



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0033290
(43) 공개일자 2020년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/075 (2006.01) C08F 230/04 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)
G03F 7/36 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
H01L 21/266 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0757 (2013.01)
C08F 230/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7004782
(22) 출원일자(국제) 2018년08월15일
심사청구일자 2020년02월19일
(85) 번역문제출일자 2020년02월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/030373
(87) 국제공개번호 WO 2019/044510
국제공개일자 2019년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-165909 2017년08월30일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
하타케야마 나오야
일본국 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
요네쿠타 야스노리
일본국 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 패턴 형성 방법, 이온 주입 방법, 적층체, 키트, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 조성물, 및 전자 디바이스의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 의하여, (1) 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과, (2) 레지스트 하층막 상에, (A) Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지를 함유하는 레지스트 조성물에 의하여, 레지스트막을 형성하는 공정과, (3) 레지스트막을 노광하는 공정과, (4) 노광된 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, (5) 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 레지스트 하층막을 가공하여 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법으로서, 레지스트 하층막의 막두께가 2.5 μm 이상이며, 레지스트막의 막두께가 1 μm 이하인, 패턴 형성 방법, 및 이것을 이용한 이온 주입 방법과, 상기 패턴 형성 방법에 이용되는, 적층체, 키트, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 조성물, 및 전자 디바이스의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/11 (2013.01)
G03F 7/2004 (2013.01)
G03F 7/26 (2013.01)
G03F 7/322 (2013.01)
G03F 7/36 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)
H01L 21/0337 (2013.01)
H01L 21/266 (2013.01)

(72) 발명자

히가시 코헤이

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

니시다 요이치

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

후지타 미츠히로

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
 - (2) 상기 레지스트 하층막 상에, (A) Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지를 함유하는 레지스트 조성물에 의하여, 레지스트막을 형성하는 공정과,
 - (3) 상기 레지스트막을 노광하는 공정과,
 - (4) 상기 노광된 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,
 - (5) 상기 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막을 가공하여 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법으로서,
- 상기 레지스트 하층막의 막두께가 $2.5\mu\text{m}$ 이상이고, 상기 레지스트막의 막두께가 $1\mu\text{m}$ 이하인, 패턴 형성 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 수지 (A)가, Si 원자를 갖는 수지인, 패턴 형성 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,
상기 수지 (A)에 있어서의 Si 원자의 함유량이, 상기 수지 (A)의 전체량을 기준으로 하여, 1~30질량%인, 패턴 형성 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,
상기 수지 (A)가, 산분해성기를 갖는 반복 단위를 갖는, 패턴 형성 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,
상기 수지 (A)가, 락톤 구조, 설통 구조, 및 카보네이트 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는, 패턴 형성 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,
상기 공정 (4)가, 상기 노광된 레지스트막을 현상액에 의하여 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정이며, 상기 현상액이, 알칼리 현상액인 패턴 형성 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
상기 공정 (3)에 있어서, 상기 레지스트막을, KrF 노광, ArF 노광, 및 ArF 액침 노광 중 어느 하나에 의하여 노광하는, 패턴 형성 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (5)가, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써 패턴을 형성하는 공정인, 패턴 형성 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 레지스트 하층막에 대한 드라이 에칭이, 산소 플라즈마 에칭인, 패턴 형성 방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트 하층막의 막두께가 $4\mu\text{m}$ 이상인, 패턴 형성 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트 조성물이, 화학 증폭형의 레지스트 조성물인, 패턴 형성 방법.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 의하여 얻어진 패턴을 마스크로 하여, 상기 피처리 기판에 이온 주입하는, 이온 주입 방법.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 이용되는, 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막과, (A) Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지 및 (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물을 함유하는 레지스트 조성물에 의하여 형성된 레지스트막이 이 순번으로 적층된 적층체.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 이용되는, 상기 레지스트 하층막을 형성하기 위한 레지스트 하층막 형성용 조성물과 상기 레지스트 조성물을 포함하는 키트.

청구항 15

청구항 14에 기재된 키트에 포함되는 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 16

청구항 14에 기재된 키트에 포함되는 레지스트 조성물.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 18

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물.

청구항 19

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법 또는 청구항 12에 기재된 이온 주입 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 패턴 형성 방법, 이온 주입 방법, 적층체, 키트, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 조성물, 및 전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은, IC(Integrated Circuit) 등의 반도체 제조 공정, 액정 및 서멀 헤드 등의 회로 기판의 제조와, 그 외의 포토패브리케이션의 리소그래피 공정에 적합한, 패턴 형성 방법, 이온 주입 방법, 적층체, 키트, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 조성물, 및 전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, IC 등의 반도체 디바이스의 제조 프로세스에 있어서는, 레지스트 조성물을 이용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 행해져, 다양한 패턴 형성 방법이 제안되고 있다.

[0003] 레지스트 조성물로서는, 다양한 것이 알려져 있지만, 일 형태로서 Si 원자를 갖는 반복 단위를 갖는 수지를 함유하는 것이 알려져 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는, (1) 피가공 기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과, (2) 레지스트 하층막 상에, (A) Si 원자를 포함하는 반복 단위를 갖는 수지와, (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물을 함유하는 레지스트 조성물에 의하여, 레지스트막을 형성하는 공정과, (3) 레지스트막을 노광하는 공정과, (4) 노광된 레지스트막을, 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용하여 현상하고 네거티브형의 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, (5) 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 레지스트 하층막 및 피가공 기판을 가공하여 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법으로서, 수지 (A)의 함유량이, 레지스트 조성물의 전체 고형분 중을 기준으로 하여 20질량% 이상인, 패턴 형성 방법이 개시되어 있다.

[0005] 또 예를 들면, 특허문헌 2에는, 레지스트 재료에 이용되는, 특정의 반복 단위를 포함하는 규소 함유 고분자 화합물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개공보 제2016/208300호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2002-256033호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그런데, 반도체 디바이스의 제조에 있어서, 기판의 심부에 이온을 주입하는 형태에 있어서는, 두꺼운 막두께(예를 들면 2.5 μm 이상)를 갖는 레지스트 패턴에 의하여 특정 영역이 마스크된 기판에 대하여, 이온의 주입을 행하는 것이 생각된다.

[0008] 그러나, 두꺼운 막두께를 가지면서, 미세도가 어느 정도 높은 레지스트 패턴을, 레지스트막에 대한 노광 및 현상에 의하여 형성하고자 하는 경우에는, 현상 공정에 있어서, 단면이 세로로 긴 형상의 레지스트 패턴이, 현상액으로부터의 캐필러리 포스를 받아, 붕괴되기 쉽다는 문제가 있었다.

[0009] 본 발명은, 상기 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 두꺼운 막두께(예를 들면 2.5 μm 이상)를 가지면서, 패턴 붕괴가 일어나기 어려운 패턴을 형성 가능한 패턴 형성 방법, 및 이것을 이용한 이온 주입 방법과, 상기 패턴 형성 방법에 이용되는, 적층체, 키트, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 조성물, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 즉, 본 발명자들은, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다.

[0011] [1]

[0012] (1) 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

- [0013] (2) 상기 레지스트 하층막 상에, (A) Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지를 함유하는 레지스트 조성물에 의하여, 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0014] (3) 상기 레지스트막을 노광하는 공정과,
- [0015] (4) 상기 노광된 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,
- [0016] (5) 상기 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막을 가공하여 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법으로서,
- [0017] 상기 레지스트 하층막의 막두께가 $2.5\mu\text{m}$ 이상이고, 상기 레지스트막의 막두께가 $1\mu\text{m}$ 이하인, 패턴 형성 방법.
- [0018] [2]
- [0019] 상기 수지 (A)가, Si 원자를 갖는 수지인, [1] 에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0020] [3]
- [0021] 상기 수지 (A)에 있어서의 Si 원자의 함유량이, 상기 수지 (A)의 전체량을 기준으로 하여, 1~30질량%인, [2] 에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0022] [4]
- [0023] 상기 수지 (A)가, 산분해성기를 갖는 반복 단위를 갖는, [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0024] [5]
- [0025] 상기 수지 (A)가, 락톤 구조, 설통 구조, 및 카보네이트 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는, [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0026] [6]
- [0027] 상기 공정 (4)가, 상기 노광된 레지스트막을 현상액에 의하여 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정이며, 상기 현상액이, 알칼리 현상액인, [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0028] [7]
- [0029] 상기 공정 (3)에 있어서, 상기 레지스트막을, KrF 노광, ArF 노광, 및 ArF 액침 노광 중 어느 하나에 의하여 노광하는, [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0030] [8]
- [0031] 상기 공정 (5)가, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써 패턴을 형성하는 공정인, [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0032] [9]
- [0033] 상기 레지스트 하층막에 대한 드라이 에칭이, 산소 플라즈마 에칭인, [8] 에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0034] [10]
- [0035] 상기 레지스트 하층막의 막두께가 $4\mu\text{m}$ 이상인, [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0036] [11]
- [0037] 상기 레지스트 조성물이, 화학 증폭형의 레지스트 조성물인, [1] 내지 [10] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0038] [12]
- [0039] [1] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 의하여 얻어진 패턴을 마스크로 하여, 상기 피처리 기판에 이온 주입하는, 이온 주입 방법.
- [0040] [13]
- [0041] [1] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 이용되는, 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막과,

(A) Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지 및 (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물을 함유하는 레지스트 조성물에 의하여 형성된 레지스트막이 이 순번으로 적층된 적층체.

- [0042] [14]
- [0043] [1] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 이용되는, 상기 레지스트 하층막 형성하기 위한 레지스트 하층막 형성용 조성물과, 상기 레지스트 조성물을 포함하는 키트.
- [0044] [15]
- [0045] [14] 에 기재된 키트에 포함되는 레지스트 하층막 형성용 조성물.
- [0046] [16]
- [0047] [14] 에 기재된 키트에 포함되는 레지스트 조성물.
- [0048] [17]
- [0049] [1] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 하층막 형성용 조성물.
- [0050] [18]
- [0051] [1] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물.
- [0052] [19]
- [0053] [1] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성 방법 또는 [12] 에 기재된 이온 주입 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

발명의 효과

- [0054] 본 발명에 의하면, 두꺼운 막두께(예를 들면 $2.5\mu\text{m}$ 이상)를 가지면서, 패턴 붕괴가 일어나기 어려운 패턴을 형성 가능한 패턴 형성 방법, 및 이것을 이용한 이온 주입 방법과, 상기 패턴 형성 방법에 이용되는, 적층체, 키트, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 조성물, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 이하, 본 발명의 적합 양태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0056] 본 명세서에 있어서의 기 및 원자단의 표기에 있어서, 치환 또는 무치환을 명시하고 있지 않는 경우는, 치환기를 갖지 않는 것과 치환기를 갖는 것의 쌍방이 포함되는 것으로 한다. 예를 들면, 치환 또는 무치환을 명시하고 있지 않는 "알킬기"는, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것으로 한다.
- [0057] 본 발명에 있어서 "활성광선" 또는 "방사선"이란, 예를 들면 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선, 이온빔 등의 입자선 등을 의미한다. 또, 본 발명에 있어서 "광"이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.
- [0058] 또, 본 명세서 중에 있어서의 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, X선, 극자외선(EUV광) 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의 입자선에 의한 묘화도 포함되는 것으로 한다.
- [0059] 본 명세서에서는, "(메트)아크릴레이트"란, "아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중 적어도 1종"을 의미한다. 또, "(메트)아크릴산"이란, "아크릴산 및 메타크릴산의 적어도 1종"을 의미한다.
- [0060] 본 명세서에 있어서 "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0061] 또, 본 발명서에 있어서, "1Å"이란 "0.1나노미터(nm)"와 동의이다.
- [0062] [패턴 형성 방법]
- [0063] 본 발명의 패턴 형성 방법(이하, 본 발명의 방법이라고도 함)은,

- [0064] (1) 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
- [0065] (2) 상기 레지스트 하층막 상에, (A) Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지를 함유하는 레지스트 조성물에 의하여, 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0066] (3) 상기 레지스트막을 노광하는 공정과,
- [0067] (4) 상기 노광된 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,
- [0068] (5) 상기 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막을 가공하여 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법으로서,
- [0069] 상기 레지스트 하층막의 막두께가 $2.5\mu\text{m}$ 이상이며, 상기 레지스트막의 막두께가 $1\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0070] 본 발명의 방법은 이와 같은 구성을 취하기 때문에, 원하는 효과가 얻어진다고 생각된다. 그 이유는 명확하지 않지만, 대략 이하와 같다고 추측된다.
- [0071] 먼저, 본 발명의 방법의 공정 (5) 후에 얻어지는 패턴(이하, "최종 패턴"이라고도 함)은, 레지스트 하층막을 가공하여 형성된 패턴(이하, "레지스트 하층막 패턴"이라고도 함) 상에, 레지스트 패턴이 마련된 패턴이다.
- [0072] 여기에서, 레지스트 하층막 패턴의 막두께는 $2.5\mu\text{m}$ 이상이기 때문에, 레지스트 하층막 패턴의 막두께를 포함하는 최종 패턴도 두꺼운 막두께를 갖는 패턴이 된다. 이와 같이, 본 발명은, 최종적으로, 두꺼운 막두께를 갖는 패턴의 형성을 의도하고 있다.
- [0073] 그리고, 상기와 같이, 레지스트 패턴을 형성하기 위한 레지스트막의 막두께는 $1\mu\text{m}$ 이하로 되어 있다. 이와 같이, 레지스트막의 막두께의 상한이 규정되어 있음으로써, 노광 및 현상에 의하여 형성되는 레지스트 패턴의 막두께도 $1\mu\text{m}$ 이하로 제한되기 때문에, 현상 공정에 있어서 현상액으로부터 캐필러리 포스를 받아도 레지스트 패턴은 붕괴되기 어렵다.
- [0074] 또, 레지스트 패턴을 마스크로 하여 레지스트 하층막을 가공할(즉, 레지스트 하층막 패턴을 형성할) 때에, 예를 들면 드라이 에칭 처리 등의 건식 처리를 채용함으로써, 얻어지는 패턴이, 현상액 등의 액에 의한 캐필러리 포스를 받는 것을 회피할 수 있다. 이로써, 레지스트 하층막 패턴도 붕괴되기 어렵게 할 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명에 있어서의 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트 패턴은, Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지를 함유하고 있다. 여기에서, Si 원자 및 Ti 원자는, 레지스트 패턴에 높은 에칭 내성을 부여하는 원자이기 때문에, 상기와 같이 막두께가 제한된 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 레지스트 하층막에 대하여 에칭 처리를 실시해도, 마스크로서의 레지스트 패턴이 의도한 바와 같이 잔존하거나 하여, 원하는 형상의 레지스트 하층막에 가공할 수 있다.
- [0076] 이상에 의하여, 최종 패턴은, 두꺼운 막두께를 가지면서도, 붕괴되기 어려운 패턴이 되는 것이라고 생각된다.
- [0077] 이하, 본 발명의 패턴 형성 방법의 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0078] [공정 (1): 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정]
- [0079] 공정 (1)에 있어서의 피처리 기판은, 하지층 상에 마련되어 있어도 된다.
- [0080] 하지층, 피처리 기판, 및 레지스트 하층막의 재료는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 각각, 예를 들면 실리콘, SiN, SiO_2 나 SiN 등의 무기 기판, SOG(Spin on Glass) 등의 도포계 무기 기판 등, IC 등의 반도체 제조 공정, 액정, 서멀 헤드 등의 회로 기판의 제조 공정, 나아가서는 그 외의 포토패브리케이션의 리소그래피 공정에서 일반적으로 이용되는 기판을 이용할 수 있다.
- [0081] 특히, 피처리 기판으로서, 실리콘(Si) 기판을 적합하게 들 수 있다.
- [0082] 또, 피처리 기판은, 단차 기판이어도 된다. 단차 기판이란, 기판 상에 적어도 하나의 단차 형상이 형성된 기판이다.
- [0083] 피처리 기판이 단차 기판인 경우, 레지스트 하층막의 막두께란, 단차 기판 상의 바닥면으로부터, 형성되는 레지스트 하층막의 상면까지의 높이를 의미한다.
- [0084] 예를 들면, 피처리 기판에 이온을 주입하는 형태에 있어서는, 단차 기판으로서 평면인 기판 상에 핀이나 게이트가 패터닝된 기판을 사용할 수 있다. 이와 같이 핀이나 게이트가 패터닝된 단차 기판 상에, 레지스트 하층막을

도포하는 경우, 레지스트 하층막의 막두께란, 핀이나 게이트의 상면으로 형성되는 레지스트 하층막의 상면까지의 높이는 아니고, 상기와 같이 단차 기판 상의 바닥면으로 형성되는 레지스트 하층막의 상면까지의 높이를 의미한다.

- [0085] 핀 및 게이트의 사이즈(폭, 길이, 높이 등), 간격, 구조, 구성 등은, 예를 들면 전자 정보 통신 학회지 Vol. 91, No. 1, 2008 25~29페이지 "최첨단 Fin FET 프로세스·집적화 기술"이나, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42(2003) pp. 4142~4146 Part1, No. 6B, June 2003 "Fin-Type Double-GateMetal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors Fabricated by Orientation-Dependent Etching and Electron Beam Lithography"에 기재된 것을 적절히 적용할 수 있다.
- [0086] 단차 기판으로서는, 예를 들면 홈폭이 노광 파장 이하(바람직하게는 100nm 이하, 보다 바람직하게는 40nm 이하이며, 통상 15nm 이상), 깊이가 100nm 이하(바람직하게는 50~100nm, 보다 바람직하게는 65~100nm)의 홈부를 갖는 단차 기판이나, 직경이 노광 파장 이하(바람직하게는 100nm 이하, 보다 바람직하게는 40nm 이하이며, 통상 15nm 이상), 깊이가 100nm 이하(바람직하게는 50~100nm, 보다 바람직하게는 65~100nm)인 원통형 오목부를 갖는 단차 기판 등을 들 수 있다.
- [0087] 상기 기재된 홈부를 갖는 단차 기판으로서는, 복수의 홈을, 예를 들면 피치 20nm~200nm(바람직하게는 50~150nm, 보다 바람직하게는 70~120nm)에서 등간격으로 반복하여 갖는 단차 기판 등을 들 수 있다.
- [0088] 또, 상기 기재된 원통형 오목부를 갖는 단차 기판으로서는, 복수의 원통형 오목부를, 예를 들면 피치 20nm~200nm(바람직하게는 50~150nm, 보다 바람직하게는 70~120nm)에서 등간격으로 반복하여 갖는 단차 기판 등을 들 수 있다.
- [0089] 레지스트 하층막으로서는, 레지스트층의 패턴 해상성을 향상시키는 기능, 및 레지스트 패턴을 상기 피처리 기판 상에 패턴 형상을 양호하게 유지한 상태로 전사하는 기능이 요구되며, 예를 들면 SOC(Spin on Carbon)층을 적합하게 들 수 있다.
- [0090] 또, 레지스트 하층막으로서는, 가교막도 적합하게 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 수지, 가교제, 광산발생제 또는 열산발생제, 및 필요에 따라 첨가되는 첨가제를 함유하는 조성물로부터 얻어지는 도포막을 광가교 또는 열가교하여 이루어지는 막도 적합하게 들 수 있다. 이들의 수지, 가교제, 열산발생제, 첨가제 등의 각 성분은, 예를 들면 종래 공지의 재료를, 적절히 채용할 수 있다.
- [0091] 본 발명에 있어서는, 레지스트 하층막의 막두께가 2.5 μ m 이상이며, 그 막두께가 두꺼운 점에서, 필요에 따라, "도포막의 형성, 및 도포막의 광가교 또는 열가교"를 복수 회 행하고, 최종적으로 형성되는 레지스트 하층막의 막두께가 2.5 μ m 이상이 되도록 해도 된다.
- [0092] 피처리 기판 및 레지스트 하층막의 형성은, 사용하는 재료의 종류에 따라, 적절히 주지의 방법을 채용함으로써 행할 수 있다.
- [0093] 하지층 상에 피처리 기판을 형성하는 경우, 그 방법으로서는, 하지층 상에, 피처리 기판을 구성하는 재료를 함유하는 액을 종래 공지의 스핀 코팅법, 스프레이법, 롤러 코팅법, 침지법 등에 근거하여 도포하여 건조하는 방법이나, 피처리 기판을 구성하는 재료를 CVD법을 이용하여 퇴적하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0094] 레지스트 하층막을 형성하는 방법으로서는, 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막을 구성하는 재료를 함유하는 액을 종래 공지의 스핀 코팅법, 스프레이법, 롤러 코팅법, 침지법 등에 근거하여 도포하여 건조하는 방법이나, 레지스트 하층막을 구성하는 재료를 CVD법을 이용하여 퇴적하는 방법 등을 들 수 있다. 레지스트 하층막을 구성하는 재료를 함유하는 액의 고형분 농도는, 10~55질량%인 것이 바람직하고, 15~50질량%인 것이 보다 바람직하며, 20~45질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0095] 레지스트 하층막의 막두께는, 2.5 μ m 이상이며, 4 μ m 이상인 것이 바람직하다. 또, 레지스트 하층막의 막두께는, 30 μ m 이하인 것이 바람직하고, 25 μ m 이하인 것이 보다 바람직하며, 20 μ m 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0096] 본 발명에서 이용하는 레지스트 하층막에는, 적합하게는, 레지스트막의 패턴 해상성을 향상시키는 기능, 및 상층에 형성한 레지스트 패턴을 피처리 기판 상에 패턴 형상을 양호하게 유지한 상태로 전사하는 기능이 요구된다. 레지스트막의 패턴 해상성을 보조하는 기능 중 하나로서는, 노광 파장에 있어서의 레지스트 하층막의 굴절률과 소쇠(消衰) 계수를 제어하여 리소그래피 프로세스에 있어서의 노광 시의 기판 측에서의 반사를 적절히 제어하고, 노광 시에 형성되는 광학상을 양호한 형상으로 유지하는 광학적인 기능을 들 수 있다. 또, 그 외의

기능으로서 수지의 주쇄 및 측쇄의 구조, 및 병용하는 가교제나 그 외의 첨가제의 관능기에 의하여 레지스트와의 상호 작용을 향상시켜, 현상 후의 패턴 단면의 직사각형성의 유지, 및 패턴 붕괴나 브리지, 패턴 결손 등의 현상 결함을 억제하는 작용에 의하여, 노광 후의 현상 프로세스에 있어서의 해상성을 보조하는 기능도 들 수 있다. 또한, 피처리 기관에 패턴 형상을 전사할 때에, 상층에 형성한 레지스트막, 및 레지스트 하층막, 피처리 기관의 각각의 두께와 에칭 속도에 대응하여 적절히 선택된 조건으로 에칭할 때의 에칭 마스크로서, 양호한 마스크 성능을 유지하는 기능도 들 수 있다.

[0097] 노광 시의 반사 특성을 양호하게 하는 방법으로서, 예를 들면 마스크 노광 프로세스에 있어서는, 마스크의 패턴 형상이나 투과율, 및 노광 강도, 투영 광원의 편향이나 형상 등을 포함하는 노광 정보를 바탕으로, 예를 들면 상품명 PROLITH(KLATencor사제)로 알려진 시뮬레이션 소프트웨어에 의하여, 노광 과정에서 반사 특성이 양호해져, 결과적으로 노광 시의 광학상이 직사각형성을 유지하기 위한 하층막의 굴절률 n 값이나 소외 계수 k 값, 하층막의 막두께 등의 목표가 되는 설계 정보를 구하고, 얻어진 목표에 대하여 적절한 수지 구조 및 가교제 등의 첨가제를 이용함으로써, 양호한 반사 특성과 해상성을 얻을 수 있다. 본 발명의 레지스트 하층막은, 상기의 요구되는 성질에 감안하여 설계되는 것이 바람직하다. 하층막의 굴절률 n 값의 바람직한 범위로서는, 1.2 이상, 3.0 이하인 것이 바람직하다. 또 하층막의 소외 계수 k 값의 바람직한 범위로서는, 0.05 이상, 1.0 이하인 것이 바람직하다.

[0098] 또, 패턴 단면의 직사각형성의 유지, 및 패턴 붕괴나 브리지, 패턴 결손 등의 현상 결함을 억제하는 것에 의한 해상성을 양호하게 하는 방법으로서, 메커니즘은 불명하지만, 레지스트 하층막과 레지스트막과의 화학적인 상호 작용(분자 간 상호 작용), 레지스트막과 레지스트 하층막과의 층간의 약간의 계면 혼합에 의한 푸팅, 레지스트 하층막과 레지스트막의 사이에서의 성분의 상관 이동에 의하여 현상 시에 진행되는 산에 의한 보호기의 탈보호 반응, 반응 후의 폴리머의 현상액에 대한 용해의 반응 활성을 변화시킴으로써, 결과적으로 해상성을 향상시킬 수 있다. 레지스트 하층막에 이용할 수 있는 수지로서는, 리소그래피 성능 및 피처리 기관의 처리성의 관점을 감안하여, 보다 적절한 수지를 선택함으로써, 양호한 해상성과 처리 적성을 얻을 수 있다.

[0099] 또, 그 외의 기능으로서 가공이 완료된 기관 상에 대한 리소그래피 프로세스에 있어서는, 패턴 형상을 따른 요철 구조를 갖는 기관 상에 평탄한 레지스트 하층막을 형성할 필요가 있고, 갭 필링성(gap-filling properties)이나 도포 후의 평탄성을 충족시키는 기능도 들 수 있다.

[0100] <레지스트 하층막용 수지>

[0101] 본 발명의 레지스트 하층막에 사용할 수 있는 수지(이하, "레지스트 하층막용 수지"라고도 함)로서는, 상기한 바와 같이, 예를 들면 종래 공지의 재료를, 적절히 채용할 수 있지만, 리소그래피 프로세스에 있어서의 해상성, 결함, 및 피처리 기관의 처리성을 양립하는 관점에서, 후술하는 폴리머 또는 수지를 이용한 조성물을 임의로 설계하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0102] 단, 레지스트 하층막용 수지는, 전형적으로는, 산분해성기(구체적으로는, 후술하는 수지 (A)에 있어서의 산분해성기)를 갖지 않는다.

[0103] 레지스트 하층막용 수지로서는, (메트)아크릴 수지, 스타이렌 수지, 셀룰로스 수지, 및 페놀 수지(노볼락 수지) 등을 이용할 수 있다. 또, 그 외의 수지로서 방향족 폴리에스터 수지, 방향족 폴리이미드 수지, 폴리벤즈옥사졸 수지, 방향족 폴리아마이드 수지, 아세나프틸렌계 수지, 아이소사이아누르산계 수지 등을 이용할 수 있다.

[0104] 특히, 방향족 폴리아마이드 수지, 방향족 폴리이미드 수지로서는, 예를 들면 일본 특허공보 제4120584호에 기재된 수지 화합물, 일본 특허공보 제4466877호 [0021] 내지 [0053] 에 기재된 수지 화합물, 일본 특허공보 제4525940호 [0025] 내지 [0050] 에 기재된 수지 화합물을 사용할 수 있다. 또, 노볼락 수지로서는, 일본 특허공보 제5215825호 [0015] 내지 [0058], 일본 특허공보 제5257009호 [0023] 내지 [0041] 에 기재된 수지 화합물을 사용할 수 있다.

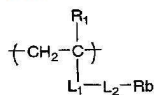
[0105] 또, 아세나프틸렌계 수지로서는, 예를 들면 일본 특허공보 제4666166 [0032] 내지 [0052] 에 기재된 수지 화합물, 일본 특허공보 제04388429 [0037] 내지 [0043] 에 기재된 수지 화합물, 일본 특허공보 제5040839호 [0026] 내지 [0065] 에 기재된 중합체, 일본 특허공보 제4892670호 [0015] 내지 [0032] 에 기재된 수지 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0106] 레지스트 하층막용 수지는, 가교 반응기인 하이드록실기를 함유하는 반복 단위를 함유하는 수지인 것도 바람직하다.

- [0107] 또, 레지스트 하층막용 수지는, 수지 (A)에 있어서 후술하는, 락톤 구조를 갖는 반복 단위를 함유하는 것도 바람직하다.
- [0108] 레지스트 하층막용 수지에는, 비가교성의 모노머를 공중합하여 이루어지는 것도 가능하고, 이로써 드라이 에칭 속도, 반사율 등의 미세 조정을 행할 수 있다. 이와 같은 공중합 모노머로서는 이하의 것을 들 수 있다. 예를 들면, 아크릴산 에스테르류, 아크릴아마이드류, 메타크릴산 에스테르류, 메타크릴아마이드류, 알릴 화합물, 바이닐 에테르류, 바이닐에스테르류, 스타이렌류, 크로톤산 에스테르류 등으로부터 선택되는 부가 중합성 불포화 결합을 하나 갖는 화합물이다.
- [0109] 아크릴산 에스테르류로서는, 예를 들면 알킬기의 탄소 원자수가 1~10의 알킬아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0110] 메타크릴산 에스테르류로서는, 예를 들면 알킬기의 탄소 원자수가 1~10의 알킬메타크릴레이트를 들 수 있다.
- [0111] 아크릴아마이드류로서는, 아크릴아마이드나, N-알킬아크릴아마이드, N-아릴아크릴아마이드, N,N-다이알킬아크릴아마이드, N,N-다이아릴아크릴아마이드, N-메틸-N-페닐아크릴아마이드, N-2-아세트아마이드에틸-N-아세틸아크릴아마이드 등을 들 수 있다.
- [0112] 메타크릴아마이드류로서는, 예를 들면 메타크릴아마이드, N-알킬메타크릴아마이드, N-아릴메타크릴아마이드, N,N-다이알킬메타크릴아마이드, N,N-다이아릴메타크릴아마이드, N-메틸-N-페닐메타크릴아마이드, N-에틸-N-페닐메타크릴아마이드 등을 들 수 있다.
- [0113] 바이닐에테르류로서는, 예를 들면 알킬바이닐에터, 바이닐아릴에터 등을 들 수 있다.
- [0114] 바이닐에스테르류로서는, 예를 들면 바이닐뷰티레이트, 바이닐아이스뷰티레이트, 바이닐트라이메틸아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0115] 스타이렌류로서는, 예를 들면 스타이렌, 알킬스타이렌, 알콕시스타이렌, 할로젠스타이렌 등을 들 수 있다.
- [0116] 크로톤산 에스테르류로서는, 예를 들면 크로톤산 뷰틸, 크로톤산 헥실, 글리세린모노크로토네이트 등의 크로톤산 알킬을 들 수 있다.
- [0117] 또, 이타콘산 다이알킬류, 말레산 혹은 푸말산의 다이알킬에스테르류 또는 모노알킬에스테르류, 크로톤산, 이타콘산, 무수 말레산, 말레이미드, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴, 말레이로나이트릴 등을 들 수 있다. 그 외, 일반적으로는, 가교 반응기인 하이드록실기를 적어도 반복 단위당 1개 이상 함유하는 폴리머와 공중합 가능한 부가 중합성 불포화 화합물이면 이용할 수 있다.
- [0118] 레지스트 하층막용 수지는, 랜덤 중합체, 블록 중합체 혹은 그래프트 중합체 중 어느 것이어도 된다. 레지스트 하층막을 형성하는 폴리머는, 라디칼 중합, 음이온 중합, 양이온 중합 등 방법에 의하여 합성할 수 있다. 그 형태는 용액 중합, 현탁 중합, 유화(乳化) 중합, 괴상 중합 등 다양한 방법이 가능하다.
- [0119] 또, 레지스트 하층막용 수지는, 페놀 구조 부분을 갖는 다양한 페놀계 폴리머를 이용할 수 있다. 바람직하게는, 노볼락 수지, p-하이드록시스타이렌 호모폴리머, m-하이드록시스타이렌 호모폴리머, p-하이드록시스타이렌 구조를 갖는 공중합 폴리머, m-하이드록시스타이렌 구조를 갖는 공중합 폴리머를 들 수 있다. 이들 공중합 폴리머에 있어서는, 공중합 부분으로서의 하기 일반식 (1)로 나타나는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0120] [화학식 1]

일반식 (1)

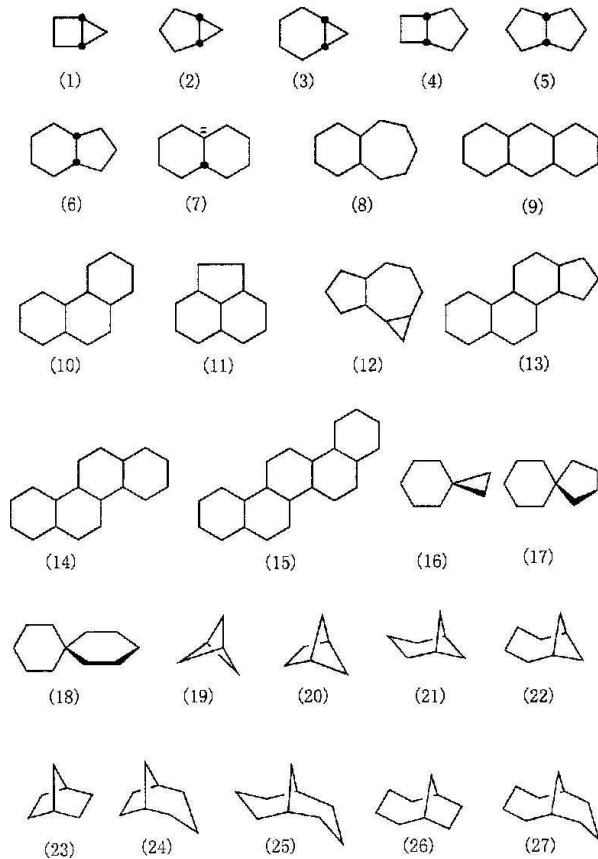


- [0121]
- [0122] 식 중, R₁은 수소 원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 사이아노기, 할로젠 원자를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다. L₁은 단결합, -COO-, -CON(R₃)-, 아릴렌기를 나타내고, R₃은 수소 원자, 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다. L₁로서 바람직하게는, 단결합, -COO-, 페닐렌기이다. L₂는 단결합, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 6~18의 아릴렌기, -COO-, -O-를 나타내고, 바람직하게는 단결합, 탄소수 1~4의 알킬렌기, 페닐렌기이다. Rb는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~30의 사이클로알킬기, 탄소수 5~25의 유교 지환식 탄화 수소기, 탄소수 6~18의 아릴기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1~8의 알킬기(메틸기, 에틸기, 뷰틸기, t-뷰틸기 등), 탄소수 5~8의 사이클로알킬기(사이클로헥실기, 사이클로옥틸기 등), 탄소수 5~20의 유교 지환식 탄화 수소기, 탄소수

6~12의 아릴기(페닐기, 나프틸기 등)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기의 예로서는, 할로젠 원자(Cl, Br 등), 사이아노기, 탄소수 1~4의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 아실기, 탄소수 6~12의 아릴기를 들 수 있다. 상기 탄소수 5~20의 유교 지환식 탄화 수소기의 바람직한 골격을 이하에 든다.

[0123]

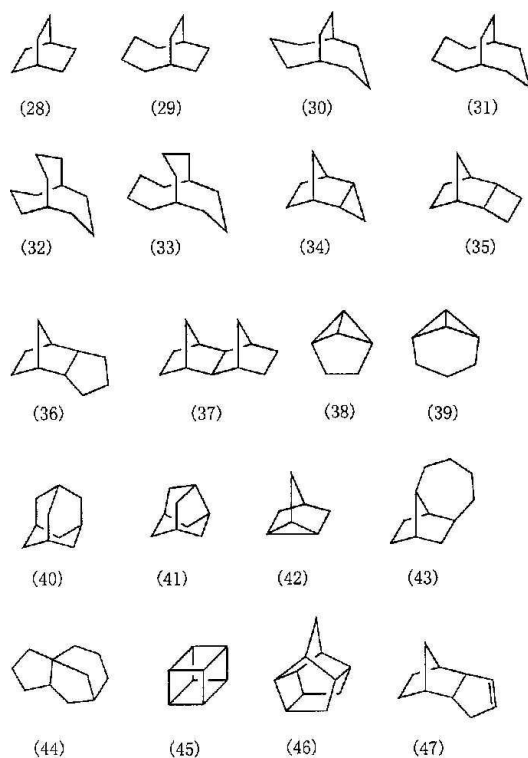
[화학식 2]



[0124]

[0125]

[화학식 3]

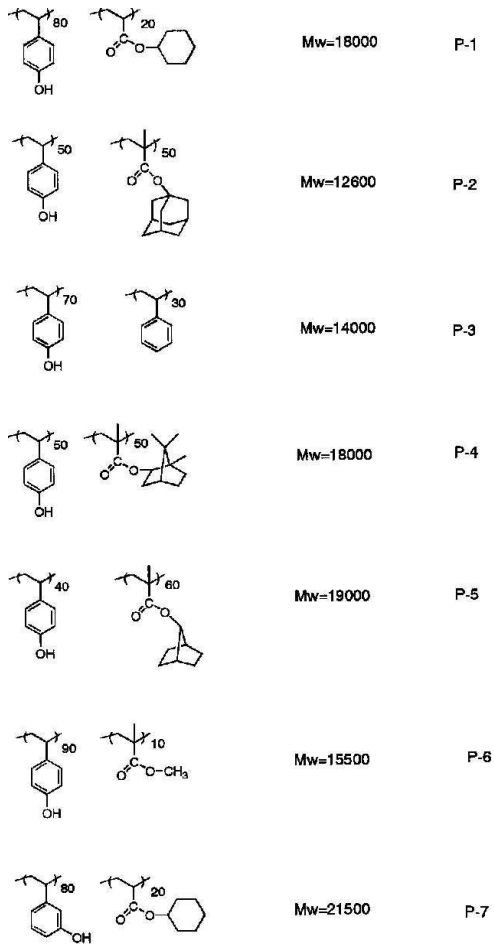


[0126]

- [0127] 이들 기 중에서 특히 바람직한 예로서는, (5), (6), (7), (8), (9), (10), (13), (14), (15), (23), (28), (36), (37), (40), (42), (47)을 들 수 있다.
- [0128] 본 발명에서 이용되는 레지스트 하층막용 수지가 상기 공중합 폴리머인 경우, 일반식 (1)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 공중합 폴리머의 전체 반복 단위에 대하여, 0~80몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~60몰%이다. 또 이 공중합 폴리머는, 상기의 반복 단위 외에도, 제막성, 밀착성, 현상성 등을 향상시킬 목적으로 또 다른 반복 단위를 갖는 공중합체여도 된다.
- [0129] 본 발명에 이용되는 레지스트 하층막용 수지는, 일반식 (1)로 나타나는 반복 단위 외에도, 제막성, 밀착성, 현상성 등을 향상시킬 목적으로 또 다른 반복 단위를 함유하는 공중합체여도 된다. 이와 같은 다른 반복 단위에 상당하는 단량체로서, 예를 들면 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 아크릴아마이드류, 메타크릴아마이드류, 알릴 화합물, 바이닐에테르류, 바이닐에스테르류 등으로부터 선택되는 부가 중합성 불포화 결합을 하나 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0130] 구체적으로는 예를 들면, 아크릴산 에스테르류, 예를 들면 알킬(알킬기의 탄소 원자수는 1~10의 것이 바람직함)아크릴레이트(예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 아밀, 아크릴산 사이클로헥실, 아크릴산 에틸헥실, 아크릴산 옥틸, 아크릴산-t-옥틸, 클로로에틸아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 퓨퓨릴아크릴레이트, 테트라하이드로퓨퓨릴아크릴레이트 등);
- [0131] 메타크릴산 에스테르류, 예를 들면 알킬(알킬기의 탄소 원자수는 1~10의 것이 바람직함)메타크릴레이트(예를 들면 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 아이소프로필메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 사이클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 클로로벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 트라이메틸올프로페인모노메타크릴레이트, 펜타에리트리톨모노메타크릴레이트, 퓨퓨릴메타크릴레이트, 테트라하이드로퓨퓨릴메타크릴레이트 등);
- [0132] 아크릴아마이드류, 예를 들면 아크릴아마이드, N-알킬아크릴아마이드(알킬기로서는 탄소 원자수 1~10의 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, t-뷰틸기, 헵틸기, 옥틸기, 사이클로헥실기, 하이드록시에틸기 등이 있음), N,N-다이알킬아크릴아마이드(알킬기로서는 탄소 원자수 1~10의 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 뷰틸기, 아이소뷰틸기, 에틸헥실기, 사이클로헥실기 등이 있음), N-하이드록시에틸-N-메틸아크릴아마이드, N-2-아세트아마이드에틸-N-아세틸아크릴아마이드 등;
- [0133] 메타크릴아마이드류, 예를 들면 메타크릴아마이드, N-알킬메타크릴아마이드(알킬기로서는 탄소 원자수 1~10의 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, t-뷰틸기, 에틸헥실기, 하이드록시에틸기, 사이클로헥실기 등이 있음), N,N-다이알킬메타크릴아마이드(알킬기로서는 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등이 있음), N-하이드록시에틸-N-메틸메타크릴아마이드 등;
- [0134] 알릴 화합물, 예를 들면 알릴에스테르류(예를 들면 아세트산 알릴, 카프론산 알릴, 카프릴산 알릴, 라우린산 알릴, 팔미트산 알릴, 스테아르산 알릴, 벤조산 알릴, 아세토아세트산 알릴, 락트산 알릴 등), 알릴옥시에탄올 등;
- [0135] 바이닐에테르류, 예를 들면 알킬바이닐에터(예를 들면 헥실바이닐에터, 옥틸바이닐에터, 데실바이닐에터, 에틸헥실바이닐에터, 메톡시에틸바이닐에터, 에톡시에틸바이닐에터, 클로로에틸바이닐에터, 1-메틸-2,2-다이메틸프로필바이닐에터, 2-에틸뷰틸바이닐에터, 하이드록시에틸바이닐에터, 다이에틸렌글라이콜바이닐에터, 다이메틸아미노에틸바이닐에터, 다이에틸아미노에틸바이닐에터, 뷰틸아미노에틸바이닐에터, 벤질바이닐에터, 테트라하이드로퓨퓨릴바이닐에터 등);
- [0136] 바이닐에스테르류, 예를 들면 바이닐뷰티레이트, 바이닐아이소뷰티레이트, 바이닐트라이메틸아세테이트, 바이닐다이메틸아세테이트, 바이닐바레이트, 바이닐카프로에이트, 바이닐클로로아세테이트, 바이닐다이클로로아세테이트, 바이닐메톡시아세테이트, 바이닐뷰톡시아세테이트, 바이닐아세트아세테이트, 바이닐락테이트, 바이닐-β-페닐뷰티레이트, 바이닐사이클로헥실카복실레이트 등;
- [0137] 이타콘산 다이알킬류(예를 들면 이타콘산 다이메틸, 이타콘산 다이에틸, 이타콘산 다이뷰틸 등); 퓨말산의 다이알킬에스테르류(예를 들면 다이뷰틸퓨말레이트 등) 또는 모노알킬에스테르류; 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 무수 말레산, 말레이미드, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴, 말레로나이트릴 등이 있다. 그 외에도, 상기 다양한 반복 단위와 공중합 가능한 부가 중합성의 불포화 화합물이면 된다.

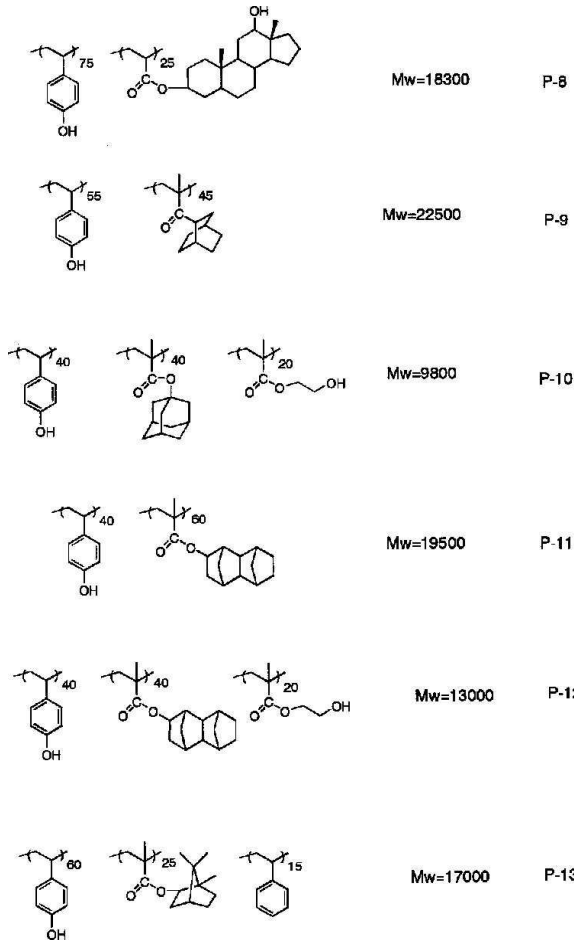
[0138] 페놀계 폴리머의 적합한 예로서는, 이하와 같은 것을 들 수 있다.

[0139] [화학식 4]



[0140]

[0141] [화학식 5]



[0142]

[0143] 레지스트 하층막용 수지는, 1종으로 사용해도 되고 2종 이상으로 사용해도 된다.

[0144] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 적합한 일 실시형태에 있어서, 수지의 외에, 용제, 산발생제, 가교제, 계면활성제 등을 포함한다. 이 경우, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 의하여 형성되는 도포막에 대하여, 노광 또는 가열을 행함으로써, 가교막을 형성하고, 이것을 레지스트 하층막으로 하는 것이 바람직하다.

[0145] <산발생제>

[0146] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 필요에 따라, 산발생제를 함유하고 있어도 된다. 이 산발생제란, 노광 또는 가열에 의하여 산을 발생하는 성분이다. 산발생제를 함유시킴으로써, 레지스트 하층막에 있어서의 가교 반응 저해(기판(특히, 저유전체막)으로부터 발생하는 물질(예를 들면, OH⁻, CH₃⁻, NH₂⁻ 등의 염기)의 레지스트 하층막으로의 확산에 의하여, 레지스트 하층막 중의 산을 실효시키고, 가교 반응을 저해하는 문제)을 해소하는 것이 가능해진다. 즉, 형성되는 레지스트 하층막 중의 산발생제가 저해 물질과 반응함으로써, 저해 물질의 레지스트 하층막으로의 확산을 방지하는 것이 가능해진다.

[0147] 산발생제 중, 노광에 의하여 산을 발생하는 산발생제(이하, "광산발생제"라고도 함)로서는, 예를 들면 국제 공개공보 제07/105776호 [0076]~[0081] 단락에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0148] 이들의 광산발생제 중에서도, 다이페닐아이오도늄트라이플루오로메테인설포네이트, 다이페닐아이오도늄노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 다이페닐아이오도늄펜센설포네이트, 다이페닐아이오도늄 n-도데실벤젠설포네이트, 다이페닐아이오도늄 10-캄퍼설포네이트, 다이페닐아이오도늄나프탈렌설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄트라이플루오로메테인설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 n-도데실벤젠설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 10-캄퍼설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄나프탈렌설포네이트가 바람직하고, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄노나플루오로-n-뷰테인설포네이트가 보다 바람직하다. 또한, 이들 광산발생제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0149] 광산발생제로서는, 레지스트 조성물에 있어서 후술하는 광산발생제도 바람직하게 이용할 수 있다.

- [0150] 또, 가열에 의하여 산을 발생하는 산발생제(이하, "열산발생제"라고도 함)로서는, 예를 들면 2,4,4,6-테트라브로모사이클로헥사다이에논, 벤조인토실레이트, 2-나이트로벤질토실레이트, 알킬설포네이트류 등을 들 수 있다. 이들 열산발생제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 산발생제로서, 광산발생제와 열산발생제를 병용할 수도 있다.
- [0151] 산발생제의 함유율로서는, 레지스트 하층막용 수지 100질량부에 대하여, 100질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부~30질량부가 더 바람직하고, 0.1질량부~10질량부가 특히 바람직하다.
- [0152] <가교제>
- [0153] 레지스트 하층막 형성용 조성물이 가교제를 함유함으로써, 레지스트 하층막은, 보다 저온에서 경화되어, 피처리 기판에 대한 보호막을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0154] 이와 같은 가교제로서는, 다핵 페놀류 외에, 다양한 경화제를 사용할 수 있다. 상기 다핵 페놀류로서는, 예를 들면 4,4'-바이페닐다이올, 4,4'-메틸렌비스페놀, 4,4'-에틸렌비스페놀, 비스페놀 A 등의 2핵 페놀류; 4,4',4,4'-메틸리덴트리스페놀, 4,4'-[1-[4-[1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀 등의 3핵 페놀류; 노볼락 등의 폴리페놀류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 4,4'-[1-[4-[1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀, 노볼락이 바람직하다. 또한, 이들 다핵 페놀류는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0155] 또, 상기 경화제로서는, 예를 들면 다이아이소네이트류나, 에폭시 화합물, 멜라민계 경화제, 벤조구아나민계 경화제, 글라이콜우릴계 경화제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 멜라민계 경화제, 글라이콜우릴계 경화제가 바람직하고, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글라이콜우릴이 보다 바람직하다. 또한, 이들 경화제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또, 가교제로서, 다핵 페놀류와 경화제를 병용할 수도 있다.
- [0156] 가교제의 함유율로서는, 레지스트 하층막용 수지 100질량부에 대하여 100질량부 이하가 바람직하고, 1질량부~20질량부가 더 바람직하며, 1질량부~10질량부가 특히 바람직하다.
- [0157] <그 외의 임의 성분>
- [0158] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 상기 성분 이외에도, 필요에 따라, 열경화성 중합체, 방사선 흡수제, 보존안정제, 소포제, 접착 조제 등의 그 외의 임의 성분을 함유하고 있어도 된다.
- [0159] [공정 (2): 레지스트막 형성 공정]
- [0160] 공정 (2)에서는, 레지스트 하층막 상에, 레지스트 조성물에 의하여 레지스트막을 형성한다.
- [0161] 먼저, 공정 (2)에서 사용되는 부재, 재료에 대하여 설명하고, 그 후 공정 (2)의 수순에 대하여 설명한다.
- [0162] [레지스트 조성물]
- [0163] 본 발명의 레지스트 조성물은, Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지를 함유한다.
- [0164] 본 발명의 레지스트 조성물은, 포지티브형 레지스트 조성물이어도 되고, 네거티브형 레지스트 조성물이어도 된다.
- [0165] 또, 본 발명의 레지스트 조성물은, 전형적으로는 화학 증폭형의 레지스트 조성물이다.
- [0166] 이하, 본 발명의 레지스트 조성물에 함유되는 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0167] [1] 수지 (A)
- [0168] 본 발명의 레지스트 조성물은, Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지를 함유한다.
- [0169] 수지 (A)는, Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 반복 단위를 갖는 수지인 것이 바람직하다.
- [0170] 수지 (A)는, Si 원자를 갖는 수지인 것이 바람직하고, Si 원자를 갖는 반복 단위를 갖는 수지인 것이 보다 바람직하다.
- [0171] 수지 (A)에 있어서의 Si 원자의 함유량은, 1~30질량%인 것이 바람직하고, 3~25질량%인 것이 보다 바람직하며,

5~20질량%인 것이 더 바람직하다. 단, 수지 (A)가, 산의 작용에 의하여 분해되어 탈리하는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖거나(즉, 산분해성기를 갖거나), 또한 상기 탈리기가 Si 원자를 갖는 경우, 수지 (A)에 있어서의 Si 원자의 함유량에 상기 탈리기 중의 Si 원자의 양은 포함시키지 않는다.

[0172] 또한, 본원 명세서에 있어서, Si 원자 및 산분해성기의 양쪽 모두를 갖는 반복 단위는, Si 원자를 갖는 반복 단위에도, 후술하는 산분해성기를 갖는 반복 단위에도 해당하는 것으로 한다. 예를 들면, Si 원자 및 산분해성기의 양쪽 모두를 갖는 반복 단위만으로 이루어지는 수지는, Si 원자를 갖는 반복 단위 및 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 수지에 해당한다.

[0173] 상기한 바와 같이, 수지 (A)가 Si 원자를 갖는 수지인 경우, 수지 (A)는, Si 원자를 갖는 반복 단위를 갖는 수지인 것이 바람직하다.

[0174] Si 원자를 갖는 반복 단위는, Si 원자를 가지면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 실레인계 반복 단위($-\text{SiR}_2-$; R_2 는 유기기), 실록세인계 반복 단위($-\text{SiR}_2-\text{O}-$; R_2 는 유기기), Si 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트계 반복 단위, Si 원자를 갖는 바이닐계 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0175] Si 원자를 갖는 반복 단위는, 산분해성기를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0176] Si 원자를 갖는 반복 단위는, 실세스퀴옥세인 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 실세스퀴옥세인 구조를 주쇄에 가져도 되고, 측쇄에 가져도 되지만, 측쇄에 갖는 것이 바람직하다.

[0177] 실세스퀴옥세인 구조로서는, 예를 들면 케이지형 실세스퀴옥세인 구조, 사다리형 실세스퀴옥세인 구조(래더형 실세스퀴옥세인 구조), 랜덤형 실세스퀴옥세인 구조 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 케이지형 실세스퀴옥세인 구조가 바람직하다.

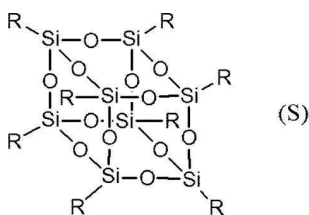
[0178] 여기에서, 케이지형 실세스퀴옥세인 구조란, 케이지상 골격을 갖는 실세스퀴옥세인 구조이다. 케이지형 실세스퀴옥세인 구조는, 완전 케이지형 실세스퀴옥세인 구조여도 되고, 불완전 케이지형 실세스퀴옥세인 구조여도 되지만, 완전 케이지형 실세스퀴옥세인 구조인 것이 바람직하다.

[0179] 또, 사다리형 실세스퀴옥세인 구조란, 사다리상 골격을 갖는 실세스퀴옥세인 구조이다.

[0180] 또, 랜덤형 실세스퀴옥세인 구조란, 골격이 랜덤의 실세스퀴옥세인 구조이다.

[0181] 상기 케이지형 실세스퀴옥세인 구조는, 하기 식 (S)로 나타나는 실록세인 구조인 것이 바람직하다.

[0182] [화학식 6]



[0183]

[0184] 상기 식 (S) 중, R은, 1가의 유기기를 나타낸다. 복수 존재하는 R은, 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0185] 상기 유기기는 특별히 제한되지 않지만, 구체예로서는, 할로젠 원자, 하이드록시기, 나이트로기, 카복시기, 알콕시기, 아미노기, 머캡토기, 블록화 머캡토기(예를 들면, 아실기로 블록(보호)된 머캡토기), 아실기, 이미드기, 포스포노기, 포스포닐기, 실릴기, 바이닐기, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기, (메트)아크릴기 함유기 및 에폭시기 함유기 등을 들 수 있다.

[0186] 상기 할로젠 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등을 들 수 있다.

[0187] 상기 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기의 헤테로 원자로서는, 예를 들면 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자 등을 들 수 있다.

[0188] 상기 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기의 탄화 수소기로서는, 예를 들면 지방족 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기, 또는 이들을 조합한 기 등을 들 수 있다.

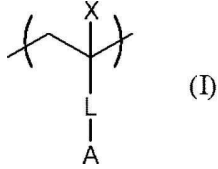
[0189] 상기 지방족 탄화 수소기는, 직쇄상, 분기쇄상, 환상 중 어느 것이어도 된다. 상기 지방족 탄화 수소기의 구체예로서는, 직쇄상 또는 분기상의 알킬기(특히, 탄소수 1~30), 직쇄상 또는 분기상의 알켄일기(특히, 탄소수

2~30), 직쇄상 또는 분기상의 알카인일기(특히, 탄소수 2~30) 등을 들 수 있다.

[0190] 상기 방향족 탄화 수소기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 나프틸기 등의 탄소수 6~18의 방향족 탄화 수소기 등을 들 수 있다.

[0191] Si 원자를 갖는 반복 단위는, 하기 식 (I)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0192] [화학식 7]



[0193] 상기 식 (I) 중, L은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0194] 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, -COO-Rt-기, -O-Rt-기 등을 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기 또는 사이클로알킬렌기를 나타낸다.

[0195] L은, 단결합 또는 -COO-Rt-기가 바람직하다. Rt는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고, -CH₂-기, -(CH₂)₂-기, -(CH₂)₃-기가 보다 바람직하다.

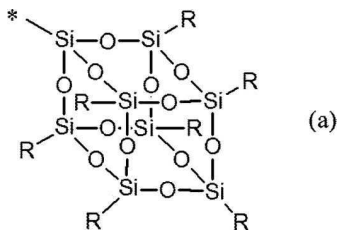
[0196] L은, 단결합 또는 -COO-Rt-기가 바람직하다. Rt는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고, -CH₂-기, -(CH₂)₂-기, -(CH₂)₃-기가 보다 바람직하다.

[0197] 상기 식 (I) 중, X는, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다.

[0198] 유기기로서는, 예를 들면 불소 원자, 수산기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 들 수 있고, 수소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 하이드록시메틸기가 바람직하다.

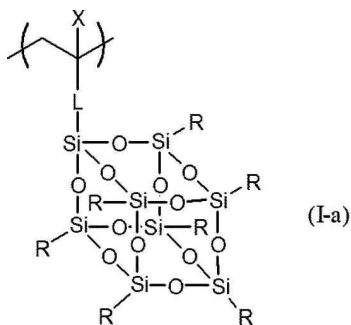
[0199] 상기 식 (I) 중, A는, Si 함유기를 나타낸다. 그 중에서도, 하기 식 (a) 또는 (b)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0200] [화학식 8]



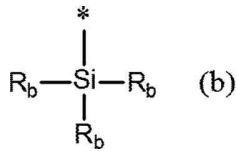
[0201] 상기 식 (a) 중, R은, 1가의 유기기를 나타낸다. 복수 존재하는 R은, 동일해도 되고, 달라도 된다. R의 구체예 및 적합한 양태는 상술한 식 (S)와 동일하다. 또한, 상기 식 (I) 중의 A가 상기 식 (a)로 나타나는 기인 경우, 상기 식 (I)은 하기 식 (I-a)로 나타난다.

[0203] [화학식 9]



[0204]

[0205] [화학식 10]



[0206]

[0207] 상기 식 (b) 중, R_b 는, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기를 나타낸다. 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기의 구체에 및 적합한 양태는, 상술한 식 (S) 중의 R과 동일하다.

[0208] 수지 (A)가 포함하는 Si 원자를 갖는 반복 단위는, 1종이어도 되고 2종 이상을 병용하고 있어도 된다.

[0209] 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대한, Si 원자를 갖는 반복 단위의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 1~70몰%인 것이 바람직하고, 3~50몰%인 것이 보다 바람직하다.

[0210] Si 원자를 갖는 반복 단위를 갖는 수지를 포함하는 레지스트 조성물에 있어서는, Si 원자를 갖는 반복 단위를 갖는 수지가, 노광 시에 아웃 가스를 발생하거나, 액침 노광 시에 액침수에 용출하거나 함으로써, 투영 렌즈 표면에 Si 원자를 포함하는 성분이 부착되어 투과율을 저하시킬 우려가 있다. 이와 같은 아웃 가스나 용출을 저감시키기 위한 양태로서는, Si 원자를 갖는 반복 단위를 갖는 수지가 노광 파장에 대하여 안정적인 것, 또는 Si 원자를 갖는 반복 단위를 갖는 수지의 분자량이 큰 것을 바람직하게 들 수 있다.

[0211] 수지 (A)가 포함하는 Si 원자를 갖는 반복 단위는, 표준 물질로서 포르마진을 사용하고, 측정 방식으로서 적분 구 측정 방식을 사용한 JIS K0101: 1998에 근거하는 탁도(濁度)가 1ppm 이하인 모노머로부터 얻어진 반복 단위인 것이 바람직하다. 탁도가 1ppm 이하인 모노머를 사용함으로써, 스크 결함이 개선된다.

[0212] 상기 탁도는, 0.8ppm 이하인 것이 바람직하고, 0.1ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 탁도는, 통상 0.01ppm 이상이다.

[0213] 상기 탁도의 Si 원자를 갖는 모노머의 입수 방법으로서, 예를 들면 합성 후 또는 시판 중인 규소 원자를 갖는 모노머를, 탁도가 1ppm 이하가 되도록 정제하는 방법이 바람직하다. 정제 방법으로서, 공지의 정제 방법을 채용할 수 있고, 구체적으로는, 예를 들면 여과, 원심 분리, 흡착, 분액, 증류, 승화, 정석(晶析), 및 이들 2종 이상의 조합 등을 들 수 있다.

[0214] 수지 (A)에 포함되는 Si 원자를 갖는 반복 단위는, GPC(Gel Permeation Chromatography) 면적으로 규정되는 순도(GPC 순도)가 95% 이상의 모노머로부터 얻어진 반복 단위인 것이 바람직하다. GPC 순도가 95% 이상인 모노머를 사용함으로써, 패턴 형성 후의 스크 결함이 개선된다.

[0215] GPC 순도는, 97% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99% 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 GPC 순도는, 통상 99.9% 이하이다.

[0216] GPC 순도는 이하에 기재된 시험법에 있어서 측정을 행할 수 있다.

[0217] GPC 순도의 측정법: GPC(젤 퍼미에이션 크로마토그래피)로 측정을 행한다. 칼럼은 TSKgel SuperHZ 2000(4.6mm I.D×15cm, 도소(주)제)과 TSKgel SuperHZ 1000(4.6mm I.D×15cm, 도소(주)제)을 접속한 것을 사용하고, 용리액은 테트라하이드로퓨란, 유속 1.0mL/분, 칼럼 온도 40℃, 검출기에 시차 굴절계를 이용하며, 시료는 0.1 중량% 농도의 테트라하이드로퓨란 용액으로 하고, 주입량은 100 μL로 한다. 얻어진 크로마토그램에 있어서, 피크가 분리되어 있는 경우는 피크 간의 극솟값으로부터 수직 분할하고, 피크가 중첩되어 있는 경우는 피크 간의 변곡점으로부터 수직 분할하여, 얻어진 각 피크의 면적값으로부터 메인 피크의 면적 백분율을 산출한다.

[0218] Si 원자를 갖는 모노머를 합성하는 경우, 그 합성 방법은, 공지의 것을 모두 채용할 수 있다. 예를 들면, 일본 공표특허공보 2008-523220호, 및 국제 공개공보 제01/010871호 등에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0219] 중합 후의 수지 용액은, 세라믹 필터, 나일론 필터 등으로 정제해도 된다.

[0220] 수지 (A)는, 산분해성기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다. 산분해성기를 갖는 반복 단위는 Si 원자를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0221] 여기에서, 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 분해되어, 극성기를 발생하는 기를 말한다.

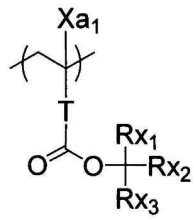
[0222] 산분해성기는, 극성기를 산의 작용에 의하여 분해되어 탈리하는 기(탈리기)로 보호된 구조를 갖는 것이 바람직

하다.

- [0223] 극성기로서는, 페놀성 수산기, 카복실기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 설펜산기, 설펜아마이드기, 설펜일이미드기, (알킬설펜일)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설펜일)(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설펜일)메틸렌기, 비스(알킬설펜일)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기, 트리스(알킬설펜일)메틸렌기 등의 산성기(2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액 중에서 해리하는 기), 또는 알코올성 수산기 등을 들 수 있다.
- [0224] 또한, 알코올성 수산기관, 탄화 수소기에 결합한 수산기로서, 방향환 상에 직접 결합한 수산기(페놀성 수산기) 이외의 수산기를 말하고, 수산기로서 α 위가 불소 원자 등의 전자 구인성기로 치환된 지방족 알코올(예를 들면, 불소화 알코올기(헥사플루오로아이소프로판올기 등))은 제외하는 것으로 한다. 알코올성 수산기로서는, pKa(산 해리 상수)가 12 이상 또한 20 이하의 수산기인 것이 바람직하다.
- [0225] 바람직한 극성기로서는, 카복실기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 설펜산기를 들 수 있다.
- [0226] 산분해성기로서 바람직한 기는, 이들 기의 수소 원자를 산으로 탈리하는 기로 치환한 기이다.
- [0227] 산으로 탈리하는 기(탈리기)로서는, 예를 들면 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$, $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 등을 들 수 있다.
- [0228] 식 중, R_{36} ~ R_{39} 는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R_{36} 과 R_{37} 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.
- [0229] R_{01} 및 R_{02} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다.
- [0230] R_{36} ~ R_{39} , R_{01} 및 R_{02} 의 알킬기는, 탄소수 1~8의 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있다.
- [0231] R_{36} ~ R_{39} , R_{01} 및 R_{02} 의 사이클로알킬기는, 단환형이어도 되고, 다환형이어도 된다. 단환형으로서, 탄소수 3~8의 사이클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로옥틸기 등을 들 수 있다. 다환형으로서, 탄소수 6~20의 사이클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 아다만틸기, 노보닐기, 아이소노보닐기, 캄판일기, 다이사이클로펜틸기, α-피넨기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 안드로스탄일기 등을 들 수 있다. 또한, 사이클로알킬기 중 적어도 하나의 탄소 원자가 산소 원자 등의 헤테로 원자에 의하여 치환되어 있어도 된다.
- [0232] R_{36} ~ R_{39} , R_{01} 및 R_{02} 의 아릴기는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 안트릴기 등을 들 수 있다.
- [0233] R_{36} ~ R_{39} , R_{01} 및 R_{02} 의 아랄킬기는, 탄소수 7~12의 아랄킬기가 바람직하고, 예를 들면 벤질기, 페닐에틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.
- [0234] R_{36} ~ R_{39} , R_{01} 및 R_{02} 의 알켄일기는, 탄소수 2~8의 알켄일기가 바람직하고, 예를 들면 바이닐기, 알릴기, 뷰텐일기, 사이클로헥센일기 등을 들 수 있다.
- [0235] R_{36} 과 R_{37} 이 결합하여 형성되는 환으로서, 사이클로알킬기(단환 혹은 다환)인 것이 바람직하다. 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 5의 단환의 사이클로알킬기가 특히 바람직하다.
- [0236] 산분해성기로서는 바람직하게는, 큐밀에스터기, 엔올에스터기, 아세탈에스터기, 제3급 알킬에스터기 등이다. 더 바람직하게는, 제3급 알킬에스터기이다.
- [0237] 수지 (A)는, 산분해성기를 갖는 반복 단위로서, 하기 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하

다. 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위는, 산의 작용에 의하여 극성기로서 카복실기를 발생하는 것이다.

[화학식 11]



(A I)

일반식 (AI)에 있어서,

X_{a1} 은, 수소 원자, 알킬기, 사이아노기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

T는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

R_{x1} ~ R_{x3} 은, 각각 독립적으로, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

R_{x1} ~ R_{x3} 의 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

T의 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, -COO-Rt-기, -O-Rt-기, 페닐렌기 등을 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기 또는 사이클로알킬렌기를 나타낸다.

T는, 단결합 또는 -COO-Rt-기가 바람직하다. Rt는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고, -CH₂-기, -(CH₂)₂-기, -(CH₂)₃-기가 보다 바람직하다. T는, 단결합인 것이 보다 바람직하다.

X_{a1} 의 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 예를 들면 수산기, 할로젠 원자(바람직하게는, 불소 원자)를 들 수 있다.

X_{a1} 의 알킬기는, 탄소수 1~4의 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하이드록시메틸기 또는 트라이플루오로메틸기 등을 들 수 있지만, 메틸기인 것이 바람직하다.

X_{a1} 은, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.

R_{x1} , R_{x2} 및 R_{x3} 의 알킬기로서는, 직쇄상이어도 되고, 분기상이어도 되며, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기 등을 바람직하게 들 수 있다. 알킬기의 탄소수로서는, 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하다.

R_{x1} , R_{x2} 및 R_{x3} 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

R_{x1} , R_{x2} 및 R_{x3} 의 2개가 결합하여 형성하는 환 구조로서는, 사이클로펜틸환, 사이클로헥실환 등의 단환의 사이클로알케인환, 노보네인환, 테트라사이클로데케인환, 테트라사이클로도데케인환, 아다만테인환 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 탄소수 5 또는 6의 단환의 사이클로알케인환이 특히 바람직하다.

R_{x1} , R_{x2} 및 R_{x3} 은, 각각 독립적으로, 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

상기 각 기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기(탄소수 1~4), 사이클로알킬기(탄소수 3~8), 할로젠 원자, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 알콕시카보닐기(탄소수 2~6) 등을 들 수 있고, 탄소수 8 이하가 바람직하다. 그 중에서도, 산 분해 전후에서의 유기 용제를 포함하는 현상액에 대한 용해 콘트라스트를 보다 향상시키는 관점에서, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자를 갖지 않는 치환기인 것이 보다 바람직하고(예를 들면, 수산기로 치환된 알킬기 등이 아닌 것이 보다 바람직하고), 수소 원자 및 탄소 원자만으로 이루어지는 기인 것이 더 바람직하며, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기인 것이 특히 바람직하

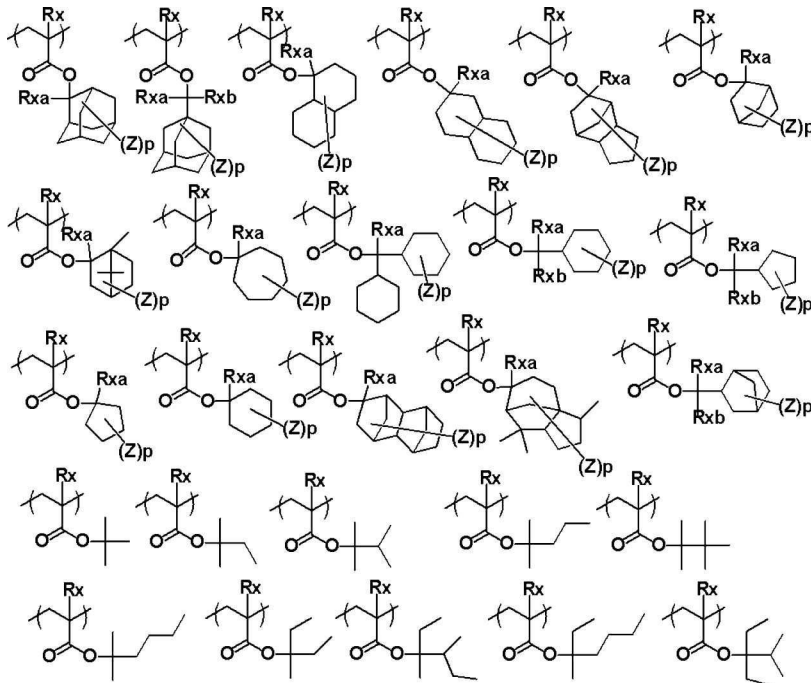
다.

[0255] 일반식 (AI)에 있어서, $R_{X1} \sim R_{X3}$ 은, 각각 독립적으로, 알킬기이며, $R_{X1} \sim R_{X3}$ 의 2개가 결합하여 환 구조를 형성하지 않는 것이 바람직하다. 이로써, 산의 작용에 의하여 분해되어 탈리하는 기로서의 $-C(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$ 으로 나타나는 기의 체적의 증대를 억제할 수 있어, 노광 공정, 및 노광 공정 후에 실시해도 되는 노광 후 가열 공정에 있어서, 노광부의 체적 수축을 억제할 수 있는 경향이 된다.

[0256] 이하에 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위의 구체예를 들지만, 본 발명은, 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다.

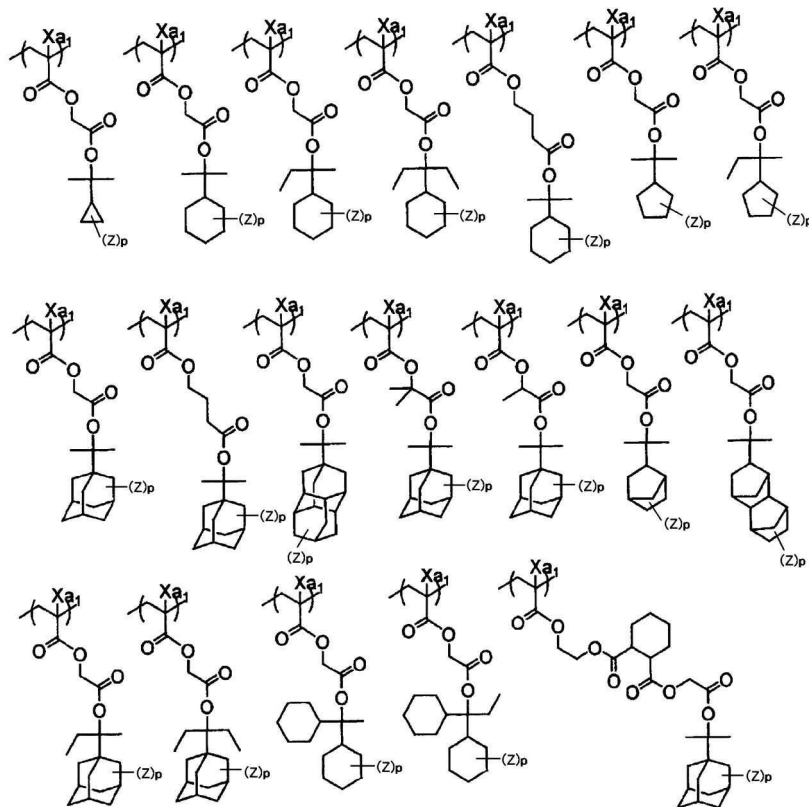
[0257] 구체예 중, R_x 는, 수소 원자, CH_3 , CF_3 , 또는 CH_2OH 를 나타낸다. R_{xa} , R_{xb} 는 각각 독립적으로 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기)를 나타낸다. X_{a1} 은, 수소 원자, CH_3 , CF_3 , 또는 CH_2OH 를 나타낸다. Z 는, 치환기를 나타내고, 복수 존재하는 경우, 복수의 Z 는 서로 동일해도 되며 달라도 된다. p 는 0 또는 양의 정수를 나타낸다. Z 의 구체예 및 바람직한 예는, $R_{X1} \sim R_{X3}$ 등의 각 기가 가질 수 있는 치환기의 구체예 및 바람직한 예와 동일하다.

[0258] [화학적 12]



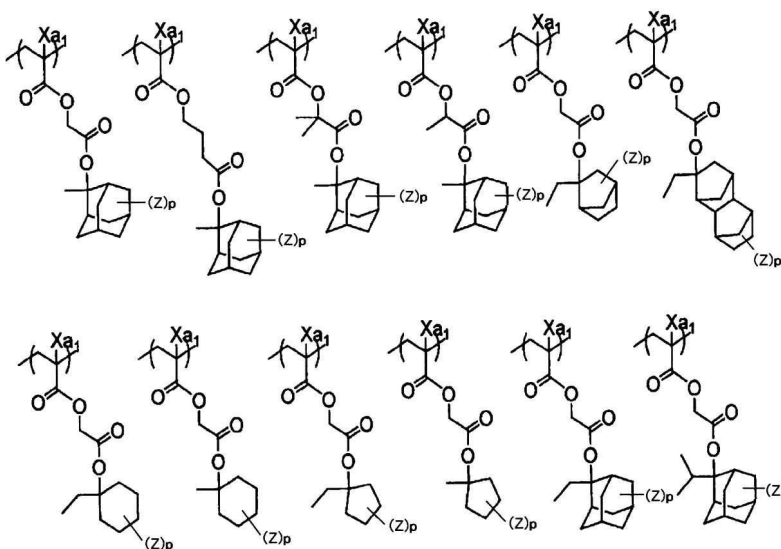
[0259]

[0260] [화학식 13]



[0261]

[0262] [화학식 14]



[0263]

[0264] 또, 수지 (A)는, 산분해성기를 갖는 반복 단위로서, 일본 공개특허공보 2014-202969호의 단락 [0057]~[0071]에 기재된 반복 단위를 갖는 것도 바람직하다.

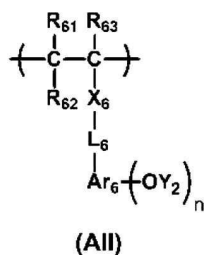
[0265] 또, 수지 (A)는, 산분해성기를 갖는 반복 단위로서, 일본 공개특허공보 2014-202969호의 단락 [0072]~[0073]에 기재된 알코올성 수산기를 발생하는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0266] 또, 수지 (A)는, 산분해성기를 갖는 반복 단위로서, 페놀성 수산기가 산의 작용에 의하여 분해되어 탈리하는 탈리기로 보호된 구조를 갖는 반복 단위를 갖는 것도 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서, 페놀성 수산기란, 방향족 탄화 수소기의 수소 원자를 하이드록실기로 치환하여 이루어지는 기이다. 방향족 탄화 수소기의 방향환은 단환 또는 다환의 방향환이며, 벤젠환 및 나프탈렌환 등을 들 수 있다.

[0267] 페놀성 수산기가 산의 작용에 의하여 분해되어 탈리하는 탈리기로 보호된 구조를 갖는 반복 단위로서는, 하기

일반식 (AII)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0268] [화학식 15]



[0269] 일반식 (AII) 중,

[0271] R_{61} , R_{62} 및 R_{63} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. 단, R_{62} 는 Ar_6 과 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 그 경우의 R_{62} 는 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0272] X_6 은, 단결합, $-\text{COO}-$, 또는 $-\text{CONR}_{64}-$ 를 나타낸다. R_{64} 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0273] L_6 은, 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0274] Ar_6 은, $(n+1)$ 개의 방향족 탄화 수소기를 나타내고, R_{62} 와 결합하여 환을 형성하는 경우에는 $(n+2)$ 개의 방향족 탄화 수소기를 나타낸다.

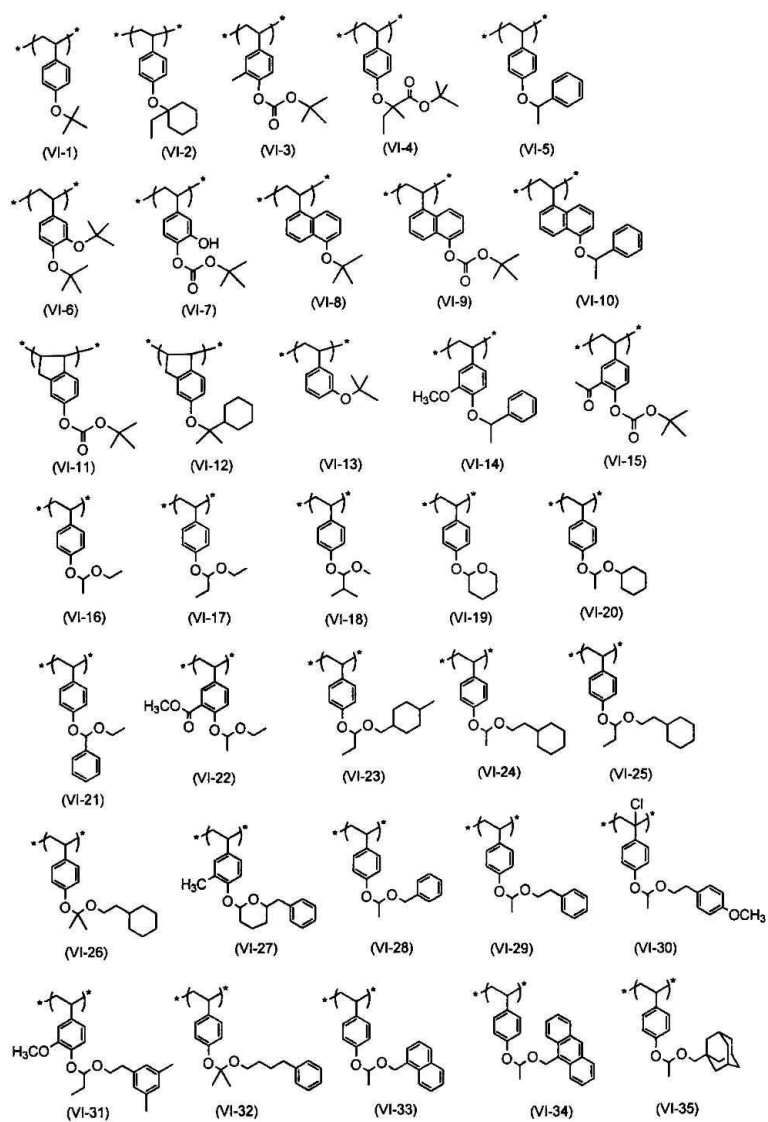
[0275] Y_2 는, $n \geq 2$ 의 경우에는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 나타낸다. 단, Y_2 의 적어도 하나는, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 나타낸다. Y_2 로서의 산의 작용에 의하여 탈리하는 기는, 상기 탈리기로서 든 것인 것이 바람직하다.

[0276] n 은, 1~4의 정수를 나타낸다.

[0277] 상기 각 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및 알콕시카보닐기(탄소수 2~6) 등을 들 수 있으며, 탄소수 8 이하의 것이 바람직하다.

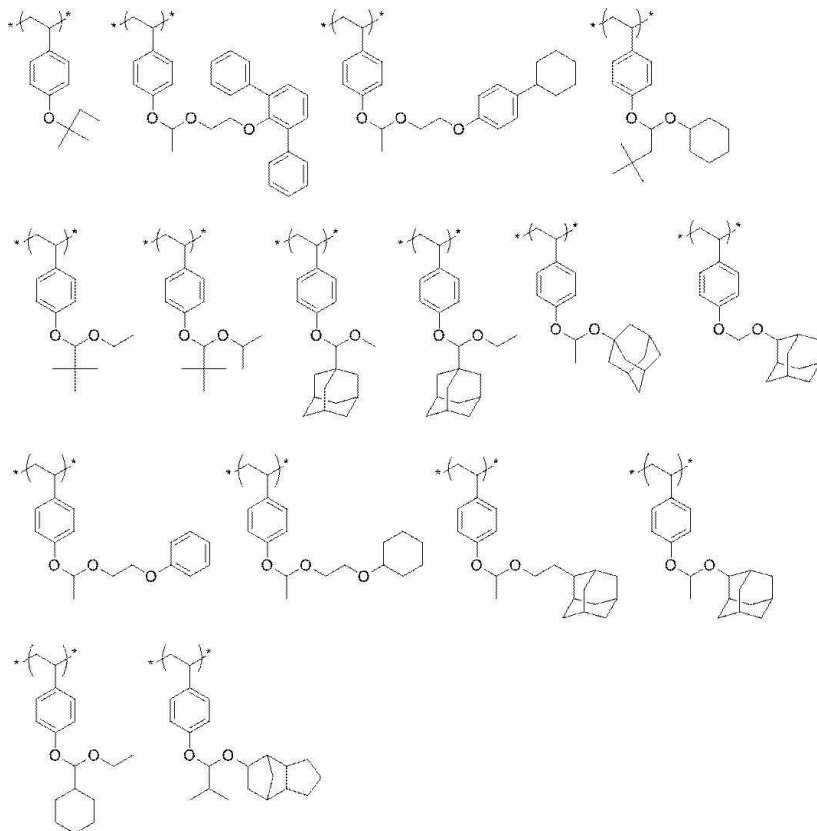
[0278]

[화학식 16]



[0279]

[0280] [화학식 17]



[0281]

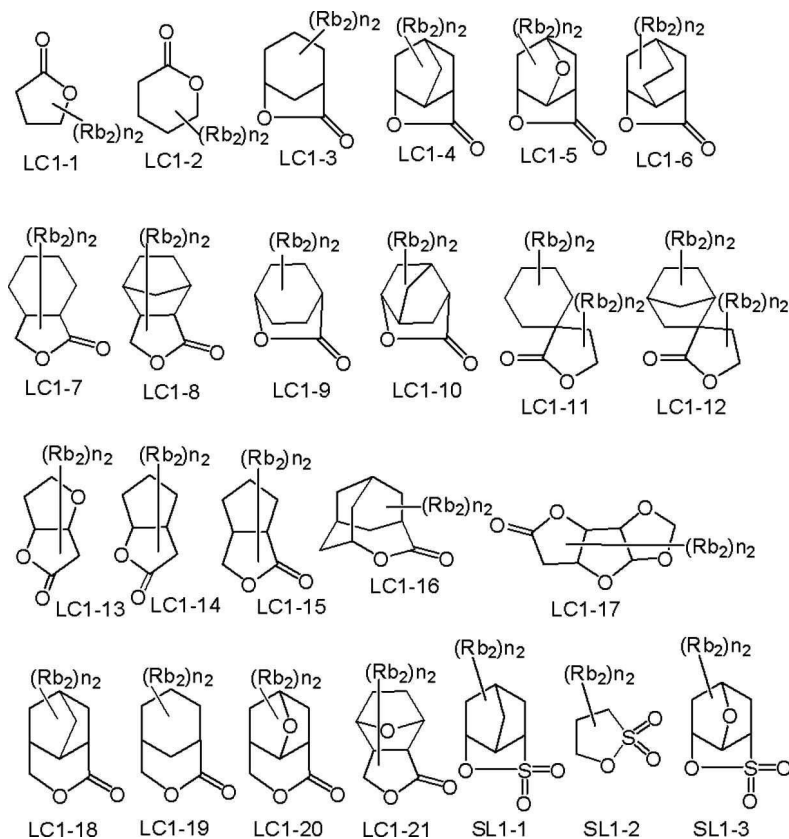
[0282] 산분해성기를 갖는 반복 단위는, 1종류여도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0283] 수지 (A)에 포함되는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량(산분해성기를 갖는 반복 단위가 복수 존재하는 경우는 그 합계)은, 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대하여, 20~90몰%인 것이 바람직하고, 40~80몰%인 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 수지 (A)가 상기 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위를 가짐과 함께, 상기 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위의 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대한 함유량이 40몰% 이상인 것이 바람직하다.

[0284] 수지 (A)는, 락톤 구조, 설통 구조, 및 카보네이트 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하고, 락톤 구조, 설통 구조, 및 카보네이트 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 반복 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0285] 락톤 구조 또는 설통 구조로서는, 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖고 있으면 어느 것이어도 이용할 수 있지만, 바람직하게는 5~7원환 락톤 구조 또는 5~7원환 설통 구조이고, 5~7원환 락톤 구조에 바이사이클로 구조, 스파이로 구조를 형성하는 형태로 다른 환 구조가 축환되어 있는 것, 또는 5~7원환 설통 구조에 바이사이클로 구조, 스파이로 구조를 형성하는 형태로 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 보다 바람직하다. 하기 일반식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조, 또는 하기 일반식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설통 구조를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 더 바람직하다. 또, 락톤 구조 또는 설통 구조가 주쇄에 직접 결합하고 있어도 된다. 바람직한 락톤 구조로서는 (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13), (LC1-14), (LC1-17)이며, 특히 바람직한 락톤 구조는 (LC1-4)이다. 이와 같은 특정의 락톤 구조를 이용함으로써 LER, 현상 결합이 양호하게 된다.

[0286] [화학식 18]



[0287]

[0288]

락톤 구조 부분 또는 설통 구조 부분은, 치환기 (Rb_2)를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 바람직한 치환기 (Rb_2)로서는, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 사이클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 2~8의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로젠 원자, 수산기, 사이아노기, 산분해성기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기, 사이아노기, 산분해성기이다. n_2 는, 0~4의 정수를 나타낸다. n_2 가 2 이상일 때, 복수 존재하는 치환기 (Rb_2)는, 동일해도 되고 달라도 된다. 또, 복수 존재하는 치환기 (Rb_2)끼리가 결합하여 환을 형성해도 된다.

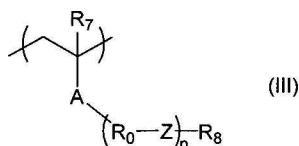
[0289]

락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 반복 단위는, 통상 광학 이성체가 존재하지만, 어느 광학 이성체를 이용해도 된다. 또, 1종의 광학 이성체를 단독으로 이용해도 되고, 복수의 광학 이성체를 혼합하여 이용해도 된다. 1종의 광학 이성체를 주로 이용하는 경우, 그 광학 순도(ee)가 90% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95% 이상이다.

[0290]

락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 반복 단위는, 하기 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0291] [화학식 19]



[0292]

[0293]

상기 일반식 (III) 중,

[0294]

A는, 에스터 결합($-COO-$ 로 나타나는 기) 또는 아마이드 결합($-CONH-$ 로 나타나는 기)을 나타낸다.

[0295]

R_0 은, 복수 개 존재하는 경우에는 각각 독립적으로 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 또는 그 조합을 나타낸다.

[0296]

Z는, 복수 개 존재하는 경우에는 각각 독립적으로, 단결합, 에터 결합, 에스터 결합, 아마이드 결합, 유레테인 결합

[0297] [화학식 20]

[0298] $(-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}- \text{ 또는 } -\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-)$ 으로 나타나는 기),

[0299] 또는 유레아 결합

[0300] [화학식 21]

[0301] $(-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}-)$ 으로 나타나는 기)

[0302] 를 나타낸다. 여기에서, R은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.

[0303] R₈은, 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0304] n은, -R₀-Z-로 나타나는 구조의 반복수이며, 0~5의 정수를 나타내고, 0 또는 1인 것이 바람직하며, 0인 것이 보다 바람직하다. n이 0인 경우, -R₀-Z-는 존재하지 않고, 단결합이 된다.

[0305] R₇은, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0306] R₀의 알킬렌기, 사이클로알킬렌기는 치환기를 가져도 된다.

[0307] Z는 바람직하게는, 에터 결합, 에스터 결합이며, 특히 바람직하게는 에스터 결합이다.

[0308] R₇의 알킬기는, 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하며, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0309] R₀의 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, R₇에 있어서의 알킬기는, 각각 치환되어 있어도 되고, 치환기로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 등의 할로젠 원자나 머캅토기, 수산기, 메톡시기, 에톡시기, 아이소프로폭시기, t-뷰톡시기, 벤질옥시기 등의 알콕시기, 아세틸옥시기, 프로피온일옥시기 등의 아실옥시기를 들 수 있다.

[0310] R₇은, 수소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 하이드록시메틸기가 바람직하다.

[0311] R₀에 있어서의 바람직한 쇄상 알킬렌기로서는 탄소수가 1~10의 쇄상의 알킬렌이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5이며, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등을 들 수 있다. 바람직한 사이클로알킬렌기로서는, 탄소수 3~20의 사이클로알킬렌이고, 예를 들면 사이클로헥실렌기, 사이클로펜틸렌기, 노보닐렌기, 아다만틸렌기 등을 들 수 있다. 본 발명의 효과를 발현하기 위해서는 쇄상 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 특히 바람직하다.

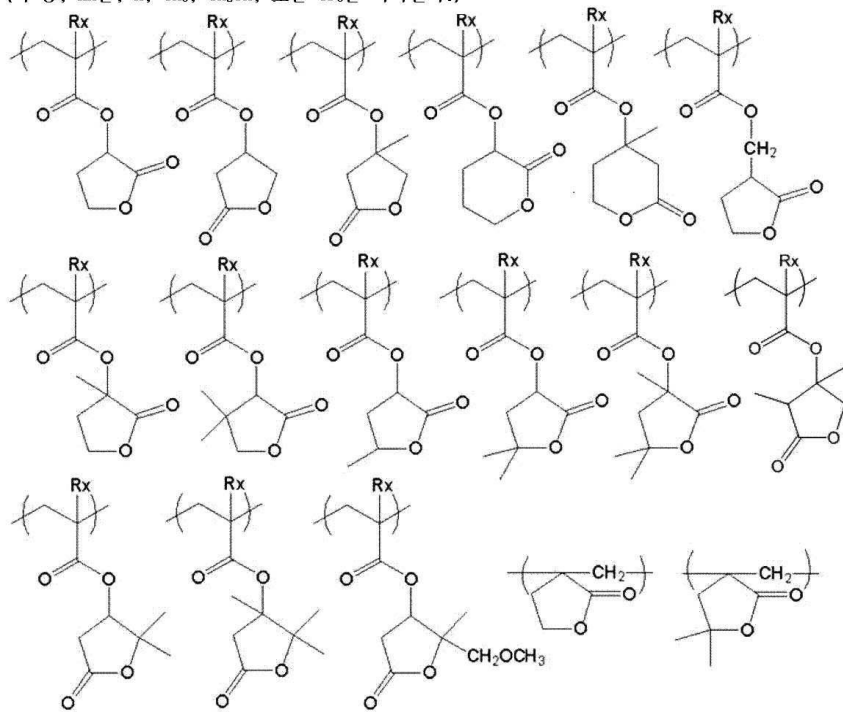
[0312] R₈로 나타나는 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 1가의 유기기는, 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖고 있으면 한정되는 것은 아니고, 구체예로서 일반식 (LC1-1)~(LC1-21) 및, (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조 또는 설통 구조를 들 수 있으며, 이들 중 (LC1-4)로 나타나는 구조가 특히 바람직하다. 또, (LC1-1)~(LC1-21)에 있어서의 n₂는 2 이하의 것이 보다 바람직하다.

[0313] 또, R₈은 무치환의 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 1가의 유기기, 혹은 메틸기, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 치환기로서 갖는 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 1가의 유기기가 바람직하고, 사이아노기를 치환기로서 갖는 락톤 구조(사이아노 락톤)를 갖는 1가의 유기기가 보다 바람직하다.

[0314] 이하에 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 기를 갖는 반복 단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0315] [화학식 22]

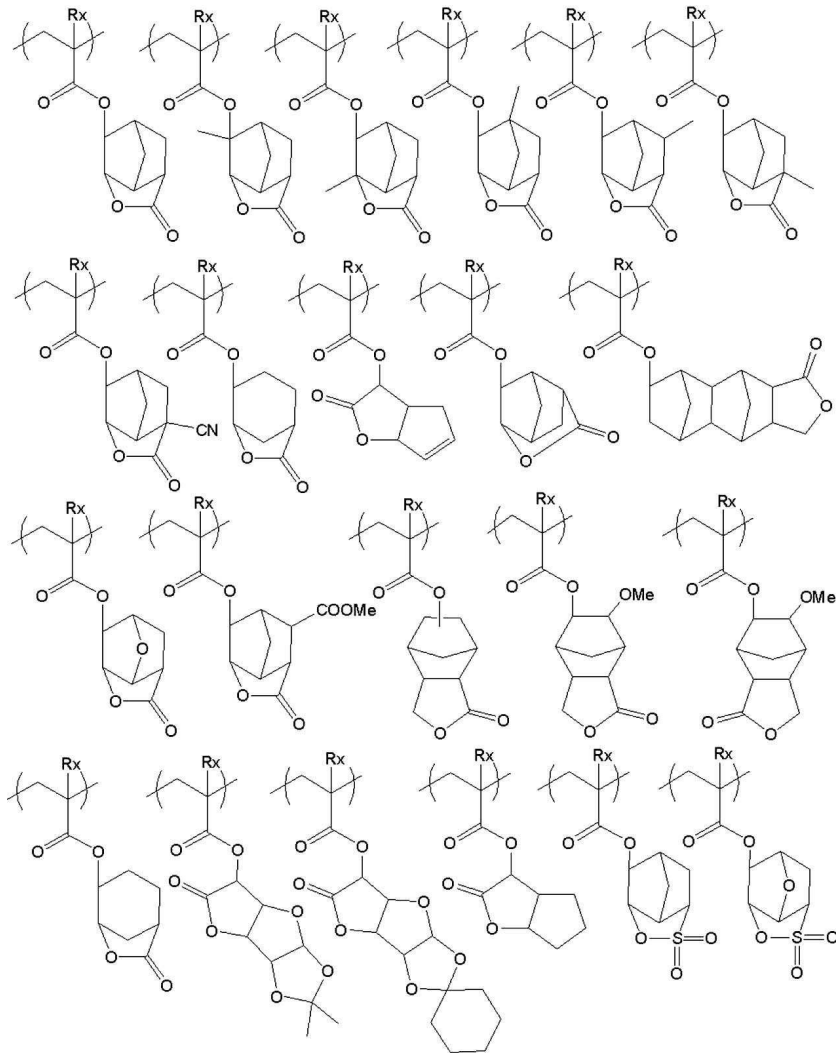
(식 중, Rx는, H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃을 나타낸다.)



[0316]

[0317] [화학식 23]

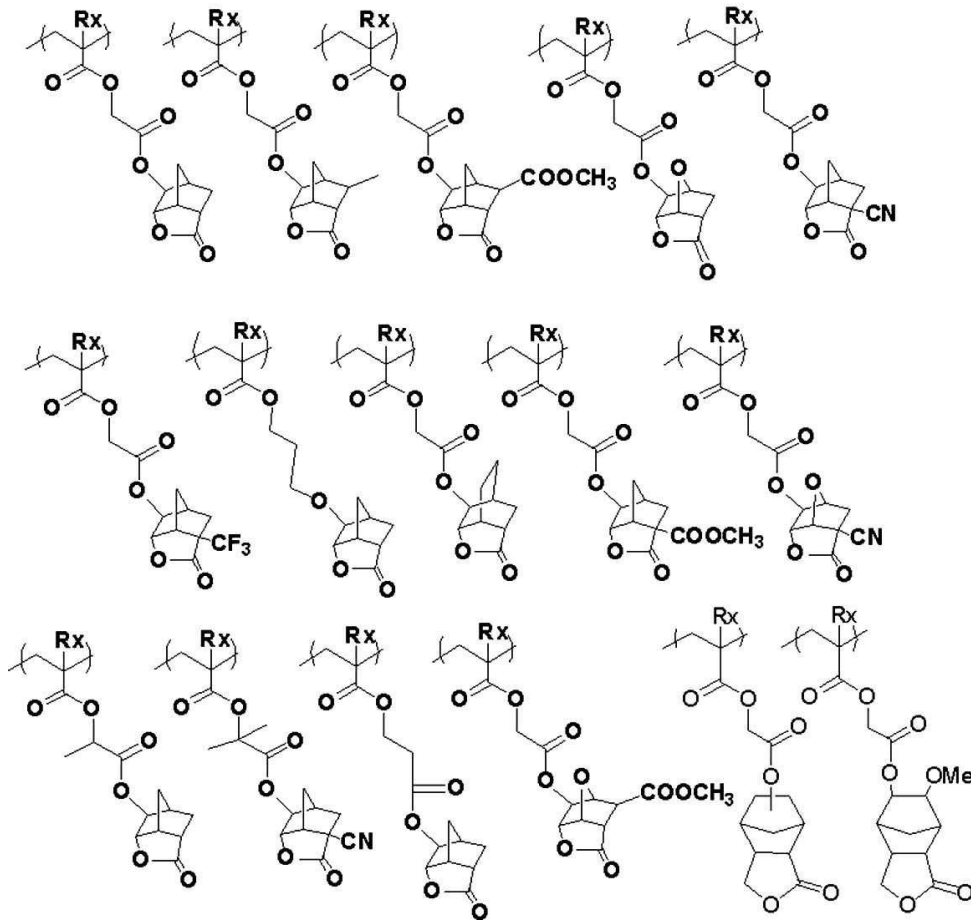
(식 중, Rx는, H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃을 나타낸다.)



[0318]

[0319] [화학식 24]

(식 중, Rx는, H, CH₃, CH₂OH, 또는 CH₃을 나타낸다.)



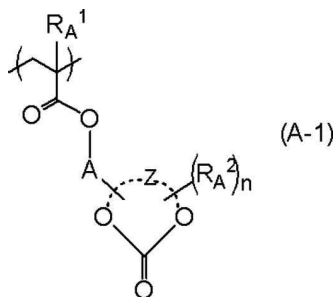
[0320]

[0321] 본 발명의 효과를 높이기 위하여, 2종 이상의 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 반복 단위를 병용하는 것도 가능하다.

[0322] 수지 (A)가 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 반복 단위를 함유하는 경우, 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 5~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~55몰%, 더 바람직하게는 10~50몰%이다.

[0323] 카보네이트 구조(환상 탄산 에스터 구조)를 갖는 반복 단위는, 하기 일반식 (A-1)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0324] [화학식 25]



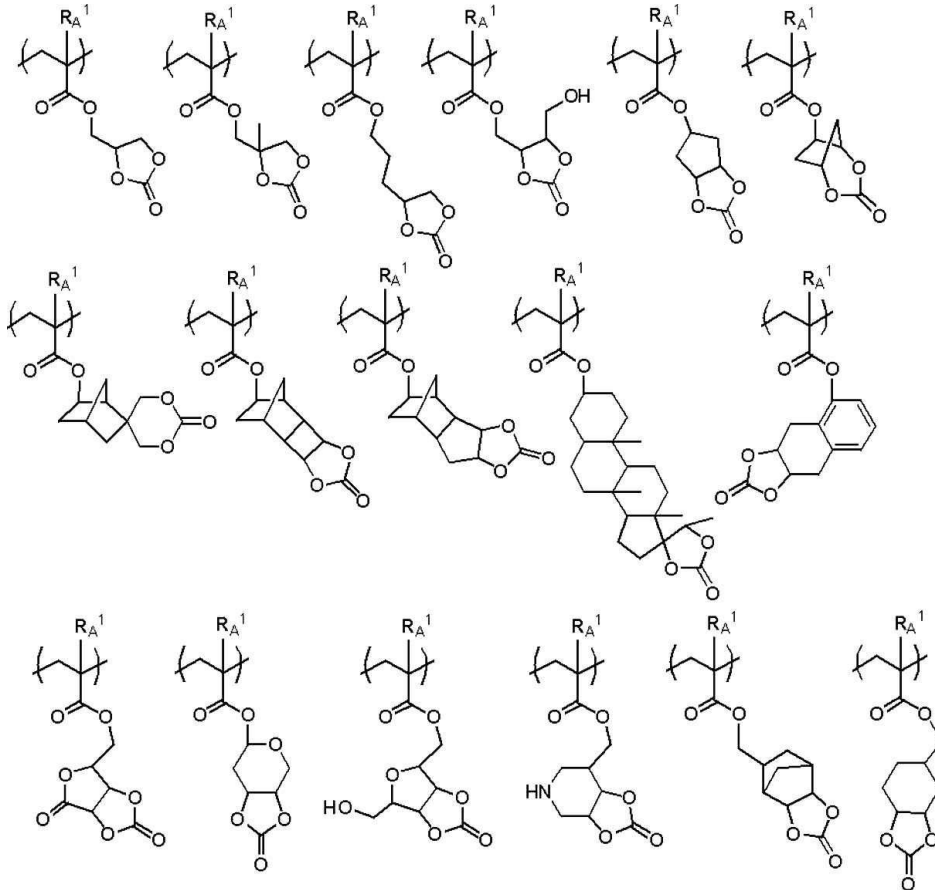
[0325]

[0326] 일반식 (A-1) 중, RA¹은, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0327] RA²는, n이 2 이상의 경우는 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다.

- [0328] A는, 단결합, 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0329] Z는, 식 중의 $-O-C(=O)-O-$ 로 나타나는 기와 함께 단환 또는 다환 구조를 형성하는 원자단을 나타낸다.
- [0330] n은 0 이상의 정수를 나타낸다.
- [0331] 일반식 (A-1)에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0332] R_A^1 로 나타나는 알킬기는, 불소 원자 등의 치환기를 갖고 있어도 된다. R_A^1 은, 수소 원자, 메틸기 또는 트라이플루오로메틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 메틸기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0333] R_A^2 로 나타나는 치환기는, 예를 들면 알킬기, 사이클로알킬기, 하이드록실기, 알콕시기, 아미노기, 알콕시카보닐아미노기이다. 바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기이며, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등의 탄소수 1~5의 직쇄상 알킬기; 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기 등의 탄소수 3~5의 분기상 알킬기 등을 들 수 있다. 알킬기는 하이드록실기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0334] n은 치환기수를 나타내는 0 이상의 정수이다. n은, 예를 들면 바람직하게는 0~4이며, 보다 바람직하게는 0이다.
- [0335] A에 의하여 나타나는 2가의 연결기로서는, 예를 들면 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 에스터 결합, 아마이드 결합, 에터 결합, 유레테인 결합, 유레아 결합, 또는 그 조합 등을 들 수 있다. 알킬렌기로서는, 탄소수 1~10의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등을 들 수 있다.
- [0336] 본 발명의 일 형태에 있어서, A는, 단결합, 알킬렌기인 것이 바람직하다.
- [0337] Z에 의하여 나타나는, $-O-C(=O)-O-$ 를 포함하는 단환으로서는, 예를 들면 하기 일반식 (a)로 나타나는 환상 탄산에스터에 있어서, $n_A=2\sim4$ 인 5~7원환을 들 수 있고, 5원환 또는 6원환($n_A=2$ 또는 3)인 것이 바람직하며, 5원환($n_A=2$)인 것이 보다 바람직하다.
- [0338] Z에 의하여 나타나는, $-O-C(=O)-O-$ 를 포함하는 다환으로서는, 예를 들면 하기 일반식 (a)로 나타나는 환상 탄산에스터가 1 또는 2 이상의 다른 환 구조와 함께 축합환을 형성하고 있는 구조나, 스파이로환을 형성하고 있는 구조를 들 수 있다. 축합환 또는 스파이로환을 형성할 수 있는 "다른 환 구조"로서는, 지환식 탄화 수소기여도 되고, 방향족 탄화 수소기여도 되며, 복소환이어도 된다.
- [0339] [화학식 26]
- (a)
- [0340]
- [0341] 상기 일반식 (A-1)로 나타나는 반복 단위에 대응하는 단량체는, 예를 들면 Tetrahedron Letters, Vol. 27, No. 32p. 3741(1986), Organic Letters, Vol. 4, No. 15p. 2561(2002) 등에 기재된, 종래 공지의 방법에 의하여, 합성할 수 있다.
- [0342] 수지 (A)에는, 일반식 (A-1)로 나타나는 반복 단위 중의 1종이 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상이 포함되어 있어도 된다.
- [0343] 수지 (A)에 있어서, 환상 탄산 에스터 구조를 갖는 반복 단위(바람직하게는, 일반식 (A-1)로 나타나는 반복 단위)의 함유율은, 수지 (A)를 구성하는 전체 반복 단위에 대하여, 3~80몰%인 것이 바람직하고, 3~60몰%인 것이 보다 바람직하며, 3~45몰%인 것이 더 바람직하고, 3~30몰%인 것이 특히 바람직하며, 10~15몰%인 것이 가장 바람직하다. 이와 같은 함유율로 함으로써, 레지스트로서의 현상성, 저결합성, 저LWR(Line Width Roughness), 저PEB(Post Exposure Bake) 온도 의존성, 프로파일 등을 향상시킬 수 있다.
- [0344] 이하에, 일반식 (A-1)로 나타나는 반복 단위의 구체예를 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.
- [0345] 또한, 이하의 구체예 중의 R_A^1 은, 일반식 (A-1)에 있어서의 R_A^1 과 동의이다.

[0346] [화학식 27]

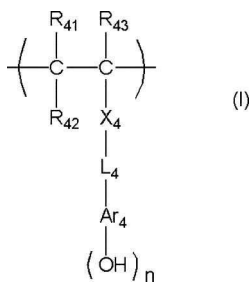


[0347]

[0348] 수지 (A)는, 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0349] 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위로서는, 하이드록시스타이렌 반복 단위, 또는 하이드록시스타이렌(메트)아크릴레이트 반복 단위를 들 수 있다. 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위로서는, 그 중에서도, 하기 일반식 (I)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0350] [화학식 28]



[0351]

[0352] 식 중,

[0353] R_{41} , R_{42} 및 R_{43} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시 카보닐기를 나타낸다. 단, R_{42} 는 Ar_4 와 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 그 경우의 R_{42} 는 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0354] X_4 는, 단결합, $-COO-$, 또는 $-CONR_{64}-$ 를 나타내고, R_{64} 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0355] L_4 는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0356] Ar_4 는, $(n+1)$ 가의 방향족 탄화 수소기를 나타내고, R_{42} 와 결합하여 환을 형성하는 경우에는 $(n+2)$ 가의 방향족 탄

화 수소기를 나타낸다.

- [0357] n은, 1~5의 정수를 나타낸다.
- [0358] 일반식 (I)로 나타나는 반복 단위를 고극성화하는 목적에서는, n이 2 이상의 정수, 또는 X_4 가 $-COO-$, 또는 $-CONR_{64}-$ 인 것도 바람직하다.
- [0359] 일반식 (I)에 있어서의 R_{41} , R_{42} , 및 R_{43} 으로 나타나는 알킬기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 및 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 8 이하의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 더 바람직하다.
- [0360] 일반식 (I)에 있어서의 R_{41} , R_{42} , 및 R_{43} 으로 나타나는 사이클로알킬기로서는, 단환이어도 되고, 다환이어도 된다. 치환기를 갖고 있어도 되는, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 탄소수 3~8개이며 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0361] 일반식 (I)에 있어서의 R_{41} , R_{42} , 및 R_{43} 으로 나타나는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0362] 일반식 (I)에 있어서의 R_{41} , R_{42} , 및 R_{43} 으로 나타나는 알콕시카보닐기에 포함되는 알킬기로서는, 상기 R_{41} , R_{42} , 및 R_{43} 에 있어서의 알킬기와 동일한 것이 바람직하다.
- [0363] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아미노기, 아미드기, 유레이도기, 유레테인기, 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 원자, 알콕시기, 싸이오에터기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 사이아노기, 및 나이트로기 등을 들 수 있고, 치환기의 탄소수는 8 이하가 바람직하다.
- [0364] Ar_4 는, (n+1)가의 방향족 탄화 수소기를 나타낸다. n이 1인 경우에 있어서의 2가의 방향족 탄화 수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기, 및 안트라센일렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는 예를 들면 싸이오펜, 퓨란, 피롤, 벤조싸이오펜, 벤조퓨란, 벤조피롤, 트리아진, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 트리아졸, 싸이아다리아졸, 및 싸리아졸 등의 헤테로환을 포함하는 방향족 탄화 수소기가 바람직하다.
- [0365] n이 2 이상의 정수인 경우에 있어서의 (n+1)가의 방향족 탄화 수소기의 구체예로서는, 2가의 방향족 탄화 수소기의 상기한 구체예로부터, (n-1)개의 임의의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기를 적합하게 들 수 있다.
- [0366] (n+1)가의 방향족 탄화 수소기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.
- [0367] 상술한 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시카보닐기 및 (n+1)가의 방향족 탄화 수소기가 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들면 일반식 (I)에 있어서의 R_{41} , R_{42} , 및 R_{43} 에서 든 알킬기; 메톡시기, 에톡시기, 하이드록시에톡시기, 프로폭시기, 하이드록시프로폭시기, 및 뷰톡시기 등의 알콕시기; 페닐기 등의 아릴기; 등을 들 수 있다.
- [0368] X_4 에 의하여 나타나는 $-CONR_{64}-$ (R_{64} 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄)에 있어서의 R_{64} 의 알킬기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 및 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 8 이하의 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0369] X_4 로서는, 단결합, $-COO-$, 또는 $-CONH-$ 가 바람직하고, 단결합, 또는 $-COO-$ 가 보다 바람직하다.
- [0370] L_4 로서의 2가의 연결기로서는, 알킬렌기인 것이 바람직하고, 알킬렌기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기, 헥실렌기, 및 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8의 알킬렌기가 바람직하다.
- [0371] Ar_4 로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~18의 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 벤젠환기, 나프탈렌환기, 또는 바이페닐렌환기가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 일반식 (I)로 나타나는 반복 단위는, 하이드록시스

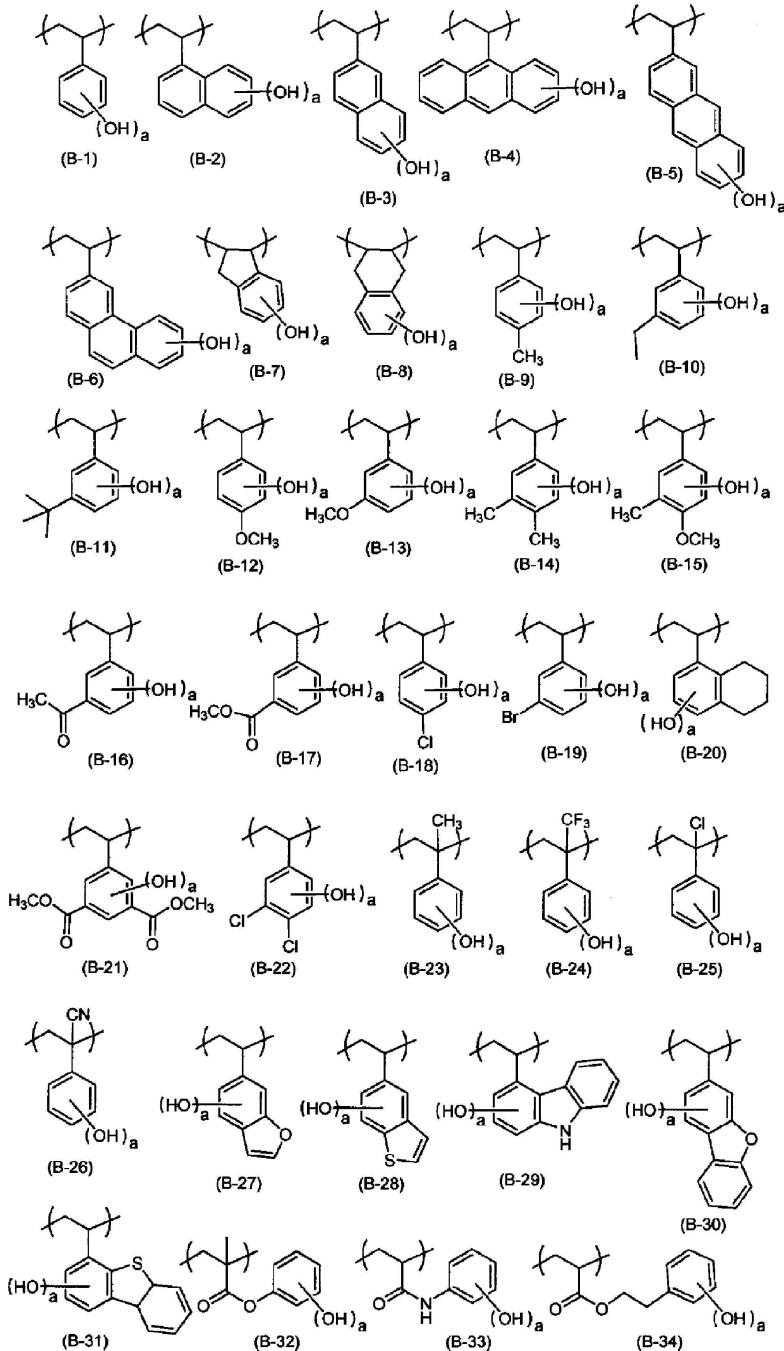
타이렌에서 유래하는 반복 단위인 것이 바람직하다. 즉, Ar₄는, 벤젠환기인 것이 바람직하다.

[0372]

이하, 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 식 중, a는 1 또는 2를 나타낸다.

[0373]

[화학식 29]



[0374]

수지 (A)는, 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위를 1종 단독으로 갖고 있어도 되고, 2종 이상을 병용하여 갖고 있어도 된다.

[0376]

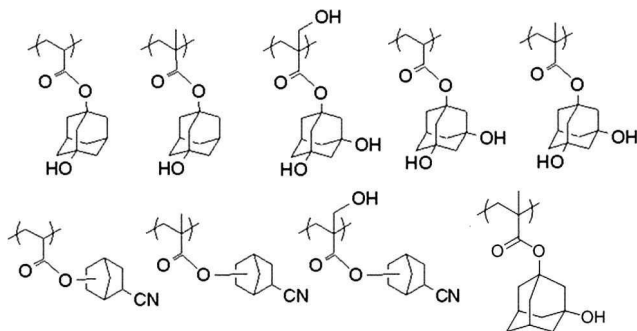
수지 (A)에 있어서, 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 40 몰% 이상이 바람직하고, 50몰% 이상이 보다 바람직하며, 60몰% 이상이 더 바람직하고, 85몰% 이하가 바람직하며, 80몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0377]

수지 (A)는, 상기한 반복 단위 이외의 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다. 이로써 기판 밀착성, 현상액 친화성이 향상된다. 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 수산기 또는 사이아노기로 치환된 치환 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위인 것이 바람직하고, 산분해성기를 갖지 않는 것이 바람직

하다. 수산기 또는 사이아노기로 치환된 지환 탄화 수소 구조에 있어서의, 지환 탄화 수소 구조로서는, 아다만틸기, 다이아만틸기, 노보네인기가 바람직하다. 바람직한 수산기 또는 사이아노기로 치환된 지환 탄화 수소 구조로서는, 하기 일반식으로 나타나는 구조가 바람직하다.

[0378] [화학식 30]



[0379]

[0380] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 5~40mol%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~30mol%, 더 바람직하게는 10~25mol%이다.

[0381] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위의 구체예로서는, 미국 특허공개공보 2012/0135348호의 단락 0340에 개시된 반복 단위를 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

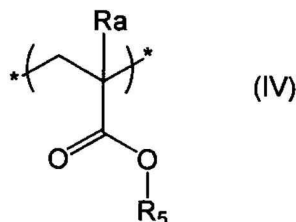
[0382] 수지 (A)는, 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 가져도 된다. 알칼리 가용성기로서는 카복실기, 설포아마이드기, 설포이미드기, 비스설포이미드기, α 위가 전자 구인성기로 치환된 지방족 알코올(예를 들면 헥사플루오로아이소프로판올기)을 들 수 있고, 카복실기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 함유함으로써 컨택트홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위로서는, 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복 단위와 같은 수지의 주쇄에 직접 알칼리 가용성기가 결합하고 있는 반복 단위, 혹은 연결기를 통하여 수지의 주쇄에 알칼리 가용성기가 결합하고 있는 반복 단위, 나아가서는 알칼리 가용성기를 갖는 중합 개시제나 연쇄 이동제를 중합 시에 이용하여 폴리머쇄의 말단에 도입하는 것, 모두 바람직하고, 연결기는 단환 또는 다환의 환상 탄화 수소 구조를 갖고 있어도 된다. 특히 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복 단위이다.

[0383] 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 0~20mol%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~15mol%, 더 바람직하게는 5~10mol%이다.

[0384] 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위의 구체예로서는, 미국 공개특허공보 2012/0135348호의 단락 0344에 개시된 반복 단위를 들 수 있지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0385] 본 발명의 수지 (A)는, 추가로 극성기(예를 들면, 상기 알칼리 가용성기, 수산기, 사이아노기 등)를 갖지 않는 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 가질 수 있다. 이와 같은 반복 단위로서는, 일반식 (IV)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0386] [화학식 31]



[0387]

[0388] 상기 일반식 (IV) 중, R₅는 적어도 하나의 환상 구조를 갖고, 극성기를 갖지 않는 탄화 수소기를 나타낸다.

[0389] Ra는 수소 원자, 알킬기 또는 -CH₂-O-Ra₂기를 나타낸다. 식 중, Ra₂는, 수소 원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다. Ra는, 수소 원자, 메틸기, 하이드록시메틸기, 트라이플루오로메틸기가 바람직하고, 수소 원자, 메틸기가 특히 바람직하다.

- [0390] R₅가 갖는 환상 구조에는, 단환식 탄화 수소기 및 다환식 탄화 수소기가 포함된다. 단환식 탄화 수소기로서는, 예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기 등의 탄소수 3~12의 사이클로알킬기, 사이클로헥센일기 등 탄소수 3~12의 사이클로알켄일기를 들 수 있다. 바람직한 단환식 탄화 수소기로서는, 탄소수 3~7의 단환식 탄화 수소기이며, 보다 바람직하게는, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기를 들 수 있다.
- [0391] 다환식 탄화 수소기에는 환집합 탄화 수소기, 가교환식 탄화 수소기가 포함되고, 환집합 탄화 수소기의 예로서는, 바이사이클로헥실기, 퍼하이드로나프탈렌일기 등이 포함된다. 가교환식 탄화 수소환으로서, 예를 들면 피네인, 보네인, 노피네인, 노보네인, 바이사이클로옥테인환(바이사이클로[2.2.2]옥테인환, 바이사이클로[3.2.1]옥테인환 등) 등의 2환식 탄화 수소환 및, 호모블레데인, 아다만테인, 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데케인, 트라이사이클로[4.3.1.1^{2,5}]운데칸환 등의 3환식 탄화 수소환, 테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데케인, 퍼하이드로-1,4-메타노-5,8-메타노나프탈렌환 등의 4환식 탄화 수소환 등을 들 수 있다. 또, 가교환식 탄화 수소환에는, 축합환식 탄화 수소환, 예를 들면 퍼하이드로나프탈렌(데칼린), 퍼하이드로안트라센, 퍼하이드로페난트렌, 퍼하이드로아세나프텐, 퍼하이드로플루오렌, 퍼하이드로인덴, 퍼하이드로페날렌환 등의 5~8원 사이클로알케인환이 복수 개 축합한 축합환도 포함된다.
- [0392] 바람직한 가교환식 탄화 수소환으로서, 노보닐기, 아다만틸기, 바이사이클로옥탄일기, 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸일기, 등을 들 수 있다. 보다 바람직한 가교환식 탄화 수소환으로서, 노보닐기, 아다만틸기를 들 수 있다.
- [0393] 이들의 치환식 탄화 수소기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 바람직한 치환기로서는 할로젠 원자, 알킬기, 수소 원자가 치환된 하이드록실기, 수소 원자가 치환된 아미노기 등을 들 수 있다. 바람직한 할로젠 원자로서는 브로민, 염소, 불소 원자, 바람직한 알킬기로서는 메틸, 에틸, 뷰틸, t-뷰틸기를 들 수 있다. 상기의 알킬기는 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 더 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 할로젠 원자, 알킬기, 수소 원자가 치환된 하이드록실기, 수소 원자가 치환된 아미노기를 들 수 있다.
- [0394] 상기 수소 원자가 치환된 기로서는, 예를 들면 알킬기, 사이클로알킬기, 아랄킬기, 치환 메틸기, 치환 에틸기, 알콕시카보닐기, 아랄킬옥시카보닐기를 들 수 있다. 바람직한 알킬기로서는, 탄소수 1~4의 알킬기, 바람직한 치환 메틸기로서는 메톡시메틸, 메톡시싸이오메틸, 벤질옥시메틸, t-뷰톡시메틸, 2-메톡시에톡시메틸기, 바람직한 치환 에틸기로서는, 1-에톡시에틸, 1-메틸-1-메톡시에틸, 바람직한 아실기로서는, 폼일, 아세틸, 프로피온일, 뷰티릴, 아이소뷰티릴, 발레릴, 피발로일기 등의 탄소수 1~6의 지방족 아실기, 알콕시카보닐기로서는 탄소수 1~4의 알콕시카보닐기 등을 들 수 있다.
- [0395] 수지 (A)는, 극성기를 갖지 않는 치환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 함유하고 있어도 되며 함유하고 있지 않아도 되지만, 함유하는 경우, 이 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1~40몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~20몰%이다.
- [0396] 극성기를 갖지 않는 치환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위의 구체예로서는, 미국 특허공개공보 2012/0135348호의 단락 0354에 개시된 반복 단위를 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.
- [0397] 본 발명의 방법으로 이용되는 수지 (A)는, 상기의 반복 구조 단위 이외에, 트라이 에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요 특성인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절할 목적으로 다양한 반복 구조 단위를 가질 수 있다. 이와 같은 반복 구조 단위로서는, 하기의 단량체에 상당하는 반복 구조 단위를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0398] 이로써, 본 발명의 방법으로 이용되는 수지 (A)에 요구되는 성능, 특히 (1) 도포 용제에 대한 용해성, (2) 제막성(유리 전이점), (3) 알칼리 현상성, (4) 막 감소성(친소 수성, 알칼리 가용성기 선택), (5) 미노광부의 기관에 대한 밀착성, (6) 트라이 에칭 내성 등의 미세 조정이 가능해진다.
- [0399] 이와 같은 단량체로서, 예를 들면 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 아크릴아마이드류, 메타크릴아마이드류, 알릴 화합물, 바이닐에테르류, 바이닐에스테르류 등으로부터 선택되는 부가 중합성 불포화 결합을 하나 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0400] 그 외에도, 상기 다양한 반복 구조 단위에 상당하는 단량체와 공중합 가능한 부가 중합성의 불포화 화합물이면, 공중합되어 있어도 된다.

- [0401] 수지 (A)에 있어서, 각 반복 구조 단위의 함유 물비는 레지스트의 드라이 에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일, 나아가서는 레지스트의 일반적인 필요 성능인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절하기 위하여 적절히 설정된다.
- [0402] 본 발명의 레지스트 조성물이, ArF 노광용일 때, ArF광에 대한 투명성의 점에서 수지 (A)는 실질적으로는 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 수지 (A)의 전체 반복 단위 중, 방향족기를 갖는 반복 단위가 전체의 5몰% 이하인 것이 바람직하고, 3몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 이상적으로는 0몰%, 즉 방향족기를 갖는 반복 단위를 갖지 않는 것이 더 바람직하다. 또, 수지 (A)는 단환 또는 다환의 지환 탄화 수소 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0403] 또한, 수지 (A)는, 불소 원자 및 규소 원자를 함유하지 않는 것도 바람직하다.
- [0404] 수지 (A)로서 바람직하게는, 반복 단위의 전부가 (메트)아크릴레이트계 반복 단위로 구성된 것이다. 이 경우, 반복 단위의 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위의 전부가 아크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위의 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위와 아크릴레이트계 반복 단위에 의한 것 중 어느 것이어도 이용할 수 있지만, 아크릴레이트계 반복 단위가 전체 반복 단위의 50mol% 이하인 것이 바람직하다.
- [0405] 수지 (A)는, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다. 예를 들면, 일반적 합성 방법으로서, 모노머중 및 개시제를 용제에 용해시켜, 가열함으로써 중합을 행하는 일괄 중합법, 가열 용제에 모노머중과 개시제의 용액을 1~10시간 동안 적하하여 첨가하는 적하 중합법 등을 들 수 있고, 적하 중합법이 바람직하다. 반응 용매로서는, 예를 들면 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이아이소프로필에터 등의 에터류나 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤과 같은 케톤류, 아세트산 에틸과 같은 에스터 용매, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드 등의 아마이드 용제, 나아가서는 후술하는 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 사이클로헥산온과 같은 본 발명의 레지스트 조성물을 용해하는 용매를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 본 발명의 레지스트 조성물에 이용되는 용제와 동일한 용제를 이용하여 중합하는 것이 바람직하다. 이로써 보존 시의 파티클의 발생을 억제할 수 있다.
- [0406] 중합 반응은 질소나 아르곤 등 불활성 가스 분위기하에서 행해지는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 시판 중인 라디칼 개시제(아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 이용하여 중합을 개시시킨다. 라디칼 개시제로서는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스터기, 사이아노기, 카복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 바람직한 개시제로서는, 아조비스아이소부티로나이트릴, 아조비스다이메틸발레로나이트릴, 다이메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 목적에 따라 개시제를 추가, 혹은 분할로 첨가하고, 반응 종료 후, 용제에 투입하여 분체 혹은 고형 회수 등의 방법으로 원하는 폴리머를 회수한다. 반응 용액 중의 고형분 농도는 5~50질량%이며, 바람직하게는 10~30질량%이다. 반응 온도는, 통상 10℃~150℃이며, 바람직하게는 30℃~120℃, 더 바람직하게는 60~100℃이다.
- [0407] 또한, 수지 (A)는, 랜덤 중합체, 블록 중합체, 및 그래프트 중합체 중 어느 것이어도 된다.
- [0408] 수지 (A)의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000~200,000이며, 보다 바람직하게는 2,000~40,000, 더 보다 바람직하게는 3,000~30,000, 특히 바람직하게는 4,000~25,000이다. 중량 평균 분자량을, 1,000~200,000으로 함으로써, 내열성이나 드라이 에칭 내성의 열화를 방지할 수 있고, 또한 현상성이 열화되거나 점도가 높아져 제막성이 열화되는 것을 방지할 수 있다.
- [0409] 수지 (A)의 분산도(분자량 분포)는, 통상 1.0~3.0이며, 바람직하게는 1.0~2.6, 더 바람직하게는 1.0~2.0, 특히 바람직하게는 1.1~2.0의 범위의 것이 사용된다. 분자량 분포가 작은 것일수록, 해상도, 레지스트 형상이 우수하고, 또한 레지스트 패턴의 측벽이 매끄러워, 러프니스성이 우수하다.
- [0410] 또한, 본원 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도는, 하기 조건의 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로부터 구해지는 표준 폴리스타이렌 환산값이다.
- [0411] · 칼럼의 종류: TSK gel Multipore HXL-M(도소(주)제, 7.8mm ID×30.0cm
- [0412] · 전개 용매: THF(테트라하이드로퓨란)
- [0413] · 칼럼 온도: 40℃ · 유량: 1ml/min
- [0414] · 샘플 주입량: 10 μl

[0415] · 장치명: HLC-8120(도소(주)제)

[0416] 수지 (A)의 함유량은, 레지스트 조성물의 전체 고형분에 대하여, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 40질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 60질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 수지 (A)의 함유량은, 레지스트 조성물의 전체 고형분에 대하여, 99질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0417] 본 발명에 있어서, 수지 (A)는, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.

[0418] [2] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물

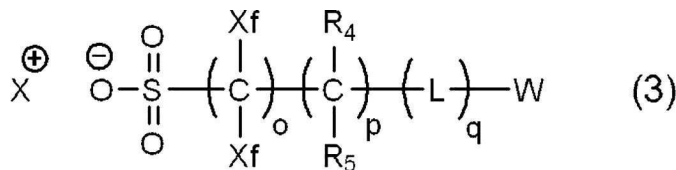
[0419] 본 발명의 레지스트 조성물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(이하, "광산발생제"라고도 함)을 함유하는 것이 바람직하다. 광산발생제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 유기산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0420] 광산발생제로서는, 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 혹은 마이크로 레지스트 등에 사용되고 있는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 공지의 화합물 및 그들의 혼합물을 적절히 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2010-061043호의 단락 [0039]~[0103]에 기재되어 있는 화합물, 일본 공개특허공보 2013-004820호의 단락 [0284]~[0389]에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0421] 예를 들면, 다이아조늄염, 포스포늄염, 설포늄염, 아이오도늄염, 이미드설포네이트, 옥심설포네이트, 다이아조 다이설포, 다이설포, o-나이트로벤질설포네이트를 들 수 있다.

[0422] 본 발명의 레지스트 조성물이 함유하는 광산발생제로서는, 예를 들면 하기 일반식 (3)으로 나타나는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(특정 광산발생제)을 적합하게 들 수 있다.

[0423] [화학식 32]



[0424]

[0425] (음이온)

[0426] 일반식 (3) 중,

[0427] Xf는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다.

[0428] R₄ 및 R₅는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타내고, 복수 존재하는 경우의 R₄, R₅는, 각각 동일해도 되고 달라도 된다.

[0429] L은, 2가의 연결기를 나타내고, 복수 존재하는 경우의 L은 동일해도 되며 달라도 된다.

[0430] W는, 환상 구조를 포함하는 유기기를 나타낸다.

[0431] o는, 1~3의 정수를 나타낸다. p는, 0~10의 정수를 나타낸다. q는, 0~10의 정수를 나타낸다.

[0432] Xf는, 불소 원자, 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~4인 것이 보다 바람직하다. 또, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기는, 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하다.

[0433] Xf는, 바람직하게는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기이다. Xf는, 불소 원자 또는 CF₃인 것이 보다 바람직하다. 특히, 쌍방의 Xf가 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0434] R₄ 및 R₅는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타내고, 복수 존재하는 경우의 R₄, R₅는, 각각 동일해도 되며 달라도 된다.

[0435] R₄ 및 R₅로서의 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소수 1~4의 것이 바람직하다. R₄ 및 R₅는, 바람직하게는 수소 원자이다.

- [0436] 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기의 구체예 및 적합한 양태는 일반식 (3) 중의 Xf의 구체예 및 적합한 양태와 동일하다.
- [0437] L은, 2가의 연결기를 나타내고, 복수 존재하는 경우의 L은 동일해도 되며 달라도 된다.
- [0438] 2가의 연결기로서는, 예를 들면 -COO-(-C(=O)-O-) , -OCO- , -CONH- , -NHCO- , -CO- , -O- , -S- , -SO- , $\text{-SO}_2\text{-}$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~10), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6) 또는 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, -COO- , -OCO- , -CONH- , -NHCO- , -CO- , -O- , $\text{-SO}_2\text{-}$, -COO-알킬렌기- , -OCO-알킬렌기- , -CONH-알킬렌기- 또는 -NHCO-알킬렌기- 가 바람직하고, -COO- , -OCO- , -CONH- , $\text{-SO}_2\text{-}$, -COO-알킬렌기- 또는 -OCO-알킬렌기- 가 보다 바람직하다.
- [0439] W는, 환상 구조를 포함하는 유기기를 나타낸다. 그 중에서도 환상의 유기기인 것이 바람직하다.
- [0440] 환상의 유기기로서는, 예를 들면 지환기, 아릴기, 및 복소환기를 들 수 있다.
- [0441] 지환기는, 단환식이어도 되고, 다환식이어도 된다. 단환식의 지환기로서는, 예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 및 사이클로옥틸기 등의 단환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 다환식의 지환기로서는, 예를 들면 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 그 중에서도, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 탄소수 7 이상의 벌키 구조를 갖는 지환기가, PEB(노광 후 가열) 공정에서의 막 중 확산성의 억제 및 MEEF(Mask Error Enhancement Factor)의 향상의 관점에서 바람직하다.
- [0442] 아릴기는, 단환식이어도 되고, 다환식이어도 된다. 이 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기 및 안트릴기를 들 수 있다. 그 중에서도, 193nm에 있어서의 광흡광도가 비교적 낮은 나프틸기가 바람직하다.
- [0443] 복소환기는, 단환식이어도 되고, 다환식이어도 되지만, 다환식이 보다 산의 확산을 억제 가능하다. 또, 복소환기는, 방향족성을 갖고 있어도 되고, 방향족성을 갖고 있지 않아도 된다. 방향족성을 갖고 있는 복소환으로서, 예를 들면 퓨란환, 싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조싸이오펜환, 다이벤조퓨란환, 다이벤조싸이오펜환, 및 피리딘환을 들 수 있다. 방향족성을 갖고 있지 않는 복소환으로서, 예를 들면 테트라하이드로피란환, 락톤환, 설통환 및 데카하이드로아이소퀴놀린환을 들 수 있다. 복소환기에 있어서의 복소환으로서, 퓨란환, 싸이오펜환, 피리딘환, 또는 데카하이드로아이소퀴놀린환이 특히 바람직하다. 또, 락톤환 및 설통환의 예로서는, 상술한 수지에 있어서 예시한 락톤 구조 및 설통 구조를 들 수 있다.
- [0444] 상기 환상의 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이 치환기로서는, 예를 들면 알킬기(직쇄, 분기 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 1~12가 바람직함), 사이클로알킬기(단환, 다환, 스파이로환 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 3~20이 바람직함), 아릴기(탄소수 6~14가 바람직함), 수산기, 알콕시기, 에스테르기, 아마이드기, 유레테인기, 유레이도기, 싸이오에터기, 설포아마이드기, 및 설포산 에스테르기를 들 수 있다. 또한, 환상의 유기기를 구성하는 탄소(환 형성에 기여하는 탄소)는 카보닐 탄소여도 된다.
- [0445] o는, 1~3의 정수를 나타낸다. p는, 0~10의 정수를 나타낸다. q는, 0~10의 정수를 나타낸다.
- [0446] 일 양태에 있어서, 일반식 (3) 중의 o가 1~3의 정수이며, p가 1~10의 정수이고, q가 0인 것이 바람직하다. Xf는, 불소 원자인 것이 바람직하고, R₄ 및 R₅는 모두 수소 원자인 것이 바람직하며, W는 다환식의 탄화 수소기인 것이 바람직하다. o는 1 또는 2인 것이 보다 바람직하고, 1인 것이 더 바람직하다. p가 1~3의 정수인 것이 보다 바람직하고, 1 또는 2인 것이 더 바람직하며, 1이 특히 바람직하다. W는 다환의 사이클로알킬기인 것이 보다 바람직하고, 아다만틸기 또는 다이아만틸기인 것이 더 바람직하다.
- [0447] 상기 일반식 (3)에 있어서, W 이외의 부분 구조로서는, $\text{SO}_3^-\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$, $\text{SO}_3^-\text{-CF}_2\text{-CHF-CH}_2\text{-OCO-}$, $\text{SO}_3^-\text{-CF}_2\text{-COO-}$, $\text{SO}_3^-\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{SO}_3^-\text{-CF}_2\text{-CH(CF}_3\text{)-OCO-}$ 가 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0448] (양이온)
- [0449] 일반식 (3) 중, X⁺는, 양이온을 나타낸다.
- [0450] X⁺는, 양이온이면 특별히 제한되지 않지만, 적합한 양태로서는, 예를 들면 후술하는 일반식 (ZI), (ZII) 또는

(ZIII) 중의 양이온(Z^+ 이외의 부분)을 들 수 있다.

[0451] (적합한 양태)

[0452] 특정 광산발생제의 적합한 양태로서는, 예를 들면 하기 일반식 (ZI), (ZII) 또는 (ZIII)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0453] [화학식 33]

[0454]

[0455] 상기 일반식 (ZI)에 있어서,

[0456] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.

[0457] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 으로서의 유기기의 탄소수는, 일반적으로 1~30, 바람직하게는 1~20이다.

[0458] 또, R_{201} ~ R_{203} 중 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터 결합, 아마이드 결합, 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. R_{201} ~ R_{203} 중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기, 펜틸렌기)를 들 수 있다.

[0459] Z^- 는, 일반식 (3) 중의 음이온을 나타내고, 구체적으로는, 하기의 음이온을 나타낸다.

[0460] [화학식 34]

[0461]

[0462] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 에 의하여 나타나는 유기기로서는, 예를 들면 후술하는 화합물 (ZI-1), (ZI-2), (ZI-3) 및 (ZI-4)에 있어서의 대응하는 기를 들 수 있다.

[0463] 또한, 일반식 (ZI)로 나타나는 구조를 복수 갖는 화합물이어도 된다. 예를 들면, 일반식 (ZI)로 나타나는 화합물의 R_{201} ~ R_{203} 중 적어도 하나가, 일반식 (ZI)로 나타나는 또 하나의 화합물의 R_{201} ~ R_{203} 중 적어도 하나와, 단결합 또는 연결기를 통하여 결합한 구조를 갖는 화합물이어도 된다.

[0464] 더 바람직한 (ZI) 성분으로서, 이하에 설명하는 화합물 (ZI-1), (ZI-2), 및 (ZI-3) 및 (ZI-4)를 들 수 있다.

[0465] 먼저, 화합물 (ZI-1)에 대하여 설명한다.

[0466] 화합물 (ZI-1)은, 상기 일반식 (ZI)의 R_{201} ~ R_{203} 중 적어도 하나가 아릴기인, 아릴설포늄 화합물, 즉 아릴설포늄을 양이온으로 하는 화합물이다.

[0467] 아릴설포늄 화합물은, R_{201} ~ R_{203} 전부가 아릴기여도 되고, R_{201} ~ R_{203} 의 일부가 아릴기이며, 나머지가 알킬기 또는 사이클로알킬기여도 된다.

[0468] 아릴설포늄 화합물로서는, 예를 들면 트리아릴설포늄 화합물, 디아릴알킬설포늄 화합물, 아릴다이알킬설포늄 화합물, 디아릴사이클로알킬설포늄 화합물, 아릴다이사이클로알킬설포늄 화합물을 들 수 있다.

[0469] 아릴설포늄 화합물의 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 더 바람직하게는 페닐기이다. 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 갖는 복소환 구조를 갖는 아릴기여도 된다. 복소환 구조로서는, 피롤 잔기, 퓨란 잔기, 싸이오펜 잔기, 인돌 잔기, 벤조퓨란 잔기, 벤조싸이오펜 잔기 등을 들 수 있다. 아릴설포늄 화합물이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우에, 2개 이상 존재하는 아릴기는 동일해도 되고 달라도 된다.

[0470] 아릴설포늄 화합물이 필요에 따라 갖고 있는 알킬기 또는 사이클로알킬기는, 탄소수 1~15의 직쇄 또는 분기 알킬기 및 탄소수 3~15의 사이클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰

틸기, t-뷰틸기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0471] $R_{201} \sim R_{203}$ 의 아릴기, 알킬기, 사이클로알킬기는, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~14), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 수산기, 페닐싸이오기를 치환기로서 가져도 된다.

[0472] 다음으로, 화합물 (ZI-2)에 대하여 설명한다.

[0473] 화합물 (ZI-2)는, 식 (ZI)에 있어서의 $R_{201} \sim R_{203}$ 이, 각각 독립적으로, 방향환을 갖지 않는 유기기를 나타내는 화합물이다. 여기에서 방향환이란, 헤테로 원자를 함유하는 방향족환도 포함하는 것이다.

[0474] $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 방향환을 함유하지 않는 유기기는, 일반적으로 탄소수 1~30, 바람직하게는 탄소수 1~20이다.

[0475] $R_{201} \sim R_{203}$ 은, 각각 독립적으로, 바람직하게는 알킬기, 사이클로알킬기, 알릴기, 바이닐기이며, 더 바람직하게는 직쇄 또는 분기의 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 알콕시카보닐메틸기, 특히 바람직하게는 직쇄 또는 분기 2-옥소알킬기이다.

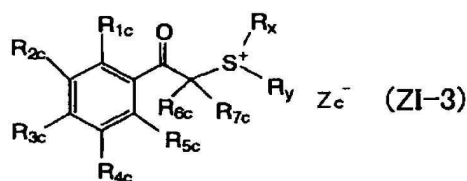
[0476] $R_{201} \sim R_{203}$ 의 알킬기 및 사이클로알킬기로서는, 바람직하게는, 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기), 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기)를 들 수 있다.

[0477] $R_{201} \sim R_{203}$ 은, 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~5), 수산기, 사이아노기, 나이트로기에 의하여 더 치환되어 있어도 된다.

[0478] 다음으로, 화합물 (ZI-3)에 대하여 설명한다.

[0479] 화합물 (ZI-3)이란, 이하의 일반식 (ZI-3)으로 나타나는 화합물이며, 페나실설포늄염 구조를 갖는 화합물이다.

[0480] [화학식 35]



[0481]

[0482] 일반식 (ZI-3) 중,

[0483] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐옥시기, 사이클로알킬카보닐옥시기, 할로젠 원자, 수산기, 나이트로기, 알킬싸이오기 또는 아릴싸이오기를 나타낸다.

[0484] R_{6c} 및 R_{7c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 아릴기를 나타낸다.

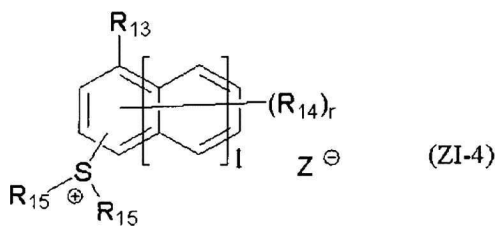
[0485] R_8 및 R_y 는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 알콕시카보닐알킬기, 알릴기 또는 바이닐기를 나타낸다.

[0486] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 어느 2개 이상, R_{5c} 와 R_{6c} , R_{6c} 와 R_{7c} , R_{5c} 와 R_8 , 및 R_8 와 R_y 는, 각각 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 이 환 구조는, 산소 원자, 황 원자, 케톤기, 에스터 결합, 아마이드 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0487] 상기 환 구조로서는, 방향족 혹은 비방향족의 탄화 수소환, 방향족 혹은 비방향족의 복소환, 또는 이들 환이 2개 이상 조합되어 이루어지는 다환 축합환을 들 수 있다. 환 구조로서는, 3~10원환을 들 수 있고, 4~8원환인 것이 바람직하며, 5 또는 6원환인 것이 보다 바람직하다.

[0488] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 어느 2개 이상, R_{6c} 와 R_{7c} , 및 R_8 와 R_y 가 결합하여 형성하는 기로서는, 뷰틸렌기, 펜틸렌기 등을 들 수 있다.

- [0489] R_{5c} 와 R_{6c} , 및 R_{5c} 와 R_x 가 결합하여 형성하는 기로서는, 단결합 또는 알킬렌기인 것이 바람직하고, 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0490] Z^- 는, 일반식 (3) 중의 음이온을 나타내고, 구체적으로는, 상술한 바와 같다.
- [0491] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시카보닐기에 있어서의 알콕시기의 구체예는, 상기 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기의 구체예와 동일하다.
- [0492] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬카보닐옥시기 및 알킬싸이오기에 있어서의 알킬기의 구체예는, 상기 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기의 구체예와 동일하다.
- [0493] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 사이클로알킬카보닐옥시기에 있어서의 사이클로알킬기의 구체예는, 상기 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 사이클로알킬기의 구체예와 동일하다.
- [0494] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 아릴옥시기 및 아릴싸이오기에 있어서의 아릴기의 구체예는, 상기 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 아릴기의 구체예와 동일하다.
- [0495] 본 발명에 있어서의 화합물 (ZI-2) 또는 (ZI-3)에 있어서의 양이온으로서, 미국 특허출원 공개공보 제 2012/0076996호의 단락 [0036] 이후에 기재된 양이온을 들 수 있다.
- [0496] 다음으로, 화합물 (ZI-4)에 대하여 설명한다.
- [0497] 화합물 (ZI-4)는, 하기 일반식 (ZI-4)로 나타난다.
- [0498] [화학식 36]

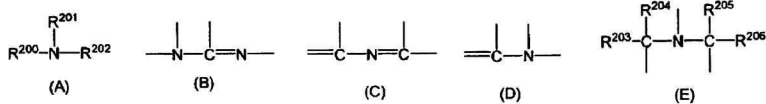


- [0499] 일반식 (ZI-4) 중,
- [0500] R_{13} 은 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알콕시카보닐기, 또는 사이클로알킬기를 갖는 기를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다.
- [0501] R_{14} 는, 복수 존재하는 경우는 각각 독립적으로, 수산기, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알킬설폰일기, 사이클로알킬설폰일기, 또는 사이클로알킬기를 갖는 기를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다.
- [0502] R_{15} 는 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기 또는 나프틸기를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다. 2개의 R_{15} 가 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 2개의 R_{15} 가 서로 결합하여 환을 형성할 때, 환 골격 내에, 산소 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함해도 된다. 일 양태에 있어서, 2개의 R_{15} 가 알킬렌기이며, 서로 결합하여 환 구조를 형성하는 것이 바람직하다.
- [0503] l 은 0~2의 정수를 나타낸다.
- [0504] r 은 0~8의 정수를 나타낸다.
- [0505] Z^- 는, 일반식 (3) 중의 음이온을 나타내고, 구체적으로는, 상술한 바와 같다.
- [0506] 일반식 (ZI-4)에 있어서, R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 의 알킬기로서는, 직쇄상 혹은 분기상이며, 탄소 원자수 1~10의 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, t-뷰틸기 등이 바람직하다.
- [0507] 본 발명에 있어서의 일반식 (ZI-4)로 나타나는 화합물의 양이온으로서, 일본 공개특허공보 2010-256842호의 단락 [0121], [0123], [0124], 및 일본 공개특허공보 2011-076056호의 단락 [0127], [0129], [0130] 등에 기재

된 양이온을 들 수 있다.

- [0509] 다음으로, 일반식 (ZII), (ZIII)에 대하여 설명한다.
- [0510] 일반식 (ZII), (ZIII) 중, $R_{204} \sim R_{207}$ 은, 각각 독립적으로, 아틸기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.
- [0511] $R_{204} \sim R_{207}$ 의 아틸기로서는 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 더 바람직하게는 페닐기이다. $R_{204} \sim R_{207}$ 의 아틸기는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 갖는 복소환 구조를 갖는 아틸기여도 된다. 복소환 구조를 갖는 아틸기의 골격으로서, 예를 들면 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 인돌, 벤조퓨란, 벤조싸이오펜 등을 들 수 있다.
- [0512] $R_{204} \sim R_{207}$ 에 있어서의 알킬기 및 사이클로알킬기로서는, 바람직하게는, 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기), 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기)를 들 수 있다.
- [0513] $R_{204} \sim R_{207}$ 의 아틸기, 알킬기, 사이클로알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. $R_{204} \sim R_{207}$ 의 아틸기, 알킬기, 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아틸기(예를 들면 탄소수 6~15), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 수산기, 페닐싸이오기 등을 들 수 있다.
- [0514] Z^- 는, 일반식 (3) 중의 음이온을 나타내고, 구체적으로는, 상술한 바와 같다.
- [0515] 광산발생제(특정 광산발생제를 포함한다. 이하 동일)는, 저분자 화합물의 형태여도 되고, 중합체의 일부에 포함된 형태여도 된다. 또, 저분자 화합물의 형태와 중합체의 일부에 포함된 형태를 병용해도 된다.
- [0516] 광산발생제가, 저분자 화합물의 형태인 경우, 분자량은 580 이상인 것이 바람직하고, 600 이상인 것이 보다 바람직하며, 620 이상인 것이 더 바람직하고, 640 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1000 이하가 더 바람직하다.
- [0517] 광산발생제가, 중합체의 일부에 포함된 형태인 경우, 상술한 수지의 일부에 포함되어도 되고, 수지와는 다른 수지에 포함되어도 된다.
- [0518] 광산발생제는, 공지의 방법으로 합성할 수 있고, 예를 들면 일본 공개특허공보 2007-161707호에 기재된 방법에 준하여 합성할 수 있다.
- [0519] 광산발생제는, 1종류 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0520] 광산발생제의 조성물 중의 함유량(복수 중 존재하는 경우는 그 합계)은, 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여, 0.1~30질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~25질량%, 더 바람직하게는 3~20질량%, 특히 바람직하게는 3~15질량%이다.
- [0521] 광산발생제로서, 상기 일반식 (ZI-3) 또는 (ZI-4)에 의하여 나타나는 화합물을 포함하는 경우, 조성물 중에 포함되는 광산발생제의 함유량(복수 중 존재하는 경우는 그 합계)은, 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여, 1.5~35질량%가 바람직하고, 5~35질량%가 보다 바람직하며, 8~30질량%가 더 보다 바람직하고, 9~30질량%가 더 바람직하며, 9~25질량%가 특히 바람직하다.
- [0522] [3] 산화산 제어제
- [0523] 본 발명의 레지스트 조성물은, 산화산 제어제를 함유하는 것이 바람직하다. 산화산 제어제는, 노광 시에 광산발생제 등으로부터 발생하는 산을 트랩하여, 여분의 발생산에 의한, 미노광부에 있어서의 산분해성 수지의 반응을 억제하는 ?차로서 작용하는 것이다. 산화산 제어제로서는, 염기성 화합물, 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 갖는 저분자 화합물, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물, 또는 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염을 사용할 수 있다.
- [0524] 염기성 화합물로서는, 바람직하게는, 하기 식 (A)~(E)로 나타나는 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0525] [화학식 37]



[0526]

[0527] 일반식 (A) 및 (E) 중,

[0528] R^{200} , R^{201} 및 R^{202} 는, 동일해도 되고 달라도 되며, 수소 원자, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20) 또는 아릴기(탄소수 6~20)를 나타내고, 여기에서, R^{201} 과 R^{202} 는, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0529] R^{203} , R^{204} , R^{205} 및 R^{206} 은, 동일해도 되고 달라도 되며, 탄소수 1~20개의 알킬기를 나타낸다.

[0530] 상기 알킬기에 대하여, 치환기를 갖는 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 아미노알킬기, 탄소수 1~20의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 1~20의 사이아노알킬기가 바람직하다.

[0531] 이들 일반식 (A) 및 (E) 중의 알킬기는, 무치환인 것이 보다 바람직하다.

[0532] 바람직한 화합물로서, 구아니딘, 아미노피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 피페라진, 아미노모폴린, 아미노알킬모폴린, 피페리딘 등을 들 수 있고, 더 바람직한 화합물로서, 이미다졸 구조, 다이아자바이사이클로 구조, 오늄하이드록사이드 구조, 오늄카복실레이트 구조, 트라이알킬아민 구조, 아닐린 구조 또는 피리딘 구조를 갖는 화합물, 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 알킬아민 유도체, 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 아닐린 유도체 등을 들 수 있다.

[0533] 바람직한 화합물의 구체예로서는, US2012/0219913A1 [0379]에 예시된 화합물을 들 수 있다.

[0534] 바람직한 염기성 화합물로서, 또한 폐색시기를 갖는 아민 화합물, 폐색시기를 갖는 암모늄염 화합물, 설펜산 에스터기를 갖는 아민 화합물 및 설펜산 에스터기를 갖는 암모늄염 화합물을 들 수 있다.

[0535] 이들 염기성 화합물은, 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0536] 본 발명의 레지스트 조성물은, 염기성 화합물을 함유해도 되고 하지 않아도 되지만, 함유하는 경우, 염기성 화합물의 함유율은, 조성물의 고형분을 기준으로 하여, 통상, 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

[0537] 광산발생제와 염기성 화합물의 조성물 중의 사용 비율은, 광산발생제/염기성 화합물(몰비)=2.5~300이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.0~200, 더 바람직하게는 7.0~150이다.

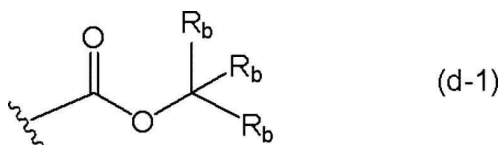
[0538] 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 갖는 저분자 화합물(이하, "화합물 (C)"라고도 함)은, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 질소 원자 상에 갖는 아민 유도체인 것이 바람직하다.

[0539] 산의 작용에 의하여 탈리하는 기로서, 아세탈기, 카보네이트기, 카바메이트기, 3급 에스터기, 3급 수산기, 헤미아미날에터기가 바람직하고, 카바메이트기, 헤미아미날에터기인 것이 특히 바람직하다.

[0540] 화합물 (C)의 분자량은, 100~1000이 바람직하고, 100~700이 보다 바람직하며, 100~500이 특히 바람직하다.

[0541] 화합물 (C)는, 질소 원자 상에 보호기를 갖는 카바메이트기를 가져도 된다. 카바메이트기를 구성하는 보호기로서는, 하기 일반식 (d-1)로 나타낼 수 있다.

[0542] [화학식 38]



[0543]

[0544] 일반식 (d-1)에 있어서,

[0545] Rb는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~30), 아릴기(바람직하게는 탄소수 3~30), 아랄킬기(바람직하게는 탄소수 1~10), 또는 알콕시알킬기(바람직하

게는 탄소수 1~10)를 나타낸다. Rb는 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0546] Rb가 나타내는 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기는, 하이드록실기, 사이아노기, 아미노기, 피롤리디노기, 피페리디노기, 모폴리노기, 옥소기 등의 관능기, 알콕시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다. Rb가 나타내는 알콕시알킬기에 대해서도 동일하다.

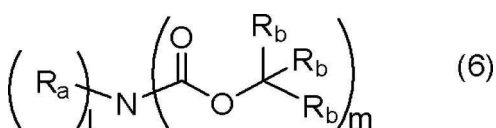
[0547] Rb로서 바람직하게는, 직쇄상, 또는 분기상의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기이다. 보다 바람직하게는, 직쇄상, 또는 분기상의 알킬기, 사이클로알킬기이다.

[0548] 2개의 Rb가 서로 연결되어 형성하는 환으로서, 지환식 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기, 복소환식 탄화 수소기 혹은 그 유도체 등을 들 수 있다.

[0549] 일반식 (d-1)로 나타나는 기의 구체적인 구조로서는, US2012/0135348 A1 [0466]에 개시된 구조를 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0550] 화합물 (C)는, 하기 일반식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 것인 것이 특히 바람직하다.

[0551] [화학식 39]



[0552] 일반식 (6)에 있어서, R_a는, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다. 1이 2일 때, 2개의 R_a는 동일해도 되고 달라도 되며, 2개의 R_a는 서로 연결되어 식 중의 질소 원자와 함께 복소환을 형성하고 있어도 된다. 그 복소환에는 식 중의 질소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0554] Rb는, 상기 일반식 (d-1)에 있어서의 Rb와 동의이며, 바람직한 예도 동일하다.

[0555] 1은 0~2의 정수를 나타내고, m은 1~3의 정수를 나타내며, 1+m=3을 충족시킨다.

[0556] 일반식 (6)에 있어서, R_a로서의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기는, Rb로서의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기가 치환되어 있어도 되는 기로서 상술한 기와 동일한 기로 치환되어 있어도 된다.

[0557] 상기 R_a의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기(이들 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기는, 상기 기로 치환되어 있어도 됨)의 구체예로서는, Rb에 대하여 상술한 구체예와 동일한 기를 들 수 있다.

[0558] 본 발명에 있어서의 특히 바람직한 화합물 (C)의 구체예로서는, US2012/0135348A1 [0475]에 개시된 화합물을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0559] 일반식 (6)으로 나타나는 화합물은, 일본 공개특허공보 2007-298569호, 일본 공개특허공보 2009-199021호 등에 근거하여 합성할 수 있다.

[0560] 본 발명에 있어서, 산의 작용에 의하여 탈리하는 기를 질소 원자 상에 갖는 저분자 화합물 (C)는, 1종 단독으로도 또는 2종 이상을 혼합해도 사용할 수 있다.

[0561] 본 발명의 레지스트 조성물에 있어서의 화합물 (C)의 함유량은, 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여, 0.001~20질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.001~10질량%, 더 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

[0562] 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물(이하, "화합물 (PA)"이라고도 함)은, 프로톤 억제성 관능기를 갖고, 또한 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어, 프로톤 억제성이 저하, 소실, 또는 프로톤 억제성으로부터 산성으로 변화하는 화합물이다.

[0563] 프로톤 억제성 관능기란, 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 혹은 전자를 갖는 관능기로서, 예를 들면 환상 폴리에터 등의 매크로사이클릭 구조를 갖는 관능기나, π 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 가진 질소 원자를 갖는 관능기를 의미한다. π 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면 하기 식에 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자이다.

[0564] [화학식 40]



[0565]

[0566] 프로톤 억셉터성 관능기의 바람직한 부분 구조로서, 예를 들면 크라운 에터, 아자크라운 에터, 1~3급 아민, 피리딘, 이미다졸, 피라진 구조 등을 들 수 있다.

[0567] 화합물 (PA)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 프로톤 억셉터성이 저하, 소실, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로 변화한 화합물을 발생한다. 여기에서 프로톤 억셉터성의 저하, 소실, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로의 변환, 프로톤 억셉터성 관능기에 프로톤이 부가하는 것에 기인한 프로톤 억셉터성의 변화이며, 구체적으로는, 프로톤 억셉터성 관능기를 갖는 화합물 (PA)와 프로톤으로부터 프로톤 부가체가 생성될 때, 그 화학 평형에 있어서의 평형 상수가 감소하는 것을 의미한다.

[0568] 프로톤 억셉터성은, pH 측정을 행함으로써 확인할 수 있다.

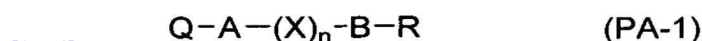
[0569] 본 발명에 있어서는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 화합물 (PA)가 분해되어 발생하는 화합물의 산해리 상수 pK_a 가, $pK_a < -1$ 을 충족시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $-13 < pK_a < -1$ 이며, 더 바람직하게는 $-13 < pK_a < -3$ 이다.

[0570] 본 발명에 있어서, 산해리 상수 pK_a 란, 수용액 중에서의 산해리 상수 pK_a 를 나타내고, 예를 들면 화학 편람 (II)(개정 4판, 1993년, 일본 화학회 편, 마루젠 주식회사)에 기재된 것이며, 이 값이 낮을수록 산 강도가 큰 것을 나타내고 있다. 수용액 중에서의 산해리 상수 pK_a 는, 구체적으로는, 무한 희석 수용액을 이용하여, 25℃에서의 산해리 상수를 측정함으로써 실측할 수 있고, 또, 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값을, 계산에 의하여 구할 수도 있다. 본 명세서 중에 기재된 pK_a 의 값은, 모두 이 소프트웨어 패키지를 이용하여 계산에 의하여 구한 값을 나타내고 있다.

[0571] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007ACD/Labs).

[0572] 화합물 (PA)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 발생하는 상기 프로톤 부가체로서, 예를 들면 하기 일반식 (PA-1)로 나타나는 화합물을 발생한다. 일반식 (PA-1)로 나타나는 화합물은, 프로톤 억셉터성 관능기와 함께 산성기를 가짐으로써, 화합물 (PA)에 비하여 프로톤 억셉터성이 저하, 소실, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로 변화한 화합물이다.

[0573] [화학식 41]



[0575] 일반식 (PA-1) 중,

[0576] Q는, $-SO_3H$, $-CO_2H$, 또는 $-W_1NHW_2R_f$ 를 나타낸다. 여기에서, R_f 는, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20) 또는 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~30)를 나타내고, W_1 및 W_2 는, 각각 독립적으로, $-SO_2-$ 또는 $-CO-$ 를 나타낸다.

[0577] A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0578] X는, $-SO_2-$ 또는 $-CO-$ 를 나타낸다.

[0579] n은, 0 또는 1을 나타낸다.

[0580] B는, 단결합, 산소 원자, 또는 $-N(R_x)R_y-$ 를 나타낸다. 여기에서, R_x 는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R_y 는 단결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. R_x 는, R_y 와 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, R과 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

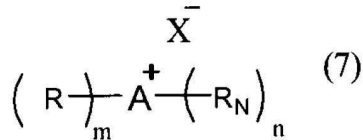
[0581] R은, 프로톤 억셉터성 관능기를 갖는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0582] 화합물 (PA)는, 이온성 화합물인 것이 바람직하다. 프로톤 억셉터성 관능기는 음이온부, 양이온부 중 어느 것에

포함되어 있어도 되지만, 음이온 부위에 포함되어 있는 것이 바람직하다.

[0583] 또, 본 발명에 있어서는, 일반식 (PA-1)로 나타나는 화합물을 발생하는 화합물 이외의 화합물 (PA)도 적절히 선택 가능하다. 예를 들면, 이온성 화합물이며, 양이온부에 프로톤 억셉터 부위를 갖는 화합물을 이용해도 된다. 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (7)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.

[0584] [화학식 42]



[0585] 식 중, A는 황 원자 또는 아이오딘 원자를 나타낸다.

[0587] m은 1 또는 2를 나타내고, n은 1 또는 2를 나타낸다. 단, A가 황 원자일 때, m+n=3, A가 아이오딘 원자일 때, m+n=2이다.

[0588] R은, 아릴기를 나타낸다.

[0589] R_N은, 프로톤 억셉터성 관능기로 치환된 아릴기를 나타낸다. X⁻는, 반대 음이온을 나타낸다.

[0590] X⁻의 구체예로서는, 상술한 광산발생제의 음이온과 동일한 것을 들 수 있다.

[0591] R 및 R_N의 아릴기의 구체예로서는, 페닐기를 바람직하게 들 수 있다.

[0592] R_N이 갖는 프로톤 억셉터성 관능기의 구체예로서는, 상술한 식 (PA-1)에서 설명한 프로톤 억셉터성 관능기와 동일하다.

[0593] 이하에, 양이온부에 프로톤 억셉터 부위를 갖는 이온성 화합물의 구체예로서는, US2011/0269072A1 [0291]에 예시된 화합물을 들 수 있다.

[0594] 또한, 이와 같은 화합물은, 예를 들면 일본 공개특허공보 2007-230913호 및 일본 공개특허공보 2009-122623호 등에 기재된 방법을 참고로 하여 합성할 수 있다.

[0595] 화합물 (PA)는, 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.

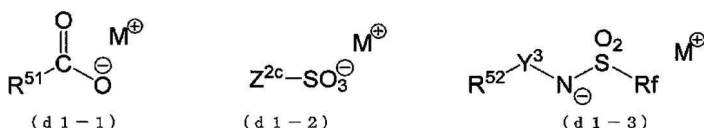
[0596] 화합물 (PA)의 함유량은, 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여, 0.1~10질량%가 바람직하고, 1~8질량%가 보다 바람직하다.

[0597] 본 발명의 레지스트 조성물에서는, 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염을 산화산 제어제로서 사용할 수 있다.

[0598] 광산발생제와, 광산발생제로부터 발생한 산에 대하여 상대적으로 약산인 산을 발생하는 오염염을 혼합하여 이용한 경우, 활성광선성 또는 방사선의 조사에 의하여 광산발생제로부터 발생한 산이 미반응의 약산 음이온을 갖는 오염염과 충돌하면, 염 교환에 의하여 약산을 방출하고 강산 음이온을 갖는 오염염을 발생시킨다. 이 과정에서 강산이 보다 촉매능이 낮은 약산으로 교환되기 때문에, 외관상, 산이 실효하여 산화산의 제어를 행할 수 있다.

[0599] 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염으로서, 하기 일반식 (d1-1)~(d1-3)으로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0600] [화학식 43]



[0601] 식 중, R⁵¹은 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기이며, Z^{2c}는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~30의 탄화 수소기(단, S에 인접하는 탄소에는 불소 원자는 치환되어 있지 않은 것으로 함)이고, R⁵²은 유기기이며, Y³은

직쇄상, 분기쇄상 혹은 환상의 알킬렌기 또는 아릴렌기이고, Rf는 불소 원자를 포함하는 탄화 수소기이며, M⁺은 각각 독립적으로, 설포늄 또는 아이오도늄 양이온이다.

[0603] M⁺로서 나타나는 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온의 바람직한 예로서는, 일반식 (ZI)에서 예시한 설포늄 양이온 및 일반식 (ZII)에서 예시한 아이오도늄 양이온을 들 수 있다.

[0604] 일반식 (d1-1)로 나타나는 화합물의 음이온부의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-242799호의 단락 [0198]에 예시된 구조를 들 수 있다.

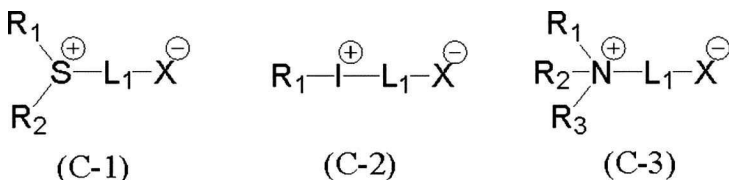
[0605] 일반식 (d1-2)로 나타나는 화합물의 음이온부의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-242799호의 단락 [0201]에 예시된 구조를 들 수 있다.

[0606] 일반식 (d1-3)으로 나타나는 화합물의 음이온부의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-242799호의 단락 [0209] 및 [0210]에 예시된 구조를 들 수 있다.

[0607] 광산발생체에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염은, (C) 양이온 부위와 음이온 부위를 동일 분자 내에 갖고, 또한 그 양이온 부위와 음이온 부위가 공유 결합에 의하여 연결되어 있는 화합물(이하, "화합물 (CA)"라고도 함)이어도 된다.

[0608] 화합물 (CA)로서는, 하기 일반식 (C-1)~(C-3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0609] [화학식 44]



[0610] 일반식 (C-1)~(C-3) 중,

[0611] R₁, R₂, R₃은, 탄소수 1 이상의 치환기를 나타낸다.

[0612] L₁은, 양이온 부위와 음이온 부위를 연결하는 2가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다.

[0613] -X⁻는, -COO⁻, -SO₃⁻, -SO₂⁻, -N⁻-R₄로부터 선택되는 음이온 부위를 나타낸다. R₄는, 인접하는 N 원자와의 연결 부위에, 카보닐기: -C(=O)-, 설포닐기: -S(=O)₂-, 설피닐기: -S(=O)-를 갖는 1가의 치환기를 나타낸다.

[0614] R₁, R₂, R₃, R₄, L₁은 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 또, (C-3)에 있어서, R₁~R₃ 중 2개를 합하여, N 원자와 2중 결합을 형성해도 된다.

[0615] R₁~R₃에 있어서의 탄소수 1 이상의 치환기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알킬옥시카보닐기, 사이클로알킬옥시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 알킬아미노카보닐기, 사이클로알킬아미노카보닐기, 아릴아미노카보닐기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기이다.

[0616] 2가의 연결기로서의 L₁은, 직쇄 혹은 분기쇄상 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 아릴렌기, 카보닐기, 에터 결합, 에스터 결합, 아마이드 결합, 유레테인 결합, 유레아 결합, 및 이들 2종 이상을 조합하여 이루어지는 기 등을 들 수 있다. L₁은, 보다 바람직하게는, 알킬렌기, 아릴렌기, 에터 결합, 에스터 결합, 및 이들의 2종 이상을 조합하여 이루어지는 기이다.

[0617] 일반식 (C-1)로 나타나는 화합물의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2013-006827호의 단락 [0037] 내지 [0039] 및 일본 공개특허공보 2013-008020호의 단락 [0027] 내지 [0029]에 예시된 화합물을 들 수 있다.

[0618] 일반식 (C-2)로 나타나는 화합물의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-189977호의 단락 [0012] 내지 [0013]에 예시된 화합물을 들 수 있다.

[0619] 일반식 (C-3)으로 나타나는 화합물의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-252124호의 단락 [0029] 내지 [0031]에 예시된 화합물을 들 수 있다.

- [0621] 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염의 함유량은, 조성물의 고형분 기준으로, 0.5~10.0질량%인 것이 바람직하고, 0.5~8.0질량%인 것이 보다 바람직하며, 1.0~8.0질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0622] [4] 용제
- [0623] 본 발명의 레지스트 조성물은, 통상 용제를 함유한다.
- [0624] 조성물을 조제할 때에 사용할 수 있는 용제로서는, 예를 들면 알킬렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트, 알킬렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 알킬에스터, 알콕시프로피온산 알킬, 환상 락톤(바람직하게는 탄소수 4~10), 환을 가져도 되는 모노케톤 화합물(바람직하게는 탄소수 4~10), 알킬렌카보네이트, 알콕시아세트산 알킬, 피루브산 알킬 등의 유기 용제를 들 수 있다.
- [0625] 이들 용제의 구체예는, 미국 특허출원 공개공보 2008/0187860호 [0441]~[0455]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0626] 본 발명에 있어서는, 유기 용제로서 구조 중에 수산기를 함유하는 용제와, 수산기를 함유하지 않는 용제를 혼합한 혼합 용제를 사용해도 된다.
- [0627] 수산기를 함유하는 용제, 수산기를 함유하지 않는 용제로서는 상술한 예시 화합물이 적절히 선택 가능하지만, 수산기를 함유하는 용제로서는, 알킬렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 알킬 등이 바람직하고, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME, 별명 1-메톡시-2-프로판올), 락트산 에틸, 2-하이드록시아이소뷰티르산 메틸이 보다 바람직하다. 또, 수산기를 함유하지 않는 용제로서는, 알킬렌글라이콜모노알킬에터아세테이트, 알킬알콕시프로피오네이트, 환을 함유해도 되는 모노케톤 화합물, 환상 락톤, 아세트산 알킬 등이 바람직하고, 이들 중에서도 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA, 별명 1-메톡시-2-아세톡시프로페인), 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵탄온, γ -뷰티로락톤, 사이클로헥산온, 아세트산 뷰틸이 특히 바람직하며, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵탄온이 가장 바람직하다.
- [0628] 수산기를 함유하는 용제와 수산기를 함유하지 않는 용제와의 혼합비(질량)는, 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 더 바람직하게는 20/80~60/40이다. 수산기를 함유하지 않는 용제를 50질량% 이상 함유하는 혼합 용제가 도포 균일성의 점에서 특히 바람직하다.
- [0629] 용제는, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트를 포함하는 것이 바람직하고, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트 단독 용제, 또는 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트를 함유하는 2종류 이상의 혼합 용제인 것이 바람직하다.
- [0630] [5] 계면활성제
- [0631] 본 발명의 레지스트 조성물은, 또한 계면활성제를 함유해도 되고 함유하지 않아도 되며, 함유하는 경우, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제(불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소 원자와 규소 원자의 양쪽 모두를 갖는 계면활성제) 중 어느 하나, 혹은 2종 이상을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0632] 본 발명의 레지스트 조성물이 계면활성제를 함유함으로써, 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 노광 광원의 사용 시에, 양호한 감도 및 해상도로, 밀착성 및 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 부여하는 것이 가능해진다.
- [0633] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서, 미국 특허출원 공개공보 제2008/0248425호의 단락 [0276]에 기재된 계면활성제를 들 수 있다.
- [0634] 또, 본 발명에서는, 미국 특허출원 공개공보 제2008/0248425호의 단락 [0280]에 기재된, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제 이외의 다른 계면활성제를 사용할 수도 있다.
- [0635] 이들 계면활성제는 단독으로 사용해도 되고, 또 몇 가지 조합으로 사용해도 된다.
- [0636] 본 발명의 레지스트 조성물이 계면활성제를 함유하는 경우, 계면활성제의 사용량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 바람직하게는 0.0001~2질량%, 보다 바람직하게는 0.0005~1질량%이다.
- [0637] [6] 그 외의 첨가제
- [0638] 본 발명의 레지스트 조성물은, 카복실산 오늄염을 함유해도 되고 함유하지 않아도 된다. 이와 같은 카복실산 오늄염은, 미국 특허출원 공개공보 2008/0187860호 [0605]~[0606]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0639] 이들 카복실산 오늄염은, 설포늄하이드록사이드, 아이오도늄하이드록사이드, 암모늄하이드록사이드와 카복실산을 적당한 용제 중 산화은과 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

- [0640] 본 발명의 레지스트 조성물이 카복실산 오늄염을 함유하는 경우, 그 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 일반적으로는 0.1~20질량%, 바람직하게는 0.5~10질량%, 더 바람직하게는 1~7질량%이다.
- [0641] 본 발명의 레지스트 조성물에는, 필요에 따라 또한, 산중식제, 염료, 가스제, 광증감제, 광흡수제, 알칼리 가용성 수지, 용해 저지제 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 카복실기를 갖는 지환족, 또는 지방족 화합물) 등을 함유시킬 수 있다.
- [0642] 이와 같은 분자량 1000 이하의 페놀 화합물은, 예를 들면 일본 공개특허공보 평4-122938호, 일본 공개특허공보 평2-028531호, 미국 특허공보 제4,916,210, 유럽 특허공보 제219294 등에 기재된 방법을 참고로 하여, 당업자에 있어서 용이하게 합성할 수 있다.
- [0643] 카복실기를 갖는 지환족, 또는 지방족 화합물의 구체예로서는 콜산, 테옥시콜산, 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카복실산 유도체, 아다만테인카복실산 유도체, 아다만테인다이카복실산, 사이클로헥세인카복실산, 사이클로헥세인다이카복실산 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0644] 본 발명의 레지스트 조성물의 고형분 농도는, 통상 1.0~20질량%이며, 바람직하게는, 2.0~15질량%, 더 바람직하게는 2.0~10질량%이다. 고형분 농도를 상기 범위로 함으로써, 레지스트 용액을 기판 상에 균일하게 도포할 수 있고, 나아가서는 라인 위드스 러프니스가 우수한 레지스트 패턴을 형성하는 것이 가능해진다. 그 이유는 명확하지 않지만, 아마, 고형분 농도를 20질량% 이하로 함으로써, 레지스트 용액 중에서의 소재, 특히 광산발생체의 응집이 억제되고, 그 결과로서, 균일한 레지스트막을 형성할 수 있던 것이라고 생각된다.
- [0645] 고형분 농도란, 조성물의 총 중량에 대한, 용제를 제외한 다른 레지스트 성분의 중량의 중량 백분율이다.
- [0646] 본 발명의 레지스트 조성물의 조제 방법은 특별히 제한되지 않지만, 상술한 각 성분을 소정의 유기 용제, 바람직하게는 상기 혼합 용제에 용해하여, 필터 여과하는 것이 바람직하다. 필터 여과에 이용하는 필터의 포어 사이즈는 0.1 μ m 이하, 보다 바람직하게는 0.05 μ m 이하, 더 바람직하게는 0.03 μ m 이하의 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 나일론제의 것이 바람직하다. 필터 여과에 있어서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2002-062667호와 같이, 순환적인 여과를 행하거나, 복수 종류의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 여과를 행하거나 해도 된다. 또, 조성물을 복수 회 여과해도 된다. 또한, 필터 여과의 전후로, 조성물에 대하여 탈기 처리 등을 행해도 된다.
- [0647] [공정 (2)의 수순]
- [0648] 공정 (2)의 수순은 특별히 제한되지 않지만, 레지스트 조성물을 레지스트 하층막 상에 도포하여, 필요에 따라, 경화 처리를 실시하는 방법(도포법)이나, 가지지체 상에서 레지스트막을 형성하여, 기판 상에 레지스트막을 전사하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 생산성이 우수한 점에서, 도포법이 바람직하다.
- [0649] [레지스트막]
- [0650] 레지스트막의 막두께는, 상기의 이유에 의하여, 1 μ m 이하이며, 700nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 500nm 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0651] 또, 레지스트막의 막두께는, 1nm 이상인 것이 바람직하고, 10nm 이상인 것이 바람직하며, 100nm 이상인 것이 더 바람직하다. 조성물 중의 고형분 농도를 적절한 범위로 설정하여 적합한 점도를 갖게 하여, 도포성, 제막성을 향상시킴으로써, 이와 같은 막두께로 할 수 있다.
- [0652] 레지스트 패턴이 박리나 붕괴를 저감시킬 목적으로, 레지스트 하층막과 레지스트막의 사이에 밀착 보조층을 마련해도 된다.
- [0653] 밀착 보조층의 형성 방법으로서, 레지스트 하층막 상에, 중합성기를 갖는 밀착 보조층을 형성하는 방법을 적합하게 들 수 있다. 본 방법에 의하여 형성되는 밀착 보조층 중의 중합성기는, 레지스트 하층막 및 레지스트막과의 사이에 화학적 또는 물리적인 결합을 형성하기 때문에, 결과적으로, 레지스트 하층막과 레지스트막의 사이가 우수한 밀착성이 발현되는 것이라고 생각된다.
- [0654] 밀착 보조층은, 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 밀착 보조층을 형성하는 재료(특히, 수지가 바람직함)가 중합성기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0655] 중합성기의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 옥세탄일기, 말레이미드기, 이타콘산 에스터기, 크로톤산 에스터기, 아이소크로톤산 에스터기, 말레산 에스터기, 스타이릴기,

바이닐기, 아크릴아마이드기, 메타크릴아마이드기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 옥세탄일기, 말레이미드기가 바람직하고, (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다.

- [0656] 밀착 보조층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 보다 고정밀도의 미세 패턴을 형성할 수 있는 이유에서, 1~100nm인 것이 바람직하고, 1~50nm인 것이 보다 바람직하며, 1~10nm인 것이 더 바람직하고, 1~5nm인 것이 특히 바람직하다.
- [0657] 상기 밀착 보조층의 형성 방법은 특별히 제한되지 않지만, 밀착 보조층 형성용 조성물을 레지스트 하층막 상에 도포하고, 필요에 따라, 경화 처리를 실시하여, 상기 밀착 보조층을 형성하는 방법(도포법)이나, 가지지체 상에서 밀착 보조층을 형성하여, 레지스트 하층막 상에 밀착 보조층을 전사하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 생산성이 우수한 점에서, 도포법이 바람직하다.
- [0658] 레지스트 하층막 상에 밀착 보조층 형성용 조성물을 도포하는 방법으로서 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 이용할 수 있지만, 반도체 제조 분야에 있어서는 스핀 코트가 바람직하게 이용된다.
- [0659] 레지스트 하층막 상에 밀착 보조층 형성용 조성물을 도포한 후, 필요에 따라, 경화 처리를 행해도 된다. 경화 처리는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 노광 처리나 가열 처리 등을 들 수 있다.
- [0660] 노광 처리에는, UV 램프, 가시광선 등에 의한 광조사 등이 이용된다. 광원으로서, 예를 들면 수은등, 메탈할라이드 램프, 제논 램프, 케미컬 램프, 카본 아크등, 등이 있다. 방사선으로서, 전자선, X선, 이온빔, 원적외선 등도 있다. 구체적인 양태로서는, 적외선 레이저에 의한 주사 노광, 제논 방전등 등의 고조도 플래시 노광이나, 적외선 램프 노광 등을 적합하게 들 수 있다.
- [0661] 노광 시간으로서, 폴리머의 반응성 및 광원에 따라 다르지만, 통상 10초~5시간 동안이다. 노광 에너지로서, 10~10000mJ/cm² 정도이면 되고, 바람직하게는 100~8000mJ/cm²의 범위이다.
- [0662] 또, 가열 처리를 이용하는 경우, 송풍 건조기, 오븐, 적외선 건조기, 가열 드럼 등을 이용할 수 있다.
- [0663] 노광 처리와 가열 처리를 조합해도 된다.
- [0664] [공정 (3): 노광 공정]
- [0665] 공정 (3)은, 공정 (2)에서 형성된 막(레지스트막)에 활성광선 또는 방사선을 조사(노광)하는 공정이다.
- [0666] 상기와 같이 레지스트막의 막두께는 1μm 이하로 되어 있고, 그 막두께는 얇게 설정되어 있다. 따라서, 노광 시에 있어서의 광이 레지스트막 중의 수지 등에 흡수되기 어려워, 노광부의 바닥부까지, 광이 도달하기 쉽다. 그 결과, 본 발명은, 레지스트막의 노광 감도는 높다는 이점을 갖는다.
- [0667] 노광에 사용되는 광은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, 극자외광, X선, 전자선 등을 들 수 있다. 바람직하게는 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하, 더 바람직하게는 1~200nm의 파장의 원자외광을 들 수 있다.
- [0668] 보다 구체적으로는, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F₂ 엑시머 레이저(157nm), X선, EUV(13nm), 전자선 등을 들 수 있고, 그 중에서도, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EUV 또는 전자선인 것이 바람직하며, KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저인 것이 보다 바람직하고, KrF 엑시머 레이저인 것이 더 바람직하다.
- [0669] 노광 공정에 있어서는 액침 노광 방법을 적용할 수 있다. 액침 노광 방법은, 위상 시프트법, 변형 조명법 등의 초해상 기술과 조합하는 것이 가능하다. 액침 노광은, 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-242397호의 단락 [0594]~[0601]에 기재된 방법에 따라, 행할 수 있다.
- [0670] 공정 (3)에 있어서는, 레지스트막을, KrF 노광, ArF 노광, 및 ArF 액침 노광 중 어느 하나에 의하여 노광하는 것이 바람직하고, KrF 노광에 의하여 노광하는 것이 바람직하다.
- [0671] 공정 (3) 후에, 후술하는 공정 (4) 전에, 공정 (3)에서 활성광선 또는 방사선이 조사된(노광된) 막에 가열 처리(PEB: Post Exposure Bake)를 실시해도 된다. 본 공정에 의하여 노광부의 반응이 촉진된다. 가열 처리(PEB)는 복수 회 행해도 된다.
- [0672] 가열 처리의 온도는, 70~130℃인 것이 바람직하고, 80~120℃인 것이 보다 바람직하다.

- [0673] 가열 처리의 시간은, 30~300초가 바람직하고, 30~180초가 보다 바람직하며, 30~90초인 것이 더 바람직하다.
- [0674] 가열 처리는 통상의 노광·현상기에 구비되어 있는 수단으로 행할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해되
된다.
- [0675] [공정 (4): 현상 공정]
- [0676] 공정 (4)는, 공정 (3)에서 활성광선 또는 방사선이 조사된(노광된) 막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공
정이다.
- [0677] 레지스트 패턴의 바람직한 실시형태로서는, 선폭 500nm 이하의 라인부를 갖는 레지스트 패턴을 들 수 있다. 이
실시형태에 있어서, 라인부의 선폭은, 100nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 50nm 이하인 것이 더 바람직하다.
또, 라인부의 선폭은, 통상 10nm 이상이다.
- [0678] 이와 같은 범위의 선폭의 라인부를 갖는 레지스트 패턴을 형성하는 경우, 공정 (5) 후에 최종적으로 얻어지는
패턴(최종 패턴)의 단면 형상은, 세로로 긴 형상(즉, 중횡비가 큰 형상)이 되는 경향이 된다. 일반적으로, 세로
로 긴 형상의 단면을 갖는 패턴은 붕괴되기 쉬운 경향이 있지만, 본 발명은, 먼저 기재한 이유에 의하여 레지스
트 하층막 패턴이 붕괴되기 어렵기 때문에, 상기 범위의 선폭의 라인부를 갖는 최종 패턴의 형상에 있어서 매우
유용하다.
- [0679] 공정 (4)는, 노광된 레지스트막을 현상액에 의하여 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정인 것이
바람직하고, 현상액은, 알칼리 현상액이어도 되며, 유기 용제를 포함하는 현상액이어도 된다.
- [0680] 알칼리 현상액으로서, 통상 테트라메틸암모늄하이드록사이드로 대표되는 4급 암모늄염이 이용되지만, 이 이외
에도 무기 알칼리, 1~3급 아민, 알코올아민, 환상 아민 등의 알칼리 수용액도 사용 가능하다.
- [0681] 구체적으로는, 알칼리 현상액으로서, 예를 들면 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메
타규산 나트륨, 암모니아수 등의 무기 알칼리류; 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1 아민류; 다이에틸아민, 다이
-n-부틸아민 등의 제2 아민류; 트라이에틸아민, 메틸다이에틸아민 등의 제3 아민류; 다이메틸에탄올아민, 트라
이에탄올아민 등의 알코올아민류; 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 등의 제4
급 암모늄염; 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 테트라
에틸암모늄하이드록사이드의 수용액을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0682] 또한, 상기 알칼리 현상액에 알코올류, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다. 알칼리 현상액의 알칼리 농도는,
통상 0.1~20질량%이다. 알칼리 현상액의 pH는, 통상 10.0~15.0이다.
- [0683] 알칼리 현상액을 이용하여 현상을 행하는 시간은, 통상 10~300초이다.
- [0684] 알칼리 현상액의 알칼리 농도(및 pH) 및 현상 시간은, 형성하는 패턴에 따라, 적절히 조정할 수 있다.
- [0685] 알칼리 현상액을 이용한 현상 후에 린스액을 이용하여 세정해도 되고, 그 린스액으로서, 순수를 사용하여, 계
면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.
- [0686] 또, 현상 처리 또는, 린스 처리 후에, 패턴 상에 부착되어 있는 현상액 또는 린스액을 초임계 유체에 의하여 제
거하는 처리를 행할 수 있다.
- [0687] 또한, 린스 처리 또는 초임계 유체에 의한 처리 후, 패턴 중에 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 가열 처리를
행할 수 있다.
- [0688] 유기계 현상액으로서, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 에터계 용제 등의 극성
용제 및 탄화 수소계 용제를 이용할 수 있고, 구체적으로는 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-048500호의 단
락 [0461]~[0463]에 기재된 것 외에, 2-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 뷰티르산 뷰틸, 아이소뷰티르산 아이소
뷰틸, 프로피온산 뷰틸, 뷰탄산 뷰틸 및 아세트산 아이소아밀을 들 수 있다.
- [0689] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제나 물과 혼합하여 사용해도 된다. 단, 본 발명의 효과를
충분히 나타내기 위해서는, 현상액 전체로서의 함수율이 10질량% 미만인 것이 바람직하고, 실질적으로 수분을
함유하지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [0690] 즉, 유기계 현상액에 대한 유기 용제의 사용량은, 현상액의 전체량에 대하여, 90질량% 이상 100질량% 이하인 것
이 바람직하고, 95질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하다.

- [0691] 특히, 유기계 현상액은, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제 및 에터계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 유기 용제를 함유하는 현상액인 것이 바람직하다.
- [0692] 유기계 현상액의 증기압은, 20℃에 있어서, 5kPa 이하가 바람직하고, 3kPa 이하가 더 바람직하며, 2kPa 이하가 특히 바람직하다. 유기계 현상액의 증기압을 5kPa 이하로 함으로써, 현상액의 기관 상 혹은 현상 컵 내에서의 증발이 억제되어, 웨이퍼면 내의 온도 균일성이 향상되고, 결과적으로 웨이퍼면 내의 치수 균일성이 양호해진다.
- [0693] 유기계 현상액에는, 필요에 따라 계면활성제를 적당량 첨가할 수 있다.
- [0694] 계면활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이온성이나 비이온성의 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제 등을 이용할 수 있다. 이들 불소 및/또는 실리콘계 계면활성제로서, 예를 들면 일본 공개특허공보 소62-036663호, 일본 공개특허공보 소61-226746호, 일본 공개특허공보 소61-226745호, 일본 공개특허공보 소62-170950호, 일본 공개특허공보 소63-034540호, 일본 공개특허공보 평7-230165호, 일본 공개특허공보 평8-062834호, 일본 공개특허공보 평9-054432호, 일본 공개특허공보 평9-005988호, 미국 특허공보 제5405720호, 동 5360692호, 동 5529881호, 동 5296330호, 동 5436098호, 동 5576143호, 동 5294511호, 동 5824451호에 기재된 계면활성제를 들 수 있고, 바람직하게는, 비이온성의 계면활성제이다. 비이온성의 계면활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 이용하는 것이 더 바람직하다.
- [0695] 계면활성제의 사용량은 현상액의 전체량에 대하여, 통상 0.001~5질량%, 바람직하게는 0.005~2질량%, 더 바람직하게는 0.01~0.5질량%이다.
- [0696] 유기계 현상액은, 염기성 화합물을 포함하고 있어도 된다. 본 발명에서 이용되는 유기계 현상액이 포함할 수 있는 염기성 화합물의 구체예 및 바람직한 예로서는, 산화산 제어제로서 상술한, 조성물이 포함할 수 있는 염기성 화합물에 있어서의 것과 동일하다.
- [0697] 현상 방법으로서, 예를 들면 현상액이 채워진 조 중에 기관을 일정 시간 침지하는 방법(딤법), 기관 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 용기시켜 일정 시간 정지함으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기관 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기관 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속해서 토출하는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 적용할 수 있다. 또한, 토출되는 현상액의 토출압의 적합 범위, 및 현상액의 토출압을 조정하는 방법 등에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-242397호의 단락 [0631]~[0636]에 기재된 범위 및 방법을 이용할 수 있다.
- [0698] 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서는, 알칼리 현상액을 이용하여 현상을 행하는 공정(알칼리 현상 공정), 및 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 조합하여 사용해도 된다. 이로써, 보다 미세한 패턴을 형성할 수 있다.
- [0699] 본 발명에 있어서, 유기 용제 현상 공정에 의하여 노광 강도가 약한 부분이 제거되지만, 추가로 알칼리 현상 공정을 행함으로써 노광 강도의 강한 부분도 제거된다. 이와 같이 현상을 복수 회 행하는 다중 현상 프로세스에 의하여, 중간적인 노광 강도의 영역만을 용해시키지 않고 패턴 형성을 행할 수 있기 때문에, 통상보다 미세한 패턴을 형성할 수 있다(일본 공개특허공보 2008-292975호의 단락 [0077]과 동일한 메커니즘).
- [0700] 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서는, 알칼리 현상 공정 및 유기 용제 현상 공정의 순서는 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 현상을, 유기 용제 현상 공정 전에 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0701] 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후에는, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0702] 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서, 레지스트 패턴을 용해하지 않으면 특별히 제한은 없고, 일반적인 유기 용제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 린스액으로서, 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제 및 에터계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0703] 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제 및 에터계 용제의 구체예로서는, 유기 용제를 포함하는 현상액에 있어서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0704] 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후에, 보다 바람직하게는, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 탄화 수소계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의

유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 행하고, 더 바람직하게는, 알코올계 용제 또는 에스테르계 용제를 함유하는 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 행하며, 특히 바람직하게는, 1가 알코올을 함유하는 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 행하고, 가장 바람직하게는, 탄소수 5 이상의 1가 알코올을 함유하는 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 행한다.

[0705] 탄화 수소계 용제를 함유하는 린스액으로서는, 탄소수 6~30의 탄화 수소 화합물이 바람직하고, 탄소수 8~30의 탄화 수소 화합물이 보다 바람직하며, 탄소수 10~30의 탄화 수소 화합물이 특히 바람직하다. 그 중에서도, 테케인 및/또는 운데케인을 포함하는 린스액을 이용함으로써, 패턴 붕괴가 억제된다.

[0706] 유기 용제로서 에스테르계 용제를 이용하는 경우에는, 에스테르계 용제(1종 또는 2종 이상)에 더하여, 글라이콜에테르계 용제를 이용해도 된다. 이 경우의 구체예로서는, 에스테르계 용제(바람직하게는, 아세트산 뷰틸)를 주성분으로 하고, 글라이콜에테르계 용제(바람직하게는 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME))를 부성분으로 하여 이용하는 것을 들 수 있다. 이로써, 잔사 결합이 보다 억제된다.

[0707] 여기에서, 린스 공정에서 이용되는 1가 알코올로서는, 직쇄상, 분기상, 환상의 1가 알코올을 들 수 있고, 구체적으로는, 1-부탄올, 2-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 1-헥산올, 4-메틸-2-펜탄올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-헥산올, 사이클로펜탄올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올 등을 이용할 수 있으며, 특히 바람직한 탄소수 5 이상의 1가 알코올로서는, 1-헥산올, 2-헥산올, 4-메틸-2-펜탄올, 1-펜탄올, 3-메틸-1-부탄올 등을 이용할 수 있다.

[0708] 각 성분은, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 유기 용제와 혼합하여 사용해도 된다.

[0709] 린스액 중의 함수율은, 10질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 특히 바람직하게는 3질량% 이하이다. 함수율을 10질량% 이하로 함으로써, 양호한 현상 특성을 얻을 수 있다.

[0710] 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후에 이용하는 린스액의 증기압은, 20℃에 있어서 0.05kPa 이상, 5kPa 이하가 바람직하고, 0.1kPa 이상, 5kPa 이하가 더 바람직하며, 0.12kPa 이상, 3kPa 이하가 가장 바람직하다. 린스액의 증기압을 0.05kPa 이상, 5kPa 이하로 함으로써, 웨이퍼면 내의 온도 균일성이 향상되고, 나아가서는 린스액의 침투에 기인한 팽윤이 억제되어, 웨이퍼면 내의 치수 균일성이 양호해진다.

[0711] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.

[0712] 린스 공정에 있어서는, 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용하는 현상을 행한 웨이퍼를 상기의 유기 용제를 포함하는 린스액을 이용하여 세정 처리한다. 세정 처리의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 린스액을 계속해서 토출하는 방법(회전 도포법), 린스액이 채워진 조 중에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딤법), 기판 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법), 등을 적용할 수 있으며, 이 중에서도 회전 도포 방법으로 세정 처리를 행하고, 세정 후에 기판을 2000rpm~4000rpm의 회전수로 회전시켜, 린스액을 기판 상으로부터 제거하는 것이 바람직하다. 또, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하는 것도 바람직하다. 베이크에 의하여 패턴 간 및 패턴 내부에 잔류한 현상액 및 린스액이 제거된다. 린스 공정 후의 가열 공정은, 통상 40~160℃, 바람직하게는 70~95℃이며, 통상 10초~3분, 바람직하게는 30초부터 90초간 행한다.

[0713] 본 발명의 레지스트 조성물, 및 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 각종 재료(예를 들면, 현상액, 린스액 등)는, 금속 등의 불순물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 금속 불순물 성분으로서, 예를 들면 Na, K, Ca, Fe, Cu, Mn, Mg, Al, Cr, Ni, Zn, Ag, Sn, Pb, 및 Li를 들 수 있다. 이들 재료에 포함되는 불순물의 합계 함유량으로서는, 1ppm(parts per million) 이하가 바람직하고, 10ppb 이하가 보다 바람직하며, 100ppt(parts per trillion) 이하가 더 바람직하고, 10ppt 이하가 특히 바람직하며, 1ppt 이하가 가장 바람직하다.

[0714] 상기 각종 재료로부터 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서, 예를 들면 필터를 이용한 여과를 들 수 있다. 필터 구멍 직경으로서는, 포어 사이즈 50nm 이하가 바람직하고, 10nm 이하가 보다 바람직하며, 5nm 이하가 더 바람직하다. 필터의 재질로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 나일론제의 필터가 바람직하다. 필터 여과 공정에서는, 복수 종류의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 복수 종류의 필터를 사용하는 경우는, 구멍 직경 및/또는 재질이 다른 필터를 조합하여 사용해도 된다. 또, 각종 재료를 복수 회 여과해도 되고, 복수 회 여과하는 공정이 순환 여과 공정이어도 된다.

[0715] 또, 상기 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키는 방법으로서, 각종 재료를 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하거나, 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하는 등 방법을 들 수 있다. 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 행하는 필터 여과에 있어서의 바람직한 조건은, 상기한 조건과

동일하다.

- [0716] 필터 여과 외에, 흡착재에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착재를 조합하여 사용해도 된다. 흡착재로서는, 공지의 흡착재를 이용할 수 있고, 예를 들면, 실리카 젤, 제올라이트 등의 무기계 흡착재, 활성탄 등의 유기계 흡착재를 사용할 수 있다.
- [0717] 상기 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키기 위해서는, 제조 공정에 있어서의 금속 불순물의 혼입을 방지하는 것이 필요하다. 제조 장치로부터 금속 불순물이 충분히 제거되었는지 여부는, 제조 장치의 세정에 사용된 세정액 중에 포함되는 금속 성분의 함유량을 측정함으로써 확인할 수 있다. 사용 후의 세정액에 포함되는 금속 성분의 함유량은, 100ppt(parts per trillion) 이하가 보다 바람직하고, 10ppt 이하가 더 바람직하며, 1ppt 이하가 특히 바람직하다.
- [0718] 본 발명의 레지스트 조성물, 및 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 유기계 처리액(레지스트 용제, 현상액, 린스액 등)은, 정전기의 대전, 계속해서 발생하는 정전기 방전에 따른 약액 배관이나 각종 파츠(필터, O링, 튜브 등)의 고장을 방지하기 위하여, 도전성의 화합물을 첨가해도 된다. 도전성의 화합물로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 메탄올을 들 수 있다. 첨가량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직한 현상 특성을 유지하는 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 더 바람직하게는, 5질량% 이하이다. 약액 배관의 부재에 관해서는, SUS(스테인리스강), 혹은 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로알콕시 수지 등)로 피막된 각종 배관을 이용할 수 있다. 필터나 O링에 관해서도 동일하게, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로알콕시 수지 등)를 이용할 수 있다.
- [0719] 본 발명의 방법에 의하여 형성되는 패턴에 대하여, 패턴의 표면 거칠어짐을 개선하는 방법을 적용해도 된다. 패턴의 표면 거칠어짐을 개선하는 방법으로서, 예를 들면 W02014/002808A1에 개시된 수소를 함유하는 가스의 플라즈마에 의하여 레지스트 패턴을 처리하는 방법을 들 수 있다. 그 외에도, 일본 공개특허공보 2004-235468호, US2010/0020297A, 일본 공개특허공보 2008-083384호, Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 "Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement"에 기재되어 있는 바와 같은 공지의 방법을 적용해도 된다.
- [0720] 본 발명의 패턴 형성 방법은, DSA(Directed Self-Assembly)에 있어서의 가이드 패턴 형성(예를 들면, ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page4815-4823 참조)에도 이용할 수 있다.
- [0721] 또, 상기 방법에 의하여 형성된 레지스트 패턴은, 예를 들면 일본 공개특허공보 평3-270227호 및 일본 공개특허공보 2013-164509호에 개시된 스페이서 프로세스의 심재(코어)로서 사용할 수 있다.
- [0722] 또, 본 발명의 방법에 의하여 형성되는 패턴에 대하여, 패턴 미세화 프로세스를 적용해도 된다. 패턴 미세화 프로세스로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-145290호 및 일본 공개특허공보 2014-071424호에 나타나 있는 바와 같이, 미세화용 조성물을 패턴 상에 도포하고, 가열함으로써 레지스트 패턴폭을 두껍게 하는 수법을 들 수 있다. 또한, 미세화 프로세스 후의 레지스트 패턴의 에칭 내성을 유지하기 위하여, 미세화용 조성물은 규소 원자를 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0723] [공정 (5): 패턴 형성 공정]
- [0724] 공정 (5)은, 공정 (4)에서 형성된 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 레지스트 하층막을 가공하여 패턴을 형성하는 공정이다.
- [0725] 레지스트 하층막의 가공 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공정 (5)는, 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 레지스트 하층막에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써 패턴을 형성하는 공정인 것이 바람직하다.
- [0726] 드라이 에칭은, 1단의 에칭이어도 되고, 복수 단으로 이루어지는 에칭이어도 된다. 에칭이 복수 단으로 이루어지는 에칭인 경우, 각 단의 에칭은 동일한 처리여도 되고 다른 처리여도 된다.
- [0727] 드라이 에칭 장치의 방식은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 특히 ICP(Inductive Coupled Plasma, 유도 결합)형, 2주파 CCP(Conductive Coupled Plasma 용량 결합)형, ECR(electron cyclotron resonance; 전자 사이클로트론 공명)형 등과 같은 플라즈마 밀도와 바이어스 전압을 독립 제어 가능한 방식이 보다 바람직하다.
- [0728] 에칭은, 공지의 방법을 모두 이용할 수 있고, 각종 조건 등은, 기관의 종류나 용도 등에 따라, 적절히 결정된다. 예를 들면, 국제 광공학회 기요(Proc. of SPIE) Vol. 6924,692420(2008), 일본 공개특허공보 2009-

267112호 등에 준하여, 에칭을 실시할 수 있다. 또, "반도체 프로세스 교본 제4판 2007년 간행 발행인: SEMI 재팬"의 " 제4장 에칭"에 기재된 방법에 준할 수도 있다.

- [0729] 그 중에서도, 레지스트 하층막에 대한 드라이 에칭은, 산소 플라즈마 에칭인 것이 바람직하다.
- [0730] 여기에서 말하는 산소 플라즈마 에칭이란, 산소 원자를 함유하는 가스를 사용한 플라즈마 에칭인 것을 의미하고, 구체적으로는 O_2 , O_3 , CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , SO , SO_2 , COS 등으로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택된다. 또, 상기 산소 함유 가스에 더하여, 희석 가스로서 Ar , He , Xe , Kr , N_2 등으로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나를, 추가로 첨가 가스로서 Cl_2 , HBr , BCl_3 , CH_4 , NH_4 등으로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나를 첨가해도 된다.
- [0731] 산소 원자 함유 가스를 사용하면, 플라즈마 중에서 발생하는 산소 라디칼 및 산소 이온의 조사 효과에 의하여, 레지스트 하층막의 에칭이 촉진되는 한편, 실리콘 함유 레지스트막에 관해서는, 레지스트막 중의 규소 성분의 산화·응집에 의하여 에칭 내성이 높아져, 실리콘 함유 레지스트막과 레지스트 하층막의 선택비를 높이는 것이 가능해진다.
- [0732] 에칭 전후의 패턴 치수 변동을 억제하는 경우, 산소 원자 및 C , N , S 등의 적어도 1종을 포함하는 산소 함유 가스(예를 들면, CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , SO , SO_2 , COS)의 비율을 높임으로써, 플라즈마 중에서 생성된 퇴적성 성분이 에칭 가공 패턴 측벽에 부착되어, 산소 라디칼에 의한 사이드 에칭 효과를 억제하여, 에칭 전후의 선평이 좁아지는 것을 저감시키는 것이 가능해진다. 상기 효과는 산소 함유 가스(예를 들면 O_2 , O_3 , CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , SO , SO_2 , COS)에 첨가 가스로서 CH_4 나 NH_4 를 첨가하는 것도 동일하게 발휘된다.
- [0733] 또, Cl_2 나 HBr 등의 불소 이외의 할로젠 원소를 포함하는 가스를 사용하면, 하층막의 에칭 생성물로서 고비점의 탄소 염화물이나 탄소 브로민화물이 형성되어, 가공 패턴 측벽에 대한 부착성이 높아진다. 이 경우에 있어서도 산소 라디칼에 의한 사이드 에칭의 억제 효과를 기대할 수 있다.
- [0734] 한편 O_2 혹은 O_3 가스와 희석 가스의 혼합 비율을 적절히 선택함으로써, 실리콘 함유 레지스트막 및 레지스트 하층막의 사이드 에칭량을 제어하고, 에칭과 동시에 원하는 치수량의 트리밍 처리를 실시하는 것도 가능하다.
- [0735] 반도체 디바이스 제조에 있어서는, 피처리 기관에 레지스트 하층막이나 레지스트막을 도포하고, 그 후 노광, 현상 처리 등을 실시함으로써 패턴 형성을 행하는데, 통상의 경우, 이 패턴 형성 후에 목적의 패턴 치수가 실제로 형성되어 있는지를 검사하는 공정이 있다. 그리고 치수의 허용 범위를 벗어난 것은, 하층막이나 레지스트층을 박리·제거하고, 다시 상기 레지스트 하층막이나 레지스트막의 도포로부터 패턴 형성을 행하는 수법이 일반적으로 행해지고 있다(리워크 공정).
- [0736] 이 경우, 피처리 기관 상의 레지스트 하층막이나 레지스트막을 완전히 박리·제거하는 것이, 노광이나 현상 처리에 있어서 결함의 발생을 방지함에 있어서 중요하다. 통상의 레지스트막 박리 방법에 있어서는, 산소 가스를 이용한 건식 처리(에칭)에 의하여, 기관 상의 유기 화합물을 대부분 제거하고, 또한 필요에 따라 린스 처리를 행함으로써 거의 완전하게 레지스트막을 박리하는 것이 가능하고, 널리 행해지고 있다.
- [0737] 그러나, 본 발명과 같은 실리콘 함유 레지스트막을 이용한 2층 레지스트 시스템에 있어서는, 상기의 에칭 처리를 행하면 실리콘 함유 레지스트막이 산화 규소의 형태로 잔존하여, 완전하게 제거하는 것이 곤란해질 우려가 있다.
- [0738] 이로 인하여, 건식 처리에서 리워크를 행하는 경우는, 실리콘 함유 레지스트막의 에칭 속도가 너무 늦어지지 않기 위한 에칭 가스의 선택이 필요하다. 예를 들면 CF_4 등의 불소계 가스가 이 용도에 적용 가능하다.
- [0739] 상기 건식 처리의 경우, 이용되는 레지스트 하층막이나 피처리 기관의 종류가 한정될 우려가 있는 점에서, 실리콘 함유 레지스트막의 리워크 방법으로서, 습식 처리가 바람직하다. 이 경우에 적용되는 처리액(박리액)으로서, 황산과 과산화 수소수와의 혼합액, 희불소 수용액, 알칼리 수용액, 유기 용제 등을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0740] 상기의 습식 처리는, 처리액에 계면활성제를 첨가하는 것이 습식 박리를 유효하게 행함에 있어서 보다 바람직하다. 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0741] 습식 박리 공정 전에, 레지스트막이 형성된 실리콘 웨이퍼에 대하여, 전체면 노광, 가열 등의 프로세스를 적용

할 수도 있다. 레지스트막의 극성 변환 반응을 촉진시킴으로써, 습식 처리액에 대한 용해성 향상 효과를 기대할 수 있다.

[0742] 본 발명은, 상기의 본 발명의 패턴 형성 방법에 의하여 얻어진 패턴을 마스크로 하여, 피처리 기판에 이온 주입하는, 이온 주입 방법에도 관한 것이다.

[0743] 이온 주입의 방법으로서, 공지의 방법을 모두 채용할 수 있다.

[0744] 본 발명은, 상기의 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는, 피처리 기판 상에, 레지스트 하층막과, (A) Si 원자 및 Ti 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 수지 및 (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물을 함유하는 레지스트 조성물에 의하여 형성된 레지스트막이 이 순번으로 적층된 적층체에도 관한 것이다. 본 발명의 적층체에 있어서의, 피처리 기판, 레지스트 하층막, 및 레지스트막 등에 있어서의 상세는, 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 설명한 것과 동일하다.

[0745] 또, 본 발명은, 상기의 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는, 레지스트 하층막을 형성하기 위한 레지스트 하층막 형성용 조성물과, 레지스트 조성물을 포함하는 키트에도 관한 것이다.

[0746] 또, 본 발명은, 상기 키트에 포함되는 레지스트 하층막 형성용 조성물에도 관한 것이다.

[0747] 또, 본 발명은, 상기 키트에 포함되는 레지스트 조성물에도 관한 것이다.

[0748] 또, 본 발명은, 상기의 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 하층막 형성용 조성물에도 관한 것이다.

[0749] 또, 본 발명은, 상기의 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물에도 관한 것이다.

[0750] 또, 본 발명은, 상기한 본 발명의 패턴 형성 방법, 또는 이온 주입 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.

[0751] 본 발명의 전자 디바이스는, 전기 전자 기기(가전, OA(Office Automation)·미디어 관련 기기, 광학용 기기 및 통신 기기 등)에, 적합하게 탑재되는 것이다.

[0752] 실시예

[0753] 이하, 실시예에 의하여, 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

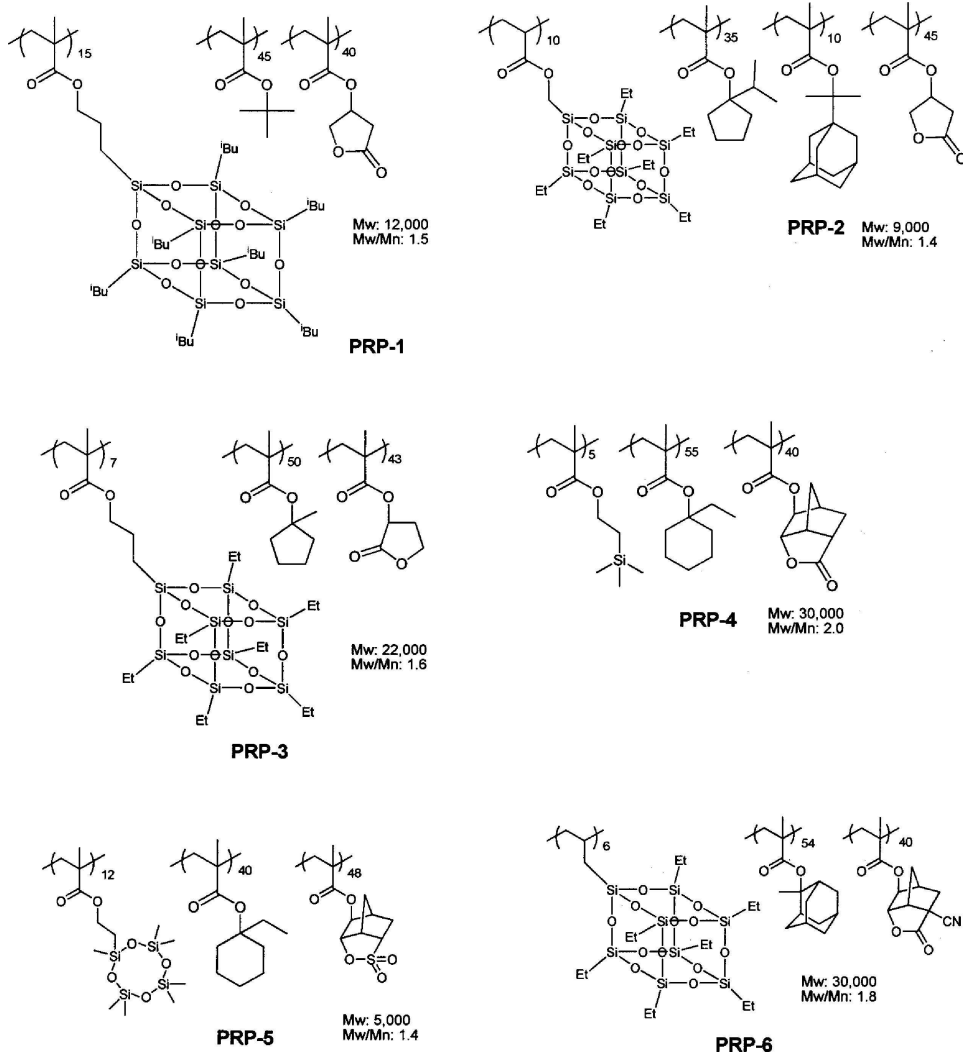
[0754] <합성예 1: 수지 PRP-1의 합성>

[0755] 질소 기류하 사이클로헥산온 70.91g을 3구 플라스크에 넣고, 이것을 80℃로 가열했다. 이것에 하기에 기재하는 수지 PRP-1의 각 반복 단위에 상당하는 모노머를 왼쪽에서부터 순서대로 17.0g, 10.60g, 8.17g, 중합 개시제 V-601(와코 준야쿠제, 0.553g)을 사이클로헥산온 105g에 용해시킨 용액을 6시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 추가로 80℃에서 2시간 반응시켰다. 반응액을 방랭 후 메탄올:물의 혼합액에 20분 동안 적하하고, 석출한 분체를 여과 채취, 건조하면, 산분해성 수지인 하기 수지 PRP-1(31.6g)이 얻어졌다. NMR(핵자기 공명)법으로부터 구한 반복 단위의 조성비(몰비)는 15/45/40이었다. 얻어진 수지 PRP-1의 중량 평균 분자량(Mw)은 GPC로부터 구해지는 표준 폴리스타이렌 환산으로 12000, 분산도(Mw/Mn)는 1.5였다.

[0756] 그 외 폴리머도 동일한 순서, 혹은 기존의 수순으로 합성했다.

[0757] 수지 PRP-1~PRP-6의 구조를 하기에 나타낸다. 또, 이하에, 각 수지의 조성비(몰비), 중량 평균 분자량(Mw), 및 분산도(Mw/Mn)를 나타낸다.

[0758] [화학식 45]



[0759]

[0760] <수지 조성물의 조제>

[0761] 하기 표 1 및 표 2에 나타내는 조성으로, 각각, 소재를 혼합한 후, 0.03 μm 의 포어 사이즈를 갖는 폴리에틸렌 필터로 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 및 레지스트 조성물을 조제했다. 또한, 하기 표 2에, 수지의 전체량을 기준으로 한 Si 함유량(질량%)을, 산 분해 전 및 산 분해 후의 각각에 대하여 나타낸다.

[0762] [표 1]

레지스트 하층막 형성용 조성물	수지		가교제		광산발생제		용제				고형분 농도 (질량%)
	화합물	질량%	화합물	질량%	화합물	질량%	용제 ①	질량비	용제 ②	질량비	
UL-1	ULP-1	85	CR-1	10	TAG-2	5	S-1	50	S-2	50	36
UL-2	ULP-2	82	CR-2	12	TAG-1	6	S-1	80	S-2	20	43

[0763]

[0764] [표 2]

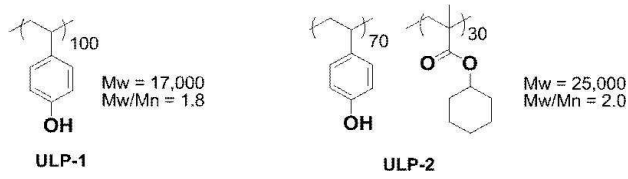
레지스트 하층막 형성용 조성물	수지				광산발생제		산화산 제어제		계면활성제		용제				고형분 농도 (질량%)
	화합물	질량%	Si 원자 함유량(질량%)								용제 ①	질량비	용제 ②	질량비	
			산분해 전	산분해 후	화합물	질량%	화합물	질량%	화합물	질량%					
PR-1	PRP-1	94.2	11.3	13.6	PAG-1	3.4	Q-4	2.4	-	-	S-1	50	S-2	50	8
PR-2	PRP-2	93.7	9.2	12.0	PAG-2	3.6	Q-1	2.6	E-1	0.1	S-1	60	S-3	40	9
PR-3	PRP-3	94.5	7.5	9.3	PAG-4	4.2	Q-2	1.3	-	-	S-1	30	S-4	70	6
PR-4	PRP-4	93.9	0.9	1.4	PAG-3	3.9	Q-3	2.1	E-1	0.1	S-1	100	-	-	10
PR-5	PRP-5	95.8	7.8	10.1	PAG-1	3.0	Q-4	1.1	E-1	0.1	S-1	50	S-2	50	13
PR-6	PRP-6	94.7	5.1	7.3	PAG-3	3.1	Q-1	2.2	-	-	S-2	100	-	-	16

[0765]

[0766] 상기 표 중의 각 약호는, 이하와 같다. 또한, 수지의 각 반복 단위의 조성비는 몰비로 나타냈다.

[0767] <레지스트 하층막용 수지>

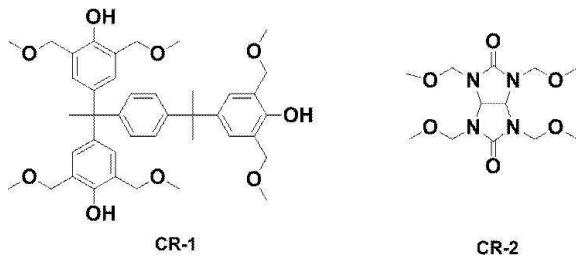
[0768] [화학식 46]



[0769]

[0770] <가교제>

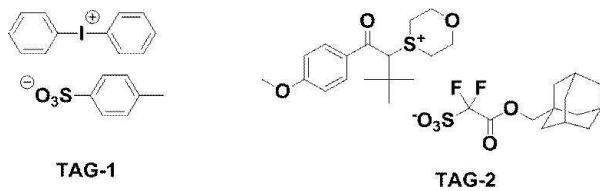
[0771] [화학식 47]



[0772]

[0773] <열산발생제>

[0774] [화학식 48]



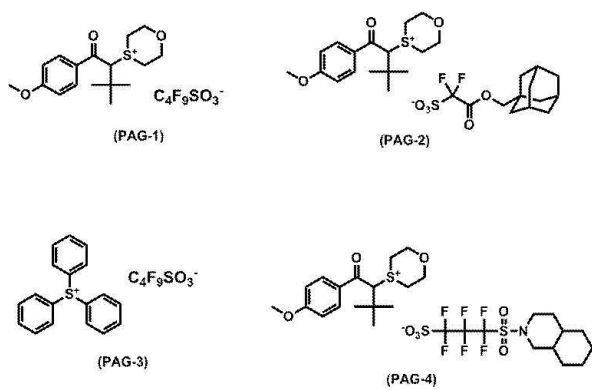
[0775]

[0776] <레지스트 조성물용 수지>

[0777] 레지스트 조성물용 수지는, 상기한 바와 같다.

[0778] <광산발생제>

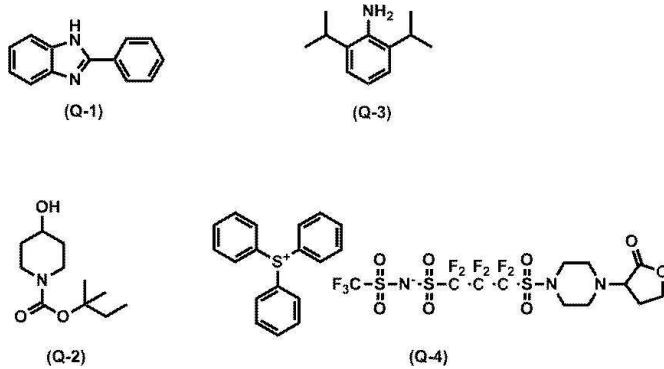
[0779] [화학식 49]



[0780]

[0781] <산화산 제어제>

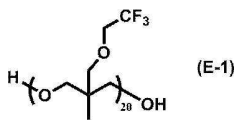
[0782] [화학식 50]



[0783]

[0784] <계면활성제>

[0785] [화학식 51]



[0786]

[0787] <용제>

[0788] S-1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)

[0789] S-2: 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME)

[0790] S-3: 락트산 에틸

[0791] S-4: 3-에톡시프로피온산 에틸

[0792] [KrF 노광 실시예](실시예 1~6, 비교예 1, 2)

[0793] 실리콘 웨이퍼에 HMDS(헥사메틸다이실라제인) 처리(110℃ 35초간)를 실시하고, 그 위에 표 3에 기재된 조건으로 레지스트 하층막, 및 레지스트막을 이 순서로 형성하여, 적층체를 갖는 웨이퍼를 형성했다. 또한, 표 중에 층의 기재가 없는 경우는, 그 층의 형성은 행하지 않고, 다음의 층을 형성했다.

[0794] 얻어진 웨이퍼를 KrF 엑시머 레이저 스캐너(ASML사제, PAS5500/850)(NA0.80)를 이용하여, 패턴 노광을 행했다. 또한, 레티클로서는, 라인폭 200nm, 스페이스폭 200nm인 라인 앤드 스페이스 패턴의 바이너리 마스크를 이용했다. 그 후, 하기 표 3에 나타난 조건으로 베이킹(Post Exposure Bake; PEB)한 후, 하기 표 3에 나타난 현상액으로 30초간 퍼들하여 현상하고, 기재가 있는 예에 대해서는 하기 표 3에 나타난 린스액으로 퍼들하여 린스한 후, 4000rpm의 회전수로 30초간 웨이퍼를 회전시킴으로써, 피치 400nm, 라인폭 200nm, 스페이스폭 200nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다. 결과를 표 3에 정리한다.

[0795] [표 3]

실시예	레지스트 하층막 형성용 조성물 도포 조건			레지스트 조성물 도포 조건			현상액	린스액	평가 결과 패턴 붕괴
	조성물	bake	막두께	조성물	bake	막두께			
1	UL-1	200℃/60초	5μm	PR-1	100℃/60초	200nm	2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액	D-1	A
2	UL-2	220℃/60초	10μm	PR-2	120℃/60초	300nm	2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액	D-1	A
3	UL-1	190℃/60초	2.5μm	PR-3	110℃/60초	100nm	2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액	D-1	A
4	UL-2	210℃/60초	15μm	PR-4	140℃/60초	500nm	아세트산 뷰틸	D-2	B
5	UL-1	200℃/60초	12μm	PR-5	110℃/60초	600nm	아세트산 뷰틸	D-3	A
6	UL-2	220℃/60초	9μm	PR-6	100℃/60초	800nm	아세트산 뷰틸	-	B
비교예 1	-	-	-	PR-1	100℃/60초	5μm	2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액	D-1	D
비교예 2	UL-1	200℃/60초	5μm	PR-1	100℃/60초	2μm	2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액	D-1	D

[0796]

[0797] 상기 표 중의 각 약호는, 이하와 같다.

- [0798] <린스액>
- [0799] D-1: 순수
- [0800] D-2: 4-메틸-2-펜탄올
- [0801] D-3: n-운데케인
- [0802] 이어서, 실시예 1~6 및 비교예 2에 대해서는, 레지스트 패턴을 형성한 실리콘 웨이퍼에 대하여, 플라즈마 시스템제 평행 평판형 리액티브 ion etching장치 DES-245R을 이용하여, 하기 에칭 조건에서 레지스트 하층막을 에칭했다.
- [0803] (에칭 조건)
- [0804] 에칭 가스: O_2
- [0805] 압력: 20mTorr
- [0806] 인가 파워: $800mW/cm^2$
- [0807] 바이어스 파워: 300W
- [0808] 상기 표의 평가는, 하기의 평가법에 근거하여 행했다.
- [0809] [패턴 붕괴]
- [0810] 피처리 기관으로서의 실리콘 웨이퍼에 기재된 패턴(실시예 1~6 및 비교예 2에 있어서는 레지스트 하층막 패턴과 레지스트 패턴과의 적층체, 비교예 1에 있어서는 레지스트 패턴)을 측장 주사형 전자 현미경(SEM (주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II)을 사용하여 관찰하고, 하기 기준에 근거하여, 패턴 붕괴를 평가했다.
- [0811] 웨이퍼 면적 중의 패턴 붕괴 면적이
- [0812] A: 5% 미만인 되는 경우
- [0813] B: 5% 이상 10% 미만인 되는 경우
- [0814] C: 10% 이상 20% 미만인 되는 경우
- [0815] D: 20% 이상이 되는 경우
- [0816] 표 3으로부터 명확한 바와 같이, 레지스트 하층막을 마련하지 않았던 비교예 1, 및 레지스트층의 두께가 큰 비교예 2와 비교하여, 실시예 1~6에 의하면, 두꺼운 막두께($2.5\mu m$ 이상)를 가지면서, 패턴 붕괴의 성능이 우수한 패턴을 형성할 수 있었다.
- [0817] 따라서, 본 발명은, 예를 들면 기관의 심부에 이온을 주입하는 경우 등에 있어서, 두꺼운 막두께를 갖는 레지스트 패턴에 의하여 특정 영역이 마스크된 기관에 대하여 이온의 주입을 행할 때에, 매우 유용하다.
- [0818] 산업상 이용가능성
- [0819] 본 발명에 의하면, 두꺼운 막두께(예를 들면 $2.5\mu m$ 이상)를 가지면서, 패턴 붕괴가 일어나기 어려운 패턴을 형성 가능한 패턴 형성 방법, 및 이것을 이용한 이온 주입 방법과, 상기 패턴 형성 방법에 이용되는, 적층체, 키트, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 조성물, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0820] 본 발명을 상세하게 또 특정의 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않고 다양한 변형이나 수정을 더할 수 있는 것은 당업자에게 있어 분명하다.
- [0821] 본 출원은, 2017년 8월 30일 출원의 일본특허출원(특원 2017-165909)에 근거하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 원용된다.