



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098690
(43) 공개일자 2008년11월11일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
<i>G03F 7/039</i> (2006.01) <i>G03F 7/004</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7025851(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2008년10월22일
심사청구일자 2008년10월22일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2007-7004390
원출원일자 2007년02월23일
심사청구일자 2007년02월23일
번역문제출일자 2008년10월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/013564
국제출원일자 2005년07월25일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/011442
국제공개일자 2006년02월02일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2004-220111 2004년07월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌</p> <p>(72) 발명자
시오노 다이주
일본 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이
히라야마 다쿠
일본 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이
하다 히데오
일본 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법

(57) 요약

2 이상의 페놀성 수산기를 가지고, 분자량이 300 ~ 2500 인 다가 페놀 화합물 (x) 에 있어서의 상기 페놀성 수산기의 일부가 산해리성 용해 억제기로 보호되어 있는 보호체 (X1) 를 함유하여 이루어지는 패턴 형성 재료용 기재 (A) 와, 노광에 의해 산을 발생시키는 산발생제 성분 (B) 을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물로서, 상기 (B) 성분이, 알킬술폰산 이온을 음이온으로 하는 오늄염계 산발생제 (B1) 를 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물.

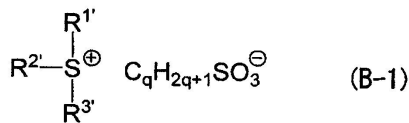
특허청구의 범위

청구항 1

2 이상의 페놀성 수산기를 가지고, 분자량이 450 ~ 1500 인 다가 페놀 화합물 (x) 에 있어서, 상기 페놀 화합물 (x) 의 페놀성 수산기의 일부가 산해리성 용해 억제기로 보호되어 있는 보호체 (X1) 을 함유하여 이루어지는 패턴 형성 재료용 기재 (A) 와, 노광에 의해 산을 발생시키는 산발생제 성분 (B) 을 함유하는, 저분자 재료를 기재 성분으로서 이용한 포지티브형 레지스트 조성물로서,

상기 (B) 성분이, 알킬술폰산이온을 음이온으로 하는 오늄염계 산발생제 (B1) 를 함유하고, 상기 오늄염계 산발생제 (B1) 가, 하기 일반식 (B-1)

[화학식 2]



[식 중, R^{1'} ~ R^{3'} 는 각각 독립적으로 아틸기 또는 알킬기를 나타내고, q는 1 ~ 10 의 정수이다.] 로 표시되는 오늄염을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

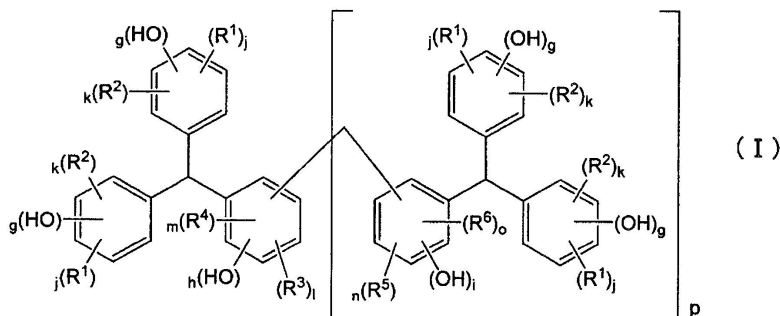
상기 다가 페놀 화합물 (x) 의 분자량의 분산도 (Mw/Mn) 가 1.5 이하인 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다가 페놀 화합물 (x) 이, 하기 일반식 (I)

[화학식 1]



[식 중, R¹ ~ R⁶ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 방향족 탄화수소기로서, 그 구조 중에 헤테로 원자를 함유해도 되고 ; g, j 는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이며, k 는 0 또는 1 이상의 정수이고, 또한 g + j + k 가 5 이하이며 ; h 는 1 이상의 정수이고, l, m 은 각각 독립적으로 0 또는 1 이상의 정수이며, 또한 h + l + m 이 4 이하이고 ; i 는 1 이상의 정수이며, n, o 는 각각 독립적으로 0 또는 1 이상의 정수이고, 또한 i + n + o 가 4 이하이며 ; p 는 0 또는 1 이다] 로 표시되는 화합물인 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

질소 함유 유기 화합물 (D) 을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 상기 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은, 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.
- <2> 본원은, 2004년 7월 28일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허출원 2004-220111호에 대해 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

- <3> 최근, 반도체 소자나 액정 표시 소자의 제조에 있어서는, 리소그래피 기술의 진보에 의해 급속히 패턴의 미세화가 진행되고 있다. 미세화의 수법으로는, 일반적으로, 노광 광원의 단파장화가 행해지고 있다. 구체적으로는, 종래에는, g 선, i 선으로 대표되는 자외선이 이용되고 있었지만, 현재는, KrF 엑시머 레이저나, ArF 엑시머 레이저를 이용한 반도체 소자의 양산이 개시되고, 또한, 극자외선 (EUV) 이나 전자선 (EB) 을 광원으로 하는 기술이 주목되고 있다.
- <4> 또, 미세한 치수의 패턴을 형성할 수 있는 패턴 형성 재료의 하나로서, 막형성능을 갖는 기재 성분과, 노광에 의해 산을 발생시키는 산발생제 성분을 함유하는 화학 증폭형 레지스트가 알려져 있다. 화학 증폭형 레지스트에는, 노광에 의해 알칼리 가용성이 저하되는 네거티브 형태와, 노광에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 포지티브형이 있다. 종래, 기재 성분으로는 폴리머가 이용되고 있다.
- <5> 이러한 패턴 형성 재료를 이용하여 패턴을 형성한 경우, 패턴의 상면이나 측벽의 표면에 거침 (러프니스) 이 발생하는 문제가 있고, 이러한 문제는, 패턴 치수가 작을수록 증대되고 있다. 예를 들어 EUV, EB 에 의한 리소그래피에서는 수 10nm 의 미세한 패턴 형성을 목표로 하고 있기 때문에, 현 상태의 패턴 러프니스를 초과하는 극저 러프니스가 요구되고 있다.
- <6> 그러나, 일반적으로 기재로서 이용되고 있는 폴리머는, 분자 사이즈 (1 분자 당의 평균 자승 반경) 가 수 nm 전후로 크다. 패턴 형성의 현상 공정에 있어서, 현상액에 대한 레지스트의 용해 거동은 통상, 기재 성분 1 분자 단위로 행해지기 때문에, 기재 성분으로서 폴리머를 사용하는 한, 러프니스가 더욱 저감되는 것은 매우 곤란하다.
- <7> 이러한 문제에 대해, 극저 러프니스를 목표로 한 재료로서, 기재 성분으로서, 저분자 재료를 이용하는 레지스트가 제안되어 있다. 예를 들어 특허 문헌 1, 2 에는, 수산기 등의 알칼리 가용성기를 가지고, 그 일부 또는 전부가 산해리성 용해 억제기로 보호된 저분자 재료가 제안되어 있다. 이러한 저분자 재료는, 저분자량이기 때문에 분자 사이즈가 작아, 러프니스를 저감시킬 수 있다고 예상된다.
- <8> [특허 문헌 1] 일본 공개특허공보 2002-099088호
- <9> [특허 문헌 2] 일본 공개특허공보 2002-099089호

발명의 내용

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <10> 발명의 개시
- <11> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <12> 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 저분자 재료를 기재 성분으로서 이용한 경우, 종래의 폴리머를 재료로

한 레지스트와 비교하여, 막 중의 주위 환경에 의한 영향을 받기 쉬워진다.

- <13> 예를 들어, 현상액에 대한 용해성이 저분자 재료 이외의 재료의 영향을 받기 쉽고, 산발생제나 그 외의 재료 (예를 들어 3 급 아민 등의 질소 함유 유기 화합물) 에 의한 용해 저해 효과가, 폴리머를 재료로 하는 레지스트의 경우보다 크다. 특히 산발생제에 의한 용해 저해 효과의 영향이 크고, 패턴의 단면 형상이 T-탑 형상이 되는 등, 패턴 형상이 나빠지는 경향이 있다.
- <14> 한편, EUV, EB 리소그래피에 있어서는, 광원의 강도의 문제로부터, 레지스트의 고감도화가 요구되고 있다. 고감도화를 실현하는 방법으로는, 산발생제의 농도를 올리는 방법 등이 고려된다. 그러나, 고농도의 산발생제를 배합하면, 해상성이 저하되는 경향이 있다. 그 때문에, 고농도의 산발생제를 배합하는 것은 곤란하고, 이 방법에 의한 고감도화에는 한계가 있다.
- <15> 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 패턴 형상, 감도, 해상성 모두가 우수한 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <16> 과제를 해결하기 위한 수단
- <17> 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 특정 저분자량의 다가 페놀 화합물의 페놀성 수산기를 산해리성 용해 억제기로 보호한 보호체를 함유하여 이루어지는 패턴 형성 재료용 기재와, 특정 산발생제를 조합함으로써 상기 과제가 해결되는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성시켰다.
- <18> 즉, 본 발명의 제 1 양태 (aspect) 는, 2 이상의 페놀성 수산기를 가지고, 분자량이 300 ~ 2500 인 다가 페놀 화합물 (x) 에 있어서의 상기 페놀성 수산기의 일부가 산해리성 용해 억제기로 보호되어 있는 보호체 (X1) 를 함유하여 이루어지는 패턴 형성 재료용 기재 (A) 와, 노광에 의해 산을 발생시키는 산발생제 성분 (B) 을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물로서,
- <19> 상기 (B) 성분이, 알킬술폰산 이온을 음이온으로 하는 오늄염계 산발생제 (B1) 를 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물이다.
- <20> 또, 본 발명의 제 2 양태 (aspect) 는, 제 1 양태의 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기관 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 상기 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.
- <21> 또한, 본 발명에 있어서, 「노광」 은 방사선의 조사 전반을 포함하는 개념으로 한다.
- <22> 발명의 효과
- <23> 본 발명에 의해, 패턴 형상, 감도, 해상성 모두가 우수한 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법이 제공된다.
- <24> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <25> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <26> <<포지티브형 레지스트 조성물>>
- <27> 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은, 2 이상의 페놀성 수산기를 가지고, 분자량이 300 ~ 2500 인 다가 페놀 화합물 (x) 에 있어서의 상기 페놀성 수산기의 일부가 산해리성 용해 억제기로 보호되어 있는 보호체 (X1) 를 함유하여 이루어지는 패턴 형성 재료용 기재 (A ; 이하, (A) 성분이라고 하는 경우가 있다) 와, 노광에 의해 산을 발생시키는 산발생제 성분 (B ; 이하, (B) 성분이라고 하는 경우가 있다) 을 포함한다.
- <28> <(A) 성분>
- <29> 본 발명에 있어서, (A) 성분은, 2 이상의 페놀성 수산기를 가지고, 분자량이 300 ~ 2500 인 다가 페놀 화합물 (x) 에 있어서의 상기 페놀성 수산기의 일부 또는 전부가 산해리성 용해 억제기로 보호되어 있는 보호체 (X1) 를 함유하여 이루어지는 패턴 형성 재료용 기재이다.
- <30> 여기에서, 다가 페놀 화합물 (x) 은, 산해리성 용해 억제기로 보호되기 전의 것이고, 산해리성 용해 억제기로 보호된 것이 보호체 (X1) 이며, (A) 성분은, 보호체 (X1) 를 함유한다.
- <31> (A) 성분에 있어서는, 노광에 의한 (B) 성분으로부터 발생한 산이 작용하면, 산해리성 용해 억제기가 해리되고, 이로써 (A) 성분 전체가 알칼리 불용성으로부터 알칼리 가용성으로 변화된다. 그 때문에, 레지스트 패턴의

형성에 있어서, 그 포지티브형 레지스트 조성물로 이루어지는 레지스트막을 선택적으로 노광하면, 또는 노광에 추가하여 노광 후 가열하면, 노광부는 알칼리 가용성으로 바뀌는 한편 미노광부는 알칼리 불용성인 상태로 변화되지 않기 때문에, 알칼리 현상함으로써 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

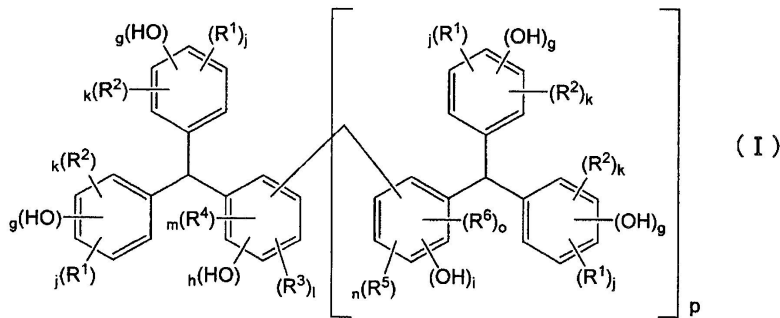
<32> [다가 페놀 화합물 (x)]

<33> 보호체 (X1) 를 구성하는 다가 페놀 화합물 (x) 로는, 2 이상의 페놀성 수산기를 가지고, 분자량이 300 ~ 2500 인 다가 페놀 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 비화학 증폭형의 g 선이나 i 선 레지스트에 있어서의 증감제나 내열성 향상제로서 알려져 있는 다가 페놀 화합물을 이용할 수 있다. 그러한 다가 페놀 화합물로는, 예를 들어, 다음과 같은 것을 들 수 있다.

<34> 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄, 2-(4-히드록시페닐)-2-(4'-히드록시페닐)프로판, 2-(2,3,4-트리히드록시페닐)-2-(2',3',4'-트리히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-2-히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-4-히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)-2-히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-3,4-디히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)-3,4-디히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-3-메틸페닐)-3,4-디히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-3-메틸페닐)-2-히드록시페닐메탄, 비스(3-시클로헥실-4-히드록시-6-메틸페닐)-2-히드록시페닐메탄, 비스(3-시클로헥실-4-히드록시-6-메틸페닐)-4-히드록시페닐메탄, 비스(3-시클로헥실-4-히드록시-6-메틸페닐)-3,4-디히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-2-히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-2,3,5-트리메틸페닐)-2-히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-2,3,5-트리메틸페닐)-3-히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-2,3,5-트리메틸페닐)-4-히드록시페닐메탄, 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠, 페놀, m-크레졸, p-크레졸 또는 자일레놀 등의 페놀류의 포르말린 축합물의 4 핵체 등을 들 수 있다.

<35> 본 발명에 있어서는, 특히, 하기 일반식 (I) 로 표시되는 다가 페놀 화합물이, 본 발명의 효과가 우수하므로, 바람직하다.

<36> [화학식 1]



<37>

<38> 상기 식 중, R¹ ~ R⁶ 은, 각각 독립적으로, 직쇄상, 분기상 또는 고리형의, 탄소수 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 5 의 저급 알킬기, 5 ~ 6 의 고리형 알킬기 또는 방향족 탄화수소기는, 그 구조 중에, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자를 함유해도 된다. 방향족 탄화수소기로는, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기, 페네틸기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

<39> g, j 는 각각 독립적으로 1 이상, 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수이며, k 는 0 또는 1 이상, 바람직하게는 2 를 초과하지 않는 정수이며, 또한 g + j + k 가 5 이하이다.

<40> h 는 1 이상, 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수이며, l, m 은 각각 독립적으로 0 또는 1 이상, 바람직하게는 2 를 초과하지 않는 정수이며, 또한 h + l + m 이 4 이하이다.

<41> i 는 1 이상, 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수이며, n, o 는 각각 독립적으로 0 또는 1 이상, 바람직하게는 2 를 초과하지 않는 정수이며, 또한 i + n + o 가 4 이하이다.

<42> p 는 0 또는 1 이며, 바람직하게는 1 이다.

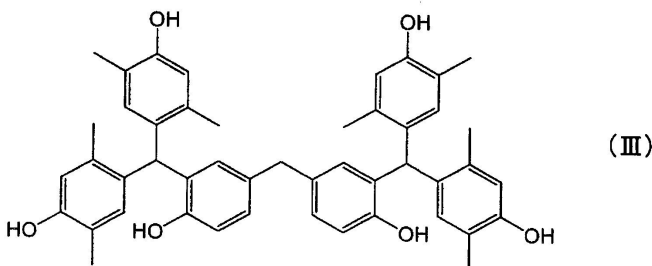
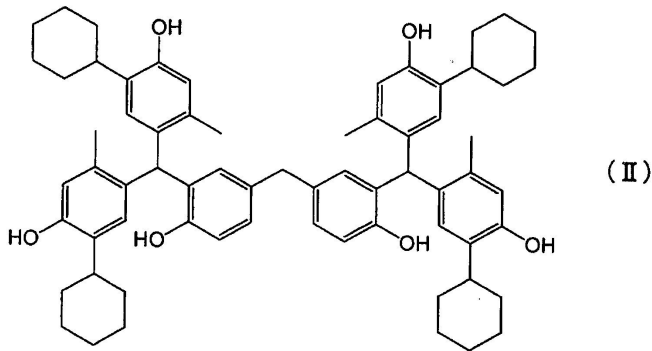
<43> 이들 중에서도, R¹ 이 시클로알킬기이고, j 의 수가 1, 또한 R² 가 저급 알킬기이고, k 의 수가 1, 또한 g 의 수

가 1 인 것이 바람직하다.

<44> 또한, 바람직하게는, R^1 이 시클로헥실기이며, j 의 수가 1, 또한 R^2 가 저급 알킬기이며, k 의 수가 1, 또한 g 의 수가 1 이며, 또한 l 과 m 과 n 과 o 가 0이며, h 와 i 가 모두 1 인 화합물이, 러프니스가 저감된 고해상성 이고 미세한 패턴을 형성할 수 있으므로 바람직하다.

<45> 상기 일반식 (I) 로 표시되는 다가 페놀 화합물 중에서도, 가장 바람직한 것은, 하기 식 (II) 또는 (III) 으로 표시되는 다가 페놀 화합물이다.

<46> [화학식 2]



<47>

<48> 본 발명에 있어서, 다가 페놀 화합물 (x) 은, 분자량이 300 ~ 2500 일 필요가 있고, 바람직하게는 450 ~ 1500, 보다 바람직하게는 500 ~ 1200 이다. 분자량이 상한치 이하임으로써, 러프니스가 저감되어 패턴 형상이 더욱 향상되고, 또, 해상성도 향상된다. 또, 하한치 이상임으로써, 양호한 프로파일 형상의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

<49> 또, 다가 페놀 화합물 (x) 은, 분자량의 분산도 (M_w/M_n) 가 1.5 이하이면, 더욱 본 발명의 효과가 우수하므로 바람직하다. 이것은, 다가 페놀 화합물 (x) 의 분자량 분포가 좁을수록, 각 보호체 및 미보호체의 알칼리 용해성이 비교적 균일해지기 때문이라고 생각된다. 분산도는 작을수록 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.4 이하, 가장 바람직하게는 1.3 이하이다. 또한, 당해 기재에 사용되는 다가 페놀 화합물 (x) 이 1 종 단독인 경우, 분산도는 1 이다.

<50> 분산도는, 최종 목적 생성물인 다가 페놀 화합물 (x) 을 합성한 후, 반응 부생성물이나 불순물을 정제 제거하거나, 분자량 분별 처리 등의 공지된 방법에 의해 불필요한 분자량 부분을 제거하여 조절할 수 있다.

<51> 분산도는, 일반적으로 이용되고 있는 폴리머의 질량 평균 분자량 (M_w) 및 수평균 분자량 (M_n) 의 측정 방법, 예를 들어 겔 투과 크로마토그래피 등에 의해 M_w 및 M_n 을 측정하여, M_w/M_n 비를 구함으로써 산출할 수 있다.

<52> [보호체 (X1)]

<53> 보호체 (X1) 는, 상기 다가 페놀 화합물 (x) 의 페놀성 수산기의 수산기의 일부 또는 전부를 산해리성 용해 억제제로 치환함으로써 보호한 것이다.

<54> 산해리성 용해 억제제로는, 특별히 제한은 없고, KrF 나 ArF 용의 화학 증폭형 레지스트 조성물에 사용되는 히드록시 스티렌계 수지, (메트)아크릴산계 수지 등에 있어서 제안되어 있는 것 중에서 적절하게 선택하여 이용할

수 있다.

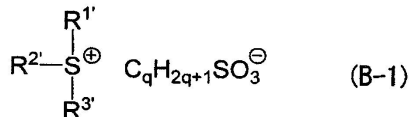
- <55> 구체적으로는, 사슬형 알콕시알킬기, 제 3 급 알킬옥시카르보닐기, 제 3 급 알킬기, 제 3 급 알콕시카르보닐알킬기 및 고리형 에테르기 등을 들 수 있다.
- <56> 사슬형 알콕시알킬기로는, 1-에톡시에틸기, 1-에톡시메틸기, 1-메톡시메틸에틸기, 1-메톡시메틸기, 1-이소프로폭시에틸기, 1-메톡시프로필기, 1-에톡시프로필기, 1-n-부톡시에틸기 등을 들 수 있다.
- <57> 제 3 급 알킬옥시카르보닐기로는, tert-부틸옥시카르보닐기, tert-아밀옥시 카르보닐기 등을 들 수 있다.
- <58> 제 3 급 알킬기로는, tert-부틸기, tert-아밀기 등과 같은 사슬형 제 3 급 알킬기, 2-메틸아다만틸기, 2-에틸아다만틸기 등과 같은 지방족 다환식기를 함유하는 제 3 급 알킬기 등을 들 수 있다.
- <59> 제 3 급 알콕시카르보닐알킬기로는, tert-부틸옥시카르보닐메틸기, tert-아밀옥시카르보닐메틸기 등을 들 수 있다.
- <60> 고리형 에테르기로는, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 등을 들 수 있다.
- <61> 이들 중에서도, 해리성이 우수하고, 보호체 (X1) 의 균일성을 높이며, 러프니스를 향상시키는 것이 가능한 점에서, 사슬형 알콕시 알킬기가 바람직하고, 1-에톡시에틸기나 1-에톡시메틸기가 보다 바람직하다.
- <62> 또, 보호체 (X1) 중에, 산해리성 용해 억제기에 의해 보호되어 있는 페놀성 수산기의 수 (보호수) 가 상이한 복수의 다가 페놀 화합물 (이하, 이성체라고 하는 경우가 있다) 이 함유되어 있는 경우, 각 이성체의 보호수가 같을수록, 본 발명의 효과가 우수하여 바람직하다.
- <63> (A) 성분 중의 보호체 (X1) 의 비율이나, 보호체 (X1) 에 있어서의 각 이성체의 비율은, 역상 크로마토그래피 등에 의해 측정할 수 있다.
- <64> (A) 성분 중, 보호체 (X1) 의 비율은, 40 질량% 를 초과하는 것이 바람직하고, 50 질량% 를 초과하는 것이 보다 바람직하며, 80 질량% 를 초과하는 것이 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 100 질량% 이다.
- <65> 보호체 (X1) 는, 예를 들어, 1 종 또는 2 종 이상의 다가 페놀 화합물 (x) 에 대해, 그 페놀성 수산기의 전부 또는 일부를, 주지된 수법에 의해 산해리성 용해 억제기로 보호하는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.
- <66> 또, 보호체 (X1) 에 있어서, 각 이성체의 보호수는, 상기 산해리성 용해 억제기로 보호하는 방법의 조건 등에 의해 조절할 수 있다.
- <67> [미보호체 (X2)]
- <68> (A) 성분은, 상기 다가 페놀 화합물 (x) 에 있어서의 상기 페놀성 수산기가 산해리성 용해 억제기로 보호되어 있지 않은 미보호체 (X2) 를 함유하고 있어도 된다.
- <69> 미보호체 (X2) 는, 상기 다가 페놀 화합물 (x) 의 페놀성 수산기의 수산기가 산해리성 용해 억제기에 의해 전혀 보호되어 있지 않은 것, 즉 다가 페놀 화합물 (x) 이다.
- <70> (A) 성분 중, 미보호체 (X2) 의 비율은 적을수록 바람직하고, 60 질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 0 질량% 이다. 미보호체 (X2) 가 60 질량% 이하인 것으로 인해, 패턴을 형성했을 때, 러프니스를 저감시킬 수 있다. 또, 해상성에도 우수하다.
- <71> (A) 성분 중의 미보호체 (X2) 의 비율은, 예를 들어 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 미보호체 (X2) 를 제거하는 등에 의해 조정할 수 있다.
- <72> (A) 성분 중의 미보호체 (X2) 의 비율은, 역상 크로마토그래피 등의 수단에 의해 측정할 수 있다.
- <73> 또, (A) 성분 중의 페놀성 수산기의 보호율, 즉, 산해리성 용해 억제기로 보호된 페놀성 수산기 및 보호되어 있지 않은 페놀성 수산기의 합계량에 대한 산해리성 용해 억제기로 보호된 페놀성 수산기의 비율은, 해상성, 러프니스 저감 효과를 고려하면, 5 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 7 ~ 30몰% 가 보다 바람직하다.
- <74> 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서의 (A) 성분의 함유량은, 형성하고자 하는 레지스트막 두께에 따라 조정하면 된다.
- <75> <(B) 성분>

<76> 본 발명은, (B) 성분이, 알킬술폰산 이온을 음이온으로 하는 오염염계 산발생제 (B1) 를 함유하는 것을 특징으로 한다.

<77> 오염염계 산발생제 (B1) 로는, 알킬술폰산 이온을 음이온으로 하는 것이면 되고, 그 음이온과 함께 오염염을 구성하는 양이온으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 종래 화학 증폭형의 레지스트 조성물에 있어서 제안되어 있는 공지된 산발생제의 양이온이어도 된다. 그러한 양이온으로는, 술포늄 이온, 요오드늄 이온 등을 들 수 있다.

<78> 본 발명에 있어서는, 오염염계 산발생제 (B1) 가, 하기 일반식 (B-1) 으로 표시되는 오염염을 함유하는 것이, 본 발명의 효과가 우수하여 바람직하다.

<79> [화학식 3]



<80>

<81> [식 중, $R^{1'}$ ~ $R^{3'}$ 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기를 나타내고, q는 1 ~ 10 의 정수이다.]

<82> 식 (B-1) 중, $R^{1'}$ ~ $R^{3'}$ 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기를 나타내고, $R^{1'}$ ~ $R^{3'}$ 중, 적어도 하나는 아릴기인 것이 바람직하고, 2 이상이 아릴기인 것이 보다 바람직하며, $R^{1'}$ ~ $R^{3'}$ 모두가 아릴기인 것이 가장 바람직하다.

<83> $R^{1'}$ ~ $R^{3'}$ 의 아릴기로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로서, 알킬기, 할로겐 원자 등으로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 페닐기, 나프틸기를 들 수 있다. 저렴하게 합성 가능하기 때문에, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기가 바람직하다.

<84> $R^{1'}$ ~ $R^{3'}$ 의 알킬기로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어 탄소수 1 ~ 10의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 등을 들 수 있다. 해상성이 우수한 점에서, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 노닐기, 데카닐기 등을 들 수 있다. 해상성이 우수하고 또 저렴하게 합성 가능하기 때문에 바람직한 것으로서, 메틸기를 들 수 있다.

<85> 이들 중에서도, $R^{1'}$ ~ $R^{3'}$ 이 모두 페닐기인 것이 가장 바람직하다.

<86> q 는 1 ~ 10 의 정수이며, 1 ~ 8 의 정수인 것이 바람직하고, 4 ~ 8 의 정수가 보다 바람직하며, 4 또는 8 인 것이 공업상 합성이 용이하므로 가장 바람직하다.

<87> 또, C_qH_{2q+1} 로 표시되는 알킬기로는, 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 바람직하게는 직쇄상의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.

<88> 오염염계 산발생제 (B1) 는, 단독으로 이용하여도 되고, 2 종 이상을 조합하여 이용하여도 된다.

<89> 본 양태에 있어서, (B) 성분은, 추가로 종래 화학 증폭형의 레지스트 조성물 에 있어서 사용되고 있는 공지된 산발생제 (이하, 그 외의 산발생제 (B2) 라고 하는 경우가 있다) 를 함유해도 되지만, 본 발명의 효과를 위해서는, (B) 성분 중, 오염염계 산발생제 (B1) 의 비율은, (B) 성분 전체의 50 ~ 100 질량% 인 것이 바람직하고, 80 ~ 100 질량% 가 보다 바람직하며, 100 질량% 인 것이 가장 바람직하다.

<90> 그 외의 산발생제 (B2) 로는, 지금까지, 요오드늄염이나 술포늄염 등의 오염염계 산발생제 (단, 상기 오염염계 산발생제 (B1) 를 제외한다), 옥심술포네이트 계 산발생제, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류, 폴리(비스술포닐)디아조 메탄류 등의 디아조메탄계 산발생제, 니트로벤질술포네이트계 산발생제, 이미노술포네이트 계 산발생제, 디술포계 산발생제 등 다종인 것이 알려져 있다.

<91> 그 외의 산발생제 (B2) 에 있어서의, 상기 오염염계 산발생제 (B1) 이외의 오염염계 산발생제의 구체예로는, 디

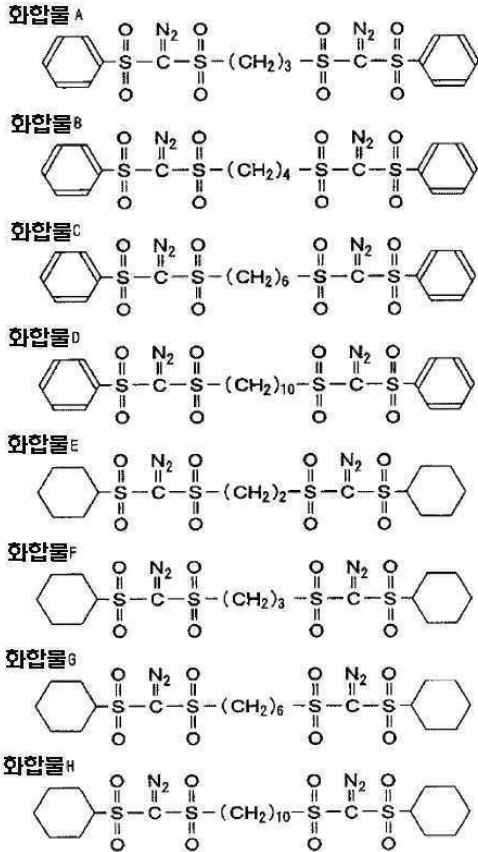
페닐요오드늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 디메틸(4-히드록시나프틸)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 모노페닐디메틸술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 디페닐모노메틸술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, (4-메톡시페닐)디페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 등을 들 수 있다.

<92> 상기 옥심술포네이트계 산발생제의 구체예로는, α -(p-톨루엔술포닐옥시이미노)-벤질시아니드, α -(p-클로로벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아니드, α -(4-니트로벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아니드, α -(4-니트로-2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아니드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-4-클로로벤질시아니드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-2,4-디클로로벤질시아니드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-2,6-디클로로벤질시아니드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질시아니드, α -(2-클로로벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질시아니드, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-티엔-2-일아세토니트릴, α -(4-도데실벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아니드, α -[(p-톨루엔술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴, α -[(도데실벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴, α -(토실옥시이미노)-4-티엔닐시아니드, α -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헵테닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로옥테닐아세토니트릴, α -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-시클로헥실아세토니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-에틸아세토니트릴, α -(프로필술포닐옥시이미노)-프로필아세토니트릴, α -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-시클로헵테닐아세토니트릴, α -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-시클로헥실아세토니트릴, α -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(이소프로필술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(n-부틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(이소프로필술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(n-부틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-페닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-페닐아세토니트릴, α -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α -(프로필술포닐옥시이미노)-p-메틸페닐아세토니트릴, α -(메틸술포닐옥시이미노)-p-브로모페닐아세토니트릴 등을 들 수 있다. 이들 중에서, α -(메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴이 바람직하다.

<93> 상기 디아조메탄계 산발생제 중, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류의 구체예로는, 비스(이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조 메탄, 비스(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄 등을 들 수 있다.

<94> 또, 폴리(비스술포닐)디아조 메탄류로는, 예를 들어, 이하에 나타내는 구조를 가지는 1,3-비스(페닐술포닐)디아조메틸술포닐)프로판 (화합물 A, 분해점 135°C), 1,4-비스(페닐술포닐)디아조메틸술포닐)부탄 (화합물 B, 분해점 147°C), 1,6-비스(페닐술포닐)디아조메틸술포닐)헥산 (화합물 C, 융점 132°C, 분해점 145°C), 1,10-비스(페닐술포닐)디아조메틸술포닐)데칸 (화합물 D, 분해점 147°C), 1,2-비스(시클로헥실술포닐)디아조메틸술포닐)에탄 (화합물 E, 분해점 149°C), 1,3-비스(시클로헥실술포닐)디아조메틸술포닐)프로판 (화합물 F, 분해점 153°C), 1,6-비스(시클로헥실술포닐)디아조메틸술포닐)헥산 (화합물 G, 융점 109°C, 분해점 122°C), 1,10-비스(시클로헥실술포닐)디아조메틸술포닐)데칸 (화합물 H, 분해점 116°C) 등을 들 수 있다.

<95> [화학식 4]



<96>

<97> 그 외의 산발생제 (B2) 로는, 이들을 1 종 단독으로 이용하여도 되고, 2 종 이상을 조합하여 이용하여도 된다.

<98> (B) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 60 질량부가 바람직하고, 10 ~ 60 질량부가 보다 바람직하며, 15 ~ 50 질량부가 더욱 바람직하다. 하한치 이상인 것으로 인해, 본 발명의 효과가 충분히 얻어진다. 상기 범위를 초과하면, 균일한 용액이 얻어지기 어렵고, 디펙트나 보존 안정성이 저하되는 원인이 될 우려가 있다.

<99> 또한, 일반적으로는, 레지스트 조성물 중의 (B) 성분의 배합량은, 해상성이나 패턴 형상에 대한 영향을 고려하여, (A) 성분 100 질량부에 대해서 10 질량부 미만 정도로 되어 있다. 이것에 대해, 본 발명에 있어서는, (B) 성분을 고농도로 배합한 경우에도, 해상성이나 패턴 형상에 대한 악영향이 거의 없고, (B) 성분을 예를 들어 20 질량부를 초과하는 고농도로 배합하는 것이 가능하다.

<100> <(C) 성분>

<101> 본 발명의 레지스트 조성물은, (A) 성분, (B) 성분 및 후술하는 임의의 성분을 유기용제 (이하, (C) 성분이라고 하는 경우가 있다) 에 용해시켜 제조할 수 있다.

<102> (C) 성분으로는, 사용하는 각 성분을 용해하여, 균일한 용액으로 할 수 있는 것이면 되고, 종래, 화학 증폭형 레지스트의 용제로서 공지된 것 중에서 임의의 것을 1 종 또는 2 종 이상 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.

<103> 예를 들어, γ-부티로락톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 메틸이소아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류나, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노아세테이트, 디프로필렌글리콜, 또는 디프로필렌글리콜 모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가 알콜류 및 그 유도체나, 디옥산과 같은 환식 에테르류나, 락트산 메틸, 락트산 에틸 (EL), 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 메톡시프로피온산 메틸, 메톡시프로피온산 에틸 등의 에스테르

종류 등을 들 수 있다.

- <104> 이들 유기용제는 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제로 하여 이용해도 된다.
- <105> 또, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA) 와 극성 용제를 혼합한 혼합 용매는 바람직하다. 그 배합비 (질량비) 는, PGMEA 와 극성 용제의 상용성 등을 고려하여 적절하게 결정하면 되지만, 바람직하게는 9 : 1 ~ 1 : 9, 보다 바람직하게는 8 : 2 ~ 2 : 8 의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- <106> 보다 구체적으로는, 극성 용제로서 EL 를 배합하는 경우는, PGMEA : EL 의 질량비가 바람직하게는 8:2 ~ 2:8, 보다 바람직하게는 7:3 ~ 3:7 이면 바람직하다.
- <107> 또, (C) 성분으로서, 그 외에는, PGMEA 및 EL 중에서 선택되는 적어도 1 종과 γ -부티로락톤의 혼합 용제도 바람직하다. 이 경우, 혼합 비율로는, 전자와 후자의 질량비가 바람직하게는 70 : 30 ~ 95 : 5 가 된다.
- <108> 또, (C) 성분으로는, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 (PGME) 도 바람직하다.
- <109> (C) 성분의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 기관 등의 지지체에 도포 가능한 농도로, 도포 막두께에 따라 적절하게 설정되는 것이지만, 일반적으로는 레지스트 조성물의 고형분 농도가 2 ~ 20 질량%, 바람직하게는 5 ~ 15 질량% 의 범위 내가 되도록 이용된다.
- <110> <(D) 성분>
- <111> 본 발명의 네거티브형 레지스트 조성물에는, 레지스트 패턴 형상, 노출 경시 안정성 등을 향상시키기 위해서, 추가로 임의의 성분으로서, 질소 함유 유기 화합물 (D ; 이하, (D) 성분이라고 한다) 을 배합시킬 수 있다.
- <112> 이 (D) 성분은, 이미 여러 다양한 것이 제안되어 있으므로, 공지된 것으로부터 임의로 이용하면 되고, 예를 들어, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민 등의 모노알킬아민 ; 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디시클로헥실아민 등의 디알킬아민 ; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데카닐아민, 트리-n-도데실아민 등의 트리알킬아민 ; 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리아이소프로판올아민, 디-n-옥탄올아민, 트리-n-옥탄올아민 등의 알킬알콜아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 제 2 급 저급 지방족아민이나 제 3 급 저급 지방족아민이 바람직하고, 트리-n-옥틸아민이 가장 바람직하다.
- <113> 이들은 단독으로 이용하여도 되고, 2 종 이상을 조합하여 이용하여도 된다.
- <114> (D) 성분은, (A) 성분 100 질량부에 대해서, 통상 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위에서 이용될 수 있다.
- <115> <(E) 성분>
- <116> 또, 상기 (D) 성분의 배합에 의한 감도 열화를 방지하고, 또 레지스트 패턴 형상, 노출 안정성 등의 향상의 목적으로, 추가로 임의의 성분으로서, 유기 카르복실산 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체 (E ; 이하, (E) 성분이라고 한다) 를 함유시킬 수 있다. 또한, (D) 성분과 (E) 성분은 병용할 수도 있고, 어느 1 종을 이용할 수도 있다.
- <117> 유기 카르복실산으로는, 예를 들어, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하다.
- <118> 인의 옥소산 혹은 그 유도체로는, 인산, 인산디-n-부틸 에스테르, 인산 디페닐 에스테르 등의 인산 또는 그들의 에스테르와 같은 유도체, 포스폰산, 포스폰산 디메틸 에스테르, 포스폰산-디-n-부틸 에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산 디페닐 에스테르, 포스폰산 디벤질 에스테르 등의 포스폰산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체, 포스핀산, 페닐 포스핀산 등의 포스핀산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체를 들 수 있고, 이들 중에서 특히 포스폰산이 바람직하다.
- <119> (E) 성분은, (A) 성분 100 질량부 당 0.01 ~ 5.0 질량부의 비율로 이용될 수 있다.
- <120> <그 외의 임의 성분>
- <121> 추가로, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에는, 원하는 대로, 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어 도포성을 향상시키기 위한 계면 활성제, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 열레이션 방지제 등을 적절하게, 첨가 함

유시킬 수 있다.

<122> 《레지스트 패턴 형성 방법》

<123> 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여, 예를 들어 이하의 같은 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

<124> 즉, 먼저 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 상에, 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 스피너 등으로 도포하고, 80 ~ 150°C 의 온도 조건 하, 프리베이크를 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시하여, 이것에 예를 들어 전자선 묘화 장치 등에 의해, 전자선이나 극자외선 등을 선택적으로 노광한다. 즉 마스크 패턴을 통하여 노광하거나, 또는 마스크 패턴을 개재하지 않고 전자선을 직접 조사하여 묘화한 후, 70 ~ 150°C 의 온도 조건 하, PEB (노광 후 가열) 를 40 ~ 500 초간, 바람직하게는 60 ~ 400 초간 실시한다. 이어서 이것을 알칼리 현상액, 예를 들어 0.1 ~ 10 질량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액을 이용하여 현상 처리한다. 이와 같이 하여, 마스크 패턴에 충실한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.

<125> 또한, 기판과 레지스트 조성물의 도포층 사이에는, 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 형성할 수도 있다.

<126> 노광에 이용하는 파장은, 특별히 한정되지 않고, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저, EUV (극자외선), VUV (진공 자외선), EB (전자선), X 선, 연 X 선 등의 방사선을 이용하여 실시할 수 있다. 특히, 본 발명에 관련되는 포지티브형 레지스트 조성물은, EB 및 EUV, 특히 EB 에 대하여 유효하다.

<127> 상기 기술한 바와 같이, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 패턴 형상, 감도, 해상성 모두가 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

<128> 그 이유로는, 오늄염계 산발생제 (B1) 의 용해 억제 효과가 작은 것, 오늄염계 산발생제 (B1) 의 물에 대한 용해성이 높은 것 등이 생각할 수 있다. 즉, 오늄염계 산발생제 (B1) 의 용해 억제 효과가 작음으로써, (B) 성분 에 의한 해상성이나 패턴 형상에 대한 악영향이 작고, 그 때문에 (B) 성분을 고농도로 배합할 수 있음으로써 감도를 더욱 높일 수 있다고 추측할 수 있다. 또, 오늄염계 산발생제 (B1) 의 수용성이 높기 때문에, 레지스트막이 현상액이나 린스액에 잘 용화되어, 그로 인해 해상성이 향상된다고 추측할 수 있다.

실시예

<129> 이하, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<130> [제조예 1]

<131> 상기 식 (II) 로 표시되는 다가 페놀 화합물 (분자량 981 : 이하, MBSA 로 약칭한다), 10g 을 테트라히드로푸란 33g 에 용해하고, 여기에 에틸비닐에테르 1.8g 을 첨가하여 교반하면서 실온에서 12 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 물/아세트산 에틸계로 추출 정제를 행하였다. 이로써 MBSA 보호체 (a1) 10.1g 을 얻었다.

<132> 얻어진 MBSA 보호체 (a1) 에 대해, JEOL 사 제조의 400MHz 의 프로톤 NMR 에 의해, MBSA 보호체 (a1) 중의 페놀성 수산기의 수 및 1-에톡시에틸기로 보호된 페놀성 수산기의 수를 측정하여, 보호율 (몰%)을 구한 결과, 19.9 몰% 이었다. 또한, 그 보호율은, {1-에톡시에틸기로 보호된 페놀성 수산기의 수/(페놀성 수산기의 수 + 1-에톡시에틸기로 보호된 페놀성 수산기의 수)}×100 이다.

<133> [실시예 1]

<134> 제조예 1 에서 얻은 MBSA 보호체 (a1) 100 질량부와, 20 질량부의 트리페닐술포늄-n-부탄술포네이트와, 1 질량부의 트리-n-옥틸아민을, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA)/락트산 에틸 (EL)=6/4 (질량비) 의 혼합 용제 (이하, EM 으로 약기한다) 1540 질량부에 용해하여 포지티브형 레지스트 조성물 용액을 얻었다.

<135> 이어서, 얻어진 포지티브형 레지스트 조성물 용액을, 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 8 인치 실리콘 기판 상에 스피너를 이용하여 균일하게 도포하고, 120°C 에서 90 초 베이킹 처리 (PAB) 를 행하여 레지스트막 (막 두께 150nm) 을 막형성 하였다.

<136> 그 레지스트막에 대해, 전자선 묘화기 (히타치 제조 HL-800D, 70kV 가속 전압) 로 묘화를 행하고, 100°C 에서 90 초 베이킹 처리 (PEB), 테트라메틸암모늄히드록사이드 (TMAH) 의 2.38 질량% 수용액 (23°C) 에서 60 초

현상, 순수에서 30 초 린스하여, 라인 앤드 스페이스 (L/S) 패턴을 형성하였다. 얻어진 레지스트 패턴에 대해, 이하와 같이 평가하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

- <137> <감도>
- <138> 100nm 의 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 로 형성되는 노광 시간을 감도 (EOP) 로서 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (에너지량) 단위로 측정하였다.
- <139> <패턴 형상>
- <140> 상기 EOP 에 있어서 형성된 100nm 의 L/S 패턴의 단면 형상을 SEM 사진에 의해 판단하였다.
- <141> <해상성>
- <142> 상기 EOP 에 있어서 L/S 패턴을 형성하고, 그 극한 해상도 (nm) 를 SEM 사진에 의해 판단하였다.
- <143> [실시예 2]
- <144> 실시예 1 에 있어서 이용한 트리페닐술포늄-n-부탄술포네이트 (20 질량부)를, 트리페닐술포늄-n-옥탄술포네이트 (23 질량부) 로 하고, EM 의 배합량을 1530 질량부로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 포지티브형 레지스트 조성물 용액을 얻었다.
- <145> 또한, 트리페닐술포늄-n-부탄술포네이트의 20 질량부와, 트리페닐술포늄-n 옥탄술포네이트의 23 질량부는, 거의 등물이다.
- <146> 이어서, 얻어진 포지티브형 레지스트 조성물 용액을 이용하여, 실시예 1 과 동일한 평가를 행하였다. 또한, 이 때, PAB 조건을 110℃ 에서 90 초간, PEB 조건을 90℃ 에서 90 초간으로 변경하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.
- <147> [비교예 1]
- <148> 실시예 1 에 있어서 이용한 트리페닐술포늄-n-부탄술포네이트 (20 질량부)를, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트 (30 질량부) 로 하고, EM 의 배합량을 1530 질량부로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 포지티브형 레지스트 조성물 용액을 얻었다.
- <149> 또한, 트리페닐술포늄-n-부탄술포네이트의 20 질량부와, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트의 30 질량부는, 거의 등물이다.
- <150> 이어서, 얻어진 포지티브형 레지스트 조성물 용액을 이용하여, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시하였다. 또한, 이 때, PAB 조건을 110℃ 에서 90 초간, PEB 조건을 110℃ 에서 90 초간으로 변경하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

<151>	감도 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	패턴 형상	해상성 (L/S) [nm]
실시예 1	16	직사각형	60
실시예 2	22	직사각형	60
비교예 1	15	T-탑	90

<152> 상기 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1, 2 의 포지티브형 레지스트 조성물은, 고농도의 (B) 성분이 배합되어 있음에도 불구하고, 해상성이 높고, 또, 패턴 형상도 우수하였다. 또, 감도도 충분히 우수한 것이었다.

<153> 반면에, 비교예 1 은, 감도는 높지만, 해상성이 낮고, 패턴 형상도 T-탑 형상이었다. 이것은, (B) 성분의 농도가 높기 때문에, 감도는 높지만 해상성이 저하되고, 또한 기재 성분으로서 저분자량 화합물을 이용하고 있기 때문에 (B) 성분 에 의한 용해 억제 효과의 영향이 컸던 것에 의한 것으로 추측된다.