] 또한, X선 및 EUV선을 사용하는 리소그래피에서 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형성, 양호한 라인 엣지 러프니스를 동시에 만족시키는데 중요한 문제이고, 해결이 필요하다.

[0005] 이들 문제를 해결하는 하나의 방법으로서, 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 광산발생제를 갖는 수지의 사용이 검토되고 있다(JP-A-9-325497(이하에 사용된 상기 용어 "JP-A"는 "미검사 일본 특허공개"를 말함), JP-A-10-221852, JP-A-2006-178317, JP-A-2007-197718, WO 2006/121096, 미국 특허 제2006/121390호, 미국 특허 제2007/117043호, JP-A-2008-133448 및 Proc. of SPIE, Vol. 6923, 692312, 2008). 그러나, JP-A-9-325497의 검토에 있어서, 상기 조성물은 광산발생제를 갖는 수지 및 산으로 인한 분해에 의해서 알칼리 현상액에 대한 용해성을 증가시킬 수 있는 용해 저지 화합물의 혼합계이므로, 이들 재료의 불균일 혼합성에 기인하여 양호한 패턴 형성 및 라인 엣지 러프니스를 얻는 것이 어렵다.

[0006] 한편, JP-A-10-221852, JP-A-2006-178317, JP-A-2007-197718, WO 2006/121096 및 미국 특허 제2006/121390호에 있어서, 광산발생기 및 산의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해성을 증가시킬 수 있는 기를 동일 분자내에 갖는 수지가 기재되어 있지만, 전자빔, X선 또는 EUV선에 대한 감도가 충분하다고 말할 순 없다.

[0007] 또한, 히드록시스티렌, 아다만틸기를 함유하는 아크릴레이트 및 광산발생제를 함유하는 아크릴레이트를 포함하는 3량체가 미국 특허 제2007/117043호 및 Proc. of SPIE, Vol. 6923, 692312, 2008에 기재되어 있다. JP-A-2008-133448에는 고해상성, 소밀의존성 및 노광 마진을 향상시키기 위해서 측쇄의 불소 함유 말단에 술폰산을 발생시킬 수 있는 반복 단위를 함유하는 수지를 함유하는 고에너지선 또는 감열성 레지스트가 기재되고 있다.

[0008] 한편, 전자빔, X선 또는 EUV선 리소그래피에 있어서, 노광시에 레지스트 막으로부터 휘발하는 성분은 아웃된 가스로서 매우 고가인 노광 장치의 오염을 야기한다. 그러나, 높은 비점을 갖는 다량의 용매가 레지스트 용매로서 사용되면, 상기 용매는 상기 막에 잔존하고 아웃가스를 야기시킨다. 따라서, 가능한 낮은 비점을 갖는 범용 용매에 용해시켜 코팅시킬 수 있는 수지 성분의 개발이 요구되고 있다.

[0009] 이와 같이, 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형성, 양호한 라인 엣지 러프니스 및 아웃가성 성능이 현재 공지된 기술의 조합에 의해서 전자빔, X선 또는 EUV선 리소그래피를 동시에 충분히 만족시킬 수 없는 것이 현재의 상황이다.

[0010] 또한, 레지스트 조성물에 의한 미세 공정은 집적 회로의 제조에 직접 사용될뿐만 아니라 최근에는 임프린팅(imprinting)이라 불리는 것에 대한 몰드 구조의 제조에도 적용되고 있다(예컨대, JP-A-2004-158287, JP-A-2008-162101 및 Fundamentals, Technical Development and Development of Applications of Nano-Imprinting—Techniques on Substrates And The Latest Technical Development of Nano-Imprinting—, Yoshihiko Hirai에 의해서 편집, Froniter Publishing Company (2006, 6월)에 의해서 출간). 따라서, X선, 소프트 X선 또는 전자빔이 노광 광원으로서 사용되는 경우라도, 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형성, 양호한 라인 엣지 러프니스 및 아웃가성 성능을 동시에 만족시키는 것이 중요한 문제이고, 이들 문제의 해결이 필요하다.

발명의 내용

[0011] 본 발명의 목적은 초미세 영역에서의 특허, 전자빔, X선 또는 EUV선 리소그래피에 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형성, 양호한 라인 엣지 러프니스 및 아웃가성의 감소를 동시에 만족시키는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것이고, 다른 목적은 그것을 사용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 상기 목적은 이하의 구성에 의해서 달성되는 것을 발견했다.

[0013] <1> 이하 반복단위 (A), (B) 및 (C)를 포함하는 수지; 및

[0014] 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

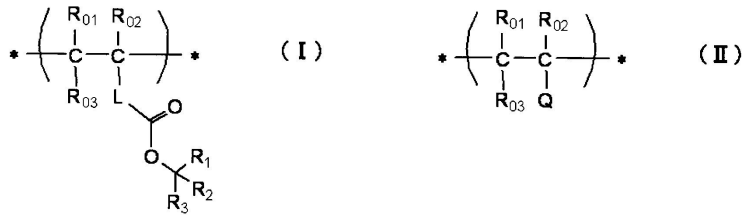
[0015] (A) 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해하여 산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,

[0016] (B) 산의 작용에 의해서 분해하여 카르복실산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,

[0017] (C) 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 반복 단위.

[0018] <2> 상기 <1>에 있어서, 상기 반복 단위 (B)는 이하 일반식 (I)로 나타내어지는 반복 단위, 및

[0019] 상기 반복 단위 (C)는 이하 일반식 (II)로 나타내어지는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



[0020]

[0021] [여기서,

[0022] R₀₁, R₀₂ 및 R₀₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, R₀₃은 알킬렌기를 나타내고 L 또는 Q와 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하여도 좋고;

[0023] L은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타내고, 단, L은 R₀₃과 결합하여 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우에 3가 연결기를 나타내고;

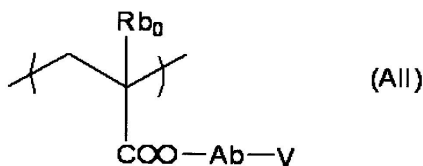
[0024] R₁은 알킬기를 나타내고;

[0025] R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아틸기를 나타내고, R₂ 및 R₃은 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋고, 단, R₂ 및 R₃은 동시에 수소 원자를 나타내지는 않고;

[0026] Q는 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 기를 나타낸다.]

[0027] <3> 상기 <1> 또는 <2>에 있어서, 상기 수지 (P)의 상기 반복 단위 (B)와 상기 반복 단위 (C)의 조성량(몰)이 반복 단위 (B) ≤ 반복 단위 (C)의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0028] <4> 상기 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 (P)는 알칼리 현상액의 작용에 의해서 분해되어 상기 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 기를 갖고, 이하 일반식 (AII)로 나타내어지는 반복 단위 (D)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



[0029]

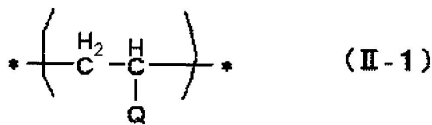
[0030] [여기서,

[0031] Rb₀는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고;

[0032] Ab는 단일 결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환상의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2가 연결기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기 또는 이들을 조합시킨 2가 연결기를 나타내고;

[0033] V는 알칼리 현상액의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 기를 나타낸다.]

- [0034] <5> 상기 <2> 내지 <4> 중 어느 하나에 있어서, 상기 일반식 (II)의 Q는 방향환을 함유하는 기인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0035] <6> 상기 <5>에 있어서, 상기 일반식 (II)의 Q는 벤젠환을 함유하는 기인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0036] <7> 상기 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 (P)는 상기 반복 단위 (C)로서 히드록시스티렌 또는 그 유도체로부터 유래된 반복 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0037] <8> 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 있어서, 상기 반복 단위 (A)는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 상기 수지의 측쇄 상에 산 음이온을 발생시킬 수 있는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0038] <9> 상기 <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 있어서, 상기 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매는 용매의 총량에 대하여 65질량% 이상의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0039] <10> 상기 <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 있어서, 상기 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매는 용매의 총량에 대하여 75질량% 이상의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0040] <11> 상기 <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 있어서, 상기 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매는 용매의 총량에 대하여 90질량% 이상의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0041] <12> 상기 <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 (P)는 상기 반복 단위 (A)~(C)만 또는 상기 반복 단위 (A)~(D)만으로 이루어지고, 상기 반복 단위 (C)의 모두가 이하 일반식 (II-1)로 나타내어지는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



- [0042]
- [0043] [여기서,
- [0044] Q는 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 기를 나타낸다.]
- [0045] <13> 상기 <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 (P)에 있어서, 주쇄에 환상 구조를 갖는 반복 단위의 비율이 30몰% 이하인 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0046] <14> 상기 <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 (P)는 주쇄에 환상 구조를 갖는 반복 단위를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0047] <15> 상기 <1> 내지 <14> 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 (P)는 1,000~100,000의 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0048] <16> 상기 <1> 내지 <15> 중 어느 하나에 있어서, 염기성 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0049] <17> 상기 <1> 내지 <16> 중 어느 하나에 있어서, 전자빔, X선 또는 EUV선으로 노광되는 것을 특징으로 하는 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0050] <18> 상기 <1> 내지 <17> 중 어느 하나에 기재된 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 것을 특징으로 하는 레지스트 막.
- [0051] <19> 상기 <18>에 기재된 레지스트 막을 노광 및 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 본 발명은 이하에 상세하게 설명한다.

[0053] 또한, 본 발명의 명세서에서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 또는 미치환을 언급하지 않는 표기는 치환기를 갖지 않는 기 및 치환기를 갖는 기 모두를 포함한다. 예컨대, "알킬기"는 치환기를 갖지 않는 알킬기(미치환 알킬기)뿐만 아니라 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.

[0054] 본 발명에 "활성 광선" 또는 "방사선"은 예컨대, 수은 램프의 회전 스펙트럼(bright line spectrum) 및 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선, X선, 전자빔 등을 의미한다. 또한, 본 발명에서의 "광"은 활성 광선 또는 방사선을 의미한다.

[0055] 또한, 본 명세서에 "노광"은 특별히 언급하지 않는 한, 수은 램프 및 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, X선 및 EUV선에 의한 노광뿐만 아니라, 전자빔, 이온빔 등의 입자선에 의한 화상도 포함한다.

[0056] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 이하에 나타낸 반복 단위 (A), (B) 및 (C)를 함유하는 수지 (P) 및 150°C 이하의 비점을 갖는 용매를 함유한다:

[0057] (A) 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위,

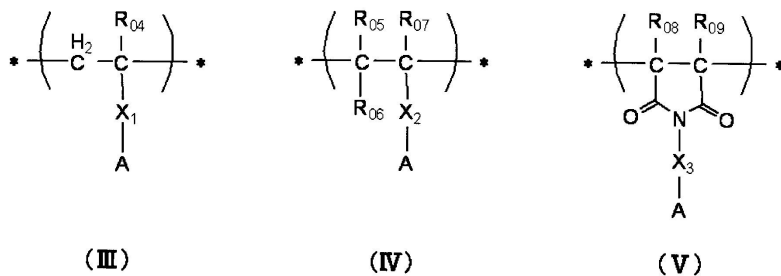
[0058] (B) 산의 작용에 의해서 분해되어 카르복실산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하는 반복 단위, 및

[0059] (C) 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 반복 단위.

[0060] 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 형성시킬 수 있는 기를 함유하고 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 반복 단위는 상기 반복 단위(A)에 포함된다.

[0061] 상기 반복 단위 (A)로서, 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 발생시킬 수 있는 반복 단위이면 어떠한 반복 단위라도 사용될 수 있지만, 상기 반복 단위 (A)는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 수지의 측쇄 상에 산 음이온을 발생시킬 수 있는 구조를 갖는 반복 단위가 바람직하다.

[0062] 상기 반복 단위 (A)로서 예컨대, 이하 일반식 (III), (IV) 및 (V) 중 어느 하나로 나타내어지는 반복 단위가 바람직하다:



[0063] 일반식 (III)~(V)에 있어서, R₀₄, R₀₅ 및 R₀₇~R₀₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

[0065] R₀₆은 수소 원자, 시아노기, 카르복실기, -CO-OR₂₅ 또는 -CO-N(R₂₆)(R₂₇)을 나타낸다. R₂₆과 R₂₇은 질소 원자와 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

[0066] X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 단일 결합, 아릴렌기, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, -O-, -SO₂-, -CO-, -N(R₃₃)- 또는 이들 기의 2개 이상을 결합함으로써 얻어지는 2가 연결기를 나타낸다.

[0067] R₂₅는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

[0068] R₂₆, R₂₇ 및 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

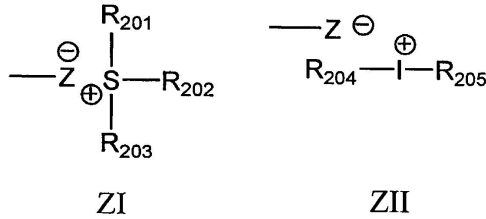
[0069] A는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 발생시킬 수 있는 부분 구조를 나타낸다.

[0070] 상기 일반식 (III)~(V)의 R₀₄, R₀₅ 및 R₀₇~R₀₉로 나타내어지는 알킬기로서, 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환 알킬기 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기 및 도데실기를 바람직하게 들 수 있고, 보다 바람직하게는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬기

를 들 수 있다.

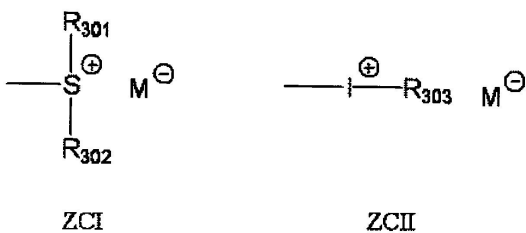
- [0071] 상기 시클로알킬기로서, 단환 또는 다환상의 시클로 알킬기를 들 수 있다. 바람직하게는 3~8개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환의 단환상 시클로알킬기 예컨대, 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기를 들 수 있다.
- [0072] 상기 할로겐 원자로서, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있고, 불소 원자가 보다 바람직하다.
- [0073] 상기 알콕시카르보닐기에 포함되는 상기 알킬기로서, R₀₄, R₀₅ 및 R₀₇~R₀₉와 동일한 알킬기가 바람직하다.
- [0074] R₂₅~R₂₇ 및 R₃₃으로 나타내어지는 상기 알킬기로서, 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환 알킬기 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기 및 도데실기를 바람직하게 들 수 있고, 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 보다 바람직하게 들 수 있다.
- [0075] 상기 시클로알킬기로서, 단환 또는 다환상의 시클로알킬기를 들 수 있다. 바람직하게는 3~8개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환의 단환상 시클로알킬기 예컨대, 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기를 들 수 있다.
- [0076] 상기 알케닐기로서, 2~6개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환 알케닐기 예컨대, 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 및 시클로헥세닐기를 바람직하게 들 수 있다.
- [0077] 상기 아릴기로서, 6~14개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환의 단환 또는 다환상 방향족기가 바람직하고, 구체적으로는 페닐기, 톨릴기, 클로로페닐기, 메톡시페닐기 및 나프틸기를 들 수 있다. 아릴기는 서로 결합하여 복소환을 형성하여도 좋다.
- [0078] 상기 아랄킬기로서, 7~15개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환 아랄킬기 예컨대, 벤질기, 페네틸기 및 쿠밀기를 들 수 있다.
- [0079] 질소 원자와, R₂₆ 및 R₂₇이 결합함으로써 형성된 상기 환으로서, 5~8원환이 바람직하고, 구체적으로는 피롤리딘, 피페리딘 및 피페라진을 들 수 있다.
- [0080] X₁, X₂ 및 X₃ 각각으로 나타내어지는 상기 아릴렌기는 6~14개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환 아릴렌기가 바람직하고, 구체적으로는 페닐렌기, 톨릴렌기 및 나프틸렌기를 들 수 있다.
- [0081] 상기 알킬렌기는 직쇄상 또는 분기상이어도 좋다. 상기 직쇄상 알킬렌기의 탄소 원자의 수는 2~20개가 바람직하고, 3~18개가 보다 바람직하며, 4~16개가 더욱 바람직하다. 상기 분기상 알킬렌기의 탄소 원자수는 4~20개가 바람직하고, 5~18개가 보다 바람직하다. 구체예로서, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 및 옥틸렌기를 들 수 있다.
- [0082] 상기 시클로알킬렌기로서, 5~8개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환 시클로알킬렌기 예컨대, 시클로펜틸렌기 및 시클로헥실렌기를 들 수 있다.
- [0083] 상기 일반식 (III)~(V)의 각각의 기가 가져도 좋은 치환기의 바람직한 예로서, 히드록실기, 할로겐 원자(예컨대, 불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 시아노기, 아미도기, 술폰아미도기, R₀₄~R₀₉, R₂₅~R₂₇ 및 R₃₃에서 예시된 알킬기, 알콕시기 예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기 및 부톡시기, 알콕시카르보닐기 예컨대, 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기, 아실기 예컨대, 포르밀기, 아세틸기 및 벤조일기, 아실옥시기 예컨대, 아세톡시기 및 부티릴옥시기, 및 카르복시기를 들 수 있다. 치환기의 수는 8개 이하가 바람직하다.
- [0084] A는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 산을 발생시킬 수 있는 구조 부분을 나타내고, 구체적으로는 양이온 광중합용 광개시제, 라디칼 광중합용 광개시제, 염색용 광탈색제, 광변색제 및 마이크로 레지스트 등에 사용되는 광의 작용에 의해서 산을 발생시킬 수 있는 공지 화합물의 구조 부분을 들 수 있다.
- [0085] 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 산 음이온을 발생시킬 수 있는 상기 구조 부분으로서, 예컨대, 디아조늄염, 암모늄염, 포스포늄염, 요오드늄염, 술포늄염, 셀레노늄염 및 아르소늄염 등의 오늄 구조 부분을 들 수 있다.
- [0086] A로서 술포늄염 또는 요오드늄염을 함유하는 이온성 구조 부분이 보다 바람직하다. 보다 구체적으로, 활성 광선

또는 방사선의 조사시에 수지의 측쇄 상에 음이온을 발생시킬 수 있는 A로서, 이하 일반식 (ZI) 또는 (ZII)로 나타내어지는 기가 바람직하다. 상기 일반식에 있어서, Z⁻로부터 좌측 방향으로 연장되는 직선은 상기 반복 단위 (A)의 주쇄를 향하여 연장되는 결합손이다.



- [0087]
- [0088] 상기 일반식 (ZI)에 있어서, R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃은 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.
- [0089] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃ 각각으로 나타내어진 상기 유기기의 탄소 원자의 수는 일반적으로 1~30개이고 바람직하게는 1~20개이다.
- [0090] 또한, R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃의 2개는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋고, 상기 환 중에 산소 원자, 황 원자, 에스테르 결합, 아미도 결합 또는 카르보닐기가 함유되어도 좋다. 결합에 의해 R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃의 2개로 형성된 기로서, 알킬렌기(예컨대, 부틸렌기, 펜틸렌기)를 들 수 있다.
- [0091] Z⁻는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 발생하는 산 음이온을 나타내고, 비친핵성 음이온이 바람직하다. 상기 비친핵성 음이온으로서, 예컨대, 술포산염 음이온, 카르복실산염 음이온, 인산염 음이온, 술포닐이미드 음이온, 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 및 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온을 들 수 있다.
- [0092] 비친핵성 음이온은 친핵반응을 일으키는 능력이 매우 낮고 분자내에 친핵반응에 의해서 경시 분해를 억제시킬 수 있는 음이온이다. 이러한 비친핵성 음이온의 존재에 의해서 수지의 경시 안정성은 향상되고 레지스트의 경시 안정성도 향상된다.
- [0093] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃ 각각으로 나타내어진 상기 유기기로서, 아릴기, 알킬기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기 및 인돌릴기를 들 수 있다. 여기서, 시클로알킬기 및 시클로알케닐기에 있어서, 환을 형성하는 탄소 원자 중 적어도 1개는 카르보닐 탄소이어도 좋다.
- [0094] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃ 중 적어도 1개가 아릴기인 것이 바람직하고, 3개 모두가 아릴기인 것이 보다 바람직하다.
- [0095] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃ 각각으로 나타내어지는 상기 아릴기로서, 페닐기 및 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.
- [0096] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃ 각각으로 나타내어지는 상기 알킬기, 시클로알킬기 및 시클로알케닐기로서, 1~10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기), 3~10개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보닐기) 및 3~10개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐기(예컨대, 시클로펜타디에닐기, 시클로헥세닐기)를 각각 들 수 있다.
- [0097] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃ 각각으로 나타내어지는 아릴기, 알킬기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기 및 인돌릴기 등의 유기기는 치환기를 더 가져도 좋다. 상기 치환기로서, 니트로기, 불소 원자 등의 할로젠 원자, 카르복실기, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 알킬기(바람직하게는 1~15개의 탄소 원자를 가짐), 알콕시기(바람직하게는 1~15개의 탄소 원자를 가짐), 시클로알킬기(바람직하게는 3~15개의 탄소 원자를 가짐), 아릴기(바람직하게는 6~14개의 탄소 원자를 가짐), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 2~7개의 탄소 원자를 가짐), 아실기(바람직하게는 2~12개의 탄소 원자를 가짐), 알콕시카르보닐옥시기(바람직하게는 2~7개의 탄소 원자를 가짐), 아릴티오기(바람직하게는 6~14개의 탄소 원자를 가짐), 히드록시알킬기(바람직하게는 1~15개의 탄소 원자를 가짐), 알킬카르보닐기(바람직하게는 2~15개의 탄소 원자를 가짐), 시클로알킬카르보닐기(바람직하게는 4~15개의 탄소 원자를 가짐), 아릴카르보닐기(바람직하게는 7~14개의 탄소 원자를 가짐), 시클로알케닐옥시기(바람직하게는 3~15개의 탄소 원자를 가짐) 및 시클로알케닐알킬기(바람직하게는 4~20개의 탄소 원자를 가짐)를 들 수 있지만, 상기 치환기는 이들 기로 제한되지 않는다.

- [0098] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃으로 나타내어지는 각각의 기가 가져도 좋은 치환기로서의 상기 시클로알킬기 및 시클로알케닐기에 있어서, 환을 형성하는 탄소 원자 중 적어도 1개는 카르보닐 탄소이어도 좋다.
- [0099] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃으로 나타내어지는 각각의 기가 가져도 좋은 상기 치환기의 각각은 치환기를 더 가져도 좋고, 이러한 치환기의 예로서, R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃으로 나타내어지는 각각의 기가 가져도 좋은 상기 치환기의 예로서 상술된 치환기와 동일한 것을 들 수 있지만, 알킬기 및 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0100] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃ 중 적어도 1개가 아릴기가 아닌 경우에 바람직한 구조로서, JP-A-2004-233661의 단락 [0046] 및 [0047], JP-A-2003-35948의 단락 [0040]~[0046], 미국 특허공개 제2003/0224288호에서 일반식 (I-1)~(I-70)으로 나타내어지는 화합물, 미국 특허공개 제2003/0077540호에 일반식 (IA-1)~(IA-54) 및 일반식 (IB-1)~(IB-24)로 나타내어지는 화합물 등의 양이온 구조를 들 수 있다.
- [0101] 상기 일반식 (ZII)에 있어서, R₂₀₄ 및 R₂₀₅는 각각 독립적으로 아릴기, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 이들 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기는 일반식 (ZI)로 나타내어지는 기에서의 R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃으로서의 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기로서 기재된 기와 동일하다.
- [0102] R₂₀₄~R₂₀₇ 각각으로 나타내어지는 상기 아릴기는 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자를 갖는 복소환 구조를 갖는 아릴기이어도 좋다. 복소환 구조를 갖는 상기 아릴기로서, 예컨대, 피롤 잔기(피롤로부터 1개의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 기), 푸란 잔기(푸란으로부터 1개의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 기), 티오펜 잔기(티오펜으로부터 1개의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 기), 인돌 잔기(인돌로부터 1개의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 기), 벤조푸란 잔기(벤조푸란으로부터 1개의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 기) 및 벤조티오펜 잔기(벤조티오펜으로부터 1개의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 기)를 들 수 있다.
- [0103] R₂₀₄ 및 R₂₀₅ 각각으로 나타내어지는 상기 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기는 치환기를 가져도 좋다. 상기 치환기로서, 일반식 (ZI)에서의 R₂₀₁~R₂₀₃으로 나타내어지는 상기 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기가 가져도 좋은 기와 동일한 기를 들 수 있다.
- [0104] Z⁻는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 분해되어 발생하는 산 음이온을 나타내고, 비친핵성 음이온이 바람직하다. 일반식 (ZI)에서의 Z⁻로 나타내어진 것과 동일한 음이온을 들 수 있다.
- [0105] 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 측쇄 상에 양이온을 발생시킬 수 있는 A로서, 이하 일반식 (ZCI) 또는 (ZCII)로 나타내어지는 기도 바람직하다. 일반식에 있어서, S⁺ 및 I⁺로부터 좌측 방향으로 연장되는 직선은 상기 반복 단위 (A)의 주쇄를 향하여 연장되는 결합손이다.



- [0106]
- [0107] 상기 일반식 (ZCI) 및 (ZCII)에 있어서, R₃₀₁ 및 R₃₀₂는 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.
- [0108] R₃₀₁ 및 R₃₀₂ 각각으로 나타내어지는 상기 유기기에서의 탄소 원자의 수는 일반적으로 1~30개이고 바람직하게는 1~20개이다.
- [0109] 또한, R₃₀₁ 및 R₃₀₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋고, 상기 환에 산소 원자, 황 원자, 에스테르 결합, 아미도 결합 또는 카르보닐기가 함유되어도 좋다. R₃₀₁ 및 R₃₀₂의 결합에 의해서 형성되는 기로서, 알킬렌기(예컨대, 부틸렌기, 펜틸렌기)를 들 수 있다.
- [0110] R₃₀₁ 및 R₃₀₂로 나타내어지는 상기 유기기로서, 구체적으로는 일반식 (ZI)의 R₂₀₁~R₂₀₃의 예로서 든 상기 아릴기,

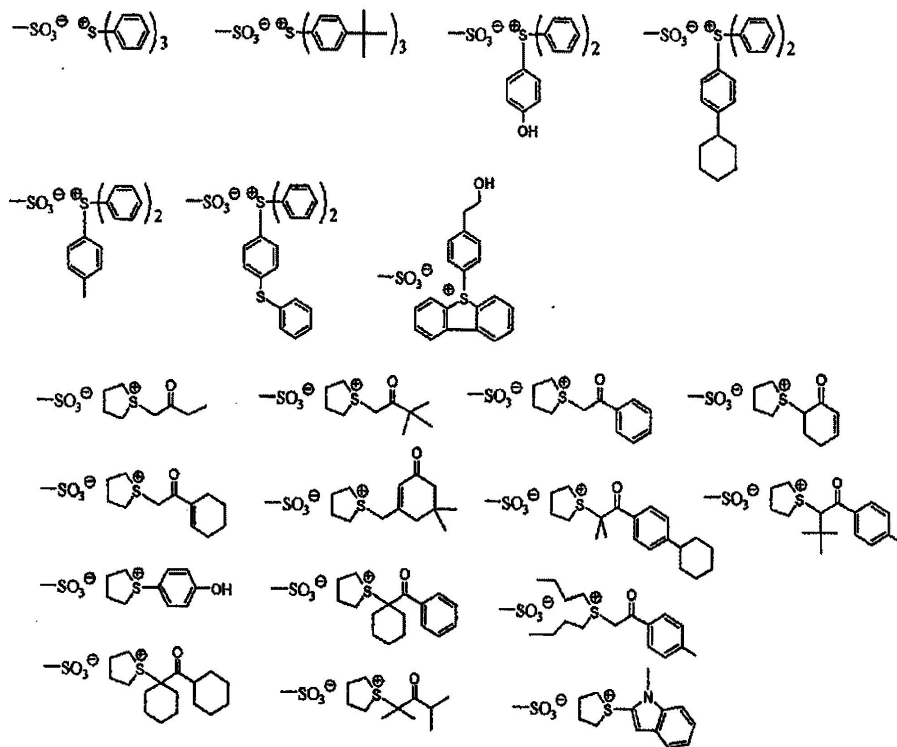
알킬기 및 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0111] M⁻는 비친핵성의 음이온 함유 화합물을 나타내고, 예컨대, 술포네이트 음이온 함유 화합물, 카르복실레이트 음이온 함유 화합물, 포스페이트 음이온 함유 화합물, 술포닐이미드 음이온 함유 화합물, 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 함유 화합물 및 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온 함유 화합물을 들 수 있다.

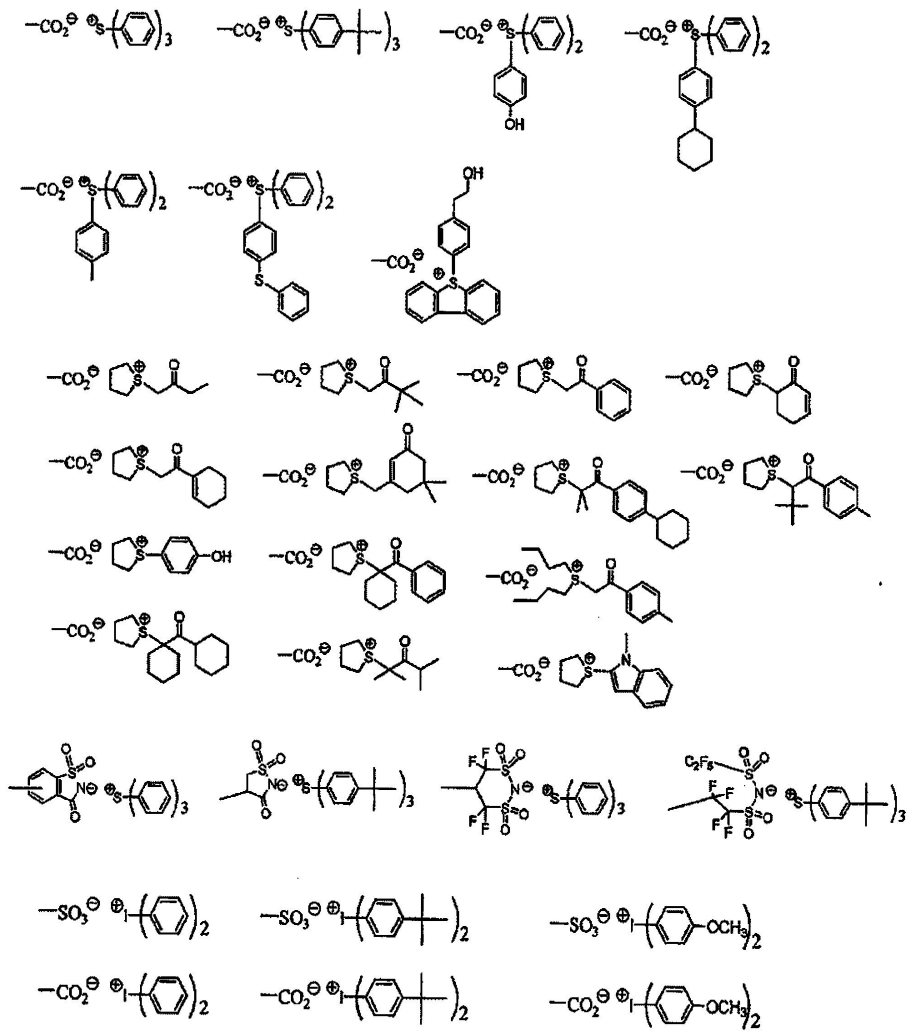
[0112] R₃₀₃은 유기기를 나타낸다. R₃₀₃으로 나타내어지는 상기 유기기의 탄소 원자의 수는 일반적으로 1~30개이고 바람직하게는 1~20개이다. R₃₀₃으로 나타내어지는 상기 유기기로서, 구체적으로는 일반식 (ZII)의 R₂₀₄ 및 R₂₀₅의 구체예로서 나타낸 상기 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0113] 상기 반복 단위 (A)는 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 수지의 축쇄 상에 산 음이온을 발생시킬 수 있는 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 이러한 구조를 선택함으로써, 발생되는 산 음이온의 확산을 억제시키고 해상성 및 라인 엣지 러프니스의 향상의 관점에서 효과적이다.

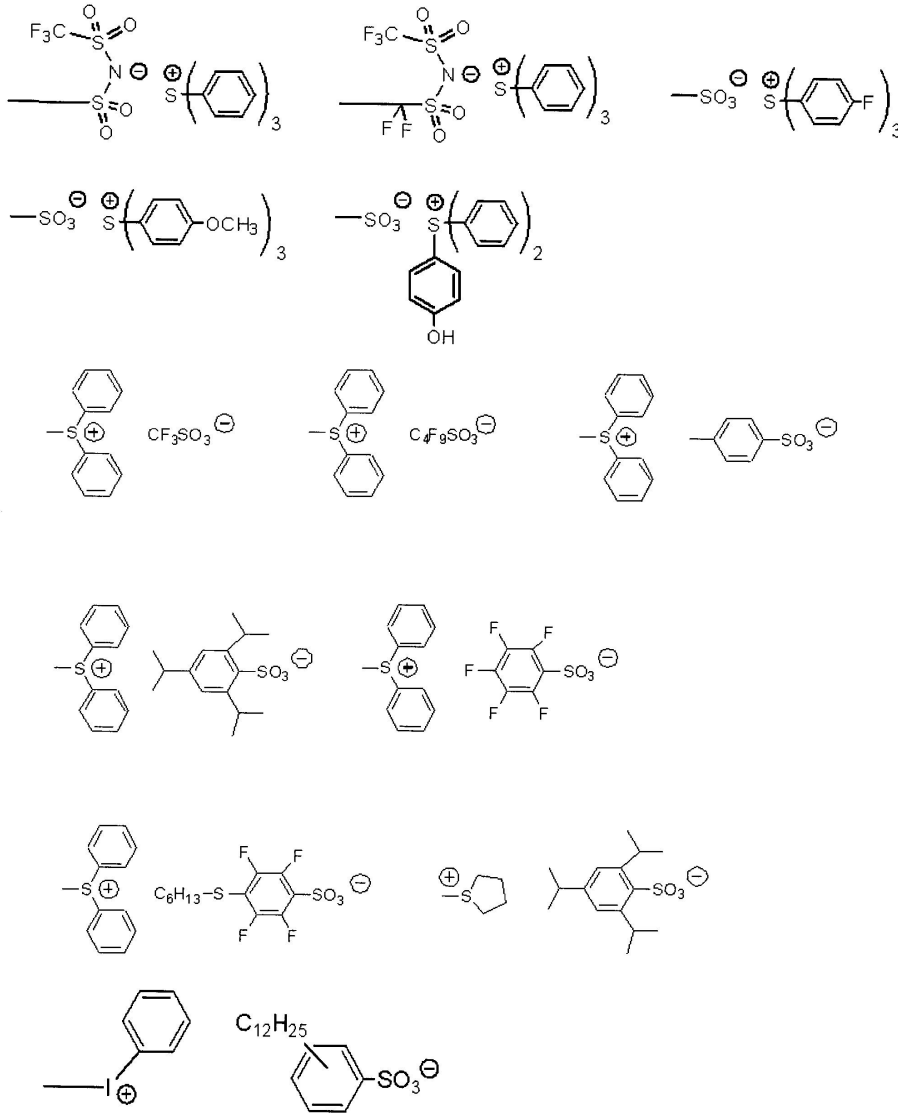
[0114] A의 바람직한 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.



[0115]



[0116]



[0117]

[0118]

본 발명의 수지 (P)의 반복 단위 (A)의 함유량은 전체 반복 단위에 대하여, 0.5~80몰%의 범위가 바람직하고, 1~60몰%의 범위가 보다 바람직하며, 2~40몰%의 범위가 특히 바람직하다. 반복 단위 (A)의 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋다.

[0119]

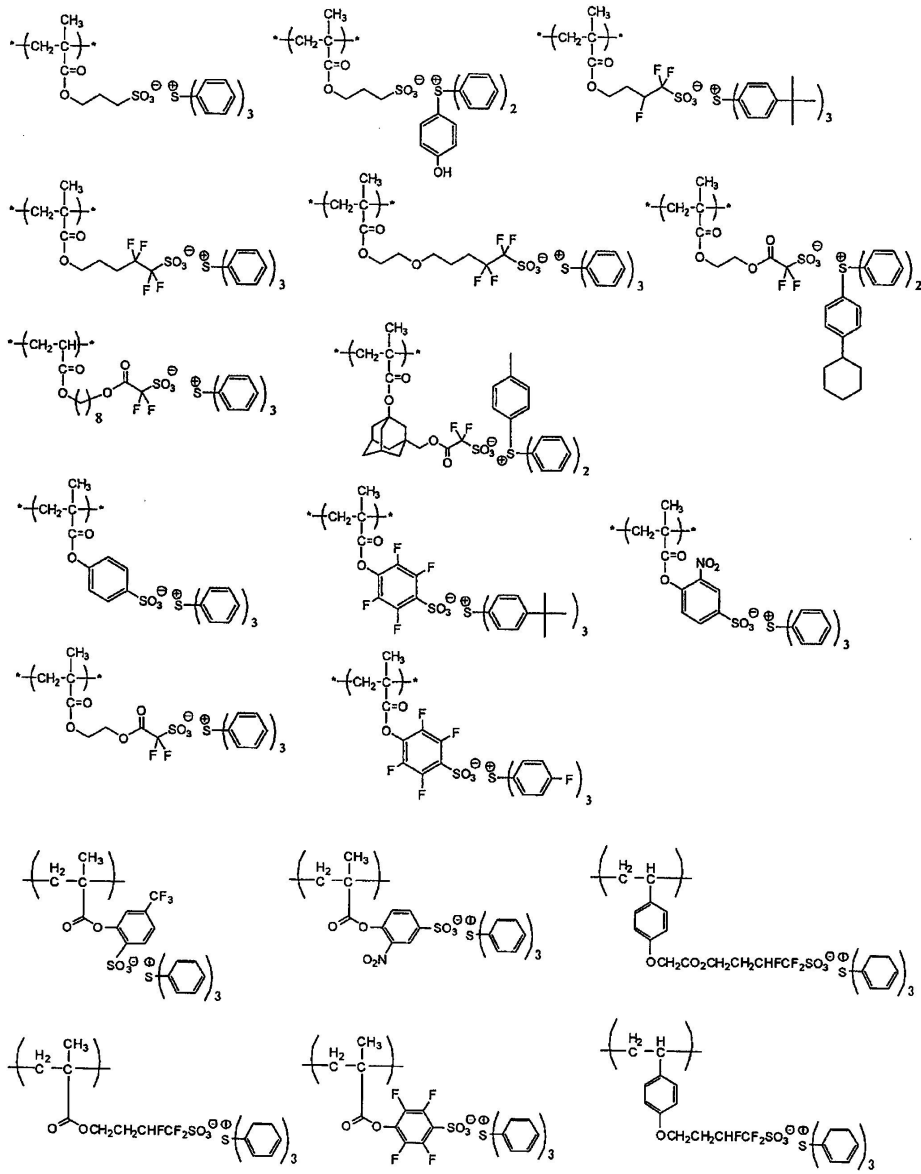
반복 단위 (A)에 상응하는 모노머의 합성 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 상기 반복 단위에 상응하는 중합성 불포화 결합을 갖는 산 음이온과 공지의 오염염의 할라이드를 교환하는 합성 방법을 들 수 있다.

[0120]

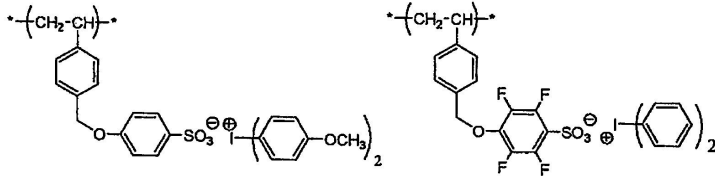
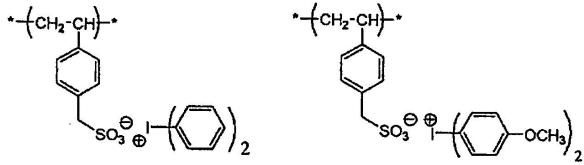
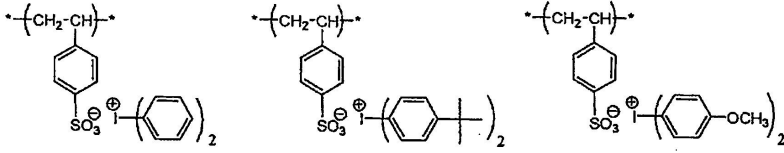
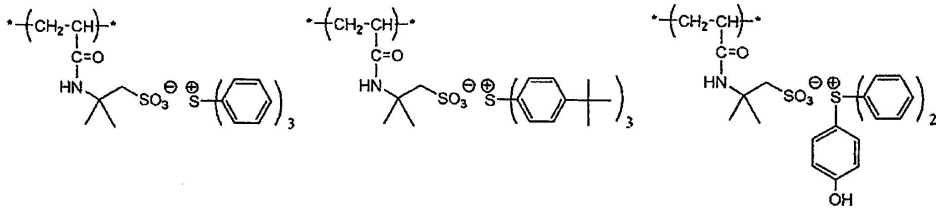
보다 구체적으로, 상기 반복 단위에 상응하는 중합성 불포화 결합을 갖는 산의 금속 이온염(예컨대, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등) 또는 암모늄염(암모늄, 트리에틸 암모늄염 등) 및 할로젠 이온(염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온 등)을 갖는 오염염을 물 또는 메탄올의 존재하에서 교환함으로써 음이온 교환 반응을 행하고, 유기 용매 예컨대, 디클로로메탄, 클로로포름, 에틸 아세테이트, 메틸이소부틸케톤, 테트라히드록시푸란 등과 물로 분액 및 세정 조작을 행함으로써 목적의 반복 단위 (A)에 상응하는 모노머를 합성할 수 있다.

[0121]

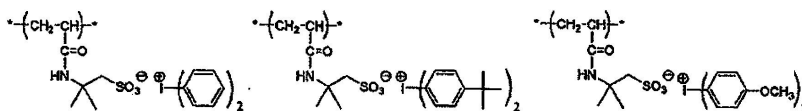
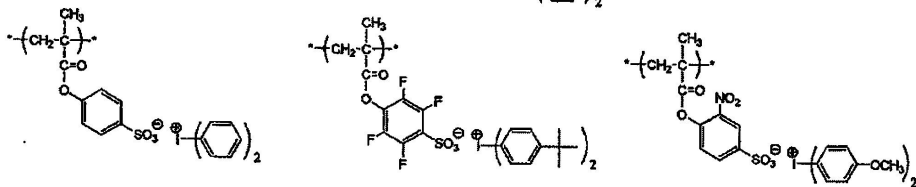
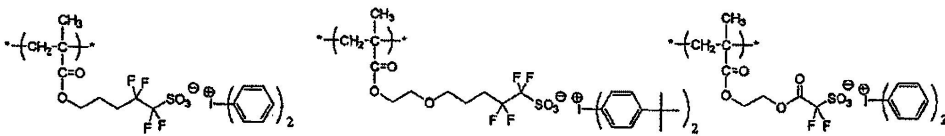
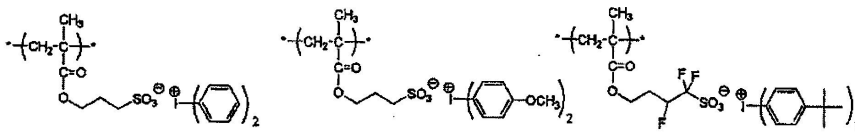
또한, 상기 모노머는 예컨대, 디클로로메탄, 클로로포름, 에틸 아세테이트, 메틸이소부틸케톤, 테트라히드록시푸란 등의 물로부터 분리가 가능한 유기 용매와 물의 존재하에서 상기 화합물을 교환함으로써 음이온 교환 반응을 행하고, 물로 분액 및 세정 조작을 행함으로써 합성할 수도 있다.



[0124]



[0125]

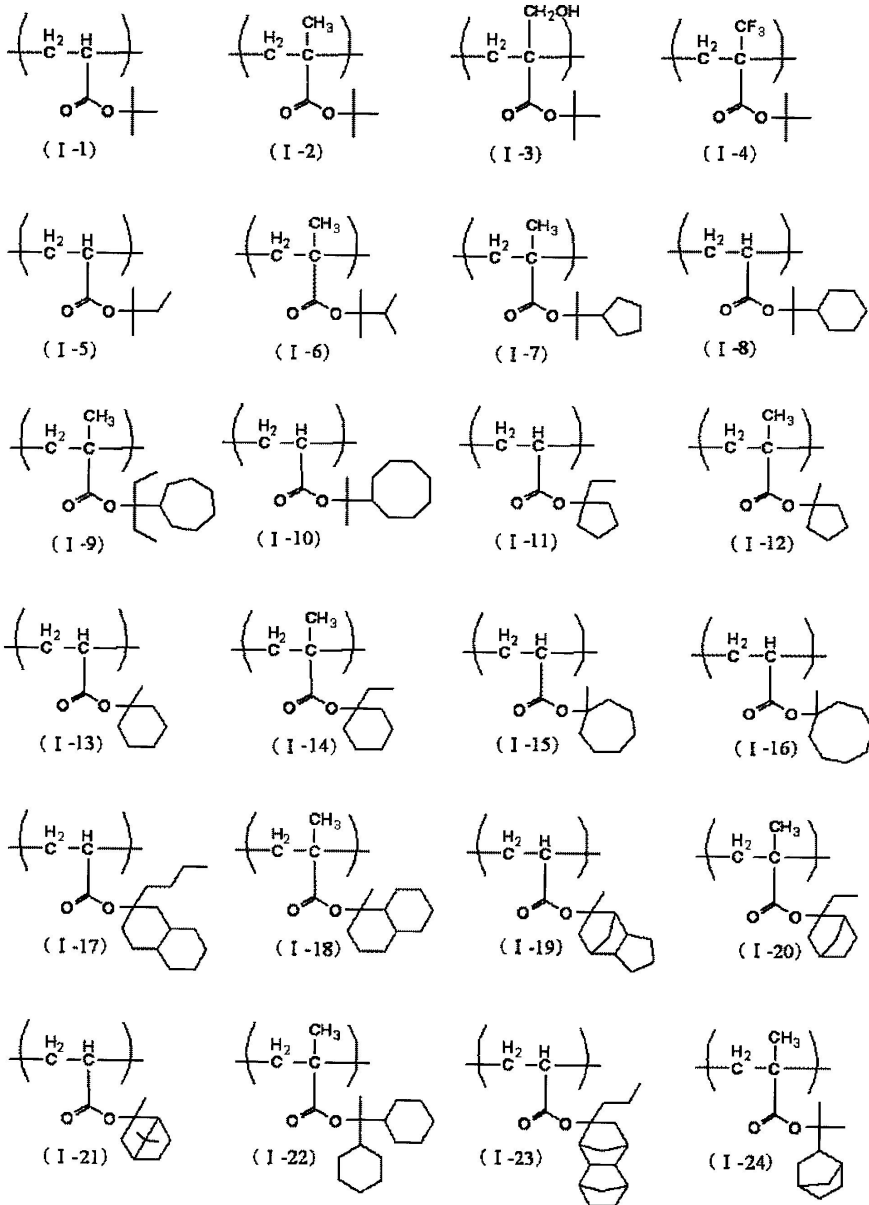


[0126]

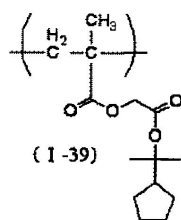
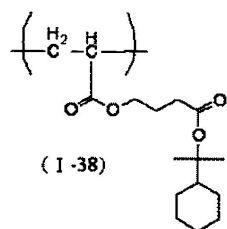
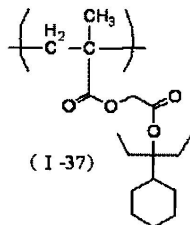
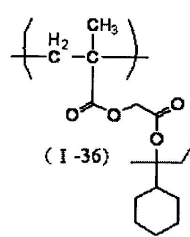
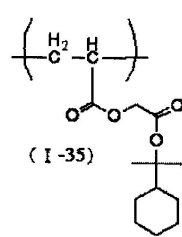
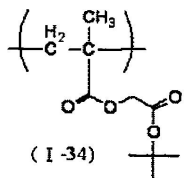
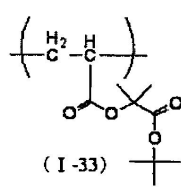
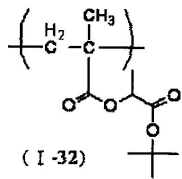
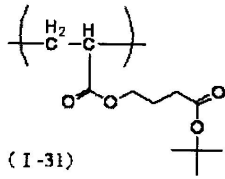
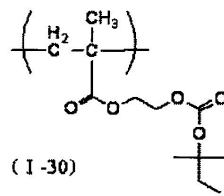
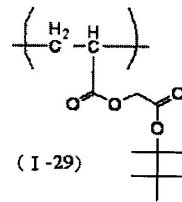
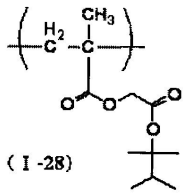
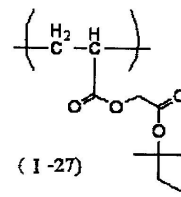
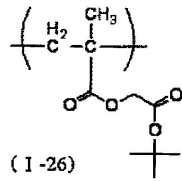
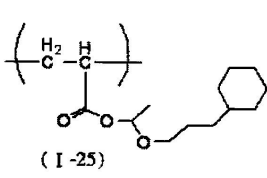
원자를 갖는 알킬기가 보다 바람직하며, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 t-부틸기가 특히 바람직하다.

- [0138] R_2 및 R_3 각각으로 나타내어지는 상기 시클로알킬기는 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기 등의 단환상이어도 좋고, 또는 노르보닐기, 테트라시클로데카닐기 또는 테트라시클로도데카닐기 등의 다환상이어도 좋은 1~20개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하지만, 단환상이 레지스트 용매에 대한 용해성의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0139] R_2 및 R_3 이 서로 결합함으로써 형성되는 환은 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기 등의 단환상이어도 좋고, 노르보닐기, 테트라시클로데카닐기 또는 테트라시클로도데카닐기 등의 다환상이어도 좋은 3~20개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하지만, 단환상이 레지스트 용매에 대한 용해성의 관점에서 보다 바람직하다. R_2 및 R_3 이 서로 결합하여 환을 형성하는 경우에, R_1 은 1~3개의 탄소 원자를 갖는 알킬기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다.
- [0140] R_2 및 R_3 각각으로 나타내어지는 상기 아릴기는 6~20개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하고, 예컨대, 페닐기, 나프틸기를 들 수 있다. R_2 또는 R_3 중 어느 하나가 수소 원자인 경우에, 다른 하나는 아릴기가 바람직하다.
- [0141] 상기 수지 (P)의 상기 반복 단위 (B)의 함유량은 전체 반복 단위에 대하여, 5~90몰%의 범위가 바람직하고, 10~80몰%의 범위가 보다 바람직하며, 20~70몰%의 범위가 더욱 바람직하다. 반복 단위 (B)의 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 또는 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋다.
- [0142] 상기 반복 단위 (B)에 상응하는 모노머의 합성 방법은 특별히 제한되지 않고 중합성 기 함유 에스테르의 일반적인 합성 방법을 사용할 수 있다.

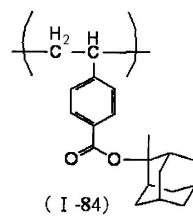
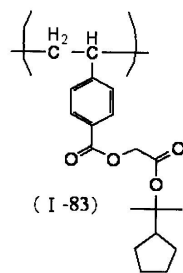
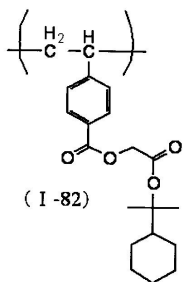
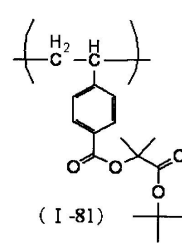
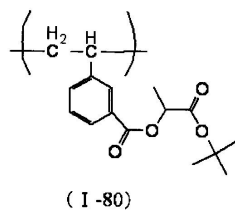
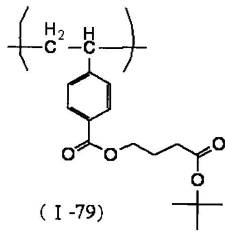
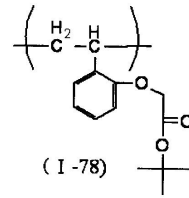
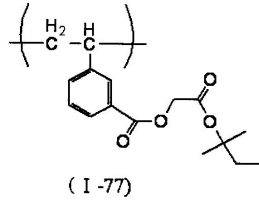
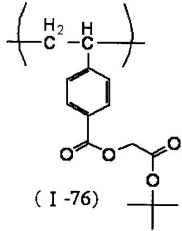
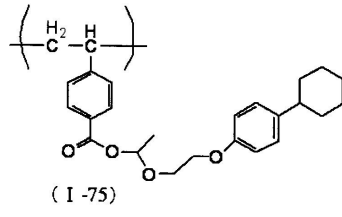
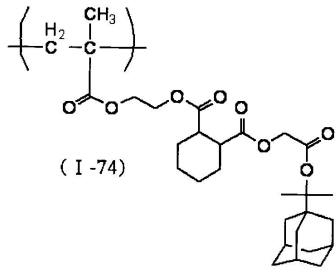
[0143] 상기 수지 (P)의 반복 단위 (B)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.



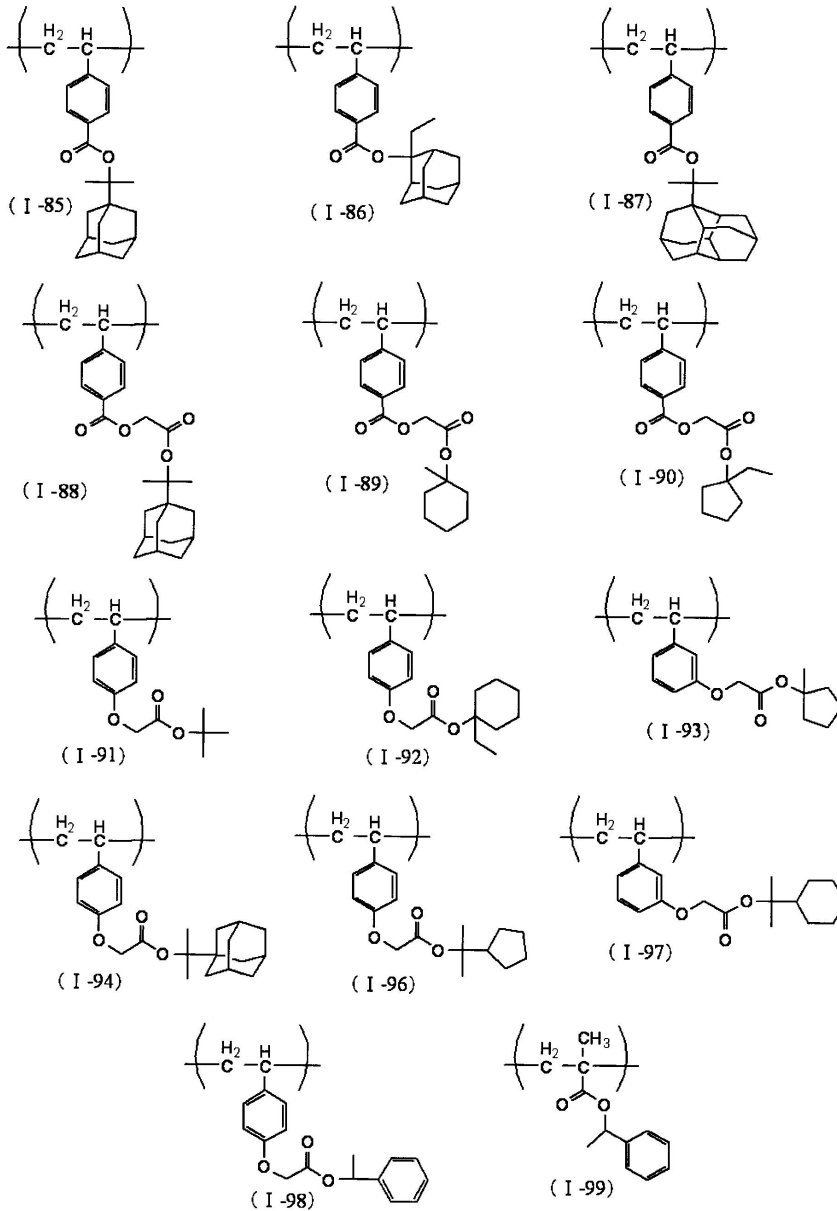
[0144]



[0145]



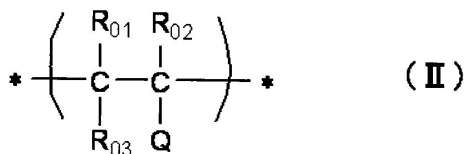
[0148]



[0149]

[0150]

탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 반복 단위이면 상기 반복 단위 (C)로서 어떠한 반복 단위라도 사용할 수 있다. 반복 단위 (A)가 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 경우라도, 이 경우는 상기 반복 단위 (C)에 포함되지 않는다. 상기 반복 단위 (C)는 이하 일반식 (II)로 나타내어지는 반복 단위가 바람직하다.



[0151]

[0152]

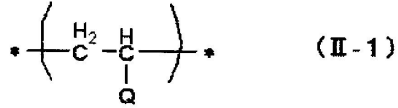
일반식 (II)에 있어서, R₀₁, R₀₂ 및 R₀₃은 일반식 (I)에 설명한 바와 같이 동일한 의미를 갖고, Q는 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 기를 나타낸다. 일반식 (II)에 있어서, R₀₁, R₀₂ 및 R₀₃은 각각 바람직하게 수소 원자를 나타내고, Q는 바람직하게 방향족환을 함유하는 기를 나타내며, 보다 바람직하게는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환 방향족기이다. 여기서, 상기 방향족기의 예는 이하의 것을 포함한다:

[0153]

페닐, 나프틸, 안트라닐, 페난트릴, 플루오레닐, 트리페닐레닐, 나프타세닐, 비페닐, 피롤리닐, 푸라닐, 티오펜, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 티아졸릴, 피리딜, 피라지닐, 피리미딜, 피리다질, 인돌리질, 벤조푸라닐, 벤조티오펜, 이소벤조푸라닐, 퀴놀리질, 퀴놀리닐, 프탈라질, 나프틸리딜, 퀴놀살릴, 퀴놀사졸릴, 이소퀴놀리닐, 카르

바줄릴, 아크리딜, 페난트릴, 티안트레닐, 크로메닐, 크산테닐, 페녹사티닐, 페노티아질 및 페나질을 포함한다. 이들 방향족기 중에서, 방향족 탄화수소환이 바람직하고, 페닐, 나프틸, 안트라닐 및 페난트릴이 보다 바람직하며, 페닐(벤젠환)이 더욱 바람직하다.

[0154] 상기 수지 (P)가 상기 반복 단위 (A)~(C)만으로 이루어지는 경우에, 상기 반복 단위 (C)는 이하 일반식 (II-1)로 나타내어지는 반복 단위가 바람직하다.



[0155]

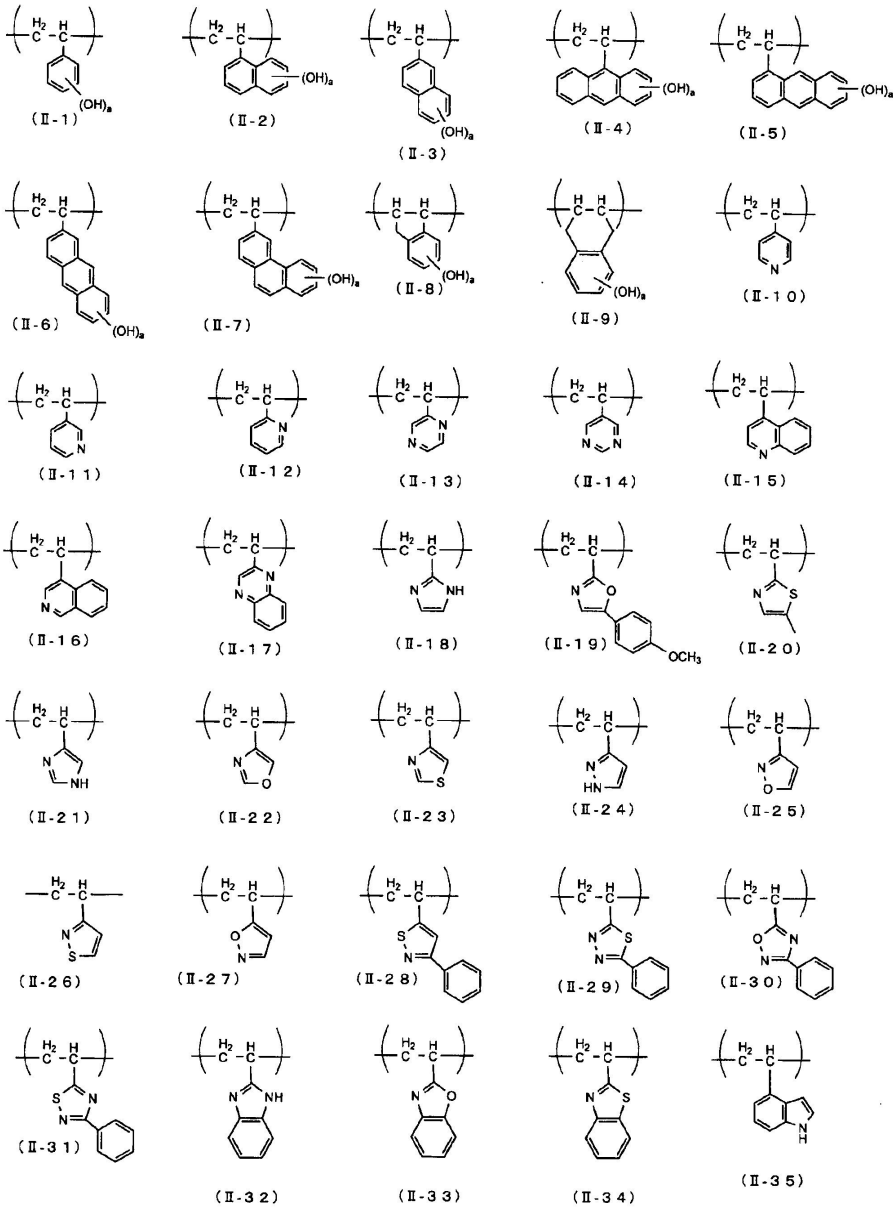
[0156] Q는 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 기를 나타낸다.

[0157] 상기 수지 (P)의 상기 반복 단위 (C)의 함유량은 전체 반복 단위에 대하여, 5~90몰%의 범위가 바람직하고, 10~80몰%의 범위가 보다 바람직하며, 20~70몰%의 범위가 더욱 바람직하다. 반복 단위 (C)의 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋지만, 히드록시스티렌(바람직하게는 p-히드록시스티렌) 및 그 유도체로부터 유래된 반복 단위의 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 히드록시스티렌 유도체로서, 예컨대, 불소 치환된 알콜 치환기를 함유하는 히드록시스티렌을 들 수 있다.

[0158] 본 발명에 있어서, 상기 반복 단위 (C)의 조성비(몰)는 상기 반복 단위 (B)의 조성비와 동등 또는 그 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 반복 단위 (B) 중에서 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 반복 단위는 상기 반복 단위 (C)에도 포함된다.

[0159] 상기 반복 단위 (C)에 상응하는 모노머의 합성 방법은 특별히 제한되지 않지만, 상기 모노머는 예컨대 J. Med. Chem., Vol. 34 (5), 1675-1692 (1991), 동 Vol. 35 (25), 4665-4675 (1992), J. Org. Chem. Vol. 45(18), 3657-3664 (1980), Adv. Synth. Catal., Vol. 349 (1-2), 152-156 (2007), J. Org. Chem. Vol. 28, 1921-1922 (1963), Synth. Commun. Vol. 28 (15), 2677-2682 (1989) 및 이들 문헌에 인용되는 합성 방법에 기재된 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 방향족 화합물의 합성 방법을 참조함으로써 합성할 수 있다.

[0160] 상기 수지 (P)의 반복 단위 (C)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 일반식에 있어서, a는 0~2의 정수를 나타낸다.



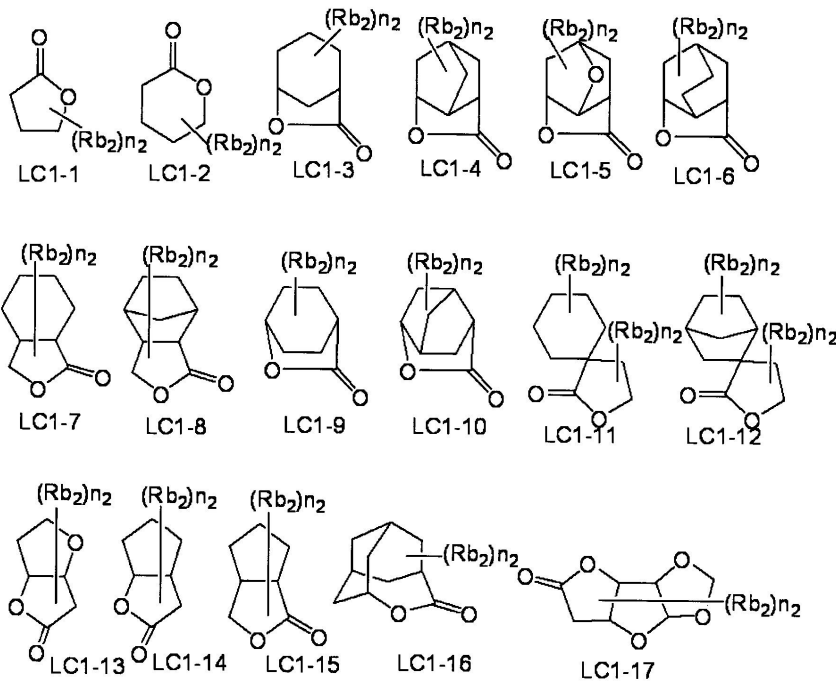
[0161]

르 결합, 카르보닐기 또는 이들 기를 조합시킨 2가 연결기를 나타내며, 단일 결합 또는 $-Ab_1-CO_2-$ 로 나타내어지는 2가 연결기가 바람직하다.

[0168] Ab_1 는 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 단환 또는 다환상의 시클로알킬렌기를 나타내고, 메틸렌기, 에틸렌기, 시클로헥실렌기, 아다만틸렌기 또는 노르보닐렌기가 바람직하다.

[0169] V는 알칼리 현상액의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 기를 나타내고, 에스테르 결합을 갖는 기가 바람직하며, 락톤 구조를 갖는 기가 보다 바람직하다.

[0170] 락톤 구조를 갖는 기로서, 락톤 구조를 갖는 어떠한 기라도 사용할 수 있지만 5~7원환 락톤 구조를 갖는 기가 바람직하고, 비시클로 구조 또는 스피로 구조를 형성하는 형태로 다른 환구조와 축합된 5~7원환 락톤 구조가 바람직하다. 이하 일반식 (LC1-1)~(LC1-17) 중 어느 하나로 나타내어지는 락톤 구조를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 락톤 구조는 주쇄에 직접 결합하여도 좋다. 바람직한 락톤 구조는 (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13), (LC1-14) 및 (LC1-17)이다.



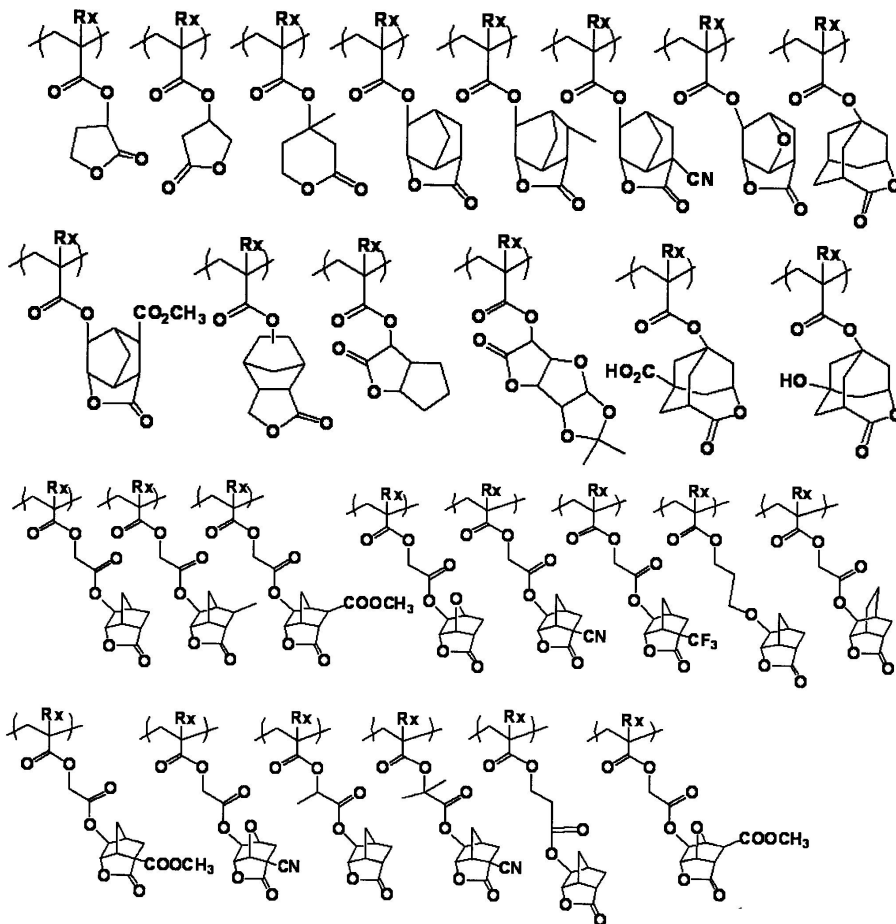
[0171]

[0172] 상기 락톤 구조부는 치환기(Rb_2)를 갖거나 갖지 않아도 좋다. 바람직한 치환기(Rb_2)로서, 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 4~7개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬기, 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기, 2~8개의 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기 및 산분해성기를 들 수 있고, 보다 바람직한 치환기는 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 시아노기 및 산분해성기이다. n_2 는 0~4의 정수를 나타낸다. n_2 이 2 이상인 경우에, 각각의 치환기는 다른 모든 치환기와 같거나 달라도 좋다. 복수의 치환기(Rb_2)는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

[0173] 락톤 구조를 갖는 반복 단위는 일반적으로 광학 이성체를 갖고, 어떠한 광학 이성체를 사용하여도 좋다. 광학 이성체의 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 복수의 광학 이성체를 혼합하여 사용하여도 좋다. 광학 이성체의 1종을 주로 사용하는 경우에, 광학순도(ee)는 90% 이상이 바람직하고 95% 이상이 보다 바람직하다.

[0174] 상기 수지 (P)의 상기 반복 단위 (D)의 함유량은 전체 반복 단위에 대하여, 0.5~80몰%의 범위가 바람직하고, 1~60몰%의 범위가 보다 바람직하며, 2~40몰%의 범위가 더욱 바람직하다. 반복 단위 (D)의 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋다. 특정 락톤 구조를 사용함으로써, 라인 엷지 러프니스 및 현상 결합이 양호해진다.

[0175] 상기 수지 (P)의 반복 단위 (D)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 일반식에 있어서, R_x 는 H, CH_3 , CH_2OH 또는 CF_3 을 나타낸다.



[0176]

본 발명의 수지 (P)의 형태는 랜덤형, 블록형, 빗형 및 별형 중 어느 형태이어도 좋다.

[0177]

반복 단위 (A)~(C) 또는 (A)~(D)를 함유하는 본 발명에 따른 수지 (P)는 예컨대, 각각의 구조에 상응하는 불포화 모노머의 라디칼 중합, 양이온 중합 또는 음이온 중합에 의해서 합성할 수 있다. 각각 구조의 전구체에 상응하는 불포화 모노머와 중합한 후에 고분자 반응을 행함으로써, 목적의 수지를 얻는 것도 가능하다.

[0178]

본 발명의 수지 (P)의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 중량 평균 분자량이 1,000~100,000의 범위가 바람직하고, 1,500~20,000의 범위가 보다 바람직하며, 2,000~10,000의 범위가 특히 바람직하다. 여기서, 수지의 중량 평균 분자량은 GPC(캐리어:THF 또는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP))에 의해서 측정된 폴리스티렌 당량 분자량을 나타낸다.

[0179]

분산도(Mw/Mn)는 1.00~5.00이 바람직하고, 1.03~3.50이 보다 바람직하며, 1.05~2.50이 더욱 바람직하다.

[0180]

수지의 성능을 향상시키기 위해서, 본 발명의 수지 (P)는 드라이 에칭 내성을 크게 손상시키지 않는 한 다른 중합성 모노머로부터 유래된 반복 단위를 더 함유하여도 좋다.

[0181]

상기 수지에 있어서, 다른 중합성 모노머로부터 유래된 반복 단위의 함유량은 전체 반복 단위에 대하여, 50몰% 이하가 일반적이고 30몰% 이하가 바람직하다. 사용할 수 있는 다른 중합성 모노머로서, 이하가 포함된다. 예컨대, 상기 중합성 모노머는 (메타)아크릴레이트류, (메타)아크릴아미드류, 알릴 화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류 및 크로토네이트류로부터 선택된 1개의 부가 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물을 포함한다.

[0182]

구체적으로는, (메타)아크릴레이트류로서, 예컨대, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 프로필 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, 아밀 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 옥틸 (메타)아크릴레이트, t-옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-클로로에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 벤질 (메타)아크릴레이트 및 페닐 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0183]

(메타)아크릴아미드류로서, 예컨대, (메타)아크릴아미드, N-알킬(메타)아크릴아미드(상기 알킬기로서, 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로헥

[0184]

실기, 벤질기, 히드록시에틸기, 벤질기 등), N-아릴(메타)아크릴아미드(상기 아릴기로서, 예컨대, 페닐기, 톨릴기, 니트로페닐기, 나프틸기, 시아노페닐기, 히드록시페닐기, 카르복시페닐기 등), N,N-디알킬(메타)아크릴아미드(상기 알킬기로서, 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기, 시클로헥실기 등), N,N-아릴(메타)아크릴아미드(상기 아릴기로서, 예컨대, 페닐기 등), N-메틸-N-페닐아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드 및 N-2-아세트아미도에틸-N-아세틸아크릴아미드를 들 수 있다.

[0185] 알릴 화합물로서, 예컨대, 알릴 에스테르류(예컨대, 알릴 아세테이트, 알릴 카프로에이트, 알릴 카르릴레이트, 알릴 라우레이트, 알릴 팔미테이트, 알릴 스테아레이트, 알릴 벤조에이트, 알릴 아세토아세테이트, 알릴 락테이트 등) 및 알릴옥시 에탄올을 들 수 있다.

[0186] 비닐에테르류로서, 예컨대, 알킬 비닐에테르(예컨대, 헥실 비닐에테르, 옥틸 비닐에테르, 데실 비닐에테르, 에틸헥실 비닐에테르, 메톡시에틸 비닐에테르, 에톡시에틸 비닐에테르, 클로로에틸 비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필 비닐에테르, 2-에틸부틸 비닐에테르, 히드록시에틸 비닐에테르, 디에틸렌글리콜 비닐에테르, 디메틸아미노에틸 비닐에테르, 디에틸아미노에틸 비닐에테르, 부틸아미노에틸 비닐에테르, 벤질 비닐에테르, 테트라히드로푸르푸릴 비닐에테르 등) 및 비닐 아릴에테르(예컨대, 비닐 페닐에테르, 비닐 톨릴에테르, 비닐 클로로페닐에테르, 비닐 2,4-디클로로페닐에테르, 비닐 나프틸에테르, 비닐 안트라닐에테르 등)를 들 수 있다.

[0187] 비닐 에스테르류로서, 예컨대, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 트리메틸아세테이트, 비닐 디에틸아세테이트, 비닐 발레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 디클로로아세테이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 부톡시아세테이트, 비닐 페닐아세테이트, 비닐 아세토아세테이트, 비닐 락테이트, 비닐 β -페닐부티레이트, 비닐 시클로헥실카르복실레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 살리실레이트, 비닐 클로로벤조에이트, 비닐 테트라클로로벤조에이트, 비닐 나프토에이트 등을 들 수 있다.

[0188] 크로토네이트류로서, 예컨대, 알킬 크로토네이트(예컨대, 부틸 크로토네이트, 헥실 크로토네이트, 글리세롤 모노크로토네이트 등)를 들 수 있다.

[0189] 디알킬 이타코네이트류로서, 예컨대, 디메틸 이타코네이트, 디에틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트 등을 들 수 있다.

[0190] 말레산 또는 푸말산의 디알킬에스테르류로서, 예컨대, 디메틸 말레에이트, 디부틸 푸마레이트 등을 들 수 있다.

[0191] 상기 외에도, 말레산 무수물, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레일로니트릴을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 반복 단위와 공중합할 수 있는 부가 중합성 불포화 화합물은 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다.

[0192] 본 발명의 수지 (P)는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋다. 상기 수지 (P)의 함량은 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 30~100질량%가 바람직하고, 50~100질량%가 보다 바람직하며, 70~100질량%가 특히 바람직하다.

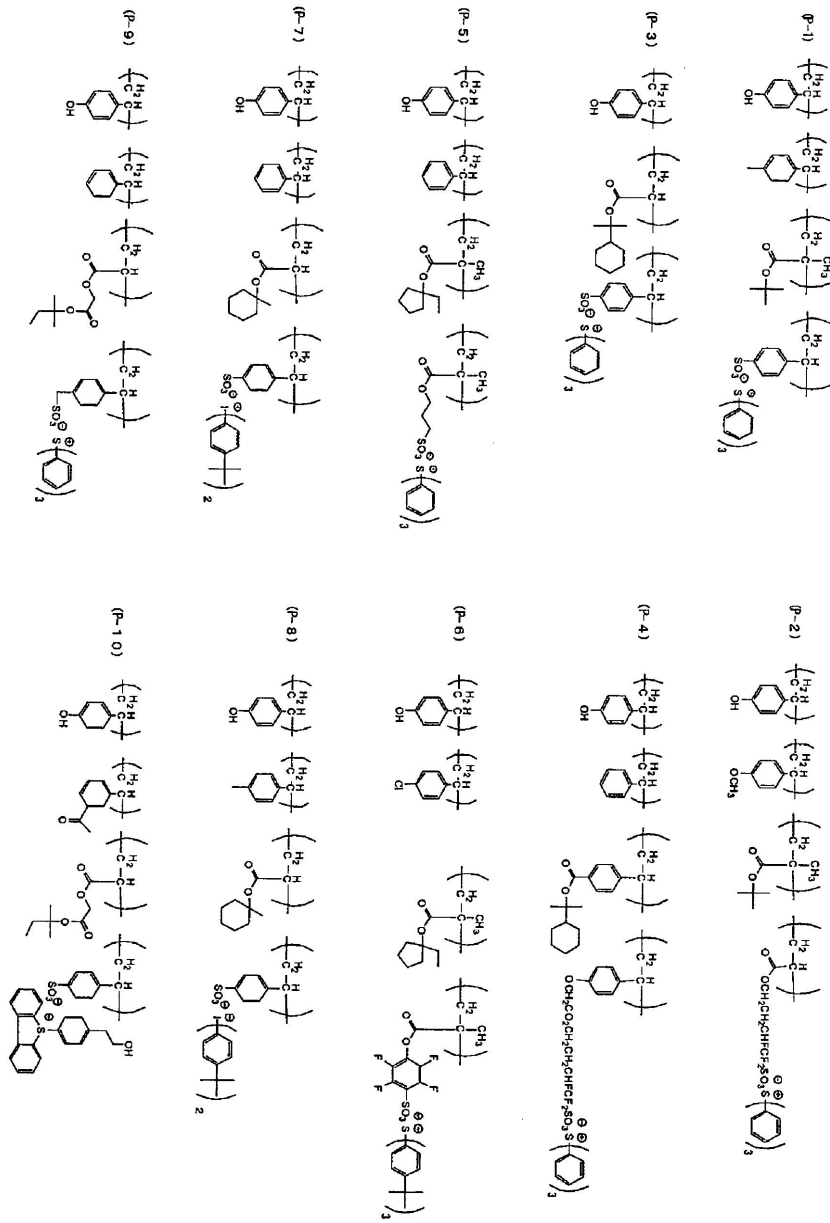
[0193] 상기 수지 (P)의 구체예로서, 상기 일반식 (III)~(V)의 구체예로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위/상기 일반식 (I)의 구체예로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위/상기 일반식 (II)의 구체예로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 갖는 수지로 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 갖는 수지를 들 수 있다.

[0194] 특히, 상기 수지 (P)가 반복 단위 (A)~(C)만 또는 반복 단위 (A)~(D)만으로 이루어지고, 반복 단위 (C)의 모두가 일반식 (II-1)로 나타내어지는 반복 단위인 것이 바람직하다. 상기 반복 단위 (C)는 일반식 (II-1)로 나타내어지는 1종 이상의 반복 단위로 구성되어도 좋다.

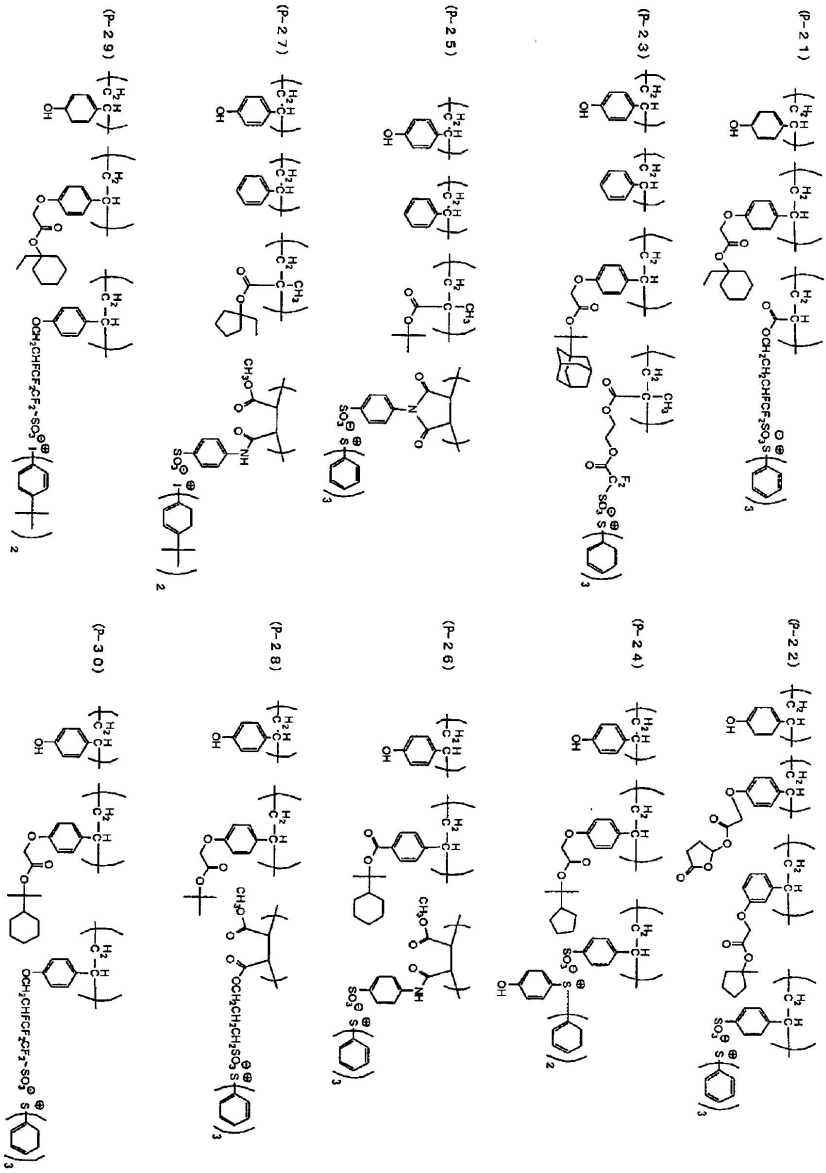
[0195] 또한 상기 수지 (P)에 있어서, 주쇄의 환상 구조를 갖는 상기 반복 단위의 비율이 30몰% 이하인 것이 바람직하고, 상기 반복 단위를 전혀 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0196]

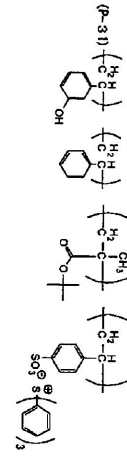
수지 (P)의 보다 바람직한 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.



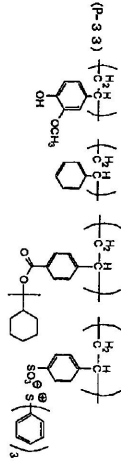
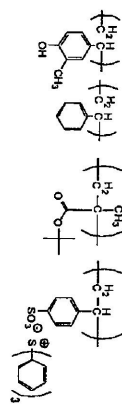
[0197]



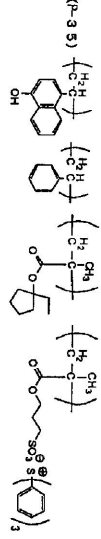
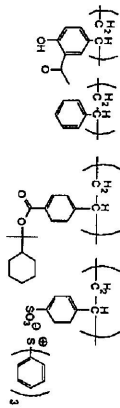
[0199]



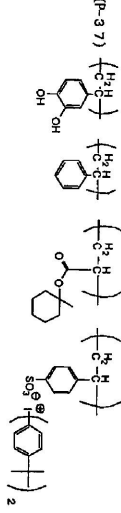
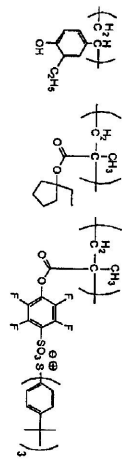
(P-3 2)



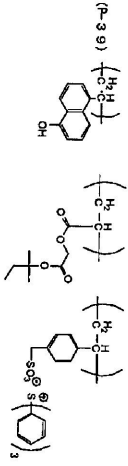
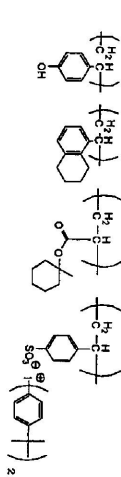
(P-3 4)



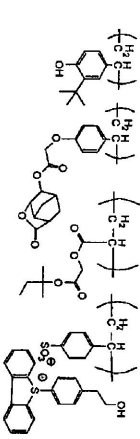
(P-3 6)

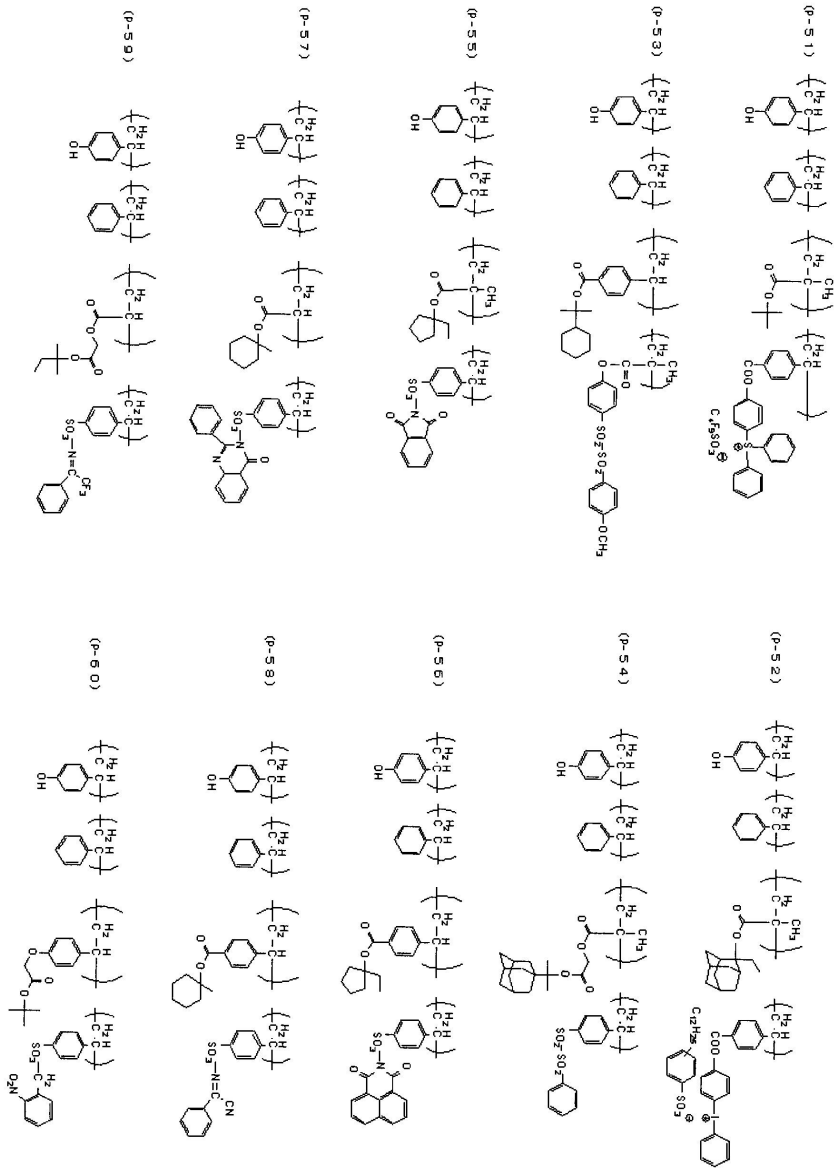


(P-3 8)

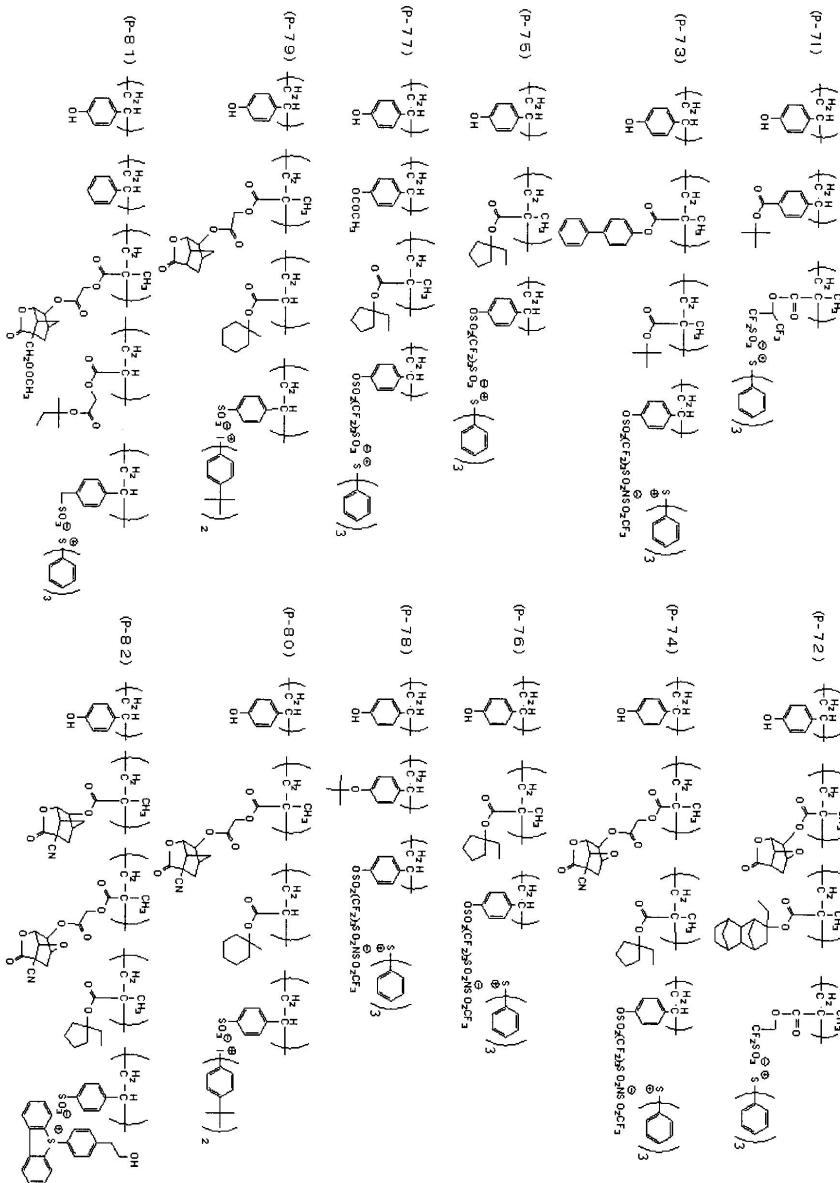


(P-4 0)





[0202]



- [0204]
- [0205] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 상압(760mmHg)에서 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매를 함유한다.
- [0206] 상압에서 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매를 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋다. 또한, 상압에서 150℃를 초과하는 비점을 갖는 용매를 조합시켜 사용하여도 좋다. 본 발명의 조성물에 있어서, 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매의 함유량은 용매의 전체량에 대하여, 50질량% 이상이 바람직하고, 65질량% 이상이 보다 바람직하고, 70질량%~100질량%가 더욱 바람직하며, 75질량% 이상이 특히 바람직하며, 90질량% 이상이 가장 바람직하다.
- [0207] 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매의 비점은 50~150℃가 바람직하고, 80~150℃가 보다 바람직하다.
- [0208] 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매는 유기 용매가 바람직하고, 이러한 용매는 에킨대, 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트, 알킬렌글리콜 모노알킬에테르, 알킬 락테이트에스테르, 알킬알콕시 프로피오네이트, 환상 락톤, 환을 가져도 좋은 모노케톤 화합물, 알킬렌 카보네이트, 알킬알콕시 아세테이트 및 알킬피루베이트로부터 선택할 수 있다.
- [0209] 에킨대, 상압에서 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매는 이하에 열거된 용매로부터 선택되거나 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋고, 또한, 이러한 용매는 상압에서 150℃를 초과하는 비점을 갖는 용매와 조합시켜 사용하여도 좋다. 또한, 이하에 열거된 용매에 관해서 압력에 대하여 설명하지 않는 경우에, 상기 비점은 상압의 것이다. 또한, 760mmHg 이외의 압력에서의 상기 비점이 기재되는 경우에, 상기 용매는 고비점을 갖는

용매를 의미하고, 상기 용매는 760mmHg에서 150℃보다 높은 비점을 나타낸다.

- [0210] 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트로서, 예컨대, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA, 1-메톡시-2-아세톡시프로판)(b.p.:146℃), 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트(b.p.:164-165℃), 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 아세테이트(b.p.:173-174℃/740mmHg), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(b.p.:143℃) 및 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트(b.p.:156℃)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0211] 알킬렌글리콜 모노알킬에테르로서, 예컨대, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PGME, 1-메톡시-2-프로판올)(b.p.:119℃), 프로필렌글리콜 모노에틸에테르(b.p.:130-131℃), 프로필렌글리콜 모노프로필에테르(b.p.:148℃), 프로필렌글리콜 모노부틸에테르(b.p.:169-170℃), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르(b.p.:124-125℃) 및 에틸렌글리콜 모노에틸에테르(b.p.:134-135℃)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0212] 알킬 락테이트에스테르로서, 예컨대, 메틸 락테이트(b.p.:145℃), 에틸 락테이트(b.p.:154℃), 프로필 락테이트(b.p.:169-172℃) 및 부틸 락테이트(b.p.:185-187℃)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0213] 알킬알콕시 프로피오네이트로서, 예컨대, 에틸-3-에톡시프로피오네이트(b.p.:169-170℃), 메틸-3-에톡시프로피오네이트(b.p.:138-141℃) 및 에틸-3-메톡시프로피오네이트(b.p.:156-158℃)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0214] 환상 락톤으로서, 예컨대, β-프로피오락톤(b.p.:162℃), β-부티로락톤(b.p.:71-73℃/29mmHg), γ-부티로락톤(b.p.:204-205℃), α-메틸-γ-부티로락톤(b.p.:78-81℃/10mmHg), β-메틸-γ-부티로락톤(b.p.:87-88℃/10mmHg), γ-발레로락톤(b.p.:82-85℃/10mmHg), γ-카프로락톤(b.p.:219℃), γ-옥타노익락톤(b.p.:234℃) 및 α-히드록시-γ-부티로락톤(b.p.:133℃/10mmHg)을 바람직하게 들 수 있다.
- [0215] 환을 가져도 좋은 모노케톤 화합물로서, 예컨대, 2-부타논(b.p.:80℃), 3-메틸 부타논(b.p.:94-95℃), 피나콜론(b.p.:106℃), 2-펜타논(b.p.:101-105℃), 3-펜타논(b.p.:102℃), 3-메틸-2-펜타논(b.p.:118℃), 4-메틸-2-펜타논(b.p.:117-118℃), 2-메틸-3-펜타논(b.p.:113℃), 4,4-디메틸-2-펜타논(b.p.:125-130℃), 2,4-디메틸-3-펜타논(b.p.:124℃), 2,2,4,4-테트라메틸-3-펜타논(b.p.:152-153℃), 2-헥사논(b.p.:127℃), 3-헥사논(b.p.:123℃), 5-메틸-2-헥사논(b.p.:145℃), 2-헵타논(b.p.:149-150℃), 3-헵타논(b.p.:146-148℃), 4-헵타논(b.p.:145℃), 2-메틸-3-헵타논(b.p.:158-160℃), 5-메틸-3-헵타논(b.p.:161-162℃), 2,6-디메틸-4-헵타논(b.p.:165-170℃), 2-옥타논(b.p.:173℃), 3-옥타논(b.p.:167-168℃), 2-노나논(b.p.:192℃/743mmHg), 3-노나논(b.p.:187-188℃), 5-노나논(b.p.:186-187℃), 2-데카논(b.p.:211℃), 3-데카논(b.p.:204-205℃), 4-데카논(b.p.:206-207℃), 5-헥센-2-온(b.p.:128-129℃), 3-펜텐-2-온(b.p.:121-124℃), 시클로펜타논(b.p.:130-131℃), 2-메틸시클로펜타논(b.p.:139℃), 3-메틸시클로펜타논(b.p.:145℃), 2,2-디메틸시클로펜타논(b.p.:143-145℃), 2,4,4-트리메틸시클로펜타논(b.p.:160℃), 시클로헥사논(b.p.:157℃), 3-메틸시클로헥사논(b.p.:169-170℃), 4-메틸시클로헥사논(b.p.:169-171℃), 4-에틸시클로헥사논(b.p.:192-194℃), 2,2-디메틸시클로헥사논(b.p.:169-170℃), 2,6-디메틸시클로헥사논(b.p.:174-176℃), 2,2,6-트리메틸시클로헥사논(b.p.:178-179℃), 시클로헵타논(b.p.:179℃), 2-메틸시클로헵타논(b.p.:182-185℃) 및 3-메틸시클로헵타논(b.p.:100℃/40mmHg)을 바람직하게 들 수 있다.
- [0216] 알킬렌 카보네이트로서, 예컨대, 프로필렌 카보네이트(b.p.:240℃), 비닐렌 카보네이트(b.p.:162℃), 에틸렌 카보네이트(b.p.:243-244℃/740mmHg) 및 부틸렌 카보네이트(b.p.:88℃/0.8mmHg)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0217] 알킬알콕시 아세테이트로서, 예컨대, 2-메톡시에틸 아세테이트(b.p.:145℃), 2-에톡시에틸 아세테이트(b.p.:155-156℃), 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트(b.p.:219℃) 및 1-메톡시-2-프로필 아세테이트(b.p.:145-146℃)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0218] 알킬 피루베이트로서, 예컨대, 메틸 피루베이트(b.p.:134-137℃), 에틸 피루베이트(b.p.:144℃) 및 프로필 피루베이트(b.p.:166℃)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0219] 바람직하게 사용할 수 있는 용제로서, 2-헵타논, 시클로펜타논, γ-부티로락톤, 시클로헥사논, 부틸 아세테이트, 에틸 락테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸 3-에톡시 프로피오네이트, 에틸 피루베이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트 및 프로필렌 카보네이트를 들 수 있지만, 아웃가싱 감소의 관점에서, 비점이 상압에서 150℃ 이하인 2-헵타논, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 용매가 특히 바람직하다.
- [0220] 상기 조성물의 전체량에서 상기 용매(150℃ 이상 및 150℃ 이하의 비점을 갖는 모든 용매를 포함)의 사용량은

소망의 막 두께 등에 따라 적당히 조정가능하지만, 상기 조성물의 전체 고형분의 농도가 0.5~30질량%, 바람직하게는 1.0~20질량%, 보다 바람직하게는 1.5~10질량%가 되도록 조정되는 것이 일반적이다.

[0221] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 필요에 따라서, 염기성 화합물, 산의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 수용성에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 수지, 종래의 광산발생제, 계면활성제, 산분해성 용해 저지 화합물, 염료, 가스제, 광증감제, 현상액에 대한 용해 촉진성 화합물 및 프로톤 수용성 관능기를 갖는 화합물을 더 함유할 수 있다.

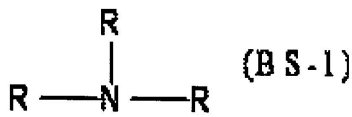
[0222] <염기성 화합물>

[0223] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 염기성 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0224] 상기 염기성 화합물은 질소 함유 유기 염기성 화합물인 것이 바람직하다.

[0225] 사용가능한 화합물은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 이하의 (1)~(4)로 분류되는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0226] (1) 이하 일반식 (BS-1)로 나타내어지는 화합물



[0227]

[0228] 일반식 (BS-1)에 있어서, R는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기(직쇄상 또는 분기상), 시클로알킬기(단환 또는 다환상), 아릴기 및 아랄킬기 중 어느 하나를 나타낸다. 그러나, 세개의 R 모두가 수소 원자를 나타내지는 않는다.

[0229] R로 나타내어지는 상기 알킬기의 탄소 원자수는 특별히 제한되지 않지만, 1~20개가 일반적이고, 1~12개가 바람직하다.

[0230] R로 나타내어지는 상기 시클로알킬기의 탄소 원자수는 특별히 제한되지 않지만, 3~20개가 일반적이고, 5~15개가 바람직하다.

[0231] R로 나타내어지는 상기 아릴기의 탄소 원자수는 특별히 제한되지 않지만, 6~20개가 일반적이고, 6~10개가 바람직하다. 구체적으로는 페닐기 및 나프틸기를 들 수 있다.

[0232] R로 나타내어지는 상기 아랄킬기의 탄소 원자수는 특별히 제한되지 않지만, 7~20개가 일반적이고, 7~11개가 바람직하다. 구체적으로는 벤질기를 들 수 있다.

[0233] R로 나타내어지는 각각의 상기 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기의 수소 원자는 치환기로 치환되어도 좋다. 상기 치환기로서, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 히드록실기, 카르복실기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬카르보닐옥시기 및 알킬카르보닐기를 들 수 있다.

[0234] 일반식 (BS-1)로 나타내어지는 화합물에 있어서, 3개의 R 중 하나가 단독으로 수소 원자를 나타내거나, 모든 R이 수소 원자가 아닌 것이 바람직하다.

[0235] 일반식 (BS-1)로 나타내어지는 상기 화합물의 구체예로서, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-데실아민, 트리아이소데실아민, 디시클로헥실메틸아민, 테트라데실아민, 펜타데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 디데실아민, 메틸옥타데실아민, 디메틸옥타데실아민, N,N-디메틸도데실아민, 메틸도데실아민, N,N-디부틸아닐린, N,N-디헥실아닐린, 2,6-디이소프로필아닐린 및 2,4,6-트리(t-부틸)아닐린을 들 수 있다.

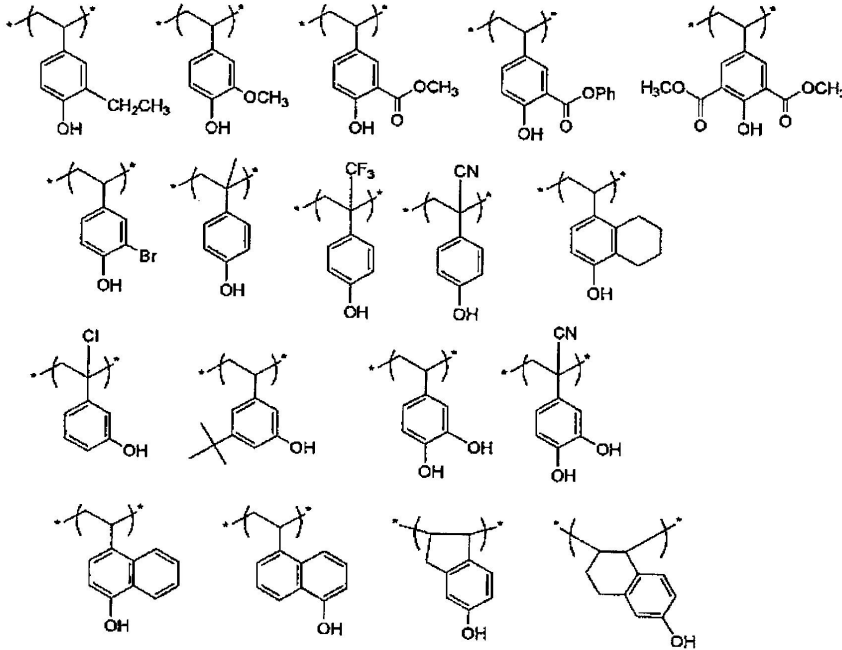
[0236] 또한, 일반식 (BS-1)에 있어서, 적어도 1개의 R이 히드록실기로 치환된 알킬기인 화합물을 바람직한 실시형태로서 들 수 있다. 상기 구체적인 화합물로서, 트리에탄올아민 및 N,N-디히드록시에틸아닐린을 들 수 있다.

[0237] 또한, R로 나타내어지는 상기 알킬기는 알킬 쇠에 산소 원자를 가져 옥시알킬렌 쇠를 형성하여도 좋다. 상기 옥시알킬렌 쇠로서, -CH₂CH₂O-이 바람직하다. 상기 구체예로서, 트리스(메톡시에톡시에틸)아민 및 미국 특허출원 제6,040,112호, 컬럼 3, 60줄 이후에 기재된 화합물을 들 수 있다.

- [0238] (2) 질소 함유 복소환 구조를 갖는 화합물
- [0239] 복소환 구조로서, 상기 화합물은 방향족성을 갖거나 갖지 않아도 좋다. 또한, 복수의 질소 원자를 함유하여도 좋고, 질소 원자 이외의 헤테로 원자를 함유하여도 좋다. 구체적으로, 이미다졸 구조를 갖는 화합물(예컨대, 2-페닐벤즈이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸), 피페리딘 구조를 갖는 화합물(예컨대, N-히드록시에틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트), 피리딘 구조를 갖는 화합물(예컨대, 4-디메틸아미노피리딘) 및 안티피린 구조를 갖는 화합물(예컨대, 안티피린, 히드록시안티피린)을 들 수 있다.
- [0240] 2개 이상의 환 구조를 갖는 화합물도 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-운데카-7-엔을 들 수 있다.
- [0241] (3) 폐녹시기를 갖는 아민 화합물
- [0242] 폐녹시기를 갖는 아민 화합물은 아민 화합물의 상기 알킬기의 질소 원자와 반대측 말단에 폐녹시기를 갖는 화합물이다. 상기 폐녹시기는 치환기 예컨대, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기, 술폰산 에스테르기, 아릴기, 아랄킬기, 아실옥시기 또는 아릴옥시기를 가져도 좋다.
- [0243] 보다 바람직하게, 상기 화합물은 상기 폐녹시기와 상기 질소 원자 사이에 적어도 1개의 옥시알킬렌쇄를 갖는 화합물이다. 하나의 분자에 옥시알킬렌쇄의 수는 3~9개가 바람직하고, 4~6개가 더욱 바람직하다. 옥시알킬렌기쇄 중에서, -CH₂CH₂O-가 바람직하다.
- [0244] 상기 구체예로서, 2-[2-{2-(2,2-디메톡시페녹시에톡시)에틸}-비스-(2-메톡시에틸)]아민 및 미국 특허공개 제 2007/0224539A1호, 단락 [0066]에 기재된 화합물 (C1-1)~(C3-3)을 들 수 있다.
- [0245] (4) 암모늄염
- [0246] 암모늄염도 적당히 사용할 수 있다. 바람직한 화합물은 히드록시드 또는 카르복실레이트이다. 보다 구체적으로, 테트라부틸암모늄 히드록시드로 나타내어지는 테트라알킬암모늄 히드록시드가 바람직하다.
- [0247] 다른 염기성 화합물로서, JP-A-2002-363146에서 합성된 화합물 및 JP-A-2007-298569, 단락 [0108]에 기재된 상기 화합물도 사용할 수 있다.
- [0248] 염기성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용된다.
- [0249] 염기성 화합물의 사용량은 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.001~10질량%가 일반적이고, 0.01~5질량%가 바람직하다.
- [0250] 산발생제/염기성 화합물의 몰비는 2.5~300이 바람직하다. 즉, 2.5 이상의 몰비가 감도 및 해상성의 관점에서 바람직하고, 300 이하가 노광 후 가열 처리까지의 경사에서 패턴의 두꺼워짐에 의한 해상성 감소의 억제에 관점에서 바람직하다. 상기 몰비는 5.0~200이 보다 바람직하고, 7.0~150이 더욱 바람직하다.
- [0251] 상기 몰비의 산발생제는 수지 (P)에 함유되는 반복 단위 (a)와 후술하는 수지 (P) 이외의 산발생제의 합계의 양이다.
- [0252] <산의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 수용액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 수지>
- [0253] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 수지 (P) 이외에 산의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 수용액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 수지를 함유하여도 좋다.
- [0254] 산의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 수용액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 수지(이하, "산분해성 수지"라고 함)는 수지의 주쇄 또는 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄 모두에 산의 작용에 의해서 분해되어 알칼리 가용성을 발생시킬 수 있는 기(산분해성기)를 갖는 수지이다. 측쇄에 산분해성기를 갖는 수지가 보다 바람직하다.
- [0255] 유럽 특허 제254853호, JP-A-2-25850, JP-A-3-223860 및 JP-A-4-251259에 기재된 바와 같이, 산분해성기는 알칼리 가용성 수지를 산분해성기의 전구체와 반응시키거나, 알칼리 가용성 수지 모노머를 각종 모노머와 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0256] 산분해성기로서, 예컨대, 상기 알칼리 가용성기를 갖는 수지에 -COO기 또는 -OH기 등의 알칼리 가용성기의 수소 원자를 산의 작용에 의해서 이탈시킬 수 있는 기로 치환함으로써 얻어진 기가 바람직하다.
- [0257] 산분해성기로서, 본 발명의 수지에서 상술된 산분해성기와 동일한 기(예컨대, 상기 수지 (P)의 상기 반복 단위

(B)로서 설명된 산분해성기)를 바람직하게 들 수 있다.

[0258] 상기 알칼리 가용성 수지는 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 히드록시스티렌 구조 예컨대, 폴리(o-히드록시스티렌), 폴리(m-히드록시스티렌), 폴리(p-히드록시스티렌), 이들의 공중합체, 수소화된 폴리(히드록시스티렌), 이하에 나타낸 상기 구조 중 어느 것으로 나타내어지는 치환기를 갖는 폴리(히드록시스티렌류), 페놀성 히드록실기를 갖는 수지, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체 및 수소화된 노볼락 수지를 갖는 알칼리 가용성 수지 및 (메타)아크릴산 또는 노르보르넨 카르복실산 등의 카르복실기를 갖는 반복 단위를 함유하는 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다.



[0259] 이들 알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해 속도는 23℃에서 2.38질량% 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH)로 측정하는 경우에, 170Å/초 이상이 바람직하고 330Å/초 이상이 특히 바람직하다. 보다 구체적으로, 상기 알칼리 용해 속도는 알칼리 가용성 수지만 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA) 등의 용매에 용해시켜 4질량%의 고형분 농도를 갖는 조성물을 제조하고, 상기 조성물을 실리콘 웨이퍼 상에 도포하여 막(두께:100nm)을 제조하고, 상기 막이 TMAH 수용액에 완전히 용해될 때까지의 시간(초)을 측정함으로써 얻을 수 있다.

[0261] 산분해성기의 함량은 X로서 수지에서 산의 작용에 의해서 분해될 수 있는 기를 갖는 반복 단위의 수 및 Y로서 산의 작용에 의해서 이탈할 수 있는 기로 보호되지 않는 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위의 수를 취하여 식 $X/(X+Y)$ 로 표현된다. 상기 함량은 0.01~0.7이 바람직하고, 0.05~0.50이 보다 바람직하며, 0.05~0.40이 더욱 바람직하다.

[0262] 산분해성 수지의 중량 평균 분자량은 GPC법에 의한 폴리스티렌 당량값에 대하여, 50,000 이하가 바람직하고, 1,000~20,000이 보다 바람직하며, 1,000~10,000이 특히 바람직하다.

[0263] 산분해성 수지의 분산도(M_w/M_n)는 1.0~3.0이 바람직하고, 1.05~2.0이 보다 바람직하며, 1.1~1.7이 더욱 바람직하다.

[0264] 2개 이상의 산분해성 수지를 조합시켜 사용하여도 좋다.

[0265] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 있어서, 수지 (P)를 제외한 조성물에서의 산분해성 수지의 배합량은 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0~70질량%가 바람직하고, 0~50질량%가 보다 바람직하며, 0~30질량%가 더욱 바람직하다.

[0266] <산발생제>

[0267] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 광산발생 구조를 갖는 수지 (P)를 함유하고, 상기 조성물은 상기 수지 (P) 이외에, 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 산을 발생시킬 수 있는 저분자 화합물(이하, "산발생제"라고 함)을 함유하여도 좋다.

- [0268] 이러한 산발생제로서, 양이온 광중합용 광개시제, 라디칼 광중합용 광개시제, 염색용 광탈색제, 광변색제 및 활성 광선 또는 방사선의 조사시에 산을 발생시킬 수 있는 공지의 화합물, 및 이들의 혼합물을 임의로 선택해서 사용할 수 있다.
- [0269] 예컨대, 디아조늄염, 포스포늄염, 술폴늄염, 요오드늄염, 이미도술폴네이트, 옥심술폴네이트, 디아조디술폴, 디술폴 및 α -니트로벤질 술폴네이트를 들 수 있다. 이들의 구체예로서, 미국 특허출원 제2008/0241737A1호 단락 [0164]~[0248]에 기재된 화합물을 언급할 수 있다.
- [0270] 산발생제가 광산발생 구조를 갖는 수지 (P) 이외에 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 사용되는 경우에, 상기 산발생제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋다. 상기 조성물의 산발생제의 함량은 레지스트 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0~20질량%가 바람직하고, 0~10질량%가 보다 바람직하며, 0~7질량%가 더욱 바람직하다. 산발생제는 본 발명에 필수적이진 않지만, 첨가의 효과를 얻기 위해서 일반적으로 0.01질량% 이상의 양으로 사용된다.
- [0271] <계면활성제>
- [0272] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 계면활성제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제로서, 불소계 및/또는 규소계 계면활성제가 바람직하다.
- [0273] 이러한 계면활성제로서, MEGAFAC F176, MEGAFAC R08(Dainippon Ink and Chemicals Inc.에 의해서 제작), PF656, PF6320(OMNOVA Solution Inc.에 의해서 제작), Troy Sol S-366(Troy Chemical Co., Ltd.에 의해서 제작), Fluorad FC430(Sumitomo 3M Limited에 의해서 제작) 및 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.에 의해서 제작)을 들 수 있다.
- [0274] 불소계 및/또는 규소계 계면활성제 이외의 계면활성제를 사용할 수도 있다. 보다 구체적으로, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류 및 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르류를 들 수 있다.
- [0275] 상기 이외에, 공지의 계면활성제를 적당히 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 다른 계면활성제로서, 미국 특허출원 제2008/0248425A1호의 단락 [0273] 이후에 기재된 계면활성제를 들 수 있다.
- [0276] 계면활성제는 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋다.
- [0277] 계면활성제의 사용량은 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.0001~2질량%가 바람직하고, 0.001~1질량%가 보다 바람직하다.
- [0278] <산분해성 용해 저지 화합물>
- [0279] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 3,000 이하의 분자량을 갖는 산의 작용에 의해서 분해되어 현상액에 대한 용해 속도를 증가시킬 수 있는 용해 저지 화합물(이하, "용해 저지 화합물"이라 함)을 함유할 수 있다.
- [0280] 상기 용해 저지 화합물로서, Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)에 기재된 산분해성기를 함유하는 콜산 유도체 등의 산분해성기를 갖는 지환식 또는 지방족 화합물이 바람직하다. 산분해성기 및 지환식 구조로서, 산분해성 수지에서 상술된 바와 같은 화합물을 들 수 있다.
- [0281] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이 전자빔 또는 EUV선으로 조사되는 경우에, 페놀 화합물의 페놀성 히드록실기를 산분해성기로 치환시킨 구조를 갖는 용해 저지 화합물이 바람직하게 사용된다. 상기 페놀 화합물로서, 1~9개의 페놀 구조를 갖는 것이 바람직하고, 2~6개의 페놀 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0282] 본 발명의 용해 저지 화합물의 분자량은 3,000 이하이고, 300~3,000이 바람직하며, 500~2,500이 더욱 바람직하다.
- [0283] <다른 성분>
- [0284] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 염료를 함유하여도 좋다. 유성 염료 및 염기성 염료가 바람직하다.
- [0285] 노광에 의한 산발생 효율을 증가시키기 위해서, 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 광증 감제를 더 함유할 수 있다.

- [0286] 본 발명에 사용할 수 있는 현상액에 대한 용해 촉진성 화합물은 2개 이상의 페놀성 히드록실기 또는 1개 이상의 카르복실기, 1,000 이하의 분자량을 갖는 저분자 화합물이다. 상기 화합물이 카르복실기를 갖는 경우에, 지환식 또는 지방족 화합물이 바람직하다. 이러한 1,000 이하의 분자량을 갖는 페놀 화합물은 예컨대, JP-A-4-122938, JP-A-2-28531, 미국 특허 제4,916,210호, 유럽 특허 제219,294호에 기재된다.
- [0287] JP-A-2006-208781 및 JP-A-2007-286574에 기재된 프로톤 수용성 관능기를 갖는 화합물도 본 발명의 조성물에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0288] <패턴 형성 방법>
- [0289] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 기관 등의 지지체 상에 코팅되어 레지스트 막을 형성한다. 상기 레지스트 막의 두께는 0.02~0.1 μ m가 바람직하다.
- [0290] 기관 상에 코팅하는 방법으로서 스핀 코팅이 바람직하고, 회전수는 1,000~3,000rpm이 바람직하다.
- [0291] 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 정밀 집적 회로 소자의 제조에 사용되는 것 등의 기관(예컨대, 규소, 이산화 규소 코팅) 상에 적절한 코팅 방법, 예컨대, 스피너, 코터 등에 의해서 코팅된다. 상기 코팅된 기관은 건조되어 레지스트 막을 형성한다. 공지의 반사방지 막을 미리 코팅시켜도 좋다.
- [0292] 상기 레지스트 막은 일반적으로 마스크, 바람직하게는 베이킹(가열)에 의해 노광되고(바람직하게는 전자빔(EB), X선 또는 EUV선으로 조사), 그 후에 현상을 행한다. 이로써, 양호한 패턴을 얻을 수 있다.
- [0293] 현상 공정에 있어서, 알칼리 현상액을 이하와 같이 사용한다. 레지스트 조성물용 알칼리 현상액으로서 예컨대, 무기 알칼리류 예컨대, 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드, 소듐 카보네이트, 소듐 실리케이트, 소듐 메타실리케이트, 암모니아 수 등, 1차 아민류 예컨대, 에틸아민, n-프로필아민 등, 2차 아민류 예컨대, 디에틸아민, 디-n-부틸 아민 등, 3차 아민류 예컨대, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등, 알콜아민류 예컨대, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등, 4차 암모늄염 예컨대, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드 등 및 환상 아민류 예컨대, 피롤, 피페리딘 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다.
- [0294] 또한, 알콜류 및 계면활성제의 적당량을 상기 알칼리 현상액에 첨가할 수 있다.
- [0295] 상기 알칼리 현상액의 알칼리 농도는 일반적으로 0.1~20질량%이다.
- [0296] 상기 알칼리 현상액의 pH는 일반적으로 10.0~15.0이다.
- [0297] (실시에)
- [0298] 본 발명은 실시예를 참고로 더 상세하게 설명되지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.
- [0299] (합성에 1)
- [0300] 폴리머 (P-1)의 합성
- [0301] (1) 4-스티렌술포산 트리페닐술포늄염의 합성
- [0302] 트리페닐술포늄 브롬염(50g)을 메탄올 65ml에 용해시켰다. 4-스티렌술포산 나트륨 30g, 메탄올 65ml 및 이온 교환수 130ml의 혼합액을 실온에서 교반하면서 상기 용액에 적하시켰다. 상기 용액에 이온 교환수 및 클로로포름을 첨가하여 추출 및 세정을 행했다. 유기층을 농축시킨 후에, 석출된 고체를 헥산/에틸 아세테이트에서 슬러리화되고 여과되어 4-스티렌술포산 트리페닐술포늄염 48g을 얻었다.
- [0303] (2) 폴리머 (P-1)의 합성
- [0304] 1-메톡시-2-프로판올(10ml)을 질소기류하에서 80 $^{\circ}$ C로 가열했다. 4-히드록시스티렌 3.0g(25mmol), 4-메틸스티렌 1.2g(10mmol), t-부틸 메타크릴레이트 6.4g(45mmol), 4-스티렌술포산 트리페닐술포늄염 1.1g(2.5mmol), 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트(V-601, Wako Pure Chemical Industries에 의해서 제작) 1.2g(5.2mmol) 및 1-메톡시-2-프로판올 20ml으로 이루어진 혼합 용액을 5시간에 걸쳐 교반하면서 상기 용액에 적하시켰다. 적하 종료 후에, 상기 반응 용액을 3시간 동안 80 $^{\circ}$ C로 더 교반했다. 상기 반응액을 냉각시킨 후에, 상기 용액을 다량의 헥산/에틸 아세테이트로 재침전시키고 진공건조하여 본 발명의 수지 (P-1) 7.0g을 얻었다. 얻어진 수지의 1 H-NMR 측정 결과, 9.0ppm 부근에서 4-히드록시스티렌의 OH기로부터 야기되었을 피크, 2.3ppm 부근에서 4-메틸스티렌의 메틸기로부터 야기되었을 피크, 1.4ppm 부근에서 t-부틸 메타크릴레이트의 t-부틸기로부터 야기되었을 피크 및 7.8ppm 부근에서 4-스티렌술포산 트리페닐술포늄염의 양이온부의 페닐기로부터 야기되었을 피크를 각각 관찰함

으로써, 수지 (P-1)의 구조를 확인했다. 이들 피크의 면적비로부터, 상기 수지의 조성비(상기에 나타낸 수지 (P-1)의 구조식의 반복 단위에서 왼쪽부터 순서대로 35/15/45/5의 몰비)를 산출했다. GPC(캐리어:N-메틸-2-피롤리돈(NMP))로부터 측정된 중량 평균 분자량(Mw:폴리스티렌 당량)은 Mw=4,500 및 Mw/Mn=1.7이었다.

[0305] (합성예 2)

[0306] 폴리머 (P-2)의 합성

[0307] (1) 3,4,4-트리플루오로-4-술포부틸 메타크릴레이트 트리페닐술포늄염의 합성

[0308] 트리페닐술포늄 Br염(50g)을 메탄올 65ml에 용해시켰다. 1,1,2-트리플루오로-4-히드록시-1-부탄술포네이트 리튬염(Solid State Ionics, 1999, 123, 233에 기재된 방법에 따른 합성), 메탄올 65ml 및 이온 교환수 130ml의 혼합액을 실온에서 교반하면서 상기 용액에 적하시켰다. 상기 용액에 이온 교환수 및 클로로포름을 첨가하여 추출 및 세정을 행했다. 유기층을 농축시킨 후에, 석출된 고체를 헥산/에틸 아세테이트에서 슬러리화되고 여과되어 3,4,4-트리플루오로-4-술포부틸 메타크릴레이트 트리페닐술포늄염 31g(40%)을 얻었다.

[0309] (2) 폴리머 (P-2)의 합성

[0310] 1-메톡시-2-프로판올(10ml)을 질소기류하에서 80℃로 가열했다. 4-히드록시스티렌 3.0g(25mmol), 4-메틸스티렌 1.3g(9.7mmol), t-부틸 메타크릴레이트 6.4g(45mmol), 3,4,4-트리플루오로-4-술포부틸 메타크릴레이트 트리페닐술포늄염 1.3g(2.4mmol), 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트(V-601, Wako Pure Chemical Industries에 의해서 제작) 1.2g(5.2mmol) 및 1-메톡시-2-프로판올 20ml로 이루어진 혼합 용액을 5시간에 걸쳐 교반하면서 상기 용액에 적하시켰다. 적하 종료 후에, 상기 반응 용액을 3시간 동안 80℃로 더 교반했다. 상기 반응액을 냉각시킨 후에, 상기 용액을 다량의 헥산/에틸 아세테이트로 재침전시키고 진공건조하여 본 발명의 수지 (P-2) 6.6g을 얻었다. 얻어진 수지의 ¹H-NMR 측정 결과, 9.0ppm 부근에서 4-히드록시스티렌의 OH기로부터 야기되었을 피크, 3.7ppm 부근에서 4-메톡시스티렌의 메톡시기로부터 야기되었을 피크, 1.4ppm 부근에서 t-부틸 메타크릴레이트의 t-부틸기로부터 야기되었을 피크 및 7.8ppm 부근에서 3,4,4-트리플루오로-4-술포부틸 메타크릴레이트 트리페닐술포늄염의 양이온부의 페닐기로부터 야기되었을 피크를 각각 관찰함으로써, 수지 (P-2)의 구조를 확인했다. 이들 피크의 면적비로부터, 상기 수지의 조성비(상기에 나타낸 수지 (P-2)의 구조식의 반복 단위에서 왼쪽부터 순서대로 34/16/44/6의 몰비)를 산출했다. GPC(캐리어:N-메틸-2-피롤리돈(NMP))로부터 측정된 중량 평균 분자량(Mw:폴리스티렌 당량)은 Mw=4,700 및 Mw/Mn=1.75이었다.

[0311] (합성예 3)

[0312] 폴리머 (P-3)의 합성

[0313] 1-메톡시-2-프로판올(17.5ml)을 질소기류하에서 80℃로 가열했다. 4-히드록시스티렌 10.3g(85.4mmol), 2-시클로헥실-2-프로필 메타크릴레이트 8.0g(38.2mmol), 4-스티렌술포산 트리페닐술포늄염 1.7g(3.8mmol), 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트(V-601, Wako Pure Chemical Industries에 의해서 제작) 5.9g(25.5mmol) 및 1-메톡시-2-프로판올 70ml의 혼합 용액을 4시간에 걸쳐 교반하면서 상기 용액에 적하시켰다. 적하 종료 후에, 상기 반응 용액을 2시간 동안 80℃로 더 교반했다. 상기 반응액을 냉각시킨 후에, 상기 용액을 다량의 헥산/에틸 아세테이트로 재침전시키고 진공건조하여 본 발명의 폴리머 (P-3) 17.1g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 ¹H-NMR 측정 결과, 9.0ppm 부근에서 4-히드록시스티렌의 OH기로부터 야기되었을 피크 및 7.8ppm 부근에서 4-스티렌술포산 트리페닐술포늄염의 양이온부의 페닐기로부터 야기되었을 피크를 각각 관찰했다. 또한, 0.0~2.0ppm 부근에서 4-히드록시스티렌 및 4-스티렌술포산 트리페닐술포늄염의 메틸렌기 및 메틴기로부터 야기되었을 피크를 관찰했고, 동시에, 2-시클로헥실-2-프로필 메타크릴레이트로부터 야기되었을 피크를 관찰함으로써, 폴리머 (P-3)의 구조를 확인했다. 이들 피크의 면적비로부터, 상기 폴리머의 조성비(상기에 나타낸 수지 (P-3)의 구조식의 반복 단위에서 왼쪽부터 순서대로 60/37/3의 몰비)를 산출했다. GPC로부터 측정된 중량 평균 분자량은 Mw=5,000 및 Mw/Mn=1.6이었다.

[0314] 다른 수지도 동일한 방법으로 합성했다.

[0315] (실시예 1~35 및 비교예 1~5)

[0316] <레지스트 평가(EB)>

[0317] 이하 표 1에 나타낸 성분을 표 1에 나타낸 혼합 용매에 용해시켜 5.0질량%의 고형분 농도를 갖는 용액을 조제했다. 상기 용액을 0.1μm의 포어 사이즈를 갖는 폴리테트라플루오르에틸렌 필터를 통하여 여과시켜 포지티브 레지

스트 용액을 얻었다. 상기 조제된 포지티브 레지스트 용액을 헥사메틸디실라잔으로 처리한 규소 기판 상에 스핀 코터로 균일하게 코팅하고, 상기 기판은 90초 동안 110℃로 가열함으로써 핫플레이트에서 건조되어 100nm의 두께를 갖는 레지스트 막을 형성했다.

- [0318] 상기 레지스트 막을 전자빔 조사 장치(HL750, 가속 전압:50keV, Hitachi Ltd.에 의해서 제작)에 의해서 전자빔으로 조사시켰다. 조사 직후에, 상기 레지스트 막을 90초 동안 130℃로 핫플레이트에서 가열시켰다. 이어서, 상기 레지스트 막은 2.38질량%의 농도를 갖는 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액으로 60초 동안 23℃로 현상되고, 30초 동안 순수로 린스되고 건조되어 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성했다. 상기 얻어진 패턴을 이하 나타낸 방법에 의해서 평가했다.
- [0319] [감도]
- [0320] 얻어진 패턴의 단면 형상을 주사형 전자현미경(S-9220, Hitachi Limited에 의해서 제작)으로 관찰했다. 100nm 라인(라인 앤드 스페이스:1/1)을 해상하기 위한 최소 조사 에너지를 감도라 한다.
- [0321] [해상성]
- [0322] 상기 감도를 나타내는 상기 조사량의 한계 해상성(상기 라인 앤드 스페이스를 분리해상시킬 수 있는 최소의 선폭)을 해상성이라 한다.
- [0323] [라인 엣지 러프니스(LER)]
- [0324] 상기 감도를 나타내는 상기 조사량의 100nm 라인 패턴의 길이 방향으로 50 μ m에 임의의 30지점에 대해서, 상기 엣지의 기준선으로부터의 거리를 주사형 전자현미경(S-9220, Hitachi Limited에 의해서 제작)으로 측정하고 표준편차를 구하여 3 σ 을 산출했다.
- [0325] [패턴 형상]
- [0326] 상기 감도를 나타내는 상기 조사량의 100nm 라인 패턴의 단면 형상을 주사형 전자현미경(S-4300, Hitachi Limited에 의해서 제작)으로 관찰하여 직사각형, 약간 테이퍼형 및 테이퍼형의 3단계 평가를 행했다.
- [0327] [아웃가싱]
- [0328] 평가는 100nm 라인(라인 앤드 스페이스:1/1)을 해상하기 위한 최소 조사 에너지로 조사시에 상기 막 두께의 변동율(Z)에 의해 행했다.
- [0329] $Z=[(\text{노광 전 막 두께})-(\text{노광 후 막 두께})]/(\text{노광 전 막 두께})\times 100(\%)$
- [0330] 여기서, 상기 노광 후 막 두께는 노광 직후의 막 두께를 나타내고 PEB 및 알칼리 현상 공정에 들어가기 전의 막 두께이다. 상기 값이 작을수록, 좋은 성능이다.

EB 노광에 의한 평가 결과

실시예 번호	수지 1 [조성비] ¹ <Mw, Mw/Mn> ² (농도) ³	수지 2 [조성비] ¹ <Mw, Mw/Mn> ² (농도) ³	종래의 산발성제 (농도) ³	염기성 화합물 (농도) ³	계면활성제 (농도) ³	유기 용매 (용량비) ⁴	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상성 (nm)	패턴 형상	LER (nm)	아우가싱 (Z)	비고
실시예 1	P1 [35/15/45] <4,500, 1.7>	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	23	65	직사각형	5.0	5.1	-
실시예 2	P1 [35/15/45] <4,500, 1.7> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S6 (80/20)	23.1	65	직사각형	4.9	5.9	-
실시예 3	P2 [34/16/44] <4,700, 1.75> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S5 (40/60)	21	60	직사각형	4.7	4.9	-
실시예 4	P3 [60/37/3] <5,000, 1.5> (99.95)	없음	없음	없음	W-2 (0.05)	S1/S2 (40/60)	18.5	65	직사각형	4.0	3.7	-
실시예 5	P4 [36/14/45] <5,000, 1.75> (99.95)	없음	없음	없음	W-3 (0.05)	S1/S2 (40/60)	17.1	65	직사각형	4.9	3.7	-
실시예 6	P-12 [36/14/46/4] <4,700, 1.73> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	17	65	직사각형	4.9	3.5	-
실시예 7	P-19 [35/15/47/3] <4,800, 1.85> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	23.5	55	직사각형	4.5	3	-
실시예 8	P-21 [47/5/46/5/6] <4,500, 1.90> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	18.5	60	직사각형	4.3	3.2	-
실시예 9	P-21 [47/5/46/5/6] <4,700, 1.65> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (60/40)	19.5	55	직사각형	4.0	4.5	-

1 표

실시예 번호	수치 1 [조성비] ¹ <Mw, Mw/Mn> ² (농도) ³	수치 2 [조성비] ¹ <Mw, Mw/Mn> ² (농도) ³	종래의 산발생제 (농도) ³	연기성 화합물 (농도) ³	계면활성제 (농도) ³	양기 응매 (분할비) ⁴	광도 (μC/cm ²)	해상성 (nm)	패턴 해상	LER (nm)	아우기성 (Z)	비고
실시예 10	P-21 [47.5/46.5/6] <4,500, 1.90> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	16.9	65	직사각형	4.8	4.1	-
실시예 11	P-29 [48/47/6] <4,500, 1.80> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	16.8	65	직사각형	5.0	4.5	-
실시예 12	P-30 [50/45/5] <4,500, 1.80> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	17	65	직사각형	4.9	4.1	-
실시예 13	P-35 [30/18/47/5] <4,700, 1.65> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	22.4	65	직사각형	4.5	4.5	-
실시예 14	P-44 [39/15/45/5] <4,500, 1.91> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	18.5	60	직사각형	5.0	3.5	-
실시예 15	P-45 [37/13/45/5] <4,300, 1.65> (99.95)	없음	없음	없음	W-2 (0.05)	S1/S2 (40/60)	17.5	60	직사각형	4.5	3.4	-
실시예 16	P-59 [35/15/45/4] <4,300, 1.65> (99.95)	없음	없음	없음	W-3 (0.05)	S2/S3 (60/40)	25	65	직사각형	5.5	5.5	-
실시예 17	P-4 [50/0/44/6] <5,000, 1.75> (74.95)	P-44 [0/50/45/5] <4,300, 1.65> (25)	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	18	60	직사각형	5.0	3.6	-
실시예 18	P-4 [52/0/42/6] <5,000, 1.75> (74.95)	P-48 [0/50/45/5] <4,300, 1.65> (25)	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	17.3	60	직사각형	4.8	3.7	-

실시예 번호	수지 1 [조성비] ¹ <Mw, Mw/Mn> ² (농도) ³	수지 2 [조성비] ¹ <Mw, Mw/Mn> ² (농도) ³	종래의 산발생제 (농도) ³	염기성 화합물 (농도) ³	계면활성제 (농도) ³	유기 용매 (용량비) ⁴	감도 ($\mu\text{C/cm}^2$)	해상선 (nm)	패턴 형상	LER (nm)	아우거선 (Z)	비고
실시예 19	P2 [2928/405] <4,300, 1.65> (94.99)	PR1 [7030] <19,000, 1.14> (15)	없음	없음	W-1 (0.05)	S2/S4 (60/40)	23.8	65	직사각형	5.5	8	-
실시예 20	P2 [34/16/44/6] <4,500, 1.65> (99.65)	없음	없음	TPI (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	33.1	60	직사각형	4.3	5	-
실시예 21	P2 [34/16/44/6] <4,500, 1.65> (98.65)	없음	PAG-1 (1)	TPI (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	28	65	직사각형	5.1	5.1	-
실시예 22	P4 [36/14/45/5] <5,000, 1.75> (66.99)	PR2 [7030] <20,000, 1.15> (33)	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	18	65	직사각형	5.2	4.1	-
실시예 23	P4 [36/14/45/5] <5,000, 1.75> (97.45)	없음	PAG-1 (2)	TBAH (0.5)	W-1 (0.05)	S1/S2 (50/50)	19.7	60	직사각형	4.3	4	-
실시예 24	P44 [35.5/14.5/44/6] <4,500, 1.91> (97.45)	없음	PAG-1 (2)	TBAH (0.5)	W-2 (0.05)	S1/S2 (50/50)	26.5	60	직사각형	7.5	4	-
실시예 25	P22 [45/12/37/6] <4,800, 1.85> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (50/50)	22	60	직사각형	4.4	5.2	-
실시예 26	P29 [50/45/4] <5,100, 1.89> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (50/50)	22	65	직사각형	4.6	5.5	-
실시예 27	P40 [46/11/37/6] <4,750, 1.81> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (50/50)	23	60	직사각형	4.5	5.2	-

실시예 번호	수지 1 [조성비]*1 <Mw, Mw/Mn>*2 (농도)*3	수지 2 [조성비]*1 <Mw, Mw/Mn>*2 (농도)*3	종래의 산발생제 (농도)*3	염기성 화합물 (농도)*3	계면활성제 (농도)*3	유기 용매 (중합비)*4	감도 ($\mu\text{C/cm}^2$)	해상성 (nm)	패턴 형상	LER (nm)	아웃거싱 (Z)	비고
실시예 28	P-55 [45/103/78] <6,200, 1.85> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (50/50)	25	65	직사각형	4.4	5.1	-
실시예 29	P-61 [51/1033/61] <4,500, 1.91> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (50/50)	21	60	직사각형	4.5	5	-
실시예 30	P-62 [52/1032/61] <5,000, 1.86> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (50/50)	20	60	직사각형	4.3	5.1	-
실시예 31	P-66 [55/1029/61] <4,850, 1.83> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (50/50)	19	60	직사각형	4.1	5.1	-
실시예 32	P-72 [40/2030/10] <5,250, 1.79> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S6 (70/30)	20	60	직사각형	4.2	4.8	-
실시예 33	P-75 [61/136/3] <5,250, 1.79> (99.65)	없음	없음	TBAH (0.3)	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	23	55	직사각형	4.0	5.4	-
실시예 34	P-1 [35/154/51] <4,500, 1.7> (100)	없음	없음	없음	없음	S1/S6 (70/30)	22.5	65	직사각형	5.0	6.5	-
실시예 35	P-1 [35/154/51] <4,500, 1.7> (100)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S6 (60/40)	22.1	65	직사각형	5.2	7.6	-
비교예 1	PR-1 [70/30] <19,000, 1.14> (91.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	-	-	-	-	10.6	100nm/L/S 패턴이 형성되지 않음

시험에 번호	수지 1 [조성비] ¹⁾ <Mw, Mn/Mn> ²⁾ (농도) ³⁾	수지 2 [조성비] ¹⁾ <Mw, Mn/Mn> ²⁾ (농도) ³⁾	중래의 신발생제 (농도) ³⁾	염기성 감화물 (농도) ³⁾	계면활성제 (농도) ³⁾	유기 용매 (용량비) ⁴⁾	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상성 (nm)	패턴 형상	LER (nm)	아웃가싱 (Z)	비고
비교예 2	PR-1 [70/30] <19,000, 1,14> (90.45)	PR-3 [70/30] <21,000, 1,88> (49.95)	PAG-1 (8)	TP1 (1.5)	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	22.8	90	테이퍼형	12.6	10.5	-
비교예 3	PR-1 [70/30] <19,000, 1,14> (50)	PR-3 [70/30] <21,000, 1,88> (49.95)	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	27.6	85	테이퍼형	10.2	9.1	-
비교예 4	PR-4 [1750/303] <38,500, 2,58> (99.99)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	-	-	-	-	8.5	100nm/S 패턴이 형성되지 않음
비교예 5	P-1 [35/15/45/5] <4,500, 1.7> (99.99)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S6	23.1	65	직사각형	5.1	8.3	-

*1:올비
 *2: Mw 및 Mn은 GPC(캐리어:N-메틸-2-피롤리돈(NMP))에 의해 측정된 폴리스티렌 당량에 대한 각각의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량이다.
 *3: 전체 고형분에 대한 질량%
 *4: 질량비

[0335]

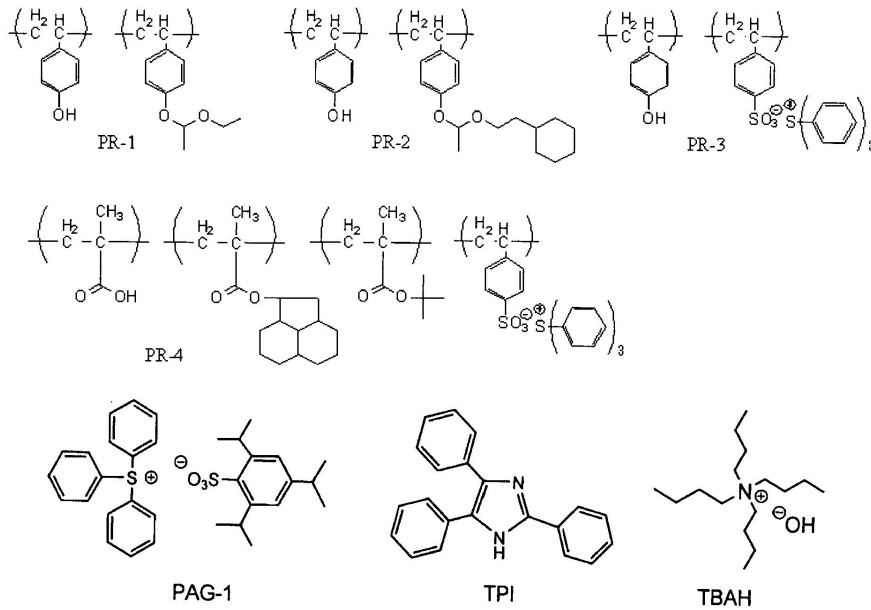
비교예 1 및 4에 있어서, 100nm 라인(라인 앤드 스페이스:1/1)의 패턴을 형성을 할 수 없었다.

[0336]

[0337]

표 1로부터, 본 발명의 감화성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형상, 양호한 라인 엣지 러프니스 및 아웃가싱의 감소를 동시에 만족시키는 것이 명확하다.

[0338] 실시예 및 비교예에 사용한 재료(다른 수지, 중래의 산발생제 및 염기성 화합물)의 구조를 이하에 나타낸다.



[0339]

[0340] 실시예 및 비교예에 사용한 계면활성제 및 용매를 이하에 나타낸다.

- [0341] W-1: Megafac F176 (불소 계면활성제, Dainippon Ink and Chemicals Inc.에 의해서 제작)
- [0342] W-2: Megafac R08 (불소/규소 계면활성제, Dainippon Ink and Chemicals Inc.에 의해서 제작)
- [0343] W-3: 폴리실록산 폴리머 (규소 계면활성제, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.에 의해서 제작)
- [0344] S1: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA, b.p.: 146°C)
- [0345] S2: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 (PGME, b.p.: 120°C)
- [0346] S3: 메틸 락테이트 (b.p.: 145°C)
- [0347] S4: 5-메틸-2-헥사논 (b.p.: 145°C)
- [0348] S5: 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 (b.p.: 130-131°C)
- [0349] S6: 시클로헥사논 (b.p.: 157°C)

[0350] (실시예 36~38)

[0351] <레지스트 평가(EUV)>

[0352] 이하 표 2에 나타난 성분을 표 2에 나타난 혼합 용매에 용해시켜 5.0질량%의 고형분 농도를 갖는 용액을 조제했다. 상기 용액을 0.1μm의 포어 사이즈를 갖는 폴리테트라플루오르에틸렌 필터를 통하여 여과시켜 포지티브 레지스트 용액을 얻었다. 표 2에 기재된 기호는 표 1의 것과 동일하다.

[0353] 상기 조제된 포지티브 레지스트 용액을 헥사메틸디실라잔으로 처리한 규소 기판 상에 스핀 코터로 균일하게 코팅하고, 상기 기판은 90초 동안 120°C로 가열함으로써 핫플레이트에서 건조되어 100nm의 두께를 갖는 레지스트 막을 형성했다.

[0354] 상기 레지스트 막을 EUV 노광 장치(파장: 13nm)로 조사시켰다. 조사 직후에, 상기 레지스트 막을 90초 동안 130°C로 핫플레이트에서 가열시켰다. 이어서, 상기 레지스트 막을 2.38질량%의 농도를 갖는 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액으로 60초 동안 23°C로 현상시키고 30초 동안 순수로 린스되고 건조되어 라인 엔드 스페이스 패턴(라인 엔드 스페이스: 1/1)을 형성했다. 상기 얻어진 패턴을 이하 나타낸 방법에 의해서 평가했다.

[0355] [감도]

[0356] 얻어진 패턴의 단면 형상을 주사형 전자현미경(S-9220, Hitachi Limited에 의해서 제작)으로 관찰했다. 100nm

라인(라인 앤드 스페이스:1/1)을 해상하기 위한 최소 조사 에너지를 감도라 한다.

[0357] [패턴 형성]

[0358] 상기 감도를 나타내는 상기 조사량의 100nm 라인 패턴의 단면 형상을 주사형 전자현미경(S-4300, Hitachi Limited에 의해서 제작)으로 관찰하여 직사각형, 약간 테이퍼형 및 테이퍼형의 3단계 평가를 행했다.

표 2

EUV 노광에 의해 평가 결과

실시예 번호	수지 1 [조성비] ^{*1} <Mw, Mw/Mn> ^{*2} (농도) ^{*3}	수지 2 [조성비] ^{*1} <Mw, Mw/Mn> ^{*2} (농도) ^{*3}	종래의 산발생제 (농도) ^{*3}	영기성 화합물 (농도) ^{*3}	계면활성제 (농도) ^{*3}	우기 용매 (용량비) ^{*4}	감도 ($\mu\text{C/cm}^2$)	패턴 형상
실시예 36	P-4 [36/14/44/6] <3,000, 1.75> (99.95)	없음	PAG-1 (θ)	TPi (1.5)	W-3 (0.05)	S1/S2 (40/60)	23.7	직사각형
실시예 37	P-11 [35/15/45/5] <4,700, 1.67> (99.95)	PR-3 [70/30] <21,000, 1.88> (49.99)	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	26.8	직사각형
실시예 38	P-30 [50/45/5] <4,500, 1.80> (99.95)	없음	없음	없음	W-1 (0.05)	S1/S2 (40/60)	25.1	직사각형

*1:몰비

*2: Mw 및 Mn은 GPC(케리아:N-메틸-2-피롤리돈(NMP))에 의해 측정된 폴리스티렌 당량에 대한 각각의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량이다.

*3: 전체 고형분에 대한 질량%

*4: 질량비

[0359]

[0360] 표 2에 나타난 결과로부터, 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 EUV 노광으로도 양호한 감도를 나타내고 양호한 패턴 형상을 형성할 수 있다.

[0361] 본 발명에 따라서, 초미세 영역에서의 특히, 전자빔, X선 또는 EUV선 리소그래피에 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형성, 양호한 라인 엣지 러프니스 및 아웃가스의 감소를 동시에 만족시키고, 포지티브 레지스트 조성물로서 적합한 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 및 상기 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다.

[0362] 본 발명에 청구된 외국 우선권인 각각 2009년 3월 30일 및 2010년 1월 25일에 출원된 일본 특허공개 2009-083708 및 2010-013681의 전체 내용은 본 명세서에서 참조로 모두 포함된다.