



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월21일
 (11) 등록번호 10-0894260
 (24) 등록일자 2009년04월14일

(51) Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2002-0003821
 (22) 출원일자 2002년01월23일
 심사청구일자 2007년01월23일
 (65) 공개번호 10-2002-0062828
 (43) 공개일자 2002년07월31일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2001-00017237 2001년01월25일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019980086901 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이사
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
 (72) 발명자
후지모리토루
 일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000, 후지샤신필름가부시킴가이사나이
탄시로
 일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000, 후지샤신필름가부시킴가이사나이
 (74) 대리인
이병환, 하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이병진

(54) 포지티브 포토레지스트 조성물 및 이 조성물을 이용한 패턴형성방법

(57) 요약

현상결함성능과 라인 가장자리조도를 동시에 좋게 할 수 있는 화학증폭형 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공한다.

(A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,

(B) 알칼리에 대하여 불용성 또는 난용성이고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 속에서의 용해도를 증대시키는 수지를 함유하는 포지티브 레지스트 조성물에 있어서,

(B)의 수지는 적어도 (B1)과 (B2)의 2종의 수지의 혼합물로 이루어지고, 그 각각의 분산도(Mw/Mn)를 (B1M) 및 (B2M)으로 하였을 때에, $9.9 \geq (B1M)/(B2M) \geq 1.3$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000076727 A*

JP10282669 A

KR1019990013892 A

KR100253017 B1

JP09034112 A

KR1019990045563 A

JP2000181066 A

JP2000231193 A

JP2000241980 A

JP2000327654 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

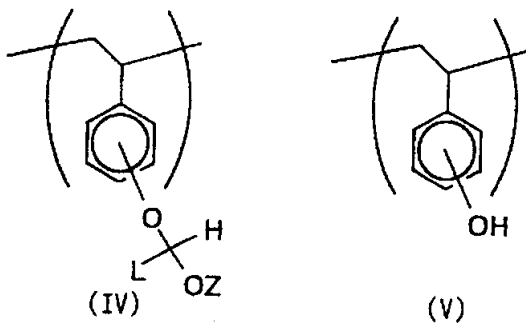
특허청구의 범위

청구항 1

(A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,
 (B) 알칼리에 대하여 불용성 또는 난용성이고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 속에서의 용해도를 증대시키는 수지를 함유하는 포지티브 레지스트 조성물에 있어서,
 (B)의 수지는 히드록시스티렌의 반복단위를 보유하는 2종의 수지의 혼합물로 이루어지고, 한쪽의 수지가 산분해성기로서 $-COO A^0$ (여기서, A^0 는 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 을 나타내며, 상기 R^{01} , R^{02} 및 R^{03} 는, 동일 또는 다르고, 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 나타내고, 단 $R^{01}\sim R^{03}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또, $R^{01}\sim R^{03}$ 중 2개의 기가 결합되어 고리를 형성하여도 좋다)를 가지며,
 그 각각의 분산도(Mw/Mn)에 있어서, 분산도가 큰 쪽의 수지(B1)가 갖는 분산도 값을 (B1M)으로 하고, 분산도가 작은 쪽의 수지(B2)가 갖는 분산도 값을 (B2M)으로 하였을 때에,
 $1.0 \leq (B2M) \leq 1.5$ 및
 $9.9 \geq (B1M)/(B2M) \geq 1.3$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2종의 수지 중 적어도 한쪽의 수지가 하기 일반식 (IV) 및 (V)로 표시되는 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



(상기 일반식중, L은 수소원자, 치환되어도 좋은 직쇄, 분기 혹은 환상의 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아랄킬기를 표시한다. Z는 치환되어도 좋은 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아랄킬기를 표시한다. 또 Z와 L이 결합하여 5 또는 6원환을 형성하여도 좋다.)

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 포지티브 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포하는 공정;
 상기 기판을, 마스크를 통하여 노광하는 공정;
 상기 기판을 베이킹하는 공정; 및
 상기 기판을 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

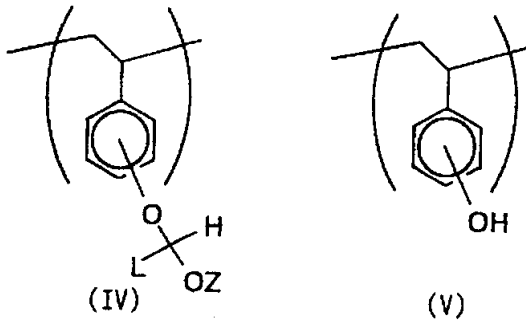
- <1> 본 발명은 반도체 집적회로소자, 집적회로 제조용 마스크, 프린트 배선판, 액정패널 등의 제조에 사용하는 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 포지티브 포토레지스트 조성물로서, 미국특허 제4,491,628호 명세서, 유럽특허 제29,139호 명세서 등에 기재되어 있는 화학증폭계 레지스트 조성물이 있다. 화학증폭형 포지티브 레지스트 조성물은, 원자외광 등의 방사선의 조사에 의해 노광부에 산을 생성시키고, 이 산을 촉매로 하는 반응에 의해서 활성 방사선의 조사부와 비조사부의 현상액에 대한 용해성을 변화시켜 패턴을 기관상에 형성시키는 패턴형성재료이다.
- <3> 상기 화학증폭형 포지티브 레지스트 조성물은, 알칼리 가용성수지, 방사선 노광에 의해 산을 발생하는 화합물(광산발생제), 및 산분해성기를 보유하는 알칼리 가용성수지에 대한 용해저지 화합물로 이루어지는 3성분계와, 산과의 반응에 의해 분해되어 알칼리 가용으로 되는 기를 보유하는 수지와 광산발생제로 이루어지는 2성분계, 또한 산과의 반응에 의해 분해되어 알칼리 가용으로 되는 기를 보유하는 수지, 산분해성기를 보유하는 저분자 용해저지 화합물 및 광산발생제로 이루어지는 혼성계로 대별할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <4> 상기와 같은 화학증폭형 포지티브 레지스트 조성물에서 사용되는 산의 작용에 의해 분해되어, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대하는 수지(산분해성수지)를 2종 이상 혼합하여 성능개량을 하는 기술은 여러 가지 알려져 있다.
- <5> 또, 단일의 수지에 대해서는 수지의 분산도에 착안된 기술도 알려져 있다.
- <6> 그러나, 이와 같은 기술을 사용하여도 현상결함성능과 라인 가장자리조도 성능에 있어서 문제를 내포하고 있었다.
- <7> 따라서, 본 발명의 목적은, 현상결함성능과 라인 가장자리조도를 동시에 좋게 한 화학증폭형 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

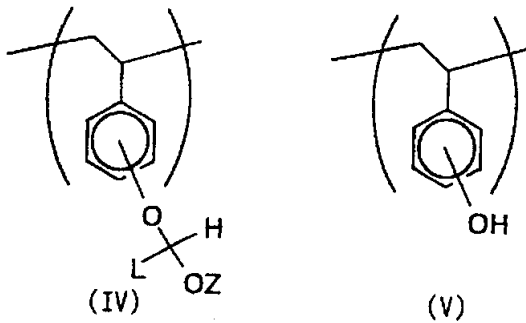
- <8> 본 발명자들은 이러한 현상을 감안하여 예의 검토한 결과, 분산도가 다른 2종 이상의 수지를 보유하는 포지티브 포토레지스트 조성물을 사용함으로써 상기 목적이 달성되어 본 발명을 완성하는데 이르렀다.
- <9> 즉, 본 발명에 관한 포지티브 포토레지스트 조성물은 하기 구성이다.
- <10> (1) (A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,
- <11> (B) 알칼리에 대하여 불용성 또는 난용성이고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 속에서의 용해도를 증대시키는 수지를 함유하는 포지티브 레지스트 조성물에 있어서,
- <12> (B)의 수지는 적어도 (B1)과 (B2)의 2종의 수지의 혼합물로 이루어지고, 그 각각의 분산도(Mw/Mn)에 있어서, 큰 값을 (B1M)으로 하고, 작은 값을 (B2M)으로 하였을 때에, $9.9 \geq (B1M)/(B2M) \geq 1.3$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <13> (2) (B1) 또는 (B2) 중 적어도 한쪽의 수지가 하기 일반식 (IV) 및 (V)로 표시되는 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재의 포지티브 포토레지스트 조성물.



<14>

<15> (상기 일반식중, L은 수소원자, 치환되어도 좋은 직쇄, 분기 혹은 환상의 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아랄킬기를 표시한다. Z는 치환되어도 좋은 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아랄킬기를 표시한다. 또 Z와 L이 결합하여 5 또는 6원환을 형성하여도 좋다.)

<16> (3) (B1) 및 (B2)의 양쪽 수지가 하기 일반식 (IV) 및 (V)로 표시되는 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재의 포지티브 포토레지스트 조성물.



<17>

<18> (상기 일반식중, L은 수소원자, 치환되어도 좋은 직쇄, 분기 혹은 환상의 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아랄킬기를 표시한다. Z는 치환되어도 좋은 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아랄킬기를 표시한다. 또 Z와 L이 결합하여 5 또는 6원환을 형성하여도 좋다.)

<19> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<20> [1] (B)알칼리에 대하여 불용성 또는 난용성이고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 속에서의 용해도를 증대시키는 수지

<21> 본 발명에서 사용되는 상기 (B)의 수지는, 알칼리에 대하여 불용성 또는 난용성이고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 속에서의 용해도를 증대시키는 수지이다.

<22> 이와 같은 알칼리에 대하여 불용성 또는 난용성이고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 속에서의 용해도를 증대시키는 수지로서는, 히드록시스티렌에 상당하는 반복단위를 보유하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리에 대한 용해성이 증대하는 수지가 바람직하게 사용된다.

<23> 여기서, 히드록시스티렌으로서, o-, m- 또는 p-히드록시스티렌의 어느 것이어도 좋고, 또 일부 수소첨가되어 있어도 좋다. 또한, 수산기 이외의 치환기를 보유하고 있어도 좋다. 그와 같은 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 아랄킬기, 아릴기 등이 있다.

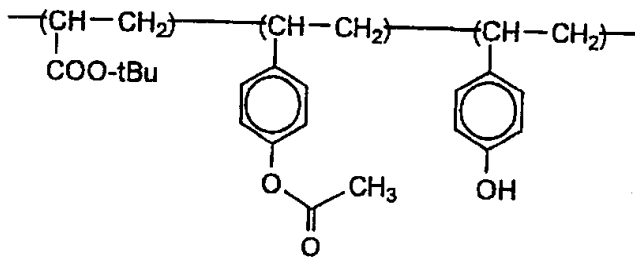
<24> 본 발명에 있어서의 포지티브 화학증폭형 레지스트에 있어서 사용되는, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 속에서의 용해성을 증대시키는 기(이하, 「산으로 분해될 수 있는 기」라고 함)를 보유하는 수지로서는, 수지의 주쇄 또는 측쇄, 혹은 주쇄 및 측쇄의 양쪽에 산으로 분해할 수 있는 기를 보유하는 수지이다. 그중, 산으로 분해할 수 있는 기를 측쇄에 보유하는 수지가 보다 바람직하다.

<25> 산으로 분해할 수 있는 기로서 바람직하게는, $-COO^0$, $-O-B^0$ 기이고, 또한 이들을 포함하는 기로서는 $-R^0-COO^0$,

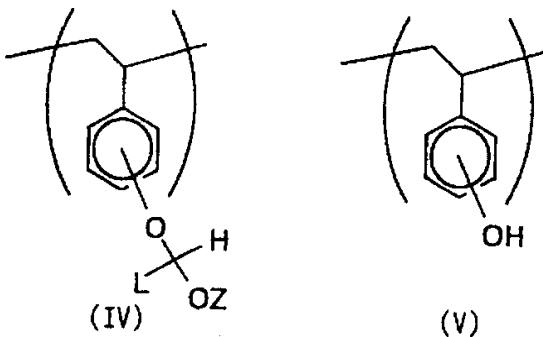
또는 Ar-O-B⁰로 표시되는 기가 있다.

- <26> 여기서, A⁰는, -C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³), -Si(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³) 또는 -C(R⁰⁴)(R⁰⁵)-O-R⁰⁶기를 나타낸다. B⁰는 A⁰ 또는 CO-O-A⁰기를 나타낸다.
- <27> R⁰¹, R⁰², R⁰³, R⁰⁴ 및 R⁰⁵는, 동일 또는 다르고, 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 나타내고, R⁰⁶은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 단, R⁰¹~R⁰³ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또, R⁰¹~R⁰³ 및 R⁰⁴~R⁰⁶ 중 2개의 기가 결합되어 고리를 형성하여도 좋다.
- <28> R⁰는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 나타내고, -Ar-은 단환 혹은 다환의 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 방향족기를 나타낸다.
- <29> 여기서, 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기와 같은 탄소수 1~4개의 것이 바람직하고, 시클로알킬기로서는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기와 같은 탄소수 3~10개의 것이 바람직하고, 알케닐기로서는 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기와 같은 탄소수 2~4개의 것이 바람직하며, 아릴기로서는 페닐기, 크실릴기, 톨루일기, 쿠메닐기, 나프틸기, 안트라세닐기와 같은 탄소수 6~14개의 것이 바람직하다.
- <30> 또, 이들의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 시아노기, 상기 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, t-부톡시기 등의 알콕시기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기, 벤질기, 페네틸기, 쿠밀기 등의 아랄킬기, 아랄킬옥시기, 포르밀기, 아세틸기, 부티릴기, 벤조일기, 시아나미드기, 발레틸기 등의 아실기, 부틸옥시기 등의 아실옥시기, 상기 알케닐기, 비닐옥시기, 프로페닐옥시기, 알릴옥시기, 부테닐옥시기 등의 알케닐옥시기, 상기 아릴기, 페녹시기 등의 아릴옥시기, 벤조일옥시기 등의 아릴옥시카르보닐기를 들 수 있다.
- <31> 산분해성기(-COOA⁰ 또는 -O-B⁰)로서는 바람직하게는 실릴에테르기, 쿠밀에스테르기, 아세탈기, 테트라히드로피라닐에테르기, 에놀에테르기, 에놀에스테르기, 제3급의 알킬에테르기, 제3급의 알킬에스테르기, 제3급의 알킬카보네이트기 등이다. 더욱 바람직하게는 제3급 알킬에스테르기, 제3급 알킬카보네이트기, 쿠밀에스테르기, 아세탈기, 테트라히드로피라닐에테르기이다. 특히 바람직하게는 아세탈기이다.
- <32> 다음에, 이들 산으로 분해될 수 있는 기가 측쇄로서 결합되는 경우의 모체수지로는, 상기 히드록시스티렌에 상응하는 반복단위를 보유하고, 측쇄에 -OH 또는 -COOH, 바람직하게는 -R⁰-COOH 또는 Ar-OH기를 보유하는 알칼리 가용성수지이다. 예를 들면 뒤에 서술하는 알칼리 가용성수지를 들 수 있다.
- <33> 또, 직사각형 프로파일을 달성하는 점에서 원자외광이나 엑시머레이저광에 대한 투과율이 높은 알칼리 가용성수지가 바람직하다. 바람직하게는, 1μm막두께의 248nm에서의 투과율이 20~90%이다.
- <34> 이와 같은 관점에서, 특히 바람직한 알칼리 가용성수지는 o-, m-, p-폴리(히드록시스티렌) 및 이들의 공중합체, 수소화 폴리(히드록시스티렌), 할로겐 또는 알킬치환 폴리(히드록시스티렌), 폴리(히드록시스티렌)의 일부 0-알킬화 또는 0-아실화물, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체 및 수소화 노블락수지이다.
- <35> 본 발명에서 사용되는 산으로 분해할 수 있는 기를 보유하는 수지는, 유럽특허 254853호, 일본 특허공개 평2-25850호, 동 3-223860호, 동 4-251259호 등에 개시되어 있는 바와 같이, 알칼리 가용성수지에 산으로 분해할 수 있는 기의 전구체를 반응시키는, 또는 산으로 분해할 수 있는 기가 결합된 알칼리 가용성수지 단량체를 여러가지의 단량체와 공중합 함으로써 얻을 수 있다.
- <36> 본 발명에 사용되는 (B)알칼리에 대하여 불용성 또는 난용성이고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 속에서의 용해도를 증대시키는 수지의 구체예 (1)~(18)을 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <37> (1) : p-t-부톡시스티렌/p-히드록시스티렌 공중합체,
- <38> (2) : p-(t-부톡시카르보닐옥시)스티렌/p-히드록시스티렌 공중합체,

- <39> (3) : p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌 공중합체,
- <40> (4) : 4-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)-3-메틸스티렌/4-히드록시-3-메틸스티렌 공중합체,
- <41> (5) : p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌(10% 수소첨가물) 공중합체,
- <42> (6) : m-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/m-히드록시스티렌 공중합체,
- <43> (7) : o-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/o-히드록시스티렌 공중합체,
- <44> (8) : p-(쿠밀옥시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌 공중합체,
- <45> (9) : p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌/스티렌 공중합체,
- <46> (10) : p-t-부톡시스티렌/p-히드록시스티렌/푸마로니트릴 공중합체,
- <47> (11) : p-히드록시스티렌/t-부틸메타크릴레이트 공중합체,
- <48> (12) : 스티렌/p-히드록시스티렌/t-부틸메타크릴레이트 공중합체,
- <49> (13) : p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트 공중합체,
- <50> (14) : 스티렌/p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트 공중합체
- <51> (15) : p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌/N-메틸말레이미드 공중합체,
- <52> (16) : p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트/p-(t-부톡시카르보닐옥시)스티렌 공중합체,
- <53> (17) : p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트/p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌 공중합체,
- <54> (18) : p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트/p-아세톡시스티렌 공중합체(하기 구조식을 참조).



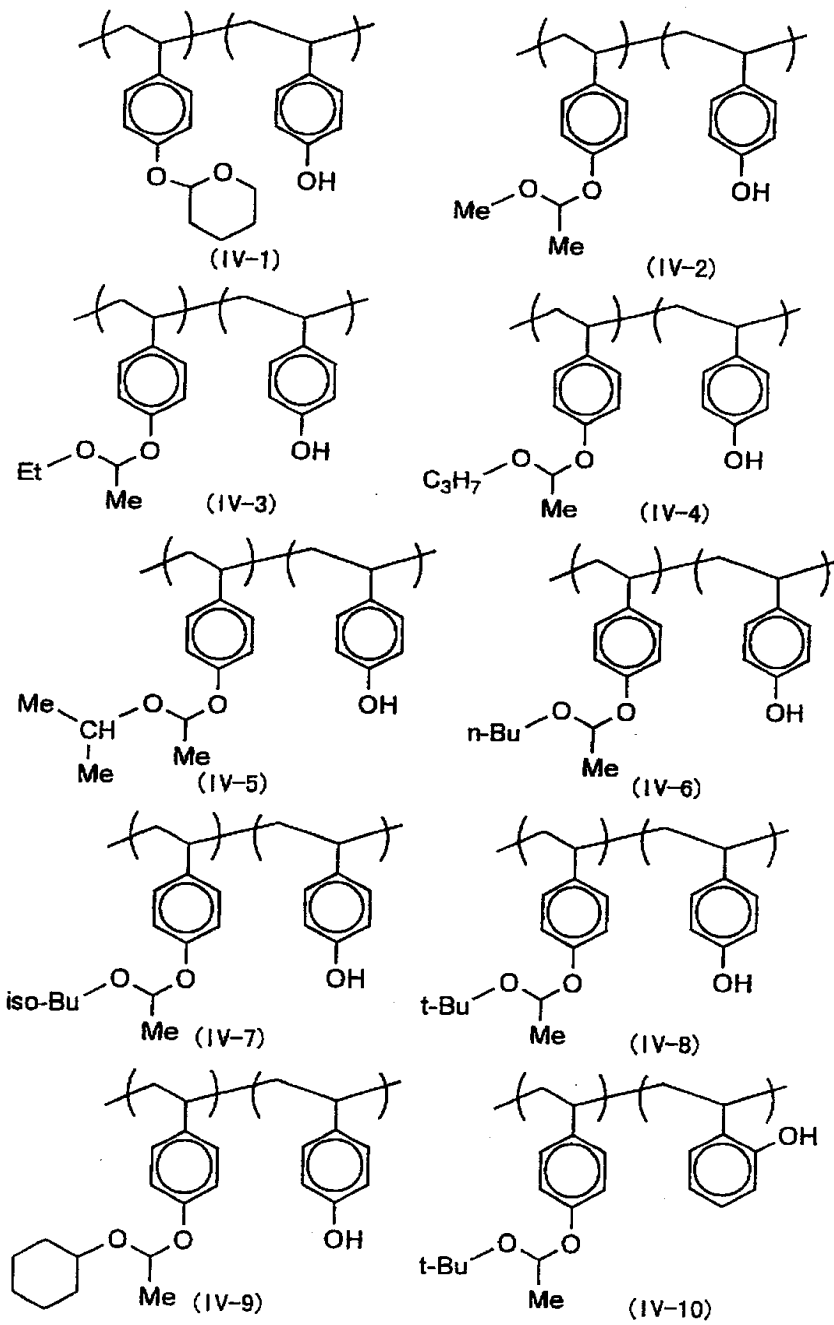
- <55>
- <56> 본 발명에 있어서, 산의 작용에 의해 분해되고, 알칼리 현상액 속에서의 용해도를 증대시키는 수지(B)로서는, 하기 일반식 (IV) 및 일반식 (V)로 표시되는 반복구조단위를 함유하는 수지가 바람직하다. 이것에 의해 본 발명의 효과가 더욱 현저하게 된다.



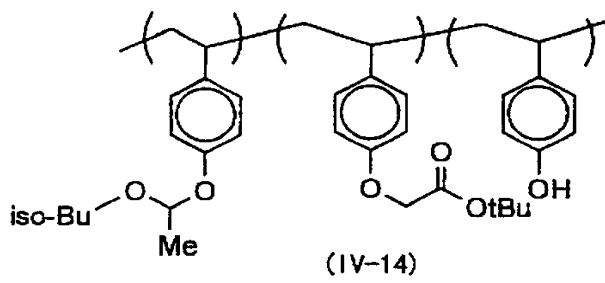
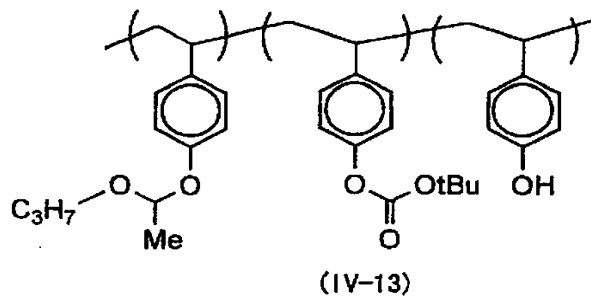
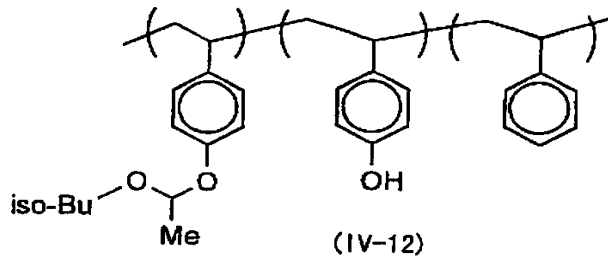
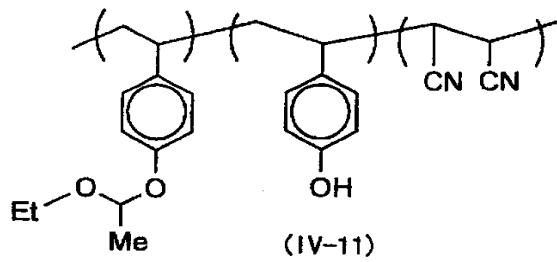
- <57>
- <58> [상기 일반식중, L은 수소원자, 치환되어도 좋은 직쇄, 분기 혹은 환상의 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아탈킬기를 표시한다. Z는 치환되어도 좋은 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아탈킬기를 표시한다. 또 Z와 L이 결합하여 5 또는 6원환을 형성하여도 좋다.]
- <59> 일반식(IV)의 L 및 Z에서의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-

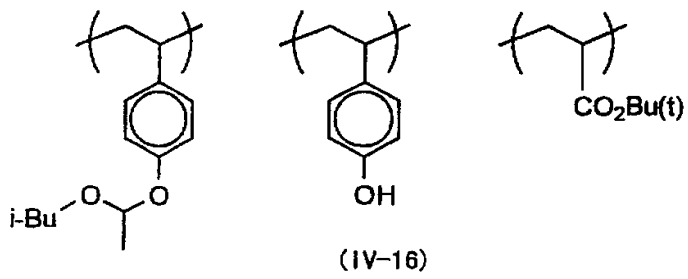
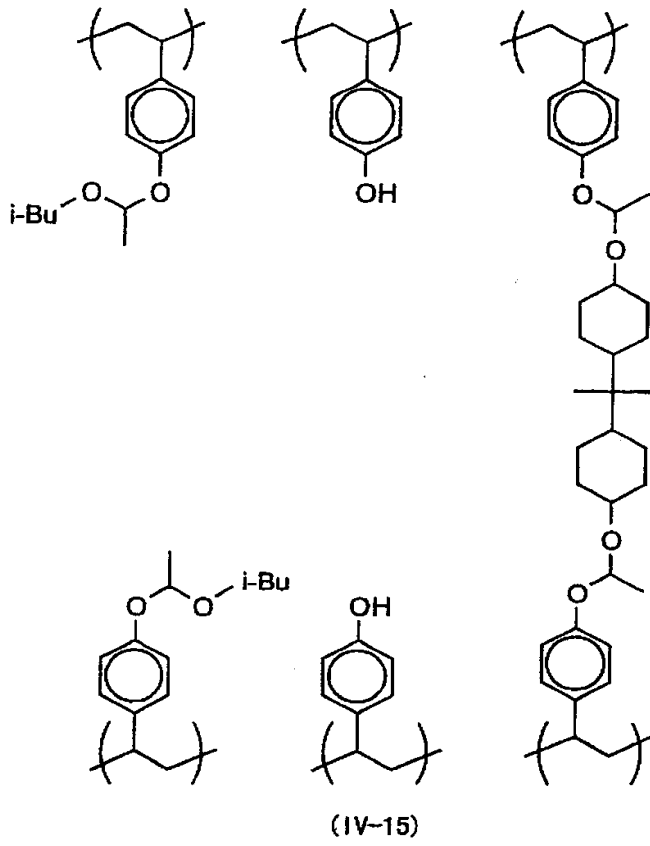
부틸기, 펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 도데실기 등의 탄소수 1~20개의 직쇄, 분기 혹은 환상의 것이 있다.

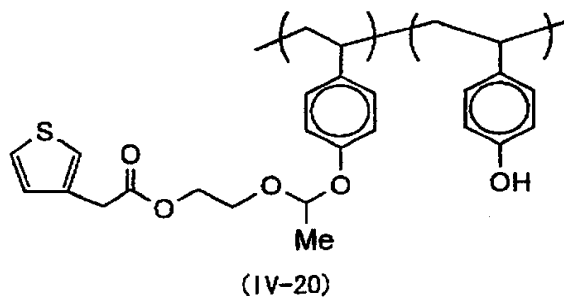
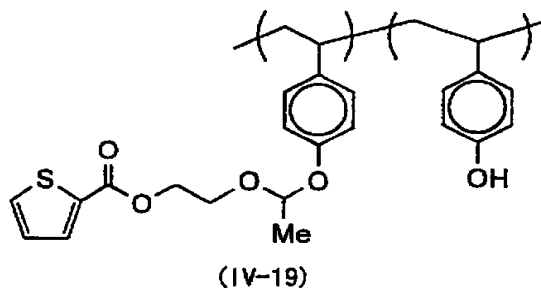
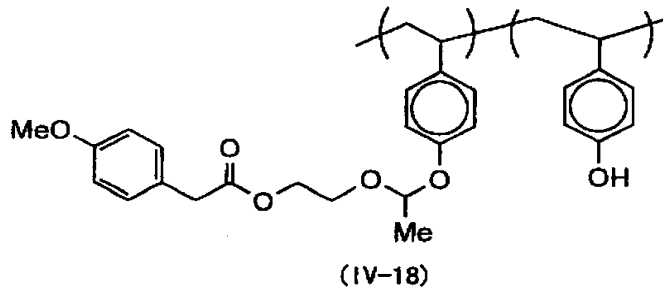
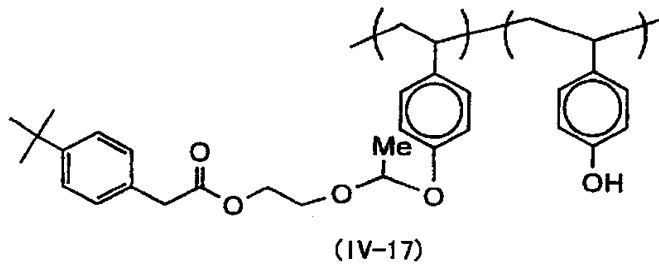
- <60> L 및 Z의 알킬기를 보유할 수 있는 바람직한 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 수산기, 할로젠원자, 니트로기, 아실기, 아실옥시기, 아실아미노기, 술폰아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아랄킬티오기, 티오펜카르보닐옥시기, 티오펜메틸카르보닐옥시기, 피롤리돈잔기 등의 헤테로환 잔기 등이 있고, 바람직하게는 탄소수 12이하이다.
- <61> 치환기를 보유하는 알킬기로서, 예컨대 시클로헥실에틸기, 알킬카르보닐옥시메틸기나 알킬카르보닐옥시에틸기, 아릴카르보닐옥시에틸기, 아랄킬카르보닐옥시에틸기, 알킬옥시메틸기, 아릴옥시메틸기, 아랄킬옥시메틸기, 알킬옥시에틸기, 아릴옥시에틸기, 아랄킬옥시에틸기, 알킬티오메틸기, 아릴티오메틸기, 아랄킬티오메틸기, 알킬티오에틸기, 아릴티오에틸기, 아랄킬티오에틸기 등이 있다.
- <62> 이들 기에서의 알킬은 특히 한정되지 않지만, 쇠상, 환상, 분기상의 어느 것이어도 좋고, 또한 앞에서 서술한 알킬기, 알콕시기 등의 치환기를 보유하여도 좋다.
- <63> 상기 알킬카르보닐옥시에틸기의 예로서는, 시클로헥실카르보닐옥시에틸기, t-부틸시클로헥실카르보닐옥시에틸기, n-부틸시클로헥실카르보닐옥시에틸기 등이 있다.
- <64> 아릴도 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 페닐기, 크실릴기, 톨루일기, 쿠메닐기, 나프틸기, 안트라세닐기와 같은 탄소수 6~14의 것이 있고, 또한 전술의 알킬기, 알콕시기 등의 치환기를 보유하여도 좋다.
- <65> 상기 아릴옥시에틸기의 예로서는, 페닐옥시에틸기, 시클로헥실페닐옥시에틸기 등이 있다.
- <66> 아랄킬기도 특별히 한정되지 않지만, 벤질기 등을 예시할 수 있다.
- <67> 상기 아랄킬카르보닐옥시에틸기의 예로서는, 벤질카르보닐옥시에틸기 등을 들 수 있다.
- <68> 일반식 (IV)에서의 L 및 Z의 아랄킬기로서는, 예를 들면 치환 또는 미치환의 벤질기, 치환 또는 미치환의 페닐기 등의 탄소수 7~15개의 것을 들 수 있다.
- <69> 아랄킬기로의 바람직한 치환기로서는 알콕시기, 수산기, 할로젠원자, 니트로기, 아실기, 아실아미노기, 술폰아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아랄킬티오기 등이 있고, 치환기를 보유하는 아랄킬기로서는, 예를 들면 알콕시벤질기, 히드록시벤질기, 페닐티오펜에틸기 등이 있다. L 또는 Z로서의 아랄킬기가 보유할 수 있는 치환기의 탄소수의 범위는 바람직하게는 12이하이다.
- <70> 상기와 같이 치환 알킬기나 치환 아랄킬기는 말단에 페닐기나 시클로헥실기와 같은 부피 큰 기를 도입함으로써 더욱 가장자리조도의 향상이 확인된다.
- <71> L과 Z가 서로 결합하여 형성되는 5 또는 6원환으로서, 테트라히드로피란환, 테트라히드로푸란환 등이 있다.
- <72> 상기 수지중의 일반식 (IV)로 표시되는 반복구조단위와 일반식 (V)로 표시되는 반복구조단위의 비율은, 바람직하게는 1/99~60/40이고, 보다 바람직하게는 5/95~50/50이며, 더욱 바람직하게는 10/90~40/60이다.
- <73> 상술의 일반식 (IV) 및 일반식 (V)로 표시되는 반복구조단위를 포함하는 수지에는 다른 단량체로부터 유도되는 구조단위가 포함되어도 좋다.
- <74> 다른 단량체로서는, 수소화 히드록시스티렌; 할로젠, 알콕시 또는 알킬치환 히드록시스티렌; 스티렌; 할로젠, 알콕시, 아실옥시 또는 알킬치환 스티렌; 무수말레인산; 아크릴산 유도체; 메타크릴산 유도체; N-치환 말레이미드 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <75> 일반식 (IV) 및 일반식 (V)의 구조단위와 다른 단량체의 구조단위의 비율은, 몰비로 [(IV) + (V)]/[다른 단량체 성분]=100/0~50/50, 바람직하게는 100/0~60/40, 더욱 바람직하게는 100/0~70/30이다.
- <76> 상술의 일반식 (IV) 및 일반식 (V)로 표시되는 반복구조단위를 함유하는 수지의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.

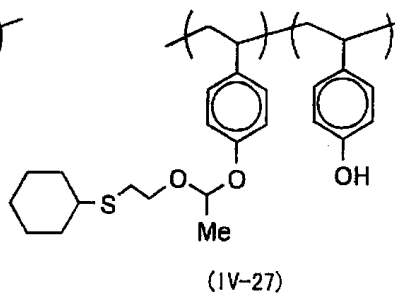
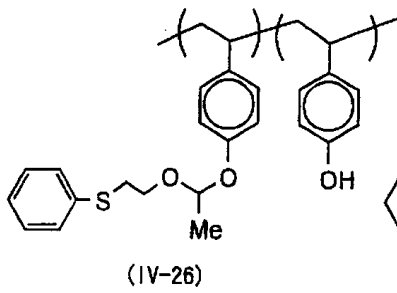
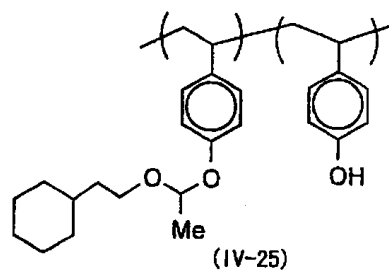
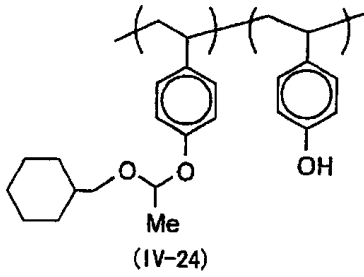
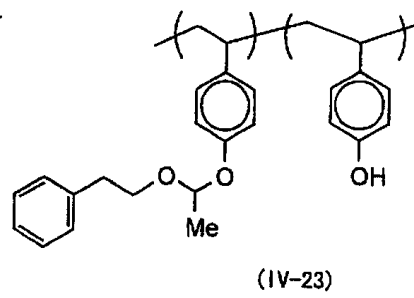
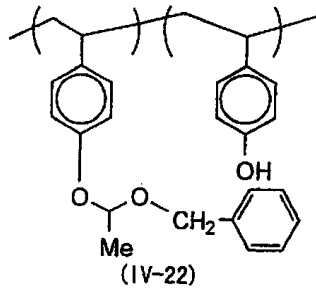
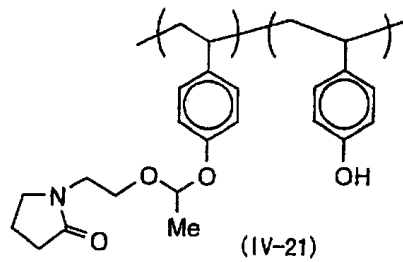


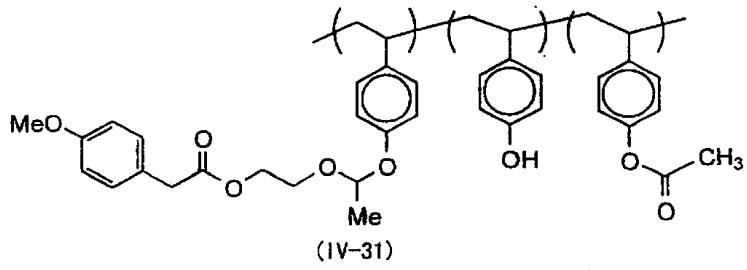
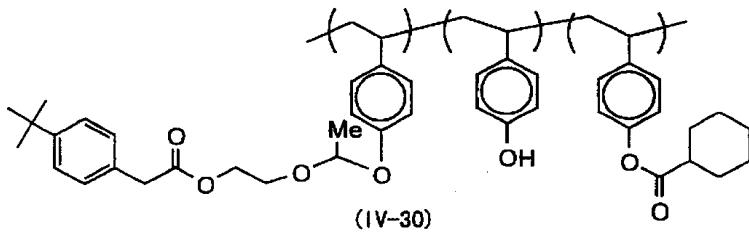
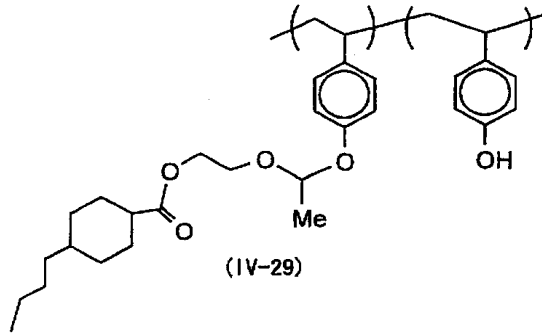
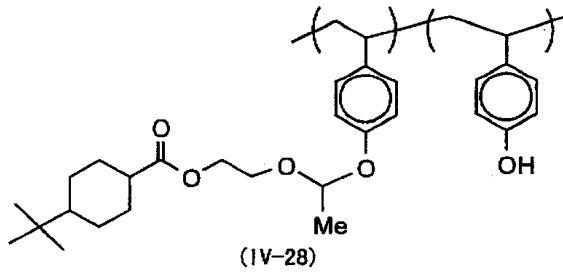
<77>

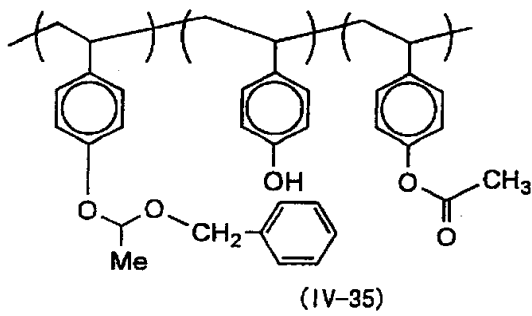
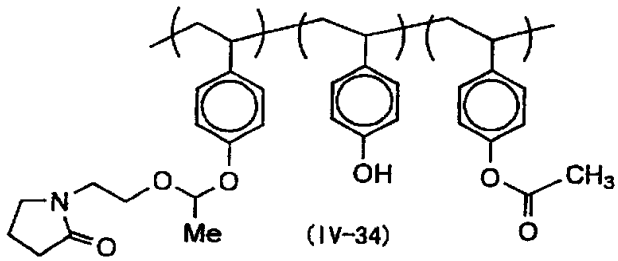
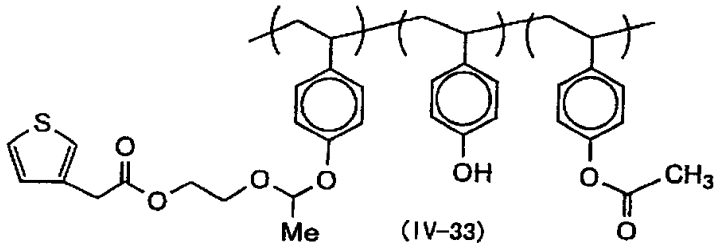
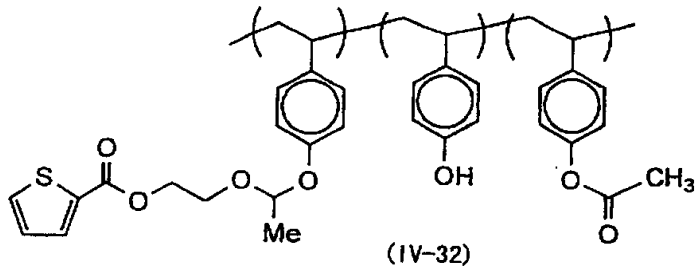


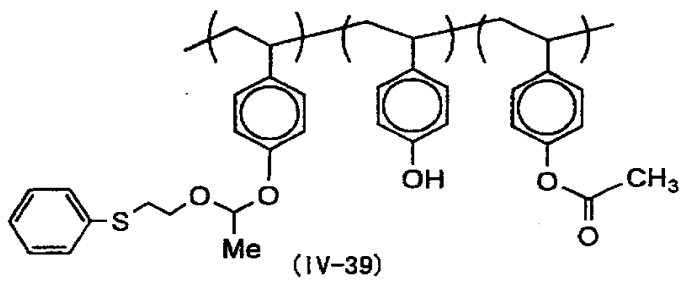
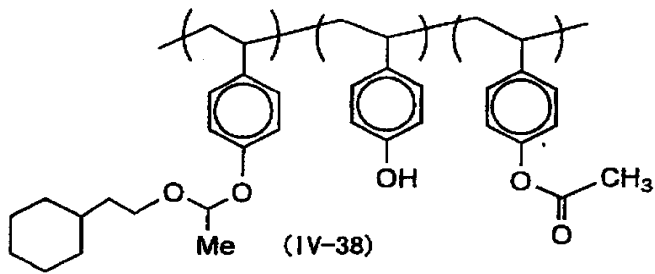
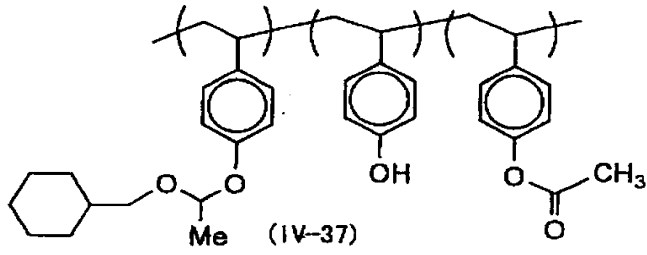
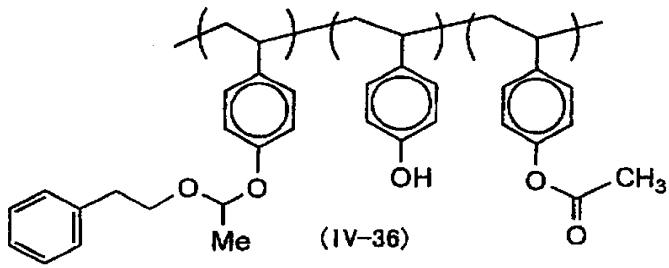


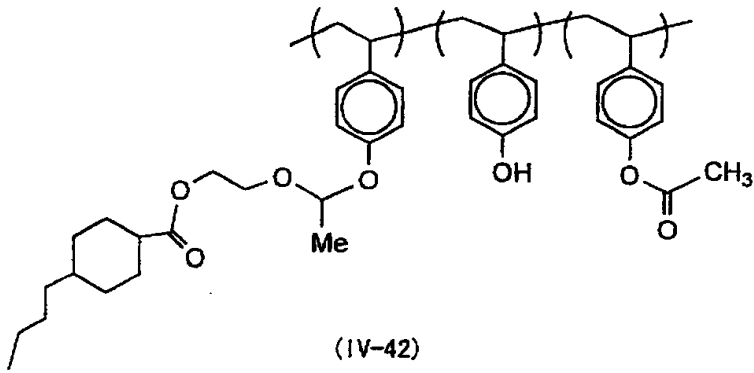
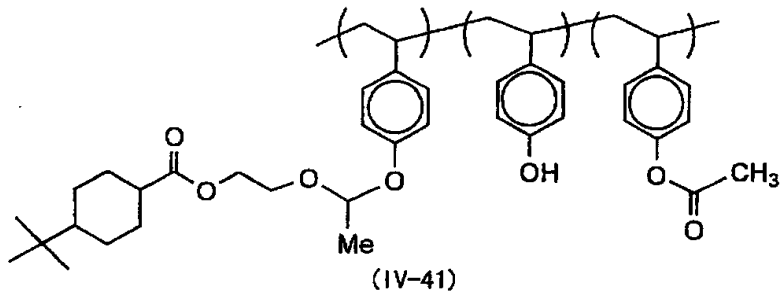
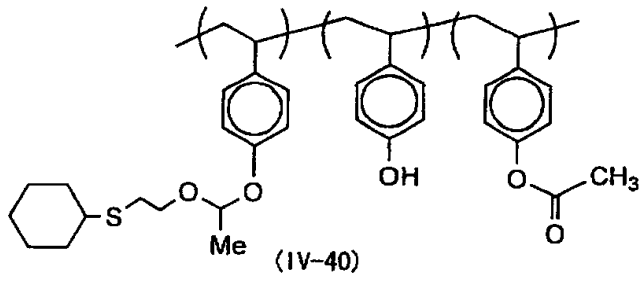


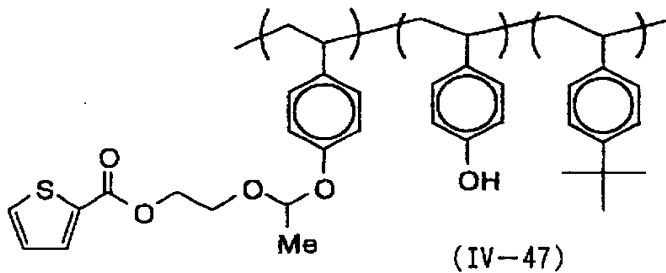
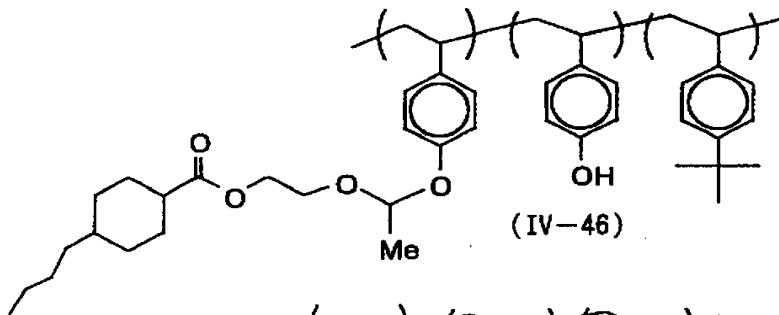
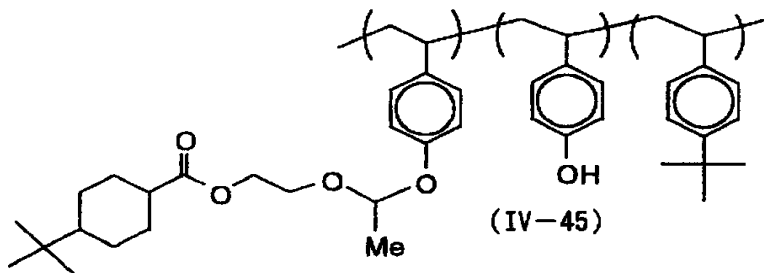
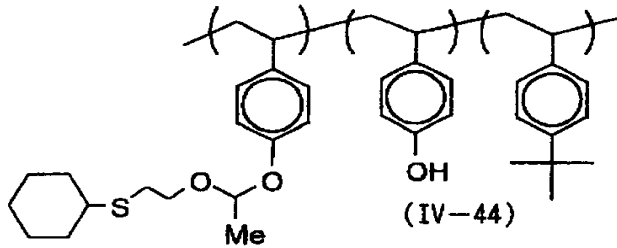
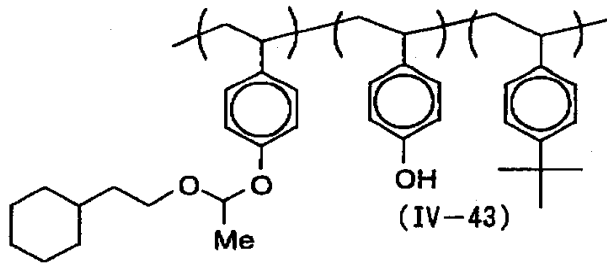












<86>

<87>

상기 구체예에 있어서, Me는 메틸기, Et는 에틸기, n-Bu는 n-부틸기, iso-Bu는 이소부틸기, t-Bu는 t-부틸기를 나타낸다.

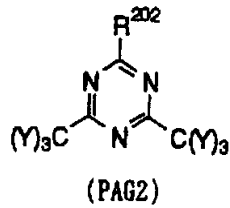
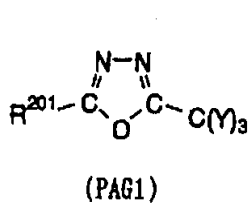
<88>

산분해성기로서 아세탈기를 사용하는 경우, 알칼리 용해속도조정 및 내열성 향상을 위하여 합성단계에서 폴리히드록시 화합물을 첨가하여 중합체 주쇄를 다관능 아세탈기로 연결하는 가교부위를 도입하여도 좋다. 폴리히드록시 화합물의 첨가량은 수지의 수산기의 양에 대하여 0.01~5mol%, 더욱 바람직하게는 0.05~4mol%이다. 폴리히드록시 화합물로서는 페놀성 수산기 혹은 알콜성 수산기를 2~6개 갖는 것을 예시할 수 있고, 바람직하게는 수산기의 수가 2~4개이고, 더욱 바람직하게는 수산기의 수가 2 또는 3개이다.

<89>

이하에 폴리히드록시 화합물의 구체예를 나타내지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

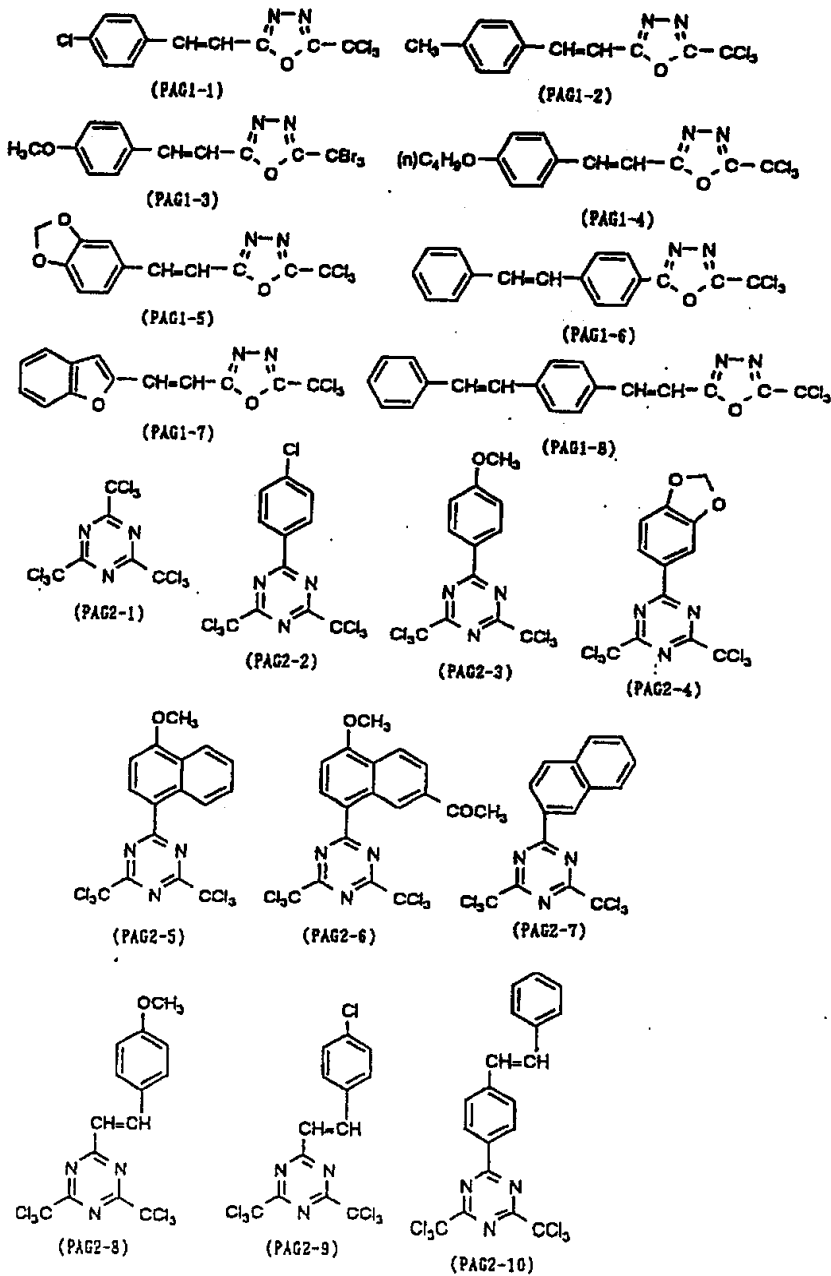
- <97> 단분산의 수지는 음이온 리빙중합, 양이온 리빙중합, 라디칼 리빙중합 등의 리빙중합법으로 합성할 수 있다.
- <98> 또, 다분산의 수지는 통상의 라디칼중합 등으로 합성할 수 있다.
- <99> 또, 그들 중합법에 있어서, 그 개시제량이나 중합온도 등을 조정함으로써 그 분산도를 조정할 수 있다.
- <100> 또, 본 발명에 있어서, 단분산의 수지라는 것은 분산도(Mw/Mn)가 1.0이상이고 1.5이하인 수지를 나타낸다.
- <101> 이렇게 하여 얻어진 상기 조건을 만족하는 2종의 수지를 혼합함으로써 현상결합, 라인 가장자리조도 나아가서는 소밀의존성을 개량할 수 있다.
- <102> $(B1M)/(B2M) < 1.3$ 에서는 현상결합성능의 악화가 확인되고,
- <103> $(B1M)/(B2M) > 9.9$ 에서는 라인 가장자리조도의 현저한 악화가 확인되어 바람직하지 않다.
- <104> 상기 수지중의 수지(B1)과 수지(B2)의 사용비율은, 바람직하게는 1/9~99/1이고, 보다 바람직하게는 5/95~95/5이며, 더욱 바람직하게는 10/90~90/10이다.
- <105> 이들 (B)수지의 첨가량은, 조성물중의 고형분을 기준으로 하여 통상 0.001~99중량%의 범위에서 사용되고, 바람직하게는 0.01~90중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~80중량%의 범위에서 사용된다.
- <106> 상기 조성물은, 상술한 수지를 2종 이상 혼합하는 것에 특징을 보유하지만, 수지를 더 혼합시켜도 좋다.
- <107> 또, 보다 많은 수지를 혼합하는 경우, 그중 적어도 1종은 다른 3종과 분산도가 다를 것이 필요하고, 구조가 달라도 분산도만을 고려하여 상기 혼합비에 포함되면 된다. 예를 들면 4종류의 수지를 혼합시키는 경우는 1종의 분산도가 1.1인 경우, 나머지 3종이 상기 조성비에 포함되는, 예를 들면 2.0, 2.5, 2.8 등과 같이 되면 된다.
- <108> 모든 수지의 분산도가 다른 경우는, 그 가장 떨어진 수지끼리를 기준으로 하여 비교하고, 상기 조성비에 포함되는지 어떤지를 판단한다.
- <109> [2] (A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(광산발생제)
- <110> 본 발명에서 사용되는 (A) 광산발생제는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이다.
- <111> 본 발명에서 사용되는 광산발생제로는, 광양이온중합의 광개시제, 광라디칼중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 공지의 광(400~200nm의 자외선, 원자외선, 특히 바람직하게는, g선, h선, i선, KrF 엑시머레이저광), ArF 엑시머레이저광, 전자선, X선, 분자선 또는 이온빔에 의해 산을 발생하는 화합물 및 그것들의 혼합물을 적당히 선택하여 사용할 수 있다.
- <112> 또한, 그 밖의 본 발명에 사용되는 광산발생제로서는, 예컨대 디아조늄염, 암모늄염, 포스포늄염, 요오드늄염, 술포늄염, 셀레늄염, 아르소늄염 등의 오늄염, 유기할로젠화합물, 유기금속/유기할로젠화물, o-니트로벤질형 보호기를 보유하는 광산발생제, 이미노술포네이트 등으로 대표되는 광분해하여 술포산을 발생하는 화합물, 디술포화합물, 디아조케토술포, 디아조디술포화합물 등을 열거할 수 있다.
- <113> 또한, 이들 광에 의해 산을 발생하는 기 또는 화합물을 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물을 사용할 수 있다.
- <114> 또 V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 미국특허 제 3,779,778호, 유럽특허 제126,712호 등에 기재된 광에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.
- <115> 상기 광산발생제중에서 특히 유효하게 사용되는 것에 대해서 이하에 설명한다.
- <116> (1) 트리할로메틸기가 치환된 하기 일반식(PAG1)으로 표시되는 옥사졸유도체 또는 일반식(PAG2)로 표시되는 S-트리아진유도체.



<117>

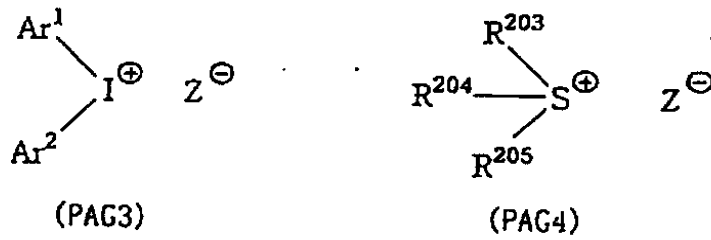
<118> 식중, R²⁰¹은 치환 또는 미치환의 아릴기, 알케닐기, R²⁰²는 치환 또는 미치환의 아릴기, 알케닐기, 알킬기, -C(Y)₃을 나타낸다. Y는 염소원자 또는 브롬원자를 표시한다.

<119> 구체적으로는 이하의 화합물을 열거할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<120>

<121> (2) 하기의 일반식(PAG3)으로 표시되는 요오드늄염, 또는 일반식(PAG4)으로 표시되는 술포늄염.



<122>

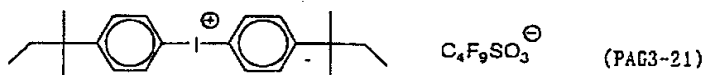
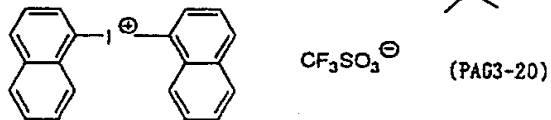
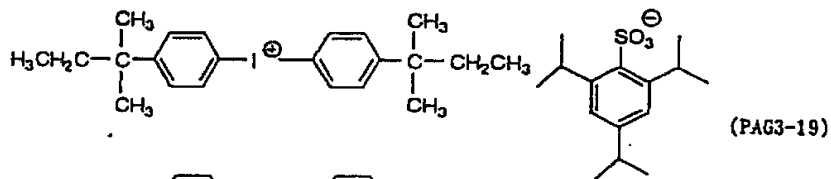
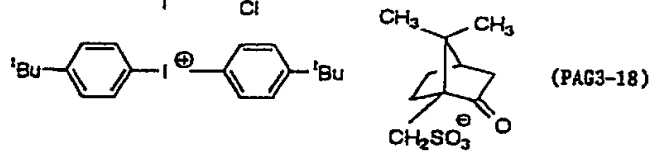
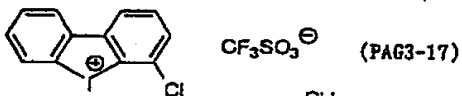
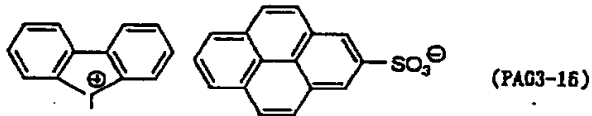
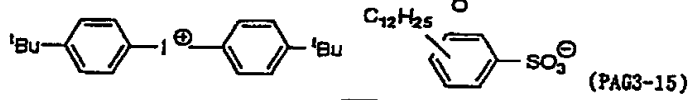
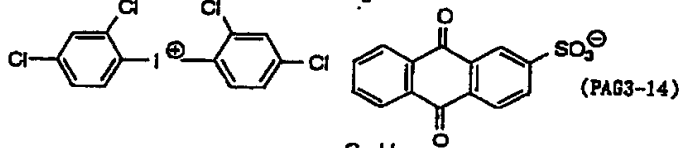
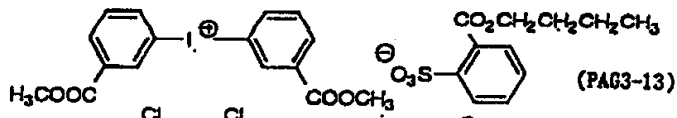
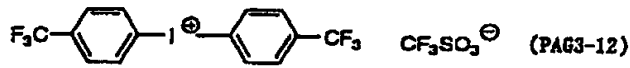
<123> 여기에서 식 Ar^1 , Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 아틸기를 표시한다. 바람직한 치환기로서는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 아틸기, 알콕시기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 히드록시기, 메르캅토기 및 할로젠원자를 들 수 있다.

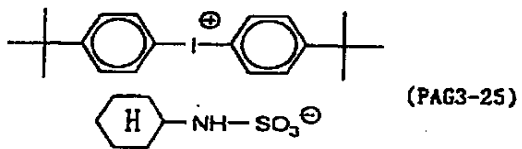
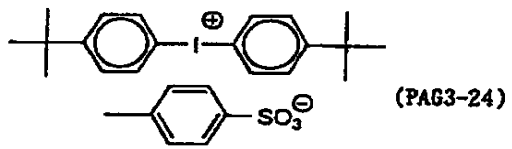
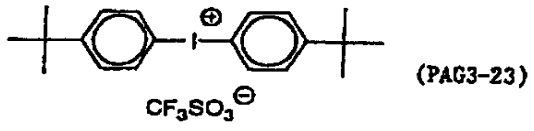
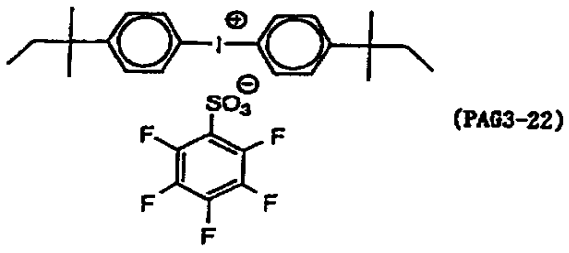
<124> R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 알킬기, 아틸기를 표시한다. 바람직하게는 탄소수 6~14의 아틸기, 탄소수 1~8의 알킬기 및 그들의 치환유도체이다. 바람직한 치환기로서는, 아틸기에 대해서는 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알킬기, 니트로기, 카르복실기, 히드록시기 및 할로젠원자이고, 알킬기에 대해서는 탄소수 1~8의 알콕시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기이다.

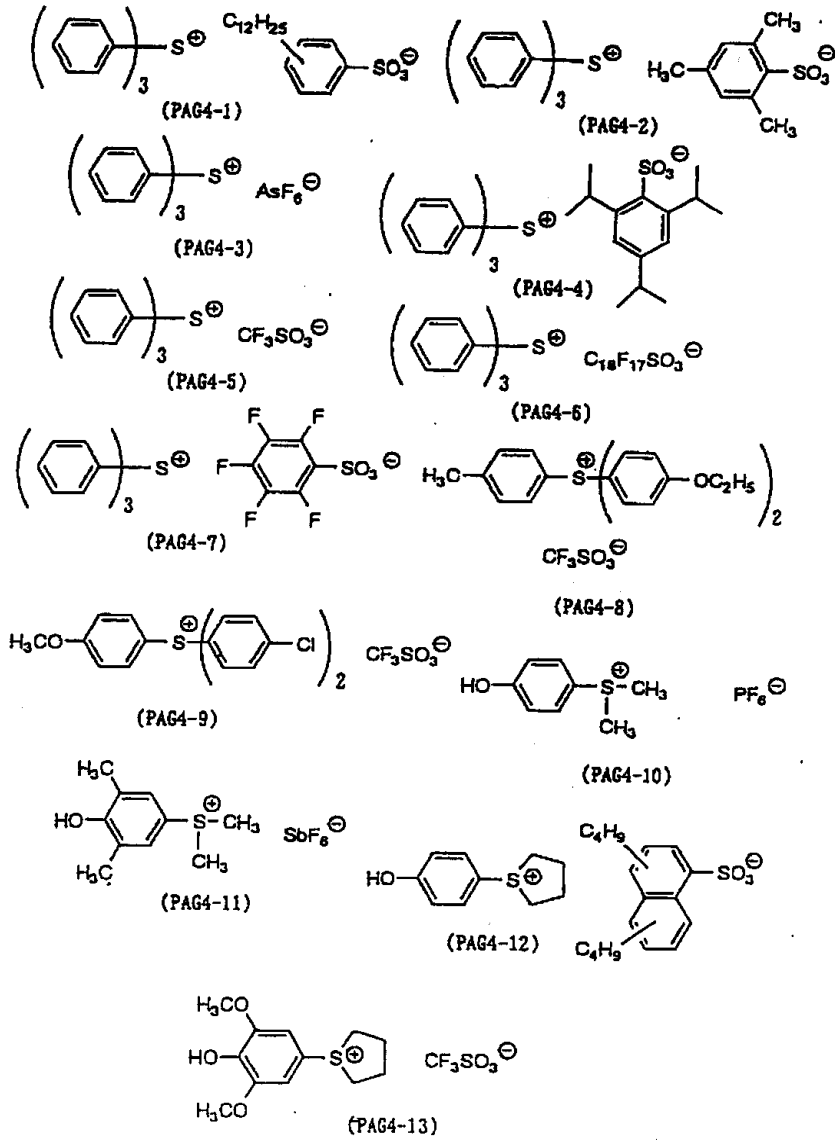
<125> Z^- 는 짝음이온을 표시하고, 예컨대 BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , ClO_4^- , 치환되어도 좋은 알칸술포산, 퍼플루오로알칸술포산, 치환되어 있어도 좋은 벤젠술포산, 나프탈렌술포산, 안트라센술포산, 캄파술포산의 음이온, 사카린 음이온 등이 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 알칸술포산, 퍼플루오로알칸술포산, 알킬치환 벤젠술포산, 펜타플루오로벤젠술포산 음이온, 사카린 음이온이다.

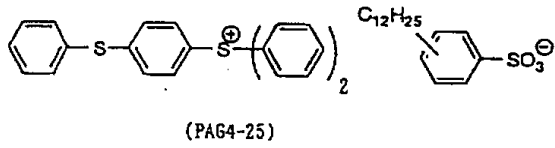
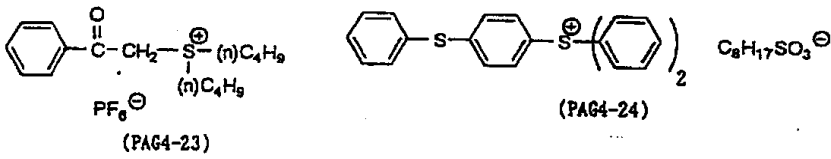
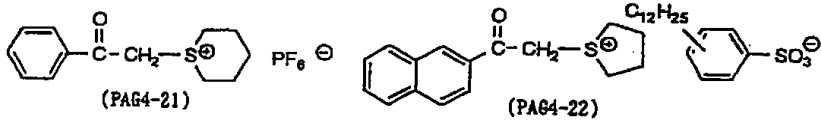
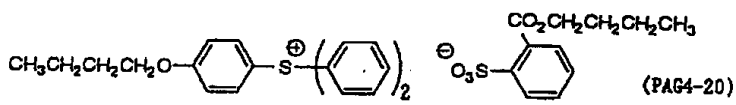
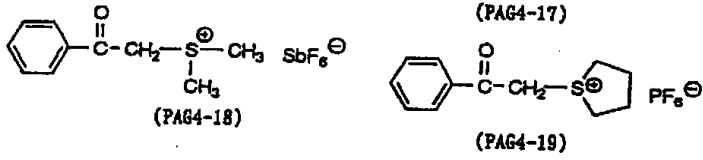
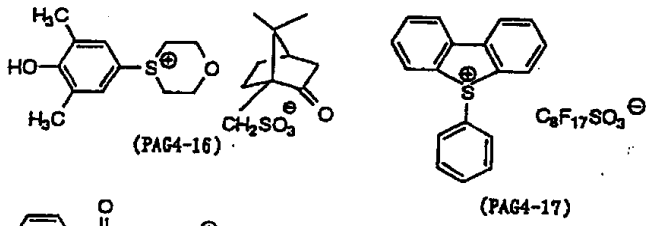
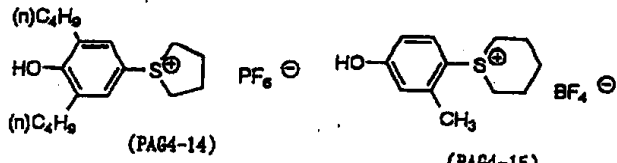
<126> 또 R^{203} , R^{204} , R^{205} 중의 2개 및 Ar^1 , Ar^2 는 각각의 단결합 또는 치환기를 통하여 결합하여도 좋다.

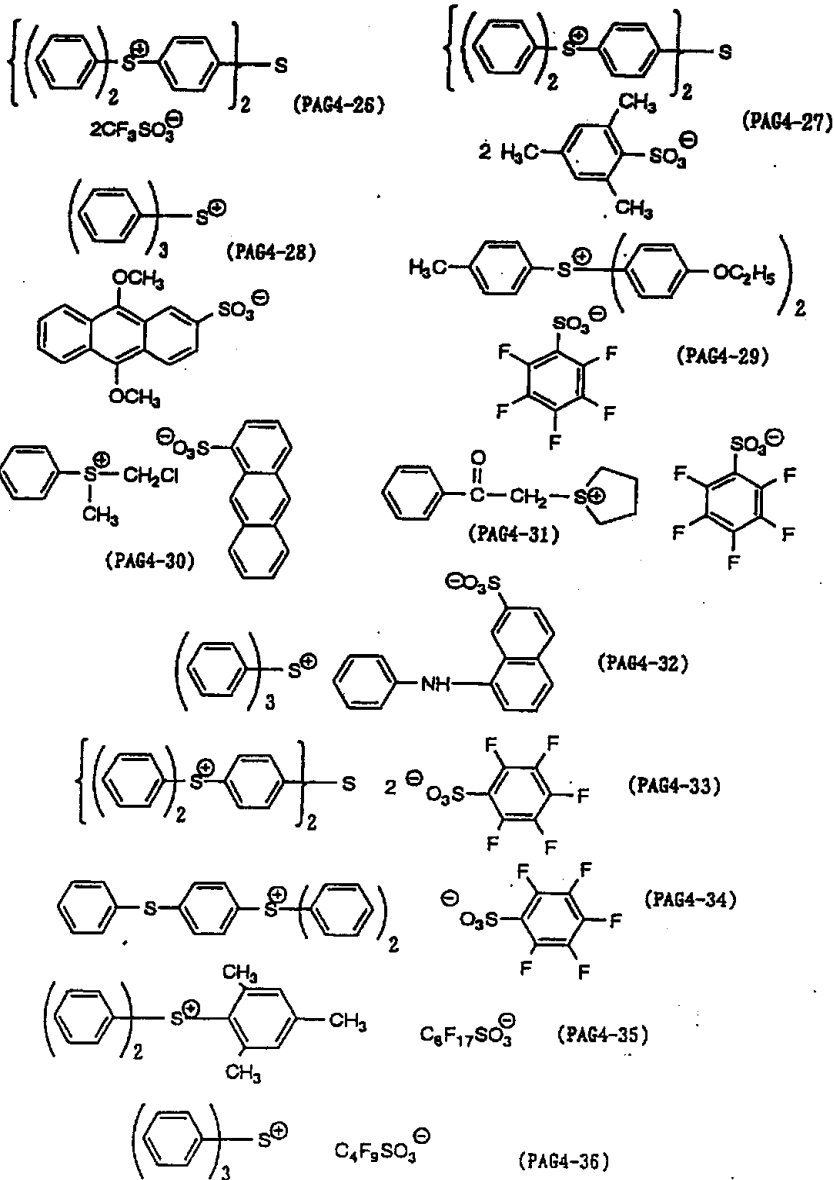
<127> 구체적으로는 이하에 표시하는 화합물이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



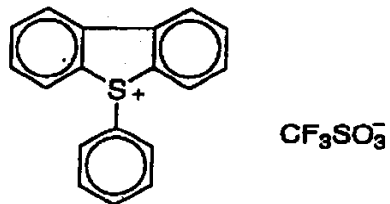






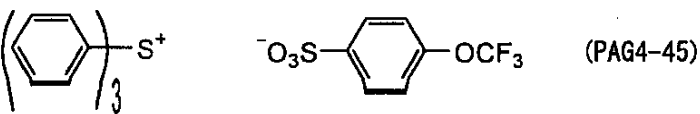
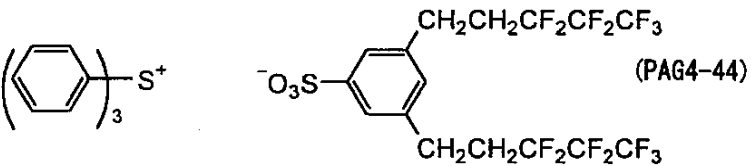
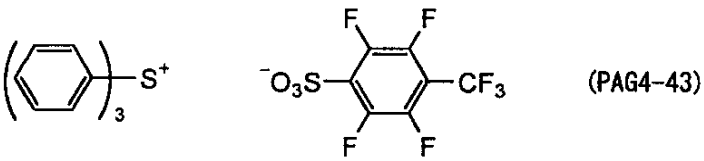
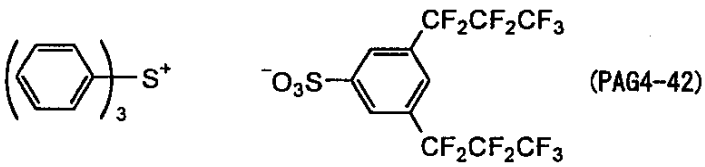
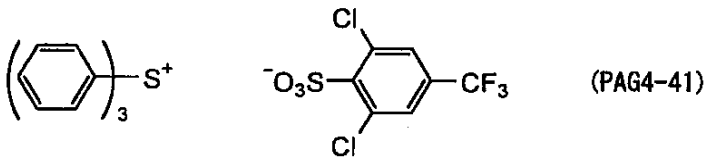
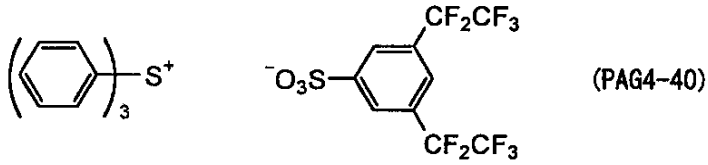
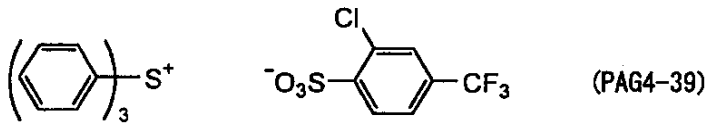
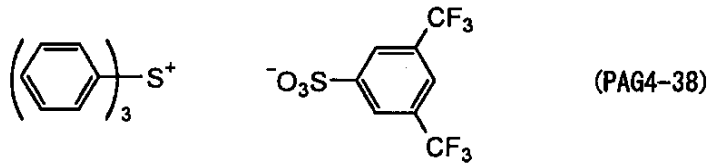


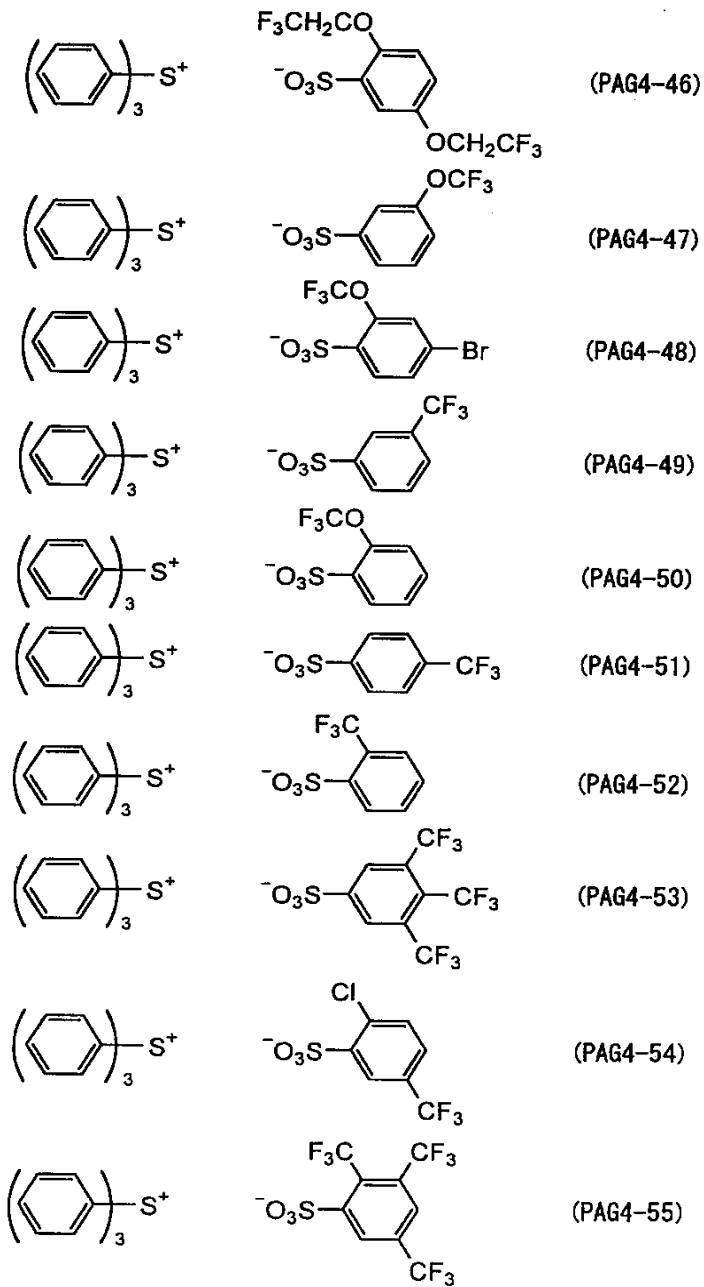
PAG4-37

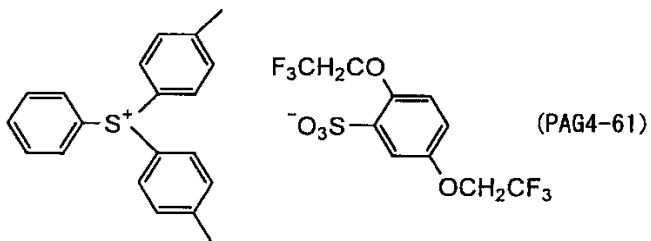
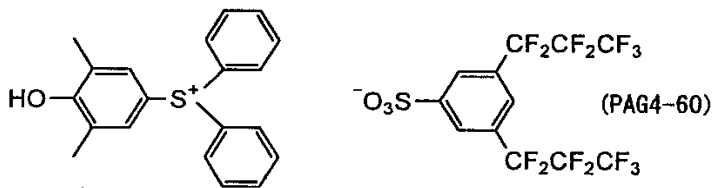
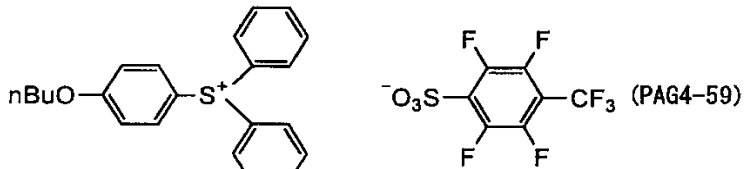
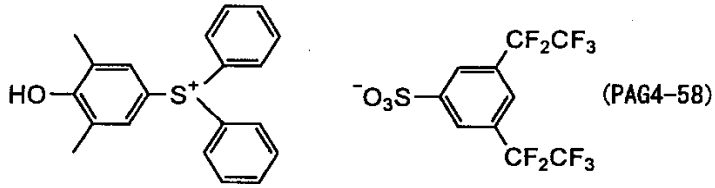
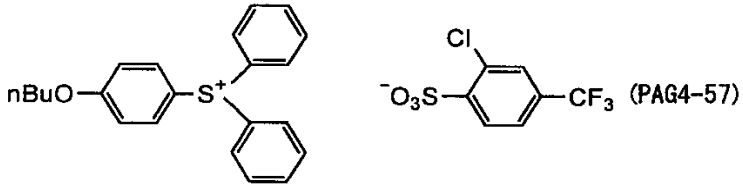
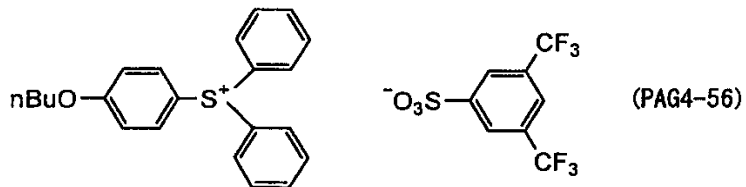


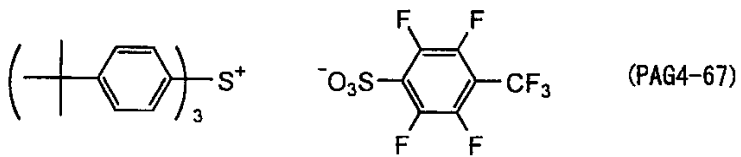
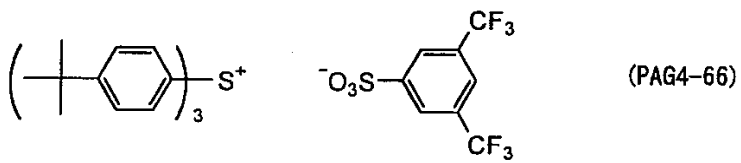
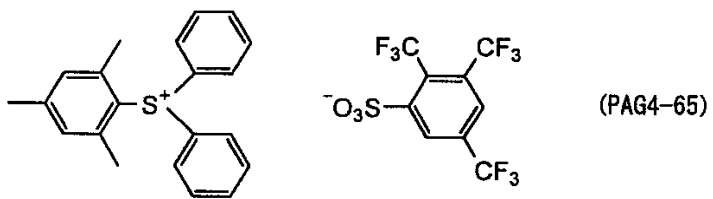
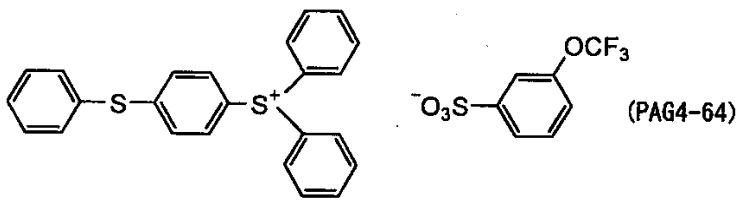
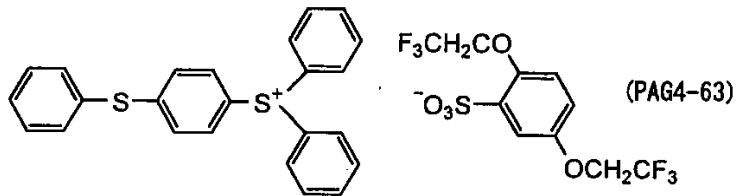
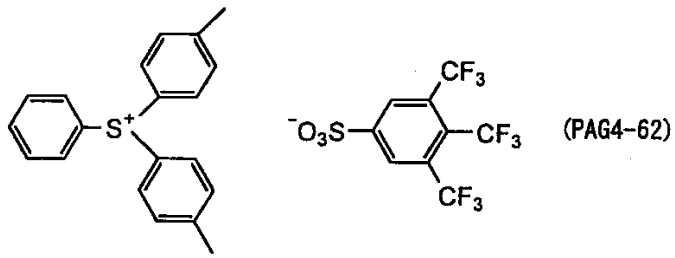
<133>

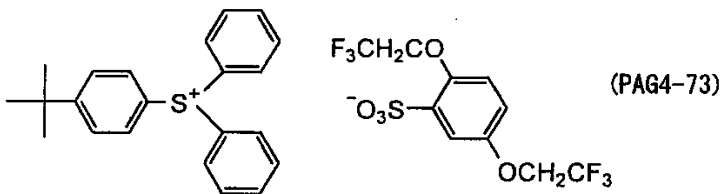
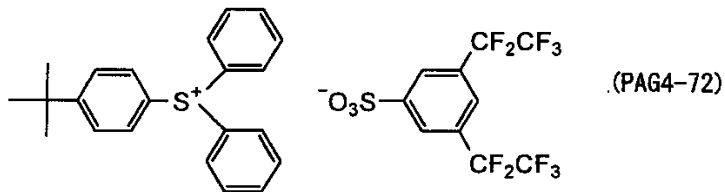
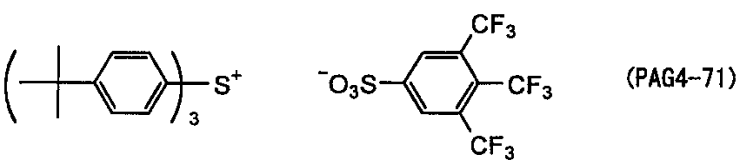
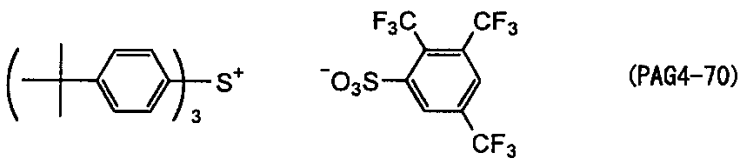
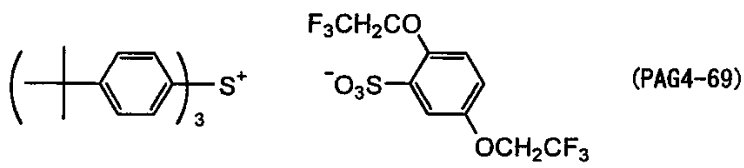
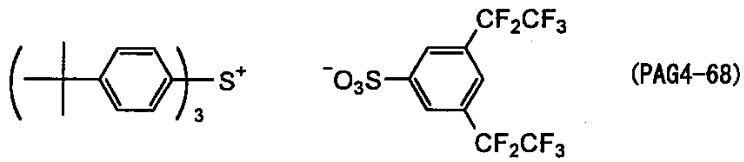
<134>

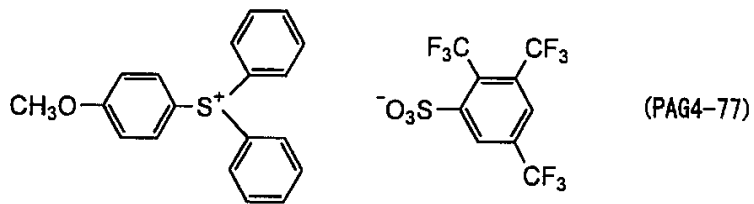
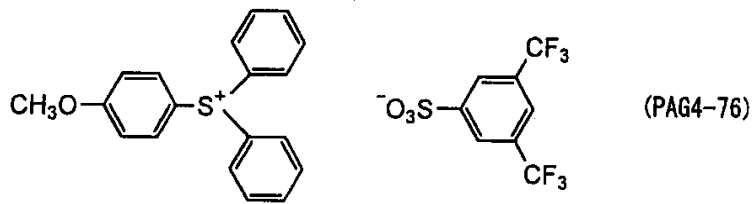
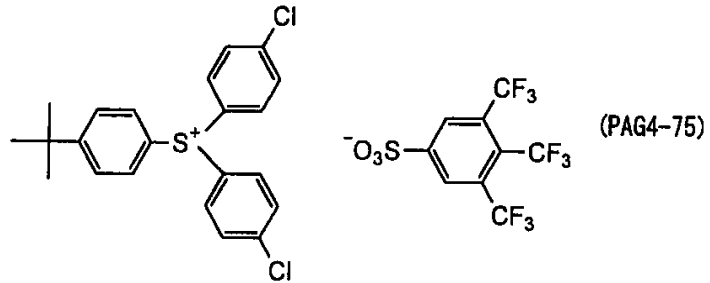
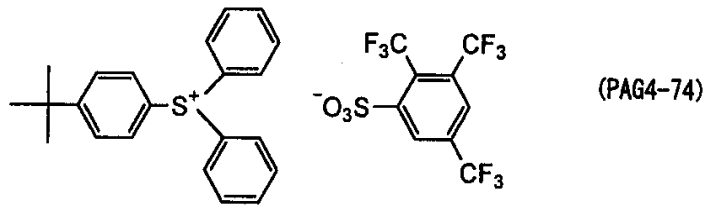


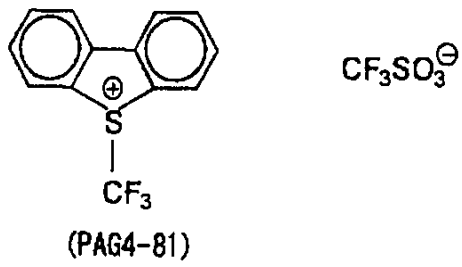
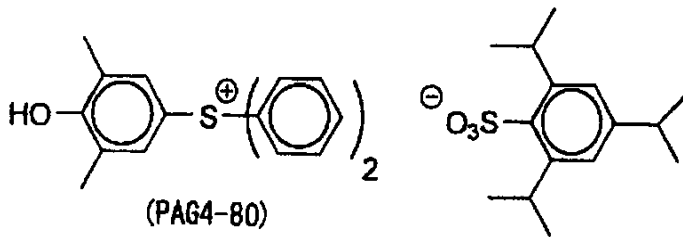
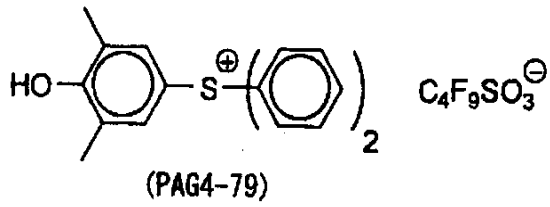
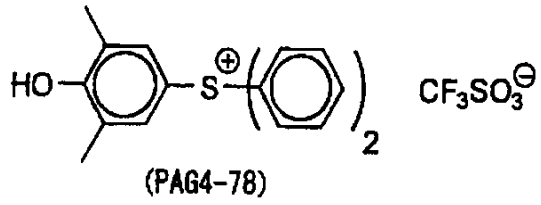




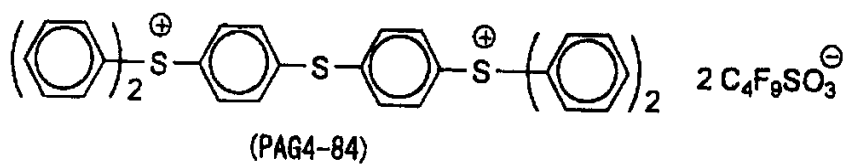
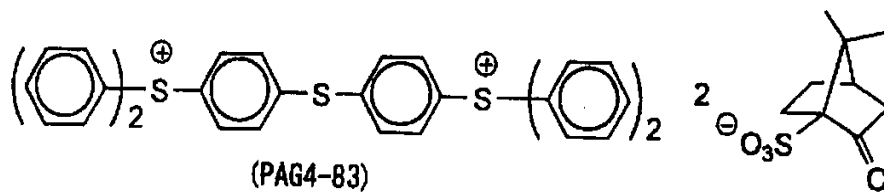
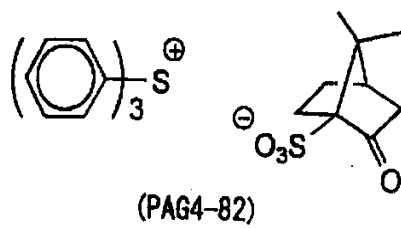




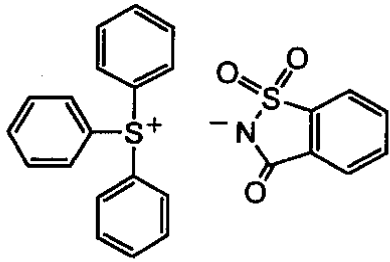




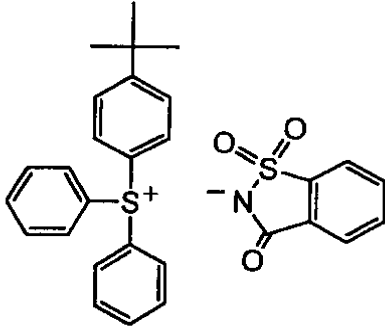
<141>



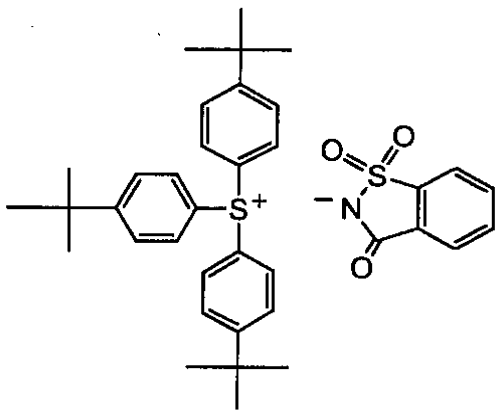
<142>



(PAG4-85)



(PAG4-86)



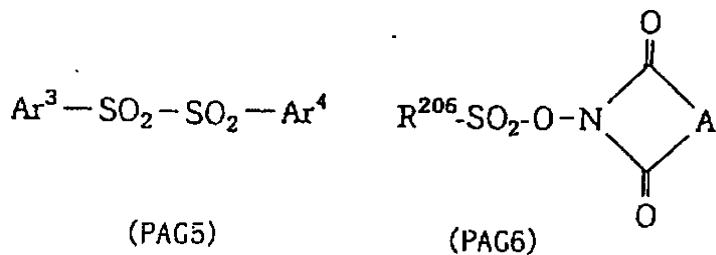
<143>

<144>

일반식(PAG3), (PAG4)로 표시되는 상기 오늄염은 공지이고, 예컨대 J.W.Knapczyk etal, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969), A. L. Maycok etal, J. Org. Chem., 35, 2532(1970), E. Goethas etal, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546(1964), H.M.Leicester J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587(1929), J.V.Crivello etal, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980), 미국특허 제2,807,648호 및 동4,247,473호, 특허공개 소53-101,331호 등에 기재된 방법으로 합성될 수 있다.

<145>

(3) 하기 일반식(PAG5)로 표시되는 디술폰유도체 또는 일반식(PAG6)로 표시되는 이미노술폰네이트유도체.



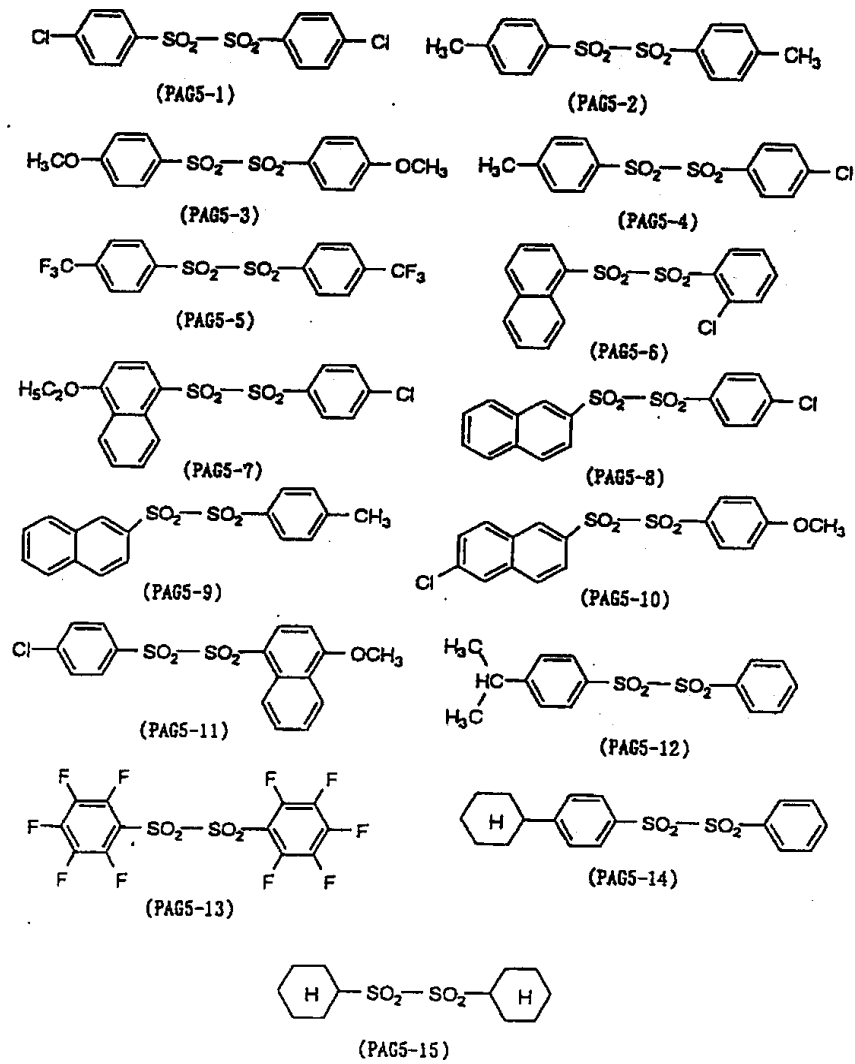
<146>

<147>

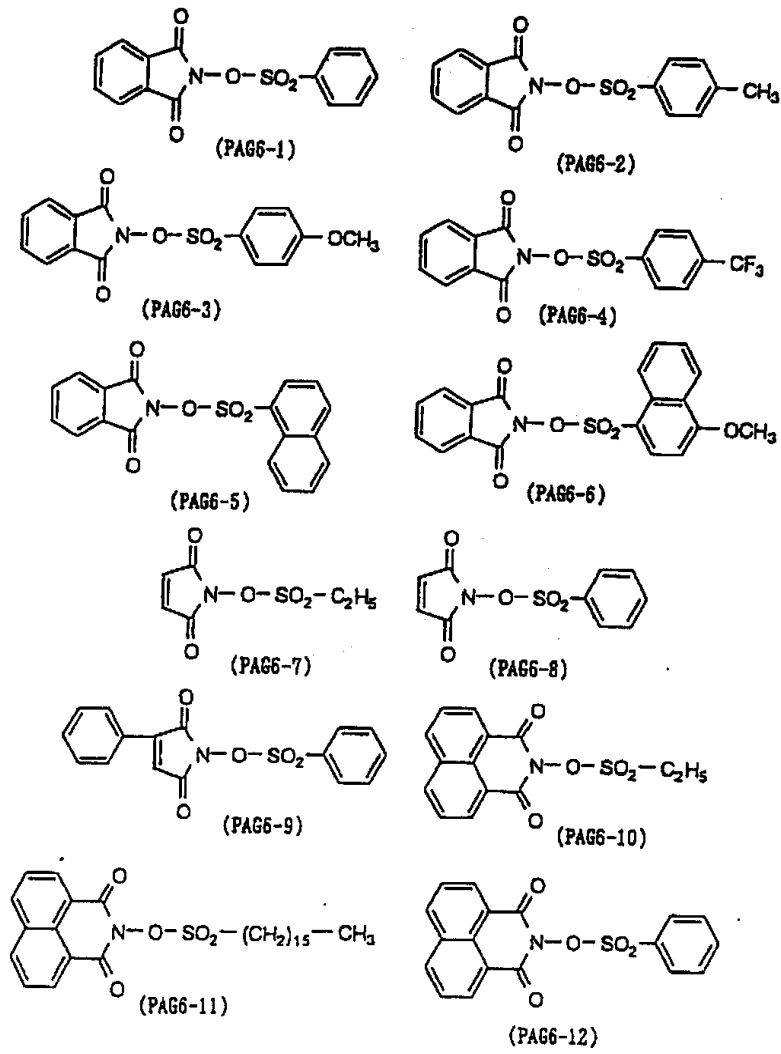
식중, Ar³, Ar⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시한다. R²⁰⁶은 치환 또는 미치환의 알킬기, 아릴기를 표시한다. A는 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기를 표시한다.

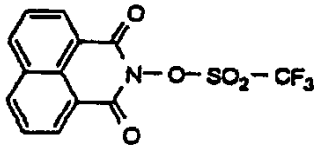
<148>

구체적으로는 이하에 표시하는 화합물을 열거할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

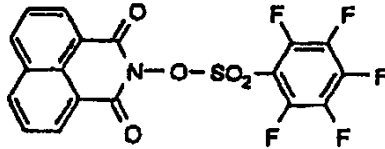


<149>

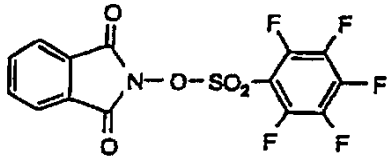




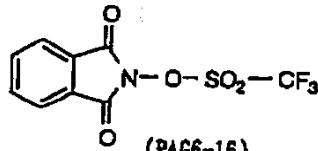
(PAG6-13)



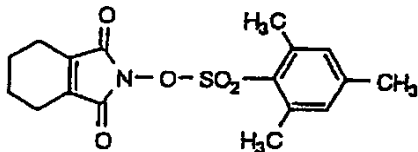
(PAG6-14)



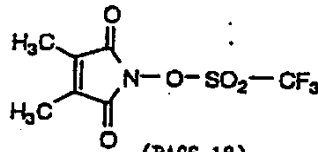
(PAG6-15)



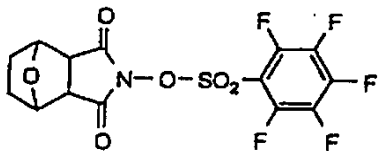
(PAG6-16)



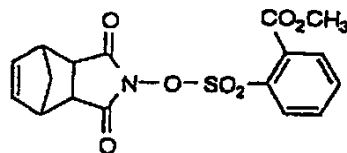
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

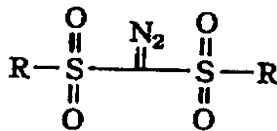


(PAG6-20)

<151>

<152>

(4) 하기 일반식(PAG7)로 표시되는 디아조디술폰유도체.



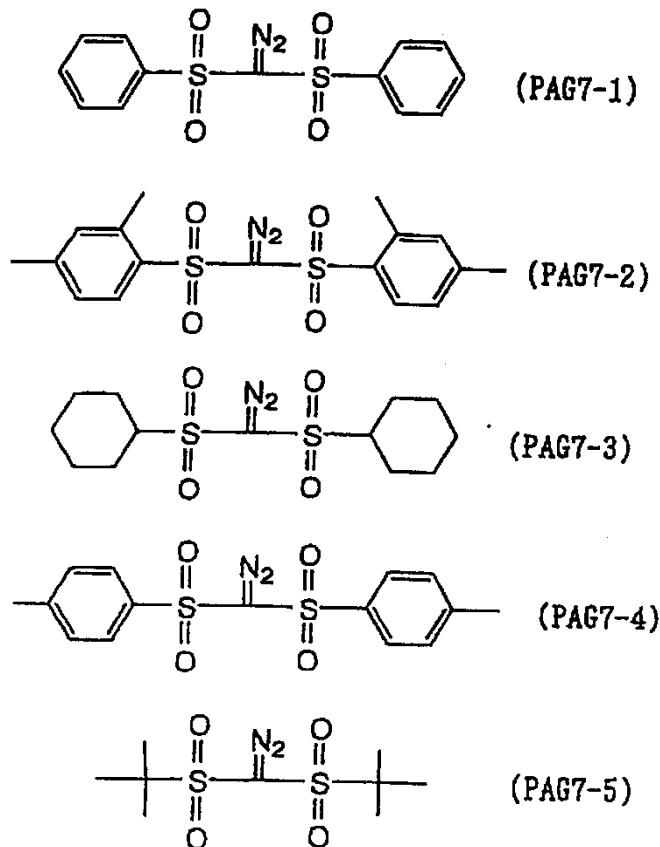
(PAG7)

<153>

<154>

여기에서 R은, 직쇄, 분기 또는 환상 알킬기, 또는 치환되어 있어도 좋은 아릴기를 표시한다.

<155> 구체예로는 이하에 표시하는 화합물이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<156>

<157> (A)의 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이, 술포늄염 구조를 보유하는 화합물 및 디아조디술포늄 구조를 보유하는 화합물 중 1종 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 술포늄염 구조를 보유하는 화합물 및 디아조디술포늄 구조를 보유하는 화합물의 양쪽을 병용하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 본 발명의 효과가 한층 현저하게 된다.

<158> 이들 광산발생제의 첨가량은, 조성물중의 고형분을 기준으로 하여 통상 0.01~40중량%의 범위로 사용되며, 바람직하게는 0.01~20중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~5중량%의 범위로 사용된다. 광산발생제의 첨가량이 0.001중량%보다 적으면 감도가 낮아지고, 또 첨가량이 40중량%보다 많으면 레지스트의 광흡수가 지나치게 높아져서 프로파일의 악화나 프로세스(특히 베이킹)마진이 좁아져서 바람직하지 않다.

<159> 본 발명의 조성물에는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 카르복실산을 발생하는 화합물(카르복실산 발생화합물)을 사용할 수 있다. 이것에 의해 보존시의 안정성이 더욱 향상되고, 또한 PED에 의한 선평변화가 더욱 적어져서 소밀의존성도 더욱 향상된다.

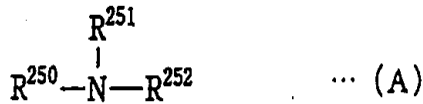
<160> 카르복실산 발생화합물로서는, 상기 광산발생제의 경우에서 예시한 양이온(바람직하게는 트리페닐술포늄 양이온)과, 카르복실산의 음이온을 보유하는 오늄염이 있다. 구체적으로는, 디페닐요오드늄 카르복실레이트, 트리페닐술포늄 카르복실레이트, 디페닐요오드늄 벤젠카르복실레이트, 트리페닐술포늄 벤젠카르복실레이트, 및 이들에 치환기가 도입된 것을 예시할 수 있다. 그중에서도 트리페닐술포늄 카르복실레이트, 트리페닐술포늄 치환벤젠카르복실레이트가 더욱 바람직하다.

<161> 본 발명의 조성물 중의 카르복실산 발생화합물의 첨가량으로서는, 통상 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.01~40중량%, 바람직하게는 0.01~20중량%이다.

<162> 본 발명의 조성물에는 유기염기성 화합물을 사용할 수 있다. 이것에 의해 보존시의 안정성이 더욱 향상되고, 또한 PED에 의한 선평변화가 더욱 적어지기 때문에 바람직하다.

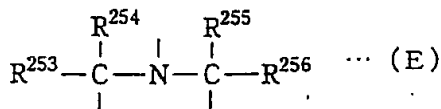
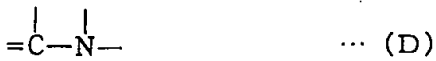
<163> 본 발명에서 사용할 수 있는 바람직한 유기염기성 화합물이란, 페놀보다도 염기성이 강한 화합물이다. 그 중에서도 질소함유 염기성 화합물이 바람직하다.

<164> 바람직한 화학적 환경으로서, 하기 식(A)~(E) 구조를 열거할 수 있다.



<165>

<166> 여기에서, R²⁵⁰, R²⁵¹ 및 R²⁵²는, 동일하거나 다르고, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 아미노알킬기, 탄소수 1~6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환의 아릴기이고, 여기에서 R²⁵¹과 R²⁵²는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

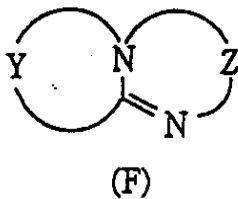


<167>

<168> (식중, R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵ 및 R²⁵⁶은, 동일하거나 다르고, 탄소수 1~6의 알킬기를 표시한다.)

<169> 더욱 바람직한 화합물은, 질소함유 환상 화합물(환상 아민화합물이라고도 함) 또는 1분자중에 다른 화학적 환경의 질소원자를 2개이상 보유하는 질소함유 염기성 화합물이다.

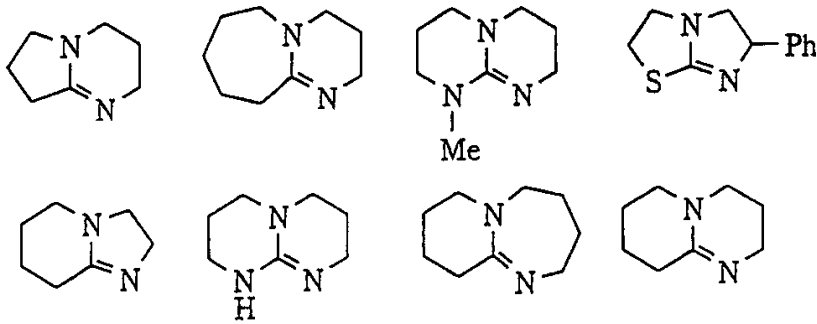
<170> 환상 아민화합물로서는, 다환구조인 것이 보다 바람직하다. 환상 아민화합물의 바람직한 구체예로는, 하기 일반식(F)로 표시되는 화합물이 있다.



<171>

<172> 식(F)중, Y, Z는, 각각 독립적으로, 헤테로원자를 함유하고 있어도 좋고, 치환하여도 좋은 직쇄, 분기, 환상 알킬렌기를 표시한다.

<173> 여기에서, 헤테로원자로는, 질소원자, 유황원자, 산소원자가 열거된다. 알킬렌기로는, 탄소수 2~10개가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~5개의 것이다. 알킬렌기의 치환기로는, 탄소수 1~6개의 알킬기, 아릴기, 알케닐기 외에, 할로겐원자, 할로겐치환 알킬기가 열거된다. 또한, 일반식(F)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 하기에 표시하는 화합물이 열거된다.



<174>

<175>

상기 중에서도, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,5-디아자비시클로 [4.3.0]노나-5-엔이 특히 바람직하다.

<176>

1분자중에 다른 화학적 환경의 질소원자를 2개이상 보유하는 질소함유 염기성 화합물로는, 특히 바람직하게는, 치환 또는 미치환의 아미노기와 질소원자를 포함하는 환구조의 양쪽을 포함하는 화합물 또는 알킬아미노기를 보유하는 화합물이다. 바람직한 구체예로서는, 치환 또는 미치환의 구아니딘, 치환 또는 미치환의 아미노피리진, 치환 또는 미치환의 아미노알킬피리딘, 치환 또는 미치환의 아미노피롤리딘, 치환 또는 미치환의 인다졸, 치환 또는 미치환의 피라졸, 치환 또는 미치환의 피라진, 치환 또는 미치환의 피리미딘, 치환 또는 미치환의 푸린, 치환 또는 미치환의 이미다졸린, 치환 또는 미치환의 피라졸린, 치환 또는 미치환의 피페라진, 치환 또는 미치환의 아미노몰포린, 치환 또는 미치환의 아미노알킬몰포린 등이 열거된다. 바람직한 치환기는, 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴옥시기, 니트로기, 수산기, 시아노기이다.

<177>

특히 바람직한 화합물로서, 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피레리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰포린, N-(2-아미노에틸)몰포린, 트리메틸이미다졸, 트리페닐이미다졸, 메틸디페닐이미다졸 등이 열거되지만 이것에 한정되는 것은 아니다.

<178>

이들 질소함유 염기성 화합물은, 단독 혹은 2종 이상이 함께 사용된다. 질소함유 염기성 화합물의 사용량은, 본 발명의 조성물 중의 전체 조성물 고형분에 대하여 통상, 0.001~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%이다.

<179>

0.001중량% 미만에서는 상기 효과가 얻어지지 않는다. 한편, 10중량%를 초과하면 감도의 저하나 비노광부의 현상성이 악화되는 경향이 있다.

<180>

본 발명의 화학증폭형 포지티비스트 조성물에는 필요에 따라서 계면활성제, 산분해성 용해제지 화합물, 염료, 안료, 가스제, 광증감제 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 페놀성 OH기를 2개 이상 보유하는 화합물 등을 더 함유시킬 수 있다.

<181>

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에는, 계면활성제를 함유하는 것이 바람직하다.

<182>

구체적으로는, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블럭 공중합체류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이트, 솔비탄트리올레이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱(Eftop) EF301, EF303, EF352(신아키타카세이(주) 제품), 메가팩(Megafac) F171, F173, F176, F189, R08(다이닛폰 잉크

(주) 제품), 플로라이드(Florad) FC430, FC431(스미토모 3M(주) 제품), 아사히가드 AG710, 서프론(Surflon) S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글래스(주) 제품) 등의 불소계 계면활성제, 울가노실록 산중합체 KP431(신에츠카가쿠고교(주) 제품)나 아크릴산계 또는 메타크릴산계 (공)중합 폴리플로 No.75, No.95 (쿄에이사 유지카가쿠고교(주) 제품), 트로이졸 S-366(트로이케미컬(주) 제품)등을 들 수 있다.

- <183> 이들 계면활성제 중에서도 불소계 또는 실리콘계 계면활성제가 도포성, 현상결함 저감의 점에서 바람직하다.
- <184> 계면활성제의 배합량은, 본 발명의 조성물 중의 전체 조성물 고형분에 대하여 통상 0.01중량%~2중량%, 바람직하게는 0.01중량%~1중량%이다.
- <185> 이들 계면활성제는 1종 단독 혹은 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.
- <186> 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에 사용할 수 있는 산분해성 용해저지 화합물로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 평5-134415호, 특허공개 평6-51519호 등에 기재된 저분자 산분해성 용해저지 화합물을 사용할 수 있다.
- <187> 또한, 하기에 예시하는 바와 같은 분광증감제를 첨가하여, 사용하는 광산발생제가 흡수를 갖지 않는 원자의보다 장파장 영역에 증감시킴으로써 본 발명의 화학증폭형 포지레지스트를 i 또는 g선에 감도를 가지게 할 수 있다.
- <188> 바람직하는 분광증감제로서는, 구체적으로는, 벤조페논, p,p'-테트라메틸디아미노벤조페논, p, p'-테트라에틸에틸아미노벤조페논, 2-클로로티옥산톤, 안트라논, 9-에톡시안트라센, 안트라센, 피렌, 페틸렌, 페노티아진, 벤질, 아크리딘오렌지, 벤조플라빈, 세토플라빈-T, 9,10-디페닐안트라센, 9-플루오레논, 아세토펜, 페난트렌, 2-니트로플루오렌, 5-니트로아세나프텐, 벤조퀴논, 2-클로로-4-니트로아닐린, N-아세틸-p-니트로아닐린, p-니트로아닐린, N-아세틸-4-니트로-1-나프틸아민, 피클라미드, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 3-메틸-1,3-디아자-1,9-벤즈안트라퀴논, 디벤잘아세톤, 1,2-나프토크논, 3,3'-카르보닐-비스(5,7-디메톡시카르보닐퀴말린) 및 코로넨 등이 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <189> 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 페놀성 OH기를 2개이상 보유하는 화합물로서는, 폴리히드록시 화합물이 있고, 바람직하게는 폴리히드록시 화합물에는 페놀류, 레졸신, 플로로글루신, 플로로글루시드, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아소프로필벤젠, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 트리스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산이 있다.
- <190> 본 발명의 화학증폭형 포지레지스트 조성물은, 상기 각 성분을 용해하는 용매에 녹여서 지지체상에 도포하는 것이고, 사용할 수 있는 용매로서는, 에틸렌디클로라이드, 시클로hex산, 시클로hex탄, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 초산에틸, 유산메틸, 유산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸, 피루빈산메틸, 피루빈산에틸, 피루빈산프로필, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란 등이 바람직하고, 이들 용매는 단독으로나 혼합하여 사용한다.
- <191> 상기 화학증폭형 포지레지스트 조성물은 정밀집적회로소자의 제조에 사용되는 바와 같은 기관(예를 들어, 실리콘/이산화실리콘 피복)상에 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 도포한 후, 소정의 마스크를 통하여 노광하고, 베이킹을 행하여 현상함으로써 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- <192> 본 발명의 화학증폭형 포지레지스트 조성물의 현상액으로서는, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 인산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 포름아미드나 아세트아미드 등의 아미드류, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 트리부틸메틸암모늄 히드록시드, 테트라에탄올암모늄 히드록시드, 메틸트리에탄올암모늄 히드록시드, 벤질메틸디에탄올암모늄 히드록시드, 벤질디메틸에탄올암모늄 히드록시드, 벤질트리에탄올암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 히드록시드 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민 등의 알칼리류의 수용액 등이 있다.
- <193> 이하, 본 발명에 의해서 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <194> (1) (수지의 합성예)
- <195> 수지의 합성은 아세탈화에 관해서는 비닐에테르를 사용하는 방법, 알콜과 알킬비닐에테르를 사용한 아세탈 교환

법의 어느 것을 사용하여도 합성할 수 있다.

- <196> 또, 효율적이고 또한 안정적으로 합성하기 위하여 이하에 나타내는 바와 같은 탈수공비법이 바람직하게 사용될 수 있다. 단, 이들 합성법은 일례로서 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <197> 합성예-1(수지B-1의 합성)
- <198> 니폰소타츠 제품 VP15000(1800g)과 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)(8200g)을 플라스크 속에서 용해하여 감압증류를 행하고, 물과 PGMEA를 공비 증류제거하였다.
- <199> 함수가 충분히 낮게 된 것을 확인한 후, 시클로헥산에탄올(576.2g)에 피리딘-p-톨루엔술포네이트(9.0g)을 가하여 용해한 용액을 반응액에 첨가하고, 또한 t-부틸비닐에테르(450.2g)을 첨가하여 실온에서 5시간 교반하였다.
- <200> 거기에 피리딘(142.2g) 및 무수초산(153.2g)을 첨가하여 실온에서 2시간 교반하였다. 반응액에 물(3.6ℓ)와 초산에틸(7.2ℓ)를 첨가, 분액하고, 또한 물로 세정한 후, 감압증류제거에 의해서 초산에틸, 물, 공비분의 PGMEA를 증류제거하고, 본 발명에 관한 치환기를 보유하는 알칼리 가용성수지 B-1(30% PGMEA용액)을 얻었다.
- <201> 얻어진 수지는, 중량평균분자량 17,000, 분산도(Mw/Mn) 1.08이었다. 보호율은 아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트가 20%, 아세톡시스티렌 유니트가 10%이었다.
- <202> 또, t-부틸비닐에테르, 시클로헥산에탄올 및 무수초산, 피리딘의 투입량을 조정하여 이하에 나타내는 수지 B-1HHH, B-1HH, B-1H, B-1L, B-1LL, B-1LLL을 얻었다.

표 1

<203>	아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트	아세톡시스티렌 유니트	중량평균분자량	분산도 (Mw/Mn)
B-1	20%	10%	17,000	1.08
B-1HHH	27%	12%	17,000	1.08
B-1HH	27%	10%	17,000	1.08
B-1H	23%	10%	17,000	1.08
B-1L	17%	10%	17,000	1.08
B-1LL	13%	10%	17,000	1.08
B-1LLL	13%	8%	17,000	1.08

- <204> 합성예-2(수지B-2의 합성)
- <205> p-아세톡시스티렌 단량체(또는 p-t-부톡시스티렌 단량체)를 2,2'-아조비스이소낙산디메틸(AIBN)을 개시제로서 사용하여 중합, 또한 염산 등으로 탈보호하여 R-1을 얻었다.
- <206> 얻어진 R-1은 중량평균분자량 17,000, 분산도(Mw/Mn) 1.6이었다.
- <207> R-1(1800g)과 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)(8200g)를 플라스크 속에서 용해하여 감압증류를 행하고, 물과 PGMEA를 공비 증류제거하였다.
- <208> 함수가 충분히 낮게 된 것을 확인한 후, 시클로헥산에탄올(576.2g)에 피리딘-p-톨루엔술포네이트(9.0g)을 가하여 용해한 용액을 반응액에 첨가하고, 또한 t-부틸비닐에테르(450.2g)을 첨가, 실온에서 5시간 교반하였다.
- <209> 거기에 피리딘(142.2g) 및 무수초산(153.2g)을 첨가하여 실온에서 2시간 교반하였다. 반응액에 물(3.6ℓ)와 초산에틸(7.2ℓ)를 첨가, 분액하고, 또한 물로 세정한 후, 감압증류제거에 의해서 초산에틸, 물, 공비분의 PGMEA를 증류제거하여 수지 B-2를 얻었다.
- <210> 얻어진 수지는, 중량평균분자량 17,000, 분산도(Mw/Mn) 1.6이었다. 보호율은 아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트가 20%, 아세톡시스티렌 유니트가 10%이었다.
- <211> 또, t-부틸비닐에테르, 시클로헥산에탄올 및 무수초산, 피리딘의 투입량을 조정하여 이하에 나타내는 수지 B-2HHH, B-2HH, B-2H, B-2L, B-2LL, B-2LLL을 얻었다.

표 2

<212>

	아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트	아세톡시스티렌 유니트	중량평균분자량	분산도 (Mw/Mn)
B-2	20%	10%	17,000	1.6
B-2HHH	27%	12%	17,000	1.6
B-2HH	27%	10%	17,000	1.6
B-2H	23%	10%	17,000	1.6
B-2L	17%	10%	17,000	1.6
B-2LL	13%	10%	17,000	1.6
B-2LLL	13%	8%	17,000	1.6

<213>

합성예-3(수지B-3의 합성)

<214>

니폰소타츠 제품 VP15000(100g)과 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)(400g)을 플라스크 속에서 용해하여 감압증류를 행하고, 물과 PGMEA를 공비 증류제거하였다.

<215>

함수가 충분히 낮게 된 것을 확인한 후, 에틸비닐에테르(25.0g)와 p-톨루엔술포산(0.02g)을 첨가하여 실온에서 1시간 교반하였다.

<216>

반응액에 트리에틸아민(0.03g)을 첨가하여 반응을 정지시키고, 물(400ml)와 초산에틸(800ml)를 첨가, 분액하고, 또한 물로 세정한 후, 감압증류제거에 의해서 초산에틸, 물, 공비분의 PGMEA를 증류제거하여, 본 발명에 관한 치환기를 보유하는 알칼리 가용성수지 B-3(30% PGMEA용액)을 얻었다.

<217>

얻어진 수지는, 중량평균분자량 17,000, 분산도(Mw/Mn) 1.08이었다. 보호율은 아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트가 30%이었다.

<218>

또, 에틸비닐에테르의 투입량을 조정하여 이하에 나타내는 수지 B-3HH, B-3H, B-3L, B-3LL을 얻었다.

표 3

<219>

	아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트	중량평균분자량	분산도 (Mw/Mn)
B-3	30%	17,000	1.08
B-3HH	40%	17,000	1.08
B-3H	35%	17,000	1.08
B-3L	25%	17,000	1.08
B-3LL	20%	17,000	1.08

<220>

합성예-4(수지B-4의 합성)

<221>

p-아세톡시스티렌 단량체(또는 p-t-부톡시스티렌 단량체)를 2,2'-아조비스이소낙산디메틸(AIBN)을 개시제로서 사용하여 중합, 또한 염산 등으로 탈보호하여 R-1을 얻었다. 얻어진 R-1은 중량평균분자량 17,000, 분산도(Mw/Mn) 1.6이었다.

<222>

R-1(100g)과 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)(400g)를 플라스크 속에서 용해하여 감압증류를 행하고, 물과 PGMEA를 공비 증류제거하였다.

<223>

함수가 충분히 낮게 된 것을 확인한 후, 에틸비닐에테르(25.0g)과 p-톨루엔술포산(0.02g)을 첨가하여 실온에서 1시간 교반하였다.

<224>

반응액에 트리에틸아민(0.03g)을 첨가, 반응을 정지시키고, 물(400ml)과 초산에틸(800ml)를 첨가 분액하고, 또한 물로 세정한 후, 감압증류제거에 의해서 초산에틸, 물, 공비분의 PGMEA를 증류제거하여 수지 B-4를 얻었다.

<225>

얻어진 수지는, 중량평균분자량 17,000, 분산도(Mw/Mn) 1.6이었다. 보호율은 아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트가 30%이었다.

<226> 또, 에틸렌비닐에테르의 투입량을 조정하여 이하에 나타내는 수지 B-4HH, B-4H, B-4L, B-4LL을 얻었다.

표 4

<227>

	아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트	중량평균분자량	분산도 (Mw/Mn)
B-4	30%	17,000	1.6
B-4HH	39%	17,000	1.6
B-4H	34%	17,000	1.6
B-4L	26%	17,000	1.6
B-4LL	21%	17,000	1.6

<228>

합성예-5(수지B-5의 합성)

<229>

p-아세톡시스티렌 단량체(또는 p-t-부톡시스티렌 단량체)와 시클로헥실아크릴레이트 단량체를 2,2'-아조비스이소낙산디메틸(AIBN)을 개시제로서 사용하여 중합, 또한 염산 등으로 탈보호하고, p-히드록시스티렌/시클로헥실아크릴레이트 공중합체(90/10) R-2를 얻었다.

<230>

수지 R-2(100g)와 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)(400g)를 플라스크 속에서 용해하여 감압증류를 행하고, 물과 PGMEA를 공비 증류제거하였다. 함수가 충분히 낮게 된 것을 확인한 후, 에틸비닐에테르(25.0g)과 p-톨루엔술폰산(0.02g)을 첨가하여 실온에서 1시간 교반하였다.

<231>

반응액에 트리에틸아민(0.03g)을 첨가, 반응을 정지시키고, 물(400ml)과 초산에틸(800ml)을 첨가 분액하고, 또한 물로 세정한 후, 감압증류제거에 의해서 초산에틸, 물, 공비분의 PGMEA를 증류제거하여 본 발명에 관한 치환기를 보유하는 알칼리 가용성수지 B-5(30% PGMEA용액)를 얻었다.

<232>

얻어진 수지는, 중량평균분자량 13,000, 분산도(Mw/Mn) 1.71이었다. 보호율은 아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트가 20%, 시클로헥실아크릴레이트 유니트가 10%이었다.

<233>

또, 에틸렌비닐에테르의 투입량을 조정하여 이하에 나타내는 수지 B-5HH, B-5H, B-5L, B-5LL을 얻었다.

표 5

<234>

	아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트	시클로헥실아크릴 레이트 유니트	중량평균분자량	분산도 (Mw/Mn)
B-5	20%	10%	13,000	1.71
B-5HH	30%	10%	13,000	1.71
B-5H	25%	10%	13,000	1.71
B-5L	15%	10%	13,000	1.71
B-5LL	10%	10%	13,000	1.71

<235>

합성예-6(수지B-6의 합성)

<236>

p-아세톡시스티렌 단량체(또는 p-t-부톡시스티렌 단량체)와 t-부틸아크릴레이트 단량체를 2,2'-아조비스이소낙산디메틸(AIBN)을 개시제로서 사용하여 중합, 또한 염산 등으로 탈보호하고, p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트 공중합체(60/40) B-6를 얻었다.

<237>

얻어진 수지는 중량평균분자량 14,000, 분산도(Mw/Mn) 1.65이었다.

<238>

또, 마찬가지로 하여 이하에 나타내는 수지 B-6H, B-6L을 얻었다.

표 6

<239>

	히드록시스티렌 유니트	t-부틸아크릴레이트 유니트	중량평균분자량	분산도 (Mw/Mn)
B-6	60%	40%	14,000	1.65

B-6H	55%	45%	14,000	1.65
B-6L	65%	35%	14,000	1.65

<240> 합성예-7(수지B-7의 합성)

<241> p-아세톡시스티렌 단량체(또는 p-t-부톡시스티렌 단량체)와 t-부틸아크릴레이트 단량체를 sec-부틸리튬을 개시제로서 사용하여 중합, 또한 염산 등으로 탈보호하고, p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트 공중합체(60/40) B-7을 얻었다.

<242> 얻어진 수지는 중량평균분자량 13,000, 분산도(Mw/Mn) 1.12이었다.

<243> 또, 마찬가지로 하여 이하에 나타내는 수지 B-7H, B-7L을 얻었다.

표 7

<244>		히드록시스티렌 유니트	t-부틸아크릴레이트 유니트	중량평균분자량	분산도 (Mw/Mn)
	B-7	60%	40%	13,000	1.12
	B-7H	55%	45%	13,000	1.12
	B-7L	65%	35%	13,000	1.12

<245> 합성예-8(수지 B-8, B-9의 합성)

<246> 수지 B-2의 합성법과 같은 방법을 행하고, 분산도만 다른 이하에 나타내는 수지 B-8 및 수지 B-9를 얻었다.

표 8

<247>		아세탈화 된 히드록시스티렌 유니트	아세톡시스티렌 유 니트	중량평균분자량	분산도 (Mw/Mn)
	B-8	20%	10%	17,000	1.41
	B-9	20%	10%	17,000	2.80

<248> (2) (포지티브 레지스트 조성물의 조정과 평가)

<249> 실시예 1~16, 비교예 1, 2

<250> 하기 표 9에 나타내는 각 성분을 표 9에 나타내는 용제로 용해시켜 고형분 농도 18%의 용액을 조제하고, 이것을 0.1 μ m의 테프론필터로 여과하여 레지스트 조성물을 조정하였다.

<251> 또한, 계면활성제는 레지스트 용액에 대하여 100ppm의 양으로 첨가하였다.

<252> 또, 각각의 수지의 보호율은 합성의 단계에서 조정하여도 좋지만, 보호율이 다른 2종 이상의 수지를 혼합시킴으로써 조정하여도 좋다.

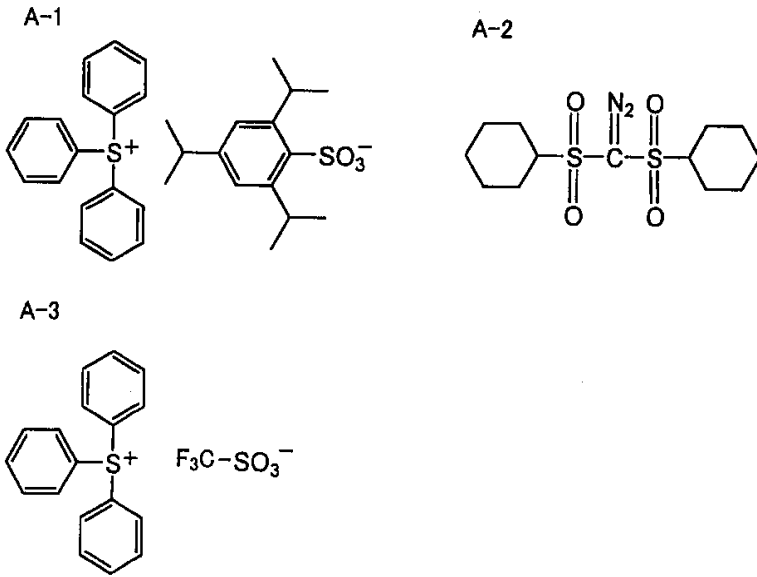
표 9

비교예	수지 1	수지 2	기타 수지	광산발생제	응해저지제	아민	계면활성제	용제
1	B-1 (6.0)	B-2 (5.0)	-	A-1 (0.15)	-	C-1 (0.020)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
2	B-1HH/B-1LL (2.5/2.5)	B-2 (5.0)	-	A-1/A-2 (0.05/0.1)	-	C-1 (0.020)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
3	B-1H/B-1L (2.5/2.5)	B-2H/B-2L (2.5/2.5)	-	A-1/A-3 (0.07/0.07)	-	C-1/C-2 (0.012/0.008)	W-2	PGMEA/PGME(8/2)
4	B-3 (5.0)	B-4 (5.0)	-	A-1 (0.15)	-	C-3 (0.020)	W-3	PGMEA/PGME(8/2)
5	B-3H/B-3L (2.5/2.5)	B-4 (5.0)	-	A-2/A-3 (0.1/0.08)	-	C-1 (0.020)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
6	B-3HH/B-3LL (2.5/2.5)	B-4H/B-4L (2.5/2.5)	-	A-1/A-2 (0.05/0.1)	-	C-1 (0.020)	W-2	PGMEA/PGME(8/2)
7	B-1 (5.0)	B-5 (5.0)	-	A-1 (0.15)	-	C-1/C-2 (0.012/0.008)	W-4	PGMEA/PGME(8/2)
8	B-1H/B-1L (2.5/2.5)	B-6 (5.0)	-	A-1/A-3 (0.07/0.07)	-	C-1/C-2 (0.012/0.008)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
9	B-1HH/B-1LL (2.5/2.5)	B-6H/B-6L (2.5/2.5)	-	A-1/A-2 (0.05/0.1)	-	C-2 (0.020)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
10	B-1 (5.0)	B-6 (5.0)	-	A-2/A-3 (0.1/0.08)	-	C-2 (0.020)	W-2	PGMEA
11	B-6 (5.0)	B-7 (5.0)	-	A-1 (0.15)	-	C-1 (0.020)	W-4	PGMEA/PGME(8/2)
12	B-6H/B-6L (2.5/2.5)	B-7H/B-7L (2.5/2.5)	-	A-5 (0.15)	-	C-1 (0.020)	W-3	PGMEA/PGME(8/2)
13	B-1 (5.0)	B-2 (5.0)	-	A-1 (0.15)	D-1 (2.0)	C-1 (0.020)	W-2	PGMEA/PGME(8/2)
14	B-1 (5.0)	B-8 (5.0)	-	A-1 (0.15)	-	C-1 (0.020)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
15	B-2 (5.0)	B-8 (5.0)	-	A-1 (0.15)	-	C-2 (0.020)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
16	B-1 (5.0)	B-2 (4.0)	B-4 (1.0)	A-1 (0.15)	-	C-1 (0.020)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
비교예 1	B-1 (10.0)	-	-	A-1 (0.15)	-	C-1 (0.020)	W-1	PGMEA
비교예 2	B-1 (5.0)	B-3 (5.0)	-	A-1/A-2 (0.05/0.1)	-	C-1 (0.020)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)

- <253>
- <254> 아민으로서는
- <255> C-1 : DBN(1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨
- <256> C-2 : TPI(2,4,5-트리페닐이미다졸)
- <257> 을 나타낸다.
- <258> 계면활성제로서는,
- <259> W-1 ; 메카팩(Megafac) F176(다이닛폰 잉크(주) 제품)(불소계)
- <260> W-2 ; 메카팩 R08(다이닛폰 잉크(주) 제품)(불소 및 실리콘계)
- <261> W-3 ; 폴리실록산 중합체 KP-341(신에츠카가쿠고교(주) 제품)(실리콘계)
- <262> W-4 ; 트로이졸 S-366(트로이케미컬(주) 제품)(불소계)

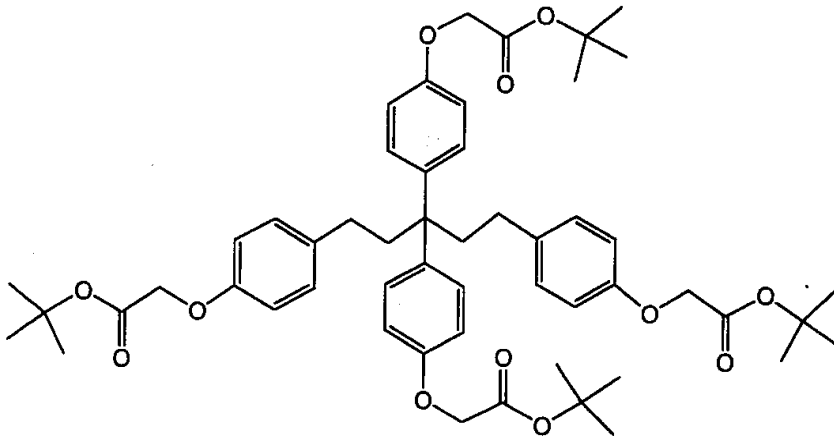
<263> 를 나타낸다.

<264> 사용한 광산발생제 (A-1)~(A-3)을 이하에 나타낸다.



<265>

<266> 사용한 용해저지제(D-1)를 이하에 나타낸다.



(D-1)

<267>

<268>

<269> 얻어진 포지티브 포토레지스트액을 스핀코터(도쿄일렉트론사 제 Mark8)를 이용하여 닛산카카쿠사 제품 유기 BARC(DUV-42)를 70nm 도막형성한 실리콘웨이퍼상에 도포하고, 120℃에서 90초간 건조하여 약 0.83 μ m의 레지스트막을 형성하고, 그것에 KrF엑시머레이저(파장 248nm, NA=0.60, σ =0.50의 캐논제 FPA-3000EX5)로 노광하였다. 노광후에 100℃에서 90초간 가열처리를 행하여 2.38%의 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액으로 현상, 계속하여 순수로 린스한 후 스핀건조를 행하여 레지스트 패턴을 얻었다.

<270> 얻어진 레지스트 패턴에 대하여 감도, 해상력, 현상결함성능, 라인 가장자리조도를 하기의 방법으로 평가하였다.

<271> [감도]

<272> 감도는 0.16 μ m의 라인 앤드 스페이스(1/1)의 마스크패턴을 재현하는 조사량을 나타낸다.

<273> [해상력]

<274> 해상력은 0.16 μ m의 라인 앤드 스페이스(1/1)의 마스크패턴을 재현하는 조사량에서의 한계해상력을 표시한다.

<275> [현상결함수]

<276> 6인치의 Bare Si기판상에 각 레지스트막을 0.5 μ m로 도포하고, 진공흡착식 핫플레이트에서 140 $^{\circ}$ C, 60초간 건조하였다. 다음에, 0.35 μ m 컨택트홀패턴(Hole Duty비=1:3)의 테스트마스크를 통하여 CANON FPA-3000EX5에 의해 노광한 후, 노광후 가열을 120 $^{\circ}$ C에서 90초간 행하였다. 계속하여 2.38% TMAH(테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액)에서 60초간의 패들현상후, 순수로 30초간 물세정하여 스핀건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 샘플을 케이엘에이·텐콜(주) 제 KLA-2112기에 의해 현상결함수를 측정하여, 얻어진 1차 데이터값을 현상결함수로 하였다.

<277> [라인 가장자리조도]

<278> 0.16 μ m의 라인 앤드 스페이스(1/1)의 마스크패턴을 재현하는 최소노광량에 의해 얻어진 0.16 μ m의 라인패턴의 길이방향의 가장자리 5 μ m의 범위에 대하여, 가장자리가 있어야 할 기준선부터의 거리를 (주)히다치세이사쿠소 제품 S-8840에 의해 50포인트 측정하고, 표준편차를 구하여 3 σ 를 산출하였다. 값이 작을수록 양호한 성능인 것을 나타낸다.

<279> 이들 결과를 하기 표 10에 나타낸다.

표 10

		감도 (mj/cm ²)	해상력 (μ m)	현상결함 성능	라인 가장자리조도
실 시 예	1	35	0.15	7	4.5
	2	36	0.15	7	4.9
	3	33	0.15	7	4.8
	4	38	0.15	6	4.7
	5	36	0.16	3	4.6
	6	37	0.15	4	4.8
	7	38	0.15	5	4.7
	8	37	0.15	3	4.5
	9	33	0.16	6	4.5
	10	38	0.15	5	4.6
	11	37	0.15	7	4.6
	12	36	0.16	4	4.5
	13	35	0.15	5	4.5
	14	35	0.15	5	4.6
	15	36	0.15	6	4.5
	16	35	0.15	7	4.7
비 교 예	1	36	0.15	28	15.6
	2	38	0.16	36	16.4

<280>

<281> 상기 표 10에 나타난 바와 같이, 본 발명의 조성물은 비교예에 비하여 현상결함 성능 및 라인 가장자리조도가 현저하게 개선되어 있는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

<282> 본 발명에 의하면, 현상결함성능과 라인 가장자리조도를 동시에 좋게 한 화학증감형 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공할 수 있다.