

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0133383 (43) 공개일자 2010년12월21일
(51) Int. Cl. <i>G03F 7/039</i> (2006.01) <i>G03F 7/004</i> (2006.01) <i>H01L 21/027</i> (2006.01) <i>C08F 20/10</i> (2006.01)	(71) 출원인 후지필름 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고	
(21) 출원번호 10-2010-7020969	(72) 발명자 야마모토 케이 일본 시즈오카현 하이바라군 요시다초 가와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이	
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월26일 심사청구일자 없음	시부야 아키노리 일본 시즈오카현 하이바라군 요시다초 가와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이	
(85) 번역문제출일자 2010년09월17일	(74) 대리인 하영욱	
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/056837		
(87) 국제공개번호 WO 2009/119894 국제공개일자 2009년10월01일		
(30) 우선권주장 JP-P-2008-088776 2008년03월28일 일본(JP) (뒷면에 계속)		

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 포지티브형 레지스트 조성물 및 그것을 사용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

포지티브형 레지스트 조성물 및 상기 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공하고, 상기 레지스트 조성물은:

(A) 본 명세서에 정의된 바와 같이 일반식(I)로 나타내어지는 반복구조단위를 함유하고 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 수지;

(B) 산 발생제; 및

(C) 하기 (a)군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 용제 및 하기 (b)~(d)군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 용제를 함유하는 혼합 용제를 포함한다:

(a)군: 알킬렌글리콜 모노알킬에테르,

(b)군: 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트,

(c)군: 직쇄상 케톤, 분기쇄상 케톤, 환상 케톤, 락톤 및 알킬렌 카보네이트, 및

(d)군: 락트산 에스테르, 아세트산 에스테르 및 알콕시프로피온산 에스테르.

(30) 우선권주장

JP-P-2009-049662 2009년03월03일 일본(JP)

JP-P-2009-071006 2009년03월23일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 일반식(I)로 나타내어지는 반복구조단위를 함유하고 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 수치;

(B) 활성광선 또는 방사선의 조사시에 산을 발생시킬 수 있는 화합물; 및

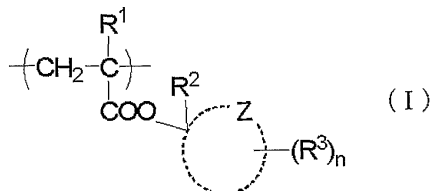
(C) 하기 (a)군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용제 및 하기 (b)~(d)군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용제를 함유하는 혼합 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

(a)군: 알킬렌글리콜 모노알킬에테르,

(b)군: 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트,

(c)군: 직쇄상 케톤, 분기쇄상 케톤, 환상 케톤, 락톤 및 알킬렌 카보네이트, 및

(d)군: 락트산 에스테르, 아세트산 에스테르 및 알콕시프로피온산 에스테르:



[여기서, R¹은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고;

R^2 는 알킬기를 나타내고;

R^3 은 할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고, 복수의 R^3 이 존재하는 경우에, 복수의 R^3 은 같거나 다르고;

n 은 0 또는 양의 정수를 나타내고;

Z는 3~8개의 탄소수를 갖는 환상 알킬기를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(D) 계면활성제, 및

(E) 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

소수성 수지(HR)를 더 함유하고,

액침 노광용으로 사용되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(I)의 Z로 나타내어지는 환상 알킬기는 5원환인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 5

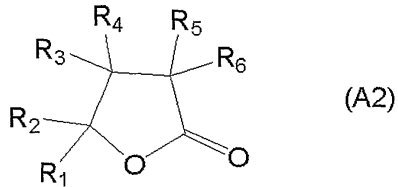
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(A)로서의 수지는 락톤 구조를 갖는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 락톤 구조는 일반식(A2)로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

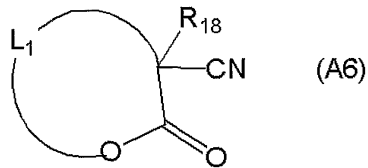


[여기서, $R_1 \sim R_6$ 은 각각 독립적으로 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, $R_1 \sim R_6$ 중 하나 이상은 시아노기 또는 시아노기 함유 치환기를 나타내고, $R_1 \sim R_6$ 중 2개 이상은 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋고, $R_1 \sim R_6$ 중 하나 이상은 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기를 포함한다.]

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 락톤 구조는 일반식(A6)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



[여기서, R_{18} 은 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고;

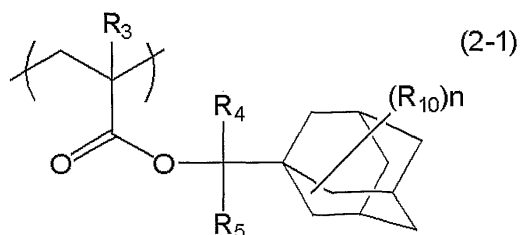
L_1 은 상기 락톤환의 2위치의 탄소 원자와 락톤환의 산소 원자를 연결하여 락톤환 구조를 형성하는 연결기를 나타내고, 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기는 L_1 에 치환되어도 좋고;

R_{18} 및 L_1 은 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋고, 단, R_{18} 및 L_1 중 하나 이상은 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기를 포함한다.]

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(A)로서의 수지는 일반식(2-1)로 나타내어지는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



[여기서, R_3 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고;

R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타내고;

R_{10} 은 극성기를 함유하는 치환기를 나타내고;

n 은 0~15의 정수를 나타낸다.]

청구항 9

제 8 항에 있어서,

일반식(2-1)의 R_{10} 은 $-C(R_4')(R_5')-OH$ (여기서, R_4' 및 R_5' 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.)로 나타내어지는 부분 구조를 나타내는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 레지스트 조성물로 레지스트 막을 형성하고;

상기 레지스트 막을 노광 및 현상하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 레지스트 막은 액침 매체를 통하여 노광되는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 활성광선 또는 방사선의 조사시에 반응함으로써 특성이 변화되는 포지티브형 레지스트 조성물, 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법 및 상기 포지티브형 레지스트 조성물에 사용되는 화합물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 IC 등의 반도체의 제조 공정, 액정 소자, 씨멀 헤드 등의 회로 기판의 제조, 그 밖의 포토패브리케이션 공정, 평판 인쇄판 또는 산경화성 조성물에 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물, 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법 및 상기 포지티브형 레지스트 조성물에 사용되는 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화학증폭 포지티브형 레지스트 조성물은 기판 상에 형성한 직후 현상액에 대해서 난용성 또는 불용성이지만, 원자외광 등의 방사선을 조사할 때 노광부에 산을 발생하고 이 산을 촉매로서 사용하는 반응을 통하여, 활성 방사선으로 조사된 부분의 현상액 중에서의 용해도를 증가시킴으로써 상기 기판 상에 패턴을 형성시키는 패턴 형성 재료이다. 또한, 화학증폭 네거티브형 레지스트 조성물은 기판 상에 형성한 직후에 현상액에 대하여 쉽게 가용되지만, 원자외광 등의 방사선을 조사할 때 노광부에 산을 발생하고 이 산을 촉매로서 사용하는 반응을 통하여, 활성 방사선으로 조사된 부분의 현상액 중에서의 용해도를 감소시킴으로써 상기 기판 상에 패턴을 형성시키는 패턴 형성 재료이다.

[0003] 일반적으로, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F2 엑시머 레이저, EUV(극자외광) 및 EB(전자빔) 등의 광원(방사선원)을 사용하는 공정용 화학증폭 레지스트 조성물은 예컨대, 수지 성분, 노광시에 산을 발생시키는 산발생제 성분 및 이들 성분을 용해시킬 수 있는 유기 용제를 포함한다. 이러한 화학증폭 레지스트 조성물은 고해상성, 고감도 및 양호한 프로파일의 레지스트 패턴이 제공되도록 요구된다.

[0004] 상기 노광 광원용 단파장을 갖는 광원으로서 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 사용하는 경우에 있어서, 방향족기 함유 화합물이 193nm 영역에서 실질적으로 큰 흡수를 가지므로, 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지를 함유하는 레지스트는 ArF 엑시머 레이저를 사용하여 개발되고 있다(예컨대, JP-A-9-73173(이하에 사용된 상기 용어 "JP-A"는 "미심사 공개된 일본특허출원"을 의미함)).

[0005] 지환식 탄화수소 구조를 갖는 상술된 수지에 락톤 구조를 갖는 반복단위를 포함시킴으로써 성능을 향상시킬 수

있다는 것을 발견했다. 예컨대, JP-A-2005-97533, 미국특허 6,388,101, JP-A-2000-159758, JP-A-2001-109154 및 미국특허출원 공개 2001-26901에 락톤 구조를 갖는 산분해성 수지를 함유하는 레지스트 조성물이 기재되어 있다.

[0006] 한편, JP-A-2005-234330에 화상 성능을 향상시키기 위해 복수의 용제가 사용되는 것이 시도된다.

[0007] 그러나, 상기 레지스트로서의 종합 성능의 관점에서, 사용되는 상기 수지, 광산발생제, 첨가제, 용제 등의 적절한 조합을 찾기는 실질적으로 매우 어렵고, 게다가, 100nm 이하의 선폭으로 미세한 패턴 형성시에 해상 성능이 우수하여도, 형성된 선 패턴의 선폭 균일성이 열악하면 전기 특성 불량을 야기하여 수율을 저하시킨다. 따라서, 상기 선폭 균일성의 향상이 요구되고 있다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 이들 환경하에서 이루어지고, 본 발명의 목적은 높은 여과성 및 우수한 선폭 균일성을 실현시킬 수 있는 레지스트 조성물 및 상기 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 특정 반복단위를 갖는 수지가 특정 용제와 혼합되어 사용되는 경우에, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 것을 발견했다. 본 발명은 이 발견에 기초하여 달성되었다.

[0010] 즉, 상술된 목적은 이하의 구성에 의해 달성될 수 있다.

[0011] (1) (A) 일반식(I)로 나타내어지는 반복구조단위를 함유하고 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 수지;

[0012] (B) 활성광선 또는 방사선의 조사시에 산을 발생시킬 수 있는 화합물; 및

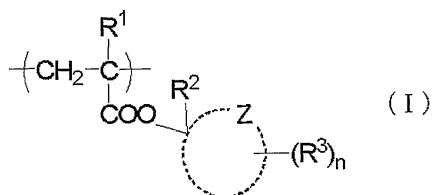
[0013] (C) 하기 (a)군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 용제 및 하기 (b)~(d)군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 용제를 함유하는 혼합 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[0014] (a)군: 알킬렌글리콜 모노알킬에테르,

[0015] (b)군: 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트,

[0016] (c)군: 직쇄상 케톤, 분기쇄상 케톤, 환상 케톤, 락톤 및 알킬렌 카보네이트, 및

[0017] (d)군: 락트산 에스테르, 아세트산 에스테르 및 알콕시프로피온산 에스테르:



[0018] 여기서, R^1 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고;

[0019] R^2 는 알킬기를 나타내고;

[0020] R^3 은 할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고, 복수의 R^3 이 존재하는 경우에, 복수의 R^3 은 같거나 다르고;

[0021] n은 0 또는 양의 정수를 나타내고;

[0022] Z는 3~8개의 탄소수를 갖는 환상 알킬기를 나타낸다.

[0023] (2) 상기 (1)에 있어서, (D) 계면활성제, 및

[0024] (E) 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

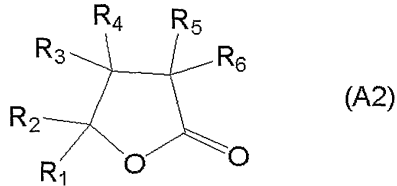
[0025] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 소수성 수지(HR)를 더 함유하고, 액침 노광용으로 사용되는 것을 특징으로 하

는 포지티브형 레지스트 조성물.

[0027] (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 일반식(I)의 Z로 나타내어지는 환상 알킬기는 5원환인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[0028] (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 성분(A)로서의 수지는 락톤 구조를 갖는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

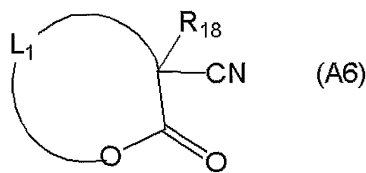
[0029] (6) 상기 (5)에 있어서, 상기 락톤 구조는 일반식(A2)로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



[0030]

[0031] 여기서, R₁~R₆은 각각 독립적으로 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R₁~R₆ 중 적어도 하나는 시아노기 또는 시아노기 함유 치환기를 나타내고, R₁~R₆ 중 적어도 2개는 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋고, R₁~R₆ 중 적어도 하나는 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기를 포함한다.

[0032] (7) 상기 (5)에 있어서, 상기 락톤 구조는 일반식(A6)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



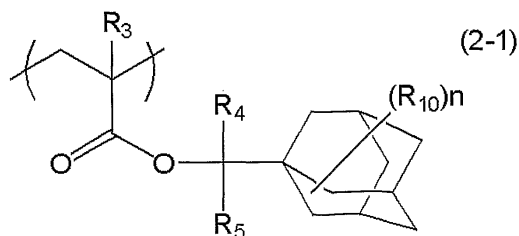
[0033]

[0034] 여기서, R₁₈은 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고;

[0035] L₁은 상기 락톤환의 2위치의 탄소 원자와 락톤환의 산소 원자를 연결하여 락톤환 구조를 형성하는 연결기를 나타내고, 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기는 L₁에 치환되어도 좋고;

[0036] R₁₈ 및 L₁은 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋고, 단, R₁₈ 및 L₁ 중 적어도 하나는 상기 수지(A)의 주쇄와의 연결기를 포함한다.

[0037] (8) 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 성분(A)로서의 수지는 일반식(2-1)로 나타내어지는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



[0038]

[0039] 여기서, R₃은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고;

[0040] R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타내고;

[0041] R₁₀은 극성기를 함유하는 치환기를 나타내고;

[0042] n은 0~15의 정수를 나타낸다.

[0043] (9) 상기 (8)에 있어서, 일반식(2-1)의 R_{10} 은 $-C(R_4')(R_5')-OH$ (여기서, R_4' 및 R_5' 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.)로 나타내어지는 부분 구조를 나타내는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[0044] (10) 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 레지스트 조성물로 레지스트 막을 형성하고;

[0045] 상기 레지스트 막을 노광 및 현상하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0046] (11) 상기 (10)에 있어서, 상기 레지스트 막은 액침 매체를 통하여 노광되는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 본 발명에 사용하는 성분은 이하에 상세하게 설명한다.

[0048] 또한, 본 발명에 있어서, 기(원자단)가 치환 또는 무치환인지 명확하지 않게 언급되는 경우, 상기 기는 치환기를 갖지 않는 기 및 치환기를 갖는 기 모두를 포함한다. 예컨대 "알킬기"는 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.

[0049] (A) 산의 작용에 의해 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 수지

[0050] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 (A) 산의 작용에 의해 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 수지를 함유한다. 상기 수지(A)는 상기 수지의 주쇄 또는 측쇄에, 또는 주쇄 및 측쇄 모두에 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 가용성기를 생성할 수 있는 기(이하, "산분해성기"라고 함)를 갖는 수지이다.

[0051] 상기 알칼리 가용성기는 알칼리 현상액에서 해리됨으로써 이온이 되는 기인 한 특별히 제한되지 않는다. 상기 알칼리 가용성기의 예는 페놀성 히드록실기, 카르복실기, 불소화 알콜기, 술폰산기, 술폰아미드기, 술폰닐이미드기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬술폰닐)메틸렌기, 비스(알킬술폰닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기 및 트리스(알킬술폰닐)메틸렌기를 포함한다.

[0052] 바람직한 알칼리 가용성기는 카르복실기, 불소화 알콜기(바람직하게는 헥사플루오로이소프로판올) 및 술폰산기이다.

[0053] 상기 산분해성기로서 바람직한 기는 이러한 알칼리 가용성기의 수소 원자가 산의 작용에 의해 이탈할 수 있는 기로 치환된 기이다.

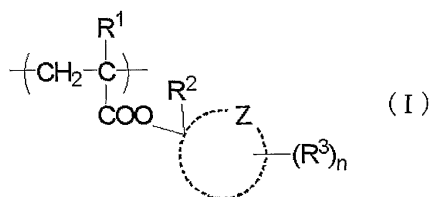
[0054] 상기 산의 작용에 의해 이탈할 수 있는 기의 예는 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 및 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 를 포함한다.

[0055] 상기 일반식에 있어서, $R_{36} \sim R_{39}$ 는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알케닐기를 나타내고, R_{36} 및 R_{37} 은 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

[0056] R_{01} 및 R_{02} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알케닐기를 나타낸다.

[0057] 상기 산분해성기는 예컨대, 쿠밀 에스테르기, 에놀 에스테르기, 아세탈 에스테르기 또는 3차 알킬 에스테르기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3차 알킬 에스테르기이다.

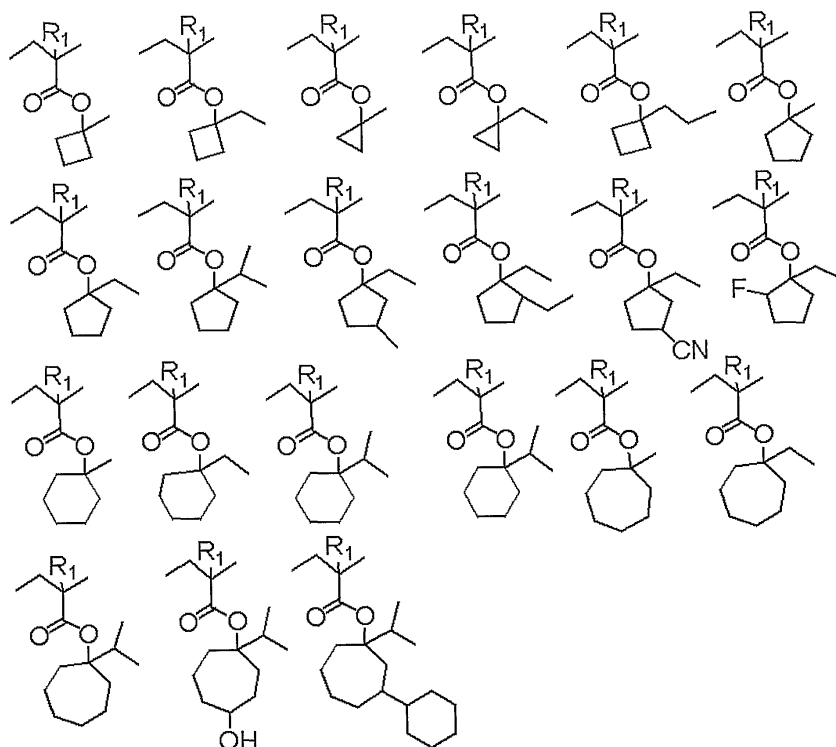
[0058] 상기 수지(A)는 일반식(I)로 나타내어지는 반복단위 중 적어도 하나를 함유한다.



[0059]

[0060] 일반식(I)에 있어서, R^1 은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

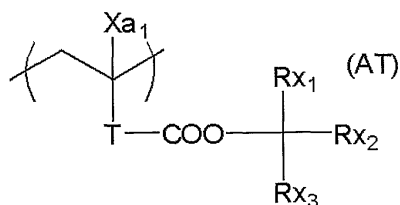
- [0061] R^2 는 알킬기를 나타낸다.
- [0062] R^3 은 할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타낸다. 복수의 R^3 이 존재하는 경우에, 복수의 R^3 은 서로 같거나 달라도 좋다.
- [0063] n 은 0 또는 양의 정수를 나타낸다.
- [0064] Z 는 3~8개의 탄소수를 갖는 환상 알킬기를 나타낸다.
- [0065] 상기 R^1 의 알킬기는 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기가 바람직하고, 그것의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기를 포함한다. 상기 알킬기는 히드록실기, 할로젠 원자(더욱 바람직하게는 불소 원자), 시아노기 등을 가져도 좋다. R^1 은 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.
- [0066] 상기 R^2 의 알킬기는 1~3개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 그것의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기를 포함한다.
- [0067] Z 는 3~6개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5원환, 즉, 시클로펜탄 구조이다.
- [0068] 상기 R^3 의 할로젠 원자는 불소 원자가 바람직하다.
- [0069] 상기 R^3 의 알킬기의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기를 포함한다. 상기 R^3 의 치환기는 상기 환의 어느 위치에 존재해도 좋다.
- [0070] 상기 R^3 의 시클로알킬기는 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 단환의 시클로알킬기, 또는 노르보르닐기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기 및 아다만틸기 등의 다환의 시클로알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기이다.
- [0071] n 은 0 또는 양의 정수를 나타낸다. 즉, Z 로 나타내어지는 상기 시클로알킬기는 치환가능한 치환기 R^3 의 수를 가져도 좋다. n 은 0 또는 1이 바람직하다.
- [0072] R^2 및 R^3 의 상기 알킬기 및 시클로알킬기는 각각 치환기를 더 가져도 좋고, 이들 각각의 기가 가져도 좋은 상기 치환기의 예는 할로젠 원자, 히드록실기, 니트로기, 시아노기, 카르복시기, 치환 카르보닐기, 시클로알킬기(바람직하게는 3~10개의 탄소수를 가짐), 아릴기(바람직하게는 6~14개의 탄소수를 가짐), 알콕시기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 가짐), 치환 아실기(바람직하게는 2~20개의 탄소수를 가짐), 치환 아실옥시기(바람직하게는 2~10개의 탄소수를 가짐), 치환 알콕시카르보닐기(바람직하게는 2~20개의 탄소수를 가짐) 및 치환 아미노아실기(바람직하게는 2~10개의 탄소수를 가짐)를 포함한다. 상기 아릴기, 시클로알킬기 등의 상기 환상 구조의 치환기는 알킬기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 가짐)를 포함한다. 상기 치환 카르보닐기, 치환 아실기, 치환 아실옥시기 및 치환 알콕시카르보닐기의 치환기는 1개 또는 2개의 알킬기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 가짐)를 포함한다. 상기 치환 아미노아실기의 치환기는 1개 또는 2개의 알킬기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 가짐)를 포함한다.
- [0073] 일반식(I)로 나타내어지는 상기 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 20~70몰%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30~60몰%이다.
- [0074] 일반식(I)로 나타내어지는 상기 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 특별히 제한되지 않는다. 상기 일반식에 있어서, R^1 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기를 나타낸다.



[0075]

[0076]

본 발명에 사용되는 수지(A)는 산분해성으로서 하기 일반식(AT)로 나타내어지는 반복단위를 더 함유하는 것이 바람직하다.



[0077]

[0078]

일반식(AT)에 있어서, Xa₁은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0079]

T는 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.

[0080]

Rx₁~Rx₃은 각각 독립적으로 알킬기(직쇄상 또는 분기상) 또는 시클로알킬기(단환 또는 다환)를 나타낸다.

[0081]

Rx₁~Rx₃ 중 적어도 2개가 결합하여 시클로알킬기(단환 또는 다환)를 형성하여도 좋다.

[0082]

Xa₁의 상기 알킬기는 치환기를 가져도 좋고, 예컨대, 할로젠 원자, 히드록실기 또는 알킬 할라이드기로 더욱 치환되어도 좋다. Xa₁은 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0083]

T의 2가 연결기의 예는 알킬렌기, -COO-Rt-기 및 -O-Rt-기를 포함하고, 여기서, Rt는 알킬렌기 또는 시클로알킬렌기를 나타낸다.

[0084]

T는 단일결합 또는 -COO-Rt-기가 바람직하다. Rt는 1~5개의 탄소수를 갖는 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 -CH₂-기 또는 -(CH₂)₃-기이다.

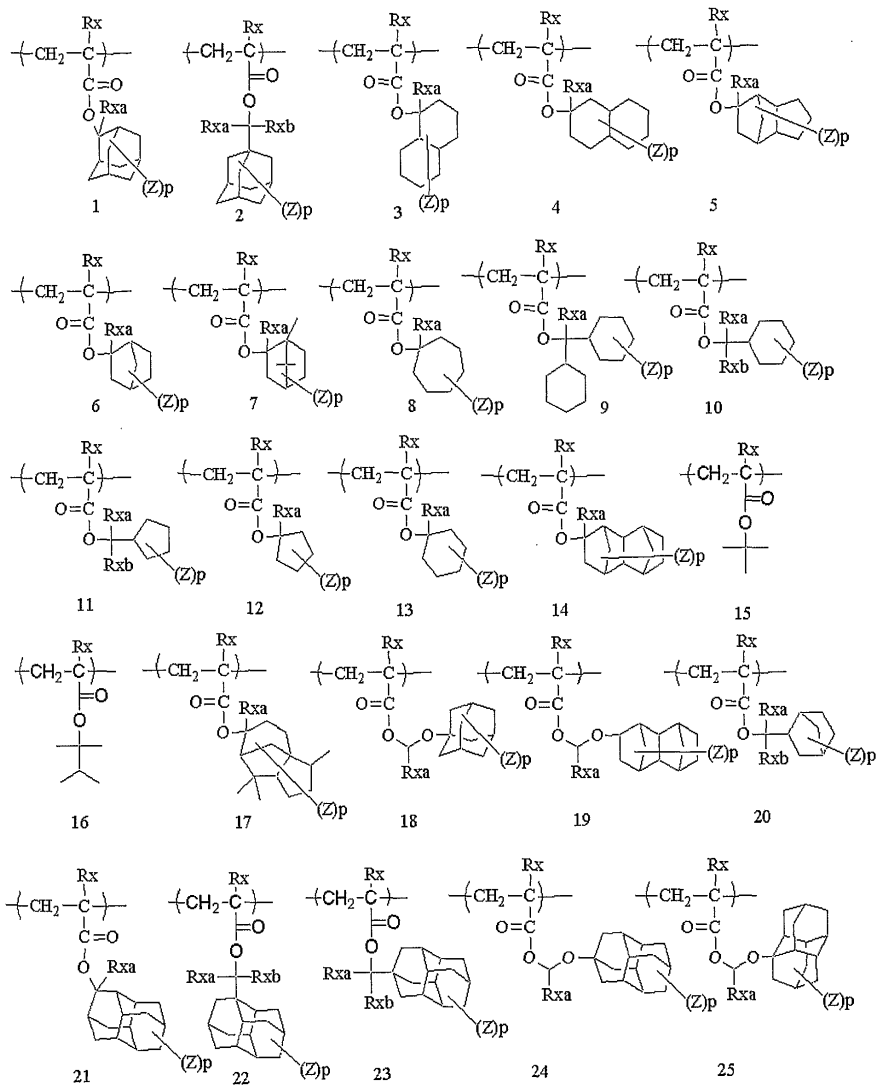
[0085]

상기 Rx₁~Rx₃의 알킬기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 및 tert-부틸기 등의 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기가 바람직하다.

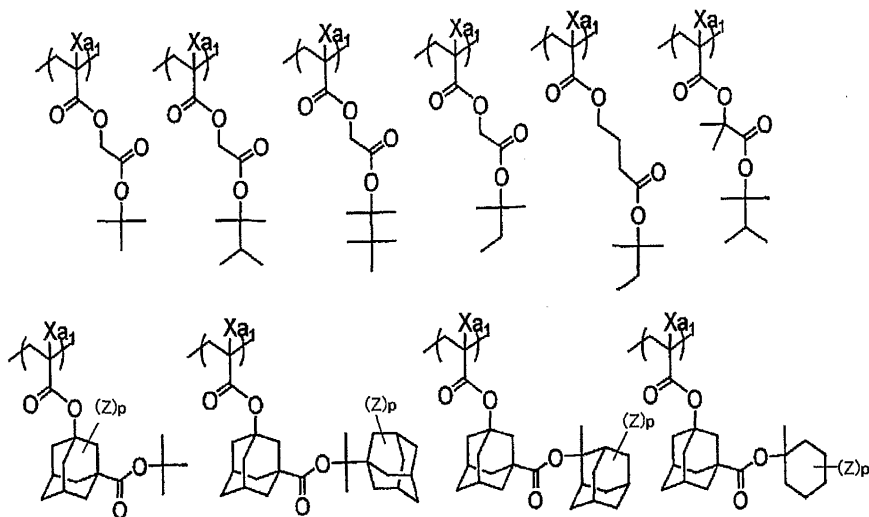
[0086]

상기 Rx₁~Rx₃의 시클로알킬기는 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 단환의 시클로알킬기 또는 노르보르닐기, 테트라시클로데카닐, 테트라시클로도데카닐 및 아다만틸기 등의 다환의 시클로알킬기가 바람직하다.

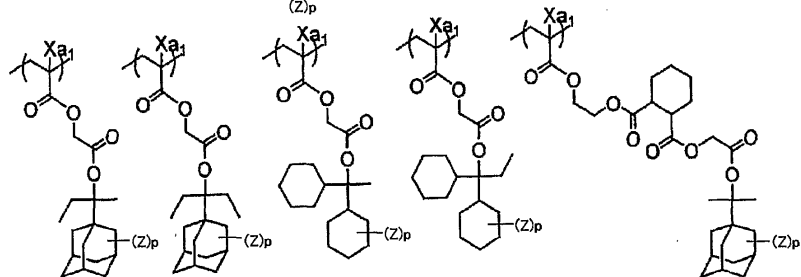
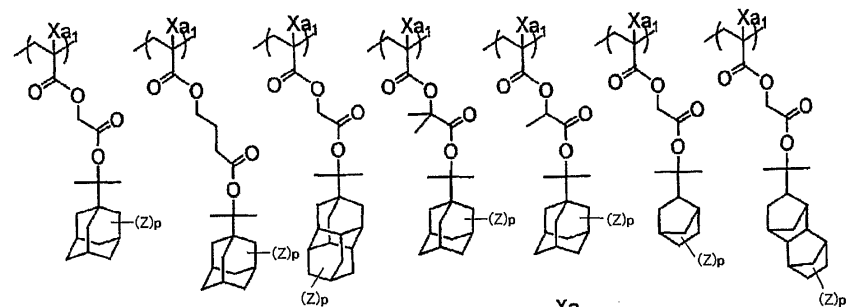
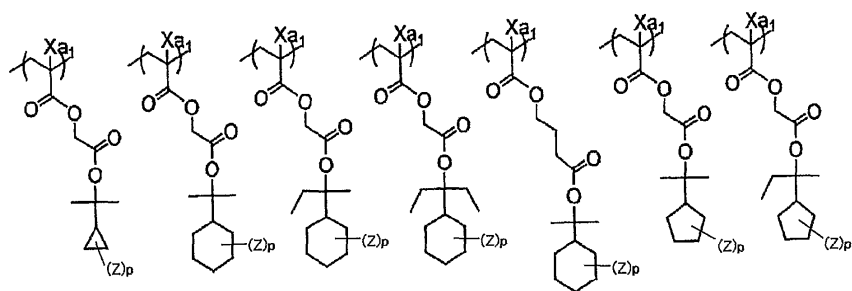
- [0087] $Rx_1 \sim Rx_3$ 중 적어도 2개가 결합함으로써 형성된 시클로알킬기는 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 단환의 시클로알킬기 또는 노르보르닐기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기 및 아다만틸기 등의 다환의 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0088] 상기 연결기 T의 알킬기 및 시클로알킬기와 $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 알킬기 및 시클로알킬기는 각각 치환기를 더 가져도 좋고, 이들 기가 각각 가져도 좋은 상기 치환기의 예는 할로젠 원자, 히드록실기, 니트로기, 시아노기, 카르복시기, 치환 카르보닐기, 시클로알킬기(바람직하게는 3~10개의 탄소수를 가짐), 아릴기(바람직하게는 6~14개의 탄소수를 가짐), 알콕시기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 가짐), 치환 아실기(바람직하게는 2~20개의 탄소수를 가짐), 치환 아실옥시기(바람직하게는 2~10개의 탄소수를 가짐), 치환 알콕시카르보닐기(바람직하게는 2~20개의 탄소수를 가짐) 및 치환 아미노아실기(바람직하게는 2~10개의 탄소수를 가짐)를 포함한다. 상기 아릴기, 시클로알킬기 등의 상기 환상 구조의 치환기는 알킬기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 가짐)를 포함한다. 상기 치환 카르보닐기, 치환 아실기, 치환 아실옥시기 및 치환 알콕시카르보닐기의 치환기는 1개 또는 2개의 알킬기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 가짐)를 포함한다. 상기 치환 아미노아실기의 치환기는 1개 또는 2개의 알킬기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 가짐)를 포함한다.
- [0089] $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 결합에 관하여, 이하의 실시형태가 바람직하다:
- [0090] Rx_1 은 메틸기 또는 에틸기(더욱 바람직하게는 에틸기)이고 Rx_2 및 Rx_3 은 서로 결합하여 상술된 다환의 시클로알킬기(더욱 바람직하게는 아다만틸기)를 형성하는 실시형태;
- [0091] Rx_1 및 Rx_2 는 각각 메틸기 또는 에틸기(더욱 바람직하게는 둘 모두 메틸기)이고 Rx_3 은 상술된 다환의 시클로알킬기(더욱 바람직하게는 아다만틸기)를 형성하는 실시형태;
- [0092] Rx_1 및 Rx_2 는 각각 메틸기 또는 에틸기(더욱 바람직하게는 둘 모두 메틸기)이고 Rx_3 은 상기 단환의 시클로알킬기(더욱 바람직하게는 시클로헥실기)를 형성하는 실시형태; 및
- [0093] $Rx_1 \sim Rx_3$ 은 각각 메틸기 또는 에틸기(더욱 바람직하게는 메틸기)인 실시형태이다.
- [0094] 일반식(AT)로 나타내어지는 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 20~50몰%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 25~45몰%이다.
- [0095] 산분해성기를 갖는 상기 반복단위의 구체적인 바람직한 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 특별히 이들로 제한되지 않는다.
- [0096] 구체예에 있어서, Rx 및 Xa_1 은 각각 수소 원자, CH_3 , CF_3 , 또는 CH_2OH 를 나타내고, Rxa 및 Rxb 는 각각 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기를 나타낸다. Z는 복수의 Z가 존재하는 경우에는, 각각 독립적으로 극성기를 함유하는 치환기를 나타내고, 에컨대, 히드록실기, 시아노기, 아미노기, 알킬아미드기, 술폰아미드기 또는 이들 기 중 어느 하나를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기이고, 바람직하게는 히드록실기를 갖는 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 히드록실기를 갖는 분기상 알킬기를 나타낸다. p는 0 또는 양의 정수를 나타낸다.



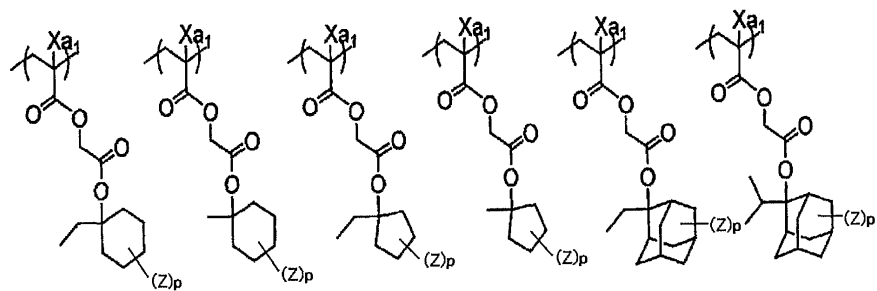
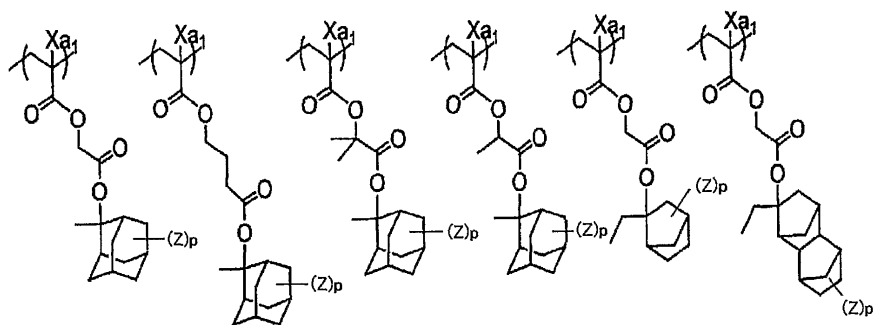
[0097]



[0098]

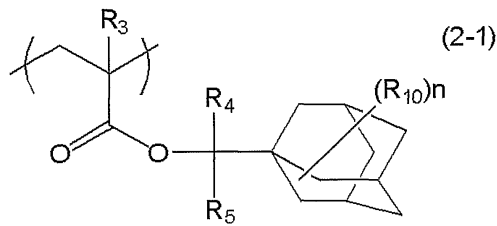


[0099]



[0100]

[0101] 일반식(AT)로 나타내어지는 반복단위는 이하의 일반식(2-1)로 나타내어지는 반복단위가 바람직하다:



[0102]

[0103] 일반식(2-1)에 있어서, R_3 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고, 그것의 구체예는 일반식(AT)의 X_{a1} 의 것과 동일하다.

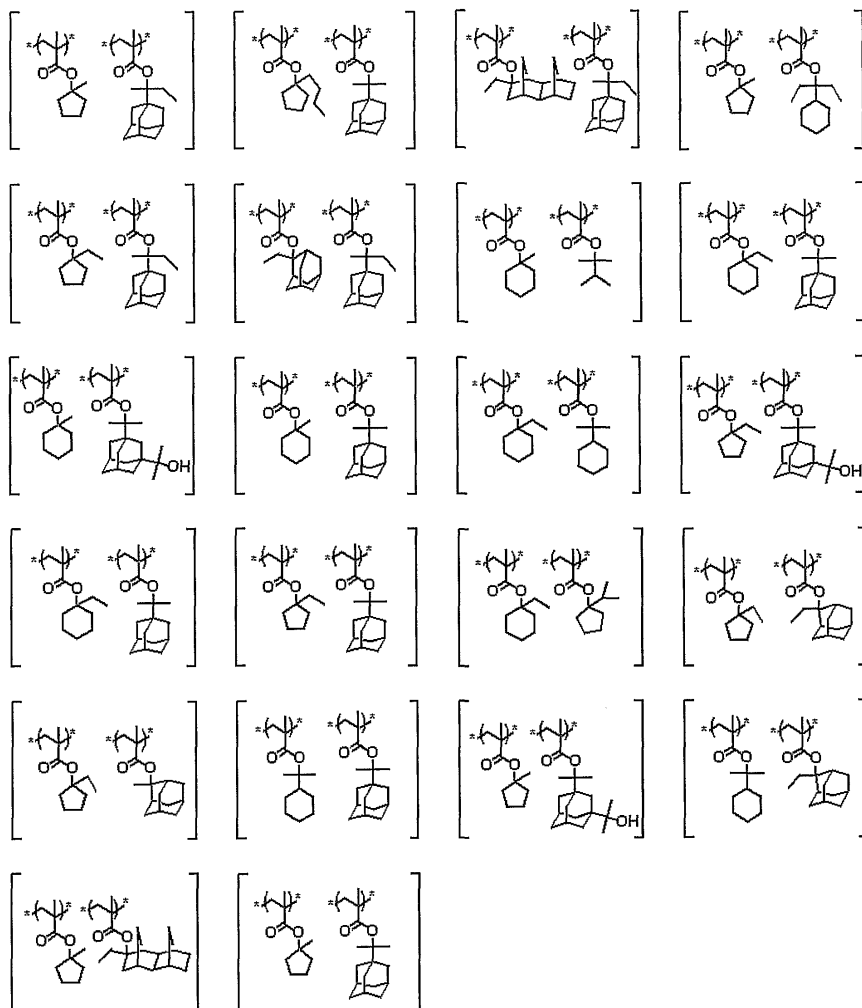
[0104] R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타내고, 그것의 구체예는 일반식(AT)의 R_{x1} 및 R_{x2} 의 것과 동일하다.

[0105] R_{10} 은 극성기를 함유하는 치환기를 나타낸다. R_{10} 이 복수로 존재하는 경우에 있어서, 이들은 같거나 달라도 좋다. 극성기를 함유하는 치환기는 예컨대, 히드록실기, 시아노기, 아미노기, 알킬아미드기, 술폰 아미드기 또는 이들 기 중 어느 하나를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기이고, 바람직하게는 히드록실기, 시아노기, 아미노기, 알킬아미드기 또는 술폰아미드기를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기이고, 더욱 바람직하게는 히드록실기를 갖는 알킬기이며, 가장 바람직하게는 히드록실기를 갖는 분기상 알킬기이다.

[0106] R_{10} 은 $-C(R_4')(R_5')-OH$ 로 나타내어지는 부분 구조를 나타내는 것이 더욱 바람직하다. R_4' 및 R_5' 는 일반식(2-1)의 R_4 및 R_5 와 동일한 의미를 갖는다. 바람직하게는, R_4' 및 R_5' 가 모두 알킬기(바람직하게는 1~3개의 탄소수를 가짐)이고, 더욱 바람직하게는 R_4' 및 R_5' 가 모두 메틸기이다.

[0107] n 은 0~15의 정수를 나타낸다. n 은 0~2가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0108] 상기 수지(A)가 산분해성 반복단위를 조합하여 사용하는 경우에 있어서, 상기 조합의 바람직한 예는 이하를 포함한다.



[0109]

[0110]

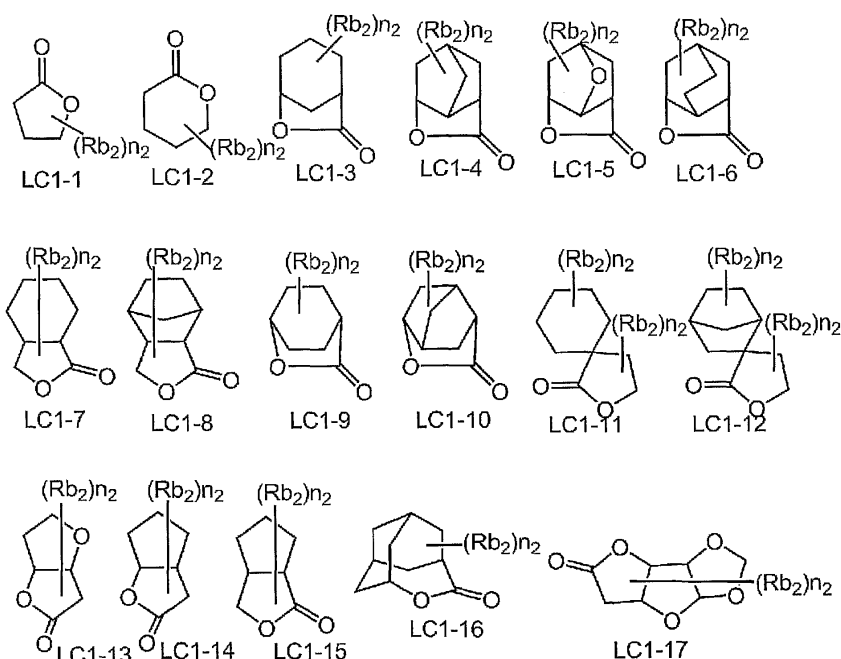
상기 수지(A)는 락톤기, 히드록실기, 시아노기 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 반복단위를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0111]

상기 수지(A)는 락톤기를 갖는 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0112]

상기 락톤기에 관하여, 락톤 구조를 갖는 한 어떠한 기를 사용해도 좋지만, 상기 락톤 구조는 5~7원환 락톤 구조가 바람직하고, 5~7원환 락톤 구조에 비시클로 또는 스피로 구조를 형성하는 형태로 다른 환 구조가 축환하는 구조가 바람직하다. 상기 수지는 하기 일반식(LC1-1)~(LC1-17) 중 어느 하나로 나타내어지는 락톤 구조를 갖는 반복단위를 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 락톤 구조가 상기 주쇄에 직접 결합해도 좋다. 이들 락톤 구조 중에, (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13), (LC1-14) 및 (LC1-17)이 바람직하다. 특정 락톤 구조를 사용함으로써, 라인 엡지 러프니스 및 현상 결함이 향상된다.



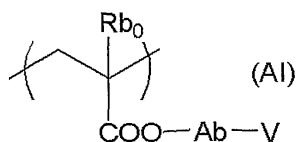
[0113]

[0114]

상기 락톤 구조 부분은 치환기(Rb₂)를 가져도 갖지 않아도 좋다. 상기 치환기(Rb₂)의 바람직한 예는 1~8개의 탄소수를 갖는 알킬기, 4~7개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기, 1~8개의 탄소수를 갖는 알콕시기, 2~8개의 탄소수를 갖는 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기 및 산분해성기를 포함한다. 이들 중에, 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기, 시아노기 및 산분해성기가 더욱 바람직하다. n₂는 0~4의 정수를 나타낸다. n₂가 2 이상의 정수인 경우, 상기 락톤 구조의 존재하에서 복수의 치환기(Rb₂)는 같거나 달라도 좋고, 또한, 복수의 치환기(Rb₂)는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

[0115]

일반식(LC1-1)~(LC1-17) 중 어느 하나로 나타내어지는 락톤 구조를 갖는 상기 반복단위는 하기 일반식(AI)로 나타내어지는 반복단위를 포함한다.



[0116]

[0117]

일반식(AI)에 있어서, Rb_0 는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기를 나타낸다. 상기 Rb_0 의 알킬기가 가져도 좋은 상기 치환기의 바람직한 예는 히드록실기 및 할로젠 원자를 포함한다. 상기 Rb_0 의 할로젠 원자는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 포함한다. Rb_0 은 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0118]

Ab는 단일결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2가 연결기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기 또는 이것의 조합을 포함하는 2가 연결기를 나타내고, 바람직하게는 단일결합 또는 $-Ab_1-CO_2-$ 로 나타내어지는 2가 연결기이다.

[0119]

Ab₁은 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 단환 또는 다환의 시클로알킬렌기를 나타내고, 메틸렌기, 에틸렌기, 시클로헥실렌기, 아다만틸렌기 또는 노르보르닐렌기가 바람직하다.

[0120]

V는 일반식(LC1-1)~(LC1-17) 중 어느 하나로 나타내어지는 구조를 갖는 기를 나타낸다.

[0121]

락톤기를 갖는 상기 반복단위는 통상 광학 이성체를 갖지만, 어떠한 광학 이성체를 사용해도 좋다. 하나의 광학 이성체를 단독으로 사용해도 좋고 또는 복수의 광학 이성체의 혼합을 사용해도 좋다. 주로 하나의 광학 이성체를 사용하는 경우에 있어서, 그것의 광학순도(ee)는 90 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95 이상이다.

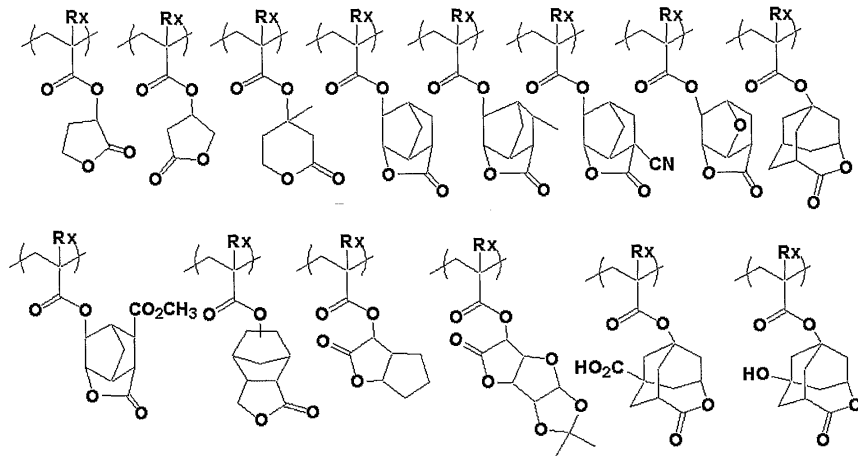
[0122]

락톤기를 갖는 상기 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 10~70몰%가 바람직하고, 더욱

바람직하게는 20~50몰%, 가장 바람직하게는 30~50몰%이다.

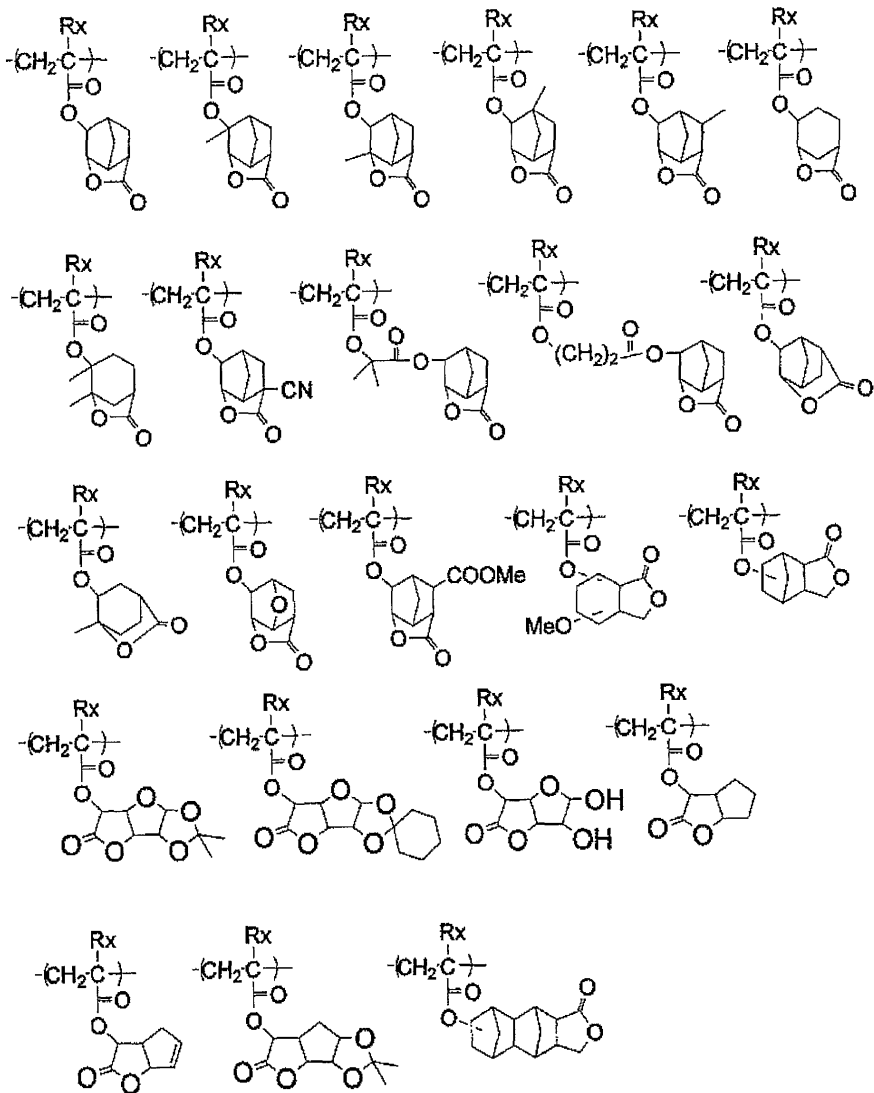
[0123]

상기 락톤기를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 상기 구체예에 있어서, Rx는 H, CH₃, CH₂OH 또는 CF₃을 나타낸다.



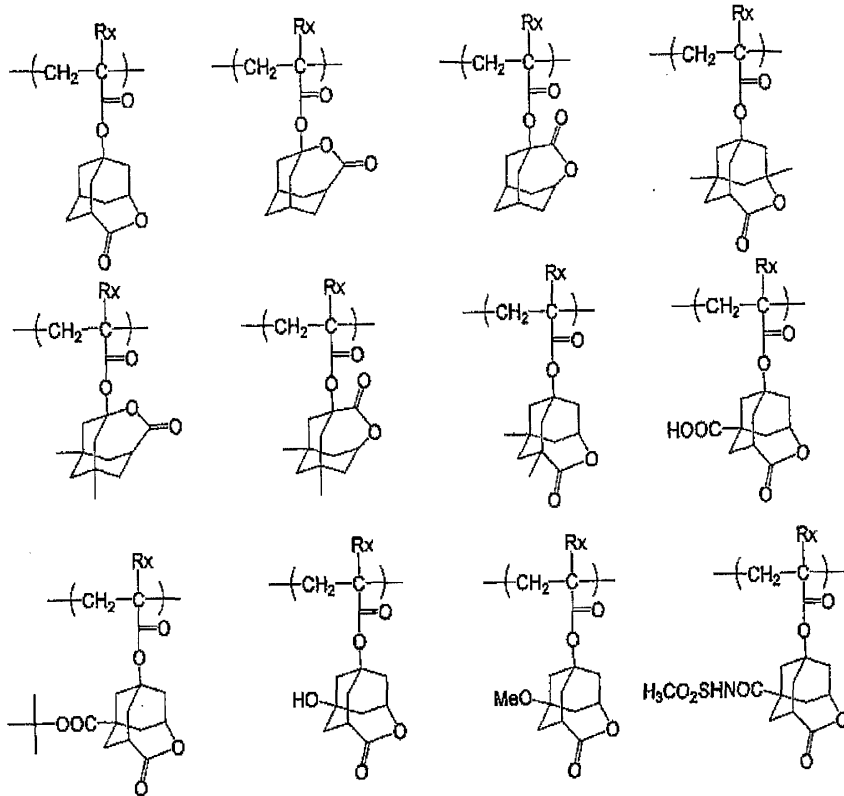
[0124]

(일반식에 있어서, Rx는 H, CH₃, CH₂OH 또는 CF₃이다.)



[0125]

(일반식에 있어서, Rx는 H, CH₃, CH₂OH 또는 CF₃이다.)

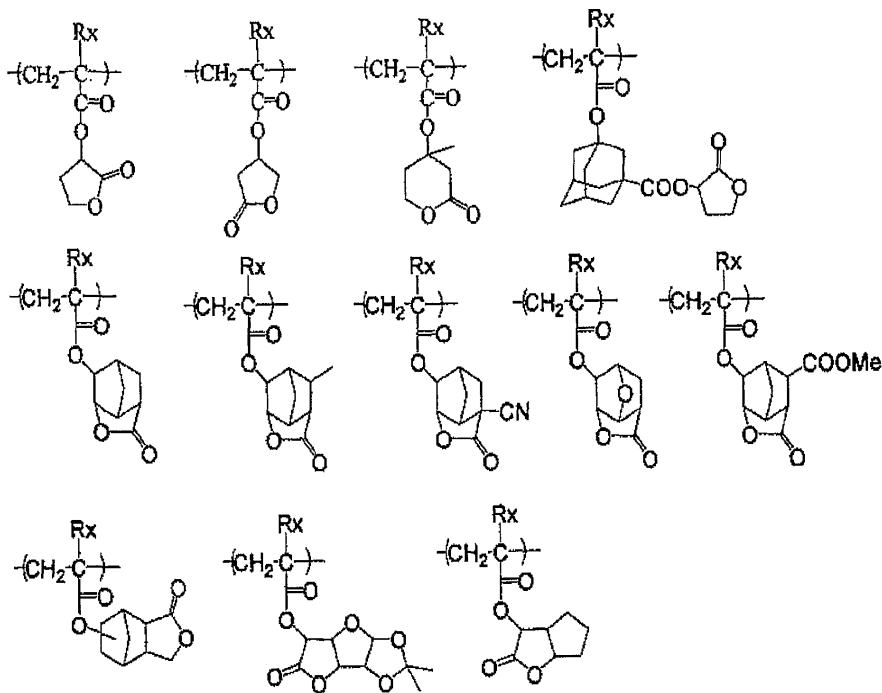


[0126]

[0127]

특히 바람직한 상기 락톤기를 갖는 반복단위는 이하에 나타낸 반복단위를 포함한다. 최적인 락톤기를 선택함으로써, 패틴 프로파일 및 등 밀도 바이어스(iso/dense bias)에 대한 성능이 향상된다.

(일반식에 있어서, Rx는 H, CH₃, CH₂OH 또는 CF₃이다.)



[0128]

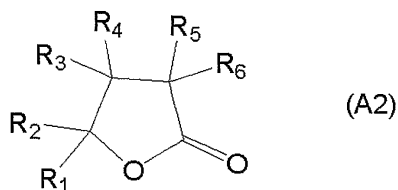
[0129]

상기 수지(A)는 락톤 구조를 갖고 동일한 반복단위 중 어느 위치 상에 시아노기를 갖는 반복단위 (A1)를 함유하는 것도 바람직하다.

[0130]

상기 반복단위 (A1)의 락톤 구조는 예컨대, 4~15원환 락톤 구조를 포함한다. 극성 및 안정성의 관점에서, 상기

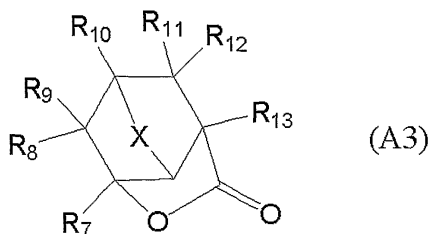
[0134] 상기 반복단위 (A1)의 바람직한 실시형태는 하기 일반식(A2)로 나타내어지는 상기 락톤 구조를 갖는 반복단위이다:



[0135]

[0136] 일반식(A2)에 있어서, $R_1 \sim R_6$ 은 각각 독립적으로 수지 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, $R_1 \sim R_6$ 중 적어도 하나는 시아노기 또는 시아노기 함유 치환기를 나타내고, $R_1 \sim R_6$ 중 적어도 2개는 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋다. $R_1 \sim R_6$ 중 적어도 하나는 상기 수지 주쇄와의 연결기를 포함한다.

[0137] 상기 반복단위 (A1)의 다른 바람직한 실시형태는 하기 일반식(A3)으로 나타내어지는 상기 락톤 구조를 갖는 반복단위이다:



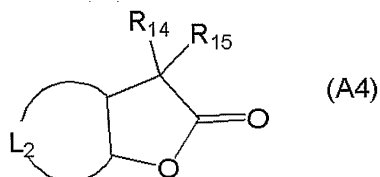
[0138]

[0139] 일반식(A3)에 있어서, $R_7 \sim R_{13}$ 은 각각 독립적으로 수지 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, $R_7 \sim R_{13}$ 중 적어도 2개는 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋다.

[0140] X는 $-O-$, $-S-$, $-N(R^N)_2-$ 또는 $-(CH_2)_n-$ 을 나타내고, 여기서, R^N 은 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, n은 1 또는 2를 나타낸다.

[0141] 여기서, $R_7 \sim R_{13}$ 및 X 중 적어도 하나는 시아노기 또는 시아노기 함유 치환기이다. $R_7 \sim R_{13}$ 및 X 중 적어도 하나는 상기 수지 주쇄와의 연결기를 포함한다.

[0142] 일반식(A2)로 나타내어지는 상기 락톤 구조를 갖는 상기 반복단위의 바람직한 실시형태는 하기 일반식(A4)로 나타내어지는 상기 락톤 구조를 갖는 반복단위이다:



[0143]

[0144] 일반식(A4)에 있어서, R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 상기 수지 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

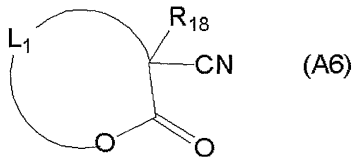
[0145] L_2 는 환 구조를 형성하기 위한 연결기를 나타내고, 상기 수지 주쇄와의 연결기는 L_2 에 치환되어도 좋다.

[0146] R_{14} , R_{15} 및 L_2 중 적어도 2개는 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋다.

[0147] 여기서, R_{14} , R_{15} 및 L_2 중 적어도 하나는 시아노기 또는 시아노기 함유 치환기이다. R_{14} , R_{15} 및 L_2 중 적어도 하나는 상기 수지 주쇄와의 연결기를 포함한다.

[0148] 상기 반복단위 (A1)의 바람직한 실시형태는 하기 일반식(A6)으로 나타내어지는 상기 락톤 구조를 갖는 반복단위

이다:

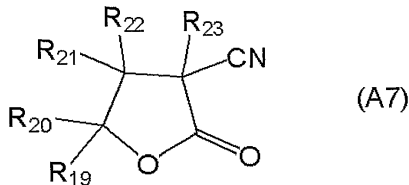


일반식(A6)에 있어서, R₁₈은 상기 수지 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

L₁은 상기 락톤환의 2-위치의 탄소 원자와 상기 락톤환의 산소 원자를 연결하여 락톤환 구조를 형성하기 위한 연결기를 나타내고, 상기 수지 주쇄와의 연결기는 L₂에 치환되어도 좋다.

R₁₈ 및 L₁이 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋다. R₁₈ 및 L₁ 중 적어도 하나는 상기 수지 주쇄와의 연결기를 포함한다.

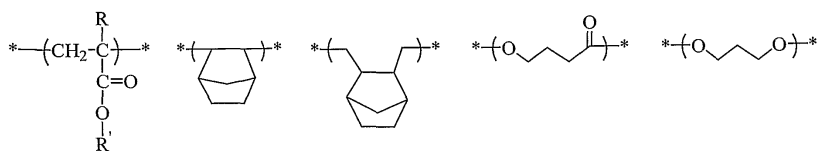
일반식(A6)으로 나타내어지는 상기 락톤 구조를 갖는 반복단위의 바람직한 실시형태는 하기 일반식(A7)로 나타내어지는 상기 락톤 구조를 갖는 반복단위이다:



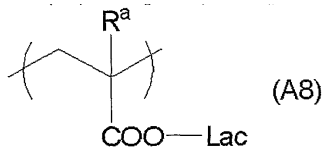
일반식(A7)에 있어서, R₁₉~R₂₃은 각각 독립적으로 상기 수지 주쇄와의 연결기, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R₁₉~R₂₃ 중 적어도 2개는 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋다. R₁₉~R₂₃ 중 적어도 하나는 상기 수지 주쇄와의 연결기를 포함한다.

일반식(A2)~(A4), (A6) 및 (A7)에 있어서, 상기 수지 주쇄와의 연결기의 예는 알킬렌기, 단환 또는 다환의 치환식 탄화수소 구조를 갖는 2가 연결기, 에테르기, 에스테르기(-CO₂-), 카르보닐기 및 그것의 조합을 포함하는 2가 연결기를 포함한다. 상기 수지 주쇄와의 연결기는 에스테르기(-CO₂-) 또는 -CO₂-Ab₁-CO₂-로 나타내어지는 2가 연결기가 바람직하다. Ab₁은 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기 또는 단환 또는 다환의 시클로알킬렌기를 나타내고, 메틸렌기, 에틸렌기, 시클로헥실렌기, 아다만틸기 또는 노르보르닐렌기가 바람직하다.

일반식(A2)~(A4), (A6) 및 (A7)에 있어서, 상기 수지 주쇄와의 연결기가 결합된 상기 수지 주쇄의 구조의 예는 이하에 나타낸 구조를 포함한다. 상기 구조에 있어서, 별표(*)는 반복단위를 형성하기 위한 결합 위치이고 R 및 R'는 임의의 치환기이다. 상기 수지 주쇄의 구조에서의 임의의 수소 원자는 일반식(A2)~(A4), (A6) 및 (A7)에 존재하는 상기 수지 주쇄와 연결하기 위한 연결기로 치환된다.



상기 수지(A)의 반복단위를 형성하기 위한 결합 위치는 에틸렌성 이중결합으로부터 유래되는 반복단위의 결합 위치가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 아크릴산 유도체로부터 유래되는 반복단위의 결합 위치이다. 일반식(A2)~(A4), (A6) 및 (A7)로 나타내어지는 상기 락톤 구조를 갖는 반복단위의 더욱 바람직한 실시형태는 하기 일반식(A8)로 나타내어지는 반복단위이다:



[0160]

[0161] 일반식(A8)에 있어서, R^a 는 수소 원자 또는 치환기를 가져도 좋은 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기를 나타낸다.

[0162] Lac는 일반식(A2)~(A4), (A6) 및 (A7) 중 어느 하나로 나타내어지는 락톤 구조를 나타낸다.

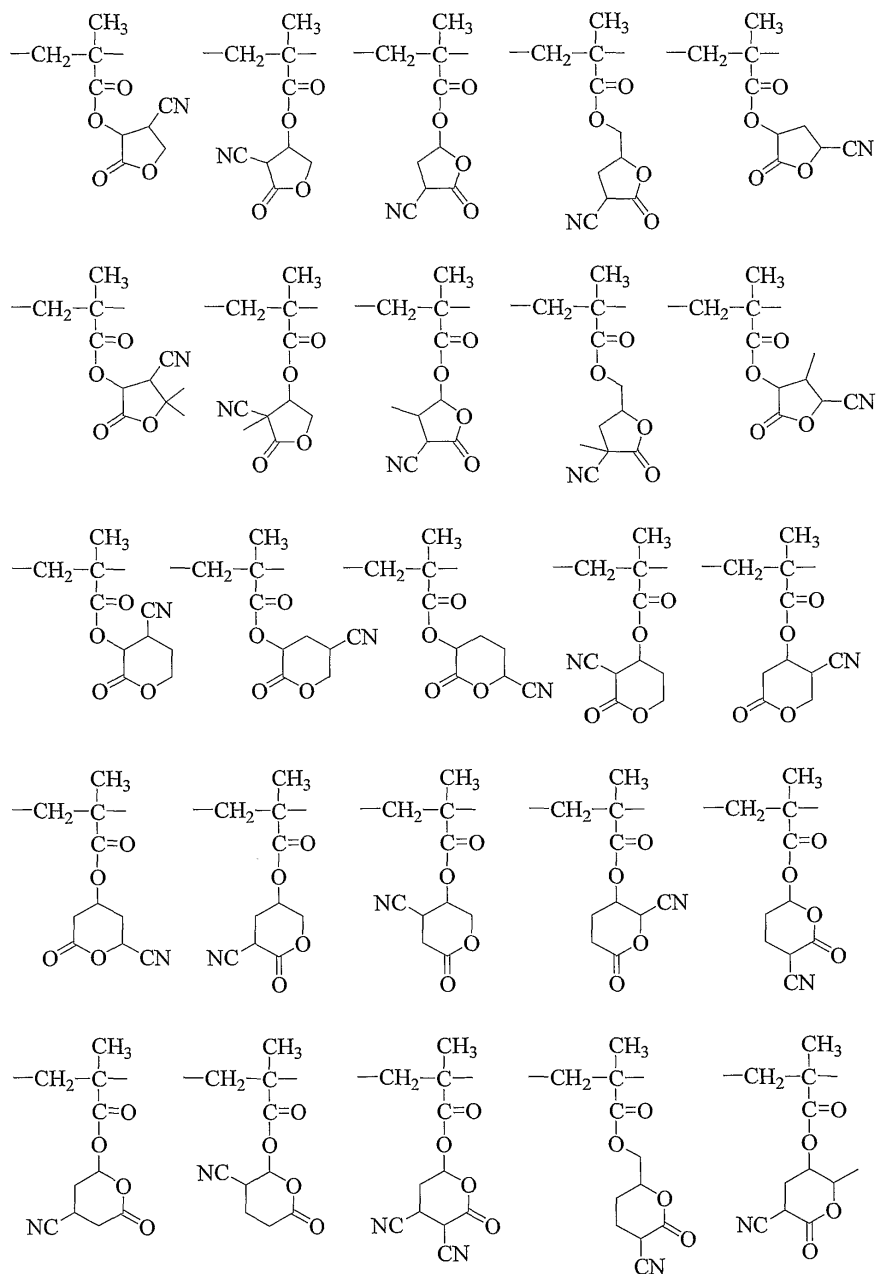
[0163] 일반식(A2)~(A4), (A6) 및 (A7)에 있어서, 상기 치환기의 예는 시아노기 이외에, 일반식(A8)로부터 상기 Lac기를 제거한 후의 잔기 및 상기 잔기와 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 카르보닐기 또는 옥시기를 결합함으로써 형성된 기를 포함한다. 상기 치환기는 시아노기 등의 치환기를 더 가져도 좋다.

[0164] 일반식(A2)~(A4), (A6) 및 (A7)에 있어서, 적어도 2개의 치환기가 서로 결합함으로써 형성되는 환 구조의 예는 5 또는 6원환을 포함한다. 상기 환 구조는 시아노기 등의 치환기를 더 가져도 좋다.

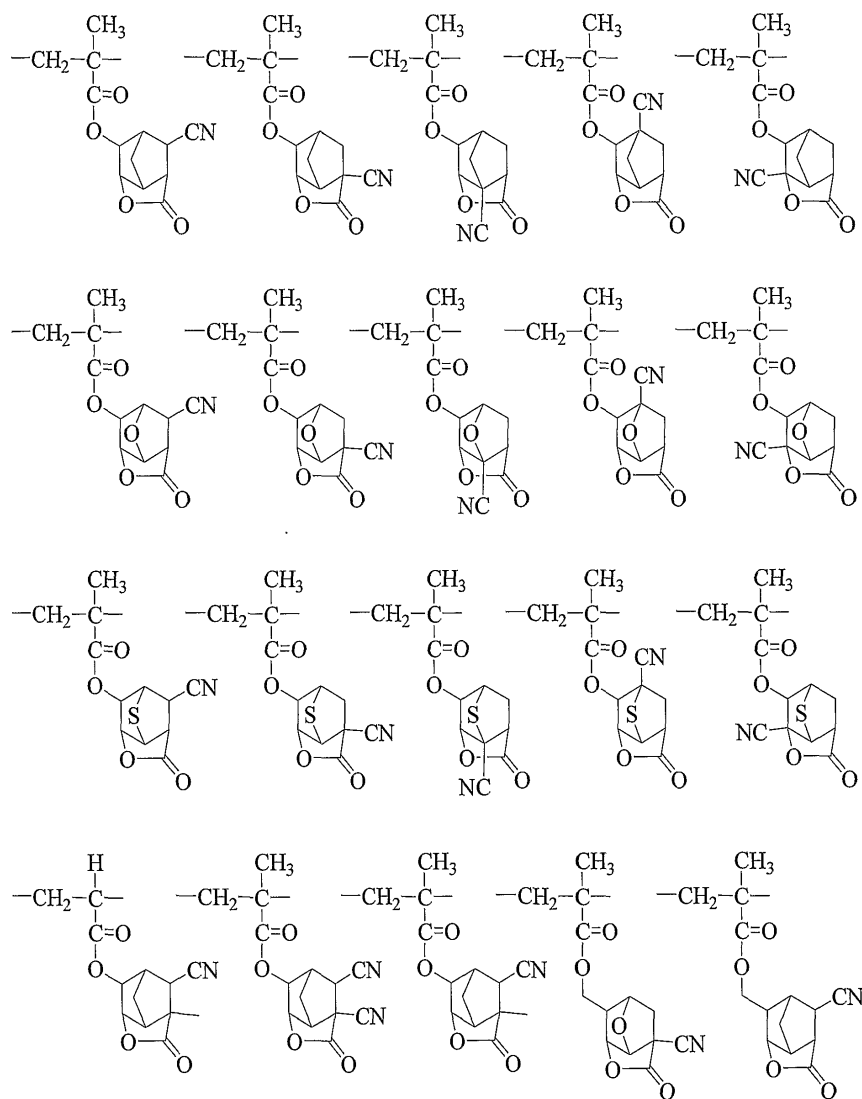
[0165] 일반식(A4)에 있어서, L_2 에 의해서 형성되는 상기 환 구조의 예는 노르보르난 구조를 포함한다. 상기 환 구조는 시아노기 등의 치환기를 더 가져도 좋고 결합 위치를 가져도 좋다.

[0166] 시아노 락톤기를 갖는 상기 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 10~70몰%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.

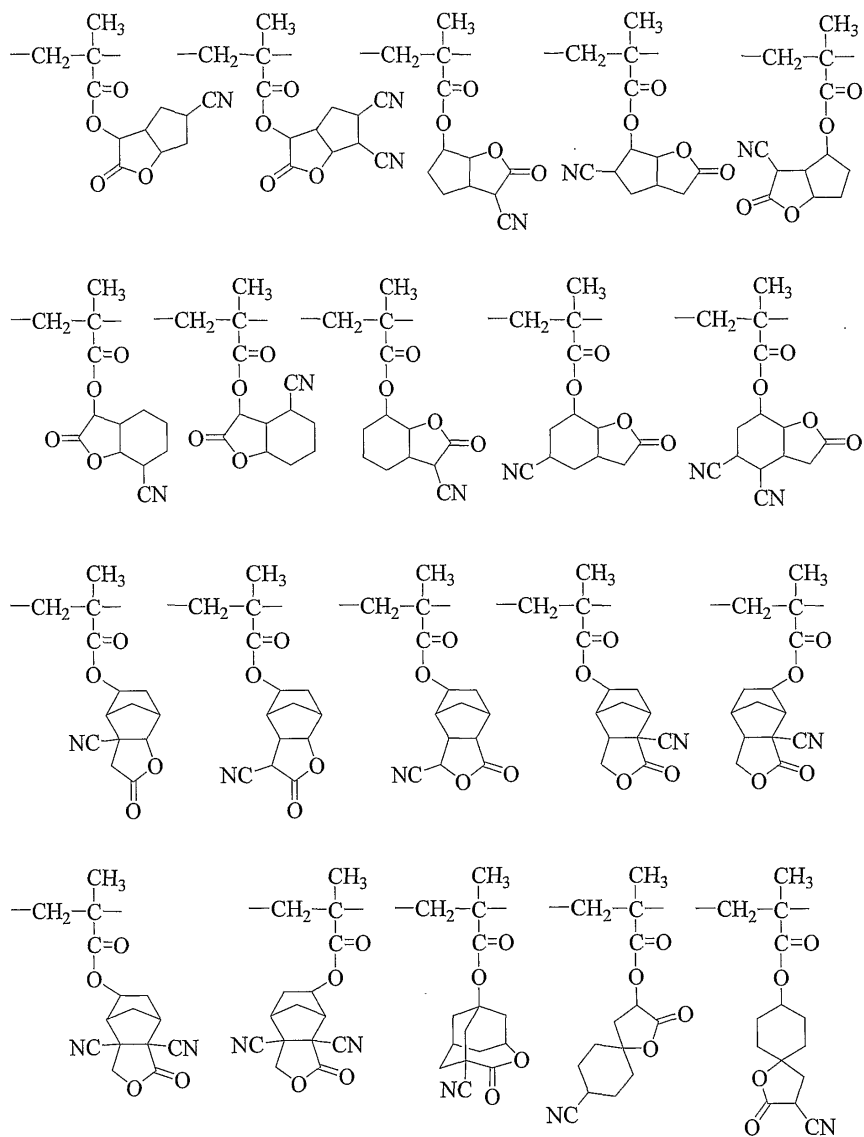
[0167] 일반식(A1)로 나타내어지는 상기 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 구체예에 있어서, 상기 메틸기는 수소 원자이어도 좋다.



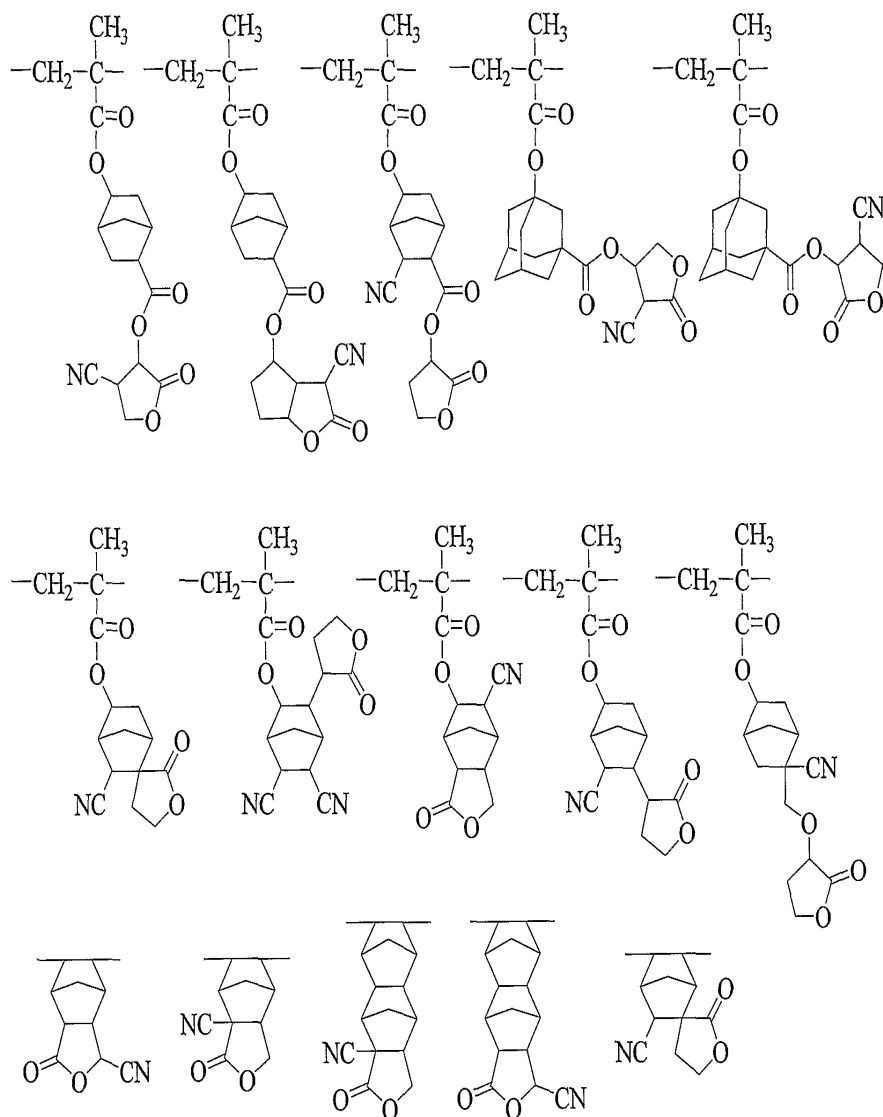
[0168]



[0169]



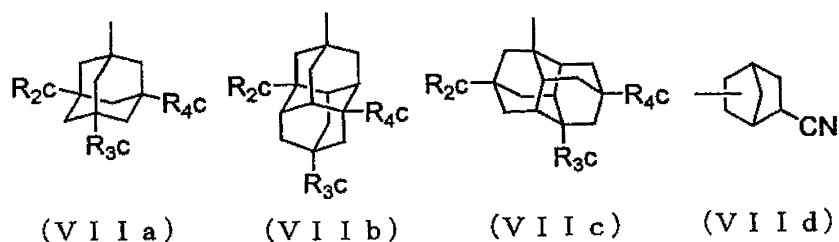
[0170]



[0171]

[0172]

상기 산분해성기를 갖는 반복단위 및 상술된 락톤 구조를 갖는 반복단위 이외에, 상기 수지(A)는 히드록실기 또는 시아노기를 갖는 반복단위를 더 함유하는 것이 바람직하다. 이 반복단위 때문에, 기관에 대한 밀착성 및 현상액 중에서의 친화성이 향상된다. 상기 히드록실기 또는 시아노기를 갖는 반복단위는 히드록실기 또는 시아노기로 치환되는 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위가 바람직하다. 상기 히드록실기 또는 시아노기로 치환되는 지환식 탄화수소 구조의 지환식 탄화수소 구조는 아다만틸기, 디아만틸기 또는 노르보르난기가 바람직하다. 히드록실기 또는 시아노기로 치환되는 상기 지환식 탄화수소 구조는 하기 일반식(VIIa)~(VIId) 중 어느 하나로 나타내어지는 부분 구조가 바람직하다:



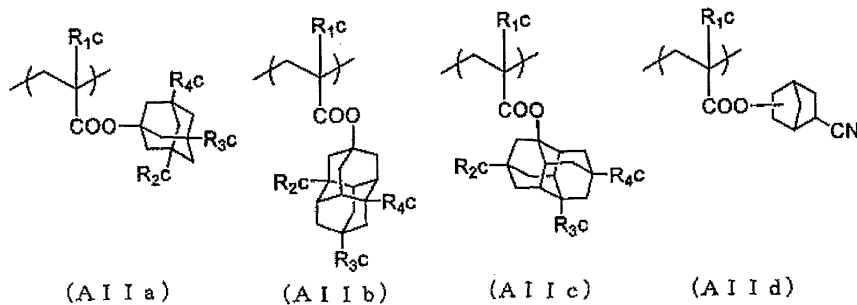
[0173]

[0174]

일반식(VIIa)~(VIIc)에 있어서, R_{2c} ~ R_{4c} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록실기 또는 시아노기를 나타내고, 단, R_{2c} ~ R_{4c} 중 적어도 하나는 히드록실기 또는 시아노기를 나타낸다. R_{2c} ~ R_{4c} 중 적어도 1개 또는 2개가 히드록실기이고 나머지가 수소 원자인 구조가 바람직하다. 일반식(VIIa)에 있어서, R_{2c} ~ R_{4c} 중 적어도 2개가 히드록

실기이고 나머지가 수소 원자인 것이 더욱 바람직하다.

[0175] 상기 일반식(VIIa)~(VIId) 중 어느 하나로 나타내어지는 부분 구조를 갖는 반복단위는 하기 일반식(VIIa)~(VIId)로 나타내어지는 반복단위를 포함한다:



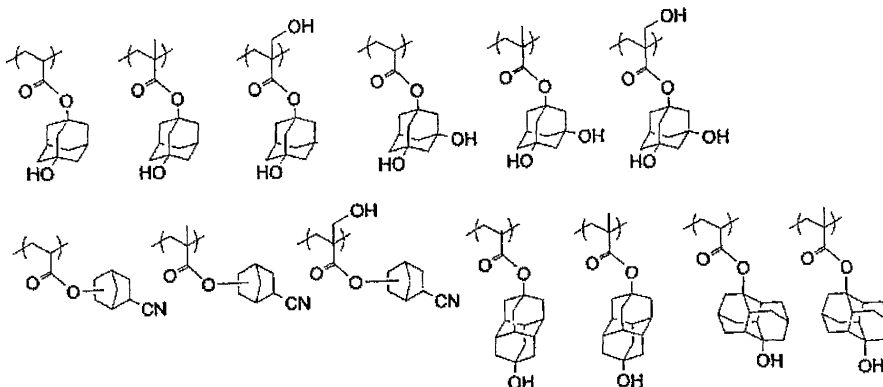
[0176]

[0177] 일반식(VIIa)~(VIId)에 있어서, R_1C 는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기를 나타낸다.

[0178] $R_2C \sim R_4C$ 는 일반식(VIIa)~(VIIc)의 $R_2C \sim R_4C$ 와 동일한 의미를 갖는다.

[0179] 상기 히드록실기 또는 시아노기로 치환되는 치환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 5~40몰%가 바람직하고, 5~30몰%가 더욱 바람직하며, 0~25몰%가 가장 바람직하다.

[0180] 상기 히드록실기 또는 시아노기를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.



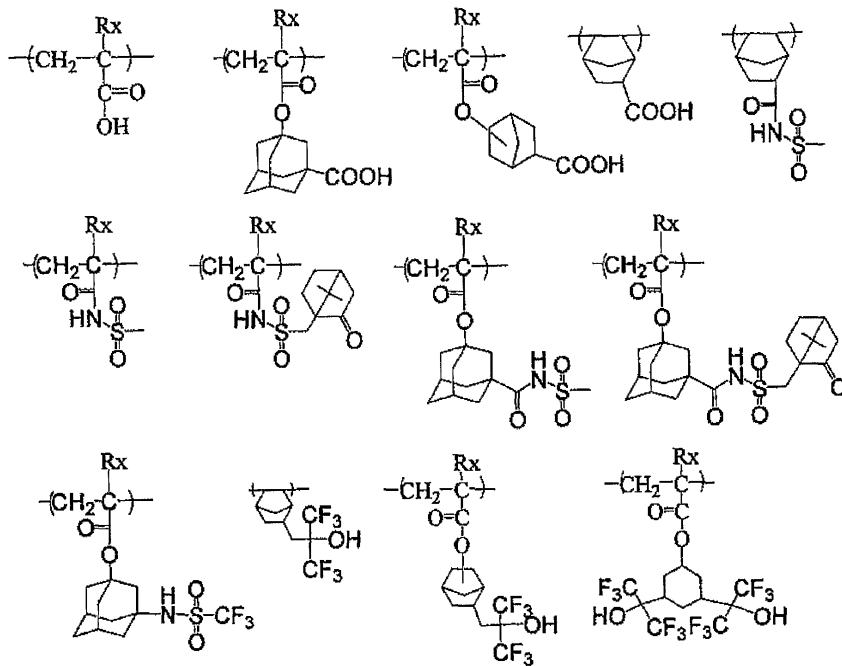
[0181]

[0182] 상기 수지(A)는 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 알칼리 가용성기는 카르복실기, 술폰아미드기, 술폰닐이미드기, 비술폰닐이미드기 및 α -위치가 전자 흡인성기로 치환된 헥사플루오로이소프로판올기 등의 지방족 알콜을 포함한다. 카르복실기를 갖는 반복단위가 더욱 바람직하다. 상기 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위를 함유함으로써, 콘택트 홀을 형성하는 용도에 있어서 해상도가 증가한다. 알칼리 가용성기를 갖는 상기 반복단위에 관하여, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위 등의 알칼리 가용성기가 상기 수지 주쇄와 직접 결합된 반복 단위, 연결기를 통하여 알칼리 가용성기가 상기 수지 주쇄와 결합된 반복 단위 및 중합시에 알칼리 가용성기 함유 중합 개시제 또는 연쇄이동제를 사용함으로써 상기 폴리머 쇄의 말단에 알칼리 가용성기가 도입된 반복단위의 모두가 바람직하다. 상기 연결기는 단환 또는 다환의 환상 탄화수소 구조를 가져도 좋다. 특히, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위가 바람직하다.

[0183] 상기 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 0~20몰%가 바람직하고, 3~15몰%가 더욱 바람직하며, 5~10몰%가 가장 바람직하다.

[0184] 상기 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.

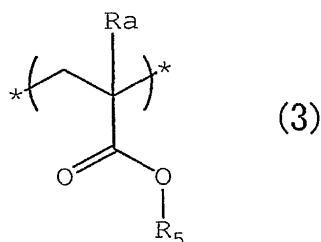
(일반식에 있어서, Rx는 H, CH₃, CF₃ 또는 CH₂OH이다.)



[0185]

[0186] 상기 락톤기, 히드록실기, 시아노기 및 알칼리 가용성기로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 반복단위는 락톤기, 히드록실기, 시아노기 및 알칼리 가용성기로부터 선택된 적어도 2개의 기를 갖는 반복단위가 더욱 바람직하고, 더욱더 바람직하게는 시아노기 및 락톤기를 갖는 반복단위이고, 가장 바람직하게는 시아노기가 상기 (LCI-4)의 락톤 구조에 치환된 구조를 갖는 반복단위이다.

[0187] 본 발명에 사용되는 수지(A)는 극성기를 갖지 않는 지환식 탄화수소 구조를 갖고 산분해성을 나타내지 않는 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 반복단위를 함유함으로써, 액침 노광시에 상기 레지스트 막에서 상기 액침액으로의 저분자 성분의 용해를 감소할 수 있다. 상기 반복단위는 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 반복단위를 포함한다:



[0188]

[0189] 일반식(3)에 있어서, R₅는 적어도 하나의 환상 구조를 갖고 히드록실기와 시아노기를 모두 갖지 않는 탄화수소기를 나타낸다.

[0190] Ra는 수소 원자, 알킬기 또는 -CH₂-O-Ra₂기를 나타내고, 여기서, Ra₂는 수소 원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다. Ra는 수소 원자, 메틸기, 히드록시메틸기 또는 트리플루오로메틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0191] R₅에 의해 소유되는 상기 환상 구조는 단환상 탄화수소기 및 다환상 탄화수소기를 포함한다. 상기 단환상 탄화수소기의 예는 3~12개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기 및 3~12개의 탄소수를 갖는 시클로알케닐기를 포함한다. 상기 단환상 탄화수소기는 3~7개의 탄소수를 갖는 단환상 탄화수소기가 바람직하다.

[0192] 상기 다환상 탄화수소기는 환 집합 탄화수소기 및 가교 환상 탄화수소기를 포함한다. 상기 가교 환상 탄화수소환의 예는 이환상 탄화수소 환, 삼환상 탄화수소 환 및 사환상 탄화수소 환을 포함한다. 상기 가교 환상 탄화수소환은 축합 환상 탄화수소환(예컨대, 복수의 5~8원 시클로알칸 환을 축합함으로써 형성된 축합 환)도 포함한다.

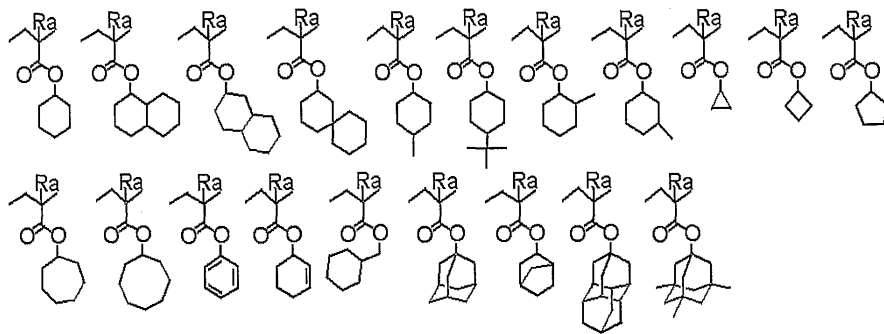
다. 상기 가교 환상 탄화수소환을 노르보르닐기 또는 아다만틸기가 바람직하다.

[0193] 이러한 지환식 탄화수소기는 치환기를 가져도 좋고, 상기 치환기의 바람직한 예는 할로젠 원자, 알킬기, 보호기로 보호된 히드록실기 및 보호기로 보호된 아미노기를 포함한다. 상기 할로젠 원자는 브롬 원자, 염소 원자 또는 불소 원자가 바람직하고, 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 부틸기 또는 tert-부틸기가 바람직하다. 상기 알킬기는 치환기를 더 가져도 좋고, 상기 알킬기가 더 가져도 좋은 상기 치환기는 할로젠 원자, 알킬기, 보호기로 보호된 히드록실기 및 보호기로 보호된 아미노기를 포함한다.

[0194] 상기 보호기의 예는 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 치환 메틸기, 치환 에틸기, 알콕시카르보닐기 및 아랄킬옥시카르보닐기를 포함한다. 예컨대, 상기 알킬기는 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기가 바람직하고, 상기 치환 메틸기는 메톡시메틸기, 메톡시티오메틸기, 벤질옥시메틸기, tert-부톡시메틸기 또는 2-메톡시에톡시메틸기가 바람직하고, 상기 치환 에틸기는 1-에톡시에틸기 또는 1-메틸-1-메톡시에틸기가 바람직하고, 상기 아실기는 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 발레릴기 및 피발로일기 등의 1~6개의 탄소수를 갖는 지방족 아실기가 바람직하며, 상기 알콕시카르보닐기는 2~4개의 탄소수를 갖는 알콕시카르보닐기가 바람직하다.

[0195] 극성기를 갖지 않는 지환식 탄화수소 구조를 갖고 산분해성을 나타내지 않는 상기 반복단위의 함량은 상기 수지(A)의 전체 반복단위에 대하여 0~40몰%가 바람직하고, 0~20몰%가 더욱 바람직하다.

[0196] 극성기를 갖지 않는 지환식 탄화수소 구조를 갖고 산분해성을 나타내지 않는 상기 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 일반식에 있어서, Ra는 H, CH₃, CH₂OH 또는 CF₃을 나타낸다.



[0197]

[0198] 상기 수지(A)는 상술된 반복구조단위 이외에, 드라이 에칭 내성, 표준 현상액에 대한 적성, 기판에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일 및 해상도, 내열성 및 감도 등의 상기 레지스트의 일반적으로 요구되는 특성을 조절하기 위해서 각종 반복구조단위를 함유해도 좋다.

[0199] 이러한 반복구조단위의 예는 이하의 모노머에 상당하는 반복구조단위를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0200] 이러한 반복구조단위 때문에, 상기 수지(A)의 요구되는 성능, 특히, 이하의 것들을 미세하게 조절할 수 있다.

[0201] (1) 코팅 용제에 대한 용해성

[0202] (2) 막 형성성(유리 전이점)

[0203] (3) 알칼리 현상성

[0204] (4) 막 손실(친수성, 소수성 또는 알칼리 가용성기의 선택)

[0205] (5) 기판에 대한 미노광부의 밀착성

[0206] (6) 드라이 에칭 내성

[0207] 상기 모노머의 예는 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴 화합물, 비닐에테르류 및 비닐 에스테르류로부터 선택된 부가 중합성 불포화 결합을 1개 갖는 화합물을 포함한다.

[0208] 이들 이외에, 상술된 각종 반복구조단위에 상당하는 상기 모노머와 공중합가능한 부가 중합성 불포화 화합물이 공중합되어도 좋다.

[0209] 상기 수지(A)에 있어서, 함유된 각각의 반복구조단위의 몰비는 레지스트의 드라이 에칭 내성, 표준 현상액에 대한 적성, 기판에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일 및 해상도, 내열성 및 감도 등의 상기 레지스트의 일반적으로

요구되는 성능을 조절하기 위해서 적절하게 결정된다.

- [0210] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물을 ArF 노광용으로 사용하는 경우에 있어서, 상기 수지(A)는 ArF광에 대한 투명성의 관점에서 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0211] 또한, 상기 수지(A)는 후술하는 소수성 수지(HR)와의 상용성의 관점에서 불소 원자와 규소 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0212] 상기 수지(A)는 반복단위가 모두 (메타)아크릴레이트계 반복단위로 구성되는 수지가 바람직하다. 이 경우에 있어서, 상기 반복단위는 모두 메타아크릴레이트계 반복단위이어도 좋고, 아크릴레이트계 반복단위이어도 좋고 또는 모두가 메타아크릴레이트계 반복단위 및 아크릴레이트계 반복단위를 포함해도 좋지만, 상기 아크릴레이트계 반복단위의 함량은 전체 반복단위에 대하여 50몰% 이하가 바람직하다. 상기 수지는 일반식(AT)로 나타내어지는 산분해성기 함유 (메타)아크릴레이트계 반복단위의 20~50몰%, 락톤기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 반복단위의 20~50몰%, 히드록실기 또는 시아노기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트계 반복단위의 5~30몰% 및 다른 (메타)아크릴레이트계 반복단위의 0~20몰%를 함유하는 공중합 폴리머가 더욱 바람직하다.
- [0213] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물이 KrF 엑시머 레이저광, 전자빔, X-선, 또는 50nm 이하의 파장에서 고에너지빔(예컨대, EUV)으로 조사되는 경우에 있어서, 상기 수지(A)는 일반식(AT)로 나타내어지는 상기 반복단위 이외에, 히드록시스티렌계 반복단위를 더 함유하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 히드록시스티렌계 반복단위, 산분해성기로 보호된 히드록시스티렌계 반복단위 및 3차 알킬(메타)아크릴레이트 등의 산분해성 반복단위이다.
- [0214] 산분해성기를 갖는 상기 반복단위의 바람직한 예는 tert-부톡시카르보닐옥시스티렌, 1-알콕시에톡시스티렌 또는 3차 알킬(메타)아크릴레이트로 구성되는 반복단위를 포함한다. 2-알킬-2-아다만틸(메타)아크릴레이트 또는 디알킬(1-아다만틸)메틸(메타)아크릴레이트로 구성되는 반복단위가 더욱 바람직하다.
- [0215] 상기 수지(A)는 통상의 방법(예컨대, 라디칼 중합)에 의해서 합성될 수 있다. 일반적인 상기 합성 방법의 예는 용제에 모노머중 및 개시제를 용해시키고 상기 용액을 가열함으로써 중합을 행하는 배치 중합 방법 및 가열된 용제에 모노머중 및 개시제를 함유하는 용액을 1~10시간에 걸쳐서 적하 첨가하는 적하 중합 방법을 포함한다. 적하 중합 방법이 바람직하다. 상기 반응 용제의 예는 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필 에테르 등의 에테르류, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 에틸 아세테이트 등의 에스테르 용제, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드 등의 아미드 용제 및 후술하는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 시클로헥사논 등의 본 발명의 조성물을 용해시킬 수 있는 용제를 포함한다. 상기 중합은 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 사용되는 용제와 동일한 용제를 사용하여 행하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 용제의 사용에 의해서, 보존시에 입자의 발생을 억제할 수 있다.
- [0216] 상기 중합 반응은 질소 및 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서 행해지는 것이 바람직하다. 상기 중합 개시제에 관하여, 상기 중합은 시판의 라디칼 개시제(예컨대, 아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 사용하여 개시된다. 상기 라디칼 개시제는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스테르기, 시아노기 또는 카르복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 상기 개시제의 바람직한 예는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴 및 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)를 포함한다. 필요에 따라서, 상기 개시제는 추가 또는 분할로 첨가된다. 반응의 종료 후에, 상기 반응물을 용제에 넣고, 상기 소망의 폴리머가 고체 또는 고형 회수 등의 방법에 의해 회수된다. 상기 반응 농도는 5~50질량%이고, 바람직하게는 10~30질량%이고, 상기 반응 온도는 통상 10~150℃이고, 바람직하게는 30~120℃이며, 더욱 바람직하게는 60~100℃이다. (상기 명세서에 있어서, 질량비는 중량비와 동일함)
- [0217] 상기 수지(A)의 중량평균 분자량은 GPC법에 의한 폴리스티렌 환산 값에 대하여 1,000~200,000이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2,000~20,000, 가장 바람직하게는 3,000~15,000, 특히 바람직하게는 3,000~10,000이다. 상기 중량평균 분자량이 1,000~200,000인 경우에, 내열성, 드라이 에칭 내성 및 현상성이 열화되는 것을 억제할 수 있고, 또한 고점도 때문에 막 형성성이 열화되는 것을 억제할 수 있다.
- [0218] 분산도(분자량 분포)는 통상 1~3이고, 바람직하게는 1~2.6, 더욱 바람직하게는 1~2, 특히 바람직하게는 1.4~1.7이다. 상기 분자량 분포가 작을수록 해상도 및 레지스트 프로파일은 더욱 우수하고, 상기 레지스트 패턴의 측벽이 매끄러울수록 러프니스의 관점에서의 특성은 더욱 향상된다.
- [0219] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서, 상기 전체 조성물에 혼합된 상기 수지(A)의 양은 전체 고형분

에 대하여 50~99질량%가 바람직하고, 60~95질량%가 더욱 바람직하다.

[0220] 본 발명에 있어서의 상기 수지(A)에 관하여, 1종을 사용해도 좋고 복수의 종을 조합하여 사용해도 좋다.

[0221] (B) 활성광선 또는 방사선의 조사시에 산을 발생할 수 있는 화합물

[0222] 본 발명의 포지티브형 감광성 조성물은 활성광선 또는 방사선의 조사시에 산을 발생할 수 있는 화합물(이하, "산발생제"라고 함)을 함유한다.

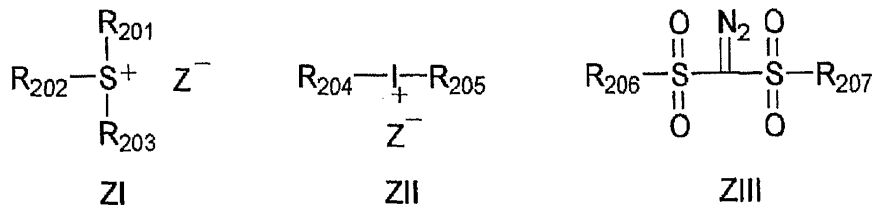
[0223] 사용할 수 있는 상기 산발생제는 양이온 광중합용 광개시제, 라디칼 광중합용 광개시제, 염료용 광변색제, 광소 색제 또는 활성광선 또는 방사선의 조사시에 산을 발생하고 마이크로레지스트 등에 사용되는 공지의 화합물 및 그것의 혼합물로부터 적절하게 선택해도 좋다.

[0224] 이러한 산 발생제의 예는 디아조늄염, 포스포늄염, 술포늄염, 요오드늄염, 이미도 술포네이트, 옥심 술포네이트, 디아조디술포, 디술포 및 o-니트로벤질 술포네이트를 포함한다.

[0225] 또한, 활성광선 또는 방사선의 조사시에 산을 발생할 수 있는 기 또는 화합물이 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입된 화합물, 예컨대, 미국특허 3,849,137, 독일특허 3,914,407, JP-A-63-26653, JP-A-55-164824, JP-A-62-69263, JP-A-63-146038, JP-A-63-163452, JP-A-62-153853 및 JP-A-63-146029에 기재된 화합물을 사용해도 좋다.

[0226] 또한, 예컨대, 미국특허 3,779,778 및 유럽특허 126,712에 기재된 광의 영향에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물도 사용해도 좋다.

[0227] 상기 산발생제 중에, 하기 일반식(ZI), (ZII) 및 (ZIII)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.



[0228] 일반식(ZI)에 있어서, R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃은 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.

[0230] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃으로서 상기 유기기의 탄소수는 일반적으로 1~30개이고, 바람직하게는 1~20개이다.

[0231] R₂₀₁~R₂₀₃ 중 2개는 결합하여 환을 형성하여도 좋고, 상기 환은 산소 원자, 황 원자, 에스테르 결합, 아미드 결합 또는 카르보닐기를 함유해도 좋다. R₂₀₁~R₂₀₃ 중 2개가 결합함으로써 형성된 기의 예는 알킬렌기(예컨대, 부틸렌기, 펜틸렌기)를 포함한다.

[0232] Z⁻는 비친핵성 음이온을 나타낸다.

[0233] Z⁻로서 상기 비친핵성 음이온의 예는 술포네이트 음이온, 카르복실레이트 음이온, 술포닐이미드 음이온, 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 및 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온을 포함한다.

[0234] 상기 비친핵성 음이온은 친핵성 반응을 일으키는 능력이 매우 낮은 음이온이고, 이 음이온은 분자내의 친핵성 반응으로 인하여 경시 분해를 억제할 수 있다. 이 음이온에 의해, 상기 레지스트의 경시 안정성이 향상된다.

[0235] 상기 술포네이트 음이온의 예는 지방족 술포네이트 음이온, 방향족 술포네이트 음이온 및 캄포술포네이트 음이온을 포함한다.

[0236] 상기 카르복실레이트 음이온의 예는 지방족 카르복실레이트 음이온, 방향족 카르복실레이트 음이온 및 아랄킬카르복실레이트 음이온을 포함한다.

[0237] 상기 지방족 술포네이트 음이온의 지방족 부분은 알킬기이어도 시클로알킬기이어도 좋지만, 1~30개의 탄소수를 갖는 알킬기 또는 3~30개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기가 바람직하고, 그것의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실

기, 노나데실기, 에이코실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기 및 보로닐기를 포함한다.

[0238] 상기 방향족 술포네이트 음이온의 방향족기는 6~14개의 탄소수를 갖는 아릴기가 바람직하고, 그것의 예는 페닐기, 톨릴기 및 나프틸기를 포함한다.

[0239] 상기 지방족 술포네이트 음이온 및 방향족 술포네이트 음이온의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기는 각각 치환기를 가져도 좋다. 상기 지방족 술포네이트 음이온 및 방향족 술포네이트 음이온의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기의 치환기의 예는 니트로기, 할로젠 원자(예컨대, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 카르복실기, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 알콕시기(바람직하게는 1~15개의 탄소수를 가짐), 시클로알킬기(바람직하게는 3~15개의 탄소수를 가짐), 아릴기(바람직하게는 6~14개의 탄소수를 가짐), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 2~7개의 탄소수를 가짐), 아실기(바람직하게는 2~12개의 탄소수를 가짐), 알콕시카르보닐옥시기(바람직하게는 2~7개의 탄소수를 가짐), 알킬티오기(바람직하게는 1~15개의 탄소수를 가짐), 알킬술포닐기(바람직하게는 1~15개의 탄소수를 가짐), 알킬이미노술포닐기(바람직하게는 2~15개의 탄소수를 가짐), 아릴옥시술포닐기(바람직하게는 6~20개의 탄소수를 가짐), 알킬아릴옥시술포닐기(바람직하게는 7~20개의 탄소수를 가짐), 시클로알킬아릴옥시술포닐기(바람직하게는 10~20개의 탄소수를 가짐), 알킬옥시알킬옥시기(바람직하게는 5~20개의 탄소수를 가짐) 및 시클로알킬알킬옥시알킬옥시기(바람직하게는 8~20개의 탄소수를 가짐)를 포함한다. 각각의 기의 상기 아릴기 또는 환 구조에 관하여, 상기 치환기의 예는 알킬기(바람직하게는 1~15개의 탄소수를 가짐)를 더 포함한다.

[0240] 상기 지방족 카르복실레이트 음이온의 지방족 부분의 예는 상기 지방족 술포네이트 음이온에서와 동일한 알킬기 및 시클로알킬기를 포함한다.

[0241] 상기 방향족 카르복실레이트 음이온의 방향족기의 예는 상기 방향족 술포네이트 음이온에서와 동일한 아릴기를 포함한다.

[0242] 상기 아랄킬카르복실레이트 음이온의 아랄킬기는 6~12개의 탄소수를 갖는 아랄킬기가 바람직하고, 그것의 예는 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 및 나프틸에틸기를 포함한다.

[0243] 상기 지방족 카르복실레이트 음이온, 방향족 카르복실레이트 음이온 및 아랄킬카르복실레이트 음이온의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기는 각각 치환기를 가져도 좋다. 상기 지방족 카르복실레이트 음이온, 방향족 카르복실레이트 음이온 및 아랄킬카르복실레이트 음이온의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기의 치환기의 예는 상기 방향족 술포네이트 음이온에서와 동일한 할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기 및 알킬티오기를 포함한다.

[0244] 상기 술포닐이미드 음이온의 예는 사카린 음이온을 포함한다.

[0245] 상기 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 및 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온의 알킬기는 1~5개의 탄소수를 갖는 알킬기가 바람직하고, 그것의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기 및 네오펜틸기를 포함한다. 이러한 알킬기의 치환기의 예는 할로젠 원자, 할로젠 원자 치환 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬옥시술포닐기, 아릴옥시술포닐기 및 시클로알킬아릴옥시술포닐기를 포함하고, 불소 원자 치환 알킬기가 바람직하다.

[0246] 상기 비친핵성 음이온의 다른 예는 불소화 인, 불소화 브롬 및 불소화 안티몬을 포함한다.

[0247] Z^- 의 상기 비친핵성 음이온은 술포산의 α -위치에 불소 원자로 치환된 지방족 술포네이트 음이온, 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 방향족 술포네이트 음이온, 알킬기가 불소 원자로 치환된 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 또는 알킬기가 불소 원자로 치환된 트리스(알킬술포닐)메틸드 음이온이 바람직하다. 상기 비친핵성 음이온은 4~8개의 탄소수를 갖는 퍼플루오로 지방족 술포네이트 음이온 또는 불소 원자를 갖는 벤젠 술포네이트 음이온이 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 노나플루오로부탄 술포네이트 음이온, 퍼플루오로옥탄 술포네이트 음이온, 펜타플루오로벤젠 술포네이트 음이온 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠 술포네이트 음이온이다.

[0248] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 으로서 상기 유기기의 예는 후술하는 화합물 (ZI-1), (ZI-2) 및 (ZI-3)에 상응하는 기를 포함한다.

[0249] 상기 화합물은 일반식(ZI)로 나타내어지는 복수의 구조를 갖는 화합물, 예컨대, 일반식(ZI)로 나타내어지는 화

합물의 $R_{201} \sim R_{203}$ 중 적어도 하나가 일반식(ZI)로 나타내어지는 다른 화합물의 $R_{201} \sim R_{203}$ 중 적어도 하나와 결합된 구조를 갖는 화합물이어도 좋다.

[0250] 상기 화합물(ZI)는 이하에 기재된 화합물(ZI-1), (ZI-2) 및 (ZI-3)이 더욱 바람직하다.

[0251] 상기 화합물(ZI-1)은 상기 일반식(ZI)의 $R_{201} \sim R_{203}$ 중 적어도 하나가 아릴기인 아릴 술포늄 화합물, 즉, 상기 양이온으로서 아릴 술포늄을 갖는 화합물이다.

[0252] 상기 아릴 술포늄 화합물에 있어서, $R_{201} \sim R_{203}$ 은 모두 아릴기이어도 좋고 $R_{201} \sim R_{203}$ 의 일부가 아릴기이고 나머지가 알킬기 또는 시클로알킬기이어도 좋다.

[0253] 상기 아릴 술포늄 화합물의 예는 트리아릴 술포늄 화합물, 디아릴알킬 술포늄 화합물, 아릴디아릴 술포늄 화합물, 디아릴시클로알킬 술포늄 화합물 및 아릴디시클로알킬 술포늄 화합물을 포함한다.

[0254] 상기 아릴 술포늄 화합물의 아릴기는 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 페닐기이다. 상기 아릴기는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 함유하는 복소환 구조를 갖는 아릴기이어도 좋다. 복소환 구조를 갖는 상기 아릴기의 예는 피롤 잔기(피롤로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기), 푸란 잔기(푸란으로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기), 티오펜 잔기(티오펜으로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기), 인돌 잔기(인돌로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기), 벤조푸란 잔기(벤조푸란으로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기) 및 벤조티오펜 잔기(벤조 티오펜으로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기)를 포함한다. 상기 아릴 술포늄 화합물이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우에 있어서, 이들 2개 이상의 아릴기는 같거나 달라도 좋다.

[0255] 필요에 따라서, 상기 아릴 술포늄 화합물에 존재하는 상기 알킬기 또는 시클로알킬기는 1~15개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 3~15개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기가 바람직하고, 그것의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸기 및 시클로헥실기를 포함한다.

[0256] $R_{201} \sim R_{203}$ 의 상기 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기는 각각 상기 치환기로서 알킬기(예컨대, 1~15개의 탄소수를 갖는 알킬기), 시클로알킬기(예컨대, 3~15개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기), 아릴기(예컨대, 6~14개의 탄소수를 갖는 아릴기), 알콕시기(예컨대, 1~15개의 탄소수를 갖는 알콕시기), 할로젠 원자, 히드록실기 또는 페닐티오기를 가져도 좋다. 상기 치환기는 1~12개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 3~12개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기, 또는 1~12개의 탄소수를 갖는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1~4개의 탄소수를 갖는 알킬기 또는 1~4개의 탄소수를 갖는 알콕시기이다. 상기 치환기는 3개의 $R_{201} \sim R_{203}$ 중 어느 것에 치환되어도 좋고, 이들 3개 모두에 치환되어도 좋다. $R_{201} \sim R_{203}$ 이 아릴기인 경우에 있어서, 상기 치환기는 상기 아릴기의 p-위치에 치환되는 것이 바람직하다.

[0257] 상기 화합물(ZI-2)는 이하에 설명한다.

[0258] 상기 화합물(ZI-2)은 식(ZI)의 $R_{201} \sim R_{203}$ 이 각각 독립적으로 방향족환을 갖지 않는 유기기를 나타내는 화합물이다. 여기서 사용되는 상기 방향족환은 헤테로 원자를 함유하는 방향족환을 포함한다.

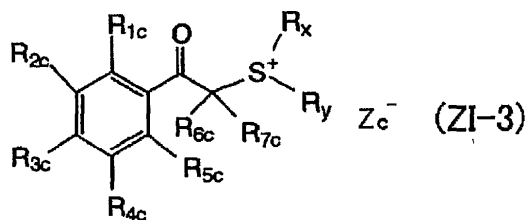
[0259] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서 상기 방향족환을 갖지 않는 유기기는 일반적으로 1~30개, 바람직하게는 1~20개의 탄소수를 갖는다.

[0260] $R_{201} \sim R_{203}$ 은 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기 또는 비닐기가 바람직하고, 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기, 2-옥소시클로알킬기 또는 알콕시카르보닐메틸기가 더욱 바람직하며, 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기를 나타내는 것이 가장 바람직하다.

[0261] 상기 $R_{201} \sim R_{203}$ 의 알킬기 및 시클로알킬기는 1~10개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸) 및 3~10개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸, 시클로헥실, 노르보르닐)가 바람직하다. 상기 알킬기는 2-옥소알킬기 또는 알콕시카르보닐메틸기가 더욱 바람직하다. 상기 시클로알킬기는 2-옥소시클로알킬기가 더욱 바람직하다.

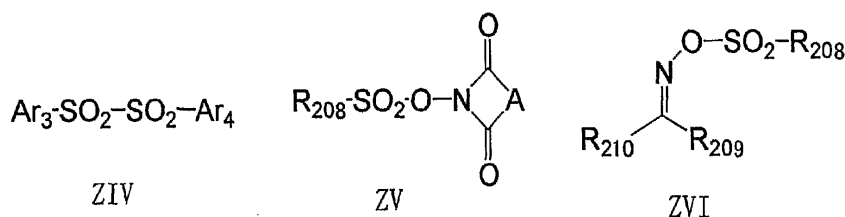
[0262] 상기 2-옥소알킬기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 상술된 알킬기의 2-위치에 $>C=O$ 를 갖는 기이다.

- [0263] 상기 2-옥소시클로알킬기는 상술된 시클로알킬기의 2-위치에 $>C=O$ 를 갖는 기가 바람직하다.
- [0264] 상기 알콕시카르보닐메틸기의 상기 알콕시기는 1~5개의 탄소수를 갖는 알콕시기(예컨대, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 부톡시, 펜톡시)가 바람직하다.
- [0265] $R_{201} \sim R_{203}$ 은 각각 할로젠 원자, 알콕시기(예컨대, 1~5개의 탄소수를 갖는 알콕시기), 히드록실기, 시아노기 또는 니트로기로 더 치환되어도 좋다.
- [0266] 상기 화합물(ZI-3)은 하기 일반식(ZI-3)로 나타내어지는 화합물이고, 페나실술포늄염 구조를 갖는 화합물이다.



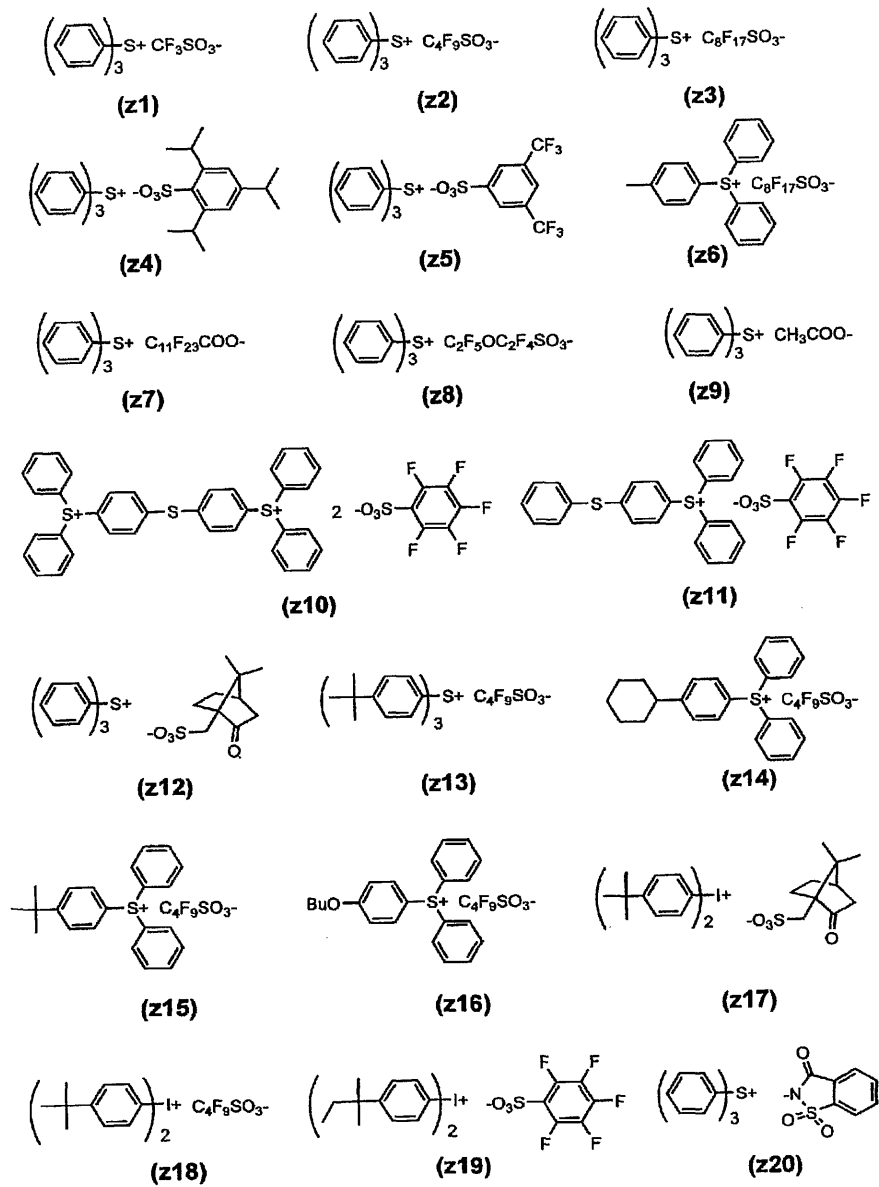
- [0267]
- [0268] 일반식(ZI-3)에 있어서, $R_{1c} \sim R_{5c}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.
- [0269] R_{6c} 및 R_{7c} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0270] R_x 및 R_y 는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기 또는 비닐기를 나타낸다.
- [0271] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 어느 2개 이상, R_{6c} 와 R_{7c} 또는 R_x 와 R_y 는 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋다. 이 환 구조는 산소 원자, 황 원자, 에스테르 결합 또는 아마이드 결합을 포함해도 좋다. $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 어느 2개 이상, R_{6c} 와 R_{7c} 또는 R_x 와 R_y 를 결합함으로써 형성되는 기의 예는 부틸렌기 및 펜틸렌기를 포함한다.
- [0272] Zc^- 는 비친핵성 음이온을 나타내고, 그것의 예는 일반식(ZI)의 Z^- 의 비친핵성 음이온의 것과 동일하다.
- [0273] $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로서 상기 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이어도 좋고, 예컨대, 1~20개의 탄소수를 갖는 알킬기, 바람직하게는 1~12개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸, 에틸, 직쇄상 또는 분기상 프로필, 직쇄상 또는 분기상 부틸, 직쇄상 또는 분기상 펜틸)이다. 상기 시클로알킬기는 예컨대, 3~8개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸, 시클로헥실)이다.
- [0274] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서 상기 알콕시기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋고, 예컨대, 1~10개의 탄소수를 갖는 알콕시기, 바람직하게는 1~5개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알콕시기(예컨대, 메톡시, 에톡시, 직쇄상 또는 분기상 프로톡시, 직쇄상 또는 분기상 부톡시, 직쇄상 또는 분기상 펜톡시) 또는 3~8개의 탄소수를 갖는 환상 알콕시기(예컨대, 시클로펜틸옥시, 시클로헥실옥시)이다.
- [0275] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 어느 하나가 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기 또는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기인 화합물이 바람직하고, $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 탄소수의 합이 2~15개인 화합물이 더욱 바람직하다. 이러한 화합물로 인하여, 상기 용제 용해성이 더욱 향상되고 보존시에 입자의 발생을 억제할 수 있다.
- [0276] R_x 및 R_y 로서 상기 알킬기 및 시클로알킬기의 예는 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 의 상기 알킬기 및 시클로알킬기의 것과 동일하다. 이들 중에, 2-옥소알킬기, 2-옥소시클로알킬기 및 알콕시카르보닐메틸기가 바람직하다.
- [0277] 상기 2-옥소알킬기 및 2-옥소시클로알킬기의 예는 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로서의 상기 알킬기 및 시클로알킬기의 2-위치에 $>C=O$ 를 갖는 기를 포함한다.
- [0278] 상기 알콕시카르보닐메틸기의 상기 알콕시기의 예는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 상기 알콕시기의 것과 동일하다.
- [0279] R_x 및 R_y 는 각각 바람직하게는 4개 이상, 더욱 바람직하게는 6개 이상, 가장 바람직하게는 8개 이상의 탄소수를 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이다.

- [0280] 일반식(ZII) 및 (ZIII)에 있어서, $R_{204} \sim R_{207}$ 은 각각 독립적으로 아릴기, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0281] $R_{204} \sim R_{207}$ 의 상기 아릴기는 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 페닐기이다. $R_{204} \sim R_{207}$ 의 상기 아릴기는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 함유하는 복소환 구조를 갖는 아릴기이어도 좋다. 복소환 구조를 갖는 상기 아릴기의 예는 피롤 잔기(피롤로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기), 푸란 잔기(푸란으로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기), 티오펜 잔기(티오펜으로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기), 인돌 잔기(인돌로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기), 벤조푸란 잔기(벤조푸란으로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기) 및 벤조티오펜 잔기(벤조티오펜으로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 기)를 포함한다.
- [0282] $R_{204} \sim R_{207}$ 의 상기 알킬기 및 시클로알킬기는 1~10개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸) 및 3~10개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸, 시클로헥실, 노르보르닐)가 바람직하다.
- [0283] $R_{204} \sim R_{207}$ 의 상기 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기는 각각 치환기를 가져도 좋다. $R_{204} \sim R_{207}$ 의 상기 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기가 각각 가져도 좋은 상기 치환기의 예는 알킬기(예컨대, 1~15개의 탄소수를 갖는 알킬기), 시클로알킬기(예컨대, 3~15개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기), 아릴기(예컨대, 6~15개의 탄소수를 갖는 아릴기), 알콕시기(예컨대, 1~15개의 탄소수를 갖는 알콕시기), 할로겐 원자, 히드록실기 및 페닐티오기를 포함한다.
- [0284] Z^- 는 비친핵성 음이온을 나타내고, 그것의 예는 일반식(ZI)의 Z^- 의 비친핵성 음이온의 것과 동일하다.
- [0285] 상기 산발생제의 다른 예는 하기 일반식(ZIV), (ZV) 및 (ZVI)로 나타내어지는 화합물을 포함한다:

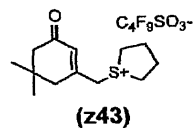
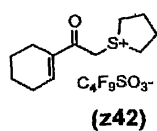
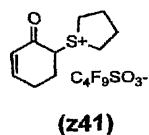
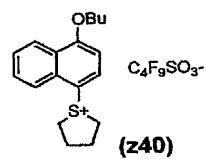
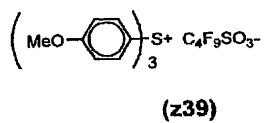
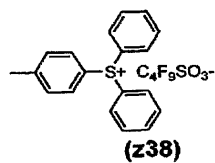
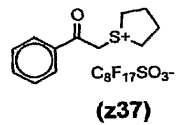
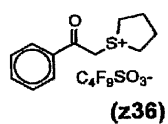
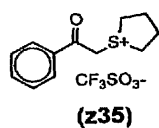
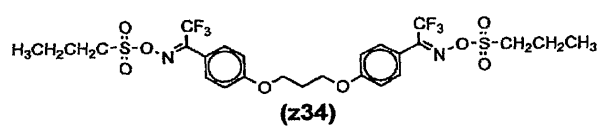
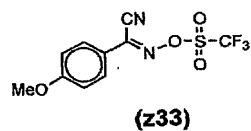
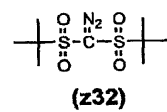
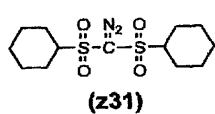
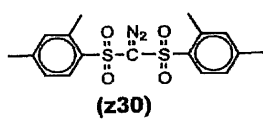
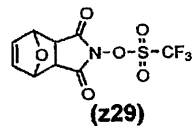
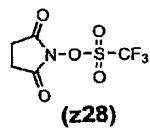
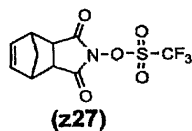
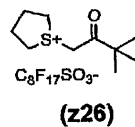
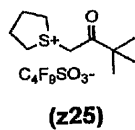
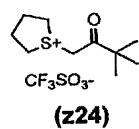
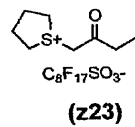
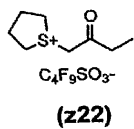
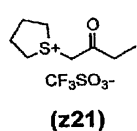


- [0286]
- [0287] 일반식(ZIV)~(ZVI)에 있어서, Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 아릴기를 나타낸다.
- [0288] R_{208} , R_{209} 및 R_{210} 은 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.
- [0289] A는 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.
- [0290] 상기 산발생제 중에, 더욱 바람직하게는 일반식(ZI)~(ZIII)로 나타내어지는 화합물이다.
- [0291] 상기 산발생제는 하나의 술폰산기 또는 이미드기를 갖는 산을 발생하는 화합물이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1가의 퍼플루오로알칸술폰산을 발생하는 화합물, 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 1가의 방향족 술폰산을 발생하는 화합물 또는 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 1가의 이미드산을 발생하는 화합물이고, 가장 바람직하게는 불소 치환 알칸술폰산, 불소 치환 벤젠술폰산, 불소 치환 이미드산 또는 불소 치환 메티드산의 술포늄염이다. 특히, 사용할 수 있는 상기 산발생제로부터 발생하는 산은 -1 이하의 pKa를 갖는 불소 치환 알칸술폰산, 불소 치환 벤젠술폰산 또는 불소 치환 이미드산이 바람직하고, 이 경우에 있어서, 상기 감도는 향상될 수 있다.

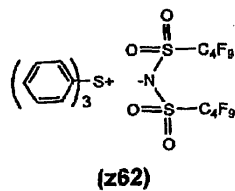
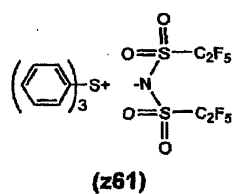
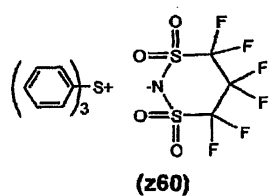
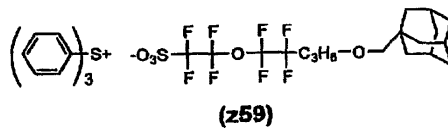
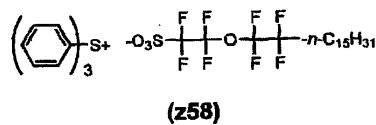
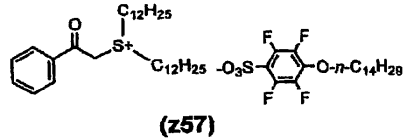
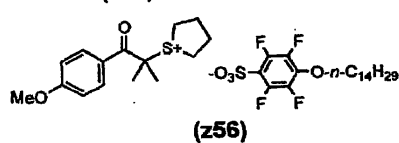
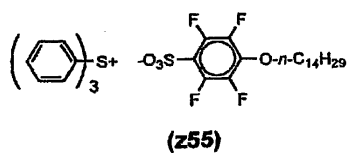
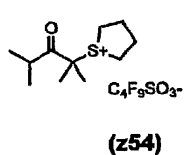
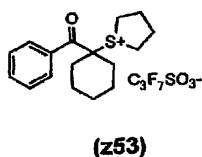
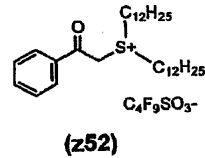
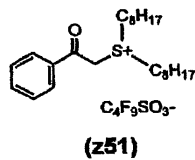
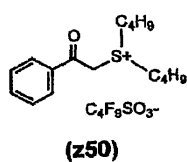
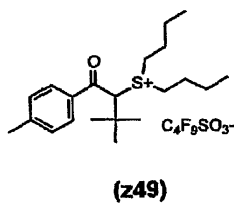
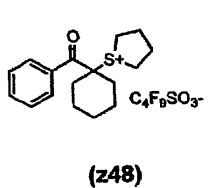
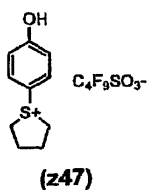
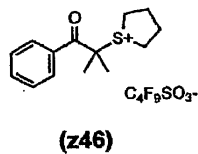
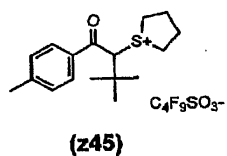
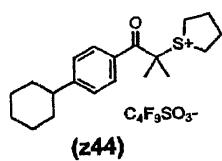
[0292] 상기 산발생제 중에, 특히 바람직한 예를 이하에 나타낸다.



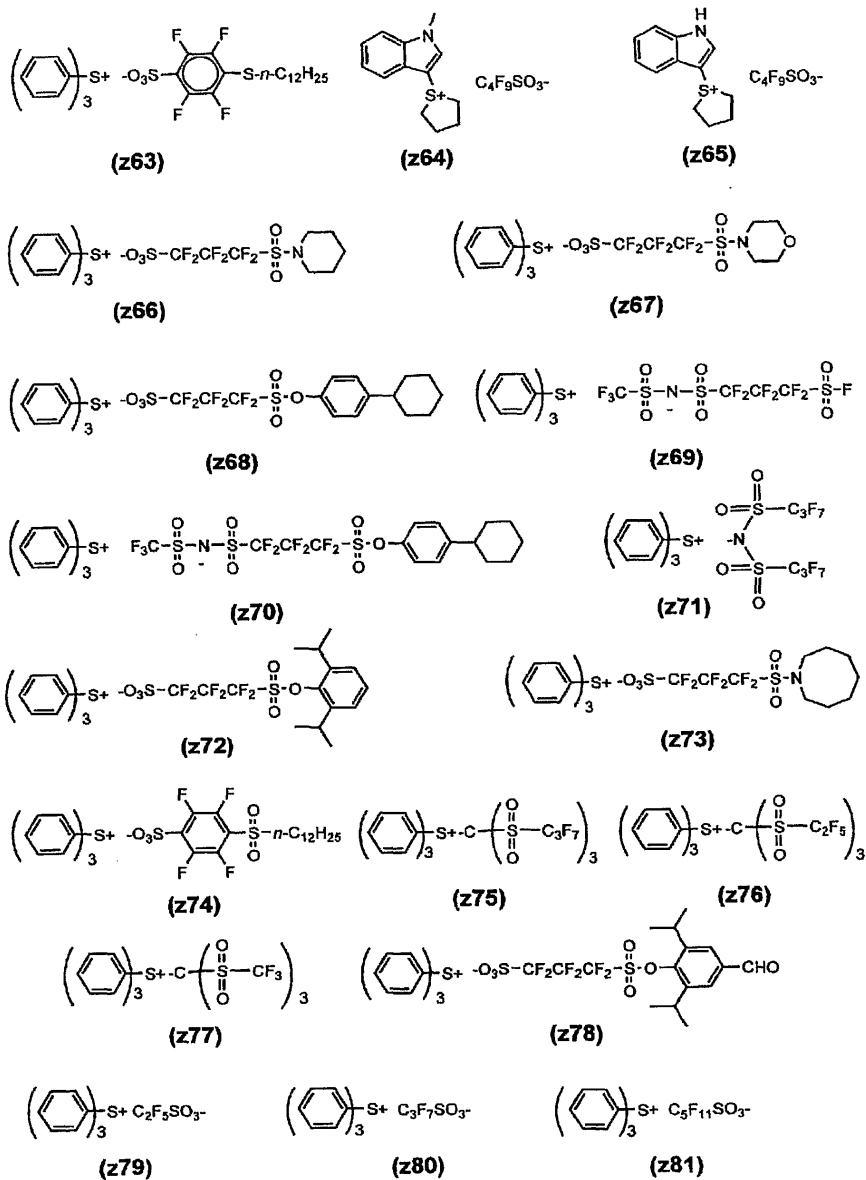
[0293]



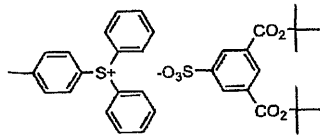
[0294]



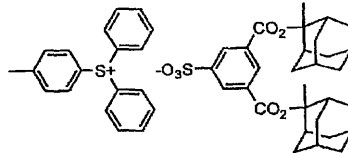
[0295]



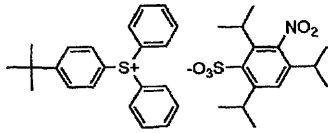
[0296]



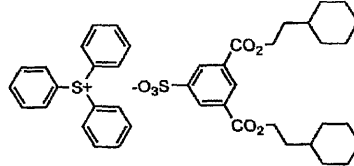
(z82)



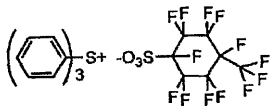
(z83)



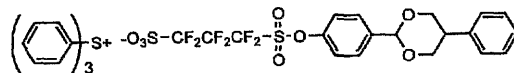
(z84)



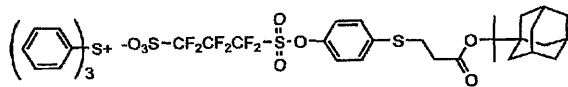
(z85)



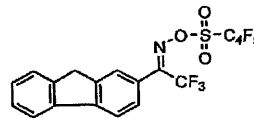
(z86)



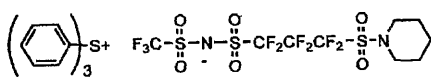
(z87)



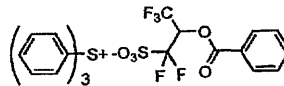
(z88)



(z89)



(z90)



(z91)

[0297]

[0298]

상기 산발생제의 1종을 단독으로 사용해도 좋고 또는 산 발생제의 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0299]

상기 포지티브형 레지스트 조성물의 상기 산발생제의 함량은 상기 포지티브형 레지스트 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1~20질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5~10질량%이고, 가장 바람직하게는 1~7질량%이다.

[0300]

(C) 혼합 용제

[0301]

본 발명의 상기 포지티브형 레지스트 조성물은 (C) 하기 (a)군으로부터 선택되는 적어도 1종의 용제 및 하기 (b)~(d)군으로부터 선택되는 적어도 1종의 용제를 함유하는 혼합 용제를 함유한다.

[0302]

(a)군: 알킬렌글리콜 모노알킬에테르,

[0303]

(b)군: 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트,

[0304]

(c)군: 직쇄상 케톤, 분기쇄상 케톤, 환상 케톤, 락톤 및 알킬렌 카보네이트, 및

[0305]

(d)군: 락트산 에스테르, 아세트산 에스테르 및 알콕시프로피온산 에스테르.

[0306]

상기 (a)군의 알킬렌글리콜 모노알킬에테르의 바람직한 예는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PGME, 1-메톡시-2-프로판올이라고도 함), 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜 모노에틸에테르를 포함한다.

[0307]

상기 (b)군의 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트의 바람직한 예는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA, 1-메톡시-2-아세톡시프로판이라고도 함), 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 프로피오네이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트를 포함한다.

[0308]

상기 (c)군의 직쇄상 케톤, 분기쇄상 케톤 및 환상 케톤의 바람직한 예는 2-부타논(메틸에틸케톤), 3-메틸부타논, 피나콜론, 2-펜타논, 3-펜타논, 3-메틸-2-펜타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-메틸-3-펜타논, 4,4-디메틸-2-펜타논, 2,4-디메틸-3-펜타논, 2,2,4,4-테트라메틸-3-펜타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 5-메틸-3-헥사

논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-메틸-3-헵타논, 5-메틸-3-헵타논, 2,6-디메틸-4-헵타논, 2-옥타논, 3-옥타논, 2-노나논, 3-노나논, 5-노나논, 2-데카논, 3-데카논, 4-데카논, 5-헥센-2-온, 3-헵텐-2-온, 시클로펜타논, 2-메틸시클로펜타논, 3-메틸시클로펜타논, 2,2-디메틸시클로펜타논, 2,4,4-트리메틸시클로펜타논, 시클로헥사논, 3-메틸시클로헥사논, 4-메틸시클로헥사논, 4-에틸시클로헥사논, 2,2-디메틸시클로헥사논, 2,6-디메틸시클로헥사논, 2,2,6-트리메틸시클로헥사논, 시클로헵타논, 2-메틸시클로헵타논 및 3-메틸시클로헵타논을 포함한다.

[0309] 상기 (c)군의 락톤의 바람직한 예는 β -프로피오락톤, β -부티로락톤, γ -부티로락톤, α -메틸- γ -부티로락톤, β -메틸- γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, γ -옥타노익락톤 및 α -히드록시- γ -부티로락톤을 포함한다.

[0310] 상기 (c)군의 알킬렌 카보네이트의 바람직한 예는 프로필렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 부틸렌 카보네이트를 포함한다.

[0311] 상기 (d)군의 락트산 에스테르의 바람직한 예는 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트 및 부틸 락테이트 등의 알킬 락테이트를 포함한다.

[0312] 상기 (d)군의 알콕시프로피온산 에스테르의 바람직한 예는 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트 및 에틸 3-메톡시프로피오네이트를 포함한다.

[0313] 상기 (d)군의 아세트산 에스테르의 예는 알킬알콕시 아세테이트 및 알킬 피루베이트를 포함하고, 상기 알킬 알콕시아세테이트의 바람직한 예는 2-메톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트, 3-메톡시-3-메틸부틸 아세테이트 및 1-메톡시-2-프로필 아세테이트를 포함한다.

[0314] 상기 알킬 피루베이트의 바람직한 예는 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트 및 프로필 피루베이트를 포함한다.

[0315] 이들 용제 이외에, 적절한 용제를 혼합해도 좋다.

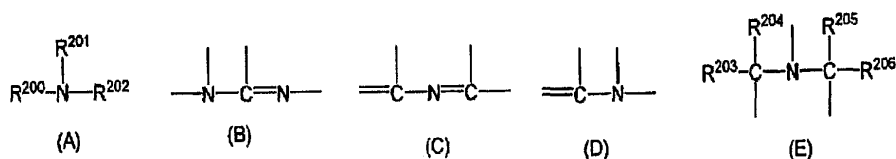
[0316] 바람직하게 사용될 수 있는 상기 용제는 상압하 상온에서 130℃ 이상의 비점을 갖는 용제를 포함한다.

[0317] 본 발명에 사용하기 위한 혼합 용제는 전체 용제에 대하여 1~99%, 바람직하게는 10~80%, 가장 바람직하게는 20~60%의 질량비로 용제 (a)에 함유된다.

[0318] (E) 염기성 화합물

[0319] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 노광부터 가열까지의 경시에 따른 성능변화를 감소시키기 위해서 염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0320] 상기 염기성 화합물에 관하여, 하기 식(A)~(E) 중 어느 하나로 나타내어지는 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.



[0321]

[0322] 일반식(A)~(E)에 있어서, R^{200} , R^{201} 및 R^{202} 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자, 알킬기(바람직하게는 1~20개의 탄소수를 가짐), 시클로알킬기(바람직하게는 3~20개의 탄소수를 가짐) 또는 아릴기(6~20개의 탄소수를 가짐)를 나타내고, R^{201} 및 R^{202} 는 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

[0323] 상기 알킬기에 관하여, 치환기를 갖는 상기 알킬기는 1~20개의 탄소수를 갖는 아미노알킬기, 1~20개의 탄소수를 갖는 히드록시알킬기 또는 1~20개의 탄소수를 갖는 시아노알킬기가 바람직하다.

[0324] R^{203} , R^{204} , R^{205} 및 R^{206} 은 같거나 달라도 좋고, 각각 독립적으로 1~20개의 탄소수를 갖는 알킬기를 나타낸다.

[0325] 이들 일반식(A)~(E)의 상기 알킬기는 무치환이 더욱 바람직하다.

[0326] 상기 화합물의 바람직한 예는 구아니딘, 아미노피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 피페라진, 아미노모르폴린, 아미노알킬모르폴린 및 피페리딘을 포함한다. 상기 화합물의 더욱 바람직한 예는 이미다졸 구조, 디아자비시클로

구조, 오늄 히드록시드 구조, 오늄 카르복실레이트 구조, 트리알킬아민 구조, 아닐린 구조 또는 피리딘 구조를 갖는 화합물; 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체; 및 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체를 포함한다.

[0327] 상기 이미다졸 구조를 갖는 화합물의 예는 이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 벤즈이미다졸 및 2-페닐벤즈이미다졸을 포함한다. 상기 디아자비시클로 구조를 갖는 화합물의 예는 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]논-5-엔 및 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데크-7-엔을 포함한다. 상기 오늄 히드록시드 구조를 갖는 화합물의 예는 테트라부틸암모늄 히드록시드, 트리아릴술포늄 히드록시드, 페나실술포늄 히드록시드 및 2-옥소알킬기를 갖는 술포늄 히드록시드, 구체적으로는, 트리페닐술포늄 히드록시드, 트리스(*tert*-부틸페닐)술포늄 히드록시드, 비스(*tert*-부틸페닐)요오드늄 히드록시드, 페나실티오페늄 히드록시드 및 2-옥소프로필티오페늄 히드록시드를 포함한다. 상기 오늄 카르복실레이트 구조를 갖는 화합물의 예는 상기 오늄 히드록시드 구조를 갖는 화합물의 음이온부가 아세테이트, 아다만탄-1-카르복실레이트 및 퍼플루오로알킬 카르복실레이트 등의 카르복실레이트로 된 화합물을 포함한다. 상기 트리알킬아민 구조를 갖는 화합물의 예는 트리(*n*-부틸)아민 및 트리(*n*-옥틸)아민을 포함한다. 상기 아닐린 화합물의 예는 2,6-디이소프로필아닐린, *N,N*-디메틸아닐린, *N,N*-디부틸아닐린 및 *N,N*-디헥실아닐린을 포함한다. 상기 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체의 예는 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, *N*-페닐디에탄올아민 및 트리스(메톡시에톡시에틸)아민을 포함한다. 상기 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체의 예는 *N,N*-비스(히드록시에틸)아닐린을 포함한다.

[0328] 다른 바람직한 염기성 화합물은 폐녹시기 함유 아민 화합물, 폐녹시기 함유 암모늄염 화합물, 술포산 에스테르기 함유 아민 화합물 및 술포산 에스테르기 함유 암모늄염 화합물을 포함한다.

[0329] 상기 아민 화합물에 관하여, 1차, 2차 또는 3차 아민 화합물을 사용할 수 있고 적어도 하나의 알킬기가 질소 원자에 결합된 아민 화합물이 바람직하다. 상기 아민 화합물은 3차 아민 화합물인 것이 더욱 바람직하다. 상기 아민 화합물에 있어서, 적어도 하나의 알킬기(바람직하게는 1~20개의 탄소수를 가짐)가 질소 원자와 결합하고 있는 한, 상기 알킬기 이외에, 시클로알킬기(바람직하게는 3~20개의 탄소수를 가짐) 또는 아릴기(바람직하게는 6~12개의 탄소수를 가짐)가 질소 원자와 결합해도 좋다. 상기 아민 화합물은 상기 알킬 외에 산소 원자를 가져 옥시알킬렌기를 형성하는 것이 바람직하다. 상기 분자내의 옥시알킬렌기의 수는 1개 이상, 바람직하게는 3~9개, 더욱 바람직하게는 4~6개이다. 옥시알킬렌기 중에, 옥시에틸렌 기($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 및 옥시프로필렌기($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)가 바람직하고, 옥시에틸렌기가 더욱 바람직하다.

[0330] 상기 암모늄염 화합물에 관하여, 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄염 화합물을 사용할 수 있고, 적어도 하나의 알킬기가 질소 원자와 결합하는 암모늄염 화합물이 바람직하다. 상기 암모늄염 화합물에 있어서, 적어도 하나의 알킬기(바람직하게는 1~20개의 탄소수를 가짐)가 질소 원자와 결합하는 한, 상기 알킬기 이외에, 시클로알킬기(바람직하게는 3~20개의 탄소수를 가짐) 또는 아릴기(바람직하게는 6~12개의 탄소수를 가짐)가 질소 원자와 결합해도 좋다. 상기 암모늄염 화합물은 알킬 외에 산소 원자를 가져 옥시알킬렌기를 형성하는 것이 바람직하다. 분자내에 옥시알킬렌기의 수는 1개 이상, 바람직하게는 3~9개, 더욱 바람직하게는 4~6개이다. 옥시알킬렌기 중에, 옥시에틸렌기($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 또는 옥시프로필렌기($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)가 바람직하고, 옥시에틸렌기가 더욱 바람직하다.

[0331] 상기 암모늄염 화합물의 음이온의 예는 할로젠 원자, 술포네이트, 보레이트 및 포스페이트를 포함하고, 할로젠 원자 및 술포네이트가 바람직하다. 상기 할로젠 원자는 염소, 브롬 또는 요오드가 바람직하고, 상기 술포네이트는 1~20개의 탄소수를 갖는 유기 술포네이트가 바람직하다. 상기 유기 술포네이트는 1~20개의 탄소수를 갖는 알킬술포네이트 및 아릴술포네이트를 포함한다. 상기 알킬술포네이트의 알킬기는 치환기를 가져도 좋고, 상기 치환기의 예는 불소, 염소, 브롬, 알콕시기, 아실기 및 아릴기를 포함한다. 상기 알킬술포네이트의 구체예는 메탄술포네이트, 에탄술포네이트, 부탄술포네이트, 헥산술포네이트, 옥탄술포네이트, 벤질술포네이트, 트리플루오로메탄 술포네이트, 펜타플루오로에탄 술포네이트 및 노나플루오로부탄 술포네이트를 포함한다. 상기 아릴술포네이트의 아릴기는 벤젠환, 나프탈렌환 및 안트라센환을 포함한다. 상기 벤젠환, 나프탈렌환 및 안트라센환은 각각 치환기를 가져도 좋고, 상기 치환기는 1~6개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 3~6개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기가 바람직하다. 상기 직쇄상 또는 분기상 알킬기 및 시클로알킬기의 구체예는 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *tert*-부틸, *n*-헥실 및 시클로헥실을 포함한다. 상기 치환기의 다른 예는 1~6개의 탄소수를 갖는 알콕시기, 할로젠 원자, 시아노, 니트로, 아실기 및 아실옥시기를 포함한다.

[0332] 상기 폐녹시기 함유 아민 화합물 및 상기 폐녹시기 함유 암모늄염 화합물은 아민 화합물 또는 암모늄염 화합물

의 상기 알킬기가 질소 원자와 반대측 말단에 페녹시기를 갖는 화합물이다. 상기 페녹시기는 치환기를 가져도 좋다. 상기 페녹시기의 치환기의 예는 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기, 술폰산 에스테르기, 아릴기, 아랄킬기, 아실옥시기 및 아릴옥시기를 포함한다. 상기 치환기의 치환 위치는 2~6 위치 중 어느 것이라도 좋고, 치환기의 수는 1~5의 범위 중 어느 것이라도 좋다.

[0333] 상기 화합물은 상기 페녹시기와 질소 원자 사이에 적어도 하나의 옥시알킬렌기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 분자내의 옥시알킬렌기의 수는 1개 이상, 바람직하게는 3~9개, 더욱 바람직하게는 4~6개이다. 옥시알킬렌기 중에, 옥시에틸렌기($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 또는 옥시프로필렌기($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)가 바람직하고, 옥시에틸렌기가 더욱 바람직하다.

[0334] 상기 술폰산 에스테르기 함유 아민 화합물 및 상기 술폰산 에스테르기 함유 암모늄염 화합물의 술폰산 에스테르기는 알킬술폰산 에스테르, 시클로알킬술폰산 에스테르 및 아릴술폰산 에스테르 중 어느 것이라도 좋다. 알킬술폰산 에스테르의 경우에 있어서, 상기 알킬기는 1~20개의 탄소수를 갖는 것이 바람직하고; 시클로알킬술폰산 에스테르의 경우에 있어서, 상기 시클로알킬기는 3~20개의 탄소수를 갖는 것이 바람직하고; 아릴술폰산 에스테르의 경우에 있어서, 상기 아릴기는 6~12개의 탄소수를 갖는 것이 바람직하다. 상기 알킬술폰산 에스테르, 시클로알킬술폰산 에스테르 및 아릴술폰산 에스테르는 치환기를 가져도 좋고, 상기 치환기는 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기 또는 술폰산 에스테르기가 바람직하다.

[0335] 상기 화합물은 상기 술폰산 에스테르기와 질소 원자 사이에 적어도 하나의 옥시알킬렌기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 분자내의 옥시알킬렌기의 수는 1개 이상, 바람직하게는 3~9개, 더욱 바람직하게는 4~6개이다. 옥시알킬렌기 중에, 옥시에틸렌기($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 또는 옥시프로필렌기($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)가 바람직하고, 옥시에틸렌기가 더욱 바람직하다.

[0336] 이들 염기성 화합물 중에서 단독으로 사용해도 좋고, 또는 그것의 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0337] 상기 염기성 화합물의 사용량은 상기 포지티브형 레지스트 조성물의 고형분에 대하여 통상 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

[0338] 상기 조성물의 산발생제 및 염기성 화합물의 사용 비율은 산발생제/염기성 화합물(몰비)=2.5~300이 바람직하다. 즉, 상기 몰비는 감도 및 해상도의 관점에서 2.5 이상이 바람직하고, 노광후 가열 처리까지의 경시에서 레지스트 패턴의 두꺼워짐으로 인한 해상도의 감소를 억제하는 관점에서 300 이하가 바람직하다. 상기 산발생제/염기성 화합물(몰비)은 5.0~200이 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 7.0~150이다.

[0339] (D) 계면활성제

[0340] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 계면활성제를 더 함유하는 것이 바람직하고, 불소 함유 및/또는 규소 함유 계면활성제(불소 함유 계면활성제, 규소 함유 계면활성제 및 불소 원자 및 규소 원자 모두를 함유하는 계면활성제) 중 어느 하나 또는 그것의 2종 이상이 더욱 바람직하다.

[0341] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 상술된 계면활성제를 포함함으로써, 250nm 이하, 특히, 220nm 이하의 노광 광원을 사용하는 경우에, 감도, 해상도 및 밀착성의 관점에서 양호한 성능 및 적은 현상 결함의 레지스트 패턴이 제공될 수 있다.

[0342] 상기 불소 함유 및/또는 규소 함유 계면활성제의 예는 JP-A-62-36663, JP-A-61-226746, JP-A-61-226745, JP-A-62-170950, JP-A-63-34540, JP-A-7-230165, JP-A-8-62834, JP-A-9-54432, JP-A-9-5988, JP-A-2002-277862 및 미국특허 5,405,720, 5,360,692, 5,529,881, 5,296,330, 5,436,098, 5,576,143, 5,294,511 및 5,824,451에 기재된 계면활성제를 포함한다. 하기 시판의 계면활성제를 각각 그대로 사용해도 좋다.

[0343] 사용할 수 있는 시판의 계면활성제의 예는 EFTop EF301 및 EF303(Shin-Akita Kasei K.K.에 의해서 제작); Florad FC430, 431 및 4430(Sumitomo 3M Inc.에 의해서 제작); Megaface F171, F173, F176, F189, F113, F110, F177, F120 및 R08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc에 의해서 제작); Surflon S-382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106(Asahi Glass Co., Ltd.에 의해서 제작); Troysol S-366(Troy Chemical에 의해서 제작); GF-300 및 GF-150(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.에 의해서 제작); Surflon S-393(Seimi Chemical Co., Ltd.에 의해서 제작); Eftop EF121, EF122A, EF122B, RF122C, EF125M, EF135M, EF351, EF352, EF801, EF802 및 EF601(JEMCO Inc에 의해서 제작); PF636, PF656, PF6320 및 PF6520(OMNOVA에 의해서 제작); 및 FTX-204G, 208G, 218G, 230G, 204D, 208D, 212D, 218D 및 222D(NEOS Co., Ltd.에 의해서 제작) 등의 불소 함유 계면활성제 또는 규소 함유 계면활성제를 포함한다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.에

의해서 제작)도 규소 함유 계면활성제로서 사용해도 좋다.

- [0344] 이들 공지의 계면활성제 이외에, 텔로머화 공정(텔로머 공정이라고도 함) 또는 올리고머화 공정(올리고머 공정이라고도 함)에 의해 제조된 플루오로 지방족 화합물로부터 유도된 플루오로 지방족기를 갖는 폴리머를 사용한 계면활성제를 사용해도 좋다. 상기 플루오로 지방족 화합물은 JP-A-2002-90991에 기재된 방법에 의해서 합성할 수 있다.
- [0345] 상기 플루오로 지방족기를 갖는 폴리머는 플루오로 지방족기 함유 모노머와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트 및/또는 (폴리(옥시알킬렌)메타크릴레이트의 코폴리머가 바람직하고, 상기 폴리머는 불규칙적인 분포를 가져도 좋고 블록 코폴리머이어도 좋다. 상기 폴리(옥시알킬렌)기의 예는 폴리(옥시에틸렌)기, 폴리(옥시프로필렌)기 및 폴리(옥시부틸렌)기를 포함한다. 상기 기는 블록 연결된 폴리(옥시에틸렌, 옥시프로필렌과 및 옥시에틸렌) 및 블록 연결된 폴리(옥시에틸렌 및 옥시프로필렌) 등의 동일한 쇠내에 쇠 길이가 다른 알킬렌류를 갖는 단위이어도 좋다. 또한, 플루오로 지방족기 함유 모노머 및 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머는 2원 코폴리머로만 제한되지 않고, 2종 이상의 다른 플루오로 지방족기 함유 모노머 또는 2종 이상의 다른 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)를 동시에 공중합함으로써 얻어진 3원 이상의 코폴리머이어도 좋다.
- [0346] 그것의 예는 시판의 계면활성제로서, Megaface F178, F-470, F-473, F-475, F-476 및 F-472(Dainippon Ink & Chemicals, Inc에 의해서 제작)를 포함하고, C_6F_{13} 기 함유 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머 및 C_3F_7 기 함유 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시에틸렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트) 및 (폴리(옥시프로필렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머를 더 포함한다.
- [0347] 본 발명에 있어서, 상기 불소 함유 및/또는 규소 함유 계면활성제 이외의 계면활성제도 사용해도 좋다. 그것의 구체예는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르), 폴리옥시에틸렌 알킬알릴에테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르), 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소르비탄 지방산 에스테르류(예컨대, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트) 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트) 등의 비이온성 계면활성제를 포함한다.
- [0348] 이러한 계면활성제 중 하나를 단독으로 사용해도 좋고, 또는 이들 중 몇개를 조합하여 사용해도 좋다.
- [0349] 상기 계면활성제의 사용량은 상기 포지티브형 레지스트 조성물 전체량(용제를 제외)에 대하여 0.0001~2질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.001~1질량%이다.
- [0350] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 오늄 카르복실레이트를 함유해도 좋다. 상기 오늄 카르복실레이트의 예는 술포늄 카르복실레이트, 요오드늄 카르복실레이트 및 암모늄 카르복실레이트를 포함한다. 특히, 상기 오늄 카르복실레이트는 요오드늄염 또는 술포늄염이 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용하기 위한 오늄 카르복실레이트의 카르복실레이트 잔기는 방향족기 및 탄소-탄소 이중결합을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 상기 음이온부는 1~30개의 탄소수를 갖는 직쇄상, 분기상, 단환 또는 다환의 알킬카르복실레이트 음이온이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 알킬기가 일부 또는 전체가 불소 치환된 상기 카르복실레이트 음이온이다. 상기 알킬 쇠는 산소 원자를 포함해도 좋다. 이러한 구성 때문에, 220nm 이하의 광에 대한 투명성이 확보되고, 감도 및 해상도가 향상되며, 등 밀도 바이어스 및 노광 마진이 향상된다.
- [0351] 상기 불소 치환된 카르복실레이트 음이온의 예는 플루오로아세테이트, 디플루오로아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 펜타플루오로프로피오네이트, 헵타플루오로부티레이트, 노나플루오로펜타노에이트, 퍼플루오로도데카노에이트, 퍼플루오로트리데카노에이트, 퍼플루오로시클로헥산카르복실레이트 및 2,2-비스트리플루오로메틸프로피오네이트 음이온을 포함한다.
- [0352] 이들 오늄 카르복실레이트는 술포늄, 요오드늄 또는 암모늄 히드록시드 및 카르복실산을 적절한 용제에 산화온으로 반응시킴으로써 합성할 수 있다.
- [0353] 상기 조성물 중의 상기 오늄 카르복실레이트의 함량은 상기 조성물의 전체 고형분에 대하여 일반적으로는 0.1~

20질량%, 바람직하게는 0.5~10질량%, 더욱 바람직하게는 1~7질량%이다.

[0354] 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있고 3,000 이하의 분자량을 갖는 용해 저지 화합물:

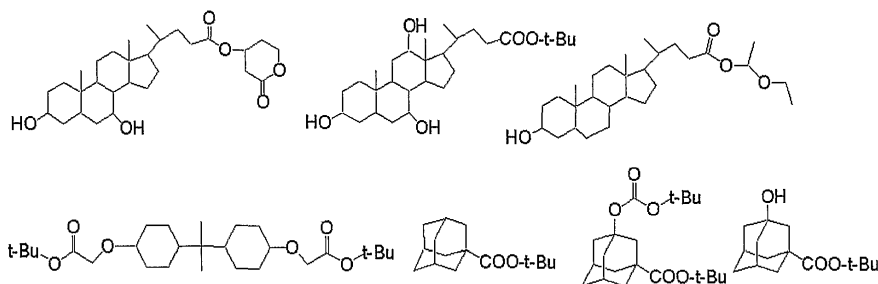
[0355] 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있고 3,000 이하의 분자량을 갖는 용해 저지 화합물(이하, "용해 저지 화합물"이라고 언급함)은 220nm 이하의 광에 대한 투과성을 감소시키지 않도록 Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)에 기재되어 있는 산분해성기 함유 콜산 유도체 등의 산분해성기를 함유하는 지환식 또는 지방족 화합물이 바람직하다. 상기 산분해성기 및 지환식 구조의 예는 상기 수치(A)에 관하여 기재된 것과 동일하다.

[0356] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물이 KrF 엑시머 레이저 또는 전자빔에 의한 조사로 노광되는 경우에 있어서, 상기 조성물은 페놀 화합물의 페놀성 히드록실기가 산분해성기로 치환된 구조를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 페놀 화합물은 페놀 골격을 1~9개 함유하는 화합물이 바람직하고, 2~6개가 더욱 바람직하다.

[0357] 본 발명에 사용하기 위한 용해 저지 화합물의 분자량은 3,000 이하이고, 바람직하게는 300~3,000, 더욱 바람직하게는 500~2,500이다.

[0358] 상기 용해 저지 화합물의 첨가량은 상기 포지티브형 레지스트 조성물의 고형분에 대하여 바람직하게는 3~50질량%이고, 더욱 바람직하게는 5~40질량%이다.

[0359] 상기 용해 저지 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.



[0360]

[0361] 다른 첨가제:

[0362] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 예컨대, 염료, 가소제, 광증감제, 광흡수제 및 현상액 중에서의 용해도를 촉진시키는 화합물(예컨대, 1,000 이하의 분자량을 갖는 페놀 화합물, 또는 카르복실기 함유 지환식 또는 지방족 화합물)을 필요에 따라서 더 함유해도 좋다.

[0363] 상기 1,000 이하의 분자량을 갖는 페놀 화합물은 예컨대, JP-A-4-122938, JP-A-2-28531, 미국특허 4,916,210 및 유럽 특허 219294에 기재된 방법을 참고로 당업자에 의해서 용이하게 합성할 수 있다.

[0364] 상기 카르복실기 함유 지환식 또는 지방족 화합물의 구체예는 콜산, 데옥시콜산 및 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카르복실산 유도체, 아다만탄카르복실산 유도체, 아다만탄디카르복실산, 시클로헥산카르복실산 및 시클로헥산디카르복실산이 열거되지만 이들로 제한되지 않는다.

[0365] 패턴 형성 방법:

[0366] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 해상력 향상의 관점에서 30~250nm의 막두께로 사용되는 것이 바람직하고, 30~200nm가 더욱 바람직하다. 이러한 막두께는 포지티브형 레지스트 조성물 중의 고형분 농도를 적절한 범위로 설정함으로써, 적당한 점도를 부여하고 도포성 및 막 형성성을 향상시킴으로써 얻어질 수 있다.

[0367] 상기 포지티브형 레지스트 조성물의 전체 고형분 농도는 일반적으로는 1~10질량%, 바람직하게는 1~8.0질량%, 더욱 바람직하게는 1.0~6.0질량%이다.

[0368] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 상기의 성분을 소정의 유기 용제, 바람직하게는 상술된 혼합 용제에 용해하고, 상기 용액을 여과하고 이하와 같은 소정의 지지체 상에 도포함으로써 사용된다. 상기 여과용 필터는 0.1 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 μ m 이하, 가장 바람직하게는 0.03 μ m 이하의 포어 사이즈를 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 또는 나일론제 필터가 바람직하다.

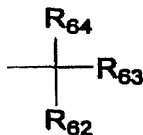
- [0369] 예컨대, 상기 포지티브형 레지스트 조성물은 정밀집적 회로소자의 제조에 사용되는 것과 같은 이러한 기판(예컨대, 규소/이산화규소 코팅된 기판) 상에 스피너 또는 코터 등의 적당한 코팅 방법에 의해 코팅되고 건조되어 레지스트 막을 형성한다.
- [0370] 상기 레지스트 막은 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사하고, 바람직하게는 베이킹(가열)을 행한 후 현상 및 세정을 행하여 양호한 패턴을 얻을 수 있다.
- [0371] 상기 활성광선 또는 방사선의 예는 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, 극자외광, X-선 및 전자빔을 포함하지만, 상기 방사선은 250nm 이하의 파장의 원자외광이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 220nm 이하, 가장 바람직하게는 1~200nm이다. 그것의 구체예는 KrF 엑시머 레이저광(248nm), ArF 엑시머 레이저광(193nm), F₂ 엑시머 레이저광(157nm), X-선 및 전자빔을 포함하고, ArF 엑시머 레이저광, F₂ 엑시머 레이저광, EUV(13nm) 및 전자빔이 바람직하다.
- [0372] 상기 레지스트 막을 형성하기 전에, 반사방지막을 상기 기판 상에 코팅함으로써 미리 제공해도 좋다.
- [0373] 사용된 상기 반사방지막은 티타늄, 티타늄 디옥사이드, 티타늄 니트리드, 크롬 옥사이드, 탄소 및 어모퍼스 규소 등의 무기막형 또는 흡광제와 폴리머 재료를 포함하는 유기막형 중 어느 것이어도 좋다. 또한, 상기 유기 반사방지막은 Brewer Science, Inc.에 의해서 제작된 DUV30 시리즈 및 DUV-40 시리즈, Shipley Co., Ltd.에 의해서 제작된 AR-2, AR-3 및 AR-5 등의 시판의 유기 반사방지막이어도 좋다.
- [0374] 상기 현상 공정에 있어서, 알칼리 현상액은 이하와 같이 사용된다. 상기 포지티브형 레지스트 조성물에 사용될 수 있는 알칼리 현상액은 예컨대, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨 및 수용성 암모니아 등의 무기 알칼리류, 에틸아민 및 n-프로필아민 등의 1차 아민류, 디에틸아민 및 디-n-부틸아민 등의 2차 아민류, 트리에틸아민 및 메틸디에틸아민 등의 3차 아민류, 디메틸에탄올아민 및 트리에탄올아민 등의 알콜 아민류, 테트라메틸암모늄 히드록사이드 및 테트라에틸암모늄 히드록사이드 등의 4차 암모늄염 또는 피롤 및 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리 수용액이다.
- [0375] 또한, 상기 알칼리 현상액은 이것에 알콜류 및 계면활성제를 각각 적당량 첨가한 후에 사용해도 좋다.
- [0376] 상기 알칼리 현상액의 알칼리 농도는 통상 0.1~20질량%이다.
- [0377] 상기 알칼리 현상액의 pH는 통상 10.0~15.0이다.
- [0378] 또한, 상술된 알칼리 수용액은 그것에 알콜류 및 계면활성제를 각각 적당량 첨가한 후에 사용해도 좋다.
- [0379] 상기 린스액에 관하여 순수를 사용하고, 상기 순수는 그것에 계면활성제를 적당량 첨가한 후에 사용해도 좋다.
- [0380] 상기 현상 또는 린스 후에, 상기 패턴 상에 부착하는 상기 현상액 또는 린스액은 초경계 유체에 의해 제거되어도 좋다.
- [0381] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물을 코팅함으로써 형성된 레지스트 막은 활성광선 또는 방사선의 조사시에 레지스트 막과 렌즈 사이에 공기보다 높은 굴절률을 갖는 액체(액침 매체)를 충전함으로써 노광해도 좋다(액침 노광). 이 노광에 의해서, 상기 해상도는 향상될 수 있다. 사용되는 상기 액침 매체는 공기보다 높은 굴절률을 갖는 한 어떠한 액체이어도 좋지만, 순수가 바람직하다.
- [0382] 상기 액침 노광에 사용되는 상기 액침액을 이하에 설명한다.
- [0383] 상기 액침액은 노광 파장에서 광에 대해서 투명하고 상기 레지스트 막 상에 투영되는 광학상의 변형을 최소화하도록 가능한 작은 굴절률의 온도계수를 갖는 액체가 바람직하다. 특히, 상기 노광 광원이 ArF 엑시머 레이저광(파장:193nm)인 경우에, 물은 상술된 관점 이외에, 용이한 입수성 및 용이한 취급성의 관점에서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0384] 또한, 상기 굴절률이 더욱 향상될 수 있다는 관점에서, 1.5 이상의 굴절률을 갖는 매체를 사용할 수도 있다. 이 매체는 수용액 또는 유기 용제 중 어느 것이어도 좋다.
- [0385] 상기 액침액으로서 물을 사용하는 경우에 있어서, 물의 표면장력을 감소시키고 계면활성을 증가시키기 위해서, 웨이퍼 상에 동시에 레지스트 막을 용해시키지 않고 상기 렌즈 소자의 하면의 광학 코트에 대한 영향을 무시할 수 있는 첨가제(액체)를 작은 비율로 첨가해도 좋다. 상기 첨가제는 물과 거의 동일한 굴절률을 갖는 지방족 알콜이 바람직하고, 그것의 구체예는 메틸알콜, 에틸알콜 및 이소프로필알콜을 포함한다. 물과 거의 동일한 굴절

물을 갖는 알콜의 첨가로 인하여, 물의 알콜 성분이 증발하여 그것의 함유 농도가 변화되어도, 상기 액체 전체의 굴절률의 변화를 매우 작게하는 이점이 있다. 한편, 193nm의 광에 대한 불투명한 물질 또는 물과 굴절률이 크게 다른 불순물이 혼입된다면, 상기 레지스트 막 상에 투영되는 광학 이미지의 변형이 야기된다. 따라서, 상기 사용되는 물은 증류수가 바람직하다. 이온교환필터 등을 통하여 증류된 물을 더 여과함으로써 얻어진 순수를 사용해도 좋다.

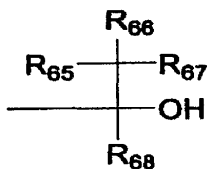
- [0386] 물의 전기 저항은 18.3MQcm 이상이 바람직하고, TOC(총 유기 탄소)는 20ppb 이하가 바람직하다. 또한 상기 물을 탈기 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0387] 상기 리소그래피 성능은 상기 액침액의 굴절률을 증가시킴으로써 향상될 수 있다. 이러한 관점에서, 상기 굴절률을 증가시키기 위한 첨가제를 물에 첨가해도 좋고, 또는 중수(D₂O)를 물 대신에 사용해도 좋다.
- [0388] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물로 형성되는 레지스트 막이 액침 매체를 통하여 노광되는 경우에 있어서, 필요에 따라서, 소수성 수지(HR)를 더 첨가해도 좋다. 첨가될 때 상기 소수성 수지(HR)는 상기 레지스트 막의 표층에 불균일하게 분포되고 상기 액침 매체로서 물을 사용하는 경우에 있어서, 형성된 상기 레지스트 막은 물에 대한 레지스트 막 상의 후퇴 접촉각 및 상기 액침액의 추종성을 향상시킬 수 있다. 상기 소수성 수지(HR)는 표면 상에 후퇴 접촉각이 그것의 첨가에 의해 향상되는 한 어떠한 수지이어도 좋지만, 불소 원자 및 규소 원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 수지가 바람직하다. 상기 레지스트 막의 후퇴 접촉각은 60~90°가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 70° 이상이다. 상기 소수성 수지의 첨가량은 상기 범위의 후퇴 접촉각을 갖는 레지스트 막이 제공되도록 적당히 조절되지만, 상기 포지티브형 레지스트 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1~10질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~5질량%이다. 상기 소수성 수지(HR)는 상술된 바와 같이 상기 계면에 불균일하게 분포되지만 계면활성제와 다르고, 상기 분자내에 친수성기를 반드시 가질 필요는 없고, 극성/비극성 물질의 혼합을 균일하게 하는데 기여하지 않아도 좋다.
- [0389] 상기 후퇴 접촉각은 액적-기판 계면 상에 접촉선이 후퇴할 때 측정되는 접촉각이고, 동적 상태에서 액적의 이동을 시뮬레이팅하는데 유용한 것이 공지되어 있다. 간단한 방법에 있어서, 상기 후퇴 접촉각은 바늘 끝단으로부터 토출된 액적이 기판 상에 놓여진 후에 상기 액적을 다시 바늘안으로 빨아 들이는 경우에, 상기 액적 계면 후퇴시의 접촉각으로서 정의할 수 있다. 일반적으로는, 상기 후퇴 접촉각은 확장/수축 방법이라고 불리는 접촉각의 측정 방법에 의해서 측정할 수 있다.
- [0390] 상기 액침 노광 공정에 있어서, 상기 액침액은 고속으로 웨이퍼를 주사하고 노광패턴을 형성하는 노광 헤드의 움직임을 따라서 웨이퍼 상에서 움직일 필요가 있다. 따라서, 동적인 상태의 상기 레지스트 막에 대한 상기 액침액의 접촉각이 중요하고, 상기 레지스트는 노광 헤드의 고속 주사를 추종하고 뒤에 남아있지 않은 성능을 갖는 것이 요구된다.
- [0391] 상기 소수성 수지(HR)의 불소 원자 또는 규소 원자는 상기 수지의 주쇄에 존재해도 좋고, 측쇄에 치환되어도 좋다.
- [0392] 상기 소수성 수지(HR)는 불소 원자 함유 부분 구조로서 불소 원자 함유 알킬기, 불소 원자 함유 시클로알킬기 또는 불소 원자 함유 아릴기를 갖는 수지가 바람직하다.
- [0393] 상기 불소 원자 함유 알킬기(바람직하게는 1~10개의 탄소수를 갖고, 보다 바람직하게는 1~4개의 탄소수를 가짐)는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고 다른 치환기를 더 가져도 좋다.
- [0394] 상기 불소 원자 함유 시클로알킬기는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 단환 또는 다환의 시클로알킬기이고 다른 치환기를 더 가져도 좋다.
- [0395] 상기 불소 원자 함유 아릴기는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 아릴기(예컨대, 페닐, 나프틸)이고 다른 치환기를 더 가져도 좋다.
- [0396] 상기 불소 원자 함유 알킬기, 불소 원자 함유 시클로알킬기 및 불소 원자 함유 아릴기의 바람직한 예는 하기 일반식(F2)~(F4)로 나타내어지는 기를 포함하지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.



(F2)



(F3)



(F4)

[0397]

[0398]

일반식(F2)~(F4)에 있어서, $R_{57} \sim R_{68}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 단, $R_{57} \sim R_{61}$ 중 적어도 하나, $R_{62} \sim R_{64}$ 중 적어도 하나 및 $R_{65} \sim R_{68}$ 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기(바람직하게는 1~4개의 탄소수를 가짐)이다. $R_{57} \sim R_{61}$ 및 $R_{65} \sim R_{67}$ 은 모두 불소 원자인 것이 바람직하다. R_{62} , R_{63} 및 R_{68} 은 각각 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기(바람직하게는 1~4개의 탄소수를 가짐)가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1~4개의 탄소수를 갖는 퍼플루오로알킬기이다. R_{62} 와 R_{63} 은 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

[0399]

일반식(F2)로 나타내어지는 상기 기의 구체예는 p-플루오로페닐기, 펜타플루오로페닐기 및 3,5-디(트리플루오로메틸)페닐기를 포함한다.

[0400]

일반식(F3)으로 나타내어지는 상기 기의 구체예는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로프로필기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로부틸기, 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)이소프로필기, 노나플루오로부틸기, 옥타플루오로이소부틸기, 노나플루오로헥실기, 노나플루오로-tert-부틸기, 퍼플루오로이소펜틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로(트리메틸)헥실기, 2,2,3,3-테트라플루오로시클로부틸기 및 퍼플루오로시클로헥실기를 포함한다. 이들 중에, 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)이소프로필기, 옥타플루오로이소부틸기, 노나플루오로-tert-부틸기 및 퍼플루오로이소펜틸기가 바람직하고, 헥사플루오로이소프로필기 및 헵타플루오로이소프로필기가 더욱 바람직하다.

[0401]

일반식(F4)로 나타내어지는 상기 기의 구체예는 $-C(CF_3)_2OH$, $-C(C_2F_5)_2OH$, $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 및 $-CH(CF_3)OH$ 를 포함하고, $-C(CF_3)_2OH$ 가 바람직하다.

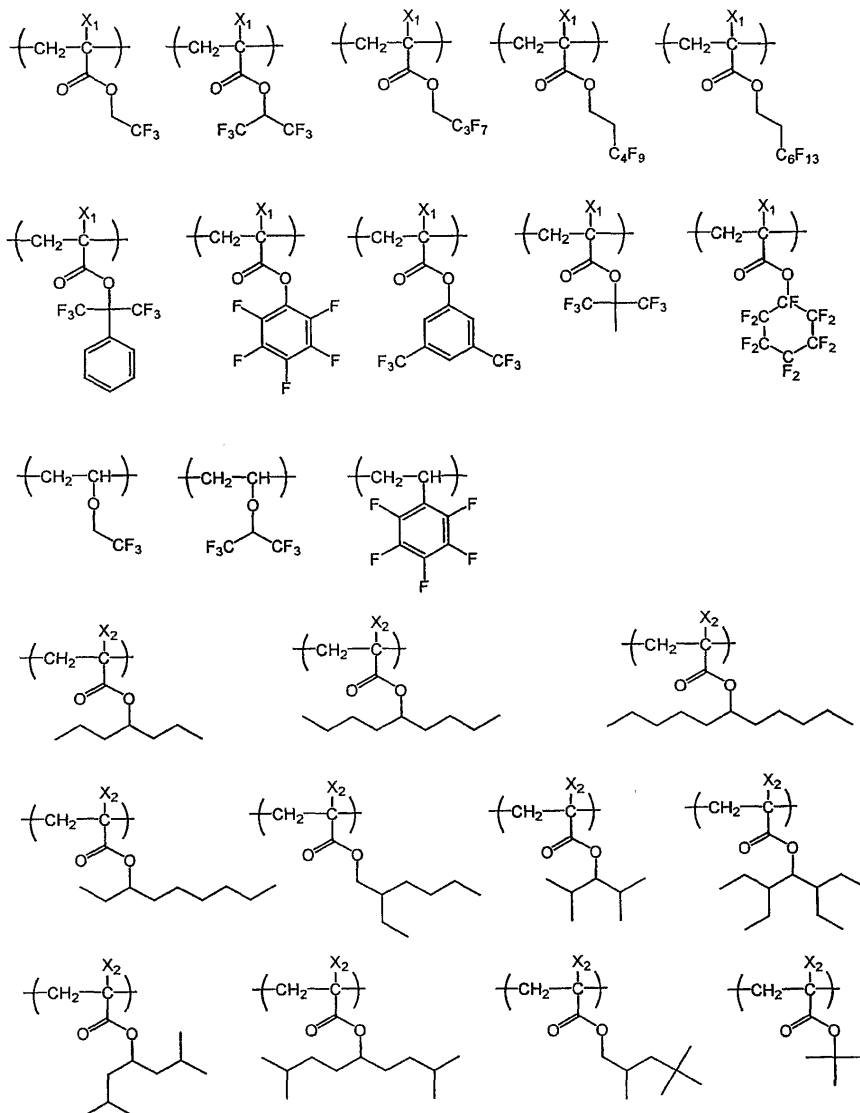
[0402]

불소 원자를 갖는 상기 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.

[0403]

구체예에 있어서, X_1 은 수소 원자, $-CH_3$, $-F$ 또는 $-CF_3$ 을 나타낸다.

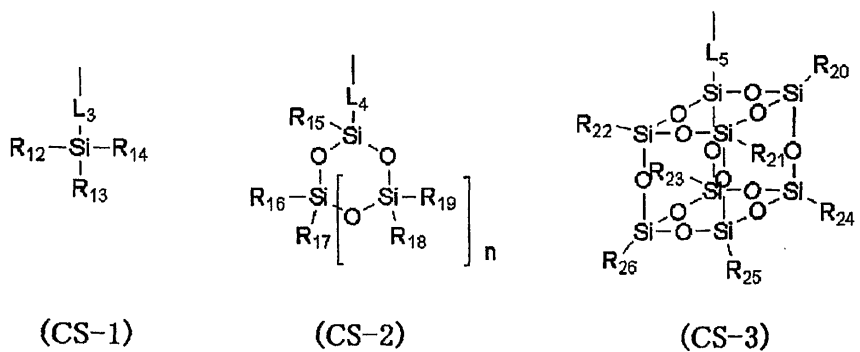
[0404] X_2 는 -F 또는 $-\text{CF}_3$ 을 나타낸다.



[0405]

[0406] 상기 소수성 수지(HR)는 규소 원자 함유 부분 구조로서 알킬실릴 구조(바람직하게는 트리알킬실릴기) 또는 환상 실록산 구조를 갖는 수지가 바람직하다.

[0407] 상기 알킬실릴 구조 및 환상 실록산 구조의 구체예는 하기 일반식(CS-1)~(CS-3)으로 나타내어지는 기를 포함한다:



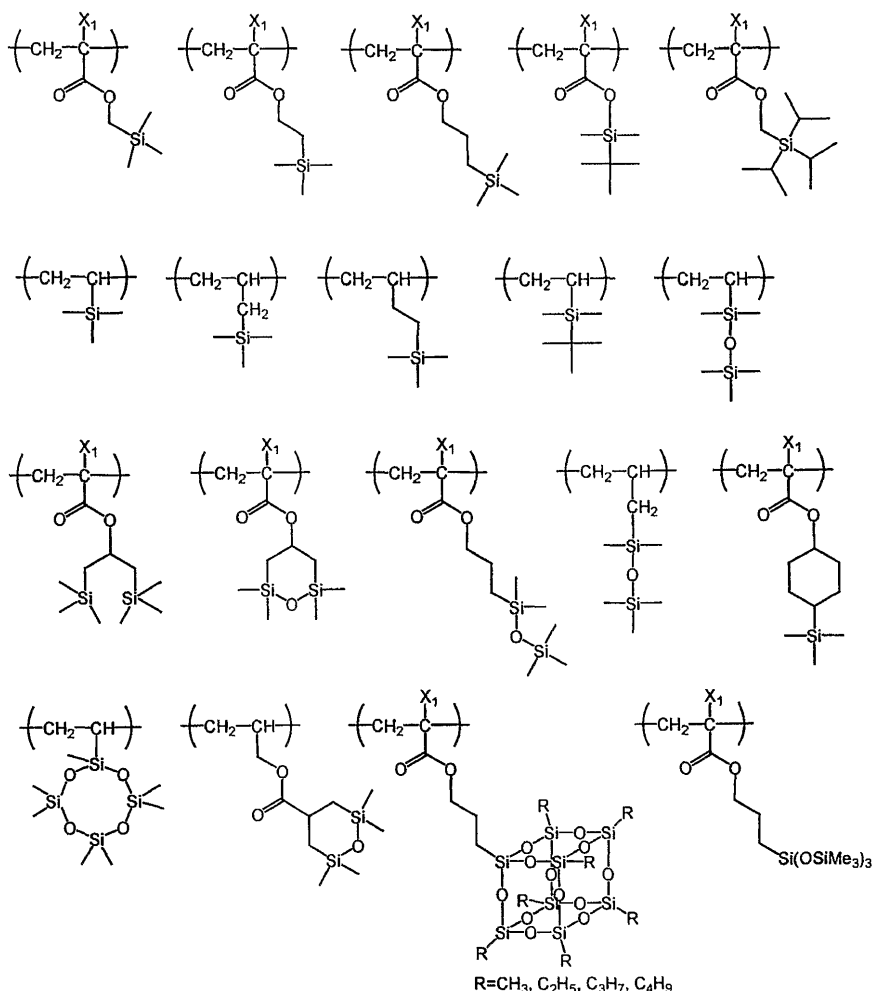
[0408]

[0409] 일반식(CS-1)~(CS-3)에 있어서, $R_{12} \sim R_{26}$ 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기(바람직하게는 1~20개의 탄소수를 가짐) 또는 시클로알킬기(바람직하게는 3~20개의 탄소수를 가짐)를 나타낸다.

[0410] $L_3 \sim L_5$ 는 각각 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다. 상기 2가 연결기는 알킬렌기, 페닐렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기 및 우레일렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단독기 또는 2개 이상의 기의 조합이다.

[0411] n 은 1~5의 정수를 나타낸다.

[0412] 일반식(CS-1)~(CS-3)으로 나타내어지는 기를 갖는 상기 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 구체예에 있어서, X_1 는 수소 원자, $-CH_3$, $-F$ 또는 $-CF_3$ 을 나타낸다.



[0413]

[0414] 또한, 상기 소수성 수지(HR)는 하기 (x)~(z)로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 기를 함유해도 좋다.

[0415] (x) 알칼리 가용성기,

[0416] (y) 알칼리 현상액의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 기, 및

[0417] (z) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기.

[0418] (x)알칼리 가용성기의 예는 페놀성 히드록실기, 카르복실산기, 불소화 알콜기, 술폰산기, 술폰아미드기, 술폰닐이미드기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬술폰닐)메틸렌기, 비스(알킬술폰닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기 및 트리스(알킬술폰닐)메틸렌기를 포함한다.

[0419] 바람직한 알칼리 가용성기는 불소화 알콜기(바람직하게는 헥사플루오로이소프로판올), 술폰이미드기 및 비스(카르보닐)메틸렌기를 포함한다.

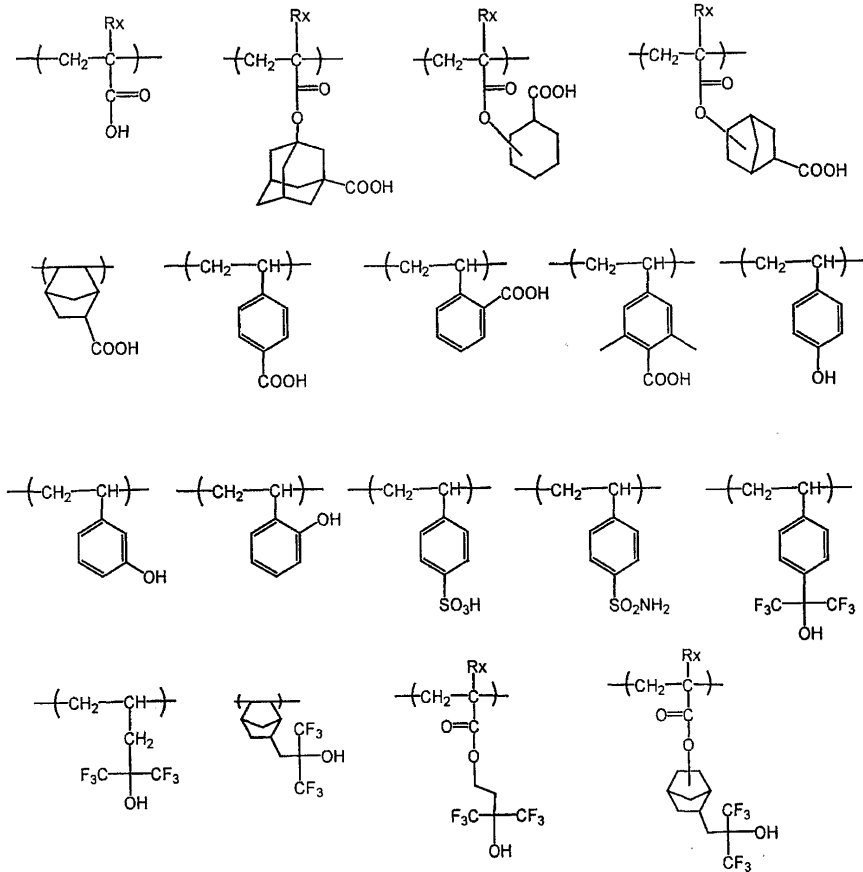
[0420] (x)알칼리 가용성기를 갖는 상기 반복단위에 관하여, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위 등의 상기 수

지 주쇄에 직접 알칼리 가용성기가 연결된 반복단위, 연결기를 통하여 상기 수지 주쇄에 알칼리 가용성기가 연결된 반복단위 및 중합시에 알칼리 가용성기 함유 중합 개시제 또는 연쇄이동제를 사용함으로써 상기 폴리머 쇄의 말단에 알칼리 가용성기가 도입된 반복단위가 모두 바람직하다.

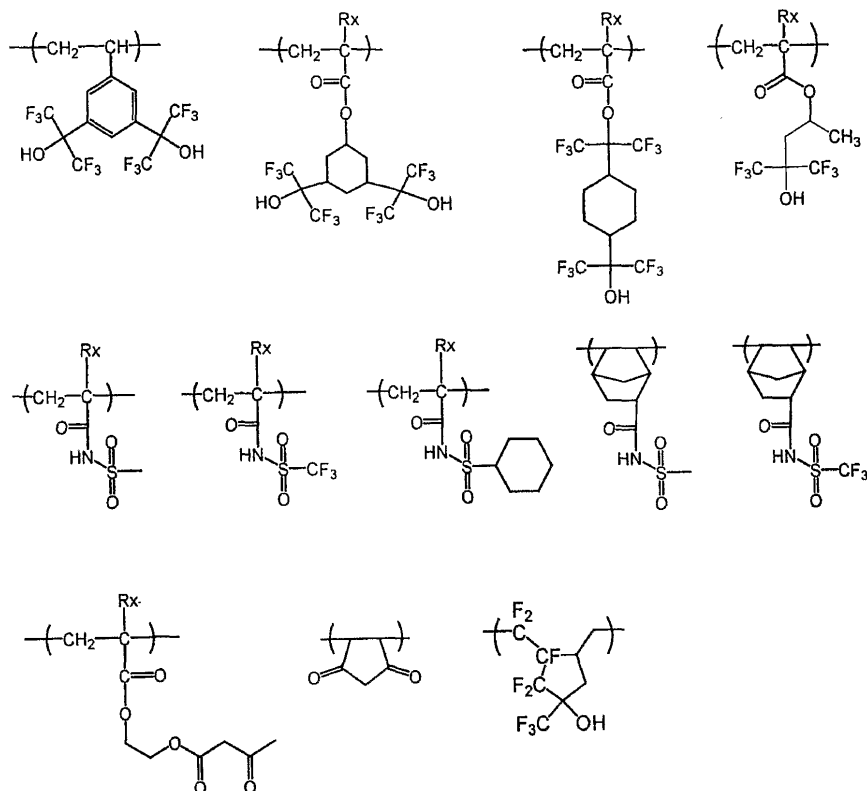
[0421] (x)알칼리 가용성기를 갖는 상기 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 1~50몰%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~35몰%, 가장 바람직하게는 5~20몰%이다.

[0422] (x)알칼리 가용성기를 갖는 상기 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.

(일반식에 있어서, Rx는 H, CH₃, CF₃ 또는 CH₂OH이다.)



[0423]



[0424]

[0425] (y)알칼리 현상액의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 기의 예는 락톤 구조 함유기, 산무수물기 및 산 이미드기를 포함하고, 락톤기가 바람직하다.

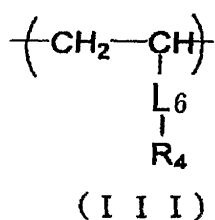
[0426] 상기 (y)알칼리 현상액의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 기를 갖는 반복단위에 관하여, 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르에 의한 반복단위 등의 상기 수지 주쇄에 (y)알칼리 현상액의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 기가 연결된 반복단위 및 중합시에 상기 기를 함유하는 중합 개시제 또는 연쇄이동제를 사용함으로써 상기 폴리머 쇄의 말단에 (y)알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 기가 도입된 반복단위가 모두 바람직하다.

[0427] 상기 (y)알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 기를 갖는 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 1~40몰%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~30몰%, 가장 바람직하게는 5~15몰%이다.

[0428] 상기 (y)알칼리 현상액 중에서의 용해도를 증가시킬 수 있는 기를 갖는 반복단위의 구체예는 상기 수지(A)에 기재된 락톤 구조를 갖는 상기 반복단위의 것과 동일하다.

[0429] 상기 소수성 수지(HR)를 함유하는 상기 (z)산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 갖는 반복단위의 예는 상기 수지(A)에 기재된 산분해성기를 갖는 상기 반복단위의 것과 동일하다. 상기 소수성 수지(HR)에 있어서, 상기 (z)산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 갖는 반복단위의 함량은 상기 폴리머의 전체 반복단위에 대하여 1~80몰%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~80몰%, 가장 바람직하게는 20~60몰%이다.

[0430] 상기 소수성 수지(HR)는 하기 일반식(III)로 나타내어지는 반복단위를 더 함유해도 좋다:

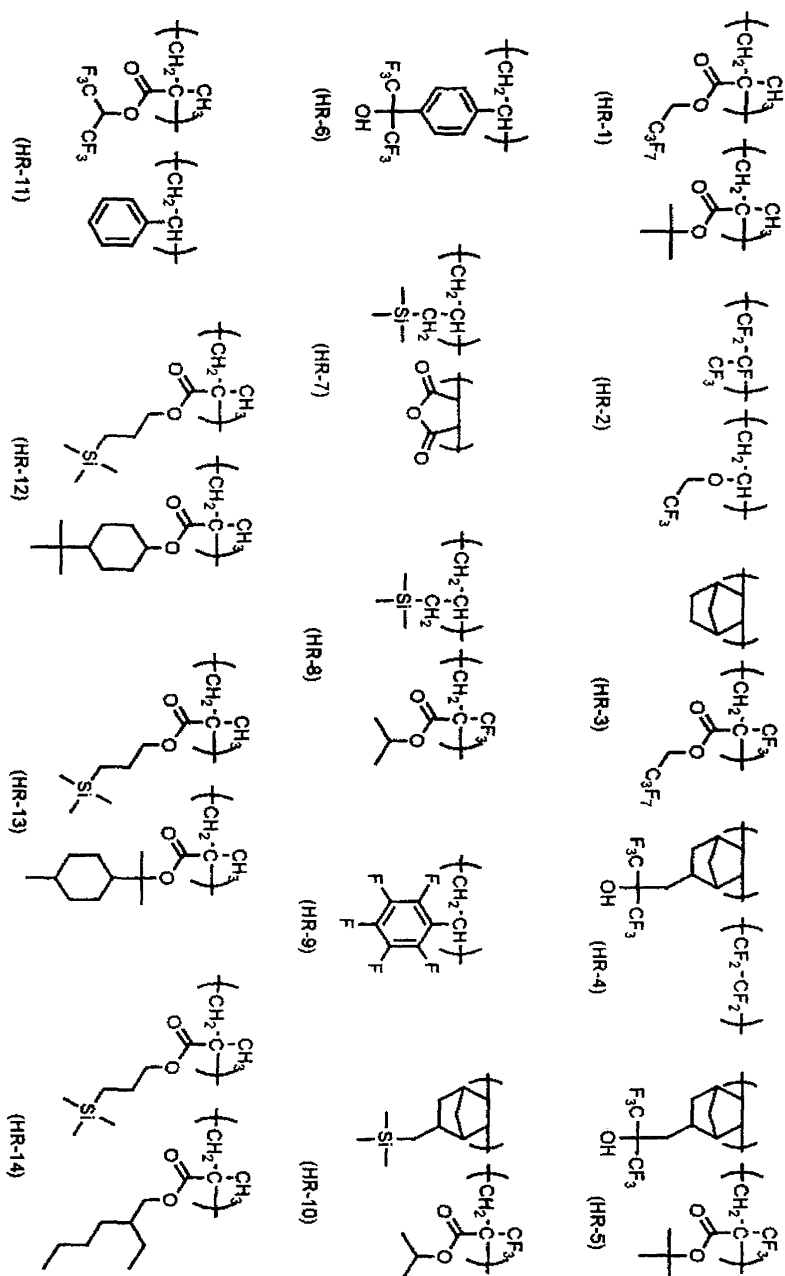


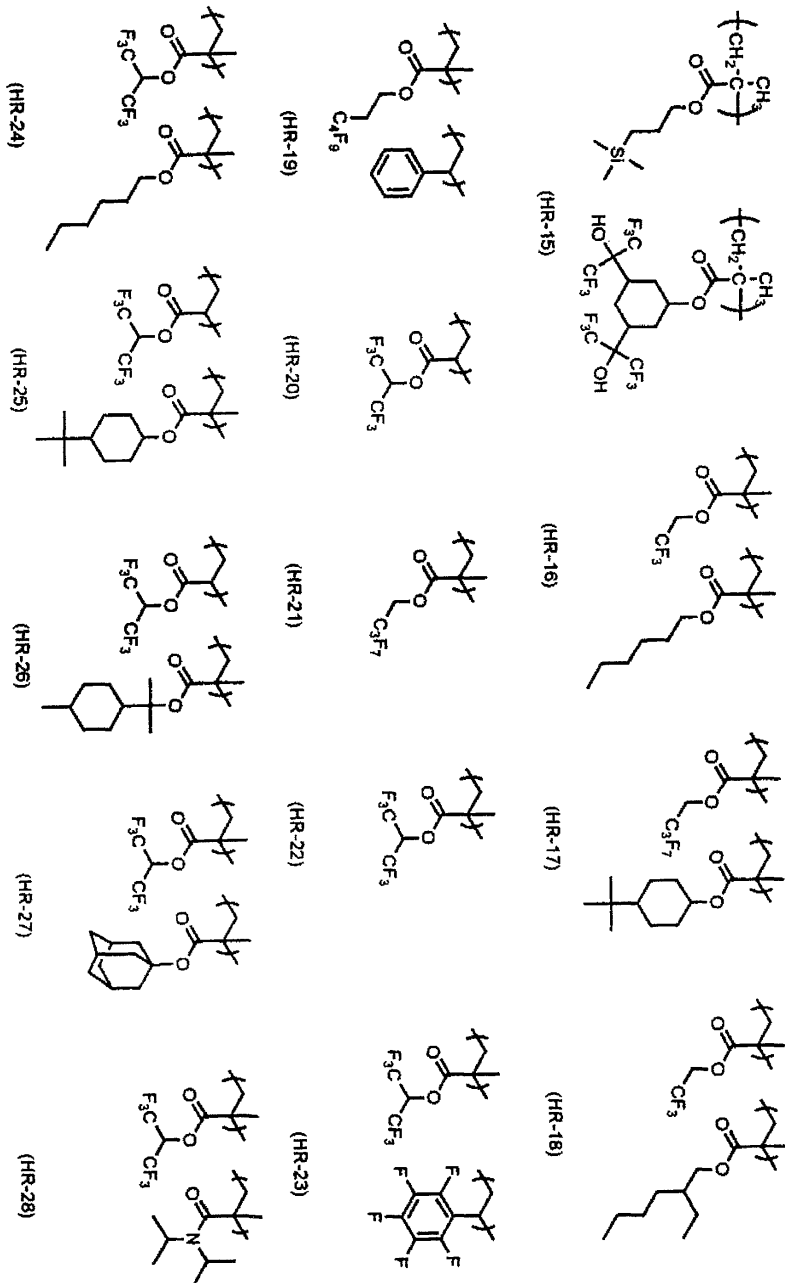
[0431]

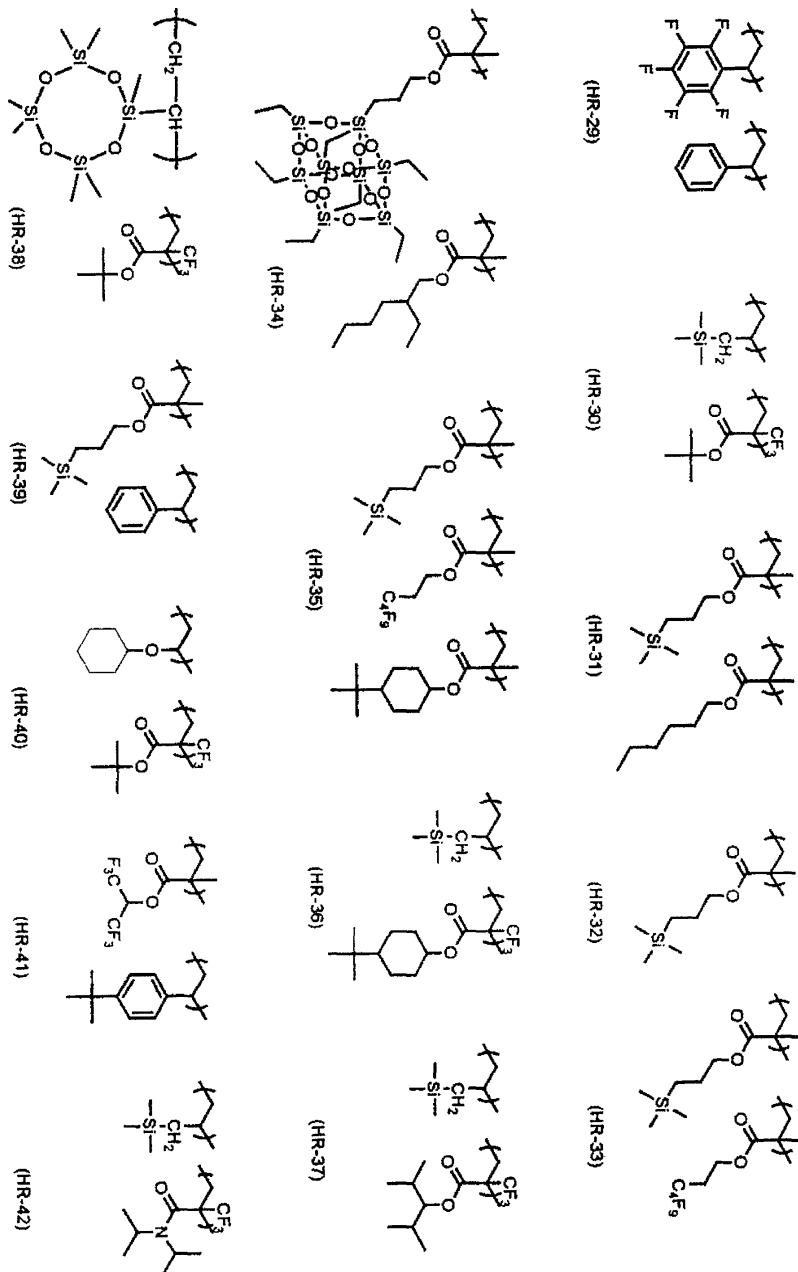
[0432] 일반식(III)에 있어서, R₄는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기 또는 시클로알케닐기를 갖는 기를 나타낸다.

- [0433] L₆은 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.
- [0434] 일반식(Ⅲ)에 있어서, 상기 R₄의 알킬기는 3~20개의 탄소수를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다.
- [0435] 상기 시클로알킬기는 3~20개의 탄소수를 갖는 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0436] 상기 알케닐기는 3~20개의 탄소수를 갖는 알케닐기가 바람직하다.
- [0437] 상기 시클로알케닐기는 3~20개의 탄소수를 갖는 시클로알케닐기가 바람직하다.
- [0438] 상기 L₆의 2가 연결기는 알킬렌기(바람직하게는 1~5개의 탄소수를 가짐) 또는 옥시기가 바람직하다.
- [0439] 상기 소수성 수지(HR)가 불소 원자를 함유하는 경우에 있어서, 상기 불소 원자의 함량은 상기 소수성 수지(HR)의 분자량에 대하여 5~80질량%가 바람직하고, 10~80질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 불소 원자 함유 반복단위는 상기 소수성 수지(HR)에 대하여 10~100질량%가 바람직하고, 30~100질량%가 더욱 바람직하다.
- [0440] 상기 소수성 수지(HR)가 규소 원자를 함유하는 경우에 있어서, 상기 규소 원자의 함량은 상기 소수성 수지(HR)의 분자량에 대하여 2~50질량%가 바람직하고, 2~30질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 규소 원자 함유 반복단위는 상기 소수성 수지(HR)에 대하여 10~100질량%가 바람직하고, 20~100질량%가 더욱 바람직하다.
- [0441] 상기 소수성 수지(HR)의 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량은 1,000~100,000이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1,000~50,000, 가장 바람직하게는 2,000~15,000이다.
- [0442] 상기 수지(A)와 마찬가지로, 상기 소수성 수지(HR)의 과정은 금속 등의 불순물을 적게 갖는 것이 바람직하고, 상기 수지 중의 잔류 모노머 또는 올리고머 성분의 함량은 0~10질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0~5질량%, 가장 바람직하게는 0~1질량%이다. 이들 조건을 만족시키는 경우에, 상기 용액의 이물질이 없고, 감도의 경시 변화가 없는 등의 레지스트를 얻을 수 있다. 또한, 해상도, 레지스트 프로파일, 레지스트 패턴의 측벽, 러프니스 등의 관점에서, 상기 분자량 분포(Mw/Mn, 분산도라고 함)는 1~5가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1~3, 가장 바람직하게는 1~2이다.
- [0443] 상기 소수성 수지(HR)에 관하여, 각종 시판품을 사용해도 좋고, 상기 수지는 통상의 방법에 의해서 합성해도 좋다(예컨대, 라디칼 중합). 일반적인 합성 방법의 예는 용제에 모노머종 및 개시제를 용해시키고 상기 용제를 가열함으로써 중합을 행하는 배치 중합 방법, 가열된 용제에 모노머종 및 개시제를 함유하는 용액을 1~10시간에 걸쳐서 적하 첨가하는 적하 중합 방법을 포함한다. 적하 중합 방법이 바람직하다. 상기 반응 용제의 예는 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필 에테르 등의 에테르류, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 에틸 아세테이트 등의 에스테르 용제, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드 등의 아미드 용제 및 후술하는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 시클로헥산은 등의 본 발명의 조성물을 용해시킬 수 있는 용제를 포함한다. 상기 중합은 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 사용되는 용제와 동일한 용제를 사용하여 행하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 동일한 용제의 사용에 의해, 보존시에 입자의 발생을 억제할 수 있다.
- [0444] 상기 중합 반응은 질소 또는 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서 행해지는 것이 바람직하다. 상기 중합 개시제에 관하여, 상기 중합은 시판의 라디칼 개시제(예컨대, 아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 사용하여 개시된다. 상기 라디칼 개시제는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스테르기, 시아노기 또는 카르복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 상기 개시제의 바람직한 예는 아조비스(이소부티로니트릴), 아조비스디메틸발레로니트릴 및 디메틸 2,2'-아조 비스(2-메틸프로피오네이트)를 포함한다. 상기 반응 농도는 5~50질량%이고, 바람직하게는 30~50질량%이고, 상기 반응 온도는 통상 10~150℃이고, 바람직하게는 30~120℃, 더욱 바람직하게는 60~100℃이다.
- [0445] 상기 반응의 종료 후, 상기 반응액을 상온까지 냉각시키고 정제한다. 상기 정제는 통상의 방법 예컨대, 물 세정 또는 적절한 용제를 조합하여 잔류 모노머 또는 올리고머 성분을 제거하는 액-액 추출법; 특정 값 이하의 분자량을 갖는 것들만 추출함으로써 제거하는 한외 여과 등의 액상에서의 정제 방법; 상기 수지 용액을 빈용매에 적하 첨가하여 상기 빈용매에 상기 수지를 고화시킴으로써 잔류 모노머 등을 제거하는 재침전 방법; 및 여과에 의해 분리된 수지 슬러리를 빈용매로 세정하는 방법 등의 고상에서의 정제 방법에 의해서 행해져도 좋다. 예컨대, 상기 수지가 난용성 또는 불용성인 용제(빈용매)이고 10배 이하, 바람직하게는 10~5배의 체적량으로 상기 반응 용액과 접촉됨으로써 상기 수지가 고체로서 석출된다.

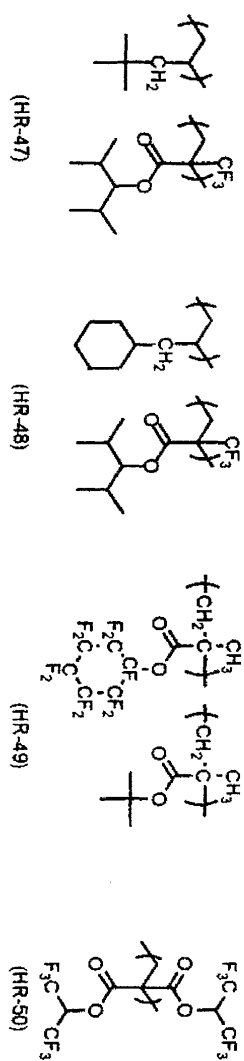
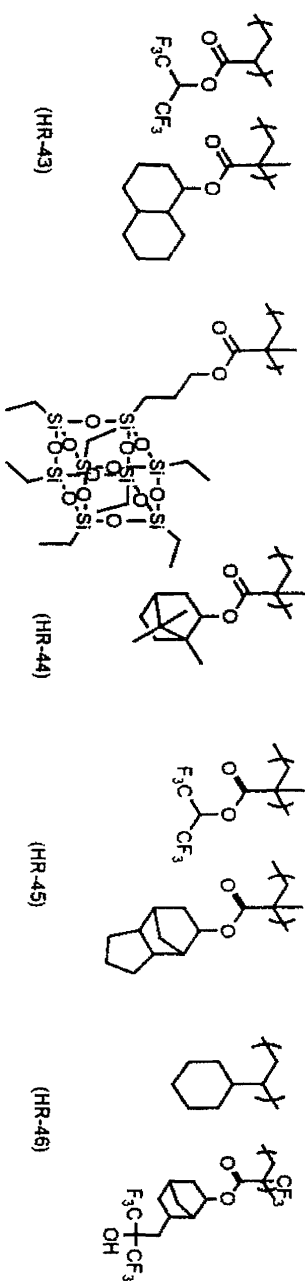
- [0446] 상기 폴리머 용액으로부터 침전 또는 재침전의 조작시에 사용되는 용제(침전 또는 재침전 용제)는 상기 폴리머에 대하여 빈용매이면 충분히 좋고, 상기 용제는 예컨대, 상기 폴리머의 종류에 따라 탄화수소, 할로젠화 탄화수소, 니트로 화합물, 에테르, 케톤, 에스테르, 카보네이트, 알콜, 카르복실산, 물 및 이러한 용제를 함유하는 혼합 용제로부터 적당히 선택해도 좋다. 이들 용제 중에, 침전 또는 재침전 용제로서 적어도 알콜(특히, 메탄올 등) 또는 물을 함유하는 용제가 바람직하다.
- [0447] 상기 침전 또는 재침전 용제의 사용량은 효율, 수율 등을 고려하여 적당히 선택해도 좋지만, 일반적으로는 상기 폴리머 용액 100질량부에 대하여 100~10,000질량부, 바람직하게는 200~2,000질량부, 더욱 바람직하게는 300~1,000질량부이다.
- [0448] 상기 침전 또는 재침전에서의 온도는 효율성 또는 조작성을 고려하여 적당히 선택해도 좋지만, 통상 0~50℃의 정도, 바람직하게는 실온 부근(예컨대, 약 20~35℃)이다. 상기 침전 또는 재침전 조작은 배치식 또는 연속식 등의 공지의 방법으로 교반 탱크 등의 통상 사용하는 혼합 용기를 사용하여 행해도 좋다.
- [0449] 상기 침전 또는 재침전된 폴리머는 여과 또는 원심분리 등의 통상 사용하는 고액분리를 행한 후에, 건조하여 사용된다. 상기 여과는 바람직하게 가압하에서 내용제 필터 성분을 사용하여 행해진다.
- [0450] 상기 건조는 상압 또는 감압하(바람직하게는 감압하)에서 약 30~100℃, 바람직하게는 30~50℃의 온도에서 행해진다.
- [0451] 또한, 상기 수지를 한번 석출시켜 분리한 후에, 상기 수지를 다시 용제에 용해시킨 후 상기 수지가 난용성 또는 불용성인 용제와 접촉시켜도 좋다. 즉, 라디칼 중합 반응 종료 후에, 상기 폴리머가 난용성 또는 불용성인 용제와 접촉시켜 수지를 석출시키고(공정 a), 상기 용액으로부터 상기 수지를 분리하고(공정 b), 다시 용제에 상기 수지를 용해시켜 수지 용액 A를 제조하고(공정 c), 상기 수지 용액 A를 상기 수지가 난용성 또는 불용성이고, 상기 수지 용액 A의 10배 미만의 체적량(바람직하게는 5배 이하)인 용제와 접촉시켜 수지 고체를 석출시키고(공정 d), 상기 석출된 수지를 분리하는(공정 e) 것을 포함하는 방법을 사용해도 좋다.
- [0452] 상기 소수성 수지(HR)의 구체예를 이하에 나타낸다. 또한, 수지의 반복단위의 몰비(왼쪽으로부터 반복단위와 상응), 중량평균 분자량 및 분산도를 하기 표 1에 각각 나타낸다.

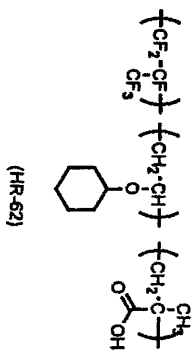
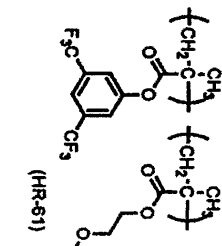
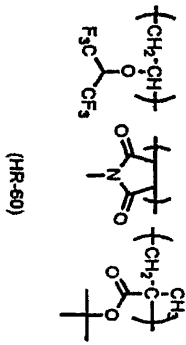
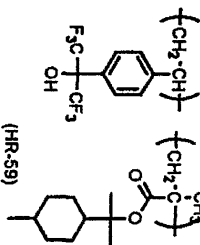
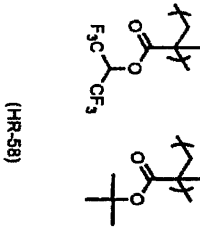
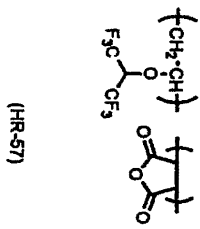
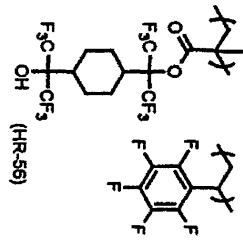
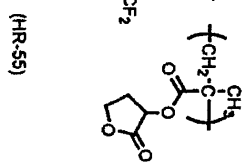
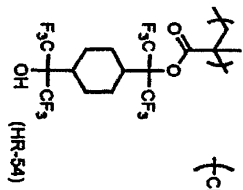
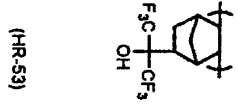
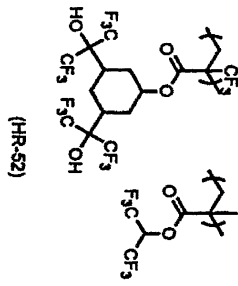
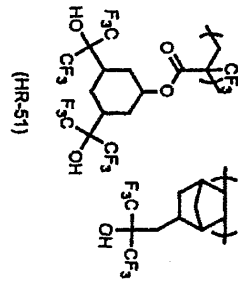


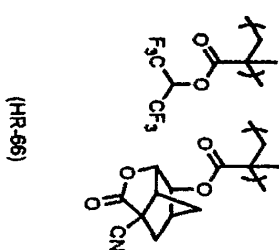
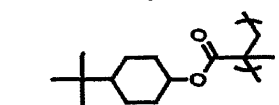
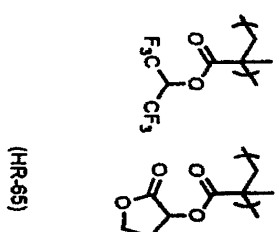
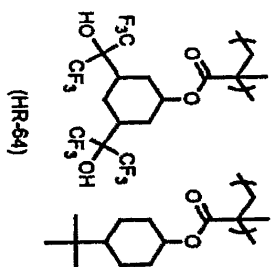
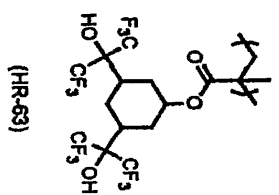


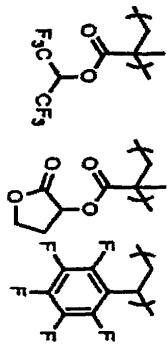


[0455]

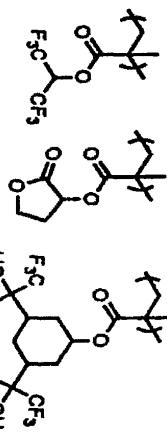




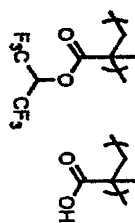




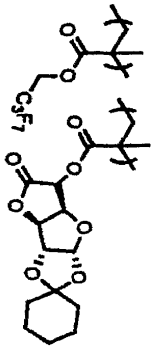
(HR-71)



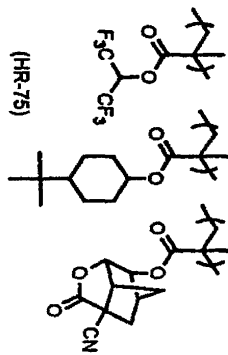
(HR-72)



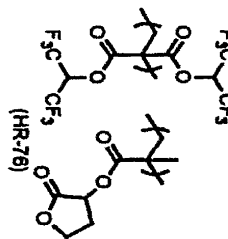
(HR-73)



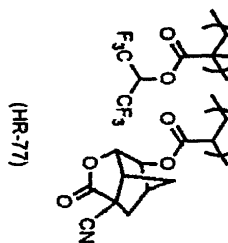
(HR-74)



(HR-75)



(HR-76)



(HR-77)

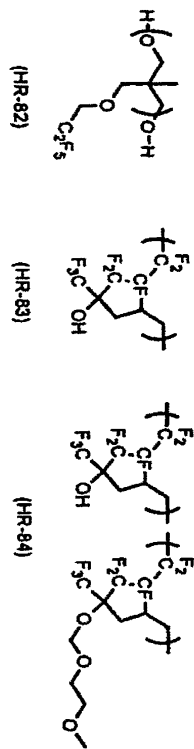
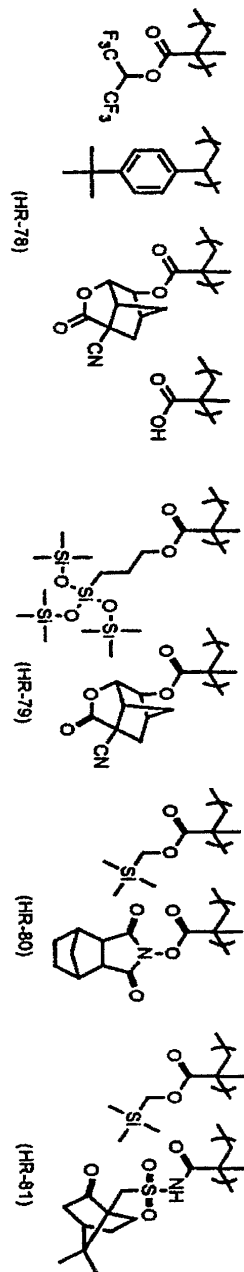


표 1

수지	조성물	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	8800	2.1
HR-2	50/50	5200	1.8
HR-3	50/50	4800	1.9
HR-4	50/50	5300	1.9
HR-5	50/50	6200	1.9
HR-6	100	12000	2.0
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	6300	1.9
HR-9	100	5500	2.0
HR-10	50/50	7500	1.9
HR-11	70/30	10200	2.2
HR-12	40/60	15000	2.2
HR-13	40/60	13000	2.2
HR-14	80/20	11000	2.2
HR-15	60/40	9800	2.2
HR-16	50/50	8000	2.2
HR-17	50/50	7600	2.0
HR-18	50/50	12000	2.0
HR-19	20/80	6500	1.8
HR-20	100	6500	1.2
HR-21	100	6000	1.6
HR-22	100	2000	1.6
HR-23	50/50	6000	1.7
HR-24	50/50	8800	1.9
HR-25	50/50	7800	2.0
HR-26	50/50	8000	2.0
HR-27	80/20	8000	1.8
HR-28	30/70	7000	1.7
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	9000	1.8
HR-32	100	10000	1.6
HR-33	70/30	8000	2.0
HR-34	10/90	8000	1.8
HR-35	30/30/40	9000	2.0
HR-36	50/50	6000	1.4
HR-37	50/50	5500	1.5
HR-38	50/50	4800	1.8
HR-39	60/40	5200	1.8
HR-40	50/50	8000	1.5
HR-41	20/80	7500	1.8
HR-42	50/50	6200	1.6
HR-43	60/40	16000	1.8
HR-44	80/20	10200	1.8
HR-45	50/50	12000	2.6
HR-46	50/50	10900	1.9
HR-47	50/50	6000	1.4
HR-48	50/50	4500	1.4
HR-49	50/50	6900	1.9
HR-50	100	2300	2.6

수지	조성물	Mw	Mw/Mn
HR-51	60/40	8800	1.5
HR-52	68/32	11000	1.7
HR-53	100	8000	1.4
HR-54	100	8500	1.4
HR-55	80/20	13000	2.1
HR-56	70/30	18000	2.3
HR-57	50/50	5200	1.9
HR-58	50/50	10200	2.2
HR-59	60/40	7200	2.2
HR-60	32/32/36	5600	2.0
HR-61	30/30/40	9600	1.6
HR-62	40/40/20	12000	2.0
HR-63	100	6800	1.6
HR-64	50/50	7900	1.9
HR-65	40/30/30	5600	2.1
HR-66	50/50	6800	1.7
HR-67	50/50	5900	1.6
HR-68	49/51	6200	1.8
HR-69	50/50	8000	1.9
HR-70	30/40/30	9600	2.3
HR-71	30/40/30	9200	2.0
HR-72	40/29/31	3200	2.1
HR-73	90/10	6500	2.2
HR-74	50/50	7900	1.9
HR-75	20/30/50	10800	1.6
HR-76	50/50	2200	1.9
HR-77	50/50	5900	2.1
HR-78	40/20/30/10	14000	2.2
HR-79	50/50	5500	1.8
HR-80	50/50	10600	1.9
HR-81	50/50	8600	2.3
HR-82	100	15000	2.1
HR-83	100	6900	2.5
HR-84	50/50	9900	2.3

[0461]

[0462]

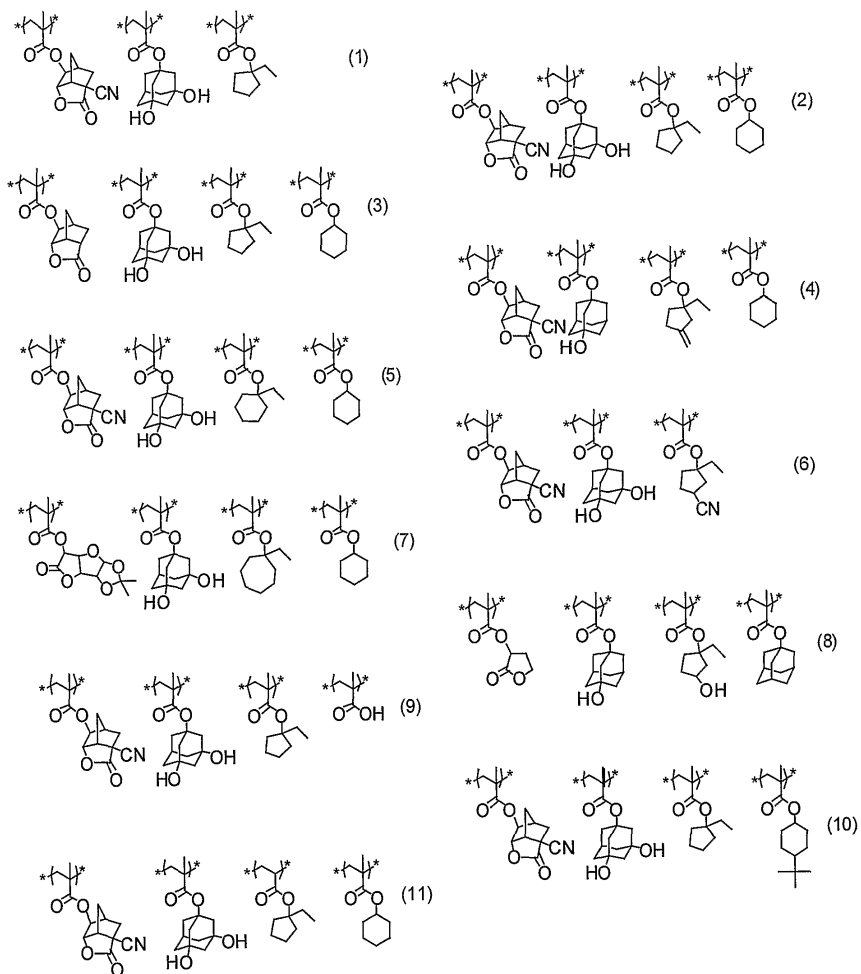
레지스트 막을 직접 액침액과 접촉시키는 것을 억제하기 위해서, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물로 형성되는 레지스트 막과 액침액 사이에 액침액에 대한 난용성 막(이하에, "탐코트"라고 함)을 제공해도 좋다. 상기 탐코트에 요구된 기능은 상기 레지스트의 상층으로서의 코팅에 대한 적성, 방사선 특히, 193nm에 대한 투명성 및 액침액에 대한 난용성이다. 상기 탐코트는 상기 레지스트와 혼합하지 않고, 상기 레지스트의 상층으로서 균일하게 코팅될 수 있는 것이 바람직하다.

[0463]

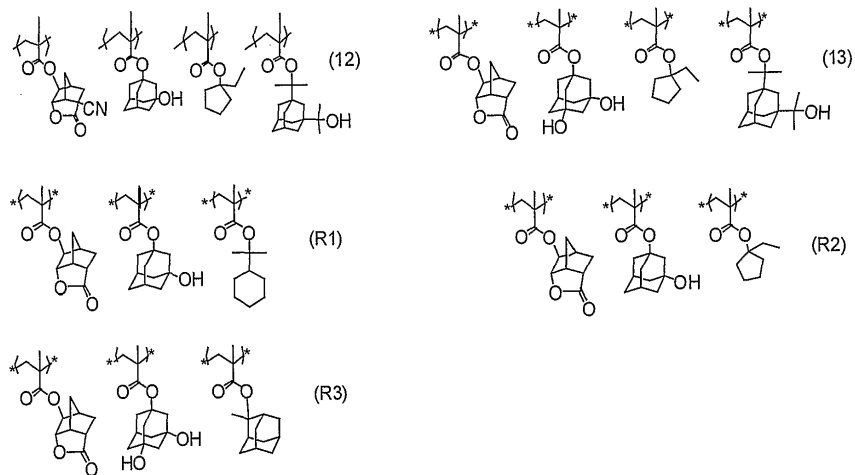
193nm의 광에 대한 투명성의 관점에서, 상기 탐코트는 방향족을 풍부하게 함유하지 않는 폴리머가 바람직하고, 그것의 구체예는 탄화수소 폴리머, 아크릴산 에스테르 폴리머, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리비닐 에테르, 규소 함유 폴리머 및 불소 함유 폴리머를 포함한다. 상술된 소수성 수지(HR)는 상기 탐코트로서도 적합하다. 불순물이 상기 탐코트로부터 상기 액침액으로 용해되면, 광학렌즈를 오염시킨다. 상기 관점에서, 상기 탐

코트에 포함된 상기 폴리머의 잔류 모노머의 양은 작을수록 바람직하다.

- [0464] 상기 탑코트를 박리시에는 현상액을 사용해도 좋고, 이형제를 별도로 사용해도 좋다. 상기 이형제는 상기 레지스트 막으로의 침투가 적은 용제가 바람직하다. 상기 박리 공정이 상기 레지스트 막의 현상 공정과 동시에 행해질 수 있는 관점에서는 상기 탑코트는 알칼리 현상액으로 박리되는 것이 바람직하고, 알칼리 현상액으로 박리할 수 있기 위해서는 상기 탑코트는 산성이 바람직하지만, 상기 레지스트 막과의 비혼합성의 관점에서는 탑코트가 중성 또는 알칼리이어도 좋다.
- [0465] 상기 탑코트와 상기 액침액 사이에 굴절률의 차가 없으므로, 상기 해상도가 향상된다. ArF 엑시머 레이저(파장:193nm)로 노광시에 액침액으로서 물을 사용하는 경우에 있어서, ArF 액침 노광용 탑코트는 상기 액침액의 굴절률과 근접한 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 상기 액침액과 근접한 굴절률을 제조하는 관점에서, 상기 탑코트는 불소 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 투명성 및 굴절률의 관점에서, 상기 탑코트는 박막이 바람직하다.
- [0466] 상기 탑코트는 상기 레지스트 막과 혼합되지 않고 상기 액침액과 혼합되지 않는 것이 바람직하다. 상기 관점에서, 상기 액침액이 물인 경우에, 상기 탑코트 용제는 상기 포지티브형 레지스트 조성물에 사용되는 용제에 난용이고 물에 불용인 매체가 바람직하다. 또한, 상기 액침액이 유기 용제인 경우에, 상기 탑코트는 수용성 또는 비수용성 중 어느 하나이어도 좋다.
- [0467] (실시예)
- [0468] 본 발명은 실시예를 참고함으로써 이하에 더욱 구체적으로 설명되지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다.
- [0469] 합성예:수지 A (2)의 합성
- [0470] 성분 1~4에 상응하는 모노머는 40/10/40/10의 비율(몰비)로 넣어지고 시클로헥사논에 용해되어 15질량%의 고형분 농도를 갖는 용액 450g을 조제했다. 이어서, 상기 용액에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.에 의해서 제조된 중합 개시제 V-60 1몰%를 첨가하고, 그 얻어진 용액을 질소 분위기하에서 6시간에 걸쳐서 100℃로 가열된 시클로헥사논 50g에 적하 첨가했다. 적하 첨가의 종료 후에, 상기 반응액을 2시간 동안 교반했다. 상기 반응이 종료했을 때, 상기 반응액을 실온까지 냉각시키고 메탄올 5L로 결정화하여 상기 석출된 백색 분체를 여과에 의해 수집하여 목적의 수지(2)를 회수했다.
- [0471] GPC 측정에 의해 결정된 바와같이 상기 얻어진 폴리머의 중량평균 분자량은 표준 폴리스티렌 환산에 대하여 7,500이고, 분산도는 1.80이었다.
- [0472] 다른 폴리머도 동일한 방법으로 합성했다.
- [0473] 사용된 폴리머의 구조를 이하에 나타낸다. 또한, 모노머 성분의 구성비는 각각의 폴리머의 구조식에서 왼쪽으로부터 반복단위를 성분 1, 성분 2, 성분 3 및 성분 4로서 정의함으로써 표에 나타낸다.



[0474]



[0475]

표 2

	성분 1	성분 2	성분 3	성분 4	중량평균 분자량	분산도
(1)	40	10	50	-	8300	1.75
(2)	40	10	40	10	7500	1.80
(3)	45	20	30	5	10200	1.78
(4)	40	10	40	10	8800	1.83
(5)	40	10	40	10	7000	1.85
(6)	50	10	40	-	8300	1.79
(7)	40	10	40	10	8200	1.79
(8)	50	10	35	5	9000	1.72
(9)	40	10	40	10	7700	1.69
(10)	40	20	30	10	8100	1.71
(11)	40	10	40	10	8400	1.68

[0476]

표 3

	성분 1	성분 2	성분 3	성분 4	중량평균 분자량	분산도
(12)	40	10	30	20	8800	1.70
(13)	45	15	10	30	9100	1.65
(R1)	40	10	50	-	9000	1.71
(R2)	40	10	50	-	10300	1.89
(R3)	40	10	50	-	10400	1.74

[0477]

[0478] <레지스트의 조제>

[0479] 이하의 표에 나타난 성분을 용제에 용해시켜 6질량%의 고형분 농도를 갖는 용액을 제조하고, 상기 얻어진 용액을 0.4MPa의 여과 압력하 23℃의 온도에서 0.02μm의 포어 사이즈를 갖는 필터(47mm UPE Membrane Disks, Nihon Entegris K.K.에 의해서 제작)를 통하여 여과했다. 이 때, 여과성은 상기 여과 속도를 측정함으로써 평가했다. 또한, 상기 조제된 포지티브형 레지스트 조성물은 하기의 방법에 의해서 평가하고 그 결과를 이하의 표에 나타낸다.

[0480] 여기서, 상기 표의 각각의 성분에 관하여, 복수의 종류를 사용하는 경우의 비는 질량비이다.

[0481] <여과성의 평가>

[0482] 여과에 걸린 총 시간을 상기 레지스트 용액의 전체량으로 나눔으로써 얻어진 값을 여과 시간(min/L)이라고 한다. 값이 작을수록 높은 성능을 나타낸다.

[0483] <레지스트 패턴 형성 방법>

[0484] 유기 반사방지 막, ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.에 의해서 제작)를 실리콘 웨이퍼 상에 코팅하고 60초 동안 205℃로 베이킹하여 78nm의 막두께를 갖는 반사방지 막을 형성했고, 제작된 포지티브형 레지스트 조성물을 그 상에 코팅하고 60초 동안 130℃로 베이킹하여 160nm의 막두께를 갖는 레지스트 막을 형성했다. 상기 얻어진 웨이퍼를 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너(PAS5500/1250i, ASML에 의해서 제작, NA:0.85)를 사용함으로써 65nm의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴을 갖는 6% 하프톤 마스크를 통하여 노광을 행했다. 초순수를 상기 액침액으로서 사용했다. 이어서, 상기 웨이퍼를 60초 동안 130℃로 가열한 후, 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액(2.38질량%)으로 30초 동안 현상하고, 순수로 린스하고 스핀 건조하여 레지스트 패턴을 얻었다.

[0485] <선폭 균일성의 평가>

[0486]

상기 얻어진 반복 패턴을 S9380(Hitachi Ltd.에 의해서 제작)을 사용함으로써 상기 웨이퍼면내에 총 55샷에 대해서 선풍을 측정하고(Threshold=50), 상기 웨이퍼면내의 선풍균일성을 평가했다. 그 평가 결과는 얻어진 평균 치로부터 표준편차(nm, 3 σ)에 의해서 나타낸다. 값이 작을수록 높은 성능을 나타낸다

표 4

	(A) 수지 (2g)	(B) 산발생제	(C) 혼합 용제 (질량비)	염기성 화합물	계면활성제	소수성 수지 (HR)	여과 시간	선풍 균일성
실시예 1	(1)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-4 (60/40)	(N-1) 16 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	30	1.8
실시예 2	(2)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-4 (80/20)	(N-1) 16 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	28	1.7
실시예 3	(3)	(z1) 160 mg	SL-2/SL-4/SL-9 (20/30/50)	(N-1) 16 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	35	1.9
실시예 4	(4)	(z1) 160 mg	SL-3/SL-4 (60/40)	(N-1) 16 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	31	1.9
실시예 5	(5)	(z1) 160 mg	SL-3/SL-4/SL-7 (20/20/60)	(N-1) 16 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	32	1.8
실시예 6	(6)	(z30) 120 mg	SL-1/SL-4/SL-6 (60/38/2)	(N-2) 16 mg	(W-2) 6 mg	(HR-20) 6 mg	34	2.0
실시예 7	(7)	(z31) 200 mg	SL-1/SL-4/SL-5 (58/39/3)	(N-3) 16 mg	(W-3) 6 mg	(HR-33) 6 mg	34	1.9
실시예 8	(8)	(z35) 180 mg	SL-4/SL-7 (40/60)	(N-4) 16 mg	(W-4) 6 mg	(HR-34) 6 mg	33	2.0
실시예 9	(9)	(z40) 140 mg	SL-1/SL-4 (70/30)	(N-5) 8 mg	(W-5) 6 mg	(HR-35) 6 mg	30	1.8
실시예 10	(10)	(z41) 160 mg	SL-4/SL-8 (20/80)	(N-6) 8 mg	(W-6) 6 mg	(HR-40) 6 mg	35	2.0
실시예 11	(11)	(z42) 160 mg	SL-1/SL-4 (70/30)	(N-1) 8 mg	(W-1) 4 mg	(HR-30) 8 mg	28	1.7
실시예 12	(11)	(z42) 160 mg	SL-9/SL-4 (70/30)	(N-1) 8 mg	(W-1) 4 mg	(HR-30) 8 mg	33	1.9
실시예 13	(12)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-4 (70/30)	(N-1) 16 mg	(W-1) 16 mg	(HR-30) 8 mg	23	1.7
실시예 14	(13)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-4 (70/30)	(N-1) 16 mg	(W-1) 16 mg	(HR-30) 8 mg	38	1.9

[0487]

	(A) 수지 (2g)	(B) 산발생제	(C) 출력 용제 (질량비)	염기성 화합물	계면활성제	소수성 수지 (HR)	여과 시간	선폭 균일성
비교예 (1)	(R1)	(z1) 160 mg	SL-1 (100)	(N-1) 8 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	150	3.3
비교예 (2)	(R2)	(z1) 160 mg	SL-1 (100)	(N-1) 8 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	143	3.1
비교예 (3)	(R1)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-2 (60/40)	(N-1) 8 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	144	3.8
비교예 (4)	(R1)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-7 (70/30)	(N-1) 8 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	140	3.6
비교예 (5)	(R1)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-9 (70/30)	(N-1) 8 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	138	3.1
비교예 (6)	(R1)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-5/SL-7 (55/5/40)	(N-1) 8 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	145	3.0
비교예 (7)	(R1)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-5/SL-9 (60/5/35)	(N-1) 8 mg	(W-1) 6 mg	(HR-30) 6 mg	151	3.3
비교예 (8)	(R1)	(z1) 160 mg	SL-1 (100)	(N-1) 8 mg	(W-1) 6 mg	-	120	2.9
비교예 (9)	(R3)	(z1) 160 mg	SL-1/SL-4 (60/40)	(N-1) 16 mg	(W-1) 16 mg	(HR-30) 6 mg	118	2.8

[0488]

[0489]

N-1:N,N-디부틸아닐린

[0490]

N-2:테트라부틸암모늄 히드록시드

[0491]

N-3:2,6-디이소프로필아닐린

[0492]

N-4:트리-n-옥틸아민

[0493]

N-5:N,N-디히드록시에틸아닐린

[0494]

N-6:N,N-디헥실아닐린

[0495]

W-1:Megaface F176(Dainippon Ink & Chemicals, Inc에 의해서 제작)(불소 함유)

[0496]

W-2:Megaface R08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc에 의해서 제작)(불소 및 규소 함유)

[0497]

W-3:폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.에 의해서 제작)(규소 함유)

- [0498] W-4:Troysol S-366(Troy Chemical에 의해서 제작)
- [0499] W-5:PF656(OMNOVA에 의해서 제작, 불소 함유)
- [0500] W-6:PF6320(OMNOVA에 의해서 제작, 불소 함유)
- [0501] SL-1:프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)((b)군)
- [0502] SL-2:에틸 락테이트((d)군)
- [0503] SL-3:메틸 3-메톡시프로피오네이트((d)군)
- [0504] SL-4:프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PGME)((a)군)
- [0505] SL-5: γ -부티로락톤((c)군)
- [0506] SL-6:프로필렌 카보네이트((c)군)
- [0507] SL-7:2-헵타논((c)군)
- [0508] SL-8:메틸에틸케톤((c)군)
- [0509] SL-9:시클로헥사논((c)군)

산업상 이용가능성

- [0510] 본 발명에 따라서, 높은 여과성 및 우수한 선폭 균일성을 실현시킬 수 있는 레지스트 조성물 및 상기 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다.
- [0511] 각 모든 특허의 설명과 외국 우선권으로부터의 모든 외국 특허출원은 본 출원에서 참조에 의해 이 문서에 포함하여 청구하였고, 모두 이 명세서 중에 설명되었다.