



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월25일  
(11) 등록번호 10-0989567  
(24) 등록일자 2010년10월18일

(51) Int. Cl.  
G03F 7/20 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-7023570  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년05월15일  
심사청구일자 2010년08월02일  
(85) 번역문제출일자 2009년11월11일  
(65) 공개번호 10-2010-0019438  
(43) 공개일자 2010년02월18일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/058976  
(87) 국제공개번호 WO 2008/140119  
국제공개일자 2008년11월20일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2007-129521 2007년05월15일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2000199953 A  
JP2003249437 A  
JP평성07261392 A  
JP2008292975 A  
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자  
후지필름 가부시킴가이사  
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 3  
0고  
(72) 발명자  
츠바키 히데아키  
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시킴가이사 나이  
(74) 대리인  
하영욱

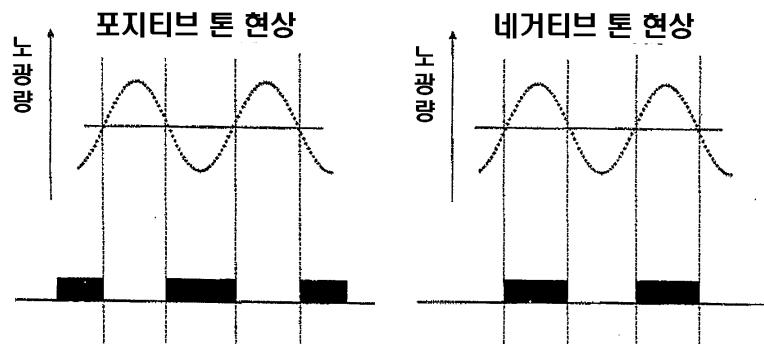
심사관 : 문선흡

(54) 패턴형성방법

(57) 요약

(i) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공정, (ii) 노광공정, (iii) 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 및 (iv) 상기 레지스트 패턴에 가교층 형성 재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성 재료를 가교하여 가교층을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법. 본 발명에 의해 트렌치 패턴이나 홀 패턴의 치수를 실효적으로 미세화한 패턴을 스킴을 발생시키지 않고 형성하는 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(A) 산의 작용에 의해 극성이 증대하고, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 알칼리 현상액인 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 유기용제를 함유하는 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 수지와, (B) 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물과, (C) 용제를 함유하고, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 상기 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 상기 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포함으로써 레지스트막을 형성하고;

상기 레지스트막을 노광하고;

노광후의 상기 레지스트막에 상기 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하고;

상기 레지스트 패턴에 산의 존재하 상기 레지스트 패턴과의 계면에 가교층을 형성하는 가교층 형성재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성재료를 가교시켜 가교층을 형성하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가교층의 형성에 있어서 (a) 가교제 및 (b) 용제를 포함하는 가교층 형성 재료를 상기 레지스트 패턴 상에 도포하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

미반응의 가교층 형성재료를 제거하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 가교층의 형성에 있어서 상기 가교층을 가열하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 네거티브 톤 현상액을 사용한 현상 후에 상기 레지스트 패턴을 유기용제를 포함하는 린스액을 사용해서 세정하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 노광을 파장 193nm의 광을 사용해서 행하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 노광은 파장 193nm의 광을 사용한 액침 노광인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 레지스트 조성물의 (A)성분은 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 레지스트 조성물은 불소원자 및 규소원자 중 하나 이상을 갖는 수지(D)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 네거티브 톤 현상액이 함유하는 유기용제는 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알콜계 용제, 아미드계 용제, 에테르계 용제 및 탄화수소계 용제로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 용제인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 가교층 형성재료는 아미노계 가교제, 비닐에테르계 가교제, 알콜계 가교제 및 에폭시계 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 가교제(a)를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

#### 청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 레지스트 조성물의 (A)성분은 락톤 구조를 더 갖는 수지인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

#### 청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 수지(D)의 첨가량은 상기 레지스트 조성물의 전 고형분을 기준으로 하여 0.1~10질량%인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

#### 청구항 14

제 5 항에 있어서,

상기 린스액이 함유하는 유기용제는 알콜계 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

삭제

### 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 IC 등의 반도체 제조공정, 액정, 서멀헤드 등의 회로 기판의 제조, 또한 그 밖의 포토어플리케이션의

리소그래피 공정에 사용되는 패턴형성방법에 관한 것이다. 특히 파장이 300nm 이하인 원자외선광을 광원으로 하는 ArF 노광장치 및 액침식 투영 노광장치로 노광하기 위해서 적합한 패턴형성방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] KrF 엑시머 레이저(248nm)용 레지스트 이후, 광흡수에 의한 감도 저하를 보충하기 위해서 레지스트의 화상형성 방법으로서 화학증폭이라고 하는 화상형성방법이 사용되고 있다. 포지티브 톤 화학증폭의 화상형성방법을 예를 들어 설명하면, 노광에 의해 노광부의 산발생제가 분해되어 산을 생성하고, 노광후 베이킹(PEB: Post Exposure Bake)에서 그 발생 산을 반응 촉매로서 이용해서 알칼리 불용성기를 알칼리 가용성기로 변화시키고, 알칼리 현상에 의해 노광부를 제거하는 화상형성방법이다.
- [0003] 현재 g선, i선, KrF, ArF, EB, EUV 리소그래피용 현상액으로서는 2.38질량% TMAH(테트라메틸암모늄히드록시드)의 수계 알칼리 현상액이 범용적으로 사용되고 있다.
- [0004] 상기 이외의 현상액으로서는, 예를 들면 특허문헌 1에는 방사선의 조사에 의해 폴리머쇄가 절단되어서 저 분자화하는 레지스트 재료의 노광부분을 용해해서 현상하기 위한 아세트산기, 케톤기, 에테르기 및 페닐기 중 적어도 2종 이상을 갖고 또한 분자량이 150 이상인 것을 특징으로 하는 현상액이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2 및 특허문헌 3에는 불소원자를 함유하는 특정 수지를 함유하는 레지스트 재료의 노광부분을 용해해서 현상하기 위한 초임계 유체, 할로겐화 유기용제 또는 비할로겐화 유기용제에서 선택되는 현상액이 기재되어 있다.
- [0005] 그러나, 반도체 소자가 미세화됨에 따라서 성능이 종합적으로 양호한 패턴을 형성하기 위한 레지스트 조성물, 현상액 등의 적절한 조합, 또한 그들을 사용한 패턴형성방법을 발견하는 것이 매우 곤란한 것이 실정이어서 개량이 요구되고 있었다.
- [0006] 반도체 소자의 미세화에 따른 노광 광원의 단파장화와 투영 렌즈의 고 개구수(고 NA)화가 진행되어 현재에서는 193nm 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 광원으로 하는 노광기가 개발되어 있다. 이들은 일반적으로 잘 알려져 있는 바와 같이 다음 식으로 나타낼 수 있다.
- [0007] (해상력)= $k_1 \cdot (\lambda / NA)$
- [0008] (초점 심도)= $\pm k_2 \cdot \lambda / NA^2$
- [0009] 여기에서  $\lambda$ 는 노광 광원의 파장, NA는 투영 렌즈의 개구수,  $k_1$  및  $k_2$ 는 프로세스에 관계하는 계수이다.
- [0010] 해상력을 높이는 기술로서 종래부터 투영 렌즈와 시료 사이에 고 굴절률의 액체(이하, 「액침액」이라고도 함)를 채우는 소위 액침법이 제창되어 있다.
- [0011] 이 「액침의 효과」는  $\lambda_0$ 를 노광광의 공기 중에서의 파장으로 하고,  $n$ 을 공기에 대한 액침액의 굴절률,  $\theta$ 를 광선의 수축반각으로 하여  $NA_0 = \sin \theta$ 라고 하면, 액침했을 경우 상기 해상력 및 초점 심도는 다음 식으로 나타낼 수 있다.
- [0012] (해상력)= $k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$
- [0013] (초점 심도)= $\pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$
- [0014] 즉, 액침의 효과는 파장이  $1/n$ 인 노광 파장을 사용하는 것과 등가이다. 바꿔 말하면, 동일한 NA의 투영 광학계의 경우, 액침에 의해 초점 심도를  $n$ 배로 할 수 있다. 이것은 모든 패턴 형상에 대하여 유효하고, 또한 현재 검토되고 있는 위상 시프트법, 변형 조명법 등의 초해상 기술과 조합하는 것이 가능하다.
- [0015] 더욱 해상력을 높이는 기술로서 특허문헌 4~7 등에는 레지스트 패턴의 스페이스 치수를 노광의 해상 한계보다도 축소하는 방법이 개시되어 있다.
- [0016] 또한, 방사선의 조사에 의해 수지의 극성이 증가하는 레지스트막의 미노광부분을 용해 제거하기 위한 현상액으로서 특허문헌 8에는 알칼리 수용액보다도 극성이 낮은 유기용제로 이루어진 현상액이 기재되어 있다.
- [0017] 상기에 개시되어 있는 방법은 모두 화학증폭형 레지스트 재료의 특징을 이용하고 있고, 우선 통상의 리소그래피 기술을 사용하여 산을 발생하는 산발생제를 함유한 레지스트 패턴을 형성한 후, 그 위에 산의 존재 하에서 반응하여 현상액에 대하여 불용화하는 가교층을 형성하는 재료(가교층 형성 재료라고도 함)를 피착하고, 가열 등의

추가 처리공정을 더 거쳐서 레지스트 패턴으로부터 가교층 형성 재료로 산을 확산시켜서 레지스트 패턴과 가교층 형성 재료의 계면에 현상액에 대한 불용화층을 형성시킴으로써 레지스트 패턴의 치수를 두껍게 하여 레지스트 패턴의 트렌치 치수 또는 홀 치수를 실효적으로 축소시키는 기술을 사용하고 있다.

- [0018] 그러나, 어느 기술을 사용한 경우에도, 보다 많은 산을 이용하므로 산성 물질에 의한 표면처리나 재차 노광공정 등의 추가공정, 또한 고온에서의 열처리 공정을 필요로 하는 경우가 있어, 가교층 형성 재료와의 계면에 현상액에 대한 불용화층을 형성하는데에 유효한 성분인 산을 충분한 양만큼 확보하는 것이 곤란했다.
- [0019] 이들 문제를 해결하기 위해서, 특허문헌 9에는 레지스트 중에 첨가하는 산발생제량을 미리 증가시켜 두어서 산의 확산량을 증대시킨다고 하는 접근이 이루어져 있지만, 그 경우 산 확산량의 증대에 따라서 레지스트 패턴의 해상성, 특히는 노광 래티튜드가 열화해버린다고 하는 다른 문제가 있었다. 레지스트 중에 첨가하는 산량의 증대와 노광 래티튜드의 열화의 관계는, 예를 들면 비특허문헌 1에 개시되어 있다. 또한, 산 확산량의 증대와 노광 래티튜드의 열화의 관계는, 예를 들면 비특허문헌 2에 개시되어 있다.
- [0020] 또한, 상기 사정에 추가하여, 상기에 개시되어 있는 방법을 사용하여 실제 레지스트 패턴의 스페이스 치수를 축소했을 경우, 웨이퍼 상에 레지스트 잔사(스کم)가 잔존한다고 하는 문제가 있어 개선이 요구되고 있었다.
- [0021] 특허문헌 1: 일본 특허공개 2006-227174호 공보
- [0022] 특허문헌 2: 일본 특허공표 2002-525683호 공보
- [0023] 특허문헌 3: 일본 특허공표 2005-533907호 공보
- [0024] 특허문헌 4: 일본 특허공개 평5-241348호 공보
- [0025] 특허문헌 5: 일본 특허공개 평10-73927호 공보
- [0026] 특허문헌 6: 일본 특허공개 2001-19860호 공보
- [0027] 특허문헌 7: 일본 특허공개 2004-61668호 공보
- [0028] 특허문헌 8: 일본 특허공개 2000-199953호 공보
- [0029] 특허문헌 9: 일본 특허공개 2003-249437호 공보
- [0030] 비특허문헌 1: Journal of Science and Technology B, vol. 12, No.6, 3863(1994)
- [0031] 비특허문헌 2: Journal of Science and Technology B, vol. 24, No.1, 316(2006)

### 발명의 상세한 설명

- [0032] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 고집적 또한 고정밀도의 전자 디바이스를 제조하기 위해서 고정밀도의 미세 패턴을 잔사(스کم)를 남기지 않고 형성하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있고, 특히 트렌치 패턴이나 홀 패턴의 치수를 실효적으로 미세화한 패턴을 스크임을 남기지 않고 형성하는 방법을 제공한다.
- [0033] 본 발명은 하기의 구성이며, 이것에 의해 본 발명의 상기 목적이 달성된다.
- [0034] (1) (i) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공정;
- [0035] (ii) 노광공정;
- [0036] (iii) 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정; 및
- [0037] (iv) 상기 레지스트 패턴에 가교층 형성 재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성 재료를 가교하여 가교층을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0038] (2) (1)에 있어서, 상기 공정(iii)은 유기용제를 함유하는 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0039] (3) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 공정(iv)은 (a) 가교제 및 (b) 용제를 포함하는 가교층 형성 재료를 레지스트 패턴 상에 도포하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

- [0040] (4) (1)~(3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 하기 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0041] (A) 산의 작용에 의해 극성이 증대하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 수치;
- [0042] (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물; 및
- [0043] (C) 용제.
- [0044] 또한, 이하 본 발명의 바람직한 실시형태를 열거한다.
- [0045] (5) (1)~(4) 중 어느 하나에 있어서, (v) 미반응의 가교층 형성 재료를 제거하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0046] (6) (5)에 있어서, 상기 (v) 미반응의 가교층 형성 재료를 제거하는 공정은 물 또는 유기용제를 사용해서 미반응의 가교층 형성 재료를 제거하는 공정인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0047] (7) (i) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공정;
- [0048] (ii) 노광공정;
- [0049] (iii) 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정;
- [0050] (iv) 상기 레지스트 패턴에 가교층 형성 재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성 재료를 가교하여 가교층을 형성하는 공정; 및
- [0051] (v) 미반응의 가교층 형성 재료를 제거하는 공정을 이 순서로 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0052] (8) (i) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공정;
- [0053] (ii) 노광공정;
- [0054] (vi) 가열공정;
- [0055] (iii) 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정;
- [0056] (iv) 상기 레지스트 패턴에 가교층 형성 재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성 재료를 가교하여 가교층을 형성하는 공정; 및
- [0057] (v) 미반응의 가교층 형성 재료를 제거하는 공정을 이 순서로 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0058] (9) (1)~(8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 공정(iv)은 (vi-2) 가열공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0059] (10) (9)에 있어서, 상기 공정(vi) 또는 (vi-2)은 30℃~160℃의 온도에서 가열하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0060] (11) (1)~(10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 공정(iii) 후에 노광공정(ii-2)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0061] (12) (1)~(11) 중 어느 하나에 있어서, 상기 공정(iv)은 노광공정(ii-2')을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0062] (13) (11) 또는 (12)에 있어서, 상기(ii-2) 또는 (ii-2')의 노광공정은 자외선, 원자외선, 극자외선 또는 전자선 중 어느 하나를 사용해서 행해지는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0063] (14) (1)~(13) 중 어느 하나에 있어서, 상기 공정(iii) 후에 (vii) 유기용제를 포함하는 린스액을 사용해서 세정하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0064] (15) (1)~(14) 중 어느 하나에 있어서, 상기 가교층 형성 재료는 (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을



함유하는 수지를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

- [0065] (16) (15)에 있어서, 상기 (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을 함유하는 수지는 유기용제 또는 물에 가용인 수지인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0066] (17) (16)에 있어서, 상기 극성기를 갖는 유기기는 히드록실기, 카르복실기, 아미노기, 에테르기, 티올기, 이소시아네이트기 또는 티오시아네이트기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0067] (18) (16)에 있어서, 상기 (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을 함유하는 수지는 폴리아크릴산, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌옥사이드, 스티렌-말레산 공중합체, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 옥사졸린기 함유 수지, 멜라민 수지, 술폰아미드 수지, 불포화 폴리에스테르, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 아크릴 수지, 폴리이미드, 우레탄 수지, 페놀 수지, 셀룰로오스 수지, 비닐 수지, 에폭시 수지, 실리콘계 수지, 불포화 오르가노폴리실록산, 우레아 수지에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 수지인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0068] (19) (1)~(18) 중 어느 하나에 있어서, 상기 가교층 형성 재료는 아미노계 가교제, 비닐에테르계 가교제, 알콜계 가교제 및 에폭시계 가교제 중 적어도 1종을 포함하는 가교제(a)를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0069] (20) (1)~(19) 중 어느 하나에 있어서, 상기 가교층 형성 재료는 아미노계 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0070] (21) (1)~(20) 중 어느 하나에 있어서, 상기 가교층 형성 재료는 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0071] (22) (4)에 있어서, 상기 레지스트 조성물의 (A)성분은 지환식 탄화수소 구조를 갖고, 산의 작용에 의해 극성이 증대하고, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 수지인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0072] (23) (22)에 있어서, 상기 레지스트 조성물의 (A)성분의 중량 평균 분자량은 1,000~100,000인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0073] (24) (22) 또는 (23)에 있어서, 상기 레지스트 조성물의 (A)성분은 락톤 구조를 더 갖는 수지인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0074] (25) (22)~(24) 중 어느 하나에 있어서, 상기 레지스트 조성물의 (A)성분은 극성기를 갖는 유기기를 함유하는 반복단위를 더 갖는 수지인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0075] (26) (25)에 있어서, 상기 극성기를 갖는 유기기는 히드록실기인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0076] (27) (26)에 있어서, 상기 히드록실기는 지환식 탄화수소 구조 중에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0077] (28) (22)~(27) 중 어느 하나에 있어서, 상기 레지스트 조성물의 (B)성분의 비율은 레지스트 조성물의 전 고형분을 기준으로 하여 0.1~10질량%인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0078] (29) (22)~(28) 중 어느 하나에 있어서, 상기 레지스트 조성물의 (B)성분의 비율은 레지스트 조성물의 전 고형분을 기준으로 하여 1~7질량%인 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0079] (30) (22)~(29) 중 어느 하나에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0080] (31) (22)~(30) 중 어느 하나에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 불소계 및/또는 규소계 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0081] (32) (22)~(31) 중 어느 하나에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 불소원자 및 규소원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 수지(D)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0082] (33) (1)~(32) 중 어느 하나에 있어서, 250nm 이하의 파장을 사용해서 상기 (ii)의 노광을 행하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.
- [0083] (34) (1)~(33) 중 어느 하나에 있어서, 파장 193nm의 광을 사용해서 상기 (ii)의 노광을 행하는 것을 특징으로

하는 패턴형성방법.

[0084] (35) (1)~(34) 중 어느 하나에 있어서, 파장 193nm의 광을 사용해서 액침 노광을 행하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

[0085] (발명의 효과)

[0086] 본 발명에 의해, 고 정밀도한 미세 패턴을 스킴을 남기지 않고, 또한 노광 래티튜드도 개선하여 형성할 수 있는 방법이 제공된다.

## 실시예

[0088] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 최량의 실시형태에 대해서 설명한다.

[0089] 또한, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서 치환 및 무치환을 기재하지 않은 표기는 치환기를 갖지 않은 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면, 「알킬기」란 치환기를 갖지 않은 알킬기(무치환 알킬기) 뿐만 아니라 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.

[0090] 우선, 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해서 설명한다.

[0091] 본 발명에서는 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 사용한다.

[0092] 여기에서, 네거티브 톤 현상액이란 도 1의 점선으로 나타내는 소정의 역치 이하의 저노광부를 선택적으로 용해·제거하는 현상액이다. 네거티브 톤 현상액으로서는 후술하는 유기용제계 현상액을 적합하게 사용할 수 있지만 이들에 한정되지 않는다.

[0093] 한편, 포지티브 톤 현상액이란 상기 소정의 역치 이상의 고노광부를 선택적으로 용해·제거하는 현상액이다. 적합하게 사용되는 포지티브 톤 현상액으로서는 알칼리 현상액을 들 수 있다. 알칼리 현상액으로서는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아수 등의 무기 알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제 1 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제 2 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제 3 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 제 4 급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 테트라에틸암모늄히드록시드의 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0094] 본 명세서에서는 네거티브 톤 현상액을 사용한 현상공정을 네거티브 톤 현상(네거티브 톤 현상공정이라고도 함)이라고 부르고, 포지티브 톤 현상액을 사용한 현상공정을 포지티브 톤 현상(포지티브 톤 현상공정이라고도 함)이라고 부른다.

[0095] 가교층 형성 재료란 레지스트 패턴 상에 도포되어 산의 존재 하 레지스트 패턴과의 계면에 가교층을 형성하는 재료이며, 본 발명에서는 (a) 가교제 및 (b) 용제를 포함하는 재료인 것이 바람직하다.

[0096] 본 발명에서는 해상력을 높이는 기술로서 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공정과, 소정의 역치 이하의 저노광부를 용해·제거하여 고 노광부를 잔막시키는 네거티브 톤 현상공정(바람직하게는 유기용제를 포함하는 현상액을 사용)과, 상기 레지스트 패턴의 고 노광부에 산의 존재에 의해 불용화하는 가교층을 형성하는 공정을 조합한 새로운 패턴형성방법을 제시한다.

[0097] 이것에 의해, 레지스트 패턴의 노광 래티튜드의 개선과 레지스트 패턴 축소에 의한 미세화, 또한 잔사(스킴)의 저감을 동시에 달성할 수 있다. 그 이유는 명확하지 않지만 이하와 같이 추측된다.

[0098] 즉, 네거티브 톤 현상을 행함으로써 레지스트막의 고 노광부분을 잔막시키기 때문에, 레지스트막의 저 노광부분을 잔막시키는 포지티브 톤 현상을 행했을 경우보다도 레지스트막 중에 발생하는 산의 양이 많아진다고 생각되어 가교층 형성 재료와 레지스트막의 가교반응에 유효한 산을 보다 많이 이용하는 것이 가능하다고 생각된다.

[0099] 본 발명을 실시하기 위해서 필요한 패턴형성 프로세스는 이하의 공정을 포함한다.

[0100] (i) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공



정,

(ii) 노광공정,

(iii) 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 및

(iv) 상기 레지스트 패턴에 가교층 형성 재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성 재료를 가교하여 가교층을 형성하는 공정.

본 발명의 패턴형성방법은 공정(iii)이 유기용제를 함유하는 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정인 것이 바람직하다.

본 발명의 패턴형성방법은 공정(iv)이 (a) 가교제 및 (b) 용제를 포함하는 가교층 형성 재료를 레지스트 패턴 상에 도포하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

<패턴형성방법>

이하, 본 발명을 실시하기 위한 패턴형성방법에 대해서 상세하게 설명한다.

본 발명의 패턴형성방법은 하기 프로세스를 포함하는 것이 바람직하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

(i) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공정,

(ii) 노광공정,

(iii) 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정,

(iv) 상기 레지스트 패턴에 가교층 형성 재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성 재료를 가교하여 가교층을 형성하는 공정, 및

(v) 미반응의 가교층 형성 재료를 제거하는 공정을 이 순서로 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

(i) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공정,

(ii) 노광공정,

(vi) 가열공정,

(iii) 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정,

(iv) 상기 레지스트 패턴에 가교층 형성 재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성 재료를 가교하여 가교층을 형성하는 공정, 및

(v) 미반응의 가교층 형성 재료를 제거하는 공정을 이 순서로 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

(i) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 도포하는 공정은 레지스트 조성물을 기판 상에 도포할 수 있으면 어느 방법을 사용해도 좋고, 종래 공지된 스핀 코트법, 스프레이법, 롤러 코트법, 침지법 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 스핀 코트법에 의해 레지스트 조성물을 도포한다. 레지스트 조성물을 도포후, 필요에 따라서 기판을 가열(프리베이킹)한다. 이것에 의해, 불용의 잔류 용제가 제거된 막을 균일하게 형성할 수 있다. 프리베이킹의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 50℃~160℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60℃~140℃이다.

본 발명에 있어서 막을 형성하는 기판은 특별히 한정되는 것은 아니고, 규소, SiN, SiO<sub>2</sub>나 SiN 등의 무기기판, SOG 등의 도포계 무기기판 등, IC 등의 반도체 제조공정, 액정, 서멀헤드 등의 회로기판의 제조공정, 또한 그 밖의 포토어플리케이션의 리소그래피공정에서 일반적으로 사용되는 기판을 사용할 수 있다.

레지스트막을 형성하기 전에 기판 상에 미리 반사방지막을 도포해도 좋다.

반사방지막으로서는 티타늄, 이산화 티타늄, 질화 티타늄, 산화 크롬, 카본, 비정질 규소 등의 무기막형과, 흡

광제와 폴리머 재료로 이루어진 유기막형을 모두 사용할 수 있다. 또한, 유기 반사방지막으로서 Brewer Science Inc. 제품의 DUV30 시리즈나 DUV-40 시리즈, Shipley Co., Ltd. 제품의 AR-2, AR-3, AR-5 등의 시판의 유기 반사방지막을 사용할 수도 있다.

- [0124] 사용할 수 있는 레지스트 조성물로서는 산을 발생하는 화합물을 함유하고, 기관 상에 도포할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 공지의 레지스트 조성물 중에서 적당히 선택할 수 있지만, 200nm 이하의 파장을 사용한 노광에 사용할 수 있는 것이 바람직하고, 그 예로서는 후술하는 지환식 탄화수소기를 함유하는 수지의 조성물 등을 들 수 있다.
- [0125] (ii) 노광공정에 있어서는 레지스트막으로의 노광을 일반적으로 잘 알려져 있는 방법에 의해 행할 수 있다. 바람직하게는 상기 레지스트막에 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사한다.
- [0126] 활성광선 또는 방사선으로서는 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, X선, 전자선 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하, 특히 바람직하게는 1~200nm의 파장의 원자외광이며, 구체적으로는 ArF 엑시머 레이저, F<sub>2</sub> 엑시머 레이저, EUV(13nm), 전자선이 바람직하다.
- [0127] 본 발명에 있어서는 노광장치에 사용되는 광원의 파장에는 특별히 제한은 없지만, KrF 엑시머 레이저광(248nm), ArF 엑시머 레이저광(193nm)과 F<sub>2</sub> 엑시머 레이저광(157nm), EUV광(13.5nm), 전자선 등을 적용할 수 있다. 이 중에서도, 200nm 이하의 파장의 광을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 ArF 엑시머 레이저광(193nm)을 사용한다. 특히 바람직하게는 ArF 엑시머 레이저광(193nm)을 사용한 노광에 후술하는 액침 노광방법을 적용하는 것이다.
- [0128] 또한, 본 발명의 노광을 행하는 공정에 있어서는 액침 노광방법을 적용할 수 있다.
- [0129] 액침 노광을 행할 경우에는 (1) 기관 상에 막을 형성한 후 노광하는 공정 전에, 및/또는 (2) 액침액을 통해서 막에 노광하는 공정 후 막을 가열하는 공정 전에 막의 표면을 수계의 약액으로 세정하는 공정을 실시해도 좋다.
- [0130] 액침액은 노광 파장에 대하여 투명하고, 또한 막 상에 투영되는 광학상의 왜곡을 최소한에 그치도록 굴절률의 온도계수가 가능한 작은 액체가 바람직하지만, 특히 노광 광원이 ArF 엑시머 레이저광(파장: 193nm)일 경우에는 상술한 관점에 추가해서 입수 용이성, 취급 용이성이라고 하는 점으로부터 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0131] 물을 사용할 경우, 물의 표면장력을 감소시킴과 아울러 계면활성력을 증대시키는 첨가제(액체)를 약간의 비율로 첨가해도 좋다. 이 첨가제는 웨이퍼 상의 레지스트층을 용해시키지 않고, 또한 렌즈 소자의 하면의 광학 코트에 대한 영향을 무시할 수 있는 것이 바람직하다. 사용하는 물로서는 증류수가 바람직하다. 이온교환 필터 등을 통해서 더 여과를 행한 순수를 사용해도 좋다. 이것에 의해, 불순물의 혼입에 의한 레지스트 상에 투영되는 광학상의 왜곡을 억제할 수 있다.
- [0132] 또한, 굴절률을 더욱 향상시킬 수 있다고 하는 점에서 굴절률 1.5 이상의 매체를 사용할 수도 있다. 이 매체는 수용액이어도 좋고 유기용제이어도 좋다.
- [0133] 레지스트막과 액침액 간에는 레지스트막을 직접 액침액에 접촉시키지 않기 위해서 액침액 난용성 막(이하, 「탑코트」라고도 함)을 형성해도 좋다. 탑코트에 필요한 기능으로서의 레지스트 상층부의 도포 적성, 방사선, 특히 193nm에 대한 투명성, 액침액 난용성이다. 탑코트는 레지스트와 혼합되지 않고, 또한 레지스트 상층에 균일하게 도포할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0134] 탑코트는 193nm 투명성이라고 하는 관점에서는 방향족을 함유하지 않는 폴리머가 바람직하고, 구체적으로는 탄화수소 폴리머, 아크릴산 에스테르 폴리머, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리비닐에테르, 규소 함유 폴리머, 불소 함유 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0135] 탑코트를 박리할 때는 현상액을 사용해도 좋고, 별도 박리제를 사용해도 좋다. 박리제로서는 레지스트로의 침투가 작은 용제가 바람직하다. 또한, 알칼리 현상액에 의해 박리할 수 있는 것이 바람직하다. 알칼리 현상액으로 박리한다고 하는 관점에서는 탑코트는 산성이 바람직하지만, 레지스트와의 비 인터믹스성의 관점에서 중성이어도 알카리성이어도 좋다. 또한, 박리공정을 레지스트의 현상처리공정과 동시에 할 수 있다고 하는 점에서는 본 발명의 네거티브 톤 현상액에 의해 박리될 수 있는 것이 바람직하다.
- [0136] 또한, 액침 노광 시에는 상기 탑코트 대신에 또는 탑코트와 병용하여 소수성 수지를 레지스트 조성물 중에 첨가해서 레지스트막을 형성한 후, 액침 노광을 행해도 좋다. 이것에 의해, 레지스트막 표층에 소수성 수지가 편재화되어서, 액침 매체가 물일 경우 레지스트막으로 했을 때의 물에 대한 레지스트막 표면의 후퇴 접촉각을 향상

시켜서 액침수 추종성을 향상시킬 수 있다. 소수성 수지로서는 표면의 후퇴 접촉각이 첨가에 의해 향상되는 수지로, 바람직하게는 후술하는 (D) 불소원자 및 규소원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 수지이다. 레지스트막의 후퇴 접촉각은 60° ~90° 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 70° 이상이다. 첨가량은 레지스트막의 후퇴 접촉각이 상기 범위가 되도록 적당히 조정해서 사용할 수 있지만, 레지스트 조성물의 전 고형분을 기준으로 하여 0.1~10질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~5질량%이다. 소수성 수지는 계면에 편재하는 것이지만, 계면활성제와는 달리 반드시 분자 내에 친수기를 가질 필요는 없고, 극성/비극성 물질을 균일하게 혼합하는 것에 기여하지 않아도 좋다.

[0137] 본 발명의 패터닝성방법은 노광공정을 복수회 포함하고 있어도 좋다. 그 경우의 복수회의 노광은 동일한 광원을 사용해도 또는 다른 광원을 사용해도 좋지만, 1회째의 노광에는 ArF 엑시머 레이저광(파장; 193nm)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0138] 상기 노광공정 후, 바람직하게는 베이킹(PEB)을 행하고, 현상, 린스한다. 이것에 의해 양호한 패터를 얻을 수 있다. PEB의 온도는 양호한 레지스트 패터를 얻을 수 있는 한 특별히 한정되는 것이 아니고, 통상 40℃~160℃이다.

[0139] 본 발명에서는 (iii) 네거티브 톤 현상액을 사용해서 현상을 행하여 레지스트 패터를 형성한다.

[0140] 네거티브 톤 현상공정에 있어서는 유기용제를 함유하는 유기계 현상액을 사용해서 현상하는 것이 바람직하다.

[0141] 네거티브 톤 현상을 행할 때에 사용할 수 있는 유기계 현상액으로서의 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알콜계 용제, 아미드계 용제, 에테르계 용제 등의 극성용제 및 탄화수소계 용제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 1-옥타논, 2-옥타논, 1-노나논, 2-노나논, 아세톤, 4-헵타논, 1-헥사논, 2-헥사논, 디이소부틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 페닐아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 아세토닐아세톤, 이오논, 디아세토닐알콜, 아세틸카르비놀, 아세토페논, 메틸나프틸케톤, 이소포론, 프로필렌카보네이트 등의 케톤계 용제나, 아세트산 메틸, 아세트산 부틸, 아세트산 에틸, 아세트산 이소프로필, 아세트산 아밀, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 포름산 메틸, 포름산 에틸, 포름산 부틸, 포름산 프로필, 락트산 에틸, 락트산 부틸, 락트산 프로필 등의 에스테르계 용제를 사용할 수 있다.

[0142] 알콜계 용제로서는 메틸알콜, 에틸알콜, n-프로필알콜, 이소프로필알콜, n-부틸알콜, sec-부틸알콜, tert-부틸알콜, 이소부틸알콜, n-헥실알콜, n-헵틸알콜, n-옥틸알콜, n-데칸올 등의 알콜이나, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 글리콜계 용제나, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 메톡시메틸부탄올 등의 글리콜 에테르계 용제 등을 들 수 있다.

[0143] 에테르계 용제로서는 상기 글리콜 에테르계 용제 이외에 디옥산, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.

[0144] 아미드계 용제로서는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 헥사메틸포스포릭 트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 등을 사용할 수 있다.

[0145] 탄화수소계 용제로서는 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소계 용제를 들 수 있다.

[0146] 상기 용제는 복수 혼합해도 좋고, 상기 이외의 용제나 물과 혼합하여 사용해도 좋다.

[0147] 현상방법으로서, 예를 들면 현상액이 채워진 베스 중에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딤핑법), 기판 표면에 현상액을 표면장력에 의해 쌓아서 일정 시간 정지함으로써 현상하는 방법(패들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 도출 노즐을 스캐닝하면서 현상액을 연속해서 도출하는 방법(다이나믹 디스펜스법) 등을 적용할 수 있고, 이들 중에서 사용하는 현상액의 성질 또는 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있다.

[0148] 네거티브 톤 현상을 행할 때에 사용할 수 있는 현상액에는 필요에 따라서 계면활성제를 적당량 첨가할 수 있다.

[0149] 계면활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이온성이나 비이온성 불소계 및/또는 규소계 계면활성제 등을 사용할 수 있다. 이들 불소 및/또는 규소계 계면활성제로서, 예를 들면 일본 특허공개 소62-36663호 공보, 일본 특허공개 소61-226746호 공보, 일본 특허공개 소61-226745호 공보, 일본 특허공개 소62-170950호 공보, 일

본 특허공개 소63-34540호 공보, 일본 특허공개 평7-230165호 공보, 일본 특허공개 평8-62834호 공보, 일본 특허공개 평9-54432호 공보, 일본 특허공개 평9-5988호 공보, 미국 특허 제5405720호 명세서, 동 5360692호 명세서, 동 5529881호 명세서, 동 5296330호 명세서, 동 5436098호 명세서, 동 5576143호 명세서, 동 5294511호 명세서, 동 5824451호 명세서에 기재된 계면활성제를 들 수 있고, 바람직하게는 비이온성 계면활성제이다. 비이온성 계면활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 불소계 계면활성제 또는 규소계 계면활성제를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0150] 계면활성제의 사용량은 현상액의 전량에 대하여 통상 0.001~5질량%, 바람직하게는 0.005~2질량%, 더욱 바람직하게는 0.01~0.5질량%이다.

[0151] 또한, 네거티브 톤 현상을 행하는 공정 후에 다른 용매로 치환하면서 현상을 정지하는 공정을 실시해도 좋다.

[0152] 네거티브 톤 현상 후에는 유기용제를 함유하는 네거티브 톤 현상용 린스액을 사용해서 세정하는 공정(vii)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0153] 린스공정(vii)에 사용되는 린스액으로서는 레지스트 패턴을 용해하지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 일반적인 유기용제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 상기 린스액으로서는 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알콜계 용제, 아미드계 용제 및 에테르계 용제에서 선택되는 적어도 1종류의 유기용제를 함유하는 린스액을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 네거티브 톤 현상 후에 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알콜계 용제, 아미드계 용제에서 선택되는 적어도 1종류의 유기용제를 함유하는 린스액을 사용해서 세정하는 공정을 행한다. 더욱 바람직하게는 네거티브 톤 현상 후에 알콜계 용제 또는 에스테르계 용제를 함유하는 린스액을 사용해서 세정하는 공정을 행한다. 특히 바람직하게는 네거티브 톤 현상 후에 탄소수 5~8개의 1가 알콜을 함유하는 린스액을 사용해서 세정하는 공정을 행한다. 여기에서, 네거티브 톤 현상 후의 린스공정에서 사용되는 탄소수 5~8개의 1가 알콜로서는 직쇄상, 분기상, 환상 1가 알콜을 들 수 있고, 구체적으로는 1-펜탄올, 2-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 1-헥산올, 2-헥산올, 1-펜탄올이다.

[0154] 상기 각 성분은 복수 혼합해도 좋고, 상기 이외의 유기용제와 혼합하여 사용해도 좋다.

[0155] 린스액 중의 함수율은 10질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 특히 바람직하게는 3질량% 이하이다. 함수율을 10질량% 이하로 함으로써 양호한 현상특성을 얻을 수 있다.

[0156] 린스액에는 계면활성제를 적당량 첨가해서 사용할 수도 있다.

[0157] 린스공정에 있어서는 네거티브 톤의 현상을 행한 웨이퍼를 상기 유기용제를 함유하는 린스액을 사용해서 세정처리하는 것이 바람직하다. 세정처리의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 린스액을 연속하여 도출하는 방법(회전 도포법), 린스액이 채워진 배스 중에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딤핑법), 기판 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법) 등을 적용할 수 있고, 이 중에서도 회전 도포방법으로 세정처리를 행하고, 세정 후에 기판을 2000rpm~4000rpm의 회전수로 회전시켜서 린스액을 기판 상에서 제거하는 것이 바람직하다.

[0158] 레지스트 패턴을 형성한 후, 필요에 따라서 (ii-2) 제 2 노광공정을 더 행할 수 있다. 이것에 의해, 레지스트 패턴에 보다 많은 산을 발생시킬 수 있다. 제 2 노광공정에서는 패턴형성용 마스크를 통하지 않고 레지스트 패턴 전면을 균일하게 노광하는 것이 바람직하다. 상기 노광을 행하는 광원으로서의 상기 레지스트 패턴에 산을 발생시킬 수 있는 노광 광원이면 어느 것이라도 좋고, 고압수은등의 g선 또는 i선, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광, EUV광, 전자선 등을 들 수 있다.

[0159] 본 발명에 있어서는 레지스트 패턴을 형성한 후 (iv) 상기 레지스트 패턴에 가교층 형성 재료를 작용시켜 상기 레지스트 패턴을 구성하는 수지와 가교층 형성 재료를 가교하여 가교층을 형성하는 공정을 행한다.

[0160] 공정(iv)은 (a) 가교제 및 (b) 용제를 포함하는 가교층 형성 재료를 레지스트 패턴 상에 도포하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0161] 가교층 형성 재료를 도포하는 공정은 가교층 형성 재료를 기판 상에 도포할 수 있으면 어느 방법을 사용해도 좋고, 종래 공지된 스핀코트법, 스프레이법, 롤러 코트법, 침지법 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 스핀코트법에 의해 가교층 형성 재료를 도포한다. 가교층 형성 재료를 도포한 후, 필요에 따라서 기판을 가열(프리베이킹, 가열공정(vi))하여 가교층 형성 재료로 이루어진 막을 형성한다. 이것에 의해, 불용의 잔류 용제를 제거할 수 있고, 또한 상기 가교층 형성 재료가 레지스트 패턴 중에 효율적으로 함침(믹싱)될 수 있다. 상기 프리베이킹의



온도는 레지스트 패턴을 연화시키지 않는 한 특별히 한정되지 않지만, 30℃~160℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60℃~140℃이다. 이어서, 상기 기관에 가열처리(믹싱 베이킹, 가열공정(vi-2))를 더 실시함으로써 레지스트 패턴과 상기 가교층 형성 재료로 이루어진 막의 계면으로 충분한 양의 산이 확산되어 상기 계면부분에서 가교반응이 일어난다. 여기에서, 믹싱 베이킹의 온도는 가교반응이 일어나는 온도이면 특별히 한정되지 않지만, 가교반응을 효율적으로 진행시키기 위해서는 상기 프리베이킹 온도보다도 높은 것이 바람직하다. 믹싱 베이킹의 온도 및 시간은 사용하는 레지스트 재료의 종류, 가교층 형성 재료의 종류, 및 레지스트 패턴의 축소량에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 믹싱 베이킹의 온도는 30℃~160℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60℃~160℃이다.

[0162] 가교층 형성 재료를 도포한 후, 필요에 따라서 노광공정(ii-2')을 더 행할 수 있다. 이것에 의해, 레지스트 패턴에 보다 많은 산을 발생시킬 수 있다. 제 2 노광공정에서는 패턴형성용 마스크를 통하지 않고 레지스트 패턴 전면을 균일하게 노광하는 것이 바람직하다. 상기 노광을 행하는 광원으로는 자외선, 원자외선, 극자외선, 전자선 등, 상기 레지스트 패턴에 산을 발생시킬 수 있는 노광 광원이면 어느 것이라도 좋고, 고압수은등의 g선 또는 i선, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광, EUV광, 전자선 등을 들 수 있다.

[0163] 노광공정(ii-2')은 상기 믹싱 베이킹을 행하기 전에 행하는 것이 바람직하다.

[0164] 상기 노광공정(ii-2)과 노광공정(ii-2')은 각각 단독으로 행해도 좋고, 양쪽을 병용해도 좋다.

[0165] 또한, 상기 믹싱 베이킹을 행한 후, 가교층 형성 재료로 이루어진 막의 미반응 부분(비가교 부분이라고도 함)을 제거하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 레지스트 패턴의 트렌치 또는 홀 치수가 축소된 패턴을 얻을 수 있다.

[0166] 상기 제거공정은 물 또는 유기용제를 포함하는 현상액을 사용하고, 미반응의 가교층 형성 재료를 현상하여 제거하는 공정인 것이 바람직하다. 물 및 유기용제는 서로 혼합해서 사용할 수도 있고, 필요에 따라서 계면활성제나 그 밖의 첨가제를 첨가해서 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 현상액으로서 물을 함유하는 용제를 사용할 경우에는 알칼리 수용액 또는 순수가 더욱 바람직하고, 현상액으로서 유기용제를 함유하는 용제를 사용할 경우에는 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알콜계 용제, 아미드계 용제, 에테르계 용제 및 탄화수소계 용제 중 적어도 1종을 함유하는 유기용제를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0167] 미반응의 가교층 형성 재료를 현상하여 제거하는 공정에 있어서의 처리 온도 및 시간은 양호한 레지스트 패턴이 얻어지는 범위에서 임의로 조정할 수 있다.

[0168] 미반응의 가교층 형성 재료를 현상하여 제거한 후, 가열처리(포스트베이킹)를 더 실시해도 좋다. 이것에 의해, 웨이퍼 상의 여분의 용제를 건조 제거할 수 있다. 가열 온도는 미반응의 가교층 형성 재료를 현상하는 용제에 맞추어 적당히 조정할 수 있다.

[0169] 사용할 수 있는 가교층 형성 재료로서는 레지스트 패턴과 가교할 수 있는 것이면 어느 것이라도 좋고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 이하, 본 발명에서 사용할 수 있는 가교층 형성 재료에 대해서 설명한다.

[0170] <가교층 형성 재료>

[0171] 본 발명의 패턴형성방법에서 사용되는 가교층 형성 재료는 (a) 가교제 및 (b) 용제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 가교층 형성 재료는 (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을 함유하는 수지를 더 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 계면활성제, 염기성 성분, 그 밖의 첨가제 등을 함유할 수 있다.

[0172] (a) 가교제

[0173] 가교층 형성 재료가 함유하는 가교제로서는 물 또는 유기용제로 이루어진 용제에 용해하는 것이 가능하고, 열 또는 산에 의해 가교반응이 일어날 수 있으면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 아미노계 가교제, 비닐에테르계 가교제, 알콜계 가교제 및 에폭시계 가교제 등을 사용할 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 병용해도 좋다. 상기 가교제로서는 반응성을 향상시키는 관점에서 2관능 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2관능 이상의 아미노계 가교제이다. 구체적으로는 멜라민 유도체, 우레아 유도체, 우릴 유도체 등을 들 수 있다. 상기 멜라민 유도체로서는, 예를 들면 알콕시메틸멜라민, 알콕시메틸렌멜라민, 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 상기 우레아 유도체로서는, 예를 들면 우레아, 알콕시메틸렌우레아, N-알콕시메틸렌우레아, 에틸렌우레아, 에틸렌우레아 카르복실산, 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 상기 우릴 유도체로서는, 예를 들면 벤조구아나민, 글리콜우릴, 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 우레아 및 글리콜우릴이 적합하게 사용되고,

특히 적합하게는 히드록시메틸화된 우레아 및 글리콜우릴을 사용할 수 있다.

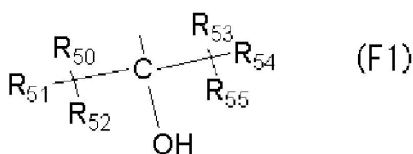
- [0174] 가교제(a)의 첨가량은 (b) 용제 및 (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을 함유하는 수지의 종류 및 함유량에 따라 적당히 선택할 수 있고, 일반적으로는 가교층 형성 재료의 전 고형분에 대하여 1~70질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~50질량%, 가장 바람직하게는 10~50질량%이다.
- [0175] (b) 용제
- [0176] 가교층 형성 재료가 함유하는 용제는 물 또는 유기용제이어도 좋고, 레지스트 패턴을 용해하지 않는 것이면 특별히 한정되는 것이 아니고, 사용하는 가교층 형성 재료 및 레지스트 조성물에 따라서 적당히 선택할 수 있다. (b) 용제로서 물을 사용할 경우에는 순수가 바람직하고, 유기용제를 사용할 경우에는 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알콜계 용제, 아미드계 용제, 에테르계 용제 등 중 단독 또는 2종 이상의 혼합 용제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0177] 이들 중에서도, 레지스트 패턴의 비용해성의 관점에서 알콜계 용제를 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 3~8개의 1가의 알콜 용제를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0178] 가교층 형성 재료의 전 고형분 농도(용제 를 제외하는 총 중량)은 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더욱 바람직하게는 1~15질량%이며, 가장 바람직하게는 1~13질량%이다.
- [0179] (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을 함유하는 수지
- [0180] 본 발명의 패턴형성방법에서 사용되는 가교층 형성 재료는 (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을 함유하는 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 수지로서는 사용하는 가교층 형성 재료(특히 용제) 및 레지스트 조성물에 따라서 적당히 선택하면 좋고, 물 또는 유기용제에 가용인 수지인 것이 바람직하다.
- [0181] 상기 (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을 함유하는 수지로서는 가교반응이 일어나는 것이 가능하거나 또는 가교제와 혼합가능하면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 예를 들면, 폴리아크릴산, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌옥사이드, 스티렌-말레산 공중합체, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 옥사졸린기 함유 수지, 멜라민 수지, 술폰아미드 수지, 불포화 폴리에스테르, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 아크릴 수지, 폴리이미드, 우레탄 수지, 페놀 수지, 셀룰로오스 수지, 비닐 수지, 에폭시 수지, 실리콘계 수지, 불포화 오르가노폴리실록산, 우레아 수지에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 수지 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈 및 폴리비닐아세테이트를 함유하는 수지이다.
- [0182] 상기 (c) 극성기를 갖는 유기기 또는 불포화 결합을 함유하는 수지의 바람직한 다른 형태로서는 히드록실기, 카르복실기, 아미노기, 에테르기, 티올기, 이소시아네이트기 또는 티오시아네이트기에서 선택되는 적어도 1종의 유기기를 함유하는 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지를 사용한다. 이것으로 의해, 드라이 에칭 내성을 향상시킬 수 있다. 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지로서는 후술하는 레지스트 조성물에 사용되는 「산의 작용에 의해 극성이 증대하고, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 수지」를 그대로 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 히드록실기, 카르복실기 및 아미노기에서 선택되는 적어도 1종의 유기기를 함유하는 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지가 바람직하다. 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다.
- [0183] 수지(c)의 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1,000~100,000이고, 보다 바람직하게는 1,000~50,000, 더욱 바람직하게는 2,000~15,000, 특히 바람직하게는 3,000~15,000이다.
- [0184] 수지(c)의 분자량 분포( $M_w/M_n$ , 분산도라고도 함)는 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3, 더욱 바람직하게는 1~1.5의 범위이다.
- [0185] 수지(c)의 첨가량은 상기 (a) 가교제 및 (b) 용제의 종류에 따라 적당히 선택할 수 있지만, 가교층 형성제의 용제를 제외한 총중량에 대하여 30~99질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50~95질량%, 가장 바람직하게는 50~90질량%이다.
- [0186] 계면활성제:
- [0187] 본 발명의 가교층 형성 재료는 가교층 형성 재료의 성막성을 향상시킬 목적으로 계면활성제를 함유하는 것이 바람직하다. 계면활성제로서는 특별히 제한은 없고, 가교층 형성 재료를 균일하게 성막할 수 있고, 또한 가교층 형성 재료의 용제에 용해할 수 있으면 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 모두를



사용할 수 있다.

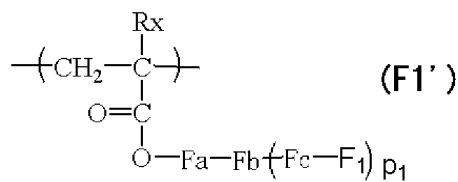
- [0188] 계면활성제의 첨가량은 바람직하게는 0.001~20질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.01~10질량%이다.
- [0189] 계면활성제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0190] 상기 계면활성제로서는, 예를 들면 알킬 양이온계 계면활성제, 아미드형 4급 양이온계 계면활성제, 에스테르형 4급 양이온계 계면활성제, 아민옥시드계 계면활성제, 베타인계 계면활성제, 알콕실레이트계 계면활성제, 지방산 에스테르계 계면활성제, 아미드계 계면활성제, 알콜계 계면활성제, 및 에틸렌디아민계 계면활성제, 불소계 및/또는 규소계 계면활성제(불소계 계면활성제, 규소계 계면활성제, 불소원자와 규소원자 양쪽을 갖는 계면활성제)에서 선택되는 것을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0191] 계면활성제의 구체예로서는 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블럭 코폴리머류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 계면활성제나, 하기에 열거하는 시판의 계면활성제를 그대로 사용할 수 있다.
- [0192] 사용할 수 있는 시판의 계면활성제로서, 예를 들면 Eftop EF301, EF303(Shin-Akita Kasei K.K. 제품), Florad FC430, 431, 4430(Sumitomo 3M Inc. 제품), Megaface F171, F173, F176, F189, F113, F110, F177, F120, R08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품), Surflon S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(Asahi Glass Co., Ltd. 제품), Troysol S-366(Troy Chemical 제품), GF-300, GF-150(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. 제품), Surflon S-393(Seimi Chemical Co., Ltd. 제품), Eftop EF121, EF122A, EF122B, RF122C, EF125M, EF135M, EF351, 352, EF801, EF802, EF601(JEMCO Inc. 제품), PF636, PF656, PF6320, PF6520(OMNOVA 제품), FTX-204D, 208G, 218G, 230G, 204D, 208D, 212D, 218, 222D(NEOS Co., Ltd. 제품) 등의 불소계 계면활성제 또는 규소계 계면활성제를 들 수 있다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)도 규소계 계면활성제로서 사용할 수 있다.
- [0193] 염기성 성분:
- [0194] 본 발명의 가교층 형성 재료는 패턴 축소폭을 조정할 목적으로 염기성 성분을 함유할 수 있다. 염기성 성분으로서의 유기 아민류나 암모늄염 등을 들 수 있고, 특별히 제한은 없다.
- [0195] 염기성 성분으로서 구체적으로는 트리헥실아민, 트리옥틸아민 등의 지방족 아민, 트리에탄올아민이나 디옥탄올아민 등의 지방족 아민의 수소원자를 히드록실기 등의 극성기로 치환한 지방족 아민, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 벤즈이미다졸 등의 이미다졸 구조를 갖는 화합물, 디아자비시클로노넨, 디아자비시클로노넨 등의 디아자비시클로 구조를 갖는 화합물, 2,6-디이소프로필아닐린, N,N-디메틸아닐린 등의 아닐린 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다. 염기성 성분은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0196] <레지스트 조성물>
- [0197] 본 발명의 패턴형성방법은 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하고, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 레지스트 조성물을 사용한다.
- [0198] 상기 레지스트 조성물은 하기 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0199] (A) 산의 작용에 의해 극성이 증대하고, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 수지,
- [0200] (B) 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, 및
- [0201] (C) 용제.
- [0202] 이하, 본 발명에서 사용할 수 있는 레지스트 조성물에 대해서 설명한다.
- [0203] (A) 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지

- [0204] 본 발명의 레지스트 조성물에 사용되는 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지는 수지의 주쇄 또는 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄의 양쪽에 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성기를 생성하는 기(이하, 「산분해성 기」라고도 함)를 갖는 수지(「산분해성 수지」, 「산분해성 수지(A)」 또는 「수지(A)」라고도 부름)이며, 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 갖고, 산의 작용에 의해 극성이 증대하고, 포지티브 톤 현상액에 대한 용해도가 증대하고 네거티브 톤 현상액에 대한 용해도가 감소하는 수지(이하, 「지환식 탄화수소계 산분해성 수지」라고도 함)인 것이 보다 바람직하다. 그 이유는 활성광선 또는 방사선의 조사의 전후에 있어서 수지의 극성이 크게 변화되어 포지티브 톤 현상액(바람직하게는 알칼리 현상액) 및 네거티브 톤 현상액(바람직하게는 유기용제)을 사용해서 현상했을 경우의 용해 콘트라스트가 향상되기 때문이다. 또한, 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지는 일반적으로 소수성이 높고, 네거티브 톤 현상액(바람직하게는 유기용제)에 의해 레지스트막의 광조사 강도가 약한 영역을 현상할 경우의 현상 속도가 빨라서 네거티브 톤 현상액 사용시의 현상성이 향상된다.
- [0205] 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지를 함유하는 본 발명의 레지스트 조성물은 ArF 엑시머 레이저광을 조사할 경우에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0206] 산의 작용에 의해 극성이 증대하는 수지는 극성기를 갖는 유기기를 함유하는 수지인 것이 바람직하다.
- [0207] 극성기를 갖는 유기기로서는 히드록실기, 카르복실기, 아미노기, 에테르기, 티올기, 이소시아네이트기 또는 티오시아네이트기에서 선택되는 적어도 1종의 유기기인 것이 바람직하다.
- [0208] 극성기를 갖는 유기기가 히드록실기인 것이 보다 바람직하다.
- [0209] 히드록실기가 지환식 탄화수소 구조 중에 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0210] 더욱 적합하게는 하기 일반식(F1)으로 표시되는 기, 하기 일반식(H1)으로 표시되는 기, 및 하기 일반식(H2)으로 표시되는 기를 들 수 있다. 이들 기는 수지 중의 반복단위에 각각 독립적으로 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0211] 본 발명의 산분해성 수지는 일반식(F1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위, 일반식(H1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위, 및 일반식(H2)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위 중 적어도 1개를 갖는 수지인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 (H1)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 수지이다. 이들 반복단위는 2종류 이상이 동시에 수지 중에 포함되어 있어도 좋다.
- [0212] 본 발명의 산분해성 수지는 일반식(F1)으로 표시되는 기를 1~3개 갖는 반복단위를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 가교층 형성 재료와의 가교 반응성이 향상된다.



- [0213]
- [0214] 일반식(F1) 중,
- [0215]  $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자 또는 알킬기를 나타낸다. 단,  $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$  중 적어도 1개는 불소원자 또는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기를 나타낸다.
- [0216]  $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ 의 알킬기는 불소원자 등의 할로겐 원자, 시아노기 등으로 치환되어 있어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~3개의 알킬기, 예를 들면 메틸기, 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.
- [0217]  $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ 는 모두 불소원자인 것이 바람직하다.

[0218] 일반식(F1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로서 바람직하게는 하기 일반식(F1')으로 표시되는 반복단위이다.



[0219]

[0220] 일반식(F1') 중,

[0221] Rx는 수소원자, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다. Rx의 알킬기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 히드록실기, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0222] Fa는 단일결합, 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기(바람직하게는 단일결합)을 나타낸다.

[0223] Fb는 단환 또는 다환의 환상 탄화수소기를 나타낸다.

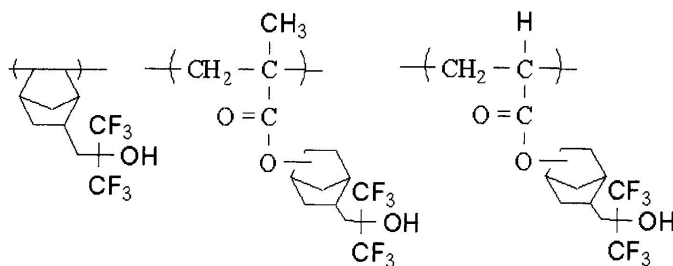
[0224] Fc는 단일결합, 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기(바람직하게는 단일결합, 메틸렌기)를 나타낸다.

[0225] F<sub>1</sub>은 일반식(F1)으로 표시되는 기를 나타낸다.

[0226] P<sub>1</sub>은 1~3을 나타낸다.

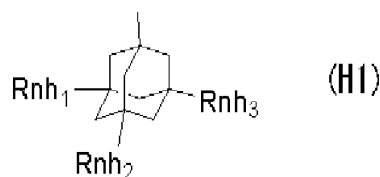
[0227] Fb에 있어서의 환상 탄화수소기로서는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기가 바람직하다.

[0228] 일반식(F1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0229]

[0230] 본 발명의 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 일반식(H1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 가교층 형성 재료와의 가교 반응성이 향상되고, 또한 기관 밀착성이 향상된다.



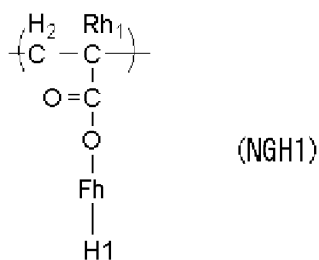
[0231]

[0232] 일반식(H1)에 있어서,

[0233] Rnh<sub>1</sub>-Rnh<sub>3</sub>은 수소원자 또는 히드록실기를 나타내고, Rnh<sub>1</sub>-Rnh<sub>3</sub> 중 적어도 1개는 히드록실기를 나타낸다.

[0234] 본 발명에 있어서의 Rnh<sub>1</sub>-Rnh<sub>3</sub> 중, 바람직하게는 1개 또는 2개가 히드록실기이고 나머지가 수소원자이다.

[0235] 일반식(H1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로서 바람직하게는 하기 일반식(NGH1)으로 표시되는 반복단위이다.



[0236]

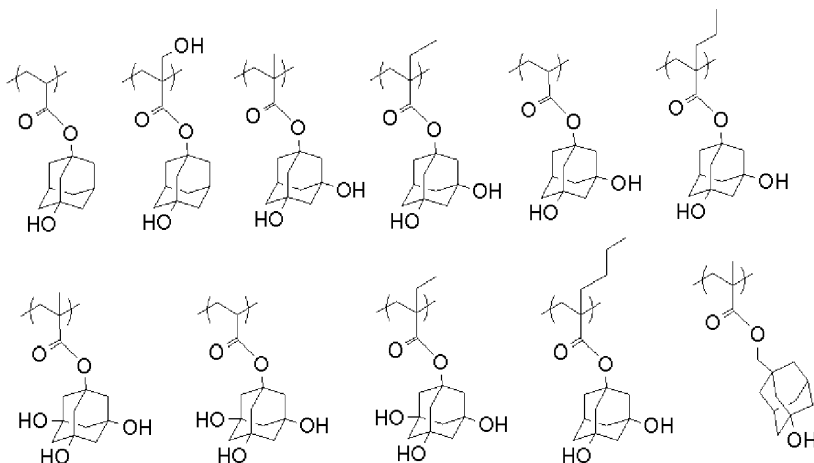
[0237] 일반식(NGH1)에 있어서,

[0238] Rh<sub>1</sub>은 수소원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기 또는 탄소수 1~4개의 히드록시알킬기를 나타낸다.

[0239] Fh는 단일결합, 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기(바람직하게는 단일결합)를 나타낸다.

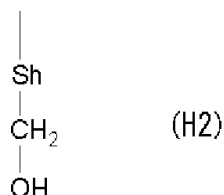
[0240] H1은 일반식(H1)으로 표시되는 기를 나타낸다.

[0241] 일반식(NGH1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0242]

[0243] 본 발명의 산분해성 수지는 일반식(H2)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 가교층 형성 재료와의 가교 반응성이 향상되고, 또한 기판 밀착성이 향상된다.



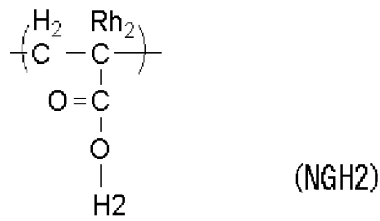
[0244]

[0245] 일반식(H2)에 있어서,

[0246] Sh는 단일결합 또는 쇄상 알킬렌기를 나타낸다.

[0247] 본 발명에 있어서의 Sh는 바람직하게는 단일결합 또는 탄소수 1~8개의 알킬렌기이다. 알킬렌쇄 중에 산소원자, 황원자, 에스테르기, 케톤기 등의 헤테로원자를 갖는 연결기를 함유하고 있어도 좋다. 이 중에서도 보다 바람직하게는 단일결합 또는 탄소수 1~4개의 쇄상 알킬렌기이며, 가장 바람직하게는 단일결합, 메틸렌기 또는 에틸렌기이다.

[0248] 일반식(H2)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로서 바람직하게는 하기 일반식(NGH2)으로 표시되는 반복단위이다.



[0249]

[0250] 일반식(NGH2)에 있어서, Rh<sub>2</sub>는 수소원자, 탄소수 1~4개의 알킬기, 탄소수 1~4개의 불소화 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의 히드록시알킬기를 나타낸다. Rh<sub>2</sub>로서 바람직하게는 수소원자 또는 메틸기이다.

[0251] H<sub>2</sub>는 일반식(H2)으로 표시되는 기를 나타낸다.

[0252] 본 발명의 산분해성 수지는 페놀성 히드록실기, 카르복실산기, 술폰산기, 술폰아미드기, 술폰닐이미드기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬술폰닐)메틸렌기, 비스(알킬술폰닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기, 트리스(알킬술폰닐)메틸렌기를 갖는 반복단위를 갖고 있어도 좋다.

[0253] 이들 중에서도 바람직하게는 카르복실산기를 갖는 반복단위를 들 수 있다. 이들을 함유함으로써 콘택트홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 카르복실기를 갖는 반복단위로서는 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복단위와 같은 수지의 주쇄에 직접 카르복실기가 결합하고 있는 반복단위, 또는 연결기를 통해서 수지의 주쇄에 카르복실기가 결합하고 있는 반복단위, 또한 알칼리 가용성기를 갖는 중합 개시제나 연쇄이동제를 중합시에 사용해서 폴리머쇄의 말단에 카르복실기가 도입되어 있는 반복단위 모두가 바람직하고, 연결기는 단환 또는 다환의 환상 탄화수소 구조를 갖고 있어도 좋다. 특히 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복단위이다.

[0254] 산으로 분해할 수 있는 기(산분해성 기)로서 바람직한 기는 페놀성 히드록실기, 카르복실산기, 불소화 알콜기, 술폰산기, 술폰아미드기, 술폰닐이미드기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬술폰닐)메틸렌기, 비스(알킬술폰닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기, 트리스(알킬술폰닐)메틸렌기 등의 알칼리 가용성기의 수소원자를 산에 의해 이탈하는 기로 치환한 기이다.

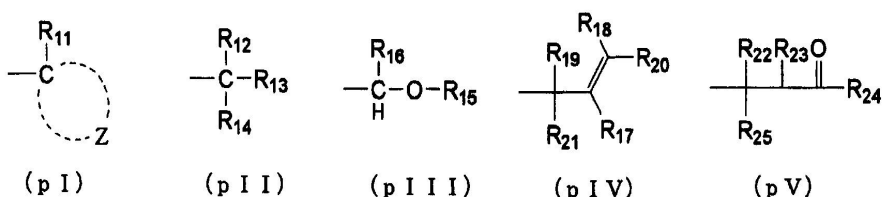
[0255] 산에 의해 이탈하는 기로서는, 예를 들면 -C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(R<sub>38</sub>), -C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(OR<sub>39</sub>), -C(R<sub>01</sub>)(R<sub>02</sub>)(OR<sub>39</sub>) 등을 들 수 있다.

[0256] 식중, R<sub>36</sub>-R<sub>39</sub>는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알케닐기 나타낸다. R<sub>36</sub>과 R<sub>37</sub>은 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다.

[0257] R<sub>01</sub>-R<sub>02</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알케닐기를 나타낸다.

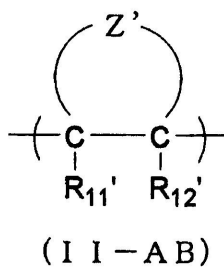
[0258] 산분해성 기로서는 바람직하게는 쿠밀에스테르기, 엔올에스테르기, 아세탈에스테르기, 제 3 급 알킬에스테르기 등이다. 더욱 바람직하게는 제 3 급 알킬에스테르기이다.

[0259] 본 발명의 지환식 탄화수소계 산분해성 수지로서는 하기 일반식(pI)~일반식(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 포함하는 부분구조를 갖는 반복단위 및 하기 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 수지인 것이 바람직하다.

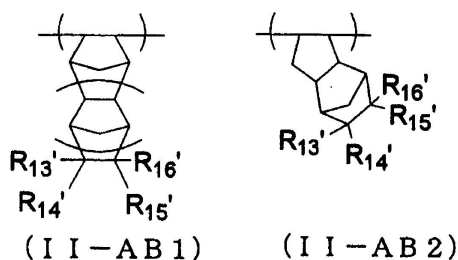


[0260]

- [0261] 일반식(pI)~(pV) 중,
- [0262]  $R_{11}$ 은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 나타내고, Z는 탄소 원자와 함께 시클로알킬기를 형성하는데에 필요한 원자단을 나타낸다.
- [0263]  $R_{12}$ - $R_{16}$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단,  $R_{12}$ - $R_{14}$  중 적어도 1개, 또는  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  중 어느 하나는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0264]  $R_{17}$ - $R_{21}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단,  $R_{17}$ - $R_{21}$  중 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한,  $R_{19}$ ,  $R_{21}$  중 어느 하나는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0265]  $R_{22}$ - $R_{25}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단,  $R_{22}$ - $R_{25}$  중 적어도 1개는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한,  $R_{23}$ 과  $R_{24}$ 는 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋다.



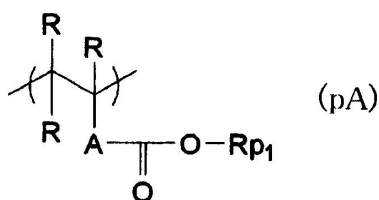
- [0266] 일반식(II-AB) 중,
- [0267]  $R_{11}'$  및  $R_{12}'$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 할로젠원자 또는 알킬기를 나타낸다.
- [0269] Z'는 결합된 2개의 탄소원자(C-C)를 포함하는 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단을 나타낸다.
- [0270] 또한, 상기 일반식(II-AB)은 하기 일반식(II-AB1) 또는 일반식(II-AB2)인 것이 더욱 바람직하다.



- [0271] 식(II-AB1) 및 (II-AB2) 중,
- [0272]  $R_{13}'$ ~ $R_{16}'$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 시아노기,  $-COOH$ ,  $-COOR_5$ , 산의 작용에 의해 분해되는 기,  $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ , 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.  $R_{13}'$ ~ $R_{16}'$  중 2개 이상이 결합하여 환을 형성해도 좋다.
- [0274] 여기에서,  $R_5$ 는 알킬기, 시클로알킬기 또는 락톤 구조를 갖는 기를 나타낸다.
- [0275] X는 산소원자, 황원자,  $-NH-$ ,  $-NHSO_2-$  또는  $-NHSO_2NH-$ 를 나타낸다.
- [0276] A'는 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0277]  $R_{17}'$ 는  $-COOH$ ,  $-COOR_5$ ,  $-CN$ , 히드록실기, 알콕시기,  $-CO-NH-R_6$ ,  $-CO-NH-SO_2-R_6$  또는 락톤 구조를 갖는 기를 나타낸다.

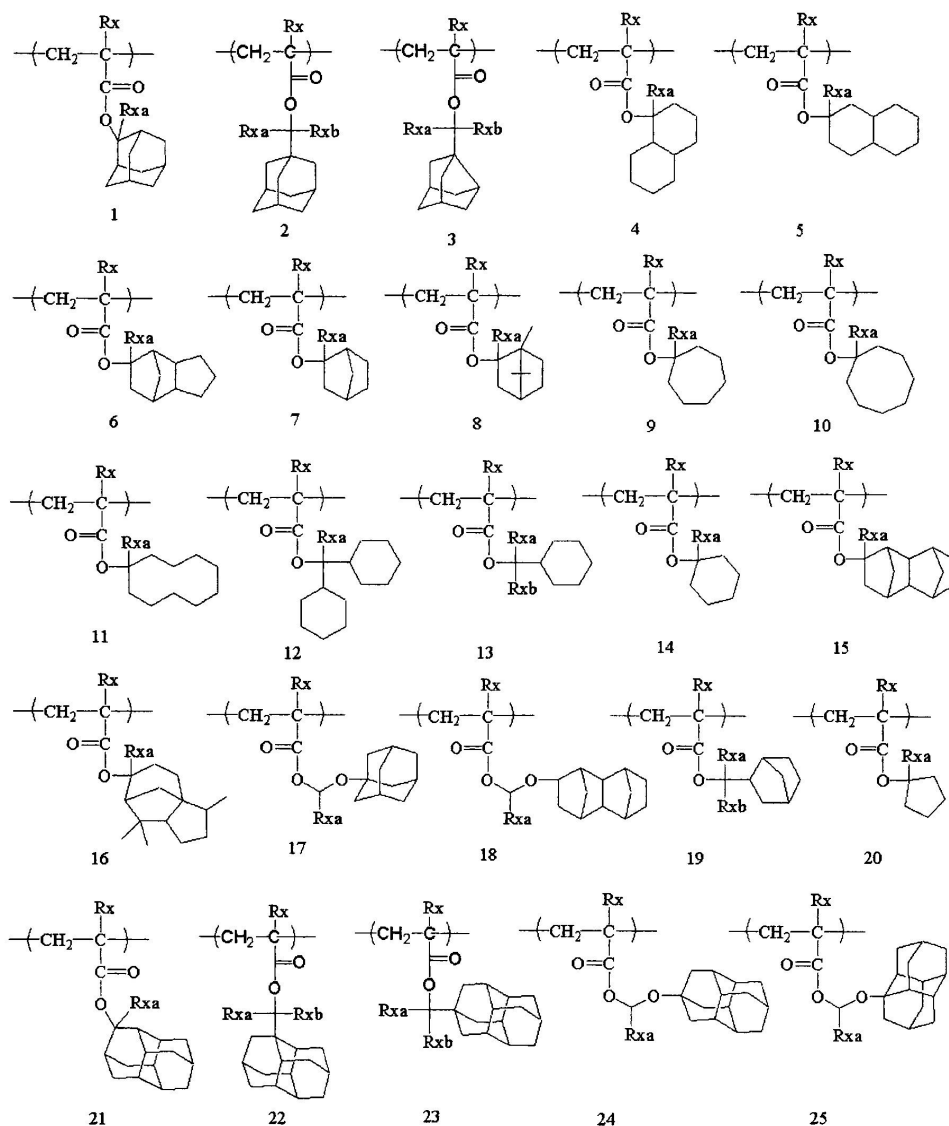


- [0278]  $R_6$ 은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0279]  $n$ 은 0 또는 1을 나타낸다.
- [0280] 일반식(pI)~(pV)에 있어서,  $R_{12}$ - $R_{25}$ 에 있어서의 알킬기로서는 1~4개의 탄소원자를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기이다.
- [0281]  $R_{11}$ ~ $R_{25}$ 에 있어서의 시클로알킬기 또는  $Z$ 와 탄소원자가 형성하는 시클로알킬기는 단환식이어도 다환식이어도 좋다. 구체적으로는 탄소수 5개 이상의 모노 시클로, 비시클로, 트리시클로, 테트라시클로 구조 등을 갖는 기를 들 수 있다. 그 탄소수는 6~30개가 바람직하고, 특히 탄소수 7~25개가 바람직하다. 이들 시클로알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.
- [0282] 바람직한 시클로알킬기로서는 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데칼린 잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로데카닐기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기, 시클로도데카닐기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 아다만틸기, 노르보르닐기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 테트라시클로도데카닐기, 트리시클로데카닐기를 들 수 있다.
- [0283] 이들 알킬기, 시클로알킬기가 더 갖고 있어도 좋은 치환기로서는 알킬기(탄소수 1~4개), 할로젠 원자, 히드록실기, 알콕시기(탄소수 1~4개), 카르복실기, 알콕시카르보닐기(탄소수 2~6개)를 들 수 있다. 상기 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 등이 더 갖고 있어도 좋은 치환기로서는 히드록실기, 할로젠 원자, 알콕시기를 들 수 있다.
- [0284] 상기 수지에 있어서의 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 구조는 알칼리 가용성기의 보호에 사용될 수 있다. 알칼리 가용성기로서는 본 기술분야에 있어서 공지된 각종의 기를 들 수 있다.
- [0285] 구체적으로는 카르복실산기, 술폰산기, 페놀기, 티올기의 수소원자가 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 구조로 치환된 구조 등을 들 수 있고, 바람직하게는 카르복실산기, 술폰산기의 수소원자가 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 구조로 치환된 구조이다.
- [0286] 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 구조로 보호된 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위로서는 하기 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위가 바람직하다.

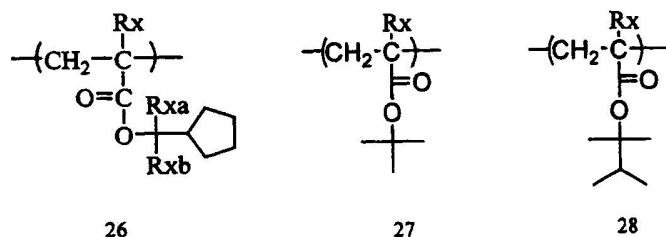


- [0287]
- [0288] 여기에서,  $R$ 은 수소원자, 할로젠 원자 또는 1~4개의 탄소원자를 갖는 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 나타낸다. 복수의  $R$ 은 각각 같거나 달라도 좋다.
- [0289]  $A$ 는 단일결합, 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기, 또는 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타낸다. 바람직하게는 단일결합이다.
- [0290]  $R_{p1}$ 은 상기 식(pI)~(pV) 중 어느 하나의 기를 나타낸다.
- [0291] 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위는 특히 바람직하게는 2-알킬-2-아다만틸(메타)아크릴레이트, 디알킬(1-아다만틸)메틸(메타)아크릴레이트에 의한 반복단위이다.
- [0292] 이하, 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0293] (식중, Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, Rxa, Rxb는 각각 탄소수 1~4개의 알킬기)



[0294]



[0295]

[0296] 상기 일반식(II-AB), R<sub>11</sub>', R<sub>12</sub>'에 있어서의 할로젠 원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 들 수 있다.

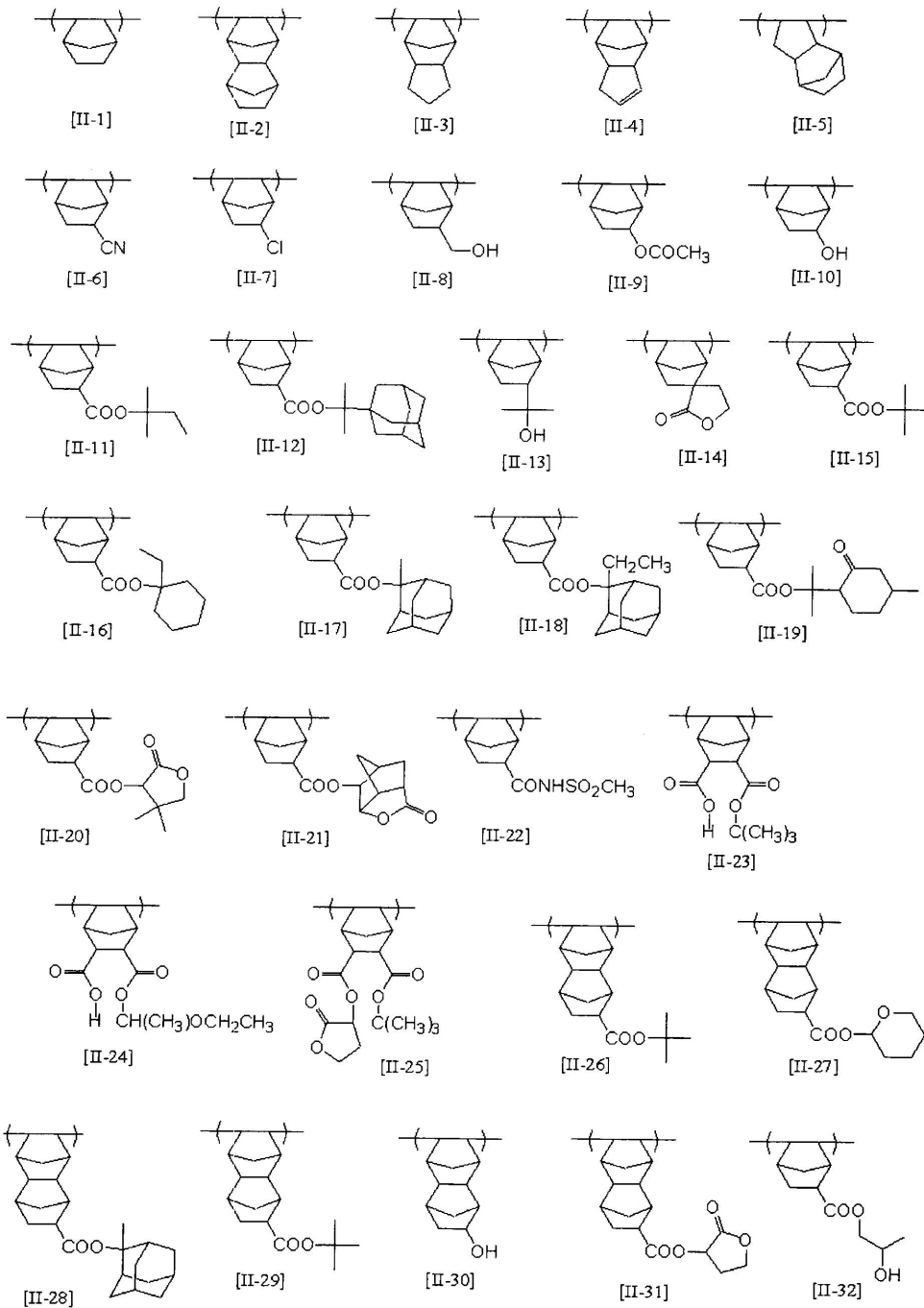
[0297] 상기 R<sub>11</sub>', R<sub>12</sub>'에 있어서의 알킬기로서는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 들 수 있다.

[0298] 상기 Z'의 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단은 치환기를 갖고 있어도 좋은 지환식 탄화수소의 반복단위를 수 지에 형성하는 원자단이며, 그 중에서도 가교식의 지환식 탄화수소의 반복단위를 형성하는 가교식 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단이 바람직하다.

[0299] 형성되는 지환식 탄화수소의 골격으로서의 일반식(pI)~(pV)에 있어서의 R<sub>12</sub>~R<sub>25</sub>의 지환식 탄화수소기와 동일한 것

을 들 수 있다.

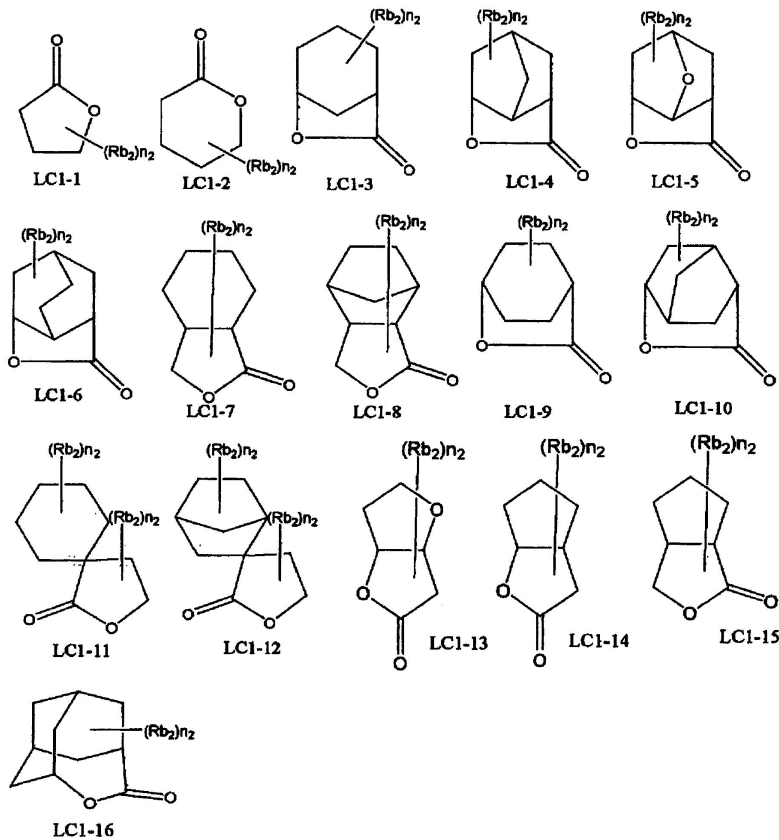
- [0300] 상기 지환식 탄화수소의 골격에는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 그러한 치환기로서는 상기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2) 중의  $R_{13}' \sim R_{16}'$ 을 들 수 있다.
- [0301] 본 발명에 따른 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에 있어서는 산의 작용에 의해 분해되는 기는 상기 일반식 (pI)~일반식(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 포함하는 부분구조를 갖는 반복단위, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위, 및 후술하는 공중합 성분의 반복단위 중 적어도 1종의 반복단위에 함유되는 것이 바람직하다. 산의 작용에 의해 분해되는 기는 일반식(pI)~일반식(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 포함하는 부분구조를 갖는 반복단위에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0302] 상기 일반식(II-AB1) 또는 일반식(II-AB2)에 있어서의  $R_{13}' \sim R_{16}'$ 의 각종 치환기는 상기 일반식(II-AB)에 있어서의 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단 또는 가교식 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단 Z의 치환기로도 될 수 있다.
- [0303] 상기 일반식(II-AB1) 또는 일반식(II-AB2)으로 표시되는 반복단위로서 하기 구체예를 들 수 있지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되지 않는다.



[0304]

[0305]

본 발명의 산분해성 수지는 락톤기를 갖는 것이 바람직하다. 락톤기로서는 락톤 구조를 함유하고 있으면 어느 기이어도 사용할 수 있지만, 바람직하게는 5~7원환 락톤 구조를 함유하는 기이며, 5~7원환 락톤 구조에 비시클로 구조, 스피로 구조를 형성하는 형태로 다른 환구조가 축환하여 있는 것이 바람직하다. 하기 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 반복단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 또한, 락톤 구조를 갖는 기가 주쇄에 직접 결합되어 있어도 좋다. 바람직한 락톤 구조로서는 일반식(LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13), (LC1-14)으로 표시되는 기이며, 특정 락톤 구조를 사용함으로써 라인엣지 러프니스, 현상 결함이 양호해진다.



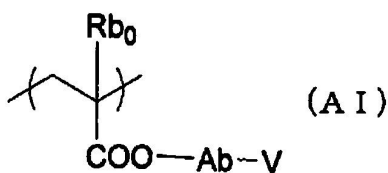
[0306]

[0307]

락톤 구조부분은 치환기( $Rb_2$ )를 갖고 있어도 좋고 또는 갖고 있지 않아도 좋다. 바람직한 치환기( $Rb_2$ )로서는 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 4~7개의 시클로알킬기, 탄소수 1~8개의 알콕시기, 탄소수 1~8개의 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로젠원자, 히드록실기, 시아노기, 산분해성 기 등을 들 수 있다.  $n_2$ 는 0~4의 정수를 나타낸다.  $n_2$ 가 2 이상일 때 복수 존재하는  $Rb_2$ 는 같거나 달라도 좋고, 또한 복수 존재하는  $Rb_2$ 끼리 결합해서 환을 형성해도 좋다.

[0308]

일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 반복단위로서는 상기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2) 중의  $R_{13}'$ ~ $R_{16}'$  중 적어도 1개가 일반식(LC1-1)~(LC1-16)으로 표시되는 기를 갖는 것(예를 들면  $-COOR_5$ 의  $R_5$ 가 일반식(LC1-1)~(LC1-16)으로 표시되는 기를 나타냄), 또는 하기 일반식(AI)으로 표시되는 반복단위 등을 들 수 있다.



[0309]

일반식(AI) 중,

[0310]

$Rb_0$ 은 수소원자, 할로젠원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다.

[0311]

$Rb_0$ 의 알킬기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 히드록실기, 할로젠원자를 들 수 있다.

[0312]

$Rb_0$ 의 할로젠원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다.

[0313]

$Rb_0$ 은 수소원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0314]

Ab는 단일결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에테르기,

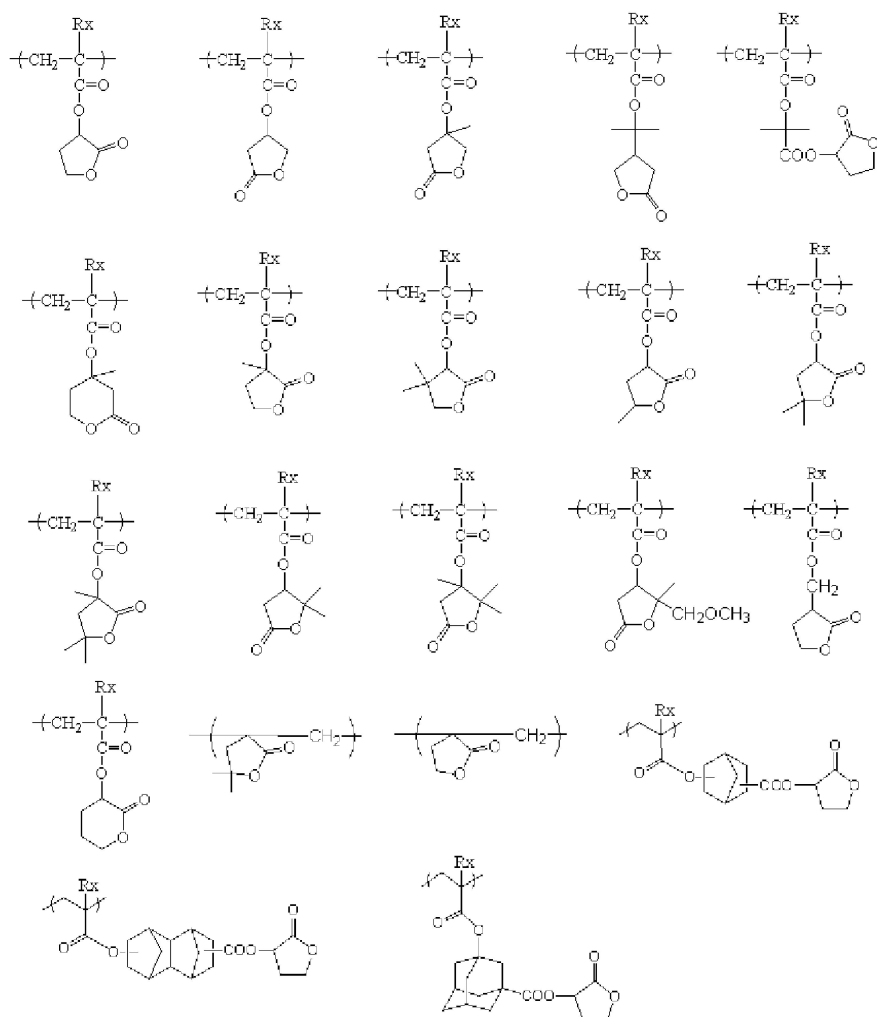
에스테르기, 카르보닐기 또는 이들을 조합시킨 2개의 기를 나타낸다. 바람직하게는 단일결합,  $-Ab_1-CO_2-$ 으로 표시되는 연결기이다.  $Ab_1$ 은 직쇄상, 분기상 알킬렌기, 단환 또는 다환의 시클로알킬렌기이며, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 시클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 노르보르닐렌기이다.

[0316] V는 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다.

[0317] 락톤 구조를 갖는 반복단위는 통상 광학 이성체가 존재하지만, 어느 광학 이성체를 사용해도 좋다. 또한, 1종의 광학 이성체를 단독으로 사용해도 좋고 또는 복수의 광학 이성체를 혼합해서 사용해도 좋다. 1종의 광학 이성체를 주로 사용할 경우, 그 광학순도(ee)는 90 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95 이상이다.

[0318] 락톤 구조를 갖는 기를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

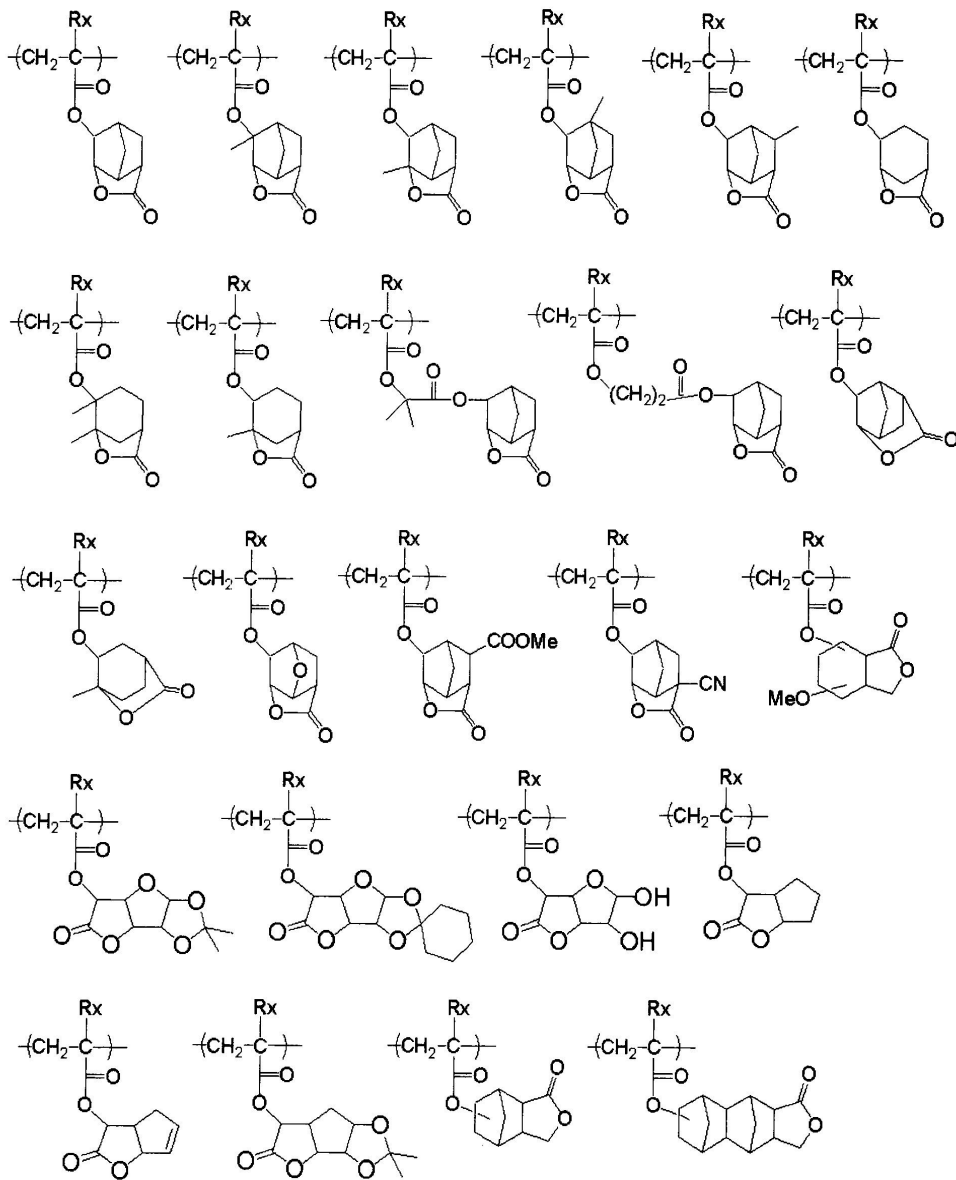
[0319] (식중,  $R_x$ 는 H,  $CH_3$ ,  $CH_2OH$  또는  $CF_3$ )



[0320]

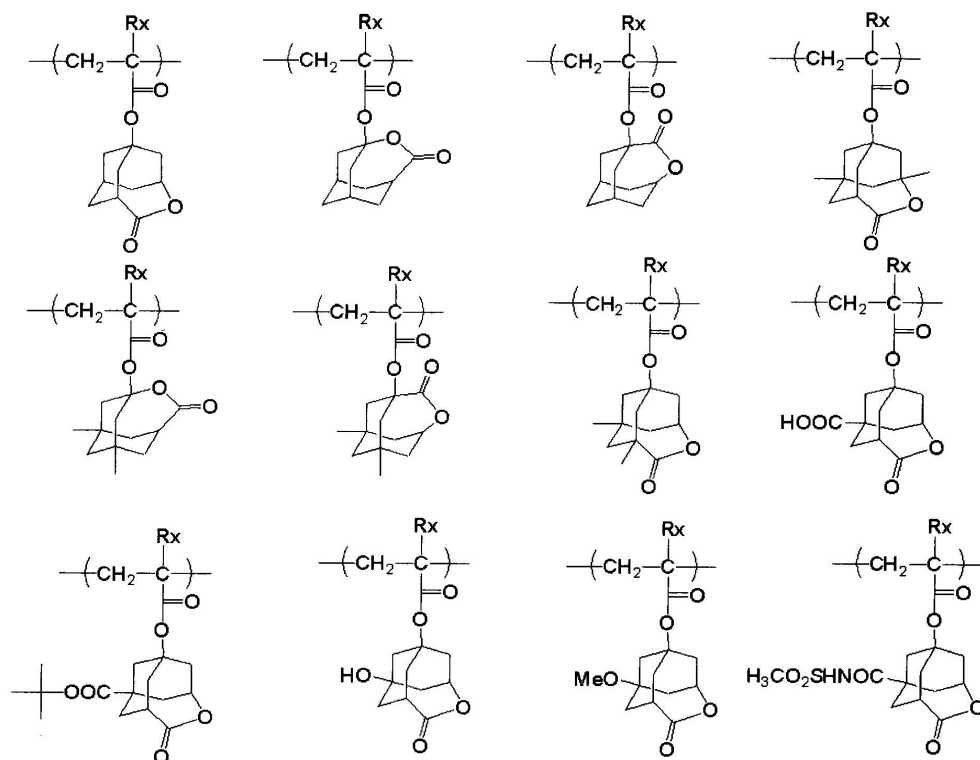


[0321] (식중, Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH 또는 CF<sub>3</sub>)



[0322]

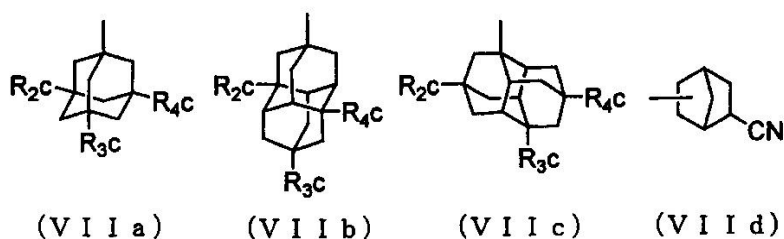
[0323] (식중, Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH 또는 CF<sub>3</sub>)



[0324]

[0325] 본 발명의 산분해성 수지는 상기 일반식(NGH1)으로 표시되는 반복단위에 있어서의 히드록실기 함유 지환식 탄화수소기 이외의 극성기를 갖는 유기기를 함유하는 반복단위, 특히 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위를 갖고 있어도 좋다. 이것에 의해 기관 밀착성이 더욱 향상된다. 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조의 지환식 탄화수소 구조로서는 아다만틸기, 디아만틸기, 노르보르난 기가 바람직하다. 극성기로서는 카르복실기, 시아노기가 바람직하다.

[0326] 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조로서는 하기 일반식(VIIa)~(VIId)으로 표시되는 부분구조가 바람직하다.



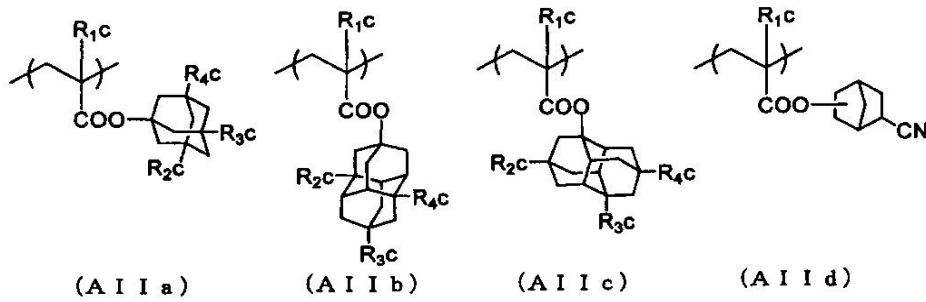
[0327]

[0328] 일반식(VIIa)~(VIIc) 중,

[0329] R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 카르복실기, 시아노기를 나타낸다. 단, R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 적어도 1개는 카르복실기, 시아노기를 나타낸다. 바람직하게는 R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 1개 또는 2개가 시아노기이고 나머지가 수소원자이다.

[0330] 일반식(VIIa)에 있어서, 더욱 바람직하게는 R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 2개가 시아노기이고 나머지가 수소원자이다.

[0331] 일반식(VIIa)~(VIId)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로서는 상기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2) 중의 R<sub>13'</sub>~R<sub>16'</sub> 중 적어도 1개가 상기 일반식(VIIa)~(VIId)으로 표시되는 기를 갖는 것(예를 들면, -COOR<sub>5</sub>에 있어서의 R<sub>5</sub>가 일반식(VIIa)~(VIId)으로 표시되는 기를 나타냄), 또는 하기 일반식(AIIa)~(AIIId)으로 표시되는 반복단위 등을 들 수 있다.



[0332]

[0333]

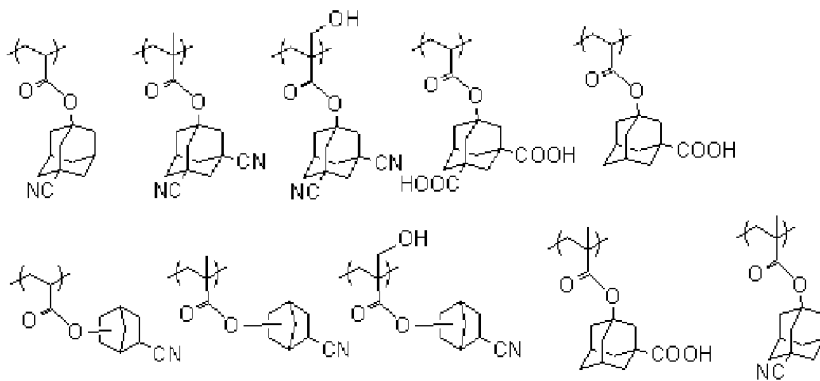
[0334]

[0335]

일반식(AIIa)~(AIIId) 중,

R<sub>1c</sub>는 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 히드록시메틸기를 나타낸다. R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>는 일반식(VIIa)~(VIIc)에 있어서의 R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>와 동일한 의미이다.

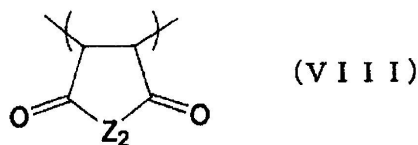
일반식(AIIa)~(AIIId)으로 표시되는 구조를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



[0336]

[0337]

본 발명의 산분해성 수지는 하기 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위를 가져도 좋다.



[0338]

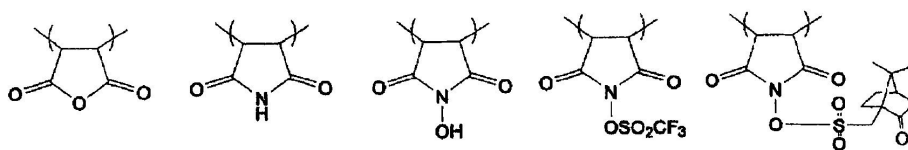
[0339]

[0340]

상기 일반식(VIII)에 있어서,

Z<sub>2</sub>는 -O- 또는 -N(R<sub>41</sub>)-을 나타낸다. R<sub>41</sub>은 수소원자, 히드록실기, 알킬기 또는 -OSO<sub>2</sub>-R<sub>42</sub>를 나타낸다. R<sub>42</sub>는 알킬기, 시클로알킬기 또는 캠프 잔기를 나타낸다. R<sub>41</sub> 및 R<sub>42</sub>의 알킬기는 할로젠원자(바람직하게는 불소원자) 등으로 치환되어 있어도 좋다.

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

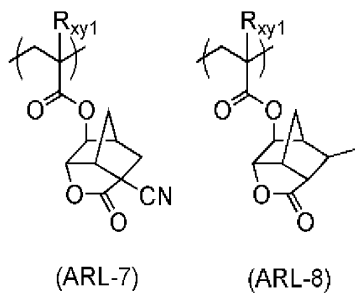
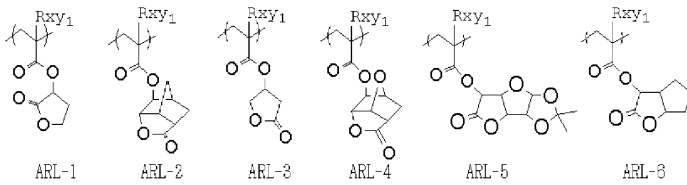
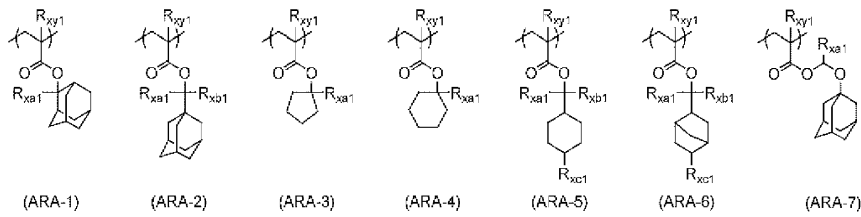


[0342]

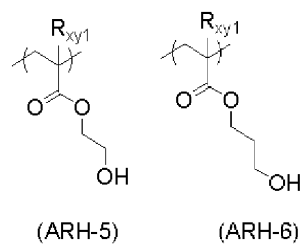
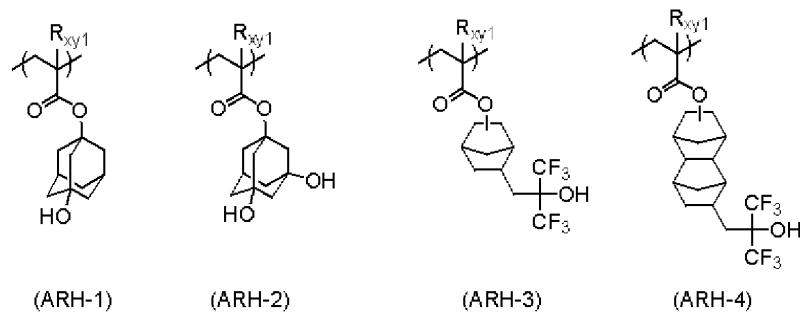
- [0343] 본 발명의 산분해성 수지는 지환식 탄화수소 구조를 갖고 산분해성을 나타내지 않는 반복단위를 더 함유해도 좋다. 이것에 의해 액침 노광시에 레지스트막으로부터 액침액으로의 저분자 성분의 용출을 저감할 수 있다. 이러한 반복단위로서, 예를 들면 1-아다만틸(메타)아크릴레이트, 트리시클로데카닐(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0344] 본 발명의 산분해성 수지는 상기 반복 구조단위 이외에, 드라이 에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요 특성인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절할 목적에서 각종 반복 구조단위를 함유할 수 있다.
- [0345] 이러한 반복 구조단위로서는 하기 단량체에 상응하는 반복 구조단위를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0346] 이것에 의해 산분해성 수지에 요구되는 성능, 특히
- [0347] (1) 도포 용제에 대한 용해성,
- [0348] (2) 제막성(유리전이온도),
- [0349] (3) 포지티브 톤 현상액 및 네거티브 톤 현상액에 대한 용해성,
- [0350] (4) 막손실(친소수성, 알칼리 가용성기 선택),
- [0351] (5) 미노광부의 기관에의 밀착성,
- [0352] (6) 드라이 에칭 내성
- [0353] 등의 미조정이 가능해 진다.
- [0354] 이러한 단량체로서, 예를 들면 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴 화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류 등에서 선택되는 부가 중합성 불포화 결합을 1개 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0355] 그 밖에도, 상기 각종 반복 구조단위에 상응하는 단량체와 공중합가능한 부가 중합성 불포화 화합물이면 공중합되어 있어도 좋다.
- [0356] 산분해성 수지에 있어서, 각 반복 구조단위의 함유 물비는 레지스트의 드라이 에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요 성능인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절하기 위해서 적당히 설정된다.
- [0357] 본 발명의 산분해성 수지의 바람직한 형태는 산분해성 기를 갖는 반복단위 및 극성기를 갖는 반복단위를 갖는 수지이다.
- [0358] 산분해성 기를 갖는 반복단위로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0359] (1) 상기 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 포함하는 부분구조를 갖는 반복단위를 함유하는 것(측쇄형).
- [0360] 바람직하게는 (pI)~(pV)의 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트 반복단위를 함유하는 것.
- [0361] (2) 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 것(주쇄형).
- [0362] 단, (2)에 있어서는, 예를 들면 이하의 것을 더 들 수 있다.
- [0363] (3) 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위, 무수 말레산 유도체 및 (메타)아크릴레이트 구조를 갖는 것(하이브리드형).
- [0364] 산분해성 수지 중, 산분해성 기를 갖는 반복단위의 함유량은 전 반복 구조단위 중 10~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 더욱 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0365] 산분해성 수지 중, 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 포함하는 부분구조를 갖는 반복단위의 함유량은 전 반복 구조단위 중 20~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 더욱 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0366] 산분해성 수지 중, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전 반복 구조단위 중 10~60몰%가 바람직하

고, 보다 바람직하게는 15~55몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.

- [0367] 극성기를 갖는 반복단위로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0368] (1) 일반식(F1')으로 표시되는 반복단위.
- [0369] (2) 일반식(NGH1)으로 표시되는 반복단위.
- [0370] (3) 일반식(NGH2)으로 표시되는 반복단위.
- [0371] 산분해성 수지 중, 극성기를 갖는 반복단위는 상기 각 성분을 단독으로 사용해도 좋고, 이들을 조합시켜서 사용해도 좋다. 수지 중의 극성기를 갖는 반복단위의 함유량은 전 반복 구조단위 중 5~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~40몰%, 더욱 바람직하게는 10~30몰%이다.
- [0372] 산분해성 수지 중, 일반식(F1')으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전 반복 구조단위 중 0~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~40몰%, 더욱 바람직하게는 5~30몰%이다.
- [0373] 산분해성 수지 중, 일반식(NGH1)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전 반복 구조단위 중 0~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~40몰%, 더욱 바람직하게는 5~30몰%이다.
- [0374] 산분해성 수지 중, 일반식(NGH2)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전 반복 구조단위 중 0~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~40몰%, 더욱 바람직하게는 5~20몰%이다.
- [0375] 산분해성 수지 중, 락톤환을 갖는 반복단위의 함유량은 전 반복 구조단위 중 10~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~60몰%, 더욱 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0376] 또한, 상기 공중합 성분인 단량체에 기초하여 반복 구조단위의 수지 중의 함유량도 소망의 레지스트의 성능에 따라서 적당히 설정할 수 있지만, 일반적으로 상기 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 포함하는 부분구조를 갖는 반복 구조단위와 상기 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 합계 총몰수에 대하여 99몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90몰% 이하, 더욱 바람직하게는 80몰% 이하이다.
- [0377] 본 발명의 레지스트 조성물이 ArF 노광용일 때, ArF광에의 투명성의 점으로부터 수지는 방향족기를 갖지 않은 것이 바람직하다.
- [0378] 본 발명에 사용하는 산분해성 수지로서 바람직하게는 반복단위의 모두가 (메타)아크릴레이트계 반복단위로 구성된 것이다. 이 경우, 반복단위의 모두가 메타아크릴레이트계 반복단위, 반복단위의 모두가 아크릴레이트계 반복단위, 반복단위의 모두가 메타아크릴레이트계 반복단위/아크릴레이트계 반복단위의 혼합 중 어느 것이어도 사용할 수 있지만, 아크릴레이트계 반복단위가 전 반복단위의 50몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [0379] 산분해성 수지는 적어도 일반식(F1')으로 표시되는 반복단위 및 일반식(NGH1)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(NGH2)으로 표시되는 반복단위 중 어느 1종 이상에서 선택되는 히드록실기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 반복단위, 락톤환을 갖는 (메타)아크릴레이트계 반복단위, 및 산분해성 기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 반복단위를 각각 갖는 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0380] 바람직하게는 일반식(NGH1) 또는 일반식(F1')으로 표시되는 반복단위를 5~40몰%, 락톤 구조를 갖는 반복단위 20~50몰%, 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 포함하는 부분구조를 갖는 반복단위 20~50몰%를 함유하는 3원 공중합 폴리머를 함유하는 3원 공중합 폴리머, 또는 일반식(NGH1) 및 일반식(F1')으로 표시되는 반복단위를 양 반복단위의 합계로 5~40몰%, 락톤 구조를 갖는 반복단위 20~50몰%, 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 포함하는 부분구조를 갖는 반복단위 20~50몰%를 함유하는 4원 공중합 폴리머이다. 이들 공중합 폴리머에 일반식(NGH2)으로 표시되는 반복단위를 5~20몰% 더 함유시키는 것도 가교충 형성 재료와의 가교 반응성의 조절 및 밀착성을 더욱 향상시키는 관점에서 바람직하다. 또한, 상기 공중합 폴리머에 산분해성을 나타내지 않는 반복단위를 5~20몰% 함유시키는 것도 현상액 친화성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0381] 상기 반복단위로서는 하기 일반식(ARA-1)~(ARA-7)으로 표시되는 산분해성 기를 갖는 반복단위, 하기 일반식(ARL-1)~(ARL-8)으로 표시되는 락톤기를 갖는 반복단위, 하기 일반식(ARH-1)~(ARH-4)으로 표시되는 히드록실기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위, (ARH-5) 또는 (ARH-6)으로 표시되는 히드록실기를 갖는 반복단위를 함유하는 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0382] (식중, Rxy<sub>1</sub>은 수소원자 또는 메틸기, Rxa<sub>1</sub>, Rxb<sub>1</sub>은 메틸기 또는 에틸기를, Rxc<sub>1</sub>은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.)



[0383]



[0384]

[0385]

산분해성 수지(A)를 KrF 엑시머 레이저광, 전자선, X선, 파장 50nm 이하의 고에너지 광선(EUV 등)을 조사하는 포지티브 톤 레지스트 조성에 사용할 경우에는 산분해성 수지는 히드록시스티렌에 의한 반복단위 등의 히드록시스티렌계 반복단위를 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 히드록시스티렌계 반복단위 및 산분해성기를 갖는 반복단위를 갖는 수지(이하, 「히드록시스티렌계 산분해성 수지」라고도 함)이다. 산분해성기를 갖는 반복단위로서는 산이탈성기로 보호된 히드록시스티렌계 반복단위, 산분해성(메타)아크릴산 3급 알킬에스테르계 반복단위가 바람직하다.

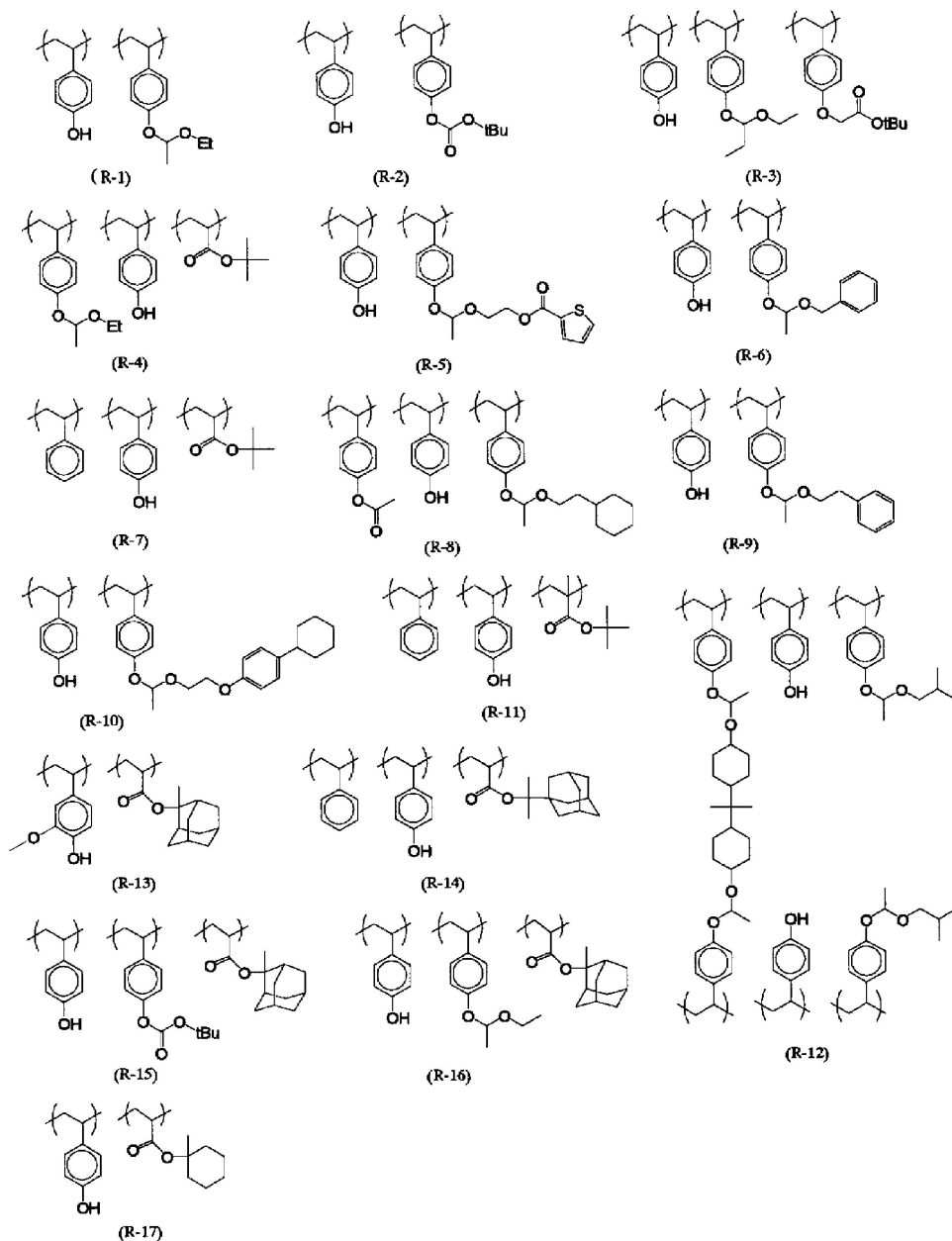
[0386]

산이탈성기로 보호된 히드록시스티렌계 반복단위로서는 1-알콕시에톡시스티렌, t-부틸카르보닐옥시스티렌 등에



의한 반복단위가 바람직하다. 산분해성 (메타)아크릴산 3급 알킬에스테르계 반복단위에 있어서의 알킬기로서는 쇠상 알킬기, 또는 단환 또는 다환의 환상 알킬기를 들 수 있다. 산분해성 (메타)아크릴산 3급 알킬에스테르계 반복단위로서 바람직하게는 t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-알킬-2-아다만틸(메타)아크릴레이트, 2-(1-아다만틸)-2-프로필(메타)아크릴레이트, 1-알킬-1-시클로헥실(메타)아크릴레이트, 1-알킬-1-시클로펜틸(메타)아크릴레이트 등에 의한 반복단위를 들 수 있다.

[0387] 이하, 히드록시스티렌계 산분해성 수지의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0388]

[0389] 상기 구체예에 있어서, tBu는 t-부틸기를 나타낸다.

[0390]

산분해성 기의 함유율은 히드록시스티렌계 산분해성 수지 중의 산분해성 기의 수(B)와 산에 의해 이탈하는 기로 보호되어 있지 않은 알칼리 가용성기의 수(S)를 이용하여 B/(B+S)로 표시된다. 함유율은 바람직하게는 0.01~0.7, 보다 바람직하게는 0.05~0.50, 더욱 바람직하게는 0.05~0.40이다.

[0391]

본 발명에 사용하는 산분해성 수지는 통상의 방법에 따라서(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다. 예를 들면, 일반적 합성방법으로서는 모노머중 및 개시제를 용제에 용해시켜 가열함으로써 중합을 행하는 일괄 중합법, 가열 용제에 모노머중과 개시제의 용액을 1~10시간에 걸쳐서 적하해서 가하는 적하 중합법 등을 들 수 있고, 적하 중합법이 바람직하다. 반응 용매로서는, 예를 들면 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필에

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

[0392] 중합 반응은 질소나 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 하에서 행해지는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 시판의 라디칼 개시제(아조계 개시제, 퍼옥시드 등)를 사용해서 중합을 개시한다. 라디칼 개시제로서는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스테르기, 시아노기, 카르복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 바람직한 개시제로서는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 소망에 따라 개시제를 추가 또는 분할하여 첨가하고, 반응종료 후 용제에 투입해서 분체 또는 고형 회수 등의 방법으로 소망의 폴리머를 회수한다. 반응 농도는 5~50질량%이며, 바람직하게는 10~30질량%이다. 반응 온도는 통상 10℃~150℃이며, 바람직하게는 30℃~120℃, 더욱 바람직하게는 60~100℃이다.

[0393] 정제는 후술하는 수지(D)와 동일한 방법을 사용할 수 있고, 수세나 적절한 용매를 조합시킴으로써 잔류 단량체나 올리고머 성분을 제거하는 액액 추출법, 특정 분자량 이하의 것만을 추출 제거하는 한외 여과 등의 용액 상태에서의 정제방법이나, 수지 용액을 빈용매에 적하하여 수지를 빈용매 중에 응고시킴으로써 잔류 단량체 등을 제거하는 제침전법이나, 여과수집한 수지 슬러리를 빈용매로 세정하는 등의 고체 상태에서의 정제방법 등의 통상의 방법을 적용할 수 있다.

[0394] 본 발명에 따른 수지의 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 폴리스티렌 환산 값으로서 바람직하게는 1,000~200,000이며, 더욱 바람직하게는 1,000~20,000, 가장 바람직하게는 1,000~15,000이다. 중량 평균 분자량을 1,000~200,000으로 함으로써 내열성이나 드라이 에칭 내성의 열화를 방지할 수 있고, 또한 현상성이 열화되거나 점도가 높아져서 제막성이 열화되는 것을 방지할 수 있다.

[0395] 분산도(분자량 분포)는 통상 1~5이며, 바람직하게는 1~3, 더욱 바람직하게는 1.2~3.0, 특히 바람직하게는 1.2~2.0의 범위의 것이 사용된다. 분산도가 작을수록 해상도, 레지스트 형상이 좋고, 또한 레지스트 패턴의 측벽이 매끄러워서 러프니스성이 우수하다.

[0396] 본 발명의 레지스트 조성물에 있어서, 본 발명에 따른 모든 수지의 조성물 전체 중의 배합량은 전 고형분 중 50~99.9질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60~99.0질량%이다.

[0397] 또한, 본 발명에 있어서 수지는 1종으로 사용해도 좋고, 복수 병용해도 좋다.

[0398] (B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물

[0399] 본 발명의 레지스트 조성물은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(「광산발생제」 또는 「(B)성분」이라고도 함)을 함유한다.

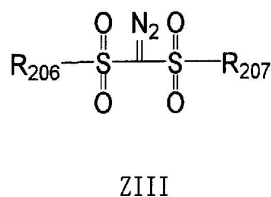
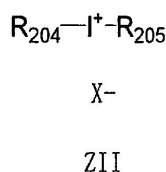
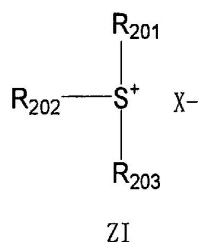
[0400] 이러한 광산발생제로서는 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 공지의 화합물 및 그들의 혼합물을 적당하게 선택해서 사용할 수 있다.

[0401] 예를 들면, 디아조늄염, 포스포늄염, 술포늄염, 요오드늄염, 이미도술포네이트, 옥심술포네이트, 디아조디술포, 디술포, o-니트로벤질술포네이트를 들 수 있다.

[0402] 또한, 이들 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 기, 또는 화합물을 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들면 미국 특허 제3,849,137호, 독일국 특허 제3914407호, 일본 특허공개 소63-26653호, 일본 특허공개 소55-164824호, 일본 특허공개 소62-69263호, 일본 특허공개 소63-146038호, 일본 특허공개 소63-163452호, 일본 특허공개 소62-153853호, 일본 특허공개 소63-146029호 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

[0403] 또한, 미국 특허 제3,779,778호, 유럽 특허 제126,712호 등에 기재된 광에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

[0404] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물 중에서 바람직한 화합물로서 하기 일반식 (ZI), (ZII), (ZIII)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0405]

[0406]

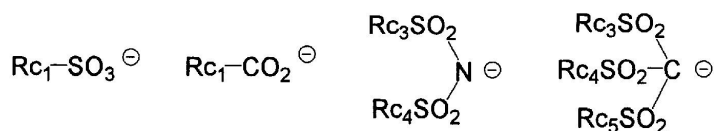
상기 일반식(ZI)에 있어서,  $\text{R}_{201}$ ,  $\text{R}_{202}$  및  $\text{R}_{203}$ 은 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.

[0407]

$\text{X}^-$ 은 비친핵성 음이온을 나타내고, 바람직하게는 술폰산 음이온, 카르복실산 음이온, 비스(알킬술폰닐)아미드 음이온, 트리스(알킬술폰닐)메티드 음이온,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소원자를 함유하는 유기 음이온이다.

[0408]

바람직한 유기 음이온으로서는 하기 식으로 표시되는 유기 음이온을 들 수 있다.



[0409]

[0410]

식중,

[0411]

$\text{Rc}_1$ 은 유기기를 나타낸다.

[0412]

$\text{Rc}_1$ 에 있어서의 유기기로서 탄소수 1~30개의 것을 들 수 있고, 바람직하게는 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 아릴기, 또는 이들의 복수가 단일결합,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}_2^-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Rd}_1)-$  등의 연결기로 연결된 기를 들 수 있다.  $\text{Rd}_1$ 은 수소원자, 알킬기를 나타낸다.

[0413]

$\text{Rc}_3$ ,  $\text{Rc}_4$ ,  $\text{Rc}_5$ 는 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.  $\text{Rc}_3$ ,  $\text{Rc}_4$ ,  $\text{Rc}_5$ 의 유기기로서 바람직하게는  $\text{Rc}_1$ 에 있어서의 바람직한 유기기와 동일한 것을 들 수 있고, 가장 바람직하게는 탄소수 1~4개의 퍼플루오로알킬기이다.

[0414]

$\text{Rc}_3$ 과  $\text{Rc}_4$ 가 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋다.  $\text{Rc}_3$ 과  $\text{Rc}_4$ 가 결합해서 형성하는 기로서는 알킬렌기, 아릴렌기를 들 수 있다. 바람직하게는 탄소수 2~4개의 퍼플루오로알킬렌기이다.

[0415]

$\text{Rc}_1$ ,  $\text{Rc}_3$ ~ $\text{Rc}_5$ 의 유기기로서 특히 바람직하게는 1위치가 불소원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 알킬기, 불소원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 페닐기이다. 불소원자 또는 플루오로알킬기를 가짐으로써 광조사에 의해서 발생한 산의 산성도가 증가하여 감도가 향상된다. 또한,  $\text{Rc}_3$ 과  $\text{Rc}_4$ 가 결합해서 환을 형성함으로써 광조사에 의해 발생한 산의 산성도가 증가하여 감도가 향상된다.

[0416]

$\text{R}_{201}$ ,  $\text{R}_{202}$  및  $\text{R}_{203}$ 으로서의 유기기의 탄소수는 일반적으로 1~30개, 바람직하게는 1~20개이다.

[0417]

또한,  $\text{R}_{201}$ ~ $\text{R}_{203}$  중 2개가 결합해서 환구조를 형성해도 좋고, 환내에 산소원자, 황원자, 에스테르 결합, 아미드 결합, 카르보닐기를 포함하고 있어도 좋다.  $\text{R}_{201}$ ~ $\text{R}_{203}$  중의 2개가 결합해서 형성하는 기로서는 알킬렌기(예를 들면, 부틸렌기, 펜틸렌기)를 들 수 있다.

[0418]

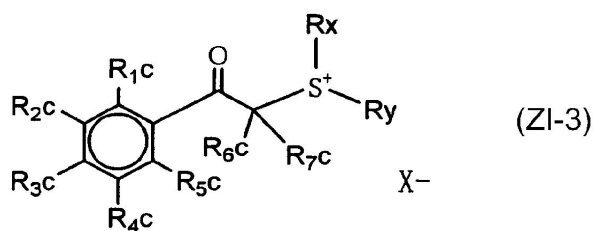
$\text{R}_{201}$ ,  $\text{R}_{202}$  및  $\text{R}_{203}$ 으로서의 유기기의 구체예로서는 후술하는 화합물(ZI-1), (ZI-2), (ZI-3)에 있어서의 대응하는 기를 들 수 있다.

[0419]

또한, 일반식(ZI)으로 표시되는 구조를 복수 갖는 화합물이어도 좋다. 예를 들면, 일반식(ZI)으로 표시되는 화합물의  $\text{R}_{201}$ ~ $\text{R}_{203}$  중 적어도 하나가 일반식(ZI)으로 표시되는 또 하나의 화합물의  $\text{R}_{201}$ ~ $\text{R}_{203}$  중 적어도 하나와 결합한 구조를 갖는 화합물이어도 좋다.

- [0420] 더욱 바람직한 (ZI)성분으로서 이하에 설명하는 화합물(ZI-1), (ZI-2), 및 (ZI-3)을 들 수 있다.
- [0421] 화합물(ZI-1)은 상기 일반식(ZI)의  $R_{201} \sim R_{203}$  중 적어도 1개가 아릴기인 아릴술포늄 화합물, 즉 아릴술포늄을 양이온으로 하는 화합물이다.
- [0422] 아릴술포늄 화합물은  $R_{201} \sim R_{203}$  모두가 아릴기이어도 좋고,  $R_{201} \sim R_{203}$ 의 일부가 아릴기이고 나머지가 알킬기, 시클로알킬기이어도 좋다.
- [0423] 아릴술포늄 화합물로서는, 예를 들면 트리아릴술포늄 화합물, 디아릴알킬술포늄 화합물, 아릴디아릴술포늄 화합물, 디아릴시클로알킬술포늄 화합물, 아릴디시클로알킬술포늄 화합물을 들 수 있다.
- [0424] 아릴술포늄 화합물의 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기, 인돌 잔기, 피롤 잔기 등의 헤테로아릴기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 페닐기, 인돌 잔기이다. 아릴술포늄 화합물이 2개 이상의 아릴기를 가질 경우에 2개 이상 있는 아릴기는 같거나 달라도 좋다.
- [0425] 아릴술포늄 화합물이 필요에 따라서 갖고 있는 알킬기는 탄소수 1~15개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.
- [0426] 아릴술포늄 화합물이 필요에 따라서 갖고 있는 시클로알킬기는 탄소수 3~15개의 시클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0427]  $R_{201} \sim R_{203}$ 의 아릴기, 알킬기, 시클로알킬기는 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15개), 시클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15개), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~14개), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15개), 할로젠원자, 히드록실기, 페닐티오기를 치환기로서 가져도 좋다. 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 탄소수 3~12개의 시클로알킬기, 탄소수 1~12개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기이며, 특히 바람직하게는 탄소수 1~4개의 알킬기, 탄소수 1~4개의 알콕시기이다. 치환기는 3개의  $R_{201} \sim R_{203}$  중 어느 1개에 치환되어 있어도 좋고, 3개 모두에 치환되어 있어도 좋다. 또한,  $R_{201} \sim R_{203}$ 이 아릴기일 경우에 치환기는 아릴기의 p-위치에 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0428] 다음에, 화합물(ZI-2)에 대해서 설명한다. 화합물(ZI-2)은 식(ZI)에 있어서의  $R_{201} \sim R_{203}$ 이 각각 독립적으로 방향환을 함유하지 않은 유기기를 나타낼 경우의 화합물이다. 여기에서 방향환이란 헤테로원자를 함유하는 방향족환도 포함하는 것이다.
- [0429]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 방향환을 함유하지 않은 유기기는 일반적으로 탄소수 1~30개, 바람직하게는 탄소수 1~20개이다.
- [0430]  $R_{201} \sim R_{203}$ 은 각각 독립적으로 바람직하게는 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기, 비닐기이며, 더욱 바람직하게는 직쇄상, 분기상, 환상 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐 메틸기, 특히 바람직하게는 직쇄상, 분기상 2-옥소알킬기이다.
- [0431]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 알킬기는 직쇄상, 분기상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기)를 들 수 있다.  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기인 것이 바람직하다.
- [0432]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 시클로알킬기는 바람직하게는 탄소수 3~10개의 시클로알킬기(시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기)를 들 수 있다.  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 시클로알킬기는 환상 2-옥소알킬기인 것이 바람직하다.
- [0433]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 직쇄상, 분기상, 환상 2-옥소알킬기는 바람직하게는 상기 알킬기, 시클로알킬기의 2위치에  $>C=O$ 를 갖는 기를 들 수 있다.
- [0434]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로서의 알콕시카르보닐메틸기에 있어서의 알콕시기로서는 바람직하게는 탄소수 1~5개의 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기)를 들 수 있다.
- [0435]  $R_{201} \sim R_{203}$ 은 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~5개), 히드록실기, 시아노기, 니트로기에 의해 더 치환되어 있어도 좋다.

[0436] 화합물(ZI-3)이란 이하의 일반식(ZI-3)으로 표시되는 화합물이며, 페나실술포늄염 구조를 갖는 화합물이다.



[0437]

[0438] 일반식(ZI-3)에 있어서,

[0439] R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

[0440] R<sub>6c</sub> 및 R<sub>7c</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0441] R<sub>x</sub> 및 R<sub>y</sub>는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기 또는 비닐기를 나타낸다.

[0442] R<sub>1c</sub>~R<sub>7c</sub> 중 어느 2개 이상, 및 R<sub>x</sub>와 R<sub>y</sub>는 각각 결합해서 환구조를 형성해도 좋고, 이 환구조는 산소원자, 황원자, 에스테르 결합, 아마이드 결합을 포함하고 있어도 좋다. R<sub>1c</sub>~R<sub>7c</sub> 중 어느 2개 이상, 및 R<sub>x</sub>와 R<sub>y</sub>가 결합해서 형성하는 기로서는 부틸렌기, 펜틸렌기 등을 들 수 있다.

[0443] X<sup>-</sup>은 비친핵성 음이온을 나타내고, 일반식(ZI)에 있어서의 X<sup>-</sup>의 비친핵성 음이온과 동일한 것을 들 수 있다.

[0444] R<sub>1c</sub>~R<sub>7c</sub>로서의 알킬기는 직쇄상, 분기상 중 어느 것이어도 좋고, 예를 들면 탄소수 1~20개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 직쇄상 또는 분기상 프로필기, 직쇄상 또는 분기상 부틸기, 직쇄상 또는 분기상 펜틸기)를 들 수 있다.

[0445] R<sub>1c</sub>~R<sub>7c</sub>로서의 시클로알킬기는 바람직하게는 탄소수 3~8개의 시클로알킬기(예를 들면, 시클로펜틸기, 시클로헥실기)를 들 수 있다.

[0446] R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub>로서의 알콕시기는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 좋고, 예를 들면 탄소수 1~10개의 알콕시기, 바람직하게는 탄소수 1~5개의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 직쇄상 또는 분기상 프로폭시기, 직쇄상 또는 분기상 부톡시기, 직쇄상 또는 분기상 펜톡시기), 탄소수 3~8개의 환상 알콕시기(예를 들면, 시클로펜틸 옥시기, 시클로헥실 옥시기)를 들 수 있다.

[0447] 바람직하게는 R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub> 중 어느 하나가 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기 또는 직쇄상, 분기상, 환상 알콕시기이며, 더욱 바람직하게는 R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub>의 탄소수의 합이 2~15개이다. 이것에 의해, 보다 용제용해성이 향상되어 보존시에 파티클의 발생이 억제된다.

[0448] R<sub>x</sub> 및 R<sub>y</sub>로서의 알킬기는 R<sub>1c</sub>~R<sub>7c</sub>로서의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다. R<sub>x</sub> 및 R<sub>y</sub>로서의 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기인 것이 바람직하다.

[0449] R<sub>x</sub> 및 R<sub>y</sub>로서의 시클로알킬기는 R<sub>1c</sub>~R<sub>7c</sub>로서의 시클로알킬기와 동일한 것을 들 수 있다. R<sub>x</sub> 및 R<sub>y</sub>로서의 시클로알킬기는 환상 2-옥소알킬기인 것이 바람직하다.

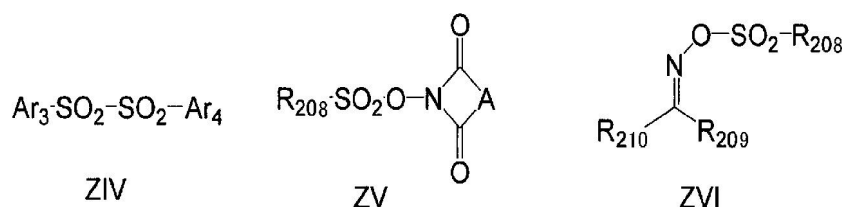
[0450] 직쇄상, 분기상, 환상 2-옥소알킬기는 R<sub>1c</sub>~R<sub>7c</sub>로서의 알킬기, 시클로알킬기의 2위치에 >C=O를 갖는 기를 들 수 있다.

[0451] 알콕시카르보닐메틸기에 있어서의 알콕시기에 대해서는 R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub>로서의 알콕시기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0452] R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>는 바람직하게는 탄소수 4개 이상의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 6개 이상, 더욱 바람직하게는 8개 이상의 알킬기이다.

[0453] 일반식(ZII), (ZIII) 중,

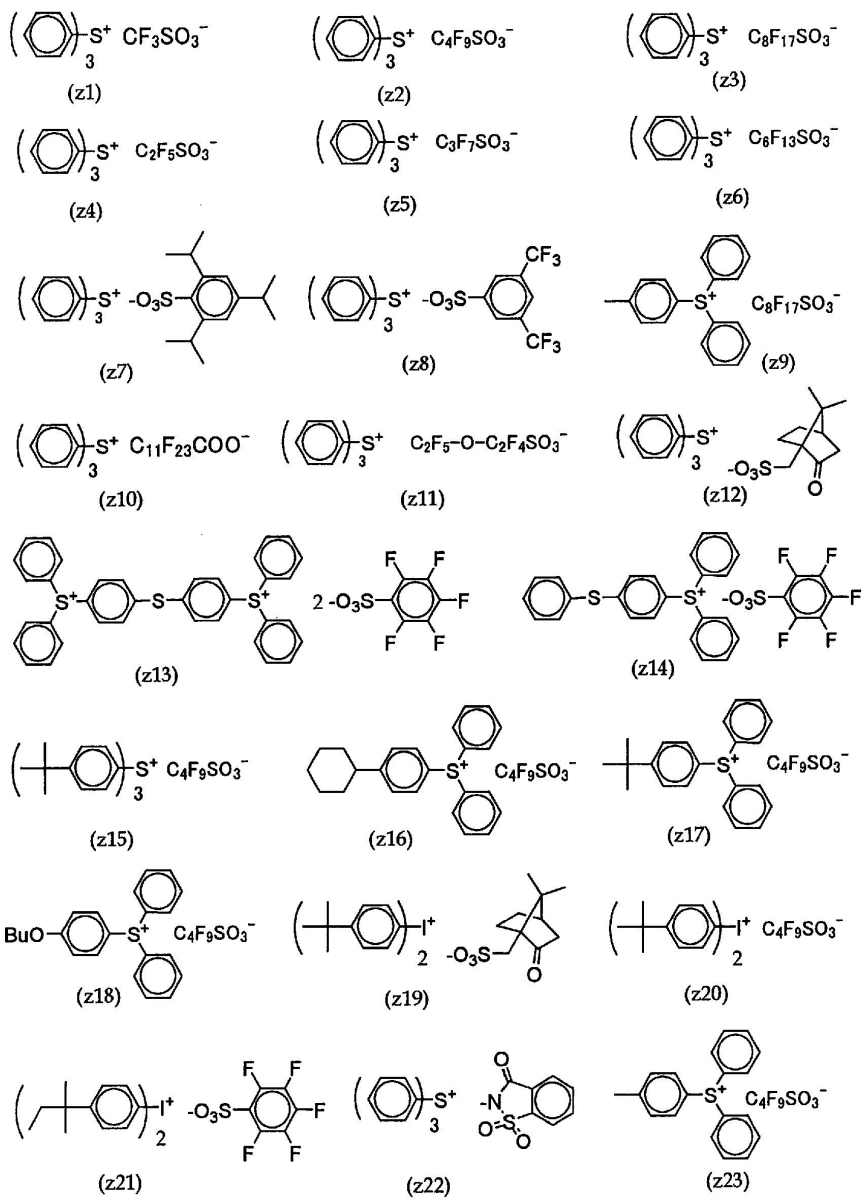
- [0454]  $R_{204} \sim R_{207}$ 은 각각 독립적으로 아릴기, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0455]  $R_{204} \sim R_{207}$ 의 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 페닐기이다.
- [0456]  $R_{204} \sim R_{207}$ 로서의 알킬기는 직쇄상, 분기상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기)를 들 수 있다.
- [0457]  $R_{204} \sim R_{207}$ 로서의 시클로알킬기는 바람직하게는 탄소수 3~10개의 시클로알킬기(시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기)를 들 수 있다.
- [0458]  $R_{204} \sim R_{207}$ 은 치환기를 갖고 있어도 좋다.  $R_{204} \sim R_{207}$ 이 갖고 있어도 좋은 치환기로서는, 예를 들면 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15개), 시클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15개), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~15개), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15개), 할로젠 원자, 히드록실기, 페닐티오기 등을 들 수 있다.
- [0459]  $X^-$ 은 비친핵성 음이온을 나타내고, 일반식(ZI)에 있어서의  $X^-$ 의 비친핵성 음이온과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0460] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물 중에서 바람직한 화합물로서 하기 일반식(ZIV), (ZV), (ZVI)으로 표시되는 화합물을 더 들 수 있다.



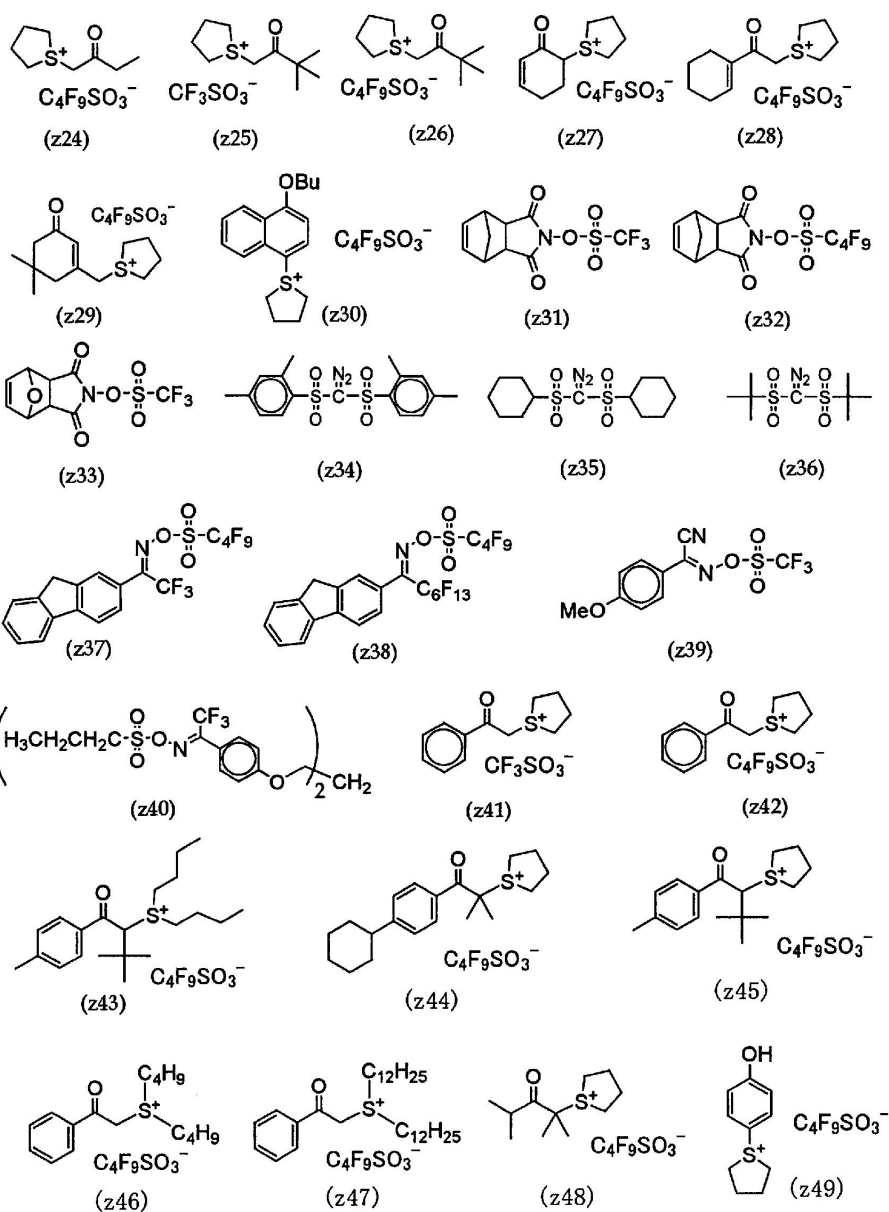
- [0461]
- [0462] 일반식(ZIV)~(ZVI) 중,
- [0463]  $Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로 아릴기를 나타낸다.
- [0464]  $R_{208}$ 은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.
- [0465]  $R_{209}$  및  $R_{210}$ 은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기 또는 전자흡인성기를 나타낸다.
- [0466]  $R_{209}$ 는 바람직하게는 아릴기이다.
- [0467]  $R_{210}$ 은 바람직하게는 전자흡인성기이며, 보다 바람직하게는 시아노기, 플루오로알킬기이다.
- [0468] A는 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.
- [0469] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물로서 일반식(ZI)~(ZIII)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.
- [0470] 화합물(B)은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 불소원자를 갖는 지방족 술폰산 또는 불소원자를 갖는 벤젠술폰산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0471] 화합물(B)은 트리페닐술포늄 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0472] 화합물(B)은 양이온부에 불소 치환되어 있지 않은 알킬기 또는 시클로알킬기를 갖는 트리페닐술포늄염 화합물인 것이 바람직하다.



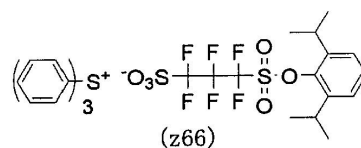
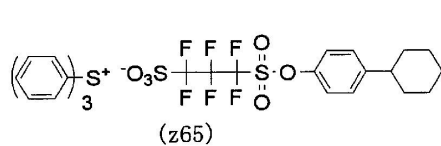
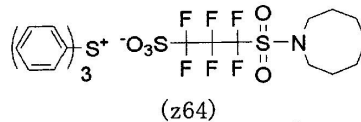
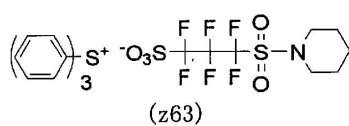
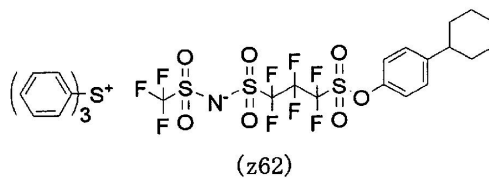
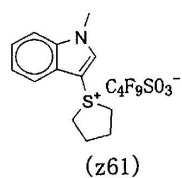
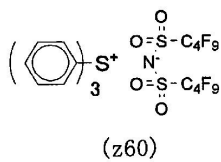
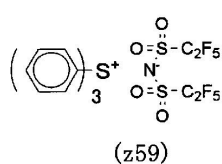
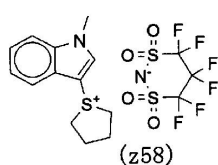
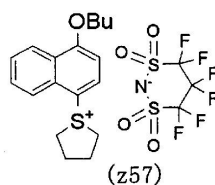
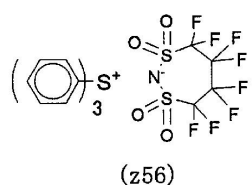
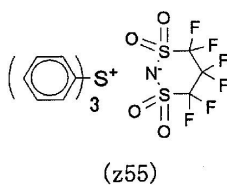
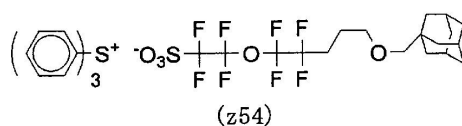
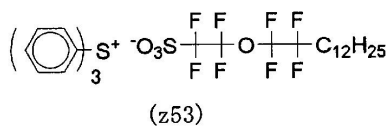
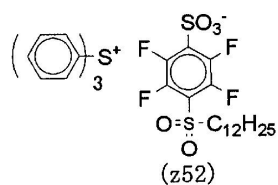
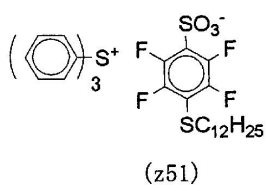
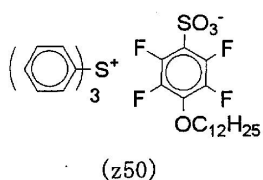
[0473] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물 중에서 특히 바람직한 것의 예를 이하에 열거한다.

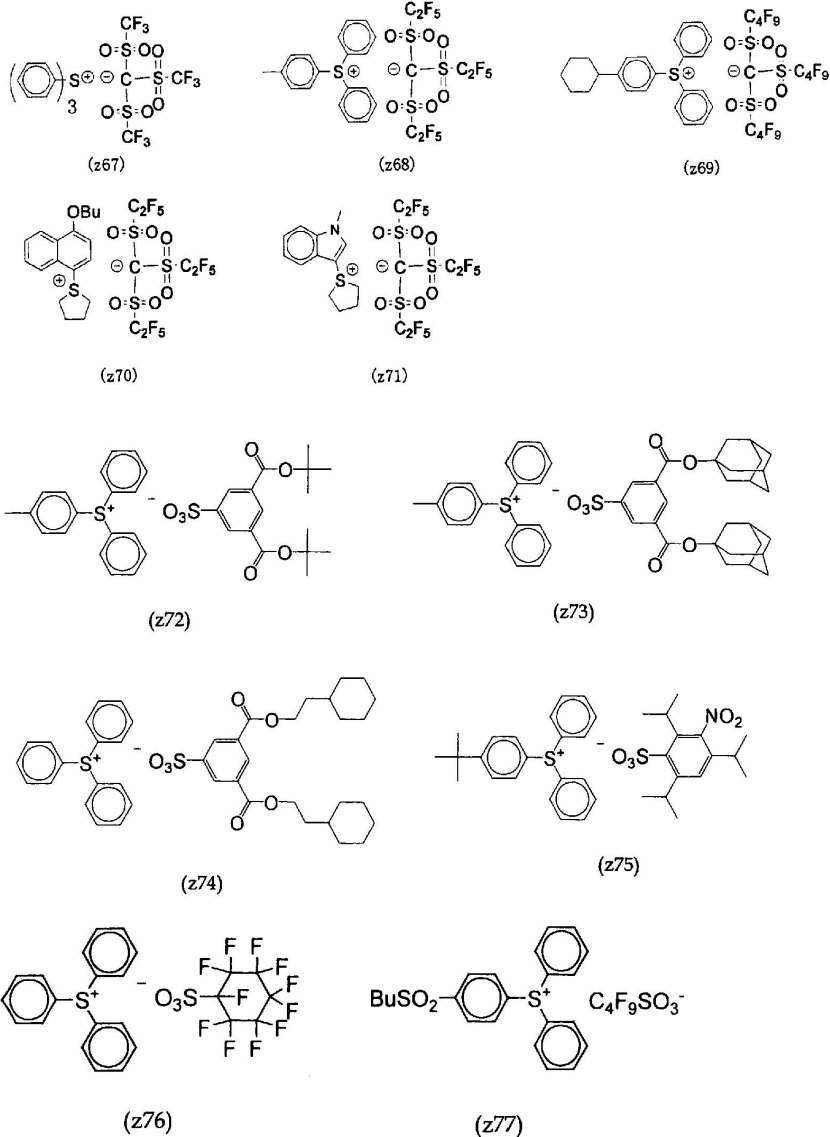


[0474]



[0475]





[0477]

[0478]

[0479]

[0480]

[0481]

[0482]

[0483]

광산발생제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2 종 이상을 조합하여 사용할 때에는 수소원자를 제외한 전체 원자수가 2 이상 다른 2종의 유기산을 발생하는 화합물을 조합하는 것이 바람직하다.

광산발생제의 함량은 레지스트 조성물의 전 고형분을 기준으로 하여 0.1~10질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~10질량%, 더욱 바람직하게는 1~10질량%, 특히 바람직하게는 2~10질량%이다.

광산발생제의 함량을 이 범위로 함으로써 레지스트 패턴을 형성했을 때의 노광 래티튜드의 향상이나 가교층 형성 재료와의 가교 반응성이 향상된다.

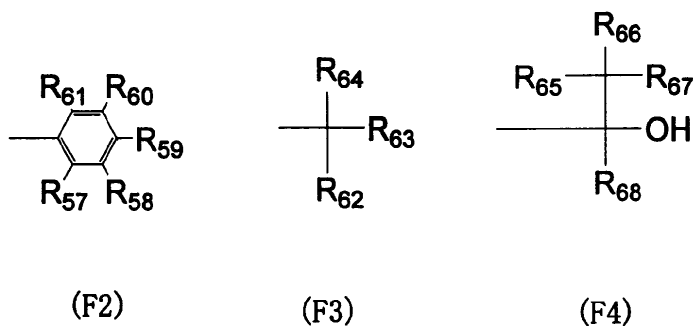
(C) 용제

상기 각 성분을 용해시켜서 레지스트 조성물을 조제할 때에 사용할 수 있는 용제로서는, 예를 들면 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트, 알킬렌글리콜 모노알킬에테르, 락트산 알킬에스테르, 알콕시프로피온산 알

킬, 탄소수 4~10개의 환상 락톤, 탄소수 4~10개의 환을 함유해도 좋은 모노케톤 화합물, 알킬렌카보네이트, 알콕시아세트산 알킬, 프루브산 알킬 등의 유기용제를 들 수 있다.

- [0484] 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 프로피오네이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트를 바람직하게 들 수 있다.
- [0485] 알킬렌글리콜 모노알킬에테르로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르를 바람직하게 들 수 있다.
- [0486] 락트산 알킬에스테르로서는, 예를 들면 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산 프로필, 락트산 부틸을 바람직하게 들 수 있다.
- [0487] 알콕시프로피온산 알킬로서는, 예를 들면 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸을 바람직하게 들 수 있다.
- [0488] 탄소수 4~10개의 환상 락톤으로서, 예를 들면  $\beta$ -프로피오락톤,  $\beta$ -부티로락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ -메틸- $\gamma$ -부티로락톤,  $\beta$ -메틸- $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\gamma$ -옥타노익락톤,  $\alpha$ -히드록시- $\gamma$ -부티로락톤을 바람직하게 들 수 있다.
- [0489] 탄소수 4~10개의 환을 함유해도 좋은 모노케톤 화합물로서는, 예를 들면 2-부타논, 3-메틸부타논, 피나콜론, 2-펜타논, 3-펜타논, 3-메틸-2-펜타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-메틸-3-펜타논, 4,4-디메틸-2-펜타논, 2,4-디메틸-3-펜타논, 2,2,4,4-테트라메틸-3-펜타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 5-메틸-3-헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-메틸-3-헵타논, 5-메틸-3-헵타논, 2,6-디메틸-4-헵타논, 2-옥타논, 3-옥타논, 2-노나논, 3-노나논, 5-노나논, 2-데카논, 3-데카논, 4-데카논, 5-헥센-2-온, 3-펜텐-2-온, 시클로펜타논, 2-메틸시클로펜타논, 3-메틸시클로펜타논, 2,2-디메틸시클로펜타논, 2,4,4-트리메틸시클로펜타논, 시클로헥사논, 3-메틸시클로헥사논, 4-메틸시클로헥사논, 4-에틸시클로헥사논, 2,2-디메틸시클로헥사논, 2,6-디메틸시클로헥사논, 2,2,6-트리메틸시클로헥사논, 시클로헵타논, 2-메틸시클로헵타논, 3-메틸시클로헵타논을 바람직하게 들 수 있다.
- [0490] 알킬렌카보네이트로서는, 예를 들면 프로필렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트가 바람직하게 들 수 있다.
- [0491] 알콕시아세트산 알킬로서는, 예를 들면 아세트산 2-메톡시에틸, 아세트산 2-에톡시에틸, 아세트산 2-(2-에톡시에톡시)에틸, 아세트산 3-메톡시-3-메틸부틸, 아세트산 1-메톡시-2-프로필을 바람직하게 들 수 있다.
- [0492] 프루브산 알킬로서는, 예를 들면 프루브산 메틸, 프루브산 에틸, 프루브산 프로필을 바람직하게 들 수 있다.
- [0493] 바람직하게 사용할 수 있는 용제로서는 상온상압 하에서 비점 130℃ 이상의 용제를 들 수 있다. 구체적으로는 시클로펜타논,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논, 락트산 에틸, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 3-에톡시프로피온산 에틸, 프루브산 에틸, 아세트산 2-에톡시에틸, 아세트산 2-(2-에톡시에톡시)에틸, 프로필렌카보네이트를 들 수 있다.
- [0494] 본 발명에 있어서는 상기 용제를 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 병용해도 좋다.
- [0495] 본 발명에 있어서는 유기용제로서 구조 중에 히드록실기를 함유하는 용제와 히드록실기를 함유하지 않는 용제를 혼합한 혼합 용제를 사용해도 좋다.
- [0496] 히드록실기를 함유하는 용제로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 락트산 에틸 등을 들 수 있고, 이들 중에서 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 락트산 에틸이 특히 바람직하다.
- [0497] 히드록실기를 함유하지 않는 용제로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵타논,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논, 아세트산 부틸, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰 등을 들 수 있고, 이들 중에서 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵타논,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논, 아세트산 부틸이 특히 바람직하고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵타논이 가장 바람직하다.

- [0498] 히드록실기를 함유하는 용제와 히드록실기를 함유하지 않은 용제의 혼합비(질량)는 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 더욱 바람직하게는 20/80~60/40이다. 히드록실기를 함유하지 않은 용제를 50질량% 이상 함유하는 혼합 용제가 도포균일성의 점에서 특히 바람직하다.
- [0499] 용제는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트를 함유하는 2종류 이상의 혼합 용제인 것이 바람직하다.
- [0500] (D) 불소원자 및 규소원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 수지
- [0501] 본 발명의 레지스트 조성물은 불소원자 및 규소원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 수지(D)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0502] 수지(D)는 비산분해성 수지이다. 즉, 수지(A)와 비교해서 산분해성이 극히 낮아서 실질적으로 비산분해성과 동등하다고 간주할 수 있는 수지이다.
- [0503] 수지(D)에 있어서의 불소원자 또는 규소원자는 수지의 주쇄 중에 존재해도 좋고 또는 측쇄에 치환되어 있어도 좋다.
- [0504] 수지(D)는 불소원자를 갖는 부분구조로서 불소원자를 갖는 알킬기, 불소원자를 갖는 시클로알킬기, 또는 불소원자를 갖는 아릴기를 갖는 수지인 것이 바람직하다.
- [0505] 불소원자를 갖는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4개)는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 직쇄상 또는 분기상 알킬기이며, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.
- [0506] 불소원자를 갖는 시클로알킬기는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 단환 또는 다환의 시클로알킬기이며, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.
- [0507] 불소원자를 갖는 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 중 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 것을 들 수 있고, 다른 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.
- [0508] 불소원자를 갖는 알킬기, 불소원자를 갖는 시클로알킬기, 또는 불소원자를 갖는 아릴기의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



- [0509]
- [0510] 일반식(F2)~(F4) 중,
- [0511]  $R_{57} \sim R_{68}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자 또는 알킬기를 나타낸다. 단,  $R_{57} \sim R_{61}$ ,  $R_{62} \sim R_{64}$  및  $R_{65} \sim R_{68}$  중 적어도 1개는 불소원자 또는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개)를 나타낸다.  $R_{57} \sim R_{61}$  및  $R_{65} \sim R_{67}$ 은 모두가 불소원자인 것이 바람직하다.  $R_{62}$ ,  $R_{63}$  및  $R_{68}$ 은 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개)가 바람직하고, 탄소수 1~4개의 퍼플루오로알킬기인 것이 더욱 바람직하다.  $R_{62}$ 와  $R_{63}$ 은 서로 연결되어 환을 형성해도 좋다.
- [0512] 일반식(F2)으로 표시되는 기의 구체예로서는, 예를 들면 p-플루오로페닐기, 펜타플루오로페닐기, 3,5-디(트리플루오로메틸)페닐기 등을 들 수 있다.
- [0513] 일반식(F3)으로 표시되는 기의 구체예로서는 트리플루오로에틸기, 펜타플루오로프로필기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로부틸기, 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)이소프로필기, 노나플루오로부틸기, 옥타플루오로이소부틸기, 노나플루오로헥실기, 노나플루오로-t-부틸기, 퍼플루오로이소펜틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로(트리메틸)헥실기, 2,2,3,3-테트라플루오로

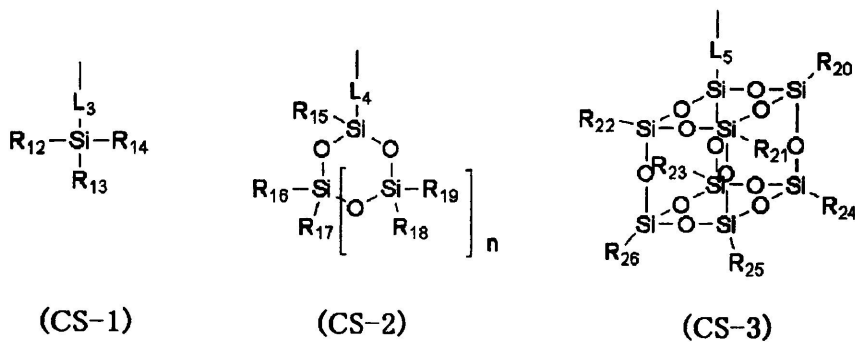


오로시클로부틸기, 퍼플루오로시클로헥실기 등을 들 수 있다. 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)이소프로필기, 옥타플루오로이소부틸기, 노나플루오로-t-부틸기, 퍼플루오로이소펜틸기가 바람직하고, 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기가 더욱 바람직하다.

[0514] 일반식(F4)으로 표시되는 기의 구체예로서는, 예를 들면  $-C(CF_3)_2OH$ ,  $-C(C_2F_5)_2OH$ ,  $-C(CF_3)(CH_3)OH$ ,  $-CH(CF_3)OH$  등을 들 수 있고,  $-C(CF_3)_2OH$ 가 바람직하다.

[0515] 수지(D)는 규소원자를 갖는 부분구조로서 알킬실릴 구조(바람직하게는 트리알킬실릴기), 또는 환상 실록산 구조를 갖는 수지인 것이 바람직하다.

[0516] 알킬실릴 구조 또는 환상 실록산 구조로서는 구체적으로는 하기 일반식(CS-1)~(CS-3)으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



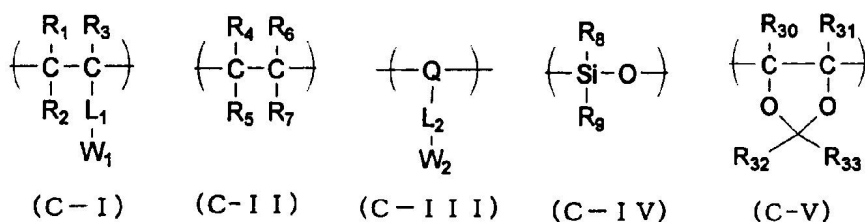
[0517] 일반식(CS-1)~(CS-3)에 있어서,

[0518]  $R_{12} \sim R_{26}$ 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20개) 또는 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20개)를 나타낸다.

[0519]  $L_3 \sim L_5$ 는 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는 알킬렌기, 페닐기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기, 또는 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 들 수 있다.

[0520] n은 1~5의 정수를 나타낸다.

[0521] 수지(D)로서 하기 일반식(C-I)~(C-V)으로 표시되는 반복단위의 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는 수지가 바람직하다.



[0522] 일반식(C-I)~(C-V) 중,

[0523]  $R_1 \sim R_3$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 불소화 알킬기를 나타낸다.

[0524]  $W_1 \sim W_2$ 는 불소원자 및 규소원자 중 적어도 어느 하나를 갖는 유기기를 나타낸다.

[0525]  $R_4 \sim R_7$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 불소화 알킬기를 나타낸다. 단,  $R_4 \sim R_7$  중 적어도 1개는 불소원자를 나타낸다.  $R_4$ 와  $R_5$  또는

R<sub>6</sub>과 R<sub>7</sub>은 환을 형성하고 있어도 좋다.

[0528] R<sub>8</sub>은 수소원자, 또는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 나타낸다.

[0529] R<sub>9</sub>은 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 불소화 알킬기를 나타낸다.

[0530] L<sub>1</sub>~L<sub>2</sub>는 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 상기 L<sub>3</sub>~L<sub>5</sub>와 동일한 의미이다.

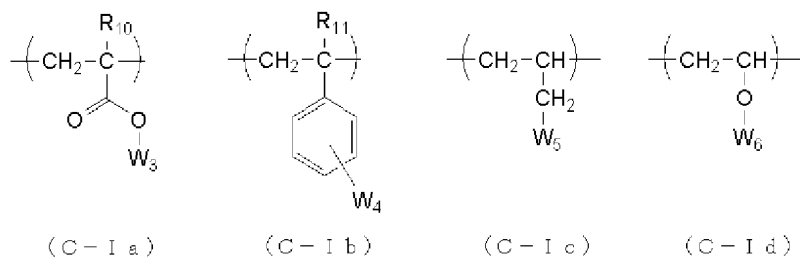
[0531] Q는 단환 또는 다환의 환상 지방족기를 나타낸다. 즉, 결합된 2개의 탄소원자(C-C)를 포함하는 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단을 나타낸다.

[0532] R<sub>30</sub> 및 R<sub>31</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 불소원자를 나타낸다.

[0533] R<sub>32</sub> 및 R<sub>33</sub>은 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 불소화 알킬기 또는 불소화 시클로알킬기를 나타낸다.

[0534] 단, 일반식(C-V)으로 표시되는 반복단위는 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub> 및 R<sub>33</sub> 중 적어도 1개에 적어도 1개의 불소원자를 갖는다.

[0535] 수지(D)는 일반식(C-I)으로 표시되는 반복단위를 갖는 것이 바람직하고, 하기 일반식(C-Ia)~(C-Id) 중 어느 하나로 표시되는 반복단위를 갖는 것이 더욱 바람직하다.



[0536]

[0537] 일반식(C-Ia)~(C-Id)에 있어서,

[0538] R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 수소원자, 불소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 불소화 알킬기를 나타낸다.

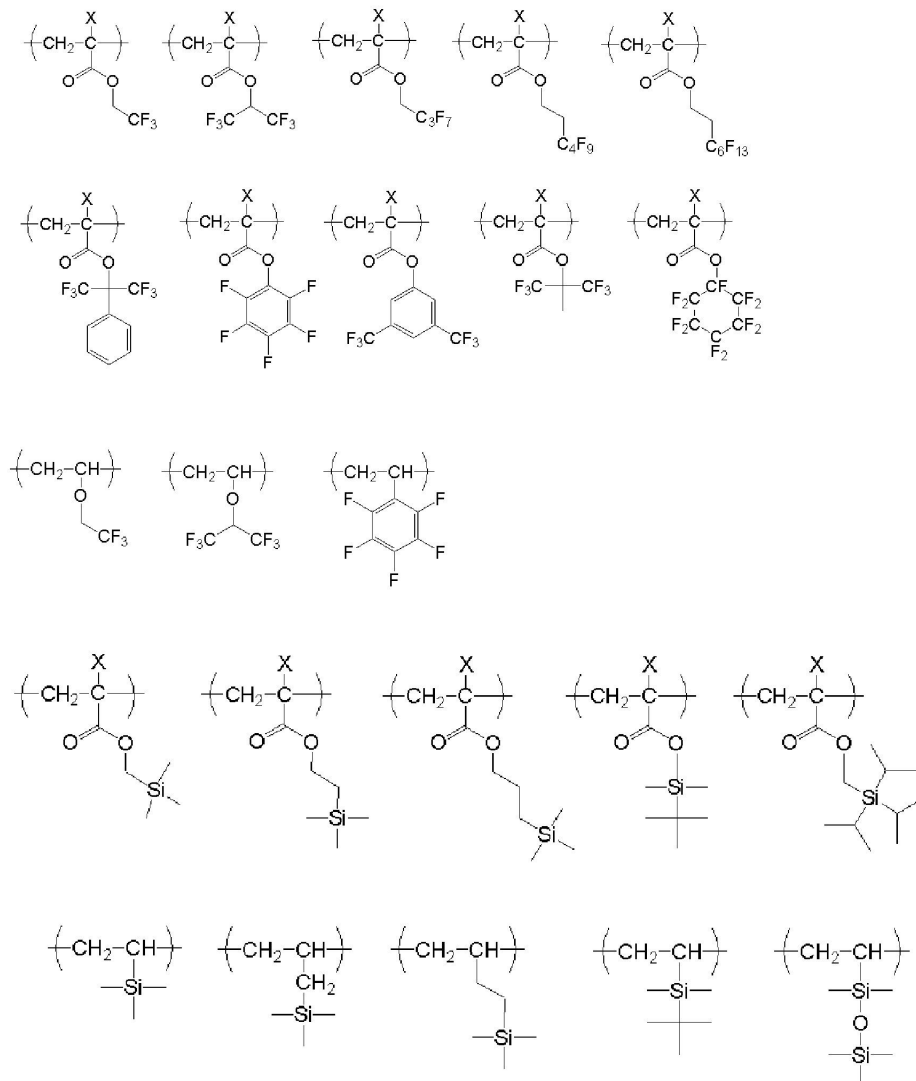
[0539] W<sub>3</sub>~W<sub>6</sub>은 불소원자 및 규소원자 중 적어도 어느 하나를 1개 이상 갖는 유기기를 나타낸다.

[0540] W<sub>1</sub>~W<sub>6</sub>이 불소원자를 갖는 유기기일 때, 탄소수 1~20개의 불소화된 직쇄상, 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기, 또는 탄소수 1~20개의 불소화된 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬에테르기인 것이 바람직하다.

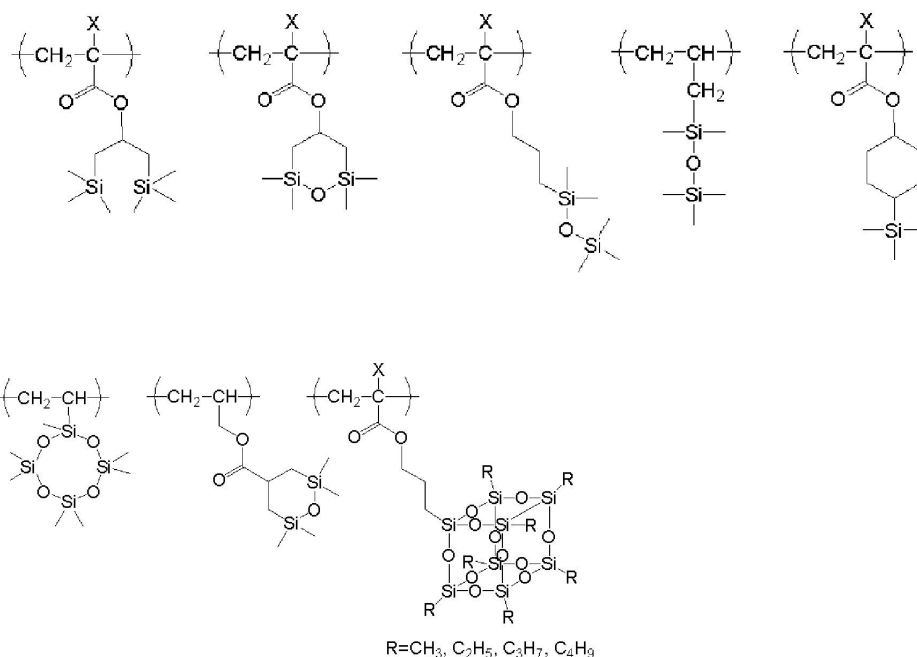
[0541] W<sub>1</sub>~W<sub>6</sub>의 불소화 알킬기로서는 트리플루오로에틸기, 펜타플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기, 헥사플루오로(2-메틸)이소프로필기, 헵타플루오로부틸기, 헵타플루오로이소프로필기, 옥타플루오로이소부틸기, 노나플루오로헥실기, 노나플루오로-t-부틸기, 퍼플루오로이소펜틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로(트리메틸)헥실기 등을 들 수 있다.

[0542] W<sub>1</sub>~W<sub>6</sub>이 규소원자를 갖는 유기기일 때, 알킬실릴구조, 또는 환상 실록산 구조인 것이 바람직하다. 구체적으로는 상기 일반식(CS-1)~(CS-3)으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.

[0543] 이하, 일반식(C-I)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 나타낸다. X는 수소원자, -CH<sub>3</sub>, -F 또는 -CF<sub>3</sub>을 나타낸다.



[0544]



[0545]

[0546] 수지(D)는 하기 (D-1)~(D-6)에서 선택되는 어느 하나의 수지인 것이 바람직하다.

[0547] (D-1) 플루오로알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개)를 갖는 반복단위(a)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복단위(a)만을 갖는 수지.

[0548] (D-2) 트리알킬실릴기 또는 환상 실록산 구조를 갖는 반복단위(b)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복단위(b)만을 갖는 수지.

[0549] (D-3) 플루오로알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개)를 갖는 반복단위(a)와, 분기상 알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 분기상 알케닐기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 시클로알케닐기(바람직하게는 탄소수 4~20개) 또는 아릴기(바람직하게는 탄소수 4~20개)를 갖는 반복단위(c)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복단위(a) 및 반복단위(c)의 공중합 수지.

[0550] (D-4) 트리알킬실릴기 또는 환상 실록산 구조를 갖는 반복단위(b)와, 분기상 알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 분기상 알케닐기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 시클로알케닐기(바람직하게는 탄소수 4~20개) 또는 아릴기(바람직하게는 탄소수 4~20개)를 갖는 반복단위(c)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복단위(b) 및 반복단위(c)의 공중합 수지.

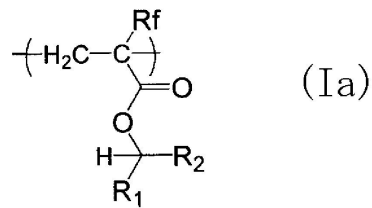
[0551] (D-5) 플루오로알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개)를 갖는 반복단위(a)와, 트리알킬실릴기 또는 환상 실록산 구조를 갖는 반복단위(b)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복단위(a) 및 반복단위(b)의 공중합 수지.

[0552] (D-6) 플루오로알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4개)를 갖는 반복단위(a)와, 트리알킬실릴기 또는 환상 실록산 구조를 갖는 반복단위(b)와, 분기상 알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 분기상 알케닐기(바람직하게는 탄소수 4~20개), 시클로알케닐기(바람직하게는 탄소수 4~20개) 또는 아릴기(바람직하게는 탄소수 4~20개)를 갖는 반복단위(c)를 갖는 수지, 보다 바람직하게는 반복단위(a), 반복단위(b) 및 반복단위(c)의 공중합 수지.

[0553] 수지(D-3), (D-4), (D-6)에 있어서의 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 분기상 알케닐기, 시클로알케닐기, 또는 아릴기를 갖는 반복단위(c)로서는 친소수성, 상호작용성 등을 고려하여 적당한 관능기를 도입할 수 있지만, 액침액 추종성, 후퇴 접촉각의 관점에서 극성기를 갖지 않은 관능기인 편이 바람직하다.

[0554] 수지(D-3), (D-4), (D-6)에 있어서 플루오로알킬기를 갖는 반복단위(a) 및/또는 트리알킬실릴기 또는 환상 실록산 구조를 갖는 반복단위(b)는 20~99몰%인 것이 바람직하다.

[0555] 수지(D)는 하기 일반식(Ia)으로 표시되는 반복단위를 갖는 수지인 것이 바람직하다.



[0556]

[0557] 일반식(Ia)에 있어서,

[0558] Rf는 불소원자 또는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기를 나타낸다.

[0559] R<sub>1</sub>은 알킬기를 나타낸다.

[0560] R<sub>2</sub>는 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다.

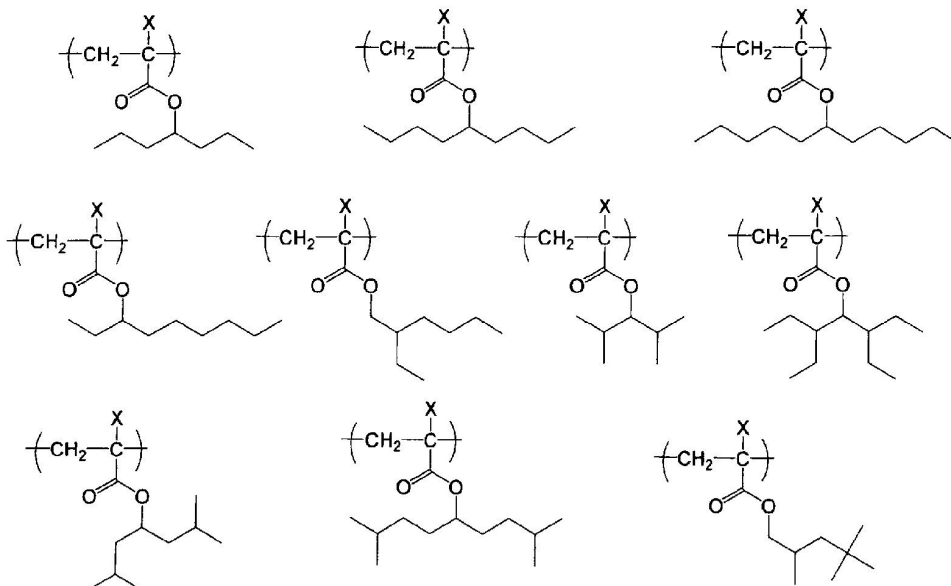
[0561] 일반식(Ia)에 있어서의 Rf 중 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기는 탄소수 1~3개인 것이 바람직하고, 트리플루오로메틸기가 보다 바람직하다.

[0562] R<sub>1</sub>의 알킬기는 탄소수 3~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 탄소수 3~10개의 분기상 알킬기가 보다 바람직하다.

[0563] R<sub>2</sub>는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 탄소수 3~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 보다 바람직하다.

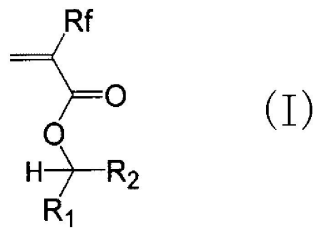
[0564] 이하, 일반식(Ia)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 들지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

X = F 또는 CF<sub>3</sub>



[0565]

[0566] 일반식(Ia)으로 표시되는 반복단위는 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물을 중합함으로써 형성될 수 있다.



[0567]

[0568] 일반식(I)에 있어서,

[0569] Rf는 불소원자 또는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기를 나타낸다.

[0570] R<sub>1</sub>은 알킬기를 나타낸다.

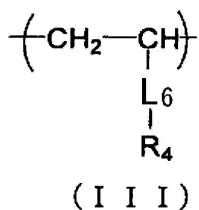
[0571] R<sub>2</sub>는 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0572] 일반식(I)에 있어서의 Rf, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 일반식(Ia)에 있어서의 Rf, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일한 의미이다.

[0573] 일반식(I)으로 표시되는 화합물은 신규 화합물이다.

[0574] 일반식(I)으로 표시되는 화합물은 시판품을 사용해도 좋고 또는 합성한 것을 사용해도 좋다. 합성할 경우는 2-트리플루오로메틸메타크릴산을 산클로라이드화한 후 에스테르화함으로써 얻을 수 있다.

[0575] 일반식(Ia)으로 표시되는 반복단위를 갖는 수지(D)는 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 더 갖는 것이 바람직하다.



[0576]

[0577] 일반식(III)에 있어서,

[0578] R<sub>4</sub>는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 트리알킬실릴기 또는 환상 실록산 구조를 갖는 기를 나타낸다.

[0579] L<sub>6</sub>은 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0580] 일반식(III)에 있어서의 R<sub>4</sub>의 알킬기는 탄소수 3~20개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다.

[0581] 시클로알킬기는 탄소수 3~20개의 시클로알킬기가 바람직하다.

[0582] 알케닐기는 탄소수 3~20개의 알케닐기가 바람직하다.

[0583] 시클로알케닐기는 탄소수 3~20개의 시클로알케닐기가 바람직하다.

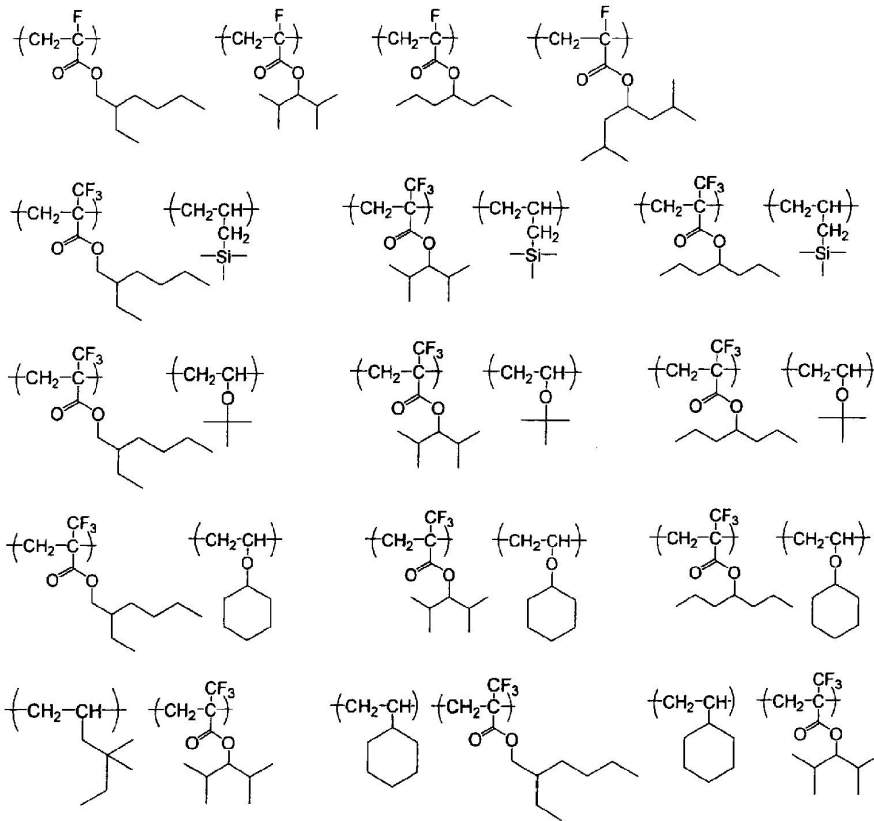
[0584] 트리알킬실릴기는 탄소수 3~20개의 트리알킬실릴기가 바람직하다.

[0585] 환상 실록산 구조를 갖는 기는 탄소수 3~20개의 환상 실록산 구조를 갖는 기가 바람직하다.

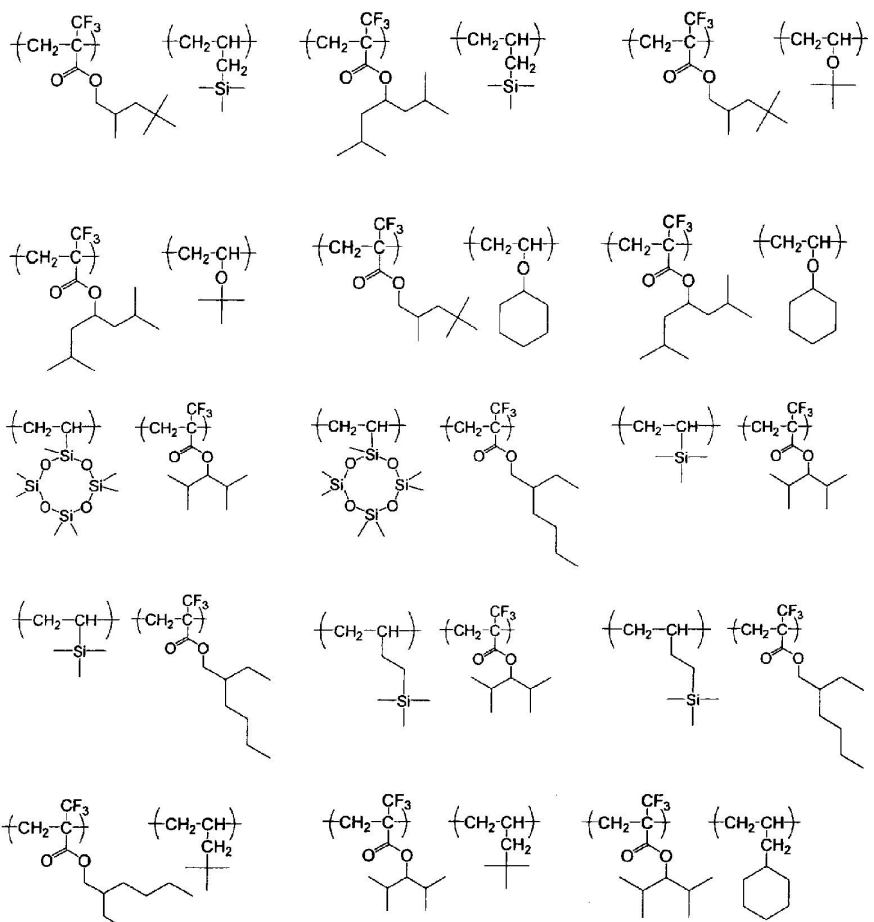
[0586] L<sub>6</sub>의 2가의 연결기는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~5개), 옥시기가 바람직하다.

[0587] 이하, 일반식(Ia)으로 표시되는 반복단위를 갖는 수지(D)의 구체예를 들지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



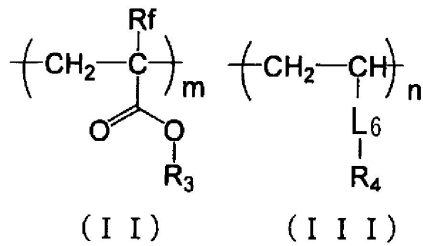


[0588]



[0589]

[0590] 수지(D)는 하기 일반식(II)으로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 갖는 수지인 것이 바람직하다.



[0591]

[0592] 일반식(II) 및 (III)에 있어서,

[0593] Rf는 불소원자 또는 적어도 1개의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기를 나타낸다.

[0594] R<sub>3</sub>은 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기 또는 시클로알케닐기 또는 이들 중 2개 이상이 결합해서 형성하는 기를 나타낸다.

[0595] R<sub>4</sub>는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 트리알킬실릴기 또는 환상 실록산 구조를 갖는 기, 또는 이들 중 2개 이상이 결합해서 형성하는 기를 나타낸다.

[0596] R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 트리알킬실릴기는 관능기를 도입할 수 있지만, 액 침액 추종성의 관점에서 극성기를 갖지 않은 관능기인 편이 바람직하고, 무치환인 것이 보다 바람직하다.

[0597] L<sub>6</sub>은 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0598] 0 < m < 100.

[0599] 0 < n < 100.

[0600] 일반식(II)에 있어서의 Rf는 일반식(Ia)에 있어서의 Rf와 동일한 의미이다.

[0601] R<sub>3</sub>의 알킬기는 탄소수 3~20개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다.

[0602] 시클로알킬기는 탄소수 3~20개의 시클로알킬기가 바람직하다.

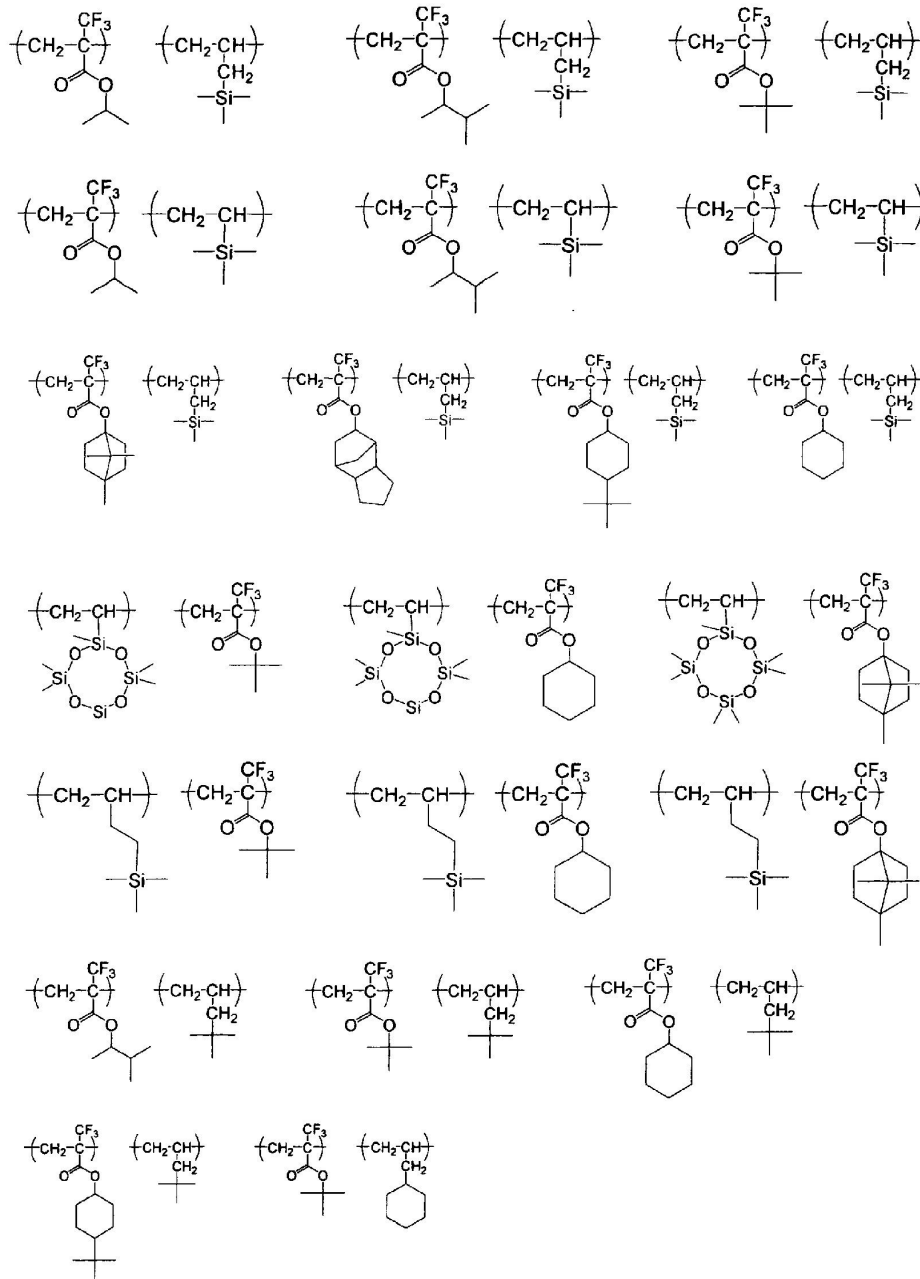
[0603] 알케닐기는 탄소수 3~20개의 알케닐기가 바람직하다.

[0604] 시클로알케닐기는 탄소수 3~20개의 시클로알케닐기가 바람직하다.

[0605] L<sub>6</sub>은 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 에테르기가 바람직하다.

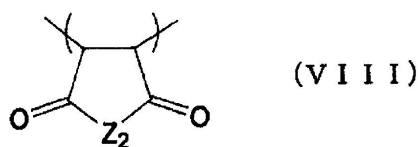
[0606] m=30~70, n=30~70인 것이 바람직하고, m=40~60, n=40~60인 것이 보다 바람직하다.

[0607] 이하, 일반식(II)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 갖는 수지(D)의 구체예를 들지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0608]

[0609] 수지(D)는 하기 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위를 가져도 좋다.



[0610]

[0611] 일반식(VIII)에 있어서,

[0612] Z<sub>2</sub>는 -O- 또는 -N(R<sub>41</sub>)-을 나타낸다. R<sub>41</sub>은 수소원자, 알킬기, 또는 -OSO<sub>2</sub>-R<sub>42</sub>를 나타낸다. R<sub>42</sub>는 알킬기, 시클로알킬기 또는 캄포 잔기를 나타낸다. R<sub>41</sub> 및 R<sub>42</sub>의 알킬기는 할로겐 원자(바람직하게는 불소원자) 등으로 치환되어 있어도 좋다.

[0613] 수지(D)는 상온(25℃)에 있어서 고체인 것이 바람직하다. 또한, 유리전이온도(Tg)는 50~200℃인 것이 바람직하고, 80~160℃가 보다 바람직하다.

- [0614] 25℃에서 고체라는 것은 용점이 25℃ 이상인 것을 말한다.
- [0615] 유리전이온도(Tg)는 주사 칼로리미터(Differential Scanning Calorimeter)에 의해 측정할 수 있고, 예를 들면 시료를 일단 승온 냉각한 후, 다시 5℃/분으로 승온시켰을 때의 비용적이 변화된 값을 해석함으로써 측정할 수 있다.
- [0616] 수지(D)는 (x) 알칼리 가용성기, (y) 알칼리(알칼리 현상액)의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 기 및 (z) 산의 작용에 의해 분해되어 현상액에 대한 용해도가 증대하는 기를 갖고 있어도 좋다.
- [0617] 수지(D) 중의 알칼리 가용성기 또는 산이나 알칼리의 작용에 의해 현상액에 대한 용해도가 증대하는 기를 갖는 반복단위의 총량은 바람직하게는 수지(D)를 구성하는 전 반복단위에 대하여 50몰% 이하, 보다 바람직하게는 0~35몰%, 더욱 바람직하게는 0~20몰%이다.
- [0618] 또한, 수지(D)는 일반적으로 레지스트에서 사용되는 계면활성제와는 달리 이온 결합이나 (폴리(옥시알킬렌))기의 등의 친수기를 갖지 않는다.
- [0619] (x) 알칼리 가용성기로서는, 예를 들면 페놀성 히드록실기, 카르복실산기, 불소화 알콜기, 술폰산기, 술폰아미드기, 술폰닐이미드기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬술폰닐)메틸렌기, 비스(알킬술폰닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기, 트리스(알킬술폰닐)메틸렌기를 갖는 기 등을 들 수 있다.
- [0620] (y) 알칼리(알칼리 현상액)의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 기로서는, 예를 들면 락톤기, 에스테르기, 술폰아미드기, 산무수물, 산이미드기 등을 들 수 있다.
- [0621] (z) 산의 작용에 의해 분해되어 현상액에 대한 용해도가 증대하는 기로서는 산분해성 수지(A)에 있어서의 산분해성 기와 동일한 기를 들 수 있다.
- [0622] 수지(D)가 규소원자를 가질 경우, 규소원자의 함유량은 수지(D)의 분자량에 대하여 2~50질량%인 것이 바람직하고, 2~30질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 규소원자를 포함하는 반복단위가 수지(D) 중 10~100질량%인 것이 바람직하고, 20~100질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0623] 수지(D)가 불소원자를 가질 경우, 불소원자의 함유량은 수지(D)의 분자량에 대하여 5~80질량%인 것이 바람직하고, 10~80질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 불소원자를 포함하는 반복단위는 수지(D) 중 10~100질량%인 것이 바람직하고, 30~100질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0624] 수지(D)의 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1,000~100,000이고, 보다 바람직하게는 1,000~50,000, 더욱 바람직하게는 2,000~15,000, 특히 바람직하게는 3,000~15,000이다.
- [0625] 수지(D)는 잔존 모노머량이 0~10질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~5질량%, 0~1질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 해상도, 레지스트 형상, 레지스트 패턴의 측벽, 러프니스 등의 점으로부터 분자량 분포(Mw/Mn, 분산도라고도 함)는 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3, 더욱 바람직하게는 1~1.5의 범위이다.
- [0626] 레지스트 조성물 중의 수지(D)의 첨가량은 레지스트 조성물의 전 고형분을 기준으로 하여 0.1~20질량%인 것이 바람직하고, 0.1~10질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 0.1~5질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~3.0질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.3~2.0질량%이다.
- [0627] 수지(D)는 산분해성 수지(A)와 마찬가지로 금속 등의 불순물이 적은 것은 당연하고, 잔류 단량체나 올리고머 성분이 기정치 이하, 예를 들면 HPLC에 의해 0.1질량% 등인 것이 바람직하고, 이것에 의해 레지스트로서의 감도, 해상도, 프로세스 안정성, 패턴 형상 등을 더욱 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 액 중 이물이나 감도 등의 경시 변화가 없는 레지스트가 얻어진다.
- [0628] 수지(D)는 각종 시판품을 이용할 수도 있고, 통상의 방법에 따라서(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다. 예를 들면, 일반적 합성방법으로서는 모노머종 및 개시제를 용제에 용해시켜 가열함으로써 중합을 행하는 일괄 중합법, 가열 용제에 모노머종과 개시제의 용액을 1~10시간에 걸쳐서 적하해서 가하는 적하 중합법 등을 들 수 있고, 적하 중합법이 바람직하다. 반응 용매로서는, 예를 들면 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필에테르 등의 에테르류나 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤류, 아세트산 에틸과 같은 에스테르 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드 용제, 또한 후술하는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 시클로헥사논과 같은 본 발명의 조성물을 용해하는 용매를 들 수 있다.

보다 바람직하게는 본 발명의 레지스트 조성물에 사용되는 용제와 동일한 용제를 사용해서 중합하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 보존시의 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

[0629] 중합 반응은 질소나 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하에서 행해지는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 시판의 라디칼 개시제(아조계 개시제, 과옥시드 등)를 사용해서 중합을 개시한다. 라디칼 개시제로서는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스테르기, 시아노기, 카르복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 바람직한 개시제로서는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 필요에 따라서 연쇄이동제를 사용할 수도 있다. 반응 농도는 통상 5~50질량%이며, 바람직하게는 20~50질량%, 보다 바람직하게는 30~50질량%이다. 반응 온도는 통상 10℃~150℃이며, 바람직하게는 30℃~120℃, 더욱 바람직하게는 60~100℃이다.

[0630] 반응 종료 후 실온까지 방냉하고 정제한다. 정제는 수세나 적절한 용매를 조합함으로써 잔류 단량체나 올리고머 성분을 제거하는 액액 추출법, 특정 분자량 이하의 것만을 추출 제거하는 한외 여과 등의 용액 상태에서의 정제 방법이나, 수지용액을 빈용매에 적하하여 수지를 빈용매 중에 응고시킴으로써 잔류 단량체 등을 제거하는 재침전법이나 여과수집한 수지 슬러리를 빈용매로 세정하는 등의 고체 상태에서의 정제방법 등의 통상의 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매(빈용매)를 상기 반응용액의 10배 이하의 체적량, 바람직하게는 10~5배의 체적량으로 접촉시킴으로써 수지를 고체로서 석출시킨다.

[0631] 폴리머 용액으로부터의 침전 또는 재침전 조작 시에 사용하는 용매(침전 또는 재침전 용매)로서는 상기 폴리머의 빈용매이면 좋고, 폴리머의 종류에 따라서, 예를 들면 탄화수소(펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 지방족 탄화수소; 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환식 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소), 할로젠화 탄화수소(염화 메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로젠화 지방족 탄화수소; 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로젠화 방향족 탄화수소 등), 니트로 화합물(니트로메탄, 니트로에탄 등), 니트릴(아세토니트릴, 벤조니트릴 등), 에테르(디에틸에테르, 디소프로필에테르, 디메톡시에탄 등의 쉐상 에테르; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 환상 에테르), 케톤(아세톤, 메틸에틸케톤, 디소부틸케톤 등), 에스테르(아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등), 카보네이트(디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등), 알콜(메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알콜, 부탄올 등), 카르복실산(아세트산 등), 물, 이들 용매를 포함하는 혼합 용매 등의 중에서 적당히 선택해서 사용할 수 있다. 이들 중에서도 침전 또는 재침전 용매로서 적어도 알콜(특히, 메탄올 등) 또는 물을 포함하는 용매가 바람직하다. 이러한 적어도 탄화수소를 포함하는 용매에 있어서 알콜(특히, 메탄올 등)과 다른 용매(예를 들면, 아세트산 에틸 등의 에스테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류 등)의 비율은 예를 들면 전자/후자(체적비; 25℃)=10/90~99/1, 바람직하게는 전자/후자(체적비; 25℃)=30/70~98/2, 더욱 바람직하게는 전자/후자(체적비; 25℃)=50/50~97/3 정도이다.

[0632] 침전 또는 재침전 용매의 사용량은 효율이나 수율 등을 고려해서 적당히 선택할 수 있지만, 일반적으로는 폴리머 용액 100질량부에 대하여 100~10000질량부, 바람직하게는 200~2000질량부, 더욱 바람직하게는 300~1000질량부이다.

[0633] 폴리머 용액을 침전 또는 재침전 용매(빈용매) 중에 공급할 때의 노즐의 구경은 바람직하게는 4mmφ 이하(예를 들면 0.2~4mmφ)이다. 또한, 폴리머 용액의 빈용매 중으로의 공급 속도(적하 속도)는 선속도로서, 예를 들면 0.1~10m/초, 바람직하게는 0.3~5m/초 정도이다.

[0634] 침전 또는 재침전 조작은 교반 하에서 행하는 것이 바람직하다. 교반에 사용하는 교반날개로서, 예를 들면 디스크 터빈, 팬 터빈(패들을 포함함), 곡면날개 터빈, 페더링 터빈(feathering turbine), 파우들러형, 불 마진(bull margin)형, 앵글드 베인 팬 터빈(angled vane fan turbine), 프로펠라, 다단형, 앵커형(또는 말굽형), 게이트형, 2중 리본, 스크류 등을 사용할 수 있다. 교반은 폴리머 용액의 공급종료 후에도 10분 이상, 특히 20분 이상 더 행하는 것이 바람직하다. 교반 시간이 적을 경우에는 폴리머 입자 중의 모노머 함유량을 충분히 저감시킬 수 없는 경우가 생긴다. 또한, 교반 날개 대신에 라인 믹서를 사용해서 폴리머 용액과 빈용매를 혼합 교반할 수도 있다.

[0635] 침전 또는 재침전할 때의 온도로서는 효율이나 조작성을 고려해서 적당히 선택할 수 있지만, 통상 0~50℃ 정도, 바람직하게는 실온 부근(예를 들면 20~35℃ 정도)이다. 침전 또는 재침전 조작은 교반조 등의 관용의 혼합 용기를 사용하여 배치식, 연속식 등의 공지의 방법에 의해 행할 수 있다.

[0636] 침전 또는 재침전한 입자상 폴리머는 통상 여과, 원심분리 등의 관용의 고액분리를 행하고, 건조하여 사용에 제공된다. 여과는 내용제성 여재를 사용하고, 바람직하게는 가압 하에서 행해진다. 건조는 상압 또는 감압 하(바

람직하게는 감압 하), 30~100℃ 정도, 바람직하게는 30~50℃ 정도의 온도에서 행해진다.

[0637] 또한, 일단 수지를 석출시켜서 분리한 후에 다시 용매에 용해시키고, 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매와 접촉시켜도 좋다.

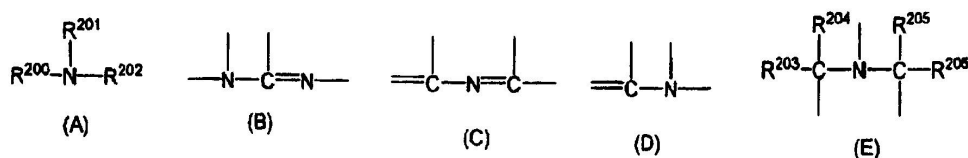
[0638] 즉, 상기 라디칼 중합반응 종료 후, 상기 폴리머가 난용 또는 불용인 용매를 접촉시켜서 수지를 석출시키고(공정 a), 수지를 용액으로 분리하고(공정 b), 다시 용매에 용해시켜 수지 용액 A를 조제하고(공정 c), 그 후 상기 수지 용액 A에 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매를 수지 용액 A의 10배 미만의 체적량(바람직하게는 5배 이하의 체적량)으로 접촉시킴으로써 수지 고체를 석출시키고(공정 d), 석출된 수지를 분리하는(공정 e) 것을 포함하는 방법이어도 좋다.

[0639] 수지 용액 A의 조제 시에 사용하는 용매는 중합반응 시에 모노머를 용해시키는 용매와 동일한 용매를 사용할 수 있고, 중합반응 시에 사용한 용매와 같거나 달라도 좋다.

[0640] (E) 염기성 화합물

[0641] 본 발명의 레지스트 조성물은 노광으로부터 가열까지의 경시에 따른 성능변화를 저감하기 위해서 (E) 염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0642] 염기성 화합물로서는 바람직하게는 하기 식(A)~(E)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.



[0643]

[0644] 일반식(A)~(E) 중,

[0645]  $R^{200}$ ,  $R^{201}$  및  $R^{202}$ 는 같거나 달라도 좋고, 수소원자, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20개), 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20개), 또는 아릴기(탄소수 6~20개)를 나타내고, 여기서  $R^{201}$ 과  $R^{202}$ 는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0646] 상기 알킬기에 대해서 치환기를 갖는 알킬기로서는 탄소수 1~20개의 아미노알킬기, 탄소수 1~20개의 히드록시알킬기 또는 탄소수 1~20개의 시아노알킬기가 바람직하다.

[0647]  $R^{203}$ ,  $R^{204}$ ,  $R^{205}$  및  $R^{206}$ 은 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20개의 알킬기를 나타낸다.

[0648] 이들 일반식(A)~(E) 중의 알킬기는 무치환인 것이 보다 바람직하다.

[0649] 바람직한 화합물로서 구아니딘, 아미노피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 피페라진, 아미노모르폴린, 아미노알킬모르폴린, 피페리딘 등을 들 수 있고, 더욱 바람직한 화합물로서 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄히드록시드 구조, 오늄카르복실레이트 구조, 트리알킬아민 구조, 아닐린 구조 또는 피리딘 구조를 갖는 화합물, 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체, 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체 등을 들 수 있다.

[0650] 이미다졸 구조를 갖는 화합물로서는 이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 벤즈이미다졸 등을 들 수 있다. 디아자비시클로 구조를 갖는 화합물로서는 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데카-7-엔 등을 들 수 있다. 오늄히드록시드 구조를 갖는 화합물로서는 트리알킬술포늄히드록시드, 페나실술포늄히드록시드, 2-옥소알킬기를 갖는 술포늄히드록시드, 구체적으로는 트리페닐술포늄히드록시드, 트리스(*t*-부틸페닐)술포늄히드록시드, 비스(*t*-부틸페닐)요오도늄히드록시드, 페나실티오펜늄히드록시드, 2-옥소프로필티오펜늄히드록시드 등을 들 수 있다. 오늄카르복실레이트 구조를 갖는 화합물로서는 오늄히드록시드 구조를 갖는 화합물의 음이온부가 카르복실레이트로 된 것이며, 예를 들면 아세테이트, 아다만탄-1-카르복실레이트, 퍼플루오로알킬카르복실레이트 등을 들 수 있다. 트리알킬아민 구조를 갖는 화합물로서는 트리(*n*-부틸)아민, 트리(*n*-옥틸)아민 등을 들 수 있다. 아닐린 화합물로서는 2,6-다이소프로필아닐린, *N,N*-디메틸아닐린, *N,N*-디부틸아닐린, *N,N*-디헥실아닐린 등을 들 수 있다. 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체로서는 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리스(메톡시에톡시에틸)아민 등을 들 수 있다. 히



드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체로서는 N,N-비스(히드록시에틸)아닐린 등을 들 수 있다.

- [0651] 이들 염기성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용된다.
- [0652] 염기성 화합물의 사용량은 레지스트 조성물의 고형분을 기준으로 하여 통상 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.
- [0653] 산발생제와 염기성 화합물의 조성물 중의 사용 비율은 산발생제/염기성 화합물(몰비)=2.5~300인 것이 바람직하다. 즉, 감도, 해상도의 점으로부터 몰비가 2.5 이상이 바람직하고, 노광 후 가열 처리까지의 경시에서의 레지스트 패턴의 비후화에 의한 해상도의 저하 억제에 점으로부터 300 이하가 바람직하다. 산발생제/염기성 화합물(몰비)은 보다 바람직하게는 5.0~200, 더욱 바람직하게는 7.0~150이다.
- [0654] (F) 계면활성제
- [0655] 본 발명의 레지스트 조성물은 (F) 계면활성제를 더 함유하는 것이 바람직하고, 불소계 및/또는 규소계 계면활성제(불소계 계면활성제, 규소계 계면활성제, 불소원자와 규소원자의 양쪽을 갖는 계면활성제) 중 어느 하나 또는 2종 이상을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0656] 본 발명의 레지스트 조성물이 (F) 계면활성제를 함유함으로써 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 노광 광원의 사용시에 감도 및 해상도가 양호하고, 밀착성 및 현상 결합이 적은 레지스트 패턴을 부여하는 것이 가능해 진다.
- [0657] 불소계 및/또는 규소계 계면활성제로서는, 예를 들면 일본 특허공개 소62-36663호 공보, 일본 특허공개 소61-226746호 공보, 일본 특허공개 소61-226745호 공보, 일본 특허공개 소62-170950호 공보, 일본 특허공개 소63-34540호 공보, 일본 특허공개 평7-230165호 공보, 일본 특허공개 평8-62834호 공보, 일본 특허공개 평9-54432호 공보, 일본 특허공개 평9-5988호 공보, 일본 특허공개 2002-277862호 공보, 미국 특허 제5405720호 명세서, 동 5360692호 명세서, 동 5529881호 명세서, 동 5296330호 명세서, 동 5436098호 명세서, 동 5576143호 명세서, 동 5294511호 명세서, 동 5824451호 명세서에 기재된 계면활성제를 들 수 있고, 하기 시판의 계면활성제를 그대로 사용할 수도 있다.
- [0658] 사용할 수 있는 시판의 계면활성제로서, 예를 들면 Eftop EF301, EF303, (Shin-Akita Kasei K.K. 제품), Florad FC430, 431, 4430(Sumitomo 3M Inc. 제품), Megaface F171, F173, F176, F189, F113, F110, F177, F120, R08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품), Surflon S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(Asahi Glass Co., Ltd. 제품), Troysol S-366(Troy Chemical 제품), GF-300, GF-150(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. 제품), Surflon S-393(Seimi Chemical Co., Ltd. 제품), Eftop EF121, EF122A, EF122B, RF122C, EF125M, EF135M, EF351, 352, EF801, EF802, EF601(JEMCO Inc. 제), PF636, PF656, PF6320, PF6520(OMNOVA 제품), FTX-204D, 208G, 218G, 230G, 204D, 208D, 212D, 218, 222D(NEOS Co., Ltd. 제품) 등의 불소계 계면활성제 또는 규소계 계면활성제를 들 수 있다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)도 규소계 계면활성제로서 사용할 수 있다.
- [0659] 또한, 계면활성제로서는 상기에 나타난 바와 같은 공지의 것 이외에 텔로머화법("텔로머법"이라고도 함) 또는 올리고머화법("올리고머법"이라고도 함)에 의해 제조된 플루오로지방족 화합물로부터 유도된 플루오로지방족기를 갖는 중합체를 사용한 계면활성제를 사용할 수 있다. 플루오로지방족 화합물은 일본 특허공개 2002-90991호 공보에 기재된 방법에 의해 합성될 수 있다.
- [0660] 플루오로지방족기를 갖는 중합체로서는 플루오로지방족기를 갖는 모노머와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트 및/또는 (폴리(옥시알킬렌))메타크릴레이트의 공중합체가 바람직하고, 불규칙하게 분포되어 있는 것이어도 좋고 또는 블록 공중합되어 있어도 좋다. 또한, 폴리(옥시알킬렌)기로서는 폴리(옥시에틸렌)기, 폴리(옥시프로필렌)기, 폴리(옥시부틸렌)기 등을 들 수 있고, 또한 폴리(옥시에틸렌과 옥시프로필렌과 옥시에틸렌의 블록 연결체)나 폴리(옥시에틸렌과 옥시프로필렌의 블록 연결체) 등 동일 쇠 내에 다른 쇠길이의 알킬렌을 갖는 유닛이어도 좋다. 또한, 플루오로지방족기를 갖는 모노머와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체는 2원 공중합체 뿐만 아니라, 다른 2종 이상의 플루오로지방족기를 갖는 모노머나 다른 2종 이상의 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트) 등을 동시에 공중합한 3원계 이상의 공중합체이어도 좋다.
- [0661] 예를 들면, 시판의 계면활성제로서 Megaface F178, F-470, F-473, F-475, F-476, F-472(Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품)을 들 수 있다. 또한, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시에틸렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시프로필렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와

트)의 공중합체 등을 들 수 있다.

- [0662] 또한, 본 발명에서는 불소계 및/또는 규소계 계면활성제 이외의 다른 계면활성제를 사용할 수도 있다. 구체적으로는 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0663] 이들 계면활성제는 단독으로 사용해도 좋고, 또한 수개를 조합하여 사용해도 좋다.
- [0664] (F) 계면활성제의 사용량은 레지스트 조성물 전량(용제를 제외함)에 대하여 바람직하게는 0.01~10질량%, 보다 바람직하게는 0.1~5질량%이다.
- [0665] (G) 카르복실산 오늄염
- [0666] 본 발명에 있어서의 레지스트 조성물은 (G) 카르복실산 오늄염을 함유해도 좋다. 카르복실산 오늄염으로서는 카르복실산 술포늄염, 카르복실산 요오드늄염, 카르복실산 암모늄염 등을 들 수 있다. 특히, (G) 카르복실산 오늄염으로서는 요오드늄염, 술포늄염이 바람직하다. 또한, 본 발명의 (H) 카르복실산 오늄염의 카르복실레이트 잔기가 방향족기, 탄소-탄소 2중 결합을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 음이온부로서는 탄소수 1~30개의 직쇄상, 분기상, 단환 또는 다환 환상 알킬카르복실산 음이온이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 이들 알킬기의 일부 또는 모두가 불소 치환된 카르복실산의 음이온이 바람직하다. 알킬쇄 중에 산소원자를 포함하고 있어도 좋다. 이것에 의해 220nm 이하의 광에 대한 투명성이 확보되어 감도, 해상력이 향상되고, 소밀의존성, 노광 마진이 개량된다.
- [0667] 불소 치환된 카르복실산의 음이온으로서는 플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, 펜타플루오로프로피온산, 헵타플루오로부티르산, 노나플루오로펜탄산, 퍼플루오로도데칸산, 퍼플루오로트리데칸산, 퍼플루오로시클로헥산카르복실산, 2,2-비스트리플루오로메틸프로피온산의 음이온 등을 들 수 있다.
- [0668] 이들 (G) 카르복실산 오늄염은 술포늄히드록시드, 요오드늄히드록시드, 암모늄히드록시드와 카르복실산을 적당한 용제 중에서 산화은과 반응시킴으로써 합성할 수 있다.
- [0669] (G) 카르복실산 오늄염의 조성물 중의 함량은 조성물의 전 고형분에 대하여 일반적으로는 0.1~20질량%, 바람직하게는 0.5~10질량%, 더욱 바람직하게는 1~7질량%이다.
- [0670] (H) 기타 첨가제
- [0671] 본 발명의 레지스트 조성물에는 필요에 따라서 염료, 가열에 의해 산을 발생하는 화합물, 가소제, 광증감제, 광 흡수제, 알칼리 가용성 수지, 용해 저지제 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 카르복실기를 갖는 지환식 또는 지방족 화합물) 등을 더 함유시킬 수 있다.
- [0672] 가열에 의해 산을 발생하는 화합물로서는 이 분야에 있어서 공지된 각종의 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 술포늄염형 화합물, 아닐리늄염형 화합물, 피리디늄염형 화합물, 포스포늄염형 화합물, 요오드늄염형 화합물 등의 공지의 화합물을 들 수 있다. 이들 오늄염형 화합물의 카운터 음이온으로서는  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , 툴루엔술포네이트, 트리플레이트 등을 들 수 있다.
- [0673] 산을 발생하는 온도로서는 바람직하게는 200℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 170℃ 이하이다.
- [0674] 상기 분자량 1000 이하의 페놀 화합물은, 예를 들면 일본 특허공개 평4-122938호, 일본 특허공개 평2-28531호, 미국 특허 제 4,916,210, 유럽 특허 제219294호 등에 기재된 방법을 참고로 해서 당업자에 있어서 용이하게 합성될 수 있다.
- [0675] 카르복실기를 갖는 지환식 또는 지방족 화합물의 구체예로서는 콜산, 테옥시콜산, 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카르복실산 유도체, 아다만탄카르복실산 유도체, 아다만탄 디카르복실산, 시클로헥산 카르복실산, 시클로헥산 디카르복실산 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

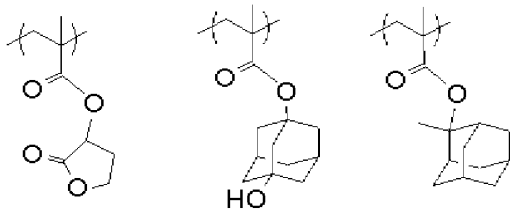
[0676] 실시예

[0677] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0678] 합성에 1(수지(A1)의 합성)

[0679] 질소기류 하, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르의 6/4(질량비)의 혼합 용제 20g을 3구 플라스크로 넣고, 이것을 80℃로 가열했다(용제 1).  $\gamma$ -부티로락톤 메타크릴레이트, 히드록시아다만탄 메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트를 몰비 40/30/30의 비율로 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르의 6/4(질량비)의 혼합 용제에 용해하여 22질량%의 모노머 용액(200g)을 조제했다. 또한, 개시제 V-601(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품)을 모노머에 대하여 8몰%를 가하여 용해시킨 용액을 상기 용제 1에 대하여 6시간에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후 80℃에서 2시간 더 반응시켰다. 반응액을 방냉 후 헥산 1800ml/아세트산 에틸 200ml에 투입하고, 석출된 분체를 여과수집, 건조하자 수지(A1)가 37g 얻어졌다. 얻어진 수지(A1)의 중량 평균 분자량은 9500, 분산도( $M_w/M_n$ )는 1.80이었다.

(수지 A1)  $M_w=9500$ ,  $M_w/M_n=1.80$   
 몰 조성비 40/30/30



[0680]

[0681] 레지스트 조성물(A1)의 조제:

[0682] 하기에 나타내는 성분을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트/프로필렌글리콜 모노메틸에테르(60:40)의 혼합 용제에 용해시켜 얻어진 고형분 농도 5.8질량%의 용액을 포어 사이즈 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 레지스트 조성물(A1)을 조제했다.

[0683] (수지 A1) 1.83g

[0684] 트리페닐술포늄 노나플레이트 69.6mg

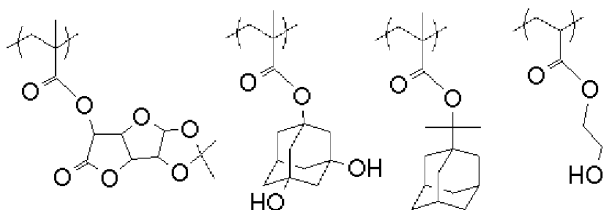
[0685] 2,6-디이소프로필아닐린(염기성 화합물) 8.7mg

[0686] PF6320(OMNOVA 제품, 불소계 계면활성제) 1.7mg

[0687] 레지스트 조성물(A2)의 조제:

[0688] 수지(A1) 대신에 하기 수지(A2)를 조합하여 레지스트 조성물(A2)을 조제했다.

(수지 A2)  $M_w=8000$ ,  $M_w/M_n=1.65$   
 몰 조성비 40/20/30/10

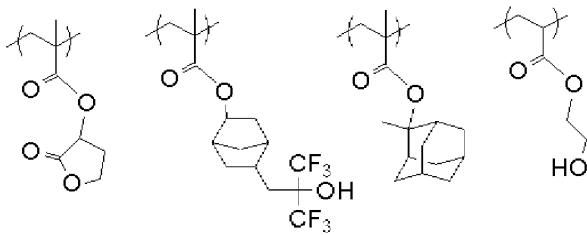


[0689]

[0690] 레지스트 조성물(A3)의 조제:

[0691] 수지(A1) 대신에 하기 수지(A3)를 조합하여 레지스트 조성물(A3)을 조제했다.

(수지 3)  $M_w=7500$ ,  $M_w/M_n=1.80$   
물 조성비 35/20/40/5



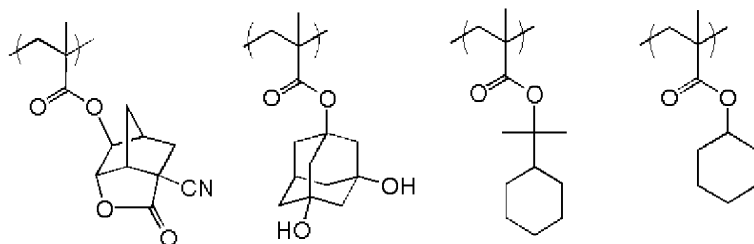
[0692]

[0693] 레지스트 조성물(A4)의 조제:

[0694] 하기에 나타내는 성분을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트/프로필렌글리콜 모노메틸에테르(60:40)의 혼합 용제에 용해시켜 얻어진 고형분 농도 4.0질량%의 용액을 포어 사이즈  $0.05\mu m$ 의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 레지스트 조성물(A4)을 조제했다.

[0695] 레지스트 조성물(A4) 중의 성분량:

[0696]	(수지 A4)	1.03g
[0697]	(수지 D1)	5.5mg
[0698]	(광산발생제: MP1)	94.0mg
[0699]	(염기성 화합물: MQ1)	12.5mg
[0700]	PF6320(OMNOVA 제품, 불소계 계면활성제)	3.0mg
[0701]	(수지 A4)	
[0702]	$M_w=10000$ , $M_w/M_n=1.55$	
[0703]	물 조성비 40/10/40/10	

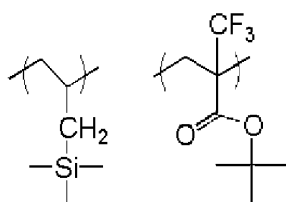


[0704]

[0705] (수지 D1)

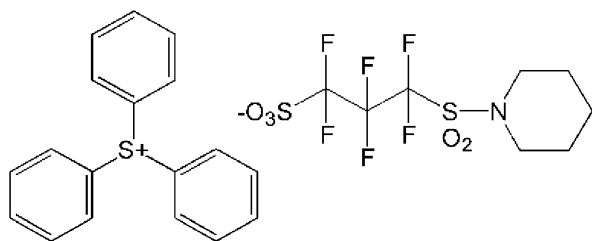
[0706]  $M_w=6000$ ,  $M_w/M_n=1.35$

[0707] 물 조성비 50/50



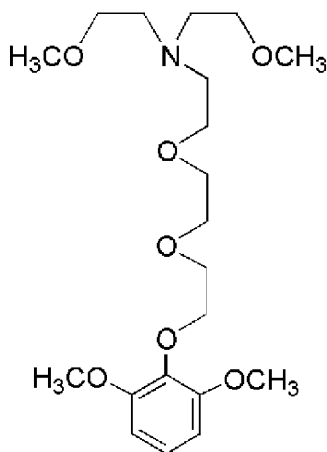
[0708]

[0709] (광산발생제: MP1)



[0710]

[0711] (염기성 화합물: MQ1)



[0712]

[0713] 레지스트 조성물(A5)의 조제:

[0714] 하기에 나타내는 성분을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트/프로필렌글리콜 모노메틸에테르(80:20)의 혼합 용제에 용해시켜 얻어진 고형분 농도 4.0질량%의 용액을 포어 사이즈 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 레지스트 조성물(A5)을 조제했다.

[0715] 레지스트 조성물(A5) 중의 성분량:

[0716] (수지 A5) 1.03g

[0717] (수지 D2) 10.5mg

[0718] (광산발생제: MP2) 105.0mg

[0719] (염기성 화합물: MQ2) 9.7mg

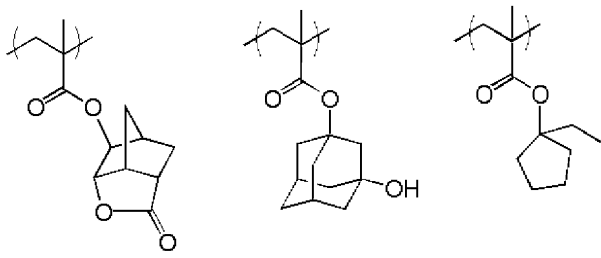
[0720] Megaface F176 1.5mg

[0721] (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품, 불소계 계면활성제)

[0722] (수지 A5)

[0723] Mw=8000, Mw/Mn=1.45

[0724] 물 조성비 40/10/50

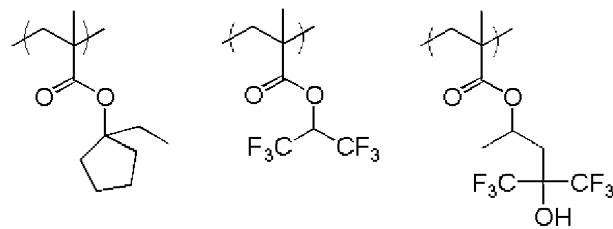


[0725]

[0726] (수지 D2)

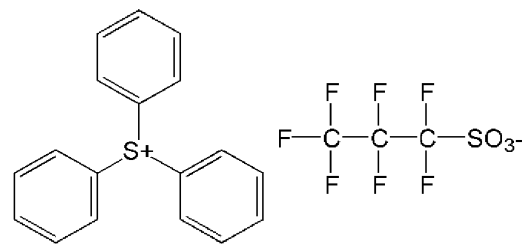
[0727] Mw=6000, Mw/Mn=1.35

[0728] 물 조성비 30/60/10



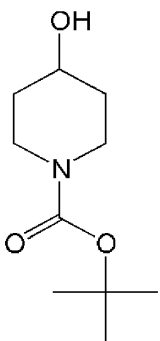
[0729]

[0730] (광산발생제: MP2)



[0731]

[0732] (염기성 화합물: MQ2)



[0733]

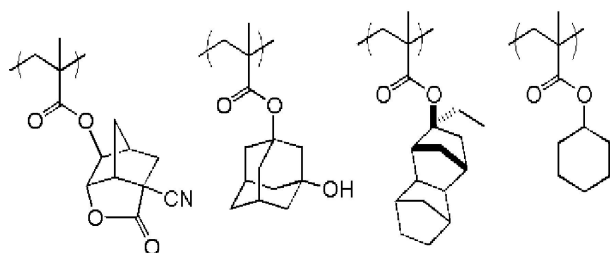
[0734] 레지스트 조성물(A6)의 조제:

[0735] 하기에 나타내는 성분을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트/프로필렌글리콜 모노메틸에테르(80:20)의 혼합 용제에 용해시켜 얻어진 고형분 농도 3.5질량%의 용액을 포어 사이즈 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 레지스트 조성물(A6)을 조제했다.

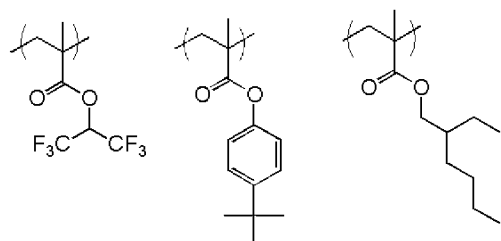
[0736] 레지스트 조성물(A6) 중의 성분량:



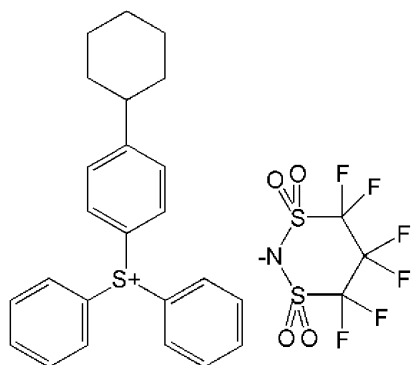
- [0737] (수지 A6) 1.03g
- [0738] (수지 D3) 10.5mg
- [0739] (광산발생제: MP3) 8.0mg
- [0740] (염기성 화합물: MQ3) 7.7mg
- [0741] Megaface R08 1.5mg
- [0742] (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품, 불소 및 규소계 계면활성제)
- [0743] (수지 A6)
- [0744] Mw=12000, Mw/Mn=1.72
- [0745] 물 조성비 40/7/40/13



- [0746]
- [0747] (수지 D3)
- [0748] Mw=4500, Mw/Mn=1.45
- [0749] 물 조성비 50/40/10

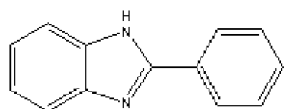


- [0750]
- [0751] (광산발생제: MP3)



- [0752]

[0753] (염기성 화합물: MQ3)



[0754]

[0755] 가교층 형성 재료(B1)의 조제:

[0756] 하기에 나타내는 성분을 순수 190g에 용해시켜 얻어진 용액을 포어 사이즈 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 수용성의 가교층 형성 재료(B1)를 조제했다.

[0757] (성분)

[0758] 폴리비닐아세탈 수지 S-LEC KW3(Sekisui Chemical Co., Ltd. 제품) 8g

[0759] (N-메톡시메틸)메톡시에틸렌 우레아 2g

[0760] Megaface R-08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품, 계면활성제) 0.001g

[0761] 가교층 형성 재료(B2)의 조제:

[0762] 하기에 나타내는 성분을 순수 182g에 용해시켜 얻어진 용액을 포어 사이즈 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 수용성의 가교층 형성 재료(B2)를 조제했다.

[0763] (성분)

[0764] 폴리비닐아세탈 수지 S-LEC KW3(Sekisui Chemical Co., Ltd. 제품) 16g

[0765] 테트라메톡시메틸글리콜우릴 2g

[0766] Megaface R-08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품, 계면활성제) 0.001g

[0767] 가교층 형성 재료(B3)의 조제:

[0768] 하기에 나타내는 성분을 순수 190g에 용해시켜 얻어진 용액을 포어 사이즈 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 수용성의 가교층 형성 재료(B3)를 조제했다.

[0769] (성분)

[0770] 폴리비닐알콜 수지 8g

[0771] (N-메톡시메틸)메톡시에틸렌 우레아 2g

[0772] Megaface R-08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품, 계면활성제) 0.001g

[0773] 가교층 형성 재료(B4)의 조제:

[0774] 하기에 나타내는 성분을 3-메틸-1-부탄올/이소프로판올의 중량비 90/10의 혼합 용제 190g에 용해시켜 얻어진 용액을 포어 사이즈 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 비수용성의 가교층 형성 재료(B4)를 조제했다.

[0775] (성분)

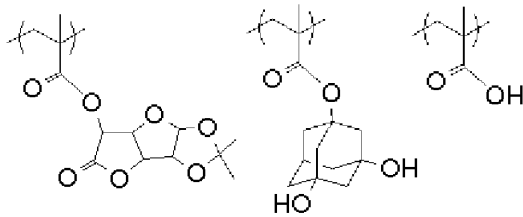
[0776] 수지(A4) 8g

[0777] (N-메톡시메틸)메톡시에틸렌 우레아 2g

[0778] PF6320(OMNOVA 제품 불소계, 불소계 계면활성제) 0.001g

[0779] 여기에서, 수지(A4)는 상기 수지(A1)와 동일한 방법을 사용해서 합성했다.

(수지A4)  $M_w=7100$ ,  $M_w/M_n=1.80$   
 물 조성비 40/20/40



[0780]

[0781] 가교층 형성 재료(B5)의 조제:

[0782] 하기에 나타내는 성분을 1-부탄올 190g에 용해시켜 얻어진 용액을 포어 사이즈  $0.05\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 가교층 형성 재료(B5)를 조제했다.

[0783] (성분)

[0784] 폴리-p-히드록시스티렌 수지 VP8000(Nippon Soda Co., Ltd. 제품) 5.5g,

[0785] CYMEL 300 3g

[0786] (Kyoisha Chemical Co., Ltd. 제품, 헥사메톡시메틸멜라민 수지)

[0787] 가교층 형성 재료(B6)의 조제:

[0788] 하기에 나타내는 성분을 순수 190g에 용해시켜 얻어진 용액을 포어 사이즈  $0.05\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 필터로 여과해서 가교층 형성 재료(B6)를 조제했다.

[0789] (성분)

[0790] 옥사졸린기 함유 수지 EPOCROS WS-500 7.5g

[0791] (Nippon Shokubai Co., Ltd. 제품)

[0792] Denacol EX-512 2g

[0793] (Nagase ChemteX Corporation 제품, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르)

[0794] (실시예 1)

[0795] (레지스트 패턴의 형성)

[0796] 규소 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)를 도포하고,  $205^\circ\text{C}$ 에서 60초간 베이킹을 행하여 78nm의 반사방지막을 형성했다. 그 위에 조제한 상기 레지스트 조성물(A2)을 회전 도포하고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 60초간 베이킹을 행하여 막두께 200nm의 레지스트막을 형성했다. 그 후, 레지스트막이 도포된 웨이퍼를 노광 마스크를 통해서 ArF 엑시머 레이저 스캐너(ASML 제품, PAS5500/1100, NA: 0.75)를 사용해서 패턴 노광하고,  $115^\circ\text{C}$ 에서 60초간 가열한 후 아세트산 부틸을 사용해서 30초간 현상(네거티브 톤 현상)하고, 1-헥산올을 사용해서 30초간 린스한 후 4000rpm의 회전수로 웨이퍼를 회전시킴으로써 스페이스 폭 100nm, 라인 폭 300nm의 트렌치 패턴을 얻었다.

[0797] (가교막의 형성)

[0798] 상기 레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼 상에 가교층 형성 재료(B1)를 1500rpm으로 회전 도포하고,  $85^\circ\text{C}$ 에서 70초간 베이킹(프리베이킹)을 행하여 가교층 형성 재료로 이루어진 막을 레지스트 패턴 상에 형성했다. 그 후,  $110^\circ\text{C}$ 에서 90초간 더 베이킹(믹싱 베이킹)을 행하여 레지스트 패턴과 가교층 형성 재료로 이루어진 막의 계면에 가교층을 형성한 후, 순수를 사용해서 60초간 현상을 행하여 비가교층을 제거하고,  $90^\circ\text{C}$ 에서 90초간 더 가열(포스트베이킹)을 행하여 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.

[0799] (실시예 2~5)

- [0800] 사용하는 레지스트 조성물과 가교층 형성 재료를 각각 표 1에 나타내는 조합으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.
- [0801] (실시예 6)
- [0802] 사용하는 레지스트 조성물과 가교층 형성 재료를 각각 표 1에 나타내는 조합으로 하고, 가교층 형성 재료로 이루어진 막의 비가교층의 현상 제거에 2.38%의 테트라메틸암모늄 수용액을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.
- [0803] 또한, 표 1에는 레지스트막을 현상해서 레지스트 패턴을 얻을 때의 현상 방식 및 현상액, 또한 가교층을 형성하기 위한 믹싱 베이킹의 온도를 나타냈다.
- [0804] (실시예 7)
- [0805] 가교막을 형성할 때의 믹싱 베이킹을 100℃에서 90초간 행한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.
- [0806] 실시예 8
- [0807] (레지스트 패턴의 형성)
- [0808] 규소 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)을 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹을 행하여 78nm의 반사방지막을 형성했다. 그 위에 조제한 상기 레지스트 조성물(A4)을 회전 도포하고, 100℃에서 60초간 베이킹을 행하여 막두께 100nm의 레지스트막을 형성했다. 그 후, 레지스트막이 도포된 웨이퍼를 액침액으로서 순수를 사용하여 ArF 엑시머 레이저 스캐너(ASML 제품, TWINSKAN XT: 1700Fi, NA: 1.2)를 사용해서 소망 패턴을 갖는 노광 마스크를 통해서 액침 노광을 행했다. 그 후, 115℃에서 60초간 가열한 후, 아세트산 부틸을 사용해서 30초간 현상(네거티브 톤 현상)하고, 1-헥산올을 사용해서 30초간 린스한 후 4000rpm의 회전수로 웨이퍼를 회전시킴으로써 잔존하는 린스액을 털어냈다. 그 후, 기판 상에 잔류하는 용제를 완전히 제거하기 위해서 90℃에서 90초간 가열하고 실온까지 냉각하여 스페이스 폭 100nm, 라인 폭 300nm의 트렌치 패턴을 얻었다.
- [0809] (가교막의 형성)
- [0810] 상기 레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼 상에 가교층 형성 재료(B5)를 1500rpm으로 회전 도포하고, 이어서 155℃에서 90초간 베이킹(믹싱 베이킹)을 행하여 레지스트 패턴과 가교층 형성 재료로 이루어진 막의 계면에 가교층을 형성한 후, 2.38%의 테트라메틸암모늄 수용액을 사용해서 60초간 현상을 행하여 비가교층을 제거하고, 90℃에서 90초간 더 가열(포스트베이킹)을 행하여 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.
- [0811] 실시예 9
- [0812] 사용하는 레지스트 조성물과 가교층 형성 재료, 가교층을 형성하기 위한 믹싱 베이킹 온도를 표 1에 나타내는 조합으로 한 것 이외에는 실시예 8과 동일한 방법으로 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.
- [0813] 실시예 10
- [0814] (레지스트 패턴의 형성)
- [0815] 규소 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹을 행하여 78nm의 반사방지막을 형성했다. 그 위에, 조제한 상기 레지스트 조성물(A5)을 회전 도포하고, 120℃에서 60초간 베이킹을 행하여 막두께 100nm의 레지스트막을 형성했다. 그 후, 레지스트막이 도포된 웨이퍼를 액침액으로서 순수를 사용하여 ArF 엑시머 레이저 스캐너(ASML 제품, TWINSKAN XT: 1700Fi, NA: 1.2)를 사용하여 소망 패턴을 갖는 노광 마스크를 통해서 액침 노광을 행했다. 그 후, 120℃에서 60초간 가열한 후, 아세트산 부틸을 사용해서 60초간 현상(네거티브 톤 현상)하고, 1-헥산올을 사용해서 30초간 린스한 후, 4000rpm의 회전수로 웨이퍼를 회전시킴으로써 잔존하는 린스액을 털어냈다. 그 후, 기판 상에 잔류하는 용제를 완전히 제거하기 위해서 90℃에서 90초간 가열하고 실온까지 냉각하여 스페이스 폭 100nm, 라인 폭 300nm의 트렌치 패턴을 얻었다.
- [0816] (가교막의 형성)

- [0817] 상기 레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼 상에 가교층 형성 재료(B5)를 1500rpm으로 회전 도포하고, 이어서 155℃에서 90초간 베이킹(믹싱 베이킹)을 행하여 레지스트 패턴과 가교층 형성 재료로 이루어진 막의 계면에 가교층을 형성한 후, 2.38%의 테트라메틸암모늄 수용액을 사용해서 60초간 현상을 행하여 비가교층을 제거하고, 90℃에서 90초간 더 가열(포스트베이킹)을 행하여 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.
- [0818] 실시예 11
- [0819] (레지스트 패턴의 형성)
- [0820] 규소 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹을 행하여 78nm의 반사방지막을 형성했다. 그 위에, 조제한 상기 레지스트 조성물(A6)을 회전 도포하고, 95℃에서 60초간 베이킹을 행하여 막두께 90nm의 레지스트막을 형성했다. 그 후, 레지스트막이 도포된 웨이퍼를 ArF 엑시머 레이저 스캐너(ASML 제품, PAS5500/1100, NA: 0.75)를 사용하여 소망 패턴을 갖는 노광 마스크를 통해서 액침 노광을 행했다. 그 후, 110℃에서 60초간 가열한 후, 아세트산 부틸을 사용해서 30초간 현상(네거티브 톤 현상)하고, 1-헥산올을 사용해서 30초간 린스한 후 4000rpm의 회전수로 웨이퍼를 회전시킴으로써 잔존하는 린스액을 털어냈다. 그 후, 기판 상에 잔류하는 용제를 완전히 제거하기 위해서 90℃에서 90초간 가열하고 실온까지 냉각하여 스페이스 폭 100nm, 라인 폭 300nm의 트렌치 패턴을 얻었다.
- [0821] (가교막의 형성)
- [0822] 상기 레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼 상에 가교층 형성 재료(B1)를 1500rpm으로 회전 도포하고, 이어서 110℃에서 90초간 베이킹(믹싱 베이킹)을 행하여 레지스트 패턴과 가교층 형성 재료로 이루어진 막의 계면에 가교층을 형성한 후, 2.38%의 테트라메틸암모늄 수용액을 사용해서 60초간 현상을 행하여 비가교층을 제거하고, 90℃에서 90초간 더 가열(포스트베이킹)을 행하여 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.
- [0823] (비교예 1)
- [0824] (레지스트 패턴의 형성)
- [0825] 규소 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹을 행하여 78nm의 반사방지막을 형성했다. 그 위에, 조제한 레지스트 조성물(A1)을 회전 도포하고, 120℃에서 60초간 베이킹을 행하여 막두께 200nm의 레지스트막을 형성했다. 그 후, 레지스트막이 도포된 웨이퍼를 실시예 1~7에서 사용한 것과는 피복률이 다른 노광 마스크를 통해서 ArF 엑시머 레이저 스캐너(ASML 제품, PAS5500/1100, NA: 0.75)를 사용해서 패턴 노광하고, 120℃에서 60초간 가열한 후 테트라메틸암모늄히드록시드의 2.38질량%의 수용액을 사용해서 30초간 현상(포지티브 톤 현상)하고, 순수를 사용해서 30초간 린스한 후 4000rpm의 회전수로 웨이퍼를 회전시킴으로써 스페이스 폭 100nm, 라인 폭 300nm의 트렌치 패턴을 얻었다.
- [0826] (가교막의 형성)
- [0827] 상기 레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼 상에 가교층 형성 재료(B1)를 1500rpm으로 회전 도포하고, 85℃에서 70초간 베이킹(프리베이킹)을 행하여 가교층 형성 재료로 이루어진 막을 레지스트 패턴 상에 형성했다. 그 후, 110℃에서 90초간 더 베이킹(믹싱 베이킹)을 행하여 제 1 레지스트 패턴과 가교층 형성 재료로 이루어진 막의 계면에 가교층을 형성한 후, 순수를 사용해서 60초간 현상을 행하여 비가교층을 제거하고, 90℃에서 90초간 더 가열(포스트베이킹)을 행하여 레지스트 패턴 상에 가교층이 형성된 축소 패턴을 얻었다.
- [0828] 패턴 치수 축소폭의 평가:
- [0829] 가교층을 형성하기 전후에서의 레지스트 패턴의 트렌치 치수(스페이스의 폭)를 측정 주사형 전자현미경(Hitachi, Ltd. 제품, S9260)을 사용해서 측정하고, 가교층을 형성하기 전의 측정치로부터 가교층을 형성한 후의 측정치의 차를 산출하여 패턴 치수 축소폭(nm)을 구했다. 이 값이 클수록 성능이 양호한 것을 의미한다.
- [0830] 노광 래티튜드의 평가:
- [0831] 가교층 형성 재료를 도포하기 전의 레지스트 패턴만이 형성된 웨이퍼를 측정 주사형 전자현미경(Hitachi, Ltd. 제품, S9260)을 사용해서 관찰하고, 스페이스 폭 100nm, 라인 폭 300nm의 트렌치 패턴의 마스크 패턴을 재현하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 스페이스 폭  $100\text{nm} \pm 10\%$ 의 선폭을 재현하는 노광량 폭을 최적 노광량 치로 나눈 값을 백분율(%)로 표시했다. 수치가 클수록 노광량 변화에 대하여 선폭 변동이 적어서 성능이 양호한 것을 의미한다.

[0832] 스컴의 평가:

[0833] 트렌치 패턴에 가교층을 형성시켜 트렌치 치수를 축소시킨 후의 웨이퍼를 측정 주사형 전자현미경(Hitachi, Ltd. 제품, S9260)을 사용해서 관찰하여 레지스트 잔사가 전혀 관찰되지 않은 경우를 ◎으로 표시하고, 약간 있는 경우를 ○로 표시하고, 상당히 많은 경우를 ×로 표시했다.

표 1

	레지스트 조성물	가교층 형성재료	레지스트의 현상방식	레지스트용 현상액	믹싱 베이킹 온도	치수 축소폭 (nm)	노광 래티튜드(%)	스컴
실시에 1	A2	B1	네거티브 톤	아세트산 부틸	110°C	30	8.0	○
실시에 2	A1	B1	네거티브 톤	아세트산 부틸	110°C	25	10.5	○
실시에 3	A3	B1	네거티브 톤	아세트산 부틸	110°C	40	9.0	○
실시에 4	A2	B2	네거티브 톤	아세트산 부틸	110°C	35	8.0	○
실시에 5	A2	B3	네거티브 톤	아세트산 부틸	110°C	40	8.0	○
실시에 6	A2	B4	네거티브 톤	아세트산 부틸	110°C	30	8.0	◎
실시에 7	A2	B1	네거티브 톤	아세트산 부틸	100°C	25	11.0	○
실시에 8	A4	B5	네거티브 톤	아세트산 부틸	155°C	40	11.5	◎
실시에 9	A4	B6	네거티브 톤	아세트산 부틸	110°C	25	11.5	○
실시에 10	A5	B5	네거티브 톤	아세트산 부틸	155°C	40	10.0	◎
실시에 11	A6	B1	네거티브 톤	아세트산 부틸	110°C	30	9.5	○
비교예 1	A2	B1	포지티브 톤	테트라메틸암모늄 수용액 (2.38질량%)	110°C	13	5.0	×

[0834]

[0835] 상기 실시예로부터, 본 발명의 패턴형성방법에 의해서 레지스트 패턴의 노광 래티튜드가 향상되고, 트렌치 패턴의 트렌치 치수가 고효율로 축소되고, 또한 스컴의 발생도 없는 고정밀도의 미세 패턴을 안정적으로 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

### 산업상 이용 가능성

[0836] 본 발명의 패턴형성방법 및 레지스트 조성물에 의해서 트렌치 패턴이나 홀 패턴의 치수를 실효적으로 미세화한 패턴이 스컴을 발생시키지 않고 얻어진다. 특히, 실용성이 높은 네거티브 톤 현상기술 및 그것을 사용한 2중 현상기술이 제공된다. 이것에 의해서 종래와 동일 광원 하에서 보다 미세한 패턴닝이 가능해 진다. 본 발명의 패턴형성방법은 IC 등의 반도체 제조공정, 액정, 서멀헤드 등의 회로 기관의 제조, 또한 그 밖의 포토어플리케이션의 리소그래피공정에 적합하게 사용된다.

[0837] 본 발명을 상세하게 또한 특정 실시형태를 참조해서 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈할 일 없이 각종 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에 있어서 명백하다.

[0838] 본 출원은 2007년 5월 15일 출원한 일본 특허출원(특허출원 2007-129521)에 기초한 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 인용한다.

### 도면의 간단한 설명

[0807] 도 1은 네거티브 톤 현상액을 사용한 네거티브 톤 현상에 의해 용해 제거되는 영역과 포지티브 톤 현상액을 사용한 포지티브 톤 현상에 의해 용해 제거되는 영역의 노광량에 대한 관련을 나타내는 모식도이다.

도면

도면1

