

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G03F 7/027  
G03F 7/004  
G03F 7/039

(11) 공개번호 10-2005-0118310  
(43) 공개일자 2005년12월16일

|             |                   |             |                |
|-------------|-------------------|-------------|----------------|
| (21) 출원번호   | 10-2005-7019928   | (87) 국제공개번호 | WO 2004/097526 |
| (22) 출원일자   | 2005년10월20일       | (43) 국제공개일자 | 2004년11월11일    |
| 번역문 제출일자    | 2005년10월20일       |             |                |
| (86) 국제출원번호 | PCT/JP2004/005804 |             |                |
| 국제출원일자      | 2004년04월22일       |             |                |

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00125241 2003년04월30일 일본(JP)

(71) 출원인 도쿄 오카 고교 가부시킴가이샤  
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지

(72) 발명자 호조 타쿠마  
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 도쿄오카  
고교 가부시킴가이샤 내  
이시카와 키요시  
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 도쿄오카  
고교 가부시킴가이샤 내  
나카무라 츠요시  
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 도쿄오카  
고교 가부시킴가이샤 내  
마추미야 타수쿠  
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 도쿄오카  
고교 가부시킴가이샤 내

(74) 대리인 황의인

심사청구 : 있음

(54) 포지티브형 포토레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성방법

요약

높은 에칭 내성을 가짐과 동시에 고해상도를 얻을 수 있고, 전자선에 의한 노광 공정을 이용해 미세 패턴을 형성할 수 있는 포지티브형 포토레지스트 조성물, 및 상기 포지티브형 포토레지스트 조성물을 이용한 레지스트 패턴 형성 방법이 제공된다. 이 포지티브형 포토레지스트 조성물은 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 수지 성분 (A) 과, 노광에 의해 산을 발생시키는 산 발생제 성분 (B) 과, 유기 용매 (C) 를 포함하며, 상기 (A) 성분이 히드록시스티렌으로부터 유도되는 제 1의 구성 단위 (a1), 및 알코올성 수산기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 제 2의 구성 단위 (a2) 를 포함하는 공중합체로 이루어지며, 상기 구성 단위 (a1) 의 수산기 및 상기 구성 단위 (a2) 의 알코올성 수산기 가운데 일부가 산 해리성 용해억제기에 의해 보호되어 있는 EB 용 포지티브형 포토레지스트 조성물이다.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 전자선 (이하 EB 로 약기하기도 한다) 을 이용해 노광하는 공정을 거쳐 레지스트 패턴을 형성하는 방법에 매우 적합하게 이용되는 포지티브형 포토레지스트 조성물 및 레지스트 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

근래, 리소그래피 기술의 진보에 의해 레지스트 패턴의 미세화가 급속히 진행되고 있다. 최근에는 100 nm 이하의 라인 앤드 스페이스, 나아가 70 nm 이하의 분리 패턴을 형성할 수 있는 해상도가 요구되고 있다.

이러한 고해상도를 실현하기 위한 미세 가공 기술로서, 특히 전자선 조사를 이용해 노광하는 방법이 주목되고 있다. 이러한 전자선에 의한 노광 공정을 이용한 방법에 적합한 포토레지스트 재료로 제안되어 있는 포지티브형 포토레지스트 조성물로는 일반적으로 베이스 수지로서 폴리히드록시스티렌계 수지의 수산기 일부를 산 해리성 용해억제기로 보호한 것이 이용되고 있다. 상기 산 해리성 용해억제기로는 1-에톡시에틸기로 대표되는 직쇄상 에테르기 또는 테트라히드로피라닐기로 대표되는 고리상 에테르기 등의 소위 아세탈기, tert-부틸기로 대표되는 제 3 급 알킬기, tert-부톡시카보닐기로 대표되는 제 3 급 알콕시카보닐기 등이 주로 이용되고 있다.

(특허문헌 1)

일본 특허공개 2000-227658 호 공보

그런데, 미세 가공 기술에서는 높은 애스펙트비의 미세한, 특히 100 nm 이하의 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성시키는 것이 현상액의 표면 장력에 의한 패턴 쓰러짐 등의 문제로 인해 실현이 곤란하였다. 그 해결책으로서, 포토레지스트막을 박막화하는 것이 고려되고 있지만, 종래 포토레지스트 조성물을 이용하여 박막화를 실시하면 에칭 내성이 충분하지 않았다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 감안해 이루어진 것으로, 높은 에칭 내성을 가짐과 동시에 고해상도를 얻을 수 있고, 전자선에 의한 노광을 이용해 미세 패턴을 형성할 수 있는 포지티브형 포토레지스트 조성물, 및 상기 포지티브형 포토레지스트 조성물을 이용한 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물은 전자선을 이용해 노광하는 공정을 거쳐 레지스트 패턴을 형성하는 방법에 이용되는 포지티브형 포토레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 수지 성분 (A) 과, 노광에 의해 산을 발생시키는 산 발생제 성분 (B) 과, 유기 용매 (C) 를 포함하며, 상기 (A) 성분이 히드록시스티렌으로부터 유도되는 제 1 의 구성 단위 (a1), 및 알코올성 수산기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 제 2 의 구성 단위 (a2) 를 포함하는 공중합체로 이루어지고, 상기 구성 단위 (a1) 의 수산기 및 상기 구성 단위 (a2) 의 알코올성 수산기 중 일부가 산 해리성 용해억제기에 의해 보호되어 있는 것을 특징으로 한다.

또, 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고 프리베이크 하여 전자선을 이용해 선택적으로 노광한 후, PEB (노광 후 가열) 를 실시하고 알칼리 현상해 레지스트 패턴을 형성하는 것을 특징으로 한다.

본 명세서에서 「(메타)아크릴산」 이란 메타크릴산과 아크릴산을 포함하는 개념이다. 「구성 단위」 란 중합체를 구성하는 모노머 단위를 의미한다.

또, 「노광」 에는 전자선의 조사도 포함된다.

### 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

[포지티브형 포토레지스트 조성물]

본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물은 산 해리성 용해억제기를 가지며, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 수지 성분 (A) 과, 노광에 의해 산을 발생시키는 산 발생제 성분 (B) 을 포함한다.

상기 (A) 성분에서는 노광에 의해 상기 (B) 성분으로부터 발생한 산이 작용하면 산 해리성 용해억제기가 해리하며, 이것에 의해서 (A) 성분 전체가 알칼리 불용성으로부터 알칼리 가용성으로 변화한다.

그 때문에, 레지스트 패턴의 형성에서 노광하거나 또는 노광에 부가하여 노광 후 가열하면, 노광부는 알칼리 가용성으로 바뀌는 한편 미노광부는 알칼리 불용성인 채 변화하지 않기 때문에, 알칼리 현상함으로써 포지티브형 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[수지 성분 (A)]

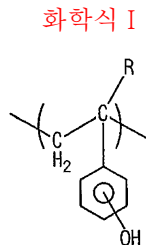
본 발명에서 수지 성분 (A) 은, 히드록시스티렌으로부터 유도되는 제 1 의 구성 단위 (a1) 와, 알코올성 수산기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 제 2 의 구성 단위 (a2) 를 필수 구성 단위로 가지며, 제 1 의 구성 단위 (a1) 의 수산기 및 제 2 의 구성 단위 (a2) 의 알코올성 수산기 중 일부가 산 해리성 용해억제기로 보호된 공중합체일 필요가 있다.

이 공중합체는 상기 제 1 의 구성 단위 (a1) 및 제 2 의 구성 단위 (a2) 외에, 스티렌으로부터 유도되는 제 3 의 구성 단위 (a3) 를 더 가지는 공중합체여도 된다.

제 1 의 구성 단위 (a1)

(A) 성분의 제 1 의 구성 단위 (a1) 는 히드록시스티렌으로부터 유도되는 구성 단위이며, 하기 화학식 I 로 나타낸다. 즉 여기서의 히드록시스티렌이란, 문자 그대로의 히드록시스티렌 또는  $\alpha$ -메틸히드록시스티렌의 양쪽 모두를 의미한다.

하기 화학식 I 로 나타내는 제 1 의 구성 단위 (a1) 에서, 수산기의 위치는 o-위, m-위, p-위의 어느 것이어도 되지만, 용이하게 입수가 가능하고 저가격인 점으로부터 p-위가 바람직하다.



(식중, R 은 수소 원자 또는 메틸기이다).

제 2 의 구성 단위 (a2)

(A) 성분의 제 2 의 구성 단위 (a2) 는 알코올성 수산기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.

이러한 (a2) 단위는 히드록시스티렌 단위보다 알칼리 현상액에 대해서 용해성이 낮기 때문에, 본 발명의 (A) 성분은 종래의 폴리히드록시스티렌의 수산기 일부를 산 해리성 용해억제기로 보호한 수지보다도 산 해리성 용해억제기가 이탈한 상태에서의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 낮아져 있다. 이 때문에, (A) 성분은 종래의 폴리히드록시스티렌계 수지보다 낮은 보호율에서도 알칼리 현상액에 대한 충분한 불용성을 얻을 수 있고, 이것에 의해 산 해리성 용해억제기에 기인하는 현상 결함을 억제하면서 고해상도를 달성할 수 있다.

즉, 본 발명에서는 히드록시스티렌 단위에 대신하여, 이것보다도 알칼리 용해성이 뒤떨어지는 알코올성 수산기를 베이스 수지 측쇄 중의 일부에 도입할 수 있는 구성 단위를 이용함으로써, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 저하시키고 있다. 따라서, 본 발명에 있어서의 제 2 의 구성 단위 (a2) 는 그러한 작용을 가지는 한, 알코올성 수산기를 가지는 (메타)아크릴산 에

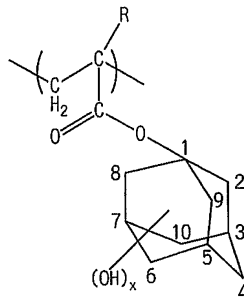
스테르로부터 유도되는 구성 단위이면 한정되지 않는다. 그러나, 구성 단위 (a2) 는 고해상도, 내드라이에칭성이 뛰어난 점으로부터, 알코올성 수산기를 가지는 지방족 다환식기 함유 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

상기 알코올성 수산기를 가지는 지방족 다환식기를 구성하는 다환식기로는 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 이와 같은 다환식기는 ArF 포토레지스트에서 다수 제안되고 있는 것 중에서 적당히 선택해 이용할 수 있다. 이들 중에서도 아다만틸기, 노르보르닐기, 테트라시클로도데카닐기가 공업상 바람직하다.

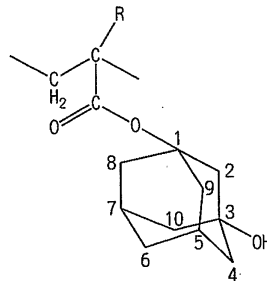
특히, 제 2 의 구성 단위 (a2) 로서 하기 화학식 II 로 나타내는, 적어도 하나의 알코올성 수산기를 가지는 아다만틸기 함유 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위를 매우 적합하게 이용할 수 있다.

하기 화학식 II 로 나타내는 제 2 의 구성 단위 (a2) 중에서도 가장 바람직한 것은 하기 화학식 IIa 로 나타내는 구성 단위이다:

화학식 II



화학식 IIa



(식중, R 은 수소 원자 또는 메틸기, x 는 1~3 의 정수이다).

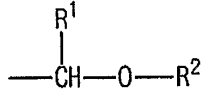
또, 제 2 의 구성 단위 (a2) 중에서도, 아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위는 메타크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위보다도 산 해리성 용해억제기가 이탈한 상태에서의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 높기 때문에, 산 해리성 용해억제기에 의한 보호 비율을 높게 하여 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 따라서 구성 단위 (a2) 로서 알코올성 수산기를 가지는 아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위를 이용하는 것이, 현상 결함을 억제하면서 해상도를 향상시키는 데 보다 바람직하다. 구성 단위 (a2) 가운데 80 몰% 이상이 알코올성 수산기를 가지는 아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위인 것이 바람직하며, 100 몰% 가 보다 바람직하다.

산 해리성 용해억제기

(A) 성분에서, 제 1 의 구성 단위 (a1) 의 수산기와 제 2 의 구성 단위 (a2) 의 알코올성 수산기 중 일부 수산기가 산 해리성 용해억제기로 보호되어 있을 필요가 있다.

상기 산 해리성 용해억제기로는 종래의 화학 증폭형의 KrF 용 포지티브형 포토레지스트 조성물 및 ArF 용 포지티브형 포토레지스트 조성물에 있어서 산 해리성 용해억제기로서 제안되어 있는 것을 적당히 이용할 수 있고, 예를 들어 tert-부틸기, tert-아밀기, 1-메틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기 등의 직쇄상 또는 고리상 제 3 급 알킬기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 등의 고리상 에테르기, 또는 하기 화학식 III 으로 나타내는, 1 위가 탄소수 1~8 의 직쇄상, 분기상, 또는 고리상 알콕시기로 치환된 1-저급 알콕시알킬기 등을 이용할 수 있다. 이 중에서도, 특히 화학식 III 으로 나타내는 1-저급 알콕시알킬기가 바람직하다. 그러한 구체예로는 1-에톡시에틸기, 1-이소프로폭시에틸기와 같은 직쇄상 또는 분기상 알콕시알킬기, 1-시클로헥실옥시에틸기와 같은 고리상 알콕시알킬기를 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 해상 성능이 뛰어난 점으로부터 1-에톡시에틸기가 바람직하다.

화학식 III



(식중, R<sup>1</sup> 은 탄소수 1~4 의 알킬기를 나타내며, R<sup>2</sup> 는 탄소수 1~8 의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 5~7 의 시클로알킬기를 나타낸다).

본 발명에서, (A) 성분에서 있어서의 수산기의 보호 비율은, 제 1 의 구성 단위 (a1) 의 수산기와 상기 제 2 의 구성 단위 (a2) 의 알코올성 수산기의 합계의 10 몰% 이상 35 몰% 이하의 범위이며, 바람직하게는 20 몰% 이상 30 몰% 이하이다.

수산기의 보호 비율이 상기 범위를 초과하면 현상 결함이 생기기 쉽고, 상기 범위보다 낮으면 해상 성능의 열화가 커진다.

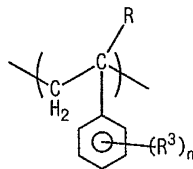
제 1 의 구성 단위 (a1) 의 수산기와 제 2 의 구성 단위 (a2) 의 알코올성 수산기가 각각 어느 정도 보호되어 있는가는 한정 되지 않지만, 제 1 의 구성 단위 (a1) 의 수산기 (히드록시스티렌의 페놀성 수산기) 만, 또는 (a1) 의 수산기 및 (a2) 의 알코올성 수산기의 양쪽 모두가 산 해리성 용해억제기로 보호되어 있는 편이 바람직하다.

또, 산 해리성 용해억제기에도 의존하지만, (a1) 의 수산기 및 (a2) 의 알코올성 수산기 양쪽 모두가 산 해리성 용해억제기로 보호되는 경우가 보다 바람직하다.

제 3 의 구성 단위 (a3)

(A) 성분의 제 3 의 구성 단위 (a3) 는 스티렌으로부터 유도되는 구성 단위이며, 하기 화학식 IV 로 나타낸다. 즉, 여기서의 스티렌이란 알킬 치환 스티렌, 문자 그대로의 스티렌 또는 α-메틸 스티렌의 양쪽 모두를 의미한다.

화학식 IV



(식중, R 은 수소 원자 또는 메틸기이며, R<sup>3</sup> 은 탄소수 1~5 의 알킬기를 나타내고, n 는 0 또는 1~3 의 정수이다).

(A) 성분에서 상기 산 해리성 용해억제기로 보호하기 전의 공중합체의 상기 구성 단위 (a1) 와 상기 구성 단위 (a2) 와의 몰비, 즉 제 1 의 구성 단위:제 2 의 구성 단위의 몰비가 95:5~75:25 의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직한 범위는 82:18~78:22 이다. 제 2 의 구성 단위 (a2) 가 상기 범위보다 많으면 현상액에 대한 용해성이 부족하며, 적으면 제 2 의 구성 단위를 이용한 것에 의한 효과를 충분히 얻을 수 없다.

또, (A) 성분에서 상기 산 해리성 용해억제기로 보호하기 전의 공중합체의 제 1의 구성 단위 (a1) 와 제 2의 구성 단위 (a2) 의 합계가 (A) 성분 전체에서 90 몰% 이상인 것이 바람직하고, 이것보다 적으면 해상도가 열화하는 경향이 있다. 제 1의 구성 단위 (a1) 와 제 2의 구성 단위 (a2) 의 합계는 보다 바람직하게는 95 몰% 이상이며, 100 몰% 이어도 된다.

본 발명에서 제 3의 구성 단위 (a3) 는 필수는 아니지만, 이것을 함유 시키면 초점심도가 향상하고 내드라이 에칭성이 향상하는 등의 이점을 얻을 수 있다. 제 3의 구성 단위 (a3) 를 이용하는 경우는 (A) 성분을 구성하는 구성 단위의 합계의 0.5~10 몰% 로 하는 것이 바람직하고, 2~5 몰% 로 하는 것이 보다 바람직하다. 제 3의 구성 단위 (a3) 가 상기 범위보다 많으면 (A) 성분의 현상액에 대한 용해성이 열화하는 경향이 있다.

제 1의 구성 단위 (a1) 와 제 2의 구성 단위 (a2) 를 필수로 하는 구성 단위로 하는 공중합체의 수산기 일부가 산 해리성 용해억제기로 보호되기 전에 있어서의 중량평균분자량 (폴리스티렌 환산, 이하 동일) 은 2000 이상 8500 이하가 바람직하고, 4500 이상 8500 이하가 보다 바람직하다. 상기 중량평균분자량이 8500 를 초과하면 마이크로브릿지가 발생하기 쉬워지며, 또 상기 중량평균분자량이 2000 미만이면 내에칭성이나 내열성이 뒤떨어진다.

여기서의 마이크로브릿지란 현상 결함의 일종으로, 예를 들어 라인 앤드 스페이스 패턴에서 인접하는 레지스트 패턴의 표면에 가까운 부분끼리가 포토레지스트로 연결되어 다리 걸기 상태가 된 결함을 말한다.

마이크로브릿지는 중량평균분자량이 높을수록, 또 노광 후 가열 (PEB) 의 온도가 높을수록 발생하기 쉽다.

또, 상기 공중합체의 수산기 일부가 산 해리성 용해억제기로 보호되기 전에 있어서의 분산도 (Mw/Mn 비) 는 분산도가 작은 단분산이면 해상도가 뛰어나 바람직하다. 구체적으로는 2.0 이하, 바람직하게는 1.7 이하이다

수지 성분 (A) 은, 예를 들어 수산기가 보호되어 있지 않은 (a1) 에 상당하는 모노머와 수산기가 보호되어 있지 않은 (a2) 에 상당하는 모노머를 공중합 시킨 후, (a1) 및/또는 (a2) 의 수산기를 주지의 수법에 의해 산 해리성 용해억제기로 보호하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

또는 미리 수산기가 산 해리성 용해억제기로 보호된 (a1) 에 상당하는 모노머를 조제하고, 이것과 (a2) 에 상당하는 모노머를 통상의 방법에 의해 공중합 시킨 후, 가수분해에 의해 산 해리성 용해억제기로 보호된 수산기 일부를 수산기로 바꾸고, 나아가 필요하면 (a2) 의 수산기를 주지의 수법에 의해 산 해리성 용해억제기로 보호하는 방법에 의해서도 제조할 수 있다.

본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물에 있어서의 수지 성분 (A) 의 함유량은 형성하려는 포토레지스트 막 두께에 따라 조정하면 된다. 일반적으로는 고형분 농도로 하여 5~20 중량%, 보다 바람직하게는 7~15 중량% 이다.

#### [산 발생제 성분 (B)]

산 발생제 성분 (B) 으로는, 종래 화학 증폭형 포토레지스트에 있어서 산 발생제로서 공지된 것 중에서 임의의 것을 적당히 선택해 이용할 수 있다.

상기 산 발생제 중에서도 불소화 알킬설포산 이온을 음이온으로 하는 오늄염이나 옥심설포네이트 화합물이 바람직하다.

오늄염의 예로는 디페닐아이오도늄 트리플루오로메탄설포네이트, (4-메톡시페닐)페닐아이오도늄 트리플루오로메탄설포네이트, 비스(p-tert-부틸페닐)아이오도늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (4-메톡시페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (4-메틸페닐)디페닐설포늄 노나플루오로부탄설포네이트, (p-tert-부틸페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 디페닐아이오도늄 노나플루오로부탄설포네이트, 비스(p-tert-부틸페닐)아이오도늄 노나플루오로부탄설포네이트, 트리페닐설포늄 노나플루오로부탄설포네이트, (4-트리플루오로메틸페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (4-트리플루오로메틸페닐)디페닐설포늄 노나플루오로부탄설포네이트, 트리(p-tert-부틸페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트 등의 오늄염 등을 들 수 있다.

옥심설포네이트 화합물의 예로는 α-(메틸설포닐옥시이미노)페닐아세토니트릴, α-(메틸설포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α-(트리플루오로메틸설포닐옥시이미노)페닐아세토니트릴, α-(트리플루오로메틸설포닐옥시이미노)-p-

메톡시페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(에틸설폰닐옥시이미노)- $p$ -메톡시페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(프로필설폰닐옥시이미노)- $p$ -메틸페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(메틸설폰닐옥시이미노)- $p$ -브로모페닐아세토니트릴 등을 들 수 있다. 이들 중에서  $\alpha$ -(메틸설폰닐옥시이미노)- $p$ -메톡시페닐아세토니트릴이 바람직하다.

(B) 성분으로서, 1 종의 산 발생제를 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 조합해 이용해도 된다.

(B) 성분의 사용량은 (A) 성분 100 중량부에 대해 0.5~30 중량부, 바람직하게는 1~10 중량부로 된다. 0.5 중량부 미만에서는 패턴 형성이 충분히 실시되지 않고, 30 중량부를 초과하면 균일한 용액이 얻어지기 어렵고, 보존 안정성이 저하하는 원인이 될 우려가 있다.

[유기 용매 (C)]

본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물은 재료를 유기 용매 (C) 에 용해시켜 제조할 수 있다.

(C) 성분으로는 사용하는 각 성분을 용해하여 균일한 용액으로 만들 수 있는 것이면 되고, 종래 화학 증폭형 포토레지스트의 용매로 공지된 것 중에서 임의의 것을 1 종 또는 2 종 이상 적당히 선택해 이용할 수 있다.

예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류나, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노아세테이트, 디프로필렌글리콜 또는 디프로필렌글리콜 모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가 알코올류 및 그 유도체나, 디옥산과 같은 고리식 에테르류나, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루빈산메틸, 피루빈산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르류 등을 들 수 있다. 이러한 유기 용매는 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상의 혼합 용매로 이용해도 된다.

유기 용매 (C) 의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 기관 등에 도포가능한 농도면 된다. 유기 용매 (C) 의 사용량은 포지티브형 레지스트 조성물의 고형분 ((A) 성분, (B) 성분 및 후술하는 임의로 더해지는 (D) 성분, (E) 성분 및 그 외의 임의 성분) 의 합계 농도가 3~30 중량% 가 되는 범위에서, 레지스트 막 두께에 따라 적당히 설정되는 것이 바람직하다.

[질소함유 유기 화합물 (D)]

본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물에는 레지스트 패턴 형상, 당겨 두기 경시안정성 (레지스트층의 패턴화 노광 후 형성된 잠상의 노광 후 안정성) 등을 향상시키기 위해서, 임의의 (D) 성분으로 질소함유 유기 화합물을 더 배합시킬 수 있다.

이 질소함유 유기 화합물은 이미 여러종의 다양한 것이 제안되어 있으므로 공지의 것으로부터 임의로 이용하면 되지만, 제 2 급 지방족 아민이나 제 3 급 지방족 아민이 바람직하다. 여기서, 지방족 아민이란 알킬 또는 알킬알코올의 아민을 말한다.

(D) 성분의 구체예로는 트리메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디- $n$ -프로필아민, 트리- $n$ -프로필아민, 트리헵틸아민, 트리- $n$ -헵틸아민, 트리- $n$ -옥틸아민, 디- $n$ -헵틸아민, 디- $n$ -옥틸아민, 트리- $n$ -도데실아민 등의 알킬아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 디- $n$ -옥탄올아민, 트리- $n$ -옥탄올아민 등의 알킬알코올의 아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소수 7~15 의 알킬기를 가지는 제 2 급 또는 제 3 급 지방족 아민이 바람직하다. 탄소수가 7~15 인 알킬기를 가짐으로써, 상기 지방족 아민이 형성된 레지스트 패턴 중에서 확산하기 어렵기 때문에 균등하게 분포할 수 있고, 미세한 레지스트 패턴을 형상성 좋게 형성하므로 바람직하다. 본 발명에서 특히 트리- $n$ -옥틸아민과 같은 알킬아민이 바람직하다.

이들 (D) 성분은 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 조합해 이용해도 된다.

이것들은 (A) 성분 100 중량부에 대해서 통상 0.01~2.0 중량부의 범위에서 이용된다.

또한 상기 (D) 성분과의 배합에 의한 감도 열화를 방지하고, 또 레지스트 패턴 형상, 당겨 두기 안정성 등의 향상 목적으로, 임의의 (E) 성분으로 유기 카르복실산 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체를 더 함유시킬 수 있다. 덧붙여 (D) 성분과 (E) 성분은 병용할 수도 있고, 어느 것이든 1 종을 이용할 수도 있다.

유기 카르복실산으로는, 예를 들어 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 매우 적합하다.

인의 옥소산 혹은 그 유도체로는 인산, 인산 디-n-부틸에스테르, 인산 디페닐에스테르 등의 인산 또는 이들의 에스테르와 같은 유도체, 포스폰산, 포스폰산 디메틸에스테르, 포스폰산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산 디페닐에스테르, 포스폰산 디벤질에스테르 등의 포스폰산 및 이들의 에스테르와 같은 유도체, 포스핀산, 페닐 포스핀산 등의 포스핀산 및 이들의 에스테르와 같은 유도체를 들 수 있고, 이들 중에서 특히 포스폰산이 바람직하다.

(E) 성분은, (A) 성분 100 중량부 당 0.01~5.0 중량부의 비율로 이용된다.

#### [그 외의 임의 성분]

본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물에는 필요에 따라 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어 포토레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면활성제, 용해억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 할레이션 방지제 등을 적당히 더 첨가 함유시킬 수 있다.

본 발명의 이러한 포토레지스트 조성물은 종래 폴리히드록시스티렌계 수지를 이용한 화학증폭형의 포지티브형 포토레지스트 조성물에 비하여 예칭 내성 및 해상도가 우수한 것이다. 따라서 포토레지스트막의 박막화가 가능하며, 레지스트 패턴이 미세하더라도 포토레지스트막을 얇게 함으로써 애스펙트비를 작게 하여 패턴 쓰러짐을 방지할 수 있다. 이에 따라, 미세가공에 매우 적합한, 전자선 (EB) 에 의한 노광 공정을 갖는 레지스트 패턴 형성 방법에 유효하게 이용할 수 있다.

#### [레지스트 패턴 형성 방법]

본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 예를 들어 이하와 같이 실시할 수 있다.

즉, 우선 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 상에 상기 포지티브형 포토레지스트 조성물을 스핀너 등으로 도포하고, 80~150℃ 의 온도 조건하 프리베이크를 40~120 초간, 바람직하게는 60~90 초간 실시하여 포토레지스트막을 형성한다. 본 발명에서 포토레지스트막의 막 두께는 200 nm 정도까지 얇게 할 수 있고, 바람직하게는 200 nm 이상 400 nm 미만 정도이다.

그 다음에, 이 포토레지스트막에 대해서, 전자선은 마스크 패턴을 개입시켜 조사해도 되지만, 마스크를 개입시키지 않고 직접 조사해 묘화할 수도 있다.

그 다음에, 80~150℃ 의 온도 조건하, PEB (노광 후 가열) 를 40~120 초간, 바람직하게는 60~90 초간 실시한다. 그 다음에 이것을 알칼리 현상액, 예를 들어 0.1~10 중량% 테트라메틸암모늄 하이드록시드 수용액을 이용해 현상처리한다. 이와 같이 하여, 마스크 패턴에 충실한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.

또, 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물은, 다음과 같은 슈링크 프로세스를 이용한 협소 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법에도 매우 적합하게 이용할 수 있다.

슈링크 프로세스는 기판 상에 형성된 레지스트 패턴을 수용성 수지 피복으로 피복한 후, 가열 처리에 의해 상기 수용성 수지 피복을 열수축시키고, 그 열수축 작용에 의해 레지스트 패턴간의 간격을 협소화시키는 방법이다.

보다 구체적으로는, 우선 기판 상에 형성된 레지스트 패턴 상에, 수용성 중합체 등을 포함하는 피복 형성제를 도포하고, 바람직하게는 레지스트 패턴 전체의 표면 상에 수용성 수지 피복을 형성해 적층체를 형성한다. 덧붙여 피복 형성제를 도포한 후에, 80~100℃ 의 온도에서 30~90 초간 기판에 프리베이크를 실시해도 된다.

그 다음에 얻어진 적층체에 대해서 열처리를 실시해서 수용성 수지 피복을 열수축시킨다. 이 수용성 수지 피복의 열수축 작용에 의해 상기 수용성 수지 피복에 접하는 레지스트 패턴의 측벽끼리가 서로 끌어당길 수 있어, 패턴간의 간격이 좁혀진다. 이 레지스트 패턴간의 간격은 최종적으로 얻어지는 패턴 사이즈 (홀 패턴의 지름이나 라인 앤드 스페이스 패턴의 폭) 을 규정함으로써, 수용성 수지 피복의 열수축에 의해 패턴 사이즈를 협소화시킬 수 있어 레지스트 패턴의 미소화를 실시할 수 있다.

가열 온도는 수용성 수지 피복의 수축을 일으킬 수 있는 온도이며, 패턴 사이즈를 협소화시키는데 충분한 온도이면 특별히 한정되지 않지만, 레지스트 패턴의 연화점보다도 낮은 온도에서 가열하는 것이 바람직하다. 이와 같은 온도에서의 가열 처리에 의해, 프로필이 양호한 패턴 형성을 보다 효과적으로 실시할 수 있고, 또 특히 기관면 내에 있어서의 협소량의 피치 의존성, 즉 기관면 내에 있어서의 패턴 사이즈에 대한 협소량의 의존성을 작게 할 수 있는 등의 점에서 지극히 효과적이다.

또한 「레지스트 패턴의 연화점」이란 기관 상에 형성한 레지스트 패턴이 기관의 가열 처리에 의해 자발적으로 유동화(플로우) 하기 시작하는 온도를 의미한다. 레지스트 패턴의 연화점은 레지스트 패턴을 형성하는 포토레지스트 조성물에 따라 각각 다르다. 현재의 포토리소그래피 기술에서 이용되는 여러 가지 포토레지스트 조성물의 연화점을 고려하면, 바람직한 가열 처리는 통상 80~160℃ 정도의 온도 범위에서, 다만 포토레지스트가 열 유동을 일으키지 않는 온도에서 30~90 초간 정도 수행된다.

수용성 수지 피복의 두께는 레지스트 패턴의 높이와 같은 정도 혹은 그것을 덮는 정도의 높이가 바람직하고, 통상 0.1~0.5 μm 정도가 적당하다.

이후, 패턴 상에 잔류하는 열수축한 수용성 수지 피복은 수계 용매, 바람직하게는 순수에 의해 10~60 초간 세정함으로써 제거한다. 수용성 수지 피복은 물로의 세정 제거가 용이하고, 한편 기관 및 레지스트 패턴으로부터 완전히 제거할 수 있다.

수용성 수지 피복을 형성하는 피복 형성제에 포함되는 수용성 폴리머는 실온에서 물에 용해할 수 있는 폴리머이면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니지만 프로톤 공여성을 가지는 적어도 1 종의 모노머로부터 유도되는 구성 단위와 프로톤 수용성을 가지는 적어도 1 종의 모노머로부터 유도되는 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하게 이용된다. 이와 같은 수지를 이용함으로써, 가열에 의한 체적 수축이 양호하게 실시된다.

이와 같은 수용성 폴리머로는 프로톤 공여성을 가지는 적어도 1 종의 모노머로부터 유도되는 구성 단위와 프로톤 수용성을 가지는 적어도 1 종의 모노머로부터 유도되는 구성 단위를 가지는 공중합체를 포함하는 것이어도 되고, 또 프로톤 공여성을 가지는 적어도 1 종의 모노머로부터 유도되는 구성 단위를 가지는 중합체와 프로톤 수용성을 가지는 적어도 1 종의 모노머로부터 유도되는 구성 단위를 가지는 중합체와의 혼합물을 포함하는 것이어도 된다. 상용성 등을 고려하면, 수용성 폴리머로는 공중합체를 이용하는 것이 바람직하다.

이와 같은 수용성 폴리머로는 특히 공업상의 점으로부터, 아크릴계 중합체, 비닐계 중합체, 셀룰로오스계 유도체, 알킬렌 글리콜계 중합체, 요소계 중합체, 멜라민계 중합체, 에폭시계 중합체, 아미드계 중합체 등이 바람직하게 이용된다.

그 중에서도, 알킬렌글리콜계 중합체, 셀룰로오스계 중합체, 비닐계 중합체, 아크릴계 중합체 중에서 선택되는 적어도 1 종을 포함한 구성으로 하는 것이 바람직하고, 특히 pH 조정이 용이하다는 점으로부터 아크릴계 중합체가 가장 바람직하다. 더욱이, 아크릴계 중합체와 아크릴계 중합체 이외의 수용성 폴리머와의 공중합체로 하는 것이 가열 처리시에 레지스트 패턴의 형상을 유지하면서 레지스트 패턴 사이즈를 효율적으로 협소화시킬 수 있다는 점으로부터 바람직하다. 수용성 폴리머는 1 종 또는 2 종 이상을 이용할 수 있다.

프로톤 공여성을 가지는 모노머로는, 예를 들어 아크릴아미드나 N-비닐피롤리돈이 바람직하다.

프로톤 수용성을 가지는 모노머로는, 예를 들어 아크릴산이 바람직하다.

그리고 프로톤 공여성을 가지는 모노머로서 N-비닐피롤리돈, 프로톤 수용성을 가지는 모노머로서 아크릴산을 포함하는 수용성 폴리머가 바람직하다.

피복 형성제로는 계면활성제를 더 함유시키는 것이 바람직하다. 계면활성제로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상기 수용성 폴리머에 첨가했을 때 용해성이 높고, 현탁을 발생시키지 않고, 폴리머 성분에 대한 상용성이 있는 등의 특성이 필요하다. 이와 같은 특성을 만족하는 계면활성제를 이용함으로써, 종래 문제가 되고 있던, 특히 피복용 재료를 도포할 때의 기포(마이크로 폼) 발생과 관계가 있다고 여겨지는 디펙트의 발생을 보다 효과적으로 방지할 수 있다.

구체적으로는 N-알킬 피롤리돈계 계면활성제, 제 4 급 암모늄염계 계면활성제, 및 폴리옥시에틸렌의 인산 에스테르계 계면활성제 중에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하게 이용된다.

계면활성제의 배합량은 피복 형성제의 총 고형분에 대해서 0.1~10 중량% 정도로 하는 것이 바람직하고, 특히 0.2~2 중량% 정도이다. 상기 배합량 범위를 벗어나는 경우, 도포성의 악화에 기인하는 면내 균일성의 저하에 수반하는 패턴 수축율의 불균일, 혹은 마이크로폼으로 불리는 도포시에 발생하는 기포에 인과관계가 깊다고 생각되는 디펙트의 발생이라는 문제가 생길 우려가 있다.

또 피복 형성제에는 불순물 발생 방지, pH 조정 등의 점으로부터, 필요에 따라 수용성 아민을 더 배합해도 된다.

또한 피복 형성제에는 레지스트 패턴 사이즈의 미세화, 디펙트의 발생 억제 등의 점으로부터, 필요에 따라 비아민계 수용성 유기용매를 더 배합해도 된다.

피복 형성제는 3~50 중량% 농도의 수용액으로 이용하는 것이 바람직하고, 5~20 중량% 농도의 수용액으로 이용하는 것이 특히 바람직하다. 농도가 3 중량% 미만에서는 기관에 대한 피복 불량이 될 우려가 있고, 한편 50 중량% 초과에서는 농도를 높였던 것에 걸맞는 효과의 향상이 확인되지 않고, 취급성의 점으로부터도 바람직하지 않다.

덧붙여 피복 형성제는 상기한 바와 같이 용매로서 물을 이용한 수용액으로서 통상 이용되지만, 물과 알코올계 용매와의 혼합 용매를 이용할 수도 있다. 알코올계 용매로는, 예를 들어 메틸 알코올, 에틸 알코올, 프로필 알코올, 이소프로필 알코올 등의 1 가 알코올 등을 들 수 있다. 이러한 알코올계 용매는 물에 대해서 30 중량% 정도를 상한으로 하여 혼합해서 이용할 수 있다.

### 실시에

이하, 본 발명을 실시예를 나타내어 자세하게 설명한다.

#### [실시예 1]

우선 (A) 성분을 준비했다. 즉, p-히드록시스티렌, 상기 화학식 IIa 에서 R 이 수소 원자인 아다만탄올아크릴레이트의 공중합체 (몰비 80:20, 중량평균분자량 (Mw) 은 7700, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.5) 와 에틸비닐에테르를 산 촉매하에서 공중합에 의해 반응시키고, 상기 공중합체의 수산기를 1-에톡시에틸기로 보호한 수지 (A1) 를 얻었다.

이 수지 (A1) 를 1H-NMR 로 분석한 결과, p-히드록시스티렌과 아다만탄올의 합계 수산기의 수에 대한 1-에톡시에틸기의 수는 27% 였다. 이에 의해, 수산기의 보호 비율이 27 몰% 로 확인되었다.

이 수지 (A1) 를 (A) 성분으로 이용해 (A) 성분 100 중량부와, (B) 성분으로 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트 6.0 중량부와, (D) 성분으로 트리옥틸아민 0.5 중량부, 살리실산 0.2 중량부, 및 비이온성 불소-실리콘계 계면활성제 (상품명 메가팍크 R-08 (대일본인크화공업사제)) 0.05 중량부를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 (이하, 「PM」 이라고 기재한다) 1300 중량부에 용해시켜 포지티브형 포토레지스트 조성물을 얻었다.

한편, 8 인치 실리콘 웨이퍼상에 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 기관을 준비했다.

상기에서 얻어진 포지티브형 포토레지스트 조성물을 기관 상에 스피너를 이용해 도포하고 핫 플레이트상에서 100℃, 90 초간 프리베이크하여 건조시킴으로써, 막 두께 200 nm 의 포토레지스트층을 형성했다.

그 다음에, 전자선 묘화기 (히타치사제 HL-800D, 70 kV 가속 전압) 를 이용하여 포토레지스트층에 직접 전자선을 조사해 묘화했다.

그리고, 110℃, 90 초간의 조건으로 PEB 처리하고, 추가적으로 23℃ 에서 2.38 중량% 테트라메틸암모늄 하이드록시드 수용액으로 60 초간 패들 현상하여, 그 후 30 초간 순수를 이용해 물 린스했다. 진절(振切) 건조를 실시한 후, 100℃ 에서 60 초간 가열해 건조시키고, 라인 앤드 스페이스 1:1 의 레지스트 패턴을 형성했다.

얻어진 레지스트 패턴을 SEM (주사형 전자현미경) 에 의해 관찰했는데, 선폭 70 nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴이 해상도 좋게 형성되어 있고, 패턴 쓰러짐도 생기지 않았다. 또, 같은 순서로 구멍 지름 80 nm 의 홀 패턴 (1:1 의 덴스(dense) 패턴) 을 형성했는데, 해상도는 양호했다.

그 다음에, 상기에서 형성한 선폭 70 nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 마스크로 기판에 드라이 에칭을 실시하는 에칭 속도 시험을 실시했다. 즉, 에칭 가스로서 산소와 테트라플루오로메탄과의 혼합 가스를 이용해 에칭 속도를 측정했는데, 후술 비교예 1에서 같은 조건으로 측정했을 경우에 비해서 1.2 배 에칭 속도가 늦고, 뛰어난 에칭 내성을 가지는 것을 알 수 있었다.

또, 상기 포지티브형 포토레지스트 조성물을 기판 상에 스피너를 이용해 도포하고 핫 플레이트상에서 100℃, 90 초간 프리베이크하여 건조시킴으로써, 막 두께 200 nm의 포토레지스트층을 형성했다. 다음에, 전자선 묘화기(히타치사제 HL-800D, 70 kV 가속 전압)를 이용해 대면적 노광(6 mm × 6 mm) 패턴을 형성한 기판에 대해서, KLA 텐코르사제의 표면 결함 관찰 장치 KLA 2132에 의해 관찰했는데, 표면 결함(디펙트)의 수는 10 개 이하이며, 현상 결함이 유효하게 방지되어 있는 것이 확인되었다.

#### [비교예 1]

실시예 1에서 (A) 성분인 수지 (A1)에 대신하여, 폴리(p-히드록시스티렌)(중량평균분자량 8000, 분산도 1.2)의 수산기 일부를 1-에톡시에틸기로 보호한 수지 성분(수산기의 보호 비율은 45 몰%)을 이용했다. 이것을 이용한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 본 비교예 1의 포토레지스트 조성물을 조제했다.

그리고, 얻어진 포토레지스트 조성물을 이용해 실시예 1과 동일하게 하여 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성했는데, 선폭 90 nm의 라인 앤드 스페이스 패턴까지 해상했다.

실시예 1과 같은 방법으로 표면 결함의 수를 조사했는데, 결함이 너무 많아 계측 불가능이었다.

또 실시예 1과 동일하게 형성한 선폭 90 nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 마스크로 기판에 드라이 에칭을 실시하는 에칭 속도 시험을 실시했는데, 이 패턴은 실시예 1 및 후술 실시예 2에 비해서 에칭 속도가 빨라, 에칭 내성이 뒤떨어지는 것을 알 수 있었다.

#### [실시예 2]

우선 (A) 성분을 준비했다. 즉, p-히드록시스티렌과 상기 화학식 IIa에서 R이 메틸기인 아다만탄올메타크릴레이트의 공중합체(몰비 80:20, 중량평균분자량(Mw)은 8000, 분산도(Mw/Mn)는 1.7)와 에틸비닐에테르를 산 촉매하에서 공중합에 의해 반응시키고, 상기 공중합체의 수산기를 1-에톡시에틸기로 보호한 수지(A2)를 얻었다.

이 수지(A2)를 1H-NMR로 분석한 결과, p-히드록시스티렌과 아다만탄올의 합계 수산기의 수에 대한 1-에톡시에틸기의 수는 20%였다. 이에 의해, 수산기의 보호 비율이 20 몰%로 확인되었다.

이 수지(A2)를 (A) 성분으로서 이용한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트 조성물을 조제했다.

그리고, 얻어진 포토레지스트 조성물을 이용해 실시예 1과 동일하게 하여, 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성했다.

얻어진 레지스트 패턴을 SEM(주사형 전자현미경)에 의해 관찰했는데, 선폭 70 nm의 라인 앤드 스페이스 패턴이 해상도 좋게 형성되어 있고, 패턴 쓰러짐도 생기지 않았다.

또, 실시예 1과 동일하게 하여 표면 결함의 수를 조사했는데, 20 개 이하였다.

또 실시예 1과 동일하게 형성한 선폭 70 nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 마스크로 기판에 드라이 에칭을 실시하는 에칭 속도 시험을 실시했는데, 비교예 1에 비해서 에칭 속도가 1.2 배 늦고, 뛰어난 에칭 내성을 가지는 것을 알 수 있었다.

#### [실시예 3]

실시예 1에서 형성한 구멍 지름 80 nm의 홀 패턴을 형성한 기판을 이용해 슈링크 프로세스에 의한 협소 공정을 실시했다.

즉, 형성한 홀 패턴 상에 아크릴산과 비닐피롤리돈의 공중합체 (아크릴산:비닐피롤리돈 = 2:1 (중량비)) 10 g, 및 N-알킬 피롤리돈계 계면활성제로 「SURFADONE LP100」 (ISP 사제) 0.02g 를 순수에 용해하여, 전체 고형분 농도를 8.0 중량% 로 한 수용성 수지 피복을 도포해 적층체로 했다. 적층체의 수용성 수지 피복의 막 두께 (기판 표면으로부터의 높이) 는 200 nm 였다. 이 적층체에 대해, 120℃ 에서 60 초간 가열 처리를 실시한 후, 23℃ 에서 순수를 이용해 수용성 수지 피복 을 제거했다.

이 처리에 의해, 홀 패턴의 구멍 지름은 60 nm 가 되어, 레지스트 패턴의 수직 형상은 가열 처리전의 양호한 형상을 유지하 고 있었다.

#### 발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 에칭 내성이 뛰어난 것과 동시에 양호한 해상도를 가지고 있어서 포토레지스트 막의 박막화가 가능하고, 전자선을 이용한 노광에 의해 미세한 레지스트 패턴을 실현할 수 있는 포지티브형 포토레지스트 조성물, 및 상기 포지티브형 포토레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법이 얻어진다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

전자선을 이용해 노광하는 공정을 거쳐 레지스트 패턴을 형성하는 방법에 이용되는 포지티브형 포토레지스트 조성물로서,

산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 수지 성분 (A) 과, 노광에 의해 산을 발생시키는 산 발생제 성분 (B) 과, 유기 용매 (C) 를 포함하며, 상기 (A) 성분이 히드록시스티렌으로부터 유도되는 제 1 의 구성 단위 (a1), 및 알코올성 수산기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 제 2 의 구성 단위 (a2) 를 포함하는 공중합체로 이루어지고, 상기 구성 단위 (a1) 의 수산기 및 상기 구성 단위 (a2) 의 알코올성 수산기 중 일부가 산 해리성 용해억제기에 의해 보호되어 있는 것 을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

##### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 수지 성분 (A) 의, 상기 산 해리성 용해억제기로 보호되기 전의 공중합체의 중량평균분자량이 2000 이상 8500 이하 인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

##### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a1) 의 수산기와 상기 구성 단위 (a2) 의 알코올성 수산기와의 합계의 10 몰% 이상 35 몰% 이하가 상기 산 해리성 용해억제기에 의해 보호되어 있는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

##### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 수지 성분 (A) 의 상기 산 해리성 용해억제기로 보호되기 전의 공중합체에 있어서의, 상기 구성 단위 (a1) 와 상기 구 성 단위 (a2) 와의 몰비가 95:5~75:25 인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a2) 가 알코올성 수산기를 가지는 지방족 다환식기 함유 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

### 청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기의 구성 단위 (a2) 가 알코올성 수산기를 가지는 아다만틸기 함유 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a2) 가 알코올성 수산기를 가지는 아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위만으로부터 이루어진 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

### 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 산 해리성 용해억제기가 1-저급 알콕시알킬기인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

### 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 수지 성분 (A) 을 이루는 상기 공중합체가 스티렌으로부터 유도되는 제 3 의 구성 단위 (a3) 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

### 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

상기 수지 성분 (A) 에 있어서의 상기 산 해리성 용해억제기로 보호하기 전의 공중합체의 분산도 (Mw/Mn 비) 가 2.0 이하인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

### 청구항 11.

제 1 항에 있어서,

질소함유 유기 화합물 (D) 을 더 함유하며, 또한 이 (D) 성분이 탄소수 7 ~15 의 알킬기를 가지는 2 급 또는 3 급 지방족 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

### 청구항 12.

제 1 항의 포지티브형 포토레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고 프리베이킹하여 전자선을 이용해 선택적으로 노광한 후, PEB(노광 후 가열) 를 실시하고 알칼리 현상해 레지스트 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.

### 청구항 13.

제 12 항에 있어서,

알칼리 현상해 얻어진 레지스트 패턴 상에, 수용성 폴리머를 함유하는 수용성 수지 피복을 마련한 후 가열해 상기 수용성 수지 피복을 수축시킴으로써 상기 레지스트 패턴의 간격을 협소화시키는 협소 공정을 더 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.