

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0028101 (43) 공개일자 2010년03월11일
(51) Int. Cl.	(71) 출원인	
G03F 7/039 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)	후지필름 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고	
(21) 출원번호 10-2010-7000605	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2008년07월10일	카토 타카유키	
심사청구일자 없음	일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이	
(85) 번역문제출일자 2010년01월11일	시부야 아키노리	
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/062524	일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이	
(87) 국제공개번호 WO 2009/011289	이이즈카 유스케	
국제공개일자 2009년01월22일	일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이	
(30) 우선권주장	(74) 대리인	
JP-P-2007-184394 2007년07월13일 일본(JP)	하영옥	

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 포지티브형 레지스트 조성물 및 그것을 사용한 패턴형성방법

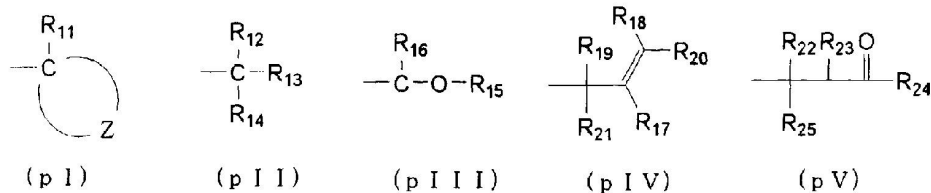
(57) 요약

고분자 주쇄에 특정 산분해성 구조를 갖고 또한 측쇄에 특정 산분해성 기를 복수중 포함하는 수지를 사용한, 고차 레벨로 노광 래티튜드, 포커스 마진, 패턴 붕괴성을 양립시키고, 또한 현상 결함이 저감된 포지티브형 레지스트 조성물 및 패턴형성방법이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기를 갖는 반복단위를 갖고, 또한 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와는 다른 제 2 기를 갖는 반복단위를 갖고, 또한 폴리머 주쇄에 하기 일반식(1)으로 표시되는 구조를 갖는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 수지, (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, 및 (C) 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



[일반식(pI)~(pV)에 있어서,

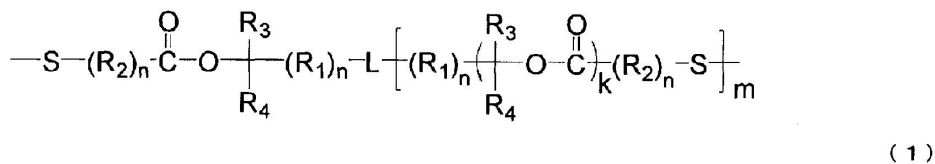
R₁₁은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

Z는 탄소원자와 함께 시클로알킬기를 형성하는데에 필요한 원자단을 나타낸다.

R₁₂~R₁₆은 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₁₂~R₁₄ 중의 1개 이상 또는 R₁₅, R₁₆ 중 어느 하나는 시클로알킬기를 나타낸다.

R₁₇~R₂₁은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₁₇~R₂₁ 중의 1개 이상은 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R₁₉, R₂₁ 중 어느 하나는 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

R₂₂~R₂₅는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₂₂~R₂₅ 중의 1개 이상은 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R₂₃과 R₂₄는 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋다.]



[일반식(1) 중,

L은 m=1일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, m≥2일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 m+1가의 탄화수소기를 나타낸다.

R₁, R₂는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의 기를 나타낸다.

R₃, R₄는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타낸다. 또한, R₃, R₄는 인접하는 R₁, L 상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

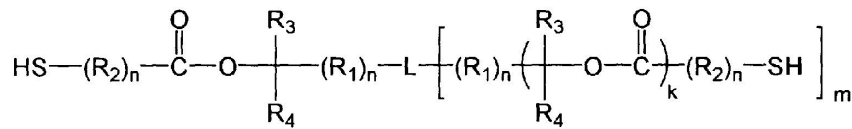
n, k는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

m은 1~16의 정수를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수지(A)는 일반식(2)으로 표시되는 화합물과 중합 개시제를 사용하여 모노머를 중합시켜서 얻어진 수지인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



(2)

[일반식(2) 중,

L은 m=1일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, m≥2일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 m+1가의 탄화수소기를 나타낸다.

R₁, R₂는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의 기를 나타낸다.

R₃, R₄는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타낸다. 또한, R₃, R₄는 인접하는 R₁, L 상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

n, k는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

m은 1~16의 정수를 나타낸다.]

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수지(A)는 락톤기를 포함하는 반복단위를 더 갖는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지(A)는 극성기로 치환된 치환식 탄화수소 구조를 포함하는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지(A)는 알칼리 가용성기를 포함하는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

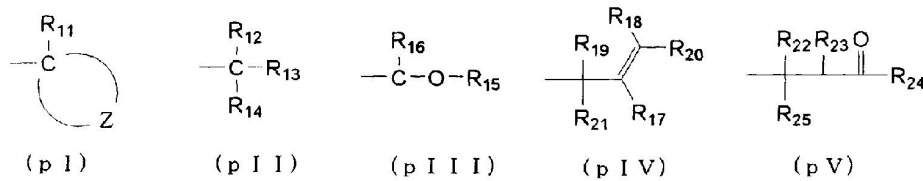
청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지(A) 중에 함유되는 구성단위의 총 몰수에 대하여 상기 일반식(1)으로 표시되는 구조의 몰수는 2.5~10 몰%인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 7

하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기를 갖는 모노머, 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와는 다른 제 2 기를 갖는 모노머, 일반식(2)으로 표시되는 화합물, 및 중합 개시제를 사용하여 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 수지의 제조방법.



[일반식(pI)~(pV)에 있어서,

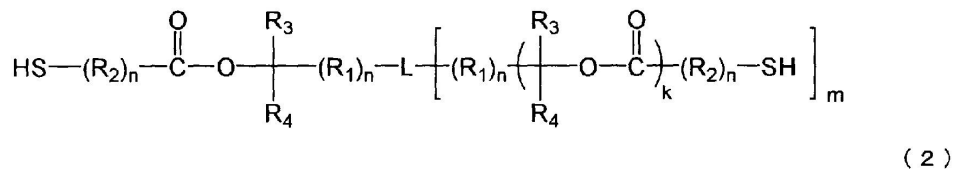
R₁₁은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

Z는 탄소원자와 함께 시클로알킬기를 형성하는데에 필요한 원자단을 나타낸다.

R₁₂~R₁₆은 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₁₂~R₁₄ 중의 1개 이상 또는 R₁₅, R₁₆ 중 어느 하나는 시클로알킬기를 나타낸다.

R₁₇~R₂₁은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₁₇~R₂₁ 중의 1개 이상은 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R₁₉, R₂₁ 중 어느 하나는 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

R₂₂~R₂₅는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₂₂~R₂₅ 중의 1개 이상은 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R₂₃과 R₂₄는 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋다.]



[일반식(2) 중,

L은 m=1일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, m≥2일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 m+1가의 탄화수소기를 나타낸다.

R₁, R₂는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의 기를 나타낸다.

R₃, R₄는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타낸다. 또한, R₃, R₄는 인접하는 R₁, L 상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

n, k는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

m은 1~16의 정수를 나타낸다.]

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 레지스트 조성물에 의해 막을 형성하고, 상기 도막을 노광하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 반응하여 성질이 변화되는 포지티브형 레지스트 조성물 및 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한 패턴형성방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 IC 등의 반도체 제조공정, 액정, 서멀헤드 등의 회로 기판의 제조, 또한 그 밖의 포토패브리케이션 공정, 평판인쇄판, 산 경화성 조성물에 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물 및 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한 패턴형성방법에 관한 것이다

다.

배경 기술

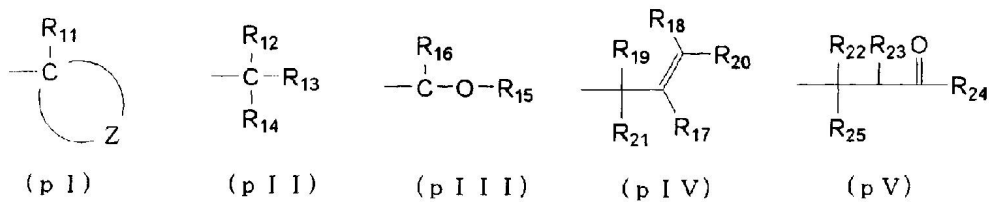
- [0002] 최근, 집적 회로는 그 집적도가 점점 향상되고 있고, 초 LSI 등의 반도체 기관의 제조에 있어서는 하프미크론 이하의 선폭으로 이루어진 초미세 패턴의 가공이 필요로 되어 왔다. 그 필요성을 만족시키기 위해서 포토리소그래피에 사용되는 노광장치의 사용 파장은 점점 단파화하여, 지금에는 원자외선 중에서도 단파장의 엑시머 레이저광(XeCl, KrF, ArF 등)을 사용하는 것이 검토되기까지 되어 오고 있다. 이 파장 영역에 있어서의 리소그래피의 패턴 형성에 사용되는 것으로서 화학증폭형 레지스트가 있다.
- [0003] KrF 엑시머 레이저를 노광 광원으로 할 경우에는 주로 248nm 영역에서의 흡수가 작은 폴리(히드록시스티렌)을 기본 골격으로 하는 수지를 주성분으로 사용하기 때문에, 고감도, 고해상도이고, 또한 양호한 패턴을 형성하여서 종래의 나프토퀴논디아지드/노볼락 수지계에 비해서 양호한 계로 되어 있다.
- [0004] 한편, 더욱 단파장의 광원, 예를 들면 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 노광 광원으로서 사용할 경우는 방향족기를 갖는 화합물이 본질적으로 193nm 영역에 큰 흡수를 나타내기 때문에 상기 화학증폭계라도 충분하지 않았다.
- [0005] 이 때문에, 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지를 함유하는 ArF 엑시머 레이저용 레지스트가 개발되어 오고 있다.
- [0006] 예를 들면, 특허문헌 1, 특허문헌 2에는 다환식 산분해 반복단위와 비산분해 반복단위를 갖는 수지를 함유하는 조성물이 기재되어 있다. 이들 수지는 모두 산에 의해 분해되는 산에 대하여 불안정한 보호기를 갖는 화학증폭형 레지스트이지만, 레지스트 패턴의 한층 미세화가 요구되는 중 이들 보호기를 단독으로 사용하는 것만으로는 충분한 레지스트 성능을 얻는 것이 곤란해지고 있다.
- [0007] 그래서, 예를 들면 특허문헌 3에는 산분해성 기를 갖는 반복단위를 2종류 갖는 수지를 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물이 개시되어 있다.
- [0008] 또한, 특허문헌 4~6에 나타내어져 있는 바와 같이, 산해리성 보호기를 갖는 반복단위를 포함하는 수지에 산에 의해 분해되는 가교 부위를 그 측쇄에 도입한 레지스트 폴리머도 검토되고 있다.
- [0009] 이것은 산촉매에 의해 가교 결합이 절단됨으로써 노광 영역과 미노광 영역 간의 용해 콘트라스트가 향상되지만, 상기 폴리머의 중합에는 디아크릴레이트 등의 2관능성 단량체를 사용하고 고분자쇄의 측쇄에서의 가교반응을 수반하기 때문에, 생성하는 폴리머의 분자량 분포가 매우 크기 때문에 용해성이 나쁘고, 또한 초고분자량의 폴리머가 생성되기 쉽기 때문에 산에 의해 분해된 후에도 알칼리 현상액에 용해되기 어려운 난용해성의 고분자량 성분이 존재하고, 이 이물의 존재에 의해 현상 결합이 증가해버린다고 하는 문제점이 있었다.
- [0010] 또한, 특허문헌 5와 같이, 산에 불안정한 아세탈 골격을 갖는 가교 부위를 고분자 측쇄에 갖는 가교 중합체를 레지스트 폴리머로서 사용할 경우에는 산에 대하여 매우 고감도이지만 그 때문에 보존 안정성이 나쁘다고 하는 경향이 있었다.
- [0011] 이것에 반하여, 고분자 주쇄에 산해리성 구조를 도입한 포지티브형 감광성 수지가 제안되어 있다(특허문헌 7, 8). 이들 제안은 상기 측쇄 가교형 폴리머의 문제를 해결하는 제안이었지만, 그 효과는 충분하지 않았다.
- [0012] 또한, 레지스트 패턴의 미세화가 요구되는 중, 종래 이상으로 레지스트의 노광 래티튜드나 포커스 마진, 패턴 붕괴성능 등의 향상이 요구되고 있다.
- [0013] 특허문헌 1: 일본 특허공개 2003-167347호 공보
- [0014] 특허문헌 2: 일본 특허공개 2003-223001호 공보
- [0015] 특허문헌 3: 일본 특허공개 평11-119434호 공보
- [0016] 특허문헌 4: 일본 특허공개 2005-37893호 공보
- [0017] 특허문헌 5: 일본 특허공개 2001-98034호 공보
- [0018] 특허문헌 6: 일본 특허공개 2000-214587호 공보
- [0019] 특허문헌 7: 일본 특허공개 2006-91762호 공보
- [0020] 특허문헌 8: 국제공개 제05/085301호 팜플렛

발명의 내용

[0021] 본 발명은 상기 배경에 감안한 것으로, 그 목적은 반도체 제조 등의 미세 패턴 형성에 사용되는 종래품보다도 고차 레벨로 노광 레티튜드, 포커스 마진, 패턴 붕괴 내성을 양립시키고, 또한 현상 결함이 저감된 포지티브형 레지스트 조성물 및 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한 패턴형성방법을 제공하는 것에 있다.

[0022] 본 발명자 등은 포지티브형 화학증폭계 레지스트 조성물의 구성 재료를 예의 검토한 결과, 고분자 주쇄에 특정 산분해성 구조를 갖고 또한 측쇄에 특정 산분해성 기를 복수중 포함하는 수지를 사용함으로써, 본 발명의 목적이 달성되는 것을 발견하고 본 발명에 이르렀다. 즉, 상기 목적은 하기 구성에 의해 달성된다.

[0023] [1] (A) 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기를 갖는 반복단위를 갖고, 또한 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와는 다른 제 2 기를 갖는 반복단위를 갖고, 또한 폴리머 주쇄에 하기 일반식(1)으로 표시되는 구조를 갖고 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 수지, (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, 및 (C) 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



[0024]

[0025] 일반식(pI)~(pV)에 있어서,

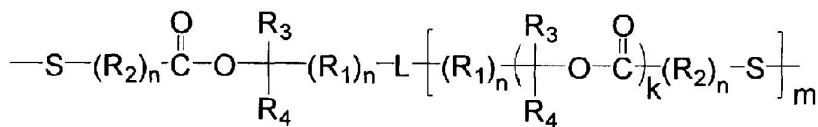
[0026] R₁₁은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0027] Z는 탄소원자와 함께 시클로알킬기를 형성하는데에 필요한 원자단을 나타낸다.

[0028] R₁₂~R₁₆는 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₁₂~R₁₄ 중의 적어도 1개, 또는 R₁₅, R₁₆ 중 어느 하나는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0029] R₁₇~R₂₁는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₁₇~R₂₁ 중의 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R₁₉, R₂₁ 중 어느 하나는 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0030] R₂₂~R₂₅는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₂₂~R₂₅ 중의 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R₂₃과 R₂₄는 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋다.



(1)

[0031]

[0032] 일반식(1) 중,

[0033] L은 m=1일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, m≥2일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 m+1가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0034] R₁, R₂는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의 기를 나타낸다.

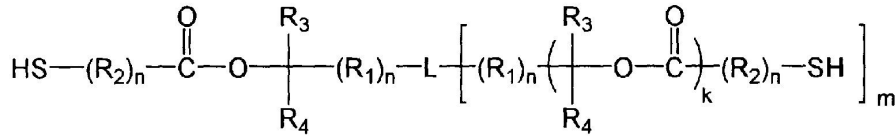
[0035] R₃, R₄는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타낸다. 또한, R₃, R₄는 인접하는 R₁, L

상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

[0036] n, k는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

[0037] m은 1~16의 정수를 나타낸다.

[0038] [2] [1]에 있어서, 상기 수지(A)는 일반식(2)으로 표시되는 화합물과 중합 개시제를 사용하여 모노머를 중합시켜 얻어진 수지인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.



(2)

[0039]

일반식(2) 중,

[0040]

L은 m=1일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, m≥2일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 m+1가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0041]

R₁, R₂는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의 기를 나타낸다.

[0042]

R₃, R₄는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타낸다. 또한, R₃, R₄는 인접하는 R₁, L 상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

[0043]

n, k는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

[0044]

m은 1~16의 정수를 나타낸다.

[0045]

[3] [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 수지(A)는 락톤기를 포함하는 반복단위를 더 갖는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[0046]

[4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지(A)는 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 포함하는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[0047]

[5] [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지(A)는 알칼리 가용성기를 포함하는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

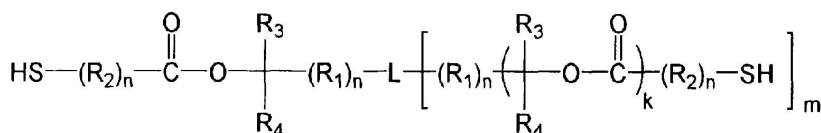
[0048]

[6] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지(A) 중에 함유되는 구성단위의 총 몰수에 대하여, 상기 일반식(1)으로 표시되는 구조의 몰수는 2.5~10몰%인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[0049]

[7] 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기를 갖는 모노머, 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와는 다른 제 2 기를 갖는 모노머, 일반식(2)으로 표시되는 화합물, 및 중합 개시제를 사용하여 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 수지의 제조방법.

[0050]



(2)

[0051]

일반식(pI)~(pV)에 있어서,

[0052]

R₁₁은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

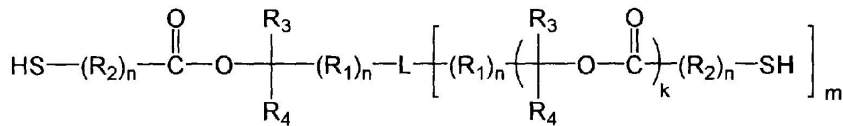
[0053]

[0054] Z는 탄소원자와 함께 시클로알킬기를 형성하는데에 필요한 원자단을 나타낸다.

[0055] R₁₂~R₁₆은 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₁₂~R₁₄ 중의 적어도 1개, 또는 R₁₅, R₁₆ 중 어느 하나는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0056] R₁₇~R₂₁은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₁₇~R₂₁ 중의 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R₁₉, R₂₁ 중 어느 하나는 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0057] R₂₂~R₂₅는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R₂₂~R₂₅ 중의 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R₂₃과 R₂₄는 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋다.]



(2)

[0058]

[0059] [일반식(2) 중,

[0060] L은 m=1일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, m≥2일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 m+1가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0061] R₁, R₂는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의 기를 나타낸다.

[0062] R₃, R₄는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타낸다. 또한, R₃, R₄는 인접하는 R₁, L 상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

[0063] n, k는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

[0064] m은 1~16의 정수를 나타낸다.

[0065] [8] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 레지스트 조성물에 의해 막을 형성하고, 상기 도막을 노광하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

[0066] (발명의 효과)

[0067] 본 발명에 의해, 반도체 제조 등의 미세한 패턴 형성에 사용되는 종래품보다도 고차 레벨로 노광 래티튜드, 포커스 마진, 패턴 붕괴 내성을 양립시키고, 또한 현상 결함이 저감된 포지티브형 레지스트 조성물 및 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한 패턴형성방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하, 본 발명에 사용되는 성분에 대해서 상세하게 설명한다.

[0069] 또한, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하지 않은 표기는 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면 「알킬기」란 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.

[0070] [1] (A) 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 수지(수지(A))

[0071] 수지(A)는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대하는 수지이다.

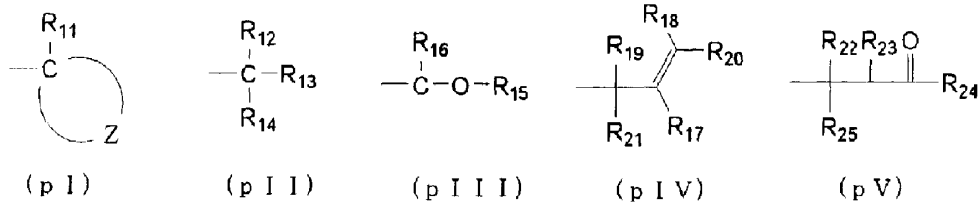
[0072] 수지(A)는 산의 작용에 의해 분해되는 기(산분해성 기)를 함유한다. 산분해성 기란 -COOH기, -OH기 등의 알칼리 가용성기의 수소원자를 산에 의해 이탈하는 기로 치환한 기이다.

[0073] 산에 의해 이탈하는 기로서는, 예를 들면 -C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈), -C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉), -C(R₀₁)(R₀₂)(OR₃₉) 등을 들 수 있다.

[0074] 식중, $R_{36}\sim R_{39}$ 는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알케닐기 나타낸다. R_{36} 과 R_{37} , R_{38} 과 R_{39} 는 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다.

[0075] $R_{01}\sim R_{02}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알케닐기를 나타낸다.

[0076] 본 발명의 수지(A)는 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기를 갖는 반복단위를 갖고, 또한 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와는 다른 제 2 기를 갖는 반복단위를 갖고, 또한 폴리머 주쇄에 하기 일반식(1)으로 표시되는 구조를 갖는 것을 특징으로 하고 있다.



[0077]

[0078] 일반식(pI)~(pV)에 있어서,

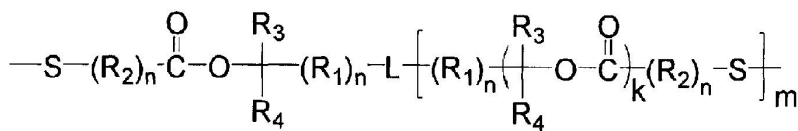
[0079] R_{11} 은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0080] Z는 탄소원자와 함께 시클로알킬기를 형성하는데에 필요한 원자단을 나타낸다.

[0081] $R_{12}\sim R_{16}$ 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, $R_{12}\sim R_{14}$ 중의 적어도 1개, 또는 R_{15} , R_{16} 중 어느 하나는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0082] $R_{17}\sim R_{21}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, $R_{17}\sim R_{21}$ 중의 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R_{19} , R_{21} 중 어느 하나는 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0083] $R_{22}\sim R_{25}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, $R_{22}\sim R_{25}$ 중의 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R_{23} 과 R_{24} 는 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋다.



(1)

[0084]

[0085] 일반식(1) 중,

[0086] L은 $m=1$ 일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, $m\geq 2$ 일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 $m+1$ 가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0087] R_1 , R_2 는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의 기를 나타낸다.

[0088] R_3 , R_4 는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타낸다. 또한, R_3 , R_4 는 인접하는 R_1 , L 상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

[0089] n, k는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

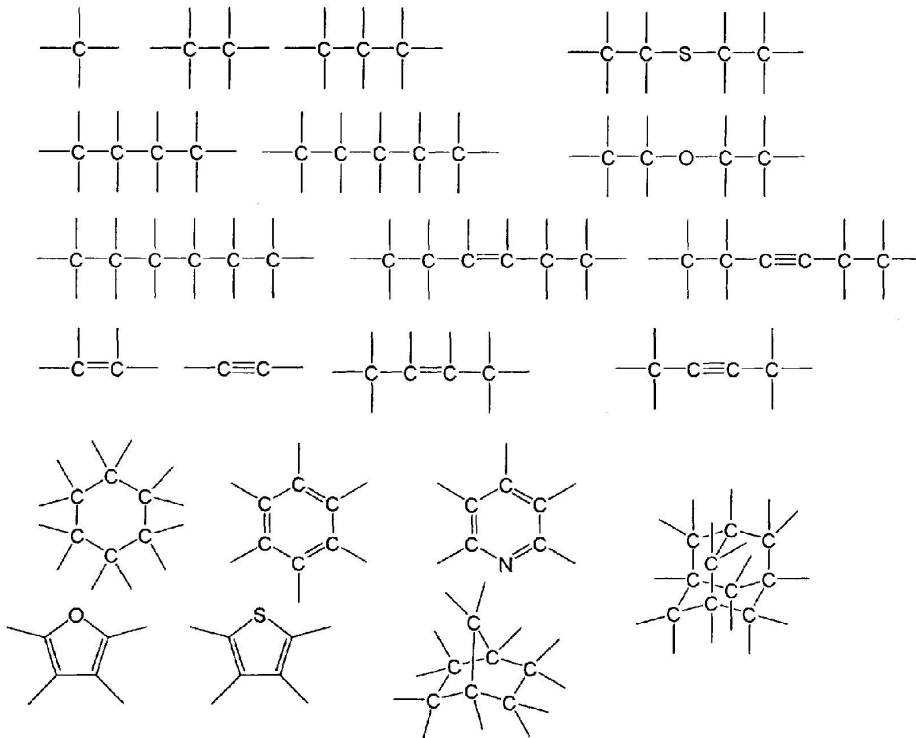
[0090] m은 1~16의 정수를 나타낸다.

[0091] L에 대해서 설명한다.

[0092] 일반식(1)에 있어서의 L은 $m=1$ 일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, m

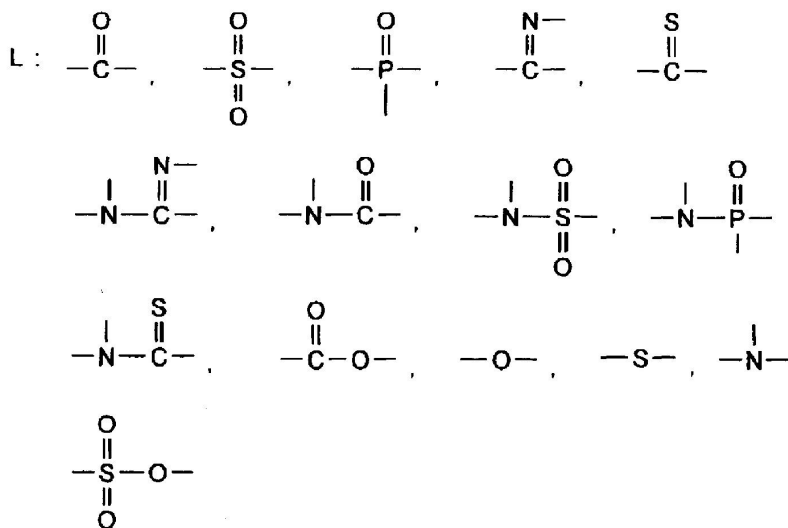
≥2일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 m+1가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0093] L에 있어서의 헤테로원자를 가져도 좋은 탄화수소기로서는 이하의 부분 구조골격을 들 수 있다.



[0094]

[0095] 또한, 헤테로원자를 갖는 2가의 탄화수소기의 예로서는 이하의 부분 구조골격을 포함하는 것을 들 수 있다.



[0096]

[0097] 또한, 상기 L의 구체적 골격구조에 있어서의 결합 수는 식(1)의 L의 양측의 결합 수를 포함하지만, 일부가 수소 원자 등이어도 좋다.

[0098] L로서의 탄화수소기가 가져도 좋은 치환기로서는 티올기, 히드록실기, 카르복실기, 탄소수 1~6개의 아실기, 탄소수 1~6개의 알콜로 에스테르화된 카르복실기, 탄소수 1~6개의 티올로 티오에스테르화된 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 할로젠 및 니트록시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어진 기를 가져도 좋은 탄소수 1~6개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 티올기, 히드록실기, 카르복실기, 탄소수 1~6개의 아실기, 탄소수 1~6개의 알콕시기, 탄소수 1~6개의 알콜로 에스테르화된 카르복실기, 탄소수 1~6개의 티올로 티오에스테르화된 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 할로젠 및 니트록시기를 들 수 있다. 또한, L로서의 탄화수소

기에 포함되는 헤테로원자로서는 황원자, 산소원자, 질소원자, 인원자를 들 수 있다. 또한, 이 때 헤테로원자의 결합손은 그 헤테로원자가 가진 가수에 따라서 바뀐다.

[0099] 다음에, R_1 , R_2 에 대해서 설명한다.

[0100] R_1 , R_2 는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의 기를 나타낸다.

[0101] 바람직하게는 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10개의 알킬렌기, 탄소수 1~10개의 옥시알킬렌기, 탄소수 3~10개의 시클로알킬렌기, 탄소수 6~10개의 아릴렌기를 들 수 있다.

[0102] R_3 , R_4 는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타내고, 탄소수는 18개 이하인 것이 바람직하다.

[0103] 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기를 들 수 있다. 또한, R_3 , R_4 는 인접하는 R_1 , L 상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

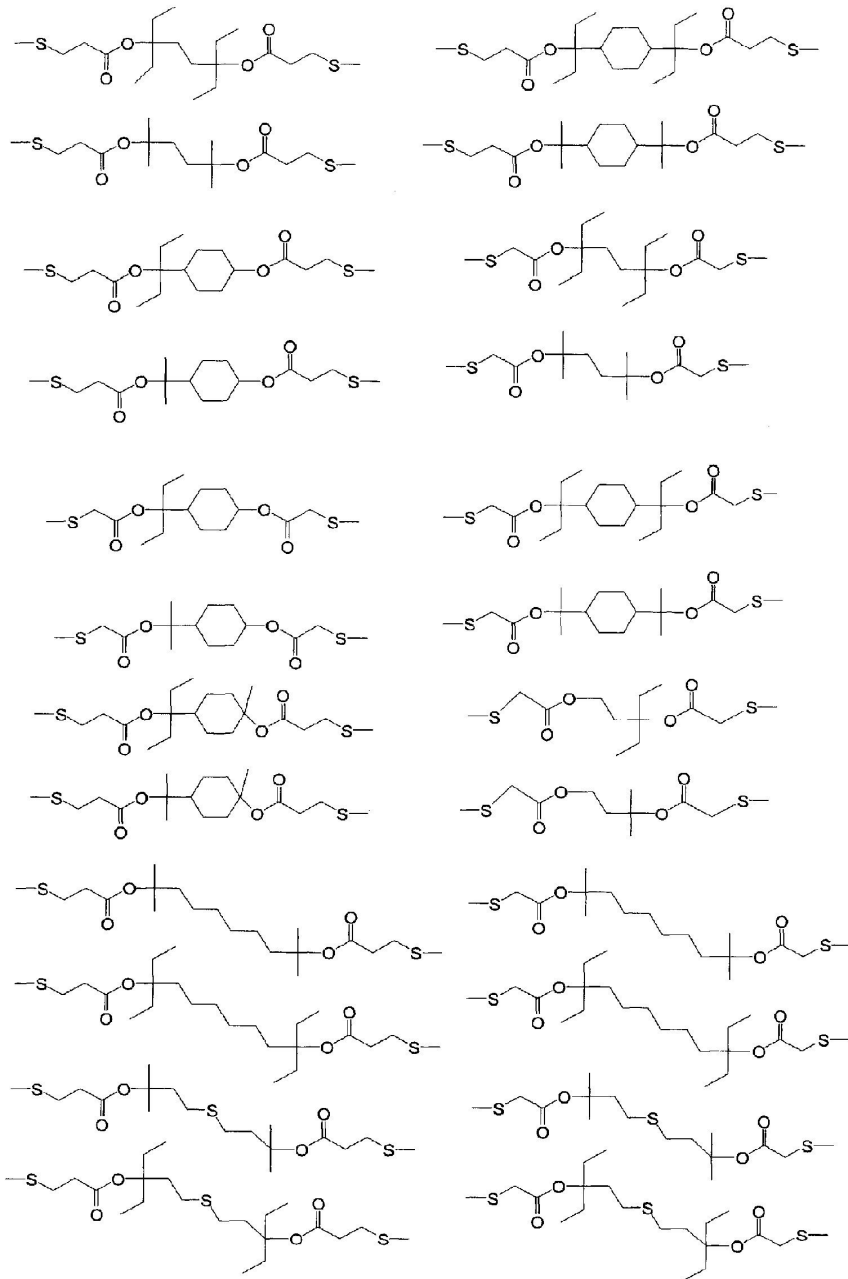
[0104] m 은 1~16의 정수를 나타낸다. 바람직한 m 의 범위는 일반식(1)으로 표시되는 구조가 2관능 내지 4관능이 되는 1~3이다.

[0105] n , k 는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. 산분해 구조가 많은 편이 주쇄 절단의 비율이 많아지므로 k 는 1, 즉 산분해 구조를 2개 이상 갖는 것이 바람직하다.

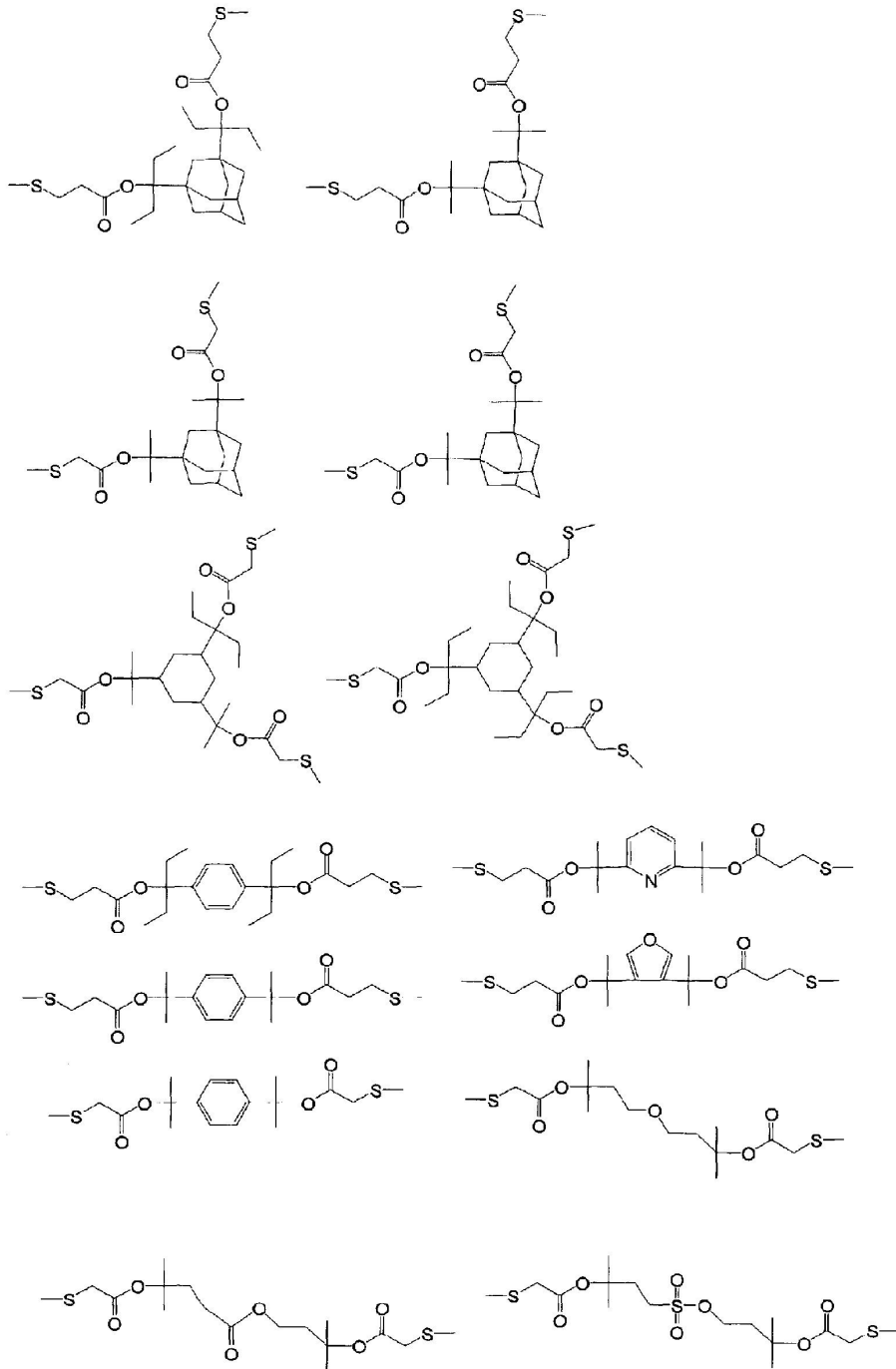
[0106] 일반식(1)으로 표시되는 구조의 예로서는 일반식(2)으로 표시되는 구조, 특히 후술하는 일반식(2)으로 표시되는 화합물의 구체예에 대응하는 구조에 포함되는 티올기로부터 수소원자를 제거한 구조를 들 수 있다.

[0107] 수지(A)의 주쇄에 상기 일반식(1)으로 표시되는 구조를 가짐으로써, 산에 의해 분해된 후에 알칼리 현상액에 용해하기 쉽고 현상 결합을 저감시킬 수 있다.

[0108] 일반식(1)으로 표시되는 구성단위의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



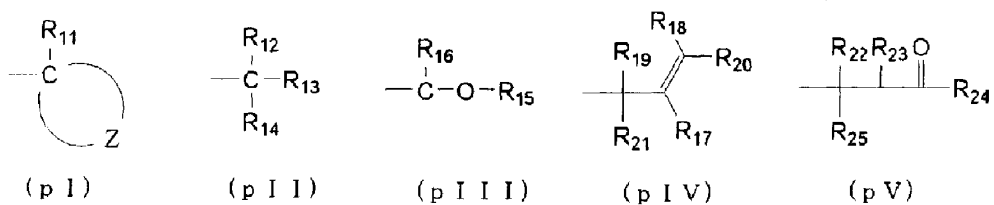
[0109]



[0110]

[0111]

수지(A)는 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기를 갖는 반복단위(A1) 및 일반식 (pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와는 다른 제 2 기를 갖는 반복단위(A2)를 갖는다.



[0112]

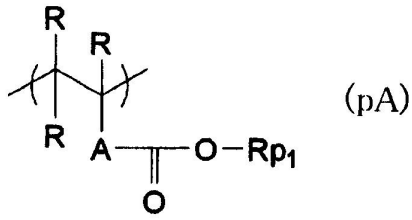
[0113]

일반식(pI)~(pV)에 있어서,

[0114]

R₁₁은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

- [0115] Z는 탄소원자와 함께 시클로알킬기를 형성하는데에 필요한 원자단을 나타낸다.
- [0116] $R_{12} \sim R_{16}$ 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, $R_{12} \sim R_{14}$ 중의 적어도 1개, 또는 R_{15} , R_{16} 중 어느 하나는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0117] $R_{17} \sim R_{21}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, $R_{17} \sim R_{21}$ 중의 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R_{19} , R_{21} 중 어느 하나는 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0118] $R_{22} \sim R_{25}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, $R_{22} \sim R_{25}$ 중의 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R_{23} 과 R_{24} 는 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋다.
- [0119] 일반식(pI)~(pV)에 있어서, $R_{11} \sim R_{25}$ 에 있어서의 알킬기는 1~8개의 탄소원자를 갖는 직쇄상 또는 분기상의 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.
- [0120] $R_{11} \sim R_{25}$ 에 있어서의 시클로알킬기 또는 Z와 탄소원자가 형성하는 시클로알킬기는 단환식이어도 다환식이어도 좋다. 구체적으로는 탄소수 5개 이상의 모노시클로, 비시클로, 트리시클로, 테트라시클로구조 등을 갖는 기를 들 수 있다. 그 탄소수는 6~30개가 바람직하고, 특히 탄소수 7~25개가 바람직하다. 시클로알킬기는 환내에 불포화 2중 결합을 갖고 있어도 좋다. 시클로알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.
- [0121] 바람직한 시클로알킬기로서는 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데칼린 잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로데카닐기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기, 시클로도데카닐기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 아다만틸기, 노르보르닐기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 테트라시클로도데카닐기, 트리시클로데카닐기를 들 수 있다.
- [0122] 이들 알킬기, 시클로알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 알킬기, 시클로알킬기의 치환기로서는 알킬기(탄소수 1~4개), 할로젠원자, 히드록실기, 알콕시기(탄소수 1~4개), 카르복실기, 알콕시카르보닐기(탄소수 2~6개)를 들 수 있다. 상기 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 등은 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 등이 더 갖고 있어도 좋은 치환기로서는 히드록실기, 할로젠원자, 알콕시기를 들 수 있다.
- [0123] 수지(A)에 있어서는 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 2 기는 다르다.
- [0124] 제 1 기와 제 2 기가 다르다는 것은 다른 일반식으로 표시되는 기 끼리의 경우 뿐만 아니라, 동일한 일반식으로 표시되는 기 끼리에 있어서 다른 치환기를 가질 경우도 포함되지만, 전자의 경우가 보다 바람직하다. 예를 들면, 일반식(pI)으로 표시되는 기 끼리에 있어서 R_{11} 또는 Z가 달라도 좋고, 일반식(pII)으로 표시되는 기 끼리에 있어서 R_{12} , R_{13} 및 R_{14} 중의 적어도 1개가 달라도 좋지만, 이 예의 경우 한쪽이 일반식(pI)으로 표시되는 기이고, 다른 쪽이 일반식(pII)으로 표시되는 기인 것이 보다 바람직하다.
- [0125] 본 발명에 있어서는 제 1 기 및 제 2 기 중 적어도 한쪽에서 탄소수가 10개 이하인 것이 바람직하고, 제 1 기 및 제 2 기의 양쪽에서 각각의 탄소수가 10개 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0126] 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 2 기의 조합으로서는 바람직하게는 제 1 기, 제 2 기 중 적어도 한쪽이 (pI)(pII)(pV) 중 어느 하나에서 선택되는 2종이며, 보다 바람직하게는 제 1 기, 제 2 기가 함께 (pI)(pII)(pV) 중 어느 하나에서 선택되는 2종이며, 더욱 바람직하게는 제 1 기와 제 2 기가 (pI)과 (pII)에서 선택되는 2종이다.
- [0127] 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기는 알칼리 가용성기의 보호에 사용됨으로써 산분해성 기를 형성할 수 있다. 알칼리 가용성기로서는 본 기술분야에 있어서 공지된 각종의 기를 들 수 있다.
- [0128] 구체적으로는 카르복실산기, 술폰산기, 페놀기, 티올기의 수소원자가 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기로 치환된 구조 등을 들 수 있고, 바람직하게는 카르복실산기, 술폰산기의 수소원자가 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기로 치환된 구조이다.
- [0129] 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기로 보호된 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위로서는 하기 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위가 바람직하다.



[0130]

[0131]

일반식(pA)에 있어서, R은 수소원자, 할로젠원자 또는 1~4개의 탄소원자를 갖는 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 나타낸다. 복수의 R은 각각 같거나 달라도 좋다.

[0132]

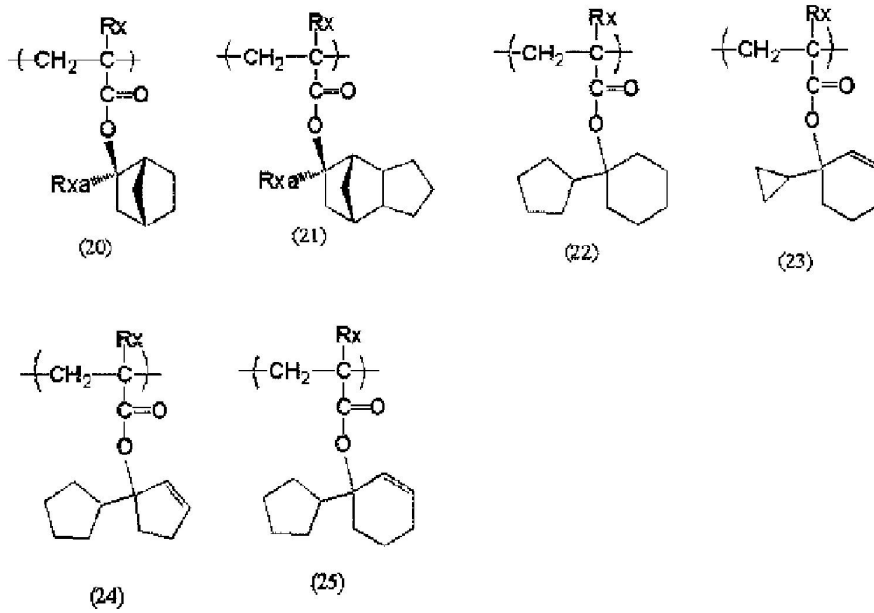
A는 단일결합, 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기 또는 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타낸다. 바람직하게는 단일결합이다.

[0133]

Rp1은 상기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나의 기를 나타낸다.

[0134]

일반식(pA)으로 표시되는 반복단위는 가장 바람직하게는 2-알킬-2-아다만틸(메타)아크릴레이트, 디알킬(1-아다만틸)메틸(메타)아크릴레이트에 의한 반복단위이다.



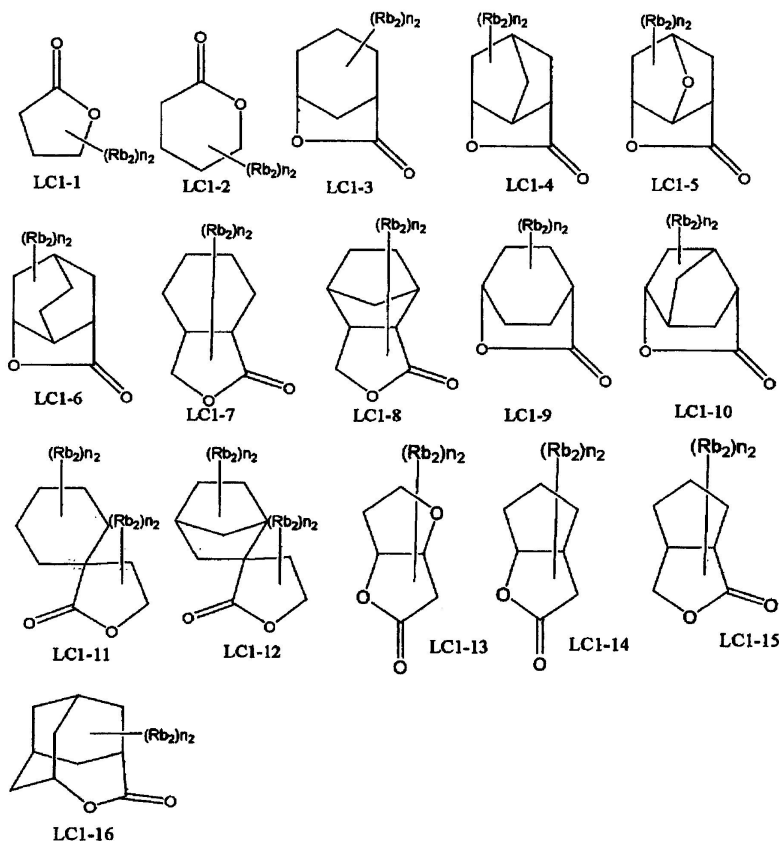
[0137]

[0138]

상기 각 구조식에 있어서, Rx는 H, CH₃, CF₃ 또는 CH₂OH를 나타내고, Rxa 및 Rxb는 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다.

[0139]

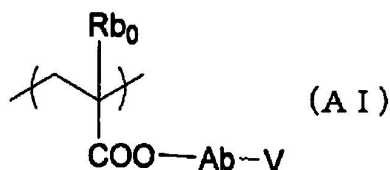
또한, 본 발명의 수지(A)는 락톤기를 갖는 것이 바람직하다. 락톤기로서는 락톤 구조를 함유하고 있으면 어느 기이어도 사용할 수 있지만, 바람직하게는 5~7원환 락톤 구조를 함유하는 기이며, 5~7원환 락톤 구조에 비시클로구조, 스피로구조를 형성하는 형태로 다른 환구조가 축환되어 있는 것이 바람직하다. 하기 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 구성단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 또한, 락톤 구조를 갖는 기가 주쇄에 직접 결합되어 있어도 좋다. 바람직한 락톤 구조로서는 (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13), (LC1-14)이며, 특정 락톤 구조를 사용함으로써 라인 엷지 러프니스, 현상 결함이 양호해진다.



[0140]

[0141] 락톤 구조 부분은 치환기(Rb₂)를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 바람직한 치환기(Rb₂)로서는 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 4~7개의 시클로알킬기, 탄소수 1~8개의 알콕시기, 탄소수 1~8개의 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로젠원자, 히드록실기, 시아노기, 산분해성 기 등을 들 수 있다. n₂는 0~4의 정수를 나타낸다. n₂가 2 이상일 때 복수 존재하는 (Rb₂)는 같거나 달라도 좋고, 또한 복수 존재하는 (Rb₂)끼리 결합해서 환을 형성해도 좋다.

[0142] 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 구성단위로서는 하기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2) 중의 R₁₃'~R₁₆' 중 적어도 1개가 일반식(LC1-1)~(LC1-16)으로 표시되는 기를 갖는 것(예를 들면 -COOR₅의 R₅가 일반식(LC1-1)~(LC1-16)으로 표시되는 기를 나타냄), 또는 하기 일반식(AI)으로 표시되는 구성단위 등을 들 수 있다.



[0143]

[0144] 일반식(AI) 중,

[0145] Rb₀은 수소원자, 할로젠원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다. Rb₀의 알킬기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 히드록실기, 할로젠원자를 들 수 있다. Rb₀의 할로젠원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다. Rb₀은 수소원자 및 메틸기가 바람직하다.

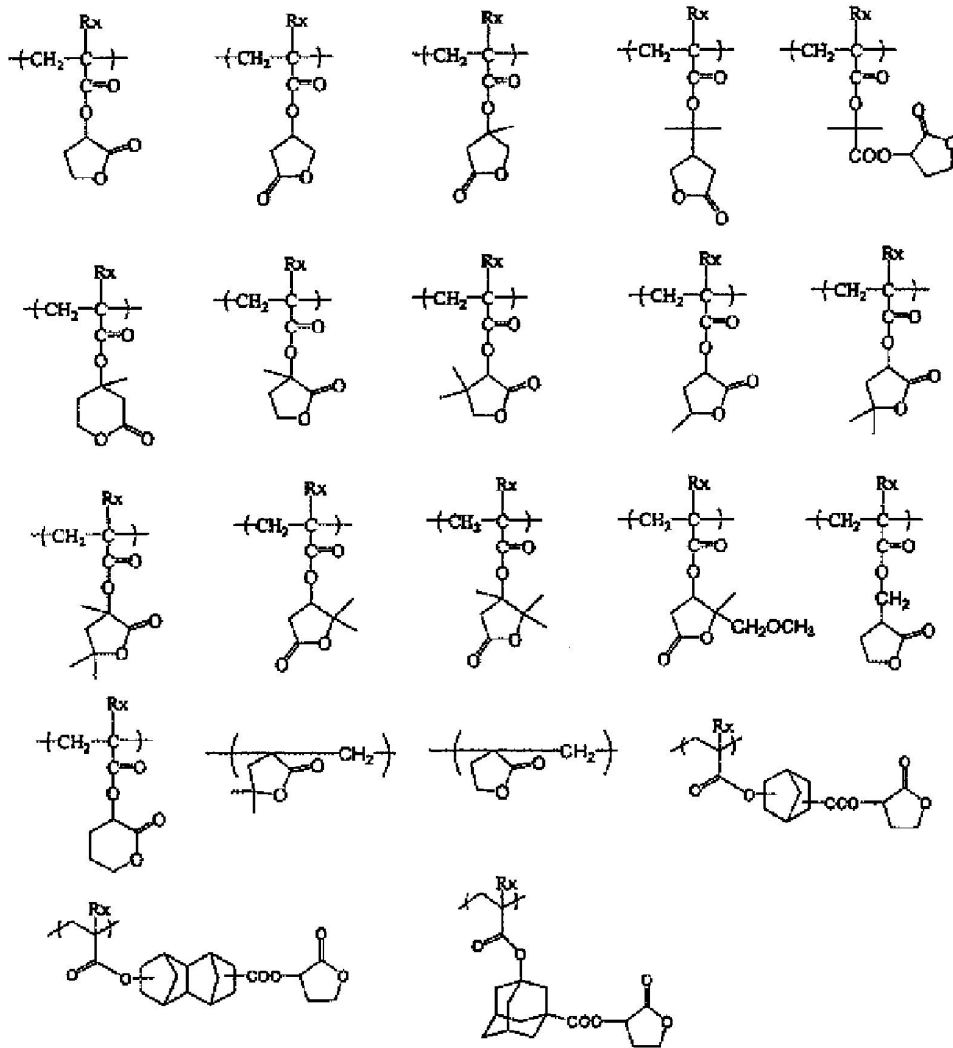
[0146] Ab는 단일결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 또는 이들을 조합시킨 2가의 기를 나타낸다. 바람직하게는 단일결합, -Ab₁-CO₂-으로 표시되는 연결기이다. Ab₁은 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 단환 또는 다환의 시클로알킬렌기를 나타내고, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기이다.

[0147] V는 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 구조를 갖는 기를 나타낸다.

[0148] 락톤 구조를 갖는 반복단위는 통상 광학 이성체가 존재하지만, 어느 광학 이성체를 사용해도 좋다. 또한, 1종의 광학 이성체를 단독으로 사용해도 좋고, 복수의 광학 이성체를 혼합해서 사용해도 좋다. 1종의 광학 이성체를 주로 사용할 경우, 그 광학순도(ee)는 90 이상의 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95 이상이다.

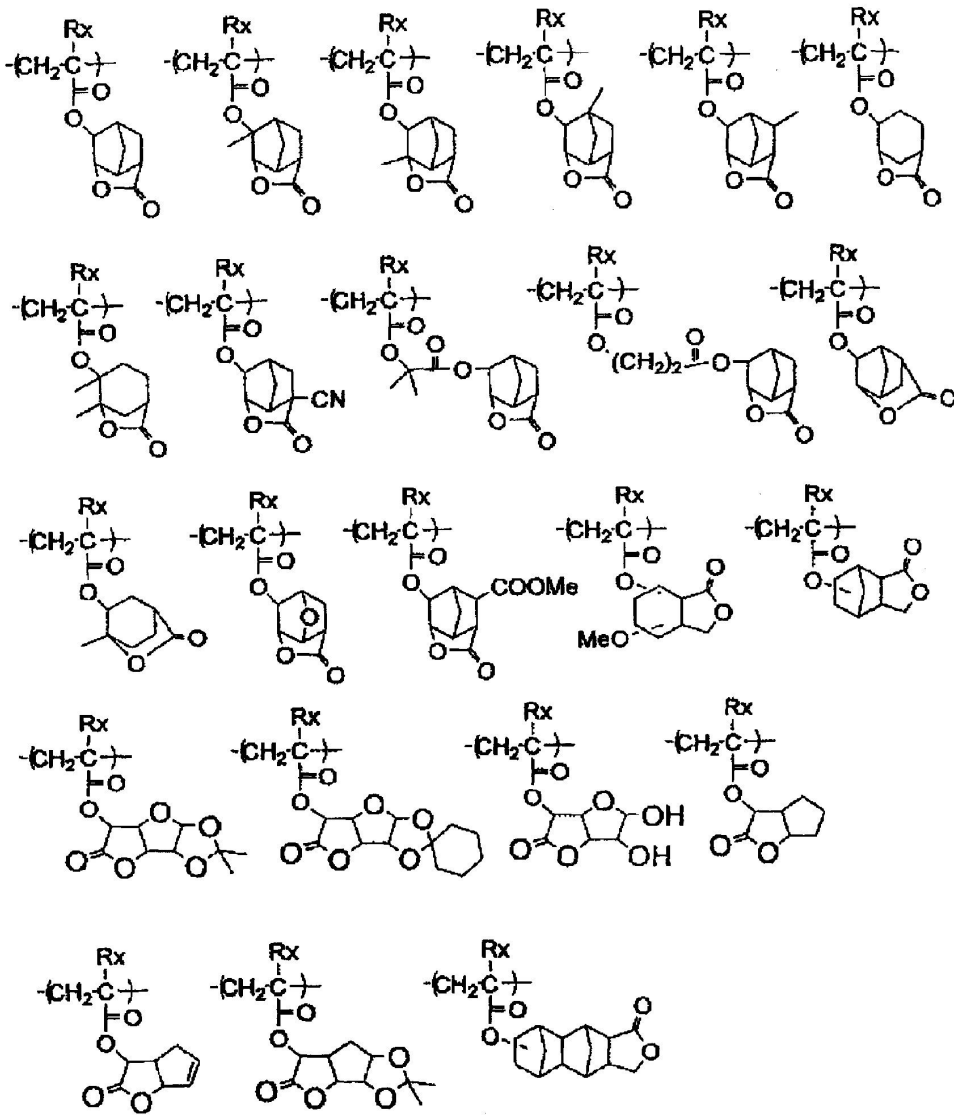
[0149] 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 구성단위의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

(식중 R_x는 H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃)



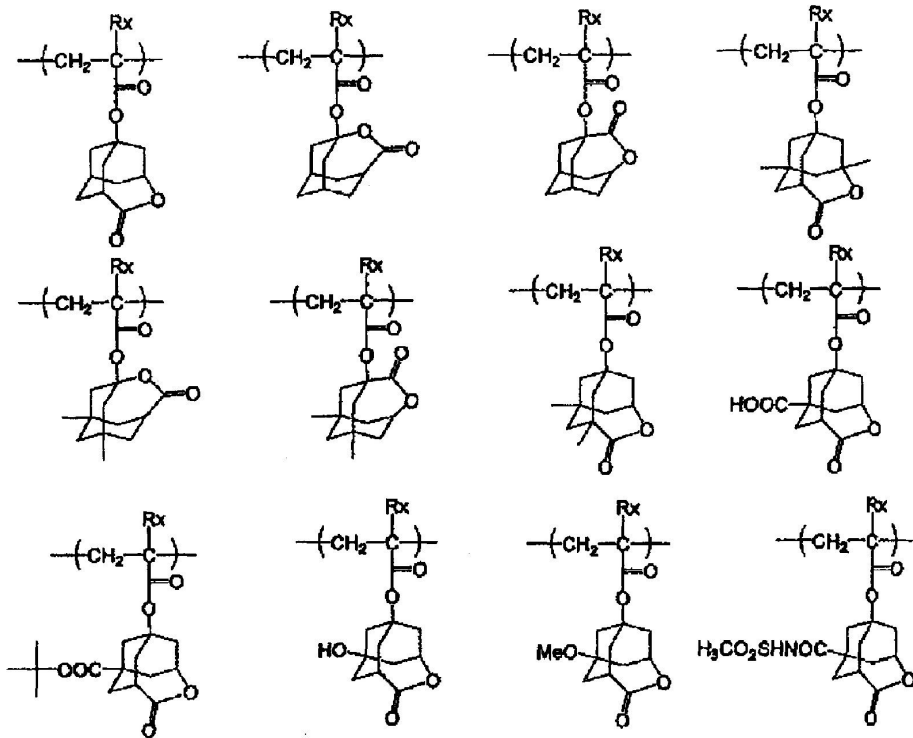
[0150]

(식중 R x는 H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃)



[0151]

(식중 R x는 H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃)

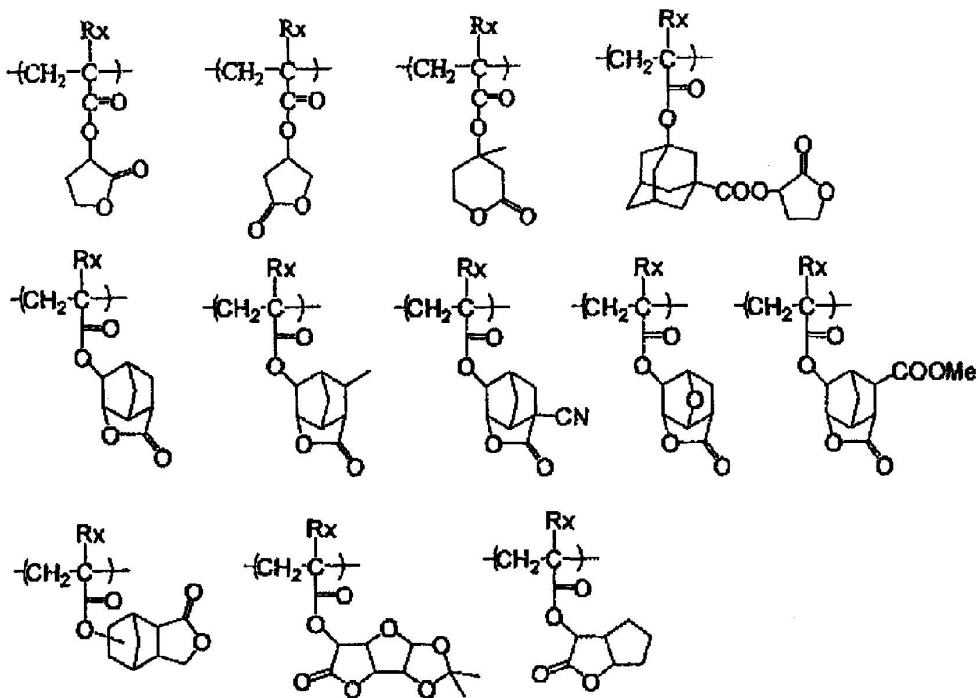


[0152]

[0153]

특히 바람직한 락톤기를 갖는 구성단위로서는 하기의 구성단위를 들 수 있다. 최적의 락톤 구조를 선택함으로써, 패턴 프로파일, 소밀 의존성이 양호해진다.

(식중 R x는 H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃)



[0154]

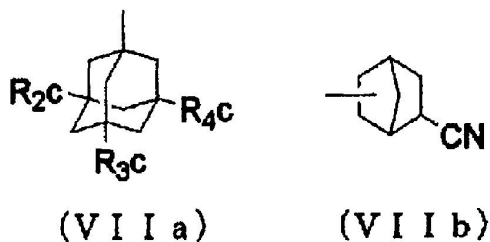
[0155]

본 발명의 수지(A)는 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위를 갖고 있는 것이 바람직하다. 이것에 의해 기관 밀착성, 현상액 친화성이 향상된다. 극성기로서는 히드록실기, 시아노기가 바람직하다.

[0156]

극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조로서는, 예를 들면 하기 일반식(VIIa) 또는 (VIIb)으로 표시되는 구조를

들 수 있다.

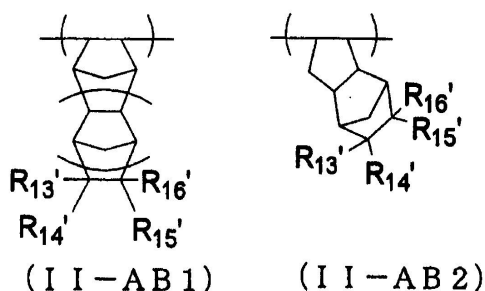


일반식(VIIa) 중,

$R_2c \sim R_4c$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 히드록실기 또는 시아노기를 나타낸다. 단, $R_2c \sim R_4c$ 중의 적어도 1개는 히드록실기 또는 시아노기를 나타낸다. 바람직하게는 $R_2c \sim R_4c$ 중의 1개 또는 2개가 히드록실기이고 나머지가 수소원자이며, 더욱 바람직하게는 $R_2c \sim R_4c$ 중의 2개가 히드록실기이고 나머지가 수소원자이다.

일반식(VIIa)으로 표시되는 기는 바람직하게는 디히드록시체, 모노히드록시체이며, 보다 바람직하게는 디히드록시체이다.

일반식(VIIa) 또는 (VIIb)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로서는 하기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2) 중의 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 중의 적어도 1개가 상기 일반식(VIIa) 또는 (VIIb)으로 표시되는 기를 갖는 것(예를 들면 $-\text{COOR}_5$ 의 R_5 가 일반식(VIIa) 또는 (VIIb)으로 표시되는 기를 나타냄), 및 하기 일반식(AIIa) 또는 (AIIb)으로 표시되는 반복단위 등을 들 수 있다.



일반식(II-AB1) 및 (II-AB2) 중,

$R_{13}' \sim R_{16}'$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}_5$, 산의 작용에 의해 분해되는 기, $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. $R_{13}' \sim R_{16}'$ 중 적어도 2개가 결합해서 환을 형성해도 좋다.

여기에서, R_5 는 알킬기, 시클로알킬기 또는 락톤 구조를 갖는 기를 나타낸다.

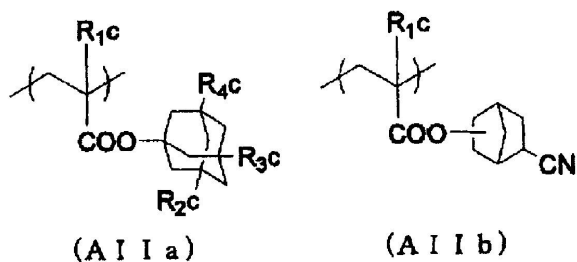
X 는 산소원자, 황원자, $-\text{NH}-$, $-\text{NHSO}_2-$ 또는 $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ 을 나타낸다.

A' 는 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

R_{17}' 은 $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}_5$, $-\text{CN}$, 히드록실기, 알콕시기, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 또는 락톤 구조를 갖는 기를 나타낸다.

R_6 은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0170] n은 0 또는 1을 나타낸다.



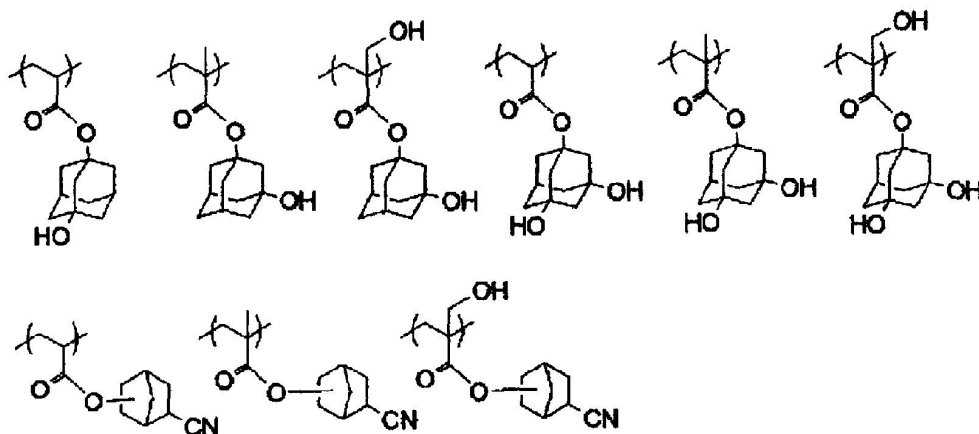
[0171]

[0172] 일반식(AIIa), (AIIb) 중,

[0173] R_{1c}는 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기를 나타낸다.

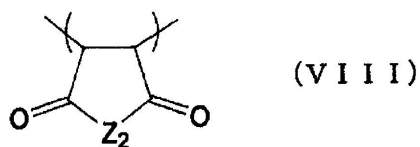
[0174] R_{2c}~R_{4c}는 일반식(VIIa)에 있어서의 R_{2c}~R_{4c}와 동일한 의미이다.

[0175] 일반식(AIIa) 또는 (AIIb)으로 표시되는 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



[0176]

[0177] 수지(A)는 하기 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위를 가져도 좋다.

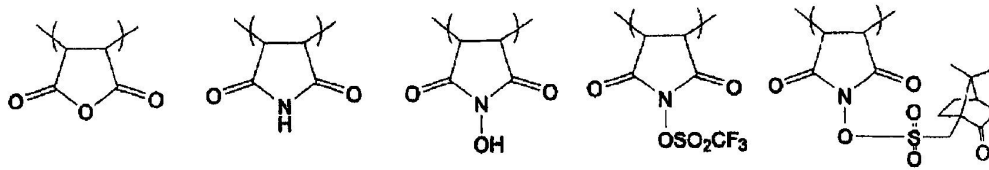


[0178]

[0179] 일반식(VIII)에 있어서,

[0180] Z₂는 -O-또는 -N(R₄₁)-을 나타낸다. R₄₁은 수소원자, 히드록실기, 알킬기 또는 -OSO₂-R₄₂를 나타낸다. R₄₂는 알킬기, 시클로알킬기 또는 캄포 잔기를 나타낸다. R₄₁ 및 R₄₂의 알킬기는 할로젠원자(바람직하게는 불소원자) 등으로 치환되어 있어도 좋다.

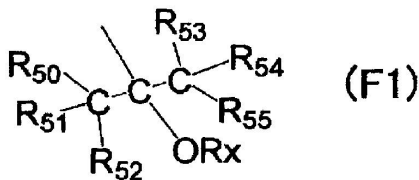
[0181] 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위로서 이하의 구체예를 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



[0182]

[0183] 수지(A)는 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위를 갖는 것이 바람직하고, 카르복실기를 갖는 반복단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 이것을 가짐으로써 콘택트홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 카르복실기를 갖는 반복단위로서는 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복단위와 같은 수지의 주쇄에 직접 카르복실기가 결합되어 있는 반복단위, 및 연결기를 통해서 수지의 주쇄에 카르복실기가 결합되어 있는 반복단위의 모두가 바람직하고, 연결기는 단환 또는 다환의 환상 탄화수소 구조를 갖고 있어도 좋다. 가장 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산이다.

[0184] 수지(A)는 하기 일반식(F1)으로 표시되는 기를 1~3개 갖는 반복단위를 갖고 있어도 좋다. 이것에 의해 라인 엣지 러프니스 성능이 향상된다.



[0185]

[0186] 일반식(F1) 중,

[0187] R₅₀~R₅₅는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자 또는 알킬기를 나타낸다. 단, R₅₀~R₅₅ 중 적어도 1개는 불소원자 또는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기를 나타낸다.

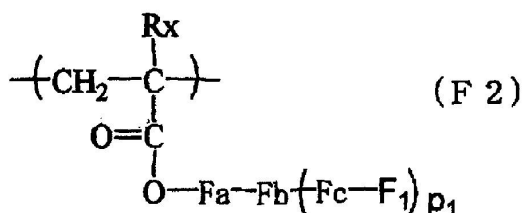
[0188] Rx는 수소원자 또는 유기기(바람직하게는 산분해성 보호기, 알킬기, 시클로알킬기, 아실기, 알콕시카르보닐기)를 나타낸다.

[0189] R₅₀~R₅₅의 알킬기는 불소원자 등의 할로젠원자, 시아노기 등으로 치환되어 있어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~3개의 알킬기, 예를 들면 메틸기, 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.

[0190] R₅₀~R₅₅는 모두 불소원자인 것이 바람직하다.

[0191] Rx가 나타내는 유기기로서는 산분해성 보호기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아실기, 알킬 카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐메틸기, 알콕시메틸기, 1-알콕시에틸기가 바람직하다.

[0192] 일반식(F1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로서 바람직하게는 하기 일반식(F2)으로 표시되는 반복단위를 들 수 있다.

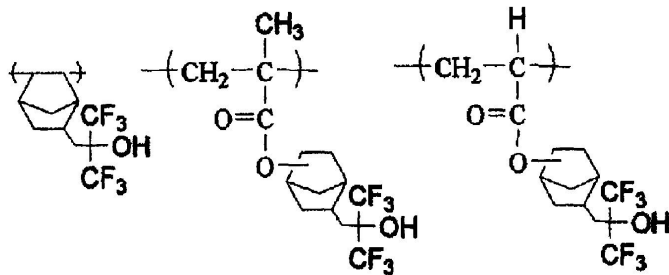


[0193]

[0194] 일반식(F2) 중,

[0195] Rx는 수소원자, 할로젠원자, 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다. Rx의 알킬기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 히드록실기, 할로젠원자를 들 수 있다.

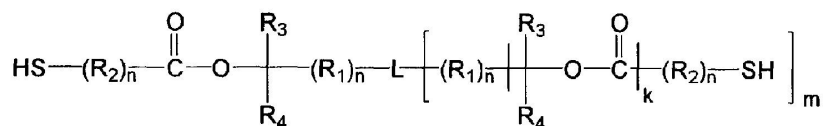
- [0196] Fa는 단일결합, 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, 바람직하게는 단일결합이다.
- [0197] Fb는 단환 또는 다환의 환상 탄화수소기를 나타낸다.
- [0198] Fc는 단일결합, 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, 바람직하게는 단일결합 또는 메틸렌기이다.
- [0199] F1은 일반식(F1)으로 표시되는 기를 나타낸다.
- [0200] p1은 1~3을 나타낸다.
- [0201] Fb에 있어서의 환상 탄화수소기로서는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기가 바람직하다.
- [0202] 이하, 일반식(F1)의 구조를 갖는 반복단위의 구체예를 나타낸다.



- [0203]
- [0204] 수지(A)는 상기 반복 구조단위 이외에, 드라이 에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요 특성인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절할 목적으로 각종 반복 구조단위를 가질 수 있다.
- [0205] 이러한 반복 구조단위로서는 하기 단량체에 해당하는 반복 구조단위를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0206] 이것에 의해, 수지(A)에 요구되는 성능, 특히
- [0207] (1) 도포 용제에 대한 용해성,
- [0208] (2) 제막성(유리 전이점),
- [0209] (3) 알칼리 현상성,
- [0210] (4) 막손실(친소수성, 알칼리 가용성기 선택),
- [0211] (5) 미노광부의 기관에의 밀착성,
- [0212] (6) 드라이 에칭 내성 등의 미세 조정이 가능해 진다.
- [0213] 이러한 단량체로서, 예를 들면 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴 화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류 등에서 선택되는 부가 중합성 불포화 결합을 1개 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0214] 그 밖에도, 상기 각종의 반복 구조단위에 해당하는 단량체와 공중합 가능한 부가 중합성 불포화 화합물이면 공중합되어 있어도 좋다.
- [0215] 수지(A)에 있어서, 각 반복 구조단위의 함유 몰비는 레지스트의 드라이 에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요 성능인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절하기 위해서 적당히 설정된다.
- [0216] 수지(A)를 구성하는 전 구성단위의 몰수에 대하여 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기를 갖는 반복단위(A1) 및 (A2)의 총량은 25~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.
- [0217] 제 1 기를 갖는 반복단위(A1)와 제 2 기를 갖는 반복단위(A2)의 비율(몰비)은 10:90~90:10으로 하는 것이 바람직하고, 15:85~85:15로 하는 것이 보다 바람직하고, 20:80~80:20으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0218] 수지(A) 중에 함유되는 구성단위의 총 몰수에 대하여 상기 일반식(1)으로 표시되는 구조의 함유량은 2.5~10몰%

가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~9몰%, 더욱 바람직하게는 3.5~8.5몰%, 특히 바람직하게는 4~8몰%이다.

- [0219] 여기에서, 수지를 구성하는 구성단위란, 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기를 갖는 모노머 등 모노머 유래의 반복단위, 또는 일반식(2)으로 표시되는 화합물 등 중합 원료인 화합물 1개에 대응하는 수지 중의 단위이다.
- [0220] 일반식(1)으로 표시되는 구조의 함유량에 의해 수지(A)의 분자량을 바람직한 범위로 제어할 수 있다.
- [0221] 수지(A) 중에 일반식(1)으로 표시되는 구조의 함유량이 많으면 얻어지는 수지(A)의 분자량이 작아지고, 일반식(1)으로 표시되는 구조의 함유량이 적으면 얻어지는 수지(A)의 분자량이 커진다.
- [0222] 또한, 상기 부가 공중합 성분의 단량체에 기초한 반복 구조단위의 수지 중의 함유량도 소망의 레지스트의 성능에 따라서 적당히 설정할 수 있지만, 일반적으로 상기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기를 갖는 반복 구조단위의 합계 총 몰수에 대하여 99몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90몰% 이하, 더욱 바람직하게는 80몰% 이하이다.
- [0223] 락톤 구조를 포함하는 반복단위의 함유량은 수지(A)를 구성하는 전 구성단위의 몰수에 대하여 15~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 더욱 바람직하게는 30~50몰%이다.
- [0224] 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 포함하는 반복단위의 함유량은 수지(A)를 구성하는 전 구성단위의 몰수에 대하여 1~40몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~30몰%, 더욱 바람직하게는 10~20몰%이다.
- [0225] 알칼리 가용성기를 포함하는 반복단위의 함유량은 수지(A)를 구성하는 전 구성단위의 몰수에 대하여 1~20몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~15몰%, 더욱 바람직하게는 7~10몰%이다.
- [0226] 본 발명의 조성물이 ArF 노광용일 때, ArF광에의 투명성의 점으로부터 수지(A)는 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0227] 본 발명에 사용하는 수지(A)로서 바람직하게는 반복단위의 모두가 (메타)아크릴레이트 반복단위로 구성된 것이다. 이 경우, 반복단위의 모두가 메타크릴레이트, 반복단위의 모두가 아크릴레이트, 메타크릴레이트/아크릴레이트 혼합 중 어느 것이어도 사용할 수 있지만, 아크릴레이트 반복단위가 전 반복단위의 50몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [0228] 본 발명에서 사용되는 수지(A)는 상법에 따라서(예를 들면, 라디칼 중합) 합성할 수 있다.
- [0229] 구체적으로는 상기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기를 갖는 모노머, 상기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 기에서 선택되는 제 1 기와는 다른 제 2 기를 갖는 모노머, 일반식(2)으로 표시되는 화합물, 및 중합 개시제를 사용하여 모노머를 중합하여 수지(A)를 얻을 수 있다.
- [0230] 일반적 합성방법으로서, 예를 들면 모노머중, 일반식(2)으로 표시되는 화합물 및 중합 개시제를 용제에 용해시키고 가열함으로써 중합을 행하는 일괄 중합법, 가열 용제에 모노머중, 일반식(2)으로 표시되는 화합물 및 중합 개시제의 용액을 1~10시간에 걸쳐서 적하해서 첨가하는 적하 중합법 등을 들 수 있고, 적하 중합법이 바람직하다.
- [0231] 본 발명의 특징인 수지(A)의 합성에 사용되는 일반식(2)으로 표시되는 화합물에 관해서 자세하게 설명한다.



(2)

- [0232]
- [0233] 일반식(2) 중,
- [0234] L은 m=1일 때 단일결합 또는 헤테로원자를 가져도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, m≥2일 때 헤테로원자를 가져도 좋은 m+1가의 탄화수소기를 나타낸다.
- [0235] R₁, R₂는 각각 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 2가의 티아졸린환, 2가의 옥사졸린환, 2가의 이미다졸린환으로 이루어진 군에서 선택되는 기 또는 이들 기의 2개 이상의 조합에 의해 형성되는 2가의

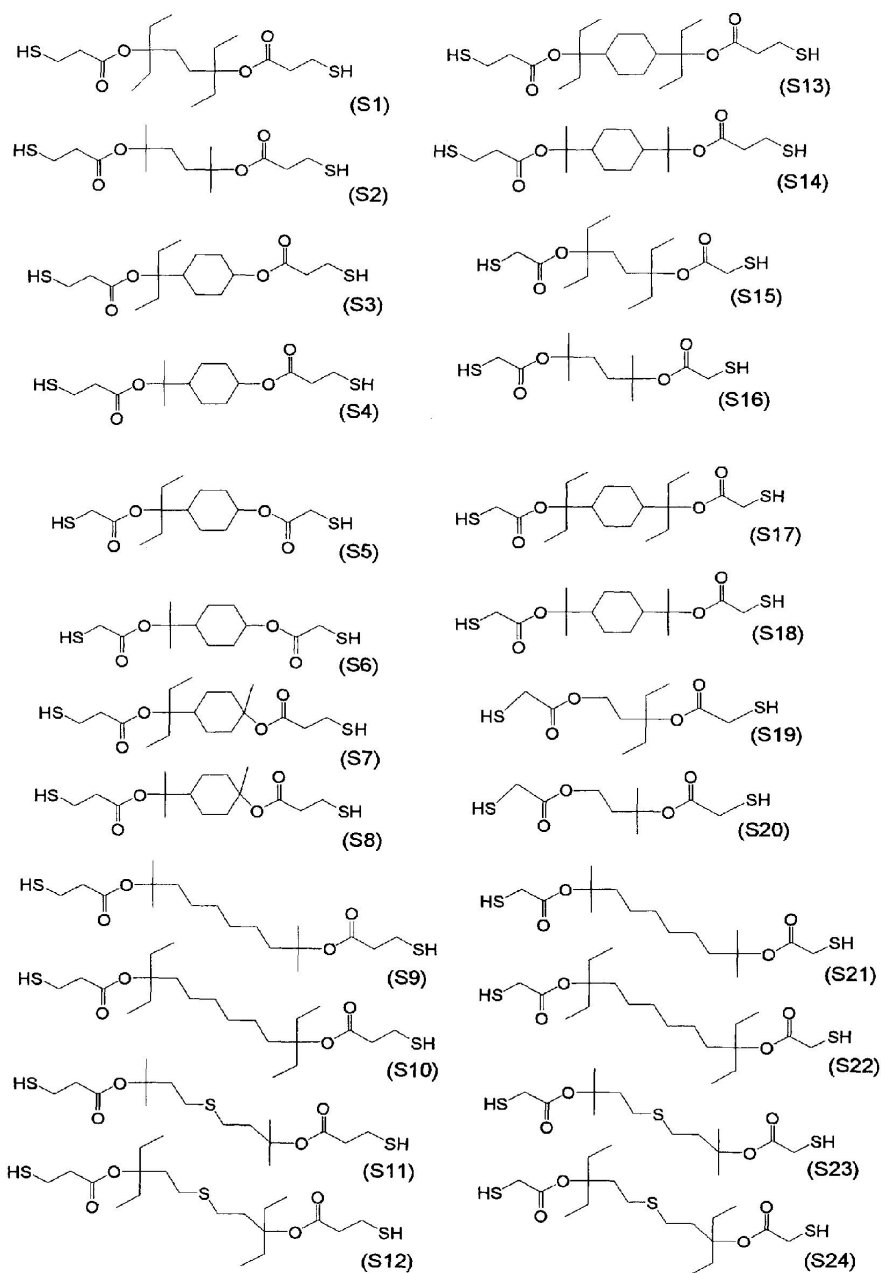
기를 나타낸다.

[0236] R_3 , R_4 는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기를 나타낸다. 또한, R_3 , R_4 는 인접하는 R_1 , L 상의 탄소원자와 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

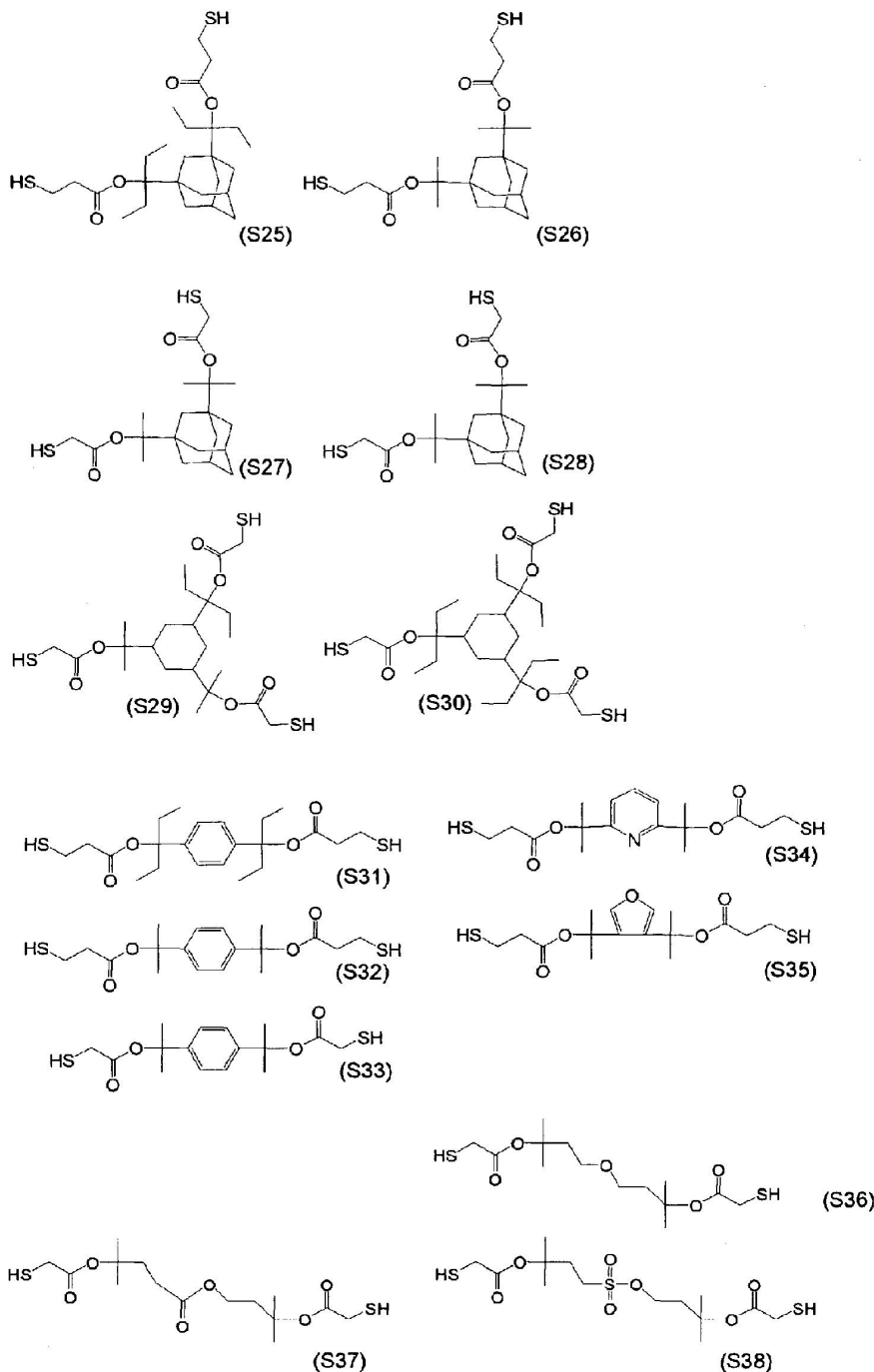
[0237] n , k 는 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

[0238] m 은 1~16의 정수를 나타낸다.

[0239] 일반식(2)에 있어서의 L, m, R_1 ~ R_4 , n 및 k 는 일반식(1)에서 설명한 것과 동일한 의미이다. 본 발명의 수지(A)의 합성에 적합하게 사용되는 일반식(2)으로 표시되는 화합물은 일본 특허공개 2006-91762호 공보 또는 국제공보 제2005/085301호 팜플렛에 기재된 방법으로 합성할 수 있다. 이하에 구체적인 화합물예(S1)~(S38)를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0240]



[0241]

[0242]

반응 용매로서는, 예를 들면 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필 에테르 등의 에테르류나 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤류, 아세트산 에틸과 같은 에스테르 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드 용제, 또한 후술하는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 시클로헥사논과 같은 본 발명의 레지스트 조성물을 용해하는 용매를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 본 발명의 레지스트 조성물에 사용되는 용제와 동일한 용제를 사용해서 중합하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 보존시의 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

[0243]

중합 반응은 질소나 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하에서 행해지는 것이 바람직하다.

[0244]

반응 종료 후, 용제에 투입해서 분체 또는 고형 회수 등의 방법으로 소망의 고분자 화합물을 회수한다. 반응의 용질 농도는 5~50질량%이며, 바람직하게는 10~30질량%이다. 반응 온도는 통상 10℃~150℃이며, 바람직하게는 30℃~120℃, 더욱 바람직하게는 60~100℃이다.

[0245]

수지(A)의 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 폴리스티렌 환산치로서 바람직하게는 1,000~200,000이며, 더욱 바

람직하게는 3,000~20,000, 가장 바람직하게는 5,000~15,000이다. 중량 평균 분자량을 1,000~200,000로 함으로써 내열성이나 드라이에칭 내성의 열화 방지, 현상성의 열화 방지, 점도가 높아지는 것에 의한 제막성의 열화 방지의 점에서 바람직하다.

[0246] 수지(A)의 분산도(분자량 분포)는 통상 1~5이며, 바람직하게는 1~3, 더욱 바람직하게는 1~2의 범위의 것이 사용된다. 분자량 분포가 작은 것일수록 해상도, 레지스트 형상이 우수하고, 또한 레지스트 패턴의 측벽이 매끄러워서 러프니스성이 우수하다.

[0247] 본 발명에서 사용되는 중합 개시제는 일반적으로 라디칼 발생제로서 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티르산 디메틸, 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 아조 화합물; 데카노일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드, 비스(3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥시드, 숙신산 퍼옥시드, t-부틸퍼옥시드-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물을 단독 또는 혼합해서 사용할 수 있다.

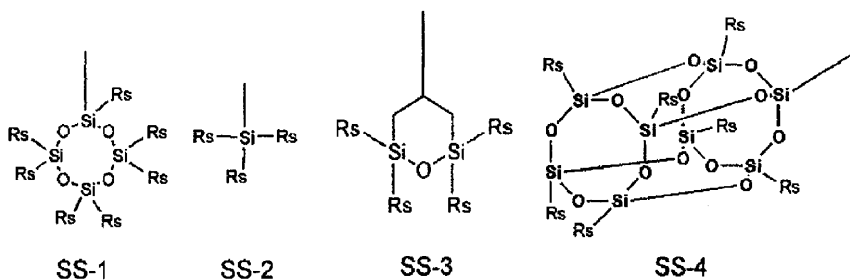
[0248] 또한, 일반식(2)으로 표시되는 화합물을 연쇄 이동제로서 사용할 때의 사용량은 원료 모노머의 전 몰수에 대하여 0.1~50몰%, 바람직하게는 1~30몰%, 특히 바람직하게는 2.5~10몰%의 범위에서 바람직하게 사용된다. 일반식(2)으로 표시되는 화합물의 첨가량이 많을수록 수지 중에 일반식(1)으로 표시되는 구조의 함유량이 많아지지만 얻어지는 수지(A)의 분자량이 작아지므로, 레지스트 조성물로서 본 발명의 고분자 화합물을 사용할 때에는 상기 범위의 첨가량이 바람직하다.

[0249] 본 발명의 수지(A)의 합성방법에 있어서는 상기 일반식(2)으로 표시되는 화합물(S)과 중합 개시제(I)의 사용량은 첨가 몰비(I/S)가 1.0 이하인 것이 바람직하다. 첨가 몰비(I/S)가 1.0보다 작음으로써 수지(A)의 주쇄 말단에 중합 개시제 유래의 잔기가 도입된 분자의 비율을 억제하여 주쇄 절단에 의한 분자량 저하 효과를 충분히 발휘시킬 수 있다.

[0250] 본 발명의 조성물을 다층 레지스트의 상층 레지스트에 사용할 경우에, 수지(A)는 규소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0251] 규소 원자를 갖고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 수지로서는 규소 원자를 주쇄 및 측쇄 중 적어도 한쪽에 갖는 수지를 사용할 수 있다. 수지의 측쇄에 실록산 구조를 갖는 수지로서, 예를 들면 규소 원자를 측쇄에 갖는 올레핀계 단량체, 무수 말레산 및 산분해성 기를 측쇄에 갖는 (메타)아크릴산계 단량체의 공중합체를 들 수 있다.

[0252] 규소 원자를 갖는 수지로서는 트리알킬실릴 구조, 단환 또는 다환의 환상 실록산 구조를 갖는 수지가 바람직하고, 하기 일반식(SS-1)~(SS-4)으로 표시되는 구조를 갖는 반복단위를 갖는 수지가 보다 바람직하고, 일반식(SS-1)~(SS-4)으로 표시되는 구조를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 반복단위, 비닐계 반복단위 또는 알릴계 반복단위를 갖는 수지가 보다 바람직하다.



[0253]

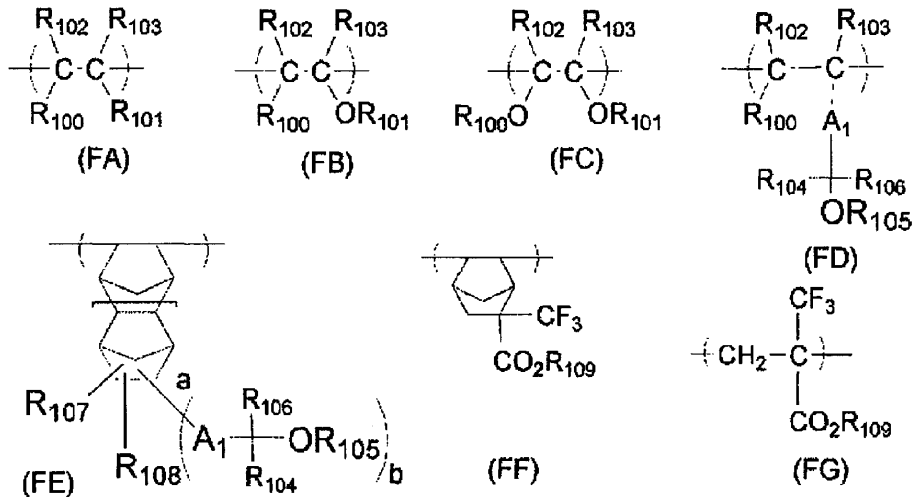
[0254] 일반식(SS-1)~(SS-4) 중, Rs는 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 메틸기, 에틸기이다.

[0255] 규소 원자를 갖는 수지는 다른 2종류 이상의 규소 원자를 갖는 반복단위를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 (Sa) 규소 원자를 1~4개 갖는 반복단위와 (Sb) 규소 원자를 5~10개 갖는 반복단위의 양쪽을 갖는 수지이며, 더욱 바람직하게는 일반식(SS-1)~(SS-3)으로 표시되는 구조를 갖는 적어도 1종류의 반복단위와 일반식(SS-4)으로 표시되는 구조를 갖는 반복단위를 갖는 수지이다.

[0256] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 F₂ 엑시머 레이저광을 조사할 경우에, 수지(A)는 폴리머 골격의 주쇄

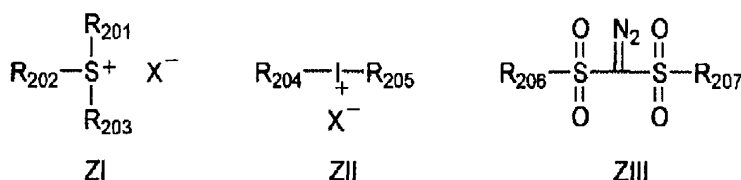
및/또는 측쇄에 불소원자가 치환된 구조를 갖고, 또한 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대하는 수지가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1위치가 불소원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 히드록실기 또는 1위치가 불소원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 히드록실기를 산분해성 기로 보호된 기를 함유하는 수지이며, 특히 바람직하게는 헥사플루오로-2-프로판올 구조 또는 헥사플루오로-2-프로판올의 히드록실기를 산분해성 기로 보호된 구조를 함유하는 수지이다. 불소원자를 도입함으로써 원자의외광, 특히 F₂(157nm)광에 대한 투명성을 향상시킬 수 있다.

[0257] 불소원자를 갖는 수지(A)로서, 예를 들면 하기 일반식(FA)~(FG)으로 표시되는 반복단위를 적어도 1개 갖는 수지를 바람직하게 들 수 있다.



- [0258]
- [0259] 일반식(FA)~(FG) 중,
- [0260] R₁₀₀~R₁₀₃은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.
- [0261] R₁₀₄ 및 R₁₀₆은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자 또는 알킬기를 나타내고, R₁₀₄ 및 R₁₀₆ 중 적어도 하나는 불소원자 또는 플루오로알킬기를 나타낸다. R₁₀₄ 및 R₁₀₆은 바람직하게는 모두 트리플루오로메틸기이다.
- [0262] R₁₀₅는 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아실기, 알콕시카르보닐기 또는 산의 작용에 의해 분해되는 기를 나타낸다.
- [0263] A₁은 단일결합, 2가의 연결기, 예를 들면 직쇄상, 분기상, 환상 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기, -OCO-, -COO-, 또는 -CON(R₂₄)-, 및 이들 중 복수가 결합된 연결기를 나타낸다. R₂₄는 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다.
- [0264] R₁₀₇, R₁₀₈은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 또는 산의 작용에 의해 분해되는 기를 나타낸다.
- [0265] R₁₀₉는 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 산의 작용에 의해 분해되는 기를 나타낸다.
- [0266] a는 0 또는 1이다.
- [0267] b는 0, 1 또는 2이다.
- [0268] 또한, 일반식(FA) 및 (FC)에 있어서의 R₁₀₀과 R₁₀₁은 불소로 치환되어 있어도 좋은 알킬렌기(탄소수 1~5개)를 통해서 환을 형성하고 있어도 좋다.
- [0269] 일반식(FA)~(FG)으로 표시되는 반복단위는 하나의 반복단위당 적어도 1개, 바람직하게는 3개 이상의 불소원자를 포함한다.
- [0270] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서, 본 발명에 따른 수지(A)의 배합량은 조성물의 전 고형분 중 40~99.9질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~99질량%, 더욱 바람직하게는 80~96질량%이다.

- [0271] [2] (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물
- [0272] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 사용되는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물 (이하, 「산발생제」라고 부르는 경우가 있음) 에 대해서 이하에 설명한다.
- [0273] 본 발명에 있어서 사용되는 산발생제로서는 일반적으로 산발생제로서 사용되는 화합물 중에서 선택할 수 있다.
- [0274] 즉, 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 원자외선, X선 등의 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 공지의 화합물 및 그들의 혼합물을 적당히 선택해서 사용할 수 있다.
- [0275] 예를 들면, 디아조늄염, 포스포늄염, 술포늄염, 요오드늄염, 이미드술포네이트, 옥심술포네이트, 디아조디술포, 디술포, o-니트로벤질술포네이트를 들 수 있다.
- [0276] 또한, 이들 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 기, 또는 화합물을 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들면 미국 특허 제3,849,137호, 독일 특허 제3914407호, 일본 특허공개 소63-26653호, 일본 특허공개 소55-164824호, 일본 특허공개 소62-69263호, 일본 특허공개 소63-146038호, 일본 특허공개 소63-163452호, 일본 특허공개 소62-153853호, 일본 특허공개 소63-146029호 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.
- [0277] 또한, 미국 특허 제3,779,778호, 유럽 특허 제126,712호 등에 기재된 광에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.
- [0278] 산발생제 중에서 바람직한 화합물로서 하기 일반식(ZI), (ZII), (ZIII)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



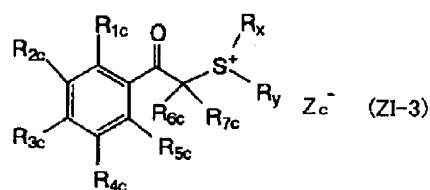
- [0279]
- [0280] 상기 일반식(ZI)에 있어서, R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 은 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.
- [0281] X^- 는 비친핵성 음이온을 의미한다.
- [0282] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 으로서의 유기기의 탄소수는 일반적으로 1~30개, 바람직하게는 1~20개이다.
- [0283] 또한, R_{201} ~ R_{203} 중 2개가 결합해서 환구조를 형성해도 좋고, 환 중에 산소원자, 황원자, 에스테르 결합, 아미드 결합, 카르보닐기를 포함하고 있어도 좋다.
- [0284] R_{201} ~ R_{203} 중의 2개가 결합해서 형성하는 기로서는 알킬렌기(예를 들면, 부틸렌기, 펜틸렌기)를 들 수 있다.
- [0285] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 으로서의 유기기의 구체예로서는 후술하는 화합물(ZI-1), (ZI-2), (ZI-3)에 있어서의 대응하는 기를 들 수 있다.
- [0286] 또한, 일반식(ZI)으로 표시되는 구조를 복수 갖는 화합물이어도 좋다. 예를 들면, 일반식(ZI)으로 표시되는 화합물의 R_{201} ~ R_{203} 중 적어도 하나가 일반식(ZI)으로 표시되는 또 하나의 화합물의 R_{201} ~ R_{203} 중 적어도 하나와 결합한 구조를 갖는 화합물이어도 좋다.
- [0287] 더욱 바람직한 (ZI)성분으로서 이하에 설명하는 화합물(ZI-1), (ZI-2), 및 (ZI-3)을 들 수 있다.
- [0288] 화합물(ZI-1)은 상기 일반식(ZI)의 R_{201} ~ R_{203} 중 적어도 1개가 아릴기인 아릴술포늄 화합물, 즉 아릴술포늄을 양이온으로 하는 화합물이다.
- [0289] 아릴술포늄 화합물은 R_{201} ~ R_{203} 모두가 아릴기이어도 좋고, R_{201} ~ R_{203} 의 일부가 아릴기이고 나머지가 알킬기, 시클로알킬기이어도 좋다.
- [0290] 아릴술포늄 화합물로서는, 예를 들면 트리아릴술포늄 화합물, 디아릴알킬술포늄 화합물, 아릴디아릴술포늄 화합물

물, 디아릴시클로알킬술포늄 화합물, 아릴디시클로알킬술포늄 화합물 등을 들 수 있다.

- [0291] 아릴술포늄 화합물의 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 페닐기이다. 아릴기는 산소원자, 질소원자, 황원자 등을 갖는 복소환 구조를 갖는 아릴기이어도 좋다. 복소환 구조를 갖는 아릴기로서는, 예를 들면 피롤 잔기(피롤로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 푸란 잔기(푸란으로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 티오펜 잔기(티오펜으로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 인돌 잔기(인돌로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 벤조푸란 잔기(벤조푸란으로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 벤조티오펜 잔기(벤조티오펜으로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기) 등을 들 수 있다. 아릴술포늄 화합물이 2개 이상의 아릴기를 가질 경우에, 2개 이상 있는 아릴기는 같거나 달라도 좋다.
- [0292] 아릴술포늄 화합물이 필요에 따라서 갖고 있는 알킬기는 탄소수 1~15개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.
- [0293] 아릴술포늄 화합물이 필요에 따라서 갖고 있는 시클로알킬기는 탄소수 3~15개의 시클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0294] $R_{201} \sim R_{203}$ 의 아릴기, 알킬기, 시클로알킬기는 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15개), 시클로알킬기(예를 들면, 탄소수 3~15개), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~14개), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15개), 할로젠원자, 히드록실기, 페닐티오기 등을 치환기로서 가져도 좋다. 바람직한 치환기는 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 탄소수 3~12개의 시클로알킬기, 탄소수 1~12개의 알콕시기이며, 가장 바람직하게는 탄소수 1~4개의 알킬기, 탄소수 1~4개의 알콕시기이다. 치환기는 3개의 $R_{201} \sim R_{203}$ 중 어느 1개에 치환되어 있어도 좋고, 3개 모두에 치환되어 있어도 좋다. 또한, $R_{201} \sim R_{203}$ 이 아릴기일 경우에, 치환기는 아릴기의 p-위치에 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0295] X^- 로서의 비친핵성 음이온으로서, 예를 들면 술포산 음이온, 카르복실산 음이온, 술포닐이미드 음이온, 비스(알킬술포닐)이미드 음이온, 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온 등을 들 수 있다.
- [0296] 비친핵성 음이온이란 친핵반응을 일으키는 능력이 현저히 낮은 음이온이며, 분자내 친핵반응에 의한 경시 분해를 억제할 수 있는 음이온이다. 이것에 의해 레지스트의 경시 안정성이 향상된다.
- [0297] 술포산 음이온으로서, 예를 들면 지방족 술포산 음이온, 방향족 술포산 음이온, 캄포 술포산 음이온 등을 들 수 있다.
- [0298] 카르복실산 음이온으로서, 예를 들면 지방족 카르복실산 음이온, 방향족 카르복실산 음이온, 아랄킬카르복실산 음이온 등을 들 수 있다.
- [0299] 지방족 술포산 음이온에 있어서의 지방족기로서는, 예를 들면 탄소수 1~30개의 알킬기, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기 및 탄소수 3~30개의 시클로알킬기, 구체적으로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보닐기, 보로닐기 등을 들 수 있다.
- [0300] 방향족 술포산 음이온에 있어서의 방향족기로서는 바람직하게는 탄소수 6~14개의 아릴기, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0301] 상기 지방족 술포산 음이온 및 방향족 술포산 음이온에 있어서의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.
- [0302] 이러한 치환기로서는, 예를 들면 니트로기, 할로젠원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 카르복실기, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~5개), 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15개), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14개), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~7개), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~12개), 알콕시카르보닐 옥시기(바람직하게는 탄소수 2~7개), 알킬티오기(바람직하게는 탄소수 1~15개) 등을 들 수 있다. 각 기가 갖는 아릴기 및 환구조에 대해서는 치환기로서 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~15개)를 더 들 수 있다.
- [0303] 지방족 카르복실산 음이온에 있어서의 지방족기로서는 지방족 술포산 음이온에 있어서의 지방족기와 동일한 것을 들 수 있다.

- [0304] 방향족 카르복실산 음이온에 있어서의 방향족기로서는 방향족 술폰산 음이온에 있어서의 방향족기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0305] 아랄킬카르복실산 음이온에 있어서의 아랄킬기로서는 바람직하게는 탄소수 6~12개의 아랄킬기, 예를 들면 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.
- [0306] 상기 지방족 카르복실산 음이온, 방향족 카르복실산 음이온 및 아랄킬카르복실산 음이온에 있어서의 지방족기, 방향족기 및 아랄킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 예를 들면 지방족 술폰산 음이온에 있어서의 것과 같은 할로젠원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알킬티오기 등을 들 수 있다.
- [0307] 술폰닐이미드 음이온으로서, 예를 들면 사카린 음이온을 들 수 있다.
- [0308] 비스(알킬술폰닐)이미드 음이온, 트리스(알킬술폰닐)메틸 음이온에 있어서의 알킬기는 탄소수 1~5개의 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 할로젠원자, 할로젠원자로 치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기 등을 들 수 있고, 불소원자로 치환된 알킬기가 바람직하다.
- [0309] 기타 비친핵성 음이온으로서, 예를 들면 불소화 인, 불소화 붕소, 불소화 안티몬 등을 들 수 있다.
- [0310] X^- 의 비친핵성 음이온으로서, 술폰산의 α 위치가 불소원자로 치환된 지방족 술폰산 음이온, 불소원자 또는 불소원자를 갖는 기로 치환된 방향족 술폰산 음이온, 알킬기가 불소원자로 치환된 비스(알킬술폰닐)이미드 음이온, 알킬기가 불소원자로 치환된 트리스(알킬술폰닐)메틸드 음이온이 바람직하다. 비친핵성 음이온으로서, 특히 바람직하게는 탄소수 4~8개의 퍼플루오로지방족 술폰네이트 음이온, 불소원자를 갖는 방향족 술폰네이트 음이온, 가장 바람직하게는 노나플루오로부탄 술폰네이트 음이온, 퍼플루오로옥탄 술폰네이트 음이온, 펜타플루오로벤젠 술폰네이트 음이온, 3,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠 술폰네이트 음이온이다.
- [0311] 다음에, 화합물(ZI-2)에 대해서 설명한다.
- [0312] 화합물(ZI-2)은 일반식(ZI)에 있어서의 $R_{201} \sim R_{203}$ 이 각각 독립적으로 방향환을 함유하지 않는 유기기를 나타낼 경우의 화합물이다. 여기서, 방향환이란 헥세로원자를 함유하는 방향족환도 포함하는 것이다.
- [0313] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 방향환을 함유하지 않는 유기기는 일반적으로 탄소수 1~30개, 바람직하게는 탄소수 1~20개이다.
- [0314] $R_{201} \sim R_{203}$ 은 각각 독립적으로 바람직하게는 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기, 비닐기이며, 더욱 바람직하게는 직쇄상, 분기상, 환상 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐 메틸기, 가장 바람직하게는 직쇄상, 분기상 2-옥소알킬기이다.
- [0315] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등을 들 수 있다. 알킬기로서 보다 바람직하게는 2-직쇄상 또는 분기상 옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기를 들 수 있다.
- [0316] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 시클로알킬기는 탄소수 3~10개의 시클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보닐기 등을 들 수 있다. 시클로알킬기로서 보다 바람직하게는 2-옥소시클로알킬기를 들 수 있다.
- [0317] 2-옥소알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 상기 알킬기, 시클로알킬기의 2위치에 $>C=O$ 를 갖는 기를 들 수 있다.
- [0318] 알콕시카르보닐메틸기에 있어서의 알콕시기로서는 바람직하게는 탄소수 1~5개의 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기, 펜톡시기)를 들 수 있다.
- [0319] $R_{201} \sim R_{203}$ 은 할로젠원자, 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~5개), 히드록실기, 시아노기, 니트로기로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0320] 화합물(ZI-3)이란 이하의 일반식(ZI-3)으로 표시되는 화합물이며, 페나실술포늄염 구조를 갖는 화합물이다.



[0321]

[0322] 일반식(ZI-3)에 있어서,

[0323] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타낸다.

[0324] R_{6c} 및 R_{7c} 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0325] R_x 및 R_y 는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기 또는 비닐기를 나타낸다.

[0326] $R_{1c} \sim R_{7c}$ 중의 어느 2개 이상, 및 R_x 와 R_y 는 각각 결합해서 환구조를 형성해도 좋고, 이 환구조는 산소원자, 황원자, 에스테르 결합, 아마이드 결합을 포함하고 있어도 좋다. $R_{1c} \sim R_{7c}$ 중의 어느 2개 이상, 및 R_x 와 R_y 가 각각 결합해서 형성하는 기로서는 부틸렌기, 펜틸렌기 등을 들 수 있다.

[0327] Z_c^- 은 비친핵성 음이온을 나타내고, 일반식(ZI)에 있어서의 X^- 의 비친핵성 음이온과 동일한 것을 들 수 있다.

[0328] $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로서의 알킬기는 탄소수 1~20개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 직쇄상 또는 분기상 프로필기, 직쇄상 또는 분기상 부틸기, 직쇄상 또는 분기상 펜틸기 등을 들 수 있다.

[0329] $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로서의 시클로알킬기는 탄소수 3~8개의 시클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0330] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 좋고, 예를 들면 탄소수 1~10개의 알콕시기, 바람직하게는 탄소수 1~5개의 직쇄상 및 분기상 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 직쇄상 또는 분기상 프로톡시기, 직쇄상 또는 분기상 부톡시기, 직쇄상 또는 분기상 펜톡시기), 탄소수 3~8개의 환상 알콕시기(예를 들면, 시클로펜톡시기, 시클로헥실톡시기)를 들 수 있다.

[0331] 바람직하게는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 어느 하나가 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 직쇄상, 분기상, 환상 알콕시기이며, 더욱 바람직하게는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 탄소수의 합이 2~15개이다. 이것에 의해, 보다 용제 용해성이 향상되어 보존시에 파티클의 발생이 억제된다.

[0332] R_x 및 R_y 로서의 알킬기, 시클로알킬기는 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로서의 알킬기, 시클로알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 2-옥소알킬기, 2-옥소시클로알킬기, 알콕시카르보닐 메틸기가 보다 바람직하다.

[0333] 2-옥소알킬기, 2-옥소시클로알킬기는 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로서의 알킬기, 시클로알킬기의 2위치에 $>C=O$ 를 갖는 기를 들 수 있다.

[0334] 알콕시카르보닐메틸기에 있어서의 알콕시기에 대해서는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0335] R_x , R_y 는 바람직하게는 탄소수 4개 이상의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 6개 이상, 더욱 바람직하게는 8개 이상의 알킬기이다.

[0336] 일반식(ZII), (ZIII) 중,

[0337] $R_{204} \sim R_{207}$ 은 각각 독립적으로 아릴기, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0338] $R_{204} \sim R_{207}$ 의 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 페닐기이다. $R_{204} \sim R_{207}$ 의 아릴기는 산소원자, 질소원자, 황원자 등을 갖는 복소환 구조를 갖는 아릴기이어도 좋다. 복소환 구조를 갖는 아릴기로서

는, 예를 들면 피롤 잔기(피롤로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 푸란 잔기(푸란으로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 티오펜 잔기(티오펜으로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 인돌 잔기(인돌로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 벤조푸란 잔기(벤조푸란으로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기), 벤조티오펜 잔기(벤조티오펜으로부터 수소원자가 1개 소실됨으로써 형성되는 기) 등을 들 수 있다.

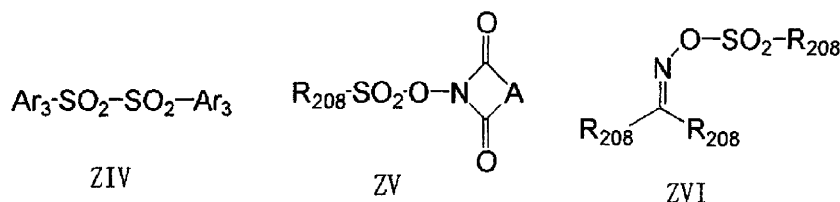
[0339] $R_{204} \sim R_{207}$ 로서의 알킬기는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등을 들 수 있다.

[0340] $R_{204} \sim R_{207}$ 로서의 시클로알킬기는 탄소수 3~10개의 시클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보닐기 등을 들 수 있다.

[0341] $R_{204} \sim R_{207}$ 이 갖고 있어도 좋은 치환기로서는, 예를 들면 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15개), 시클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15개), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~15개), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15개), 할로겐원자, 히드록실기, 페닐티오기 등을 들 수 있다.

[0342] X^- 은 비친핵성 음이온을 나타내고, 일반식(ZI)에 있어서의 X^- 의 비친핵성 음이온과 동일한 것을 들 수 있다.

[0343] 산발생제 중에서 바람직한 화합물로서 하기 일반식(ZIV), (ZV), (ZVI)으로 표시되는 화합물을 더 들 수 있다.



[0344]

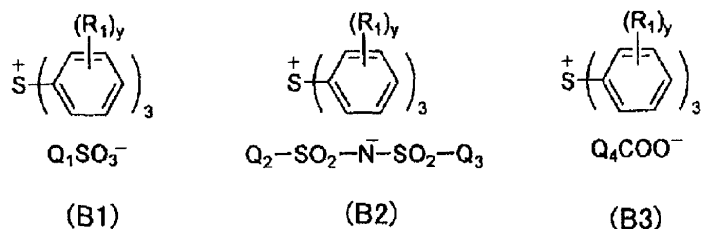
[0345] 일반식(ZIV)에 있어서, 2개의 Ar_3 은 각각 독립적으로 아릴기를 나타낸다.

[0346] 일반식(ZV) 및 (ZVI)에 있어서의 R_{208} 은 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 상기 일반식(ZI)~(ZIII)에 있어서의 $R_{204} \sim R_{207}$ 로서의 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기와 동일한 의미이다.

[0347] A는 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.

[0348] 산발생제 중에서 보다 바람직하게는 일반식(ZI)~(ZIII)으로 표시되는 화합물이다.

[0349] 본 발명에 있어서의 산발생제로서, 특히 바람직하게는 불소원자가 치환된 탄소수 4개 이하의 알킬기, 불소원자가 치환된 시클로알킬기, 또는 불소원자가 치환된 방향족기를 포함하는 음이온 구조와, 트리아릴술포늄 양이온 구조를 갖는 산발생제이다. 이러한 산발생제로서 바람직하게는 하기 일반식(B1)~(B3)으로 표시되는 것이다.



[0350]

[0351] 일반식(B1)~(B3) 중,

[0352] R_1 은 알킬기, 치환식 탄화수소기, 히드록실기, 카르복실기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타낸다.

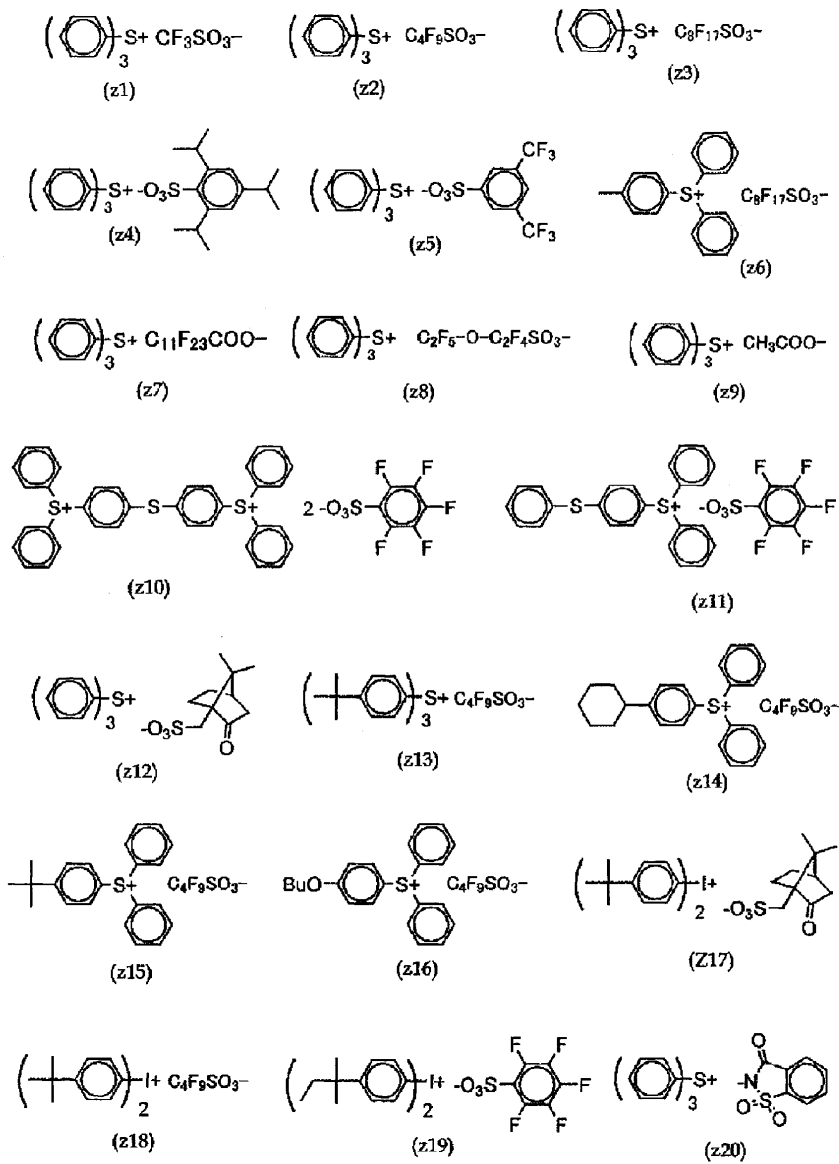
[0353] y 는 서로 독립적으로 0 또는 1~5의 정수를 나타낸다. y 가 2 이상의 정수일 경우에 2개 이상 있는 R_1 은 같거나 달라도 좋다.

[0354] $\text{Q}_1 \sim \text{Q}_4$ 는 각각 독립적으로 불소원자로 치환된 탄소수 1~8개의 알킬기, 불소원자로 치환된 시클로알킬기, 불소원자

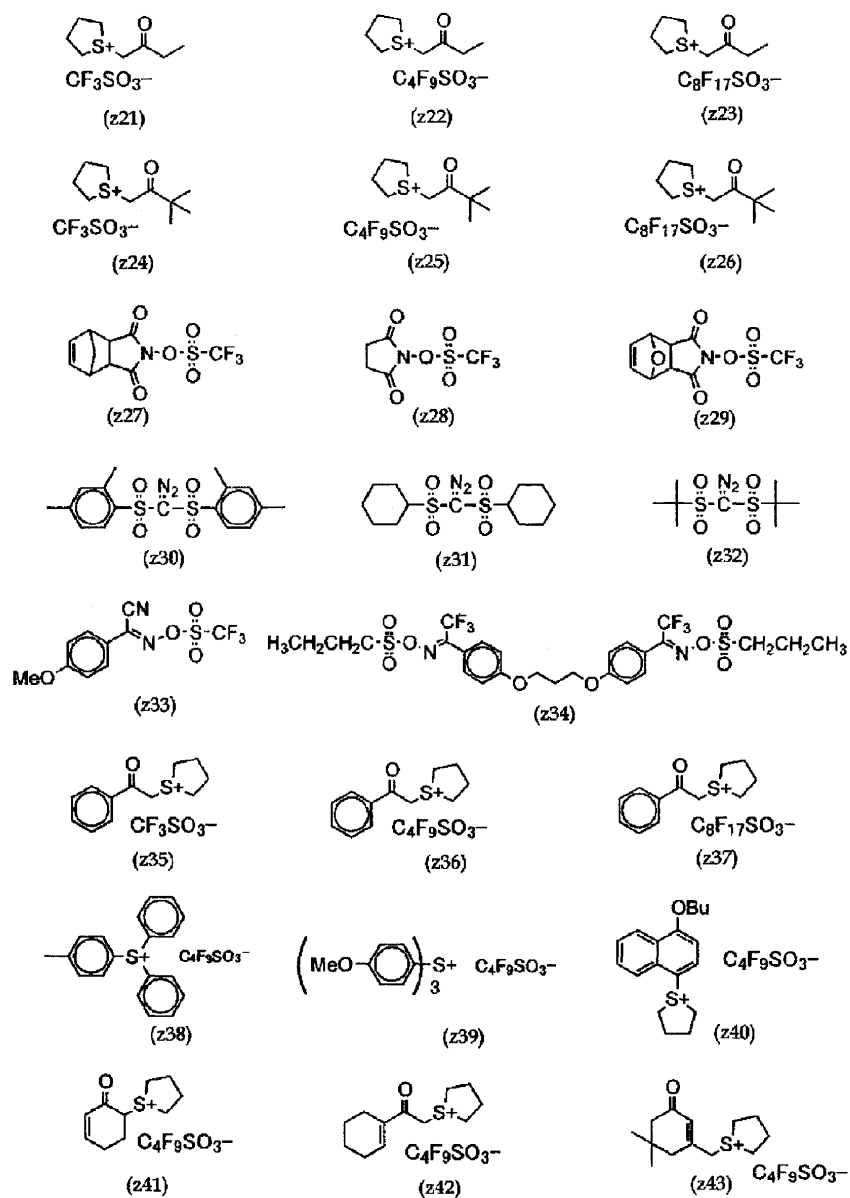
로 치환된 아릴기, 또는 불소화 알킬기로 치환된 아릴기를 나타낸다.

- [0355] 특히, 일반식(B2)에 있어서, Q_2 와 Q_3 이 결합해서 환구조를 형성한 것이 노광 레티튜드 개량의 관점에서 바람직하다.
- [0356] R_1 의 알킬기로서는 탄소수 1~15개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.
- [0357] R_1 의 지환식 탄화수소기로서는 탄소수 3~15개의 시클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다.
- [0358] Q_1 ~ Q_4 의 불소원자로 치환된 알킬기로서는, 예를 들면 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-n-C_3F_7$, $-n-C_4F_9$, $-n-C_8F_{17}$, $-CF(CF_3)_2$, $-CH(CF_3)_2$, $-(CF_2)_2OCF_2CF_3$, $-(CF_2)_2O(CH_2)_3CH_3$, $-(CF_2)_2O(CH_2)_{13}CH_3$, $-(CF_2)_2O(CF_2)_2(CH_2)_3CH_3$ 등을 들 수 있다. Q_1 ~ Q_4 의 불소원자로 치환된 탄소수 4개 이하의 알킬기는 알콕시기, 플루오로알콕시기 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.
- [0359] Q_1 ~ Q_4 의 불소원자로 치환된 아릴기로서는, 예를 들면 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐기, 2,3,4-트리플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 4-운데카닐옥시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐기 등을 들 수 있다.
- [0360] Q_1 ~ Q_4 의 불소화 알킬기로 치환된 아릴기로서는, 예를 들면 3-트리플루오로메틸페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 4-n-노나플루오로부틸페닐기 등을 들 수 있다.

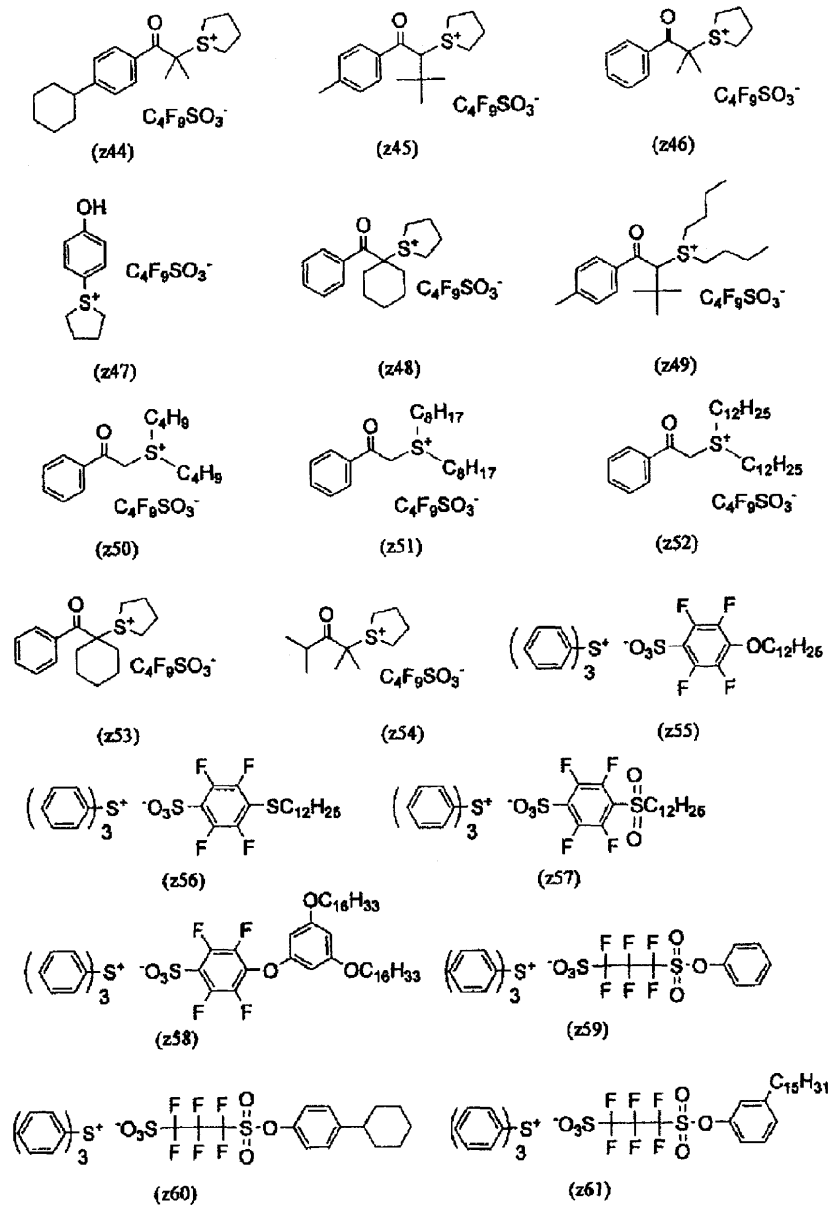
[0361] 산발생제 중에서, 특히 바람직한 것의 예를 이하에 든다.



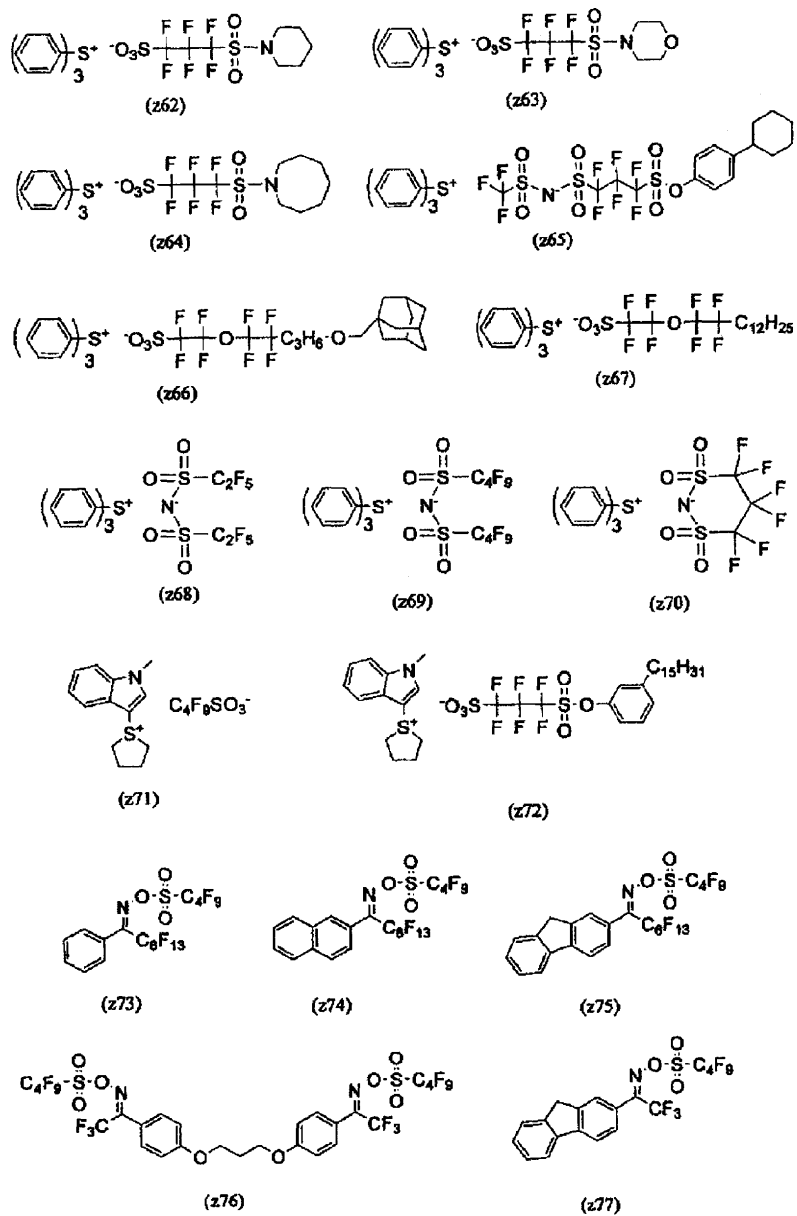
[0362]



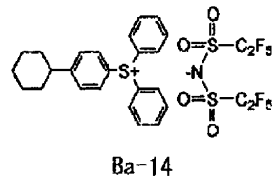
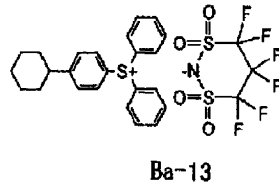
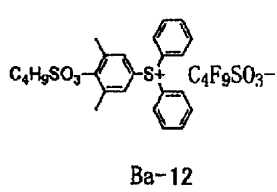
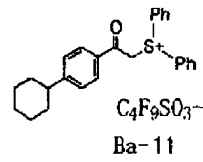
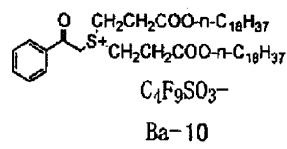
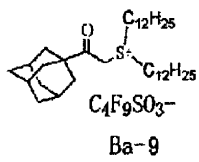
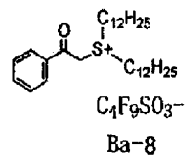
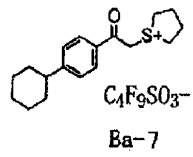
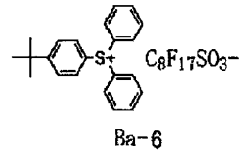
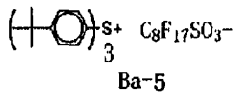
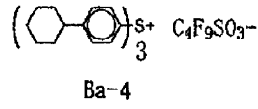
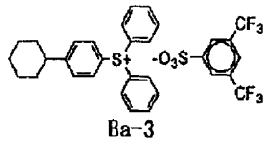
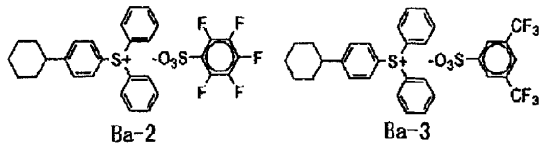
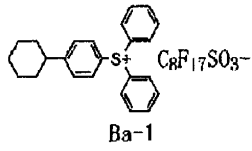
[0363]



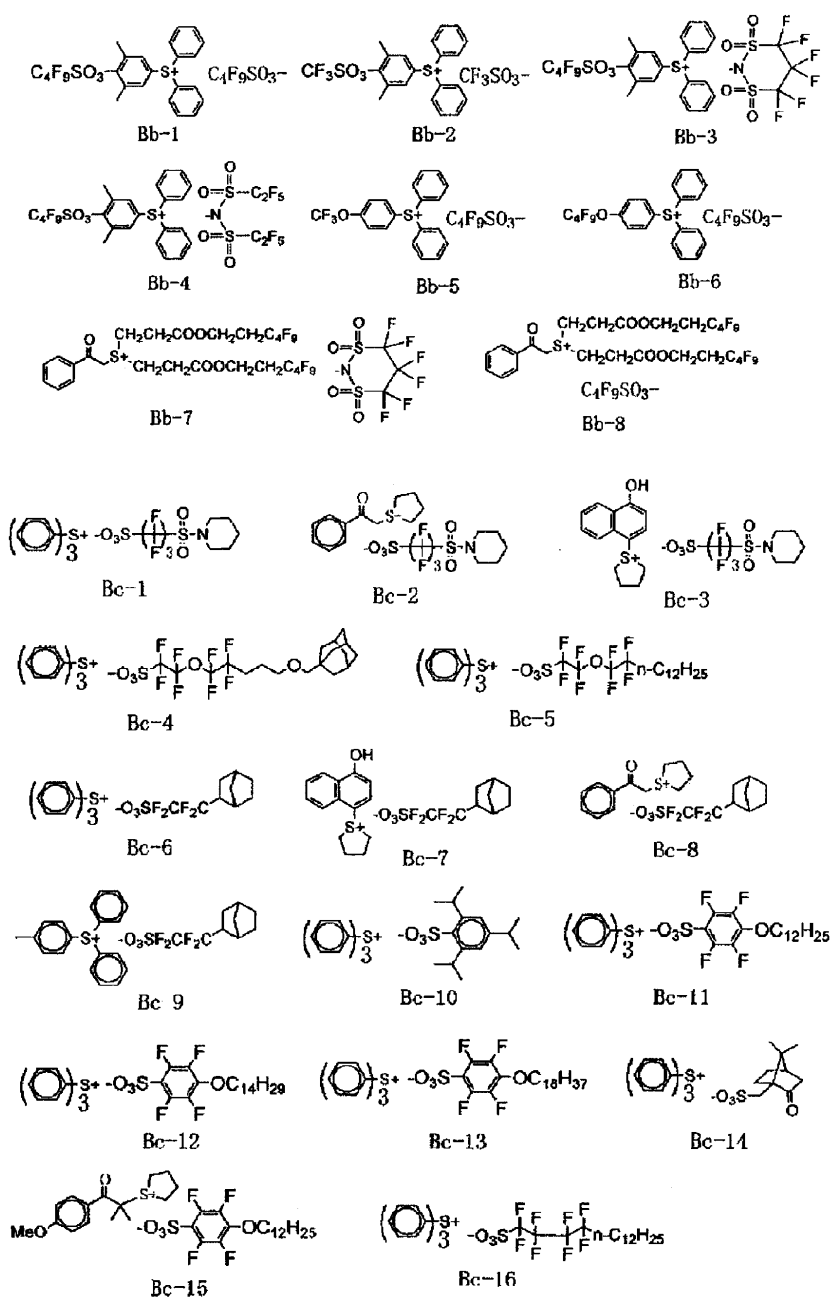
[0364]



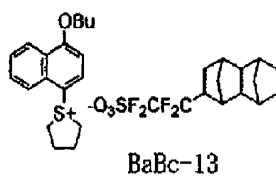
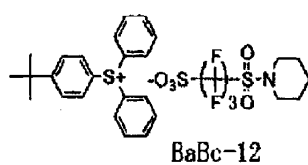
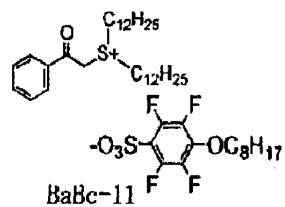
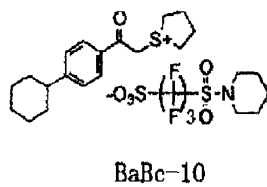
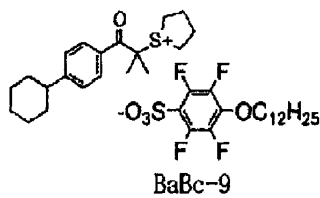
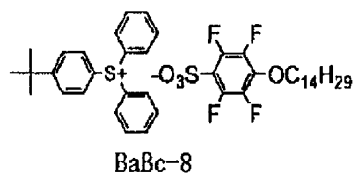
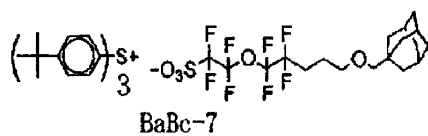
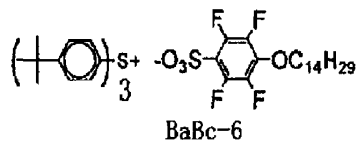
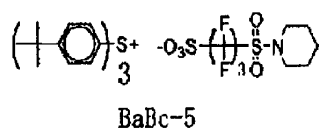
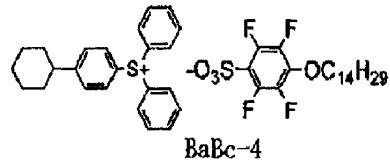
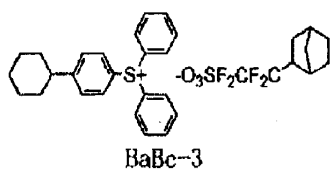
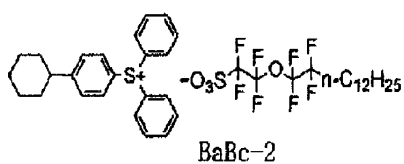
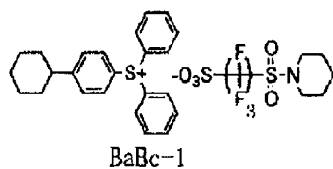
[0365]



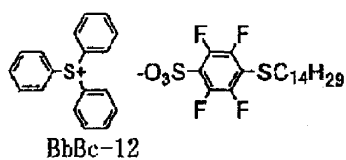
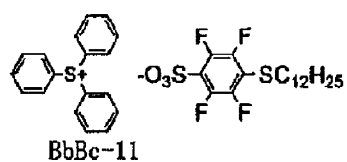
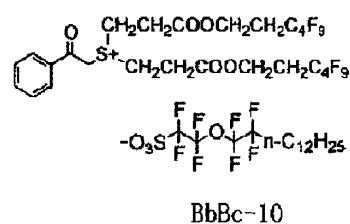
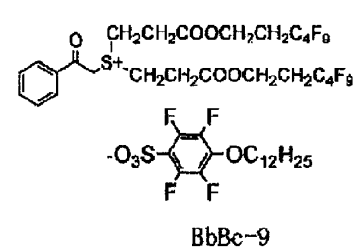
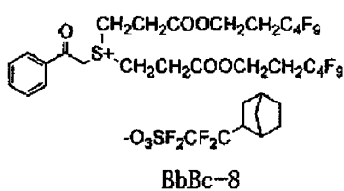
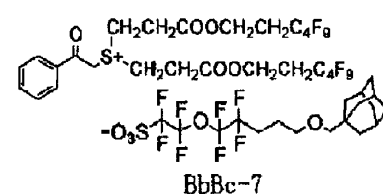
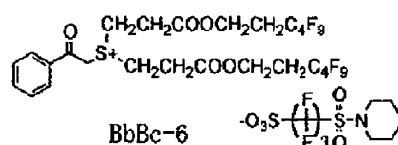
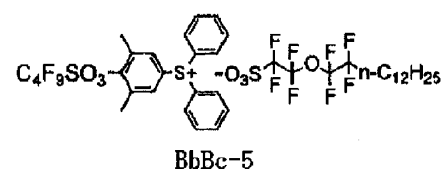
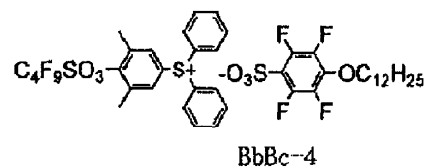
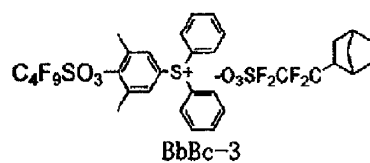
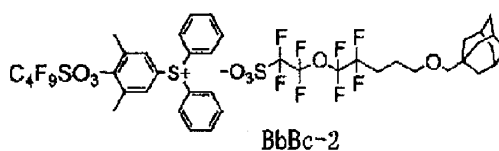
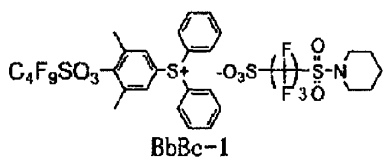
[0366]



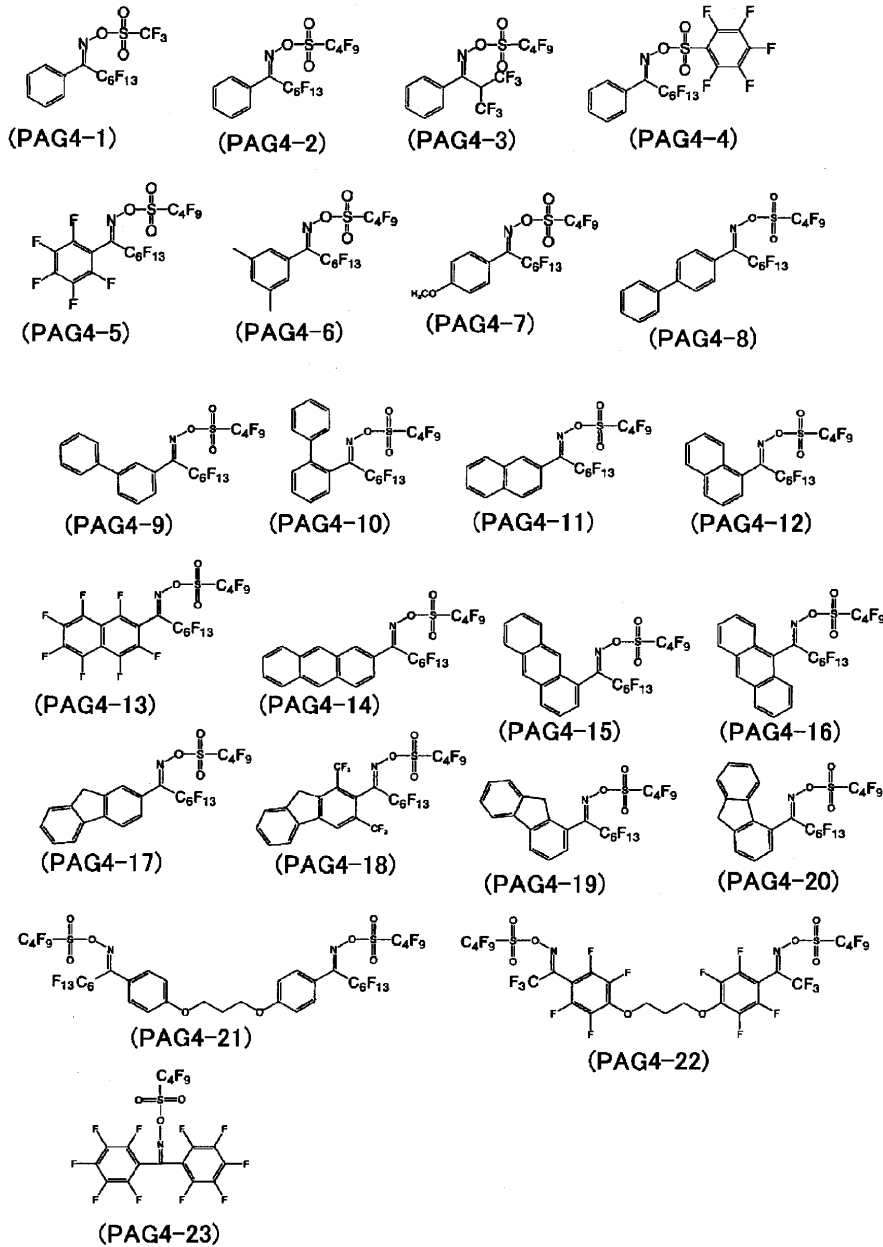
[0367]



[0368]



[0369]



[0370]

[0371] 산발생제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

[0372] 산발생제의 포지티브형 레지스트 조성물 중의 함량은 포지티브형 레지스트 조성물의 전 고형분을 기준으로 하여 0.1~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~10질량%, 더욱 바람직하게는 1~7질량%이다.

[0373] [3] (C) 용제

[0374] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 각 성분을 소정의 용제에 용해해서 사용한다.

[0375] 사용할 수 있는 용제로서는, 예를 들면 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ-부티로 락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 톨루엔, 아세트산 에틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 메톡시프로피온산 메틸, 메톡시프로피온산 에틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.

[0376] 본 발명에 있어서, 용제로서는 단독으로 사용해도 혼합해서 사용해도 좋지만, 다른 관능기를 갖는 2종 이상의 용제를 함유하는 혼합 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 다른 관능기를 갖는 혼합 용제로서는 구조 중에 히드

록실기를 갖는 용제와 히드록실기를 갖지 않는 용제를 혼합한 혼합 용제, 또는 에스테르 구조를 갖는 용제와 케톤 구조를 갖는 용제를 혼합한 혼합 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 레지스트액 보존시 파티클 발생을 경감시킬 수 있다.

[0377] 히드록실기를 갖는 용제로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 락트산 에틸 등을 들 수 있고, 이들 중에서 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 락트산 에틸이 보다 바람직하다.

[0378] 히드록실기를 갖지 않는 용제로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 시클로헥사논, 아세트산 부틸, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰 등 들 수 있고, 이들 중에서 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 시클로헥사논, 아세트산 부틸이 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵타논, 시클로헥사논이 특히 바람직하다.

[0379] 히드록실기를 갖는 용제와 히드록실기를 갖지 않는 용제의 혼합비(질량)는 통상 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 더욱 바람직하게는 20/80~60/40이다. 히드록실기를 갖지 않는 용제를 50질량% 이상 함유하는 혼합 용제가 도포 균일성의 점에서 바람직하다.

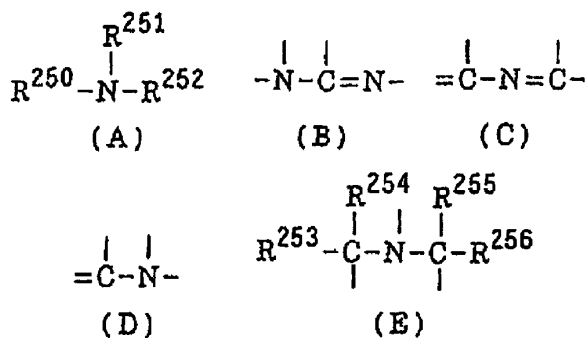
[0380] 에스테르 구조를 갖는 용제와 케톤 구조를 갖는 용제를 혼합한 혼합 용제에 있어서, 케톤 구조를 갖는 용제로서는 시클로헥사논, 2-헵타논 등을 들 수 있고, 바람직하게는 시클로헥사논이다. 에스테르 구조를 갖는 용제로서는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, γ -부티로락톤, 아세트산 부틸 등을 들 수 있고, 바람직하게는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트이다.

[0381] 에스테르 구조를 갖는 용제와 케톤 구조를 갖는 용제의 혼합비(질량)는 통상 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 더욱 바람직하게는 20/80~60/40이다. 에스테르 구조를 갖는 용제를 50질량% 이상 함유하는 혼합 용제가 도포 균일성의 점에서 특히 바람직하다.

[0382] [4] (D) 염기성 화합물

[0383] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 노광으로부터 가열까지의 경시에 따른 성능 변화의 저감 등을 위해서 염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0384] 염기성 화합물로서 바람직하게는 하기 식(A)~(E)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.



[0385]

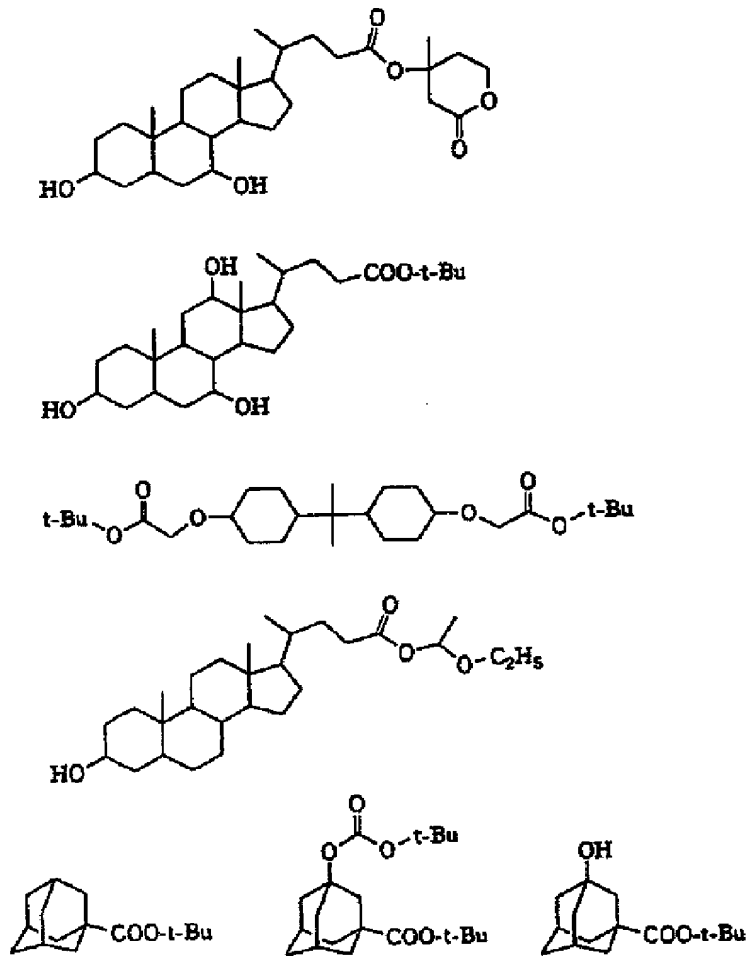
[0386] 여기서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~20개의 알킬, 탄소수 3~20개의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~20개의 아릴기이며, 여기에서 R^{250} 과 R^{251} 은 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다. 이들은 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기를 갖는 알킬기 및 시클로알킬기로서는 탄소수 1~20개의 아미노알킬기 또는 탄소수 3~20개의 아미노시클로알킬기, 탄소수 1~20개의 히드록시알킬기 또는 탄소수 3~20개의 히드록시시클로알킬기가 바람직하다.

[0387] 또한, 이들은 알킬쇄 중에 산소원자, 황원자, 질소원자를 포함해도 좋다.

[0388] 식중, R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 각각 독립적으로 탄소수 1~20개의 알킬기 또는 탄소수 3~20개의 시클로알킬기를 나타낸다.

- [0389] 바람직한 화합물로서 구아니딘, 아미노피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 피페라진, 아미노모르폴린, 아미노알킬모르폴린, 피페리딘을 들 수 있고, 치환기를 갖고 있어도 좋다. 더욱 바람직한 화합물로서 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, 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체 등을 들 수 있다.
- [0390] 이미다졸 구조를 갖는 화합물로서는 이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 벤즈이미다졸 등을 들 수 있다. 디아자비시클로 구조를 갖는 화합물로서는 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데카-7-엔 등을 들 수 있다. 오늄 히드록시드 구조를 갖는 화합물로서는 트리아릴술포늄 히드록시드, 페나실술포늄 히드록시드, 2-옥소알킬기를 갖는 술포늄 히드록시드, 구체적으로는 트리페닐술포늄 히드록시드, 트리스(t-부틸페닐)술포늄 히드록시드, 비스(t-부틸페닐)요오드늄 히드록시드, 페나실티오페늄 히드록시드, 2-옥소프로필티오페늄 히드록시드 등을 들 수 있다. 오늄 카르복실레이트 구조를 갖는 화합물로서는 오늄 히드록시드 구조를 갖는 화합물의 음이온부가 카르복실레이트가 된 것으로, 예를 들면 아세테이트, 아다만탄-1-카르복실레이트, 퍼플루오로알킬카르복실레이트 등을 들 수 있다. 트리알킬아민 구조를 갖는 화합물로서는 트리(n-부틸)아민, 트리(n-옥틸)아민 등을 들 수 있다. 아닐린 화합물로서는 2,6-디이소프로필 아닐린, N,N-디메틸아닐린 등을 들 수 있다. 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체로서는 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리스(메톡시에톡시에틸)아민 등을 들 수 있다. 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체로서는 N,N-비스(히드록시에틸)아닐린 등을 들 수 있다.
- [0391] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서 염기성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상으로 사용된다. 염기성 화합물의 사용량은 합계로 포지티브형 레지스트 조성물의 고형분을 기준으로 하여 통상 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~5질량%이다. 충분한 첨가 효과를 얻는 점에서 0.001질량% 이상이 바람직하고, 감도나 비도광부의 현상성의 점에서 10질량% 이하가 바람직하다.
- [0392] [5] (E) 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 분자량 3000 이하의 용해 저지 화합물(이하, 「(E) 성분」 또는 「용해 저지 화합물」이라고도 함)
- [0393] (E) 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 분자량 3000 이하의 용해 저지 화합물로서는 220nm 이하의 투과성을 저하시키지 않기 위해서, Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)에 기재되어 있는 산분해성 기를 포함하는 콜산 유도체와 같이 산분해성 기를 함유하는 지환족 또는 지방족 화합물이 바람직하다. 산분해성 기, 지환식 구조로서는 상기 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0394] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물을 KrF 엑시머 레이저로 노광하거나 또는 전자선으로 조사할 경우에는 페놀 화합물의 페놀성 히드록실기를 산분해성 기로 치환한 구조를 함유하는 것이 바람직하다. 페놀 화합물로서는 페놀 골격을 1~9개 함유하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2~6개 함유하는 것이다.
- [0395] 본 발명에 있어서의 용해 저지 화합물의 분자량은 3000 이하이며, 바람직하게는 300~3000, 더욱 바람직하게는 500~2500이다.
- [0396] 용해 저지 화합물의 첨가량은 포지티브형 레지스트 조성물의 고형분에 대하여 바람직하게는 3~50질량%이며, 보다 바람직하게는 5~40질량%이다.

[0397] 이하에 용해 저지 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



[0398]

[0399] [6] (F) 계면활성제

[0400] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 계면활성제를 함유하는 것이 바람직하고, 불소계 및/또는 규소계 계면활성제(불소계 계면활성제 및 규소계 계면활성제, 불소원자와 규소원자의 양쪽을 함유하는 계면활성제) 중 어느 하나 또는 2종 이상을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0401] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물이 불소 및/또는 규소계 계면활성제를 함유함으로써 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 노광 광원의 사용시에 양호한 감도 및 해상도이고, 밀착성 및 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 부여하는 것이 가능해진다.

[0402] 이들 불소 및/또는 규소계 계면활성제로서, 예를 들면 일본 특허공개 소62-36663호 공보, 일본 특허공개 소61-226746호 공보, 일본 특허공개 소61-226745호 공보, 일본 특허공개 소62-170950호 공보, 일본 특허공개 소63-34540호 공보, 일본 특허공개 평7-230165호 공보, 일본 특허공개 평8-62834호 공보, 일본 특허공개 평9-54432호 공보, 일본 특허공개 평9-5988호 공보, 일본 특허공개 2002-277862호 공보, 미국 특허 제5405720호 명세서, 동 5360692호 명세서, 동 5529881호 명세서, 동 5296330호 명세서, 동 5436098호 명세서, 동 5576143호 명세서, 동 5294511호 명세서, 동 5824451호 명세서 기재의 계면활성제를 들 수 있고, 하기 시판의 계면활성제를 그대로 사용할 수도 있다.

[0403] 사용할 수 있는 시판의 계면활성제로서, 예를 들면 EFTOP EF301, EF303, (Shin-Akita Kasei Co., Ltd. 제품), FLUORAD FC430, 431, 4430(Sumitomo 3M Limited 제품), MEGAFACE F171, F173, F176, F189, F113, F110, F177, F120, R08(Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 제품), SURFLON S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(Asahi Glass Co., Ltd. 제품), TROYSOL S-366(Troy Chemical Co., Ltd. 제품), GF-300, GF-150(Toagosei Co., Ltd. 제품), SURFLON S-393(Seimi Chemical Co., Ltd. 제품), EFTOP EF121, EF122A, EF122B, RF122C, EF125M, EF135M, EF351, 352, EF801, EF802, EF601(Jemco Inc. 제품), PF636, PF656, PF6320, PF6520(OMNOVA

Solution Inc. 제품), FTX-204D, 208G, 218G, 230G, 204D, 208D, 212D, 218, 222D(NEOS Co., Ltd. 제품) 등의 불소계 계면활성제 또는 규소계 계면활성제를 들 수 있다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)도 규소계 계면활성제로서 사용할 수 있다.

[0404] 또한, 계면활성제로서는 상기에 나타낸 바와 같은 공지의 것 이외에, 텔로머리제이션법(텔로머법이라고도 함) 또는 올리고머리제이션법(올리고머법이라고도 함)에 의해 제조된 플루오로지방족 화합물로부터 유래된 플루오로 지방족기를 갖는 중합체를 사용한 계면활성제를 사용할 수 있다. 플루오로지방족 화합물은 일본 특허공개 2002-90991호 공보에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0405] 플루오로지방족기를 갖는 중합체로서는 플루오로지방족기를 갖는 모노머와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트 및/또는 (폴리(옥시알킬렌))메타크릴레이트의 공중합체가 바람직하고, 불규칙하게 분포되고 있어도 블록 공중합되어 있어도 좋다. 또한, 폴리(옥시알킬렌)기로서는 폴리(옥시에틸렌)기, 폴리(옥시프로필렌)기, 폴리(옥시부틸렌)기 등을 들 수 있고, 또한 폴리(옥시에틸렌과 옥시프로필렌과 옥시에틸렌의 블록 연결체)나 폴리(옥시에틸렌과 옥시프로필렌의 블록 연결체) 등 동일한쇄 길이 내에 다른쇄 길이의 알킬렌을 갖는 유닛이어도 좋다. 또한, 플루오로지방족기를 갖는 모노머와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체는 2원 공중합체 뿐만 아니라, 다른 2종 이상의 플루오로지방족기를 갖는 모노머나 다른 2종 이상의 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트) 등을 동시에 공중합한 3원계 이상의 공중합체이어도 좋다.

[0406] 예를 들면, 시판의 계면활성제로서 MEGAFACE F178, F-470, F-473, F-475, F-476, F-472(Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 제품)을 들 수 있다. 또한, C_6F_{13} 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체, C_6F_{13} 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시에틸렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시프로필렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체, C_8F_{17} 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체, C_8F_{17} 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시에틸렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시프로필렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0407] 또한, 본 발명에서는 불소계 및/또는 규소계 계면활성제 이외의 다른 계면활성제를 사용할 수도 있다. 구체적으로는 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다.

[0408] 계면활성제는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 수개의 조합으로 사용해도 좋다.

[0409] 계면활성제의 사용량은 포지티브형 레지스트 조성물의 전량(용제를 제외함)에 대하여 바람직하게는 0.0001~2질량%, 보다 바람직하게는 0.001~1질량%이다.

[0410] <기타 첨가제>

[0411] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에는 필요에 따라서 염료, 흡광제, 가소제, 상기(F) 성분 이외의 계면활성제, 광증감제, 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물 등을 더 함유시킬 수 있다.

[0412] 본 발명에서 사용할 수 있는 현상액에 대한 용해 촉진성 화합물은 페놀성 OH기를 2개 이상 또는 카르복실기를 1개 이상 갖는 분자량 1,000 이하의 저분자 화합물이다. 카르복실기를 가질 경우는 지환족 또는 지방족 화합물이 바람직하다.

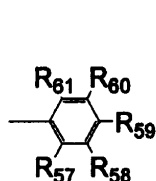
[0413] 이들 용해 촉진성 화합물의 바람직한 첨가량은 수지(A)에 대하여 2~50질량%이며, 더욱 바람직하게는 5~30질량%이다. 현상 잔사 억제, 현상시 패턴변형 방지의 점에서 50질량% 이하가 바람직하다.

[0414] 이러한 분자량 1000 이하의 페놀 화합물은, 예를 들면 일본 특허공개 평4-122938호, 일본 특허공개 평2-28531호, 미국 특허 제4916210호, 유럽 특허 제219294호 등에 기재의 방법을 참고로 하여 당업자에 있어서

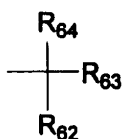
용이하게 합성할 수 있다.

- [0415] 카르복실기를 갖는 지환족, 또는 지방족 화합물의 구체예로서는 콜산, 테옥시콜산, 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카르복실산 유도체, 아다만탄 카르복실산 유도체, 아다만탄 디카르복실산, 시클로헥산 카르복실산, 시클로헥산 디카르복실산 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0416] 가소제로서는 시판되어 있는 가소제 이외에, 사용하는 폴리머와 상용하고 막의 연화점을 저하시키는 효과를 갖는 분자량 1000 이하의 화합물이면 특별히 제 약없이 사용해도 좋다. 상용성의 관점에서, 분자량 750 이하가 바람직하고, 분자량 500 이하가 보다 바람직하다. 상압의 비점이 300℃ 이상이고 융점이 20℃ 이하인 화합물이 바람직하다. 구체예로서는 프탈산 디이소부틸, 인산 트리크레실, 트리에틸렌글리콜 디페닐에테르, 디에틸렌글리콜 디벤조에이트, 트리에틸렌글리콜 디아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0417] 흡광제로서는 노광 파장에 흡수를 갖고, 또한 노광에 의해 산을 발생하지 않는 화합물이면 특별히 제약없이 사용할 수 있다. 광원파장이 193nm일 경우, 방향환을 포함하는 화합물이 바람직하다. 구체예로서는 벤젠 유도체, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 푸란 유도체, 티오펜 유도체, 인돌 유도체 등을 들 수 있다.
- [0418] 본 발명의 감광성 조성물로 이루어진 감광성 막을 액침 매체를 통해서 노광할 경우에는 필요에 따라서 소수성 수지(HR)를 더 첨가할 수 있다. 이것에 의해, 감광성 막 표층에 소수성 수지(HR)가 편재화되고, 액침 매체가 물일 경우, 물에 대한 감광성 막 표면의 후퇴 접촉각을 향상시켜 액침 수주중성을 향상시킬 수 있다. 소수성 수지(HR)로서는 표면의 후퇴 접촉각이 첨가하는 것에 의해 향상되는 수지이면 어느 것이더라도 좋지만, 불소원자 및 규소원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 수지인 것이 바람직하다. 감광성 막의 후퇴 접촉각은 60°~80°, 바람직하게는 70° 이상이다. 첨가량은 감광성 막의 후퇴 접촉각이 상기 범위가 되도록 적당히 조정해서 사용할 수 있지만, 감광성 조성물의 전 고형분을 기준으로 하여 0.1~10질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~5질량%이다.
- [0419] 본 발명의 레지스트 조성물에 의한 레지스트막과 액침액 간에는 레지스트막을 직접 액침액에 접촉시키지 않기 위해서 액침액 난용성 막(이하, 「탐코트」라고도 함)을 형성해도 좋다. 탐코트에 필요한 기능으로서의 레지스트 상층으로의 도포 적성, 방사선, 특히 193nm에 대한 투명성, 액침액 난용성이다. 탐코트는 레지스트와 혼합되지 않고, 또한 레지스트 상층에 균일하게 도포될 수 있는 것이 바람직하다.
- [0420] 탐코트는 193nm 투명성이라고 하는 관점에서는 방향족을 풍부하게 함유하지 않는 폴리머가 바람직하고, 구체적으로는 탄화수소 폴리머, 아크릴산 에스테르 폴리머, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리비닐 에테르, 규소 함유 폴리머, 불소 함유 폴리머 등을 들 수 있다. 상술한 소수성 수지(HR)는 탐코트로서도 적합한 것이다. 탐코트로부터 액침액으로 불순물이 용출되면 광학렌즈가 오염된다고 하는 관점에서는 탐코트에 포함되는 폴리머의 잔류 모노머 성분이 적은 편이 바람직하다.
- [0421] 탐코트를 박리할 때에는 현상액을 사용해도 좋고, 별도 박리제를 사용해도 좋다. 박리제로서는 감광성 막으로의 침투가 작은 용제가 바람직하다. 박리공정이 감광성 막의 현상처리 공정과 동시에 할 수 있다고 하는 점에서는 알칼리 현상액에 의해 박리할 수 있는 것이 바람직하다. 알칼리 현상액에 의해 박리한다고 하는 관점에서는 탐코트는 산성이 바람직하지만, 감광성 막과의 비인터믹스성의 관점에서 중성이어도 알칼리성이어도 좋다.
- [0422] 탐코트와 액침액 간에는 굴절률의 차이가 없는 편이 해상력이 향상된다. ArF 엑시머 레이저(파장: 193nm)에 있어서, 액침액으로서 물을 사용할 경우에는 ArF 액침 노광용 탐코트는 액침액의 굴절률에 가까운 것이 바람직하다. 굴절률을 액침액에 가깝게 한다고 하는 관점에서는 탐코트 중에 불소원자를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 투명성·굴절률의 관점에서 박막인 편이 바람직하다.
- [0423] 탐코트는 감광성 막과 혼합되지 않고, 또한 액침액과도 혼합되지 않는 것이 바람직하다. 이 관점에서, 액침액이 물일 경우에는 탐코트에 사용되는 용제는 감광성 조성물에 사용되는 용매에 난용이고 또한 비수용성의 매체인 것이 바람직하다. 또한, 액침액이 유기용제일 경우에는 탐코트는 수용성이어도 비수용성이어도 좋다.
- [0424] <소수성 수지(HR)>
- [0425] 본 발명의 레지스트 조성물은 표면을 소수화하는 소수성 수지(HR)를 함유해도 좋다. 이러한 소수성 수지(HR)로서는 불소원자 및 규소원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 수지가 바람직하다. 또한 소수성 수지(HR)는 탐코트로서도 바람직하게 사용할 수 있는 것이다.
- [0426] 수지(HR)에 있어서의 불소원자 또는 규소원자는 수지의 주쇄 중에 갖고 있어도 측쇄에 치환되어 있어도 좋다.

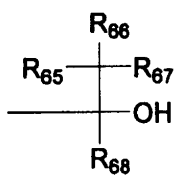
- [0427] 수지(HR)는 불소원자를 갖는 부분 구조로서 불소원자를 갖는 알킬기, 불소원자를 갖는 시클로알킬기, 또는 불소원자를 갖는 아릴기를 갖는 수지인 것이 바람직하다.
- [0428] 불소원자를 갖는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4개)는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 직쇄상 또는 분기상 알킬기이며, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.
- [0429] 불소원자를 갖는 시클로알킬기는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 단환 또는 다환의 시클로알킬기이며, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.
- [0430] 불소원자를 갖는 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기의 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 것을 들 수 있고, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.
- [0431] 불소원자를 갖는 알킬기, 불소원자를 갖는 시클로알킬기, 또는 불소원자를 갖는 아릴기의 구체예를 이하의 일반식(F2)~(F4)으로 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



(F2)

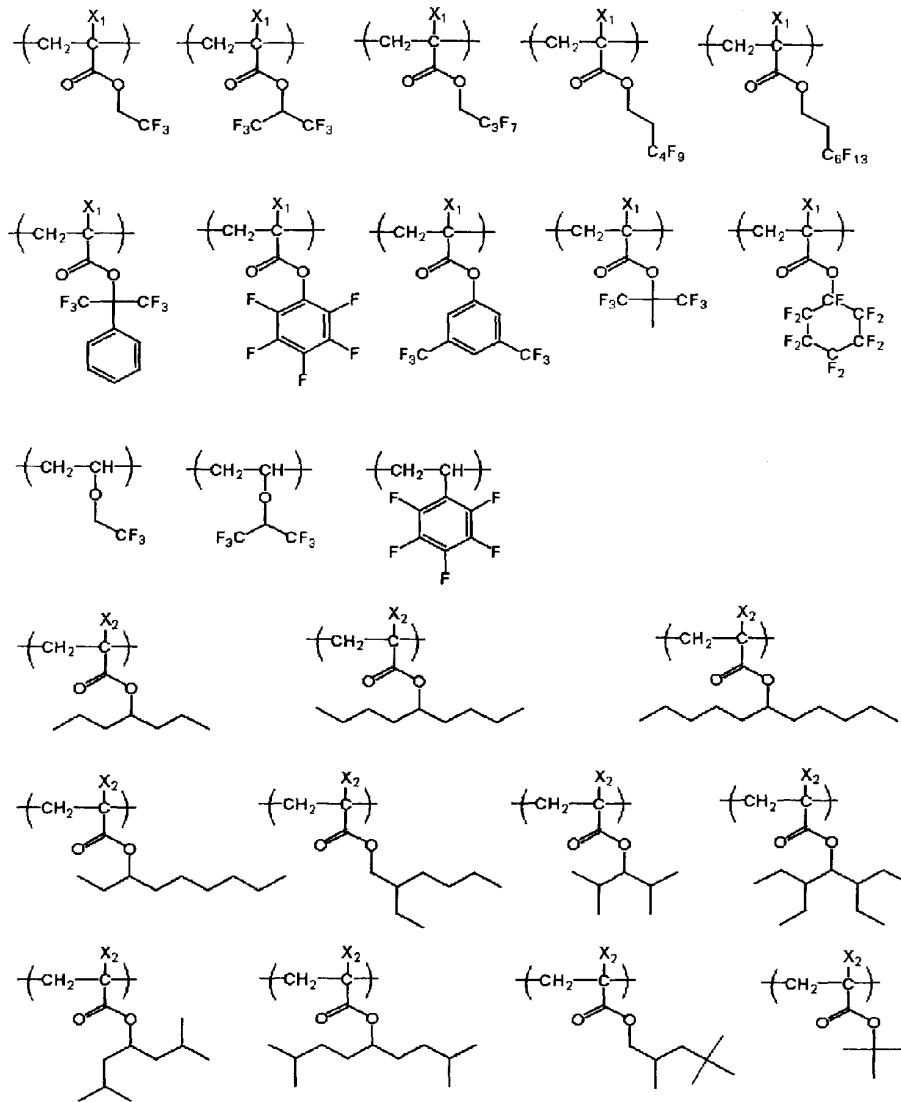


(F3)



(F4)

- [0432]
- [0433] 일반식(F2)~(F4) 중,
- [0434] $R_{57} \sim R_{68}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자 또는 알킬기를 나타낸다. 단, $R_{57} \sim R_{61}$, $R_{62} \sim R_{64}$ 및 $R_{65} \sim R_{68}$ 중 적어도 1개는 불소원자 또는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개)를 나타낸다. $R_{57} \sim R_{61}$ 및 $R_{65} \sim R_{67}$ 은 모두가 불소원자인 것이 바람직하다. R_{62} , R_{63} 및 R_{68} 은 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개)가 바람직하고, 탄소수 1~4개의 퍼플루오로알킬기인 것이 더욱 바람직하다. R_{62} 와 R_{63} 은 서로 연결해서 환을 형성해도 좋다.
- [0435] 일반식(F2)으로 표시되는 기의 구체예로서는, 예를 들면 p-플루오로페닐기, 펜타플루오로페닐기, 3,5-디(트리플루오로메틸)페닐기 등을 들 수 있다.
- [0436] 일반식(F3)으로 표시되는 기의 구체예로서는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로프로필기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로부틸기, 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)이소프로필기, 노나플루오로부틸기, 옥타플루오로이소부틸기, 노나플루오로헥실기, 노나플루오로-t-부틸기, 퍼플루오로이소펜틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로(트리메틸)헥실기, 2,2,3,3-테트라플루오로시클로부틸기, 퍼플루오로시클로헥실기 등을 들 수 있다. 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)이소프로필기, 옥타플루오로이소부틸기, 노나플루오로-t-부틸기, 퍼플루오로이소펜틸기가 바람직하고, 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기가 더욱 바람직하다.
- [0437] 일반식(F4)으로 표시되는 기의 구체예로서는, 예를 들면 $-C(CF_3)_2OH$, $-C(C_2F_5)_2OH$, $-C(CF_3)(CH_3)OH$, $-CH(CF_3)OH$ 등을 들 수 있고, $-C(CF_3)_2OH$ 가 바람직하다.
- [0438] 이하, 일반식(F2)~(F4)으로 표시되는 기를 포함하는 반복단위의 구체예를 나타낸다. X_1 은 수소원자, $-CH_3$, $-F$, 또는 $-CF_3$ 을 나타낸다. X_2 는 $-F$, 또는 $-CF_3$ 을 나타낸다.



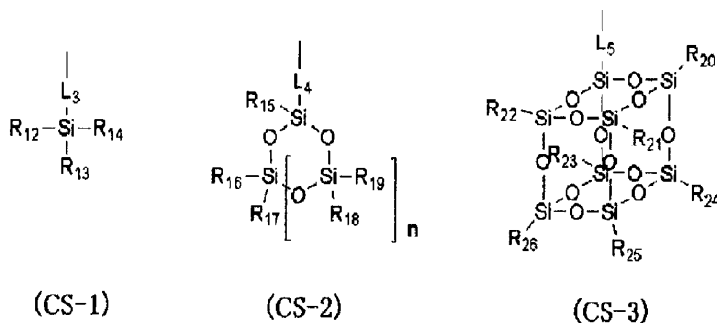
[0439]

[0440]

수지(HR)는 규소원자를 갖는 부분 구조로서 알킬실릴 구조(바람직하게는 트리알킬실릴기) 또는 환상 실록산 구조를 갖는 수지인 것이 바람직하다.

[0441]

알킬실릴 구조 또는 환상 실록산 구조로서는 구체적으로는 하기 일반식(CS-1)~(CS-3)으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



[0442]

[0443]

일반식(CS-1)~(CS-3)에 있어서,

[0444]

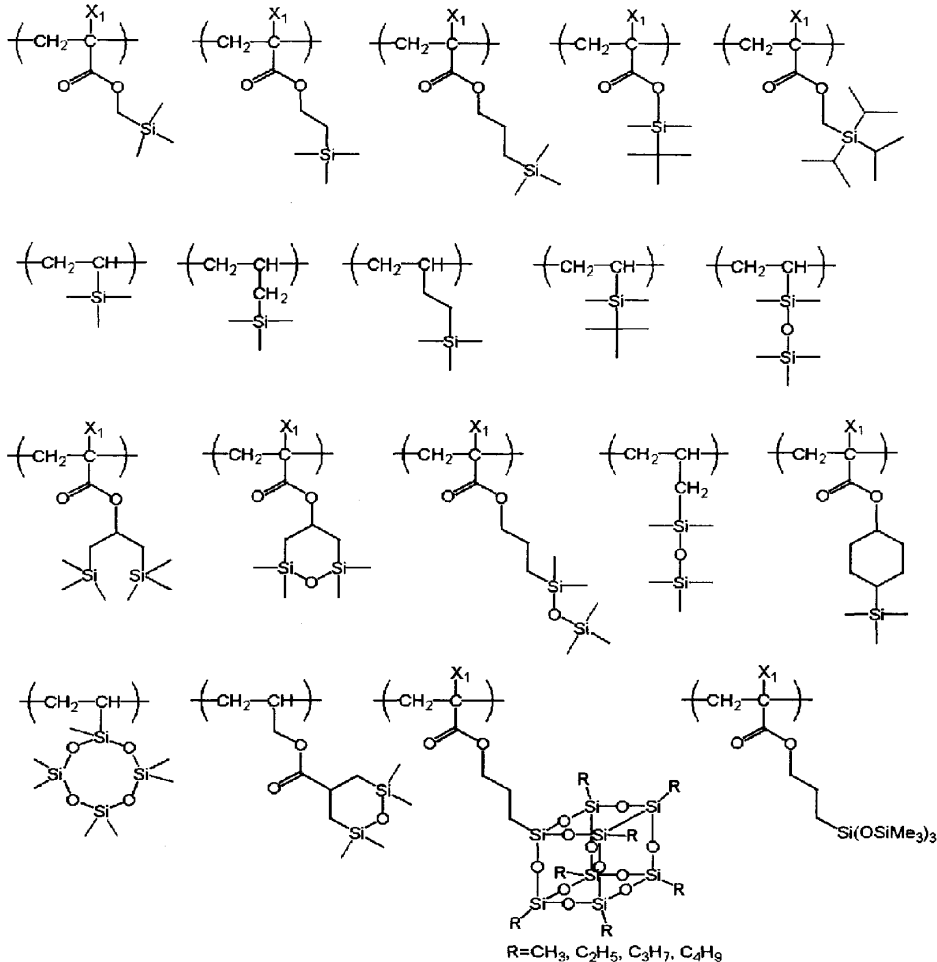
R₁₂~R₂₆은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20개) 또는 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20개)를 나타낸다.

[0445] $L_3 \sim L_5$ 는 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는 알킬렌기, 페닐기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 우레탄기, 또는 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 들 수 있다.

[0446] n 은 1~5의 정수를 나타낸다.

[0447] 이하, 일반식(CS-1)~(CS-3)으로 표시되는 기를 포함하는 반복단위의 구체예를 나타낸다.

[0448] X_1 은 수소원자, $-\text{CH}_3$, $-\text{F}$, 또는 $-\text{CF}_3$ 을 나타낸다.



[0449]

[0450] 또한, 수지(HR)는 하기(x)~(z)의 군에서 선택되는 기를 적어도 1개 함유하고 있어도 좋다.

[0451] (x) 알칼리 가용성기,

[0452] (y) 알칼리 현상액의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 기,

[0453] (z) 산의 작용에 의해 분해되는 기

[0454] (x) 알칼리 가용성기로서는 페놀성 히드록실기, 카르복실산기, 불소화 알콜 기, 술폰산기, 술폰아미드기, 술폰아미드기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬술폰닐)메틸렌기, 비스(알킬술폰닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기, 트리스(알킬술폰닐)메틸렌기를 갖는 기 등을 들 수 있다.

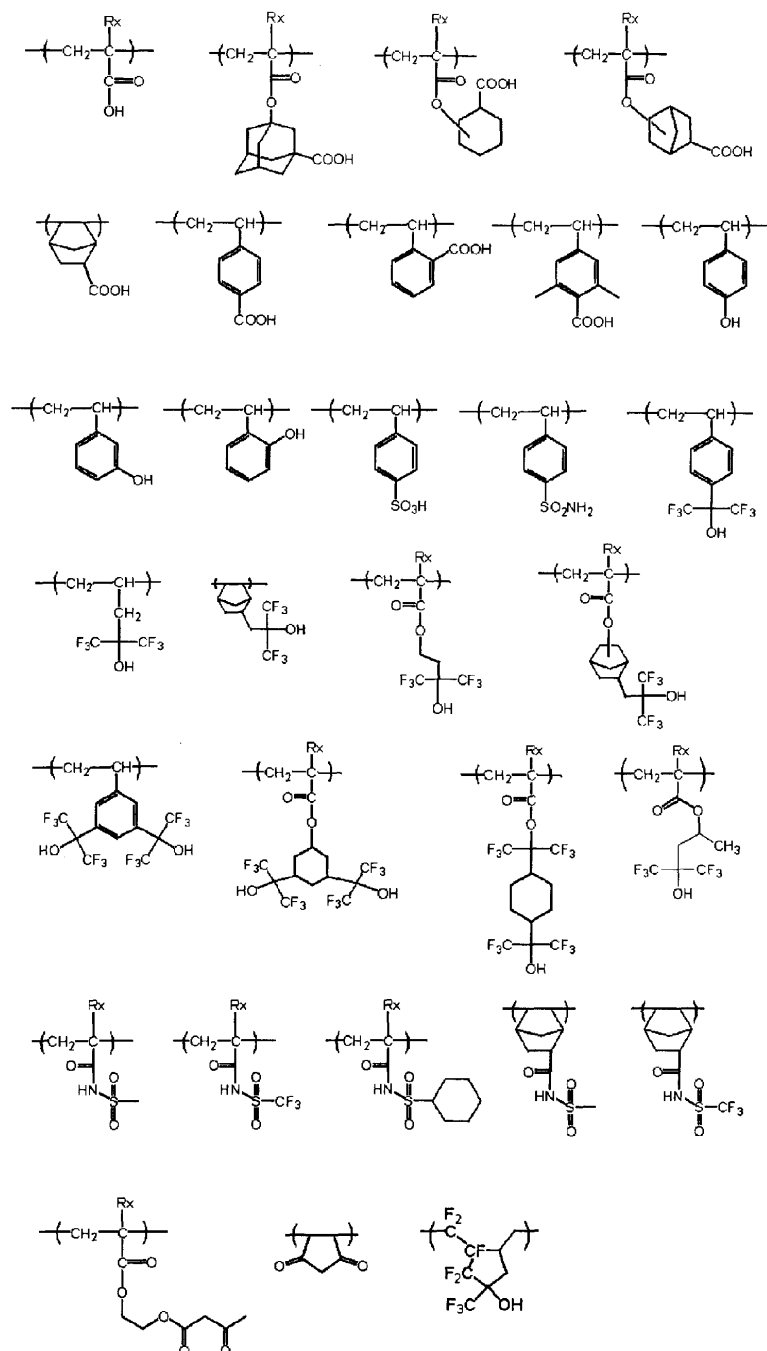
[0455] 바람직한 알칼리 가용성기로서는 불소화 알콜기(바람직하게는 헥사플루오로이소프로판올), 술폰아미드기, 비스(카르보닐)메틸렌기를 들 수 있다.

[0456] 알칼리 가용성기(x)를 갖는 반복단위로서는 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복단위와 같이 수지의 주쇄에 직접 알칼리 가용성기가 결합되어 있는 반복단위, 또는 연결기를 통해서 수지의 주쇄에 알칼리 가용성기가 결합되어

있는 반복단위, 또는 알칼리 가용성기를 갖는 중합 개시제나 연쇄이동제를 중합시에 사용해서 폴리머쇄의 말단에 도입 모두가 바람직하다.

[0457] 알칼리 가용성기(x)를 갖는 반복단위의 함유량은 수지(HR) 중의 전 반복단위에 대하여 1~50몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~35몰%, 더욱 바람직하게는 5~20몰%이다.

[0458] 알칼리 가용성기(x)를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 나타낸다. 식중, Rx는 H, CH₃, CF₃ 또는 CH₂OH를 나타낸다.



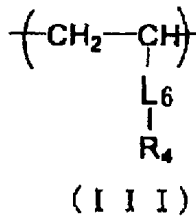
[0459]

[0460] (y) 알칼리 현상액의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 기로서는, 예를 들면 락톤 구조를 갖는 기, 산무수물, 산이미드기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 락톤기이다.

[0461] 알칼리 현상액의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 기(y)를 갖는 반복단위로서는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르에 의한 반복단위와 같이 연결기를 통해서 수지의 주쇄에 알칼리 가용성기가 결합되어 있는 반복단위, 또는 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 기(y)를 갖는 중합 개시제

나 연쇄이동제를 중합시에 사용해서 폴리머쇄의 말단에 도입 모두가 바람직하다.

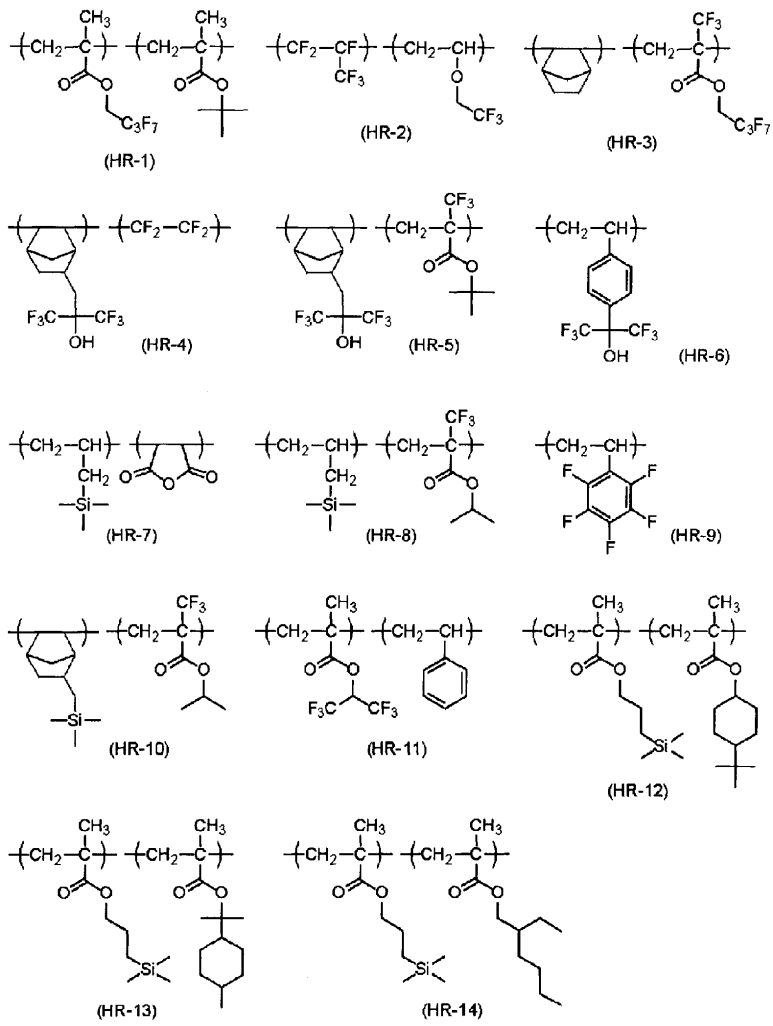
- [0462] 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 기(y)를 갖는 반복단위의 함유량은 수지(HR) 중의 전 반복단위에 대하여 1~40몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~30몰%, 더욱 바람직하게는 5~15몰%이다.
- [0463] 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 기(y)를 갖는 반복단위의 구체예로서는 수지(A)에서 열거한 락톤 구조 및 일반식(VIII)으로 표시되는 구조와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0464] (z) 산의 작용에 의해 분해되는 기를 함유하는 반복단위는 수지(A)에서 열거한 산분해성 기를 함유하는 반복단위와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0465] 산의 작용에 의해 분해되는 기(z)를 갖는 반복단위의 함유량은 수지(HR) 중의 전 반복단위에 대하여 1~80몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~80몰%, 더욱 바람직하게는 20~60몰%이다.
- [0466] 수지(HR)는 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 더 갖고 있어도 좋다.



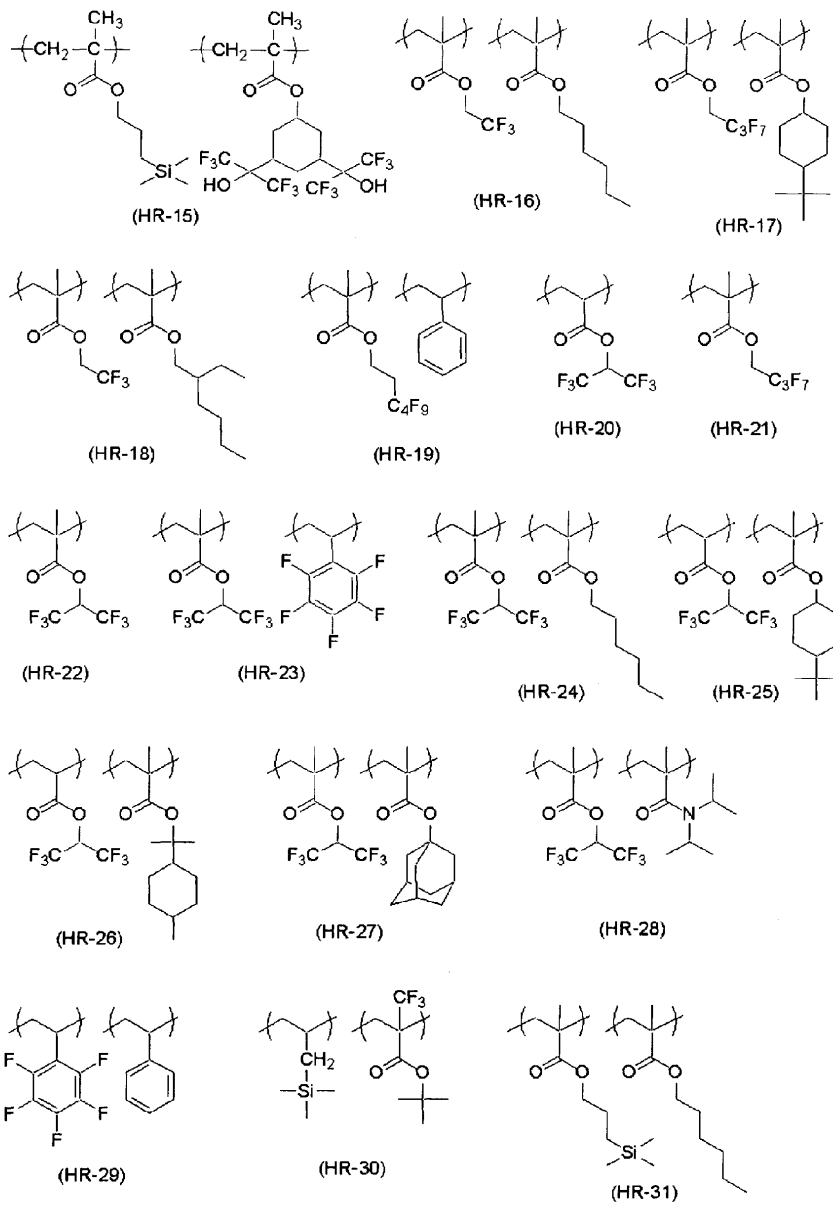
- [0467]
- [0468] 일반식(III)에 있어서,
- [0469] R₄는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기를 갖는 기를 나타낸다.
- [0470] L₆은 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0471] 일반식(III)에 있어서의 R₄의 알킬기는 탄소수 3~20개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다.
- [0472] 시클로알킬기는 탄소수 3~20개의 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0473] 알케닐기는 탄소수 3~20개의 알케닐기가 바람직하다.
- [0474] 시클로알케닐기는 탄소수 3~20개의 시클로알케닐기가 바람직하다.
- [0475] L₆의 2가의 연결기는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~5개), 옥시기가 바람직하다.
- [0476] 수지(HR)가 불소원자를 가질 경우, 불소원자의 함유량은 수지(HR)의 분자량에 대하여 5~80질량%인 것이 바람직하고, 10~80질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 불소원자를 포함하는 반복단위가 수지(HR) 중 10~100질량%인 것이 바람직하고, 30~100질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0477] 수지(HR)의 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1,000~100,000이고, 보다 바람직하게는 1,000~50,000, 더욱 바람직하게는 2,000~15,000이다.
- [0478] 수지(HR)는 금속 등의 불순물이 적은 것은 당연한 것이고, 잔류 단량체나 올리고머 성분이 0~10질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~5질량%, 0~1질량%가 더욱 바람직하다. 그것에 의해서, 액 중 이물이나 감도 등의 경시 변화가 없는 레지스트가 얻어진다. 또한, 해상도, 레지스트 형상, 레지스트 패턴의 측벽, 러프니스 등의 점으로부터 분자량 분포(Mw/Mn, 분산도라고도 함)는 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3의 범위이다.
- [0479] 수지(HR)는 각종 시판품을 이용할 수도 있고, 상법에 따라서(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다. 예를 들면, 일반적 합성방법으로서는 모노머종 및 개시제를 용제에 용해시키고 가열함으로써 중합을 행하는 일괄 중합법, 가열 용제에 모노머종과 개시제의 용액을 1~10시간에 걸쳐서 적하해서 첨가하는 적하 중합법 등을 들 수 있고, 적하 중합법이 바람직하다. 반응 용매로서는, 예를 들면 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필에테르 등의 에테르류나 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤류, 아세트산 에틸과 같은 에스테르 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드 용제, 또한 후술하는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 시클로헥사논과 같은 본 발명의 레지스트 조성물을 용해하는 용매를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 본 발명의 레지스트 조성물에 사용되는 용제와 동일한 용제를 사용해서 중합하는

것이 바람직하다. 이것에 의해 보존시의 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

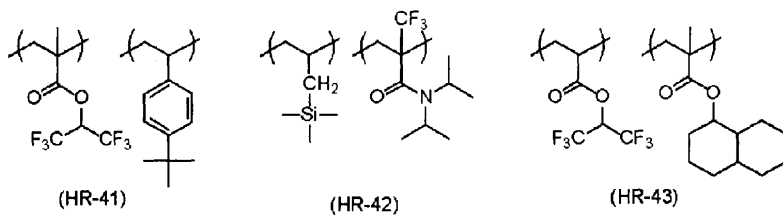
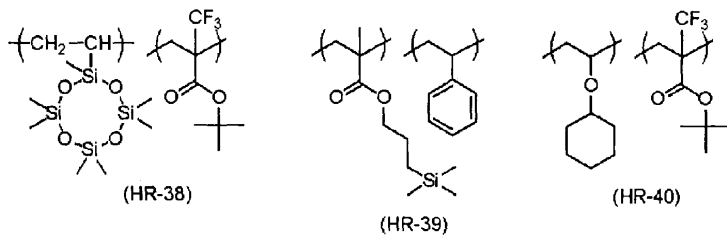
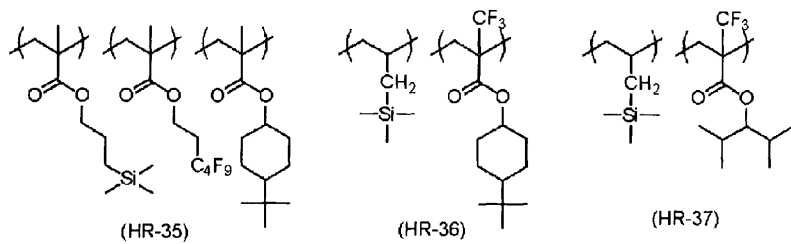
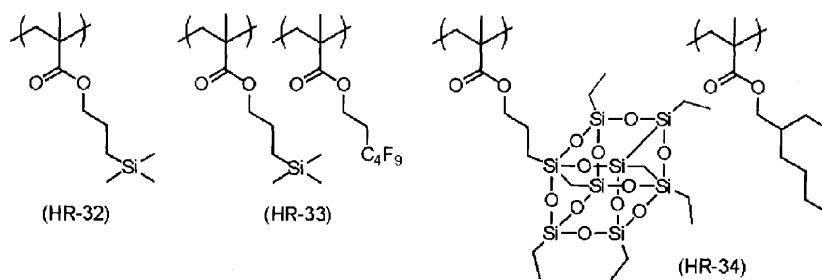
- [0480] 중합 반응은 질소나 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하에서 행해지는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 시판의 라디칼 개시제(아조계 개시제, 퍼옥시드 등)를 사용해서 중합을 개시한다. 라디칼 개시제로서는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스테르기, 시아노기, 카르복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 바람직한 개시제로서는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 반응 농도는 5~50질량%이며, 바람직하게는 30~50질량%이다. 반응 온도는 통상 10℃~150℃이며, 바람직하게는 30℃~120℃, 더욱 바람직하게는 60~100℃이다.
- [0481] 반응 종료 후, 실온까지 방냉하고 정제한다. 정제는 수세나 적절한 용매를 조합시킴으로써 잔류 단량체나 올리고머 성분을 제거하는 액액 추출법, 특정 분자량 이하의 것만을 추출 제거하는 한외 여과 등의 용액 상태에서의 정제방법이나, 수지 용액을 빈용매에 적하함으로써 수지를 빈용매 중에 응고시켜서 잔류 단량체 등을 제거하는 재침전법이나 여과분리한 수지 슬러리를 빈용매로 세정하는 등의 고체 상태에서의 정제방법 등의 통상의 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매(빈용매)를 상기 반응 용액의 10배 이하의 체적량, 바람직하게는 10~5배의 체적량으로 접촉시킴으로써 수지를 고체로서 석출시킨다.
- [0482] 폴리머 용액으로부터의 침전 또는 재침전 조작 시에 사용하는 용매(침전 또는 재침전 용매)로서는 상기 폴리머의 빈용매이면 좋고, 폴리머의 종류에 따라서 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 니트로 화합물, 에테르, 케톤, 에스테르, 카보네이트, 알콜, 카르복실산, 물, 이들 용매를 포함하는 혼합 용매 등의 중에서 적당히 선택해서 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 침전 또는 재침전 용매로서 적어도 알콜(특히, 메탄올 등) 또는 물을 포함하는 용매가 바람직하다.
- [0483] 침전 또는 재침전 용매의 사용량은 효율이나 수율 등을 고려해서 적당히 선택할 수 있지만, 일반적으로는 폴리머 용액 100질량부에 대하여, 100~10000질량부, 바람직하게는 200~2000질량부, 더욱 바람직하게는 300~1000질량부이다.
- [0484] 침전 또는 재침전할 때의 온도로서는 효율이나 조작성을 고려해서 적당히 선택할 수 있지만, 통상 0~50℃ 정도, 바람직하게는 실온 부근(예를 들면 20~35℃ 정도)이다. 침전 또는 재침전 조작은 교반조 등의 관용의 혼합 용기를 사용하여 배치식, 연속식 등의 공지의 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0485] 침전 또는 재침전된 폴리머는 통상 여과, 원심분리 등의 관용의 고액분리를 행하고 건조해서 사용에 제공된다. 여과는 내용제성의 여재를 사용하고, 바람직하게는 가압 하에서 행해진다. 건조는 상압 또는 감압 하(바람직하게는 감압 하), 30~100℃ 정도, 바람직하게는 30~50℃ 정도의 온도에서 행해진다.
- [0486] 또한, 일단 수지를 석출시켜서 분리한 후에 다시 용매에 용해시키고, 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매와 접촉시켜도 좋다. 즉, 상기 라디칼 중합반응 종료 후, 상기 폴리머가 난용 또는 불용인 용매를 접촉시켜서 수지를 석출시키고(공정 a), 수지를 용액으로부터 분리하고(공정 b), 다시 용매에 용해시켜서 수지 용액 A를 조제하고(공정 c), 그 후 상기 수지 용액 A에 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매를 수지 용액 A의 10배 미만의 체적량(바람직하게는 5배 이하의 체적량)으로 접촉시킴으로써 수지 고체를 석출시키고(공정 d), 석출된 수지를 분리하는(공정 e) 것을 포함하는 방법이어도 좋다.
- [0487] 이하에 수지(HR)의 구체예를 나타낸다. 또한, 하기 표에 각 수지에 있어서의 반복단위의 몰비(각 반복단위와 좌측부터 순서대로 대응), 중량 평균 분자량, 분산도를 나타낸다.



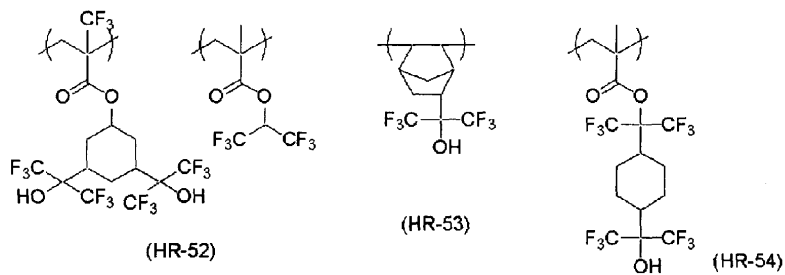
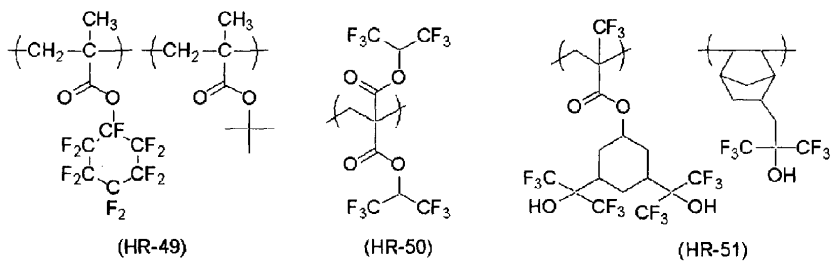
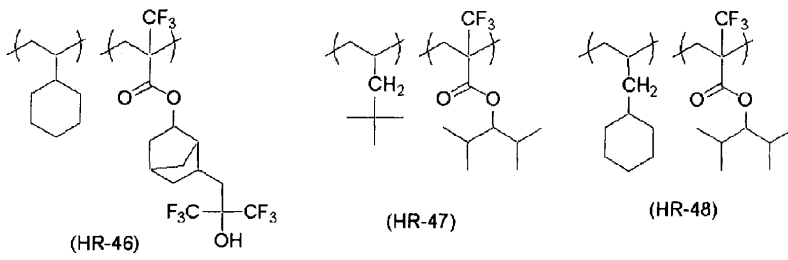
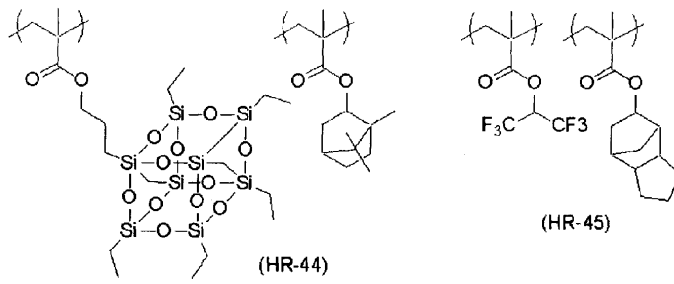
[0488]



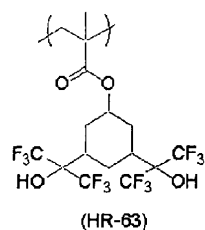
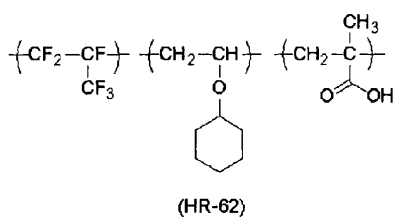
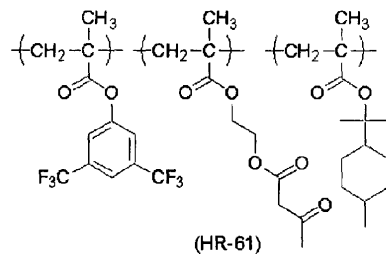
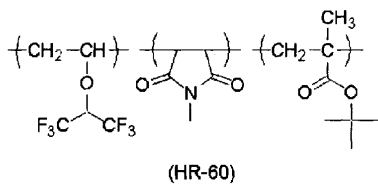
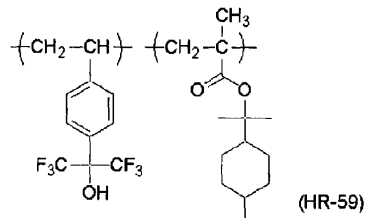
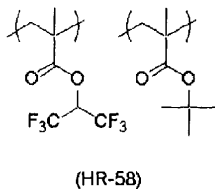
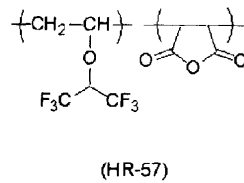
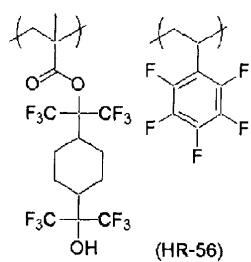
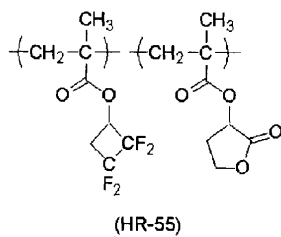
[0489]



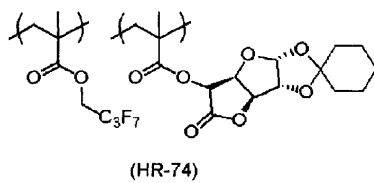
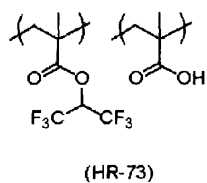
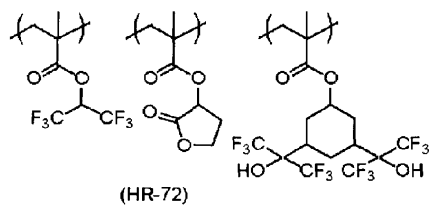
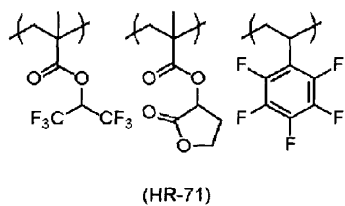
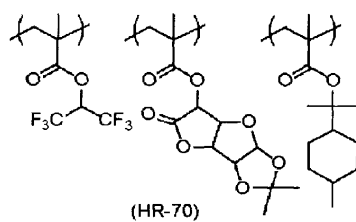
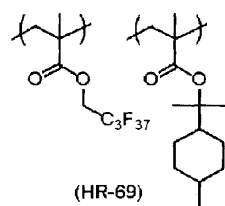
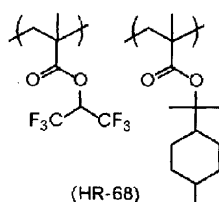
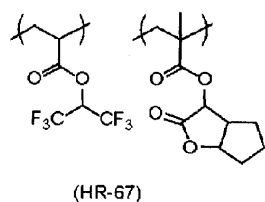
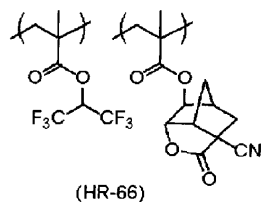
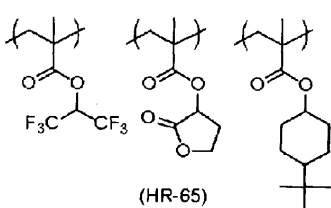
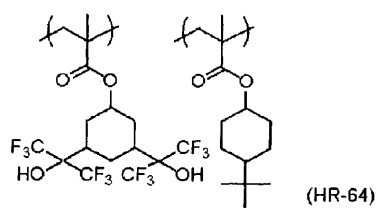
[0490]



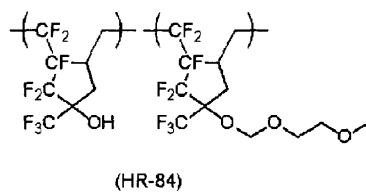
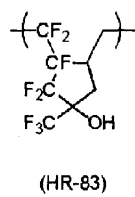
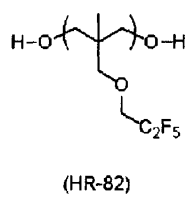
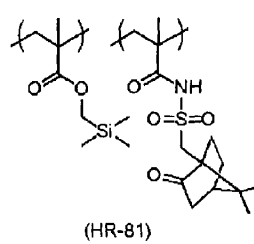
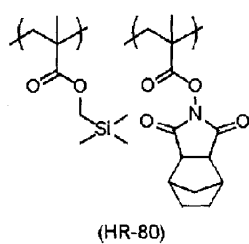
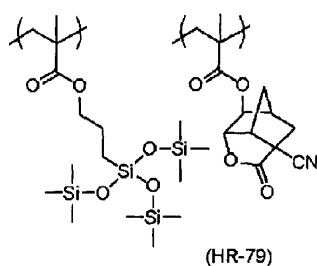
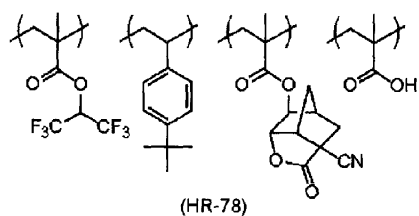
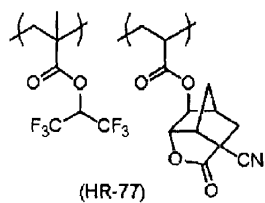
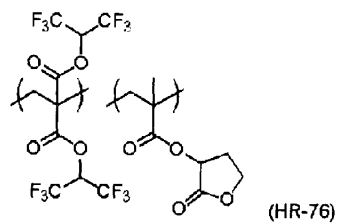
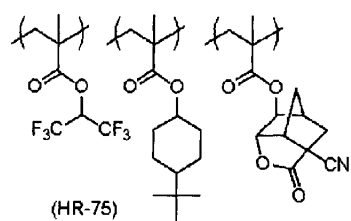
[0491]



[0492]



[0493]



[0494]

표 1

수지	조성	Mw	Mw/Mn	수지	조성	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	8800	2.1	HR-51	60/40	8800	1.5
HR-2	50/50	5200	1.8	HR-52	68/32	11000	1.7
HR-3	50/50	4800	1.9	HR-53	100	8000	1.4
HR-4	50/50	5300	1.9	HR-54	100	8500	1.4
HR-5	50/50	6200	1.9	HR-55	80/20	13000	2.1
HR-6	100	12000	2.0	HR-56	70/30	18000	2.3
HR-7	50/50	5800	1.9	HR-57	50/50	5200	1.9
HR-8	50/50	6300	1.9	HR-58	50/50	10200	2.2
HR-9	100	5500	2.0	HR-59	60/40	7200	2.2
HR-10	50/50	7500	1.9	HR-60	32/32/36	5600	2.0
HR-11	70/30	10200	2.2	HR-61	30/30/40	9600	1.6
HR-12	40/60	15000	2.2	HR-62	40/40/20	12000	2.0
HR-13	40/60	13000	2.2	HR-63	100	6800	1.6
HR-14	80/20	11000	2.2	HR-64	50/50	7900	1.9
HR-15	60/40	9800	2.2	HR-65	40/30/30	5600	2.1
HR-16	50/50	8000	2.2	HR-66	50/50	6800	1.7
HR-17	50/50	7600	2.0	HR-67	50/50	5900	1.6
HR-18	50/50	12000	2.0	HR-68	49/51	6200	1.8
HR-19	20/80	6500	1.8	HR-69	50/50	8000	1.9
HR-20	100	6500	1.2	HR-70	30/40/30	9600	2.3
HR-21	100	6000	1.6	HR-71	30/40/30	9200	2.0
HR-22	100	2000	1.6	HR-72	40/29/31	3200	2.1
HR-23	50/50	6000	1.7	HR-73	90/10	6500	2.2
HR-24	50/50	8800	1.9	HR-74	50/50	7900	1.9
HR-25	50/50	7800	2.0	HR-75	20/30/50	10800	1.6
HR-26	50/50	8000	2.0	HR-76	50/50	2200	1.9
HR-27	80/20	8000	1.8	HR-77	50/50	5900	2.1
HR-28	30/70	7000	1.7	HR-78	40/20/30/10	14000	2.2
HR-29	50/50	6500	1.6	HR-79	50/50	5500	1.8
HR-30	50/50	6500	1.6	HR-80	50/50	10600	1.9
HR-31	50/50	9000	1.8	HR-81	50/50	8600	2.3
HR-32	100	10000	1.6	HR-82	100	15000	2.1
HR-33	70/30	8000	2.0	HR-83	100	6900	2.5
HR-34	10/90	8000	1.8	HR-84	50/50	9900	2.3
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				

[0495]

[0496]

본 발명의 포지티브형 감광성 조성물은 상기 성분을 소정의 유기용제, 바람직하게는 상기 혼합 용제에 용해하고, 필터 여과한 후, 다음과 같이 소정의 지지체 상에 도포해서 사용한다. 필터 여과에 사용하는 필터는 구경이 0.1미크론 이하, 보다 바람직하게는 0.05미크론 이하, 더욱 바람직하게는 0.03미크론 이하의 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 나일론제의 것이 바람직하다.

[0497]

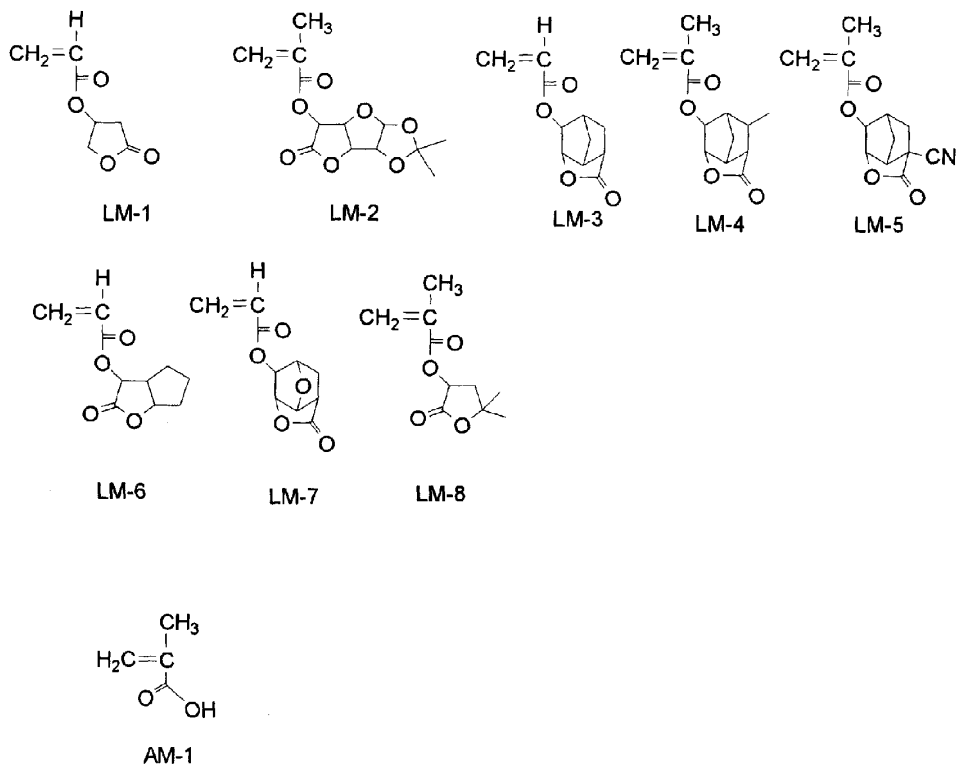
예를 들면, 포지티브형 감광성 조성물을 정밀 집적 회로소자의 제조에 사용되는 기관(예: 규소/이산화 규소 피복) 상에 스핀너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 임의의 두께(통상 50~500nm)로 도포한다. 도포 후, 스핀 또는 베이킹에 의해 건조하여 레지스트막을 형성한다. 베이킹 온도는 적당히 설정할 수 있지만, 통상 60~150℃이며, 바람직하게는 90~130℃이다.

[0498]

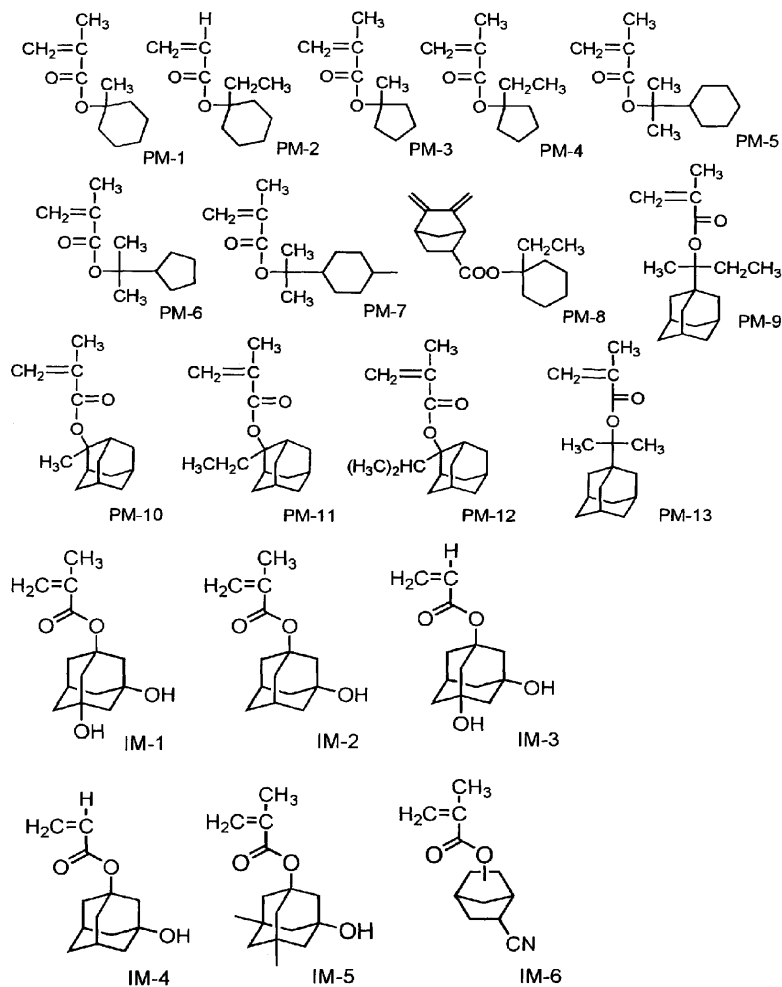
이어서 패턴 형성을 위해서 마스크 등을 통해서 노광한다.

- [0499] 노광량은 적당히 설정할 수 있지만, 통상 $1\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이다. 노광 후, 바람직하게는 스핀 린스 및/또는 베이킹을 행하고, 현상, 린스를 행하여 패턴을 얻는다.
- [0500] 활성광선 또는 방사선의 조사시에 감광성 막과 렌즈 간에 공기보다도 굴절률이 높은 액체(액침 매체)를 채워서 노광(액침 노광)을 행해도 좋다. 이것에 의해 해상성을 향상시킬 수 있다. 사용하는 액침 매체로서는 공기보다도 굴절률이 높은 액체이면 어느 것이라도 사용할 수 있지만 바람직하게는 순수이다. 또한, 액침 노광을 행할 때에 액침 매체와 감광성 막이 직접 접촉하지 않도록 하기 위해서 감광성 막 상에 오버코트층을 더 형성해도 좋다. 이것에 의해 감광성 막으로부터 액침 매체로의 조성물의 용출이 억제되어 현상 결함이 저감된다.
- [0501] 활성광선 또는 방사선으로서는 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, X선, 전자선 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하의 파장의 원자외광, 구체적으로는 KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F_2 엑시머 레이저(157nm), X선, 전자빔 등이며, ArF 엑시머 레이저, F_2 엑시머 레이저, EUV(13nm), 전자빔이 바람직하다.
- [0502] 레지스트막을 형성하기 전에 기판 상에 미리 반사 방지막을 도포해도 좋다.
- [0503] 반사 방지막으로서는 티타늄, 이산화 티타늄, 질화 티타늄, 산화 크롬, 카본, 어모퍼스 실리콘 등의 무기막형과, 흡광제와 폴리머 재료로 이루어진 유기막형 모두를 사용할 수 있다. 또한, 유기 반사 방지막으로서 Brewer Science, Ltd. 제품의 DUV30 시리즈나, DUV-40 시리즈, Shipley Co. 제품의 AR-2, AR-3, AR-5 등의 시판의 유기 반사 방지막을 사용할 수도 있다.
- [0504] 현상공정에서는 알칼리 현상액을 다음과 같이 사용한다. 레지스트 조성물의 알칼리 현상액으로서는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아수 등의 무기 알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제 1 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제 2 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제 3 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드 등의 제 4 급 암모늄 염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다.
- [0505] 또한, 상기 알칼리 현상액에 알콜류, 계면활성제를 적당량 첨가해서 사용할 수도 있다.
- [0506] 알칼리 현상액의 알칼리 농도는 통상 $0.1\sim 20\%$ 이다.
- [0507] 알칼리 현상액의 pH는 통상 $10.0\sim 15.0$ 이다.
- [0508] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 다층 레지스트 프로세스(특히 3층 레지스트 프로세스)에 적용해도 좋다. 다층 레지스트법은 이하의 프로세스를 포함하는 것이다.
- [0509] (a) 피가공 기판 상에 유기재료로 이루어진 하층 레지스트층을 형성한다.
- [0510] (b) 하층 레지스트층 상에 중간층 및 방사선 조사에 의해 가교 또는 분해하는 유기재료로 이루어진 상층 레지스트층을 순차 적층한다.
- [0511] (c) 상기 상층 레지스트층에 소정의 패턴을 형성한 후, 중간층, 하층 및 기판을 순차 에칭한다.
- [0512] 중간층으로서는 일반적으로 오가노폴리실록산(실리콘 수지) 또는 SiO_2 도포액(SOG)이 사용된다. 하층 레지스트로서는 적당한 유기 고분자막이 사용되지만, 각종 공지의 포토레지스트를 사용해도 좋다. 예를 들면, Fujifilm Arch Co., Ltd. 제품의 FH 시리즈, FHi 시리즈 또는 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 제품의 PFI 시리즈의 각 시리즈를 예시할 수 있다.
- [0513] 하층 레지스트층의 막두께는 $0.1\sim 4.0\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0.2\sim 2.0\mu\text{m}$ 이며, 특히 바람직하게는 $0.25\sim 1.5\mu\text{m}$ 이다. $0.1\mu\text{m}$ 이상으로 하는 것은 반사방지나 내 드라이에칭성의 관점에서 바람직하고, $4.0\mu\text{m}$ 이하로 하는 것은 에스펙트비나 형성된 미세 패턴의 패턴 붕괴의 관점에서 바람직하다.
- [0514] 실시예 1
- [0515] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0516] 이하에, 본 실시예에 사용한 수지(A)의 합성에 사용한 반복단위에 대응하는 모노머를 나타낸다.



[0517]



[0518]

- [0519] 수지 A의 합성에 1~17:
- [0520] 질소기류 하 시클로헥사논 4.7g을 3구 플라스크에 넣고, 이것을 80℃로 가열했다. 이것에 (LM-1) 4.70g, (IM-1) 2.52g, (PM-1) 2.30g, (PM-9) 2.40g, 중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴(AIBN):Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품) 0.0821g, 본 발명의 화합물(S1) 0.947g을 시클로헥사논 41.9g에 용해시킨 용액을 6시간에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료후, 80℃에서 2시간 더 반응시켰다. 반응액을 방냉한 후 메탄올 700ml에 20분에 걸쳐서 적하하고, 석출된 분체를 여과수집, 건조하면 목적의 수지(A-1)가 7.5g 얻어졌다. 얻어진 수지의 중량 평균 분자량은 표준 폴리스티렌 환산으로 7300, 분산도(Mw/Mn)는 1.4이었다.
- [0521] 동일한 방법을 사용해서 수지(A-2)~(A-17)를 합성했다.
- [0522] 비교용 수지의 비교 합성에 1:
- [0523] 질소기류 하 시클로헥사논 4.7g을 3구 플라스크에 넣고, 이것을 80℃로 가열했다. 이것에 (LM-1) 4.70g, (IM-1) 2.52g, (PM-1) 2.30g, (PM-9) 2.40g, 중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴(AIBN): Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품) 0.328g을 시클로헥사논 41.9g에 용해시킨 용액을 6시간에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후, 80℃에서 2시간 더 반응시켰다. 반응액을 방냉한 후 메탄올 700ml에 20분에 걸쳐서 적하하고, 석출된 분체를 여과수집, 건조하면 목적한 수지(Ref-1)가 8.0g 얻어졌다. 얻어진 수지의 중량 평균 분자량은 표준 폴리스티렌 환산으로 8300, 분산도(Mw/Mn)는 1.4이었다.
- [0524] 비교용 수지의 비교 합성에 2:
- [0525] 질소기류 하 시클로헥사논 4.7g을 3구 플라스크에 넣고, 이것을 80℃로 가열했다. 이것에 (LM-1) 4.70g, (IM-1) 2.52g, (PM-1) 4.70g, 중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴(AIBN): Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품) 0.0821g, 본 발명의 화합물(S1) 0.947g을 시클로헥사논 41.9g에 용해시킨 용액을 6시간에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후, 80℃에서 2시간 더 반응시켰다. 반응액을 방냉한 후 메탄올 700ml에 20분에 걸쳐서 적하하고, 석출된 분체를 여과수집, 건조하면 목적한 수지(Ref-2)가 7.5g 얻어졌다. 얻어진 수지의 중량 평균 분자량은 표준 폴리스티렌 환산으로 8600, 분산도(Mw/Mn)는 1.4이었다.
- [0526] 합성에 사용한 구성단위와 조성비(몰비), 및 얻어진 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 표 2에 기재했다. 표 중, 화합물(S)은 상기 구체예에 기재된 것이다.

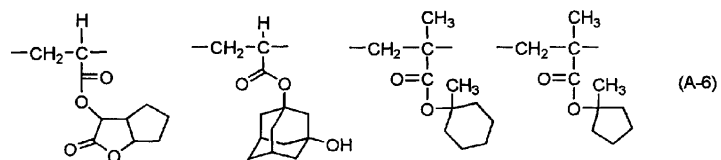
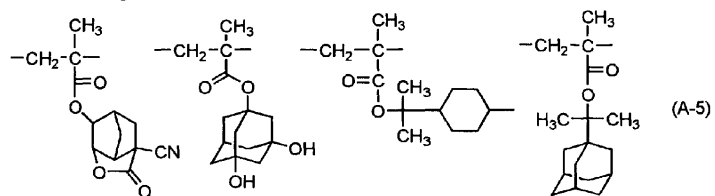
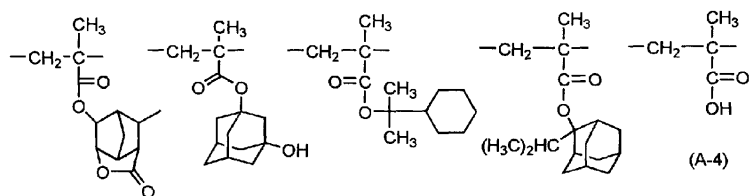
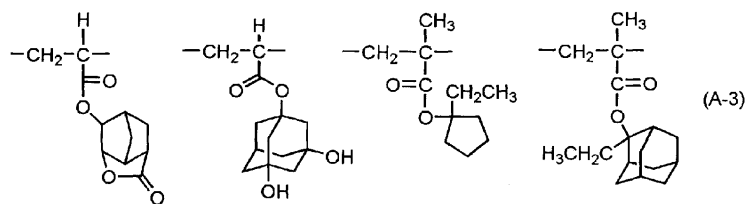
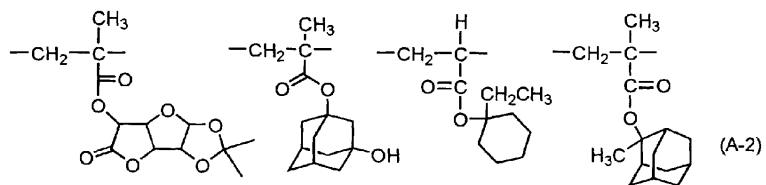
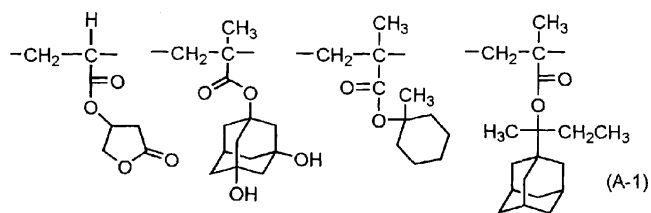
표 2

합성에	LM	IM	PM1	PM2	AM	일반식(2) 화합물(S)과 그 함유량 (중량%)	조성비	중량평균 분자량	분산도
A-1	LM-1	IM-1	PM-1	PM-9	-	S1(5.0)	39/21/29/11	7300	1.4
A-2	LM-2	IM-2	PM-2	PM-10	-	S4(5.0)	49/12/19/20	8500	1.3
A-3	LM-3	IM-3	PM-4	PM-11	-	S12(5.0)	45/16/20/20	6900	1.5
A-4	LM-4	IM-2	PM-5	PM-12	AM-1	S3(5.0)	40/12/22/19/7	7800	1.4
A-5	LM-5	IM-1	PM-7	PM-13	-	S17(5.0)	48/11/31/10	8200	1.4
A-6	LM-6	IM-4	PM-1	PM-3	-	S2(3.5)	38/22/31/9	7300	1.3
A-7	LM-7	IM-1	PM-4	PM-6	-	S7(4.0)	32/12/30/26	8000	1.5
A-8	LM-8	IM-5	PM-6	PM-9	-	S5(5.0)	43/16/11/30	7400	1.4
A-9	LM-2	IM-2	PM-2	PM-8	-	S9(2.0)	29/10/26/35	8600	1.2
A-10	LM-3	IM-3	PM-3	PM-10	-	S10(4.5)	46/13/21/20	9000	1.5
A-11	LM-5	IM-6	PM-5	PM-11	AM-1	S19(4.0)	40/20/14/16/10	6800	1.3
A-12	LM-8	IM-1	PM-8	PM-12	-	S1(5.0)	52/12/18/18	7200	1.4
A-13	LM-1	IM-1	PM-8	PM-13	-	S4(5.0)	41/13/26/20	7000	1.3
A-14	LM-4	IM-1	PM-7	PM-7	-	S7(6.0)	40/21/9/30	8400	1.5
A-15	LM-6	IM-1	PM-7	PM-10	-	S2(5.0)	46/14/29/11	7500	1.5
A-16	LM-7	IM-1	PM-6	PM-13	-	S24(9.0)	38/18/24/20	8200	1.4
A-17	LM-5	IM-1	PM-7	PM-10	-	S6(5.0)	41/19/22/18	8600	1.3
Ref-1	LM-1	IM-1	PM-1	PM-9	-	-	39/19/31/11	8300	1.4
Ref-2	LM-1	IM-1	PM-1	-	-	S1(5.0)	38/19/43	8600	1.4

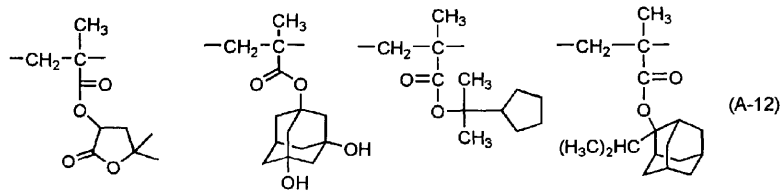
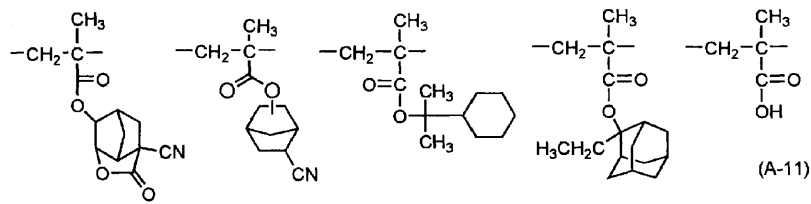
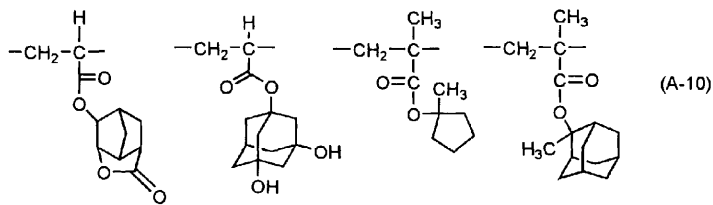
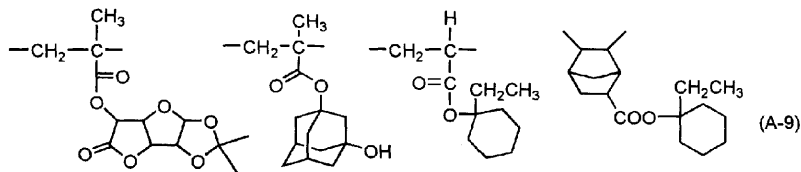
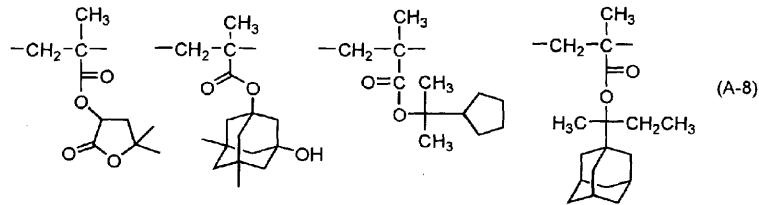
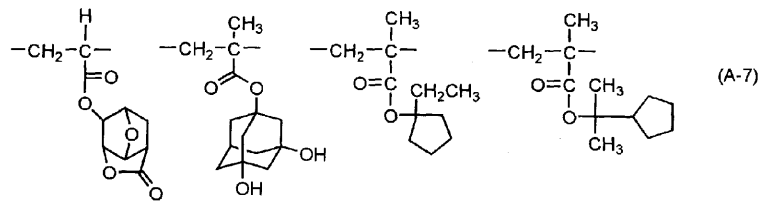
[0527]

[0528]

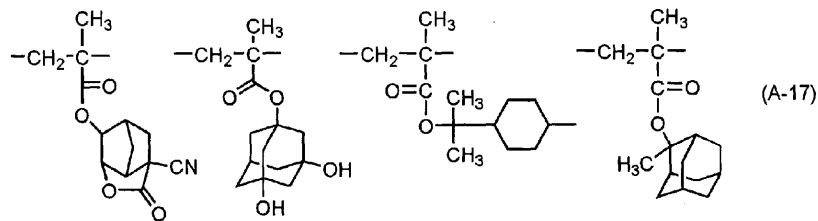
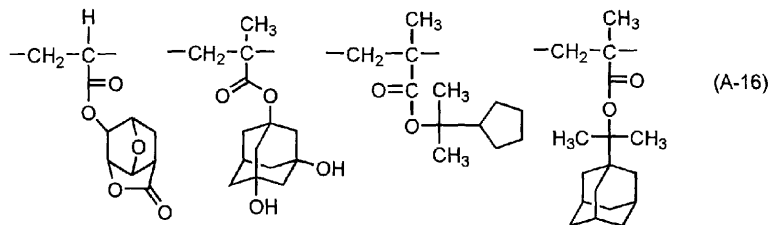
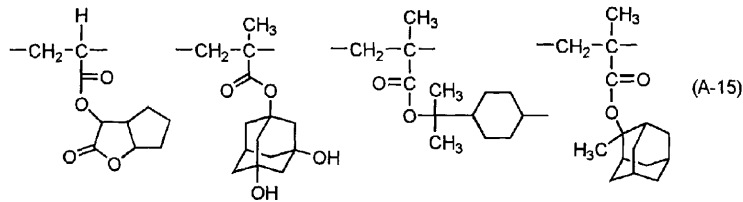
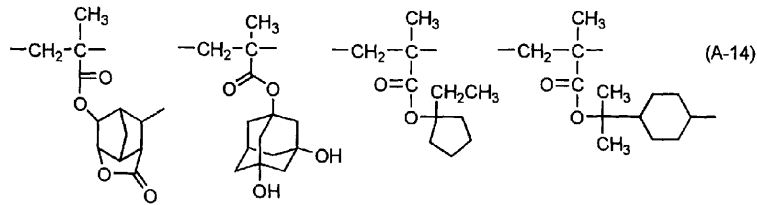
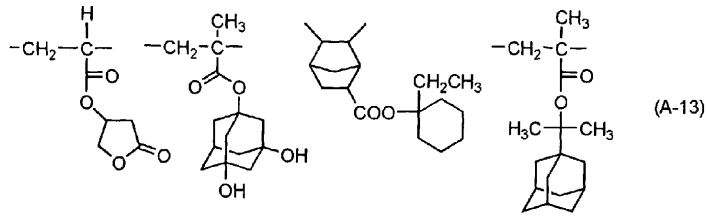
합성한 수지는 이하의 구조 및 표 2 중의 일반식(2)으로 표시되는 화합물에 대응하는 일반식(1)으로 표시되는 구조를 포함한다.



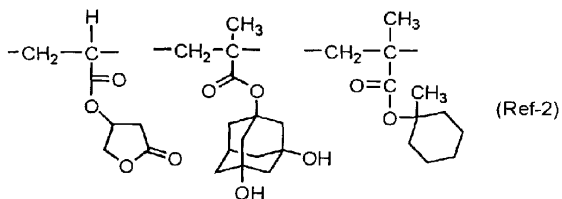
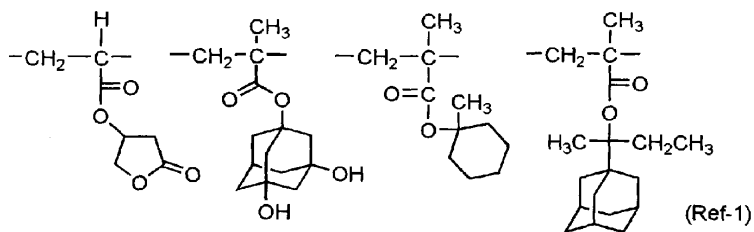
[0529]



[0530]



[0531]



[0532]

[0533]

<실시예1-17 및 비교예1-2>

[0534]

레지스트 용액의 조제

[0535]

하기 표 3에 나타내는 성분을 용제에 용해시켜서 고형분 농도 5%의 용액을 조제하고, 이것을 0.1 μ m의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 포지티브형 레지스트 용액을 조제했다. 조제한 포지티브형 레지스트 용액을 하기 방법으로

평가했다.

[0536] [표준 레지스트 평가]

[0537] 스핀코터로 규소 기판 상에 반사 방지막 ARC29A(Brewers Science, Ltd. 제품)을 780옹스트롬 균일하게 도포하고, 205℃에서 60초간 핫플레이트 상에서 건조한 후, 실온까지 냉각했다. 그 후, 각 포지티브형 레지스트 용액을 스핀코터로 도포하고 120℃에서 60초 건조를 행하여 160nm의 레지스트막을 형성시켰다.

[0538] 이 레지스트막에 대하여 90nm의 1:1 라인 앤드 스페이스의 마스크를 통해서 ArF 엑시머 레이저 스텝퍼(ASML 제품, NA=0.75)로 노광량을 변경하면서 노광하고, 노광후 즉시 120℃에서 60초간 핫플레이트 상에서 가열한 후 실온까지 냉각했다. 또한, 2.38질량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액으로 23℃에서 30초간 현상하고, 30초간 순수로 린스한 후, 스핀 건조하여 라인 패턴을 얻었다.

[0539] [노광 래티튜드(EL) 평가]

[0540] 상기 표준 레지스트 평가에 있어서 형성한 90nm(라인/스페이스=1/1)의 라인 패턴에 대해서, 이 마스크 패턴을 재현하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 노광량을 변화시켰을 때에서 패턴 사이즈가 $90\text{nm} \pm 10\%$ 를 허용하는 노광량 폭을 구하고, 이 값을 최적 노광량으로 나누어서 백분율 표시했다. 값이 클수록 노광량 변화에 의한 성능 변화가 작아서 노광 래티튜드가 양호하다.

[0541] [포커스 마진 평가]

[0542] 상기 표준 레지스트 평가에서 얻은 선폭 90nm의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하는 최적 노광량에 대하여, 노광시의 초점을 $0.1\mu\text{m}$ 씩 상하로 어긋나게 했을 때, 선폭이 목표 선폭인 90nm로부터 $\pm 10\%$ 의 범위에 들어가고, 또한 패턴 형상의 열화를 수반하지 않는 범위의 초점 어긋남의 최대치를 포커스 마진으로 했다. 수치가 클수록 포커스의 어긋남에 대한 허용도가 큰 것을 나타낸다.

[0543] [패턴 붕괴 평가]

[0544] 상기 표준 레지스트 평가에 있어서, 이 마스크 패턴을 재현하는 최적 노광량에 대하여, 오버코트 노광 측에 10mJcm^{-2} 노광량을 변화시켰을 때의 패턴을 주사형 전자현미경(SEM)으로 관찰하고, 패턴 붕괴가 일어나 있지 않은 것을 ◎, 약간밖에 일어나 있지 않은 것을 ○, 패턴 붕괴가 일어나 있는 것을 ×로서 표시했다.

[0545] [현상 결함 평가]

[0546] 상기 표준 레지스트 평가에 있어서, 라인 패턴이 90nm로 완성되는 노광량으로 웨이퍼 전면에 반복하여 패턴을 형성시키고, KLA2112기(KLA-Tencor Japan Ltd. 제품)에 의해 현상 결함수를 측정했다(Threshold=12, 픽셀 사이즈=0.39). 평가 결과는 8인치 웨이퍼 마다의 결함의 개수로 나타냈다.

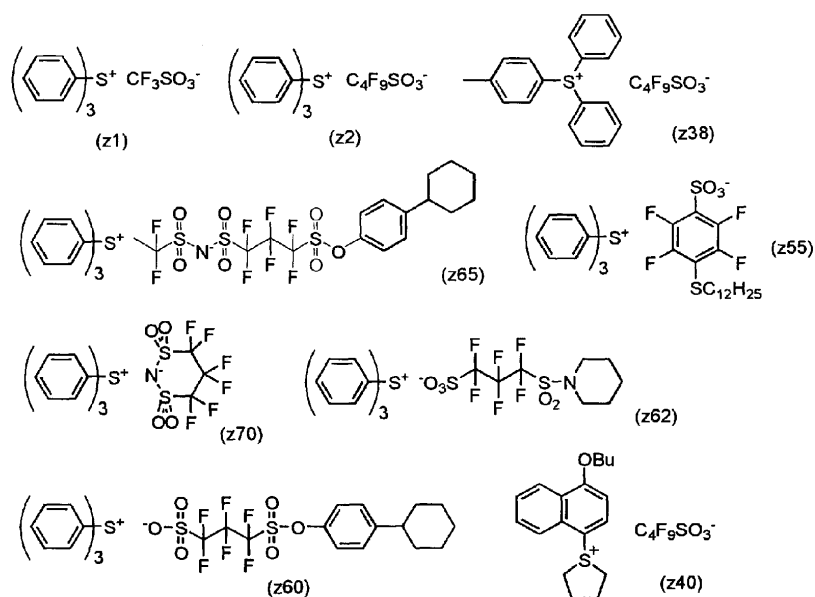
[0547] 이상의 평가 결과를 표 3에 나타냈다.

표 3

조성										평가			
	주지		신발양재 (실용부)	염기성 회입물		정제		개편양상제 (실용부)	용제 (실용부)	티 (%)	포커스 마진 (μm)	배터 동기 내성	연속결합 (개)
	(실용부)	(실용부)		(실용부)	(실용부)	(실용부)	(실용부)						
실시예 1	A-1(94.6)	z(4.5)		N-2(0.35)		AD-1(0.5)	W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1140/760)	13.6	0.40	◎		22개
실시예 2	A-2(94.0)	z(4.7)		N-3(0.40)		AD-1(0.5)	W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1354/531/15)	12.5	0.35	◎		26개
실시예 3	A-3(92.8)	z(5.8)		N-5(0.38)		AD-1(0.5)	W-6(0.50)	SL-2/SL-6/SL-8(1354/531/15)	13.4	0.38	◎		23개
실시예 4	A-4(92.7)	z(6.1)		N-6(0.25)		AD-3(0.5)	W-2(0.50)	SL-1/SL-6(1369/531)	12.8	0.42	◎		27개
실시예 5	A-5(94.5)	z(3.8/2(2.4/2.5)		N-3/N-5(0.40/0.10)			W-1(0.50)	SL-1/SL-6(1369/531)	13.9	0.37	◎		24개
실시예 6	A-6(92.5)	z(5.5/2(2.4/2.5)		N-8(0.52)			W-8(0.50)	SL-2/SL-5(1369/244)	13.1	0.41	◎		24개
실시예 7	A-7(92.7)	z(6.5/2(3.5/3.0)		N-1/N-3(0.20/0.10)	AD-2(0.7)		W-1(0.50)	SL-1/SL-6/SL-8(1348/244/15)	13.2	0.39	◎		23개
실시예 8	A-8(91.9)	z(3.8/2(2.2/2.4)		N-3(0.35)			W-4(0.50)	SL-1/SL-6(1441/259)	12.7	0.38	◎		27개
실시예 9	A-9(92.7)	z(3.8/2(2.0/2.5/3.0)		N-1/N-2(0.20/0.10)			W-4(0.50)	SL-3/SL-6(1438/462)	13.0	0.40	◎		24개
실시예 10	A-10(91.9)	z(6.0/2(2.2/4.4)		N-7(0.38)	AD-2(0.7)		W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1364/531)	12.5	0.37	◎		23개
실시예 11	A-11(94.6)	z(6.4/5)		N-3(0.40)			W-1(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1369/531/15)	12.8	0.42	◎		28개
실시예 12	A-12(94.4)	z(4.0/4.5)		N-3(0.40)	AD-1(0.2)		W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	13.0	0.42	◎		22개
실시예 13	A-13(94.5)	z(4.0/4.7)		N-4(0.38)			W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	12.4	0.39	◎		24개
실시예 14	A-14(94.5)	z(6.4/7)		N-2(0.35)			W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	12.6	0.37	◎		27개
실시예 15	A-15(94.5)	z(2/4.7)		N-2(0.38)			W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	13.1	0.38	◎		28개
실시예 16	A-16(94.5)	z(3.8/4.7)		N-2(0.35)			W-3(0.50)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	12.8	0.37	◎		21개
실시예 17	A-17(94.5)	z(3.8/4.7)		N-2(0.38)			W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1140/760)	10.3	0.20	×		75개
비교예 1	Ref-1(94.5)	z(1/4.7)		N-2(0.35)			W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1140/760)	11.4	0.25	×		38개
비교예 2	Ref-2(94.5)	z(1/4.7)		N-2(0.35)			W-1(0.50)	SL-1/SL-5(1140/760)	11.4	0.25	×		38개

[0548]

[0549] 표 3 중의 약호에 대응하는 화합물은 이하에 나타내는 화합물이다.



[0550]

[0551] N-1: N,N-디부틸아닐린

[0552] N-2: 트리옥틸아민

[0553] N-3: N,N-디히드록시에틸아닐린

[0554] N-4: 2,4,5-트리페닐이미다졸

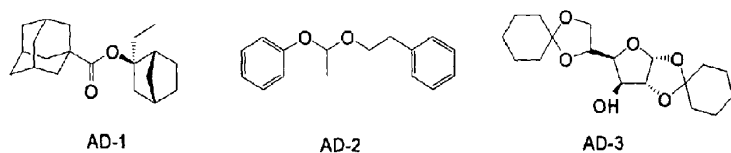
[0555] N-5: 2,6-디이소프로필아닐린

[0556] N-6: 히드록시안티피린

[0557] N-7: 트리스메톡시메톡시에틸아민

[0558] N-8: 트리에탄올아민

[0559] (용해 촉진성 화합물)



[0560]

[0561] W-1: MEGAFACE F176(Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 제품)(불소계)

[0562] W-2: MEGAFACE R08(Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 제품)(불소계 및 규소계)

[0563] W-3: 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)(규소계)

[0564] W-4: TROYSOL S-366(Troy Chemical Co., Ltd. 제품)

[0565] W-5: KH-20(Asahi Kasei Corporation 제품)

[0566] W-6: PF6320(OMNOVA Solution Inc. 제품)

[0567] W-7: PF6520(OMNOVA Solution Inc. 제품)

[0568] SL-1: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트

- [0569] SL-2: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 프로피오네이트
- [0570] SL-3: 2-헵타논
- [0571] SL-4: 락트산 에틸
- [0572] SL-5: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르
- [0573] SL-6: 시클로헥사논
- [0574] SL-7: γ -부티로락톤
- [0575] SL-8: 프로필렌 카보네이트
- [0576] 표 3으로부터, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 비교용 포지티브형 레지스트 조성물에 비해서 현상 결함수가 저감되고, 또한 노광 레티튜드 · 포커스 마진 · 패턴 붕괴 내성이 고차원으로 양립하는 것을 알 수 있다.
- [0577] <실시예 18-34>
- [0578] [액침 노광 평가]
- [0579] 규소 웨이퍼 상에 반사 방지막 ARC29A(Brewers Science, Ltd. 제품)을 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹을 행하여 78nm의 반사 방지막을 형성했다. 그 위에 표 3에 나타낸 포지티브형 레지스트 조성물을 도포하고, 120℃에서 60초간 베이킹을 행하여 막두께 160nm의 레지스트막을 형성했다. 얻어진 웨이퍼를 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너(NA 0.75)를 사용하여 패턴 노광했다. 액침액으로는 불순물5ppb 이하의 초순수를 사용했다. 그 후 120℃에서 60초간 가열한 후, 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(2.38질량%)으로 30초간 현상하고, 순수로 린스한 후, 스핀 건조하여 라인 패턴을 얻었다. 상기 표준 레지스트 평가와 동일한 평가방법으로 노광 레티튜드, 포커스 마진, 패턴 붕괴 내성, 현상 결함의 평가를 행한 결과를 표 4에 나타냈다. 표 중, 소수성 수지(HR)는 상기 구체예에 기재된 것이다.

표 4

	수지 [질량부]	신발생제 [질량부]	염기성 화합물 [질량부]	접착제 [질량부]	개면활성제 [질량부]	소수성 수지(HAR) [질량부]	용제 [질량부]	TL (%)	포커스 마진 (μ m)	패턴 불리비상	연성 결함 (개)
실시예 18	A-1(94.6)	z(4.5)	N-2(0.35)	AD-1(0.5)	W-1(0.50)	HR-4(50.5)	SL-1/SL-5(1140/760)	13.4	0.38	◎	23개
실시예 19	A-2(94.0)	z(4.7)	N-3(0.40)	AD-1(0.5)	W-3(0.50)	HR-4(50.7)	SL-1/SL-5/SL-6(1354/531/15)	12.7	0.40	◎	28개
실시예 20	A-3(92.8)	z(3.8)	N-5(0.38)	AD-1(0.5)	W-6(0.50)	HR-4(51.0)	SL-2/SL-6/SL-8(1354/531/15)	13.0	0.37	◎	24개
실시예 21	A-4(92.7)	z(3.6)	N-6(0.29)	AD-3(0.5)	W-2(0.50)	HR-3(70.7)	SL-1/SL-6(1359/531)	12.5	0.42	◎	29개
실시예 22	A-5(94.5)	z(58/282(4.2/5)	N-3/N-5(0.40/0.10)	W-1(0.50)	W-1(0.50)	HR-3(70.8)	SL-1/SL-6(1359/531)	13.5	0.42	◎	26개
실시예 23	A-6(92.5)	z(55/260(4.0/2.5)	N-8(0.52)	AD-2(0.7)	W-6(0.50)	HR-3(70.8)	SL-2/SL-5(1558/744)	13.0	0.39	◎	22개
실시예 24	A-7(92.7)	z(55/21(3.5/3.0)	N-1/N-3(0.20/0.10)	AD-2(0.7)	W-1(0.50)	HR-1(0.6)	SL-1/SL-6/SL-8(1641/244/15)	12.4	0.37	◎	28개
실시예 25	A-8(91.9)	z(38/270(3.3/3.0)	N-3(0.35)	AD-2(0.7)	W-4(0.50)	HR-1(0.7)	SL-1/SL-6/SL-7(1438/442/20)	12.6	0.38	◎	23개
실시예 26	A-8(92.7)	z(50/21(2.2/4.4)	N-1/N-2(0.20/0.10)	AD-2(0.7)	W-4(0.50)	HR-8(0.6)	SL-3/SL-6(1641/244/15)	13.1	0.37	◎	27개
실시예 27	A-10(91.8)	z(62(4.5)	N-3(0.40)	AD-1(0.2)	W-1(0.50)	HR-3(0.5)	SL-1/SL-5(1354/531)	12.8	0.40	◎	26개
실시예 28	A-11(94.6)	z(40(4.5)	N-3(0.40)	AD-1(0.2)	W-1(0.50)	HR-2(0.5)	SL-1/SL-5/SL-8(1359/531/15)	12.5	0.38	◎	26개
실시예 29	A-12(94.5)	z(40(4.7)	N-2(0.35)	AD-1(0.2)	W-3(0.50)	HR-2(0.7)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	12.8	0.42	◎	25개
실시예 30	A-13(94.5)	z(50(4.7)	N-2(0.35)	AD-1(0.2)	W-3(0.50)	HR-2(0.7)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	12.8	0.37	◎	24개
실시예 31	A-14(94.5)	z(50(4.7)	N-2(0.35)	AD-1(0.2)	W-3(0.50)	HR-2(0.7)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	13.9	0.41	◎	27개
실시예 32	A-15(94.5)	z(50(4.7)	N-2(0.35)	AD-1(0.2)	W-3(0.50)	HR-3(40.8)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	13.1	0.36	◎	26개
실시예 33	A-16(94.5)	z(50(4.7)	N-2(0.35)	AD-1(0.2)	W-3(0.50)	HR-3(70.8)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	13.2	0.39	◎	21개
실시예 34	A-17(94.5)	z(50(4.7)	N-2(0.35)	AD-1(0.2)	W-3(0.50)	HR-3(70.8)	SL-1/SL-5/SL-8(1641/244/15)	13.2	0.39	◎	21개

[0580]

[0581] 이상으로부터, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물이 ArF 액침 노광에 의한 패턴 형성에도 바람직하게 사용할 수 있는 것이 확인되었다.

[0582] (산업상의 이용 가능성)

[0583] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 의해 고차 레벨로 노광 래티튜드, 포커스 마진, 패턴 붕괴 내성을 양립시키고, 또한 현상 결함이 저감된 포지티브형 레지스트막이 얻어진다. 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물 및 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한 패턴형성방법은 IC 등의 반도체 제조공정, 액정, 서멀헤드 등의 회로 기판의 제조, 또한 그 밖의 포토패브리케이션 공정, 평판인쇄판, 산 경화성 조성물의 형성에 바람직하게 사용된다.

[0584] 본 발명을 상세하게 또한 특정 실시형태를 참조해서 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 각종

변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에 있어서 명백하다.

[0585] 본 출원은 2007년 7월 13일에 출원한 일본 특허출원(일본 특원 2007-184394)에 기초한 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들인다.