



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월29일
(11) 등록번호 10-1045251
(24) 등록일자 2011년06월23일

(51) Int. Cl.

GO3F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0040758
(22) 출원일자 2004년06월04일
심사청구일자 2009년04월03일
(65) 공개번호 10-2004-0104934
(43) 공개일자 2004년12월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00159550 2003년06월04일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000035130 A*

JP2003107710 A

JP2002303978 A

JP2000338674 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3
0고

(72) 발명자

사토겐이치로

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000, 후지 샤신필름 가부시키가이샤 나이
니시야마후미유키

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000, 후지 샤신필름 가부시키가이샤 나이

간나신이치

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000, 후지 샤신필름 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인

하영옥, 하상구

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 권도훈

(54) 포지티브 레지스트 조성물 및 상기 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성방법

(57) 요약

본 발명은 노광 래티튜드가 넓고, PEB 온도의 준성이 적으며, 디포커스 래티튜드가 넓은 포지티브 레지스트 조성물을 제공한다.

상기 조성물은 (A1) 측쇄에 지환기를 갖는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증대하는 수지, (A2) 측쇄에 쇄상 3급 알킬기를 갖는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증대하는 수지, 및 (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물이다.

특허청구의 범위

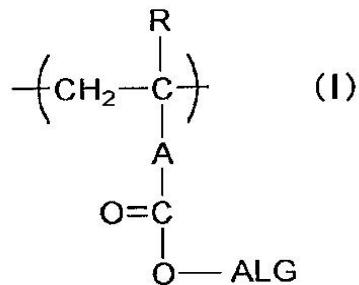
청구항 1

(A1) 하기 일반식(I)으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증대하는 수지,

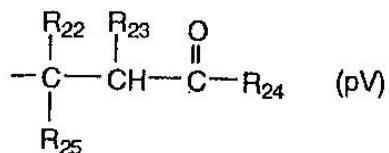
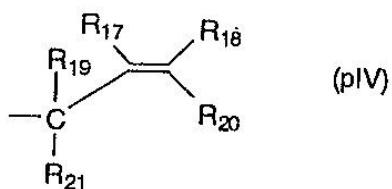
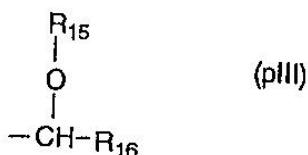
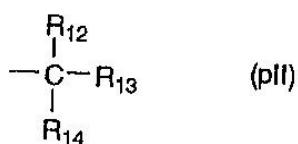
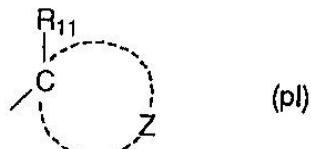
(A2) 일반식(II)으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증대하는 수지, 및

(B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하고,

상기 수지(A1) 및 (A2) 중 1개 이상은 시클로헥산락톤, 노르보르난락톤 또는 아다만탄락톤을 갖는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(일반식(I)에 있어서, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 단일결합 또는 연결기를 나타내고, ALG는 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나를 나타낸다.

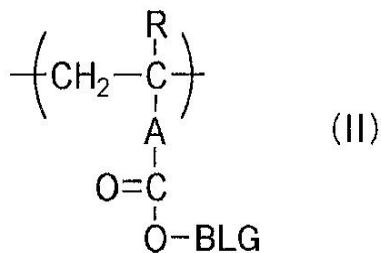


식중, R_{11} 은 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 이소부틸기 또는 sec -부틸기를 나타내고, Z 는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는 데에 필요한 원자단을 나타낸다.

$R_{12} \sim R_{16}$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 단, $R_{12} \sim R_{14}$ 중 1개 이상, 및 R_{15} , R_{16} 중 어느 하나는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

$R_{17} \sim R_{21}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, $R_{17} \sim R_{21}$ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R_{19} , R_{21} 중 어느 하나는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

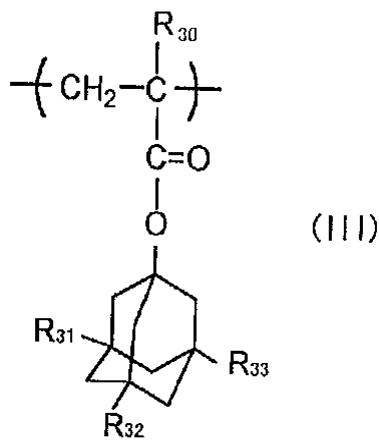
$R_{22} \sim R_{25}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, $R_{22} \sim R_{25}$ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 또한 R_{23} 과 R_{24} 는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다)



(일반식(II)에 있어서, R 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A 는 단일결합 또는 연결기를 나타낸다. BLG는 쇄상 3급 알킬기를 나타낸다)

청구항 2

제1항에 있어서, 수지(A1) 및 (A2) 중 1개 이상은 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(일반식(III) 중, R_{30} 은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

$R_{31} \sim R_{33}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 히드록시기 또는 알킬기를 나타내고, 단 1개 이상은 히드록시기를 나타낸다)

청구항 3

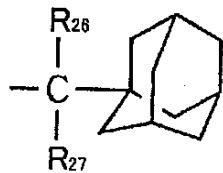
제2항에 있어서, 일반식(III)으로 표시되는 반복단위에 있어서, $R_{31} \sim R_{33}$ 중 2개는 히드록시기인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(I)에 있어서, A가 단일결합이고, ALG가 하기에 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(R₂₆ 및 R₂₇은 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 나타낸다)

청구항 6

제1항에 기재된 포지티브 레지스트 조성물로 레지스트 막을 형성하는 공정 및 상기 레지스트막을 노광 및 현상하는 고정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 원자외선에 감응하는 반도체 소자 등의 미세가공용 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 최근, 집적회로는 그 집적도를 점점 높이고 있어, 초 LSI 등의 반도체 기판의 제조에 있어서는 하프마이크론 이하의 선폭으로 이루어진 초미세 패턴의 가공이 필요되어 왔다. 그 필요성을 만족시키기 위해서 포토리소그래피에 사용되는 노광장치의 사용과장은 점점 단파화되어, 최근에는 원자외선 중에서도 단파장의 엑시머 레이저광 (XeCl, KrF, ArF 등)을 사용하는 것이 검토되기에 이르렀다.
- [0003] 이 파장영역에서의 리소그래피의 패턴형성에 사용되는 것으로서 화학증폭계 레지스트가 있다.
- [0004] 일반적으로 화학증폭계 레지스트는 통칭 2성분계, 2.5성분계, 3성분계의 3종류로 크게 분류될 수 있다. 2성분계는 광분해에 의해 산을 발생하는 화합물(이후, 광산발생제라고 함)과 바인더수지를 조합한 것이다. 상기 바인더수지는 산의 작용에 의해 분해되어, 수지의 알칼리 현상액 중에서의 용해성을 증가시키는 기(산분해성 기라고도 함)를 분자 내에 갖는 수지이다. 2.5성분계는 이와 같은 2성분계에 산분해성 기를 갖는 저분자 화합물을 더 함유한다. 3성분계는 광산발생제, 알칼리 가용성 수지 및 상기 저분자 화합물을 함유하는 것이다.
- [0005] 상기 화학증폭계 레지스트는 자외선이나 원자외선 조사용 포토레지스트에 적합하지만, 그 중에서 사용상 요구특성에 더 대응할 필요가 있다.
- [0006] ArF 광원용 포토레지스트 조성물로는 드라이에칭 내성을 부여할 목적으로 지환식 탄화수소 부위가 도입된 수지가 제안되어 있지만, 지환식 탄화수소 부위 도입의 폐해로서 계가 매우 소수적으로 되기 때문에, 종래 레지스트 현상액으로서 폭넓게 사용되어 왔던 테트라메틸암모늄히드록시드(이하, TMAH) 수용액으로의 현상이 곤란하게 되거나, 현상 중에 기판으로부터 레지스트가 박리되어 버리는 등의 현상이 나타난다.
- [0007] 이 때문에, 지환식 탄화수소 부위가 도입된 수지로의 친수성기의 도입이 여러가지 검토되어 왔다.
- [0008] 일본특허공개 평9-73173호, 일본특허공개 평10-161313호 공보에는 지환식기를 함유하는 구조로 보호된 알칼리 가용성 기와 이 알칼리 가용성 기가 산에 의해 이탈되어 알칼리 가용성으로 되는 구조단위를 함유하는 산감응성

화합물을 사용한 레지스트 재료가 기재되어 있다.

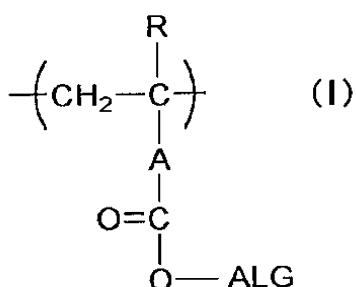
- [0009] 일본특허공개 2003-107710호에는 에칭 표면거칠기, 소밀의존성, 패턴박리가 경감된 조성물로서 2종의 특정 산분 해성 기를 갖는 반복단위를 함유하는 수지를 함유하는 레지스트 조성물을 개시하고 있다.
- [0010] 이상과 같은 원자외선 노광용 포토레지스트에 사용되는, 산분해성 기를 함유하는 수지는 문자 내에 동시에 지방 족 환상 탄화수소기를 함유하는 것이 일반적이다. 상기 기술에서는 아직 불충분한 점이 많아 다양한 개선이 요망되고 있다.
- [0011] 예컨대, 구경이 큰 웨이퍼를 사용하는 경우, 노광 후 핫플레이트 등에 의한 가열(PEB)에 있어서의 온도변동이 일어지는 패턴에 영향을 미친다는 것은 알려져 있고, 이와 같은 PEB 온도의존성이 적은 것이 요망되고 있다.
- [0012] 또한, 노광 래티튜드 및 디포커스 래티튜드 등의 특성향상이 요망되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 초 LSI나 고용량 마이크로칩의 제조 등의 초마이크로 리소그래피 프로세스나 그 외의 포토패브리케이션 프로세스에서 바람직하게 사용될 수 있는, 노광 래티튜드가 넓고, PEB 온도의존성이 적으며, 디포커스 래티튜드가 넓은 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

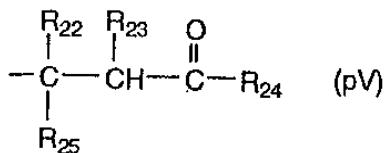
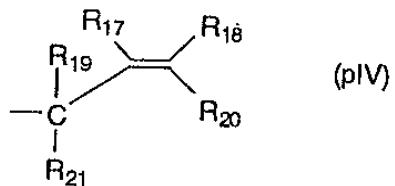
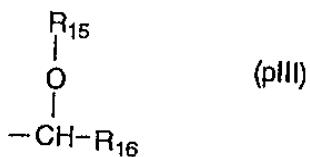
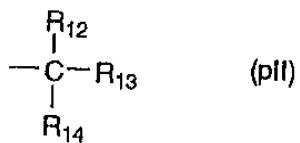
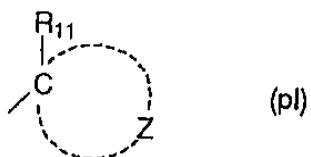
발명의 구성 및 작용

- [0014] 본 발명자들은 포지티브 화학증폭계 레지스트 조성물의 구성재료를 예의 검토한 결과, 하기 구성에 의해서 본 발명의 목적이 달성되는 것을 발견하고 본 발명에 이르렀다.
- [0015] (1) (A1) 하기 일반식(I)으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증대하는 수지,
- [0016] (A2) 일반식(II)으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증대하는 수지, 및
- [0017] (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물.



[0018]

- [0019] (일반식(I)에 있어서, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 단일결합 또는 연결기를 나타내고, ALG는 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나를 나타낸다.



[0020]

식중, R₁₁은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는 데에 필요한 원자단을 나타낸다.

[0022]

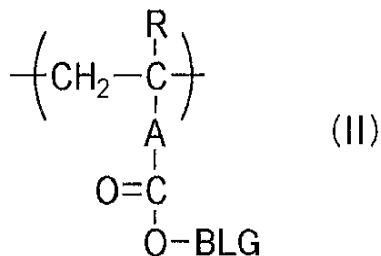
R₁₂~R₁₆은 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 단, R₁₂~R₁₄ 중 1개 이상, 및 R₁₅, R₁₆ 중 어느 하나는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

[0023]

R₁₇~R₂₁은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, R₁₇~R₂₁ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R₁₉, R₂₁ 중 어느 하나는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

[0024]

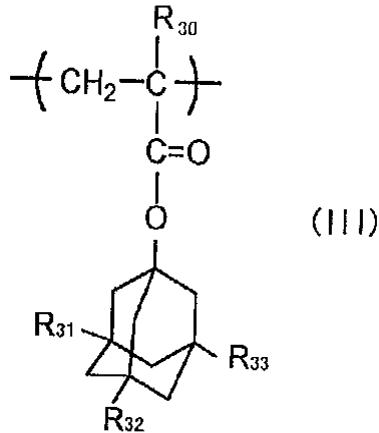
R₂₂~R₂₅는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, R₂₂~R₂₅ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 또한 R₂₃과 R₂₄는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다)



[0025]

[0026] (일반식(II)에 있어서, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 단일결합 또는 연결기를 나타낸다. BLG는 쇄상 3급 알킬기를 나타낸다)

[0027] (2) (1)에 있어서, 수지(A1) 및 (A2) 중 1개 이상은 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 포지티브 레지스트 조성물.



[0028]

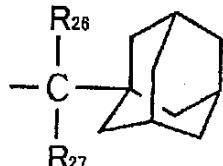
[0029] (일반식(III) 중, R₃₀은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0030] R₃₁~R₃₃은 각각 독립적으로 수소원자, 히드록시기 또는 알킬기를 나타내고, 단 1개 이상은 히드록시기를 나타낸다)

[0031] (3) (2)에 있어서, 일반식(III)으로 표시되는 반복단위에 있어서, R₃₁~R₃₃ 중 2개는 히드록시기인 포지티브 레지스트 조성물.

[0032] (4) (1)~(3) 중 어느 하나에 있어서, 수지(A1) 및 (A2) 중 1개 이상은 시클로헥산락톤, 노르보르난락톤 또는 아다만탄락톤을 갖는 반복단위를 더 함유하는 포지티브 레지스트 조성물.

[0033] (5) (1)~(4) 중 어느 하나에 있어서, 일반식(I)에 있어서, A가 단일결합이고, ALG가 하기에 표시되는 기인 포지티브 레지스트 조성물.



[0034]

[0035] (R₂₆ 및 R₂₇은 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 나타낸다)

[0036] 이하, 본 발명에 사용되는 성분에 대해서 상세히 설명한다.

[0037] 또한, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 또는 미치환을 기재하지 않은 표기는 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예컨대 「알킬기」란 치환기를 갖지 않는 알킬기(미치환 알킬기) 뿐만 아니라 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하여 의미한다.

[0038] [1] 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지

[0039] 본 발명의 조성물은 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지(산분해성 수지)로서, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용기를 발생하는 일반식(I)으로 표시되는 반복단위를 갖는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지(수지(A1))와 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용기를 발생하는 일반식(II)으로 표시되는 반복단위를 갖는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해속도가 증가하는

수지(수지(A2))를 함유한다.

[0040] 우선, 수지(A1)에 대해서 설명한다.

[0041] 수지(A1)는 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용기를 발생하는 일반식(I)으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 혼상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지(산분해성 수지)이다.

[0042] 일반식(I)에 있어서, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 단일결합 또는 연결기를 나타내고, ALG는 상기 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 기이다.

[0043] A의 연결기는 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카보닐기, 에스테르기, 아미도기, 술폰아미도기, 우레탄기 또는 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타낸다. 상기 A에 있어서의 알킬렌기로는 하기 식으로 표시되는 기를 열거할 수 있다.

$$-[C(R_b)(R_c)]_r-$$

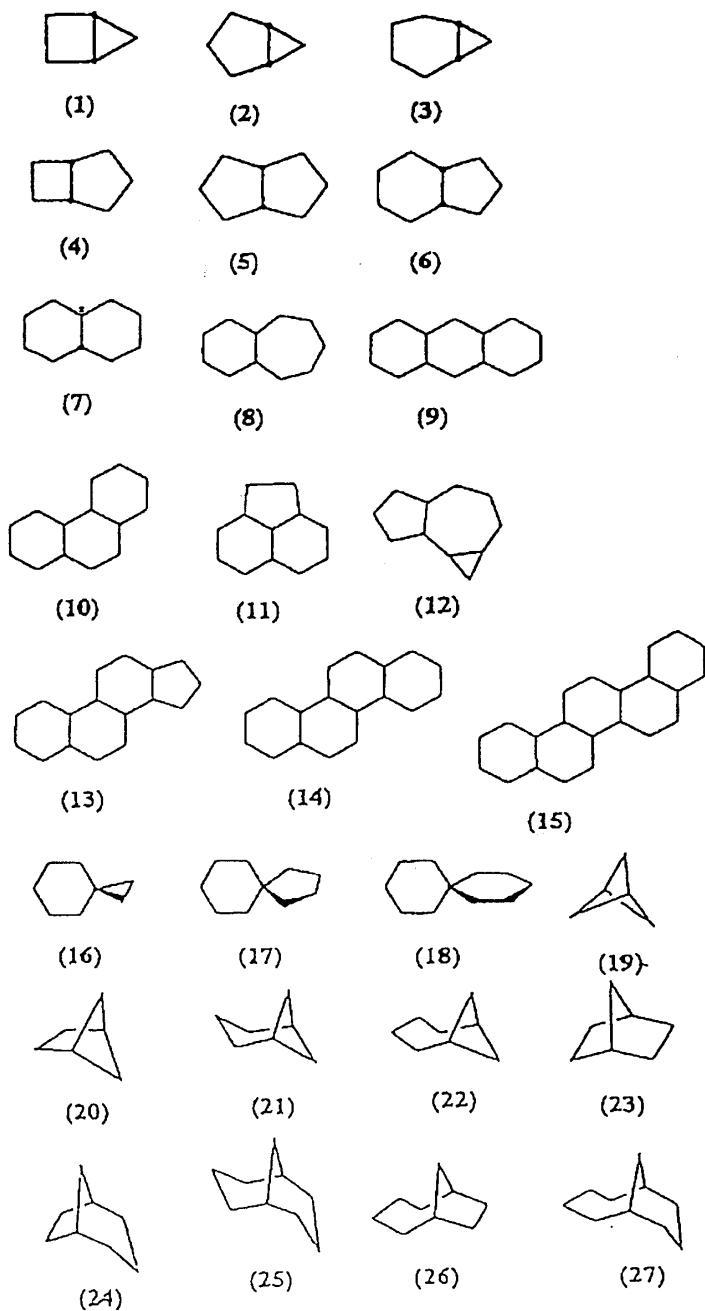
[0045] 식중, R_b , R_c 는 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기를 나타내고, 양자는 같거나 달라도 좋다. 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기에서 선택된다. 치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로겐원자, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~4개)를 열거할 수 있다. 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 열거할 수 있다. 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 열거할 수 있다. r은 1~10의 정수를 나타낸다.

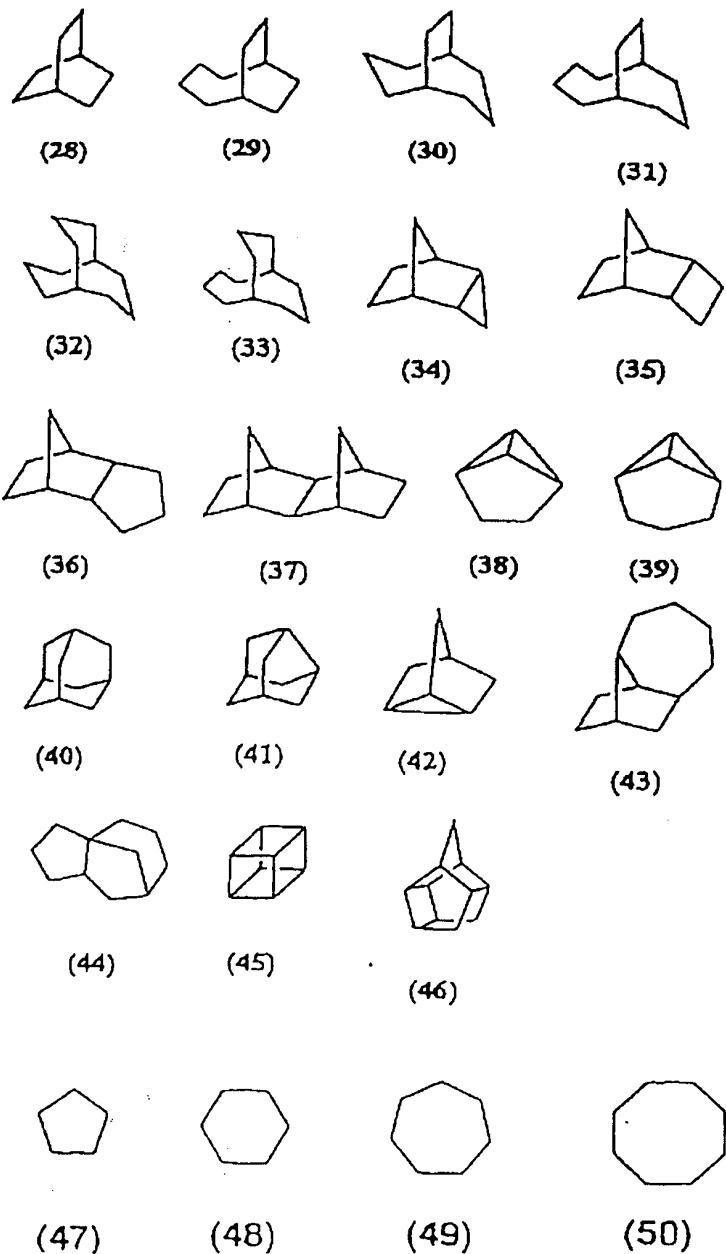
[0046] 일반식(pI)~(pV)에 있어서, R_{12} ~ R_{25} 에 있어서의 알킬기로는 치환 또는 미치환 중 어느 것이어도 좋고, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기로는, 예컨대 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등이 열거된다.

[0047] 또한, 상기 알킬기의 다른 치환기로는 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록시기, 카르복시기, 알콕시카보닐기, 니트로기 등을 열거할 수 있다.

[0048] R_{11} ~ R_{25} 에 있어서의 지환식 탄화수소기 또는 Z와 탄소원자가 형성하는 지환식 탄화수소기로는 단환식이어도 좋고 또는 다환식이어도 좋다. 구체적으로는, 탄소수 5개 이상의 모노시클로, 비시클로, 트리시클로, 테트라시클로 구조 등을 갖는 기를 열거할 수 있다. 그 탄소수는 6~30개가 바람직하고, 특히 탄소수 7~25개가 바람직하다. 이들 지환식 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0049] 이하에 지환식 탄화수소기 중 지환식 부위의 구조예를 나타낸다.





[0051]

본 발명에 있어서는 상기 지환식 부분의 바람직한 것으로는 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데칼린 잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기, 시클로도데카닐기를 열거할 수 있다. 보다 바람직하게는 아다만틸기, 데칼린 잔기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기, 시클로도데카닐기, 트리시클로데카닐기이다.

[0053]

이들 지환식 탄화수소기의 치환기로는 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기, 카르복시기, 알콕시카보닐기가 열거된다.

[0054]

알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기로 이루어진 군에서 선택된 치환기이다.

[0055]

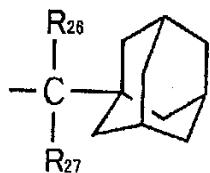
치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로겐원자, 알콕시기를 열거할 수 있다.

[0056]

상기 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로포록시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 열거할 수 있다.

[0057]

또한, 얻어진 프로파일을 주사형 전자현미경으로 관찰할 때의 프로파일 안정성(SEM 내성)이 양호한 점에서, 일반식(I)에 있어서 A가 단일결합이고, ALG가 하기에 표시되는 기인 반복단위가 특히 바람직하다.

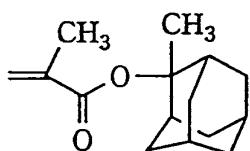


[0058]

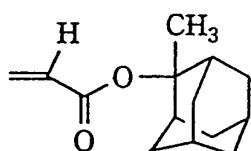
[0059] R_{26} 및 R_{27} 은 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 칙쇄상 또는 분기상 알킬기를 나타낸다.

[0060] 이하, 일반식(I)으로 표시되는 반복단위에 상당하는 모노머의 구체예를 나타낸다.

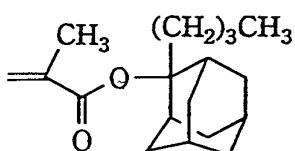
1



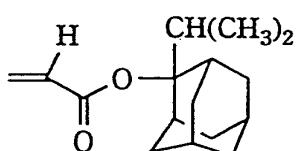
2



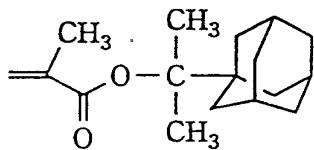
3



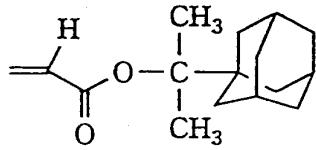
4



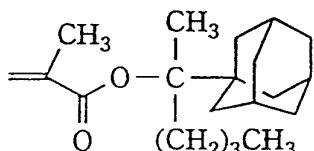
5



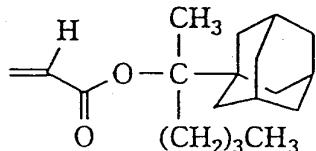
6



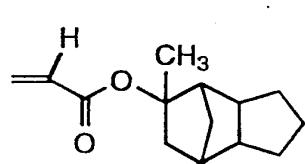
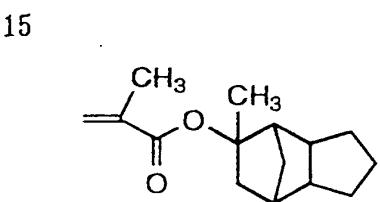
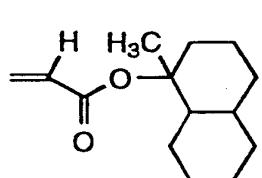
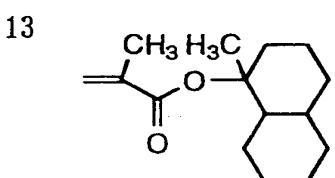
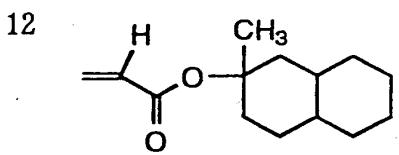
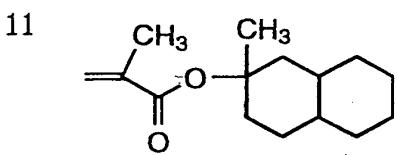
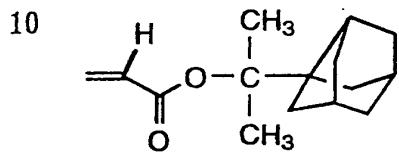
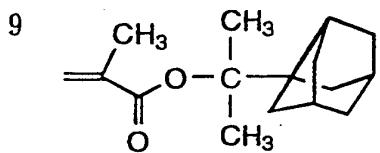
7



8

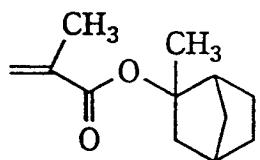


[0061]

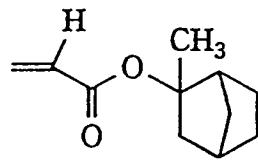


[0062]

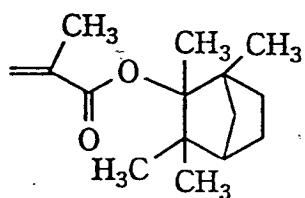
17



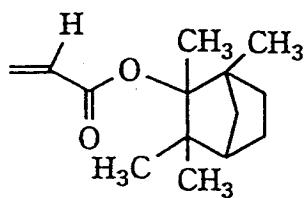
18



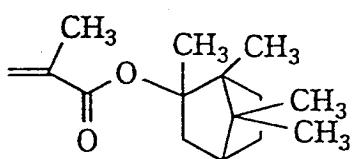
19



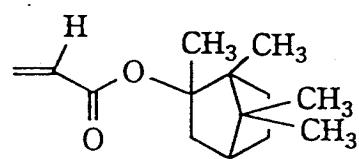
20



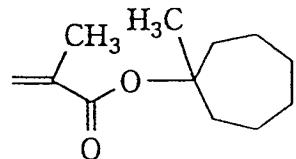
21



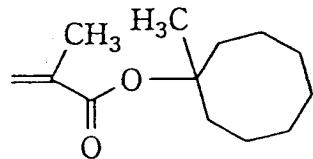
22



23

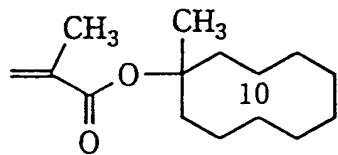


24

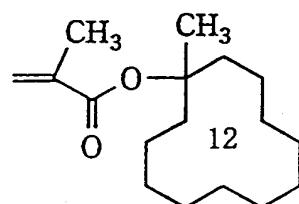


[0063]

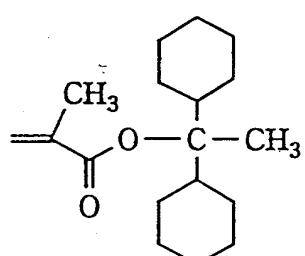
25



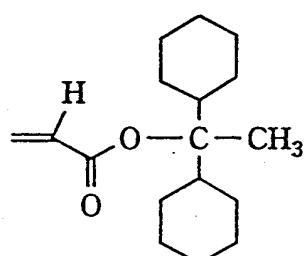
26



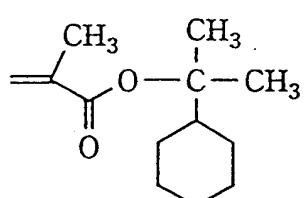
27



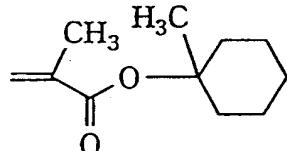
28



29

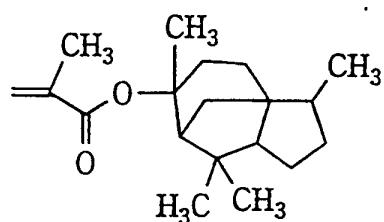


30

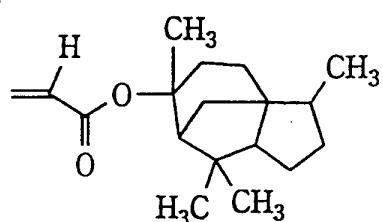


[0064]

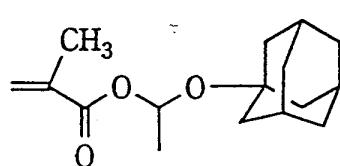
31



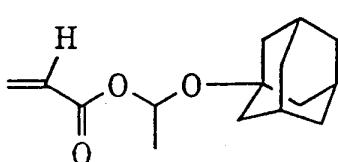
32



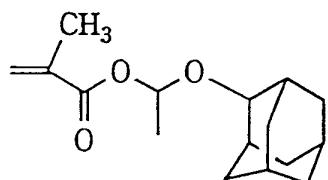
33



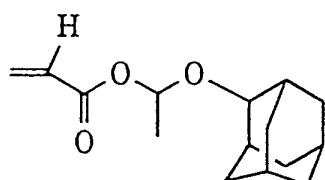
34



35

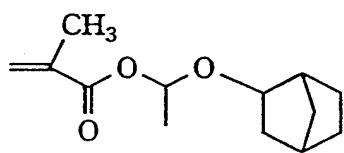


36

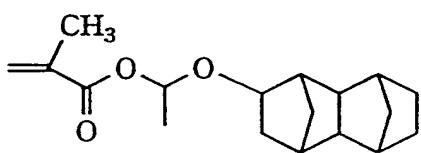


[0065]

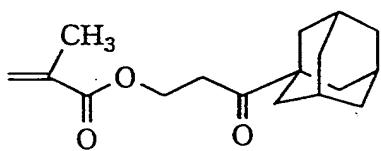
37



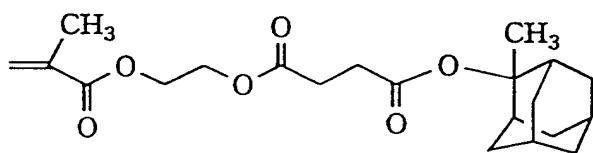
38



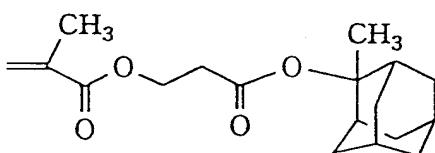
39



40

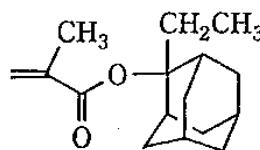


41

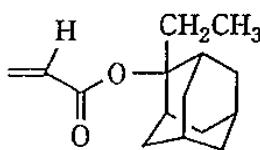


[0066]

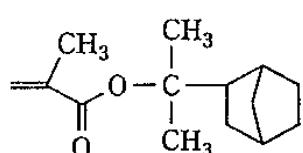
42



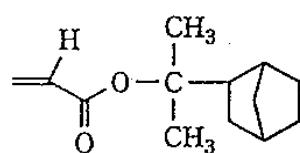
43



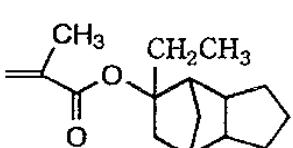
44



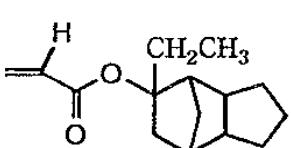
45



46



47



[0067]

[0068] 다음에, 수지(A2)에 대해서 설명한다.

[0069] 수지(A2)는 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성 기를 발생하는 일반식(II)으로 표시되는 반복단위를 갖는 산의 작용에 의해 알칼리 혼상액에 대한 용해속도가 증가하는 수지(산분해성 수지)이다.

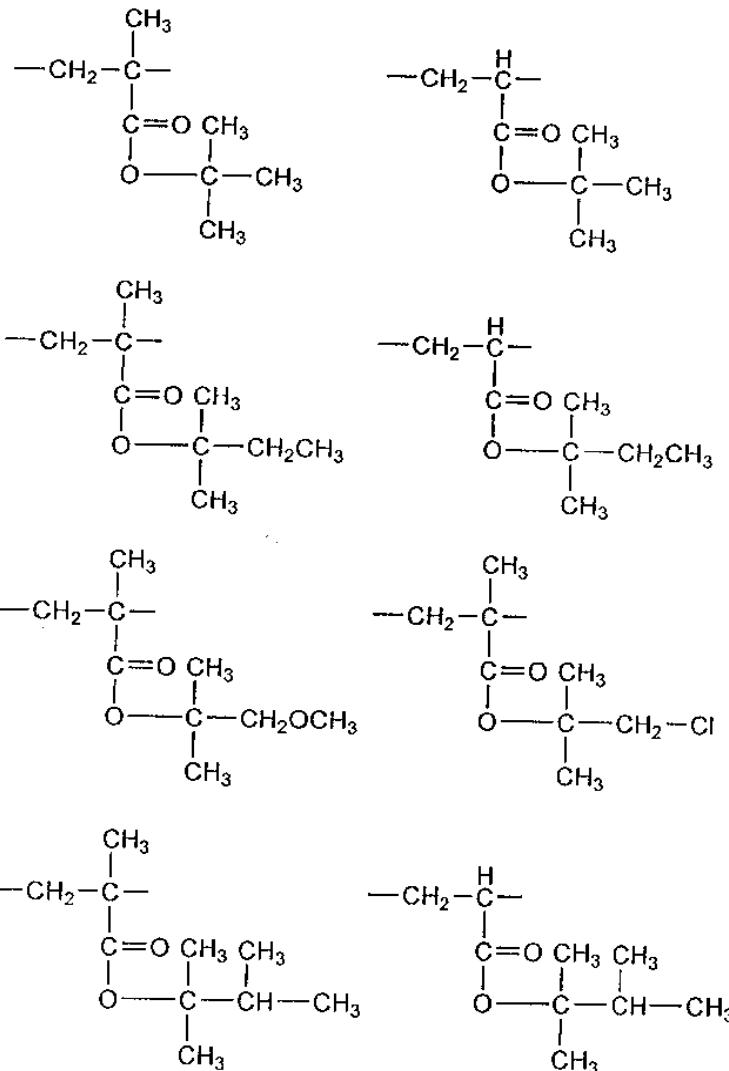
[0070]

일반식(II)에 있어서의 R 및 A는 각각 일반식(I)에 있어서의 R 및 A와 동일하다.

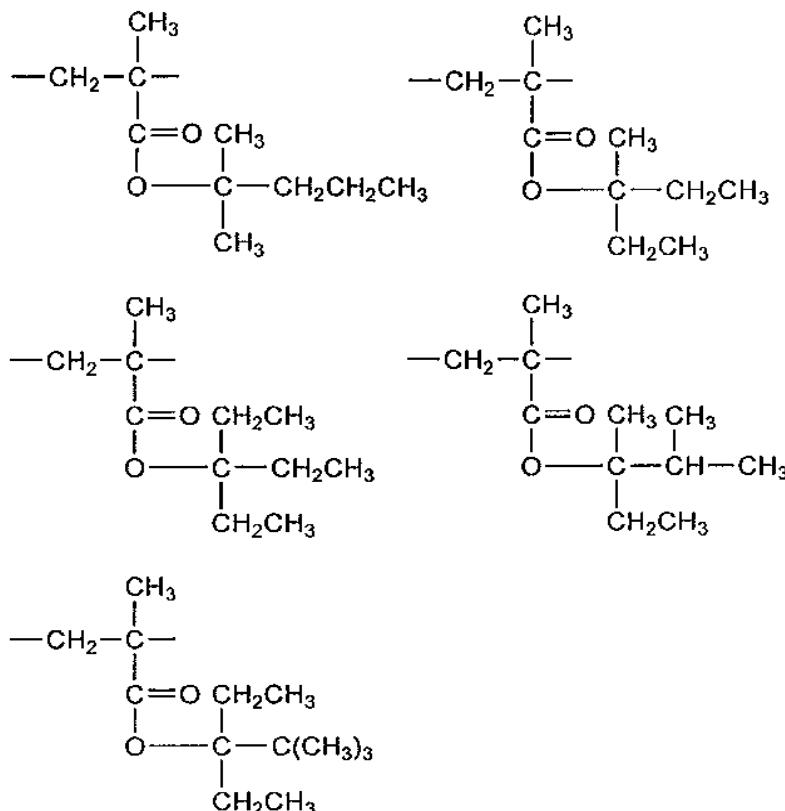
[0071] BLG는 쇄상 3급 알킬기를 나타낸다. 예컨대, $-\text{C}(\text{Ra})(\text{Rb})(\text{Rc})$ 로 표시된다. Ra, Rb 및 Rc는 각각 독립적으로 칙쇄상 또는 분기상 알킬기(일반적으로 탄소수 1~20개, 바람직하게는 1~10개, 더욱 바람직하게는 1~5개이고, 예컨대 메틸기, 에틸기, 칙쇄상 또는 분기상 프로필기, 칙쇄상 또는 분기상 부틸기, 칙쇄상 또는 분기상 펜틸기)를 나타낸다.

[0072] Ra, Rb 및 Rc로서의 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 바람직한 치환기로는 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~10개, 더욱 바람직하게는 1~5개)를 열거할 수 있다.

[0073] 이하에, 일반식(II)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 열거하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0074]



[0075]

수지(A1) 및 (A2)는 상기 필수 반복단위 이외의 반복단위를 함유할 수 있다. 이하, 상기 필수 반복단위 이외에 함유하는 것이 바람직한 반복단위에 대해서 설명한다.

[0077]

수지(A1) 및 (A2) 중 적어도 하나는 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 것이 노광마진, 고립라인의 디포커스 래티튜드(DOF) 확대, 소밀의준성 저감의 점에서 바람직하다.

[0078]

일반식(III) 중, R_{30} 은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0079]

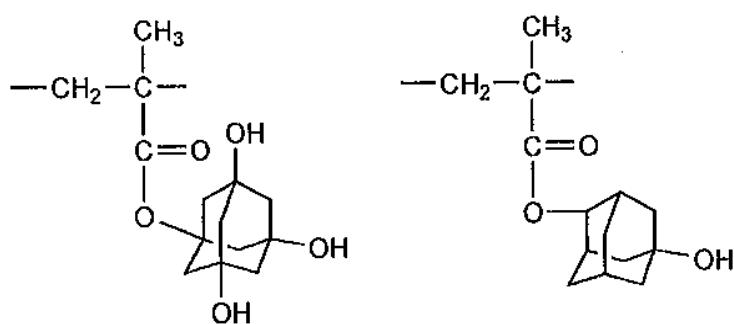
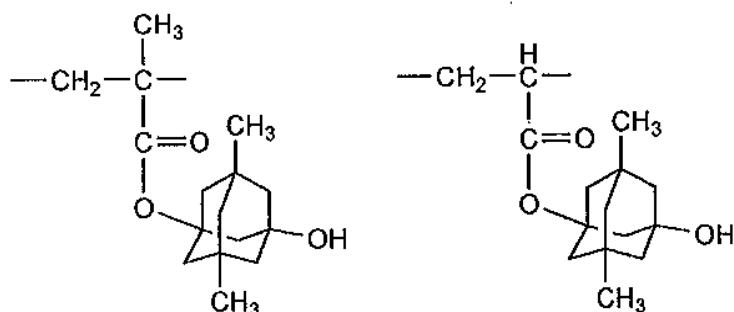
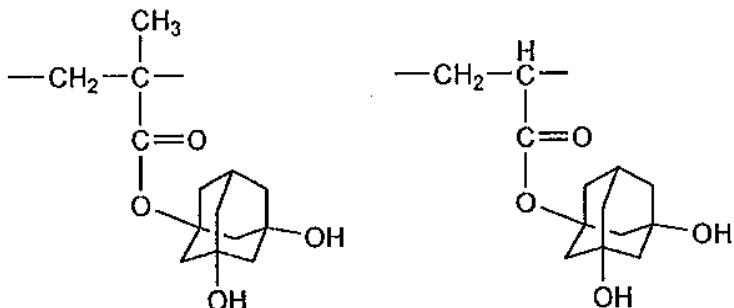
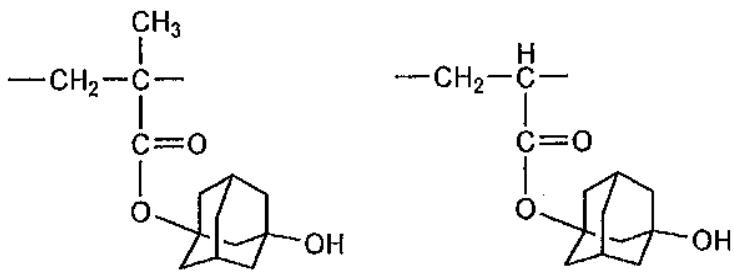
$R_{31} \sim R_{33}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 히드록시기 또는 알킬기를 나타내고, 단 1개 이상은 히드록시기를 나타낸다.

[0080]

일반식(III)으로 표시되는 반복단위에 있어서 $R_{31} \sim R_{33}$ 중 2개가 히드록시기인 것이 상기 점에서 특히 바람직하다.

[0081]

이하에, 일반식(III)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 열거하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0082]

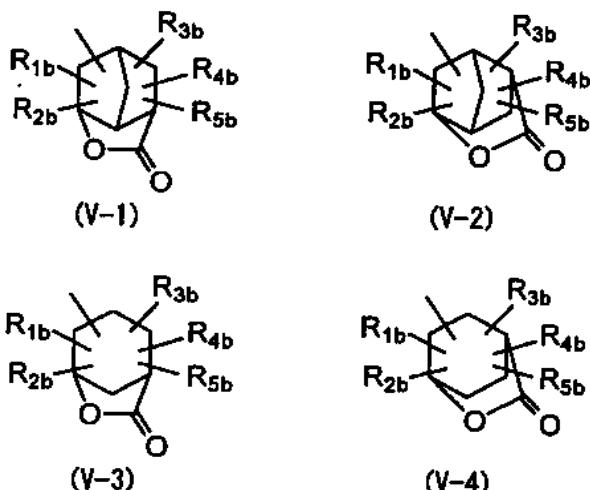
[0083] 또한, 수지(A1) 및 (A2) 중 적어도 하나는 패턴붕괴 및 소밀의존성을 더욱 저감시키는 점에서 지환 락톤구조를 갖는 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0084]

지환 락톤구조를 갖는 반복단위로는, 예컨대 시클로헥산락톤, 노르보르난락톤 또는 아다만탄락톤을 갖는 반복단위를 열거할 수 있다.

[0085]

예컨대, 시클로헥산락톤을 갖는 반복단위로는 하기 일반식(V-1) 및 (V-2)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위, 노르보르난락톤을 갖는 반복단위로는 하기 일반식(V-3) 및 (V-4)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위, 아다만탄락톤을 갖는 반복단위로는 하기 일반식(VI)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 열거할 수 있다.



[0086]

[0087] 일반식(V-1)~(V-4)에 있어서, R_{1b} ~ R_{5b} 는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다. R_{1b} ~ R_{5b} 중 2개는 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0088]

[0088] 일반식(V-1)~(V-4)에 있어서, R_{1b} ~ R_{5b} 에 있어서의 알킬기로는 직쇄상, 분기상 알킬기가 열거되고, 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0089]

[0089] 직쇄상, 분기상 알킬기로는 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기이다.

[0090]

[0090] R_{1b} ~ R_{5b} 에 있어서의 시클로알킬기로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 탄소수 3~8개의 것이 바람직하다.

[0091]

[0091] R_{1b} ~ R_{5b} 에 있어서의 알케닐기로는 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~6개의 것이 바람직하다.

[0092]

[0092] 또한, R_{1b} ~ R_{5b} 중 2개가 결합하여 형성하는 환으로는 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 시클로옥탄환 등의 3~8원환이 열거된다.

[0093]

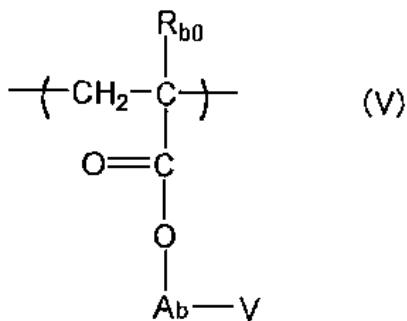
[0093] 또한, 일반식(V-1)~(V-4)에 있어서의 R_{1b} ~ R_{5b} 은 환형 골격을 구성하고 있는 탄소원자 중 어느 하나에 결합되어 있어도 좋다.

[0094]

[0094] 또한, 상기 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로는 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 탄소수 2~5개의 아실기, 탄소수 2~5개의 아실옥시기, 시아노기, 히드록시기, 카르복시기, 탄소수 2~5개의 알콕시카보닐기, 니트로기 등을 열거할 수 있다.

[0095]

[0095] 일반식(V-1)~(V-4)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로는 하기 일반식(V)으로 표시되는 반복단위 등을 열거할 수 있다.



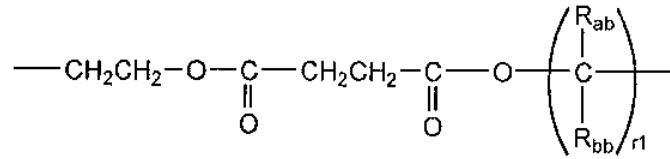
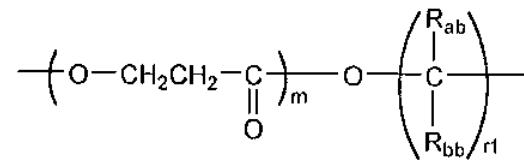
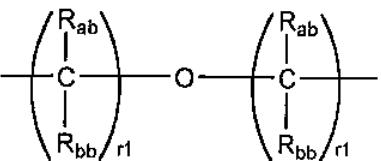
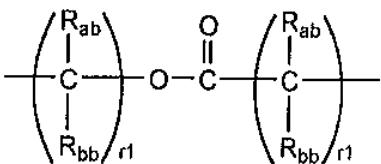
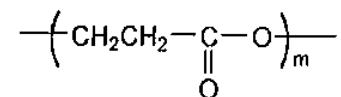
[0096]

[0097] 일반식(V) 중, R_{b0} 은 수소원자, 할로겐원자, 또는 탄소수 1~4개의 치환 또는 미치환의 알킬기를 나타낸다. R_{b0} 의 알킬기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로는 상기 일반식(V-1)~(V-4)에 있어서의 R_{1b} 로서의 알킬기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서 먼저 예시한 것이 열거된다.

[0098] R_{b0} 의 할로겐원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 열거할 수 있다. R_{b0} 은 수소원자가 바람직하다.

[0099] A_b 는 단일결합, 에테르기, 에스테르기, 카보닐기, 알킬렌기 또는 이들을 조합한 2가의 기를 나타낸다.

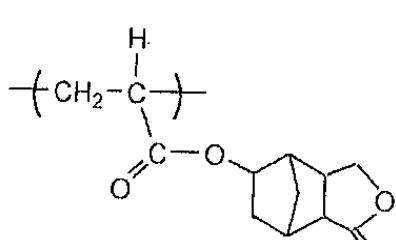
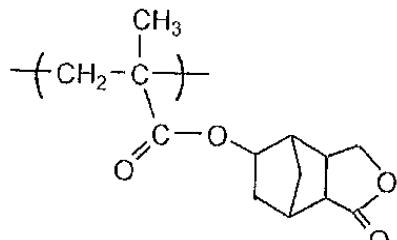
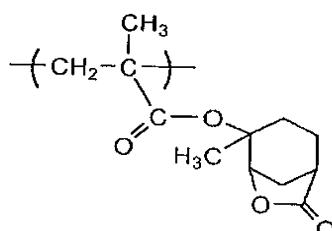
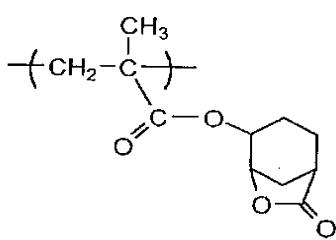
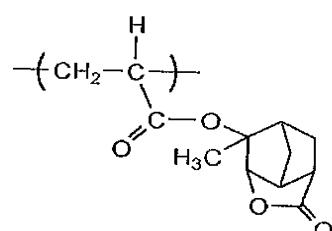
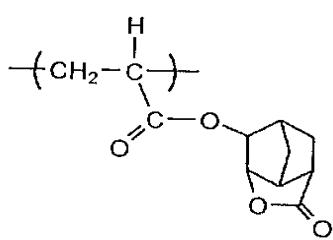
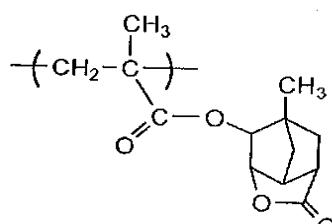
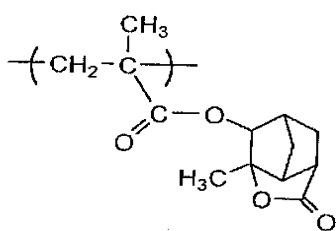
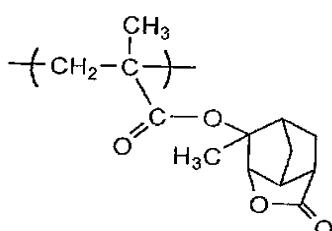
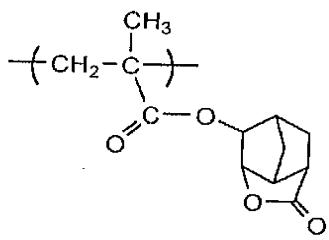
[0100] V는 일반식(V-1)~(V-4) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다. A_b 에 있어서 상기 조합한 2가의 기로는 예전대하기 식의 것이 열거된다.



[0101]

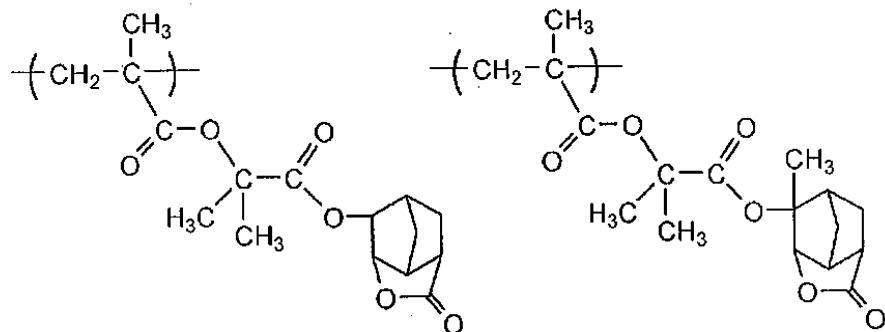
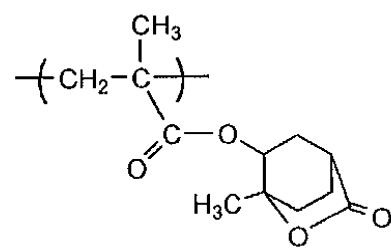
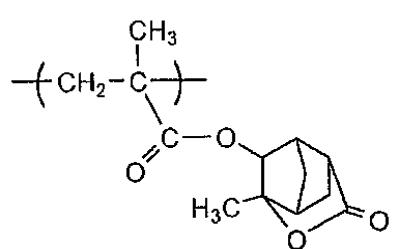
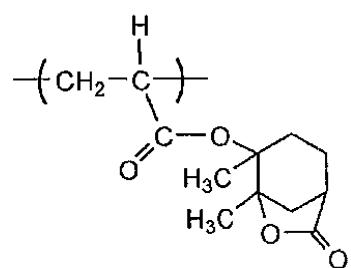
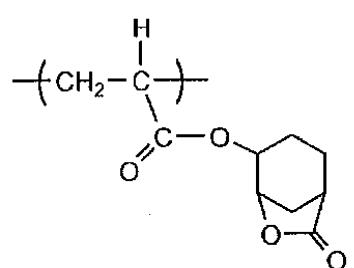
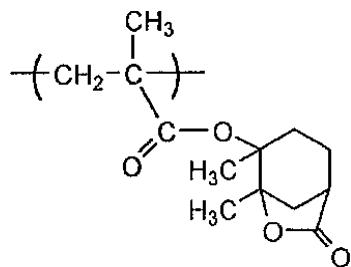
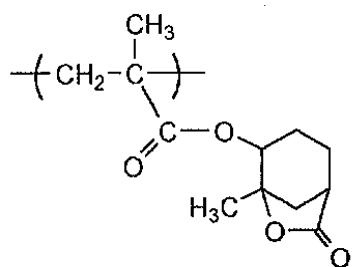
[0102] 상기 식에 있어서, R_{ab} , R_{bb} 는 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기를 나타내고, 양자는 같거나 달라도 좋다.

- [0103] 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기에서 선택된다. 치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로겐원자, 탄소수 1~4개의 알콕시기를 열거할 수 있다.
- [0104] 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 열거할 수 있다.
- [0105] 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 열거할 수 있다.
- [0106] r_1 은 1~10의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수를 나타낸다. m 은 1~3의 정수, 바람직하게는 1 또는 2를 나타낸다.
- [0107] 이하에, 일반식(V)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 열거하지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.

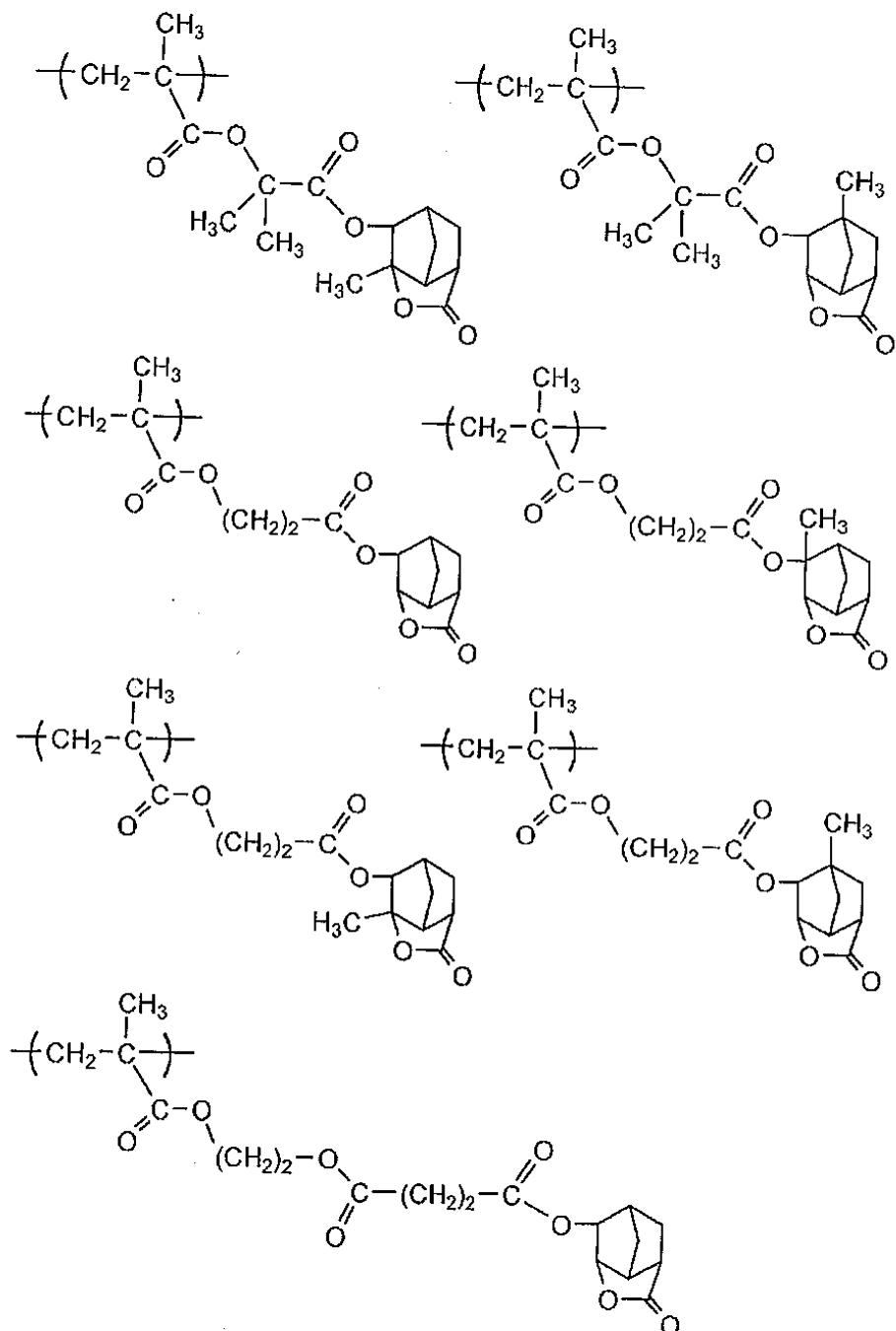


[0108]

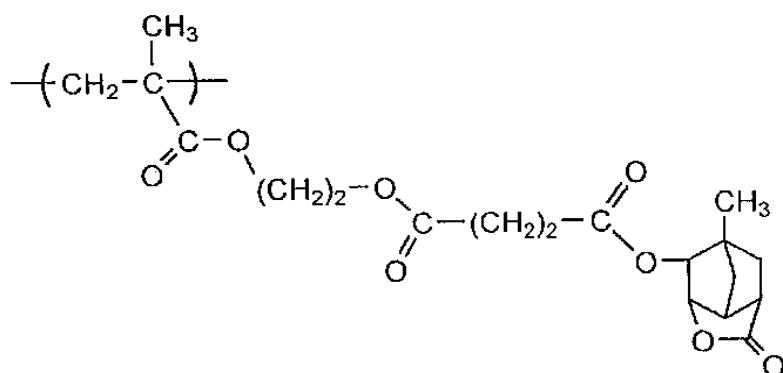
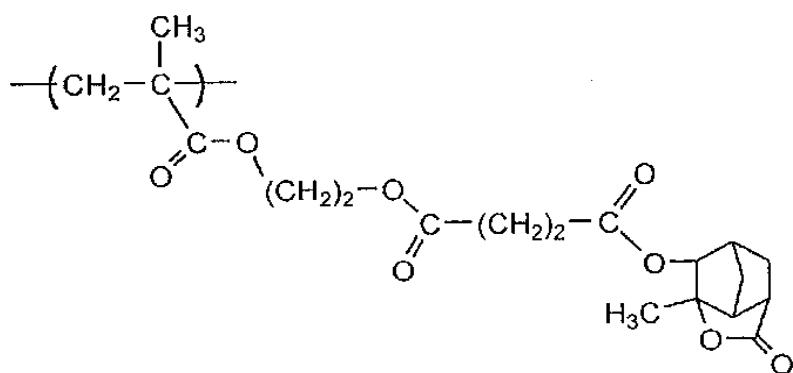
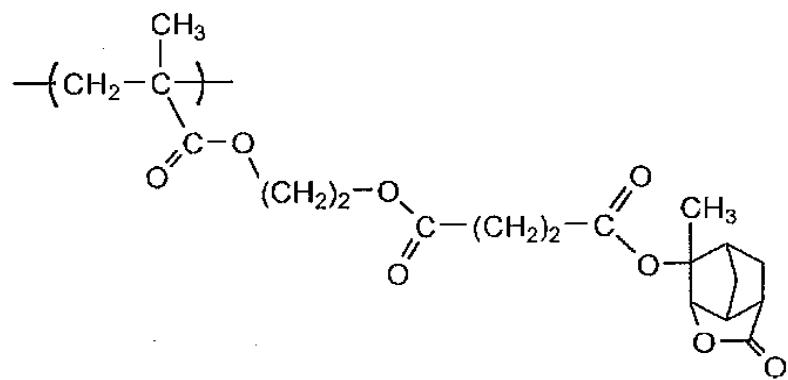
[0109]



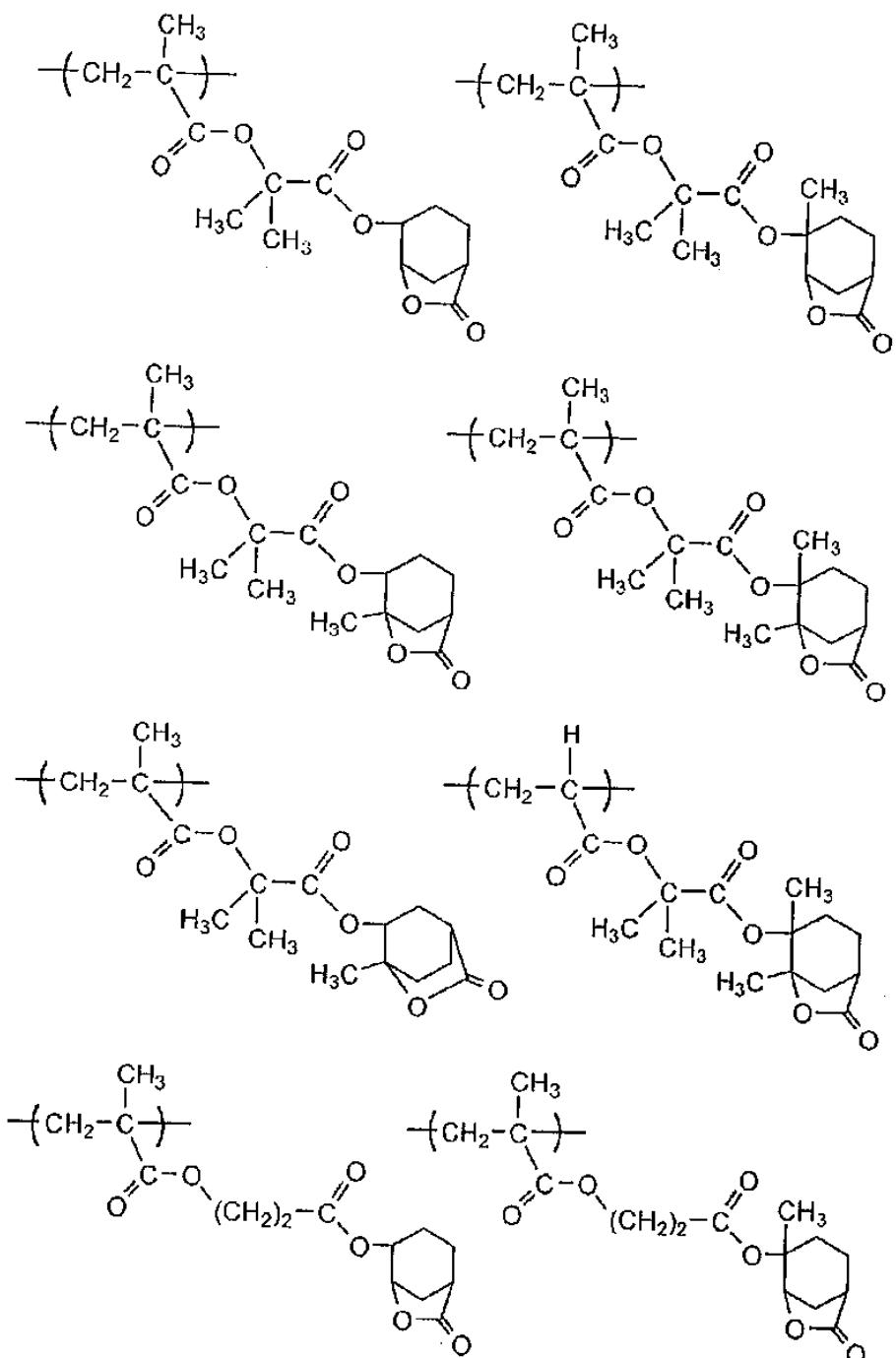
[0110]



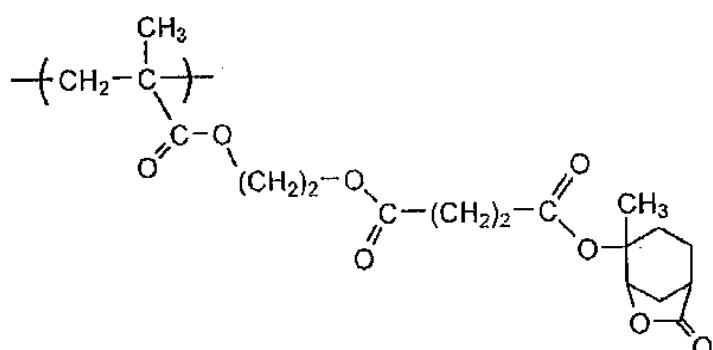
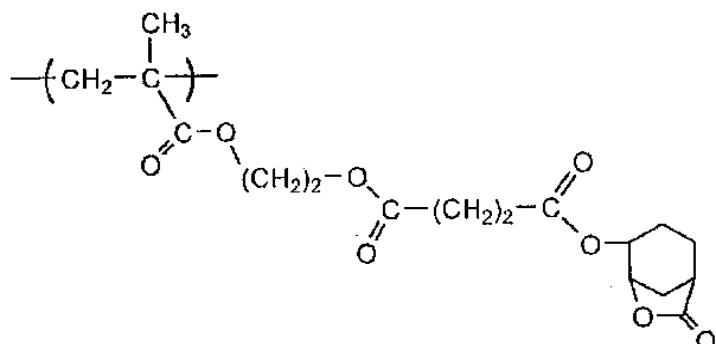
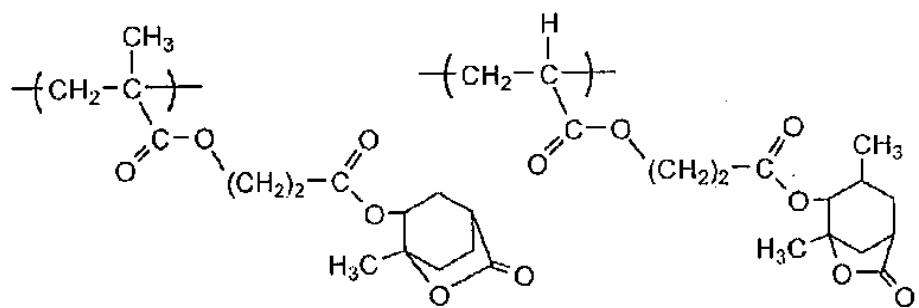
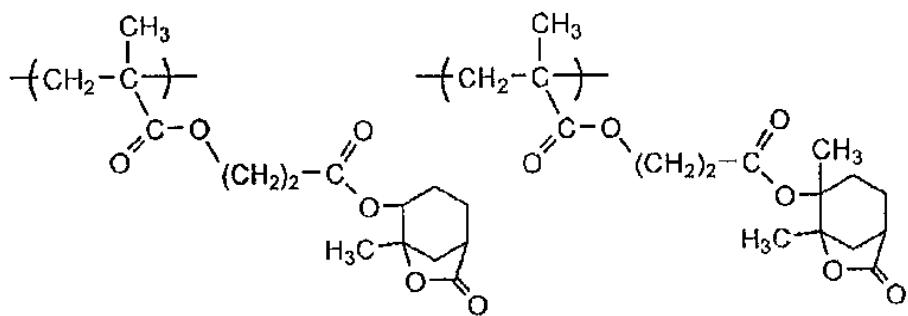
[0111]



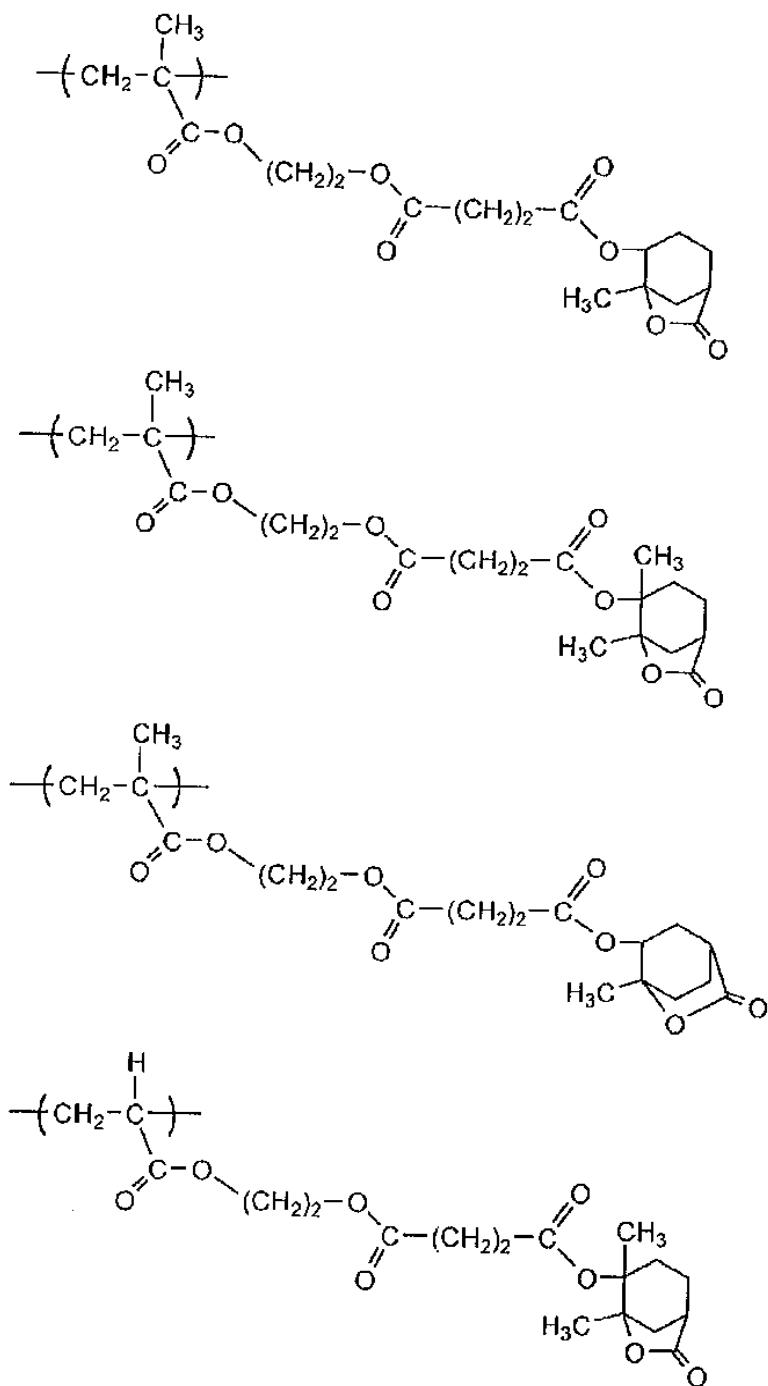
[0112]



[0113]

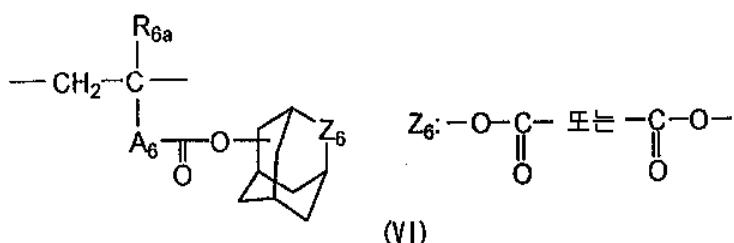


[0114]



[0115]

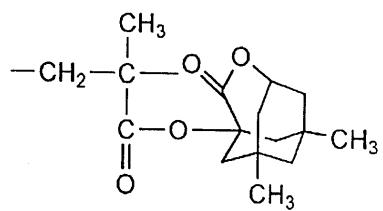
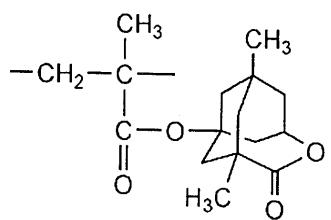
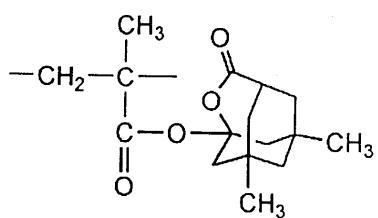
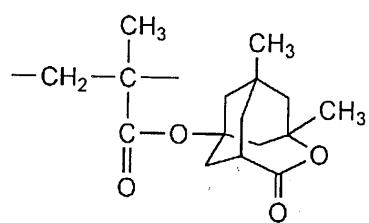
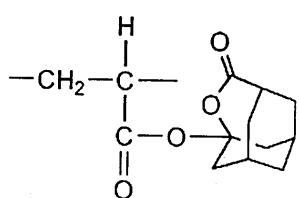
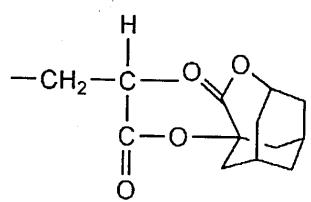
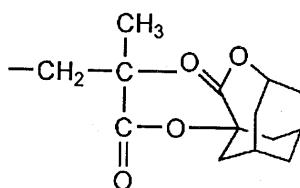
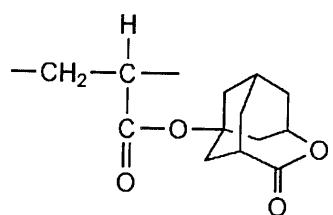
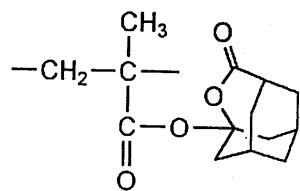
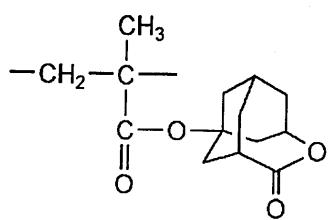
아다만탄락톤을 갖는 반복단위로는 하기 일반식(VI)으로 표시되는 반복단위를 열거할 수 있다.



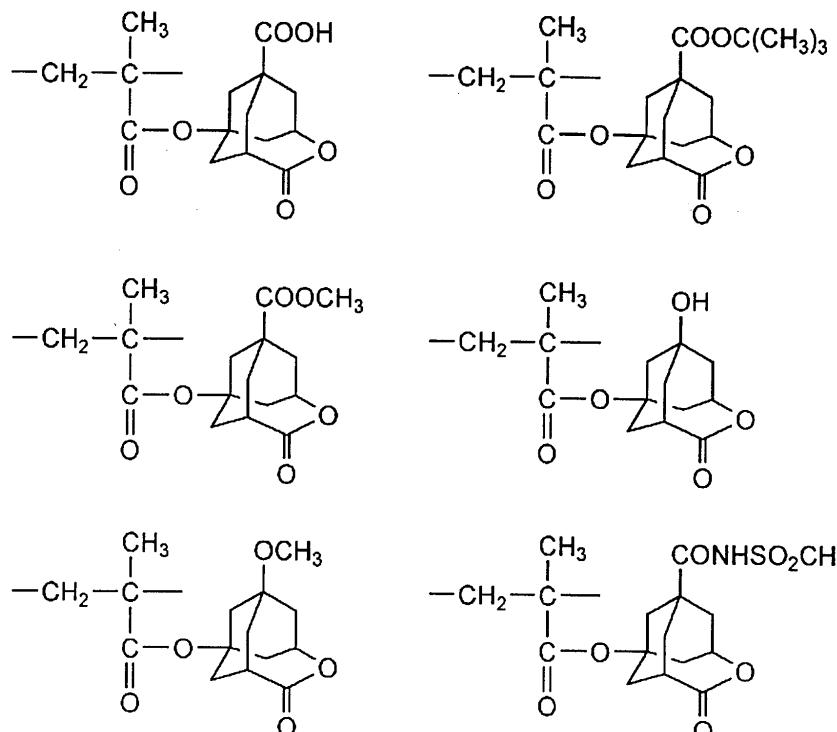
[0117]

일반식(VI)에 있어서, A₆는 단일결합, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카보닐기, 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타낸다.

- [0119] R_{6a} 는 수소원자, 탄소수 1~4개의 알킬기, 시아노기 또는 할로겐원자를 나타낸다.
- [0120] 일반식(VI)에 있어서, A_6 의 알킬렌기로는 하기 식으로 표시되는 기를 열거할 수 있다.
- [0121] $-[C(Rnf)(Rng)]r-$
- [0122] 상기 식중, Rnf , Rng 는 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기를 나타내고, 양자는 같거나 달라도 좋다. 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기에서 선택된다. 치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로겐원자, 알콕시기를 열거할 수 있다. 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 열거할 수 있다. 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 열거할 수 있다. r 은 1~10의 정수이다.
- [0123] 일반식(VI)에 있어서, A_6 의 시클로알킬렌기로는 탄소수 3~10개의 것이 열거되고, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 시클로옥틸렌기 등을 열거할 수 있다.
- [0124] Z_6 을 함유하는 유교식 치환식 환은 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로는, 예컨대 할로겐원자, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~4개), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 1~5개), 아실기(예컨대, 포르밀기, 벤조일기), 아실옥시기(예컨대, 프로필카보닐옥시기, 벤조일옥시기), 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개), 카르복시기, 히드록시기, 알킬су포닐술파모일기($-CONHSO_2CH_3$ 등)이 열거된다. 또한, 치환기로서의 알킬기는 히드록시기, 할로겐원자, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~4개) 등으로 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0125] 일반식(VI)에 있어서, A_6 에 결합되어 있는 에스테르기의 산소원자는 Z_6 을 함유하는 유교식 치환식 환구조를 구성하는 탄소원자의 어느 위치에 결합되어도 좋다.
- [0126] 이하에, 일반식(VI)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 열거하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

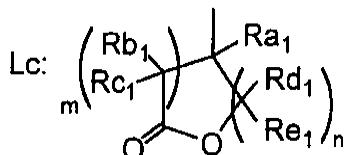
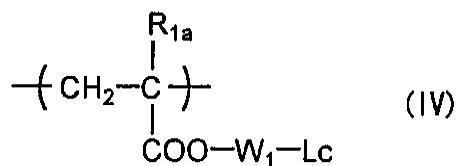


[0127]



[0128]

또한, 수지(A1) 및 (A2)는 하기 일반식(IV)으로 표시되는 락톤구조를 갖는 반복단위를 더 함유할 수 있다.



[0130]

일반식(IV) 중, R_{1a} 는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0131]

W_1 은 단일결합, 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카보닐기, 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타낸다.

[0132]

R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , R_{e1} 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다. m , n 은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타내고, $m+n$ 은 2 이상, 6 이하이다.

[0133]

R_{a1} ~ R_{e1} 의 탄소수 1~4개의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 열거할 수 있다.

[0134]

일반식(IV)에 있어서, W_1 의 알킬렌기로는 하기 식으로 표시되는 기를 열거할 수 있다.

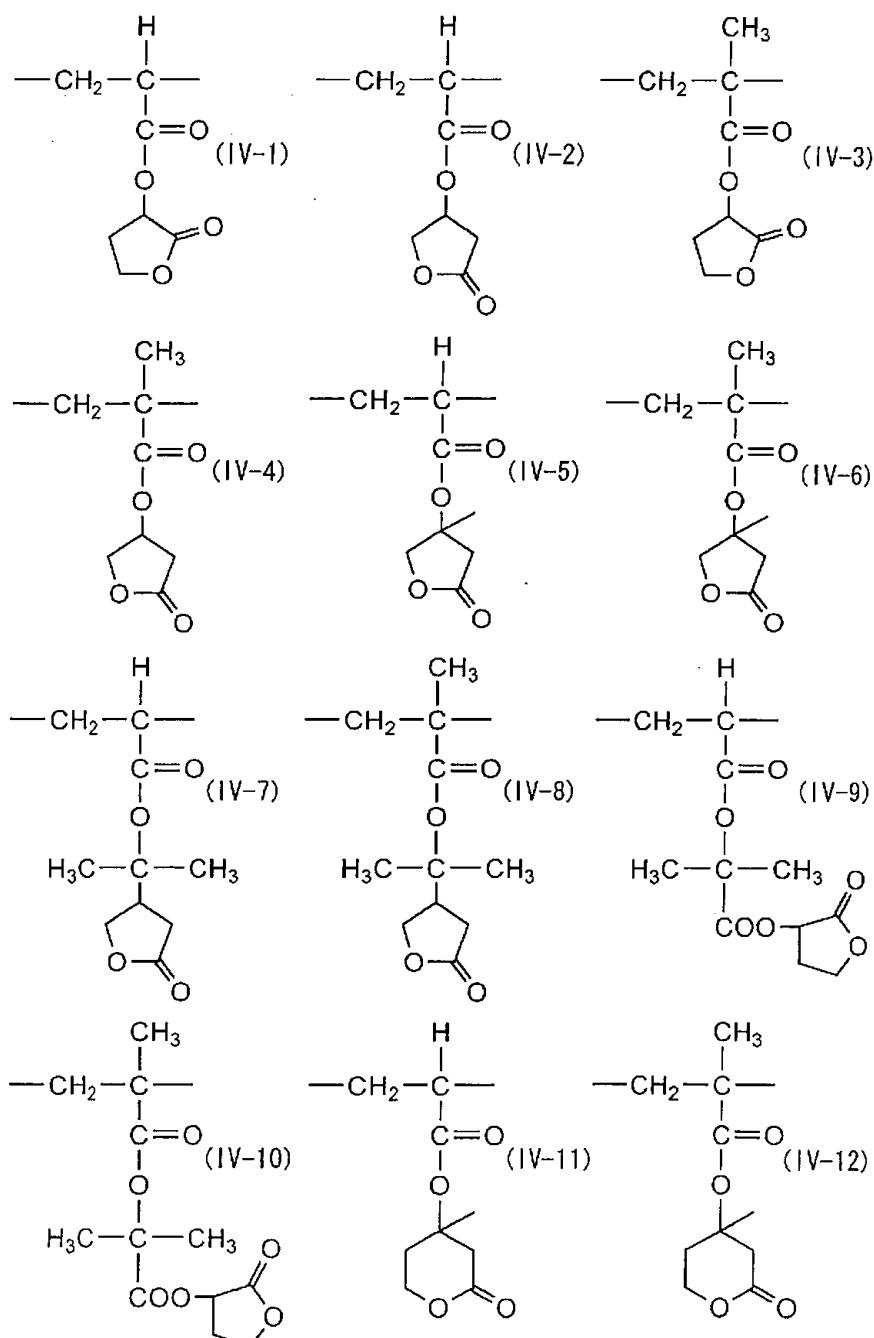
[0135]



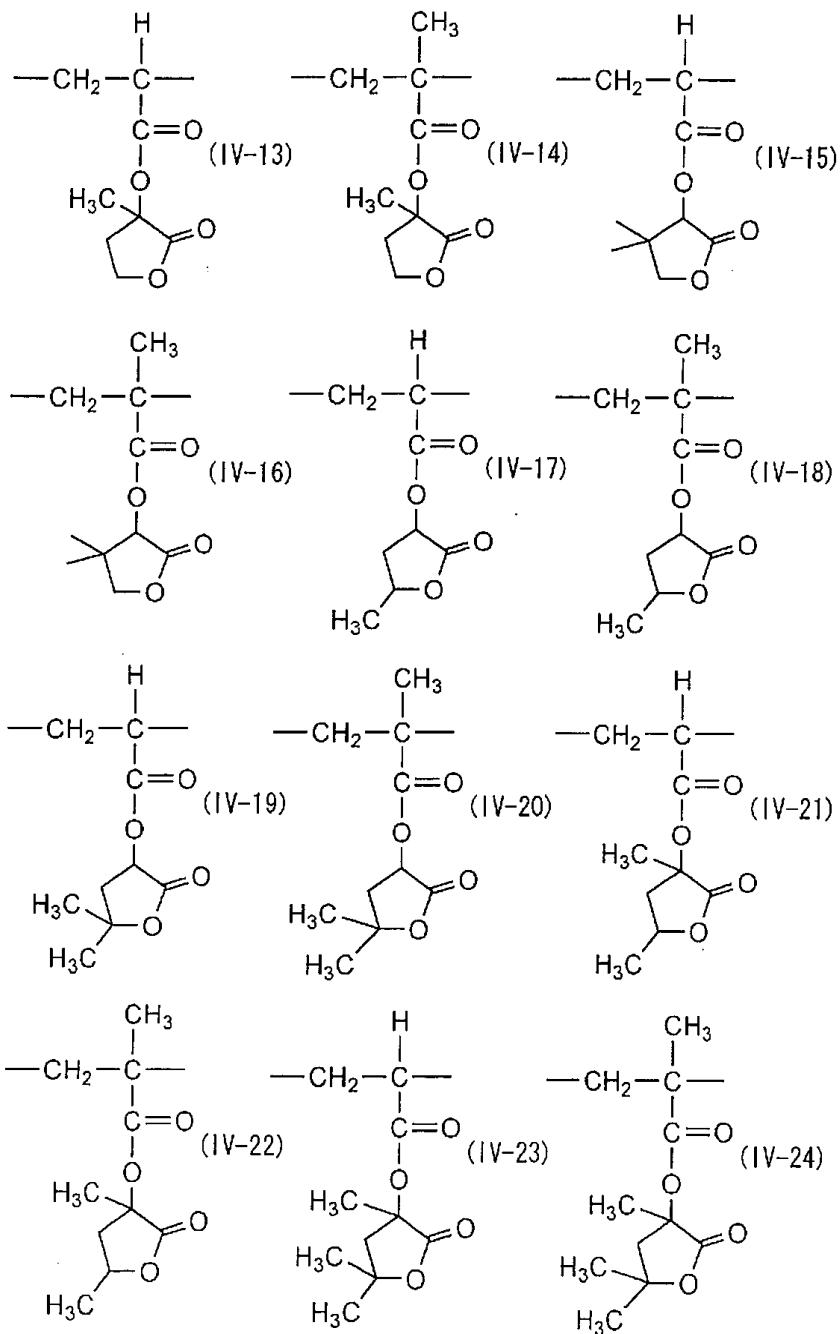
[0136]

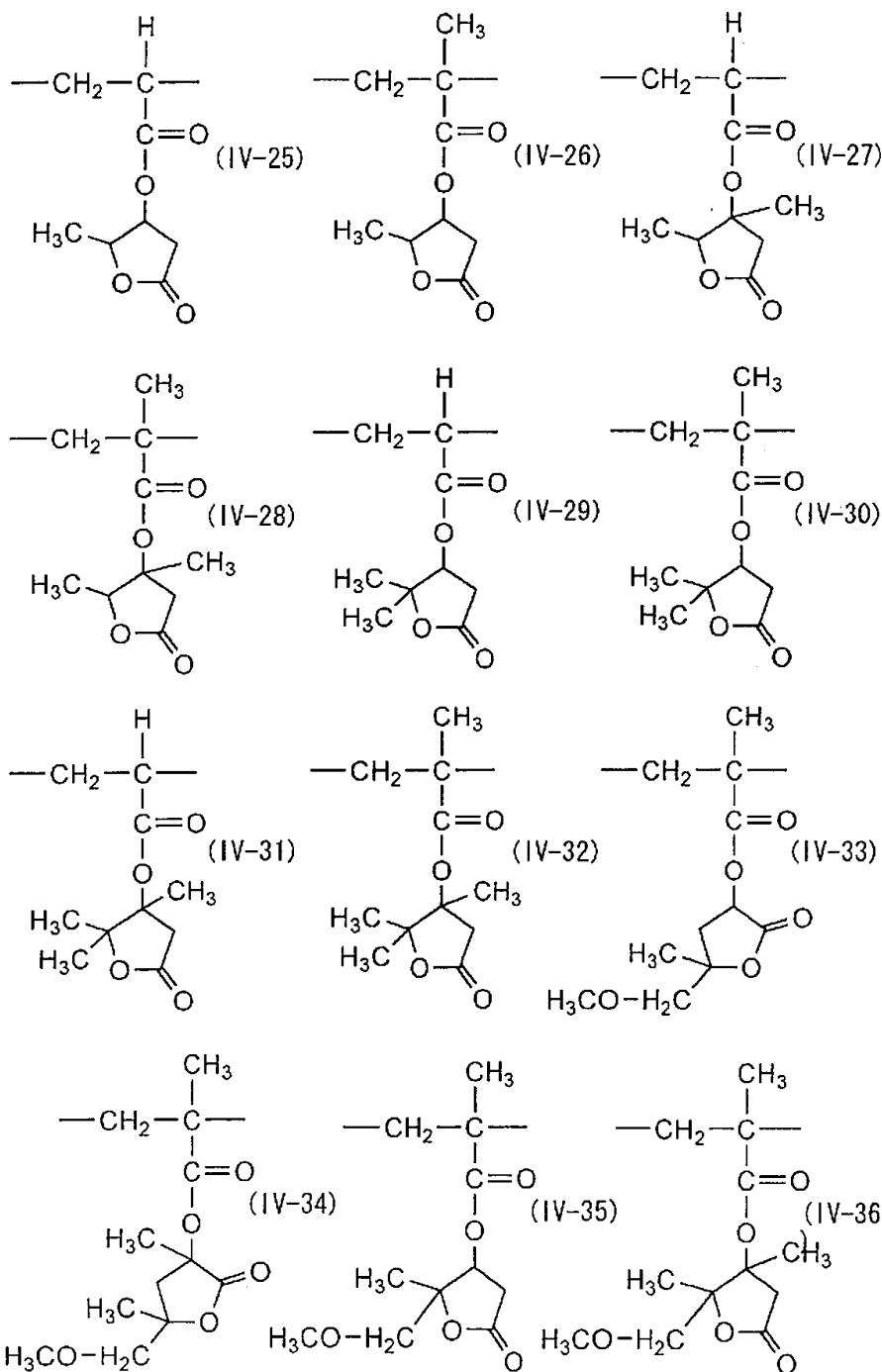
상기 식중, Rf , Rg 는 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기를 나타내고, 양자는 같거나 달라도 좋다.

- [0138] 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기에서 선택된다. 치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로겐원자, 알콕시기를 열거할 수 있다.
- [0139] 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 열거할 수 있다.
- [0140] 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 열거할 수 있다.
- [0141] r_1 은 1~10의 정수이다.
- [0142] 상기 알킬기에 있어서의 다른 치환기로는 카르복시기, 아실옥시기, 시아노기, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아세틸아미도기, 알콕시카보닐기, 아실기가 열거된다.
- [0143] 여기서, 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기 등의 저급 알킬기를 열거할 수 있다. 치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로겐원자, 알콕시기를 열거할 수 있다. 치환 알콕시기의 치환기로는 알콕시기 등을 열거할 수 있다. 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 열거할 수 있다. 아실옥시기로는 아세톡시기 등이 열거된다. 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 열거할 수 있다.
- [0144] 이하, 일반식(IV)으로 표시되는 반복단위에 상당하는 모노머의 구체예를 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0145]





[0147]

[0148] 또한, 수지(A1) 및 (A2)는 상기 반복단위 이외에, 드라이에칭 내성이나 표준현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일 및 레지스트의 일반적인 필요특성인 해상력, 내열성 및 감도 등을 조절할 목적으로 각종 반복단위를 함유할 수 있다.

[0149]

이와 같은 반복단위로는 하기 모노머에 상당하는 반복구조단위를 열거할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0150]

이것에 의해 산분해성 수지에 요구되는 성능, 특히

[0151]

(1) 도포용제에 대한 용해성,

[0152]

(2) 제막성(유리전이온도),

[0153]

(3) 알칼리 현상성,

- [0154] (4) 막감소(친수성, 소수성 또는 알칼리 가용성 기 선택),
- [0155] (5) 미노광부의 기판에 대한 밀착성,
- [0156] (6) 드라이에칭 내성
- [0157] 등의 미세조정이 가능하게 된다.
- [0158] 이와 같은 모노머로는, 예컨대 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류 등에서 선택되는 부가중합성 불포화 결합을 1개 갖는 화합물 등을 열거할 수 있다.
- [0159] 구체적으로는 이하의 모노머를 열거할 수 있다.
- [0160] 아크릴레이트류(바람직하게는 알칼기의 탄소수가 1~10개인 알킬 아크릴레이트):
- [0161] 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 클로로에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필 아크릴레이트, 5-히드록시펜틸 아크릴레이트, 트리메티콜프로판 모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨 모노아크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 테트라하드로푸르푸릴 아크릴레이트 등.
- [0162] 메타크릴레이트류(바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1~10개인 알킬메타크릴레이트):
- [0163] 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸 메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 트리메티콜프로판 모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨 모노메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 테트라하드로푸르푸릴 메타크릴레이트 등.
- [0164] 알릴 화합물:
- [0165] 알릴에스테르류(예컨대, 알릴아세테이트, 알릴카프로에이트, 알릴카프릴레이트, 알릴라우레이트, 알릴팔미테이트, 알릴스테아레이트, 알릴벤조에이트, 알릴아세토아세테이트, 알릴락테이트 등), 알릴옥시에탄올 등.
- [0166] 비닐에테르류:
- [0167] 알킬비닐에테르(예컨대, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 데실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로로에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 테트라하드로푸르푸릴비닐에테르) 등.
- [0168] 비닐에스테르류:
- [0169] 비닐부티레이트, 비닐이소부티레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐발레레이트, 비닐카프로에이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐디클로로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐아세토아세테이트, 비닐락테이트, 비닐- β -페닐부티레이트, 비닐시클로헥실카르복실레이트 등.
- [0170] 디알킬이타코네이트류:
- [0171] 디메틸이타코네이트, 디에틸이타코네이트, 디부틸이타코네이트 등.
- [0172] 디알킬푸마레이트류 또는 모노알킬푸마레이트류:
- [0173] 디부틸푸마레이트 등.
- [0174] 그 외에, 크로톤산, 이타콘산, 무수 말레산, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레이로니트릴 등.
- [0175] 그 외에도, 상기 각종 반복단위에 상당하는 모노머와 공중합할 수 있는 부가중합성 불포화 화합물이면 공중합되어 있어도 좋다.
- [0176] 수지에 있어서, 각 반복단위의 함유물비는 드라이에칭 내성이나 표준현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일 및 레지스트의 일반적인 필요성능인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절하기 위해서 적당히 설정된다.

- [0177] 수지(A1) 중, 일반식(I)으로 표시되는 반복단위의 함유율은 전체 반복단위 중 15~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 18~55몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.
- [0178] 수지(A1)에 있어서, 일반식(III)으로 표시되는 반복단위의 함유율은 각 수지의 전체 반복단위 중 5~50몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~45몰%, 더욱 바람직하게는 15~40몰%이다.
- [0179] 수지(A1)에 있어서, 지환 락톤구조를 갖는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위 중 5~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~55몰%, 더욱 바람직하게는 15~50몰%이다.
- [0180] 수지(A1)에 있어서, 하기 일반식(IV)으로 표시되는 측쇄에 락톤구조를 갖는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위 중 5~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~50몰%, 더욱 바람직하게는 15~45몰%이다.
- [0181] 수지(A2) 중, 일반식(II)으로 표시되는 반복단위의 함유율은 전체 반복단위 중 10~80몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~75몰%, 더욱 바람직하게는 20~70몰%이다.
- [0182] 수지(A2)에 있어서, 일반식(III)으로 표시되는 반복단위의 함유율은 각 수지의 전체 반복단위 중 2~40몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~35몰%, 더욱 바람직하게는 8~30몰%이다.
- [0183] 수지(A2)에 있어서, 지환 락톤구조를 갖는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위 중 10~50몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~45몰%, 더욱 바람직하게는 20~40몰%이다.
- [0184] 수지(A2)에 있어서, 하기 일반식(IV)으로 표시되는 측쇄에 락톤구조를 갖는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위 중 10~50몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~45몰%, 더욱 바람직하게는 20~40몰%이다.
- [0185] 본 발명의 조성물이 ArF 노광용인 경우, ArF광에 대한 투명성의 관점에서 수지는 방향족 기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0186] 본 발명에 사용되는 수지는 통상의 방법(예컨대 라디칼 중합)에 의해 합성될 수 있다. 예컨대, 일반적인 합성방법으로는 모노머종을 일괄적으로 또는 반응도중에 반응용기에 주입하고, 이것을 필요에 따라서 반응용매, 예컨대 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필에테르 등의 에테르류나, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 에틸아세테이트 등의 에스테르 용매, 또는 후술하는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 각종 모노머를 용해시킬 수 있는 용매에 용해시켜 균일하게 한 후, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 하에서 필요에 따라서 가열하고, 시판된 라디칼 개시제(아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 사용하여 중합을 개시한다. 소망에 따라 개시제를 추가 또는 분할하여 첨가하고, 반응종료 후, 용제에 투입하여 분체 또는 고형회수 등의 방법으로 소망의 폴리머를 회수한다. 반응농도는 20질량% 이상이고, 바람직하게는 30질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상이다. 반응온도는 10~150°C이고, 바람직하게는 30~120°C, 더욱 바람직하게는 50~100°C이다.
- [0187] 수지(A1) 및 (A2)의 중량평균분자량은 GPC법에 의한 폴리스티렌 환산치로서 3,000~100,000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4,000~50,000이고, 더욱 바람직하게는 5,000~30,000이다. 즉, 중량평균분자량은 내열성이나 드라이에칭 내성의 점에서 3,000 이상이 바람직하고, 현상성, 제막성의 점에서 100,000 이하가 바람직하다.
- [0188] 또한, 수지(A1) 및 (A2)의 분산도(M_w/M_n)는 1.3~4.0의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.4~3.8, 더욱 바람직하게는 1.5~3.5이다.
- [0189] 본 발명의 레지스트 조성물에 있어서, 수지(A1) 및 (A2)의 조성물 전체 중의 배합량은 전체 레지스트 고형분 중 40~99.99질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~99.97질량%이다.
- [0190] 수지(A1)과 수지(A2)의 첨가비율로는 수지(A1)/수지(A2)(질량비)로서 바람직하게는 95/5~40/60, 보다 바람직하게는 90/10~50/50, 더욱 바람직하게는 80/20~60/40이다.
- [0191] [2] (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(광산발생제)
- [0192] 본 발명에서 사용되는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(광산발생제)로는 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되는 공지된 빛(400~200nm의 자외선, 원자외선, 특히 바람직하게는 g선, h선, i선, KrF 엑시머 레이저광), ArF 엑시머 레이저광, 전자선, X선, 분자선 또는 이온빔 등의 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물 및 이들의 혼합물을 적당하게 선택하여 사용할 수 있다.
- [0193] 예컨대, 디아조늄염, 포스포늄염, 술포늄염, 요오드늄염, 이미도솔포네이트, 옥심솔포네이트, 디아조디솔폰, 디

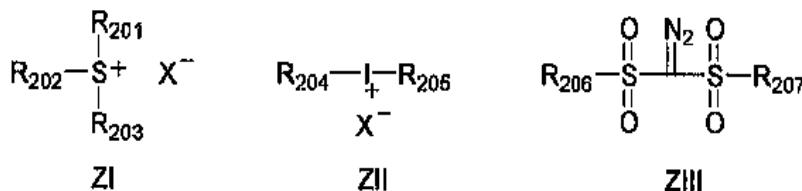
술폰, o-니트로벤질술포네이트를 열거할 수 있다.

[0194] 특히 바람직하게는 술포늄염이고, 트리아릴술포늄염, 펜아실술포늄염, 2-옥소알킬기를 갖는 술포늄염이 가장 바람직하다.

[0195] 또한, 이들 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 기 또는 화합물을 폴리머의 주체 또는 측체에 도입한 화합물, 예컨대 미국특허 제3,849,137호, 독일특허 제3,914,407호, 일본특허공개 소63-26653호, 동 소 55-164824호 공보, 동 소62-69263호 공보, 동 소63-146038호 공보, 동 소63-163452호 공보, 동 소62-153853호 공보 및 동 소63-146029호 공보에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

[0196] 또한, 미국특허 제3,779,778호, 유럽특허 제126,712호 등에 기재된 빛에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

[0197] 병용해도 좋은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물 중에서 특히 바람직한 화합물로서 하기 일반식(ZI), (ZII), (ZIII)으로 표시되는 화합물을 열거할 수 있다.



[0198]

[0199] 상기 일반식(ZI)에 있어서, R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 은 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.

[0200] X^- 는 비친핵성 음이온을 나타낸다.

[0201] X^- 의 비친핵성 음이온으로는, 예컨대 술폰산 음이온, 카르복실산 음이온, 비스(알킬술포닐)이미도 음이온, 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온 등을 열거할 수 있다.

[0202] 비친핵성 음이온이란, 친핵반응을 일으키는 능력이 극히 낮은 음이온으로, 분자내 친핵반응에 의한 경시분해를 억제할 수 있는 음이온이다. 이것에 의해 레지스트의 경시안정성이 향상된다.

[0203] 술폰산 음이온으로는, 예컨대 알킬술폰산 음이온, 아릴술폰산 음이온, 캠퍼술폰산 음이온 등이 열거된다.

[0204] 카르복실산 음이온으로는, 예컨대 알킬카르복실산 음이온, 아릴카르복실산 음이온, 아랄킬카르복실산 음이온 등이 열거된다.

[0205] 알킬술폰산 음이온에 있어서의 알킬기로는 바람직하게는 탄소수 1~30개의 알킬기, 예컨대 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, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 보로닐기 등을 열거할 수 있다.

[0206] 아릴술폰산 음이온에 있어서의 아릴기로는 바람직하게는 탄소수 6~14개의 아릴기, 예컨대 폐닐기, 톨릴기, 나프틸기 등을 열거할 수 있다.

[0207] 상기 알킬술폰산 음이온 및 아릴술폰산 음이온에 있어서의 알킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0208] 치환기로는, 예컨대 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기 등을 열거할 수 있다.

[0209] 할로겐원자로는, 예컨대 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 열거할 수 있다.

[0210] 알킬기로는, 예컨대 바람직하게는 탄소수 1~20개의 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기 등을 열거할 수 있다.

[0211] 알콕시기로는, 예컨대 바람직하게는 탄소수 1~5개의 알콕시기, 예컨대 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시

기 등을 열거할 수 있다.

[0212] 알킬티오기로는, 예컨대 바람직하게는 탄소수 1~20개의 알킬티오기, 예컨대 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 이소프로필티오기, n-부틸티오기, 이소부틸티오기, sec-부틸티오기, 펜틸티오기, 네오펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 노닐티오기, 테실티오기, 운데실티오기, 도데실티오기, 트리데실티오기, 테트라데실티오기, 펜타데실티오기, 헥사데실티오기, 옥타데실티오기, 노나데실티오기, 에이코실티오기 등을 열거할 수 있다. 또한, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기는 할로겐원자(바람직하게는 불소원자)로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0213] 알킬카르복실산 음이온에 있어서의 알킬기로는 알킬술폰산 음이온에 있어서의 알킬기와 동일한 것을 열거할 수 있다.

[0214] 아릴카르복실산 음이온에 있어서의 아릴기로는 아릴술폰산 음이온에 있어서의 아릴기와 동일한 것을 열거할 수 있다.

[0215] 아랄킬카르복실산 음이온에 있어서의 아랄킬기로는 바람직하게는 탄소수 6~12개의 아랄킬기, 예컨대 벤질기, 폐네틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기 등을 열거할 수 있다.

[0216] 상기 알킬카르복실산 음이온, 아릴카르복실산 음이온 및 아랄킬카르복실산 음이온에 있어서의 아랄킬기, 아릴기 및 아랄킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로는, 예컨대 아릴술폰산 음이온에서와 동일한 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기 등을 열거할 수 있다.

[0217] 비스(알킬술포닐)이미도 음이온, 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온에 있어서의 알킬기는 탄소수 1~5개의 알킬기가 바람직하고, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기 등을 열거할 수 있다. 이들 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로는, 예컨대 할로겐원자, 알콕시기, 알킬티오기 등을 열거할 수 있다.

[0218] 그외 비친핵성 음이온으로는, 예컨대 불소화인, 불소화붕소, 불소화안티몬 등을 열거할 수 있다.

[0219] X^- 의 비친핵성 음이온으로는 술폰산의 α -위치가 불소원자로 치환된 알칸술폰산 음이온, 불소원자 또는 불소원자를 가진 기로 치환된 아릴술폰산 음이온, 알킬기가 불소원자로 치환된 비스(알킬술포닐)이미도 음이온 및 알킬기가 불소원자로 치환된 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온이 바람직하고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8개의 퍼플루오로알칸술폰산 음이온, 가장 바람직하게는 노나플루오로부탄술폰산 음이온, 퍼플루오로옥탄술폰산 음이온이다.

[0220] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 으로서의 유기기의 탄소수는 일반적으로 1~30개, 바람직하게는 1~20개이다.

[0221] 또한, R_{201} ~ R_{203} 중 2개가 결합하여 환구조를 형성해도 좋고, 환내에 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미도결합, 카보닐기를 함유하고 있어도 좋다.

[0222] R_{201} ~ R_{203} 중 2개가 결합하여 형성하는 기로는 알킬렌기(예컨대, 부틸렌기, 펜틸렌기)를 열거할 수 있다.

[0223] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 으로서의 유기기의 구체예로는 후술하는 화합물(Z1-1), (Z1-2), (Z1-3)에 있어서의 대응하는 기를 열거할 수 있다.

[0224] 또한, 일반식(ZI)으로 표시되는 구조를 복수개 가진 화합물이어도 좋다. 예컨대, 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 결합된 구조를 갖는 화합물이어도 좋다.

[0225] 더욱 바람직한 (ZI)성분으로서, 이하에 설명하는 화합물(Z1-1), (Z1-2) 및 (Z1-3)을 열거할 수 있다.

[0226] 화합물(Z1-1)은 상기 일반식(ZI)의 각 R_{201} ~ R_{203} 이 아릴기인 트리아릴술포늄 화합물, 즉 트리아릴술포늄을 양이온으로 하는 화합물이다.

[0227] 트리아릴술포늄 양이온의 아릴기로는 폐닐기, 나프틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 폐닐기이다. 트리아릴술포늄 양이온이 갖는 3개의 아릴기는 같거나 달라도 좋다.

[0228] 각 아릴기는 알킬기(예컨대, 탄소수 1~15개), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~15개), 할로겐원자, 히드록시기, 폐닐티오기를 치환기로서 갖고 있어도 좋다. 바람직한 치환기로는 탄소수 1~12개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬

기, 탄소수 1~12개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~4개의 알킬기, 탄소수 1~4개의 알콕시기이다. 치환기는 3개의 아릴기 중 어느 하나에 치환되어 있어도 좋고, 3개 모두에 치환되어 있어도 좋다. 또한, 치환기는 아릴기의 p-위치에 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0229] 다음에, 화합물(Z1-2)에 대해서 설명한다.

[0230] 화합물(Z1-2)은 식(ZI)에 있어서의 $R_{201} \sim R_{203}$ 가 각각 독립적으로 방향환을 함유하지 않은 유기기를 나타내는 경우의 화합물이다. 여기서, 방향환이란 헤테로 원자를 함유하는 방향족 환도 포함한 것이다.

[0231] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 방향환을 함유하지 않은 유기기는 일반적으로 탄소수 1~30개, 바람직하게는 1~20개이다.

[0232] $R_{201} \sim R_{203}$ 은 각각 독립적으로 바람직하게는 알킬기, 2-옥소알킬기, 알콕시카보닐메틸기, 알릴기, 비닐기이고, 더 옥 바람직하게는 직쇄상, 분기상, 환상 2-옥소알킬기, 알콕시카보닐메틸기, 가장 바람직하게는 직쇄상, 분기상 2-옥소알킬기이다.

[0233] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기), 탄소수 3~10개의 환상 알킬기(예컨대, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기)를 열거할 수 있다.

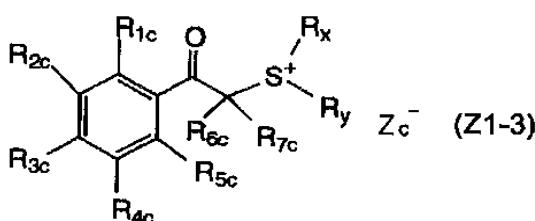
[0234] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 2-옥소알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 상기 알킬기의 2-위치에 $>C=O$ 를 갖는 기를 열거할 수 있다.

[0235] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 알콕시카보닐메틸기에 있어서의 알콕시기로는 바람직하게는 탄소수 1~5개의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로포시기, 부톡시기, 펜톡시기)를 열거할 수 있다.

[0236] $R_{201} \sim R_{203}$ 은 할로겐원자, 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~5개), 히드록시기, 시아노기, 니트로기로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0237] $R_{201} \sim R_{203}$ 중 2개가 결합하여 환구조를 형성해도 좋고, 환내에 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미도결합, 카보닐기를 함유하고 있어도 좋다. $R_{201} \sim R_{203}$ 중 2개가 결합하여 형성하는 기로는 알킬렌기(예컨대, 부틸렌기, 펜틸렌기)를 열거할 수 있다.

[0238] 화합물(Z1-3)이란 이하의 일반식(Z1-3)으로 표시되는 화합물로, 펜아실술포늄염 구조를 갖는 화합물이다.



[0239]

[0240] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타낸다.

[0241] R_{6c} 및 R_{7c} 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0242] R_x 및 R_y 는 각각 독립적으로 알킬기, 2-옥소알킬기, 알콕시카보닐메틸기, 알릴기 또는 비닐기를 나타낸다.

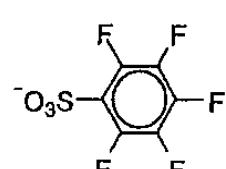
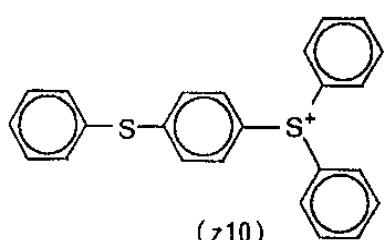
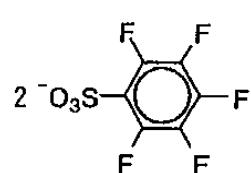
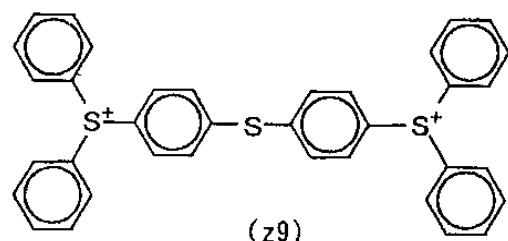
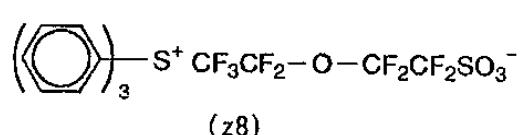
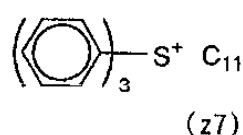
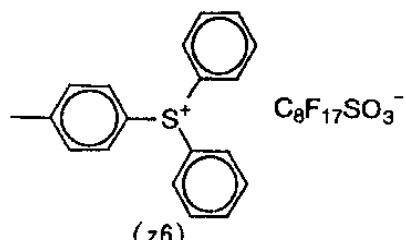
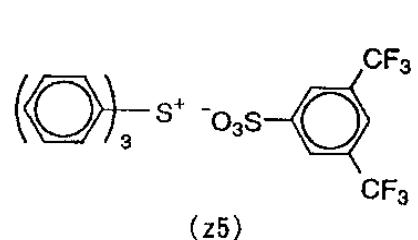
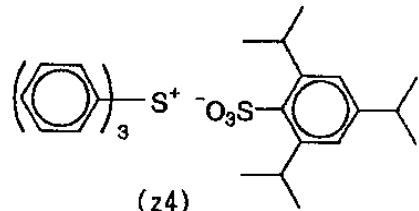
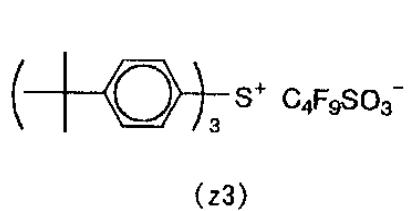
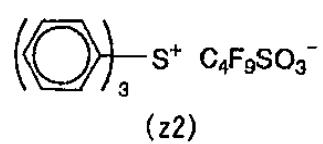
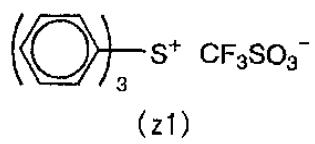
[0243] $R_{1c} \sim R_{7c}$ 중 2개 이상, 및 R_x 와 R_y 는 각각 결합하여 환구조를 형성해도 좋고, 이 환구조는 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미도결합을 함유하고 있어도 좋다.

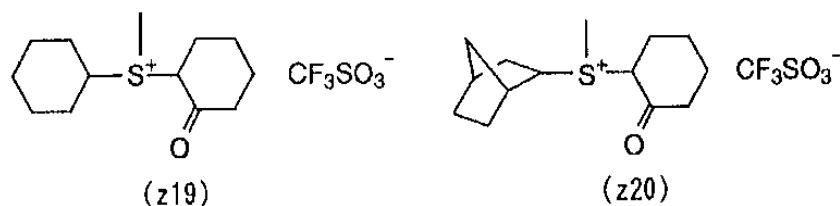
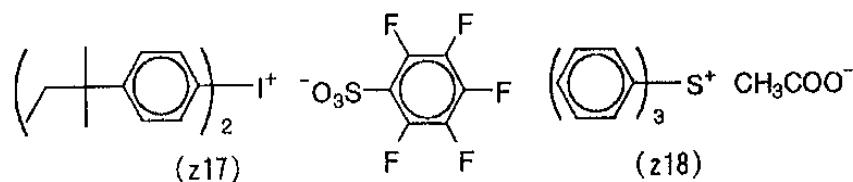
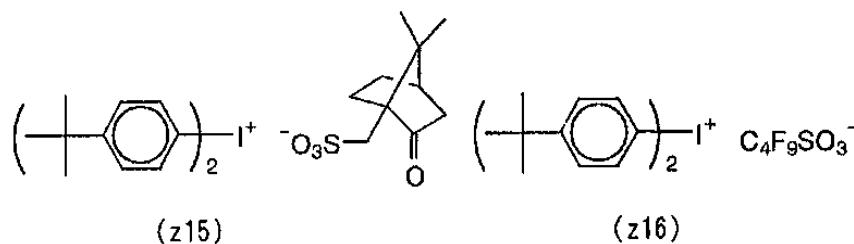
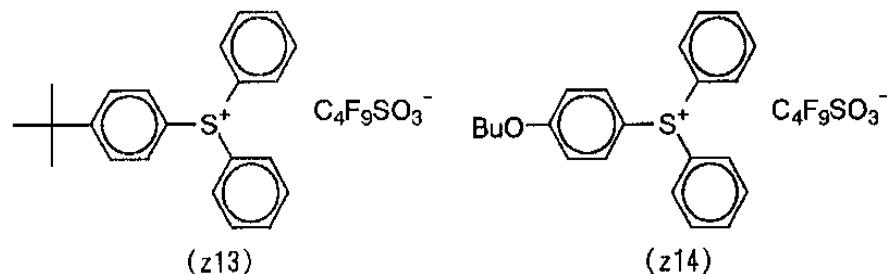
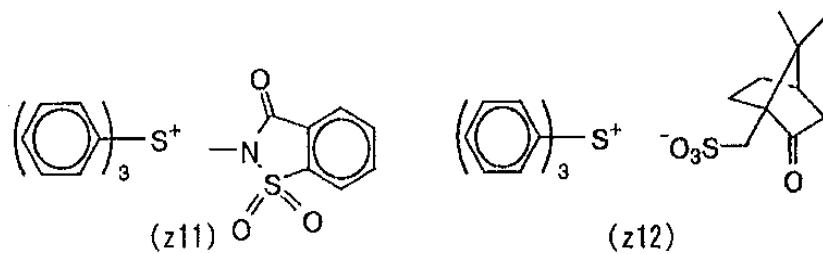
[0244] Z_c^- 는 비친핵성 음이온을 나타내고, 일반식(ZI) 또는 (ZII)에 있어서의 X^- 의 비친핵성 음이온과 동일한 것을 열거할 수 있다.

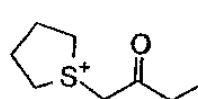
[0245] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기는 직쇄상, 분쇄상, 환상 알킬기 중 어느 것이어도 좋고, 예컨대 탄소수 1~10개의 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1~5개의 직쇄상 및 분쇄상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 직쇄상 또는 분기상 프로필기,

직쇄상 또는 분기상 부틸기, 또는 직쇄상 또는 분기상 펜틸기), 탄소수 3~8개의 환상 알킬기(예컨대, 시클로펜틸기, 시클로헥실기)를 열거할 수 있다.

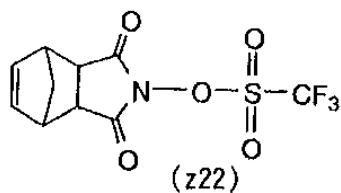
- [0246] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기는 직쇄상, 분기상, 환상 알콕시기 중 어느 것이어도 좋고, 예컨대 탄소수 1~10개의 알콕시기, 바람직하게는 탄소수 1~5개의 직쇄상 및 분기상 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 직쇄상 또는 분기상 프로포시기, 직쇄상 또는 분기상 부톡시기, 직쇄상 또는 분기상 펜톡시기), 탄소수 3~8개의 환상 알콕시기(예컨대, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기)를 열거할 수 있다.
- [0247] 바람직하게는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 어느 하나는 직쇄상, 분기상, 환상 알킬기 또는 직쇄상, 분기상, 환상 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 탄소수의 합은 2~15개이다. 이것에 의해 보다 용제용해성이 향상되어, 보존 시에 입자의 발생이 억제된다.
- [0248] R_{6c} 및 R_{7c} 로서의 알킬기에 대해서는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기와 동일한 것을 열거할 수 있다. 아릴기로는, 예컨대 탄소수 6~14개의 아릴기(예컨대, 페닐기)를 열거할 수 있다.
- [0249] R_x 및 R_y 로서의 알킬기는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기와 동일한 것을 열거할 수 있다.
- [0250] 2-옥소알킬기는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기의 2-위치에 $>C=O$ 를 갖는 기를 열거할 수 있다.
- [0251] 알콕시카보닐메틸기에 있어서의 알콕시기에 대해서는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기와 동일한 것을 열거할 수 있다.
- [0252] R_x 와 R_y 가 결합하여 형성하는 기로는 부틸렌기, 펜틸렌기를 열거할 수 있다.
- [0253] 일반식(ZII) 및 (ZIII) 중, $R_{204} \sim R_{207}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타낸다.
- [0254] $R_{204} \sim R_{207}$ 의 아릴기로는 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 페닐기이다.
- [0255] $R_{204} \sim R_{207}$ 로서의 알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상 알킬기 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기), 탄소수 3~10개의 환상 알킬기(예컨대, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기)를 열거할 수 있다.
- [0256] $R_{204} \sim R_{207}$ 의 갖고 있어도 좋은 치환기로는, 예컨대 알킬기(예컨대, 탄소수 1~15개), 아릴기(예컨대, 탄소수 6~15개), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~15개), 할로겐원자, 히드록시기, 페닐티오기 등을 열거할 수 있다.
- [0257] X^- 는 비친핵성 음이온을 나타내고, 일반식(ZI) 또는 (ZII)에 있어서의 X^- 의 비친핵성 음이온과 동일한 것을 열거할 수 있다.
- [0258] 병용해도 좋은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물 중에서 특히 바람직한 것의 예를 이하에 열거한다.



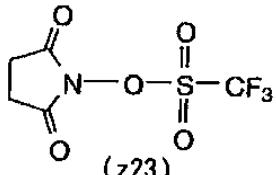




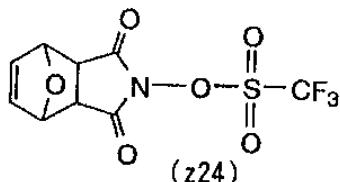
(z21)



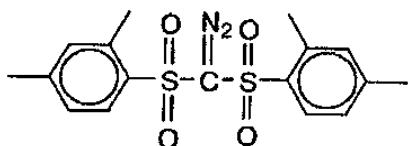
(z22)



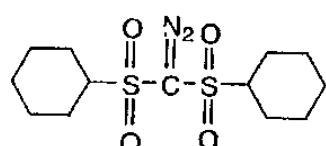
(z23)



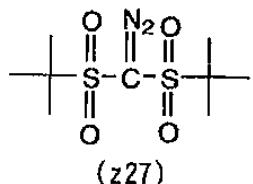
(z24)



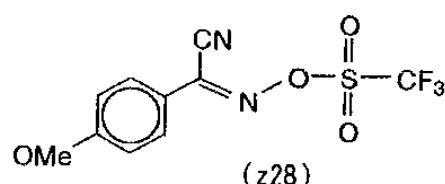
(z25)



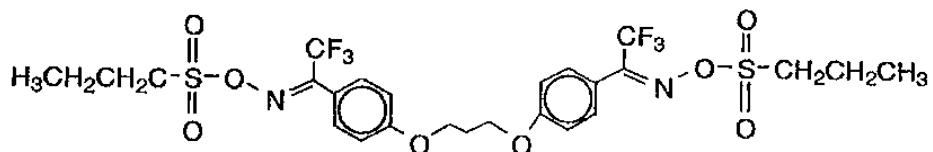
(z26)



(z27)

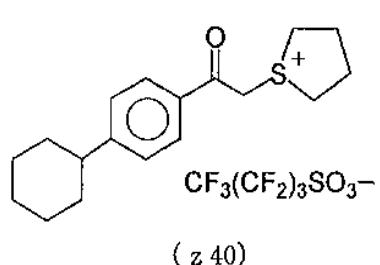
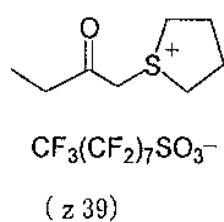
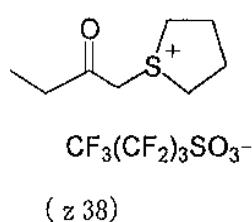
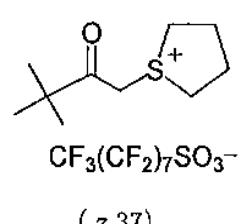
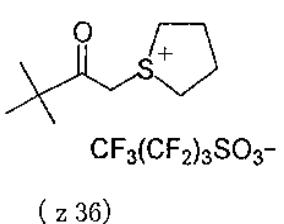
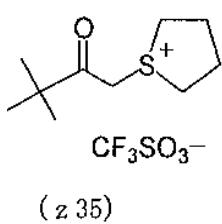
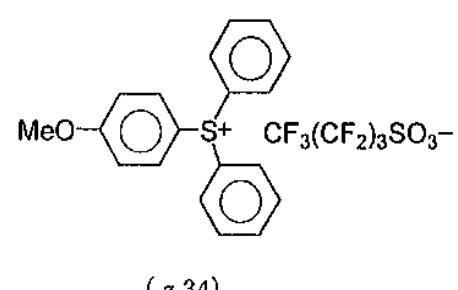
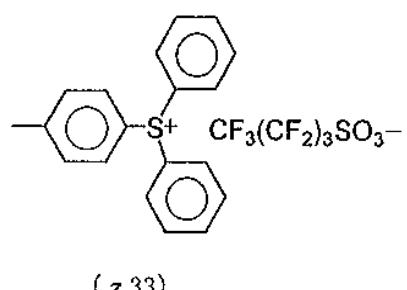
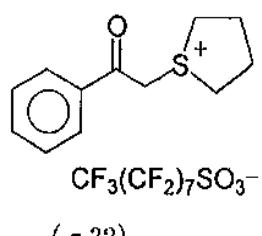
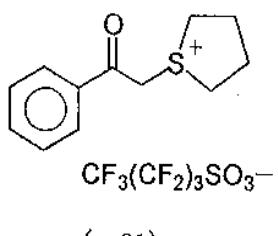
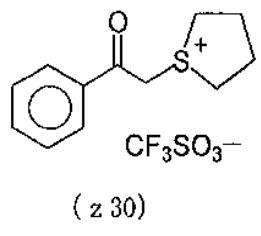


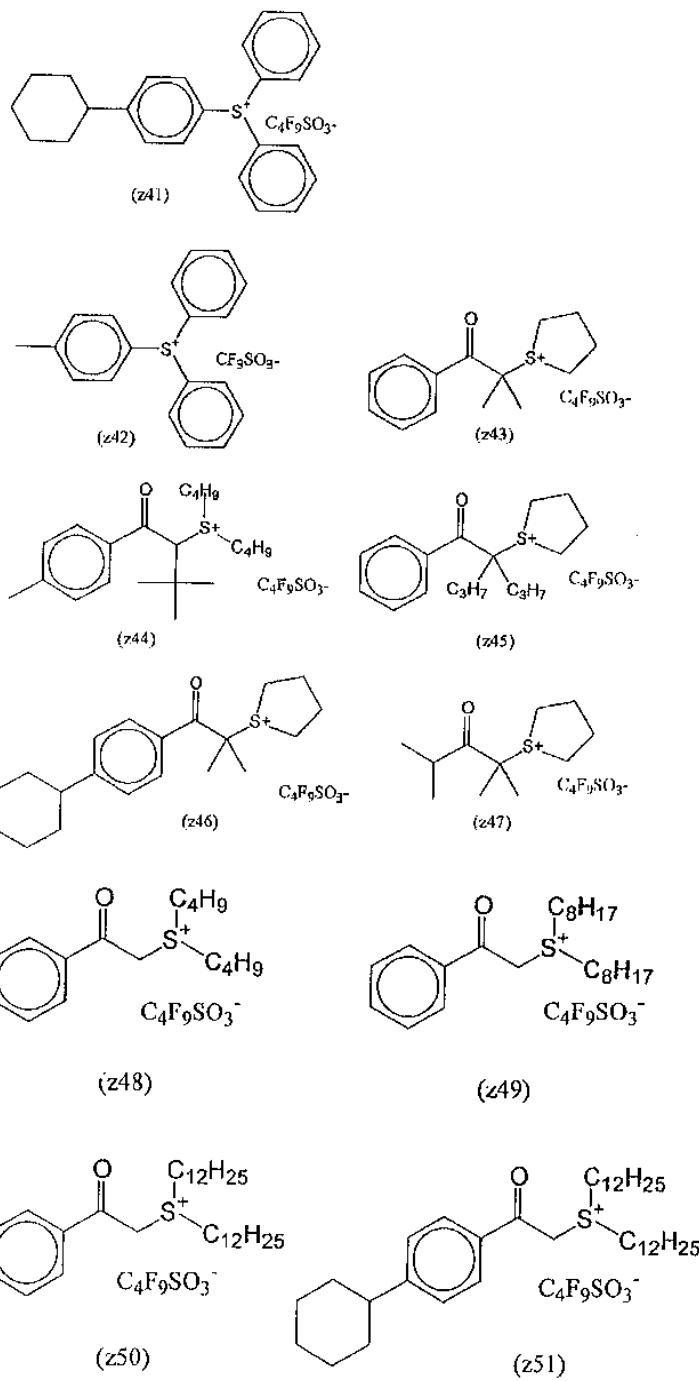
(z28)



(z29)

[0261]





[0263]

[0264] 광산발생제의 첨가량은 조성물 중의 고형분을 기준으로 통상 0.001~30질량%의 범위에서 사용되고, 바람직하게는 0.3~20질량%, 더욱 바람직하게는 0.5~10질량%의 범위에서 사용된다. 즉, 광산발생제의 첨가량은 감도의 점에서 0.001질량% 이상이 바람직하고, 레지스트의 양호한 광흡수, 양호한 프로파일, 프로세스(특히, 베이킹) 마진의 점에서 30질량% 이하가 바람직하다.

[0265] [3] 그외의 첨가제

[0266] 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에는 필요에 따라 계면활성제, 유기 염기성 화합물, 산분해성 용해액제 화합물, 염료, 가소제, 광증감제 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물 등을 더 함유시킬 수 있다.

[0267] (C) 계면활성제

[0268] 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 계면활성제, 바람직하게는 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유

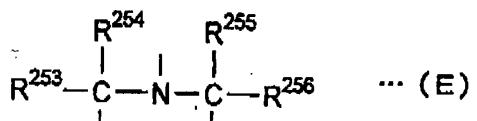
한다.

- [0269] 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소원자와 실리콘원자 모두를 함유하는 계면활성제 중 어느 하나 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0270] 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물이 상기 산분해성 수지와 상기 계면활성제를 함유함으로써, 패턴의 선택이 한층 얇을 때에 유효하여, 현상결함이 한층 개량된다.
- [0271] 이들 계면활성제로서, 예컨대 일본특허공개 소62-36663호 공보, 동 소61-226746호 공보, 동 소61-226745호 공보, 동 소62-170950호 공보, 동 소63-34540호 공보, 일본특허공개 평7-230165호 공보, 동 평8-62834호 공보, 동 평9-54432호 공보, 동 평9-5988호 공보, 미국특허 제5,405,720호, 동 제5,360,692호, 동 제5,529,881호, 동 제5,296,330호, 동 제5,436,098호, 동 제5,576,143호, 동 제5,294,511호, 동 제5,824,451호에 기재된 계면활성제를 열거할 수 있고, 하기 시판의 계면활성제를 그대로 사용할 수도 있다.
- [0272] 사용될 수 있는 시판의 계면활성제로서, 예컨대 EFtop EF301, EF303(Shin-Akita Kasei Co., Ltd. 제품), Florad FC430, FC431(Sumitomo 3M Ltd. 제품), Megafac F171, F173, F176, F189, R08(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품), Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(Asahi Glass Co., Ltd. 제품), Troysol S-366(Troy Chemical Corp. 제품) 등의 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 열거할 수 있다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)도 실리콘계 계면활성제로서 사용될 수 있다.
- [0273] 계면활성제의 배합량은 본 발명의 조성물 중의 고형분을 기준으로 통상 0.001~2질량%, 바람직하게는 0.01~1질량%이다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가해도 좋고, 또한 몇 개를 조합하여 첨가할 수도 있다.
- [0274] 상기 이외에 사용할 수 있는 계면활성제로는, 구체적으로는 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블럭 코폴리머류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제 등을 열거할 수 있다.
- [0275] 이들 외의 계면활성제의 배합량은 본 발명의 조성물 중의 고형분 100질량부 당 통상 2질량부 이하, 바람직하게는 1질량부 이하이다.
- [0276] (D) 유기 염기성 화합물
- [0277] 본 발명에서 사용될 수 있는 바람직한 유기 염기성 화합물은 폐놀보다도 염기성이 강한 화합물이다. 그 중에서도 질소함유 유기 염기성 화합물이 바람직하고, 예컨대 하기 (A)~(E)으로 표시되는 구조가 열거된다.



[0278]

- [0279] 여기서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 1~6개의 아미노알킬기, 탄소수 1~6개의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20개의 치환 또는 미치환의 아릴기를 나타내고, 여기서 R^{251} 과 R^{252} 는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.



[0280]

[0281] 식중, R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 각각 독립적으로 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타낸다.

[0282] 더욱 바람직한 화합물은 한 문자 중에 다른 화학적 환경의 질소원자를 2개 이상 갖는 질소함유 염기성 화합물이고, 특히 바람직하게는 치환 또는 미치환의 아미노기와 질소원자를 함유하는 환구조 모두를 함유하는 화합물 또는 알킬아미노기를 갖는 화합물이다. 바람직한 구체예로는 치환 또는 미치환의 구아닌, 치환 또는 미치환의 아미노페리딘, 치환 또는 미치환의 아미노알킬페리딘, 치환 또는 미치환의 아미노페롤리딘, 치환 또는 미치환의 인다졸, 치환 또는 미치환의 피라졸, 치환 또는 미치환의 피라진, 치환 또는 미치환의 피리미딘, 치환 또는 미치환의 푸린, 치환 또는 미치환의 이미다졸린, 치환 또는 미치환의 피라졸린, 치환 또는 미치환의 피페라진, 치환 또는 미치환의 아미노몰포린, 치환 또는 미치환의 아미노알킬몰포린 등이 열거된다. 바람직한 치환기는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 히드록시기, 시아노기이다.

[0283] 질소함유 염기성 화합물의 바람직한 구체예로서 구아닌, 1,1-디메틸구아닌, 1,1,3,3-테트라메틸구아닌, 2-아미노페리딘, 3-아미노페리딘, 4-아미노페리딘, 2-디메틸아미노페리딘, 4-디메틸아미노페리딘, 2-디에틸아미노페리딘, 2-(아미노메틸)페리딘, 2-아미노-3-메틸페리딘, 2-아미노-4-메틸페리딘, 2-아미노-5-메틸페리딘, 2-아미노-6-메틸페리딘, 3-아미노에틸페리딘, 4-아미노에틸페리딘, 3-아미노페롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-페페리디노페리딘, 2-아미노페리딘, 1-(2-아미노에틸)페롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노페리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰포린, N-(2-아미노에틸)몰포린, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 2,4,5-트리페닐이미다졸, N-메틸몰포린, N-에틸몰포린, N-히드록시에틸몰포린, N-벤질몰포린, 시클로헥실몰포리노에틸티오우레아(CHMETU) 등의 3급 몰포린 유도체, 일본특허공개 평11-52575호 공보에 기재된 헌더드 아민류(예컨대, 상기 공보[0005]에 기재된 것) 등이 열거되만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0284] 특히 바람직한 구체예는 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노페리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤류, 피라졸류, 이미다졸류, 피리다진류, 피리미딘류, CHMETU 등의 3급 몰포린류, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페페리딜)세바케이트 등의 헌더드 아민류 등을 열거할 수 있다.

[0285] 그 중에서도, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노페리딘, 헥사메틸렌테트라민, CHMETU, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페페리딜)세바케이트가 바람직하다.

[0286] 이를 유기 염기성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용된다. 유기 염기성 화합물의 사용량은 본 발명의 레지스트 조성물의 전체 조성물의 고형분에 대하여, 통상 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~5질량%이다. 즉, 충분한 첨가효과를 얻는 점에서 0.001질량% 이상이 바람직하고, 감도나 비노광부의 현상성의 점에서 10질량% 이하가 바람직하다.

[0287] 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 상기 각 성분을 용해시키는 용제에 용해시켜 지지체 상에 도포된다. 예

기서 사용하는 용제로는 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸렌카보네이트, 톨루엔, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 메틸파루베이트, 에틸파루베이트, 프로필파루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸솔폭시드, N-메틸파롤리돈, 테트라하이드로푸란 등이 바람직하고, 이들 용제를 단독 또는 혼합하여 사용한다.

[0288] 상기 중에서도, 바람직한 용제로는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌카보네이트, 부틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸에톡시프로피오네이트, N-메틸파롤리돈, 테트라하이드로푸란을 열거할 수 있다.

[0289] 본 발명의 이와 같은 포지티브 레지스트 조성물은 기판 상에 도포되어 박막을 형성한다. 이 도막의 막두께는 0.2~1.2 μ m가 바람직하다.

[0290] 사용할 수 있는 기판으로는 통상 BareSi기판, SOG기판 또는 다음에 기재된 무기 반사방지막을 가진 기판 등을 열거할 수 있다.

[0291] 또한, 필요에 따라서 시판의 무기 또는 유기 반사방지막을 사용할 수 있다.

[0292] 반사방지막으로는 티탄, 이산화티탄, 질화티탄, 산화크롬, 카본, α -실리콘 등의 무기막형과 흡광제와 폴리머 재료로 이루어진 유기막형이 사용될 수 있다. 전자는 막형성에 진공증착장치, CVD장치, 스퍼터링장치 등의 설비를 필요로 한다. 유기 반사방지막으로는, 예컨대 일본특허공고 평7-69611호에 기재된 디페닐아민 유도체와 포름알데히드변성 멜라민 수지의 축합체, 알칼리 가용성 수지, 흡광제로 이루어진 것이나, 미국특허 제5,294,680호에 기재된 무수 말레산 공중합체와 디아민형 흡광제의 반응물, 일본특허공개 평6-118631호에 기재된 수지 바인더와 메티롤멜라민계 열가교제를 함유하는 것, 일본특허공개 평6-118656호에 기재된 카르복실산기, 에폭시기 및 흡광기를 동일 분자 내에 갖는 아크릴 수지형 반사방지막, 일본특허공개 평8-87115호에 기재된 메티롤멜라민과 벤조페논계 흡광제로 이루어진 것, 일본특허공개 평8-179509호에 기재된 폴리비닐알콜 수지에 저분자 흡광제를 첨가한 것 등이 열거된다.

[0293] 또한, 유기 반사방지막으로서 Brewer Science사 제품의 DUV-30 시리즈나 DUV-40 시리즈, ARC 25, Shiplay사 제품의 AC-2, AC-3, AR 19, AR 20 등을 사용할 수 있다.

[0294] 상기 레지스트액을 정밀 집적회로 소자의 제조에 사용되는 기판(예: 실리콘/이산화실리콘 피복) 상에(필요에 따라 상기 반사방지막이 형성된 기판 상에), 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법으로 도포한 후, 소정의 마스크를 통해 노광하고, 베이킹을 행하여 현상함으로써 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 여기서 노광광으로는 바람직하게는 150~250nm의 과장광이다. 구체적으로는, KrF 엑시머레이저(248nm), ArF 엑시머레이저(193nm), F₂ 엑시머레이저(157nm), X선, 전자빔 등이 열거된다.

[0295] 알칼리 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액(통상 0.1~20질량%)을 사용할 수 있다.

[0296] 또한, 상기 알칼리성 수용액에 알콜류, 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.

실시예

[0298] 이하, 본 발명을 실시예에 의해서 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0299] 합성예(1) 수지(1)의 합성

[0300] 2-아다만틸-2-프로필메타크릴레이트, 3,5-디히드록시-1-아다만틸 아크릴레이트, 노르보르난락톤 아크릴레이트를 40/20/40(몰비)의 비율로 주입하고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트/프로필렌글리콜 모노메틸에테르

=60/40(질량비)으로 용해시켜, 고형분 농도 22%의 용액 450g을 조제하였다. 이 용액에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품의 V-601을 1.2를 가하고, 이것을 질소 분위기 하에서 6시간에 걸쳐서 100°C로 가열한 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트/프로필렌글리콜 모노메틸에테르=60/40(질량비)의 혼합용액 50g에 적하하였다. 적하종료 후, 반응액을 2시간 교반하였다. 반응종료 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 헥산/에틸아세테이트=9/1(질량비)의 혼합용매 5L으로 결정화하고, 석출된 백색분말을 여과수집하여 목적물인 수지(1)를 회수하였다.

[0301] ^{13}C -NMR로부터 구해진 폴리머의 조성비(몰비)는 a/b/c=39/21/40이었다. 또한, GPC측정에 의해 구해진 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량은 9,200, 분산도는 2.1이었다.

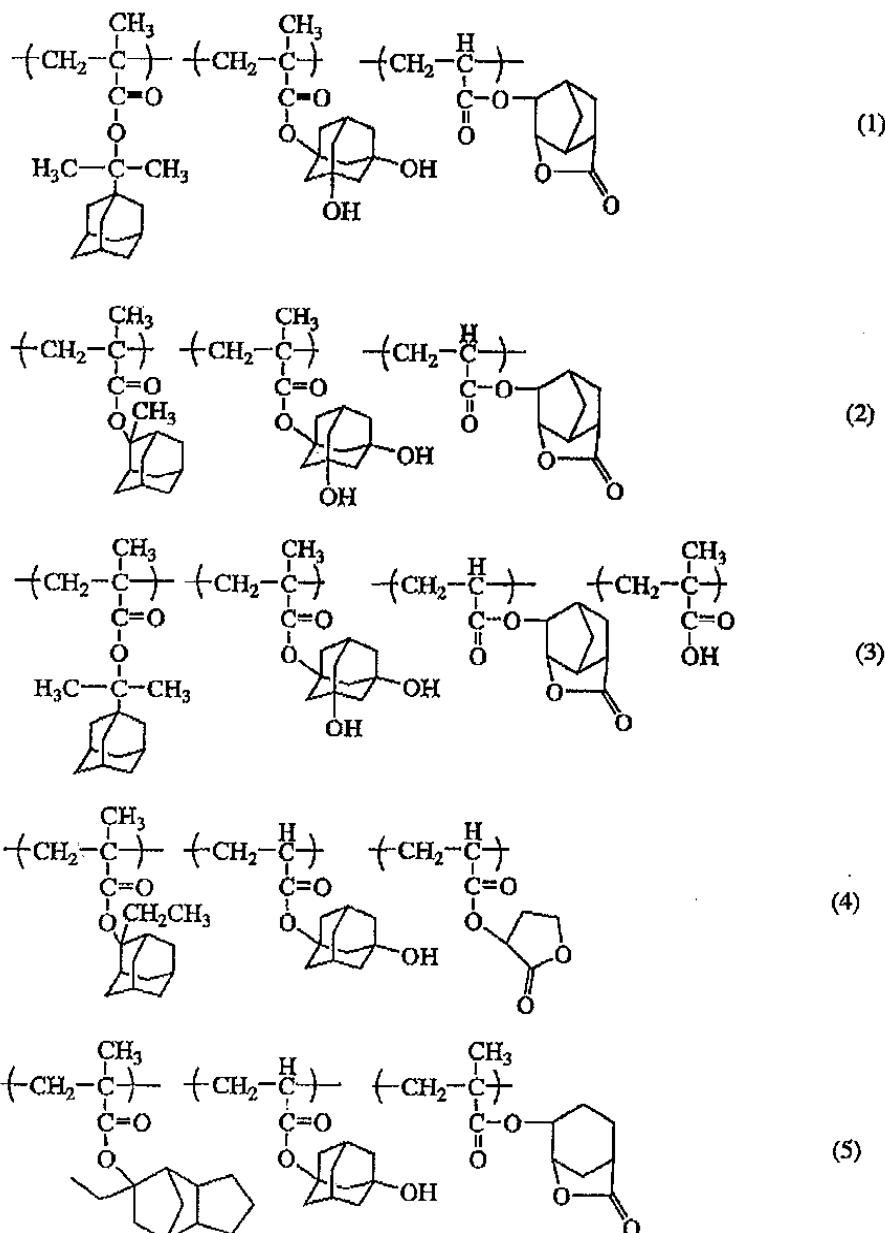
[0302] 이하, 합성예(1)과 동일한 방법으로 수지(2)~(10)를 합성하였다(반복단위 a~d는 구조식의 왼쪽부터 순번이다).

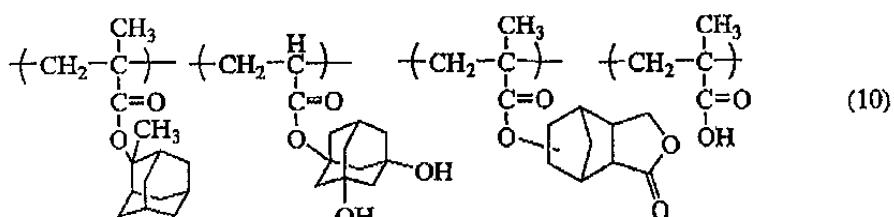
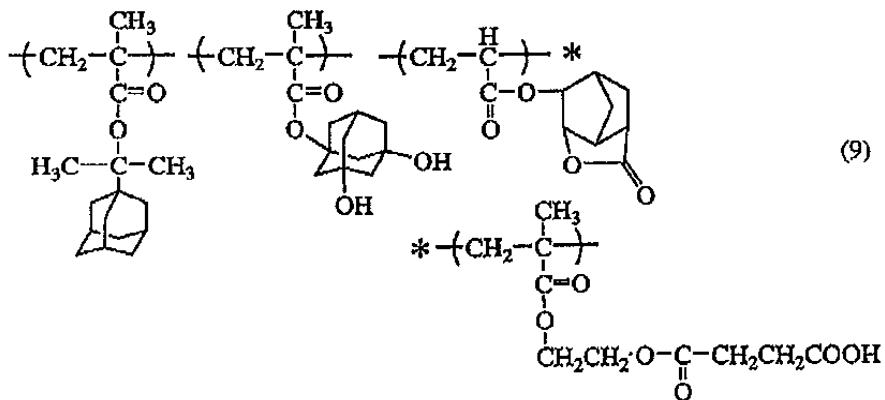
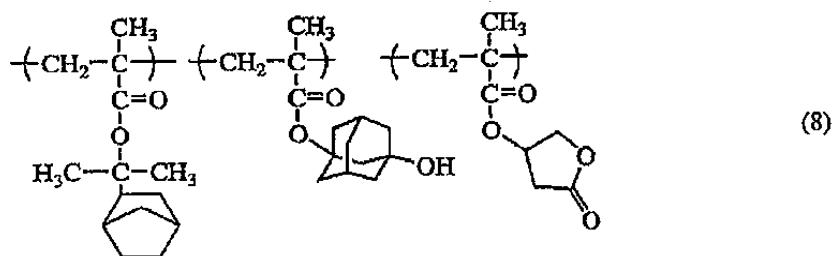
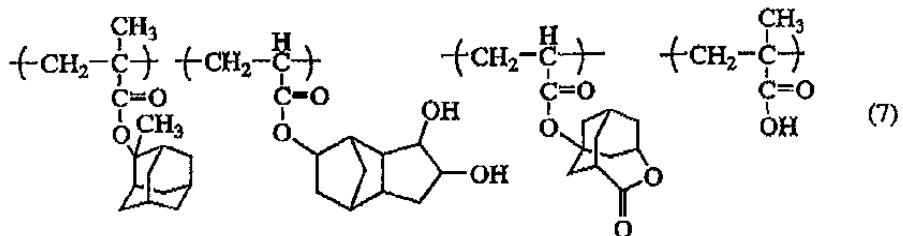
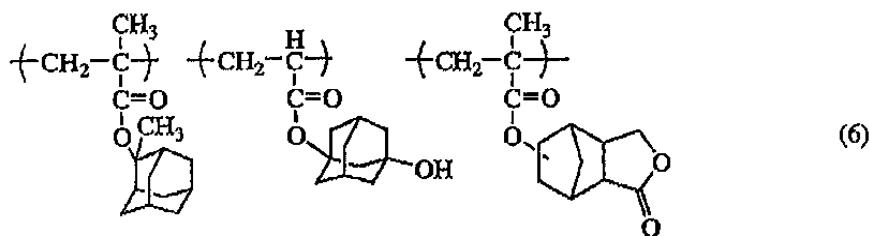
표 1

수지	조성비 (몰비)				중량평균 분자량	분산도
	a	b	c	d		
2	40	21	39		9100	2.1
3	31	21	38	10	7800	2.1
4	35	32	33		8900	2.0
5	42	31	27		8600	2.3
6	45	23	32		9100	2.2
7	38	18	32	12	7900	2.1
8	42	25	33		8300	2.1
9	38	21	39	2	9800	2.3
10	37	19	35	9	8100	2.1

[0303]

[0304] 이하에, 상기 수지(1)~(10)의 구조를 나타낸다.





[0306]

[0307] 합성예(2) 수지(2-1)의 합성

[0308]

t-부틸메타크릴레이트, 3,5-디히드록시-1-아다만틸 아크릴레이트, 노르보르난락톤 아크릴레이트를 40/20/40(몰비)의 비율로 주입하고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트/프로필렌글리콜 모노메틸에테르=60/40으로 용해시켜, 고형분 농도 22%의 용액 450g을 조제하였다. 이 용액에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품의 V-601을 6몰 가하고, 이것을 질소 분위기 하에서 6시간에 걸쳐서 80°C로 가열한 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트/프로필렌글리콜 모노메틸에테르=60/40(질량비)의 혼합용액 50g에 적하하였다. 적하종료 후, 반응액을 2시간 교반하였다. 반응종료 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 헥산/에틸아세테이트=9/1(질량비)의 혼합용매 5L으로 결정화하고, 석출된 백색분말을 여과수집하여 목적물인 수지(2-1)를 회수하였다.

[0309]

¹³C-NMR로부터 구해진 폴리머의 조성비(몰비)는 a/b/c=41/20/39이었다. 또한, GPC측정에 의해 구해진 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량은 9,900, 분산도는 1.8이었다.

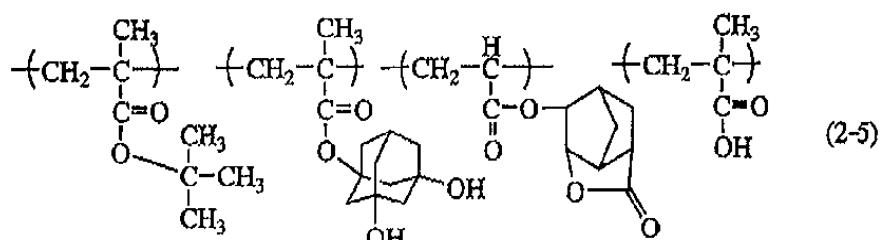
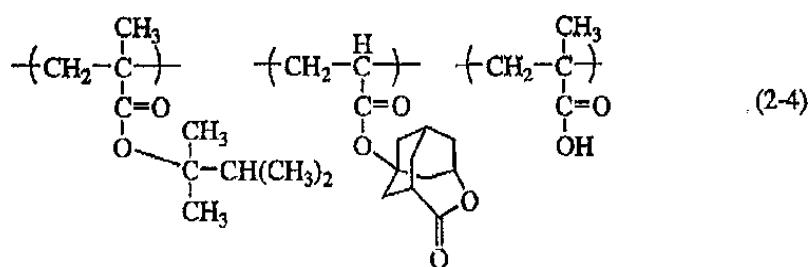
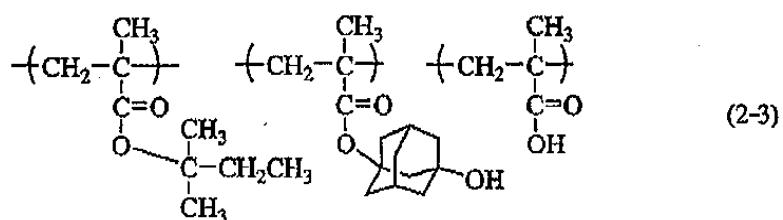
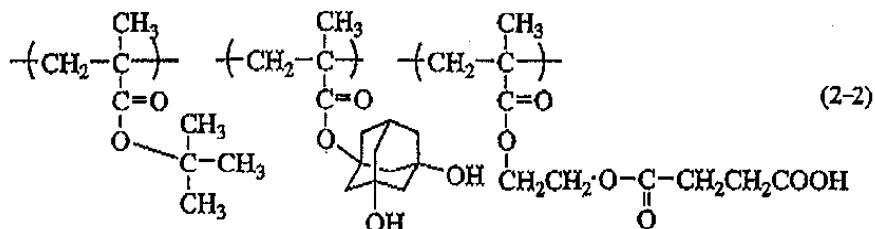
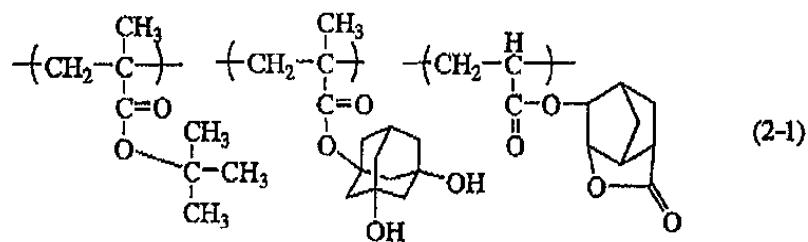
[0310] 이하, 합성예(2)와 동일한 방법으로 수지(2-2)~(2-10)를 합성하였다.

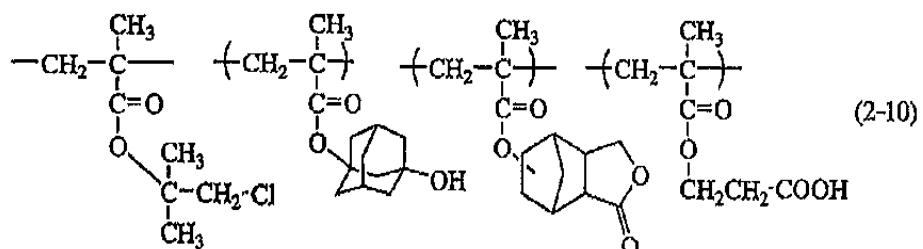
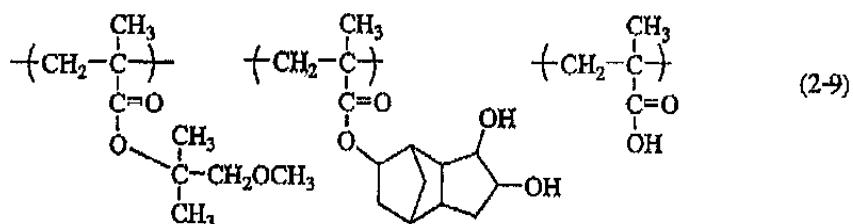
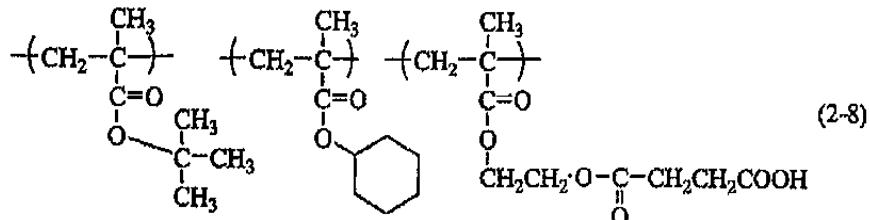
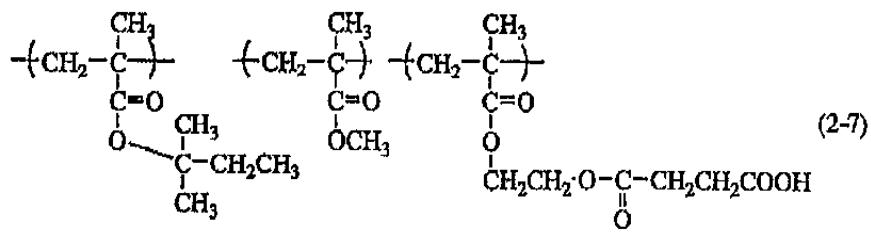
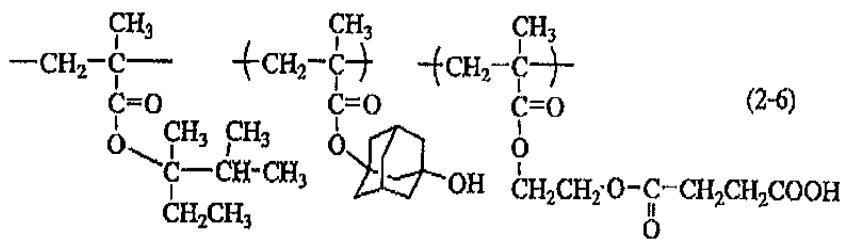
표 2

수지	조성비 (몰비)				중량평균 분자량	분산도
	a	b	c	d		
2-2	61	11	28		8300	1.7
2-3	55	17	28		8900	1.7
2-4	53	12	35		10300	1.8
2-5	32	21	36	11	9500	1.7
2-6	56	15	29		10100	1.7
2-7	62	7	31		9100	1.6
2-8	58	13	29		10900	1.7
2-9	59	13	28		9800	1.6
2-10	51	12	21	16	11300	1.7

[0311]

[0312] 또한, 이하에 상기 수지(2-1)~(2-10)의 구조를 나타낸다.





[0314]

[0315]

실시예 1~14 및 비교예 1~3

[0316]

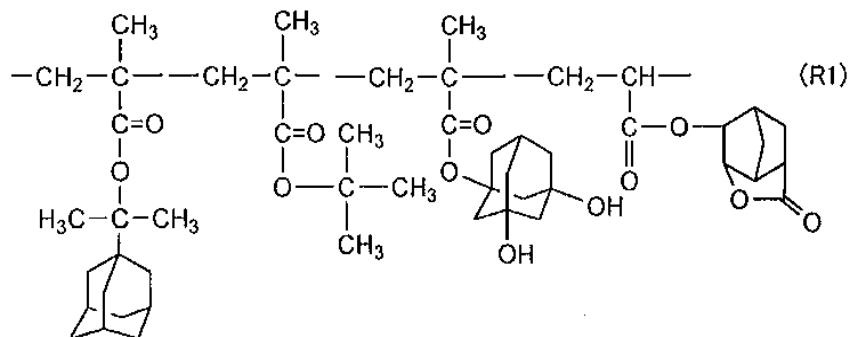
(포지티브 레지스트 조성물의 제조와 평가)

[0317]

표 3에 나타낸 바와 같이 상기 합성예에서 합성한 수지(표 3 중에 나타낸 양), 광산발생제(표 3 중에 나타낸 양), 유기 염기성 화합물(4mg), 계면활성제(10mg)를 배합하고, 고형분 11질량%가 되도록 표 3에 나타낸 용제로 용해시킨 후, $0.1\mu\text{m}$ 의 마이크로필터에 여과시켜, 실시예 1~14와 비교예 1~3의 포지티브 레지스트 조성물을 제조하였다. 또한, 표 3에 있어서의 각 성분에 대해서 복수 사용할 때의 비율은 질량비이다.

[0318]

또한, 비교예 1에 사용된 수지 R1은 일본특허공개 2003-107710호의 합성예(1)에 따라 합성한 수지(1)이다. 하기 반복단위의 몰비율은 반복단위의 왼쪽부터 차례로 30/12/19/39, 중량평균분자량은 11,600이다.



[0319]

[0320] 표 3에 나타낸 각 성분에 대한 기호는 이하와 같다.

[0321] [계면활성제]

[0322] 1: Megafac F176(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)(불소계)

[0323] 2: Megafac R08(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)(불소 및 실리콘계)

[0324] 3: 폴리식률산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co. Ltd 제품)

[0325] 4: 풀리올시에틸레노닐페닐에테르

[0326] 5: Troysol S-366(Troy Chemical사 제품)

[0327] 을 나타낸다

[0328] [열기성 화학물]

[0329] 1: N-N-디히드롤시에틸아닌

[0330] 2: N-N-도 부팅아님!

[0331] 3: 트리오톤아미

[0332] 4: 트리페널의 미다족

[0222] 2022년 5월

[022-4] [G1](#) [G2](#) [G3](#) [G4](#) [G5](#) [G6](#) [G7](#) [G8](#) [G9](#) [G10](#) [G11](#) [G12](#) [G13](#) [G14](#) [G15](#) [G16](#) [G17](#) [G18](#) [G19](#) [G20](#) [G21](#) [G22](#) [G23](#) [G24](#) [G25](#) [G26](#) [G27](#) [G28](#) [G29](#) [G30](#) [G31](#) [G32](#) [G33](#) [G34](#) [G35](#) [G36](#) [G37](#) [G38](#) [G39](#) [G40](#) [G41](#) [G42](#) [G43](#) [G44](#) [G45](#) [G46](#) [G47](#) [G48](#) [G49](#) [G50](#) [G51](#) [G52](#) [G53](#) [G54](#) [G55](#) [G56](#) [G57](#) [G58](#) [G59](#) [G60](#) [G61](#) [G62](#) [G63](#) [G64](#) [G65](#) [G66](#) [G67](#) [G68](#) [G69](#) [G70](#) [G71](#) [G72](#) [G73](#) [G74](#) [G75](#) [G76](#) [G77](#) [G78](#) [G79](#) [G80](#) [G81](#) [G82](#) [G83](#) [G84](#) [G85](#) [G86](#) [G87](#) [G88](#) [G89](#) [G90](#) [G91](#) [G92](#) [G93](#) [G94](#) [G95](#) [G96](#) [G97](#) [G98](#) [G99](#) [G100](#) [G101](#) [G102](#) [G103](#) [G104](#) [G105](#) [G106](#) [G107](#) [G108](#) [G109](#) [G110](#) [G111](#) [G112](#) [G113](#) [G114](#) [G115](#) [G116](#) [G117](#) [G118](#) [G119](#) [G120](#) [G121](#) [G122](#) [G123](#) [G124](#) [G125](#) [G126](#) [G127](#) [G128](#) [G129](#) [G130](#) [G131](#) [G132](#) [G133](#) [G134](#) [G135](#) [G136](#) [G137](#) [G138](#) [G139](#) [G140](#) [G141](#) [G142](#) [G143](#) [G144](#) [G145](#) [G146](#) [G147](#) [G148](#) [G149](#) [G150](#) [G151](#) [G152](#) [G153](#) [G154](#) [G155](#) [G156](#) [G157](#) [G158](#) [G159](#) [G160](#) [G161](#) [G162](#) [G163](#) [G164](#) [G165](#) [G166](#) [G167](#) [G168](#) [G169](#) [G170](#) [G171](#) [G172](#) [G173](#) [G174](#) [G175](#) [G176](#) [G177](#) [G178](#) [G179](#) [G180](#) [G181](#) [G182](#) [G183](#) [G184](#) [G185](#) [G186](#) [G187](#) [G188](#) [G189](#) [G190](#) [G191](#) [G192](#) [G193](#) [G194](#) [G195](#) [G196](#) [G197](#) [G198](#) [G199](#) [G200](#) [G201](#) [G202](#) [G203](#) [G204](#) [G205](#) [G206](#) [G207](#) [G208](#) [G209](#) [G210](#) [G211](#) [G212](#) [G213](#) [G214](#) [G215](#) [G216](#) [G217](#) [G218](#) [G219](#) [G220](#) [G221](#) [G222](#) [G223](#) [G224](#) [G225](#) [G226](#) [G227](#) [G228](#) [G229](#) [G230](#) [G231](#) [G232](#) [G233](#) [G234](#) [G235](#) [G236](#) [G237](#) [G238](#) [G239](#) [G240](#) [G241](#) [G242](#) [G243](#) [G244](#) [G245](#) [G246](#) [G247](#) [G248](#) [G249](#) [G250](#) [G251](#) [G252](#) [G253](#) [G254](#) [G255](#) [G256](#) [G257](#) [G258](#) [G259](#) [G260](#) [G261](#) [G262](#) [G263](#) [G264](#) [G265](#) [G266](#) [G267](#) [G268](#) [G269](#) [G270](#) [G271](#) [G272](#) [G273](#) [G274](#) [G275](#) [G276](#) [G277](#) [G278](#) [G279](#) [G280](#) [G281](#) [G282](#) [G283](#) [G284](#) [G285](#) [G286](#) [G287](#) [G288](#) [G289](#) [G290](#) [G291](#) [G292](#) [G293](#) [G294](#) [G295](#) [G296](#) [G297](#) [G298](#) [G299](#) [G300](#) [G301](#) [G302](#) [G303](#) [G304](#) [G305](#) [G306](#) [G307](#) [G308](#) [G309](#) [G310](#) [G311](#) [G312](#) [G313](#) [G314](#) [G315](#) [G316](#) [G317](#) [G318](#) [G319](#) [G320](#) [G321](#) [G322](#) [G323](#) [G324](#) [G325](#) [G326](#) [G327](#) [G328](#) [G329](#) [G330](#) [G331](#) [G332](#) [G333](#) [G334](#) [G335](#) [G336](#) [G337](#) [G338](#) [G339](#) [G340](#) [G341](#) [G342](#) [G343](#) [G344](#) [G345](#) [G346](#) [G347](#) [G348](#) [G349](#) [G350](#) [G351](#) [G352](#) [G353](#) [G354](#) [G355](#) [G356](#) [G357](#) [G358](#) [G359](#) [G360](#) [G361](#) [G362](#) [G363](#) [G364](#) [G365](#) [G366](#) [G367](#) [G368](#) [G369](#) [G370](#) [G371](#) [G372](#) [G373](#) [G374](#) [G375](#) [G376](#) [G377](#) [G378](#) [G379](#) [G380](#) [G381](#) [G382](#) [G383](#) [G384](#) [G385](#) [G386](#) [G387](#) [G388](#) [G389](#) [G390](#) [G391](#) [G392](#) [G393](#) [G394](#) [G395](#) [G396](#) [G397](#) [G398](#) [G399](#) [G400](#) [G401](#) [G402](#) [G403](#) [G404](#) [G405](#) [G406](#) [G407](#) [G408](#) [G409](#) [G410](#) [G411](#) [G412](#) [G413](#) [G414](#) [G415](#) [G416](#) [G417](#) [G418](#) [G419](#) [G420](#) [G421](#) [G422](#) [G423](#) [G424](#) [G425](#) [G426](#) [G427](#) [G428](#) [G429](#) [G430](#) [G431](#) [G432](#) [G433](#) [G434](#) [G435](#) [G436](#) [G437](#) [G438](#) [G439](#) [G440](#) [G441](#) [G442](#) [G443](#) [G444](#) [G445](#) [G446](#) [G447](#) [G448](#) [G449](#) [G450](#) [G451](#) [G452](#) [G453](#) [G454](#) [G455](#) [G456](#) [G457](#) [G458](#) [G459](#) [G460](#) [G461](#) [G462](#) [G463](#) [G464](#) [G465](#) [G466](#) [G467](#) [G468](#) [G469](#) [G470](#) [G471](#) [G472](#) [G473](#) [G474](#) [G475](#) [G476](#) [G477](#) [G478](#) [G479](#) [G480](#) [G481](#) [G482](#) [G483](#) [G484](#) [G485](#) [G486](#) [G487](#) [G488](#) [G489](#) [G490](#) [G491](#) [G492](#) [G493](#) [G494](#) [G495](#) [G496](#) [G497](#) [G498](#) [G499](#) [G500](#) [G501](#) [G502](#) [G503](#) [G504](#) [G505](#) [G506](#) [G507](#) [G508](#) [G509](#) [G510](#) [G511](#) [G512](#) [G513](#) [G514](#) [G515](#) [G516](#) [G517](#) [G518](#) [G519](#) [G520](#) [G521](#) [G522](#) [G523](#) [G524](#) [G525](#) [G526](#) [G527](#) [G528](#) [G529](#) [G530](#) [G531](#) [G532](#) [G533](#) [G534](#) [G535](#) [G536](#) [G537](#) [G538](#) [G539](#) [G540](#) [G541](#) [G542](#) [G543](#) [G544](#) [G545](#) [G546](#) [G547](#) [G548](#) [G549](#) [G550](#) [G551](#) [G552](#) [G553](#) [G554](#) [G555](#) [G556](#) [G557](#) [G558](#) [G559](#) [G560](#) [G561](#) [G562](#) [G563](#) [G564](#) [G565](#) [G566](#) [G567](#) [G568](#) [G569](#) [G570](#) [G571](#) [G572](#) [G573](#) [G574](#) [G575](#) [G576](#) [G577](#) [G578](#) [G579](#) [G580](#) [G581](#) [G582](#) [G583](#) [G584](#) [G585](#) [G586](#) [G587](#) [G588](#) [G589](#) [G590](#) [G591](#) [G592](#) [G593](#) [G594](#) [G595](#) [G596](#) [G597](#) [G598](#) [G599](#) [G600](#) [G601](#) [G602](#) [G603](#) [G604](#) [G605](#) [G606](#) [G607](#) [G608](#) [G609](#) [G610](#) [G611](#) [G612](#) [G613](#) [G614](#) [G615](#) [G616](#) [G617](#) [G618](#) [G619](#) [G620](#) [G621](#) [G622](#) [G623](#) [G624](#) [G625](#) [G626](#) [G627](#) [G628](#) [G629](#) [G630](#) [G631](#) [G632](#) [G633](#) [G634](#) [G635](#) [G636](#) [G637](#) [G638](#) [G639](#) [G640](#) [G641](#) [G642](#) [G643](#) [G644](#) [G645](#) [G646](#) [G647](#) [G648](#) [G649](#) [G650](#) [G651](#) [G652](#) [G653](#) [G654](#) [G655](#) [G656](#) [G657](#) [G658](#) [G659](#) [G660](#) [G661](#) [G662](#) [G663](#) [G664](#) [G665](#) [G666](#) [G667](#) [G668](#) [G669](#) [G670](#) [G671](#) [G672](#) [G673](#) [G674](#) [G675](#) [G676](#) [G677](#) [G678](#) [G679](#) [G680](#) [G681](#) [G682](#) [G683](#) [G684](#) [G685](#) [G686](#) [G687](#) [G688](#) [G689](#) [G690](#) [G691](#) [G692](#) [G693](#) [G694](#) [G695](#) [G696](#) [G697](#) [G698](#) [G699](#) [G700](#) [G701](#) [G702](#) [G703](#) [G704](#) [G705](#) [G706](#) [G707](#) [G708](#) [G709](#) [G710](#) [G711](#) [G712](#) [G713](#) [G714](#) [G715](#) [G716](#) [G717](#) [G718](#) [G719](#) [G720](#) [G721](#) [G722](#) [G723](#) [G724](#) [G725](#) [G726](#) [G727](#) [G728](#) [G729](#) [G730](#) [G731](#) [G732](#) [G733](#) [G734](#) [G735](#) [G736](#) [G737](#) [G738](#) [G739](#) [G740](#) [G741](#) [G742](#) [G743](#) [G744](#) [G745](#) [G746](#) [G747](#) [G748](#) [G749](#) [G750](#) [G751](#) [G752](#) [G753](#) [G754](#) [G755](#) [G756](#) [G757](#) [G758](#) [G759](#) [G760](#) [G761](#) [G762](#) [G763](#) [G764](#) [G765](#) [G766](#) [G767](#) [G768](#) [G769](#) [G770](#) [G771](#) [G772](#) [G773](#) [G774](#) [G775](#) [G776](#) [G777](#) [G778](#) [G779](#) [G780](#) [G781](#) [G782](#) [G783](#) [G784](#) [G785](#) [G786](#) [G787](#) [G788](#) [G789](#) [G790](#) [G791](#) [G792](#) [G793](#) [G794](#) [G795](#) [G796](#) [G797](#) [G798](#) [G799](#) [G800](#) [G801](#) [G802](#) [G803](#) [G804](#) [G805](#) [G806](#) [G807](#) [G808](#) [G809](#) [G810](#) [G811](#) [G812](#) [G813](#) [G814](#) [G815](#) [G816](#) [G817](#) [G818](#) [G819](#) [G820](#) [G821](#) [G822](#) [G823](#) [G824](#) [G825](#) [G826](#) [G827](#) [G828](#) [G829](#) [G830](#) [G831](#) [G832](#) [G833](#) [G834](#) [G835](#) [G836](#) [G837](#) [G838](#) [G839](#) [G840](#) [G841](#) [G842](#) [G843](#) [G844](#) [G845](#) [G846](#) [G847](#) [G848](#) [G849](#) [G850](#) [G851](#) [G852](#) [G853](#) [G854](#) [G855](#) [G856](#) [G857](#) [G858](#) [G859](#) [G860](#) [G861](#) [G862](#) [G863](#) [G864](#) [G865](#) [G866](#) [G867](#) [G868](#) [G869](#) [G870](#) [G871](#) [G872](#) [G873](#) [G874](#) [G875](#) [G876](#) [G877](#) [G878](#) [G879](#) [G880](#) [G881](#) [G882](#) [G883](#) [G884](#) [G885](#) [G886](#) [G887](#) [G888](#) [G889](#) [G890](#) [G891](#) [G892](#) [G893](#) [G894](#) [G895](#) [G896](#) [G897](#) [G898](#) [G899](#) [G900](#) [G901](#) [G902](#) [G903](#) [G904](#) [G905](#) [G906](#) [G907](#) [G908](#) [G909](#) [G910](#) [G911](#) [G912](#) [G913](#) [G914](#) [G915](#) [G916](#) [G917](#) [G918](#) [G919](#) [G920](#) [G921](#) [G922](#) [G923](#) [G924](#) [G925](#) [G926](#) [G927](#) [G928](#) [G929](#) [G930](#) [G931](#) [G932](#) [G933](#) [G934](#) [G935](#) [G936](#) [G937](#) [G938](#) [G939](#) [G940](#) [G941](#) [G942](#) [G943](#) [G944](#) [G945](#) [G946](#) [G947](#) [G948](#) [G949](#) [G950](#) [G951](#) [G952](#) [G953](#) [G954](#) [G955](#) [G956](#) [G957](#) [G958](#) [G959](#) [G960](#) [G961](#) [G962](#) [G963](#) [G964](#) [G965](#) [G966](#) [G967](#) [G968](#) [G969](#) [G970](#) [G971](#) [G972](#) [G973](#) [G974](#) [G975](#) [G976](#) [G977](#) [G978](#) [G979](#) [G980](#) [G981](#) [G982](#) [G983](#) [G984](#) [G985](#) [G986](#) [G987](#) [G988](#) [G989](#) [G990](#) [G991](#) [G992](#) [G993](#) [G994](#) [G995](#) [G996](#) [G997](#) [G998](#) [G999](#) [G1000](#)

[0225] 7: [1, 5, 5]의 경우 11로 그림 [4, 2, 6], 5, 1, 1] (PPN)

[0226] 8.11.2011

[0227]

522281 81. 三國志列傳卷二十一 亂世之亂世 亂世之亂世

500 403 2013-03-22

[0342] 우선, Brewer Science Inc. 제품의 ARC-29를 스피너터를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 85nm 도포, 건조한 후, 그 위에 얹어진 포지티브 포토레지스트 조성물을 도포하고, 표 3에 나타낸 온도(SB)에서 90초간 건조하여, 300nm의 포지티브 레지스트막을 형성하고, 이것에 ArF 엑시머 레이저(파장: 193nm, NA:0.6의 ISI사 제품의 ArF 스텝페)로 1/2 피치의 콘택트홀 패턴으로 노광량과 초점을 변화시키면서 노광하였다. 노광후 가열처리를 표 3에 나타낸 온도(PEB)에서 90초간 행하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 현상하고, 중류수로 릴스하여 레지스트 패턴으로 파일을 얻었다.

[0343] 이와 같이하여 얹어진 실리콘 웨이퍼의 레지스트 패턴을 주사형 현미경으로 관찰하여 레지스트를 하기와 같이 평가하였다.

[0344] [노광마진]

[0345] 마스크 사이즈 180nm(360nm 피치)의 콘택트홀 패턴이 150nm로 재현되는 노광량을 최적 노광량(E_0)으로 하고, $150\text{nm} \pm 10\%$ 의 선폭을 재현하는 최고 노광량을 E_1 으로 하고, 최저 노광량을 E_2 로 했을 때 노광마진(%)은 이하의 식으로 표시된다.

[0346] $| (E_1 - E_2) / E_0 | \times 100$

[0347] [디포커스 래티튜드(DOF)]

[0348] 디포커스 래티튜드는 150nm의 콘택트홀 마스크 패턴의 치수를 $\pm 10\%$ 의 범위에서 혼용할 수 있는 포커스의 폭(μm)으로 표시하였다.

[0349] [PEB 온도의존성]

[0350] 마스크 사이즈 150nm의 고립 콘택트홀을 130nm로 재현하는 노광량으로 마스크 사이즈 150nm의 고립 콘택트홀 패턴의 노광을 행하고, 노광후 가열(PEB)을 표 3에 나타낸 온도에 대해서 $+2^\circ\text{C}$ 및 -2°C 의 2개의 온도(예컨대, 표 3에 나타낸 PEB 온도가 100°C 인 경우, 98°C 와 102°C)에서 행하고, 각각 얻어진 콘택트홀 패턴을 측장하고, 이들의 직경 L_1 및 L_2 를 구하였다. PEB 온도의존성을 PEB 온도변화 1°C 당 직경의 변동으로 정의하고, 하기 식으로 산출하였다.

[0351] PEB 온도의존성($\text{nm}/^\circ\text{C}$) = $| L_1 - L_2 | / 4$

표 3

실시예	조성					조건	평가			
	수지 A1	수지 A2	산발생제	염기 성화합물	계면 활성제		SB/PEB °C/°C	노광 마진 (%)	DOF	PEB 온도의존성
1	1 (1.5g)	2-2 (0.5g)	z46 (125mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/120	10	0.55	4.2
2	1 (1.4g)	2-6 (0.6g)	z41 (50mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/120	11	0.6	4.3
3	2 (1.1g)	2-1 (0.9g)	z33 (48mg)	2	5	S1/S2 =60/40	130/130	9.5	0.5	4.3
4	3 (1.6g)	2-2 (0.4g)	z33/z46 (25/70mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/120	12	0.6	2.5
5	3 (1.3g)	2-4 (0.7g)	z41 (55mg)	1	5	S1/S2 =60/40	115/120	11.5	0.6	2.8
6	3 (1.5g)	2-8 (0.5g)	z14 (56mg)	3	5	S1/S2 =60/40	115/120	12	0.6	2.6
7	4 (1.6g)	2-3 (0.4g)	z3 (60mg)	4	1	S1/S2 =60/40	115/115	10.5	0.55	4.4
8	5 (1.3g)	2-6 (0.7g)	z2 (50mg)	5	2	S1/S3 =60/40	130/130	10	0.55	4.5
9	6 (1.2g)	2-5 (0.8g)	z46/z5 (120/10mg)	6	3	S1/S3 =60/40	130/130	9.5	0.5	4.4
10	7 (1.4g)	2-7 (0.6g)	z6 (60mg)	2	5	S1/S2 =60/40	130/130	10.5	0.55	4.5
11	8 (1.5g)	2-9 (0.5g)	z28/z33 (30/30mg)	2	1	S1/S2 =60/40	120/120	11	0.55	4.2
12	9 (1.6g)	2-1 (0.4g)	z41/z46 (25/95mg)	2	1	S1/S2 =60/40	115/115	11.5	0.6	3.5
13	9 (1.5g)	2-5 (0.5g)	z41 (55mg)	2	5	S1/S3 =60/40	115/115	11.5	0.6	3.4
14	10 (1.6g)	2-10 (0.4g)	z33 (52mg)	7	4	S1	130/130	10	0.55	4.3
비교예										
1	R1 (2g)		z46 (125mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/115	8	0.2	8.5
2	1 (2g)		z46 (125mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/120	8.5	0.35	10.5
3		2-1 (2g)	z46 (125mg)	2	5	S1/S2 =60/40	130/130	6	0.1	5.6

[0352]

표 3의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 노광 래티튜드가 넓고, PEB 온도의존성이 적으며, 디포커스 래티튜드가 넓어 여러 성능이 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명은 노광 래티튜드가 넓고, PEB 온도의존성이 적으며, 디포커스 래티튜드가 넓은 포지티브 레지스트 조성물을 제공할 수 있다. 이 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 원자외광, 특히 ArF 액시머 레이저광을 사용하는 마이크로팹리케이션에 바람직하게 사용될 수 있다.