



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0033422
(43) 공개일자 2010년03월29일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.
C08G 85/00 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7002581(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2005년01월28일
심사청구일자 2010년02월04일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2009-7004507
원출원일자 2005년01월28일
심사청구일자 2009년03월03일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년02월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/001228</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2005/080473
국제공개일자 2005년09월01일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2004-045522 2004년02월20일 일본(JP)
(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
도오쿄오까오오교 가부시끼가이샤
일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라구 나카마루코 150반찌</p> <p>(72) 발명자
오가타 도시유키
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라구 나카마루코 150반찌 도오쿄오까오오교 가부시끼가이샤 나이
마츠마루 쇼고
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라구 나카마루코 150반찌 도오쿄오까오오교 가부시끼가이샤 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|---|

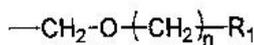
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 고분자 화합물, 그 고분자 화합물을 함유하는 포토 레지스트 조성물, 및 레지스트 패턴 형성 방법

(57) 요약

우수한 해상성을 갖고, 직사각형성이 양호한 미세 패턴을 형성함과 함께, 산발생제로부터 발생하는 산이, 약한 경우에도 양호한 레지스트 특성을 얻을 수 있고, 감도도 양호한 포토 레지스트 조성물을 구성할 수 있는 고분자 화합물, 그 고분자 화합물을 사용한 포토 레지스트 조성물, 및 그 포토 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법이 제공된다. 이들 포토 레지스트 조성물, 및 레지스트 패턴 형성 방법은, 알칼리 가용성기 (i) 를 갖고, 이 알칼리 가용성기 (i) 가 알코올성 수산기, 카르복실기, 및 페놀성 수산기에서 선택되는 적어도 1 종의 치환기이며, 이들의 기가, 하기 일반식 (1)

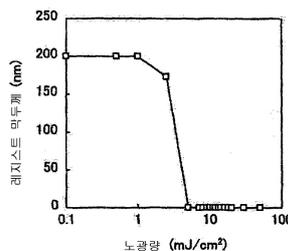
[화학식 1]



(1)

(식 중, R₁ 은 산소, 질소, 황, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소수 20 이하의 지방족 환식기이며, n 은 0 또는 1~5 의 정수를 나타낸다.) 로 표시되는 산해리성 용해 역지기 (ii) 로 보호되어 있는 고분자 화합물을 사용한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

기노시타 요헤이

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나이

하다 히데오

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나이

시오노 다이주

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나이

시미즈 히로아키

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나이

구보타 나오타카

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2004-134585 2004년04월28일 일본(JP)

JP-P-2004-179475 2004년06월17일 일본(JP)

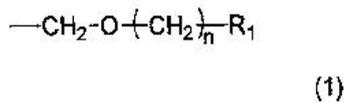
JP-P-2004-252474 2004년08월31일 일본(JP)

JP-P-2004-316960 2004년10월29일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

산의 작용에 의해 알칼리 용해성이 변화하는 고분자 화합물로서,
 알칼리 가용성기 (i) 를 갖고, 이 알칼리 가용성기 (i) 에 있어서의 수소 원자가, 하기 일반식 (1)
 [화학식 1]



(식 중, R₁ 은 1 종 이상의 친수성기를 가지며, 또한 산소, 질소, 황, 또는 할로젠 원자를 가져도 되는, 탄소수 20 이하의 지방족 환식기(環式其)이고, n 은 0 또는 1~5 의 정수를 나타낸다.) 로 표시되는 산해리성 용해 억지기(抑止其) (ii) 로 치환되고, 상기 일반식 (1) 중 지방족 환식기가 아다만탄 골격을 갖는 고분자 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 친수성기가, 카르보닐기, 에스테르기, 알코올성 수산기, 에테르, 이미노기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 고분자 화합물.

청구항 3

산의 작용에 의해 알칼리 용해성이 변화하는 기재 수지 성분 (A) 과, 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키는 산 발생제 (B) 를 함유하여 이루어지는 포토 레지스트 조성물로서,
 상기 기재 수지 성분 (A) 이 제 1 항에 기재된 고분자 화합물인 포토 레지스트 조성물.

청구항 4

제 3 항에 기재된 포토 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 포토 레지스트막을 형성하는 공정과,
 상기 포토 레지스트막을 노광하는 공정과,
 노광된 상기 포토 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 고분자 화합물, 그 고분자 화합물의 조제에 바람직한 저분자 화합물, 적어도 그 고분자 화합물을 함유하여 이루어지는 포토 레지스트 조성물, 및 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 일본 특허청에 2004년 2월 20일에 출원된 일본 특허출원 2004-045522호, 2004년 4월 28일에 출원된 일본 특허출원 2004-134585호, 2004년 6월 17일에 출원된 일본 특허출원 2004-179475호, 2004년 8월 31일에 출원된 일본 특허출원 2004-252474호, 및 2004년 10월 29일에 출원된 일본 특허출원 2004-316960호에 기초하는 우선권을 주장하여, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0003] 반도체 집적 회로 패턴의 미세화는, 광리소그래피 및 그 주변 기술의 진보에 의해 달성되어 왔다고 해도 과언이 아니다. 이 광리소그래피는, 주지된 바와 같이, 크게 나뉘어 두 가지의 기술로 유지되고 있다. 하나는, 스테퍼나 스캐너라고 불리는 축소 투영 노광 장치의 노광 파장이나 개구 수이고, 다른 하나는, 상기 축소 투영 노광 장치에 의해서 마스크 패턴이 전사되는 포토 레지스트 조성물의 전사 해상성을 주체로 한 레지스트 특성이

다. 이들이 광리소그래피에 의한 반도체 집적 회로 패턴의 가공 정밀도를 향상시켜 왔다.

- [0004] 축소 투영 노광 장치에 사용되는 광원은, 회로 패턴의 고해상도화의 요구에 따라, 점점 더 단파장화되어 있다. 일반적으로, 레지스트 해상성이 약 $0.5\mu\text{m}$ 인 경우, 주요 스펙트럼이 436nm 인 수은 램프의 g 선이, 약 $0.5\sim 0.30\mu\text{m}$ 인 경우, 주요 스펙트럼이 365nm 인 수은 램프의 i 선이 사용된다. 또한, 레지스트 해상성이 약 $0.30\sim 0.15\mu\text{m}$ 인 경우, 248nm 의 KrF 엑시머 레이저가, 약 $0.15\mu\text{m}$ 이하인 경우, 193nm 의 ArF 엑시머 레이저가 사용된다. 그리고, 더욱 미세화를 위하여 157nm 의 F_2 엑시머 레이저나 126nm 의 Ar_2 엑시머 레이저, EUV (극단 자외선 파장 13nm) 의 사용이 검토되고 있다.
- [0005] 한편, 포토 레지스트 조성물에 대해 살펴보면, 현재는, 유기 또는 무기 반사 방지막과의 조합이나 조명계의 연구에 의해, KrF 엑시머 레이저를 사용한 리소그래피에 있어서, KrF 용 포토 레지스트의 연명화가 이루어질 수 있음과 함께, $\lambda/2$ 이하의 약 110nm 를 시야에 넣은 포토 레지스트 조성물의 개발이 행해지고 있다. 또한, ArF 엑시머 레이저를 사용한 리소그래피에 있어서, 노드가 약 90nm 이하인 장래의 미세 패턴의 양산에 바람직한 ArF 용 포토 레지스트 조성물의 제공이 요구되고 있다. 그리고, 상기 F_2 엑시머 레이저를 사용한 리소그래피는, 노드가 65nm 이하인 장래의 미세 패턴의 가공 기술을 담당하는 것으로서 주목되고 있고, 이 F_2 엑시머 레이저를 사용한 리소그래피에 의한 미세 가공에도 충분히 적용 가능한 포토 레지스트 조성물의 개발이 진행되고 있다.
- [0006] 이러한 미세 패턴을 얻는 것은, 종래의 알칼리 가용성 노블락 수지와 퀴논디아지드기 함유 화합물을 기본 성분으로 한 포지티브형 포토 레지스트에서는 곤란하기 때문에, 보다 단파장의 원자외선 ($200\sim 300\text{nm}$), KrF, ArF, F_2 등의 엑시머 레이저, 전자선 및 X 선을 이용한 포토 레지스트의 개발이 요구되어 있다. 이러한 포토 레지스트로서 고해상성이 달성되는 데다가, 방사선의 조사에 의해 발생한 산의 촉매 반응, 연쇄 반응을 이용할 수 있고, 양자 수율이 1 이상이고, 게다가 고감도를 달성할 수 있는 화학 증폭형 레지스트가 주목되어, 활발하게 개발이 행해지고 있다.
- [0007] 포지티브형의 화학 증폭형 레지스트에 있어서는, 주로 산해리성 용해 억제기(抑止其)를 갖는 수지가 사용되고 있다.
- [0008] 상기 화학 증폭형 레지스트에 사용되는 산해리성 용해 억제기로서는, 예를 들어, 하기 비특허문헌 1~3 에 나타나는 바와 같이, 불소화된 알코올로의 산해리성 용해 억제기로서 아세탈기, tert-부틸기와 같은 3 급 알킬기, tert-부톡시카르보닐기, 및 tert-부톡시카르보닐메틸기 등이 알려져 있다.
- [0009] 또한, 종래 ArF 레지스트 조성물의 수지 성분 중의 산해리성 용해 억제기를 갖는 구성 단위로서는, 하기 특허문헌 1 에 나타나는 바와 같이, (메트)아크릴산의 3 급 에스테르 화합물, 예를 들어 2-알킬-2-아다만틸(메트)아크릴레이트 등으로부터 유도되는 구성 단위가 일반적으로 사용되고 있다. 또한, 본 명세서에 있어서는, 「아크릴산」과 「메타크릴산」을 총칭하여 (메트)아크릴산이라고 하고, 「아크릴산 유도체」와 「메타크릴산 유도체」를 총칭하여 (메트)아크릴산 유도체라고 하며, 「아크릴레이트」와 「메타크릴레이트」를 총칭하여 (메트)아크릴레이트라고 한다.
- [0010] 그러나, 비특허문헌 1~3 에 나타난 화학 증폭형 레지스트에 사용되고 있는 산해리성 용해 억제기는, 미노광부에서의 알칼리 용해 억제가 불충분 (레지스트 패턴의 막두께가 감소한다) 하기 때문에, 해상성의 향상 및 직사각형성이 좋은 미세 패턴의 형성이라는 점에 있어서 문제를 갖는다. 가령 산해리성 용해 억제기의 도입률을 늘려 미노광부에서의 알칼리 용해 억제를 향상시키려고 해도, 디펙트의 리스크가 높아진다는 문제가 있다.
- [0011] 또한, 특허문헌 1 에 나타나는 바와 같이, 산해리성 용해 억제기를 형성하는 화합물로서, 예를 들어 (메트)아크릴산의 카르복실기와 고리형상 또는 사슬형상의 제 3 급 알킬에스테르를 형성하는 화합물이 널리 알려져 있다. 그러나, 그들을 사용한 레지스트 조성물에 있어서, 사용할 수 있는 산발생체의 종류에 한계가 있다. 즉, 발생하는 산의 강도가 강한 산발생체, 예를 들어 불소화 알킬술폰산 이온을 음이온부에 갖는 오늄염 등을 적용하지 않으면, 그 산해리성 용해 억제는 탈리하지 않기 때문에, 화학 증폭형의 포지티브형 레지스트로서 기능하지 않는다는 문제가 있다. 또한, 발생하는 산의 강도가 약한 산발생체를 사용하면 감도가 불충분하다는 문제가 있어, 개선이 요구되고 있다.
- [0012] 비특허문헌 1: T.Hagiwara, S. Irie, T. Itani, Y. Kawaguchi, O. Yokokoji, S. Kodama 저, J. Photopolym. Sci. Technol. 제 16 권, 557 페이지, 2003년.

- [0013] 비특허문헌 2: F. Houlihan, A. Romano, D. Rentkiewicz, R. Sakamuri, R. R. Dammel, W. Conley, G. Rich, D. Miller, L. Rhodes, J. McDaniels, C. Chang 저, J. Photopolym. Sci. Technol. 제 16 권, 581 페이지, 2003년.
- [0014] 비특허문헌 3: Y. Kawaguchi, J. Irie, S. Kodama, S. Okada, Y. Takebe, I. Kaneko, O. Yokokoji, S. Ishikawa, S. Irie, T. Hagiwara, T. Itani 저, Proc. SPIE, 제 5039 권, 43 페이지, 2003년.
- [0015] 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 평10-161313호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

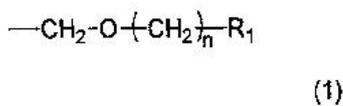
- [0016] 본 발명은, 상기를 감안하여 이루어진 것으로서, 우수한 해상성을 갖고, 직사각형성이 양호한 미세 패턴을 형성할 수 있음과 함께, 산발생제로부터 발생하는 산이 약한 경우에도 양호한 레지스트 특성을 얻을 수 있고, 감도도 양호한 포토 레지스트 조성물을 구성할 수 있는 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 이러한 고분자 화합물을 조제하는 데 바람직한 화합물, 및 그 고분자 화합물을 함유하여 이루어지는 포토 레지스트 조성물, 그리고 그 포토 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서, 포토 레지스트 조성물용 고분자 화합물에 있어서의 알칼리 가용성기의 보호기로서 여러가지 산해리성 용해 억지기를 도입하여, 그들 고분자 화합물의 레지스트 특성에 대해 예의 연구를 진행시킨 바, 특정한 지방족 환식기(環式其)를 갖는 산해리성 용해 억지기를 사용한 경우에 레지스트 패턴의 형상이 양호하고, 해상성이 향상된 미세 패턴을 형성할 수 있는 것을 처음으로 발견하고, 이 지견에 기초하여 본 발명을 완성시키기에 이르렀다. 또한, 상기 특정한 지환식기를 갖는 산해리성 용해 억지기를 사용하면, 종래의 (메트)아크릴산의 카르복실기와 고리형상 또는 사슬형상의 제 3 급 알킬에스테르를 형성하는 화합물 등을 사용하여 산해리성 용해 억지기를 형성한 경우와 비교하여, 산발생제의 선택성이 넓어지고, 또한 고감도인 레지스트 조성물을 얻을 수 있는 것도 발견하였다.

- [0018] 본 발명은, 이러한 지견에 기초하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 고분자 화합물은, 산의 작용에 의해 알칼리 용해성이 변화하는 고분자 화합물로서, 알칼리 가용성기 (i) 를 갖고, 이 알칼리 가용성기 (i) 에 있어서의 수소 원자의 일부가, 하기 일반식 (1)

- [0019] [화학식 1]



- [0020]
- [0021] (식 중, R₁ 은 산소, 질소, 황, 또는 할로젠 원자 (이하, 이들을 총칭하여 「헤테로 원자」 라고 약기한다.) 를 갖거나 또는 갖지 않는 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 환식기를 나타낸다. n 은 0 또는 1~5 의 정수를 나타낸다.) 로 표시되는 산해리성 용해 억지기 (ii) 로 치환되어 있다. 이 알칼리 가용성기 (i) 는, 알코올성 수산기, 페놀성 수산기, 및 카르복실기에서 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하고, 알칼리 가용성기 (i) 가 알코올성 수산기인 경우, 그 알코올성 수산기에 결합하고 있는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자에, 적어도 하나의 불소 원자가 결합하고 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0022] 상기 일반식 중, R₁ 은, 헤테로 원자를 갖거나 또는 갖지 않는 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 환식기이고, 아다만탄 골격을 갖는 것이 바람직하다. 또한, R₁ 은, 1 종 이상의 친수성기를 갖는 지방족 환식기인 것이 바람직하고, 이 친수성기로서는, 카르보닐기, 에스테르기, 알코올성 수산기, 에테르, 이미노기, 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 신규 화합물은, 하기 일반식 (2)

복합기, 및 페놀성 수산기인 경우, 산해리성 용해 역지기 (ii) 는 그 알칼리 가용성기 (i) 의 수소 원자를 제외한 산소 원자에 결합하고 있다.

[0040] 상기 산해리성 용해 역지기 (ii) 는, 상기 일반식 (1) 로 표시된다. 식 중, R_1 은 헤테로 원자를 갖거나 또는 갖지 않는 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 환식기이고, 이 지방족 환식기의 탄소수는, 바람직하게는 2~20 이고, 보다 바람직하게는 3~20 이며, 가장 바람직하게는 5~12 이다. 그 지방족 환식기는 치환기를 갖고 있어도 된다. n 의 값은 바람직하게는 0 또는 1 이다.

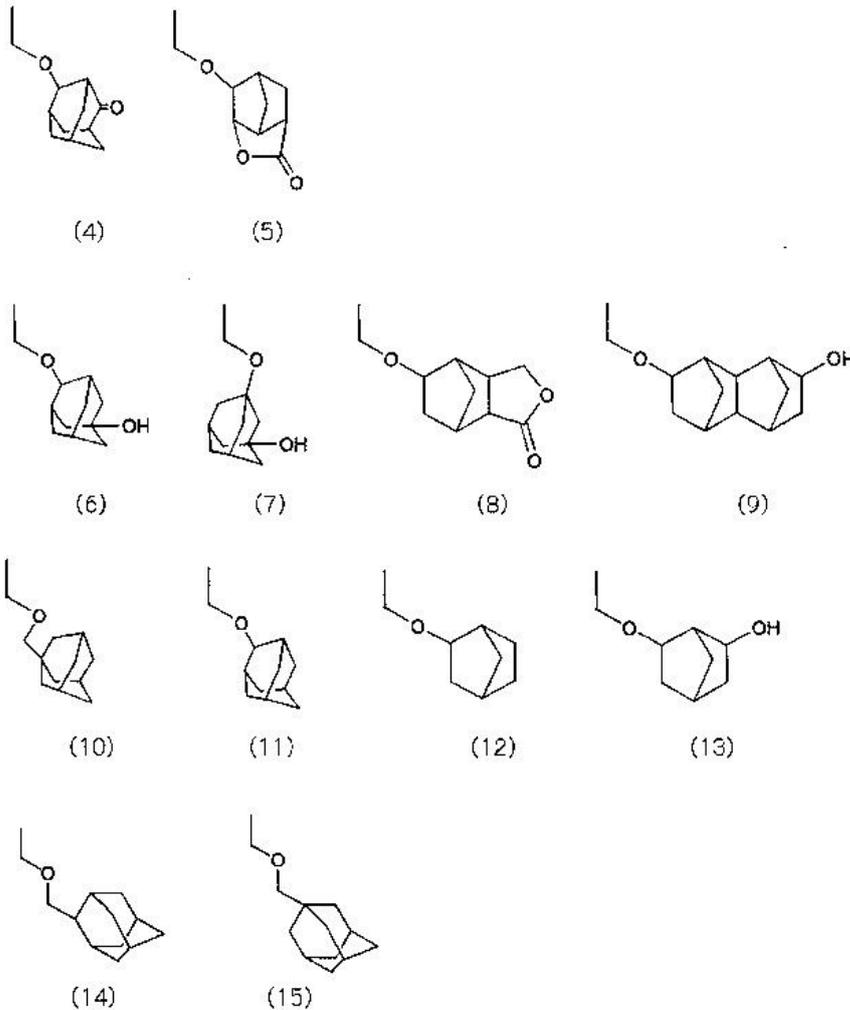
[0041] 본 청구의 범위 및 명세서에 있어서의 「지방족」은, 방향성에 대한 상대적인 개념으로서, 방향성을 가지지 않은 기, 화합물 등을 의미하는 것으로 정의한다. 「지방족 환식기」는, 방향성을 가지지 않은 단환식기 또는 다환식기 (지환식기) 인 것을 의미한다. 이 때 「지방족 환식기」는 탄소, 및 수소로 이루어지는 기인 것에 한정되지 않지만, 탄화수소기인 것이 바람직하다. 또한, 「탄화수소기」는 포화 또는 불포화 중 어느 것이어도 되지만, 통상은 포화인 것이 바람직하다.

[0042] 이러한 지방족 환식기로서는, 예를 들어, 시클로헥산, 시클로펜탄, 아다만탄, 노르보르난, 노르보르넨, 메틸노르보르난, 에틸노르보르난, 메틸노르보르넨, 에틸노르보르넨, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등으로부터 유도되는 1 개의 기를 들 수 있다. 상기 지방족 환식기는, ArF 레지스트에 있어서, 다수 제안되어 있는 지방족 환식기 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 노르보르네닐기, 메틸노르보르닐기, 에틸노르보르닐기, 메틸노르보르네닐기, 에틸노르보르네닐기, 테트라시클로도데카닐기가 공업상 바람직하고, 아다만틸기가 더욱 바람직하다.

[0043] 상기 산해리성 용해 역지기 (ii) 를 나타내는 상기 일반식 (1) 에 있어서의 R_1 으로서는, 적어도 1 종 이상의 친수성기를 갖는 지방족 환식기이면 더욱 바람직하고, 이 친수성기로서는, 카르보닐기 (바람직하게는 케톤성 카르보닐기), 에스테르기 (-COOR), 알코올성 수산기, 에테르 (-OR), 이미노기, 아미노기인 것이 바람직하고, 카르보닐기인 것이 입수가 용이하므로 가장 바람직하다.

[0044] 상기 산해리성 용해 역지기 (ii) 로서는, 예를 들어, 하기 화학식 (4)~(15) 로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0045] [화학식 4]



[0046]

[0047] <알칼리 가용성기 (i)>

[0048] 본 발명의 고분자 화합물에 있어서의 알칼리 가용성기 (i) 는, 상기 서술한 비특허문헌에서의 예시, 및, 지금까지 제안되어 있는 KrF 레지스트, ArF 레지스트, F₂ 레지스트로부터 공지된 것이며, 이들 공지된 것을 알칼리 가용성기 (i) 로서 사용할 수 있다. 그와 같은 알칼리 가용성기 (i) 로서는, 알코올성 수산기, 페놀성 수산기, 및 카르복실기 등을 들 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[0049] 본 발명에 있어서는, 알칼리 가용성기 (i) 는, 알코올성 수산기, 페놀성 수산기, 및 카르복실기에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다. 그 중에서도 알코올성 수산기가, 투명성이 높고, 또는 적절한 알칼리 가용성을 갖기 때문에, 바람직하다. 또한, 알코올성 수산기 중에서도, 알코올성 수산기에 결합하고 있는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자가, 적어도 하나의 불소 원자를 갖는 알코올성 수산기가 더욱 바람직하다.

[0050] 상기 알코올성 수산기는, 단지 히드록실기여도 되고, 알코올성 수산기 함유 알킬옥시기, 알코올성 수산기 함유 알킬옥시알킬기 또는 알코올성 수산기 함유 알킬기 등이어도 된다. 그 알킬옥시기, 그 알킬옥시알킬기 또는 그 알킬기로서는, 저급 알킬옥시기, 저급 알킬옥시 저급 알킬기, 저급 알킬기를 들 수 있다. 여기에서 말하는 「저급」이란 탄소수 1~4 를 나타낸다.

[0051] 상기 저급 알킬옥시기로서는, 구체적으로는, 메틸옥시기, 에틸옥시기, 프로필옥시기, 부틸옥시기 등을 들 수 있다. 저급 알킬옥시 저급 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸옥시메틸기, 에틸옥시메틸기, 프로필옥시메틸기, 부틸옥시메틸기등을 들 수 있다. 저급 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있다.

[0052] 또한, 상기 알코올성 수산기 함유 알킬옥시기, 알코올성 수산기 함유 알킬옥시알킬기 또는 알코올성 수산기 함유 알킬기에 있어서의 그 알킬옥시기, 그 알킬옥시알킬기 또는 그 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. 바람직하게는, 상기 알코올성 수산기 함유 알킬옥시기 또는 알코올성 수산기

함유 알킬옥시알킬기에 있어서의 그들의 알킬옥시부의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 것, 상기 알코올성 수산기 함유 알킬기에 있어서의 그 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 것, 즉, 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시기, 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시알킬기 또는 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬기를 들 수 있다.

[0053] 상기 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시기로서는, (HO)C(CF₃)₂CH₂O-기, 2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시-에틸옥시기, (HO)C(CF₃)₂CH₂CH₂O-기, 3-비스(트리플루오로메틸)-3-히드록시프로필옥시기 등을 들 수 있고, 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시알킬기로서는, (HO)C(CF₃)₂CH₂O-CH₂-기, (HO)C(CF₃)₂CH₂CH₂O-CH₂-기 등을 들 수 있고, 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬기로서는, (HO)C(CF₃)₂CH₂-기, 2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시-에틸기, (HO)C(CF₃)₂CH₂CH₂-기, 3-비스(트리플루오로메틸)-3-히드록시프로필기, 등을 들 수 있다.

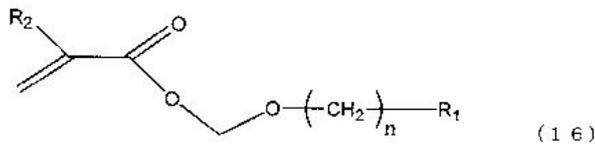
[0054] 상기 페놀성 수산기로서는, 예를 들어, 노볼락 수지나 폴리-(α -메틸)히드록시스티렌 등에 포함되는 페놀성 수산기를 들 수 있다. 이들 중에서, 저렴하고 용이하게 입수할 수 있다는 점에서, 폴리-(α -메틸)히드록시스티렌의 페놀성 수산기가 바람직하다.

[0055] 상기 카르복실기로서는, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 카르복실산으로부터 유도되는 구성 단위에 있어서의 카르복실기를 들 수 있다. 이 에틸렌성 불포화 카르복실산으로서, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 등의 불포화 카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 저렴하고 용이하게 입수할 수 있다는 점에서, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0056] <본 발명의 화합물 및 구성 단위 (a1)>

[0057] 본 발명의 신규 화합물 (본 발명의 고분자 화합물에 대하여 「저분자 화합물」이라고 칭하는 경우도 있다) 은, 하기 일반식 (16)

[0058] [화학식 5]



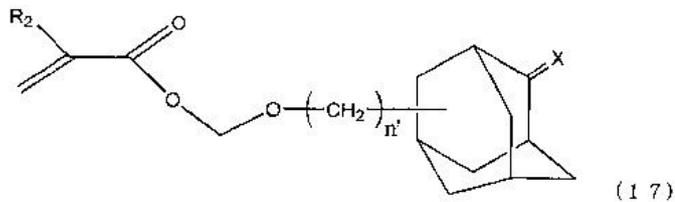
[0059] (식 중, R₂ 는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1~20 의 저급 알킬기 또는 불소화 저급 알킬기를 나타내고, R₁ 은 헤테로 원자를 갖거나 또는 갖지 않는 탄소수 3~20 의 지방족 환식기이고, n 은 0 또는 1~5 의 정수를 나타낸다.) 으로 표시된다. 또한, 이 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 를, 적어도 그 단량체 단위로써 함유하는 고분자 화합물은 본 발명의 고분자 화합물에 포함된다.

[0061] 그 구성 단위 (a1) 는, 본 발명의 신규 화합물로부터 유도되는 구성 단위로서, 상기 알칼리 가용성기 (i) 가, 치환기 (R₂) 를 갖고 있어도 되는 아크릴산으로부터 유도되는 카르복실기로 이루어지고, 그 카르복실기의 수소 원자가 산해리성 용해 역지기 (ii) 로 치환되어 이루어지는 구성 단위에 해당한다.

[0062] 상기 일반식 (16) 중, R₂ 는 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1~20 의 저급 알킬기 또는 탄소수 1~20 의 불소화 저급 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 1~4 의 저급 알킬기 또는 탄소수 1~4 의 불소화 저급 알킬기이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 저렴하고 용이하게 입수할 수 있으므로, 수소 원자, 메틸기인 것이 가장 바람직하다. n 은 0 또는 1~5 의 정수이고, 0 또는 1 이 바람직하다.

[0063] 상기 일반식 (16) 으로 표시되는 화합물 중에서 바람직한 것으로서, 하기 일반식 (17) 로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0064] [화학식 6]



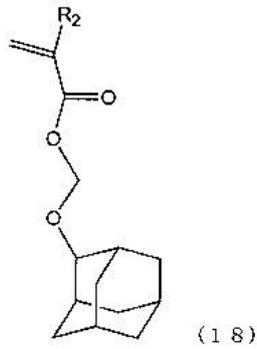
[0065]

[0066] (식 중, R₂ 는 상기와 동일하고, X 는 2 원자의 수소 원자 또는 1 원자의 산소 원자를 나타낸다. n' 은 0 또는 1 을 나타낸다.)

[0067] 즉, X 는 2 원자의 수소 원자일 때에는 메틸렌사슬 (-CH₂-) 를 구성하고 있다.

[0068] 상기 일반식 (17) 로 표시되는 화합물 중에서, 보다 바람직한 것으로서, 하기 일반식 (18)~(20) 으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

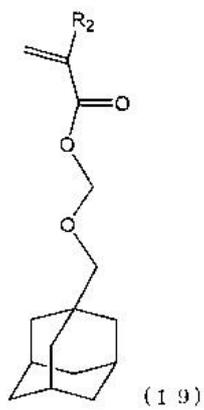
[0069] [화학식 7]



[0070]

[0071] (R₂ 는 상기와 동일)

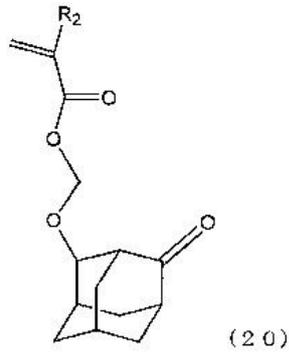
[0072] [화학식 8]



[0073]

[0074] (R₂ 는 상기와 동일)

[0075] [화학식 9]



[0076]

[0077] (R_2 는 상기와 동일)

[0078] <고분자 화합물>

[0079] 본 발명의 고분자 화합물의 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (M_w) 은, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 포토 레지스트 조성물용으로서 사용하는 데에 있어서 5000~80000 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 8000~50000 이다. 또한, 분산도 (M_w/M_n) 는, 1.0~5.0 정도이고, 바람직하게는 1.0~2.5 이다. M_n 은 수평균 분자량이다.

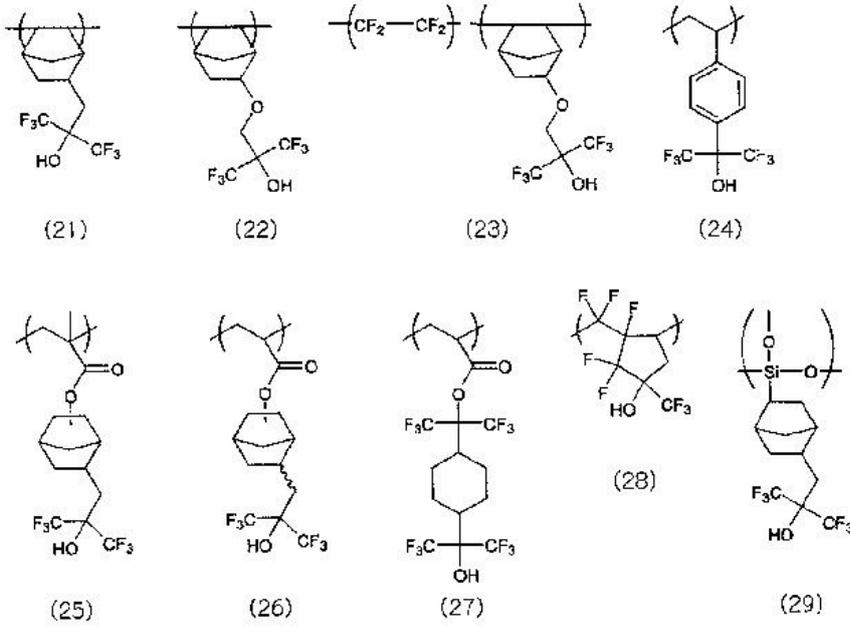
[0080] 본 발명의 고분자 화합물에 있어서의, 산해리성 용해 억지기 (ii) 를 도입하기 전의 전구체는, 알칼리 가용성기 (i) 를 갖는 1 종 또는 2 종 이상의 구성 단위로 구성할 수 있다. 이하, 설명의 편의 상, 산해리성 용해 억지기 (ii) 를 도입하기 전의 것을 「전구체」, 도입 후의 것을 「고분자 화합물」 이라고 하여 구별하는 경우가 있다.

[0081] 그 알칼리 가용성기 (i) 를 갖는 구성 단위로서, 바람직하게는 상기 알코올성 수산기, 페놀성 수산기, 및 카르복실기를 갖는 단량체 단위에서 선택되는 적어도 1 종 또는 2 종 이상의 구성 단위가 사용된다. 이들 이외에도, 알칼리 가용성기 (i) 를 갖는 구성 단위는, 종래 공지된 포토 레지스트 조성물용 고분자에 사용되는 구성 단위를 포함할 수도 있다.

[0082] 이 알칼리 가용성기 (i) 를 갖는 구성 단위로서는, 예를 들어, 하기 화학식 (21) 내지 (29) 로 나타나는 것과 같은, 알코올성 수산기에 결합하고 있는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자가, 적어도 하나의 불소 원자를 갖는 알코올성 수산기를 갖는 구성 단위, (30)~(31) 로 나타나는 바와 같은, 페놀성 수산기를 갖는 구성 단위, 및 (32)~(35) 또는 (45) 의 R^7 이 수소 원자인 경우에서 나타나는 바와 같은, 카르복실기를 갖는 구성 단위 등을 들 수 있다.

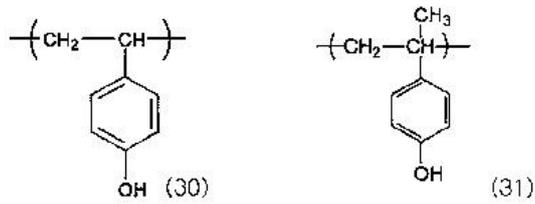
[0083] 또한, 화학식 (22) 로 표시되는 구성 단위는, 화학식 (23) 으로 나타나는 바와 같이, 4 불화 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위와 병용되는 것도 바람직하다.

[0084] [화학식 10]



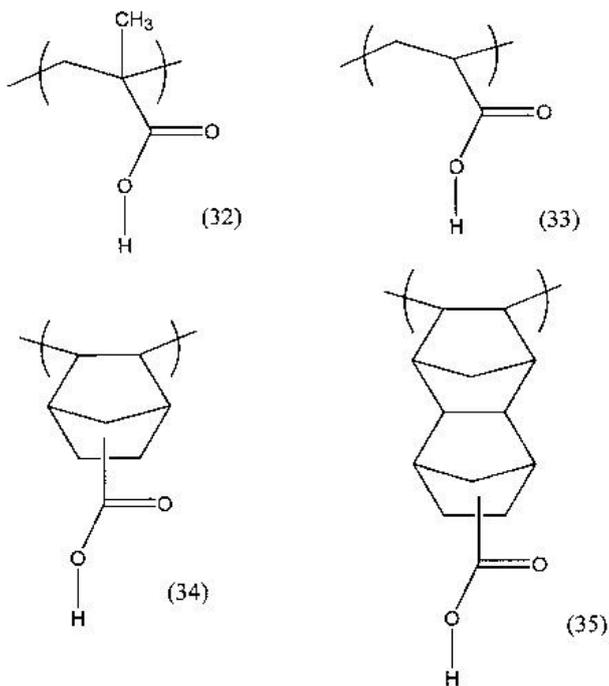
[0085]

[0086] [화학식 11]



[0087]

[0088] [화학식 12]



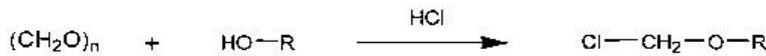
[0089]

[0090] 상기 고분자 화합물은, 공지된 방법, 상기 비특허문헌에 기재된 방법에 의해서 합성된다.

[0091] 전구체에 있어서의 알칼리 가용성기 (i) 의 수소 원자를 치환하여 산해리성 용해 역지기 (ii) 를 도입하는 방법 으로서는, 예를 들어, 염소, 브롬 등의 할로젠 원자를 함유한 알코올 화합물을 사용하여 할로겐화 메틸에테르 화합물을 합성하고, 이것을 전구체의 알칼리 가용성기와 반응시켜, 산해리성 용해 역지기 (ii) 를 도입하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 클로로메틸에테르 화합물을 출발 물질로 하고, 전구체의 알코올 수산기, 카르복실기, 및 페놀성 수산기에서 선택되는 어느 하나의 알칼리 가용성기 (i) 와 반응시키는 방법을 들 수 있고, 이로 인해, 그 알칼리 가용성기 (i) 를 식 (1) 로 표시되는 산해리성 용해 역지기로 보호할 수 있다.

[0092] 상기 클로로메틸에테르 화합물은, 하기 반응식에 나타내는 것과 같은 공지된 방법에 의해 합성된다. 즉, 알코올 화합물에 파라포름알데히드를 첨가하고, 그알코올 화합물에 대하여, 2.0~3.0 당량의 염화 수소 가스를 불어 넣어, 염산 산성 하, 40~100℃ 에서 반응한다. 반응 종료 후, 생성물을 감압 증류함으로써, 원하는 클로로메틸에테르 화합물을 얻을 수 있다. 하기 반응식에 있어서, R 은 목적으로 하는 화합물에 있어서의 「-(CH₂)_n-R₁」 으로 표시되는 기에 대응한다.

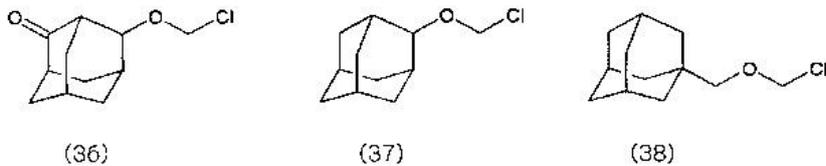
[0093] [화학식 13]



[0094]

[0095] 상기 클로로메틸에테르 화합물로서는, 예를 들어, 하기 화학식 (36) 으로 표시되는 4-옥소-2-아다만틸클로로메틸에테르, 하기 화학식 (37) 로 표시되는 2-아다만틸클로로메틸에테르, 하기 화학식 (38) 로 표시되는 1-아다만틸메틸클로로메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0096] [화학식 14]



[0097]

[0098] 알칼리 가용성기 (i) 로서 페놀성 수산기를 갖는 전구체로부터 유도되는 본 발명의 고분자 화합물은, 예를 들어, 폴리-(α-메틸)히드록시스티렌 수지에 상기 할로겐화 메틸에테르 화합물을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0099] 알칼리 가용성기 (i) 로서 카르복실기를 갖는 전구체로부터 유도되는 본 발명의 고분자 화합물은, 예를 들어, 상기 할로겐화 메틸에테르 화합물을 아크릴산 또는 메타크릴산 등의 불포화 카르복실산과 반응시켜 얻은 불포화 카르복실산 에스테르를 중합함으로써 얻어진다.

[0100] 상기 할로겐화 메틸에테르 화합물, 또는 그 이외의 지방족 환식기를 갖는 화합물을, 예를 들어, 상기의 화학식 (21) 내지 (35) 로 나타나는 것과 같은 알칼리 가용성기 (i) 를 갖는 구성 단위 또는 그 구성 단위를 유도하는 화합물과 반응시킴으로써, 알칼리 가용성기 (i) 에 산해리성 용해 역지기 (ii) 를 도입할 수 있다. 그리고 필요하면, 추가로 중합시킴으로써 본 발명의 고분자 화합물을 얻을 수 있다.

[0101] 또한, 본 발명의 신규 화합물 (저분자 화합물) 은, 치환기 (R₂) 를 갖고 있어도 되는 아크릴산과 상기 할로겐화 메틸에테르 화합물을 반응시킴으로써 제조된다. 치환기 (R₂) 의 도입은 임의의 순서대로 행할 수 있다.

[0102] <포토 레지스트 조성물>

[0103] 본 발명에 관련되는 포토 레지스트 조성물은, 적어도, 산의 작용에 의해 알칼리 용해성이 변화하는 기재 수지 성분 (A) 과, 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분 (B) 을 함유한다. 그리고, 이 기재 수지 성분 (A) 이, 상기 서술한 본 발명에 관련된 고분자 화합물이다.

[0104] 본 발명의 포토 레지스트 조성물은, 상기 특징을 구비하는 것이면, 포지티브형이어도 네가티브형이어도 된다.

바람직하게는 포지티브형이다.

[0105] 네가티브형의 경우, (A) 성분으로서 알칼리 가용성 수지가 사용됨과 함께, 이 알칼리 가용성 수지에 가교제가 배합된다. 그리고, 레지스트 패턴 형성시에, 노광에 의해 (B) 성분으로부터 산이 발생하면, 이러한 산이 작용함으로써, 알칼리 가용성 수지와 가교제와의 사이에서 가교가 일어나, 알칼리 가용성 수지가 알칼리 불용성으로 변화한다. 상기 가교제로서는, 예를 들어, 메틸올기 또는 알콕시메틸기를 갖는 멜라민, 우레아 또는 글리콜우릴 등의 아미노계 가교제가 사용된다.

[0106] 포지티브형의 경우, (A) 성분은, 산해리성 용해 억지기 (ii) 를 갖는 알칼리불용성의 구성 단위를 포함하고, 노광에 의해 상기 (B) 성분으로부터 발생한 산이 작용하면, 산해리성 용해 억지기 (ii) 가 해리하여, 이것에 의해 (A) 성분 전체가 알칼리 불용성에서 알칼리 가용성으로 변화한다. 그로 인해, 레지스트 패턴의 형성에 있어서 마스크 패턴을 개재시켜 노광하면, 또는 노광에 첨가하여 노광 후 가열 (PEB) 을 행하면, 노광부는 알칼리 가용성으로 변하는 한편, 미노광부는 알칼리 불용성상태에서 변화하지 않기 때문에, 알칼리 현상함으로써 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 포지티브형의 경우, (A) 성분으로서, 본원 발명의 고분자 화합물이 사용된다.

[0107] 상기 기재 수지 성분 (A) 에 있어서, 알칼리 가용성기 (i) 로서 페놀성 수산기를 갖는 고분자 화합물을 전구체로서 사용하는 경우, 그 (A) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 알칼리 가용성기 (i) 를 갖는 구성 단위의 비율은 바람직하게는 50~95몰%, 더욱 바람직하게는 55~90몰%, 가장 바람직하게는 65~90몰% 이다. 한편, 산해리성 용해 억지기 (ii) 로 보호되어 있는 구성 단위의 비율은, 바람직하게는 3~50몰% 이고, 더욱 바람직하게는 7~30몰%, 가장 바람직하게는 10~25몰% 이다.

[0108] 상기 기재 수지 성분 (A) 에 있어서, 알칼리 가용성기 (i) 로서 알코올성 수산기를 갖는 고분자 화합물을 전구체로서 사용하는 경우, 그 (A) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 알칼리 가용성기 (i) 를 갖는 구성 단위의 비율은 바람직하게는 50~95몰%, 더욱 바람직하게는 55~90몰%, 가장 바람직하게는 55~85몰% 이다. 한편, 산해리성 용해 억지기 (ii) 로 보호되어 있는 구성 단위의 비율은, 바람직하게는 3~50몰% 이고, 더욱 바람직하게는 5~35몰%, 가장 바람직하게는 7~25몰% 이다.

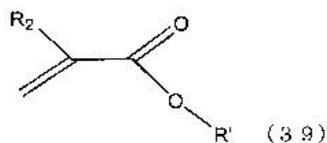
[0109] <구성 단위 (a1)>

[0110] 상기 기재 수지 성분 (A) 에 있어서, 알칼리 가용성기 (i) 로서 카르복실기를 갖는 고분자 화합물을 전구체로서 사용하는 경우, 산해리성 용해 억지기 (ii) 로 보호되어 있는 구성 단위로서 상기 일반식 (2) 로 표시되는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0111] 이 경우, 그 구성 단위 (a1) 와, 종래, 화학 증폭형 포토 레지스트 조성물에 사용되고 있는 공지된 다른 구성 단위를 공중합시킨 것을, 기재 수지 성분 (A) 으로서 사용할 수 있다. 그 다른 구성 단위로서, 예를 들어, 이하의 (a2)~(a6) 에 나타내는 바와 같은 구성 단위를 들 수 있다. 이러한 다른 구성 단위로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산의 카르복실기와 고리형상 또는 사슬형상의 제 3 급 알킬에스테르를 형성하는 것이 널리 알려져 있다.

[0112] 구성 단위 (a1) 로서는, 하기 일반식 (39) 에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물로부터 유도되는 구성 단위를 사용할 수 있다. 이들은, 아세탈기 (-R-O-R' ; 알콕시알킬기) 를 갖고 있기 때문에, 예를 들어, 후술하는 구성 단위 (a2) 와 비교하여 산의 작용에 의해 해리하기 쉬운 경향이 있다. 따라서, 발생하는 산의 강도가 약한 산발생제 (후술하는 디아조메탄계 산발생제나 옥심솔포네이트계 산발생제나 음이온부에 캄페울폰산을 갖는 오늄염 등) 여도 충분히 산해리성 용해 억지기 (ii) 를 해리시킬 수 있다.

[0113] [화학식 15]

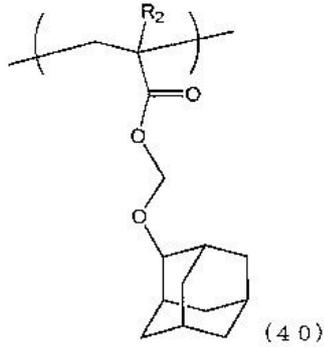


[0114] (식 중, R' 은 상기 화학식 (4)~(15) 로 표시되는 기를 나타내고, R₂ 는 상기와 동일)

[0115]

[0116] 그 중에서도, 하기 화학식 (40)~(42) 로 표시되는 구성 단위에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

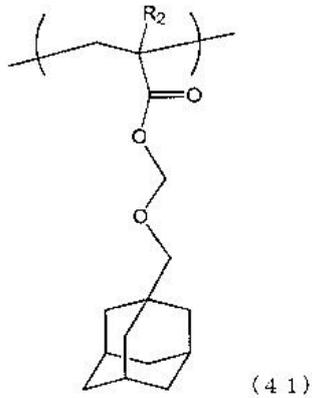
[0117] [화학식 16]



[0118]

[0119] (R_2 는 상기와 동일)

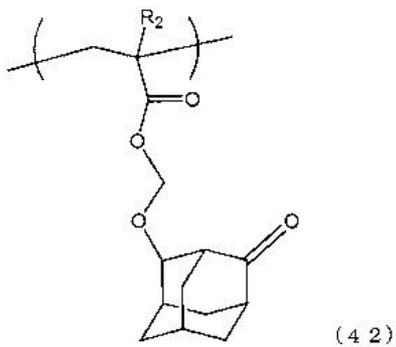
[0120] [화학식 17]



[0121]

[0122] (R_2 는 상기와 동일)

[0123] [화학식 18]



[0124]

[0125] (R_2 는 상기와 동일)

[0126] 상기 (40)~(42) 로 표시되는 구성 단위 (a1) 를 산해리성 용해 역지기 (ii) 를 갖는 구성 단위로서 사용함으로써 라인엠티러프니스가 저감된다. 또한, 약한 산이어도 해리시킬 수 있기 때문에, 여러가지 산발생제를 사용할 수 있다.

[0127] 또한, 노광 여유도(余裕度) 및 노광 면적 여유도가 향상한다. 노광 면적 여유도란, 마스크의 피복물이나 셀 내 좌표(노광 장치의 셀 내의 주변부 또는 중심부의 어느 곳에 위치하는가)의 상이함에 따라, 레지스트 형상이나 치수가 변화해버리는 문제이다.

[0128] 본 발명의 아세탈 타입의 보호기는, 탈보호 에너지가 매우 낮아, 노광 에너지만으로 탈보호 반응이 진행함으로써, 산의 확산이나 실활(失活)의 영향을 받기 어렵다. 따라서, 노광 면적 여유도를 향상시킨다고 생각된다.

[0129] 또한, 본 발명의 구성 단위 (a1) 는, 후술하는 구성 단위 (a2) 와 같은 (메트)아크릴산의 3 급 에스테르 화합물에 비해, 높은 열분해점을 나타내기 때문에, 열안정성이 향상한다. 따라서, 보존 안정성도 향상한다. 또한, 본 발명의 구성 단위 (a1) 는, 후술하는 구성 단위 (a2) 에 비해, 낮은 Tg (유리 전이점) 를 나타내고 또한 노광시에 보호기를 해리시키기 때문에 ((a2) 단위는 PEB 시에 보호기를 해리시킨다), 저온에서 PEB 를 행할 수 있다. 즉 산발생제의 확산의 컨트롤을 용이하게 할 수 있고, 이로 인해, 레지스트 패턴 형상의 제어를 용이하게 한다. 또한, PEB 마진도 양호해진다. 또한, SiON 기판과 같은 무기 기판 상에서도, 양호한 해상성 및 레지스트 패턴 형상을 제공한다.

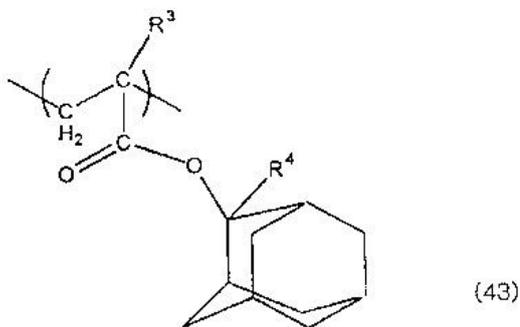
[0130] 본 발명의 포토 레지스트 조성물 중의 산해리성 용해 억제기 (ii) 는, 후술하는 (a2) 를 함유하고 있어도 되지만, 상기 (a1) 단위의 (A) 성분 중에 있어서의 비율은, 바람직하게는 50질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상, 가장 바람직하게는 100질량% 이다.

[0131] <구성 단위 (a2)>

[0132] 구성 단위 (a2) 로서는, 단환식기 또는 다환식기 함유 산해리성 용해 억제기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 단위이고, 구성 단위 (a1) 이외의 산해리성 용해 억제기를 갖는 구성 단위를 들 수 있다. 이들은 본 발명의 효과를 손상하지 않은 범위에서 사용할 수 있다.

[0133] 상기 단환식기로서는, 시클로알칸으로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기, 예를 들어 시클로헥실, 시클로펜틸 등의 지방족 단환식기를 들 수 있다. 다환식기로서는, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등으로서, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제외한 기, 즉 지방족 다환식기를 들 수 있다. 여기에서, 이들의 단환식기 또는 다환식기는, ArF 레지스트에 있어서 많이 제안된 것으로, 본 발명에 있어서도 이들의 단환식기 또는 다환식기를 임의로 선택하여 사용할 수 있지만, 그 중에서도 아다만틸기, 노르보르닐기, 테트라시클로도데카닐기 등의 지방족 다환식기를 사용하는 것이, 공업상 입수하기 쉽다는 등의 점에서 바람직하다. 구체적으로는, 하기 일반식 (43), (44) 또는 (45) 에서 선택되는 적어도 1 종의 구성 단위가, 해상성, 내드라이 에칭성이 우수하다는 등의 점에서 바람직하다.

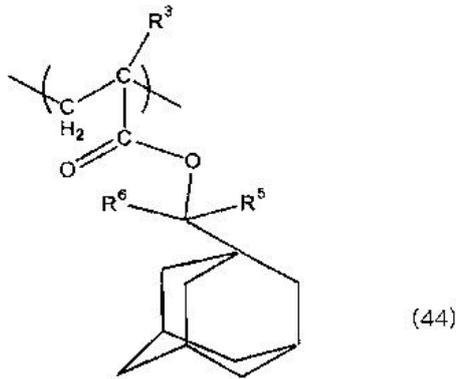
[0134] [화학식 19]



[0135]

[0136] (식 중, R₃ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기, R⁴ 는 저급 알킬기이다)

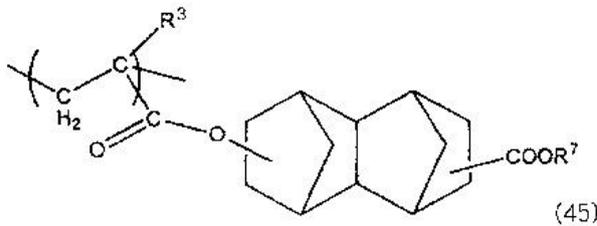
[0137] [화학식 20]



[0138]

[0139] (식 중, R³ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기, R⁵ 및 R⁶ 는 각각 독립하고 저급 알킬기이다)

[0140] [화학식 21]



[0141]

[0142] (식 중, R₃ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기, R⁷ 는 제 3 급 알킬기이다)

[0143] 일반식 (43) 으로 표시되는 구성 단위는, (메트)아크릴산의 에스테르부의 산소 원자 (-O-) 에 인접하는 탄소 원자가, 아다만틸기와 같은 고리 골격 상의 제 3 급 알킬기로 되는 것이다.

[0144] R³ 로서는, 수소 원자 또는 메틸기, 또한 탄소수 2~5 정도의 저급 알킬기, 구체적으로는 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등의 저급의 직쇄형상 또는 분지형상의 알킬기를 들 수 있다.

[0145] 또한, R⁴ 로서는, 탄소수 1~5 정도의 저급 알킬기, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등의 저급의 직쇄형상 또는 분지형상의 알킬기를 들 수 있다. 여기에서, R⁴ 를 탄소수 2 이상의 알킬기로 하는 것이, 메틸기의 경우에 비해 산해리성이 높아지는 경향에 있기 때문에, 바람직하다. 다만, 공업적으로는 메틸기, 에틸기로 하는 것이 가장 바람직하다.

[0146] 일반식 (44) 로 표시되는 구성 단위는, (메트)아크릴산의 에스테르부의 산소 원자 (-O-) 에 인접하는 탄소 원자가 제 3 급 알킬기이고, 그 알킬기 중에 추가로 아다만틸기와 같은 고리 골격이 존재하는 것이다. R³ 은, 상기 일반식 (43) 의 경우와 같은 정의이고, R⁵ 및 R⁶ 는 각각 독립한 저급 알킬기, 즉 상기한 탄소수 1~5 정도의 직쇄형상 또는 분지형상 알킬기이다. 이러한 기는, 2-메틸-2-아다만틸기보다 산해리성이 높아지는 경향이 있다. 또한, 상기의 R⁵ 및 R⁶ 에 대해서는, 함께 메틸기로 하는 것이 공업적으로 바람직하다.

[0147] 일반식 (45) 로 표시되는 구성 단위는, (메트)아크릴산 에스테르부가 아니라, 별도의 에스테르부의 산소 원자 (-O-) 에 인접하는 탄소 원자가 제 3 급 알킬기이고, 그 에스테르부와 (메트)아크릴산 에스테르부를 테트라시클로도데카닐기와 같은 고리 골격으로 연결하는 것이다. 일반식 (45) 으로 표시되는 단위에 있어서, R³ 은 상기 일반식 (43) 의 경우와 동일한 정의이고, R⁷ 은 tert-부틸기나 tert-아밀기와 같은 제 3 급 알킬기이고, 바

람직하게는 탄소수 4~5 정도의 제 3 급 알킬기이다. 또한, R⁷ 에 대해서는, tert-부틸기로 하는 것이 공업적으로 바람직하다.

[0148] 또한, 이러한 일반식 (43)~(45) 으로 표시되는 구성 단위 중에서는, 특히 일반식 (43) 으로 표시되는 구성 단위에서, 또한 R⁴ 가 메틸기 또는 에틸기인 것이, 해상성이 우수한 등의 점에서 바람직하다.

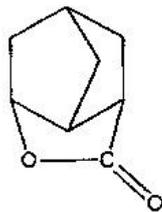
[0149] <구성 단위 (a3)>

[0150] 구성 단위 (a3) 는, 락톤 함유 단환 또는 다환식기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다. 락톤 관능기는, 본 발명의 조성물로부터 형성되는 포토 레지스트막의 기관으로의 밀착성을 높이거나, 현상액과의 친화성을 높이기도 하는 데에 있어서 유효한 것이다.

[0151] 또한, 여기에서의 락톤 고리는, -O-C(O)- 구조를 포함하는 하나의 고리를 나타내고, 이것을 첫번째의 고리로서 센다. 따라서, 여기에서는 락톤고리만의 경우에는 단환식기, 또한 다른 고리구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 관계하지 않고 다환식기로 칭한다.

[0152] 구성 단위 (a3) 로서는, 이러한 락톤 관능기와 환기를 함께 가지는 것이면, 특별히 한정되는 일없이 임의의 것이 사용 가능하다. 구체적으로는, 락톤 함유 단환식기로서는, γ -부티로락톤으로부터 수소 원자 1 개를 제외한 기를 들 수 있고, 또한, 락톤 함유 다환식기로서는, 락톤기를 갖는 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸으로부터 수소 원자 하나를 제외한 기를 들 수 있다. 특히, 이하와 같은 구조식 (46), 또는 구조식 (47) 을 갖는 락톤 함유 트리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1 개를 제외한 기가, 공업상 입수하기 쉽다는 등의 점에서 유리하다.

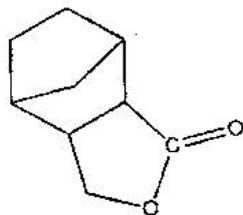
[0153] [화학식 22]



(46)

[0154]

[0155] [화학식 23]

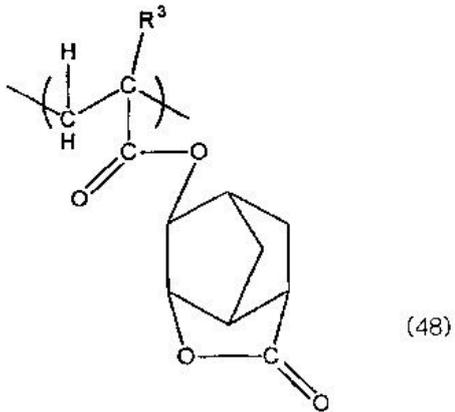


(47)

[0156]

[0157] 또한, 구성 단위 (a3) 로서 구체적으로는, 락톤 함유 모노시클로알킬기 또는 트리시클로알킬기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위를 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (48)~(50) 으로 표시되는 구성 단위를 들 수 있다.

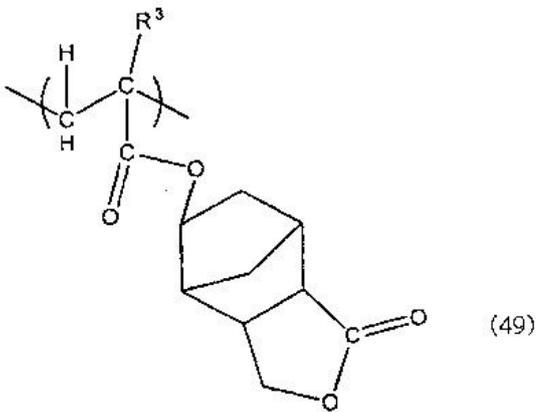
[0158] [화학식 24]



[0159]

[0160] (식 중, R³ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기이다)

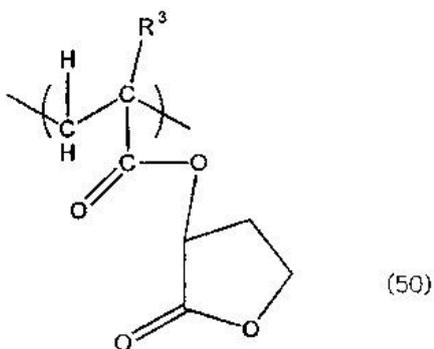
[0161] [화학식 25]



[0162]

[0163] (식 중, R³ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기이다)

[0164] [화학식 26]



[0165]

[0166] (식 중, R³ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기이다)

[0167] R³ 로서는, 수소 원자 또는 메틸기, 또는 탄소수 2~5 정도의 저급 알킬기, 구체적으로는 에틸기, 프로필렌기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등의 저급의 직쇄형상 또는 분지형상의 알킬기를 들 수 있다.

[0168] 또한, 이러한 일반식 (48)~(50) 으로 표시되는 구성 단위 중에서는, 근접 효과의 억제·저감에 대해서 효과 가 우수한 등의 점에서, α 탄소에 에스테르 결합을 갖는 일반식 (50) 으로 표시되는 (메트)아크릴산의 γ -부티 로락톤에스테르, 즉 γ -부티로락톤의 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

[0169] 또한, 일반식 (48), (49) 로 표시되는 (메트)아크릴산의 노르보르난락톤 에스테르, 즉 노르보르난락톤의 (메 트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위는, 얻어지는 레지스트 패턴의 형상, 예를 들어 직사각형성이 더욱 양호하기 때문에, 바람직하다. 특히, 일반식 (49) 로 표시되는 구성 단위는 그 효과가 매우 높기 때문 에, 바람직하다.

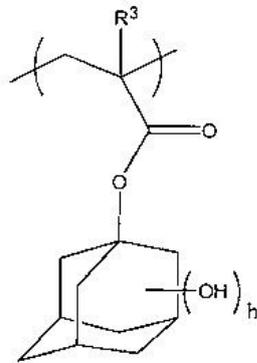
[0170] 상기 (a3) 단위는, 1 종이어도 되고, 서로 상이한 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 수지 골격 중에 서 로 상이한 2 종 이상의 락톤 골격을 도입함으로써 포토 레지스트막의 기관으로의 밀착성, 알칼리 현상액 친화성, 및 에칭 내성이 더욱 향상한다. 상기 바람직한 락톤의 조합으로써, 단환식의 락톤과 다환식의 락톤 과의 조합을 들 수 있다. 또한, 일반식 (50) 으로 표시되는 γ -부티로락톤의 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위와 일반식 (48) 또는 (49) 로 표시되는 노르보르난락톤의 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위와의 조합이, 에칭 내성이나 기관 밀착성이 향상하기 때문에 가장 바람직하다.

[0171] <구성 단위 (a4)>

[0172] 구성 단위 (a4) 는, 극성기 함유 다환식기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위이고, 극성기를 가짐으로써, 수지 성분 (A) 전체의 현상액과의 친화성을 높이고, 노광부의 알칼리 용해성을 향상시킴 으으로써 해상성의 향상에 기여하는 것이다. 여기에서, 다환식기로서는, 상기의 구성 단위 (a1) 의 경우와 동 일한 다환식기를 사용할 수 있다. 그 극성기로서는, 시아노기, 카르복실기, 수산기 등을 들 수 있고, 수산 기인 것이 바람직하다.

[0173] 이러한 구성 단위 (a4) 로서는, 극성기 함유 다환식기이면 특별히 한정되지 않고 임의의 것이 사용 가능하다. 구체적으로는, 수산기 함유 아다만틸기, 특히 하기 일반식 (51) 로 표시되는 구성 단위가, 내드라이 에칭성 을 상승시키는 효과와, 패턴 단면을 직사각형상으로 하는 효과를 갖는 점에서 바람직하다.

[0174] [화학식 27]



[0175] (식 중, R^3 은 상기와 동일하고, h 는 1~3 의 정수이다.)

[0177] 이들 중에서도, h 가 1 이고, 수산기가 아다만틸기의 3 위에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0178] <구성 단위 (a5)>

[0179] 구성 단위 (a5) 는, 상기 구성 단위 (a1)(a2), (a3), (a4) 이외의 다환식기 함유 비산해리성 용해 억제기를 포 함하는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.

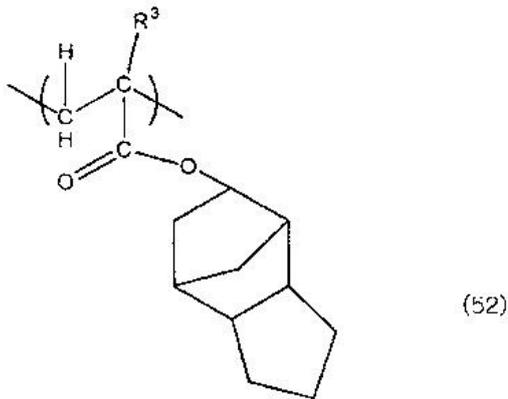
[0180] 다환식기 함유 비산해리성 용해 억제기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위는, 노광 전후의 (A) 성분 전체의 소수성을 높이고 알칼리 용해성을 억제하는 기능을 갖는 구성 단위이다. 즉, 노광 전의 (A) 성분 전체의 알칼리 용해성을 저감시킴과 함께, 노광 후에, (B) 성분으로부터 발생하는 산의 작용에 의해 해리되지 않고, 상기 구성 단위 (a1) 또는 (a2) 의 산해리성 용해 억제기의 해리에 의해 (A) 성분 전체가 알칼리 가용성으로 변화하였을 때의 (A) 성분 전체의 알칼리 용해성을, 알칼리 불용이 되지 않는 범위에서 저감 하는 용해 억제성을 갖는 기를 포함하는 구성 단위이다.

[0181] 상기 구성 단위 (a5) 는, 상기 구성 단위 (a1), 구성 단위 (a2), 구성 단위 (a3), 및 구성 단위 (a4)와는 중복하지 않는다. 즉, 구성 단위 (a1) 및 (a2) 에 있어서의 산해리성 용해 억제기, 구성 단위 (a3) 에 있어서의 락톤기, 구성 단위 (a4) 에 있어서의 극성기와 같은 기를 전부 유지하지 않는다.

[0182] 구성 단위 (a5) 의 다환식기로서는, 상기 구성 단위 (a2) 의 경우와 동일한 다환식기를 사용할 수 있다.

[0183] 이러한 구성 단위 (a5) 로서는, ArF 포지티브형 레지스트 재료로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것이 사용 가능하지만, 특히 트리스클로도데카닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 테트라시클로도데카닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트에서 선택되는 적어도 1 종으로부터 유도되는 구성 단위가, 공업상 입수하기 쉽다는 등의 점에서 바람직하다. 예시한 이들의 구성 단위를, 이하에 일반식 (52)~(54) 로서 나타낸다. 이들 중에서도, 일반식 (52) 로 표시되는 구성 단위는, 얻을 수 있는 레지스트 패턴의 형상, 예를 들어 직사각형성이 특히 양호하기 때문에, 바람직하다.

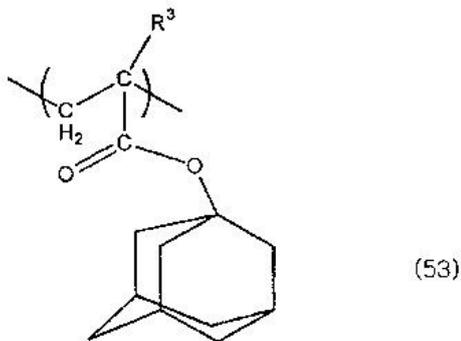
[0184] [화학식 28]



[0185]

[0186] (식 중, R³ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기이다)

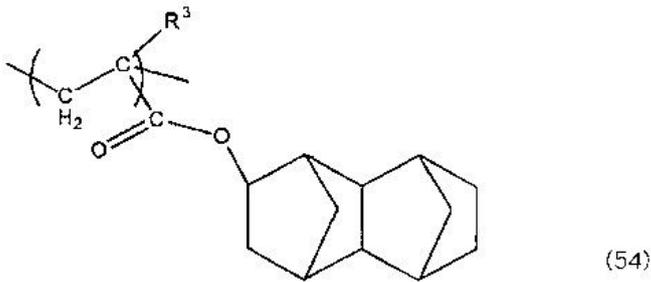
[0187] [화학식 29]



[0188]

[0189] (식 중, R³ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기이다)

[0190] [화학식 30]



[0191]

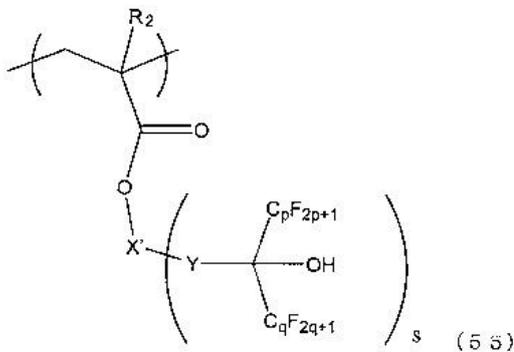
[0192] (식 중, R³ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기이다)

[0193] R³ 로서는, 수소 원자 또는 메틸기, 또는 탄소수 2~5 정도의 저급 알킬기, 구체적으로는 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등의 저급의 직쇄형상 또는 분지형상의 알킬기를 들 수 있다.

[0194] <구성 단위 (a6)>

[0195] 구성 단위 (a6) 는, 상기 (a1)~(a5) 단위와는 중복하지 않는 것이며, 하기 일반식 (55) 로 표시되고, 치환기를 갖고 있어도 되는 아크릴산 에스테르에 결합한 환식기 X' 와, 그 환식기 X' 에 결합하고 있는 불소화 유기기로 구성되어 있는 화합물로부터 유도되는 구성 단위이다. 이 불소화 유기기는, 유기기의 수소 원자 중 적어도 일부가 불소에 의해 치환되어 형성되고, 또한, 알코올성 수산기를 갖는다. 기재 수지 성분 (A) 는 상기 (a6) 단위를 가짐으로써, 알칼리 용해성이 향상한다. 또한, 이것에 의한 용해 콘트라스트의 증가에 의해, 해상성이 향상한다.

[0196] [화학식 31]



[0197]

[0198] R₂ 는 상기와 동일하다. X' 는 2가 또는 3가의 환식기를, Y 는 2가의 탄소수 1~6 의 알킬렌기 또는 알킬렌 옥시기를 나타낸다. p 및 q 는 각각 독립으로 1 내지 5 의 정수를, s 는 1 또는 2 의 정수를 나타낸다.

[0199] 상기 일반식 중, X' 로 표시되는 2가 또는 3가의 환식기로서는, 환식기이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 지방족이나 방향족의 환식기를 들 수 있다. 이 중에서도, KrF 노광용의 포토 레지스트 조성물에서는 방향족 환식기를 사용할 수 있다. 또한, 특히 ArF 노광용의 포토 레지스트 조성물에서는, 포토 레지스트막의 투명성이 향상하는 점에서, 지방족 환식기를 사용하는 것이 바람직하다.

[0200] X' 가 2가일 때 s=1 이다. X' 가 3가일 때 s=2 이다. 요컨대 X' 가 3가일 때 X' 에는 2개의 불소화 유기기가 결합하고 있다.

[0201] 상기 방향족 환식기로서는, 여러가지 단환식 또는 다환식의 2가 또는 3가의 방향족 환식기를, 특별히 한정하는 일없이 사용할 수 있다. 예를 들어 방향족 탄화 수소로부터 2개 또는 3개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있고, 이러한 방향족 탄화 수소로서는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 등을 들 수 있다.

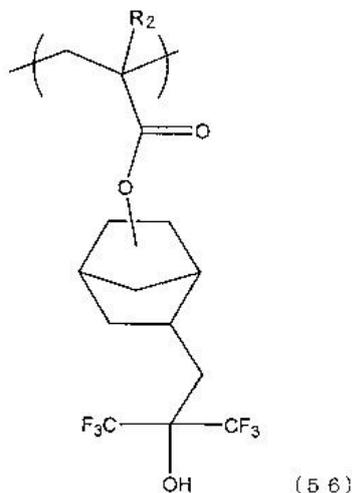
[0202] 상기 지방족 환식기로서는, 특별히 한정되지 않고, 여러가지 단환식 또는 다환식의 2개 또는 3개의 지방족 환식기를 사용할 수 있다. 예를 들어 지방족 환식 탄화 수소로부터 2개 또는 3개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있고, 이러한 지방족 환식 탄화 수소로서는, 예를 들어, 시클로헥산, 시클로펜탄 등의 단환식의 지방족 환식 탄화 수소, 및 다환식의 지방족 환식 탄화 수소를 들 수 있다. 이들의 탄화 수소로부터 2개 또는 3개의 수소 원자를 제외한 것이, 지방족 환식기로서 사용된다.

[0203] 이 중에서도, 다환식 지방족 탄화 수소가 보다 바람직하고, 예를 들어, 아다만탄, 노르보르난, 노르보르넨, 메틸노르보르난, 에틸노르보르난, 메틸노르보르넨, 에틸노르보르넨, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등을 들 수 있다. 이러한 다환식 탄화 수소는, ArF 레지스트에 있어서, 다수 제안되어 있는 것 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 아다만탄, 노르보르난, 노르보르넨, 메틸노르보르난, 에틸노르보르난, 메틸노르보르넨, 에틸노르보르넨, 테트라시클로데칸이 공업상 바람직하고, 노르보르난이 가장 바람직하다.

[0204] Y 는 2개의 탄소수 1~6 의 알킬렌기 또는 알킬렌옥시기이고, 특별히 한정되지 않지만 메틸렌기가 바람직하다. p, q, s 는 각각 1 인 것이 바람직하다.

[0205] 그 중에서도, 하기 일반식 (56) 으로 표시되는 화합물이 가장 바람직하다.

[0206] [화학식 32]



[0207]

[0208] (R_2 는 상기와 동일.)

[0209] <그 밖의 구성 단위>

[0210] 또한, 본 발명의 포지티브형 포토 레지스트 조성물에 있어서는, (A) 성분으로서, 상기의 각 구성 단위 (a1)~(a6) 를 형성하는 모노머에, 종래 화학 증폭형의 포지티브형 레지스트로서 공지된, 내드라이 에칭성 향상기, 산 비헤리성의 용해 억지기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체; (메트)아크릴산, 말레산, 푸마르산 등의 알칼리 가용성으로 하기 위한 에틸렌성 이중 결합을 갖는 카르복실산; 또는 아크릴 수지의 제조에 사용되는 공지된 모노머 등으로부터 유도되는 구성 단위를 필요에 따라 적절히 조합하여 구성되는 공중합체를 사용할 수 있다.

[0211] 상기 아크릴산 유도체로서는, 예를 들어 아크릴산 나프틸, 아크릴산 벤질, 아크릴산 3-옥소시클로헥실, 아크릴산과 테르피네올과의 에스테르, 아크릴산과 3-브로모아세톤과의 에스테르 등의, 카르복실기의 수산기를 내드라이 에칭성 향상기 나 산 비헤리성 치환기로 보호한 아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 메타크릴산 유도체로서는, 이들의 아크릴산 유도체에 대응하는 메타크릴산의 유도체를 들 수 있다.

[0212] 또한, 에틸렌성 이중 결합을 갖는 카르복실산으로서, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 등을 들 수 있다.

[0213] 아크릴 수지의 제조에 사용되는 공지된 모노머의 예로서는, 예를 들어 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산 옥틸, 아크릴

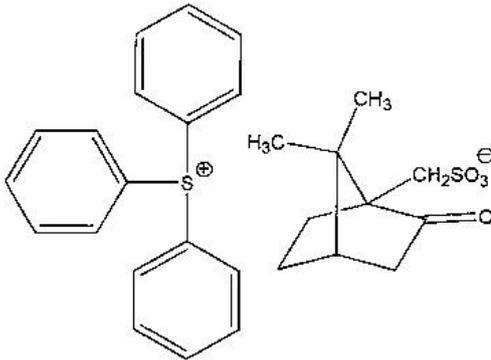
산 2-에틸헥실, 아크릴산 라우릴, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-히드록시프로필 등의 아크릴산 알킬에스테르 및 대응하는 메타크릴산 알킬에스테르 등을 들 수 있다.

- [0214] <(a1) 을 함유하는 고분자 화합물>
- [0215] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 사용하는 기재 수지 성분 (A) 로서 바람직한 고분자 화합물은 구성 단위 (a1) 와 구성 단위 (a3) 를 포함하는 공중합체가 해상성이나 레지스트 패턴 형상이 양호해지는 점에서 바람직하다. 특히 구성 단위 (a1) 과 구성 단위 (a3) 와 구성 단위 (a4) 를 함유하는 공중합체가 더욱 바람직하다. 또한, 기재 수지 성분 중에, 서로 상이한 구성 단위 (a3) 를 2 개 갖는 공중합체도 바람직하다.
- [0216] 본 발명의 고분자 화합물을 2 원계 ((a1)/(a3) 의 공중합체) 로 사용하는 경우, 구성 단위 (a1) 의 비율은, (A) 성분의 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 20~80몰%, 바람직하게는 30~60몰%, 구성 단위 (a3) 의 비율은, 20~80몰%, 바람직하게는 30~60몰% 이다.
- [0217] 본 발명의 고분자 화합물을 2 원계 ((a1)/(a6) 의 공중합체) 로 사용하는 경우, 구성 단위 (a1) 의 비율은, (A) 성분의 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 20~80몰%, 바람직하게는 30~60몰%, 구성 단위 (a6) 의 비율은, 20~80몰%, 바람직하게는 30~60몰% 이다. 본 발명의 고분자 화합물을 3 원계 ((a1)/(a3)/(a4) 의 공중합체) 로 사용하는 경우, 구성 단위 (a1) 의 비율은, (A) 성분의 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 20~60몰%, 바람직하게는 30~50몰%, 구성 단위 (a3) 의 비율은, 20~60몰%, 바람직하게는 20~50몰%, 구성 단위 (a4) 의 비율은, 10~50몰%, 바람직하게는 20~40몰% 이다. (A) 성분 중에 있어서의 각 구성 단위의 비율이 이들의 수치 범위 내에 있는 경우, 해상성이나 건식 예칭 내성이 우수한 포지티브형 레지스트 조성물이 얻어진다.
- [0218] 본 발명의 고분자 화합물을 4 원계 ((a1)/(a3)/(a4)/(a5) 의 공중합체) 로 사용하는 경우, (A) 성분 중의 전체 구성 단위의 합계에 대하여, 구성 단위 (a1) 의 비율이 25~50몰%, 바람직하게는 30~40몰%의 범위이고, 구성 단위 (a3) 의 비율이 25~50몰%, 바람직하게는 30~40몰%의 범위이며, 구성 단위 (a4) 의 비율이 10~30몰%, 바람직하게는 10~20몰% 의 범위이고, 구성 단위 (a5) 의 비율이 3~25몰%, 바람직하게는 5~20몰% 의 범위인 것이 바람직하다. (A) 성분 중에 있어서의 각 구성 단위의 비율이 이들의 수치 범위 내인 경우, 얻어지는 포지티브형 레지스트 조성물로부터 형성되는 고립 패턴의 초점 심도폭을 크게 향상시키고, 또한 근접 효과도 충분히 억제하여 이것을 크게 저감할 수 있어, 이로 인해, 해상성이 향상한다.
- [0219] 상기, (a1)/(a3) 의 공중합체, (a1)/(a6) 의 공중합체, (a1)/(a3)/(a4) 의 공중합체 및 (a1)/(a3)/(a4)/(a5) 의 공중합체에는, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서, 추가로 구성 단위 (a2) 나 그 밖의 구성 단위를 공중합시켜 사용해도 된다.
- [0220] 이러한 (a1) 을 함유하는 고분자 화합물은, 각 구성 단위를 유도하는 모노머를, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 과 같은 라디칼 중합 개시제를 사용한 공지된 라디칼 중합 등에 의해 중합시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0221] 본 발명의 포토 레지스트 조성물에 있어서의 기재 수지 성분 (A) 의 함유량은, 형성하고자 하는 레지스트막 두께에 따라 조정하면 된다. 예를 들어, 후술의 바람직한 고형분 농도가 되도록 조정된다.
- [0222] 또한, 상기 고분자 화합물에는, 상기 중합시에, 예를 들어 HS-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂-OH 와 같은 연쇄 이동제를 병용하여 사용함으로써, 말단에 -C(CF₃)₂-OH 기를 도입해도 된다. 이와 같이, 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 히드록시알킬기가 도입된 공중합체는, 현상 결합의 저감이나 LER (라인 엣지 러프니스: 라인 측벽의 불균일한 요철) 의 저감에 유효하다.
- [0223] <(B) 성분>
- [0224] 본 발명의 포토 레지스트 조성물에 사용하는 산발생제 성분 (B) 로서는, 공지된 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물 중에서 임의의 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 산발생제로서는, 지금까지, 요오드늄염이나 술포늄염등의 오늄염계 산발생제, 옥심술포네이트계 산발생제, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류, 폴리(비스술포닐)디아조메탄류, 니트로벤질술포네이트류 등의 디아조메탄계 산발생제, 이미노술포네이트계 산발생제, 디술포계 산발생제 등 다종의 것이 알려져 있다.
- [0225] 상기 오늄염계 산발생제의 구체예로서는, 디페닐요오드늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포

네이트, 트리(4-메틸페닐)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 디메틸(4-히드록시나프틸)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 모노페닐디메틸술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 디페닐모노메틸술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 불소화 알킬술포산 이온을 음이온으로 하는 오염염이 바람직하다.

[0226] 상기 오염염계 산발생제 중에서도, 산의 강도가 약하고, 음이온부에 캄퍼 술포산 이온을 갖는 오염염도 사용할 수 있다. 구체적으로는 하기 화학식 (57) 로 표시되는 화합물 등을 예시할 수 있다.

[0227] [화학식 33]

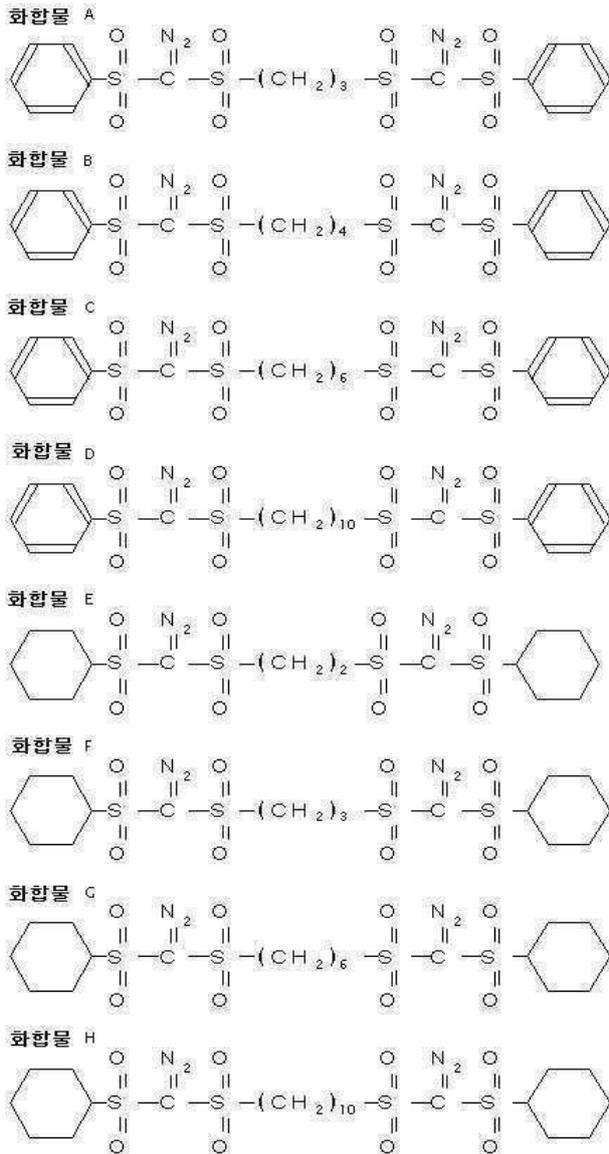


[0228] 상기 옥심술포네이트계 산발생제의 구체예로서는, α-(메틸술포닐옥시이미노)-페닐아세토니트릴, α-(메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α-(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-페닐아세토니트릴, α-(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α-(에틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴, α-(프로필술포닐옥시이미노)-p-메틸페닐아세토니트릴, α-(메틸술포닐옥시이미노)-p-브로모페닐아세토니트릴 등을 들 수 있다. 이들 중에서, α-(메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴이 바람직하다.

[0230] 상기 디아조메탄계 산발생제 중, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류의 구체예로서는, 비스(이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄 등을 들 수 있다.

[0231] 또한, 폴리(비스술포닐)디아조메탄류로서는, 예를 들어, 이하에 나타내는 구조를 갖는 1,3-비스(페닐술포닐)디아조메틸술포닐)프로판 (화합물 A, 분해점 135℃), 1,4-비스(페닐술포닐)디아조메틸술포닐)부탄 (화합물 B, 분해점 147℃), 1,6-비스(페닐술포닐)디아조메틸술포닐)헥산 (화합물 C, 융점 132℃, 분해점 145℃), 1,10-비스(페닐술포닐)디아조메틸술포닐)데칸 (화합물 D, 분해점 147℃), 1,2-비스(시클로헥실술포닐)디아조메틸술포닐)에탄 (화합물 E, 분해점 149℃), 1,3-비스(시클로헥실술포닐)디아조메틸술포닐)프로판 (화합물 F, 분해점 153℃), 1,6-비스(시클로헥실술포닐)디아조메틸술포닐)헥산 (화합물 G, 융점 109℃, 분해점 122℃), 1,10-비스(시클로헥실술포닐)디아조메틸술포닐)데칸 (화합물 H, 분해점 116℃) 등을 들 수 있다.

[0232] [화학식 34]



[0233]

[0234] 상기 (B) 성분으로서는, 1 종의 산발생제를 단독으로 사용해도 되고, 2 종이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0235]

(B) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.5~30 질량부, 바람직하게는 1~15 질량부, 더욱 바람직하게는 3~10 질량부로 된다. (B) 성분의 함유량이 이들의 수치 범위 내인 경우, 균일한 용액이 얻어지고, 보존 안정성이 향상되며, 또한 패턴 형성이 충분하게 실시된다.

[0236]

<(D) 성분>

[0237]

상기 포토 레지스트 조성물은, 필요에 따라, 추가로 질소 함유 유기 화합물 (D) 을 함유할 수 있다. 화학 증폭형 레지스트 조성물에 질소 함유 화합물을 산 확산 방지제 등으로서 소량 배합하는 것은 이미 공지되어 있다. 본 발명에 있어서도, 이러한 공지된 질소 함유 유기 화합물을 상기 포토 레지스트 조성물에 첨가할 수 있다. 그러한 질소 함유 유기 화합물로서는, 아민이나 암모늄염을 들 수 있다.

[0238]

상기 아민으로서는, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민 등의 지방족 제 2 급 아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, N,N-디메틸프로필아민, N-에틸-N-메틸부틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리오틸아민, 트리데카닐아민, 트리도데실아민, 트리테트라데카닐아민 등의 지방족 제 3 급 아민 (트리알킬아민, 또한, 상기에 있어서의 질소에 결합하는 3 개의 알킬기는, 동일해도 되고 상이해도 된다.), N,N-디메틸모노에탄올아민, 트리이소프로판올아민, N,N-디에틸모노에탄올아민, 트리에탄올아

민, 트리부탄올아민 등의 제 3 급 알칸올아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, N-에틸-N-메틸아닐린, N,N-디메틸톨루이딘, N-메틸디페닐아민, N-에틸디페닐아민, 트리페닐아민 등의 방향족 제 3 급 아민 등을 들 수 있다.

[0239] 상기 암모늄염으로서, 암모늄 이온, 테트라메틸암모늄 이온, 테트라에틸암모늄 이온, 테트라프로필암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온, 테트라펜틸암모늄 이온 등의 제 4 급 알킬암모늄 이온과 락트산과 같은 수산기를 갖는 유기 카르복실산의 이온과의 염을 들 수 있다.

[0240] 이들 중에서도, 트리에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, 트리부탄올아민 등의 저급의 제 3 급 알칸올아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리데카닐아민, 트리도데실아민, 트리테트라데카닐아민 등 탄소수 6 이상 15 이하의 트리알킬아민이, 미세한 레지스트 패턴의 톱 부분의 막 감소의 저감 효과에 우수하기 때문에 바람직하다.

[0241] 상기 질소 함유 유기 화합물 (D) 은, 기재 수지 성분 (A) 100 질량부에 대하여 통상 0.01~5 질량부, 바람직하게는 0.05~3 질량부, 더욱 바람직하게는 0.1~2 질량부의 범위로 사용된다. (D) 성분의 함유량이 이들의 수지 범위 내인 경우, 노광에 의해 발생한 산의 확산 억제 작용에 의한 패턴의 형상 개선 효과가 얻어지고, 또한 산의 확산을 과잉으로 억제하는 것에 의한 이른바 노광 감도의 열화가 생기지 않는다.

[0242] <산 성분>

[0243] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 질소 함유 유기 화합물 (D) 의 첨가에 의한 감도 열화 방지 등의 목적에서, 추가로 임의의 성분으로서, 유기 카르복실산 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체를 상기 포토 레지스트 조성물에 함유시킬 수 있다.

[0244] 상기 유기 카르복실산으로서, 예를 들어, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하다.

[0245] 상기 인의 옥소산 혹은 그 유도체로서, 인산, 인산디-n-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산 또는 그들의 에스테르와 같은 유도체, 포스폰산, 포스폰산디메틸에스테르, 포스폰산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산디페닐에스테르, 포스폰산디벤질에스테르 등의 포스폰산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체, 포스핀산, 페닐포스핀산 등의 포스핀산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체를 들 수 있고, 이들 중에서 특히 포스폰산이 바람직하다. 그 유기 카르복실산 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체 성분은, 수지 성분 (A) 100 질량부당 0.01~5.0 질량부, 바람직하게는 0.05~3 질량부, 더욱 바람직하게는 0.1~2 질량부의 비율로 사용된다.

[0246] <유기 용제 (E)>

[0247] 본 발명의 포토 레지스트 조성물은, 상기 기재 수지 성분 (A), 상기 산 발생제 (B), 및 질소 함유 유기 화합물 (D), 추가로 필요에 따라 첨가되는 임의 성분을 유기 용제 (E) 에 용해하고, 균일한 용액으로 함으로써 얻어진다. 이 유기 용제 (E) 로서는, 종래, 화학 증폭형 레지스트의 용제로서 공지된 것 중에서 임의의 것을 1 종 또는 2 종 이상 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0248] 상기 유기 용제 (E) 로서는, 예를 들어, γ -부티로락톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류나, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 디프로필렌글리콜, 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가 알코올류 및 그 유도체나, 디옥산과 같은 환식 에테르류나, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸등의 에스테르류 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제로서 사용해도 된다. 특히, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 와 극성 용제의 혼합 용제가 바람직하고, 이들의 배합비는, PGMEA 와 극성 용제의 상용성 등을 고려하여 적절하게 결정하면 되지만, 바람직하게는 1:9~9:1, 보다 바람직하게는 2:8~8:2 의 범위 내이다.

[0249] 보다 구체적으로는, 극성 용제로서 락트산에틸 (EL) 을 배합하는 경우에는, PGMEA:EL 의 질량비가 바람직하게는 2:8~8:2, 보다 바람직하게는 3:7~7:3 이다. 또한, 유기 용제 (E) 로서, 그 외에는, PGMEA 및 EL 중에서 선택되는 적어도 1종과 γ -부티로락톤의 혼합 용제도 바람직하다. 이 경우, 혼합 비율은, 전자와 후자의 질량비가 바람직하게는 70:30~95:5 이다. (E) 성분의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 기관 등에 도포 가능한 농도로, 도포막 두께에 따라 적절히 설정되는 것이지만, 일반적으로는 포토 레지스트 조성물의 고형분 농도

2~20 질량%, 바람직하게는 5~15 질량%, 더욱 바람직하게는 5~12 질량부의 범위 내가 된다.

[0250] <그 밖의 성분>

[0251] 또한, 본 발명의 포토 레지스트 조성물에는, 추가로 원하는 바에 따라 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어, 공지된 용해 억제제, 포토 레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면활성제, 가소제, 안정제, 착색제, 헐레이션 방지제 등을 함유시킬 수 있다.

[0252] 또한, 본 발명의 산해리성 용해 억제기 (ii) 를 사용하여 보호된, 알코올성 수산기, 페놀성 수산기, 또는 카르복실기를 갖는 화합물은, 용해 억제제로서도 사용된다. 이 용해 억제제로서는, 화학식 (21)~(35) 의 각 구성 단위에 대응하는 모노머 성분에 있어서의 알칼리 가용성기 (i), 특히 알코올성 수산기, 페놀성 수산기, 및 카르복실기를, 본 발명에 관련된 산해리성 용해 억제기 (ii) 를 사용하여, 보호한 화합물이, 바람직하게 사용된다. 이러한 화합물을 산해리성 용해 억제제 (C) 로서 기재 수지 성분 (A) 과 함께 함유시킨 포토 레지스트 조성물은, 노광 전에서는 알칼리 현상에 대한 용해 억제 작용을 나타내고, 노광 프로세스 후에는 탈보호에 의한 알칼리 용해성을 나타낸다. 이것에 의해, 레지스트 패턴의 패턴 막 감소를 방지할 수 있고, 고해상성의 미세 패턴을 제공할 수 있다.

[0253] 특히 본 발명의 화합물은, 분자 내에 지방족 환식기를 갖는 산해리성 용해 억제기를 갖고, 산의 작용에 의해 알칼리 용해성이 크게 변화된다. 따라서, 그 화합물로부터 유도되는 구성 단위를 갖는 본 발명의 고분자 화합물에 의하면, 화학 증폭형 포토 레지스트의 계에 있어서 직사각형성, 해상성, 및 감도가 양호하고, 또한 산발생제에서 발생하는 산이 약한 것이어도 충분히 산해리성 용해 억제기가 해리되어 양호한 포토 레지스트 성능이 발휘하는 포토 레지스트 조성물을 얻을 수 있다.

[0254] 더불어, 본 발명의 포토 레지스트 조성물에 있어서는, 에칭내성이 향상되고, 특히 친수성기가 추가로 도입된 경우에는 레지스트 패턴의 기관에 대한 밀착성이 향상되어, 알칼리 현상액에 대한 친화성 향상에 의해 현상 결함이 저감한다는 효과를 얻을 수 있다.

[0255] 본 발명의 포토 레지스트 조성물은 리소그래피에 의한 반도체 집적 회로의 패터닝 등에 바람직하게 사용된다. 특히, 파장 300nm 이하의 광원, 그 중에서도 KrF, ArF, F₂ 엑시머레이저를 사용한 미세 패터닝에 있어서 우수한 해상 특성이 달성된다. 그 중에서도, ArF 엑시머레이저가 가장 바람직하다. 또한 전자선에 대해서도 본 발명의 포토 레지스트 조성물은 유효하다.

[0256] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 이러한 포토 레지스트 조성물을 사용하여 기관 상에 포토 레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 포토 레지스트막을 노광하는 공정과, 노광된 상기 포토 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함한다.

[0257] 본 발명의 포토 레지스트 조성물은, 통상의 리소그래피 프로세스에 의해 레지스트 패턴을 형성한다. 그와 같은 방법을 이하에 설명한다. 먼저, 기관 상에 포토 레지스트 조성물을 회전 도포 등에 의해 도포하여, 건조시킴으로써, 포토 레지스트막을 형성한다. 이어서, 이 포토 레지스트막을 마스크 패턴을 개재하여 선택적으로 노광하고, 노광 후 가열 (PEB) 한다. 마지막으로, 노광된 상기 포토 레지스트막을 알칼리 수용액에서 현상하여, 레지스트 패턴을 형성한다. 또한, 추가로 포스트 베이킹 처리를 필요에 따라 실시해도 된다. 광원으로서, 한정되는 것이 아니지만, 200nm 이하의 원자외광, 구체적으로는 ArF 엑시머레이저, F₂ 엑시머레이저, EUV (극단 자외광) 등, 전자선, 연질 X 선, X 선 등을 사용할 수 있다. 특히, KrF 엑시머레이저, ArF 엑시머레이저, 및 F₂ 엑시머레이저가 바람직하다. 특히 본 발명의 신규 화합물을 사용한 고분자 화합물 (공중합체) 을 사용하는 경우에는, ArF 엑시머레이저가 바람직하다. 나아가 전자선에 대해서도 본 발명의 포토 레지스트 조성물은 유효하다.

[0258] 레지스트 패턴 형성시의 조건, 즉, 레지스트 도포의 회전 수, 프리 베이킹 온도, 노광 조건, 노광 후 가열 (PEB) 조건, 알칼리 현상 조건도, 지금까지 관용적으로 실시되고 있는 조건이면 된다. 구체적으로는, 회전 수는 1200~3500rpm 정도, 보다 구체적으로는 약 2000rpm 정도이고, 프리 베이킹 (PB) 온도는 70~130℃ 의 범위이다. 이것에 의해서, 레지스트막 두께 80~300nm 이 형성된다. 노광은, 마스크를 개재하여 실시해도 된다. 선택적 노광에 있어서의 마스크로서는, 통상의 바이너리 마스크가 사용된다. 이러한 마스크로서는, 위상 시프트 마스크가 사용되어도 된다. 노광 후 가열 (PEB) 온도는 90~140℃ 의 범위이다. 알칼리 현상 조건은, 1~5 질량% TMAH (테트라메틸암모늄히드록시드) 현상액에 의해, 23℃ 에서, 15~90 초간 현상하고, 그 후, 물세척을 실시한다는 조건이면 된다.

발명의 효과

[0259] 본 발명에 의하면, 레지스트 패턴 형상 (직사각형성) 이 양호하여, 고해상성의 미세 패턴을 제공할 수 있다. 또한, 발생하는 산의 강도가 약한 산발생제어도 산해리성 용해 역지기를 해리시킬 수 있고, 양호한 감도도 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0260] 도 1 은, 실시예 4 의, ArF 노광에 의한 감도 곡선을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0261] [합성예 1] 4-옥소-2-아다만틸클로로메틸에테르 (후기 화학식 (58) 으로 표시되는 화합물. 이하, 단순히 화합물명의 뒤에 (58) 등으로 식 번호만을 기재하는 경우가 있다.) 의 합성

[0262] 4-옥소-2-히드록시아다만탄에 파라포름알데히드를 첨가하고, 4-옥소-2-히드록시아다만탄에 대하여 2.5 당량의 염화 수소 가스를 불어 넣어, 50℃ 에서 12 시간반응시키었다. 반응 종료 후, 생성물을 감압 증류하여, 하기 화학식 (58) 으로 표시되는 4-옥소-2-아다만틸클로로메틸에테르 (화합물 1) 를 얻었다.

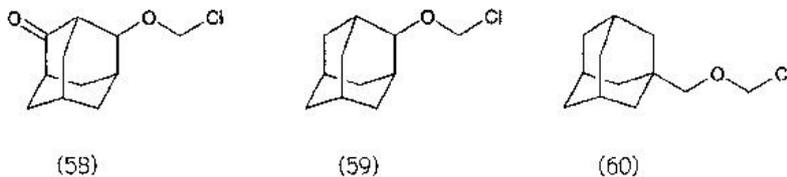
[0263] [합성예 2] 2-아다만틸클로로메틸에테르 (59) 의 합성

[0264] 2-히드록시아다만탄에 파라포름알데히드를 첨가하고, 2-히드록시아다만탄에 대하여 2.5 당량의 염화 수소 가스를 불어 넣어, 50℃ 에서 12 시간 반응시키었다. 반응 종료 후, 생성물을 감압 증류하여, 하기 화학식 (59) 으로 표시되는 2-아다만틸클로로메틸에테르 (화합물 2) 를 얻었다.

[0265] [합성예 3] 1-아다만틸메틸클로로메틸에테르 (60) 의 합성

[0266] 아다만탄-1-메탄올에 파라포름알데히드를 첨가하고, 아다만탄-1-메탄올에 대하여 2.5 당량의 염화 수소 가스를 불어 넣어, 50℃ 에서 12 시간 반응시키었다. 반응 종료 후, 생성물을 감압 증류하여, 하기 화학식 (60) 으로 표시되는 1-아다만틸클로로메틸에테르 (화합물 3) 를 얻었다.

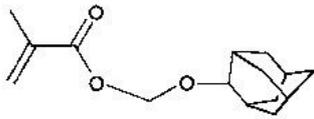
[0267] [화학식 35]



[0268] [합성예 4] 2-아다만틸옥시메틸 메타크릴레이트 (61) 의 합성

[0270] 6.9g 의 메타크릴산을 200ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 트리에틸아민 8.0g 을 첨가하였다. 실온에서 교반한 후, 15g 의 화합물 2 (59) 를 용해시킨 테트라히드로푸란 100ml 을 적하하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후, 석출된 염을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액을 용매 증류 제거하여, 아세트산에틸에 200ml 에 용해시킨 후, 순수 (100ml×3) 에서 세정하여, 용매 증류 제거하였다. 빙냉 하 방지 후, 백색 고체를 얻었다. 이 화합물을 화합물 4 로 하고, 화학식 (61) 으로 표시된다. 이 화합물 4 의 적외 흡수 스펙트럼 (IR), 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼 (¹H-NMR) 을 측정된 결과를 이하에 나타낸다. IR(cm⁻¹):2907, 2854 (C-H 신축), 1725 (C=O 신축), 1638 (C=C 신축) ¹H-NMR (CDCl₃, 내부 표준: 테트라메틸실란)ppm: 1.45~2.1 (m, 17H), 3.75 (s, 1H), 5.45 (s, 2H), 5.6 (s, 1H), 6.12 (s, 1H)

[0271] [화학식 36]



(61)

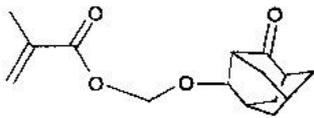
[0272]

[0273] [합성예 5] 4-옥소-2-아다만틸옥시메틸메타크릴레이트 (62) 의 합성

[0274] 2.2g 의 메타크릴산을 50ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 트리에틸아민 2.5g 을 첨가하였다. 실온에서 교반한 후, 4.3g 의 화합물 1 (58) 을 용해시킨 테트라히드로푸란 50ml 을 적하하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후, 석출된 염을 여과 분리하였다.

[0275] 얻어진 여과액을 용매 증류 제거하고, 아세트산에틸에 100ml 에 용해시킨 후, 순수 (50ml×3) 로 세정하여, 용매 증류 제거하였다. 빙냉 하 방치 후, 백색 고체를 얻었다. 이 화합물을 화합물 5 로 하고, 화학식 (62) 으로 표시한다. 이 화합물 5 의 적외 흡수 스펙트럼 (IR), 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼 (¹H-NMR) 을 측정된 결과를 이하에 나타낸다. IR(cm⁻¹):2926, 2861 (C-H 신축), 1725 (C=O 신축), 1636 (C=C 신축) ¹H-NMR (CDCl₃, 내부 표준: 테트라메틸실란)ppm: 1.62~3.85 (m, 15H), 4.2 (s, 1H), 5.4 (s, 2H), 5.65 (s, 1H), 6.15 (s, 1H)

[0276] [화학식 37]



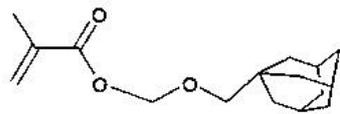
(62)

[0277]

[0278] [합성예 6] 1-아다만틸메틸옥시메틸메타크릴레이트 (63) 의 합성

[0279] 5.5g 의 메타크릴산을 200ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 트리에틸아민 6.5g 을 첨가하였다. 실온에서 교반한 후, 12.9g 의 화합물 3 (60) 을 용해시킨 테트라히드로푸란 100ml 을 적하하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후, 석출된 염을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액을 용매 증류 제거하고, 아세트산에틸에 100 ml 에 용해시킨 후, 순수 (100ml×3) 로 세정하여, 용매 증류 제거하여, 무색 유상물을 얻었다. 이 화합물을 화합물 6 으로 하고, 화학식 (63) 으로 표시한다. 이 화합물 6 의 적외 흡수 스펙트럼, 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼 (¹H-NMR) 을 측정된 결과를 이하에 나타낸다. IR(cm⁻¹):2904, 2850 (C-H 신축), 1727 (C=O 신축), 1638 (C=C 신축) ¹H-NMR (CDCl₃, 내부 표준: 테트라메틸실란)ppm: 1.46~1.96 (m, 18H), 3.22 (s, 2H), 5.34 (s, 2H), 5.6 (s, 1H), 6.15 (s, 1H)

[0280] [화학식 38]



(63)

[0281]

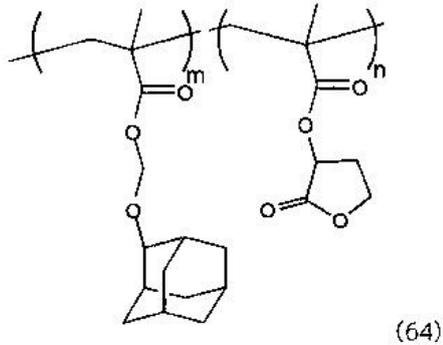
[0282] <구성 단위 (a1) 를 갖는 수지 1~5 의 합성>

[0283] [합성예 7] 수지 1 (화학식 (64) 으로 표시되는 고분자 화합물. 이하, 단순히 수지 번호의 뒤에 (64) 등으로 식 번호만을 기재하는 경우가 있다.) 의 합성

[0284] 8.0g 의 화합물 4 와 γ-부티로락톤메타크릴산 에스테르 5.4g 을 50ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조

비스이소부티로니트릴 0.52g 을 첨가하였다. 24 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 1L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 1 로 하고, 화학식 (64) 으로 표시한다. 수지 1 의 분자량 (Mw) 은 21100 이었다. 또한, 카본 13 (질량수 13 의 카본의 의미, 이하 동일.) 핵자기 공명 스펙트럼 (¹³C-NMR) 을 측정 한 결과, 식 중의 조성비 (몰 %, 이하 동일.) 는 m:n=0.49:0.51 이었다.

[0285] [화학식 39]

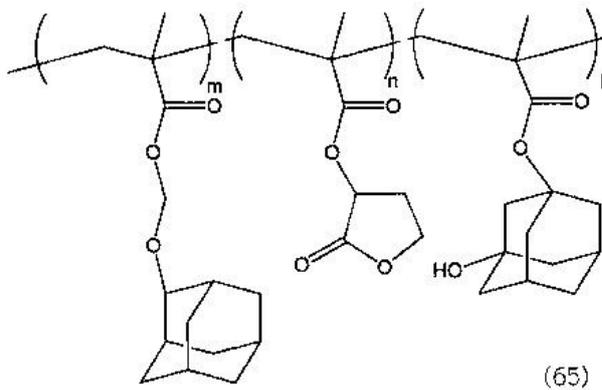


[0286]

[0287] [합성예 8] 수지 2 (65) 의 합성

[0288] 1.0g 의 화합물 4 와 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르 0.68g, 3-히드록시-1-아다만틸메타크릴산 에스테르 0.47g 을 20ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스이소부티로니트릴 0.08g 을 첨가하였다. 24 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 2 로 하고, 화학식 (65) 으로 표시한다. 이 수지 2 의 분자량 (Mw) 은 11500 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (¹³C-NMR) 을 측정 한 결과, 식 중의 조성비는 m:n:l=0.34:0.42:0.24 이었다.

[0289] [화학식 40]



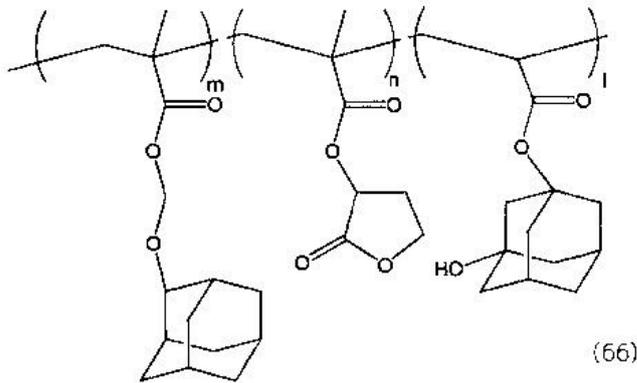
[0290]

[0291] [합성예 9]

[0292] 수지 3 (66) 의 합성

[0293] 1.0g 의 화합물 4 와 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르 0.68g, 3-히드록시-1-아다만틸아크릴산 에스테르 0.44g 을 20ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스이소부티로니트릴 0.08g 을 첨가하였다. 24 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 3 으로 하고, 화학식 (66) 으로 표시한다. 이 수지 3 의 분자량 (Mw) 은 10800 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (¹³C-NMR) 을 측정 한 결과, 조성비는 m:n:l=0.29:0.45:0.26 이었다.

[0294] [화학식 41]



[0295]

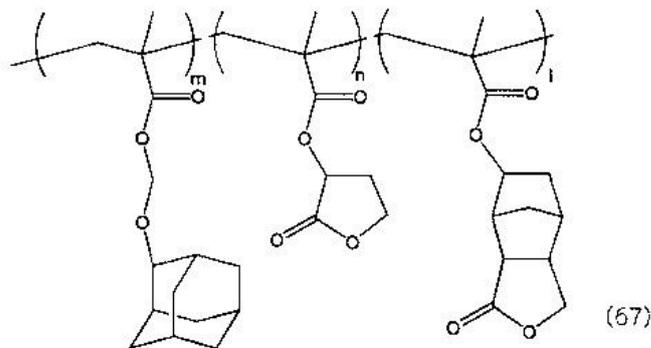
[0296] [합성예 10]

[0297] 수지 4 (67) 의 합성

[0298] 1.0g 의 화합물 4 와 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르 0.68g, 노르보르난락톤메타크릴산 에스테르 (일반식 (49) 의 R³ 이 메틸기인 구성 단위에 대응하는 모노머) 0.47g 을 20ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스이소부티로니트릴 0.08g 을 첨가한다. 24 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헵탄에 적하하였다.

석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 4 로 하고, 화학식 (67) 으로 표시한다. 이 수지 4 의 분자량 (Mw) 은 12000 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (¹³C-NMR) 을 측정된 결과, 조성비는 m:n:l=0.37:0.42:0.21 이었다.

[0299] [화학식 42]



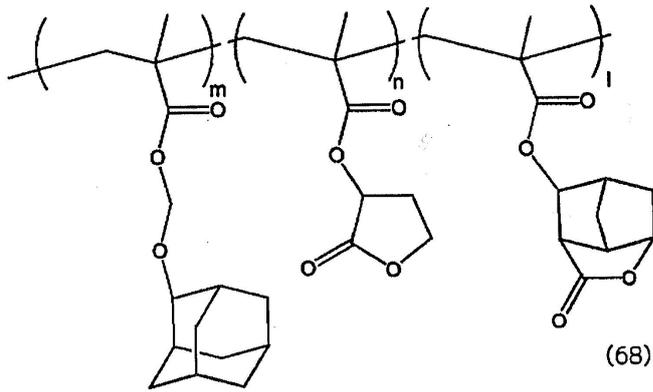
[0300]

[0301] [합성예 11] 수지 5 (68) 의 합성

[0302] 1.0g 의 화합물 4 와 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르 0.68g, 노르보르난락톤메타크릴산 에스테르 (일반식 (48) 의 R³ 이 메틸기인 구성 단위에 대응하는 모노머) 0.44g 을 20ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스이소부티로니트릴 0.08g 을 첨가한다. 24 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헵탄에 적하하였다.

석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 5 로 하고, 화학식 (68) 으로 표시한다. 이 수지 5 의 분자량 (Mw) 은 12900 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (¹³C-NMR) 을 측정된 결과, 조성비는 m:n:l=0.36:0.42:0.22 이었다.

[0303] [화학식 43]

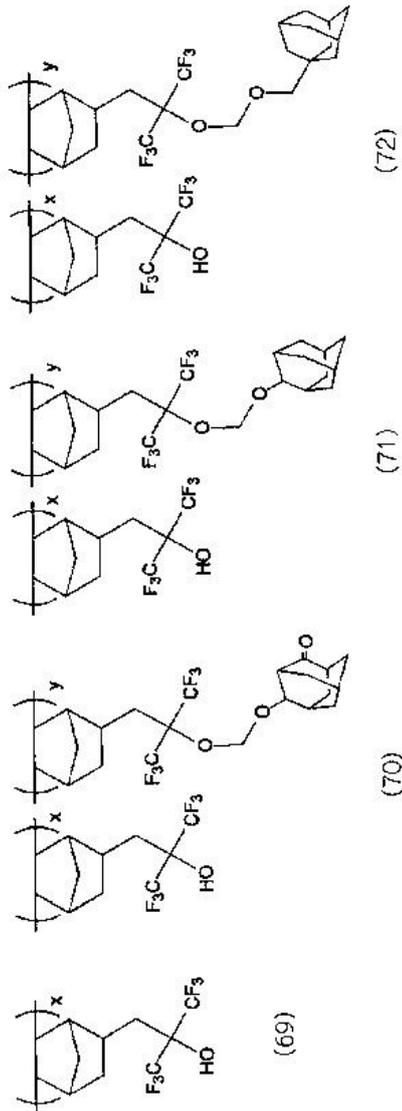


[0304]

[0305] <알칼리 가용성기가 알코올성 수산기인 수지 7~9 의 합성>

[0306] 부가 중합에 의해 합성한 하기 수지 6 을 사용하고, 이것에 상기 화합물 1~3 을 각각 도입한 수지 7~9 가 얻어졌다. 수지 6~9 는, 각각 하기 화학식 (69)~(72) 으로 표시한다. 이들 수지의 물성치를 표 1 에 나타낸다.

[0307] [화학식 44]



[0308]

[0309] [수지 6 (69) 의 합성]

[0310] 공지된 금속 촉매를 사용하고, 부가 중합 반응을 사용하여, 화학식 (69) 으로 표시되는 수지 6 을 합성하였다. 식 중의 x 는 100 이다.

[0311] [합성예 12] 수지 7 (70) 의 합성

[0312] 5.0g 의 수지 6 을 70ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 수소화나트륨 0.15g 을 첨가하였다. 실온에서 용액계가 균일해질 때까지 교반한 후, 0.8g 의 화합물 1 을 적하하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후, 석출된 염을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액을 1L 의 물에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조시킨 후, 테트라히드로푸란에 용해시켜 1L 의 메탄올: 순수 (80:20) 의 혼합물에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 7 로 한다.

[0313] [합성예 13] 수지 8 (71) 의 합성

[0314] 5.0g 의 수지 6 을 70ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 수소화나트륨 0.15g 을 첨가하였다. 실온에서 용액계가 균일해질 때까지 교반한 후, 0.7g 의 화합물 2 를 적하하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후, 석출된 염을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액을 1L 의 물에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조시킨 후, 테트라히드로푸란에 용해시켜 1L 의 메탄올: 순수 (80:20) 의 혼합물에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 8 로 한다.

[0315] [합성예 14] 수지 9 (72) 의 합성

[0316] 5.0g 의 수지 6 을 70ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 수소화나트륨 0.15g 을 첨가하였다. 실온에서 용액계가 균일해질 때까지 교반한 후, 0.8g 의 화합물 3 을 적하하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후, 석출된 염을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액을 1L 의 물에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조시킨 후, 테트라히드로푸란에 용해시켜 1L 의 메탄올: 순수 (80:20) 의 혼합물에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 9 로 한다.

표 1

[0317] 수지 6-수지 9 의 물성치

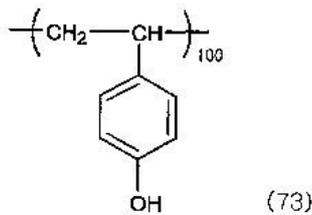
	분자량 (Mw)	분산도 (Mw/Mn)	조성비 (x/y)
수지 6	8500	-	-
수지 7	10900	1.49	0.78/0.22
수지 8	13400	1.37	0.81/0.19
수지 9	10800	1.37	0.73/0.27

[0318] <알칼리 가용성기가 페놀성 수산기인 수지 10 (74) 의 합성>

[0319] [합성예 15] 수지 10 (74) 의 합성

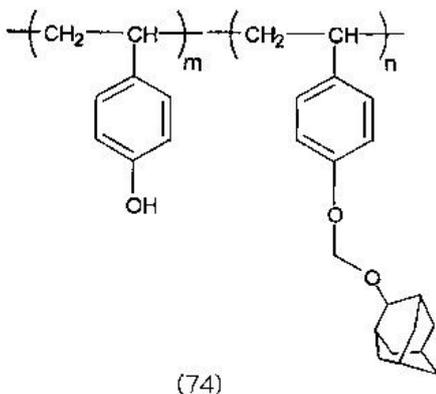
[0320] 24.0g 의 하기 화학식 (73) 으로 표시되는 폴리-4-히드록시스티렌수지 (73) 를 200ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 수소화나트륨 2.4g 을 첨가하였다. 실온에서 용액계가 균일해질 때까지 교반한 후, 12g 의 화합물 2 를 적하하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후, 석출된 염을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액을 1L 의 물에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조시킨 후, 테트라히드로푸란에 용해시켜 3L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여, 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 10 으로 한다. 이 수지 10 의 분자량 (Mw) 은 12400, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.28 이었다. 또한, 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼 (¹H-NMR) 을 측정된 결과, 화학식 (74) 에 있어서의 조성비는 m:n=0.87:0.13 이었다.

[0321] [화학식 45]



[0322]

[0323] [화학식 46]



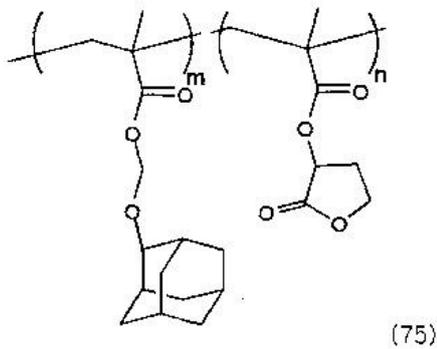
[0324]

[0325] <구성 단위 (a1) 를 갖는 수지 11~14 의 합성>

[0326] [합성예 16] 수지 11 (75) 의 합성

[0327] 3.0g 의 화합물 4 와 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르 2.0g 을 45ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스이소부티로니트릴 0.20g 을 첨가하였다. 12 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헥탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 11 로 하고, 화학식 (75) 으로 표시한다. 이 수지 11 의 분자량 (Mw) 은 12300, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.96 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정된 결과, 식 중의 조성비는 m:n=0.47:0.53 이었다. 또한, 열분해점은 257.1°C, Tg 는 147.9°C 이었다. 또한, 본 합성예 및 비교 합성예에 있어서, 열분해점은 열분석 장치 DSC6200 (Seiko Instrument 사 제조) 로 10°C/min 의 승온 조건에서 측정을 실시하였다. 또한, Tg (유리 전이점) 는 열분석 장치 TG/DTA6200 (Seiko Instrument 사 제조) 로 10°C/min 의 승온 조건에서 측정을 실시하였다.

[0328] [화학식 47]

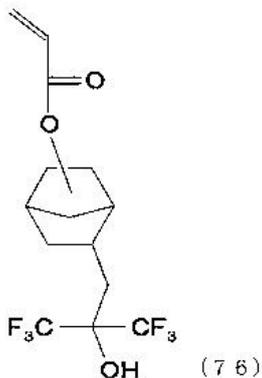


[0329]

[0330] [합성예 17] 수지 12 (77) 의 합성

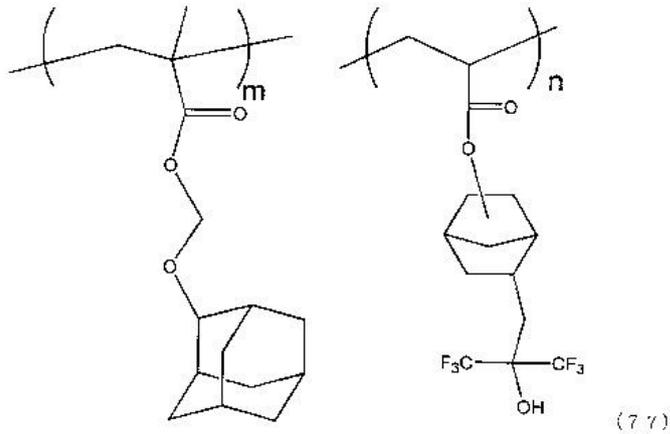
[0331] 3.0g 의 화합물 4 와 하기 화학식 (76) 으로 표시되는 화합물 7 의 4.0g 을 60ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스부티로니트릴 0.20g 을 첨가하였다. 12 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헥탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 12 로 하고, 화학식 (77) 으로 표시한다. 이 수지 12 의 분자량 (Mw) 은 9800, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.61 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정된 결과, 식 중의 조성비는 m:n=0.57:0.43 이었다. 또한, 열분해점은 234.5°C, Tg 는 114.1°C 이었다.

[0332] [화학식 48]



[0333]

[0334] [화학식 49]

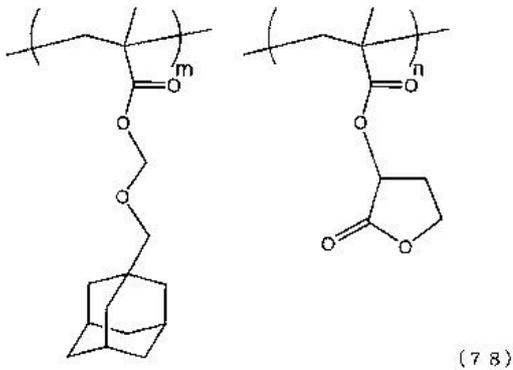


[0335]

[0336] [합성예 18] 수지 13 (78) 의 합성

[0337] 6.0g 의 화합물 6 과 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르 3.9g 을 90ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스부티로니트릴 0.37g 을 첨가하였다. 12 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 13 으로 하고, 화학식 (78) 으로 표시한다. 이 수지 13 의 분자량 (Mw) 은 12800, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.87 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정 한 결과, 식 중의 조성비는 m:n=0.43:0.57 이었다. 또한, 열분해점은 240.0°C, Tg 는 142.2°C 이었다.

[0338] [화학식 50]

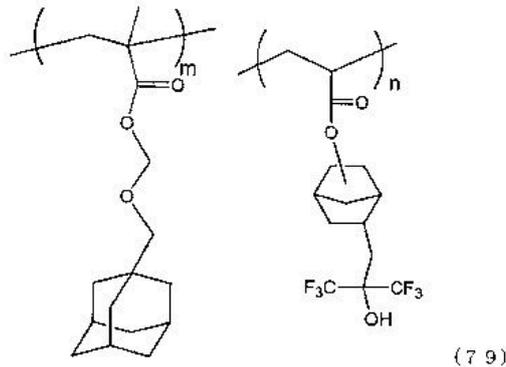


[0339]

[0340] [합성예 19] 수지 14 (79) 의 합성

[0341] 6.0g 의 화합물 6 과 7.6g 의 화합물 7 을 120ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스부티로니트릴 0.37g 을 첨가하였다. 12 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 14 로 하고, 화학식 (79) 으로 표시한다. 이 수지 14 의 분자량 (Mw) 은 11600, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.60 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정 한 결과, 식 중의 조성비는 m:n=0.56:0.44 이었다. 또한, 열분해점은 233.6°C, Tg 는 109.4°C 이었다.

[0342] [화학식 51]



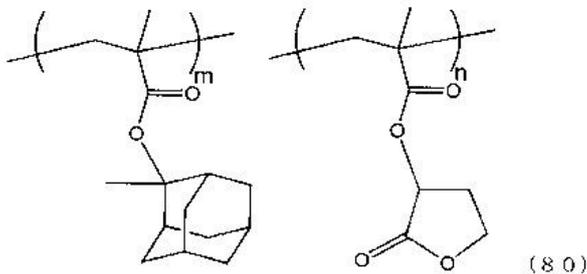
[0343]

[0344] <비교예로서의 비교 수지 1~4 의 합성>

[0345] [비교 합성에 1] 비교 수지 1 (80) 의 합성

[0346] 9.9g 의 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트와 6.0g 의 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르를 140ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스부티로니트릴 0.63g 을 첨가하였다. 12 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 비교 수지 1 로 하고, 화학식 (80) 으로 표시한다. 이 비교 수지 1 의 분자량 (Mw) 은 8700, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.83 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정 한 결과, 식 중의 조성비는 $m:n=0.41:0.59$ 이었다. 또한, 열분해점은 222.5°C , Tg 는 158.9°C 이었다.

[0347] [화학식 52]

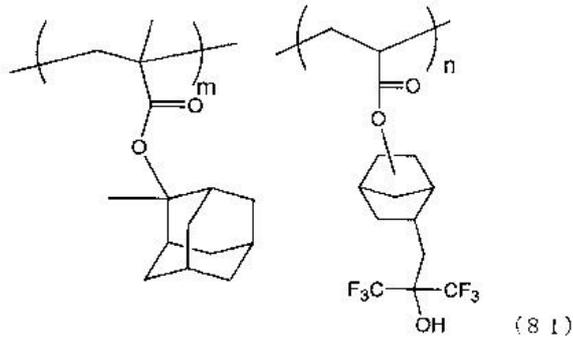


[0348]

[0349] [비교 합성에 2] 비교 수지 2 (81) 의 합성

[0350] 10.6g 의 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트와 15.0g 의 화합물 7 을 230ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스부티로니트릴 0.74g 을 첨가하였다. 12 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 비교 수지 2 로 하고, 화학식 (81) 으로 표시한다. 이 비교 수지 2 의 분자량 (Mw) 은 8780, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.42 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정 한 결과, 식 중의 조성비는 $m:n=0.64:0.36$ 이었다. 또한, 열분해점은 215.7°C , Tg 는 133.3°C 이었다.

[0351] [화학식 53]



[0352]

[0353]

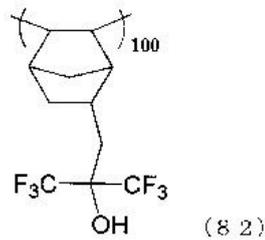
[비교 합성예 3] 비교 수지 3 (83) 의 합성

[0354]

하기 화학식 (82) 으로 표시되는 비교 수지 3' (Promerus 사 제조) 15g (질량 평균 분자량=7640, 분산도=1.93) 을 100ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 수소화나트륨 0.88g 을 첨가하였다. 실온에서 용액계가 균일해질 때까지 교반한 후, 1.76g 의 클로로메틸메틸에테르 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 를 적하하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후, 석출된 염을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액을 1L 의 물에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조시킨 후, 테트라히드로푸란에 용해시켜, 1L 의 n-헥탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 수량은 5.0g 이었다. 이 수지를 비교 수지 3 으로 하고, 화학식 (83) 으로 표시한다. 이 비교 수지 3 에 있어서의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 14000, 분산도 (Mw/Mn) 는 2.14 이고, 수산기의 보호율은 40.7% 이었다.

[0355]

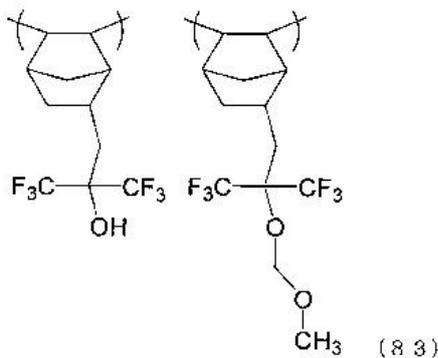
[화학식 54]



[0356]

[0357]

[화학식 55]



[0358]

[0359]

[비교 합성예 4] 비교 수지 4 (83) 의 합성

[0360]

비교 합성예 3 에 있어서 보호율을 바꾸었다. 즉, 클로로메틸메틸에테르의 양을 조절한 것 외에는 동일한 방법을 사용하여 반응을 실시하였다. 얻어진 수지의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 13900, 분산도 (Mw/Mn) 는 2.23 이고, 수산기의 보호율은 20.8% 이었다. 이것을 비교 수지 4 로 하고, 화학식 (83) 으로 표시한다.

[0361] [실시에 1~3] 포지티브형 포토 레지스트의 노광 해상성의 확인

[0362] 수지 7 내지 9 를 사용하여, 포지티브형 포토 레지스트의 해상성을 확인하였다. 노광에는, ArF 엑시머레이저를 사용하였다. 수지 7 내지 9 의 각각에, 이하에 나타내는 산 발생제, 질소 함유 유기 화합물, 및 용제를 혼합함으로써, 포지티브형 포토 레지스트용 조성물을 조제하였다.

[0363] 수지 7~9 100 질량부

[0364] 산 발생제: TPS-PFBS 2.0 질량부

[0365] 질소 함유 유기 화합물: 트리이소프로판올아민 0.2 질량부

[0366] 용제: PGMEA 1250 질량부

[0367] 「TPS-PFBS」는 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트를 나타낸다. 「PGMEA」는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 나타낸다.

[0368] 포지티브형 포토 레지스트의 노광 해상성을 하기의 표 2 에 나타내는 조건에서 확인하였다.

표 2

[0369] 포지티브형 포토 레지스트의 노광 해상성 평가 조건

기판	유기 반사 방지막: AR-19 (시프레사 제조)
레지스트막 두께	300nm
노광기	Nikon NSR-S302 (NA 0.60, 2/3 annular)
베이킹 조건	PB:110℃ 의 90 초
	PEB:90℃ 의 60 초
현상 조건	NMD-3 2.38% (도쿄 오카 공업사 제조) 의 30 초

[0370] 「현상 조건: NMD-3 2.38% (도쿄 오카 공업사 제조) 의 30 초」란, NMD-3 2.38% (제품명, 도쿄 오카 공업사 제조) 를 사용하여, 현상 시간 30 초의 조건에서 현상한 것을 나타낸다.

[0371] 이상의 노광 해상성 평가를 하기의 표 3 에 나타낸다. 본 발명의 고분자 화합물의 구체예인 수지 7~9 를 각각 함유하는 포지티브형 포토 레지스트용 조성물 (실시에 1 내지 3) 에 의해, 120nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴이 1:1 로 얻어지고, 패턴 형상은 직사각형성을 나타내는 것이 분명해졌다. 이 때의 노광량은 14~15mJ/cm² 이고, 양호한 감도가 얻어졌다.

표 3

[0372] 해상력 평가 및 노광량

	해상력 (라인 앤드 스페이스)	감도 (mJ/cm ²)
수지 7	120nm	15
수지 8	120nm	15
수지 9	120nm	14

[0373] [실시에 4]

[0374] 수지 1 을 사용하여, 포지티브형 포토 레지스트 성능을 ArF 엑시머레이저의 노광량을 변화시켰을 때의 레지스트막 두께의 변화로부터 확인하였다. 수지 1 에, 이하에 나타내는 산 발생제, 질소 함유 유기 화합물, 및 용제를 혼합함으로써, 포지티브형 포토 레지스트용 조성물을 조제하였다. 레지스트막 두께는 200nm 로 조정하였다. 얻어진 노광량 변화에 대한 레지스트막 두께 변화를 나타내는 감도 곡선을 도 1 에 나타낸다.

[0375] 수지 1 100 질량부

[0376] 산 발생제: TPS-PFBS 2.0 질량부

[0377] 질소 함유 유기 화합물: 트리이소프로판올아민 0.2 질량부

[0378] 용제: PGMEA 1250 질량부

[0379] 도 1의 ArF 노광에 의한 감도 곡선으로부터 분명하듯이, 포지티브형 포토 레지스트의 성능을 확인할 수 있었다. 또한, 감도는 양호하였다.

[0380] [실시예 5~8]

[0381] 수지 2~5 를 사용하여, 포지티브형 포토 레지스트의 해상성을 확인하였다. 노광에는, ArF 엑시머레이저를 사용하였다. 수지 2~5 에, 이하에 나타내는 산 발생제, 질소 함유 유기 화합물, 및 용제를 혼합함으로써, 포지티브형 포토 레지스트용 조성물을 조제하였다.

[0382] 수지 2~5 100 질량부

[0383] 산 발생제:TPS-PFBS 3.0 질량부

[0384] 질소 함유 유기 화합물: 트리이소프로판올아민 0.35 질량부

[0385] 용제: PGMEA 1250 질량부

[0386] GBL 125 질량부

[0387] 「GBL」은 γ -부티로락톤을 나타낸다.

[0388] 포지티브형 포토 레지스트의 노광 해상성을 하기의 표 4 에 나타내는 조건에서 확인하였다.

표 4

[0389] 기관	유기 반사 방지막:ARC29 (Brewer Science 사 제조)
레지스트막 두께	300nm
노광기	Nikon NSR-S302 (NA 0.60, 2/3 annular)
베이킹 조건	PB:110℃ 의 90 초
	PEB:110℃ 의 90 초
현상 조건	NMD-3 2.38% (도쿄 오카 공업사 제조) 의 60 초

[0390] 이상의 노광 해상성 평가를 하기의 표 5 에 나타낸다. 본 발명의 고분자 화합물의 구체예인 수지 2~5 를 각각 함유하는 포지티브형 포토 레지스트용 조성물 (실시예 5~8) 에 의해, 120nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴이 1:1 로 얻어지고, 패턴 형상은 직사각형성을 나타내는 것이 분명해졌다. 그 때의 노광량 (감도) 을 표 5 에 나타낸다.

표 5

[0391]	해상력 (라인 앤드 스페이스)	감도 (mJ/cm ²)
수지 2	120nm	37
수지 3	120nm	33
수지 4	120nm	37
수지 5	120nm	41

[0392] [실시예 9~19, 비교예 1~8]

[0393] 하기 표 6 에 나타내는 조성의 포지티브형 레지스트 조성물을 조제한 후, 표 7 의 조건에서 레지스트 패턴을 형성하여 평가하였다. 그 결과를 표 8 에 나타낸다.

표 6

	(A) 수지	(B) 산발생제	(D) 질소함유 유기화합물	유기 용제
실시예 9	수지 11 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예10	수지 11 (100 질량부)	PAG2 (3.4 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예11	수지 11 (100 질량부)	PAG3 (5 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예12	수지 12 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예13	수지 12 (100 질량부)	PAG2 (3.4 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예14	수지 12 (100 질량부)	PAG3 (5 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예15	수지 13 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예16	수지 13 (100 질량부)	PAG3 (5 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예17	수지 14 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예18	수지 14 (100 질량부)	PAG2 (3.4 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
실시예19	수지 14 (100 질량부)	PAG3 (5 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
비교예 1	비교 수지 1 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
비교예 2	비교수지 1 (100 질량부)	PAG2 (3.4 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
비교예 3	비교 수지 1 (100 질량부)	PAG3 (5 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
비교예 4	비교 수지 2 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
비교예 5	비교 수지 2 (100 질량부)	PAG2 (3.4 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
비교예 6	비교 수지 2 (100 질량부)	PAG3 (5 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (750 질량부) EL (500 질량부)
비교예 7	비교 수지 3 (100 질량부)	PAG1 (2 질량부)	트리아소프로판올아민 (0.1 질량부)	PGMEA (1150 질량부)
비교예 8	비교 수지 4 (100 질량부)	PAG1 (2 질량부)	트리아소프로판올아민 (0.1 질량부)	PGMEA (1150 질량부)

[0394]

[0395]

표 6 중의 약어를 다음에 나타낸다.

[0396]

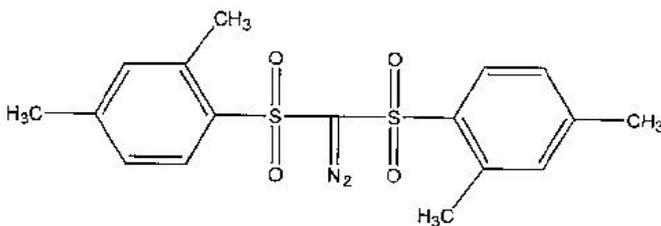
PAG1: 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트

[0397]

PAG2: 하기 화학식 (84) 으로 표시되는 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄

[0398]

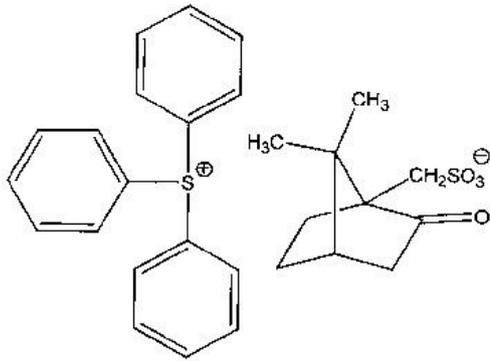
[화학식 56]



(84)

[0399]

- [0400] PAG3: 하기 화학식 (85) 으로 표시되는 트리페닐술포늄의 칸파솔폰산
 [0401] [화학식 57]



- [0402]
 [0403] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
 [0404] EL: 락트산에틸

표 7

[0405] 기관	유기 반사 방지막: AR-19 (시프레사 제조)
막 두께	250nm
노광기	Nikon NSR-S302 (NA=0.60, 2/3 annular)
베이킹 조건	PB: 100℃ / 90 초 PEB: 100℃ / 90 초
현상 조건	NMD-3 2.38% (도쿄 오카 공업사 제조) 로 23℃ / 60 초간

- [0406] 비교예 7 및 8 의 조건은, 레지스트막 두께를 200nm 로 변경한 것을 제외하고는, 표 2 의 조건과 동일했다.

표 8

	해상력 (nm) (라인 앤드 스페이스)	감도 (mJ/cm ²)
실시예 9	110	19
실시예 10	150	54
실시예 11	110	19
실시예 12	110	17
실시예 13	110	21
실시예 14	130	10
실시예 15	110	19
실시예 16	110	23
실시예 17	110	18
실시예 18	120	28
실시예 19	150	12
비교예1	110	38
비교예2	해상하지 않았다	—
비교예3	해상하지 않았다	—
비교예4	110	26
비교예5	해상하지 않았다	—
비교예6	170	36
비교예7	해상하지 않았다	—
비교예8	레지스트 패턴의 막두께가 감소하 고, 패턴이 없어져 버렸다	—

[0407]

[0408]

PAG2 를 사용한 경우, 비교예 2, 5 에서는 해상하지 않았던 것에 대하여, 실시예 10, 13, 18 에서는 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴이 얻어졌다.

[0409]

PAG3 을 사용한 경우, 비교예 3 에서는 해상하지 않고, 비교예 6 에서는 170nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어졌지만, 이들에 비교하여 실시예 11, 14, 19 에서는, 해상성, 감도가 모두 향상되었다.

[0410]

라인 폭 120nm, 피치 240nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하고, 실시예 9, 실시예 12, 실시예 15, 비교예 1, 및 비교예 4 에 대하여 각각 LER (라인 에지 러프니스: 라인 에지 러프니스란, 라인측벽의 불균일한 요철을 말한다.) 을 나타내는 척도인 3σ 를 구하였다. 또한, 본 실시예에 있어서, 3σ 를, 측정 SEM (히타치 제작소사 제조, 상품명 「S-9220」) 에 의해 측정하였다. 이 3σ 가 작을수록, 러프니스가 작고, 균일 폭의 레지스트 패턴이 얻어진 것을 의미한다. 그 결과, 실시예 9 에서는 6.4nm, 실시예 12 에서는 5.4nm, 실시예 15 에서는 6.9nm, 비교예 1 에서는 9.0nm, 비교예 4 에서는 6.9nm 이었다. 이것으로부터도, 본 발명의 구성 단위 (a1) 를 사용함으로써 LER 가 저감되는 것을 알 수 있었다.

[0411]

PAG1 을 사용한 경우는, 해상성은 대략 동등했지만, 실시예 9, 12, 15, 및 17 에 있어서 감도의 향상이 인정되었다.

[0412]

[실시예 20~21, 비교예 9]

[0413]

하기 표 9 에 나타내는 조성의 레지스트 조성물을 조정하여, 하기 표 10 에 나타내는 실장 조건에서 레지스트 패턴을 형성한 후, 평가한 결과를 표 11 에 정리하였다.

표 9

[0414]	(A) 수지	(B) 산 발생제	(D) 질소 함유 유기 화합물	유기 용제
실시예 20	수지 11 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (1250 질량부)
실시예 21	수지 12 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (1250 질량부)
비교예 9	비교 수지 1 (100 질량부)	PAG1 (3 질량부)	트리에탄올아민 (0.3 질량부)	PGMEA (1250 질량부)

[0415] PAG1: 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트

표 10

[0416]	기판	8 인치 실리콘 웨이퍼
	레지스트막 두께	200nm
	노광기	히타치 제작소 HL-800D (가속 전압 70kV)
	베이킹 조건	PB: 120°C / 90 초
		PEB: 120°C / 60 초
	현상 조건	NMD-3 2.38% (도쿄 오카 공업사 제조) 의 23°C / 60 초간

표 11

[0417]	해상력 (nm) (라인 앤드 스페이스)	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LER (nm)
실시예 20	90	70	7.2
실시예 21	90	59	8.2
비교예 9	160	114	8

[0418] 표 11 중, 감도, LER 에 대해서는 이하와 같다.

[0419] 감도: 실시예 20~21 에 대해서는 100nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴의 사이즈가 1:1 이 될 때의 감도를 측정하였다. 비교예 9 에 대해서는 160nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴의 사이즈가 1:1 이 될 때의 감도를 측정하였다.

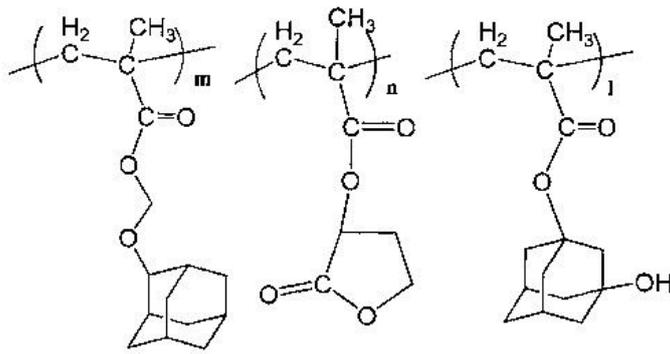
[0420] LER: 실시예 20~21 에 대해서는, 100nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴의 사이즈가 1:1 의 LER 을 측정하였다. 비교예 9 에 대해서는, 160nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴의 사이즈가 1:1 이 될 때의 LER 을 측정하였다.

[0421] 상기의 결과에서, 노광 광원으로서 전자선을 사용하더라도, 본원 발명의 레지스트 조성물은 해상성, 감도, LER 에 있어서 우수한 것이 분명해졌다.

[0422] [합성예 20~25]

[0423] 합성예 8 과 동일한 방법으로, 하기에 나타내는 구조식이 공통이고, 조성비 등이 상이한 수지 15~20 을 합성하였다. 그 결과를 표 12 에 나타낸다.

[0424] [화학식 58]

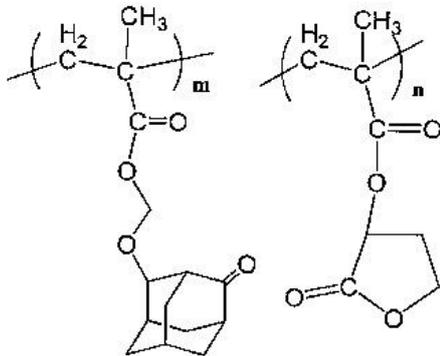


[0425]

[0426] [합성예 26]

[0427] 38.8g 의 (4-옥소-2-아다만틸옥시)메틸메타크릴레이트 (합성예 5 의 화합물 5 에 상당) 와 25.0g 의 γ -부티로락톤메타크릴레이트를 640ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스이소부티로니트릴 2.41g 을 첨가하였다. 6 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 2L 의 메탄올에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 21 로 하고, 그 구조식을 하기에 나타낸다. 수지 21 의 분자량 (Mw) 은 12400, 분산도 (Mw/Mn) 는 2.01 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정 한 결과, 조성비는 $m:n=0.48:0.52$ 이었다. 그 결과를 표 12 에 나타낸다.

[0428] [화학식 59]

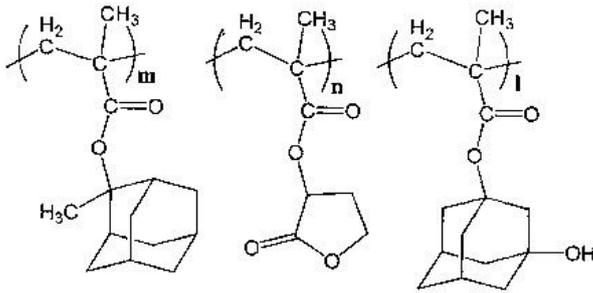


[0429]

[0430] [비교 합성예 5]

[0431] 18.7g 의 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 13.6g 의 γ -부티로락톤메타크릴레이트, 및 9.5g 의 3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트를 200ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스부티로니트릴 1.64g 을 첨가하였다. 6 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 1L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 비교 수지 5 로 하고, 그 구조식을 하기에 나타낸다. 비교 수지 5 의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 10000, 분산도 (Mw/Mn) 는 2.0 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정 한 결과, 하기 구조식에 나타내는 각 구성 단위의 조성비는 $m:n:l=0.4:0.4:0.2$ 이었다.

[0432] [화학식 60]

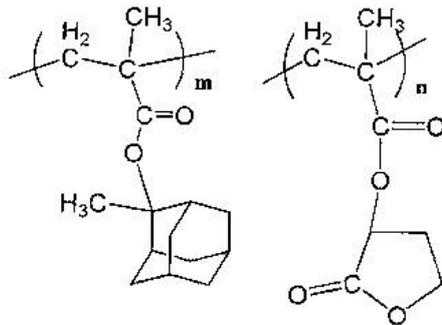


[0433]

[0434] [비교 합성예 6]

[0435] 비교 합성예 1 과 동일한 방법으로 비교 수지 6 을 합성하였다. 비교 수지 6 의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 9200, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.96 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (¹³C-NMR) 을 측정 한 결과, 하 기 구조식에 나타 내는 각 구성 단위의 조성비는 m:n=0.44:0.56 이었다.

[0436] [화학식 61]



[0437]

표 12

	조성비 (m / n / l)	분자량 (Mw)	분산도 (Mw / Mn)
수지 15	0.4 / 0.4 / 0.2	9,700	1.88
수지 16	0.4 / 0.4 / 0.2	6,000	1.69
수지 17	0.4 / 0.4 / 0.2	14,400	1.93
수지 18	0.3 / 0.4 / 0.3	11,100	1.91
수지 19	0.3 / 0.5 / 0.2	9,600	1.77
수지 20	0.2 / 0.6 / 0.2	9,600	1.62
수지 21	0.48 / 0.52 / 0	11,700	2.01
비교 수지 5	0.4 / 0.4 / 0.2	10,000	2.0
비교 수지 6	0.44 / 0.56 / 0	9,200	1.96

[0438]

[0439] [실시예 22~27, 비교예 10]

[0440] 하 기 표 13 에 나타 내는 조성의 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

[0441] 이어서, 8 인치의 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막용 재료 (브류워 사이언스사 제조, 상품명 ARC-29) 를 도포하고, 225℃ 에서 60 초간 소성하여 반사 방지막을 형성하여 기판으로 하였다.

[0442] 그 기관 상에, 상기에서 얻어진 포지티브형 레지스트 조성물을 스피너를 사용하여 균일하게 도포하고, 표 14 에 나타내는 조건에서 프리 베이킹 (PAB) 하여, 건조시킴으로써, 레지스트층을 형성하였다. 이어서, ArF 노광 장치 (파장 193nm) NSR-S302 (Nikon 사 제조, NA (개구 수)=0.60, 2/3 윤대 조명) 를 사용하고, 마스크를 개재 하여 선택적으로 노광하였다.

[0443] 그리고, 표 14 에 나타내는 조건에서 PEB 처리하고, 추가로 23℃ 에서 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에서 30 초간 패들 현상하였다. 그 후 30 초간, 순수를 사용하여 물세척하고, 탈수 건조를 실시하여, 140nm 의 라인 앤드 스페이스 (1:1) 의 레지스트 패턴 (이하, L/S 패턴이라고 한다) 을 형성하였다.

표 13

	(A) 수지 (질량부)	(B) 산 발생제 (질량부)	(D) 질소 함유 유기 화합물 (질량부)	유기 용제 (질량부)	계면활성제 (질량부)
실시예 22	수지 15 (100)	PAG1 (3)	트리에탄올아민 (0.35)	PGMEA (1230)	—
실시예 23	수지 16 (100)	PAG1 (3)	트리에탄올아민 (0.35)	PGMEA (1230)	—
실시예 24	수지 17 (100)	PAG1 (3)	트리에탄올아민 (0.35)	PGMEA (1230)	—
실시예 25	수지 18 (100)	PAG1 (3)	트리에탄올아민 (0.35)	PGMEA (1230)	—
실시예 26	수지 19 (100)	PAG1 (3)	트리에탄올아민 (0.35)	PGMEA (1230)	—
실시예 27	수지 20 (100)	PAG1 (3)	트리에탄올아민 (0.35)	PGMEA (1230)	—
실시예 28	수지 21 (100)	PAG1 (3)	트리에탄올아민 (0.3)	PGMEA (750) EL (500)	—
비교예10	비교 수지 5 (100)	PAG1 (3)	트리에탄올아민 (0.25)	PGMEA (1250)	—
비교예11	비교 수지 6 (100)	PAG2 (2) PAG3 (0.8)	트리에탄올아민 (0.25)	PGMEA (1250) PGME (500) GBL (25)	XR-104 (0.1)

[0444]

[0445] PAG1:트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트

[0446] PAG2:4-메틸페닐디페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트

[0447] PAG3:트리(4-tert-부틸페닐)술포늄트리 플루오로메탄술포네이트

[0448] XR-104:다이넛폰 잉크 화학사 제조

[0449] PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르

표 14

	반사 방지막 상단:재료 하단: 막 두께	레지스트막 두께	프리 베이킹 (PAB) 조건	PEB 조건
실시예 22	ARC-2938nm	225nm	95℃/90 초	105℃/90 초
실시예 23	ARC-2938nm	225nm	95℃/90 초	105℃/90 초
실시예 24	ARC-2938nm	225nm	95℃/90 초	105℃/90 초
실시예 25	ARC-2938nm	225nm	95℃/90 초	105℃/90 초
실시예 26	ARC-2938nm	225nm	95℃/90 초	105℃/90 초
실시예 27	ARC-2938nm	225nm	95℃/90 초	105℃/90 초
실시예 28	ARC-2977nm	250nm	120℃/90 초	120℃/90 초

비교예 10	ARC-2938nm	225nm	125℃/90 초	135℃/90 초
비교예 11	ARC-2977nm	250nm	120℃/90 초	120℃/90 초

- [0451] 하기의 평가를 실시하고, 그 결과를 표 15 에 나타낸다.
- [0452] [노광 여유도]
- [0453] 140nmL/S 패턴을 정확하게 1:1 로 해상하는 노광량 (감도:EOP) 과, 140nm 의 ±10% 의 L/S 패턴을 해상하는 노광량 변동폭 (감도의 변동폭) 으로부터 얻어진 노광 여유도를 하기 식으로 산출하였다.
- [0454] 노광 여유도 = $[E(126nm)-E(154nm)] \times 100/EOP$
- [0455] EOP: 140nm 의 L/S 를 정확하게 1:1 로 얻을 때의 감도 (mJ/cm²)
- [0456] E (154nm): 154nm 의 L/S 를 얻을 때의 감도 (mJ/cm²)
- [0457] E (126nm): 126nm 의 L/S 를 얻을 때의 감도 (mJ/cm²)

표 15

	노광 여유도 (%)
실시예 22	16.0
실시예 23	15.9
실시예 24	16.8
실시예 25	13.1
실시예 26	15.5
실시예 27	13.4
비교예 10	12.7

- [0459] [실시예 28, 비교예 11]
- [0460] 표 13 에 나타내는 조성의 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.
- [0461] 이어서, 8 인치의 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막용 재료 (브류워 사이언스사 제조, 상품명 ARC-29) 를 도포하고, 225℃ 에서 60 초간 소성하여 반사 방지막을 형성하여 기판으로 하였다.
- [0462] 그 기판 상에, 상기에서 얻어진 포지티브형 레지스트 조성물을 스피너를 사용하여 균일하게 도포하고, 표 14 의 조건에서 프리 베이크하여, 건조시킴으로써, 레지스트층을 형성하였다. 이어서, ArF 노광 장치 (파장 193nm) NSR-S302 (Nikon 사 제조, NA(개구 수)=0.60, 2/3 윤대 조명) 를 사용하고, 마스크를 개재하여 선택적으로 노광하였다.
- [0463] 그리고, 표 14 의 조건에서 PEB 처리하고, 추가로 23℃ 에서 2.38 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에서 30 초간 패들 현상하였다. 그 후 30 초간, 순수를 사용하여 물세척하고, 탈수 건조를 하여, 130nm 의 라인 앤드 스페이스 (1:1) 의 레지스트 패턴 (이하, L/S 패턴이라고 한다) 을 형성하였다.
- [0464] 하기의 평가를 실시하고, 그 결과를 표 16 에 나타낸다.
- [0465] [LER]
- [0466] 1:1 의 130nm 의 L/S 패턴에 대해서, LER 을 나타내는 척도인 3σ 를 구하였다. 또한, 3σ 는, 측정 SEM (히타치 제작소사 제조, 상품명 「S-9220」) 에 의해, 시료의 레지스트 패턴의 폭을 32 개소 측정하고, 그 결과로부터 산출한 표준 편차 (σ) 의 3 배치 (3σ) 이다. 이 3σ 의 값이 작을수록 리프니스가 작고, 균일 폭의 레지스트 패턴이 얻어진 것을 의미한다.

표 16

	LER (3σ)(nm)
실시예 28	4.8
비교예 11	9.3

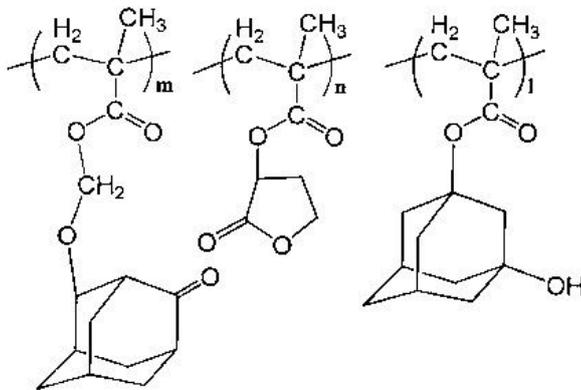
[0468] 실시예 22~27 과 비교예 10 의 결과를 비교하면, 실시예 22~27 에 있어서의 레지스트 조성물은, 본원 발명의 구성 단위를 갖고 있음으로써, 노광 여유도가 우수한 것을 알 수 있었다.

[0469] 또한, 실시예 28 과 비교예 11 의 결과를 비교하면, 실시예 28 에 있어서의 레지스트 조성물은, LER 이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

[0470] [합성예 27]

[0471] 21.0g 의 (4-옥소-2-아다만틸옥시)메틸메타크릴레이트 (합성예 5 의 화합물 5 에 상당), 13.6g 의 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르 (GBLMA), 및 9.5g 의 3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트를 200ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스부티로니트릴 1.64g 을 첨가하였다. 12 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 1L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 22 로 하고, 그 구조식을 하기에 나타낸다. 이 수지 22 의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 10200, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.72 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정한 결과, 하기 구조식에 나타내는 각 구성 단위의 조성비는 m:n:l=0.4:0.4:0.2 (몰%) 이었다.

[0472] [화학식 62]



[0473]

[0474] [합성예 28]

[0475] 15.7g 의 (4-옥소-2-아다만틸옥시)메틸메타크릴레이트 (합성예 5 의 화합물 5 에 상당), 17.0g 의 γ -부티로락톤메타크릴산 에스테르 (GBLMA), 및 9.5g 의 3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트를 200ml 의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 아조비스부티로니트릴 1.64g 을 첨가하였다. 12 시간 환류시킨 후, 반응 용액을 1L 의 n-헵탄에 적하하였다. 석출된 수지를 여과 분리, 감압 건조를 실시하여 백색인 분체 수지를 얻었다. 이 수지를 수지 23 으로 하고, 그 구조식을 하기에 나타낸다. 이 수지 23 의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 9800, 분산도 (Mw/Mn) 는 1.60 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 ($^{13}\text{C-NMR}$) 을 측정한 결과, 상기 [화 62] 에 표시하는 각 구성 단위의 조성비는 m:n:l=0.3:0.5:0.2 (몰%) 이었다.

[0476] [실시예 29]

[0477] 하기에 나타내는 조성으로 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

[0478] (A) 수지: 수지 22 100 질량부

[0479] (B) 산 발생제: TPS-PFBS 3.5 질량부

[0480] (D) 질소 함유 유기 화합물: 트리에탄올아민 0.35 질량부

[0481] 유기 용제: PGMEA:EL=6:4 750 질량부

[0482] 이어서, 8 인치의 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막용 재료 (브류워 사이언스사 제조, 상품명 ARC-29) 를 도포하고, 205℃ 에서 60 초간 소성하여 막 두께 38nm 의 반사 방지막을 형성하였다.

[0483] 그 기판 상에, 상기에서 얻어진 포지티브형 레지스트 조성물을 스피너를 사용하여 균일하게 도포하고, 95℃ 에서 90 초간 프리 베이킹하여, 건조시킴으로써, 막 두께 225nm 의 레지스트층을 형성하였다. 이어서, ArF 노광 장치 (파장 193nm) NSR-S302A (Nikon 사 제조, NA (개구 수)= 0.60, 2/3 윤대 조명) 를 사용하여, 바이너리

마스크를 개재하여 선택적으로 노광하였다.

[0484] 그리고, 105℃ 에서 90 초간 PEB 처리하고, 추가로 23℃ 에서 2.38 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에서 30 초간 패들 현상하였다. 그 후 30 초간, 순수를 사용하여 물세척하여, 탈수 건조를 하여, 140nm 의 라인 앤드 스페이스 (1:1) 의 레지스트 패턴을 형성하였다. 그 때의 감도는 23mJ/cm² 이고, 노광 여유도는 15.4% 이었다.

[0485] 실시예 29 와 비교예 10 을 비교하면, 실시예 29 에 있어서의 레지스트 조성물은, 노광 여유도가 우수한 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0486] 이상과 같이, 본 발명에 관련되는 고분자 화합물 및 저분자 화합물은, 직사각형성이 높은 미세한 레지스트 패턴의 형성에 유용하고, 특히, KrF, ArF 및 F₂ 노광용의 미세 패턴 형성에 적합하다.

도면

도면1

